

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022122001

骆文佳, 张毓, 李健, 等. 二维 MXene 材料在气体分离领域的研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3986-3998.

LUO Wenjia, ZHANG Yu, LI Jian, et al. Research progress of two-dimensional MXene materials in gas separation[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (11): 3986-3998.

二维 MXene 材料在气体分离领域的研究进展*

骆文佳^{1**} 张毓¹ 李健² 李璪¹ 张析¹ 王进龙¹

(1. 西北矿冶研究院 精细化工所, 白银, 730900; 2. 西北师范大学 化学化工学院, 兰州, 730070)

摘要 MXenes 因其二维层状结构、表面丰富的官能团、亲水性和大比表面积而受到广泛关注, 被认为是在气体分离领域极具竞争力的二维层状材料. 本文综述了 MXenes 纳米材料的成膜特性、制备、分离机理及其在气体分离领域中的最新研究进展; 分析了 MXene 在气体分离领域的发展趋势. MXenes 在气体分离领域的应用处于起初阶段, 其膜分离性质及机理有待进一步明晰, 导致 MXenes 基气体分离膜面临着许多瓶颈和挑战. 此外, 本文还描述了 MXenes 基膜在气体分离领域的广阔应用前景, 为未来该材料的发展提供了一个有价值的方向和平台.

关键词 MXene, 膜分离, 二维材料.

Research progress of two-dimensional MXene materials in gas separation

LUO Wenjia^{1**} ZHANG Yu¹ LI Jian² LI Huan¹ ZHANG Xi¹ WANG Jinlong¹

(1. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Fine Chemical Institute, Baiyin, 730900, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract MXenes is considered to be a highly competitive two-dimensional layered material in the field of gas separation due to its two-dimensional layered structure, rich surface functional groups, hydrophilicity and large specific surface area. In this paper, the film forming properties, preparation and separation mechanism of MXenes nanomaterials and their recent research progress in the field of gas separation are reviewed. The development trend of MXene in gas separation field was analyzed. The application of MXenes in the field of gas separation is at the initial stage, and its membrane separation properties and mechanism need to be further clarified. As a result, MXenes based gas separation membranes are facing many bottlenecks and challenges. In addition, the broad application prospects of MXenes based membranes in the field of gas separation are described. The rapid development of MXenes materials and their applications in membrane separation provide a valuable direction and platform for future applications.

Keywords MXene, membrane separation, two-dimensional materials.

在工业化飞速发展的同时伴随着化石燃料的用量急剧增加. 化石燃料的大规模燃烧使其大气中 CO₂ 的浓度急剧增加, 造成温室效应等一系列危害, 严重影响人类的生活环境^[1-3]. 在这种严峻的形势

2022 年 12 月 20 日收稿(Received: December 20, 2022).

* 国家自然科学基金(51872245)和霍英东教育基金(161044)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (51872245) and Huo Yingdong education fund (161044).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0943-8255899, E-mail: wjluo@126.com

下,我国作出了“双碳”(碳达峰和碳中和)的庄严承诺,在 2030 年前 CO₂ 的排放力争达到峰值,努力争取在 2060 年前实现碳中和,将开启经济社会全面向绿色低碳转型的格局,降碳成为生态环境保护工作的主要任务^[4-6]. 为了实现“双碳”目标降低大气中 CO₂ 的浓度,采取高效的碳捕获技术是减少碳排放实现“双碳”目标的基础.

在高效的碳捕获技术中(如图 1 所示),传统的 CO₂ 捕获技术有低温蒸馏、变压吸附、变温吸附和化学吸收法,但这些方法不仅能耗巨大,还存在潜在的环境风险,容易造成二次污染^[7-9]. 此外,在临界压力下分离动力学直径相近的气体分子,传统的分离方法分离效率极低且能耗巨大. 由此可见,面对传统 CO₂ 捕获技术的弊端,急需一种高效绿色环保的气体分离技术,降低环境污染,提高原材料的利用率. 膜(Membranes)分离技术作为一种新型高效环境友好型分离技术,具有低能耗、高效率、操作简单、环境友好等优点,同时在分离过程中即不需要热驱动的相变,也不需要具有一定能源成本的吸附剂^[2, 10-12]. 因此,膜分离技术作为高效的碳捕获技术可替代能源密集的传统分离过程,成为未来分离领域研究的热点.

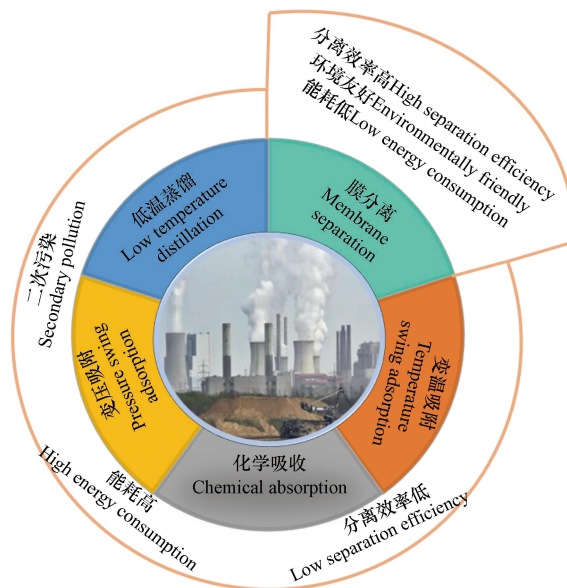


图 1 高效的碳捕获技术^[7-9]

Fig.1 Efficient carbon capture technologies^[7-9]

膜材料是膜分离技术的关键,也是膜技术产业化的核心部件. 随着膜分离技术应用领域的不断拓展,行业对膜材料的综合性能提出了更高的要求. 根据膜材料体系的不同,将分离膜分为无机膜、聚合物膜、混合基质膜等. 其中,传统的聚合物膜具有低成本、易加工、机械性能强和化学性质稳定等优点被广泛应用在工业领域^[13]. 然而,聚合物膜在渗透率和选择性之间存在“此消彼涨(Trade-off)”的关系,限制了聚合物膜在工业领域的应用^[14-15]. 为了突破 Trade-off 效应的限制,需对膜材料体系进行革新和改进制膜工艺,才能满足工业高性能分离膜的需求. 在膜材料体系中,无机二维(2D)材料是具有原子级厚度的超薄无机纳米材料,已成为膜分离领域的研究热点材料. 高的比表面积和薄的分离层使膜能够缓解渗透性和选择性之间 Trade-off 效应的限制. 此外,无机 2D 材料膜通常具有耐高温和耐化学腐蚀的优点,为复杂的工业应用提供了可靠的保障并可长期使用^[16-17].

