

二维 MXene 材料在新型薄膜太阳能电池技术中的研究进展

费玲^{1,2}, 雷蕾^{1,2}, 汪德高^{1,2,3}

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 宁波材料所前沿交叉科学研究中心, 宁波 315201)

摘要: 太阳能作为自然界中丰富的可持续清洁能源, 可以在解决当前能源短缺问题的同时有效减少因过度消耗化石燃料造成的环境污染问题。近年来, 第三代新型薄膜太阳能电池, 如染料敏化太阳能电池(DSSCs)和钙钛矿太阳能电池(PSCs)等, 凭借其原料丰富、制造成本低廉和光电性能良好等优点而受到广泛关注。然而, 新型薄膜太阳能电池器件的电荷传输性能和运行稳定性与正式商用的要求仍有一定差距。二维 MXene 材料具有比表面积高、表面官能团丰富、导电性优良、功函数可调和亲水性等优点, 已成为能源转换领域的研究热点。鉴于此, 本文在综述二维 MXene 材料的结构、光学和电学特性的基础上, 阐述了近些年二维 MXene 材料应用于新型薄膜太阳能电池的研究进展, 并重点探讨了二维 MXene 材料增强太阳能电池光电性能的机制。二维 MXene 材料可通过作为钙钛矿太阳能电池中钙钛矿层和电荷传输层的添加剂、修饰染料敏化太阳能电池的光阳极和制备电极, 来调整能带对齐、降低功函数、拓宽吸光范围和形成“柱撑效应”, 有效改善器件的光吸收效率、载流子迁移率和电荷提取能力, 从而提升器件的光电性能和稳定性。最后, 结合目前的研究进展, 对二维 MXene 材料在新型薄膜太阳能电池技术中的发展前景及面临的挑战提出了建议。

关键词: MXene; 纳米材料; 太阳能电池; 光电性能; 能源; 专题评述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0215-10

Progress of Two-dimensional MXene in New-type Thin-film Solar Cells

FEI Ling^{1,2}, LEI Lei^{1,2}, WANG Degao^{1,2,3}

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Research Center for Advanced Interdisciplinary Sciences of Ningbo Materials Institute, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: As renewable and sustainable clean energy, solar energy has the potential to address current energy shortage and reduce environmental pollution caused by fossil fuels consumption. In recent years, the third-generation thin-film solar cells, such as dye-sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs), have attracted widespread attention due to their low cost, abundant materials, and high photoelectric performance. However, these devices still face challenges in terms of charge transfer efficiency and operational stability for their commercialization.

收稿日期: 2023-11-02; 收到修改稿日期: 2023-12-15; 网络出版日期: 2023-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(22106166); 宁波市甬江引才工程; 中国博士后科学基金(2022M723253)

National Natural Science Foundation of China (22106166); Yongjiang Innovative Individual Introduction of China; China Postdoctoral Science Foundation (2022M723253)

作者简介: 费玲(1995-), 女, 硕士. E-mail: feiling@nimte.ac.cn

FEI Ling (1995-), female, Master. E-mail: feiling@nimte.ac.cn

通信作者: 汪德高, 研究员. E-mail: wangdegao@nimte.ac.cn

WANG Degao, professor. E-mail: wangdegao@nimte.ac.cn

Two-dimensional (2D) MXene materials have emerged as promising candidates for improving the performance of thin-film solar cells due to their unique properties, including high specific surface area, rich surface functional groups, high conductivity, tunable work function, and hydrophilicity. This review summarizes the recent research progress of 2D MXene materials applied in new thin-film solar cells, focusing on the reaction mechanism that enhances the photoelectric performance of solar cells. Strategies such as using 2D MXene materials as additives for the perovskite layer and charge transport layer in PSCs, modifying the photoanode in DSSCs, and preparing various electrodes, can effectively improve light absorption efficiency, carrier mobility, and charge extraction capability of the devices by adjusting band alignment, reducing work function, broadening the light absorption range, and creating a “pillar support effect”. As a result, the photoelectric performance and stability of the devices are enhanced. In conclusion, the perspectives highlights the current research progress and challenge faced by 2D MXene materials in novel thin-film solar cells.

Key words: MXene; nano-material; solar cell; photoelectric performance; energy; perspective

持续增长的能源需求和环境危机是当前人类可持续发展所面临的两大挑战。清洁、可再生能源技术作为革命性力量,可以有效解决环境污染问题,推动新能源结构的多样化发展。太阳能电池可直接将太阳能转化为电能,随着科技的飞速发展,近年来已被广泛应用于光伏发电领域。其中,第一代晶硅太阳能电池技术最为成熟,在光伏市场的占比超过 90%,但仍存在制备工艺复杂、硅料纯度要求高等难以解决的问题^[1-2]。以非晶硅、碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)和铜铟镓硒(CIGS)为代表的第二代薄膜太阳能电池,具有生产工艺简单、轻量化、弱光响应良好等优点,但其光电转换效率相较于晶硅太阳能电池仍有一定差距,且活性层所使用的部分稀有元素和重金属元素价格昂贵,难以应用于大规模生产^[3-4]。第三代新型薄膜太阳能电池,如染料敏化太阳能电池(DSSCs)和钙钛矿太阳能电池(PSCs),以其原料丰富、生产成本低、柔性可弯曲等优势而为太阳能电池技术的发展带来了新机遇^[5-6]。然而,DSSCs的光电转换效率低和PSCs的长期稳定性差等瓶颈问题制约了它们的发展。因此,优化太阳能电池的结构与组成,对提高其光电性能至关重要。

二维类石墨烯过渡金属碳化物/碳氮化物(MXene)作为一种新型二维纳米材料,因其独特的物理/化学性能和机械性能^[7-10],近年来被广泛应用于各种领域(图 1)。例如, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 以其高导电率、表面亲水性和丰富的活性基团等特性,在超级电容器中得到快速应用^[11-13]。用贵金属修饰的 MXene 复合材料具有易于调节的物理化学性能和良好的生物相容性,适合作为高稳定性/灵敏性、多功能性的生物传感器,被应用于组织工程和再生医学^[14-15]。除此之外, MXene 独特的层状结构使其具

