

引用格式:朱林,叶长青,叶继坤,等.MXene材料在光热领域的研究进展[J].材料工程,2026,54(9):11-24.

ZHU Lin, YE Changqing, YE Jikun, et al. Research progress in MXene-based materials for photothermal field[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 11-24.

MXene材料在光热领域的研究进展

朱 林¹, 叶长青², 叶继坤¹, 陈学操³, 曹宁宁^{4*}

(1 空军工程大学 防空反导学院, 西安 710051; 2 西安向阳航天材料股份有限公司, 西安 710065;

3 自然资源部大连海洋中心, 辽宁 大连 116015; 4 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: MXene是一种类石墨烯二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物纳米材料,通常表现出准金属或窄带隙半导体性质。优异的宽谱光吸收能力、大比表面积、丰富多样且可调谐的表面官能团、多模态成像能力、良好生物相容性和低毒等特性优势,使MXene在光热转换领域受到广泛关注。本文概述了MXene的主要制备方法、形成原理及其表面基团特性,重点综述了MXene及其复合材料在光热蒸发、光热催化、光热杀菌以及光热治疗领域的最新研究进展;并基于MXene的全光谱及近红外吸收特性,讨论了MXene基光热材料设计原则及其光热效应在光催化、酶催化等应用中的协同效应。最后,总结了MXene在光热领域应用时,面临的关键挑战及其未来发展方向。

关键词: MXene; 光热转换; 光热蒸发; 光热催化; 光热杀菌; 光热治疗

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000261 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000261

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0011-14

Research progress in MXene-based materials for photothermal field

ZHU Lin¹, YE Changqing², YE Jikun¹, CHEN Xuecao³, CAO Ningning^{4*}

(1 Air Defense and Antimissile School, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2 Xi'an Sunward Aeromat Co., Ltd., Xi'an 710065, China; 3 Dalian Ocean Center of Ministry of Natural Resources, Dalian 116015, Liaoning, China;

4 College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: MXene is a graphene-like two-dimensional transition-metal carbide, nitride, or carbonitride nanomaterial, typically exhibiting quasi-metallic or narrow-bandgap semiconductor characteristics. Recently, MXene has garnered significant interest in the photothermal conversion field owing to its remarkable attributes, including outstanding broad-spectrum light absorption performance, ultrahigh specific surface area, varied and adjustable surface functional groups, versatile imaging modes, biocompatibility, low toxicity, and more. This review offers a comprehensive look at the preparation techniques, underlying principles, and surface functional group attributes of MXene, focusing on the latest advancements of MXene, especially the MXene-based composite materials, in the fields of photothermal water evaporation, catalysis, sterilization, and therapy. Besides, leveraging the full-spectrum and near-infrared absorption properties of MXene, this review also delves into the design principles of MXene-based photothermal materials. It explores the synergistic effects of their photothermal effects in the photocatalysis and enzyme catalysis applications. Finally, the challenges and prospects of MXene used in the photothermal field are summarized briefly.

Key words: MXene; photothermal conversion; photothermal water evaporation; photothermal catalysis; photothermal sterilization; photothermal therapy

MXene是一种新型二维层状纳米材料,2011年由Gogotsi团队^[1]首次通过选择性刻蚀 $M_{n+1}AX_n$ 相物质(简称MAX相,其中 M 为前过渡金属(如Ti、V、Ta、

Cr、Mo、W等); A 为Ⅲ、Ⅳ主族元素(如Al、Ga、Si、Sn、Pb、In、Tl等); X 为C、N或CN; $n=1,2,3$)获得。具体而言,MAX相是一种三元层状化合物, M 原子层和 A

原子层交替堆叠构成近密堆积六方层状结构, X 原子则填充于八面体空隙位置; 其中, $M-A$ 间的金属键相比 $M-X$ 键较弱, 但是比石墨烯之间的范德瓦耳斯力强。利用上述特性可以将 A 原子层刻蚀掉, 得到二维层状结构的过渡金属碳化物、氮化物或者碳氮化物, 又因其结构与二维石墨烯类似, 由此得名 MXene。MXene 的结构通式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 T 代表经刻蚀处理后新引入的表面末端基团 (如 $-O$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-S$ 等), x 则表示官能团的数目。目前, 常见的 MXene 材料主要有 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$ 、 V_2C 、 Ti_3CN 、 Ta_4C_3 等。

MXene 具有高效全谱光吸收特性和快速光热响应能力。这主要归因于 MXene 通常呈现出准金属、窄带隙半导体性质, 当光照射在 MXene 材料表面时, 电子受光波作用发生集体共振瞬间产生大量热量, 即发生局域表面等离子体共振效应, 进而赋予其快速光致升温特性和优异的光热转换能力。基于此, MXene 可实现对太阳能的高效吸收, 进而应用于光热蒸水、光热驱动膜蒸馏和光催化等领域^[2-4]。此外, 相比于传统光热材料, MXene 在近红外区具有更强的光捕获和光热转换能力, 再加上其超薄的二维结构、尖锐的边缘和丰富的表面官能团等特性, 促使 MXene 不仅具有良好的亲水性 (官能团与水分子的氢键作用)、生物相容性, 更利于其表面功能化进而提供丰富的活性位点。研究表明, 相较近红外一区 (near-infrared I, NIR-I, 750~1000 nm) 入射光, 近红外二区 (NIR-II, 1000~1350 nm) 的光表现出更为理想的组织穿透深度和更大的皮肤允许暴露量, 更利于治疗深层肿瘤, 而 MXene 在 NIR-II 区恰好展现出理想的光吸收和光热转换性能, 上述特性使得 MXene 在光热杀菌和肿瘤治疗领域引起了广泛的关注和研究^[5-7]。

目前相关工作主要集中在通过对 MXene 表面进行适当修饰制备高性能多功能集成型 MXene 基复合材料, 如在 MXene 表面负载贵金属、无机半导体、有机物 (如聚合物和生物活性组分) 等增强其光捕获、光热转换能力、生物相容性以及 (类) 酶催化活性等。本文主要从 MXene 制备和表面功能化出发, 详细综述了基于其光热效应在光热蒸水、光热催化、光热杀菌和光热治疗领域的研究进展, 并简要阐述了 MXene 基材料在光热领域未来发展所面临的挑战和机遇。

1 MXene 的制备方法

目前, 通过理论预测已获得 100 余种 MXene 材料, 其中接近 30 种不同类型的 MXene 已经在实验室

被成功制备出来。总体而言, MXene 的制备方法主要可分为自上而下法和自下而上法两大类。

1.1 自上而下法

MXene 主要通过自上而下法制备, 上述过程通常包括化学刻蚀和分层两个步骤, 其中高选择性刻蚀是制备的关键前提。首先, 使用刻蚀剂选择性刻蚀较大尺寸的三元层状 MAX 相中的 A 层原子, 得到“手风琴”结构的 MXene 材料 (图 1(a))^[8]。在应用时, MXene 厚度是影响其光热性能的重要因素之一, 少层的 MXene 的热导率要显著高于多层的 MXene。因此需进一步对制备的 MXene 进行分层, 目前有效的分层措施是使用插层剂, 比如金属离子、有机和无机分子等。MXene 的制备方法依据刻蚀剂的不同, 主要可分为 HF 刻蚀法、氟化盐刻蚀法和路易斯酸熔盐刻蚀法等。

1.1.1 HF 刻蚀法

2011 年, Gogotsi 等^[1]首次使用 HF 刻蚀了 Ti_3AlC_2 粉末中的 Al 原子层, 制备出二维 Ti_3C_2 纳米层状结构材料, 并将该材料命名为 MXene。随后该团队采用类似方法刻蚀 Ti_2AlC 、 Ta_4AlC_3 、 $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2AlC$ 、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_2AlC_2$ 、 Ti_3AlCN , 获得了相应的二维过渡金属碳化物和碳氮化物纳米片 MXene^[9], 并基于该制备路线研发了 MXene 批量化合成反应装置 (图 1(b)), 实现了 50 g 量级 MXene 的稳定制备^[10]。经 HF 刻蚀法制备的 MXene, 其 M 层末端通常具有较高表面能, 易吸附溶液中的羟基、氧或氟等基团或离子, 形成稳定的表面官能团并得到相应氟化盐等配合物, 从而有效降低 M 层末端表面能。目前, 含氟刻蚀法是制备 MXene 最广泛采用的方法。

尽管该方法技术成熟, 能够实现 MXene 结构的可控制备, 但由于 MAX 种类繁多, 不同种类 MAX 所需的刻蚀条件存在较大差异。其中, HF 溶液浓度至关重要, 过高浓度的 HF 可能导致 MAX 层间距破坏甚至被完全溶解, 因此通常难以获得高纯度的 MXene 产物。此外, 尽管 HF 刻蚀法可在 MXene 表面形成 $-F$ 、 $-OH$ 和 $-O$ 等官能团, 使其具有良好的亲水性, 但过多 $-F$ 官能团将会影响材料的界面状态和亲水性, 限制 MXene 材料的性能和应用。同时还需强调的是, MAX 相中的 A 原子大多数呈现酸性, 因此 HF 相关的刻蚀方法通常仅适用于刻蚀含有碱性和两性元素的 MAX, 这在很大程度上限制了 MXene 的发展。另外, 因高浓度 HF 溶液腐蚀性强且具有较大的毒性, 易造成环境污染, 因而迫切需要寻找更为环保安全且高效的 MXene 制备方法。

1.1.2 氟化盐刻蚀法

2014年, Ghidoui等^[11]首次提出以LiF和HCl复合刻蚀剂替代HF刻蚀剂制备 Ti_3C_2 -MXene。该方法制备机理与HF刻蚀法类似, 但反应条件更加温和、简单且安全, 而且所得到的MXene缺陷更少(即可生成更大尺寸(约10 μm)的MXene纳米片), 为高性能MXene材料的制备开辟了新思路。随着研究的深入, 研究者还发现可以使用 NH_4HF_2 、NaF、KF等氟化盐和强酸(HCl 、 H_2SO_4)的混合溶液作为刻蚀剂制备MXene纳米材料^[11-13]。在新刻蚀体系中, 氟化物和盐酸原位形成HF, 同时引入的阳离子(例如 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等)可以插入到MXene层间, 起到扩大层间距和弱化层间结合力的作用, 因而可获得具有更高比表面积、丰富活性位点和更大层间距的MXene材料。

