

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

MXene基析氢电催化剂的结构设计、电子调控与性能优化研究进展

王少杰, 向浩, 叶福榕, 韩长存

(湖北工业大学理学院, 湖北 武汉 430068)

摘要: 电解水析氢 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 是实现绿色氢能经济的关键技术。HER 的高效进行离不开催化剂, 所以开发高效、廉价且耐用的非贵金属催化剂是其大规模应用的前提。二维过渡金属碳/氮化物 (MXene) 凭借高导电性、亲水表面及高度可调的电子结构, 在 HER 领域展现出巨大潜力。但原始 MXene 面临基面催化活性低、层间易堆叠以及催化过程中结构不稳定等问题。针对催化活性低的问题, 通过梳理 MXene 基 HER 电催化剂的最新研究进展, 遵循“结构设计—电子调控—性能优化”的逻辑主线, 阐述了表面工程、杂原子掺杂、维度与形貌设计、异质结构建等提高催化剂活性的关键策略。针对 MXene 易氧化失效的问题, 分析了其失效机制, 总结出化学抗氧化修饰与物理阻隔等增强稳定性的策略。

关键词: MXene; 电化学; 电催化析氢; 纳米材料; 稳定性; 异质结

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-17

Recent advances in structural design, electronic regulation, and performance optimization of MXene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction

WANG Shaojie, XIANG Hao, YE Furong, HAN Changcun

(College of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China)

Abstract: Driven by the global transition toward a sustainable energy future, reducing carbon emissions has become imperative. As a clean energy carrier, hydrogen has emerged as a key component in this transition. The hydrogen evolution reaction (HER) via water electrolysis is a critical technology for enabling a green hydrogen economy; however, its large-scale application is hindered by the low efficiency, high cost, and limited durability of current catalysts. In this context, two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXene), which possess metallic electrical conductivity, hydrophilic surfaces, and highly tunable electronic structures, have attracted significant attention as promising HER electrocatalysts. Nevertheless, pristine MXene suffers from several intrinsic limitations, including low catalytic activity on basal planes, severe interlayer restacking, and structural instability under operating conditions. To address these challenges, this review systematically summarizes recent advances in MXene-based HER electrocatalysts, following the framework of "structural design - electronic regulation - performance optimization." Key strategies for enhancing catalytic performance are discussed, including surface engineering, heteroatom doping, dimensional and morphological modulation, and heterostructure construction.

收稿日期: 2026-03-12 修回日期: 2026-04-12

通信作者: 韩长存 (1986—), 男, 博士, 副教授, hanchangcun@126.com

第一作者: 王少杰 (2004—), 男, 本科生, wangshaojie@hbut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (52103339)

引用本文: 王少杰, 向浩, 叶福榕, 韩长存. MXene 基析氢电催化剂的结构设计、电子调控与性能优化研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–17

Citation: WANG Shaojie, XIANG Hao, YE Furong, HAN Changcun. Recent advances in structural design, electronic regulation, and performance optimization of MXene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–17

Furthermore, considering the susceptibility of MXene to oxidation and structural degradation, we provide an in-depth analysis of deactivation mechanisms and outline effective strategies for improving stability, such as chemical antioxidative modification and the construction of protective physical barriers.

Keywords: MXene; electrochemistry; electrocatalytic hydrogen evolution; nanomaterials; stability; heterostructure

引 言

在全球能源结构向清洁化、低碳化转型的时代背景下,氢能以其高能量密度、零碳排放等突出优势,被视为实现可持续发展的关键能源载体^[1]。而通过电解水制备“绿氢”被认为是最具前景的清洁制氢路径^[2]。然而在多数非贵金属催化体系中,析氢反应(HER)过程存在动力学迟缓的问题,需要较高的过电位来驱动。这不仅带来了显著的能量损失,也限制了它的大规模商业化应用。因此,开发廉价、高效且性能稳定的HER电催化剂,是推动电解水制氢发展的一个重要方案^[3]。

目前,铂(Pt)基贵金属材料凭借近乎理想的氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H^*} , *表示催化剂表面吸附位点),仍然是HER催化性能的“黄金标准”^[4]。但高昂的成本和稀缺的储量严重制约了它的广泛应用^[1,5]。因此,大量研究转向了储量丰富、成本低廉的非贵金属催化剂,如过渡金属硫化物^[6]、磷化物^[7]、碳化物及氮化物等^[8-9]。尽管取得了显著进展,但这些非贵金属催化剂往往存在导电性不足、活性位点密度偏低以及在酸性或碱性电解液中稳定性不佳等问题^[3,10]。因此,设计兼具优异导电性、高密度活性位点和良好稳定性的新型非贵金属电催化剂仍然是该领域的研究热点和挑战。

近年来,二维过渡金属碳/氮化合物(MXene)给解决上述问题提供了一种新思路^[11]。MXene是由MAX相材料经过选择性的刻蚀A层而获得的一种材料,MXene的一般表达式为 $M_{n+1}X_nT_x$ 。其中M是前过渡金属,X是指碳或者氮, n 代表碳或氮原子层的层数,T是指在刻蚀过程中生成的表面基团, x 代表表面基团的数量^[12]。MXene有金属级别的高导电性,有利于电化学反应过程中电子的快速传输。同时,其超薄的二维形态赋予了材料巨大的比表面积,相比于传统的块体材料,能够更大程度地暴露表面与边缘的潜在活性位点,从而显著提高原子利用率^[13];更重要的是MXene有着非常丰富的且可控的表面结构^[14-15]。这些特性使基于MXene的催化剂在HER电催化方面有明显的优越性,理论及实验均

证明通过调节表面末端官能团类型以及数量能够改善其HER性能^[16-17]。独特的物理化学性质使其成为了一种理想的催化剂载体,为进一步开展多种结构与界面调控策略提供了重要载体基础^[18]。

当前,MXene基催化剂的研究已经进入了以性能优化为导向的设计阶段^[19]。尽管近年已有若干MXene基电催化材料的综述,但现有工作多侧重于材料制备方法与性能表征的总结,对催化活性起源、电子结构调控机制以及实际工况下稳定性问题的系统分析仍显不足。尤其是在复杂电解环境中,MXene基催化剂的动态结构演变及失活机制尚缺乏统一认识。基于此,本文围绕“结构设计—电子调控—性能优化”的逻辑主线,对MXene基HER电催化剂的研究进展进行系统梳理。重点总结表面工程、杂原子掺杂、维度与形貌调控以及异质构建等策略在调控催化性能方面的作用机制,并进一步归纳MXene在不同电解质环境中的稳定性问题及其调控方法。在此基础上,对当前研究中存在的主要挑战进行分析,并对未来发展方向进行展望(图1)。

1 MXene的结构特征与HER基础原理

1.1 MXene的结构特征

MXene材料的独特性质与其多尺度的结构特征密切相关,从MAX相前驱体的晶体结构到二维纳米片的表面化学均至关重要。MXene通式为 $M_{n+1}X_nT_x$,是通过选择性刻蚀三元层状MAX相($M_{n+1}AX_n$)中的“A”层(AI)制备而来的,如图2(a)所示^[20]。在刻蚀前MAX相是典型的层状但紧密堆叠的结构(图2(b)),这一刻蚀过程打破了M-A金属键,使得 $M_{n+1}X_n$ 层得以剥离,通常形成如图2(c)所示的“手风琴”状的多层结构^[21]。随后,通过插层和超声处理,这些多层结构可以被进一步剥离成如图2(d)所示的单层或少层二维纳米片^[20]。

从原子尺度上看,MXene的 $M_{n+1}X_n$ 核心骨架具有明确的层状结构。以 M_3C_2 为例,它由五层原子构

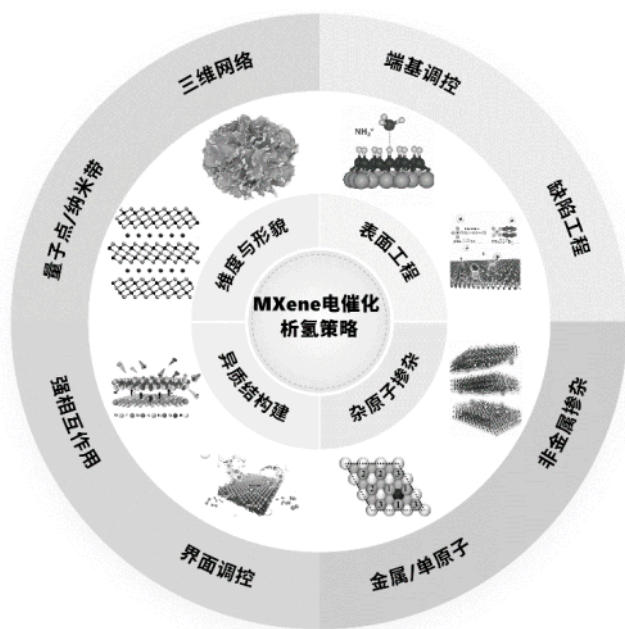


图1 MXene基HER电催化剂改性策略

Fig. 1 Strategies for modification of MXene-based HER electrocatalysts

成(M-C-M-C-M),理论上可以有多种不同的堆叠方式,如 α -堆叠(ABABA)、 β -堆叠(ABACA)和 γ -堆叠(ABCAB),如图2(e)所示^[22]。

然而,MXene最关键的结构特征在于其表面化学。刻蚀过程不仅移除了“A”层,还使得暴露在外的“M”层表面被来自刻蚀液的官能团所饱和,形成表面端基(T_x)。图2(e)展示了这些端基(-O,-OH,-F等)在理论上可能占据的面心立方(face-centered cubic, fcc),六方密堆积(hexagonal close-packed, hcp)或者顶位(top)等吸附位点^[22]。这些端基的存在可通过X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)和傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)等表征手段加以证实。陈良教授团队在HF刻蚀的 $Ti_3C_2T_x$ 样品中,清晰地检测到Ti-F、Ti-OH和Ti-O键的存在,证明了-F,-OH和-O端基是其表面结构不可分割的组成部分^[20]。

除了基面上的端基外,MXene的结构特征还包括结构缺陷(图2(f))。在刻蚀过程中,不可避免地会产生原子空位如过渡金属空位(V_M)或碳/氮空位(V_X)。这些空位会破坏原子排布和电子结构^[23]。当MXene被裁剪成纳米带或小尺寸的量子点时,它的边缘位点构成了一种独特的结构特征(图2(g)),具有独特的电子态和化学反应性^[24]。

