钙钛矿相变材料的智能光伏玻璃应用

刘晓霖, 吴亮, 林佳*

上海电力大学数理学院, 上海 201306

* 联系人, E-mail: jlin@shiep.edu.cn

2020-03-28 收稿, 2020-05-26 修回, 2020-05-26 接受, 2020-05-27 网络版发表

国家自然科学基金(61875119)、上海市教育委员会“晨光计划”(18CG63)和上海市青年科技启明星计划(19QA1404000)资助

摘要 结合了智能玻璃和半透明光伏电池优势的智能光伏玻璃, 在未来可以减少建筑、汽车、飞机等场景内部因照明、供热、空调系统等引起的能源消耗, 在节能产能方面发挥重要作用。相比于氧化钒、聚合物凝胶颗粒、液晶、离子液体等热致变色材料, 钙钛矿材料具有快速热致变色响应、高可逆循环周次的同时, 还可实现稳定的光电转换效率输出。同时, 由于钙钛矿材料是固相材料, 其更有利于组装而无须考虑液晶等液相材料的封装问题。因此, 钙钛矿材料的热致变色特性及其在智能光伏玻璃中的应用成为目前研究的热点。本文从钙钛矿材料丰富的、不同类型的相变行为出发, 介绍了应用于智能光伏玻璃中的有机-无机混合钙钛矿材料和全无机钙钛矿材料及其不同的热致变色机理, 并讨论了目前的挑战和未来的一些发展方向。

关键词 智能光伏玻璃, 有机-无机混合钙钛矿, 全无机钙钛矿, 热致变色, 半透明光伏玻璃

“鱼”和“熊掌”如何兼得? 这在许多科学研究工作中屡见不鲜, 在生活中更是一个总会遇到的难题。试想在一个房间里, 如何在不额外消耗能源的情况下保证室内温度、光照宜人, 同时又能实现光伏发电呢? 智能建筑概念由此而生。具有调节室内光照强度、温度功能的智能玻璃和具有吸收太阳光发电的半透明光伏玻璃等建筑组件逐渐走进大众视野。最近, 兼具智能玻璃与半透明光伏玻璃两者优势的智能光伏玻璃, 因既可以实现室内透光度调控, 减少建筑的照明、供暖、空调等方面的能耗, 又可以吸收光能并将其转换为电能输出, 具有节能、产能双重作用, 而获得了越来越多的研究关注。

智能玻璃是通过某一种或几种触发机制, 如电、热或光等^[1-4]引起材料在透光与不透光状态间往复切换, 实现室内温度、亮度的智能调控, 达到减少能耗、节约能源的目的。目前比较成熟的是电致变色玻璃, 主

要是由无机金属氧化物(WO_3 、 NiO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 等)与电解液、离子存储层、导电玻璃组合而成^[5], 通过外加电场来调控其透明度。该技术不仅已在一些大型建筑外墙上投入使用, 还成功应用在了波音客机上, 为旅客带来了极佳的飞行视觉体验。但这种类型的玻璃有一些缺陷: 首先, 实现透光与不透光之间的切换需要额外耗费能量; 其次, 玻璃仍需人工操控, 类似百叶窗需要人为参与对其进行开关, 没有实现真正意义上的“智能”。相比而言, 另一种触发机制——热致变色主要依靠外界环境温度变化诱导材料发生相变从而实现透光-不透光切换, 诱导因素更加环保, 且可根据实际环境进行适应性变化, 真正实现了智能化。传统的热致变色研究材料是氧化钒(VO_2), 可以在68°C下发生单斜相与四方相晶相之间的转换, 显现出黄棕色半透明态与无色透明态间的切换^[6]。除此之外, 聚合物凝胶颗粒、液晶、离子液体^[7-11]等均可以实现热致变色, 为

引用格式: 刘晓霖, 吴亮, 林佳. 钙钛矿相变材料的智能光伏玻璃应用. 科学通报, 2020, 65: 3878–3885

Liu X L, Wu L, Lin J. Perovskite phase change materials targeting smart photovoltaic window applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3878–3885, doi: [10.1360/TB-2020-0332](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0332)

制作智能玻璃提供了丰富的研究材料。例如, 南京大学王乐勇课题组^[12]利用乙二醇修饰的EGP6有机物在温度和氧气的双响应条件下, 实现了在不透明、黄色、绿色之间自由切换的冷暖色调多色调节的智能玻璃。

