

Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂纳米异质结构制备及其电催化析氢性能

欧阳欣¹, 王维斌¹, 满建峰¹, 张珂馨², 马致远², 袁春明², 程磊¹,
罗浩², 王金华³, 郭大刚²

(1. 国家石油天然气管网集团科学技术研究总院分公司, 天津 300457)

(2. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度全国重点实验室, 陕西 西安 710049)

(3. 西安交通大学 绿色氢能全国重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用硼掺杂碳化钛 (B-Ti₃C₂, MXene 结构) 纳米片作为基底, 经水热反应原位生长 Ni 掺杂二硫化钼 (Ni-MoS₂), 成功制备了系列 Ni 掺杂的 Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ 纳米异质结构电催化剂, 并对其成分、结构及电催化析氢性能进行了表征与评价。结果表明, 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ 明显优于其它 Ni 含量的异质结构电催化剂, 碱性环境下达到 10 mA·cm⁻² 电流密度仅需 130 mV, Tafel 斜率为 91.8 mV·dec⁻¹, 且能稳定运行 12 h 以上。理论计算进一步阐明, Ni 掺杂有效优化了边缘硫位点的氢吸附自由能, 结合 MXene 载体的强电子相互作用, 协同降低了析氢反应能垒。

关键词: 硼掺杂碳化钛; Ni 掺杂二硫化钼; 电催化剂

中图分类号: TQ116.2⁹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2379-09

1 引言

为推动全球能源结构转型, 大力发展绿色、清洁、稳定、可持续再生能源, 以取代传统化石燃料^[1-2]。氢气作为一种新型二次能源, 由于其能量密度高 (142.35 MJ·kg⁻¹), 约为汽油的 3.3 倍, 天然气的 7.3 倍, 且燃烧后产物无污染、零碳排放, 被认为是化石能源的理想替代品^[3]。目前氢气来源主要有以下 4 种途径: 化石燃料制氢、化学原料制氢、工业副产物和电解水制氢^[4]。其中, 电解水制氢以其零碳排放、无污染、产氢纯度高和可持续发展等优点在所有制氢方法中脱颖而出^[5-7]。近年来, 世界各国愈来愈多学者致力于电解水制氢研究, 谁率先突破电解水制氢关键技术, 谁就将掌握未来世界再生能源与能源经济的制高点。现阶段电解水制氢过程中主要存在制氢过程成本昂贵、贵金属催化剂来源稀少以及电解过程中能量壁垒过高等瓶颈问题^[8-10]。为此, 设计并构建具有析氢活性高、稳定性好和价格低廉的复合型非贵金属电催化剂, 是突破电解水制氢技术壁垒、实现低碳目标与缓解能源危机的关键策略。

过渡金属硫属化合物二硫化钼 (MoS₂) 因其独特 S-Mo-S 层状结构、可调控电子态以及接近铂系金属的氢

吸附自由能 ($\Delta G_{H^*} \approx 0.06$ eV), 被视为极具潜力的贵金属析氢电催化剂替代材料^[11-14]。然而, MoS₂ 本征催化活性受限于其边缘活性位点缺失、电荷传输效率低及结构易团聚导致活性位点覆盖等问题, 因此大大限制了其广阔的应用前景^[15-16]。近年来的研究表明, 过渡金属掺杂可有效激活 MoS₂ 基面活性位点, 其中镍 (Ni) 元素因其与钼原子间优异的晶格匹配特性及电子结构互补性, 在优化氢吸附能与导电性方面展现出独特优势^[17]。然而, 单一组分掺杂体系仍面临活性位点密度有限、界面传质阻力大等瓶颈问题。

此外, 过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物 (MXene) 是继石墨烯之后一个新型二维材料的大家族, 因其具有类似石墨烯的层状结构, 且具有独特纳米结构和理化性质而备受瞩目。最早在 2011 年发现的 MXene 是碳化钛 (Ti₃C₂ MXene), 也是迄今为止 MXene 家族中被最广泛研究的成员。Ti₃C₂ MXene 材料是通过选择性刻蚀三元层状碳化物或碳化物前驱体的中间层得到的。近年来研究表明, Ti₃C₂ MXene 本身不仅具有一定的催化活性, 而且作为载体材料可以进一步提升 MoS₂ 活性物质的催化活性^[17]。采用异质原子尤其是 N、S、O、B 和 P 等阴离子掺杂 Ti₃C₂ MXene 载体材料, 可以通过化学键合进一步

收稿日期: 2025-09-14

基金项目: 国家石油天然气管网集团有限公司科学研究与技术开发项目 (DTXNY202203)

作者简介: 欧阳欣, 男, 1981 年生, 博士, 高级工程师, 国家石油天然气管网集团科学技术研究总院分公司, 天津 300457, E-mail: ouyx@pipechina.com.cn

扩大多层 MXene 层间距,并且原子半径差异产生的晶格缺陷,能够引起电子结构和化学性质发生改变,进一步提升活性物质的催化活性^[18]。然而,目前关于 Ti_3C_2 MXene 在电催化水分解领域的研究仍处于起步阶段,相关作用机理尚不明确。

基于此,本研究提出构建 $\text{Ni-MoS}_2/\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 多级协同催化体系,以硼掺杂 Ti_3C_2 MXene 为载体,利用其扩大的层间间距与表面缺陷位点抑制纳米片堆叠,并通过界面电荷重分布效应优化电子传输路径。MXene 表面官能团的化学锚定作用进一步增强了 MoS_2 催化剂的稳定性及传质效率。结合密度泛函理论(DFT)计算与 Ni 掺杂浓度梯度实验,初步分析了 Ni 掺杂机理,进一步为实现碱性条件下高效稳定电解水析氢性能提供理论依据。

2 实验

实验所用试剂为氟化锂(LiF)、钛碳化铝(Ti_3AlC_2)、钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、硝酸镍六水合物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硼酸(H_3BO_3),均为分析纯级,购自国药集团;去离子水溶剂均为实验室制备。

