文章编号:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 383

MXene 基生物电子材料的研究进展

宋德魁[1],施潇虎[2],刘　楠[1,*]
(1. 北京师范大学 化学学院,北京 100875; 2. 石河子大学 化学化工学院,石河子 832003)

摘要:被命名为“MXene”的二维过渡金属碳/氮化物,是一种新型的二维层状纳米材料,其通式一般为 $M_{n+1}X_n$(n=1-3)。MXene 具有超薄的结构和独特的物理化学(机械、电子、电化学等)特性,是生物电子领域理想的电化学界面材料。本综述论述了 MXene 在生物电子领域的研究进展,主要介绍了 MXene 基复合材料的制备、改性方法及其构效关系。并对其功能特性所对应的力学、电化学和电生理信号传感器等应用做了阐述。最后对基于 MXene 的生物电子材料的未来研究方向进行了展望。

关键词:生物电子材料;MXene;电化学界面;电生理信号
中图分类号:O64　　**文献标志码**:A

Review on bioelectronic materials based on MXene

SONG De-kui[1], SHI Xiao-hu[2], LIU Nan[1,*]
(1. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: The two-dimensional transition metal carbon/nitrogen compound named MXene is a new kind of two-dimensional layered nanomaterial, whose general equation is $M_{n+1}X_n$(n=1-3). Because of its ultrathin structure and unique physicochemical (mechanical, electronic, electrochemical, etc.) properties, MXene is an ideal electrochemical interface material in the field of bioelectronics. This paper reviews the research progress of MXene in the field of bioelectronics, with emphasis on the preparation, modification and structure-activity relationship of MXene composites. The applications of mechanical sensors, electrochemical sensors, and electrophysiological signal sensors corresponding to their functional characteristics are described. Finally, the future research direction of the bioelectronic materials based on MXene is prospected.

Key words: Bioelectronic materials; MXene; Electrochemical interface; Electrophysiological signal

收稿日期:2021-09-17;　　**修订日期**:2021-10-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目 (No.21903007; No.22072006).
作者简介:宋德魁(1993-),男,博士研究生,主要研究方向为 MXene 基电子皮肤材料 (E-mail:sdk1510170928@163.com);
施潇虎(1998-),男,硕士研究生,主要研究方向为 MXene 基电子皮肤材料 (E-mail:2717984661@qq.com).
通信作者:刘　楠(1984-),女,博士, 教授,主要研究方向为基于低维纳米材料可穿戴器件 (E-mail:nanliu@bnu.edu.cn).

0 引言

MXene 是一种新发现的二维前过渡金属碳/氮化物家族,是纳米材料领域一颗迅速崛起的新星。MXene 主要是利用自上而下的合成方法,通过刻蚀 MAX 相中的 A 层得到[1]。MAX 相是一种三元碳化物或氮化物,一般化学式为 $M_{n+1}AX_n$(n = 1,2,3),其中 M 代表前过渡金属,A 是 IIIA 族或 IVA 元素(例如 Al、Si、Ga),X 是碳(C)或氮(N)[2-3]。MAX 相是层状六边形结构,其中 $M_{n+1}X_n$单元和 A 层交替堆叠。化学刻蚀后得到松散堆叠的 MX 层(将其称之为"MXene",以强调它们类石墨烯的二维性质),并且可进一步剥离成单层薄片[4]。

Ti_3C_2于 2011 年首次被报道,迄今已经过去了十年[5]。Ti_3C_2的成功制备为以 MAX 相为前驱体合成 Ti_2C、Ta_4C_3和其他 MXene 奠定了基础,并证明了三种结构(M_2X、M_3X_2和 M_4X_3)的存在。后来,M_5C_4也被成功合成出来,这进一步增加了结构的多样性,使得在理论上可能具有的组合物的数量达到 100 多个,其中包括那些金属原子在平面内和平面外有序的组合物[6]。MXene 中过渡金属层的自由电子可以作为载流子,因此 MXene 具有类金属的导电性。此外表面基团的排列方式和种类会影响 MXene 的费米能级和态密度,因此 MXene 的物理和(电)化学性质取决于其组成和结构以及表面和层间化学[7]。得益于其独特的化学结构、可调控的表面官能团、高的离子与电子传输特性以及生物相容性,MXene 在能源、催化、电磁屏蔽、传感器等领域受到了广泛关注[8-12]。

由于优异的物理化学特性,MXene 及其复合材料非常适合应用于生物电子领域[13]。例如:

(i) MXene 表面存在官能团(如羟基、氧或氟),因此 MXene 本质上是亲水的,易于制备和组装各种电子器件,在生物电子应用方面显示出很大的前景。

(ii) 已发现的几种 MXene 是生物无毒的,并有良好的生物相容性。众所周知,MXene 的主要元素(碳和氮)是生物有机体结构中必不可少的元素。同时,一些前过渡金属,如 Ti、Nb 和 Ta,对生物有机体是相对惰性的。并且通过在小动物身上进行的实验证实,MXene 可以从小鼠体内降解和清除。

(iii) 此外,通过不同的表面修饰及其复合杂化等方法,MXene 可以灵活地功能化,为新的生物电子器件铺平了道路。

1 MXene 复合材料的合成与制备

为满足生物电子器件的特殊性能需求,往往需要在材料选择和结构设计上进行巧妙的构筑。制备复合材料是开发稳定、多用途材料的热门策略。因此 MXene 基复合材料在生物电子领域得到了很好的发展。

由于其二维形貌、层状结构和良好的柔韧性,MXene 被认为是合成多功能复合材料的优秀候选材料,这推动了 MXene 基复合材料的研究热潮。迄今为止,研究人员通过将 MXene 与聚合物、碳材料、金属纳米线和纳米颗粒等不同材料结合的方法,合成了许多新型复合材料,并在生物电子领域得到了广泛的应用。

1.1 MXene-聚合物复合材料

MXene 具有优异的力学性能、亲水表面和金属导电性,因此与聚合物形成复合材料后,可以提高聚合物的力学、电学和电化学性能。单片层的 MXene 具有大的表面积和优异的亲水性,可以通过氢键、范德华力、离子键等作用与聚合物结合。因此 MXene 与聚合物有更好的相容性。

Liao 等人[14]通过简单的浸泡-置换的方式,制备了一种兼具柔性、抗冻、保水、自修复的有机复合水凝胶。将包埋着二维过渡金属碳化物 MXene 的聚乙烯醇-聚丙烯酰胺(PVA-PAAm)水凝胶浸泡在乙二醇溶液中,置换掉水凝胶内部水分之后,便可以得到 MXene 复合有机水凝胶(见图 1(a))。PVA 分子链上的羟基与化学交联剂硼酸四羟基离子形成动态交联,使水凝胶具有自愈能力。而有机复合水凝胶中的部分水分子被乙二醇分子取代后,乙二醇、PVA 和 MXene 之间形成大量氢键,从而进一步增加自愈合能力和力学性质。并且由于 MXene 纳米片的加入,水凝胶网络框架中的电子传输能力提升,因此 MXene 纳米片与水凝胶的结合可以显著提高复合水凝胶的电导率。所得的复合凝胶在-40 ℃的低温条件下依然能够保持柔性,并且在八天时间内可以稳定保水。最后将复合水凝胶制备成为应变传感器。该传感器具有优异的灵敏度(GF = 44.85)和高达 350%的应变工作范围。该复合水凝胶具有在极低温下应用于人造皮肤、软机器人和人机界面的

