

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

## Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: [dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd](http://dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd)

Derleme Makale

# İki-Boyutlu Nanomalzemeler: Özellikleri, Sentez Yöntemleri ve Uygulama Alanları Üzerine Genel Bir Bakış

Sadık Çoğal<sup>a,1,\*</sup><sup>a</sup> *Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur*

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi

Geliş 15 Nisan 2022

Revizyon 15 Haziran 2022

Kabul 24 Eylül 2022

#### Anahtar Kelimeler

Grafen

Hekzagonal Bor Nitrür

Geçiş Metal Dikalkojenit

Mxene

2D-pniktojen

### ÖZ

İki-Boyutlu nanomalzemeler, sahip oldukları eşsiz özelliklerden dolayı son yirmi yılda oldukça fazla dikkat çekmişlerdir. Bu malzemeler, sadece nano ölçeğin sağladığı sıra dışı özelliklerden değil aynı zamanda atom kalınlığına kadar inebilen yapıları nedeniyle çok yönlü özelliklere sahiptirler. İki-boyutlu nanomalzemeler elde edildikleri katmanlı formlarından çok daha üstün elektronik, optik, mekanik, vb. özellikler sergilemektedirler. Bu özelliklerinden dolayı, bu nanomalzemeler enerji üretimi/depolama, optoelektronik uygulamalar, sensör geliştirme, çeşitli biyomedikal uygulamalar, kataliz, vb. birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu derleme çalışmasında, başta grafen olmak üzere çeşitli iki-boyutlu nanomalzemelerin özellikleri, yapıları, sentez yöntemleri ve uygulama alanları hakkında çeşitli bilgiler verilecektir.

Review Article

# Two-Dimensional Nanomaterials: An Overview of Their Properties, Synthesis and Applications

### ARTICLE INFO

#### Article History

Received 15 April 2022

Revised 15 June 2022

Accepted 24 September 2022

#### Keywords

Graphene

Hexagonal Boron Nitride

Transition-Metal-

Dichalcogenide

Mxene

2D-pnictogen

### ABSTRACT

Two-dimensional nanomaterials have attracted much attention in the last two decades because of their unique properties. These materials have versatile properties not only because of the extraordinary properties provided by the nanoscale, but also because of their structures that can go down to atomic thickness. Two-dimensional nanomaterials exhibit better electronic, optical, mechanical, etc. properties than those bulk forms. Because of these properties, these nanomaterials have been widely used in various application fields such as energy conversion/storage, optoelectronic applications, sensor development, various biomedical applications, catalysis, etc. In this review, properties, structures, synthesis methods and application areas of various two-dimensional nanomaterials, especially graphene, will be introduced and discussed.

## 1. Giriş

Malzeme biliminde 2004 yılı önemli bir dönüm noktası olmuştur. Rus kökenli araştırmacılar Andre Geim ve Konstantin Novoselov İngiltere’de yer alan Manchester Üniversitesi’nde gerçekleştirdikleri çalışmalarla grafeni tek tabakalı olarak izole etmeyi başarmışlardır (Novoselov ve ark., 2004). Grafen tabakasını, grafitten bir Scotch bant kullanarak “mekanik eksfoliasyon” olarak da bilinen bir

yöntemle izole eden Geim ve Novoselov bu alandaki çalışmalarından dolayı 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü almaya hak kazanmışlardır. İsveç Bilimler Akademisi, grafenin elektronik uygulamalarda önemli bir rol oynaması beklendiği için bu araştırmacıları bu ödüle layık gördüğünü açıklamıştır. Grafen keşfedildikten sonra hem temel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer edinmiştir (Geim, 2009). Grafenin iki-boyutlu (2D) yapısı ve sergilediği çok yönlü üstün özellikler

\* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: [sadikcogal@mehmetakif.edu.tr](mailto:sadikcogal@mehmetakif.edu.tr) (S. Çoğal)<sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-8904-1332

araştırmacıları oldukça cezbetmiştir. Bundan dolayı, dünya genelinde birçok araştırma grubu çalışmalarını grafene benzer yapıya sahip farklı iki-boyutlu nanomalzemelerin (2D NM'ler) araştırılması üzerine yönlendirmiştir.

2D NM'ler fizik, kimya, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında en aktif çalışma konularından bir tanesi haline gelmiştir. Şimdiye kadar, birbirinden farklı özelliklere sahip birçok 2D NM keşfedilmiştir. Bunlar içerisinde aşağıda verilen 2D NM'ler en çok dikkat çekenlerdir ve bu derlemede daha çok bu malzemeler üzerinde durulacaktır.

- Grafen
- Hekzagonal bor nitrid (h-BN)
- Geçiş metal dikalkojenitleri (TMD)
- MXene'ler
- Xene'ler: fosforen, arsenen, antimonen, bizmuten, germanen, siliken, stanen

Şekil 1, çeşitli 2D NM'lerin yıllara göre yayınlanmış çalışma sayılarını göstermektedir. Grafenin keşfedilmesinden hemen sonra grafen üzerine yapılan çalışmaların hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Ancak bu artış hızının 2013 yılından itibaren yavaşladığı görülmektedir. Bunun nedeni, muhtemelen alternatif 2D NM'lerin keşfedilmesidir. Bu grafikte TMD malzemeler oldukça dikkat çekmiştir. Genel olarak TMD malzemeler üzerine yayınlanan çalışmalar belli sayılarda ilerlerken 2010 yılından itibaren önemli bir artış olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bu grafiğe göre de grafenden sonra en çok çalışılan 2D NM TMD malzemelerdir. Bunun nedeni, TMD malzemelerin çok yönlü özelliklerinin olması ve birçok TMD malzemesinin bulunmasıdır. Bu grafikte dikkat çeken başka bir malzeme grubu ise MXene'lerdir. MXene'ler tanımlandıktan kısa bir zaman sonra bu malzemeler üzerine yayınlanan çalışma sayılarında çok hızlı bir artış gerçekleşmiştir. Diğer 2-boyutlu malzemelerin aksine, MXene'ler hidrofilik yüzey (Anasori ve ark., 2017) ve yüksek metalik iletkenlik (6000-8000 S/cm) (Dillon ve ark., 2016; Sang ve ark., 2016) özellikleri göstermektedir ve bu özelliklere bağlı olarak kullanım alanları oldukça geniştir. Diğer bir taraftan, TMD ve Mxene malzemelerin aksine fosforen ve siliken ile ilgili çalışmaların şu ana kadar sınırlı kaldığı görülmektedir.