1.1.3 路易斯酸熔盐刻蚀法

2019年, Huang团队^[14]研究发现, ZnCl_2 路易斯酸

熔融盐可将铝系MAX中的Al原子层替换成Zn原子层, 获得含Zn的MAX相; 且高浓度 ZnCl_2 熔融盐可进一步将Zn原子层刻蚀, 进而得到二维MXene纳米片。路易斯酸熔盐的刻蚀机理是: 路易斯酸阳离子具有较高的氧化还原电位, MAX相中A层原子具有较低的氧化还原电位; 因此, 路易斯酸阳离子可有效氧化刻蚀MAX相A层原子。基于这一认识, 该团队提出路易斯酸熔融盐刻蚀制备MXene材料的普适性方法^[15]: 即根据氧化还原电位选择合适的路易斯酸对多种MAX相(如Al、Si、Zn、Ga等多种MAX相)进行刻蚀得到相应的MXene材料(图1(c)), 显著拓展了MXene的制备路径。此外, 与常规刻蚀方法制备的MXene材料不同, 该方法所得MXene材料表面官能团类型受路易斯酸阴离子(O、S、Cl、Se、Te等)影响较大(如路易斯酸阴离子为 Cl^- , 则所得MXene纳米片的表面官能团以Cl和O为主), 而常规刻蚀所得MXene表

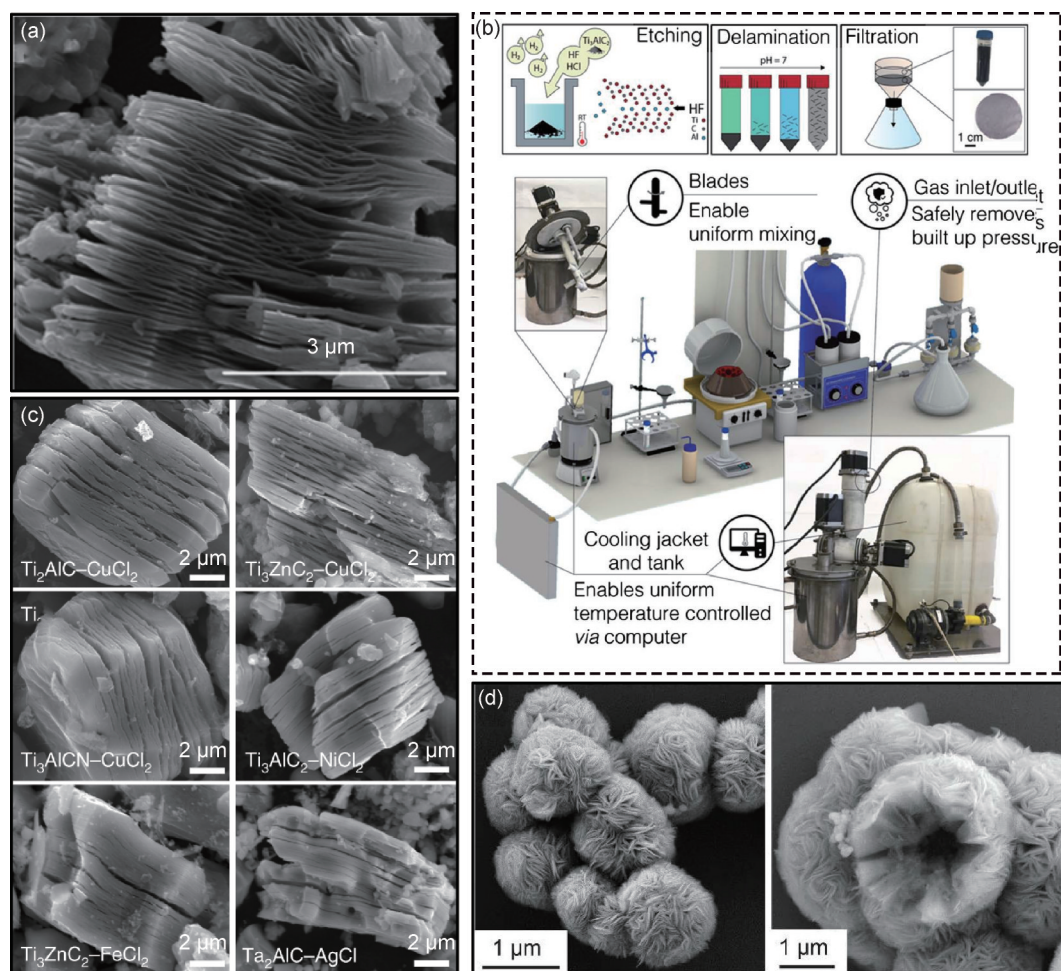


图1 MXene的形貌和合成装置图

(a) HF 刻蚀 Ti_3AlC_2 去除 Al 原子层后的 SEM 图^[8]; (b) MXene 制备示意图及其大规模合成反应装置^[10];
(c) 不同种类 MXene 的 SEM 图^[15]; (d) Ti_2CCl_2 的 SEM 图^[17]

Fig.1 Morphology and synthesis setup of MXene

(a) SEM image of HF etching Ti_3C_2 after removing the Al atomic layer^[8]; (b) schematic diagram of MXene preparation and its large-scale synthesis reaction apparatus^[10]; (c) SEM images of different types of MXene^[15]; (d) SEM images of Ti_2CCl_2 ^[17]

面官能团多以—O、—F和—OH为主。综合分析可见,路易斯酸熔盐刻蚀法使得MXene表面的官能团更加多样和可控。总体来说,自上而下的方法是目前制备MXene材料的主流方法。

1.2 自下而上法

上述刻蚀过程均采用自上而下法去除MAX相中的A原子层,然而,刻蚀试剂的使用必然会导致材料表面产生缺陷。相反地,自下而上法则是采用单个无机原子或分子为前驱物,通过化学合成过程制备MXene,该方法不仅节省原料,还可更为精确且灵活地调控MXene的结构、组成和表面基团等参数。其中,化学气相沉积法作为典型的自下而上方法,广泛应用于多种二维材料的可控制备,可实现高质量(低缺陷)、大面积的MXene材料的制备。2015年, Ren团队^[16]首次使用化学气相沉积法制备了一种具有单层结构的高质量二维超薄 α - Mo_2C 纳米片。以 CH_4 气体为碳源,铜箔/钼箔组成的双金属片为基底,经催化裂解反应,使C原子和Mo原子在铜箔上发生化学反应,生成二维 α - Mo_2C 晶体。所得晶体厚度只有几纳米,尺寸超过100 μm ,在环境中非常稳定。上述制备方法为高性能MXenes材料研发开辟了一条新路径。不过该领域相关报道相对较少,直到2023年, Talapin团队^[17]报道了一种基于化学气相沉积法直接合成MXene的普适性方法,在MXene领域再次引发高度关注。比如,以 CH_4 、 TiCl_4 和Ar混合气为原料,在950 $^\circ\text{C}$ 下钛表面生长出 Ti_2CCl_2 MXene,形貌结构如图1(d)所示。这种方法具有很好的普适性,可用于直接合成多种MXene,而且所得MXene材料具有与 Ti_2CCl_2 相同的形态,不过关于其详细生长机理还有待进一步验证。

除了上述方法外,还可以通过盐模板法、水热刻蚀、碱刻蚀和电化学刻蚀等多种方法来制备MXene材料^[18]。例如,2016年, Gogotsi团队^[19]使用盐模板法制备了二维 MoN 、 W_2N 、 V_2N 纳米片;以 MoN 为例,采用金属钼粉为钼源,制备得到钼前驱体,然后以 NaCl 为模板在 NH_3 氛围下煅烧,最终得到了高质量、高比面积的 MoN 纳米片,类似方法还可获得 W_2N 、 V_2N 纳米片; Song和Ajayan团队^[20]根据第一性原理计算结果:MAX相材料中的A原子层在一定温度和压力下可以被单一的 HCl 溶液刻蚀,提出了一种 HCl 辅助水热刻蚀MAX相制备无氟MXene材料的方法。总体而言,MXene种类庞杂,制备方法也很多样,从使用氢氟酸、氟化物刻蚀到无氟的路易斯酸熔融盐刻蚀和水热刻蚀等(自上而下法),再到化学气相沉积法(自下而上法),但可预见的是,关于MXene材料更加温和、安全、环保且易扩大化的制备方法仍将是一个备受关

注的重要研究方向。

2 MXene在光热领域的应用

2.1 光热蒸水

淡水资源短缺日益成为制约全球经济社会可持续发展的关键瓶颈和严重挑战。将绿色可再生能源与海水淡化过程相结合,可为缓解能源与淡水资源短缺问题提供可持续解决方案。近年来,利用光热转换材料将太阳能转化为热能并驱动水蒸发制取淡水,展现出良好的应用前景^[21]。MXene具有以下特性,呈现出优异的光热转换能力,在太阳能光热蒸水领域引起广泛关注,并取得了丰硕的研究成果。(1)优异的电磁波吸收能力。MXene可对光能进行有效吸收和利用,这是实现光热转换的前提和关键。二维MXene纳米片存在多重内反射行为,可实现对入射光的高效吸收与耗散;其表面官能团可诱导形成局域偶极子,进而有利于对穿透片层组织的入射能量进行再吸收。上述效应间协同作用,有利于实现入射能量的充分衰减。(2)MXene继承了MAX相的类金属性质,表现出与金属材料相似的等离子体响应,其光热转换机理遵循局域表面等离子体共振效应。具体而言,当光波入射在MXene与空气介质交界面处,MXene表面的自由电子会发生集体振荡,尤其当自由电子振荡频率与入射光频率匹配时,会发生集体共振,此时电磁场会被压缩局域在MXene表面的一个狭小空间并得到显著增强,进而产生大量热量,实现高效光热转换。

