

Ti₃C₂T_x MXene 基复合材料驱动器的制备及研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.01.009

汤建新 蔡天骄 朱雪荣
汤力 张继德 杜次
伍文英 王武

湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘要: 驱动器具备质轻、柔软、微小、智能化等特点,能够通过感受外界刺激如光、电、温度、湿度等产生相应的力、位移或形变,在软机器人、智能穿戴设备、仿生工程等领域具备巨大的应用潜力。然而,驱动器也存在着响应灵敏性和稳定性方面的缺陷。MXene 具有高导电性、表面官能团可调性和优越的力学性能,有望成为解决上述问题的关键。目前, MXene 材料主要面临易氧化和相对较高的生产成本等挑战,相关研究处于早期阶段,需要进一步验证其实际应用潜力。因此,本文介绍了 MXene 及 MXene 基驱动器的制备方法,并梳理光热响应型驱动器、离子响应型驱动器、湿度响应型驱动器及其他响应型驱动器的研究进展,同时对 MXene 基驱动器未来的研究方向进行了展望。

关键词: Ti₃C₂T_x; MXene; 驱动器; 复合材料; 智能响应

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)01-0009-11

引文格式: 汤建新,蔡天骄,朱雪荣,等. Ti₃C₂T_x MXene 基复合材料驱动器的制备及研究进展 [J]. 包装学报, 2024, 16(1): 75-85.

过渡金属碳/氮化物 (MXene) 作为一类新兴的 2D 材料,由过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物组成。其通式为 M_{n+1}X_nT_x (其中“M”表示过渡金属,“X”表示 C 或 N 元素,“T_x”表示表面终止基团 (如—O、—F 和 —OH), n=1, 2, 3)。Ti₃C₂T_x MXene 最初是通过蚀刻 Ti₃AlC₂ 中 Al 原子层获得的。在剥落层的外表面上,通常存在蚀刻过程中产生的—O、—F 和—OH 等官能团^[1-2],且不受控于反应^[3]。因此, MXene 具有许多优异的性能,例如表面官能团的亲水性、光热响应性能、良好的导电性、机械柔韧性、易于功能化等。

MXene 基驱动器是由 MXene 材料制备的具有刺激响应能力的智能结构^[4-5],可以在外界刺激 (电场、

磁场、热、光、pH、压力等) 下发生体积、颜色的变化^[6],甚至产生可弯曲的 3D 形状变化^[7]。MXene 基驱动器的研究更多集中在电活性、光热和湿度敏感等方面^[8-11]。不同类型的驱动器,其响应机制不同。例如,离子电活性软驱动器是离子根据外部电场的重排而产生弯曲形变^[12]。光驱动器可以由多种机制产生变形,包括热膨胀/收缩、分子构型的变化^[13]等。因此,本文首先介绍了 MXene 不同的合成方法,然后概括了 MXene 基驱动器的制备方法及驱动机理,最后讨论了 MXene 基驱动器的应用现状和潜在应用,并对 MXene 基驱动器在软机器人、智能传感器等领域的应用进行了展望。

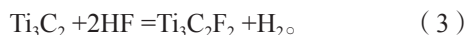
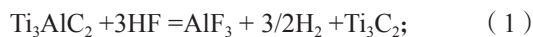
收稿日期: 2023-10-22

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (22C0321); 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ40142)

作者简介: 汤建新 (1965-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物医用材料、生物芯片与传感器研究, E-mail: jxtang0733@163.com

1 MXene 的制备

氢氟酸 (hydrofluoric acid, HF) 是最早用于制备 MXene 的蚀刻剂。HF 蚀刻也是使用最广泛的方法, 既能保持 MAX 相 (MAX 相的通用分子式为 $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$)), 其中 M 代表过渡金属, A 代表 III、IV 主族元素, X 代表 C 或 N 元素) 的 2D 结构, 又能去除 A 层。HF 溶液与 Ti_3AlC_2 的反应^[14] 包括:



HF 腐蚀性太强, 在实验过程中会对人体和环境产生危害, 且蚀刻方法及其制备的 MXene 性能还不够理想。因此, 许多科研工作者开始尝试用其他物质来代替 HF。2014 年, M. Ghidui 等^[15] 发现 LiF 和 HCl 反应比 HF 更温和、更安全, 并且通过 LiF+HCl 成功刻蚀 Ti_3AlC_2 制备出 Ti_3C_2 MXene。A. Lipatov 等^[16] 报道了一种改进的合成方法, 生产了高质量的单层 $Ti_3C_2T_x$ 薄片。LiF 与 MAX 的摩尔比从 5:1 增加到 7.5:1 后, 能提供过量的 Li^+ 离子用于嵌入 MXene, 同时 HCl 与 LiF 比率的增加也促进了 Al 的蚀刻。改进后产生的 $Ti_3C_2T_x$ 薄片质量明显更高, 尺寸更大。这个方法虽然避免了直接使用 HF 带来的危险, 但 HCl 和 LiF 反应会释放一定量的 HF 气体, 对环境造成危害, 且存在飞溅或倾倒液体的风险。随后, 研究者发现一些熔融盐在高温下可以和 MAX 相反应来制备 MXene。P. Urbankowski 等^[17] 使用熔融氯化盐从 Ti_4AlN_3 前驱体中蚀刻 Al, 成功制备了 $Ti_4N_3T_x$ MXene。结果表明, 得到的 $Ti_4N_3T_x$ MXene 的晶型结构不如 HF 刻蚀的 MXene (如 $Ti_3C_2T_x$)。此外, Ma G. L. 等^[18] 用氧化铝、钛粉和石墨粉与氯化物通过熔融盐法得到 MAX (Ti_3AlC_2), 然后添加 $CuCl_2$ 到 MAX 中原位刻蚀得到 MXene, 实现从 MAX 到 MXene 的一步合成。虽然此方法简便快速、成本低, 并且反应介质为熔融盐, 制备过程中避免了 MXene 的氧化, 制备效率得到了提高, 但通用性较差。Wu J. B. 等^[19] 开发了一种无水离子热合成 $Ti_3C_2T_x$ MXene 法, 在低成本氯化胆碱和草酸基溶剂中蚀刻原始 Ti_3AlC_2 MAX, 并在 NH_4F 的存在下制备 $Ti_3C_2T_x$ 。 $Ti_3C_2T_x$ 具有高达 98% 的纯度。该方法在室温下操作固体前体和产物材料, 因而比较安全和方便。