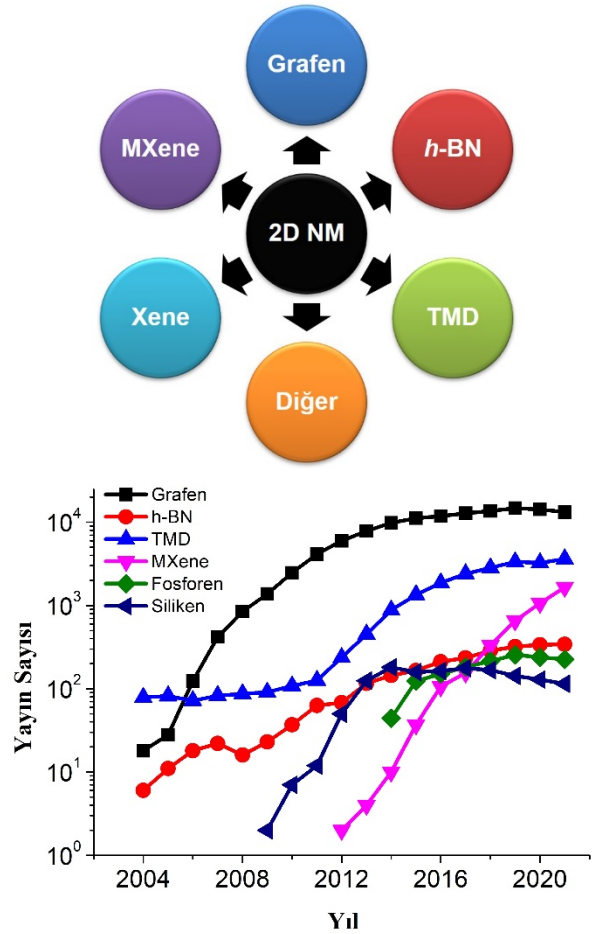
20. yy'da araştırmacılar klasik Fizik kurallarını göz önünde bulundurarak 2-boyutlu malzemelerin termodinamik açıdan kararlı olamayacaklarını ifade etmişlerdir (Han ve ark., 2015). Ancak, 2004 yılında grafenin izole edilmesi hem atom kalınlığında tabakaların kararlı olabileceğini hem de elde edilen malzemelerin bunları oluşturan yığın (bulk) formlarına göre farklı elektronik yapılar ve özellikler sergileyebileceğini göstermiştir.

Bunların yanında, 2D NM'ler yalıtkanlıktan süperiletkenliğe kadar geniş bir aralıkta farklı elektronik özellikler sergilemektedirler. Örneğin, grafen sıfır bant aralığı sergilerken TMD malzemeler yapılarına bağlı olarak 1-3 eV arasında farklı bağ aralıkları göstermektedir. Diğer bir taraftan, h-BN 6 eV civarında oldukça geniş bir bant aralığına sahiptir. Fosforen olarak da bilinen siyah fosfor ise 0.3-2 eV arasında bant aralığı değerleri sergilemektedir.

## 2. İki-Boyutlu Nanomalzemeler

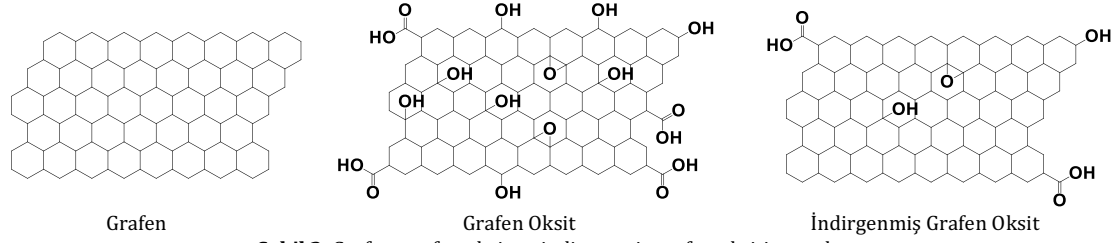
### 2.1. Grafen

Her ne kadar grafenin yukarıda da açıklandığı gibi 2004 yılında keşfedildiği bilinse de grafen ile ilgili bilgiler çok daha eskilere dayanmaktadır. Grafen ile ilgili dikkat çeken ilk çalışmalardan bir tanesi, teorik fizikçi Philip Wallace tarafından 1947 yılında grafitin elektronik davranışlarını konu aldığı çalışmasında ortaya koyulmuştur (Wallace, 1947). Ancak, termodinamik olarak kararlı olamayacağı için grafenin fiziksel olarak var olamayacağına inanılmıştır. Bununla birlikte, grafen 2004 yılına kadar gözlemlenebilir ve ölçülebilir formda keşfedilememiştir. 2004 yılında Novoselov ve Geim tek tabakalı grafeni izole ederek bilim dünyasına çok önemli bir katkı yapmıştır.



**Şekil 1.** Çeşitli 2D nanomalzemeler (üstteki) ve yıllara göre yayınlanan çalışma sayıları (Anahtar Kelimeler: graphene; hexagonal boron nitride; TMD için MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> ve WTe<sub>2</sub>; MXene/MXenes; phosphorene; silicene. Başlıkta arama yapılmıştır ve sadece araştırma makaleleri göz önünde bulundurulmuştur. Kaynak: *Web of Science*. Tarama tarihi: 28.02.2022) (alttaki).

Grafen, 2D tek tabakalı (düzlemsel), sp<sup>2</sup>-bağlı karbon atomlarından oluşan bal peteği kristal kafes yapısına sahip bir malzemedir (Şekil 2). Grafen, grafit, karbon nanotüp ve fullerenin yapı taşıdır. Grafenin uygun şekilde bükülmesiyle karbon nanotüpler ve fulleren yapılar elde edilmektedir. Birçok grafen tabakasının üst üste gelmesiyle (genellikle ≥ 8 grafen tabakası) 3D grafit yapısı oluşmaktadır. Grafit yapısında, tabakalar birbirinden 0.335 nm mesafe ile ayrılmakta ve bu tabakalar arasında zayıf van der Waals etkileşimleri bulunmaktadır.



Şekil 2. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin yapıları.

Grafen yarı-metalik veya sıfır-bant aralıklı bir iletken malzeme olarak da tanımlanmaktadır. Grafenin bant aralığı sıfır olduğundan bir elektron kolaylıkla ve hızlı bir şekilde hareket edebilmektedir ve oda sıcaklığında oldukça yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Bu yüzden, grafen yüksek elektriksel iletkenlik özelliği göstermektedir. Grafenin elektriksel iletkenliği  $-64 \text{ mS cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve bu değer tek duvarlı karbon nanotüpün (SWCNT) iletkenlik değerinin yaklaşık olarak 60 katıdır (Brownson & Banks, 2014). Elektriksel iletkenliğinin yanında termal iletkenliği de oldukça iyidir. Elektrikliği bakır kadar verimli iletir ve ısı iletkenliği de oldukça yüksektir. Termal iletkenliği  $5000 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  olarak ölçülmüştür ve bir grafen tabakası termodinamik açıdan oldukça kararlıdır. Grafenin bazı özelliklerine ait değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Grafen teorik olarak  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Rao ve ark., 2009) yüzey alanına sahiptir ve karbon nanotüpün (CNT) ( $1315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (Peigney ve ark., 2001) yüzey alanından iki kat daha büyüktür.

Grafenin mekanik özellikleri de oldukça dikkat çekicidir. Bilim adamları, grafenin dayanıklılığını ölçmek için atomik kuvvet mikroskopunu (AFM) kullanmışlardır. Grafen elmadan daha güçlü ve çelikten 300 kat daha sağlam bir malzemedir.

Tablo 1

Grafenin çeşitli özellikleri (Mao ve ark., 2012; Reina ve ark., 2009).

