

基于知识图谱的太阳能电池研究前沿探测分析

张米娜¹, 季叶克¹, 张立昆¹, 董 靛²

(1. 华侨大学图书馆, 福建 厦门 362021)

(2. 华侨大学建筑学院, 福建 厦门 362021)



董 靛

摘 要: 能源短缺已经成为阻碍当前经济发展的重要问题之一, 是世界各国关注的焦点。太阳能电池作为一种清洁可再生能源正受到越来越多的关注, 对解决能源危机具有重要意义。通过文献共被引、TF * IDF 和 LLR 算法以及聚类分析方法, 对太阳能电池研究领域高被引论文引文数据和主题词数据进行分析, 梳理了太阳能电池研究领域重要的学术论文, 并采用信息可视化分析软件 CiteSpace, 以知识图谱的方式展示太阳能电池领域 5 个研究主题。结果表明, 高能量转化效率的钙钛矿太阳能电池是当前太阳能电池研究领域的研究前沿。进一步对图谱聚类的知识基础和反映研究前沿的施引文献分析发现, 围绕着研究前沿展开的研究主要包括钙钛矿吸光材料、空穴传输材料和钙钛矿制备工艺等 3 方面, 以期开发制备高转化效率低成本的钙钛矿太阳能电池。研究结果可能有助于我国科研人员迅速了解太阳能电池的最新研究发展方向并取得进一步突破, 同时为我国跟踪和占领世界太阳能电池技术制高点提供了可供决策参考的线索。

关键词: 研究前沿; 文献共被引; 知识图谱; 钙钛矿太阳能电池; 转换效率

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)01-0074-07

Investigation on the Solar Cell Research Fronts Based on Knowledge Mapping Analysis

ZHANG Mina¹, JI Yeke¹, ZHANG Likun¹, DONG Liang²

(1. The Library of Huaqiao University, Xiamen 362021, China)

(2. Faculty of Architecture of Huaqiao University, Xiamen 362021, China)

Abstract: Energy shortage has become a major obstacle to the current economic development, and is the focus of all countries in the world. As the source of a clean and renewable energy, solar cells are receiving more and more attention. It is of great significance to solve the energy crisis. Through the literature co-citation, TF * IDF and LLR algorithms as well as clustering analysis method, this article has analyzed the citation data and subject data of highly cited papers in the solar cell research field, identified the important academic papers, and then used the information visualization analysis software CiteSpace, and provided knowledge mapping analysis of five themes of solar cells research. The results show that high energy conversion of perovskite solar cell is the research frontier in the field of solar cell research. After further research on the clusters of intellectual base and the citing papers of research front, the research on the improvement of perovskite materials, hole transport materials, as well as the equipment and process for material preparation are summerived to develop perovskite solar cells with high conversion and low lost. The paper may offer the clues of decision-making and reference for domestic researchers to follow and to occupy the highland of the world's development frontier in the field of solar cell.

Key words: research fronts; co-citation analysis; knowledge mapping; perovskite solar cell; conversion efficiency

1 前 言

了解、分析学科领域的研究前沿对该学科发展建设具有重要意义, 一方面可为国家的科技发展战略制定提供依据, 另一方面可使研究人员及时准确把握学科最新动态, 预测学科发展的方向和研究热点。太阳能电池作为一种清洁可再生能源, 对解决能源危机具有重要意义,

收稿日期: 2016-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678253); 华侨大学校级社科基金项目(600005-Z16X0093)

第一作者: 张米娜, 女, 1979 年生, 博士

通讯作者: 董 靛, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: ldong@hqu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.01.11

正受到越来越多的关注。我国太阳能光伏产业在近十年间取得了突飞猛进的发展,已成为世界第三大光伏材料生产国。但与国外发达国家相比,在核心技术、制造工艺和关键设备方面存在较大差距。因此,探测和关注太阳能电池研究前沿,遴选和挖掘动态发展,提供一个独特的视角去洞悉科学研究的演进过程,通过鉴别新兴研究领域确立研究方向和从事相应研究,可以促进我国太阳能电池技术创新和科研水平的提高^[1]。

