复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 7 期 7 月 2021 年
Vol. 38 No. 7 Jul 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.001

二维 MXene 膜的构筑及在水处理应用中的研究进展

分享本文

曾广勇*[1]，王彬[1]，张俊[1]，林清泉[1]，冯振华[1,2]

（1. 成都理工大学 材料与化学化工学院，成都 610059；2. 四川省地质矿产勘查开发局 成都综合岩矿测试中心，成都 610081）

摘 要：MXene 是一类新型的过渡金属碳/氮化物二维层状材料，通过选择性刻蚀掉 MAX 相中的 A 原子层制备而成。由于 MXene 具有特殊的微观结构和优异的理化性质，可用于高性能膜分离材料的构筑，并逐渐在废水处理和海水淡化等领域展现出良好的应用前景。但 MXene 在实际水处理过程中还存在不小的局限性。如 MXene 膜在水溶液中易发生溶胀现象，膜抗污染能力弱，分离机制也尚未有统一定论。本文归纳了近年来 MXene 纳米片、二维 MXene 膜材料的制备方法，例举了 MXene 膜的改性路径及其在水处理应用领域的最新报道，提出了 MXene 膜对水中污染物的分离机制，并对其当前急需解决的问题和未来的发展方向做出展望，为基于 MXene 高性能膜材料的设计和应用提供参考。

关键词：二维 MXene；膜分离；构筑；水处理；研究进展

中图分类号：TQ028.8 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)07-2078-14

Construction of two-dimensional MXene membrane and its research progress of application in water treatment

ZENG Guangyong*[1], WANG Bin[1], ZHANG Jun[1], LIN Qingquan[1], FENG Zhenhua[1,2]

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Chengdu Analytical & Testing Center for Mineral and Rocks, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China)

Abstract: The MXene is a group of newly emerging two-dimensional carbide/nitride layered materials, which is usually produced by selectively etching the A atomic layer from the MAX phase of the precursor. Due to its special microstructure as well as outstanding physical and chemical properties, it can be used for the construction of membranes separation material and gradually exhibits good application prospects in the fields of wastewater treatment and desalination. However, it has been limited to apply MXene in the process of actual water treatment. For example, MXene membranes are prone to swell in aqueous solution. The antifouling property of membrane should be improved and the separation mechanism of MXene membrane is not yet clear. This article summarized the preparation and modification methods of MXene nanosheets and two-dimensional MXene membrane materials as well as their latest reports of the application in water treatment. In addition, the separation mechanism of MXene membrane for pollutants from wastewater was proposed. The current urgent problems, solutions and the development of MXene membrane in the future were also prospected. This article has guiding significance for design and application of high-performance MXene based membrane material.

Keywords: two-dimensional MXene; membrane separation; construction; water treatment; research progress

收稿日期：2021-02-02；**录用日期**：2021-03-29；**网络首发时间**：2021-03-30 17:17:39
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.001
基金项目：四川省科技计划项目应用基础研究 (2021YJ0401)；成都理工大学教师发展科研启动基金 (10912-2019KYQD-07276)
通信作者：曾广勇，研究员，硕士生导师，研究方向为新型膜材料的开发 E-mail: wuwu5125@163.com

引用格式：曾广勇, 王彬, 张俊, 等. 二维 MXene 膜的构筑及在水处理应用中的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2078-2091.
ZENG Guangyong, WANG Bin, ZHANG Jun, et al. Construction of two-dimensional MXene membrane and its research progress of application in water treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2078-2091(in Chinese).

自然界中的水是人类生存和发展的不可替代资源。但随着现代工业技术的发展和人民生活水平的不断提高，水资源污染问题却日益严重。膜分离是以外界能量或化学位差为推动力，利用膜的选择透过性而实现混合物中不同物质或组分分离、浓缩和纯化的过程[1]。与其他水处理过程相比，膜分离凭借其设备体积小、分离效率高、不产生相变和环境友好等特点，已在废水处理、气体分离、海水淡化、药物合成和能源化工等领域被广泛应用，且展现出广阔的市场前景[2]。膜材料是膜技术产业化的核心部件，其结构组成和理化性能将直接影响膜分离过程的效率和经济性。在当前膜应用市场上，膜材料主要可以分为两大类，即无机膜和有机膜[3]。但两种膜在使用过程中均存在一定缺点。无机膜难加工且制膜成本高。有机膜力学性能较差，长期使用后性能衰减显著。随着膜应用领域的不断延伸和需求量的显著增长，对膜材料的综合性能提出了更高要求[4]。新型膜材料不仅需要突破渗透性与选择性之间的 trade-off 效应，且还需要兼具“多功能性”，能够最大限度地提高分离效率，最终达到降低成本的现实目的[5]。

二维膜特殊的结构和性能能够满足上述新型膜材料需求，并有望对膜产业产生重大而深远的影响。MXene 是近年来发现的一种新型二维过渡金属碳/氮化物。自 2011 年首次合成[6] 以来，MXene 已在能源、催化和环境保护等领域得到广泛研究和应用。与石墨烯基材料结构类似，MXene 同样具有独特的理化性能和纳米级的传质通道，可通过真空抽滤、层层自组装等方法构筑出具有限域传质效应的膜分离材料[7]。不同的是，MXene 材料结构中含有稳定性更好的双原子或多原子，原子间的价键也更丰富，使其层间结构在微观尺度上变得可调可控，有望实现污染物的定向分离[8]。

截至目前，对于 MXene 膜分离材料在水处理领域的研究报道仅有几十余篇，其在水处理领域的实际应用更是受到各类因素限制。为进一步促进 MXene 在膜分离领域的深入研究和实际应用，本文从 MXene 的制备、MXene 二维膜材料的构筑、膜材料改性及其水处理实例等方面入手，详细地展示了 MXene 膜材料的最新研究结果，并总结其持续发展所面临的主要难题，为以后的理论研究和实际工程应用提供一定借鉴。

1 MXene 的制备方法

MXene 的化学通式可以表示为 $M_{n+1}X_nT_x$，其中 M 为过渡金属元素 (如 Ti、V 和 Mo 等)，X 代表 C 或 N 元素，T 则为其表面附着的活性基团 (如—OH、—O 和—F 等)。制备过程通常是通过选择性刻蚀掉 MAX 相中的 A 原子层而得到。对于 MAX 陶瓷相而言，其结构为六方晶体，种类多达七十余种，Ti_3AlC_2 是其最主要的代表类型[9]。当前制备 MXene 二维片层材料的主要方法有化学液相刻蚀、气相刻蚀和高温分解等[10]。不同方法制备出的 MXene 材料片层结构也存在一定差异[11]，对构筑成膜后的微观结构和宏观性能也存在直接影响。因此，本文首先对 MXene 的制备方法进行归纳。

1.1 HF 刻蚀

2011 年，Naguib 等[12] 通过 HF 刻蚀的方法制备出 MXene 纳米片。将 Ti_3Al_2C 粉末浸泡于浓度为 50% 的 HF 溶液中，在室温下反应 2 h，离心、洗涤、过滤后，获得剥离完全的二维 MXene 晶体，其制备流程如图 1 所示。

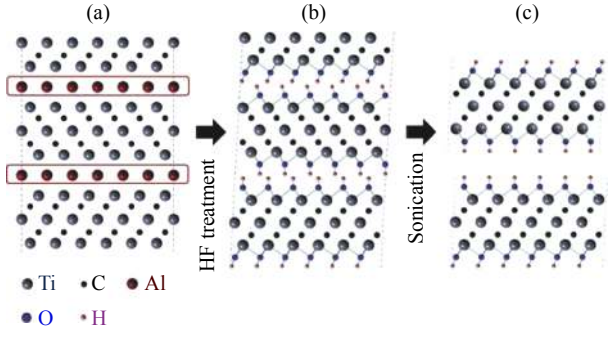

图 1 HF 刻蚀 MAX 相制备 MXene 的流程示意图[12]

Fig. 1 Schematic diagrams of HF etching MAX phase to prepare MXene[12]

HF 刻蚀方法发生的主要化学反应如下[13]：

$$Ti_3AlC_2 + 3HF = AlF_3 + 3/2H_2 + Ti_3C_2 \quad (1)$$

$$Ti_3C_2 + 2H_2O = Ti_3C_2(OH)_2 + H_2 \quad (2)$$

$$Ti_3C_2 + 2HF = Ti_3C_2F_2 + H_2 \quad (3)$$

在反应中，MAX 相中的 Al 层被剥离，Ti 表面则附着了—OH、—F 和—O 等基团，后者中和了 Ti 金属表面多余的电子，从而形成稳定的 MXene 纳米片结构。采用 HF 刻蚀 MAX 相制备 MXene 是当前使用最广泛的方法。该方法制备出的 MXene 具有片层结构清晰、层间间隔均匀等特点。但 HF 反应条件较剧烈，且制备出的 MXene 结构中

