

钒钛材料与应用

MXenes 在电解水制氢催化剂领域的应用

刘恩豪¹, 陈 超¹, 党 杰^{2*}

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400040)

摘 要: 基于可再生能源的电解水技术是生产“绿氢”的主要方法但受限于高电耗以及由此产生的高电力成本, 电解水技术在大规模推广应用方面仍面临困难。降低电耗的途径在于开发高性能的电催化剂。MXenes 是一种碳化物、氮化物和碳氮化物组成的二维材料, 具有高导电性、大比表面积、高机械强度和优异的亲水性, 是电催化剂的理想载体, 被广泛应用于电解水制氢领域的研究。首先介绍了 MXenes 的基本组成与结构特征, 其次总结分析了 MXenes 直接用于电解水制氢方面的研究成果, 并阐述了其作为载体材料锚定高活性物质用于析氢和析氧反应的应用和进展, 最后总结并展望了 MXenes 材料未来的发展前景。

关键词: MXenes; 电解水制氢; 载体; 应用

中图分类号: TQ151, O646

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0049-14

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.007

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Review of MXenes as electrocatalysts for hydrogen production

Liu Enhao¹, Chen Chao¹, Dang Jie^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400040, China)

Abstract: Renewable energy-based water electrolysis is the main method of producing “green hydrogen”, but it still faces difficulties in large-scale application due to high power consumption and the resulting high cost of electricity. The way to reduce power consumption lies in the development of high-performance electrocatalysts. MXenes is a two-dimensional material composed of carbides, nitrides and carbon-nitrides with high electrical conductivity, large specific surface area, high mechanical strength and excellent hydrophilicity, which is an ideal carrier for electrocatalysts and has been widely used in the research in the field of hydrogen production by electrolysis of water. This paper firstly introduces the basic composition and structural characteristics of MXenes, summarizes and analyzes the research results on the direct use of MXenes in electrolysis of water for hydrogen production, and describes the application and progress of its use as a carrier material to anchor highly active substances for hydrogen and oxygen evolution reaction, and finally summarizes and looks forward to the future development prospects of MXenes materials.

Key words: MXenes, electrochemical water splitting, carrier, application

收稿日期: 2024-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(52222408); 山西省应用基础研究计划资助项目(202303021221036)。

作者简介: 刘恩豪, 2000 年出生, 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 长期从事电解水制氢的基础研究工作, E-mail: liuenhao0446@link.tyut.edu.cn; * 通讯作者: 党杰, 1988 年出生, 男, 甘肃白银人, 教授, 长期从事钒钛资源高值利用、氢冶金、电解水制氢研究工作, E-mail: jiedang@cqu.edu.cn。

0 引言

不断增长的能源需求、化石燃料的加速枯竭以及全球环境问题的加剧,促使人们探索对环境和生态友好的替代能源^[1]。氢气具有高能量密度和无碳排放的特点,被认为是最有前途的新一代可持续能源^[2]。目前氢气可以通过化石能源制氢、工业副产物制氢和电解水制氢等方式制备,其中石油裂解和天然气重整技术相对成熟,但是废气中存在 CO 和其他有毒气体,导致碳排放量强度高,限制了未来制氢的发展^[3]。电解水制氢具有设备易于构建、水资源可再生、产氢纯度高、无有害副产物等优点,符合低碳制氢的需要,目前已经开始进入工业化生产^[4]。利用太阳能、风能、潮汐能等可再生能源产生的绿色电力与电解水制氢相结合,为生产无碳氢提供了最佳解决方案,预计到 21 世纪中叶,50% 的能源需求可以由氢能满足^[5]。电解水过程包括两个电化学反应,即阴极析氢反应 (HER) 和阳极析氧反应 (OER),相对于可逆氢电极 (RHE),电学水分解的理论电压为 1.23 V^[6]。但由于阴阳极产生过高电位,使得实际分解电压远大于该数值,为了解决这一问题,提升电解效率,降低电解成本,需要高性能电催化剂材料。

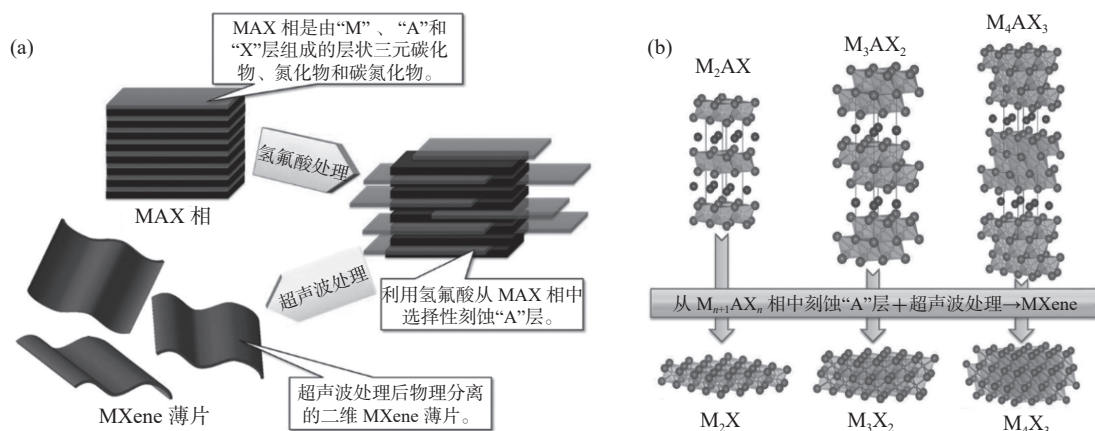
自 2004 年发现单层和少层石墨烯材料存在不寻常的物理特性后,二维材料成为了一个具有活力的研究领域^[7]。尽管目前存在多种二维材料,但绝大多数是电子导电率和载体浓度低的半导体、半金属或者绝缘体,还存在机械强度低,容易在分层操作中断裂的缺点^[8]。2011 年美国德雷塞尔大学利用氢

氟酸 (HF) 化学剥离 Ti_3AlC_2 制备了世界上第一种 MXene(二维过渡金属碳、氮或碳氮化物),一经问世就对整个二维材料领域产生了巨大的影响^[9]。MXenes 具有高导电性、大比表面积、高机械强度、多种活性官能团和优异的亲水性,不仅应用于目前研究最多的超级电容器^[10]、锂离子电池^[11]、电磁干扰屏蔽^[12] 等领域,在电解水催化剂领域也得到了广泛的应用^[13-16]。

笔者详细地介绍了 MXenes 的基本组成与结构特征,并结合近年来 MXenes 基催化材料的研究,总结了 MXenes 直接用于电解水制氢方面的研究成果,分析了 MXenes 作为载体材料锚定高活性物质用于 HER 和 OER 的应用和进展,同时也探讨了 MXenes 材料在电解水催化剂领域的发展方向与应用前景。

1 MXenes 的组成与结构

MXenes 目前主要通过选择性刻蚀掉 MAX 相的 A 原子层制得,如图 1 所示。MAX 相是一类具有密排六方结构的层状化合物,其统一的表达式为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$,其中 M 为早期过渡金属(通常为 Ti、V、Cr、Nb 等),A 为活泼金属(通常为 Al、Si、Ga、Ge 等),X 则为碳或氮, n 取值通常为 1 到 3 之间的整数。根据 n 的不同取值,MAX 相可以分为 211 系、312 系和 413 系^[17]。由于 M-X 键通常为结合能较强的共价键与离子键,而 M-A 键为结合能较弱的金属键,因此可以很容易地将 A 原子层刻蚀掉,以获得二维层状 MXenes 材料^[18-19]。



(a) MAX 相的剥落过程和 MXenes 形成示意^[9]; (b) MAX 相和相应的 MXenes 的结构^[17]

图 1 MAX 与 MXenes 的结构与形成示意

Fig. 1 Schematic structure and formation of MAX and MXenes

MXenes 的表达式为 $M_{n+1}X_nT_x$, T_x 为表面的官能团(通常为 $-O$ 、 $-F$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 等), 其种类通常取决于刻蚀剂种类与刻蚀方法。MXenes 在刻蚀后, 仍保留了与 MAX 相一致的密排六方晶体结构与 P63/mmc 空间群对称性。上述 M 层若有两种或者两种以上的过渡金属元素组成, 则会以固溶体和有序相两种形态存在(图 2)。若过渡金属元素以固溶体形式存在于 MXenes 中, 能观察到多种过渡金属原子在 M 层中呈现随机排列。若以有序相存在于

MXenes 中, 分为面内有序与面外有序。面内有序是指每一个 M 层都被两种过渡金属占据, 且原子半径较小的过渡金属与半径较大的过渡金属的计量比为 2 : 1; 面外有序则是一种过渡金属元素以单层或者双层的形式插入另一种过渡金属层中^[20]。在 M 或 X 位上进行不同元素的结合, 为合成无限数量非化学计量数的 MXenes 提供了可能, 同时也提供了通过混合不同比例的过渡金属以及碳氮化物, 来实现精准调控性能的机会^[21]。