图2为MXene光热蒸水特性分析^[8,22-25]。2017年, Wang团队^[8]首次报道了 Ti_3C_2 MXene材料用于太阳光热蒸水领域的开创性研究工作。设计了一种液滴光热测试系统(图2(a)),测得 Ti_3C_2 MXene材料内部的光热转换效率接近100%;基于上述优异的光热特性,在1个标准太阳光强辐(1 sun,单位为 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)照度下, Ti_3C_2 MXene薄膜能够快速升温至75 $^\circ\text{C}$,光蒸水效率高达84%(聚苯乙烯泡沫作为隔热层),成为当时该领域已报道的光蒸水性能最优的一种光热转换材料。该工作充分表明MXene是一类非常有前景的光热转换材料并启发后续更多的关于MXene太阳能利用的研究工作。近来, Zhang等^[22]利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene优越的光热转换特性和高导电性,制备了一种MXene修饰的聚偏二氟乙烯光热复合膜(photothermal polyvinylidene fluoride membrane, PM-PVDF),将其应用于膜蒸馏中显著提高了蒸气渗透通量。该工作首先利用了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的高导电性,使用静电喷雾方法将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene牢固锚定在PVDF蒸馏膜

上,在此过程中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 进行自组装形成了均匀分布的聚合物纳米球分级结构。值得注意的是, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 形貌结构的改变可将其固有的亲水性逆转变为超疏水性(图 2(b)),进而为其应用在膜蒸馏并有效抵抗膜污染提供了可能。所得超疏水 PM-PVDF 在膜蒸馏过程中,可持续稳定且高效地吸

收太阳能,并将光能转换为热能以补偿水-蒸气连续转变而导致的进料侧热损耗。如图 2(c),(d)所示,在太阳照射下,PM-PVDF 温度迅速升高,温度趋于稳定在 $\approx 90^\circ\text{C}$,展现出非常优异的光热转换性能。鉴于此,与传统 PVDF 蒸馏膜相比,其平均淡水产率提高了 88%。

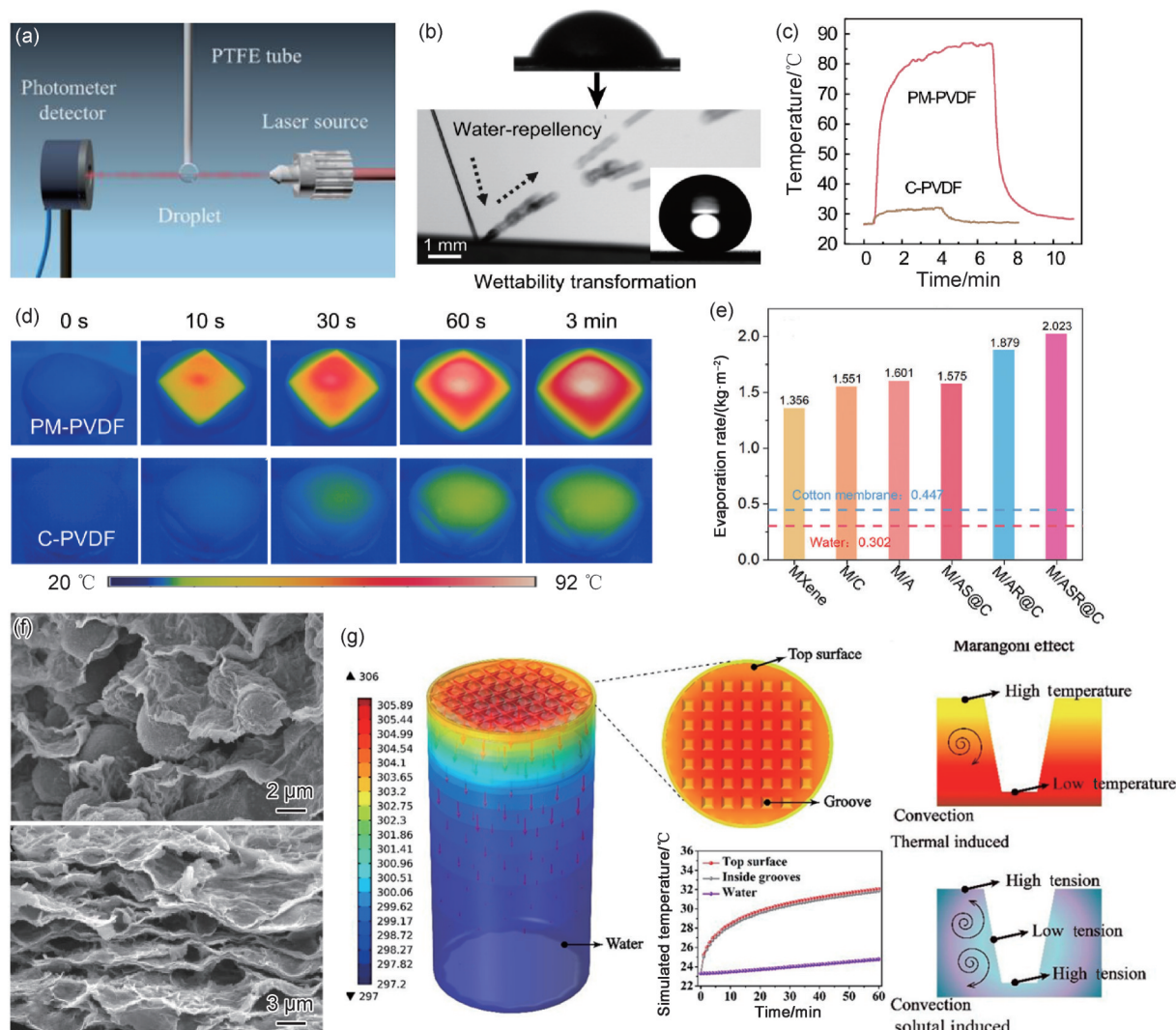


图 2 MXene 光热蒸水特性分析

(a)液滴光热转换实验装置图^[8]; (b)MXene 自组装前后接触角变化情况^[22]; (c),(d)光热升降温曲线和相应的红外热成像照片^[22]; (e)不同样品的蒸水速率^[23]; (f)三维 Ti_3C_2 MXene 泡沫去除模板前后的 SEM 图^[24]; (g)温度分布数值模拟和 Marangoni 效应, 蒸发面表面温度分布及 1 h 内模拟温度变化曲线^[25]

Fig.2 Analysis of the photothermal water evaporation characteristics of MXene

(a)setup for droplet-based light-to-heat conversion experiment^[8]; (b)contact angles of MXene at the initial state and after self-assembly engineering^[22]; (c),(d)surface temperature change profiles as a function of time and the corresponding IR thermal images^[22]; (e)calculated evaporation rates of the samples^[23]; (f)SEM images of three-dimensional (3D) MXene foam before and after removal of template^[24]; (g)numerical simulation of temperature contour distribution and Marangoni effect, solar evaporation surface temperature of the as-prepared sample, and time-dependent simulated temperature result of the sample in 1 h^[25]

虽然前期在理论和实验层面已证明 MXene 具有较好的光热转换效率,但是单一的 MXene 材料在光热蒸水应用领域仍然面临着一些严重挑战。例如,在制

备光热薄膜时,二维 MXene 纳米片由于范德瓦耳斯力、氢键等层间较强作用会不可避免地发生堆叠,形成较为密实的二维堆砌结构,阻碍水的持续性传输以

及水蒸气的快速逸出,最终将显著影响光蒸水速率。上述本征结构特性及其相应缺陷,限制了单一MXene材料在光蒸水领域的广泛应用。

鉴于MXene超高的比表面积、丰富的表面基团,其既可作为载体平台,在表面组装修饰其他组分以提高光吸收,还可将MXene构筑成三维立体多孔结构以促进水蒸发^[26]。例如,将MXene与贵金属纳米颗粒^[27-28]、还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)^[29-32]、碳纳米管^[33]和无机半导体^[34-35]等进行复合,所得MXene复合材料已在光热蒸水领域展现出较为广阔的应用前景。Kang等^[23]在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene上原位负载了具有特殊核壳结构的 $\text{Au}@\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 纳米颗粒并进行光热蒸水性能研究。由于三种组分(MXene、Au和 Cu_{2-x}S)的局域表面等离子体共振效应发生了强耦合,MXene/ $\text{Au}@\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 复合材料的共振强度和宽光谱吸收能力均得到了显著增强。进一步,当MXene/ $\text{Au}@\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 的组成优化为MXene、Au纳米球 $@\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 和Au纳米棒 $@\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 三者共混物(M/ASR@C)时,相应M/ASR@C的太阳光吸收和光热转换能力最优。研究表明,在808 nm激光照射下,M/ASR@C展现出优异的光热转换能力;同时,M/ASR@C薄膜在紫外到近红外宽谱区域都呈现出较强的光吸收能力,太阳光吸收率高达96%以上。得益于三组分形成的光-热耦合协同作用,所得蒸发膜在1 sun光强辐照下,光蒸水速率高达 $2.023 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (图2(e)),计算得其光热转换效率为96.1%。上述优异的光热蒸水性能主要得益于MXene、Au、 Cu_{2-x}S 三者产生的协同等离子体吸收和高效光-热效应。

除了对MXene表面进行修饰,还可通过调控MXene纳米片的三维结构来提高光蒸水速率^[36-38]。Niu等^[24]提出一种以 Ti_3C_2 MXene为基材制备三维多孔泡沫结构来有效促进水在MXene表面高效传输以及蒸发的策略。以聚苯乙烯甲醛球为模板,利用负电位 Ti_3C_2 MXene会优先在正电位聚苯乙烯甲醛球表面发生自组装特性,并通过控制模板用量,获得了具有丰富大孔结构和大量褶皱微形貌的三维 Ti_3C_2 MXene泡沫。研究表明,通过适当地增加模板用量,可有效增大MXene纳米片层的层间距,并形成丰富的大孔和微褶皱(图2(f));在1 sun光强照射下,三维 Ti_3C_2 MXene泡沫的光蒸水速率和光热转换效率分别可达 $1.54 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和87.1%,相较二维纳米片薄膜相,其蒸水速率提高了近60%。