往往存在一定的孔洞缺陷[14]，将对成膜后的结构稳定性和分离能力产生不利影响。因此，优化HF浓度、刻蚀时间和刻蚀温度等刻蚀反应条件至关重要。

1.2 HCl和氟化盐混合溶液刻蚀

由于HF溶液极强的腐蚀性，大量使用将对人类健康和周围环境构成巨大威胁，因此找到其环境友好型的替代剂非常必要[15]。2014年，Ghidiu等[16]采用HCl+LiF的混合溶液来替代HF溶液，获得了更为温和的刻蚀方法。首先，将LiF溶解在6 mol/L的HCl中，然后缓慢加入Ti_3AlC_2的MAX陶瓷相材料，并在45℃条件下加热反应45 h，通过对反应物反复的洗涤和离心，得到像黏土一样的糊状MXene。该材料可在轧机上制备出柔韧性好且能够独立自支撑的电极薄膜，其制备示意图如图2所示。此外，Soundiraraju等[17]采用HCl+KF的混合溶液对Ti_2AlN的MAX相进行刻蚀。混合溶液中的K^+和H_2O分子可对Ti_2N纳米片进行插层，从而得到层间距清晰且均匀的Ti_2N相MXene。Halim等[18]采用同样温和的NH_4HF_2在室温下缓慢蚀刻Ti_3AlC_2。随着MAX相中的Al原子层逐渐被刻蚀，溶液中的NH_3和NH_4^+同样嵌入到Ti_3C_2片层中，最终获得原子结构分布均匀的MXene。

从对上述方法刻蚀后的MXene进行表征发现，混合溶液刻蚀出来的MXene虽然未呈现出HF刻蚀时的手风琴状纳米片[19]，但却存在更大的横向尺寸[20]，其表面产生的少量纳米级缺陷与其本身的大片尺寸相比，影响几乎可以忽略[21]。采用混合溶液刻蚀出来的MXene纳米片的质量更高，片层数量相对较少[22]，这样的结构特点有利于后续MXene膜的构筑。

1.3 其他方法刻蚀

有研究表明，在惰性气体条件下使用高温的熔盐或熔融金属同样可以将MAX相中A原子层选择性去除。Urbankowski等[23]通过将KF、LiF和NaF的氟化盐混合物加入到等质量的MAX相为Ti_4AlN_3粉末中，首次合成了氮化物基MXene材料。但MXene结构中会含有大量氟化盐杂质，且高温条件会破坏部分Ti_4N_3产物的结构。因此，高温熔盐法将受到温度、原材料厚度等分解条件的严格限制。Li等[24-25]采用$ZnCl_2$(路易斯酸)替代HF，得到一种新型的表面为Cl的MXene ($M_{n+1}X_nCl_2$)，制备方法如图3所示。此外，进一步采用多种熔融盐($CdCl_2$、$FeCl_2$、$CoCl_2$、$CuCl_2$、AgCl、$NiCl_2$)对Ti_2AlC、Ti_3AlC_2、Ti_3AlCN、Nb_2AlC、Ta_2AlC、Ti_2ZnC和Ti_3ZnC_2等MAX相进行剥离，证实了熔融盐剥离得到MXene的共性。通过气相刻蚀的方式往碳基MAX相中通入腐蚀性较强的氯气，也能

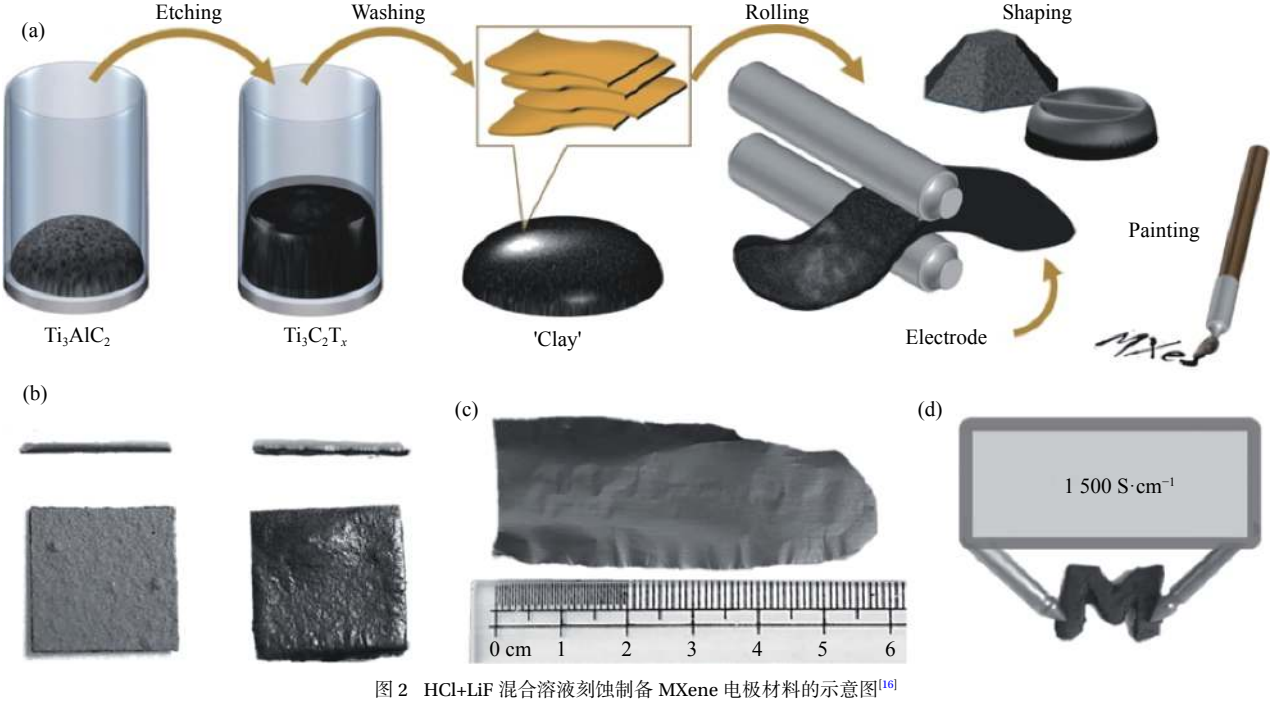

图2 HCl+LiF混合溶液刻蚀制备MXene电极材料的示意图[16]

Fig. 2 Schematic diagrams of MXene electrode material prepared by HCl+LiF mixed solution etching[16]

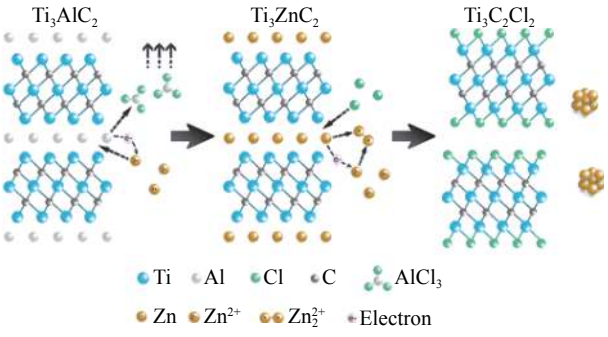

图 3 熔融氯化锌剥离制备 MXene 示意图[24]

Fig. 3 Schematic diagram of $ZnCl_2$ etching MAX phase to prepare MXene[24]

合成碳化物衍生的 MXene。

Gogotsi 等[26]将 Ti_3SiC_2 的 MAX 相粉末置于石英管炉中，连续通入 3 h 的高纯度氯气与之反应，得到具有较大孔体积且易加工成型的层状 MXene。此外，碱溶液刻蚀也成为合成 MXene 的新方案。Yang 等[27]采用电化学刻蚀方法，在 270℃ 以上的碱性溶液中制备出产率超过 90% 的无氟 Ti_3C_2 相 MXene 材料，且结构中含有大量羟基官能团。Xie 等[28]通过 NaOH 和 H_2SO_4 溶液依次对块状 Ti_3AlC_2 MAX 进行处理，得到单层厚度仅为几个纳米的 MXene。

随着原材料氮化物、碳化物种类的不断增多和 MXene 需求量的大幅增长，越来越多的制备方法被开发出来，如化学气相沉积法 (CVD) 和等离子体增强脉冲激光沉积 (PE-PLD) 等[29]。这些方法尚处在探索阶段，且制备的 MXene 应用范围较小[30]，在膜分离领域的研究更未有公开报道。因此，对于构筑二维膜材料的 MXene，当前主要采用 HF 或 HCl+LiF 混合溶液刻蚀制备而得到。

2 MXene 膜材料的构筑

MXene 膜材料的构筑思路主要可分为：(1) 制备以 MXene 为分离层、聚合物或无机陶瓷为支撑层的复合膜材料；(2) 制备 MXene-聚合物有机-无机共混膜材料；(3) 制备 MXene 独立自支撑膜材料。目前真空辅助自组装是二维 MXene 膜材料构筑的的主要手段。该方法是利用抽滤装置将 MXene 分散液堆叠在支撑层上而实现的[31]。有研究者[8]将分散均匀的 MXene 纳米材料共混到聚合物膜基体中，提高了膜的亲水性和渗透性。此外，MXene 虽然具有良好的柔韧性，但由于膜分离过程往往是在一定的驱动力 (如压力差) 下进行[32]，膜需要具备一定的刚性[33]，大幅限制了独立自支撑 MXene 膜在实际水处理中的应用。