巨大潜力。

Zhang 等人[15]通过在聚乙烯醇水凝胶体系中添加表面具有负电荷的 MXene 纳米片的方法产生二次交联,得到具有力学传感能力的复合导电水凝胶。带负电的纳米片均匀分散到聚合物网络中,纳米片之间的聚合物链的长度分布较窄,因此引入 MXene 所产生的紧密缠结的聚合物网络结构增加了复合水凝胶的弹性模量、断裂伸长率和韧性。复合水凝胶还表现出瞬时的自修复性,这种自愈特性来源于-OH基团之间的氢键。将 MXene 添加到 PVA 水凝胶中,丰富的表面官能团可以提供额外的氢键位点,从而增强自愈性。MXene 纳米片在水凝胶基质中采用随机的空间取向。在拉伸变形下,MXene 纳米片之间的间距增加,从而减少了它们在水凝胶基体中接触的机会,复合水凝胶的电阻增加。相反,在压缩变形下,水凝胶的几何形状变得更短,提高了 MXene 片层之间接触的机会,复合水凝胶的电阻降低。因此该复合水凝胶对于各种机械变形具有很多的响应,且具有超拉伸性、粘附性和顺应性,是可穿戴电子产品、软机器人和人造皮肤理想的材料(见图 1(b-d))。

Wang 等人[16]通过聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)对 MXene($Ti_3C_2T_x$)进行修饰,然后沉积金纳米颗粒,构建了超灵敏、高性能的亚硝酸盐电化学传感平台。由于金纳米颗粒的催化活性、MXene 的大面积和优异的导电性以及 PDDA 的静电相互作用,该传感器在定量测定亚硝酸盐的时候,选择性、稳定性和重现性良好。此外,该复合材料还显示了对自来水和火腿肠样品进行亚硝酸盐检测的良好可行性。

除上述聚合物外,用于合成 MXene-聚合物基复合材料的常见聚合物还包括:聚酰亚胺[17]、聚二甲基硅氧烷[1]、聚多巴胺[18]、PEDOT:PSS[19]、聚氨酯[20-21]和聚丙烯腈[22]等。一般情况下,MXene-聚合物复合材料的力学性能优于 MXene 纳米片和聚合物。此外,它们中的绝大部分都具有良好的导电性和稳定的电化学性能,因此在生物电子设备中具有广阔的应用前景。

1.2　MXene-碳基复合材料

除了与聚合物等有机分子进行复合外,MXene 还可以与导电的碳纳米材料进行复合。一般情况

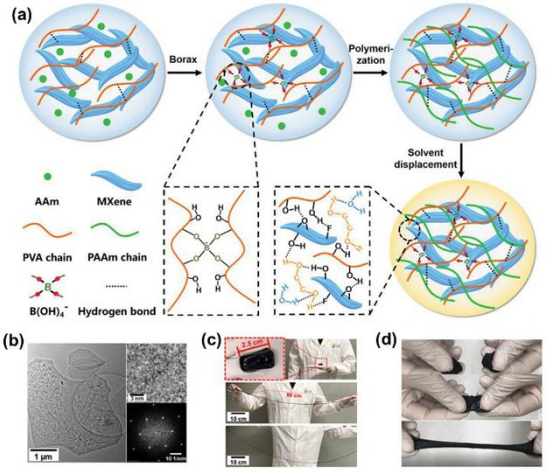

图 1　MXene-聚合物基复合材料:(a)MXene/聚乙烯醇/聚丙烯酰胺水凝胶;(b-d)MXene/聚乙烯醇水凝胶[14-15]

Fig. 1 MXene-polymer composites: (a) MXene/Polyvinyl alcohol/Polyacrylamide hydrogel; (b-d) MXene/Polyvinyl alcohol hydrogel [14-15]

下,有机物插入 MXene 片层间容易减弱 MXene 片层之间的接触面积,降低材料的电学和电化学性能。而低维纳米材料,如碳纳米管(CNT)和石墨烯等,由于其优异的电化学性能、高比表面积和高介电常数,与 MXene 复合之后可以进一步提高材料的电学、电化学等性能。

Cai 等人[23]将 $Ti_3C_2T_x$ MXene 与 CNT 复合制备出用于应变传感器的新型材料。所制备的三明治 $Ti_3C_2T_x$ MXene/CNT 传感层由层状的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 薄片和亲水性的单壁 CNT 经层层喷涂方法得到。水溶性的单壁 CNT 能够增强 MXene 片层之间的连通性。纯 MXene 薄膜呈现非取向性的堆垛。相比之下,MXene/CNT 薄膜具有取向和更有序的排列。长毛状的 CNT 将松散的 MXene 纳米薄片编织成织物,大大改善了层结构和电子路径的有序性。因此,这种结构使 MXene/CNT 薄膜具有高弹性,是典型的高拉伸薄膜。在拉伸之前,MXene 薄片和 CNT 紧密编织成光滑的薄膜,没有裂纹或缝隙。在低应变区域,薄膜上出现了少量裂纹。随着应变的进一步增大,裂纹逐渐增大。但大多数 MXene 仍然与 CNT 相互连接,从而产生了稳定电导率。随着应变的进一步增加,由于 CNT 相互连接的减少,电导率迅速降低。当应变恢复到拉伸前状态,裂缝可以自我修复,只留下一些微小的裂纹。因此,MXene/

CNT 应变传感器在第二次拉伸和释放过程中可以产生裂纹,具有很好的传感性能。所制备的 MXene-CNT 复合材料用于应变传感器,具有超低检测极限(0.1%应变)、高拉伸性(高达 130%)、高灵敏度(灵敏度系数~772.6)、可调节的应变检测范围(30%~130%)、超薄器件尺寸(< 2 μm)及优异的耐久性和稳定性(> 5,000 次循环)的特点。优异的传感性能使其能够成功探测微小的变形,如发声,以及实质性的运动,如行走、奔跑和跳跃等(见图 2(a))。

Ma 等人[24]采用简单冰模板冷冻技术,构筑了高度有序的 MXene/还原氧化石墨烯(MX/rGO)混合三维结构,并利用其压敏特性,制备了压阻传感器(见图 2(b))。MX/rGO 气凝胶能使 rGO 的大比表面积和 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的高导电性相结合,而且还表现出丰富的多孔结构,使其性能优于单组分 rGO 和 MXene 的压力传感器。与纯 rGO 气凝胶相比,MX/rGO 气凝胶灵敏度和力学性能均有较大提高。当 rGO 与 MXene 的比例为 10:1 时,其传感性能达到最佳效果。还原氧化石墨烯的纳米片可以通过将 MXene 包裹在气凝胶中来防止 MXene 的氧化。更重要的是,基于 MX/rGO 气凝胶的压阻传感器具有极高的灵敏度(22.56 kPa^{-1})、快速响应时间(200 ms)和良好的稳定性(超过 10,000 次)。基于 MX/rGO 混合 3D 气凝胶的压阻传感器可以轻松捕捉 10 Pa 以下的信号,可以准确的测试到一个成年人的脉搏。鉴于其优越的性能,它展示了在测量压力分布、区分微妙的应变和监测健康活动方面的潜在应用。

