

# 碳化钛在纳米生物传感中的应用研究进展

李 昆<sup>1,2</sup>, 闫博宇<sup>2</sup>, 王 彦<sup>1,2</sup>

(1. 湖南大学 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

**摘 要:**过渡金属碳/氮化物(MXenes)是一类新兴的二维材料,具有独特的物理化学性质,且易于与其他物质结合形成功能化复合材料。碳化钛( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ )作为一种典型的 MXenes,在其基础上发展了多种功能性化学修饰方法,使之成为电化学和光学分析传感的理想材料之一。本综述首先介绍 MXenes 的发展历史和重要应用,并简要总结  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  量子点的制备与修饰方法。进而,对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  在多种纳米生物传感策略(包括电化学、电致发光、光致发光、比色和表面增强拉曼光谱等)设计中发挥的独特作用进行总结和讨论。最后,对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  在纳米生物传感中面临的挑战和未来的发展趋势进行了展望。

**关键词:**碳化钛;纳米传感;生物传感;纳米片;量子点

**中图分类号:**TB383;Q503

**文献标志码:**A

## Recent advances in applications of titanium carbide in nanobiosensing

LI Kun<sup>1,2</sup>, YAN Boyu<sup>2</sup>, WANG Yan<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan 410082, China)

**Abstract:** As an emerging class of two-dimensional materials, transition metal carbides/carbonitrides (MXenes) have unique physical and chemical properties and are easily functionalized with other materials. Titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ) is a typical kind of MXenes which has multiple functionalities because of its versatile chemistry, making it one of the ideal materials for electrochemical and optical biosensing. In this review, the origin and significance of MXenes were presented first, followed by a brief introduction of the synthesis and functionalization of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets and  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  quantum dots. Then, the role of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  in various nanobiosensing strategies, including electrochemistry, electrogenerated chemiluminescence, photoluminescence, colorimetry, and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy was summarized. Finally, a perspective on the current challenges and further development directions of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes in nanobiosensing was highlighted.

**Key words:** titanium carbide; nanosensing; biosensing; nanosheets; quantum dots

MXenes 是一种具有层状结构的二维过渡金属碳/氮化物,可通过化学刻蚀其前驱体三元金属碳/氮化物(MAX 相)中的 A 元素得到,其中 M 为过渡金属,A 为 III A 族或 IV A 族元素,X 为碳或氮<sup>[1]</sup>。作为一种新兴的二维材料,MXenes 因其类金属的电导率、良好的亲水性和力学稳定性引起研究者的广泛关注<sup>[2]</sup>。碳化钛( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ )是最为典型的一种 MXenes,除了具有纳米材料比表面积较高的一般优势之外,其具有良好的导电性和亲水性,同时还具有广谱的光猝灭能力和良好的生物相容性,在能量存储材料、光催化和环境修复等领域已得到了广泛的应用<sup>[3-6]</sup>。

对疾病诊断相关的生物标志物或有危害性的环境物质进行分子水平的检测,是开发生物传感器的重要

收稿日期:2021-05-27

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21807032);湖南省自然科学基金优秀青年科学基金项目(2019JJ30007)

作者简介:李 昆(1988—),男,山东曹县人,教授,博士生导师,主要研究方向为纳米生物传感,山东科技大学应用化学专业 2005 级校友。E-mail:kunli@hnu.edu.cn

目标。纳米技术正在对新型生物传感器的开发产生深远的影响,特别是新型纳米材料在生物传感中的应用明显促进了生物传感的研究<sup>[7-8]</sup>。纳米材料独特的光、电、磁等特性,为开发新型生物传感策略赋予了更多可能<sup>[9]</sup>。同时,利用高比表面积纳米材料可以获得更高灵敏度和更短响应时间,这对提升纳米生物传感器的性能至关重要。

自 2011 年被首次报道以来,通过开发 MXenes 自身的特性,或将之与其他纳米材料结合,一些 MXenes 已被用于构建多种类型的电化学和光学生物传感平台<sup>[10-11]</sup>。因此,亟需对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  这种典型的 MXenes 在纳米生物传感中的研究进展进行总结。本研究将概述两种主要的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 纳米材料(即  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  量子点)用于新型纳米传感平台的研究进展,包括材料的制备与功能化,及其在电化学传感、电致发光、光致发光、比色分析和表面增强拉曼光谱等纳米生物传感方面的应用,并提出对本领域未来研究的一些展望。

## 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXenes 的制备与功能化

目前广泛应用于纳米生物传感领域的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 材料主要分为两种: $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 纳米片( $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs)和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 量子点( $\text{Ti}_3\text{C}_2$  quantum dots,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs)。其中, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 是一种二维纳米材料,具有片状结构,单层或多层的片层厚度一般在 10 nm 以下,而纳米片的尺寸一般在几十至几百纳米不等。这种材料具有广谱光吸收特性和优异的导电性质,常被用作荧光猝灭剂、电子导体、表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)基底或载体等。另外, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 是一种零维纳米材料,与其他材料的量子点类似,其尺寸大约在 2~5 nm,由不同合成、修饰方法制备的量子点,其激发和发射波长可以调节。并且,凭借其较高的量子产率、良好的光稳定性和生物相容性,通常作为荧光探针应用于纳米生物传感中。

