

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

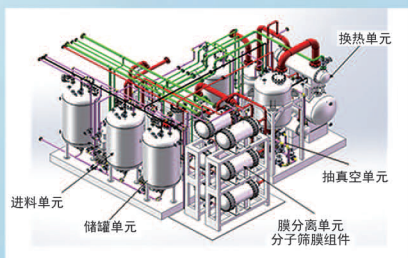
《精细化工[®]》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

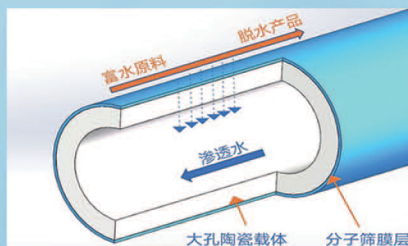


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

综述

聚合物基 MXene 光热复合材料的应用研究进展

马莉¹, 马建中^{2,3,4*}, 张雷^{2,3,4*}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 过渡金属碳/氮化物 (MXene) 是一种新兴的二维纳米材料, 具有组成可调、结构可控和优异的光热转换性能。MXene 可吸收太阳光, 并将其高效转换为热能, 为太阳能的有效利用提供了新途径。将 MXene 加入聚合物基体中, 不仅可赋予聚合物基复合材料优异的光热性能, 而且可提升 MXene 的稳定性。该文总结了 MXene 及聚合物基 MXene 光热复合材料的制备方法, 介绍了聚合物基 MXene 光热复合材料的光热转换机理, 综述了聚合物基 MXene 光热复合材料在海水淡化、个人热管理、光热抗菌和光热治疗方面的应用研究进展; 针对聚合物基 MXene 光热复合材料在实际应用中所面临的 MXene 难以绿色安全生产、易氧化和在聚合物基体中分散性差等挑战, 对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: MXene; 聚合物基光热复合材料; 光热转换机理; 应用研究; 前景展望

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0728-12

Application progress on polymer-based MXene photothermal composites

MA Li¹, MA Jianzhong^{2,3,4*}, ZHANG Lei^{2,3,4*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Transition metal carbon/nitride (MXene) is a newly developed two-dimensional nanomaterial with tunable composition, controllable structure, and excellent photothermal conversion properties. MXene provides a new way for effective utilization of solar energy due to its sunlight absorption and efficient photothermal conversion performance. Incorporation of MXene into polymer matrix leads to excellent photothermal properties as well as stability enhancement and has been widely investigated. Here, the preparation methods of MXene and polymer-based MXene photothermal composites were summarized, followed by introduction on their photothermal conversion mechanism. The application progress on polymer-based MXene photothermal composites in seawater desalination, personal thermal management, photothermal antibiosis, and photothermal therapy was further summarized. The future development directions of polymer-based MXene photothermal composites was discussed in response to the existing application challenges including the difficulty in green and safe production of MXene, the susceptibility to oxidization, and the poor dispersibility in the polymer matrix.

Key words: MXene; polymer-based photothermal composites; photothermal conversion mechanism; applied research; prospects

收稿日期: 2023-07-18; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230590

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52073164)

作者简介: 马莉 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 2821163446@qq.com。联系人: 马建中 (1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 张雷 (1989—), 男, 博士, E-mail: zhangleisust417@163.com。

二维纳米材料因高比表面积、独特的物理化学性质,在过去的十几年中受到了广泛的关注。新兴的二维过渡金属材料碳/氮化物(MXene),自2011年被NAGUIB等^[1]发现以来,其优异的光热转换性能、大比表面积、高导电性等特性,引起了研究者的兴趣。MXene的结构通式为 $M_{n+1}X_nT_x$,其中M表示前和后过渡金属,X表示C或N,T表示末端基团,为一OH、—F、—O等官能团,通常 $n=1、2$ 和 3 , x 为表面官能团的数量^[2]。选择性刻蚀三元碳/氮化物(MAX)相的A层原子,是制备MXene最常用的方法,其中A表示A族元素,主要为ⅢA族和ⅣA族元素^[3]。MXene的结构和其前驱体MAX相的结构息息相关,迄今为止报道的MAX相已超过70种,使MXene具有丰富的化学结构,从而在多个领域具有广泛的应用前景,特别是在涉及光能和热能转换的领域。研究表明,MXene可吸收太阳光并高效转换为热能^[4],为太阳能的高效利用提供了新思路。但是,MXene也存在在水/氧环境下稳定性差^[5-7]等难题,阻碍了它的实际应用。基于以上原因,有研究者提出将MXene与无机或有机材料复合,制备MXene复合材料,以提高MXene的稳定性。目前,MXene已成功地与金属、碳纳米管、石墨烯、金属氧化物、纳米球和聚合物^[8-12]等多种类型的材料复合,其中聚合物因其制备成本低、功能可调等优点,被广泛用于制备MXene基复合材料。

基于此,本文介绍聚合物基MXene光热复合材料的光热转换机理及其应用研究进展,具体介绍MXene及聚合物基MXene光热复合材料的制备方法,分析不同光热材料的光热转换机理,总结聚合物基MXene光热复合材料在海水淡化^[13]、个人热管理^[14]、

光热抗菌^[15]和光热治疗^[16]等方面的应用研究进展。

1 MXene的制备方法

目前,MXene的制备方法主要分为2种:自上而下法和自下而上法。自上而下法是通过物理或化学方法,将大尺寸的MAX相经过刻蚀过程,制备出小尺寸的MXene;自下而上法是将碳、N₂、甲烷、钼、钛等较小尺寸的原子、分子或纳米粒子作为前体,通过一系列相互作用,构筑出尺寸相对较大的MXene。

1.1 自上而下法

自上而下法采用刻蚀剂刻蚀MAX相的A层原子,得到多层MXene^[17];再通过超声、插层插层或其他机械作用进一步剥离多层MXene,制备出单层或单层MXene,是目前制备MXene最常用的方法。以Ti₃C₂T_x为例,NAGUIB等^[18]在室温下通过氢氟酸(HF)选择性刻蚀Ti₃AlC₂的Al层原子,然后用去离子水多次洗涤悬浮液,通过离心获得多层Ti₃C₂T_x(图1a)。HF刻蚀法操作简单、选择性高、反应温度低,适合刻蚀大多数含Al的MAX相和部分非MAX。但HF具有毒性和强腐蚀性,对人体和环境有害,操作时存在安全隐患,因此,尝试采用更温和、环保和安全的刻蚀剂替代HF。GHIDIU等^[19]选择LiF和HCl的混合溶液原位生成的HF作为刻蚀剂,在35℃下反应24h,获得缺陷较少的Ti₃C₂(图1b)。HALIM等^[20]发现,弱酸性的含氟盐溶液也可以作为刻蚀剂制备MXene,且不会产生有害气体(图1c)。URBANKOWSKI等^[21]利用LiF、NaF和KF的混合盐,在550℃下熔融刻蚀Ti₄AlN₃0.5h,首次得到氮化MXene,即Ti₄N₃T_x(图1d),表明熔融盐具有刻蚀MAX相制备氮化MXene的能力。

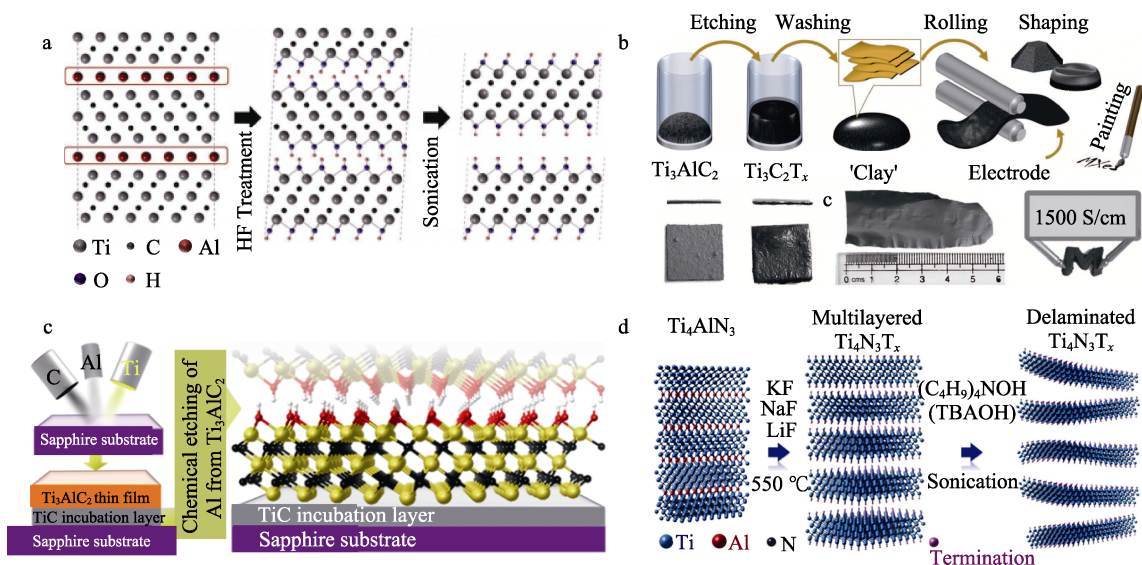


图1 不同刻蚀剂选择性刻蚀MAX相示意图: HF(a)^[18]; LiF和HCl混合溶液(b)^[19];弱酸性含氟盐溶液(c)^[20]; LiF、NaF和KF的混合盐(d)^[21]

