



二维 MXene 材料在油水分离领域的研究进展

张立屹¹, 杨朝美¹, 曾广勇^{1,2}

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川成都 610059;

2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川成都 610059)

[摘要] 在石油开采、运输和加工过程中, 大量油类污染物不可避免地进入到水体中, 造成资源浪费的同时也严重破坏了生态环境。MXene 是一种拥有二维片层结构的过渡金属碳/氮化物, 由于其特殊的微观结构和优异的亲水性, 已在油水分离领域得到了研究者的广泛关注。然而, MXene 的油水分离研究还处在起步阶段, 分离机理也有待进一步明确。首先归纳总结了 MXene 纳米片的制备方法, 从 MXene 表面润湿性原理的角度出发, 结合 MXene 独特的物理化学性质, 从理论上论证了 MXene 材料应用于油水分离领域的可行性。其次, 综述了当前 MXene 基吸附材料与 MXene 基膜材料在油水分离领域的最新研究进展, 证明了 MXene 材料能有效地处理不同类型的含油废水, 并系统地分析了 MXene 材料对于油污的吸附和分离机理。最后, 归纳了目前 MXene 在油水分离过程中面临的挑战, 并对 MXene 在油水分离领域的未来发展做了展望。

[关键词] 二维 MXene; 表面润湿性; 油水分离

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0034-10

Research progress of two-dimensional MXene materials in the field of oil-water separation

ZHANG Liyi¹, YANG Zhaomei¹, ZENG Guangyong^{1,2}

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: In the course of oil exploitation, transportation and processing, a large amount of oil pollutants inevitably enter the water body, causing waste of resources and serious damage to the ecological environment. MXene is a transition metal carbon/nitride with two-dimensional sheet structure, which has attracted extensive attention of researchers in the field of oil-water separation due to its special microstructure and excellent hydrophilicity. However, the research of MXene in oil-water separation is still in its initial stage, and the separation mechanism needs to be further clarified. The preparation methods of MXene nanosheets was firstly summarized. From the perspective of the principle of MXene surface wettability, combined with the unique physical and chemical properties of MXene, the feasibility of MXene materials in the field of oil-water separation was theoretically demonstrated. Then, the latest research progress of MXene-based adsorption materials and MXene-based membrane materials in the field of oil-water separation was reviewed, which proved that MXene materials could be effectively used for the treatment of different types of oily wastewater. The separation mechanisms of MXene materials were also systematically analyzed. Finally, various challenges of MXene in the oil-water treatment process were summarized, and the future development of MXene in the field of oil-water separation was prospected.

Key words: two-dimensional MXene; surface wettability; oil-water separation

水是人类生存与发展中不可替代的资源。随着 工业技术的发展和人们生活水平的不断提高, 水资源

[基金项目] 四川省科技计划项目应用基础研究(2021YJ0401); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题(SKLGP2021Z028)

源污染问题日益严重^[1-2]。在石油开采、运输和加工过程中会产生大量含油废水,不仅严重破坏了周边环境,也造成了资源的浪费^[3]。含油废水不仅来源广泛、成分复杂,且处理难度大,尤其是水中分散着粒度较小的乳化油^[4]。传统的含油废水处理方法如离心法^[5]、浮选法^[6]和生物法^[7]等(如图1所示),通常存在处理过程能耗较高、易造成二次污染等问题,均需要进一步解决。随着国家“双碳”目标的确立,为绿色清洁能源发展带来机遇的同时,也对油水分离技术在节能增效方面提出了更高的要求。

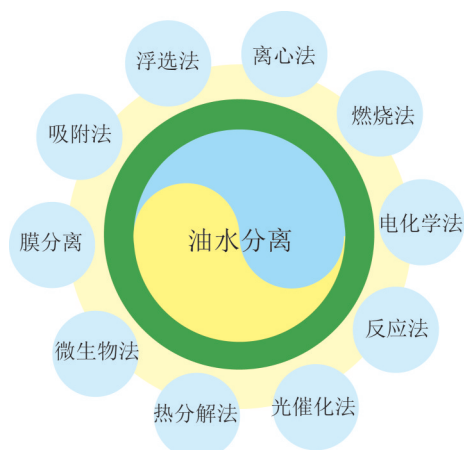


图1 油水分离常用方法

Fig. 1 The common methods of oil-water separation

近年来,建立在具有特殊润湿性材料的吸附技术与膜分离技术被广泛应用于油水分离领域^[8]。其凭借高效、高速、低成本及自动化等优势,为油水分离过程提供了新的思路。在具有独特润湿性的油水分离材料构筑过程中,通常需要不同的基材作为载体,这些传统的基材包括不锈钢网^[9]、聚氨酯海绵^[10]、棉织物^[11]、滤膜^[12]等(如图2所示),通过对其进行润湿性调整后,具备了良好的油水分离实际应用能力。然而,其进一步推广仍然受到一定的限制,例如不锈钢网的质量、棉织物的热稳定性和海绵材料的体积等,均是其限制因素。因此,在面对复杂的油水分离环境时,探索并设计具有优良性能的新型油水分离材料是当前研究的热点和难点。

自二维层状材料石墨烯被发现以来,以其为代表的二维纳米材料凭借独特的片层结构和特殊的化学成分,已被用于制备具有独特润湿性能的油水分离材料。大量研究表明,将石墨烯或者氧化石墨烯作为吸附材料,能够有效吸附含油废水中的油

