

综述

# MXene/PVDF 复合膜的制备、 性能调控及其应用研究进展

薛禹<sup>1</sup>, 谭妍妍<sup>1</sup>, 徐余欢<sup>1</sup>, 武晓<sup>1,2,3</sup>, 张道海<sup>1\*</sup>

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵州 贵阳 550014; 3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 二维过渡金属碳(氮)化物 (MXene) 是一种新型二维碳化纳米材料, 具有横向比率大、传输途径短和纳米通道多等独特优点。该文综述了 MXene/聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜的制备工艺, 并分析了 MXene 与 PVDF 膜的电性能、机械性能、热性能、抗菌性能、环境稳定性等性能之间的调控关系; 综述了 MXene/PVDF 复合膜在分离膜、高介电膜、电磁屏蔽膜等领域中的应用进展; 最后, 对 MXene/PVDF 膜的发展方向进行了展望: 在当前研究阶段中, 对 PVDF 膜进行抽滤处理仍是发挥 MXene 优异性能的有效途径之一; 进一步深入研究 MXene 对 PVDF 膜定向调控的多功能性机制, 有助于更好地理解 MXene 与 PVDF 膜之间的相互作用规律; 此外, 应该加强应用型研究, 形成较完善的实际应用体系, 有助于更好地理解 MXene/PVDF 复合膜的自身性质和性能, 推动 MXene/PVDF 复合膜在各领域的应用研究和实际发展。

**关键词:** MXene; 二维材料; MXene/PVDF 复合膜; 聚偏氟乙烯; 电磁屏蔽膜

**中图分类号:** TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 02-0292-10

## Research progress of preparation, property modulation and application of MXene/PVDF composite films

XUE Yu<sup>1</sup>, TAN Yanyan<sup>1</sup>, XU Yuhuan<sup>1</sup>, WU Xiao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Daohai<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, Guizhou, China; 3. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

**Abstract:** Transition metal-carbon/nitride (MXene), a novel two-dimensional carbonized nanomaterial, shows unique advantages of large lateral ratio, short transport pathways, and many nanochannels. Here, the preparation process of MXene/polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes was reviewed, followed by analysis on the regulatory relationships between the electrical, mechanical, thermal, antibacterial, and chemical stability properties of MXene and PVDF membranes. The application progress of MXene/PVDF composite membranes in separation membranes, high dielectric membranes, electromagnetic shielding membranes, and other applications was then summarized. Finally, the development direction of MXene/PVDF membranes was discussed. It was pointed out that further research on the multifunctional mechanism of MXene directed regulation of PVDF membranes would help to better understand the interaction between MXene and PVDF membranes. In addition, application research should be strengthened to form a better practical application system, which would be conducive to better understand the properties and performance of MXene/PVDF composite membranes, and promote the research and practical application of MXene/PVDF composite membranes in various fields.

收稿日期: 2023-03-24; 定用日期: 2023-06-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230231

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163001); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005, 黔科合平台人才-GCC[2022]010-1, 黔科合支撑[2023]一般 347, 黔科合平台人才-GCC[2022]043); 贵阳市专家工作站项目 (ZJGZZ2021-07); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01)

作者简介: 薛禹 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1219609541@qq.com. 联系人: 张道海 (1981—), 男, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com.

**Key words:** MXene; two-dimensional materials; MXene/PVDF composite membranes; polyvinylidene fluoride; electromagnetic shielding membranes

二维过渡金属碳(氮)化物(MXene)是2011年首次公开报道的一类新兴的二维碳化纳米材料。NAGUIB等<sup>[1]</sup>利用金属键与金属碳/氮键的强度差异,成功地从前驱体层状三元过渡金属化合物(MAX)相中选择性地蚀刻单原子金属层,并制备了MXene。前驱体MAX相通式是 $M_{n+1}AX_n$ ( $n$ 表示层数,可以为1、2、3),其中M代表早期过渡金属,A代表ⅢA或ⅣA族元素,X代表C、N元素或C和N两种元素。MXene公开报道之前,MAX相已有70种<sup>[2]</sup>,目前MAX相已达150种,且仍能发现新相。MAX相中包含M—X键及M—A键,它们之间在化学键的强弱上有所差异,M—X键的化学稳定性强于M—A键。因此,可以利用M—A键和M—X键在性质和强度上的差异,通过适当的方法有选择性地破坏M—A键而保留M—X键,实现对MXene片层的插层改性,得到分离的MXene纳米片,如图1所示<sup>[3]</sup>。

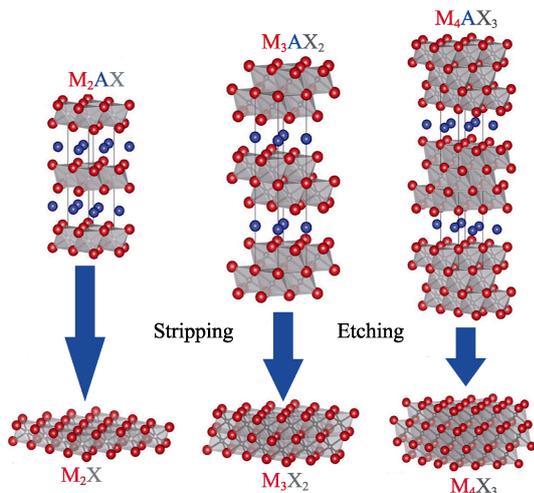


图1 MAX相的结构和相应的MXene<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Structure of MAX phase and corresponding MXene<sup>[3]</sup>

目前,刻蚀法仍是制备MXene最广泛使用的方法,可通过HF刻蚀法、改性酸刻蚀法和熔融氟

盐刻蚀法等刻蚀得到多层MXene<sup>[4]</sup>,然后对多层MXene进行插层和超声等物理方法处理完成剥离,获得单层或少层MXene。

MXene分子排列式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ,其中M表示过渡金属,如Ti、Mo、Nb和V等,X表示C或N, $T_x$ 表示新加入的亲水表面官能团,如—OH、—O和—F<sup>[5]</sup>,单个MXene片分别由3、5或7个原子层组成,对应的 $n$ 值为1~3。按照原子层数目的不同,MXene可分为 $M_2X$ 、 $M_3X_2$ 和 $M_4X_3$ ,如 $Ti_2C$ 、 $Ti_3C_2$ 、 $Nb_4C_3$ <sup>[3]</sup>等。MXene具有优异的分散性、高电导率、高电容活性和高比表面积<sup>[6]</sup>。从物理结构上看,MXene具有独特的二维多层结构,便于与其他材料形成插层复合材料,提高其导电性等<sup>[7]</sup>。近年来,以聚偏氟乙烯(PVDF)为代表的含氟聚合物已成为制膜的候选材料,它具有良好的化学稳定性、高机械阻力和生物相容性,在终端应用中非常受欢迎<sup>[8]</sup>。但PVDF具有较强的疏水性和绝缘性,在使用过程中容易在膜表面吸附导致污染,从而降低膜的使用效率,增加能量消耗,这制约了PVDF膜的使用。因此,对PVDF膜进行改性,提高其性能成为研究热点。MXene表面存在的终止基团,如—O、—OH和—F,可能与PVDF基体发生界面相互作用<sup>[9]</sup>,从而显著改善PVDF膜的性能。

