

MXene 膜的层间调控策略及对水中有机污染物的分离研究进展

刘亚利¹, 韩乐¹, 康晓荣², 刘亚君³, 荆肇乾¹

(1. 南京林业大学 土木工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京工程学院 环境学院, 江苏 南京 211167; 3. 中国航天建设集团有限公司, 北京 100071)

摘要: 水中有机污染物对生态环境和人类健康造成危害, 膜分离是最简单有效的去除水中有机污染物的技术之一。近年来, 二维过渡金属碳/氮化物 (MXene) 因其独特的“手风琴”结构及灵活的层间可控性, 已被用于构建高性能 MXene 膜。通过理化手段精确调控和优化设计层间通道, 可进一步提升 MXene 膜的渗透性、选择性和稳定性。该文首先概括了 MXene 膜的结构特性及其演替历程; 然后, 重点阐述了插层、交联、自组装和表面修饰等层间调控策略, 总结了 MXene 膜对有机染料和抗生素等典型污染物的分离效果和去除机制; 最后, 在归纳当前研究成果的基础上, 指出了 MXene 膜在水处理领域面临的挑战, 并提出未来应从高性能膜开发、实际工程应用、规模化制造和计算机模拟等方面开展深入研究, 为 MXene 膜的研发和应用提供理论和技术支持。

关键词: MXene 膜; 调控策略; 染料; 抗生素; 分离机理

中图分类号: X506; X592; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 05-0952-10

Research progress on interlayer regulation strategy of MXene membranes and separation of organic pollutants from water

LIU Yali¹, HAN Le¹, KANG Xiaorong², LIU Yajun³, JING Zhaoqian¹

(1. College of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, Jiangsu, China; 3. China Aerospace Construction Group Co., Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract: Membrane separation is one of the simplest and most effective treatment technologies for organic pollutants in water, which poses a threat to the ecological environment and human health. In recent years, transition metal-carbon/nitride (MXene) has been used to construct high-performance membranes due to its unique "accordion" layered structure and flexible interlayer controllability. Precise control and optimization of interlayer channels through physical and chemical modification can improve the permeability, selectivity, and stability of MXene membranes. Herein, the structural characteristics and succession process of MXene membranes were summarized. And the interlayer control strategies such as intercalation, cross-linking, self-assembly, and surface modification were elaborated in detail. The separation performance and removal mechanism of MXene membranes on typical organic pollutants such as dyes and antibiotics were discussed. Finally, on the basis of the current research results, the challenges faced by MXene membranes in the field of water treatment were pointed out. Further research should be carried out from the aspects of high-performance membrane development, practical engineering application, large-scale manufacturing, and computer simulation to provide theoretical and technical support for the research and application of MXene membranes.

Key words: MXene membranes; regulatory strategies; dyes; antibiotics; separation mechanism

地球上可饮用淡水仅占地表水总量的 3%, 污/废水排放正在污染水体。水中有机污染物具有生物积累和长距离迁移能力, 对水生态系统和人类健康造成严重威胁^[1]。膜分离是去除水中有机污染物最简单有效的技术之一^[2-3]。然而, 传统有机聚合膜和颗粒堆积无机膜的孔结构不规则, 常需要牺牲水的渗透性来提高截留能力。近年来, 二维过渡金属碳/氮化物 (MXene) 因具有超薄的“手风琴”结构、丰富的含氧官能团和独特的电化学特性, 成为构建高性能膜的基本结构单元^[4]。特别是, MXene 可控有序的层间密闭纳米通道, 在水处理领域发挥着重要的作用^[5]。

然而, MXene 纳米片上的含氧基团与水之间的氢键作用导致其出现层间距扩大甚至分层、结构稳定性降低等问题。同时, 狭窄的层间距以及长而曲

折的传输路径限制了所制备膜的渗透性^[6]。为此, 国内外学者采用交联、逐层组装、功能化纳米插层等方法, 在纳米和亚纳米尺度上精确调控和优化设计层间通道, 构建了等间距和大纵横比的 MXene 膜, 有效平衡了水的传输能力和污染物选择去除性能^[7-8]。在相同截留率下, 层间调控 MXene 膜对溶剂的渗透率比聚合物纳滤膜提高了 1~2 个数量级^[9]。

本文将首先总结 MXene 膜的结构特性及演替历程, 重点从插层、交联、自组装和表面修饰等方面详细阐述 MXene 膜的层间调控策略, 分析 MXene 膜对水中染料和抗生素等有机污染物的分离效能及机制 (图 1)。最后, 在概括当前研究成果的基础上, 指出 MXene 膜在水处理领域面临的挑战, 并提出未来研究方向, 以期 MXene 膜的工程应用提供理论和技术支持。

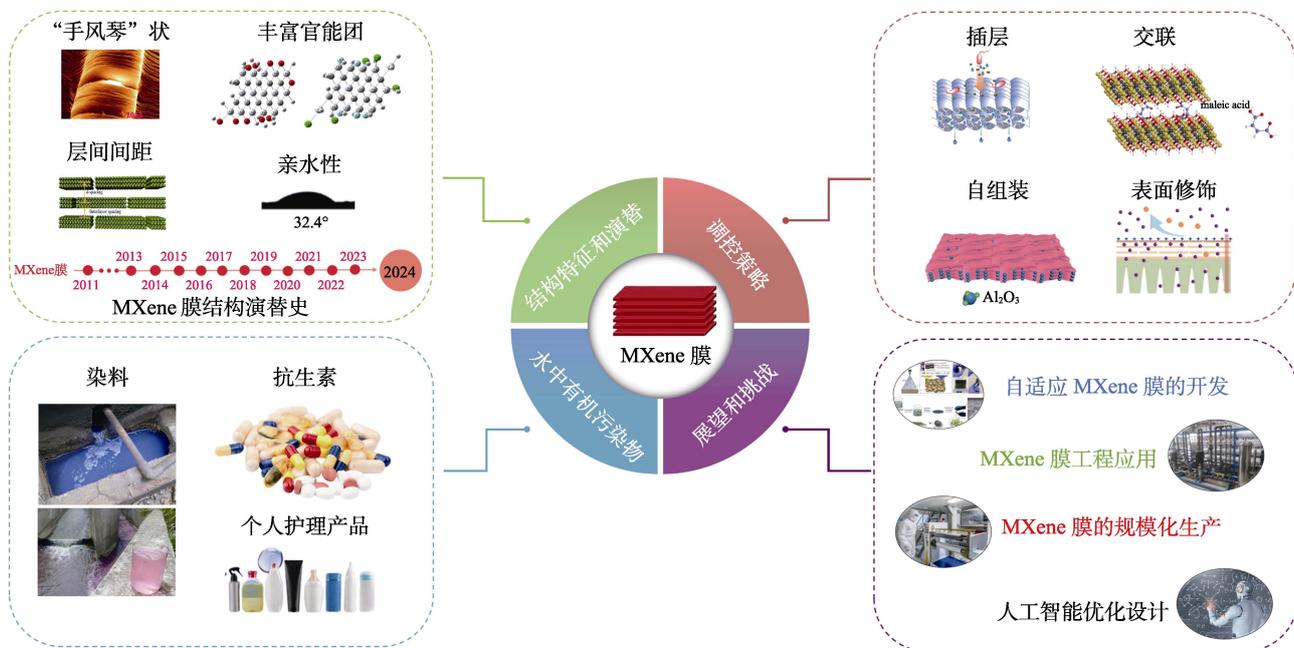


图 1 MXene 膜的结构特性和演替历程、层间调控策略及对有机污染物的分离

Fig. 1 Structural characteristics and succession patterns, interlayer regulation strategies, and separation of organic pollutants for MXene membranes