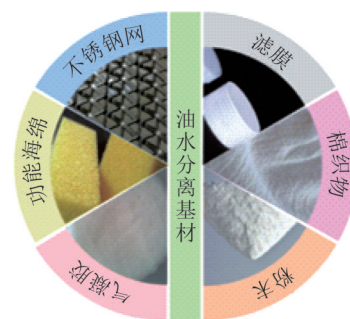


图2 油水分离材料载体

Fig. 2 The carrier of oil-water separation material

滴^[13]。此外,将其通过自组装等方式构筑成膜材料,能够高效率地分离含油废水^[14]。随着材料领域的不断发展,各种新型的纳米材料,如氮化硼^[15]、二硫化钼^[16]、二硫化钨^[17]和MXene^[18]等出现在人们的视野当中。这些新型的二维纳米材料不仅具有与石墨烯相似的性能,还具备独特的物理化学特性。其中,MXene材料作为近年来新发现的一种二维过渡金属碳/氮化物,拥有层间距易调控、表面结合位点丰富和片层结构疏松等优点。因此MXene在吸附、膜分离等领域展现出良好的应用前景。

然而MXene在油水分离领域的应用尚处在初级阶段,对于含油污水的分离机理还未有统一的定论。笔者以MXene为基础,阐述固体表面润湿性与油水分离机理之间的关系,总结MXene材料在油水分离领域的研究现状,并归纳未来MXene基油水分离材料进一步推广所面临的困难,为MXene未来的研究和实际应用提供参考依据和理论支持。

1 二维MXene材料

1.1 二维MXene简介

MXene材料通常由通式 $M_{n+1}X_nT_x$ (n 为1~3)来表示,其中M代表早期过渡金属,X指碳/氮元素,T则是表面携带的官能团(如—F、—OH、=O等)^[19]。MXene目前已在储能、传感器、光催化和水处理等领域得到了广泛的应用。MXene表面大量的含氧官能团为其润湿性的调控起到了关键作用^[20]。而MXene材料独特的微观结构使其在孔道建立、层间筛分和吸附位点构筑上都有优异的表现。

1.2 二维MXene的制备

MXene的制备是利用MAX相中A与X之间的金属键较M与X之间的混合键更易断裂的特性,将MAX相中的A原子层刻蚀掉。这类自上而下制备的过程中

会用到不同的刻蚀方法,主要有液相化学刻蚀和熔融态直接刻蚀。其中液相化学刻蚀是发现最早、研究最广泛的 MXene 制备方法。M. NAGUIB 等^[21]利用氢氟酸(HF)刻蚀 MAX 相,首次制备出了 MXene。刻蚀过程中, HF 刻蚀的时间、温度和浓度等条件对 MXene 的制备有着关键影响。利用 HF 刻蚀制备而成的 MXene 具有片层均匀和剥离效果好的特点。随后, M. GHIDIU 等^[22]发现了一种更安全的 MXene 制备方法,利用氟化锂(LiF)与盐酸(HCl)制备出的 MXene 与 HF 刻蚀而成的 MXene 相比,其横向尺寸更大,超声处理后分散更均匀。

除酸性溶液刻蚀外, Gengnan LI 等^[23]提出利用碱性溶液刻蚀 MAX 相来获得 MXene 纳米片,使用氢氧化钾(KOH)刻蚀 MAX 相,获得了形貌更好的 MXene 纳米片。在此基础上, Xiaohong XIE 等^[24]提出了酸碱交替刻蚀制备 MXene 的方法。为了降低制备过程的危险性, J. HALIM 等^[25]提出使用氟化氢铵(NH_4HF_2)作为刻蚀剂对 MAX 相进行处理,制备出具有耐高温性能的 MXene 纳米片。

在液相刻蚀法发展的同时, P. URBANKOWSKI 等^[26]将思路转向了熔融态的盐,在惰性气体保护下将共晶氟盐混合物与 Ti_4AlN_3 加热至熔融态,在熔融态下发生刻蚀反应,成功制备了 MXene。Mian LI 等^[27]利用了路易斯(Lewis)酸性氯化锌(ZnCl_2)与 MAX 相中的 Al 元素置换,获得带 Cl 官能团的 MXene。在此基础上, V. KAMYSBAYEV 等^[28]将熔融盐刻蚀的思路衍生开来,制备出一系列含 Br、O、S、Se 等官能团的 MXene。熔融盐刻蚀为 MXene 材料的制备提出了新的方向,同时对 MXene 纳米片表面的功能化和结构的多样化提供了不同的思路。除了上述 2 类主要的制备方法, MXene 材料还可以通过插层的方法制备,利用有机溶剂对 MAX 相插层,在溶剂中无需超声就可进行交换,制备出高度分层的 MXene 纳米片^[29]。

2 MXene 的润湿性理论

表面润湿性是油水分离材料最关键的特性之一。基于杨氏方程,研究人员提出了几种经典的润湿性模型,并在此基础上研究了油水分离机理。结合二维 MXene 材料的化学和物理特性,在润湿性原理的基础上阐述 MXene 应用于油水分离的可行性。

2.1 润湿性对油水分离的影响

表面的润湿性被用来描述液滴在物体表面的渗透与扩散趋势,而影响表面润湿性的 2 个关键性因素是物体表面的微观几何结构和化学构成。结合自然界中的荷叶^[30]、甲虫外壳^[31]等天然材料,研究人员可以通过微观表面的构筑来达到调控润湿性的目的。对于固体表面与相应液滴之间的润湿性界定通常会使用接触角这一度量,通常情况下接触角越大,液体在界面越容易扩散与浸润^[32]。根据经典的杨氏方程^[33]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别表示固-气、固-液、液-气界面之间的界面张力。当液滴置于理想的光滑表面时,由于固、液表面外层的分子会自发地以较低的能态存在,因此液滴与固体表面之间会形成一定的角度,即接触角(θ),如图 3(a)所示。然而,杨氏方程的应用场景为光滑的理想表面,实际应用的表面通常是粗糙、非均一的。因此后续的研究中, R. N. WENZEL^[34]定义了相应方程来更好地描述粗糙表面上液滴的扩散行为,如图 3(b)所示。当粗糙表面与液滴相接触时接触角(θ_w)有以下状态方程:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta \quad (2)$$

r 代表表面粗糙表面与光滑表面的比值。值得注意的是,这里 Wenzel 方程的适用条件是当液滴与粗糙表面接触时,液体完全侵入到粗糙表面的凹槽当中。在 Wenzel 方程中,没有考虑物体表面微观结构与化学成分的影响,真实情况下粗糙程度是非均匀的,表面的化学组成也是不一致的。为了更贴近真实的物体表面情况,研究人员提出了 Cassie-Baxter 润湿状态^[35],如图 3(c)所示,状态方程如下:

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}(1 + \cos\theta_w) - 1 \quad (3)$$

f_{SL} 表示对应的固-液界面面积比。在 Cassie-Baxter 润湿状态下,固体表面粗糙缝隙间的空间被空气充满,液体不能穿透这些由空气填充的空间。这样可以理解为重新构建了相对均一的表面,从而排除不均一性带来的影响。

基于上述润湿模型,具有特殊润湿性能的多孔界面材料可以应用于油水分离领域。自然条件下油相与水相两者的界面张力不同,会互相排斥。因此,结合空气中的固体表面润湿模型, A. TUTEJA 等^[36]提出了相似的油水界面模型。在油水润湿模型中,

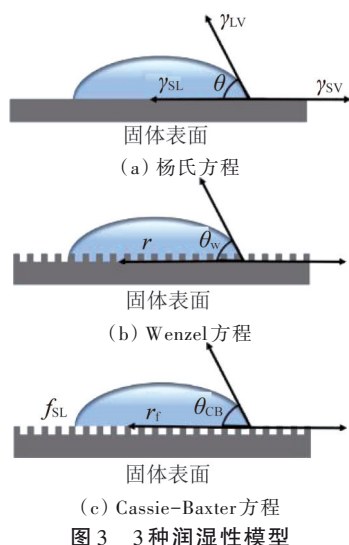


图3 3种润湿性模型

Fig. 3 The diagrams of three different wetting models

固体表面纹理裂隙中的填充物由空气变成油相或者水相,并排斥对应的水相或者油相:

$$\cos\theta_{ow} = \frac{\gamma_{sw} - \gamma_{so}}{\gamma_{ow}} \quad (4)$$

对于油水的分离,不论是超亲油-疏水的材料,还是超亲水-水下超疏油的材料,都面临着2个关键性的因素,即表面的孔隙度与液体侵入压力(ΔP_c)^[37]。侵入压力是指液体进入固体表面粗糙缝隙前表面可以承受的最大压力^[38]:

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{R} \quad (5)$$

γ_L 表示液体的界面张力, θ 表示液体在平面时的接触角, R 代表固体表面缝隙的半径。以空气中的固体表面为例,油水分离润湿模型由图4所示。图4(a)表示当 $\theta > 90^\circ$ 时,入侵压力 ΔP_c 为正值,液体可以自发穿过孔隙;图4(b)表示液体不能自发穿过;图4(c)、图4(d)表示油相与水相之间的渗透机理^[39]。

结合上述机理,在油水分离过程中,由于材料表面的化学构成与结构原因,油滴或水滴可以迅速地排除材料表面粗糙缝隙和纹理中的空气,形成连续的油膜或者水膜,使得固体表面超疏水或者水下超疏油。在设计材料表面时,可以通过化学组成的调控与微观结构的设计来改变材料的性能,例如提高材料对油的吸附能力可以更好地形成油层,防止水相突破孔隙,增加吸附效率^[39];例如通过水下超疏油表面的构筑,也可以更好地提高材料表面的抗污染性能,防止油黏结。

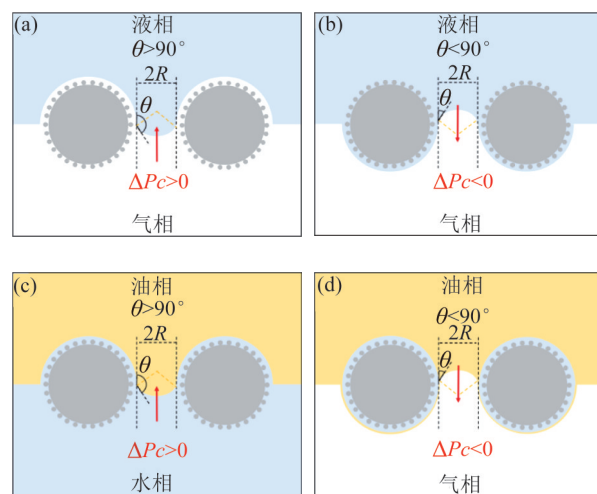


图4 油水分离润湿模型

Fig. 4 The wetting model of oil-water separation

2.2 MXene的润湿机理

MXene材料是一种亲水性材料,通过测量MXene材料的接触角可以准确获得其润湿性的变化。Hang ZHOU等^[40]测量了MXene的静态和动态接触角,并在此基础上研究了材料的干燥、负载和储存条件对MXene润湿性的影响。在不同实验条件下MXene材料的接触角都小于 90° ,证明MXene在普遍状态下的亲水性,这为其在油水分离领域的应用打下了基础。

同时MXene二维的微观结构特点也是其作为特殊润湿性材料的关键,片层结构的堆叠和插入,在固体表面会形成更多的粗糙孔隙与纹理,为液体的浸润和液膜的形成提供更多载体。Weizhai BAO等^[41]通过真空冷冻干燥的方式,制备的MXene纳米片具有更大的比表面积,拥有更大的吸附容量。MXene纳米片在干燥过程中会发生自然的褶皱。这种独特的物理特性使得MXene片层具有较大的孔隙率与粗糙的表面^[42]。