综上,MXene的结构特征包含晶体堆叠、宏观形貌、微观维度、表面端基、结构缺陷和边缘位点,是一个高度复杂的体系。这些结构特征共同决定了MXene的物理化学性质,影响了它催化活性位点的形成。

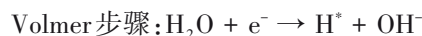
1.2 HER机理

HER是一个多步骤的电化学过程,其核心在于质子或水分子在催化剂表面获得电子并转化为氢气。在这个过程中,MXene表面的过渡金属位点、本征缺陷以及表面端基充当催化活性中心(记为*)。根据反应路径的不同,HER主要经历以下三个基元步骤:

在酸性介质中(图3(a)),反应物为质子(H^+),具体步骤如下:



在碱性或中性介质中(图3(b)),由于质子浓度极低,反应必须首先解离水分子。此时,MXene暴露的亲水性过渡金属位点(M位)需要提供足够的能量来打破H-OH键:



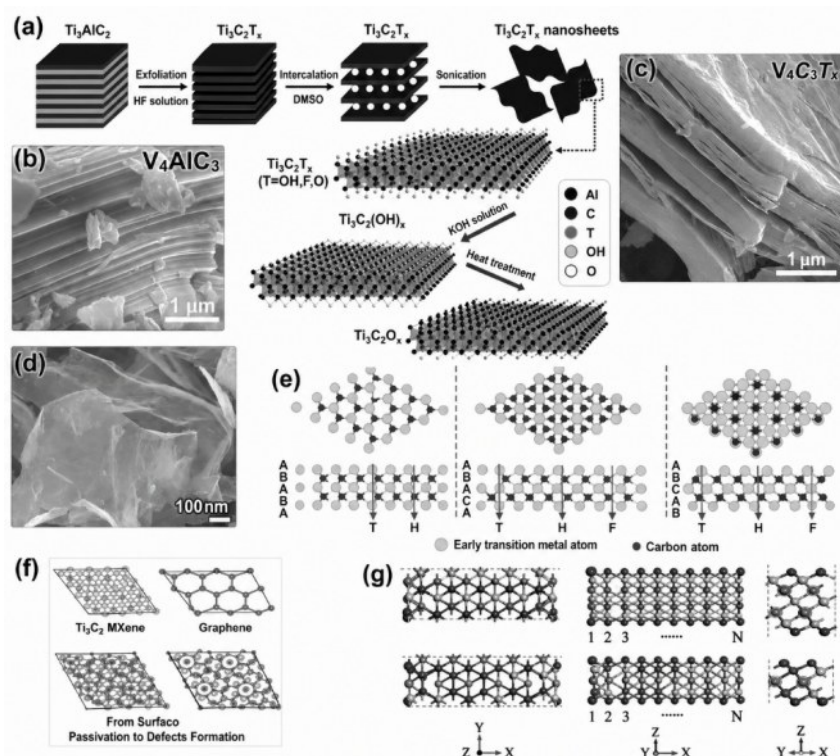


图2 MXene的典型结构特征:(a) MXene制备示意图^[20];(b)刻蚀前扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图;(c)刻蚀后SEM图^[21];(d)透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)图^[20];(e)原子结构与端基位点^[22];(f)结构缺陷^[23];(g)边缘位点^[24]

Fig. 2 Typical structural characteristics of MXene: (a) Schematic diagram of MXene preparation^[20]; (b) Scanning electron microscopy (SEM) image before etching; (c) SEM image after etching^[21]; (d) Transmission electron microscopy (TEM) image^[20]; (e) Atomic structure and termination sites^[22]; (f) Structural defects^[23]; (g) Edge sites^[24]

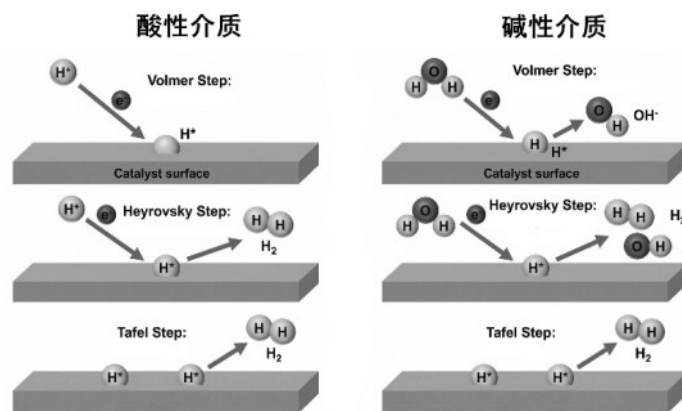


图3 在不同pH条件下的HER的反应机理

Fig. 3 Mechanism of hydrogen evolution reaction(HER)

1.3 电解质环境对MXene催化的影响机制

无论是酸性还是碱性环境,上述基元反应都不可避免地涉及吸附态氢中间体(H^*)的形成。Sabatier原理指出,理想催化剂的 ΔG_{H^*} 应该接近于0。如果MXene表面对 H^* 的吸附过强(ΔG_{H^*} 负值过大),产物将难以通过Heyrovsky或Tafel步骤脱附;若吸附过弱(ΔG_{H^*} 过正),则Volmer步骤难以发生。

然而,在不同的电解质pH环境下,MXene催化界面的微观作用机制与稳定性存在显著差异。

1.3.1 催化活性影响机制 在酸性环境中,电解液富含高浓度质子。此时,质子的捕获高度依赖于MXene表面端基的静电吸附能力。由于酸性条件下的Volmer步骤极其迅速,HER的整体催化速率主要受限于 ΔG_{H^*} 的热力学平衡。此外,在阴极极化电

位下,酸性电解液中的 H^+ 会促使MXene表面的 $-O$ 端基发生动态质子化,直接影响催化剂的电荷排布和催化能力。

在碱性介质中,HER必须以水分子的解离为起点。此时,MXene表面暴露的亲水性过渡金属位点需要提供足够的能量来打破 $H-OH$ 键,使得碱性HER面临极高的动力学能垒。因此,碱性条件下的Volmer步骤往往成为制约整体反应的速率决定步骤。所以在碱性体系中单纯优化 ΔG_{H^+} 已不足以显著提升性能,通常需要构筑“双功能活性位点”,利用亲氧位点优先吸附并裂解水分子,同时利用相邻位点优化氢的脱附。

1.3.2 稳定性影响机制 电解质不仅影响HER路径,更是诱发MXene结构失效的直接因素。

在酸性介质中,虽然高浓度的质子极大地促进了Volmer吸附步骤,但这些质子也会攻击MXene中的金属组分与MXene之间的界面结合键,引发严重的电化学腐蚀。原本锚定在MXene表面的高活性金属组分会以游离离子的形式流失,造成活性位点密度的急剧下降。

在碱性介质中,金属组分没有了氧化溶解的风险,但MXene基底自身却面临着致命的氧化威胁。研究表明,水分子、溶解氧与碱性环境中高浓度 OH^-

离子会产生强烈的协同攻击效应^[25],促使 $M-X$ 键断裂并发生不可逆的氧化降解,最终生成无活性的二氧化钛(TiO_2)等非晶态氧化物。此外,碱性介质中的电化学极化过程也会进一步加速二维骨架的溶解与相变,显著降低材料的循环寿命^[26]。

综上所述,原始MXene表现出的催化活性不足与不稳定等问题,与其表面端基分布及电解质环境密切相关。因此,采取一些有效策略调控其电子结构并构筑抗腐蚀与抗氧化的协同保护体系,是当前提升MXene基催化剂综合性能的核心方法。

2 MXene基催化剂结构设计

MXene基面上的化学键比较稳定,活性位点也有限,导致它的HER本征催化活性有限。为了将其转变为高效催化剂,必须采用先进的工程策略来修饰其结构。如图4所示,MXene及其前驱体MAX具有极其丰富且高度可调的元素组成空间:其核心骨架由前过渡金属(M位)与碳/氮元素(X位)构成,在刻蚀A层元素后,暴露的表面可以被不同的化学端基(T_x)所修饰,为后续的性能优化提供了广阔的切入点。基于这一材料基础,本文将重点阐述表面工程、杂原子掺杂、维度与形貌设计以及异质结构建这四大核心改性策略。

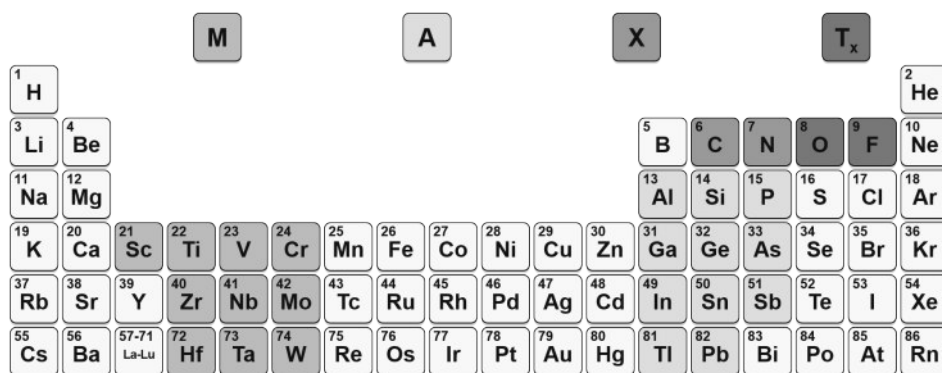


图4 MXene电催化剂的元素组成示意图

Fig. 4 Schematic illustration of elemental composition and structural engineering strategies for MXene electrocatalysts

2.1 表面工程

表面工程主要包括端基调控和缺陷工程两大策略,是调控MXene催化活性的最直接手段,它主要集中在对MXene纳米片二维表面的原子级修饰,旨在打破其本征惰性或优化其电子结构^[10-11]。

2.1.1 端基调控 大量研究指出, $-O$ 和 $-OH$ 端基是

高效的HER活性位点,而 $-F$ 端基不利于催化。Jiang等^[20]采用KOH溶液碱处理结合热处理的方法,将 $Ti_3C_2T_x$ 表面的 $-F$ 端基替换为 $-O$ 端基。结果显示,这种富O端基的 $Ti_3C_2O_x$ 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下HER过电位仅为约190 mV(图5(a))。Mali^[22]团队以密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)

