

نانو مواد دو بعدی خیلی نازک (معرفی و کاربرد)

معصومه محمدنژاد^{*}، عالیه معینی‌پور

گروه شیمی، دانشکده فیزیک-شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران

چکیده

توجه روز افزون محققان به کاهش ضخامت نانو ساختارهای دو بعدی، به دلیل بروز خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و نوری توسط آنهاست که منشاء آن موفولوژی دو بعدی و ضخامت خیلی نازک این نوع نانو ساختارهاست. هدف از این پژوهش معرفی و بیان کاربرد نانو ساختارهای دو بعدی خیلی نازک است. نانو ساختارهای دو بعدی خیلی نازک به دلیل تعداد خصوصیات منحصر به فردی که دارند در مقایسه با دیگر نانو مواد از اهمیت بیشتری برخوردارند. در واقع این خصوصیات موجب علاقه زیاد به استفاده از آنها در زمینه‌های الکترونیک/اپتوالکترونیک، کاتالیزوری، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی، تصفیه‌ی آب، حسگری و زیست پزشکی گردیده‌است. و اخیراً نیز در زمینه استخراج و حذف مواد از محیط‌های آبی و ماتریکس‌های پیچیده مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

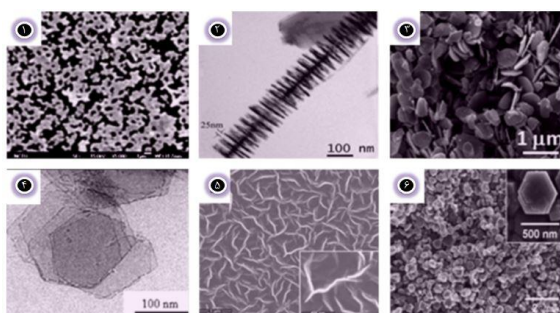
واژه‌های کلیدی: نانو مواد دو بعدی خیلی نازک، کاتالیزور، حسگر، تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی، حذف آلاینده‌ها، استخراج

ایمیل نویسنده مسئول: m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir

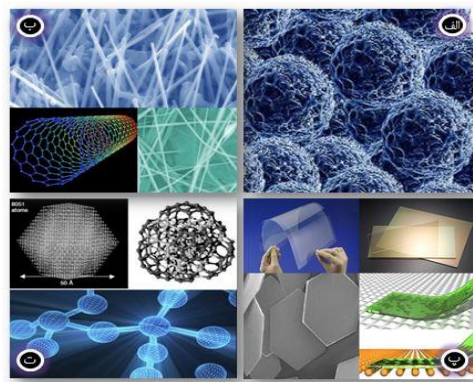
۱-مقدمه

نانومواد دو بعدی نه تنها برای درک اصول مکانیزم رشد نانو ساختار بلکه به جهت بررسی و توسعه‌ی کاربردهای جدید در حسگرها، کاتالیزورهای نوری، نانو ظروف^۱، نانو راکتورها^۲ و قالب‌ها^۳ برای ساختارهای دو بعدی دیگر مواد به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. در شکل ۲ نانو ساختارهای دو بعدی از جمله اتصالات (جزایر پیوسته)^۴، ساختارهای شاخه‌ای^۵، نانو بلورها^۶، نانو صفحه‌ها^۷، نانو ورقه‌ها^۸، نانو دیوارها^۹ و نانو قرص‌ها^{۱۰} نشان داده شده است [۳-۹].

موادی که حداقل یکی از ابعاد طول، عرض و یا ارتفاع آنها در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتری قرار گیرد نانو ساختار نامیده می‌شوند. تقسیم‌بندی نانو ساختارها بر مبنای ابعاد آزاد (بعد آزاد = بعدی که در مقیاس نانو نباشد) از اساسی‌ترین روش‌های تقسیم‌بندی نانو ساختارهاست که به صورت نانو مواد بدون بعد (نانوذرات)، نانو مواد تک بعدی (نانو لوله‌ها، نانو سیم‌ها، نانو الیاف)، نانو مواد دو بعدی (نانو پوشش‌ها و نانو فیلم‌ها) و نانو مواد سه بعدی (مواد نانو کامپوزیت و نانو کریستالی) می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۲. تصاویر SEM و TEM نانو ساختارهای دو بعدی: (۱) اتصالات (جزایر پیوسته)، (۲) ساختارهای شاخه‌ای، (۳) نانو بلورها، (۴) نانو صفحه‌ها، (۵) نانو ورقه‌ها، (۶) نانو دیوارها، (۷) نانو ۳-۹. چاپ مجدد توسط IOP Publishing. Ltd، انجمن سرامیک آمریکا، و ناشران ACS.



شکل ۱. (الف) نانو مواد بدون بعد (نانو ذرات)، (ب) نانو مواد تک بعدی (نانو لوله‌ها، نانو سیم‌ها، نانو الیاف)، (پ) نانو مواد دو بعدی (نانو پوشش‌ها و نانو فیلم‌ها)، (ت) نانو مواد سه بعدی (مواد نانو کامپوزیت و نانو کریستالی)

نانو ساختارهای دو بعدی دارای دو بعد خارج از محدوده‌ی مقیاس نانومتری هستند. سنتز این مواد در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است، این امر به سبب بروز خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی در آنهاست که کاملاً متفاوت از خواص متداول آنها در حالت توده است.

- ¹ Nanocontainers
- ² Nanoreactors
- ³ Templates
- ⁴ Junctions (Continuous Islands)
- ⁵ Branched Structures
- ⁶ Nanoprisms
- ⁷ Nanoplates
- ⁸ Nanosheets
- ⁹ Nanowalls
- ¹⁰ Nanodisks

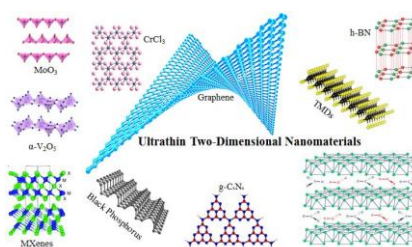
یا همان تکنیک جداسازی میکرومکانیکی^{۱۰} شدند، آغاز گردید [۱۶]. در واقع این کشف منجر به رد قضیه «مرمین-واگنر»^{۱۲} شد. طبق این قضیه، ساخت یک ماده دوبعدی غیر ممکن و چنین ماده‌ای ناپایدار است [۱۸]. گرافن به سبب خصوصیات منحصر به فرد از جمله مساحت سطح ویژه خیلی بالا، مدول یانگ (مدول الاستیسیته = نسبت تنش به کرنش) بالا، اثر کوانتومی هال^{۱۳}، شفافیت نوری عالی، تحرک الکترونی خیلی بالا در دمای اتاق و انتقال پرتابه‌ای^{۱۴}، مسیر پویش آزاد الکترونی طولانی، ابر رسانایی حرارتی، مقاومت مکانیکی عالی و انعطاف پذیری بالا به عنوان مبنا جهت تولید سایر نانو ساختارهای دوبعدی در نظر گرفته شد [۱۶]، در واقع با کشف خواص شگفت انگیز گرافن، مواد دوبعدی با ساختار لایه ای، مانند کلکوژن‌های فلزی^{۱۵}، اکسیدهای فلزات واسطه^{۱۶} و دیگر ترکیبات دوبعدی مجدداً مورد توجه قرار گرفتند [۱۹-۲۱] که به تولید نانومواد دوبعدی خیلی نازک گرافن-مانند از جمله هگزگونال بور نیتريد (h-BN) [۲۲]، فلزات واسطه‌ای دی کلکوژنی (TMDs) [۲۳]، کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) [۲۴]، اکسیدهای فلزی لایه‌ای [۲۵] و هیدروکسیدهای دو لایه‌ای (LDHs) [۲۶] منجر شد. مطالعات گسترده بر روی گرافن و مواد دوبعدی گرافن-مانند وجود برخی ویژگی‌های مشابه که در نتیجه ضخامت خیلی نازک و مورفولوژی دوبعدی آنهاست را اثبات کرد [۲۷] و در نهایت منجر به کشف سایر اعضای خانواده‌ی دوبعدی‌های خیلی نازک گردید. با وجود تلاش‌های فراوان در زمینه‌ی توسعه‌ی نانومواد گرافن-مانند، اکثر کارهای انجام شده متمرکز بر نانومواد با ساختار لایه‌ای هستند و این به سبب پیوندهای شیمیایی درون صفحه‌ای قوی و پیوندهای ضعیف و اندروالسی بین صفحه‌ای در آنهاست [۲۸] که امکان ساخت آسان این مواد از طریق روش‌هایی مانند ورقه‌سازی مکانیکی، ورقه‌سازی مایع، اتمسفر بخار شیمیایی و ... را فراهم می‌سازد [۲۹-۳۰].