1 MXene 膜的发展

1.1 MXene 膜的结构特性

MXene 是通过蚀刻其层状先驱体 MAX 相得到的二维过渡金属碳/氮化物, 分子式为 $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2$ 或 3), 其中 M 为早期过渡金属, A 为 A 族 (元素周期表第 13 和 14 族) 元素, X 为 C 或 N, 如图 2a 所示。MXene 薄层之间形成夹层结构 (图 2b)。由于 M—A 键比 M—X 键脆弱, 通过氢氟酸 (HF) 选择性蚀刻 Ti_3AlC_2 中的“A”元素 (Al), 就可得到松弛的“手风琴”状 Ti_3C_2 MXene (图 2c)。不同蚀刻工艺得到的 MXene 薄片厚度 <100 nm、横向尺寸在

1.0 nm~5.1 μ m, 形成的 T_x 端基 (—F、—O 和 —OH) 对 MXene 膜的性质调控至关重要^[10]。

首先, 强 M—X 键和 T_x 端基使 MXene 膜展现出优异的机械性能。经理论预测, 各种 MXene 膜的弹性模量均 >500 GPa。MXene 膜可以折叠和滚动, 5.1 μ m 厚 Ti_3C_2 圆柱体可支撑的质量为其自身质量的 4000 倍^[11]。表面功能化显著改变了 Ti 原子与 T_x 的强相互作用, 提高了层间耦合强度和滑动阻力, 进一步改善了 MXene 膜的耐久性和稳定性^[7]。

其次, MXene 膜的稳定性直接影响其在水处理中的应用。MXene 膜的稳定性取决于膜尺寸、组成和环境。一般来说, 温度和溶解氧含量越高、膜尺

寸越小, MXene 越容易降解或衰变^[12]。表面端基—O 和—OH 比—F 更稳定, 因此, 通过优化蚀刻过程及合成方法可得到高稳定的 MXene 膜。

再次, MXene 膜的透水性、选择性和机械性能与其纳米通道和孔隙有关。较小的孔径对有机分子的截留效果更好, 但通量可能降低; 较大的孔径可能会削弱 MXene 膜结构的完整性, 导致机械性能降低^[7]。将阳离子或纳米颗粒嵌入到 $Ti_3C_2T_x$ 中间层, 可扩大层间距(d), 将晶格参数(c)提高到 2.5 nm ^[13]。

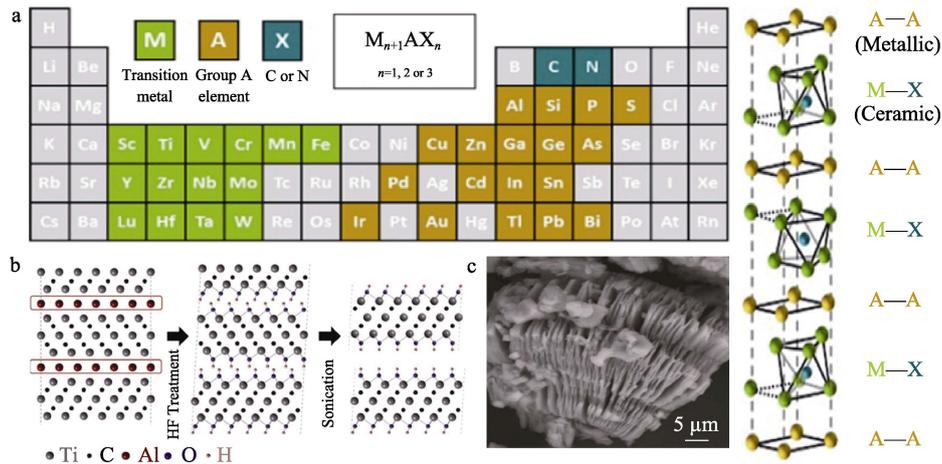


图 2 MAX 相位 $M_{n+1}AX_n$ 中组成元素 (a)^[16]、HF 蚀刻 Ti_3AlC_2 的剥离过程 (b) 和 HF 蚀刻后得到 Ti_3C_2 MXene 的 SEM 图 (c)^[17]

Fig. 2 MAX phase $M_{n+1}AX_n$ component elements (a)^[16], exfoliation process of Ti_3AlC_2 by HF etching (b) and SEM image of Ti_3C_2 MXene after HF etching (c)^[17]

综上所述, MXene 膜的高比表面积、可调层间空间、高稳定性和机械强度都为其分离去除水中污染物提供了基础。

1.2 MXene 膜的结构演替

图 3 为 MXene 膜结构的演替历程示意图。2012 年, NAGUIB 等^[18]首次开发了 Ti_3C_2 (MXene); 2012 年, 郑丽雅等^[19]发现, MAX 具有强、弱键共存且交替堆垛的晶体结构, 表现出可修饰的层间距; 同年, MASHTALIR 等^[20]将 Li^+ 嵌入到 MXene 片层, 改善了其化学功能, 促进了 MXene 的快速发展; 2014 年, 单个 $Ti_3C_2T_x$ 薄片的成功分离为 MXene 膜的制备打开了大门^[21]; 同期, 通过化学剥离和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 插层, 制备了具有高 Pb^{2+} 吸附性能的碱性 MXene, 其在水处理领域展现出巨大潜力^[22]; 2015 年, 具有电荷选择性和离子筛分能力的独立支撑 MXene 膜被开发出来^[23]; 紧接着, GHIDIU 等^[24]用金属阳离子交换 MXene 插层空间的 Li^+ , 扩大了分子层间距; 而后, $Fe(OH)_3$ 等纳米颗粒和聚乙烯亚胺等有机分子作为插层剂或层间修饰剂, 实现了传输通道在亚纳米级的精准调控, 推动了 MXene 膜的定制化发展^[25-26]。