为指导进行研究,发现-O端基的吸附并不是简单的覆盖,而是会诱导表面发生重构,暴露出fcc中空位点。这些位点的 ΔG_{H^*} 接近于0,使其成为高效的HER催化活性中心。Pranada等^[27]研究了氮化物MXene($Ti_4N_3T_x$)上的-OH基团,也得到了-OH的覆盖度越高,催化活性越高的结论。

与上述观点相反,也有研究表明-F端基在特定体系中对HER活性有益。Li等^[17]制备了富含-F端基的超薄 Ti_2CT_x 纳米片,并发现该材料在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位仅为75 mV,表现出了高效的HER活性。他们的计算认为,-F端基的存在可以有效降低纯 Ti_2C 过正的 ΔG_{H^*} 值,促进质子吸附动力学,并降低电荷转移电阻。Zhang等^[28]在研究Pd纳米粒子负载的 Nb_2CT_x 催化剂时也发现了类似的协同效应,经HF处理的富-F基底(Pd/Nb_2C-HF)表现出最佳的HER性能。Zou和Li等^[29-30]对 Mo_2CT_x 表面多元功能化进行的理论研究也表明,在二元O/F共功能化的 Mo_2CT_x 中,F基团会减弱H的吸附,使其

HER活性比完全-O功能化的 Mo_2CO_2 更高。

上述研究的差异性凸显了主动调控端基的必要性。目前,已开发出多种后处理策略来实现对端基的调控。Jiang等^[20]和Li等^[17]分别使用KOH或NaOH强碱溶液去除-F端基;Zhang等^[28]则使用不同的酸处理 Nb_2C ,获得了具有不同O/F比例的表面。Rakhi等^[31]使用高温退火法较早地研究了在不同气氛中退火对 Ti_2CT_x 表面化学的影响,发现 N_2/H_2 气氛能最有效地降低-F含量。Zhang等^[32]采用了等离子体处理法,利用介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)空气等离子体处理 $Ti_3C_2T_x$ (图5(b)),选择性地刻蚀非氧基团,显著降低-F含量并增加-O和-OH端基。Chen等^[33]则采用 NH_3/Ar 等离子体,一步实现了对 $Ti_3C_2T_x$ 的剥离和N掺杂(图5(c))。这种表面吸附的N被DFT证实可以改变反应路径,有效降低HER的能垒,使催化剂达到了119.17 mV的低过电位(图5(d, e))。

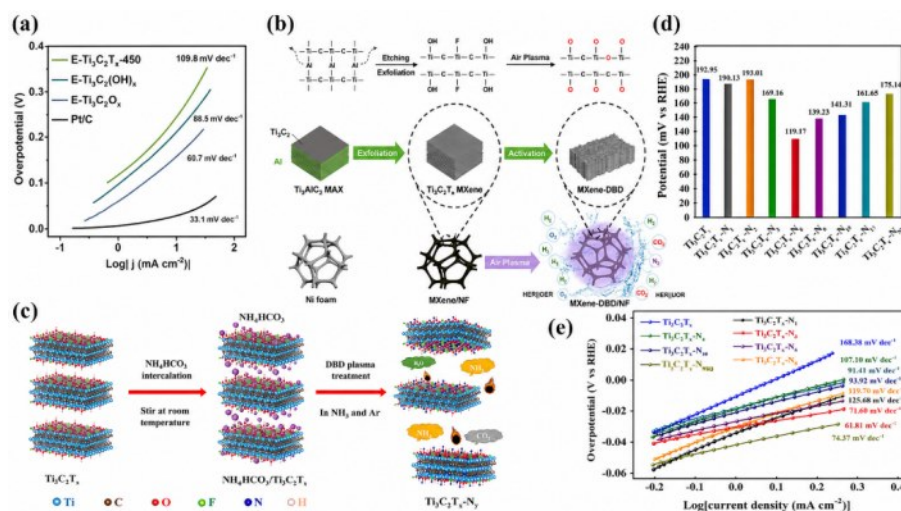


图5 端基调控策略及其电化学性能(a) 富-O端基E- $Ti_3C_2O_x$ 等样品的Tafel曲线^[20];(b) DBD空气等离子体处理 $Ti_3C_2T_x$ 的示意图^[32];(c) NH_3/Ar 等离子体剥离并实现N掺杂 $Ti_3C_2T_x$ 的合成示意图^[33];(d) N掺杂 $Ti_3C_2T_x-N_y$ 样品的HER过电位、(e)Tafel曲线^[33]

Fig. 5 Terminal regulation strategies and their electrochemical performance (a) Tafel plots of O-rich E- $Ti_3C_2O_x$ and other comparative samples^[20]; (b) Schematic illustration of DBD air plasma treatment for $Ti_3C_2T_x$ ^[32]; (c) Schematic illustration of the synthesis of N-doped $Ti_3C_2T_x$ via NH_3/Ar plasma exfoliation; (d) HER overpotentials and (e) Tafel plots of N-doped $Ti_3C_2T_x-N_y$ samples^[33]

2.1.2 缺陷工程 表面工程的另一重要策略是缺陷工程^[10],因为缺陷本身可以作为HER的本征活性位点。Ali和Alqahtani^[23]通过第一性原理计算研究了石墨烯钝化的 Ti_3C_2 中的本征缺陷,发现Ti空位和C空位均具有很高的HER催化活性。Onyia等^[34]在对 Ti_3N_2 的研究中也发现,氮空位与过渡金属掺杂形成的复合物是稳定的,这种缺陷-掺杂协同结构对H

原子具有稳定的吸附能力。

更广泛的研究集中于利用缺陷作为“锚”,来捕获和稳定贵金属或过渡金属单原子,从而实现原子级分散并优化其电子态^[35]。Zhang等^[36]采用原位共还原法,成功地将Pt单原子固定在 $Ti_3C_2T_x$ MXene表面。他们指出,MXene表面丰富的缺陷是实现Pt原子锚定的关键,这种缺陷锚定的Pt单原子催化剂展

现出优异的 HER 性能,其质量活性是商业 Pt/C 的 4.4 倍。除了晶格空位, MXene 纳米片的边缘位点也是一类重要的缺陷结构,其配位环境和电子态与基面截然不同。Yang 等^[24]通过 DFT 计算专门研究了 12 种 MXene 纳米带的 HER 活性,发现 MXene 的边缘可以有效吸附氢物种并作为 HER 反应位点。特别是 Ti_3C_2 和 $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$ 的纳米带边缘,其 ΔG_{H^*} 接近于零,且 Tafel 势垒极低,表现出优异的催化活性。

2.1.3 局限性分析 尽管端基调控和缺陷工程能直接触及 MXene 的表面活性本质,但是也存在严重的局限性。无论是化学处理还是等离子体剥离,精准可控性都比较差,很难实现单一的端基覆盖,而多端基共存的无序状态会导致催化机理难以标准化。另外,引入空位缺陷在增加活性位点的同时也不可避免地会破坏 MXene 的共轭电子网络,导致导电率下降。同时现阶段的表面调控主要依靠危险的强酸/等离子体技术,成本高昂难以规模化。未来的工业化突破点应在于“自上而下”的无氟合成策略,在刻蚀之初就实现对表面端基的定制化设计。

2.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂主要分为非金属掺杂和金属掺杂(图 6),是另一种通过调控 MXene 本征电子结构来优化 HER 活性的核心策略^[10,37]。将非金属或金属原子引入 MXene 的晶格或表面,可以有效调节活性位点的电荷分布和费米能级,优化对 H 中间体的吸附能 ΔG_{H^*} ^[38-39]。

2.2.1 非金属掺杂 Le 等^[40]采用简单的氨气(NH_3)热处理方法对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行氮化,发现 N 原子的掺入能改变材料的电子构型,提高电导率并优化本征催化活性。DFT 计算证实,适量的 N 掺杂(N-600)能有效将 ΔG_{H^*} 调节至接近 0 eV(图 6(a)),使 HER 过电位远低于原始 MXene。类似地,Chen 等^[33]利用 NH_3/Ar 等离子体技术处理 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,不仅实现了剥离,还引入了表面吸附的 N 物种。

P、B、S 等其他非金属元素的掺杂也显示出优异的效果。Ding 等^[38]通过 DFT 计算系统研究了 N、B、P、S 掺杂 M_2C 的 HER 活性,发现杂原子掺杂在氧封端的 M_2CO_2 上的催化活性普遍优于在裸露的 M_2C 上,且 N- Ti_2CO_2 的理论活性甚至优于 Pt(111)。在实验上,Peng 等^[41]开发了一种“凝胶-热解”策略,在 3D 多孔 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上实现了 N 和 P 的共掺杂(图 6(b)),这种共掺杂不仅协同优化了中间体吸附、促进了传质,更重要的是为单金属原子 Pt 提供了理想的锚定位

点。Bat-Erdene 等^[42]利用 B 掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为 Ru 纳米颗粒的载体,DFT 计算和电化学测试均表明,B 原子的掺入本身就改善了 H^* 吸附动力学并降低了电荷转移电阻。

2.2.2 金属掺杂与取代 将第二种过渡金属原子以单原子或取代原子的形式引入 MXene 晶格,是调节 d 带中心、优化 ΔG_{H^*} 的有效手段^[10]。Kuznetsov 等^[43]报道了在 Mo_2CT_x 晶格中实现 Co 原子的单点取代(图 6(c))。他们首先合成了 Co 取代的 MAX 相($\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C:Co}$),再通过 HF 刻蚀 Ga 层获得 $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{:Co}$ 。扩展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)分析证实 Co 原子占据了 Mo 的晶格位置。DFT 计算表明,Co 取代强烈影响了 O 端基表面的 H 吸附,显著增强了 HER 动力学。Du 等^[44]将 Nb 掺杂与表面合金化相结合,DFT 计算表明 Nb 掺杂提高了 MXene 的费米能级,增强了电导率。实验制备的 Ni/Co 合金负载的 Nb 掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{@NTM})$ 在碱性介质中表现出优异的 HER 活性($43.4 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),可与商业 Pt/C 媲美。

理论计算为金属掺杂也提供了更广泛的筛选空间。Wang 等^[39]通过计算筛选了 27 种过渡金属单原子锚定在 Ti_2CO_2 的 Ti 空位上(图 6(d))的 HER 性能。研究发现,金属单原子掺杂不仅能优化 ΔG_{H^*} ,还能将半导体性的 Ti_2CO_2 转变为金属性导体,其中 W 单原子($\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{-W}$)被认为是最具潜力的 HER 催化剂,具有接近 0 eV 的 ΔG_{H^*} 和高稳定性。

