第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200661

综 合 评 述

# 喷墨打印技术制造新能源器件研究进展

龚志远，朱中琪，黎子永，屈　飘，Rasaki Sefiu Abolaji，刘长勇，劳长石，陈张伟

(深圳大学增材制造研究所，广东 深圳 518060)

**摘　要**：新能源技术与器件的发展和使用是人类可持续发展的有效途径之一。目前大多数新能源器件采用的材料均基于陶瓷和复合材料等。综述了采用喷墨打印工艺制备新能源器件时对墨水配制及其性能的要求，以及该工艺用于新能源储能器件(如超级电容器和锂离子电池)和新能源转换器件(如太阳能电池和燃料电池)制造的研究进展。从原料到打印工艺等方面进行讨论，阐明存在的问题和解决方法，并展望了喷墨打印新能源器件领域的未来发展方向。

**关键词**：喷墨打印；新能源器件；超级电容；锂离子电池；太阳能电池；燃料电池；增材制造

**中图分类号**：TM911.47　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0855–12

**网络出版时间**：2021–04–12

## Research Progress on Manufacture of New Energy Devices by Inkjet Printing

*GONG Zhiyuan*, *ZHU Zhongqi*, *LI Ziyong*, *QU Piao*, *RASAKI Sefiu Abolaji*, *LIU Changyong*, *LAO Changshi*, *CHEN Zhangwei*

(Additive Manufacturing Institute, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

**Abstract:** The manufacture of new energy technology and devices is one of the effective ways for sustainable development. Most of the existing materials used in new energy devices are based on ceramics and composite materials, *etc*.. The efficient and reliable manufacture is to obtain and use high-performance devices. This paper represented the performance requirements of ink-jet printing technology in the preparation of new energy devices, and reviewed research progress on ink-jet printing technology in the manufacture of new energy storage devices (*i.e*., supercapacitors and lithium ion batteries) and new energy conversion devices (*i.e*., solar and fuel cells). In addition, some problems and the corresponding solutions to the problems from raw materials to printing technology were also discussed, and the future development on inkjet printing of new energy devices was forecasted as well.

**Keywords:** inkjet printing; new energy devices; super capacitors; lithium ion batteries; solar cells; fuel cells; three dimensional (3D) printing

当前世界面临能源需求增长、化石能源减少、环境污染加剧等问题，促进了环保型新能源器件的快速发展和应用，使之成为未来能源发展的一个重要方向。而新能源器件的开发制造是实现新型能源和清洁能源有效使用以及产业化的重要一环。新能源器件涉及物理、化学、材料、电子、机械等多学科的交叉。现阶段新能源产业中，新能源器件多以新型材料开发利用为主，利用新材料特殊的物理化学性能实现目标所需要的功能，在实际生产中兼顾使用条件而对其电子和机械部分进行设计优化，以此获得多方面优于传统器件性能的特点。

新能源器件主要分为新能源储能器件与新能源转换器件两大类型。储能器件主要包括了超级电容和锂离子电池等将能源储存便于使用的形式。新能源转换器件如太阳能电池和燃料电池等则将其他能源转换为电能[1–2]。这些新能源器件在生产生活中起着至关重要的作用。当前新能源器件制备工艺主要聚焦于各类薄层结构组件的制备和工艺改进上，无论是新能源储能器件还是转化器件都涉及到电极等主要构件的薄层结构制备。薄层结构在此类器件中

收稿日期：2020–09–01。　修订日期：2020–10–18。

基金项目：国家自然科学基金面上项目(51975384)；广东省自然科学基金面上项目(2020A151501549)；深圳市基础研究面上项目(JCYJ20190808144009478)。

第一作者：龚志远(1995—)，男，硕士研究生。

通信作者：陈张伟(1985—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2020–09–01.　**Revised date:** 2020–10–18.

**First author:** GONG Zhiyuan(1995–), male, Master candidate.

**E-mail:** gzyjoker@hotmail.com

**Correspondent author:** CHEN Zhangwei(1985–), male, Ph.D., Professor.

**E-mail:** chen@szu.edu.cn

的优势毋庸置疑，如何在限定的器件体积大小内实现更大的电极表面积、合理的多孔结构以及整体器件的结构优化是当前对薄层结构组件制造的一个重要挑战。

目前制备新能源器件的薄层结构传统工艺，大多以涂覆和流延成形等方法，如锂离子电池、超级电容的电极制备、燃料电池的电解质或者电极结构制备、太阳能电池的光吸收层制备等。在传统的制备方式下，很难在兼顾多孔结构、柔性结构以及其他性能的同时依然保持良好的机械强度[3]。新能源器件的性能强烈依赖于特殊的材料成分和微结构。新材料的新特性、微结构的设计会影响新能源器件的性能表现，例如机械稳定性和电化学反应速率等。因此引入新工艺、新材料是进行新能源器件产业变革的重要一步。现阶段已经有不少针对新材料在新能源器件的制备上的研究[4]。为适应不同新材料的应用，制备工艺也要考虑采用新技术以实现更好的效果。作为新兴的一种增材制造技术(或称 3D 打印技术)，喷墨打印这种基于墨滴喷射累加沉积且工艺简便高效的制造工艺开始进入人们的视野[5]。喷墨打印具有无接触、无压力、无掩模等特点[6]，通过配制不同种类的油墨类型即可实现在多种材质的平面或者曲面上进行精确的印刷。图案的形状，颜色，精度等可以通过计算机进行精确控制，有效的提高了生产效率，降低了生产成本。现阶段喷墨打印不仅应用于普通的商业打印。同样也在其他领域有着广泛的应用。薄膜晶体管打印[7]，电子电路打印[8]，生物芯片打印和柔性原件打印[9]等。

在喷墨打印工艺中，打印材料被精确地喷印，可以在更小的尺寸上设计更细微的结构，打印形貌可以根据需求快速的进行调整，同时可以根据打印层数来获得不同厚度的打印件，厚度可以很容易达到微纳米级。上述各种优势使得喷墨打印成为极具吸引力的薄膜结构新能源器件的制造方法之一。

本文针对喷墨打印技术的原理与发展、在原材料墨水配制和性能要求方面的研究，以及在超级电容器、锂离子电池、太阳能电池和燃料电池等新能源器件制造应用方面进行了讨论与总结，并分析了未来的发展趋势，为喷墨打印新能源器件研究提供技术参考。

## 1 喷墨打印技术发展与原理

喷墨打印技术最早于 20 世纪 50 年代首次开发并逐步商业化，是通过打印喷头将墨水以液滴形式喷射并粘附到各类材料基底上的一种印刷技术[10]。现阶段喷墨打印以连续喷墨打印和按需喷墨打印[11]为主。图 1 展示了 2 种喷墨技术的不同工作方式[12]。二者基本原理不尽相同，但是都是以每一个墨滴为基本单位进行喷射。对于连续喷墨打印技术，墨滴从打印机的喷嘴中连续不断的喷出然后充上静电荷，墨滴在飞行路径中通过带有变化的电场实现控制墨滴喷射的位置。如果基底需要被喷印，则不施加电场，墨滴飞行至基底完成需要喷墨的图案。若不需要被喷印，则施加电场后使得带有静电荷的墨滴飞行发生偏转，落入墨滴回收装置，这样在基底上就出现空白部分。按需喷墨同样也被称之为随机喷墨，这种技术是通过计算机对所需要打印图形的计算，在喷墨打印过程中，行进至需要进行喷墨的基底上，通过对墨水进行挤压，让墨水从喷嘴中顺利挤出，在不需要打印图形的地方则停止喷墨，