### 1.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ NSs 的制备与功能化

前文已提到,MXenes 通过化学刻蚀其先驱体 MAX 相中的 A 元素获得。根据刻蚀剂的成分,可以将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的合成策略方法分为氢氟酸(HF)刻蚀法和非 HF 刻蚀法。Gogotsi 的研究团队在 2011 年即利用 HF 刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中的 Al 原子层,进一步得到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs<sup>[12]</sup>。时至今日,HF 刻蚀仍是制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的常用方法<sup>[13]</sup>。随后,该团队使用一系列有机分子(胍、N,N-二甲基甲酰胺和尿素)作为插层剂,有效地将薄片彼此分层进一步得到单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs<sup>[14]</sup>。这种溶剂插层的策略也被其他团队利用,例如,二甲亚砜也被用作制备单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的插层剂<sup>[15]</sup>。此外,还可通过酸与氟化物(如 HCl 和 LiF/NaF)的反应原位生成 HF 来获得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs。例如,利用 LiF-HCl 系统,可以有效地刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  以制备得到高质量、低缺陷浓度的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs<sup>[16]</sup>。最近,Xuan 等<sup>[17]</sup>使用四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAOH)进行插层和分层,获得了具有典型超薄片状结构的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs,此材料具有优异的广谱吸收特性。此外,为避免使用具有强腐蚀性 HF,一些制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的非 HF 刻蚀法已开发出来。例如,Li 等<sup>[18]</sup>在 270 °C 的 27.5 M NaOH 溶液中成功地从  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中选择性蚀刻 Al 层,利用碱辅助水热法制备得到单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs。综上所述近年来开发出的制备方法,虽然已有方法开发出来以避免使用 HF 这种强腐蚀性液体,但 HF 刻蚀法仍然获得了大量的应用;而多种溶剂作为插层剂也为制备不同特色的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 提供了有效策略。

虽然  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 拥有良好的亲水性,但其在生物介质中易聚集。因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的表面改性对扩大其在纳米生物传感中的应用具有极其重要的现实意义。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的表面具有羟基、氧和氟等功能基团,因此,可利用共价作用和非共价作用来实现对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的改性,使其获得更优异的稳定性和分散性。例如,利用芳基叠氮基团或者苯磺酸基等共价偶联在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 表面<sup>[19]</sup>;或者, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 可以通过非共价作用修饰大豆磷脂(soybean phospholipid, SP)<sup>[20]</sup>。此外,静电吸附聚乙二醇也是  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 改性的通用方法<sup>[17]</sup>。总体而言,使用共价偶联的方法进行修饰,可以获得更稳定的功能化  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs,但由于要在被修饰分子和纳米材料之间形成共价键,从而限制了偶联物的类型;而通过非共价作用,尽管被修饰分子的结合不如共价作用修饰的牢固,却有可能将更多种类的分子修饰在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 表面。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的功能化为拓宽其在生物传感、诊疗等领域的新应用奠定了实验和理论基础。

## 1.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs 的制备与功能化

一般来说,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 常以单层或多层的形式存在, 而  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 也可以以量子点的形式存在, 即  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs。这种分散性高、生物相容性好的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs, 由于存在缺陷及量子约束效应, 具有优异的光学性质, 如很强的荧光发射<sup>[21]</sup>。受石墨烯量子点、二硫化钼量子点等二维材料量子点的制备方式的启发, 可以通过简单的控制水热法的反应温度, 得到不同形貌的水溶性  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs<sup>[22]</sup>。此外, 利用 TMAOH 刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  预先制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs, 而后超声震荡处理, 也可以获得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs<sup>[23]</sup>。综上所述,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 可在较大尺寸的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 纳米材料(如纳米颗粒、纳米片等)的基础上, 很容易通过进一步处理得到。

水热法和超声裂解法是制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的通用方法, 但是为进一步改善  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 稳定性差、量子产率低等问题, 需要对制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 进行功能化修饰。例如, Li 等<sup>[24]</sup>在水热法制备时采用聚乙烯亚胺修饰来钝化量子点表面并带上正电荷, 使之更加稳定; 而且聚乙烯亚胺功能化的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 具有 pH 依赖的荧光性质<sup>[25]</sup>。再如, 采用油胺作为表面钝化剂, 用溶剂热法制备得到的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 则表现出较强的双光子白色荧光, 这是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  核与其表面的油胺分子的协同作用引起的<sup>[26]</sup>。可以看出, 功能化修饰赋予了  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 更多的性质和应用前景。

综上所述,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 可通过多种合成方法制备和功能化。凭借独特的光学性质和电学性质等, 这些  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 被广泛地应用于纳米生物传感领域。