三维气凝胶、水凝胶由于自身的多孔结构,在太阳光全谱吸收、水快速供应、水蒸气快速逸出等方面表现突出,尤其是水凝胶不仅能够显著降低水在蒸发

过程中的焓变,而且可以诱导独特的马兰戈尼效应,有利于实现更高效的光热水蒸发^[39]。Wang等^[40]在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene表面修饰Ag纳米颗粒和聚多巴胺(polydopamine, PDA)后,以壳聚糖作为聚合物网络制备了一种MXene基气凝胶,该气凝胶具有相互联通的孔结构、良好的润湿性以及优异的光热转换能力,在1 sun光强辐照下,蒸水速率高达 $2.31 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,光热转换效率为90.8%。

An团队^[41]利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene优异的光热特性,以聚乙烯醇作为聚合物基质,吡啶作为交联剂设计了一种三维MXene基水凝胶。由于水凝胶可产生具有低蒸发焓的中间水,在1 sun光强照射下,该三维水凝胶的蒸水速率高达 $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,是二维MXene薄膜蒸水速率的1.5倍,光热转换效率为73.5%。Yang团队^[25]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene与rGO超分散在聚乙烯醇/壳聚糖聚合物骨架中,获得了MXene/rGO水凝胶,显著降低了水的气化焓。进一步地,在MXene/rGO水凝胶表面设计构建了凹金字塔型微结构,这不仅增强了MXene/rGO水凝胶对太阳光的高效捕获,而且诱导产生了马兰戈尼效应。马兰戈尼效应主要包括两种类型:热马兰戈尼效应和溶质马兰戈尼效应,二者分别由温度梯度和表面张力梯度所引起。如图2(g)所示,对于MXene/rGO水凝胶,因其表面和凹槽接收到的太阳光强度不同,不仅产生了温度梯度而且还产生了张力梯度,因而形成了强烈的马兰戈尼对流效应,有效促进了蒸发界面处的水流动。在1 sun光强辐照下,MXene/rGO水凝胶的蒸水速率高达 $3.62 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,光热转换效率为91%。

综上,目前用于太阳能光热蒸水的MXene材料主要是 Ti_3C_2 MXene基复合材料,而从维度层面来看,主要包括二维MXene复合膜、三维MXene多孔泡沫、气凝胶以及水凝胶等。然而, Ti_3C_2 MXene基材料用于光热蒸水领域仍存在较大的发展空间,例如易团聚自堆积、稳定性较差且中间水含量较低等,上述问题在光热蒸水领域实现商业化应用前必须得到有效解决。

2.2 光热催化

光催化是一种将太阳能转化为化学能的绿色生产方式,但其往往转化效率较低;相比之下,热催化方式转化效率较高,但能量输入较大,显著增加了生产成本和二氧化碳排放。因此,将光催化与热催化相结合的光热催化技术能够充分发挥二者的优势,是一种极具发展前景的新兴绿色生产方式,引起了学术界和产业界的高度关注。

得益于表面丰富的官能团和过渡金属缺陷位点,

MXene材料被赋予优异的导电性、自还原性、电磁波吸收特性和出色的光热转化性能,有望成为理想的光热催化体系之一。MXene材料通常呈现窄带隙半导体特性,因此MXene在光热催化领域展示出潜在的应用前景,但其光催化活性仍然受限于光生电子和空穴的快速复合。事实上,MXene基催化剂实际性能往往取决于其特殊的结构和组成,手风琴状微结构促使MXene纳米片具有超高的比表面积,且其表面含有丰富且可调谐的功能性官能团,不仅可提供丰富的生长位点、促进反应物分子的吸附,而且有利于晶体的空间限域生长^[42]。因此,基于MXene上述特性,可在其材料表面负载其他组分构筑异质结,这样既可以达到抑制光生电子和空穴快速复合(促进载流子分离)的目的,又可以提高活性位点的分散稳定性,以显著促进光催化表面反应过程^[43-44]。另外,根据反应动力学可知,MXene独特的光致热特性和局域表面等离子体共振效应可以在光热过程中形成高温,有利于显著提高光催化反应速率,从而有望达到最优化的光催化效果。

近年来,将光热效应与光催化过程耦合,构筑双功能MXene复合材料以有效提高全光谱太阳能利用效率,已成为该领域的重要研究方向。Yang团队^[45]将钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSC)与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene相复合,制得一种零维LSC修饰的MXene/LSC纳米异质结,并将其分散锚定在壳聚糖/聚乙烯醇聚合物网络结构中得到MXene/LSC水凝胶(图3(a))。由于超高比表面积、局域表面等离子体共振效应和丰富的活性位点, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene材料不仅可作为一种理想的光热转换载体平台促进水蒸发,而且有利于精准调控LSC晶体的空间限域生长;同时,零维LSC纳米晶具有窄带隙和特殊晶体结构特征,能够吸收短波长光子产生活性氧化物种,用于催化降解水体中的有机污染物。在1 sun光强辐照下,MXene/LSC复合凝胶的光热作用促使催化体系温度升高(图3(b)),有效加速了光催化反应过程,如图3(c),(d)所示,具有光热效应的催化体系均表现出更高的光降解速率。此外,光生载流子迁移率的提高有利于促进能量转化与热效应增强,进一步提高光热转换效率,最终实现光热和光催化协同效应。实验结果表明,在 $1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 太阳光照射下,MXene/LSC水凝胶的光热转换效率可达到92.3%,光降解盐酸四环素效率高达97.2%,并在海水、工业废水以及强酸、强碱等苛刻条件下均表现出优异的结构和运行稳定性。

若在MXene表面原位修饰贵金属纳米颗粒,可实现同时增强表面等离子体效应和促进电子空穴对有

效分离的目的。基于此,Li等^[46]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene材料用于协同去除废水中的 Ag^+ 和有机污染物,实现了光热和光催化协同作用,其具体反应机理如图3(e)所示。在可见光照射下,光致电子转移到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的导带上,还原了 Ag^+ ,促使Ag纳米颗粒均匀沉积在MXene纳米片表面。Ag纳米颗粒的负载提高了材料的导电性并促进了光生电荷的有效分离,有利于加速 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的形成,进而促进了有机污染物罗丹明B的氧化降解。进一步地,Ag纳米颗粒的表面等离子体共振效应显著增强了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的光吸收和光热转换能力,光热效应产生的高温有效促进了光催化反应,从而实现了金属离子的高效回收和有机污染物罗丹明B的协同去除。

Wu等^[47]使用吸附还原法将钌(Ru)团簇催化剂负载在 Mo_2TiC_2 MXene表面,实现了“3H”(高活性、高选择性和高稳定性)的光热逆水煤气催化转化。所得Ru/ Mo_2TiC_2 微形貌和结构如图3(f)所示,Ru团簇在 Mo_2TiC_2 MXene表面具有很好的分散性,并通过界面结构分析推测Ru团簇在 Mo_2TiC_2 MXene表面形成了金属/氧化物/MXene界面结构,实现了Ru团簇原位高效牢固锚定。光吸收和光热催化实验结果如图3(g),(h)所示,与MXene负载Ru颗粒催化剂(Ru-NP/ Mo_2TiC_2)和二氧化硅负载Ru团簇催化剂(Ru/ SiO_2)相比,在相同的光照条件下,Ru/ Mo_2TiC_2 催化剂具有最佳的光热逆水煤气催化性能。这主要是由于MXene提高了Ru团簇催化剂的光热转换性能(图3(i))。进一步地,循环测试结果如图3(j)所示,Ru/ Mo_2TiC_2 催化活性随反应时间的延长未出现明显下降,表明Ru/ Mo_2TiC_2 具有较好的光热催化稳定性。这一工作充分展现出了太阳能光热驱动的高效金属团簇催化剂的巨大应用潜力。

综上,单一MXene在光热催化领域的应用主要是发挥电子捕获阱、增强光吸收以及稳定金属颗粒等作用,但以MXene(尤其是 Ti_3C_2 MXene)为单一催化剂时的活性较低,因此利用 Ti_3C_2 MXene的自还原特性将金属单质或者双金属原位锚定在其表面协同强化局域表面等离子体共振效应,可有效强化金属单质的分散稳定性并同步活化反应物效率。此外,也可以将 Ti_3C_2 MXene与半导体复合构筑肖特基结,有效促进MXene的热载流子分离效率并同步增加MXene表面还原电子浓度,从而有望显著改善单一MXene活性低的问题。

