文章编号: 1007 - 4252( 2022) 04 - 0004 - 308 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0040

# 全印刷介观钙钛矿太阳电池研究进展

杨 航,赵建红,柳清菊*
( 云南省微纳材料与技术重点实验室,云南大学 材料与能源学院,昆明 650091)

**摘要:** 近年来钙钛矿太阳电池发展迅速,基于碳电极的全印刷介观钙钛矿太阳电池因制作成本低、工艺简单、可丝网印刷等优点备受关注。目前,全印刷介观钙钛矿太阳电池的最高转换效率为 18.05%,极具发展潜力。本文主要总结了全印刷介观钙钛矿太阳电池近年来取得的部分最新进展,从太阳电池各功能层的界面修饰、薄膜掺杂、离子取代等出发,对光电转换效率的提升方法进行分析总结,最后对全印刷介观钙钛矿太阳电池的发展趋势进行展望。

**关键词:** 钙钛矿; 介观; 可印刷; 薄膜掺杂; 界面修饰
**中图分类号:** TM914.4 **文献标志码:** A

# Research Progress of Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells

YANG Hang, ZHAO Jian-hong, LIU Qing-ju*
( Key Laboratory of Micro-Nano Materials and Technology, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** In recent years, perovskite solar cells have developed rapidly. Fully printable mesoscopic perovskite solar cells based on carbon electrodes have attracted much attention by reason of low production cost, simple preparation, and screen printing. The highest power conversion efficiency of fully printable mesoscopic perovskite solar cells is 18.05% at present, which have great potential. This review summarizes part of the latest developments of fully printable mesoscopic perovskite solar cells. Based on the interface modification, thin film doping, ion substitution of each functional layer, the methods to improve the power conversion efficiency are summarized. At last, prospects for developmental tendency of fully printable mesoscopic perovskite solar cells are presented.

**Key words:** Perovskite; Mesoscopic; Printable; Film doping; Interface modification

## 0 引言

钙钛矿太阳电池( perovskite solar cells, PSCs) 成为近年的研究热点,钙钛矿材料因其光学带隙可调节、光吸收系数高、可双极性传输( 既可以传输电

收稿日期: 2022-04-08; 修订日期: 2022-06-15
基金项目: 国家自然科学基金项目 ( 51562038) ; 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目 ( 202005AC160015) .
作者简介: 杨 航( 1996- ) ,男,云南大理人,在读硕士,师承柳清菊教授,从事钙钛矿太阳能电池的研究.
通信作者: 柳清菊,E-mail: qjliu@ ynu.edu.cn.

子又可以传输空穴）等优异性能而引起广泛关注。2009 年，日本 Miyasaka 课题组[1]首次使用有机-无机杂化钙钛矿材料代替染料做光敏化剂，制备出第一块钙钛矿太阳电池，光电转换效率（power conversion efficiency，PCE）为 3.8%。之后，Grätzel 等人[2]首次采用固态传输材料 Spiro-OMeTAD 作为器件的空穴传输层，制备出全固态钙钛矿太阳电池，PCE 为 9.7%。经过十多年的努力，目前钙钛矿太阳电池的最高效率达到 25.8%[3]。但是高效率的钙钛矿太阳电池所使用的空穴传输材料如 Spiro-OMeTAD 或 PTAA[4]有着在水、氧气等条件下不稳定、价格昂贵等缺点。同时，其对电极一般采用金等贵金属材料，提高了电池的制造成本。碳具有高导电性、低成本和良好的稳定性等优点，可成为代替贵金属电极的材料[5-7]。2013 年，韩宏伟课题组[8]首次采用丝网印刷技术制备出基于碳电极的无空穴传输层的全印刷介观钙钛矿太阳电池（fully printable mesoscopic perovskite solar cells based on carbon electrodes，FPM-PSCs），器件具有 6.64%的 PCE。经过研究者们的不断努力，目前 FPM-PSCs 的最高效率达到 18.05%[9]。本文系统地介绍了近年来 FPM-PSCs 的最新研究进展，综述了 FPM-PSCs 结构中的钙钛矿、电子传输层、间隔层、碳电极和致密层的改性工作，最后对 FPM-PSCs 的发展趋势进行了展望。