Ti_3C_2 MXene 的制备步骤如下:将 2 g LiF 粉末完全溶解于 40 mL 9 mol/L 的 HCl 溶液中,再将 2 g Ti_3AlC_2 粉末缓慢加入上述溶液并搅拌。考虑到实验安全,每次添加量应小于 0.2 g,且每次添加之间需隔一定时间。反应体系温度应稳定在 35 °C 左右,并以 500 r/min 转速持续搅拌 24 h。反应结束后用去离子水离心洗涤 10~15 次。待上层液体由墨绿色转变为无色时,将离心管置于超声清洗机中冰浴超声 30 min,最后再以 3500 r/min 转速离心 50 min。获得的上层液即为单层/少层 Ti_3C_2 MXene 分散液,将分散液冷冻干燥即可获得单层/少层 Ti_3C_2 MXene 粉末。为避免 MXene 氧化,体系反应和离心过程均在 Ar 保护气氛下进行。

$\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 的制备步骤如下:将 50 mg 单/少层 Ti_3C_2 MXene 粉末分散在 10 mL 去离子水中,超声分散 1 h,以形成均匀分散的 Ti_3C_2 MXene 分散液。将一定量硼酸充分溶于 5 mL 去离子水,并滴加到已分散好的 Ti_3C_2 MXene 分散液中,磁力搅拌 3 h 使之充分反应,然后置入冷冻干燥机中冷冻干燥。将得到的产物放入管式炉,以 5 °C/min 速率升至 600 °C 后保温 3 h,自然冷却后取出。用去离子水离心清洗 3 次去除副产物,最后进行冷冻干燥,得到 $\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 样品。

$\text{Ni-MoS}_2@\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 的制备流程如图 1 所示:分别称取 0.5 mmol 钼酸铵、7.5 mmol 硫脲以及一系列 Ni/Mo 摩尔比(Ni/Mo 摩尔比分别为 0.3%、0.5%、1.0% 和 2.0%)的硝酸镍,分别加入 5 mL 去离子水中,超声 10 min 使其充分溶解,所获溶液记为溶液 A。同时,将 50 mg $\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 加入

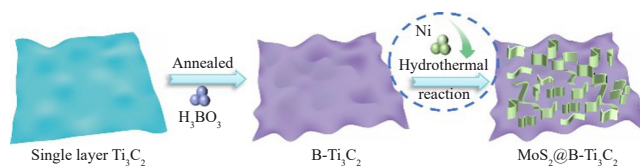


图 1 $\text{Ni-MoS}_2@\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ 制备流程图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of $\text{Ni-MoS}_2@\text{B-Ti}_3\text{C}_2$

10 mL 去离子水中,超声 1 h 形成均匀分散液,记为溶液 B。然后将溶液 A 以合适的速度滴入溶液 B 中,搅拌 30 min 使其充分混合,将混合溶液转入 50 mL 不锈钢水热反应釜中,反应釜置入 180 °C 鼓风干燥烘箱中,反应 8 h 后自然冷却取出。最后,分别用去离子水和无水乙醇离心各清洗两次,最后将离心得到的沉淀在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h,得到的粉末命名为 $x\%\text{Ni-MoS}_2@\text{B-Ti}_3\text{C}_2$ ($x=0.3$ 、0.5、1.0 和 2.0)。

现制的电催化剂采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi Su8230 型,日本日立)观察其表面形貌,采用透射电子显微镜(TEM, Jeol Jem-2100F 型,日本电子)观察其高倍下形貌和微观结构,采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance 型,德国布鲁克)分析其晶体结构与相组成,采用拉曼光谱仪(RS, Horiba Labam Hr800 型,法国堀场)分析其催化剂分子结构,采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher ESCALAB Xi+型,美国赛默飞)分析材料表面官能团、元素组成及含量的变化。

采用电化学工作站(CS 350M, 武汉科思特仪器股份有限公司)测试材料的电化学析氢性能。使用标准三电极体系作为实验装置,测试条件均为室温。分别以 Ag/AgCl 电极、石墨棒作为参比电极和对电极,根据不同催化剂选取不同工作电极(玻碳电极或碳纸)。选用 1 mol/L KOH ($\text{pH}=14$) 作为电解液。本工作以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速对催化剂进行线性扫描伏安法(LSV)测试,通过比较相同电流密度下所需过电位,评判电催化剂析氢性能。以频率范围为 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$, 电位振幅为 10 mV 进行 EIS 测试,将测试结果进行拟合得到 Nyquist 曲线,并从其中获取催化剂材料的电荷转移电阻 R_{ct} 和溶液电阻 R_s 。分别以 20、40、60、80 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速在非法拉第区间内进行循环伏安法(CV)扫描,然后归一化得到非法拉第电流密度变化与扫描速度的线性曲线,其斜率即双电层电容 C_{dl} 值。在特定的电位下记录电流随时间的变化,得到 $i-t$ 曲线观察电流衰减程度评估稳定性;将催化剂电极循环 1500 圈 CV 前后进行 LSV 曲线测试,比较过电势的变化评估其稳定性。参比电极电势($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)转换为可逆氢电极电势(E_{RHE})计算方法见公式(1)。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\theta} + 0.0592 \times \text{pH} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\theta}$ 为 Ag/AgCl 参比电极的标准电极电势,取值

0.204 V。

理论计算与机理分析:基于密度泛函理论,使用VASP软件进行催化剂材料理化性质的理论模拟计算。通过Materials Studio软件和VESTA软件构建催化剂材料的结构模型,选取广义梯度近似(GGA)的PBE泛函进行材料结构模型优化和表面吸附能等的计算,氢吸附自由能 ΔG_{H^*} 作为材料催化活性的标志物理量,利用Nørskov等^[19]提出构建不同模型的方法来实现定性和定量地评估电催化剂的理论性能。对于析氢(HER)过程的吉布斯自由能 ΔG_{H^*} 计算公式如式(2)所示:

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + E_{ZPE} - TS \quad (2)$$

式中: E_{ZPE} 为零点能量; TS 为反应熵; ΔE_{H^*} 为氢吸附能,是相对于氢气来计算的,由公式(3)所得:

$$\Delta E_{H^*} = E_{\text{subs}+H} - E_{\text{subs}} - 1/2E_{H_2} \quad (3)$$

式中: $E_{\text{subs}+H}$ 为氢原子吸附在催化剂模型表面的总能量; E_{subs} 为未吸附氢时的模型能量; E_{H_2} 为单独氢分子的能量。式中 $\Delta E_{ZPE}-TS$ 取值0.24 eV。

