



نانومواد دوبعدی

ویژگی‌ها، روش‌های سنتز و کاربردها

سید جعفر سقائزاد

عضو هیات علمی گروه پژوهشی شیمی
پژوهشکده تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان

راضیه فارسی

دکتری شیمی آلی
مدرس دانشگاه فرهنگیان خوزستان

نانومواد دوبعدی

ویژگی‌ها، روش‌های سنتز و کاربردها

نویسندگان: سید جعفر سقائزاد، راضیه فارسی

ناشر: عاصم

صفحه آرایشی: واحد هنری انتشارات عاصم

نوبت چاپ: اول / پاییز ۱۴۰۳

تیراژ: ۵۰۰ نسخه

شابک: 978-622-331-763-7

قیمت روی جلد: ۱/۲۰۰/۰۰۰ ریال

سرشناسه: سقائزاد، سیدجعفر، ۱۳۶۳ -

عنوان و نام پدیدآور: نانو مواد دوبعدی؛ ویژگی‌ها، روش‌های سنتز و کاربردها / سیدجعفر سقائزاد، راضیه فارسی.

مشخصات نشر: تبریز: انتشارات عاصم، ۱۴۰۳.

مشخصات ظاهری: خ، ۱۳۷ص. : مصور(بخشی رنگی)

شابک: 978-622-331-763-7

وضعیت فهرست نویسی: فیپا

یادداشت: کتابنامه:ص. ۱۳۷-۱۱۸

موضوع: مواد نانو ساختار، Nanostructured materials، مواد دوبعدی، Two-dimensional materials

شناسه افزوده: فارسی، راضیه، ۱۳۶۸-

رده بندی کنگره: TA ۹/۸۱۴

رده بندی دیویی: ۵/۰۲۶

شماره کتابشناسی ملی: ۹۸۳۷۸۷۹

فهرست

صفحه	عنوان
۱.....	مقدمه.....
۳.....	۱-تاریخچه ی فناوری نانو.....
۷.....	۲-معرفی نانو.....
۹.....	۳-کاربرد و خواص نانومواد.....
۹.....	۳-۱-خواص کاتالیستی.....
۹.....	۳-۲-خواص فوتوکاتالیستی.....
۱۰.....	۳-۳-خواص آنتی باکتریال نانومواد.....
۱۱.....	۳-۴-خواص مغناطیسی نانومواد.....
۱۲.....	۳-۵-خواص نوری.....
۱۳.....	۴-کاربردهای نانومواد.....
۱۳.....	۴-۱-محیط زیست.....
۱۳.....	۴-۲-پزشکی.....
۱۴.....	۴-۳-داروسازی.....
۱۴.....	۴-۴-تولید کامپوزیت‌های خارق العاده.....
۱۵.....	۴-۵-پوشش‌ها.....
۱۶.....	۴-۶-مواد اپتیکی.....
۱۶.....	۴-۷-مواد شیمیایی.....
۱۷.....	۴-۸-سوخت‌های نوین.....
۱۷.....	۴-۹-باتری‌ها.....
۱۸.....	۵-طبقه بندی نانومواد.....

- ۲۰.....۱-۵-نانومواد صفر بعدی
- ۲۲.....۲-۵-نانومواد یک بعدی
- ۲۵.....۳-۵- نانومواد دو بعدی
- ۲۸.....۶-تاریخچه نانومواد دو بعدی
- ۳۰.....۷-دو روش کلی برای ساخت مواد دو بعدی
- ۳۲.....۱-۷-روش‌های بالا به پایین
- ۳۲.....۱-۱-۷-آسیاب کردن
- ۳۲.....۲-۱-۷-الکتروریسی
- ۳۳.....۳-۱-۷-لیتوگرافی
- ۳۵.....۴-۱-۷-کندوپاش کردن
- ۳۶.....۵-۱-۷-تخلیه قوس الکتریکی
- ۳۷.....۶-۱-۷-سنتز فرسایش لیزری
- ۳۸.....۲-۷-روش‌های پایین به بالا
- ۳۹.....۱-۲-۷-روش سل - ژل
- ۴۰.....۲-۲-۷-رسوب بخار شیمیایی
- ۴۱.....۳-۲-۷-روش هیدروترمال و انحلال گرمایی
- ۴۱.....۴-۲-۷-روش سخت و نرم
- ۴۳.....۵-۲-۷-روش میسل معکوس
- ۴۳.....۶-۲-۷-روش سنتز سبز و سنتز زیستی
- ۴۴.....۸-کاربردهای نانومواد دو بعدی
- ۴۴.....۱-۸-سنسورها و ترانزیستورها
- ۴۵.....۲-۸-بایوسنسورها
- ۴۶.....۳-۸-مهندسی بافت

- ۴-۸-الکترودهای باتری ۴۶
- ۵-۸-عایق‌های توپولوژیکی ۴۷
- ۹-دسته بندی مواد دو بعدی ۴۷
- ۱-۹-گرافن ۵۰
- ۱-۱-۹-ویژگی‌های گرافن ۵۳
- ۱-۱-۹-۱-استحکام و سختی ۵۳
- ۱-۱-۹-۲-نازک و سبک ۵۵
- ۱-۱-۹-۳-رسانای حرارتی ۵۵
- ۱-۱-۹-۴-رسانای الکتریکی ۵۵
- ۱-۱-۹-۵-خواص الکترونیکی ۵۶
- ۱-۱-۹-۶-خواص اپتیکی ۵۷
- ۱-۱-۹-۷-نفوذ ناپذیری ۵۷
- ۱-۱-۹-۲-روش‌های تولید گرافن ۵۸
- ۱-۲-۱-۹-روش پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی ۵۹
- ۱-۲-۱-۹-۲-روش رشد همبافته ۶۱
- ۱-۲-۱-۹-۳-روش رسوب نشانی بخار شیمیایی (CVD) ۶۱
- ۱-۲-۱-۹-۴-روش تهیه گرافن از اکسید گرافیت ۶۲
- ۱-۲-۱-۹-۵-تولید گرافن با استفاده از قند معمولی ۶۴
- ۱-۲-۱-۹-۶-گرافن مصنوعی ۶۵
- ۱-۲-۱-۹-۷-سنتز گرافن از گرافیت با استفاده از روش‌های حرارتی ۶۵
- ۱-۳-۱-۹-۳-کاربرد گرافن ۶۸
- ۱-۳-۱-۹-۱-کاربردهای الکترونیکی گرافن ۶۸
- ۱-۳-۱-۹-۲-کاربردهای الکترونوری گرافن ۶۸

۶۹-۳-۳-۱-۹ ساخت کامپوزیت‌ها برای استحکام بخشی گرافن ۶۹

۶۹-۳-۱-۴-۹ استفاده از گرافن به عنوان حامل دارو ۶۹

۶۹-۳-۱-۵-۹ استفاده از گرافن مهندسی پزشکی ۶۹

۷۰-۳-۱-۶-۹ استفاده از گرافن فیلتراسیون ۷۰

۷۰-۳-۱-۷-۹ استفاده از گرافن ذخیره انرژی ۷۰

۷۰-۳-۱-۸-۹ استفاده از گرافن سایر کاربردها ۷۰

۷۱-۳-۱-۹ جایگزین فیبرهای کربن یکی از کاربردهای گرافن ۷۱

۷۱-۲-۹ اکسید گرافن ۷۱

۷۴-۲-۱-۹ کاربرد اکسید گرافن ۷۴

۷۴-۲-۱-۱-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن در صنعت الکترونیک ۷۴

۷۴-۲-۱-۲-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن در الکترو نوری ۷۴

۷۵-۲-۱-۳-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن در ساخت و تولید کامپوزیت ۷۵

۷۵-۲-۱-۴-۹ استفاده از نانو اکسید گرافن در صنعت داروسازی ۷۵

۷۶-۲-۱-۵-۹ کاربرد اکسید گرافن به عنوان یک فیلتراسیون قوی ۷۶

۷۷-۲-۱-۶-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن در ذخیره انرژی ۷۷

۷۷-۲-۱-۷-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن برای ساخت ترانزیستور ۷۷

۷۷-۲-۱-۸-۹ کاربردهای نانو اکسید گرافن در ساخت نمایشگرهای لمسی انعطاف پذیر ۷۷

۷۷-۳-۹ اکسید گرافن احیا شده ۷۷

۷۸-۳-۱-۹ کاربرد اکسید گرافن احیا شده ۷۸

۷۹-۴-۹ گرافین ۷۹

۸۰-۴-۱-۹ کاربرد گرافین ۸۰

۸۱-۵-۹ فلئوئوروگرافن ۸۱

- ۹-۵-۱- کاربرد فلوئوروگرافن ۸۲
- ۹-۵-۱-۱- زیست پزشکی ۸۲
- ۹-۵-۱-۲- باتری ۸۲
- ۹-۵-۱-۳- سلول خورشیدی ۸۲
- ۹-۶-۱- گرافیدین ۸۲
- ۹-۶-۱- کاربرد گرافیدین ۸۳
- ۹-۶-۱- مواد تبدیل کننده انرژی ۸۳
- ۹-۶-۱-۲- مواد کاتالیزوری ۸۴
- ۹-۷-۱- گرافین ۸۴
- ۹-۷-۱- ویژگی‌های گرافین ۸۵
- ۹-۷-۲- کاربردهای گرافین ۸۵
- ۹-۷-۲-۱- نانو پر کننده ۸۵
- ۹-۷-۲-۲- ترانزیستور ۸۶
- ۹-۷-۲-۳- حسگرها ۸۶
- ۹-۷-۲-۴- آب شیرین کن ۸۶
- ۹-۸-۱- گرافون ۸۷
- ۹-۸-۱- ویژگی‌های گرافون ۸۷
- ۹-۸-۲- کاربردهای گرافون ۸۷
- ۹-۹-۱- دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMD) ۸۸
- ۹-۹-۱- ویژگی‌های دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه ۸۹
- ۹-۹-۲- کاربرد دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه ترانزیستور اثر میدانی ۹۰
- ۹-۱۰-۱- اکسید فلزات واسطه (TMO) ۹۰
- ۹-۱۰-۱- کاربرد ترکیبات TMO صفحه ای ۹۴

- ۹-۱۰-۱-۱- الکترونیک.....۹۴
- ۹-۱۰-۲- تغییر مقاومت۹۴
- ۹-۱۱-۱- پروسکایت‌های دو بعدی هالیدی۹۶
- ۹-۱۱-۱- پروسکایت‌های هالید دو بعدی از لحاظ ریخت شناسی ذرات۹۹
- ۹-۱۱-۲- پروسکایت های دو بعدی در ساختار مولکولی و اتمی (پروسکایت‌های لایه ای).....۱۰۰
- ۹-۱۱-۳- کاربردهای پروسکایت‌های هالیدی دو بعدی۱۰۱
- ۹-۱۲-۱- مواد دو بعدی تک عنصری۱۰۱
- ۹-۱۲-۱- مواد دو بعدی گروه ۱۵۱۰۲
- ۹-۱۲-۱- فسفرن (فسفر سیاه).....۱۰۲
- ۹-۱۲-۲- آرسنن۱۰۳
- ۹-۱۲-۳- آنتیمون۱۰۴
- ۹-۱۲-۴- بیسموتن۱۰۵
- ۹-۱۲-۲- مواد دو بعدی عناصر گروه ۱۴۱۰۷
- ۹-۱۲-۲- سیلیسن۱۰۸
- ۹-۱۲-۲- ژرمان۱۰۹
- ۹-۱۲-۳- استانن۱۰۹
- ۹-۱۳-۱- کربونیتريد گرافیتی۱۱۰
- ۹-۱۳-۱- کاربرد کربونیتريد گرافیتی۱۱۱
- ۹-۱۴-۱- رس‌های دو بعدی۱۱۲
- ۹-۱۴-۱- رس سیلیکاتی نانوماده زیست فعال در کاربردهای پزشکی۱۱۳
- ۹-۱۴-۲- لاپونیت۱۱۴
- ۹-۱۴-۳- هیدروکسیدهای دولایه ای۱۱۵

- ۱۱۵-۹-۱۴-۳-۱-کاربردهای ترکیبات LDH.....
- ۱۱۶-۹-۱۵-نیتريد بور هگزاگونال.....
- ۱۱۷-۹-۱۵-۱-کاربرد نیتريد بور هگزاگونال.....
- ۱۱۷-۹-۱۵-۱-۱-کاربرد نیتريد بور هگزاگونال جهت روان کاری.....
- ۱۱۷-۹-۱۵-۱-۲-کاربرد نیتريد بور هگزاگونال به عنوان زیر لایه یا دی الکتریک.....
- ۱۱۸-۹-۱۵-۱-۳-کاربرد زیست پزشکی نیتريد بور هگزاگونال.....
- ۱۱۸-۹-۱۶-مکسین.....
- ۱۲۰-۹-۱۶-۱-مکسین با دو فلز واسطه.....
- ۱۲۱-۹-۱۶-۲-رس مکسین.....
- ۱۲۲-۹-۱۶-۳-مکسین‌های متخلخل.....
- ۱۲۳-۹-۱۶-۴-کاربرد مکسین.....
- ۱۲۳-۹-۱۶-۴-۱-سنسور شیمیایی.....
- ۱۲۴-۹-۱۶-۴-۲-ذخیره انرژی.....
- ۱۲۵-۹-۱۶-۴-۳-تصفیه فاضلاب.....
- ۱۲۵-۹-۱۶-۴-۴-تصفیه فاضلاب هسته ای.....
- ۱۲۶-۹-۱۶-۴-۵-خواص ضد باکتریایی.....
- ۱۲۶-۹-۱۷-فلزات و آلیاژهای دو بعدی.....
- ۱۳۱-..... مراجع

مقدمه

عصر امروز، عصر نانو فناوری و استفاده از نانومواد است. عصری که دیگر نمی‌توان مرزی برای کاربردهای گسترده این مواد تصور کرد. با نزدیک شدن اندازه مواد به مقیاس نانو، خواص مواد به طور اساسی تغییر کرده است. استفاده از مواد و سازه‌هایی با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را فناوری نانو می‌گویند. هنگامی که از واژه نانومواد استفاده می‌شود، اصطلاح اندازه در ذهن ظاهر می‌شود، اما نانوتکنولوژی تنها به اندازه نیست.

بعد مواد یکی از عوامل اصلی در تعیین ویژگی‌های مواد است. مواد دوبعدی گروهی از موادند که یک بعد ماده در آن‌ها در مقیاس نانومتر کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. مواد دوبعدی مانند گرافن در مقایسه با مواد صفر بعدی مانند فولرن یک بعدی مانند نانولوله‌های کربنی و سه بعدی مانند الماس یا گرافیت مشخصه‌های متمایزی دارند.

نانومواد دوبعدی دارای بالاترین سطح ویژه در بین تمام مواد شناخته شده هستند. نانومواد دوبعدی دارای ساختار لایه ای با پیوندهای درون صفحه ای قوی و واندروالس ضعیف بین لایه‌ها هستند. ویژگی‌های مواد دوبعدی، نظیر نسبت سطح به حجم بالا، ریخت شناسی صفحه ای و ویژگی‌های مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی قابل تنظیم آن‌ها، باعث شده است، انتخاب موثری در کاربردهایی مانند الکترواپتیک، قطعات الکترونیکی، انرژی، محیط زیست، زیست پزشکی و دارورسانی باشند.

مواد دوبعدی به ده دسته کلی تقسیم می‌شوند که عبارت اند از مواد دوبعدی پایه کربنی (شامل گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده، گرافین، فلئوروگرافن، گرافاین، گرافیدین و گرافون)، نیتريد بور هگزاگونال، کربونیتريد گرافیتی، مواد دوبعدی عنصری (عناصر گروه ۱۴ و ۱۵)، دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه، اکسید فلزات

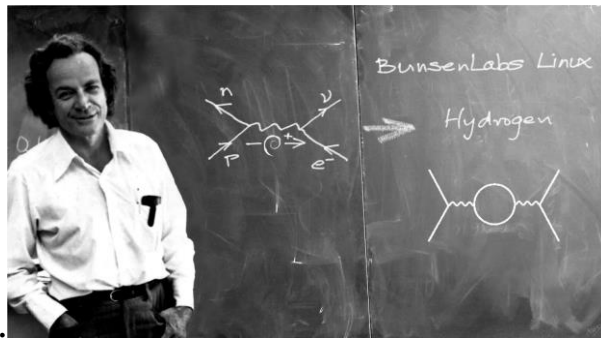
واسطه، مکسین، مواد پروسکایت دو بعدی، فلزات دو بعدی و رس‌های دو بعدی مشتمل بر رس‌های سیلیکاتی و هیدروکسیدهای دولایه‌ای.

در این کتاب، پس از تقسیم بندی این مواد، هریک از آنها معرفی و برخی ویژگی‌ها و کاربردهای آنها بررسی شده است. اگرچه تاکنون بیشتر درباره گرافن مطالعه شده است تا سایر مواد دو بعدی، انتظار می‌رود این مواد نیز، از نظر ویژگی‌ها و کاربرد، دارای ظرفیتی مشابه گرافن باشند و در آینده، پژوهش‌های بیشتری درباره آنها انجام و به تعداد این مواد اضافه شود.

۱- تاریخچه ی فناوری نانو

در طول تاریخ بشر از زمان یونان باستان، مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می‌توان آنقدر به اجزاء کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خرد ناشدنی هستند و این ذرات بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. شاید بتوان دموکریتوس فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست، چرا که در حدود ۴۰۰ سال قبل از میلاد مسیح، او اولین کسی بود که واژه اتم را که به معنی تقسیم نشدنی در زبان یونانی است برای توصیف ذرات سازنده مواد به کاربرد [۱]. با تحقیقات و آزمایش‌های بسیار، دانشمندان تاکنون ۱۰۸ نوع اتم و تعداد زیادی ایزوتوپ کشف کرده‌اند. آن‌ها همچنین پی برده‌اند که اتم‌ها از ذرات کوچکتری مانند کوارک‌ها و لپتون‌ها تشکیل شده‌اند. با این حال این کشف‌ها در تاریخ پیدایش این فناوری پیچیده زیاد مهم نیست [۲]. نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانو تکنولوژیست‌ها شیشه‌گران قرون وسطایی بودند که از قالب‌های قدیمی برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کردند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده است و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی بدست می‌آمده است. این قبیل شیشه‌ها هم اکنون در بین شیشه‌های بسیار قدیمی یافت می‌شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه‌ها بر پایه این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی‌باشند. در واقع یافتن مثال‌هایی برای

استفاده از نانوذرات فلزی چندان سخت نیست. رنگدانه‌های تزئینی جام مشهور لیکرگوس در روم باستان (قرن چهارم بعد از میلاد) نمونه‌ای از آنهاست. این جام هنوز در موزه بریتانیا قرار دارد و بسته به جهت نور تابیده به آن رنگ‌های متفاوتی دارد. نور انعکاس یافته از آن سبز است ولی اگر نوری از درون آن بتابد، به رنگ قرمز دیده می‌شود. آنالیز این شیشه حکایت از وجود دارد، که حاوی نقره و طلا با نسبت مولی تقریباً ۱۴ به ۱ است. حضور این نانو بلورها مقادیر بسیار اندکی از بلورهای فلزی ریز ۷۰۰ باعث رنگ ویژه جام لیکرگوس گذشته است [۳-۶]. در سال ۱۹۵۹ ریچارد فینمن^۱ دانشمند کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل مطرح نمود که اگر دانشمندان ترانزیستور را ساخته اند، ما با علم اتمی می‌توانیم همین ترانزیستورها را با مقیاس بسیار کوچک بسازیم. او قصد داشت تا با قرار دادن اتم‌ها در کنار یکدیگر کوچک‌ترین مصنوعات بشری را بسازد [۷].



شکل ۱: دکتر ریچارد فینمن پدر علم نانو

¹ Richard Feynman

همانطور که گفته شد نظریه کار بر روی سیستم‌ها در سطح نانو برای اولین بار توسط فینمن^۱ استاد کوانتم بیان گردید. بعدها یک دانشجو رشته کامپیوتر برای انجام پروژه فارغ التحصیلی خود، دانشمند بزرگ هوش مصنوعی دکتر مینسکی^۲ که پدر علم هوش مصنوعی نیز شناخته می‌شود را به عنوان استاد راهنمای پروژه فارغ التحصیلی خود برگزید. این دانشجو آقای اریک درکسلر^۳ نام داشت که علاقه زیادی به نظریه‌های فینمن^۴ (ساخت سیستم‌ها در ابعاد نانو) داشت، سعی در شکوفایی این فرضیات نمود. وی بعد از اخذ درجه استادی علوم کامپیوتر، با جمع آوری جوانان جویا و کوشا، نظریه نانو تکنولوژی را بنا نهاد. اولین مقاله وی در زمینه نانو تکنولوژی در سال ۱۹۸۱ و با موضوع نانو تکنولوژی مولکولی به چاپ رسید. درکسلر اولین فردی بود که در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه MIT مدرک دکتری نانو تکنولوژی را دریافت نمود [۸]. بعدها کشورهای توسعه یافته، برنامه ریزی‌های گسترده‌ای را برای فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی در زمینه نانو تکنولوژی تدوین نموده‌اند. به روشنی می‌توان دید که آینده بشر در اختیار نانو تکنولوژی می‌باشد.

۲- معرفی نانو

پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است. معادل لاتین این کلمه به معنای کوتوله^۵ و قد کوتاه است. در مجامع علمی نیز به عنوان یک مقیاس بسیار کوچک برای اندازه گیری به کار می‌رود. در واقع اگر یک متر را به یک میلیارد قسمت مساوی تقسیم

¹ Feynman

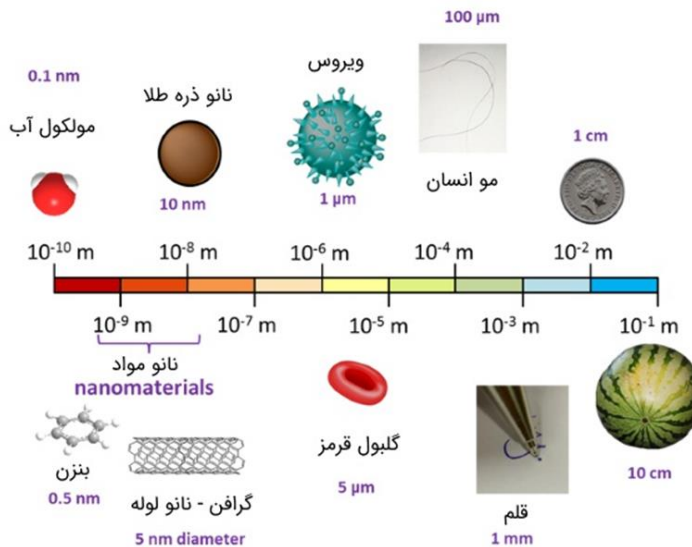
² Minsky

³ Eric Drexler

⁴ Feynman

⁵ Dwarf

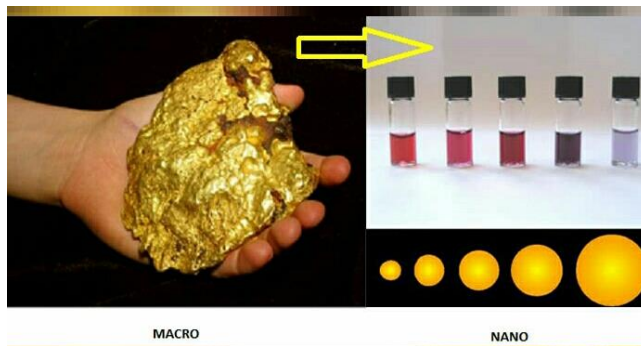
کنیم، یکی از آن قسمت‌ها، یک نانومتر است. بنابراین یک نانومتر، یعنی یک میلیاردمتر یا 10^{-9} متر [۱۰].



شکل ۲: اندازه و مقیاس نانو به روایت تصویر

جالب است بدانید یک نانومتر به اندازه چیدن ۵ تا ۱۰ اتم در کنار یکدیگر است. پیشوند نانو ممکن است قبل از هر یکای اندازه گیری بیاید. اما همان طور که خواهیم دید، در حوزه نانومواد، فقط و فقط بحث «طول» مطرح است. مثلاً اگر ماده ای یک نانوگرم جرم داشته باشد، آن ماده حتماً جزو نانومواد نیست. یا برای مثال واحدهایی مانند نانوثانیه یا نانوهرتز، هیچ ربطی به مفاهیم علوم نانو ندارند [۱۰]. به زبان ساده، موادی که یکی از ابعاد آن‌ها در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد را نانومواد می‌نامیم. شاید درک عبارت «یکی از ابعاد» کمی سخت باشد. برای توضیح این مفهوم یک نانولوله را مثال می‌زنیم. نانو لوله، یک ساختار لوله ای شکل است که قطر آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است؛ اما لزومی ندارد طول آن نیز در این مقیاس باشد [۱۱]. علاوه

بر تعریفی که بر اساس اندازه ارائه می‌شود، تعریف دیگری نیز وجود دارد که به تاثیر اندازه^۱ مربوط می‌شود. طبق این تعریف، نانومواد، موادی هستند که با کوچک شدن یکی از ابعادشان، خاصیت جدیدی از خود نشان بدهند. خاصیتی که در مقیاس بزرگ‌تر یا بالک، اثری از آن مشاهده نمی‌شود. پس طبق این تعریف، هرگاه با کاهش اندازه ذره خاصیتی جدید در آن مشاهده شد، آن را جزء نانومواد به حساب می‌آوریم [۱۲].

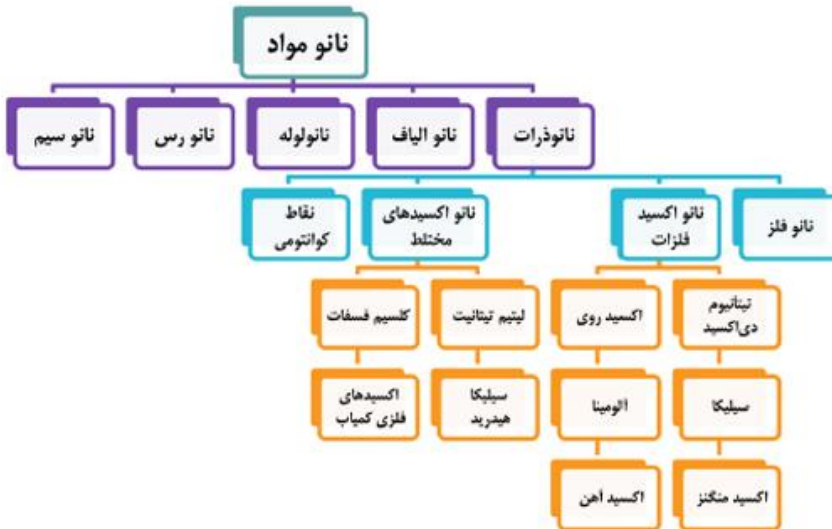


شکل ۳: رنگ عنصر طلا در مقیاس نانو

اکثر مواد زمانی که تا اندازه‌های نانومتری کوچک می‌شوند، خواص فیزیکی، خواص مکانیکی و یا حتی ترمودینامیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. همین موضوع سبب شده تا نانومواد پنجره‌ای نو به روی کاربردهایی پیشرفته و نوین باز کنند. نانومواد را می‌توان براساس نوع محصول به ۵ گروه؛ نانوذرات، نانوالیاف، نانولوله، نانورس و نانو سیم تقسیم بندی نمود [۱۳]. طبق استاندارد TC۲۲۹، واژه نانومواد، به موادی اطلاق می‌شود که حداقل ساختار داخلی و یا یکی از ابعاد خارجی آن‌ها ۱۰۰ نانومتر و کمتر

¹ Size Effect

باشد و با این تعریف بسیاری از مواد را می‌توان به مواد نانوساختار تبدیل کرد. تقسیم بندی نانومواد براساس نوع محصول به صورت نمودار زیر می‌باشد [۱۴].



شکل ۴: تقسیم بندی نانومواد بر اساس نوع محصول

۳- کاربرد و خواص نانومواد

می‌توان گفت اکثر خواص شگفت‌انگیزی که در نانومواد دیده می‌شوند، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم آن‌هاست. چرا که وقتی مواد تا مقیاس نانو ریز می‌شوند، مساحت بسیار زیادی را در معرض واکنش‌های شیمیایی قرار می‌دهند. به طور کلی خواص نانومواد به جنس و اندازه آن‌ها بستگی دارد. با توجه به همین خواص است که کاربردهای بسیار زیادی در صنایع گوناگون پیدا می‌کنند. البته بررسی تمام خواص این مواد امکان‌پذیر نیست. در ادامه به برخی از آن‌ها به طور مختصر اشاره می‌کنیم [۱۵].

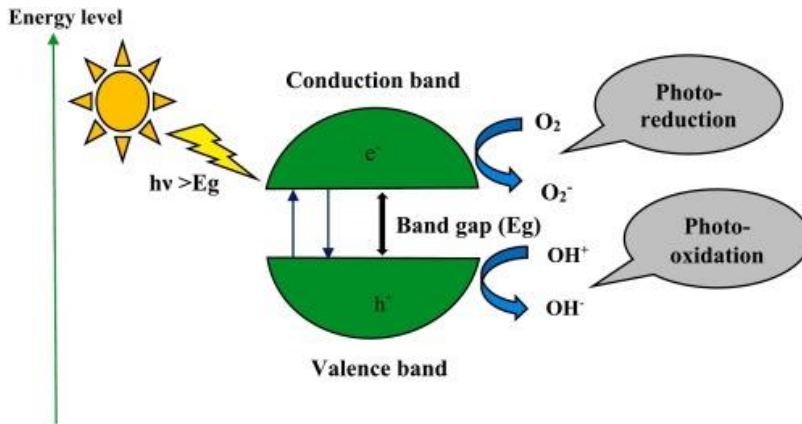
۳-۱- خواص کاتالیستی

کاتالیست ماده ای است که سرعت واکنش‌های شیمیایی را از طریق کاهش انرژی فعال سازی، افزایش می‌دهد، بدون اینکه خود در آن‌ها شرکت کند. نانوذرات به دلیل سطح بالایی که دارند، می‌توانند به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار گیرند. ذکر این نکته ضروریست که خواص کاتالیستی فقط در ابعاد مشخصی اتفاق می‌افتد [۱۶].

به عبارت دیگر معمولاً در صورتی نانوذرات خواص کاتالیستی دارند که سطح ویژه آن‌ها بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ مترمربع بر گرم باشد. سطح ویژه نیز به ابعاد و حجم نانوذره بستگی دارد. بنابراین در بین نانومواد با حجم مشخص، ذره ای که سطح بیشتری دارد، خواص کاتالیزگری مناسب تری از خود نشان می‌دهد. کاتالیست‌های نانومقیاس در صنایع مختلفی به خصوص اتوموبیل و نفت و گاز کاربردهای زیادی دارند [۱۷].

۳-۲- خواص فوتوکاتالیستی

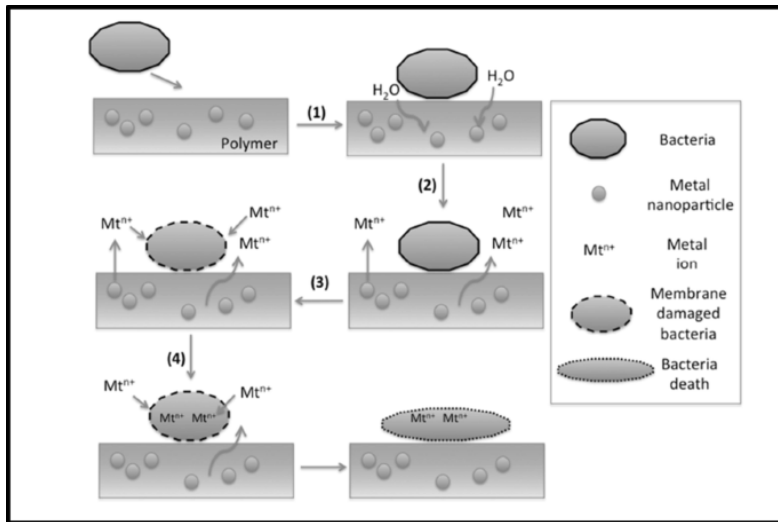
فوتوکاتالیست‌ها معمولاً اکسیدهای جامد نیمه رسانا هستند که با جذب فوتون‌های نور الکترون-حفره در آن‌ها ایجاد می‌شوند. این الکترون-حفره‌ها می‌توانند با مولکول‌های موجود در سطح ذرات فوتوکاتالیست واکنش‌های اکسایش-کاهش را به وجود بیاورند. نانومواد به دلیل گسستگی ترازهای انرژی و همچنین سطح زیاد، فوتوکاتالیست‌های بسیار مناسبی هستند. اکسید تیتانیوم و اکسید روی از مهم‌ترین نانو فوتوکاتالیست‌هایی هستند که در صنایع مختلف به کار گرفته می‌شوند. از فوتوکاتالیست‌ها در تصفیه آب، تصفیه آلاینده‌ها از هوا، شیشه‌های خودتمیزشونده، تجزیه ی مولکول‌های آلی و ... استفاده می‌شود [۱۸].



شکل ۵: فرایند فتوکاتالیستی

۳-۳- خواص آنتی باکتریال نانومواد

برخی از نانوذرات مانند نقره و طلا دارای خواص ضد میکروب یا آنتی باکتریال هستند. به این معنی که باکتری‌ها نمی‌توانند روی آن‌ها رشد کنند. این نانوذرات را می‌توان به روش‌های مختلفی تولید کرد. برای مثال نانوذرات آنتی باکتریال نقره را به روش زیستی با استفاده از آنزیم «آلفا آمیلاز باکتریایی» می‌توان سنتز کرد. تحقیقاتی در زمینه خواص ضد میکروبی نانوذرات اکسید آهن، نقره، کربنات کلسیم، دی اکسید تیتانیوم، اکسید کروم و ... نیز انجام گرفته است. هر کدام از این مواد اثر ویژه‌ای در برابر باکتری‌ها از خود نشان می‌دهند. دانشمندان بر این باورند که می‌توان از این نانوذرات به عنوان جایگزین مناسب آنتی بیوتیک‌ها استفاده نمود. شکل ۶ زیر فرایند مرگ باکتری به کمک نانوذرات نقره را نشان می‌دهد [۱۹].



شکل ۶: زیر فرایند مرگ باکتری به کمک نانوذرات نقره

۳-۴- خواص مغناطیسی نانومواد

یکی از تغییرات خواص بسیار کاربردی که در ابعاد نانو به وجود می‌آید، تغییرات خواص مغناطیسی است. بسیاری از مواد که در ابعاد معمولی خواص مغناطیسی ندارند، پایین تر از یک اندازه مشخص در محدوده نانو، خواص مغناطیسی پیدا می‌کنند [۲۰]. برای مثال نانوذرات اکسید آلومینیوم و طلا این خاصیت را دارند. دلیل ایجاد خواص مغناطیسی، افزایش بسیار زیاد سطح و ایجاد پیوندهای شکسته شده روی سطح است. هنگامی که یک پیوند برقرار می‌شود، دو الکترون در یک اوربیتال در دو جهت مخالف هم قرار می‌گیرند. این طرز قرار گرفتن باعث می‌شود تا میدان‌های مغناطیسی یکدیگر را خنثی کنند. اما پیوند شکسته شده یا ناقص به این مفهوم است که در اوربیتال یک تک الکترون موجود است و الکترون دیگری میدان مغناطیسی آن را خنثی نمی‌کند.

در مقیاس نانو چون کسر اتم‌های روی سطح و پیوندهای شکسته شده خیلی زیاد است، باعث می‌شود اکثر مواد بتوانند خواص مغناطیسی داشته باشند [۲۱].