本文将对MXene/PVDF复合膜的制备工艺、性能调控以及应用发展进行综述,并总结复合膜存在的问题和挑战,展望该领域未来的研究方向和发展前景。

## 1 MXene/PVDF复合膜的制备工艺

目前,制备MXene/PVDF复合膜的主要方法包括共混热压法、共混电纺法和真空抽滤法等,不同MXene/PVDF复合膜制备工艺及应用对比如表1所示。

表1 不同MXene/PVDF复合膜制备工艺及应用

Table 1 Preparation processes and application of different MXene/PVDF composite membranes

复合膜	制备工艺	应用领域	参考文献
MXene/PVDF	共混、旋涂、喷涂和热压	电容器	[9]
MXene/PVDF	共混、热压成型	电磁屏蔽	[10]
MXene/PVDF/海藻酸钠	真空抽滤	膜分离	[11]
MXene/PVDF/聚多巴胺/SiO <sub>2</sub>	真空抽滤	膜分离	[12]
MXene/PVDF/聚多巴胺	真空抽滤	膜分离	[13]
MXene/PVDF	真空抽滤	传感器	[14]
MXene/PVDF	共混、电纺	骨愈合	[15]
MXene/PVDF	电纺、热压和轧制	传感器	[16]

不同的工艺方式会导致不同的优缺点,这主要取决于 MXene 的分散性和多余溶剂的去除效果。

### 1.1 共混热压法

共混热压法是将 MXene 与 PVDF 粉末直接混合制成膜,通过高温加热使 MXene/PVDF 共混体熔融,并在一定的压力作用下加工成型为具体的膜形态。CAO 等<sup>[17]</sup>在制备过程中,首先将干燥的 MXene 粉末加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,并通过超声处理使 MXene 纳米片分散均匀,以解决 MXene 的分散性问题。然后,将 PVDF 粉末完全溶解在 30 mL DMF 中,并与 MXene 悬浮液混合,通过电动搅拌器将混合物以 3000 r/min 搅拌均匀。共混结束后在 180 °C 下进行蒸馏,之后将残余物放入真空干燥箱中在 100 °C 下干燥 5 h,以去除残留的 DMF。最后,使用热压技术将干燥后的混合物压缩成所需尺寸的样品,得到 MXene/PVDF 复合膜。此法操作简单,虽能初步制备 MXene/PVDF 复合膜,但在实际操作中需要制备多层 MXene/PVDF 复合膜。LI 等<sup>[9]</sup>在共混热压的基础上进行了改进,通过连续的旋涂、喷涂和热压方法制备了 MXene/PVDF 薄膜。该法首先将 PVDF 粉末溶于 DMF 中,在 30 °C 下磁性搅拌 6 h,以得到 PVDF 溶液;然后将 PVDF 溶液旋涂于干净的玻璃板上,放置在 80 °C 环境下干燥 8 h。接着,将 MXene 溶液喷到 PVDF 薄膜上,干燥后将 MXene/PVDF 和纯 PVDF 薄膜从玻璃板上分离出来。通过逐层重叠 PVDF 薄膜和 MXene/PVDF 薄膜,使用热压技术制备出多层的 MXene/PVDF 薄膜。该法通过逐层重叠可制备出理想中的多层模型,满足实际生产需求,但操作较繁琐,且本身并不能去除溶剂,需要后期处理。共混热压法工艺比较简单,可大大提高生产效率、降低生产成本,且适合大规模工业化生产。但该法仍具有局限性,如:需要先使用溶剂分散 MXene 和溶解 PVDF,并且最终需要去除残留溶剂。此外, MXene 在体系中能否有效分散,还取决于所制备 MXene 的性能以及溶剂对 MXene 的溶解性。

### 1.2 共混电纺法

共混电纺法类似于共混热压法,也是同时对 PVDF 和 MXene 进行共混处理的方法,而后期对样品溶液的操作有所变化,共混热压法是通过高温压制成膜,而共混电纺法是通过静电纺丝技术在铝箔基材中得到膜。FU 等<sup>[15]</sup>将 PVDF 和一定量的 MXene 粉末溶解在 DMF 和丙酮的混合溶剂中,将经过超声和室温搅拌处理的电纺溶液通过标准注射器针头注入收集器中,利用静电纺丝技术在铝箔基材上制备 MXene/PVDF 复合膜,如图 2a 所示。为去除残留的溶剂,将 MXene/PVDF 复合膜在真空中干燥 24 h。

然而, MXene 和 PVDF 同时处理会影响 MXene 的分散性,应该分别对单一材料进行处理,然后进行组合。LEE 等<sup>[18]</sup>先将 PVDF 分散在 DMF 和丙酮混合溶剂中,然后将不同量的 MXene 加入到 PVDF 混合溶液中搅拌,并制成样品溶液。最后在外加电压为 12 kV,保持注射器容积为 10 mL 的条件下,以 1.0 mL/h 的注射速度,将样品溶液从金属尖端注入 6 cm×6 cm 的铝箔基材中,得到 MXene/PVDF 复合膜。虽然共混电纺法和共混热压法相似,但也有其独特的优势:制备过程易于控制,可通过精确控制电纺的注射器针头制备出纤细度可调的 MXene/PVDF 复合膜,生产的复合膜均匀性好,且生产效率高,可实现高效、连续地纺丝。然而该法能耗较高,且需要严格的操作参数,处理过程非常复杂和繁琐,限制了该工艺的应用。也有研究人员采用混合方式制备复合膜,如 ZHAO 等<sup>[16]</sup>采用静电纺丝、热压和轧制的三步法,制备了 MXene/PVDF 复合膜,制备流程示意图如图 2b 所示。

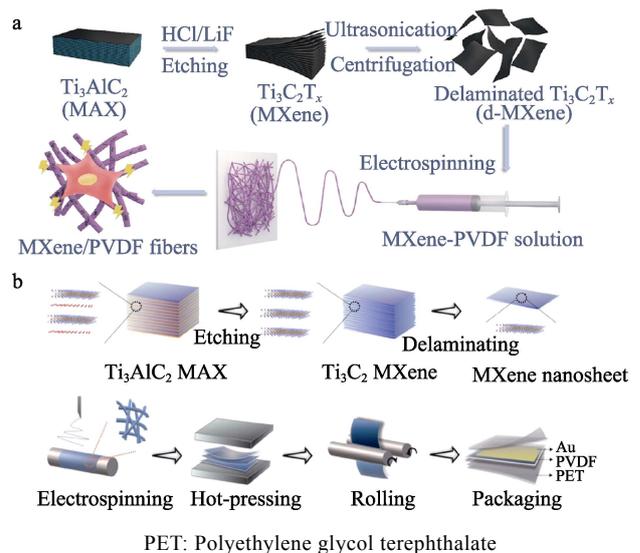


图 2 MXene 纳米片的合成和电纺法制备 MXene/PVDF 纤维示意图 (a)<sup>[15]</sup>; MXene 纳米片的合成和共混电纺、热压法制备 MXene/PVDF 膜示意图 (b)<sup>[16]</sup>;  
Fig. 2 Synthesis of MXene nanosheets and schematic diagram of preparation process of MXene/PVDF fibers by electrospinning (a)<sup>[15]</sup>; Synthesis of MXene nanosheet and schematic diagram of preparation process of MXene/PVDF membrane by blending electrospinning and hot pressing (b)<sup>[16]</sup>

