

电催化析氢二维 Mo_2CT_x MXene 材料 研究进展：从制备到应用

邹敏敏, 刘敬欣, 胡浩琳, 曾冬梅, 张 婷, 张 优

(北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617)

摘 要: MXenes 作为一种新兴的二维(2D)层状材料, 具有电子电导率高、比表面积大、亲水性良好以及表面基团可控等优点, 在能源、催化、防腐和电磁屏蔽等领域展现出广阔的应用前景。其中, Mo_2CT_x MXene 因其优异的电催化析氢活性而备受关注。本文旨在系统梳理 Mo_2CT_x MXene 的制备及其在电催化析氢领域的研究现状, 为该体系进一步深入研究提供全面且清晰的参考框架。本文全面综述了近年来 Mo_2CT_x MXene 的制备方法及其分层技术; 归纳了 Mo_2CT_x MXene 作为析氢反应(HER)电催化剂的研究进展; 从末端修饰、元素掺杂以及杂化复合等角度深入探讨了 Mo_2CT_x MXene HER 催化性能的优化策略; 最后对 Mo_2CT_x MXene 及其复合材料在电催化析氢领域的发展进行了展望。尽管 Mo_2CT_x MXene 的研究成果颇丰, 但其制备工艺的绿色化与规模化不足, 导致生产成本居高不下。此外, 催化机理研究滞后也制约了理性设计策略的开发。未来需着力开发绿色无氟制备工艺, 促进材料规模化生产, 持续提升催化活性并增强催化剂稳定性, 加快催化机理的探究, 以推动 Mo_2CT_x 及其复合材料在电催化析氢领域的应用进程。

关 键 词: MXene; Mo_2CT_x ; 电催化析氢; 综述

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1173-15

Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Two-dimensional Mo_2CT_x MXene Materials: A Review from Preparation to Application

ZOU Minmin, LIU Jingxin, HU Haolin, ZENG Dongmei, ZHANG Ting, ZHANG You

(School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: MXenes, an emerging family of two-dimensional (2D) materials with high electronic conductivity, large specific surface area, good hydrophilicity, and regulable surface functional groups, have shown broad application potential across the domains of energy, catalysis, corrosion prevention, and electromagnetic shielding. Among numerous MXenes, Mo_2CT_x MXene has attracted much attention due to its excellent electrocatalytic hydrogen evolution activity. This paper aims to systematically review its preparation and current research status in the field of electrocatalytic hydrogen evolution, providing a comprehensive and clear reference framework for further in-depth study. The synthesis methodologies and exfoliation techniques in recent years are comprehensively reviewed, the important role as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER) is summarized, and the optimization strategies for improving catalytic performance of HER are addressed from perspectives of terminated group

收稿日期: 2025-01-15; 收到修改稿日期: 2025-04-19; 网络出版日期: 2025-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(52471065); 大学生科研训练计划(2024J00145)

National Natural Science Foundation of China (52471065); Undergraduate Research and Training Program (2024J00145)

作者简介: 邹敏敏(1985-), 女, 讲师. E-mail: zouminmin@bipt.edu.cn

ZOU Minmin (1985-), female, lecturer. E-mail: zouminmin@bipt.edu.cn

modification, elemental doping, and hybridization. Finally, a prospective outlook regarding Mo_2CT_x MXene-based composites in the realm of electrocatalytic hydrogen evolution is presented. Despite significant research advancements on Mo_2CT_x MXene, the absence of eco-friendly and scalable preparation methodologies remains a critical challenge, contributing to elevated production costs. Additionally, the delayed progress in catalytic mechanism investigations hinders the formulation of rational design strategies. Henceforth, efforts should focus on developing green, fluorine-free synthetic approaches to facilitate large-scale material production, concurrently enhancing catalytic activity and catalyst stability, and accelerating the exploration of catalytic mechanisms. These endeavors are critical to advancing the practical application of Mo_2CT_x and its composite materials in the field of electrocatalytic hydrogen evolution.

Key words: MXene; Mo_2CT_x ; electrocatalytic hydrogen evolution; review

面对持续增长的能源需求和日益枯竭的化石燃料之间的矛盾,可再生能源成为未来能源发展的主要方向。氢能作为极具潜力的清洁能源之一,拥有极高的能量密度,约为汽油的 3 倍、焦炭的 4.5 倍。氢气燃烧后产物仅为水,对环境无任何污染,用氢能替代化石燃料能显著降低温室效应。在全球“碳达峰”“碳中和”的发展背景下,各国都在大力发展氢能技术。目前工业化制氢的方法主要有蒸气重整法、水煤气法以及电解水制氢。其中,前两种方法依赖化石燃料的重整和气化,会加速消耗传统能源和排放二氧化碳等温室气体。电解水制氢技术则是合理利用太阳能、风能等可再生能源,实现电能-氢能相互转化的有效途径,有望从根本上解决能源短缺及环境污染问题。

电解水制氢是一种通过分解水来产生氢气的绿色、简单的方法,目前制约电解水制氢发展的瓶颈在于缺乏低成本、高效率的 HER 催化剂。Pt、Ru 等贵金属催化剂凭借其优异的动力学性能以及出色的稳定性,长期以来得到广泛应用。然而,高昂的价格与极低的自然丰度,成为阻碍其大规模商业应用的主要瓶颈。鉴于此,科研工作者持续致力于开发非贵金属基的低成本电催化剂,涵盖过渡金属磷化物、氮化物、硫化物、氧化物,以及非金属催化剂等。尽管取得了一些进展,但这些替代催化剂仍普遍存在诸如电子导电性欠佳、稳定性不足等问题,亟待进一步解决。

MXenes 是一类新兴的二维过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物的总称^[1],被视为极具潜力的 HER 电催化剂^[2]。MXenes 的通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ^[3],其中 M 为早期过渡金属元素,如 Ti、V、Mo、Cr、Zr 等元素, X 为 C 或 N 元素, T_x 代表表面终止基团(-F、-O、-OH 等)^[4-6], $n=1、2、3$ 或 4。MXenes 通常通过选择性刻蚀母相 MAX 中的 A 原子层获得^[7-8],其

中 A 为 IIIA 或 IVA 元素(Al、Ga、Si 等)。

MXenes 材料之所以受到电催化析氢研究工作者的青睐,主要归因于以下优点: 1) 优异的金属导电性,有助于 HER 过程中实现更快的载流子转移; 2) 良好的亲水性,确保其能够与水分子充分接触; 3) 较大的比表面积,为 HER 提供更大的反应界面,增加暴露的活性位点,同时能够负载更多的客体金属纳米颗粒; 4) 具有比传统的 Pt/C 催化剂更高的稳定性,不存在 Pt/C 催化剂中碳载体腐蚀及贵金属颗粒团聚的问题。

相较于当前研究最广泛的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[9-10], Mo_2CT_x 的制备难度更大,制备周期更长。Mo 基 MAX 相的 M-A 键键能比 Ti 基 MAX 前驱体的 M-A 键更强,使得 Mo 基 MAX 相的刻蚀难度显著增大^[11]。目前, Mo_2CT_x 的制备以氢氟酸(HF)刻蚀为主^[12],且刻蚀时间相对较长,工艺复杂。为避免 HF 的强腐蚀性带来的风险,后续研究者逐渐采用氟化物+盐酸(HCl)来代替 HF,且所制备的 Mo_2CT_x 缺陷更少^[13]。随着对 MXenes 研究的深入,一系列更安全、更环保的制备方法相继出现。

尽管 Mo_2CT_x 的合成存在一定难度,但它在电催化领域显示出巨大的潜力,也因此吸引了越来越多研究者的关注。Seh 等^[14]通过实验和理论研究,评估和筛选具有高 HER 活性的 MXenes 材料。氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H})是 HER 性能评价的关键指标之一。理想的 HER 电催化剂应使 ΔG_{H} 接近零,此时催化剂在吸附和脱附氢原子之间达到平衡^[15-17]。理论计算表明, Mo_2CT_x 的 ΔG_{H} 接近于零(分别为 0.048^[14]和 0.05 eV^[18]),而 Ti_2CT_x 的 ΔG_{H} 为 0.358 eV。同时,密度泛函理论(DFT)计算得到的 HER 火山图显示, Mo_2CT_x 位于火山图的顶端位置^[14],充分表明它是 HER 催化剂的理想候选材料。为了最大程度地发挥 Mo_2CT_x 在电催化领域的优势,研究者们采

用末端修饰^[19-20]、元素掺杂^[21-22]或与其他催化剂复合^[23-24]来提高其催化性能, 以期取代传统的贵金属催化剂。

在评估 MXenes 用于实际电催化反应中的适用性时, 稳定性是一项不可或缺的关键指标。研究表明, MXenes 在暴露于空气或水环境中时, 展现出相对较高的氧化倾向^[25-26]。例如, 在水溶液环境下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 会发生氧化反应, 生成 TiO_2 、无定形碳以及诸如 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 HF 等气态产物^[27-28]。热分析结果表明, 相较于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Mo_2CT_x 具备更出色的抗氧化能力^[29-31]。 Mo_2CT_x 的抗氧化性能良好, 使其在电催化析氢循环测试过程中能够维持稳定的性能表现, 这对于其在 HER 领域的实际应用具有显著的推动作用。

当前, MXenes 在电催化析氢领域的应用已涌现出若干研究工作^[32-33], 然而聚焦于 Mo_2CT_x 电催化析氢的综述却屈指可数。鉴于此, 对 Mo_2CT_x 在电催化析氢领域的研究工作进行全面且系统的总结显得尤为必要。本文系统综述了近年来 Mo_2CT_x 的制备方法及其在电催化析氢领域的研究进展, 重点阐述了 Mo_2CT_x 及其复合材料在析氢领域的相关研究成果, 并展望了其未来的发展前景, 为 Mo_2CT_x 后续研究奠定了坚实基础。

1 Mo_2CT_x 的制备

Mo_2CT_x 的制备方法主要分为以刻蚀为代表的“自上而下”法和以化学气相沉积(CVD)为代表的“自下而上”法。刻蚀法制备的 Mo_2CT_x 通常为多层结构, 为了进一步增大材料比表面积, 增加活性位点的数量, 研究者通过在 Mo_2CT_x 层间引入有机分子、有机/无机阳离子, 并结合超声处理即可实现分层, 制备少层或单层 Mo_2CT_x 。而在“自下而上”的制备体系中, CVD 具有能够精确控制薄膜生长过程、制备的薄膜质量高等优点。此外, 原位化学转化法通过特定的化学反应路径, 实现原子或分子的逐步组装, 从而构建出目标 Mo_2CT_x 材料。图 1 汇总了 Mo_2CT_x 的主要合成技术。

1.1 “自上而下”法

目前, 绝大多数 Mo_2CT_x 是通过对 MAX 相 ($\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 、 Mo_3AlC_2 、 Mo_2SnC 等)的选择性刻蚀制备而成。随着研究的不断深入, Mo_2CT_x 的刻蚀技术在 HF 刻蚀^[34]和 $\text{LiF}+\text{HCl}$ 刻蚀^[35]的基础上持续创新发展, 逐渐涌现出多种新型刻蚀方法, 例如水热辅助 HF 刻蚀^[35]、水热辅助氟化物+HCl 刻蚀^[31]、紫外