Fig. 1 Schematic diagram of MAX phase for selective etching of different etchants: HF(a)^[18]; Mixed solution of LiF and HCl(b)^[19]; Weakly acidic fluoride salt solution(c)^[20]; Mixed salt of LiF, NaF and KF(d)^[21]

如上所述, 虽然使用含 F 的刻蚀剂刻蚀 MAX 相是目前制备 MXene 最有效的方法, 但其对人体和环境危害较大, 并且—F 官能团会对 MXene 的结构完整性产生不利影响, 因此需要开发一种无氟刻蚀剂, 用以去除 MAX 相的 A 层原子。LI 等^[22]使用碱溶液刻蚀 MAX 相获得 MXene。如图 2a 所示, 将 MAX 相浸入浓 NaOH 溶液 (27.5 mol/L) 中, 在 270

°C 下刻蚀 Al 层原子, 得到不含—F 官能团的 MXene, 产率约为 92%。然而, 该法在制备过程中使用的高浓度碱和高温均限制了 MXene 的大规模生产。此外, SUN 等^[23]首次在低浓度 HCl 溶液中通过电化学法刻蚀 Ti₂AlC, 制得表面仅含有—Cl、—O 和—OH 的 MXene, 但得到 MXene 也会产生碳化物衍生碳 (CDC) 沉积层, 导致其产率较低 (图 2b)。

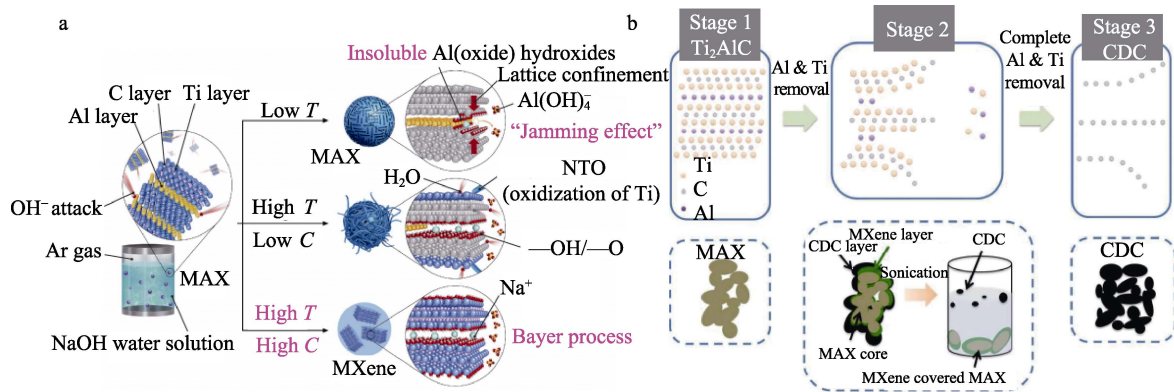


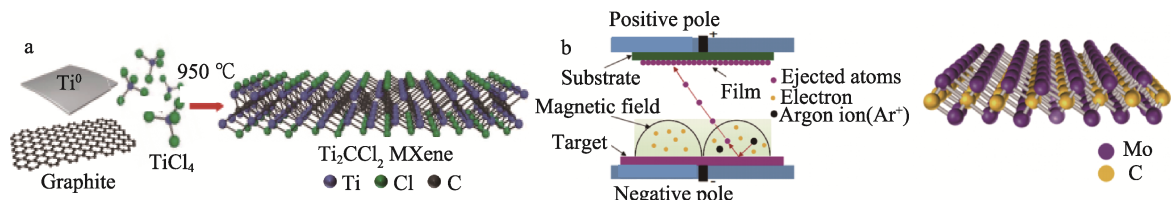
图 2 无氟刻蚀剂刻蚀 MAX 相示意图: 浓 NaOH 溶液 (a)^[22]; 低浓度 HCl 溶液 (b)^[23]

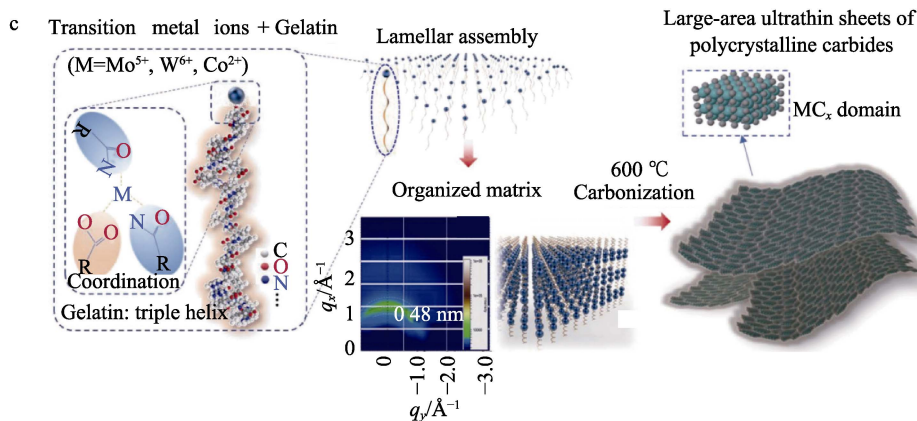
Fig. 2 Schematic diagrams of MAX phase etched by fluorine-free etchant concentrated NaOH solution (a)^[22] and low concentration HCl solution (b)^[23]

1.2 自下而上法

相较于自上而下法, 自下而上法制得的 MXene 表面缺陷较多、结构可控性较差, 但能更精确地控制 MXene 的结构, 减少其表面缺陷。到目前为止, 自下而上法已被广泛用于制备厚度和形貌可控的 MXene, 主要包括化学气相沉积法 (CVD)、磁控溅射沉积法 (MSD)、自组装和模板辅助生长法等。CVD 技术是一种在活性环境中, 气体反应物在气相或气固界面发生化学反应, 生成具有原子或纳米级可控结构材料的技术。XU 等^[24]采用 CVD 法, 以甲烷 (CH₄) 为碳源, 在高于 1085 °C 下, 将 Cu 箔放在 Mo 箔上作为衬底, 制备了厚度为 3~20 nm、横向尺寸 >100 μm 的大比表面积、高质量的二维超薄 α-Mo₂C 晶体, 并且表面无缺陷结构。同时, 通过调整实验参数, 可改变 α-Mo₂C 的厚度、横向尺寸和形貌, 其横向尺寸随生长时间的延长而增大, 成核密度与生长温度成正比。此外, 通过 CVD 法还合成了自上而下法无法制备的含—Cl 端基的碳化 MXene。如 WANG 等^[25]用 CVD 法直接在 Ti 箔表面

上生长 Ti₂CCl₂, 将石墨和四氯化钛 (TiCl₄) 作为碳源和钛源, 在 950 °C 下反应 15 min, 直接合成出 Ti₂CCl₂ (图 3a)。该法为氯化 MXene 的制备提供了新方法, 且比自上而下法原子经济性好。但其在高温、高真空环境下反应, 反应条件苛刻, 限制了其发展。MSD 技术是在目标衬底上直接生长 2D 薄膜的技术。LIU 等^[26]通过 MSD 技术制备了 Mo₂C 晶体。如图 3b 所示, 在真空环境中电离氩气 (Ar), 电离的氩气离子轰击 Mo₂C 靶材, 激发出 Mo₂C 等离子体, 等离子体逐渐沉积在衬底上得到 Mo₂C, 其晶体结构均匀而致密, 厚度和形貌可控, 但反应条件苛刻, 限制了 Mo₂C 的大规模生产。除此之外, 也可采用自组装和模板辅助生长法制备 MXene。如图 3c 所示, ZANG 等^[27]首先通过金属离子 (Mo⁵⁺、W⁶⁺、Co²⁺) 与明胶配位, 制得金属水凝胶, 并将其作为模板, 约束金属离子在其层间的横向转化, 然后通过自组装技术在 600 °C 下对金属水凝胶进行炭化, 制备了具有极低纵横比 (横向尺寸约 100 μm, 厚度约 10 nm) 的超薄 W₂C、Mo₂C、Co₃C 纳米片。





其中: q_x 、 q_y 分别代表平行于入射面和垂直于入射面的散射波, $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$