اما آیا می‌توان مواد با ساختار غیر لایه‌ای را نیز به صورت خیلی نازک تهیه کرد؟ در واقع، نانومواد غیر لایه‌ای در حد اتمی نازک با پیوندهای شیمیایی در بعد سوم، در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. که علاوه بر ارائه‌ی خصوصیات خانواده‌ی نانومواد دوبعدی خیلی نازک، خصوصیات الکترونیکی جدیدی را نیز نشان می‌دهند که به

نانومواد دوبعدی خیلی نازک، نانوساختارهایی با ضخامت اتمی (یک یا چند اتم در حدود کمتر از ۵ نانومتر) و مساحت سطح بالا (عرض/طول بیش از ۱۰۰ نانومتر و یا حتی ده‌ها میکرومتر) هستند [۱۰]. کوچک شدن اندازه‌ی ذرات در حد نانومتر سبب تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها چه از لحاظ کیفی و چه از لحاظ کمی می‌گردد [۱۱-۱۳]. مورفولوژی دوبعدی (با توجه به حبس الکترون در دو بعد از ابعاد خیلی نازک) و ضخامت خیلی نازک، خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و نوری به آنها می‌بخشد که به عنوان مثال می‌توان به سایت‌های سطحی فعال و قابل دسترس بی‌شمار، مساحت سطح ویژه خیلی بالا، انعطاف پذیری مکانیکی عالی و شفافیت بالا اشاره کرد. این ویژگی‌ها مشخصه‌ی خاص نانو مواد در دو بعد بوده و امکان دستیابی به این خصوصیات از طریق سایر ابعاد (بدون بعد، تک بعدی، سه بعدی) همان نانوماده وجود ندارد. تاکنون گونه‌های متنوعی از این نانوساختارها سنتز شده است؛ مانند هگزگونال بور نیتريد^۱ (h-BN)، فلزات واسطه‌ای دی کلکوژنی^۲ (TMDs)، کربن نیتريد گرافیتی^۳ (g-C₃N₄)، اکسیدهای فلزی لایه‌ای^۴، هیدروکسیدهای دولایه‌ای^۵ (LDHs)، فلزات نجیب، MXenes، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)، چارچوب‌های آلی-کوالانسی (COFs)، پلیمرها، فسفرسیاه (BP)، سیلیکون، آنتیموان، پرووسکیت‌های معدنی^۶، پرووسکیت‌های هیبریدی آلی-معدنی و ... که ساختارهای کریستالی برخی از این گونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۴].

۲- تاریخچه

اگر چه مطالعات اولیه درباره مواد لایه‌ای به مولیبدن سولفید در سال ۱۹۷۰ برمی‌گردد [۱۵] با این حال تحقیقات روزافزون بر روی مواد دوبعدی حقیقتاً پس از کشف گرافن (با ضخامت تک اتم) در سال ۲۰۰۴، زمانی که نووسلف^۷، گایم^۸ و همکارانش موفق به تبدیل گرافیت به گرافن ورقه‌ای با رویه‌سازی مکانیکی^۹



شکل ۳. ساختارهای کریستالی برخی از گونه‌های نانومواد دوبعدی خیلی نازک

¹⁰ Micromechanical Cleavage Technique

¹¹ Mermin-Wagner

^{۱۲} اغلب قضیه‌ی مرمین-واگنر اینگونه تفسیر می‌شود که هیچ کریستالی در سیستم‌های دوبعدی وجود ندارد اما در حقیقت نوسانات دانسیته‌ی موج بلند (long-wave)، در سیستم‌های دوبعدی، رشد لگاریتمی دارد و فقط در بازه‌های خیلی بالا این نظم از بین می‌رود. طبق توضیح پیتز کیم (Peter Keim) در سیستم‌های کوچک با کمتر از ۱۰۰ ذره، تشکیل کریستال حقیقتاً اتفاق می‌افتد. اما در سیستم‌های بزرگتر بی‌نظمی‌های بیشتری در موقعیت ذره رشد می‌کند که در نتیجه مانع رشد کریستال در رنج‌های بالاتر می‌شود [۱۷].

¹³ Hall Effect

¹⁴ Ballistic

¹⁵ Metal Chalcogenides

¹⁶ Transition Metal Oxides,

¹ Hexagonal Boron Nitride

² Transition Metal Dichalcogenides

³ Graphitic Carbon Nitride

⁴ Layered Metal Oxides

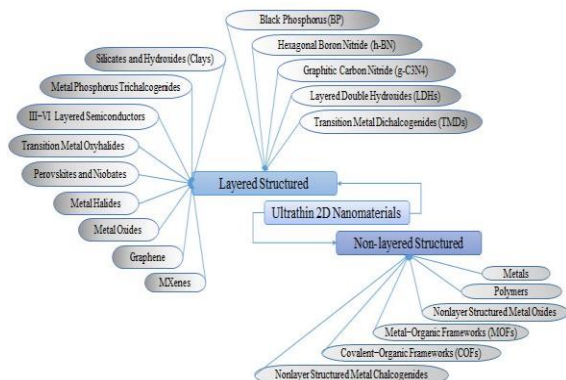
⁵ Layered Double Hydroxides

⁶ Inorganic Perovskites

⁷ Novoselov

⁸ Geim

⁹ Scotch Tape



شکل ۴. تقسیم‌بندی نانومواد دو بعدی خیلی نازک به دو دسته‌ی لایه‌ای و غیرلایه‌ای و گونه‌های زیر مجموعه‌ی آنها

۴- فواید نانومواد دو بعدی خیلی نازک

دستیابی به خصوصیات جدیدی از مواد، از طریق اصلاحات شیمیایی و یا فیزیکی در آنها امکان‌پذیر است. تولید ساختارهای ظریف دو بعدی فوایدی را به همراه دارد. نتایج بررسی نانومواد دو بعدی خیلی نازک با روش‌های مشخصه‌یابی موجود تاکنون منجر به کشف قابلیت‌های زیادی از این مواد به همراه علت بروز چنین ویژگی‌هایی گردیده است. به طور خلاصه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) حبس الکترون در دو بعد در فضای خیلی نازک؛ به طور خاص برای نانومواد دو بعدی تک لایه، خصوصیات الکترونیکی ویژه‌ی این مواد را که برای مطالعات بنیادی در فیزیک ماده چگال و ابزارهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی ایده‌آل هستند بهبود می‌بخشد.

۲) پیوند کوالانسی درون صفحه‌ای قوی و ضخامت اتمی؛ موجب استحکام مکانیکی عالی، انعطاف پذیری و شفافیت نوری در آنها می‌گردد که برای به‌کارگیری در ابزارهای تولید انرژی مهم است.

۳) اندازه عرضی بزرگ با حفظ ضخامت اتمی؛ مساحت سطح ویژه خیلی زیادی به آنها می‌بخشد که برای کاربردهای مرتبط با سطح مانند کاتالیزور (به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های کاتالیزوری آلی، الکتروکاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری) و ابر خازن‌ها بسیار کارآمد است.

۴) پردازش پذیری مبتنی بر محلول نانومواد دو بعدی خیلی نازک؛ برای ساخت فیلم‌های نازک با بالاترین کیفیت از طریق روش‌های ساده‌ای مانند فیلتراسیون خلأ^۲، پوشش دهی اسپینی^۳، سقوط پرتابه‌ای^۴، اسپری پوشش دهنده^۵ و چاپ جوهر افشان^۶ برای برخی کاربردهای عملی، ابر خازن‌ها و سلول‌های خورشیدی ضروری است و همچنین موجب استفاده از آنها در ابزارهای الکترونیکی شفاف و انعطاف پذیر، ابزارهای

واسطه‌ی نقص‌های ساختاری و پیوندهای آویزان^۱ فراوان موجود در سطح آنهاست. سنتز این ساختارها از طریق روش‌های پایین به بالا (به ویژه سنتز شیمیایی مرطوب) به طور گسترده مورد بهره‌برداری قرار گرفته و دستاوردهای قابل توجهی نیز داشته است در حالی که روش‌های بالا به پایین برای سنتز این ساختارها کارآمد نیست [۳۱]. اخیراً بیش از ۵۰ نانو ماده‌ی غیر لایه‌ای در حد اتمی نازک به طور موفقیت‌آمیزی توسعه‌یافته‌اند که به طور عمده شامل فلزات (Co, Au, Ag, Pt, Rh)، اکسیدهای فلزی (Fe₂O₃, Co₃O₄, CeO₂, In₂O₃)، فلزی (M₃X₂, M=Co, Ni, Zn, Cu, Pd, Cd, In, etc./X=S, Se, Te)، دی کلکون‌های فلزات واسطه (TMDs)، ترکیبات بر پایه فلزات گروه ۸ به عنوان مثال CoS₂, CoSe₂, FeS₂) و پرووسکیتی‌ها (CsPdBr₃, CH₃NH₃PdI₃) می‌شوند.

خصوصیات الکترونیکی و ساختاری منحصر به فرد نانومواد غیر لایه‌ای در حد اتمی نازک به آنها مسیرهای نفوذ یونی کوتاهی می‌بخشد. به علاوه سایت‌های فعال سطحی فراوان، باند گپ قابل تنظیم، هدایت الکتریکی بهبود یافته و تحرک یونی موجب کاربرد گسترده‌ی این مواد در زمینه‌ی تبدیل و ذخیره انرژی (ابرخازن‌ها، باتری‌های قابل شارژ، کاتالیزورها و دتکتورهای نوری) گردیده است [۳۲،۳۳].