蚀刻通常使用水热工艺, 在高温高压反应釜中

进行。蚀刻温度高于 100 °C 有利于 MXene 的合成。2016 年, Wang L. B. 等^[20] 利用水热法制备了 $Ti_3C_2T_x$ MXene。以 NH_4F 溶液作为蚀刻液, 在烘箱中 150 °C 加热 24 h, 然后在室温下冷却即可制成高纯度的 $Ti_3C_2T_x$ MXene。然而, 酸蚀刻制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene 通常超过了 10 h。针对制作时间长、反应温度高, Liu F. F. 等^[21] 报道了快速制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的方法, 通过调整蚀刻时间和温度, 优化工艺条件 (50 °C、40% HF) 蚀刻 Ti_3AlC_2 粉末仅 0.5 h, 成功得到了具有分散的手风琴状结构的 $Ti_3C_2T_x$ MXene。 $Ti_3C_2T_x$ 在空气中 300 °C 下以及在真空中 800 °C 下均能保持稳定, 且 $Ti_3C_2T_x$ MXene 具有电磁干扰屏蔽效果。

限制 MXene 进一步研究和商业应用的主要因素之一是其在水溶液中储存时易氧化。针对此问题, 研究者在 Ti_3AlC_2 MAX 相的合成过程中加入过量的铝, 以改善 Ti_3AlC_2 晶粒的结晶度和碳化学计量, 得到 $Al-Ti_3AlC_2$ ^[22], 再由这种前体生产质量更高的 MXene 纳米片 ($Al-Ti_3AlC_2$), 如图 1 所示。 $Al-Ti_3AlC_2$ 薄片的水悬浮液保质期超过了 10 个月, 说明该合成方法有显著的改善效果, 有望得到广泛使用。总之, 在众多科研工作者的不断努力下, $Ti_3C_2T_x$ 取得了许多突破性进展, 成为了 MXene 家族的主力军。

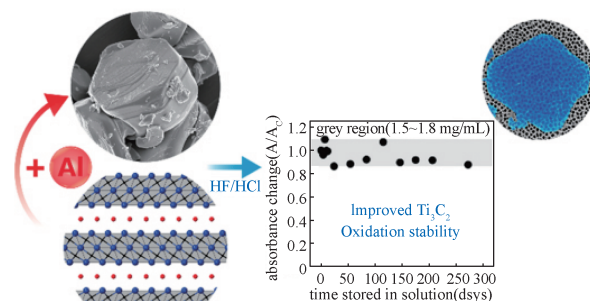


图 1 $Al-Ti_3C_2$ 的制备过程

Fig. 1 Preparation process of $Al-Ti_3C_2$

2 $Ti_3C_2T_x$ MXene 基驱动器的制备及驱动机理

2.1 光热响应型驱动器

驱动器是一种将输入能量转换为机械能的装置, 输入能量可以是热、光、电场等。最常见的驱动器是光热响应型驱动器。MXene 良好的电导率^[23] 和高效的光热转换率^[24] 有利于实现电能和光能转化为热能, 因此可以得到对电、热、光等多种刺激响应的驱动器。

Liu W. 等^[25]使用较简单的浇铸法制造了含有 MXene 和低密度聚乙烯 (low density polyethylene, LDPE) 复合材料的双层驱动器, 如图 2 所示。LDPE 具有非常高的热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE) 和较低的导热系数。相反, MXene 的 CTE 较低, 导热率高。因此, 这两种材料在热性能上的差异有利于驱动器的制备。

Cai G. F. 等^[26]以 Ti₃C₂T_x-纤维素复合材料作为活性层、多孔聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 膜作为惰性层, 得到 Ti₃C₂T_x-纤维素/PC 驱动器。活性 Ti₃C₂T_x-纤维素层作为加热器, 温度升高时水分子膨胀或解吸, 导致复合层的体积收缩, 而高温下 PC 膜的体积膨胀, 最终两层之间的尺寸差异使 Ti₃C₂T_x-纤维素/PC 膜弯曲变形产生驱动。

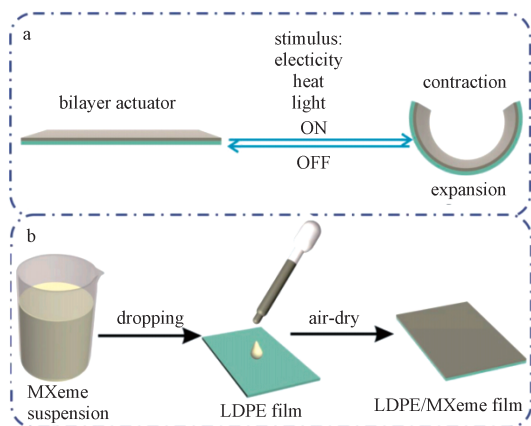


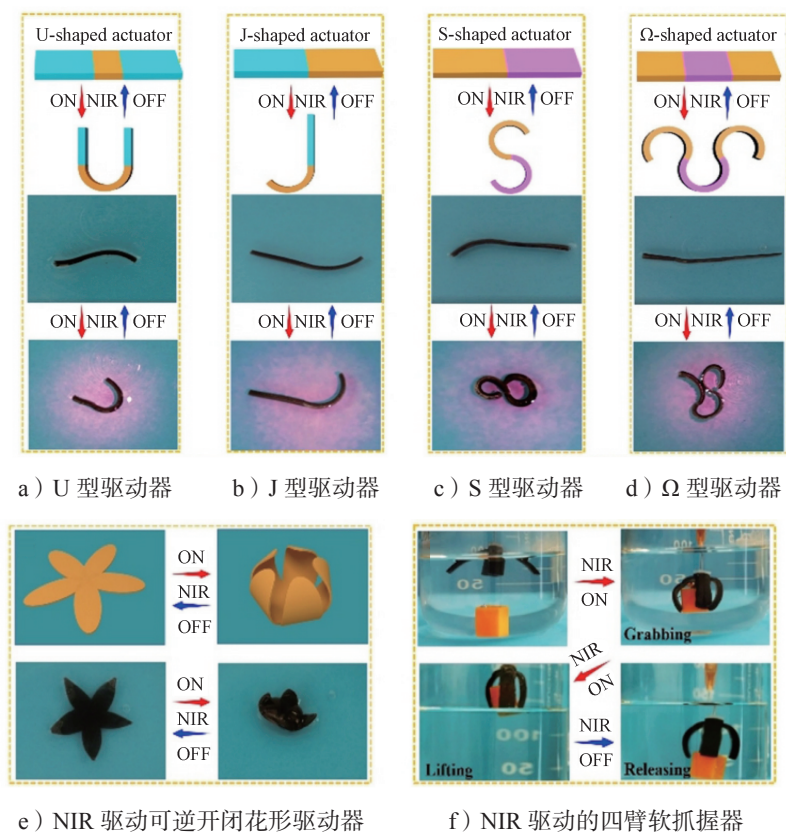
图2 MXene/LDPE 双层驱动器的工作原理和制作工艺
Fig. 2 Working mechanism and schematic fabrication process of MXene/LDPE bilayer actuator

