

Ti₃C₂/TiO₂ COMPOSITE CATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION PRODUCED BY SELF-OXIDATION METHOD

Ryabicheva¹ M.A., Skakov² M.K., Miniyazov³ A.Zh., Zhanbolatova³ G.K., Malchik^{1*} F.I.

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

³Branch “Institute of Atomic Energy” of the RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

*E-mail: frodo-007@mail.ru

Abstract: *Introduction.* The layered material MXene (Ti₃C₂T_x) has a high specific surface area and variable surface functional groups, which creates the possibility of its application in various directions. One of them is the water electrolysis to produce ‘green’ hydrogen. However, in its pure form, MXene has low catalytic activity for this process, so it is modified by varying both the functional groups and additional active components. Titanium dioxide (TiO₂) has previously been used as an effective hydrogen evolution reaction (HER) catalyst, both pure and in combination with MXene materials, showing synergistic effects and increasing the HER performance. Moreover, TiO₂ is formed by oxidation of Ti₃C₂T_x on the surface of this material layers, which is a simple and affordable way to obtain a modified catalyst. *The purpose.* To develop an efficient catalyst for HER based on MXene layered material and titanium dioxide. *Methodology.* The MXene/TiO₂ composite catalyst was prepared by controlled oxidation of MXene suspension with air oxygen. The composition and structure of the synthesized catalyst samples were confirmed by X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. The catalytic activity of MXene/TiO₂ was determined by linear voltammetry. *Results and Discussion.* With increasing oxidation duration, an increase and then a decrease in the catalyst efficiency was first observed. The optimum oxidation time was 48 hours, and the hydrogen evolution overpotential was -301 mV at 10 mA/cm². *Conclusion.* The composite catalyst based on MXene/TiO₂ obtained by the method of oxygen-air oxidation has acceptable catalytic activity for the HER.

Key words: hydrogen evolution reaction, water electrolysis, alkaline electrolyte, electrocatalyst, 2D materials, MXene, titanium dioxide.

<i>Ryabicheva Margarita</i>	<i>Master, junior researcher; E-mail: maga050198@gmail.com</i>
<i>Skakov Mazhyn</i>	<i>Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Chief Researcher; E-mail: skakovmk@mail.ru</i>
<i>Miniyazov Arman</i>	<i>PhD, Director; E-mail: miniyazov@nnc.kz</i>
<i>Zhanbolatova Gainiya</i>	<i>PhD, Senior Researcher; E-mail: kaiyrdy@nnc.kz</i>
<i>Malchik Fyodor</i>	<i>PhD, Assoc. Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratory of EPT; E-mail: frodo-007@mail.ru</i>

Citation: Ryabicheva M.A., Skakov M.K., Miniyazov A.Zh., Zhanbolatova G.K., Malchik F.I. Ti₃C₂/TiO₂ composite catalyst for hydrogen evolution reaction produced by self-oxidation method. *Chem. J. Kaz.*, 2025, 1(89), 5-14. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2025-1.2710-1185.01>

КОМПОЗИТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР Ti_3C_2/TiO_2 ДЛЯ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ САМООКИСЛЕНИЯ*М.А. Рябичева¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³, Ф. Қ. Жанболатова³, Ф.И. Мальчик^{1*}*¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан²РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан³Филиал «Институт атомной энергетики» РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