3 结果与分析

3.1 Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂形貌与元素分布

图2是不同Ni掺杂量的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂异质结构样品的SEM照片。可以看出,随Ni掺量增加,Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂依然保持2D-2D的异质结构,B-Ti₃C₂表面垂直生长了花瓣状MoS₂纳米片(片厚为10~15 nm、片宽150~180 nm、片深120~150 nm),且片与片之间交互连接。但当Ni含量超过1.0%时,负载在B-Ti₃C₂表面的MoS₂纳米片厚度增加,甚至趋向合并,比表面积明显下降。特别是当Ni含量为2.0%时,MoS₂纳米片基本合并,B-Ti₃C₂表

面相对比较平整,只能观察到很浅甚至几近湮没的花瓣状印迹。这表明Ni掺杂对异质结构表面的纳米拓扑结构有明显影响。

图3是1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的SEM照片及对应的元素分布图。依据元素分布图,B、Mo、S、Ni元素都均匀分布在Ti₃C₂纳米片上,这表明了材料成分的均一性,同时也反映出Ni元素成功掺入MoS₂中。此外,由于B-Ti₃C₂中B掺杂含量较少,且表面被MoS₂覆盖,故B元素信号较为微弱,未被SEM配备的能谱仪探测出。

图4a和4b分别是1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂的低倍、高倍TEM照片。同样能够看出垂直生长且紧密连接的MoS₂纳米片,通过HRTEM显示的样品晶格条纹,Ni-MoS₂纳米片的(002)晶面的晶面间距为0.94 nm。图4c中红色区域所对应的能量分布图如图4d所示,可以看出经Ni掺杂后,相对MoS₂未掺组晶面间距的0.91 nm略有增大^[18]。

3.2 Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂晶相组成和电子结构

图5是Ni掺杂后系列Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的XRD图谱。在0.3%、0.5%和1% Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品中均发现了与MoS₂相同的(100)和(110)特征衍射峰,以及代表1T相MoS₂的(002)晶面衍射峰,证明了Ni掺杂并未对MoS₂的晶体结构产生明显影响。需特别注意的是,掺杂Ni后(002)晶面特征峰从9.67°向低角度偏移至9.32°,晶面间距从0.91 nm扩大至0.94 nm,这与上述TEM观测结果相一致,是因Ni掺杂引起了其(002)晶面间距增大而造成的。此外,在2%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品中,MoS₂特征峰减弱几乎无法观察到,取而代之能观察到的是位于 $2\theta=26.6^\circ$ 、 31.2° 和 54.8° 的Ni硫化物(Ni₃S₄,PDF #76-1813),对应其(220)、(211)和(440)晶面的衍射峰。这说明了采用

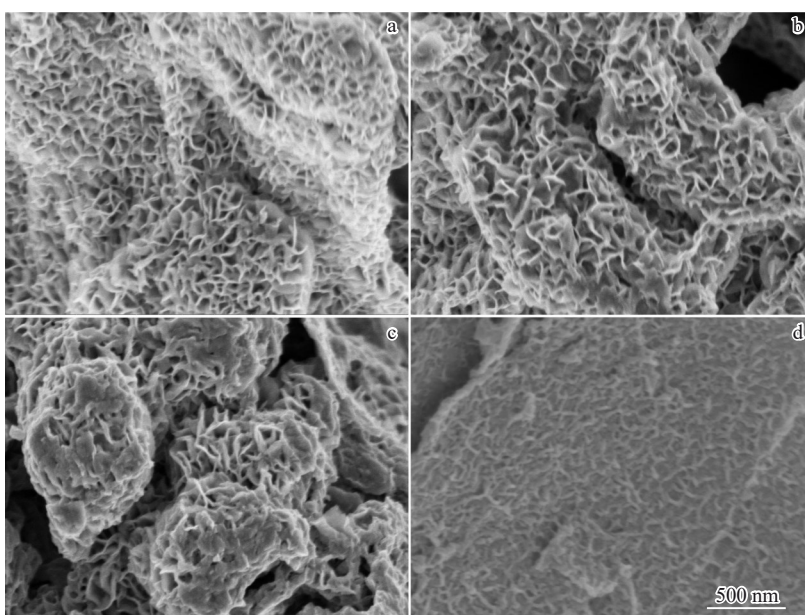
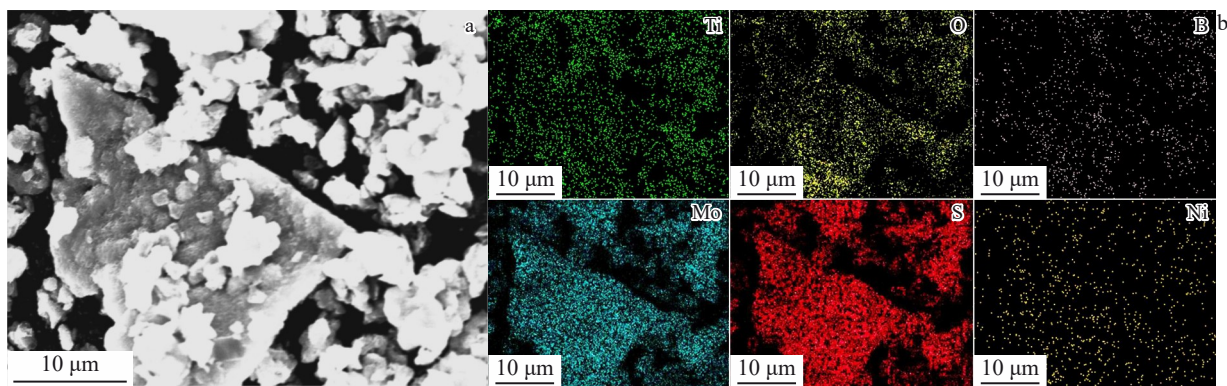
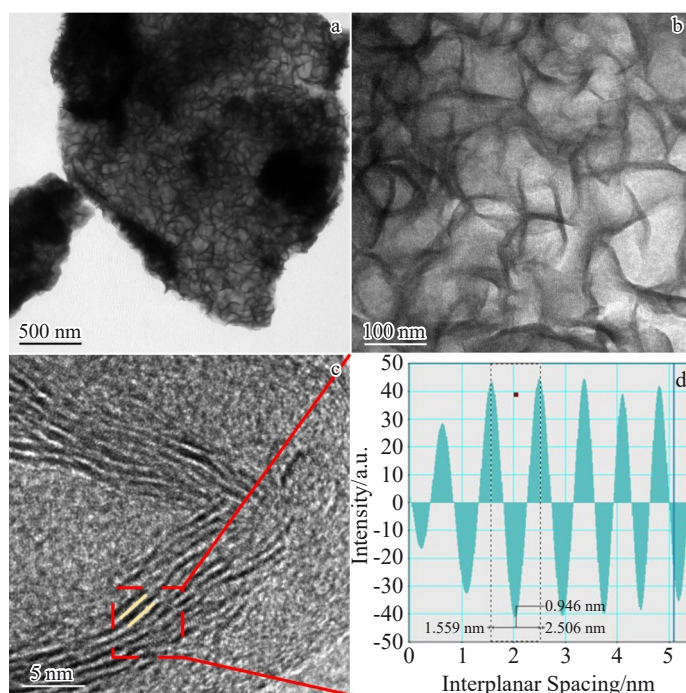
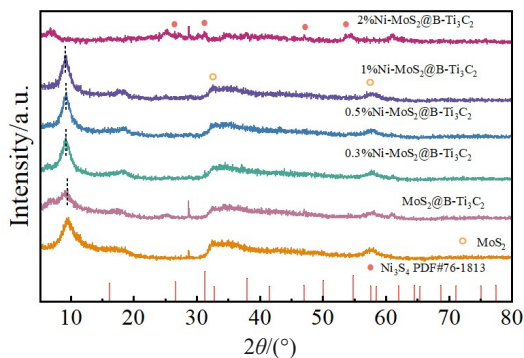