2.1 MXene-支撑层复合膜

2015 年，Ren 等[34]构筑出的 MXene 分离膜即为以 MXene 为分离层、聚偏氟乙烯 (PVDF) 为支撑层的复合膜，膜的渗透机制如图 4(a) 所示。构筑出微米级厚度的 MXene 膜纯水通量可达 37.4 L/(m²·h·bar)(1 bar=0.1 MPa)。通过布拉格方程计算出 MXene 的层间距约为 0.6 nm，因此 MXene 膜对于水合半径大于 0.6 nm 且带正电的染料分子具有较高的截留能力；而对于水合半径小于 0.6 nm 的低价盐离子，其渗透速率则与电荷大小呈负相关。

2018 年，Liu 等[35]开发出一种厚度可低至几十纳米的超薄二维 MXene 膜，并成功用于渗透蒸发脱盐。首先，将一定浓度的 MXene 悬浮液超声分散到去离子水中，随后采用真空抽滤，在孔径

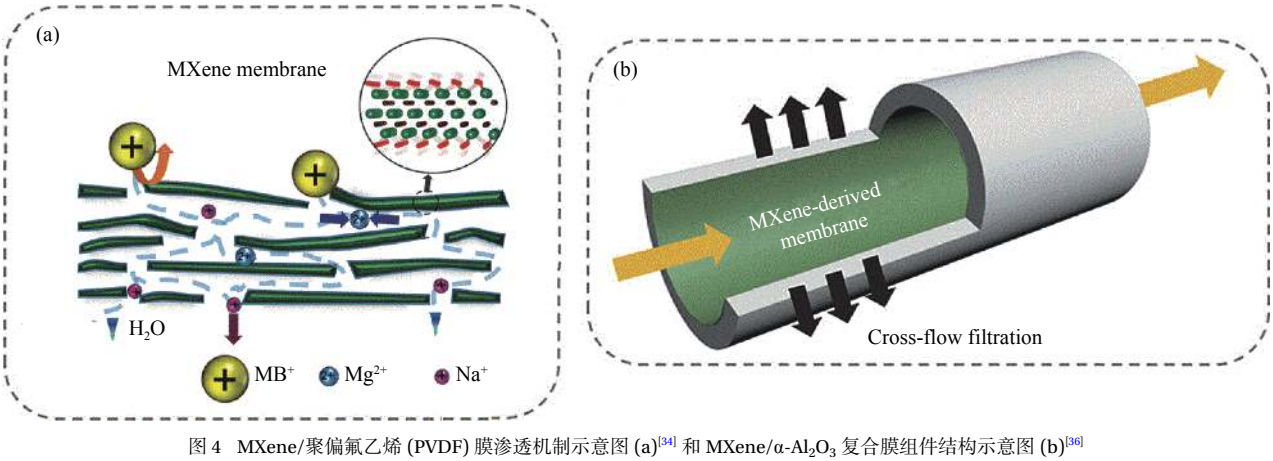

图 4 MXene/聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜渗透机制示意图 (a)[34] 和 MXene/α-Al_2O_3 复合膜组件结构示意图 (b)[36]

Fig. 4 Permeability mechanism diagram of MXene/polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane (a)[34] and schematic diagram of MXene/α-Al_2O_3 composite membrane module structure (b)[36]

为几十纳米的聚丙烯腈 (PAN) 超滤膜上堆叠出超薄二维 MXene 膜。由于 MXene 本身良好的亲水性和独特的二维层间传输通道，使膜材料具有良好的渗透性和脱盐能力。超薄二维 MXene 膜在 65℃ 下对 3.5wt% 的 NaCl 溶液脱盐率高达 99.5%，且通量达 85.4 L/(m²·h)。在对模拟海水的渗透测试中，连续运行 100 h 后，膜依然保持稳定的分离性能。此项研究使 MXene 膜在脱盐中展现出广阔的应用前景。

Sun 等[36] 采用自制压滤装置，将 MXene 纳米片体沉积在 α-Al_2O_3 陶瓷衬底 (内径为 8 mm，长度为 110 mm，壁厚为 2 mm) 的内表面，形成了一层厚度为 100 nm 的 MXene 分离层，并通过改变烧结温度来精准调控相邻堆叠 MXene 纳米片之间的层间距，复合膜结构如图 4(b) 所示。

MXene 作为分离层保证了良好的分离效果，而支撑层的存在则使复合膜具有更好的力学稳定性[37]，以满足溶液反复渗透、浸泡和清洗的实际工作需求。此类复合膜具有广阔的研究价值和应用前景。

2.2 MXene-聚合物共混膜

近年来，将无机纳米材料加入到聚合物膜基体中制备出有机-无机共混膜[38]，已成为膜改性领域的重要研究方向。共混改性方法简单、高效且适用范围更广，制备出的膜材料往往具有更优异的微孔结构，且亲水性、截留能力和抗污染性也在一定程度上得到提高[39]。MXene 表面的—OH 和—O 等官能团赋予其良好的亲水性能，将其共混到聚合物膜材料中可使膜展现出更高的渗透能力[40]。

Han 等[41] 将不同含量的 MXene 作为添加剂加入到聚酰亚胺 (P84) 聚合物基体中，以 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC) 作为溶剂，水为凝固浴，通过相转化流延法制备出厚度为 150~200 μm 的共混纳滤膜。通过将其进一步与三亚乙基四胺 (TETA) 交联以提高膜的渗透性和耐溶剂性。结果表明，MXene 共混后使膜具有更多的水渗透通道和更紧密的功能层。当 MXene 添加量为 1% 时，共混膜对水中龙胆紫染料的截留率接近 100%，且通量高达 268 L/(m²·h)，综合性能得以显著提高。

Wu 等[42] 将亲水性聚乙烯亚胺 (PEI) 和疏水性聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 两种聚合物基体结合后，选择含有丰富—OH 的 MXene 纳米片作为纳米填料，制备出耐溶剂纳滤复合膜。均匀分散的 MXene 纳米片通过空间效应和界面作用增强了两种聚合物膜的稳定性和耐溶剂性。且—OH 作为亲水性吸附位点，促进了乙醇分子的传输，而纳米片结构阻止了溶质的转移。因此，制备的膜材料打破了渗透性和选择性之间的“trade-off”效应。

3 MXene 膜材料的改性

由于 MXene 的层间距为纳米级，水分子渗透通道较小，因此所构筑的膜通常通量较低[43]。此外，将 MXene 膜应用于水处理领域还面临膜本身的抗溶胀难题[44]。研究表明[45]，通过对 MXene 进行插层或表面改性，不仅可以显著提高膜的渗透通量并维持较高的截留率，且使 MXene 膜展现出抗溶胀、抗污染、抗菌等多功能特性。

3.1 纳米颗粒造孔

Ding 等[46] 在多孔阳极氧化铝 (AAO) 基材上构筑出高性能的 MXene 复合膜，制备过程如图 5 所示。首先，采用 HF 溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 得到结构均匀的 MXene 纳米片，随后将其分散液与 $Fe(OH)_3$ 纳米颗粒分散液混合，并通过真空抽滤的方式构筑到 AAO 膜基材上。由于 MXene 和 $Fe(OH)_3$ 分别呈现负电性和正电性，因此两者产生良好的界面作用。通过 HCl 处理掉 MXene 层间结构中 $Fe(OH)_3$，最终显著扩大了 MXene 的层间距。结果表明，复合膜的膜通量超过 1 000 L/(m²·h·bar)，对水中粒径大于 2.5 nm 污染物的截留率超过 90%。此项工作为 MXene 膜的纳米造孔改性提供了全新的研究思路。

Pandey 等[47] 利用 $AgNO_3$ 的自还原反应，在 MXene 片层结构中负载上浓度为 0%~35% 的纳米 Ag 颗粒。随后在亲水性的 PVDF 膜基材上构筑出新型的 Ag@MXene/PVDF 复合膜。通过纳米 Ag 造孔后，Ag@MXene/PVDF 复合膜纯水通量由 MXene/PVDF 膜的 118 L/(m²·h·bar) 增加至 420 L/(m²·h·bar)。此外，凭借纳米 Ag 的抗污染和抗菌能力，新型膜对大肠杆菌生长的抑制率超过 99%，而纯 MXene 膜对大肠杆菌生长的抑制率仅为 60%。通过清洗后，新型膜的膜通量得以有效恢复，展现出优异的抗污染能力。

