

掺杂态聚苯胺涂层微波辐射水蒸气生成性能研究

陈纤¹, 白波¹, 胡娜^{2,3}, 王洪伦^{2,3}

(1. 长安大学 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室 陕西 西安 710054; 2. 中科院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 3. 青海省藏药研究重点实验室, 青海 西宁 810001)

摘要: 通过化学聚合法合成盐酸掺杂聚苯胺 (PANI-HCl) 与硫酸掺杂聚苯胺 (PANI-H₂SO₄) 构建微波吸收器, 用于水处理。XRD、SEM、FTIR、接触角表征结果显示, 两种掺杂态聚苯胺具有一定的结晶度与亲水性, 其纳米纤维状聚苯胺单元呈三维多孔网络结构。VNA 测试结果表明, PANI-HCl 具有良好的微波吸收性能。70 W 微波辐射下, PANI-HCl 涂层组的蒸发速率为 7.34 kg/(m²·h), 为空白对照组的 1.71 倍, 且除盐、染料废水净化实验表现出良好的脱盐性能、水净化性, 并能多次重复使用。这种节能、低成本、稳定且结构简单的掺杂态聚苯胺涂层所组装的 3D 蒸发装置可用于海水淡化与废水处理, 在水处理方面具有广阔应用前景。

关键词: 聚苯胺; 化学聚合; 微波吸收; 水处理

中图分类号: TQ 314.22 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2021)09-2473-06

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2021.09.025

Fabrication of doped polyaniline coating and their property for steam generation through microwave irradiation

CHEN Qian¹, BAI Bo¹, HU Na^{2,3}, WANG Hong-lun^{2,3}

(1. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China; 3. Qinghai Provincial Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Xining 810001, China)

Abstract: Polyaniline doped by HCl (PANI-HCl) and H₂SO₄ (PANI-H₂SO₄) were synthesized by chemical polymerization to build the microwave absorber for water treatment. The results of XRD, SEM, FTIR and the contact angle show that two types of doped polyaniline have good crystallinity and hydrophilicity. The unique three-dimensional porous network was deduced to the fact that nano-fibrous polyaniline molecules disorderly interweave within the microstructure of samples. Vector network analyzer (VNA) test results show that PANI-HCl has good microwave absorption properties. Under the same microwave irradiation (70 W), the evaporation rate of PANI-HCl coating is in sequence of 7.34 kg/(m²·h) and 1.71 times than that of the blank group. Furthermore, it also exhibited good desalination performance, water purification performance and durability by the desalination experiment, dye wastewater purification experiment and cycle experiment. This type of environmentally friendly, low-cost and stable 3D evaporation device with simple structure assembled by doped polyaniline coating could be used in wastewater treatment and seawater desalination, and it has a broad application prospect in the water treatment application.

Key words: polyaniline; chemical polymerization; microwave absorption; water treatment

微波蒸汽生成技术可高效分离水和污染物^[1], 被应用于海水淡化、废水净化, 但目前此类研究较少^[2-3]。聚苯胺 (PANI) 具有特殊共轭结构, 且成本低、电导率可调节 (通过控制掺杂剂、反应条件等)、稳定性好等, 是理想的吸波材料^[4-6]。掺杂态聚苯

胺 (Doped PANI) 在电导率处于 10⁻⁴ ~ 100 S/cm 范围内具有良好的吸波特性^[7], 且在盐酸或硫酸介质中形成三维多孔网络结构以促进蒸汽逸出^[8]。掺杂态 PANI 难以与水分离, 可将其固定在基体上以实现再循环^[9]。滤纸亲水性强、成本低、有多孔结

收稿日期: 2021-02-08 修改稿日期: 2021-05-20

基金项目: 青海省重大科技专项项目 (2017-SF-A8); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目 (2021SF-497); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助 (300102291403)

作者简介: 陈纤 (1995-) 女, 陕西商洛人, 长安大学在读硕士, 师从白波教授, 主要从事新型功能材料方面的研究工作。电话: 15034159942, E-mail: 1527493940@qq.com

通讯联系人: 白波 (1972-) 男, 教授, 博士生导师, 主要从事废水处理领域研究。E-mail: baihochina@163.com

构,可作为基体。本研究制得掺杂态 PANI 涂层用于微波辐射生成水蒸气,以改善蒸发性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺、过硫酸铵(APS)、盐酸、硫酸、无水乙醇、氨水、亚甲基蓝、甲基橙、品红均为分析纯;聚乙烯醇(PVA)海绵,工业品;实验用水为去离子水。

