

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА
зі спеціальності 6.153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

«Біофункціоналізація електроспінованих полімерних нановолокон за
допомогою Ti_3C_2Tx MXene»

Янчука Єгора Ігоровича

Завідувач кафедрою

_____ проф. О.Д. Погребняк

Науковий керівник

_____ О.Д. Погребняк

«__» _____ 2021 р.

«__» _____ 2021 р.

Суми 2021

Реферат

Об'єктом дослідження бакалаврської роботи є біофункціоналізація електроспінованих полімерних нановолокон за допомогою Ti_3C_2Tx MXene.

Метою даного дослідження було дослідити можливості модифікації нановолокна електроспіну за допомогою MXenes та дослідити біологічні властивості модифікованих нановолокон з метою відповідності вимогам до формування нервово-провідних каналів.

Робота складається з вступу, опису методу отримання MXene, аналізу отриманих даних та висновку.

Робота викладена на 38 сторінках, у тому числі містить 8 рисунків, 5 формул, 1 таблицю, список цитованої літератури із джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: MXENE, Ti_3C_2Tx , НАНОВОЛОКНА.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

SEM - скануючий електронний мікроскоп;

REM - растрова електронна мікроскопія;

ГЦК - гранецентрована кубічна гратка;

PLA – полімолочна кислота;

HFIP - гексафтор-2-пропанол;

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. MXENE.....	6
1.1 Сутність поняття «MXene»	6
1.2 Методи отримання MXene	19
1.2.1 “Top-down” методи	19
1.2.2 “Bottom-up” методи.....	20
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ	22
2.1 Синтез та характеристика MXenes	22
2.2 Електроспінінги	23
2.3 Скануюча електронна мікроскопія	24
2.4 Імобілізація пластивців MXene на нановолокна	24
2.5 Аналіз електропровідності	25
2.6 Клітинні культури	25
2.7 Аналіз адгезії бактерій	26
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ ДАНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	27
3.1 Дослідження за методом SEM іммобілізованих на полімерній мембрані MXen	27
3.2 Вимірювання електричних струмів у полімерних мембранах (аналіз електропровідності).....	28
3.3 Аналіз життєздатності клітин	29
3.4 Аналіз адгезії бактерій	31
ВИСНОВОК.....	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	34

ВСТУП

Регенерація пошкоджених нейронів часто вимагає застосування штучних провідників, як мостів, для підтримки росту регенеруючих нервів і направлення їх через місце пошкодження. В даний час золотим стандартом в операціях з регенерації нейронів є аутологічна трансплантація нерва [1]. Однак цей метод викликає значну захворюваність донорської ділянки і тому вимагає інших підходів. Найпростіша альтернатива - полімерна трубка, пришта як до проксимальної, так і до дистальної кукси пошкодженого нерва. Однак цей метод не підходить для відновлення відносно великих нервових щілин [2]. Багато нових альтернативних варіантів пропонують складні підходи до побудови каналів з використанням як аутологічних, так і гетерологічних порожнистих структур (наприклад, вен) у поєднанні з підтримуючими клітинами та нейротрофічними факторами росту [3, 4]. Недавні досягнення біополімерів та 3D біодруку призвели до розробки штучних каналів із бажаними властивостями [5]. Однак поки що жодні дослідження зі штучними провідниками не можуть показати кращих результатів, ніж аутологічні нервові трансплантати [6], що вимагає подальших досліджень щодо побудови штучних нервових провідників для регенерації периферичного нерва. Одною життєздатною альтернативою є використання електроштамповки для отримання полімерних мембран з нановолокна. Такі полімерні мембрани можна доопрацювати, щоб зробити їх біологічно розкладними, а також забезпечити їм підтримуючі нейротрофічні властивості [7, 8]. MXenes-новий клас 2D-нанолистів [9], може бути використаний для забезпечення бажаних властивостей полімерних нановолокон [10, 11]. До них належать наприклад активні хімічні компоненти та електропровідність. Дійсно, було показано, що стимуляція електричними струмами підтримує ріст аксонів та збільшує швидкість функціональної нейрорегенерації [12, 13]. Вуглецеві нанотрубки були використані для побудови штучних нервово-провідних каналів з полімерних каркасів [14, 15]. Однак, наскільки вченим відомо, жодні дослідження ще не знайшли свого застосування MXenes у побудові нервово-провідних каналах.

РОЗДІЛ 1. MXENE

1.1 Сутність поняття «MXene»

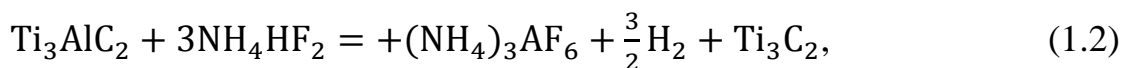
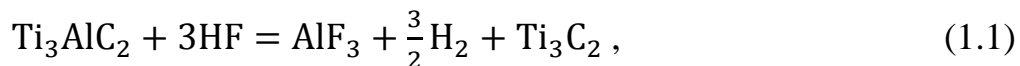
2D-матеріали почали досліджувати в 1950-х роках [27], проте мало з вироблених нанолістів є провідними. В останні роки 2D-матеріали привертають дедалі більшу увагу, причому графен є одним з найпопулярніших матеріалів. Він демонструє чудові електричні, механічні та інші властивості. Завдяки величезному інтересу до графену, почалися дослідження по відкриттю інших двовимірних твердих матеріалів, таких як силіцію, фосфору, BN і MoS₂. Такі двовимірні шаруваті матеріали демонструють незвичайні електронні властивості завдяки унікальній характеристики - між їхніми шарами можна розміщувати різні іони або молекули[28].

У 2011 році Гогоці і його наукова група з Дрексельського університету відкрили новий клас неорганічних сполук з двовимірної структурою, які викликали величезний інтерес серед вчених з усього світу [30]. Ці незвичайні 2D-матеріали називаються Мхене - карбіди, нітриди або карбонітриди перехідних металів. Вони являють собою двовимірні наночастинки товщиною в кілька атомів і поперечним розміром близько кількох мікрометрів [27]. Ці матеріали володіють великим набором унікальних властивостей, які роблять їх привабливими для безлічі застосувань. Можна зазначити, що Мхене мають велику питому площу поверхні, високі механічні, електронні та фізико-хімічні властивості, а також відмінну біосумісність [31].

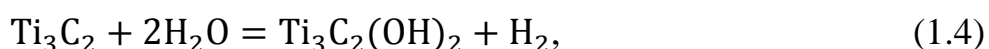
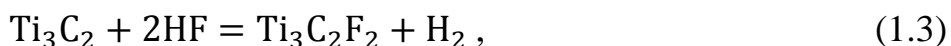
В якості основного матеріалу для синтезу Мхене використовують MAX фази. Їх дослідження почалися ще в 1967 році. Наприклад, в роботах [32,33] ці матеріали називалися Н фазами, наприклад , Cr₂AlC (“211” фази) і Ti₃SiC₂ (“312” фази). Особливість їх кристалічної структури полягала в тому, що вуглець (азот) знаходився в октаедричних порожнинах в оточенні атомів перехідних металів, але зв'язок між атомами метаметалла (13-14 групи) і вуглецем (азотом) був відсутній. З цієї причини дослідження Н фаз припинилося і лише через 30 років, завдяки Барсуму і його колегам [34] було отримано переважно однофазний об'ємний

матеріал Ti_3SiC_2 , який володів незвичайними для кераміки властивостями. Невеликі бруски синтезованого Ti_3SiC_2 нагрівали до $1400^\circ C$ і потім гартували у воді. Вони прекрасно витримали термічний удар, продемонстрували високу стійкість до окислення, жорсткість, термо- і електропровідність, і високу температуру плавлення. Пізніше Барсуму і його колегам вдалося синтезувати безліч нових подібних матеріалів з того ж сімейства, наприклад, Ti_2AlC , Ti_3GeC_2 , Ti_4AlN_3 , з відповідно 211, 312 і 413 молекулярними складами [35]. Ці матеріали назвали MAX фазами. Їх узагальнена формула записується як $M_{n+1}AX_n$, де M - ранній перехідний метал, A - будь-який елемент з IIIA або IVA (13-14) груп, X - вуглець або азот, але можлива і їх комбінація з формуванням карбонітрида, $n = 1-4$ [36]. Далі в 2011 шляхом селективного травлення елемента A з MAX фаз були синтезовані нові двомірні матеріали - Mxene [37].