۳-۵- خواص نوری

تغییر اندازه نانومواد فاصله ترازهای انرژی در آن‌ها را تغییر می‌دهد. هر چه اندازه نانوذرات کوچک تر شوند، فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها بیشتر می‌شوند. این باعث می‌شود که با تغییر اندازه نانوذرات بتوانیم فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها را طوری تنظیم کنیم که امواج خاصی با فرکانس مشخص را جذب کنند [۲۲].

۴- کاربردهای نانومواد

۴-۱- محیط زیست

با افزایش آلاینده‌های صنعتی، کاربرد نانومواد برای از بین بردن این آلودگی‌ها رو به افزایش است. در سال‌های اخیر مقالات بی شماری در رابطه با حذف آلودگی‌هایی نظیر سرب، جیوه و مواد آلی سمی به وسیله نانومواد منتشر شده است. جالب است بدانید که ساختارهای فوتوکاتالیست در این زمینه حرف اول را می‌زنند. مطالعه و بررسی بر روی تأثیرگذاری مواد نانو بر آلاینده‌های خاک و آب‌های زیرزمینی و خنثی کردن تأثیرات مخرب آن‌ها، از بحث‌های داغ سال‌های اخیر در حوزه محیط زیست است [۲۳].

۴-۲- پزشکی

نانوذرات مغناطیسی، نانوساختارهای هسته - پوسته و ترکیبات نانو امولسیون، در دارو رسانی ساده تر از طریق وریدی و خوراکی و همچنین برای رهایش کنترل شده و تاخیری داروها کاربرد زیادی دارند. علاوه بر این، اعضای قابل کاشت در بدن، مانند دریچه‌های قلب، اندام‌های مورد نیاز در ترمیم‌های اورتوپدی ساخته شده از تیتانیوم و فولادهای ضد زنگ با سایر اعضای بدن سازگاری دارند و قابل کاربرد هستند [۲۴].

همچنین استفاده از نانوکریستال‌های اکسید زیرکونیوم، به عنوان یک عنصر بسیار سخت، غیرخورنده و مقاوم در مقابل واکنش‌های بدن و سازگاری با آن گزینه بسیار خوبی برای روش‌های متداول است. نانو کریستال‌های سیلیکون کاربرد نیز به علت وزن کم، مقاومت بسیار عالی و سازگاری با اعضای بدن برای ساخت دریچه‌های مصنوعی قلب به کار می‌روند. ساخت ربات‌هایی با کاربردهای بسیار متفاوت در بدن در اندازه‌های کوچک بخش مهمی از کاربردهای وسیع نانومواد در حوزه پزشکی را شامل می‌شود [۲۵].

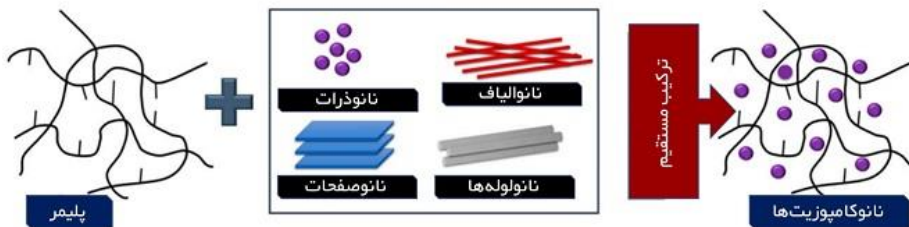
۴-۳- داروسازی

داروهایی که از نانومواد بهره می‌گیرند، از قدرت عمل‌کنندگی مشخصی برخوردارند. این داروها قابلیت حس محیط آسیب دیده در بافت و تصمیم‌گیری در مورد چگونگی انتقال خود و مقدار مورد نیاز (دوز) و اجتناب از اثرگذاری جانبی و حساسیت‌آفرینی را با خود حمل می‌کنند.

این نوع داروها قبل از پیاده سازی خود در بافت، قادر به تشخیص مقدار مورد نیاز بوده و در صورتی که شرایط لازم برای پیاده سازی خود را مشاهده نکنند، خود را فعال نمی‌سازند. امروزه تراشه‌های «میکروشکاری» با اندازه چند ده نانومتر ساخته شده اند که در درمان سرطان بسیار کاربردی اند [۲۶].

۴-۴- تولید کامپوزیت‌های خارق العاده

در فناوری نانو می‌توان با استفاده از نانولوله، نانوسیم و به طور کلی ذرات نانومقیاس، کامپوزیت‌هایی چند منظوره تولید کرد. این کامپوزیت‌ها، مجموعه‌ای از خواص عناصر تشکیل دهنده را دارند و در مجموع ساختار جدیدی با کاربردهای پیشرفته به وجود می‌آورند. این کامپوزیت‌ها در پزشکی، ابزارهای بصری، الکترونیک و مغناطیس به کار می‌روند. همچنین کربن سیاه که اندازه آن به چند ده نانو می‌رسد، برای تقویت لاستیک وسایل نقلیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. از یک نوع خاک رس^۱ که در ابعاد نانو باشد نیز برای ساخت سپرهای مقاوم اتوموبیل‌ها استفاده می‌شود [۲۷].



شکل ۷: فرایند ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری

¹ Nano Clay

۴-۵- پوشش‌ها

استفاده از نانومواد در پوشش‌هایی در اندازه نانو و یا چند اتم، امکانات ویژه ای را به وجود می آورد. برای مثال به تازگی شیشه‌هایی با پوشش دی اکسید تیتانیوم ساخته شده که خواص ضد باکتری، دفع کننده آب و از بین بردگی مواد شیمیایی را دارند و به طور خودکار خود را تمیز می کنند.

کاربرد اصلی نانوپوشش‌ها در صنایع متالورژی است، چرا که می توان با ساخت پوشش‌های بسیار مقاوم در مقابل خش، به صورت یک یا چند لایه، از سایش و دیگر آسیب‌های مکانیکی جلوگیری کرد. طبق تحقیقات اخیر، با اعمال پوشش‌های نانومقیاس روی سطوح، رخ دادن ترک خستگی در فلزات به حداقل می رسد [۲۸].

۴-۶- مواد اپتیکی

همان طور که گفتیم، نانومواد به دلیل گسستگی در ترازهای انرژی شان خواص نوری جدیدی را از خود نشان می دهند. همین موضوع سبب شده که این مواد در کاربردهای اپتیکی مورد توجه قرار گیرند. تغییرات خواص پلاسمونیک در نانومواد، باعث شده تا این مواد برای استفاده در سلول‌های خورشیدی، شیشه‌های تزئینی رنگی، صفحات کیهانی و... بسیار ایده آل باشند. برای مثال نانوذرات اکسید روی در ساخت شیشه‌های ضد آفتاب کاربرد زیادی دارند، یا خرده ذرات نانویی طلا و نقره به پیگمنت‌های رنگی در شیشه‌های رنگی افزوده می شوند [۲۹].

۴-۷- مواد شیمیایی

در ساخت انواع محلول‌های شیمیایی و رنگ‌ها، از نانومواد استفاده می‌شود. برای مثال از نانوذرات دوده برای سیاه رنگ جلوه دادن ماشین‌ها استفاده می‌شود یا زئولیت‌های نانو متخلخل، به منظور رها سازی آرام و رسانش موثر کودهای شیمیایی، عناصر غذایی و داروها به کار می‌روند.

ساخت رنگ‌هایی با وزن کم نیز در حوزه کاربردهای شیمیایی نانومواد می‌گنجد [۳۰]. محلول‌های ضد باکتری استفاده بسیاری در تأسیسات تصفیه آب دارند و با وجود آن‌ها نیازی به استفاده از ضد باکتری مانند کلر نخواهد بود. نکته مهمی که در استفاده از نانومواد در محلول‌ها مطرح است، مهار آن‌هاست. قبل از استفاده از ذراتی با ابعاد نانو در محلول‌ها، حتما باید چاره ای برای خارج کردن آن‌ها پس از به کارگیری اندیشید [۳۱].

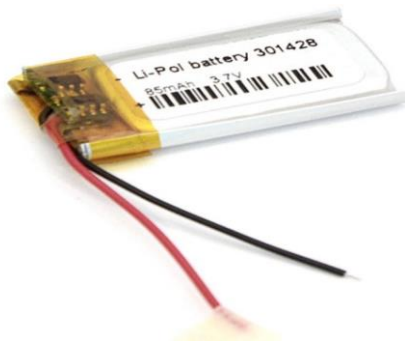
۴-۸- سوخت‌های نوین

امروزه استفاده از هیدروژن به عنوان یک سوخت میانی بسیار شدت گرفت است. ذخیره سازی هیدروژن می‌تواند با استفاده از نانولوله‌های کربنی در سلول‌های فوتوولتائیک، گسیل کننده‌های آلی نور (ذرات کوانتومی)، نانولایه‌های کامپوزیتی پوشاننده سلول‌های خورشیدی و ... انجام گیرد.

تولید هیدروژن توسط نانومواد فوتوکاتالیستی نظیر تیتانیوم دی اکساید یا اکسید روی، در این زمینه اهمیت زیادی دارد. امروزه هیدروژن به عنوان جانشین سوخت هیدروکربورها در جهان بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۲].

۴-۹- باتری‌ها

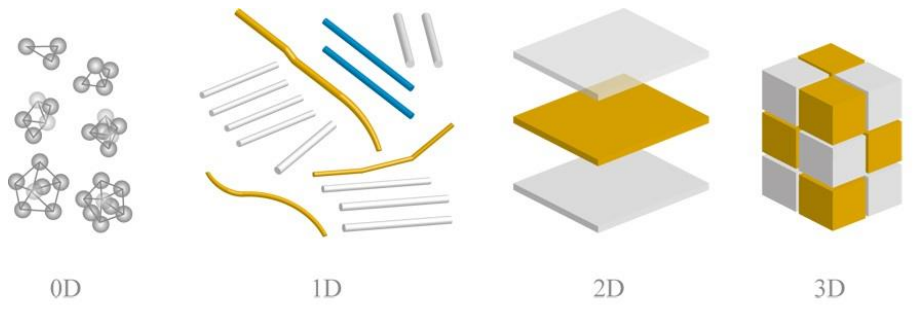
امروزه با گسترش لوازم الکترونیکی و همچنین اتوموبیل‌های برقی، لازم است باتری‌ها ویژگی‌های خاصی داشته باشند. ظرفیت ذخیره سازی انرژی بالا، نیمه عمر طولانی و پایدار، قابلیت شارژ سریع و ایمنی بالا، از ویژگی‌هایی هستند که استفاده از نانومواد به باتری‌ها اضافه می‌کند. برای مثال باتری‌های لیتیومی فسفات آهن، با ترکیب کردن مواد کاتد با نانو الیاف رسانا و کاهش بسیار بهبود پیدا کرده اند [۳۳].



شکل ۸: تصویر باتری لیتیومی فسفات آهن

۵- طبقه بندی نانومواد

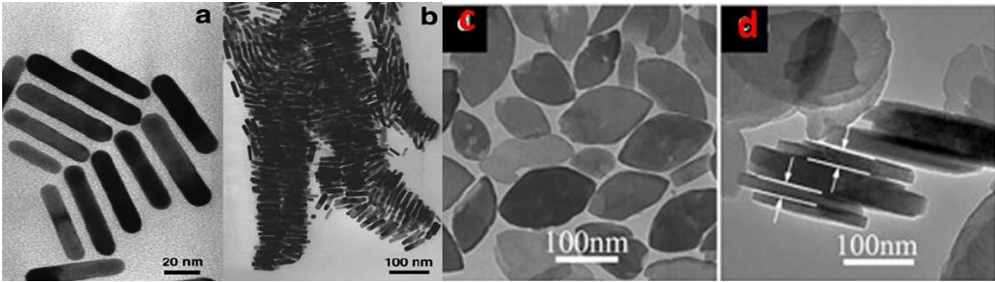
نانومواد را با معیارهای مختلفی می‌توان طبقه بندی کرد؛ اما به جرئت می‌توان گفت مهم ترین طبقه بندی این مواد بر اساس «ابعاد» است. توجه داشته باشید که منظور ما از ابعاد، ابعادی است که در واکنش‌های سطحی شرکت داشته باشند. زیر طبقه بندی نانومواد بر اساس بعد را نشان می‌دهد [۳۴].



شکل ۹: طبقه بندی نانومواد بر اساس بعد

این تقسیم بندی نانومواد (نانوساختارها) یک تقسیم بندی ظاهری و بی ارزش نیست. این سه نوع نانوساختار، هم از جهت سنتز و تولید، و هم از جهت خواص و کاربردها تفاوت‌های اساسی با هم دارند. به طور کلی خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی و سطحی این سه ساختار با یکدیگر تفاوت‌های اساسی دارند و بالطبع کاربردهایشان نیز متفاوت است.

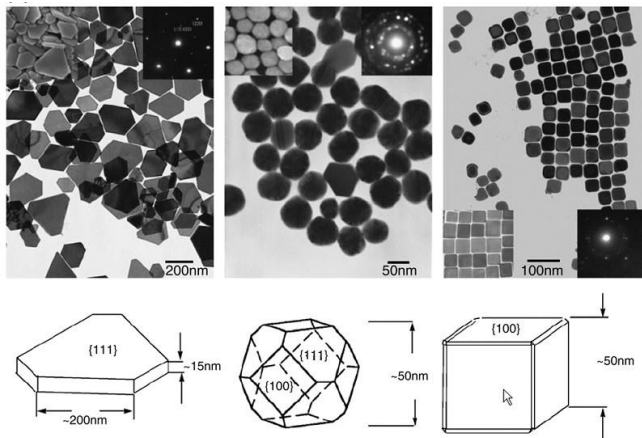
به طور مثال نانومواد صفر، یک و دو بعدی از جنبه جذب نور و انتشار نور تفاوت‌های اساسی دارند یا از نانوساختارهای یک بعدی می‌توان برای اتصالات الکترونیکی استفاده کرد، در حالی که برای نانومواد صفر بعدی و دو بعدی چنین کاربردی وجود ندارد. یک نکته مهم که لازم است بیان شود این است که در نانومواد یک بعدی الزامی نیست که بعد دیگر در محدوده نانو قرار نداشته باشد و مطابق شکل ۱۰ می‌تواند هر سه بعد در محدوده نانو قرار داشته باشند، ولی حتماً لازم است که یک بعد چندین برابر دو بعد دیگر باشد. همین‌طور در نانومواد دو بعدی الزامی نیست که دو بعد دیگر حتماً نانویی نباشد الزاماً باید دو بعد دیگر چندین برابر بزرگ‌تر از بعد کوچک باشند [۳۵].



شکل ۱۰: نمایش نانوساختارهای یک بعدی و دو بعدی که هر سه بعد در محدوده نانو قرار دارند
 a و b: نانوساختارهای یک بعدی c و d: نانوساختارهای دو بعدی

۵-۱- نانومواد صفر بعدی

معروف ترین نانوساختارها، نانومواد صفر بعدی هستند. اصطلاحاً به صفر بعدی‌ها نانوذره می‌گویند. گرچه اکثر نانوذرات کروی و یا حتی بی نظم هستند ولی الزامی نیست که حتماً این گونه باشند. اشکال مختلفی از نانوذرات به اشکال مکعبی، هرمی، حلقوی، ستاره ای، توخالی، هسته-پوسته و ... وجود دارند که به نوع و شرایط سنتز و کاربردی که از نانوذره نیاز است بستگی دارد [۳۶].

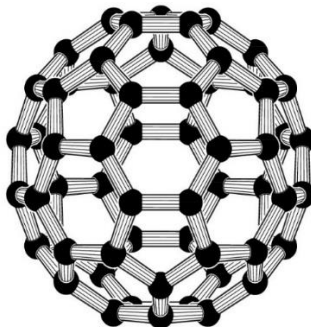


شکل ۱۱: نمایش دو نمونه از نانوذرات به شکل مکعب و چند وجهی

صفر بعدی‌ها در مقایسه با دو نوع دیگر (یک بعدی و دو بعدی) روش سنتز ساده تری دارند و هزینه تولیدشان نیز کمتر است، از این رو مشهورتر بوده و کاربرد و گسترش بیشتری یافته اند. در نانوساختارها چون خواص به ابعاد بستگی دارد بنابراین نیاز است که ابعاد مجموعه نانوذرات تولید شده حتی الامکان نزدیک به هم باشند یعنی توزیع اندازه ذرات باریک باشد [۳۷].

اکثراً همین ساختارهای اتمی (ساختار کریستالی) که در حالت بالک (منظور میکرونی و بزرگ تر) وجود دارد در حالت نانو هم وجود دارد و فقط در نانو، ابعاد کاهش یافته است. اما در ابعاد نانو در بعضی ترکیبات مثل کربن علاوه بر ساختارهای اتمی معمول (ساختارهای گرافیت و الماس که در مقاله نانوساختارهای کربنی بحث شده اند)، ساختارهای جدیدی نانومواد صفر، یک و دو بعدی وجود دارند.

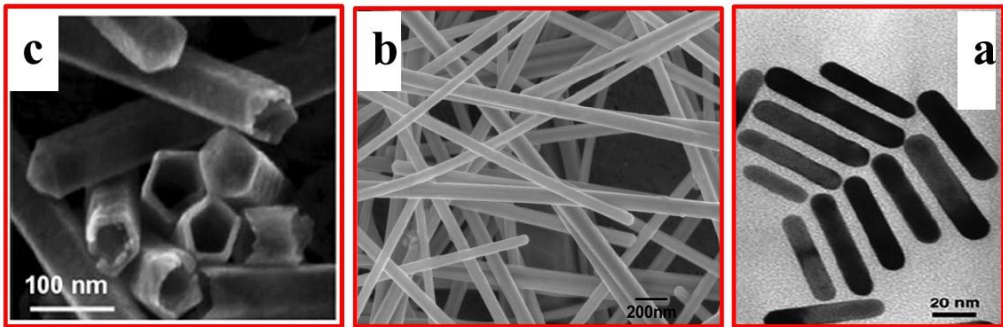
از این ساختارهای جدید انواع گوناگونی از کربن به شکل صفر بعدی وجود دارد که معروف ترین آن‌ها فولرین است. شکل ۱۲ ساختار فولرین را نمایش می‌دهد. این نانوساختار صفر بعدی دارای ۲۰ شش ضلعی و ۱۲ پنج ضلعی است. توجه شود که این ساختار توخالی است ولی از بیرون حفره و منفذی ندارد و یک ساختار پیوسته است و در زیر میکروسکوپ الکترونی به شکل ذره دیده می‌شود و فقط در نمایش شماتیک اتم‌ها به شکل نقطه رسم شده اند [۳۸].



شکل ۱۲: ساختار اتمی فولرین یک نانوساختار صفر بعدی ساخته شده از اتم‌های کربن

۵-۲- نانومواد یک بعدی

نانوساختارهای یک بعدی آن‌هایی هستند که در دو بعد حتما در محدوده نانومتری و بعد دیگر حداقل چندین مرتبه بزرگ تر است و یا خارج از محدوده نانومتری قرار دارد. نانوساختارهای یک بعدی، بسته به پارامترهایی مثل شکل سطح مقطع و نسبت ابعادی (نسبت بعد بزرگ به بعد کوچک) به انواع گوناگونی تقسیم می‌شوند. اگر همانند شکل ۱۳، نسبت ابعادی کوچک باشد به آن نانومیله گویند و اگر این نسبت ابعادی بزرگ باشد به آن نانوسیم^۱ گویند و در آخر اگر ساختار توخالی باشد به آن نانولوله^۲ گویند [۳۹].



شکل ۱۳: نمایش مهم ترین اشکال یک بعدی a: نانومیله، b: نانوسیم، c: نانولوله

سنتز نانومواد یک بعدی در مقایسه با صفر بعدی‌ها سخت تر است و تولید انبوه آن‌ها نیز مشکل تر است. از این رو در کاربردهای تجاری خصوصا آن‌هایی که به حجم زیادی از نانومواد با قیمت پایین نیاز است کاربرد کمتری دارند، اما بدلیل خواص ویژه

¹ Nanorod

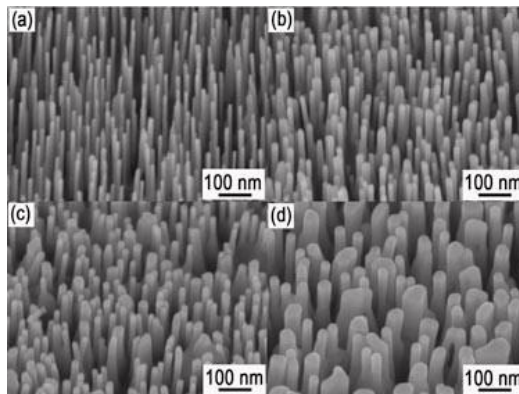
² Nanowire

³ Nanotube

این نانوساختارها از آن‌ها در تحقیقات و کاربردهای اپتیکی، الکترونیکی و ... استفاده می‌شود [۴۰].

یکی از پارامترهای مهم در این نانوساختارها نسبت ابعادی^۱ است. به نسبت طول بزرگ تر به طول کوچک تر، نسبت ابعادی گویند. در ارتباط با سنتز عموماً خواسته اینست که نانوساختارهای یک بعدی با بیشترین نسبت ابعادی تهیه شوند. هر چند این موضوع به کاربرد این نانومواد بستگی دارد. همانند صفر بعدی‌ها در یک بعدی‌ها هم نیاز است همگی حتی الامکان دارای ابعاد مساوی باشند.

نانومواد یک بعدی پس از سنتز یا درون یک ماده دیگر (غالباً حلال) پراکنده شده اند و یا همانند شکل ۱۴ بر روی یک سطح جامد (اغلب به شکل عمودی) قرار گرفته اند. غالباً صفر بعدی‌هایی که درون مایع هستند نسبت ابعادی کمتر (نانومیله) هستند و آن‌هایی که بر روی سطح تهیه می‌شوند دارای نسبت ابعادی بیشتری (نانوسیم) می‌باشند. سنتز نانومیله‌ها درون حلال قابلیت تولید بیشتری از جنبه حجمی از نانوسیم‌های روی سطح دارد ولی هر کدام کاربردهای خاص خود را دارند [۴۱].



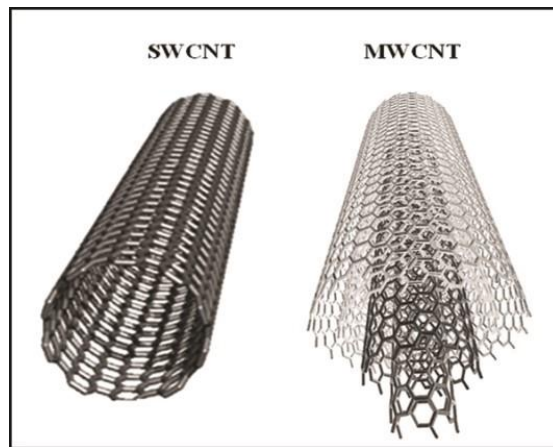
شکل ۱۴: نانو سیم‌های رشد یافته بر روی سطح به شکل عمودی را نشان می‌دهد.

¹ Aspect-ratio

مشابه صفر بعدی‌ها اگر در نانوسیم‌های نیمه‌هادی، مقطع نانو سیم آنقدر کوچک باشد که اثرات کوانتومی از خود نشان دهد به آن سیم کوانتومی^۱ گویند، که مشخصاً نیاز به پیچیدگی و دقت بیشتری در سنتز دارد. کاربرد سیم‌های کوانتومی در مقایسه با نقاط کوانتومی کمتر است ولی اهمیت آن‌ها در حال افزایش است [۴۲].

یکی از نانوساختارهای یک بعدی معروف نانولوله کربنی^۲ است. نانولوله کربنی همانند فولرین یک ساختار جدید از کربن هستند. خواص فوق العاده مکانیکی، الکترونیکی، نوری و ... این نانوساختار آن را شدیداً جذاب کرده است.

اهمیت نانولوله‌های کربنی به حدی است که تقریباً حجم تحقیقات آن با دیگر یک بعدی‌ها هم تراز است. شکل ۱۵ ساختار آن‌ها را نشان می‌دهد. توجه شود که همانند فولرین دیواره این ساختار پیوسته است و فقط در نمایش شماتیک اینگونه نشان داده می‌شود [۴۳].



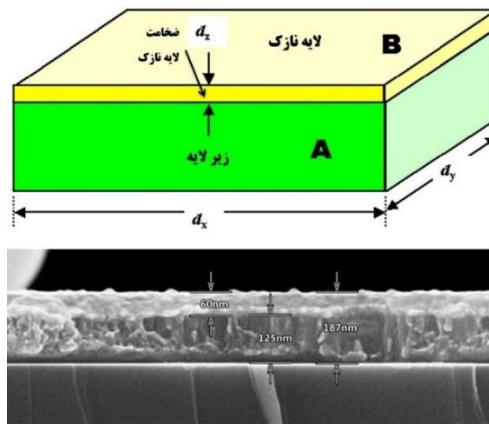
شکل ۱۵: نمایش نانولوله کربنی، سمت چپ تک دیواره و سمت راست چند دیواره است.

¹ Quantum Wire

² Carbon-nanotube

۵-۳- نانومواد دو بعدی

نانومواد دو بعدی یک گروه دیگر از نانوساختارها هستند. اصولاً نانومواد دو بعدی در دو حالت گوناگون و کاملاً متفاوت وجود دارند. حالت معروف تر لایه‌های نازک^۱ است. شماتیک و تصویر میکروسکوپ الکترونی (تصویر از مقطع لایه‌های نازک) در شکل ۱۶ نشان داده شده است. لایه نازک بر روی سطح یک ماده دیگر به نام زیر لایه^۲ به شکل یک لایه قرار می‌گیرد [۴۴].



شکل ۱۶: نمایش شماتیک لایه‌های نازک در بالا و تصویر میکروسکوپ الکترونی از چند لایه نازک در پایین

لایه‌های نازک کاربردهای فراوانی در حوزه‌های مختلف دارند. در ساخت ادوات الکترونیکی و اپتیکی به طور گسترده لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین لایه‌های نازک در ایجاد ویژگی‌های سطحی دلخواه مثل مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و کاربردهای فراوانی دارند.

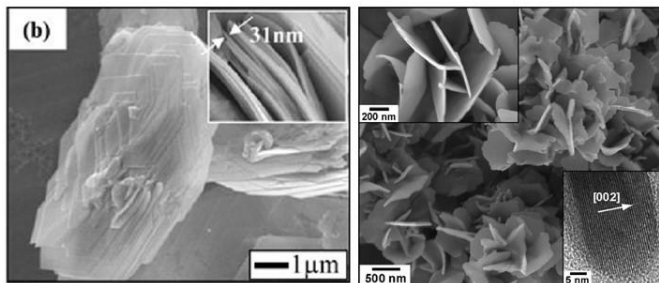
¹ Thin-film

² Substrate

شبيه به موارد قبل در لایه‌های نازک و در مواد نیمه‌هادی اگر ضخامت به حدی کم باشد که اثرات کوانتومی غالب شود به لایه نازک، چاه کوانتومی گویند [۴۵]. در لایه‌های نازک اغلب نیاز است که ضخامت در تمامی مکان‌ها یکسان باشد و بین زیر لایه و لایه نازک چسبندگی خوبی برقرار باشد.

حساسیت نسبت به کیفیت لایه‌ها بسته به کاربرد مورد نظر دارد و دوباره عموماً حساسیت‌ها در الکترونیک و اپتیک بیشتر است. دسته دیگر مواد دو بعدی که در مقایسه با لایه‌های نازک اهمیت کمتری دارند آن‌هایی هستند که مستقل از یک زیرلایه اند. شکل ۱۷ دو نمونه تصاویر آن‌ها را نشان می‌دهد.

از این گروه می‌توانیم نانوصفحه‌ها^۱ و نانورق‌ها^۲ را نام برد. نانوصفحه‌ها غالباً از نانو ورق‌ها ضخامت بیشتری دارند. سنتز این نانوساختارها شدیداً به بستگی به ساختار کریستالی ماده و شرایط سنتز بستگی دارد. چاه‌های کوانتومی در این گروه دوم نانوساختارهای دو بعدی نیز می‌توانند وجود داشته باشند، گرچه اهمیتشان کمتر است [۴۶].



شکل ۱۷: نمایش تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوصفحات

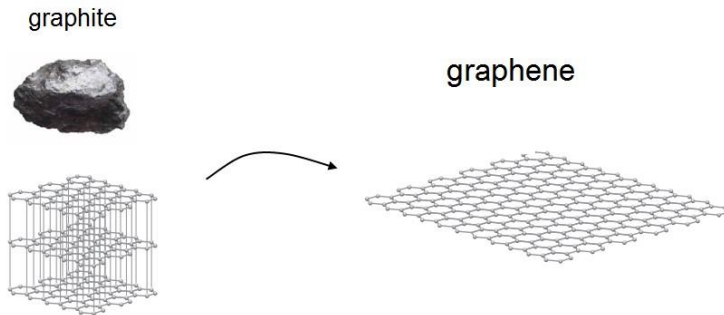
¹ Quantum-well

² Nanoplate

³ Nanosheet

اگر مطابق شکل ۱۸ یک تک لایه گرافیت را به طور مجزا در نظر بگیریم این تک لایه را گرافن^۱ می‌نامند. ضخامت گرافن خیلی کمتر از نانومتر و در حد شعاع یک اتم کربن است. گرافن خواص الکترونیکی، نوری، مکانیکی و ... فوق العاده ای دارد.

سطح ویژه بالا، بالاترین رسانایی الکتریکی و گرمایی در حین شفافیت و سبکی، داشتن استحکام بالا همراه با انعطاف پذیری و سبکی فوق العاده بخشی از خواص ویژه این ماده است. این خواص فوق العاده بر اهمیت و کاربردهای آن افزوده است، به طوری که حجم عظیم مقالات بین المللی درباره خواص و کاربردهای این ماده است [۴۷].



شکل ۱۸: نمایش رابطه بین ساختار گرافیت و ساختار گرافن

۶- تاریخچه نانومواد دو بعدی

گرافن تک لایه دارای خواص منحصر به فرد زیادی است، که باعث شده در طی ۱۵ سال اخیر پژوهش‌های بسیاری در زمینه بررسی ویژگی‌های گوناگون آن انجام پذیرد. علاوه بر گرافن، فلزات انتقالی (واسطه)، دیکلوژنیدها، فسفون و مشتقات آنها نمونه‌هایی از بیشترین مواد دو بعدی مورد بررسی هستند. به تازگی کشف یک خانواده

¹ Graphene

از ترکیبات دو بعدی به نام مکسین^۱ توجه زیادی از جامعه علمی را به خود جلب کرده است، که از ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی منحصر به فردی برخوردار است. این دسته از مواد توسط پروفسور یوری گوگوتسی و پروفسور میشل دبلیو بارسوم از دانشگاه در کسل در سال ۲۰۱۱ کشف شده است [۴۸]. جداسازی گرافن به صورت تک لایه، از گرافیت نقطه آغاز کشف و توسعه پرشتاب این دسته از مواد بوده است. ابتدا، بنجامین کالینز^۲ [۴۹] در سال ۱۸۵۹، به ساختار لایه ای حاصل از احیای حرارتی اکسید گرافیت دست یافت و در سال ۲۰۰۴، نووسلو^۳ و گایم^۴ و همکاران [۵۰]، جداسازی بلورهایی با ضخامت یک اتم از گرافیت را انجام دادند که جایزه نوبل را به خاطر این کشف تأثیر گذار دریافت کردند. اگرچه حدود ۱۷ سال از شناسایی اولین ماده دو بعدی گذشته است، هنوز مطالعه این مواد در علم و فناوری نانو اهمیت ویژه ای دارد. در کنار گرافن، دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه از مواد دو بعدی مهمی هستند که ماهیت نیمه‌هادی دارند. این مواد بیشتر در ابزارهای نوری الکتریکی مانند این‌ها استفاده می‌شوند. دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه در مقایسه با گرافن تحرک پذیری الکتریکی بسیار کمتری دارند که این عامل، کاربرد آن‌ها را در ابزارهای الکتریکی محدود می‌کند [۵۱].

بنابراین پژوهشگران به دنبال شناسایی موادی بودند که هر دو ویژگی تحرک پذیری و نسبت روشن/خاموش بالا را داشته باشد و در صنعت جدید جایگزین سیلیکون شود. اگر بتوان با توجه به قانون مور که هر دو سال تعداد ترانزیستورهای روی یک

¹MXenes

² Benjamin Collins

³ Novoselov

⁴ Geim

تراشه با مساحت ثابت دو برابر می‌شود، ماده‌ای مناسب جایگزین سیلیکون کرد، تحولی بزرگ در صنعت نیمه‌هادی رخ می‌دهد [۵۲].

در سال ۲۰۱۴ گروه ژانگ [۵۳]، فسفر سیاه دو بعدی را شناسایی و ابزارهای ترانزیستور اثر میدان این ماده را مشخصه‌یابی کردند. نتایج نشان داد که فسفر سیاه دو بعدی به علت تحرک پذیری و نسبت روشن/خاموش بالا می‌تواند برای کاربرد در ترانزیستور مناسب باشد، اگرچه در هوا ناپایدارند.

۷-۲- دو روش کلی برای ساخت مواد دو بعدی

- روش‌های بالا به پایین^۱
- روش‌های پایین به بالا^۲

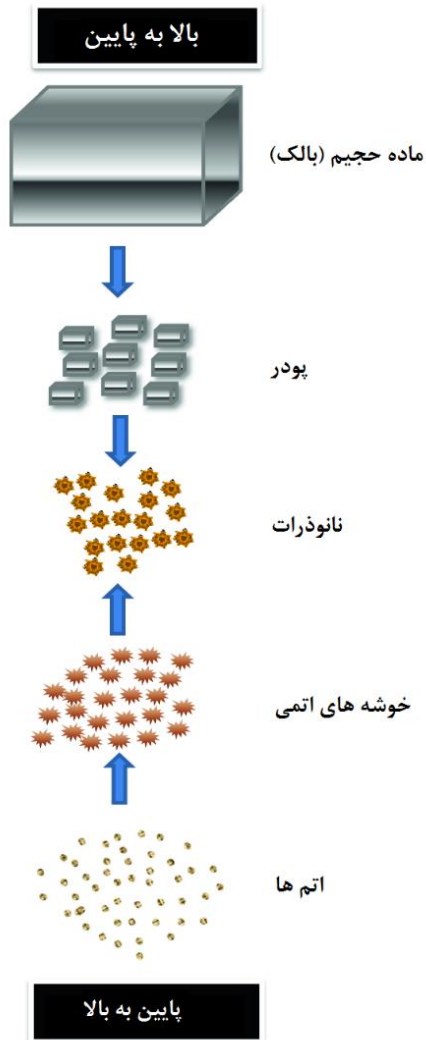
روش‌های سنتز نانومواد به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند. روش بالا به پایین و روش پایین به بالا. در روش بالا به پایین از توده حجیم به اجزاء نانومتری می‌رسیم و در روش پایین به بالا از به هم پیوستن اتم‌های سازنده نانومواد تشکیل می‌شوند. در ادامه این روش‌ها به طور کامل مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵۴].

۷-۱- روش‌های بالا به پایین

در روش بالا به پایین مواد در ابعاد بزرگ به صورت فیزیکی به مولکول‌های کوچک تر تجزیه می‌شوند، از جمله روش‌های بالا به پایین به روش آسیاب کردن، فرسایش لیزری و فرسایش جرقه‌ای و تخلیه قوس الکتریکی می‌توان اشاره کرد.