2.3 光热杀菌

鉴于抗生素的多重耐药性,非抗生素依赖型杀菌/抗菌策略在抗感染治疗中发挥着至关重要的作

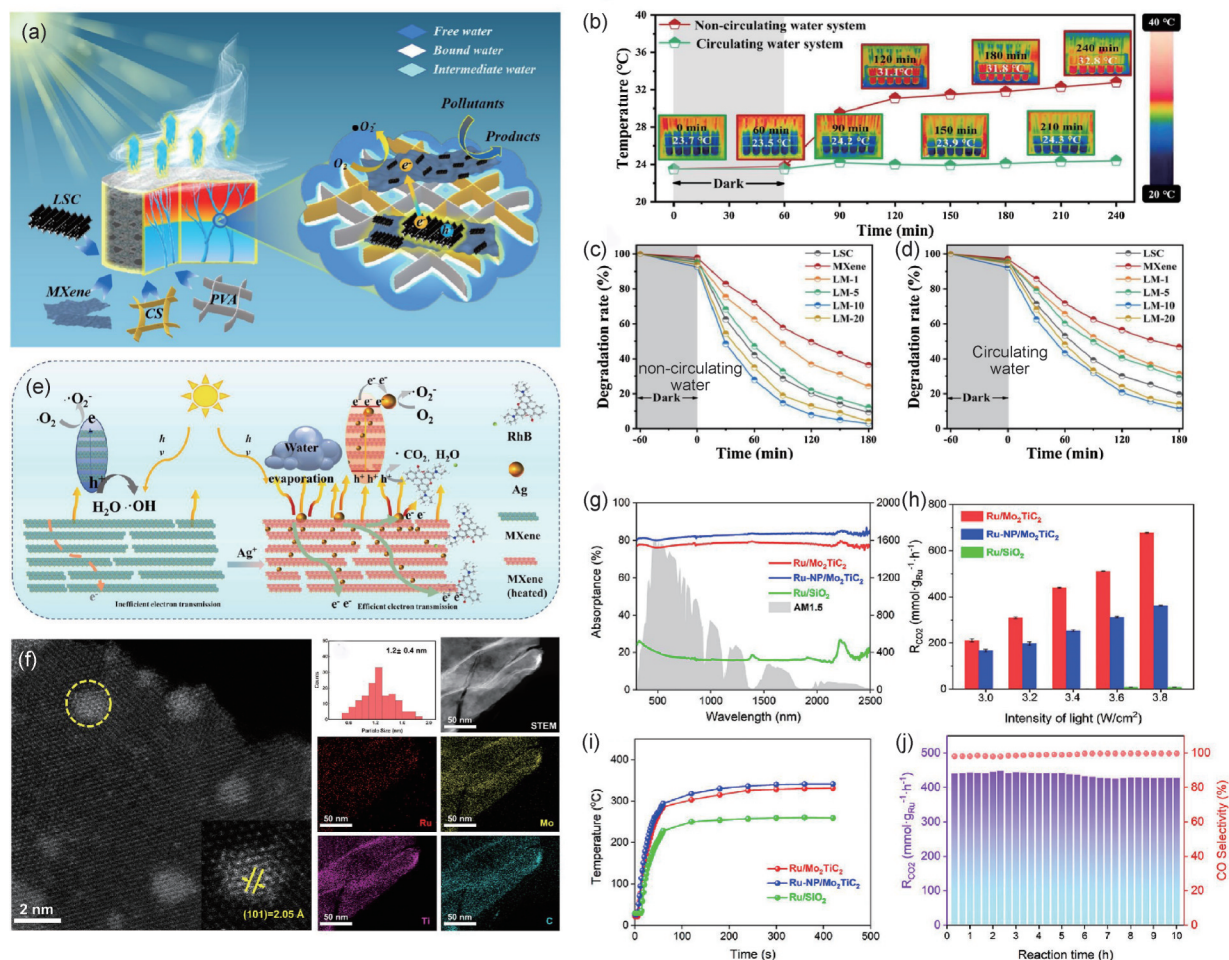


图3 MXene光热催化特性分析

(a) MXene/LSC水凝胶光热蒸水和光催化降解污染物示意图^[45]; (b)在 $1.0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 太阳光照射光降解过程中, MXene/LSC的表面升温曲线和红外热成像照片^[45]; (c), (d)无循环水和有循环水条件下四环素降解效果图^[45]; (e) MXene膜用于回收 Ag^+ 和去除罗丹明B的光热协同催化效应示意图^[46]; (f) Ru/Mo₂TiC₂暗场扫描透射电子显微镜及其元素分布图^[47]; (g)漫反射光谱^[47]; (h)不同光照强度下的光热催化活性^[47]; (i), (j)在 $3.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下的表面升温曲线及循环稳定性测试^[47]

Fig.3 Analysis of the photothermal catalytic characteristics of MXene

(a) schematic illustration of MXene/LSC hydrogels for solar steam generation and photocatalytic pollutant degradation^[45]; (b) surface temperature profiles and IR images of MXene/LSC under $1.0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ irradiation during photodegradation^[45]; (c), (d) photodegradation of TC under non-circulating and circulating water conditions^[45]; (e) schematic showing the photocatalytic-photothermal synergistic effect of MXene membrane for the recovery of Ag^+ ions and removal of rhodamine B^[46]; (f) dark-field scanning transmission electron microscopy and elemental mappings of Ru/Mo₂TiC₂^[47]; (g) diffuse reflectance spectra^[47]; (h) photothermal catalytic activity under different illumination conditions^[47]; (i), (j) surface temperature profiles under the illumination of $3.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ and cycling stability property^[47]

用。MXene基纳米材料以其良好的生物相容性、超高的纵横比和优异的光热转换效率等优势,在光热杀菌领域展现出可观的应用前景^[48]。目前大部分研究工作主要集中在提高MXene材料在近红外波段的光热响应能力以及设计合成光热促进的酶催化协同体系。例如,将Au纳米颗粒负载在MXene表面,Yu等^[49]制备了一种Ti₃C₂T_x MXene-Au纳米复合材料用于实现快速细胞检测和光热杀菌。如图4(a)中TEM图和紫外-可见吸收光谱图所示,Au纳米粒子负载在Ti₃C₂T_x表面,显著增强了对近红外区的吸收,这主要得益于

Ti₃C₂T_x MXene和Au纳米颗粒局域表面等离子体共振协同作用。实验结果表明,在近红外光照射下,Ti₃C₂T_x MXene-Au复合材料对革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌枯草芽孢杆菌的灭活率分别达到99.2%和接近100%(图4(b)),这主要是由于Ti₃C₂T_x MXene-Au复合材料在近红外光照射下所产生的强烈光热效应(高温)会严重破坏细胞膜的完整性所致。

He等^[50]将Pt负载于V₂C MXene表面,显著增强了其在NIR-II的光吸收能力(图4(c), (d))。如图4(e)所示,在1064 nm激光照射下($1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$),Pt-V₂C

MXene的光热转换效率(59.6%)明显高于 V_2C MXene(29.4%)。同时,增强的光热效应可促进纳米酶催化过程;如图4(f)所示,在动物体内的研究中,Pt- V_2C MXene可有效清除皮下脓肿和细菌性角膜炎深层组织中的耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(methicillin-resistant staphylococcus aureus, MRSA)。

Sun团队^[51]基于 Ti_3C_2 MXene的优异光热特性,提出了一种通过激光照射来增强溶菌酶杀菌效果的策略。他们首先使用PDA来化学修饰MXene表面,进一步强化光热效果和稳定性,同时将溶菌酶(lysozyme, Lyso)固定在MXene@PDA的表面。如图4(g)所示,在808 nm激光照射下,MXene@PDA@Lyso(M@P@Lyso)分散液的温度得到有效提升,显著优于单一MXene分散液。此外,得益于MXene@PDA优异的光热效应,Lyso的生物催化活性得到进一步提高。在激光照射下,M@P@Lyso对MRSA的杀死率可高达约98%(图4(h)),处理后的细菌形貌如图4(i)所示。由测试结果清晰可见,单独Lyso对细菌的破坏并不明显,而经M@P@Lyso处理后的细菌表面发生明显的收缩和溶解。这主要归因于M@P@Lyso的光热效应、纳米片尖锐边缘的物理切割以及Lyso的生物杀菌活性等之间的协同作用。这项工作提出了一种利用光热效应来调控生物酶活性以实现高效杀菌的方法,打开了MXene在杀菌领域应用的新思路。

Yang等^[52]基于带正电的龙脑聚合物对细菌细胞膜的靶向作用以及MXene优异的光热效应,开发了一种具有靶向光热杀菌的复合材料。修饰后的MXene能够在近红外光下有效消除耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。Meng等^[53]通过将金属有机物纳米酶(Fe metal-organic frameworks, Fe-MOF)负载在 Ti_3C_2 MXene表面,成功设计合成了一种局域表面等离子体/光热协同增强体外抗菌治疗的复合纳米酶。在近红外光照射下,MXene发生局域表面等离子体共振产生热电子,这些热电子可以转移到Fe-MOF表面,促进芬顿反应产生羟基自由基,有效清除细菌,从而实现光增强催化的体外抗菌治疗。此外,在上述过程中MXene产生的局域高温,也会促进细胞膜结构的消融,导致病原细菌死亡。因此,通过构筑等离子体与光热协同增强的 Ti_3C_2 MXene/Fe-MOF复合纳米酶,可以实现高效的抗菌治疗效果,并能够有效促进感染创面的愈合。

综上,具有“纳米热刀片”特性的MXene材料通过破坏细胞膜的物理效应、通过产生活性氧化物质的氧化应激化学效应以及通过光热协同产生的高温效应可表现出优异的抗菌特性。然而,目前MXene材料的

抗菌活性仅在有限种类细菌中得到有效证实,其对其其他类型细菌以及抗生素耐药菌的普适杀菌/抗菌性还有待进一步深入研究和讨论。此外,基于丰富的官能团和超大的比表面积,MXene可作为酶固定载体平台,但相关的抗菌应用鲜有报道,后续相应研究亟须跟进。

2.4 光热治疗

二维超薄MXene纳米片在近红外一区、二区均具有很强的光吸收和光热转换能力(具有生物穿透性和治疗深度优势),同时还具有丰富的活性位点、良好的生物相容性和亲水性等优点,因此,MXene作为光热剂,在治疗深层肿瘤方面显示出了巨大的潜力(图5)^[54-55]。Tang等^[56]通过调节阴离子优化了 Ti_3C_2 的电子结构,如图5(a)所示,随着N元素含量的增加,其对近红外光特别是近红外二区的光吸收能力显著增强,其中含氮量高的 $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ 表现出更高的消光系数($43.5 L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$,图5(b));在强度为 $1.0 W \cdot cm^{-2}$ 的1064 nm激光照射下, $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ 、 $Ti_3C_{1.83}N_{0.17}$ 、 Ti_3C_2 薄膜的温度分别升高了110、46、26 °C(图5(c));低浓度 $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ ($5 mg \cdot kg^{-1}$)光热转换系数高达12.0%,而 Ti_3C_2 仅为5.2%,证明阴离子调控能够高效地增强材料在近红外二区的光响应能力。进一步,用牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)修饰 $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ 后,所制备的 $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ -BSA复合材料不仅展现出了良好的光热效应、水分散性和生物相容性,而且在低剂量下实现了对体外和体内4T1肿瘤高效的光热消融。如图5(d),(e)所示,仅 $10 mg \cdot kg^{-1}$ 剂量的 $Ti_3C_{1.23}N_{0.77}$ 就可实现肿瘤的完全愈合,而相同剂量的 Ti_3C_2 治疗效果不佳。这主要是因为电负性更强的N元素的电子注入强化了MXene局域表面等离子体共振,进而增强了近红外吸收^[57]。