JY20002 分析天平;HJ-6A 磁力搅拌器;SHB-III 循环水式真空泵;101-2AB 电热恒温鼓风干燥箱;WD700S-1 格兰仕微波炉;WJP75-91WJQ9 型 X 射线衍射(XRD)仪;S-4800 扫描电子显微镜(SEM);FT-IR System 2000 傅里叶变换红外光谱仪;JC2000D-1 接触角分析仪;安捷伦 E5071C 矢量网络分析仪(VNA);CHAUVIN ARNOUX/CA73 红外热像仪;MC126 电导率仪;752N 紫外分光光度计。

1.2 聚苯胺合成

0.05 mol 苯胺单体分别分散到 100 mL 的 0.1 mol/L HCl 溶液和 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中。在 5~10 °C 下于 0.5 h 内缓慢滴加 50 mL 的 0.1 mol/L APS 水溶液,搅拌反应 4 h,静置 12 h。抽滤,多次清洗。滤饼于 50 °C 下干燥 24 h。研磨,得到 PANI-HCl 和 PANI-H₂SO₄。

将上述掺杂态 PANI 与适量氨水混合至 pH 显中性,制得本征态聚苯胺(PANI-EB)。

1.3 聚苯胺涂层制备和 3D 蒸发装置组装

将样品粉末均匀分散在水溶液中,浸渍法使其

分布在滤纸上,之后反复浸渍,使其分布均匀,得到聚苯胺涂层。经干燥后折叠成锥形,放入玻璃漏斗中,组成蒸发器;适量细条状聚乙烯醇(PVA)海绵吸水材料,置于滤纸与漏斗之间,作为水的输送通道;烧杯作为储水器,上部封口,以限制蒸汽逸出。

1.4 聚苯胺样品的表征与性能测试

进行 XRD、SEM、FTIR 测试分析。以 5 μL 水为指示剂,测定接触角。VNA 同轴法测量样品电磁参数(样品与石蜡质量比为 1:1)。微波炉作为波源,模拟微波辐射,记录质量变化情况,红外热像仪记录热图像和温度。电导率仪分析计算测得盐度;紫外分光光度计测试染料浓度。

2 结果与讨论

2.1 掺杂态聚苯胺涂层形成过程及微波辐射水蒸气生成原理

掺杂态 PANI 涂层形成过程见图 1a^[10]。控制反应物、反应条件可调节合成产物的电导率及形貌,如在 HCl 或 H₂SO₄ 介质中反应,由于成核与生长机制^[8]最终可生长成三维多孔结构。HCl 与 H₂SO₄ 掺杂,可获得高电导率产物,以浸渍法均匀分布固定在滤纸材料上,可制得具有多孔结构(可作为蒸汽逸出通道)的掺杂态 PANI 涂层。微波辐射水分子时,经摩擦损耗^[11],可直接实现水蒸发,但实际应用中存在蒸发水难收集、能量损失较大和蒸发效率低的问题。