水凝胶是一种具有三维网络结构的柔性复合材料。水凝胶驱动器具有异质结构, 并能对特定的环境刺激作出响应, 是构建软驱动器和柔性机器人的理想候选材料。Ge G. 等^[27]通过调整 MXene 与聚合物之间的动态相互作用, 制备了一种光热驱动器。此驱动器是用聚丙烯酸和聚乙烯醇-MXene 水凝胶分别作为驱动层和被动层。在近红外 (near infrared, NIR) 照明 5 s 后, 驱动器的高度在 0.585~0.769 mm 之间变化, 曲率在 1.710~2.063 mm⁻¹ 之间变化。这种驱动归因于驱动层和被动层之间的非均匀光热容。Xue P. 等^[28]报道了可编程的 NIR 驱动各向异性水凝胶驱动器, 通过聚异丙基丙烯酰胺 (poly(*n*-isopropylacrylamide), PNIPAM) 水凝胶与 MXene 纳米单体的原位自由基共聚, 利用电场诱导 MXene 纳

米片沿其方向上呈现一定的浓度梯度分布。由于靠近阳极一侧的交联密度较高, PNIPAM 链的动力学受到很大限制。因此, 在 NIR 照射下, 水凝胶失水会导致靠近阴极区域的 PNIPAM 链产生更大的收缩, 从而产生向阴极侧的弯曲变形。而 MXene 的加入可以使温度变化更明显, 增强水凝胶的驱动性能。图 3 中, 蓝色部分不施加电场, 而黄色和粉色部分分别施加正电场和负电场。如图 3a~d 所示, 当电场只施加到水凝胶的中间部分时, 得到了可逆的 U 型; 当电场施加到一半时, 形成了 J 型。S 型和 Ω 型的水凝胶驱动器也可以通过在电场方向上应用不同的电极和切换来实现。如图 3e~f 所示, 水凝胶驱动器在 NIR 照射下可执行不同的光机械功能, 包括抓取、提升、放下和释放物体, 且在水中表现出可逆的开启和关闭作用。

此外, Xue P. 等^[29]还将表面功能化的 MXene (K-MXene) / PEDOT: PSS 墨水与 PNIPAM 水凝胶原位共聚, 设计了一种均匀的导电水凝胶。PEDOT 与 K-MXene 之间强烈的 π 堆叠作用以及 PEDOT 链从苯结构向醌结构的转变, 可以形成高导电率水凝胶。将导电水凝胶与彩色聚合物结合可感知形状变形, 即彩色聚合物作为被动层, 导电水凝胶作为主动层, 在 NIR 照射下主导形状变化^[30-31]。如图 4 所示, 先将结构上彩色的聚合物薄膜激光切割成适当的条纹, 然后将导电水凝胶原位聚合到有图案的条纹上。在 808 nm NIR 照射下, 不同方向条纹的水凝胶驱动器可以分别卷成环、筒和螺旋等形状。

由于传递信息和躲避捕食者的需要, 蝴蝶的翅膀会改变颜色。受此启发, Li M. Z. 等^[32]制造了一种高效的光热响应 MXene-水凝胶肌肉, 将翅膀和身体之间的关节与 MXene-pDADMAC 软驱动器集成形成肌肉结构, 制作了一只人工蝴蝶。蝴蝶的翅膀是由一个紧密排列的聚苯乙烯微球组成, 聚苯乙烯微球呈长程排列, 并通过界面自组装的方法沉积在一个高亮度的不锈钢板上, 随着观看角度的变化表现出不同的颜色。图 5 显示了 MXene-pDADMAC 操纵蝴蝶翅膀拍打的机理。首先, pDADMAC 是一种阳离子聚电解质, 可以提供亲水位点, 因而对热和湿度都有反应。其次, MXene 可以快速将光能转化为热量, 在 pDADMAC 中引入 MXene 可以促进肌肉收缩。在热条件下, 水的解吸导致 MXene-pDADMAC 垂直坍塌和横向收缩, 诱导 PhC 片的快速提升。在 NIR 照射下, 随着



彩图

图 3 可编程的各向异性水凝胶驱动器的 NIR 驱动变形

Fig. 3 NIR-driven shape-morphing of programmable MXene containing anisotropic hydrogel actuators

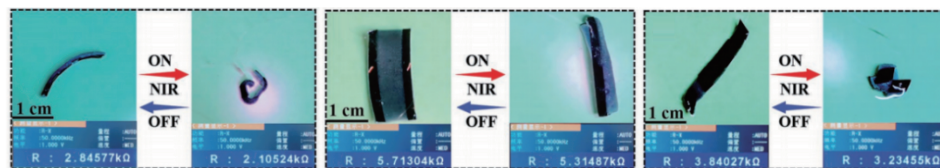
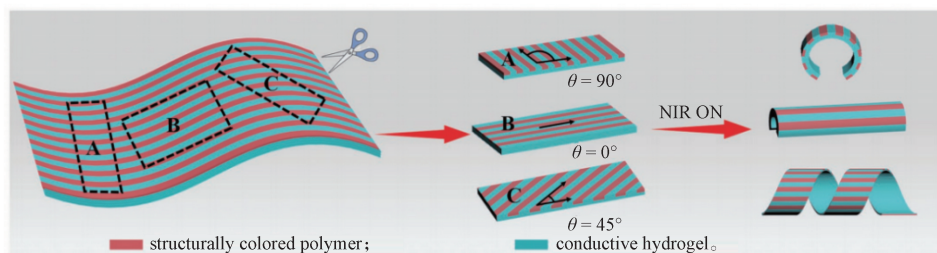