^۱ Top-Down

۲



شکل ۱۹: طرحی از رویکردهای تولید نانومواد به روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا

۷-۱-۱-آسیاب کردن^۱

آسیاب کردن روشی متداول برای تولید مواد در مقیاس نانو از مواد حجیم است. آسیاب مکانیکی روشی موثر برای تولید نانومواد با فازهای مختلف است و در تولید نانوکامپوزیت‌ها مفید است. آسیاب مکانیکی برای تولید آلیاژهای آلومینیومی تقویت شده با اکسید و کاربید، پوشش‌های مقاوم در برابر سایش کاربرد دارد. همچنین در نانو آلیاژهای مبتنی بر آلومینیوم، نیکل، منیزیم، مس و بسیاری از مواد نانوکامپوزیتی دیگر استفاده می‌شود [۵۵].

۷-۱-۲-الکتروریسی^۲

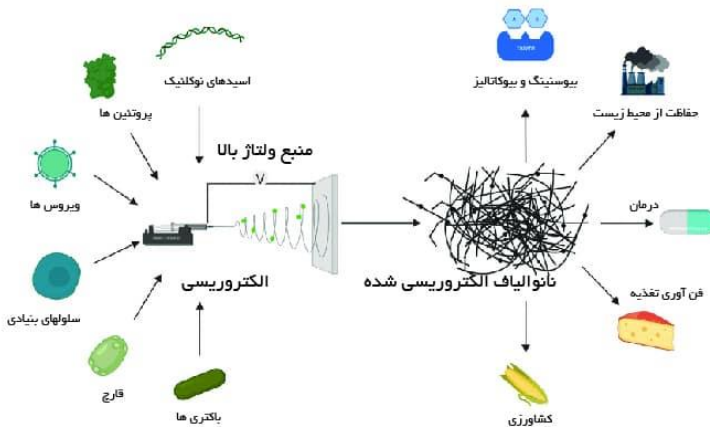
الکتروریسی یکی از ساده‌ترین روش‌های از بالا به پایین برای توسعه مواد نانوساختار است. به طور کلی برای تولید نانوالیاف از موادی همچون پلیمرها استفاده می‌شود. یکی از پیشرفت‌های مهم در الکتروریسی، الکتروریسی کواکسیال می‌باشد. در الکتروریسی کواکسیال، اسپینر از دو مویرگ هم محور تشکیل می‌شود.

در این مویرگ‌ها، دو مایع چسبناک یا یک مایع چسبناک به عنوان پوسته و یک مایع غیر چسبناک به عنوان هسته، می‌توانند برای تشکیل نانوساختار هسته-پوسته در یک میدان الکتریکی استفاده شوند. الکتروریسی کواکسیال یک روش موثر و ساده از بالا به پایین برای دستیابی به الیاف فوق نازک هسته-پوسته در مقیاس بزرگ است. طول این نانومواد فوق نازک را می‌توان تا چندین سانتی متر افزایش داد. این روش

¹ Mechanical Milling

² Electro spinning

برای توسعه هسته-پوسته و پلیمر توخالی، غیر آلی، آلی و مواد هیبریدی استفاده می‌شود [۵۶].



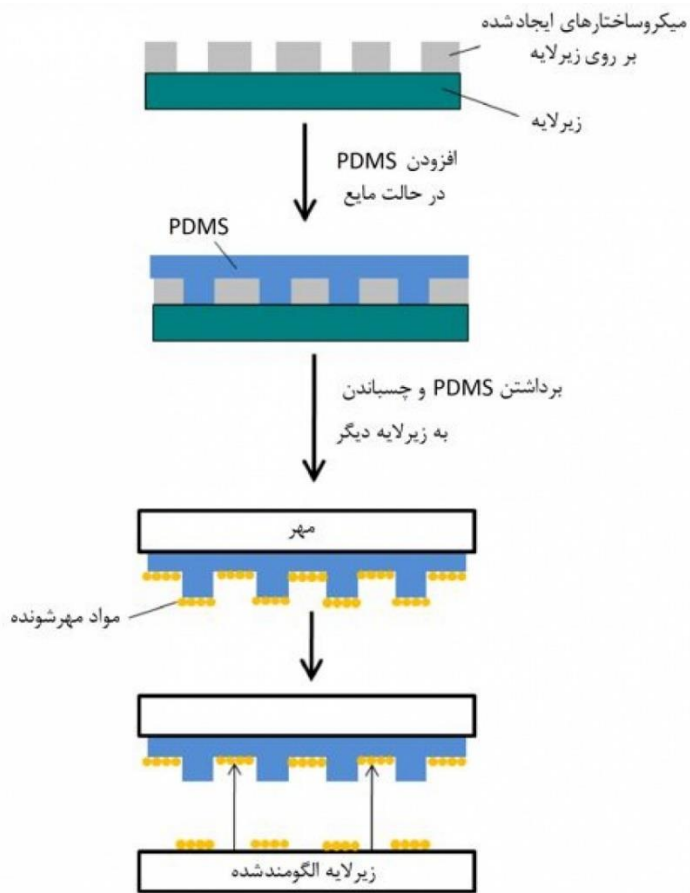
شکل ۲۰: تولید نانوالیاف در مقیاس بالا به روش الکتروریسی

۷-۱-۳- لیتوگرافی

لیتوگرافی^۱ یکی از روش‌های سنتز نانومواد با استفاده از پرتو متمرکز نور یا الکترون است. لیتوگرافی را می‌توان به دو نوع اصلی تقسیم کرد: لیتوگرافی ماسک دار و لیتوگرافی بدون ماسک. در روش ماسک دار، نانومواد با استفاده از یک ماسک یا قالب خاص در سطح وسیعی منتقل می‌شوند. لیتوگرافی ماسک دار شامل فتولیتوگرافی، لیتوگرافی نانو ایمپرینت و لیتوگرافی نرم است. در روش بدون ماسک، نوشتن نانو الگوی دلخواه بدون دخالت ماسک انجام می‌شود. می‌توان از طریق کاشت یونی با پرتو

¹ Lithography

یون متمرکز به همراه اچینگ شیمیایی مرطوب، شکل سه بعدی میکرو-نانو را به دست آورد [۵۷].



شکل ۲۱: طراحی ازلیتوگرافی نرم

۷-۱-۴- کندوپاش کردن

کندوپاش^۱ فرآیندی است که برای تولید نانومواد از طریق بمباران سطوح جامد با ذرات پر انرژی مانند پلاسما یا گاز استفاده می‌شود. کندوپاش به عنوان یک روش موثر برای تولید لایه‌های نازک نانومواد در نظر گرفته می‌شود. در فرآیند رسوب کندوپاش، یون‌های گازی پرانرژی سطح هدف را بمباران می‌کنند و باعث بیرون راندن فیزیکی خوشه‌های اتمی کوچک بسته به انرژی یون گازی می‌شوند [۵۸].

فرآیند کندوپاش را می‌توان به روش‌های مختلفی انجام داد، مانند استفاده از مگنترون، دیود فرکانس رادیویی، و کندوپاش دیود. یک ولتاژ بالا به کاتد اعمال می‌شود و الکترون‌های آزاد با گاز برخورد می‌کنند تا یون‌های گاز تولید کنند. یون‌های دارای بار مثبت به شدت در میدان الکتریکی به سمت هدف کاتدی شتاب می‌گیرند که این یون‌ها به طور مداوم به آن ضربه می‌زنند و در نتیجه اتم‌ها از سطح هدف خارج می‌شوند. کندوپاش مگنترون برای تولید نانو فیلم‌های لایه ای و کاغذ کربنی استفاده می‌شود [۵۹].

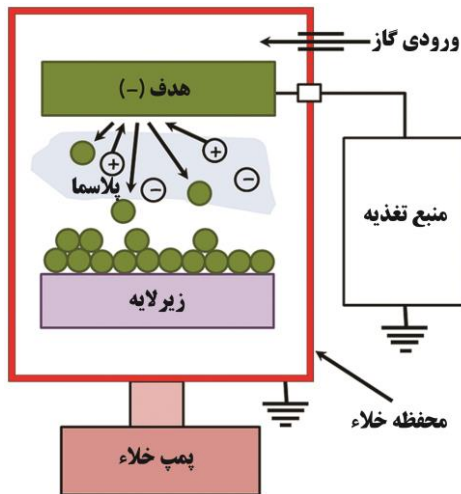
۷-۱-۵- تخلیه قوس الکتریکی

روش تخلیه قوس الکتریکی^۲ یکی از روش‌های کاربردی برای تولید نانوساختارها می‌باشد. این روش منجر به تولید مواد مبتنی بر کربن مانند فولرن‌ها، نانولوله‌های کربنی و گرافن چند لایه می‌شود. در روش تخلیه قوس الکتریکی نانومواد مختلف مبتنی بر کربن از موقعیت‌های مختلف جمع آوری می‌شوند، زیرا مکانیسم‌های رشد

¹ Sputtering

² Arc discharge method

آن‌ها متفاوت است. روش تخلیه قوس اهمیت زیادی در تولید نانومواد فولرن‌ها دارد. در فرآیند تشکیل، دو میله گرافیتی در محفظه ای تنظیم می‌شوند که در آن فشار هلیوم مشخصی حفظ می‌شود. پر کردن محفظه با هلیوم خالص اهمیت دارد؛ زیرا وجود رطوبت یا اکسیژن مانع تشکیل فولرن می‌شود. تبخیر میله کربن توسط تخلیه قوس بین انتهای میله‌های گرافیتی انجام می‌شود [۶۰].



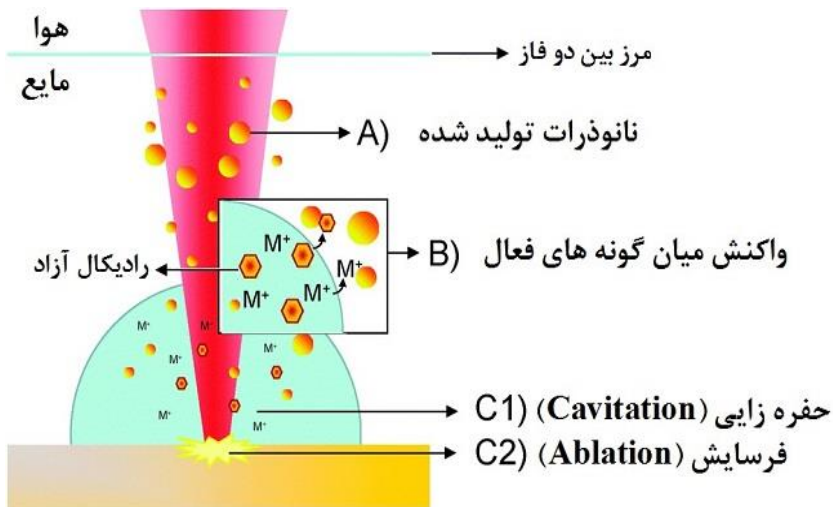
شکل ۲۲: طرح ساده‌ای از فرآیند کندوپاش

۷-۱-۶- سنتز فرسایش لیزری

فرسایش لیزری یکی دیگر از روش‌های سنتز نانومواد می‌باشد. در روش فرسایش لیزری تولید روش‌های مختلف سنتز نانومواد به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند.

¹ Laser ablation

روش بالا به پایین و روش پایین به بالا. در روش بالا به پایین از توده حجیم با استفاده از پرتو لیزر قدرتمندی که به ماده هدف برخورد می‌کند انجام می‌شود. در طی فرآیند فرسایش لیزر، ماده اصلی یا پیش ماده به دلیل انرژی بالای تابش لیزر تبخیر می‌شود و در نتیجه نانوذرات تشکیل می‌شود. استفاده از لیزر فرسایش برای تولید نانوذرات فلز نجیب را می‌توان به عنوان یک روش سبز در نظر گرفت، زیرا نیازی به عوامل تثبیت کننده یا سایر مواد شیمیایی نیست. نانومواد، کامپوزیت‌های اکسیدی و سرامیک‌ها. فرسایش لیزری پالسی در مایعات یک رویکرد هیجان انگیز برای تولید محلول‌های نانوذرات کلوئیدی تک پراکنده بدون استفاده از سورفکتانت‌ها یا لیگاندها است. خواص نانوذرات مانند اندازه و توزیع متوسط ذرات را می‌توان از طریق تنظیم جریان، طول موج تنظیم کرد [۶۱].



شکل ۲۳: فرآیند فرسایش لیزر

۷-۲-روش‌های پایین به بالا

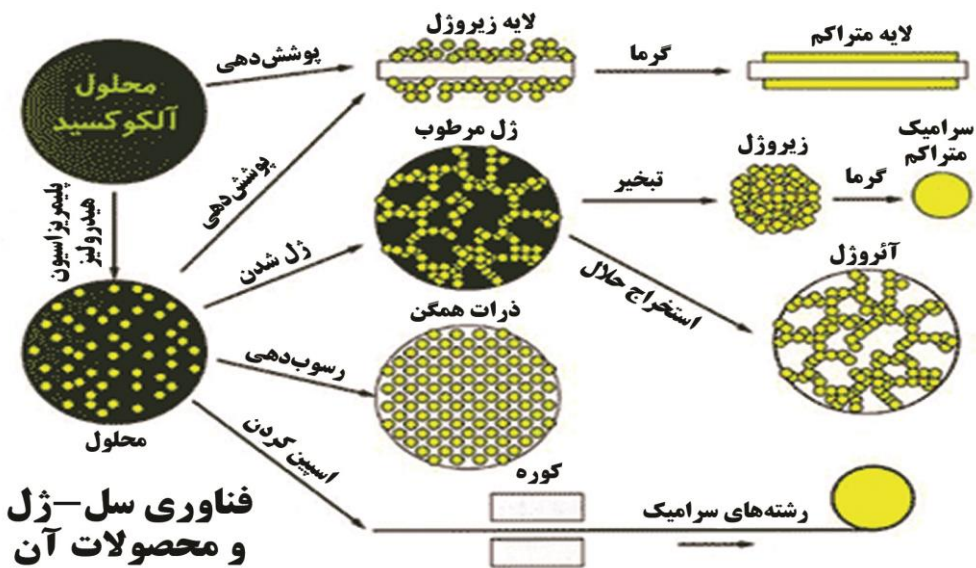
روش‌های سنتز نانومواد، از پایین به بالا اغلب روش‌های مرطوب نامیده می‌شوند، زیرا شامل دسته‌هایی از حلال‌ها و سایر مواد شیمیایی می‌شوند. علاوه بر این، ذرات اغلب باید تثبیت شوند یا در محلول پوشانده شوند تا اطمینان حاصل شود که رشد آن‌ها از محدوده نانو مقیاس ادامه نمی‌یابد. معمولاً ذرات برای کاربرد یا مشخصه یابی باید از محلول‌هایشان جدا یا منتقل شوند. نانوذرات به طور معمول با استفاده از روش‌های شیمی مرطوب سنتز می‌شوند که شامل تشکیل نانوذرات در یک محلول و سپس حذف حلال و سایر مواد از ذرات می‌باشد. روش سنتز مرطوب به زمان و مواد شیمیایی زیادی نیاز دارد. همچنین مواد حاصل ممکن است با باقی مانده‌های محلول آلوده شود [۶۲].

۷-۲-۱-روش سل-ژل

روش سل-ژل، یک روش شیمیایی مرطوب است که به طور گسترده برای توسعه نانومواد استفاده می‌شود. این روش برای توسعه انواع مختلف نانومواد بر پایه اکسید فلزی با کیفیت بالا استفاده می‌شود. این روش را سل-ژل می‌نامند؛ زیرا در طول سنتز نانوذرات اکسید فلز، پیش ماده مایع به یک سل تبدیل می‌شود و در نهایت سل به ساختار شبکه‌ای تبدیل می‌شود که ژل نامیده می‌شود [۶۳]. پیش سازهای معمولی برای تولید نانومواد در روش این روش آلکوکسیدهای فلزی هستند. فرآیند سنتز نانوذرات از طریق روش سل - ژل را می‌توان در چند مرحله تکمیل کرد. مرحله

اول، هیدرولیز اکسید فلز در آب یا با کمک الکل انجام می‌شود تا یک سل تشکیل شود.

در مرحله بعدی، تراکم صورت می‌گیرد و در نتیجه ویسکوزیته حلال افزایش می‌یابد و ساختارهای متخلخلی تشکیل می‌شوند. در طول فرآیند تراکم، تغییر در ساختار، خواص و تخلخل ادامه می‌یابد و تخلخل کاهش می‌یابد و فاصله بین ذرات کلوئیدی افزایش می‌یابد. پس از آن، خشک شدن صورت می‌گیرد که در آن آب و حلال‌های آلی از ژل حذف می‌شوند. در نهایت، کلسینه کردن برای دستیابی به نانوذرات انجام می‌شود [۶۳].



شکل ۲۴: فرآیند فناوری سل-ژل

۷-۲-۲-رسوب بخار شیمیایی^۱

یک لایه نازک بر روی سطح بستر از طریق واکنش شیمیایی پیش سازهای فاز بخار تشکیل می‌شود. در این فرایند پیش ماده باید دارای فراریت بالا، خلوص شیمیایی بالا، پایداری زیاد و مقرون به صرفه باشد.

به طور مثال در تولید نانولوله‌های کربنی یک بستر در اجاق قرار داده می‌شود و تا دمای بالا گرم می‌شود و یک گاز حاوی کربن به بستر اعمال می‌شود. از طرفی تجزیه گاز، اتم‌های کربن آزاد می‌کند که با هم ترکیب می‌شوند و نانولوله‌های کربنی روی بستر تشکیل می‌شوند [۶۴].

۷-۲-۳-روش هیدروترمال و انحلال گرمایی

فرآیند هیدروترمال یکی از شناخته شده ترین و پرکاربرد ترین روش‌های سنتز نانومواد است که برای تولید مواد نانوساختار استفاده می‌شود. در روش هیدروترمال، مواد نانوساختار از طریق یک واکنش ناهمگن در محیط آبی در فشار و دمای بالا در اطراف به دست می‌آیند. روش حلال گرمایی نیز مانند روش هیدروترمال است.

تنها تفاوت این است که در یک محیط غیر آبی انجام می‌شود. این دو روش عموماً در سیستم‌های بسته انجام می‌شوند. روش هیدروترمال به کمک میکروویو اخیراً توجه زیادی را برای مهندسی نانومواد، به خود جلب کرده است. فرایند انحلال

¹ Chemical Vapor Deposition

گرمایی^۱ و هیدروترمال روشی مناسب برای ساخت انواع نانومواد، مانند نانوسیمها، نانومیله‌ها، نانوصفحات و نانوکره‌ها می‌باشند [۶۵].

۷-۲-۴- روش سخت و نرم

روش‌های قالب نرم و سخت^۲ به طور گسترده برای تولید نانومواد متخلخل استفاده می‌شود. روش نرم یک روش مرسوم ساده برای تولید مواد نانو ساختار است. روش قالب نرم به دلیل اجرای ساده، شرایط آزمایشی نسبتاً ملایم و توسعه مواد با طیف وسیعی از مورفولوژی، سودمند در نظر گرفته شده است. کو پلیمرها، مولکول‌های آلی انعطاف‌پذیر و سورفکتانت‌های آنیونی، کاتیونی و غیر یونی برای سنتز ساختارهای مزو پور سه بعدی استفاده می‌شوند [۶۶]. به طور کلی، برای سنتز از مواد مزو متخلخل استفاده می‌شود. عوامل متعددی می‌توانند بر ساختارهای مواد مزو متخلخل حاصل از میسل‌های چین دار سه بعدی تأثیر بگذارند، مانند غلظت سورفکتانت و پیش‌ساز، نسبت سورفکتانت به پیش ماده، ساختار سورفکتانت و شرایط محیطی. اندازه منافذ مواد نانو متخلخل را می‌توان از طریق تغییر طول زنجیره کربنی سورفکتانت یا معرفی عوامل کمکی گسترش منافذ تنظیم کرد. طیف وسیعی از مواد نانو ساختار مانند نانوکره‌های کربنی را به این روش می‌توان تولید کرد [۶۷]. روش قالب سخت را نانو ریخته گری نیز می‌گویند. مواد جامد به عنوان قالب استفاده می‌شوند و منافذ قالب جامد با مولکول‌های پیش ساز پر می‌شوند تا به نانو ساختارها برای کاربردهای مورد نیاز دست یابند. بهتر است قالب‌ها در طول فرایند ساختاری متخلخل داشته باشند و به راحتی قابل جابه جایی باشند. در مرحله اول، قالب اصلی مناسب

¹Solvothermal and hydrothermal

²Soft and hard methods

انتخاب می‌شود. سپس، یک پیش ماده مورد نظر در مزوپوره‌های الگو پر می‌شود تا آن‌ها را به یک جامد معدنی تبدیل کند. در مرحله آخر، الگوی اصلی برای دستیابی به قالب مزوپور حذف می‌شود. از طریق استفاده از قالب‌های مزوپور، مواد نانوساختار منحصر به فردی مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، مواد نانوساختار سه بعدی، اکسیدهای فلزی نانوساختار و بسیاری از نانوذرات دیگر را می‌توان تولید کرد [۶۸].

۷-۲-۵- روش میسل معکوس

این روش نیز تکنیکی مفید برای سنتز نانومواد با شکل و اندازه دلخواه است. امولسیون روغن در آب منجر به میسل‌های معمولی می‌شود و بخش‌های آب‌گریز به سمت هسته‌ای که قطرات روغن را درون آن به دام انداخته است، حرکت می‌کنند. در حالی که، میسل‌های معکوس^۱ در امولسیون آب و روغن زمانی تشکیل می‌شوند که در آن سرهای آبدوست به سمت هسته ای که حاوی آب است حرکت می‌کنند. هسته میسل‌های معکوس به عنوان یک نانو راکتور برای سنتز نانوذرات عمل می‌کند. به عنوان حوضچه آب برای توسعه نانومواد عمل می‌کند. اندازه نانو راکتورها با تغییر نسبت آب به سورفکتانت کنترل می‌شود و در نهایت بر اندازه نانوذرات سنتز شده از این روش تأثیر می‌گذارد. اگر غلظت آب کاهش یابد، منجر به قطرات کوچکتر آب و در نتیجه تشکیل نانوذرات کوچک تر می‌شود. نانوذراتی که از طریق روش میسل معکوس سنتز می‌شوند به طرز شگفت‌انگیزی ریز و در طبیعت پراکنده هستند [۶۹].

¹Reverse micelle method

۷-۲-۶-روش سنتز سبز و سنتز زیستی^۱

یکی از روش‌های سنتز نانومواد سنتز سبز می‌باشد که در مقایسه با روش‌های فیزیکی و شیمیایی، غیر سمی و بدون آلودگی، سازگار با محیط زیست و پایدارتر می‌باشند. در این روش از گیاهان و موجودات زنده مانند جلبک‌ها، سیانو باکتری‌ها، باکتری‌ها، ویروس‌ها، مخمرها، قارچ‌ها استفاده می‌شود. از موجودات بیولوژیکی یا عصاره‌های آن‌ها برای سنتز سبز نانوذرات فلزی از طریق کاهش زیستی ذرات فلزی که منجر به سنتز نانوذرات می‌شود، استفاده می‌شود. عصاره‌های گیاهی همچنین منبعی جذاب برای سنتز سبز نانوذرات از فلزات سنگین می‌باشد، زیرا کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و کوآنزیم‌های موجود در گیاهان پتانسیل کاهش نمک فلزات و تبدیل آن‌ها به نانوذرات را دارند. به عنوان مثال از گیاهان برای ایجاد نانوذرات نقره و طلا و سایر نانوذرات فلزی استفاده می‌شود. نانوذرات فلزی تولید شده به روش سبز دارای طیف وسیعی از کاربردهای دارویی می‌باشند. از جمله این کاربردها می‌توان به تحویل دارو یا ژن، تشخیص بیماری‌ها یا پروتئین‌ها و مهندسی بافت اشاره کرد [۷۰].

۸-کاربردهای نانومواد دو بعدی

۸-۱-سنسورها و ترانزیستورها

ترانزیستورهای^۲ اثر میدانی^۳ از انواع مواد نیمه‌هادی دو بعدی مانند TMDCs و فسفر سیاه ساخته می‌شوند. تحرک شارژ خوب و فاصله باند متوسط آن‌ها را نامزدهای

¹ Green Synthesize

² Transistors and sensors

³ Field Effect Transistor

خوبی برای این کاربرد می‌کند. گرافن به عنوان کانال فعال در ترانزیستورها با اعمال میدان‌های الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزیت مواد دو بعدی نسبت به سیلیکون معمولی انعطاف ذاتی آن‌هاست. در ترکیب با بسترهای مناسب، می‌توان از مواد دو بعدی برای ایجاد مدارهای انعطاف پذیر استفاده کرد. در حالی که هنوز مشکلاتی در مورد تولید در مقیاس زیاد لایه‌های دو بعدی با کیفیت بالا وجود دارد، ترانزیستورها یکی از امیدوارکننده ترین کاربردها هستند. حسگرهای مبتنی بر FET از TMDC های دو بعدی ساخته شده اند که می‌توانند طیف وسیعی از مواد شیمیایی را در محدوده از جمله تری اتیل آمین، اکسید نیتریک، آمونیاک و دی اکسید نیتروژن را تشخیص دهند [۷۱].

۸-۲-بایوسنسورها

نانومواد دو بعدی با پایداری خوب و فعالیت‌های کاتالیزوری قابل تنظیم کاربرد مفیدی را برای تشخیص رنگ سنجی در شرایط آزمایشگاهی فراهم می‌کنند. اخیراً، سنجش‌هایی برای بیوانالیت‌های مختلف مانند مولکول‌های کوچک، سلول‌های سرطانی پیشنهاد شده است. ساختار لایه‌ای آن‌ها، که نسبت سطح به جرم بالا، دریافت سلولی کافی و مسیرهای عملکرد شیمیایی را امکان‌پذیر می‌سازد، به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به عنوان بستری برای تحویل دارو در درمان‌های مختلف مانند شیمی درمانی عمل کنند [۷۲].

۸-۳-مهندسی بافت

زیست سازگاری، انعطاف پذیری و خواص ضد باکتریایی مواد دو بعدی مبتنی بر گرافن می‌تواند داریستی برای مهندسی بافت برای بازسازی عصب، مهندسی بافت

غضروف مفصلی و جلوگیری از رشد باکتری در بافت‌های دندان‌های فراهم کند. علاوه بر این، بر اساس پایداری مکانیکی آن، می‌توان از آن در بافت‌هایی که نیاز به سفتی دارند مانند مهندسی بافت استخوانی استفاده کرد [۷۳].

۸-۴- الکترودهای باتری

یکی از نانوساختارهای دو بعدی که در نانو سیستم‌های دارورسانی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد، نانو صفحات هیدروکسید دو لایه‌ای (LDHs) است. در واقع، با توجه به نتایج چندین مطالعه اخیر، این نانوصفات عملکرد فوق‌العاده‌ای را در درمان‌های سرطان به عنوان نانوحامل از خود نشان می‌دهند. الکترودهای باتری‌های یونی و ابرخازن‌ها به مواد رسانای الکتریکی با سطح بالایی برای ذخیره چگالی بالای یون‌ها نیاز دارند. گرافن به عنوان جانشین احتمالی الکترودهای گرافیتی به دلیل نسبت سطح به جرم بالاتر، رسانایی بالاتر، استحکام مکانیکی بیشتر و انعطاف‌پذیری که می‌تواند منجر به باتری‌های قوی‌تر و سبک‌تر شود، مورد توجه قرار گرفته است [۷۴].

۸-۵- عایق‌های توپولوژیکی

عایق‌های توپولوژیکی (TIs) موادی هستند که به عنوان عایق عمل می‌کنند. به جز در لبه‌های خود که می‌توانند الکترون‌ها را با راندمان بالا هدایت کنند، الکترون‌هایی با اسپین‌های مخالف در اطراف لبه‌ها در جهت مخالف حرکت می‌کنند. TI ها ممکن است کاربردهای عملی در دستگاه‌های الکترونیکی و اسپینترونیک کم مصرف پیدا کنند [۷۵].

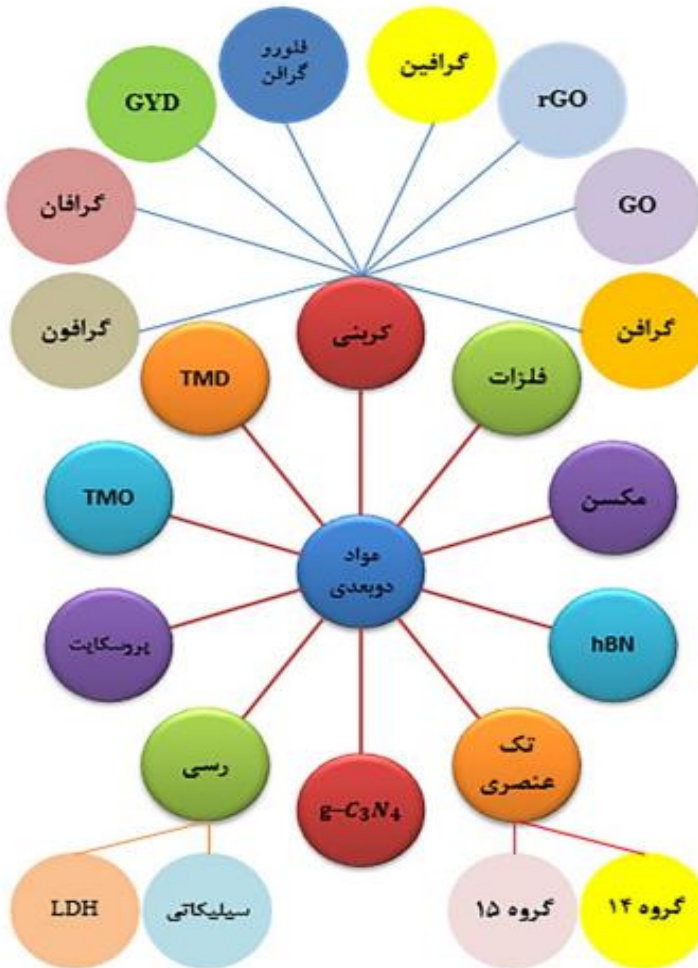
۹- دسته بندی مواد دو بعدی

مهم ترین دسته مواد دو بعدی که شامل نانومواد دو بعدی پایه کربنی هستند عبارت اند از گرافن اکسید گرافن^۱ (GO)، اکسید گرافن احیا شده^۲ (RGO) گرافین^۳، فلئوروگرافن^۴، گرافین^۵، گرافیدین^۶ (GYD) و گرافون^۷.

دو ساختار دو بعدی که ساختار نسبتاً نزدیکی به دسته کربنی‌ها دارند، نیتريد بور هگزاگونال^۸ (BN) و کربونیتريد گرافیتی هستند. مواد دو بعدی تک عنصری (Xenes) ، X اشاره دارد به عناصر گروه ۱۴ و ۱۵)، مشتمل بر سیلیسن^۹، ژرمان، افسفر سیاه (BP) یا فسفرن^{۱۱}، آرسنن^{۱۲}، آنتیمونن^{۱۳}، استانن^{۱۴}، بیسموتن^{۱۵} نیز دسته مهمی از مواد دو بعدی را تشکیل می‌دهند. دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه^{۱۶} (TMDs) و اکسید فلزهای واسطه^{۱۷} (TMOS)، مکسین‌ها^{۱۸}، پروسکایت‌های دو بعدی^{۱۹} و فلزات دو بعدی نیز در این دسته قرار می‌گیرند. دسته آخر مواد دو بعدی رسی هستند که

-
- 1 Graphene Oxide
 - 2 Reduced Graphene Oxide
 - 3 Graphane
 - 4 Fluorographene
 - 5 Graphyne
 - 6 Graphdiyne
 - 7 Graphone
 - 8 Hexagonal Boron Nitride
 - 9 Silicene
 - 1 Germanene 0
 - 1 Black Phosphorous or Phosphorene 1
 - 1 Arsenene 2
 - 1 Antimonene 3
 - 1 Stanene 4
 - 1 Bismuthene 5
 - 1 Transition Metal Dichalcogenides
 - 1 Transition Metal Oxides 7
 - 1 MXenes 8
 - 1 2D Proskites 9

مشمول بر رس‌های سیلیکاتی^۱ و هیدروکسیدهای دولایه ای^۲ (LDHS) هستند. در خصوص رس‌های سیلیکاتی، لاپونیت‌ها^۳، گسترده‌ترین انواع را در کاربردهای زیست پزشکی دارند. تقسیم بندی اولیه این مواد در شکل ۲۵ ارائه شده است [۷۶].



شکل ۲۵: تقسیم بندی مواد دو بعدی

¹ Silicate Clays

² Layered Double Hydroxides

³ Laponites

۹-۱- گرافن

دو ساختار مختلف آلوتروپ^۱ از کربن یعنی گرافیت (نرم و سیاه رنگ در مداد) و الماس (سخت و درخشان در جواهرات) وجود دارد. دو چیز کاملاً متفاوت که از اتم‌های یکسان کربن ساخته شده‌اند. دلیل این همه اختلاف در چینش اتم‌های کربن در کنار یکدیگر است.



شکل ۲۶: گرافیت و الماس، گرافیت نرم و سیاه و الماس سخت و شفاف

گرافن یک ماده شگفت‌انگیز است که در نام خود نکات فوق‌العاده زیادی دارد. این نازک‌ترین ماده شناخته شده در جهان و قوی‌ترین ماده ای است که تاکنون اندازه‌گیری شده است. این ماده دو بعدی از لایه ای از اتم‌های کربن، به صورت حلقه‌های شش‌تایی، تشکیل شده است [۷۷].

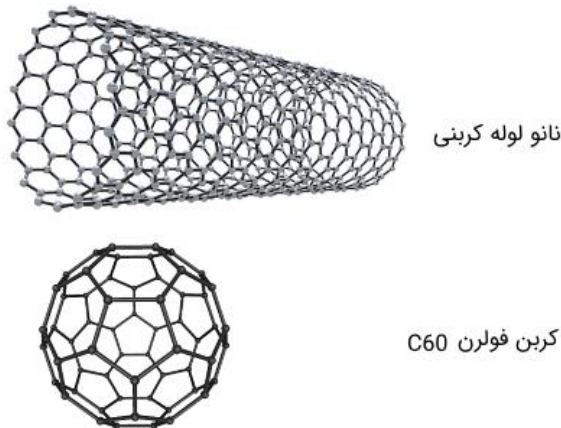
جدا از گرافیت و الماس، دانشمندان نوع مختلفی از ساختارهای کربنی را با ویژگی‌های جالب توجه توسعه داده‌اند. به طور مثال فولرین‌های^۲ کشف شده در سال ۱۹۸۵ شامل قفسه‌های توخالی اتم‌های کربن نظیر باکی‌بال (شبيه به یک توپ فوتبال با ۶۰ اتم کربن)، نانولوله‌های کربنی^۳ کشف شده در سال ۱۹۹۱ که شامل ورقه‌های

¹ Allotrope

² Fullerenes

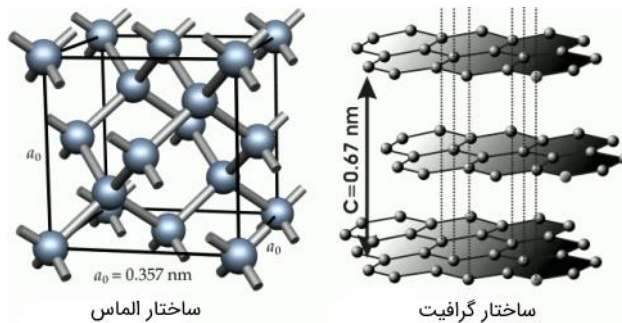
³ Nanotubes

تخت اتم‌های کربن هستند که با قطری حدود چند نانومتر به صورت لوله درآمده و نهایتاً گرافن کشف شده در سال ۲۰۰۴، نمونه‌هایی از ساختارهای مختلف کربنی هستند [۷۸].