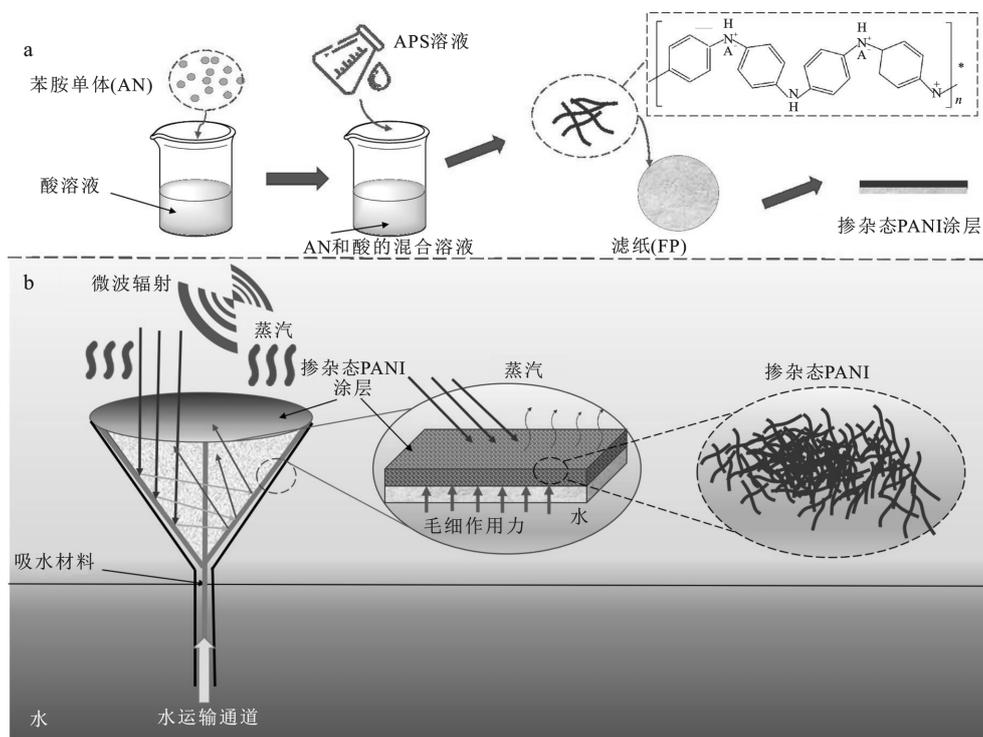


图 1 掺杂态 PANI 涂层形成过程(a)和 3D 蒸发装置示意图(b)

Fig. 1 The formation of doped polyaniline coating (a) and the schematic diagram of 3D evaporation device (b)

由图 1b 可知,利用 3D 蒸发装置可减少能量损耗、改善蒸发效果,该装置主要由以下三部分组成:一是蒸发器(掺杂态 PANI 涂层+玻璃漏斗),掺杂态 PANI 可通过掺杂过程中形成的“导电孤岛”产生微波极化损耗以实现磁-热转换^[12],倒伞状腔体具有较大的有效蒸发界面,同时可使电磁波多次反射^[13],二者协同减小反射损耗,增强了微波吸收。二是水的传输通道,滤纸的高亲水性、极强毛细管效应可实现水的稳定输送。三是储水器。

2.2 聚苯胺样品的表征与性能测试

2.2.1 物相分析 样品 XRD 衍射谱图见图 2a。

由图 2a 可知,整体上均呈现出无定形峰, $2\theta = 20^\circ$ 和 25° 处较为尖锐的衍射峰分别是 PANI 分子链主链在平行和垂直方向上周期排列所引起^[14],具有部分结晶结构^[15]。掺杂态 PANI 与 PANI-EB 相比,在 $2\theta = 15^\circ$ 增加了一个较弱的衍射峰,且在 $2\theta = 25^\circ$ 处的衍射峰更加尖锐,表明结晶度经掺杂后提高。

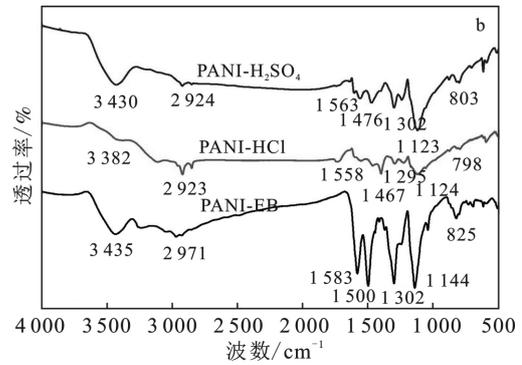
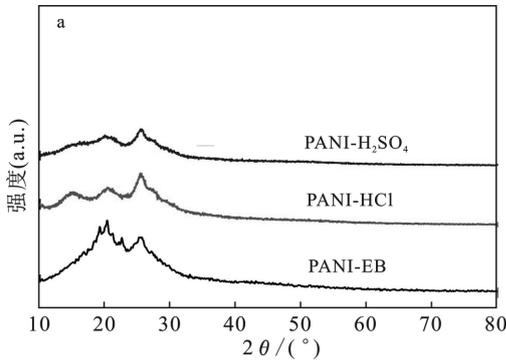


图 2 样品的 XRD (a) 与 FTIR (b) 谱图
Fig. 2 XRD (a) and FTIR (b) patterns of samples

2.2.2 化学结构 图 2b 是样品在 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱图。

由图 2b 可知, PANI-EB 在 $3435, 2971, 1583, 1500, 1302, 1144, 825 \text{ cm}^{-1}$ 处分别对应于氢键 N—H、苯环 C—H、醌式结构 C=C 键、苯式结构 C=C 键、苯式结构 C—N、苯环 C=N 与 1,4-二取代苯环 C—H 的振动吸收峰,与文献中一致^[16]。掺杂态 PANI 与 PANI-EB 相比,曲线大致相似,但吸收峰峰形变宽,且发生轻微红移。掺杂过程电荷离域、电子云重排、振动频率降低,且宽度增加,形成共轭结构,从而发生共轭效应^[17],导致吸收峰向低波数方向产生不同程度的移动。