然而, 改变传输通道意味着要在渗透性、选择性和稳定性上做出权衡。为此, 樊江等^[27]提出了不

因此, 精确调控层间空间可以进一步优化 MXene 膜的性能, 创建特定的通道以平衡其透水性和选择性。

最后, —F、—O 和—OH 使 MXene 膜具有高亲水性并带有负电荷^[14]。高亲水性有利于膜分离过程中产生高水通量并减轻膜污染^[15]。带负电荷的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片 ($-39.5 \sim -63.0 \text{ mV}$) 与带正电荷的十六烷基三甲基氯化铵耦合可引入介孔结构, 与双电荷阳离子间的静电作用可缩小层间距。

同的结构构筑调控方法。2021 年和 2023 年, YANG 等^[13]和张国春等^[28]将纳米 Fe_3O_4 和 Al_2O_3 颗粒通过自组装嵌入到 MXene 纳米片中, 使之自行形成有序的结构, 扩展了 MXene 的二维通道并提高了其稳定性, 为高性能 2D 膜的工程化开辟了道路^[13,28]。2022 年, LI 等^[29]利用交联辅助插层, 改善了层间距, 提高了聚合物链之间形成的共价键数量和交联度。2023 年, TANG 等^[2]综合运用逐层压实、引入交联剂、滚压处理和表面修饰等方法, 制备了结构有序、表面光滑和功能基团丰富的 MXene 膜。

近年来, MXene 膜结构研究取得了突飞猛进的发展, 但仍以 $Ti_3C_2T_x$ 为主。目前已制备出的 MXene 家族成员有 20 多种, 尚待制备的有上百万种, 这些 MXene 家族成员可能提供更好的功能属性, 有助于加工更多高效可控、可重复和可扩展的膜。

2 MXene 膜的层间调控策略

MXene 膜的开发和应用仍面临诸多挑战, 例如: 膜通量与选择性难以两全其美、结构稳定性差、纳米片上孔隙大小和形状不均匀等^[30]。为此, 常采用层间插入、交联、表面工程、复合等策略来调控 MXene 膜的层间距。

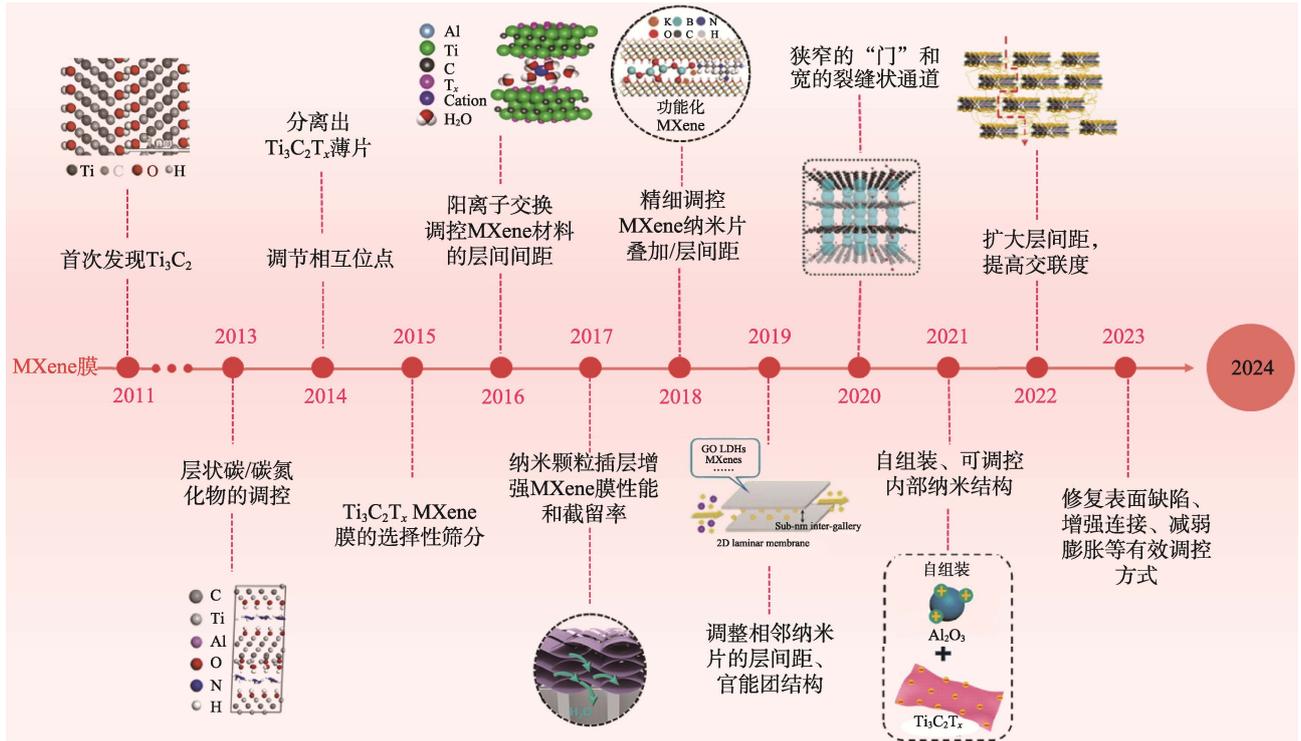


图3 MXene膜结构演替历程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of succession history of MXene membrane structure

2.1 插层优化层间距

层状材料各层之间容纳离子和分子的现象称为插层, 这种现象能有效调控 MXene 膜的层间距。Al³⁺等插层金属离子能阻止 MXene 膜的溶胀^[31]; 零维纳米颗粒 Al₂O₃ 可以均匀分布在膜中, 形成纳米级层间距并增加活性位点, 提高对特定分子的吸附和分离能力^[13]; 一维碳纳米管 (CNTs) 插入到 MXene 纳米片中, 可以起到隔离和支撑作用, 构建连续稳定的纳米通道, 获得高透水性和机械强度^[32]; 具有高比表面积和丰富表面官能团的二维纳米材料插层, 能构建更加规则有序的纳米通道, 实现高选择性和优异的化学稳定性^[33]; 此外, 还原氧化石墨烯 (rGO) 等抗菌导电纳米材料作为插入物, 可以赋予 MXene 膜抗膨胀、抗菌和抗污等特性^[34]。

然而, 插入物种类、比例或插层方式可能造成层间距过大或缩小, 进而对膜性能产生影响。例如: 氧化石墨烯 (GO) 含量增加, 产生的阻隔作用会持续降低 MXene 膜的水通量^[33], 而 rGO 插层则能扩展纳米通道, 提高透水性^[34]。因此, 如何精准把控层间空间至关重要。ZHU 等^[35]将 13 个铝离子组成的聚合物 (Al₁₃) 引入到 Ti₃C₂T_x 膜中, 实现了层间距在 0.1 nm 级的精确调控, 提高了对不同价态离子的选择性筛分能力, 且 MXene 膜结构完整性和再生能力均优于传统聚合物离子交换膜。