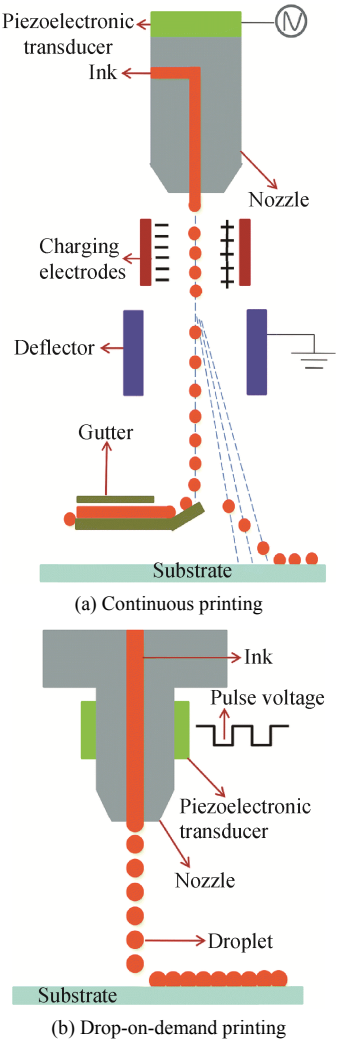



图 1 连续喷墨和按需喷墨打印原理示意图[12]

Fig. 1 Working principles of continuous and drop-on-demand inkjet printing[12]

通过多次或多层的喷墨实现对厚度的控制。按需喷墨包含多种形式，压电式喷墨技术(压电喷墨)，热气泡式喷墨技术(热喷墨)，超声波喷墨技术(声波喷墨)，以及静电式喷墨技术(静电喷墨)[13]。前三者主要是通过不同的方法对喷嘴中的墨水施加压力，让墨水获得速度实现喷出的效果。静电式喷墨技术则是通过电场对墨水与喷嘴之间的表面张力进行控制，以获得墨水在需要时进行喷射的能力。按需喷墨打印技术相比于连续喷墨打印技术结构要更为简便，省去了在连续喷墨打印中需要的墨水加载静电荷，墨水偏移装置以及墨水回收装置等部分。这些装置在实际喷墨打印中带来的不可靠因素会影响到喷墨打印的各方面效果，不利于更高精度的使用。因而现行研究中更多采用的是压电式按需喷墨打印技术。而在日常生活中多采用热喷墨式打印机进行各类文字图形的打印。

## 2　喷墨打印技术对墨水的使用需求

### 2.1　墨水制备方法

墨水是喷墨打印的材料基础。当前墨水制备方法主要以分散法[14]和溶胶凝胶法[15]为主。墨水主要由溶剂、目标材料(一般为离散颗粒状或流体状材料)、分散剂、表面活性剂和其他助剂组成，共同实现墨水体系的稳定分散和打印效果。

分散法是将目标材料颗粒稳定分散在溶剂中的一种墨水配置方法，分散过程的关键在于选择合适的分散剂。不同的墨水体系需要不同的分散剂，但是分散剂的作用原理主要是静电排斥效应或者空间位阻效应[16−18]对目标材料颗粒进行分散。配制过程一般先将墨水各组分加入溶剂中，进行初步分散。如果目标材料颗粒粒径较大，不符合喷头对颗粒尺寸的要求，则需要进一步研磨处理以减小粒径[19]，之后进行机械分散或者超声波分散处理[20]，以实现目标材料与分散剂和其他助剂在溶剂中的充分混合，获得稳定分散的悬浊液体系。分散法墨水制备常用的材料及其作用如表 1 所示。

溶胶–凝胶法基本思路不同于分散法。该方法是一种目前普遍用于制造陶瓷和玻璃等材料体系的制备方法，其通过液体的化学试剂或者溶胶作为原料，在液相状态下混合成均匀度溶胶体系，经过静置后凝胶化，通过蒸发实现固相的留存，最后通过一定后处理工艺得到目标所需要的材料和组件[21]。因为不同于其他方法，没有颗粒粉体直接存于溶剂中，所以可以具有更高的均匀度，纯度和最终相对较低的后处理温度。

**表 1　分散法墨水制备常用的材料及其作用**

**Table 1　Materials and their functions in the preparation of inks using dispersion method**

| Composition | Material | Function |
|---|---|---|
| Target Material | Ceramic particles, metal particles, polymer fluids, *etc*. | Homogeneous deposition on the substrate surface to obtain the desired structure and properties |
| Solvent | Deionized water, alcohols and other aqueous organic solvents | A carrier for stable storage of various other materials within the ink |
| Dispersants | PEG, PAA, Terpineol, Sodium citrate, anhydrous, *etc*. | Disperse different types of material particles according to different dispersion principles |
| Surfactant | Tritonx-100, EFKA, *etc*. | Adjust the surface tension of the ink |
| Other additives | pH regulators: $NH_3·H_2O$, NaOH<br>Drying agent, preservative, *etc*. | Improve the stability, drying rate and storability of the ink |

### 2.2　墨水的基本性能与打印性能

喷墨打印使用的墨水需要在具有持久稳定分散性的同时，还要满足稳定的喷射性能，才能获得表面形貌无缺陷的打印层。稳定性不足的墨水在长时间的静置存放中，材料颗粒会在静电力等作用下发生团聚凝絮甚至沉淀的情况，会导致喷墨打印过程中材料颗粒分布不均甚至发生喷嘴堵塞等问题。需要采用不同的方法对墨水稳定性进行衡量。如简单直观考察墨水在一定时间内的沉降速度，沉降速度越快稳定性就越差。但是这种方法较为片面，无法完整而科学的反映出墨水的稳定性能，因此一般还会采用 Zeta 电位表征对墨水体系稳定性进行判断[22]，当墨水的 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时，即可以认为该悬浮液体系是处于稳定分散状态。

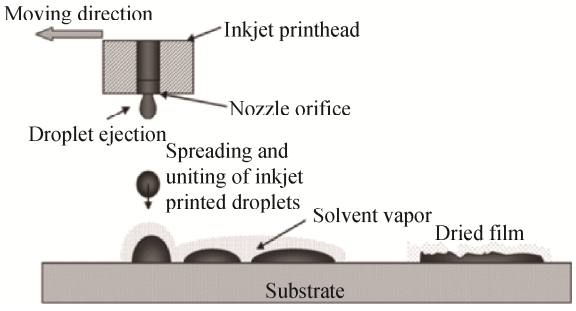
墨水的流变性也至关重要，与墨水的可打印性能紧密相关。主要体现在墨水的黏度、表面张力方面。黏度较高的墨水可能导致在喷嘴中无法被正常挤出，黏度较低可能会出现墨水在喷射过程中的流动难以被控制[23]。通常用于喷墨打印的墨水通常表现出受到剪切变稀的非 Newton 流体行为[24]，黏度随着剪切速率增加而变稀。而提高墨水的固相含量

可以在一定程度上让墨水的黏度也获得提高，同时实现打印效率的提高[25]。因此在实际开发配制墨水时需要对墨水的各方面性能进行综合优化和评价，在合适的黏度和表面张力下获得良好的打印性能。在喷墨打印工艺中，墨水的可打印性通常采用一个无量纲常数对其进行衡量，即由 Fromm 等[26]对液滴的喷射机理进行了系统的分析，提出了与喷射速度无关的 Ohnesorge(*Oh*)数值，用于表征油墨性能，最后推导出无量纲常数 *Z*，*Z=1/Oh*，如式 1 所示。

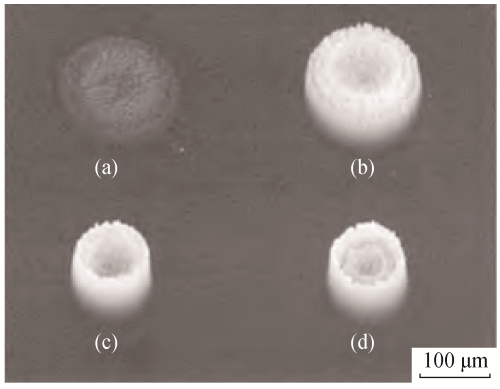
$$Z = 1/Oh = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{(\gamma\rho\alpha)^{1/2}}{\eta} \quad (1)$$