۳- دسته‌بندی نانومواد دو بعدی خیلی نازک

تحقیقات گسترده برای تولید نانومواد دو بعدی خیلی نازک از انواع ساختارها در نهایت منجر به تقسیم‌بندی این مواد به دو دسته‌ی لایه‌ای و غیر لایه‌ای گردید. مساحت سطح ویژه‌ی بالا و ضخامت اتمی کمتر از ۵/۰ نانومتر از جمله ویژگی‌های مشترک این دو دسته است. از لحاظ نوع پیوند، نانومواد دو بعدی خیلی نازکی که توده‌ی آنها ساختار لایه‌ای دارد، دارای پیوندهای شیمیایی قوی درون صفحه‌ای و پیوندهای ضعیف واندروالسی بین صفحه‌ای هستند در صورتی که نانومواد که توده‌ی آنها ساختار غیر لایه‌ای دارد، در سه بعد پیوندهای شیمیایی قوی دارند. در دسته‌ی لایه‌ای، نقص ساختار شبکه‌ای کم است و اتم‌های سطحی، هماهنگ و اشباع شده‌اند در حالی که در دسته‌ی غیر لایه‌ای، نقص ساختار شبکه‌ای زیاد است و اتم‌های سطحی ناهماهنگ با پیوندهای آویزان فراوان وجود دارد. شکل ۴ نشان دهنده‌ی این تقسیم‌بندی و گونه‌های زیر مجموعه‌ی آنها است [۳۴].

² Vacuum Filtration

³ Spin Coating

⁴ Drop Casting

⁵ Spray-Coating

⁶ Inkjet Printing

¹ Dangling

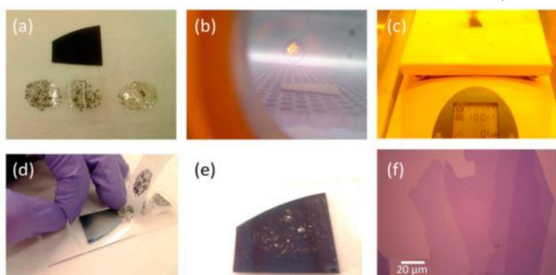
اوپتوالکترونیک و ابزارهای حافظه‌ای^۱ شده است و همچنین به عنوان الکترونیک برای تبدیل و ذخیره انرژی به کار می‌رود. (۵) میزان بالای اتم‌های سطحی در دسترس؛ اجازه‌ی تنظیم آسان خصوصیات و عملکرد به منظور عامل‌دار کردن و اصلاح سطح، دوپینگ عنصری، و یا مهندسی نقص/ کشش/ فاز را به آن‌ها می‌دهد و موجب استفاده از آن‌ها در حسگر پلت فرم^۲ می‌گردد [۱۴].

۵- روش‌های ساخت مصنوعی

روش‌های متنوعی برای تهیه نانومواد دو بعدی خیلی نازک توسعه پیدا کرده است که همه این روش‌ها را می‌توان در دو دسته کلی بالا به پایین^۳ و پایین به بالا^۴ طبقه بندی کرد. روش‌های بالا به پایین شامل ورقه شدن میکرو مکانیکی^۵ (با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن یک لایه و کم لایه مناسب می‌باشد اما راندمان تولید آن پایین است)، لایه برداری مایع با کمک نیروی مکانیکی^۶، لایه برداری مایع با کمک یون وارد شونده^۷، لایه برداری مایع با کمک مبادله یون^۸، لایه برداری مایع با کمک اکسیداسیون^۹، لایه برداری مایع با کمک قلم زنی گزینش‌پذیر^{۱۰} می‌باشند و همچنین رسوب‌دهی شیمیایی بخار^{۱۱} و سنتزهای شیمیایی مرطوب^{۱۲} از جمله روش‌های پایین به بالای مورد استفاده در تولید نانومواد دو بعدی خیلی نازک می‌باشند. تنوع روش‌های ساخت موجب می‌شود تا نانومواد، خصوصیات ساختاری فیزیکی، شیمیایی، الکترونیکی و سطحی متفاوتی را نشان دهند. روش بالا به پایین فقط برای آن دسته از موادی به کار می‌رود که توده‌های کریستالی آن‌ها ساختاری لایه‌ای دارند. روش‌های پایین به بالا بر پایه‌ی واکنش‌های شیمیایی پیش ماده معین در شرایط آزمایشگاهی خاص هستند. بر خلاف محدودیت روش بالا به پایین، همه انواع نانومواد دو بعدی خیلی نازک توسط روش پایین به بالا قابل دستیابی می‌باشند. کاربردی بودن این روش‌ها در ساخت نانومواد دو بعدی خیلی نازک به دلیل وجود پیوندهای شیمیایی قوی درون صفحه‌ای و اتصال لایه‌ها از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف واندروالسی می‌باشد [۱۴].

روش میکرومکانیکال کلویج (رویه‌سابی مکانیکی) تکنیک رویه‌سابی مکانیکی روشی مرسوم برای ساخت ورقه‌های نازک از توده کریستالی، با استفاده از چسب نواری است.

ایده‌ی اصلی این تکنیک اعمال نیروی مکانیکی از طریق نواری چسب برای غلبه بر نیروهای ضعیف واندوالسی بین لایه‌ای، بدون شکستن پیوندهای کوالانسی درون صفحه‌ای است که تک یا کم لایه‌ها را از توده کریستالی جدا می‌کند (شکل ۵). بعد از جداسازی موفقیت آمیز تک لایه‌ی گرافن از گرافیت توسط نانوساختارها، گایم و همکارانش در سال ۲۰۰۴، بعدها نانومواد دو بعدی خیلی نازک دیگری نیز توسط این تکنیک تهیه شدند [۳۷-۳۵] (جدول ۱). این روش برای تولید همه‌ی انواع نانومواد دو بعدی خیلی نازک که توده‌ی کریستالی‌شان ساختار لایه‌ای دارد قابل استفاده است [۶۲].



شکل ۵. فرآیند تولید گرافن از گرافیت با تکنیک میکرومکانیکال کلویج. Copyright 2015 American Chemical Society. Ref.14

جدول ۱. نانومواد دو بعدی خیلی نازک ساخته شده با تکنیک میکرومکانیکال کلویج

Ultrathin 2D Nanomaterial	Ref.
Graphene	35
$h\text{-BN}$, MoS_2 , NbSe_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	38
WS_2 , WSe_2 , MoSe_2 , TaSe_2 , TiS_2 , TaS_2 , MoTe_2 , ReS_2 , $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{ReS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$	36, 39-48
Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3	49-51
CuInP_2S_6	52
BP	53-55
Antimonene	56
Metal Phosphorus Trichalcogenides (MPS_3 ; $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Zn}$)	57
$h\text{-BN}$	58-61

در تکنیک میکرومکانیکال کلویج نیروی مکانیکی بر روی توده‌ی کریستالی با ساختار لایه‌ای اعمال می‌شود که راهی موثر برای ورقه‌سازی آن‌ها به نانومواد دو بعدی تک یا کم لایه‌است اما بازده پایینی دارد. با اعمال نیروی مکانیکی مناسب بر توده کریستالی با ساختار لایه‌ای در فاز مایع بازده این تکنیک لایه‌برداری نسبت به میکرومکانیکال کلویج افزایش می‌یابد. این نیرو توسط امواج فراصوت و یا نیروی برش فراهم می‌شود [۶۳]. کارایی روش‌های لایه برداری در فاز مایع تحت امواج فراصوت با استفاده از مبادله یون‌های مثبت و یون‌های کوچک (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+}) موجود در فاصله بین لایه‌های توده‌ی کریستالی با ساختار لایه‌ای برای غلبه بر نیروهای ضعیف واندروالسی [۶۴] و یا با تغییر یون‌هایی (تغییر کاتیون و یا

¹ Memory Device

^۲ سکو یا پلت‌فرم (platform) در رایانه‌ها و وسایل الکترونیکی به سخت‌افزار و نرم‌افزاری گفته می‌شود که به‌عنوان زیرساخت در یک سیستم وجود دارد. در واقع سکو بستری است که نرم‌افزارهای دیگر می‌توانند بر روی آن اجرا شوند یا به‌طور کلی‌تر چهارچوبی از تکنولوژی است که به تکنولوژی‌های دیگر اجازه‌ی اجرا می‌دهد.

³ Top-Down Methods

⁴ Bottom-Up Methods

⁵ Mechanical Cleavage

⁶ Mechanical Force Assisted Liquid Exfoliation

⁷ Ion Intercalation Assisted Liquid Exfoliation

⁸ Ion Exchange-Assisted Liquid Exfoliation

⁹ Oxidation-Assisted Liquid Exfoliation

¹⁰ Selective Etching Assisted Liquid Exfoliation

¹¹ Chemical Vapor Deposition (CVD)

¹² Wet-chemical Syntheses

بازده بالاست. این روش نماینده‌ی تمامی روش‌های سنتزی است که وابسته به پیشروهای معین در شرایط آزمایشگاهی مناسب و در فاز مایع است. به سبب کنترل‌پذیری فوق‌العاده بالا، از جمله استراتژی‌های آسان و تجدیدپذیر برای تهیه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک با ضخامت و اندازه‌ی تنظیم شده محسوب می‌شود که قابلیت استفاده در صنعت را دارد. این روش علاوه بر کارایی مناسب برای تهیه‌ی نانومواد دو بعدی با ساختار لایه‌ای، به طور گسترده برای تهیه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک با ساختار غیر لایه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد به این دلیل که امکان تهیه‌ی این مواد با روش‌های بالا به پایین وجود ندارد [۶۹].

