

二维材料MXenes在电催化与电化学生物传感领域的应用研究进展

王宝丽¹, 孙云秀², 张冰雪¹, 李光九², 张晓萍¹, 孙 伟^{1*}

(1. 海南师范大学 化学与化工学院, 海口市功能材料与光电化学重点实验室, 海南 海口 571158;

2. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: MXenes是一种新型的二维金属碳化物和碳氮化物晶体材料, 具有独特的物理化学性质。本文对其在电催化及电化学生物传感器方面的应用研究进展进行了总结, 包括其析氢反应、析氧反应、氧还原反应和二氧化碳还原反应, 并展望其未来可能的发展方向, 分析其面临的亟需解决问题。

关键词: MXenes; 二维材料; 电催化; 电化学生物传感

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

文章编号: 1674-4942(2021)03-0285-06

Recent Research Progresses on Two-dimensional MXenes Materials Used in Electrocatalysis and Electrochemical Biosensor

WANG Baoli¹, SUN Yunxiu², ZHANG Bingxue¹, LI Guangjiu²,
ZHANG Xiaoping¹, SUN Wei^{1*}

(1. Key Laboratory of Functional Materials and Photoelectrochemistry of Haikou, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: MXenes is a new two-dimensional material with unique physical and chemical properties. In this paper, the research progresses on MXenes in the fields of electrocatalysis (including hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, oxygen reduction reaction, and carbon dioxide reduction reaction) and electrochemical biosensor are summarized. Also the possible developments and the problems needed to be solved in the future are discussed.

Keywords: MXenes; two-dimensional materials; electrocatalysis; electrochemical biosensor

二维材料MXenes自2011年首次被美国德雷塞尔大学Gogotsi教授课题组合成^[1]以来,已引起广泛关注。目前为止约有60多种MXenes材料已经被相继合成^[2],并从实验和理论计算对其结构和性能进行了研究。以三元导电陶瓷 $M_{n+1}AX_n$ (MAX)为前驱体,选择性移除“A层”后得到MXenes(见图1)。其通用组成式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1,2$ 或者3),其中M为过渡金属Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W或者多元素杂化,X为C、N或者CN,T为MXenes表面的官能团,主要包括-OH、-O、-F及-Cl等^[2-5]。

由于MXenes具有独特的二维层状结构和丰富的表面官能团,使得其具有较大比表面积、较好的亲水

收稿日期: 2021-02-28

基金项目: 海南省重点研发计划项目-社会发展方向(ZDYF2020204); 海南省基础与应用基础研究计划(自然科学领域)高层次人才项目(2019RC188); 海南省激光技术与光电功能材料重点实验室开放基金(2020LTOM02)

第一作者: 王宝丽(1984—), 陕西宝鸡人, 博士研究生, 研究方向为应用电化学。E-mail: 1254200140@qq.com

*通信作者: 孙伟(1975—), 安徽合肥人, 教授, 研究方向为应用电化学。E-mail: sunwei@hainnu.edu.cn

性、导电性及稳定性。近期研究表明,MXenes材料在电催化、离子电池、电容器、电磁波吸收、吸附、光催化、生物传感器及医药等领域有广泛的应用前景^[4-5]。其中,电催化因为是一种很有前景的清洁能源转换方式而引起了广泛的研究兴趣。MXenes在电催化领域的应用主要包括析氢反应(HER)、析氧反应(OER)、氧还原反应(ORR)及二氧化碳还原反应(CO₂RR)。此外,MXenes具有比较低的功函数,同时具有电负性表面,因此MXenes和催化剂的活性位点有很好的亲电子作用,使得MXenes不仅可以单独作为电催化剂,也可以作为理想的电催化剂载体^[6],使其在电催化领域的应用得到进一步扩展。MXenes基生物传感器表现出良好的稳定性,这主要是因为MXenes独特的手风琴状结构可以为生物分子的固定提供优越的场所,并且为生物分子提供有利的微环境以保持其活性。