图3 自上而下法制备 MXene 示意图: 化学气相沉积法 (a)^[25]; 磁控溅射沉积法 (b)^[26]; 自组装和模板辅助生长法 (c)^[27]
Fig. 3 Schematic diagram of MXene preparation by top-down method: Chemical vapor deposition (a)^[25]; Magnetron sputtering deposition (b)^[26]; Self-assembly and template-assisted growth method (c)^[27]

自上而下法可选择不同刻蚀剂刻蚀前驱体 MAX 相, 得到多种 MXene, 是目前制备 MXene 最常用的方法, 但其制得的 MXene 结构可控性差, 表面缺陷多。此外, 刻蚀过程中使用的高浓度酸和强碱对环境存在危害, 进一步制约了其发展。相较于自上而下法, 自下而上法可以精确控制 MXene 的尺寸和形貌, 并可显著减少 MXene 表面的缺陷结构, 但也需在高温条件下进行反应, 能耗高、生产成本低。因此, 开发绿色、低耗能、低成本的 MXene 制备方法, 是未来重要的发展方向。

2 聚合物基 MXene 光热复合材料的制备

MXene 具有优异的光热转换性能, 将 MXene 作为功能填料添加到聚合物基体中, 可得到聚合物基 MXene 光热复合材料。目前, 聚合物基 MXene 光热复合材料的制备方法主要包括物理共混法和原位聚合法等。

2.1 物理共混法

物理共混法通常包括溶液共混法和熔融共混法。溶液共混法是将 MXene 和聚合物分别分散于溶剂中, 再将二者混合, 最后去除溶剂, 制得聚合物基 MXene 光热复合材料。常用的有机溶剂主要包括 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)^[28]、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC)^[29] 和二甲基亚砜 (DMSO)^[30] 等, 其均具有毒性, 并对环境有较大的污染。常用的聚合物主要包括热塑性聚氨酯 (TPU)^[31-32]、聚醚砜 (PES)^[29]、聚乳酸 (PLA)^[33]、聚环氧乙烷 (PEO)^[34]、聚乙烯醇 (PVA)^[35]、聚丙烯酰胺 (PAM)^[36]、聚偏氯乙烯 (PVDF)^[8]、纤维素^[37] 和壳聚糖^[38] 等。WANG 等^[31] 将 MXene 和 TPU 在超声和搅拌的作用下混合均匀, 然后将混合物倒入模具中, 静置去除溶剂, 得到具有优异导热性和力学性能的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TPU}$ 复合材料。LI 等^[35] 将聚氨酯 (PU) 海绵浸入 PVA 和

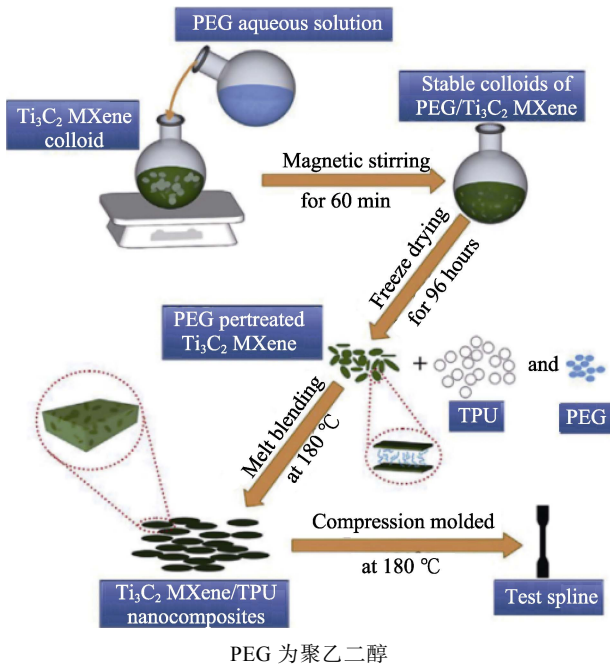
MXene 的混合液中, 制得了具有优异光热性能的 PU-PVA/MXene 复合材料, MXene 的加入提高了 PU 的热稳定性和阻燃性。溶液共混法虽然操作较简单, 但仍存在一些问题, 如要求 MXene 在溶剂中分散性好, 聚合物能溶于溶剂, 而且在后期复合材料成型过程中, 随着溶剂的挥发易形成孔洞结构, 对聚合物的物理机械性能等产生不利影响。

此外, MXene 具有优异的热稳定性, 其热降解温度远高于聚合物, 因此, 也可采用熔融共混法制备聚合物基 MXene 光热复合材料。具体方法是将 MXene 与聚合物的混合物加热至聚合物的熔点之上, 然后在机械搅拌下使 MXene 分散均匀, 最后通过热压或注塑的方式成型, 获得聚合物基 MXene 光热复合材料。该法适用于 MXene 与热塑性聚合物复合, 如 TPU^[39]、聚苯胺 (PANI)^[40]、聚乙烯 (PE)^[41]、聚苯乙烯 (PS)^[42]、PVDF^[43] 等。如图 4 所示, SHENG 等^[39] 将 TPU 与 Ti_3C_2 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融共混, 然后热压成型, 制备出 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TPU}$ 光热复合材料。MXene 的加入不仅赋予了聚合物光热性能, 而且提高了聚合物的热稳定性, 当 MXene 添加量为 0.5% 时 (以 TPU 的质量为基准), 其热降解速率最大处的温度 (T_{max}) 为 $344.8 \text{ }^\circ\text{C}$, 相较纯 TPU 提高了 $20.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 。与溶液共混法相比, 熔融共混法具有不使用有机溶剂、经济环保等优点, 是工业生产的首选方法, 但该方法只适用于热塑性聚合物, 且能耗较大, 这在一定程度上限制了聚合物基 MXene 光热复合材料的制备及应用。

2.2 原位聚合法

原位聚合法是将 MXene 和聚合物单体或预聚体共混, 在引发剂作用下, 通过热、辐射、光、电化学或物理搅拌等方式引发聚合, 制备出聚合物基 MXene 光热复合材料。原位聚合法可显著提高 MXene 在聚合物基体中的分散性, 从而提升复合材料的光

热性能。该法可实现热固性聚合物、含环或杂环聚合物等与 MXene 的复合，例如：聚吡咯 (PPy)^[44]、PAM^[45]、PANI^[46]和聚多巴胺 (PDA)^[47]等，从而突破了熔融共混法只适用于热塑性聚合物的局限性。如图 5 所示，LEI 等^[44]以水为溶剂，将氧化剂 FeCl₃·6H₂O 滴加到吡咯 (Py) 和 MXene 的混合液中，在 2~5 °C 下反应 6 h，制备了 MXene@PPy 复合材料，其具有优异的光热性能。张芮启^[48]将聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 和 MXene 混合物浸入三羟甲基氨基甲烷水溶液中，然后加入盐酸多巴胺，在室温下原位聚合反应 12 h，制得 MXene/PDA@PBAT 光热复合材料 (MPPM)，其光吸收率达 97.07%，在 1000 W/m² 的光照强度下照射 300 s 后，其表面温度达到 79.8 °C，较 PBAT 提高了 56 °C。



PEG 为聚乙二醇

图 4 熔融共混法制备 Ti₃C₂/TPU 复合材料示意图^[39]

Fig. 4 Schematic diagram of Ti₃C₂/TPU composites prepared by melt blending method^[39]

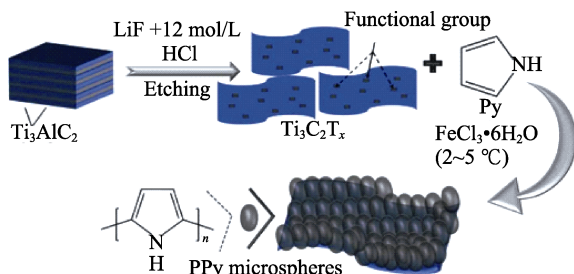


图 5 MXene@PPy 复合材料制备示意图^[44]

Fig. 5 Schematic diagram of process of fabricating MXene@PPy composites^[44]

2.3 其他方法

除物理共混法和原位聚合法外，还可通过真空辅助抽滤法^[49]、层层自组装法^[50]、模板法^[51]等制备聚合物基 MXene 光热复合材料。ZHAO 等^[49]采用真

空辅助抽滤法，将 PDA@MXene 微球沉积在 PVDF 薄膜表面，制备了 PDA@MXene-PVDF 光热复合材料，其光热转换效率达到 85%。SUN 等^[50]将带负电的 Ti₃C₂T_x 静电自组装在带正电的 PS 微球上，制备了高导电性的 MXene@PS 复合材料，电导率达到 1081 S/m，其储能模量较常规方法制备的 MXene@PS 纳米复合材料提高了 56%。CHEN 等^[51]以碳酸氢铵为模板，聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为交联剂，制得 MXene@PVP (MP) 骨架，再将 MP 浸入 PEG 中，得到具有优异光热性能的 MXene@PVP/PEG 复合材料 (MPP)。MPP 在模拟日光下照射 400 s 后表面温度可达 101.6 °C，相较于纯 PEG 提高了 52 °C，光热转换效率可达 96.2%。相比于物理共混法和原位聚合法，真空辅助抽滤法、层层自组装法和模板法可调控聚合物基 MXene 光热复合材料的结构，使 MXene 分布在聚合物基体的表面，接触和吸收更多的光，从而提高其光热性能。