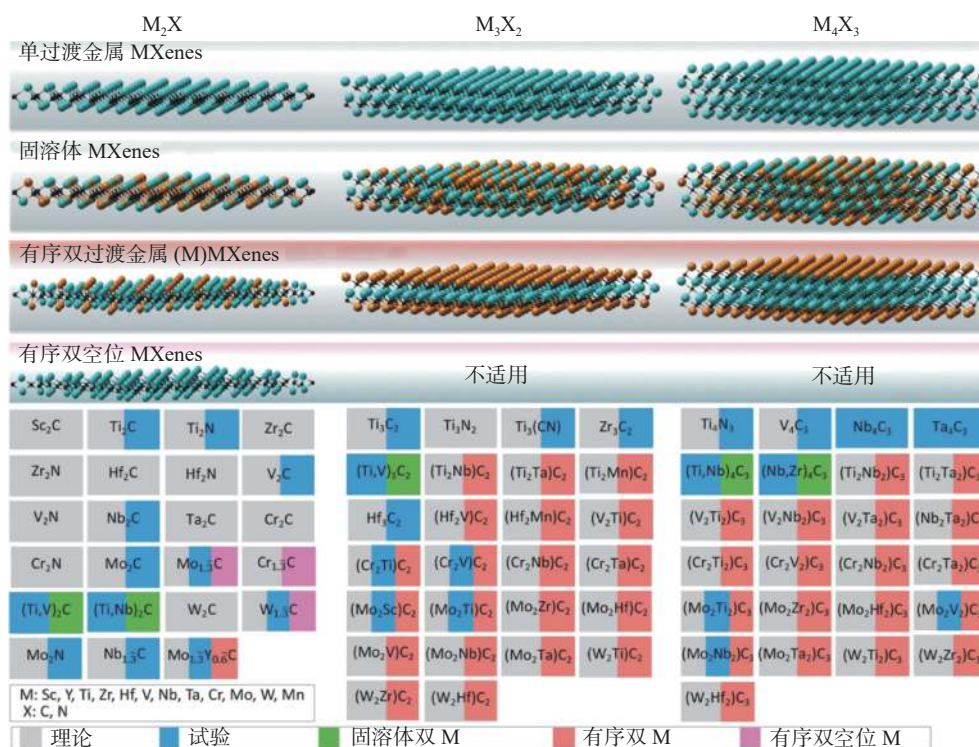


图 2 已报道的 MXenes 组成^[20]
Fig. 2 Composition of reported MXenes^[20]

2 MXenes 直接用于电解水制氢

MXenes 的过渡金属核心层有助于电子的快速传输, 使其具有良好的导电性, 而表面丰富的官能团与空位, 在具备优异亲水性的同时, 也可以作为电催化反应的活性中心, 因此 MXenes 也具有作为电解水催化剂的潜力^[22-23]。

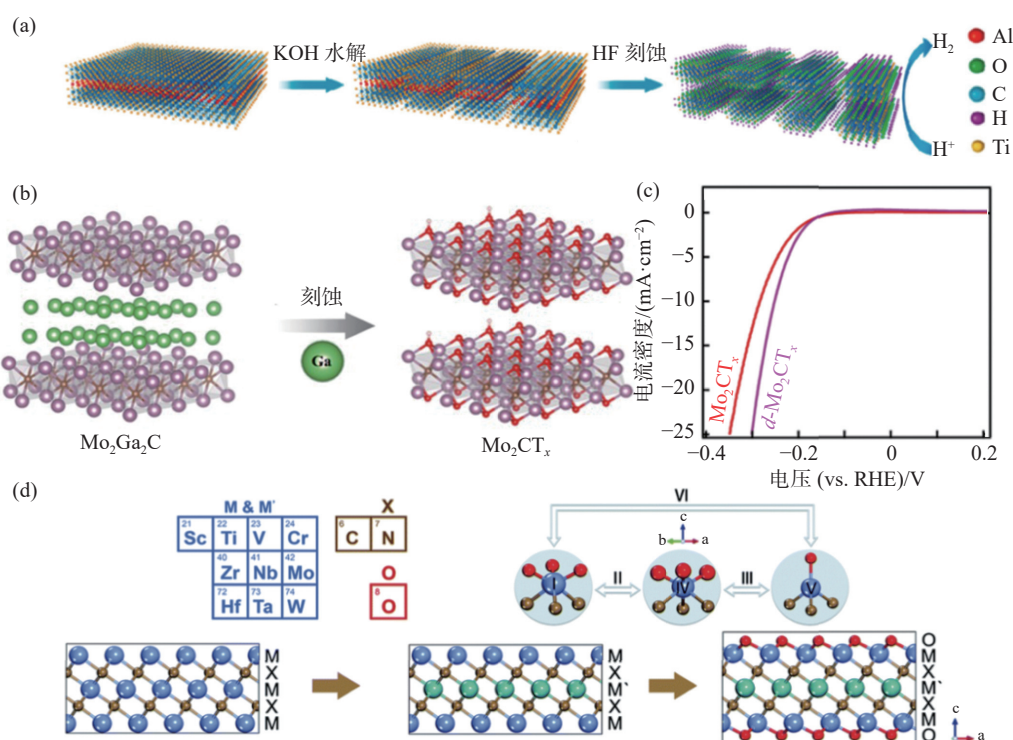
2.1 不同元素组成的 MXenes

由于过渡金属和表面官能团的种类繁多, MXenes 的性能可以通过选择 M 层过渡金属与 X 层元素的组合, 来控制并调节材料本身的物理化学性质^[24]。Sharma 等人^[25]通过调整 Ti_3AlC_2 制备中钛粉、碳化钛和铝粉的配比, 并对制备的 MAX 相进

行刻蚀与插层, 从而得到少层的 $Ti_3C_2T_x$ 材料。在 Ti/TiC/Al 摩尔比为 1/0.75/1.4 时, 最终得到的 $Ti_3C_2T_x$ 具有最佳的电催化性能, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下取得了 188 mV 的 HER 过电位与 330 mV 的 OER 过电位, 同时表现出高于其他元素配比的稳定性。此外, Yuan 等人^[26]先利用 KOH 溶液对 MAX 进行水解, 再通过 HF 刻蚀制得 $Ti_3C_2T_x$ 纳米纤维(图 3(a)), 由于纳米纤维比片状 MXenes 具有更大的比表面积, 以及横截面所暴露出更多的活性位点, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下取得了 169 mV 的 HER 过电位, 同时具有较低的电化学电阻以及较高的循环稳定性。另一项工作中 Seh^[27]等人首先通过密度泛函理论计算并筛选出 Mo_2CT_x 作为潜在 HER 催

化剂,然后利用 HF 分别刻蚀掉 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 和 Ti_2AlC 中的 Ga 和 Al 原子层(图 3(b)),从而制得 Mo_2CT_x 和 Ti_2CT_x 两种 MXenes 用于电解水制氢催化剂。电化学测试表明, Mo_2CT_x 在 10 mA/cm^2 的电流密度下的 HER 过电位为 283 mV,远低于 Ti_2CT_x (609 mV)。理论计算表明, Mo_2CT_x 表现出了比 Ti_2CT_x 更低的 ΔG_{H} ,这与试验结果相吻合。如图 3(c) 所示,通过进一步的分层,增加了 MXenes 的比表面积与电化学活性面积,从而提高了 Mo_2CT_x 的 HER 性能。Tran 等人^[28] 通过 HF 刻蚀制备了 $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ MXene,并将其用于电解水析氢催化剂。研究发现, $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 的

催化活性会随着时间的推移逐渐改善。在经过 100 个循环后,其在 10 mA/cm^2 电流密度下的 HER 过电位降低了近 200 mV,这可能是由于 $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ MXene 表面的氧化物被去除,使更多的活性位点暴露出来,从而增强了 HER 电催化性能。而 Tan 等人^[29] 也首次报道了 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 在 HER 领域的应用,通过对 Nb_4AlC_3 进行不同时间的 HF 刻蚀,最终发现室温搅拌 180 h 所制得的 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ MXene,在酸性或者碱性条件下都表现出卓越的循环性能和优异的稳定性,在经过 1 000 次循环后, 10 mA/cm^2 的电流密度下过电位下降了 30 mV。



(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米纤维合成示意^[26]; (b) $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 选择刻蚀 Ga 层制备 Mo_2CT_x 合成示意^[27]; (c) 多层 Mo_2CT_x 与少层 $d\text{-Mo}_2\text{CT}_x$ 的 LSV 比较^[27]; (d) MXenes-OBAs 所有可能吸附构型^[30]

图 3 不同元素 MXenes 的结构与极化曲线

Fig. 3 Structures and polarization curves of different elemental MXenes

由于 MXenes 的种类繁多,利用机器学习辅助第一性原理计算,加速电解水催化剂的筛选,对 MXenes 材料的合成具有指导意义。

Zheng 等人^[31] 通过 DFT 计算了 132 个裸露与 S 官能团覆盖的 MXenes 数据集,用来训练四种算法模型,选择效果最好的随机森林算法 (RFR) 来预测另外 167 个样本,结合不同氢覆盖率下的表现,得出了 $\text{Sc}_2\text{N}_1\text{S}_2$ 、 $\text{Sc}_3\text{N}_2\text{S}_2$ 和 $\text{Sc}_4\text{N}_3\text{S}_2$ 是最佳的潜在 HER 催化剂的结论。Sun 等人^[32] 还将 MXenes

体系中催化活性的密度泛函理论计算结果,用于帮助 MBenes 材料最佳 HER 催化剂的筛选工作。如图 3(d) 所示, Wang 等人^[30] 建立了 2 520 种由第 4、5、6 周期中过渡金属组成的二维 MXenes 有序二元合金 (OBAs) 的数据集。并对其催化活性、热稳定性和电导率进行了计算,得到了 110 种热稳定性和 HER 活性超过 Pt 的未合成 MXenes 有序二元合金。此外,该工作还利用机器学习手段,分析了与 HER 催化活性最相关的 5 个特征描述符,即最外层金属