Таким чином, попередні $M_{n+1}AX_n$ фази мають гексагональну структуру (симетрія $R\bar{6}_3/mmc$). В їх елементарній комірці можна виділити дві складові структурні одиниці - октаедри « M_6X » з загальними ребрами, які ідентичні кубічній гранецентричній решітці NaCl типу бінарних нітридів або карбідів, а також знаходяться між ними шари A елемента. Необхідно відзначити, що хімічний зв'язок між перехідним металом M і атомом X має змішаний характер (присутні металева, іонна і ковалентна складова), а зв'язок M-A представлений тільки металевою компонентою. Відомо, що металевий зв'язок слабкіше ковалентного, тому, підібравши відповідний реагент для травлення, можна розірвати M-A зв'язок і видалити A шари [38]. В результаті видалення елемента A (наприклад, Al, Si, Ga, In, S) залишається $M_{n+1}X_n$ наноламінат з «гармошкоподібною» структурою. Також іноді можна зустріти формулу $M_{n+1}X_nT_x$, де T додається для позначення поверхневих функціональних груп, наприклад, O, F, OH, H_2O , і Cl [39]. Наприклад, реакції взаємодії Ti_3AlC_2 MAX фази з гідрофторид амонію (NH_4HF_2) або плавиковою кислотою (HF) можна записати в такий спосіб[40]:



Отримані в результаті травлення А (Al) шару Мхене, в залежності від речовини, з яким вони реагують, можуть утворювати різні поверхневі функціональні групи. Рівняння даних реакцій можна уявити формулами (3) і (4). Такого роду реакції дозволяють управляти фізико-хімічними властивостями Мхене[41].



Типова структура Мхене схематично зображена на малюнку 1.1а для деякого M_3X_2 , отриманного на основі M_3AX_2 . Його можна уявити як шар, витягнутий з ГЦК решітки карбіду титану уздовж площини (111). Атоми А шару, в даному випадку представлені алюмінієм, розчиняють шляхом травлення, залишаючи високоактивні М атоми перехідного металу на поверхні наносферів з Х атомами всередині. На малюнку 1.1г схематично показано розташування на поверхні кінцевих груп, що стабілізують поверхневі атоми перехідного металу [42].

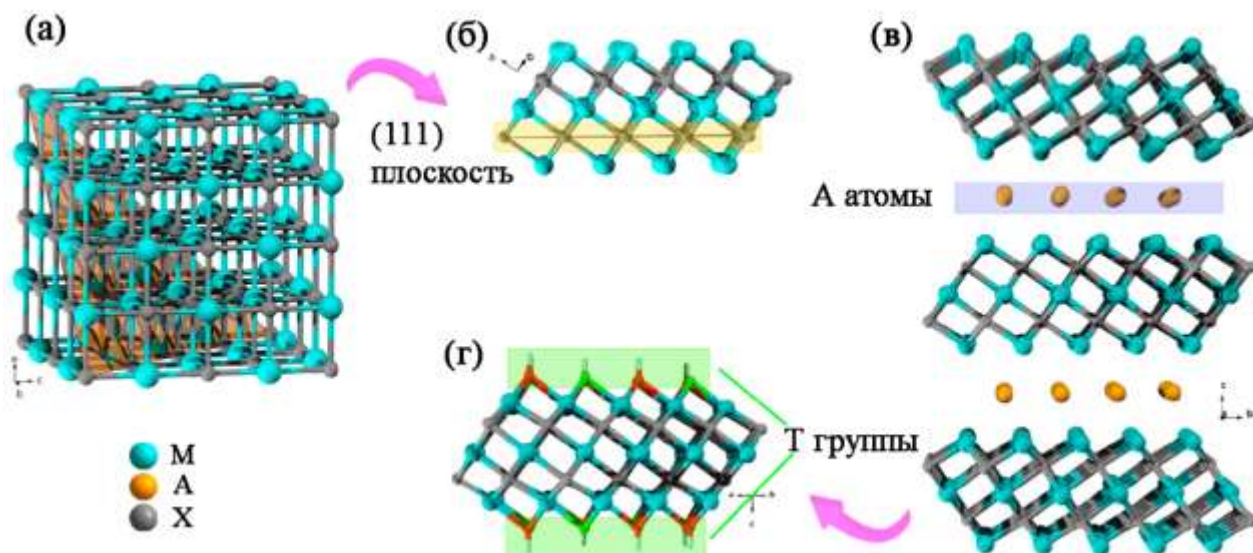


Рис. 1.1 - (а) Типова ГЦК-решітка карбиду перехідного металу М; (б) виділений з ГЦК решітки шар по площині (111); (в) вид збоку M_3AX_2 , і (г) моношар $MXene M_3X_2T_x$ з термінованою поверхнею [42]

Теоретичні розрахунки пророкують можливість отримання близько 100 стехіометричних структур, з яких експериментально було синтезовано приблизно 20 різних композицій [39]. Одними з найбільш досліджуваних матеріалів даного класу є Ti_3C_2 , Ti_2N , Zr_3C_2 , Nb_4C_3 , Ti_3CN , Nb_2C , V_4C_3 і ін. [40]. На малюнку 1.2 представлені зображення Ti_3C_2 . На малюнку 1.2 представлені зображення Ti_3C_2 шарами були сформовані в результаті видалення Al (А шару) з батьківської MAX фази Ti_3AlC_2 . Можна помітити, що шари нанолістів в деяких місцях склеєні, що відбувається під дією сил Ван-дер-Ваальса.

Синтезовані MXene мають щільно упаковану гексагональну структуру. Залежно від n атоми металу мають різне впорядкування. У разі $n = 1$ спостерігається АВАВАВ послідовність укладання шарів, в той час як MXene з $n \geq 2$ демонструють АВСАВС впорядкування.

У 2015 році за допомогою теорії функціонала щільності була передбачена існуванням двох нових підродин упорядкованих бінарних MXene: $M_2M''C_2$ і $M_2M''_2C_3$, де M' і M'' - різні перехідні метали. Їх атомна конфігурація відрізняється тим, що зовнішні шари займають атоми M' , а внутрішні шари складаються з атомів

M". Наприклад, першими були відкриті Mo_2TiC_2 і $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$, структура яких схожа на «сендвічі» - атоми Mo займають зовнішні шари, а атоми Ti - внутрішні. Це можна представити таким чином: зовнішні шари Ti в MXene Ti_3C_2 і Ti_4C_3 замінені на атоми молібдену. Ці MXene ще недостатньо вивчені, але в роботах вчених [43,44] було показано, що вони проявляли незвичайні електрохімічні характеристики, завдяки своїй структурі. Таким чином, згідно з теоретичними розрахунками, відкриття цих підродин може дозволити відкрити більше 25 нових можливих MXene [45].

Таблиця 1.1 Різновид MXene та їх властивості

n	MXene	Отримання	Властивості	Застосування	Джр.
1	Mo_2C	Вибіркове травлення атомів Ga з $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ за допомогою: (1) плавикової кислоти (HF); (2) розчину LiF і HCl; (3) ультрафіолетового випромінювання і фосфатної кислоти; (4) розчину NH_4F з	Висока активність електрохімічно і реакції виділення водню, так як базальні площині Mo_2CT_x каталітично активні по відношенню до реакції виділення водню; В атмосфері повітря Mo_2C стабільний при	Електрокаталізатори виділення водню; високопродуктивні гнучкі накопичувачі енергії; електрокаталізаторів реакції відновлення CO_2 ; насичується поглинач для лазерів з пасивною	[43,46–49]

		<p>соляною кислотою (HCl) в гідротермальних умовах протягом 24 год при 140-180 ° C;</p> <p>(5) магнетронного розпилення</p>	<p>200°C, а при 590°C повністю окислюється до MoO₃;</p> <p>Наявність спонтанної дисоціації адсорбованих COOH груп на молекулу води і адсорбованого CO на Mo₂C;</p> <p>Гнучкі батареї (кут вигину близько 110°) на основі Mo₂C відмінно зберігають ємність ~ 89% і ~ 74% для літій-іонних і натрієво-іонних батарей відповідно</p>	модуляцією добротності	
1	Nb ₂ C	<p>Вибіркове травлення атомів Al з</p>	<p>Висока біосумісність;</p>	<p>Фототермічна терапія раку;</p>	[50-53]

		<p>порошку Nb_2AlC за допомогою 50% водного розчину плавикової кислоти</p>	<p>Висока ефективність фототермічна перетворення при збереженні необхідної фототермічної стабільності;</p> <p>Здатні проникати в органели через матрігель;</p> <p>Демонструє стабільні імпульси в телекомунікаційній і середньої інфрачервоної областях;</p> <p>На центральній довжині хвилі 1882 нм може бути досягнута 69-я гармоніка порядку з 411 МГц;</p>	<p>Захист і стимулювання виживання клітин кишечника при проходженні різних процедур;</p> <p>Будівельний блок для вузькосмугових фотоелектрохімічних фотодетекторів і синхронізаторів мод;</p> <p>катодний матеріал для літій-кисневих батарей</p>	
--	--	---	--	---	--