其中：$\eta$、$\gamma$、$\rho$、$a$ 分别对应墨水的黏度，表面张力，密度，和特征尺寸。其中特征尺寸按照实验采用的喷墨打印机墨盒喷头的半径进行计算。*Re* 与 *We* 则是雷诺数和韦伯数，$Re=v\rho a/\eta$ 和 $We=v^2\rho a/\gamma$[27]。当计算的 *Z* 值处于 1~10 之间便可认为这种墨水是适合用于喷墨打印的[28]。当然，以 *Z* 值进行判定是否具有可打印性并不绝对准确，一些墨水其 *Z* 值计算大于 10 但也具有较好的实际喷墨打印性能。图 2a[29]展示了合适的墨水从喷出到墨滴干燥沉积在基底上的全过程，墨滴在离开喷头后保持圆润的形状，而后落在基底均匀铺展，溶剂蒸发实现固相的留存。

喷墨打印的工艺参数通常包括喷墨温度、喷墨电压、喷墨频率、基板温度、图形和点间距设定等。直接影响打印效果的因素通常是喷墨温度和打印的电压设定。喷墨温度会对墨水的黏度有较为显著的影响，温度的变化会对墨水黏度、稳定性等性能造成影响，同时高温加速了墨水溶剂的蒸发干燥，不利于喷头稳定连续的喷墨工作[30]。喷墨过程中的压力影响通常体现在电压波形的控制上，压电器件在通电之后发生形变对腔体中的墨水进行挤压，所施加的压力大小直接影响墨滴的大小和飞行速度。墨水在挤出后在缓冲电压的控制下进行预挤压，使得腔体后的墨水尽快回稳，准备进行下一次挤压[31]。此外，另一个影响喷墨打印精度和最终效果的因素是墨滴在基底铺展干燥后的形貌。一般容易产生咖啡环效应，如图 2b[32]所示。其主要原因为墨水喷射到基底表面开始干燥，边缘处溶剂蒸发速度较快，材料颗粒因为毛细流动作用向四周扩散并沉积下来[33]，进而影响整个打印层的形貌。因此需要添加合适的助剂对墨水性能进行改善，加速墨水的干燥速度，减少墨滴内部毛细流动情况，让材料颗粒尽可能快的沉积在基底上，以减少或者消除咖啡环效应。Friederich 等[34]报道了在 10%(体积分数，下同)钛酸锶钡($Ba_{0.6}SR_{0.4}TiO_3$)陶瓷墨水中通过加入快干剂(50%异丙醇)可大大缩短干燥时间并快速增加打印沉积后的墨水黏度，从而可完全抑制咖啡环的出现。




(a) Jetted ink droplets on substrate and the drying schematic[29]




(b) Coffee ring stains occurred during inkjet printing[32]

图 2 墨滴喷射粘附基底铺展和干燥示意图与打印过程的咖啡环效应

Fig. 2 Schematic of inkjet printing process and coffee ring stains

## 3 新能源储能器件喷墨打印进展

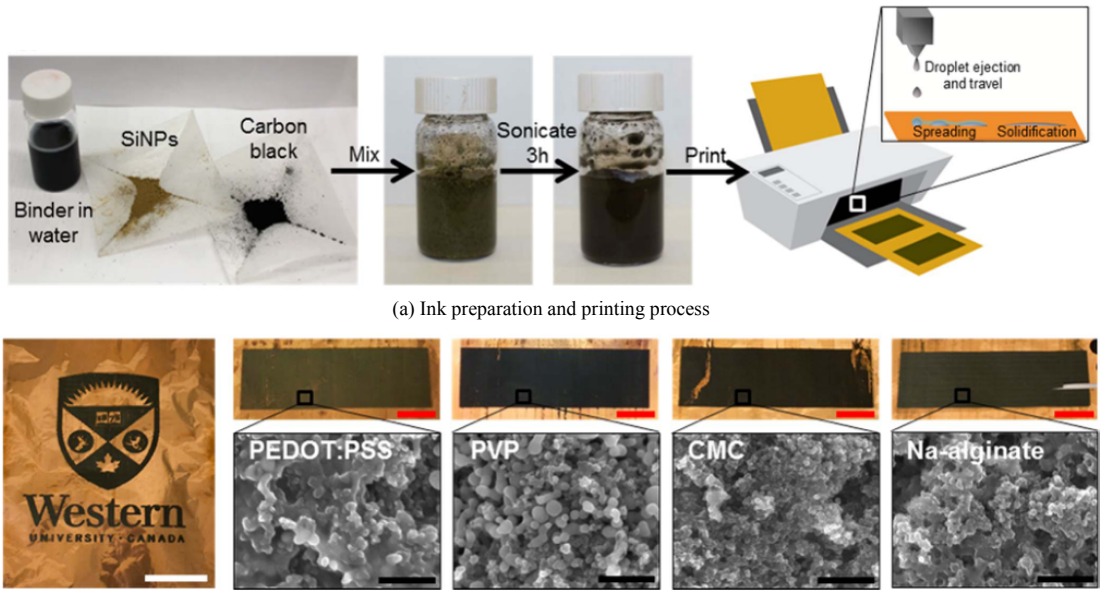
### 3.1 锂离子电池

锂离子电池自 20 世纪 90 年代由索尼开发并推出到市场，经过多年来不断研究和发展，现在已经广泛应用于各种工业设备、可穿戴设备，以及纯电动/混动汽车上，成为人们日常生活中不可缺少的一部分。锂离子电池主要有正极、负极、隔膜以及电解质等结构组成。锂离子电池由锂二次电池发展而来，原本的锂二次单电池会在负极上沉积产生枝晶锂进而刺穿隔膜结构导致短路爆炸，而锂离子电池在此方面有着明显的进步，锂离子的自由嵌脱不再会引起枝晶锂的产生保证安全性，同时保持了高能量密度、高电压和小体积的特点[35]。锂离子电池的

不同组件由不同性能的材料组成，以满足其在储电和放电过程中的性能需求。近年来，不论是锂离子电池材料还是制备工艺都在的不断的发展和进步，同时也对锂离子电池的充放电性能和结构形态提出了更高的要求。

不少研究已经实现了锂离子电池电极的喷墨打印制造。虽然电极材料不同，但是都在某一或者多个性能方面产生了有效提升。赵尧敏等[36]采用 $LiCO_3$ 配制墨水进行喷墨打印制作薄膜电极，虽然最终结果与当时的锂离子电池相比还有一定的差距，但其循环性能获得了一定的提升。黄俊杰等[37]采用溶胶凝胶法制备了 $LiMn_2O_4$ 墨水并通过喷墨打印方式制作了电极薄膜，在其相对简单的制备工艺下电池已具有较好的充放电性能和循环性能。新材料是突破锂离子电池性能的另一个关键，但随之也带了一些新的问题需要解决。Zhao 等[38]研究喷墨打印制造 $SnO_2$ 负极薄膜，表明了喷墨打印低成本、简单和易于大规模制作的优势。Lawes 团队[39]采用了纳米硅颗粒配制墨水制造了具有各种粘合剂的 SiNP 负极薄膜，如图 3 所示。通过喷墨打印对图形和厚度的精确控制，研究了不同粘接剂对电极循环性能的影响。硅基材料目前在锂离子电池的负极应用上得到较多关注。

Gu 等[40]配制的 $LiFePO_4$ 碱性的油墨打印了锂离子电池薄膜正极，证明采用铝箔集电器会增加电阻，CNT 纸相比于铝箔集电器更适合这种油墨进行锂离子电池的制作。Wei 等[41]通过配制石墨烯与 $TiO_2$ 墨水用于打印薄膜正极(见图 4)。开路电压可提高至 3 V 以上，并且具有良好的循环性和柔韧性。结合聚合物电解质，该研究为基于石墨烯墨水印刷的可充电锂电池提供了新的方法。

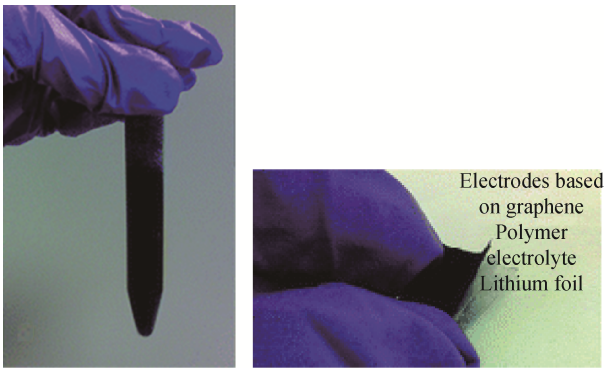



(a) Ink preparation and printing process

(b) Printed results and microstructures

图 3　采用纳米硅颗粒墨水在铜箔上喷墨打印 SiNP 负极薄膜(红色、白色和黑色的比例尺分别代表 3 cm，5 cm 和 500 nm)[39]