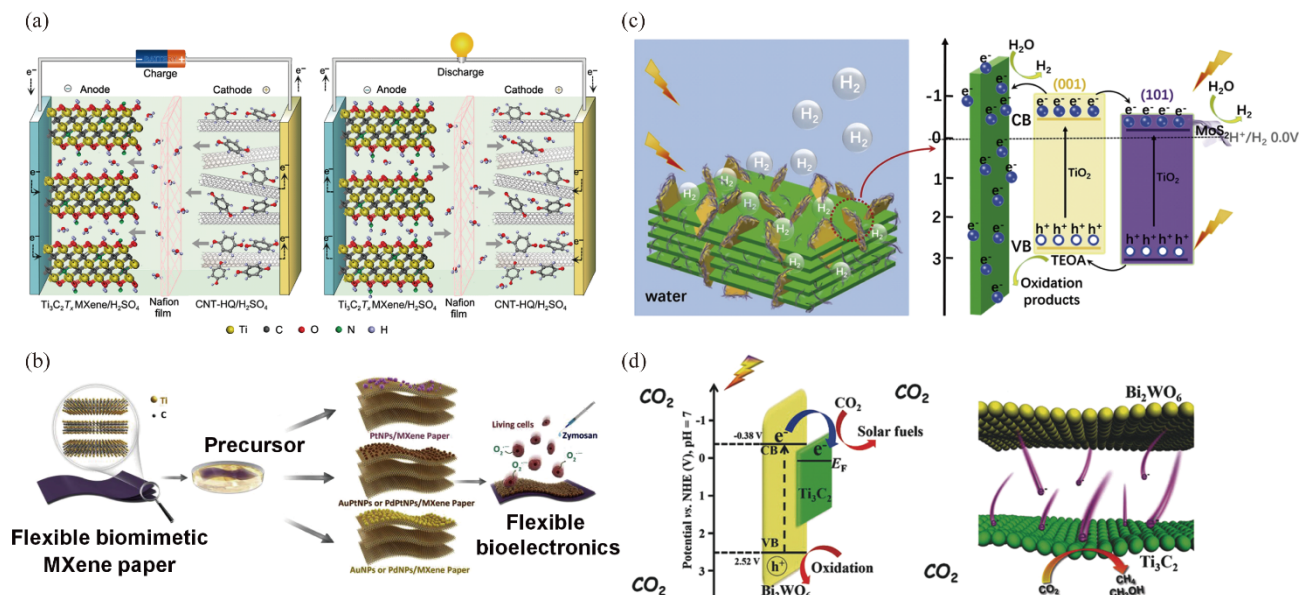
有较大的比表面积,能够为光催化反应提供丰富的表面活性位点,可用于制备清洁、低成本和可持续的太阳能燃料^[16-19]。如 Wang 等^[20]采用简单的水热合成法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合光催化剂,首次将二维 MXene 复合材料作为助催化剂引入光催化析出反应(HER)中。相比于单一金红石型 TiO_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 复合材料的析氢速率得到显著提高。研究成果显示 MXene 在取代贵金属催化剂,构建低成本、高性能光催化剂和光电极材料方面的巨大潜能。

近年来, MXene 在太阳能电池技术中的理论计算和实际应用得到迅速发展, Yin 等^[21]介绍了 MXene 在各类太阳能电池中的应用和发展; Aftab 等^[22]总结了 MXene 在有机太阳能电池(OSCs)中作为电荷传输层的研究进展。但是,对 MXene 在新型薄膜太阳能电池中的应用缺少系统的讨论和总结^[23]。本文概述了二维 MXene 材料在染料敏化和钙钛矿太阳能电池中的研究进展,并对其未来的发展进行展望。

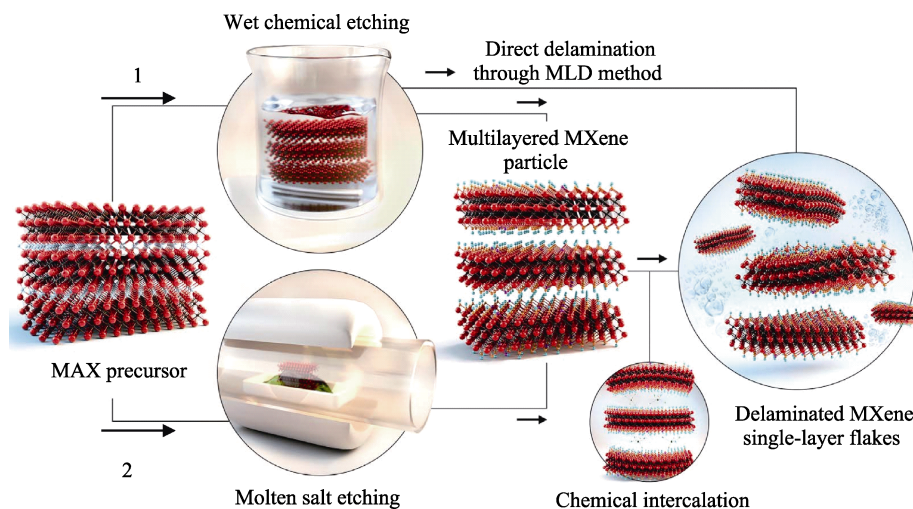
1 MXene 的结构与性质

1.1 MXene 的结构

MXene 是一类新型的二维层状过渡金属碳化物/氮化物,其结构通式为 M_{n+1}X_n 或 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, 通常可利用化学液相或熔盐蚀刻法对对应的 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n=1, 2, 3$) 相前驱体进行选择性蚀刻 A 原子而获得(图 2)^[24-28]。其中 M 代表 Ti、V、Cr、Sr、Zr、Nb、Mo、Ta 等前过渡族金属元素, A 代表 IIIA 和 IV 族元素, X 代表 C 或 N 元素, T 为覆盖外层金属层的表面功能化取代基团,如 -O、-F、-OH 和 -Cl 基团等^[29-30]。刻蚀的 MXene 主要通过范德瓦尔斯力和/或氢键结合在一起,剥离后层间相互作用被削弱,形成具有单层或少层类石墨烯结构的二维超薄纳米片^[31-32]。

图1 二维MXene基纳米材料的应用^[13,15,18-19]Fig. 1 Application of 2D MXene-based nanomaterials^[13,15,18-19]

(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNT-HQ}$ hybrid supercapacitors^[13]; (b) Schematic diagram of flexible biomimetic Ti_3C_2 MXene-based platform for extracellular superoxide biosensing^[15]; (c) Schematic photocatalytic water splitting mechanism for $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ composites^[18]; (d) Schematic photocatalytic CO_2 reduction for 2D/2D heterojunction of ultrathin $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets^[19]

图2 MAX相选择性蚀刻A原子层制备MXene^[24]Fig. 2 Schematic illustration of two approaches to produce MXene by removal of A layers from MAX phases and related layered compounds^[24]

(1) MAX phase selectively etched in fluoride ion-containing acids; (2) MAX phase selectively etched in molten salts

功能化取代基的存在使MXene表面具有亲水性(水接触角为 $21.5^\circ \sim 35^\circ$)^[33],且大部分MXene材料具有高导电性,其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为研究应用最广泛的MXene材料,其导电率可达 10^4 S/cm ^[34]。此外,MXene凭借其二维层状结构,展现出的高比表面积和丰富的活性吸附位点,可以与其他材料实现有效界面接触并促进相互作用。

1.2 MXene的性质

1.2.1 光学特性

光学性能的基本问题就是材料的吸光性能。基

于第一性原理密度泛函理论(DFT), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Ti}_x$ MXene薄膜在 $300 \sim 500 \text{ nm}$ 的范围存在光吸收,5 nm厚度下的透光率高达91.2%,且表面功能化取代基团会显著影响 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的光学性能^[35]。 $-\text{F}$ 和 $-\text{OH}$ 基团会降低 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Ti}_x$ MXene在可见光范围内的吸收系数,使其更适合用于透明电极,而在紫外光范围内, $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $=\text{O}$ 基团均会增加光反射(图3)。另外,介电函数 $\epsilon(\omega)$ 可用于估算MXene的折射率、反射率和吸收系数等光学性质^[36-38]。计算结果表明, $=\text{O}$ 基团功能化的 $\text{M}_2\text{C}(\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})$ 化合物具有较大的可见光