原子与氧官能团的键长 ($d_{\text{M-O}}$)、最近邻氧官能团之间的距离 ($d_{\text{O-O}}$)、过渡金属元素的电离能差 (IEMd) 与亲和能均值 (EAMm) 以及 X 层元素的价电子数 (VX), 并使用不同的算法模型得到了验证。

2.2 不同官能团的 MXenes

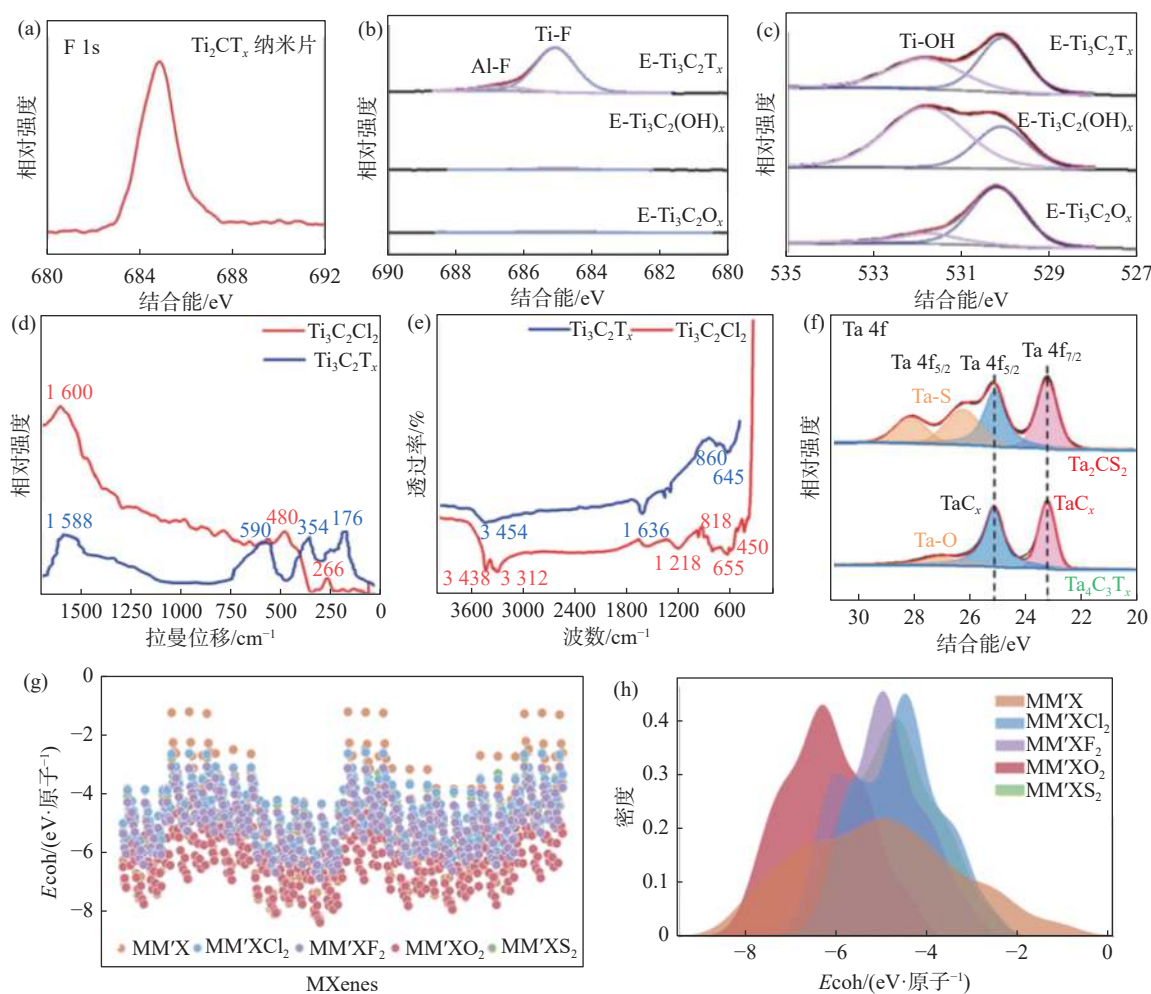
MXenes 材料的性能很大程度上依赖于表面官能团的种类。不同的表面官能团, 在保留裸露 MXenes 优异的金属导电性的基础上, 赋予了 MXenes 丰富的表面化学性质与高度的亲水性^[33]。Li 等人^[34]通过真空低温退火的方法, 制备表面具有丰富 F 官能团的 Ti_2CT_x 用于 HER 反应(图 4(a))。经过电化学测试, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下 HER 过电位为 170 mV , 并通过密度泛函理论计算和实验证明了富 F 官能团不仅促进了质子的吸收动力学, 还有效地降低了电荷的转移阻力, 提高了 Ti_2CT_x 纳米片活性位点的 HER 电催化活性。Jiang 等人^[35]利用 10% 的 KOH 溶液将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 F 官能团替换为 OH 官能团, 并在 450°C 的氩气氛围下进行退火保温, 制备出了具有丰富 O 官能团的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ 。从图 4(b) 中观察到经过 KOH 溶液搅拌后 Ti-F 键消失, 证明 F 官能团已被大量去除; 且在退火后 Ti-OH 键急剧减小而 Ti-O 键增加, 表明大部分 OH 官能团成功被转化为 O 官能团(图 4(c))。电化学测试结果表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ 在 10 mA/cm^2 的电流密度下表现出 190 mV 的 HER 过电位, 高于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ 的 217 mV , 这种电催化性能的增强, 可能归因于 MXenes 在表面氧官能团丰富的情况下, 具有更好的电荷转移能力。Gao 等人^[36]也通过第一性原理计算验证了在常见的 MXenes 材料中, O 官能团上具有最佳的 ΔG_{H} , 可以作为 HER 反应的活性位点。Sarfranz 等人^[37]通过熔盐法将 Ti_3AlC_2 与 CuCl_2 混合后, 在 550°C 的氩气氛围下进行退火保温, 最终制得含有丰富 Cl 官能团的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 。G 带和 D 带分别为石墨带与无序带, G/D 的比值量化了碳基材料的结构质量^[38], 而图 4(d) 中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 的 G 带出现在 1600 cm^{-1} 处, D 带几乎消失, 证明了材料的高质量有序结构。图 4(e) 中, 红外光谱在 655 和 818 cm^{-1} 处的峰在 C-Cl 键范围 ($550 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$) 之内归属于 Cl 官能团, 证明了 Cl 原子成功添加在 MXenes 的表面。这种通过熔盐法处理 MAX 相来添加 Cl 官能团的方式, 比 HF 刻蚀添加官能团的方式更加环保, 同时进一步扩大了 MXenes 之间的层间距, 增加了反应的活性位点。

另一项工作中, Wu 等人^[39]通过一步法直接合成了二维层状化合物 Ta_2CS_2 (图 4(f)), Ta_2CS_2 表现出大量 $\text{Ta}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 不具备的 Ta-S 键, 表明 S 官能团成功附着于 MXenes 表面。与常见的表面具有无序官能团的 MXenes 不同, Ta_2CS_2 以 S 原子作为官能团有序的分布在 MXenes 表面, 有利于电子从 Ta 转移到 S 原子上, 极大地提升了 MXenes 的导电性, 促进了电催化反应的进行。Abraham 等人^[40]利用机器学习的手段来加速催化剂的筛选, 同时分析了不同官能团对 MXenes 稳定性的影响。该工作首先构建出含有 4 500 个 $\text{MM}'\text{XT}_2$ 型 MXenes 活性位点的数据集, 然后随机选择其中 25% 的数据进行 DFT 计算作为训练集, 并以此训练了 9 种模型, 最终得出了最适合本工作的梯度提升模型 (GBR)。此外, 从图 4(g)(h) 可以观察到, 表面完全官能团化的 MXenes, 相对于原始裸露的 MXenes 具有更好的稳定性, 而具有 O 官能团的 MXenes 具有最低的形成能, 因此最容易合成。

2.3 杂原子掺杂的 MXenes

除了调整 MXenes 的元素与配比或者对表面官能团进行修饰, 对 MXenes 进行杂原子掺杂, 也是有效提高 MXenes 材料电催化活性的手段。杂原子通过替换表面官能团或者锚定在 MXenes 材料的 X 位置, 来增加材料的导电性、提高活性中心的内在活性和改善反应的选择性, 进而提高材料的催化性能。

Le 等人^[41]讨论了在 NH_3 气氛围下退火温度对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 氮掺杂后催化性能的影响。如图 5(a) 所示, 在 600°C 下进行氮掺杂热处理, 其 HER 电催化性能与稳定性都具有良好的表现, 这归因于 N 掺杂带来的协同效应, 增强了材料的导电性与催化活性。Yoon 等人^[42]通过热处理的手段, 诱导 NaNH_2 将二维 Ti_2CT_x 进行氮化, 从而获得较好的电催化活性。N 元素作为反应的活性位点, 为电子的转移提供了有效的途径(图 5(b))。因此, 催化剂在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 表现出 215 mV 的 HER 过电位。Qu 等人^[43]通过简单的磷化处理, 成功地将 P 元素掺杂在 Mo_2CT_x 层间表面, 同时发现 O 元素的存在。伴随着检测厚度的增加, P 的峰值也在不断增加, 并且均匀的分散在整个纳米片中(图 5(c))。通过电化学测试可知, P- Mo_2CT_x 在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 表现出 186 mV 的 HER 过电位, 低于未磷化处理的 Mo_2CT_x , 这是由于 P 和 O 活性位点的存在, 提高了 MXenes 的导电性, 促进了电子的传输。