## 1　器件结构及工作原理

FPM-PSCs 器件从下至上依次为透明导电玻璃（FTO）、致密层、电子传输层、间隔层、碳电极，其中电子传输层、间隔层、碳电极均为介孔层。FPM-PSCs 制备工艺简单，首先在 FTO 上喷涂致密二氧化钛（c-$TiO_2$），随后用丝网印刷技术依次印刷介孔二氧化钛（m-$TiO_2$）、介孔二氧化锆（m-$ZrO_2$）和介孔碳电极，最后将钙钛矿溶液由碳电极端滴入，完成器件的制备。图 1（a）和 1（b）为 FPM-PSCs 的器件结构和能带示意图。钙钛矿在接受光照激发后，吸收光子能量，产生光生载流子（电子-空穴对），随后电子和空穴分离，电子被电子传输层提取，传输到导电玻璃基底；空穴则由钙钛矿传输到间隔层，随后被碳电极提取。具体过程为：电子-空穴对分离后，电子从钙钛矿的导带（-3.9 eV）注入到 $TiO_2$ 的导带（-4.0 eV），经 $TiO_2$ 传输到导电玻璃；空穴从钙钛矿的价带（-5.4 eV）被具有更高功函数的碳电极（-5.0 eV）所提取[8]。

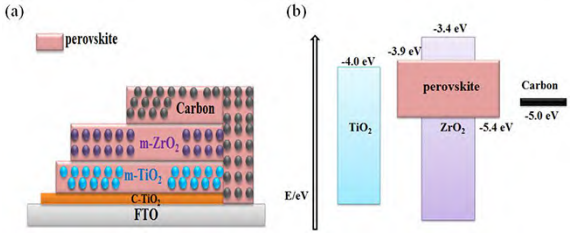


图 1　（a）FPM-PSCs 结构图；（b）FPM-PSCs 能带图

Fig. 1 (a) Structure diagram of FPM-PSCs; (b) Energy band diagram of FPM-PSCs

## 2　功能层改性

### 2.1　钙钛矿材料改性

钙钛矿（一般为 $CH_3NH_3PbI_3$ 或 $MAPbI_3$）作为器件的吸光材料，负责传输电子和空穴，是太阳电池的核心部件。在 FPM-PSCs 结构中，钙钛矿材料主要存在以下几个问题：首先，光生载流子分离后，因为缺少空穴传输层，所以空穴必须穿过钙钛矿层和间隔层，才能被碳电极提取，这增加了空穴传输距离；其次，电子会穿过钙钛矿层传输到碳电极上与空穴复合；最后，钙钛矿材料内部存在大量缺陷，不利于载流子的传输。因此，FPM-PSCs 结构存在着严重的电荷复合和损耗，降低了器件性能。目前常见的解决方法是在钙钛矿中加入添加剂，钝化薄膜表面缺陷，提高载流子的提取效率，抑制电荷复合，提高电池效率。如 Liu 等人[10]将 D-山梨糖醇六乙酸酯（DSHA）加入到钙钛矿（$MAPbI_3$）溶液中，DSHA 不仅可以抑制载流子复合，加速载流子的传输，还能将铅离子锚定在钙钛矿晶体中，钝化表面缺陷。与对照组相比，加入 DSHA 的钙钛矿 PCE 从 11.53%提高到 14.33%。Yang 等人[11]在 $MAPbI_3$ 中引入辛基三甲基氯化铵（OTAC），OTAC 会提高 $TiO_2$ 的费米能级，钝化钙钛矿表面缺陷，降低 $TiO_2$ 的功函数和开路电压的损失，优化 $TiO_2$ 和钙钛矿界面之间的能级排列，减少非辐射损耗，最终电池效率达到 16.53%。随后，Liu 等人[12]通过合成 N，1-氟甲脒碘化物（F-FAI）作为 $MAPbI_3$ 的添加剂，F-FAI 不仅可以钝化 $MAPbI_3$ 的碘空位，增加钙钛矿的功函数和结晶度，还能提高载流子的传输效率，引入添加剂后器件的 PCE 达到 17.01%，未加入 F-FAI 的器件效

率仅为 14.23%。

除加入添加剂外，也可通过离子掺杂改善钙钛矿的表面形貌和结晶过程，抑制电荷复合从而提升材料的光电性能。如 Mei 等人[13] 将 5-氨基戊酸(5-AVAI)添加到 $MAPbI_3$ 中，使其取代了部分甲胺离子，制备出 $(5\text{-AVA})_x(MA)_{1-x}PbI_3$，提高了钙钛矿与 $TiO_2$ 表面的接触，延长了载流子寿命，最终得到 12.8%的转换效率。Hu 等人[14] 利用双功能共轭有机氢碘化物 4-(氨基甲基)苯甲酸(简称 AB)合成了一种新型钙钛矿 AB-$MAPbI_3$，AB 离子不仅有利于 $MAPbI_3$ 晶体的生长，而且能够加速电荷的传输，器件 PCE 达到 15.6%。随后，Xiao 等人[15] 用乙脒盐酸盐(AceCl)掺杂 $MAPbI_3$，乙脒离子的掺杂可以提高钙钛矿的电导率和载流子迁移率，Ace-$MAPbI_3$ 与 $MAPbI_3$ 相比载流子迁移率提高了近 10 倍，缺陷密度也大大降低，PCE 从 12.1%提高至 17.7%。