Özellik	Değerler
Optiksel geçirgenlik	%97.7
Elektron mobilitesi	$200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Termal iletkenlik	$5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Spesifik yüzey alanı	$2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
Breaking strength	$42 \text{ N m}^{-1}$
Elastik modülü	$0.25 \text{ TPa}$

Grafen Oksit (GO), grafenin, yaygın olarak çalışılan başka bir formudur. GO, genellikle Hummers metodu olarak bilinen bir yöntemle elde edilmektedir (Hummers ve Offeman, 1958). Bu yöntemde, grafit potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ve sodyum nitratın ( $\text{NaNO}_3$ ) olduğu ortamda derişik sülfürük asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ile yükseltgenmektedir. Bu yöntem uygulanırken, grafen tabakası oksitlenmekte ve grafen yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplar oluşmaktadır (Şekil 2). Böylelikle, grafen oksit su ve etanol gibi çeşitli çözücülerde dispers edilebilmektedir. Grafen oksit dispersiyonu grafenin çeşitli yüzeylere kaplanmasını sağlarken kompozitlerinin hazırlanmasında da önemli rol oynamaktadır. Ancak, grafen yüzeyindeki fonksiyonel gruplar iletkenlik değerini büyük ölçüde azaltmakta ve bu durum özellikle elektronik uygulamalardaki performansı düşürmektedir. Bundan dolayı, GO kullanılmadan önce genellikle indirgenmelidir ve bu şekilde indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilmektedir (Şekil 2). RGO, çeşitli kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilmektedir.

## 2.2. Hekzagonal bor nitrür (*h*-BN)

Bir grafen analogu olan *h*-BN (beyaz grafen olarak da bilinmektedir), özellikle yüksek mekanik sertliği, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri nedeniyle çok önemli bir iki-boyutlu nanomalzemedir. Morfolojik olarak *h*-BN, bal peteği kristal yapısındaki grafene benzemektedir. Ancak, *h*-BN yapısında karbon atomlarına alternatif olarak eşit sayıda azot (N) ve bor (B) atomları bulunmaktadır ve bu atomlar  $\text{sp}^2$  hibridizasyonu ile birbirine bağlanarak güçlü sigma ( $\sigma$ ) bağı oluşturmaktadır (Han ve ark., 2008). *h*-BN'de, düzlemler zayıf van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine bağlanırken düzlem içinde güçlü kovalent bağlar bulunmaktadır. Grafene benzer şekilde, iki *h*-BN katmanı arasındaki uzaklık  $0.334 \text{ nm}$ 'dir (Allen ve ark. 2009).

Grafenin aksine, *h*-BN geniş bant aralığına ( $\sim 6 \text{ eV}$ ) (Song ve ark., 2010) sahip bir yalıtkandır ve dielektrik sabiti 2 ile 4 (Kim ve ark., 2012) arasında değişmektedir. Bu özellik, *h*-BN'yi birçok 2D elektronik ve optoelektronik sistemler için ideal bir malzeme yapmaktadır. Geleneksel dielektrik malzemelerle ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) karşılaştırıldığında, *h*-BN çeşitli uygulamalar için önemli avantajlar sunmaktadır:

Tek düze ve atomik kalınlıkta düz yüzeye sahip *h*-BN yapılar farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir.

Sıra dışı kimyasal kararlılık sayesinde komşu katmanlarla istenmeyen reaksiyonlar önlenmektedir.

*h*-BN'nin yüksek termal iletkenliği ( $\text{SiO}_2$ 'den 20 kat daha büyük) cihazlar içerisindeki ısı dağılımını artırarak yaşam süresini önemli derecede arttırmaktadır.

Diğer 2D NM gibi, *h*-BN esnek, mekanik olarak kararlı ve geçirgendir. Bu özellikler, *h*-BN'yi esnek optoelektronik uygulamalar için önemli bir malzeme yapmaktadır.

*h*-BN diğer 2D NM ile mükemmel kombinasyonlar yapabilmektedir

*h*-BN, özellikle grafen için mükemmel bir substrat görevi görmektedir. *h*-BN ve grafen birbirine çok yakın kafes sabitlerine sahiptir ve bu iki malzeme arasındaki kafes uyumsuzluğu sadece %1.7'dir (Giovannetti ve ark., 2007). Bundan dolayı, bu iki malzeme çok iyi etkileşim göstermekte ve özellikle elektronik cihazların üretiminde önemli potansiyele sahiplerdir.

## 2.3. Geçiş metal dikalkojenitler (TMD): $\text{MoS}_2$ , $\text{WS}_2$ , $\text{MoSe}_2$ ve $\text{WSe}_2$

TMD malzemelerin tarihçesi oldukça eskiye dayanmaktadır. Katmanlı yapıya sahip olmaları dolayısıyla özellikle elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. İlginçtir ki tek tabakalı TMD malzemelerle ilgili ilk çalışmalardan bir tanesi 1986 yılında yayınlanmıştır (Joensen ve ark., 1986). Hatta birkaç katmanlı TMD'ler ile ilgili çok daha önce de çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır (Frindt, 1966). Ancak, bu çalışmalar o zamanlarda pek ilgi görmemiştir. TMD malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar grafenin keşfedilmesinden sonra farklı bir boyuta taşınmıştır. Grafenin, 2D yapısından ileri gelen önemli özellikler sergilemesi ve farklı alanlarda başarılı bir şekilde uygulanması araştırmacıları benzer farklı malzemeler

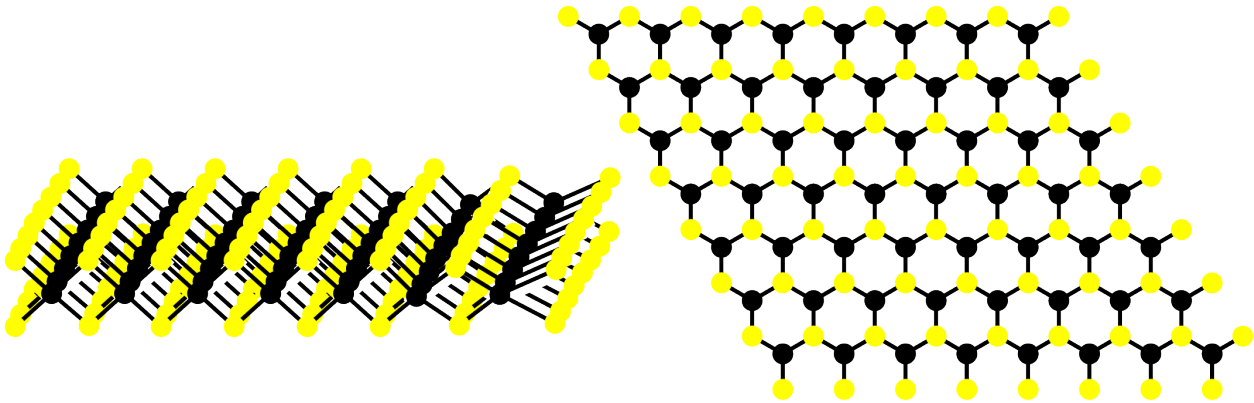
üzerine çalışmaya itmiştir. TMD'ler, olağanüstü elektriksel, kimyasal, optiksel, mekaniksel ve katalitik özelliklere sahip malzemeler olup bu özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedirler.