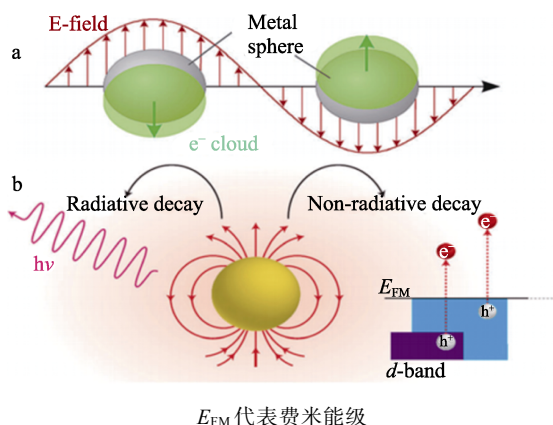
3 聚合物基 MXene 光热复合材料的光热转换机理

3.1 光热基本理论

光热材料是能吸收入射光，并将其转换为热能的一类材料。理想的光热材料应在整个太阳光谱中表现出高效的宽光谱吸收特性和优异的光热转换效率。不同结构的光热转换材料已被广泛研究，如等离子体金属纳米颗粒、半导体、碳纳米材料、MXene、具有共轭或超共轭结构的有机聚合物等。光热材料本身的电子结构或能带结构不同，对电磁辐射和入射光的响应也不同，其光热转换机理也不尽相同。按光热转换机理可分为局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应、电子-空穴对的产生和弛豫、共轭和超共轭效应。

3.1.1 局域表面等离子体共振效应

金、银等金属纳米粒子通常具有独特的 LSPR 效应，即当入射光子频率与金属纳米粒子表面自由电子振动频率一致时，则会在金属-介电界面上产生电荷，电荷产生共振光子，诱导相干振荡^[52]。简单来说，LSPR 效应是入射光的电磁场驱动金属纳米粒子中自由电子的集体振荡。如图 6 所示，等离子体的衰变有 2 种竞争途径：一种是通过再发射光子导致光散射的辐射衰变过程，另一种是由占据态跃迁到未被占据态，激发形成热电子，进而转化为热能的非辐射衰变过程。LSRP 效应诱导产生的光热电子有利于光的吸收，特别是在近红外区，被吸收的太阳能转化为热量，通过晶格振动散失到周围介质中，从而使环境温度升高^[53-56]。



E_{FM} 代表费米能级

图 6 金属纳米粒子经局域表面等离子体共振效应进行光热转换的示意图^[56]

Fig. 6 Schematic diagram of photothermal conversion of metal nanoparticles via localized surface plasmon effect^[56]

3.1.2 电子-空穴对的产生和弛豫

与金属基材料不同, 硫化铜 (CuS)^[57] 和二硫化钼 (MoS₂)^[58] 等半导体材料主要是通过电子-空穴对的产生和弛豫, 将光能转换为热能。半导体的带隙决定了其吸收光的波长范围。如图 7 所示, 当入射光的能量 \geq 半导体的带隙时, 过渡金属离子吸收光子能量, 在价带 (VB) 上的电子被激发, 跃迁到导带 (CB), 在价带上产生电子-空穴对。电子-空穴对弛豫到能带边缘, 以声子的形式释放额外的能量, 通过非辐射衰变转化为热能^[59-63]。但对于宽带隙半导体, 由于大部分被吸收的能量以光子的形式重新发射, 电子-空穴对很容易复合, 从而导致光热转换效率降低。

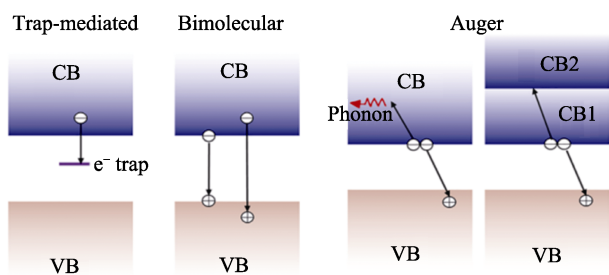


图 7 半导体材料经电子-空穴对的产生与弛豫进行光热转换示意图^[63]

Fig. 7 Schematic diagram of photothermal conversion of semiconductor materials via electron-hole pair generation and relaxation^[63]

3.1.3 共轭和超共轭效应

在共轭体系中, 相邻 π 电子发生重叠或 π 键与 p 轨道电子发生相互作用, 使体系中电子云密度重新分布, 从而产生共轭效应。此外, σ 键的电子与相邻的空轨道或部分填满的 p 轨道之间的相互作用也会导致共轭效应, 即超共轭效应。大多数的碳碳单键

在 σ 成键轨道和 σ^* 反键轨道之间有较强的能隙, 在太阳光照射下不能实现 σ 轨道和 σ^* 轨道的跃迁, 从而无法产生光热效应。由于 π 键比 σ 键弱, 电子可以在较低能量输入下从 π 轨道激发到 π^* 轨道, 从而产生共轭效应。共轭的 π 键会引起吸收光谱的红移, 且随着 π 键的增加, 最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间的能隙减小, 加速电子迁移, 从而产生光热效应。如图 8 所示, 碳纳米管^[63] 和石墨烯^[64] 等碳基纳米材料由于具有共轭结构, 使其在近红外区有很强的光吸收能力, π 轨道上的电子被激发跃迁到 π^* 轨道, 激发态的电子在返回基态时放出热量, 实现光热转换。此外, 一些共轭聚合物, 如 PPy 或 PDA 也具有光热性能, 被激发的电子通过电子-声子耦合从 HOMO 轨道弛豫到 LUMO 轨道, 通过晶格振动使材料宏观温度升高^[65-67]。

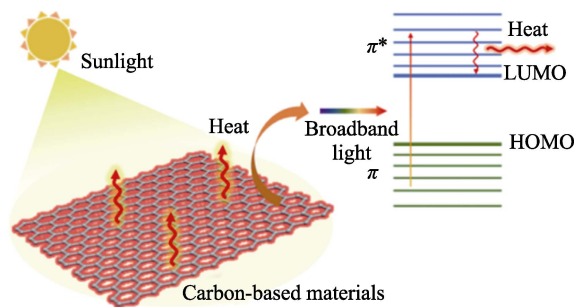


图 8 碳基光热转换材料经共轭或超共轭效应进行光热转换的示意图^[67]

Fig. 8 Schematic diagram of carbon-based photothermal conversion materials for photothermal conversion via conjugation or superconjugation effect^[67]

3.2 聚合物基 MXene 光热复合材料的光热转换机理

FAN 等^[68] 认为, MXene 优异的光热转换性能是因为其具有 LSPR 效应。碳原子并入金属晶格中, 使 MXene 结合了陶瓷和金属的性质, 既具有前驱体 MAX 相的金属特性, 也具有陶瓷的特性, 使 MXene 具有超高的电导率。据报道^[69], MXene 薄膜的电导率可达 14000 S/cm。根据麦克斯韦方程可知, 材料的电导率越高, 其消光系数越高, 电磁波吸收能力越好。优异的电磁波吸收能力是 MXene 实现光热转换的必要条件之一。SHAHZAD 等^[70] 发现, MXene 具有电磁屏蔽效应, 未被反射的电磁波可以通过 MXene 的晶格结构在层间进行多次内部反射, 从而被吸收, 为光热转换奠定基础。为系统讨论 MXene 的光吸收能力, XUAN 等^[71] 基于 Lambert-Beer 定律计算了 MXene 的消光系数, 结果表明, 在 808 nm 处, 其消光系数达到 29.1 L/(g·cm), 远高于氧化石墨烯 (GO) 的消光系数 [3.6 L/(g·cm)], 表明 MXene 具有很强的近红外吸收特性。此外, LI 等^[72] 设计了一种液滴激光加热系统, 在 475 和 785 nm 的激光波长下, 计算了 MXene