(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片 F 1s 的 XPS 光谱^[34]; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ 的 XPS 光谱; (b) F 1s 与 (c) O 1s^[35]; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 (d) 拉曼光谱与 (e) 傅里叶红外光谱^[37]; (f) Ta_2CS_2 与 $\text{Ta}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 在 Ta 4f 的 XPS 光谱^[39]; (g) 不同官能团的归一化结合能与 (h) 相应的分布^[40]

图 4 不同官能团 MXenes 的表征与理论计算

Fig. 4 Characterization and theoretical calculations of MXenes with different functional groups

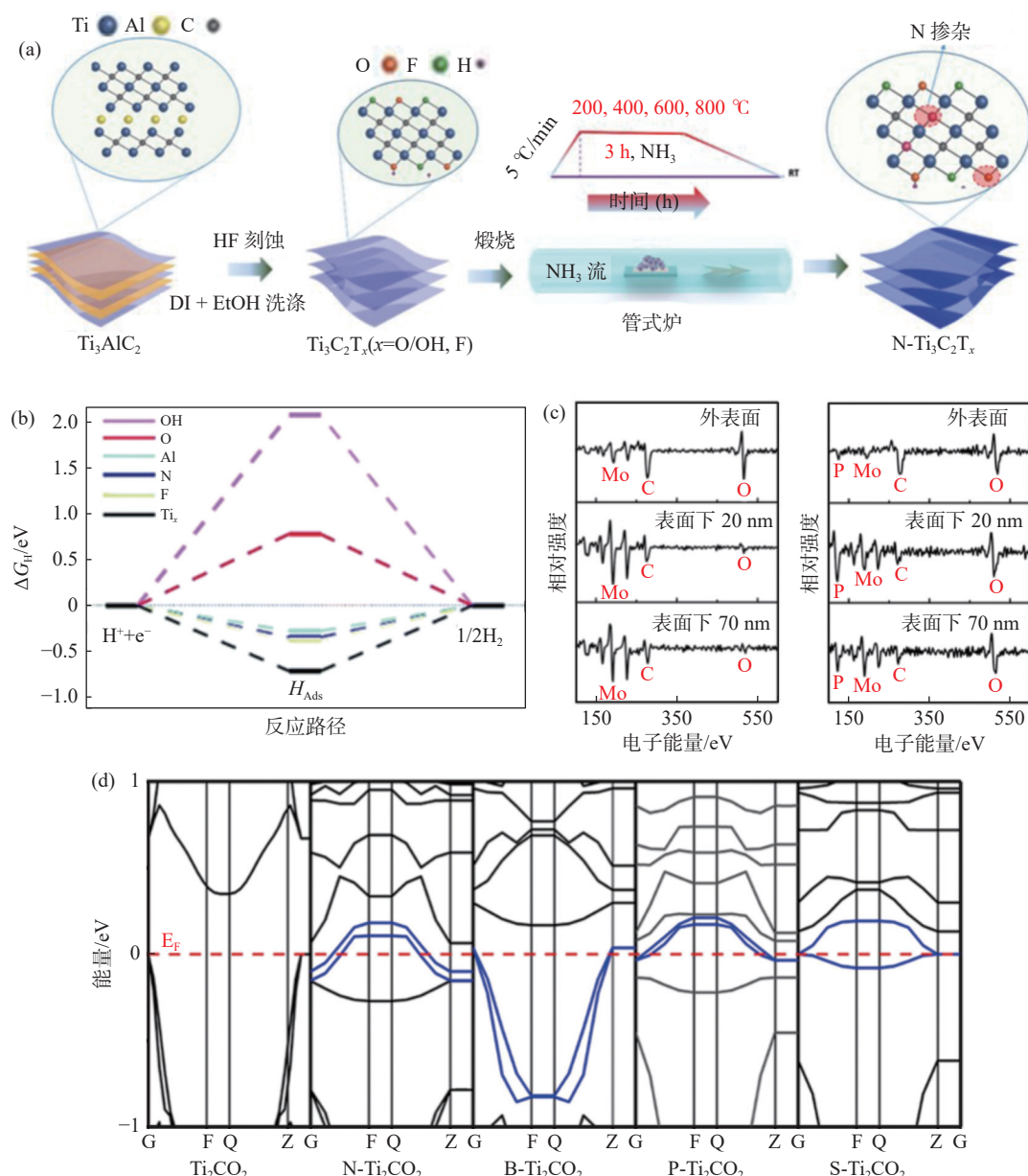
从理论计算方面,许多工作者也进行了大量的研究。Ding 等人^[44]通过对 N、B、P 和 S 原子掺杂 MXenes 的影响,进行了第一性原理计算。图 5(d)表明,经过杂原子掺杂的 Ti_2CO_2 由原本的浅带隙半导体转变为类金属能带结构。其中, N、P 和 S 原子掺杂后,由于掺杂元素的电子数多于 C 原子,因此导致催化剂费米能级向上移动至导带,而 B 原子电子数少于 C 原子,掺杂后费米能级向下移动至价带。

表 1 对比了 MXenes 直接用于电解水催化的性能,可以看出,通过对 MXenes 的各种调控手段,虽然取得了一些成效。但是由于 MXenes 作为早期过渡金属碳/氮化物,其金属元素的未成键轨道数量较

少,无法满足催化反应所要求的快速配位和化学吸附脱附的过程,其性能还有较大的提升空间。因此,需要广大研究者不断开发新型 MXenes,同时研究不同官能团与杂原子掺杂对其性能的影响。此外,探索 MXenes 的新型刻蚀工艺,可以为催化反应提供更大的比表面积,进而提高材料的本征活性。

3 MXenes 作为载体用于电解水制氢

利用 MXenes 高比表面积与优异导电性,在 MXenes 表面引入高活性物质并与表面的官能团发生键合,有利于协同效应的产生,从而提高材料的催化性能^[45]。



(a) 从 MAX 到 N 掺杂 MXenes 合成示意^[41]; (b) N-Ti₃C₂T_x 上各位点的 ΔG_H 台阶^[42]; (c) Mo₂CT_x 与 P-Mo₂CT_x 不同深度下的 AES 图谱^[43]; (d) Ti₂CO₂ 与不同原子掺杂 X-Ti₂CO₂ 的电子结构^[44]

图 5 杂原子掺杂 MXenes 的形成与理论计算

Fig. 5 Formation and theoretical calculations of heteroatom-doped MXenes

3.1 MXenes 与贵金属化合物

贵金属催化剂由于具有超低的反应过电位和稳定性, 广泛应用于工业实践^[46]。在 MXenes 载体上引入贵金属化合物, 目前主要集中在 Ru 基催化剂的研究。Shi 等人^[47] 通过水热法成功合成了锚定在 Ti₃C₂T_x 上且高度分散的异质界面 Ru-RuO₂ 催化剂 (图 6(a)), 并且研究了不同 Ru 负载量对催化性能的影响。图 6(c) 表明, 当 Ru 负载量为 3% 时具有最佳的 HER 催化活性, 这可能归因于 Ru 和 RuO₂ 之间的协同效应, 促进了催化剂内电荷的转移, 降低了

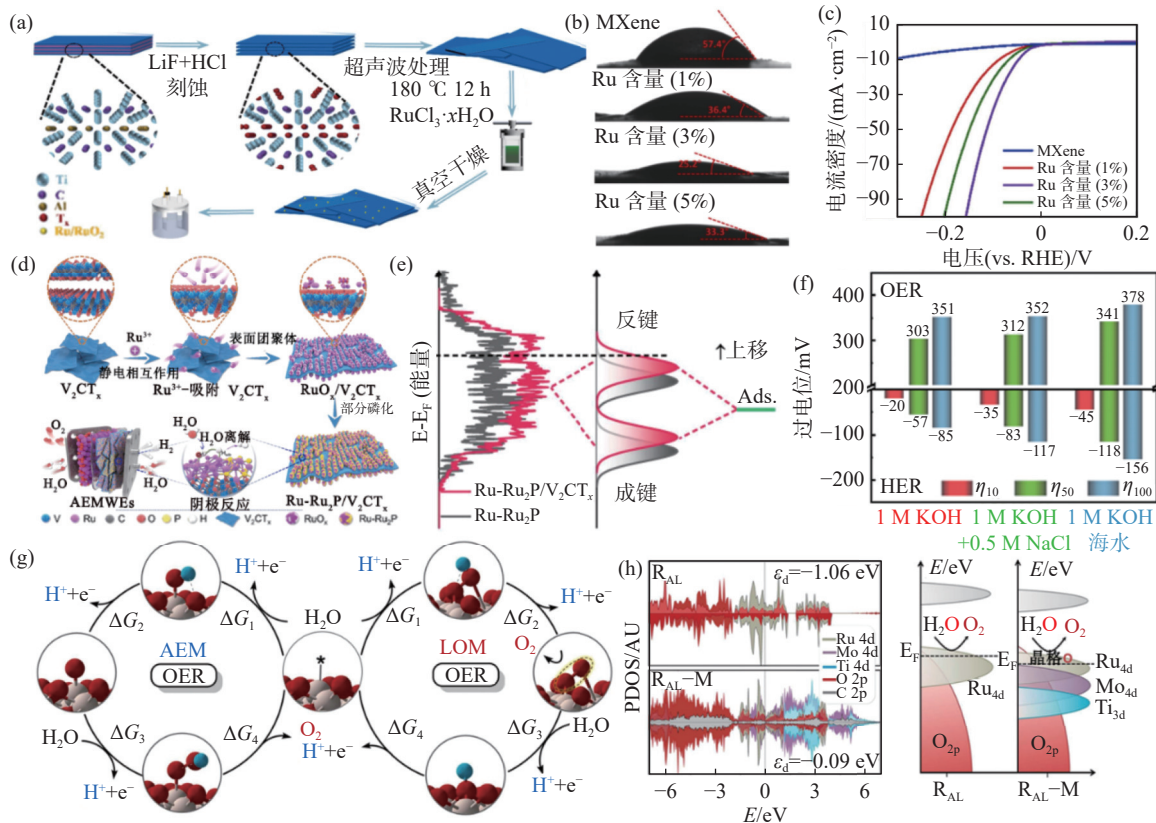
反应的能垒。此外, 如图 6(b) 中催化剂与水的接触角由 57.4°降低到 25.5°, 表明 Ru-RuO₂ 与 MXenes 的异质过程, 改善了催化剂的亲水性。Nguyen 等人^[48] 采用静电吸引和低温磷化的方法, 制备了固定在 V₂CT_x 表面上稳定的 Ru-Ru₂P 杂团簇催化剂 (图 6(d))。而图 6(e) 理论计算表明, 由于 Ru-Ru₂P/V₂CT_x 之间发生的强相互作用, 导致了电子的重新配置和 d 带中心的调整, 从而降低了氢的吸附能, 促进了水的分解。