在无机 2D 材料体系中(图 2),2D 材料凭借着独特的优势被广泛应用于膜的制备,石墨烯类材料^[18]、二维过渡金属碳化物/碳氮化物(MXene)^[19]、二维沸石材料^[20]、二维金属有机骨架(MOF)^[21]、二维共价有机框架(COF)^[22]、双金属氢氧化物(LDH)^[23]、过渡金属二硫化物(TMD)^[24]和石墨相氮化碳(g-C₃N₄)^[25]成为当前膜制备的热点材料. 其中, MXene 因其丰富的表面化学性质和独特的物理化学性质而备受关注. 一般来说, MXene 由二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物组成,分子式为 M_{n+1}X_nT_x (n=1, 2, 3). 它通常是由 MAX(3 种元素组成的天然层状碳氮化物无机非金属材料)前驱体粉末在溶液中选择性刻蚀 Al 元素而制备. 其中 M 为过渡金属, X 为碳和/或氮, T 为表面基团(如—O、—OH、

—F), A 为 III A 或 IV A 元素. 将前驱体中的 MAX 相的 A 原子剥离, 剥离成单片的 MXene 外表面含有 F、OH 和/或含氧基团. MXene 表面丰富的官能团赋予 MXene 具有高的表面积、生物相容性、亲水性、低扩散阻力、活化的金属氢氧化物位点、优异的电导率^[26], 使其应用在电化学储能^[27]、电磁屏蔽^[28]、多功能聚合物复合材料^[29] 及气体分离^[30] 等多个领域. 此外, MXene 的层状结构赋予了二维 MXene 膜具有特殊的质量传输通道, 这使气体分子和其他小分子可在层状结构中快速移动^[3]. 同时, MXene 膜表面丰富的官能团有利于控制层间空间^[31]、对特定溶剂的亲水性^[32] 和电荷分布^[33] 的调节. 因此, MXene 材料因其独特的性质被用于膜分离领域并将展现出良好的应用前景.

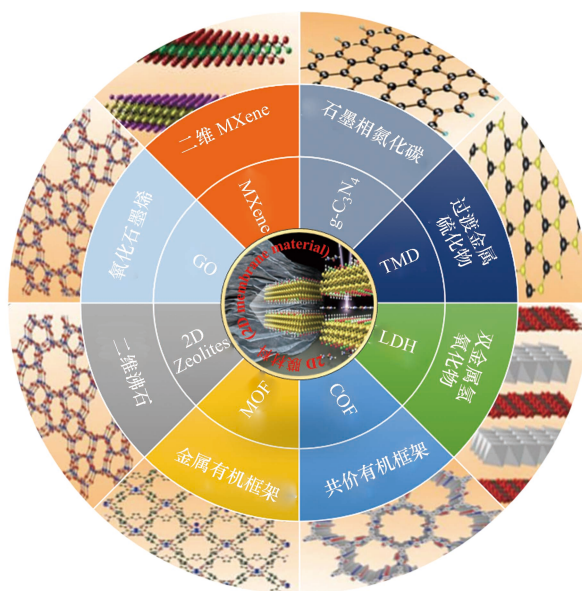


图 2 当前热点二维无机膜材料^[18-25]

Fig.2 Current hot two-dimensional inorganic membrane materials^[18-25]

化石燃料的燃烧使能源危机及环境污染日益严重, 为了实现“双碳”目标, 探索新材料降低 CO₂ 的浓度成为当前研究的重点课题. MXenes 材料凭借优异的特性在膜分离领域取得了一席之地. 为了更好地研究 MXenes 材料在气体分离膜领域的作用, 本文对近年来 MXenes 基气体分离膜的制备和性能进行了综述. 重点介绍了 MXenes 基气体分离膜在气体分离领域等方面的研究进展. 并对 MXenes 材料的进一步研究进行了总结和展望, 为 MXenes 未来的研究和实际应用提供参考依据和理论支持.

1 MXenes 的成膜特性(Membrane forming properties of MXenes)

材料的性质决定材料的用途, MXenes 具有原子级的厚度和表面含有丰富的官能团等优点, 有望在电化学储能、抗菌、电磁屏蔽及气体分离等多个领域应用. 其中, MXenes 材料因其丰富的性质可用于设计高性能分离膜. 因此, 在介绍迄今为止研究的高性能气体分离膜之前, 了解 MXene 的成膜特性是不必可少的. 首先, MXene 具有二维形态有利于设计膜分离运输通道. 其次, MXene 溶液的均匀分散与 MXene 基膜的化学稳定性密切相关. 最后, 讨论了 MXene 的机械性和抗菌性能, 如表 1 所示.

表 1 MXenes 材料的性质及用途

Table 1 Properties and uses of MXenes materials

材料 Materials	性质 Properties	用途 Uses	参考文献 References
MXenes	二维形态	延长扩散路径; 可调节层间距;	[3,34-37]
	亲水性	具有一定的亲水性, 易于表面修饰;	[38-40]
	化学稳定性	有利于膜的制备及溶液的可加工性;	[41-44]
	力学性	提高材料的耐用性;	[43,45-47]
	抗菌性	抑制细菌的生长, 提升材料价值;	[48-49]

1.1 二维形态

近年来, 超薄二维材料被用于解决膜合成过程中的 Trade-off 效应. 高纵横比的 MXene 纳米片赋予膜具有纳米通道, 从而延长了溶质运输的扩散路径^[34]. MXene 纳米片所构建的二维通道是由表面具有针孔、平行和褶皱的纳米片之间相互堆叠所形成的. 溶质扩散路径的延长是二维层状膜具有选择性的基础. 此外, 通过调节 MXene 材料的层间间距, 可创建精确的传输通道, 从而可实现有效的分子分离. 例如, Zhang 等^[35] 制备了具有柱梁结构的 MXene 基膜, 层间距约为 147 nm, 允许水分子通过 MXene 基膜将实现水的净化. Jin 等^[3] 通过调节 MXene 基膜的层间距为 0.52—0.38 nm 之间, 能够精确地识别气体分子的大小实现高效的气体分离. 除了调节层间距改变传输通道外, 改变蚀刻和剥离条件, 可定制 6 nm 到 $1 \mu\text{m}$ 的特定传输通道. 相反, 通过调节扩散路径以及膜的厚度, 可对 MXene 基膜的分离性能进行工程设计^[36]. 此外, MXene 材料表面非平展, 具有一定的褶皱, 使 MXene 基膜的微观结构和性能与其他二维分离膜相比略有不同^[37].

1.2 亲水性

MXene 表面丰富的官能团使其具有一定的亲水性, 为 MXene 材料在水介质中的加工奠定了基础. 值得注意的是在多种 MXene 的制备过程中, 使用 HCl-LiF 制备的 MXene 纳米片含 O/F 官能团的量远远高于 HF 制备的量^[38]. 此外, MXene 表面的—OH 官能团和在插层过程中的 Li^+ 和 NH_4^+ 的存在使 MXene 纳米片与水分子相互作用力显著增强. 因此, Ti_3AlC_2 MXene 基膜具有高的水浸润性(高亲水性), 水接触角约为 25° — 45° ^[3]. MXene 表面存在的—OH 官能团以及额外带负电荷的官能团为 MXene 的表面修饰提供了可能(通过化学功能化和静电吸引). 例如, Riazi 等^[39] 使用 AEAPTMS 对 MXene 表面进行修饰, 表面修饰的 MXene 可成为染料吸附剂、高性能膜和药物载体的制备原料. Hao 等^[40] 利用 MXene 表面丰富的—OH 官能团与有机硅氧烷接枝, 制备了含— NH_2 、—COOR、— C_6H_6 和— $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 官能团的 MXene. MXene 的表面接枝能够显著提高膜对溶剂分子的亲和力, 进而决定了膜对溶剂的输送性能. 上述不仅证实了 MXenes 基材料具有可调的浸润性, 而且证明了 MXenes 的化学多功能性, 为膜的开发创造了理想条件.