2.2.3 微观形貌表征 浸渍法将样品粉末涂覆到滤纸表面,二者之间的相互作用可归因于范德华力^[18]。

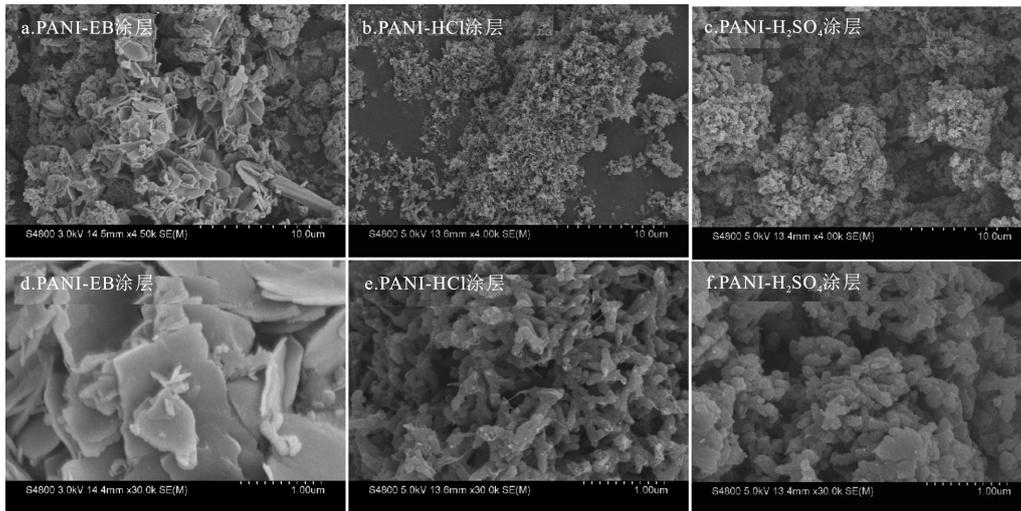


图 3 样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of samples

由图 3 可知, PANI-EB 呈形状不规则片状结构,尺寸在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。PANI-HCl 和 PANI-H₂SO₄ 颗粒均为短棒状结构,平均长度分别为 $0.5 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \mu\text{m}$,且具有较高长径比。大量 PANI 单元杂乱无序交织在一起,团聚现象较为明显,可归因于酸掺杂后分子极性增强,分子链之间吸引力增强,从而表