Fig. 3　Inkjet printing of SiNP cathode on copper foil using nanosize Si powder-based ink (red, white and black scale bars represent 3 cm, 5 cm and 500 nm, respectively) [39]




(a) Graphene/$TiO_2$ ink　(b) Flexible electrode prepared

图 4　喷墨打印制造锂离子电池石墨烯/$TiO_2$ 柔性电极薄膜[41]

Fig. 4　Inkjet printed flexible graphene/$TiO_2$ electrode for lithium ion battery[41]

### 3.2　超级电容

超级电容作为一种新能源器件，其特点介于传统电容与电池之间，相比于传统的电容，其具备更高的能量密度，相比于电池具备了更高的功率密度，同时其工作寿命长、工作温度范围广、极为快速的充放电性能等特点，是其他传统能源器件不具备的[42]。超级电容主要可以分为双电层电容器，电化学赝电容器和混合型电容器等几大类[43]。

超级电容主要由电极、电解质和隔膜等结构组

成，其中电极材料是超级电容的关键部分，电极材料需要具备优异的微结构与机械性能，满足在恶劣情况下仍然具有良好的充放电性能。而通常用于超级电容电极的材料主要有 3 大类：各种碳材料，导电聚合物，金属氧化物。碳材料已经被广泛用于多种导电应用，尤其是作为电极材料的使用，其具有优异的导电性和比表面积大、化学稳定性等特点。通常情况下用于制造双电层超级电容的碳材料可以是活性炭、碳纳米管、石墨烯、碳化物衍生炭(Carbide derived carbons，CDC)和中孔碳(mesoporous carbons)多种形态。喷墨打印作为一种新型制造工艺，在制备超级电容的电极结构中具备了其他工艺难以比拟的优势，材料利用更高效经济且图形和打印精度更加可控，同时可以有效制备柔性结构电极。而且喷墨打印技术适应种类广泛的材料。

Delekta 等[44]利用喷墨打印技术打印了固态指状石墨烯薄片的薄膜电极，电极表现出了优异的性能和透明度。Le 等[45]通过将氧化石墨烯纳米片稳定地分散在水中，然后使用喷墨打印技术印刷到钛箔上，打印后的组件放入 200 ℃的 $N_2$ 中进行热还原，获得了优于其他方法制得的石墨烯电极，而且这种新方法对于设计和制造具有约 50 μm 横向空间分辨率的柔性微型超级电容器的叉指式电极阵列特别有效。Chen 等[46]采用碳纳米管配制了一种稳定分散的墨水，通过喷墨打印在柔性材料上实现了图案、厚度及电导率可控的荣幸可穿戴超级电容电极制备。Choi 等[47]采用碳纳米管墨水在 A4 纸上分别喷墨打印了导电纳米层、电极和固态电解质(见图 5)，实现了可靠的电化学性能和机械柔韧性能。Pech 等[48]则采用活性炭配制墨水，在硅基板上制备了碳基微型超级电容器。

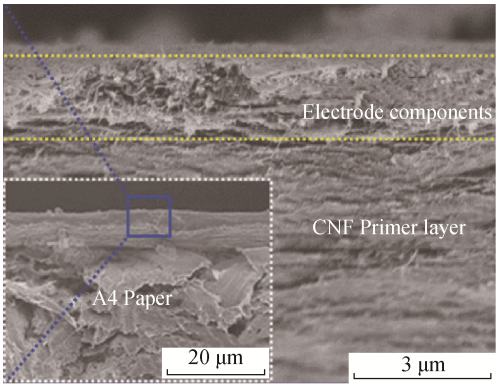



图 5 SEM 截面图显示(SWNT/AC)+ Ag NWs 电极在 CNF 纸表面上的沉积[47]

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of the (SWNT/AC)+ AgNWs electrode printed on CNF substrate[47]

金属材料墨水由于具有高比电容和电导率，可用于高能量和高功率超级电容器的电极制造[49]。Fadakar 等[50]采用纳米银制造柔性电极，获得了良好性能，但与前人不同的是采用了凝胶电解质。此外，导电聚合物的共轭结构提高了电子的离域性，对外表现可以导电。该类材料具有成本低、容量高、充放电时间短、环境友好、安全等优点，因此以聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩为代表的导电聚合物电极材料逐渐成为研究热点。这些导电聚合物材料也可以与其他材料组合使用，以获得更好性能，具有很好的前景。Chi 等[51]成功利用喷墨打印制作了柔性全固态超级电容器。电极采用了独立式石墨烯纸支撑的三维多孔石墨烯-聚苯胺纳米复合材料.其三维多孔结构有效的提高了复合材料的电导率、比电容和循环稳定性。从图 6 可以看到，得益于喷墨打印技术的采用，获得的电极性能优异，无需粘接剂即可贴合在一起，同时具有了超轻和柔性等特点。

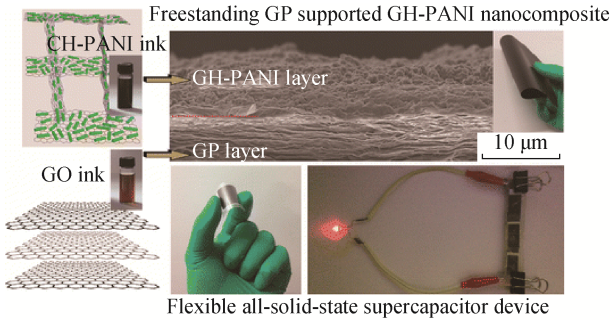



图 6 柔性全固态超级电容器[51]

Fig. 6 Flexible all solid-state super capacitor[51]

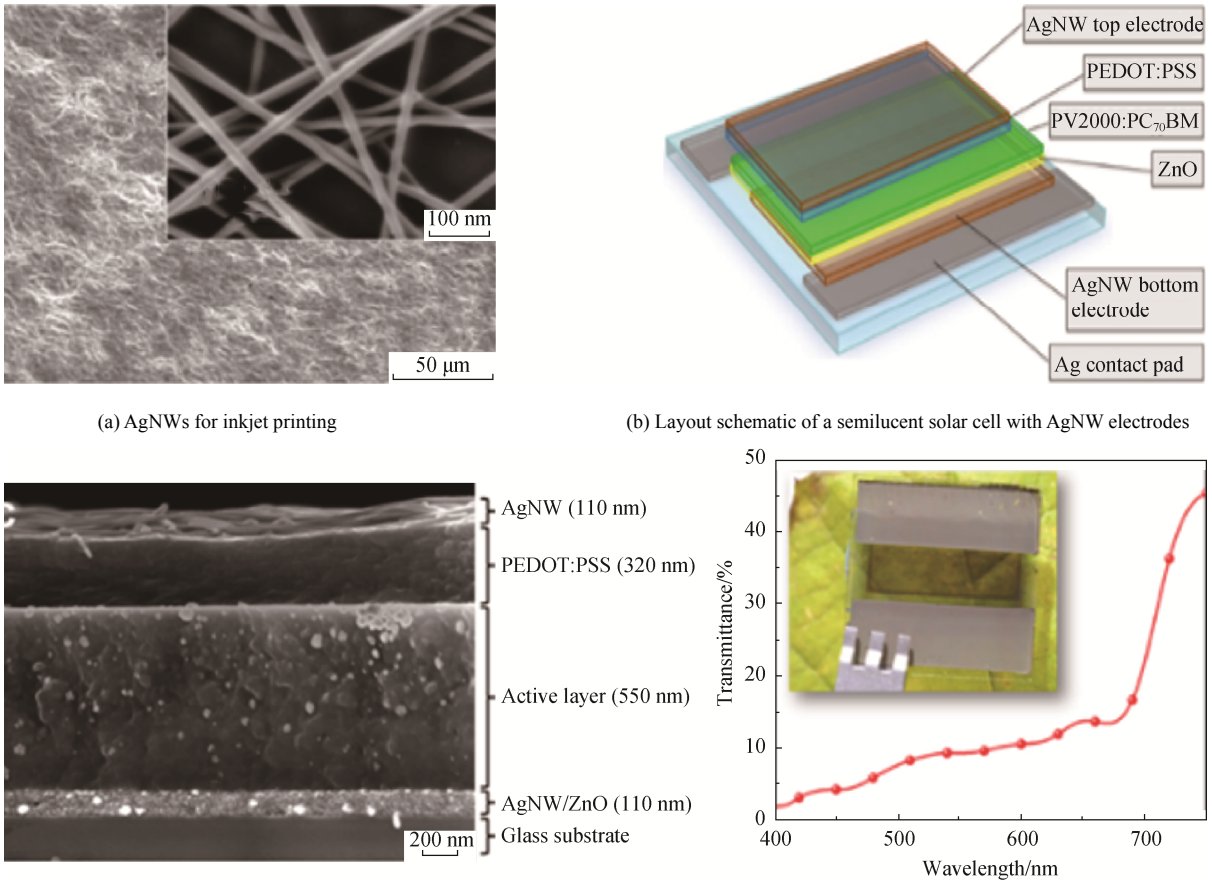
上述研究表明，喷墨打印为制备超级电容器各类组件提供了独有的优势和条件，能够实现性能的提升。并且与传统工艺相比，部分结果进一步说明喷墨打印具备明显的工艺优势。对于多种膜装结构的器件，喷墨打印可以灵活的进行材料沉积。同时也十分适合打印出全固态且柔性结构，对于超级电容而言极为重要。