1.3 稳定性

MXenes 的化学稳定性对于溶液的可加工性和制备膜的性能都是密切相关的. 在惰性气体氛围下, MXenes 具有优异的热稳定性, 800°C 时保持着结构完整^[41]. 然而, 在空气中 MXenes 表面暴露的金属原子更容易氧化. 为了防止 MXenes 材料自发氧化, 通常将制备的 MXenes 胶体溶液保存在充满氩气的容器中(低温下), 有助于降低 MXenes 材料的氧化速率^[42]. 此外, MXenes 材料的化学稳定性还主要受表面化学、掺杂物质、表面缺陷、表面电荷等的影响^[43]. 通过 EN-MILD 方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的导电性显著提高, 达到 $24000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并产生更大的薄片, 缺陷更少, 表现出更好的化学稳定性和层间电子传输^[44]. MXenes 材料的稳定性拓宽了 MXenes 的应用范围, 使 MXenes 材料具有更大的价值.

1.4 力学性

MXene 的力学性能也受到了广泛的关注. 在膜的发展历程中, 因 MXene 具有较高的柔韧性和机械强度. 原始 MXenes 中的 M—X 键具有相对较高的机械强度, 超过 500 GPa. MXenes 的力学性能很大程度上依赖于其表面基团. 其中, —O 终止的 MXenes 的机械强度高于—OH 和—F 终止类型的 MXenes, 差异是由不同表面官能团 MXenes 的晶格参数不同所致^[43]. 此外, 表面功能化的 MXenes 比裸露的 MXenes 更灵活. 以 Ti_2C 为例, 功能化降低了它的杨氏模量, 但在拉伸作用下它能够承受更大的应变, 表面端基可成为 Ti_2C 的缓冲层, 提高了 Ti_2C 断口处的临界应变值, 减缓了 Ti_2C 层的坍塌^[45]. 另外, 随着 MXene 层数(n)的增加, 碳化物基和氨基 MXenes 的杨氏模量减小. 其中, MXenes 的杨氏模量氨基优于碳化物基^[46]. 最后, 发现将 MXenes 与不同类型的聚合物结合, 可以不同程度地提高 MXene 的柔韧性、抗压强度和抗拉强度. Wu 等^[47] 将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片作为纳米填料, 将其与亲水性的聚乙烯亚胺 (PEI) 和疏水的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 聚合物基质相结合, 结果表明制备的 SRNF 复合膜通过空间位阻效应和/或界面相互作用显著增强了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基材料的热/机械稳定性和耐溶剂性. MXenes 的力学性能使含 MXenes 膜的耐用性变强, 用途更广.

1.5 抗菌性

材料具有抗菌性能提升材料的应用价值,在多种二维材料中,含 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的胶体溶液表现出很强的抗菌活性(对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌),通常抗菌活性超过氧化石墨烯^[48].对某些特定的膜而言, MXenes 的这种抗菌行为在实际的分离应用中是至关重要的. Pandey 和同事制备了一种由银纳米颗粒(AgNPs)和 MXenes 组成的高性能复合膜^[49].在复合膜中添加 21% 的 AgNPs 显著提高了 MXene 膜的抗菌活性.可能是由于 AgNPs 和 MXenes 的协同抗菌活性, AgNP-MXene 杂化膜(Ag@MXene)显示大肠杆菌细胞几乎完全被抑制. MXenes 的抗菌性使 MXenes 材料应用于不同的膜分离领域,展现出不同的价值所在.

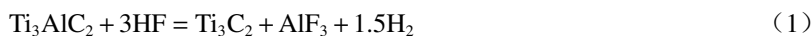
2 MXenes 材料的制备(Preparation of MXenes materials)

MXenes 材料的制备通常以 Ti_3AlC_3 为原料,通过刻蚀剂选择性刻蚀制备 MXenes.在 MAX 相中, M—A 键是一种金属键,键能较弱并具有一定的化学活性,比共价/离子混合的 M—X 键容易断裂.因此,使用蚀刻剂可选择性地破坏 M—A 键,形成 MX 层(MXenes).起初,研究者曾使用氯气和高温对 MAX 相进行刻蚀,不同程度地破坏了 M—X 键^[50].随着刻蚀技术的进步,目前已能够通过相对缓和的方法成功剥离 MAX.以下介绍几种常见的 MAX 刻蚀方法.

2.1 酸刻蚀法

(1) HF 刻蚀法

二维 MXenes 从母相 MAX 前驱体中剥离始于 2011 年尤里·高果奇教授(Yury Gogotsi)课题组,并报道从 Ti_3AlC_3 MAX 相中使用 HF 蚀刻剂选择性蚀刻 Al 原子层以生成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene^[50].此后, HF 蚀刻剂被广泛应用于选择性蚀刻生产 MXenes.刻蚀反应如下:



在上述的反应当中, MXene 中的 Al 原子被剥离,暴露的 Ti 原子在 H_2O 和 HF 溶液中进行反应(式 2 和 3),生成—OH 和—F,所以刻蚀后的 MXene 外表面含有—OH 和—F.在刻蚀过程有 H_2 产生,在通风的条件下制备有利于快速反应^[51].然而, HF 的腐蚀性强,会造成 MXene 的上表面产生缺陷(如孔洞)^[52],其中游离的碳可能形成碳球,内部可能还存在少量的 MAX 前驱体没被完全剥离.此外, HF 蚀刻将 MAX 相转化为手风琴状多层 MXenes,其中单个纳米片通过各种相互作用(包括范德华力和氢键)连接在一起^[53].因此,需要一个额外的分层过程来制备单层的 2D MXene 纳米片.与此同时, HF 具有强的腐蚀性和高毒性在实验制备中对人体有严重的伤害,在处理 HF 或倒出 HF 废物时,必须采取安全预防措施.因此,寻找一种相对缓和的刻蚀方法刻蚀 MAX 相制备 MXene 纳米片成为研究人员追求的最终目标.

(2) LiF 和 HCl 刻蚀法

使用腐蚀性强的 HF 会使 MXene 纳米片表面产生缺陷,同时在处理及应用时对人体产生伤害,限制了 HF 刻蚀法的应用.在 2014 年, Ghidiu 等使用 LiF 和 HCl 的混合物在原位生成 HF,通过蚀刻 Ti_3AlC_2 MAX 相的 Al 原子层来合成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene.此外,用其他氟化物盐(KF、NaF、CsF、 CaF_2 和四丁基氟化铵)替换 LiF 或用 H_2SO_4 替换 HCl 仍然会合成 MXene 纳米片^[54].在最佳的 LiF/HCl 比例下刻蚀 MAX 避免了直接使用 HF 蚀刻工艺过程中所需的额外插层和分层步骤.浓 HCl 和 LiF 反应生成 HF 和 Li^+ ,其中 Li^+ 在 MXene 的刻蚀中起插层的作用,使 MXene 的层间距变大,降低 MXene 中 M—A 之间的相互作用和层的堆叠.刻蚀后的 MXene 在超声剥离时很容易形成单片和少层的超薄 MXene 纳米片. MXene 的刻蚀反应方程如下^[55]:



此种刻蚀方法制备的 MXene 纳米片的产量高、缺陷小、尺寸大和表面干净等优点^[56].在反应当中 LiF 的相对含量和超声时间对 MXene 纳米片的尺寸大小和缺陷都有严重的影响^[54].