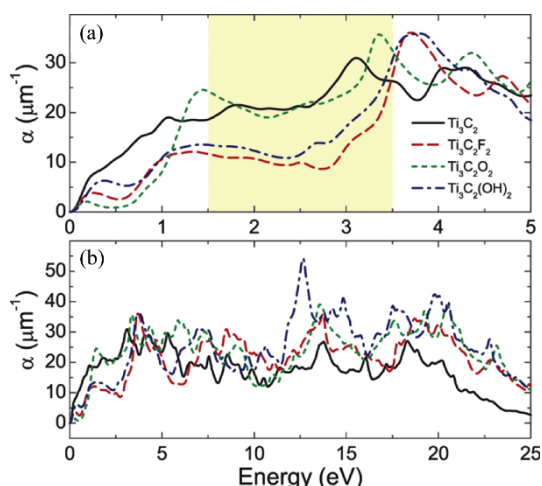


图 3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ MXene 对低光子能量(a)和大光子能量(b)的吸收光谱图^[35]

Fig. 3 Absorption spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ MXene for small (a) and large (b) range of photon energy^[35]

吸收区域及较大比表面积, 通常吸收系数由大到小的顺序是: $\text{Ti}_2\text{CO}_2 > \text{Zr}_2\text{CO}_2 > \text{Hf}_2\text{CO}_2$ ^[39]。

溶液加工法制备的 MXene 透明导电电极透光率高、导电性好, 且能稳定分散在水溶液中。但是制备的透明薄膜结构疏松, 表面粗糙度大, 导致其在高透光率下的电阻呈指数增长(即渗流问题)。Guo 等^[40]通过优化 MXene 的制备工艺, 经蚀刻-剥离-梯度离心三步法研发出具有高透光率和导电率的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Ti}_x$ 纳米片, 在可见光区的透光率可达 93%, 且无明显渗流问题, 比较成功地解决了这一矛盾。

1.2.2 电学特性

电子导电率和电荷迁移率是主要电学性能参数。一般而言, 高导电率能够促进界面电荷迁移, 提高太阳能电池的光电转换效率。将 MXene 引入 DSSCs 光阳极, 利用其高导电率和较大的比较面积, 能够为光阳极处的电荷转移提供有效途径, 降低电荷复合速率, 提高光生电荷的利用率^[41]。在 PSCs 结构中, MXene 主要作为钙钛矿吸收层的添加剂和电极/电荷传输层之间的夹层, 通过调节钙钛矿吸收层和电荷传输层的功函数, 来提高器件的性能^[42]。

Anasori 等^[43]通过理论计算发现 MXene 的电学特性主要取决于外层的过渡金属层(图 4), 通过调控其表面过渡金属可以改变 MXene 费米能级附近的态密度。

而当 MXene 表面被 -F、-OH 和 -O 等电负性基团取代后, 取代基团可从外层金属原子中获得电子, 并通过 p 轨道与 M 元素的 d 轨道杂化形成新的杂化轨道, 从而降低费米能级。许多团队利用 DFT 计算了部分 MXene 的能带结构^[44-45], 由研究结果可知, -O 官能团修饰的 Mo-MXene 呈现金属性质, 而 -OH、-F 官能团修饰的 Mo-MXene 呈现半导体性质。与呈现金属性质的 $\text{Ti}_2\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ 相比, $\text{Ti}_2\text{C}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_2$ 具有较高的带隙能量。在 Ti_2CO_2 中, 用 Sc 替换 Ti 元素、B 替换 C 元素后的 MXene 呈现 p 型半导体性质; 用 N 替换 C 元素、V 替换 Ti 后的 MXene 呈现出 n 型半导体性质。最近, Sc_2CT_x MXene 体系电

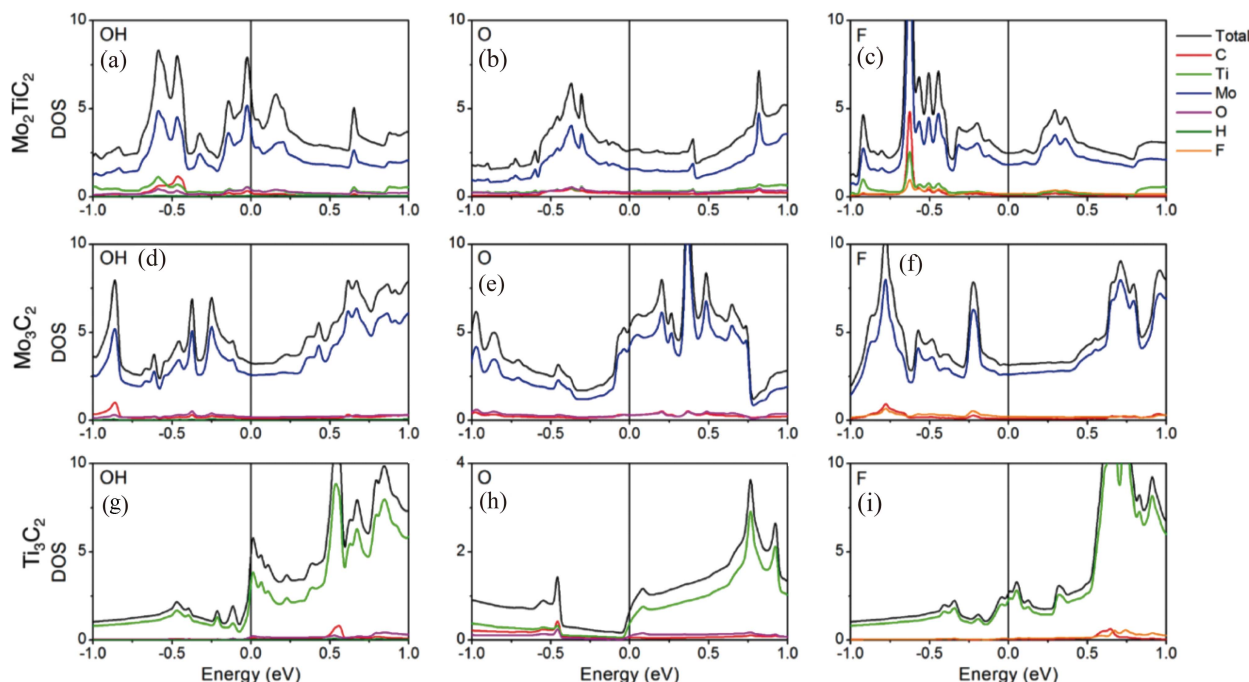


图 4 Mo_2TiC_2 , Mo_3C 和 Ti_3C MXene 的电子结构^[43]

Fig. 4 Electronic structures of Mo_2TiC_2 , Mo_3C and Ti_3C MXene^[43]

(a-i) Total and projected densities of states for OH-, O-, and F-terminated Mo_2TiC_2 (a-c), Mo_3C_2 (d-f), and Ti_3C_2 (g-i) MXenes

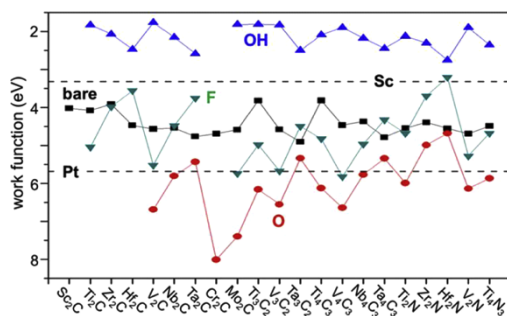


图5 表面官能团对MXenes功函数的调控^[46]