的光热转换效率,发现 MXene 具有优异的内部光热转换效率,其内部光热转换效率接近 100%。

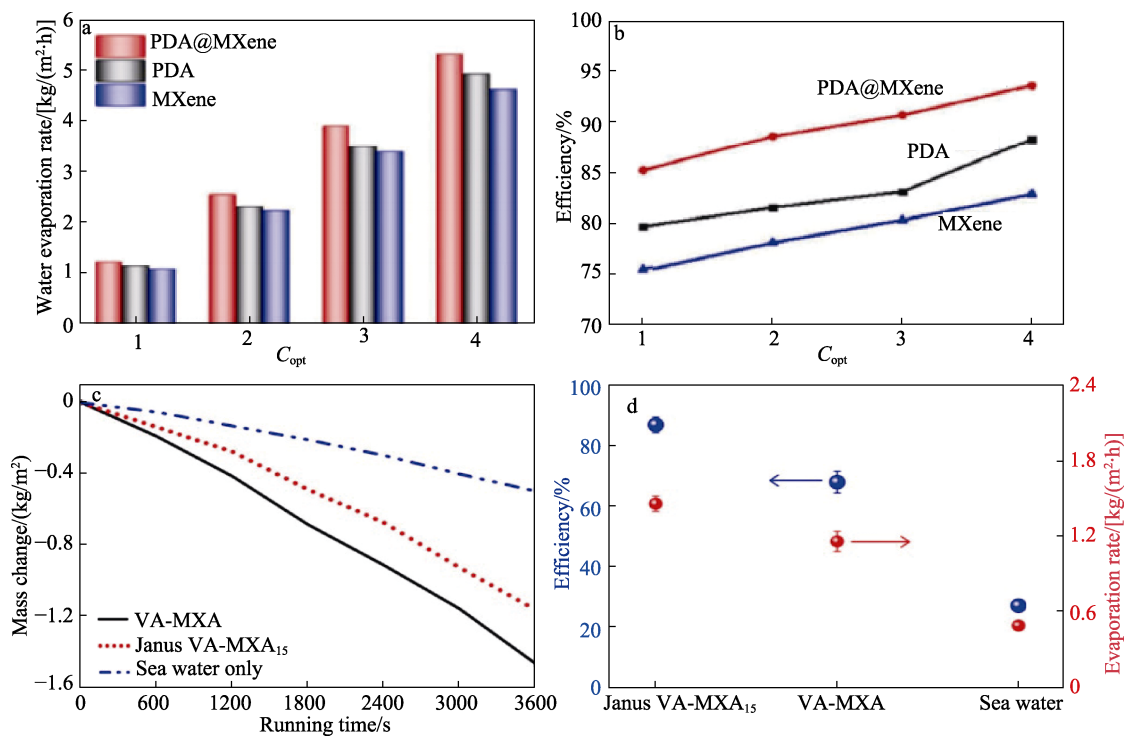
聚合物基 MXene 复合材料的光热转换性能主要得益于 MXene 优异的光热转换性能。其次,具有共轭结构的聚合物也具有光热性能,将其与 MXene 复合,可产生协同光热效果,提升了聚合物基 MXene 复合材料的光热性能。还可将 MXene 与其他光热材料复合,制备复合光热材料,将其作为填料加入聚合物基体中,也可提高聚合物基 MXene 复合材料的光热性能。在光热材料的基础上,还可以对聚合物基 MXene 复合材料的结构进行设计,提高光吸收能力或光热转换效率,进一步提升其光热转换性能。

4 聚合物基 MXene 光热复合材料的应用

MXene 的内部光热转换效率接近 100%,可将入射光高效转换为热能,为绿色、可持续的太阳能高效利用提供新方法和新思路。此外, MXene 的宽光谱吸收特性,其光吸收范围可达近红外区,进一步提高了太阳光的利用率,更好地发挥光热转换作用,使其在海水淡化、个人热管理、光热抗菌和光热治疗等方面有广泛的应用前景。

4.1 海水淡化

太阳能海水淡化是通过太阳能吸收器吸收太阳能,并将其转化为热能,进而产生蒸汽的技术。MXene 因其宽光谱吸收范围、近 100%的内部光热转换效率和阻盐等特性,在太阳能海水淡化领域引起了广泛关注^[73]。ZHAO 等^[49]采用真空辅助抽滤法将 PDA@MXene 微球沉积在 PVDF 薄膜表面,制备了 PDA@MXene-PVDF 光热转换薄膜,用于太阳能海水淡化,并引入圆木片作为隔热泡沫,减少热损失,提高海水蒸发效率。如图 9a、b 所示,在 20 °C 的环境温度下以 1000 W/m² 的太阳光下照射 30 min, PDA@MXene-PVDF 光热转换薄膜的水蒸发速率为 1.276 kg/(m²·h),蒸汽转换效率可达 85.2%。为进一步提高蒸汽转换效率,对光热转换层进行了结构设计,如将其做成三维气凝胶或水凝胶,其丰富的孔道结构,不仅增强了太阳光在光吸收层孔道内的多重反射和吸收,而且利于水向界面的输送。ZHANG 等^[74]采用定向冷冻技术,制备了一种具有 Janus 结构、孔道垂直排列的 MXene 气凝胶(Janus VA-MXA₁₅),经计算其光热转换效率为 87%,在阳光下 15 d 的产水速率约为 1.46 kg/(m²·h),每天从海水中获得的淡水约 35 kg/m² (图 9c、d)。



C_{opt} 为光学浓度; VA-MAX 为垂直排列的 MXene 气凝胶

图 9 在不同太阳光照强度下 PDA@MXene-PVDF 光热转换薄膜的水蒸发速率 (a) 和蒸汽转换效率 (b)^[49]; Janus VA-MXA₁ 处理的海水质量随时间的变化 (c) 和其在 1000 W/m² 日照射下的蒸汽转换效率及光热转换效率 (d)^[74]

Fig. 9 Water evaporation rate (a) and vapor conversion efficiency (b) of PDA@MXene-PVDF film under different solar light intensities^[49]; Mass change of seawater over time (c) and water evaporation rate and corresponding photothermal conversion efficiency of Janus VA-MXA₁₅ under 1000 W/m² illumination (d)^[74]

4.2 个人热管理

个人热管理本质上是热能的利用和管理,包括转换、储存、传导、对流和辐射等过程。高效的热管理对热能的利用至关重要,有助于缓解能源危机和全球变暖。自 MXene 被发现以来,从理论和实验方面逐步探索了 MXene 的热传导、光热转换、电热转换、相变蓄热、热伪装、辐射加热等各种热性能,为热能的高效管理和利用带来了新希望。近几年,可穿戴式加热器得到了广泛的研究, MXene 优越的光热性能使其成为可穿戴式光加热器的替代材料。FAN 等^[75]将质量分数为 0.16% (以 PU 的质量为基准)的 AgNP@MXene 纳米粒子添加到 PU 中,所制备的 AgNP@MXene-PU 纳米复合涂层除保留 PU 涂层高透明度的特性外,还具有优异的光热转换性能和光致愈合能力。如图 10a 所示,在 600 mW/cm^2 的红外光照射下, AgNP@MXene-PU 纳米复合涂层表面温度可达 $142 \text{ }^\circ\text{C}$, 表面的裂纹在 5 min 内完全愈合。SHI

等^[76]利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene 改性聚乙烯纺织品 (nanoPE), 制得的可穿戴 MXene/nanoPE 纺织品能够在室内/室外、白天/夜晚、晴天/阴天等各种复杂多变的环境下精确加热人体。如图 10b 所示, 在外部热源加热条件下, 相较于普通棉布, MXene/nanoPE 纺织品覆盖的皮肤, 其温度提高 $1.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 产生了良好的被动辐射加热效果。由于 MXene 优异的光热转换性能, 还具有优异的主动太阳能加热性能, 晴天时 MXene/nanoPE 纺织品覆盖的皮肤, 其表面的峰值温度可达 $73.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 比 nanoPE 纺织品高 $23.7 \text{ }^\circ\text{C}$; 即使在阴天, MXene/nanoPE 纺织品覆盖的皮肤, 其表面的峰值温度也可达 $54.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 明显优于 nanoPE 纺织品 (图 10c)。考虑到可穿戴加热器在使用过程中的安全性, 将可生物降解海藻酸盐纤维和黏胶纤维混合编织 (FRV/SA), 并利用 MXene 的阻燃性实现了 MXene 改性 FRV/SA 织物的协同阻燃, 提高了可穿戴加热器的安全性^[77]。