综上所述, 插层策略旨在找到膜通量、选择性、

稳定性和抗污性能之间的最佳平衡点, 以满足不同应用场景的需求。因此, 应针对水中有机污染物的种类和性质、水处理目标和用途, 合理地选择插入物并控制制造条件, 设计制造高效分离膜以去除特定污染物, 将有助于 MXene 膜的工业化应用。

2.2 交联调控层间距

交联是指材料通过形成化学或物理连接, 将多个分子或聚合物键合成网络结构的过程^[36]。MXene 丰富的表面功能基团 T_x 可进行化学交联, 离子和共价键等可进行物理交联。在二维膜中, 通过交联调整层间距可有效提升膜的稳定性和选择性^[37]。

2.2.1 化学交联

二维膜在溶液中浸泡会发生膨胀, 层间距变得不可控, 管理层间距可有效解决 MXene 膜的溶胀问题^[38]。热交联是一种很有前途的管理层间距的方法。LU 等^[39]利用 MXene 纳米片上的一OH 在纳米片之间形成 Ti—O—Ti 键, 随着热自交联温度的升高, MXene 膜的层间距逐渐减小并稳定。经过热自交联处理的 MXene 膜对 NaCl 的去除率比原始膜提高了 55.4%, 且浸泡 70 h 后仍保持稳定。

共价交联形成的三维网络结构可以增强材料的机械性能、热稳定性和化学稳定性。DING 等^[40]通过真空辅助过滤法, 设计制备了一种超薄的马来酸共价交联 MXene 膜, 利用马来酸的一COOH 与 MXene 的一OH 反应形成的共价键来固定相邻的纳

米片, 可使层间距扩大至 0.49 nm, 赋予 MXene 膜良好的化学稳定性和优异的脱盐效能。ZHANG 等^[41]以层状 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片为“梁”, 以氮化硼 (BN) 纳米片为“砖”, 通过共价交联和超分子氢键相互作用组装成 2D 结构, 同时, 聚多巴胺 (PDA) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 通过共价交联反应形成“柱”, 而后将这两部分结合在一起, 制备了 MXene/BN@PDA/PEI 复合膜, 解决了单纯插层引起的溶胀问题, 在水中浸泡 600 h 后, 复合膜层间距仍稳定在 (1.47±0.013) nm。

2.2.2 物理交联

MXene 膜表面官能团使其具有分子筛、电荷交换、层间相互作用等特点^[36]。然而, 由于强范德华力, MXene 薄片容易聚集或重新堆叠, 导致层间通道、可用表面积和活性位点丧失^[42]。在水处理过程中, 利用多价阳离子 (Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+}) 与海藻酸钠形成水凝胶柱来固定 MXene 膜的纳米通道直径, 既可以稳定通道结构, 又能提升过滤效率^[43]。ZHANG 等^[44]利用三聚氰胺-甲醛颗粒与 MXene 纳米片构建物理交联网络, 显著提高了膜的总孔隙率, 扩大了 MXene 纳米片的层间距, 为水分子提供了更多的传输通道, 增加了污染物吸附位点。WANG 等^[45]利用木质素磺酸钠中丰富的亲水羟基和磺酸基, 将其与 MXene 纳米片表面的功能基团进行非共价交联, 之后将二硫化钼引入到木质素磺酸钠功能化的 MXene 纳米片中, 利用二硫化钼纳米片与 MXene 纳米片之间的范德华力, 填补 MXene 纳米片叠加过程中形成的空隙和缺陷, 调节层间距并改善其对染料和盐类的选择性分离效果。

总体来说, 在保持良好水通量的前提下, 交联是解决 MXene 膜溶胀问题简单有效的方法。需要注意的是, 不均匀交联会导致通道大小和形状不一致、化学键易断裂、渗透性出现差异化等问题, 进而造成膜性能不稳定。未来可以通过研发环境友好的交联剂, 优化交联剂配比和操作参数, 调节交联程度等方式, 强化交联剂对环境的适应性, 提高膜的机械稳定性和长期使用的可靠性。

2.3 自组装调节层间距

自组装为物质自身通过各种内部相互作用和排列来形成有序结构的过程。在纳米复合材料制备过程中, 常用自组装来开发内部纳米结构可调控和稳定的高性能膜。借助计算模拟技术能更好地理解和控制自组装过程, 实现对 MXene 膜结构和性能的精准确控^[46]。

CHEN 等^[47]利用水热法实现了无机纳米颗粒 β -FeOOH 与 MXene 的自组装, 扩大了 MXene 单体

的层间距, 增加了 Fe 和 Ti 活性位点的暴露数量, 提高了 MXene 膜的吸附和催化性能, Hg^{2+} 和 NO_2^- 的去除率均在 99% 以上, 循环使用 13 次后 Fe 流失量 < 0.018%。LI 等^[48]实现了壳聚糖季铵盐、碳纳米纤维与 MXene 的成功自组装, 提高了 MXene 膜与纤维表面的结构有序性, 层间距的变化有助于 MXene 膜形成更多的孔隙结构, 发挥优异的吸附性能。在此基础上, FENG 等^[49]调控材料在分散液中的取向和排列, 开发了多维 (2D-1D) MXene-CNT 纳米通道膜, 结合共价有机框架等自组装方式, 有效调控了纳米通道及其表面性质, 显著提高了 MXene 膜的透水性和选择性。

需要注意的是, MXene 膜的组装过程也需要确保各种纳米材料的均匀分散。与交联不同的是, 物理混合和界面相容性对于保持膜的结构完整性、维持层间结构的有序性至关重要。未来可以通过创新分散技术和简化组装策略, 来稳定或调控层间距, 进而提高 MXene 膜的热稳定性和机械强度。

2.4 表面修饰及其他调控方法

适当调控 MXene 的表面性质也可改变其结构、传输行为和分离性能^[50]。在膜表面涂覆带正电的聚乙烯亚胺溶液, 借助带负电荷的 MXene 和带正电荷的聚乙烯亚胺之间的静电相互作用, 来调节 MXene 膜的表面电荷并控制层间距^[51]。另外, 在 MXene 膜上创建大量孔隙、用 MXene 纳米片填补有裂纹的陶瓷支撑体、使用高岭土纳米管和多巴胺改性 MXene 膜, 都可以调节传输路径, 进而间接调控膜的层间距^[50-52]。

目前, 70% 的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 膜是通过层间调控来实现分离应用的^[4]。各种策略调控 MXene 膜结构和性能的侧重点有所不同, 需要开展系列实验来探索更多新的调控方法, 或对不同调控措施进行协同创新, 以制备多功能膜, 实现对靶向污染物的高效选择性分离, 深化 MXene 膜的商业化应用。