图2 0.3%、0.5%、1%和2% Ni掺杂量的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂异质结构的SEM照片

Fig.2 SEM images of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ heterostructures with different Ni doping amounts: (a) 0.3%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 2.0%

图3 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品SEM照片及元素分布图Fig.3 SEM image (a) and EDS element mappings of 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ sample (b)图4 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的TEM照片及能量分布图Fig.4 TEM images (a-c) of 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ sample: (a) low-magnification TEM image, (b) high-magnification TEM image, and (c) HRTEM image; intensity profile of the red boxed region marked in Fig.4c (d)图5 B-Ti₃C₂、MoS₂和不同Ni含量掺杂的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的XRD图谱Fig.5 XRD patterns of B-Ti₃C₂, MoS₂, and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ samples with different Ni doping contents

Ni掺杂调控MoS₂的晶体结构应控制好其使用剂量,过量Ni掺杂(如Ni:Mo摩尔比高于1:50)后会形成第二相硫化物。此外,由于MoS₂或Ni-MoS₂的覆盖,X射线衍射仪未探测出B-Ti₃C₂的典型XRD谱峰。

图6是MoS₂@B-Ti₃C₂及不同Ni掺杂量Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的Raman图谱。在不同Ni掺杂含量Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品中均发现了位于149、230和336 cm⁻¹处的Raman峰,分别对应1T相MoS₂的J₁、J₂和J₃振动模式,而位于377.9和402.8 cm⁻¹的典型特征峰也可明显看到,分别对应2H相MoS₂在振动构型的面内Mo-S(E_{2g}¹)和面外Mo-S(A_{1g})振动模式,这些结果与文献[19-21]类似结果相吻合。此外,随着Ni掺量增多,1T相MoS₂的J₁、J₂和J₃峰值逐渐增强,2H相MoS₂的E_{2g}¹和A_{1g}峰值逐渐减弱,这

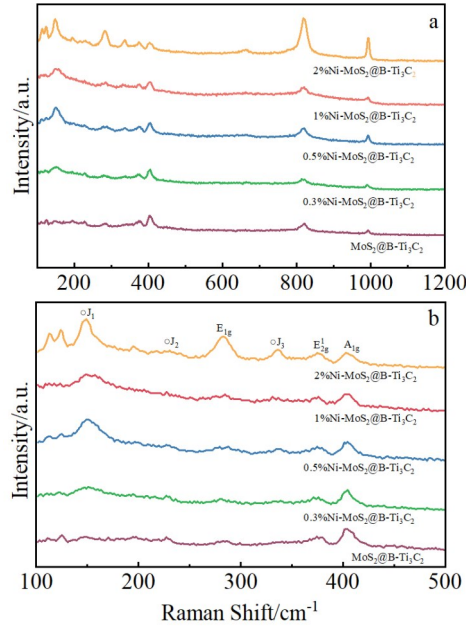


图6 MoS₂@B-Ti₃C₂及不同Ni掺杂含量的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的Raman图谱

Fig.6 Raman spectra (a) and magnified spectra in the range of 100–500 cm⁻¹ (b) of MoS₂@B-Ti₃C₂ and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ samples with different Ni doping contents

说明Ni元素掺杂具有触发部分MoS₂从2H向1T相变的作用。在286 cm⁻¹处能够观察到Ni₃S₄(E_{1g})的特征峰,且随Ni含量增大而逐渐增强。此外,由于MoS₂或Ni-MoS₂的覆盖,未探测出B-Ti₃C₂的典型谱峰。