### 1.3 真空抽滤法

目前,真空抽滤法是实验室中制备 MXene/PVDF 复合膜最广泛使用的方法。该法首先制备 PVDF 膜,然后将 MXene 粉末溶解在适当溶剂中得到 MXene 溶液,最后通过真空抽滤将 MXene 溶液覆盖到 PVDF 膜表面。该法可解决由于 MXene 的分散性较差导致实验效果不佳的问题。TAO 等<sup>[19]</sup>将一

定量的 MXene 溶液用去离子水稀释, 然后超声分散均匀得到悬浮液, 接着采用真空抽滤法将该溶液直接过滤在 PVDF 纯膜上, 并在 110 °C 下真空干燥 2 h, 得到固化复合薄膜。当 MXene 层沉积在膜表面后, 可赋予 PVDF 膜优异的亲水性、抗污染性以及化学稳定性等<sup>[20]</sup>。然而, 该法制备的 MXene 层较厚, 难以控制。如果 MXene 层过薄, 会影响所加入的 MXene 发挥其效果, 导致复合膜的综合性能不达标; 当 MXene 层太厚时, 可能导致 MXene 和 PVDF 之间的界面结构不够稳定, 表面易于脱落。对复合膜的品质产生负面影响。吴艺<sup>[21]</sup>通过控制 MXene 溶液的量来调控 MXene 层的厚度, 首先标定 MXene 溶液的浓度, 然后称量干燥基底的质量以及真空抽滤 MXene 干燥后的质量, 通过 MXene 溶液的量以及质量差来确定 MXene 的厚度, 在实际操作中, 根据所需要的 MXene 厚度加入不同量的 MXene 溶液。但采用该法制备的 MXene 层较薄时, 无法通过溶液的量以及质量差准确控制膜的厚度。

总体而言, 真空抽滤法在制备 MXene/PVDF 复合膜方面优于上述 2 种共混方法。而 MXene 的组分中含有亲水官能团—OH, 有利于真空过滤的顺利进行, ZHANG 等<sup>[22]</sup>首先通过 HF 刻蚀剥离法制备了单层 MXene 薄片, 之后将其与氧化石墨烯混合, 采用真空抽滤法将其抽滤在 PVDF 基底材料之上, 制备了氧化石墨烯/MXene 夹层复合膜 ( $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{PVDF}$ ), 过程如图 3a 所示。其制备流程简便, 可直接使用制备好的 MXene 胶体溶液或使用去离子水溶解 MXene, 避免了直接共混所产生的问题, 而且无需考虑溶剂的去除问题, 实验效果显著。然而, 该法仅限于实验阶段, 生产效率低, 难以用于大规模工业生产。

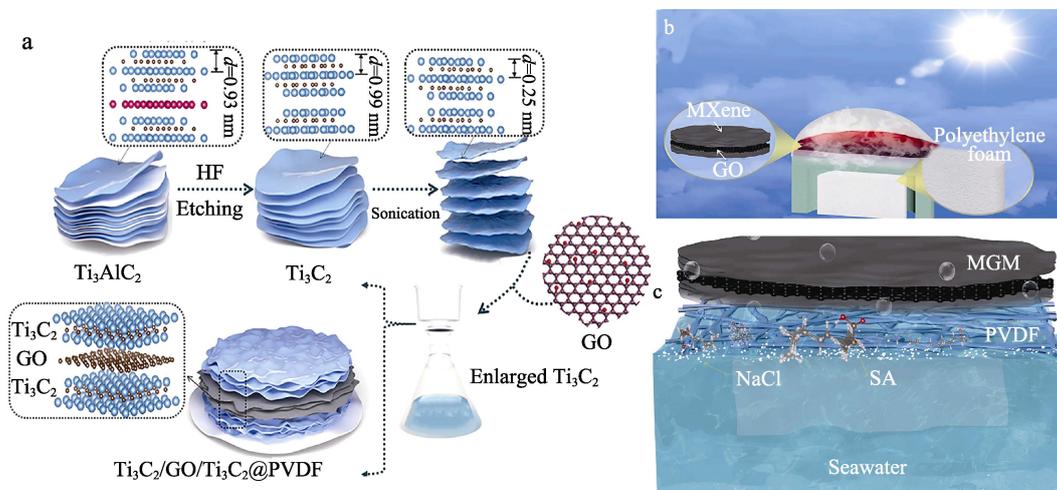
模工业生产。

## 2 MXene/PVDF 复合膜性能的调控

### 2.1 电性能的调控

MXene 作为碳系家族成员之一, 具有优异的导电性, 其导电性介于金属和半导体之间, 主要取决于其元素组成及表面终端基团。单层 MXene 的电导率一般超过 5000 S/cm, 最高可达 11000 S/cm。LIPATOV 等<sup>[23]</sup>制备的单层 MXene 纳米片电导率高达 11000 S/cm, 场效应电子迁移率高达  $6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 表现出优良的击穿电流密度 ( $1.2 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ )、高导电性和高载流能力, 实现了纳米级的互连。

根据相关报道, MXene 材料的导电性与其组成结构有关。JIN 等<sup>[5]</sup>通过对 MXene 纳米片的结构进行分析, 探索了 MXene 的导电性与其结构之间的关系。当 MXene 的单片层厚度约为 2~3 nm、叶片尺寸约为 1.5~2.5  $\mu\text{m}$  时, 表现出良好的导电性。同时, MXene 纳米材料与 PVDF 混合后也会表现出优异的电化学性能, 它本身的纳米结构会与 PVDF 耦合, 从而形成新的纳米通道, 可引导离子穿过, 增强复合材料的导电性; ZHENG 等<sup>[24]</sup>将 MXene 作为 PVDF 阳离子交换膜的纳米填料, MXene 纳米颗粒的存在提高了离子交换能力和导电性, 显著地增加了膜电位, 为离子的传输提供了适当的流动通道, 并产生了额外的导电区域, 在膜中形成了具有更规则的内部结构, 如图 4a 所示; MXene/PVDF 复合膜的面积电阻下降到  $3.3 \Omega/\text{cm}^2$ , 并且复合膜中形成了导电网络, 其能够增强电流效率, 降低能量消耗并减缓能量损失。



GO: Graphene oxide; SA: Stearic acid; MGM: MXene-graphene oxide-MXene

图 3 真空抽滤法制备 MXene/PVDF 膜示意图 (a); 太阳能驱动界面膜蒸发应用 (b); 抑盐机理 (c)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process of MXene/PVDF membrane by vacuum filtration (a); Solar-driven interfacial membrane evaporation application (b); Salt suppression mechanism (c)<sup>[22]</sup>