## 2 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXenes 在纳米生物传感中的应用

### 2.1 电化学传感

为提高电化学分析的灵敏度和选择性, 可采用纳米材料对电极进行修饰。由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 具有优良的导电性、高亲水性和丰富的功能基团, 因此在电化学传感器中得到广泛的研究。Zhang 等<sup>[27]</sup>以肽核酸(peptide nucleic acids, PNA)为捕获探针, 高导电性二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 为信号放大转导材料, 构建了用于检测结核分枝杆菌 H37Ra 的 16S rDNA 特异性片段的电化学传感器(图 1)。靶标片段和 PNA 捕获探针之间可以发生杂交, 从而将大量靶标片段的磷酸盐锚定位点暴露于电极感应表面。而  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 具有丰富的端基基团( $-\text{OH}$ ), 可以与  $\text{Zr}^{4+}$  通过静电相互作用结合, 并且可以与靶标片段的磷酸基团连接。在存在靶

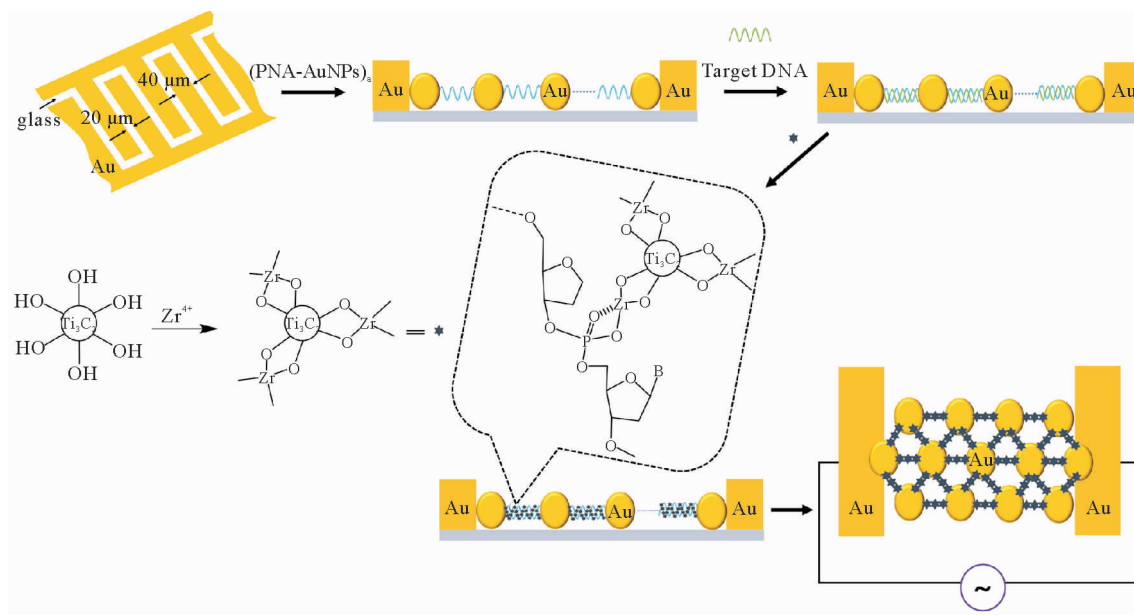


图 1 基于二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片的 16S rDNA 特异性片段电化学生物传感器用于检测结核分枝杆菌<sup>[27]</sup>

Fig. 1 The 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene nanosheets-based 16S rDNA electrochemical sensor for the detection of *Mycobacterium tuberculosis*<sup>[27]</sup>

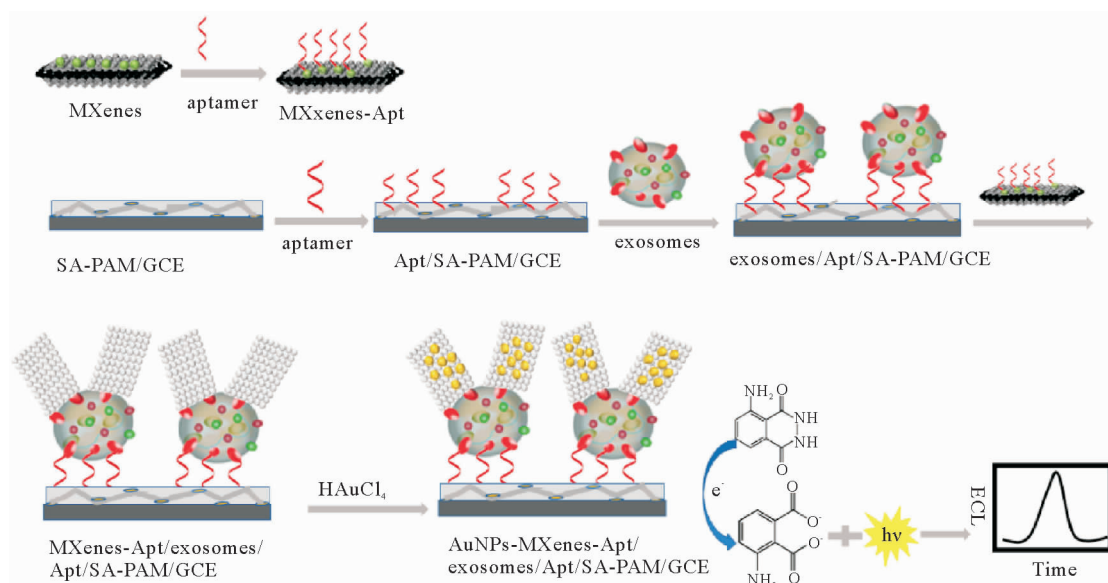
目标片段的情况下,这种结合作用使金纳米颗粒(Au nanoparticles, Au NPs)进一步形成纳米间隙网络电极,导致电导率的变化,从而实现目标片段的灵敏检测。该方法的检出限为  $20 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,为结核分枝杆菌的灵敏检测提供了一种极具前景的方法。