目前,大多MXenes材料都是以MAX材料为前驱体经过刻蚀合成^[1-2,7]。因为在MAX晶体结构中,M-X键主要是共价键与离子键,结合强度很高,M-A键和A-A键主要是金属键,结合强度相对来说较弱。因此,M-A键和A-A键比较容易断裂,可以通过选择合适的刻蚀试剂将MAX中的A层移除,制得MXenes材料。但也不乏一些非MAX材料作为前驱体制备MXenes,比如M_nAl₃C₂或者M_n[Al(Si)]₄C₃,这些材料结构上可以理解为二维M_{n+1}C_n片层胶黏在(AlC)_x或者[Al(Si)C]_x结构单元上^[8];另外一种非MAX材料Mo₂Ga₂C也可以作为前驱体,经刻蚀得到Mo₂CT_x材料^[9-10]。HF刻蚀的方法是目前应用最广泛的一种合成方法,被用来制备各种MXenes,包括Ti₂CT_x、V₄C₃T_x、Mo_{4/3}CT_x、Mo_{1.33}C、Nb₂CT_x和V₂CT_x等^[1,11-18]。HF刻蚀所得产物的形貌、尺寸、缺陷浓度、表面官能团以及产率等都与刻蚀条件有密切关系。原位HF刻蚀方法^[19-22]利用氟化物或者氟盐在酸性条件下首先生成HF,进而刻蚀MAX得到MXenes。Li等首次报道了一种碱刻蚀方法,通过此法所得产物Ti₃C₂T_x携带大量-OH和-O,且产物纯度高,产品的电化学性能较HF刻蚀MXenes有很大程度的提高^[23]。此后,Lewis熔盐刻蚀^[24-25]和电化学刻蚀^[26-28]方法亦被用来合成MXenes材料。通常情况下,刻蚀条件对产物的形貌、尺寸、表面官能团、缺陷浓度及产率都有一定的影响。由于MXenes有独特的结构和性能,本文对MXenes在电催化及电化学传感领域中的最新应用进行了总结。

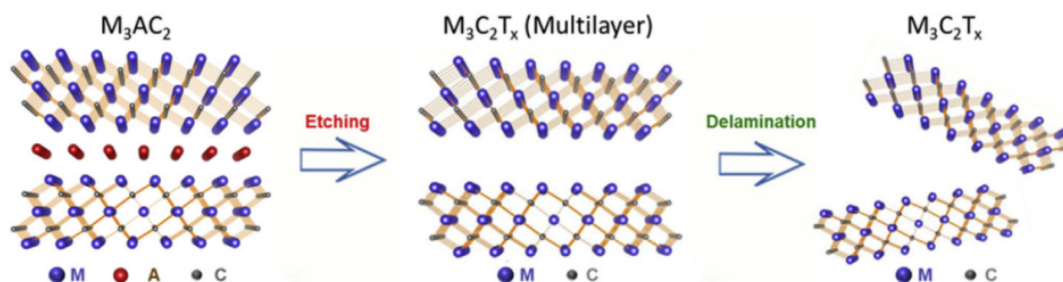


图1 MXenes的合成路线图

Figure 1 Schematic diagram of synthesis of MXenes

1 MXenes在电催化方面的应用

1.1 电化学析氢反应(HER)

水分解的半反应—析氢反应包括了氢吸附、氢还原及氢脱附三个步骤。MXenes可作为一种新型HER催化剂表现出不同的催化活性,MXenes的不同组分不仅影响材料 ΔG_H ,还会影响导电性。Seh等研究了Ti₂CT_x和Mo₂CT_x的HER活性,在电流密度为10 mA/cm²时,Mo₂CT_x的过电势为283 mV,而Ti₂CT_x的过电势达609 mV,在表面积基本相同的情况下,表面氟原子覆盖范围的降低会增加Ti₃C₂T_x的催化活性,而表面含氧官能团的存在有利于提高HER活性^[29]。Jiang等合成了一种表面富氧的Ti₃C₂O_x材料,并研究了其在酸性介质中的HER活性及稳定性,电流密度10 mA/cm²时的过电势为190 mV,且具有良好的稳定性,掺杂N、P、B、S等原子可以调节其电子结构并改善析氢反应过程中的氢吸附障碍,进而提高MXenes材料的HER活性^[30]。Le等通过在氨气氛下热处理Ti₃C₂T_x制得氮掺杂Ti₃C₂T_x材料,通过调节焙烧温度可以优化氮掺杂量,进而优化材料的HER活性^[31]。除了单独作为HER的催化剂外,MXenes还可以和其他具有活性的材料形成复合结构