$MAPbI_3$ 的带隙约为 1.55 eV，吸收波长范围为 400~800 nm[16]，为了减少带隙，允许更宽的光谱吸收，研究者们开始探索用带隙更小、热稳定性更好、离子半径更大的甲脒离子($FA^+$)取代甲胺离子($MA^+$)。$FAPbI_3$ 的带隙大约为 1.48 eV，吸收波长最高达到 840 nm，可以提高 FPM-PSCs 的光电性能。Hou 等人[17] 利用混合溶剂辅助结晶法制备出基于 $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ 的 FPM-PSCs，Cs 离子的存在减少了界面缺陷，提高了钙钛矿的结晶度，最终电池的 PCE 达到 15%。随后，Zhao 等人[18] 用二甲基铵(DMA)阳离子部分取代 $Cs_{0.12}FA_{0.88}PbI_3$ 的 $FA^+$ 形成 $Cs_{0.12}FA_{0.88-x}DMA_xPbI_3$，X 射线衍射图谱(XRD)如图 2(a)和 2(b)所示，DMA 阳离子进入到钙钛矿晶格，其余部分存在于晶界处，实现晶界的钝化。随着 DMA 阳离子摩尔量增加，钙钛矿的衍射峰强度增强，结晶度更好，缺陷密度更低，且增加了钙钛矿中热载流子的温度，延长了弛豫时间，最终 PCE 达到 17.46%。最近，Xia 等人[9] 用 2,3,5,6-四氟-7,7′,8,8′-四氰二甲基对苯醌(F4TCNQ)对钙钛矿($Cs_{0.05}FA_{0.95}PbI_3$)和碳电极界面进行后处理。F4TCNQ 可以使钙钛矿和碳电极的功函数增加，通过形成电子相互作用，使钙钛矿和碳界面处能带向上弯曲(如图 2(c)所示)，有利于空穴向碳电极的转移，并阻止电子接近钙钛矿和碳界面与空穴复合。如图 2(d)所示，与未使用 F4TCNQ 的器件相比，该器件 PCE 从 16.61%提高到 18.05%。

虽然针对钙钛矿的改性工作已经有了诸多进展，但是，钙钛矿在水、热环境下不稳定等问题依然存在，而且由于缺乏空穴传输层，加重了器件的电荷复合损失等原因，导致 FPM-PSCs 的 PCE 比传统钙钛矿太阳电池低。因此，未来可以进一步研究钙钛矿材料改性工作：一方面是通过提高钙钛矿薄膜的结晶质量，钝化表面缺陷，得到大晶粒、高浸润率、缺陷少的薄膜；另一方面是通过抑制电子和空穴的复合，加速载流子的传输和提取效率，减少界面处的非辐射损耗，以提高太阳电池的效率。

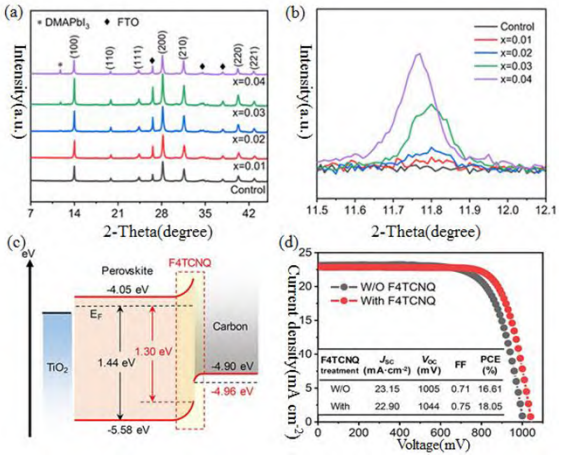


图 2 (a)添加不同摩尔量的 DMAI 的钙钛矿薄膜 XRD 图谱[18]；(b)衍射角为 11.8°处的 XRD 放大图[18]；(c) F4TCNQ 后处理装置的能带图[9]；(d)使用和不使用 F4TCNQ 后处理的太阳电池的光电性能[9]

Fig. 2 (a) The XRD patterns of perovskite with different mole amounts of DMAI[18]; (b) XRD patterns at 11.8°[18]; (c) energy band diagram of the F4TCNQ post treated device[9]; (d) Photoelectric properties of the devices with and without F4TCNQ post treatment[9]

## 2.2 电子传输层改性

在 FPM-PSCs 结构中，电子传输层的主要作用一是在光生载流子分离为空穴和电子后，将电子提取到电子传输层，之后经致密层传输至玻璃基底。二是作为介孔结构为钙钛矿溶液的填充提供骨架支撑。电子传输层的材料通常采用透光率高、电子迁移率高、与钙钛矿能级匹配的 n 型半导体氧化物，一般为介孔 $TiO_2$。但是，$TiO_2$ 表面存在大量的氧空位($Ti^{3+}$缺陷态)，这些深能级缺陷态会吸附空气中的氧分子[19]。在紫外光照射下，吸附的氧分子被释放，形成一个自由电子和一个氧空位，自由电子将与