Fig. 5 Surface functional groups which affect the work functions of MXenes^[46]

学性质的研究也逐渐引起了人们的注意^[45]。纯 Sc_2C MXene 单层结构显示金属导电性, 官能团修饰后则变成半导体并具有明显的带隙特征, Sc_2CT_x 的带隙大小如下: Sc_2CO_2 (1.85 eV) > Sc_2CF_2 (1.07 eV) > $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ (0.44 eV)^[45]。研究还发现, MXene 中的 X 原子也会影响其电学性质, N 原子相较于 C 原子而言具有额外的电子, 因此 N-MXene 比 C-MXene 表现出更强的金属性质, 如 $\text{Ti}_3\text{CN}(\text{OH})_2$ 比 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的金属性更强。

MXene 的功函数也与表面官能团直接相关。理论计算研究发现, 改变 MXene 的表面官能团能够调控对其功函数(图 5)^[46], 功函数可在 1.6 eV($\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$) ~ 8.0 eV(Cr_2CO_2) 的超宽范围调节。与 -F 基团和 -O 基团修饰的 MXene 相比, -OH 端基的 MXene 普遍具有超低功函数。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的功函数低于其他 MXene, 与 n-Si 接触时能在界面处形成良好的肖特基接触或接近零的肖特基势垒, 构建高性能的电子器件^[46]。

2 二维 MXene 材料增强太阳能电池光电性能的机理

DSSCs 和 PSCs 是第三代新型薄膜太阳能电池研究的重点目标, 尽管其效率低于主流晶硅太阳能电池, 但因原料丰富、成本低和制造工艺相对简单等特点, 仍具备较大的发展前景。

DSSCs 主要由导电玻璃基底(FTO)、半导体多孔层薄膜、光敏剂、氧化还原电解质和对电极组成(图 6(a))^[16]。由 FTO、半导体多孔层薄膜和光敏剂组成的光阳极是 DSSCs 的核心部件, 在负载敏化分子和运输光生电荷方面起着重要的作用。首先, 光敏剂吸收光辐照, 从基态跃迁至激发态, 并形成光生电子-空穴对。电子被半导体的导带捕获, 通过半导体传输至 FTO 基底并输送到外部电路。然后电子

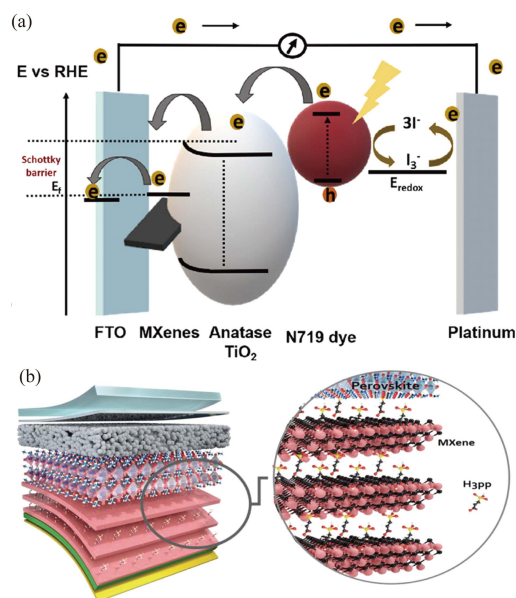


图6 新型薄膜太阳能电池结构^[16-17]

Fig. 6 Structures of novel thin-film solar cells^[16-17]

(a) Schematic representation of a DSSC used the MXene^[16],
(b) Schematic representation of a PSC used the MXene^[17]

迁移至对电极处, 在 Pt 的催化下将 I_3^- 离子还原为 I^- 离子。 I^- 离子又扩散至光阳极处, 将激发态的光敏剂还原为基态, 自身被重新氧化为 I_3^- 离子并扩散回对电极。在此循环过程中, 利用了光伏效应, 实现了能源转化。然而, 在光阳极处的光生电子-空穴的快速复合极大地限制了 DSSCs 的光电转换效率。

PSCs 由 DSSCs 发展而来, 用无机/有机复合钙钛矿材料替代了 DSSCs 中的分子光敏剂(图 6(b))^[17], 提高了器件的光谱吸收范围和吸收系数, 增强了对可见光的吸收。其次, 钙钛矿材料具有载流子迁移率高的优异性能, 能够促进界面的电荷传输, 产生较高的光电流, 从而提升器件的光电转换效率^[47]。PSCs 的主要工作原理如下: 当钙钛矿层受到光辐照时, 将吸收能量大于其禁带宽度的光子, 并产生光生电子-空穴对。在内建电场的作用下, 电子和空穴分离, 电子经钙钛矿/电子传输层转移至阴极, 空穴经钙钛矿/空穴传输层转移至阳极, 由此在电路中完成整个循环。PSCs 本身具有优异的性能, 通过掺杂复合材料、调节表面官能团、调控其电学特性和界面反应活性, 可以进一步提升器件的光电转换效率和稳定性^[48-49]。

由于 MXene 的费米能级低于大部分光催化半导体^[50], 且具有较强的电导性和不同于主催化剂的能带结构, 因此光生电子将从主催化剂的导带迁移至 MXene。当光生电子在 MXene 上积累时, 主催化剂的导带和价带的能级会向上弯曲, 形成肖特基势垒, 促使光生电子在 MXene 和主催化剂之间快速穿

梭, 并阻碍电子从 MXene 返回主催化剂, 这将有助于降低光阳极处光生电荷的复合, 提高太阳能电池的光电转换效率^[47,51]。

3 二维 MXene 材料在新型薄膜太阳能电池中的应用

3.1 改善电荷传递过程

Agresti 等^[42]使用具有不同终止基团的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 来调节 PSC 中的钙钛矿吸收层和 TiO_2 电荷传输层的功函数。结合紫外光电子能谱(UPS)、X 射线光电子能谱(XPS)的测试(图 7)和理论计算结果, 钙钛矿/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 界面处的电荷转移诱导了界面偶极的形成并改变了材料的能带对齐, 使钙钛矿的功函数从 4.72 eV 降低到 4.37 eV, 且不会改变其价带和能隙。进一步地, 瞬态光电性能测试表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 能够有效降低钙钛矿吸收层/电荷传输层之间的电荷重组和表面陷阱态密度, 钝化 TiO_2 表面。另外, 基于加入了紧凑型 $\text{TiO}_2(\text{cTiO}_2)$ 和介孔型 $\text{TiO}_2(\text{mTiO}_2)$ 的 PSC 器件结构(Glass/FTO/ $\text{cTiO}_2/\text{mTiO}_2/\text{perovskite}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$), 通过对比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在不同位置的掺杂效果, 发现在 cTiO_2 层中加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 能够降低 $\text{cTiO}_2/\text{mTiO}_2$ 界面能垒(Glass/FTO/ $\text{cTiO}_2+\text{MXene}/\text{mTiO}_2+\text{MXene}/\text{MXene}/\text{perovskite}+\text{MXene}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$), 改善光生电子的提取。与未引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 PSC 相比, MXene 改性器件的最大光电转换效率从 16% 提高至 20%。