研究前沿是一个情报学的概念,最早于1965年由文献计量学家 Price 提出,用来描述研究领域的动态本质^[2]。随着文献计量学的发展,对研究前沿出现不同的定义和认识。Garfield 认为研究前沿是由近期发表的共被引文献簇及其引证文献簇共同组成的文献群所研究的问题^[3]。Persson 则认为研究前沿就是共被引文献簇的引证文献簇,他明确地区分了研究前沿和知识基础两个概念,其中知识基础是由共被引文献簇所表示,研究前沿则是由与知识基础有引证关系的文献群所表征^[4]。Small 认为被共同引用的高被引论文簇可以代表研究前沿,后者包括的文献范围较前者少了引用高被引论文簇的文献^[5]。结合以上对研究前沿定义的阐述和认识,可以认为,研究前沿主要体现在科学研究的“新”和关注度的“热”的文献,即是科研人员共同关注和研究的某一领域的主题文献集合。根据这一理解,研究前沿应同时包含两部分,一部分是通过共被引找到的核心论文,这些论文代表了该领域的奠基工作;另外一部分是代表知识基础文献的施引论文,它们中最新发表的论文反映了该领域的新进展。因此,本文以 ESI(Essential Science Indicators,简称 ESI)数据库高被引论文为数据源,以文献计量学的共被引分析方法为基础,通过 CiteSpace 信息可视化软件绘制知识图谱,对知识基础的核心文献和对应研究前沿的施引文献进行详尽分析,以此探测太阳能电池领域的研究前沿。

2 数据来源和研究方法

2.1 数据来源

ESI 高被引论文(highly cited papers)是指同一年同一个学科发表论文的被引次数按照由高到低进行排序,排在全球前 1% 的论文。这些论文通常是学科领域中被高度认可的文献,在一定程度上体现了论文较高的学术价值和学术影响力,通常反映了一个领域研究进步以及对整个学科领域做出了重要研究贡献。因此,本文选择 ESI 高被引论文为数据源,检索策略是以“solar cell”为检索词,时间跨度为 2006~2015,检索时间 2016 年 8 月 21 日,共检索到太阳能电池高被引论文 2712 篇。

2.2 研究方法

(1) 文献共被引方法

共被引分析是文献计量学的重要方法之一,它是指两篇文献共同出现在第 3 篇施引文献的参考目录中,这两篇文献则形成了共被引关系。通过对一个文献集进行共被引分析挖掘的过程就是共被引分析。本文的研究是基于文献共被引分析基础上的数据信息挖掘。

(2) TF * IDF 和 LLR 算法

TF * IDF 是逆向文本频率算法,LLR(log-likelihood ratio)是对数似然率算法。本文使用这两种算法抽取文献中的标题、关键词和摘要中的特征词,对聚类进行标引,以此解读不同聚类所代表的研究前沿领域。

(3) 谱聚类算法

谱聚类算法是基于图论的聚类方法,首先根据给定数据样本间的相似关系建立矩阵,计算该矩阵的特征值和特征向量,然后选择合适的特征向量聚类数据点。本文采用谱聚类算法,对引文的共被引关系进行聚类分析,探测所反映的研究前沿主题。

(4) 知识图谱

知识图谱方法是显示科学知识发展进程与结构关系的一种图形分析法。它能以图解法定量、直观地展示文献信息,形象地揭示学科之间的联系,反映科研发展态势。因此,知识图谱方法已经成为科学计量学领域的主要方法之一^[6]。本文采用知识图谱软件 CiteSpace,对太阳能电池研究领域的文献信息可视化分析,以探测太阳能电池领域研究前沿的变化趋势及其与基础知识之间的相互关系。

3 文献共被引聚类分析

对 2712 篇论文进行文献共被引分析,时间切片选择 1 年为一个时间段。使用 Cosine 计算连接强度,每个时间切片中提取前 50 个文献,对原始网络不做任何剪裁处理。运行 CiteSpace 后得到文献共被引网络,在此基础上,通过谱聚类算法对共被引网络进行聚类。最后得到节点数量为 264、连接数为 790、网络密度为 0.0228 的文献共被引网络,如图 1 所示。网络聚类后得到 7 个研究主题,其模块化程度值为 0.7699,整个网络的轮廓值为 0.2958,表明整个文献共被引网络的聚类结果良好,能够清楚划分得到具体类别。按照聚类规模大小将聚类从 #0 到 #6 编号,根据标签词可分为聚合物太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池和石墨烯等 5 个研究主题。聚类的具体信息见表 1。