因MXene表面具有丰富且可调谐的官能团,所以可把其作为载体平台,在其表面负载具有肿瘤酶催化治疗功能的化学或者生物组分,实现近红外光触发的药物释放,获得更好的肿瘤细胞光热和酶催化协同杀伤效果^[5]。Zhu等^[58]通过在二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene表面修饰Pt纳米颗粒和聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG),制备了一种可生物降解的 $Ti_3C_2T_x$ -Pt-PEG人工纳米酶。Pt纳米颗粒与肿瘤微环境中的过氧化氢(H_2O_2)作用,可产生剧毒的羟基自由基($\cdot OH$),实现对肿瘤细胞的杀伤;同时, $Ti_3C_2T_x$ MXene优异的光热效应所形成的局域高温,不仅能够高效地杀伤肿瘤细胞,而且可以显著提高Pt纳米颗粒催化 H_2O_2 的活性。实验结果表明,在1064 nm激光照射下, $Ti_3C_2T_x$ -Pt-PEG在近红外光二区明显抑制了肿瘤细胞增长,同时对主要器官没有明显的毒性,表现出了优异的光热治

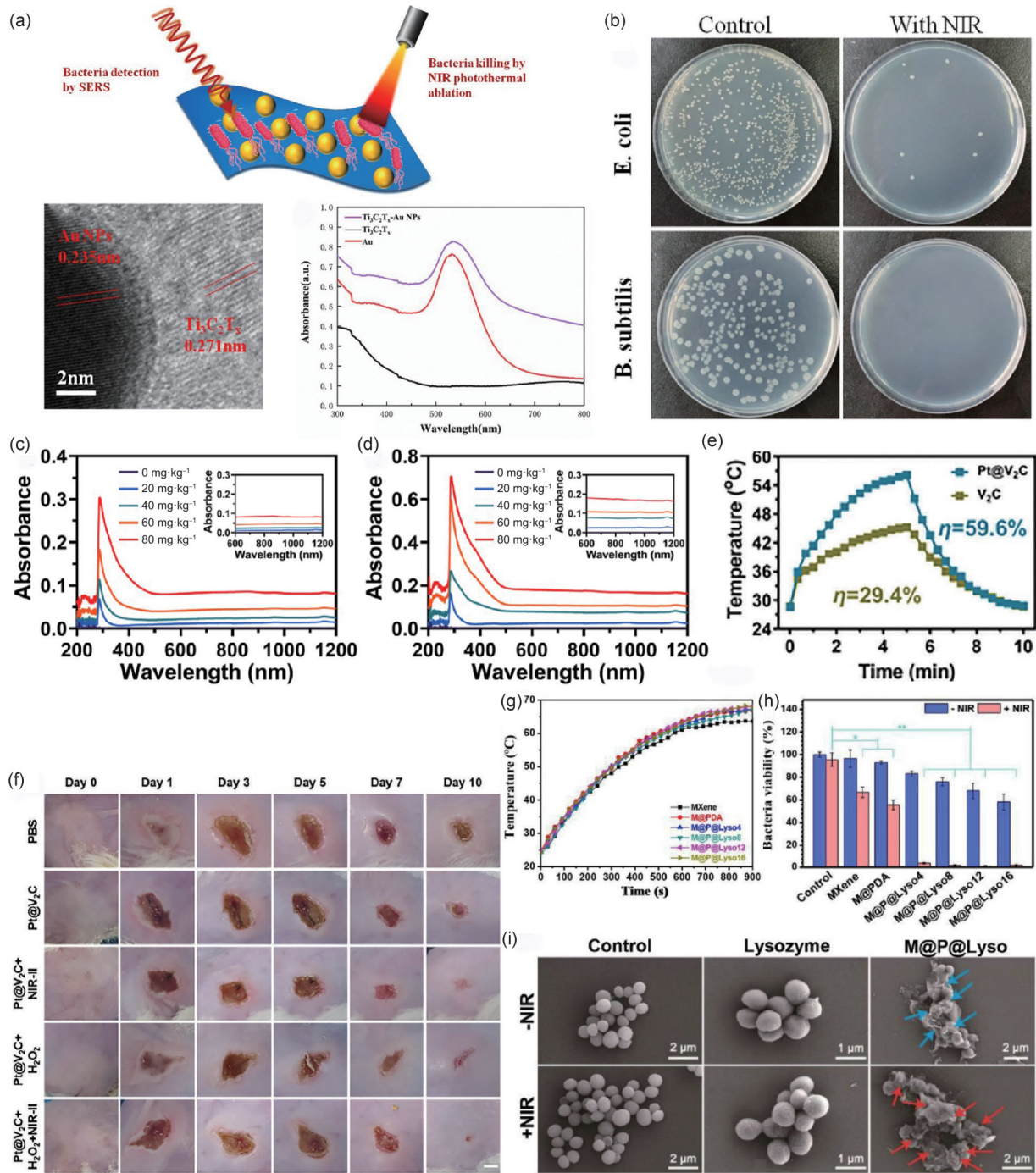


图4 MXene光热杀菌特性分析

- (a) Ti₃C₂T_x-Au 杀菌示意图,透射电镜图和紫外-可见光谱图^[49]; (b) 近红外辐射下,大肠杆菌和枯草芽孢杆菌形成菌落的照片 (808 nm, 2.0 W·cm⁻², 8 min)^[49]; (c), (d) 不同浓度的 V₂C MXene 和 Pt@V₂C MXene 紫外-可见-近红外吸收光谱图^[50]; (e) V₂C MXene 和 Pt@V₂C MXene 溶液的光热升降温曲线^[50]; (f) 各治疗组体内脓肿愈合照片,比例尺 5 mm^[50]; (g) 不同样品的光热升温曲线 (50 mg·kg⁻¹, 808 nm, 2.0 W·cm⁻²)^[51]; (h) 不同处理后, MRSA 的杀菌活力, 磷酸盐缓冲液作为对照组^[51]; (i) 不同处理后, MRSA 的 SEM 图^[51]

Fig. 4 Analysis of the photothermal sterilization characteristics of MXene

- (a) schematic showing the Ti₃C₂T_x-Au for antibacterial, TEM image and UV-vis (UV-vis) spectra of Ti₃C₂T_x-Au^[49]; (b) photographs of bacterial colonies formed by *E. coli* and *B. subtilis* with NIR irradiation (808 nm laser, 2.0 W·cm⁻², 8 min)^[49]; (c), (d) UV-vis-NIR absorption spectra of V₂C MXene and Pt@V₂C MXene at different concentrations^[50]; (e) raising and falling temperature curves of V₂C MXene and Pt@V₂C MXene aqueous solution^[50]; (f) corresponding traces of abscess healing for each treatment group *in vivo*^[50]; (g) photothermal curves of aqueous suspensions (50 mg·kg⁻¹, 808 nm laser, 2.0 W·cm⁻²)^[51]; (h) bactericidal viability of MRSA after different treatments^[51], PBS was used as the control group; (i) SEM images of MRSA with different treatments^[51]

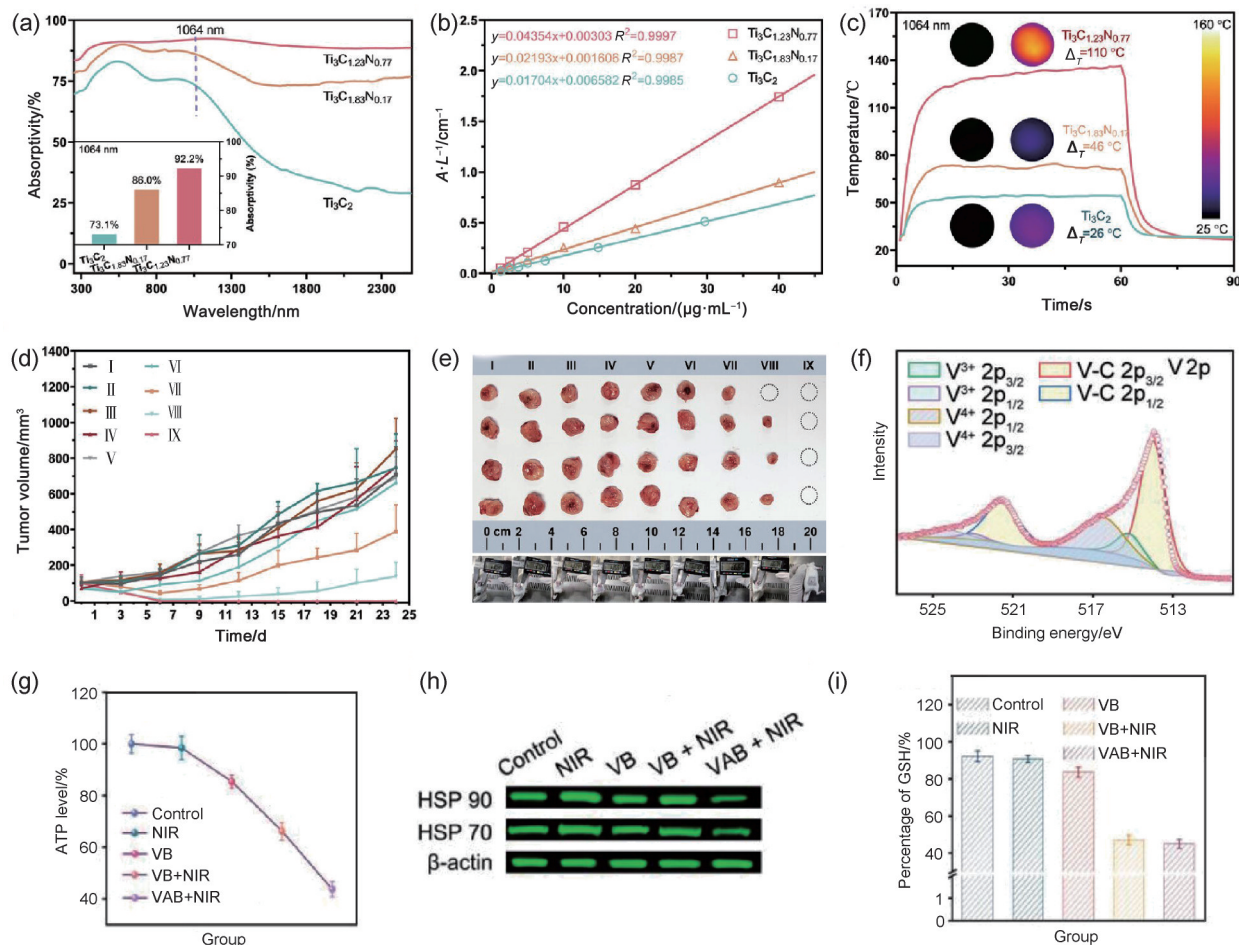


图 5 MXene 光热治疗特性分析

(a) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ 和 Ti_3C_2 紫外可见近红外吸收光谱, 内插图是 1064 nm 处的吸收光谱^[56]; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ 、 Ti_3C_2 溶液的吸附强度^[56]; (c) 在近红外激光下 (1064 nm, $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ 、 Ti_3C_2 薄膜的温度变化曲线^[56]; (d) 编号为 I~IX 小鼠肿瘤 24 天体积变化 ((I) PBS, (II) 仅 Ti_3C_2 -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (III) 仅 $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (IV) 仅 $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (V) PBS+1064 nm laser, (VI) Ti_3C_2 -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser, (VII) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser, (VIII) $2 \times \text{Ti}_3\text{C}_2$ -BSA ($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser 和 (IX) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser)^[56]; (e) 治疗 24 天后的 4T1 肿瘤和荷瘤小鼠的照片^[56]; (f) $\text{V}_4\text{C}_3/\text{ATO}@\text{BSA}$ 中 V 2p XPS 高分辨谱^[5]; (g) 不同处理后的细胞内 ATP 水平, 数据表示为平均值 $\pm$ 标准差 ($n=3$)^[5]; (h) 4T1 细胞中 HSPs 表达的蛋白质印迹分析^[5]; (i) 不同处理后的细胞内 GSH 水平, 数据表示为平均值 $\pm$ 标准差 ($n=3$)^[5]