2.2.3 局限性分析 杂原子掺杂在理论上实现了近乎完美的原子利用率和 d 带中心调控。然而在实际操作中,高活性的掺杂原子在 HER 的高电流密度或强酸碱环境下,极易发生团聚、浸出或相变,导致催化剂性能的快速衰减。而且单原子掺杂的前驱体成本高昂,合成条件苛刻,限制了工业化量产。相比之下,非金属共掺杂原料廉价,合成工艺相对简单,具有更高的工业化潜力。

2.3 维度与形貌设计

在实际的电催化应用中, MXene 材料层与层之间强烈的范德华力会导致严重的自堆叠现象,这不仅会极大地减少电解液可接触的有效比表面积,还会掩盖大量的表面活性位点,限制其 HER 性能的发挥。为此,研究人员致力于通过维度调控和形貌工程优化 MXene 的物理结构,最大化地暴露活性位点,构建高效的电子传输网络。

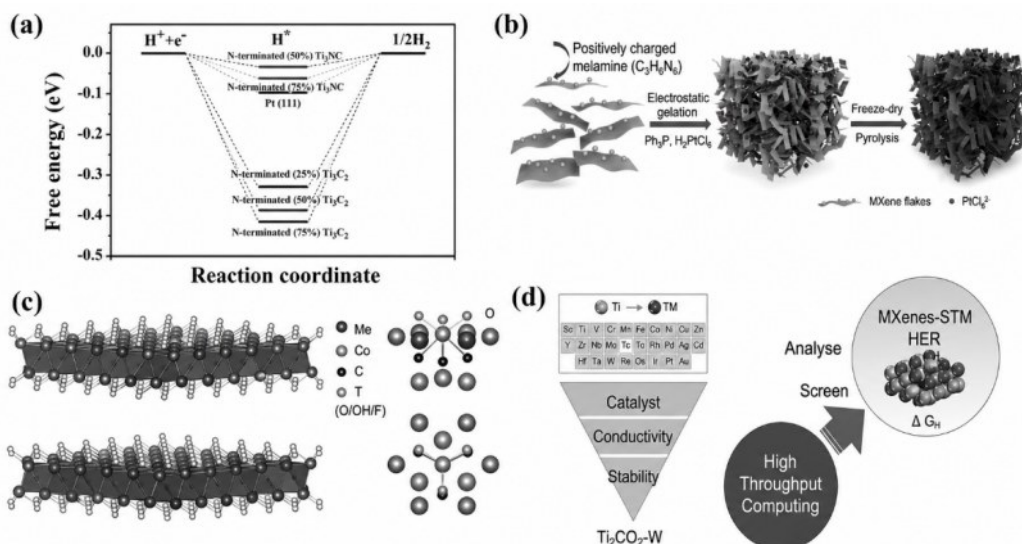


图6 杂原子掺杂策略与性能(a)不同氮覆盖度的Ti₃NC和Ti₃C₂表面 HER 自由能台阶图^[40]; (b) N、P共掺杂3D多孔Ti₃C₂T_x负载单原子Pt的合成示意图^[41]; (c) Co原子取代Mo₂CT_x中的Mo位点^[43]; (d) 基于高通量计算筛选Ti₂CO₂单原子催化剂的流程示意图^[39]

Fig. 6 Heteroatom doping strategies and performance (a) HER free energy diagrams of Ti₃NC and Ti₃C₂ surfaces with different nitrogen coverage^[40]; (b) Schematic illustration of the synthesis of single-atom Pt supported on 3D porous N, P co-doped Ti₃C₂T_x^[41]; (c) Co atom substitution at Mo site in Mo₂CT_x^[43]; (d) High-throughput screening workflow for Ti₂CO₂-based single-atom catalysts

将大尺寸二维MXene纳米片“自上而下”地剪裁为零维量子点,是增加边缘活性位点密度的有效途径^[45]。其机制在于,尺寸的急剧缩小可以打破原有的连续晶格,使得处于高反应活性的“边缘/基面”原子比呈指数级上升。Li等^[46]开发了一种简便的“微爆法”(图7(a)),制备了平均粒径仅为7.23 nm的Ti₃C₂T_x量子点(NMQDs-Ti₃C₂T_x)。传统的超声或化学裁剪往往会导致MXene的严重氧化失效,而该策略巧妙利用液氮渗透进入层间后的剧烈气化膨胀产生物理剪切力,在实现零维化的同时,从根本上隔绝了氧气,完整保留了对HER极具活性的低价态Ti³⁺物种。结合量子点强烈的量子限域效应所带来的电子态密度聚集,该0D结构展现出了远超本体二维材料的本征催化活性。Wu等^[47]提出了一种快速连续的喷雾干燥策略,成功将二维Ti₃C₂T_x纳米片重塑为三维褶皱的“纸团状”结构(图7(b))。他们利用喷雾液滴在热气流中快速蒸发产生的毛细管收缩力,诱导二维纳米片发生各向同性的卷曲和褶皱,最终组装成微米级的褶皱球体。实验显示,这种三维褶皱结构最大化了Pt团簇的暴露率,使得该催化剂在仅有2.9 wt% Pt负载量的情况下,表现出高达1847 mA·mgPt⁻¹(@ 50 mV)的质量活性,远超商业Pt/C催化剂。Attanayake等^[48]采用微波辅助水热

合成方法,在导电的Ti₃C₂ MXene基底上原位生长了垂直取向的层间扩容纳米片。他们利用Ti₃C₂表面的亲水性和高导电性作为成核位点,诱导纳米片MoS₂垂直于MXene基底生长,形成一种类似“卡片阵列”的开放结构。电化学测试表明,该复合材料起始电位仅为-95 mV,且Tafel斜率低至~40 mV·dec⁻¹。

为了进一步满足器件对电极材料机械强度的要求,采用自组装技术将MXene构建成具有连续导电骨架和多级孔道结构的三维气凝胶或互穿网络成为当前的研究热点。三维交联网络的核心优势在于能通过其柔性骨架吸收并耗散局部气泡析出带来的机械应力,在常规测试条件下有效缓解了催化层的剥落,显著延长了运行寿命。同时,其内建的多级孔道提供高密度活性位点,可以加速离子传输,还能作为气泡的快速排放通道。Chaudhary等^[49]借助氧化石墨烯辅助的水热组装结合冷冻干燥技术,构建一种具有“细胞晶格”状结构的三维Ti₃C₂T_x MXene/rGO复合气凝胶(图7(c)),还原氧化石墨烯在其中充当“胶水”和支撑骨架,与MXene纳米片相互连接,形成具有丰富孔隙的三维海绵状网络。结果显示,改性后的材料在碱性环境催化HER仅需97 mV的过电位。He等^[50]构建了一种Ti₃C₂T_x-氮化

碳和石墨烯的三维交织结构,利用各组分的静电吸引力和分子间作用力实现了微观尺度的均匀互穿。这种高强度的三维水凝胶网络不仅彻底打破了单

一MXene组分的堆叠倾向,还利用三元协同效应重塑了界面内建电场,在提供多级活性位点的同时,使得HER起始过电位降至38 mV。

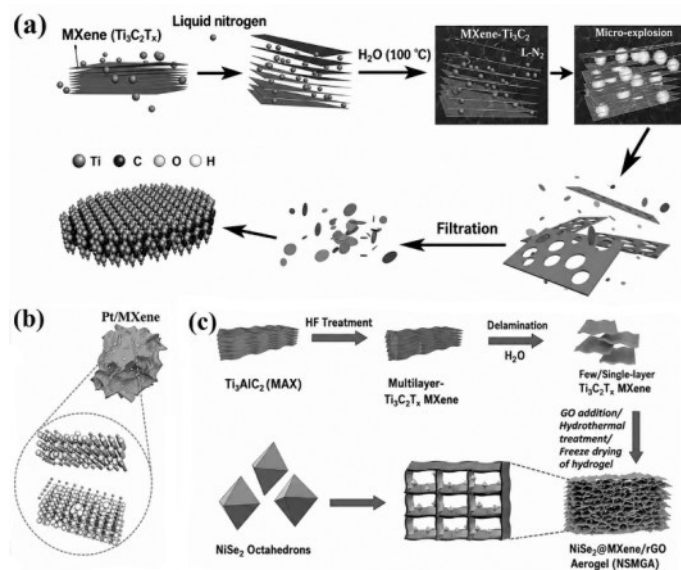


图7 维度与形貌设计示意图(a)零维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 量子点^[46];(b)“纸团状”结构 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[47];(c)三维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合气凝胶^[49]

Fig. 7 Schematic diagram of dimension and morphology design (a)Zero-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ quantum dots^[46]; (b)“Paper-ball-like” structured $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[47]; (c) Three-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite aerogel^[49]

虽然宏观形貌组装能够在一定程度上缓解MXene的自堆叠问题和温和条件下的气泡应力,但现有的结构设计距离工业应用仍有差距。目前构建的3D气凝胶和水凝胶普遍机械强度不足,在工业级电解水的剧烈析气过程中,仍易发生坍塌。将MXene裁剪为0D量子点的方法在暴露边缘位点的同时,也加剧了其在水相中的氧化降解速率。未来的研究突破方向应从单纯的“粉末自组装”转向“基底原位生长”,比如将MXene牢固地锚定在高强度导电骨架上,从而满足工业级大电流和长寿命的运行需求。

2.4 异质结构建

构建异质结是提升MXene基电催化剂HER性能的另一核心策略^[51]。通过将MXene与其他活性材料复合,不仅可以利用各组分的协同效应^[52],还能通过界面工程诱导电荷重新分布^[53]、调节中间体吸附能^[54]并优化电子能带结构^[55]。

在过渡金属化合物与MXene的复合研究中,界面调控是提升催化活性的关键。Nguyen等^[54]提出一种通过异质成核诱导界面应力的策略,在表面缺陷工程化的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上生长空心 Ni_2P 纳米球,发现异质成核过程在 Ni_2P 晶格中驱动了拉伸应力,并在 Ni_2P /