钙钛矿中的空穴复合，导致器件损失大量光生载流子，使太阳电池效率降低。目前常见的改进方向是通过钝化薄膜表面缺陷和离子掺杂来提高电荷传输效率，减少界面处的电荷复合。Xiong 等人[20]通过真空蒸发技术将铝薄膜沉积在具有有机物质乙基纤维素的 $TiO_2$ 薄膜上，在 $TiO_2$ 内部的中孔通道表面形成超薄多孔 $Al_2O_3$ 层，$Al_2O_3$ 层可以作为绝缘层来隔离阴极和阳极，还能通过修饰 $TiO_2$ 与钙钛矿层界面，抑制钙钛矿与功能层间的电荷复合，器件 PCE 达到 14.26%。Tao 等人[21]将 $Na_9[EuW_{10}O_{36}]\cdot 32H_2O$（$EuW_{10}$）掺杂到介孔 $TiO_2$ 中，由于 $EuW_{10}$ 可以吸收高能光子并发射出与钙钛矿层匹配的低能光子，产生更多的光生载流子，因此，以 $EuW_{10}$-$TiO_2$ 为电子传输层的器件与对照组相比，PCE 从 11.42% 提高到 14.36%。随后，Zhao 等人[22]提出了一种双面钝化策略，通过官能团和缺陷之间的相互作用同时抑制 $TiO_2$ 和钙钛矿中的深陷阱态，用乙醇胺（MEA）处理介孔 $TiO_2$ 表面，不仅降低了 $TiO_2$ 和钙钛矿之间的能垒，加速了电荷转移，而且钝化了钙钛矿界面上的未配位铅缺陷。如图 3（a）和 3（b）所示，经 MEA 钝化后 $TiO_2$ 的能带降低，费米能级和导带底能级之差减小，空间耗尽区变窄，接触电阻降低，促进了钙钛矿到 $TiO_2$ 的电子传输，最终器件 PCE 达到 15.5%。除此之外，金属有机框架材料（MOFs）由于具有高比表面积、可调节的孔径大小、低密度、高孔隙率等优点也被应用到电子传输层中[23-25]。如 Zhao 等人[26]制备出钛基 MOFs 材料（MIL-125）后退火得到多孔的锐钛矿相 $TiO_2$，并将其作为 FPM-PSCs 的电子传输层，改善了钙钛矿的结晶性和浸润性，与商用 $TiO_2$（P25）相比，器件 PCE 从 9.88%提高到 13.42%。

由于 $TiO_2$ 表面缺陷形成的深能级陷阱会与钙钛矿中的空穴复合，降低器件性能，而 $TiO_2$ 烧结温度高、烧结时间长等缺点也增加了电池制造的成本。因此，寻找 $TiO_2$ 的替代材料成为近年的研究热点之一。与 $TiO_2$ 相比，$SnO_2$ 具有更高的电子迁移率、更宽的带隙、可低温合成等优势，成为代替 $TiO_2$ 的材料之一。Vijayaraghavan 等人[27]用低温（小于 180 ℃）溶液处理 $SnO_2$ 量子点，并将其作为平板钙钛矿太阳电池的电子传输层，由于 $SnO_2$ 具有更好的电子提取能力，器件 PCE 达到 13.64%。除此之外，$BaSnO_3$ 由于有着合适的光学带隙、高电子迁移率和高温可加工性等优点也被应用到电子传输层。Liu 等人[28]通过在不同气氛下的高温共沉淀和退火合成 $BaSnO_3$ 颗粒作为电子传输层（如图 3（c）所示），颗粒在氮气下加热，在氧气下冷却。氮气下热处理将提高 $BaSnO_3$ 颗粒的结晶度和分散性，但会导致氧空位的形成，氧空位将充当载流子复合的中心，氧气下的退火可以减少氧空位的形成，抑制载流子复合，使电荷提取和传输能力得到提高，器件 PCE 为 14.77%，而当基于 $BaSnO_3$ 的器件仅在氮气或氧气下退火时，PCE 仅为 11.94%和 6.86%。

总之，钙钛矿和电子传输层界面间的缺陷会导致电池效率损失，而薄膜表面缺陷的钝化可以减小复合损耗，从而提高器件性能。同时，可以通过离子掺杂调整 $TiO_2$ 能带以更好的匹配钙钛矿的能级，加快电子传输速率。除此之外，ZnO、$WO_3$、$Nb_2O_5$ 等[29-32]材料由于具有高电子迁移率、高透光率和宽带隙等优点也已经被应用到传统钙钛矿太阳电池中，下一步可以考虑将其应用到 FPM-PSCs 结构中。