现出三维多孔网络结构。多孔结构在微波生成水蒸气过程中具有独特的优势,多孔结构既可作为蒸汽逸出的通道,又利于微波多次反射减少损耗。

2.2.4 亲水性测试 接触角测试结果见图 4。

由图 4 可知,水滴接触涂层表面后迅速渗透并分散。基于滤纸良好的亲水性,掺杂进一步提高了

亲水性 掺杂态 PANI 涂层具备强亲水性,可保证持续供水以促进蒸发。

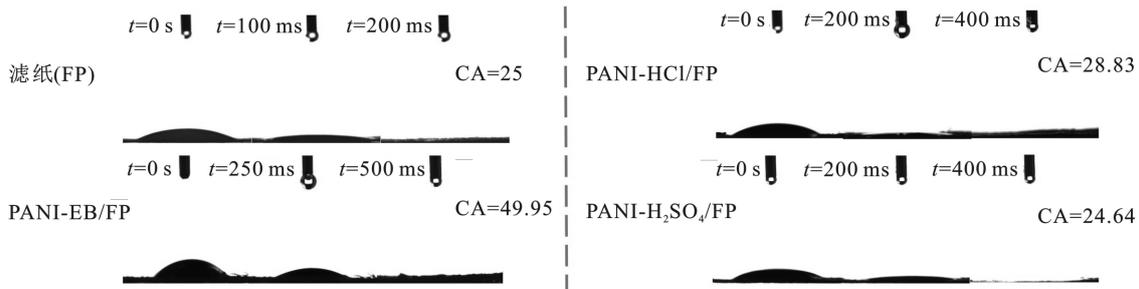


图 4 涂层表面的水接触角

Fig. 4 The water contact angle of coating samples surface

2.3 蒸发性能评估

2.3.1 磁-热转换能力评估 图 5a 为 PANI-HCl、PANI-H₂SO₄ 粉末与空白对照(未放置样品空玻璃器皿)在 70 W 辐射下温度变化情况。

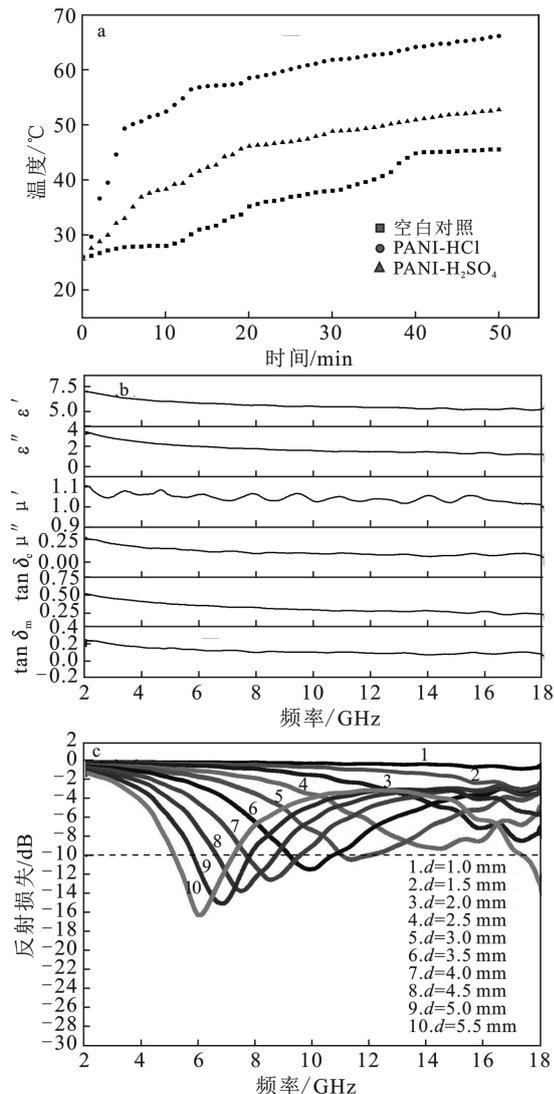


图 5 样品的温度变化及吸波性能

Fig. 5 Temperature changes and microwave absorbing performance of samples

a. 温度变化; b. PANI-HCl 的电磁参数;
c. RL 曲线

由图 5a 可知,随时间延长,样品表面温度持续增加,最终趋于稳定。始态温度约为 25 °C,末态温

度 PANI-HCl 粉末温度最高; $t = 40$ min 时,两组 $\Delta T \approx 19$ °C, 12 °C, 表明掺杂态 PANI 粉末具有磁-热转换能力,且 PANI-HCl 强于 PANI-H₂SO₄。这是因为在掺杂过程中, H₂SO₄ 最终会残留在 PANI 表面, HCl 掺杂效果相对较好。

VNA 测试了 PANI-HCl 吸波性能。PANI-HCl 的电磁参数见图 5b, 计算了其介电损耗 ($\tan \delta_e = \epsilon'' / \epsilon'$) 与磁损耗 ($\tan \delta_m = \mu'' / \mu'$), $\tan \delta_e$ 值远远大于 $\tan \delta_m$ 值,且在 2 ~ 18 GHz 频率范围内 $\tan \delta_m \sim 0$, 证明 PANI-HCl 属于电损耗型吸波材料。当 PANI-HCl 处于交流电场时,在介电损耗和电阻损耗共同作用下发生衰减与转换,以热能形式损耗电磁能,实现磁-热转换,材料的吸波性能主要表现为反射损耗。根据传输线理论,材料的反射损耗可用以下理论公式来计算:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (2)$$

其中 Z_0 为真空特性阻抗, Z_{in} 为吸收器/自由空间界面的输入特性阻抗, μ_r 与 ϵ_r 为材料的相对磁导率与相对介电常数, $\mu_r = \mu' - j\mu''$, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, d 为吸收器厚度, f 为频率, c 为自由空间中光速。

根据电磁参数进行单层吸波性能模拟,绘制了反射率 (RL) 曲线,见图 5c。 $d = 1$ mm, $f = 17.28$ GHz 时,最小反射损耗 $RL_{min} \approx -0.92$ dB; 随着 d 增加, RL_{min} 向低频移动; $d = 3$ mm 时,在 0.99 GHz 带宽 ($RL < -10$ dB) 下出现 $RL_{min} \approx -10.48$ dB; $d = 5.5$ mm 时在 2.09 GHz 和 0.70 GHz 带宽下,出现 $RL_{min} \approx -16.36$ dB。 PANI-HCl 在 2 ~ 18 GHz 频率范围内具有良好的吸波性能。