此外,固体表面的化学组成同样会影响表面润湿性。MXene材料的表面拥有一OH、=O等亲水官能团,对MXene材料表面的润湿性能有着重要影响,同时也提供了更多的反应位点,赋予MXene材料更多的可调控性。Qingquan LIN等^[43]利用天然亲水材料聚多巴胺(PDA)对MXene进行改性,制备了具有较高通量的染料处理膜。由于MXene表面丰富的官能团存在,可以与PDA生成氢键,通过MX-

ene 表面亲水基团与 PDA 的协同作用,增加了复合膜表面的亲水性。其中,纯膜接触角为 76° 而最佳改性膜接触角为 13° ,证明随着 PDA 含量的增加,复合膜接触角减小,亲水性增强,同时纯水通量上升。基于润湿性理论,从微观结构和化学组成的角度证明了 MXene 材料应用于油水领域的可行性。针对不同油水分离场景,衍生出不同类型基于 MXene 的油水分离材料,主要分为 MXene 基油水吸附材料与 MXene 基油水膜分离材料两大类。

3 MXene 基油水吸附材料

吸附法是一种绿色、高效的油污染处理方法^[44]。二维氧化石墨烯(GO)材料凭借独特的片层结构和高孔隙率的特点,被用作除油吸附剂基材,而与 GO 高度相似的新型二维 MXene 材料也同样具备成为优秀除油吸附剂的潜质^[45]。相较 GO 而言,MXene 拥有更粗糙的片层结构、丰富的表面官能团、良好的结构稳定性。

3.1 单一 MXene 基油水吸附材料

Ningning WANG 等^[46]通过对 PAA/MXene 悬浮液的冷冻干燥和热酰亚胺化得到 PI/MXene 气凝胶,由于 PI 链与 MXene 纳米片之间的强相互作用,PI/MXene 气凝胶具有低密度、多孔和疏水的特点。随着 MXene 的加入,空气中的水接触角从 89° 增大到 125° ,吸油性能较单一的 PI 气凝胶有显著提升。由于 MXene 的片层结构特点,有效地提高了气凝胶的吸附能力。PI/MXene 气凝胶对各种有机液体的吸收可达自身质量的 18~58 倍,可以迅速分离水-油体系中的氯仿、大豆油和液体石蜡等。同时在极端的环境下表现出良好的热稳定性和优秀的可重复使用性,如图 5 所示。

Jinwei XUE 等^[47]利用简单的真空冷冻干燥在三聚氰胺海绵立方体上包覆一层 MXene 纳米片,制备了功能化涂层。由于片层状的 MXene 可以在海绵骨架上形成褶皱纹理,形成疏水性的粗糙层,使得功能化海绵可以高效地吸附油污,使油水分离。该 TDA-MXene 功能化海绵的吸附能力在其自身质量的 60~112 倍范围内。此外,其在空气中的水接触角达到 153° ,属于超疏水表面。而且在高温、酸碱等恶劣条件下依然可以维持较高的疏水亲油性。

3.2 MXene 基多功能油水吸附材料

单一性能的除油吸附剂在油污的处理上面临表

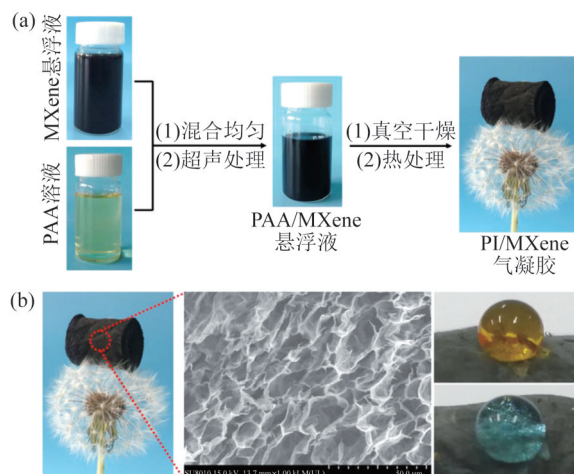


图 5 PI/MXene 气凝胶制备(a);PI/MXene 气凝胶微观结构和疏水性效果(b)

Fig. 5 PI/MXene aerogel preparation (a), PI/MXene aerogel microstructure and hydrophobicity display (b)

面污染问题。将吸附剂与光热材料相结合是近年来的研究热点。具有光热性能的除油吸附剂在光照条件下能有效降低油污的黏度,增加吸附效率,提高对含油废水的处理能力,更适合于实际的应用环境。

Mengke WANG 等^[48]通过三聚氰胺海绵骨架上的氨基基团与二维 MXene 纳米片表面的极性基团之间的氢键作用相组装,制备出一种疏水性的功能化光热海绵。该功能化海绵可以吸附自身 176 倍质量的油污,同时表现出优秀的光热效应,表面温度在光照下可以迅速达到 47°C 。表面温度的增加会导致黏附油污的黏度下降,可以有效增加功能化海绵的油污吸附效率。

Chenyang CAI 等^[49]受天然木材结构-功能的启发,通过简单的冷冻组装策略,利用功能化纤维素纳米晶体(f-NCC)作为多功能改性剂,将 MXene 分散到超轻生物质 PU 气凝胶中。由于片层状 MXene 的引入形成了多孔道结构,维持了吸附剂的表面润湿性,对光热转换效率也有正向作用。超疏水的表面和光热自清洁功能相结合,使得该功能化气凝胶可以应用于复杂的油水处理环境。

Peilin WANG 等^[50]利用聚二甲基硅氧烷进行涂层和修饰 MXene 包覆的木质海绵,制备了具有光热降解能力的原油吸附剂。该木质海绵具有 143.2° 的油下水接触角,表现出优秀的疏水性。同时该木制海绵优秀的光热性质可以降低原油黏度,维持吸附剂表面的润湿结构,增加吸附剂孔隙对于原油的吸