۶- روش‌های مشخصه‌یابی

تکنیک‌های مشخصه‌یابی قدرتمند و مفیدی برای تعیین ساختار، اندازه، ضخامت، بلورینگی، فاز کریستال، نقص ساختاری، حالت‌های اکسیداسیون و حالت‌های الکترونیکی نانومواد دو بعدی خیلی نازک توسعه پیدا کرده است از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به میکروسکوپ ایتیکی^۲ (دست‌یابی به اطلاعات مربوط به موقعیت، شکل و ضخامت)، میکروسکوپ پروبی روبشی^۳ (مطالعه خصوصیات سطح)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (جهت بررسی مورفولوژی، توپولوژی و جزئیات ساختار سطح)، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (به منظور تعیین اندازه، بلورینگی، فاز و جهت رشد مواد نازک)، اسپکتروسکوپی ساختار ظریف جذب اشعه ایکس^۶ (مشخصه‌یابی ساختار مواد در مقیاس اتمی مانند حالت اکسیداسیون، شیمی کئوردیناسیون، طول پیوند و گونه‌های اتمی)، اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی پرتو ایکس^۷ (تعیین تعداد الکترون‌های شناسایی شده به عنوان عامل انرژی پیوندی) و اسپکتروسکوپی رامان^۸ (تعیین اطلاعات ساختاری و الکترونیکی)، اشاره کرد.

سنتز نانو مواد دو بعدی خیلی نازک با روش‌های مختلف موجب بروز خصوصیات ساختاری متفاوتی توسط آن‌ها می‌گردد بنابراین مشخصه‌یابی درست و صحیح این مواد از اهمیت ویژه‌ای در درک ارتباط قوی بین مشخصات ساختاری و خصوصیات یا عاملیت‌ها برخوردار است که در طراحی منطقی نانومواد دو بعدی با مشخصات ساختاری مطلوب برای کاربردهای خاص و همچنین تعیین مکانیزم رشد برای سنتز این مواد مؤثر است [۱۴].

۷- کاربرد

نانومواد دو بعدی خیلی نازک به سبب تعداد فواید منحصر به فردی که دارند در مقایسه با دیگر نانومواد از اهمیت بیشتری برخوردارند. ضخامت اتمی و پیوندهای شیمیایی درون صفحه‌ای قوی به آن‌ها خصوصیات مکانیکی عالی (استحکام و انعطاف پذیری بالا)، خصوصیات الکترونیکی (پیوند گپ تنظیم پذیر) و

تغییر آنیون) با شعاع نسبتاً زیاد با یون‌های با شعاع به نسبت کوچک موجود در توده‌های کریستالی با ساختار لایه‌ای [۶۵] افزایش می‌یابد. به علاوه، استفاده از عوامل اکسیداسیون قوی برای اکسید کردن سطح توده‌ی کریستالی با ساختار لایه‌ای سبب تضعیف نیروهای ضعیف و اندروالسی بین لایه‌ها می‌شود. پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید از جمله این عوامل اکسند است ولی این روش در مقایسه با دیگر روش‌ها خیلی ایمن نیست به علاوه استفاده از این روش برای اکثر مواد با ساختار لایه‌ای سخت است [۶۶]. توسعه‌ی روش‌های لایه برداری برای تولید نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک از ساختارهای لایه‌ای پیچیده‌تر منجر به استفاده از قلم زنی گزینش‌پذیر شد. این روش توسط گروه گوگوتسی^۱ برای تهیه‌ی نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک کاربردهای فلزی انتقالی و یا کربونیت‌زیده‌ها، MXenes، با استفاده از توده با ساختار MAX به عنوان مواد آغازگر توسعه یافت. فرمول کلی ساختار MAX به صورت $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3$)، که M بیانگر فلزات انتقالی، A بیانگر فلزات اصلی گروه سه و چهار و X بیانگر C و یا N هستند. در این ساختارها لایه‌های $M_{n+1}X_n$ توسط لایه‌های A با پیوندهای ضعیف و اندروالسی به هم متصل می‌شوند. با این حال، این پیوندها نسبت به پیوندهای واندروالسی دیگر گونه‌ها از جمله گرافیت و TMDs قوی‌تر است در نتیجه روش‌های ورقه‌سازی ذکر شده برای ورقه‌سازی ساختارهای MAX مؤثر نیست. اساس این روش استفاده از عامل قلم زنی قوی (مثل HF) برای از بین بردن لایه‌های A بدون شکستن پیوندهای درون لایه‌های $M_{n+1}X_n$ با استفاده از شرایط آزمایشگاهی گزینش‌پذیر است. بعد از قلم زنی لایه‌های A، نانو ورقه‌های تک یا کم لایه $M_{n+1}X_n$ از طریق اعمال فراصوت مناسب جدا می‌شوند. نانو ورقه‌های به‌دست‌آمده با فرمول کلی $M_{n+1}X_n$ MXenes نامیده شد [۶۷].

روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار روشی مرسوم برای تهیه مواد فوق خالص یا فیلم‌های نازکی مثل W, Ti, Ta, Zr, Si روی بسترهاست. طی این فرآیند بسترهای معین درون کوره قرار می‌گیرند سپس یک یا چند گاز/بخار پیشرو درون محفظه کوره به گردش در می‌آید. این پیشروها از این طریق می‌توانند با سطح بستر واکنش داده و یا روی سطح آن تجزیه شوند. در این مورد، امکان دست‌یابی به نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک در شرایط آزمایشگاهی مناسب روی بستر فراهم می‌گردد [۶۸]. این روش از کنترل‌پذیری بالایی نسبت به سایر روش‌های سنتز نانومواد دو بعدی خیلی نازک برخوردار است. به علاوه این تکنیک امکان تهیه نانومواد دو بعدی خیلی نازک با کیفیت کریستال بالا، خلوص بالا و نقص‌های محدود بر روی بسترهای معین با قابلیت تنظیم اندازه و ضخامت را نیز فراهم می‌کند [۱۴].

روش پایین به بالای سنتز شیمیایی مرطوب نیز انتخاب مناسبی برای تهیه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک در مقادیر زیاد و

² Optical Microscopy

³ Scanning Probe Microscopy

⁴ Scanning Electron Microscopy

⁵ Transmission Electron Microscopy

⁶ X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

⁷ X-ray Photoelectron Spectroscopy

⁸ Raman Spectroscopy

¹ Gogotsi's group

خصوصیات نوری (شفافیت بالا) می‌بخشد که برای ابزارهای نسل جدید ضروریست [۷۰]. افزایش مساحت سطح به صورت کنترل شده موجب افزایش کارایی کاتالیزورها، ابرخازن‌ها، و باتری‌های قابل شارژ می‌شود [۷۱]. بخش بزرگی از اتم‌های سطحی امکان مهندسی سطح آسان را فراهم می‌کنند، به این معنی که با چنین ابزاری نقص ساختاری ایجاد شده و ساخت ساختار دو بعدی ناهمگن، برای خصوصیات بهبود یافته و ویژگی‌های جدید آسان می‌گردد [۷۲]. هندسه دو بعدی خیلی نازک یک مدل ساده و ایده‌آل برای مطالعه مدولاسیون حالت الکترونیکی و برقراری ارتباط بین خصوصیت و ساختار را فراهم می‌کند [۷۳].

هندسه نانومواد دو بعدی خیلی نازک مهم‌ترین فاکتور تأثیر گذار بر کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف است و این به سبب نقش خاصی است که این مواد در ابزارهای الکتروشیمیایی دارند و آن هم تمایل به درگیر شدن در واکنش‌ها یا جذب سطحی گونه‌هاست که در سایت‌های خاص موجود در نانو مواد دو بعدی خیلی نازک اتفاق می‌افتد. این سایت‌ها به دو دسته: (۱) آن‌هایی که در لبه‌ها اتفاق می‌افتد و (۲) آن‌هایی که در سطح اتفاق می‌افتد، تقسیم می‌شوند.

داشتن چنین ویژگی‌های فوق العاده‌ای موجب علاقه زیاد برای استفاده از آن‌ها در زمینه‌های الکترونیک/ اوپتوالکترونیک، کاتالیزوری، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی، تصفیه آب، حسگرها و زیست پزشکی گردیده است [۷۴].