2.3.2 蒸发性能研究与应用 在 70 W 微波辐射下,蒸发过程水质量损失及界面温度见图 6。

由图 6a、6b 可知, $t = 17$ min 之后近似于一个恒

值,保持稳定蒸发。掺杂态 PANI 涂层疏松多孔结构便于水蒸气逸出,且在毛细管作用下,水可以及时补充。图 6a 经过数据拟合得到图 6c 的蒸发速率。

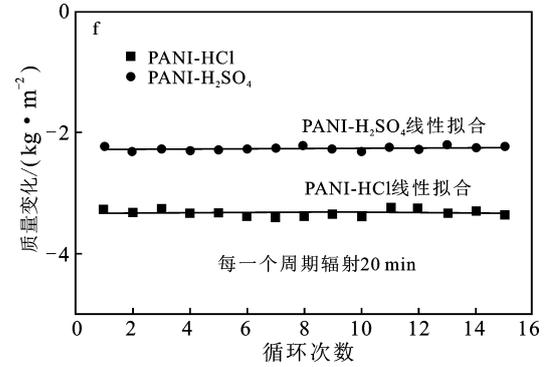
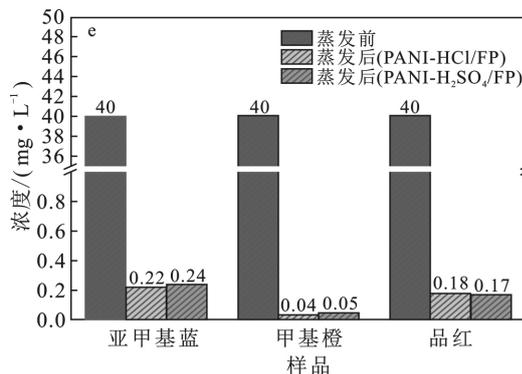
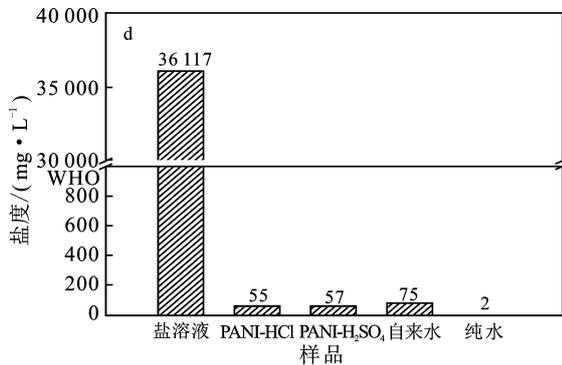
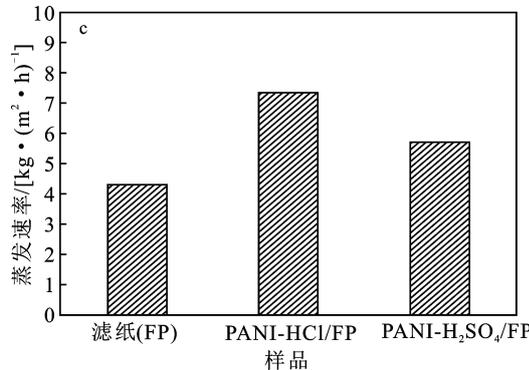
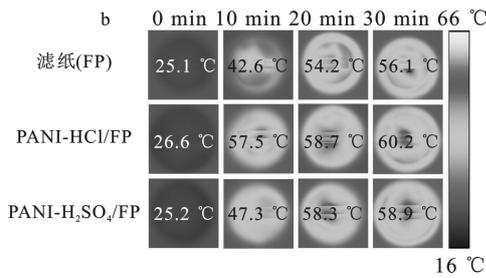
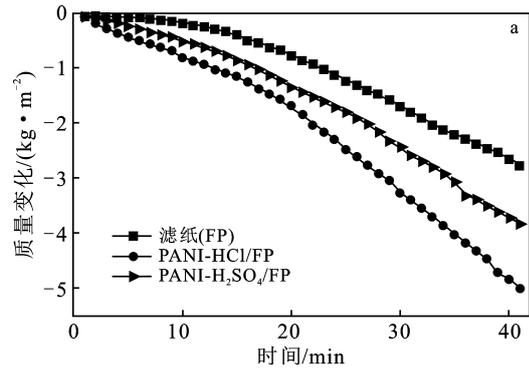