$\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 表面的一OH 基团同样为固定化酶提供了良好的微环境,能够保持酶的稳定性和生物活性。Wu 等<sup>[28]</sup>将制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 作为固定化酪氨酸酶的新基质,用于制备超灵敏和快速检测苯酚的无介质生物传感器。基于酶修饰的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes,也可以实现真实血清样品中  $\beta$ -羟基丁酸的测定<sup>[29]</sup>。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的电学性质也在光电化学中有所应用。Jiang 等<sup>[30]</sup>基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 与半导体材料之间的肖特基异质结,构建了高灵敏的用于  $\text{Hg}^{2+}$  测定的光电化学传感平台。

然而, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 在电化学传感的应用方面存在的主要挑战是其在电介质中的稳定性不佳。尽管通过对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 进行表面修饰或将之与金属纳米颗粒组装成复合物可以提高其稳定性,却在一定程度上降低了其导电性,这是电化学传感方面需要解决的问题之一。此外,除了一OH 基团之外, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面还具有=O 和一F 等功能基团。然而目前的应用主要通过修饰一OH 基团来进行,尚未有将其表面的=O 或一F 基团应用在电化学传感方面的报道。

## 2.2 电致发光传感

电化学发光(electrochemiluminescence, ECL)具有快速、廉价、易控制、灵敏度高和稳定性好等优点,在分析化学中得到了广泛的应用。作为一种纳米材料, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 具有较大的表面积,加之其优良的电导率,从而在 ECL 传感领域也具有广阔的应用前景。例如,利用  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  与 DNA 核酸适体(apptamer)构建 MXenes-apptamer 复合物,可以开发一种用于人类乳腺癌细胞 MCF-7 外泌体的 ECL 生物传感器<sup>[31]</sup>。此外,将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 与黑磷量子点结合作为信号放大器,同样可以构建外泌体检测的 ECL 生物传感器<sup>[32]</sup>。近期,Zhang 等<sup>[33]</sup>利用  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的还原性和导电性开发了外泌体及其表面蛋白检测的 ECL 检测平台(图 2)。在这项研究中,基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的还原性原位形成 Au NPs,从而获得 Au NPs 修饰的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 并将之作为 ECL 纳米探针。这种探针具有丰富的识别位点和较高的电催化活性,因此制备的 ECL 生物传感器具有较高的选择性和灵敏度。



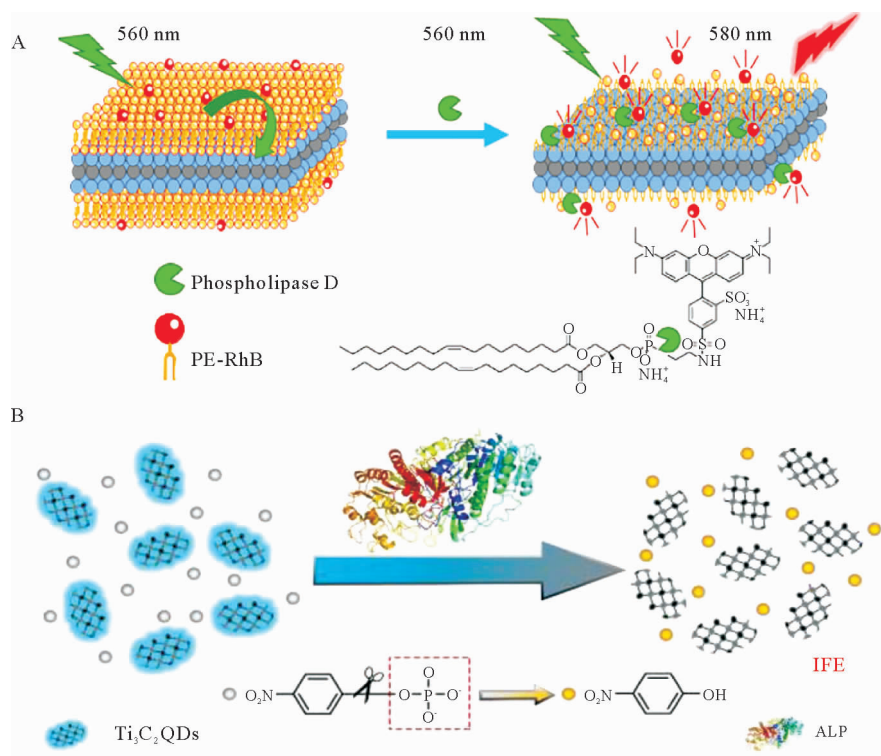
(图片来自参考文献[33],经由美国化学会授权使用)