图7是MoS₂@B-Ti₃C₂和系列Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的XPS图谱。图7b是图7a全图谱中453~468 eV谱段Ti 2p的分图谱及拟合结果。主要显示出4对特征峰,即455.5/461.2 eV、456.09/461.6 eV、457.5/463.3 eV、459.3/465.3 eV,分别对应Ti-C、Ti²⁺、Ti³⁺和Ti-O的2p_{1/2}和2p_{3/2}轨道。从图7c的Mo 3d分图谱可以看出,229.3、232.4 eV位置的谱峰分别对应1T相MoS₂中Mo⁴⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}轨道,而230.5和232.9 eV位置的谱峰对应于2H相MoS₂中Mo⁴⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}轨道,这说明了掺杂Ni元素后的MoS₂依然是1T和2H相的混合物,根据峰面积得到Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂中1T相MoS₂的含量约为58.9%,这进一步印证了上述拉曼光谱分析结果。另外Mo 3d分图谱中还显示了位于226.4 eV结合能处的S 2s特征峰。从S 2p分图谱拟合结果可以看出,位于162.1和163.3 eV的特征峰,分别对应S 2p_{3/2}和2p_{1/2}轨道。对比未掺杂Ni的MoS₂@B-Ti₃C₂,Ni掺杂后1T相MoS₂中的Mo⁴⁺和S 2p特征峰均向高结合能方向偏移,表明Ni元素掺入引起了电子结构的变化,这与文献[22]报道结果吻合。图7e中Ni 2p的分图谱表明了Ni元素成功掺杂入MoS₂,而不是简单地吸附在材料表面。此外,位于856.2和874.2 eV的拟合特征峰分别归因于Ni 2p_{3/2}和2p_{1/2}轨道,而861.4和880.7 eV成对峰是其卫星峰。图7f为B 1s高分辨分图谱,虽B原子含量较少,在XPS图谱中显示出的强度信号较弱,但仍可以分辨出Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品中B元素的存在。

3.3 Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂的电催化析氢性能

将不同Ni负载量的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂催化剂Ink溶液滴在0.5 cm×0.5 cm的碳纸表面使其自然干燥,在电极

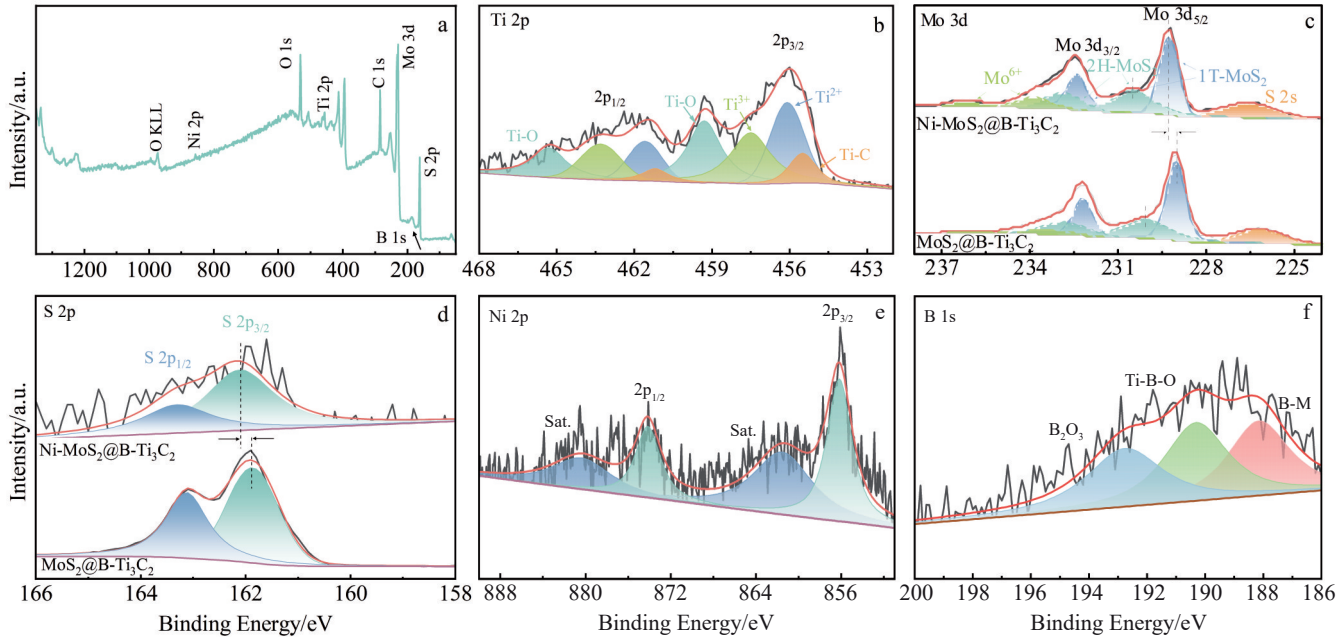


图7 MoS₂@B-Ti₃C₂和Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的XPS图谱

Fig.7 XPS spectra of MoS₂@B-Ti₃C₂ and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ samples: (a) survey spectrum, (b) Ti 2p spectrum of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, (c) Mo 3d spectra of MoS₂@B-Ti₃C₂ and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, (d) S 2p spectra of MoS₂@B-Ti₃C₂ and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, (e) Ni 2p spectrum of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, and (f) B 1s spectrum of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂

表面形成一层均匀薄膜,分别在 1 mol/L KOH 电解液中对 0.3%、0.5%、1% 和 2% Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ 电催化剂的 HER 性能进行研究。测得电位利用公式(1)和相对可逆氢电极(RHE)进行标准转换。电化学析氢测试前对样品进行 50 圈的 CV 活化,使其表面达到稳定状态。

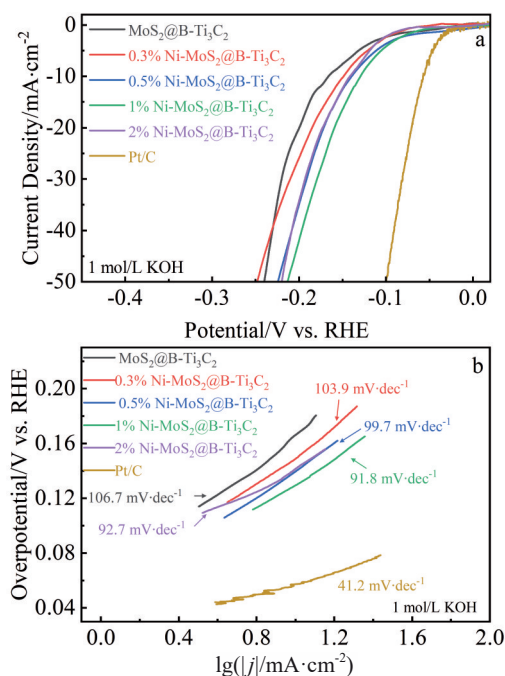


图8 碱性条件下不同Ni掺杂含量Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂电催化剂的LSV曲线及Tafel斜率(Pt/C为对照组)