TMD'ler,  $MX_2$  stokiyometresine sahip bir malzeme grubu olup M genellikle periyodik tablonun 4-7 grubundaki geçiş metalleri (Ti, V, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, Mo, W veya Re) ve X kalkojen elementlerini (S, Se, veya Te) ifade etmektedir.

Bunların yanında, 9 ve 10 grubundaki geçiş metalleri de az sayıda TMD malzeme oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 3, 2D-TMD nanoyapısı oluşturabilen elementler periyodik cetvel üzerinde gösterilmiştir. TMD'lerin her bir katmanı, belli bir düzlemdeki kalkojen atomlarının arasında sıkışmış geçiş-metal atomlarının bir düzlemi ile polimerik X-M-X formunda oluşmaktadır. Şekil 4, hegzagonal bir TMD katmanının yapısı gösterilmiştir.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Şekil 3. 2-Boyutlu TMD nanomalzeme oluşturan elementler. M: geçiş metalini ve X: kalkojen elementini göstermektedir.



Şekil 4. Hekzagonal bir TMD katmanının yapısı (sağdaki) ve bu katmanın üstten görünümü (sağdaki).

Katmanlı TMD'lerdeki metal atomlarının koordinasyonu, sıklıkla ya oktahedral (1T polimorf) ya da trigonal prizmatik (2H polimorf) şeklindedir. Bu farklı formlar, polimorfaların oldukça farklı fiziksel özellikler sergilemelerine neden olmaktadır. Örneğin, tek katmanlı 1T-MoS<sub>2</sub> metalik özellik gösterirken, tek katmanlı 2H-MoS<sub>2</sub> oldukça büyük bir bant aralığına (~1.9 eV) sahiptir ve yarı-iletken özellik sergilemektedir. Bu durum, aynı  $MX_2$  formülüne sahip diğer TMD malzemeleri için de geçerlidir.

İki-boyutlu TMD nanomalzemeler, eksfoliasyon ile kolaylıkla elde edilebilmekte ve oldukça ilginç elektriksel ve optik özellikler sergilemektedirler. Bu nanomalzemelerin elektronik yapısı güçlü bir şekilde geçiş metalinin koordinasyon çevresine ve d-elektron sayısına bağlıdır. Bu durum, TMD malzemelerinin farklı elektronik ve manyetik özellikler sergilemelerine neden olmaktadır. Örneğin, HfS<sub>2</sub> yalıtkan, MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> yarı iletken, WTe<sub>2</sub> ve TiSe<sub>2</sub> yarı-metal, NbS<sub>2</sub> ve VSe<sub>2</sub> metal ve NbSe<sub>2</sub> ve TaS<sub>2</sub> süperiletkenlik özellikleri sergilemektedir. Bunlar içerisinde, yarı iletken TMD'ler katman sayısına bağlı olarak ayarlanabilir bant aralığı sergileyebildiklerinden özel ilgi görmüşlerdir. Bu durum, yarı iletken TMD malzemelerini elektronik uygulamalar için önemli kılmaktadır. MoS<sub>2</sub> üzerine yapılan teorik çalışmalarda tek tabakalı MoS<sub>2</sub>'nin 2.2 eV bant aralığına sahipken yığın formunda bu değer 1.4 eV

seviyelerine kadar düştüğü gösterilmiştir (Zhao ve Liu, 2018). Çeşitli geçiş metalleri kalkojen elementleri ile oluşturdukları TMD malzemelerin sergiledikleri elektronik özellikler Tablo 2'de özetlenmiştir.

#### 2.4. MXene'ler

Titanyum (IV) karbür (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) malzemesinin 2011 yılında keşfedilmesiyle (Naguib ve ark., 2011), MXene'ler olarak sınıflandırılan 2D-geçiş metal karbür, karbonitür ve nitrür malzemelerin sayısı hızlı bir şekilde artmıştır. MXene'ler, birbirine güçlü metalik, iyonik ve kovalent bağlarla bağlanmış katmanlı yapıya sahip MAX fazlarından metalik A (Ör. Al, Si, Ge, vb.) elementinin seçici olarak dağlanmasıyla elde edilmektedir. Hekzagonal katmanlı MAX yapısında, M katmanları sıkı-paketlenmiş ve X atomları oktahedral boşlukları doldurmaktadır. M-A bağları, M-X bağlarından daha zayıftır ve bununla birlikte, M-A bağları M-X bağlarından kimyasal olarak daha aktiftir. Bu durum, A elementinden oluşan katmanların oldukça yüksek seçicilikle dağlanmasına olanak vermektedir.



**Tablo 2**

TMD malzemelerin elektronik özellikleri (Chhowalla ve ark., 2013).

Grup	M	X	Özellikler
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Yarıiletken ( $E_g=0.2 - 2$ eV). Diyamanyetik.
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Dar bant metaller veya yarımetaller. Süperiletkenlik. Paramanyetik, antiferromanyetik veya diyamanyetik.
6	Mo, W	S, Se, Te	Metal sülfürler ve metal selenürler yarıiletken ( $E_g \sim 1$ eV). Metal tellürler yarı metalik. Diyamanyetik.
7	Tc, Re	S, Se, Te	Küçük-bant aralıklı yarıiletkenler. Diyamanyetik.
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Metal sülfürler ve metal selenürler yarıiletken ( $E_g \sim 0.4$ eV) ve diyamanyetik. Metal tellürler metalik ve paramanyetik. PdTe <sub>2</sub> ise süperiletken.

Mxene'ler  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n = 1-3$ ) genel formülüne sahip bir malzeme grubu olup M geçiş metallerinin ön gruplarında yer alan geçiş metalini (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, vb.), X karbon (C) ve/veya azot (N) elementini ve  $T_x$  ise yüzey sonlandırmalarını (hidroksil, oksijen veya flor gibi) ifade etmektedir. n değerinin 1 ve 3 arasında değişmesiyle 3, 5 veya 7 atomik katmanlara sahip  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  ve  $M_4X_3$  yapısında 3 farklı MXene formu bulunmaktadır.

Literatür incelendiğinde en çok çalışılan MXene malzemesinin titanyum alüminyum karbür olarak adlandırılan  $Ti_3AlC_2$  MAX fazından elde edilen  $Ti_3C_2T_x$  olduğu görülmektedir. Şekil 5'de MAX fazı oluşturabilen elementler periyodik cetvel üzerinde gösterilmiştir. Farklı kombinasyonlarla 150'den fazla MAX fazının oluşabildiği bilinmektedir. Şimdiye kadar ise, 30'un üzerinde MXene yapısı bildirilmiş ve bu sayıdan daha fazlasının yapıları ve özellikleri teorik olarak tahmin edilmiştir (Karahana ve ark., 2020).

H	M																A										X										He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																				

Şekil 5. MAX fazları oluşturduğu bilinen elementler. M: geçiş metalini, A: Cd hariç A grubu elementini ve X: C ve/veya N elementini ifade etmektedir.

Diğer bir taraftan, MAX yapısında olmayan  $Mo_2Ga_2C$  ve  $Zr_3Al_3C_5$  gibi çeşitli başlangıç maddelerinden yola çıkarak Ga ve  $Al_3C_2$  katmanlarının dağlanmasıyla sırasıyla  $Mo_2CT_x$  ve  $Zr_3C_2T_x$  gibi MXene malzemeleri de sentezlenmiştir (Meshkian ve ark., 2015; Zhou ve ark., 2016).