$\text{PTi}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 界面处产生了可观的晶格畸变(图8(a))。畸变产生的界面应力使 ΔG_{H^*} 向0 eV移动,从而在0.5 M H_2SO_4 中实现了123.6 mV @ 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的优异HER性能。为了进一步利用双金属协同效应,Wu等^[52]合成了一种锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}$ 异质界面纳米晶。他们利用沸石咪唑酯骨架(ZIF-67)衍生的层状双氢氧化物作为前驱体,通过磷化处理构建具有丰富界面的双金属磷化物/MXene体系,结果表明MXene作为导电基底与 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}$ 之间存在强协同作用,可以显著降低HER的反应能垒。

过渡金属硫属化合物与MXene形成的2D-2D范德华异质结也备受关注。Rasool等^[55]采用热溶剂法,在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene层间和表面原位生长 WS_2 纳米花瓣,构建独特的2D-2D异质结构(图8(b))。这种结构防止了MXene层的堆叠,充分暴露出 WS_2 的边缘活性位点。理论计算证实1T/2H- WS_2 与MXene之间的强相互作用重新调整了活性中心的电子结构,大幅提升了碱性条件下的HER活性。针对不同MXene基底的选择,Hu等^[53]首次合成了 $\text{MoS}_2/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 异质结,发现界面处形成了低势垒的p型肖特基接触(图8(c)(d))。这种特殊的能带排列会促进电子从

Nb_2CT_x 向 MoS_2 的转移,显著提高材料的导电性和氢吸附能力。Tan等^[56]设计了一种碳包覆的 $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{@C}$ 异质结催化剂,解决了MXene易氧化的问题。其中碳层作为物理屏障不仅能防止 Nb_2CT_x 氧化,还能进一步提高整体导电性,使其在酸性条件下表现出优异的稳定性。

贵金属与MXene的强相互作用能实现超低过电位,且通过宏观结构设计可进一步满足工业级应用需求。Pang等^[57]提出了一种低温反应性金属-载体相互作用策略,在无HF制备的 Nb_2CT_x 纳米线上生长亚纳米级Pt量子点。通过调控MXene的表面

端基和形貌,精确控制Pt的成核与生长,实现了酸性和碱性环境通用的优异HER性能。此外,为了构建兼具机械强度和传质能力的三维宏观结构,碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)常被引入作为结构支撑和导电骨架。Zhang等^[58]采用定向冷冻技术,制备了垂直排列的 $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNTs}$ 气凝胶电极(图8(e))。这种3D垂直孔道结构正是利用了CNTs,一方面增强了力学性能和导电网络,另一方面还促进了气泡的释放和电解液的传输,在 $1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超大电流密度下过电位仅为249 mV。

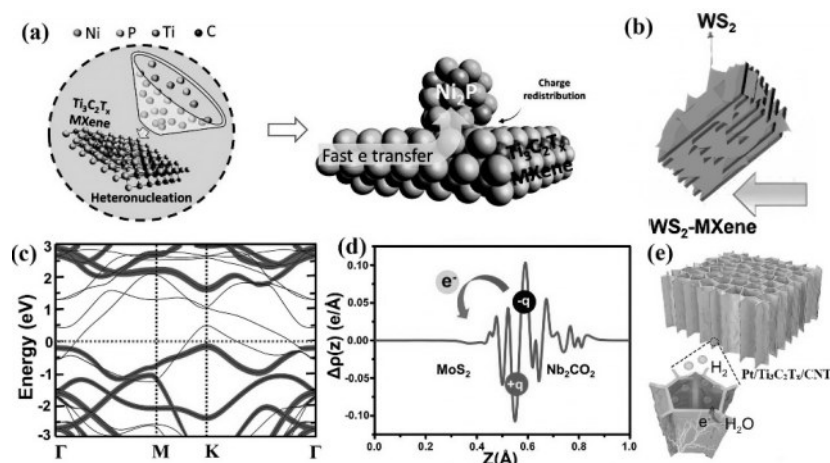


图8 异质结界面工程及结构控制示意图(a) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 异质结界面电荷分布^[54]; (b) 2D-2D $\text{WS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 异质结结构^[55]; (c) $\text{MoS}_2/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 异质结能带结构; (d) 界面差分电荷密度^[53]; (e) $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNTs}$ 气凝胶^[58]

Fig. 8 Interface engineering and structural design of heterostructures (a)Interface charge distribution of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ heterojunction^[54]; (b) 2D-2D $\text{WS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ heterojunction structure^[55]; (c) Band structure and (d) difference in interfacial charge density of the $\text{MoS}_2/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ heterojunction^[53]; (e) Vertically aligned $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNTs}$ aerogel^[58]

构建异质结是当前提升综合电催化性能最有效的策略之一,它能实现电子的定向传输与吸附中间体的协同优化。然而,该策略的局限在于界面接触的真实性与长期物理化学稳定性。目前大多数通过机械混合或简单水热法合成的异质结,其组分间的界面结合力较弱,在长期的电化极化和电解液冲刷下,异质界面极易发生物理分离或电化学腐蚀,最终导致协同催化效应的失效。要将其真正推向工业化应用,未来的研究必须致力于通过形成坚固的化学键合来实现异质界面的超强锚定,构建能在苛刻工况下长期稳定运行的强耦合体系。

为了更直观地展示上述各类结构设计与电子调控策略对MXene基催化剂析氢性能的实际提升效果,以及它们各自底层的微观作用机制,对近年来极具代表性的相关研究成果进行了系统性的梳理与汇总,具体对比分析如表1所示。

从对比中可以发现,各类改性策略虽路径不同,但核心均在于优化MXene的本征电子结构和传质网络,表面工程与杂原子掺杂在原子尺度有效激活了惰性基面;而形貌设计与异质结构建则在宏观及界面尺度加速了电子与离子传输。采用这些策略设计的MXene催化剂析氢过电位有所降低,但在催化稳定性上,还需进一步增强。

3 MXene基催化剂在电催化析氢中的性能调控

3.1 催化机理与构效关系

MXene基电催化剂性能的提升并非偶然,而是源于其独特的电子结构对反应动力学和热力学的深刻影响。随着计算材料学的快速发展,DFT已成为揭示这些微观机制的核心工具。研究人员通过

表 1 MXene 基析氢电催化剂改性策略、性能与机制

优化策略	催化剂/体系	关键性能指标	核心机制	参考文献
端基调控	E-Ti ₃ C ₂ O _x	~190 mV / 60.7 mV dec ⁻¹	-O 端基诱导表面重构, 暴露最佳 ΔG_{H^*} 的空位点	[20]
	Ti ₂ CT _x	75 mV / 60 mV dec ⁻¹	-F 端基降低纯基底的氢吸附自由能, 促进吸附动力学	[17]
缺陷工程	Ti ₃ C ₂ (理论)	-	Ti/C 空位优化电子排布, 提升本征活性	[23]
	Pt ₁ /Ti _{3-x} C ₂ T _y	30 mV / 30 mV dec ⁻¹	空位缺陷锚定 Pt 单原子, 优化电子态	[36]
杂原子掺杂	N-Ti ₃ C ₂ T _x	119.17 mV	表面吸附非金属 N 改变反应路径, 有效降低 HER 能垒	[33, 40]
	Mo ₂ CT _x :Co	-	Co 原子取代 Mo 晶格, 影响 O 端基 H 吸附	[43]
维度与形貌设计	NMQDs-Ti ₃ C ₂ T _x	-	零维化打破连续晶格极大增加边缘位点, 并保留高活性 Ti ³⁺	[46]
	MXene/rGO	97 mV	构建三维海绵网络, 缓解层间堆叠并加速多级孔道内传质	[49]
异质结构建	Ni ₂ P/Ti ₃ C ₂ T _x	123.6 mV	异质成核驱动拉伸应力, 产生晶格畸变使 ΔG_{H^*} 向 0 eV 移动	[54]
	MoS ₂ /Nb ₂ CT _x	-	界面形成低势垒 p 型肖特基接触, 促进电子转移与导电性	[53]

深入分析活性位点的电子态密度、界面电荷传输以及反应路径的微观动力学, 构建了从原子结构到催化性能的构效关系图谱。

过渡金属的 d 带中心理论是理解催化剂本征活性的基石, 它直接决定了催化剂表面与吸附中间体之间的键合强度。异质结界面工程或杂原子掺杂, 可以有效调节活性位点的 d 带中心, 优化 ΔG_{H^*} 。Ma 等^[59]提出了一种通过 Ru 和 V 双金属共掺杂 CoP 并与 Ti₃C₂T_x 耦合的策略得到催化剂 Ru/V-CoP/MXene (RVCPM), 微观图如图 9(a)(b) 所示。该策略诱导了催化剂的电子重排, 使 RVCPM 中 Co 位点的 d 带中心发生了正向移动 (图 9(c-e)), 最终 ΔG_{H^*} 接近 0 eV。Wang 等^[60]设计了一种 Co-NCNT/MXene 催化剂, 通过氧端基化的 MXene 诱导 Co 核外电子发生迁移, 调节 Co 的自旋向下 d 带中心, 也显著提升了其本征析氢活性。

多组分催化剂协同催化是提升催化性能的另一方案。Li 等^[61]指出, 金属与载体之间的功函数差 ($\Delta\Phi$) 是决定界面氢溢流动力学的关键判据 (图 9(f))。较大的 $\Delta\Phi$ 会使电荷积聚在界面处, 形成较高的肖特基势垒, 阻碍氢的迁移。Liu 等^[62]设计的 Pt/Ni(OH)₂/Mo₂TiC₂T_x 异质结催化剂验证了这一观点。利用该催化剂催化析氢时, 电子从 Ni(OH)₂/Mo₂TiC₂T_x 自发流入 Pt 位点, 导致 Pt 位点电子高度富集 (图 9(g)), Pt 的 d 带中心从 -0.856 eV 下移到 -1.026 eV, 降低了肖特基势垒, 提高了析氢活性。

也有研究者采用更精细的计算方法来模拟更真实的电化学反应, 进而指导催化剂的结构设计。Liang 等^[63]在探究 Mo₂CT_x 的催化机制时, 引入结合溶剂效应和电极电位的恒电极电位 (Constant Electrode Potential, CEP) 模型。与仅考虑热力学的计算氢电极 (Computational Hydrogen Electrode,

CHE) 模型相比, CEP 模型能够动态描述电极表面电荷随施加电位变化的影响, 成功预测了反应的选择性。计算得到的电流密度趋势与实验结果高度吻合, 证明了在施加偏压的情况下, 表面活性位点覆盖度和反应路径会发生动态变化, 为未来的催化剂设计提供了更精准的理论指导。