کاتالیزور

فوتوکاتالیست

فرمالدهید یکی از عوامل اصلی آلوده کننده‌ی هواست که به عنوان ماده‌ای سرطان‌زا شناخته شده است. وسایل چوبی، چسب‌ها و محصولات آرایشی از جمله منابع آزادسازی آن است. تکنیک‌های گوناگونی برای حذف این آلاینده‌ی گازی توسعه یافته است از جمله جذب، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و تجزیه ترمال کاتالیستی. تجزیه ترمال کاتالیستی HCHO به CO_2 و H_2O در دمای اتاق و در تاریکی امکان‌پذیر است. نانو ورقه‌های خیلی نازک Bi_2WO_6 با ضخامت حدود ۴ نانومتر با روش تک مرحله‌ای هیدروترمال سنتز شد و برای اکسیداسیون ترمال کاتالیستی HCHO در تاریکی مورد استفاده قرار گرفت که ظرفیت و بازده بالایی را به سبب مساحت سطح بالا و سایت‌های فعال بی‌شمار، به عنوان کاتالیست نشان داد [۷۵].

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با خاصیت جذب سطحی و کارایی فوتوکاتالیستی در حذف رودامین B (رنگ کاتیونی) از محلول‌های آبی، ضخامت این نانو ورقه ۵/۶۷ نانومتر می‌باشد [۷۶].

الکتروکاتالیست

هیدروژن به عنوان منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر جهت پاسخگویی به تقاضای روز افزون جهانی برای انرژی مطرح می‌شود. شکافت الکتروشیمیایی آب روشی مناسب برای تولید هیدروژن است. نانو ورقه‌های Cu_7Te_4 با ضخامت ۱/۲ نانومتر

فعالیت الکتروکاتالیزوری و پایداری بالاتری را نسبت به توده‌ی همتایشان برای اکسیداسیون آب نشان می‌دهند [۷۷].

حسگر

حسگر الکتروشیمیایی غیر آنزیمی بر پایه‌ی نانو ورقه‌های نیکل-کبالت فسفات (ضخامت نانو ورقه حدود ۴/۵ نانومتر است) به سبب دارا بودن سایت‌های الکتروفعال و مساحت سطح ویژه‌ی بالا، کارایی و گزینش‌پذیری بالایی را برای تعیین میزان گلوکز در نمونه‌های سرم انسانی نشان داد [۷۸].

WO_3 یکی از مواد جذاب برای کاربردهای حسگری گاز هیدروژن است که گستره‌ی وسیعی از غلظت‌ها را پوشش می‌دهد. حسگر ساخته شده با نانو ساختارهای دو بعدی WO_3 قادر به تشخیص گاز هیدروژن موجود در هوا تا کمترین میزان غلظت حدود ۰/۱٪ و در دمای اتاق می‌باشد [۷۹].

برای افزایش حساسیت حسگر ولتامتریک، برای اولین بار از نانو ورقه‌های خیلی نازک کربن نیتريد با مقادیر بالای گروه‌های اکسیژن سطحی، جهت تشخیص Cu (II) در نمونه‌های آب محیطی استفاده شد و همچنین تشخیص همزمان Cu (II) ، Hg (II) و Pb (II) توسط این حسگر انجام شد [۸۰].

انواع گوناگون بیوحسگرها بر پایه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک MoS_2 با هدف تشخیص گونه‌های مختلف ساخته شده است. پیوندهای واندروالسی و عامل‌دار کردن نقشی اساسی در کارایی این مواد در زمینه‌ی بیوحسگرها ایفا می‌کند [۸۱].

ذخیره و تبدیل انرژی

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ کارایی الکتروشیمیایی خوبی را نشان می‌دهد با ظرفیت دشارژ اولیه‌ی 100 mA.h.g^{-1} در دانسیته متداول 200 mA.g^{-1} و بعد از ۱۰۰ چرخه، ظرفیت دشارژ و شارژ به ترتیب 662 mA.h.g^{-1} و 661 mA.h.g^{-1} می‌باشد. چنین ظرفیتی این مواد را به گزینه‌ای مناسب جهت استفاده در باتری‌های یون-لیتیومی به عنوان مواد آندی تبدیل کرده‌است [۸۲].

ابرخازن

نانو ورقه‌های خیلی نازک نیکل-آلومینیوم هیدروکسید دو لایه (Ni-Al LDH) با روش هیدروترمال سنتز شد و از آن به عنوان الکترو ابرخازن، برای بهبود کارایی ذخیره‌ی انرژی به صورت الکتروشیمیایی استفاده شد [۸۳].

ابزارهای فوتوالکترونیکی

برای اولین بار دی یانگ^۱ و همکارانش موفق به ساخت دیود نشر نور (LED) آبی با استفاده از نانوصفحه‌های خیلی نازک برومید سرب سزیم (CsPbBr_3) به عنوان لایه‌ی فعال شدند. این نانو صفحات با ضخامت و طول لبه‌ی قابل تنظیم، از طریق رویکرد کلوئیدی تک ظرفی^۲، برای اولین بار و در مقیاس بالا سنتز شد. ضخامت نانوصفحه‌ها، به صورت تک لایه تنظیم شد. این نانوصفحه‌ها به سبب اثر حبس کوانتوم قوی، نور آبی نشر می‌کنند در صورتی که حالت توده‌ی آن، نور سبز نشر می‌کند.

استفاده از نانومواد دو بعدی خیلی نازک با ضخامت تک یا چند اتمی به عنوان بلوکهای ساختمانی^۴ برای طراحی غشاهای با کارایی بالا به سرعت در حال افزایش است. برخلاف غشاهای معمول، استفاده از نانومواد دو بعدی با چنین ضخامتی در طراحی غشاها، امکان تشکیل لایه‌ی جداسازی خیلی نازک که توانایی عبور گزینش‌پذیر یون‌ها و یا مولکول‌ها را از درون خود دارد فراهم می‌کند در نتیجه غشاهای بر پایه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک، خواص نفوذپذیری نسبتاً عالی با حفظ گزینش‌پذیری بالا ارائه می‌دهند. مواد بر پایه‌ی گرافن^۵ (GMS) از جمله مواد دو بعدی خیلی نازک هستند که در این زمینه به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و شامل گرافن، گرافن اکساید و گرافن اکساید کاهش‌یافته‌اند. این دسته از مواد بر پایه‌ی گرافن جهت خالص‌سازی آب و جداسازی گاز بسیار سودمند هستند [۹۱-۹۳]. به طور مشابه، ساختار اتمی و عملکرد فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد مواد بر پایه‌ی گرافن، قابلیت اضافه شدن در طی فرآیند ساخت غشاء و یا اضافه شدن پس از ساخت مصنوعی غشاء به عنوان گروه عاملی را امکان پذیر می‌سازد. GMS به سبب دانسیته‌ی الکترونی بالای حلقه‌های آروماتیک روی نانو ورقه‌های گرافن، مانع عبور اکثر ترکیبات می‌شوند که برای رفع این مشکل کانال‌های انتقال مولکول برای عبور از گذرگاه‌های درون لایه‌ای بین ورقه‌های گرافن/گرافن اکساید یا عبور از وجه خارجی بین GMS و ماتریکس بر پایه‌ی پلیمر پیشنهاد شده است. در این رابطه، به منظور تسهیل افزایش نفوذپذیری، نانو مواد دو بعدی خیلی نازک با ساختار نانو حفره (به عنوان مثال: گرافن نانو حفره، نانورقه‌های MOFs و COFs) به جهت طراحی غشاها به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کنترل دقیق حفره‌های ذاتی یا کنگره‌های روی صفحات اصلی^۶، موجب تحولات جدید در غربالگری مولکولی^۷ بسیار سریع و با گزینش‌پذیری بالا می‌شود [۹۴].

مکانیسم جداسازی غشاهای بر پایه‌ی نانومواد دو بعدی خیلی نازک

استفاده از این نانوصفحه‌ها به این دلیل که هیچ مبادله‌ی آنیونی اتفاق نمی‌افتد، راه را برای کاربردهای عملی همه‌ی LEDهای بر پایه‌ی CsPbBr₃ هموار می‌کند [۸۴].

باتری‌ها

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک Na₃[Ti₂P₂O₁₀F] با روش تک مرحله‌ای حلال-گرمایی و با ضخامت ۱-۲ نانومتر سنتز شد. این نانو ورقه‌ها به سبب ساختار چارچوب آزاد و تونل دو بعدی، کارایی الکتروشیمیایی خوبی برای استفاده در باتری‌های یون لیتیومی و یون سدیمی نشان می‌دهند [۸۵].

حذف آلاینده‌های محیط زیست

حذف فلزات سنگین

تانگ^۱ و همکارانش موفق به سنتز نانو ورقه‌های خیلی نازک مولیبدینوم دی سولفید پوشش داده شده با نانو ذرات سرب اکساید و نانو هیپریدهای (MoS₂/CeO₂) با واکنش هیدروترمال دو مرحله‌ای و استفاده از آن جهت حذف Pb²⁺، به عنوان نماینده‌ای از سایر فلزات سنگین، از محیط‌های آبی شدند [۸۶].

حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک MoS₂ به عنوان جاذبی بسیار کارآمد و سازگار با محیط زیست، با روش هیدروترمال سنتز شد. این نانو ورقه‌های دو بعدی، گزینش‌پذیری قابل توجهی را جهت حذف رنگ متیلن بلو از محیط‌های آبی با حداکثر ظرفیت جذب ۱۴۶/۴۳ mg.m⁻¹ در ۳۰۰ ثانیه نشان دادند [۸۷].