Şimdiye kadar bildirilen MXene malzemelerinin yüzeyleri, onlara hidrofilik özellik kazandıran hidroksil, oksijen veya florin gibi gruplarla sonlanmaktadır. Katı çözeltilerin bulunması, yüzey sonlandırmalarının kontrol edilebilmesi ve son zamanlarda çok geçişli metal katmanlı Mxene'lerin keşfedilmesi birçok yeni yapının sentezlenmesine olanak vermektedir.

MXene'lerin önemli elektriksel, termal, mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanında biyolojik özelliklerinin de iyi olması araştırmacıların oldukça fazla dikkatini çekmiştir. Bundan dolayı, Şekil 1'de de gösterildiği gibi, MXene'ler 2D NM içerisinde en hızlı büyüyen malzeme gruplarından bir tanesidir.

## 2.5. Xene'ler

Xene'ler tek bir elementten oluşan 2D NM'ler olup fosforen, siliken, germanen, stanen, borofen, arsenen, antimonen ve bizmuten gibi malzemeleri kapsamaktadır (Zavabeti ve ark., 2020). Bu malzemeler, büyük yüzey alanları, ultra-ince kalınlıkları, yüksek taşıyıcı mobiliteleri, ayarlanabilir bant aralıkları ve düzlem-içi anizotropi özellikleri dolayısıyla oldukça dikkat çekmişlerdir. Xene'ler diğer 2D NM'lere göre bazı avantajlara sahiptirler. Örnek olarak, Xene'lerin taşıyıcı mobiliteleri TMD malzemelerinkinden daha yüksektir. Geniş bant aralıklı h-BN ve sıfır bant aralıklı MXene'ler ile karşılaştırıldığında, Xene'lerin bant aralığı katman sayılarının değiştirilmesiyle kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu durum, özellikle optik sensör uygulamaları için oldukça önemlidir. Ayrıca, yüksek yüzey alanları, basit element bileşimleri ve iyi biyobozunabilirlik özellikleri dolayısıyla, Xene'ler biyomedikal uygulamalar için de büyük potansiyele sahiptir (Wang ve ark., 2020).

## 2.6. Fosforen, arsenen, antimonen ve bizmuten (2D-pniktojenler)

Fosforen, grafit benzer şekilde, birbirine zayıf van der Waals bağları ile bağlanmış katmanlı yapılardan oluşmaktadır. Bu katmanların birbirinden ayrılmasıyla 2D forma sahip fosforen elde edilmektedir. Fosforen, siyah fosfor olarak da bilinmektedir. Siyah fosfor aslında yaklaşık 1914 yılında Bridgeman tarafından beyaz fosfora yüksek hidrostatik basınç ve sıcaklık uygulanmasıyla ilk defa sentezlenmiştir (Bridgman, 1914). Ancak, 2D formunun keşfedilmesiyle, 2014 yılından itibaren dikkat çekmeye başlamıştır. Fosforen, mükemmel özelliklerinden dolayı özellikle elektronik ve enerji uygulamaları için oldukça dikkat çekmiştir. Fosforenin bant aralığı 0.3-2.0 eV arasında değişmektedir.

Fosforenin, katmanlı bulk formundan eksfoliasyon ile ultra ince yapılarının sentezlenmesi aynı grupta (VA) bulunan diğer elementlerin de araştırmacıların ilgisini çekmesine neden olmuştur. Fosforenin sentezlenmesinden birkaç yıl sonra teorik çalışmalar As, Sb ve Bi elementlerinin kararlı, tek katmanlı yapılarını ve ince filmlerini ortaya koymuştur. Bu malzemeler, arsenen, antimonen ve bizmuten olarak isimlendirilmişlerdir. Arsenen hem ortorombik ( $\alpha$  fazı) hem de rombohedral ( $\beta$  fazı) kristal yapısı sergilerken antimonen ve bizmuten rombohedral kristal yapısı sergileme eğilimi göstermektedir (Yu ve ark., 2020). Grup IVA'da bulunan elementlerin yarı-metal özelliği gösteren tek katmanlarının aksine, grup VA elementlerinin tek katmanlı yapıları çeşitli uygulamalar için uygun bant aralığına sahip kararlı yarı iletken özellikler sergilemektedir (Ersan ve ark., 2019).

2D-pniktojen'lerin optik özellikleri, verimli ışık absorpsiyon ve dönüşüm özellikleri farklı fotovoltajik ve optoelektronik uygulamalarda kritik rol oynamalarına olanak vermektedir (Li ve ark., 2019). Ayrıca, yakın infrared ve görünür ışık bölgelerinde bant aralığına sahip 2D-pniktojen malzemeler, fotokataliz ve biyomedikal uygulamalar için umut verici fotoelektrik özelliklere sahiptir (Tao ve ark., 2019). Diğer 2D NM'lerle karşılaştırıldığında, 2D-pniktojenlerin elektriksel özellikleri, elde edildikleri elementin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, fosforen doğrudan bant aralığına sahip olabilmekte ve bant aralığı yukarıda da açıklandığı gibi katman sayısına bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Bu tür 2D NM'lerin ayarlanabilir bant aralıklarına sahip olması çeşitli uygulamalar için

oldukça önem kazanmaktadır. Arsenen ve antimonen gibi 2D-pniktojenler ise geniş bant aralığına sahip yarıiletken özellik göstermektedir. Tek-katmanlı yarıiletken özelliği sahip bizmuten ise dar bant aralığına sahiptir (Yu ve ark., 2020). Bu özelliklerinden dolayı bu 2D-NM son yıllarda farklı kataliz, biyomedikal, optoelektronik gibi uygulama alanları için oldukça dikkat çekmektedir.

### 2.7. Siliken, germanen ve stanen

Siliken, germanen ve stanen silisyum (Si), germanyum (Ge) ve kalay (Sn) atomlarının tek katmanlı 2D bir yapı oluşturmak üzere bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Si, Ge ve Sn, karbon ile aynı grupta (IVA grubu) yer alan ve karbona benzer şekilde en dış kabuklarında eşit sayıda s ve p elektronlarına sahiplerdir. Bundan dolayı, araştırmacılar grafitte benzer katmanlı yapıya sahip olup olmadıklarını ve 2D yapı oluşturup oluşturmayacaklarını merak etmişlerdir.

1994 yılının başlarında Takeda ve Shiraishi grafitin Si ve Ge analoglarını incelemiş ve kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanarak Si ve Ge'un 2D tek katmanlarının düzlemselliğini tartışmışlardır (Takeda ve Shiraishi, 1994). 2007 yılında ise Guzman-Verri ve arkadaşları (2007) tarafından bu malzemeler tekrar araştırılmış ve 2009 yılında Cahangirov ve arkadaşları (2009) bu yapıların kararlı olduğu doğrulanmıştır.