			Відмінні електрокаталіт ичні характеристик и при термінірованні поверхні -O функціональні ми групами. Катоде на основі Nb ₂ C стабільні протягом 130 циклів при надвисокої щільності струму 3 А / г		
2	Ti ₃ C ₂	Вибіркове травлення атомів Al з Ti ₃ AlC ₂ за допомогою: 1) плавикової кислоти; 2) розчину гідроксиду натрію	Висока біосумісність; Висока електронне спорідненість між тромбіном і Ti ₃ C ₂ ; Висока ефективність	Фототермічна терапія раку; Аптасенсор на основі ферстеровского резонансного переносу енергії для кількісного визначення тромбіну;	[50,54 -56]

		<p>(NaOH) з високим рН;</p> <p>3) хлориду амонію;</p> <p>4) розплаву солі $ZnCl_2$ (співвідношення Ti_3AlC_2 і $ZnCl_2$ було 1: 6);</p> <p>5) NH_4HF_2-містять полярних органічних розчинників (без води)</p>	<p>гасіння флуоресценції;</p> <p>Надвисока здатність видалення типового цитокина ІЛ-6 завдяки механізму хемосорбції;</p>	<p>Абсорбент гемоперфузії для блокування цитокинового шторму для лікування важкої форми інфекції COVID-19;</p> <p>Анодний матеріал Na-іонних батарей</p>	
	Ta_3C_4		<p>Висока біосумісність;</p>	<p>Комп'ютерна томографія пухлин з контрастним посиленням;</p>	
2	Mo_2TiC_2	<p>Травлення 48-51% водним розчином плавикової кислоти</p>	<p>Виявляє властивості напівпровідника. Питомий опір</p>	<p>Застосування в електроніці та оптиці</p>	[45]

		атомів Al з $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$	збільшується з пониженням температури ($dp/dT < 0$) в діпазоні вимірювань 10- 250 К		
3	$\text{Ti}_x\text{Ta}_{4-x}$ C_3	Травлення плавиковою кислотою атомів Al з $\text{Ti}_x\text{Ta}_{4-x}\text{AlC}_3$	Стабільні електрохімічні характеристик и, висока ємність і хороша продуктивність : оборотна питома ємність 459 мАг / г при швидкості 0,5 ° С протягом 200 циклів зі збереженням ємності близько 97%; Біметалічний MXene накопичує іони на поверхні своїх шарів	Анодний матеріал літій- іонних батарей	[57]

4	(Mo ₄ V) C ₄	Травлення плавиковою кислотою атомів Al з (MoV) ₅ AlC ₄ (співвідношен ня порошоків- прекурсорів Mo: V було 4: 1)	Особливість цього MXene - невпорядковані M-позиції; Структура стабільна до 900°C з подальшою трансформацією в орторомбічну (Mo,V) ₂ C фазу, а при 1500°C в кубічну з (Mo,V)C; Питомий електричний опір MXene близько 1,20 мОм · см, провідність становила 833 См / см). Але опір гірше в порівнянні з Mo ₂ C і Mo ₂ TiC ₂ (0,80 і 0,67 мОм·см)		[58]
---	---------------------------------------	---	---	--	------

2	Ti ₃ CN	Травлення атомів Al з Ti ₃ AlCN порошку в 30% розчинном плавикової кислоти (3 г Ti ₃ AlCN: 30 мл розчину HF).	Аномально високе поглинання електромагнітних хвиль в шаруватій структурі карбонітридних MXene після термічного відпалу при 350°C; Питома електропровідність при 2475 S См / см після відпалу при 250°C	Анодний матеріал для Na-і Li-іонних акумуляторів; Спектральний фільтр, який індукує лазерні імпульси з синхронізацією мод для фотонних додатків Легкі, ультратонкі і гнучкі матеріали для захисту від електромагнітних завад	[59,60]
---	--------------------	---	---	--	----------

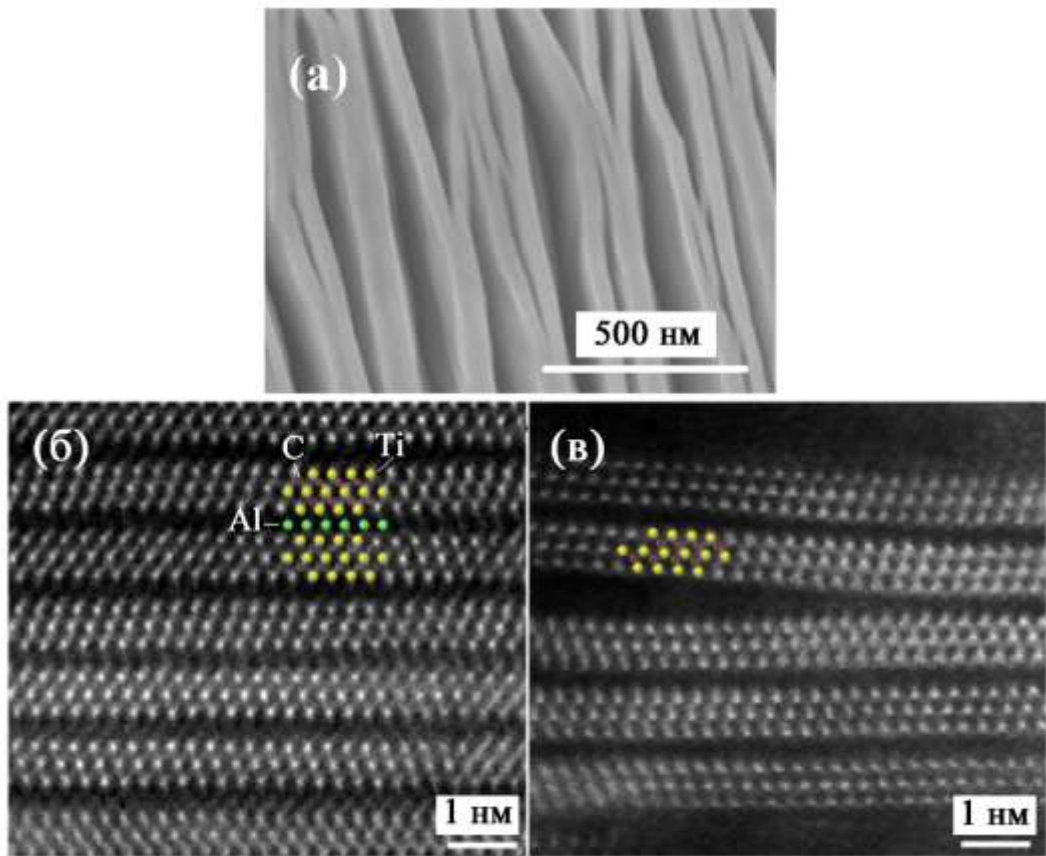


Рис. 1.2 - (а) РЕМ-зображення Ti_3C_2 після видалення А шару; РПЕМ знімки високої роздільної здатності МАХ фази Ti_3AlC_2 (б) і Мхене $Ti_3C_2T_x$ (в) вздовж осі $[11\bar{2}0]$. Атоми Ti, С і Al виділені жовтими, червоними і зеленими колами [61] [40]

1.2 Методи отримання MXene

1.2.1 “Top-down” методи

Травлення в розчині плавикової кислоти (HF)