众所周知, 第一、二代硅光伏电池和薄膜光伏电池通常是非透明的, 一般搭载在屋顶上, 虽然光电转换效率高, 但对于实现建筑光伏一体化等方面的应用是一种阻碍, 而第三代新型光伏电池中的有机、染料敏化、钙钛矿光伏电池则因其易于获得半透明效果而备受关注。目前, 有关半透明光伏玻璃博弈的焦点是如何保证半透明光伏材料在透过适量可见光的同时具有较高的光电转换效率。例如, 对于半透明有机光伏材料, 可以通过掺杂窄带隙材料提高近红外光子捕获效率^[13], 也可以利用模拟计算优化设计膜系厚度实现透光率与光电转换效率的最优平衡^[14]; 更有研究者突破硅基光伏电池黑色不透光的瓶颈, 通过在硅片上设计制备微孔阵列, 开发出了一种厚度为200 μm 的透明晶体硅基片, 同时保持电池光电转换效率高达12.2%^[15]。除此之外, 半透明光伏玻璃的外观设计也是研究热点。例如, 染料敏化光伏电池的大面积制备技术已趋近成熟, 并且可以通过使用不同染料实现电池外观颜色的多彩控制, 非常适用于建筑物的玻璃幕墙、天窗以及温室等。最近, 瑞士洛桑联邦理工学院Michael Grätzel教授联合浙江大学王鹏教授的研究团队^[16]极具艺术性地提出用一种蓝染料结合黄色离子液体电解质, 实现高效稳定的绿色半透明染料敏化太阳能电池的策略。密歇根州立大学研究人员通过制备一种仅吸收紫外光的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$ 材料, 使其呈自然中性色, 外观看起来和普通玻璃已非常相近^[17]。

随着半透明光伏电池的研究, 结合智能玻璃与半

透明光伏玻璃两者优点的智能光伏玻璃应运而生。这种玻璃不仅可以智能调控光透射率, 还可以将光能转化为电能, 真正实现“鱼”与“熊掌”的兼得。智能光伏玻璃最为简单的策略是将变色层与半透明光伏层分别制备后组装在一起(图1), 光伏层吸收部分光, 产生电能; 而变色层根据热、电等不同调控机制实现透光-不透光之间的往复切换。例如, 前文提到的电致变色材料虽然可以调节光的透过率, 但其触发源是电能, 需额外消耗能量。如果将其和半透明光伏电池, 如有机光伏电池、染料敏化光伏电池组合, 在日照充足的情况下, 半透明光伏电池产生的电能可用于电致变色材料的透光度调节; 无光照情况下, 光伏电池不发电, 电致变色材料为透明态, 实现了智能调控^[18,19]。此外, 热致变色材料与半透明光伏电池的组合也较为常见^[20,21]。例如, 通过使用液晶材料, 可以利用热、电两个控制参数对其透光率进行调控, 实现双调控响应, 以满足人们多种场景下对玻璃透光度的需求^[21]。但这种多层结构的缺点是牺牲了很大一部分光透过率, 并未有效利用, 对于能量的最大化利用而言并不理想。

因此, 寻找一种既具有智能变色能力, 又有光伏发电性能的材料, 在单层材料中实现节能、产能的目的, 是非常具有应用前景的一个研究方向, 也是目前的一个重要挑战。近10年来, 材料科学发展的一个热门材料——金属卤化物钙钛矿(ABX_3 , $\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA)、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA), Cs^+ ; $\text{B}=\text{Pb}^{2+}$ 、 Sn^{2+} ; $\text{X}=\text{I}^-$ 、 Br^- 、 Cl^-), 不仅本身具有优异的光伏发电性能, 而且其晶格“柔软”, 易受温度、湿度等环境因素影响而发生晶相转变。在此过程中, 其吸光性能、透明度、颜色等会有一定程度的变化, 在某些体系中展现出热致变色的能力。相比于液晶、离子液体等其他热致变色材料, 钙钛矿为

图1 (网络版彩色)两种不同类型智能光伏玻璃组件示意图

Figure 1 (Color online) Schematics of the two types of smart photovoltaic windows

固态形式,易于器件的制备,对封装要求较低.因此,我们可以利用钙钛矿丰富的相变现象为智能光伏玻璃提供一体化解决方案(图1)^[22-29].本文主要讨论不同类型钙钛矿材料的晶相转变行为、影响因素,以及基于钙钛矿材料的智能光伏玻璃的实现,并针对基于钙钛矿的智能光伏玻璃应用提出了一些可改进的方案.