*E-mail: frodo-007@mail.ru

Резюме: *Введение.* Слоистый материал MXene ($Ti_3C_2T_x$) обладает высокой удельной площадью поверхности и варьируемыми поверхностными функциональными группами, что создает возможность его применения в различных направлениях. Одним из них является электролиз воды с целью получения «зеленого» водорода. Однако в чистом виде MXene обладает низкой каталитической активностью для данного процесса, поэтому его модифицируют, варьируя как функциональные группы, так и дополнительные активные компоненты. Диоксид титана (TiO_2) ранее уже применялся в качестве эффективного катализатора реакции выделения водорода как в чистом виде, так и в комбинации с материалами MXene, показывая синергетический эффект и увеличивая показатели реакции выделения водорода. Более того, TiO_2 образуется при окислении $Ti_3C_2T_x$ на поверхности слоев этого материала, что является простым и доступным способом получения модифицированного катализатора. *Цель.* разработать эффективный катализатор реакции выделения водорода на основе слоистого материала MXene и диоксида титана. *Методология.* Композитный катализатор MXene/ TiO_2 был получен путем контролируемого окисления суспензии MXene кислородом воздуха. Состав и структура синтезированных образцов катализатора были подтверждены методами рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопией. Каталитическая активность MXene/ TiO_2 была определена методом линейной вольтамперометрии. *Результаты и обсуждение.* При увеличении продолжительности окисления наблюдается сначала рост, а затем снижение эффективности катализатора. Оптимальное время окисления составило 48 часов, перенапряжение выделения водорода – -301 мВ при 10 мА/см². *Заключение.* Композитный катализатор на основе MXene/ TiO_2 , полученный методом окисления кислородом воздуха, имеет приемлемую каталитическую активность для реакции выделения водорода.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, электролиз воды, щелочной электролит, электрокатализатор, 2D материалы, MXene, диоксид титана.

<i>Рябичева Маргарита Александровна</i>	<i>Магистр химии, младший научный сотрудник.</i>
<i>Скаков Мажын Канапинович</i>	<i>Доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник</i>
<i>Миниязов Арман Жанарбекович</i>	<i>PhD, директор Центра технологических компетенций в сфере водородной энергетики</i>
<i>Жанболатова Файния Қайырдықызы</i>	<i>PhD, старший научный сотрудник</i>
<i>Мальчик Федор Игоревич</i>	<i>PhD ведущий научный сотрудник</i>

1. Введение

В настоящее время большой интерес вызывают слоистые (2D) материалы благодаря высокой удельной площади поверхности, что дает им возможность как выступать в роли самостоятельного электрода или катализатора, так и легко покрывать другие соединения благодаря своей смазывающей способности [1]. Отдельного внимания заслуживает класс слоистых материалов MXene, представляющих собой карбиды и нитриды переходных металлов. Как правило, синтез MXene заключается в селективном выщелачивании слоев элемента А из соответствующих МАХ

фаз (где М – переходный металл, А – р-элемент (Al, Si и др.) и X – углерод или азот), в результате чего образуются единичные лепестки материала. В зависимости от выщелачивающего агента на поверхности каждого единичного слоя образуются различные функциональные группы (F, Cl, O, OH, Li) [2], что позволяет материалам класса MXene применяться в различных сферах [2].

Так, карбид титана, $Ti_3C_2T_x$ (где T_x – функциональные группы), достаточно широко изучен в качестве катализатора реакции выделения водорода (РВВ) [3–8]. Поскольку в исходном виде данный материал проявляет недостаточную каталитическую активность для РВВ (высокое перенапряжение данного процесса) [3], предпринимались разнообразные попытки его модификации: изменение функциональных групп, внедрение наночастиц и даже отдельных атомов в его межслоевое пространство. В частности, обжиг в атмосфере аммиака при 600°C позволил получить образец с наличием N-групп на поверхности, показавший перенапряжение РВВ в -198 мВ при плотности тока 10 мА/см², тогда как исходный MXene практически не проявил каталитической активности – то же значение тока не было достигнуто даже при потенциале -600 мВ [3]. Еще лучших результатов удалось добиться благодаря модификации MXene наночастицами золота, синтезированными на его поверхности прямым восстановлением $AuCl_4$ – перенапряжение РВВ составило -179.9 мВ при плотности тока 10 мА/см² [4]. Композитный электрод, состоящий из наночастиц более сложного состава (сплав оксидов платины и палладия (PtO_aPdO_b) и $Ti_3C_2T_x$), показал перенапряжение РВВ -63 мВ при той же плотности тока [5]. Заслуживающим внимания подходом является закрепление на поверхности листов MXene отдельных атомов металлов с высокой каталитической активностью по РВВ. Так, атомы рутения были связаны с поверхностью MXene атомами азота и серы, что дало перенапряжение РВВ -76 мВ [6]. В другом примере MXene состава $Mo_2TiC_2T_x$, с атомами платины на электрохимически созданных на нем вакансиях Mo в кислой среде продемонстрировал перенапряжение РВВ -30 мВ [7], что даже ниже показателя коммерческого платинового катализатора Pt/C (20% Pt, -37 мВ) [8]. Следовательно, допирование простыми или сложными веществами, а также модификация функциональных групп MXene является весьма перспективным подходом для повышения его каталитической активности. Высокую каталитическую активность в РВВ среди катализаторов, не содержащих благородные металлы, проявляют различные соединения переходных металлов [9–11]. Оксид титана (TiO_2) широко известен в качестве фотокатализатора, в том числе реакции фотоэлектролиза воды [12]. В работе [13] он был использован в качестве покрытия на каталитически неактивном по отношению к РВВ гидроксиде карбоната кобальта ($CoCH$) на подложке из углеродной бумаги, при этом перенапряжение РВВ составило -75 мВ. В другом примере TiO_2 был использован также для выделения водорода, но в композиции с никелем на