因此,通过调控 MXene 含量,可改善 MXene/PVDF 复合膜的电化学性能;MXene 与 PVDF 耦合而形成新的纳米通道和导电网络,显著降低了复合材料的电阻,降低损耗、能耗,并提高复合物之间的传质能力,促进 MXene/PVDF 复合膜电化学性能的改善。

## 2.2 机械性能的调控

复合材料的机械性能至关重要, MXene 具有良好的刚性和抗弯性能,其所具备的二维结构会显著降低材料的摩擦系数,且具有降低磨损率的能力。LIU 等<sup>[25]</sup>采用共混电纺法制备了 BaTiO<sub>3</sub>/MXene/PVDF-TrFE (三氟乙烯)复合膜。不含 MXene 的 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF-TrFE 复合膜由于 BaTiO<sub>3</sub> 和 PVDF-TrFE 之间的分散不均匀而出现界面空隙缺陷和裂纹,导致复合膜的拉伸强度降低;含有 MXene 的复合膜的拉伸强度 (20.8 MPa) 比不含 MXene 的复合膜 (11.7 MPa) 高 77.8%, MXene 表面的一F 和一OH 键与 PVDF-TrFE 分子的 C—F 键和 C—H 键形成电子偶极和氢键相互作用,使复合膜具有良好的弹性和机械性能,可承受一系列的变形,如拉伸和弯曲;即使经历了超过 5000 次的压缩循环,仍能保持稳定的压电反应。

MXene 不仅可以增强材料的拉伸和弯曲性能等,而且对于高灵敏度的压力操作也有提升。ZHAO 等<sup>[16]</sup>制备一种基于 MXene/PVDF 杂化薄膜的高灵敏度柔性压力传感器, MXene 纳米片的加入增强了 PVDF 膜的压电响应和机械性能,其电压灵敏度高达 0.0480 V/N,是纯 PVDF 膜的 2 倍,而且具有 3.1 ms 的快速恢复时间和在循环载荷下稳定工作的能力。此外, MXene 可作为一种固体润滑添加剂,在接触区形成三层薄膜,减少磨损表面之间的直接接触,从而使滑动条件更加平滑。

综上,加入适量的 MXene 可减少 PVDF 基体之间的接触界面,改善 MXene/PVDF 复合膜的机械性能,而且通过 MXene 纳米片层之间的静电相互作用,可以承受更多剧烈的结构变形。

## 2.3 热性能的调控

热性能是复合材料的一个重要考察指标,由于 MXene 良好的导热性,与 PVDF 具有良好的协同或强化效果。

RAJAVEL 等<sup>[10]</sup>通过 MXene 填充 PVDF 基质,纯 PVDF 膜的热导率约为 0.18 W/(m·K),而随着 MXene 的加入, MXene/PVDF 复合膜的热导率增至 (0.313±0.019) W/(m·K),这是因为 MXene 在 PVDF 基体中的均匀分布以及聚合物基体中填料的接触率增加。随着 MXene 含量的增加, PVDF 颗粒间距离减少,促进聚合物基体中形成团块或更紧凑的结构,

进而导致复合材料的热导率增大;另一方面, MXene 和 PVDF 基体之间的活性界面在渗流网络之上,大大减少了界面上的声子散射,进一步促进了热导率的增加,所以 MXene/PVDF 复合膜比纯 PVDF 膜的热导率高近 1 倍。同时, MXene/PVDF 复合膜的快速散热能力也有所提升。与纯 PVDF 不同的是,在散热过程中, MXene/PVDF 复合膜的温度可迅速降低,表明 MXene/PVDF 复合膜具有更好的热传导性以及更快的热耗散性。

除了将 MXene 共混在 PVDF 基质中,也可将 MXene 作为溶液直接覆盖在 PVDF 膜表面,这样 MXene 会代替一部分 PVDF 接触外界, MXene/PVDF 复合膜的热性能会有明显的提升。BAI 等<sup>[26]</sup>将不同含量的 MXene 喷涂在 PVDF 基体上,随着 MXene 层厚度的增加,在光热膜一侧可承受的温度逐渐升高,最高可达 169 °C,可以保护复合膜的结构不被破坏,使其长期稳定运行。当表面温度在 42~64 °C 内变化时,复合膜的性能没有受到影响,仍保持较好的性能。这表明 MXene/PVDF 复合膜可承受长期的高温照射而不受影响,具有很好的热稳定性,在一些高温应用场景中具有潜在的应用价值。

综上, MXene 可通过填充聚合物基体间的缝隙形成更为紧密的结构,从而促进 PVDF 颗粒间距离的减少,最终导致 MXene/PVDF 复合膜热性能的提高。

## 2.4 抗菌性能的调控

生物污损是 PVDF 膜使用过程中的重要限制,当长期使用,细菌和其他微生物容易黏附在 PVDF 膜表面,导致膜性能严重下降。MXene 的二维片层结构及其尖锐的边缘与细菌表面直接接触,可能导致细菌和其他微生物的细胞膜被破坏,从而诱发细菌和其他微生物功能的全面丧失<sup>[27]</sup>,提高复合材料的抗菌效果。

RASOOL 等<sup>[28]</sup>通过 MXene 来调控 PVDF 复合膜的抗菌性。与纯 PVDF 膜相比, MXene/PVDF 复合膜对枯草杆菌的抗菌率达 73%以上,对大肠杆菌的抗菌率为 67%。值得注意的是,老化的 MXene/PVDF 复合膜在相同条件下对 2 种细菌的抗菌率均超过 99%,2 种细菌菌株暴露 24 h 后约有 70% 的细胞死亡和受损,通过微观形态观察,也表明了细胞表面的损伤。MXene/PVDF 复合膜经过老化后,其表面的抗菌率反而高于新鲜膜,这可能是由于 MXene 高度缺陷的 2D 碳结构,其尖锐边缘可以与细菌表面直接物理接触,引起物理应力和细胞膜的破坏,从而有助于细菌的抑制<sup>[27]</sup>;也有可能是老化的 MXene/PVDF 复合膜中 PVDF 组分的减少导致

MXene 暴露在外表面, 增大了其与细菌表面的接触面积, 进而提升了抗菌性能。

综上所述, MXene 存在特有的 2D 碳结构, 对常见的细菌和微生物具有明显的物理抗菌效果。此外, 当 MXene/PVDF 复合膜出现老化损坏时, 其抗菌性能反而会增强。

### 2.5 环境稳定性的调控

环境稳定性是保证 PVDF 膜在各种极端环境下保持稳定性, 并发挥其性能的前提条件。PVDF 本身具有优异的环境稳定性, 在实际使用中能承受各种极端环境变化而不影响其性能。当在 PVDF 基质中添加 MXene 时, MXene 可通过其独特的二维结构填充 PVDF 基质, 进而形成更加紧密的内部结构。