图 4 水凝胶驱动器的光驱动示意图

Fig. 4 Schematic diagram of optical drive of hydrogel driver

人工蝴蝶的翅膀从 15.1° 上升到 50.8° ，其翅膀的颜色从紫色变成了红色。Yang M. Y. 等^[33]制备了一种 MXene-LCE (liquid crystalline elastomer) 软管驱动器。MXene 纳米单体与 LCE 基质具有较高的相容性，可以原位光聚合成聚合物网络，增强了 LCE 软管驱

动器的力学性能。独特的中空结构使 MXene-LCE 软管驱动器延缓了径向的热传导，此外，光照的正面和阴影的背面产生了较大的温差，从而使其具有快速的光响应特性。因此，NIR 诱导的局部收缩导致 MXene-LCE 软管驱动器的机械弯曲。如图 6 所示，

MXene-LCE 软管驱动器实现了像植物茎一样的自适应趋光性。

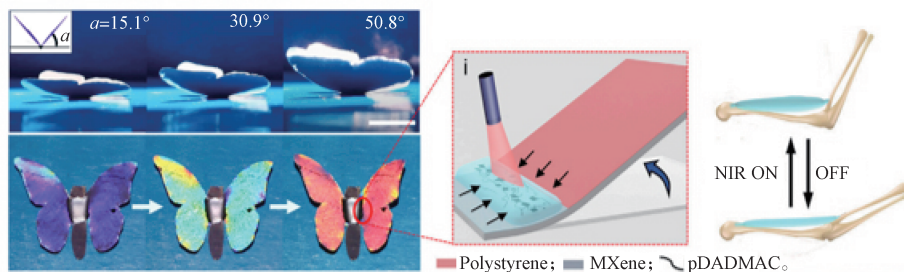


图 5 人造蝴蝶翅膀拍打原理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of flapping principle of artificial butterfly wings



彩图

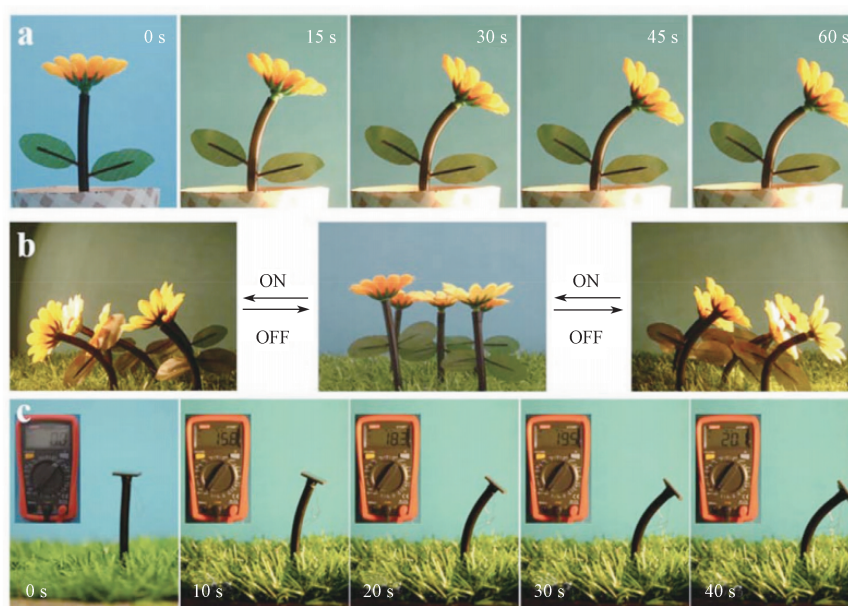


图 6 以 MXene-LCE 软管驱动器为支撑的仿生致光向日葵

Fig. 6 Bionic luminous sunflower supported by the stem of MXene-LCE hose driver

2.2 离子响应型驱动器

离子响应型驱动器的响应机理是在外部电场的影响下复合材料体系中离子迁移导致弯曲变形。该驱动器是由夹在两个柔性电极之间的电解质膜组成, 电解质膜中含有不同大小的可移动的阳离子和阴离子。在电极上施加电位使离子液体分离电解质膜中的阳离子和阴离子, 并使移动的离子向相反的电极移动。由于阳离子通常比阴离子大, 离子分离导致厚度的不对称和体积变化, 使驱动器弯曲。

电极需要在反复弯曲变形过程中保持高导电性, 这要求离子响应型驱动器具有较好的力学性能, 如柔韧性和可拉伸性。通常利用碳基材料与导电聚合物如 PEDOT: PSS^[34] 或聚苯胺混合, 作为一种高度柔性的导电基体^[35]。S. Umrao 等^[36] 提出了一种新的

离子响应型驱动器。通过超声处理, 将 Ti₃C₂T_x 插入水和二甲基甲酰胺的混合溶剂中, 将得到的 Ti₃C₂T_x 悬浮液直接与分散在水中的 PEDOT: PSS 混合, 形成复合电极前驱体。然后, 将复合电极前驱体滴铸在 Nafion/EMIImBF₄ 电解质膜上, 形成一个驱动器。由高度灵活基体 PEDOT: PSS 制得的复合电极比纯 MXene 制备的复合电极表现出更好的力学性能。原始的 Ti₃C₂T_x 电极在弯曲变形时非常脆弱, 容易从电解质膜上剥离, 而 Ti₃C₂T_x/ PEDOT: PSS 电极更加灵活, 即使在高弯曲水平下也能与电解质膜保持完美的黏合。Pang D. 等^[37] 报道了基于 Ti₃C₂T_x 的电化学驱动器, 该驱动器包括双层和三层结构。这两种结构都是由 Ti₃C₂T_x 柔性独立膜通过真空过滤 MXene 悬浮液制备。在双层结构中, 一个 Ti₃C₂T_x MXene 胶片附在

胶带上。如图 7 所示, 将驱动器浸入 1 mol/L 硫酸溶液中, 通过三电极配置 $-0.8 \sim +0.2$ V 和 $+0.2$ V 的银丝来测试性能。在电化学过程的充放电循环中, 硫酸