подложке из никелевой пены, при этом была выявлена наибольшая каталитическая активность образца с соотношением Ni:TiO₂ равным 3:1 [14]. Перенапряжение РВВ составило -46 мВ при 10 мА/см², ниже, чем для материала с CoSn, что делает его более перспективным в качестве допанта к МХене. Однако вышеперечисленные методики пригодны в основном для получения данного материала в виде готового электрода для РВВ, тогда как в качестве допирующей добавки их применение затруднительно.

В данной работе мы впервые использовали простой и доступный метод окисления материала МХене (Ti₃C₂T_x) для получения композита МХене/TiO₂, который использовали в качестве катализатора для РВВ. Высокая электропроводность МХене и каталитическая активность TiO₂ позволили получить более низкое перенапряжение РВВ – -301 мВ при 10 мА/см², тогда как чистый МХене практически не проявляет каталитической активности для данного процесса. Кроме того, благодаря слоистой структуре, катализатор из МХене сохранил высокую механическую стабильность после окисления, причем разрушения электрода не произошло даже после проведения процесса электролиза. Совокупность характеристик процесса РВВ, полученных на композитном катализаторе МХене/TiO₂ указывает на перспективу его использования для получения водорода.

2. Экспериментальная часть

Получение модифицированного оксидом титана МХене (МХене/TiO₂) производилось путем контролируемого окисления суспензии МХене (методика синтеза описана в работе [15]) на песчаной бане при температуре 35°C и перемешивании. Пробы суспензии отбирались через 24, 48 и 72 часа, после чего разбавлялись и отфильтровывались для получения диска.

В качестве контрольного катализатора использовался платиновый катализатор Pt/C, приготовленный путем смешивания коммерческого материала Pt/C (20% Pt) со связующим ПВДФ (поливинилиденфторид) в соотношении 90:10 по массе в растворе *n*-метилпирролидона (НМП), после чего полученная паста была нанесена на стекло и высушена в вакуумном сушильном шкафу при 80°C в течение 12 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) в цифровом виде с применением медного излучения. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась в Назарбаев Университете при напряжении 200 кВ с использованием JEOL ARM200F (Япония), пробоподготовка осуществлялась путем нанесения разбавленной этанолом до концентрации 0.01 мг/мл суспензии МХене на медную сетку (TEM copper Grids) и высушиванием. Рамановские спектры образцов были получены с использованием интегрированного лазера на длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 532$ нм. Длительность сбора данных составляла 100 секунд на измерение с использованием решетки с плотностью канавок 600 г/мм.

Линейную вольтамперометрию проводили на потенциостате Biologic SP-300 (Франция). В качестве рабочего электрода (РЭ, катод), который представлял собой закрепленную в специальном самодельном держателе полоску материала с рабочей площадью 0.5 см^2 , использовались исследуемые материалы. Стеклографитовый стакан и насыщенный каломельный электрод (НКЭ) являлись вспомогательным электродом (ВЭ) и электродом сравнения (ЭС), соответственно. Все эксперименты проводились в трехкратном повторении в электролите 1 М КОН.