Zhou 等人[25]通过添加柔顺的 rGO 纳米片,利用强大的片层间相互作用和更大的纳米片尺寸,制造可拉伸电极。MXene/rGO 复合电极在大循环应变(即单轴 300%和双轴 200%应变)下保持结构完整性和导电性。相比之下,纯 MXene 电极断裂成小片,出现大量裂纹,电化学性能显著下降。制备的 MXene/rGO 复合电极在单轴拉伸至 250%应变后,经过超过 1,000 次拉伸弛豫循环,仍保持其导电性能。$Ti_3C_2T_x$/rGO 复合电极结合了 $Ti_3C_2T_x$ 优越的电化学和机械性能,以及 rGO 的机械稳定性,在极大应变(单轴 300%和双轴 200%)下表现出最高的拉伸性能和稳定的电化学性能。这是由于纳米片之间的强相互作用、更大的纳米片尺寸和机械灵活性。研究发现,含 50% rGO 的 $Ti_3C_2T_x$/rGO 复合电极能

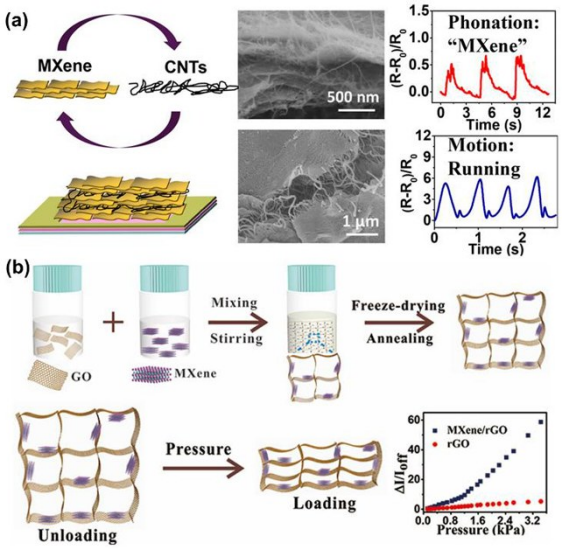

图 2 MXene-碳基复合材料:(a)MXene/碳纳米管;(b)MXene/石墨烯[23-24]

Fig. 2 MXene-carbon material composites: (a) MXene/carbon nanotube; (b) MXene/graphene [23-24]

有效缓解大应变下产生的裂纹。在单轴(300%)或双轴(200%)循环应变下,复合电极的电化学和机械稳定性良好。该方法为制造可拉伸的 MXene 电子设备提供了一种替代策略,并可推广到 MXene 家族的其他成员。有望广泛应用在可穿戴和可拉伸电子器件中。

除了与石墨烯、碳纳米管形成复合材料之外,还可以与碳量子点、碳颗粒、碳纳米纤维等[2,26]形成复合材料,各种碳基材料的加入,可以调控 MXene 基复合材料的电子和离子传输路径,改善材料的电学、力学等性能,在生物电子界面具有很好的应用前景。

1.3 MXene-金属基复合材料

和碳基材料类似,金属纳米材料(金属纳米线、金属纳米颗粒)由于具有金属级别的导电性、可延展性等特点,与 MXene 复合之后可以实现材料的力学、电学性能的提高。

MXene 与金属基材料的复合势必会带来电学性能的提升。Liu 等人[27]展示了一种真空辅助的逐层组装路线用于制作导电和自衍生的超疏水纺织品,并用于电磁屏蔽和敏感湿度监测。在银纳米线(AgNW)和 MXene 纳米片的协同作用下,在多孔丝绸基板上形成了高导电性的仿生叶片状纳米结构。

独特的导电网络和功能纳米材料的可控共形沉积,以及剩余的多孔特性,赋予了合成的织物多个有趣的属性,如 0.8 Ω/sq 的低面电阻和透气性等。重要的是,MXene 层保护 AgNW 免受氧化,赋予最终纺织品敏感的湿度响应,并产生有趣的自衍生疏水性。疏水剂的加入,使多功能丝织品具有超疏水功能。因此,具有良好长期稳定性的多功能纺织品在智能服装、传感器、执行器、能源发电机和电磁干扰屏蔽等方面具有广阔的应用前景。

除了电学性能的改变,导电材料的力学性能也是至关重要的。Shi 等人[18]从大自然珍珠质中汲取灵感,制备了高强度和韧性的 MXene 复合薄膜力学传感器。由于其精致的层次结构和丰富的界面相互作用,这种仿珍珠微尺度砖泥结构的应变传感器可以同时实现超高灵敏度和大延展性,同时在线性、可靠性、长期耐用性和单调性方面表现良好。这种高灵敏度和大延展性的成功结合归因于:(1)二维 MXene $Ti_3C_2T_x$/一维 AgNW 与聚多巴胺/Ni^{2+}混合形成的微尺度层次结构;(2)氢与镍配位键界面相互作用的协同增韧效应、层间滑移和分子链拉伸。砖和砂浆的协同行为允许高灵敏度的可控裂缝产生,但也可以耗散相当大的加载能量,促进裂缝在拉伸过程中逐步扩展,保证了优异的综合传感性能。同时,该仿生应变传感器用于监测不同运动状态下的人体活动,证明了其可穿戴以及全天候人体健康和运动监测系统的可行性。

除此之外,MXene 与金属纳米线的复合,可以用于透明导电器件。Chen 等人[28]提出了一种多尺度结构优化策略,通过可扩展的喷涂技术制备出具有高透光率的透明导电 AgNW 薄膜(图 3)。通过 $Ti_3C_2T_x$ MXene 涂层的修饰,可以大大提高 AgNW 网络的连接和完整性。与具有相同 AgNW 密度的纯 AgNW 薄膜相比,$Ti_3C_2T_x$ MXene 焊接 AgNW 薄膜表现出更高的电学性能,具有更好的机械和环境稳定性。宏观尺度上分层结构设计的薄膜透光率高达 83%。采用 $Ti_3C_2T_x$ MXene 涂层和 PET 衬底作为摩擦电对,层状结构为透明膜集成智能声音监测提供了很大的灵活性。因此,$Ti_3C_2T_x$ MXene 焊接 AgNW 薄膜具有优异的电学性能、高透光率和灵敏的压力响应,在下一代电子领域具有许多潜在的应用前景。

MXene 金属基复合材料还可以用于酶等化学物质的固定电极。Xu 等人[29]通过 MXene 和金纳米

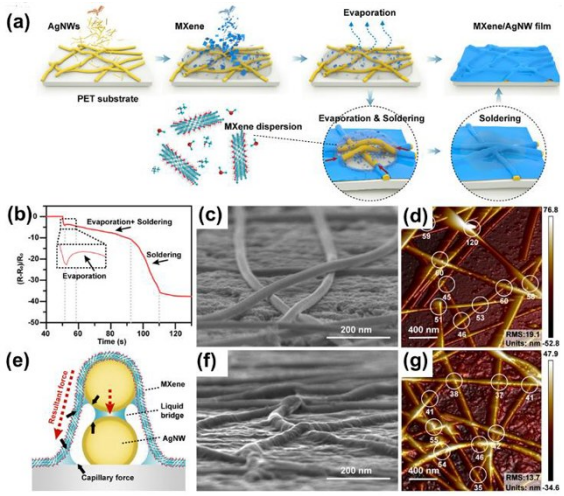

图 3　MXene-金属基复合材料:(a)MXene/银纳米线的制备;(b)电学性能;(c-g)形貌表征和示意图[28]