Fig.8 LSV curves (a) and Tafel slopes (b) of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ electrocatalysts with different Ni doping contents under alkaline conditions (Pt/C as the control group)

在碱性条件下测得的LSV曲线如图8a所示。可以看出,达到电流密度为10 mA·cm⁻²时,Pt/C、MoS₂@B-Ti₃C₂、0.3%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、0.5%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、2%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂样品的过电位分别为57、167、148、141、130、140 mV,其中1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂显示出除对照组Pt/C催化剂外最小的过电位。相应的Tafel斜率如图8b所示,Pt/C、MoS₂@B-Ti₃C₂、0.3%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、0.5%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂、2%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂的Tafel斜率分别为41.2、106.7、103.9、99.7、91.8、92.7 mV·dec⁻¹,其中1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂也显示出除对照组Pt/C催化剂外最小的Tafel斜率。上述结果均显示出1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂是除对照组Pt/C催化剂外最小的过电位和较低的Tafel斜率。换言之,5组不同Ni掺杂的试样中,1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂在HER反应中均表现出最佳催化活性,这暗示了Ni掺杂需要控制好合适剂量。在40~120 mV·dec⁻¹范围内的Tafel斜率表明未掺杂MoS₂@B-Ti₃C₂及Ni掺杂Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂都遵循Volmer-Heyrovsky机理,并且Heyrovsky步骤为其决速步骤。基于此,合适的Ni掺杂量可能是加快了Volmer步骤中水分子的快速解离,从而进一步提高催化剂反应速率。

电荷转移电阻 R_{ct} 可通过图9a中插图所示的等效电路(横坐标为阻抗的实部 Z' ,纵坐标为阻抗的负虚部 $-Z''$)拟合结果得到,其中1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂表现出了较小的 R_{ct} (4.80 Ω)。图9c~9f显示了不同扫速下的CV曲线,通过提取特定电位下的充放电电流密度差值的半值($\Delta j/2$)与扫描速率进行线性拟合,拟合得到的 C_{dl} 值如图

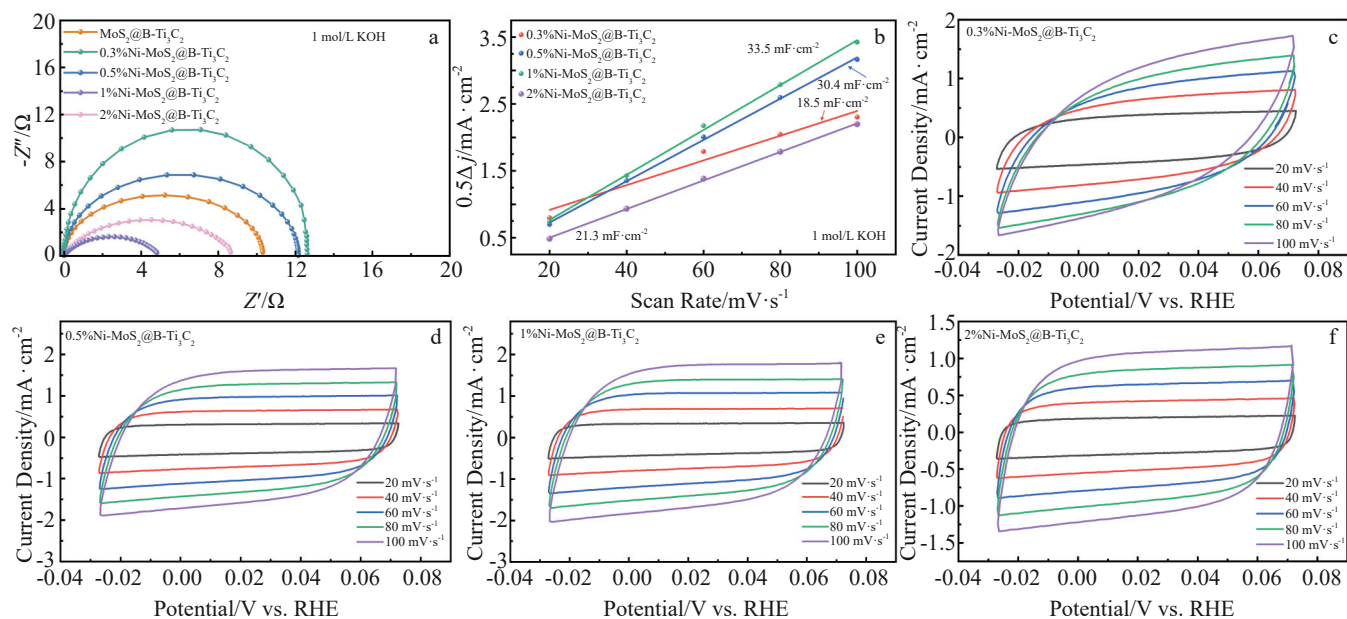


图9 碱性条件下MoS₂@B-Ti₃C₂及不同Ni掺杂量的Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂的EIS、 C_{dl} 拟合曲线及不同扫速得到的CV曲线

Fig.9 EIS spectra (a) and C_{dl} linear fitting curves (b) of MoS₂@B-Ti₃C₂ and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ with different Ni doping amounts under alkaline conditions; CV curves at different scan rates of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ with different Ni doping amounts (c-f): (c) 0.3%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, (d) 0.5%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, (e) 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂, and (f) 2%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂

9b所示。结果显示,1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂在碱性条件下也显示出了最大的双电层电容值33.5 mF·cm⁻²。上述结果一致表明,1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂表现出了更优异的HER性能。