2.2 碱刻蚀法

直接用氢氟酸或间接生成氢氟酸(浓 HCl 和 LiF 的混合液)刻蚀 MXene 过程中含有氟, 不仅对臭氧层造成损害而且还会对科研工作者的身体有严重的危害^[57]. 因此, 无 HF-MXene 刻蚀引起了科研工作者的研究兴趣. 总结出由于碱与 Al 元素的结合能力强, 从 Ti_3AlC_2 MAX 相中提取 Al 元素合成 $Ti_3C_2T_x$ MXene ($T_x = -OH$ 和 $-O$) 是可行的. Li 等^[58] 采用 NaOH 作为刻蚀剂, 在高浓度的 NaOH 和高温状态下剥离 MXene, 选择性地消除了 M—A 键中的两性金属 Al, 可以获得纯度为 92% 的多层 MXene 纳米片. 然而, 碱处理有时可能导致氧化物的形成, 而不是产生 MXene. 此外, 在刻蚀过程中, 在刻蚀 MAX 相的表面形成氧化层(例如, Al 元素形成 $Al(OH)_3$ 和 $AlO(OH)$), 并阻碍了 MAX 相的进一步蚀刻. 因此, 在碱处理生产 MXenes 时, 必须对刻蚀条件进行严格控制^[59]. 这种制备条件虽然比较苛刻, 但是制备过程中没有氟的参与, 做到了无氟刻蚀, 在未来 MXene 的制备中具有很大的潜力.

2.3 熔盐刻蚀法

一些 MXenes (如 Mo_2CT_x 和 $Zr_3C_2T_x$) 可能很难通过传统的 MAX 相前驱体获得, 但它们可以通过酸蚀非 MAX 相合成 MXenes 纳米片. 因此, 氟化物水溶液对于蚀刻三元金属氮化物或碳氮化物的 A 层大多是无效的^[60]. 为了克服这个问题, Urbankowski 等在 2016 年探索了一种非水溶液蚀刻法, 使用熔融氟化物盐(LiF (29 %wt)、KF (59 %wt) 和 NaF (12 %wt)) 的混合物作为高温下的蚀刻剂, 合成了第一个二维氮化物 MXene (如 $Ti_4N_3T_x$)^[61]. 此外, Soundiraraju 等报告了通过使用 KF-HCl 混合物选择性地蚀刻铝层, 从 Ti_2AlN 前驱体合成 Ti_2N MXenes^[62]. Li 等^[63] 团队前期刻蚀 MXene 发现, 氯化锌路易斯酸熔融盐可将铝系 MAX 相中的铝原子层替换成锌原子层, 获得了含锌 MAX 相, 而且高浓度氯化锌熔融盐可进一步将锌原子层刻蚀得到 MXene 材料. 采用熔融盐刻蚀 MAX 可以扩大 MAX 的选择范围, 并且这种方法在刻蚀过程中无氟, 做到了相对绿色的刻蚀. 但是这种方法制备的 MXene 表面有较多的缺陷存在并且相对纯度较低, 需在未来做进一步的探索.

2.4 化学气相沉积法

用于 MAX 相材料蚀刻的湿化学技术本质上都是电化学, 其中发生电子转移是反应的一部分(电子从 Al 转移到其他物种). 在电化学蚀刻过程中, 阳极和阴极被分离, 电压差驱动腐蚀反应进行. 此外, 在化学蚀刻过程中, 表面的每个活性区域都涉及到阳极和阴极反应. 然而, 电化学刻蚀过程中产生的 MXenes 非常容易对 MAX 相进行反刻蚀^[64]. 通过去除 M 层和 A 层来产生层状碳化物衍生碳(CDCs), 这类似于 MXenes 的高频蚀刻, 或者只去除 M 层, 留下 AX 结构^[65]. 例如, Sun 等^[66] 通过电化学蚀刻法在稀释的 HCl 电解液中合成 MXene, Al 从含 HCl 的 Ti_2AlC 水溶液中去除, 从而形成具有表面端点($-Cl$ 、 $-O$ 和 $-OH$) 的 Ti_2CT_x . 一般来说, 当使用 CV(循环伏安法)进行电化学蚀刻时, 来自 MAX 相的 M—A 之间的键将断开, 并允许去除 A 层, 但供应额外的电压导致进一步蚀刻 M 层形成 CDC^[64]. 因此, 控制刻蚀电压和刻蚀时间对于实现高效的 MAX 相刻蚀是至关重要的. 化学刻蚀法制备的 MXene 具有较大尺寸和相对较少的缺陷等优点, 是一种新型的 MXene 制备方法.

2.5 物理辅助法

不同的制备方法已被证明能够合成有效的 MXenes 材料, 但跨学科应用的发展促进了制备方法的改进和参数的优化, 如 MXenes 材料薄片的厚度和尺寸大小. Xue 等^[67] 报道了通过化学法与物理球磨法相结合制备 Ti_3C_2 MXene, 具有分级多孔结构, 与其他蚀刻方法相比, 物理辅助法制备的 Ti_3C_2 MXene 比表面积($38.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 是传统 HF 处理 Ti_3C_2 MXene ($4.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 8 倍, 这种物理辅助法制备 Ti_3C_2 MXene 相比其他刻蚀方法更简单、更环保. 目前为止, 已报道了许多用于合成 MAX 相和 MXenes 的方法, 但为了实现商业规模化的生产, 还需要寻找简便、环保和经济可行的方法.

2.6 超快式合成法

在任何情况下, 从 MAX 相合成 MXene 通常需要至少几个小时到几天, 不包括洗涤和分层过程, 而且大多数合成方法都涉及使用高度危险的酸^[68]. 然而, Ghazaly 等^[69] 报道了一种超快速合成 MXene, 在高频率激发状态下, 将一定量的 LiF 和 MAX 相的水溶液混合物暴露于表面声波, 水分子解离产生的质子与 LiF 释放的氟离子结合, 协助刻蚀 MAX 相中的 Al 层, 而声波力有利于使产生的 MXene 分层. 需要注意的是, 在溶液混合物中添加了过量的 LiF, 以弥补在溶解过程中 LiF 产生不足的 F^- (由于

LiF 在水中的溶解度限制), 而理论上需要 F 从 Ti_3AlC_2 中刻蚀所有 MAX 相中的 Al 原子, 导致与 MXene 一起产生 LiF 颗粒. 要去除这些 LiF 颗粒, 需要用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl 所去除. 此种方法与传统制备方法相类似.

3 MXenes 膜的分离机理(Separation mechanism of MXenes membrane)

深入研究 MXenes 膜的分离机理了解分离过程, 才可制备高性能气体分离膜. 一般来说, MXenes 层由于具有强的氢键和范德华力的相互作用而可自组装. MXenes 膜的分离机理与其他二维层状膜相似, MXenes 膜内的分离可以发生在 3 个不同的区域:(i)由相邻 MXenes 薄片之间的非结构缺陷形成的平面内裂隙状孔隙, (ii)由涂层方法和官能团控制的平面到平面的层间孔道, 以及 (iii)由 MXenes 本身平面内气孔(固有缺陷)所形成的运输通道^[16]. 但由于气体通过 MXenes 膜渗透的机制尚未完全明了, 渗透性能受膜结构参数、材料特性等多种因素的影响, 导致 MXenes 膜对气体分子有不同的分离机理, 如分子筛分、Knudsen 扩散、黏流流动和毛细管冷凝^[70]. 以下对各种传输机理分别介绍.