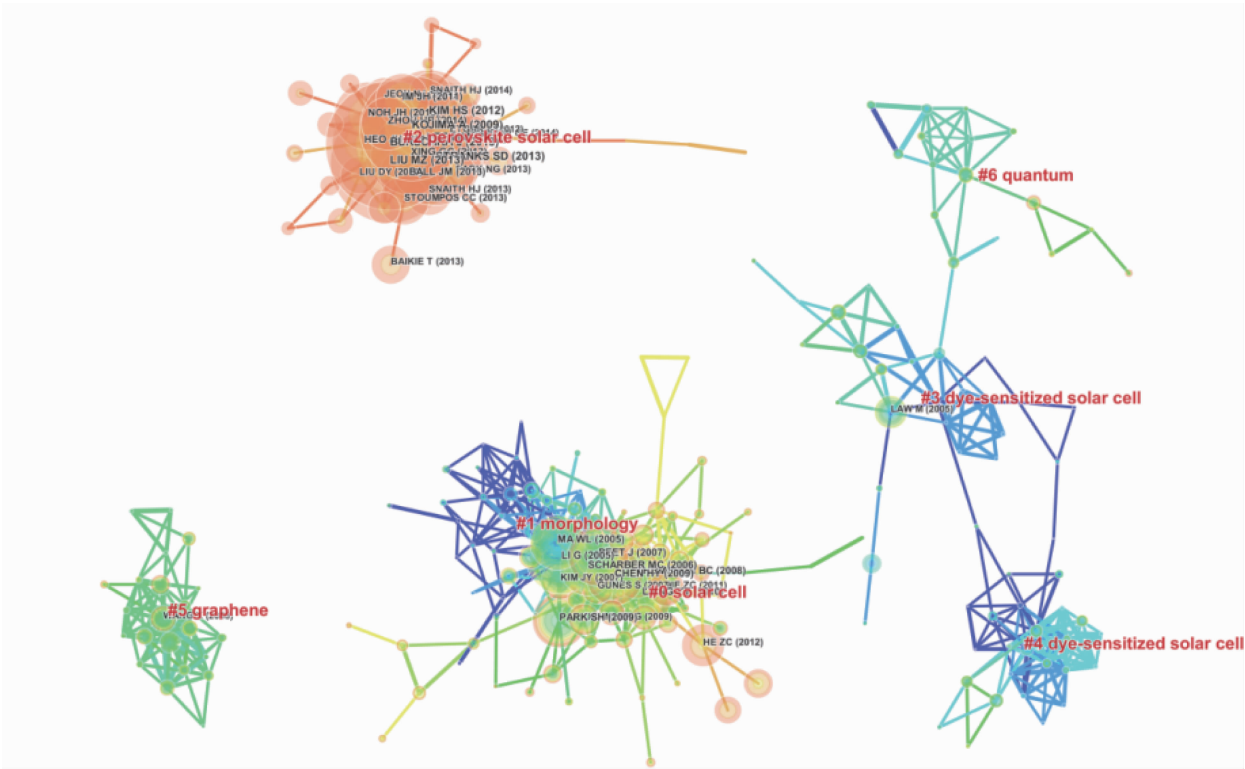


图 1 太阳能电池研究共被引网络图谱

Fig. 1 Document co-citation clusters of solar cell related papers

表 1 太阳能电池研究共被引聚类信息

Table 1 Summary of co-citation clusters of solar cells related papers

Cluster ID	Size	Silhouette	Mean (Year)	Top terms(log-likelihood ration)	Top terms(TF * IDF)
0	43	0.823	2009	(141.28) solar cell (78.02) efficient solar cell (63.12) perovskite solar cell	(18.69) benzo (18.2) poly (18.02) solar cell
1	37	0.855	2004	(48.86) morphology (41.78) pcbm bulk heterojunction (39.02) perovskite solar cell	(16.44) bulk heterojunction (16) poly (15.9) solar cell (15.68) morphology
2	36	0.964	2013	(471.48) perovskite solar cell (76.08) perovskite (60.18) chloride	(31.36) perovskite solar cell (30.41) perovskite (28.07) lead
3	27	0.948	2004	(134.09) dye-sensitized solar cell (38.88) application (26.87) transparent conductive oxide	(15.58) TiO ₂ nanotube (14.81) array (14.31) dye-sensitized solar cell
4	25	0.985	2004	(119.22) dye-sensitized solar cell (101.88) efficient dye-sensitized solar cell (60.29) organic dye	(16.27) dye (16.09) donor-acceptor-substituted porphyrin (16.09) efficient mesoscopic dye-sensitized solar cell
5	22	1	2007	(184.2) graphene (109.67) graphene sheet (67.33) chemical doping	(20.74) graphene sheet (19.98) graphene film (18.58) graphene