LI 等<sup>[29]</sup>制备了具有紧凑的分层砖混结构的 PVDF/MXene 复合膜, 无论在退火 (100 °C) 6 h 还是在液氮 (-196 °C) 中浸泡 1 h, 都表现出稳定的性能, 说明 MXene/PVDF 复合薄膜可在极端恶劣环境下工作, 同时保持优良的性能; 当 MXene/PVDF 复合薄膜暴露在强酸 (pH=1.0) 或强碱 (pH=14.0) 中 1 h 后仍保持其原有的性能, 这是因为, PVDF 中键长短而强的 C—F 键具有一定的抗腐蚀性; 另外, 当 MXene 层均匀而密集地嵌入基体中时, MXene 和 PVDF 之间高度融合, 导致基体之间的密度变高, 相分离较少, 所以, 在强酸强碱中保持原有的性能不被腐蚀。而 MXene/PVDF 横截面微观形貌有大量的 PVDF 细丝, 进一步表明 MXene 和 PVDF 之间有很强的界面兼容性, 从而导致环境稳定性增强。通过 PVDF/MXene 复合膜的实际效果, 可以说明 MXene 在调控 PVDF 膜环境稳定性方面具有独特的性能。

综上所述, 添加 MXene 可有效地调控 PVDF 膜的性能。MXene 能显著调节膜的导电性能, 其作为导电粒子添加到膜中后能够形成新的纳米通道和导电网络。而对于热性能和机械性能方面的改善, 则通过 MXene 本身特殊的结构填充而实现。同时, 将 MXene 二维纳米片填充到 PVDF 基质中, 不仅能改善热性能和机械性能, 还能提高 PVDF 膜的化学稳定性。MXene 的添加也能调节复合膜的抗菌性能, 其尖锐的边缘能直接接触细菌并破坏细菌表面, 提高 MXene/PVDF 复合膜的抗菌性能, 从而避免在使用过程中薄膜出现的吸附污染和降低膜效率的问题。另外, 不同使用环境可能会对 PVDF/MXene 复合膜产生不同的影响, 因此, 考虑薄膜的环境稳定性是非常关键的。

## 3 MXene/PVDF 膜的应用进展

随着人们对高性能产品应用需求的不断发展,

许多新兴产业, 如电子器件、生物医药、可降解材料、生物相容材料和生物传感器等正迅速崛起。这些产业在实现其功能和性能的同时, 都需要得到新材料的支持。由于 MXene 材料具有优良的性能, 在调控 MXene/PVDF 复合膜中具有巨大的应用潜力, 这意味着在水净化、电磁屏蔽、高介电膜、传感器以及环境修复等许多领域中具有出色的表现。

### 3.1 分离膜

由于二维纳米材料可精确控制层间纳米通道或纳米片的孔径大小, 因此, 具备精细的薄膜分离能力。同时, MXene 材料由于其良好的导电性和亲水性, 在精准控制膜孔径大小的同时, 可有效地改善薄膜的性能, 提高其过滤和分离的效率。

HU 等<sup>[30]</sup>利用 MXene 的特性, 并在膜表面原位矿化光催化剂, 制备出亲水疏油的 MXene/PVDF 复合膜, 二维 MXene 片状结构传输途径短、纳米通道丰富, 故所制备的复合膜对一系列微尺度的水包油乳液显示出较高的渗透率和良好的分离效率。而出色的光诱导自清洁能力和低油黏性促成了二维 MXene 复合膜的高抗污性、出色的可重复使用性和化学稳定性; 在可见光照射下, 复合膜表面残留的亚甲基蓝溶液在 30 min 后几乎完全降解。同时, 当复合膜置于 90 °C 高温、高盐或者强腐蚀环境中时, 它仍然能够保持超亲水/水下超疏油性能, 渗透通量和分离效率分别可达 700 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 99%。油水分离是分离膜的重要性能之一, 在许多产业和环境应用中, 需要有效地将水和油进行分离, 成功的油水分离有助于实现资源回收和环境保护, 如图 4b 所示<sup>[31]</sup>。ZHANG 等<sup>[11]</sup>制备了 MXene/PVDF 复合膜用于油水分离, 得益于 MXene 松散的二维层状结构和亲水表面, 所制备的膜具有良好的水下超疏油性能, 可分离一系列稳定的乳状液, 甚至乳化的原油-水混合物, 分离效率高达 99.4% 以上, 在分离 10 次后复合膜仍具有良好的分离能力, 如图 4c 所示。ZENG 等<sup>[32]</sup>制备的 MXene/PVDF/氧化石墨烯复合膜表现出 98.1% 的染料截留率, 还具有突出的渗透性能, 在处理废水染料方面具有很好的应用前景。说明 MXene 能够有效地调节薄膜表面的孔状结构, 进而调整分离膜的分离性能, 提高 MXene/PVDF 复合膜的分离能力。此外, MXene 还能够改善膜的表面性质, 如增强亲水性、优化传质性能, 并提高抗污染性能和稳定性。

### 3.2 高介电膜

随着现代电子和电力系统的高速发展, 人们紧迫需求具备高介电常数和低介电损耗的电介质材料。为实现高介电常数的要求, 可将导电填料加入聚合物基质中来进行低阈值改性。

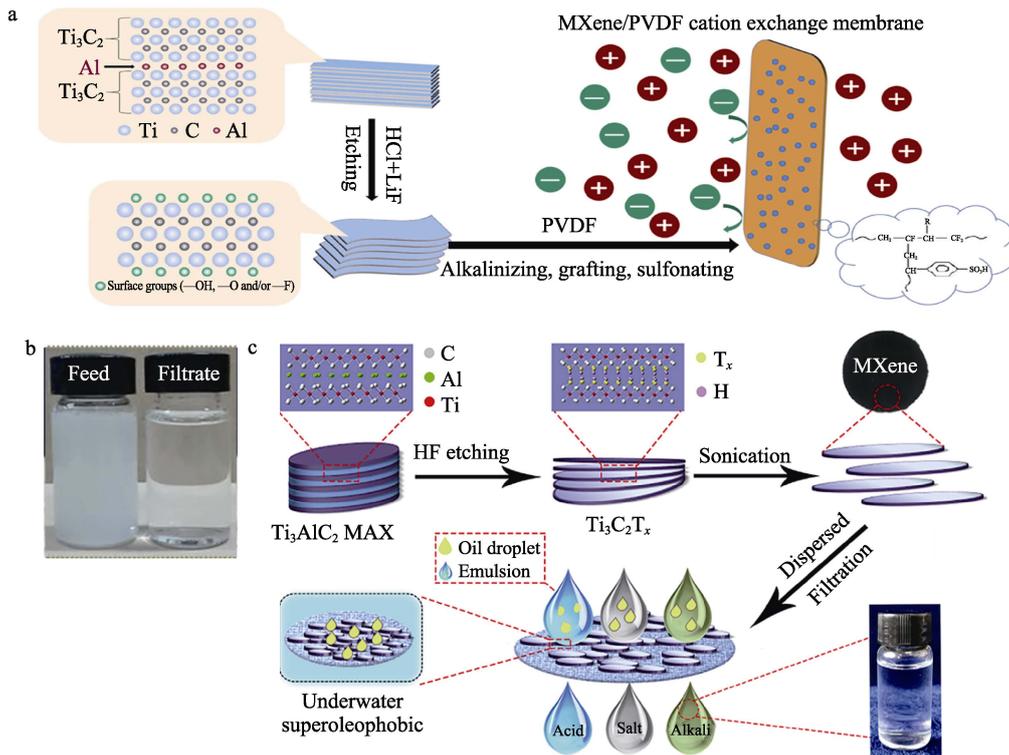


图 4 MXene/PVDF 阳离子交换膜表面的调控 (a)<sup>[24]</sup>; MXene/PVDF 复合膜油水分离的实际效果 (b)<sup>[31]</sup>; MXene/PVDF 膜的形成过程及各种乳状液分离的应用 (c)<sup>[11]</sup>