3.1 分子筛分

分子筛分机理是小于气孔的分子或离子将通过分离材料, 而较大的分子或离子则被排斥以实现有效的分子或离子的分离^[71]. 筛分原理如图 3a 所示, 当膜孔径介于两个不同分子直径之间, 混合气中的气体分子与膜接触后, 直径小的气体分子通过膜孔, 而直径大的气体分子被截留在膜表面, 从而实现气体的分离, 即所制备的气体分离膜具有筛分效果. 由于不涉及化学作用, 排斥完全取决于膜上纳米孔径的大小和通过物种的相对分子或离子大小^[72]. 目前, 许多二维材料可被用于制备具有筛分功能的膜, 但是孔径大小控制相对困难, 目前只能用于实验室研究, 限制了工业化的应用. 在实际制膜中, 膜内的孔径分布和大小是随机的, 气体的传递机理是多种多样的, 不只是单一的分子筛分.

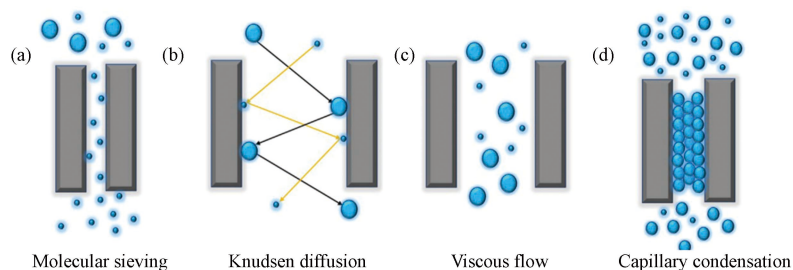


图 3 MXenes 膜对气体分子的分离机理

(a)分子筛分; (b)Knudsen 扩散; (c)黏流扩散; (d)毛细管冷凝^[70]

Fig.3 Separation mechanism of gas molecules by MXenes membrane

(a) Molecular sieving; (b)Knudsen diffusion; (c) Viscous flow; (d) Capillary condensation^[70]

3.2 Knudsen 扩散

Knudsen 扩散发生在孔的直径大于气体分子的动力学直径, 但小于气体分子的平均自由程范围内, 气体分子通过膜时气体分子之间的相互碰撞作用力弱于气体分子和孔道壁之间的相互碰撞, 气体分子与孔道壁之间的相互碰撞是具有弹性的, 导致与表面之间的作用非常弱(图 3b)^[73]. Knudsen 扩散气体的选择性非常低, 一般不能用于气体分离. 气体流量和分子量相关, 气体流量随着分子量的增加反而减小, 与分子量的平方呈反比. 因此, 提高气体流量最有效的方法就是用最小分子量的物质来构筑气体分离膜, 如式(5)所示^[74].

$$J = \frac{\pi n r^2 D_k \Delta p}{RT \tau l} \quad (5)$$

其中, J 是膜的通量, n 是气体的摩尔浓度, r 是孔半径, Δp 是跨膜压力, R 是气体常数, T 是温度, τ 是孔的弯曲度, l 是扩散长度. D_k 为克努森扩散系数, 定义如式(6)所示^[74].

$$D_k = 0.66r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}} \quad (6)$$

其中, M_w 为渗透气体的分子量.

3.3 黏流流动

黏流流动发生在孔径较大的孔隙中超过分子的平均自由程(分子的平均自由程是指一个气体分子在连续两次碰撞之间可能通过各段自由程的算数平均值),并且分子的传输是通过大量流体带动通过,膜不具备分离功能(图 3c)^[75].

3.4 毛细管冷凝

毛细凝聚机理是在多种气体混合物中有一种气体在低温下通过微孔介质时能够部分冷凝从而实现分离(图 3d). 这是在一定相对临界压力下发生的,此时膜孔中有一种气体能够冷凝,阻碍非冷凝组分的渗透,冷凝组分流出管道时又容易气化,从而实现了相应的分离^[76]. 毛细凝聚虽然具有高的分离效率但是在实际应用中临界分压、膜的孔径和结构对分离效率具有一定的限制性.

虽然分别进行了讨论,但 MXenes 膜对离子、气体和有机分子的精确分辨通常依赖于孔径与孔径表面之间的协同作用. 因此,制备具有精确调节孔径和比表面特性的 MXenes 膜是进一步应用于临界分离的迫切需要.

4 MXenes 膜的构建及其在气体分离领域中的应用(Construction of MXenes membrane and its application in gas separation)

MXenes 材料具有结构广泛性和化学多样性,在各种领域显示出巨大的应用潜力,应用在水净化、海水淡化、气体分离、有机溶剂纳滤(OSN)等领域. 其中,为了实现“双碳”目标, MXenes 基膜在气体分离方面显示出巨大的应用前景. 一般来说, MXenes 基膜有 3 种制备策略: (1)以 MXenes 为骨架材料制备层状结构; (2)加入不同的添加剂或者其他纳米材料与 MXenes 混合制备混合基质膜; (3)MXenes 被用作涂层材料来修饰膜支撑层^[77]. MXenes 材料由于其强氢键和范德华相互作用而易于自组装. 在真空抽滤时,由于其表面丰富的官能团易于形成 MXenes 薄膜,利用 MXenes 纳米片的堆叠以及 MXenes 的物理化学性质可制备具有高选择性的 MXenes 基膜. 通过二维纳米片制备的二维膜的层间通道大小从亚纳米(<0.7 nm)到微孔(0.7—2 nm)不等,层间通道的大小主要取决于材料性质、制备方法和膜制备方法. 制备不同类型的二维膜可分离不同的气体分子,使膜的应用范围更加广泛^[78].

除了纯 MXene 薄膜外,许多研究都致力于制备由 MXene 和其他无机或聚合物材料组成的复合材料^[79]. 在本节中,将讨论 MXene 膜的最新研究进展及发展趋势,并提出提高 MXene 膜的分离性能和稳定性的方法.

(1) MXenes 层状膜

MXenes 纳米片通过组装堆叠成二维纳米通道, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片组装的薄膜厚度约为 1.35 nm,层间间距约为 0.35 nm,根据气体分子的大小具有优异的分离效果. 二维纳米通道可延长气体分子的传输路径,可显著提高气体分子的选择性. Ding 等^[72]通过真空抽滤法将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片溶液抽滤在阳极氧化铝(AAO)载体上制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜. 将制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜从基底上剥离形成自支撑的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜,通过万能试验机测得其抗拉强度高达 51.5 MPa,杨氏模量高达 3.8 GPa,结果表明具有杰出的力学性能. 此外,通过气体渗透装置测得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜对 H_2 的渗透率为 2402 Barrer, H_2/CO_2 选择性为 238,远远超过了 2008 年 Robeson 上限,结果表明制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜具有优异的分离性能. 通过分子动力模拟证实了 MXene 膜中纳米狭缝的尺寸具有筛选能力,能够筛分不同大小的气体分子. 最终结果表明,分子尺寸为 0.35 nm 的气体分子透过膜的速率要比 H_2 和 He 等小分子气体透过膜的速率慢 100 倍. 此外,考虑到 MXenes 含有丰富的含氧官能团,可能对渗透的 CO_2 分子产生“捕获效应”. 使 CO_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相互作用抑制了 CO_2 气体分子的透过,从而导致 CO_2 具有较低的渗透率. 利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 自支撑膜实现 H_2 和 CO_2 气体的分离主要是利用 MXene 纳米片之间的层间距以及形成较长的气体运输路径实现气体的高效分离.