Siliken, germanen ve stanen, grafene benzer şekilde hekzagonal bir yapı oluştursa da hacimlerinin karbona kıyasla daha büyük olması düzlemsel yapının aksine bükülmüş yapıya sahip olmalarını sağlamaktadır. Bu malzemelerin bükülmüş yapının yanında büyük spin-orbit etkileşime sahip olmaları, 2D topolojik yalıtkan (TI) olarak adlandırılan maddelerin yeni bir kuantum durumunun araştırılması için yeni bir alan sunmaktadır. Topolojik yalıtkanlar, gövdeleri yalıtkan ve kenarları elektrik iletebilen eşsiz elektronik yapıya sahip maddelerdir (Lyu ve ark., 2019). Bu tür malzemelerin, özellikle elektronik alanlarda önemli bir potansiyele sahip olacağı ön görülmektedir.

Bükülmüş yapıda elektronlar daha fazla delokalize durumdadır ve daha düşük elektronlar arası itme enerjisi üretmektedir. Bu deformasyonlar ayrıca kısmi  $sp^3$  hibridizasyonuna neden olmaktadır. Bu özellik, bükülmüş yapının grafene göre ikinci belirgin farkını ortaya koymaktadır. Doymamış  $sp^3$  bağlanmalarından kaynaklanabilen kararlılık problemlerine rağmen, bükülmüş yapı silikenin bazı özelliklerini (bant aralığı açılması, elektronik yapı, seçici kimyasal reaktivite, vb.) manipüle etmek için kullanılabilir. Diğer bir taraftan, bükülmüş yapı silikenin  $sp^2$  ve  $sp^3$  hibrit bağlara sahip olmasına olanak vermektedir ve bu da yüksek çevresel reaktiviteye ve sonuçta malzeme degradasyonuna yol açmaktadır (Molle v ark., 2018).

Si, Ge ve Sn  $sp^3$  bağı tercih etmesinden dolayı  $sp^2$ - $sp^3$  hibridizasyonu sergilemektedir. Siliken, germanen ve stanen yapılarında her bir atom (Si, Ge veya Sn) komşu üç atomla kovalent bağı oluşturarak basit hekzagonal birim hücreyle sonuçlanmaktadır. Bükülmeler birim hücrenin farklı yerlerinde gerçekleşmekte ve bu da farklı tür kafes sistemleri oluşmasına neden olmaktadır (Balendhran et al. 2015).

Siliken, germanen ve stanen 2D NM'lerin özellikleri için daha çok teorik hesaplamalar kullanıldığı görülmektedir. Bu malzemeler, grafenin aksine çoğunlukla çeşitli substratlar üzerinde elde edilmekte ve serbest filmler oluşturmak için yığın formda van der Waals katmanlı yapı oluşturamamaktadırlar (Vogt ve ark., 2012). Bundan dolayı araştırmacılar, uygulanabilir üretim yöntemleri geliştirmek için deneysel çalışmalar yürütmektedirler. Bu nedenlerden

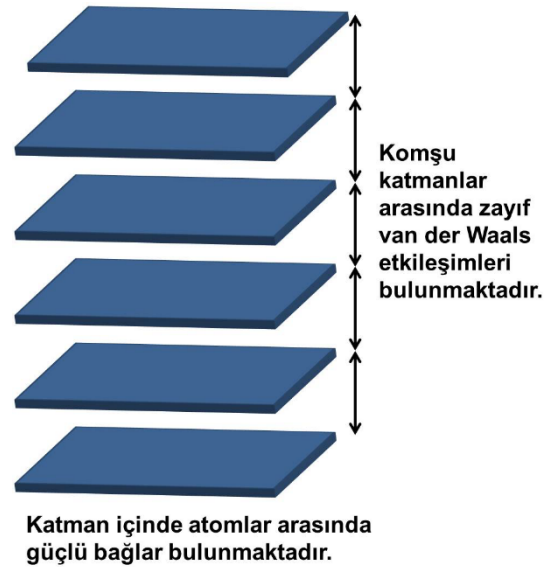
dolayı, bu 2D NM'lerin çeşitli uygulamalar için alternatif malzemeler haline gelmeden önce birçok problemin çözülmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

**Tablo 3.** Fosforen, siliken, ve germanenin bazı özellikleri (Gablech ve ark., 2018).

Malzeme	Bant Aralığı (eV)	Taşıyıcı mobilitesi ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Fosforen	1.5	260
Siliken	0.002-0.5	100 (ölçülen) 2.57x10 <sup>5</sup> (hesaplanan)
Germanen	<0.05	6x10 <sup>5</sup> (hesaplanan)

### 3. İki-Boyutlu Nanomalzemelerin Sentez Yöntemleri

İki-boyutlu nanomalzemelerin büyük çoğunluğu zayıf van der Waals kuvvetleri ile bir araya gelen katmanlı malzemelerden ileri gelmektedir (Şekil 6). Bu zayıf etkileşimler çeşitli eksfoliasyon yöntemleri ile koparılarak tek katmanlı veya birkaç katmanlı nano yapılar elde edilmektedir.



**Şekil 6.** Katmanlı (yığın) yapının şematik gösterimi.

Eksfoliasyon yöntemlerini genel olarak *mekanik eksfoliasyon* ve *sıvı-bazlı eksfoliasyon* olmak üzere iki kısma ayırmak mümkündür. Sıvı-bazlı eksfoliasyon yöntemi, yığın halindeki malzemelerin kimyasal oksidasyonuna gerek duymadan sıvı ortamda 2D-nanomalzemelere doğrudan ayrılmasına olanak vermektedir. Bu yöntem, birçok 2D-nanomalzemenin üretiminde kullanılmaktadır. Sıvı-bazlı eksfoliasyon:

- Ultrasonik eksfoliasyon
- Elektrokimyasal eksfoliasyon
- Kesme (Shear) eksfoliasyon

gibi teknikleri içermektedir. Bu teknikler tek başlarına kullanılabilirler ancak genellikle birlikte kullanılmaktadır.

Ultrasonikasyon: Sıvı-faz eksfoliasyonun en önemli bileşenlerinden biri ultrasonikasyon aşamasıdır. Bu yöntem, 2D NM'lerin yığın formlarından elde edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ultrasonikasyonda eksfoliasyon ultrasonik banyoda ya da ultrasonik prob kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Katmanlı malzemeler bu cihazlar içerisinde ultrasonik dalgalara maruz bırakılarak doğrudan eksfolie edilebilmektedir. Bu yöntem ile eksfoliasyon

kavitasyon olayı ile açıklanabilmektedir. Katmanlı malzemeleri içeren sıvı ortam ultrasonik dalgalara maruz kaldığında kesme kuvvetleri veya kavitasyon baloncukları oluşmaktadır (Mason ve Lorimer, 2002). Kavitasyon baloncukları belli bir büyüklüğe gelince patlayarak çok yüksek sıcaklık ve basınç değerleri üretmektedir. Bu patlama, baloncunun çevresine de etki etmektedir. Patlamalar sırasında oluşan yüksek enerjiler ve sıvıda oluşan boşluklardan kaynaklanan kaymalar katmanlı malzemelerdeki zayıf bağları kırarak katmanların birbirinden ayrılmasına neden olmaktadır. Diğer bir taraftan, eksfoliasyonda kullanılan çözücünün de önemli bir yeri bulunmaktadır. Çözücü ortamı katmanlı malzemelerin ara katmanlarında bulunan potansiyel enerji bariyerini düşürmede ve daha sonra ekfolie edilen katmanların ara yüzeyel etkileşimler yardımıyla stabilizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır (Niu ve ark., 2016).