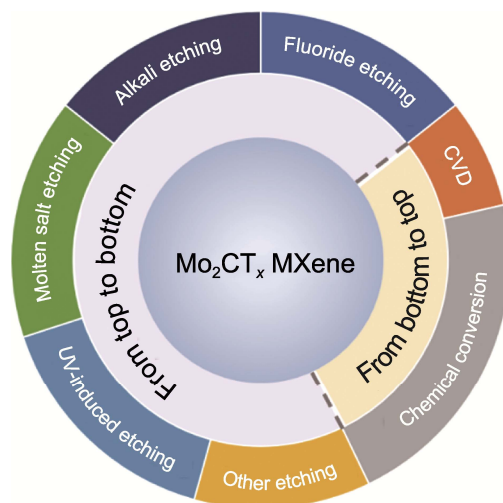


图 1 Mo_2CT_x 的主要合成技术

Fig. 1 Main synthesis techniques of Mo_2CT_x

诱导刻蚀^[36-37]、碱刻蚀^[38]、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 刻蚀^[39]、KCl 盐模板刻蚀^[40]、HBr 刻蚀^[41]以及熔融盐刻蚀^[11]等。这些新方法在刻蚀效率、产物质量、环境友好性等方面各有特点, 极大地丰富了 Mo_2CT_x 的制备手段。为了直观地比较不同刻蚀方法的差异, 表 1^[11, 31, 34-44]详细列出了采用不同刻蚀方法制备 Mo_2CT_x 所涉及的关键实验参数, 包括前驱体材料、刻蚀剂种类、刻蚀温度、刻蚀时间等, 为后续研究人员选择合适的制备工艺提供了重要参考依据。

1.1.1 氟化物刻蚀

目前氟化物刻蚀主要分为两类: 一类是用浓 HF 直接刻蚀; 另一类是利用氟化物与 HCl 原位反应产生 HF 进行刻蚀, 其中常用的氟化物包括 LiF、NaF 和 KF 等。含氟刻蚀剂的种类、刻蚀的时间和温度对 Mo_2CT_x 的产率和质量影响显著。

在早期制备 Mo_2CT_x 的研究中, HF 是最为常用的刻蚀剂。2015 年, Meshkian 等^[34]将 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 薄膜在 50 °C 的浓 HF 中浸泡 3 h, 成功制备出 Mo_2CT_x 。通过 X 射线衍射(XRD)图谱(图 2(a))以及透射电子显微镜(TEM)照片(图 2(b, c)), 从实验角度首次证实了 2D 层状 Mo_2CT_x 的成功制备。随后, Halim 等^[35]在 55 °C 下对 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 粉末进行了长达 6.6 d 的刻蚀, 最终得到了 Mo_2CT_x 。然而, 刻蚀产物中仍残留有未完全转化的 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 。为了克服这一问题, Deeva 等^[42]改进了制备方法, 采用水热反应釜, 以 HF 为刻蚀剂, 在 140 °C 的条件下磁力搅拌反应 4 d, 成功制备出了高纯度的 Mo_2CT_x 。除了 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 外, 其他前驱体 MAX 相材料也逐渐应用于制备 Mo_2CT_x 。例如, Lv 等^[43]以 Mo_2SnC 粉末为原料, 利用 HF 刻蚀去除 Sn 层得到 Mo_2CT_x 。

表 1 不同刻蚀方法制备 Mo₂CT_x 的实验参数^[11, 31, 34-44]

Table 1 Experimental parameters of Mo₂CT_x prepared by different etching methods^[11, 31, 34-44]

Method	MAX	Etching solution	Temperature/℃	Time/h	Ref.
Fluoride etching	Mo ₂ Ga ₂ C	50% HF	50	3	[34]
		LiF+HCl	35	384	[35]
		HF	55	158.4	[35]
		LiF+HCl, NaF+HCl, KF+HCl & NH ₄ F+HCl	140	24	[31]
		48% HF	140	96	[42]
Alkali etching	Mo ₂ SnC	HF	60	72	[43]
	Mo ₃ AlC ₂	NaOH+Na ₂ S	220	2	[38]
	Mo ₂ Ga ₂ C	20 mol/L NaOH	180	24	[44]
Molten salt etching	Mo ₂ Ga ₂ C	NaCl, KCl & CuCl ₂	600	0.5	[11]
	Mo inks	KCl salt template	900	3	[40]
UV induced etching	Mo ₂ Ga ₂ C	UV+H ₂ PO ₄	RT	3-5	[36]
	Mo-In-C	85% H ₃ PO ₄ +UV	RT	3-5	[37]
Other etching	Mo ₂ Ga ₂ C	CTAB+HCl	160	24	[39]
		HBr	220	72	[41]
		LiBr+HBr, NaBr+HBr & NH ₄ Br+HBr	180	24	[41]

RT: room temperature

考虑到浓 HF 对人体和环境的危害, 近年来, 研究人员致力于开发替代性刻蚀方法, 其中氟化物+HCl 的刻蚀体系逐渐成为研究热点。Halim 等^[35]报道了使用 LiF+HCl 刻蚀剂合成 Mo₂CT_x 的方法。然而, 该方法存在一个显著弊端, 即所需刻蚀时间极长, 长达 16 d。此外, 该研究还揭示了 Mo₂CT_x 产率和质量之间存在难以调和的矛盾。例如, 长时间 (16 d) 刻蚀制备出的 Mo₂CT_x 薄片虽产量较高, 但存在针孔和缺陷。当刻蚀时间缩短至 6 d 时, 虽然能得到几乎没有缺陷的高质量薄片, 但产率却大大降低。基于上述矛盾, 水热辅助刻蚀应运而生, 它能够大幅度缩短刻蚀时间, 获得高产率且高质量的 Mo₂CT_x。Guo 等^[31]在水热条件下使用不同氟化物和 HCl 作为刻蚀剂, 仅在 24 h 内便制备出 Mo₂CT_x。研究进一步表明, 刻蚀温度和氟化物的种类相关, 与 LiF+HCl、NaF+HCl 和 KF+HCl 等刻蚀体系相比, NH₄F+HCl 体系所需的刻蚀温度最低, 仅为 140 ℃。分析认为, NH₄⁺ 离子形成的水合阳离子 [NH₄(H₂O)_x]⁺ 半径最小, 更易于进入 Mo₂Ga₂C 的层间间隙, 因此该体系的刻蚀温度最低。

尽管通过氟化物刻蚀工艺成功制备出 Mo₂CT_x, 但该方法存在诸多亟待解决的问题。一方面, 所制备的纳米片存在较高的缺陷浓度, 在一定程度上影响了材料的 HER 性能。另一方面, 使用 HF 所带来的安全隐患及对环境的危害不容忽视。此外, 刻蚀产物表面的 -F 基团会对 Mo₂CT_x 的催化性能产生负面影响。因此, 开发新型无 HF 刻蚀方法显得尤为重要。

1.1.2 碱刻蚀

碱刻蚀作为一种无氟制备 MXenes 的策略, 近年来受到了广泛关注。从化学反应原理来看, 碱与 MAX 中的两性元素 (如 Al、Zn、Be、Ga 等) 具有良好的反应活性。因此, 从理论层面分析, 碱是含两性元素的 MAX 材料的理想刻蚀剂。此前, 研究人员已成功将碱刻蚀技术应用于 Ti₃C₂T_x 的制备中^[45-46]。目前, 碱刻蚀技术也成功延伸至 Mo 基 MAX 材料的刻蚀。Unnikrishnan 等^[38]以 NaOH-Na₂S 为刻蚀剂, 采用微波辅助水热法, 制备出 Mo₂CT_x。Guo 等^[44]则系统研究了不同碱溶液 (NaOH、LiOH、KOH) 的水热刻蚀工艺。结果显示, 只有使用 NaOH 作为刻蚀剂时, 能够成功合成 Mo₂CT_x。这是因为相较于 LiOH 和 KOH, Ga 与 NaOH 之间的反应更易于发生。此外, 研究还发现, NaOH 浓度、反应温度以及反应时间等因素, 对 Mo₂CT_x 的纯度有着显著影响。通过优化实验条件, 研究人员发现, 采用 20 mol/L NaOH 溶液, 在 180 ℃ 水热刻蚀 24 h, 能够合成出高纯度的 Mo₂CT_x。

1.1.3 熔盐刻蚀

路易斯酸熔盐刻蚀法为 Mo₂CT_x 的制备提供了一种绿色且切实可行的方法。该方法制备的 Mo₂CT_x 具有横向尺寸大、质量高、缺陷浓度低等特点。在路易斯酸熔盐体系中, MAX 的反应机制与在 HF 中的反应机制存在一定的相似性, 具体表现为 MAX 中的 A 元素会被后过渡金属卤化物所取代^[47]。Wu 等^[40]报道了一种以熔盐作为辅助模板直接合成厚

度范围在 0.36 nm(单层)至 4.55 nm(10 层)之间(图 2(d)), 且缺陷较少的 Mo_2CT_x 薄片的方法。其 HER 活性与纳米片的厚度呈现明确的反比关系(图 2(e))。Li 等^[11]发现在 600 °C 仅需 30 min 就能完全刻蚀 Ga 层, 得到纯度较高的 Mo_2CT_x 。Wang 等^[48]开发了一种超快低温熔盐(LTMS)刻蚀方法, 使用 NH_4HF_2 作为刻蚀剂, 在 130 °C 刻蚀 5 min, 即可大规模合成 MXenes。该方法有效解决了常规熔盐刻蚀温度高、能耗大的问题。

1.1.4 紫外诱导刻蚀

研究表明, $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 是一种颇具潜力的紫外吸收材料, 在红外到紫外波段展现出较高的吸收率^[49]。 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 出色的紫外响应能够有效促进 MAX 中双层 Ga 原子的剥离, 使得紫外诱导刻蚀成为可能。Mei 等^[36]在紫外光辐射的作用下, 将样品置于比含氟试剂更温和的磷酸(H_3PO_4)溶液中, 磁力搅拌 3~5 h, 在室温(RT)下制备出无氟介孔的 Mo_2CT_x 。该方法不仅避免了含氟试剂带来的诸多问题, 还在较为温和的条件下实现了材料的制备。此外, Thomas 等^[37]使用磷酸加紫外辅助刻蚀的方法, 以非 MAX 相 Mo-In-C 为原料成功合成了 Mo_2CT_x 。尽管紫外诱导刻蚀技术已成功应用于 Mo_2CT_x 的制备, 但其应用范围局限于对紫外线响应较高的材料体系。在拓展至其他 MXenes 材料的制备研究中, 该技术的

相关报道极为匮乏, 工艺重复性也缺乏充分验证。此外, 当前对于紫外诱导刻蚀技术的作用机制认识尚浅, 诸多关键环节和内在规律尚未明晰, 亟待开展系统深入的研究工作。