1 有机-无机混合钙钛矿

基于有机-无机混合钙钛矿材料的光伏电池光电转换效率已达到24.2%^[30].对于在建筑光伏一体化方面的应用,最初主要从钙钛矿层的微观结构出发,制备出多孔结构、周期结构等半透明钙钛矿光伏电池^[17,31].近几年,随着对钙钛矿材料相变研究的深入,关于其丰富的热致变色相变现象的工作逐渐增多.

在代表性的有机-无机混合钙钛矿材料甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)中,发现了在60°C左右时四方晶型到立方晶型的转变.不过这两种晶型结构差别并不大,因此视觉色彩差异较小.研究发现,可以通过添加Br离子制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 混合型钙钛矿材料来改变其带隙,进而实现高低温下较高的色彩对比度^[23].除了铅基钙钛矿材料,铜基钙钛矿材料^[24]在60~90°C左右也存在热致变色过程.基于苜基乙二胺的 $(\text{BED})_2\text{CuCl}_6$ 二维铜基钙钛矿材料^[25],在温度从30°C升至170°C后降回30°C过程中,外观色彩从浅黄色变至棕红色后重新变为浅黄色,同时导电性、铁磁性也发生了往复循环变化.但这些铜基钙钛矿都存在色彩前后对比度不高、光电转换效率差等缺点,因此将这些材料应用于智能光伏玻璃中还需要进一步的研究改进.

2015年,印度研究人员发现,改变 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的混合比例,常温下可制备出透明的二水合甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_g=3.82\text{ eV}$)^[28].当温度升高至60°C,该化合物可分解为红棕色的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ($E_g=1.58\text{ eV}$),并且在此状态下的光伏电池获得了1.2%的光电转换效率.虽然效率较低,且这种基于受热分解的化学相变方式循环稳定性较差,但是这为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 应用于智能光伏玻璃提供了启发.之后,美国NERL机构Neale课题组^[29]利用类似原理,将结合甲胺分子的甲胺铅碘化合物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{NH}_2$)置于含一定浓度甲胺气体的密闭氩气气氛内,成功观察到其在光照下升温过程中可以稳定结晶呈棕红色吸光状态,光照消失降温后迅速响应变回透明态;并且,吸光状态下光电转换效率高达11%.不过,这种通过添加气体分子参与化

学相变实现热致变色效应的方法需整个体系封装严密以保证反应物不能逃逸,否则就会破坏反应平衡,无法实现可逆反应,因此器件对封装要求高,循环稳定性也较差,这对在智能光伏玻璃中的应用提出了很多限制条件.

2 全无机钙钛矿

2.1 全无机钙钛矿材料的晶相转变

相比于有机-无机混合钙钛矿材料,全无机钙钛矿材料(如 CsPbX_3 等)不仅具有较高的光电转换效率,而且存在着丰富的相变行为,因此全无机钙钛矿材料在智能光伏玻璃领域具有巨大的应用潜力.

在全无机钙钛矿材料中,铯铅碘(CsPbI_3)钙钛矿的相变具有代表性.通常,常温下制备的铯铅碘呈浅黄色透明态,是非钙钛矿 δ 相正交晶型($E_g=2.82\text{ eV}$),也称为黄色相、低温相.经320°C左右高温处理后, δ 相可转变为具有光伏效应的钙钛矿相(图2路径①),黑色不透明,也称为黑色相、高温相($E_g=1.68\sim 1.73\text{ eV}$),包括立方晶型 α 相、四方晶型 β 相和正交晶型 γ 相.四种晶相在一定条件下可以实现相互转化.如图2路径②所示,高温处理后的 α 相并不稳定,随着温度下降,开始逐渐转变为 β 相、 γ 相,最终转变为低温相 δ 相^[32];而对于高温处理后快速降温得到的亚稳态的 β 相、 γ 相,可以如图2路径③通过再加热的方式经 δ 相重新转变为 α 相^[33-35].与

图2 (网络版彩色)CsPbI₃四种晶相的晶体结构及其相变行为
Figure 2 (Color online) Crystal structures of the four phases of CsPbI₃ and their phase transition behaviors