Fig. 4 Surface modulation of MXene/PVDF cation exchange membrane (a)<sup>[24]</sup>; Practical effect of oil-water separation by MXene/PVDF membrane (b)<sup>[31]</sup>; Formation process of MXene/PVDF membrane and application of various emulsion separations (c)<sup>[11]</sup>

这样可在低电场下获得高介电常数，从而满足电子和电力系统对电介质材料质量的要求。而 MXene 作为二维层状纳米材料在构建高介电常数材料方面表现优异，其质量轻、灵活性强、易于加工、同时击穿强度较高。因此，非常适用于制备高能量密度的静电薄膜电容器<sup>[9]</sup>。

LI 等<sup>[29]</sup>制备了多层结构的 Mxene/PVDF 复合膜，该膜的介电常数较高，可用于储存大量的电荷，并显示出较高的击穿电压。通过 MXene 和 PVDF 之间的氢键，形成界面极化，从而增强了复合膜的介电常数，抑制其介电损耗。PVDF 的绝缘性也保证了复合膜的高击穿强度，从而确保其长期稳定性，该多层结构 MXene/PVDF 复合膜在电容器、传感器、储能等方面有广泛的应用前景。

界面相容性对于复合膜中 MXene 和 PVDF 之间的交互作用非常重要，在 MXene 和 PVDF 之间形成稳定的界面相互作用，可以增强界面极化，从而增加复合膜的介电常数，显著改善膜的电性能。FENG 等<sup>[33]</sup>以 PVDF 为聚合物基质，由于 *p-p* 共轭、氢键和相似相容的影响，MXene 与 PVDF 以及相邻两层之间具有较高的界面相容性，这导致界面极化的增强和介电常数的改善，使夹层复合薄膜表现出更好的综合电性能。MXene 和 PVDF 之间的氢键提高了

介电常数，并增加了更多的偶极子，同时形成了导电网络，使 MXene/PVDF 复合膜展现出很高的介电性能，达到纯 PVDF 材料的几倍。WU 等<sup>[34]</sup>制备的 MXene/PVDF 复合膜表现出很高的介电常数（达到 82.1），是纯 PVDF 膜介电常数的 8.5 倍。同时，在 1 kHz 的频率下，MXene/PVDF 复合膜的介电损耗仍然很低，仅为 0.2，表明复合膜具有很好的介电性能和稳定性，是一种高性能的电介质材料。

综上所述，MXene 和 PVDF 之间的结合可在低阈值下实现高介电常数，它们之间的氢键为介电常数的提高提供了更多的偶极子，同时形成了导电网络。与此同时，PVDF 层的绝缘作用也抑制了介电损耗和高击穿强度的问题。因此，这种具有低介电损耗和高介电常数的复合材料，为高效能量转换和存储方面的应用提供了新的可能性，它在未来的能源储存和转换领域中具有重要的应用前景。

### 3.3 电磁屏蔽膜

随着数字电气和智能电子通信领域的快速发展，受电磁干扰的风险也随之增加。这种干扰会导致电气元器件发生故障，从而对人们的生活产生负面影响。为了防止电磁干扰的发生，研究人员已开始研究如何抑制电磁污染，其中将 MXene 二维纳米材料填充到 PVDF 基体中的方法可有效地抑制电磁

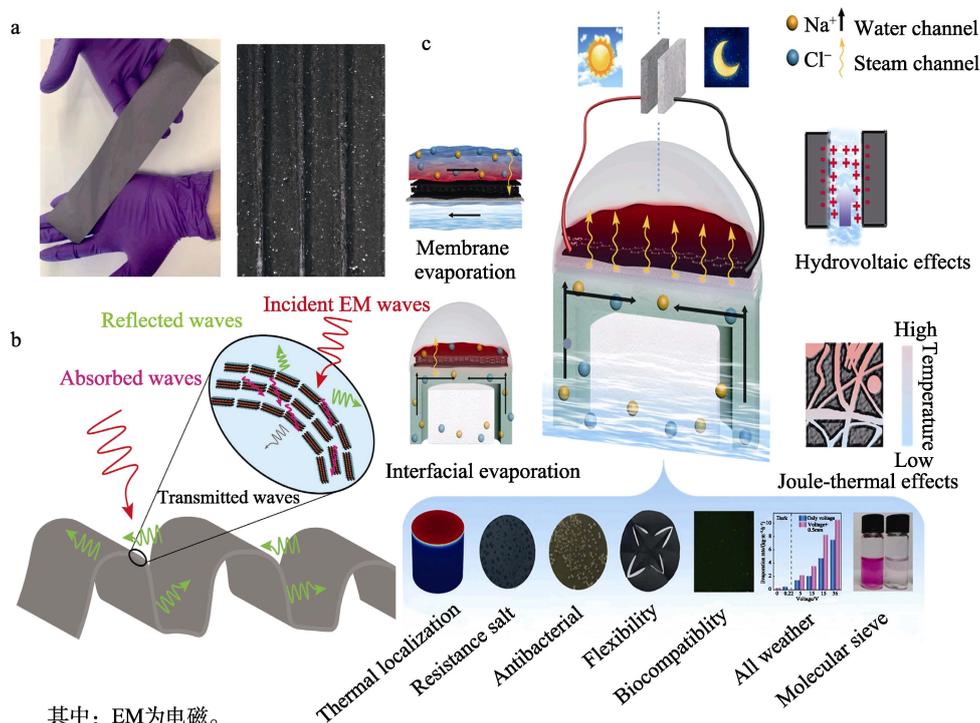
污染, 是比较有前景的方法。

通常导电性好的材料, 其电磁屏蔽效果也较好。MXene 材料具有二维纳米片结构和表面端基等特性, 能有效地衰减电磁波, 同时具有很强的偶极极化和电子传输能力。此外, MXene 材料的分层结构具有高度定向性, 可通过多次反射来扩大电磁波在薄膜中的传输路径, 从而提高电磁屏蔽效果。CHENG 等<sup>[35]</sup>制备了 MXene/PVDF/银纳米线复合膜, 并通过 MXene 和银纳米线网络的协同效应, 使 PVDF/MXene/银纳米线复合膜的导电率、热导率和电磁干扰屏蔽能力均高于相应的 PVDF/MXene 和 PVDF/银纳米线复合膜。此外, 制备出的复合膜具有良好的电磁屏蔽效能, 在相同厚度下, 其效能值超过传统 PVDF 膜。

电磁波的吸收、反射和多次反射决定了电磁屏蔽的效果。然而, 反射机制容易导致二次电磁屏蔽污染。因此, 在选择适用于电磁屏蔽的材料时, 应该选择那些具有大量移动载流子或偶极子的材料。这些材料减少了反射同时避免了多次反射<sup>[10]</sup>。WANG 等<sup>[36]</sup>研究了一个具有双层孔状结构的复合