Fig. 3 MXene-metallic material composites: (a) Preparation of MXene/Silver nanowires; (b) Electrical properties; (c-g) Morphology characterization and schematic diagram [28]

颗粒(AuNP)结合亚甲基蓝(MB),开发了一种防污电化学生物传感器。负载为 AuNP 和 MB 的 MXene 纳米复合材料(MXene-Au-MB)具有良好的电导率,AuNPs 能够捕获含有巯基末端的生物分子,MB 分子用于产生电化学信号。通过全氟磺酸将 MXene-Au-MB 固定在电极表面,锚定肽捕获构建羧基修饰二茂铁的电化学信号探针,构建电化学生物传感器。含有锚定、防污和识别序列的多功能肽不仅具有传感表面分析功能,还具有抵抗复杂样品非特异性吸附的能力。在生物传感系统中,随着目标浓度的增加,MB 的电化学信号保持不变,而二茂铁的电化学信号逐渐降低,比例检测策略大大提高了生物传感器的精度。基于 MXene-Au-MB 和多功能多肽的电化学生物传感器由于其优异的防污能力,即使在真实复杂的生物样品中也具有很高的选择性、准确性和灵敏度。更重要的是,通过改变多功能肽的识别序列,可以很容易地实现对其他靶标的检测,并实现对凝血酶的检测。

MXene 与金属纳米线和纳米颗粒的有效结合,可以进一步提高材料的电学性能,并可以实现力学性能的改善。得益于 MXene 丰富的表面基团和金属材料的导电性与可延展性,MXene-金属基复合材料在生物电子器件方面具有很好的应用前景。

2 生物电子应用

人体会有各种生物信号,包括习惯性的身体动作、生理生命体征和电生理信号,这些信号可能预示着致命疾病的存在。可穿戴健康监测设备可以检测这些生物信号,用于疾病的早期诊断。

MXene 大的比表面积、丰富的官能团可以和聚合物等材料完美的复合,实现优异的力学和电学性能。而丰富的表面官能团使得 MXene 在各种分析物中的电化学活性非常高。MXene 作为蛋白质等活性物质的固定基质,不仅可以保护活性物质,还可以促进酶和电极之间的直接电子转移[3]。得益于金属自由电子作为载流子的高导电性以及表面基团带来的离子传输位点,使其可以实现较低的电化学界面阻抗。因此 MXene 可以在力学、电化学、电生理信号传感器中有很大的应用潜力(表 1 所示)[30]。

表 1 **源自 MXene 基复合材料的生物电子器件**

Table 1 Bioelectronic devices derived from MXene-based composite materials

组成	种类	类型	灵敏度	范围	文献
MXene/PU	力学	应变	12,900	0%~152%	[21]
MXene-AgNW -PDA/Ni^{2+}	力学	压力	8,767.4	0%~83%	[18]
MXene/PDMS	力学	应变	151.4 kPa^{-1}	0.044~15 kPa	[31]
MXene/ANFs	力学	压力	22.56 kPa^{-1}	0.01~3.5 kPa	[24]
MXene/GCE	电化学	过氧化氢	0.7nM	-	[32]
GOx/CNT/MXene/PB/CFM	电化学	葡萄糖	0.33μM	10 μM~ 1.5 mM	[33]
LO/CNT/MXene/PB/CFM	电化学	乳酸	0.67 μM	10 μM~ 22 mM	[33]
MXene/DNA/Pd/Pt/GCE	电化学	多巴胺	30nM	0.2~1,000 μM	[34]
MXene	电生理	神经	>Au	-	[30]
MXene/CNF	电生理	心电	41 dB	-	[26]
MXene gel	电生理	肌电	39 dB	-	[35]

2.1 应变/压力传感器

运动检测力学传感器的发展为人机界面、康复、修复术和运动训练提供了潜在的应用。应变/压力传感器是健康监测设备的关键。随着可穿戴功能电子技术的快速发展,这种可以将机械变形转换为电信号的力学传感器系统引起了人们的广泛关注。

基于 MXene 的可穿戴传感器的发展对人体健康监测有很大的作用。最近的报道表明,制备的超薄 MXene 纳米复合材料具有高灵敏度和可调谐的传感范围。与现有的碳纳米材料相比,MXene 具有优异的性能。此外,MXene 在溶剂或聚合物基体中的良好均匀分散有利于用湿法制备力学传感器,它比干法更简单。这些特性使 MXene 能够作为一个高度先进的平台用于检测发声和实质性运动。

Gao 等人[36]介绍了一种基于 MXene 的微通道柔性压阻传感器,可以同时实现压力、声音和加速度等多种微力学传感。由于指纹结构沟道的微通道限制效应,MXene 可以很好地局限在沟槽中,形成三维堆叠结构,这使得 MXene 具有更大的变形空间和更灵敏的微运动能力。MXene 相邻夹层之间的距离会随着外力的变化不同程度地减小,导致相应的阻力变化。受益于在协同效应中微通道和微结构的 MXene 材料,其设计的传感器具有较低的检出极限(9 Pa)、高灵敏度(99.5 kPa^{-1})和快速响应时间(4 ms)以及超过 10,000 次循环的耐久性等特性。此外,该传感器能够在一个设备中同时感知声音、微运动和加速度(图 4(a-c))。显然,这种多功能的传感特性为基于 MXene 微通道的微力学传感器在柔性电子器件更高集成度方面提供了光明的前景。这使得以低成本、简单的方法制作柔性压阻式多功能微力传感器成为可能。

尽管多功能的压力传感器在人体运动检测和可

穿戴智能设备方面具有巨大的潜力,但如何扩大其工作范围、提高其灵敏度仍然是一个问题。Song 等人[1]在此基础上,以泡沫镍为三维基体,先浸涂 MXene 纳米片,后浸渍聚二甲基硅氧烷,再蚀刻泡沫镍基体,制备出空心结构 MXene-聚二甲基硅氧烷复合材料(MPC)。所制备的 MPC 弯曲传感器具有宽的工作范围(0°~180°)、长期稳定性和频率稳定性,这是由于 MXene 片在 MPC 变形过程中相互连接而形成致密传导路径。该传感器还显示了 10 mg的检测压力极限。有趣的是,相邻 MXene 薄片的滑移有利于监测设备的轻微振动和检测人体的细微运动。此外,它可以监测微妙的活动(吞咽、面部肌肉运动、立体声和超声波振动)和健壮的人体运动(手指扭曲、弯曲、挤压、手腕和颈部运动),显示出在可穿戴传感器应用方面的巨大潜力(图 4(d-f))。