此外, Fan 等^[80]通过真空辅助过滤和干燥过程制备了高选择性分子筛 MXene 膜,发现这种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片在多孔衬底上形成二维层状膜,在高温下甚至 320 °C 都具有优异的分离性能. 其主要是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料具有稳定的晶体结构和与衬底良好的热膨胀匹配. 随着测试温度从室温逐渐增加到 500 °C 时, MXene 膜的层间距从 0.34 nm 逐渐减小到 0.27 nm. 在 320 °C 时,所制备的

二维 MXene 膜具有前所未有的氢渗透性能,可达 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,对 H_2/N_2 选择性为 41. 结果表明, MXene 膜具有良好的分离性能和优异的热稳定性,是一种很有前途的高温气体分离材料,有效地解决了传统膜热稳定性差的缺点.

(2) MXenes 基混合基质膜

混合基质膜是用无机填料作为分散相,聚合物基质作为连续相,将聚合物和无机物相混合制备成高性能气体分离膜. MXenes 表面丰富的官能团赋予 MXenes 具有高的表面积、生物相容性、亲水性、低扩散阻力、活化的金属氢氧化物位点、优异的电导率等优点,使 MXenes 成为最受欢迎的无机填料. 在混合基质膜中,通过调节聚合物膜的输运路径,提高 MXenes 通道的筛分能力,以及通过 MXene 表面丰富的官能团增加吸附量,可以提高聚合物膜的透气性和选择性. Luo 等^[81]通过溶液浇铸法制备了高性能 Pebax/CMC@MXene MMMs 用于天然气和烟道气中 CO_2 的消除. 先将支链状的羧甲基纤维素 (CMC) 加入到 MXene 纳米片中形成 CMC@MXene 填料,之后将 CMC@MXene 填料与聚合物 Pebax 基质相结合制备 Pebax/CMC@MXene MMMs. 首先,将制备的 Pebax/CMC@MXene MMMs 通过万能试验机测得其抗拉强度高 0.94 Mpa,断裂伸长率计算为 1351.11%,结果表明 Pebax/CMC@MXene MMMs 具有杰出的机械性能. 其次,通过气体渗透装置测得 Pebax/CMC@MXene MMMs 在 CO_2/N_2 分离过程中,测得 CO_2 的渗透率为 521 GPU, CO_2/N_2 的选择性为 40.1. 同时,在 CO_2/CH_4 分离过程中, CO_2 的渗透 CO_2 为 444 GPU, CO_2/CH_4 的选择性为 40.4. 将制备的 Pebax/CMC@MXene MMMs 与其他已报道的 Pebax 基膜进行相应的比较,结果表明所制备的 Pebax/CMC@MXene MMMs 具有在保持适当选择性的同时具有优异的渗透性. 最后,通过测试温度对 Pebax/CMC@MXene MMMs 分离性能的影响,较高的温度不仅加速了气体分子的动态扩散,导致渗透增强,而且促进了 N_2 和 CH_4 分子的灵活旋转和重叠,使更多的 N_2 和 CH_4 分子的渗透,导致选择性降低. 最终结果表明所制备的 Pebax/CMC@MXene MMMs 具有优异的分性能,抗拉伸性及稳定性.

此外, Shamsabadi 等^[82]通过溶液浇铸法制备了 MXenes 基混合基质膜用于 CO_2/N_2 和 CO_2/H_2 分离. 将二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片嵌入到 Pebax®-1657 基质中形成自支撑和薄膜的混合基质膜 (MMMs),所制备的混合基质膜具有优异的 CO_2 分离性能. 在 Pebax®-1657 基质和二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片填料之间存在氢键的相互作用,导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在 Pebax 硬段中形成了规则的气体运输通道. 由于界面相互作用和具有选择性的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米通道实现了对 CO_2 气体的快速传输和高效选择. 在 25°C 和 4 bar 条件进行渗透试验测试,当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的负载量增加到 0.1% wt 时, CO_2 的渗透性和 CO_2/N_2 的选择性均显著增加到 126 barrer 和 96. CO_2 渗透性的显著增加是由于在较低的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 负载量下 Pebax- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MMMs 中溶解度和扩散系数的增加所引起. Pebax- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MMMs 中硬段链和分子筛分通道的破坏促进了 CO_2 的快速运输. 选择性增强主要是归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上丰富的官能团,特别是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上的羟基具有出色的 CO_2 吸附能力. 结果表明所制备的 Pebax- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MMMs 高分性能在 CO_2 捕获与分离方面具有巨大的潜力且成本低廉. 除此之外, Liu 等^[83]使用 MXenes 作为填料,将聚醚-聚酰胺嵌段共聚物 (Pebax) 作为混合基质膜的基质,用于捕获 CO_2 . 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的负载量为 0.15 %wt 的条件下,通过旋涂法在 PAN 载体上制备了高性能混合基质膜. 由于 MXene 纳米片具有原子厚度和微米级的横向尺寸,使得薄膜具有丰富的二维通道,有利于气体的传输. 同时,具有 CO_2 优先吸附作用的 MXene 纳米片和 Pebax 为 CO_2 的运输提供了快速通道,使得所制备的 MXene/Pebax 膜具有优异的分性能. 结果表明, MXene/Pebax 膜在 MXene 负载为 0.15 %wt 的情况下,具有较好的分性能, CO_2 渗透率为 21.6 GPU, CO_2/N_2 选择性为 72.5,在 CO_2 捕获方面具有潜在的应用价值. 重要的是所制备的 MXene/Pebax 膜在 120 h 的连续操作中也表现出良好的稳定性.

(3) MXenes 修饰膜

MXenes 材料表明丰富的官能团赋予 MXenes 易被修饰,通过物理化学功能化的 MXenes 材料可显著提高兼容性及分性能. Jin 课题组^[3]通过化学交联将硼酸盐和聚乙烯亚胺 (PEI) 分子很好地互锁在 MXene 层中,制备了具有可调控气体传输通道的 MXene 纳米片,实现了 MXene 纳米片的堆积行为和层间间距的微妙调节. 由于 H_2 的分子尺寸较小,在原始 MXene 纳米膜内可以形成分子筛分通道,对 H_2 分子表现出高的渗透选择性. 然而,将 MXene 纳米片用硼酸盐和聚乙烯亚胺 (PEI) 功能化后,

MXene 纳米片表现出不同的堆积行为和可调节的层间间距, 优先允许 CO₂ 分子的渗透. 结果表明在 MXene 纳米片之间引入硼酸盐和 PEI 后, MXene 纳米片之间的层间间距从 0.52 nm 减少到 0.34 nm, 使 MXene 纳米膜能够对 CO₂、N₂、CH₄ 和 C₃H₈ 气体的选择分离. 此外, 硼酸盐不仅与 MXenes 上的含氧官能团交联, 而且还对 CO₂ 气体的渗透起促进作用. 结果表明, CO₂ 的渗透率从 67 GPU(原始 MXene 纳米膜) 增加到 350 GPU(硼酸盐和 PEI 功能化的 MXene 纳米膜), CO₂ 的渗透率显著提高了 5.2 倍. 此外, 硼酸盐和 PEI 功能化的 MXene 纳米膜的分选性能显著超过其他已报道的气体分离膜. 这项工作进一步促进了用于精确分子分离的 MXene 基气体膜的发展.