有机-无机混合钙钛矿不同的是, 这些不同相之间的转变是固-固相变, 无化学反应过程参与^[36]。

一方面, 由于全无机钙钛矿相在常温下不稳定, 改善常温下钙钛矿相吸光层的稳定性用于制备稳定高效光伏电池是当前一个重要的研究方向。另一方面, 利用无机钙钛矿材料丰富、可控的相变现象, 也可以满足智能材料领域特别是智能光伏玻璃的诸多要求: (1) 在外界环境温度的影响下, 材料可以自动感应调节透光度; (2) 不同状态具有高色彩对比度和透光度差异; (3) 材料热致变色往复循环高稳定性。因此, 对于全无机钙钛矿材料来说, 不仅仅是一味追求其常温下的晶相稳定, 反之, 可以探索一些温度响应的相变方法, 实现其独特的应用。但是, 钙钛矿相与非钙钛矿相的转变也存在诸多待解决的问题, 主要的挑战是相变温度过高, 不符合实际环境温度下实现热致变色。

2.2 基于全无机钙钛矿材料的智能光伏玻璃

针对铯铅碘钙钛矿相变温度过高的问题, 加州大学伯克利分校的杨培东课题组^[22]于2018年提出一种解决方案: 制备 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 混合卤素型全无机钙钛矿材料, 如图3(a)①号曲线所示, 通过调节Br所占比例, 实现了非钙钛矿相至钙钛矿相的相变温度从 320°C 下降至 105°C 。此外, 对于 CsPbI_3 材料, 相变前后分别是浅黄色与棕黑色。由于Br所占比例的提高改变了带隙, 相变前后的色彩也随之改变, 如图3(b)所示, 左侧薄膜为非钙钛矿相 CsPbIBr_2 薄膜, 右侧薄膜为钙钛矿相 CsPbIBr_2 薄膜。 CsPbIBr_2 薄膜在热致变色前后的色彩相比于 CsPbI_3 更适合智能光伏玻璃应用。Br的引入虽然有效

降低了相变温度, 改变了相变前后薄膜颜色, 但光电转换效率也随之降低, 这主要是由于带隙变宽导致吸收光谱范围变小。从图3(a)②号曲线可以看到, 随着Br所占比例从1/3提高至2/3, 光电转换效率从7%降至5%左右。

对于全无机钙钛矿材料, 钙钛矿相与非钙钛矿相的能量如图4(a)所示。由于非钙钛矿相的能量低于钙钛矿相, 因此室温时稳定的相是非钙钛矿相。但由于两个相之间存在能量势垒, 因此当钙钛矿相薄膜置于室温环境中, 需环境中水分子等外界因素在界面处与钙钛矿相发生相互作用, 如图4(b), (c)所示, 致使晶格内部引入更多空位, 相变成核的自由能势垒降低, 导致具有光伏效应的钙钛矿相可在较短时间内转变为透光的非钙钛矿相(根据环境湿度不同, 转变所需时间不同)。随温度、湿度的变化, CsPbIBr_2 材料在非钙钛矿相与钙钛矿相之间可循环数百次。目前, 基于全无机钙钛矿材料的智能光伏玻璃所面临的重要问题是在保证低相变温度的同时如何实现更高的光电转换效率输出。

除了 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 全无机钙钛矿, 无机双钙钛矿结构中也观察到了热致变色效应。双钙钛矿结构实际是冰晶石或钾冰晶石结构, 虽然光电性能较差, 但因不含铅, 是实现钙钛矿材料无铅无毒化的重要策略之一^[37,38]。林雪平大学(Linköping University)高峰课题组^[26]在研究合成双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的过程中发现, $\text{Ag}-\text{Bi}$ 与 $\text{Bi}-\text{Br}$ 键长随温度变化可伸缩, 导致 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 发生明显的热致变色现象。在温度从室温升高至 200°C 左右后, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜颜色从浅黄色变至棕红色, 随着温度降落回室温后, 薄膜颜色可退回浅黄色。

图3 (网络版彩色) 基于 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 的智能光伏玻璃^[19]。(a) $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相变温度及光电转换效率随成分变化; (b) CsPbIBr_2 钙钛矿薄膜钙钛矿相(右)和非钙钛矿相(左)实物图