电解质容易发生可逆氧化还原反应, 产生质子 H^+ , 质子的插入/脱插入改变了 MXene 结构的层间间距, 使 MXene 条带变形。

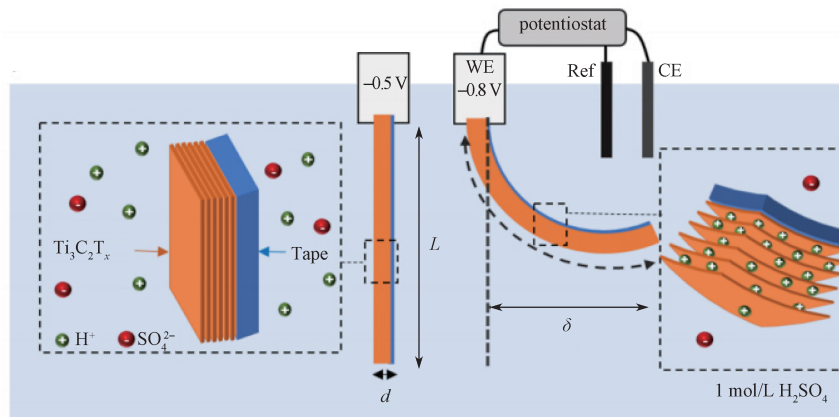


图 7 在 1 mol/L 硫酸中的驱动示意图

Fig. 7 Schematic representation of the actuator setup in 1 mol/L H_2SO_4

2.3 湿度响应型驱动器

湿度响应型驱动器的基本原理是随相对湿度的变化而改变形状。湿活性部分根据周围的含水量, 通过物理吸附水分子, 使体积发生变化, 进而改变其物理外观; 惰性部分产生层之间的界面应力, 导致弯曲变形^[38]。MXene 由于其丰富的极性官能团和 MXene 纳米片之间极大的自由间距, 作为湿度响应驱动器的活性部分具有巨大的潜力。Cai G. F. 等^[25]开发的 MXCC/PC 双层结构驱动器 (见图 8), 不仅能被电、光驱动, 还能被湿度驱动。该双层驱动器使用吸湿性 $Ti_3C_2T_x$ -纤维素复合材料作为活性

层, 使用 PC 膜作为惰性部分。其中, 纤维素由于富含羟基而用于提高 $Ti_3C_2T_x$ 对湿度的敏感性。在 PC 膜上过滤沉积了一层 $Ti_3C_2T_x$ -纤维素复合材料, $Ti_3C_2T_x$ -纤维素复合材料与 PC 膜之间吸湿性的差异引起了不平衡的体积变化, 从而导致驱动器弯曲。Zhang Y. L. 等^[39]报道了一种将 $Ti_3C_2T_x$ 湿度驱动器与金属网结合的方法。该驱动器随着湿度的增加而逐渐弯曲, 具有快速响应性和良好的稳定性。许多材料可以取代纤维素作为共吸收剂, 而 $Ti_3C_2T_x$ 也可以用其他 MXene 来代替, 因此, 驱动性能有望进一步提高。

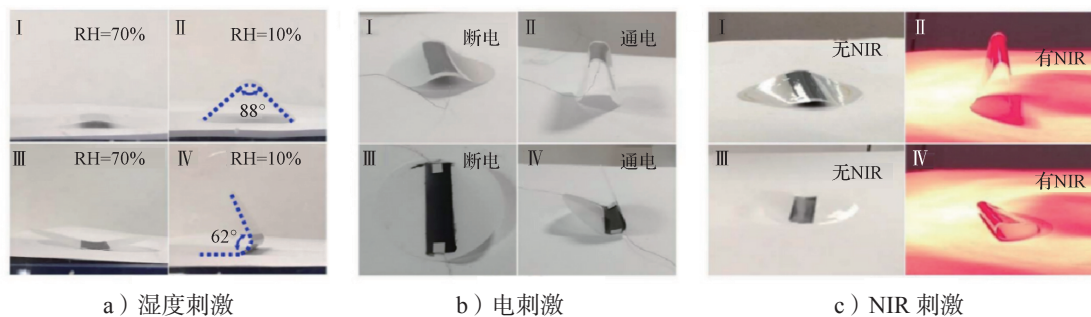


图 8 MXCC/PC 双层结构驱动器的多响应能力

Fig. 8 Multiresponsiveness capabilities of MXCC/PC bilayer-structured actuator

2.4 其他响应型驱动器

研究者发现 MXene 在外部压力下会改变层间距。基于此, Ma Y. N. 等^[40]制作了一种基于 Ti_3C_2 MXene 的柔性压电传感器。原位透射电子显微镜结果表明, 压力下层间距变化巨大。该传感器显示出

较高的机械可逆性 (超过 4000 次) 和快速响应 (<30 ms), 还可以监测和区分细微的人类活动, 如吞咽、咳嗽、关节弯曲等。此外, P. Sambyal 等^[41]报道了一种基于钕和铁双金属有机框架 ($NdFeMOFs@700$) 的磁、电双响应软驱动器。图 9 展示了该软驱动器

在电刺激和磁刺激下的驱动效果。软驱动器采用 NdFeMOFs@700 和 PEDOT-PSS 制造, 与基于脉冲的驱动器相比, 其电荷存储容量提高了 4.5 倍, 具有良好的循环稳定性。然而, 目前关于 MXene 基磁响应型驱动器的报道不多, 在之后的研究中可以进一步考虑 MXene 磁响应性能。

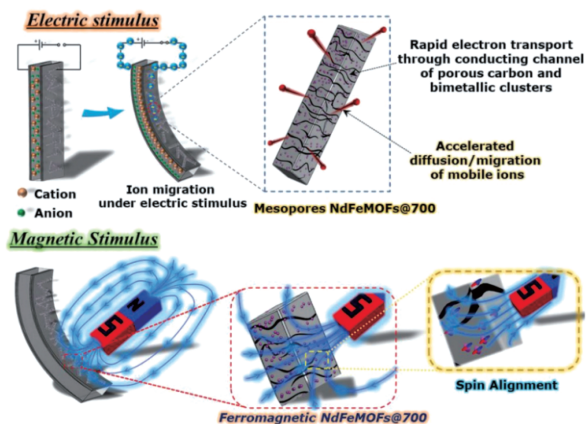


图 9 NdFeMOFs@700-PP 软驱动器在电刺激和磁刺激驱动机制下的工作原理示意图

Fig. 9 Schematic demonstration of working principle of NdFeMOFs@700-PP electrode based soft actuator under electric stimuli and magnetic stimuli actuation mechanism