1.1.5 其他刻蚀

除了碱刻蚀、熔盐刻蚀和紫外诱导刻蚀, 研究者们还陆续开发了其他类型的无氟刻蚀剂。Jin 等^[39]提出了以 CTAB+HCl 作为刻蚀剂, 直接合成具有大层间距 Mo_2CT_x 的方法, 如图 2(f)所示。首先, 将 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 粉末在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中进行水解预处理, 有效细化了 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 颗粒。随后, 采用 CTAB+HCl 进行选择刻蚀, 并使 CTA^+ 在刻蚀过程中原位嵌入到 Mo_2CT_x 层间, 从而制备出大层间距的 Mo_2CT_x 。Wang 等^[41]使用纯 HBr、LiBr+HBr、NaBr+HBr 或 $\text{NH}_4\text{Br}+\text{HBr}$ 溶液作为刻蚀剂, 均成功制备出 Mo_2CT_x 。研究表明, 采用上述刻蚀剂制备的 Mo_2CT_x 具有更大的层间距和更多的活性位点。

综上所述, 刻蚀剂种类和刻蚀条件会显著影响纳米片的缺陷率、尺寸大小、比表面积、表面性质以及产率。迄今为止, 氟化物刻蚀依然是 Mo_2CT_x 最主要的制备方法。然而, 该方法存在不容忽视的安全隐患, 且所制备的纳米片存在缺陷浓度高、横向尺寸小等问题。与之相比, 熔盐法能有效克服氟化物刻蚀的弊端, 制备出片层薄、缺陷少且纯度高

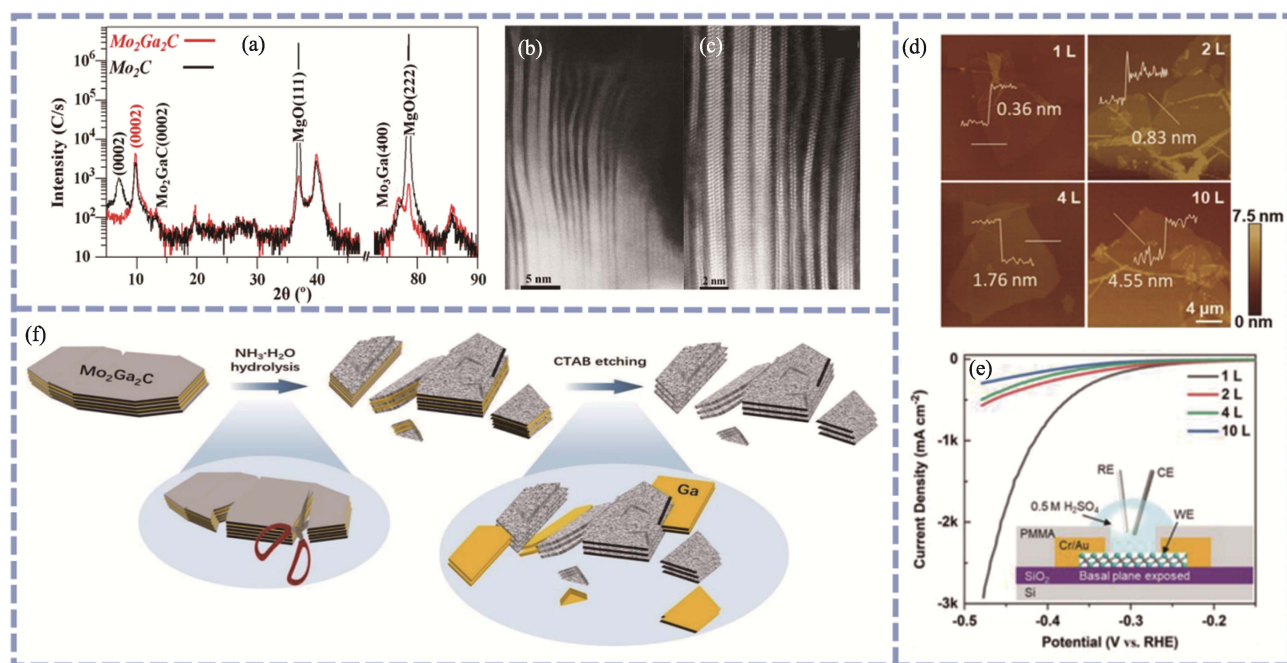


图 2 “自上而下”法制备 Mo_2CT_x ^[34, 39-40]

Fig. 2 Preparation of Mo_2CT_x by the top-down method^[34, 39-40]

(a) XRD patterns and (b, c) TEM images of Mo_2C prepared by HF etching^[34]; (d) Representative AFM images of 2D Mo_2C flakes of different thicknesses^[40]; (e) Polarization curves obtained from 2D Mo_2C microcell devices with flake thickness from 10 layers down to monolayer^[40]; (f) Schematic diagram of the preparation of Mo_2C MXene by CTAB etching^[39]

的 Mo_2CT_x 。碱刻蚀、紫外诱导刻蚀以及其他无氟刻蚀方法则能制备出不含 $-\text{F}$ 官能团的 Mo_2CT_x , 这对优化其 HER 性能具有积极意义; 若结合水热辅助技术, 还能够进一步缩短制备时间。然而, 目前针对无氟刻蚀的研究相对较少, 仍有待深入探索。

1.2 “自下而上”法

制备无官能团且低缺陷的高质量 Mo_2C 纳米片, 对于深入探究二维 Mo_2C 的本征物理化学性质具有至关重要的意义。然而, 采用湿法刻蚀制备的 Mo_2CT_x , 其表面往往带有 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{Cl}$ 等表面终止基团, 不可避免地存在不同程度的缺陷, 并且其横向尺寸通常难以超过 $10\ \mu\text{m}$, 这在一定程度上限制了对 Mo_2C 本征性质的研究。“自下而上”法不依赖于溶液或熔盐体系, 为直接合成无官能团、高质量且大尺寸的 Mo_2C 提供了有效途径。

在“自下而上”法中, CVD 是制备 Mo_2C 最常用的技术手段。研究者通常以 Mo 箔作为基板, 以贵金属/过渡金属(如 Au , Cu)作为催化剂, 并以小分子烷烃(如 CH_4)作为碳源, 制备 Mo_2C 晶体, 典型工艺流程如图 3(a)所示^[50]。研究者系统探究了 CVD 工艺参数(Cu/Mo 比例^[51]、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ 流速^[51]、沉积时间^[52]等)对 Mo_2C 薄片的横向尺寸、厚度、形状的影响。研究表明, CVD 法具有快速制备大尺寸 Mo_2C

薄膜的潜力, 且 $2\text{D Mo}_2\text{C}$ 晶体的横向尺寸和厚度可以通过改变实验条件轻松调整。Xu 等^[53]在 $1090\ ^\circ\text{C}$ 下, 短短 $5\ \text{min}$ 就生长出 $10\ \mu\text{m}$ 大小的超薄 Mo_2C , 其厚度仅为 $3\sim 20\ \text{nm}$, 典型光学图像如图 3(b, c)所示。Geng 等^[50]和 Sun 等^[54]同样采用 CVD 法, 分别生长出高质量的 Mo_2C 薄膜和 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{石墨烯}(\text{G})$ 复合薄膜。研究表明, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{G}$ 复合薄膜($236\ \text{mV}@10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $73\ \text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)相较于 Mo_2C 薄膜($320\ \text{mV}@10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $76\ \text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)显示出更低的析氢过电位和更小的 Tafel 斜率^[50], 如图 3(d, e)所示。

除了 CVD 技术, 化学转化和等离子体增强脉冲激光沉积(PEPLD)也可以自下而上地制备 Mo_2C 。Jeon 等^[55]报道了一种在 CH_4 和 H_2 气氛下, 以 MoS_2 为前体, 通过化学转化外延合成 Mo_2C 的方法。转化过程从 MoS_2 的边缘开始, 经过加氢、脱硫和碳化等一系列复杂的化学反应, 最终得到 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoS}_2$ 异质结构。图 3(f, g)分别为转变过程中及转变完成后材料的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片。Zhang 等^[56]采用 PEPLD 技术, 在蓝宝石衬底上合成了大面积超薄 Mo_2C 薄膜。

当前“自下而上”法在制备无官能团、大尺寸、低缺陷的 Mo_2C 薄膜方面已崭露头角。然而, 该方法在实际应用过程中仍然面临诸多挑战。以 CVD

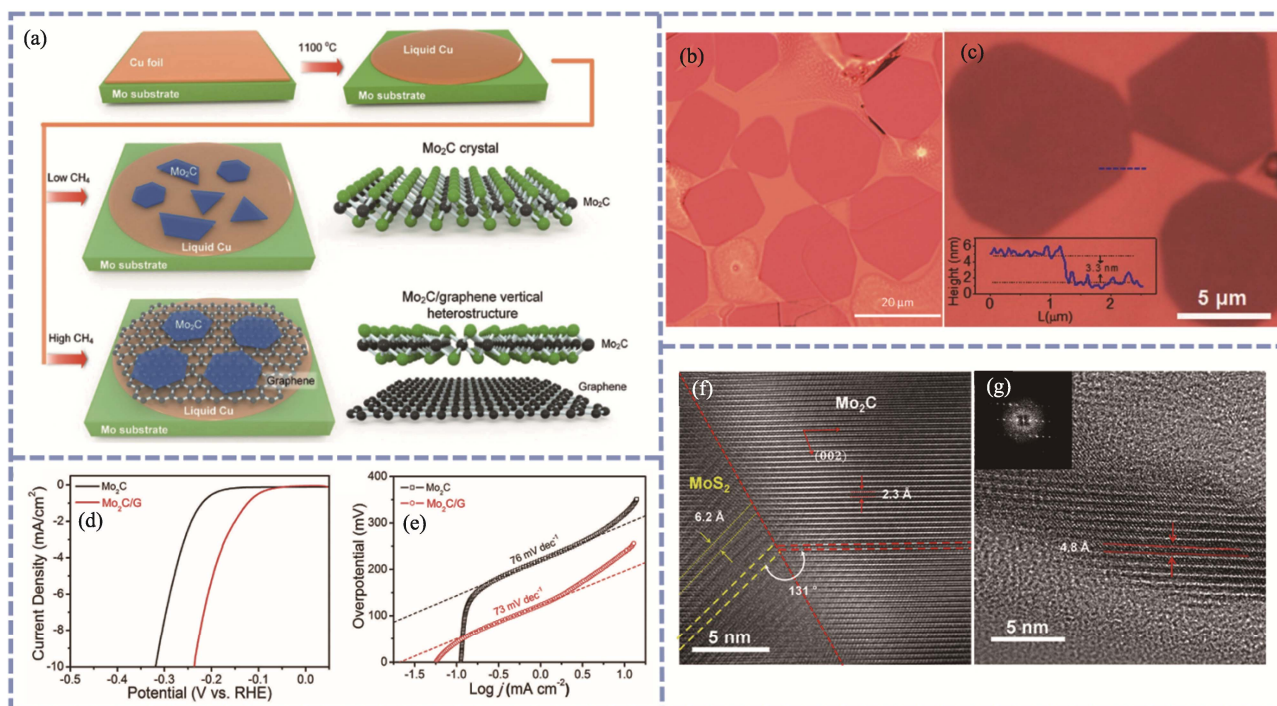


图 3 “自下而上”法制备 Mo_2CT_x ^[50, 53, 55]