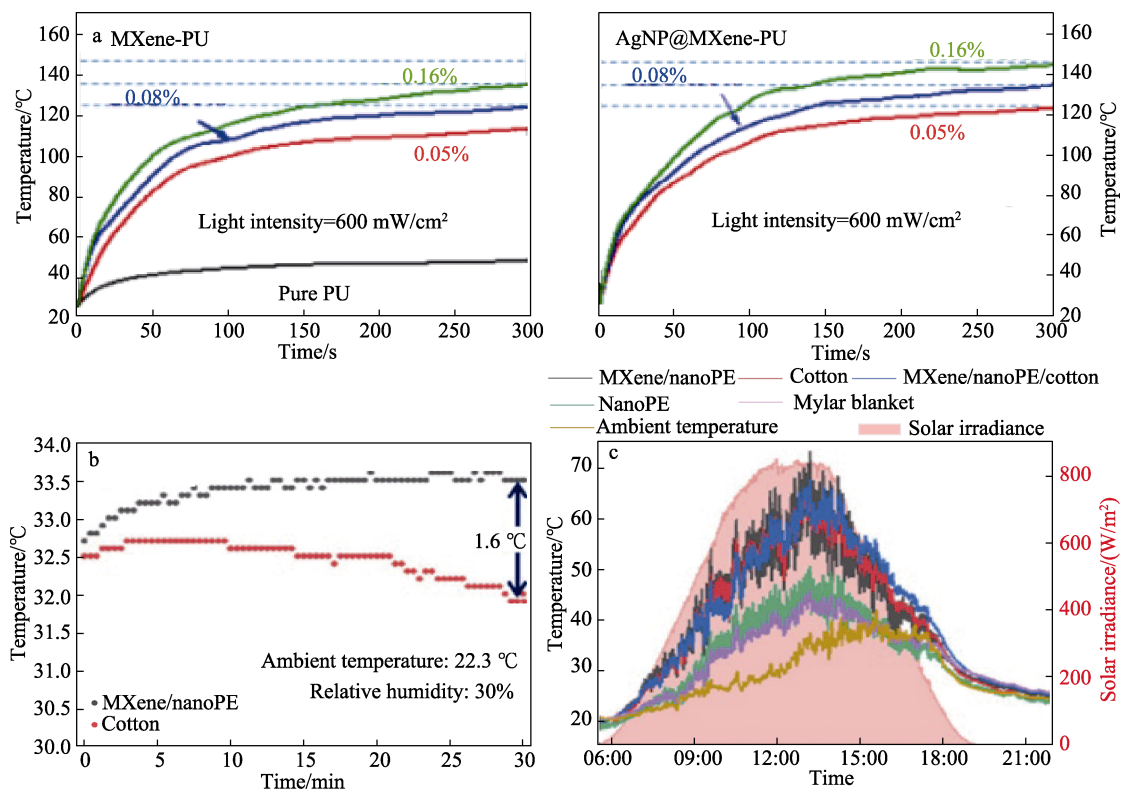


图 10 在 600 mW/cm^2 红外光照射下, $100 \mu\text{m}$ 厚的 MXene-PU (左) 和 AgNP@MXene-PU (右) 复合涂层的温度随时间的变化 (a)^[75]; 用 MXene/nanoPE 覆盖的真实人体皮肤温度 (b); 晴天中, 覆盖不同纺织品的人工皮肤的实时温度 (c)^[76]

Fig. 10 Temperature variation of $100 \mu\text{m}$ thick MXene-PU (left) and AgNP@MXene-PU (right) composite coatings with time under infrared light irradiation at 600 mW/cm^2 (a)^[75]; Temperature of real human skin covered with MXene/nanoPE (b); Real time temperature of artificial skin covered with different textiles on a sunny day (c)^[76]

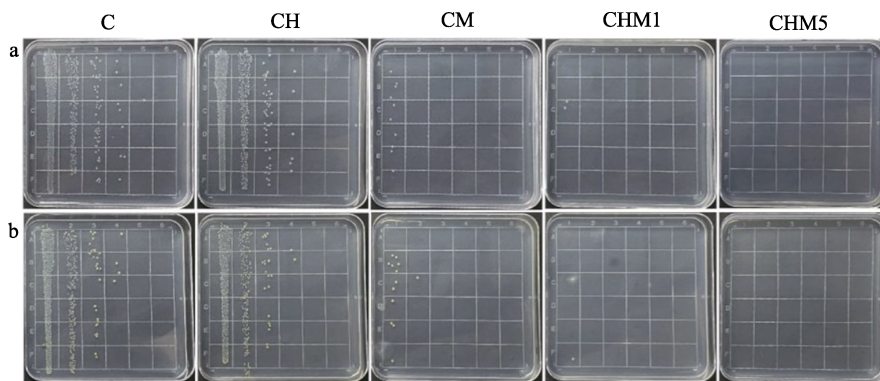
4.3 光热抗菌

MXene 的抗菌机制主要归因于物理接触对细菌结构的破坏作用、光诱导产生活性氧 (ROS) 对细菌的氧化作用和光热效应引起蛋白质变形三方面的

协同作用^[78]。MXene 纳米片表面的亲水性末端基团和表面负电荷使其易黏附在细菌细胞膜表面, 其尖锐的边缘可对细菌细胞膜产生物理切割作用, 引起细胞质内容物的泄漏, 最终导致细菌死亡。由于

MXene 的电子特性，光诱导产生 ROS 也被认为是其具有抗菌性能的原因之一。过量的 ROS 会对微生物中的生物大分子（如脂质、蛋白质和 DNA）以及细胞膜造成氧化损伤，导致线粒体功能障碍，从而引起细菌死亡。此外，MXene 具有优异的光热性能，在光照下，对细菌造成热损伤，也被认为是其抗菌机制之一。MXene 产生的热会破坏细菌的细胞膜，影响膜的通透性和细胞内的稳态^[79-80]，还会使 DNA 和蛋白质变性^[81]，导致细菌失活。YAN 等^[81]采用静电自组装法将 MXene 和壳聚糖季铵盐（HACC）复

合，制备了具有光热抗菌性能的智能织物（CHM）。在 400 mW/cm² 的光照强度下光照 30 s，CHM 表面温度可达 58 °C。据报道^[79]，56 °C 下冠状病毒在 15 min 内就能被迅速灭活，CHM 在日光下照射 30 s 就可达到 56 °C，从而使冠状病毒失活。此外，智能织物在 700 mW/cm² 的光照强度下，光照 5 min，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均接近 100%（图 11）。JIN 等^[82]通过氧化还原-氧化聚合法制备了具有高效光热转换效率的 MXene@AgPd/PDA 复合材料，当其质量浓度为 60 μg/mL 时，对大肠杆菌的抗菌率可达 100%。



其中，C 为空白对照；CH 为仅用 HACC 溶液浸渍的织物；CM 为仅用 MXene 分散液浸渍的织物；CHM1 为用 MXene/HACC 浸渍 1 次的织物；CHM5 为用 MXene/HACC 浸渍 5 次的织物

图 11 大肠杆菌 (a) 及金黄色葡萄球菌 (b) 菌落计数图片^[81]

Fig. 11 Colony count images of *Escherichia coli* (a) and *Staphylococcus aureus* (b)^[81]

4.4 光热治疗

自 2016 年 XUAN 等^[71]将 MXene 用于光热治疗肿瘤以来，MXene 基材料在生物医学方面的应用受到关注。LIN 等^[4]用大豆磷脂（SP）改性 MXene，制得 Ti₃C₂-SP，其在红外区具有显著的光吸收能力，

在质量浓度相对较低时（2.975×10⁻³ μg/mL），在 1.5 W/cm² 的 808 nm 激光照射 6 min 后，其溶液温度可达 57 °C，表现出优异的光热性能。如图 12 所示，在体内实验中，Ti₃C₂-SP 纳米材料对肿瘤表现出明显的光热消融效果。

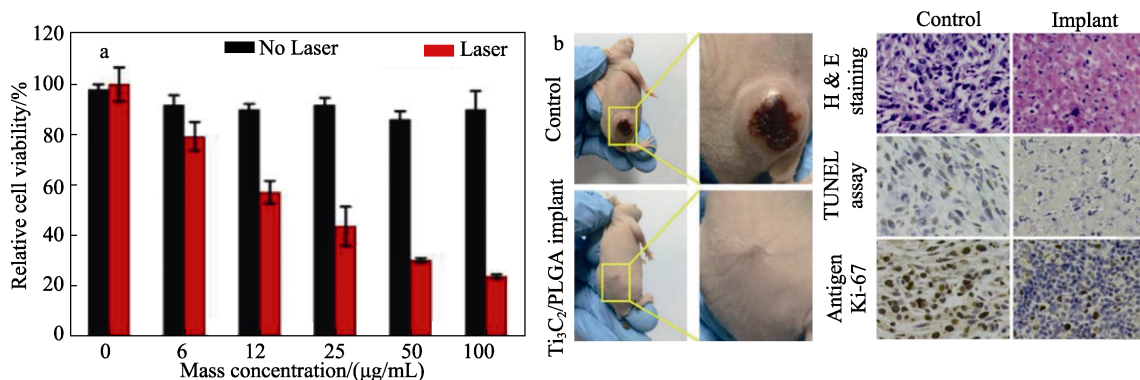


图 12 体外实验：不同浓度 Ti₃C₂-SP 处理后 4T1 细胞（6-硫鸟嘌呤抗性细胞）的相对生存能力（a）；体内实验照片及肿瘤病理学检测（b）^[4]

Fig. 12 *In vitro* experiment: Relative viability of 4T1 cells (6-thioguanin-resistant cells) after treatment with different concentrations of Ti₃C₂-SP (a); *In vivo* experimental photographs and tumor cytopathology tests (b)^[4]