Zhang 等人^[49] 设计并通过电沉积的手段, 在

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与泡沫镍结合后的基底上负载 RuO_2 纳米颗粒, 来实现高性能的海水电解。如图 6(f) 所示, 该催化剂分别在 1 mol/L KOH 溶液、模拟海水 (1 mol/L KOH 溶液 + 0.5 mol/L NaCl 溶液) 与含 1 mol/L KOH 溶液的真实海水进行电化学测试, 在 10 mA/cm^2 电流密度下分别表现出 20、35 mV 与 45 mV 的 HER 过电位, 在 50 mA/cm^2 电流密度下表现出 303、312 mV 与 341 mV 的 OER 过电位。这是因为 MXenes 作为载体可以显著地扩大催化剂的活性面积, 暴露更多的 RuO_2 位点。Tiwari 等人^[50] 制备了一种将 t 相 RuO_2 原子层植入 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 的电催化剂, 用于析氧反应。如图 6(g)(h) 所示, OER 反应在 Ru 活性位点上一般的反应机制是吸附氧化机制 (AEM), 而 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 的加入促进了晶格氧化机制 (LOM) 的形成, 进一步加速了反应的进行。因此, 在 10 mA/cm^2 电流密度下表现出 222 mV 的 OER 超低过电位, 以及 150 倍工业电催化剂的转化频率和 540 倍的质量活性。

表 1 MXenes 直接用于电解水催化性能的对比
Table 1 Comparison of catalytic properties of MXenes directly used for electrolysis of water

电催化剂	电解液	电解液浓度/ (mol·L ⁻¹)	应用	过电位 @10 mA/cm ² mV	塔菲尔斜率/ (mV·dec ⁻¹)	参考 文献
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	KOH	1	HER	188	110	[25]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	KOH	1	OER	330	91	[25]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanofibers	H_2SO_4	0.5	HER	169	97	[26]
Ti_2CT_x	H_2SO_4	0.5	HER	609	124	[27]
Mo_2CT_x	H_2SO_4	0.5	HER	283	82	[27]
$\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$	H_2SO_4	0.5	HER	>700	236	[28]
$\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$	KOH	1	HER	398	122.2	[29]
Ti_3CF_x	H_2SO_4	0.5	HER	170	100	[34]
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$	H_2SO_4	0.5	HER	217	88.5	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$	H_2SO_4	0.5	HER	190	60.7	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$	KOH	1	HER	259	92	[37]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$	KOH	1	OER	150	48	[37]
Ta_2CS_2	KOH	1	HER	73	61.1	[42]
Ta_2CS_2	KOH	1	OER	243	66.9	[42]
$\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	H_2SO_4	0.5	HER	198	92	[41]
$\text{N-Ti}_3\text{CT}_x$	H_2SO_4	0.5	HER	215	67	[42]
$\text{P-Mo}_2\text{CT}_x$	H_2SO_4	0.5	HER	186		[43]



(a) $\text{Ru-RuO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 催化剂的合成示意^[47]; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ru-RuO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与水的接触角测试^[47]; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与不同 Ru 负载量下 $\text{Ru-RuO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 HER 极化曲线^[47]; (d) $\text{Ru-Ru}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 催化剂的合成示意与其在 AEMWE 的应用^[48]; (e) $\text{Ru-Ru}_2\text{P}$ 与 $\text{Ru-Ru}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 催化剂 Ru 3d 轨道的投影态密度 (PDOS)^[48]; (f) $\text{RuO}_2-\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{NF}$ 在 10、50 与 100 mA/cm^2 电流密度下不同电解质中的 HER 与 OER 过电位^[49]; (g) 析氧反应 (OER) 中的吸附氧化机制 (AEM) 和晶格氧化机制 (LOM)^[50]; (h) RuO_2 与 $\text{RuO}_2-\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 催化剂的投影态密度 (PDOS)^[50]

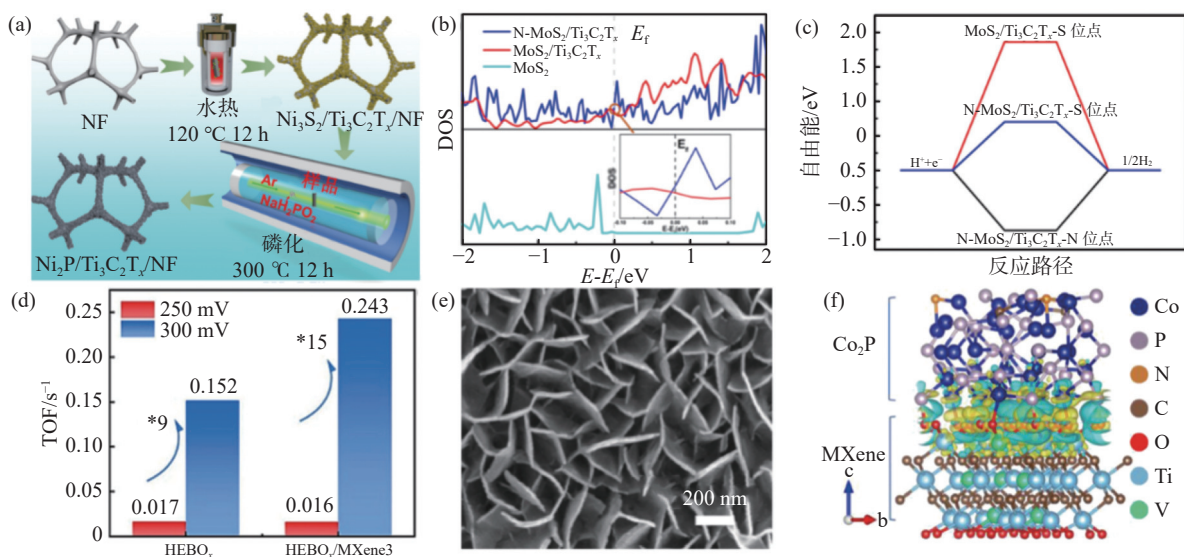
图 6 MXenes 与贵金属化合物的形成、性能与理论计算

Fig. 6 Formation, properties and theoretical calculations of MXenes and precious metal compounds

3.2 MXenes 与过渡金属化合物

贵金属基催化剂具有成本高、资源稀缺的特点,不利于工业的扩大生产。研究低成本的非贵金属催化剂,对于实现高效且具有成本效益的电解水制氢至关重要。Lu 等人^[51]通过水热和低温磷化的方式,将 Ni_2P 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 原位组装于泡沫镍电极表面形成自支撑电极(图 7(a))。由于类金属导电性的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为“桥梁”衔接了泡沫镍骨架与 Ni_2P 纳米片,增强了复合电极的导电性,同时多组分间隔作用减弱了二维材料之间的强范德华力,从而避免团聚的发生。Liu 等人^[52]通过水热的方法将 MoS_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 以异质结的形式沉积到泡沫镍上,再通过高温氮化处理制备了 N 掺杂的 $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 异质结用作电

解水催化剂。在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,表现出 80 mV 的 HER 过电位,这归因于 N 掺杂诱导了 MoS_2 中电子结构调制,激发了 S 原子的催化活性,如图 7(b)(c) 所示。同时 MoS_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间的异质结,增强了两者的协同效应,极大地促进了电催化性能。Li 等人^[53]通过低温液相还原策略,将无定形高熵硅酸盐 FeCoNiMnBO_x 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 耦合,从而合成了一种新型纳米复合材料。图 7(d) 表明,当过电压由 250 mV 增长到 300 mV 时,硅酸盐的转换频率提高了 9 倍,而与 MXenes 耦合的硅酸盐,其转换频率提高了 15 倍。证明了 MXenes 的存在有效地克服了高熵硅酸盐的团簇现象,提高了金属利用率。



(a) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ 合成示意^[51]; (b) $\text{N-MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 MoS_2 的态密度 (DOS)^[52]; (c) $\text{N-MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 S 与 N 位点的氢吸附吉布斯自由能台阶图^[52]; (d) FeCoNiMnBO_x 与 $\text{FeCoNiMnBO}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 TOF^[53]; (e) $\text{NiCo-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ 的 SEM 图^[54]; (f) Co_2P 与 MXenes 界面产生的电荷密度差分 (黄色代表电子积累, 蓝色代表电子损失)^[55]