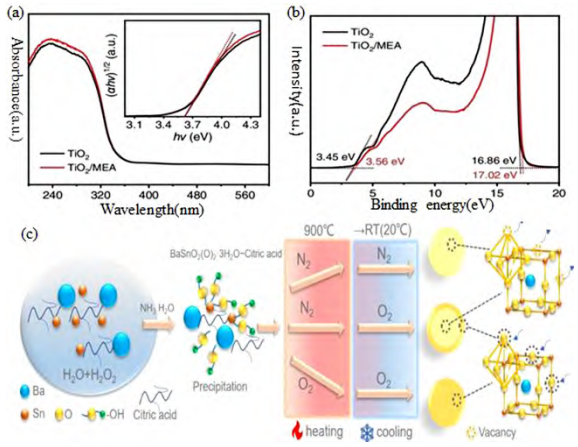


图 3　（a）$TiO_2$ 和 MEA 钝化后的 $TiO_2$ 薄膜的紫外-可见吸收光谱[22]；（b）$TiO_2$ 和 MEA 钝化后的 $TiO_2$ 的紫外光电子能谱[22]；（c）合成 $BaSnO_3$ 颗粒的示意图[28]

Fig. 3 (a) UV-vis absorption spectraof $TiO_2$ and MEA passivated $TiO_2$ films[22]; (b) UPS spectra of $TiO_2$ and MEA-passivated $TiO_2$[22]; (c) Schematic diagram for the synthesis of $BaSnO_3$ particles[28]

## 2.3　碳电极改性

碳电极的作用是收集来自钙钛矿的空穴并传导给外电路，其主要由石墨和炭黑混合组成。在电池制备过程中，碳电极以浆料的形式被印刷到电池上，

而碳浆料呈高粘度、低流动性，容易导致钙钛矿与碳电极界面接触不良，阻碍空穴传输的同时会加剧电荷复合。通过界面工程可以提高碳电极的导电性和流动性，从而提高界面电荷转移能力。如 Zhang 等人[33]将液态金属(镓铟锡合金)与碳电极混合，制备出无致密层的 FPM-PSCs，如图 4(a)和 4(b)所示，得益于液态金属的高导电性和室温流动性，液态金属存在于 $ZrO_2$ 和碳电极之间，增加了空穴传输通道，提高了碳电极的空穴提取能力和电导率，优化了碳与 $ZrO_2$、钙钛矿界面间的接触，最终 PCE 达到 13.51%，而未添加液态金属的器件 PCE 仅为 10.69%。Wang 等人[34]将含氯苯的单壁碳纳米管滴到 $MAPbI_3$ 前驱体溶液中，单壁碳纳米管部分嵌入钙钛矿层，部分嵌入碳电极，使得钙钛矿和碳电极间充分连接，碳电极的电导率升高，空穴提取能力增强，最终器件 PCE 达到 15.73%，而未使用碳纳米管桥接方法的器件的 PCE 仅为 11.72%。

通过制备不同结构的碳材料增加钙钛矿在碳电极的浸润率，增大钙钛矿与碳电极间的接触，也可提高电池的性能。Zhong 等人[35]将针状焦炭应用到 FPM-PSCs 中，和炭黑相比，针状焦炭具有特殊的片状形貌，如图 4(c)和 4(d)所示。针状焦炭的纤维状纹理使得其具有比炭黑更大的孔隙，该钙钛矿溶液能够更快地填充到介孔层中，增大了钙钛矿与碳电极的接触面积。最终基于针状焦炭电极的器件 PCE 为 11.66%，而基于炭黑的器件的 PCE 仅为 7.49%。随后，Liu 等人[36]将纤维素基活性炭(CAC)与石墨混合作为器件的碳电极，加入 CAC 后，碳电极比表面积和功函数升高，钙钛矿在碳电极中的浸润性提高，碳电极空穴提取能力增强。最终基于 CAC 的 FPM-PSCs 的 PCE 达到 15.50%。

使用碳电极作为 FPM-PSCs 的导电电极，不仅降低了太阳电池的制作成本，而且具有高导电性、合适的功函数、良好的热稳定性等优点。但是，碳电极与钙钛矿界面处的电荷复合、钙钛矿在碳材料中的浸润率和填充率低等问题仍然存在。要解决该问题，一方面可通过添加剂工程提高碳材料的功函数，提高空穴提取能力；另一方面可通过制备不同结构的碳材料来改善钙钛矿溶液的填充率，增大界面接触，提高器件性能。