在体内实验中，植入 Ti₃C₂/聚乳酸-羟基乙酸共聚物（PLGA）的小鼠其肿瘤体积明显下降，而对照组小鼠肿瘤生长没有得到明显的抑制。对肿瘤切片进

行苏木精/伊红（H & E）、原位末端转移酶标记技术（TUNEL）和抗原 Ki-67 免疫荧光染色可知，植入 Ti₃C₂/PLGA 的肿瘤细胞出现严重损伤，说明其具有

优异的光热治疗肿瘤效果。YANG 等^[83]采用静电自组装法,将带负电荷的 MXene 纳米片和带正电荷的季铵化丁香酚-聚(*N,N*-二甲基乙基甲基丙烯酸酯) (BPQ) 聚合物复合,制得光热治疗的复合材料 (BPM)。在近红外光照射下, BPM 能够通过靶向光热疗法,有效地消除耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA), 促进伤口的愈合。LIAO 等^[84]采用小尺寸 MXene 纳米片包覆没食子酸酯 (EGCG) 制得 MXene@EGCG 复合材料,其在光热消融肿瘤的同时具有抗炎作用,有望减轻光热疗法诱导的炎症。MXene@EGCG 复合材料在 808 nm 激光照射下光热转换效率高达 29.2%,能显著提高肿瘤在光照下的温度,并能抑制肿瘤细胞中热休克蛋白 (HSPs) 的表达,从而减轻光热疗法 (PTT) 诱导的炎症。

5 结束语与展望

以聚合物为基体,加入具有光热性能的二维材料 MXene,可以显著提高聚合物的光热性能,进而在海水淡化、个人热管理、光热抗菌及光热治疗等领域具有广阔的应用前景。但是,聚合物基 MXene 光热复合材料在工业应用和大规模生产中仍面临诸多挑战,未来应从以下三方面开展研究:

(1) MXene 制备过程的绿色安全化。目前, MXene 的制备方法以自上而下法为主,其刻蚀过程中所使用的刻蚀剂对环境的危害不容忽视,这极大地阻碍了聚合物基 MXene 光热复合材料的大规模生产和应用。因此,发展安全绿色的刻蚀剂,使 MXene 的制备过程更安全、绿色,是未来的发展方向之一。

(2) MXene 在聚合物基体中的稳定性。MXene 的氧化会影响聚合物基 MXene 光热复合材料的光热性能,虽然聚合物基体会减缓 MXene 氧化的程度,但不能完全防止 MXene 的氧化。因此,如何提高 MXene 在聚合物基体中的抗氧化性,对聚合物基 MXene 光热复合材料的实际应用具有重要意义。

(3) MXene 在聚合物基体中的分散性。MXene 由于其表面极性基团的存在而表现出亲水性,而聚合物基体大多为疏水性。因此,提升亲水性 MXene 在疏水性聚合物基体中的分散性,对聚合物基 MXene 光热复合材料规模生产和应用至关重要。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] MAGNUSON M, MATTESINI M. Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 621: 108-130.
- [3] KHAZAEI M, RANJBAR A, ESFARJANI K, *et al.* Insights into exfoliation possibility of MAX phases to MXenes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(13): 8579-8592.
- [4] LIN H, WANG X, YU L, *et al.* Two-dimensional ultrathin MXene ceramic nanosheets for photothermal conversion[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 384-391.
- [5] KUMARI S, AAGAR S, SHARMA A K, *et al.* *In situ* modulation of Al traces and interlayer spacing in $Ti_3C_2T_x$ -A2 MXene: Supercapacitor with ultrahigh capacitance and energy density[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(27): 2200919.
- [6] SOOMRO R A, ZHANG P, FAN B, *et al.* Progression in the oxidation stability of MXenes[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 108.
- [7] CHEN Z (陈珍), MA J Z (马建中), ZHANG W B (张文博), *et al.* Preparation and modification of MXene and its application in functional coatings[J]. *Fine Chemical Industry (精细化工)*, 2022, 39(11): 2172-2183, 2214.
- [8] TSYGANOV A, VIKULOVA M, ARTYUKHOV D, *et al.* Intercalation effects on the dielectric properties of PVDF/ $Ti_3C_2T_x$ MXene nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(8): 1337.
- [9] JI C, WANG Y, YE Z, *et al.* Ice-templated MXene/Ag-epoxy nanocomposites as high-performance thermal management materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24298-24307.
- [10] WANG H, LU R, YAN J, *et al.* Tough and conductive nacre-inspired MXene/epoxy layered bulk nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(9): e202216874.
- [11] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, *et al.* Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1801846.
- [12] ZHAO M Q, TRAINOR N, REN C E, *et al.* Scalable manufacturing of large and flexible sheets of MXene/graphene heterostructures[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(5): 1800639.
- [13] 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.
- [14] ZHAO B, WU H, TIAN Q, *et al.* Laminated MXene foam/cellulose@LDH composite membrane with efficient EMI shielding property for asymmetric personal thermal management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(6): 8751-8760.
- [15] NIE R, SUN Y, LV H, *et al.* 3D printing of MXene composite hydrogel scaffolds for photothermal antibacterial activity and bone regeneration in infected bone defect models[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(22): 8112-8129.
- [16] LU B, HU S, WU D, *et al.* Ionic liquid exfoliated $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets for photoacoustic imaging and synergistic photothermal/chemotherapy of cancer[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(8): 1226-1235.
- [17] MENG W, LIU X, SONG H, *et al.* Advances and challenges in 2D MXenes: From structures to energy storage and conversions[J]. *Nano Today*, 2021, 40: 101273.
- [18] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [19] 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.
- [20] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, *et al.* Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2374-2381.
- [21] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_2N_3 (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [22] LI T, YAO L, LIU Q, *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.