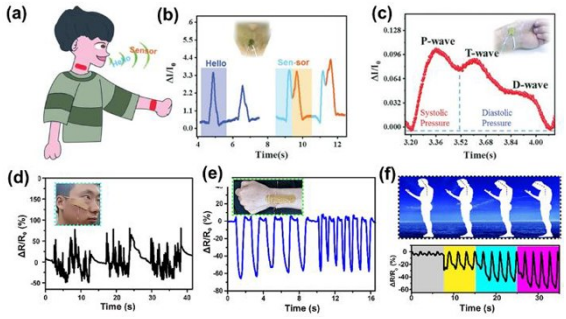

图 4　力学传感器:(a-c)MXene 微通道压阻传感器应用;(d-f)空心结构 MXene-PDMS 传感器应用[1,36]

Fig. 4 Mechanical sensors: Applications of (a-c) Microchannel MXene piezoresistive sensor; (d-f) Hollow structure MXene-PDMS sensor [1,36]

除了高灵敏度和宽工作范围之外,大规模、低成本的制备传感器仍面临巨大的挑战。Cheng 等人[31]受二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)的特殊结构和优异的金属导电性以及包括微结构受体在内的人类皮肤的高性能传感效应的启发,制作了一种基于 MXene 的微刺状结构高灵敏度压阻传感器。该压阻式传感器灵敏度高(151.4 kPa^{-1})、响应时间较短(130 ms)、压力检测限为 4.4 Pa、循环稳定性好(可超过 10,000 次)。通过原位电子显微镜实验和有限元模拟,从结构角度动态揭示了传感器高灵敏度的机理。生物启发的微棘状微结构可以有效地提高压力传感器的灵敏度和可探测微小压力的极限。在实际应用中,该传感器在监测人体生理信号、定量检测压力分布、远程实时监测智能机器人运动等方面表现出良好的性能。

除此之外,MXene 的传感器在材料和结构设计方面还有很多:微-纳结构设计[20,37]、织物与纺织[21,38]、砖泥设计[18]、聚合物多孔和水凝胶结构[39-40]等。合理的微观结构设计和有效的材料复合,使得 MXene 力学传感器可以实现更快速、准确、稳定的检测,为可穿戴监测人体活动提供了更大的可能。受限于现有 MXene 自上而下刻蚀工艺的不足,高质量、大规模、低成本的大面积力学传感器还需要进一步研究。并且 MXene 电学性能容易受到温度和湿度等的影响,因此开发具有环境稳定性和长期使用可靠性的 MXene 力学传感器是至关重要的。

2.2　电化学传感器

除了人体运动行为的检测,体内外的各种体液和化学成分可以更直接的反映人体的生命体征状态。而电化学生物传感器是可以快速、直接获取复杂体系组成信息的分析工具[4]。

除了独特的形态、可调的表面化学和优异的导电性能外,生物相容性是 MXene 最突出的特点之一,这使其非常适合用于生物传感平台。因为酶和蛋白质的氧化还原活性中心比较稳定,所以实现电子的直接转移很困难,而 MXene 易于将酶/蛋白质固定在其表面,起到动力学加速、降低检测限、提高灵敏度和选择性的作用[11]。

Xu 等人[41]开发了一种基于超薄导电 Ti_3C_2-MXene 的简单有效场效应晶体管(FET)制作技术,用于高灵敏度的无标记多巴胺检测,以及海马神经元的峰值监测活动。这是第一次在细胞模型中使用 MXene 探测生物成分(图 5(a-c))。MXene-FET 生物传感器与长期培养的神经元具有良好的相容性。原代神经元是非常脆弱并且很难培养的,但由于 MXene 良好的生物相容性,可以在该装置上长期培养原代海马神经元细胞。神经元在 MXene 器件上良好的生长,进一步揭示了 MXene 与精细生物系统的相容性。这些特性保证了神经元细胞与系统中电子元件的良好接口,从而能够实时、无标记地监测神经元的峰值活动。Ti_3C_2-MXene 的透明超薄层(5 nm)在传统光学显微镜下可以无干扰的观察细胞,使神经活动的钙成像得以实现的同时进行

MXene-FET 电学性质测量,时间分辨率为 50 ms。这种制作 MXene-FET 生物传感器的直接方法也促进了该技术在生物医学应用中的广泛应用。除了功能优势之外,MXene 非凡的可加工性和基于微接触印刷的制造工艺为潜在的生物器件规模化生产提供了一种具有成本效益的解决方案。这使得 MXene 与石墨烯和碳纳米管相比,在工业生产中具有巨大的经济优势。

自 2011 年被发现以来,过渡金属碳化物或氮化物(MXene)因其独特的性能而备受关注。将二维 MXene 片组装成三维结构的形态调控策略使其形成的多孔 MXene 在各个领域都有更好的性能。然而,将多孔 MXene 与多功能多通道电子器件集成的直接刻蚀策略仍有待研究。Tu 等人[42]提出的金属辅助电凝胶法可以直接生成具有可调特性的多孔 MXene 水凝胶。在电解牺牲金属释放金属阳离子进行电凝胶的过程中,阳离子与 MXene 薄片之间发生静电相互作用。利用该方法可以实现微米级的高空间分辨率,使高性能水凝胶具有更复杂的结构,为制备不同分辨率的多孔 MXene 基器件提供了参考。利用电凝胶策略,多孔 MXene 可以原位装饰多个器件,为 MXene 水凝胶基电子器件提供了更多的可能性。在人体生化监测领域,利用多孔 Ti_3C_2 MXene 水凝胶的电化学传感器在代谢物检测方面也表现出较好的性能。该电化学传感器可以对过氧化氢(165 μA/(mM·cm^2))和多巴胺(212 nA/(mM·cm^2))进行准确的检测(图 5(d, e))。

在生物标志物监测、毒性评估和治疗药物跟踪等方面,连续实时的传感技术受到了广泛关注,但结垢、信号漂移、使用寿命短、重复性差等问题严重限制了现场应用。此外,目前大多数方法需要额外的样品预处理,延误了检测结果的及时获取。为了解决这些问题,Liu 等人[43]基于 MXene-$Ti_3C_2T_x$ 的丝网印刷电极结合透析微流控芯片,用于直接和连续的全血多组分分析。湿法刻蚀制备的二维 MXene $Ti_3C_2T_x$ 纳米片可以充分利用其电导率、电催化性能、酶载能力以及对金属离子和探针分子的吸附能力等性能优势,使得同时定量检测尿酸、尿素和肌酐成为了可能。这是由于 MXene 纳米片上固定化酶、MXene 电催化、MXene 吸附离子和探针协同作用,通过不同检测原理实现了多种分析物的连续测量,该传感器系统具有小型化和自动化的特点。重要的是,该系统易于实现比例感知策略,大大缓解了信号漂移。将该传感器应用于血液透析,实现了对人体血液中尿素、尿酸和肌酐水平的连续检测。这为二维 MXene 在生物医学和传感领域的应用开辟了一条新的道路。