حذف یون‌های فلوراید از آب

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک اکسید آلومینیوم^۲ (با ساختار توده‌ی غیر لایه‌ای) با روش پایین به بالا و استفاده از اکسید گرافن به عنوان قالب، با ضخامت حدوداً ۴ nm سنتز شد. این نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک، ظرفیت جذب بالایی را برای حذف یون‌های فلوراید از آب، نسبت به سایر جاذب‌های بر پایه‌ی اکسید آلومینیوم نشان دادند [۸۸].

حذف رنگ رودامین B از آب

نانو ورقه‌های خیلی نازک VO₂ و V₂O₅ با ضخامت ۱/۲-۵/۳ nm در دمای نسبتاً پایین (۱۲۰ °C) و در مقیاس زیاد سنتز شد. این نانو ساختارها به سبب مساحت سطح بالا و خواص آب‌دوستی^۳، ظرفیت جذب عالی برای حذف رودامین B از آب نشان دادند [۸۹].

استخراج

نانو ورقه‌ی هیدروکسید دو لایه‌ای متخلخل دو بعدی بر پایه‌ی Ni/Co-NO₃-LDH، Ni/Co-NO₃ با کمک فرآیند فراصوت و در مقیاس بالا تولید شد و جهت میکرو استخراج فاز جامد اسیدهای فنولیک (p-coumaric acid و p-hydroxybenzoic acid) از آمپوه مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۷ نحوه‌ی سنتز Ni/Co-NO₃-LDH را نشان می‌دهد [۹۰].

جداسازی

⁴ Building Blocks

⁵ Graphene-Based Materials

⁶ Perforation On Basal Planes

⁷ Molecular Sieving

¹ Shanshn Tong

² 2D-Al₂O₃ Nanosheets

³ Hydrophilic Characteristics

[۹۹] و همچنین حذف گزینش‌پذیر اتم‌های کربن [۱۰۰] را نشان می‌دهد.

نانو ورقه‌های چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) در سال ۲۰۱۴، اولین غشاء بر پایه‌ی MOFs با هدف جداسازی ساخته‌شد. این ورقه‌های MOF (لایه‌ی $Zn_2(bim)_4$ (bim=benzimidazole)) از طریق روش بالا به پایین، با ضخامت ۱ نانومتر تهیه شدند. غشاء ساخته شده بر پایه‌ی این MOFs گزینش‌پذیری بالایی نسبت به H_2/CO_2 نشان داد.

غشاهای بر پایه‌ی نانو ورقه‌های MOF (Copper 1,4-benzenedicarboxylate: CuBDC)، نسبت به CO_2/CH_4 گزینش‌پذیری نشان دادند [۱۰۱].

غشاهای بر پایه‌ی نانو ورقه‌های دو بعدی MOF $(Zn_2(Bim)_3)$ $[Zn_2(benzimidazole)_3(OH)(H_2O)]_n$ ، به طور قابل توجهی قادر به جداسازی H_2/CO_2 هستند [۱۰۲].

نانو ورقه‌های چارچوب‌های آلی-کوالانسی (COFs) غشاهای بر پایه‌ی نانو ورقه‌های COFs قابلیت استفاده در زمینه‌ی جداسازی H_2/CO_2 [۱۰۳] و تصفیه‌ی آب [۱۰۴] را دارند.

علاوه بر مثال‌های ذکر شده، گزارشاتی مبنی بر استفاده از MXenes، TMDs، کربن نیتريد گرافیتی، نانو ورقه‌های ژئولیت و سایر نانو ساختارهای دو بعدی خیلی نازک در تولید غشاهای وجود دارد که بیانگر افزایش راندمان و قابلیت این غشاهای بر پایه‌ی نانو ساختارهای دو بعدی خیلی نازک در جداسازی گازها و تصفیه‌ی آب می‌باشد.

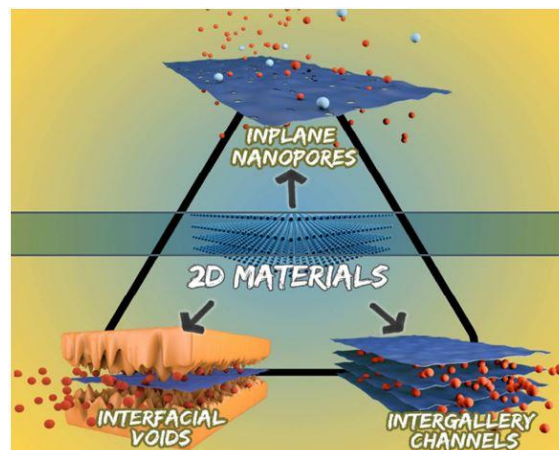
زیست پزشکی استفاده از TMDs به سبب باند گپ تنظیم‌پذیر، توانایی خاموشی^۶ فلورسانس عالی، بازده تغییر فوتوترمال بالا، توانایی تصویربرداری^۷ PA^V/CT^A و ساختارهای گوناگون، در زمینه زیست پزشکی در حال گسترش است [۱۰۵].

نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک LDH با ضخامت حدوداً ۴ تا ۱۴ نانومتر با اصلاح سطح توسط مولکول‌های گوناگون با بار مثبت، منفی و خنثی جهت زیست تصویربرداری و دارو رسانی برای درمان سرطان ساخته شد. از ویژگی‌های مهم این نانوماده افزایش دارورسانی به درون سلول در محیط آزمایشگاهی و بی‌خطر بودن آن است [۱۰۶].

این مثال‌ها تنها بخش کوچکی از کاربردهای متنوع نانو ساختارهای دو بعدی خیلی نازک در زمینه‌های گوناگون است.

۸-چالش‌ها

با وجود تنوع گوناگون روش‌های سنتز نانومواد دو بعدی خیلی نازک، سنتز این مواد در ابعاد بالا به صورت یکنواخت و همچنین سنتز ترکیبات چند جزئی با مورفولوژی نانو ورقه‌های خیلی نازک و عملکردهای خاص، چالشی در فرآیند ساخت این



شکل ۶. سه مسیر انتقال مولکولی ممکن، از طریق غشاهای عامل دار شده با نانو مواد دوبعدی خیلی نازک. Copyright Journal of Materials Chemistry A, Ref.94

شکل ۶ سه مسیر انتقال مولکولی ممکن، از طریق غشاهای عامل دار شده با نانومواد دو بعدی خیلی نازک را نشان می‌دهد: (۱) نانوحفره‌های درون صفحه‌ای (۲) حفره‌های فضایی^۱

غشاهای عامل‌دار شده توسط نانومواد دو بعدی با نانو حفره‌هایی با اندازه‌ی مساوی، (به عنوان مثال؛ MOFs، ژئولیت‌ها و گرافین حفاری^۲) که این عامل‌دار شدن تاثیر به‌سزایی در بهبود کارایی و گزینش‌پذیری غشاهای طراحی شده بر پایه‌ی اندازه‌ی گذرگاه خروجی دارند که قادر به دفع مولکول‌هایی با اندازه‌ی بزرگتر از اندازه‌ی حفره‌های درون صفحه‌ای نانومواد دو بعدی است در حالی که مولکول‌های کوچک به آسانی از میان این حفرات عبور می‌کنند.

(۳) کانال‌هایی با گذرگاه‌های درونی^۳؛ نانو ورقه‌های جدا شده از مواد نانو حفره‌ای شبیه گرافن و MoS_2 می‌توانند مجدداً برای تشکیل مسیرهای انتقالی بین نانو ورقه‌ها بارگذاری شوند، به طور ویژه، تشکیل کانال‌هایی با گذرگاه‌های درونی در طی فرآیند بازسازی، امکان غربالگری مولکولی یا یونی را فراهم می‌کند که در واقع این کانال‌ها به عنوان یک لایه‌ی گزینش‌پذیر عمل می‌کنند [۹۴].

گرافن نانو حفره^۴ (NPG)

گرافن با ضخامت تک اتمی حتی به مولکول‌های کوچکی مانند هلیوم اجازه‌ی عبور نمی‌دهد، بنابراین نمی‌تواند به طور مستقیم برای جداسازی یون‌ها یا مولکول‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۹۵]. با این حال، قطر منافذ و عامل‌دار کردن شیمیایی امکان جداسازی نمک موجود در آب را با استفاده از NPG فراهم می‌کند [۹۶]. گزارشات مبنی بر ساخت غشاهای بر پایه‌ی NPG، نقش موثر این نوع غشاهای در شیرین‌سازی آب [۹۷]، جداسازی گزینش‌پذیر نسبت به CO_2/N_2 [۹۸] و H_2/CO_2

^۵ Covalent Organic Frameworks (COFs) Nanosheets

^۶ Quenching

^۷ PA: photoacoustic imaging

^۸ CT: computed tomography

^۱ Interfacial Voids

^۲ Drilled Graphene

^۳ Intergallery Channels

^۴ Nanoporous Graphene (NPG)



دو بعدی خیلی نازک، آن‌ها را به موادی شگفت انگیز برای کاربرد در زمینه‌های گوناگون تبدیل کرده است.