Sun 等[48] 利用纳米 TiO_2 颗粒和 MXene 之间的协同效应，在 α-Al_2O_3 中空纤维膜载体上制备了 MXene-TiO_2 介孔膜。SEM 等表征手段显示，TiO_2 均匀地沉积在 MXene 片层上，且高温煅烧不会破坏 MXene 的原有结构。通过调控 MXene 和 TiO_2

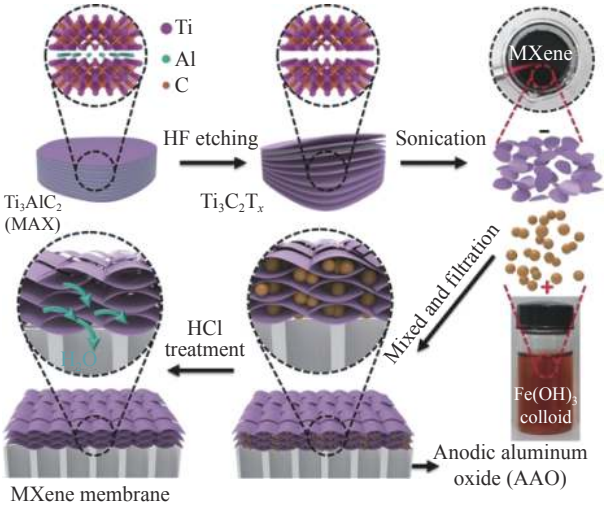

图 5 $Fe(OH)_3$ 造孔改性 MXene/阳极氧化铝 (AAO) 膜的制备流程[46]

Fig. 5 Preparation flow chart of $Fe(OH)_3$ pore-forming modified MXene/anodic aluminum oxide (AAO) membrane[46]

之间的浓度比例，可以优化复合膜的微观结构和综合性能，构建出理想的、兼具纵向和横向的纳米传质通道。复合膜不仅实现了对葡萄糖的高截留效果，膜的切割分子量为 14 854 Da。此外，膜的纯水通量为 102 L/(m²·h·bar) 的，远高于传统的聚合物纳滤膜。

3.2 与其他二维材料复合

以氧化石墨烯 (GO) 为代表的石墨烯基材料是二维膜材料最早和最广泛的研究对象[49]。将同为纳米片的 GO 等材料与 MXene 材料的优势相结合，可以更好地优化膜的层间结构，调控 MXene 的层间距，为揭示二维膜的筛分机制和实现定向精准筛分应用提供了新的解决方案。

Kang 等[50] 将 GO 与 $Ti_3C_2T_x$ 相的 MXene 混合，采用真空抽滤将其混合分散液构筑在聚碳酸酯 (PC) 多孔载体上，构筑出 $Ti_3C_2T_x$/GO 复合膜，结构组成如图 6 所示。通过调控两者之间的浓度，可以有效地避免目标筛分物从膜材料边缘缺陷或片层填充不均匀的空隙中渗透。复合膜溶胀后的层间距为 0.5 nm，相当于两层水分子层，而溶液中可溶性正电荷染料甲基红、亚甲基蓝、孟加拉红和考马斯亮蓝的水合半径分别为 4.87、5.04、5.88 和 0.798 nm。因此，在 5 bar 的压力驱动下，复合膜对上述染料的截留率分别可以达 68%、99.5%、93.5% 和 100%。Liu 等[51] 采用相似的方法在孔径为 0.45 μm 的混合纤维素商业膜 (CA) 上制备出 GO/MXene 复合膜。MXene 的引入适度增加了 GO 膜的层间距，且打破了 GO 膜不稳定性和低渗透性

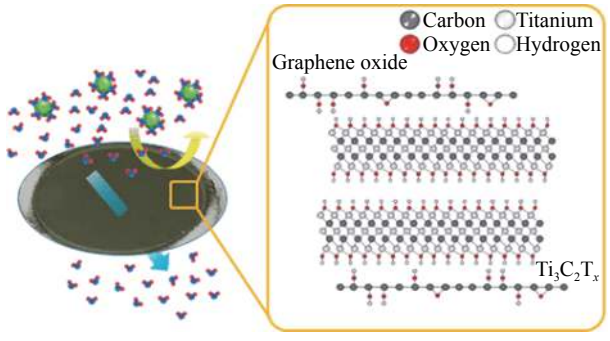

图 6 $Ti_3C_2T_x$/氧化石墨烯 (GO) 复合膜的结构组成示意图[50]

Fig. 6 Schematic diagram of structure and composition of $Ti_3C_2T_x$/graphene oxide (GO) composite membrane[50]

的局限。

Feng 等[52] 使用仿生材料多巴胺对 MXene 进行修饰，随后将其与还原氧化石墨烯 (RGO) 纳米片抽滤到多巴胺浸泡后的尼龙膜基底上，构建了“二维-二维”结构的 RGO-PDA/MXene 复合膜。通过对膜的亲水性、渗透性和截留能力进行系统研究发现，当前驱体溶液由 40 mg GO、100 mg 多巴胺、160 mg MXene 组成时，复合膜对甲基蓝、甲基橙、甲基红和刚果红的截留率均超过 96%，且通量均大于 200 L/(m²·h)。此外，He 等[53] 将二维金属有机框架材料 UIO-66-$(COOH)_2$ 负载到 MXene 片层结构上，在尼龙 66 支撑层上构建出耐化学稳定性且高效的油水分离复合膜。

Zeng 等[54] 对 MXene 和 GO 二维复合膜体系进行研究。通过将多巴胺功能化 GO (DGO) 和 MXene 纳米片两种分散液混合，随后抽滤在 PVDF 支撑层上构筑出 DGO/MXene 复合膜。多巴胺自聚合后增强了复合膜的抗溶胀性，通过改变 DGO 与 MXene 的浓度比可实现复合膜层间距的精准调控。复合膜水通量最高为 63.5 L/(m²·h)，并对刚果红染料的截留率达 98.1%。分子动力学模拟则证实了水分子是沿 DGO 和 MXene 纳米片的层间通道进行渗透的。

3.3 离子插层和聚合物交联

为提高 MXene 膜材料在水处理领域的结构稳定性和抗溶胀能力，Ding 等[55] 利用简单的离子插层法，将 Al^{3+}离子引入到 MXene 层间结构中，制备出在水溶液中结构稳定不坍塌、抗溶胀性能良好的二维 MXene 膜。插层交联改性后的 MXene 膜具有较高的脱盐能力，在连续渗透 400 h 后对溶液中 NaCl 的截留率仍高达 89.5%~99.6%，水通量也维持在 1.1~8.5 L/(m²·h) 范围内。膜的分离机

制和膜外观图片如图 7 所示。通过密度泛函理论(DFT)计算发现，复合膜抗溶胀性能的显著提高主要归因于 Al^{3+}能够与 MXene 纳米片表面的含氧官能团产生较强的相互作用。这项研究为 MXene 的离子插层改性提供了新的研究思路，并扩大了 MXene 膜在海水淡化和饮用水净化等领域的应用。

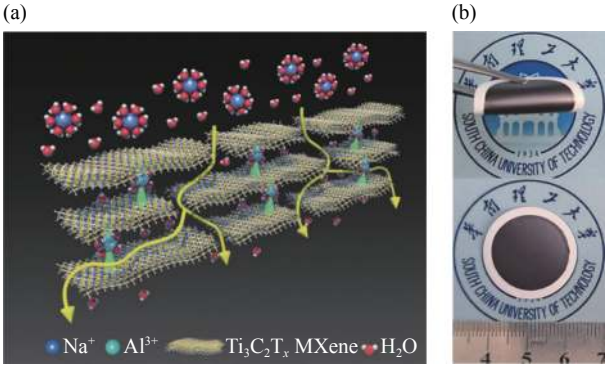

图 7 Al^{3+}插层改性 MXene 膜的分离机制 (a) 和外观 (b)[55]

Fig. 7 Separation mechanism diagram (a) and appearance (b) of Al^{3+} intercalation modified MXene membrane[55]

Ding 等[56]将马来酸共价交联的 MXene 纳米片抽滤在微孔尼龙基材上构筑成膜。马来酸中的羧基与 MXene 表面的羟基之间发生酯化反应，在相邻的 MXene 纳米片之间形成共价键，以此来提高膜的稳定性。交联后的 MXene 膜层间距得以扩大，纳米通道也得到优化，膜展现出色的渗透性和脱盐能力。

4 MXene 膜在水处理领域的应用

4.1 MXene 膜在油水分离中的应用

自 2010 墨西哥湾漏油事件发生以来，油水分离已成为全世界范围内的热门课题[57-58]。采用膜分离技术处理含油废水，可显著降低其对周围环境和人类健康的危害。由于二维膜材料层间距较小，而油水乳浊液或悬浮液的液滴粒径通常在几十纳米到几微米不等，因此层间筛分作用可显著降低废水的含油率[59]。此外，二维膜结构中含有大量亲水基团可以防止油污的吸附和聚集[60-61]，提高膜的抗污染能力。