3 Ti₃C₂T_x MXene 基驱动器的应用

为了扩大环境的适应性, 人们需要制造诸如电、NIR 和紫外光 (ultraviolet, UV) 等具有多种刺激响应的驱动器。Chen G. N. 等^[42]制备的 AgNWs/Ti₃C₂T_x MXene 热驱动器可以对电、NIR 和 UV 等多种类型的刺激做出响应。其原因是 AgNWs 的高导电率、MXene 优异的光热性能、MXene/AgNW 层与 LLDPE 层的 CTE 的巨大差异, 特别是 AgNWs 与 MXene 之间的等离子体协同效应。因此, 该驱动器可以在低驱动电压下滚动 2200°, NIR 下弯曲 360°, 在 UV 下 1.2 s 内弯曲 360°。此外, 热驱动器可通过添加荧光材料在 UV 下弯曲时发光。同样, Liu W. J. 等^[43]也利用两种材料之间 CTE 不匹配的原理制备了一种在 LDPE 薄膜上响应电压、热和光的驱动器。此驱动器可以像自然捕蝇器一样感知温差和捕捉物体; 可以像行走机器人一样运行, 速度高达 16.52 mm/min; 还可以作为开关, 集成到电路中, 用于一些需要非接触式开关的极端场合。Xu L. L. 等^[44]设计了一种基于 MXene 和 PDMS 交联的双晶驱动器。该驱动器可以在热、光、电、正己烷蒸汽等各种刺激下实现大的

可逆驱动变形。除了变形外, 它还具有自传感功能, 可以实现驱动行为的实时反馈, 即根据驱动过程中 MXene 层的相对电阻变化来监测触摸感知情况。如图 10 所示, 利用 MXene/PDMS 双晶驱动器模拟了生物体的一系列生物行为, 如跳跃、爬行和自振荡等行为。Tang Z. H. 等^[45]开发了一种电响应和光响应的 Ti₃C₂T_x MXene 薄膜基柔性 BMB 驱动器。在电热和光热刺激下, 通过吸收/解吸水分子, 使疏水 BOPP 层膨胀/收缩和亲水 BC 层收缩/膨胀, 这两层同时为驱动器的驱动行为提供驱动力。可以观察到, 驱动器在电热刺激下或者暴露在 NIR 下时, 发生快速弯曲运动。驱动器展示出包括强人工臂、双指夹具、蠕虫机器人和仿生含羞草等不同的应用。

此外, Li P. D. 等^[46]报道的 MCPM 软驱动器可以将湿度的变化转化为机械能和电能, 实现实时感知湿度和运动模式。MCPM 驱动器一旦接触到人体皮肤, 就会立即卷起, 然而, 同样的薄膜却可以平放在戴手套的手上或在一个充满水分的封闭空间中保持平坦, 这表明导致薄膜滚动的原因是湿度梯度, 而不是湿度本身。在湿度条件下, 用不透水的 PET 密封 MCPM 的一侧 (MCPM/PET 驱动器), 产生了从水合表面到附近干燥器底层的定向湿度梯度。因此, 沿 MCPM 法向方向的梯度膨胀会引起不对称的膨胀应力, 使 MCPM/PET 驱动器向 PET 侧弯曲。此外, 将一根手指靠近 MCPM/PET 驱动器, 也能立即产生 40~80 mV 的可分辨高压。这证明 MCPM/PET 驱动器在非接触的人机通信和高精度控制方面都很有应用前景。带有 MCPM/PET 驱动器的呼吸监测器口罩可以在高响应电压 (>0.1 V) 下监测人体呼吸时水分的变化, 通过可区分的电压变化清楚地识别人类的正常和深呼吸模式。这表明该驱动器在敏感传感器中也显示出了潜力。Hu Y. 等^[47]设计了一种基于 MXene 的放大、非对称微观结构的双晶驱动器。此驱动器是通过将偶联剂 IPTS 插入到 MXene 纳米片中来获得。它对自然光具有超高响应, 日照强度变化可以引起其连续弯曲变形。用其构造的蠕虫软机器人能在没有人工能量和控制的情况下自主定向运动, 还可以运输一个物体在野生环境中爬行, 如图 11 所示。此外, 用驱动器构建了举重物体的软手臂, 以及能改变面部表情和身体动作的“熊猫”机器人。自然光下, “熊猫”机器人能从沮丧和蜷缩状态变换到快乐跳舞状态。总之, MXene 基驱动器的应用主要集中在智能仿生机