۱۰-منابع

- [1] V. Pokropivny, I. Hussainova, S. Vlassov, Book, (2007).
- [2] D. Pradhan, K. Leung, 112, 1357-1364, (2008).
- [3] S.H. Jung, E. Oh, K.H. Lee, Y. Yang, C. G. Park, W. Park, S. H. Jeong, 8, 265-269, (2008).
- [4] S. Vizireanu, S.D. Stoica, C. Luculescu, L.C. Nistor, B. Mitu, G. Dinescu. 19, 34016, (2010).
- [5] P. F. Siril, L. Ramos, P. Beaunier, P. Archirel, A. Etcheberry, H. Remita, Chem. Mater., 21, 5170-5175, (2009).
- [6] A. K. P. Mann, S. Skrabalak, Chem Mater, 23, 1017-1022, (2011).
- [7] B. B. Nayak, D. Bebera, B.K. Mishra, J. Am. Ceram. Soc., 93, 3080-3083, (2010).
- [8] J.N. Tiwari, F.M. Pan, R.N. Tiwari, S.K. Nandi, Chem. Commun., 48, 6516-6518, (2008).
- [9] X. Dong, X. Ji, J. Jing, M. Li, J. Li, W. Yang, J Phys Chem C, 114, 2070-2074, (2010).
- [10] H. Zhang, ACS Nano, 9, 9451-9469, (2015).
- [11] R. Fivaz, E. Mooser, Phys. Rev., 163, 743-755, (1967).
- [12] T. Mos, S. Ghatak, A. N. Pal, A. Ghosh, ACS Nano, 5, 7707-7712, (2011).
- [13] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S.V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. 102, 10451-10453, (2005).
- [14] C. Tan, X. Cao, X. J. Wu., Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G. H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang, Chem. Rev, 117, 6225-6331, (2017).
- [15] A. Pisoni, J. Jaćimović, O. S. Barišić, A. Walter, B. Náfrádi, P. Bugnon, A. Magrez, H. Berger, Z. Revay, L. Forro, J. Phys. Chem. C, 119 (8), 3918-3922, (2015).
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Z. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 306, 666-669, (2004).
- [17] B. Illing, S. Fritschi, H. Kaiser, C. L. Klix, G. Maret, P. Keim, National Academy of Sciences, 114, 1856-1861, (2016).
- [18] N. D. Wagner, H. Mermin, Phys. Rev., 17, 1133-1136, (1966).
- [19] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, et al. Nano scale, 7, 4598-4810, (2015).
- [20] M. S. Xu, T. Liang, M. M. Shi, H. Z. Chen, Chem. Rev., 113, 3766-3798, (2013).
- [21] A. Gupta, T. Sakthivel, S. Seal, Prog. Mater. Sci., 73, 44-126, (2015).

مواد محسوب می‌شود. به علاوه تولید ساختارهایی با پایداری بالا در شرایط گوناگون جهت بهره‌گیری از ویژگی‌های منحصر به فرد این نانوساختارهای دو بعدی خیلی نازک برای استفاده در زمینه‌های مختلف ضروریست.

تنوع نانو ورقه‌های دو بعدی خیلی نازک در نهایت به اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها و سولفیدها محدود می‌شوند که صرفاً نماینده‌ی بخش کوچکی از موادی است که به طور وسیع در طبیعت وجود دارند.

پیمایشی بودن و زمان‌بر بودن روش‌های سنتز، استفاده از حلال‌های آلی سمی و ناسازگار با محیط زیست، استفاده از مواد افزودنی مانند سورفکتانت‌ها که پردازش‌های بعدی را با مشکل مواجه می‌کند، تجمع مواد فعال به سبب مساحت سطح بالا و سایت‌های فعال بی‌شمار، پایین بودن غلظت مواد فعال و در نتیجه کاهش راندمان پردازش از جمله مشکلات موجود در سنتز این مواد است [۱۰۷].

محدود بودن سنتز نانومواد دو بعدی فلزی خیلی نازک به دلیل تمایل اتم‌های فلزی به تشکیل وجه مرکزی ساختارهای کریستالی بسته‌ی شش ضلعی یا مکعبی سبب شده تا امروزه سنتز این گونه ساختارها محدود به گونه‌های تک فلزی مثل Ru, Rh, Pd, Pt, Au, Co و برخی نانو ساختارهای ناهمگن باشد. به علاوه، سنتز آلیاژهای نانومواد دو بعدی هنوز محدود به نانو ورقه‌های (NSs) PtCu, PdAg, PdPtAg است [۱۰۸].

فقدان روش‌های ساخت با قابلیت کنترل اندازه، ضخامت، نقص ساختاری، زوال ساختاری و معایب ریخت‌شناختی طی فرآیند ورقه ورقه شدن و همچنین فقدان روش‌های ورقه ورقه سازی با قابلیت کنترل تعداد لایه‌ها و یا ساختارهای اتمی از معضلات موجود در فرآیند ساخت این مواد می‌باشد [۱۴].

کاربردهای برخی نانومواد دو بعدی کشف شده نیز به علت فقدان روش‌های مشخصه یابی مناسب ناشناخته باقی مانده است در نتیجه تکنیک‌های مشخصه‌یابی کارآمدتری برای درک بهتر ارتباط بین خصوصیات و ساختار نیاز است. از آنجا که برخی ویژگی‌های ساختاری مانند تغییر شکل فاز کریستال^۱ و موقعیت دوپینگ عنصر^۲ در حال حاضر قابل تشخیص نیست، توسعه‌ی تکنیک‌های موثرتر جهت دستیابی به اطلاعات دقیق ضروریست.

فقدان روش‌های تولید انبوه این مواد با خلوص و کیفیت بالا و هزینه‌ی پایین و همچنین عدم تکرار پذیری طی فرآیند ساخت نیز از دیگر معضلات موجود در روند تجاری سازی این مواد است [۱۴].

۹-بحث و نتیجه‌گیری

حس الکترون در دو بعد از ابعاد نانو بدون هیچ گونه برهم کنش درون لایه‌ای به ویژه در نانو ورقه‌های تک لایه، شفافیت نوری و حداکثر انعطاف پذیری مکانیکی به خاطر ضخامت اتمی و مساحت سطح ویژه بالا از جمله دلایلی هستند که با وجود مشکلات موجود طی فرآیند ساخت و روند تجاری سازی نانومواد