## 4 新能源转换器件喷墨打印进展

### 4.1 太阳能电池

太阳能电池作为一种将光源转化为电能的器件，目前已经在全世界实现产业化和广泛使用。在太阳能电池发展过程中，通过采用不同的材料和先进的制造技术获得了光电转化效率的不断提升。目前市面上大多为单晶或多晶硅太阳能电池，也存在着更为优秀的新型太阳能电池，如有机半导体太阳能电池和薄膜太阳能电池等。如何让太阳能电池有

效的吸收光，提高转换效率是目前新型太阳能电池研究领域的共同目标。太阳能电池的电极部分组件直接影响着制造成本、能量转换效率以及电池生命周期。而喷墨打印技术为太阳能电池的薄层电极的制备提供了有效的方案。在聚合物太阳能电池中银通常与 PEDOT:PSS 结合在一起作为前置电极取代基于 ITO 的透明电极[52]。Maisch 等[53]采用喷墨打印在 PEDOT:PSS 上印刷纳米银线材料制备了电极，如图 7 所示。其分布均匀性获得了良好的电导率和透光率的平衡，能够具备 1 $cm^2$ 上 4.3%的功率转换效率，是当时聚合物太阳能电池领域内达到的最高值。




(a) AgNWs for inkjet printing　(b) Layout schematic of a semilucent solar cell with AgNW electrodes

(c) Cross-sectional SEM image of the printed solar cell according to Fig. 8　(b)　(d) Measured transmittivity of the packaged device

图 7　全喷墨打印半透明聚合物太阳能电池[53]

Fig .7　All inkjet printed semilucent solar cell with AgNW electrodes[53]

喷墨打印在制备光活性层方面也有很多应用研究。用于太阳能电池的钙钛矿材料因具光吸收强、可调谐带隙等特点，因而可以实现高达 23.7%的转换效率[54]。Mathies 等[55]通过喷墨打印制备了均匀的 $MAPbI_3$ 吸收层，发现真空处理可以有效提高打印的薄膜吸收层的质量。同时优化了喷墨打印钙钛矿中墨滴的点间距，获得的钙钛矿光活性层薄膜厚度达 480 nm，其功率转换效率达 11.3%。Li 等[56]将 $CH_3NH_3PbI_3$ 平整的且均匀的印刷在 $TiO_2$ 薄膜上，经过优化后的钙钛矿层具有很强的光吸收性能，在 AM1.5 测试条件下功率转换效率可达到 12.3%。

当然，也有采用其他材料制备电极并获得较好的材料兼容性和转换性能的研究。Xie 等[57]研究实现了喷墨打印在钙钛矿太阳能电池制备透明银纳米线(AgNW)顶部电极的方法，通过插入聚乙烯亚胺(PEI)薄层，有效降低光活性层与顶部电极的电荷注入势垒，同时有效抑制印刷过程中 AgNW 电极产生的化学腐蚀。Wei 等[58]通过喷墨打印制备了 $CH_3NH_3PbI_3$ 纳米碳的钙钛矿太阳能电池电极。与只采用碳墨水制备电极相比，这种复合电极可获得高达 11.6%的功率转换效率，为低成本制备高效钙钛矿太阳能电池的工艺迈出重要一步。

聚合物太阳能电池(PCS)是近些年在太阳能电池领域的另一个热点，其具有与无机太阳能电池不同的光转化机制[59]，图 8 展示了聚合物太阳能电池的运行机制。聚合物太阳能电池适用溶液处理技术制造，结合其材料和制造优势，具有实现低成本太阳能电池制造的独特前景。

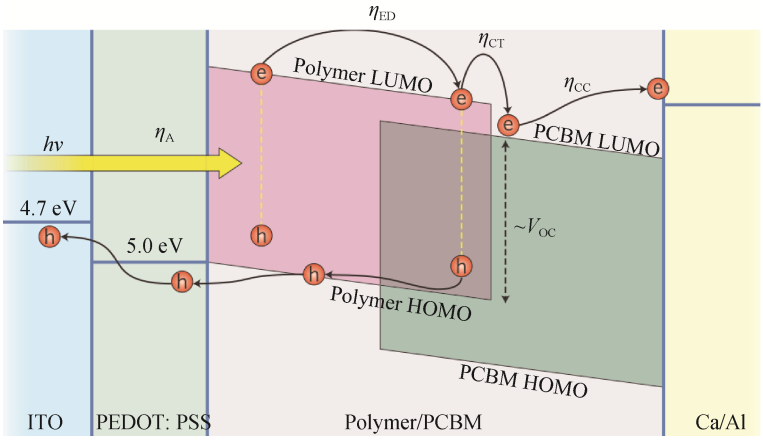



图 8 聚合物太阳能电池运行机制示意图[59]

Fig. 8 Working mechanism of polymer solar cells[59]

在聚合物太阳能电池制备中，可以采用旋涂、喷涂、卷对卷、喷墨等方法进行光活性层膜结构的制作，喷墨打印相比于其他制备方法具有材料利用率更高、面积更大、以及更利于柔性制造等优势。Marin 等[60]采用 RuPMMA:$PC_{60}BM$ 进行喷墨打印制备光伏器件的光活性层，在工作中发现光活性层的表面形貌的优劣对太阳能电池的性能有直接影响。因为墨水与打印基板的接触角有所不同，同时墨滴在基板上的蒸发速度也不同，极容易造成打印制作的薄膜表面不均和形貌不稳的情况。Teichler[61]以及 Lim 等[62]分别对喷墨打印聚合物光活性层进行了各种尝试以提高打印层的表面形貌，以获得高效性能。然而，当前部分研究仍然存在一定局限性，对太阳能电池结构组件的制备缺乏更加精准的形貌控制，进而影响着电池整体运行效率的提高。因此，为实现各类太阳能电池更高的效率、稳定性以及使用寿命等性能，值得进一步深入探究具有更高精度的喷墨打印技术。

### 4.2 燃料电池

燃料电池因可以将化学能转化为电能，同时具备无污染，转化效率高等特点，已经受到各大科研机构的广泛关注[63]。燃料电池有多种类型，例如质子交换膜燃料电池、固体氧化物燃料电池，熔融碳酸盐燃料电池、碱性燃料电池等。燃料电池主要由 3 个主要部分组成：阳极，电解质和阴极。燃料在阳极上进行氧化反应，在阴极上进行还原反应，消耗燃料，在产生电能的同时最终的产物是水和二氧化碳等无污染物。