图 7 MXenes 与过渡金属化合物的形成、表征与理论计算

Fig. 7 Formation, characterization and theoretical calculations of MXenes and transition metal compounds

Liu 等人^[54]通过电沉积的方法,制备了一种由 Ni、Co 层状双氢氧化物 (LDH)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和泡沫镍三维互联的纳米片(图 7(e))。这种均匀的三维互联纳米片,具有不规则的网络结构,为反应的传质过程提供了更多的空间和接触面积。而均匀沉积在衬底表面的 MXenes 纳米片,作为良好的导电载体,缩短了化学反应中的电子转移路径,提高了材料的催化性能。Li 等人^[55]通过电沉积和配体交换策略,制备了一种锚定在 $\text{Ti}_2\text{VC}_2\text{T}_x$ 上的 MOF 衍生碳氮共掺杂 Co_2P 催化剂。图 7(f) 理论计算表明,电荷密度差分显示 Co_2P 和 MXene 存在异界面之间的强电子

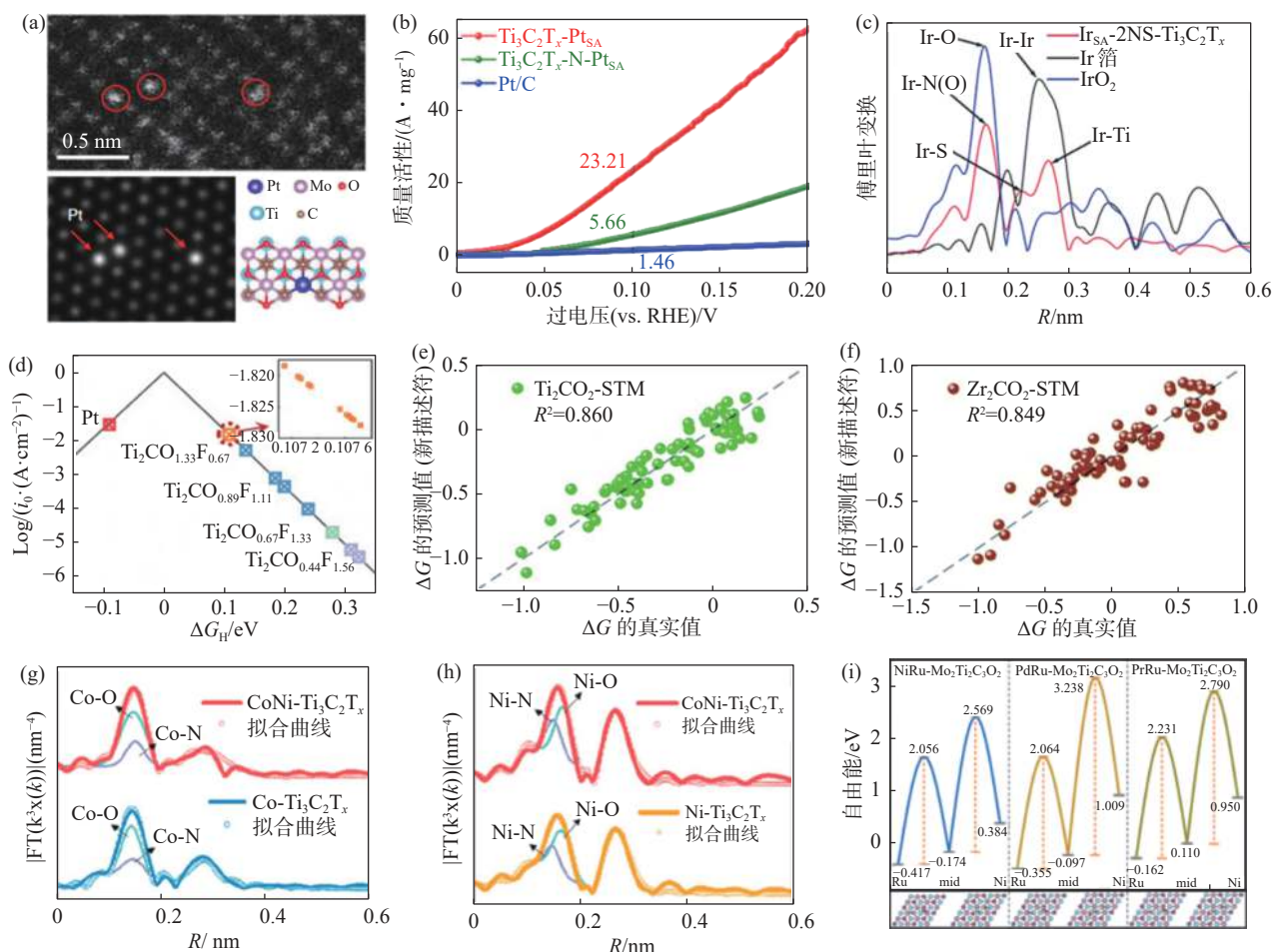
相互作用,有利于电荷重新分布,从而构建快速电荷转移通道增强 OER 过程。对此材料的 HER 性能研究表明,除上述碳氮元素的掺杂影响外, MXenes 表面存在的大量带有负电荷的官能团,可以不断向磷化钴提供电子,优化氢吸附的过程^[56]。

3.3 MXenes 与单/双原子催化剂

除上述非贵金属催化剂之外,通过降低金属原子的负载量,也是一种有效控制催化剂成本的方式。自 2011 年中国科学院大连物化所张涛团队^[57]提出了单原子催化剂概念以来,单原子催化剂得到了广泛的研究。利用 MXenes 极大的比表面积,通过表

面的空位或官能团锚定单原子金属,增加原子负载量,从而提高材料的电催化活性。如图8(a)所示,Zhang等人^[58]通过电化学剥离和原子捕获的方法,在 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 表面制备了丰富的Mo空位用于捕获Pt原子。由于Pt原子与 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 之间存在很强的共价键,表现出了良好的稳定性,同时起到防止Pt原子在催化剂表面扩散和粗化的作用。在酸性介质中,仅需30 mV的HER过电位即可驱动 10 mA/cm^2 的电流密度,表现出与商用Pt/C电极相似的性能,大电流密度下甚至超越了商用Pt/C电极。Zhang等人^[59]通过 H_2 气氛下的热冲击技术构建了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的氧空位,用于Pt金属原子的固定。最终制得催化剂中贵金属的含量仅为0.84%,其质

量活性是Pt/C催化剂的16倍(图8(b))。Lin等人^[60]构建了一种Ir单原子负载于N、S共掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的新型催化剂,通过调整N、S的浓度,研究单原子与官能团化MXenes之间的桥连调节机制。其中,Ir-2NS- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在酸性介质中,仅需57.7 mV的HER过电位即可驱动 10 mA/cm^2 的电流密度,而碱性介质中更是仅需40.9 mV,质量活性是商用Pt/C电极的13.5倍。理论计算表明,N、S共掺杂的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 载体可以通过高配位Ir-N和Ir-S的相互作用,从Ir原子中俘获电子,从而实现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 界面区域电子的重新分布。图8(c)中存在强烈的Ir-N和Ir-S键,为理论计算提供了依据。



(a) $\text{Pt}_{\text{SA}}\text{-Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 的HAADF-STEM放大图像及其相应的模拟图像^[58]; (b) $\text{Pt}_{\text{SA}}\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 最近报道的MXenes基与Pt基催化剂质量活性比较^[59]; (c) Ir-2NS- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Ir箔和 IrO_2 的EXAFS谱的傅里叶变换^[60]; (d)不同F/O比下 Ti_2CT_x 的交换电流密度 i_0 与 ΔG_{H} 的火山图^[61],新描述符预测 ΔG_{H} 用于(e) $\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{-STM}$ 与(f) $\text{Zr}_2\text{CO}_2\text{-STM}$ ^[62]; (g) $\text{Co-Ni-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 $\text{Co-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的EXAFS谱的傅里叶变换^[63]; (h) $\text{Co-Ni-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 $\text{Ni-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的EXAFS谱的傅里叶变换^[63]; (i) Ru与Ni、Pd、Pt分别负载于 $\text{Mo}_2\text{TiC}_3\text{O}_2$ 时*OH迁移的动态能垒^[64]

图8 MXenes与单/双原子催化剂的表征与理论计算

Fig. 8 Characterization and theoretical calculations of MXenes and single/double atom catalysts

理论计算方面,Li等人^[65]通过高通量计算探究了 M_2XO_2 类型MXenes上负载不同过渡金属原子

对HER性能的影响。结果表明,在无金属负载的MXenes表面,Heyrovsky机制的 ΔG_{H} 要比Tafel机

制更低, 负载金属后这种情况发生了逆转。因此, 过渡金属的负载可以诱导 MXenes 表面电子的重新分布, 导致 HER 反应发生由 Heyrovsky 机制到 Tafel 机制的转变, 从而有效地改善了 HER 活性。此外, Gu 等人^[61]通过理论计算研究了 Ti_2CT_x 中 O、F 官能团不同化学计量比下对单原子催化性能的影响。图 8(d) 表明, $\text{Ti}_2\text{CO}_{1.33}\text{F}_{0.67}$ 具有与 Pt 相当的 HER 催化活性。此外, 其负载的 Ti、Rh、Ir 和 Pt 的单原子金属催化剂具有最接近理想值的 ΔG_{H} 。