附效率,提升实际应用中对含原油废水的吸收效果。

4 MXene基油水分离膜

除利用吸附技术处理含油废水,膜分离技术同样能够高效、低耗和绿色地处理油污污染问题。膜材料是膜分离技术的关键,以二维MXene材料构筑油水分离膜,凭借其二维结构特点和润湿性能改善复合膜的油水分离能力。归纳了以二维MXene材料为主体的油水分离膜,并总结了不同制备策略对MXene基油水分离膜性能的影响。

4.1 纯MXene油水分离膜

Zhongkun LI等^[51]使用聚醚砜膜作为支撑层,利用真空抽滤的方式,制备出一种亲水性的MXene复合膜。通过对复合膜的动力学模拟证实了该膜的亲水性,该复合膜在空气中的水接触角小于 30° ,水下油接触角大于 130° ,是一种典型的亲水-水下疏油的复合膜。由于MXene的引入,增加了复合膜表面的粗糙度,拥有更多纹理和孔隙。实验结果表现出复合膜优秀的油包水乳液分离能力,对水包油乳液的截留率在99%以上,同时复合膜还具有良好的水下抗油污性能。

Haijun ZHANG等^[52]采用相似的策略,将MXene纳米片沉积在偏氟乙烯基膜上,制备出用于水包油乳液分离的复合膜,水下的油接触角达到 158° ,表现出良好的水下疏油性。该膜具有较高的油水乳液通量,达到了 $8\,870\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$,同时还拥有较高的截留率。除此之外,该复合膜具有良好的稳定性,拥有在强酸、强碱条件下工作的能力。

除了以传统商用膜作为支撑层外,J. SATHTHASIVAM等^[53]采用了一种新型的制膜方法,利用打印技术将MXene油墨直接打印在打印纸上,同样获得高水下疏油性的MXene膜。MXene纳米片的集成和相互连接形成的多孔结构对膜的亲水性、水下疏油性和抗油黏结性有着积极作用。

4.2 改性MXene油水分离膜

随着研究的进展,研究人员不再单纯地局限于利用纯MXene材料来控制膜的润湿性能,而是通过引入官能团或引入新的纳米材料来改变MXene基油水分离膜的性能。

Xuan LONG等^[54]利用氢氧化钠对MXene材料进行改性,制备了富含羟基的新型MXene材料,随

后以该材料为主体构筑的复合膜具有超高通量截留油水乳液的能力,通量高达 $63\,850\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。通过亲水改性的方法来改变MXene材料的表面化学组成,使得改性后的MXene膜拥有 157° 的水下油接触角,这证明通过亲水羟基的接枝,可以有效地改变MXene膜的润湿性。

除了直接化学改性MXene表面以外,还可以通过引入亲水性的纳米材料,达到调控润湿性的目的。如图6(a)所示,Shuangjiang HE等^[55]通过将MXene与亲水性的MOF材料 UIO-66-(COOH)_2 混合并抽滤,构筑了复合亲水性功能层。引入亲水的纳米材料不仅扩大了MXene片的层间距,拓宽了水分子通道,并且由于MOFs材料均匀地分布在复合膜的表面,使得其表面粗糙度得到了改善。如图6(b)~图6(e)所示,由于MOFs材料本身的亲水性,改变了膜表面的化学组成,更好地调控了复合膜的表面润湿性,在保持截留率不变的条件下,通量增大。同时高度亲水的表面增加了膜的抗油污能力,防止水下油污黏结。

随着MXene材料的研究不断深入,采用亲水性改性与纳米材料引入的协同改性策略被逐步完善。可以同时实现MXene膜表面润湿性的改善和渗透通道的扩大。Xiaofang FENG等^[56]利用多巴胺的黏附性能将亲水性的还原氧化石墨烯(RGO)与MXene相互层叠,制备了多功能的油水分离膜。由于多巴胺、RGO、MXene三者的协同作用,增强了复合膜的亲水性能,最佳膜的纯水通量高达 $16\,000\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$,水下油接触角达到 137.9° 。Guangyong ZENG等^[57]利用埃洛石纳米管(Hal)和PDA协同修饰MXene,然后通过真空抽滤的方式制备 Hal@MXene-PDA 二维(2D)复合膜。接触角随着Hal的加入逐步降低至 14.5° ,复合膜表面达到超亲水状态。同时最佳比例复合膜纯水通量达到 $28\,928\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$,证明Hal与PDA的协同修饰有效地改善了复合膜的性能。

4.3 MXene基多功能油水分离膜

含油废水体系通常不仅只含有油污一种污染物,水中的蛋白质、小分子等也同样值得关注,它们的存在会对油水分离膜表面的润湿结构造成破坏。除了通过调控表面结构达到表面抗污染性能以外,