以提高HER活性,包括硫化物、磷化物、LDHs、碳化物、金属纳米粒子或者合金以及黑磷等材料^[32-35],例如,MoS₂/Ti₃C₂T_x@C比MoS₂/rGO@C具有更好的HER活性^[32],Pt₃Ti-Ti₃C₂T_x的HER活性比商用Pt/C材料更好^[33],MXenes可以很大程度上优化NiFe LDHs在碱性媒介中的HER活性^[34]。

1.2 电催化析氧反应(OER)

跟HER相比较,OER反应过程因涉及四个电子的转移过程及多个反应中间产物而更复杂。与HER不同的是,MXenes不能单独作为OER催化剂,一般是以催化剂载体的形式出现。Ma等设计合成了g-C₃N₄和Ti₃C₂T_x纳米片的混合薄膜作为高效氧电极,在碱性条件下表现出优异的OER催化活性^[35]。Zhao等合成的Ti₃C₂T_x-CoBDC复合材料具有很强的OER电催化活性,线性扫描伏安法结果表明,当电势为1.64 V时,电流密度可达10 mA/cm²,较同等条件下IrO₂和CoBDC更高^[36]。此外,MXenes负载的LDH、氧化物、硼化物、硫化物及金属等复合材料相继被合成。值得注意的是,OER电催化的过程中必须考虑MXenes被氧化的可能。

1.3 氧还原反应(ORR)

近年来不同组成和结构的MXenes基复合材料被合成并用于电催化氧还原反应。Chen等以ZIF-67/Ti₃C₂为前驱体合成了Co基碳纳米管CoCNTs和Ti₃C₂纳米片复合物Co-CNT/Ti₃C₂,用于电催化ORR^[37]。Ti₃C₂纳米片不仅作为Co-CNTs生长的二维导电支架,而且在石墨化程度和表面积之间起到了平衡作用。由于Co-N/C中丰富的活性位点、碳合理的石墨化程度及合适的比表面积,这种优化的Co-CNT/Ti₃C₂具有比商业Pt/C更好的ORR活性。Xie等成功地制备了Pt-Ti₃C₂T_x催化剂,Pt纳米粒子与Ti₃C₂T_x的结合作用比跟碳载体更紧密,其表现出比商业Pt/C更好的ORR活性^[38]。

1.4 CO₂还原反应(CO₂RR)

根据催化剂类型及实验过程的不同,CO₂RR主要集中于CO₂被还原为甲酸(HCOOH)、乙醇(CH₃OH)、乙烷(C₂H₆)、甲烷(CH₄)及一氧化碳(CO)等反应^[39-41]。在水溶性电解液中,CO₂RR的氧化还原电势与HER比较相近,构成反应竞争,因为CO₂在MXenes表面的吸附能比H₂在MXenes表面的吸附能更负,所以MXenes材料对CO₂RR有更高选择性。目前为止,MXenes在CO₂RR中的实验性成果比较少见,已发表的论文主要集中在理论计算方面。Li等通过理论计算发现,Mo₃C₂和Cr₃C₂对CO₂转变为CH₄的反应具有很高的催化选择性^[42]。Handoko等使用密度泛函理论对19种M₂XO₂材料催化还原CO₂产生CH₄的反应过程进行计算,结果表明反应主要涉及8个质子/电子的传输过程,其中W₂CO₂和Ti₂CO₂是最佳催化剂,理论超电势分别是520 mV和690 mV^[43]。

1.5 氮还原反应(NRR)

电化学NRR反应能耗低,并且可以利用空气中的N₂为氮源,控制反应施加电压和反应条件达到较高的NH₃产率^[44-45]。NRR反应面临的主要挑战是克服HER的竞争。Wang等制备了具有较高的NRR催化活性的Mo₂TiC₂材料,过电势仅有260 mV,而其竞争反应HER的过电势为740 mV^[46]。未经修饰或者表面没有任何官能团的MXenes在NRR反应中不稳定,且不同的表面官能团和MXenes的尺寸对NRR反应活性影响很大。Li等制备了一种约50~100 nm的小尺寸Ti₃C₂T_x(T=O、OH)纳米片,NH₃产率高达36.9 μg/(h·mg),法拉第效率达9.1%^[47]。MXenes可以作为过渡金属氧化物的优良载体,所得复合催化剂具有优异的NRR活性。Zhang等人通过原位水热的方法将TiO₂纳米粒子负载在Ti₃C₂T_x纳米片基体上形成TiO₂/Ti₃C₂T_x杂化材料,在室温条件下具有非常优越的NRR活性,NH₃产率和法拉第效率分别达到26.32 μg/(h·mg)和8.42%^[48]。