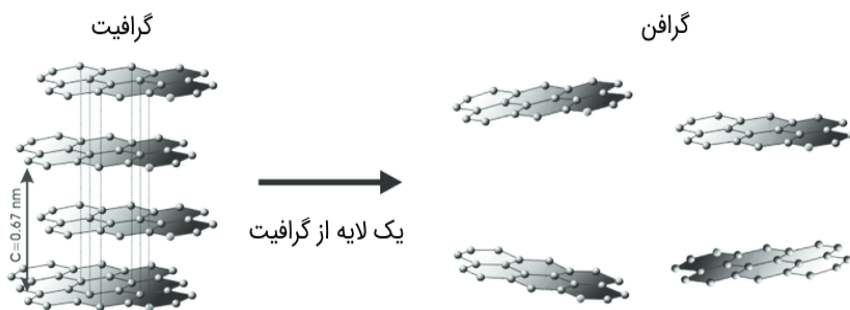
شکل ۲۷: دو ساختار مختلف از چیدمان اتم‌های کربن

با اینکه نانولوله‌های کربنی از پیچیده شدن گرافن تشکیل شده اند، دارای ویژگی‌های استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی بسیار متفاوت هستند. بسیاری از اتم‌ها در یک ساختار منظم در ۳ بعد تکرار شده اند. الماس و گرافیت هر دو ساختارهایی ۳ بعدی اما متفاوت از یکدیگر هستند. در ساختار یک الماس، اتم‌ها به شکل مخروط‌هایی سه بعدی قرار گرفته اند که ساختاری محکم و سخت را پدید می‌آورند. در حالی که در گرافیت، اتم‌ها در لایه‌هایی دو بعدی پیوندهایی محکم دارند و پیوند بین لایه‌ها قوی نیست. دلیل اینکه با یک مداد به راحتی می‌توانید بنویسید در همین امر نهفته است. در واقع با کشیدن مداد روی کاغذ پیوند بین لایه‌ها شکسته شده و لایه‌های گرافیت روی آن می‌نشینند [۷۹].



شکل ۲۸: گرافیت ساختاری لایه‌ای گرافیت و ساختار مخروطی اتم‌های کربن در الماس

گرافن چیزی جز یک لایه گرافیت نیست. گرافن ساختاری دو بعدی دارد. به عبارت دیگر اتم‌ها در صفحه ای تخت (مثل توپ‌های بازی بلیارد روی میز) جای گرفته اند. هر لایه گرافن از حلقه‌های کربنی شش وجهی^۱ ساخته شده اند که ساختاری لانه زنبوری را پدید می‌آورند. گفتیم که هر لایه گرافن ضخامتی به اندازه قطر یک اتم دارد، یعنی اگر شما بخواهید ساختاری گرافنی با قطر حدود یک میلی متر بسازید نیاز به ۳ میلیون لایه گرافن دارید [۸۰].



شکل ۲۹: گرافن، یک لایه به ضخامت یک اتم از گرافیت است.

^۱Hexagonal

۹-۱-۱-ویژگی‌های گرافن

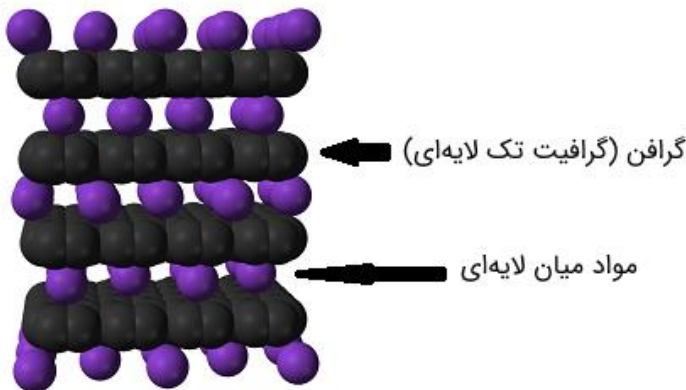
گرافن یک ماده خالص بر پایه کربن است. گرافن ساختاری ساده، منظم و شش ضلعی از کربن اما بسیار محکم است. از لحاظ الکتریسیته دانشمندان کربن را در دسته نیمه رسانا (نیمه‌هادی) همانند ژرمانیوم و سیلیکون تقسیم بندی می‌کنند [۸۱].

۹-۱-۱-۱-استحکام و سختی

اگر تا به حال با یک مداد نرم متنی را با سرعت زیاد نوشته باشید، متوجه نرمی این مداد شده‌اید. در واقع لایه‌های کربنی به راحتی از مغز مداد (گرافیت) جدا شده و روی کاغذ می‌نشینند. پیوند بین لایه‌ها در گرافیت قوی نبوده و به راحتی شکسته می‌شود. اما پیوند درون این لایه‌ها، در واقع پیوند بین کربن‌هایی که این لایه را می‌سازند بسیار محکم (مثل نانولوله‌های کربنی) است.

تا به امروز گرافن مستحکم ترین ماده کشف شده (بیشتر از الماس و تا ۲۰۰ برابر قوی تر از فولاد) توسط بشر محسوب می‌شود. به طور قابل توجهی، گرافن سفت و محکم اما انعطاف پذیر است؛ به طوری که اگر آن را تا ۲۰ الی ۲۵ درصد طولش بکشید (خم کنید)، بدون شکستن پیوند بین اتم‌هایش در مقابل عمل شما منعطف است.

دلیل این خواص فوق العاده هنوز به طور دقیق مشخص نیست. اما فرض کنید که بتوان گرافن را با سایر مواد (مثل پلاستیک) ترکیب کنیم، در این صورت مخلوطی سفت و سخت اما نازک و سبک ساخته‌ایم که می‌تواند کاربردهای فراوانی در صنعت داشته باشد. تصور کنید که در بدنه یک ماشین سواری از این ماده ترکیبی استفاده کنیم، سبکی و نازکی در کنار استحکام و سختی بالا در صرفه جویی انرژی موثر بوده و بدون شک آینده به سمت استفاده از این دست مواد ترکیبی به پیش می‌رود [۸۲].



شکل ۳۰: مواد کامپوزیت گرافنی

۹-۱-۱-۲-نازک و سبک

ماده با ضخامت یک اتم، قاعدتاً بسیار سبک و نازک است. شما می‌توانید مساحت یک زمین فوتبال را با لایه‌ای از گرافن با وزن کمتر از یک گرم پوشش و یا با لایه‌ای از گرافن به وزن ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ تن (حدود ۱۰۰۰ عدد ماشین سواری) کل ایالات متحده را پوشش دهید [۸۳].

۹-۱-۱-۳-رسانای حرارتی

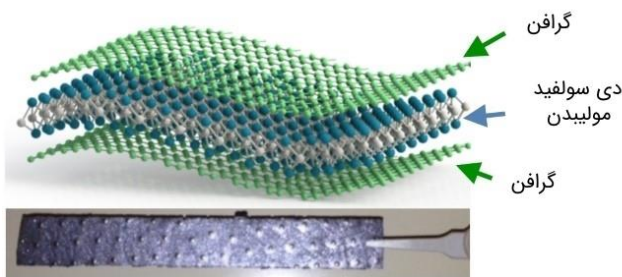
اگر استحکام، سختی زیاد، نازکی و حتی سبکی برایتان کافی نیست، گرافن توانایی خیلی بالایی در هدایت گرمایی حتی بیشتر از نقره و مس یا گرافیت و الماس دارد. اضافه و استفاده کردن گرافن در ساختارهای مختلف باعث افزوده شدن خواص مد نظر گرافن به آن ماده شده که می‌تواند به کاربردهای متنوعی منجر شود [۸۴].

۹-۱-۱-۴-رسانای الکتریکی

در کنار رسانندگی گرمایی زیاد، رسانایی الکتریکی بالا را نیز به خواص شگفت انگیز گرافن اضافه کنید. هر دو ویژگی انتقال گرمایی و الکتریکی می‌تواند برای انتقال

انرژی توسط الکترون‌ها مفید باشند. ساختار تخت شش ضلعی گرافن باعث می‌شود که الکترون‌های آزاد، مقاومت بسیار کمی احساس کنند و در نتیجه گرافن، انتقال الکتروسیسته خیلی خوبی (بیشتر از مس) داشته باشد.

گرافن در دمای اتاق، حتی در قیاس با ابرسانایی که نیاز به دماهای خیلی پایین دارند، رسانایی خوبی دارد. الکترون‌ها در گرافن به دلیل ساختار لایه‌ای، بدون این که در مسیر خود برخوردهایی داشته باشند (منظورمان آن چیزی است که مقاومت الکتریکی تعریف می‌شود)، می‌توانند مسیر طولانی تری را طی کنند [۸۵].



شکل ۳۱: توسعه باتری‌های منعطف (تاشو) با سرعت شارژ بالا با استفاده از گرافن

۹-۱-۱-۵- خواص الکترونیکی

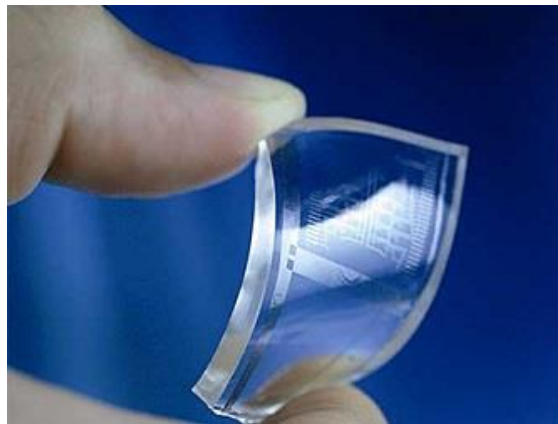
به دنبال خواص الکتریکی، کاربردهایی الکترونیکی نیز از گرافن انتظار می‌رود، به دلیل ساختار خاص گرافن، الکترون‌ها آزادانه و با سرعت بالایی حرکت می‌کنند. از این امر می‌توان در صنعت الکترونیک بهره‌های زیادی برد. استفاده از خواص گرافن در ساخت و طراحی تراشه‌های کامپیوتری با سرعت بالا و اتلاف انرژی کم دور از انتظار نیست.

همچنین الکترون‌ها در گرافن از حیث سرعت مشابه فوتون‌ها عمل می‌کنند. به عبارتی در اینجا دو بحث نسبیت و مکانیک کوانتومی ترکیب شده و از گرافن می‌توان

برای مطالعه این امر (مکانیک کوانتومی نسبیتی) به جای شتاب دهنده‌های گران قیمت یا تلسکوپ‌های فضایی بهره برد [۸۶].

۹-۱-۱-۶- خواص اپتیکی

گرافن به دلیل نازکی بسیار بالایی که دارد (لایه‌ای به ضخامت یک اتم) نور را بیشتر از خود عبور می‌دهد. در واقع اتم‌های کمتری در مقابل فوتون‌های تابیده شده به گرافن جهت برخورد وجود داشته و فوتون‌ها به راحتی از میان آن‌ها عبور می‌کنند. گرافن حدود ۹۷~۹۸ درصد نور را در مقایسه با شیشه یکنواخت (۸۰~۹۰ درصد عبور) از خود عبور می‌دهد [۸۷].



شکل ۳۲: یک تراشه گرافنی شفاف و منعطف

۹-۱-۱-۷- نفوذ ناپذیری

ساختار شش ضلعی گرافن بسیار ریز مقیاس است. می‌توانیم تصور کنیم که یک لایه توری با بافت بسیار زیر داریم. از این خاصیت می‌توان برای نگه داری یا تشخیص گازها استفاده کرد. در واقع این ساختار شش ضلعی آنقدر کوچک است که مولکول‌های

گاز توانایی عبور از میان آن‌ها را ندارند. از این خاصیت می‌توان در مخزن ذخیره سوخت هیدروژن برای ماشین‌های هیدروژنی بهره برد [۸۸].

۹-۱-۲- روش‌های تولید گرافن

امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می‌شود که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های پوسته پوسته کردن میکرو مکانیکی، روش رشد همبافته، رسوب بخار شیمیایی (CVD) و روش‌های شیمیایی را نام برد. یک نمای کلی از روش‌های ساخت گرافن در زیر آمده است [۸۹].

جدول ۱: خلاصه ای از روش‌های سنتز گرافن

ردیف	روش‌های تولید	هزینه	طبیعت گرافن تولیدی	پیش ماده
۱	لایه برداری مکانیکی	کم	آغازین	گرافیت
۲	سوسپانسیون مایع اکسید گرافن همراه با کاهش شیمیایی	کم	اصلاح شده شیمیایی	اکسید گرافیت
۳	لایه برداری فاز مایع	کم	آغازین	گرافیت
۴	رشد همبافته با دفع حرارتی اتم‌های سیلیس از سطح کاربید سیلیسیم	زیاد	آغازین	کاربید سیلیکون
۵	رشد همبافته رسوب دهی شیمیایی بخار بر روی فلزات انتقالی	زیاد	آغازین	هیدروکربن
۶	سنتز حلالی-حرارتی	کم	اصلاح شده شیمیایی	اتانول
۷	نانو لوله‌های کربنی جدا شده	کم	اصلاح شده شیمیایی	نانو لوله‌های کربنی

۹-۱-۲-۱- روش پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی^۱

در حالی که روش‌های نسبتاً پیچیده جهت تولید نانولایه‌های گرافیت وجود داشت اما محققان امید چندانی برای دستیابی به لایه‌های تک اتمی از کربن نداشتند. به هر حال محققان دانشگاه منچستر در سال ۲۰۰۲ با استفاده از یک روش بسیار ساده، باب جدیدی در فیزیک بلورهای دو بعدی گشودند. اساس این روش بر پایه جدا کردن تک لایه‌های گرافن از ذرات گرافیت با استفاده از نوارهای سلفونی معمولی است.

این روش که به نام نوار اسکاتلندی یا روش پوست کنی نیز معروف است، ادامه کارهای قبلی را در زمینه لایه لایه کردن میکرو مکانیکی گرافیت الگو دهی کرد. در سال ۱۹۹۹ گروه لو^۲ با استفاده از AFM، لایه برداری مکانیکی را بر روی یک گرافیت پیرولیتی به منظور تهیه گرافن تک لایه انجام دادند [۹۰].

با این وجود، گرافن تک لایه برای اولین بار در سال ۲۰۰۲ توسط گروه آندره گیموکنستانتین نووسلف تولید و گزارش شد. آن‌ها از چسب نواری برای جدا کردن لایه‌های گرافن از سطح زیرلایه استفاده کردند. این روش توانایی و قابلیت تولید لایه‌های متنوع گرافن را دارد و علاوه بر آن، آسان نیز است.

روش لایه برداری مکانیکی توسط قابلیت تولید لایه‌های گرافیتی کم لایه و چند لایه را دارد. اما ضخامت گرافیت بدست آمده توسط این روش برابر با ۱۰ نانو متر است که تقریباً برابر با ۳۰ لایه گرافن تک لایه است. در حقیقت لایه‌های گرافن که با بر همکنش و اندروالسی در ساختار گرافیت به یکدیگر متصل هستند را می‌توان با این روش از سطح گرافیت جدا نمود. در نهایت می‌توان با فشردن نوارهای سلفونی بر روی بستر نهایی لایه گرافن را بر سطح دیگر منتقل نمود.

^۱ Micromechanical approach to scaling

^۲ Lu

این روش نیازمند دقت بسیار بالا و تجربه کافی می‌باشد، در غیر اینصورت لایه‌های ضخیم گرافیت حاصل کار خواهد بود. در صورت تمرین و دقت کافی می‌توان لایه‌های گرافن را حتی در ابعاد بزرگتر از $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ تولید کرد [۹۱].



شکل ۳۳: اولین تصویر میکروسکوپ نوری منتشر شده از گرافن تهیه شده به روش پوسته پوسته کردن

۹-۱-۲-۲- روش رشد همبافته

این روش بر اساس تبخیر یک عنصر غیر کربنی از ترکیبات آن با کربن است. استفاده از SiC یا سیلیکون کاربید رایج تر است. در این روش بستر SiC بوده که تا 1000°C تحت خلا شدید حرارت داده می‌شود. در این شرایط سیلیکون شروع به واجذب شدن از سطح می‌کند. در نتیجه روی سطح، غلظت کربن افزایش یافته و در ادامه جزایر گرافنی از اتم‌های کربن شروع به رشد می‌کنند. نتایج مطالعات بر روی ساختار و مورفولوژی لایه‌های گرافنی حاکی از کیفیت بالای گرافن تولید شده دارد. همین موضوع سبب شده تا خواص گرافن تولید شده به این روش نزدیک به خواص گرافن تولید شده به روش لایه برداری میکرو مکانیکی باشد. لایه‌های گرافن تولید شده به این روش را می‌توان با استفاده از لیتوگرافی جهت تولید ابزارهای الکتریکی بکار برد. تولید گرافن با این روش تابع پارامترهایی است که بر روی رشد لایه‌ها موثر است که شامل ضخامت لایه‌های گرافن، مقدار لایه‌های گرافن، ابعاد لایه‌های گرافن و کیفیت تولیدی می‌باشد [۹۲].

۹-۱-۲-۳-روش رسوب نشانی بخار شیمیایی (CVD)

روش CVD، یک روش شناخته شده جهت تولید فیلم‌های نازک و نانوذرات است. در حدود ۲۰ سال است با استفاده از روش CVD، از هیدروکربن‌ها بر روی سطح فلزات واسطه فیلم‌های نازک گرافیت تهیه می‌شود. با این وجود مقدار زیادی از منبع کربنی جذب سطح شده که در نتیجه آن، بلورهای ضخیم گرافیت تشکیل می‌شود [۹۳].

اخیرا محققان با بهبود این روش موفق به تولید تک و چند لایه‌های گرافن شده اند. در تلاش‌های ابتدایی یک لایه ۳۰۰ نانومتری از نیکل بر روی یک بستر سیلیکونی تهیه شده و سپس با افزایش حرارت تا دمای ۱۰۰۰ °C و ورود گاز حاوی آرگون، هیدروژن و متان فرآیند ادامه پیدا می‌کند. بدلیل دمای بالا، قسمتی از کربن موجود در منبع کربنی در فلز واسطه حل شده و کاهش شدید دما تا دمای محیط کربن در فلز کاهش یافته و کربن بصورت لایه‌های گرافن بر روی سطح رسوب می‌کند. محصول نهایی تولید شده به این روش از کیفیت بالایی برخوردار بوده و برای تولید قطعات الکترونیکی مناسب می‌باشد. همزمان با ابداع روش‌های مختلف تولید گرافن و کامپوزیت آن توسط روف^۲ و همکارانش، محققین دانشگاه پرینستون^۳ روشی جهت تولید انبوه تک لایه‌های گرافن در مقیاس انبوه ابداع نمودند. این روش براساس اعمال شوک حرارتی که اکسید گرافیت در دمای (۶۰۰ °C >) است. ماده حاصل پودری بسیار متخلخل و با چگالی بسیار کم است. این روش در حال حاضر بطور صنعتی جهت تولید گرافن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۴].

¹ Chemical vapor deposition

² Ruoff

³ Princeton

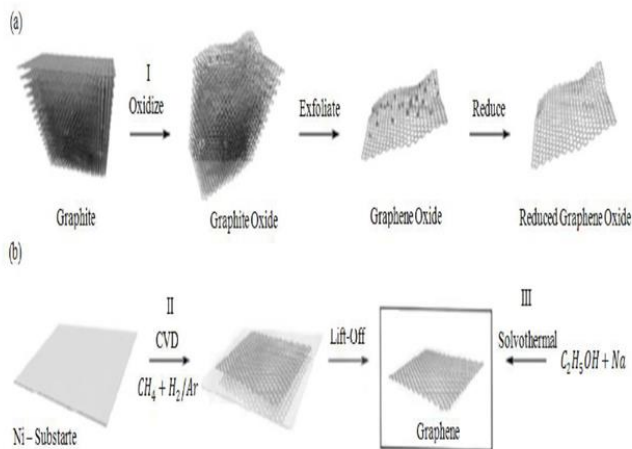
۹-۱-۲-۴-روش تهیه گرافن از اکسید گرافیت

این روش ساخت گرافن با تولید در مقیاس بزرگ سازگارتر است. در این روش گرافیت را اکسید می‌کنند و در یک محیط اسیدی قوی لایه‌هایی به صورت اکسید گرافن (GO) جدا می‌کنند. این فرایند اکسایش، گروه‌های عاملی اکسیژن دار زیادی (مانند کربوکسیل، اپوکسید و گروه‌های هیدروکسیل) در سطح گرافن ایجاد می‌کند. حضور این گروه‌های عاملی قطبی، در برخی موارد یونیزه شونده در سطح، GO را شدیداً آب دوست می‌کند و در نتیجه این ماده به راحتی در آب و حلال‌های آلی قطبی پخش می‌شود. واقعیت نامطلوب در مورد GO این است که حضور گروه‌های عاملی در سطح، GO را از خواص منحصر به فرد خود دور می‌کند. GO یک نارسای الکتریکی است که ساختار لایه‌های آن با حضور پیوند کربن-کربن شکل خمیده گرفته است. از این رو GO را با کاهنده‌هایی نظیر هیدرازین (یا تحت حرارت در یک اتمسفر احیا کننده) احیا می‌کنند تا به ساختار اصلی گرافن نزدیک تر شود. با اینکه فرآیند احیا کردن به مقدار زیادی هدایت و مسطح بودن گرافن را باز می‌گرداند اما محصول نهایی هنوز مقادیر قابل توجهی پیوندهای کربن-اکسیژن داشته و از خواص اصلی گرافن فاصله دارد [۹۵].

۹-۱-۲-۵-تولید گرافن با استفاده از قند معمولی

گروهی از پژوهشگران آمریکایی در بررسی‌های خود کشف کردند که با دستکاری یک حبه قند معمولی می‌توان ورقه‌های گرافن ایجاد کرد. ماده جدید گرافن که تنها از یک اتم کربن تشکیل شده می‌تواند برای ایجاد نسل جدیدی از دستگاه‌های الکترونیکی که انرژی کمتری مصرف کرده و فضای کمی اشغال می‌کنند به کار رود.

¹ Graphene oxide



شکل ۳۴: (a) مراحل تهیه GO از گرافیت طی فرآیند اکسایش و سپس کاهش (b) مراحل تهیه گرافن به روش رسوب سازی با بخار (II) و سالووترمال (III)

دانشمندان دانشگاه رایس در تحقیقات خود دریافتند که می‌توان از قند معمولی گرافن به دست آورد. در صورتی که فرایند تبدیل قند به گرافن به مرحله تجاری سازی برسد، قند می‌تواند در کاهش گازهای گلخانه‌ای و محافظت از منابع طبیعی نقش مهمی ایفا کرده و همزمان موجب توسعه بیشتر ابزارهای الکترونیکی شود.

بر اساس گزارش رویترز، فرایند ایجاد گرافن از دستکاری قند نه تنها از این نظر که از مواد غیر سمی برای ایجاد گرافن استفاده شده است اهمیت دارد، بلکه از این جنبه نیز حائز اهمیت است که می‌توان تنها در یک مرحله و در دمای نسبتاً پایین از قند گرافن تهیه کرد.

این محققان مواد غنی از کربن همچون پلکسی گلاس را بر روی یک زیر لایه از جنس مس یا نیکل قرار دادند. زمانی که این فلز اسیدی در معرض هیدروژن و گاز

ارگون قرار گرفت همانند یک کاتالیزور رفتار کرد و به این ترتیب کربن خالص به دست آمد و یک لایه منفرد از گرافن تولید شد.

در پایان این فرایند، دانشمندان منابع کربنی دیگری را مورد آزمایش قرار دادند. به عبارت دیگر ۱۰ میلی گرم قند را روی یک ورقه مس گذاشتند. سپس همان شرایط را بر روی این قند اعمال کردند و به سرعت یک لایه گرافن به دست آوردند [۹۶].

۹-۱-۲-۶- گرافن مصنوعی

فیزیکدانان ایتالیایی موفق شدند اولین گرافن مصنوعی را با استفاده از گالیوم درون یک نیمه رسانا ایجاد کنند. به همین منظور گروهی از دانشمندان لابراتور ملی علوم و فناوری نانو در شهر پیژای ایتالیا توانستند نوع جدیدی از نیمه رساناها را ایجاد کنند که در آنها از گرافن استفاده نشده اما ساختار نانویی و خصوصیات فیزیکی آن دقیقاً همانند گرافن است.

در این نیمه رسانای جدید از آرسنید گالیوم استفاده شده است. به طور معمول از این ماده در ساخت ترانزیستورهای پرسرعت و لیزرها استفاده می‌شود. این ماده به راحتی قابل تولید و قابل به کارگیری است و از این پس می‌تواند از نظر ساختار نانویی و خصوصیات فیزیکی به شکل گرافن در آید. نتایج این تحقیقات در فناوری و ساخت دستگاه‌های الکترونیکی به خصوص در ساخت دستگاه‌های نانویی در سطح صنعتی از ارزش بالایی برخوردار است [۹۷].

۹-۱-۲-۷- سنتز گرافن از گرافیت با استفاده از روش‌های حرارتی

روش‌های بر پایه حرارتی به علت اقتصادی بودن و امکان تولید بالا، برای تولید گرافن در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکسید گرافن از اکسید گرافیت حاصل می‌شود و اکسید گرافیت از اکسیداسیون گرافیت به دست می‌آید که

روشی بسیار قدیمی و مربوط به دهه ۱۸۶۰ میلادی می‌باشد. در سال ۲۰۰۴ آقای استانکوویچ و همکارانش برای تولید آسان این ماده و کاهش قیمت آن، روشی ارائه دادند که با استفاده از آن برای به کارگیری گرافن در صنعت، فرصت‌های زیادی ایجاد شد.

در این روش با استفاده از تغییرات و شوک حرارتی، تولید صفحات گرافن از اکسید گرافیت در حجم قابل توجه امکان پذیر خواهد شد. با ترکیبی از اکسیدکننده‌های قوی مانند اسید نیتریک، اسید سولفوریک، کلرات پتاسیم می‌توان گرافیت را به روش استادان مایر اکسید نمود. لازم به ذکر است که در این مرحله اکسید نمودن تنها به منظور شکستن پیوندهای مستحکم کربن-کربن بین لایه‌ها و قرار دادن اکسیژن در بین آن‌ها دنبال می‌گردد.

در این روش، ۴۵ میلی لیتر اسید نیتریک با غلظت بالای ۹۰٪ به همراه اسید سولفوریک به غلظت ۱۵ تا ۱۰ درصد، به یک ظرف ۵۰۰ میلی لیتری که دارای چند ورودی و خروجی می‌باشد و یک همزن مغناطیسی نیز درون آن قرار گرفته است، وارد می‌گردد. به علت گرمازا بودن واکنش باید در طی آزمایش، ظرف درون حمام یخ قرار گرفته باشد. مجموعه جهت کاهش دما به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن همزده می‌شود. ۵ گرم از گرافیت طبیعی به سایز ۴۵ میکرو متر طی همزدن محلول به آرامی به آن اضافه می‌گردد.

در این قسمت باید ۵۵ گرم کلرات پتاسیم ۹۸ درصدی به آرامی و طی ۱۵ دقیقه به آن اضافه گردد. این مرحله به علت احتمال افزایش غلظت و امکان انفجار باید تحت کنترل و با رعایت نکات ایمنی فردی انجام پذیرد. پس از این مرحله، باید محلول به مدت ۹۶ ساعت در دمای محیط همزده شود. با استفاده از ۴ لیتر آب یونیزه شده باید

محلول شسته و صاف شود. در این زمان شستشو باید طوری انجام پذیرد که pH محلول اسیدی نباشد.

جهت خشک کردن ذرات باید محلول طی مکانیسمی توسط روش اسپری کردن با هوای

ورودی ۳۰۰ درجه سانتیگراد، هوای خروجی ۱۰۰ درجه سانتیگراد و دبی جرمی ۸۰ کیلوگرم بر ساعت، اسپری گردد. با قرار دادن نانوذرات در محفظه خلا در دمای ۶۰ درجه، اکسید گرافیت برای بعد مرحله انجام آماده می‌گردد. پس از تهیه ذرات پودری شکل اکسید گرافیت، این ماده درون یک لوله کوارتز به قطر ۲۵ میلیمتر و طول ۱۰۳ سانتیمتر که یک سمت آن بسته می‌باشد، قرار می‌گیرد. در این قسمت گاز آرگون توسط یک لوله وارد محفظه شده و با یک درپوش پلاستیکی در آن بسته می‌گردد و به مدت ۱۰ دقیقه اکسید گرافیت در معرض گاز آرگون قرار می‌گیرد.

سپس لوله کوارتز به مدت ۳ ثانیه در کوره ای با دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد قرار می‌گیرد. با توجه به شوک حرارتی داده شده و انبساط بین لایه‌ها، پیوند ضعیف شده بین آن‌ها شکسته می‌شود و صفحات گرافن جدا می‌گردند. در این قسمت کنترل ابعادی و تصحیح فرایند انجام خواهد پذیرفت تا لایه‌های گرافن به ضخامت بسیار پایین و مطلوب ۰.۳۴٪ نانو متر برسند [۹۸ و ۹۹].

۹-۱-۳- کاربرد گرافن

گرافن به علت انرژی سطحی بسیار بالای آن و آزاد بودن الکترون II، خواص و ویژگی‌هایی از خود ارائه می‌دهد که منجر به کاربردهای منحصر به فردی می‌شود. در ادامه به معرفی برخی کاربردهای گرافن در ساختارهای کربنی خواهیم پرداخت [۱۰۰].

۹-۱-۳-۱-کاربردهای الکترونیکی گرافن

قابلیت تحرک ذرات باردار بر روی گرافن بسیار زیاد است. این خاصیت را موبیلیتی^۱ می‌نامند، که بدلیل موبیلیتر زیاد، گرافن یک ابر رسانای بسیار قدرتمند است که می‌تواند برای ساخت ترانزیستورها مورد استفاده قرار بگیرد [۱۰۱].

۹-۱-۳-۲-کاربردهای الکترونوری گرافن

یکی از حوزه‌هایی که گرافن در آن کاربرد زیادی دارد و در آینده، گرافن کاربرد صنعتی زیادی در آن خواهد داشت، کاربردهای الکترونوری است. بویژه در صفحات لمسی، نمایشگرهای کریستال مایع (LCD) و دیودهای نوری آلی (OLED) موادی که در الکترونوری مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید قابلیت عبور بیش از ۹۰ درصد نور را داشته باشند. همچنین این مواد باید دارای رسانایی الکتریکی خیلی بالایی باشند. گرافن با شفافیت ۹۷ درصد و رسانایی الکتریکی بسیار بالا، برای کاربردهای الکترونوری گزینه خیلی مناسبی است [۱۰۲].

۹-۱-۳-۳-ساخت کامپوزیت‌ها برای استحکام بخشی گرافن

گرافن سخت، بسیار محکم و سبک است. همین موضوع هم آن را به گزینه بسیار مناسبی برای استفاده در صنعت هوافضا تبدیل کرده است. امروزه از فناوری نانو در صنعت هوافضا استفاده می‌شود، اما گرافن هم گزینه بسیار مناسبی برای استفاده است. با پوشش دادن گرافن بر سطح فضاپیما یا هواپیما، می‌توان از هواپیما در مقابل رعد و

¹ mobility

برق و یا امواج الکتریکی محافظت کرد. از گرافن و استحکام آن، می‌تواند در بسیاری از کامپوزیت‌های دیگر نیز برای افزایش استحکام و مقاوت مکانیکی استفاده کرد [۱۰۳].

۹-۱-۳-۴- استفاده از گرافن به عنوان حامل دارو

با افزایش انحلال پذیری گرافن یا اکسید گرافن از طریق استفاده از پلیمرهای عامل دار، از آن برای دارورسانی استفاده می‌شود. به طور کلی نانو داروها بسیار در رهایش دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰۴].

۹-۱-۳-۵- استفاده از گرافن مهندسی پزشکی

گرافن بدلیل سطح زیاد، رسانایی بالا، نازکی و استحکام، به احتمال بسیار زیاد در آینده در حوزه مهندسی پزشکی کاربردهای بسیار خواهد یافت. از گرافن می‌توان برای بهبود بخشیدن به حسگرهای زیستی استفاده کرد. تنها مشکلی که همچنان برای استفاده از گرافن در پزشکی وجود دارد، اثبات سالم بودن آن برای بدن است. همچنین از گرافن به عنوان بیوسنسورها نیز استفاده می‌شود [۱۰۵].

۹-۱-۳-۶- استفاده از گرافن فیلتراسیون

ساختار گرافن به صورتی است که مولکول‌های آب می‌توانند از آن عبور کنند ولی به سایر مایعات و گازها به سادگی اجازه عبور نمی‌دهد. به همین دلیل هم می‌توان از آن برای کاربردهای تصفیه استفاده کرد. گرافن می‌تواند دز سیستم‌های تصفیه آب و آب شیرین کن مورد استفاده قرار بگیرد [۱۰۶].

۹-۱-۳-۷- استفاده از گرافن ذخیره انرژی

یکی از چالش‌های صنعت، استفاده بهینه از خازن‌ها و باتری‌ها است. مشکلی که وجود دارد، زمان بسیار طولانی مورد نیاز برای شارژ شدن باتری است. امروزه استفاده از گرافن به عنوان آند در باتری‌های لیتیوم یونی جهت افزایش طول عمر باتری‌ها، افزایش ذخیره انرژی و قابلیت سریع شارژ شدن، به شدت مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است [۱۰۷].

۹-۱-۳-۸- استفاده از گرافن سایر کاربردها

کاربرد گرافن حوزه‌های بسیاری را شامل می‌شود. از گرافن می‌توان به عنوان روان کننده نیز استفاده کرد. دوام گرافن در روان کنندگی نسبت به گرافیت‌های قدیمی نیز خیلی بیشتر است. از پوشش گرافن می‌توان برای ضد آب کردن دستگاه‌ها یا تجهیزات نیز استفاده نمود. گرافن رسانایی حرارتی بسیار بالایی نیز دارد و به همین دلیل است که می‌توان از آن‌ها در خنک کننده استفاده کرد. آن‌ها به سرعت حرارت را انتقال می‌دهند [۱۰۸].

۹-۱-۳-۹- جایگزین فیبرهای کربن یکی از کاربردهای گرافن

یکی از کاربردهای گرافن، استفاده از آن‌ها به جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌هاست که باعث ایجاد کامپوزیت‌های سبک تر و مقاوم تر می‌شود. از این کامپوزیت‌ها در ساخت قطعات هواپیماها، ماهواره‌ها و خودروها استفاده می‌شود [۱۰۹].

۹-۱-۳-۱۰- کاربرد زیستی گرافن ساختار مسطح دو بعدی گرافن، به بارگیری زیاد مولکول‌های زیستی و داروها منجر می‌شود و به علت توانایی در هم آمیختن

رنگ‌های فلورسنت، امکان تصویر برداری پزشکی را ممکن می‌سازد. همچنین، جذب بالای مادون قرمز دارد که برای نورگرمادرمانی^۱ مناسب است. گرافن، از طریق برهم کنش با غشای سلولی، خاصیت ضد باکتری دارد. از گرافن برای اتصال و تکثیر سلول‌های بنیادی در مهندسی بافت نیز استفاده می‌شود [۱۱۰].