当前许多工作聚焦于固体氧化物燃料电池(SOCF)组件的喷墨打印制备。SOFC 是基于全固态陶瓷基复合材料的复杂多材料多层器件(见图 9)。使用传统的制造工艺，如流延成型、丝网印刷等来制造完整的 SOFC 电池需要较多繁琐步骤。而喷墨打印非常适合将不同悬浮液墨水打印成所需的形貌结构。合理的结构对于 SOFC 电极尤为重要，可有效提高电化学反应三相界面，同时也能保证其在运行中足够的机械强度。目前国内外喷墨打印制备固体氧化物燃料电池组件主要关注点在于材料本身和打印工艺的优化上，通过配制不同配方的墨水来实现目标器件的基础性能，通过优化打印工艺以获得功能完善、结构合理、性能优秀的燃料电池[64]。

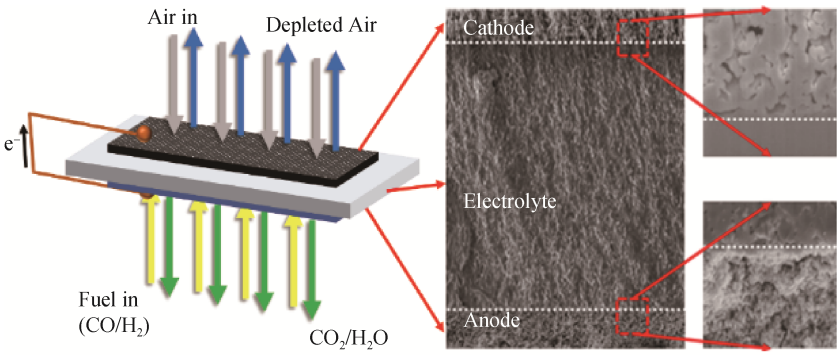
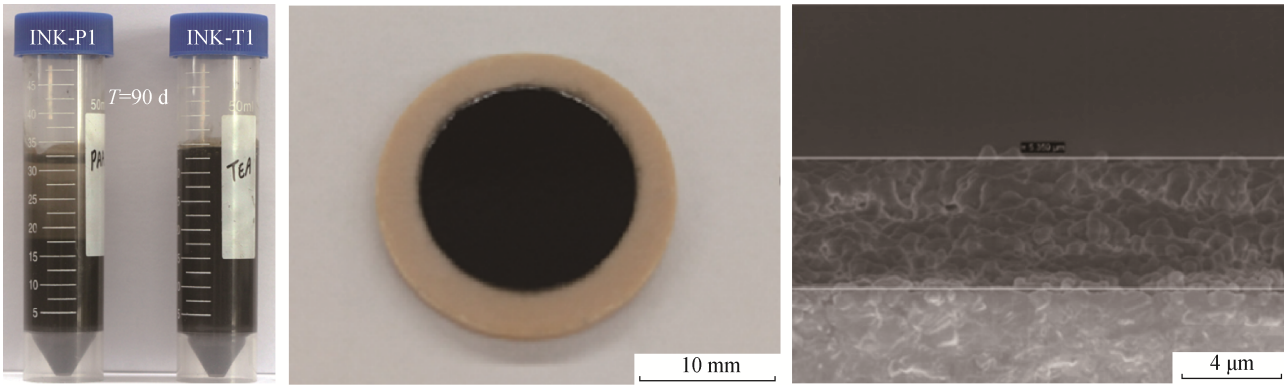



图 9 固体氧化物燃料电池的基本结构和组成

Fig. 9 Layout of a solid oxide fuel cell

通常情况下研究喷墨打印制造 SOFC 组件需要在某一种支撑体上进行，可以选择使用阳极、阴极、电解质其中任一个组件作为支撑体基础，在此之上进行其他组件的制备。对于喷墨打印制备燃料电池多孔电极而言，通过改变墨水配比或者设置合适的参数等，可实现控制喷墨打印制备不同材料、层厚、孔隙率等性能的陶瓷电极组件。Yashiro 等[65]制备了 3 μm 厚的 LSCF-CGO 阴极功能层，他们通过打印层数和调节 LSCF 与 CGO 的比例以控制层厚和材料组分。功能层和电极层均保留了较大的通孔结构和高孔隙率。Sukeshini 等[66–67]在 NiO-YSZ 预烧结层上打印 NiO-YSZ 功能层、YSZ 电解质层、LSM-YSZ 阴极功能层以及 LSM 阴极层。通过基于墨水的固含量调节流变性以及优化打印参数(包括平台温度和打印层数)来调节 LSM 阴极薄层的微结构。Han 等[68]在普通喷墨打印机上采用灰度值控制喷墨量从而对 LSCF 阴极打印薄层的孔隙率进行简单控制。Faino 等[69]使用喷墨打印技术在致密的 YSZ 基底上打印各种层：包括 NiO 阳极，YSZ 电解质以及 LST 互连线，用于制造串联型 SOFC 电堆。陈张伟等[64]开发了一种能够长期稳定存放的 LSCF 墨水用于喷墨打印制备 SOFC 阴极层，通过合理的喷墨打印工艺参数和后处理工艺控制，获得了表面均匀且形貌良好的多孔阴极层(见图 10)。在 LSCF 层厚方面，采用多层的堆叠喷墨打印工艺，在每层图形打印间进行干燥，使得其在更多层打印中也具备了良好的表面形貌特性[70]。




(a) Preparation and comparison of highly stable LSCF inks[64]　(b) Inkjet printed LSCF cathode layer on YSZ substrate[70]　(c) Cross-sectional SEM image of the cathode layer after 20 times of printing[70]

图 10　喷墨打印制备固体氧化物燃料电池 LSCF 阴极层

Fig. 10　Inkjet printing of LSCF cathode for solid oxide fuel cells

对于电解质组件部分，喷墨打印厚度仅为微米级别的 SOFC 致密陶瓷电解质层也得到了广泛关注。El-Toni 等[71]在 LSM 阴极多孔支撑层上打印了致密 CGO 固态电解质层。Young 等[72]在 NiO-YSZ 阳极中间层上打印了 YSZ 固态电解质层。由于电解质层的低离子导电性，使用喷墨打印制备更薄(低于 10 μm)的电解质层能够降低面电阻至比较合理的范围(<0.15 Ω·cm$^2$)从而提高功率密度。Esposito 等[73]制备了的 1.2 μm 厚 16 cm$^2$ 的面积更大更薄的 YSZ 电解质薄层。喷墨打印每层厚度仅为 300 nm，使用粉体粒径为 50 nm，固含量为 5%的墨水。最终在 750 ℃运行时将面电阻降低到 0.05 Ω·cm$^2$，开路电压为 1.07~1.15 V。这些结果均表明喷墨打印可以获得均匀且致密的陶瓷电解质薄膜结构。

质子交换膜燃料电池由于低温运行的特点，使得其获得了更为广泛的研究。喷墨打印技术也被用来制造质子交换膜燃料电池组件中。Towne 等[74]成功的打印了 Pt/C 材料的膜电极，其工作电流达到 155 mA/cm$^2$。Taylor 等[75]在不同炭黑上进行喷墨打印 Pt 催化剂墨水，Pt 的利用率可以超过 1 600 mW/mg Pt，高于传统丝网印刷的 800 mW/mg Pt。Wang 等[76]将 Nafion 离聚物作为传输介质沉积到催化剂层上，以增加接触表面积。Nafion 膜能够与 Pt 紧密的结合在一起，提高了其利用率，也有效改善了膜电极的性能。Guo 等[77]喷墨打印了厚度小于 10 nm 的 Nafion 超薄质子交换膜，研究了必要的油墨浓度和打印间距等关键参数，将打印的质子交换膜进行后处理，使膜平坦化和均匀化。