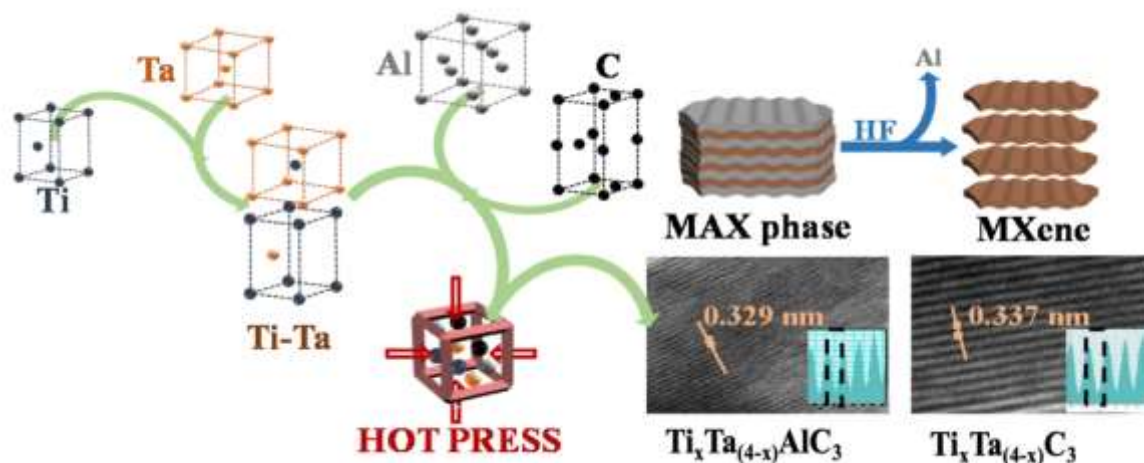


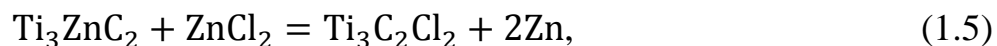
Рис. 1.3 Схематичне зображення способу приготування подвійного $Ti_xTa_{(4-x)}C_3$ MXene з використанням селективного травлення шару Al плавиковою кислотою (HF) з $Ti_xTa_{(4-x)}AlC_3$ MAX фази [57]

Реакція з розплавленими солями кислоти Льюїса

В роботі [29] автори отримали $Ti_3C_2Cl_2$ MXene за допомогою Ti_3AlC_2 MAX фази і $ZnCl_2$ в молярному відношенні 1:6 після термообробки при $550^\circ C$. Процес утворення MXene з Cl-термірованою поверхнею відбувався наступним чином: $Ti_3AlC_2 \rightarrow Ti_3ZnC_2 \rightarrow Ti_3C_2Cl_2$. Зразок, який пройшов термічну обробку протягом 30 хвилин складався з Ti_3AlC_2 , але відпалювання протягом 60 хвилин викликав трансформацію MAX фази з формуванням Ti_3ZnC_2 . Через 90 хвилин реакції вже було виявлено $Ti_3C_2Cl_2$ з домішками чистого Zn.

При $280^\circ C$ $ZnCl_2$ плавиться і іонізується до Zn^{2+} , є сильним акцептором Cl^- і електронів. В результаті утворюється кисле середовище, в якій слабо пов'язані атоми Al в MAX фазі за допомогою окисно-відновної реакції перетворюються в Al^{3+} . У свою чергу, останній вступає в реакцію з Cl^- з виділенням $AlCl_3$ (точка кипіння близько $180^\circ C$), який випаровується при $550^\circ C$. Освічені після видалення Al вакансії заповнюються відновленими атомами цинку, що призводить до формування

Ti_3ZnC_2 . Через 30 минут в $ZnCl_2$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ з Ti_3ZnC_2 утворюється $Ti_3C_2Cl_2$ MXene. Цей процес можна описати наступними рівнянням:



Слабкозв'язаний атом цинку в Ti_3ZnC_2 легко видаляються з А-вузлів і розчиняються в розплаві солі $ZnCl_2$. У свою чергу відбувається інтеркаляція аніонів Cl^- з подальшим утворенням електронів і більш стабільною фази $Ti_3C_2Cl_2$. В результаті захоплення електронів іонами цинку утворюється чистий Zn . Таким чином, Zn^{2+} і Cl^- в даному методі, а також H^+ і F^- в методі травлення плавиковою кислотою грають схожі ролі.

1.2.2 “Bottom-up” методи

Хімічне осадження з парової фази

MXene більш привабливі в порівнянні з графеном завдяки можливості управляти властивостями матеріалу. Це можна здійснити за допомогою функціоналізації, обробки або легування, в той час як графен дозволяє використовувати тільки функціоналізацію.

Було виявлено, що характеристики MXene можна контролювати шляхом додавання різних функціональних груп, зміни відстані між шарами, легування на ділянках М, А або Х в похідною МАХ фазі, а також коригуючи їх склад [59]. Наприклад, Анасорі і ін. В роботі [45] показано, що поверхневі функціональні групи роблять сильний вплив на властивості цих двовимірних матеріалів. На прикладі Мо-містять MXene було продемонстровано, що в разі наявності кінцевих груп OH і F вони проявляють себе як напівпровідники, в той час як термініровання поверхні по групами було відповідальне за металеву поведінку. Легування МАХ фаз дозволяє отримати різні тверді розчини з новими властивостями, які залежать від доданих елементів і їх концентрацій.

Коригуючи склад МАХ фази також можна ефективно управляти властивостями матеріалу. Наприклад, було виявлено, що характеристики Ti_2AlC можна модифікувати таким чином: заміна Ti і Al на V і Si призводить до збільшення

твердості по Віккерсу [62], а використання атомів N замість C (Ti_2AlN) або їх комбінація ($Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$) дозволяє поліпшити теплові і електричні властивості [62].

За допомогою легування МАХ фаз отримують тверді розчини в положеннях М, А або Х, що дозволяє отримати нові цікаві властивості. При додаванні Sn в шар А, Ti_3AlC_2 стійкість до окислення при $900^\circ C$ збільшується на 33% [62].

Комп'ютерні дослідження MXene демонструють їх стабільність, електронну структуру та інші фізико-хімічні властивості. Крім того, було показано, що зміна параметра решітки поза площиною (с-LP) є головним способом ефективного управління доступністю іонів і розчинників [48]. Наприклад, було виявлено, що використання агентів Mg у водному електроліті демонструє ефект освіти стовпчиків, який ще більше збільшує с-LP, викликаний стовпчиками гідратованого Mg між шарами MXene [49] Для органічних електролітів Луо і ін. відкрили велику міжслоєву відстань, створивши стовпчастий комплекс за рахунок спонтанної інтеркаляції поверхнево-активних речовин [50], що призвело до високоефективної літій-іонної ємності.

MXene демонструють обмежену стабільність в воді. Одним з критичних прикладів є те, що вода і кисень - не найкраще середовище для зберігання MXene після синтезу. Крім того, вплив світла може прискорити окислення декількох шарів суспензії MXene. Таким чином, рекомендується охолоджувати суспензію MXene для зберігання в безкисневому темному середовищі. Окислення ламелей MXene починається з краю, і сформовані нанокристали оксиду металу TiO_2 розподіляються по краю ламелей, а потім і по всій поверхні за рахунок зародження і зростання [50].

(Оптичні властивості MXene з $n > 2$ недостатньо досліджені, і цікаво простежити взаємозв'язок між атомної товщиною і оптичними властивостями [37].)

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

2.1 Синтез та характеристика MXenes

Ti_3C_2Tx MXene (Т може бути функціональними групами -ОН, -Сl або -F) отримували методом синтезу MILD [16]. Вибіркове травлення попередника фази MAX Ti_3AlC_2 для видалення алюмінію проводили у плавиковій кислоті (HF), що утворюється у суміші солі фтористого літію (LiF) та соляної кислоти (HCl). Цей метод травлення є більш безпечним і не настільки шкідливим для навколишнього середовища, ніж використання плавикової кислоти, і, як відомо, він спрощує наступний процес розшарування [16]. Розчин для травлення готували наступним чином: спочатку 750 мл 12М HCl (37%) додавали до 250 мл DI-води, отримуючи 1000 мл 9М HCl, потім додавали 100 г LiF. Суміш поміщали в травильну камеру. 50г порошку Ti_3AlC_2 MAX-фази зі специфічним розміром частинок <100 мкм поступово додавали через систему завантаження реакторів із контрольованою швидкістю до розчину для травлення. Для запобігання осадження матеріалу на дні реакційної камери розчин постійно перемішують. Реакція триває протягом 24 годин при кімнатній температурі. Основним обладнанням, яке використовувалося, був травильний реактор, розроблений та виготовлений MRC [17], та лабораторна центрифуга 4x500 мл (51,7 кНм) фірми ThermoFisher Scientific.

Після травлення отриману суспензію MXene промивають водою шляхом повторного центрифугування (5 хв кожен цикл при 3500 об / хв) для видалення надлишку кислоти.

