

面向分子筛分的MXene层状纳滤膜的研究进展

刘荣 徐泽海 张国亮

Development of MXene layered nanofiltration membrane for molecular sieving

LIU Rong, XU Zehai, ZHANG Guoliang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MXene基水凝胶复合材料的研究进展

Research progress of MXene-based hydrogel composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2010–2024 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.004>

偕胺肟化聚丙烯腈-β-环糊精纳米纤维膜的制备及其吸附性能

Synthesis of amidoxime-modified polyacrylonitrile-β-cyclodextrin nanofiber membranes and its adsorption properties

复合材料学报. 2022, 39(2): 726–735 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210514.002>

MXene复合气凝胶在电化学储能领域的研究进展

Research progress of MXene composite aerogels in the field of electrochemical energy storage

复合材料学报. 2024, 41(1): 78–91 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230731.003>

MXene及其复合吸波材料的制备与性能研究进展

Research progress in preparation and performance of MXene and its composite absorbing materials

复合材料学报. 2022, 39(3): 942–955 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.001>

聚氯乙烯锂离子筛膜的制备及其在卤水中的锂吸附性能

Preparation of polyvinyl chloride lithium ion sieve membrane and its lithium adsorption properties in brine

复合材料学报. 2023, 40(9): 5107–5123 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221124.002>

MXene及其复合材料的抗菌纺织品研究进展

Research progress on antibacterial textiles of MXene and its composite materials

复合材料学报. 2023, 40(4): 1896–1912 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220627.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

面向分子筛分的 MXene 层状纳滤膜的研究进展



分享本文

刘荣, 徐泽海*, 张国亮

(浙江工业大学 膜分离与水科学技术研究院, 杭州 310014)

摘要: MXene 是一类新型的二维过渡金属碳/氮化物材料, 具有特殊的二维结构和优异的物化性质, 如亲水性、抗菌性等, 已被研究者们应用于高性能分离膜的构建, 在众多分离体系中表现出良好的应用前景。不同于以往对 MXene 基分离膜的综述, 本文从层间复合材料类型和维度的视角出发, 对 MXene 层状复合纳滤膜的研究进展进行总结, 凝练出亟待解决的关键问题, 为推动该领域的进一步发展提供指引。本文首先讨论了基于 MXene 的层状复合纳滤膜在实际分离应用中的基本要求, 总结了不同类型和维度的纳米材料与 MXene 进行层间复合的研究进展, 阐述了具有所需微观结构和多组分特性的 MXene 层状复合纳滤膜的设计策略。在此基础上, 进一步介绍了 MXene 层状复合纳滤膜在海水淡化和废水处理等领域中的应用前景。最后, 对 MXene 的层状复合纳滤膜所面临的挑战进行了分析, 并概述了未来的研究和发展方向。

关键词: MXene; 膜; 复合材料; 纳滤; 分子筛分

中图分类号: TQ028; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2457-13

Development of MXene layered nanofiltration membrane for molecular sieving

LIU Rong, XU Zehai*, ZHANG Guoliang

(Center for Membrane and Water Science & Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: MXene, as a new class of two-dimensional transition metal carbide/nitride materials, is rapidly emerging. Due to its unique two-dimensional structure and excellent physicochemical properties such as hydrophilicity, antibacterial properties, MXene materials are widely used in constructing high-performance separation membranes and show promising prospects in various separation systems. Unlike previous reviews on MXene-based separation membranes, this article summarizes the research progress on MXene layered composite nanofiltration membranes from the perspective of the types and dimensions of interlayer composite materials, highlighting key issues that need to be addressed to further advance the field. This article first discusses the challenges faced by MXene-based layered composite membranes in nanofiltration and the basic requirements for practical separation applications. By using different type and dimensional nanomaterials for interlayer composites with MXene, the design strategies for MXene layered nanofiltration composite membranes with desired microstructure and multicomponent characteristics are briefly summarized. On this basis, it further introduces the broad application prospects of MXene layered composite membranes in nanofiltration, including seawater desalination and wastewater treatment. Finally, the challenges faced by MXene layered composite nanofiltration membranes are analyzed, and the future research and development directions are outlined.

Keywords: MXene; membranes; composites; nanofiltration; molecular sieving

收稿日期: 2024-06-05; 修回日期: 2024-07-10; 录用日期: 2024-08-03; 网络首发时间: 2024-08-22 10:36:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.003>

基金项目: 浙江省重点研发项目 (2021C0316); 国家重点研发计划项目 (2022YFB3804801)

Key Research and Development Project of Zhejiang Province (2021C0316); National Key Research and Development Plan Project of China (2022YFB3804801)

通信作者: 徐泽海, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为膜分离 E-mail: xuzehai520@163.com

引用格式: 刘荣, 徐泽海, 张国亮. 面向分子筛分的 MXene 层状纳滤膜的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2457-2469.

LIU Rong, XU Zehai, ZHANG Guoliang. Development of MXene layered nanofiltration membrane for molecular sieving[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2457-2469(in Chinese).

分离过程在工业生产中占据重要地位,是化学工业的基础,传统的分离技术,如精馏、蒸发等需要消耗大量能源,占到工业总能耗的40%~70%^[1]。新兴的膜分离技术由于具有低能耗、占地面积小、分离精度高、无二次污染等优势被认为是替代传统分离技术的新秀。膜材料是膜技术的核心,目前已经成功商业化的大多是有机聚合物膜,但其有渗透率-选择性权衡的限制及适用环境有限等问题。为了解决这一问题,开发和探索了碳分子筛、陶瓷及各种纳米材料及其与聚合物的复合膜^[2]。完美的膜结构和高性能的膜材料一直是膜分离技术研究的核心,膜材料的结构组成和理化性质将直接影响膜分离技术的效率和经济性^[3]。

近几年来,随着现代膜分离技术的不断发展,涌现出大批优异的膜材料,其中有众多纳米材料被开发出来应用于膜分离中,如氧化石墨烯(GO)^[4-5]、二维氮化碳(g-C₃N₄)^[6-7]、二维金属有机框架(MOFs)^[8]、沸石分子筛(Zeolites)^[9]、二维过渡金属硫化物(TMDs)^[10]、二维氮化硼(BN)^[11]和二维过渡金属碳/氮化物(MXene)^[12]等。由于MXene具有类石墨烯结构,且具有出色的亲水性、柔韧性、热稳定性、抗菌性和丰富的表面末端基团(—OH、—O和—F等)等特性,推动了其在膜分离领域的开发和研究。

近年来, MXene 纳滤膜取得了一系列重要进展,一些研究人员采用不同的纳米材料与 MXene 复合,调控层状结构的间距和排列方式,可以有效地提高复合膜的通量和分离效率^[13-15]。此外,为了提升 MXene 复合纳滤膜的抗污染能力,研究人员通过表面改性、添加功能化纳米材料或设计新型支撑材料等方法,可以有效地减少污染物对复合膜的附着和堵塞,从而延长其使用寿命并提高稳定性^[16-18]。虽然近年来已有许多综述聚焦于 MXene 基分离膜,但本文侧重描述 MXene 层状纳滤膜在纳滤领域的应用,特别强调了关于 MXene 层状复合纳滤膜的设计策略,同时还对其分离机制和在海水淡化、废水处理等领域应用的最新研究进展进行了总结(图1)。本文归纳总结了 MXene 层状复合纳滤膜面临的挑战,并概述了未来的发展方向,旨在有助于设计出高质量的 MXene 层状纳滤膜。