图 2 基于原位形成 Au NPs 修饰的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 纳米探针构建 ECL 生物传感器检测外泌体

Fig. 2 Scheme of the ECL biosensor for exosomes based on in situ formation of gold nanoparticles decorated MXenes NSs nanoprobe

### 2.3 光致发光传感

$\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 在可见光和近红外区域具有强而宽的吸收<sup>[34]</sup>,因此将其作为荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)受体,可猝灭染料或探针的荧光,进一步实现信号输出,被广泛应用于荧光传感领域。Zhu 等<sup>[35]</sup>报道了一种基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的荧光生物传感平台(图 3A),通过将荧光染料标记的磷脂组装到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 表面制得了一种荧光传感探针; $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 可以通过荧光能量共振的方式猝灭荧光染料的荧光,磷脂酶 D 催化磷脂水解,释放出染料,从而使染料的荧光恢复。基于此,他们构建了一种“turn-on”型的检测磷脂酶 D 活性的方法,并进一步利用该探针检测了细胞裂解液中磷脂酶 D 的活性,同时实时监控了活细胞中磷脂酶 D 的活性;该工作首次提出了一种基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 的荧光传感新思路,拓展了  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 在分析化学中的应用。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 也被应用到多种目标物的检测中,Zhang 等<sup>[36]</sup>构建了一个 Cy3 标记的 CD63 适配体与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 纳米复合体(Cy3-CD63 aptamer/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes),实现了比率型荧光传感器中外泌体的定量检测。



(A) 罗丹明 B-磷脂修饰的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片用于磷脂酶 D 活性的检测;(B) 基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  量子点实现碱性磷酸酶(ALP)的高灵敏检测

(图片 A 来自参考文献[35],经由美国化学会授权使用;图片 B 来自参考文献[37],经由英国皇家化学会授权使用)

图 3 碳化钛纳米材料用于光致发光传感的设计原理

Fig. 3 Design principles for  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes-based photoluminescence sensing

与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  NSs 相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 具有尺寸可调、强光致发光、高光稳定性和优异的生物相容性等特点,可作为荧光探针实现对目标物更便捷的荧光传感。2017 年,Xue 等<sup>[22]</sup>首次报道了基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的荧光传感器。由于水热法制备得到的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 表面存在羟基基团,可以与  $\text{Zn}^{2+}$  发生特殊配位作用,从而选择性地猝灭  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的荧光信号。Guo 等<sup>[37]</sup>将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 水热处理获得的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 用于碱性磷酸酶(alkaline phosphatase, ALP)的灵敏检测(图 3B)。ALP 催化底物去磷酸化生成对硝基苯酚,其吸收光谱与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的激发和发射光谱存在明显重叠,能够通过内滤效应猝灭  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的荧光。将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 直接加入到 ALP 比色检测体系中,实现了将比色法转变为灵敏度更高的荧光检测法,并进一步应用于 ALP 催化活性的实时监测及抑制剂筛选。最后,该方法应用于胚胎干细胞(embryonic stem cell, ESC)裂解液中标准

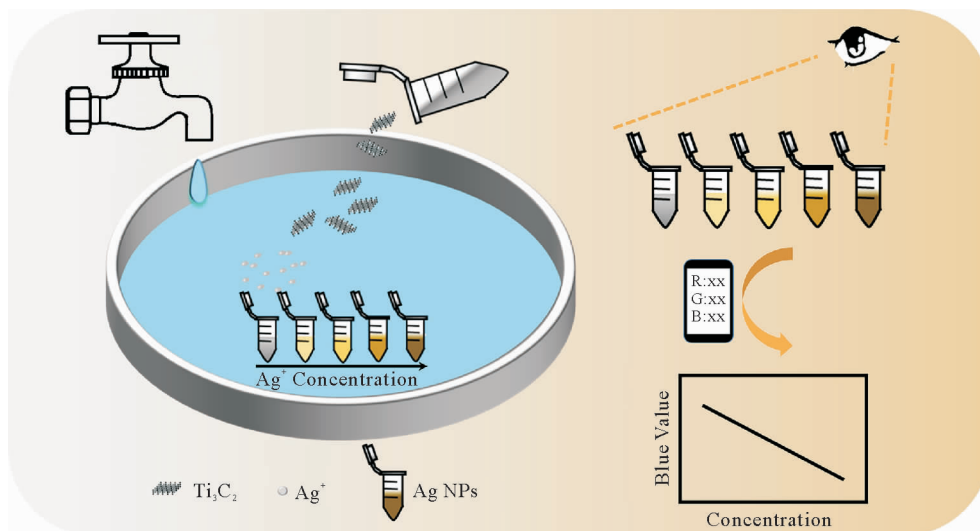


志物 ALP 活性精确分析,为 ESC 鉴别提供了新的替代方法,表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 在荧光传感领域具有巨大潜力。在荧光内滤效应的基础上,Zhang 等<sup>[38]</sup>基于  $\text{Fe}^{3+}$  与超声震荡制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 的氧化还原性质,构建了  $\text{Fe}^{3+}$  检测的荧光传感平台,并将该方法应用于血清和海水中  $\text{Fe}^{3+}$  的灵敏检测。此外,杂原子掺杂的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 在金属离子荧光检测方面显示出一些特殊的优势,如 N,P- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 可以用来选择性地检测  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[39]</sup>。