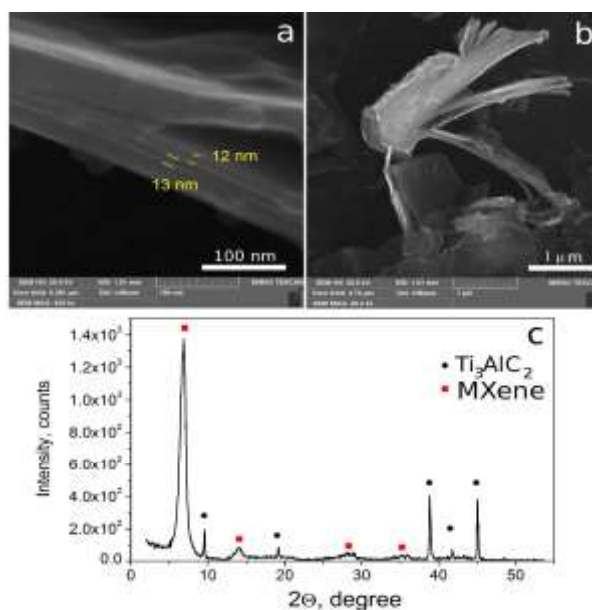


Рис. 2.1 Характеристика багат шарового Ti_3C_2Tx MXene: (a) зображення з високою роздільною здатністю, що показує край пластівця MXene; (b) зображення у форматі SEM, на якому показано кілька пластівців MXene; (c) Рентгенограма отриманого продукту після травлення методом MILD.

Після кожного циклу кислий супернатант видаляють, після чого додають воду і виконують інший цикл центрифугування, поки значення рН супернатанту не досягне 6. Після видалення супернатанту отриманий осад охолоджують при $-18^{\circ}C$. 1 демонструє утворення багат шарових одно шарових MXenes з однорідними пластівцями з прогнозованим хімічним складом.

2.2 Електроспінінги

Електрошпатові килимки виготовляли з полімолочної кислоти (PLA), розчиненої в гексафтор-2-пропанолі (HFP). Процес електровідтиску проводився на машині RT-Advanced у безпечній шафі з ламінарним потоком повітря. Параметри електровідтиску, контрольовані за допомогою програмного забезпечення RT-Advanced, були такими: швидкість потоку - 1,0 мл / хв; напруга - 35 кВ, а відстань між голкою та колектором - 15 см. Швидкість обертання колектора (10 см у діаметрі) становила 1000 об / хв. Отриману електроспінову мембрану сушили вакуумом при кімнатній температурі протягом 12 годин.

2.3 Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію та структурні особливості електроспінових мембран досліджували за допомогою SEM після розпилення ультратонкої графітової плівки на поверхню зразків. Полімерні нановолокна досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B (FEI, Брно, Чехія) при 20 кВ. Хімічний склад модифікованих полімерів оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського спектрометра AZtecOne з детектором X-MaxN20, приєднаного до SEM.

2.4 Імобілізація пластівців MXene на нановолокна

Розшарування (відокремлення окремих шарів від шаруватої структури) багатошарових MXenes проводили, як описано [18], використовуючи відшарування LiCl у воді. Для експериментів з електропровідністю готували 10 послідовних розведень із 5-кратним зменшенням із застосуванням вихідної суспензії MXene при ~ 10 мг / мл, де Dil0 був нерозведеним запасом, а Dil1 - Dil9 - 5-кратним розведенням. Шматочки мембрани розміром 5x10 мм замочували у розведеному MXenes на ніч при $+4^{\circ}\text{C}$ з подальшим висушуванням між аркушами офісного паперу формату A4. Для експериментів з культурою клітин круглі шматки мембрани PLA діаметром 6 мм були сформовані металевим пуансоном, який використовувався для виготовлення шкіри. Потім мембранні диски стерилізували інкубацією в 70% етанолі протягом 2 годин і сушили на повітрі (мембранні диски PLA зменшувались під час інкубації в етанолі від 6 мм до 4,4 мм у діаметрі). Робочі розведення MXenes були свіжо приготовані в 70% EtOH, де MX0 був контрольним розведенням без MXenes, MX1 містив 5 мкл запасу MXene на 300 мкл, а MX2 до MX5 - 10, 20, 40 і 80 мкл запасу MXene, відповідно, на 300 мкл кінцевих обсягів. Потім на мембрани наносили 10 мкл розведень MXene / EtOH і давали висохнути під стерильним повітряним потоком. Для експерименту з адгезією бактерій 10 мкл послідовних розведень MXenes, приготовлених так само, як для MX0 до MX5 у воді, піпетували на мембранні диски діаметром 5 мм, стерилізували у 70% етанолі протягом 2 годин і сушили на повітрі.

2.5 Аналіз електропровідності

Для вивчення електропровідності полімерних нановолоконних мембран з іммобілізованими на них MXenes криві $I (A) = U (V)$ реєстрували в повітрі при температурі навколишнього середовища. Електрична схема живилася від джерела стабілізованої напруги, з можливістю регулювати напругу від 0,1 до 120 В. Струм, що протікає через зразок, вимірювали цифровим мультиметром Tektronix DMM 4020. Падіння напруги на зразку вимірювали за допомогою Мультиметр UNI-T UTM 170В. Схема електричних вимірювань передбачала можливість включення послідовно із зразком баластних резисторів MRb з набором Rb від 0,1 до 1×10^5 Ом. Це дозволило обмежити силу струму в ланцюзі та запобігло переведенню зразків у стан низького імпедансу з подальшим їх руйнуванням. Для електричного вимірювання використовували зразки з площинними затискними струмопровідними контактами з міді. У всіх вимірах відстань між контактами становила 5 мм.

2.6 Клітинні культури

Клітини U2OS (епітеліальні клітини остеосаркоми кістки людини) вирощували в колбах культури клітин T25, як описано [19], до 70-80% охоплення, трипсинізували та підраховували. Мембранні диски PLA із застосованими MXene були поміщені в 96-лункову пластину для культури клітин ($n = 6$); і клітини висівали при щільності 4000 клітин / cm^2 (1600 клітин / лунка) в обсязі 200 мкл на лунку. У дні 1, 3 та 5 проводили тест на зниження рівня резазурину, щоб показати життєздатність (метаболічну активність) клітин. Для цього додавали 22,1 мкл розчину резазурину при 150 мкг / мл у повному середовищі до кінцевої концентрації 15 мкг / мл. Клітини інкубували з резазурином протягом 6 годин, після чого 100 мкл аліквоти середовища переносили на 96-лункову платівку з плоским дном, а абсорбція була червоною при 570/595 нМ. Клітини один раз промивали PBS, забезпечували свіжим середовищем і інкубацію продовжували до наступної точки часу. Відсоток життєздатних клітин розраховували за формулою, запропонованою

в посібнику BioRad Метод для вимірювання зменшення цитотоксичності або проліферації за допомогою alamar Blue методом спектрофотометрії [20].

2.7 Аналіз адгезії бактерій

Мембранні диски з іммобілізованими MXenes поміщали в бактеріальну суспензію *S. aureus* (грампозитивні) у фізіологічному розчині при 10^5 CFU. мл⁻¹ та інкубували при 37°C протягом 2, 6 та 24 годин.

Мембрани обережно промивали сольовим розчином, щоб видалити слабо зв'язані бактерії. Потім мембрани поміщали в 2 мл PBS і обробляли ультразвуком протягом 2-3 хв, щоб відокремити бактерії від поверхні мембрани. 100 мкл суспензії PBS розподіляли на поживні агарові пластини, і кількість життєздатних клітин, прикріплених до поверхонь мембрани, аналізували після інкубації протягом ночі при 37°C. В якості контролю використовували суспензію бактерій у концентрації 10^5 CFU. мл⁻¹.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ ДАНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Дослідження за методом SEM іммобілізованих на полімерній мембрані МХен

На рис. 3.1 показані пластівці МХене, що покривають електроспіновану PLA-мембрану. Шари МХенес на поверхні нановолокон призводять до підвищеної шорсткості нановолокна. Волокна в мембрані без іммобілізованих МХенес виглядають гладкими і не містять МХене-подібних пластівців (вставка). Різні ділянки мембрани демонстрували різний ступінь покриття МХенес.

Це залежало від концентрації МХенес та способу їх застосування. Протокол іммобілізації МХенес на полімерних нановолокнах все ще вимагає подальших зусиль для того, щоб зробити процес більш відтворюваним і отримати волокна з більш однорідним покриттям. Загалом, ці результати показують, що МХенес можуть бути іммобілізовані на полімерних нановолокнах, що може призвести до модифікації їх властивостей, що, в свою чергу, може потенційно сприяти побудові нервово-провідних каналів.