机器学习辅助第一性原理计算, 可以极大加速催化剂的筛选, 降低计算成本。Wang 等人^[62]利用理论计算了 81 个考虑了不同 HER 活性中心的 Ti_2CO_2 负载的过渡金属单原子催化剂。在训练模型过程中发现 MXenes 中过渡金属原子和表面氧官能团之间的键长 ($d_{\text{M1-O}}$) 与 MXenes 的费米能级 (E_f) 两个特征用于训练模型时误差最小, 由此构建了新的描述符, 并用于构建筛选 HER 催化活性的算法模型。将新描述符构建的模型用于 Ti_2CO_2 与 Zr_2CO_2 单原子催化剂的筛选工作, 分别取得了 R^2 为 0.860 与 0.849 的高拟合效果, 如图 8(e)(f) 所示。

在上述单原子催化剂的基础上, 又逐渐发展出了双原子催化剂, 它既很好地保留了单原子催化的优点, 又具有更高的原子负载率与更灵活的活性位点配置手段。Zhao 等人^[63]利用预吸附色氨酸分子

来对 MXenes 表面进行修饰的策略, 通过形成 N-Co/Ni-O 键使双原子金属吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面, 如图 8(g)(h) 所示。通过 MXenes 表面的 O 官能团与 L-色氨酸基团中的 N 原子和催化单金属 Co、Ni 之间产生的电子离域, 提供了中间体最佳的吸附强度, 促进了 HER 与 OER 的反应动力学, 进而显著提高了电催化剂的本征活性。在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 表现出 31 mV 的 HER 过电位, 与 241 mV 的 OER 过电位, 并且表现出超过 100 h 的 HER 与 OER 稳定性, 为 MXenes 表面负载双原子提供了指导。Xi 等人^[64]通过理论计算研究了 9 种过渡金属分别与 Ru 单原子金属共同负载在 $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{O}_2$ 对电催化 Volmer 动力学中的影响。图 8(i) 表明, Ni-Ru 催化剂有效地降低了 *OH 在 Ru 位点上的强吸附作用, 表现出了最佳的供电能力, 促进了 *OH 从 Ru 位点向 Ni 位点的平稳转移, 两者的协同效应极大地促进了 Volmer 过程的发生, 改善了碱性 HER 过程。

如表 2 所示, 新型催化剂的研究可以有效地降低反应过电位, 提高催化效率。因此, 新型 MXenes 基催化剂如双原子催化剂的合成与协同机理, 还需要进一步的探索。此外, 在 MXenes 电催化剂的合成过程中, 理论计算与机器学习的辅助, 可以为催化剂的筛选工作提供必要的理论支撑, 对材料的合成起指导作用。

表 2 MXenes 作催化剂载体用于电解水催化性能的对比
Table 2 Comparison of catalytic performance of MXenes as catalyst carriers for water electrolysis

电催化剂	电解液	电解液浓度/(mol·L ⁻¹)	应用	过电位(@10 mAcm ⁻²)/mV	塔菲尔斜率/(mV·dec ⁻¹)	参考文献
Ru-RuO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	HER	43	52.1	[47]
Ru-Ru ₂ P/V ₂ CT _x	H ₂ SO ₄	0.5	HER	37	61.3	[48]
Ru-Ru ₂ P/V ₂ CT _x	KOH	1	HER	21	31.4	[48]
RuO ₂ -Ti ₃ C ₂ /NF	KOH	1	HER	20	45.8	[49]
RuO ₂ -Ti ₃ C ₂ /NF	KOH+NaCl	1+0.5	HER	35	45.8	[49]
RuO ₂ -Ti ₃ C ₂ /NF	KOH+海水	1	HER	45	45.8	[49]
RuO ₂ -Mo ₂ Ti ₂ C ₂ T _x	H ₂ SO ₄	0.5	OER	222	50.4	[50]
Ni ₂ P/Ti ₃ C ₂ T _x /NF	KOH	1	HER	135	86.6	[51]
N-MoS ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	HER	80	100	[52]
FeCoNiMnBO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	OER	268	39.8	[53]
NiCo-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x /NF	KOH	1	HER	123	86.6	[54]
Ti ₂ VC ₂ T _x @MOF-Co ₂ P	KOH	1	HER	114	93.1	[56]
Ti ₂ VC ₂ T _x @MOF-Co ₂ P	KOH	1	OER	246	28.18	[55]
Pt _{8A} -Mo ₂ Ti ₂ C ₂ T _x	H ₂ SO ₄	0.5	HER	30	30	[58]
Pt _{8A} -Ti ₃ C ₂ T _x	H ₂ SO ₄	0.5	HER	38	45	[59]
Ir-2NS-Ti ₃ C ₂ T _x	H ₂ SO ₄	0.5	HER	57.7	25.1	[60]
Ir-2NS-Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	HER	40.9	50.5	[60]
CoNi-Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	HER	31	33.0	[63]
CoNi-Ti ₃ C ₂ T _x	KOH	1	OER	241	79.8	[63]

4 总结与展望

MXenes 作为一种新型的二维片状材料, 具有较高的比表面积、优异的导电性、独特的亲水性以

及良好的机械性能等诸多优点, 无论是直接作为电解水制氢的催化剂, 还是作为电催化活性位点的载体材料, 都得到了广泛的研究。但目前仍存在许多问题需要解决, 可以从以下三个方面继续深入探索:

1)探索新型 MXenes 的制备与批量制备工艺。目前常见的刻蚀方式有 HF 刻蚀、氟化物选择性刻蚀、熔融盐刻蚀、电化学刻蚀以及水热法碱刻蚀,但是这些方法所用到的一些试剂和采用的条件对环境造成潜在危害,无法用于大批量生产工艺。因此,开发新型安全、环保、高效的刻蚀方法,是实现工业化生产的关键。

2)不断加深新型负载类催化剂的研究。MXenes 作为载体材料为各种高活性物质提供了广阔的负载位点,如金属纳米颗粒、过渡金属化合物等,探索新

型负载类催化剂,可以进一步提高催化性能和稳定性。如 MXenes 与双原子催化剂和可控多原子催化剂的结合需要进一步探索,并需深入研究双原子金属之间以及金属原子与载体之间的协同作用机理。

3)充分利用理论计算对试验合成的指导作用。通过理论计算可以预测 MXenes 基催化剂的结构、稳定性和电子性质,有助于选择恰当的合成方法与条件。此外,通过机器学习与理论计算相结合的方法,预测 MXenes 基催化剂的催化性能,可以加速新型催化剂的发现和优化工作。

参考文献

- [1] Cui Yanglansen, Cao Zhenjiang, Zhang Yongzheng, *et al.* Single-atom sites on MXenes for energy conversion and storage[J]. *Small Science*, 2021, 1(6): 2100017.
- [2] Cheng Yan, Gong Juhui, Cao Bo, *et al.* Ultrafine VN nanodots induced generation of abundant cobalt single-atom active sites on nitrogen-doped carbon nanotube for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68: 646-657.
- [3] Liu Min, Yao Zhendong, Gu Jing, *et al.* Issues and opportunities facing hydrolytic hydrogen production materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141918.
- [4] Chen Chao, Li Jinzhou, Lü Zepeng, *et al.* Recent strategies to improve the catalytic activity of pristine MOFs and their derived catalysts in electrochemical water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(78): 30435-30463.
- [5] Chen Jieli, Gao Xiaohong, Li Jing, *et al.* Progress in MXene-based catalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Electron*, 2024, 2(1): e17.
- [6] Aggarwal Priyanka, Sarkar Debasish, Awasthi Kamendra, *et al.* Functional role of single-atom catalysts in electrocatalytic hydrogen evolution: current developments and future challenges[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 452: 214289.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] Naguib Michael, Barsoum Michel W, Gogotsi Yury. Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): 2103393.
- [9] Naguib Michael, Mashtalir Olha, Carle Joshua, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [10] Wen Yangyang, Rufford Thomas E, Chen Xingzhu, *et al.* Nitrogen-doped $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 368-376.
- [11] Lu Ming, Li Haojie, Han Wenjuan, *et al.* 2D titanium carbide (MXene) electrodes with lower-f surface for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 148-153.
- [12] Hu Feiyue, Wang Xiaohan, Bao Shen, *et al.* Tailoring electromagnetic responses of delaminated $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene through the decoration of Ni particles of different morphologies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135855.
- [13] Lü Zepeng, Fei Jinshuai, You Yang, *et al.* Synergism and anion-cation dual chemical substitution in heterostructure sprouted on MXene enable high-efficiency and stable overall water splitting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 147: 207-216.
- [14] Ma Wansen, Liu Dong, Gao Feiyu, *et al.* P-doped $\text{MoS}_2/\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ heterostructures for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(10): 6096-6104.
- [15] Lü Zepeng, Ma Wansen, Dang Jie, *et al.* Induction of Co_2P growth on a MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)-modified self-supporting electrode for efficient overall water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(20): 4841-4848.
- [16] Lü Zepeng, Ma Wansen, Wang Meng, *et al.* Co-Constructing interfaces of multiheterostructure on MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)-modified 3d self-supporting electrode for ultraefficient electrocatalytic her in alkaline media[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(29): 2102576.
- [17] Naguib Michael, Mochalin Vadym N, Barsoum Michel W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [18] Anasori Babak, Lukatskaya Maria R, Gogotsi Yury. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 1-17.
- [19] Pang Jinbo, Mendes Rafael G, Bachmatiuk Alicja, *et al.* Applications of 2d MXenes in energy conversion and storage