6	16	0.99	2006	(60.71) quantum (45.02) CdTe core-shell (45.02) CdSe quantum	(15) CdTe core-shell CdSe quantum (15) nanocable array

表1显示了7个共被引聚类的自动标签、聚类规模和轮廓值。采用LLR算法选取排名靠前的标题词作为聚类标签。最大的聚类是solar cell(聚类#0), 包含43篇文献, 轮廓值为0.823, 表明它的施引文献是有同质性文献构成的集合。第二大聚类是morphology(聚类#1), 包含36篇文献, 备选聚类标签还包括bulk heterojunction。聚类规模在30篇文献以上的还有聚类#2, 其标签为perovskite solar cell, 该聚类包含36篇文献, 轮廓值为0.964, 表明聚类#2文献同质性很高。

一般认为, 研究前沿是科学研究中最新、最先进、最具有发展潜力的研究主题或研究领域, 往往是建立在最近的研究工作之上, 因此, 时效性是研究前沿的重要标志之一。为了识别新兴研究前沿, 从聚类形成的平均时间判断聚类的新旧程度。聚类#2形成的平均时间是2013年, 聚类文献的时间跨度为2011–2015年, 是7个聚类中最年轻的。此外, 从图1还可以看出, 该领域的聚类在整个共被引网络中, 形成了知识链最为显著和密集红色聚类, 表明聚类是最近几年形成。查询整个太阳能研究共被引网络发现, 被引频次最高的10篇核心论文中有8篇来自聚类#2。因此, 可以认为, 聚类#2钙钛矿太阳能电池是当前太阳能电池领域的研究前沿。基于此, 本文从两个方面探测钙钛矿研究前沿的内容, 一是作为知识基础的核心论文, 二是作为研究前沿的聚类施引文献的主题。

4 基于知识基础的被引文献分析

在文献共被引知识图谱中, 每个圆形的节点代表一篇文献, 节点的大小代表该文献被引用的多少, 节点越大表明文献被引用频次越高。带有深色外圈的节点是具有较高的中介中心性的节点, 中介中心性大于或等于0.01的节点被定义为关键节点文献。对文献的节点信息分析发现, 中心性大于0.01的节点文献为4篇, 被引频次大于200的高被引文献是8篇, 可以认为这些文献在钙钛矿太阳能电池前沿研究中起到了重要作用, 因此将其定义为核心文献。为了更清晰了解钙钛矿太阳能电池研究的知识基础, 对8篇核心文献进行深入分析。

通过对核心论文内容解读, 钙钛矿太阳能电池的研究主要是围绕高能量转化效率展开。2009年, 日本东京大学Kojima A等(表2编号4文献)首次使用具有钙钛矿结构的有机金属卤化物作为敏化剂, 制造出了钙钛矿太阳能电池, 得到3.8%的转化率。其研究意义在于首次使用有机金属卤化物光敏化剂, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在可见光下的宽吸收谱段以及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 高达0.91 V的开路电压显示了该研究方向的巨大潜力, 因此, 该论文在钙钛矿太阳能电池研究领域具有开创性价值。2012, Kim H S等