Zhang 等[62]在多孔 PVDF 膜上构建了 MXene 复合膜，并成功将其用于油包水乳液的分离，研究内容如图 8(a) 所示。研究表明，MXene 膜表面在水下的油滴接触角接近 158°，呈现出超疏油性。通过对一系列油水混合乳液进行分离测试，膜的截留率均达到 99%，且平均通量为 887 L/(m²·h·bar)。MXene 膜还展现出良好的耐酸性、耐碱性和耐盐性，有望在腐蚀性环境中实现高效油水分离。

Li 等[63]从改善 MXene 的抗污染角度出发，设计出一种厚度仅为 30 nm 的超薄 MXene/聚醚砜(PES)复合膜，其展现出高渗透性、高抗污染和出色的水包油乳液分离稳定性，研究内容如图 8(b) 所示。由于 MXene 材料自身的亲水性使油滴在膜表面的黏附性较低，这一抗污染性改善原理也在分子动力学模拟中得以证实。在处理含盐的含油废水时，由于盐离子插层进入 MXene 内部，降低了膜的层间距，因此 MXene 膜的油通量有所下降。周晋雅[64]将 MXene 抽滤在不锈钢网上，构筑出具有微纳表面结构的新型亲水-水下超疏油膜材料，并展现出超高的截油率和水通量。

上述几项研究均证明，二维 MXene 膜材料具有良好的油水分离能力，在含油废水的实际处理领域展现出较好的应用前景。

4.2 MXene 膜在小分子有机物分离中的应用

印染等高耗水行业生产过程中排放的废水不仅成分复杂，且有机物含量和色度值较高，需要对其进行无害化处理达标后排放。去除废水中可溶性小分子有机物成为二维 MXene 膜的主要研究对象之一。这些可溶性小分子通常包括有机染料和有机溶剂等[41,65-67]。

吴艺[68]将 MXene 与少量碳纳米管(CNTs)混合，制备出厚度为 100 nm 的 MXene-CNTs 复合膜。通过详细探究纯 MXene 膜和含不同 CNTs 浓度的 MXene 复合膜对废水中亚甲基蓝和甲基橙的截留性能，找到了高性能 MXene 纳滤膜全新的构筑路径。

Zhang 等[69]将二维 MXene 纳米片沉积在 CA 膜上，设计出具有超薄结构的自组装 MXene 复合膜。处理浓度为 90 mg/L 亚甲基蓝染料溶液时，膜的截留率近 100%，通量为 (28.94±0.74) L/(m²·h)，是商业膜 UTC60 的 1.88 倍。

Xu 等[70]将壳聚糖(CS)引入到二维 MXene 纳米片中，制备了一种用于渗透汽化溶剂脱水的复合膜。新型膜对乙醇、乙酸乙酯和碳酸二甲酯三种有机溶剂的分离系数分别为 1 421、4 898 和 906，脱水总通量达到 1.4~1.5 kg/(m²·h)。

4.3 MXene 在脱盐和重金属去除中的应用

海水由于含盐量较高而不能直接被使用。海水淡化是实现水资源利用的开源增量技术，也是全世界范围内急需快速发展的重要领域。MXene 片层材料的层间距约为 1 nm，因此将其构筑成膜

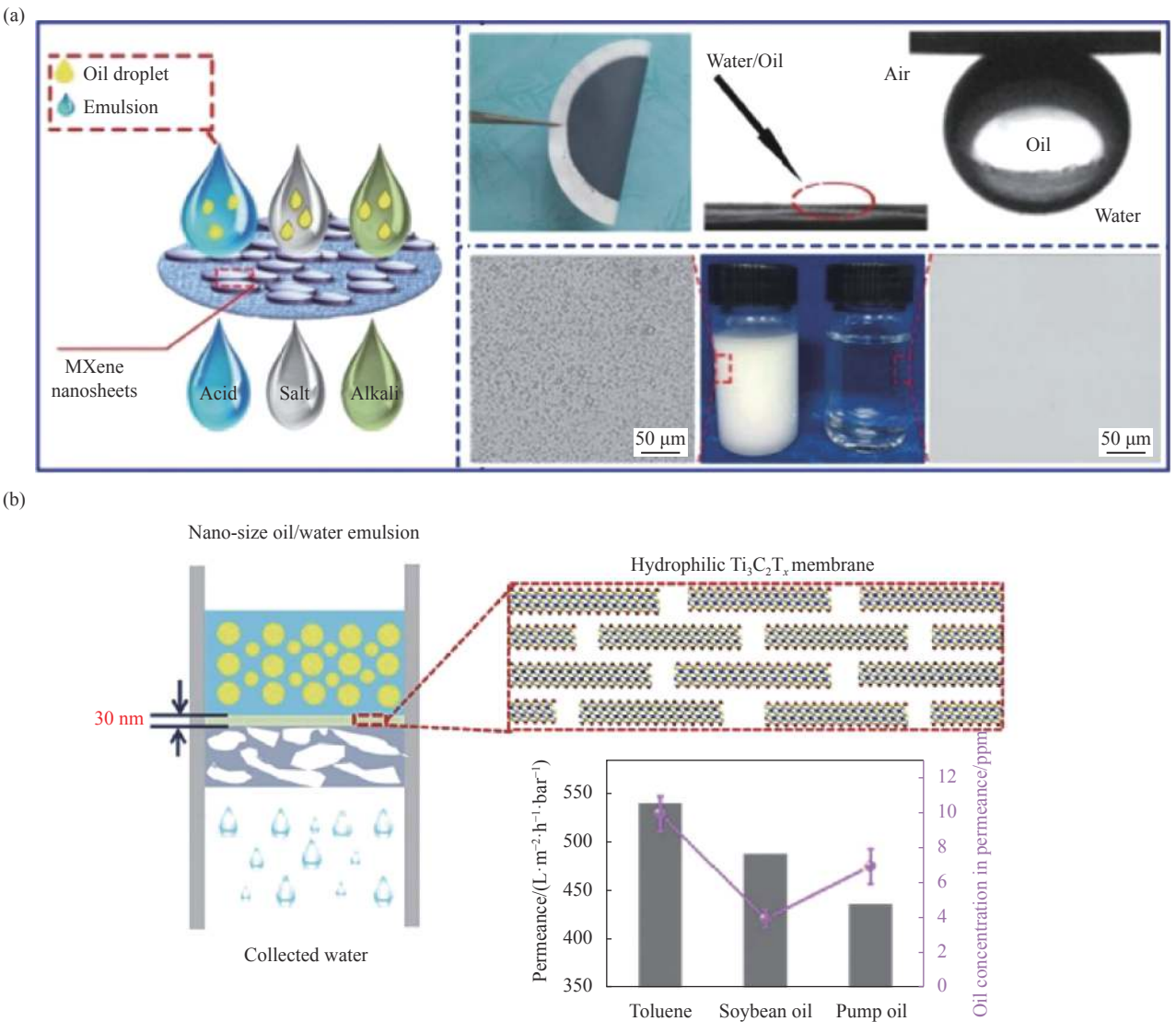

图 8 MXene/PVDF 油水分离膜 (a)[62] 和 MXene/聚醚砜 (PES) 超薄油水分离膜的构筑及测试 (b)[63]

Fig. 8 MXene/PVDF oil-water separation membrane (a)[62] and construction and testing of MXene/polyethersulfone (PES) ultra-thin oil-water separation membrane (b)[63]

后的渗透通道也为纳米级。根据层间距的筛分和荷电效应等原理，MXene 膜可实现对水中低价盐离子的选择性分离，从而有望代替传统纳滤和反渗透技术[34-35,55]。

Hu 等[71] 报道了一种由海藻酸钠修饰的 MXene (Nb_2CT_x) 独立自支撑膜。研究发现，改性膜的厚度虽然仅为 5 μm，但在正渗透分离测试过程中，不仅维持着 (2 200±100) L/(m²·h·bar) 超高的渗透通量，对水溶液中不同阳离子 (K^+、Na^+、Li^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}) 的截留率均超过 95%。此外，该膜对 Mg^{2+} 和 Li^+两种离子具有显著的选择性分离效果。

Meng 等[72] 从 MXene 的电学性能出发，以多孔 PAN 为基底，将 PEI 涂覆在 MXene 膜表面，设计出一种新型的表面带电荷的海水淡化膜 SC-MXene，并展现出较高的截盐率和渗透性。

近年，重金属离子废水由于其毒性高和难降解等特点，同样对环境和人类健康构成了严重威胁。针对去除水体中重金属离子的全球性问题，Xie 等[73] 报道了一种对 MXene 膜微观结构和表面性能的双重调控策略。在 MXene 层间插入还原 GO，防止 MXene 过量堆叠并增加膜与重金属离子的接触面积。同时，通过对 MXene 表面羟基化处理，提高了膜润湿性，并增强了膜的吸附性。新型 MXene 膜实现了在无压力驱动下对水中多种重金属离子的有效去除，膜结构和分离机制如图 9 所示。