3 MXene 膜去除有机污染物研究

3.1 有机染料

染料对水生动植物和人类健康隐含致癌和突变风险。膜分离去除水中染料最具成本效益和技术可行性, MXene 膜的发展拓展了膜分离技术的应用。带负电的 MXene 和带正电的染料之间存在强烈的离子相互作用, 同时 MXene 膜自身的通道尺寸可以截留去除染料^[53]。然而, 原始 MXene 纳米片层结构和狭窄的层间距导致水通量较低, 远不能满足实际需求^[5]。为此, 国内外学者通过不同调控手段来提高 MXene 膜分离去除染料效果, 如表 1 所示。

表 1 调控的 MXene 膜在去除染料上的表现
Table 1 Performance of regulated MXene membranes on dye removal

MXene 膜	调控方法	结构变化	有机染料	截留率/%	水通量 ^② / [L/(m ² ·h·bar)]	机理	参考文献
MXene@CA 杂化纳 米多孔膜 ^①	交联	层间距增加、亲水 性增强	罗丹明 B	98.27	≈256.85	物理筛选、吸附 作用	[54]
			甲基绿	100			
Ag@MXene 复合膜	插层	层间距增加、表面 性质/电子结构得 到优化	甲基绿	92.32	420	物理筛选、吸附 作用	[55]
			罗丹明 B	79.93			
Ti ₃ C ₂ T _x /GO 复合膜	插层	层间距增大、额外 的功能位点增加	甲基红	68	2.1	物理筛选、非共 价相互作用	[56]
			亚甲基 蓝	99.5	0.3		
			玫瑰红	93.5	0.67		
			亮蓝	100	0.23		
MXene/凹凸棒复合膜	插层	层间距增加	甲基蓝	90.67	115.47	物理筛选	[57]
二维 N 掺杂 Bi ₂ O ₂ CO ₃ @ MXene 复 合膜	插层	层间距增加、表面 性质/光吸收特性 得到优化	刚果红	>95	815.3	静电吸引、吸附 作用、物理筛选	[58]
			台盼蓝	≈32			
			罗丹明 B	≈23			
MXene 纳米复合膜	交联	层间距增加、形成异 质结构	刚果红	98.8	40.8	物理筛选、选择 性机制、吸附作 用	[59]
			活性蓝 19	99.3			
			甲基蓝	98.8			
多维 MXene-碳纳米管 薄膜	交联、组 装	层间距增加、膨胀 减少、化学键 (Ti—O—C 和 Ti—COO—C)形成	刚果红	~100		物理筛选、选择 性机制	[60]
			罗丹明 B	>90			
			甲基橙	>90			
MXene/GO 纳滤膜	组装	层间距增加、表面 积/粗糙度增大	罗丹明 B	99.3	89.6	物理筛选、吸附 作用、改善水渗 透性	[61]
			甲基蓝	>97			
			结晶紫	>97			
			中性红	>97			
木质素水解酶改性 MXene 薄膜	改性	活性位点增加、层 间距增加	亚甲基 蓝	98.8		吸附作用	[62]
疏水 2D 分层 MXene (Ti ₃ C ₂)膜	改性	结构重新排列、疏 水表面、光吸收增 强	罗丹明 B	~100		非共价吸附作 用、光热转换、 蒸发分离	[63]
			甲基橙	~100			

①CA 为醋酸纤维素的缩写; ②1 bar=0.1 MPa, 下同。

与原始 MXene 膜相比, 无论插层、交联、组装还是改性, 通过精确调控层间距并引入大量活性官能团都得到了令人满意的效果。例如: 疏水 2D 分层 MXene 膜通过结构重排、疏水表面、光吸收等作用对罗丹明 B 和甲基橙的截留率高达约 100%^[63]; 其次, 不同调控方式对同一污染物的截留效果不同。以罗丹明 B 为例, 组装调控 MXene 膜的截留效果远高于插层^[55,58,61]; 再次, 同一种调控策略所得 MXene 膜对不同染料的截留效率也存在显著差异, 这主要与染料分子大小和性质, 以及 MXene 膜的层间距和官能团有关^[55,56]。

从表 1 还可以看出, 调控策略提高了 MXene

膜的透水性。将纤维状凹凸棒插层到 MXene 纳米片中, 扩大了层间距、获得了更宽的纳米通道, 最佳条件下的水通量比原始 MXene 提高了 97.31%^[57]。此外, 不同调控策略对水通量的影响也不尽相同。组装 MXene/GO 复合膜的水通量比 GO 插层 MXene 膜提高了 43 倍^[56,61]。交联 MXene@CA 杂化纳米多孔膜很好地权衡了膜的选择性和透水性, 同时实现了对多种染料的高截留率和水通量^[54]。

总体而言, 不同调控策略在膜通量和分离选择性方面各具优势, 应根据需求合理选择。若以高有机污染物截留为目标, 可以选择交联、组装和改性; 为了满足高水通量的需求, 则插层可能更合适; 在

维持长期运行稳定性方面, 交联调控效果更好。实际上, 调控策略对有机染料去除和膜通量的影响, 受目标污染物、插层物、运行参数和环境因子等多重因素干扰, 到底哪种调控策略更具优势需通过具体实验进行定量比较后选择。

3.2 抗生素及抗性基因

抗生素在生物体内积累加速了抗生素耐药菌和耐药基因的流行, 对人类健康极具潜在危害^[64]。膜分离是从水/废水中去除抗生素的有效技术之一。然而, 聚合物纳滤膜的孔结构不规则, 常需要牺牲水/溶剂的渗透性来获得足够的抗生素截留能力。MXene 膜规则的层间距和大纵横比克服了聚合物膜的缺陷, 在相同截留率下, 溶剂渗透率比聚合物纳滤膜提高了 1~2 个数量级^[9]。LI 等^[65]利用横向尺寸 2~4 μm 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片组装得到高度规则的叠层膜, 从水/乙醇溶液中成功地分离出阿奇霉素等 7 种抗生素, 截留率均在 89% 以上。SUN 等^[9]利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面—OH 与柱芳烃—COOH 之间的反应, 将柱芳烃引入 MXene 纳米片中, 制备得到高度规则的平行狭缝夹层结构杂化膜, 其 5~8 μm 的大横向尺寸和 1.36 nm 的大层间距使杆菌肽的截留率达到 95.8%, 相应的透水性增加到 350.3 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。将纳米纤维素引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中有效固定了层间距, 创造了更多的开放间隙, 使阿奇霉素的分离率高达 99%。可见, 控制层间距确实可以提高 MXene 膜对抗生素的选择性和过滤性^[66]。