(表2编号6文献)通过固态空穴传输材料spiro-OMeTAD, 制备出第一块全固态钙钛矿太阳能电池, 得到的光电转化效率超过了传统的固态敏化电池。该文献首次采用空穴传输层, 不仅具有较高的转换率(9.7%), 更重要的是解决了液态电解质不稳定与难封装的问题。同年, Lee M M等(表2编号2文献)采用有机混合卤化铅, 用绝缘 Al_2O_3 替代 TiO_2 作为钙钛矿吸光材料的骨架, 制得介观超结构太阳电池, 实现了10.9%的光电转化率。该研究是钙钛矿太阳能电池转化率首次突破10%, 并且证明钙钛矿材料不仅可作为光吸收层, 还可以作为电子传输层。自此以后, 钙钛矿太阳能电池开始引起全世界关注, 成为太阳能电池领域的热点研究。

由表2可知, Burschka J等发表了共被引聚类文献中被引频次最高的论文(表2编号1文献)。该文首次采用两步顺序沉积方法制备钙钛矿薄膜, 大幅度提高钙钛矿材料在多孔膜中的填充度, 实现了钙钛矿太阳能电池效率突破15%。随后, 两步法迅速成为钙钛矿太阳能电池中钙钛矿制备的主流方法, 并得到了广泛应用。2013年Liu M Z等(表2编号3文献)采用双源蒸镀法制得平面异质结构的钙钛矿电池, 效率转换达到15.4%。这种全平面结构的太阳能电池舍弃了多孔骨架金属氧化层, 简化了电池制备工艺, 成为钙钛矿太阳能电池的重要发展方向之一。

大的载流子扩散距离对于太阳电池非常重要, 它意味着光生电子空穴对(或激子对)在分离贡献为光生电流之前能够输运更远的距离, 而不是以热辐射等形式复合损失掉。Xing G C和Stranks S D于2013年均在*Science*上发表文章, 证实 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Cl}_{3-x}$ 同时具有电子和空穴传输能力, 并且具有很高的载流子扩散距离。Xing G C等(表2编号7文献)在室温下用溶液旋涂法制备得到的纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿中的电子和空穴有效扩散距离均大于100 nm, 远高于相同条件下在有机半导体材料中的扩散距离(约10 nm)。Stranks S D等(表2编号5文献)研究表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Cl}_{3-x}$ 钙钛矿材料的载流子扩散距离超过1000 nm。如此大的扩散距离不仅意味着高的量子效率, 还有助于通过增加钙钛矿活性层的厚度来提高其对入射光的吸收率。这两篇论文的研究成果对钙钛矿太阳能电池的光伏性能研究具有奠定性作用。

在文献共被引网络中, Eperon G E等发表的文章(表2编号8文献)被引频次只有120次, 但具有较高的中心性, 表明该论文在整个图谱中具有核心地位。钙钛矿材料的制备方法主要有一步法和两步法, 相对于两步法而言, 一步法反应速度快, 工艺更简单。但在一步法中, 由于薄膜沉积过程中溶剂挥发快, 溶液浓缩迅速, 导致钙

钛矿晶体大小不均匀,造成活性层具有较多的针孔,使得钙钛矿不能对基底完全覆盖。钙钛矿晶体的不均一旦覆盖率较低使得空穴传输层容易与电子收集层直接接触,造成电流泄露,因此,传统一步法制得钙钛矿电池效率较低。2014 年 Eperon G E 等发表在 *Advanced Functional*

Materials 的研究成果改进了一步法的制备方法。该研究表明,通过严格控制液相一步法钙钛矿晶体生成时的温度、加热时间、前驱体的厚度等因素,同样可以用液相一步法得到致密的钙钛矿薄膜,获得对基底很高的覆盖率,从而大幅度提高了制备钙钛矿太阳能电池的效率。