۹-۲- اکسید گرافن

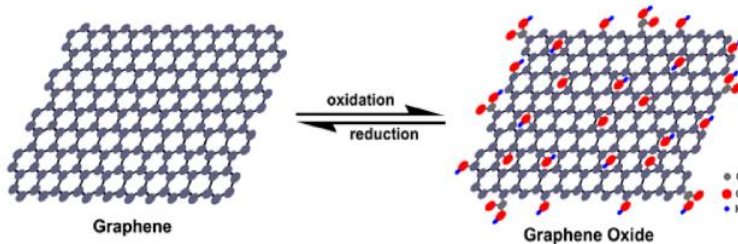
گرافن اکساید ماده ای دو بعدی است با ساختار شش ضلعی و کریستالی که به صورت تک لایه ساخته شده است که بر روی صفحات آن اکسیژن وجود دارد. گروه‌های اکسیژنی باعث به هم ریختن ساختار اصلی گرافن می‌شوند. بنابراین خواص اصلی آن مانند رسانایی (الکتریکی - حرارتی) را تحت تاثیر قرار داده و آن را کاهش می‌دهند. اما وجود گروه‌های اکسیژنی اجازه می‌دهد این ماده برهم کنش بهتری با مواد دیگر داشته باشد و این امکان را به ما می‌دهد که با استفاده از پیوندهای کووالانسی این صفحات را به پلیمرها یا مواد دیگر پیوند بزنیم. زیست سازگاری بهتر این ترکیب نسبت به گرافن کاربرد پذیری آن را نیز بهبود می‌بخشد [۱۱۱].

اکسید گرافن را می‌توان به عنوان ماده پیش ساز^۲ سنتز گرافن در نظر گرفت. در واقع گرافن می‌تواند از طریق فرایند کاهش شیمیایی یا حرارتی، از اکسید گرافن به دست آید. در شکل ۳۵ ساختار گرافن و اکسید گرافن نشان داده شده است. اکسید گرافن، تک لایه ای از اکسید گرافیت است که توسط روش شیمیایی با توزیع و لایه برداری در آب یا حلال آلی تولید می‌شود. در طول سال‌ها، مدل‌های ساختاری زیادی برای اکسید گرافن در نظر گرفته شده است که در تمامی آن‌ها، گروه‌های عاملی

¹ Photothermal Therapy

² Precursor

اکسیژن دار به شکل‌های مختلف، روی صفحه و لبه‌ها حضور دارند. انواع هیدروکسیل^۱ و اپوکسی^۲، به تعداد بیشتری روی سطح و گروه‌هایی شامل کربوکسی^۳، کربونیل^۴، فنول^۵، لاکتون^۶ و کوینون^۷ به تعداد کمتری روی لبه صفحات شناسایی شده اند [۱۱۲].



شکل ۳۵: طرحواره ساختاری گرافن و اکسید گرافن

از معایب گروه‌های عاملی، ایجاد عیوب در ساختار، کاهش هدایت الکتریکی و کاهش تحرک پذیری حامل‌هاست و از جمله فواید آن آب دوست شدن است که می‌توان، با روش‌هایی چون افشانش^۸ و چکاندن قطره^۹، فیلم نازک رسانا بر پایه اکسید گرافن ایجاد کرد که از آن به عنوان الکتروود استفاده شود که در آخر، به کاهش هزینه الکتروود منجر خواهد شد. آب دوست بودن اکسید گرافن به افزایش حلالیت آن می‌انجامد که در نتیجه می‌تواند گزینه مناسبی برای دارورسانی باشد. همچنین می‌تواند

¹Hydroxyl

²Epoxy

³Carboxy

⁴Carbonyl

⁵Phenol

⁶Lactone

⁷Quinone

⁸Spray

⁹Drop Casting

ماده ای امیدوار کننده در کاربردهایی همچون ابزارهای الکترونیکی بر پایه گرافن، زیست حسگرها و حسگرهای الکتروشیمیایی باشد. اکسیدگرافن، سطح ویژه بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی دارد که برتر از نانولوله‌های کربنی است. برخی مطالعات نشان می‌دهد که اکسید گرافن می‌تواند مقاومت شکست مواد شکننده را بهبود بخشد [۱۱۳].

۹-۲-۱- کاربرد اکسید گرافن

در اینجا به برخی کاربردهای نانو اکسید گرافن در حیطه‌های متفاوت می‌پردازیم.

۹-۲-۱-۱- کاربردهای نانو اکسید گرافن در صنعت الکترونیک

گرافن ماده ای است که به دلیل داشتن یک سری خواص فیزیکی کاربرد فراوانی در صنعت الکترونیک دارد. علاوه بر خواص فیزیکی باید قابلیت تحرک ذرات باردار را نیز به آن اضافه کرد. همین امر سبب شده تا گرافن به عنوان یک رسانای قوی در صنعت الکترونیک و کاربرد آن در ترانزیستورها محسوب شود [۱۱۴].

۹-۲-۱-۲- کاربردهای نانو اکسید گرافن در الکترو نوری

کاربرد گرافن در عرصه الکترو نوری یکی از تولیدات جدید استفاده از گرافن می‌باشد. از این ماده مهم برای تولید صفحات لمسی، نمایشگرهای کریستال نوری، گرافن برای قابل استفاده بودن در الکترو نوری باید این قابلیت را داشته باشد تا ۹۰ درصد نور را از خود عبور دهد و همچنین دارای رسانایی بالایی باشد. همین ویژگی‌ها موجب شده تا گرافن به عنوان یک گزینه خوب برای استفاده در الکترو نوری به شمار رود [۱۱۵].

۹-۲-۱-۳- کاربردهای نانو اکسید گرافن در ساخت و تولید کامپوزیت

جالب است بدانید گرافن بسیار سخت و محکم و در عین حال بسیار سبک است و این یکی از خاصیت‌های بارز این ماده به شمار می‌رود. فضاپیماها وسیله‌هایی هستند که برای ساخت بدنه آن‌ها از بالاترین تکنولوژی استفاده می‌شود. نانو اکسید گرافن نیز به دلیل خواص محکم بودن و سبک بودن برای ساخت این فضاپیماها استفاده می‌شود.

البته هنوز استفاده از نانو گرافن برای تولید بدنه فضاپیماها به تولید انبوه نرسیده و هنوز در مرحله آزمایش است ولی به زودی این اتفاق خواهد افتاد. علاوه بر سبکی و استقامت نانو اکسید گرافن دارای خاصیت الکتریکی است، و همین ویژگی منحصر به فرد سبب شده تا در زمان استفاده آن در فضاپیماها، آن‌ها را از آسیب‌های ناشی از رعد و برق در امان نگه دارد [۱۱۶].

۹-۲-۱-۴- استفاده از نانو اکسید گرافن در صنعت داروسازی

دانشمندان با استفاده از پلیمر رسانا و نانو ورق‌های اکسید گرافن توانسته اند نانو حامل‌های دارویی را بسازند. بعضی از داروهایی که استفاده می‌کنیم بعد از استفاده در بدن ممکن است عوارضی ایجاد کند و دانشمندان به این نتیجه رسیده اند که می‌توان برای آزاد سازی هدفمند دارو از نانو اکسید گرافن استفاده کرد. این تحقیق از آنجایی شروع شد که محققان توانستند نانوساختاری را کشف کنند که به آزاد سازی دارو در نقطه مورد نظر منجر شود. نانو اکسید گرافن با عملکرد فوق العاده ای که در داروسازی و درمان سرطان داشته است، سبب شده تا کاربرد آن در سیستم‌های انتقال داروهای غیر سرطانی نیز تعمیم داده شود [۱۱۷].

۹-۲-۱-۵- کاربرد اکسید گرافن به عنوان یک فیلتراسیون قوی

نانو اکسید گرافن را می‌توان یک فیلتر عالی دانست، که با وجود اینکه به راحتی آب را از خود عبور می‌دهد، ولی سایر مایعات و گازها را از خود عبور نمی‌دهد. ولی غیر از فیلتر بودن این ماده، یکی دیگر از ویژگی‌های گرافن به دلیل نازک بودن می‌تواند به عنوان یک مانع میان دو ماده قرار بگیرد و به صورت الکترونیکی فشار و کشش را اندازه گیری کند. طبق تحقیقات به عمل آمده می‌توان از فیلتر گرافن برای تصفیه آب، سیستم‌های آب شیرین کن مورد استفاده قرار دارد.

البته غشای اکسید گرافن در برخی جنبه‌های تصفیه آب، مانند آب شیرین سازی با مشکلاتی روبه روست؛ زیرا فاصله بین صفحات اکسید گرافن در شرایط خشک و هیدراته شدن از $7/76$ تا $17/63$ آنگستروم متغیر است، در حالی که قطر یون‌های هیدراته شده و نمک‌های رایج از این مقدار کمتر است. آبراهام و همکاران توانستند با وارد کردن اپوکسی به ساختار اکسید گرافن فاصله بین صفحات را تا $6/4$ تا $9/8$ آنگستروم کاهش دهند که باعث کاهش چشمگیر نرخ عبور نمک شدند [۱۱۸].

۹-۲-۱-۶- کاربردهای نانو اکسید گرافن در ذخیره انرژی

یکی از معایبی که باتری‌ها دارند بعد از شارژ شدن زمان زیادی را صرف شارژ مجدد می‌کنند. بنابراین اگر بخواهیم علاوه بر مزیت ظرفیت بالای شارژ، شارژ شدن سریع را هم به آن اضافه کنیم، باید در این باتری‌ها از گرافن استفاده شود. استفاده از نانو اکسید گرافن علاوه بر دو ویژگی قبلی طول عمر بالاتری را نیز برای آن به همراه دارد. به تازگی از گرافن برای ساخت ابر خازن‌ها نیز استفاده شده است [۱۱۹].

۹-۲-۱-۷-کاربردهای نانو اکسید گرافن برای ساخت ترانزیستور

ترانزیستور یکی از قطعات مهم الکتریکی است. که کارش تقویت مدار می باشد [۱۲۰].

۹-۲-۱-۸-کاربردهای نانو اکسید گرافن در ساخت نمایشگرهای لمسی انعطاف پذیر

دو ویژگی شفافیت و استحکام سبب شده تا از گرافن برای ساخت نمایشگرهای لمسی انعطاف پذیر استفاده شود. این نمایشگرها در مقابل ضربه و فشار بسیار مقاوم عمل می کنند [۱۲۱].

۹-۳-اکسید گرافن احیا شده

احیای اکسید گرافن، به دلیل تفاوت در ریخت شناسی و خواص الکتریکی و غیره، به سه روش حرارتی شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می شود. با توجه به تجزیه گروه های اکسیژنی به گازهای CO و CO₂ در دمای بالا، احیای حرارتی یا آنیل شدن می تواند در دمای بالا به روش های مرسوم مثل میکروویو پودر اکسید گرافن یا جرقه^۱ لایه های اکسید گرافن توسط نور با شدت بالا انجام شود. در روش شیمیایی، از ترکیبات احیا کننده هیدرازین (N₂H₄) هیدریدهای فلزی یا هیدروهالیک اسید در محلول اکسید گرافن استفاده می شود. (شایان ذکر است که هیدرازین ترکیبی بسیار سمی است. این ترکیب و بخارات آن برای سلامت انسان مضر و خطر آفرین است. بنابراین، قبل از استفاده از هیدرازین حتماً در خصوص نکات ایمنی و نحوه استفاده از آن مطالعه و از تجهیزات مورد نیاز استفاده شود). اکسید گرافن احیا شده می تواند از طریق واکنش های کاتالیز نوری^۲ نیز سنتز شود؛ مانند احیای اکسید گرافن که با استفاده از

¹ Flash

² Photocatalysis Reaction

نور فرابنفش در حضور کاتالیزور نوری^۱ TiO₂ صورت می‌گیرد. احیای الکتروشیمیایی به عناصر شیمیایی نیاز ندارد و توسط مبادله الکترون بین اکسید گرافن و الکتروود پیل‌های الکتروشیمیایی معمول انجام می‌شود [۱۲۲].

۹-۳-۱- کاربرد اکسید گرافن احیا شده

مانند پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که اکسید گرافن احیا شده می‌تواند به عنوان ماده متخلخل، در نمک زدایی آب دریا و تصفیه آب به کار رود. در واقع، می‌تواند انواع آلودگی‌های آب یون‌های فلزی، آنیون‌ها، میکروپلاستیک‌ها، نانوذرات و مواد شیمیایی آلی را حذف کند. همچنین این مواد، به دلیل سطح ویژه بالا، انتقال راحت و سریع الکترون و جذب مولکول‌های زیستی، باعث افزایش کارایی حسگرهای زیستی مانند حسگرهای گلوکز می‌شوند [۱۲۳].

۹-۴- گرافین

گرافین نام یکی از آلوتروپ‌های کربن است. این ماده تشکیل شده از یک ساختار بلوری لانه زنبوری دو بعدی است که در آن هر اتم کربن به کمک سه الکترون ظرفیت خود، با سه پیوند SP₂ هیبریدیزه شده به یک الکترون ظرفیت باقی‌مانده نیز بر روی کل صفحه ی گرافین و بین تمام اتم‌ها به اشتراک گذاشته شده و الکترون آزاد است. سه اتم کربن دیگر متصل شده است. گرافین ساختار دو بعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد. گرافین به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی، چگالی بالا و تحرک پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی و خواص مکانیکی به ماده‌ای منحصر بفرد تبدیل شده است.

¹Photocatalyst

این سامانه جدید حالت جامد به واسطه این خواص فوق‌العاده به عنوان کاندید بسیار مناسب برای جایگزینی سیلیکان در نسل بعدی قطعه‌های فوتونیک و الکترونیک در نظر گرفته شده است. ساختار زیر بنایی برای ساخت نانوساختارهای کربنی، تک لایه گرافین است که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند که برهم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی می‌باشد. گرافین خالص تک لایه از خود خواص شبه فلزی نشان می‌دهد [۱۲۴].

امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافین بکار برده می‌شود که از متداول ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های لایه برداری مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، سنتز شیمیایی و رسوب بخار شیمیایی را نام برد. برخی روش‌های دیگری همانند شکافتن نانو لوله‌های کربنی و ساخت با امواج ریز موج اخیراً بکار برده شده‌اند.

در سال‌های اخیر مواد کربنی جدید از گرافن به صورت تئوری و تجربی به دست آمده است که شامل گرافن هیدروژنه (گرافن)، گرافن فلوئوردار (فلوئورگرافن)، گرافن اکسید شده (گرافن اکسید)، و گرافن معرفی شده توسط زنجیره‌های استیلن (گرافین و گرافین) می‌باشد [۱۲۵].

۹-۴-۱- کاربرد گرافین

گرافن ممکن است به عنوان گزینه مناسبی در آینده، جایگزین سیلیکون در ترانزیستور و الکترونیک شود. با وجود این، عیب اصلی گرافن در کاربردهای الکترونیک، کاف انرژی صفر این نیمه رساناست. خوشبختانه، گرافن را می‌توان با قرار دادن در معرض بخار اتم‌های هیدروژن، به آسانی هیدروژن دهی کرد و به گرافین تبدیل کرد. این فرایند، کاف انرژی بزرگی برابر چندین الکترون ولت در این ماده ایجاد می‌کند [۱۲۶].

۹-۵- فلئوروگرافن

فلئوروگرافن، تک لایه ای از فلورید گرافیت با فرمول CF یا C_2F است. فلئوروگرافن، با استفاده از XeF_2 یا CF_4 در دمای اتاق توسط لایه برداری مکانیکی یا شیمیایی از فلورید گرافیت سنتز می‌شود.

کاف انرژی برای فلئوروگرافن سنتز شده در حضور گاز XeF_2 که با حرارت دهی گرافن در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به دست آمده، $8/3$ الکترون ولت است، در حالی که با سنتز در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، عایقی با کیفیت با کاف انرژی ۳ الکترون ولت و مقاومت 10^{12} اهم پدید می‌آید.

فلئوروگرافن، در مقایسه با گرافن اصطکاک کمتری دارد که دلیل آن، برهم کنش ضعیف بین لایه ای، به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین فلئورهاست [۱۲۷].

• مطالعه روند فلئوردار شدن گرافن در فلئور و ترکیب گازهای فلئور با

هیدروژن: روند فلئوردار شدن به ایجاد سطوح عیب دار ناشی از حفره‌های بزرگ در گرافن منجر می‌شود که علت آن، خمیدگی چشمگیر پیوندهای کربن-کربن است.

حضور مقدار کمی هیدروژن در گاز فلئور، به کاهش قابل توجه سرعت فلئوردار کردن می‌انجامد. در حالی که در هیدروژن دار کردن گرافن، مقدار کمی گاز فلئور به تسریع روند قرارگیری هیدروژن در گرافن منجر می‌شود. فلئوروگرافن، در هر دو ناحیه فرابنفش و مرئی، تابناکی دارد [۱۲۸].

۹-۵-۱- کاربرد فلوئوروگرافن

۹-۵-۱-۱- زیست پزشکی: فلوئوروگرافن چسبندگی، تکثیر و قطبیت سلول‌های بنیادی مزانشیمی^۱ را افزایش می‌دهد، طوری که می‌تواند داربست مناسبی برای مهندسی بافت باشد.

۹-۵-۱-۲- باتری: از فلوئوروگرافن می‌توان به عنوان جدا کننده مؤثر الکتروود در باتری‌های لیتیم - گوگرد به منظور پیشگیری از مهاجرت پلی سولفیدها به آند لیتیم استفاده کرد.

۹-۵-۱-۳- سلول خورشیدی: در فلوئوروگرافن، مکان‌های کاتالیزوری کاهش یده، فرایند مهمی که در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ رخ می‌دهد) افزایش می‌یابد. بنابراین، الکتروود فلوئوروگرافن به عنوان الکتروود شمارشگر، در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ عملکرد بهتری دارد [۱۲۹].

۹-۶- گرافیدین

گرافیدین، یکی از مواد دو بعدی شامل اتم‌های کربن هیبرید شده با درجه بالایی از ترکیب II است. توزیع حفره‌های یکنواخت، از ویژگی‌های گرافیدین است. شبکه گرافین و گرافیدین را می‌توان هگزاگونال C_6 که توسط پل‌های استیلن در درون گرافن متصل شده، در نظر گرفت. خواص الکتریکی گرافیدین، در مقایسه با گرافن، قابل تغییر است. گرافیدین در ذخیره انرژی، آند در باتری و در زمینه زیست پزشکی و غیره کاربرد دارد.

گرافیدین می‌تواند به عنوان غشای دو بعدی ایده آل، برای جداسازی شیمیایی و ایزوتوپی هلیوم عمل کند. استفاده از غشای مبتنی بر گرافیدین، به عنوان غربالگری

¹ Mesenchymal

دو بعدی و کارآمد، در فناوری‌های خالص سازی و تصفیه آب، پیشنهاد شده است. البته تمامی کاربردهای آن در مقیاس آزمایشگاهی است [۱۳۰].

۹-۶-۱- کاربرد گرافیدین

۹-۶-۱-۱- مواد به کار رفته در ذخیره انرژی

ساختار گرافیدین، به دلیل تعداد بی شمار حفره‌های مثلثی، مکان مناسبی برای ذخیره انرژی است و به انتقال الکترون و یون، سرعت می‌بخشد. باتری‌های یون لیتیم، با الکتروود بر پایه گرافیدین، عملکرد الکتروشیمیایی عالی (ظرفیت ۵۵۲ میلی آمپر ساعت بر گرم برای ۲۰۰ چرخه در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر گرم) را نشان دادند [۱۳۱].

۹-۶-۱-۲- مواد تبدیل کننده انرژی

گرافیدین، توانایی انتقال بار و نیمه رسانایی دارد. اثر گرافیدین، به عنوان دوپه^۱ در سلول خورشیدی پروسکایتی که پلی ۳- هگزیل تیوفن^۲ (P₃HT) به عنوان ماده انتقال دهنده حفره^۳ (HTM) در لایه فعال آن عمل می‌کند بررسی شد. بازدهی تبدیل فوتون به جریان^۴ (IPCE) مبتنی بر P₃HT/GDY در محدوده گسترده ای از طول موج (۵۳۰ تا ۷۵۰ نانومتر)، در مقایسه با ابزار مبتنی بر P₃HT افزایش چشمگیری یافت که دلیل آن، حضور گرافیدین در لایه مواد انتقال دهنده حفره است [۱۳۲].

۹-۶-۱-۳- مواد کاتالیزوری

گرافیدین می‌تواند برای لایه نشانی نانوذرات پالادیم (Pd)، از طریق واکنش مستقیم اکسایش - کاهش بین گرافیدین و PdCl_4^{2-} استفاده شود. نانو کامپوزیت

¹ Doped

² Poly (3- Hexylthiophene)

³ Hole-Transporting Material

⁴ Photon-to-Current Conversion Efficiency

گرافیدین پالادیم که از طریق اکسید گرافیدین و PCI_4^{2-} سنتز شده، عملکرد کاتالیزوری خوبی در ۴ - نیترو فنول^۱ (4-NP) از خود نشان می‌دهد. سرعت ثبت شده احیای 4-NP کاتالیز شده توسط پالادیم اکسید، گرافیدین، 0.321 min^{-1} است و در مقایسه با پالادیم اکسید گرافن و پالادیم کربن، با مقادیری به ترتیب 0.29 min^{-1} و 0.058 بالاتر است [۱۳۳].

۹-۷-۷- گرافین

گرافین، یکی دیگر از آلوتروپ‌های کربن است. ساختار آن به صورت صفحه‌هایی به ضخامت یک اتم است که در آن اتم‌های کربن به صورت پیوندهایی با هیبریداسیون sp و sp^2 به هم متصل اند. گرافین، شکل دیگری از گرافن است که در آن حلقه‌های شش گوشه کربنی توسط اتصالات استیلنی به هم متصل شده اند [۱۳۴].

۹-۷-۱- ویژگی‌های گرافین

نمونه‌های گرافینی که تاکنون سنتز شده اند، نقطه ذوب 300 تا 350 درجه سلسیوس و واکنش پذیری کمی در واکنش‌های تجزیه با اکسیژن، گرما و نور نشان داده اند. طبق محاسبات، نانو روبان‌های گرافین، نیمه‌هادی با محدوده کاف انرژی 0.59 تا 1.25 الکترون ولت هستند. خواص الکترونیکی گرافین و کاف انرژی آن به کرنش مکانیکی پاسخ می‌دهد و با ایجاد کرنش، تغییر می‌کند. کرنش کششی به مقدار 0.15 ، کاف انرژی را 1 الکترون ولت افزایش و کرنش فشاری به مقدار 0.1 ، آن را 0.3 الکترون ولت کاهش می‌دهد [۱۳۵].

۹-۷-۲- کاربردهای گرافین

گرافین، اگرچه به شکلی قابل قبول سنتز نشده می‌تواند کاربردهای موفقیت آمیزی داشته باشد که به اختصار در زیر ارائه می‌شود.

^۱ 4-Nitrophenol

۹-۷-۲-۱- **نانو پر کننده:** گرافاین، به دلیل خواص مکانیکی خوب، ماده امیدوار کننده ای به عنوان پرکننده برای کامپوزیت‌هاست. پراکندگی ورقه‌های کوچک گرافاین در زمینه پلیمری، به افزایش استحکام و سختی منجر می‌شود. پیوند لبه‌های گرافاین باعث چسبیدن مولکول‌های پرکننده به زمینه می‌شود که اثر پرکنندگی، به وسیله پیشگیری از جدایش ورقه گرافاین و زمینه افزایش می‌یابد، گرافاین، انرژی چسبندگی سطحی بالایی دارد که سازوکار ثانویه ای برای چسبیدن ورقه‌های گرافاین به زمینه را فراهم می‌کند، اگرچه، به دلیل رفتار ناهمسان گردی ورقه‌های گرافاین اختلاط با زمینه، به جهت گیری اتفاقی ورقه‌ها و در نتیجه خاصیت ناهمسان گردی کامپوزیت منجر می‌شود. بنابراین، گرافاین می‌تواند جایگزین پرکننده‌هایی مانند الیاف کوچک گرافیت شود [۱۳۶].

۹-۷-۲-۲- **ترانزیستور:** کاف انرژی گرافاین با استفاده از ابزارهای مکانیکی قابل تنظیم است و به تولید آسان ترانزیستور با ویژگی‌های مختلف وابسته به کاف انرژی همچون نسبت خاموش - روشن می‌انجامد [۱۳۷].

۹-۷-۲-۳- **حسگرها:** زوج شدگی گرافاین، اصلاحی مطلوب برای کاربرد در انواع ابزارهای نیمه رساناست که ناحیه کرنش کشسان بالایی نشان می‌دهد و به بازگشت آسان به شکل اولیه و کرنش مجدد بدون تغییر شکل دائمی منجر می‌شود. گرافاین قادر به زوج شدگی الکترومکانیکی کشسان بوده و برای کاربردهای حسگر یا سنجش دما مفید است.

۹-۷-۲-۴- **آب شیرین کن:** بیشتر آب‌های کره زمین، آب نمک یا آب دریاست که ۹۷/۵ درصد از کل آب جهانی را تشکیل می‌دهد. آب شیرین کن، آب تمیزی از آب

دریا تولید می‌کند و می‌تواند مشکل کمبود آب آشامیدنی، کشاورزی و صنعت را حل کند.

پیوندهای دوتایی و سه تایی در گرافین، به ایجاد حفره در میان اتم‌های کربن منجر می‌شود. این مولکول‌ها به گونه‌ای هستند که می‌توانند مولکول‌های آب را از خود عبور دهند، اگرچه برای عبور یون‌های سدیم و کلر به اندازه کافی بزرگ نیستند؛ زیرا هنگام ورود آب، لایه‌ای از مولکول‌های آب را جذب می‌کند. در مطالعه‌ای مشخص شده است که گرافین می‌تواند صددرصد مانع ورود یون‌های Na^+ ، Mg^{2+} ، K^+ ، Cl^- ، Ca^{2+} شود، در حالی که نفوذ پذیری آب نیز بالا باشد [۱۳۸].

۹-۸-۱- گرافون

گرافون، همانند گرافین است با این تفاوت که دارای ۵۰ درصد هیدروژن و با فرمول C_2H است. برخلاف گرافین که هر کربن با هیدروژن پیوند دارد و این پیوند در هر دو طرف لایه‌ها وجود دارد، همچنین هیدروژن‌ها در یک طرف لایه‌ها وجود دارند که در نتیجه هیبرید شدگی مخلوط sp^2 و sp^3 در اتم‌های کربن رخ می‌دهد [۱۳۹].

۹-۸-۱- ویژگی‌های گرافون

بر اساس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مشخص شد که ساختار گرافون، در دمای اتاق پایدار است. همچنین در شرایط پیوند نیمی از کربن‌ها با هیدروژن، یک پیوند قوی بین اتم‌های کربن و هیدروژن ایجاد می‌شود که نه تنها باعث ایجاد اختلال در پیوند خاصیت غیر مغناطیسی و فلزی می‌شود، بلکه باعث می‌شود جفت الکترون اتم کربن که با هیدروژن پیوند ندارد، جفت نشده باقی بماند. مشخص شد که حالت پایه، دارای خاصیت فرو مغناطیس است [۱۴۰].

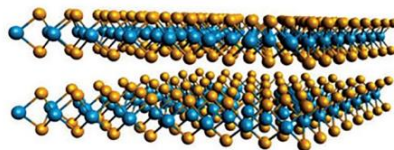
۹-۸-۲- کاربردهای گرافون

با وجود اینکه سنتز گرافون دشوار است و با سختی‌هایی رو به روست، ارزش دارد که درباره کاربردهای گرافون پژوهش‌های بیشتری انجام شود. از کاربردهای آن می‌توان به کاربرد در ترانزیستورها، فروالکترونیک آلی و جذب کننده فیزیکی مولکولی اشاره کرد. در بحث فروالکترونیک، وو و همکاران با استفاده از شبیه سازی نظریه تابع چگالی^۱ (DFT) نشان دادند که مولکول، با جایگزین کردن هیدروژن گرافون با گروه‌های OH، خاصیت فروالکترونیک و قطبش خود به خودی $43/7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ پیدا می‌کند [۱۴۱].

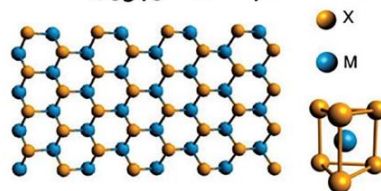
۹-۹-دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMD)

تک لایه‌های دی کالکوژنید فلز واسطه (TMD)، نیمه رسانایی نازک از نوع MX_2 هستند که در آن M، اتم فلز واسطه (W، Mo،) و X، اتم کالکوژن (S، Se یا Te) است. در حالی که یک لایه از اتم‌های M بین دو لایه از اتم‌های X قرار گرفته اند. شکل ۳۶ ساختار TMD را در حالت سه بعدی و دو بعدی نشان می‌دهد [۱۴۲].

(الف) ساختار لایه ای



(ب) شبکه لانه زنبوری



شکل ۳۶: ساختار TMD را در حالت سه بعدی و دو بعدی

¹ Density Functional Theory

بلور توده، TMD از تک لایه‌هایی تشکیل شده است که با نیروی جاذبه و اندروالس نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند. تک لایه‌های TMD دارای ویژگی‌هایی هستند که آن‌ها را از گرافن نیمه فلزی متمایز می‌کند. در واقع تک لایه‌های TMD، MoTe_2 ، WS_2 ، MoSe_2 ، WS_2 و MOS_2 ، کاف انرژی مستقیم دارند و می‌توانند در الکترونیک به عنوان ترانزیستور و در اپتیک به عنوان آشکارساز استفاده شوند [۱۴۳].

۹-۹-۱- ویژگی‌های دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه

نیمه رساناها، در صورتی که کمینه انرژی باند هدایت آن‌ها در موقعیت فضای K^1 برابر با بیشینه باند ظرفیت باشد (یعنی دارای کاف انرژی مستقیم باشند)، معمولاً مؤلفه‌های کارآمدی هستند. کاف نواری MoS_2 توده‌ای، غیر مستقیم است، در حالی که در تک لایه مستقیم و برابر $1/8$ الکترون ولت می‌شود که آن‌ها را به دلیل ضریب جذب بالا، مناسب کاربرد ادوات الکترونیک - نوری می‌سازد. از لایه‌های اتمی MoS ، به عنوان ترانزیستور نوری و آشکارسازهای فوق حساس استفاده شده است. فوتوترانزیستورها ابزارهای مهمی هستند.

بیشتر روش‌های سنتز این ماده دو بعدی همانند سایر مواد دو بعدی، شامل لایه برداری مکانیکی، لایه برداری در فاز مایع با کمک انرژی صوتی، لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار در حضور و عدم حضور جوانه زاست. پارامترهای مؤثر بر رشد در روش CVD به عنوان پرکاربردترین روش به صورت جامع در کاربردهای مختلف بررسی شده اند. مشخص شده است که تأثیر گذارترین پارامترها در این فرایند، جذب اکسیدها روی زیر لایه و وابستگی آن به دما، گوگردار شدن^۱ وابسته به نرخ و فشار نسبی گاز گوگرد و زمان رشد به عنوان پارامتر حیاتی برای مقدار بهینه گوگردار شدن است [۱۴۴].

¹Sulfurization

۹-۹-۲- کاربرد دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه ترانزیستور اثر میدانی

تاکنون ترانزیستورهای اثر میدانی بر پایه WS_2 ، MoS_2 ، WS_2 و WSe_2 ساخته شده اند که علت آن تحرک پذیری الکترون و کاف انرژی مستقیم در آن است. همچنین، ساختار نازک دی کالکوژنیدها باعث شده است که این مواد، گزینه مناسبی برای استفاده در ابزارهای الکترونیکی نازک و انعطاف پذیر باشند.

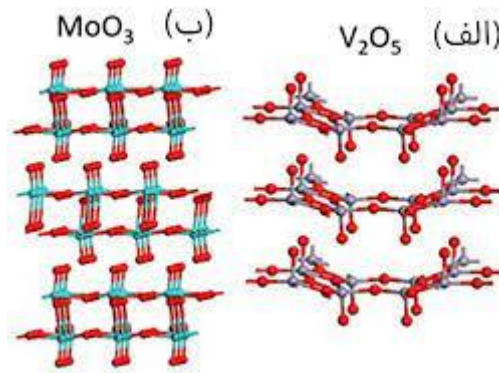
۹-۹-۲-۱- **حسگر:** دی کالکوژنیدها می‌توانند به عنوان حسگر اتمی نازک، جایگزین گرافن شوند. این حسگرها می‌توانند گازها، مایعات و مواد زیست پزشکی مانند پروتئین یا دی.ان.ای را تشخیص دهند. اغلب این حسگرها بر پایه ترانزیستورهای اثر میدان هستند. در واقع، ترانزیستورهای اثر میدانی بر پایه زیست حسگرها، وابسته به گیرنده‌هایی هستند که به تک لایه دی کالکوژنید متصل اند. زمانی که مولکول‌های هدف به گیرنده متصل می‌شوند، در جریان عبوری از ترانزیستور تأثیر می‌گذارند [۱۴۵].

۹-۱۰- اکسید فلزات واسطه (TMO)

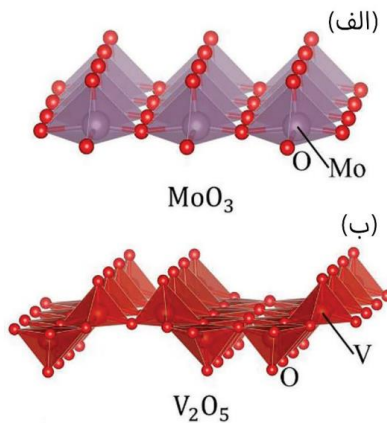
از انواع TMO می‌توان به Ga_2O_3 ، WO_3 ، MoO_3 و V_2O_5 اشاره کرد. طرحواره ساختاری V_2O_5 و MoO_3 در شکل ۳۷ ارائه شده است. در واقع، می‌توان گفت که ساختار آن‌ها حاوی چند وجهی‌هایی است که گوشه‌های خود را به اشتراک می‌گذارند (شکل ۳۸). ترکیبات TMO، به صورت طبیعی به شکل بلورهای لایه ای هیدراته و غیر هیدراته یافت می‌شود. این اکسیدها را می‌توان با استفاده از روش فاز گاز یا مایع، لایه برداری کرد و به نانولایه ای با ضخامت یک یا دولایه با سطوح منتهی شده به اکسیژن رسید که در آب و هوا پایدارند. بسته به سلول واحد TMO، این مواد حاوی یک یا دو لایه اصلی هستند که می‌توان ضخامت آن‌ها را به این تعداد لایه، در نازک ترین شکل و ساختار سطحی پایدار، کاهش داد. بسیاری دیگر از اکسیدهای

واسطه مانند اکسید تیتانیوم یا اکسید روی، به صورت طبیعی، دارای بلورهایی به شکل لایه ای نیستند. در این موارد می توان با روش لایه برداری یا به وسیله لایه نشانی لایه به لایه متناوب نانولایه های نازک را سنتز کرد [۱۴۶].

این مواد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی چشمگیری در کنار تنوع ساختاری فراوان هستند که آن ها را به موادی با قابلیت بالا و مناسب برای کاربردهای نوری، الکترونیکی، حسگرها، باتری ها، سلول های خورشیدی، ابررساناها، ابرخازن ها، کاتالیزورها و پیزوالکتریک ها تبدیل کرده است [۱۴۷].

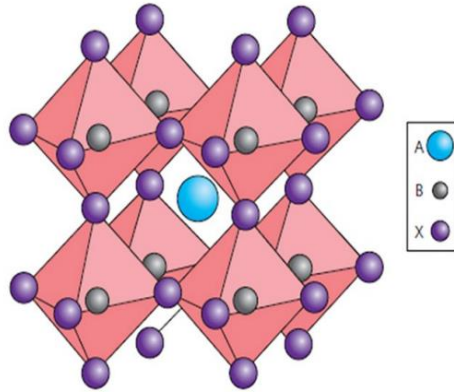


شکل ۳۷: طرحواره ساختاری الف) V_2O_5 و ب) MoO_3



شکل ۳۸: طرحواره ساختاری الف) MoO_3 و ب) V_2O_5

پروسکایت‌های اکسیدی، دسته دیگری از مواد اکسیدی با فرمول کلی ABO هستند که در آن، کاتیون B با شش آنیون محاصره شده است و تشکیل هشت وجهی‌های BX می‌دهند که گوشه‌های خود را در سه بعد به اشتراک می‌گذارند و کاتیون A میان آن‌ها قرار می‌گیرند و بار ساختار را خنثی می‌کنند [۱۴۸].