Jia 等^[20] 通过真空抽滤和滴涂法将一种典型的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄]) 嵌入到磺化 MXene 片层膜的纳米通道中, 制备了一个高性能 T@MX/IL 膜用于 CO₂/N₂ 的分离. 其中, 磺酸基通过基于金属-邻苯二酚螯合化学的简单方法锚定在 MXene 纳米片上. 离子液体(IL) 嵌入到二维层状膜中用于分离具有相似的动力学直径的气体是一种有效的方法, 因为它对某些气体分子具有一定的溶解性. 同时, IL 对二维层状膜中的不良缺陷具有弥补能力. 由于 MXene 内在优势决定了 MXene 成为构建单元和被磺酸基修饰的主体, 所制备的 T@MX/IL 膜具有最佳的层间间距(~1.8 nm) 和最高的 IL 吸收率(~47%wt). 因此, T@MX/IL 膜表现出对 CO₂ 的渗透率为 519 GPU, 对 CO₂/N₂ 的选择性为 210, 优于先前所报道的离子液体支撑膜. 此外, 在较高的压力条件下(5 bar), 在 MXene 纳米片所形成的通道壁上生长磺酸基后, 在 7 d 内 T@MX/IL 膜的 IL 损失率显著降低(从 43.2%wt 降至 9.0%wt), 结果证明 IL 在 T@MX/IL 膜中具有优异的存储能力.

综上所述, 利用 MXenes 材料表面丰富的官能及一系列手段制备了高性能的 MXenes 基膜用于气体分离, 可显著提高气体的分离性能及稳定性. 总之, 二维 MXenes 材料的发展为气体分离奠定了基础, 不仅为气体分离提供了一定的理论支撑并得到相应的实践证明, 同时也拓宽了 MXenes 纳米片的应用前景.

5 总结与展望(Summarization and prospect)

MXenes 纳米材料表面具有丰富的官能团, 高纵横比等优点, 有望成为理想的分离材料, 以确保工业生产过程中的能源效率和生产效率. 本文综述了 MXenes 纳米材料的成膜特性、制备、分离机理及 MXenes 基气体分离膜的应用. 研究了 MXenes 的独特结构和表面官能团对膜分离性能的影响.

MXenes 基的气体分离膜目前仅限于实验室规模的研究, 大多数研究都涉及不同的材料体系、分离任务或实验条件. 因此, 本文认为 MXenes 基气体分离膜仍有足够的改进空间. 例如, MXenes 纳米材料的氧化问题是否会大大限制 MXenes 的应用前景; 另一个有待解决的问题是 MXenes 材料所形成的二维纳米通道及层间距的调节是否优于其他二维纳米通道; 最后, 利用了 MXenes 材料表面丰富的化学性质以及结构特性, 通过模拟/建模方法用于基于 MXenes 膜的设计. 综上所述, 本文认为基于 MXenes 膜在未来不到 5 年的时间内将继续快速发展. 希望本综述中提出的分析为膜的概念设计和分离应用做出一定的贡献.

参考文献 (References)

- [1] CHEN R, KONG Y. A comprehensive review of greenhouse gas based on subject categories [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161314.
- [2] YUAN H M, LIU J G, ZHANG X H, et al. Recent advances in membrane-based materials for desalination and gas separation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 387: 135845.
- [3] 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.
- [4] LIU Z M, CHAKRABORTY A, HE T B, et al. Technoeconomic and environmental optimization of combined heat and power systems with renewable integration for chemical plants [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 219: 119474.
- [5] ZHANG J F, LIN H F, LI S G, et al. Accurate gas extraction(AGE) under the dual-carbon background: Green low-carbon development pathway and prospect [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377: 134372.
- [6] 曾诗鸿, 李根, 翁智雄, 等. 面向碳达峰与碳中和目标的中国能源转型路径研究 [J]. *环境保护*, 2021, 49(16): 26-29.

- ZENG S H, LI G, WENG Z X, et al. Research on China's energy transition path towards the goals of carbon peak and carbon neutrality [J]. *Environmental Protection*, 2021, 49(16): 26-29(in Chinese).
- [7] GÜR T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 89: 100965.
- [8] WANG S F, LI X Q, WU H, et al. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1863-1890.
- [9] DUBEY A, ARORA A. Advancements in carbon capture technologies: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133932.
- [10] WANG H L, HE S F, QIN X D, et al. Interfacial engineering in metal-organic framework-based mixed matrix membranes using covalently grafted polyimide brushes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(49): 17203-17210.
- [11] ZHAO C Y, HUSSAIN W, CHLIB ALKAABY H H, et al. Polymeric nanocomposite membranes for gas separation: Performance, applications, restrictions and future perspectives [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 38: 102323.
- [12] HUANG Z H, YIN C, CORRADO T, et al. Microporous pentiptycene-based polymers with heterocyclic rings for high-performance gas separation membranes [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(6): 2730-2742.
- [13] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 62(2): 165-185.
- [14] GUO M, ZHANG Y W, XU R, et al. Ultrahigh permeation of CO₂ capture using composite organosilica membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120061.
- [15] ZHU B, LIU J D, WANG S F, et al. Mixed matrix membranes containing well-designed composite microcapsules for CO₂ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 650-657.
- [16] ISFAHANI A P, ARABI SHAMSABADI A, SOROUSH M. MXenes and other two-dimensional materials for membrane gas separation: Progress, challenges, and potential of MXene-based membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(5): 2309-2328.
- [17] ZHU J Y, HOU J W, ULIANA A, et al. The rapid emergence of two-dimensional nanomaterials for high-performance separation membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 3773-3792.
- [18] ZHU W F, QIN Y, WANG Z M, et al. Incorporating the magnetic alignment of GO composites into Pebax matrix for gas separation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 1-10.
- [19] 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.
- [20] JIA Y Y, SHI F, LI H Y, et al. Facile ionization of the nanochannels of lamellar membranes for stable ionic liquid immobilization and efficient CO₂ separation [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14379-14389.
- [21] FAN H W, PENG M H, STRAUSS I, et al. MOF-in-COF molecular sieving membrane for selective hydrogen separation [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-10.
- [22] LI J, ZHOU X, WANG J, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks (COFs) for membrane separation: A mini review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(34): 15394-15406.
- [23] YUAN H Y, LIU P F, YANG H G. Peculiar double-layered transition metal hydroxide nanosheets [J]. *Matter*, 2022, 5(4): 1063-1065.
- [24] WANG D, WANG Z G, WANG L, et al. Ultrathin membranes of single-layered MoS₂ nanosheets for high-permeance hydrogen separation [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(42): 17649-17652.
- [25] NIU Z H, LUO W J, MU P, et al. Nanoconfined CO₂-philic ionic liquid in laminated g-C₃N₄ membrane for the highly efficient separation of CO₂ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121513.
- [26] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 1-17.
- [27] XU J S, YOU J H, WANG L, et al. MXenes serving aqueous supercapacitors: Preparation, energy storage mechanism and electrochemical performance enhancement [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, 33: e00490.
- [28] LIU H G, WANG Z, WANG J, et al. Structural evolution of MXenes and their composites for electromagnetic interference shielding applications [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(26): 9218-9247.
- [29] LI R S, GAO Q, XING H N, et al. Lightweight, multifunctional MXene/polymer composites with enhanced electromagnetic wave absorption and high-performance thermal conductivity [J]. *Carbon*, 2021, 183: 301-312.
- [30] LI R H, FU X F, LIU G Z, et al. Room-temperature in situ synthesis of MOF@MXene membrane for efficient hydrogen purification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 664: 121097.
- [31] 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.
- [32] WU X L, CUI X L, WU W J, et al. Elucidating ultrafast molecular permeation through well-defined 2D nanochannels of lamellar