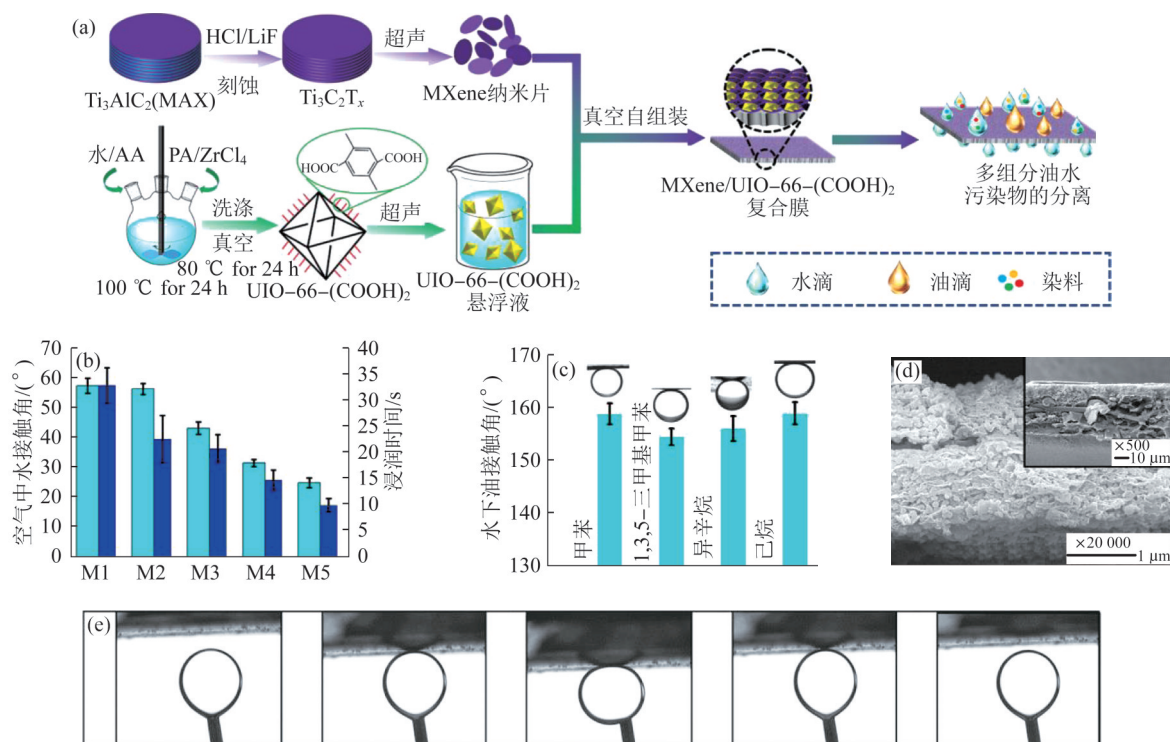


图6 复合膜合成图(a); MOFs改性MXene复合膜水接触角(b);水下油接触角(c);膜表面SEM图像(d)和水下抗油黏附图片(e)

Fig. 6 Synthesis diagram of composite membrane (a); water contact angle of MOFs modified MXene composite (b); underwater oil contact angle (c); SEM image of membrane surface (d) and underwater oil resistance images (e)

还可以通过光催化的能力来降解膜表面污染物,以保持膜表面的润湿性功能结构不被破坏,因此产生了多功能油水分离膜。

Qingquan LIN等^[58]将新型二维光催化剂氮掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与MXene共混,制备了具有一定自清洁能力的油水分离膜。该膜在保持 $8\,153\,\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 的较高通量时,还具有良好的截留率,对植物油和润滑油的水包油乳液截留率达99%以上。同时该多功能膜还对刚果红、曲利苯蓝和罗丹明B这3种不同染料有着优异的降解率,均达到98%以上。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米片经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰后变成了玫瑰花蕾形状,可以有效地拓宽MXene的层间距,为膜表面液膜的形成提供支撑。

Qingying FENG等^[59]采用类似的思路,将光催化纳米粒子 TiO_2 嵌入到MXene纳米片片层间,再通过层层自组装的方式在多孔PEN纳米纤维毡上制备了功能层。制备而成的复合膜具有 $22\,700\sim 25\,075\,\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 的高油水通量,同时具备对多种染料的光降解能力。随着MXene的含量增加,空气中水接触角逐渐减小,从 76.6° 减小到 50.9° ,同时随着

TiO_2 的引入,复合膜的水接触角进一步减小。说明粗糙的纳米粒子会在膜表面形成更多的沟壑纹理,使得亲水性的条件更加突出。

Jiaxin HU等^[60]通过真空辅助自组装的方式在多孔聚偏二氟乙烯(PVDF)基底上,将带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体纳米颗粒嵌入到带负电的MXene纳米片中,由于静电作用,2种纳米粒子稳定结合。同时在复合膜表面引入壳聚糖/单宁酸水凝胶包覆层,不但防止了MXene纳米片的氧化,促进了光催化剂 $\beta\text{-FeOOH}$ 纳米颗粒的原位矿化,而且还增加了表面亲水的化学组成。因此,该复合膜具有较大的油水通量和一定的光降解性能, $\beta\text{-FeOOH}$ 纳米颗粒为复合膜表面增加了层次化的微/纳米结构,促进了超亲水/水下超疏油性能,同时提高了光诱导的自清洁性能。

5 总结

MXene作为新一代的二维纳米材料,具有独特的片层结构和丰富的表面亲水官能团,其微观结构特点与化学性质使其在油水分离领域具有应用的可行性。尽管近年来基于润湿性理论的MXene基油

水分离材料发展迅速,还存在着一些难点有待研究者们进一步攻克。

(1)MXene材料易在水溶液中氧化。由于MXene的分层结构将过渡金属原子层暴露在外基面上,过渡金属层高度亲氧且易于发生表面反应。因此作为吸附材料,MXene基除油吸附剂的吸附结构容易被破坏,导致其难以长时间应用。同时,作为膜分离材料,该易氧化特点导致MXene基油水分离膜抗溶胀性能差,功能层结构易坍塌。因此在基于MXene的复合材料制备与应用过程中,应该最大限度地避免氧化对MXene的影响。此外,如何对其进行抗氧化性改性和抗溶胀改性存在研究的必要性。

(2)进一步探索MXene基油水分离材料的构效关系和分离机制。油水分离材料表面微观物理结构与化学组成的相互作用机理尚未完全明确,引入MXene材料来控制润湿性的机理还需要更加系统地验证。MXene基油水分离材料对不同类型油污的分类分离还没有系统研究,实际油水分离环境对分离材料的制约机理还需要进一步验证,并针对性地完善制备材料的策略。