机器人、敏感传感器、非接触的开关设备和智能设备等 方面。

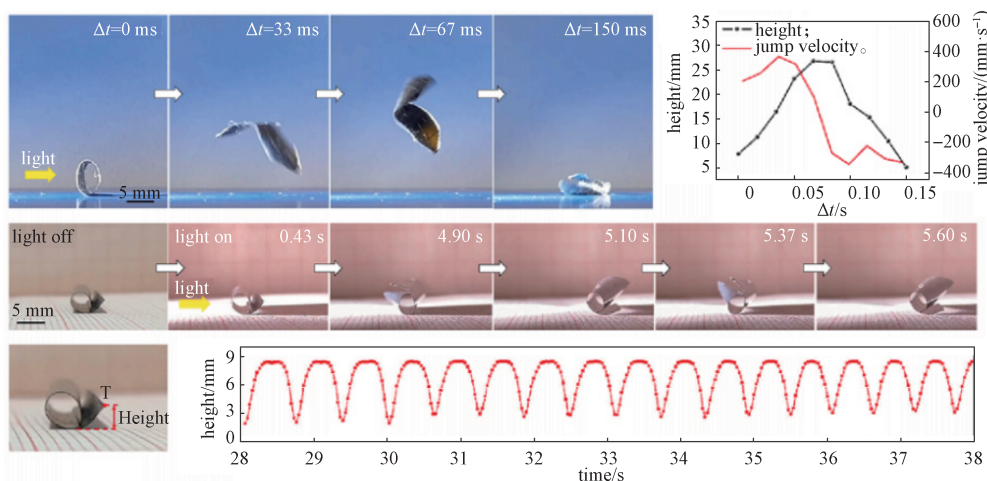


图 10 MXene/PDMS 双晶驱动器的跳跃运动 and 自振荡

Fig. 10 Jumping motion and self-oscillation of MXene/PDMS dual-chip driver

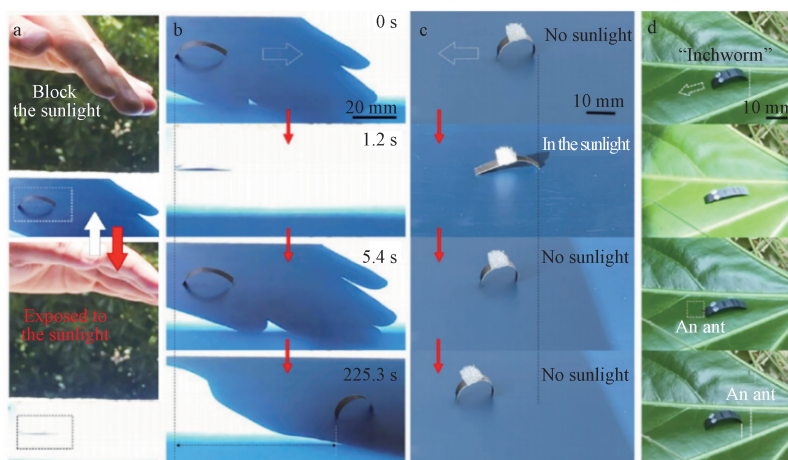


图 11 由人手控制的自然光驱动蠕虫机器人模拟运动

Fig. 11 Simulated movement of natural sunlight-driven worms controlled by human hands

4 结语

迄今为止，大多数 MXene 基驱动器是采用简单的纯 MXene 薄膜或直接从液体前驱体铸造而成。通过对 MXene 结构的巧妙调控，可以设计不同形状的驱动器，从而实现更为优异的性能。与此同时，鉴于大多数驱动器采用双层结构，MXene 与其它组分之间的界面相容性对提高其耐久性和实用性至关重要，这是实现其广泛应用的关键因素。为了更广泛地推动 MXene 基驱动器的应用，亟需改进 MXene 的合成、操作及其稳定性。尽管已成功合成了超过 40 种 MXene，但除 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 外其他 MXene 容易受氧化的影响，因而目前大部分应用主要集中在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上。故

未来的研究方向之一是着眼于解决 MXene 容易氧化的问题。一方面，采用先进的防氧化技术、表面钝化改性技术或者在合成和操作阶段引入保护措施，制备高抗氧化 MXene 材料。另一方面，在确保 MXene 不受氧化影响的前提下展现其出色性能。这些努力将为 MXene 基驱动器的应用打开新的前景，推动其在各种领域的广泛应用，包括但不限于电子、能源储存和传感领域。

参考文献：

- [1] HU S J, LI S B, XU W M, et al. Rapid Preparation, Thermal Stability and Electromagnetic Interference

- Shielding Properties of Two-Dimensional Ti₃C₂MXene[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 19902–19909.
- [2] GHAZALY A E, AHMED H, REZK A R, et al. Ultrafast, One-Step, Salt-Solution-Based Acoustic Synthesis of Ti₃C₂ MXene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4287–4293.
- [3] HUANG H Y, JIANG R M, FENG Y L, et al. Recent Development and Prospects of Surface Modification and Biomedical Applications of MXenes[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1325–1338.
- [4] NGUYEN V H, TABASSIAN R, OH S, et al. Stimuli-Responsive MXene-Based Actuators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 1909504.
- [5] ZHANG Q, ZHANG J Q, WAN S Y, et al. Stimuli-Responsive 2D Materials Beyond Graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45): 1802500.
- [6] DONG Y, WANG J, GUO X K, et al. Multi-Stimuli-Responsive Programmable Biomimetic Actuator[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4087.
- [7] WANG W, CAI T J, TANG L, et al. Shape-Reconfigurable Supramolecular MXene-Based Memory Films[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(20): 18721–18728.
- [8] ACERCE M, AKDOĞAN E K, CHHOWALLA M. Metallic Molybdenum Disulfide Nanosheet-Based Electrochemical Actuators[J]. *Nature*, 2017, 549(7672): 370–373.
- [9] CHEN L Z, WENG M C, ZHOU P D, et al. Actuators: Graphene-Based Actuator with Integrated-Sensing Function[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1806057.1–1806057.9.
- [10] WU G, WU X J, XU Y J, et al. Actuators: High-Performance Hierarchical Black-Phosphorous-Based Soft Electrochemical Actuators in Bioinspired Applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(25): 1970181.
- [11] KANG J H, SAUTI G, PARK C, et al. Multifunctional Electroactive Nanocomposites Based on Piezoelectric Boron Nitride Nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11942–11950.
- [12] YAN Y S, SANTANIELLO T, BETTINI L G, et al. Electroactive Ionic Soft Actuators with Monolithically Integrated Gold Nanocomposite Electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1606109.
- [13] LI J J, ZHOU X, LIU Z F. Recent Advances in Photoactuators and Their Applications in Intelligent Bionic Movements[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(18): 2000886.
- [14] LEI J C, ZHANG X, ZHOU Z. Recent Advances in MXene: Preparation, Properties, and Applications[J]. *Frontiers of Physics*, 2015, 10(3): 276–286.
- [15] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘Clay’ with High Volumetric Capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516: 78–81.
- [16] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. Effect of Synthesis on Quality, Electronic Properties and Environmental Stability of Individual Monolayer Ti₃C₂ MXene Flakes[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600255.
- [17] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of Two-Dimensional Titanium Nitride Ti₄N₃ (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385–11391.
- [18] MA G L, SHAO H, XU J, et al. Li-Ion Storage Properties of Two-Dimensional Titanium-Carbide Synthesized via Fast One-Pot Method in Air Atmosphere[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5085.
- [19] WU J B, WANG Y, ZHANG Y P, et al. Highly Safe and Ionothermal Synthesis of Ti₃C₂ MXene with Expanded Interlayer Spacing for Enhanced Lithium Storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 203–209.
- [20] WANG L B, ZHANG H, WANG B, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Ti₃C₂T_x with Hydrothermal Process[J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12: 702–710.
- [21] LIU F F, ZHOU A G, CHEN J F, et al. Preparation of Ti₃C₂ and Ti₂C MXenes by Fluoride Salts Etching and Methane Adsorptive Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 781–789.
- [22] MATHIS T S, MALESKI K, GOADA A, et al. Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive Ti₃C₂ MXene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6420–6429.
- [23] OTERO T F, SANSIENNA J M. Soft and Wet Conducting Polymers for Artificial Muscles[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(6): 491–494.
- [24] JO C, PUGAL D, OH I K, et al. Recent Advances in Ionic Polymer-Metal Composite Actuators and Their Modeling and Applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(7): 1037–1066.