3.2 活性位点识别与原位表征

精准识别催化活性位点是提高催化活性的另一个思路。MXene 表面的端基环境比较复杂, 难以捕捉反应的真实状态。但近年来原位光谱技术的飞速发展, 为研究人员从分子振动和原子配位等维度研究活性位点提供了技术支持。

Johnson 等^[16]利用原位拉曼光谱技术观察 Ti₃C₂ 在酸性条件下进行 HER 的过程, 发现随着电位向阴极方向扫描, 位于 ~730 cm⁻¹ 处对应于 Ti-O 振动的 A_{1g} 峰逐渐红移至 ~715 cm⁻¹ (图 10(a)(b)), 证实了在起始电位附近, 表面的 -O 端基发生了质子化, 表明 -O 端基是主要的质子捕获位点。

Parker 等^[64]开发了一种结合原位拉曼和原位 FTIR 的联用技术, 成功捕捉到层间受限水分子的动态行为 (图 10(c)(d)), 进而发现电解液中的阳离子能重塑层间水分子的氢键网络, 影响表面端基的电化学活性。这为理解表面端基与催化活性之间的关系提供了全新视角。Sun 等^[65]利用原位拉曼光谱发现, 当 Pd 纳米颗粒锚定在 K⁺ 插层的 MXene 上时, MXene 基底 Ti-C 振动模的红移幅度会随着还原电位的增加而明显小于未修饰样品, 揭示了 Pd 的引入抑制了质子吸附的现象, 证实了电子从 MXene 基底向 Pd 活性位点转移的事实。

原位 X 射线吸收谱 (XAS) 能提供金属中心价态和原子配位环境的深层信息, 对识别单原子催化剂和氮化物 MXene 的活性位点尤为关键。Djire 等^[66]

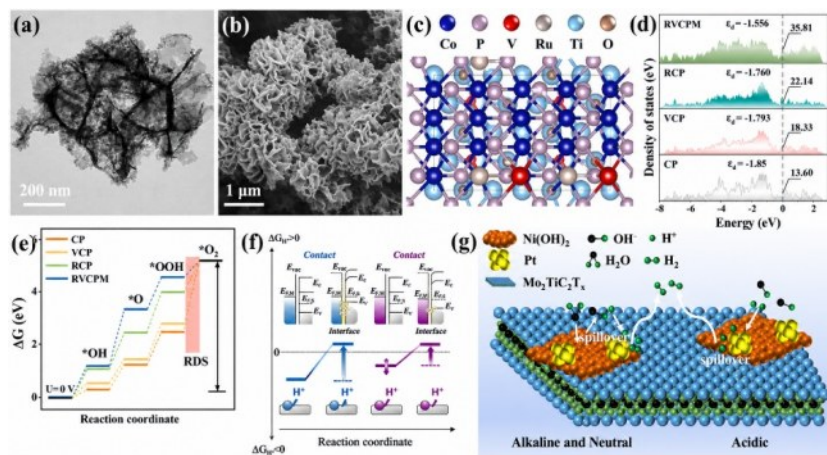


图9 MXene基催化剂的电子结构调控与氢溢流协同机理(a) RVCPM的SEM图;(b) RVCPM的TEM图;(c) RVCPM的DFT模型;(d) d带中心位移分析;(e)吉布斯自由能计算^[59];(f)金属-载体氢溢流能垒理论模型^[61];(g)Pt/Ni(OH)₂/Mo₂TiC₂T_x在全pH范围下的氢溢流催化机理示意图^[62]

Fig. 9 Electronic structure regulation and hydrogen spillover synergistic mechanism of MXene-based catalysts

注:(a) SEM picture of RVCPM; (b) TEM picture of RVCPM; (c) DFT model of RVCPM; (d) The analysis of d-band center shift; (e) Gibbs free energy calculation^[59]; (f) Theoretical model of metal-support hydrogen spillover barrier based on work function difference^[61]; (g) Mechanism of hydrogen evolution at Pt/Ni(OH)₂/Mo₂TiC₂T_x catalysts in full pH medium^[62]

利用原位XAS技术研究了MXene的HER机理,他发现在HER反应电位下,Cr-Ti₄N₃T_x中的Cr原子会发生明显价态变化。同时在还原过程中,Cr-O的键长增加,表明反应过程中基面上形成了氧空位(图10(e)),揭示了“氧空位形成诱导金属位点暴露”的催化机理。

Park等^[67]采取EXAFS和DFT结合的方法识别出了Pt单原子在V₂CT_x上的锚定构型。EXAFS拟合结果证实Pt占据了V空位,诱导了电荷从Pt向MXene基底转移,使得Pt呈现出高价态,优化了氢吸附自由能并显著提升了HER活性。

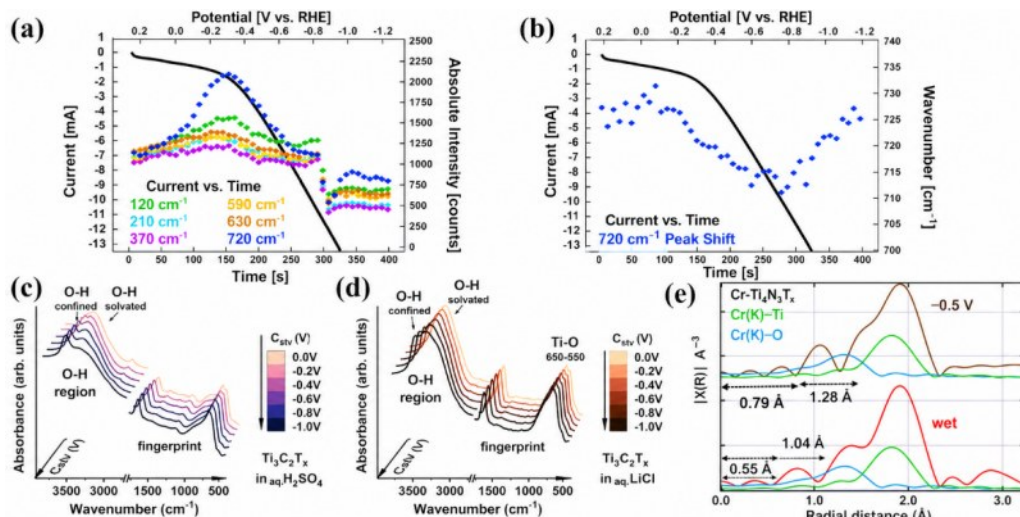


图10 MXene基催化剂活性位点的原位光谱表征(a, b) Ti₃C₂表面-O端基质子化的原位拉曼光谱监测^[16];(c, d) Ti₃C₂T_x层间水分子的动态行为原位FTIR光谱^[64];(e) Cr-Ti₄N₃T_x原位EXAFS谱图^[66]

Fig. 10 In-situ spectroscopic characterization of active sites in MXene-based catalysts. (a)(b) In situ Raman spectra monitoring the protonation of surface -O terminations on Ti₃C₂^[16]; (c)(d) In situ FTIR spectra revealing the dynamic behavior of interlayer water molecules in Ti₃C₂T_x^[64]; (e) In situ EXAFS spectra of Cr-Ti₄N₃T_x^[66]

3.3 稳定性调控与失效机制

虽然MXene在HER电催化中潜力巨大,但也存

在不容忽视的问题。它在潮湿环境中极易发生氧化降解,这已成为限制其长期应用的主要瓶颈。为

此,研究者们开发了多种策略,主要包括化学抑制和物理阻隔来阻断氧化路径,利用结构限域效应防止活性位点在酸性电解液中的腐蚀。

3.3.1 表面抗氧化调控 研究表明,水环境中的自由基攻击是导致MXene降解的主要原因。Ning等^[68]对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的氧化动力学进行了深入剖析,研究发现MXene表面固有的富电子特性,极易促使溶解氧发生单电子还原,生成超氧自由基阴离子($\cdot\text{O}_2^-$),衍生出破坏性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),攻击表面Ti原子,导致晶格畸变和断裂。针对这一机制,他们开发了一种非共价的咪唑盐([BMIM]Br)修饰策略。这层修饰物在物理层面上构筑了阻水防氧的屏障,在化学层面上展现出优异的自由基猝灭活性。如图11(a)所示,这种协同保护机制使得改性后的 $\text{I-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在水溶液中浸泡90天后仍能保持完整的二维层状结构。此类非共价离子液体修饰的最大优势在于不破坏MXene的本征晶格,但其在HER剧烈析气的冲击下,修饰层的长期附着稳定性仍需进一步验证。

除了离子液体,生物大分子也是一种有效的抗氧化剂。Guo等^[69]引入透明质酸(HA)和超支化聚硅氧烷(HSi)构建双网络防护体系。HA分子优先与氧化剂反应,而HSi提供化学交联。添加HA的MXene分散液在50℃高温加速老化实验中,能保持25天不失效,实现了长期的耐水、耐盐和抗氧化稳定性。但从电催化角度来看,绝缘性聚合物层的包覆不可避免地会增加界面电荷转移阻力,掩盖部分活性位点。因此,此类策略在HER应用中必须精准把控聚合物的层厚与孔隙率。

为了规避有机物导电性差的缺陷,构建致密的无机物理保护层是另一种思路。Qian等^[70]提出了一种“金属纳米铠甲”策略,通过磁控溅射在薄膜表面沉积一层致密铜层(图11(b)),阻断水氧渗透路径。实验结果表明,具有141.3 nm铜层薄膜的MXene@C在空气中暴露30天后,其电导率保留率高达72.0%。但对于HER而言,全覆盖的惰性金属铠甲会直接封闭MXene的催化活性面。相比之下,碳包覆策略展现出更好的催化兼容性。Tan等^[56]在合成 $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 异质结时,引入葡萄糖作为碳源,通过水热和退火处理,在复合物表面形成了一层无定形碳层(图11(c))。这层碳涂层不仅防止了 Mo_2CT_x 在合成与测试中的氧化,还作为导电桥梁加速了电子在异质结间的传输。综合来看,在酸性HER环境