1 MXene 材料

如图2所示, MXene 材料的化学通式可以表

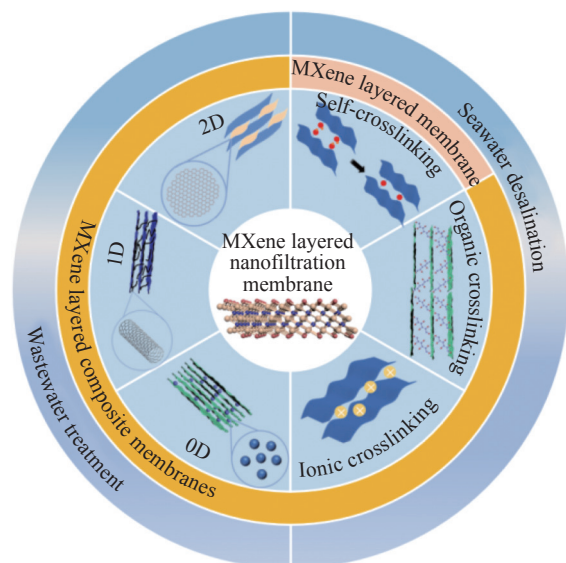


图1 MXene 层状复合纳滤膜设计策略

Fig. 1 Design strategy of MXene layered nanofiltration composite membrane

示为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1, 2, 3$), M 代表过渡金属, X 代表碳或氮, T 则代表其表面附着的活性基团(如—OH、—O和—F等)。另外,根据原子层数量和排列方式的不同, MXene 可以分为 M_2XT_x 、 $M_3X_2T_x$ 和 $M_4X_3T_x$, 分别对应3、5和7层原子层排列结构,例如 Ti_2CT_x 、 $Ti_3C_2T_x$ 和 $Ti_4N_3T_x$ ^[19]。到目前为止已经报道了超过30个种类的 MXene。其中研究最多的是 $Ti_3C_2T_x$ 和 Ti_2CT_x 。通过选择不同的 MAX (三元层状陶瓷材料) 前驱体刻蚀及不同的刻蚀方法,能够制备出理化性质不同的 MXene, 从而构建出具有不同性能的膜^[20]。

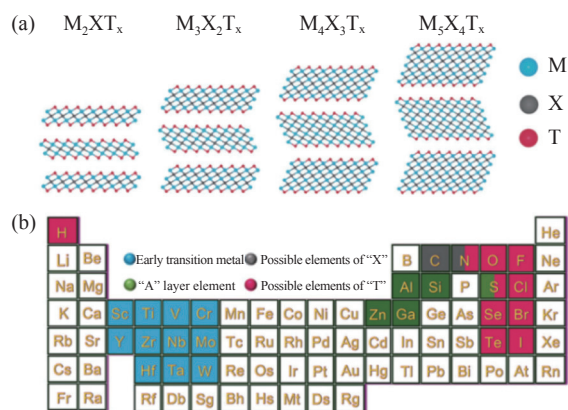


图2 (a) 不同 MXene 的结构图; (b) 用于合成 MXene 的元素周期表^[19]
Fig. 2 (a) Structural diagram of the different MXene; (b) Periodic table of the elements used to synthesize the MXene^[19]

2 MXene 层状纳滤膜的分类

作为二维材料中的一员, MXene 材料被广泛

应用于构筑高性能的分离膜。当前 MXene 纳滤膜的研究主要聚焦在 MXene 层状膜上, 一般是通过真空或压力辅助过滤制备而成, 其是 MXene 纳滤膜中研究最多的膜类型^[20]。MXene 层状膜是由相邻 MXene 纳米片堆叠而成, 片层间的纳米级通道提供传质分离途径。因此, 构建高度规则、致密且稳定的层间纳米通道是制备出高渗透选择性的 MXene 层状膜的前提^[21]。MXene 层状膜的类别主要可分为: (1) 单一组分 MXene 层状纳滤膜; (2) MXene 层状复合纳滤膜。复合方式一般是通过有机分子交联、不同维度纳米材料插层等方法制备出高渗透选择性的 MXene 层状膜。

2.1 单一组分 MXene 层状纳滤膜

单一组分 MXene 层状纳滤膜由 MXene 材料堆叠构建而成, 常用于分离小分子有机物和离子。Han 等^[22]在聚醚砜 (PES) 超滤膜上通过简单的真空过滤方法制备出 MXene 层状膜, 其具有 $115 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 的渗透通量和对刚果红 (CR) 染料达 92.3% 的截留率。Li 等^[23]报道了一种由高横向尺寸的 MXene 纳米片 (2~4 μm) 组装的 MXene 层状膜, 表现出优异的抗生素截留性能, 其渗透通量比大多数具有类似抗生素分离作用的聚合物纳滤膜至少高一个数量级。Xiang 等^[24]通过控制离心的转速和时间, 得到不同横向尺寸的 MXene 纳米片。由此制备出的不同横向尺寸的 MXene 层状膜在亚甲基蓝 (MeB) 染料的截留实验中显示, 纳米片的横向尺寸越大, 制备出的 MXene 膜的截留效果也越好。这些研究都证实了制备得到的 MXene 纳米片的横向尺寸对 MXene 层状膜分离性能的巨大影响, 为高性能的 MXene 层状膜的设计提供了新的思路。由于 MXene 纳米片表面存在丰富的羟基, 相邻纳米片之间的静电相互作用会导致纳米片无序堆叠, 从而形成无序的层间纳米通道, 影响膜的分离性能^[21]。针对这一问题, Sun 等^[25]成功开发了一种厚度 ~100 nm 的超薄 MXene 衍生膜, 通过煅烧使 MXene 膜层内发生自交联去官能团化 ($-\text{OH}$) 反应, 以此来提高 MXene 膜的分离性能。其中采用 400°C 的煅烧温度制备出的 MXene-T400 膜, 对 Na_2SO_4 的最大脱盐率为 75.9%, 相应的渗透通量达 $3.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。这种简单的加热自交联去官能团化 ($-\text{OH}$) 的方法是提高 MXene 层状膜选择性的有效策略。

2.2 MXene 层状复合纳滤膜

单一组分 MXene 层状纳滤膜存在纳米片堆叠

严重及不规则的层间纳米通道等问题, 为进一步提升膜的渗透选择性, 研究人员利用 MXene 膜的可扩展性和可调性, 在相邻的 MXene 纳米片之间嵌入不同尺寸的物质, 如诸多有机分子^[26-28]、零维颗粒^[29-30]、一维纳米材料^[31-34]和二维纳米材料^[35-37]。这些层间复合材料的类型、尺寸、形貌对复合膜的形貌、孔隙率和机械强度等特性起着重要的作用^[38]。因此, 深入了解层间复合材料的物化性质对制备高渗透选择性的复合膜有重要意义。

2.2.1 层间有机分子交联

如图 3(a) 所示, Luo 等^[26]使用 4 种氨基酸 (甘氨酸 (Gly)、L-半胱氨酸 (L-Cys)、L-谷氨酸 (L-Glu)、L-赖氨酸 (L-Lys)) 与 MXene 交联, 其中由甘氨酸交联制备出 Gly-3@MX-3 膜表现出较高的盐截留性能和渗透通量, 其对 Na_2SO_4 的截留率达到 86.28%, 相应的渗透通量为 $7.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。Tao 等^[27]使用 MXene 纳米片与羧甲基- β -环糊精分子交联, 通过真空过滤的方法, 制备出的 MXene 膜具有超过 $366 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 的水渗透通量和对亚甲基蓝 (MeB)、碱性红 2 (BR2)、龙胆紫 (CV)、罗丹明 B (RhB) 和甲基蓝 (MB) 染料超过 97% 的截留率。Zhang 等^[28]通过将 MXene 纳米片和带正电的聚乙烯亚胺 (PEI) 有机大分子交联, 制备出 MXene-PEI 层状膜 (图 3(b)), 其具有 $137.77 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 的渗透通量和对刚果红 (CR) 染料高达 99% 的截留率。由此可见, 将 MXene 纳米片与一些有机分子进行交联反应, 能制备出具有高通量和优异截留效果的 MXene 复合纳滤膜。

2.2.2 零维层间复合材料

零维层间复合材料通常以零维纳米颗粒形式存在, 零维颗粒的插层能有效扩展和稳定 MXene 层状膜的层间纳米通道, 增强传质, 提高膜的渗透性和选择性。Pandey 等^[29]利用 MXene 纳米片的还原性, 将 AgNO_3 溶液与 MXene 纳米片混合, 成功地将 Ag^+ 离子还原成 Ag 零维颗粒并附着在 MXene 纳米片的层间, 通过真空过滤制备出 Ag@MXene 膜。该膜表现出对甲基绿 (MG) 染料达 92.32% 的截留率及相应的 $354.29 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 的优异渗透通量。此外该膜还兼具优异的抗菌性能。Long 等^[30]使用带正电荷的 Al_2O_3 零维颗粒, 通过静电相互作用, 插层在 MXene 膜的层间, 如图 4(a) 所示。其中 MXene 与 Al_2O_3 零维颗粒质量比为 1 : 1 的 MXene/ Al_2O_3 复合膜表现出 $88.8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