Fig.5 Analysis of the photothermal therapy characteristics of MXene

(a) UV-vis-NIR light absorption spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$, $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$, and Ti_3C_2 ^[56], the inset image is absorption spectra at 1064 nm; (b) normalized adsorption intensity over the length of the cell of aqueous solution of $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$, $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$, and Ti_3C_2 ^[56]; (c) temperature variation curves of $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$, $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$, and Ti_3C_2 films upon NIR laser (1064 nm, $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[56]; (d) tumor volume of the mice group of I-IX mice after 24 d therapy^[56] ((I) PBS, (II) Ti_3C_2 -BSA only ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (III) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ -BSA only ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (IV) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ -BSA only ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), (V) PBS+1064 nm laser, (VI) Ti_3C_2 -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser, (VII) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.83}\text{N}_{0.17}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser, (VIII) $2 \times \text{Ti}_3\text{C}_2$ -BSA ($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser, and (IX) $\text{Ti}_3\text{C}_{1.23}\text{N}_{0.77}$ -BSA ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)+1064 nm laser); (e) photographs of 4T1-tumor and tumor-bearing mice after 24 d treatments^[56]; (f) V 2p XPS high-resolution spectra for $\text{V}_4\text{C}_3/\text{ATO}@\text{BSA}$ ^[5]; (g) intracellular ATP levels after different treatments, data are presented as mean $\pm$ S.D. ($n=3$)^[5]; (h) western blotting analysis of the expression of the HSPs in 4T1 cells^[5]; (i) intracellular GSH levels after different treatments, data are presented as mean $\pm$ S.D. ($n=3$)^[5]

疗和光热促进酶催化治疗的协同效应, 进而显著提高了抗肿瘤效果。随后, 又将二维钒基 MXene V_4C_3 和抗生素阿托伐醌 (atovaquone, ATO) 成功负载到具有生物相容性的 BSA 载体平台上, 制备了一种 BSA 包裹的 MXene $\text{V}_4\text{C}_3/\text{ATO}$ (记为: $\text{V}_4\text{C}_3/\text{ATO}@\text{BSA}$), 用于

ATO 增强的纳米酶催化/光热治疗^[5]。混合钒价态的 MXene V_4C_3 ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, 图 5(f)) 提供可调的氧化还原活性和良好的类过氧化物酶活性。在肿瘤的微环境中, BSA 中的二硫键能够对过量的谷胱甘肽 (glutathione, GSH) 做出响应, 释放出 V_4C_3 和 ATO, 进而

实现靶向治疗。在近红外光照射下, V_4C_3 MXene 产生强烈的光热效应, 不仅可杀死肿瘤细胞, 而且可有效提高类过氧化物酶的催化活性。如图 5(g) 所示, 在 808 nm 激光照射下, V_4C_3 /ATO@BSA 可有效抑制 ATP 的合成, ATP 水平最低仅为 40%。此外, 释放的 ATO 有效降低了氧消耗, 并通过抑制 ATP 合成以阻断热休克蛋白(heat shock proteins, HSPs)的表达(图 5(h)), 有效提升光热治疗效果(光热转化效率达到 61%)。细胞内 GSH 水平如图 5(i) 所示, 与对照组以及 NIR 组相比, V_4C_3 @BSA+NIR 组和 V_4C_3 /ATO@BSA+NIR 组的 GSH 表达水平最低, 表明 V_4C_3 /ATO@BSA 对 GSH 具有消耗能力。在体内实验中, V_4C_3 /ATO@BSA 通过靶向作用可以直达肿瘤部位, 释放 ATO。通过光热效应以及 ATO 增强的纳米酶催化作用, V_4C_3 /ATO@BSA 可显著抑制肿瘤生长。

综上, 肿瘤光热治疗的关键在于筛选高效、安全且可控的纳米光热转换剂。尽管具有光热特性的纳米材料种类繁多, 但部分材料仍存在潜在毒性、生物安全性不足以及反应过程复杂不可控等问题。MXene 具有良好的生物相容性、较大的比表面积、丰富且可调谐的表面官能团、较高的光热转换效率以及相对灵活的制备工艺等优势, 使其在肿瘤治疗领域展现出广阔的应用前景。然而, 在 MXene 进入生物医学实际应用之前, 其生物降解行为、体内代谢路径和长期安全性仍需系统评估。

3 结束语

本文首先概述了 MXene 的主要合成方法。其中, HF 刻蚀 MAX 相仍是目前应用较广泛的制备方式之一; 随着 MXene 电子、物理和光学等性质研究的不断深入, 其合成方法正向温和、绿色和易规模化方向发展, 例如采用酸/氟化物混合体系替代高毒性 HF, 或利用熔融盐等方法刻蚀 MAX 相中的 A 原子层以制备 MXene。随着合成路线的多样化, MXene 表面官能团类型也更加丰富且可调, 相应材料性质随之呈现差异化调控特征。例如, 化学气相沉积法制备的 MXene 通常具有较少结构缺陷, 有利于研究其本征物理、化学以及电子性质; 路易斯酸熔融盐刻蚀所得 MXene 可引入特定表面官能团, 从而赋予其特殊表面性质。同时, MXene 在光热领域的应用不断拓展, 已在光热蒸发、光热催化、光热杀菌和光热治疗等方向展现出重要研究价值。

然而, 目前 MXene 光热相关研究仍以基础研究为主, 面向实际应用仍需重点解决以下问题:

(1) MXene 的相关研究工作主要集中在 Ti_3C_2 MXene, 对其他种类 MXene 的研究报道相对较少, 导致对元素组成变化引发的新型电子结构和光学行为缺乏系统认识;

(2) 需要进一步开展 MXene 在持续光照及复杂应用微环境下的长期稳定性测试与失效机制分析;

(3) 尽管已通过体内和体外实验, 证实了 MXene 的低毒性和良好的生物相容性, 但是 MXene 的长期生物安全性有待进一步评估, 以明确其在生物医用领域的应用可行性;

(4) MXene 的生产成本、规模化制备能力, 以及单层/少层二维 MXene 纳米片和零维 MXene 量子点产率仍需进一步优化, 这在一定程度上制约了其实际应用推进。

总体来看, MXene 作为新型二维纳米材料, 兼具超薄二维结构、超高比表面积、丰富可调表面官能团以及优异的导电性、全光谱捕获能力、亲水性和光热转换特性, 预计将在光热相关基础研究与应用开发中持续受到关注。

参考文献

- [1] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [M]//MXenes. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023: 15-29.
- [2] Wang Z Y, Zhu Y J, Chen Y Q, et al. Bioinspired aerogel with vertically ordered channels and low water evaporation enthalpy for high-efficiency salt-rejecting solar seawater desalination and wastewater purification[J]. Small, 2023, 19(19): 2206917.
- [3] Zhou P L, Zhu Q J, Sun X X, et al. Recent advances in MXene-based membrane for solar-driven interfacial evaporation desalination[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142508.
- [4] Chen L H, Yin M, Xiao C H, et al. MXene-based PCC-IS/M@TiO₂ ternary integrated heterogeneous conjunctiva for efficient interfacial evaporation and photocatalytic degradation[J]. Desalination, 2024, 575: 117312.
- [5] Zhao R X, Zhu Y L, Feng L L, et al. Architecture of vanadium-based MXene dysregulating tumor redox homeostasis for amplified nanzyme catalytic/photothermal therapy[J]. Advanced Materials, 2024, 36(2): 2307115.
- [6] Deng J W, Xian D Y, Cai X P, et al. Surface-engineered vanadium carbide MXenzyme for anti-inflammation and photoenhanced anti-tumor therapy of colon diseases[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(31): 2211846.
- [7] Jin C, Sun D N, Sun Z T, et al. Interfacial engineering of Ni-phytate and $Ti_3C_2T_x$ MXene-sensitized TiO₂ toward enhanced sterilization efficacy under 808 nm NIR light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 330: 122613.
- [8] Li R Y, Zhang L B, Shi L, et al. MXene Ti_3C_2 : an effective 2D light-to-heat conversion material[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3752-3759.