表 2 被引频次 200 以上的核心论文
Table 2 Core articles with cited frequency over 200

No.	Frequency	Centrality	Author	Year	Journal	Title
1	381	0.01	Burschka J Gratzel M	2013	<i>Nature</i>	Sequential Deposition as A Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells
2	376	0.01	Lee M M Snaith H J	2012	<i>Science</i>	Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites
3	351	0.01	Liu M Z Snaith H J	2013	<i>Nature</i>	Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition
4	315		Kojima A	2009	<i>Journal of the American Chemical Society</i>	Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells
5	267		Stranks S D Snaith H J	2013	<i>Science</i>	Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber
6	264		Kim H S Gratzel M	2012	<i>Science Report</i>	Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%
7	235		Xing G C Mathews N	2013	<i>Science</i>	Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH ₃ NH ₃ PbI ₃
8	120	0.01	Eperon G E Snaith H J	2014	<i>Advanced Functional Materials</i>	Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells

此外,通过对 36 篇知识基础文献进一步分析发现,2014 年发表的 15 篇文献中,有 8 篇成为了 ESI 热点论文(在一个学科最近两年发表的论文,按照最近两个月里被引次数进入前 0.1% 的论文),表明这些论文按照被引频次不仅跻身全球前 1% 的行列,而且在同领域、同时期的论文中位列前 0.1%。由此可见,钙钛矿研究在太阳能电池领域占据重要位置。

5 基于研究前沿的施引文献分析

共被引网络聚类标签 perovskite solar cell 是通过 LLR

和 TF * IDF 算法,从施引文献中的标题、关键词和摘要中提取的标签词。引用聚类#2 的施引文献和上述代表知识基础的文献共同组成了钙钛矿太阳能电池前沿领域的前沿文献。对共被引网络聚类进一步分析,得到了引用活跃度不小于 0.03 的 200 篇施引文献(引用活跃度是指该文献引用的参考文献占该聚类共被引文献总数的百分比)。施引文献时间显示,其发表时间都集中在 2013 ~ 2014 年,是研究时区最新的文献,代表钙钛矿太阳能电池研究领域的最新研究内容。从 200 篇施引文献中选出引用活跃度大于 0.2 的 8 篇前沿文献(见表 3)。

表 3 钙钛矿太阳能电池研究领域的前 8 篇施引文献
Table 3 The top 8 references in the research front of perovskite solar cell

No.	Citing ratio	Author	Year	Citing article
1	0.28	Snaith H J	2013	Perovskites: The Emergence of A New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells
2	0.25	Zhao Y X	2014	Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells
3	0.22	Bi C Huang J S	2014	Understanding The Formation and Evolution of Interdiffusion Grown Organolead Halide Perovskite Thin Films by Thermal Annealing
4	0.22	Even J	2013	Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications
5	0.22	Giorgi G	2013	Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis
6	0.22	Hao F Kanatzidis M G	2014	Controllable Perovskite Crystallization at A Gas-Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%
7	0.22	Stranks S D Snaith H J	2013	Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in An Organometal Trihalide Perovskite Absorber
8	0.22	Wojciechowski K Snaith H J	2014	Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic - Inorganic Perovskite Solar Cells

从上述研究已经得出, 太阳能电池领域研究前沿是高能转化效率钙钛矿太阳能电池。对 200 篇施引文献的主题分析发现, 其研究内容主要是通过钙钛矿吸光材料、空穴传输材料和钙钛矿制备工艺等 3 方面改进和调控, 制备高转换效率的太阳能电池。值得说明的是, 本部分参考文献均来自于聚类#2 施引文献。

5.1 钙钛矿吸光材料

限制光电转换率提高的重要原因是钙钛矿材料本身禁带宽度不够宽, 导致入射光的大部分能量被反射或者透射。因此, 改善电池的能带结构是提高转换率的重要举措。钙钛矿太阳能电池的吸光材料是一种有机-无机杂化钙钛矿结构材料, 其化学式为 ABX_3 。A 位通常为 $CH_3NH_3^+$ 、 $CH(NH_2)^+$ 等有机阳离子; B 位为金属离子 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ; X 为卤素基团 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 。施引文献中不少关于通过改变钙钛矿材料中 3 种离子基团来实现带隙调控的研究论文。