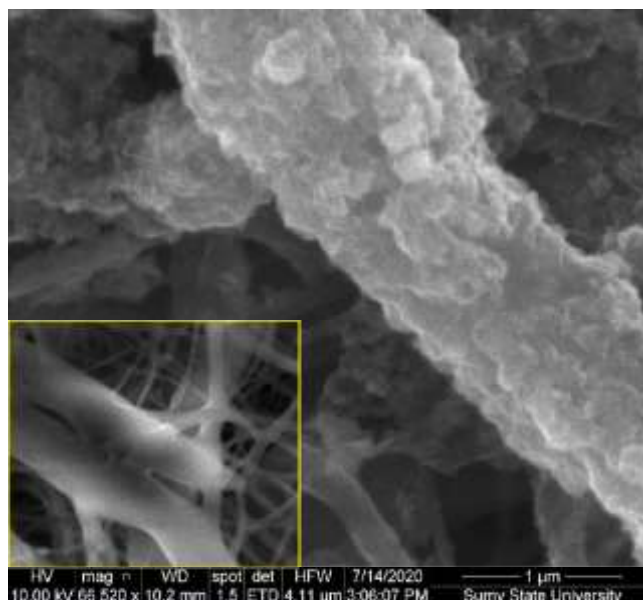


Рис. 3.1 Зображення у форматі SEM, що показує пластівці МХене, що покривають полімерні нановолокна в мембрані електроспіну PLA. Врізка показує контроль непокритих волокон.

3.2 Вимірювання електричних струмів у полімерних мембранах (аналіз електропровідності)

Мембрани з іммобілізованими MXenes, затиснуті в електричному ланцюзі, демонстрували надійну електропровідність, що залежить від концентрації (рис. 3.2). Контрольна мембрана без MXenes поведилася як діелектрик. П'ятикратне розведення між Dil0 і Dil1 призвело до ~ 20-кратного падіння провідності. Серед 10 підготовлених розведень лише перші 3 показали провідність, значно більшу, ніж контрольна мембрана, тоді як провідність мембран, починаючи від Dil3 (1: 125, ~ 80 мкг / мл) до Dil8 (1: 390625, ~ 25,6 нг / мл) не відрізнявся від контрольних мембран, змочених водою. Слід зазначити, що помутніння в розведеннях MXene все ще було видно до Dil4 (1: 625, ~ 16 мкг / мл).

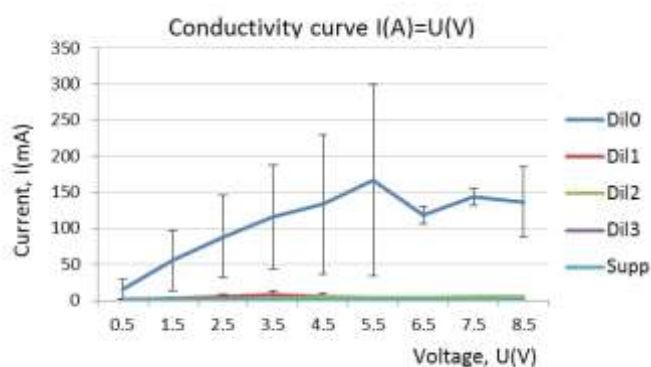


Рис. 3.2 Електропровідність мембран PLA з іммобілізованими MXenes.

На рис. 3.2 зображено Dil0, мембрана змочена в нерозведеному запасі MXenes; Dil1 до Dil3, мембрани змочували у 5-кратних послідовних розведеннях запасу MXene; Supp (опора), контрольна мембрана, змочена водою; $n = 3$.

Провідні мембрани втратили свою провідність при певному рівні напруги. Це говорить про те, що крихкість мембран призвела до структурних змін, коли прикладені струми перевищували поріг, щоб витримати потужність. Порівняно великі шкали помилок можуть пояснюватися непослідовністю в процедурі підготовки. В даний час ця область досліджень активно використовується [11].

Загалом, ці результати показують, що полімерні мембрани можуть бути електропровідними за допомогою застосування MXenes.

3.3 Аналіз життєздатності клітин

Аналіз відновлення резазурину показав продовження росту клітин у присутності мембран PLA з іммобілізованими MXene без видимих ознак цитотоксичності (рис. 3.3). На перший погляд менші показники в MX1-5 порівняно з MX0 не були статистично значущими. Дещо менший показник кількості лунок із мембранами PLA, швидше за все, був пов'язаний з тим, що мембрани рухались по дну лунок під час піпетування / маніпуляцій та механічно витіснили деякі клітини. Наявність мембран і MXenes також не призвело до збільшення швидкості проліферації клітин. Ми вважаємо, що для підтримки мембран / MXenes вони повинні мати певні фактори росту, наприклад, FGF2. Більше того, іммобілізація MXenes на нановолокнах полімерних мембран все ще вимагає подальших зусиль, наприклад, для забезпечення активних хімічних груп у структурі MXene специфічними фрагментами, щоб зробити їх більш здатними утворювати специфічні зв'язки з полімерними нановолкнами. Загалом, ці результати показують, що MXenes, іммобілізовані на полімерних мембранах, потенційно можуть бути використані для модифікації властивостей мембран і, отже, можуть бути використані для побудови підтримуючих нервових каналів.

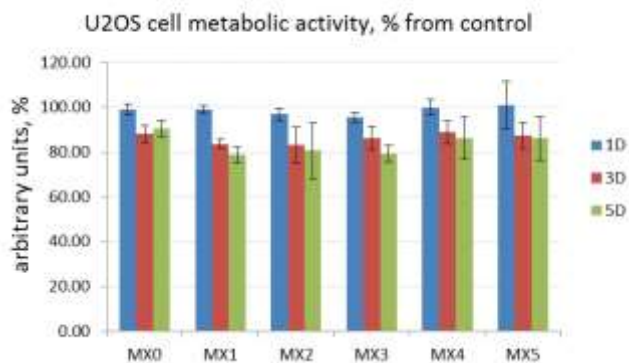


Рис. 3.3 Аналіз ресазуринової редукції (життєздатності клітин) клітин остеосаркоми людини у присутності MXenes, іммобілізованих на мембранах PLA.

На рис. 3.3 зображено MX0 - MX5, збільшуючи концентрації MXenes, де MX0 означає мембрану без MXenes, а MX1 - MX5 мають 2-кратно зростаючі концентрації MXenes; Від 1D до 5D, дні інкубації; n = 6. Клітини в лунках без мембран / MXenes використовували як контролю.

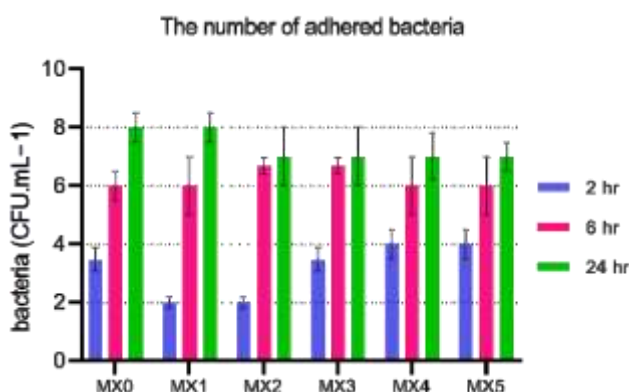


Рис. 3.4 Підрахунок життєздатності *S. aureus* на мембранах PLA з іммобілізованими MXenes після різних часових точок інкубації.

На рис. 3.4 зображено MX0 - MX5, збільшуючи концентрації MXenes, де MX0 означає мембрану без MXenes, а MX1 - MX5 мають 2-кратно зростаючі концентрації MXenes.

3.4 Аналіз адгезії бактерій

Ми виявили, що адгезію клітин *S. aureus* запобігали MXenes, іммобілізовані на мембранах, залежно від часу спільного культивування (рис. 3.4). Отже, антиадгезивні властивості мембран, починаючи від MX1 до MX5, не розходилися в динаміці з зразками MX0, оскільки нановолокна PLA мають самоантибактеріальну активність щодо *S. aureus*. В іншому випадку іммобілізація MXenes призвела до поліпшення антиадгезійної здатності зразків. Отже, MX1 та MX2 демонстрували пригнічений ріст бактеріальних клітин, і кількість приєднаних живих клітин було менше, ніж на мембранах PLA без MXene після 2 годин інкубації. Більше того, результат виявляє значно меншу кількість вижилих бактерій на поверхнях зразків MX1 та MX2 порівняно із зразками MX4 та MX5 одночасно.