Fig. 3 Preparation of Mo_2CT_x by the bottom-up method^[50, 53, 55]

(a) Synthesis of Mo_2C by CVD^[50]; (b) Optical microscopy image of Mo_2C ^[53]; (c) Optical microscopy images of 2D ultrathin $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ crystals with a uniform thickness of $\sim 3\ \text{nm}$ ^[53]; (d) LSV curves and (e) Tafel plots of $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{G}$ ^[50]; (f, g) Cross-sectional HRTEM images of (f) $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoS}_2$ junction and (g) fully converted Mo_2C ^[55]

技术为例, 在其反应过程中, 催化剂种类和反应温度对 Mo_2C 薄膜的质量、微观结构、尺寸大小和厚度的均匀性有显著影响, 因此需要精确把控。

1.3 Mo_2CT_x 的分层

湿法刻蚀所得到的通常是松散堆叠的多层 Mo_2CT_x 纳米片, 层间由分子间作用力连接。为了进一步提升材料的性能, 科研人员通过插层并结合超声剥离技术, 成功制备出少层或单层 Mo_2CT_x 。经过分层处理后的 Mo_2CT_x , 比表面积显著增大, 暴露出更多活性位点, 使其 HER 活性显著增强^[57]。图 4 展示了传统湿法刻蚀工艺经由 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 制备单层 Mo_2CT_x 的过程。

在 MXenes 层间引入有机分子或者有机/无机阳离子是扩大层间距的常用方法。目前, 四甲基氢氧化铵(TMAOH)和四丁基氢氧化铵(TBAOH)已成功用于 Mo_2CT_x 的插层和剥离^[23]。Feng 等^[58]将 Mo_2CT_x 分散在 TBAOH 溶液中, 在室温下搅拌 18 h, 制备了单层或少层 Mo_2CT_x 纳米薄片。Choi 等^[59]对经 TMAOH 插层处理的 Mo_2CT_x 溶液进行超声和离心, 即可得到单层或少层 Mo_2CT_x 纳米片。

除了在刻蚀后引入有机/无机阳离子, 还可以在刻蚀过程中直接完成插层处理。例如, Jin 等^[39]将 CTAB 溶于稀 HCl 中, 对 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 进行刻蚀, 在此过程中 CTA^+ 离子原位嵌入 Mo_2CT_x 中。Feng 等^[58]以 $\text{LiF}+\text{HCl}$ 为刻蚀剂, 使 Li^+ 进入 Mo_2CT_x 层间, 仅超声处理即可得到单层或少层 Mo_2CT_x 纳米片。Li 等^[60]以 $\text{NH}_4\text{F}+\text{HCl}$ 为刻蚀剂, 使 NH_4^+ 离子插入 Mo_2CT_x 层间, 再结合超声处理, 顺利实现了 Mo_2CT_x 的分层。

2 Mo_2CT_x 电催化析氢性能

2016 年, Mo_2CT_x 初次登上电催化剂的舞台, Seh 等^[14]通过理论计算结合实验研究, 有力地证实了 Mo_2CT_x 具有优异的 HER 活性。在 0.5 mol/L H_2SO_4

电解液中, Mo_2CT_x 的析氢过电位为 283 mV@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相较于 Ti_2CT_x (609 mV@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 展现出明显优势。此后, 许多研究者针对 Mo_2CT_x 的电催化析氢性能进行了深入探究。研究发现, 不同制备方法所得到的 Mo_2CT_x 呈现出差异化的 HER 性能。近年来, 研究者们通过末端修饰、非金属/金属元素掺杂、与其他催化剂杂化等方法, 优化 Mo_2CT_x 的 HER 电催化性能, 并取得了一系列成果。表 2^[14, 20-21, 23-24, 38, 61-73]归纳了近年来 Mo_2CT_x 及其复合材料在电催化析氢领域的相关研究进展。

2.1 末端修饰

众所周知, 末端修饰能够优化 MXenes 材料的电子结构, 并从本质上提升其 HER 活性。近年来, 在实验和理论上都证实了末端修饰对于 MXenes HER 性能的调控效果。2016 年, Pan 等^[22]基于 DFT 计算, 系统研究了 MXenes(Mo_2X 和 W_2X , $\text{X}=\text{C}$ 和 N)的 HER 性能。通过系统分析具有不同 H 吸附构型的纯 M_2X 和功能性 M_2X 的 HER 活性, 发现 MXenes 的 HER 活性在很大程度上取决于其元素组成、氢吸附构型和表面功能化。研究表明氧功能化可以显著提高 Mo_2X 的 HER 活性, 并使其过电位趋近于零。Ling 等^[16]采用第一性原理研究了 10 种单金属碳化物以及 7 种双金属碳化物的催化活性。研究发现, ΔG_{H} 较负的材料, 如 Cr_2CO_2 、 V_2CO_2 和 Mo_2CO_2 , 在较高的氢覆盖率下, 将会成为高活性的 HER 催化剂。Handoko 等^[20]采用实验研究和理论计算相结合的方法, 探究了末端官能团(T_x)对 5 种不同 MXenes 的 HER 活性的影响机制。研究发现, 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基面上 $-\text{F}$ 覆盖率高时, 其 HER 活性相对较低。同时, 研究者可控地制备了具有极低 $-\text{F}$ 覆盖率的 Mo_2CT_x , 在酸性电解质中, 析氢过电位仅为 189 mV@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外, Li 等^[19]专门针对 Mo_2CT_x 表面多元功能化进行了理论研究, 设计了多种不同比例的二元(F/O)和三元(F/O/OH)功能化的 Mo_2CT_x 。研究表明, 在二元 O/F 共功能化

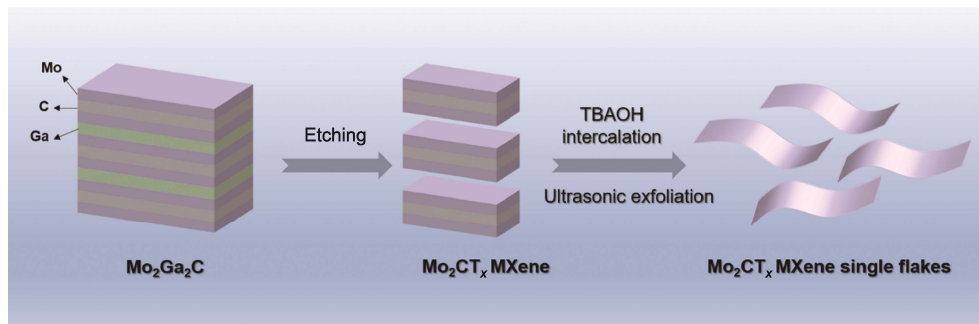


图 4 Mo_2CT_x 刻蚀、插层和剥离过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of etching, intercalation and exfoliation processes of Mo_2CT_x

表 2 Mo₂CT_x 及其复合材料的电催化析氢性能^[14, 20-21, 23-24, 38, 61-73]

Table 2 Electrocatalytic hydrogen evolution performance of Mo₂CT_x and its composites^[14, 20-21, 23-24, 38, 61-73]

Electrocatalyst	Electrolyte	Overpotential@ 10 mA·cm ⁻² /mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Ref.
Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	283	—	[14]
Mo ₂ CT _x -F	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	189	75	[20]
P-Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	186	—	[21]
N-Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	191	88	[61]
Ru/Mo ₂ CT _x	1 mol/L PBS	73	57	[62]
Co-MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	112	82	[63]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	176	—	[23]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	110±7	65	[38]
Mo ₂ CT _x /2H-MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	119	60	[64]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	150	70	[65]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	243	81	[66]
MoSe ₂ /Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	108.3	70.7	[24]
Pt/NBF-ReS ₂ /Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	29	24	[67]
	1 mol/L KOH	37	36	[67]
NBF-CoSe/Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	70	30	[68]
	1 mol/L KOH	81	29	[68]
Ru/NBF-NiSe ₂ /Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	30	25	[69]
	1 mol/L KOH	39	29	[69]
NiS/Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	157	77	[70]
CoP/Mo ₂ CT _x	1 mol/L KOH	78	66	[71]
NBF-BiOBr/Bi ₂ Se ₃ /Mo ₂ CT _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	109	36	[72]
Mo ₂ CT _x /PDTDA/rGO	1 mol/L KOH	59	44	[73]

PBS: phosphate buffer solution

的 Mo₂CT_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 Mo₂CO₂ 更高。与二元共功能化 Mo₂CT_x 相比, 三元功能化 Mo₂CT_x 整体表现出较弱的 H 吸附能力, 适当的金属元素取代/掺杂可以有效增强三元功能化 Mo₂CT_x 的 O-H 键, 优化 HER 活性。

目前, 关于末端修饰的研究大多集中在 -F/-O/-OH 等表面终止基团, 其他表面基团(如 -S、-Cl、-Br)的 MXenes 尽管已经成功制备, 但这些基团对 MXenes HER 性能的影响尚未得到充分讨论。

2.2 元素掺杂

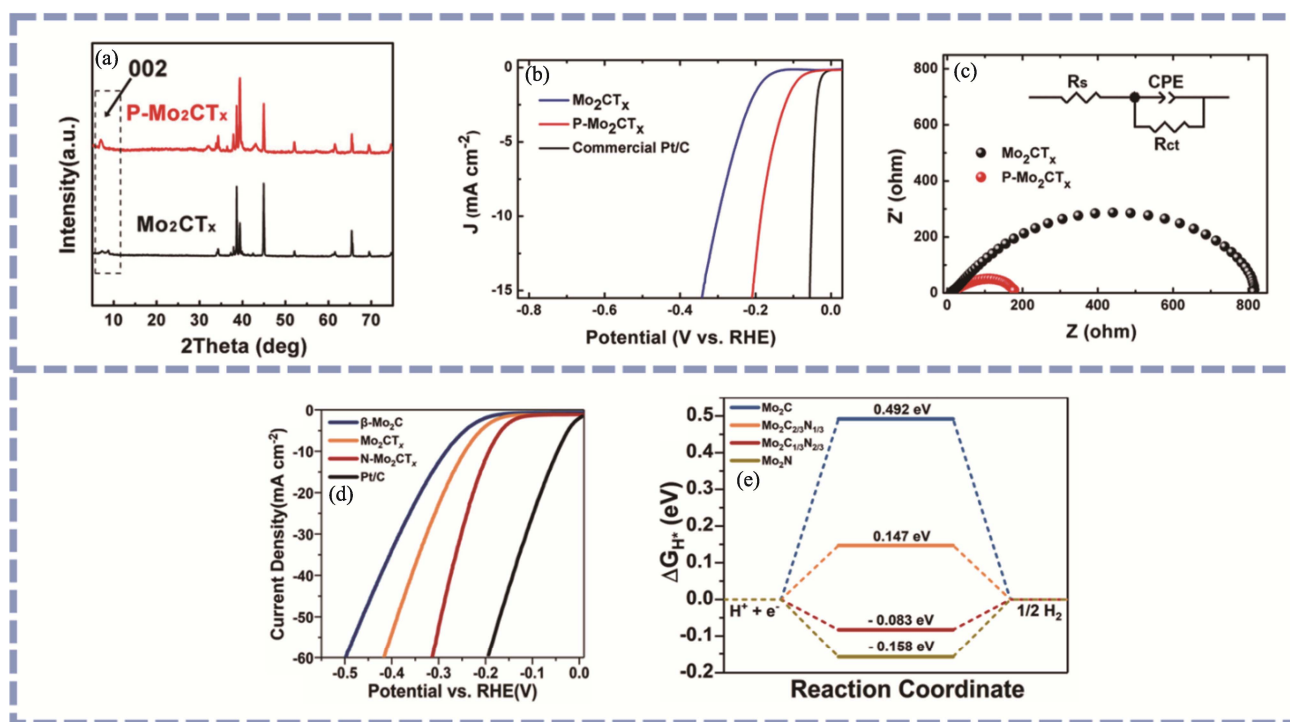
除末端修饰外, 还可以通过引入杂质元素的方式, 基于原子键的形成或键长的变化, 有效调控材料的电子结构和化学性质, 提升 MXenes 的 HER 活性。