图 6 样品的蒸发性能及应用
Fig. 6 Evaporation performance properties and applications of samples

a. 水的质量损失; b. 红外照片; c. 蒸发速率;
d. 除盐实验; e. 染料废水净化性能; f. 循环性能

由图 6c 可知, PANI-HCl 涂层组蒸发速率最高 [7.34 kg/(m²·h)], 为空白对照组 [4.28 kg/(m²·h)] 的 1.71 倍。蒸发过程既有微波吸收层工作生成蒸汽, 也有散装水直接受辐射而蒸发。掺杂态 PANI 涂层组装的 3D 蒸发装置明显改善了蒸发性能。

本研究进行了除盐实验、染料废水净化实验与循环实验以探究实际应用价值。图 6d 中以 3.5% NaCl 溶液模拟海水, 蒸发收集净化水盐度远低于世界卫生组织标准^[19], 表现出高脱盐性能, 可用于海水淡化。图 6e 中亚甲基蓝、甲基橙、品红三种染料废水净化实验表明可以有效净化染料废水。图 6f 的循环实验表明了蒸发装置可多次重复利用并维持稳定的蒸发效果, 具有良好的耐用性。

3 结论

采用化学聚合法合成了 PANI-HCl、PANI-H₂SO₄, 并通过浸渍法制备了具有多孔网络结构与亲水性, 且吸波性能良好的掺杂态 PANI 涂层以组装 3D 蒸发装置。PANI-HCl 涂层组在蒸发纯水实验中蒸发速率为 7.34 kg/(m²·h), 是空白对照组的 1.71 倍, 蒸发效率有显著提高; 在除盐实验、染料废水净化实验表现出高脱盐能力与良好的水净化能力, 可应用于海水淡化和废水处理, 且能够多次重复使用。掺杂态 PANI 涂层实现了微波磁-热转换并加以利用, 生成水蒸气的性能良好, 并且所用装置结构简单、组装方便、成本低廉, 是微波辐射生成水蒸气从而实现水净化的理想选择。将电磁能通过磁-热转换合理收集再利用, 将吸波材料与光热材料结合以增强蒸汽生成, 为微波能源应用与水净化技术的发展提供了新思路。

参考文献:

[1] ZHANG C, YUAN B, LIANG Y, et al. Carbon nanofibers enhanced solar steam generation device based on loofah biomass for water purification [J]. Materials Chemistry and Physics 2021, 258(33): 123998. 1-123998. 10.

- [2] XU N ,HU X Z ,XU W C ,et al. Mushrooms as efficient solar steam-generation devices [J]. *Advanced Materials* , 2017 ,29(28) : 1606762. 1-1606762. 5.
- [3] 赵强 ,于坤 ,宋镇江 ,等. 超材料吸波结构的电磁-热能转换研究 [J]. *电子元件与材料* ,2018 ,37(7) : 79-82 ,87.
- [4] 张捷 ,刘伟 ,张婷 ,等. 导电聚合物基复合吸波材料的研究进展 [J]. *微纳电子技术* ,2018 ,55(2) : 91-97.
- [5] 郭小峰 ,柴坝 ,王宏波 ,等. 聚苯胺/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征 [J]. *应用化工* ,2019 ,48(10) : 2403-2406 ,2411.
- [6] 郭小峰 ,向前 ,王丽影 ,等. CB/PANI/MnO₂ 复合材料的制备及电化学性能的研究 [J]. *应用化工* ,2020 ,49(3) : 651-654.
- [7] LEE S P ,CHEN Y J ,HO C M ,et al. A study on synthesis and characterization of the core-shell materials of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄-polyaniline [J]. *Materials Science & Engineering: B (Advanced Functional Solid-State Materials)* ,2007 ,143(1/2/3) : 1-6.
- [8] 蔡林涛 ,姚士冰 ,周绍民. 聚苯胺的成核及生长机理 [J]. *化学学报* ,1995 ,53(12) : 1150-1156.
- [9] RONG C ,ZHU K ,GAN Q ,et al. Interfacial solar heating by self-assembled Fe₃O₄@C film for steam generation [J]. *Materials Chemistry Frontiers* ,2017(12) : 2620-2626.
- [10] 王杏 ,关荣锋 ,张号 ,等. 化学氧化法制备掺杂态聚苯胺及其表征 [J]. *材料导报* ,2008 ,22(S3) : 304-306 ,309.
- [11] 朱铎丞 ,马伟权 ,杨阳 ,等. 一种非极性溶液微波间接加热方法的仿真计算 [J]. *真空电子技术* ,2018(3) : 50-52.
- [12] 段玉平. 炭黑 ,聚苯胺及其填充材料的制备和电磁特性 [D]. 大连: 大连理工大学 ,2006.
- [13] LIU L D ,DUAN Y P ,MA L X ,et al. Microwave absorption properties of a wave-absorbing coating employing carbonyl-iron powder and carbon black [J]. *Applied Surface Science* ,2010 ,257(3) : 842-846.
- [14] SUN L B ,SHI Y C ,HE Z P ,et al. Synthesis and characterization of SnO₂/polyaniline nanocomposites by sol-gel technique and microemulsion polymerization [J]. *Synthetic Metals* ,2012 ,162(24) : 2183-2187.
- [15] RAMANA G V ,PADYA B ,SRIKANTH V V S S ,et al. Electrically conductive carbon nanotube-graphite nanosheet/polyaniline composites [J]. *Carbon* ,2011 ,49(15) : 5239-5245.
- [16] 黄惠 ,周继禹 ,许金泉 ,等. 有机/无机酸复合掺杂导电聚苯胺的合成及性能研究 [J]. *高校化学工程学报* ,2009 ,23(6) : 984-989.
- [17] 於黄中 ,陈明光 ,黄河. 不同类型的酸掺杂对聚苯胺结构和电导率的影响 [J]. *华南理工大学学报 (自然科学版)* ,2003 ,31(5) : 21-24.
- [18] MARTINEZ L M P ,TORRES S M ,CARABINEIRO S A C ,et al. Photocatalytic activity of functionalized nanodiamond-TiO₂ composites towards water pollutants degradation under UV/Vis irradiation [J]. *Applied Surface Science* ,2018 ,458: 839-848.
- [19] SMITH A H ,BATES M N ,STEINMAUS C M ,et al. Arsenic epidemiology and drinking water standards [C]//5th Congress of Toxicology in Developing Countries. Guilin: Lippincott Williams & Wilkins Lid ,2003.