Пересчет измеряемого потенциала относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) проводился по формуле (1):

$$E_{(vs \text{ СВЭ})} = E_{(vs \text{ НКЭ})} + 0.242 + 0.059 \cdot (14 - \text{pOH}) \quad (1)$$

3. Результаты и обсуждение

Известно, что MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) частично подвергается окислению кислородом воздуха или при взаимодействии с водой или другим окислителем [16]. Продуктом окисления является оксид титана. Реакцию окисления в упрощенном виде можно записать как:



При частичном окислении на поверхности лепестков MXene образуются частицы TiO_2 , что не разрушает структуру MXene. Поэтому нами было предложено исследовать частично окисленный MXene ($\text{MXene}/\text{TiO}_2$) как катализатор реакции выделения водорода. Также имеется опыт синтеза $\text{MXene}/\text{TiO}_2$ контролируемым окислением кислородом воздуха [15].

Проведено контролируемое окисление суспензии $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с целью получения композитов $\text{MXene}/\text{TiO}_2$ с различным массовым содержанием TiO_2 для установления его влияния на каталитическую эффективность процесса выделения водорода методом электролиза щелочных растворов. Невысокая температура окисления – 35°C , выбрана для более равномерного окисления лепестков материала по всему объему суспензии. Образцы суспензии отбирались через каждые 24 часа, из которых и изготавливались электроды.

Из Рамановских спектров (рисунок 1 а) видно, что частично окисленные образцы отличаются от свежеприготовленных наличием пика 151 см^{-1} , характеризующего присутствие TiO_2 . Интенсивность данного пика возрастает с увеличением времени окисления, свидетельствуя об увеличении содержания TiO_2 . Рентгенограммы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, исходного материала для его синтеза Ti_3AlC_2 и образца, окисленного воздухом ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$, 72 часа), показаны на рисунке 1 б, где четко видно что появляется дополнительный пик в районе 25° , также свидетельствующий о наличии оксида титана в форме анатаз (JCPDS № 21-1272).

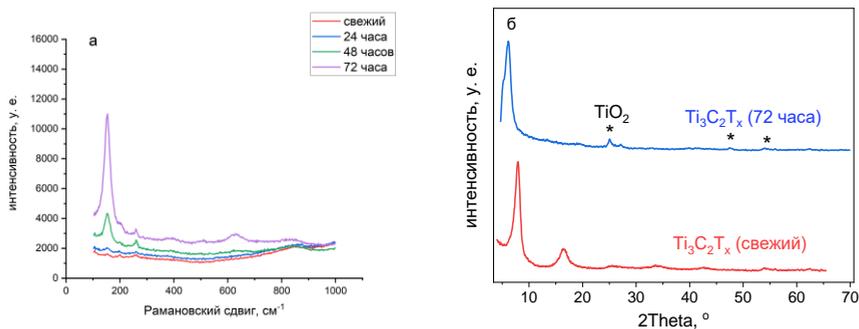


Рисунок 1 – а) Рамановские спектры свежесинтезированного и окисленных образцов $Ti_3C_2T_x$; б) рентгенограмма $Ti_3C_2T_x$ и окисленного в течение 72 часов образца $Ti_3C_2T_x$. Присутствие TiO_2 помечено *

Морфология полученных композитов $Ti_3C_2T_x/TiO_2$, а также неокисленного $Ti_3C_2T_x$ охарактеризована с помощью ПЭМ (рисунок 2). Как видно, неокисленный MXene не имеет дефектов, поверхность плоская и чистая, а окисленные образцы имеют удлиненные частицы, закрепленные на поверхности, которые представляют собой анатаз TiO_2 , как было обнаружено ранее с помощью рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии. Поверхностная концентрация и размер частиц постепенно увеличиваются с увеличением времени окисления. Таким образом, мы подтвердили наличие оксида титана в исследуемых образцах, которые предположительно должны положительно повлиять на РВВ.