与 PSCs 相比, DSSCs 的光电转换效率低和器件长期稳定性差等问题在一定程度上制约了其发展空

间。利用 MXene 的高导电率, 可将其作为 DSSCs 的电子传输层, 用以提高能量转换效率。Lemos 等^[16]采用最小强度分层法制备了剥离的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 悬浮液, 并通过与 TiO_2 浆料混合, 得到基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ MXene 的新型复合光阳极。在 AM 1.5G 模拟太阳光照射下 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 与纯 TiO_2 光阳极相比, 加入质量分数为 0.075% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 后, DSSC 的光电转换效率提高了约 20%, 其光电流密度从 $(10.17 \pm 0.28) \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大至 $(12.38 \pm 0.25) \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。结合密度泛函理论计算结果, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 功能层具有更好的电荷传输通道, 促进电荷向 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ MXene 相迁移, 同时有效地抑制了光阳极/染料/电解质界面的电荷复合, 提高了光电转换效率。

3.2 增强光吸收

光吸收是光电转化过程的第一步, 要提升光电转化性能, 必须保证光电极良好的光吸收性能。提高光电极光吸收的策略通常有能级调控、形貌调控、敏化等。

He 等^[52]将表面富羟基的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 复合材料引入钌基染料 Z907 敏化太阳能电池光阳极中, 实现了光子捕获能力增强和载流子复合率降低的协同作用(图 8)。Z907 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 上的负载量可达 $1.89 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, 相较于 TiO_2 增加了 220.3%, 其短路电流密度由 $15.26 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大至 $18.14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。通过空间电荷限制电流(SCLC)技术, 测得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 薄膜的电子迁移率为 $1.47 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 是 TiO_2 薄膜的 1.5 倍。在 $1.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 T5 荧光灯的辐照下, 性能优化后器件的光电转换效率达到 29.68%。此外, 紫外光电子能谱分析结果进一步证实, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 的功函数比 TiO_2 提高了 240 mV, 光阳极表面缺陷

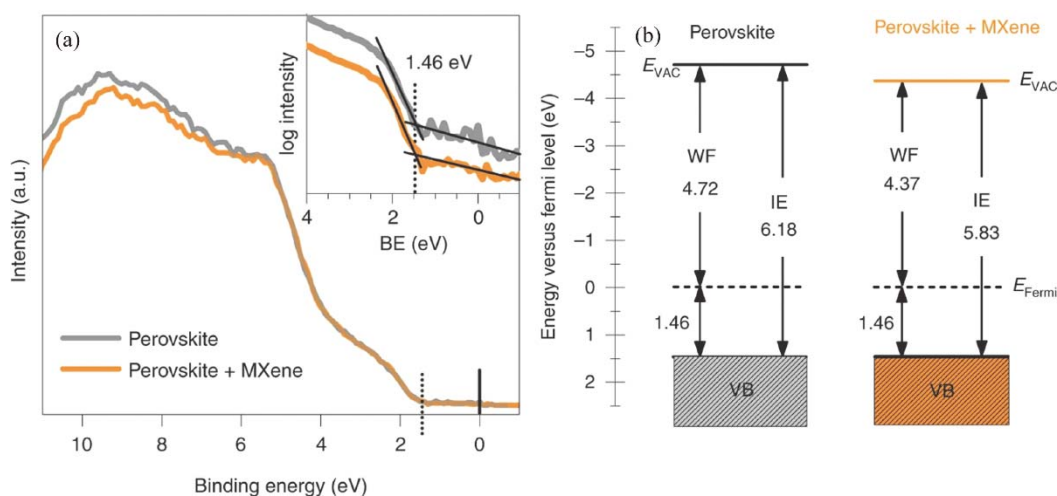
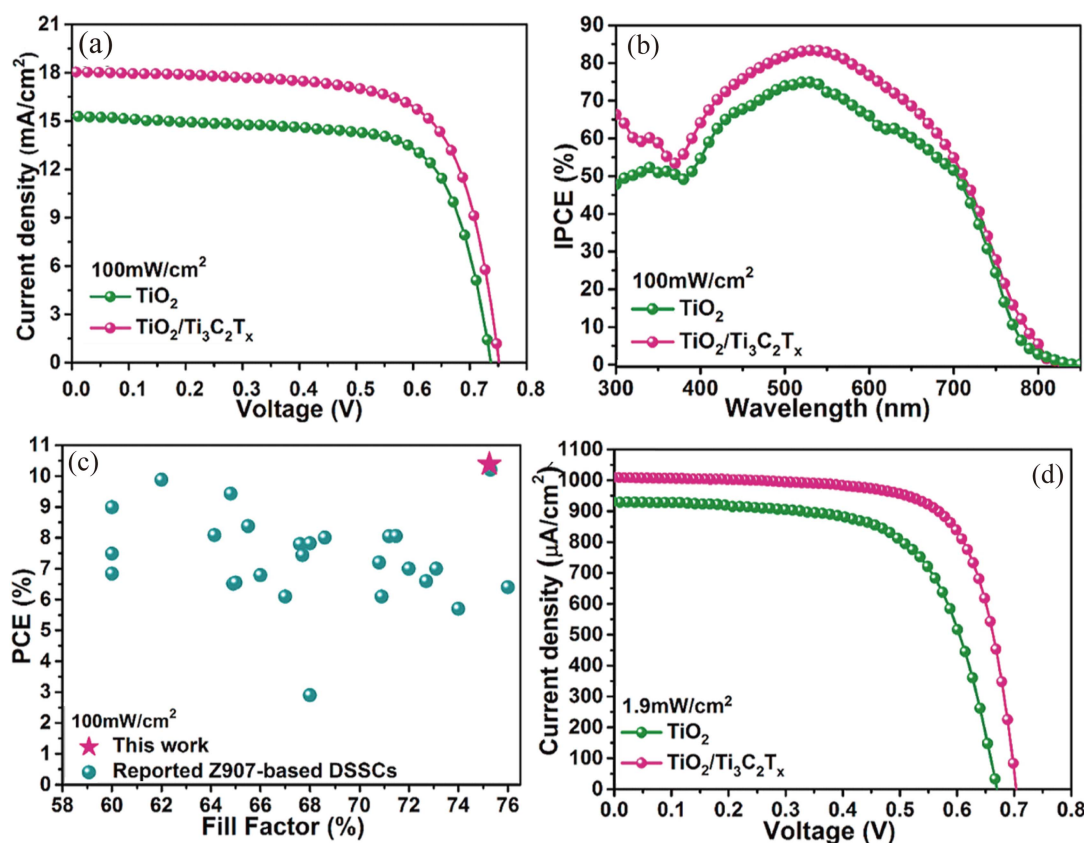


图 7 原始 PSC 和掺杂 MXene 的 PSC 的 UPS 谱图和费米能级^[42]

Fig. 7 UPS curves and energy versus Fermi level of pristine and MXene-doped perovskite films^[42]
(a) UPS spectra in the valence band (VB) region; (b) Energy scheme for undoped and MXene-doped perovskite with respect to the E_{Fermi} . IE: Ionization energy; E_{VAC} : Vacuum level; BE: Binding energy

图8 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 光阳极性能^[52]Fig. 8 Photovoltaic performance of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ photoanode^[52]