Figure 3 (Color online) The smart photovoltaic windows based on $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ^[19]. (a) The phase transition temperature and photoelectric conversion efficiency as a function of composition of $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$; (b) the photograph of the perovskite (right) and non-perovskite (left) phase of CsPbIBr_2 thin films

图4 (网络版彩色)CsPbI_{3-x}Br_x相变机制^[19]。(a) 钙钛矿相与非钙钛矿相相对能量示意图; (b), (c) 两相界面暴露于水汽下的分子动力学模拟结构示意图

Figure 4 (Color online) Mechanism of the CsPbI_{3-x}Br_x phase transition^[19]. (a) Schematic of relative energies of the perovskite and non-perovskite phases; (b), (c) structure schematics of the molecular dynamics simulation of the interface between the two phases when exposed to the water

虽然基于无机双钙钛矿材料的光电转换效率还有待进一步提升,但其独特的热致变色机理对继续探索新的材料成分组合,以适应智能光伏玻璃的各项要求,实现未来智能光伏玻璃的发展至关重要。

3 透明电荷传输层及透明电极的选择

对于智能光伏玻璃应用来说,除了研究开发稳定高效的变色光伏材料外,光伏电池结构中的其他组成部分,如电子传输层、空穴传输层、电极层等材料的选择与研发也是至关重要的一部分。除了要求其具有良好的导电性能和完美的能级匹配,还要求其在光学方面尽可能透光,减少光能在这些层的损耗;还要求热稳定性高,保护光活性层以延长智能光伏玻璃的使用寿命。

通常所选择的电子传输层是透光性良好的金属氧化物,如TiO₂、SnO₂、ZnO、WO₃等^[39-42]。空穴传输层的选材,可根据光伏电池结构等需求,选择无机材料NiO_x、CuSCN等^[43-46]。在选择透明对电极层材料时,

则要兼顾良好的导电性和稳定的化学性质,同时尽可能满足成本低廉、制备简单等条件,例如金属(Ag纳米线、超薄薄膜、纳米筛等结构)、金属氧化物、导电聚合物以及碳纳米管或石墨烯等^[47-51]。除此之外,诸多研究工作针对高透过率、高稳定性这些要求对电极层提出了许多结构改进。例如,北京大学肖立新课题组^[52]在金属电极的基础上提出MoO₃/Ag/WO₃的电极结构,保证了400~800 nm可见光光谱波段内的高透明度。对于传统的金属氧化物材料,也可以通过在界面增加无机缓冲层,如MoO_x、Al-ZnO等用来保护其结构完整性和稳定性^[53,54]。

4 钙钛矿智能光伏玻璃未来的展望

智能光伏玻璃在未来的绿色建筑、节能产能应用中必然处于一个举足轻重的地位。因此,筛选出具有热致变色现象和高光电转换效率的钙钛矿材料,同时设计和制造出完美符合艺术、建筑双重标准的器件,是未来一个重要的研究趋势。例如,通过引入光子晶体结构电子传输层调节光伏电池颜色已经取得了成功^[55],将半透明钙钛矿光伏电池与多色可变的介质反光镜结合,也可以使外观变换多彩^[56]。因此,在设计基于钙钛矿材料的智能光伏玻璃时,可以考虑从以下几点设计思路出发: (1) 有机光伏材料可以通过调节分子结构改变吸收光谱^[57],钙钛矿吸光层亦可通过调节其尺寸结构、掺杂成分,与其他光伏材料相结合等方式改变其吸收光谱,实现仅对太阳光谱中引起热效应的红外光和对人体伤害较大的紫外光进行选择吸收等; (2) 将人工或其他因素调控与温度调控相结合实现双响应或多响应; (3) 制造柔性智能光伏玻璃满足其在更多应用场景需求。这些出发点均是未来设计基于钙钛矿的光伏材料智能玻璃的发展可能。钙钛矿材料结构和种类的多样性提供了其在智能材料应用领域丰富的研究方向和巨大的研究潜力。

参考文献

- 1 Feng W, Zou L, Gao G, et al. Gasochromic smart window: Optical and thermal properties, energy simulation and feasibility analysis. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 144: 316–323
- 2 Rauh R D. Electrochromic windows: An overview. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 3165–3176
- 3 Kiruthika S, Kulkarni G U. Energy efficient hydrogel based smart windows with low cost transparent conducting electrodes. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 163: 231–236
- 4 Chen F, Ren Y, Guo J, et al. Thermo- and electro-dual responsive poly(ionic liquid) electrolyte based smart windows. *Chem Commun*, 2017, 53: 1595–1598
- 5 Yoshimura K. Metal hydrides for smart-window applications. In: Mortimer R J, Rosseinsky D R, Monk P M S, eds. *Electrochromic Materials and*