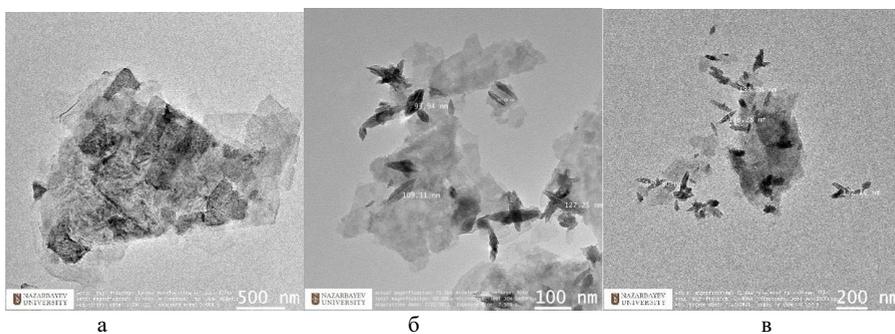


Рисунок 2 - ПЭМ-изображения композитов $Ti_3C_2T_x/TiO_2$, при разном времени окисления: а) неокисленный; б) 48 часов; в) 72 часа.

Поляризационные кривые, полученные после окисления в течение 24, 48 и 72 часов, представлены на рисунке 3 а. Заметно значительное снижение перенапряжения катализаторов из MXene, окисленных в течение 24 (-994 мВ) и 48 часов (-372 мВ), по сравнению с исходным материалом, где перенапряжение выделения водорода намного больше -1000 мВ при токе 10

мА/см² (при экстраполяции кривой), однако проба, отобранная через 72 часа, показала худший результат, чем неокисленный МХене.

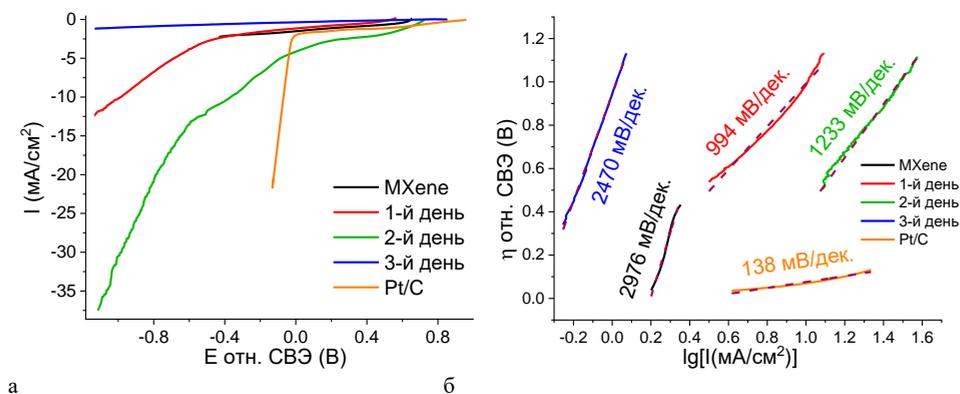


Рисунок 3 - Поляризационные кривые (а) и кривые Тафеля (б) для процесса РВВ на дисках МХене/ TiO_2 , при скорости развертки 5 мВ/с при различных сроках окисления суспензии МХене

Предположительно, при значительном времени окисления материала МХене и избыточном формировании TiO_2 на его поверхности полученный композит теряет электрическую проводимость и механическую прочность в связи с тем, что TiO_2 является диэлектриком и формируется из самого материала $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Уменьшение электрохимической активности также доказывается увеличением наклона Тафеля (чем меньше наклон, тем легче кинетика процесса) для образцов, полученных через 48 (1233 мВ/дек) и 72 часа (2470 мВ/дек) окисления (рисунок 3 б). Приблизненным к идеальным параметрам наблюдаемой кинетики является материал Pt/C с углом наклона Тафеля 138 мВ/дек, измеренный в идентичных условиях и представленный для сравнения.