(上接第 2472 页)

- [14] 杨东元 ,扈广法 ,齐永红 ,等. 污水油泥掺配水煤浆气化数值模拟研究 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)* ,2017 ,42(3) : 23-27.
- [15] GABER C ,WATCHER P ,DEMUTH M ,et al. Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen [J]. *Fuel* ,2020(10) : 282.
- [16] 忠琪丰. 柱塞泵管径改变对湿污泥输送降压的影响 [J]. *净水技术* ,2020 ,39(6) : 121-124.
- [17] 廉兴格. 城市污泥的特性与输送 [D]. 杭州: 浙江工业大学 ,2013.
- [18] RAMAKRISHNAN S ,KOLTUN P. Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process [J]. *Resources ,Conservation and Recycling* ,2004 ,42(1) : 49-64.
- [19] 徐祥斌 ,罗序燕 ,李长勇. 镁还原渣的应用现状 [J]. *轻金属* ,2009(7) : 49-52.
- [20] HAN F ,YANG Q ,WU L ,et al. Treatments of magnesium slag to recycle waste from pidgeon process [J]. *Advanced Materials Research* ,2012(2) : 1657-1667.
- [21] 刘勇. 柱状型煤制备及水力运输运动特性基础研究 [D]. 杭州: 浙江大学 ,2015.
- [22] 樊建伟. 煤锭管道输送的力学机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学 ,2003.
- [23] LIU H ,MARRERO T. Coal log pipeline technology and overview [J]. *Powder Technology* ,1997 ,94(3) : 217-222.
- [24] LIU H ,RICHARDS J. Hydraulics of stationary capsule in pipe [J]. *Journal of Hydraulic Engineering-ASCE* ,1994 ,120(1) : 22-40.
- [25] 朱峰. 淀粉基型煤粘结剂的制备和性能研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学 ,2016.
- [26] 赵巍. 氧化铝工业用新型气化型煤复合粘结剂及工艺的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学 ,2013.
- [27] 郭国强. 基于聚乙烯醇 (PVA) 层状结构水凝胶材料的制备及其性能探究 [D]. 广州: 广东工业大学 ,2019.
- [28] 廖美红. 功能性水凝胶的性能调控及其在柔性传感器的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学 ,2020.
- [28] 李霁阳. SD-910 柠檬酸洗缓蚀剂的研制及其缓蚀性能的研究 [D]. 西安: 西北大学 ,2015.
- [30] JIAO Z ,HAN S ,WANG W ,et al. Response surface optimization of catechin liposomes preparation using the rapid expansion of supercritical solution process [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* ,2020 ,20(12) : 7583-7592.