- Devices. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. 241–248
- 6 Budai J D, Hong J, Manley M E, et al. Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy. *Nature*, 2014, 515: 535–539
 - 7 Li X H, Liu C, Feng S P, et al. Broadband light management with thermochromic hydrogel microparticles for smart windows. *Joule*, 2019, 3: 290–302
 - 8 Ke Y, Zhou C, Zhou Y, et al. Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800113
 - 9 La T G, Li X, Kumar A, et al. Highly flexible, multipixelated thermosensitive smart windows made of tough hydrogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 33100–33106
 - 10 Zhu J, Huang A, Ma H, et al. Composite film of vanadium dioxide nanoparticles and ionic liquid-nickel-chlorine complexes with excellent visible thermochromic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29742–29748
 - 11 Mulder D J, Schenning A P H J, Bastiaansen C W M. Chiral-nematic liquid crystals as one dimensional photonic materials in optical sensors. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 6695–6705
 - 12 Wang S, Xu Z, Wang T, et al. Warm/cool-tone switchable thermochromic material for smart windows by orthogonally integrating properties of pillar[6]arene and ferrocene. *Nat Commun*, 2018, 9: 1737
 - 13 Hu Z, Wang J, Wang Z, et al. Semitransparent ternary nonfullerene polymer solar cells exhibiting 9.40% efficiency and 24.6% average visible transmittance. *Nano Energy*, 2019, 55: 424–432
 - 14 Xia R, Brabec C J, Yip H L, et al. High-throughput optical screening for efficient semitransparent organic solar cells. *Joule*, 2019, 3: 2241–2254
 - 15 Lee K, Kim N, Kim K, et al. Neutral-colored transparent crystalline silicon photovoltaics. *Joule*, 2020, 4: 235–246
 - 16 Ren Y, Cao Y, Zhang D, et al. A blue photosensitizer realizing efficient and stable green solar cells via color tuning by the electrolyte. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000193
 - 17 Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, et al. Neutral color semitransparent microstructured perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, 8: 591–598
 - 18 Ahn K S, Yoo S J, Kang M S, et al. Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window. *J Power Sources*, 2007, 168: 533–536
 - 19 Davy N C, Sezen-Edmonds M, Gao J, et al. Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum. *Nat Energy*, 2017, 2: 17104
 - 20 Guo F, Chen S, Chen Z, et al. Printed smart photovoltaic window integrated with an energy-saving thermochromic layer. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 1524–1529
 - 21 Xia Y, Liang X, Jiang Y, et al. High-efficiency and reliable smart photovoltaic windows enabled by multiresponsive liquid crystal composite films and semi-transparent perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900720
 - 22 Lin J, Lai M, Dou L, et al. Thermochromic halide perovskite solar cells. *Nat Mater*, 2018, 17: 261–267
 - 23 Zhang Y, Tso C Y, Iñigo J S, et al. Perovskite thermochromic smart window: Advanced optical properties and low transition temperature. *Appl Energy*, 2019, 254: 113690
 - 24 Li J, Liu X, Cui P, et al. Lead-free thermochromic perovskites with tunable transition temperatures for smart window applications. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1257–1262
 - 25 Sun B, Liu X F, Li X Y, et al. Reversible thermochromism and strong ferromagnetism in two-dimensional hybrid perovskites. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 203–208
 - 26 De Bastiani M, Saidaminov M I, Dursun I, et al. Thermochromic perovskite inks for reversible smart window applications. *Chem Mater*, 2017, 29: 3367–3370
 - 27 Ning W, Zhao X G, Klarbring J, et al. Thermochromic lead-free halide double perovskites. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807375
 - 28 Halder A, Choudhury D, Ghosh S, et al. Exploring thermochromic behavior of hydrated hybrid perovskites in solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3180–3184
 - 29 Wheeler L M, Moore D T, Ihly R, et al. Switchable photovoltaic windows enabled by reversible photothermal complex dissociation from methylammonium lead iodide. *Nat Commun*, 2017, 8: 1722
 - 30 Green M A, Dunlop E D, Levi D H, et al. Solar cell efficiency tables (version 54). *Prog Photovolt Res Appl*, 2019, 27: 565–575
 - 31 Zhang L, Hörantner M T, Zhang W, et al. Near-neutral-colored semitransparent perovskite films using a combination of colloidal self-assembly and plasma etching. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 160: 193–202
 - 32 Marronnier A, Roma G, Boyer-Richard S, et al. Anharmonicity and disorder in the black phases of cesium lead iodide used for stable inorganic perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2018, 12: 3477–3486
 - 33 Dastidar S, Hawley C J, Dillon A D, et al. Quantitative phase-change thermodynamics and metastability of perovskite-phase cesium lead iodide. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 1278–1282
 - 34 Frolova L A, Anokhin D V, Piryazev A A, et al. Highly efficient all-inorganic planar heterojunction perovskite solar cells produced by thermal