Ding 等^[74]通过 DFT 计算研究了杂原子 X(X=N、B、P、S)掺杂对 M₂C 及氧功能化 M₂CO₂(M=Ti、Mo)的 HER 性能的影响。结果显示, 杂原子掺杂的 M₂CO₂ 比杂原子掺杂的原始 M₂C 展现出更高的 HER 催化活性。Qu 等^[21]通过简单的磷化处理, 使 P 和 O 进入 Mo₂CT_x 的层间, 增大了 Mo₂CT_x 的层间距, 体现为 XRD 图谱中(002)衍射峰左移(图 5(a))。在酸

性电解质中, 磷化后 P-Mo₂CT_x 的过电位仅为 186 mV@10 mA·cm⁻², 远低于 Mo₂CT_x(300 mV@10 mA·cm⁻²)(图 5(b))。其电荷转移电阻(R_{ct})仅 175 Ω, 远小于 Mo₂CT_x(800 Ω), 如图 5(c)所示。理论计算揭示, P-Mo₂CT_x 的金属特性以及最佳的 ΔG_H, 是其 HER 性能优异的关键所在。Jiang 等^[61]采用熔盐法制备了氮掺杂的 Mo₂CT_x。测试结果显示, N-Mo₂CT_x 的 HER 性能(191 mV@10 mA·cm⁻²)较 Mo₂CT_x (244 mV@10 mA·cm⁻²)明显提高, 如图 5(d)所示。DFT 计算表明, N-Mo₂CT_x 得益于其优化的电子结构, 具有更低的 H₂O 分子解离能、H 吸附屏障, 从而展现出更高的催化活性。当 N-Mo₂CT_x 中 N/C 原子比为 2 时, 材料的 ΔG_H 最接近 0, 如图 5(e)所示。Kuznetsov 等^[75]以 Co 取代的碳化钼(β-Mo₂C:Co)为原料, 合成了 Mo₂CT_x:Co 相。研究表明, Co 原子占据 Mo₂CT_x 晶格中 Mo 的位置, 而不是以其他含 Co 相的形式存在。实验与 DFT 计算均表明, 相较于 Mo₂CT_x, Mo₂CT_x:Co 具有更高的 HER 活性。

2.3 杂化复合

Mo₂CT_x 自身具有较高的 HER 活性, 然而与性能卓越的贵金属催化剂相比, 依旧存在不小的差

图 5 杂原子掺杂 Mo_2CT_x 材料的性能表征^[21, 61]Fig. 5 Characterization of heteroatom-doped Mo_2CT_x materials^[21, 61](a) XRD patterns, (b) LSV curves and (c) Nyquist plots of $\text{P-Mo}_2\text{CT}_x$ ^[21]; (d) LSV curves of $\text{N-Mo}_2\text{CT}_x$ ^[61]; (e) H atoms free energy barriers for different structures^[61]

距。鉴于此, 将 Mo_2CT_x 与贵金属杂化复合, 已成为当下优化其 HER 性能常用且有效的方法之一。不仅如此, 研究者们还将目光投向了过渡金属硫化物/磷化物等同样表现优异的 HER 催化剂, 通过与 Mo_2CT_x 杂化, 基于协同作用, 提升其 HER 性能。

2.3.1 Mo_2CT_x /贵金属杂化

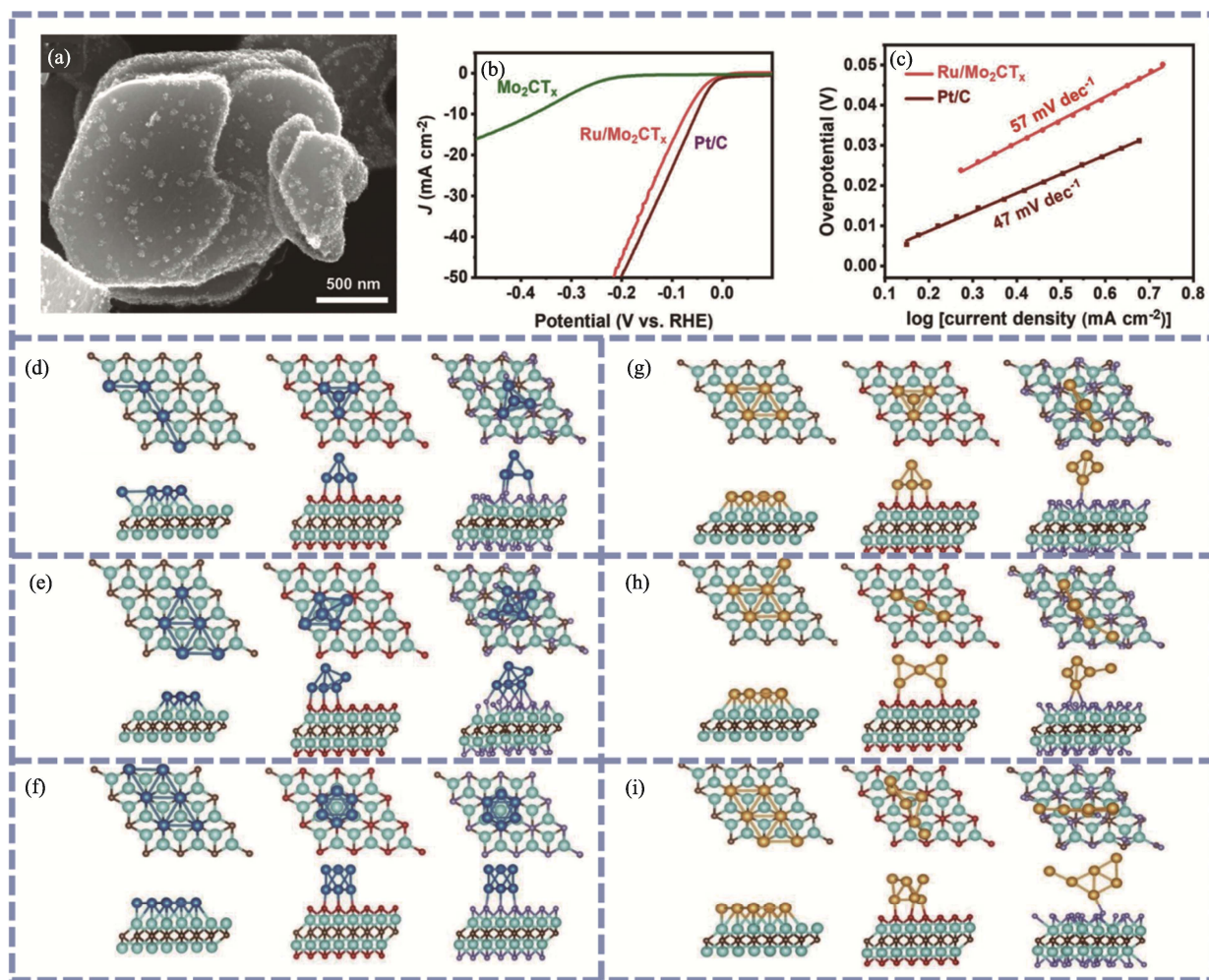
Mo_2CT_x 的比表面积大, 为负载贵金属纳米颗粒或团簇创造了有利的条件。同时, MXenes 的导电性优异, 也在很大程度上助力了杂化材料内部电荷的高效传输。Wu 等^[62]采用原位还原的方法, 在刻蚀过程中直接制备出 $\text{Ru/Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂, 其中 Ru 以团簇的形式均匀锚定在 Mo_2CT_x 片层上, 如图 6(a)所示。在中性电解液中, $\text{Ru/Mo}_2\text{CT}_x$ 的过电位仅为 $73 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 6(b)), Tafel 斜率为 $57 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (图 6(c)), 展现出优异的催化活性。

金属团簇/颗粒的形态对复合催化剂的催化性能起着至关重要的作用。Zhao 等^[76]采用 DFT 以及分子动力学(MD)模拟 Pd、Au 团簇和纳米粒子在 Mo_2C 、 Mo_2CO_2 和 Mo_2CF_2 上的吸附行为。DFT 计算结果显示, Pd_n/Au_n ($n=4\sim6$) 团簇在 Mo_2C 上呈现 2D 形态, 而在 -O 和 -F 封端的 Mo_2C 上则转变为三维 (3D) 形态, 图 6(d-i) 展示了 Pd 和 Au 团簇在 Mo_2CT_x 表面的 2D 和 3D 构型。采用 MD 模拟负载更多 Pd/Au 原子的情况, 结果与 DFT 证实的 2D-3D 生长趋势相

一致, 这说明 Mo_2CT_x 的表面基团能够有效调控 Pd/Au 从团簇到纳米粒子的形态范围。这对于 Mo_2CT_x 负载贵金属催化剂的后续设计具有重要的启发意义。

2.3.2 Mo_2CT_x /过渡金属化合物杂化

在 HER 催化领域, 过渡金属硫化物 MoS_2 作为一种性能卓越的催化剂备受关注, 然而, 其自身存在一定局限性。一方面, 其催化活性位点仅存在于结构边缘, 致使材料整体催化效率的提升受限; 另一方面, 其导电性能较差, 阻碍了电子传输过程, 不利于催化反应的快速进行。值得庆幸的是, $\text{MoS}_2/\text{MXenes}$ 异质结构的出现为解决上述问题提供了有效途径。该异质结构能够显著抑制 MoS_2 的堆叠与聚集现象^[11], 同时具备可调带隙、高载流子迁移率等优势, 为提升材料 HER 性能创造了有利条件。近年来, 研究者们聚焦于搭建 $\text{MoS}_2/\text{MXenes}$ 异质结构及优化其 HER 性能, 并取得了诸多成果。Liang 等^[63]制备了 $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 纳米杂化材料。Co 掺杂有效调节了 MoS_2 的电子结构, 提高了复合催化剂的本征活性。与此同时, Mo_2CT_x 兼具活性衬底和导电衬底的双重功能, 为电子转移搭建了高效通道。 $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 纳米复合材料具有出色的催化性能, 在 1 mol/L KOH 中, 过电位仅为 $112 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 7(a)), 并且在稳定性测试