- [9] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [10] Shuck C E, Sarycheva A, Anayee M, et al. Scalable synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene[M]//Gogotsi Y. *MXenes: from discovery to applications of two-dimensional metal carbides and nitrides*. 1st ed. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023: 22.
Shuck C E, Sarycheva A, Anayee M, et al. Scalable synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene[M]//MXenes. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023: 539-560.
- [11] Ghidui 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.
- [12] Peng J H, Chen X Z, Ong W J, et al. Surface and heterointerface engineering of 2D MXenes and their nanocomposites: insights into electro- and photocatalysis[J]. *Chem*, 2019, 5(1): 18-50.
- [13] Liu F F, Zhou A G, Chen J F, et al. Preparation of Ti_3C_2 and Ti_2C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 781-789.
- [14] Li M, Lu J, Luo K, et al. Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11): 4730-4737.
- [15] 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.
- [16] Xu C, Wang L B, Liu Z B, et al. Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1135-1141.
- [17] Wang D, Zhou C K, Filatov A S, et al. Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes[J]. *Science*, 2023, 379(6638): 1242-1247.
- [18] Meng D P, Xu M H, Li S J, et al. Functional MXenes: progress and perspectives on synthetic strategies and structure-property interplay for next-generation technologies[J]. *Small*, 2024, 20(4): 2304483.
- [19] Xiao X, Yu H M, Jin H Y, et al. Salt-templated synthesis of 2D metallic MoN and other nitrides[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2180-2186.
- [20] Wang C D, Shou H W, Chen S M, et al. HCl-based hydrothermal etching strategy toward fluoride-free MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(27): 2101015.
- [21] 修慧娟, 张天聪, 王芝, 等. MXene/CNF/SA 双层光热转化材料的制备及其应用性能研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2023, 41(1): 14-20.
Xiu H J, Zhang T C, Wang Z, et al. Study on preparation and application properties of MXene/CNF/SA bilayer photothermal conversion materials[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2023, 41(1): 14-20.
- [22] Zhang B P, Wong P W, Guo J X, et al. Transforming $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene's intrinsic hydrophilicity into superhydrophobicity for efficient photothermal membrane desalination[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3315.
- [23] Kang H S, Zou J W, Liu Y, et al. Synergistic effect of photothermal conversion in MXene/ $\text{Au}@Cu_{2-x}S$ hybrids for efficient solar water evaporation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2303911.
- [24] Niu C, Yang L J, Sun H X, et al. Three-dimensional macroporous foamy MXene membrane with high efficiency on interfacial evaporation and wastewater purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146522.
- [25] Lu Y, Fan D Q, Wang Y D, et al. Surface patterning of two-dimensional nanostructure-embedded photothermal hydrogels for high-yield solar steam generation[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10366-10376.
- [26] 徐云松, 姚忠平, 赵天琪, 等. MXene/枝状 Co/聚偏氟乙烯复合光热膜制备及其界面蒸发性能[J]. *无机化学学报*, 2022, 38(12): 2423-2432.
Xu Y S, Yao Z P, Zhao T Q, et al. MXene/dendritic Co/polyvinylidene fluoride composite photothermal membrane: preparation and interfacial evaporation properties[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 38(12): 2423-2432.
- [27] Qu W, Zhao H N, Zhang Q, et al. Multifunctional $\text{Au}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ photothermal membrane with antibacterial ability for stable and efficient solar water purification under the full spectrum[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(34): 11372-11387.
- [28] Liu H J, Liu Y, Wang L M, et al. Nanofiber based origami evaporator for multifunctional and omnidirectional solar steam generation[J]. *Carbon*, 2021, 177: 199-206.
- [29] Ming X, Guo A K, Zhang Q, et al. 3D macroscopic graphene oxide/MXene architectures for multifunctional water purification[J]. *Carbon*, 2020, 167: 285-295.
- [30] Ginting R T, Abdullah H, Barus D A, et al. Extremely high-efficiency solar steam generation, robust and scalable photothermal evaporator based on ZIF-67@MXene/rGO decorated rock wool[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(10): 5296-5308.
- [31] Li W, Li X F, Chang W, et al. Vertically aligned reduced graphene oxide/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hybrid hydrogel for highly efficient solar steam generation[J]. *Nano Research*, 2020, 13(11): 3048-3056.
- [32] Wang G, Miao J L, Ma X Y, et al. Robust multifunctional rGO/MXene@PPS fibrous membrane for harsh environmental applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 122014.
- [33] Yang Y W, Han Y, Zhao J Q, et al. 2D/1D MXene/MWCNT hybrid membrane-based evaporator for solar desalination[J]. *Materials*, 2022, 15(3): 929.
- [34] Wang Y J, Nie J L, He Z, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanoflakes embedded with copper indium selenide nanoparticles for desalination and water purification through high-efficiency solar-driven membrane evaporation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(4): 5876-5886.
- [35] Xia W T, Cheng H Y, Zhou S Q, et al. Synergy of copper Selenide/MXenes composite with enhanced solar-driven water evaporation and seawater desalination[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 289-296.
- [36] Jin Y, Gong X L, He Y J, et al. Free-standing and highly tough 3D network of carbon nanotubes and MXene constructed by facile "egg-box" coordination mechanism for high-efficiency solar evaporator[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(24): 2300548.

- [37] Lei Z W, Sun X T, Zhu S F, et al. Nature inspired MXene-decorated 3D honeycomb-fabric architectures toward efficient water desalination and salt harvesting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14:10.
- [38] Fan X Q, Yang Y, Shi X L, et al. A MXene-based hierarchical design enabling highly efficient and stable solar-water desalination with good salt resistance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52):2007110.
- [39] 张蕾, 杜红英, 冯文浩, 等. 基于二维光热材料的界面太阳能光热蒸发系统优化[J]. *化工进展*, 2024, 43(8):4571-4586.
- Zhang L, Du H Y, Feng W H, et al. Optimization of interfacial solar photothermal evaporation system based on two-dimensional photothermal materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(8):4571-4586.
- [40] Wang Y J, Li Y J, Huang Q, et al. Interfacial engineering of MXene-based composite aerogel for high-performance, multifunctional solar steam generator[J]. *Desalination*, 2023, 566:116910.
- [41] Zhang B P, Wong P W, An A K. Photothermally enabled MXene hydrogel membrane with integrated solar-driven evaporation and photodegradation for efficient water purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430:133054.
- [42] 景远聚, 康淳, 林延欣, 等. MXene 基单原子催化剂的制备及其在电催化中的应用[J]. *化学进展*, 2022, 34(11):2373-2385.
- Jing Y J, Kang C, Lin Y X, et al. MXene-based single-atom catalysts: synthesis and electrochemical catalysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(11):2373-2385.
- [43] 张文娟, 寇苗. 二维材料MXene在水处理领域的应用[J]. *材料工程*, 2021, 49(9):14-26.
- Zhang W J, Kou M. Applications of two dimensional material MXene in water treatment[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(9):14-26.
- [44] 李华鹏, 董旭晟, 孙彬, 等. $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 纳米复合材料的可控制备及在光催化和电化学中的应用研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(8):54-62.
- Li H P, Dong X S, Sun B, et al. Research progress on controllable preparation of $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ nanocomposites and applications in photocatalysis and electrochemistry[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(8):54-62.
- [45] Fan D Q, Lu Y, Zhang H, et al. Synergy of photocatalysis and photothermal effect in integrated 0D perovskite oxide/2D MXene heterostructures for simultaneous water purification and solar steam generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295:120285.
- [46] Zhang Q X, Zhang Z P, Zhao D Y, et al. Synergistic photocatalytic-photothermal contribution enhanced by recovered Ag^+ ions on MXene membrane for organic pollutant removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320:122009.
- [47] Wu Z Y, Shen J H, Li C R, et al. Mo_2TiC_2 MXene-supported Ru clusters for efficient photothermal reverse water-gas shift[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(2):1550-1559.
- [48] 周璇, 郑云飞, 贾婧林, 等. 新型二维层状纳米材料的抗菌研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(1):55-64.
- Zhou X, Zheng Y F, Jia Q L, et al. Advances in antibacterial research based on two-dimensional nano-materials [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(1):55-64.
- [49] Yu Z Z, Jiang L, Liu R Y, et al. Versatile self-assembled MXene-Au nanocomposites for SERS detection of bacteria, antibacterial and photothermal sterilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131914.
- Yu Z Z, Jiang L, Liu R Y, et al. Versatile self-assembled MXene-Au nanocomposites for SERS detection of bacteria, antibacterial and photothermal sterilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131914.
- [50] He X J, Lv Y, Lin Y L, et al. Platinum nanoparticles regulated V_2C MXene nanoplateforms with NIR-II enhanced nanozyme effect for photothermal and chemodynamic anti-infective therapy [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(25):2400366.
- [51] Zhang D R, Huang L J, Sun D W, et al. Bio-interface engineering of MXene nanosheets with immobilized lysozyme for light-enhanced enzymatic inactivation of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452:139078.
- [52] Yang L, Chen S Y, Wei H X, et al. Low-temperature photothermal therapy based on borneol-containing polymer-modified MXene nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40):45178-45188.
- [53] Zhao X P, Chen Y, Niu R X, et al. NIR plasmonic nanozymes: synergistic enhancement mechanism and multi-modal anti-infection applications of MXene/MOFs [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8):2307839.
- [54] 白志强, 赵璐, 白云峰, 等. MXenes 的制备、性质及其在肿瘤诊疗中的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(4):361-375.
- Bai Z Q, Zhao L, Bai Y F, et al. Research progress on MXenes: preparation, property and application in tumor theranostics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(4):361-375.
- [55] 李建凤, 赵璐, 白云峰, 等. MXenes 用于近红外二区肿瘤光热诊疗的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(8):4026-4038.
- Li J F, Zhao L, Bai Y F, et al. Research progress of MXenes for second near-infrared window photothermal diagnosis and therapy of tumors [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(8):4026-4038.
- [56] Tang X F, Zhu Y H, Duan D L, et al. Anionic solid solution MXene for low-dosage NIR-II tumor photothermal therapy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(42):2305965.
- [57] Zhu Y H, Tang X F, Liu Q, et al. Metallic carbonitride MXene based photonic hyperthermia for tumor therapy[J]. *Small*, 2022, 18(22):2200646.
- [58] Zhu Y L, Wang Z, Zhao R X, et al. Pt decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene with NIR-II light amplified nanozyme catalytic activity for efficient phototheranostics[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2):3105-3118.

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52202124, 52502267); 结冰与防除冰全国重点实验室开放课题(IADL20240106)

收稿日期: 2024-04-11; 录用日期: 2024-04-26

通讯作者: 曹宁宁(1991—), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事跨尺度全频谱光学材料构筑及其多场景应用研究, 联系地址: 吉林省长春市吉林大学中心校区材料科学与工程学院(130022), E-mail: CaoNN@jlu.edu.cn

(本文责编: 齐 新)