其次, 聚合物纳滤膜表面通过静电引力吸附抗生素并导致膜污染, 会降低膜的透水性和稳定性。而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜纳米片上均匀分布的亲水性表面末端 T_x , 与抗生素之间的静电排斥作用则使防污性能增强。DING 等^[67]发现, 柱芳烃-有机-无机膜在长期的错流过滤下展现出良好的防污能力, 在强酸或强碱环境中具有良好的稳定性, 在长达 76 h 的水环境中表现出优异的抗溶胀性能。这是因为, 纳米纤维素作为桥梁增强了复合膜的机械强度, 同时作为支柱可固定邻近的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间距。

3.3 其他污染物

个人护理产品 (PPCPs) 在水体中的含量极低, 但同样会干扰动植物及人类激素, 且对抗性基因产生深远影响。SHANG 等^[68]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和氧化碳纳米管化学交联, 设计了一种仿生、分级结构的光热膜, 利用 MXene 膜吸收太阳辐射并将光能转化为热能, 促进水分迅速蒸发, 使原废水中 PPCPs 的去除率 >99%, 且能长期利用。

塑料的过度使用导致微塑料大量排入水体和水/废水处理厂, 其危害性受到人们的广泛关注。OUDA 等^[69]设计制备了带电荷的磺化聚醚砜/MXene

($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 复合膜, 可以在“30 min ON, 60 min OFF”的间歇电压下, 有效减缓微塑料污染而不影响水通量。

综上所述, 得益于 MXene 独特的结构特性, MXene 膜对内分泌干扰物 (双酚 A、多氯联苯、杀虫剂、多环芳烃等)、激素和镇痛药 (雌二醇等)、食品添加剂和防腐剂 (苯甲酸钠、山梨酸钾和甜味剂等)、有机溶剂 (甲苯、苯、甲醛和乙酸) 都展现出巨大的去除潜力^[70]。然而, 目前 MXene 膜对水中污染物的去除以吸附、光催化或传感器为主, 膜分离领域的研究多集中于染料和抗生素方面, 对其他新型污染物的探索有待进行。除此之外, MXene 膜对污染物的研究仍处于实验室规模, 水质、污染物和操作条件相对稳定, 且以批次实验为主, 缺少不同 MXene 膜在复杂水质和操作条件下的系统研究, 更缺失对实际废水的研究。从评价指标来看, MXene 分离去除有机污染物性能指标主要包括渗透性、选择性和溶胀性, 对运行稳定性和抗污性方面的评价相对较少。可见, MXene 膜在水处理领域的研究和应用仍有很长的路要走。

3.4 有机物污染物的分离机制

MXene 膜主要通过电荷排斥和尺寸选择分离水中的分子和离子, 对水中有机污染物的去除机制主要有物理筛分、非共价相互作用、吸附作用、选择性机制等 (图 4)。

(1) 物理筛分作用 (层间筛选、分子筛选和尺寸排除)。一般地, 水中染料、抗生素等有机污染物的尺寸为纳米级, 而 MXene 膜层间空间堆积所形成的纳米通道和间距多为 1.0~1.5 nm, 通过 MXene 膜的层间筛选和尺寸排除机制能有效截留水中的有机污染物。

(2) 非共价相互作用 (静电吸引/排斥、亲/疏水性和电荷作用)。MXene 膜表面呈负电, 与带负电的染料分子接触时, 可通过静电排斥增强分离效果; 而对带正电的染料则通过强烈的范德华力、氢键等静电吸引作用将其有效去除^[14]。此外, 氟癸基硅烷处理的 MXene 膜与水分子的相互作用减弱、接触角增大, 显示出强烈的疏水性^[63]; 而单宁酸改性则增加了 MXene 膜的表面亲水性, 使其表现出高透水性^[15]。因此, 可以通过调控膜表面的亲/疏水基团和电性来调节膜的渗透性。

(3) 吸附作用 (物理吸附、化学吸附和表面吸附)。MXene 具有高比表面积、高活性位点和丰富的表面官能团。当污水通过膜层时, MXene 会为有机污染物提供充足的吸附位点, 使污染物分子与膜表面的相互作用增强。结构调控和表面修饰可以改

变和优化 MXene 的理化性质, 进而提高其对特定污染物的选择吸附性及对不同环境的适应性^[32]。

(4) 选择性机制 (表面电荷、化学交联、道南效应)。密度泛函理论揭示了 MXene 膜在电荷选择和离子传输中的作用机制, 认为离子势能的差异会导致渗透性不同^[71]。孔隙特性与表面电荷共同决定了 MXene 膜与不同电荷有机污染物离子间的相互作用。同时, 基底和边缘处带负电的含氧官能团也会增强 MXene 膜对电解质的道南效应, 决定了离子选择性传输膜的高效性^[72]。

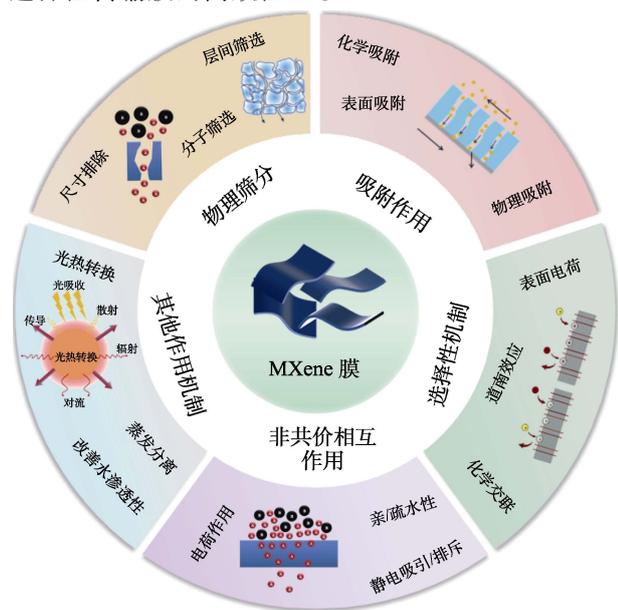


图 4 MXene 膜分离去除有机污染物的机制示意图

Fig. 4 Schematic diagram of separation and removal mechanism of MXene membrane for organic pollutants

(5) 其他作用机制 (改善水渗透性、光热转换、蒸发分离)。在 MXene/GO 纳滤膜的间隙中形成连续的纳米通道, 可以从物理维度上优化层间距以提高水的渗透率和有机污染物的截留能力。同时, 功能化 MXene 膜的疏水性表面可以有效吸收太阳光并将其转化为热能, 通过对水的选择性蒸发, 实现接近于 100% 的有机物去除率^[68]。