شکل ۳۹: ساختار بلوری کلی پروسکایت‌ها

پروسکایت‌های دو بعدی اکسیدی شامل لایه‌های ABO_3 هستند که توسط لایه نازکی از اتم‌ها جدا می‌شوند. پروسکایت‌های دو بعدی یا لایه ای به سه نوع رادلسدن پاپر^۱ (RP)، دیون جیکوبسون^۲ (DJ) و اریویلیوس^۳ تقسیم بندی می‌شوند. فرمول عمومی اریویلیوس عبارت است از $[Bi_2O_2] \cdot [A_{(n-1)}B_nO_{3n+1}]$ که در آن، لایه جداکننده، Bi_2O_2 است.

دسته دیون جیکوبسون دارای فرمول عمومی $(MA_{(n-1)}B_nO_{3n+1})$ است. لایه جدا کننده در این شبکه (M) لایه ای از فلزات قلیایی یا لانتانیدهاست. در فاز رادلسدن

¹Ruddelsden-Popper

² Dion-Jacobson

³ Aurivillius

پا پر، لایه جدا کننده می تواند یون های فلزی باشد که بین لایه های تکرار شونده شبکه ABO_3 قرار می گیرد.

خواص ویژه این ترکیبات مانند فرومغناطیسی، فروالکتریک و پایداری گرمای بالا، به دلیل ویژگی های منحصر به فرد اکسیژن است. یون اکسیژن به شدت قطبش پذیر است که باعث می شود ترکیبات TMO با بار زیاد، غیر خطی و ناهمگن، در داخل شبکه باشند و حالت های انرژی ویژه ای نزدیک یا روی صفحات لایه ای ایجاد شوند که کاملاً با حالت سه بعدی و توده ای متفاوت است.

در ترکیبات TMOS با استوکیومتری متفاوت، کاتیون های فلزی می توانند بار و حالت اکسایش متفاوتی را نشان دهند که باعث بروز مشخصه های الکترونیکی متنوع، از فلزی تا نیمه رسانایی با کاف انرژی بالا و نارسانایی شوند.

قرار گرفتن اکسیدها بین فلزها و عایقها، مانند آزمایش های انجام شده روی CoO_2 و کوپرات های لایه ای، غالباً به عنوان ترکیبات TMO شبه دو بعدی در نظر گرفته می شوند. این مواد به دلیل حرکت آزادانه و انتقال الکترون داخل لایه های اکسیدی که به طور ضعیفی جفت شده اند، ممکن است ویژگی های ابررسانایی از خود نشان دهند. برای پایداری TMO شبه دو بعدی و همین طور آلابیدن آنها، از یون های لایه ای مانند لانتانیم و بارییم استفاده می شود [۱۴۹].

۹-۱۰-۱- کاربرد ترکیبات TMO صفحه ای

۹-۱۰-۱-۱- الکترونیک: مواد نیمه رسانا، برای ایجاد ترانزیستور اثر و اجزای میدانی^۲ (FET) به عنوان گیت عایق، حافظه ذخیره کننده انرژی کاربرد دارند. همچنین، مواد فروالکتریک عالی هستند و پسماند^۳ قوی نشان می دهند که به آنها اجازه می دهد

^۱ Cuprate

^۲ Field Effect Transistor

^۳ Hysteresis

مانند ممریستور عمل کنند که به علت خواص ذاتی اکسیدها، خاصیت ابرسانایی از خود نشان می‌دهند و در ذخیره سازی انرژی، به عنوان خازن صفحه ای (ابرخازن‌های خاص) و باتری‌ها استفاده می‌شوند [۱۵۰].

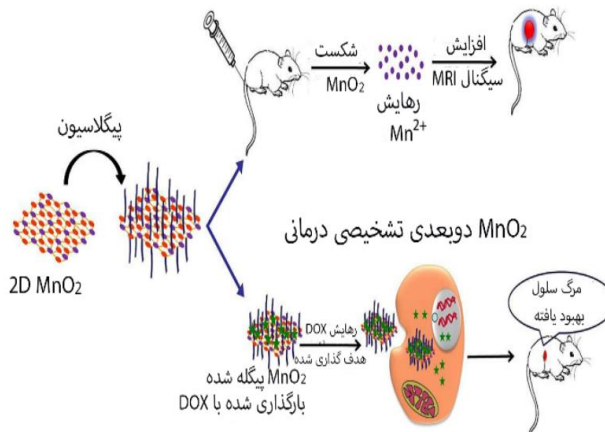
۹-۱۰-۱-۲-تغییر مقاومت: پدیده تغییر مقاومت، اغلب برای تغییر پایه آنیونی در اکسیدهای ساده و پروسکایت‌ها ثابت شده است. ممریستورها با استفاده از اکسیدهایی مانند MnO و ZnO ساخته شده اند. خواص فروالکتریک ترکیبات TMO، مزایای ویژه ای را در ساخت ممریستورها به همراه دارد. در این ساختارها برگشت قطبیده‌در مواد فروالکتریک توسط تغییر میدان الکتریکی، انتقال مرز و در نتیجه مقاومت، وسیله القا می‌شود. در این صورت، عملکرد حافظه تغییر پذیر دارای ویژگی‌هایی نظیر ولتاژ اعمالی کم، مقاومت نسبت روشن/خاموش شدن بالا، زمان برگشت طولانی و تحمل بالاست. بسیاری از این ویژگی‌ها در خصوص هیدرات دو بعدی WO_3 ثابت شده است، به طوری که آب پوشی و کمبود اکسیژن، کافی مهاجرت آنیون‌ها را افزایش می‌دهد [۱۵۱].

۹-۱۰-۱-۳-زیست پزشکی: MnO_2 ، پایداری سطح پگیلاسیون^۱ را بهبود می‌بخشد. ثابت شده است که MnO_2 پگیله شده، عملکردی دوگانه دارد. این نانولایه‌ها، هنگامی که با دوکسوروبیسین^۳ (Dox) به منظور دارورسانی بارگیری می‌شوند، ظرفیت بارگیری دارویی بیشتری از خود نشان می‌دهند. سامانه MnO_2 -Dox پگیله شده، ۵۰/۶ درصد مرگ سلولی دارد در حالی که Dox آزاد، ۲۶/۵ درصد مرگ سلولی دارد. همان طور که در شکل ۴۰ مشخص است، سامانه PEG- MnO_2 در MRI در اثر فروپاشی نانولایه‌های MnO_2 و آزاد شدن یون $Mn(II)$ ، افزایش سیگنال را نشان داده است [۱۵۲].

¹ Doxorubicin

² PEGylation

³ Doxorubicin



شکل ۴۰: عملکرد PEG- با لایه‌های MnO₂ برای کاربردهای درمانی، دارورسانی و تصویر برداری

۹-۱۱-پروسکایت‌های دو بعدی هالیدی

تاریخچه پروسکایت به سال ۱۸۳۰ بر می‌گردد وقتی اولین بار تیتانات کلسیم^۱ (CaTiO) توسط گوستاو رز^۲ کشف شد که به افتخار بلورشناس روسی پروسکی^۳ به نام «پروسکایت» نام گذاری شد. بعد از آن تعریف مواد پروسکایتی، به تمام ترکیبات با ساختار مشابه تیتانات کلسیم، گسترش یافت.

جدیداً، پروسکایت‌های بر پایه‌های فلزی، به دلیل خواص فوق العاده الکتریکی و نوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. فناوری‌های انرژی خورشیدی از میان انرژی‌های تجدیدپذیر، به دلیل دسترسی تابش خورشید در بیشتر نقاط کره زمین بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند [۱۵۳]. از کاربردهای مهم این پروسکایت‌ها می‌توان به سلول‌های خورشیدی اشاره کرد [۱۵۴]. سلول‌های خورشیدی در کاربردهای فضایی یا برای تولید نیرو، استفاده می‌شوند [۱۵۵]. در کل پروسکایت‌ها

¹ Calcium Titanate

² Gustav Rose

³ Perovski

در کاربردهای وسیعی همچون دیودهای نشر نوری، آشکارسازها لیزر و غیره استفاده می‌شوند [۱۵۶].

فرمول شیمیایی پروسکایت‌های هالیدی، مانند بقیه انواع پروسکایت‌ها ABX_3 است که A، کاتیون تک ظرفیتی، مانند کاتیون‌های آلی متیل آمونیوم (MA^+)، فرم آمیدینیوم (FA^+) یا کاتیون‌های عنصری مانند سزیم (Cs^+) یا روبیدیوم (Rb) است، در حالی که کاتیون B، معمولاً سرب (Pb^{2+})، قلع (Sn^{2+}) و ژرمانیوم (Ge^{2+}) است یا در موارد دیگر، بسیاری از کاتیون‌های دیگر از جمله قلیایی‌های خاکی مانند Ca^{2+} (و فلزات واسطه مانند Au^{2+}) و Cu^{2+}) و آنیون X، هالوژن‌ها هستند. همان طور که گفته شد، در این فرمول کاتیون B، با شش آنیون محاصره می‌شود و تشکیل هشت وجهی‌های BX_6 را می‌دهند که گوشه‌های خود را در سه بعد به اشتراک گذاشته اند، در حالی که کاتیون A، میان آن‌ها قرار می‌گیرد.

دو دسته پروسکایت‌های هالیدی، شامل پروسکایت‌های غیر آلی یا معدنی و پروسکایت‌های آلی - معدنی یا هیبریدی است. با قرار دادن یک کاتیون آلی به جای کاتیون عنصری A، نوع هیبریدی به دست می‌آید [۱۵۷].

با وجود خواص جذاب پروسکایت هالیدی، این مواد در برابر گرما، رطوبت و هوای آزاد ناپایدارند که باعث تجزیه و تخریب آن‌ها می‌شود. گزینه جایگزین، استفاده از پروسکایت‌های دو بعدی با کاتیون‌های آلی بزرگ است.

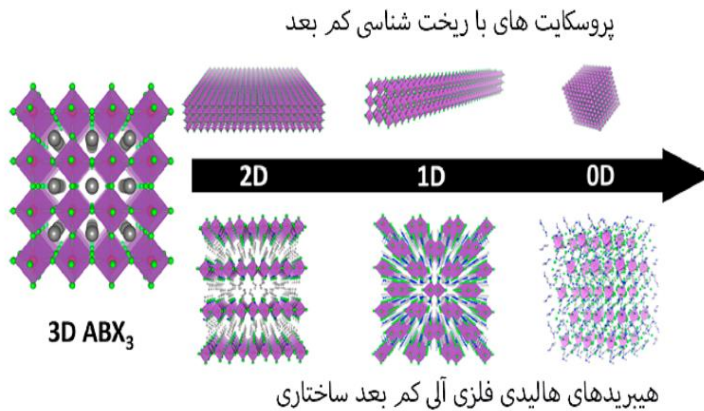
به دلیل قابلیت تنظیم ساختار و سازگاری بالای این مواد، انواع مختلفی از خانواده پروسکایت‌ها با ابعاد کم در ساختار اتمی وجود دارند. بدین معنی که می‌توان از ساختار سه بعدی اصلی پروسکایت‌ها که شامل هشت وجهی‌هایی هستند که در سه بعد، گوشه‌های خود را به اشتراک گذاشته اند، به پروسکایت‌های دو بعدی یا لایه ای که لایه ای از هشت وجهی‌ها هستند، پروسکایت‌های یک بعدی که شامل زنجیره‌هایی از

هشت وجهی‌ها هستند و پروسکایت‌های صفر بعدی که هشت وجهی‌های مجزا و تک هستند، رسید. پروسکایت‌های کم بعد، برخلاف پروسکایت‌های سه بعدی، به دلیل سازگاری با طیف گسترده‌ای از کاتیون‌های آلی با اندازه و گروه‌های عاملی متنوع، طیف وسیعی از مواد با ترکیب و خواص متنوع را در بر می‌گیرند [۱۵۸].

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در پروسکایت‌های کم بعد و توجه بسیاری که به این پروسکایت‌ها شده است، همچنان لفظ پروسکایت‌های کم بعد در سطح اتمی و مولکولی و پروسکایت‌های کم بعد از نگاه ریخت‌شناسی^۱، در بعضی موارد اشتباه گرفته یا به جای هم به کار برده می‌شوند. پروسکایت‌های با ریخت‌شناسی کم بعد، شامل نانو صفحه‌های دو بعدی، نانو میله‌ها و نانوسیم‌های یک بعدی و نقاط کوانتومی صفر بعدی هستند که در یک یا چند بعد محدودیت کوانتومی دارند. ساختار آن‌ها همانند حالت سه بعدی توده‌ای آن‌هاست و فرمول شیمیایی آن‌ها نیز ABX_3 و خواص آن‌ها نیز شبیه حالت سه بعدی به اضافه اثر محدودیت کوانتومی است [۱۵۹].

خواص نوری و الکتریکی پروسکایت‌های با ریخت‌شناسی کم بعد، وابسته به اندازه بلوری آن‌هاست، اگرچه این ویژگی‌ها در پروسکایت‌های کم بعد مولکولی و اتمی، مستقل از اندازه بلورهای آن‌هاست. در داخل ساختار این نوع پروسکایت‌ها، اجزای ساختار مانند لایه‌ها، سیم‌ها یا ردیف‌ها و یا هشت وجهی‌ها، توسط کاتیون‌های آلی از همدیگر جدا می‌شوند. به بیان دیگر منظور از پروسکایت‌های کم بعد در ساختار اتمی، نحوه چینش متفاوت هشت وجهی‌هاست [۱۶۰]. شکل ۴۱ تفاوت این دو دسته بندی را نشان می‌دهد.

¹ Morphological Low Dimensional Perovskite



شکل ۴۱: پروسکایت های با ریخت شناسی کم بعد

۹-۱۱-۱- پروسکایت های هالید دو بعدی از لحاظ ریخت شناسی ذرات

نانوورقه ها، نانوصفحه ها و نانودیسک های پروسکایتی جزء پروسکایت های دو بعدی دسته بندی می شوند. نازک ترین حالت پروسکایت های هالید فلزی دو بعدی شامل یک تک لایه از هشت وجهی هایی است که گوشه های خود را به اشتراک گذاشته اند. به علت تأثیر محدودیت کوانتومی، با کم شدن ضخامت لایه ها، انرژی پیوند اکسایتون ها افزایش می یابد به طوری که برای ضخامت های کمتر از دو لایه، انرژی پیوند اکسایتون ها بسیار زیاد و در حد چند صد الکترون ولت است که باعث ایجاد تغییر قله تابناکی به سمت رنگ آبی می شود [۱۶۱].

این مواد بازدهی کوانتومی نورتابناکی بالایی دارند و در ادوات نانوالکترونیک، نانوفوتونیک مانند سلول های خورشیدی، دیوهای نشر نوری، لیزرها و آشکارسازها استفاده می شوند. چندین روش، از جمله روش محلول و لایه نشانی از فاز بخار، برای

¹ Photoluminescence

سنتز پروسکایت‌های دو بعدی استفاده شده است. علاوه بر آن، از روش لایه برداری، مشابه گرافن نیز در سنتز پروسکایت‌های دو بعدی استفاده شده است [۱۶۲].

۹-۱۱-۲- پروسکایت‌های دو بعدی در ساختار مولکولی و اتمی

(پروسکایت‌های لایه ای)

پروسکایت لایه ای توسط یک کاتیون آلی با اندازه متفاوت شکل می‌گیرد. کاتیون‌های آلی کوچک در داخل هشت وجهی‌های PbX_6 قرار می‌گیرند در حالی که کاتیون‌های بزرگتر به راحتی داخل ساختار قرار نمی‌گیرند و باعث ایجاد ساختار لایه ای می‌شوند [۱۶۳].

در بین ویژگی‌های منحصربه‌فرد پروسکایت‌های دو بعدی یا لایه ای، خواص نوری -الکتریکی آن‌ها مانند ضریب جذب بالا، تحرک پذیری بالای حامل‌ها و عمق نفوذ بالا، آن‌ها را به یکی

از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در کاربردهای انرژی تبدیل کرده است. از کاربردهای آن می‌توان به آشکارسازهای نوری، دیودهای نشر نوری (LED)، سلول‌های خورشیدی و لیزرها اشاره کرد [۱۶۴].

پروسکایت‌های دو بعدی، در مقایسه با حالت سه بعدی، مقاومت بیشتری به گرما و رطوبت بالاتری دارند، اما به دلیل خواص ناهمسان گردی انتقال بار، بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی دو بعدی، زیر ۱۴ درصد و کم باقی مانده است. یکی از راه‌های بهره‌گیری از هر دو خاصیت فوق‌العاده حالت دو بعدی و سه بعدی، استفاده از زمینه پروسکایت دو بعدی و سه بعدی است که بازده بالا و پایداری بالاتری دارد [۱۶۵].

در پژوهشی، گرتزل و همکاران [۱۶۶]، موفق شدند سلول خورشیدی پروسکایتی دو بعدی - سه بعدی با بازده بالای ۲۲ درصد و مقاومت به رطوبت عالی بسازند که با

استفاده از لایه نشانی پروسکایت دو بعدی $RP [(FEA)_2 PbI_4]$ روی پروسکایت سه بعدی انجام شد. در این سلول خورشیدی، کاتیون (FEA^+) نشان دهنده پنتافلوروفنیل اتیل آمونیوم است.

۹-۱۱-۳- کاربردهای پروسکایت‌های هالیدی دو بعدی

همانند سایر مواد دو بعدی پروسکایت‌های دو بعدی نیز دارای انرژی پیوند اکسایتون بالایی هستند که از انرژی گرمایی در دمای اتاق بالاتر است؛ بدان معنا که آن‌ها در دمای اتاق پایدارند. انرژی پیوند اکسایتون‌ها به شدت به تعداد لایه وابسته است. هر چه n بیشتر باشد انرژی پیوند اکسایتون‌ها کاهش می‌یابد؛ زیرا تعداد چاه‌های کوانتومی کمتر است. همچنین با افزایش یا تعداد لایه‌ها به سمت ساختار سه بعدی، تغییر ساختار ایجاد می‌شود که کاف انرژی به علت کاهش اثر محدودیت کوانتومی کاهش می‌یابد [۱۶۷].

۹-۱۲- مواد دو بعدی تک عنصری

انواع مختلفی از مواد با ساختار لایه ای متشکل از دو یا سه عنصر و سامانه‌های پیچیده تر شامل چندین عنصر وجود دارند که می‌توان با لایه برداری به تک لایه یا چندلایه به آن‌ها دست یافت. در مقابل، مواد دو بعدی تک عنصری ای وجود دارند که راه‌های آماده سازی و سنتز محدودی برای آن‌ها وجود دارد. از مزایای مواد دو بعدی تک عنصر می‌توان به کاف انرژی مستقیم و وابستگی آن به ضخامت و شکل لایه‌ها اشاره کرد [۱۶۸].

در ادامه چند ماده دو بعدی تک عنصری معرفی و ویژگی‌های آن‌ها مرور می‌شود.

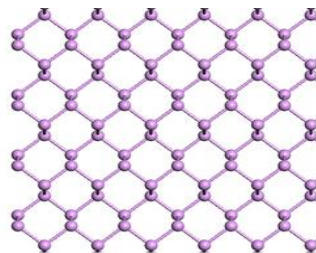
۹-۱۲-۱- مواد دو بعدی گروه ۱۵

اخیراً مواد دو بعدی عناصر گروه ۱۵، به دلیل خواص الکتریکی فوق العاده، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. برخلاف عناصر گروه ۱۳ و ۱۴، مواد دو بعدی بر پایه

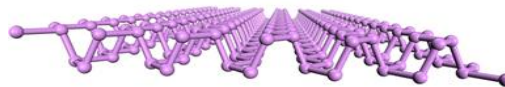
عناصر گروه ۱۵ نیمه رسانا هستند که آن‌ها را نامزد استفاده در دستگاه‌های بر پایه مواد نانو در آینده می‌کند [۱۶۹].

۹-۱۲-۱-۱- فسفرن (فسفر سیاه)

فسفرن تک لایه ای از فسفر سیاه است که خاصیت نیمه رسانا دارد و بیش از یک قرن است که توسط بریجمن^۱ کشف شده است. شکل ۴۲ نمایانگر طرحواره ساختاری فسفرن کم لایه است. فسفر سیاه، مشابه سایر مواد دو بعدی، متشکل از ورقه‌های دو بعدی و برخلاف گرافیت، پیوند بین لایه‌های آن ناشی از هیبریداسیون sp^3 است. فسفر سیاه پایدارترین حالت بلوری با فاز α است [۱۷۰].



(a) Top view



(b) Side view

شکل ۴۲: طرحواره ساختاری فسفرن کم لایه

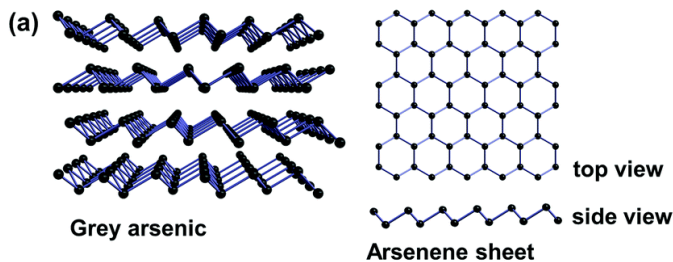
۹-۱۲-۱-۲- آرسنن

آرسنیک سه دگر شکل^۲ افزوی خاکستری زرد و مشکی دارد. آرسنیک خاکستری، رایج ترین و پایدارترین حالت آرسنیک است که ساختار β دارد و شامل لایه‌هایی با

¹ Bridgman

² Allotrope

ساختار لوز وجهی است. وقتی آرسنیک تا دمای ۳۷۰ درجه کلوین حرارت ببیند، ساختار α به دست می‌آید که مشابه فسفر سیاه است. ممکن است آرسن تک لایه، هم به صورت α و هم به صورت β پایدار باشد؛ اما ساختار انرژی پویوند کمتری دارد و پایدارتر است. ساختار اتمی آرسنیک و آرسنن، در شکل ۴۳ نشان داده شده است [۱۷۱].



شکل ۴۳: ساختار اتمی آرسنیک و تک لایه آرسنن

مطالعاتی در خصوص آرسنیک انجام شده که نشان می‌دهد این ماده می‌تواند، با استفاده از روش‌هایی مثل نیروی مکانیکی و ایزومره شدن، به تک لایه آرسن تبدیل شود. آرسنن کم لایه، با استفاده از اعمال امواج فراصوت به آرسنیک تحت اتمسفر نیتروژن در آن متیل ۲ - پیرولیدون (NMP)، سنتز شده است [۱۷۲].

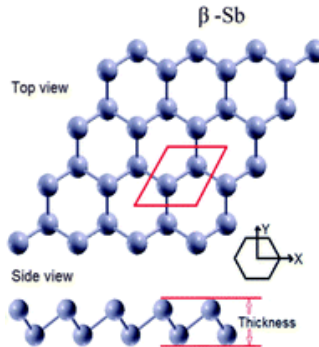
۹-۱۲-۱-۳- آنتیمون

در شرایط عادی، سه فاز برای آنتیمون توده ای شناخته شده است: آنتیموان خاکستری، آنتیموان مشکی و آنتیموان منفجر شونده. از بین آن‌ها پایدارترین حالت، آنتیموان خاکستری است که ساختار آن، مشابه آرسنیک خاکستری است و ساختار

¹ N-methyl-2-Pyrrolidone

² Explosive

لوز وجهی دارد و فاز آن β است و همچنین، پایدارترین حالت آنتیمون تک لایه حالت β است [۱۷۳]. (شکل ۴۴).



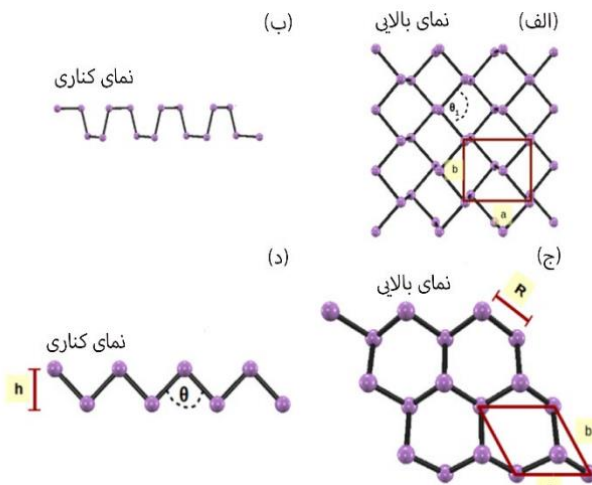
شکل ۴۴: ساختار تک لایه فاز β آنتیمون (الف) دید از بالا (ب) دید از کنار

بنابر پیش بینی‌های پژوهش‌های نظری، آنتیمون‌ها در زمینه‌های اپتوالکترونیک، الکتروکاتالیست، ذخیره انرژی و درمان سرطان کاربرد دارند [۱۷۴]. باتری‌های یون سدیم به علت هزینه کم، فراوانی و دوستدار محیط زیست بودن، برای ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته اند. در این کاربرد آنتیمون‌ها می‌توانند به عنوان آند، برای ذخیره سدیم استفاده شوند؛ زیرا ظرفیت نظری ذخیره سدیم بالایی، معادل ۶۶۰ میلی آمپر ساعت بر گرم و پتانسیل تخلیه کم، حدود ۰/۵ ولت را از خود نشان می‌دهند [۱۷۵].

اولین گزارش‌های ارائه شده از کاربرد عملی آنتیمون، توسط وانگ و همکاران [۱۷۶] بود. آن‌ها از آنتیمون، به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده کردند که در مقایسه با سلول بدون لایه انتقال دهنده حفره، ۳۰ درصد افزایش انتقال حفره و جریان نشان داد.

۹-۱۲-۱-۴- بیسموتن

بیسموت به صورت توده ای، تنها یک فاز پایدار β لوز وجهی دارد که به صورت طبیعی لایه لایه است و خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. تک لایه بیسموتن در حالت β ، پایدارترین حالت را داراست. ساختار فازهای بیسموتن در شکل ۴۵ آورده شده است.



شکل ۴۵: طرحواره ساختاری بیسموتن؛ الف) حالت α بیسموتن از حالت بالا، ب) ح α بیسموتن از کنار، ج) حالت β بیسموتن از بالا، د) حالت β بیسموتن از کنار

بیسموتن در بین عناصر گروه ۱۵، پایدارترین ماده دو بعدی در هوای آزاد است. این ادعا، با استفاده از طیف نگاری رامان از یک بیسموتن تازه سنتز شده و ثابت بودن پیک‌ها در مدت ۳۵ روز و عدم تغییر ناهمواری سطحی که به کمک آنالیز AFM مشخص شد اثبات شده است [۱۷۷].

به علت سنگینی بیسموتن و عدد اتمی بالا، اثر جفت شدگی اسپین - اوربیتال در کاف انرژی تأثیر می‌گذارد و مقدار آن، بدون در نظر گرفتن اثر جفت شدگی اسپین -

اوربیتال حدود 0.80 الکترون ولت است و با در نظر گرفتن این اثر، مقدار آن 0.30 الکترون ولت است که روندی کاهشی را نشان می‌دهد [۱۷۸].

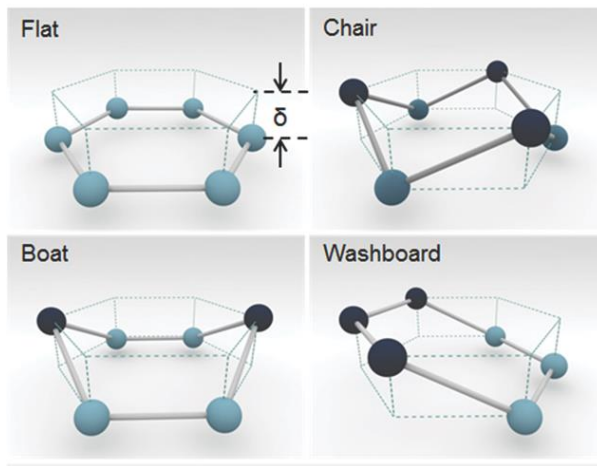
از کاربردهای بیسموتن می‌توان به ذخیره انرژی به ویژه در باتری‌ها اشاره کرد. یکی از این موارد، الکترودهای باتری‌های سدیمی هستند که اهمیت ویژه‌ای در این حیطه دارند. گنجایش بالا با قابلیت بارگیری بالای جرم، یکی از عوامل مهم در الکترودهای باتری است. یکی از مواد مورد توجه برای آند، بیسموتن با گنجایش حجمی نظری 3800 میلی آمپر ساعت بر سانتی متر مکعب و قابلیت آلیاژسازی دلخواه با سدیم است. یکی از چالش‌های اساسی، افزایش حجم ناشی از بارگذاری سدیم در ساختار است. بیسموتن به دلیل فاصله مناسب بین لایه‌ها، قابلیت بیشتری برای جای دادن سدیم در ساختار دارد [۱۷۹].

۹-۱۲-۲- مواد دو بعدی عناصر گروه ۱۴

مواد دو بعدی عناصر گروه ۱۴، به دلیل آرایش الکترونی یکسان با اتم کربن، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. حالت دو بعدی آن‌ها شامل سیلیسن، ژرمان و استان است. مسئله اصلی در این مواد این است که در طبیعت، در حالت عادی به صورت لایه‌ای وجود ندارند و برای سنتز به زیرلایه مناسب نیاز دارند.

این وابستگی به زیر لایه مناسب، کاربری آن‌ها را برای استفاده در ادوات الکترونیکی، محدود و لایه برداری آن‌ها را با مشکل مواجه می‌کند. اتم‌های گروه ۱۴ در ساختارهای لانه زنبوری، مانند گرافن در صفحات وجود دارند. همان طور که در شکل ۴۶ نشان داده شده است، مواد دو بعدی عناصر گروه ۱۴، برخلاف ساختار صفحه‌ای گرافن سیلیسن و ژرمان و استان به واسطه هیبریداسیون متفاوت، ساختار هگزاگونال خمیده دارند.

هیبریداسیون در گرافن sp^2 و در مابقی عناصر sp^3 است. بسته به این که خمیدگی در کدام نقطه رخ دهد، ساختار این عناصر شامل سه حالت صندلی، قایق و موج شکن است. [۱۸۰].

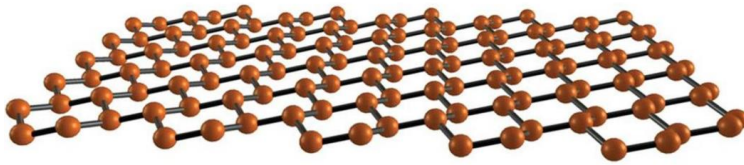


شکل ۴۶: انواع ساختارهای هگزاگونال خمیده: الف) صندلی، ب) مسطح، ج) تخته شست و شو و د) قایقی

۹-۱۲-۲-۱- سیلیسن

سیلیسن، یک لایه خمیده سیلیسیم با اعوجاج حدود 0.044 نانومتر نسبت به صفحه صاف است و بعضی از خواص آن نظیر شبه فلز بودن بدون کاف انرژی و فرمیون دیراک بدون جرم شبیه گرافن است، اما جفت شوندگی اسپین - اوربیتال قوی و کاف انرژی قابل تنظیم، آن را از گرافن متمایز می‌سازد. واکنش هیدروژنه شدن سیلیسن بیشتر از گرافن گرمزاست. شکل ۴۷ ساختار تک لایه سیلیسن را نشان می‌دهد [۱۸۱].

¹Dirac Fermion



شکل ۴۷: تک لایه سیلیسن که به صورت خمیده است.

۹-۱۲-۲-۲- ژرمانن

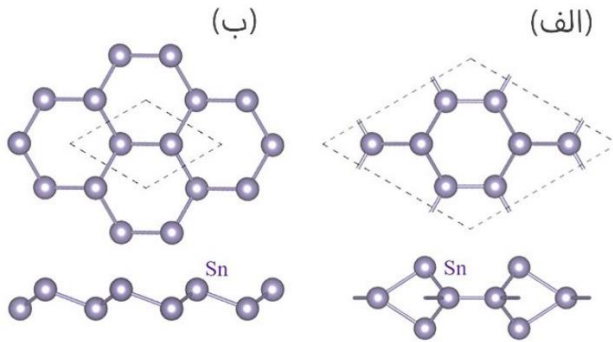
ژرمانن، یک تک لایه موجی شکل و خمیده ژرمانیومی است که از لحاظ ساختاری شبیه سیلیسن است. آن‌ها در ساختار نواری خود دارای مخروط دیراک هستند و جفت شدگی اسپین - اوربیتال بیشتری (۲۳ میلی الکترون ولت) از سیلیسن و گرافن دارند. تک لایه ژرمانن، دارای کاف انرژی مستقیم $1/59$ الکترون ولت است و به دلیل تحرک پذیری بالای حامل‌ها و توانایی ذخیره یون لیتیم، در مواردی مانند باتری، ترانزیستور و کاتالیز نوری کاربرد دارند.

در پژوهش انجام شده توسط اونگون و همکاران نشان داده شد که جذب ژرمانیوم اضافی روی ورقه ژرمانن، باعث تشکیل واحدهای دمبلی می‌شود که هر کدام، با دو اتم ژرمانیوم خارج از صفحه (یکی در هر دو جهت صفحه) قرار دارند. دمبل‌ها یکدیگر را جذب می‌کنند. نظم در تکرار ساختارهای دمبلی می‌تواند به فازهای پایدار اضافی ژرمانن با خواص الکترونیکی و مغناطیسی و کاف انرژی غیر مستقیم منجر شود [۱۸۲].

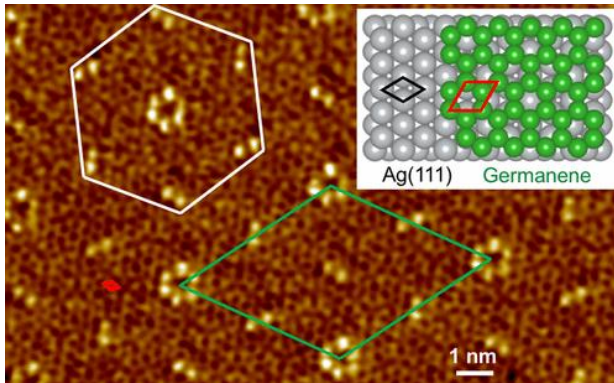
۹-۱۲-۲-۳- استاتن

استاتن یک تک لایه موجی و خمیده از قلع است. اولین بار در سال ۲۰۱۵ استاتن روی Be_2Te_3 رشد داده شد. استاتن به کرنش عیوب آلیاژگی و میدان الکتریکی

بسیار حساس است. شکل ۴۸ ساختار استانن را نشان می‌دهد. با افزودن اتم‌های اضافی قلع، ساختار دمبلی، شکل می‌گیرد [۱۸۳].



شکل ۴۸: الف) ساختار دمبلی استانن و ب) ساختار استانن با خمیدگی و موج کم

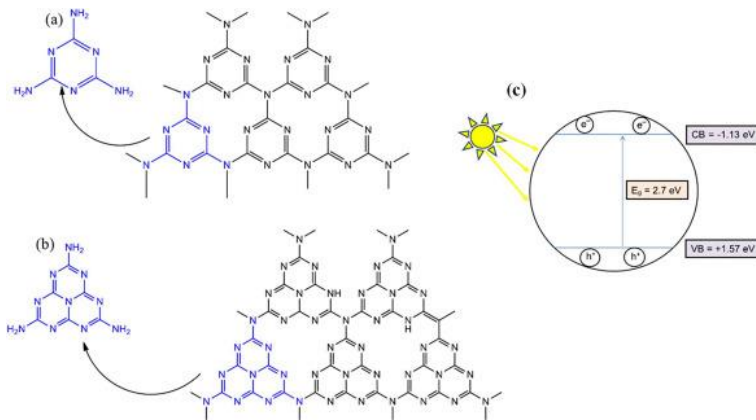


شکل ۴۹: طرح واره ساختاری و تصویر STM ژرمانن روی زمینه Ag(111)

۹-۱۳- کربونیتريد گرافیتی

یک نیمه رسانای آلی متشکل از ساختار تک لایه با اتم‌های متناوب کربن و نیتروژن است که به علت شباهت‌های ساختاری و الکترونیکی با گرافن، اهمیت زیادی دارد. پیوند کووالانسی کربن-نیتروژن و برهم کنش واندروالسی لایه‌ها به پایداری ساختار آن منجر می‌شود.