2 MXenes在电化学生物传感领域的应用

通过对MXenes的形貌调控及表面修饰,MXenes可选择性地吸附生物分子,同时MXenes的M层主要元素Ta、Ti和Nb等使其具有很好的生物相容性,这两种优异的性能相结合使得MXenes在生物传感方面有广泛的应用。Zheng等报道了一种Ti₃C₂-GO传感器用于检测H₂O₂,其检测限低至1.95 μM^[49]。Wang等利用原位热解和水热相结合的方法制得了TiO₂-Ti₃C₂纳米复合材料,将其与Hb和Nafion配成混悬液涂在GCE上得到Nafion/Hb/TiO₂-Ti₃C₂/GCE,在检测H₂O₂时线性检测范围为0.1~380 mM,检测限低至14 nM,灵敏度为447.3 mA/(mM·cm²)^[50]。Rakhi等将制备的Au-Ti₃C₂复合物分散在Nafion溶液中形成均匀的混悬液,滴涂在

玻碳电极表面后固定葡萄糖氧化酶(GOx),制得GOx/Au-MXene/Nafion/GCE,对葡萄糖的检测限 $5.9\text{ }\mu\text{M}$,灵敏度为 $4.2\text{ }\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,检测范围 $0\sim 18\text{ mM}$ ^[51]。Li等设计了一种MXene/Nico-LDH纳米复合体用于葡萄糖传感器,对于葡萄糖的线性检测范围为 $0.002\sim 4.096\text{ mM}$,检测限低至 0.53 mM ^[52]。Zheng等制备了MXene/DNA/Pd/Pt纳米复合材料用于构建灵敏的多巴胺传感器,对多巴胺的浓度响应范围为 $0.2\sim 1000\text{ }\mu\text{M}$,且表现出高度选择性^[53]。Song等通过一种简便的电化学蚀刻剥离策略制备了新型的无氟 Nb_2CT_x 纳米片,利用其所构建的乙酰胆碱酯酶的生物传感器可用于荧光检测,检测限低至 0.046 ng/mL ^[54]。Zhang等构建了2D超薄 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)为基础的电化学发光(ECL)生物传感器用于检测Siglec-5,通过使用这种ECL生物传感器,将CRISPR-Cas12a的裂解与CHA介导的等温扩增合理地结合在一起,从而实现了灵敏度为 20.22 fM 的灵敏扩增用于测定Siglec-5^[55]。

3 总结与展望

MXenes因其独特的物理化学性质,比如高导电率、可调的形貌及带隙结构、机械稳定性、热稳定性、亲水性及超大比表面积等,成为二维材料研究领域的热点,在电化学方面表现出良好的应用前景,但MXenes材料的研究还处于初期,未来可能发展及亟需解决的问题主要集中在以下几个方面:

(1)因为MXenes表面的官能团难以通过合成方法精准地调控,造成表面结构复杂,使电催化的反应机理存在很多争议。因此,MXenes表面官能团的调控和催化机理的研究是未来的发展方向。

(2)虽然文献已经报道了70多种MXenes材料,但是实验研究基本集中在首次发现的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料。未来MXenes基电催化剂的发展可能会聚焦在新型的MXenes材料及MXenes复合材料。

(3)MXenes在电催化方面取得了一些显著的成果,其中 CO_2RR 的研究成果主要以理论计算为主,而NRR的实验研究成果也鲜少报道,这两方面的电催化性能有待实验数据的进一步证实。

(4)因为MXenes材料类型多,实际研究中可以将理论计算和实验相结合,通过前期计算预测MXenes材料的性能和应用潜力,对MXenes的实验合成及性能研究给予合理的导向进而节约研究成本。