图 6 Mo_2CT_x /贵金属杂化材料的性能表征^[62, 76]Fig. 6 Characterization of Mo_2CT_x /precious metal hybrid materials^[62, 76]

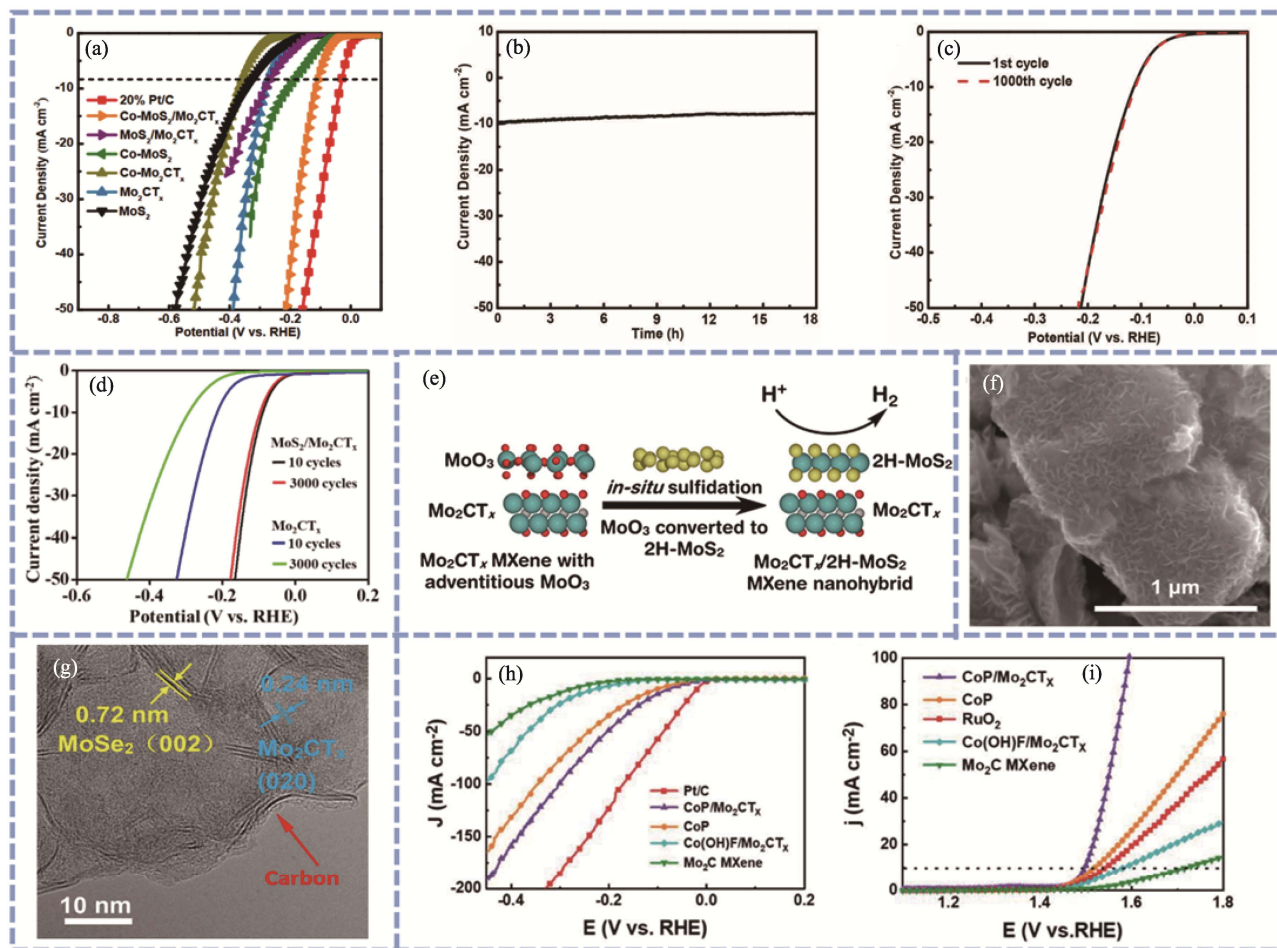
(a) SEM image, (b) LSV curves and (c) Tafel plots of $\text{Ru}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[62]; (d-f) Top and side views of the geometry of $\text{Pd}_{4.6}$ on bare Mo_2C , Mo_2CO_2 and Mo_2CF_2 with blue, red, purple, brown, and cyan dots representing Pd, O, F, C, and Mo atoms, respectively^[76]; (g-i) Top and side views of the geometry of $\text{Au}_{4.6}$ on bare Mo_2C , Mo_2CO_2 and Mo_2CF_2 with yellow, red, purple, brown, and cyan dots representing Au, O, F, C, and Mo atoms, respectively^[76]

中表现优异(图 7(b, c))。Ren 等^[23]以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 Mo 源, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为硫源, 采用水热法制备了 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 异质结构。在 1 mol/L KOH 中, 该异质结构的过电位为 $176 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

上述方法中, MoS_2 的形成依赖于同时引入 Mo 源和 S 源。然而, 部分研究者另辟蹊径, 在 Mo_2CT_x 的基础上仅引入 S 源, 通过 Mo_2CT_x 的原位硫化, 制备了 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 异质结构。Unnikrishnan 等^[38]以硫代乙酰胺(TAA)作为硫源, 使 Mo_2CT_x 表面 Mo 原子硫化形成无定形的 MoS_2 , 制备了 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂。经测试, 在 1 mol/L KOH 中, 该异质结构的过电位约 $110 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。尤为重要的是, 在 Mo_2CT_x 表面形成的 MoS_2 起到了防止氧化的作用, 有效提升了复合催化剂的稳定性, 因此在 3000 次循环测试后其 HER 极化曲线基本不变, 如图 7(d)所示。Lim 等^[64]采用原位硫化法构建了 $\text{Mo}_2\text{CT}_x/2\text{H-MoS}_2$ 纳米复合材料。研究者巧妙地将

Mo_2CT_x 表面的 MoO_3 直接转化为 2H-MoS_2 , 如图 7(e)所示, 既规避了 MXene 的氧化问题, 又同步提高了其电催化析氢能力。在 0.5 mol/L H_2SO_4 中, $\text{Mo}_2\text{CT}_x/2\text{H-MoS}_2$ 的过电位仅为 $119 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率低至 $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。Benchakar 等^[65]提出了一种拓扑硫化的方法, 即将 S 粉与 Mo_2CT_x 粉末混合, 通过拓扑硫化过程合成 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂。经测试, 在碱性电解液(1 mol/L KOH)中, 该复合催化剂的过电位仅为 $150 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Wu 等^[66]通过熔盐法合成 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 异质结构, 其中 MoS_2 纳米阵列在 Mo_2CT_x 表面原位垂直分布(图 7(f))。这种阵列结构优化了电子传递路径, 加速了氢气从电极的释放, 从而显著增强了材料的 HER 催化活性。在 0.5 mol/L H_2SO_4 中, $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 纳米阵列的过电位为 $243 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率为 $81 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。

在探索高性能 Mo_2CT_x 基复合催化剂的进程中,

图 7 Mo_2CT_x /过渡金属化合物杂化材料的性能表征^[24, 38, 63-64, 66, 71]Fig. 7 Characterization of Mo_2CT_x /transition metal compound hybrid materials^[24, 38, 63-64, 66, 71]

(a) LSV curves of $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[63]; (b) Stability of $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ nano-arrays measured by chronocurrent method^[63]; (c) Polarization curves of $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ electrode before and after 1000 CV cycles at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[63]; (d) HER polarization curves after 10 and 3000 cycles of Mo_2CT_x and $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[38]; (e) Schematic diagram of $\text{Mo}_2\text{CT}_x/2\text{H-MoS}_2$ synthesis^[64]; (f) SEM image of $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[66]; (g) HRTEM image of $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x@\text{C}$ nanohybrids^[24]; (h) HER and (i) OER polarization curves of $\text{CoP}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[71]

除了备受瞩目的 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 体系之外, 研究者们还聚焦于一系列其他 Mo_2CT_x 基复合催化剂, 诸如 $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 、 $\text{ReS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 、 $\text{CoSe}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 和 $\text{CoP}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 等, 力求挖掘出更多具有卓越性能的催化材料。Tan 等^[24]制备了一种具有独特微观结构的网状碳包覆的 $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 杂化材料 ($\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x@\text{C}$), 其 HRTEM 照片如图 7(g) 所示。该结构中, 高导电性的 Mo_2CT_x 衬底既增强了电荷转移能力, 还有效防止了 MoSe_2 纳米片团聚, 从而暴露出大量的活性位点。此外, 碳包覆层不仅提高了导电性能, 更重要的是, 为 Mo_2CT_x 构筑了保护屏障, 有效地阻止 Mo_2CT_x 在复杂环境中的氧化过程。在酸性电解液中, $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x@\text{C}$ 的过电位为 $108.3 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 展现出优异的催化性能。

Yi 等^[67]采用离子液体与 ReO_4^- 盐共沉淀合成了 Pt 单原子负载, N、B、F 掺杂的 $\text{Pt}/\text{NBF-ReS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂, 在酸性与碱性电解质中, 该催化剂均

表现出惊人的催化活性。在酸性和碱性电解质中, $\text{Pt}/\text{NBF-ReS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 的过电位分别仅为 29 和 $37 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率分别为 24 和 $36 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。Yi 等^[68]发挥离子液体辅助合成方法的优势, 合成了富含 Se 空位, 同时伴有 N、B、F 掺杂的 $\text{NBF-CoSe}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂。巧妙地引入硒空位以及精准掺杂杂原子, 两者协同作用显著提高了复合材料的 HER 活性。在酸性和碱性条件下过电位分别为 70 和 $81 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率分别为 30 和 $29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。Yi 等^[69]利用离子液体在 NiSe_2 中形成阳离子空位, 精准锚定 Ru 单原子, 合成了 $\text{Ru}/\text{NBF-NiSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合电催化剂。在酸性和碱性电解液中, 复合催化剂的过电位分别为 30 和 $39 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Wu 等^[70]采用溶剂热法制备了 $\text{NiS}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂, NiS 团簇嵌入 Mo_2CT_x 夹层后形成异质结构。在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中, 复合催化剂的过电位为