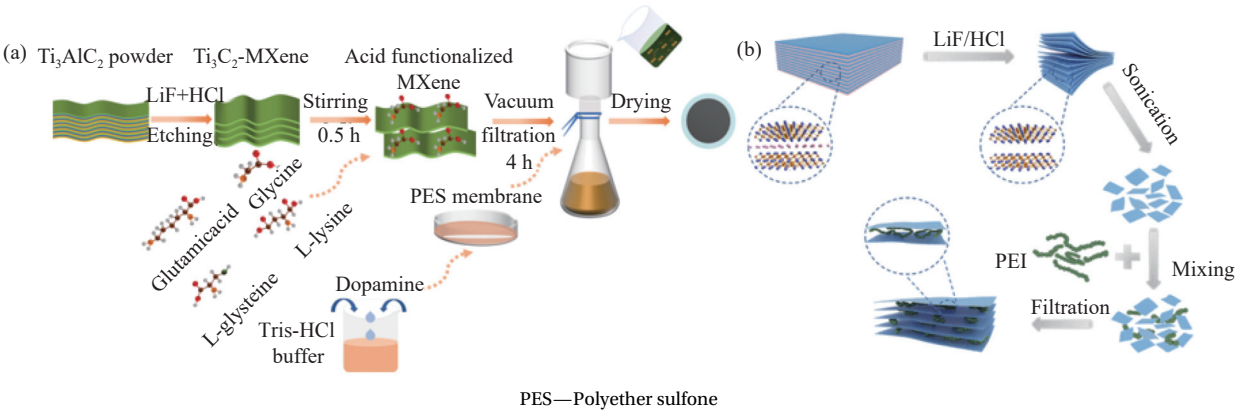
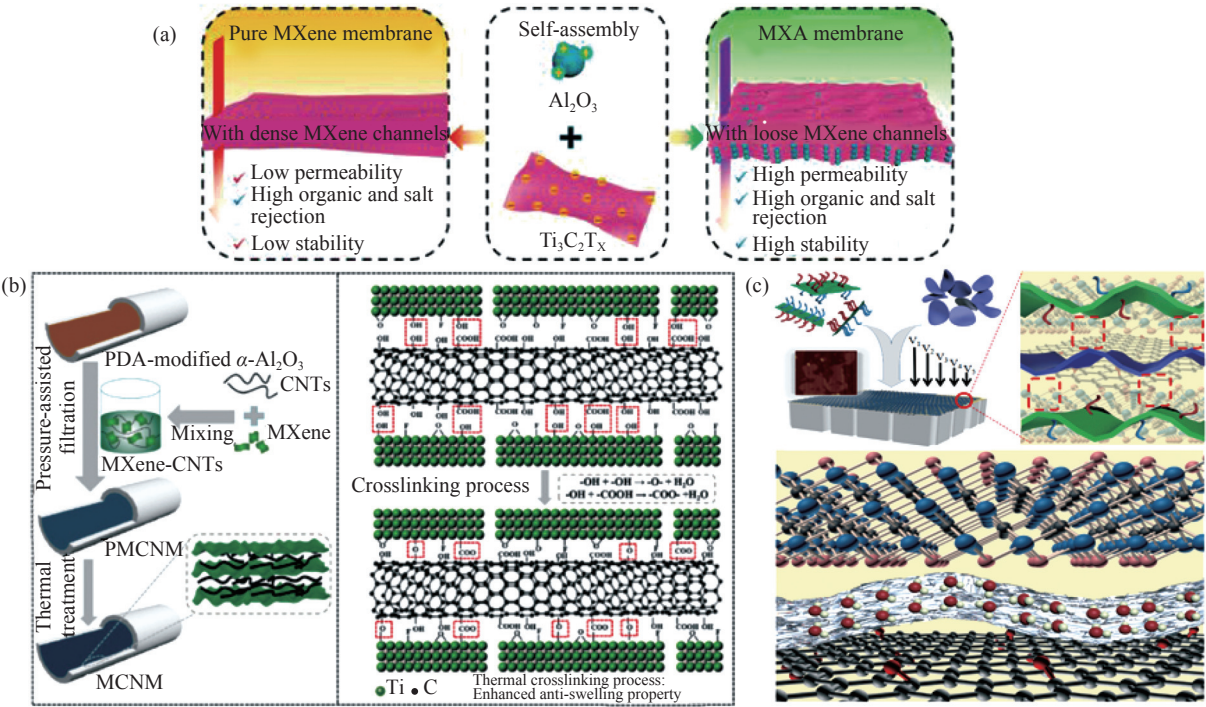


图 3 (a) 不同氨基酸交联的 MXene 层状膜^[26]; (b) MXene-聚乙烯亚胺 (PEI) 层状膜的制备过程^[28]
Fig. 3 (a) MXene layered membrane crosslinked with different amino acids^[26]; (b) Preparation process of MXene-polyvinylimine (PEI) layered membrane^[28]



PDA—Polydopamine; CNTs—Carbon nanotubes; PMCNM—Pristine MXene-CNTs membranes; MCNM—MXene-CNTs membranes
图 4 MXene 层状复合纳滤膜: (a) 零维颗粒^[30]; (b) 一维纳米材料^[32]; (c) 二维纳米材料^[39]
Fig. 4 Interlayer composite MXene nanofilter membrane: (a) Zero-dimensional particles^[30]; (b) One-dimensional nanomaterial^[32]; (c) Two-dimensional nanomaterial^[39]

的优异渗透通量和对罗丹明 B (RhB) 染料高达 99.8% 的截留率。因此, 零维颗粒的插层是一种制备高性能的 MXene 层状膜的有效途径。

2.2.3 一维层间复合材料

一维纳米材料以纤维结构为特征, 其内壁的长度与直径比呈现独特的特点。将这些一维纳米材料引入 MXene 膜中能有效阻止 MXene 纳米片之间的团聚现象并扩大层间距。尤其是一维碳纳米管具有独特的机械强度、出色的柔韧性, 最重

要的是, 其密闭的传质通道允许水分子快速流动, 从而能制备出高性能的 MXene 复合膜。Ding 等^[31]报道了一种由一维碳纳米管 (CNTs) 嵌入 MXene 膜层间, 形成具有新型棱形通道的 CNTs-MXene 层状膜, 表现出高的染料分子截留和超高的水渗透性。其对龙胆紫 (CV) 和玫瑰红 (RB) 染料的截留率分别为 100% 和 97.3%, 同时表现出优异的渗透通量, 约为 $1\,270\,\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。同时在水溶液中浸泡 30 h 后仍保持出色的分离性能, 表现出良

好的稳定性。如图 4(b) 所示, Sun 等^[32] 报道了一种在 MXene 膜层间嵌入一维碳纳米管 (CNTs), 并通过真空过滤的方法在聚多巴胺 (PDA) 改性的 Al_2O_3 膜上制备出初始的 MXene-CNT 膜 (PMCNM), 随后通过热交联反应制备出 MXene-CNT 膜 (MCNM)。该膜在错流过滤下对刚果红 (CR) 染料的截留率高达 100%, 相应的渗透通量为 $10.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 且在 50 h 的错流过滤过程中表现出良好的稳定性。此外, Zhang 等^[33] 也报道了一种由一维凹凸棒嵌入 MXene 膜层间的凹凸棒/MXene 层状膜, 在死端过滤下对亚甲基蓝 (MeB) 染料的截留率达 90.67%, 相应的水的渗透通量为 $46.51 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。

2.2.4 二维层间复合材料

二维纳米材料因其表面积大、出色的机械强度和柔韧性及通过表面功能化可改变的众多表面位点而备受关注。以氧化石墨烯 (GO) 为代表的二维材料已被广泛用于分离膜制备^[34]。将二维纳米材料 (如 GO) 与 MXene 纳米片进行复合, 不仅能有效地调控 MXene 膜的层间距, 而且可发挥出两种二维材料的不同优势, 从而制备出具有优异选择性和渗透性的 MXene 层状膜。Liu 等^[35] 将一定质量比的 GO 纳米片和 MXene 纳米片混合均匀, 通过真空过滤的方式制备出 GO/MXene 层状膜, 其中 GO 与 MXene 质量比为 1 : 4 的 GO/MXene 膜表现出对亚甲基蓝 (MeB) 和龙胆紫 (CV) 染料接近 100% 的截留率, 同时具有 $71.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的优异水渗透通量, 是纯 GO 膜的 10 倍。Gong 等^[37] 通过静电自组装制备了不同比例的 MXene/共价有机框架材料 (COF) 复合膜。其中 COF 与 MXene 质量比为 1 : 4 的复合膜在甲基绿 (MG)、乙基紫 (EVT)、碱性品红 (FB)、龙胆紫 (CV) 和亚甲基蓝 (MeB) 溶液中的渗透通量分别为 217.6、185.3、203.9、169.3 和 $190.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 其对应截留率分别为 99.7%、100%、100%、99.3% 和 99.8%。Wang 等^[37] 通过将 MoS_2 纳米片与使用木质素磺酸钠修饰的 MXene 纳米片进行复合, 制备出的复合膜对刚果红 (CR) 和罗丹明 B (RhB) 染料的截留率分别为 93% 和 99%。