- coevaporation of CsI and PbI₂. *J Phys Chem Lett*, 2016, 8: 67–72
- 35 Burwig T, Fränzel W, Pistor P. Crystal phases and thermal stability of co-evaporated CsPbX₃ (X = I, Br) thin films. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 4808–4813
- 36 Steele J A, Jin H, Dovgaliuk I, et al. Thermal unequilibrium of strained black CsPbI₃ thin films. *Science*, 2019, 365: 679–684
- 37 Zhao X G, Yang J H, Fu Y, et al. Design of lead-free inorganic halide perovskites for solar cells via cation-transmutation. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2630–2638
- 38 Zhao X G, Yang D, Ren J C, et al. Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications. *Joule*, 2018, 2: 1662–1673
- 39 Gheno A, Thu Pham T T, Di Bin C, et al. Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 161: 347–354
- 40 Zhu Z, Bai Y, Liu X, et al. Enhanced efficiency and stability of inverted perovskite solar cells using highly crystalline SnO₂ nanocrystals as the robust electron-transporting layer. *Adv Mater*, 2016, 28: 6478–6484
- 41 Son D Y, Im J H, Kim H S, et al. 11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: An effective charge collection system. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 16567–16573
- 42 Zhao Y, Zhu K. Charge transport and recombination in perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ sensitized TiO₂ solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2880–2884
- 43 Ke W, Zhao D, Xiao C, et al. Cooperative tin oxide fullerene electron selective layers for high-performance planar perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14276–14283
- 44 Bakr Z H, Wali Q, Fakhruddin A, et al. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2017, 34: 271–305
- 45 Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, et al. Nickel oxide electrode interlayer in CH₃NH₃PbI₃ perovskite/PCBM planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 4107–4113
- 46 Lee H J, Cho S P, Na S, et al. Thin metal top electrode and interface engineering for efficient and air-stable semitransparent perovskite solar cells. *J Alloys Compd*, 2019, 797: 65–73
- 47 Xue Q, Bai Y, Liu M, et al. Dual interfacial modifications enable high performance semitransparent perovskite solar cells with large open circuit voltage and fill factor. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602333
- 48 Li F R, Xu Y, Chen W, et al. Nanotube enhanced carbon grids as top electrodes for fully printable mesoscopic semitransparent perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 10374–10379
- 49 Chang C Y, Lee K T, Huang W K, et al. High-performance, air-stable, low-temperature processed semitransparent perovskite solar cells enabled by atomic layer deposition. *Chem Mater*, 2015, 27: 5122–5130
- 50 Kranz L, Abate A, Feurer T, et al. High-efficiency polycrystalline thin film tandem solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2676–2681
- 51 Jiang Y, Luo B, Jiang F, et al. Efficient colorful perovskite solar cells using a top polymer electrode simultaneously as spectrally selective antireflection coating. *Nano Lett*, 2016, 16: 7829–7835
- 52 Xie X, Wu C, Sun S, et al. Semitransparent perovskite solar cells with dielectric/metal/dielectric top electrodes. *Energy Technol*, 2020, 8: 1900868
- 53 Bush K A, Bailie C D, Chen Y, et al. Thermal and environmental stability of semi-transparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ITO electrode. *Adv Mater*, 2016, 28: 3937–3943
- 54 Fu F, Feurer T, Weiss T P, et al. High-efficiency inverted semi-transparent planar perovskite solar cells in substrate configuration. *Nat Energy*, 2016, 2: 16190
- 55 Wang W, He Y, Qi L. High-efficiency colorful perovskite solar cells using TiO₂ nanobowl arrays as a structured electron transport layer. *Sci China Mater*, 2019, 63: 35–46
- 56 Quiroz C O R, Bronnbauer C, Levchuk I, et al. Coloring semitransparent perovskite solar cells via dielectric mirrors. *ACS Nano*, 2016, 10: 5104–5112
- 57 Forberich K, Guo F, Bronnbauer C, et al. Efficiency limits and color of semitransparent organic solar cells for application in building-integrated photovoltaics. *Energy Technol*, 2015, 3: 1051–1058