虽然喷墨打印技术已经在实验室制造燃料电池组件中获得了大量研究与应用，但是中低温固体氧化物燃料电池对于其孔隙率与机械性能的平衡是一个难点，因此在喷墨打印多孔陶瓷基结构及其机械性能方面依然需要深入探究。

## 5 总结与展望

目前功能性材料与可溶性材料的沉积普遍依靠丝网印刷和涂覆等工艺进行。尽管这些技术经济且方便，但获得的层厚较大、用料较多且对微尺度制作的把控能力很弱。相比之下，喷墨打印技术为不同的工业制造提供了一种有吸引力的且经济方便的替代方法，因而日益成为轻薄化和小型化的新能源器件的制造方法之一。在喷墨打印技术装备方面，更加精细的图形控制和不同种类的墨水适应性将会是未来的发展方向。当前广泛使用的各类喷墨打印机大多受限于使用特定的墨水，否则无法正常的进行喷墨打印，同时不合适的墨水对喷头造成的损害是不可逆的。因而墨水的研发也是重中之中，高质量稳定的墨水可以为新能源器件的制备提供便利，而新型材料墨水的应用将更进一步提升新能源器件的性能，合理的配方和墨水制备工艺也是实现资源节约环境友好的有效途径。

在制备新能源器件时，稳定的喷墨结果是可重复性打印和打印件性能稳定的基本要求，这一点在薄膜结构的制备工艺中是尤为重要的。新能源器件对组件的制备有着不同的结构和性能要求，而喷墨打印技术通过墨水配方和工艺参数的调控已经可以满足当前需求，并且制备出的器件在性能方面已经接近甚至优于传统方式制备的器件。不可否认的是，喷墨打印技术在目前的各类应用中也存在着不足。例如墨水悬浮液的持久稳定分散性，以及打印过程中咖啡环效应的产生及其对形貌和性能的影响等问题。另外，在打印工艺中，墨水从喷头中喷出、在基底上碰撞铺展和沉积以及后续的干燥、烧结等后处理工艺对固相材料最终的呈现效果依然是具有决定性的作用。而目前对于喷墨打印后的墨滴动力学行为和理化性能演变规律缺乏深入的探讨。另外在制备多孔膜装结构的电极时，对更细微结构的打印和控制还不太容易实现。在制备膜状结构的电极或电解质等组件时，机械强度难以采用常规的三点弯曲法进行测试，而需要特种表征方法，如纳米压痕法进行测试。Chen 等[78]通过喷墨打印制备的多层氧化铝薄膜结构件，通过纳米压痕法测试不同温度下烧结多孔氧化铝薄膜，获得了薄膜件的孔隙率与机械结构强度的函数关系。现有大多数的多孔结构的喷墨打印制备是无序的且难以重复的，而合理的多孔结构和微结构可以有效的提升电池等新能源器件的三相界面、比表面积等，提升其电化学性能。同时机械性能得到有效的优化，有效的保证器件的强度和寿命。因此有必要对喷墨打印多孔微结构关键参数进行准确量化表征，并建立与打印组件综合性能的映射关系，为实现综合性能调控提供新的参考。

虽然当前的喷墨打印技术在新能源器件制造中仍然有不足之处，但是当前对该领域的广泛关注与丰富成果，甚至开始实现一定的工业化应用，足以证明该研究领域将会有更加广阔的前景和发展。

**参考文献**:


[1] DEINER L J, REITZ T L. Inkjet and Aerosol Jet Printing of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage[J]. Adv Eng Mater, 2017, 19(7): 1600878.

[2] GUO Y G，HU J S, WAN L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. Adv Mater, 2008, 20(15): 2878–2887.

[3] 张乃柏, 郭秋泉, 杨军. 数字打印柔性电子器件的研究进展[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2016, 46(4): 75–90.
ZHANG Naibo, GUO Qiuquan, YANG Jun. Sci Sin Phys Mech Astronom(in Chinese), 2016, 46(4): 75–90.

[4] RUIZ-MORALES J C, TARANCóN A, CANALES-VáZQUEZ J, et al. Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications[J]. Energ Environ Sci, 2017, 10(4): 846–859.

[5] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 661–687.

[6] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, et al. Inkjet printing-process and its applications[J]. Adv Mater, 2010, 22(6): 673–685.

[7] KIM G H, KIM H S, SHIN H S, et al. Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 4007–4010.

[8] KAWAHARA Y, HODGES S, COOK B S, et al. Instant inkjet circuits: lab-based inkjet printing to support rapid prototyping of UbiComp devices[C]//2013 ACM International Joint Conference on Pervasive and Ubiquitous Computing, Zurich, Switzerland, 2013: 363–372.

[9] SIRRINGHAUS H, SHIMODA T. Inkjet printing of functional materials[J]. MRS Bull, 2003, 28(11): 802–806.

[10] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, et al. Inkjet printing—process and its applications[J]. Adv Mater, 2010, 22(6): 673–685.

[11] DONG H, CARR W W, MORRIS J F. An experimental study of drop-on-demand drop formation[J]. Phys Fluids, 2006, 18(7): 072102.

[12] KARUNAKARAN S K, ARUMUGAM G M, YANG W, et al. Recent progress in inkjet-printed solar cells[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(23): 13873–13902.

[13] DERBY B. Inkjet printing ceramics: from drops to solid[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(14): 2543–2550.

[14] TSENG W J, CHEN C N. Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks[J]. J Mater Sci, 2006, 41(4): 1213–1219.

[15] COURTIN E, BOY P, PIQUERO T, et al. A composite sol–gel process to prepare a YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2012, 206: 77–83.

[16] FARROKHPAY S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2009, 151(1/2): 24–32.

[17] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and Surface Forces[M]. New York: Academic Press, 2011: 35–42.

[18] ELIMELECH M, GREGORY J, JIA X. Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013: 98–106.

[19] TOMOV R I, KRAUZ M, JEWULSKI J, et al. Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(21): 7160–7167.

[20] 刘振. 喷墨打印用氧化锆陶瓷墨水的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
LIU Zhen. Preparation and properties of zirconia inks used for inkjet printing(in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2016.

[21] 洪新华, 李保国. 溶胶-凝胶(Sol-Gel)方法的原理与应用[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2001(1): 5–8.
HONG Xinhua, LI Baoguo. J Tianjin Norm Univ(Nat Sci Ed)(in Chinese), 2001(1): 5–8.

[22] HUNTER R J. Applications of the zeta potential [C]//HUNTER R J ed. Zeta potential in colloid science, New York: Academic Press, 1981: 219–257.

[23] ÖZKAN M, DIMIC-MISIC K, KARAKOC A, et al. Rheological characterization of liquid electrolytes for drop-on-demand inkjet printing[J]. Org Electron, 2016, 38: 307–315.

[24] YOO H, KIM C. Generation of inkjet droplet of non-Newtonian fluid[J]. Rheol Acta, 2013, 52(4): 313–325.

[25] DERBY B, REIS N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions[J]. MRS Bull, 2011, 28(11): 815–818.

[26] FROMM J. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets[J]. IBM J Res Dev, 1984, 28(3): 322–333.

[27] BERGERON V, BONN D, MARTIN J Y, et al. Controlling droplet deposition with polymer additives[J]. Nature, 2000, 405(6788): 772.

[28] REIS N, DERBY B. Inkjet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation[J]. MRS Online Proc Lib Arch, 2000, 625.

[29] HOTH C N, CHOULIS S A, SCHILINSKY P, et al. High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends[J]. Adv Mater, 2007, 19(22): 3973–3978.

[30] DYBOWSKA S L, KIELBASINSKI K, ARAZNA A, et al. Efficient Inkjet Printing of Graphene-Based Elements: Influence of Dispersing Agent on Ink Viscosity[J]. Nanomaterials, 2018, 8(8): 602.

[31] 何君勇, 李路海. 喷墨打印技术进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2009, 1(6): 1–9.
HE Junyong, LI Luhai. Chin Aca J Elec Pub House(in Chinese), 2009, 1(6): 1–9.