此外,稳定性是评估催化剂应用潜力的重要参数之一。本研究测试了1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂在碱性条件下经过1500圈CV前后的极化曲线,结果分别如图10a和10b所示。可以看出,该催化剂在工作状态下连续稳定运行12 h以上,碱性条件下电流密度曲线几乎不变。从稳定性测试后样品的XPS图谱来看,Mo 3d和Ni 2p的结合能峰位置的几乎未发生偏移。由此可以判断,Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂具有稳定的HER活性,而这性能归因于其稳定的电子结构。

3.4 Ni掺杂对材料电子结构及HER性能的调控机理

为进一步考察Ni掺杂对Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂催化剂电子结构及析氢活性的影响机理,本工作构建了Ni-MoS₂和Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂的结构模型,如图11所示。模型构建中设定z方向真空层厚度为2.5 nm,以消除周期性导致的相互作用,同时计算过程设定截断能为450 eV,结构优化与电子自洽循环的能量收敛标准分别设定为10⁻⁵和10⁻⁶ eV,其K点分别设置为Gamma 3×3×2和6×6×2,力收敛标准设定为0.2 eV/nm,并使用DFT-D3方法描述异质结构中层间的范德华作用力。

氢吸附自由能ΔG_{H*}作为材料催化活性的标志描述符,其值越接近0 eV,说明本征催化活性越好。图12a、12b分别是Ni-MoS₂和Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂材料的氢吸附位点模型俯视图,模拟了不同位置对H的吸附。根据公

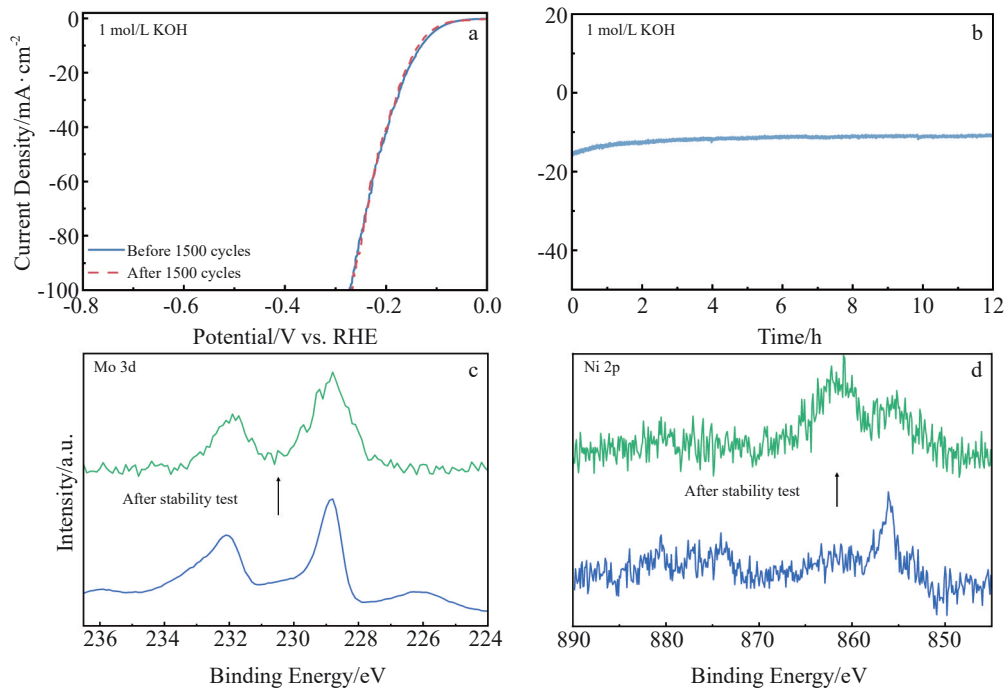


图10 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂在碱性条件下的稳定性测试结果

Fig.10 Stability test results of 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ under alkaline conditions: (a) LSV curves before and after CV cycles, (b) chronopotentiometric stability test, (c) XPS spectra of Mo 3d, and (d) XPS spectra of Ni 2p

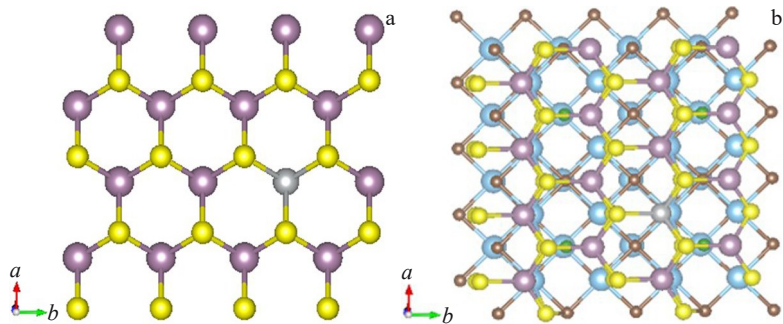


图11 Ni-MoS₂和Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂材料的结构模型俯视图

Fig.11 Top views of structural models of Ni-MoS₂ (a) and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ (b) materials (Ti, C, Mo, S, Ni, and B elements are marked as blue, brown, pink, yellow, gray, and green, respectively)

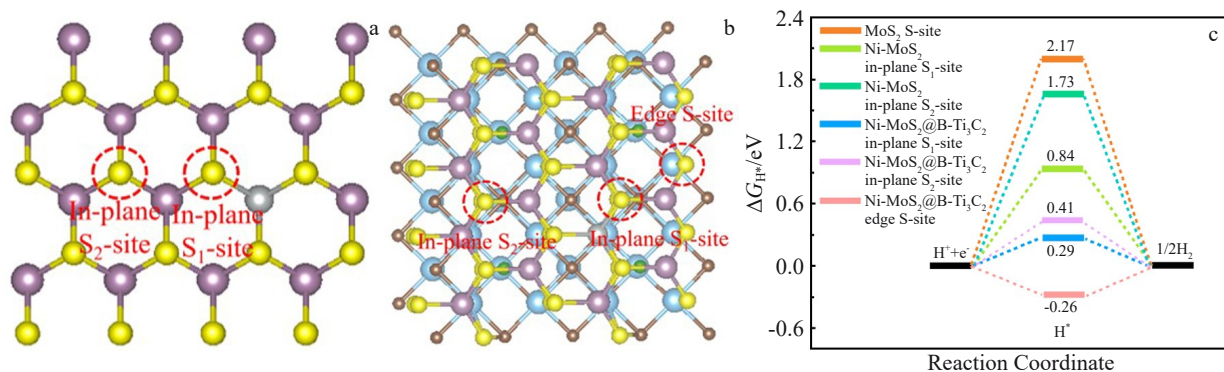


图 12 Ni-MoS₂和Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂材料的氢吸附模型及氢吸附吉布斯自由能