需要注意的是, MXene 膜对有机污染物的分离去除是多种机制相互作用, 而非单一机制作用的结果。例如: 随着抗生素分子化学结构的变化, 氢键、范德华力和静电作用控制了抗生素与 MXene 表面的结合, 而规则的层间空间和表面亲水性终端 T_x 主导了物理筛分和化学吸附。然而, 各作用机制对有机污染物分离作用的大小难以量化, 因此尚不明晰。

4 结束语与展望

本文概述了 MXene 膜结构的发展历程, 阐明了

MXene 膜层间结构的调控方法, 并总结了其对水中有机染料和抗生素等污染物的分离性能和机制。虽然 MXene 膜在水处理领域表现出巨大的潜能, 但是从实际工程应用角度来说, MXene 膜的开发和应用仍面临诸多挑战。

(1) 自适应/多功能 MXene 膜的开发。在 MXene 膜制备过程中, 可以利用理化手段直接设计和控制层间通道结构来提高其渗透性和选择性。但是, MXene 膜使用过程中会与水或污染物相互作用, 改变电荷、通道曲折度、层间距等, 影响分离效果和膜的稳定性。因此, 研发或综合运用多种层间调控策略, 以可控的方式制备在特定环境下能够进行动态微调的膜结构, 对维持膜在运行过程中的层间结构非常重要。

(2) MXene 膜在实际废水中的应用。目前, MXene 在膜分离领域的研究仍处于实验室阶段, 目标有机污染物以单一染料或抗生素为主, 反应条件简单且固定。然而, 实际废水成分复杂, 污染物之间、污染物与 MXene 表面官能团之间会发生复杂的理化反应, 势必影响 MXene 膜的截留效果、过水能力、膜污染等关键参数。因此, 今后应通过连续流实验和中试实验, 重点研究 MXene 膜处理实际废水过程中, 主要性能及控制参数的变化阈值, 为其实际工程应用提供依据。

(3) MXene 膜的规模化生产。实验室研究表明, 合成高效的 MXene 膜是可行的, 但工艺复杂、膜尺寸仍处于微纳米级。从规模化和工程化角度来说, 如何简化合成工艺, 制备出形状、厚度、尺寸和层数适合水处理工程的 MXene 膜仍是一个漫长的过程, 需要先对 MXene 进行规模化生产。

(4) 利用计算科学和人工智能进行优化设计。通过仿真和建模技术协助设计包括 $Ti_3C_2T_x$ 在内不同种类的 MXene 膜, 并利用计算化学分析预测材料的性能并探索污染物在膜通道内的传质机制, 有助于发明新的 MXene 膜。同时, 利用机器学习优化和预测 MXene 膜调控策略与膜性能之间的响应关系, 有助于简化 MXene 膜的制造工艺, 确定关键控制因素, 为其商业化应用提供支持。

参考文献:

- [1] ZHANG Y Z (张艺卓), CHEN L (陈蕾). Research progress in biological treatment of organic micropollutants in water[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2023, 52(12): 3376-3380.
- [2] TANG X M, GUO B B, ZHANG S X, *et al.* Layer-by-layer repaired lamellar membrane for low stacking defect of MXene nanosheets and efficient separation performance in water purification[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109450.
- [3] LIN S H (林少华), WU H X (武海霞), GAO L P (高莉苹), *et al.* Current status and future prospects of modified carbon nanotube and

- its composite materials application for wastewater treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(6): 3466-3479.
- [4] DIXIT F, ZIMMERMANN K, DUTTA R, *et al.* Application of MXenes for water treatment and energy-efficient desalination: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127050.
- [5] CEVALLOS-MENDOZA J, AMORIM C G, MANUEL RODRIGUEZ-DIAZ J, *et al.* Removal of contaminants from water by membrane filtration: A review[J]. *Membranes*, 2022, 12(6): 570.
- [6] EMERENCIANO A A, DO NASCIMENTO R M, BARBOSA A P C, *et al.* Ti₃C₂ MXene membranes for gas separation: Influence of heat treatment conditions on *d*-spacing and surface functionalization[J]. *Membranes*, 2022, 12(10): 1025.
- [7] GAO L F, LI C, HUANG W C, *et al.* MXene/polymer membranes: Synthesis, properties, and emerging applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(5): 1703-1747.
- [8] XUE Y (薛禹), TAN Y Y (谭妍妍), XU Y H (徐余欢), *et al.* Research progress of preparation, property modulation and application of MXene/PVDF composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(2): 292-301.
- [9] 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.
- [10] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [11] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(47): 16676-16681.
- [12] HOU J H (侯建华), YANG M Y (杨木易), SUN A (孙昂), *et al.* Application of MXenes and their composite materials in the field of environment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2422-2431.
- [13] YANG X J, LIU Y C, HU S X, *et al.* Construction of Fe₃O₄@MXene composite nanofiltration membrane for heavy metal ions removal from wastewater[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(3): 1000-1010.
- [14] ALQADAMI A A, NAUSHAD M, ALOTHMAN Z A, *et al.* Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 29-36.
- [15] TONG X, LIU S, QU D, *et al.* Tannic acid-metal complex modified MXene membrane for contaminants removal from water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 622: 119042.
- [16] DAMIRI F, RAHMAN M H, ZEHRABI M, *et al.* MXene (Ti₃C₂T_x)-embedded nanocomposite hydrogels for biomedical applications: A review[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1666.
- [17] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7): 4248-4253.
- [18] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [19] ZHENG L Y (郑丽雅), ZHOU Y C (周延春), FENG Z H (冯志海). Preparation, structural features, properties and prospective of MAX phases[J]. *Aerospace Materials & Technology (宇航材料工艺)*, 2013, 43(6): 1-23.
- [20] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHLIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1716.
- [21] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [22] PENG Q M, GUO J X, ZHANG Q R, *et al.* Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4113-4116.
- [23] REN C E, HATZELL K B, ALHABEB M, *et al.* Charge- and size-selective ion sieving through Ti₃C₂T_x MXene membranes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(20): 4026-4031.
- [24] GHIDIU M, HALIM J, KOTA S, *et al.* Ion-exchange and cation solvation reactions in Ti₃C₂ MXene[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(10): 3507-3514.
- [25] SHEN J, LIU G Z, JI Y F, *et al.* 2D MXene nanofilms with tunable gas transport channels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801511.
- [26] 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.
- [27] FAN J (樊江), WANG W (汪唯), CAI J H (蔡佳浩), *et al.* A review of structural design and tuning methods of two-dimensional membranes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(12): 4823-4836.
- [28] ZHANG G C (张国春), ZHOU Z H (周志辉), WU H D (吴红丹). Isopropanol dehydration performance of a novel MXene membrane based on a α -Al₂O₃ carrier tub[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(10): 5381-5389.
- [29] LI J, LI L, XU Y L, *et al.* MXene nanosheet stacks with tunable nanochannels for efficient molecular separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132070.
- [30] EZAZI M, QUAZI M M. Recent developments in two-dimensional materials-based membranes for oil-water separation[J]. *Membranes*, 2023, 7(13): 677.
- [31] ZHOU Z Y, HONG X F, OUYANG H F, *et al.* Enhanced ion transport in nanochannels of MXenes by Mg²⁺ pre-intercalation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24: 18824-18829.
- [32] MOHAJER F, ZIARANI G M, BADIEI A, *et al.* MXene-carbon nanotube composites: Properties and applications[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(2): 345.
- [33] WEI S C, XIE Y, XING Y D, *et al.* Two-dimensional graphene oxide/MXene composite lamellar membranes for efficient solvent permeation and molecular separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 414-422.
- [34] LI S L, LU J, ZOU D, *et al.* Constructing reduced porous graphene oxide for tailoring mass-transfer channels in ultrathin MXene (Ti₃C₂T_x) membranes for efficient dye/salt separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141217.
- [35] ZHU J N, WANG L, WANG J, *et al.* Precisely tunable ion sieving with an Al₁₃-Ti₃C₂T_x lamellar membrane by controlling interlayer spacing[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15306-15316.
- [36] CHENG L, TIAN R Y, ZHAO Y F, *et al.* Small things make a big difference: Conductive cross-linking sodium alginate@MXene binder enables high-volumetric-capacity and high-mass-loading Li-S battery [J]. *Nano Letters*, 2023, 23(22): 10538-10544.
- [37] JU H, DUAN J Z, LU H T, *et al.* Cross-linking with diamine monomers to prepare graphene oxide composite membranes with varying *d*-spacing for enhanced desalination properties[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 779304.
- [38] QU K, DAI L H, XIA Y S, *et al.* Self-crosslinked MXene hollow fiber membranes for H₂/CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119669.
- [39] LU Z, WEI Y Y, DENG J J, *et al.* Self-crosslinked MXene (Ti₃C₂T_x) membranes with good anti-swelling property for monovalent metal ion exclusion[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10535-10544.