Sıvı-bazlı eksfoliasyon, sıvı ortamın sağladığı avantajları da kullanarak çeşitli yüzey aktif maddeler, iyonik sıvılar, çeşitli tuzlar ve polimerlerin bulunduğu ortamlarda da gerçekleştirilmektedir (Niu ve ark., 2016). Çeşitli organik çözücülerde eksfoliasyon kolay ve hızlı bir şekilde yapıyorsa da çevresel kaygılardan dolayı sulu çözeltilerde yüzey aktif maddeler kullanılarak yüzey gerilimi ayarlanabilmekte ve etkin eksfoliasyon işlemleri yapılabilir.

2D NM'lerin eksfoliasyon yöntemleri ile katmanlı formlarından tek veya birkaç katmanlı formlarına dönüştürülmesi yukarıdan-aşağıya (top-down) yaklaşıma girmektedir. Diğer bir yandan, çeşitli 2D NM'ler (grafen, TMD, ...) aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşım yöntemleri kullanılarak da sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler:

CVD veya epitaksiyel büyüme: Genellikle film elde edilmektedir ve büyük alanlara uygulanabilmektedir. Ancak, bu yöntemlerde morfoloji kontrolü gerçekleştirmek zordur ve yüksek sıcaklık proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrotermal/solvotermal sentez: Su veya çeşitli çözücülerde yüksek basınç altında paslanmaz çelik otoklav reaktörlerinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem TMD malzemelerin sentezinde bir veya birkaç tabakalı yapılar elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İki-boyutlu hibrit veya kompozit malzemeler için de oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

Diğer Sıvı Bazlı Kimyasal Yöntemler: Yukarıda sözü edilen yöntemlerin haricinde çeşitli sıvı bazlı kimyasal yöntemler de 2D NM'lerin sentezinde kullanılabilir.

2D NM'lerin sentezlenmesi için yukarıda bahsedilen yöntemlerin her biri kendi içerisinde bazı avantajları ve dezavantajları barındırmaktadır. Bundan dolayı, araştırmacılar çeşitli uygulamalar için iyi performans sergileyebilecek ve büyük miktarlarda ürün elde edebilecekleri yüksek kalitede 2D NM üretmek için yeni sentez yöntemleri üzerinde çalışmalara devam etmektedir.

Farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan 2D NM'ler farklı yapısal özellikler ve buna bağlı olarak farklı fiziksel, elektronik, kimyasal ve yüzey özellikleri sergileyebilmektedir.

#### 4. İki-Boyutlu Nanomalzemelerin Uygulama Alanları

2D NM'ler yapılarından ileri gelen oldukça dikkat çekici fiziksel, elektronik, kimyasal ve optik özelliklere sahiptir ve bundan dolayı çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi, 2D NM'lerin birçok çeşidi bulunmakta ve bu malzemelerin her biri farklı uygulamalar için spesifik özellikler sunmaktadır. Örneğin, grafen bant aralığına sahip değilken, h-BN geniş bant aralığına sahip bir

yalıtkan malzemedir. Diğer bir taraftan, TMD malzemeler kimyasal bileşimlerine ve yapısal konfigürasyonlarına bağlı olarak yalıtkan ( $\text{HfS}_2$ ), yarıiletken ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), yarı metal ( $\text{WTe}_2$ ) ve süperiletken ( $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ) olabilmektedir. Elektronik özelliklerinin haricinde, 2D NM'ler yapılarından ileri gelen mükemmel mekanik özelliklere (mekanik dayanım, esneklik) sahiptirler. Ayrıca, atom kalınlığına inebilen 2D yapıları nedeniyle oldukça yüksek ışık geçirgenliğine sahiptirler. Örneğin, grafen, beyaz ışığı %2.3 civarında absorplayabilmekte ve bu demek oluyor ki %97'sinden fazlasını geçirmektedir (Nair ve ark., 2008). Bu durum, diğer ultra ince 2D NM'lerin grafene benzer optiksel geçirgenlik özellikleri gösterebileceklerini ortaya koymaktadır. Yukarıda sözü edilen elektronik özelliklerinin yanında, mekanik dayanım, esneklik ve optiksel geçirgenlik gibi özellikler 2D NM'leri yüksek performanslı esnek, giyilebilir ve geçirgen elektronik/optoelektronik uygulamalar için oldukça çekici kılmaktadır. Diğer bir taraftan, yüksek yanal boyut ve atomik kalınlık 2D NM'lerin yüksek yüzey alanına ve daha çok aktif sayıda yüzey atomlarına sahip olmalarına neden olmakta ve bu durum 2D NM'leri süperkapasitör ve kataliz gibi pratik uygulamalar için önemli bir malzeme sınıfı yapmaktadır (Chen ve ark., 2021). Yüksek yüzey alanları ve aktif yüzey atomları dolayısıyla, 2D NM'ler ayrıca, organik kataliz, elektrokataliz, fotokataliz gibi katalitik uygulamalar için mükemmel katalitik özellikler sergilemektedirler. Burada bahsedilen uygulamaların yanında, 2D NM'ler, enerji depolama ve dönüşüm, su arıtma, sensörler, biyomedikal gibi uygulamalarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tan ve ark., 2017).

#### 5. Sonuçlar

Bu derleme çalışmasında grafen başta olmak üzere çeşitli iki-boyutlu nanomalzemelerin özellikleri, sentez yöntemleri ve başlıca uygulama alanları sunulmuştur. Grafenin keşfedilmesiyle birlikte grafene benzer iki-boyutlu nanomalzemelere olan ilgi artmış ve bunun sonucunda birçok farklı iki-boyutlu nanomalzeme keşfedilmiştir. İki-boyutlu ve atom kalınlığına inebilen yapılarından dolayı eşsiz özellikler sunmaları birçok bilim dalının ilgisini çekmiştir ve bu alanda çok yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Diğer bir taraftan, grafen ile ilgili yapılan çalışmaların belli bir seviyeye geldikten sonra doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Ancak, grafenden sonra keşfedilen iki-boyutlu nanomalzemeler ile ilgili çalışmaların çok daha uzun süreceği ön görülmektedir. Bu çalışmalara bağlı olarak uygulama alanlarının ve endüstriyel kullanımlarının daha da artması beklenmektedir.

#### Kaynaklar

- Allen MJ, Tung VC, Kaner RB (2009). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem Rev* 110: 132-145.
- Anasori B, Lukatskaya MR, Gogotsi Y (2017). 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nature Rev Mater* 2: 16098.
- Balendhran S, Walia S, Nili H, Sriram S, Bhaskaran M (2015). Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene. *Small* 11: 640-652.
- Bridgman PW (1914). Two New Modifications of Phosphorus. *J Am Chem Soc* 36: 1344-1363.
- Brownson DAC and Banks CE (2014). The Handbook of Graphene Electrochemistry. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer, London.

- Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S (2009). Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. *Phys Rev Lett* 102: 236804.
- Chen LX, Chen ZW, Jiang M, Lu Z, Gao C, Cai G, Singh CV (2021). Insights on the Dual Role of Two-Dimensional Materials as Catalysts and Supports for Energy and Environmental Catalysis. *J Mater Chem A*. 9: 2018-2042.
- Chhowalla M, Shin HS, Eda, G, Li L-J, Loh KP, Zhang H (2013). The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chem* 5: 263-275.
- Dillon AD, Ghidui MJ, Krick AL, Griggs J, May SJ, Gogotsi Y, Barsoum MW, Fafarman AT (2016). Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide. *Adv Funct Mater* 26: 4162-4168.
- Ersan F, Kecik D, Özçelik VO, Kadioğlu Y, Üzengi Aktürk O, Durgun E, Aktürk E, Ciraci S (2019). Two-dimensional pnictogens: A review of recent progresses and future research directions. *Appl Phys Rev* 6: 021308.
- Frindt RF (1966). Single Crystals of MoS<sub>2</sub> Several Molecular Layers Thick. *J Appl Phys* 37: 1928-1929.
- Gablech I, Pekárek J, Klempa J, Svatoš V, Sajedi-Moghaddam A, Neužil P, Pumera M (2018). Monoelemental 2D materials-based field effect transistors for sensing and biosensing: Phosphorene, antimonene, arsenene, silicene, and germanene go beyond graphene. *TrAC - Trends in Anal Chem* 105, 251-262.
- Geim AK (2009). Graphene: Status and Prospects. *Science* 324: 1530-1534.
- Giovannetti G, Khomyakov PA, Brocks G, Kelly PJ, Van Den Brink, J (2007). Substrate-Induced Band Gap in Graphene on Hexagonal Boron Nitride: Ab Initio Density Functional Calculations. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 76: 073103.
- Guzmán-Verri GG and Lew Yan Voon LC (2007). Electronic Structure of Silicon-Based Nanostructures. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 76: 075131.
- Han SA, Bhatia R, Kim S-W (2015). Synthesis, Properties and Potential Applications of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Convergence* 2: 17.
- Han WQ, Wu L, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T (2008). Structure of Chemically Derived Mono- and Few-Atomic-Layer Boron Nitride Sheets. *Appl Phys Lett* 93: 223103.
- Hummers WS and Offeman RE (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 80: 1339-1339.
- Joensen P, Frindt RF, Morrison, SR (1986). Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *Mater Res Bul* 21: 457-461.
- Karahan HE, Goh K, Zhang C, Yang E, Yıldırım C, Chuah CY, Ahunbay MG, Lee J, Tantekin-Ersolmaz ŞB, Chen Y, Bae, T-H (2020) MXene Materials for Designing Advanced Separation Membranes. *Adv Mater* 32: 1906697.
- Kim KK, Hsu A, Jia X, Kim SM, Shi Y, Dresselhaus M, Palacios T, Kong, J (2012). Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices. *ACS Nano* 6: 8583-8590.
- Li B, Lai C, Zeng G, Huang D, Qin L, Zhang M, Cheng M, Liu X, Yi H, Zhou C, Huang F, Liu S, Fu, Y (2019). Black Phosphorus, a Rising Star 2D Nanomaterial in the Post-Graphene Era: Synthesis, Properties, Modifications, and Photocatalysis Applications. *Small* 15: 1804565.
- Lyu JK, Zhang SF, Zhang CW, Wang PJ (2019). Stanene: A Promising Material for New Electronic and Spintronic Applications. *Annalen Der Physik* 531: 1900017.
- Mao S, Pu H, Chen J (2012). Graphene Oxide and Its Reduction: Modeling and Experimental Progress. *RSC Adv* 2: 2643-2662.
- Mason TJ, Lorimer JP (2002). *Applied Sonochemistry. Applied Sonochemistry*. Wiley.
- Meshkian R, Näslund LÅ, Halim J, Lu J, Barsoum MW, Rosen J (2015). Synthesis of Two-Dimensional Molybdenum Carbide, Mo<sub>2</sub>C, from the Gallium Based Atomic Laminate Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C. *Scripta Materialia* 108: 147-150.
- Molle A, Grazianetti C, Tao L, Taneja D, Alam MH, Akinwande D (2018). Silicene, silicene derivatives, and their device applications. *Chem Soc Rev* 47: 6370-6387.
- Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum, MW. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Adv Mater* 23: 4248-4253.
- Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NMR, Geim AK (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 320: 1308.
- Niu L, Coleman JN, Zhang H, Shin H, Chhowalla M, Zheng Z (2016). Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. *Small* 12: 272-293.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva I V, Firsov AA (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306: 666-669.
- Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A (2001). Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes. *Carbon* 39: 507-514.
- Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A (2009). Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angew Chem Int Ed* 48: 7752-7777.
- Reina A, Thiele S, Jia X, Bhaviripudi S, Dresselhaus MS, Schaefer JA, Kong J (2009). Growth of Large-Area Single- and Bi-Layer Graphene by Controlled Carbon Precipitation on Polycrystalline Ni Surfaces. *Nano Res* 2: 509-516.
- Sang X, Xie Y, Lin M-W, Alhabeab M, Van Aken KL, Gogotsi Y, Kent PRC, Xiao K, Unocic RR (2016). Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) MXene. *ACS Nano* 10: 9193-9200.
- Song L, Ci L, Lu H, Sorokin PB, Jin C, Ni J, Kvashnin AG, Kvashnin DG, Lou J, Yakobson BI, Ajayan, PM (2010). Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett* 10: 3209-3215.
- Takeda K, Shiraishi K (1994). Theoretical Possibility of Stage Corrugation in Si and Ge Analogs of Graphite. *Phys Rev B* 50: 14916-14922.
- Tan C, Cao X, Wu X-J, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam G-H, Sindoro M, Zhang, H (2017). Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem Rev* 117: 6225-6331.
- Tao W, Kong N, Ji X, Zhang Y, Sharma A, Ouyang J, Qi B, Wang J, Xie N, Kang C, Zhang H, Farokhzad OC, Kim, JS (2019). Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications. *Chem Soc Rev* 48: 2891-2912.
- Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio MC, Resta A, Ealet B, Le Lay G (2012). Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Phys Rev Lett* 108: 155501.
- Wallace PR (1947). The Band Theory of Graphite. *Phys Rev* 71: 622-634.
- Wang T, Wang H, Kou Z, Liang W, Luo X, Verpoort F, Zeng Y-J, Zhang H (2020). Xenes as an Emerging 2D Monoelemental Family: Fundamental Electrochemistry and Energy Applications. *Adv Funct Mater* 30: 2002885.



- Yu X, Liang W, Xing C, Chen K, Chen J, Huang W, Xie N, Qiu M, Yan X, Xie Z, Zhang H (2020). Emerging 2D pnictogens for catalytic applications: status and challenges. *J Mater Chem A* 8: 12887-12927.
- Zavabeti A, Jannat A, Zhong L, Haidry AA, Yao Z, Ou JZ (2020). Two-Dimensional Materials in Large-Areas: Synthesis, Properties and Applications. *Nano-Micro Lett* 12: 66.
- Zhao ZY, Liu QL (2018). Study of the Layer-Dependent Properties of MoS<sub>2</sub> Nanosheets with Different Crystal Structures by DFT Calculations. *Catal Sci Technol* 8: 1867-1879.
- Zhou J, Zha X, Chen FY, Ye Q, Eklund P, Du S, Huang Q (2016). A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al<sub>3</sub>C<sub>3</sub> from Nanolaminated Zr<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>5</sub>. *Angewandte Chemie* 128: 5092-5097.