目前将纳米材料与 MXene 材料复合, 其层间中的位置都是随机的, 通过功能化改性和膜制备方法调控, 可控制纳米片分布的位置, 实现层间有序排列。如图 4(c) 所示, 本课题组通过使用乙酸铵 (AA) 修饰后的 MXene ($\text{AA-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 与氧化石

墨烯复合, 通过慢速沉积法制备出了高渗透选择性的 GO/AA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合纳滤膜^[39]。在慢速沉积过程中, AA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 GO 层间能规则排列, 形成有序的纳米孔道。该膜在错流过滤下对刚果红 (CR) 染料有着高达 99.1% 的截留率, 与之相对应的水渗透通量为 $115.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。此外对于其他的染料, 如活性艳红 (X-3 B)、甲基蓝 (MB) 和伊文思蓝 (EB) 等染料的截留率分别达到 84.7%、99.2% 和 99.9%。

本节讨论了几种关于 MXene 层状膜的设计策略, 通过自交联、有机分子交联及不同维度纳米材料插层等方法来设计和调控 MXene 层状膜的传输通道。尽管制备和精确控制层间复合材料的尺寸仍然具有挑战性, 但是通过优化层间复合纳米材料的尺寸参数, 可有效提升复合膜的传质效率。

3 MXene 层状纳滤膜的分离机制

目前, 关于 MXene 层状纳滤膜的分离机制大致分为 3 种: (1) 孔径筛分; (2) 静电排斥; (3) 吸附作用, 如图 5 所示。

3.1 孔径筛分

MXene 层状纳滤膜的显著特征之一就是由高纵横比 MXene 纳米片构建的层间纳米通道, 这些纳米通道是由纳米片之间的内部间距及纳米片边缘之间的空隙形成^[20]。孔径筛分是指制备出的膜在过滤的过程中可以截留比膜内层间纳米通道尺寸大的物质 (如染料、盐等), 而尺寸较小的物质 (如水) 则能从膜内渗透出去^[40-41]。Sun 等^[25] 通过在不同的煅烧温度下, 制备出有着不同层间间距的 MXene 膜。实验结果显示, 随着膜的层间间距变小, 膜对盐的截留率也随之提高。表明了孔径筛分在 MXene 纳滤膜的分离过程中起到至关重要的作用。

3.2 静电排斥

由于 MXene 纳米片自身具有强负电荷的特性, 因此可以通过 Donnan 效应实现对带电离子和染料的有效分离, 具体来说, 就是与 MXene 膜具有相同电荷的离子通过静电相互作用被膜排斥, 同时为了保持溶液的电中性, 具有相反电荷的离子也会被阻拦在膜的表面^[38]。Zhang 等^[42] 将聚丙烯酸 (PAA) 有机大分子与 MXene 纳米片交联, 通过真空过滤的方法制备出 PAA/MXene 膜, 测得 PAA/MXene 膜带负电荷。其实验结果显示, 该膜对带

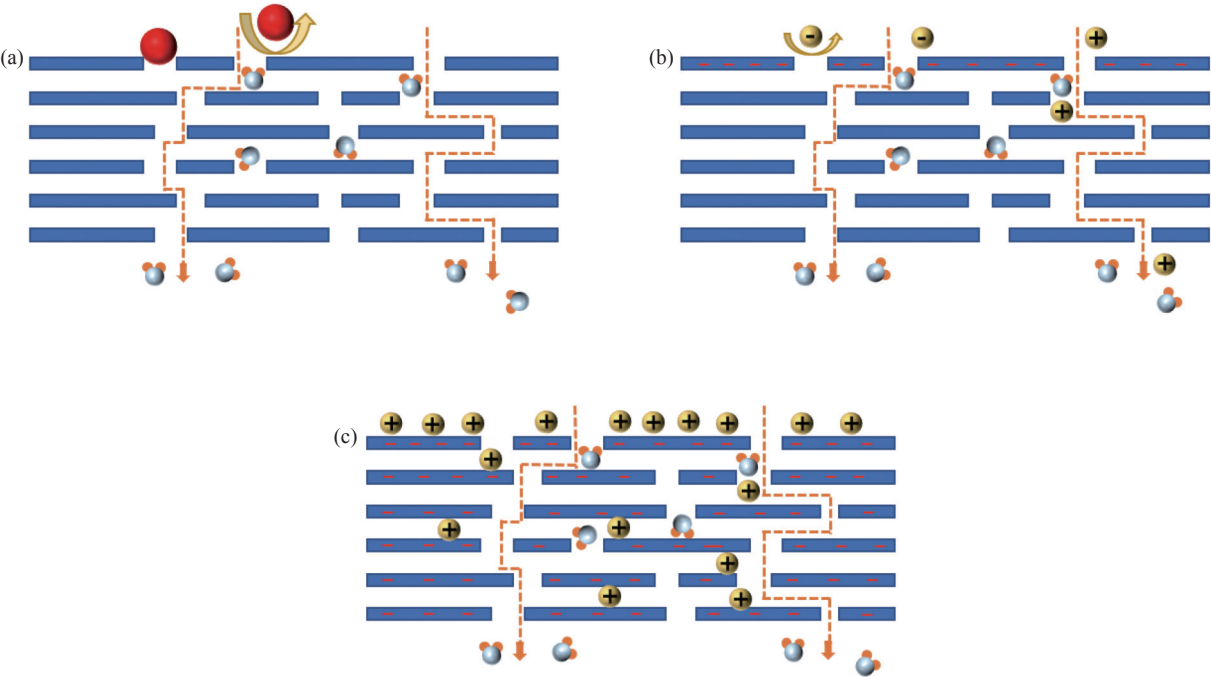


图 5 MXene 层状纳滤膜的分离机制: (a) 孔径筛分; (b) 静电排斥; (c) 吸附作用

Fig. 5 Separation mechanism of MXene layered nanofiltration membrane: (a) Pore size sieving; (b) Electrostatic exclusion; (c) Adsorption

负电的刚果红 (CR) 染料的截留率达 95%，而对中性分子的截留却不理想，表明静电排斥作用对其选择性的影响。因此静电排斥对提高 MXene 纳滤膜的选择性起到重要的作用。

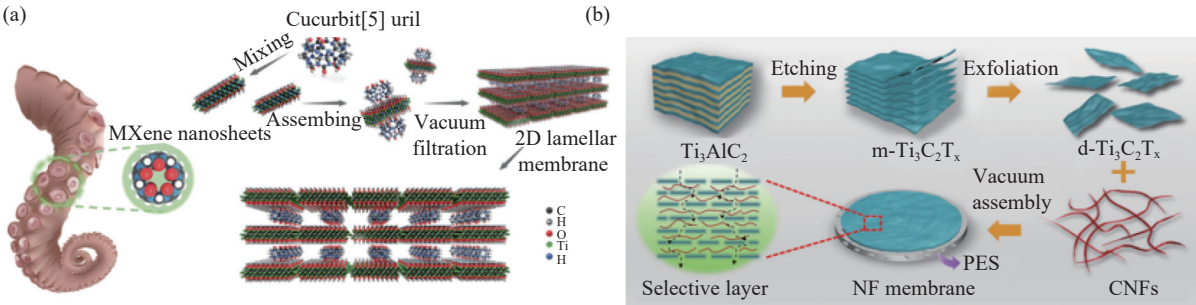
3.3 吸附作用

由于 MXene 材料具有高比表面积、可调的表面化学性质、独特的层状结构和表面丰富的官能团等特性，因此 MXene 材料被认为是很有前途的吸附剂。因此在过滤过程中，溶液中的重金属、染料等溶质在经过 MXene 纳滤膜层间时也会被其表面官能团吸附从而达到良好的去除效果^[43]。