材料, 其电磁干扰屏蔽能力来自于电磁波的吸收效应。MXene 在其中扮演了增强导电性的角色, 使 MXene/PVDF/聚苯乙烯复合膜具有更强的多重反射和更少的偶极化损失。此外, MXene/PVDF 复合膜的成型结构也对电磁屏蔽产生影响。因此, 在研究中需要考虑复合膜的结构设计, 以提高电磁屏蔽效率, 实现更好的电磁屏蔽效果。JOHNSON 等<sup>[37]</sup>通过滴铸的方式在疏水性塑料基材上制备 MXene/PVDF 复合膜, 如图 5a、b 所示, 可实现制备面积大和厚度高的复合膜。这些 MXene 薄膜的表面光滑且具有高导电性, 可被加工成三维微图案, 并在微结构塑料上应用, 进一步提高了复合膜的电磁干扰屏蔽效率, 其归一化电磁干扰屏蔽效率与未进行加工的平面薄膜相比提高了 38%, 对于提高电子设备的抗干扰能力具有潜在的实际意义和应用前景。

总之, MXene 是一种非常适用于电磁屏蔽的材料。该材料具有固有缺陷和表面端基, 以及优异的电子传输性能, 可吸收大量的电磁波。此外, MXene 的分层结构还可通过多次反射, 有效地扩大电磁波在薄膜中的传输路径, 进一步抑制电磁污染, 实现电磁屏蔽的目的。



其中: EM为电磁。

图 5 基于 MXene/PVDF 膜的电磁屏蔽材料 (a) 和作用机制 (b)<sup>[37]</sup>; MXene/PVDF 膜全天候蒸发装置的示意图 (c)<sup>[22]</sup>  
Fig. 5 Electromagnetic shielding material of MXene/PVDF membrane (a) and mechanism (b)<sup>[37]</sup>; Schematic diagram of MXene/PVDF membrane all-weather evaporation device (c)<sup>[22]</sup>

### 3.4 其他方面

MXene/PVDF 复合膜除了在上述领域具有良好表现外, 在其他领域也具有广泛的应用前景。例如: 具有高电导率、低密度和柔性的 MXene 复合材料, 有望被应用于电路传感器中。ZHAO 等<sup>[16]</sup>制备了一

种基于 MXene/PVDF 复合膜的高灵敏度柔性压力传感器, 该传感器利用 MXene 纳米片增强压电输出, 有效地提高了 PVDF 膜的灵敏度, 并表现出卓越的压电灵敏度, 可达 0.0480 V/N, 是纯 PVDF 传感器的 2 倍。此外, 该传感器还表现出 3.1 ms 的快速恢

复时间和在循环力作用下的稳定运行能力,证实了其作为可靠压力传感器的适用性。该研究结果对于开发高灵敏度、高稳定性和柔性的新型传感器具有重要意义,并有望为复合薄膜材料在传感器等领域的应用提供新思路和新方向。

而具有亲水性、导热性 MXene/PVDF 复合膜,则可作为膜蒸馏的涂层。TAN 等<sup>[38]</sup>利用 MXene 作为疏水性 PVDF 膜的涂层材料,在膜蒸馏过程中具有光热和污垢缓解功能,改善了膜蒸馏效果。MXene 的光热特性可使加热器每单位体积蒸馏物所消耗的能量减少 12%。此外,热红外图像显示,在光照仅 1 min 后, MXene 涂层的 PVDF 膜比未涂层的 PVDF 膜温度高 43 °C。

除了压电、光热和防污效果, MXene 还具有导电性、导热性、电热/光热双重响应性、高比表面积、高催化活性等多种特性,这些特性为其在多重功能综合性装置的制备中提供了良好的应用前景。ZHANG 等<sup>[22]</sup>利用 MXene-氧化石墨烯的夹层混合装置并应用于 PVDF 膜上,成功设计并制成一个全天候蒸发装置用于海水淡化,如图 5c 所示;在白天可以通过太阳能驱动界面膜蒸发应用,如图 3b 所示;在黑暗或多云的天气条件下,也能通过焦耳热效应来驱动水的蒸发,从而确保现实应用中的生态平衡。海水淡化抑盐机理如图 3c 所示;此技术为全天候蒸汽发电提供了创新途径,同时可不断提供安全饮用水,此研究具有重要的应用前景,有望推动水资源领域的可持续发展。

由于 MXene 独特的二维结构、高比表面积、优异的力学、电学和热性能, MXene/PVDF 复合膜在上述领域中具有广泛的应用前景。除此之外,该复合膜还可以在催化、电池、气体吸收、能源储存、医疗和生物等领域应用,并且有望不断开发出新的性能以适应新的应用需求,并广泛应用于相关的领域,推动不同领域的发展。

## 4 结束语与展望

该文重点阐述了 MXene/PVDF 膜在相关领域中的最新研究进展。作为一种新型碳系材料, MXene 具有优异的性能,对调节 PVDF 膜的性能具有巨大的潜力。然而,在实际应用中, MXene/PVDF 复合膜仍面临许多挑战和限制,需要进一步完善以下几个方面:

(1) 虽然 MXene/PVDF 复合膜的制备工艺多样,但在当前的研究阶段,对 PVDF 膜进行抽滤处理仍是发挥 MXene 优异性能的有效途径之一。相比于其他处理方法,真空抽滤法具有操作简便快捷、

需要考虑的因素较少的优点。在未来的研究中,仍需要对 MXene/PVDF 复合膜的制备工艺进一步优化,以满足降低成本、精准控制复合膜制备条件、提升其性能以及 MXene 大规模量产的需求,为 MXene/PVDF 复合膜在各领域中的应用提供更为有力的支持,并为该领域的研究开拓更广阔的发展前景。

(2) MXene 具有多种优异性质,因此,在调控 PVDF 膜的性能方面具有独特的优势,能够对 PVDF 膜产生多种不同的调控效果。然而, MXene 对 PVDF 定向调控的多功能性机制尚不完善,需要进一步深入研究。此外, MXene 对复合膜性能的调控应包括但不限于 PVDF 膜,在其他类型的膜中也有很多可借鉴之处,这将有助于在材料设计和制备方面进一步提高性能和降低成本,为实际应用提供更优秀的选择。

(3) MXene/PVDF 复合膜具有广泛的应用前景,可用于分离膜、高介电膜和电磁屏蔽膜等领域。然而,相关应用研究较少,且并未形成较完善的实际应用体系。其根本原因在于,生产 MXene 的成本高而产量低,导致商业化模式迟缓和应用受到限制。因此,亟需开发商业化且高性能应用的方法和策略,以推进 MXene 在各领域的实际应用和发展。只有通过双重制备技术进步和成本控制,才能更好地发挥 MXene/PVDF 复合膜的高性能。

目前,应该着重优化 MXene 的合成路线,同时丰富相关的 MXene 理论结构,将理论与实际应用相结合,尝试通过对这种新型材料的微观结构与宏观形态的调控,充分将 MXene 的高性能优势发挥在实际应用方面,使这种新型二维多层碳系材料对电磁屏蔽、高性能介电材料、高灵敏度传感器等高精尖领域有一定的促进效果,推动国家工业化进程,在科研和生活中发挥巨大的应用价值。