Summary for “钙钛矿相变材料的智能光伏玻璃应用”

Perovskite phase change materials targeting smart photovoltaic window applications

Xiaolin Liu, Liang Wu & Jia Lin^{*}

College of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China

^{*} Corresponding author, E-mail: jlin@shiep.edu.cn

Smart photovoltaic windows, which combine the advantages of smart windows and semi-transparent photovoltaic solar cells, play an indispensable role in buildings, automobiles, airplanes and so on. They can potentially significantly reduce energy consumption caused by lighting, heating, and air conditioning systems and generate electricity. Previous studies of smart windows have mainly focused on the electro-, thermo-, and other-chromic materials. Recently, semi-transparent solar cells have captured widespread attention because of their promising applications in windows and roofs of buildings. Smart photovoltaic windows can provide both the electrical power output and energy saving by combining the smart chromogenic materials and the semi-transparent solar cells. Generally, smart photovoltaic windows can be categorized into two types: One type is the assembly of solar cells and chromogenic layer (modular smart photovoltaic windows), and the other type is smart photovoltaic solar cells containing stimuli-responsive absorption component (all-in-one smart photovoltaic windows). In the first part of this review, we outlined the categories of smart photovoltaic windows, and then we discussed the advantages and disadvantages of different types of smart photovoltaic windows.

Compared to electrochromic materials, thermochromic materials can modulate the light transmission adaptively in response to the dynamic environmental temperature, and this is “real smart”. As a result, thermochromic materials have undergone rapid development in the last years, including vanadium dioxide, liquid crystals, ionic liquids and perovskites. Among various thermochromic materials, perovskite materials have attracted increasing scientific interest due to their fast stimulus response, stable and reversible switching cycles, and high photovoltaic efficiency which is suitable for all-in-one smart photovoltaic windows. And compared to liquid materials such as liquid crystals and ionic liquids, no special encapsulation is required for the solid-state perovskite materials.

The thermochromic behaviors of halide perovskites are based on their unusual crystallization behaviors or some special reversible reactions. In this review, we systematically discussed the smart photovoltaic windows based on thermochromic perovskite materials. We mainly summarized the rich phase change behaviors and different thermochromic mechanisms of different types of halide perovskite materials, including organic-inorganic hybrid perovskites and all-inorganic perovskites.

For organic-inorganic hybrid perovskites, an ideal way to achieve thermochromism is by using reversible photothermal complex to realize switching from visibly transparent state to photovoltaic, colored state, and then returning to visibly transparent state. However, to realize this thermochromic cycle, we need to seal the perovskite materials in a closed atmosphere for achieving reversible reaction, which is difficult in device fabrication. Accordingly, the organic-inorganic hybrid perovskites are not quite suitable for smart photovoltaic window applications.

For all-inorganic perovskites, the two switchable characteristic states with distinct visible transparencies and photovoltaic efficiencies could be realized due to their rich phase change behaviors, making them promising candidates for smart photovoltaic windows. In this review, we discussed in detail the mechanisms of thermochromism in all-inorganic perovskites, and introduced several examples of thermochromic all-inorganic perovskite materials.

Furthermore, we discussed other semi-transparent functional layers required for the assembly of smart photovoltaic windows. We also pointed out some challenges and perspectives on future development of smart photovoltaic windows based on halide perovskite materials. This review aims to shed light on the design and application of thermochromic perovskite materials in smart window technologies, and inspire further innovative applications.

smart photovoltaic windows, organic-inorganic hybrid perovskite, all-inorganic perovskite, thermochromic, semi-transparent photovoltaic windows

doi: [10.1360/TB-2020-0332](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0332)