4 MXene 层状纳滤膜的抗溶胀策略

MXene 纳米片已经被证实了能够构建出具有

高截留和高通量的纳滤膜。然而，MXene 层状膜在过滤的过程中会吸收大量水分子，导致膜的层间距增加，即类似于石墨烯膜的溶胀问题^[38]。这种膜溶胀的问题会导致层间距离增加，膜分离性能下降。目前，针对这一问题，能通过自交联、有机分子交联及不同维度纳米材料插层等方法，来稳定 MXene 膜在过滤过程中的层间距，从而避免溶胀问题并保持稳定的分离性能^[44]。Sun 等^[25]使用自交联的方法制备 MXene 膜，其中在 400℃ 下制备出的 MXene 膜能有效地将层间距控制在 0.268 nm，并在长达 100 h 的错流过滤下中仍保持优异的分选性能且不会产生缺陷，显示出优异的抗溶胀性能。如图 6(a) 所示，Zhang 等^[45]将葫芦 [5] 脲与 MXene 纳米片铆接，以此来稳定和控制



PES—Polyethersulfone; NF—Nanofiltration; CNFs—Carboxylated cellulose nanofibers

图 6 (a) MXene 层状膜的制备^[45]; (b) 羧化纤维素纳米纤维交联的 MXene 层状膜的制备^[46]

Fig. 6 (a) Preparation of MXene layered membrane^[45]; (b) Preparation of MXene layered membrane crosslinked with carboxylated cellulose nanofibers^[46]

MXene 膜的层间距, 制备出的 MXene 层状膜在干湿状态下层间距的变化在 0.05 nm 左右, 同时该膜在 30 个循环过滤中仍保持稳定的分离性能, 显示出优异的抗溶胀性和可重复使用性。如图 6(b) 所示, Zhang 等^[46] 通过插入一维的羧化纤维素纳米纤维 (CNFs) 来有效的稳定 MXene 膜的层间结构, 并使用真空过滤的方法在聚醚砜 (PES) 膜上沉积以制备出 MXene 纳滤 (NF) 膜, 其在干态下的层间距为 0.4 nm, 而在湿态下层间距为 0.47 nm, 仅变化 0.07 nm, 远远低于单一 MXene 膜的层间距在干湿状态下 0.29 nm 的变化幅度, 同时该膜在长达 76 h 的错流过滤中, 水渗透通量和染料截留率都没有明显变化, 显示出其优秀的稳定性和抗溶胀性能。Sun 等^[32] 通过自交联反应制备出

MXene-CNT 膜, 其在干湿状态下的层间距变化在 0.13 nm 左右, 同时在 50 h 的长期错流过滤中仍保持优异的渗透选择性, 表现出优异的抗溶胀性, 这种一维纳米材料复合和热交联的共同使用策略, 为开发具有良好抗溶胀性能的 MXene 层状膜提供了新途径。通过不同的方法合理设计出具有稳定层间距的 MXene 层状膜, 提高其在运行过程中的抗溶胀性能和稳定性, 对推进 MXene 层状纳滤膜的工业化应用具有非常重要的作用。

5 MXene 层状纳滤膜的应用

MXene 材料有着诸多优异的特性, 被广泛应用于膜分离的研究中。当前, MXene 层状纳滤膜主要集中在海水淡化和废水处理等领域的应用, 如表 1 所示。

表 1 MXene 基纳滤膜的应用
Table 1 Application of MXene-based nanofiltration membrane

Application	Membrane	Design strategy	Permeance/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection	Ref.
Seawater desalination	MXene-T400	Self-crosslinking	3.5	75.9% for Na ₂ SO ₄	[25]
	Gly-3@MX-3	Glycine crosslinking	7.5	86.28% for Na ₂ SO ₄	[26]
	PEI/MXene	Polyethylenimine crosslinking	9	82% for MgCl ₂	[47]
	HPEI-AgNP@Ti ₃ C ₂ T _x	Hyperbranched polyethylenimine crosslinking+Silver zero-dimensional particle composite	24.55	84.15% for MgCl ₂	[48]
	MXene	-	~59	~70% for Na ₂ SO ₄	[49]
	GO-MXene	Graphene oxide composite+Self-crosslinking	~0.2	~95% for MgCl ₂	[50]
Wastewater treatment	MXene/CM-β-CD	Carboxymethyl-β-cyclodextrin crosslinking	431.37	99.7% for methylene blue	[27]
	MXene-PEI	Polyethylenimine crosslinking	137.77	99% for Congo red	[28]
	Ag@MXene	Silver zero-dimensional particle composite	354.29	92.32% for methyl green	[29]
	MXene/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ zero-dimensional particle composite	88.8	99.8% for rhodamine B	[30]
	CNTs-MXene	Carbon nanotubes composite	1 270	100% for crystal violet	[31]
	GO/MXene	Graphene oxide composite	71.9	~100% for methylene blue	[35]
	MoS ₂ @LS-MXene	Sodium lignosulfonate modified+MoS ₂ composite	77	93% for Congo red	[37]
	GO/AA-Ti ₃ C ₂ T _x	Ammonium acetate modification+graphene oxide composite	115.5	99.1% for Congo red	[39]
	PEI-MXene	Polyethylenimine crosslinking	441.3	99.82% for Congo red	[54]
	MXene	Fe(OH) ₃ zero-dimensional particle composite+HCl treatment	1 084	90% for Evans blue	[55]
	Ti ₃ C ₂ T _x -EDA	Ethylenediamine crosslinking	20	93.2%-99.8% for Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	[56]

Notes: MXene-T400—MXene-temperature-400℃; Gly-3@MX-3—Glycine-3@MXene-3; PEI/MXene—Polyethylenimine/MXene; HPEI-AgNP@Ti₃C₂T_x—Hyperbranched polyethylenimine-silver nanoparticle@Ti₃C₂T_x; GO-MXene—Graphene oxide-MXene; MXene/CM-β-CD—MXene/carboxymethyl-β-cyclodextrin; MXene-PEI—MXene-polyethylenimine; CNTs-MXene—Carbon nanotubes-MXene; GO/MXene—Graphene oxide/MXene; MoS₂@LS-MXene—MoS₂@sodium lignosulfonate-MXene; GO/AA-Ti₃C₂T_x—Graphene oxide/ammonium acetate-Ti₃C₂T_x; PEI-MXene—Polyethylenimine-MXene; Ti₃C₂T_x-EDA—Ti₃C₂T_x-thylenediamine.

5.1 海水淡化

目前水资源短缺严重, 海水淡化是实现水资

源增量的技术之一, 一直受到广泛关注。其中设计高性能的膜以提高海水淡化效率是研究的热点。

如图 7(a) 所示, Meng 等^[47] 通过将聚乙烯亚胺 (PEI) 涂覆在 MXene 膜上, 制备出了一种带正电的 MXene 复合膜, 其具有 $9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的渗透通量和对 MgCl_2 约为 82% 的截留率。Li 等^[48] 采用银零维颗粒复合和超支化聚乙烯亚胺 (HPEI) 交联相结合的策略, 制备出的 HPEI-AgNP@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 膜具有 $24.55 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的水渗透通量和对 MgSO_4 达 84.15% 的截留率。同时该膜在长期的纳滤实验中仍保持优异的分性能, 具有良好

的抗溶胀性能和稳定性。Liu 等^[49] 报道了一种负载在聚合物中空纤维上的 MXene 层状膜, 如图 7(b) 所示。制得的 $\sim 90 \text{ nm}$ 厚的 MXene 层状膜具有纳滤脱盐性能, 对 Na_2SO_4 的截留率为 $\sim 70\%$, 渗透通量为 $\sim 59 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。Tiwary 等^[50] 报道了一种在 120°C 下热交联制得的 GO-MXene 复合膜, 该膜对 0.00525 mol/L 的 MgCl_2 溶液的截留率为 $\sim 95\%$, 表现出了较好的截留效果。以上几项研究证明了基于 MXene 的层状纳滤膜在海水淡化方面的潜力。