Even J 等(表 3 编号 4 文献)从分析 A、B、X 三种基团的能带入手, 认为 ABX_3 能带上的价带主要由 I 和 Pb 产生, A 主要作用为电荷补偿中心, 对带边几乎无贡献。Giorgi G 等(表 3 编号 5 文献)研究了 A 位有机阳离子对带隙的影响, 通过改变其大小可以在小范围内调控钙钛矿的能带结构。Brivio F 等^[7]对 A 位有机阳离子极性和非极性研究, 发现不同极性对禁带宽度有不同影响。Frost J M 等^[8]的研究表明, A 位占据不同分子会导致钙钛矿晶体结构具有不同对称性, 从而影响禁带宽度。

B 位金属离子通常是 Pb, 但由于 Pb 具有一定毒性, 因此, 处在元素周期表同一族的 Sn 被认为是替代 Pb 最具潜力的金属元素。Hao F 等(表 3 编号 6 文献)采用 Sn 代替 Pb 制备了 $CH_3NH_3SnI_3$, 其能隙在 1.3~2.15 eV 之间, 表现出了最宽的吸收光谱, 短路电流达到了 $20\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Hao F 等^[9]还制备了无铅钙钛矿太阳能电池, 光电转换率达到 5.73%。

Br 和 Cl 同为卤族元素, 利用 Br 和 Cl 对 I 进行替代或者一定比例混合, 可改变钙钛矿材料的禁带宽度。Noh J H 等^[10]研究表明 $MAPbBr_3$ 比 $MAPbI_3$ 禁带宽度宽 0.7 eV。Stranks S D 等(表 3 编号 7 文献)通过加入 Cl 元素, 光生载流子在 $CH_3NH_3PbI_3Cl_{1-x}$ 扩散距离超过 1000 nm。

5.2 空穴传输材料

空穴传输材料起到传输空穴的作用, 对空穴传输材料的要求是其能级与钙钛矿材料的最高已占轨道匹配, 并且具备良好的空穴传输能力。目前最常见的空穴传输材料是 spiro-OMe TAD, 但其价格昂贵, 且载流子传导率低, 研究人员致力于研制新型的替代材料。Heo J H 等^[11]使用聚三芳胺为空穴传输层, 实现转换率 12%。

Christians J A 等^[12]以 CuI 为空穴传输材料, 结果表明 CuI 的导电性比 spiro-OMe TAD 好, 可以有效改善器件的填充因子, 获得 6% 的光电转换效率。Qin P 等^[13]研究表明 CuSCN 空穴传输速率为 $0.01 \sim 0.1\text{ cm}^2 \cdot \text{V/s}$, 远高于 spiro-OMe TAD 中空穴传输速率, 并实现光电转换效率 12.4%。

除了以上无机和有机空穴材料, 研究人员也开展了不使用空穴材料的研究。Ku Z 等^[14]采用价格低廉的碳电极替代 Au 电极, 并使用 ZrO_2 作绝缘层, 防止电池短路, 利用钙钛矿对空穴优异的传输能力, 将空穴传输到阴极, 最终获得了 6.64% 的光电转换效率。Mei A Y 等^[15]制备出 TiO_2 和 ZrO_2 介观双分子层, 使钙钛矿材料分散其中, 实现了良好的界面接触, 电池转换效率达 12.8%, 是目前为止报道的无空穴传输层电池中的最高值。

5.3 钙钛矿材料制备工艺

钙钛矿材料的制备方法主要是溶液法和气相法。溶液法分为一步法和两步法。一步法是指直接将 PbX_2 和 CH_3NH_3X 混合形成前驱体溶液并涂覆在 TiO_2 上, 干燥后生成 $CH_3NH_3PbX_3$, 这种方法简单易行但可控性差。两步法是指先涂覆 CH_3NH_3I 溶液, 随后涂覆 PbI_2 溶液, 通过控制 CH_3NH_3I 溶液的浓度来控制 $CH_3NH_3PbI_3$ 晶粒尺寸, 从而实现转换效率最优化。