- systems[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1): 72-133.
- [20] Gogotsi Yury, Anasori Babak. The rise of MXenes[J]. ACS Nano, 2019, 13(8): 8491-8494.
- [21] Wang Limeng, Li Yaru, Ren Yongpeng, *et al.* Research progress of MXene-based materials in electrocatalysis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(9): 4917-4931.
(王利萌, 李亚如, 任永鹏, 等. MXene 基材料在电催化领域的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(9): 4917-4931.)
- [22] Soomro Razium A, Zhang Peng, Fan Baomin, *et al.* Progression in the oxidation stability of MXenes[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 1-18.
- [23] VahidMohammadi Armin, Rosen Johanna, Gogotsi Yury. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. Science, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [24] Hantanasirisakul Kanit, Gogotsi Yury. Electronic and optical properties of 2d transition metal carbides and nitrides (MXenes)[J]. Advanced Materials, 2018, 30(52): 1804779.
- [25] Sharma Piyush, Kainth Shagun, Pandey Om Prakash, *et al.* Customized synthesis of 2d Ti_3C_2 MXene for improved overall water splitting[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(23): 21788-21802.
- [26] Yuan Wenyu, Cheng Laifei, An Yurong, *et al.* MXene nanofibers as highly active catalysts for hydrogen evolution reaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8976-8982.
- [27] Seh Zhi Wei, Fredrickson Kurt D, Anasori Babak, *et al.* Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(3): 589-594.
- [28] Tran Minh H, Schäfer Timo, Shahraei Ali, *et al.* Adding a new member to the MXene family: synthesis, structure, and electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction of $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(8): 3908-3914.
- [29] Tan Yuanbo, Zhu Zhenye, Zhang Xueting, *et al.* $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ (MXene) as a new stable catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(2): 1955-1966.
- [30] Wang Xiaoxu, Wang Changxin, Ci Shinan, *et al.* Accelerating 2d MXene catalyst discovery for the hydrogen evolution reaction by computer-driven workflow and an ensemble learning strategy[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(44): 23488-23497.
- [31] Zheng Jingnan, Sun Xiang, Qiu Chenglong, *et al.* High-throughput screening of hydrogen evolution reaction catalysts in MXene materials[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(25): 13695-13705.
- [32] Sun Xiang, Zheng Jingnan, Gao Yijing, *et al.* Machine-learning-accelerated screening of hydrogen evolution catalysts in MBenes materials[J]. Applied Surface Science, 2020, 526: 146522.
- [33] Zhang Mengling, Lu Qingjie, Lu Qiang, *et al.* Influence of surface end-groups on hydrogen production from electrolyzed water in MXene materials[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(1): 1229-1236.
(张萌玲, 卢清杰, 卢强, 等. 表面端基对 MXene 材料电解水制氢的影响 [J]. 功能材料, 2023, 54(1): 1229-1236.)
- [34] Li Shuang, Tuo Ping, Xie Junfeng, *et al.* Ultrathin MXene nanosheets with rich fluorine termination groups realizing efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2018, 47: 512-518.
- [35] Jiang Yanan, Sun Tao, Xie Xi, *et al.* Oxygen-functionalized ultrathin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ChemSusChem, 2019, 12(7): 1368-1373.
- [36] Gao Guoping, Mullane Anthony PO', Du Aijun. 2D MXenes: a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(1): 494-500.
- [37] Sarfraz Bilal, Taqi Muhammad Mehran, Baig Mutawara Mahmood, *et al.* HF free greener Cl-terminated MXene as novel electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(8): 10942-10954.
- [38] Zhao Qian, Zhu Qizhen, Miao Jiawei, *et al.* 2D MXene nanosheets enable small-sulfur electrodes to be flexible for lithium-sulfur batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(17): 8442-8448.
- [39] Wu Tong, Pang Xin, Zhao Siwei, *et al.* One-step construction of ordered sulfur-terminated tantalum carbide MXene for efficient overall water splitting[J]. Small Structures, 2022, 3(3): 2100206.
- [40] Abraham B Moses. Fusing machine learning strategy with density functional theory to hasten the discovery of 2d MXene based catalysts for hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(12): 4948-4954.
- [41] Le Thi Anh, Bui Quoc Viet, Tran Ngoc Quang, *et al.* Synergistic effects of nitrogen doping on MXene for enhancement of hydrogen evolution reaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(19): 16879-16888.
- [42] Yoon Yeoheung, Tiwari Anand P, Lee Minhe, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity by chemical nitridation of two-dimensional titanium carbide MXene for hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(42): 20869-20877.
- [43] Qu Guoxing, Zhou Yang, Wu Tianli, *et al.* Phosphorized MXene-phase molybdenum carbide as an earth-abundant hydrogen evolution electrocatalyst[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(12): 7206-7212.
- [44] Ding Bo, Ong Wee-Jun, Jiang Jizhou, *et al.* Uncovering the electrochemical mechanisms for hydrogen evolution reaction of

- heteroatom doped M_2C MXene ($M = Ti, Mo$)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 500: 143987.
- [45] Zubair Muhammad, Hassan Muhammad Muneeb Ul, Mehran Muhammad Taqi, *et al.* 2D MXenes and their heterostructures for HER, OER and overall water splitting: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 2794-2818.
- [46] Li Jinzhou, Hou Chengzhen, Chen Chao, *et al.* Collaborative interface optimization strategy guided ultrafine RuCo and MXene heterostructure electrocatalysts for efficient overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(11): 10947-10957.
- [47] Shi Xintong, Du Mingxuan, Jing Hongmei, *et al.* Bold innovation of noble metal support system: Ru-RuO₂/MXene@CC for efficient hydrogen evolution reaction in water electrolysis[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 679: 132638.
- [48] Nguyen Thanh Hai, Tran Phan Khanh Linh, Tran Duy Thanh, *et al.* Ru-Ru₂P hetero-cluster promoted V₂CT_x sheets-based electrocatalyst enables industrial-level AEM water electrolysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123517.
- [49] Zhang Yi, Zhang Zhaohui, Yu Zhiran, *et al.* Ruthenium oxide nanoparticles immobilized on Ti₃C₂ MXene nanosheets for boosting seawater electrolysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(50): 58345-58355.
- [50] Tiwari Jitendra N, Umer Muhammad, Bhaskaran Gokul, *et al.* Atomic layers of ruthenium oxide coupled with Mo₂TiC₂T_x MXene for exceptionally high catalytic activity toward water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123139.
- [51] Lü Zepeng, Wang Meng, Liu Dong, *et al.* Synergetic effect of Ni₂P and MXene enhances catalytic activity in the hydrogen evolution reaction[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(3): 1604-1611.
- [52] Liu Dong, Lü Zepeng, Dang Jie, *et al.* Nitrogen-doped MoS₂/Ti₃C₂T_x heterostructures as ultra-efficient alkaline her electrocatalysts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(13): 9932-9940.
- [53] Li Xinglong, He Huan, Yu Yihang, *et al.* Boosting oxygen evolution reaction by synergistically coupling amorphous high-entropy borate feconimnbox with MXene[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 645: 158838.
- [54] Liu Xinyu, Wang Min, Ji Shan, *et al.* Adjusting surface electron density of heterostructured NiCo LDH/MXene/NF material to improve its electrocatalytic performance in hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 67: 192-199.
- [55] Li Jinzhou, Chen Chao, Lü Zepeng, *et al.* Constructing heterostructures of ZIF-67 derived C, N doped Co₂P and Ti₂VC₂T_x MXene for enhanced OER[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 145: 74-82.
- [56] Li Jinzhou, Chen Chao, Dang Jie. Study on the electrocatalytic performance of MXene/cobalt phosphide composites for hydrogen production[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(2): 48-54.
(李金洲, 陈超, 党杰. MXene/磷化钴复合材料电催化制氢性能研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(2): 48-54.)
- [57] Qiao Botao, Wang Aiqin, Yang Xiaofeng, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [58] Zhang Jinqiang, Zhao Yufei, Guo Xin, *et al.* Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(12): 985-992.
- [59] Zhang Jiangjiang, Wang Erqing, Cui Shiqiang, *et al.* Single-atom Pt anchored on oxygen vacancy of monolayer Ti₃C₂T_x for superior hydrogen evolution[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(3): 1398-1405.
- [60] Lin Wujun, Lu Yingrui, Peng Wei, *et al.* Atomic bridging modulation of Ir-N, S co-doped MXene for accelerating hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(18): 9878-9885.
- [61] Gu Yitao, Wei Bo, Legut Dominik, *et al.* Single atom-modified hybrid transition metal carbides as efficient hydrogen evolution reaction catalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43): 2104285.
- [62] Wang Changxin, Wang Xiaoxu, Zhang Tianyao, *et al.* A descriptor for the design of 2d MXene hydrogen evolution reaction electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(35): 18195-18205.
- [63] Zhao Xin, Li Wanpeng, Cao Yanhui, *et al.* Dual-atom Co/Ni electrocatalyst anchored at the surface-modified Ti₃C₂T_x MXene enables efficient hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(5): 4256-4268.
- [64] Xi Qing, Xie Fangxia, Sun Zijun, *et al.* NiRu-Mo₂Ti₃C₂O₂ as an efficient catalyst for alkaline hydrogen evolution reactions: the role of bimetallic site interactions in promoting volmer-step kinetics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(8): 7166-7176.
- [65] Li Pengkun, Zhu Jinguo, Handoko Albertus D, *et al.* High-throughput theoretical optimization of the hydrogen evolution reaction on MXenes by transition metal modification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10): 4271-4278.