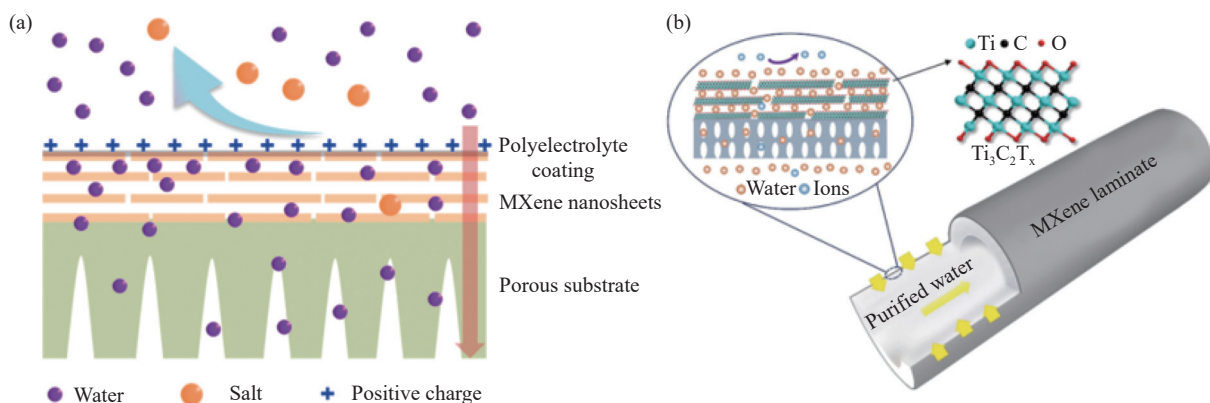


图 7 (a) 表面带正电的 MXene 膜的分离机制^[47]; (b) MXene 层状膜的分离机制^[49]

Fig. 7 (a) Separation mechanism of positively charged MXene membrane on the surface^[47]; (b) Separation mechanism of MXene layered membrane^[49]

5.2 废水处理

Xing 等^[51] 将带正电的壳聚糖 (CTS) 和 MXene 纳米片混合, 制备出 CTS-MXene 膜, 利用壳聚糖和 MXene 纳米片之间的强相互作用力, 克服膜溶胀的问题, 使 CTS-MXene 膜具有 0.433 nm 的固定层间距, 该膜对刚果红 (CR) 染料的截留率为 99%, 渗透通量达 $178.82 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。刘婷等^[52] 将二维材料 MoS_2 插层到 MXene 膜的层间, 制备出 MXene/ MoS_2 复合膜, 同时使用 FeCl_3 对 MXene/ MoS_2 复合膜进行轻微氧化, 其中质量比为 $9.8 : 0.2$ 的膜对考马斯亮蓝 (CBB) 染料的截留率高达 99.2%, 同时还表现出良好的稳定性。如图 8 所示, Qiu 等^[53] 通过使用单宁酸 (TA) 与 MXene 纳米片交联制得 TA-MXene 膜, 随后将 Fe^{3+} 离子插入 TA-MXene 膜中。该膜对阿尔新蓝 8GX (AB8GX)、甲基蓝 (MB)、刚果红 (CR)、酸性品红 (AF)、铬黑 T (CBT)、甲基橙 (MO) 以及亚甲基蓝 (MeB) 染料具有较好的截留效果, 其中对刚果红 (CR) 染料高达 98.8% 的截留率和 $90.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的渗透通量。相较于纯 MXene 膜, 该膜在水溶液中表现出长期的稳定性, 为 MXene 膜的设计提供了新方案。

Xing 等^[54] 报道了一种 PEI-MXene 膜, 通过使用聚乙烯亚胺 (PEI) 大分子与 MXene 纳米片交联, 制备出的 PEI-MXene 膜的层间间距能够调控到 $0.415 \sim 0.452 \text{ nm}$ 。其中, PEI 与 MXene 质量比为 $1 : 1$ 的 PEI-MXene 膜对阿尔新蓝 8GX (AB8GX)、甲基橙 (MO)、直接红 80 (DR80) 和刚果红 (CR) 等染料均表现出优异的截留效果, 截留率分别为 99.3%、99.9% 和 99.82%, 渗透通量分别为 282、266.8 和 $441.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 且在 720 min 的过滤过程中, 染料的截留率仍保持在较高水平 ($>99\%$), 显示出优异的长期稳定性和抗溶胀性能。Ding 等^[55] 使用带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒与 MXene 纳米片复合, 随后经真空过滤和盐酸溶液 (HCl) 处理以除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒, 从而得到具有更多纳米通道的 MXene 膜。该膜在 0.1 MPa 的操作压力下对伊文思蓝染料 (EB) 的截留率达到 90%, 而水的渗透通量达到 $1084 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。此外, 对于重金属废水, MXene 膜也表现出优异的去能力。Jang 等^[56] 报道了一种由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和乙二胺 (EDA) 水热反应制备出的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -EDA 膜, 乙二胺的引入改变了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的表面电荷, 制备出的

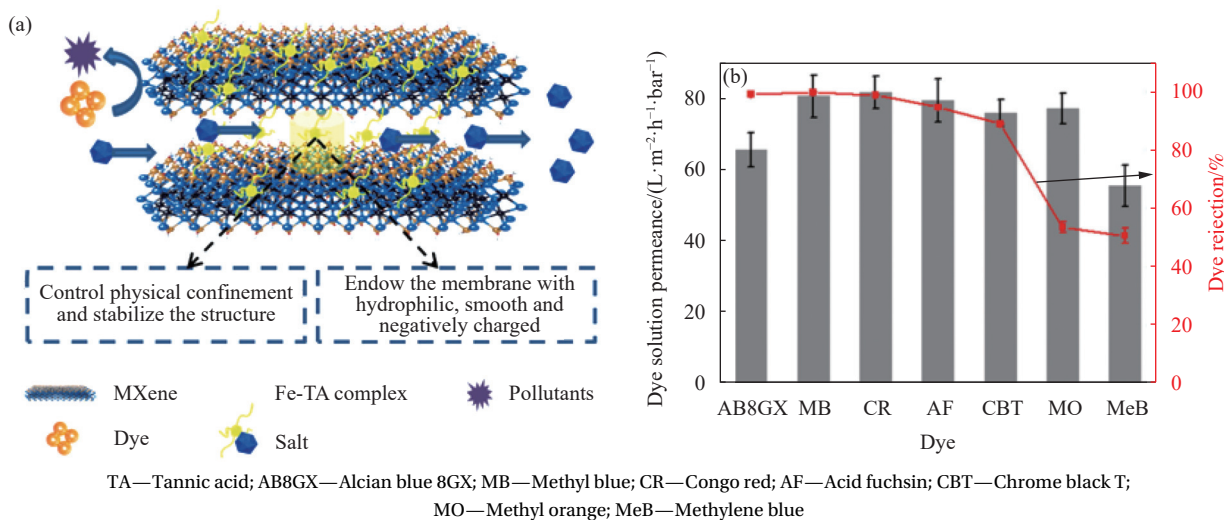


图 8 金属多酚 MXene 膜的分离机制 (a) 和纳滤性能 (b)^[53]

Fig. 8 Separation mechanism (a) and nanofiltration properties (b) of metal polyphenol MXene membrane^[53]

Ti₃C₂T_x-EDA 膜的表面带正电荷, 其对 Mn²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺和 Pb²⁺等重金属离子的截留率在 93.2%~99.8% 左右, 渗透通量约为 20 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹。该研究表明通过改变 MXene 膜的表面特性, 使 MXene 膜在重金属离子去除中更具优势。王赛娣等^[57]使用 KOH 溶液对 MXene 膜进行处理, 制备出了表面羟基化的 MXene 膜, 其中厚度为 496 nm 的羟基化的 MXene 膜对 Cr⁶⁺、Pb²⁺、Cu²⁺和 Cd²⁺等重金属离子的截留率分别为 66.19%、76.57%、78.65% 和 79.21%, 表现出较好的截留效果。

6 MXene 膜的规模化制备

目前, MXene 膜在分子筛分方面显示出巨大的潜力, 但所开发的膜的面积小, 不足以用于实际应用。因此规模化制备是阻碍 MXene 膜产业化和实际应用的关键瓶颈。以下是一些报道的规模化制备技术, 如图 9(a) 所示, Kim 等^[58]通过狭缝

式涂布法制备出具有不同厚度大面积 MXene 膜, 该方法无需高浓度 MXene 分散液, 同时在涂布过程中能防止污染物进入, 制备出的膜均匀性好, 对甲基红 (MR) 染料的截留率约为 93.2%, 水的渗透通量为 200 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹。但狭缝式涂布法存在设备和维护成本高的问题, 且制备连续性还有待证明, 需要进一步的研究与发展。如图 9(b) 所示, Li 等^[59]使用 Meyer 棒状涂布方法在聚醚砜 (PES) 底膜上制备出超过 5 m 的 MXene 膜, 且厚度在纳米和微米尺寸之间可调。制备出的 MXene 膜对亚甲基蓝 (MeB) 染料的截留率为 99.95%, 相应的渗透通量为 43.2 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹。虽然该方法能连续制备出大面积的 MXene 膜, 工艺简单, 但其需要高浓度 MXene 分散液, 且该方法缺乏对膜结构的有效调节。后续还需要进一步扩展和改进。Deng 等^[60]采用电泳沉积的方法, 在电场力的推动下, 快速的将带负电荷的 MXene 纳米片堆积在