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] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2:16098.
- [3] PENG Q M, GUO J X, ZHANG Q R, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11):4113-4116.
- [4] DEYSHER G, SHUCK C E, HANTANASIRISAKUL K, et al. Synthesis of Mo_4VAlC_4 MAX phase and two-dimensional Mo_4VC_4 MXene with five atomic layers of transition metals[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1):204-217.
- [5] WANG X F, KAJIYAMA S, IINUMA H, et al. Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:6544.
- [6] WANG H, WU Y, YUAN X Z, et al. Clay-inspired MXene-based electrochemical devices and photo-electrocatalyst: state-of-the-art progresses and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12):1704561.
- [7] JIANG Q, LEI Y J, LIANG H F, et al. Review of MXene electrochemical microsupercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27:78-95.
- [8] ZHOU Y C, HE L F, LIN Z J, et al. Synthesis and structure-property relationships of a new family of layered carbides in Zr-Al(Si)-C and Hf-Al(Si)-C systems[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(15/16):2831-2865.
- [9] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18):3118-3127.
- [10] MESHKIAN R, NÄSLUND L Å, HALIM J, et al. Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo_2C , from the gallium based atomic laminate $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108:147-150.
- [11] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batter-

- ies[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(43): 15966–15969.
- [12] TRAN M H, SCHÄFER T, SHAHRAEI A, et al. Adding a new member to the MXene family: synthesis, structure, and electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction of V_4C_3Tx [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(8): 3908–3914.
- [13] TAO Q Z, DAHLQVIST M, LU J, et al. Two-dimensional $Mo_{1.33}C$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14949.
- [14] WANG C D, CHEN S M, SONG L. Tuning 2D MXenes by surface controlling and interlayer engineering: methods, properties, and synchrotron radiation characterizations[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(47): 2000869.
- [15] ASLAM M K, XU M W. A Mini-Review: MXene composites for sodium/potassium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2020, 12(30): 15993–16007.
- [16] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1716.
- [17] NAGUIB M, UNOCIC R R, ARMSTRONG B L, et al. Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides "MXenes"[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(20): 9353–9358.
- [18] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Amine-assisted delamination of Nb_2C MXene for Li-ion energy storage devices[J]. Advanced Materials, 2015, 27(23): 3501–3506.
- [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, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(18): 3118–3127.
- [21] DU F, TANG H, PAN L M, et al. Environmental friendly scalable production of colloidal 2D titanium carbonitride MXene with minimized nanosheets restacking for excellent cycle life lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, 235: 690–699.
- [22] 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.
- [23] LI T F, YAO L L, LIU Q L, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity Ti_3C_2Tx ($T=OH, O$) via alkali treatment[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6115–6119.
- [24] LI M, LU J, LUO K, et al. Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(11): 4730–4737.
- [25] LI Y B, SHAO H, LIN Z F, et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte[J]. Nature Materials, 2020, 19(8): 894–899.
- [26] SUN W, SHAH S A, CHEN Y, et al. Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CTx (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 21663–21668.
- [27] YANG S, ZHANG P P, WANG F X, et al. Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(47): 15491–15495.
- [28] PANG S Y, WONG Y T, YUAN S G, et al. Universal strategy for HF-free facile and rapid synthesis of two-dimensional MXenes as multifunctional energy materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(24): 9610–9616.
- [29] SEH Z W, FREDRICKSON K D, ANASORI B, et al. Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(3): 589–594.
- [30] JIANG Y N, SUN T, XIE X, et al. Oxygen-functionalized ultrathin Ti_3C_2Tx MXene for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ChemSusChem, 2019, 12(7): 1368–1373.
- [31] LE T A, BUI Q V, TRAN N Q, et al. Synergistic effects of nitrogen doping on MXene for enhancement of hydrogen evolution reaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(19): 16879–16888.
- [32] WU X H, WANG Z Y, YU M Z, et al. Stabilizing the MXenes by carbon nanoplating for developing hierarchical nanohybrids with efficient lithium storage and hydrogen evolution capability[J]. Advanced Materials, 2017, 29(24): 1607017.
- [33] LI Z, QI Z Y, WANG S W, et al. *In situ* formed Pt_3Ti nanoparticles on a two-dimensional transition metal carbide (MXene) used as efficient catalysts for hydrogen evolution reactions[J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 5102–5108.
- [34] YU M Z, WANG Z Y, LIU J S, et al. A hierarchically porous and hydrophilic 3D nickel-iron/MXene electrode for accelerating oxygen and hydrogen evolution at high current densities[J]. Nano Energy, 2019, 63: 103880.
- [35] MA T Y, CAO J L, JARONIEC M, et al. Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen