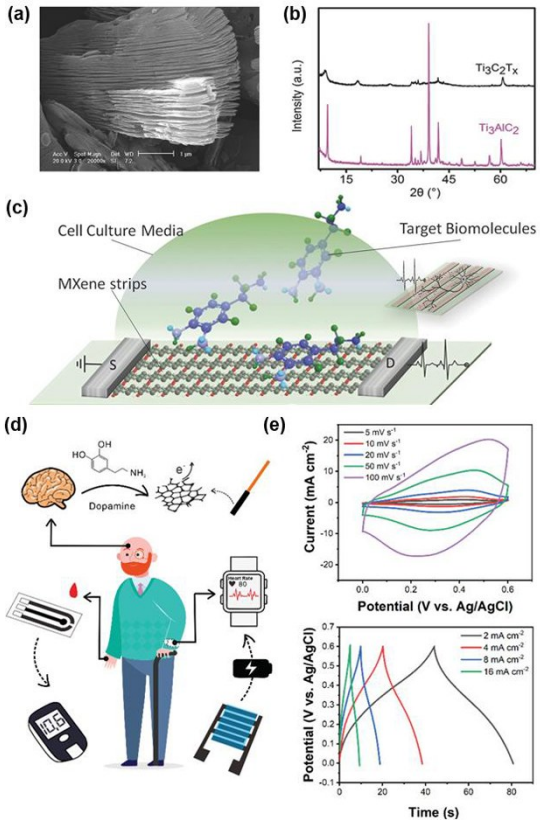

图 5 电化学传感器:(a-c)MXene-场效应晶体管;(d,e)MXene 凝胶电化学传感器[41-42]

Fig. 5 Electrochemical sensor: (a-c) MXene field effect transistor; (d, e) MXene-gel electrochemical sensor [41-42]

除上述化学物质的检测之外,MXene 基复合材料还可以用于亚硝酸盐[44]、葡萄糖[45]、苯酚[46]、过氧化物[47]、血清成分[12]、药物[48]等物质的检测。对于 MXene 基电化学传感器而言,不同 MXene 的电荷传输和存储机制、催化与载酶能力以及电子转移动力学等机理还需要进一步的探究。Ti_3C_2 类型之外的 MXene 种类的电化学传感器设备还需要深入的拓展。

2.3 电生理信号传感器

除了习惯性的身体动作和各种体液和血液成分之外,生物电信号同样可以反映人体的任何细微活

动和身体状态变化。心脏跳动、肌肉收缩、眼睛开闭、大脑思维都伴随着生物电的产生和变化。而监测这些生物电信号的变化,与正常状态对比,就可以实现疾病的诊断。电生理信号传感器可以用于监测神经疾病、心律失常、炎症疾病以及辅助康复治疗,实现基于兴奋性电刺激的智能控制等。

尽管电生理信号传感器在柔性、超薄和适应性生物电子学领域取得了重大进展,但其传统材料和制造工艺在大规模生产方面仍然远远不足。例如,高密度多极阵列可以在广阔的区域以高时空分辨率绘制和调节易兴奋组织的活动,弥补电生理信号空间分辨率低的不足。但这种工艺依赖于在洁净室设备中进行的晶圆级微加工,并且是耗时的、昂贵的,通常其可达到的最大面积也就是几平方厘米[49]。过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物(MXene)已经成为一种新型的二维纳米材料,可以实现低成本、无添加剂/溶液处理,并可以产生具有金属导电性的生物相容薄膜。MXene 是厚度约 1 nm 的二维薄片,含有丰富的表面末端官能团,包括羟基(-OH)、氧(-O)或氟(-F),这使它们具有亲水性,也可以被广泛的表面修饰和功能化。

用于表面肌电图(EMG)的可穿戴传感器由单通道到少通道的大面积触点组成,具有较高的界面阻抗,需要导电凝胶或粘合剂来记录高保真信号。由于空间覆盖差,这些设备记录大肌肉群活动的能力也有限。为了解决这些挑战,Murphy 等人[35]开发了一种基于聚苯乙烯封装的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的新型高密度肌电图阵列。利用 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的金属导电性、高赝电容和易于加工的优异组合,可以制作出 8 μm 厚的无凝胶高密度肌电图阵列,其具有 16 个记录通道,并且与皮肤高度匹配。通过化学气相沉积聚合物牺牲层,结合光刻、电子束沉积、氧等离子体和剥离技术,制备了多通道的 MXene 电极阵列。$Ti_3C_2T_x$ 电极与人体皮肤接触的阻抗比市售电极阻抗低 100~1,000 倍,而市售电极需要导电凝胶才能起作用。此外,该阵列可以记录高保真、低噪声的肌电图,与传统凝胶电极相比,可以以更高的时空分辨率和灵敏度来解析肌肉兴奋。总的来说,研究结果为基于 $Ti_3C_2T_x$ 的生物电子接口建立了一个强大的平台技术,使其有望用于高分辨率、无创的可穿戴传感技术。

除此之外,二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene 纳米片的再堆积严重限制了其应用,开发有效的策略来克服这一问题仍然具有挑战性。在此基础上,Wang 等人[50]提出了一种快速自组装 MXene 纳米片的抗聚集性策略,制备了具有优异的导电性、可拉伸性的聚丙烯酸(PAA)水凝胶。在这个方法中,TiO_2 纳米颗粒(NP)在 MXene 表面的原位生长可以有效地克服纳米片在溶剂中的堆积。此外,还原的 TiO_2@ MXene 纳米片不仅可以通过催化引发氧化还原反应产生足够的自由基,在不加热的情况下引发丙烯酸单体的超快聚合,而且还可以在几分钟而不是几小时的时间内交联聚合物链(通过化学键)生成水凝胶。因此,MXene 催化的超快速自组装设计有效地克服了纳米片在水凝胶中重新聚集的问题。更重要的是,可以通过改变 TiO_2@ MXene 的含量来调节水凝胶的结构、力学性能、溶胀性能、粘接性能和导电性能。这一策略可推广到几乎所有类型的 MXene 自由基聚合水凝胶,这些凝胶具有可调谐的结构和性能,在可穿戴生物电子学领域有潜在的应用前景。该黏性导电 TiO_2@ MXene-PAA 水凝胶可作为自黏性生物电极,稳定接收人体生理信号,包括心电图(ECG)、眼电(EOG)、表面肌电(sEMG)。该策略极大地减少了 MXene 纳米片在水凝胶中的聚集,并提高了其可拉伸性。因此,这一策略为 MXene 基在可拉伸水凝胶的生物电子应用方面提供了广阔的前景(见图 6(a-f))。

高分辨率的神经接口是研究和调节大脑功能和疾病的神经回路的重要工具。由于电极被微型化以实现更高的空间分辨率和通道数,保持低阻抗和高信号质量成为一个重大挑战。且传统的电极材料会导致电极和周围脑组织之间存在明显的机械不匹配,从而引发炎症反应,最终导致设备性能的下降[51]。纳米结构材料可以解决这一挑战,因为它们结合了高导电性和机械灵活性,可以在分子尺度上与生物系统相互作用。不幸的是,用纳米结构材料制造高分辨率的神经界面通常是昂贵和耗时的,而且不能规模化。二维 Ti_3C_2 MXene 具有非常高的容量电容、电导率、表面功能和在水分散体系中的加工性能,这在碳基纳米材料中是截然不同的。Driscoll 等人[30]提出了一种用于构建 Ti_3C_2 神经电子器件的高通量微加工工艺,并展示了与标准金属微电极相比优越的阻抗和体内神经记录性能。具体来说,与相同尺寸的金微电极相比,Ti_3C_2 电极的界面阻抗降