- [25] LIU W J, CHENG Y F, LIU N S, et al. Bionic MXene Actuator with Multiresponsive Modes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129288.
- [26] CAI G F, CIOU J H, LIU Y Z, et al. Leaf-Inspired Multiresponsive MXene-Based Actuator for Programmable Smart Devices[J]. Science Advances, 2019, 5(7): eaaw7956.
- [27] GE G, ZHANG Y Z, ZHANG W L, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Activated Fast Gelation of Stretchable and Self-Healing Hydrogels: A Molecular Approach[J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 2698–2706.
- [28] XUE P, BISOYI H K, CHEN Y H, et al. Near-Infrared Light-Driven Shape-Morphing of Programmable Anisotropic Hydrogels Enabled by MXene Nanosheets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 3390–3396.
- [29] XUE P, VALENZUELA C, MA S S, et al. Highly Conductive MXene/PEDOT: PSS-Integrated Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels for Bioinspired Somatosensory Soft Actuators[J]. Advanced Functional Materials, 2023: 2214867.
- [30] CHEN Y, YANG J J, ZHANG X, et al. Light-Driven Bimorph Soft Actuators: Design, Fabrication, and Properties[J]. Materials Horizons, 2021, 8(3): 728–757.
- [31] WANG Y L, CUI H Q, ZHAO Q L, et al. Chameleon-Inspired Structural-Color Actuators[J]. Matter, 2019, 1(3): 626–638.
- [32] LI M Z, YUAN L, LIU Y F, et al. Bioinspired Light-Driven Photonic Crystal Actuator with MXene-Hydrogel Muscle[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(6): 100915.
- [33] YANG M Y, XU Y Y, ZHANG X, et al. Bioinspired Phototropic MXene-Reinforced Soft Tubular Actuators for Omnidirectional Light-Tracking and Adaptive Photovoltaics[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2201884.
- [34] OKUZAKI H, TAKAGI S, HISHIKI F, et al. Ionic Liquid/Polyurethane/PEDOT: PSS Composites for Electro-Active Polymer Actuators[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 194: 59–63.
- [35] TERASAWA N, ASAKA K. High-Performance PEDOT: PSS/Single-Walled Carbon Nanotube/Ionic Liquid Actuators Combining Electrostatic Double-Layer and Faradaic Capacitors[J]. Langmuir, 2016, 32(28): 7210–7218.
- [36] UMRAO S, TABASSIAN R, KIM J, et al. MXene Artificial Muscles Based on Ionically Cross-Linked $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Electrode for Kinetic Soft Robotics[J]. Science Robotics, 2019, 4(33): eaaw7797.
- [37] PANG D, ALHABEB M, MU X P, et al. Electrochemical Actuators Based on Two-Dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)[J]. Nano Letters, 2019, 19(10): 7443–7448.
- [38] WANG W, CAI T J, CHENG Z J, et al. A Shape Programmable MXene-Based Supramolecular Nanocomposite Film[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 159: 106997.
- [39] ZHANG Y L, LIU Y Q, HAN D D, et al. Quantum-Confinement-Superfluidics-Enabled Moisture Actuation Based on Unilaterally Structured Graphene Oxide Papers[J]. Advanced Materials, 2019, 31(32): e1901585.
- [40] MA Y N, LIU N S, LI L Y, et al. A Highly Flexible and Sensitive Piezoresistive Sensor Based on MXene with Greatly Changed Interlayer Distances[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1207.
- [41] SAMBYAL P, MAHATO M, TASEER A K, et al. Magnetically and Electrically Responsive Soft Actuator Derived from Ferromagnetic Bimetallic Organic Framework[J]. Small, 2023, 19(23): e2207140.
- [42] CHEN G N, LI J H, LI N J, et al. AgNWs/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Based Multi-Responsive Actuators for Programmable Smart Devices[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 383: 133576.
- [43] LIU W J, CHENG Y F, LIU N S, et al. Bionic MXene Actuator with Multiresponsive Modes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129288.
- [44] XU L L, ZHENG H W, XUE F H, et al. Bioinspired Multi-Stimulus Responsive MXene-Based Soft Actuator with Self-Sensing Function and Various Biomimetic Locomotion[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142392.
- [45] TANG Z H, ZHU W B, MAO Y Q, et al. Multiresponsive $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Based Actuators Enabled by Dual-Mechanism Synergism for Soft Robotics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(18): 21474–21485.
- [46] LI P D, SU N, WANG Z Y, et al. A $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Based Energy-Harvesting Soft Actuator with Self-Powered Humidity Sensing and Real-Time Motion Tracking Capability[J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 16811–16818.
- [47] HU Y, YANG L L, YAN Q Y, et al. Self-

Locomotive Soft Actuator Based on Asymmetric
Microstructural Ti₃C₂T_x MXene Film Driven by Natural
Sunlight Fluctuation[J]. ACS Nano, 2021, 15(3):

5294–5306.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Research Advances of Ti₃C₂T_x MXene-Based Composite Material Actuators

TANG Jianxin, CAI Tianjiao, ZHU Xuerong, TANG Li, ZHANG Jide, DU Ci, WU Wenying, WANG Wu
(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Actuators exhibit features such as lightness, flexibility, miniaturization, and intelligence. Capable of generating corresponding forces, displacements, or deformations in response to external stimuli such as light, electricity, temperature, and humidity, actuators hold tremendous potential for applications in areas like soft robotics, smart wearable devices, and biomimetic engineering. Nevertheless, there are limitations in terms of their response sensitivity and stability. MXene possess high conductivity, tunable surface functional groups, and superior mechanical properties, making them promising candidates to address the aforementioned challenges. However, MXene materials currently face challenges such as susceptibility to oxidation and relatively high production costs. The relevant research is still in its early stage and requires further validation of their practical application potential. Therefore, the preparation methods for MXene and MXene-based actuators are presented, with the reviews of the research progress in various responsive actuators, including photo-thermal responsive, ion-responsive, humidity-responsive, and other types. Furthermore, the insights are offered into the future research directions of MXene-based actuators.

Keywords: Ti₃C₂T_x; MXene; actuator; composite; smart response