¹ Crystal Phase Evolution

² Element Doping Position

- [44] F. Liu, S. Zheng, X. He, A. Chaturvedi, J. He, W. Chow, T. R. Mion, X. Wang, J. Zhou, Q. Fu, et al. *Adv. Funct. Mater.* 26, 1169–1177, (2015).
- [45] A. Pezeshki, S. Hosseini, P. J. Jeon, I. Shackery, J. S. Kim, I.-K. Oh, S. C. Jun, H. Kim, S. Im, *ACS Nano*, 10, 1118–1125, (2016).
- [46] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu, H. Zhang, *Small*, 9, 1974–1981, (2013).
- [47] D. J. Late, S. N. Shirodkar, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, C. N. Rao, *ChemPhysChem*, 15, 1592–1598, (2014).
- [48] D. J. Late, T. Doneux, M. Bougouma, *Appl. Phys. Lett.* 105, 233103, (2014).
- [49] J. Sotor, G. Sobon, W. Macherzynski, P. Paletko, K. M. Abramski, *Opt. Mater. Express*, 4, 1–6, (2014).
- [50] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, V. Goyal, A. A. Balandin, *J. Appl. Phys.* 111, 54305, (2012).
- [51] V. Goyal, D. Teweldebrhan, A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* 97, 133117, (2010).
- [52] F. Liu, L. You, K. L. Seyler, X. Li, P. Yu, J. Lin, X. Wang, J. Zhou, H. Wang, H. He, et al. *Nat. Commun.* 7, 12357, (2016).
- [53] Chen, Y.; Jiang, G.; Chen, S.; Guo, Z.; Yu, X.; Zhao, C. . Z. & H.; Bao, Q.; Wen, S.; Tang, D. . et al. *Opt. Express* 23, 12823–12833, (2015).
- [54] M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, *Nano Lett.* 14, 3347–3352, (2014).
- [55] L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, G. A. Steele, J. V. Alvarez, et al. *2D Mater.* 1, 25001, (2014).
- [56] P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. A. Rodríguez-San-Migue, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* 28, 6332–6336, (2016).
- [57] K. Du, X. Wang, Y. Liu, P. Hu, M. I. B. Utama, C. K. Gan, Q. Xiong, C. Kloc, *ACS Nano*, 10, 1738–1743, (2016).
- [58] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 10451–10453, (2005).
- [59] R. V. Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W. Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, *Small*, 7, 465–468, (2011).
- [60] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.* 5, 722–726, (2010).
- [61] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. Rossell, A. Zettl, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 80, 155425, (2009).
- [22] H. L. Li, Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 26, 2594–2608, (2016).
- [23] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, M. Terrones, *Acc. Chem. Res.*, 48, 56–64, (2015).
- [24] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Adv. Mater.*, 21, 2889–2893, (2009).
- [25] M. Osadaab, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 19, 2503–2511, (2009).
- [26] Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, 112, 4124–4155, (2012).
- [27] S. Cahangirov, M. Topsakal, M. E. Akturk, H. Sahin, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 1–4, (2009).
- [28] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.*, 113, 3766–3798, (2013).
- [29] H. Zhang, C. Tan, *Nat. Commun.*, 6, 7873, (2015).
- [30] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science*, 340, 1226419, (2013).
- [31] C. Tan, H. Zhang, *Nat. Commun.*, 6, 7873, (2015).
- [32] F. Wang, Z. Wang, T. A. Shifa, Y. Wen, F. Wang, X. Zhan, Q. Wang, K. Xu, Y. Huang, L. Yin, C. Jiang, J. He, *Adv. Funct. Mater.* 27, 1603254, (2017).
- [33] W. Yang, X. Zhang, Y. Xie, , *Nano Today*, 11, 793–816, (2016).
- [34] Y. Dou, L. Zhang, X. Xu, Z. Sun, T. Liao, S. X. Dou, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 7338–7373, (2017).
- [35] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, 306, 666–669, (2004).
- [36] H. Li, J. Wu, Z. Y. Yin, H. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 47, 1067–1075, (2014).
- [37] M. Yi, Z. A. Shen, *J. Mater. Chem. A*, 3, 11700–11715, (2015).
- [38] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 10451–10453, (2005).
- [39] H. Li, Z. H. Yin, Q. Y. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. Fam, A. L. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Small*, 8, 63–67, (2012).
- [40] F. Liu, S. Zheng, A. Chaturvedi, V. Zolyomi, J. Zhou, Q. Fu, C. Zhu, P. Yu, Q. Zeng, N. D. Drummond, H. J. Fan, C. Kloc, V. I. Falko, X. He, Z. Liu, *Nanoscale*, 8, 5826–5834, (2016).
- [41] Y. Chen, D. O. Dumcenco, Y. Zhu, X. Zhang, N. Mao, Q. Feng, M. Zhang, J. Zhang, P. H. Tan, Y. S. Huang, L. Xie, *Nanoscale*, 6, 2833–2839, (2014).
- [42] Y. F. Chen, J. Y. Xi, D. O. Dumcenco, Z. Liu, K. Suenaga, D. Wang, Z. G. Shuai, Y. S. Huang, L. M. Xie, *ACS Nano*, 7, 4610–4616, (2013).
- [43] D. O. Dumcenco, H. Kobayashi, Z. Liu, Y. S. Huang, K. Suenaga, *Nat. Commun.* 4, 1351, (2013).



- [86]S. Tong, H. Deng, L. Wang, T. Huang, S. Liu, J. Wang, Chem. Eng. J. 335, 22–31, (2018).
- [87]X. Q. Qiao, F. C. Hu, F. Y. Tian, D. F. Hou, D. S. Li, RSC Adv. 6, 11631–11636, 2016.
- [88]Huang, Z. et al. 1703–1708 (2016).
- [89]Cai, R. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 10389–10394 (2013).
- [90]R. Soltani, A. Shahvar, M. Dinari, M. Saraji, Ultrason. - Sonochemistry, 40, 395–401, (2018).
- [91]S. Gadipelli, Z. X. Guo, Prog. Mater. Sci. 69, 1–60, (2015).
- [92]G. Liu, W. Jin., N. Xu, Chem. Soc. Rev. 44, 5016–5030, (2015).
- [93]M. Fathizadeh, W. L. Xu, F. Zhou, Y. Yoon, M. Yu, Adv. Mater. Interf. 4, 1600918, (2017).
- [94]J. Zhu, J. Hou, A. Uliana, Y. Zhang, M. Tian, B. V. Bruggen, J. Mater. Chem. A, 6, 3773–3792, (2018).
- [95]R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, Science, 335, 442–444, (2012).
- [96]Y. Wang, Z. He, K. M. Gupta, Q. Shi, R. Lu, Carbon, 116, 120–127, (2017).
- [97]S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiuk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, S. M. Mahurin, Nat. Nanotechnol. 10, 459–464, (2015).
- [98]G. Dong, J. Hou, J. Wang, Y. Zhang, J. Membr. Sci. 520, 860–868, (2016).
- [99]M. S. H. Boutilier, D. Jang, J. C. Idrobo, P. R. Kidambi, N. G. Hadjiconstantinou, R. Karnik, ACS Nano 11, 5726–5736, (2017).
- [100]G. Wei, X. Quan, S. Chen, H. Yu, ACS Nano 11, 1920–1926, (2017).
- [101]Y. Yang, K. Goh, R. Wang, T. H. Bae, Chem. Commun. 53, 4254–4257, (2017).
- [102]Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, W. Yang, Angew. Chem. Int. Ed. 56, 9757–9761, (2017).
- [103]Z. Kang, Y. Peng, Y. Qian, D. Yuan, M. A. Addicoat, T. Heine, Z. Hu, L. Tee, Z. Guo, D. Zhao, Chem. Mater. 28, 1277–1285, (2016).
- [104]K. Zhang, Z. He, K. M. Gupta, J. Jiang, Environ. Sci. Water Res. Technol. 3, 735–743, (2017).
- [105]X. Li, J. Shan, W. Zhang, S. Su, L. Yuwen, L. Wang, small, 13, 1–28, (2017).
- [106]L. Yan, M. Zhou, X. Zhang, L. Huang, W. Chen, V. A. L. Roy, W. Zhang, X. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 34185–34193, (2017).
- [107]P. Shi, R. Chen, L. Hua, L. Li, R. Chen, Y. Gong, C. Yu, J. Zhou, B. Liu, G. Sun, W. Huang, Adv. Mater. 1703455, (2017).
- [108]W.-C. Cheong, C. Liu, M. Jiang, H. Dunan, D. Wang, C. Chen, Y. Li, Nano Res. 9, 2244, (2016).
- [62]Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund, H.-J. Gao, P. Sutter, ACS Nano 9, 10612–10620, (2015).
- [63]J. N. Coleman, Acc. Chem. Res. 46, 14–22, (2013).
- [64]M. B. Dines, Mater. Res. Bull. 10, 287–291, (1975).
- [65]Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, Solid State Ionics 151, 177–182, (2002).
- [66]S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, 45, 1558–1565, (2007).
- [67]M. W. Barsoum, Prog. Solid State Chem. 28, 201–281, (2000).
- [68]J. Yu, J. Li, W. Zhang, H. Chang, Chem. Sci. 6, 6705–671, (2015).
- [69]C. L. Tan, H. Zhang, Nat. Commun. 6, 7873, (2015).
- [70]X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, Chem. Soc. Rev. 42, 1934–1946, (2013).
- [71]J. Mei, T. Liao, L. Kou, Z. Sun, Adv. Mater. 29, 1700176, (2017).
- [72]Z. Lin, B. R. Carvalho, E. Kahn, R. Lv, R. Rao, H. Terrones, M. A. Pimenta, M. Terrones, 2D Mater. 3, 22002, (2016).
- [73]Y. Sun, S. Gao, F. Lei, Y. Xie, Chem. Soc. Rev. 44, 623–636, (2015).
- [74]H. Zhang, ACS Nano 9, 9451–9469, (2015).
- [75]D. Sun, Y. Le, C. Jiang, B. Cheng, Appl. Surf. Sci. 441, 429–437, (2018).
- [76]X. Fang, M. Yao, L. Guo, Y. Xu, W. Zhou, M. Zhuo, C. Shi, L. Liu, L. Wang, X. Li, W. Chen, ACS Sustainable Chem. Eng., 11, 10735–10743, (2017).
- [77]Qin, Q. G. Zhang, Z. Chai, J. Zhang, Y. Cui, T. Li, W. Zheng, Nano Energy, (2017).
- [78]Y. Shu, B. Li, J. Chen, Q. Xu, H. Pang, X. Hu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 2360–2367, (2018).
- [79]S. S. Kalanur, J. Heo, I. H. Yoo, H. Seo, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 16901–16908, (2017).
- [80]H. Lv, Z. Teng, C. Wang, G. Wang, Sensors Actuators B. Chem. 242, 897–903, (2017).
- [81]X. Gan, H. Zhao, X. Quan, Biosens. Bioelectron. 89, 56–71, (2017).
- [82]K. Bao, W. Mao, G. Liu, L. Ye, H. Xie, S. Ji, D. Wang, C. Chen, Y. Li, Nano Research, 10, 1903–1911, (2016).
- [83]H. Liu, T. Yu, D. Su, Ceram. Int. 43, 14395–14400, (2017).
- [84]D. Yang, Y. Zou, P. Li, Q. Liu, L. Wu, H. Hu, Y. Xu, B. Sun, Q. Zhang, S.-T. Lee, Nano Energy 47, 235–242, (2018).
- [85]L. Y. Hu, J. K. Hou, F. L. Yi, Y. M. Chen, Y. B. Niu, J. Han, Y. Zhang, Z. S. Lu, M. W. Xu, Electrochim. Acta 246, 141–147, (2017).