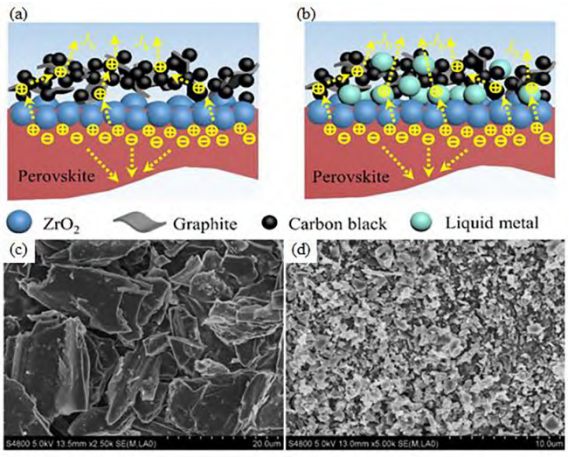


图 4 (a)未添加或(b)添加液态金属的碳电极对空穴的提取和传输示意图[33]；(c)针状焦碳场发射扫描电镜(FESEM)图像[35]；(d)炭黑粉末 FESEM 图像[35]

Fig. 4 Schematical graph of the hole extraction and transport of carbon electrode (a) without and (b) with liquid metals[33]; (c) FESEM images of needle coke[35]; (d) FESEM images of carbon black powder[35]

## 2.4 间隔层改性

间隔层的作用是将碳电极和电子传输层隔绝开，避免二者直接接触导致器件短路。$ZrO_2$ 具有禁带宽度大、绝缘性能好等优点，通常被作为间隔材料。间隔层厚度约为 1~2 μm，微米级的厚度将增加载流子传输距离和载流子复合几率，降低电池的性能。因此，间隔层的设计需要考虑间隔材料的组成、粒径和形貌。Liu 等人[37]通过制备不同粒径的 $ZrO_2$，研究了间隔材料尺寸、厚度对电池性能的影响。提出优异的间隔材料孔径应大于 100 nm，孔隙率高，具有理想的绝缘性能，薄膜厚度应尽可能薄。除了 $ZrO_2$ 外，Meng 等人[38]对比了 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ 作为 FPM-PSCs 间隔层的性能差别，结果发现基于 $ZrO_2$ 间隔层的器件 PCE 为 8.72%，比基于 $Al_2O_3$ 的器件高 59.12%。原因可能是 $ZrO_2$ 间隔层的比表面积更小而孔隙更大，有利于钙钛矿的渗透和结晶，产生大晶粒以减少晶界，从而有更好的光吸收能力和载流子传输能力。Liu 等人[39]用 $SiO_2$ 作为 FPM-PSCs 结构的间隔层，当 $SiO_2$ 浓度较低时，得到了均匀、致密的间隔层，此时器件的性能较好，最终器件 PCE 达到 13.09%，与使用 $ZrO_2$ 器件的 PCE 相当。

总之，间隔材料的性能取决于间隔材料的粒径、形貌、厚度等。一方面，大的孔隙和粒径能够促进钙钛矿溶液在间隔层中的填充，提升器件的性能; 另一方面，间隔层的厚度会影响载流子传输的效率，间隔层过厚，空穴传输到碳电极的距离将增大，会增加载流子复合; 间隔层太薄，器件的绝缘性能将下降，也会加剧载流子复合。

### 2.5　致密层改性

致密层的作用是收集来自电子传输层的电子并传导至导电玻璃基底，同时阻挡来自钙钛矿中的空穴，避免电荷复合。在制备致密层时，通常使用喷雾热解法将 $TiO_2$ 喷涂在经高温烧结的玻璃基底上。经高温退火后，$TiO_2$ 薄膜易形成氧空位缺陷，这些缺陷将作为电荷复合的中心，降低器件的性能。通过溶液处理的方法可以改善致密层的性能。Kim 等人[40] 研究了用 $TiCl_4$ 溶液后处理 $TiO_2$ 致密层表面对 FPM-PSCs 性能的影响，随着 $TiCl_4$ 溶液处理时间的延长，$TiO_2$ 致密层在玻璃基底上的覆盖率增加，界面处的电荷复合被抑制、$TiO_2$ 致密层的电荷传输能力提高、器件的暗电流降低、电子寿命延长，最终器件的最佳 PCE 达到 14.83%。由于 $TiO_2$ 的电子迁移率较低，并且会导致界面处存在电荷积累而造成太阳电池产生滞回现象，研究者也在探索能够代替 $TiO_2$ 的材料。Zhao 等人[41] 制备了锌掺杂的 $SnO_2$ 薄膜(ZTO)，构建了双层的 ZTO 致密层，因为 ZTO 薄膜可以微调自身能量以匹配钙钛矿能带，增强了电导率，并且引入的锌也有效地填充了电子陷阱态，提高了电子迁移率，最终器件 PCE 达到 15.86%。