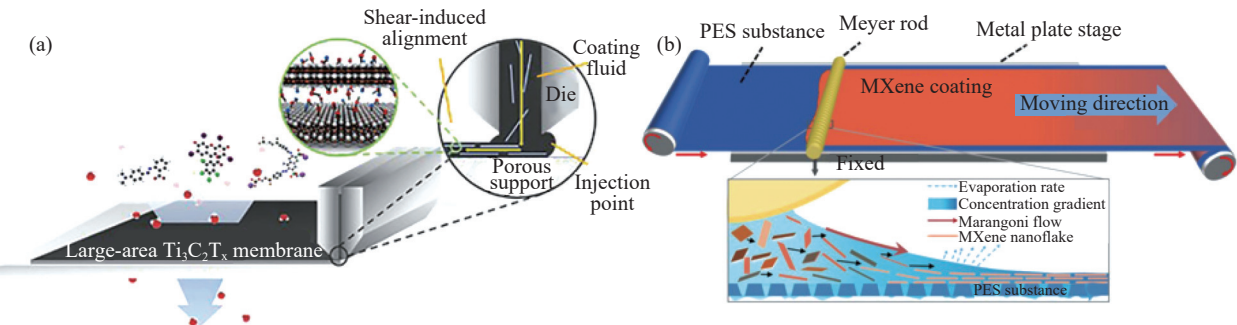


图 9 (a) 狭缝式涂布法制造 MXene 膜的示意图^[58]; (b) Meyer 棒状涂布法制造 MXene 膜的示意图^[59]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of fabricating MXene membranes via slot-die coating^[58];
(b) Schematic diagram of fabricating MXene membranes via Meyer rod-coating^[59]

带正电的基板上,从而形成超过 500 cm^2 的大面积 MXene 膜。同时通过控制沉积时间,可以将膜的厚度控制在 $100\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间。使用该方法能在 10 min 内制备出大面积 MXene 膜,简单快速,为 MXene 膜的规模化制备提供了一个可行的途径,但这种方法会受到导电基板的限制。当前用于分子筛分的大面积 MXene 膜的研究较少,需研究新型的制备方案和制造工艺设计,开发出简单连续的膜制备方法,制备出具有优异分离性能的大面积 MXene 膜,以满足未来 MXene 膜的实际应用。

7 结语

二维 MXene 材料的出现,为膜分离技术的研究注入了新鲜的血液,推动了膜分离技术的发展。虽然 MXene 层状纳滤膜的研究逐年深入和增多,也展现出优异的渗透选择性,但仍面临着一些挑战。

(1) MXene 纳米片的制备。MXene 层状纳滤膜的性能与 MXene 纳米片的尺寸大小、表面缺陷、表面官能团有着直接的关系。目前最常用的原位 HF 生成刻蚀法,无法精准调控 MXene 纳米片的尺寸大小、表面官能团和避免表面缺陷。因此需要探索出一种合适的刻蚀方法来调控 MXene 纳米片的结构和理化性质。

(2) MXene 纳米片易氧化。单层 MXene 胶体溶液在 15 天内会从黑色变为混浊白色,发生严重的氧化现象。这种氧化受氧气和水的促进,导致了金红石型二氧化钛的形成,严重影响了复合膜性能,阻碍了实际应用。

(3) MXene 层状纳滤膜的规模化制备。当前研究的 MXene 层状纳滤膜大都是实验室通过真空过滤的小规模制备,规模化制备 MXene 膜的研究较少,为了应对将来的工业化发展,开发新的能够规模化制备 MXene 膜的工艺和技术是有必要的。

(4) MXene 层状纳滤膜的抗溶胀和稳定性。目前,自交联、有机分子交联及与不同维度的纳米材料插层的方法能制备出具有抗溶胀的 MXene 层状纳滤膜,但这一般是在理想的实验环境下,仍需研究出结构更稳定的 MXene 纳滤膜,以应对未来工业应用中高温、氧化和酸碱等恶劣的操作环境。

尽管面临这些挑战,但 MXene 层状纳滤膜在不同应用中仍展现出令人振奋的前景。未来 MXene 膜的技术发展领域应聚焦在开发兼具高渗

透选择性和高稳定性的 MXene 膜上,以实现更高效的纳滤应用。到目前为止,通常对于渗透选择性强的 MXene 膜,水滴能快速通过其表面,但其稳定性不佳。相反,当 MXene 膜具有高稳定性时,很难获得高的渗透选择性,甚至不具渗透性。要突破这一应用瓶颈,就必须考虑如何保持这两个方面的平衡,即从渗透选择性和稳定性两个方面来设计高质量的纳滤膜。针对现有的 MXene 膜在纳滤应用中存在渗透选择性和稳定性之间的平衡效应的问题,相关的研究策略如下:(1)对 MXene 组分进行功能化改性,通过化学反应引入不同的功能基团增强 MXene 亲水性和化学稳定性;(2)设计新型的 MXene 复合膜,与新型二维材料、高分子材料等复合,利用不同材料的协同效应提高膜的综合性能。当前,探索不同类型、尺寸和维度的层间复合材料是关键焦点和研究趋势。随着持续努力, MXene 层状纳滤膜有望在不久的将来在不同领域实现工业应用。

参考文献:

- [1] NAEEM A, SAEED B, ALMOHAMADI H, et al. Sustainable and green membranes for chemical separations: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126271.
- [2] PARK H B, KAMCEV J, ROBESON L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. *Science*, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [3] LIN Q Q, LIU Y C, YANG Z M, et al. Construction and application of two-dimensional MXene-based membranes for water treatment: A mini-review[J]. *Results in Engineering*, 2022, 15: 100494.
- [4] CHEN T, BUTT F S, ZHANG M, et al. Ultra-permeable zeolitic imidazolate frameworks-intercalated graphene oxide membranes for unprecedented ultrafast molecular separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129507.
- [5] ZHANG Y F, XU Z H, ZHANG T T, et al. Self-assembly of robust graphene oxide membranes with chirality for highly stable and selective molecular separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(33): 16985-16993.
- [6] WANG Y J, LI L B, WEI Y Y, et al. Water transport with ultra-low friction through partially exfoliated $\text{G-C}_3\text{N}_4$ nanosheet membranes with self-supporting spacers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(31): 8974-8980.
- [7] XU Z H, ZHANG Y F, XU Y J, et al. Construction of anti-swelling circuit board-like activated graphene oxide lamellar nanofilms with functionalized heterostructured 2D