Fig.12 Hydrogen adsorption models of Ni-MoS₂ (a) and Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ (b) materials; Gibbs free energy of hydrogen adsorption (c)

式(1)和(2)计算了Ni-MoS₂、Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂模型表面不同位点的 ΔG_{H^*} ,其结果如图12c。Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂材料边缘S位点的 $\Delta G_{H^*}=-0.26$ eV,比MoS₂@B-Ti₃C₂材料的 $\Delta G_{H^*}(-0.37$ eV)更接近零,这进一步从机理上解释了Ni掺杂优化了边缘硫位点的氢吸附自由能(ΔG_{H^*} 趋近于零),从而使HER性能进一步提升,与前面电化学测试结果基本一致。

4 结论

1) 适量Ni掺杂(1% Ni/Mo)可诱导MoS₂基面活性位点暴露及触发2H-1T相变,显著提高导电性。

2) 结合B-Ti₃C₂载体扩大的层间间距与界面电子耦合效应,有效抑制纳米片堆叠并加速电荷传输,使催化剂在碱性条件下呈现优异析氢活性(过电位130 mV@10 mA/cm²)及稳定性。

3) 理论计算初步表明,Ni掺杂优化了边缘硫位点的氢吸附自由能(ΔG_{H^*} 趋近于零),而MXene载体的强电子相互作用进一步降低反应能垒。该工作为设计高效非贵金属电解水催化剂提供了“原子掺杂-载体调控”协同策略。

参考文献 References

- [1] Shi M M, Bao D, Yan J M *et al. Accounts of Materials Research*[J], 2024, 5(2): 160
- [2] Yuan Yingbo(苑英博), Yu Jianshi(于见时), Li Zhenyang(李振阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(4): 1112
- [3] Turner J A. *Science*[J], 2004, 305(5686): 972
- [4] Yu Hongmei(俞红梅), Yi Baolian(衣宝廉). *Strategic Study of CA* (中国工程科学)[J], 2018, 20(3): 58
- [5] Dresselhaus M S, Thomas I L. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 332
- [6] Xiao X, Li Z, Xiong Y *et al. Journal of the American Chemical*

Society[J], 2023, 145(30): 16548

- [7] Yu Hongmei(俞红梅), Shao Zhigang(邵志刚), Hou Ming(侯明) *et al. Strategic Study of CA*(中国工程科学)[J], 2021, 23(2): 146
- [8] Zhang Z X, Li P L, Zhang X *et al. Nanomaterials*[J], 2021, 11(10): 2644
- [9] Xu Y L, Zhang X Y, Liu Y Y *et al. Environmental Science and Pollution Research*[J], 2023, 30(5): 11302
- [10] Chen S, Wang Y H, Wang Z J *et al. Ionics*[J], 2023, 29(1): 9
- [11] Yang Y, Chen G, Li H *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(6): 1566
- [12] Zhao K Q, Zhang Y X, Zhang X L *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2024, 7(22): 25880
- [13] Reghunath B S, Rajasekaran S, Mathew S *et al. Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2023, 44(12): 969
- [14] Durairaj S, Annamalai P, Dhanalakshmi R *et al. Energy & Fuels*[J], 2024, 38(21): 20258
- [15] Wei K, Yang J X, Bai F Y *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2023, 6(10): 5456
- [16] Min K, Lee G, Son Y *et al. Catalysis Today*[J], 2024, 426: 114369
- [17] Ran J R, Gao G P, Li F T *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 13907
- [18] Yoon Y, Tiwari A P, Choi M *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(30): 1903443
- [19] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152(3): J23
- [20] Fang Y Q, Pan J, He J Q *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(5): 1232
- [21] Zhang H B, Yu L, Chen T *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(51): 1807086
- [22] Wang X W, Lu Z H, Cao Y Y *et al. Carbon*[J], 2025, 231: 119724
- [23] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F *et al. Science*[J], 2017, 355(6321): eaad4998

Preparation of Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ Nano-Heterostructures and Their Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

Ouyang Xin¹, Wang Weibin¹, Man Jianfeng¹, Zhang Kexin², Ma Zhiyuan², Yuan Chunming²,
Cheng Lei¹, Luo Hao², Wang Jinhua³, Guo Dagang²

(1. PipeChina Institute of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. State Key Laboratory of Multiphase Flow Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A series of Ni-doped Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ nano-heterostructure electrocatalysts were prepared by in-situ growth of Ni-doped molybdenum disulfide (Ni-MoS₂) via hydrothermal reaction on boron-doped titanium carbide (B-Ti₃C₂, MXene structure) nanosheets as the substrate. The composition, structure, and electrocatalytic hydrogen evolution performance of the catalysts were characterized and evaluated. Results show that the 1%Ni-MoS₂@B-Ti₃C₂ heterostructure outperforms other catalysts with varying Ni contents. In alkaline media, it requires only 130 mV to achieve a current density of 10 mA·cm⁻², exhibits a Tafel slope of 91.8 mV·dec⁻¹, and maintains stable operation for over 12 h. Theoretical calculations further clarify that Ni doping effectively optimizes the hydrogen adsorption free energy of edge sulfur sites toward zero, which, combined with the strong electronic interaction of the MXene substrate, synergistically reduces the energy barrier for the hydrogen evolution reaction.

Key words: boron-doped titanium carbide; Ni-doped molybdenum disulfide; electrocatalyst

Corresponding author: Guo Dagang, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: guodagang@mail.xjtu.edu.cn; Cheng Lei, Master, Senior Engineer, PipeChina Institute of Science and Technology, Tianjin 300460, P. R. China, E-mail: chenglei01@pipechina.com.cn