低了 4 倍。此外,术中对麻醉大鼠大脑多个空间和时间尺度的活体记录显示,Ti_3C_2电极比金电极具有更低的基线噪声、更高的信噪比。最后,在神经元生物相容性研究中,Ti_3C_2培养的神经元与对照培养的神经元一样具有生存能力,它们可以粘附、生长轴突并形成功能网络。总之,结果表明,Ti_3C_2 MXene 微电极有潜力成为高分辨率生物界面的强大平台技术(见图 6(g, h))。

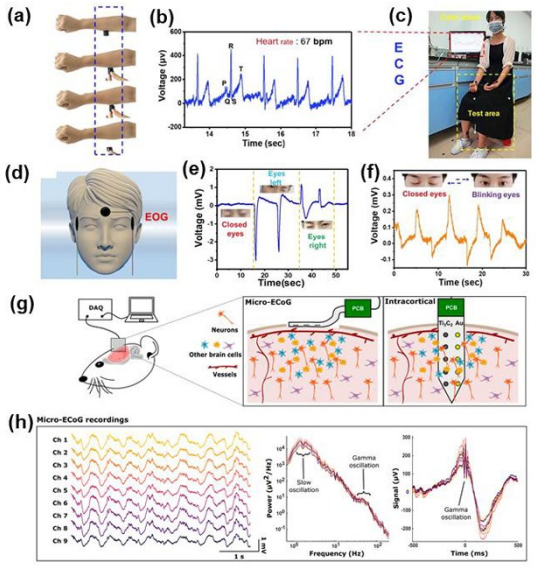

图 6 电生理信号传感器:(a-f) MXene/水凝胶电生理传感器;(g,h) MXene 神经电极[30,50]

Fig. 6 Electrophysiological signal sensor: (a-f) MXene/hydrogel electrophysiological sensor; (g, h) MXene neural electrode [30,50]

电生理信号的有效采集和识别对临床疾病诊断和身体运动、语言等功能的恢复具有重要意义。由于应用场景的不同,无创电生理信号采集与有创采集面临着不同的挑战。

在体内单细胞水平上实现长期稳定的电生理信号记录仍然是一个挑战。因此,需要开发新的微纳结构和 MXene 复合材料来建立稳定的电极-电解质界面。同时,对皮肤电极的期望集中于稳定和舒适的电极皮肤界面,用于日常情况下长期的电生理信号采集。因此,需要开发具有合适附着力、自愈性和良好透气性的柔性 MXene 电生理电极,这种无创柔性皮肤电极安全性低且易于使用,适用于家庭医疗设置。皮肤电极电生理信号传感设备需要向小型化和便携化方向发展,同时提高采集电生理信号的准确性和保真度。因此开发高密度阵列的 MXene 电极非常必要。针对侵入式电极而言,MXene 电极需要进一步提高生物相容性以及可控降解性。随着 MXene 电子材料以及生命科学、电子学、计算机科学等多个学科的迅猛发展,可穿戴电生理电极将在下一代临床医学技术和未来的人机界面技术中发挥重要作用。

3 结论与展望

在过去十年时间里,MXene 的快速发展促进了 MXene 基生物电子材料在人体运动检测以及医疗健康监控与疾病诊断等领域的发展。通过综述基于 MXene 基生物电子材料的最新研究进展,深入地介绍了 MXene 生物电子材料的制备与改性工艺和提高电学性能的方法。根据传感功能的不同,对电生理传感器,应变/压力传感器及电化学物质传感器三大主要类型传感器进行论述,并对其发展做了展望。

尽管 MXene 基的生物电子发展非常迅速,但 MXene 生物电子材料在实际发展和应用中还面临着很多挑战(表 2)。

表 2 MXene 基生物电子材料面临的挑战

Table 2 Challenges faced by bioelectronic materials based on MXene

序号	挑战
1	$Ti_3C_2T_x$以外的 MXene 家族的开发,以及高效、环境友好和成本效益高的新蚀刻方法。
2	与其他材料的复合,提高 MXene 的化学稳定性。特别是拓宽单层薄片或薄膜在生物电子领域的应用
3	高质量、大面积和无表面端基的 MXene 的突破

参考文献:

[1] Song D, Li X, Li X P, et al. Hollow-structured MXene-PDMS composites as flexible, wearable and highly bendable sensors with wide working range [J]. Journal of Colloid Interface Sciences, 2019, 555: 751-758.

[2] Zhang Y Z, Wang Y, Jiang Q, et al. MXene Printing and Patterned Coating for Device Applications [J]. Advanced Materials, 2020, 32(21): e1908486.

[3] Zhan X, Si C, Zhou J, et al. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications [J]. Nanoscale Horizons, 2020, 5(2): 235-

258.

[4] Zhu X, Zhang Y, Liu M, et al. 2D titanium carbide MXenes as emerging optical biosensing platforms [J]. Biosens Bioelectron, 2021, 171: 112730.

[5] 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.

[6] VahidMohammadi A, Rosen J, Gogotsi Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) [J]. Science, 2021, 372(6547): 1165-+.

[7] Kamysbayev V, Filatov A S, Hu H, et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes [J]. Science, 2020, 369(6506): 979-983.

[8] Jiao S, Zhou A, Wu M, et al. Kirigami Patterning of MXene/Bacterial Cellulose Composite Paper for All-Solid-State Stretchable Micro-Supercapacitor Arrays [J]. Advanced Science (Weinh), 2019, 6(12): 1900529.

[9] Hantanasirisakul K, Zhao M Q, Urbankowski P, et al. Fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene Transparent Thin Films with Tunable Optoelectronic Properties [J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 2(6): 1600050.

[10] Ghidiu M, Halim J, Kota S, et al. Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti_3C_2 MXene [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(10): 3507-3514.

[11] Sinha A, Dhanjai, Zhao H, et al. MXene: An emerging material for sensing and biosensing [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105: 424-435.

[12] Zhang H, Wang Z, Zhang Q, et al. Ti_3C_2 MXenes nanosheets catalyzed highly efficient electrogenerated chemiluminescence biosensor for the detection of exosomes [J]. Biosens Bioelectron, 2019, 124-125: 184-190.

[13] Huang K, Li Z, Lin J, et al. Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications [J]. Chemical Society Review, 2018, 47(14): 5109-5124.

[14] Liao H, Guo X, Wan P, et al. Conductive MXene Nanocomposite Organohydrogel for Flexible, Healable, Low-Temperature Tolerant Strain Sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(39): 1904507.

[15] Zhang Y Z, Lee K H, Anjum D H, et al. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits [J]. Science Advance, 2018, 4(6): eaat0098.

[16] Wang Y, Zeng Z, Qiao J, et al. Ultrasensitive determination of nitrite based on electrochemical platform of AuNPs deposited on PDDA-modified MXene nanosheets [J]. Talanta, 2021, 221: 121605.

[17] Liu J, Zhang H B, Xie X, et al. Multifunctional, Superelastic, and Lightweight MXene/Polyimide Aerogels [J]. Small, 2018, 14(45): e1802479.

[18] Shi X, Wang H, Xie X, et al. Bioinspired Ultrasensitive and Stretchable MXene-Based Strain Sensor via Nacre-Mimetic Microscale "Brick-and-Mortar" Architecture [J]. ACS Nano, 2019, 13(1): 649-659.

[19] Wustoni S, Saleh A, El-Demellawi J K, et al. MXene improves the stability and electrochemical performance of electropolymerized PEDOT films [J]. APL Materials, 2020, 8(12): 121105.