Избыточное содержание оксида титана, отрицательно влияющее на механическую прочность и электрохимическую активность материала, косвенно подтверждается изменением цвета суспензии МХене после окисления в течение 72 часов (молочный цвет) по сравнению с неокисленной суспензией (темный цвет) – рисунок 4.

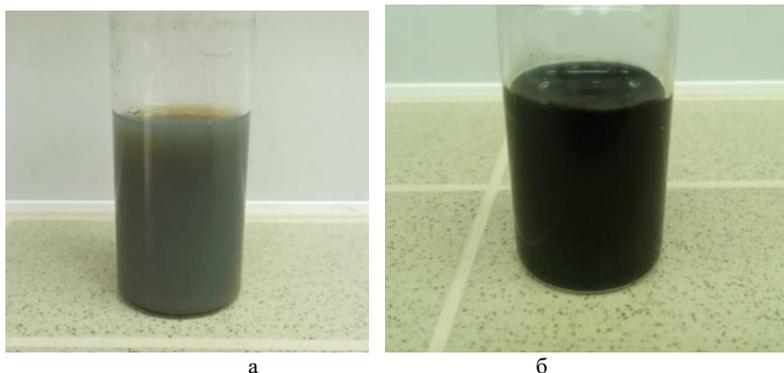


Рисунок 4 – а) Вид суспензии МХене после окисления в течение 72 часов; б) неокисленная суспензия МХене.

Таким образом, наиболее активным и механически прочным катализатором является образец, полученный после 48 часов окисления МХене, так как он обладает наименьшими значениями перенапряжения РВВ (-301 мВ при 10 мА/см²) и наклона Тафеля (1233 мВ/дек.) среди изученных катализаторов.

4. Заключение

Таким образом, были получены катализаторы для процесса выделения водорода на основе композитного слоистого материала МХене/ TiO_2 , допированного оксидом титана путем контролируемого окисления МХене в атмосфере воздуха. Наличие допанта в модифицированном материале было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии, а результаты электрохимических испытаний показали, что наибольшей каталитической активностью по РВВ среди изученных катализаторов обладает МХене, окисленный в течение 48 часов (перенапряжение -372 мВ при 10 мА/см²). Несмотря на то, что показатели перенапряжения выше, чем для платинового катализатора (-68 мВ), они все же ниже, чем для таких благородных металлов, как золото, серебро и палладий – -720 , -700 и -400 мВ, соответственно [17]. Это говорит как о достаточно высокой эффективности полученных в данной работе катализаторов, так и о необходимости продолжать исследования для достижения еще большей эффективности, в частности по повышению механической прочности и снижению перенапряжения РВВ.

Финансирование: данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № BR21882200).

Конфликт интересов: в работе отсутствует конфликт интересов между авторами.

СУТЕГІ БӨЛІНУ РЕАКЦИЯСЫНА АРНАЛҒАН ӨЗДІГІНЕН ТОТЫҒУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН Ti_3C_2/TiO_2 КОМПЗИТТИ КАТАЛИЗАТОРЫ

М.А. Рябичев¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³, Ф. Қ. Жанболатова³, Ф.И. Мальчик^{1*}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²ҚР ҰЯО РМК, Курчатов, Қазақстан