Ці результати дозволяють припустити, що антиадгезивні властивості зменшувались із зменшенням концентрації MXenes, іммобілізованих на мембранах, відповідно до вже опублікованих результатів [21]. Було запропоновано утворювати оксид графену з комплексами з патогенами у високій концентрації, що може впливати на ріст бактерій [22]. Залежна від часу антибактеріальна активність щодо приклеєної *S. aureus* можна пояснити швидкістю вивільнення MXenes, яка, ймовірно, швидка в перші години аналізу, що уточнює антибактеріальну ефективність Ti_3C_2Tx за короткий час контакту [23]. Інгібування початкової адгезії та росту клітин на мембранних поверхнях забезпечує біоцидну стійкість до формування біоплівки (адаптаційні мікробні спільноти) [24]. Прикріплення бактерій забороняється механічним бактерицидним механізмом, пов'язаним з гострими краями MXenes, впливаючи на клітинну мембрану і пошкоджуючи морфологію клітин. Крім того, супероксид-аніон-незалежний окислювальний стрес, спричинений активними формами кисню (АФК), пропонується як антибактеріальний механізм матеріалів на основі графена [21]. З іншого боку, спостерігалася більш висока бактерицидна активність зразків, покритих MX2-5, через 24 години часу контакту порівняно з мембранами MX0, що узгоджується з результатами K. Rasool et al., 2017 [25]. О. Ахаван та ін. встановлено, що агреговані

накладки графена можуть обертати бактерії, активуючи їх та гальмуючи їх проліферацію [26].

ВИСНОВОК

Тривале дослідження MXene виявило їх виняткову здатність зберігати енергію, блокувати електромагнітні перешкоди, очищати воду і навіть відбивати бактерії. І, як показує недавнє дослідження, MXenes дуже міцні, найсильніший матеріал такого роду, згідно з новим дослідженням.

Виявлення чудових механічних властивостей MXene свідчить про те, що це може бути корисною добавкою до структурних композитів, таких як скловолокно. Він також може бути використаний у захисних покриттів і мембран, як спосіб збільшити їх довговічність.

Полімерні мембрани можуть бути модифіковані одношаровими пластівцями MXene для набуття провідних властивостей. Мембрани PLA-MXene демонструють високу біосумісність. Крім того, вони демонструють тенденцію пригнічувати адгезію бактерій, що відкриває перспективи для розвитку нейропровідних каналів та інших біомедичних застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S. G. Hoshal, R. N. Solis, and A. F. Bewley, "Nerve grafts in head and neck reconstruction," *Curr. Opin. Otolaryngol. Head Neck Surg.*, vol. 28, no. 5, pp. 346–351, Oct. 2020.
2. M. Riccio, A. Marchesini, P. Pugliese, and F. De Francesco, "Nerve repair and regeneration: Biological tubulization limits and future perspectives," *Journal of Cellular Physiology*, vol. 234, no. 4. WileyLiss Inc., pp. 3362–3375, Apr. 2019.
3. R. Mozafari, S. Kyrylenko, M. V. Castro, R. S. Ferreira, B. Barraviera, and A. L. R. Oliveira, "Combination of heterologous fibrin sealant and bioengineered human embryonic stem cells to improve regeneration following autogenous sciatic nerve grafting repair," *J. Venom. Anim. Toxins Incl. Trop. Dis.*, vol. 24, no. 1, p. 11, Apr. 2018.
4. D. F. P. A. Durço et al., "Grafts of human adipose-derived stem cells into a biodegradable poly (acid lactic) conduit enhances sciatic nerve regeneration," *Brain Res.*, vol. 1747, Nov. 2020.
5. S. S. Soman and S. Vijayavenkataraman, "Perspectives on 3d bioprinting of peripheral nerve conduits," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 16. MDPI AG, pp. 1–16, Aug. 02, 2020.
6. I. Regas, F. Loisel, H. Haight, G. Menu, L. Obert, and I. Pluvy, "Functionalized nerve conduits for peripheral nerve regeneration: A literature review," *Hand Surgery and Rehabilitation*, vol. 39, no. 5. Elsevier Masson SAS, pp. 343–351, Oct. 2020.
7. P. Vashisth, N. Kar, D. Gupta, and J. R. Bellare, "Three Dimensional Quercetin-Functionalized Patterned Scaffold: Development, Characterization, and In Vitro Assessment for Neural Tissue Engineering.," *ACS omega*, vol. 5, no. 35, pp. 22325–22334, Sep. 2020.
8. N. Ghane, S. Khalili, S. N. Khorasani, R. E. Neisiany, O. Das, and S. Ramakrishna, "Regeneration of the peripheral nerve via multifunctional electrospun scaffolds," *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, John Wiley and Sons Inc, 2020.
9. M. Naguib et al., "Two-dimensional transition metal carbides," *ACS Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1322–1331, Feb. 2012.
10. H. Rastin et al., "3D bioprinting of cell-laden electroconductive MXene nanocomposite bioinks," *Nanoscale*, vol. 12, no. 30, pp. 16069–16080, Aug. 2020.
11. W. Eom et al., "Large-scale wet-spinning of highly electroconductive MXene fibers," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020.
12. M. P. Willand, M. A. Nguyen, G. H. Borschel, and T. Gordon, "Electrical Stimulation to Promote Peripheral Nerve Regeneration," *Neurorehabil. Neural Repair*, vol. 30, no. 5, pp. 490–496, 2016.

13. B. Ferrigno et al., “Bioactive polymeric materials and electrical stimulation strategies for musculoskeletal tissue repair and regeneration,” *Bioact. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 468–485, Sep. 2020.
14. D. W. Kang et al., “Enhancement of primary neuronal cell proliferation using printing-transferred carbon nanotube sheets,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 103, no. 5, pp. 1746–1754, May 2015.
15. X. Li et al., “CNT/Sericin Conductive Nerve Guidance Conduit Promotes Functional Recovery of Transected Peripheral Nerve Injury in a Rat Model,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 33, pp. 36860–36872, Aug. 2020.
16. M. Alhabeab et al., “Guidelines for Synthesis and Processing of TwoDimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene),” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, Sep. 2017.
17. V. Zahorodna, O. Gogotsi, V. Balitskyi, C. E. Shuck, and Y. Gogotsi, “Scalable synthesis of Ti₃C₂T_x MXene and a reactor design for MXene synthesis. Book of Abstracts, Beilstein Nanotechnology Symposium 2019: MXene at the Frontier of the 2D Materials World, Mainz, Germany, October 15-17, 2019.” [18] B. Anasori and Y. Gogotsi, Eds., *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*. Springer Nature Switzerland AG, 2019.
18. I. Gnilytskyi et al., “Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laserinduced periodic surface structures,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 21, Oct. 2019.
19. “Protocol: Measuring Cytotoxicity or Proliferation Using alamarBlue.” (<https://www.bio-rad-antibodies.com/measuringcytotoxicity-proliferation-spectrophotometry-fluorescencealamarblue.html>).
20. S. Liu et al., “Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6971–6980, Sep. 2011.
21. V. Palmieri et al., “Bacteria Meet Graphene: Modulation of Graphene Oxide Nanosheet Interaction with Human Pathogens for Effective Antimicrobial Therapy,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 619–627, Apr. 2017.
22. K. Rasool, M. Helal, A. Ali, C. E. Ren, Y. Gogotsi, and K. A. Mahmoud, “Antibacterial Activity of Ti₃C₂T_x MXene,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3674–3684, Mar. 2016.
23. J. Zhu, J. Wang, J. Hou, Y. Zhang, J. Liu, and B. Van der Bruggen, “Graphene-based antimicrobial polymeric membranes: a review,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 15, pp. 6776–6793, 2017.
24. K. Rasool, K. A. Mahmoud, D. J. Johnson, M. Helal, G. R. Berdiyrov, and Y. Gogotsi, “Efficient Antibacterial Membrane based on Two-Dimensional Ti(3)C(2)T(x) (MXene) Nanosheets,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 1598, May 2017.

25. O. Akhavan, E. Ghaderi, and A. Esfandiari, "Wrapping Bacteria by Graphene Nanosheets for Isolation from Environment, Reactivation by Sonication, and Inactivation by Near-Infrared Irradiation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 19, pp. 6279–6288, May 2011.
26. Z. Ling, C.E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J.M. Giammarco, J. Qiu, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111 (2014) 16676–16681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1414215111>.
27. O. Mashtalir, M. Naguib, V.N. Mochalin, Y. Dall'Agnese, M. Heon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
28. R. Li, L. Zhang, L. Shi, P. Wang, MXene Ti_3C_2 : An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material, *ACS Nano*. 11 (2017) 3752–3759. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08415>.
29. H. Huang, R. Jiang, Y. Feng, H. Ouyang, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei, Recent development and prospects of surface modification and biomedical applications of MXenes, *Nanoscale*. 12 (2020) 1325–1338. <https://doi.org/10.1039/C9NR07616F>.
30. H. Nowotny, Structural Chemistry of Refractory Metallic Compounds, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 9 (1970) 173–174. <https://doi.org/10.1002/anie.197001732>.
31. W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbides of formula T_2MC , *J. Less Common Met.* 7 (1964) 133–138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90055-4).
32. M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
33. M. Barsoum, T. El-Raghy, The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials, *Am. Sci.* 89 (2001) 334. <https://doi.org/10.1511/2001.28.736>.
34. J. Jimmy, B. Kandasubramanian, Mxene functionalized polymer composites: Synthesis and applications, *Eur. Polym. J.* 122 (2020) 109367. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109367>.
35. M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
36. Z. Xiao, S. Ruan, L.B. Kong, W. Que, K. Zhou, Y. Liu, T. Zhang, Synthesis and Properties of MXenes, in: 2020: pp. 5–93. https://doi.org/10.1007/978-3-030-59373-5_2.
37. Z. Zhang, Z. Cai, Y. Zhang, Y. Peng, Z. Wang, L. Xia, S. Ma, Z. Yin, R. Wang, Y. Cao, Z. Li, Y. Huang, The recent progress of MXene-Based microwave absorption materials, *Carbon N. Y.* 174 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.060>.
38. J. Halim, M.R. Lukatskaya, K.M. Cook, J. Lu, C.R. Smith, L.-Å. Näslund, S.J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, M.W. Barsoum, Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2374–2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
39. R. Garg, A. Agarwal, M. Agarwal, A Review on MXene for energy storage application: Effect of interlayer distance, *Mater. Res. Express*. 7 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab750d>.