- nanosheets[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 313: 123431.
- [8] JIN X G, LIANG X K, LIU J H, et al. Development of high permeability nanofiltration membranes through porous 2D MOF nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471(1): 144566.
- [9] 李子玮, 潘恩泽, 王佳轩, 等. ZSM-5 沸石分子筛膜的制备及脱盐性能研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(10): 5247-5256.
- LI Ziyi, PAN Enze, WANG Jiaxuan, et al. Preparation of ZSM-5 zeolite membrane and its application in desalination[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(10): 5247-5256(in Chinese).
- [10] LI W F, YANG Y M, WEBER J K, et al. Tunable, strain-controlled nanoporous MoS₂ filter for water desalination[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1829-1835.
- [11] CHEN C, WANG J M, LIU D, et al. Functionalized boron nitride membranes with ultrafast solvent transport performance for molecular separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1902.
- [12] 汪波, 孙阔, 张岗, 等. 二维 MXene 纳米通道膜的制备及分离性能 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(5): 20-27.
- WANG Bo, SUN Kuo, ZHANG Gang, et al. Fabrication and separation performance of two-dimensional MXene nanochannel membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(5): 20-27(in Chinese).
- [13] SUN Y, YI F, LI R H, et al. Inorganic-organic hybrid membrane based on pillararene-intercalated MXene nanosheets for efficient water purification[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(14): e202200482.
- [14] ZHANG J, LI Z S, ZHANG Q, et al. Nanoconfined MXene-MOF nanolaminate film for molecular removal/collection and multiple sieving[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(13): 17222-17232.
- [15] YANG H L, HAN M Q, ZHANG W T, et al. High performance mixed-dimensional assembled MXene composite membranes for molecular sieving[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 698: 122606.
- [16] YI M, WANG M, WANG Y, et al. Poly(ionic liquid)-armored MXene membrane: Interlayer engineering for facilitated water transport[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 134(27): e202202515.
- [17] LIU H K, MU M, GRAHAM N J D, et al. Alkaline-oxidized MXene composite membrane of ultra high flux and advanced rejection performance for water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 698: 122604.
- [18] FENG C, OU K Q, ZHANG Z P, et al. Dual-layered covalent organic framework/MXene membranes with short paths for fast water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 658: 120761.
- [19] WEI Y, ZHANG P, SOOMRO R A, et al. Advances in the synthesis of 2D MXenes[J]. *Advance Materials*, 2021, 33(39): 2103148.
- [20] KARAHAN H E, GOH K, ZHANG C F, et al. MXene materials for designing advanced separation membranes[J]. *Advance Materials*, 2020, 32(29): 1906697.
- [21] 李亚男, 年佩, 徐楠, 等. 面向精密流体分离的 MXene 基膜材料研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(10): 5249-5258.
- LI Yanan, NIAN Pei, XU Nan, et al. Research progress of MXene-based membrane materials for precision fluid separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(10): 5249-5258(in Chinese).
- [22] HAN R L, MA X F, XIE Y L, et al. Preparation of a new 2D MXene/PES composite membrane with excellent hydrophilicity and high flux[J]. *RSC Advance*, 2017, 7(89): 56204-56210.
- [23] LI Z K, WEI Y Y, GAO X, et al. Antibiotics separation with MXene membranes based on regularly stacked high-aspect-ratio nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(24): 9751-9756.
- [24] XIANG J, WANG X M, DING M M, et al. The role of lateral size of MXene nanosheets in membrane filtration of dyeing wastewater: Membrane characteristic and performance[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133728.
- [25] 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.
- [26] LUO H Y, XU N, LI Y N, et al. Amino acid-bonded Ti₃C₂T_x MXene nanofiltration membranes with superior anti-fouling property for enhanced water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 693: 122384.
- [27] TAO M J, CHENG S Q, HAN X L, et al. Alignment of MXene based membranes to enhance water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 120965.
- [28] ZHANG Y W, CHEN D Y, LI N J, et al. High-performance and stable two-dimensional MXene-polyethyleneimine composite lamellar membranes for molecular separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 10237-10245.
- [29] PANDEY R P, RASOOL K, MADHAVAN V E, et al. Ultrahigh-flux and fouling-resistant membranes based on layered silver/MXene (Ti₃C₂T_x) nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3522-3533.
- [30] LONG Q W, ZHAO S F, CHEN J X, et al. Self-assembly enabled nano-intercalation for stable high-performance MXene membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119464.

- [31] DING M M, XU H, CHEN W, et al. Construction of a hierarchical carbon nanotube/MXene membrane with distinct fusiform channels for efficient molecular separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(43): 22666-22673.
- [32] SUN Y Q, XU D, LI S L, et al. Assembly of multidimensional MXene-carbon nanotube ultrathin membranes with an enhanced anti-swelling property for water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 623: 119075.
- [33] ZHANG S Y, WANG Z, CAI M W, et al. Attapulgite nanorods incorporated MXene lamellar membranes for enhanced decontamination of dye wastewater[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(18): 3094.
- [34] 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 Shaoyu, LI Huijie. Epitaxy of Ⅲ-nitride based on two-dimensional materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(3): 271-279(in Chinese).
- [35] LIU T, LIU X Y, 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.
- [36] GONG X W, ZHANG G M, DONG H F, et al. Self-assembled hierarchical heterogeneous MXene/COF membranes for efficient dye separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 657: 120667.
- [37] WANG H S, HE Z Z, YANG Q B, et al. Fabrication of 2D/2D composite membrane via combining functionalized MXene and MoS₂ nanosheets for dye/salt separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108365.
- [38] SUN Y Q, LU J, LI S L, et al. MXene-based membranes in water treatment: Current status and future prospects[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125640.
- [39] LIAO F Q, XU Z H, FAN Z X, et al. Confined assembly of ultrathin dual-functionalized Z-MXene nanosheet intercalated GO nanofilms with controlled structure for size-selective permeation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 12236-12243.
- [40] 徐颜军, 徐泽海, 孟琴, 等. 新型还原氧化石墨烯/氮化碳复合纳滤膜制备及其性能[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3565-3572, 3621.
XU Yanjun, XU Zehai, MENG Qin, et al. Preparation of performance of novel rGO/CN composite nanofiltration membrane[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(9): 3565-3572, 3621(in Chinese).
- [41] LI Y, ZHANG X, YANG A, et al. Polyphenol etched ZIF-8 modified graphene oxide nanofiltration membrane for efficient removal of salts and organic molecules[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119521.
- [42] ZHANG Y, LI S H, HUANG R, et al. Stabilizing MXene-based nanofiltration membrane by forming analogous semi-interpenetrating network architecture using flexible poly(acrylic acid) for effective wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 648: 120360.
- [43] 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).
- [44] QU K, HUANG K, XU Z. Recent progress in the design and fabrication of MXene-based membranes[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, 15: 820-836.
- [45] ZHANG P C, ZHANG Y J, WANG L, et al. Bioinspired macrocyclic molecule supported two-dimensional lamellar membrane with robust interlayer structure for high-efficiency nanofiltration[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(5): 2206516.
- [46] ZHANG H L, ZHENG Y L, ZHOU H W, et al. Nanocellulose-intercalated MXene NF membrane with enhanced swelling resistance for highly efficient antibiotics separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122425.
- [47] 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.
- [48] LI Y N, LIU Z H, LI S M, et al. Highly permeable and stable hyperbranched polyethyleneimine crosslinked AgNP@Ti₃C₂T_x MXene membranes for nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 670: 121376.
- [49] LIU G Z, GUO Y N, MENG B C, et al. Two-dimensional MXene hollow fiber membrane for divalent ions exclusion from water[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 41: 260-266.
- [50] TIWARY S K, SINGH M, LIKHI F H, et al. Self-cross-linking of MXene-intercalated graphene oxide membranes with antistwelling properties for dye and salt rejection[J]. *ACS Environmental Au*, 2024, 4(2): 69-79.
- [51] XING C, LIU L F, GUO X, et al. Efficient water purification using stabilized MXene nanofiltration membrane with controlled interlayer spacings[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123774.
- [52] 刘婷, 蔡微翼, 李瑶, 等. 微氧化 MXene/MoS₂ 复合膜分离净化效能及稳定性增强机制研究[J]. *北京理工大学学报*, 2024, 44(2): 210-218.
LIU Ting, CAI Weiwei, LI Yao, et al. Micro-oxidized MXene/MoS₂ composite membrane with superior stability for efficient water purification[J]. *Journal of Beijing Insti-*

tute of Technology, 2024, 44(2): 210-218(in Chinese).

[53] QIU M, SHEN Z F, XIA Q N, et al. Metal-polyphenol cross-linked titanium carbide membranes with stable interlayer spacing for efficient wastewater treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 649-659.

[54] XING C, ZHANG Y T, HUANG R, et al. Anti-swelling poly-ethyleneimine-modified MXene nanofiltration membranes for efficient and selective molecular separation[J]. *EcoMat*, 2023, 5(3): e12300.

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

[56] JANG J, KANG Y, JANG K, et al. $Ti_3C_2T_x$ -ethylenediamine nanofiltration membrane for high rejection of heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135297.

[57] 王赛娣, 范议议, 孟秀霞, 等. 羟基化 MXene 二维层状膜对重金属离子的脱除 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 57-64, 71.

WANG Saidi, FAN Yiyi, MENG Xiuxia, et al. Removal of heavy metal ions by hydroxylated MXene membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2022, 42(1): 57-64, 71(in Chinese).

[58] KIM J H, PARK G S, KIM Y J, et al. Large-area $Ti_3C_2T_x$ -MXene coating: Toward industrial-scale fabrication and molecular separation[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 8860-8869.

[59] LI H, LIU H Q, SHI C R, et al. Roll-to-roll fabricating MXene membranes with ordered interlayer distances for molecule and ion separation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(21): 2300301.

[60] DENG J J, LU Z, DING L, et al. Fast electrophoretic preparation of large-area two-dimensional titanium carbide membranes for ion sieving[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127806.