[32] 朱东彬, 楚锐清, 张晓旭, 等. 陶瓷喷墨打印机理研究进展[J]. 机械工程学报, 2017, 53(13): 108–117.
ZHU Dongbin, CHU Ruiqing, ZHANG Xiaoxu, et al. Chin J Mech Eng(in Chinese), 2017, 53(13): 108–117.

[33] MAMPALLIL D, ERAL H B. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2018, 252: 38–54.

[34] FRIEDERICH A, BINDER J B, BAUER W. Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(7): 2093–2099.

[35] ZUBI G, DUFO-LóPEZ R, CARVALHO M. et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 89: 292–308.

[36] 赵尧敏, 许娟, 刘玲, 等. 采用新颖喷墨打印技术制备的薄膜 $LiCoO_2$ 电极及其电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2007, 6: 1122–1125.
ZHAO Yaomin, XU Juan, LIU Lin, et al. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2007, 6: 1122–1125.

[37] 黄俊杰, 江志裕. 喷墨打印制备 $LiMn_2O_4$ 薄膜电极及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008(9): 39–43.
HUANG Junjie, JIANG Zhiyu. Acta Phys-Chim Si (in Chinese), 2008(9): 39–43.

[38] ZHAO Y, ZHOU Q, LIU L, et al. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film $SnO_2$ anode for rechargeable lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(13): 2639–2645.

[39] LAWES S, SUN Q, LUSHINGTON A, et al. Inkjet-printed silicon as high performance anodes for Li-ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 36: 313–321.

[40] GU Y, WU A, SOHN H, et al. Fabrication of rechargeable lithium ion batteries using water-based inkjet printed cathodes[J]. J Manuf Proc, 2015, 20: 198–205.

[41] WEI D, ANDREW P, YANG H, et al. Flexible solid state lithium batteries based on graphene inks[J]. J Mater Chem, 2011, 21(26): 9762–9767.

[42] WANG F, WU X, YUAN X, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(22): 6816–6854.

[43] GONZALEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, et al. Review on supercapacitors: technologies and materials[J]. Renew Sust Energ Rev, 2016, 58: 1189–1206.

[44] DELEKTA S S, SMITH A D, LI J, et al. Inkjet printed highly transparent and flexible graphene micro-supercapacitors[J]. Nanoscale, 2017, 9(21): 6998–7005.

[45] LE L T, ERVIN M H, QIU H, et al. Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide[J]. Electrochem Commun, 2011, 13(4): 355–358.

[46] CHEN P, CHEN H, QIU J, et al. Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO2 nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates[J]. Nano Res, 2010, 3(8): 594–603.

[47] CHOI K H, YOO J, LEE C K, et al. All-inkjet-printed, solid-state flexible supercapacitors on paper[J]. Energ Environ Sci, 2016, 9(9): 2812–2821.

[48] PECH D, BRUNET M, TABERNA P L, et al. Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor[J]. J Power Sources, 2010, 195(4): 1266–1269.

[49] SHARMA P, BHATTI T S. A review on electrochemical double-layer capacitors[J]. Energ Convers Manag, 2010, 51(12): 2901–2912.

[50] FADAKAR Z, NASIRIZADEH N, BIDOKI S M, et al. Fabrication of a supercapacitor with a PVA–KOH–KI electrolyte and nanosilver flexible electrodes[J]. Microelectron Eng, 2015, 140: 29–32.

[51] CHI K, ZHANG Z, XI J, et al. Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(18): 16312–16319.

[52] ANGMO D, SWEELSSEN J, ANDRIESSEN R, et al. Inkjet printing of back electrodes for inverted polymer solar cells[J]. Adv Energ Mater, 2013, 3(9): 1230–1237.

[53] MAISCH P, TAM K C, LUCERA L, et al. Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells[J]. Org Electron, 2016, 38: 139–143.

[54] 夏俊民, 梁超, 邢贵川. 喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望[J]. 物理学报, 2019, 68(15): 173–183.
XIA Junmin, LIANG Chao, XING Guichuan. Acta Phys Sin (in Chinese), 2019, 68(15): 173–183.

[55] MATHIES F, ABZIEHER T, HOCHSTUHL A, et al. Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(48): 19207–19213.

[56] LI S G, JIANG K J, SU M J, et al. Inkjet printing of $CH_3NH_3PbI_3$ on a mesoscopic TiO2 film for highly efficient perovskite solar cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(17): 9092–9097.

[57] XIE M, LU H, ZHANG L, et al. Fully Solution‐Processed Semi‐Transparent Perovskite Solar Cells With Ink‐Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode[J]. Solar RPL, 2018, 2(2): 1700184.

[58] WEI Z, CHEN H, YAN K, et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $CH_3NH_3PbI_3$/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(48): 13239–13243.

[59] LI G, ZHU R, YANG Y. Polymer solar cells[J]. Nat Photon, 2012, 6(3): 153–161.

[60] MARIN V, HOLDER E, WIENK M M, et al. Ink-jet printing of electron donor/acceptor blends: towards bulk heterojunction solar cells[J]. Macromol Rapid Comm, 2005, 26(4): 319–324.

[61] TEICHLER A, ECKARDT R, HOEPPENER S, et al. Combinatorial screening of polymer:fullerene blends for organic solar cells by inkjet printing[J]. Adv Energ Mater, 2011, 1(1): 105–114.

[62] LIM G H, ZHUO J M, WONG L Y, et al. A transition solvent strategy to print polymer: fullerene films using halogen-free solvents for solar cell applications[J]. Org Electron, 2014, 15(2): 449–460.

[63] 韩敏芳, 张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1548–1554.
HAN Minfang, ZHANG Yongliang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1548–1554.

[64] CHEN Z, OUYANG J, LIANG W, et al. Development and characterizations of novel aqueous-based LSCF suspensions for inkjet printing[J]. Ceram Int, 2018, 44(11): 13381–13388.

[65] YASHIRO N, USUI T, KIKUTA K. Application of a thin intermediate cathode layer prepared by inkjet printing for SOFCs[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(10): 2093–2098.

[66] SUKESHINI A M, CUMMINS R, REITZ T L, et al. Inkjet printing of anode supported SOFC: comparison of slurry pasted cathode and printed cathode[J]. Electrochem Solid St Lett, 2009, 12: B176–B179.

[67] SUKESHINI M A, CUMMINS R, REITZ T L, et al. Ink-jet printing: a versatile method for multilayer solid oxide fuel cells fabrication[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(12): 2913–2919.

[68] HAN G D, NEOH K C, BAE K, et al. Fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) cathodes for high performance solid oxide fuel cells using a low price commercial inkjet printer[J]. J Power Sources, 2016, 306: 503–509.

[69] FAINO N, ROSENSTEEL W, GORMANB B, et al. Progress toward inkjet deposition of segmented-in-series solid-oxide fuel cell architectures[J]. ECS Trans, 2011, 35: 593v600.

[70] 屈飘, 欧阳竟, 龚志远, 等. 燃料电池多孔陶瓷电极薄层的喷墨打印制造[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1–9.
QU Piao, OUYANG Jing, GONG Zhiyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1–9.

[71] EL-TONI A M, YAMAGUCHI T, SHIMIZU S, et al. Development of a dense electrolyte thin film by the ink-jet printing technique for a porous LSM substrate[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 91(1): 346–349.

[72] YOUNG D, SUKESHINI A M, CUMMINS R, et al. Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2008, 184(1): 191–196.

[73] ESPOSITO V, GADEA C, HJELM J, et al. Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2015, 273: 89–95.

[74] TOWNE S, VISWANATHAN V, HOLBERY J, et al. Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology[J]. J Power Sources, 2007, 171(2): 575–584.

[75] TAYLOR A D, KIM E Y, HUMES V P, et al. Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 171(1): 101–106.

[76] WANG Z, NAGAO Y. Effects of Nafion impregnation using inkjet printing for membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2014, 129: 343–347.

[77] GUO Y, ONO Y, NAGAO Y. Modification for Uniform Surface of Nafion Ultrathin Film Deposited by Inkjet Printing[J]. Langmuir, 2015, 31(37): 10137–10144.

[78] CHEN Z, BRANDON N. Inkjet printing and nanoindentation of porous alumina multilayers[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8316–8324.