40. C.-F. Du, X. Zhao, Z. Wang, H. Yu, Q. Ye, Recent Advanced on the MXene–Organic Hybrids: Design, Synthesis, and Their Applications, *Nanomaterials*. 11 (2021) 166. <https://doi.org/10.3390/nano11010166>.
41. J. Mei, G.A. Ayoko, C. Hu, J.M. Bell, Z. Sun, Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo₂C MXene via UV-induced selective etching of Mo₂Ga₂C for energy storage, *Sustain. Mater. Technol.* 25 (2020) e00156. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00156>.
42. R.G. Mendes, H.Q. Ta, X. Yang, W. Li, A. Bachmatiuk, J. Choi, T. Gemming, B. Anasori, L. Lijun, L. Fu, Z. Liu, M.H. Rummeli, In Situ N- Doped Graphene and Mo Nanoribbon Formation from Mo₂Ti₂C₃ MXene Monolayers, *Small*. 16 (2020) 1907115. <https://doi.org/10.1002/sml.201907115>.
43. B. Anasori, C. Shi, E.J. Moon, Y. Xie, C.A. Voigt, P.R.C. Kent, S.J. May, S.J.L. Billinge, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers, *Nanoscale Horizons*. 1 (2016) 227–234. <https://doi.org/10.1039/C5NH00125K>.
44. N.H. Attanayake, H.R. Banjade, A.C. Thenuwara, B. Anasori, Q. Yan, D.R. Strongin, Electrocatalytic CO₂ reduction on earth abundant 2D Mo₂C and Ti₃C₂ MXenes, *Chem. Commun.* 57 (2021) 1675–1678. <https://doi.org/10.1039/D0CC05822J>.
45. Z. Guo, Y. Li, B. Sa, Y. Fang, J. Lin, Y. Huang, C. Tang, J. Zhou, N. Miao, Z. Sun, M₂C-type MXenes: Promising catalysts for CO₂ capture and reduction, *Appl. Surf. Sci.* 521 (2020) 146436. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146436>.
46. J. Wang, S. Liu, Y. Wang, T. Wang, S. Shang, W. Ren, Magnetron-sputtering deposited molybdenum carbide MXene thin films as a saturable absorber for passively Q-switched lasers, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 1608–1613. <https://doi.org/10.1039/C9TC06117G>.
47. Z.W. Seh, K.D. Fredrickson, B. Anasori, J. Kibsgaard, A.L. Strickler, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, T.F. Jaramillo, A. Vojvodic, Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 589–594. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00247>.
48. L.M. Dong, C. Ye, L.L. Zheng, Z.F. Gao, F. Xia, Two-dimensional metal carbides and nitrides (MXenes): Preparation, property, and applications in cancer therapy, *Nanophotonics*. 9 (2020) 2125–2145. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0550>.
49. B. Reding, P. Carter, Y. Qi, Z. Li, Y. Wu, M. Wannemuehler, K.M. Bratlie, Q. Wang, Manipulate intestinal organoids with niobium carbide nanosheets, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 109 (2021) 479–487. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37032>.
50. L. Gao, C. Ma, S. Wei, A. V. Kuklin, H. Zhang, H. Ågren, Applications of Few-Layer Nb₂C MXene: Narrow-Band Photodetectors and Femtosecond Mode-Locked Fiber Lasers, *ACS Nano*. 15 (2021) 954–965. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c07608>.
51. G. Li, N. Li, S. Peng, B. He, J. Wang, Y. Du, W. Zhang, K. Han, F. Dang, Highly Efficient Nb₂C MXene Cathode Catalyst with Uniform O- Terminated Surface for Lithium–Oxygen Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2002721. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002721>.
52. T. Wang, X. Sun, X. Guo, J. Zhang, J. Yang, S. Tao, J. Guan, L. Zhou, J. Han, C. Wang, H. Yao, G. Wang, Ultraefficiently Calming Cytokine Storm Using Ti₃C₂T_x MXene, *Small Methods*. (2021). <https://doi.org/10.1002/smt.202001108>.
53. V. Natu, R. Pai, M. Sokol, M. Carey, V. Kalra, M.W. Barsoum, 2D Ti₃C₂T_z MXene Synthesized by Water-free Etching of Ti₃AlC₂ in Polar Organic Solvents, *Chem*. 6 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.01.019>.

54. M. Li, J. Lu, K. Luo, Y. Li, K. Chang, K. Chen, J. Zhou, J. Rosen, L. Hultman, P. Eklund, P.O.Å. Persson, S. Du, Z. Chai, Z. Huang, Q. Huang, Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 4730–4737. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00574>.
55. R. Syamsai, J.R. Rodriguez, V.G. Pol, Q. Van Le, K.M. Batoo, S.A. Farooq, S. Pandiaraj, M.R. Muthumareeswaran, E.H. Raslan, A.N. Grace, Double transition metal MXene ($Ti_xTa_{4-x}C_3$) 2D materials as anodes for Li-ion batteries, *Sci. Rep.* 11 (2021) 688. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79991-8>.
56. G. Deysher, C.E. Shuck, K. Hantanasirisakul, N.C. Frey, A.C. Foucher, K. Maleski, A. Sarycheva, V.B. Shenoy, E.A. Stach, B. Anasori, Y. Gogotsi, Synthesis of Mo_4VAIC_4 MAX Phase and Two-Dimensional Mo_4VC_4 MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals, *ACS Nano.* 14 (2020) 204–217. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07708>.
57. W. Sun, H. Wang, L. Vlcek, J. Peng, A.B. Brady, N.C. Osti, E. Mamontov, M. Tyagi, J. Nanda, S.G. Greenbaum, P.R.C. Kent, M. Naguib, Multiscale and Multimodal Characterization of 2D Titanium Carbonitride MXene, *Adv. Mater. Interfaces.* 7 (2020) 1902207. <https://doi.org/10.1002/admi.201902207>.
58. A. Iqbal, F. Shahzad, K. Hantanasirisakul, M.K. Kim, J. Kwon, J. Hong, H. Kim, D. Kim, Y. Gogotsi, C.M. Koo, Anomalous absorption of electromagnetic waves by 2D transition metal carbonitride Ti_3CNT_x (MXene), *Science* (80-.). 369 (2020) 446–450. <https://doi.org/10.1126/science.aba7977>.
59. X. Zhou, Y. Guo, D. Wang, Q. Xu, Nano friction and adhesion properties on Ti_3C_2 and Nb_2C MXene studied by AFM, *Tribol. Int.* 153 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106646>.
60. A. Mockute, P.O.Å. Persson, F. Magnus, A.S. Ingason, S. Olafsson, L. Hultman, J. Rosen, Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr,Mn) $2AlC$ MAX phase films, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 420–423. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409087>.
61. T. Yang, Q. Chen, X. Li, C. Meng, B. Ye, B. Gou, Low-temperature synthesis of $Ti_3Al(Sn)C_2$ solid solution using replacement reaction, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 20601–20610. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04580-4>.
62. B. Tunca, G. Greaves, J.A. Hinks, P.O.Å. Persson, J. Vleugels, K. Lambrinou, In situ He⁺ irradiation of the double solid solution $(Ti_{0.5},Zr_{0.5})_2(Al_{0.5},Sn_{0.5})C$ MAX phase: Defect evolution in the 350–800 °C temperature range, *Acta Mater.* 206 (2021) 116606. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116606>.