- evolution[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 12(3): 1150–1154.
- [36] ZHAO L, DONG B L, LI S Z, et al. Interdiffusion reaction–assisted hybridization of two–dimensional metal–organic frameworks and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5800–5807.
- [37] CHEN J N, YUAN X L, LYU F L, et al. Integrating MXene nanosheets with cobalt–tipped carbon nanotubes for an efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1281–1286.
- [38] XIE X H, CHEN S G, DING W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two–dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2013, 49(86): 10112–10114.
- [39] ZHANG S, FAN Q, XIA R, et al. CO_2 reduction: from homogeneous to heterogeneous electrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(1): 255–264.
- [40] LEI Q, ZHU H, SONG K P, et al. Investigating the origin of enhanced C^{2+} selectivity in oxide–/hydroxide–derived copper electrodes during CO_2 electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4213–4222.
- [41] LIU A M, GAO M F, REN X F, et al. Current progress in electrocatalytic carbon dioxide reduction to fuels on heterogeneous catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3541–3562.
- [42] LI N, CHEN X Z, ONG W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO_2 capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition–metal carbides (MXenes)[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10825–10833.
- [43] XIAO Y, ZHANG W B. High throughput screening of M_3C_2 MXenes for efficient CO_2 reduction conversion into hydrocarbon fuels [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(14): 7660–7673.
- [44] ZHU X J, MOU S Y, PENG Q L, et al. Aqueous electrocatalytic N_2 reduction for ambient NH_3 synthesis: recent advances in catalyst development and performance improvement[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 1545–1556.
- [45] XIA L, WU X F, WANG Y, et al. S–doped carbon nanospheres: An efficient electrocatalyst toward artificial N_2 fixation to NH_3 [J/OL]. *Small Methods*. (2018–12–07)[2021–02–28]. <http://doi.org/10.1002/smtd.201800251>.
- [46] GAO Y J, CAO Y Y, ZHUO H, et al. Mo_2TiC_2 MXene: a promising catalyst for electrocatalytic ammonia synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 120–126.
- [47] LI T F, YAN X D, HUANG L J, et al. Fluorine–free $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ (T = O, OH) nanosheets (~50 – 100 nm) for nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14462–14465.
- [48] ZHANG J, YANG L, WANG H B, et al. *In situ* hydrothermal growth of TiO_2 nanoparticles on a conductive $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene nanosheet: a synergistically active Ti–based nanohybrid electrocatalyst for enhanced N_2 reduction to NH_3 at ambient conditions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(9): 5414–5418.
- [49] ZHENG J S, DIAO J L, JIN Y Z, et al. An inkjet printed Ti_3C_2 –GO electrode for the electrochemical sensing of hydrogen peroxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): B227–B231.
- [50] WANG F, YANG C H, DUAN M, et al. TiO_2 nanoparticle modified organ–like Ti_3C_2 MXene nanocomposite encapsulating hemoglobin for a mediator–free biosensor with excellent performances[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 1022–1028.
- [51] RAKHI R B, NAYAK P, XIA C, et al. Novel amperometric glucose biosensor based on MXene nanocomposite[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36422.
- [52] LI M H, FANG L, ZHOU H, et al. Three–dimensional porous MXene/NiCo–LDH composite for high performance non–enzymatic glucose sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143554.
- [53] ZHENG J S, WANG B, DING A L, et al. Synthesis of MXene/DNA/Pd/Pt nanocomposite for sensitive detection of dopamine[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 816: 189–194.
- [54] SONG M L, PANG S Y, GUO F, et al. Fluoride–free 2D niobium carbide MXenes as stable and biocompatible nanoplateforms for electrochemical biosensors with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(24): 2001546.
- [55] ZHANG K, FAN Z Q, YAO B, et al. Exploring the trans–cleavage activity of CRISPR–Cas12a for the development of a Mxene based electrochemiluminescence biosensor for the detection of Siglec–5[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 178: 113019.