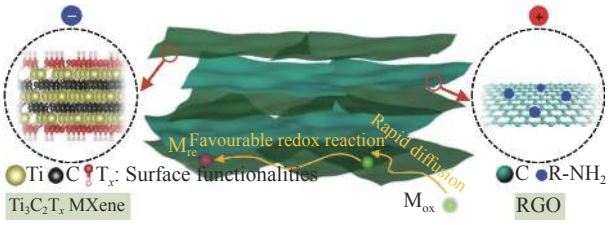

图 9　表面改性膜在无压力驱动下的废水纯化机制[73]

Fig. 9　Schematic illustration of pressure-free water purification by surface-modified membrane[73]

Yang 等[74] 利用 MXene 的重金属离子吸附性能，采用 Fe_3O_4 纳米粒子对 MXene 进行插层改性，随后在 CA 基材上构筑出 Fe_3O_4@MXene 复合纳滤膜。Fe_3O_4 纳米粒子拓宽了 MXene 的传质通道，增加了膜的纯水通量。此外，凭借复合膜层间筛分和膜材料的吸附协同作用，复合膜对重金属离子 Cu^{2+}、Cd^{2+}和 Cr^{6+}的去除率分别达 63.2%、64.1%和 70.2%。

4.4　MXene 膜的水处理机制

MXene 作为一种新兴的无机二维材料，已在膜分离领域得到较广泛研究。但截至目前，对于 MXene 膜的废水处理机制还未有统一定论。不过，研究者也从几个角度对 MXene 膜的水处理机制进行了预测和验证。

(1) 基于 MXene 膜层间距筛分。MXene 构筑成膜后具有纳米尺度的分离通道。通过微观表征和布拉格方程计算得到堆叠后的 MXene 纳米片层间距通常在 1~1.5 nm[50-51,54]，明显小于废水中待分离的油水乳液液滴 (约几十到几百纳米) 和染料分子等污染物的直径，因此展现出较好的筛分分离效果。该理论的普适性较强，分离机制如图 10 所示。

(2) 基于 MXene 材料的吸附作用。MXene 由于具有较大的比表面积且表面带有特定的活性基团，是一种良好的吸附剂。在 MXene 膜过滤原料液过程中，混合液中的重金属、染料等溶质在经过 MXene 层时被其表面官能团吸附从而也达到良好的去除效果。Feng 等[75] 制备了层状双金属氢氧化物改性的 MXene 复合物，利用材料表面的含氧官能团活性位点，实现了对水中重金属 Ni^{2+}的有效去除，分离机制如图 11(a) 所示。Jun等[76] 认为 MXene 与亚甲基蓝之间的主要吸附机制是静电相

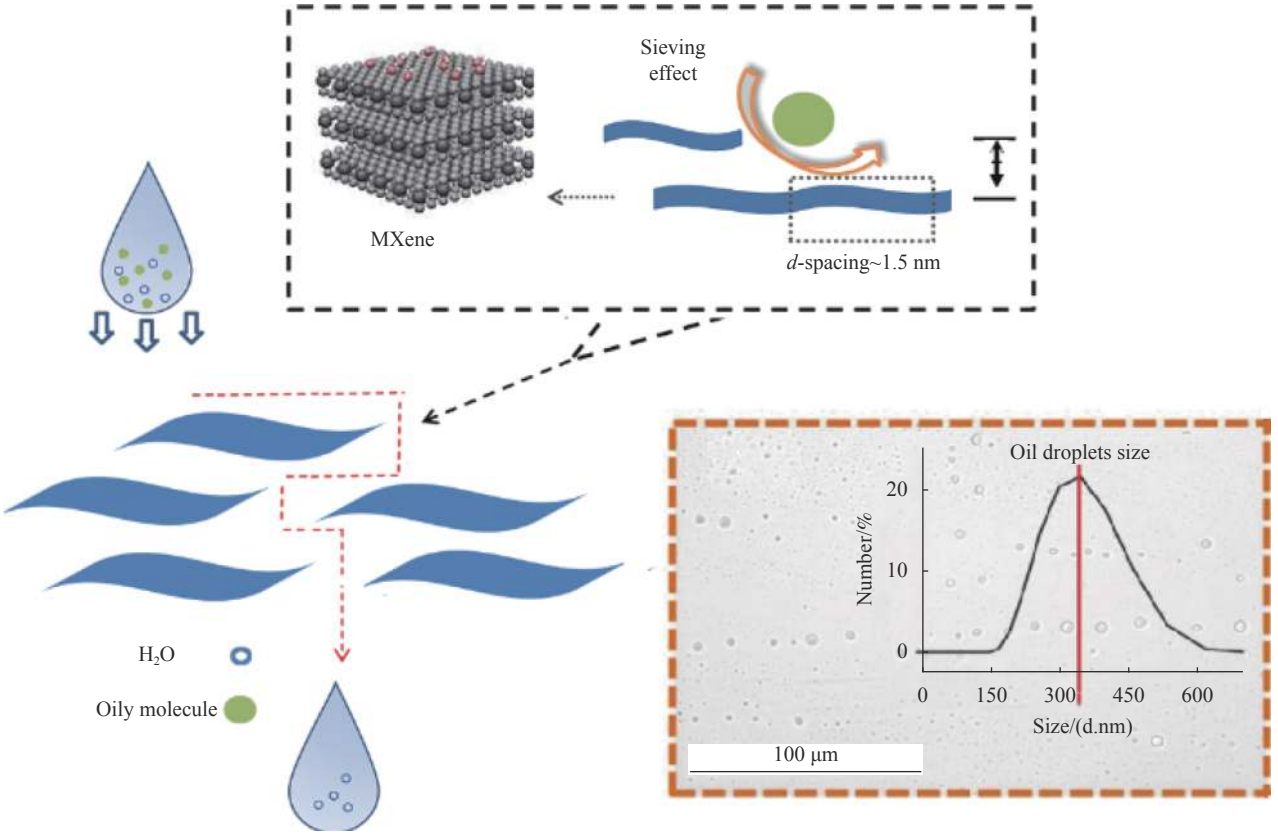

图 10　MXene 膜的层间距筛分机制示意图

Fig. 10　Separation mechanism of MXene-based membrane by sieving effect of adjacent layer

互作用，示意图如 11(b) 所示。

(3) 其他协同作用机制。MXene 基底和边缘处的负电性含氧官能团也会增强其对带电溶质的 Donnan 效应。Ren 等[34] 认为带多个电荷的阳离子 (如 Mg^{2+}、Ca^{2+}和 Al^{3+}) 会与带负电荷的 MXene 之间产生静电吸引，使片层结构收缩，减缓了多电荷离子的渗透速率，而单电荷离子 (如 Na^{+}) 则被吸引到 MXene 片层的每一侧，从而形成双电层，使膜发生轻微膨胀，展现出更高的渗透速率。Berdiyorov 等[77] 通过密度泛函理论 (DFT) 计算了 MXene 膜电荷选择性离子传输的机制，认为由于离子势能存在差异，从而导致离子渗透性的差异。此外，也有研究表明[78]，MXene 在水溶液中的 Zeta 电位呈负电性，因此在对同样呈负电性的染料分子渗透时，由于静电排斥作用，也会增加 MXene 膜的分离效果。

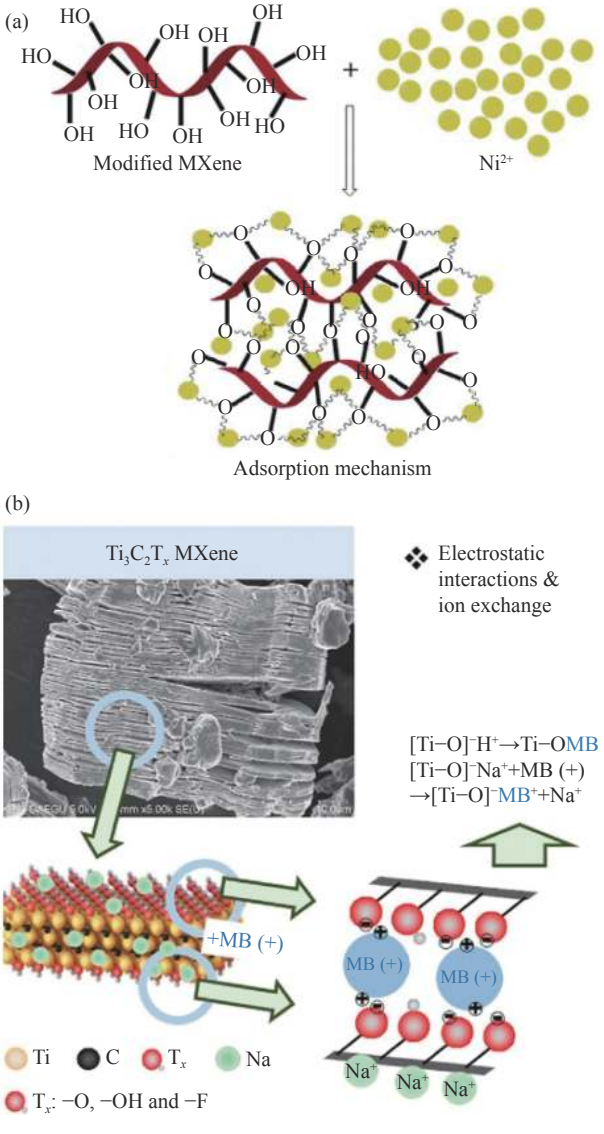

图 11 MXene 材料的吸附分离机制示意图: (a) 含氧官能团提供吸附位点[75]; (b) 与染料和离子间的电荷相互作用[76]