(a, b) J - V curves (a) and IPCE curves (b) of champion DSSCs based on the TiO_2 photoanode or $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ photoanode under 100 mW/cm^2 ; (c) Plots of PCE against FF of reported Z907-based DSSCs; (d) J - V curves of champion DSSCs based on the TiO_2 photoanode or $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ photoanode under dim light with an intensity of $\sim 1.9 \text{ mW/cm}^2$ (6000 lux)

态密度降低,抑制了光生电子从光阳极向氧化还原物质的反向转移,减少了光生电荷的复合。Yang等^[53]设计了D149吡啶染料敏化的双钙钛矿太阳能电池体系,通过引入高导电性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片来调控 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜结晶,从而增强可见光响应和提高载流子迁移率。在D149吡啶染料和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的协同作用下,光阳极的光响应范围由原来的 500 nm 扩展到 700 nm ,短路电流密度由 3.15 mA/cm^2 增加至 8.85 mA/cm^2 。通过对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的异质结构的第一性原理计算,进一步证实了二者之间微弱的范德瓦尔斯力显著削弱了费米钉扎效应, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的价带顶部穿过了费米能级并向上移动了 0.452 eV ,因而提升了光吸收范围及强度,并增强了载流子在异质结中的迁移。最终,在一个标准太阳光辐照下,器件的光电转换效率可达到 4.47% 的较高水平。

3.3 作为电极材料

在DSSCs器件中,对电极用来收集外电路中来自光阳极处的电子并催化还原电解质,因此要求其具备良好的导电性和催化活性。Pt作为最常用的对

电极材料,其导电性能好、电催化活性高,但Pt有资源稀缺、成本高和易被碘体系电解液腐蚀等缺点,又限制了其实际应用^[54]。为此,研究Pt对电极的廉价替代品对推动DSSCs进一步向工业化发展至关重要。

近年来,过渡金属磷化物以其高效稳定的电解水析氢活性而成为具有应用潜力的催化材料^[55-56],科研人员尝试将其用作为DSSCs的对电极材料。He等^[57]在 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2$ 复合材料中引入Mo原子,通过水热法和磷化法制备得到 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2$ 杂化物,并将其掺入 Ti_3C_2 MXene夹层中,得到 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料,作为DSSC器件的对电极材料。优化后的 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ (80%,质量分数)具有优异的导电性和电化学催化活性(图9),在 100 MW/cm^2 (AM 1.5)的光照条件下,DSSC器件的光电转换效率达 10.01% ,优于 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2$ 对电极(6.56%)和Pt对电极(8.22%)。通过各种表征测试发现, $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2$ 纳米颗粒能够在 $\text{MoP}/\text{MoNiP}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中形成“柱撑效应”,促进复合材料和FTO衬底之间的电荷传输,从而提高对电极的电化

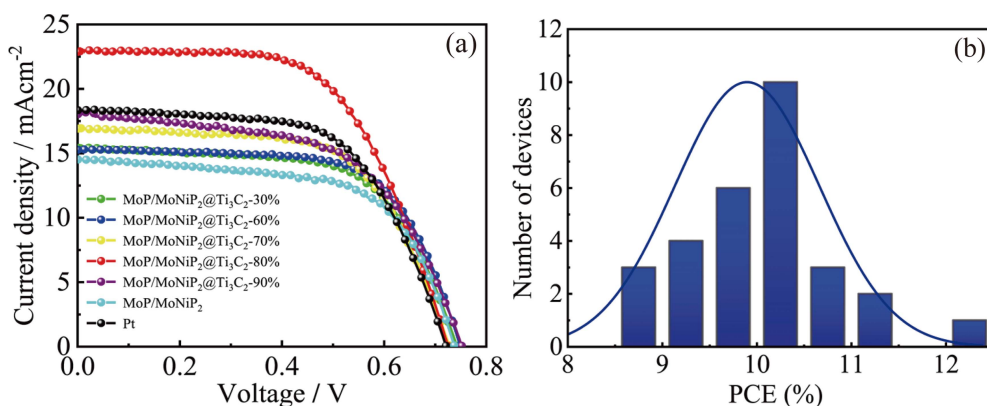
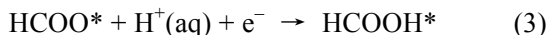
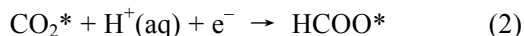
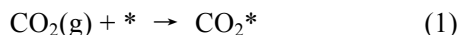


图 9 MoP/MoNiP₂@Ti₃C₂、MoP/MoNiP₂ 和 Pt 对电极的光电性能比较^[57]

Fig. 9 Photoelectric properties of MoP/MoNiP₂@Ti₃C₂, MoP/MoNiP₂ and Pt counter electrodes^[57]
(a) Photocurrent density-voltage curves of DSSCs with various CEs; (b) Distribution of PCEs of the DSSCs assembled with the MoP/MoNiP₂@Ti₃C₂-80% CE; CE: counter electrode; PCE: power conversion efficiency

学性能和 DSSC 器件的光电性能。另外,引入的 Mo 原子可以进一步提高复合材料在含碘电解质溶液中的耐腐蚀性。

一系列研究表明,掺杂 N 原子能够提高催化剂的电化学性能,进而增强 CO₂ 分子的吸附活化能。Enyashin 等^[58]采用密度泛函理论的紧束缚方法(DFTB)计算了 Ti₃C₂-N_x MXene 的结构、电子特性和稳定性,为其应用提供了理论依据。基于其优异的物理化学和机械性能^[59],目前 Ti₃CN 的应用主要集中在生物传感器和光纤传感器等^[60-62]。据报道,氮化物 MXene 比碳化物 MXene 具有更高的电导率和活性位点,表明 Ti₃CN 在能源转化领域具有更大的应用潜力^[63-64]。Xu 等^[65]通过水热法制备了 TiO₂/Ti₃CN 异质结,并作为光电阴极用于光电催化还原 CO₂ 为甲酸、甲醇和乙醇等碳基能源化学品。扫描电镜图表明原位合成的 TiO₂/Ti₃CN 可为 CO₂ 的吸附提供充足的表面活性位点,并减少电子传输距离。原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱(*In situ* ATR-FTIR)研究和 DFT 计算结果进一步表明,富含 Ti³⁺的 TiO₂/Ti₃CN 异质结能够自发激活 CO₂, 稳定中间产物,促进 HCOOH 在 TiO₂/Ti₃CN 表面的生成。CO₂ 光催化还原的反应步骤主要如下:



式中星号(*)表示表面吸附位点,星号分子表示表面结合物质。

他们的工作能够为提高 CO₂ 的转化效率及含氮 MXene 材料在太阳能电池技术领域中的应用提供重要的理论支撑。

传统的 PSCs 大多选择 Ag、Au 等贵金属作为

对电极材料,且需通过蒸镀或磁控溅射等方法真空制备。使用碳基对电极能够降低 PSCs 器件的工艺成本,提高稳定性^[66],但其光电性能仍无法超越使用贵金属的 PSCs。鉴于 Ti₃C₂ MXene 的高导电性和电荷迁移率,Cao 等^[67]通过热压法将 Ti₃C₂ 电极层与钙钛矿层无缝接触,制备了不含贵金属的 PSC。结合透射电镜(TEM)和 UPS 的表征结果,Ti₃C₂ MXene 的功函数为 4.96 eV,能够与钙钛矿的价带形成良好的能级匹配,促进电荷提取。通过对关键参数的优化,器件的最优光电转换效率提高至 13.83%,优于碳基对电极的(10.87%)^[66-67]。该工作提供了一种 MXene 材料应用于太阳能电池的新策略。