溶液法制备钙钛矿过程中, 结晶过程中的形貌控制非常重要。Zhao Y X 等(表 3 编号 2 文献)通过在一步法前驱体溶液中添加 $MACl$ 控制钙钛矿结晶过程, 使得钙钛矿晶体晶粒更小更致密, 从而达到更高的转换率。Bi C 等(表 3 编号 3 文献)通过加热处理和控制退火条件, 得到了平整、致密的钙钛矿层。施引文献中就形貌控制对一步法和两步法进行多种改进, 比如采用一步法制备镜面效果的钙钛矿^[16]、采用 MAI 蒸汽代替 MAI 溶液^[17]、增加旋涂次数等^[18]。

除了溶液旋涂法, 一些研究人员将气相沉积工艺用于钙钛矿的合成。Malinkiewicz O 等^[19]采用气相共沉积的方法, 得到了高质量、均一致密的钙钛矿膜。Chen C W 等^[20]采用层叠连续升华沉积法制备钙钛矿层, 实现了 15.4% 的高转换效率。Barrows A T 等^[21]尝试用超声喷涂的方法, 在大气环境中制备平面异质结结构太阳能电池, 可以实现太阳能电池的大面积低成本制备, 但转换效率仍然有待提高。

6 结 论

以太阳能电池领域 ESI 高被引论文为基础, 采用科学知识图谱的方式探测太阳能电池领域的研究前沿, 得到以下结论:

(1) 通过对 2712 篇太阳能电池高被引论文共被引聚

类分析得出,当前太阳能电池领域主要包括聚合物太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池和石墨烯等 5 个研究主题,其中钙钛矿太阳能电池是当前研究前沿主题。

(2)通过对钙钛矿太阳能电池聚类节点信息分析,以中心性和被引频次为测度方式,得到 8 篇核心论文。对核心论文内容的进一步分析,可以认为太阳能电池的研究前沿为高能量转化效率钙钛矿太阳能电池。

(3)通过对反映研究前沿的施引文献分析,发现当前主要通过吸光材料、空穴传输材料和钙钛矿材料制备工艺等 3 方面的改进和调控,进一步提高电池的光电转换效率。

参考文献 References

- [1] Chen Shijie(陈仕杰). *New Technology of Library and Information Service*(现代图书情报技术)[J], 2009, 183(9): 28-33.
- [2] Derek J, Price D S. *Science*[J], 1965, 149(3683): 510-515.
- [3] Garfield E. *Scientography*[J], 1994, 7 (45): 5-10.
- [4] Person O. *Journal of the American Society for Information Science*[J], 1994, 45 (1) : 31-38.
- [5] Upham S P, Small H. *Scientometrics*[J], 2010 (83) : 15-38.
- [6] Chen Chaomei(陈超美), Chen Yue(陈悦), Hou Jianhua(侯剑华), et al. *J Chin Soc Sci Tech Inf*(情报学报)[J], 2009, 28(3): 401-421.
- [7] Brivio F, Walker A B, Walsh A. *APL Materials*[J], 2013, 1(4): 11.
- [8] Frost J M, Butler K T, Brivio F, et al. *Nano Letters*[J], 2014, 14 (5): 2584-2590.
- [9] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. *Nature Photonics*[J], 2014, 8(8): 489-494.
- [10] Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13(4): 1764-1769.
- [11] Heo J H, Im S H, Noh J H, et al. *Nature Photonics*[J], 2013, 7 (6): 486-491.
- [12] Christians J A, Fung R C, Kamat P V. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 136 (2): 758-764.
- [13] Qin P, Tanak S, Ito S, et al. *Nature Communications*[J], 2014, 5 (1): 3834-3839.
- [14] Ku Z, Rong Y, Xu M, et al. *Science Reports* [J], 2013, 3 (11): 3132.
- [15] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. *Science*[J], 2014, 345(2): 295-298.
- [16] Xiao M, Huang F, Huang W, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2014, 53(37): 9898-9890.
- [17] Chen Q, Zhou H, Hong Z, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2014, 136(2): 622-625.
- [18] Shi J, Luo Y, Wei H, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 104 (6): 063901-063904.
- [19] Malinkiewicz O, Roldan C C, Soriano A, et al. *Advance Energy Materials*[J], 2014, 4 (15): 1614-1618.
- [20] Chen C W, Kang H W, Hsiao S Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(38): 6647-6652.
- [21] Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(9): 2944-2950.

(编辑 惠 琼)