- membranes [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(51): 18524-18529.
- [33] DING L, XIAO D, LU Z, et al. Oppositely charged $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes with 2D nanofluidic channels for osmotic energy harvesting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(22): 8720-8726.
- [34] KARAHAN H E, GOH K, ZHANG C J, et al. MXene materials for designing advanced separation membranes [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(29): e1906697.
- [35] 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.
- [36] DING L, WEI Y Y, WANG Y J, et al. A two-dimensional lamellar membrane: MXene nanosheet stacks [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(7): 1825-1829.
- [37] SY S, JIANG G P, ZHANG J, et al. A near-isotropic proton-conducting porous graphene oxide membrane [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14947-14959.
- [38] HOPE M A, FORSE A C, GRIFFITH K J, et al. NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics:PCCP*, 2016, 18(7): 5099-5102.
- [39] RIAZI H, ANAYEE M, HANTANASIRISAKUL K, et al. Surface modification of a MXene by an aminosilane coupling agent [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(6): 1902008.
- [40] HAO L, ZHANG H Q, WU X L, et al. Novel thin-film nanocomposite membranes filled with multi-functional $Ti_3C_2T_x$ nanosheets for task-specific solvent transport [J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 139-149.
- [41] WANG K, ZHOU Y F, XU W T, et al. Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8419-8424.
- [42] XIONG D B, LI X F, BAI Z M, et al. Recent advances in layered TiC_2T_x MXene for electrochemical energy storage [J]. *Small*, 2018, 14(17): e1703419.
- [43] BHARGAVA REDDY M S, KAILASA S, MARUPALLI B C G, et al. A family of 2D-MXenes: Synthesis, properties, and gas sensing applications [J]. *ACS Sensors*, 2022, 7(8): 2132-2163.
- [44] MALESKI K, REN C E, ZHAO M Q, et al. Size-dependent physical and electrochemical properties of two-dimensional MXene flakes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24491-24498.
- [45] WANG Y X, YUE Y, CHENG F, et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene-based flexible piezoresistive physical sensors [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 1734-1758.
- [46] BORYSIUK V N, MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti_{(n+1)}C_n$ (MXenes) [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(26): 265705.
- [47] 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: 175-188.
- [48] SEIDI F, ARABI SHAMSABADI A, DADASHI FIROUZJAEI M, et al. MXenes antibacterial properties and applications: A review and perspective [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2023: e2206716.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] ZHOU J, ZHA X H, ZHOU X B, et al. Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional hafnium carbide [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3841-3850.
- [52] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [53] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [54] 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.
- [55] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene) [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3118-3127.
- [56] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. MXene materials: Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600255.
- [57] SHUCK C E, VENTURA-MARTINEZ K, GOAD A, et al. Safe synthesis of MAX and MXene: Guidelines to reduce risk during synthesis [J]. *ACS Chemical Health & Safety*, 2021, 28(5): 326-338.
- [58] LI T F, YAO L L, LIU Q L, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity $Ti_3C_2T_x$ (T=OH, O) via alkali treatment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6115-6119.
- [59] ZOU G D, GUO J X, LIU X Y, et al. Hydrogenated core-shell MAX@ $K_2Ti_8O_{17}$ pseudocapacitance with ultrafast sodium

- storage and long-term cycling [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700700.
- [60] MESHKIAN R, NÄSLUND L Å, HALIM J, et al. Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 147-150.
- [61] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃ (MXene) [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [62] SOUNDIRARAJU B, GEORGE B K. Two-dimensional titanium nitride (Ti₂N) MXene: Synthesis, characterization, and potential application as surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8892-8900.
- [63] 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(8): 894-899.
- [64] LUKATSKAYA M R, HALIM J, DYATKIN B, et al. Room-temperature carbide-derived carbon synthesis by electrochemical etching of MAX phases [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2014, 53(19): 4877-4880.
- [65] ZHAO M Q, SEDRAN M, LING Z, et al. Synthesis of carbon/sulfur nanolaminates by electrochemical extraction of titanium from Ti₂SC [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2015, 54(16): 4810-4814.
- [66] SUN W, SHAH S A, CHEN Y, et al. Electrochemical etching of Ti₂AlC to Ti₂CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 21663-21668.
- [67] XUE N, LI X S, ZHANG M Q, et al. Chemical-combined ball-milling synthesis of fluorine-free porous MXene for high-performance lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(10): 10234-10241.
- [68] MURALI G, RAWAL J, MODIGUNTA J K R, et al. A review on MXenes: New-generation 2D materials for supercapacitors [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(22): 5672-5693.
- [69] GHAZALY A E, AHMED H, REZK A R, et al. Ultrafast, one-step, salt-solution-based acoustic synthesis of Ti₃C₂ MXene [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4287-4293.
- [70] SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL R, GHASEM N, AL-MARZOUQI M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 103-129.
- [71] CARREON M A. Microporous crystalline molecular sieve membranes for molecular gas separations: What is next? [J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(5): 868-873.
- [72] 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): 1-7.
- [73] JAVAID A. Membranes for solubility-based gas separation applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 112(1/2/3): 219-226.
- [74] WIJMANS J G, BAKER R W. The solution-diffusion model: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107(1/2): 1-21.
- [75] LOUDON C, McCULLOH K. Application of the Hagen—Poiseuille equation to fluid feeding through short tubes [J]. *Annals of the Entomological Society of America*, 1999, 92(1): 153-158.
- [76] UHLHORN R J R, KEIZER K, BURGGRAAF A J. Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 66(2/3): 259-269.
- [77] 孙成珍, 罗东, 白博峰. 二维材料气体分离膜及其应用研究进展 [J]. *科学通报*, 2023, 68(1): 53-71.
- SUN C Z, LUO D, BAI B F. Two-dimensional material membranes for gas separation and their applications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(1): 53-71 (in Chinese).
- [78] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [79] LU Z, WU Y, DING L, et al. A lamellar MXene (Ti₃C₂T_x)/PSS composite membrane for fast and selective lithium-ion separation [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2021, 60(41): 22265-22269.
- [80] FAN Y Y, WEI L Y, MENG X X, et al. An unprecedented high-temperature-tolerance 2D laminar MXene membrane for ultrafast hydrogen sieving [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 569: 117-123.
- [81] LUO W J, NIU Z H, MU P, et al. Pebax and CMC@MXene-based mixed matrix membrane with high mechanical strength for the highly efficient capture of CO₂ [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(21): 9851-9859.
- [82] SHAMSABADI A A, ISFAHANI A P, SALESTAN S K, et al. Pushing rubbery polymer membranes to be economic for CO₂ separation: Embedment with Ti₃C₂T_x MXene nanosheets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 3984-3992.
- [83] LIU G Z, CHENG L, CHEN G N, et al. Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO₂ capture [J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2020, 15(15): 2364-2370.