Fig. 11 Separation mechanism of MXene-based materials by adsorption: (a) Adsorption sites provided by oxygen-containing functional groups[75]; (b) Electrostatic interactions between dyes/ions and MXene[76]

5 结 语

自二维 MXene 膜的首次制备及膜内的扩散过程被报道后，构筑高性能 MXene 膜材料成为膜分离领域的新课题之一。经过几年发展，尽管 MXene 在制备方法和结构调控等方面取得了较大进步，但 MXene 膜在水处理领域的应用仍存在较多问题和难点。

(1) MXene 材料的可控性制备。由于 MXene 纳米片的质量 (片层结构是否均一、表面是否有针孔缺陷等) 和表面性能将直接影响膜分离层综合性能，因此在成膜前，需要对 MXene 的剥离条件不断优化，实现对 MXene 纳米片的尺寸、表面官能团和电荷数量的精准控制。

(2) MXene 膜的大规模工业化制备。目前的几种 MXene 剥离方法均只能小规模得到 MXene 片层材料。通过层层堆叠构筑而成的 MXene 膜无论从数量还是膜的有效面积，均无法达到工业水处理的大范围应用需求。

(3) MXene 的溶胀性能和抗氧化性能。与其他二维膜一样，MXene 在水中同样面临溶胀问题，改善 MXene 膜在水溶液中的抗溶胀性是其用于水处理所面临的主要挑战。MXene 在水/氧环境中容易被氧化，MXene 膜的长时间保存也是需要解决的难题。此外，MXene 膜的渗透和分离机制还有待进一步验证。

随着 MXene 材料应用领域的不断拓展，可以预见未来二维 MXene 材料将在工业水处理、海水淡化和化工医药生产等分离领域拥有更广阔的应用前景。

参考文献:

[1] GIN D L, NOBLE R D. Designing the next generation of chemical separation membranes[J]. Science, 2011, 332(6030): 674-676.

[2] 柯胜. 膜分离技术在废水处理中的应用[J]. 上海环境科学, 2020, 39(2): 66-68.
KE Sheng. Application of membrane separation technology in wastewater treatment[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2020, 39(2): 66-68(in Chinese).

[3] 张玉, 张春霞, 汪斌, 等. 新型膜分离技术在污水处理中的应用[J]. 节能与环保, 2019(4): 100-101.
ZHANG Yu, ZHANG Chunxia, WANG Bin, et al. Application of new membrane separation technology in wastewater treatment[J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2019(4): 100-101(in Chinese).

[4] 王双, 孙函舒, 王薇, 等. 有机无机杂化膜的制备方法与应用研究[J]. 广东化工, 2019, 46(22): 57-58.
WANG Shuang, SUN Hanshu, WANG Wei, et al. Study on preparation method and application of organic-inorganic hybrid membrane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(22): 57-58(in Chinese).

[5] 王蕾. 多孔芳香骨架化合物膜的制备及分离性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
WANG Lei. Preparation and separation properties of porous aromatic framework compounds membranes[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2019(in Chinese).

[6] NAGUIB M, PRESSER V, TALLMAN D, et al. On the topotactic transformation of Ti_2AlC into a Ti—C—O—F cubic phase by heating in molten lithium fluoride in air[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4556-4561.

[7] 李凯凯. 自组装MXene复合材料的制备及吸附催化性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
LI Kaikai. Preparation and adsorption and catalytic performance of self-assembled MXene composites[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018(in Chinese).

[8] 陈平平. 高通量二维层状膜通道的可控构建[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
CHEN Pingping. Controllable construction of high throughput two-dimensional layered membrane channels[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018(in Chinese).

[9] 何艳, 王李波, 王晓龙, 等. 二维晶体材料MXenes的合成、性能和应用研究进展[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(5): 787-793, 808.
HE Yan, WANG Libo, WANG Xiaolong, et al. Progress in synthesis, properties and applications of two-dimensional crystal material MXenes[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(5): 787-793, 808(in Chinese).

[10] 郑会奇, 陈晋, 李延军. 二维晶体MXene的制备及催化领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 1908-1913.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, LI Yanjun. Advances in the preparation of two-dimensional crystal MXene and its application in catalysis[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(6): 1908-1913(in Chinese).

[11] 姚送送, 李诺, 叶红齐, 等. 二维MXene材料的制备与电化学储能应用[J]. 化学进展, 2018, 30(7): 932-946.
YAO Songsong, LI Nuo, YE Hongqi, et al. Preparation and application of two dimensional MXene materials for electrochemical energy storage[J]. Progress in Chemistry, 2018, 30(7): 932-946(in Chinese).

[12] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2[J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248-4253.

[13] MASHTALIR O, NAGUIB M, DYATKIN B, et al. Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139(1): 147-152.

[14] 樊志敏. 多孔石墨烯及MXene基复合薄膜的构筑和体积比电容性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
FAN Zhimin. Construction and volumetric capacitance properties of porous graphene and MXene based composite films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019(in Chinese).

[15] 叶朝辉. $Zr_3Al_3C_5$的酸碱刻蚀及其电化学行为的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
YE Chaohui. Study on acid-base etching and electrochemical behavior of $Zr_3Al_3C_5$[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018(in Chinese).

[16] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7529): 78-81.

[17] SOUNDIRARAJU B, GEORGE B K. Two-dimensional titanium nitride (Ti_2N) MXene: Synthesis, characterization, and potential application as surface-enhanced raman scattering substrate[J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 8892-8900.

[18] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(7): 2374-2381.

[19] 冯万林. Ti_3C_2 MXene的合成及其吸波性能的研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.
FENG Wanlin. Synthesis of Ti_3C_2 MXene and study on its absorbing properties[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2018(in Chinese).

[20] 马亚楠, 刘宇飞, 余晨旭, 等. 不同横向尺寸单层$Ti_3C_2T_x$纳米片的制备及其电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2020, 35(1): 93-98.
MA Ya'nan, LIU Yufei, YU Chenxu, et al. Preparation and electrochemical properties of monolayer $Ti_3C_2T_x$ nanosheets with different transverse sizes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(1): 93-98(in Chinese).

[21] 顾鹏程. 刻蚀钛铝碳基材料在水体污染物吸附应用中的研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2019.
GU Pengcheng. Study on the application of etched titanium-aluminum-carbon based materials in the adsorption of pollutants in water[D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2019(in Chinese).

[22] XIAO J, WEN J, ZHAO J, et al. A safe etching route to synthesize highly crystalline Nb_2CT_x MXene for high performance asymmetric supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta, 2020, 337: 135803.

[23] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene)[J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11385-11391.

[24] LI M, LU J, LUO K, et al. Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(11): 4730-4737.

[25] LI Y B, SHAO H, LIN Z F et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte[J]. Nature Materials, 2020, 19: 894-899.

[26] GOGOTSI Y, NIKITIN A, YE H H, et al. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size[J]. Nature Materials, 2003, 2(9): 591-594.

[27] YANG Y C, HOU H S, ZOU G Q, et al. Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials[J]. Nanoscale, 2019, 11(1): 16-33.

[28] XIE X H, XUE Y, LI L, et al. Surface Al leached Ti_3AlC_2 as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system[J]. Nanoscale, 2014, 6(19): 11035-11040.

[29] XU C, WANG L B, LIU Z B, et al. Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals[J]. Nature Materials, 2015, 14(11): 1135-1141.

[30] ZHANG A T, LIU R, TIAN J M, et al. MXene-based nanocomposites for energy conversion and storage applications[J]. Chemistry: A European Journal, 2020, 26(29): 6342-6359.

[31] 田隆, 刘婷, 孙克宁. 用于水质净化的氧化石墨烯膜研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(9): 4112-4130.
TIAN Long, LIU Ting, SUN Kening. Research progress of graphene oxide membranes for water purification[J]. CIESC Journal, 2020, 71(9): 4112-4130(in Chinese).

[32] MARÍN P, YANG Z X, XIA Y D, et al. Concentration of unconventional methane resources using microporous membranes: Process assessment and scale-up[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 81: 103420.

[33] 徐瑞松, 李琳, 侯蒙杰, 等. 新型炭基膜材料前驱体聚合物的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 250-259.
XU Ruisong, LI Lin, HOU Mengjie, et al. Research progress of new carbon based membrane precursors polymers[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1): 250-259(in Chinese).