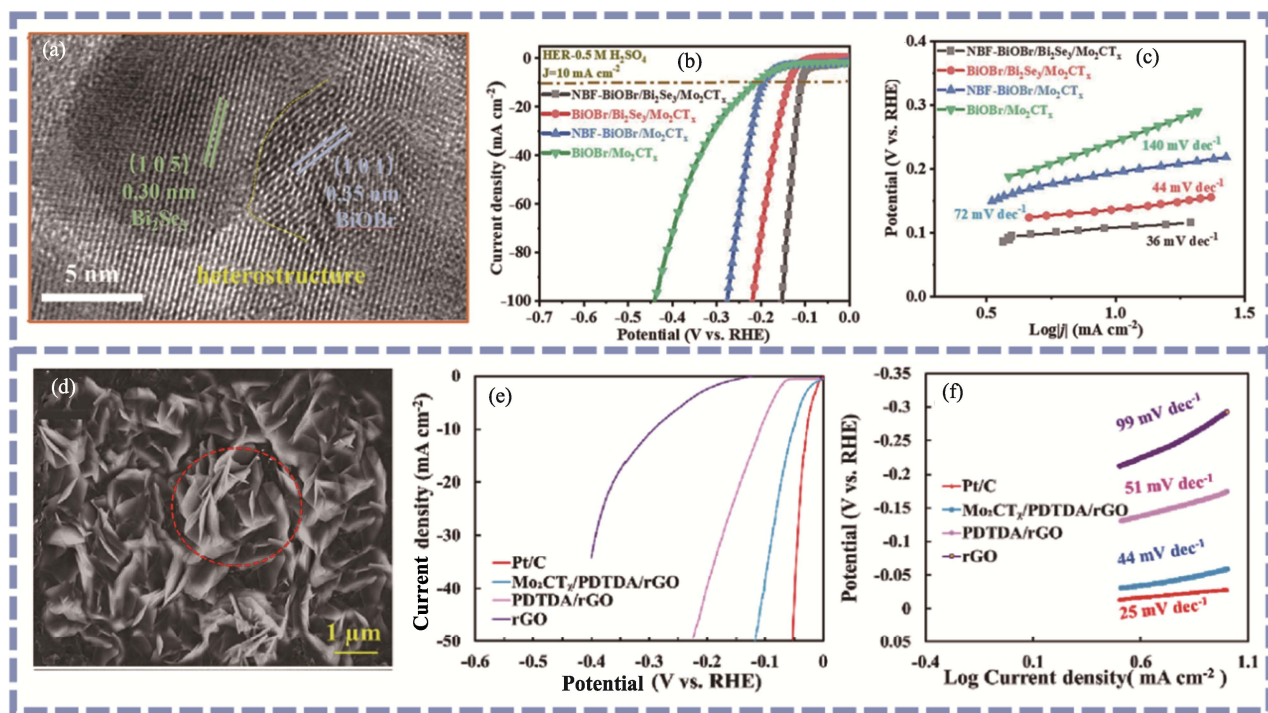
图 8 Mo_2CT_x 基其他杂化材料的性能表征^[72-73]

Fig. 8 Characterization of other Mo_2CT_x -based hybrid materials^[72-73]
 (a) HRTEM image, (b) LSV curves and (c) Tafel plots of NBF-BiOBr/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ^[72]; (d) SEM image, (e) LSV curves and (f) Tafel plots of $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{PDTDA}/\text{rGO}$ ^[73]

$157 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 展现出较大的催化潜力。Liu 等^[71]着眼于开发兼具析氢催化和析氧催化的双功能催化剂, 研制出 $\text{CoP}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 双功能催化剂。在 1 mol/L KOH 中, $\text{CoP}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 的析氢和析氧过电位分别为 78 和 $260 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 7(h, i)), Tafel 斜率分别为 66 和 $51 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

2.3.3 Mo_2CT_x 基其他杂化材料

前文所提及的杂化材料中, 过渡金属化合物大多自身具备较高的 HER 催化活性, 当它们与 Mo_2CT_x 杂化时, 往往能够达成协同优化的理想效果, 使得材料整体的 HER 性能得以大幅提升。令人惊讶的是, 那些原本自身并不具备 HER 活性的材料, 在与 Mo_2CT_x 杂化之后, 也能够显著提升复合材料 HER 活性。Yi 等^[72]利用离子液体辅助合成技术, 制备出 N、B、F 掺杂的 NBF-BiOBr/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 复合催化剂(图 8(a))。众所周知, 由于自身缺乏活性位点以及电导率偏低, 铋基材料在电化学反应中的本征活性极为有限。然而, 当其与 Mo_2CT_x 复合后, 杂化材料获得了出色的 HER 性能。在酸性介质中, 复合催化剂的过电位仅为 $109 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率低至 $36 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (图 8(b, c))。此外, Abdolahi 等^[73]基于聚二硫代二苯胺(PDTDA)和 Mo_2CT_x , 通过一步共电沉积方法, 制备出一款兼具优异超级电容特性和电催化活性的双功能 $\text{Mo}_2\text{CT}_x/$

PDTDA/rGO 复合电极。得益于 rGO 电极上的三维立体 $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{PDTDA}$ 复合材料(图 8(d))对电子转移和离子扩散的促进作用, $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{PDTDA}/\text{rGO}$ 复合电极表现出良好的催化活性, 同时, 复合电极还展现出极好的 HER 稳定性。在碱性条件下(1 mol/L KOH), 其过电位只有 $59 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 8(e)), Tafel 斜率仅有 $44 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (图 8(f)), 为研发高性能有机无机复合电催化材料提供了极具价值的参考范例。

3 结论与展望

作为 MXenes 体系中的重要成员, Mo_2CT_x 凭借其良好的亲水性、较大的比表面积、出色的稳定性, 为开发高效、低成本的 HER 电催化剂带来了新的机遇。然而, 相较于 MXenes 体系中研究较为广泛的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Mo_2CT_x 的制备难度显著增加, 制备周期也更长。除传统的 HF 刻蚀和氟化盐+HCl 刻蚀外, 一系列新兴方法, 诸如路易斯酸熔盐法、紫外诱导刻蚀法、CVD 和原位转化法等正逐步在 Mo_2CT_x 的合成过程中得到应用, 为其制备工艺的多元化发展注入活力。同时, 科研人员采用末端修饰、元素掺杂、杂化复合等手段, 针对 Mo_2CT_x 的 HER 电催化性能进行了深入优化。

尽管当前 Mo_2CT_x 在电催化析氢领域的研究已取得一定成果,但在制备工艺的绿色化与规模化,进一步提升催化活性以及深入理解复杂反应机理等方面仍面临挑战。未来需加强跨学科研究,结合先进表征技术与理论计算,开发更为高效、环保的制备及改性方法,以推动 Mo_2CT_x 及其复合材料在电催化析氢领域的实际应用进程。基于此,研究者们可以围绕以下几个方向进一步深入研究。

1) 前驱体创新探索。致力于寻找适于合成 Mo_2CT_x 的新型 MAX 相以及非 MAX 相,这不仅有助于拓宽 Mo_2CT_x 的原料来源,更有可能挖掘出具备独特性能优势的新型 Mo_2CT_x 变体,为其性能提升奠定基础。

2) 合成工艺升级。持续推进绿色环保型制备工艺的开发进程,全力探索无氟刻蚀剂的应用潜力,深度发掘新型插层剂,旨在全方位提高合成效率与产品质量,同时有效降低生产成本,为 Mo_2CT_x 的大规模应用筑牢根基。

3) 催化活性提升。一方面,对 MAX 相实施球磨、水解等预处理操作,以优化材料的微观结构,增加活性位点的数量;另一方面,精准调控终止基团,巧妙地引入掺杂元素,实现电子结构的精细优化,增强材料内在的催化活性。此外,将 Mo_2CT_x 与 3D 多孔网络结构或具有高 HER 活性的材料进行复合,搭建异质结构,充分利用协同效应加速反应动力学过程,全方位提升催化效率。

4) 稳定性巩固加强。积极探索表面保护涂层技术,有效防止 Mo_2CT_x 在复杂环境下发生氧化、团聚以及结构破坏等现象,确保其催化活性长期稳定,延长材料的使用寿命,拓展其应用场景。

参考文献:

- [1] HUANG Q. MXene: coming up roses. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 113.
- [2] LI N, KONG Z, CHEN X Z, *et al.* Research progress of novel two-dimensional materials in photocatalysis and electrocatalysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(7): 735.
- [3] GOGOTSI Y, ANASORI B. The rise of MXenes. *ACS Nano*, 2019, **13**(8): 8491.
- [4] LI L, CHENG Q. Recent advances in the high performance MXenes nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 153.
- [5] IBRAGIMOVA R, ERHART P, RINKE P, *et al.* Surface functionalization of 2D MXenes: trends in distribution, composition, and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**(9): 2377.
- [6] MOZAFARI M, SOROUS M. Surface functionalization of MXenes. *Materials Advances*, 2021, **2**(22): 7277.
- [7] LI M, HUANG Q. Recent progress and prospects of ternary layered carbides/nitrides MAX phases and their derived two-dimensional nanolaminates MXenes. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 1.
- [8] PERSSON I, EL GHAZALY A, TAO Q, *et al.* Tailoring structure, composition, and energy storage properties of MXenes from selective etching of in-plane, chemically ordered MAX phases. *Small*, 2018, **14**(17): 1703676.
- [9] WANG X, DING J, SONG W, *et al.* Cation vacancy clusters in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene induce ultra-strong interaction with noble metal clusters for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(23): 2300148.
- [10] ZHAO X, LI W P, CAO Y, *et al.* Dual-atom Co/Ni electrocatalyst anchored at the surface-modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene enables efficient hydrogen and oxygen evolution reactions. *ACS Nano*, 2024, **18**(5): 4256.
- [11] LI Y, LAN B, GUAN B, *et al.* Molten salt derived Mo_2CT_x MXene with excellent catalytic performance for hydrogen evolution reaction. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, **40**(9): 2306031.
- [12] KUMAR J A, PRAKASH P, KRITHIGA T, *et al.* Methods of synthesis, characteristics, and environmental applications of MXene: a comprehensive review. *Chemosphere*, 2022, **286**: 131607.
- [13] LEI J C, ZHANG X, ZHOU Z. Recent advances in MXene: preparation, properties, and applications. *Frontiers of Physics*, 2015, **10**(3): 276.
- [14] SEH Z W, FREDRICKSON K D, ANASORI B, *et al.* Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *ACS Energy Letters*, 2016, **1**(3): 589.
- [15] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. *Science*, 2017, **355**(6321): eaad4998.
- [16] LING C, SHI L, OUYANG Y, *et al.* Searching for highly active catalysts for hydrogen evolution reaction based on O-terminated MXenes through a simple descriptor. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**: 9026.
- [17] PANDEY M T, THYGESEN K S. Two-dimensional MXenes as catalysts for electrochemical hydrogen evolution: a computational screening study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**: 13593.
- [18] JIN D, JOHNSON L R, RAMAN A S, *et al.* Computational screening of 2D ordered double transition-metal carbides (MXenes) as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**: 10584.
- [19] LI H, CHEN Y, TANG Q. Surface termination (–O, –F or –OH) and metal doping on the HER activity of Mo_2CT_x MXene. *ChemPhysChem*, 2024, **25**(18): e202400255.
- [20] HANDOKO A D, FREDRICKSON K D, ANASORI B, *et al.* Tuning the basal plane functionalization of two-dimensional metal carbides (MXenes) to control hydrogen evolution activity. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(1): 173.
- [21] QU G, ZHOU Y, WU T, *et al.* Phosphorized MXene-phase molybdenum carbide as an earth-abundant hydrogen evolution electrocatalyst. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(12): 7206.
- [22] PAN H. Ultra-high electrochemical catalytic activity of MXenes. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 32531.
- [23] REN J, ZONG H, SUN Y, *et al.* 2D organ-like molybdenum carbide (MXene) coupled with MoS_2 nanoflowers enhances the catalytic activity in the hydrogen evolution reaction. *CrystEngComm*, 2020, **22**(8): 1395.
- [24] TAN Y, YI M, ZHU Z, *et al.* Carbon-coated $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ (MXene) heterostructure for efficient hydrogen evolution. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, **271**: 115239.
- [25] HUANG S, MOCHALIN V N. Combination of high pH and an antioxidant improves chemical stability of two-dimensional