- [23] SUN W, SHAH S A, CHEN Y, *et al.* Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 21663-21668.
- [24] XU C, WANG L, LIU Z, *et al.* Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1135-1141.
- [25] WANG D, ZHOU C, FILATOV A S, *et al.* Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes[J]. *Science*, 2023, 379(6638): 1242-1247.
- [26] LIU S, SHANG S, LV R, *et al.* Molybdenum carbide buried in D-shaped fibers as a novel saturable absorber device for ultrafast photonics applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 19128-19137.
- [27] ZANG X, CHEN W, ZOU X, *et al.* Self-assembly of large-area 2D polycrystalline transition metal carbides for hydrogen electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1805188.
- [28] FENG Y, DENG Q, PENG C, *et al.* An ultrahigh discharged energy density achieved in an inhomogeneous PVDF dielectric composite filled with 2D MXene nanosheets *via* interface engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(48): 13283-13292.
- [29] ZHOU P, WANG T, DU C H, *et al.* Construction of PES mixed matrix membranes incorporating $ZnFe_2O_4@MXene$ composites with high permeability and antifouling performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(4): 110252.
- [30] HAN R, MA X, XIE Y, *et al.* Preparation of a new 2D MXene/PES composite membrane with excellent hydrophilicity and high flux[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(89): 56204-56210.
- [31] WANG X L, WANG L B, HE Y, *et al.* The effect of two-dimensional $d-Ti_3C_2$ on the mechanical and thermal conductivity properties of thermoplastic polyurethane composites[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(1): 350-359.
- [32] YU B, TAWIAH B, WANG L Q, *et al.* Interface decoration of exfoliated MXene ultra-thin nanosheets for fire and smoke suppressions of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374: 110-119.
- [33] CHEN K, CHEN Y, DENG Q, *et al.* Strong and biocompatible poly (lactic acid) membrane enhanced by $Ti_3C_2T_x$ (MXene) nanosheets for guided bone regeneration[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 114-117.
- [34] HUANG Z Y, WANG S J, KOTA S, *et al.* Structure and crystallization behavior of poly(ethylene oxide)/ $Ti_3C_2T_x$ MXene nanocomposites[J]. *Polymer*, 2016, 102(1): 119-126.
- [35] LI L, LIU X Y, WANG J F, *et al.* New application of MXene in polymer composites toward remarkable anti-dripping performance for flame retardancy[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127: 105649.
- [36] NAGUIB M, SAITO T, LAI S, *et al.* $Ti_3C_2T_x$ (MXene)-polyacrylamide nanocomposite films[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(76): 72069-72073.
- [37] HU D W, HUANG X Y, LI S T, *et al.* Flexible and durable cellulose/MXene nanocomposite paper for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107995.
- [38] ZHOU L Y, ZHANG X M, MA L, *et al.* Acetylcholinesterase/chitosan-transition metal carbides nanocomposites-based biosensor for the organophosphate pesticides detection[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 128: 243-249.
- [39] SHENG X X, ZHAO Y F, ZHANG L, *et al.* Properties of two-dimensional Ti_3C_2 MXene/thermoplastic polyurethane nanocomposites with effective reinforcement *via* melt blending[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107710.
- [40] KUMAR S, KUMAR P, SINGH N, *et al.* Steady microwave absorption behavior of two-dimensional metal carbide MXene and polyaniline composite in X-band[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 488: 165364.
- [41] MOURAD A H I, FOUAD H, ELLEITHY R. Impact of some environmental conditions on the tensile, creep-recovery, relaxation, melting and crystallinity behaviour of UHMWPE-GUR 410-medical grade[J]. *Materials & Design*, 2009, 30(10): 4112-4119.
- [42] SUN R H, ZHANG H B, LIU J, *et al.* Highly conductive transition metal carbide/carbonitride (MXene)@ polystyrene nanocomposites fabricated by electrostatic assembly for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1702807.
- [43] CAO Y, DENG Q, LIU Z, *et al.* Enhanced thermal properties of poly(vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(33): 20494-20501.
- [44] LEI Y, DING M, WU H, *et al.* A broadband and strong microwave absorption of $Ti_3C_2T_x$ MXene/PPy composites with a core-shell structure[J]. *Synthetic Metals*, 2023, 293: 117254.
- [45] ZHANG P, YANG X J, LI P, *et al.* Fabrication of novel MXene (Ti_3C_2)/polyacrylamide nanocomposite hydrogels with enhanced mechanical and drug release properties[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(1): 162-169.
- [46] WANG X, ZHANG D, ZHANG H, *et al.* *In situ* polymerized polyaniline/MXene (V_2C) as building blocks of supercapacitor and ammonia sensor self-powered by electromagnetic-triboelectric hybrid generator[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106242.
- [47] WANG H, LI L, ZHU C, *et al.* *In situ* polymerized $Ti_3C_2T_x$ /PDA electrode with superior areal capacitance for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 858-865.
- [48] ZHANG R Q (张芮启). Preparation of PBAT porous monolithic materials and its application in interfacial solar vapor generation[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2022.
- [49] ZHAO X, ZHA X J, TANG L S, *et al.* Self-assembled core-shell polydopamine@MXene with synergistic solar absorption capability for highly efficient solar-to-vapor generation[J]. *Nano Research*, 2020, 13: 255-264.
- [50] SUN R, ZHANG H B, LIU J, *et al.* Highly conductive transition metal carbide/carbonitride (MXene)@polystyrene nanocomposites fabricated by electrostatic assembly for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1702807.
- [51] CHEN Y, CHEN J, HAO Z, *et al.* Polyvinylpyrrolidone-bridged MXene skeleton constructed by photothermal assisted sacrificial template method for phase change materials with form stability and photothermal conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142375.
- [52] SARINA S, WACLAWIK E R, ZHU H. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(7): 1814-1833.
- [53] WANG P. Emerging investigator series: The rise of nano-enabled photothermal materials for water evaporation and clean water production by sunlight[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(5): 1078-1089.
- [54] CLAVERO C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 95-103.
- [55] BAFFOU G, QUIDANT R. Nanoplasmonics for chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(11): 3898-3907.
- [56] WANG C, ASTRUC D. Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7188-7216.
- [57] PU H, HE P, YANG D, *et al.* Polydopamine modified CuS particles filled cellulose fiber for photothermal conversion performance[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 193: 116188.
- [58] PAN X, SARHAN R M, KOCHOVSKI Z, *et al.* Template synthesis

- of dual-functional porous MoS₂ nanoparticles with photothermal conversion and catalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(18): 6888-6901.
- [59] YE M, JIA J, WU Z, *et al.* Synthesis of black TiO_x nanoparticles by Mg reduction of TiO₂ nanocrystals and their application for solar water evaporation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(4): 1601811.
- [60] HUANG Y, BAI G, ZHAO Y, *et al.* Lanthanide-doped topological nanosheets with enhanced near-infrared photothermal performance for energy conversion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(36): 43094-43103.
- [61] WANG G, CHERNIKOV A, GLAZOV M M, *et al.* Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2018, 90(2): 021001.
- [62] JIANG H J, LIU X H, WANG D W, *et al.* Designing high-efficiency light-to-thermal conversion materials for solar desalination and photothermal catalysis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 79: 581-600.
- [63] ZOU R, LIU F, HU N, *et al.* Graphene/graphitized polydopamine/carbon nanotube all-carbon ternary composite films with improved mechanical properties and through-plane thermal conductivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(51): 57391-57400.
- [64] XIE Z, DUO Y, LIN Z, *et al.* The rise of 2D photothermal materials beyond graphene for clean water production[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(5): 1902236.
- [65] VÉLEZ-CORDERO J R, HERNANDEZ-CORDERO J. Heat generation and conduction in PDMS-carbon nanoparticle membranes irradiated with optical fibers[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2015, 96: 12-22.
- [66] GAO M M, ZHU L L, PEH C K, *et al.* Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(3): 841-864.
- [67] HE W, ZHOU L, WANG M, *et al.* Structure development of carbon-based solar-driven water evaporation systems[J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(14): 1472-1483.
- [68] FAN X Q, LIU L, JIN X, *et al.* MXene Ti₃C₂T_x for phase change composite with superior photothermal storage capability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14319-14327.
- [69] MIRKHANI S A, SHAYESTEH ZERAATI A, ALIABADIAN E, *et al.* High dielectric constant and low dielectric loss *via* poly(vinyl alcohol)/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18599-18608.
- [70] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [71] XUAN J N, WANG Z Q, CHEN Y Y, *et al.* Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(47): 14789-14794.
- [72] LI R Y, ZHANG L B, SHI L, *et al.* MXene Ti₃C₂: An effective 2D light-to-heat conversion material[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3752-3759.
- [73] LIU X H (刘行航). Carbon-based materials for high efficient solar-driven interfacial desalination[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2022.
- [74] ZHANG Q, YI G, FU Z, *et al.* Vertically aligned Janus MXene-based aerogels for solar desalination with high efficiency and salt resistance[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13196-13207.
- [75] FAN X Q, DING Y, LIU Y, *et al.* Plasmonic Ti₃C₂T_x MXene enables highly efficient photothermal conversion for healable and transparent wearable device[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8124-8134.
- [76] SHI M K, SHEN M M, GUO X Y, *et al.* Ti₃C₂T_x MXene-decorated nanoporous polyethylene textile for passive and active personal precision heating[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(7): 11396-11405.
- [77] HE G F, WANG L L, BAO X J, *et al.* Synergistic flame retardant weft-knitted alginate/viscose fabrics with MXene coating for multifunctional wearable heaters[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 232: 109618.
- [78] KRAMER B, THIELMANN J. Monitoring the live to dead transition of bacteria during thermal stress by a multi-method approach[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2016, 123: 24-30.
- [79] BLACK D G, YE X P, HARTE F, *et al.* Thermal inactivation of *Escherichia coli* O157: H7 when grown statically or continuously in a chemostat[J]. *Journal of Food Protection*, 2010, 73(11): 2018-2024.
- [80] SCHÖN A, FREIRE E. Reversibility and irreversibility in the temperature denaturation of monoclonal antibodies[J]. *Analytical Biochemistry*, 2021, 626: 114240.
- [81] YAN B B, BAO X M, LIAO X T, *et al.* Sensitive micro-breathing sensing and highly-effective photothermal antibacterial cinnamomum camphora bark micro-structural cotton fabric *via* electrostatic self-assembly of MXene/HACC[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14: 2132-2145.
- [82] JIN J, WU S S, WANG J, *et al.* AgPd nanocages sandwiched between a MXene nanosheet and PDA layer for photothermally improved catalytic activity and antibacterial properties[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(8): 2335-2344.
- [83] 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.
- [84] LIAO T, CHEN Z Y, KUANG Y, *et al.* Small-size Ti₃C₂T_x MXene nanosheets coated with metal-polyphenol nanodots for enhanced cancer photothermal therapy and anti-inflammation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2023, 159: 312-323.

(上接第 706 页)

- [60] MA X, HAHN K, SANCHEZ S. Catalytic mesoporous Janus nanomotors for active cargo delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 4976-4979.
- [61] ZHANG Q, DONG R, WU Y, *et al.* Light-driven Au-WO₃@C Janus micromotors for rapid photodegradation of dye pollutants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4674-4683.
- [62] ZHOU L, ZHANG H, BAO H, *et al.* Monodispersed snowman-like Ag-MoS₂ Janus nanoparticles as chemically self-propelled nanomotors [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(1): 624-632.
- [63] WANG J, DONG R, YANG Q, *et al.* One body, two hands: Photocatalytic function and fenton effect-integrated light-driven micromotors for pollutant degradation[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16592-16598.
- [64] SHAO J, ABDELGHANI M, SHEN G, *et al.* Erythrocyte membrane modified Janus polymeric motors for thrombus therapy[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4877-4885.