中,相比于聚合物或致密金属,原位生长的导电多孔碳层在“抗氧化屏障”与“电子传输通道”之间取得了更优的平衡。

3.3.2 结构限域 在酸性HER中,活性金属组分的腐蚀和聚集也是导致催化剂失效的重要原因。传统的表面负载策略在长时间电解中难以抵抗酸性腐蚀,而利用MXene独特的二维层间隙进行物理限域,代表了一种从被动防御向主动空间管理转变的新思路。Huang等^[71]报道了一种通过电化学重构策略,将Ni纳米颗粒从MXene表面“推入”氮掺杂 Nb_2CT_x 的层间边缘。如图11(d)所示,在电化学处理过程中,表面的大尺寸Ni颗粒溶解,并在层间原位还原沉积为约5 nm的超小粒子。这种独特的“开放式封装”结构利用MXene层板保护了不耐酸的Ni物种,防止了颗粒团聚,还通过强相互作用优化了电子结构,使其在酸性介质中表现出长达24小时的大电流稳定性,远超传统的表面负载型催化剂。

综合以上分析,当前针对MXene基HER催化剂的稳定性调控已取得显著进展,但也存在一定的局限性。目前的抗氧化研究多聚焦于“静态存储稳定性”,缺乏对“动态工作稳定性”的深入探讨。在实际催化过程中,阴极极化电位、气体析出带来的冲击以及局部pH波动,对保护层的机械强度和稳定性提出了远高于静态环境的要求。另外,未来的结构设计可以采取多种保护机制协同作用的策略,结合多种保护策略的优点,降低单一保护策略对催化活性的影响,在不牺牲HER本征活性的前提下,实现更高的稳定性。

4 总结与展望

MXene凭借其独特的二维层状架构、金属级导电性及高度可调的表面化学环境,已成为最具潜力的非贵金属析氢电催化剂之一。近来有关MXene基电催化HER材料的研究也已经取得了许多突破性进展:研究者们通过表面工程、杂原子掺杂、形貌维度调控以及构筑异质结等策略有效降低了MXene的 ΔG_{H^+} ,改善了其电荷转移性能,提高了它的析氢性能。而在增强MXene稳定性上则主要采取表面抗氧化与结构限域等策略防止MXene在催化过程中发生氧化失效,为研制高性能稳定的HER催化剂提供了有力的支持和保障。但在向实际应用转化时,这些策略往往面临着顾此失彼的局限性。

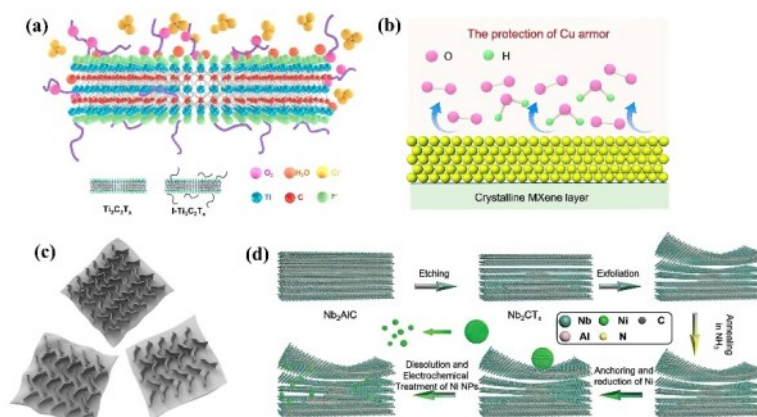


图 11 MXene 的稳定性调控策略示意图(a)咪唑盐修饰抗氧化机理^[68];(b)铜薄膜抗氧化结构^[70];(c)碳包覆示意图^[56];(d) N-Nb₂CT_x层间限域^[71]

Fig. 11 Stability regulation strategies for MXene. (a) Anti-oxidation mechanism via imidazolium salt modification^[68]; (b) Oxidation-resistant structure using a Cu thin film^[70]; (c) Schematic of synthesis and antioxidation protection of carbon-coated MoSe₂/Mo₂CT_x^[56]; (d) Encapsulating Ni nanoparticles into N-Nb₂CT_x interlayers via electrochemical reconstruction to prevent acid corrosion and aggregation^[71]

提高催化活性的策略可能会影响 MXene 的催化稳定性,而增强稳定性的策略又往往抑制了催化效率。更关键的是,目前大量研究停留在对单一策略初始活性的“静态”验证,缺乏对多重协同策略在真实工业工况下的催化性能与稳定性的探究。此外, MXene 基 HER 催化剂大规模工业化生产也面临着一些问题。使用有毒且腐蚀性极强的含氟刻蚀剂仍然是当前合成 MXene 材料的主流方案。使用这种方案带来了巨大的环境污染和安全隐患,严重限制了其工业化量产,还会不可避免地会在材料表面残留大量惰性的-F 端基。为解决这些问题,未来的 MXene 电催化材料研究应聚焦于以下几个维度:

(1)开发绿色无氟合成工艺。鉴于传统含氟催化剂在安全性和环保性上的缺陷,探索环保且安全的无氟刻蚀技术是打破 MXene 量产壁垒的必由之路^[72]。其中路易斯酸熔融盐刻蚀、无氟电化学刻蚀和碱性水热法等新兴工艺不仅安全环保,还能减少材料表面缺陷,极具发展前景^[72-73]。更重要的是,无氟工艺能够从源头上消除电化学惰性“-F”端基的残留,省掉去氟处理的步骤,为直接原位构筑具有高 HER 活性的“-O”或“-OH”端基提供了绝佳契机。

(2)探索多策略协同的综合改性体系。针对单一改性策略难以兼顾高活性与长效稳定性,未来研究应致力于开发微观原子调控与宏观形貌组装相融合的多重协同策略。通过多重机制的优势互补,在最大限度提升本征活性的同时,构筑坚固的抗氧

化与耐腐蚀屏障。结合原位拉曼、原位 X 射线吸收光谱等先进表征技术,动态评估这种多策略协同体系在真实工业级大电流、剧烈析气等极端工况下的催化性能与微观演变机制,从而真正开发出面向实际应用的长效催化剂。

(3)构建数据驱动的精准确理论预测模型。MXene 种类繁多,用传统方法设计和改性效率较低,今后可结合人工智能、机器学习技术,建立精准确理论预测模型,为设计高活性高稳定的催化剂提供准确指导。

综上所述,未来的 MXene 催化剂设计应该以性能提升为核心,以工业化生产为导向,深度融合绿色制备工艺、先进原位表征技术与人工智能辅助设计。相信随着科学的发展和技术的进步,更多的高性能 MXene 催化剂将从实验室走向工业应用,在未来的清洁能源氢能蓝图中发挥重要作用。

参考文献

- [1] Kang Z M, Khan M A, Gong Y M, et al. Recent progress of MXenes and MXene-based nanomaterials for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(10): 6089-6108.
- [2] Bai S S, Yang M Q, Jiang J Z, et al. Recent advances of MXenes as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. npj 2D Materials and Applications, 2021, 5: 78.
- [3] Wei Y, Soomro R A, Xie X Q, et al. Design of efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction based on 2D MXenes[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 55: 244-255.
- [4] Meng L, Yan L K, Viñes F, et al. Effect of terminations on the

- hydrogen evolution reaction mechanism on Ti_3C_2 MXene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, **11**(13): 6886–6900.
- [5] Hanan A, Awan H T A, Bibi F, et al. MXenes and heterostructures-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Recent developments and future outlook[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, **92**: 176–206.
- [6] Guo Y N, Park T, Yi J W, et al. Nanoarchitectonics for transition-metal-sulfide-based electrocatalysts for water splitting[J]. Advanced Materials, 2019, **31**(17): 1807134.
- [7] Liu D, Xu G Y, Yang H, et al. Rational design of transition metal phosphide-based electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(7): 2208358.
- [8] Gao Q S, Zhang W B, Shi Z P, et al. Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2019, **31**(2): 1802880.
- [9] Peng X, Pi C R, Zhang X M, et al. Recent progress of transition metal nitrides for efficient electrocatalytic water splitting[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, **3**(2): 366–381.
- [10] Zhao Y F, Zhang J Q, Guo X, et al. Engineering strategies and active site identification of MXene-based catalysts for electrochemical conversion reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2023, **52**(9): 3215–3264.
- [11] Tsounis C, Kumar P V, Masood H, et al. Advancing MXene electrocatalysts for energy conversion reactions: surface, stoichiometry, and stability[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(4): e202210828.
- [12] Lim K R G, Shekhirev M, Wyatt B C, et al. Fundamentals of MXene synthesis[J]. Nature Synthesis, 2022, **1**(8): 601–614.
- [13] Djire A, Wang X, Xiao C X, et al. Basal plane hydrogen evolution activity from mixed metal nitride MXenes measured by scanning electrochemical microscopy[J]. Advanced Functional Materials, 2020, **30**(47): 2001136.
- [14] Persson P O Å, Rosen J. Current state of the art on tailoring the MXene composition, structure, and surface chemistry[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2019, **23**(6): 100774.
- [15] Mozafari M, Soroush M. Surface functionalization of MXenes[J]. Materials Advances, 2021, **2**(22): 7277–7307.
- [16] Johnson D, Lai H E, Hansen K, et al. Hydrogen evolution reaction mechanism on Ti_3C_2 MXene revealed by *in situ*/operando Raman spectroelectrochemistry[J]. Nanoscale, 2022, **14**(13): 5068–5078.
- [17] Li S, Tuo P, Xie J F, et al. Ultrathin MXene nanosheets with rich fluorine termination groups realizing efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2018, **47**: 512–518.
- [18] Du Y M, Li B, Xu G R, et al. Recent advances in interface engineering strategy for highly-efficient electrocatalytic water splitting[J]. InfoMat, 2023, **5**(1): e12377.
- [19] Zhao Z Q, Murad M, Pei C G, et al. Rational design of heterostructured MXene-based nanomaterials in electrocatalytic water splitting[J]. ChemCatChem, 2025, **17**(1): e202401261.
- [20] Jiang Y N, Sun T, Xie X, 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.
- [21] Tran M H, Schäfer T, Shahraei A, et al. Adding a new member to the MXene family: synthesis, structure, and electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction of $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, **1**(8): 3908–3914.
- [22] Mali K H, Pokar R, Dashora A. Origin of surface reconstruction *via* oxygen termination and improved hydrogen evolution reactions in MXenes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(4): 2859–2874.
- [23] Ali M, Alqahtani S M. Role of defects in graphene-passivated Ti_3C_2 MXene for energy conversion and storage applications: a first-principles study[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, **6**(14): 7535–7544.
- [24] Yang X W, Gao N, Zhou S, et al. MXene nanoribbons as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction with fast kinetics[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, **20**(29): 19390–19397.
- [25] Cao F C, Zhang Y, Wang H Q, et al. Recent advances in oxidation stable chemistry of 2D MXenes[J]. Advanced Materials, 2022, **34**(13): 2107554.
- [26] Ryabicheva M, Zhigalenok Y, Skakov M, et al. MXene-based electrocatalysts for alkaline water electrolysis: a review[J]. Eurasian Chemico-Technological Journal, 2025, **27**(2): 71–88.
- [27] Pranada E, Ngozichukwu B, Yoo R, et al. Hydrogen evolution and oxygen reduction on OH/F-terminated titanium nitride MXene reveal the role of the surface termination group in electrocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(2): 982–991.
- [28] Zhang S J, Zhuo H, Li S Q, et al. Effects of surface functionalization of mxene-based nanocatalysts on hydrogen evolution reaction performance[J]. Catalysis Today, 2021, **368**: 187–195.
- [29] Zou M M, Liu J X, Hu H L, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution performance of two-dimensional Mo_2CT_x MXene materials: a review from preparation to application[J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, **40**(11): 1173.
- [30] Li Y Q, Lan B, Guan B, et al. Molten salt derived Mo_2CT_x MXene with excellent catalytic performance for hydrogen evolution reaction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024, **40**(9): 2306031.
- [31] Rakhi R B, Ahmed B, Hedhili M N, et al. Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications[J]. Chemistry of Materials, 2015, **27**(15): 5314–5323.
- [32] Zhang H Y, Ding H R, Wang W B, et al. Air plasma activation of catalytic sites within MXene nanosheets for oxygen evolution and urea oxidation catalysis[J]. Materials Today Energy, 2024, **44**: 101623.
- [33] Chen X X, Zhai X W, Hou J, et al. Tunable nitrogen-doped delaminated 2D MXene obtained by NH_3/Ar plasma treatment as highly efficient hydrogen and oxygen evolution reaction electrocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **420**: 129832.
- [34] Onyia I C, Ezeonu S O, Bessarabov D, et al. Density functional theory studies of transition metal doped Ti_3N_2 MXene monolayer[J]. Computational Materials Science, 2021, **197**: 110613.
- [35] Bai X, Guan J Q. Applications of MXene-based single-atom catalysts[J]. Small Structures, 2023, **4**(7): 2200354.
- [36] Zhang J Q, Zhao Y F, Guo X, 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.
- [37] Hanan A, Lakhan M N, Solangi M Y, et al. MXene based electrocatalyst: $\text{CoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite for hydrogen evolution