(3)MXene基油水分离材料的规模化制备。不论是作为吸附材料还是膜材料,其制备所需的原材料价格昂贵,制备工艺也尚处于起步阶段,难以大规模实际应用。因此,需要进一步研究适用于工业化生产的MXene制备方法。

随着研究的展开和深入,对于MXene在油水分离领域的研究与应用会进一步完善。MXene作为油水分离材料的研究虽然尚处在起步阶段,但是可以预见,MXene材料在油水分离领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] DUBANSKY B, WHITEHEAD A, MILLER J T, et al. Multitissue molecular, genomic, and developmental effects of the Deepwater Horizon oil spill on resident Gulf killifish (*Fundulus grandis*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5074-5082.
- [2] SCHROPE M. Oil spill: Deep wounds [J]. *Nature*, 2011, 472(7342): 152-154.
- [3] 缪欣怡,王广智,王东东,等.面向海上油田采油废水的抗污染膜制备的研究进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 16-22.
MIAO Xinyi, WANG Guangzhi, WANG Dongdong, et al. Preparation of anti-fouling membrane for offshore oilfield production wastewater: A review [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 16-22.
- [4] XUE Zhongxin, CAO Yingze, LIU Na, et al. Special wettable materials for oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2445-2460.
- [5] LIN Zizeng, WANG Weijie, HUANG Rongpin. Study of oily sludge treatment by centrifugation [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 68: 99-106.
- [6] HANAFY M, NABIH H I. Treatment of oily wastewater using dissolved air flotation technique [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2007, 29(2): 143-159.
- [7] 孔露露,周启星.生物炭输入土壤对其石油烃微生物降解力的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 4199-4207.
KONG Lulu, ZHOU Qixing. Effects of biochar input on biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(11): 4199-4207.
- [8] 齐鸣,秦连松,方艺民,等.膜组合分段分盐工艺在深度处理制药废水中的应用[J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 160-167.
QI Ming, QIN Liansong, FANG Yimin, et al. Application of membrane combined sectional salt separation process in the treatment of pharmaceutical wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 160-167.
- [9] HU Yue, ZHU Yanji, WANG Huaiyuan, et al. Facile preparation of superhydrophobic metal foam for durable and high efficient continuous oil-water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 157-166.
- [10] LI Jian, XU Changcheng, ZHANG Yan, et al. Robust superhydrophobic attapulgite coated polyurethane sponge for efficient immiscible oil/water mixture and emulsion separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(40): 15546-15553.
- [11] ZHANG Ming, WANG Shuliang, WANG Chengyu, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 561-566.
- [12] PILTAN S, SEYFI J, HEJAZI I, et al. Superhydrophobic filter paper via an improved phase separation process for oil/water separation; Study on surface morphology, composition and wettability [J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3913-3924.
- [13] WANG Yingke, WANG Bo, WANG Jinhan, et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous reduced graphene oxide/polycarbonate monoliths for high-efficiency oil/water separation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 849-856.
- [14] TANG Wenjing, SUN De, LIU Shaohua, et al. One step electrochemical fabricating of the biomimetic graphene skins with superhydrophobicity and superoleophilicity for highly efficient oil-water separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116293.
- [15] ZANG Xiaohuan, CHANG Qingyun, PANG Yachao, et al. Solid-phase microextraction of eleven organochlorine pesticides from fruit and vegetable samples by a coated fiber with boron nitride modified

- multiwalled carbon nanotubes [J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129984.
- [16] ZHANG Xin, LIU Wenxiao, ZHOU Yiwen, et al. Single-atom nickel anchored on surface of molybdenum disulfide for efficient hydrogen evolution [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 894: 115359.
- [17] TAKAHASHI A, TAKEICHI Y, KIMURA M, et al. Low friction mechanism survey of tungsten disulfide by using XRD, XPS, and XAFS [J]. Tribology Letters, 2021, 69(3): 84.
- [18] ZHANG Yuming, CAO Junming, YUAN Zeyu, et al. Assembling Co_3O_4 Nanoparticles into MXene with Enhanced electrochemical performance for advanced asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 109–118.
- [19] ZHANG Xu, ZHAO Xudong, WU Dihua, et al. High and anisotropic carrier mobility in experimentally possible Ti_2CO_2 (MXene) monolayers and nanoribbons [J]. Nanoscale, 2015, 7(38): 16020–16025.
- [20] XU Xiaodan, ZHANG Yelong, SUN Hongyang, et al. Progress and perspective: MXene and MXene-based nanomaterials for high-performance energy storage devices [J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(7): 2000967.
- [21] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2011, 23(37): 4248–4253.
- [22] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO Mengqiang, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance [J]. Nature, 2014, 516(7529): 78–81.
- [23] LI Gengnan, TAN Li, ZHANG Yumeng, et al. Highly efficiently delaminated single-layered MXene nanosheets with large lateral size [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(36): 9000–9006.
- [24] XIE Xiaohong, XUE Yun, LI Li, et al. Surface Al leached Ti_3AlC_2 as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system [J]. Nanoscale, 2014, 6(19): 11035–11040.
- [25] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films [J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society, 2014, 26(7): 2374–2381.
- [26] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene) [J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11385–11391.
- [27] LI Mian, LU Jun, LUO Kan, 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.
- [28] KAMYSBAYEV V, FILATOV A S, HU Huicheng, et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes [J]. Science, 2020, 369(6506): 979–983.
- [29] SEYEDIN S, ZHANG Jizhen, USMAN K A S, et al. Facile solution processing of stable MXene dispersions towards conductive composite fibers [J]. Global Challenges (Hoboken, NJ), 2019, 3(10): 1900037.
- [30] HAN Bing, HUANG Yuanlin, LI Ruopeng, et al. Bio-inspired networks for optoelectronic applications [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 1–7.
- [31] LIU Mingjie, WANG Shutao, WEI Zhixiang, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface [J]. Advanced Materials, 2009, 21(6): 665–669.
- [32] WEI Yibin, QI Hong, GONG Xiao, et al. Specially wettable membranes for oil-water separation [J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(23): 1800576.
- [33] 刘永明, 施建宇, 鹿芹芹, 等. 基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展 [J]. 材料导报, 2013, 27(11): 123–129.
- [34] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988–994.
- [35] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546–551.
- [36] TUTEJA A, CHOI W, MABRY J M, et al. Robust omniphobic surfaces [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(47): 18200–18205.
- [37] KIM B S, HARRIOTT P. Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, 115(1): 1–8.
- [38] MOSADEGH-SEDGHI S, RODRIGUE D, BRISSON J, et al. Wetting phenomenon in membrane contactors—Causes and prevention [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 452: 332–353.
- [39] HAN Xutong, GUO Zhiguang. Graphene and its derivative composite materials with special wettability: Potential application in oil-water separation [J]. Carbon, 2021, 172: 647–681.
- [40] ZHOU Hang, WANG Fuqiang, WANG Yuwei, et al. Study on contact angles and surface energy of MXene films [J]. RSC Advances, 2021, 11(10): 5512–5520.
- [41] BAO Weizhai, TANG Xiao, GUO Xin, et al. Porous cryo-dried MXene for efficient capacitive deionization [J]. Joule, 2018, 2(4): 778–787.
- [42] ZHOU Hang, WANG Yuwei, WANG Fuqiang, et al. Water permeability in MXene membranes: Process matters [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(6): 1665–1669.
- [43] LIN Qingquan, LIU Yongcong, ZENG Guangyong, et al. Bionics inspired modified two-dimensional MXene composite membrane for high-throughput dye separation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105711.
- [44] 张皓, 刘海成, 陈国栋, 等. 微塑料吸附水环境中重金属的研究进展 [J]. 工业水处理, 2022, 43(4): 36–44.
- ZHANG Hao, LIU Haicheng, CHEN Guodong, et al. Recent advances on adsorption of heavy metals in water environment by microplastics [J].