- **ویژگی‌ها:** از جمله خواص این ماده می‌توان به کاف انرژی قابل تنظیم، پایداری حرارتی، پایداری در برابر اسید و توزیع نسبتاً آسان به علت دافعه بین لایه‌ها اشاره کرد. شکل ۵۰، ساختار حلقه ای واحدهای اولیه تکتونیک^۱ تریازین و هپتازین را برای تشکیل آلوتروپ‌های کربونیتريد گرافیتی نشان می‌دهد که اتم‌های نیتروژن تقریباً جایگزین اتم‌های کربن می‌شوند [۱۸۴].



شکل ۵۰: ساختار کربونیتريد گرافیتی: الف) هپتازین و ب) تریازین

۹-۱۳-۱- کاربرد کربونیتريد گرافیتی

۹-۱۳-۱-۱- کاتالیزور: از نیمه رسانای کربونیتريد گرافیتی، به دلیل پایداری شیمیایی بالا به صورت گسترده به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که کاتالیزور ویژه Pd/g-C₃N₄، نمونه ای از آن است.

۹-۱۳-۱-۲- **حسگر:** کربونیتريد گرافیتی، خاصیت نورتابناکی مشابه مواد نیمه رسانا از خود نشان می‌دهد. این ماده، زمانی که در حلال، تحت تابش فرابنفش (UV) حل می‌شود، به علت کاف انرژی مستقیم (۲/۷ الکترون ولت) در محدوده ۴۵۰ نانومتر

¹ Tectonic

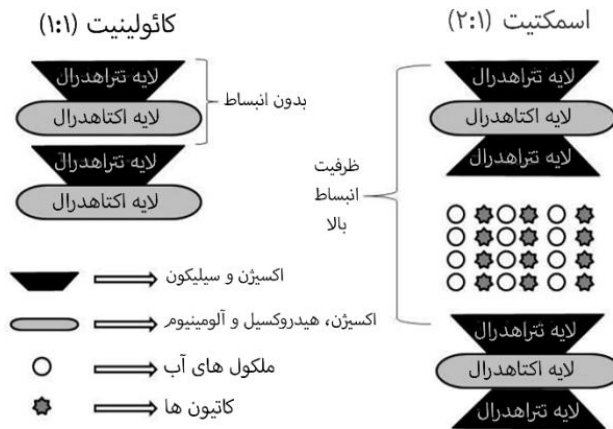
نورتابناکی آبی منتشر می‌کند. نانولایه‌های کربونیتريد گرافیتی در کنار خاصیت نورتابناکی به یون‌های مس، به عنوان حسگر شیمیایی خاموش شونده، پاسخ قوی می‌دهند [۱۸۵].

۹-۱۴- رس‌های دو بعدی

اولین ماده در خانواده رس‌های آنیونی طبیعی در سال ۱۸۴۲ هیدروتالسیت^۱ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ با فرمول مولکولی بود. مواد معدنی رسی، براساس لایه بندی ورقه‌های چهار ضلعی و هشت ضلعی طبقه بندی می‌شوند. در نوع ۱:۱ مواد معدنی رسی هر لایه ورقه هشت ضلعی با لایه ای از ورقه چهار ضلعی مرتبط است و هر لایه روی دیگری قرار دارد. در نوع ۱:۲ ترکیبات رسی یک لایه تک صفحه ای هشت ضلعی بین دو لایه چهار ضلعی قرار گرفته است (شکل ۵۱).

در رس‌های نوع ۱:۱، لایه‌ها توسط نیروهای واندروالس و پیوند هیدروژنی ضعیف حفظ می‌شوند. یکی از مواد معدنی رسی مهم در خانواده رس‌های ۱:۱ کائولینیت است که یک رس خنثی با واکنش پذیری کم و بدون تورم است [۱۸۶].

¹ Hydrotalcite



شکل ۵۱: طرح واره ساختاری رس های ۱:۱ و ۱:۲

۹-۱۴-۱- رس سیلیکاتی نانوماده زیست فعال در کاربردهای پزشکی

چند دهه است که رس های سیلیکاتی، به عنوان آنتی اسیدها و کرم های موضعی به طور گسترده در پزشکی مدرن استفاده می شوند، اما کاربرد آن ها به عنوان مواد زیست فعال به تازگی آغاز شده است. نانوذرات رسی دو بعدی مورد استفاده در مهندسی زیست پزشکی، معمولاً سیلیکات های لایه ای هستند که قطر آن ها بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و ضخامتی معادل ۱ نانومتر دارند. مفیدترین نانوذرات رسی برای کاربردهای پزشکی، نانوذرات با ساختار لایه ای متمایز است که روی سطح هر ذره بار منفی دائمی و در امتداد لبه ها، بار مثبت ایجاد می شود که به این نانوذرات، ظرفیت بارگذاری بالای دارویی پایدار آبی و ویژگی های رقیق شوندگی برشی می دهد و همین طور واکنش پذیری بین نانومواد سلولی را افزایش می دهد [۱۸۷]. در میان سیلیکات های موجود در این ساختار لاپونیت^۱، گسترده ترین گروه موادی است که برای کاربردهای زیست پزشکی بررسی شده اند [۱۸۸].

¹ Laponite

بررسی نظام مندی درباره زیست سازگاری نانوذرات رسی انجام نشده است، اما در مقایسه با سایر نانومواد دو بعدی بیشتر شناخته شده اند. در آزمایش‌های انجام شده در داخل بافت زنده و خارج آن، یکی از رس‌ها به عنوان مثال رس اسمکتیتی^۲ (لایونیت)، سمیت سلولی و زیست سازگاری مطلوبی را نشان داده و در داخل بدن، تخریب نانوذرات اسمکتیتی مشاهده شده است. تجزیه نانوذرات رس در بین نانومواد دوبعدی نیز تقریباً بی نظیر است. نانوذرات سیلیکاتی، نه تنها از نظر سمیت، یا سلول‌های انسانی سازگاری کوتاه مدت دارند، بلکه مشخص شده که چسبندگی سلول و بقا روی سطوح هیدروژل^۳، را هم افزایش می‌دهند. نانو بنتونیت، به عنوان یکی از ارزان ترین و مشهورترین نانورس‌ها در تولید انواع نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر نانو رس‌ها بیشترین توجه را به خود جلب کرده است که در کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف تا کاربردهای پزشکی قابل استفاده است [۱۸۸].

۹-۱۴-۲- لایونیت

لایونیت گروه مواد معدنی رسی از نوع ۱:۲ است و شامل لایه‌های هشت ضلعی اتم منیزیم است که این لایه‌ها، بین لایه‌های چهار ضلعی اتم‌های سیلیکون مرتبط با اتم‌های سدیم قرار گرفته اند. لایونیت، مواد رسی دو بعدی به شکل دیسک با فرمول تجربی

$Na^{+0.7} [Si_8-Mg_{5.5}Li_{0.3}O_{20}(OH)_4]$ است. لایونیت معمولاً دارای اندازه ذرات ۲۵ تا ۳۰ نانومتر و ضخامت ۱ نانومتر است که سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی خوبی فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها باعث شده از آن‌ها در انتقال دارو و مبادله یون

¹ In vitro & In vivo

² Smectite Clay

³ Hydrogel

استفاده شود. برخلاف کائولینیت، به دلیل آب پوشی کاتیون‌های موجود در لایه‌ها، حجم لاپونیت در آب افزایش می‌یابد [۱۸۹].

۹-۱۴-۳- هیدروکسیدهای دولایه ای

هیدروکسیدهای دولایه ای (LDH) که به عنوان رس آنیونی نیز شناخته می‌شوند، در طبقه مواد رسی دو بعدی قرار می‌گیرند. هیدروکسیدهای دولایه ای دارای فرمول کلی $M_2^{1-x} M_x^{3+} (OH)_2 [A^{p-x/p}]^{x+} \cdot mH_2O$ هستند که M^{2+} و M^{3+} ، به ترتیب، کاتیون‌های فلز دو ظرفیتی و سه ظرفیتی هستند.

ترکیبات LDH به عنوان نانوکاتالیزور مبدل یونی پرکننده در کامپوزیت‌های پلیمری و جاذب کاربرد گسترده ای دارند. مواد رسی دو بعدی به دلیل سطح ویژه وسیع، فضای بین شبکه زباد، حساسیت به pH و زیست سازگاری مناسب، به گزینه فوق العاده ای برای تحویل دارو یا انتقال ژن تبدیل شده اند. در واقع ترکیبات LDH می‌توانند مانند انتقال دهنده‌های مواد معدنی بالقوه برای دی.ان.ای، ژن‌ها و سایر زیست مولکول‌های آنیونی با مزیت اضافی حلالیت در محیط اسیدی عمل کنند [۱۹۰].

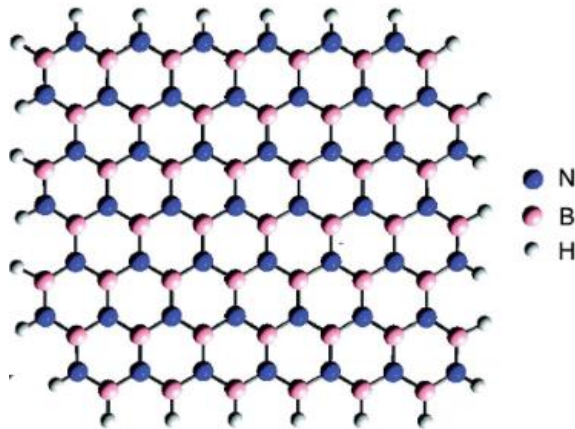
۹-۱۴-۳-۱- کاربردهای ترکیبات LDH

در مقایسه با رس‌های سیلیکاتی، نانوذرات LDH، چگالی بار لایه ای بالاتری دارند و برای تک لایه کردن نانولایه‌ها به اصلاح کننده‌های شیمیایی یا ترکیبات بین لایه ای بیشتری نیاز است. ترکیبات LDH، به دلیل مشکلات روش‌های لایه برداری کمتر از رس‌ها گسترش یافته اند. چگالی بار بیشتر، به اتصال قوی تر نانوذرات LDH به قسمت‌های غیر یونی می‌انجامد. نانوذرات LDH، به علت سمیت کم و توانایی برقراری پیوند غیر کوالانسی غیر یونی با مولکول‌های دارویی و مواد ژنتیکی، در کاربرد دارورسانی شده توجه زیادی را جلب کرده اند.

نانو کامپوزیت‌های LDH، در مقایسه با داربست‌های پلیمری، خواص مکانیکی و حرارتی بهتری دارند. اضافه کردن نانوذرات LDH به لایه پلیمری منجر به افزایش سختی مکانیکی می‌شود. ترکیبات LDH زیست سازگاری عالی، چگالی بار زیاد و توانایی تبادل یونی دارند و امکان کنترل رهایش دارو در مقادیر مختلف pH دارند و همین طور جذب سلولی بالایی دارند. این ویژگی‌ها موجب شده است که ترکیبات LDH برای دارورسانی گزینه مناسبی باشند. از دیگر مزایای نانولایه‌های LDH در دارورسانی، امکان استفاده برای انواع سلول‌های خاص (مانند بافت سرطانی) و محبوس شدن آن‌ها در سلول است. این مواد، توانایی ممانعت از آزاد شدن زود هنگام دارو را دارند که این ویژگی برای داروهای سمی، اهمیت فراوانی دارد [۱۹۱].

۹-۱۵- نیتريد بور هگزاگونال

این ماده نیز مانند گرافن دارای ساختاری لایه ای است که گاهی اوقات به عنوان "گرافن سفید" نامیده می‌شود. این ماده شبکه ای است که به طور متناوب توسط اتم‌های B و اتم‌های N مرتب شده اند. یک صفحه دو بعدی با تشکیل شبکه شش ضلعی، به شکل لانه زنبوری آرایش یافته است. طرحواره ساختاری نیتريد بور هگزاگونال در شکل ۵۲ نشان داده شده است. نیتريد بور هگزاگونال عایقی ویژه با کاف انرژی بزرگ (۵/۷ الکترون ولت)، پایداری دی الکتریک پایین، هدایت حرارتی بالا و استحکام مکانیکی عالی است [۱۹۲].



شکل ۵۲: طرحواره ساختاری نیتريد بور هگزاگونال

۹-۱۵-۱- کاربرد نیتريد بور هگزاگونال

۹-۱۵-۱-۱- کاربرد نیتريد بور هگزاگونال جهت روان کاری

هسته اتم N و اتم B توسط یک اوربیتال sp^2 ترکیب می‌شوند تا یک پیوند S قوی تشکیل دهند. لایه میانی تشکیل شده توسط نیروهای ضعیف واندروالسی به گونه ای است که می‌تواند به راحتی بین لایه‌ها بلغزد و دارد، بنابراین خواص روانکاری دارد [۱۹۳].

۹-۱۵-۲- کاربرد نیتريد بور هگزاگونال به عنوان زیر لایه یا دی الکتریک

مزیت، h-BN، به عنوان بستر و زمینه در مقایسه با SiO_2 ، عدم تحرک شیمیایی و صافی سطح بدون پیوندهای آزاد و تله‌های بار الکتریکی است [۱۹۴].

۹-۱۵-۳- کاربرد زیست پزشکی نیتريد بور هگزاگونال

به علت حلالیت کم، کاربرد آن در دارورسانی (مانند گرافن)، محدود است. ساختاری از h-BN که نقاط کوانتومی گرافن^۱ (GQD) در آن گنجانده شده،

^۱Graphene Quantum Dot

فلوئورسانس سبز حلالیت بیشتر پایداری و سمیت کمتری را روی سلول‌های HeLa نشان داده اند. اثر نفوذ سلولی و فلوئورسانس قوی موجب شده است که از آن به عنوان حسگر زیستی استفاده شود. علاوه بر آن کاربرد h-BN که نقاط کوانتومی گرافن در آن گنجانده شده به عنوان نانولوله فلوئورسنت سبز در تصویر برداری سلولی ثابت شده است. همچنین نقاط کوانتومی نیتريد بور در موارد مختلفی مانند عکس برداری و حسگرهای زیستی به کار می‌روند که در بسیاری از روش‌ها، از طریق دو بعدی سازی و سپس کاهش ابعاد به دست می‌آیند. برای مثال در گزارشی از نقاط کوانتومی نیتريد بور دو بعدی که توسط لایه برداری مکانیکی شیمیایی سنتز شده بودند برای ساخت حسگر ویتامین C استفاده شد [۱۹۵].

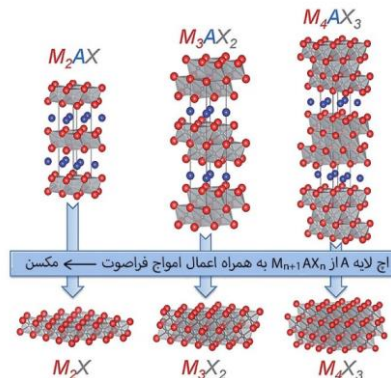
۹-۱۶-مکسین

مکسین گروه جدیدی از کاربیدها یا نیتريد‌های فلز واسطه دو بعدی هستند که با حذف فلز انتخابی عنصر A از یک مکس فاز به وسیله فرایند حکاکی کردن تولید می‌شوند. فرمول عمومی مکس فازها $M_{n+1}AX_n$ است که M فلز واسطه، A عنصری از گروه ۱۳ یا ۱۴ جدول تناوبی، X کربن یا نیتروژن و n برابر با یک دو یا سه است [۱۹۶].

1		M										A						X		Tx		11													
1	H																			11															
2	He																			11															
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
6.94	9.01											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18																		
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
22.99	24.30											26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95																		
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80																		
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	97.91	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29																		
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
132.91	137.33	138.91	178.49	180.95	183.85	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)																		
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		
(223)	(226)	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(232.04)	(231.04)	(238.03)	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)													

شکل ۵۳: عناصر شیمیایی تشکیل دهنده مکسین

طرحواره ساختاری مکس فازها در شکل ۵۴ نشان داده شده است. مکس فازها دارای ساختار هگزاگونال لایه ای هستند، به طوری که لایه‌های تقریباً فشرده هستند و اتم‌های X محل‌های هشت وجهی را پر می‌کنند. بنابراین عنصر A، بین لایه‌های $M_{n+1}X_n$ قرار می‌گیرد که به صورت فلزی به عنصر M متصل می‌شود. مکسین‌ها در محلول آبی به دلیل سطوح منتهی شده به هیدروکسیل یا اکسیژن، آب دوست هستند [۱۹۷].



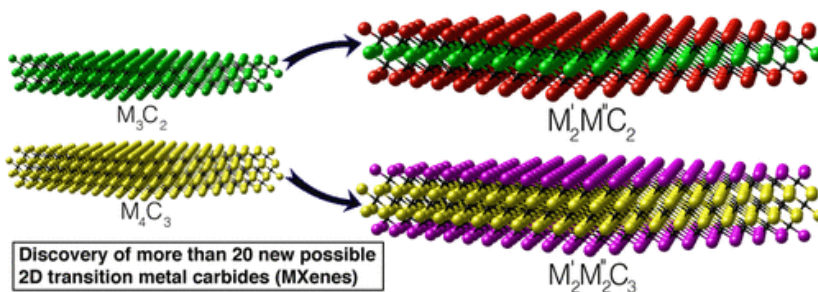
شکل ۵۴: طرحواره ساختاری مکس فازها

پسوند ene در MXene به علت شباهت با گرافن از نظر خصوصیات شکل شناسی الکتریکی و مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیبات مختلف و محلول‌های جامد به خانواده MAX تنوع زیادی می‌بخشد که خانواده بزرگی از اعضای مکسین مورد بحث قرار می‌گیرد [۱۹۸].

۹-۱۶-۱- مکسین با دو فلز واسطه

مکسین با دو فلز واسطه، کاربید مکسین سنتز شده متشکل از دو فلز واسطه است. مکسین در این خانواده جدید دارای فرمول عمومی $M_2'M''C_2$ هستند که M' و M'' فلزات واسطه متفاوتی هستند. شکل ۵۵ ساختار مکسین و مکسین با دو فلز واسطه را نشان می‌دهد. کاربیدهای سنتز شده با دو فلز عبارتند از $Mo_2Ti_2C_3$ و Cr_2TiC_2 . Mo_2TiC_2

در این مکسین‌های خاص، اتم‌های Mo یا Cr، در لبه‌های بیرونی مکسین قرار دارند و این اتم‌ها، خواص الکتروشیمیایی مکسین را کنترل می‌کنند [۱۹۹].



شکل ۵۵: الف) طرحواره ساختاری مکسین (ب) ساختار مکسین با دو فلز واسطه (ج) هر مکسین می‌تواند دست کم سه گروه منتهی به سطح مختلف (OH, O, F) داشته باشد.

۹-۱۶-۲- رس مکسین

اگر سطح لایه مکسین $X_n M_{n+1}$ ، پس از خروج Al، به O، OH و F منتهی شود، فرمول مکسین به صورت $M_{n+1}X_nT_x$ تعریف می‌شود که T، بیانگر O، OH و F است.

برای موارد $Ti_3C_2T_x$ و Ti_2CT_x ، حکاکی کردن با هیدروفلوریک اسید غلیظ، موجب باز شدن ساختار لایه ای (که برای سایر ترکیبات مکسین رایج است) می شود. مواد برای پراکنده سازی در تعلیق^۱ باید با پیش سازنده هایی از قبیل دی متیل سولفواکسید گنجانده شوند. با این حال، هنگامی که حکاکی کردن با هیدروکلریک اسید و عنوان به لیتیوم فلوراید، منبع فلوراید انجام می شود، ساختار با فاصله بین لایه های بزرگ تر، احتمالاً به دلیل مقادیر آب بینابینی، فشرده تر می شود. هنگام هیدراته شدن، رس مکسین قابل انعطاف است و می تواند به شکل مورد نظر قالب گیری شود (شکل ۵۶) و پس از خشک شدن سخت شود. با این حال، برخلاف بسیاری از رس ها، مکسین، هنگام خشک شدن، هدایت الکتریکی بالایی از خود نشان می دهد و همین طور دارای طبیعت آب دوستی است به گونه ای که ورقه های دوبعدی تک لایه در آب بدون عامل سطح فعال پراکنده می شوند [۲۰۰].



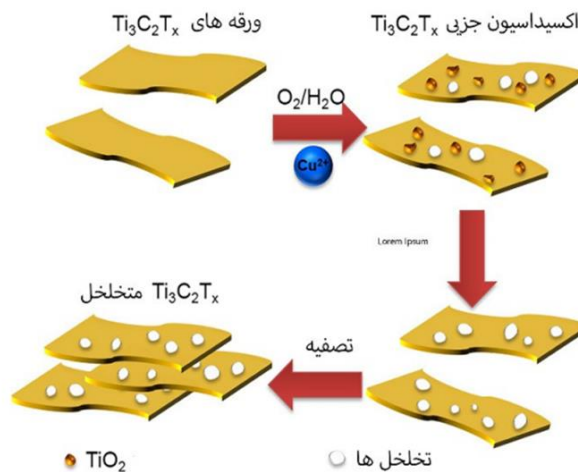
شکل ۵۶: مکس حکاکی فاز شده در محلول اسید و نمک فلورید، محصول حاصل پس از شست و شو، مانند رس رفتار می کند و انعطاف پذیر و شکل پذیر است یا می تواند روی زمینه ای کشیده شود و به صورت پوشش رسانا باشد.

¹ Suspension

² Surfactants

۹-۱۶-۳- مکسین های متخلخل

مکسین های متخلخل (Ti_3C_2, Nb_2C, V_2C) از طریق حکاکی کردن شیمیایی در دمای اتاق تولید می شوند (شکل ۵۷). Ti_3C_2 متخلخل دارای سطح ویژه بزرگ تر و ساختار بازتر است و می تواند به عنوان فیلم انعطاف پذیر، با افزودن نانولوله های کربنی (CNT) یا بدون آن فیلتر شود. ساخت فیلم های P- Ti_3C_2/CNT توانایی ذخیره سازی یون های لیتیم را بهبود می بخشد [۲۰۱].



شکل ۵۷: طرح واره ورقه های مکسین برای ایجاد مکسین متخلخل

۹-۱۶-۴- کاربرد مکسین

۹-۱۶-۴-۱- سنسور شیمیایی

مکسین ها می توانند به صورت انتخابی مولکول های زیستی مانند (گلوکز، دوپامین) و مولکول های کار (مانند NH_3 , NH_4) را از طریق کنترل مورفولوژی و اصلاح سطح جذب کنند و در نتیجه خواص الکتریکی آن ها را تغییر دهند. با این حال، عناصر اصلی مکسین ها عناصر (لایه M) برخی از فلزات واسطه مانند Ti , Ta و N

¹ Glucose

² Dopamine

هستند که نسبت به موجودات بیولوژیکی نسبتاً بی اثرند. آزمایشات درون بدن موجودات زنده نشان داد که ترکیبات مکسین می‌تواند تجزیه شده و از بدن موش‌ها حذف شود، بنابراین زیست سازگاری خوبی دارند. مکسین‌ها در کاربرد زیست محیطی نیز به دلیل تشخیص آلودگی‌ها مواد امیدوار کننده ای هستند. برای مثال زیست حسگر Ti_3C_2 - تیروزیناز^۲ می‌تواند برای تشخیص فنل^۳ استفاده شود. مکسین‌ها، در تشخیص گازهای سمی نیز مفیدند و می‌توانند مانند حسگر گازی عمل کنند. مکسین می‌تواند استون ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) و آمونیاک (NH_3) را تشخیص دهد که به ترتیب در تشخیص بیماری‌هایی مانند دیابت و زخم معده موثرند [۲۰۲].

۹-۱۶-۴-۲- ذخیره انرژی

به دلیل رسانایی الکتریکی بالا و توانایی یون‌ها برای انتشار و نفوذ آسان بین لایه‌ها، مکسین‌ها گزینه‌های خوبی به عنوان الکتروود برای باتری‌های یون لیتیوم، سدیم، پتاسیم و الومینیوم هستند. همچنین الکتروودهای ساخته شده از مواد لایه لایه شده، تک لایه آن‌ها عمدتاً به دلیل نواحی بالاتری که در معرض الکتروولیت هستند ممکن است ظرفیت بالاتری داشته باشد. فیلتراسیون^۴ سوسپانسیون‌های کلونیدی در خلأ، رایج ترین روشی است که فیلم‌های مستقل را تشکیل می‌دهد، با این حال فیلم‌های به دست آمده به طور متراکم روی هم جمع می‌شوند و زمانی که مستقیماً به عنوان الکتروود در هر دو LIB و SIB استفاده می‌شوند، ظرفیت‌های نزدیک به صفر را نشان می‌دهند. برای غلبه بر این مشکل می‌بایست از انباشته شدن مجدد لایه‌ها اجتناب شود [۲۰۳].

¹ In vivo

² Ti_3C_2 -Tyrosinase

³ Phenol

⁴ Vacuum filtration

۹-۱۶-۴-۳-تصفیه فاضلاب

MXene بخصوص ساختار شناخته شده آن یعنی $Ti_3C_2T_x$ به دلیل بخش‌های فعال سطحی ساختار لایه ای و همچنین حضور ترمینال‌های سطحی با بار منفی، جاذب خوبی برای غربالگری و حذف کاتیون‌های سه/دو/تک بار فلزات سنگین آلاینده آب و شیرین سازی تبخیری هستند که از کاربردهای این ساختار جذب رنگ‌های خوراکی مانند متیلن بلو از آب فاضلاب است. به طور کلی گروه‌های عاملی ساختار صفحه ای نازک و نانوکanal‌های درون لایه ای پتانسیل جداسازی مواد و فرآیند نم زدایی از محلول اتانول و متانول را افزایش می‌دهد [۲۰۴].

۹-۱۶-۴-۴-تصفیه فاضلاب هسته ای

با افزایش مصارف انرژی هسته ای و پیشرفت آن که منجر به استفاده در مسائل روزمره انسانی شده است، نگرانی ناشی از آلودگی‌های زیست محیطی نیز افزایش یافته است. پسماندهای هسته ای به خاطر دارا بودن اکتینیدهای با طول عمر بالا، سمیت شیمیایی و رادیولوژیکی بالایی دارند و به همین دلیل ضروری است عملیات جذب آلاینده‌های پرتو هسته ای^۱ پیش از رهائش در محیط زیست صورت گیرد. از روش‌های رایج در این مورد فیلتراسیون غشایی، جذب، ترسیب و استخراج حلالی است.

اما هنوز روشی که حداکثر جذب و پایداری مکانیکی و فیزیوشیمیایی را داشته باشد و همچنین تثبیت و جداسازی پرتو هسته ای‌ها را به آسانی انجام دهد. معرفی نشده است. مطالعات زیادی جاذب‌های جامدی مانند سیلیکا مزوسفروس، نانومواد پایه کربنی، نانوذرات اکسیدی را به خاطر سطح ویژه، کاربرد و تطبیق پذیری بالا در تصفیه پرتوهسته ای‌ها جایگزین مناسبی برای جاذب‌های رایج پسماندهای هسته ای معرفی کردند. مواد دو بعدی رسانای MXene با قابلیت تنظیم کردن ترمینال‌های سطحی با

^۱ Radionuclide

توجه به طراحی مواد، مکان‌های فعال مناسبی برای جذب و جداسازی پرتو هسته‌ها فراهم می‌کند [۲۰۵].

۹-۱۶-۴-۵- خواص ضد باکتریایی

بررسی اثر ضد باکتریایی MXene بخصوص $Ti_3C_2T_x$ برای مصارف بهداشتی، دارویی، پزشکی و تصفیه آب مورد بررسی قرار گرفته است. MXene به دلیل لبه‌های تیز به همراه سطح ویژه بالای ساختار صفحه ای و آب دوستی بالای سطح و خاصیت احیایی خوب، محل مناسبی برای توقف رشد و نابودی باکتری‌ها فراهم می‌کند. علاوه بر این $Ti_3C_2T_x$ ، به دلیل زیست سازگاری بالا و غیر سمی بودن از ایجاد عوارض جانبی در باندهای پزشکی التیام زخم جلوگیری می‌کند. تلفیق $Ti_3C_2T_x$ و نانو فیبر کیتوسان با روش الکترواسپینینگ توانسته E Coli و S-aureus را به ترتیب تا میزان ۹۵ و ۶۲ % احیا کند. این ماده به علت توانایی جذب نانو فیبر حامل استفاده شده ثبات و پایداری بالایی دارد و با شستشو از بین نمی‌رود چرا که ترمینال‌های سطحی بار منفی $Ti_3C_2T_x$ و ترمینال‌های مثبت کیتوسان (گروه N دار) اتصال هیدروژنی برقرار می‌کنند [۲۰۶].

۹-۱۷- فلزات و آلیاژهای دو بعدی

فلزات و آلیاژهای دوبعدی به عنوان یک تازه وارد به خانواده مواد دو بعدی، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان در سال‌های اخیر توسعه سریعی داشته‌اند. برخلاف مواد اتمی نازک دوبعدی ایستاده، مانند گرافن که دارای ساختارهای لایه‌ای ذاتی است، مورفولوژی فلزات و آلیاژها معمولاً به دلیل پیوند اتمی غیر جهت‌دارشان، در سه بعدی به جای دوبعدی مورد علاقه قرار می‌گیرند. علیرغم این دشواری ظاهری، محققان قبلاً راه‌هایی برای ساخت فلزات دو بعدی با ابزارهای مختلف پیدا کرده‌اند. تا به امروز، تعدادی نانوصفحات فلزی یا نانوصفحات با شکل و اندازه

مشخص با موفقیت سنتز شده اند که به عنوان فلزات دو بعدی نیز شناخته می‌شوند و به عنوان یک نوع مهم از مواد دو بعدی در نظر گرفته می‌شوند [۲۰۷].

روش‌های مختلفی از پایین به بالا و از بالا به پایین برای سنتز فلز و آلیاژهای دوبعدی فوق‌العاده نازک آزاد توسعه داده شد. در حال حاضر، روش سنتز مبتنی بر شیمی به دلیل کنترل خوب شکل فلزات دو بعدی تولید شده، نقش عمده‌ای در ساخت فلزات دو بعدی ایفا می‌کند. با این حال، دارای چندین کاستی است که شامل راندمان تولید پایین، اندازه جانبی محدود و... می‌باشد [۲۰۸].

فلزات دوبعدی با بهره‌مندی از خواص شیمیایی و فیزیکی جدید خود، قبلاً در چند کاربرد، از مهندسی پزشکی، کاتالیز، تا دستگاه‌های حافظه استفاده می‌شدند. با این حال، چالش‌ها همچنان پابرجا هستند، از جمله درک عمیق از پایداری ترمودینامیکی فلزات و آلیاژهای دوبعدی با پیچیده‌تر شدن ترکیبات شیمیایی آن‌ها، و کنترل بهتر ضخامت، مورفولوژی و شکل فلزات و آلیاژهای دوبعدی به طوری که کاربردهای آن‌ها می‌تواند در سال‌های آینده گسترش یابد. به طور کلی، ما معتقدیم که با توسعه روش‌های پردازش جدید برای فلزات دو بعدی، آن‌هایی که قادر به تولید انبوه فلزات دو بعدی با اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی قابل تنظیم هستند، در تحقیقات و کاربردهای آینده محبوب خواهند شد [۲۰۹].

اتم‌های فلزی تمایل فراوانی به تشکیل ساختار سه بعدی بسته دارند، بنابراین تهیه ساختار دو بعدی بسیار نازک و پایدار از آن‌ها دشوار خواهد بود. اخیراً آماده سازی نانو صفحه‌های Pd, Rh, Ru با ضخامت فلزی به ترتیب، ۱/۸، ۱/۳ و ۱/۵ نانومتر گزارش شده است. در پژوهشی، رشد تک لایه پلاتین روی گرافیت بررسی شد. این حالت تأثیر گسترده‌ای بر علم و فناوری سطوح و خواص مرزی خواهد گذاشت. برای نمونه کاهش پراکندگی الکترون/فونون و افزایش سطح می‌توانند تا حدی به صورت نظری بررسی

شوند، همچنین، گرافن در مقابل انتقال اکثر اتم‌ها و مولکول‌های استاندارد کوچک به صورت تجربی غیر قابل نفوذ است [۲۱۰].

اتم‌ها و مولکول‌های استاندارد کوچک به صورت تجربی غیر قابل نفوذ است به این معنا که مرز گرافن فلز هم بافته می‌تواند ماده امید بخشی در مقاومت به خوردگی باشد. اگر فلز بتواند روی گرافن به صورت لایه‌های نازک اتمی رسوب کند می‌تواند به عنوان کاتالیزور به کار رود، ثابت شده است که سنتز لایه به لایه پلاتین چندلایه/گرافن/ طلا امکان پذیر است و در این شرایط تنش فشاری قابل اندازه گیری از گرافن به پلاتین منتقل می‌شود و با توجه به ساختار الکترونیکی هیبریدی امکان انتقال بار از طلا به سطح پلاتین از طریق گرافن وجود دارد. گرافن در این شرایط دو وظیفه را ایفا می‌کند؛ هم می‌تواند زمینه ای برای رشد فلز باشد و هم محافظی در برابر از دست رفتن کاتالیزور این ماده در حالت اول تعداد اتم‌های سطحی شده را افزایش می‌دهد و در حالت دوم از فعالیت کاتالیزوری مانند واکنش احیای کاتالیزوری جلوگیری می‌کند [۲۱۱].

همان طور که گفته شد کشف گرافن (اولین ماده دو بعدی) به علت خواص غیر معمول زمینه ساز دستیابی به سایر مواد دو بعدی با ظرفیت‌های ویژگی و کاربردی مشابه گرافن شد. در آینده با انجام پژوهش‌های بیشتر نه تنها مواد دو بعدی دیگری شناسایی خواهد شد، بلکه تنوع بسیار زیادی از این مواد با مشخصه‌های مختلف با استفاده از شبیه سازی‌های گسترده علم داده‌ها و یادگیری ماشین پیش بینی طراحی و بر حسب کاربرد، سنتز و در زمینه‌های مختلف به صورت گزینشی به کار گرفته خواهد شد. این مواد در زمینه مواد دو بعدی اولیه نیز تولید و در صنایع مختلف استفاده خواهند شد. تنوع ساختار و مشخصه‌های این مواد و پتانسیل‌های صنعتی آن‌ها موجب افزایش انگیزه پژوهشگران برای کار در این حوزه شده است و پیش بینی می‌شود تعداد پژوهش‌های انجام شده در خصوص این مواد افزایش یابد و خواص و کاربردهای بیشتری

از آن‌ها معرفی شود و در آینده به صورت تجاری تولید و جایگزین بسیاری از مواد مورد استفاده فعلی شوند [۲۱۲].