对于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  QDs 而言,其量子产率和荧光强度仍然较低,并且荧光波长主要位于紫外光和波长较短的可见光区域,限制了其在生物体系中荧光成像与示踪等方面的应用。

## 2.4 比色传感

$\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的端基基团如  $-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$  等赋予其优异的还原性质和吸附特性,因此被广泛应用于重金属离子的去除等环境修复领域<sup>[40-41]</sup>。近期,本课题组<sup>[42]</sup>报道了一种基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 原位还原构建无标记和可视化的  $\text{Ag}^+$  纳米等离子激元传感策略(图 4)。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 同时发挥了对金属离子的吸附和还原作用。 $\text{Ag}^+$  吸附在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  片层的表面,而后  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  诱导了  $\text{Ag}^+$  的原位还原,在不加入其他还原剂或稳定剂的情况下生成 Ag 纳米颗粒。由于 Ag 纳米颗粒在特定波长产生局域表面等离子激元共振,从而构建了一种高灵敏、特异性的比色检测方法。这种方法的检测限能够满足世界卫生组织、美国环保局等对饮用水中银离子检测标准的需求。在智能手机的辅助下,通过对样品颜色的三原色 RGB 分析,得到了与紫外-可见分光光度计一致的结果,能够实现便捷的现场检测。由于避免了构建传感探针的复杂步骤,而是与待测物本身直接作用, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 材料展现了在构建免标记的比色传感平台上的巨大潜力。这种能利用待测物发生的化学反应原位生成探针并发出信号的纳米等离子激元传感平台,对免标记分析策略的设计具有重大意义。



(图片来自参考文献[42],经由美国化学会授权使用)

图 4 基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 原位还原构建的无标记、可视化纳米等离子激元传感策略检测银离子

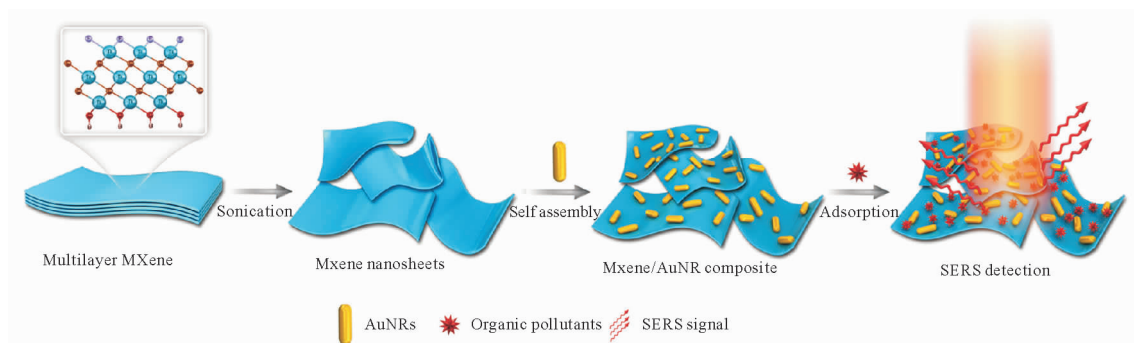
Fig. 4  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes mediated in situ reduction allows label-free and visualized nanoplasmonic sensing of silver ions

实际上,由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 具有广谱的吸收,不利于实现比色法的传感设计。基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的比色传感体系的实质是巧妙地利用了待测物的化学反应或其他修饰在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 上的探针的颜色变化。

## 2.5 表面增强拉曼散射传感

作为二维材料, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 展现出良好的柔韧性,同时丰富的表面基团赋予其优异的亲水性,为 Raman 标签的负载提供了良好的微环境。因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 很适合作为 SERS 的基底材料。基于贵金属纳米粒子与 MXenes NSs 的复合材料作为基底可以实现对几种常见染料高灵敏检测,为  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 在 SERS 传感领域的应用开辟了新途径<sup>[43]</sup>。Xie 等<sup>[44]</sup>将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 与金纳米棒(Au nanorods,Au NRs)相

结合,构建了一种用于有机污染物灵敏检测的复合材料(图5)。由于强的静电相互作用,Au NRs 均匀地分布在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 的表面,形成大量的 SERS 热点,该方法在罗丹明 6G、结晶紫和孔雀石绿检测中显示出较高的灵敏度和良好的重现性。此外,该 SERS 基底在对更复杂的有机农药和污染物的检测中也展现了优秀的灵敏度。最近,Zheng 等<sup>[45]</sup>提出一种基于内标方法的比率型 SERS 传感策略,用于赭曲霉毒素的高灵敏和可重复的定量检测,这一方法在复杂体系中也展现出很大的应用潜力。