- Industrial Water Treatment, 2022, 43(4): 36-44.
- [45] LIU Yue, ZHANG Fengrui, ZHU Wenxia, et al. A multifunctional hierarchical porous SiO_2/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal[J]. Carbon, 2020, 160: 88-97.
- [46] WANG Ningning, WANG Hao, WANG Yuying, et al. Robust, lightweight, hydrophobic, and fire-retarded polyimide/MXene aerogels for effective oil/water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(43): 40512-40523.
- [47] XUE Jinwei, ZHU Lei, ZHU Xu, et al. Tetradecylamine-MXene functionalized melamine sponge for effective oil/water separation and selective oil adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118106.
- [48] WANG Mengke, ZHU Jun, ZI You, et al. 3D MXene sponge: Facile synthesis, excellent hydrophobicity, and high photothermal efficiency for waste oil collection and purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(39): 47302-47312.
- [49] CAI Chenyang, WEI Zechang, HUANG Yangze, et al. Wood-inspired superelastic MXene aerogels with superior photothermal conversion and durable superhydrophobicity for clean-up of super-viscous crude oil[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127772.
- [50] WANG Peilin, MA Chang, YUAN Qi, et al. Novel $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene wrapped wood sponges for fast cleanup of crude oil spills by outstanding Joule heating and photothermal effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 971-982.
- [51] LI Zhongkun, LIU Yanchang, LI Libo, et al. Ultra-thin titanium carbide (MXene) sheet membranes for high-efficient oil/water emulsions separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 592: 117361.
- [52] ZHANG Haijun, WANG Zhanhui, SHEN Yongqian, et al. Ultra-thin 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.
- [53] SATHTHASIVAM J, WANG Kui, YIMING W, et al. A flexible $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)/paper membrane for efficient oil/water separation[J]. RSC Advances, 2019, 9(29): 16296-16304.
- [54] LONG Xuan, ZHAO Guoqing, HU Jun, et al. Cracked-earth-like titanium carbide MXene membranes with abundant hydroxyl groups for oil-in-water emulsion separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 607: 378-388.
- [55] HE Shuangjiang, ZHAN Yingqing, HU Jiaxin, et al. Chemically stable two-dimensional MXene@UIO-66- $(\text{COOH})_2$ composite lamellar membrane for multi-component pollutant-oil-water emulsion separation[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 197: 108188.
- [56] FENG Xiaofang, YU Zongxue, LONG Runxuan, et al. Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultra-thin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116945.
- [57] ZENG Guangyong, WEI Ke, ZHANG Haiyan, et al. Ultra-high oil-water separation membrane based on two-dimensional MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) by co-incorporation of halloysite nanotubes and polydopamine[J]. Applied Clay Science, 2021, 211: 106177.
- [58] LIN Qingquan, ZENG Guangyong, YAN Guilong, et al. Self-cleaning photocatalytic MXene composite membrane for synergistically enhanced water treatment: Oil/water separation and dyes removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131668.
- [59] FENG Qingying, ZHAN Yingqing, YANG Wei, et al. Bi-functional super-hydrophilic/underwater super-oleophobic 2D lamellar $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/poly (arylene ether nitrile) fibrous composite membrane for the fast purification of emulsified oil and photodegradation of hazardous organics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612: 156-170.
- [60] HU Jiaxin, ZHAN Yingqing, ZHANG Guiyuan, 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.
- [作者简介] 张立屹(1998—), 硕士研究生。E-mail: 1256634879@qq.com。通讯作者: 曾广勇, 博士研究生, 研究员, 硕士生导师。E-mail: wuwu5125@163.com。
- [收稿日期] 2023-02-13(修改稿)