[34] REN C E, HATZELI K B, ALHABEB M, et al. Charge- and size-selective ion sieving through $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(20): 4026-4031.

[35] LIU G Z, SHEN J, LIU Q, et al. Ultrathin two-dimensional MXene membrane for pervaporation desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 548-558.

[36] SUN Y Q, LI S L, ZHUANG Y X, et al. Adjustable interlayer spacing of ultrathin MXene-derived membranes for ion rejection[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117350.

[37] 司学见. 氧化石墨烯复合纳滤膜片层间距调控及其染料分离性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
SI Xuejian. Study on spacing control of graphene oxide composite nanofiltration membrane and its dye separation performance[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019(in Chinese).

[38] 李传峰, 邵怀启, 钟顺和. 有机无机杂化膜材料的制备技术[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 83-89.
LI Chuanfeng, SHAO Huaiqi, ZHONG Shunhe. Preparation of organic-inorganic hybrid membrane materials[J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(1): 83-89(in Chinese).

[39] YANG H, CHEN Y, YE C, et al. Advances in porous organic-inorganic composite membranes[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(8): 1014-1024.

[40] WANG H, LEE J M. Recent advances in structural engineering of MXene electrocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(21): 10604-10624.

[41] HAN R L, XIE Y L, MA X F. Crosslinked P84 copolyimide/MXene mixed matrix membrane with excellent solvent resistance and permselectivity[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(4): 877-883.

[42] WU X L, HAO L, ZHANG J K, et al. Polymer-$Ti_3C_2T_x$ composite membranes to overcome the trade-off in solvent resistant nanofiltration for alcohol-based system[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 515(8): 175-188.

[43] 李群洋. 碳化钛/丁苯橡胶纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LI Qunyang. Preparation and properties of titanium carbide/styrene butadiene rubber nanocomposites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019(in Chinese).

[44] NIE J, HUANG Q, LI N, et al. Swelling characteristics and application of two-dimensional materials on hydrophilic quartz crystal resonant dew point sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 298: 126905.

[45] 郝澜. 基于功能化MXene的有机溶剂纳滤膜制备及其性能优化[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
HAO Lan. Preparation and performance optimization of organic solvents nanofiltration membrane based on functionalized MXene[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University,

2018(in Chinese).

[46] DING L, WEI Y Y, WANG Y J, et al. A two-dimensional lamellar membrane: MXene nanosheet stacks[J]. Angewandte Chemie, 2017, 56(7): 1825-1829.

[47] PANDEY R P, RASOOL K, MADHAVAN V E, et al. Ultrahigh-flux and fouling-resistant membranes based on layered silver/MXene ($Ti_3C_2T_x$) nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry, 2018, 6(8): 3522-3533.

[48] SUN Y Q, LI S L, ZHUANG Y X, et al. Tunable dextran retention of MXene-TiO_2 mesoporous membranes by adjusting the 2D MXene content[J]. 2D Materials, 2018, 5(4): 045003.

[49] 谭晓宇, 杨少延, 李辉杰. 基于二维材料的Ⅲ族氮化物外延[J]. 化学学报, 2017, 75(3): 271-279.
TAN Xiaoyu, YANG Shaoyan, LI Huijie. Based on two-dimensional Ⅲ families of the nitrides[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(3): 271-279(in Chinese).

[50] KANG K M, KIM D W, REN C E, et al. Selective molecular separation on $Ti_3C_2T_x$-graphene oxide membranes during pressure-driven filtration: Comparison with graphene oxide and MXenes.[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51): 44687-44694.

[51] LIU T, LIU X, GRAHAM N, et al. Two-dimensional MXene incorporated graphene oxide composite membrane with enhanced water purification performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 593: 117431.

[52] FENG X F, YU Z X, LONG R X, et al. Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultrathin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116945.

[53] HE S J, ZHAN Y Q, HU J X, et al. Chemically stable two-dimensional MXene@UIO-66-$(COOH)_2$ composite lamellar membrane for multi-component pollutant-oil-water emulsion separation[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 197: 108188.

[54] ZENG G Y, LIN Q Q, WEI K, et al. High-performing composite membrane based on dopamine-functionalized graphene oxide incorporated two-dimensional MXene nanosheets for water purification[J]. Journal of Materials Science, 2021, 49: 6814-6829.

[55] DING L, LI L, LIU Y C, et al. Effective ion sieving with $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes for production of drinking water from seawater[J]. Nature Sustainability, 2020, 3: 296-302.

[56] DING M, XU H, CHEN W, et al. 2D laminar maleic acid-crosslinked MXene membrane with tunable nanochannels for efficient and stable pervaporation desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 600: 117871.

[57] WAN J, CHENG Y. Remote sensing monitoring of Gulf of Mexico oil spill using ENVISAT ASAR images[C]//2013 21st International Conference on Geoinformatics. Kaifeng: IEEE, 2013.

[58] 于景. 复杂环境中油水分离材料的制备及其性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
YU Jing. Preparation and properties of oil-water separation materials in complex environment[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019(in Chinese).

[59] 张建会, 周晋雅, 林海波, 等. 具有水下超疏油性能的MXene高效油水分离膜[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(4): 624-631.
ZHANG Jianhui, ZHOU Jinya, LIN Haibo, et al. MXene highly efficient oil/water separation membrane with underwater superhydrophobic properties[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(4): 624-631(in Chinese).

[60] 石恒. 超亲水-水下超疏油膜材料的制备及其在油水分离上的研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
SHI Heng. Preparation of superhydrophilic and underwater superoleophobic film materials and their applications in oil-water separation[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017(in Chinese).

[61] 袁腾. 超亲水超疏油复合网膜的制备及其油水分离性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
YUAN Teng. Preparation of superhydrophilic and superoleophobic composite omentum and its oil-water separation properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015(in Chinese).

[62] ZHANG H J, WANG Z H, SHEN Y Q, et al. Ultrathin 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene membrane for effective separation of oil-in-water emulsions in acidic, alkaline, and salty environment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 561: 861-869.

[63] LI Z K, LIU Y C, LI L B, et al. Ultra-thin titanium carbide (MXene) sheet membranes for high-efficient oil/water emulsions separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 592: 117361.

[64] 周晋雅. 二维分离膜的制备及油水分离性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
ZHOU Jinya. Preparation of two-dimensional separation membrane and study of oil-water separation performance[D] Changchun: Jilin University, 2019(in Chinese).

[65] LIU G, SHEN J, JI Y, et al. Two-dimensional Ti_2CT_x MXene membranes with integrated and ordered nanochannels for efficient solvent dehydration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(19): 12095-12104.

[66] YANG G H, ZHANG D Q, ZHU G, et al. A Sm-MOF/GO nanocomposite membrane for efficient organic dye remo-

val from wastewater[J]. RSC Advances, 2020, 10(14): 8540-8547.

[67] WU Y, DING L, LU Z, et al. Two-dimensional MXene membrane for ethanol dehydration[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 590: 117300.

[68] 吴艺. MXene膜的制备及其液体分离性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
WU Yi. Study on preparation and liquid separation properties of MXene membrane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019(in Chinese).

[69] ZHANG S Y, LIAO S Y, QI F Y, et al. Direct deposition of two-dimensional MXene nanosheets on commercially available filter for fast and efficient dye removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121367.

[70] XU Z, LIU G Z, YE H, et al. Two-dimensional MXene incorporated chitosan mixed-matrix membranes for efficient solvent dehydration[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 625-632.

[71] HU W J H, XIE L, ZENG H B. Novel sodium alginate-assisted MXene nanosheets for ultrahigh rejection of multiple cations and dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 568: 36-45.

[72] MENG B C, LIU G Z, MAO Y Y, et al. Fabrication of surface-charged MXene membrane and its application for water desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 623: 119076.

[73] XIE X Q, CHEN C, ZHANG N, et al. Microstructure and surface control of MXene films for water purification[J]. Nature Sustainability, 2019, 2: 856-862.

[74] YANG X, LIU Y, HU S, et al. Construction of Fe_3O_4@MXene composite nanofiltration membrane for heavy metal ions removal from wastewater[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(3): 1000-1010.

[75] FENG X F, YU Z X, LONG R X, et al. Self-assembling 2D/2D (MXene/LDH) materials achieve ultra-high adsorption of heavy metals Ni^{2+} through terminal group modification[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 253: 117525.

[76] JUN B M, KIM S, RHO H J, et al. Ultrasound-assisted $Ti_3C_2T_x$ MXene adsorption of dyes: Removal performance and mechanism analyses via dynamic light scattering[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126827.

[77] BERDIYOROV G R, MADJET M E, MAHMOUD K A. Ionic sieving through $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene: First-principles calculations[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(11): 113110.

[78] LI X, YOU W B, WANG L, et al. Self-assembly-magnetized MXene avoid dual-agglomeration with enhanced interfaces for strong microwave absorption through a tunable electromagnetic property[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44536-44544.