³ҚР ҰЯО РМК-ның "Атом энергетикасы институты" филиалы, Курчатов, Қазақстан

*E-mail: frodo-007@mail.ru

Түйіндеме: *Kipicne.* МХене ($Ti_3C_2T_x$) қабатты материалы жоғары меншікті беткі ауданымен және өзгермелі беткі функционалды топтарымен ерекшеленеді, бұл оны әртүрлі бағыттарда қолдануға мүмкіндік береді. Соның бірі – «жасыл» сутегі алу мақсатында судың электролизі. Алайда, таза күйінде МХене бұл процесс үшін төмен каталитикалық белсенділікке ие, сондықтан оны функционалды топтары мен қосымша белсенді компоненттерін өзгерту арқылы модификациялайды. Титан диоксиді (TiO_2) бұрын сутегі бөліну реакциясының тиімді катализаторы ретінде, әрі таза күйінде, әрі МХене материалдарымен біріктірілген күйінде қолданылған, және синергетикалық әсер көрсетіп, сутегі бөліну реакциясының көрсеткіштерін арттырған. Сонымен қатар, титан диоксиді $Ti_3C_2T_x$ материал қабаттарының бетінде тотығу кезінде түзіледі, бұл модификацияланған катализаторды алудың қарапайым әрі қолжетімді әдісі болып табылады. *Мақсаты.* МХене қабатты материалы мен титан диоксидіне негізделген сутегі бөліну реакциясына арналған тиімді катализатор жасау. *Әдістеме.* МХене/ TiO_2 композитті катализаторы МХене суспензиясын ауадағы оттегімен бақылған тотықтыру әдісі арқылы алынды. Синтезделген катализатор үлгілерінің құрамы мен құрылымы рентгенфазалық талдау, рамандық спектроскопия және трансмиссиялық электронды микроскопия әдістерімен расталды. МХене/ TiO_2 катализаторының каталитикалық белсенділігі сызықтық вольтамперометрия әдісімен анықталды. *Нәтижелер мен талқылау.* Тотығу ұзақтығының артуымен катализатор тиімділігі алдымен өсіп, кейін төмендейтіні анықталды. Оптималды тотығу уақыты – 48 сағат, сутегі бөлінуінің асқын кернеуі – -301 мВ 10 мА/см² кезінде. *Қорытынды.* Ауадағы оттегімен тотығу әдісі арқылы алынған МХене/ TiO_2 композитті катализаторы сутегі бөліну реакциясы үшін қанағаттанарлық каталитикалық белсенділік көрсетті.

Түйінді сөздер: сутегі эволюциясы реакциясы, су электролизі, сілтілі электролит, электрокатализатор, 2D материалдар, МХене, титан диоксиді.

<i>Рябичева Маргарита Александровна</i>	<i>Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Скаков Мажын Канопинович</i>	<i>Физика-математика ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер</i>
<i>Миниязов Арман Жанарбекович</i>	<i>PhD, Сутегі энергетикасы саласындағы технологиялық құзыреттер орталығының директоры</i>
<i>Жанболатова Ғайния Қайырдықызы</i>	<i>PhD, аға ғылыми қызыметкер</i>
<i>Мальчик Федор Игоревич</i>	<i>PhD, жетекші ғылыми қызыметкер</i>

References

1. Shanmugam V., Mensah R.A., Babu K., Gawusu S., Chanda A., Tu Y., Neisiany R.E., Försth M., Sas G., Das O. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Part. Part. Syst. Charact.*, **2022**, 39, No. 6, 2200031. DOI: 10.1002/ppsc.202200031.
2. Meng D., Xu M., Li S., Ganesan M., Ruan X., Ravi S.K., Cui X. Functional MXenes: Progress and Perspectives on Synthetic Strategies and Structure–Property Interplay for Next-Generation Technologies. *Small*, **2024**, 20, No. 4, 2304483. DOI: 10.1002/smll.202304483.
3. Le T.A., Bui Q.V., Tran N.Q., Cho Y., Hong Y., Kawazoe Y., Lee H. Synergistic Effects of Nitrogen Doping on MXene for Enhancement of Hydrogen Evolution Reaction: research-article. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7, No. 19, 16879–16888. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04470.
4. Kadja G.T.M., Natalya S.A.C., Balqis F., Azhari N.J., Nurdini N., Sumboja A., Rahayu R.S., Pratomo U., Khalil M., Irkham Gold nanoparticles–supported Ti_3C_2 MXene nanosheets for enhanced

electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nano-Structures & Nano-Objects*, **2023**, *36*, No. October, 101059. DOI: 10.1016/j.nano.2023.101059.