یکی از عواملی که به عنوان آلاینده‌های آب و فاضلاب‌ها شناخته شده است رنگدانه‌های سمی هستند، پژوهش‌های زیادی در جهت شناسایی، جذب و حذف رنگدانه‌ها انجام گرفته است که بسیاری از آن‌ها توانستند تا دقت و صحت نمونه‌ی خود را در میزان شناسایی و جذب رنگ دانه‌ها در پساب کارخانه‌های نساجی تولید کننده مواد شیمیایی و دارویی و صنایع غذایی و بسته بندی تأیید کنند از موادی که تا به حال به عنوان جاذب آلاینده‌های فاضلاب‌ها استفاده شده است می‌توان به غشاهای نانو فیلتراسیون پلیمری، سرامیکی و غشاهای زیستی در طیف وسیع ساختاری و کاربردی اشاره کرد. همچنین راکتورهای زیستی غشایی در تصفیه فاضلاب‌ها کاربرد گسترده‌ای دارد که در آن از غشاهای نامبرده که سطح ویژه آن بهبود یافته استفاده می‌شود [۲۱۳].

مراجع

- [1] Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society reviews*, 35(7), 583-592.
- [2] Kolahalam, L. A., Viswanath, I. K., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2182-2190.
- [3] Ramesh, K. T., & Ramesh, K. T. (2009). *Nanomaterials* (pp. 1-20). Springer US.
- [4] Sharma, V. P., Sharma, U., Chattopadhyay, M., & Shukla, V. N. (2018). Advance applications of nanomaterials: a review. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6376-6380.
- [5] Mazari, S. A., Ali, E., Abro, R., Khan, F. S. A., Ahmed, I., Ahmed, M., ... & Shah, A. (2021). Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges—A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105028.
- [6] Salem, S. S., Hammad, E. N., Mohamed, A. A., & El-Dougdoug, W. (2022). A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 13(1), 41.
- [7] Gribbin, J., & Gribbin, M. (2018). *Richard Feynman: A life in science*. Icon Books.
- [8] Feynman, R. P., & Leighton, R. (2008). " *Surely you're joking, Mr. Feynman!*": adventures of a curious character. Unwin..
- [9] Gleick, J. (1993). *Genius: The life and science of Richard Feynman*. Vintage.
- [10] Rizwan, M., Shoukat, A., Ayub, A., Razzaq, B., & Tahir, M. B. (2021). Types and classification of nanomaterials. In *Nanomaterials: synthesis, characterization, hazards and safety* (pp. 31-54). Elsevier.
- [11] Sannino, D. (2021). Types and classification of nanomaterials. *Nanotechnology: Trends and Future Applications*, 15-38.
- [12] Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067.

- [13] Buzea, C., & Pacheco, I. (2017). Nanomaterials and their classification. *EMR/ESR/EPR spectroscopy for characterization of nanomaterials*, 3-45.
- [14] Baer, D. R. (2012). Application of surface analysis methods to nanomaterials: summary of ISO/TC 201 technical report: ISO 14187: 2011—surface chemical analysis—characterization of nanomaterials. *Surface and interface analysis*, 44(9), 1305-1308.
- [15] Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 262.
- [16] Sharma, N., Ojha, H., Bharadwaj, A., Pathak, D. P., & Sharma, R. K. (2015). Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review. *Rsc Advances*, 5(66), 53381-53403.
- [17] Sharma, N., Ojha, H., Bharadwaj, A., Pathak, D. P., & Sharma, R. K. (2015). Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review. *Rsc Advances*, 5(66), 53381-53403.
- [18] Feliczak-Guzik, A. (2022). Nanomaterials as photocatalysts—synthesis and their potential applications. *Materials*, 16(1), 193.
- [19] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... & Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
- [20] Kumar, C. S. (2009). *Magnetic nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- [21] Kumar, C. S. (2009). *Magnetic nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- [22] Li, J., & Zhang, J. Z. (2009). Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23-24), 3015-3041.
- [23] Peralta-Videa, J. R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M. L., de la Rosa, G., Hong, J., & Gardea-Torresdey, J. L. (2011). Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008–2010. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 1-15.
- [24] Tsamos, D., Krestou, A., Papagiannaki, M., & Maropoulos, S. (2022). An overview of the production of magnetic core-shell nanoparticles and their biomedical applications. *Metals*, 12(4), 605.

- [25] Salavati-Niasari, M., Dadkhah, M., & Davar, F. (2009). Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium (IV) nitrate as new precursor complex. *Inorganica Chimica Acta*, 362(11), 3969-3974.
- [26] Hosseinkhani, H. (2019). Nanomaterials in advanced medicine.
- [27] Torquato, S. (2022). Extraordinary disordered hyperuniform multifunctional composites. *Journal of Composite Materials*, 56(23), 3635-3649.
- [28] Mittal, G., Rhee, K. Y., Mišković-Stanković, V., & Hui, D. (2018). Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications. *Composites Part B: Engineering*, 138, 122-139.
- [29] Ren, W., Lin, G., Clarke, C., Zhou, J., & Jin, D. (2020). Optical nanomaterials and enabling technologies for high- security- level anticounterfeiting. *Advanced Materials*, 32(18), 1901430.
- [30] Rao, C. N. R., Müller, A., & Cheetham, A. K. (Eds.). (2006). *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons.
- [31] Mukasyan, A. S., Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the combustion institute*, 31(2), 1789-1795.
- [32] Raduwan, N. F., Shaari, N., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Yunus, R. M. (2022). An overview of nanomaterials in fuel cells: Synthesis method and application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(42), 18468-18495.
- [33] Liu, H. K., Wang, G. X., Guo, Z., Wang, J., & Konstantinov, K. (2006). Nanomaterials for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(1), 1-15.
- [34] Dolez, P. I. (2015). Nanomaterials definitions, classifications, and applications. In *Nanoengineering* (pp. 3-40). Elsevier.
- [35] Wang, Z., Hu, T., Liang, R., & Wei, M. (2020). Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. *Frontiers in chemistry*, 8, 320.
- [36] Wang, Z., Hu, T., Liang, R., & Wei, M. (2020). Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. *Frontiers in chemistry*, 8, 320.
- [37] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured

- materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724-803.
- [38] Kurniawan, D., Xia, Z., Dai, L., Ostrikov, K. K., & Chiang, W. H. (2024). Zero-dimensional nano-carbons: Synthesis, properties, and applications. *Applied Physics Reviews*, 11(2).
- [39] Yadav, S., & Daniel, S. (2024). Green synthesis of zero- dimensional carbon nanostructures in energy storage applications—A review. *Energy Storage*, 6(1), e500.
- [40] Mostofizadeh, A., Li, Y., Song, B., & Huang, Y. (2011). Synthesis, properties, and applications of low- dimensional carbon- related nanomaterials. *Journal of nanomaterials*, 2011(1), 685081.
- [41] Steiner, D., Katz, D., Millo, O., Aharoni, A., Kan, S., Mokari, T., & Banin, U. (2004). Zero-dimensional and quasi one-dimensional effects in semiconductor nanorods. *Nano Letters*, 4(6), 1073-1077.
- [42] Kiselev, A. A., Ivchenko, E. L., & Rössler, U. (1998). Electron g factor in one-and zero-dimensional semiconductor nanostructures. *Physical Review B*, 58(24), 16353.
- [43] Harris, P. J. (2004). Carbon nanotube composites. *International materials reviews*, 49(1), 31-43.
- [44] Rafiei-Sarmazdeh, Z., Zahedi-Dizaji, S. M., & Kang, A. K. (2019). *Two-dimensional nanomaterials*. London, UK: IntechOpen.
- [45] Zhang, H. (2015). Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS nano*, 9(10), 9451-9469.
- [46] Van Duy, L., Nguyet, T. T., Hung, C. M., Le, D. T. T., Van Duy, N., Hoa, N. D., ... & Di Natale, C. (2021). Ultrasensitive NO₂ gas sensing performance of two dimensional ZnO nanomaterials: Nanosheets and nanoplates. *Ceramics International*, 47(20), 28811-28820.
- [47] Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934), 1530-1534.
- [48] Rafiei-Sarmazdeh, Z., Zahedi-Dizaji, S. M., & Kang, A. K. (2019). *Two-dimensional nanomaterials*. London, UK: IntechOpen.
- [49] Evans, A. M. (2021). *Two-Dimensional Polymers: Syntheses, Properties, and Applications* (Doctoral dissertation, Northwestern University).

- [50] Zhang, H. (2015). Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS nano*, 9(10), 9451-9469.
- [51] Singh, N. B., & Shukla, S. K. (2020). Properties of two-dimensional nanomaterials. In *Two-dimensional nanostructures for biomedical technology* (pp. 73-100). Elsevier.
- [52] Cao, W. (2017). *Rescuing Moore's Law with Two-Dimensional van der Waals Materials* (Doctoral dissertation, University of California, Santa Barbara).
- [53] Zhang, Y., Dong, N., Tao, H., Yan, C., Huang, J., Liu, T., ... & Sun, Z. (2017). Exfoliation of stable 2D black phosphorus for device fabrication. *Chemistry of Materials*, 29(15), 6445-6456.
- [54] Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.
- [55] Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.
- [56] Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415.
- [57] Colson, P., Henrist, C., & Cloots, R. (2013). Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2013(1), 948510.
- [58] Barhoum, A., Pal, K., Rahier, H., Uludag, H., Kim, I. S., & Bechelany, M. (2019). Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nanospinning fabrication techniques to emerging applications. *Applied Materials Today*, 17, 1-35.
- [59] Gudmundsson, J. T., & Lundin, D. (2020). Introduction to magnetron sputtering. In *High power impulse magnetron sputtering* (pp. 1-48). Elsevier.
- [60] Matysina, Z. A., Zolotareno, O. D., U ALKHANOVA, M., Rudakova, O. P., Akhanova, N. Y., Zolotareno, A. D., ... & Zagorulko, I. V. (2022). ELECTRIC ARC METHODS TO SYNTHESIZE CARBON NANOSTRUCTURES. *Progress in Physics of Metals/Uspehi Fiziki Metallov*, 23(3).

- [61] Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. *KONA Powder and Particle Journal*, 34, 80-90.
- [62] Betke, A., & Kickelbick, G. (2014). Bottom-up, wet chemical technique for the continuous synthesis of inorganic nanoparticles. *Inorganics*, 2(1), 1-15.
- [63] Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.
- [64] Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., ... & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol- gel method: synthesis and application. *Advances in materials science and engineering*, 2021(1), 5102014.
- [65] Carlsson, J. O., & Martin, P. M. (2010). Chemical vapor deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings* (pp. 314-363). William Andrew Publishing.
- [66] Byrappa, K., & Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(2), 117-166.
- [67] Lu, A. H., & Schüth, F. (2006). Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Advanced Materials*, 18(14), 1793-1805.
- [68] Lu, A. H., Hao, G. P., Sun, Q., Zhang, X. Q., & Li, W. C. (2017). Chemical synthesis of carbon materials with intriguing nanostructure and morphology. *Chemical Synthesis and Applications of Graphene and Carbon Materials*, 115-157.
- [69] Paiva, J. M., Fox-Rabinovich, G., Locks Junior, E., Stolf, P., Seid Ahmed, Y., Matos Martins, M., ... & Veldhuis, S. (2018). Tribological and wear performance of nanocomposite PVD hard coatings deposited on aluminum die casting tool. *Materials*, 11(3), 358.
- [70] Lone, I. H., Radwan, N. R., Aslam, J., & Akhter, A. (2019). Concept of reverse micelle method for the synthesis of nano-structured materials. *Current Nanoscience*, 15(2), 129-136.
- [71] Nadaroglu, H., Güngör, A. A., & Ince, S. (2017). Synthesis of nanoparticles by green synthesis method. *International Journal of Innovative Research and Reviews*, 1(1), 6-9.

- [72] Su, S., Sun, Q., Gu, X., Xu, Y., Shen, J., Zhu, D., ... & Wang, L. (2019). Two-dimensional nanomaterials for biosensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115610.
- [73] Cao, Z., Bian, Y., Hu, T., Yang, Y., Cui, Z., Wang, T., ... & Tan, C. (2023). Recent advances in two-dimensional nanomaterials for bone tissue engineering. *Journal of Materiomics*, 9(5), 930-958.
- [74] Cong, L., Xie, H., & Li, J. (2017). Hierarchical structures based on two-dimensional nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(12), 1601906.
- [75] Sobon, G. (2015). Mode-locking of fiber lasers using novel two-dimensional nanomaterials: graphene and topological insulators. *Photonics Research*, 3(2), A56-A63.
- [76] Raadi, Z., Rahimi, A., Ghanbari, H., & Sarpoolaky, H. (2022). 2D materials; Introduction, classifications, properties, and applications. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 10(4), 37-75.
- [77] Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934), 1530-1534.
- [78] Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, A. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2457-2469.
- [79] Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of advanced materials*, 19(1), 613-648.
- [80] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 35(1), 52-71.
- [81] Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 566-578.
- [82] Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., & Mbuta, E. R. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.
- [83] Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., & Novoselov, K. S. (2012). The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, 72(12), 1459-1476.

- [84] Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6, 65-83.
- [85] Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S. H. M., & Li, H. (2022). Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, 15(3), 1012.
- [86] Sinclair, R. C., Suter, J. L., & Coveney, P. V. (2019). Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(10), 5716-5722.
- [87] Zhang, J. Z. (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. World Scientific.
- [88] Gajanan, K., & Tijare, S. N. (2018). Applications of nanomaterials. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 1093-1096.
- [89] Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9-28.
- [90] Ghosh, S. (2011). *Micro Mechanical Analysis and Multi-Scale Modeling*. CRC Press, Boca Raton.
- [91] Ghoniem, N. M., Busso, E. P., Kioussis, N., & Huang, H. (2003). Multiscale modelling of nanomechanics and micromechanics: an overview. *Philosophical magazine*, 83(31-34), 3475-3528.
- [92] Hima, H. I., Xiang, X., Zhang, L., & Li, F. (2008). Novel carbon nanostructures of caterpillar-like fibers and interwoven spheres with excellent surface super-hydrophobicity produced by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 18(11), 1245-1252.
- [93] Creighton, J. R., & Ho, P. (2001). Introduction to chemical vapor deposition (CVD). *ASM International*, 407.
- [94] Choi, M., Baek, J., Zeng, H., Jin, S., & Jeon, S. (2024). Toward high-quality graphene film growth by chemical vapor deposition system. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 31, 101176.
- [95] Zhou, T., Chen, F., Liu, K., Deng, H., Zhang, Q., Feng, J., & Fu, Q. (2010). A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Nanotechnology*, 22(4), 045704.

- [96] Ruiz- Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F. M., Zatile, E., Palomares, F. J., & Aranda, P. (2011). Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications.
- [97] Chung, T. F., Shen, T., Cao, H., Jauregui, L. A., Wu, W., Yu, Q., ... & Chen, Y. P. (2013). Synthetic graphene grown by chemical vapor deposition on copper foils. *International Journal of Modern Physics B*, 27(10), 1341002.
- [98] Hansora, D. P., Shimpi, N. G., & Mishra, S. (2015). Graphite to graphene via graphene oxide: an overview on synthesis, properties, and applications. *Jom*, 67, 2855-2868.
- [99] Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 566-578.
- [100] Nguyen, B. H., & Nguyen, V. H. (2016). Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(2), 023002.
- [101] Sood, A. K., Lund, I., Puri, Y. R., Efstathiadis, H., Haldar, P., Dhar, N. K., ... & Fritze, M. (2015). *Review of graphene technology and its applications for electronic devices* (p. 38). London, UK: InTech.
- [102] Jin, M., Wei, Z., Meng, Y., Shu, H., Tao, Y., Bai, B., & Wang, X. (2022, January). Silicon-based graphene electro-optical modulators. In *Photonics* (Vol. 9, No. 2, p. 82). MDPI.
- [103] Du, J., & Cheng, H. M. (2012). The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(10- 11), 1060-1077.
- [104] Liu, J., Cui, L., & Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta biomaterialia*, 9(12), 9243-9257.
- [105] Arkowski, J., Obremska, M., Kędzierski, K., Sławuta, A., & Wawrzyńska, M. (2020). Applications for graphene and its derivatives in medical devices: Current knowledge and future applications. *Advances in clinical and experimental medicine*, 29(12), 1497-1504.
- [106] Aghigh, A., Alizadeh, V., Wong, H. Y., Islam, M. S., Amin, N., & Zaman, M. (2015). Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination*, 365, 389-397.

- [107] Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Sayed, E. T. (2021). Application of graphene in energy storage device—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110026.
- [108] Ray, S. C. (2015). Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*, 6(8), 39-55.
- [109] Meng, F., Lu, W., Li, Q., Byun, J. H., Oh, Y., & Chou, T. W. (2015). Graphene- based fibers: a review. *Advanced materials*, 27(35), 5113-5131.
- [110] Singh, D. P., Herrera, C. E., Singh, B., Singh, S., Singh, R. K., & Kumar, R. (2018). Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 86, 173-197.
- [111] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240.
- [112] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, 10(26), 15328-15345.
- [113] Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- [114] Rogala, M., Wlasny, I., Dabrowski, P., Kowalczyk, P. J., Busiakiewicz, A., Kozlowski, W., ... & Klusek, Z. (2015). Graphene oxide overprints for flexible and transparent electronics. *Applied Physics Letters*, 106(4).
- [115] Marinov, Y. G., Hadjichristov, G. B., Rafailov, P. M., Lin, S. H., Marinova, V. M., & Petrov, A. G. (2019, March). Optical, electro-optical, electrical and dielectric characterization of nematic liquid crystal (E7) layers doped with graphene nanoparticles for electro-optics. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1186, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- [116] Murali, M., Alaloul, W. S., Mohammed, B. S., Musarat, M. A., Al Salaheen, M., Al-Sabaeei, A. M., & Isyaka, A. (2022). Utilizing graphene oxide in cementitious composites: A systematic review. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01359.
- [117] Khan, A., Wang, J., Li, J., Wang, X., Chen, Z., Alsaedi, A., ... & Wang, X. (2017). The role of graphene oxide and graphene oxide-based

- nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 7938-7958.
- [118] Aghigh, A., Alizadeh, V., Wong, H. Y., Islam, M. S., Amin, N., & Zaman, M. (2015). Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination*, 365, 389-397.
- [119] Wang, Z., & Liu, C. J. (2015). Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective. *Nano Energy*, 11, 277-293.
- [120] Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7), 487-496.
- [121] Wang, J., Liang, M., Fang, Y., Qiu, T., Zhang, J., & Zhi, L. (2012). Rod-coating: towards large- area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Advanced Materials*, 24(21), 2874-2878.
- [122] Tarcan, R., Todor-Boer, O., Petrovai, I., Leordean, C., Astilean, S., & Botiz, I. (2020). Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(4), 1198-1224.
- [123] Ray, S. C. (2015). Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*, 6(8), 39-55.
- [124] Lu, H., & Li, S. D. (2013). Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(23), 3677-3680.
- [125] Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of advanced materials*, 19(1), 613-648.
- [126] Wolf, E. L. (2014). Applications of graphene: an overview.
- [127] Zhou, F., Huang, H., Xiao, C., Zheng, S., Shi, X., Qin, J., ... & Wu, Z. S. (2018). Electrochemically scalable production of fluorine-modified graphene for flexible and high-energy ionogel-based microsupercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 140(26), 8198-8205.

- [128] Chronopoulos, D. D., Bakandritsos, A., Pykal, M., Zbořil, R., & Otyepka, M. (2017). Chemistry, properties, and applications of fluorographene. *Applied materials today*, 9, 60-70.
- [129] Feng, W., Long, P., Feng, Y., & Li, Y. (2016). Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications. *Advanced Science*, 3(7), 1500413.
- [130] Mohapatra, L., Cheon, D., & Yoo, S. H. (2023). Carbon-based nanomaterials for catalytic wastewater treatment: a review. *Molecules*, 28(4), 1805.
- [131] Jia, Z., Li, Y., Zuo, Z., Liu, H., Huang, C., & Li, Y. (2017). Synthesis and Properties of 2D Carbon Graphdiyne. *Accounts of chemical research*, 50(10), 2470-2478.
- [132] Zheng, X., Chen, S., Li, J., Wu, H., Zhang, C., Zhang, D., ... & Li, Y. (2023). Two-dimensional carbon graphdiyne: Advances in fundamental and application research. *ACS nano*, 17(15), 14309-14346.
- [133] Fang, Y., Liu, Y., Qi, L., Xue, Y., & Li, Y. (2022). 2D graphdiyne: an emerging carbon material. *Chemical Society Reviews*, 51(7), 2681-2709.
- [134] Xu, L. C., Wang, R. Z., Miao, M. S., Wei, X. L., Chen, Y. P., Yan, H., ... & Ma, Y. M. (2014). Two dimensional Dirac carbon allotropes from graphene. *Nanoscale*, 6(2), 1113-1118.
- [135] Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., & De, S. (2014). New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 1-29.
- [136] Kang, J., Wei, Z., & Li, J. (2018). Graphyne and its family: recent theoretical advances. *ACS applied materials & interfaces*, 11(3), 2692-2706.
- [137] Gong, Y., Shen, L., Kang, Z., Liu, K., Du, Q., Ye, D., ... & Zhang, J. (2020). Progress in energy-related graphyne-based materials: advanced synthesis, functional mechanisms and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(41), 21408-21433.
- [138] Moldovan, O., Iñiguez, B., Deen, M. J., & Marsal, L. F. (2015). Graphene electronic sensors—review of recent developments and future challenges. *IET Circuits, Devices & Systems*, 9(6), 446-453.

- [139] Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., & De, S. (2014). New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 1-29.
- [140] Pham, P. V., Bodepudi, S. C., Shehzad, K., Liu, Y., Xu, Y., Yu, B., & Duan, X. (2022). 2D heterostructures for ubiquitous electronics and optoelectronics: principles, opportunities, and challenges. *Chemical reviews*, 122(6), 6514-6613.
- [141] Shandilya, P., Mandyal, P., Kumar, V., & Sillanpää, M. (2022). Properties, synthesis, and recent advancement in photocatalytic applications of graphdiyne: A review. *Separation and Purification Technology*, 281, 119825.
- [142] Chhowalla, M., Liu, Z., & Zhang, H. (2015). Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 2584-2586.
- [143] Gibbon, J. T., & Dhanak, V. R. (2019). Properties of Transition Metal Dichalcogenides. *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Properties, and Applications*, 69-106.
- [144] Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D., & Lee, Y. H. (2017). Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116-130.
- [145] Tyagi, A., Banerjee, S., Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2020). Characteristics of transition metal oxides. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 91-123.
- [146] Kalantar-Zadeh, K., Ou, J. Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T., & Fuhrer, M. S. (2016). Two dimensional and layered transition metal oxides. *Applied Materials Today*, 5, 73-89.
- [147] Pinilla, S., Coelho, J., Li, K., Liu, J., & Nicolosi, V. (2022). Two-dimensional material inks. *Nature Reviews Materials*, 7(9), 717-735.
- [148] Jia, S., Vaughan, J. C., & Zhuang, X. (2014). Isotropic three-dimensional super-resolution imaging with a self-bending point spread function. *Nature photonics*, 8(4), 302-306.

- [149] Hong, K., Van Le, Q., Kim, S. Y., & Jang, H. W. (2018). Low-dimensional halide perovskites: review and issues. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(9), 2189-2209.
- [150] De, S., Kurian, M. M., Solaiappan, L., Kumar, A., Das, S., Samanta, S., ... & Nagappan Nair, S. P. (2024). Chemistry and Physics of Triple Perovskite Oxides: A Topical Review. *Chemistry of Materials*.
- [151] Park, J. Y., Cho, J., & Jun, S. C. (2018). Review of contact-resistance analysis in nano-material. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 32, 539-547.
- [152] Chen, Y., Tan, C., Zhang, H., & Wang, L. (2015). Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 2681-2701.
- [153] Smith, M. D. (2018). *The Optoelectronic Diversity of Layered Halide Perovskites*. Stanford University.
- [154] Kumar, S., Hodes, G., & Cahen, D. (2020). Defects in halide perovskites: The lattice as a boojum?. *MRS Bulletin*, 45(6), 478-484.
- [155] Jayawardena, K. D. G. I., Silva, S. M., & Misra, R. K. (2020). Solution processed perovskite incorporated tandem photovoltaics: Developments, manufacturing, and challenges. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(31), 10641-10675.
- [156] Yan, F., Tan, S. T., Li, X., & Demir, H. V. (2019). Light generation in lead halide perovskite nanocrystals: LEDs, color converters, lasers, and other applications. *Small*, 15(47), 1902079.
- [157] Egger, D. A., Rappe, A. M., & Kronik, L. (2016). Hybrid organic–inorganic perovskites on the move. *Accounts of chemical research*, 49(3), 573-581.
- [158] Saporov, B., & Mitzi, D. B. (2016). Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical reviews*, 116(7), 4558-4596.
- [159] Hong, K., Van Le, Q., Kim, S. Y., & Jang, H. W. (2018). Low-dimensional halide perovskites: review and issues. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(9), 2189-2209.
- [160] Zhang, Y., Liu, J., Wang, Z., Xue, Y., Ou, Q., Polavarapu, L., ... & Bao, Q. (2016). Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional perovskites. *Chemical communications*, 52(94), 13637-13655.

- [161] Jana, A., Ba, Q., & Kim, K. S. (2019). Compositional and dimensional control of 2D and quasi- 2D lead halide perovskites in water. *Advanced Functional Materials*, 29(28), 1900966.
- [162] Chen, S., & Shi, G. (2017). Two- dimensional materials for halide perovskite- based optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 29(24), 1605448.
- [163] Choi, H. S., Lin, J., Wang, G., Wong, W. P., Park, I. H., Lin, F., ... & Loh, K. P. (2024). Molecularly thin, two-dimensional all-organic perovskites. *Science*, 384(6691), 60-66.
- [164] Jedidi, A., Alamri, S. M., Alotaibi, N. O., Goumri-Said, S., & Kanoun, M. B. (2024). Unraveling the influence of organic cations on tuning electronic structures and spin-splitting in two-dimensional layered organic–inorganic tin-iodine perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(33), 21982-21989.
- [165] Heydarian, M., Heydarian, M., Schygulla, P., Reichmuth, K., Bett, A. J., Hohl-Ebinger, J., ... & Glunz, S. (2024). *Recent progress in monolithic two-terminal perovskite-based triple-junction solar cells*. Universität.
- [166] Chauhan, A. K., Kumar, P., & Sharma, S. N. (2024). Perovskite solar cells: Past, present, and future. In *Photovoltaics Beyond Silicon* (pp. 113-163). Elsevier.
- [167] Halliday, A. N., Lee, D. C., Christensen, J. N., Rehkämper, M., Yi, W., Luo, X., ... & Stirling, C. (1998). Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6), 919-940.
- [168] Lozovoy, K. A., Izhnin, I. I., Kokhanenko, A. P., Dirko, V. V., Vinarskiy, V. P., Voitsekhovskii, A. V., ... & Akimenko, N. Y. (2022). Single-element 2D materials beyond graphene: Methods of epitaxial synthesis. *Nanomaterials*, 12(13), 2221.
- [169] Zhang, S., Xie, M., Li, F., Yan, Z., Li, Y., Kan, E., ... & Zeng, H. (2016). Semiconducting group 15 monolayers: a broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angewandte Chemie*, 128(5), 1698-1701.
- [170] Ren, X., Lian, P., Xie, D., Yang, Y., Mei, Y., Huang, X., ... & Yin, X. (2017). Properties, preparation and application of black phosphorus/phosphorene for energy storage: a review. *Journal of Materials Science*, 52, 10364-10386.

- [171] Gomez-Camirero, A., Howe, P. D., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D. R., Moore, M., ... & Ng, J. (2001). *Arsenic and arsenic compounds*. World health organization.
- [172] Canaval, L. R., Lutz, O. M., Weiss, A. K., Huck, C. W., & Hofer, T. S. (2014). A dissociative quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics simulation and infrared experiments reveal characteristics of the strongly hydrolytic arsenic (III). *Inorganic Chemistry*, 53(22), 11861-11870.
- [173] Carrasco, J. A., Congost-Escoín, P., Assebban, M., & Abellán, G. (2023). Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 52(4), 1288-1330.
- [174] Dongre S, S., Hunsur Ravikumar, C., & Balakrishna, R. G. (2022). Review on 2D arsenene and antimonene: emerging materials for energy, electronic and biological applications. *Advanced Materials Interfaces*, 9(23), 2200442.
- [175] Tian, W., Zhang, S., Huo, C., Zhu, D., Li, Q., Wang, L., ... & Huo, K. (2018). Few-layer antimonene: anisotropic expansion and reversible crystalline-phase evolution enable large-capacity and long-life Na-ion batteries. *ACS nano*, 12(2), 1887-1893.
- [176] Carrasco, J. A., Congost-Escoín, P., Assebban, M., & Abellán, G. (2023). Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 52(4), 1288-1330.
- [177] Kistanov, A. A., Khadiullin, S. K., Zhou, K., Dmitriev, S. V., & Korznikova, E. A. (2019). Environmental stability of bismuthene: Oxidation mechanism and structural stability of 2D pnictogens. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(30), 9195-9202.
- [178] Aktürk, E., Aktürk, O. Ü., & Ciraci, S. J. P. R. B. (2016). Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties. *Physical Review B*, 94(1), 014115.
- [179] Zhou, J., Chen, J., Chen, M., Wang, J., Liu, X., Wei, B., ... & Guo, L. (2019). Few-layer bismuthene with anisotropic expansion for high-area-capacity sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 31(12), 1807874.

- [180] Miró, P., Audiffred, M., & Heine, T. (2014). An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 43(18), 6537-6554.
- [181] Jose, D., & Datta, A. (2014). Structures and chemical properties of silicene: unlike graphene. *Accounts of chemical research*, 47(2), 593-602.
- [182] Zandvliet, H. J. (2022). Germanene. In *Xenes* (pp. 27-48). Woodhead Publishing.
- [183] Lyu, J. K., Zhang, S. F., Zhang, C. W., & Wang, P. J. (2019). Stanene: a promising material for new electronic and spintronic applications. *Annalen der Physik*, 531(10), 1900017.
- [184] Yang, J., Song, H., Zhang, Y., & Zhu, X. (2021). Preparation of functionalization graphite carbonitride photocatalytic membrane and its application in degradation of organic pollutants. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101092.
- [185] Zhang, J. R., Kan, Y. S., Gu, L. L., Wang, C. Y., & Zhang, Y. (2021). Graphite carbon nitride and its composites for medicine and health applications. *Chemistry—An Asian Journal*, 16(15), 2003-2013.
- [186] de la Calle, C., Pons, C. H., Roux, J., & Rives, V. (2003). A crystal-chemical study of natural and synthetic anionic clays. *Clays and clay minerals*, 51(2), 121-132.
- [187] Wu, C. J., Gaharwar, A. K., Schexnailder, P. J., & Schmidt, G. (2010). Development of biomedical polymer-silicate nanocomposites: a materials science perspective. *Materials*, 3(5), 2986-3005.
- [188] Murugesan, S., & Scheibel, T. (2020). Copolymer/clay nanocomposites for biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 30(17), 1908101.
- [189] Bitinis, N., Hernández, M., Verdejo, R., Kenny, J. M., & Lopez-Manchado, M. A. (2011). Recent advances in clay/polymer nanocomposites. *Advanced Materials*, 23(44), 5229-5236.
- [190] Das, S. S., Hussain, K., Singh, S., Hussain, A., Faruk, A., & Tebyetekerwa, M. (2019). Laponite-based nanomaterials for biomedical applications: a review. *Current pharmaceutical design*, 25(4), 424-443.
- [191] Nalawade, P., Aware, B., Kadam, V. J., & Hirlekar, R. S. (2009). Layered double hydroxides: A review.

- [192] Li, F., & Duan, X. (2006). Applications of layered double hydroxides. *Layered double hydroxides*, 193-223.
- [193] Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A. B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M. M., ... & Ajayan, P. M. (2021). Structure, properties and applications of two- dimensional hexagonal boron nitride. *Advanced Materials*, 33(44), 2101589.
- [194] Senyk, S., Chodkiewicz, A., Gocman, K., Szczeńniak, B., & Kaldowski, T. (2022). Hexagonal nano and micro boron nitride: properties and lubrication applications. *Materials*, 15(3), 955.
- [195] Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A. B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M. M., ... & Ajayan, P. M. (2021). Structure, properties and applications of two- dimensional hexagonal boron nitride. *Advanced Materials*, 33(44), 2101589.
- [196] Wang, C., Long, Y., Deng, Y., Han, Y., Tishkevich, D., Ha, M. N., & Weng, Q. (2024). Hexagonal boron nitride nanomaterials for biomedical applications. *BMEMat*, e12068.
- [197] Sundaram, A., Francis, B. M., Dhanabalan, S. C., & Ponraj, J. S. (2021). Transition metal carbide—MXene. In *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials* (pp. 671-709). Elsevier.
- [198] Zhang, C., & Naguib, M. (Eds.). (2024). *Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Handbook: Synthesis, Processing, Properties and Applications*. John Wiley & Sons.
- [199] Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., ... & Barsoum, M. W. (2015). Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes). *ACS nano*, 9(10), 9507-9516.
- [200] Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2023). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. In *MXenes* (pp. 379-399). Jenny Stanford Publishing.
- [201] Ren, C. E., Zhao, M. Q., Makaryan, T., Halim, J., Boota, M., Kota, S., ... & Gogotsi, Y. (2016). Porous two- dimensional transition metal carbide (MXene) flakes for high- performance Li- ion storage. *ChemElectroChem*, 3(5), 689-693.

- [202] Verger, L., et al., MXenes: an introduction of their synthesis, select properties, and applications. *Trends in chemistry*, 2019. 1(7): p. 656-669
- [203] Hashemi, S., Abbasi, F., & Hajilary, N. (2021). Applications of MXenes nanomaterials in water and wastewater treatment.
- [204] Wulandari, E., Sagita, F., Hung, W. S., & Kadja, G. T. (2024). Recent advances in MXenes and their functionalization for highly effective ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Inorganic Chemistry Communications*, 113152.
- [205] Nezami, S., Ghaemi, A., & Yousefi, T. (2023). Application of titanium carbide/nitride (MXene)-based NPs in adsorption of radionuclides and heavy metal ions for wastewater remediation: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100326.
- [206] Nath, N., & Chakroborty, S. (2024). MXene-based nanomaterials to remove toxic heavy metals. In *Mxene-Based Hybrid Nano-Architectures for Environmental Remediation and Sensor Applications* (pp. 113-127). Elsevier.
- [207] Wang, T., Park, M., Yu, Q., Zhang, J., & Yang, Y. (2020). Stability and synthesis of 2D metals and alloys: a review. *Materials Today Advances*, 8, 100092.
- [208] Komsa, H. P., & Krasheninnikov, A. V. (2012). Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: stability and electronic properties. *The journal of physical chemistry letters*, 3(23), 3652-3656.
- [209] Singh, A. K., Kumbhakar, P., Krishnamoorthy, A., Nakano, A., Sadasivuni, K. K., Vashishta, P., ... & Tiwary, C. S. (2021). Review of strategies toward the development of alloy two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides. *Iscience*, 24(12).
- [210] Duan, H., Yan, N., Yu, R., Chang, C. R., Zhou, G., Hu, H. S., ... & Li, Y. (2014). Ultrathin rhodium nanosheets. *Nature communications*, 5(1), 3093.
- [211] Yuhara, J., Schmid, M., & Varga, P. (2003). Two-dimensional alloy of immiscible metals: Single and binary monolayer films of Pb and Sn on Rh (111). *Physical Review B*, 67(19), 195407.
- [212] Xie, X., Zhao, M. -Q., Anasori, B., Maleski, K., Ren, C. E., Li, J., Byles, B. W., Pomerantseva, E., Wang, G., Gogotsi, Y., "Porous heterostructured mxene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for

sodium-based energy storage devices", *Nano Energy*, Vol. 26, (2016), 513-523

- [213] Abdelhafiz, A., Vitale, A., Buntin, P., deGlee, B., Joiner, C., Robertson, A., ... & Alamgir, F. M. (2018). Epitaxial and atomically thin graphene–metal hybrid catalyst films: the dual role of graphene as the support and the chemically-transparent protective cap. *Energy & Environmental Science*, 11(6), 1610-1616.