目前针对 FPM-PSCs 致密层的研究还相对较少，导电玻璃基底和 $TiO_2$ 层界面处的缺陷复合机制也有待进一步研究，将来可通过界面修饰等形式减少电荷复合，另外可采用不同的合成方法制备致密薄膜。同时，也需要继续寻找性能更好的 $TiO_2$ 替代材料将其应用到太阳电池中。

## 3　结论与展望

全印刷介观钙钛矿太阳电池因其制作成本低、具有良好的稳定性、生产工艺简单等优点表现出令人期待的发展前景。各功能层的改性工作也在不断创新，目前最高转换效率为 18.05%，但是与传统钙钛矿太阳电池的最高效率(25.8%) 相比仍有很大差距。因此，全印刷介观钙钛矿太阳电池仍然存在一些亟需解决的问题。首先，作为三层介孔结构器件，当钙钛矿不完全填充介孔时，会产生孔洞、团簇等缺陷，不利于钙钛矿的高质量结晶和成膜，应当通过界面工程、添加剂工程等，提高钙钛矿在多孔结构的浸润率和填充率; 其次，钙钛矿和各功能层界面之间的缺陷会导致载流子复合，降低器件的效率和稳定性，可以通过钝化界面缺陷等方式解决; 最后，若可以找到钙钛矿材料中铅的替代元素，实现无铅化，并进一步提高电池的稳定性，相信在将来会实现商业化生产，得到广泛的应用。

**参考文献:**


[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.

[2] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% [J]. Scientific Reports, 2012, 2(8): 591-597.

[3] Min H, Lee D, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on $SnO_2$ electrodes [J]. Nature, 2021, 598(7881): 444-450.

[4] Sun Q, Zong B B, Meng X X, et al. Interface Regulation by an Ultrathin Wide-Bandgap Halide for Stable and Efficient Inverted Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(5): 6702-6713.

[5] Zhang F Q, Yang X C, Wang H X, et al. Structure Engineering of Hole-Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(18): 16140-16146.

[6] Liu L F, Mei A Y, Liu T F, et al. Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Organic Silane Self-Assembled Monolayer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(5): 1790-1793.

[7] Ryu J, Lee K, Yun J, et al. Paintable Carbon-Based Perovskite Solar Cells with Engineered Perovskite/Carbon Interface Using Carbon Nanotubes Dripping Method [J]. Small, 2017, 13(38): 1701225.

[8] Ku Z L, Rong Y G, Xu M, et al. Full Printable Processed Mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode [J]. Scientific Reports,

2013, 3: 3132.

[9] Xia Y K, Chen X Y, Zheng Z W, et al. Interfacial Energy Band Alignment Enables the Reduction of Potential Loss for Hole-Conductor-Free Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells [J]. The journal of physical chemistry letters, 2022, 13(9): 2144-2149.

[10] Liu J, Wang D J, Chen K, et al. Improved Pore-Filling and Passivation of Defects in Hole-Conductor-Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells Based on d-Sorbitol Hexaacetate-Modified $MAPbI_3$ [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(42): 47677-47683.

[11] Yang K, Liu S, Du J K, et al. Improving Hole-Conductor-Free Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells' Performance with Enhanced Open-Circuit Voltage via the Octyltrimethylammonium Chloride Additive [J]. Solar Rrl, 2021, 5(4): 2000825.

[12] Liu C, Liu S, Wang Y F, et al. Improving the Performance of Perovskite Solar Cells via a Novel Additive of N,1-Fluoroformamidinium Iodide with Electron-Withdrawing Fluorine Group [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(18): 2010603.

[13] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. Science, 2014, 345(6194): 295-298.

[14] Hu Y, Zhang Z H, Mei A Y, et al. Improved Performance of Printable Perovskite Solar Cells with Bifunctional Conjugated Organic Molecule [J]. Advanced Materials, 2018, 30(11): 1705786.

[15] Xiao X F, Chu Y M, Zhang C Y, et al. Enhanced perovskite electronic properties via A-site cation engineering [J]. Fundamental Research, 2021, 1(4): 385-392.

[16] Gao P, Gratzel M, Nazeeruddin M K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2448-2463.

[17] Hou X M, Xu M, Tong C H, et al. High performance printable perovskite solar cells based on $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ in mesoporous scaffolds [J]. Journal of Power Sources, 2019, 415: 105-111.

[18] Zhao J H, Wang H Z, Duan L F, et al. Mechanism of the dimethylammonium cation in hybrid perovskites for enhanced performance and stability of printable perovskite solar cells [J]. Solar Rrl, 2022, 6(2): 2100923.

[19] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, et al. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized $TiO_2$ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2885.

[20] Xiong Y L, Zhu X T, Mei A Y, et al. Bifunctional $Al_2O_3$ Interlayer Leads to Enhanced Open-Circuit Voltage for Hole-Conductor-Free Carbon-Based Perovskite Solar Cells [J]. Solar Rrl, 2018, 2(5): 1800002.