(图片来自参考文献[44],经由美国化学会授权使用)

图5 MXenes/Au NRs 复合材料的制备及其作为 SERS 基底实现有机物的灵敏检测

Fig. 5 Scheme of the fabrication of the MXenes/Au NRs composites and their application as substrates for SERS detection of organic pollutants

值得指出的是, $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 主要是作为 Raman 标签的载体,通常还是需要与等离激元金属(Au、Ag 等)纳米颗粒相结合,实现 SERS 纳米传感。

### 3 结论与展望

MXenes 作为一种新兴的二维材料,在纳米生物传感领域取得了迅速的发展,已成为生物传感材料工具库中的重要元件之一。根据检测目标物的需求,不同结构、形貌和性能的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes 已被开发出来用于构建不同类型的传感平台。此外,通过选择性功能化、表面工程或掺杂等方法,可获得具有更优性能的 MXenes 或者相关的复合材料,大大丰富了其在电化学、光学和光电化学方面的应用,且不断拓展并深入到化学成像和纳米医学等领域。

目前,虽然基于 MXenes 的纳米生物传感平台的设计和开发已取得了一定进展,但与其在能量存储与转换、电化学反应与器件等领域中的研究相比仍相对较少。首先,其制备过程中使用的 HF 等试剂带来了一定的毒性问题。并且,当前的研究较多集中在 MXene NSs 和 MXene QDs 用于荧光传感平台的构建,而其他传感方法的发展略显迟缓。此外,多数传感体系只停留在对体液如人体血清样本或体外细胞进行研究的水平,很少涉及生物分子在体内的原位监测或生物成像。最重要的是,基于 MXenes 的生物传感器的商业开发仍存在许多障碍,如重复性和大规模生产等问题。因此,更多基于 MXenes 的比色、SERS、光电化学和表面等离激元共振等传感平台仍有待开发,这或将成为研究的新方向。甚至,针对 MXenes 其他方面的性质如力学性质,亦有可能加以利用并开发出相应的传感策略。同时,对 MXenes 新合成方法或新结构的进一步研究,有望为基于各种 MXenes 纳米复合材料的商业化生物传感器的开发奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] NAGUIB M, GOGOTSI Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction[J]. Account of Chemical Research, 2015, 48(1): 128-35.
- [2] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 992-1005.
- [3] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J/OL]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(2): 16098. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.98.

- [4] CHEN J, HUANG Q, HUANG H, et al. Recent progress and advances in the environmental applications of MXene related materials[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3574-3592.
- [5] PANG J, MENDES R G, BACHMATIUK A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 72-133.
- [6] ZHU J, HA E, ZHAO G, et al. Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 352: 306-327.
- [7] BLANCO-LOPEZ M C, RIVAS M. Nanoparticles for bioanalysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(9): 1789-1790.
- [8] LI J, BARCELÓ D. New nanobiosensing techniques and bioanalysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 58: 8-9.
- [9] ABI A, MOHAMMADPOUR Z, ZUO X, et al. Nucleic acid-based electrochemical nanobiosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 479-489.
- [10] SAJID M. MXenes: Are they emerging materials for analytical chemistry applications? — A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1143: 267-280.
- [11] ZHU X, ZHANG Y, LIU M, et al. 2D titanium carbide MXenes as emerging optical biosensing platforms[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 171. DOI: 10.1016/j.bios.2020.112730.
- [12] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [13] LI Y, DING L, YIN S, et al. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution on  $\text{TiO}_2$  assembled with  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene and metallic 1T- $\text{WS}_2$  as co-catalysts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 12(1): 6.
- [14] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1716.
- [15] BAO Z, BING N, ZHU X, et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene contained nanofluids with high thermal conductivity, super colloidal stability and low viscosity[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126390.
- [16] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. Effect of Synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene flakes[J/OL]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12). DOI: 10.1002/aelm.201600255.
- [17] XUAN J, WANG Z, CHEN Y, et al. Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance[J]. *Angew Chemie International Edition*, 2016, 55(47): 14569-14574.
- [18] LI T, YAO L, LIU Q, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $\text{T} = \text{OH}, \text{O}$ ) via alkali treatment[J]. *Angew Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6115-6119.
- [19] WANG H, ZHANG J, WU Y, et al. Chemically functionalized two-dimensional titanium carbide MXene by in situ grafting-intercalating with diazonium ions to enhance supercapacitive performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 115: 172-179.
- [20] LIN H, WANG X, YU L, et al. Two-dimensional ultrathin MXene ceramic nanosheets for photothermal conversion[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 384-391.
- [21] KONG W, NIU Y, LIU M, et al. One-step hydrothermal synthesis of fluorescent MXene-like titanium carbonitride quantum dots[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 105: 151-157.
- [22] XUE Q, ZHANG H, ZHU M, et al. Photoluminescent  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots for multicolor cellular imaging[J/OL]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15). DOI: 10.1002/adma.201604847.
- [23] WANG Z, XUAN J, ZHAO Z, et al. Versatile cutting method for producing fluorescent ultrasmall MXene sheets[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11559-11565.
- [24] LI Y J, DING L, GUO Y C, et al. Boosting the photocatalytic ability of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for hydrogen production by  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41440-41447.
- [25] CHEN X, SUN X, XU W, et al. Ratiometric photoluminescence sensing based on  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots as an intracellular pH sensor[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1111-1118.
- [26] LU S, SUI L, LIU Y, et al. White photoluminescent  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots with two-photon fluorescence[J/OL]. *Ad-*