4 总结与展望

二维 MXene 材料因具有优异的光学透明度、电学特性和表面化学可协调性,在太阳能电池应用中已成为一类具有前途的材料。纵观近年来 MXene 在太阳能电池制备方面的研究进展,面临的挑战与机遇主要包括以下几个方面:

目前用于太阳能电池的二维 MXene 材料的构建主要集中在 Ti₃C₂T_x上,由于其层状结构、高导电率和表面活性基团丰富等特点,具有出色的光电性能。然而,二维片层团聚和表面易于氧化依然是其面临的问题。近年来,V₂C 和 Zr₂C 等新型 MXene 材料已成功制备并在储能领域有良好的应用前景,并有望进一步扩展到太阳能电池应用领域;

制备高质量的二维 MXene 材料需要一系列复杂的化学处理步骤,涉及到刺激性强酸试剂导致的剧烈化学反应和高温高压处理等。这些过程可能会导致材料的结构畸变,限制其性能的发挥,并造成安全和环境问题。因此,探索新型、绿色简便的制备方

法,避免使用危险性化学试剂和繁杂的制备方法,对于优化二维 MXene 材料的制备和应用具有重要意义;

分析二维 MXene 材料中 MXene 的表面官能团和电学特性的方法需更加多样化和系统化。MXene 表面端基的组成和配位不仅取决于 MAX 相的化学蚀刻过程,而且在 MXene 材料的制备和光电反应过程中也可能发生变化。因此,结合 X 射线结构精细谱仪和瞬态吸收光谱仪等表征技术,可以更全面地了解与 MXene 及其复合材料在微观尺度上的表面化学行为和性质,从而揭示它们光催化反应过程中的作用机理。

参考文献:

- [1] SUN Z Q, CHEN X Q, HE Y C, *et al.* Toward efficiency limits of crystalline silicon solar cells: recent progress in high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(23): 2200015.
- [2] MATSUI T, SAI H, BIDIVILLE A, *et al.* Progress and limitations of thin-film silicon solar cells. *Solar Energy*, 2018, **170**: 486.
- [3] PARK J S, KIM S, XIE Z J, *et al.* Point defect engineering in thin-film solar cells. *Nature Reviews Materials*, 2018, **3**: 194.
- [4] LI F Z, JEN A K Y. Interface engineering in solution-processed thin-film solar cells. *Accounts of Materials Research*, 2022, **3**(3): 272.
- [5] PRAJAPAT K, DHONDE M, SAHU K, *et al.* The evolution of organic materials for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 2023, **55**: 100586.
- [6] MA F, ZHAO Y, QU Z H, *et al.* Developments of highly efficient perovskite solar cells. *Accounts of Materials Research*, 2023, **4**(8): 716.
- [7] SOFER Z, WANG X Z, YU M H. MXene chemistry and applications. *Small Methods*, 2023, **7**(8): 2300778.
- [8] WANG G Y, PARK J M, KANG T, *et al.* Anion storage of MXene. *Small Methods*, 2023, **7**(8): 2201440.
- [9] ZHU Y Y, Ma J X, DAS P, *et al.* High-voltage MXene-based supercapacitors: present status and future perspectives. *Small Methods*, 2023, **7**: 2201609.
- [10] ZHU Y Y, WANG S, MA J X, *et al.* Recent status and future perspectives of 2D MXene for micro-supercapacitors and micro-batteries. *Energy Storage Materials*, 2022, **51**: 500.
- [11] GUO Y, DU Z G, CAO Z J, *et al.* MXene derivatives for energy storage and conversions. *Small Methods*, 2023, **7**(8): 2201559.
- [12] WANG X, LI H, LI H, *et al.* 2D/2D 1T-MoS₂/Ti₃C₂ MXene heterostructure with excellent supercapacitor performance. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(15): 1910302.
- [13] HU M M, CUI C, SHI C, *et al.* High-energy-density hydrogen-ion-rocking-chair-hybrid supercapacitors based on Ti₃C₂T_x MXene and carbon nanotubes mediated by redox active molecule. *ACS Nano*, 2019, **13**(6): 6899.
- [14] MOSTAFAVI E, IRAVANI S. MXene-graphene composites: a perspective on biomedical potentials. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**: 130.
- [15] YAO Y, LAN L Y, LIU X X, *et al.* Spontaneous growth and regulation of noble metal nanoparticles on flexible biomimetic MXene paper for bioelectronics. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, **148**(15): 111799.
- [16] LEMOS H G, RONCHI R M, PORTUGAL G R, *et al.* Efficient Ti₃C₂T_x MXene/TiO₂ hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(12): 15928.
- [17] KARIMPOUR M, PARAMBIL A P, TANKO K T, *et al.* Functionalized MXene/halide perovskite heterojunctions for perovskite solar cells stable under real outdoor conditions. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(44): 2301959.
- [18] LI Y J, YIN Z H, JI G R, *et al.* 2D/2D/2D heterojunction of Ti₃C₂ MXene/MoS₂ nanosheets/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets toward enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **246**: 12.
- [19] CAO S W, SHEN B J, TONG T, *et al.* 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(21): 1800136.
- [20] WANG H, PENG R, D. HOOD Z, *et al.* Titania composites with 2D transition metal carbides as photocatalysts for hydrogen production under visible-light irradiation. *ChemSusChem*, 2016, **9**(12): 1490.
- [21] YIN L J, LI Y T, YAO X C, *et al.* MXene for solar cells. *Nano-Micro Letters*, 2021, **13**: 78.
- [22] AFTAB S, LQBAL M Z, HUSSAIN S, *et al.* 2D MXene interface engineering for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**: 13189.
- [23] BATI A S R, BATMUNKH M, SHAPTER J G. Emerging 2D layered materials for perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(13): 1902253.
- [24] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSL Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes). *Science*, 2021, **372**(6547): eabf1581.
- [25] WEI Y, ZHANG P, A. SOOMRO R, *et al.* Advances in the synthesis of 2D MXenes. *Advanced Materials*, 2021, **33**(39): 2103148.
- [26] ZHU Q Z, LI J P, SIMON P, *et al.* Two-dimensional MXenes for electrochemical capacitor applications: progress, challenges and perspectives. *Energy Storage Materials*, 2021, **35**: 630.
- [27] FU L, XIA W. MAX Phases as nanolaminate materials: chemical composition, microstructure, synthesis, properties, and applications. *Advanced Engineering Material*, 2021, **23**(4): 2001191.
- [28] HAEMERS J, GUSMAO R, SOFER Z. Synthesis protocols of the most common layered carbide and nitride MAX phases. *Small Methods*, 2020, **4**(3): 1900780.
- [29] ANASORI B, NAGUIB M, EDITORS G. Two-dimensional MXenes. *MRS Bulletin*, 2023, **48**: 238.
- [30] BJORK J, ROSEN J. Functionalizing MXenes by tailoring surface terminations in different chemical environments. *Chemistry of Materials*, 2021, **33**(23): 9108.
- [31] XIE X Q, ZHANG N. Positioning MXenes in the photocatalysis landscape: competitiveness, challenges, and future perspectives. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(36): 2002528.
- [32] XU D X, LI Z D, LI L S, *et al.* Insights into the photothermal conversion of 2D MXene nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(47): 2000712.
- [33] LING Z, E. REN C, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *PNAS*, 2014, **111**(47): 16676.
- [34] ZHANG C F, ANASORI B, SER-ASCASO A, *et al.* Transparent, flexible, and conductive 2D titanium carbide (MXene) films with high volumetric capacitance. *Advanced Materials*, 2017, **29**(36): 1702678.
- [35] BERDIYOROV G R. Optical properties of functionalized Ti₃C₂T₂ (T=F, O, OH) MXene: first-principles calculations. *AIP Advances*, 2016, **6**: 055105.
- [36] LASHGAI H, ABOLHASSANI M R, BOOCHANI A, *et al.* Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides: DFT calculations. *Solid State Communications*, 2014, **195**: 61.