- transition-metal carbides and carbonitrides (MXenes) in aqueous colloidal solutions. *Inorganic Chemistry*, 2022, **61**(26): 9877.
- [26] ZHAO X, VASHISTH A, BLIVIN J, *et al.* pH, nanosheet concentration, and antioxidant affect the oxidation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and Ti_2CT_x MXene dispersions. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, **7**(20): 2000845.
- [27] DOO S, CHAE A, KIM D, *et al.* Mechanism and kinetics of oxidation reaction of aqueous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ suspensions at different pHs and temperatures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(19): 22855.
- [28] WAN P, TANG Q. Theoretical progress of MXenes as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, **8**(2): 507.
- [29] WANG K, ZHOU Y, XU W, *et al.* Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets. *Ceramics International*, 2016, **42**(7): 8419.
- [30] DALL'AGNESE C, DALL'AGNESE Y, ANASORI B, *et al.* Oxidized Ti_3C_2 MXene nanosheets for dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 2018, **42**(20): 16446.
- [31] GUO Y, JIN S, WANG L, *et al.* Synthesis of two-dimensional carbide Mo_2CT_x MXene by hydrothermal etching with fluorides and its thermal stability. *Ceramics International*, 2020, **46**: 19550.
- [32] PEERA S G, KOUTAVARAPU R, CHAO L, *et al.* 2D MXene nanomaterials as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER): a review. *Micromachines*, 2022, **13**(9): 1499.
- [33] HANAN A, AWAN H T A, BIBI F, *et al.* MXenes and heterostructures-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: recent developments and future outlook. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **92**: 176.
- [34] MESHKIAN R, NÄSLUND L Å, HALIM J, *et al.* Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo_2C , from the gallium based atomic laminate $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$. *Scripta Materialia*, 2015, **108**: 147.
- [35] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M, *et al.* Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene). *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(18): 3118.
- [36] MEI J, AYOKO G A, HU C, *et al.* Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo_2C MXene via UV-induced selective etching of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ for energy storage. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, **25**: e00156.
- [37] THOMAS T, PUSHPAN S, AGUILAR MARTÍNEZ J A, *et al.* UV-assisted safe etching route for the synthesis of Mo_2CT_x MXene from Mo-In-C non-MAX phase. *Ceramics International*, 2021, **47**(24): 35384.
- [38] UNNIKRISHNAN B, WU C W, SANGILI A, *et al.* Synthesis and *in situ* sulfidation of molybdenum carbide MXene using fluorine-free etchant for electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **628**: 849.
- [39] JIN S, WU J, JIANG J, *et al.* Boosting photocatalytic performance of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ for H_2 production by Mo_2C MXene with large interlayer distance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(11): 5851.
- [40] WU J B, SU J W, WU T, *et al.* Scalable synthesis of 2D Mo_2C and thickness-dependent hydrogen evolution on its basal plane and edges. *Advanced Materials*, 2023, **35**(25): 2209954.
- [41] WANG F, JIN S, DU Y, *et al.* Preparation of Mo_2CT_x MXene as co-catalyst for H_2 production by etching of pure/mixed HBr solution. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 109922.
- [42] DEEVA E B, KURLOV A, ABDALA P M, *et al.* *In situ* XANES/XRD study of the structural stability of two-dimensional molybdenum carbide Mo_2CT_x : implications for the catalytic activity in the water-gas shift reaction. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(12): 4505.
- [43] LV L P, GUO C, SUN W, *et al.* Strong surface-bound sulfur in carbon nanotube bridged hierarchical Mo_2C -based MXene nanosheets for lithium-sulfur batteries. *Small*, 2019, **15**(3): 1804338.
- [44] GUO Y, ZHANG X, JIN S, *et al.* Synthesis of Mo_2C MXene with high electrochemical performance by alkali hydrothermal etching. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(10): 1889.
- [45] LI G, TAN L, ZHANG Y, *et al.* Highly efficiently delaminated single-layered MXene nanosheets with large lateral size. *Langmuir*, 2017, **33**(36): 9000.
- [46] XIE X, XUE Y, LI L, *et al.* Surface Al leached Ti_3AlC_2 as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system. *Nanoscale*, 2014, **6**(19): 11035.
- [47] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(11): 4730.
- [48] WANG Y, ZHOU B, TANG Q, *et al.* Ultrafast synthesis of MXenes in minutes via low-temperature molten salt etching. *Advanced Materials*, 2024, **36**(49): 2410736.
- [49] ALI M A, KHATUN M R, JAHAN N, *et al.* Comparative study of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ with superconducting MAX phase Mo_2GaC : first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 2017, **26**(3): 033102.
- [50] GENG D, ZHAO X, CHEN Z, *et al.* Direct synthesis of large-area 2D Mo_2C on *in situ* grown graphene. *Advanced Materials*, 2017, **29**(35): 1700072.
- [51] ÖPER M, YORULMAZ U, SEVIK C, *et al.* Controlled CVD growth of ultrathin Mo_2C (MXene) flakes. *Journal of Applied Physics*, 2022, **131**(2): 5304.
- [52] RAVURI S, WROBEL P S, GORANTLA S, *et al.* High yield and wide lateral size growth of $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$: exploring the boundaries of CVD growth of bare MXene analogues. *Nanotechnology*, 2024, **35**(15): 155601.
- [53] XU C, WANG L, LIU Z, *et al.* Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals. *Nature Materials*, 2015, **14**(11): 1135.
- [54] SUN W, WANG X, FENG J, *et al.* Controlled synthesis of 2D Mo_2C /graphene heterostructure on liquid Au substrates as enhanced electrocatalytic electrodes. *Nanotechnology*, 2019, **30**(38): 385601.
- [55] JEON J, PARK Y, CHOI S, *et al.* Epitaxial synthesis of molybdenum carbide and formation of a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoS}_2$ hybrid structure via chemical conversion of molybdenum disulfide. *ACS Nano*, 2018, **12**(1): 338.
- [56] ZHANG F, ZHANG Z, WANG H, *et al.* Plasma-enhanced pulsed-laser deposition of single-crystalline Mo_2C ultrathin superconducting films. *Physical Review Materials*, 2017, **1**(3): 034002.
- [57] HART J L, HANTANASIRISAKUL K, LANG A C, *et al.* Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. *Nature Communications*, 2019, **10**: 522.
- [58] FENG W, WANG R, ZHOU Y, *et al.* Ultrathin molybdenum carbide MXene with fast biodegradability for highly efficient theory-oriented photonic tumor hyperthermia. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**: 1901942.
- [59] CHOI J, CHACON B, PARK H, *et al.* N-p-conductor transition of gas sensing behaviors in Mo_2CT_x MXene. *ACS Sensors*, 2022, **7**(8): 2225.
- [60] LI J, ZHANG W, GE X, *et al.* Etching-courtesy NH_4^+ pre-intercalation enables highly-efficient Li^+ storage of MXenes via the renaissance of interlayer redox. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **72**: 26.
- [61] JIANG W, GAO Z, SHEN M, *et al.* Molten salt N-modified Mo_2CT_x as a non-precious metal catalyst for efficient hydrogen

- evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **57**: 1.
- [62] WU Y, WANG L, BO T, *et al.* Boosting hydrogen evolution in neutral medium by accelerating water dissociation with Ru clusters loaded on Mo_2CT_x MXene. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(16)**: 2214375.
- [63] LIANG J, DING C, LIU J, *et al.* Heterostructure engineering of Co-doped MoS_2 coupled with Mo_2CT_x MXene for enhanced hydrogen evolution in alkaline media. *Nanoscale*, 2019, **11(22)**: 10992.
- [64] LIM K R G, HANDOKO A D, JOHNSON L R, *et al.* 2H- MoS_2 on Mo_2CT_x MXene nanohybrid for efficient and durable electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2020, **14(11)**: 16140.
- [65] BENCHAKAR M, NATU V, ELMELEGY T A, *et al.* On a two-dimensional $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ hydrogen evolution catalyst obtained by the topotactic sulfurization of Mo_2CT_x MXene. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167(12)**: 124507.
- [66] WU Y, WANG L, CHAI Z, *et al.* Heterostructure engineering of $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ nanoarray via molten salt synthesis for enhanced hydrogen evolution reaction. *Journal of Materiomics*, 2023, **9(6)**: 1122.
- [67] YI M, LI N, LU B, *et al.* Single-atom Pt decorated in heteroatom (N, B, and F)-doped ReS_2 grown on Mo_2CT_x for efficient pH-universal hydrogen evolution reaction and flexible Zn-air batteries. *Energy Storage Materials*, 2021, **42**: 418.
- [68] YI M, HU S, LI N, *et al.* Selenium vacancy-rich and heteroatom-doped $\text{CoSe}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ MXene prepared using ionic liquid dopants for pH-universal hydrogen evolution and flexible supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **72**: 453.
- [69] YI M, ZHANG X, CHEN Y, *et al.* Ionic liquid dopant induced abundant Ni-vacancies in N, B, F tri-doped $\text{NiSe}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ stabilizing of single-atom Ru for efficient hydrogen evolution reactions and flexible Zn-air batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11(9)**: 3687.
- [70] WU N, LIU J, ZHAO W, *et al.* Molybdenum carbide MXene embedded with nickel sulfide clusters as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(46)**: 17526.
- [71] LIU S, LIN Z, WAN R, *et al.* Cobalt phosphide supported by two-dimensional molybdenum carbide (MXene) for the hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, and overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(37)**: 21259.
- [72] YI M, REN Y, ZHANG X, *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of N, F, and B co-doped $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ on Mo_2CT_x for enhanced performance in hydrogen evolution reaction and supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **658**: 334.
- [73] ABDOLAH B, GHOLIVAND M B, SHAMSIPUR M, *et al.* Introduction of a three-dimensional flower-like $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{poly}(2, 2'\text{-dithiodianiline})$ on reduced graphene oxide as an efficient electrode for supercapacitor and hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Storage*, 2023, **62**: 106906.
- [74] DING B, ONG W J, JIANG J, *et al.* Uncovering the electrochemical mechanisms for hydrogen evolution reaction of heteroatom doped M_2C MXene ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}$). *Applied Surface Science*, 2020, **500**: 143987.
- [75] KUZNETSOV D A, CHEN Z, KUMAR P V, *et al.* Single site cobalt substitution in 2D molybdenum carbide (MXene) enhances catalytic activity in the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141(44)**: 17809.
- [76] ZHAO C, QIU C, DENG S, *et al.* 2D-3D transformation of palladium and gold nanoparticles on functionalized Mo_2C by multiscale simulation. *Applied Surface Science*, 2019, **481**: 554.