[21] Tao R, Fang W C, Li F Y, et al. Lanthanide-containing polyoxometalate as luminescent down-conversion material for improved printable perovskite solar cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153738.

[22] Zhao J H, Zhang Y M, Zhang Q, et al. Efficient Bifacial Passivation Enables Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Improved Photovoltage and Fill Factor [J]. Solar Rrl, 2020, 4(11): 2000288.

[23] Hou X, Pan L K, Huang S M, et al. Enhanced Efficiency and stability of Perovskite Solar Cells using Porous Hierarchical $TiO_2$ Nanostructures of Scattered Distribution as Scaffold [J]. Electrochimica Acta, 2017, 236: 351-358.

[24] Vinogradov A V, Zaake-Hertling H, Hey-Hawkins E, et al. The first depleted heterojunction $TiO_2$-MOF-based solar cell [J]. Chemical Communications, 2014, 50(71): 10210-10213.

[25] Li B, Zhao J H, Lu Q J, et al. Carbon-Based Printable Perovskite Solar Cells with a Mesoporous $TiO_2$ Electron Transporting Layer Derived from Metal-Organic Framework $NH_2$-MIL-125 [J]. Energy Technology, 2021, 9(2): 2000957.

[26] Zhao X B, Zhao J H, He J C, et al. Porous Anatase $TiO_2$ Nanocrystal Derived from the Metal-Organic Framework as Electron Transport Material for Carbon-Based Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Energy Materials, 2020, 3(7): 6180-6187.

[27] Vijayaraghavan S N, Wall J, Li L, et al. Low-temperature processed highly efficient hole transport layer free carbon-based planar perovskite solar cells with $SnO_2$ quantum dot electron transport layer [J]. Materials Today Physics, 2020, 13: 100204.

[28] Liu J L, Guan Y J, Liu S, et al. Modulating Oxygen Vacancies in $BaSnO_3$ for Printable Carbon-Based Mesoscopic Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Energy Materials, 2021, 4(10): 11032-11040.

[29] Ali F, Pham N D, Fan L J, et al. Low Hysteresis Perovskite Solar Cells Using an Electron-Beam Evaporated $WO_{3-x}$ Thin Film as the Electron Transport Layer [J]. Acs Applied Energy Materials, 2019, 2(8): 5456-5464.

[30] Han J, Kwon H, Kim E, et al. Interfacial engineering of a ZnO electron transporting layer using self-assembled monolayers for high performance and stable perovskite solar cells

[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(4): 2105-2113.

[31] Feng J S, Yang Z, Yang D, et al. E-beam evaporated $Nb_2O_5$ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells [J]. Nano Energy, 2017, 36: 1-8.

[32] Ye F Y, Zhang D W, Xu X J, et al. Anchorable Perylene Diimides as Chemically Inert Electron Transport Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells with High Reproducibility [J]. Solar Rrl, 2021, 5(3): 2000736.

[33] Zhang Y M, Zhao J H, Zhang J, et al. Interface Engineering Based on Liquid Metal for Compact-Layer-free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(18): 15616-15623.

[34] Wang Y, Zhao H, Mei Y M, et al. Carbon Nanotube Bridging Method for Hole Transport Layer-Free Paintable Carbon-Based Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(1): 916-923.

[35] Zhong Y, Xu L, Li C, et al. Needle coke: A predominant carbon black alternative for printable triple mesoscopic perovskite solar cells [J]. Carbon, 2019, 153: 602-608.

[36] Liu C, Gao C X, Wang W, et al. Cellulose-based oxygen-rich activated carbon for printable mesoscopic perovskite solar cells [J]. Solar Rrl, 2021, 5(9): 2100333.

[37] Liu T F, Xiong Y L, Mei A Y, et al. Spacer layer design for efficient fully printable mesoscopic perovskite solar cells [J]. Rsc Advances, 2019, 9(51): 29840-29846.

[38] Meng Z, Guo D P, Yu J G, et al. Investigation of $Al_2O_3$ and $ZrO_2$ spacer layers for fully printable and hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 632-638.

[39] Liu H, Yang B C, Chen H, et al. Efficient and stable hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells using $SiO_2$ as blocking layer [J]. Organic Electronics, 2018, 58: 69-74.

[40] Kim B, So C I, Ko S G, et al. Effects of $TiCl_4$ post-treatment on the performance of hole transport material-free, screen printable mesoscopic perovskite solar cells with carbon electrode [J]. Thin Solid Films, 2019, 692: 137627.

[41] Zhao J H, Zhang Y M, Zhao X B, et al. Band Alignment Strategy for Printable Triple Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Enhanced Photovoltage [J]. Acs Applied Energy Materials, 2019, 2(3): 2034-2042.