- [37] BAI Y L, ZHOU K, SRIKANTH N, *et al.* Dependence of elastic and optical properties on surface terminated groups in two dimensional MXene monolayers: a first-principles study. *RSC Advances*, 2016, **6**: 35731.
- [38] JIANG X T, V KUKLIN A, BAEV A, *et al.* Two-dimensional MXenes: from morphological to optical, electric, and magnetic properties and applications. *Physics Reports*, 2020, **848**: 1.
- [39] ZHANG H J, YANG G, ZUO X Q, *et al.* Computational studies on the structural, electronic and optical properties of graphene-like MXenes (M_2CT_2 , $M = Ti, Zr, Hf$; $T = O, F, OH$) and their potential applications as visible-light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**: 12913.
- [40] GUO T Z, ZHOU D, GAO M, *et al.* Large-area smooth conductive films enabled by scalable slot-die coating of $Ti_3C_2T_x$ MXene aqueous inks. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(15)**: 2213183.
- [41] WANG G, MA L J, LEI B X, *et al.* Enhanced electron transport through two-dimensional Ti_3C_2 in dye-sensitized solar cells. *Rare Metals*, 2022, **41**: 3078.
- [42] AGRESTI A, PAZNIAK A, PESCELELLI S, *et al.* Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2019, **18**: 1228.
- [43] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, *et al.* Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes). *ACS Nano*, 2015, **9(10)**: 9507.
- [44] ZHA X H, LUO K, LI Q W, *et al.* Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes. *Europhysics Letters*, 2015, **111(2)**: 26007.
- [45] PENG J H, CHEN X Z, ONG W J, *et al.* Surface and hetero-interface engineering of 2D MXenes and their nanocomposites: Insights into electro- and photocatalysis. *Chem*, 2019, **5**: 18.
- [46] LIU Y Y, XIAO H, GODDARD W A. Schottky-barrier-free contacts with two-dimensional semiconductors by surface-engineered MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(49)**: 15853.
- [47] YANG L, LI P, MA J G, *et al.* MXenes for perovskite solar cells: Progress and prospects. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **81**: 443.
- [48] WANG K, SHI Y T, LI B, *et al.* Amorphous inorganic electron-selective layers for efficient perovskite solar cells: feasible strategy towards room-temperature fabrication. *Advanced Materials*, 2016, **28(9)**: 1891.
- [49] ZHAO YU, ZHANG X, HAN X F, *et al.* Tuning the reactivity of PbI_2 film via monolayer $Ti_3C_2T_x$ MXene for two-step-processed $CH_3NH_3PbI_3$ solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **417**: 127912.
- [50] D HANDOKO A, N STEINMANN S, WEI F X, *et al.* Theory-guided materials design: two-dimensional MXenes in electro- and photocatalysis. *Nanoscale Horizons*, 2019, **4**: 1014.
- [51] KUMAR S, KUMAR S, RAI R N. Recent development in two-dimensional material-based advanced photoanodes for high-performance dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2023, **249**: 606.
- [52] HE S H, LAN Z, ZHANG B, *et al.* Holistically optimizing charge carrier dynamics enables high-performance dye-sensitized solar cells and photodetectors. *ACS Applied Materials & Interface*, 2022, **14(38)**: 43576.
- [53] YANG L, HOU P F, WANG B N, *et al.* Performance improvement of dye-sensitized double perovskite solar cells by adding $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446(2)**: 136963.
- [54] DING S, YANG C Q, YUAN J, *et al.* An overview of the preparation and application of counter electrodes for DSSCs. *RSC Advances*, 2023, **13(18)**: 12309.
- [55] WEN S, HUANG J, LI T T, *et al.* Multiphase nanosheet-nanowire cerium oxide and nickel-cobalt phosphide for highly-efficient electrocatalytic overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **316**: 121678.
- [56] WANG Z M, CHENG M, YU R B. Doping regulation in transition metal phosphides for hydrogen evolution catalysts. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2023, **43(11)**: 20220544.
- [57] HE Y, YUE G, HUO J, *et al.* A dye-sensitized solar cells with an efficiency of 10.01% based on the $MoP/MoNiP_2@Ti_3C_2$ composite counter electrode. *Materials Today Sustainability*, 2023, **22**: 100329.
- [58] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: structural, electronic properties and stability of MXenes $Ti_3C_2-nN_x(OH)_2$ from DFTB calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **207**: 42.
- [59] CHEN X Z, KONG Z Z, LI N, *et al.* Proposing the prospects of Ti_3CN transition metal carbides (MXenes) as anodes of Li-ion batteries: a DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**: 32937.
- [60] LI Z R, WANG P L, LIANG Z H, *et al.* Bismuth nano-nest/ Ti_3CN quantum dot-based surface plasmon coupling electrochemiluminescence sensor for ascites miRNA-421 detection. *Analytical Chemistry*, 2023, **95(25)**: 9706.
- [61] YI D, WANG C, GAO L F, *et al.* Ti_3CN MXene-based ultra-sensitive optical fiber salinity sensor. *Optics Letters*, 2022, **47(1)**: 1381.
- [62] ZHANG W J, ZHENG Y B, MIAO Y P, *et al.* High-sensitivity optical fiber photothermal sensor for antibiotic detection with PDMS/ Ti_3CN MXene composite coating. *IEEE Sensors Journal*, 2023, **23(3)**: 2220.
- [63] GORDON K, ZHOU X D, FEI L. Carbonitride MXenes: an innovative catalyst support for sustainable hydrogen production. *Chem Catalysis*, 2023, **3(6)**: 100664.
- [64] LI D Y, YANG C W, RAJENDRAN S, *et al.* Nanoflower-like $Ti_3CN@TiO_2/CdS$ heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(45)**: 19580.
- [65] XU Y J, WANG F, LEI S, *et al.* In situ grown two-dimensional TiO_2/Ti_3CN MXene heterojunction rich in Ti^{3+} species for highly efficient photoelectrocatalytic CO_2 reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **452(3)**: 139392.
- [66] MENG F N, GAO L G, YAN Y L, *et al.* Ultra-low-cost coal-based carbon electrodes with seamless interfacial contact for effective sandwich-structured perovskite solar cells. *Carbon*, 2019, **145**: 290.
- [67] CAO J M, MENG F N, GAO L G, *et al.* Alternative electrodes for HTMs and noble-metal-free perovskite solar cells: 2D MXenes electrodes. *RSC Advances*, 2019, **59(9)**: 34152.