[20] Li X, Yang J, Yuan W, et al. Microstructured MXene/polyurethane fibrous membrane for highly sensitive strain sensing with ultra-wide and tunable sensing range [J]. Composites Communications, 2021, 23: 100586.

[21] Seyedin S, Uzun S, Levitt A, et al. MXene Composite and Coaxial Fibers with High Stretchability and Conductivity for Wearable Strain Sensing Textiles [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(12): 1910504.

[22] Jia Z, Li Z, Ma S, et al. Constructing conductive titanium carbide nanosheet (MXene) network on polyurethane/polyacrylonitrile fibre framework for flexible strain sensor [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2021, 584: 1-10.

[23] Cai Y, Shen J, Ge G, et al. Stretchable $Ti_3C_2T_x$ MXene/Carbon Nanotube Composite Based Strain Sensor with Ultrahigh Sensitivity and Tunable Sensing Range [J]. ACS Nano, 2018, 12(1): 56-62.

[24] Ma Y, Yue Y, Zhang H, et al. 3D Synergistical MXene/Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Piezoresistive Sensor [J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3209-3216.

[25] Zhou Y, Maleski K, Anasori B, et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene-Reduced Graphene Oxide Composite Electrodes for Stretchable Supercapacitors [J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 3576-3586.

[26] Sharifuzzaman M, Zahed M A, Sharma S, et al. β-Phase-Rich Laser-Induced Hierarchically Interactive MXene Reinforced Carbon Nanofibers for Multifunctional Breathable Bioelectronics [J]. Advanced Functional Materials, 2021: 2107969.

[27] Liu L X, Chen W, Zhang H B, et al. Flexible and Multifunctional Silk Textiles with Biomimetic Leaf-Like MXene/Silver Nanowire Nanostructures for Electromagnetic Interference Shielding, Humidity Monitoring, and Self-Derived Hydrophobicity [J]. Advanced Functional Mate-

rials, 2019, 29(44): 1905197.

[28] Chen W, Liu L X, Zhang H B, et al. Flexible, Transparent, and Conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene-Silver Nanowire Films with Smart Acoustic Sensitivity for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding [J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16643-16653.

[29] Xu Y, Wang X, Ding C, et al. Ratiometric Antifouling Electrochemical Biosensors Based on Multifunctional Peptides and MXene Loaded with Au Nanoparticles and Methylene Blue [J]. ACS Applied Material Interfaces, 2021, 13(17): 20388-20396.

[30] Driscoll N, Richardson A G, Maleski K, et al. Two-Dimensional Ti_3C_2 MXene for High-Resolution Neural Interfaces [J]. ACS Nano, 2018, 12(10): 10419-10429.

[31] Cheng Y, Ma Y, Li L, et al. Bioinspired Microspines for a High-Performance Spray $Ti_3C_2T_x$ MXene-Based Piezoresistive Sensor [J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 2145-2155.

[32] Lorencova L, Bertok T, Dosekova E, et al. Electrochemical performance of $Ti_3C_2T_x$ MXene in aqueous media: towards ultrasensitive H2O2 sensing [J]. Electrochim Acta, 2017, 235: 471-479.

[33] Lei Y, Zhao W, Zhang Y, et al. A MXene-Based Wearable Biosensor System for High-Performance In Vitro Perspiration Analysis [J]. Small, 2019, 15(19): e1901190.

[34] Zheng J, Wang B, Ding A, et al. Synthesis of MXene/DNA/Pd/Pt nanocomposite for sensitive detection of dopamine [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 816: 189-194.

[35] Murphy B B, Mulcahey P J, Driscoll N, et al. A gel-free $Ti_3C_2T_x$-based electrode array for high-density, high-resolution surface electromyography [J]. Advanced Material Technologies, 2020, 5(8): 2000325.

[36] Gao Y, Yan C, Huang H, et al. Microchannel-Confined MXene Based Flexible Piezoresistive Multifunctional Micro-Force Sensor [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(11): 1909603.

[37] Wang K, Lou Z, Wang L, et al. Bioinspired Interlocked Structure-Induced High Deformability for Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene)/Natural Microcapsule-Based Flexible Pressure Sensors [J]. ACS Nano, 2019, 13(8): 9139-9147.

[38] Zhang X, Wang X, Lei Z, et al. Flexible MXene-Decorated Fabric with Interwoven Conductive Networks for Integrated Joule Heating, Electromagnetic Interference Shielding, and Strain Sensing Performances [J]. ACS Applied Material Interfaces, 2020, 12(12): 14459-14467.

[39] Wei Y, Xiang L, Ou H, et al. MXene-Based Conductive Organohydrogels with Long-Term Environmental Stability and Multifunctionality [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(48): 2005135.

[40] Yue Y, Liu N, Liu W, et al. 3D hybrid porous MXene-sponge network and its application in piezoresistive sensor [J]. Nano Energy, 2018, 50: 79-87.

[41].Xu B, Zhu M, Zhang W, et al. Ultrathin MXene-Micropattern-Based Field-Effect Transistor for Probing Neural Activity [J]. Advanced Materials, 2016, 28(17): 3333-3339.

[42] Tu T, Liang B, Zhang S, et al. Controllable Patterning of Porous MXene (Ti_3C_2) by Metal-Assisted Electro-Gelation Method [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(31): 2101374.

[43] Liu J, Jiang X, Zhang R, et al. MXene-Enabled Electrochemical Microfluidic Biosensor: Applications toward Multicomponent Continuous Monitoring in Whole Blood [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 29(6): 1807326.

[44] Liu H, Duan C, Yang C, et al. A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene-Ti_3C_2 [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 218: 60-66.

[45] Rakhi R B, Nayak P, Xia C, et al. Novel amperometric glucose biosensor based on MXene nanocomposite [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 36422.

[46] Wu L, Lu X, Dhanjai, et al. 2D transition metal carbide MXene as a robust biosensing platform for enzyme immobilization and ultrasensitive detection of phenol [J]. Biosens Bioelectron, 2018, 107: 69-75.

[47] Yao Y, Lan L, Liu X, et al. Spontaneous growth and regulation of noble metal nanoparticles on flexible biomimetic MXene paper for bioelectronics [J]. Biosens Bioelectron, 2020, 148: 111799.

[48] Zhang Y, Jiang X, Zhang J, et al. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and isoniazid using MXene modified screen-printed electrode [J]. Biosens Bioelectron, 2019, 130: 315-321.

[49] Wu H, Yang G, Zhu K, et al. Materials, Devices, and Systems of On-Skin Electrodes for Electrophysiological Monitoring and Human-Machine Interfaces [J]. Advanced Science (Weinh), 2021, 8(2): 2001938.

[50] Wang Q, Pan X, Lin C, et al. Modified $Ti_3C_2T_X$(MX-

ene) nanosheet-catalyzed self-assembled, anti-aggregated, ultra-stretchable, conductive hydrogels for wearable bioelectronics [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126129.

[51] Driscoll N, Maleski K, Richardson A G, et al. Fabrication of Ti_3C_2 MXene Microelectrode Arrays for In Vivo Neural Recording [J]. Jove-Journal of Visualized Experiments, 2020, 156: e60741.