5. Cui B., Hu B., Liu J., Wang M., Song Y., Tian K., Zhang Z., He L. Solution-Plasma-Assisted Bimetallic Oxide Alloy Nanoparticles of Pt and Pd Embedded within Two-Dimensional Ti_3C_2Tx Nanosheets as Highly Active Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, No. 28, 23858–23873. DOI: 10.1021/acsami.8b06568.

6. Ramalingam V., Varadhan P., Fu H., Kim H., Zhang D., Chen S., Song L., Ma D., Wang Y., Alshareef H.N., He J. Heteroatom-Mediated Interactions between Ruthenium Single Atoms and an MXene Support for Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, No. 48, 1903841. DOI: 10.1002/adma.201903841.

7. Zhang J., Zhao Y., Guo X., Chen C., Dong C.-L., Liu R.-S., Han C.-P., Li Y., Gogotsi Y., Wang G. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nat. Catal.*, **2018**, *1*, No. 12, 985–992. DOI: 10.1038/s41929-018-0195-1.

8. Geng S., Yang W., Yu Y. Fabrication of NiC/MoC/NiMoO₄ Heterostructured Nanorod Arrays as Stable Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting. *Chem. – An. Asian J.*, **2019**, *14*, No. 7, 1013–1020. DOI: 10.1002/asia.201801871.

9. Zhang J., Wang T., Liu P., Liao S., Liu S., Zhuang X., Chen M., Zschech E., Feng X. Efficient hydrogen production on MoNi₄ electrocatalysts with fast water dissociation kinetics. *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, No. 1, 15437. DOI: 10.1038/ncomms15437.

10. Ha Y., Shi L., Yan X., Chen Z., Li Y., Xu W., Wu R. Multifunctional Electrocatalysis on a Porous N-Doped NiCo₂O₄@C Nanonetwork. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, No. 49, 45546–45553. DOI: 10.1021/acsami.9b13580.

11. Wang J., Zhang Z., Song H., Zhang B., Liu J., Shai X., Miao L. Water Dissociation Kinetic-Oriented Design of Nickel Sulfides via Tailored Dual Sites for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, No. 9, 2008578. DOI: 10.1002/adfm.202008578.

12. Schubert J.S., Doloszeski E., Ayala P., Myakala S.N., Rath J., Fickl B., Giesriegl A., Apaydin D.H., Bayer B.C., Kashiwaya S., Cherevan A., Eder D. Nature of the Active Ni State for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2024**, *11*, No. 3, 2300695. DOI: 10.1002/admi.202300695.

13. Yuan L., Liu S., Xu S., Yang X., Bian J., Lv C., Yu Z., He T., Huang Z., Boukhvalov D.W., Cheng C., Huang Y., Zhang C. Modulation of Volmer step for efficient alkaline water splitting implemented by titanium oxide promoting surface reconstruction of cobalt carbonate hydroxide. *Nano Energy*, **2021**, *82*, No. December 2020, 105732. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105732.

14. Zhou P., Wang S., Zhai G., Lv X., Liu Y., Wang Z., Wang P., Zheng Z., Cheng H., Dai Y., Huang B. Host dependent electrocatalytic hydrogen evolution of Ni/TiO₂ composites. *J Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, No. 10, 6325–6334. DOI: 10.1039/d0ta09604k.

15. Malchik F., Maldybayev K., Kan T., Kokhmetova S., Chae M.S., Kurbatov A., Galejeva A., Kaupbay O., Nimkar A., Bergman G., Levi N., Zhang H., Jin Q., Lin Z., Shpigel N., Mandler D. Boosting the capacity of MXene electrodes in neutral aqueous electrolytes. *Cell Reports Phys. Sci.*, **2023**, *4*, No. 7, 101507. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101507.

16. Ahmed B., Anjum D.H., Hedhili M.N., Gogotsi Y., Alshareef H.N. H₂O₂ assisted room temperature oxidation of Ti₂C MXene for Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, **2016**, *8*, No. 14, 7580–7587. DOI: 10.1039/c6nr00002a.

17. Sheng W., Myint M., Chen J.G., Yan Y. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, No. 6, 1509–1512. DOI: 10.1039/c3ee00045a.