- [40] DING M 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.
- [41] ZHANG Y M, CHEN X S, LUO C J, *et al.* Column-to-beam structure house inspired MXene-based integrated membrane with stable interlayer spacing for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(22): 2111660.
- [42] REN Y M, XU Y X. Recent advances in two-dimensional polymers: Synthesis, assembly and energy-related applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(4) 1823-1869.
- [43] WANG J, ZHANG Z J, ZHU J N, *et al.* Ion sieving by a two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ alginate lamellar membrane with stable interlayer spacing[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3540.
- [44] ZHANG T Q, HAO S, ZHAO J K, *et al.* Exfoliated MXene/poly-melamine-formaldehyde composite membranes for removal of heavy metals and organics from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 463: 132866.
- [45] WANG H S, HE Z Z, YANG Q B, *et al.* Fabrication of 2D/2D composite membrane *via* combining functionalized MXene and MoS_2 nanosheets for dye/salt separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108365.
- [46] 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.
- [47] CHEN X, TONG X, GAO J B, *et al.* Simultaneous nitrite resourcing and mercury ion removal using MXene-anchored goethite heterogeneous fenton composite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4542-4552.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] LEE Y, LEE J, SO Y, *et al.* Mxene-based ceramic nanofiltration membranes for selective separation of primary contaminants in semiconductor wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125653.
- [51] 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.
- [52] ZENG G Y, WEI K, ZHANG H Y, *et al.* Ultra-high oil-water separation membrane based on two-dimensional MXene ($Ti_3C_2T_x$) by *co*-incorporation of halloysite nanotubes and polydopamine[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 211: 106177.
- [53] LI Y, DAI R B, ZHOU H M, *et al.* Aramid nanofiber membranes reinforced by MXene nanosheets for recovery of dyes from textile wastewater[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6328-6336.
- [54] PANDEY R P, RASHEED P A, GOMEZ T, *et al.* A fouling-resistant mixed-matrix nanofiltration membrane based on covalently cross-linked $Ti_3C_2T_x$ (MXene)/cellulose acetate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 607: 118139.
- [55] 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 A*, 2018, 6(8): 3522-3533.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] LIN Q Q, ZENG G Y, YAN G L, *et al.* Self-cleaning photocatalytic MXene composite membrane for synergistically enhanced water treatment: Oil/water separation and dyes removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131668.
- [59] PANDEY R P, RASHEED P A, GOMEZ T, *et al.* A fouling resistant mixed-matrix nanofiltration membrane based on covalently cross-linked $Ti_3C_2T_x$ (MXene)/cellulose acetate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 607: 118139.
- [60] 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.
- [61] HAN R Y, WU P Y. High-performance graphene oxide nanofiltration membranes with continuous nanochannels prepared by the *in situ* oxidation of MXene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6475-6481.
- [62] ZHANG K N, WANG C Z, LYU Q F, *et al.* Enzymatic hydrolysis lignin functionalized $Ti_3C_2T_x$ nanosheets for effective removal of MB and Cu^{2+} ions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 680-691.
- [63] ZHAO J Q, YANG Y W, YANG C L, *et al.* A hydrophobic surface enabled salt-blocking 2D Ti_3C_2 MXene membrane for efficient and stable solar desalination[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(33): 16196-16204.
- [64] WANG J H (王佳豪), TIAN T (田湑), LI J C (李家成), *et al.* Research progress on removal of antibiotic resistant bacteria and genes in water by photochemical AOPs[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 889-897.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] DING L, WEI Y Y, LI L B, *et al.* MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 155.
- [68] SHANG Y X, LI B B, XU C L, *et al.* Biomimetic Janus photothermal membrane for efficient interfacial solar evaporation and simultaneous water decontamination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121597.
- [69] OUDA M, PANDEY R P, BANAT F, *et al.* Advancing water treatment sustainability: Investigating electrified $Ti_3C_2T_x$ composite membranes for minimizing microplastic fouling[J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140224.
- [70] BUKHARI A, IJAZ I, GILANI E, *et al.* Highly rapid and efficient removal of heavy metals, heavy rare earth elements, and phenolic compounds using EDTA-cross-linked MXene polymer composite: Adsorption characteristics and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2023, 194: 497-513.
- [71] BERDIYOROV G R, MADJET M E, MAHMOUD K A. First-principles density functional theory calculations of bilayer membranes heterostructures of $Ti_3C_2T_2$ (MXene)/graphene and AgNPs[J]. *Membranes*, 2021, 11(7): 543.
- [72] GAMAETHIRALALAGE J G, SINGH K, SAHIN S, *et al.* Recent advances in ion selectivity with capacitive deionization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1095-1120.