- vanced Science, 2019, 6(9). DOI: 10.1002/adv.201801470.
- [27] ZHANG J, LI Y, DUAN S, et al. Highly electrically conductive two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes-based 16S rDNA electrochemical sensor for detecting mycobacterium tuberculosis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1123: 9-17.
- [28] WU L, LU X, DHANJA I, et al. 2D transition metal carbide MXene as a robust biosensing platform for enzyme immobilization and ultrasensitive detection of phenol[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 107: 69-75.
- [29] KOYAPPAYIL A, CHAVAN S G, MOHAMMADNIAEI M, et al.  $\beta$ -Hydroxybutyrate dehydrogenase decorated MXene nanosheets for the amperometric determination of beta-hydroxybutyrate[J]. *Mikrochim Acta*, 2020, 187(5): 277.
- [30] JIANG Q, WANG H, WEI X, et al. Efficient  $\text{BiVO}_4$  photoanode decorated with  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene for enhanced photoelectrochemical sensing of  $\text{Hg(II)}$  ion[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1119: 11-17.
- [31] ZHANG Y, WANG F, ZHANG H, et al. Multivalency interface and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  coated liquid metal nanoprobe signal amplification for sensitive electrogenerated chemiluminescence detection of exosomes and their surface proteins[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(18): 12100-12107.
- [32] FANG D, ZHAO D, ZHANG S, et al. Black phosphorus quantum dots functionalized MXenes as the enhanced dual-mode probe for exosomes sensing[J/OL]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127544.
- [33] ZHANG H, WANG Z, WANG F, et al. In situ formation of gold nanoparticles decorated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes nanoprobe for highly sensitive electrogenerated chemiluminescence detection of exosomes and their surface proteins[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(7): 5546-5553.
- [34] ZHU X, PANG X, ZHANG Y, et al. Titanium carbide MXenes combined with red-emitting carbon dots as a unique turn-on fluorescent nanosensor for label-free determination of glucose[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(48): 7729-7735.
- [35] ZHU X, FAN L, WANG S, et al. Phospholipid-tailored titanium carbide nanosheets as a novel fluorescent nanoprobe for activity assay and imaging of phospholipase D[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 6742-6748.
- [36] ZHANG Q, WANG F, ZHANG H, et al. Universal  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes based self-standard ratiometric fluorescence resonance energy transfer platform for highly sensitive detection of Exosomes[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(21): 12737-12744.
- [37] GUO Z, ZHU X, WANG S, et al. Fluorescent  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots for an alkaline phosphatase assay and embryonic stem cell identification based on the inner filter effect[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(41): 19579-19585.
- [38] ZHANG Q, SUN Y, LIU M, et al. Selective detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ions based on fluorescence MXene quantum dots via a mechanism integrating electron transfer and inner filter effect[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1826-1832.
- [39] GUAN Q, MA J, YANG W, et al. Highly fluorescent  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots for macrophage labeling and  $\text{Cu}^{2+}$  ion sensing[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(30): 14123-14133.
- [40] SHAHZAD A, RASOOL K, MIRAN W, et al. Two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene nanosheets for efficient copper removal from water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11481-11488.
- [41] WANG L, SONG H, YUAN L, et al. Effective removal of anionic  $\text{Re(VII)}$  by surface-modified  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  MXene nanocomposites; implications for  $\text{Tc(VII)}$  sequestration[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(7): 3739-3747.
- [42] WANG Y, WANG S, DONG N, et al. Titanium carbide MXenes mediated in situ reduction allows label-free and visualized nanoplasmonic sensing of silver ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(6): 4623-4629.
- [43] SARYCHEVA A, MAKARYAN T, MALESKI K, et al. Two-dimensional titanium carbide (MXene) as surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(36): 19983-19988.
- [44] XIE H, LI P, SHAO J, et al. Electrostatic self-assembly of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene and gold nanorods as an efficient surface-enhanced Raman scattering platform for reliable and high-sensitivity determination of organic pollutants[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(9): 2303-2310.
- [45] ZHENG F, KE W, SHI L, et al. Plasmonic Au-Ag Janus nanoparticle engineered ratiometric surface-enhanced Raman scattering aptasensor for ochratoxin A detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(18): 11812-11820.

(责任编辑:吕海亮)