- reaction in alkaline media[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, **24**: 100585.
- [38] Ding B, Ong W J, Jiang J Z, et al. Uncovering the electrochemical mechanisms for hydrogen evolution reaction of heteroatom doped M₂C MXene (M = Ti, Mo)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **500**: 143987.
- [39] Wang C X, Wang X X, Zhang T Y, 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.
- [40] Le T A, Bui Q V, Tran N Q, et al. Synergistic effects of nitrogen doping on MXene for enhancement of hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(19): 16879–16888.
- [41] Peng W, Han J H, Lu Y R, et al. A general strategy for engineering single-metal sites on 3D porous N, P Co-doped Ti₃C₂T_x MXene[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(3): 4116–4125.
- [42] Bat-Erdene M, Batmunkh M, Sainbileg B, et al. Highly dispersed Ru nanoparticles on boron-doped Ti₃C₂T_x (MXene) nanosheets for synergistic enhancement of electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Small*, 2021, **17**(38): 2102218.
- [43] Kuznetsov D A, Chen Z X, Kumar P V, et al. Single site cobalt substitution in 2D molybdenum carbide (MXene) enhances catalytic activity in the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(44): 17809–17816.
- [44] Du C F, Sun X L, Yu H, et al. Synergy of Nb doping and surface alloy enhanced on water – alkali electrocatalytic hydrogen generation performance in Ti-based MXene[J]. *Advanced Science*, 2019, **6**(11): 1900116.
- [45] Sariga, Babu A M, Kumar S V S, et al. New horizons in the synthesis, properties, and applications of MXene quantum dots[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, **10**(5): 2202139.
- [46] Li X S, Liu F, Huang D P, et al. Nonoxidized MXene quantum dots prepared by microexplosion method for cancer catalytic therapy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(24): 2000308.
- [47] Wu Y C, Wei W, Yu R H, et al. Anchoring sub-nanometer Pt clusters on crumpled paper-like MXene enables high hydrogen evolution mass activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(17): 2110910.
- [48] Attanayake N H, Abeyweera S C, Thenuwara A C, et al. Vertically aligned MoS₂ on Ti₃C₂ (MXene) as an improved HER catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(35): 16882–16889.
- [49] Chaudhary K, Basha B, Zulfiqar S, et al. 3D cellular lattice like-Ti₃C₂ MXene based aerogels embedded with metal selenides particles for energy storage and water splitting applications[J]. *Fuel*, 2023, **351**: 128856.
- [50] He H Y, Chen Y X, Yang C Z, et al. Constructing 3D interweaved MXene/graphitic carbon nitride nanosheets/graphene nanoarchitectures for promoted electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **67**: 483–491.
- [51] Jin H, Ruqia B, Park Y, et al. Nanocatalyst design for long-term operation of proton/anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(4): 2003188.
- [52] Wu X, Dhanasekaran T, Han W, et al. Synergistic coupling of heterointerface Ni₂P/Co₂P nanocrystals anchored on MXene nanosheets for high-performance oxygen and hydrogen evolution reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**(38): 19734–19748.
- [53] Hu L, Sun Y Y, Gong S J, et al. Experimental and theoretical investigation on MoS₂/MXene heterostructure as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution in both acidic and alkaline media[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, **44**(19): 7902–7911.
- [54] Nguyen D N, Phu T K C, Kim J, et al. Interfacial strain-modulated nanospherical Ni₂P by heteronuclei-mediated growth on Ti₃C₂T_x MXene for efficient hydrogen evolution[J]. *Small*, 2022, **18**(45): 2204797.
- [55] Rasool F, Pirzada B M, Talib S H, et al. *In situ* growth of interfacially nanoengineered 2D – 2D WS₂/Ti₃C₂T_x MXene for the enhanced performance of hydrogen evolution reactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(11): 14229–14242.
- [56] Tan Y B, Yi M J, Zhu Z Y, et al. Carbon-coated MoSe₂/Mo₂CT_x (MXene) heterostructure for efficient hydrogen evolution[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, **271**: 115239.
- [57] Pang S Y, Io W F, Hao J H. Facile atomic-level tuning of reactive metal – support interactions in the Pt QDs@ HF-free MXene heterostructure for accelerating pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Science*, 2021, **8**(22): 2102207.
- [58] Zhang X, Wan R, Wang Y G, et al. Vertically aligned Pt/MXene/carbon nanotubes aerogels for superior hydrogen evolution reaction[J]. *Materials Today Energy*, 2024, **43**: 101600.
- [59] Ma W S, Fei J S, Wang J C, et al. Coupling of modulating d-band center and optimizing interface electronic structure *via* MXene and bi-metal doping in CoP achieving efficient bifunctional catalytic activity for water splitting[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **351**: 128136.
- [60] Wang R Y, Zhong J P, Li D X, et al. Engineering d-band center of cobalt active sites *via* dual coordination with nitrogen-doped carbon nanotube and Ti₃C₂T_x MXene toward electrocatalytic oxygen reduction for H₂O₂ production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **488**: 150894.
- [61] Li J Y, Hu J, Zhang M K, et al. A fundamental viewpoint on the hydrogen spillover phenomenon of electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**: 3502.
- [62] Liu S D, Xiang Y, Liu J J, et al. Hydrogen spillover in Pt/Ni(OH)₂/Mo₂TiC₂T_x electrocatalyst improves pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **63**: 500–509.
- [63] Liang C H, Zhang Z H, Liu Z, et al. Thermodynamic and microkinetic insights into potential-dependent competition between CO₂ reduction and HER on Mo₂CT_x MXene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **520**: 165927.
- [64] Parker T, Zhang Y, Shevchuk K, et al. *In situ* Raman and Fourier transform infrared spectroscopy studies of MXene – electrolyte interfaces[J]. *ACS Nano*, 2025, **19**(24): 22228–22239.
- [65] Sun Y Y, Lee J, Kwon N H, et al. Enhancing hydrogen evolution reaction activity of palladium catalyst by immobilization on MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(8): 6243–6255.
- [66] Djire A, Zhang H Y, Reinhart B J, et al. Mechanisms of hydrogen evolution reaction in two-dimensional nitride MXenes using *in situ* X-ray absorption spectroelectrochemistry[J]. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(5): 3128–3136.
- [67] Park S, Lee Y L, Yoon Y, et al. Reducing the high hydrogen binding strength of vanadium carbide MXene with atomic Pt confinement for high activity toward HER[J]. *Applied Catalysis B*:

- Environmental, 2022, **304**: 120989.
- [68] Ning Y J, Jian D H, Liu S Q, et al. Designing a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene with long-term antioxidant stability for high-performance anti-corrosion coatings[J]. Carbon, 2023, **202**: 20–30.
- [69] Guo B F, Wang Y J, Cao C F, et al. Large-scale, mechanically robust, solvent-resistant, and antioxidant MXene-based composites for reliable long-term infrared stealth[J]. Advanced Science, 2024, **11**(17): 2309392.
- [70] Qian W, Si Y F, Chen P F, et al. Enhanced oxidation-resistant and conductivity in MXene films with seamless heterostructure[J]. Small, 2024, **20**(49): 2403149.
- [71] Huang J L, Feng M, Peng Y, et al. Encapsulating Ni nanoparticles into interlayers of nitrogen-doped Nb_2CT_x MXene to boost hydrogen evolution reaction in acid[J]. Small, 2023, **19**(8): 2206098.
- [72] Peng M J, Cui Z J, Peng W C, et al. Advances in fluorine-free MXene for electrochemical energy storage[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, **271**: 287–306.
- [73] Kumar S. Fluorine-free MXenes: recent advances, synthesis strategies, and mechanisms[J]. Small, 2024, **20**(16): 2308225.