## 参考文献:

- [1] NAGUIB M, BARSOUM M W, GOGOTSI Y. Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): 2103393-2103403.
- [2] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, *et al.* Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)[J]. *American Chemical Society*, 2015, 9(10): 9507-9516.
- [3] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [4] CHEN Z (陈珍), MA J J (马建中), ZHANG W B (张文博), *et al.* Preparation and modification of MXene and its application in functional coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2172-2183.
- [5] JIN Y, MA Z, WU M, *et al.* Preparation of MXene with high conductivity and its application on conductive fabrics[J]. *Applied Nanoscience*, 2022, 12(8): 2317-2329.
- [6] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Preparation and strain sensing performance of highly stretchable

- MXene/TPU nanofiber yarn[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 80-85.
- [7] HOU J H (侯建华), YANG M Y (杨木易), SUN A (孙昂), *et al.* Application of MXenes and their composite materials in the field of environment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2422-2431.
- [8] LOPES A C, GUTIÉRREZ J, BARANDIARÁN J M. Direct fabrication of a 3D-shape film of polyvinylidene fluoride (PVDF) in the piezoelectric  $\beta$ -phase for sensor and actuator applications[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 99: 111-116.
- [9] LI W, SONG Z, ZHONG J, *et al.* Multilayer-structured transparent MXene/PVDF film with excellent dielectric and energy storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(33): 10371-10378.
- [10] RAJAVEL K, LUO S, WAN Y, *et al.* 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/polyvinylidene fluoride (PVDF) nanocomposites for attenuation of electromagnetic radiation with excellent heat dissipation[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129(7): 1598-1608.
- [11] ZHANG H, WANG Z, SHEN Y, *et al.* Ultrathin 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene membrane for effective separation of oil-in-water emulsions in acidic, alkaline, and salty environment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561: 861-869.
- [12] LIN R, LU J, MA F, *et al.* Continuous-imprinted-layer nanofiber membrane with MXene-based precise-designed nanocages for high-accuracy recognition and separation of shikimic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 641: 875-892.
- [13] YAN X, YANG C, MA C, *et al.* A novel janus membrane modified by MXene for enhanced anti-fouling and anti-wetting in direct contact membrane distillation[J]. *Chemosphere*, 2022, 307(4): 136114-136126.
- [14] THANKAPPAN R, VASANTHAKUMARI K G, SULTHANA U M U. MXene-coated flexible PVDF membrane as wearable strain sensor[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33: 24542-24549.
- [15] FU Y, HUANG S, FENG Z, *et al.* MXene-functionalized ferroelectric nanocomposite membranes with modulating surface potential enhance bone regeneration[J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2023, 9(2): 900-917.
- [16] ZHAO Q, YANG L, MA Y, *et al.* Highly sensitive, reliable and flexible pressure sensor based on piezoelectric PVDF hybrid film using MXene nanosheet reinforcement[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161069-161078.
- [17] 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.
- [18] LEE S, KIM M, CAO V A, *et al.* High performance flexible electromagnetic interference shielding material realized using ZnO nanorod decorated polyvinylidene fluoride (PVDF)-MXene composite nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(4): 1522-1529.
- [19] TAO Z, ZHANG L Z. Development of a MXene-based membrane with excellent anti-fouling for air humidification-dehumidification type desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119907-119913.
- [20] ZHANG D (张迪), HE Y (何洋), ZHAO Y P (赵义平), *et al.* PVDF antifouling membrane based on gallic acid-induced formation of MXene layered pores[J]. *Synthetic Technology and Application (合成技术及应用)*, 2021, 36(4): 6-11.
- [21] WU Y (吴艺). Preparation and application in liquid separation of MXene membrane[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [22] ZHANG J, LI Z, MENG T, *et al.* Monolithic all-weather solar-thermal interfacial membrane evaporator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137893-137902.
- [23] LIPATOV A, GOAD A, LOES M J, *et al.* High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene flakes[J]. *Matter*, 2021, 4(4): 1413-1427.
- [24] ZHENG Y, JIN Y, ZHANG N, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/PVDF cation exchange membrane for electro dialysis[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129556-129568.
- [25] LIU X, TONG J, WANG J, *et al.*  $\text{BaTiO}_3/\text{MXene}/\text{PVDF}-\text{TrFE}$  composite films *via* an electrospinning method for flexible piezoelectric pressure sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11: 4614-4622.
- [26] BAI H, FAN T, GUAN H, *et al.* Multifunctional integrated sandwich-structured evaporator based on nanofibrous membrane for efficient photothermal seawater desalination[J]. *Composites Communications*, 2022, 31: 101104-101109.
- [27] ZHANG C, KIM S J, GHIDIU M, *et al.* Layered orthorhombic  $\text{Nb}_2\text{O}_5@/\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$  and  $\text{TiO}_2@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  hierarchical composites for high performance Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4143-4151.
- [28] RASOOL K, MAHMOUD K A, JOHNSON D J, *et al.* Efficient antibacterial membrane based on two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) nanosheets[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1598-1608.
- [29] LI Y, ZHOU B, SHEN Y, *et al.* Scalable manufacturing of flexible, durable  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/polyvinylidene fluoride film for multifunctional electromagnetic interference shielding and electro/photo-thermal conversion applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 217: 108902-108908.
- [30] HU J, ZHAN Y, ZHANG G, *et al.* Durable and super-hydrophilic/underwater super-oleophobic two-dimensional MXene composite lamellar membrane with photocatalytic self-cleaning property for efficient oil/water separation in harsh environments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 637: 119627-119639.
- [31] CAI Y, CHEN D, LI N, *et al.* A smart membrane with antifouling capability and switchable oil wettability for high-efficiency oil/water emulsions separation[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 555: 69-77.
- [32] ZENG G, LIN Q, WEI K, *et al.* High-performing composite membrane based on dopamine-functionalized graphene oxide incorporated two-dimensional MXene nanosheets for water purification[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(11): 6814-6829.
- [33] 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.
- [34] WU W, ZHAO W, SUN Q, *et al.* Surface treatment of two dimensional MXene for poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with tunable dielectric permittivity[J]. *Composites Communications*, 2021, 23: 100562-100567.
- [35] CHENG H, PAN Y, CHEN Q, *et al.* Ultrathin flexible poly(vinylidene fluoride)/MXene/silver nanowire film with outstanding specific EMI shielding and high heat dissipation[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(3): 505-513.
- [36] WANG J, YANG K, WANG H, *et al.* A new strategy for high-performance electromagnetic interference shielding by designing a layered double-percolated structure in PS/PVDF/MXene composites[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 151: 110450-110462.
- [37] JOHNSON D, QIAO Z, UWADIUNOR E, *et al.* Holdups in nitride MXene's development and limitations in advancing the field of MXene[J]. *Small*, 2022, 18(17): 2106129-2106146.
- [38] TAN Y Z, WANG H, HAN L, *et al.* Photothermal-enhanced and fouling-resistant membrane for solar-assisted membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 254-265.