

• 综述 •

聚合物基日间辐射冷却材料的设计及应用

高璐¹, 鲍艳^{1*}, 张文博^{2*}, 马建中¹

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院(柔性电子学院), 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 西安 710021)

摘要: 面对能源危机及全球变暖的挑战, 开发无额外能源输入或设备辅助的冷却技术具有重要现实意义。日间辐射冷却(daytime radiative cooling, DRC)已被证实是一种有效的应对策略, 其实现取决于材料对太阳光谱的高反射和在大气窗口内的高发射。聚合物官能团丰富, 具有在大气窗口内高发射的潜力, 且制备工艺多样, 有望实现不同应用场景的规模化生产, 因此聚合物基日间辐射冷却材料(polymer-based DRC, P-DRC)备受关注。本文首先介绍了 DRC 材料的设计原则: 依据吸收光谱图选择对太阳光谱高反射和在大气窗口内高发射的材料, 并通过设计材料结构实现辐射冷却效果, 另外减少非辐射传热有助于增强辐射冷却效果。其次, 从结构设计角度, 重点讨论了聚合物/金属膜层叠结构、聚合物仿生结构、聚合物/微纳粒子随机分布结构及聚合物多孔结构与 P-DRC 性能间的作用关系及其优缺点。最后, 综述了 P-DRC 在建筑降温和个人热管理等领域的应用现状, 并展望了其未来发展方向。

关键词: 聚合物; 日间辐射冷却; 结构设计; 建筑降温; 个人热管理

Design and Applications of Polymer-based Daytime Radiative Cooling Materials

GAO Lu¹, BAO Yan^{1*}, ZHANG Wen-bo^{2*}, MA Jian-zhong¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering (College of Flexible Electronics), Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In face of the energy crisis and global warming challenges, the development of cooling technologies without additional energy input or equipment assistance is of great practical importance. Daytime radiative cooling (DRC) has been proven to be an effective coping strategy, which depends on materials with a high reflection in the solar spectrum and high emission in the atmospheric window. Owing to the wealthy functional groups, high emission in the atmospheric window of polymers can be achieved. Various preparation techniques of polymers make the large-scale production of different application scenarios more potential. Therefore, polymer-based daytime radiative cooling materials (P-DRC) are gaining more and more attention. This review firstly introduces the design principles of DRC materials including selecting materials with high reflection in the solar spectrum or high emission in the atmospheric window according to the absorption spectrogram, designing the material structure, and reducing non-radiative heat transfer to achieve the

收稿: 2022-12-26; 修回: 2023-02-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22078188), 咸阳市秦创原科技创新专项项目(2021ZDZX-GY-0007)

作者简介: 高璐(1995-), 女, 博士研究生, 主要从事个人热管理材料的制备及性能研究

* 通讯联系人: 鲍艳(1981-), 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能型复合材料、水性高分子的合成。E-mail: baoyan@sust.edu.cn; 张文博(1988-), 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为功能型复合材料、生物质基传感器等。E-mail: zhangwenbo@sust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.005

radiative cooling effect. From the perspective of structural design, the effects of the polymer/metal film laminated structure, polymer bionic structure, polymer/micro-nano-particle distribution structure, and porous polymer structure on P-DRC performance are discussed and emphasized in their advantages and disadvantages. Finally, the current status of P-DRC materials in building cooling and personal thermal management are reviewed, and their future development directions are foreseen.

Keywords: Polymers; Daytime radiative cooling; Structure design; Building cooling; Personal thermal management

全球变暖加剧了气候系统不稳定,并致使全世界极端天气频发,其已成为制约人类社会发展的重大问题。全球变暖持续加剧也使制冷需求不断上升,但制冷设备大部分以电为动力,且其所排放的氢氟碳化物、CO₂ 和黑碳均是全球变暖的推手。因此,开发无额外能源输入、无温室气体排放的新型冷却技术成为当下的迫切需要。

辐射冷却是将地面热量通过具有红外高透能力的大气窗口(8~13 μm)消散至外层空间^[1,2],从而实现自主降温。这种无额外能源输入就能实现物体自发降温的方法在降低能耗、改造制冷系统等方面具有重要作用^[3]。以 Web of Science (WOS)数据库作为数据源,截止 2022 年 10 月 21 日,以 radiati* cool* 作为主题检索每年发文量,结果如图 1(a)所示。在 2005 年以前,每年发文量低于 10 篇,后续逐年快速增长,表明辐射冷却技术成为热点研究课题。早期研究的主要对象为在整个辐射光谱范围内都表现出高发射能力的近黑辐射材料和仅在大气窗口有较强发射的选择性辐射材料^[4],两者对于日间的太阳光范围(0.25~2.5 μm)没有较高的反射率,产生的辐射吸收无法匹配所需的冷却功率,故仅适用夜间辐射冷却。随着纳米光子表面的出现,越来越多的研究者将目光转至日间辐射冷却(daytime radiative cooling,

DRC)材料的开发,可分为宽谱和光谱选择性 DRC 材料^[5,6]。从图 1(b)可以看出,宽谱 DRC(绿线)和光谱选择性 DRC 材料(粉线)均在太阳光谱范围内具有高反射特性(Emittance=1-reflectance-transmittance=0),而相较于前者,后者仅在 8~13 μm 处具有高发射特性(Emittance=1),减少了一些非大气窗口(如 5.5~8 μm,13.5~17 μm 等)的热辐射对材料的影响,实现高效辐射冷却性能。随着 DRC 研究的逐渐深入,人们发现借助材料特性和结构设计也可有效获得辐射冷却性能,如聚合物中丰富的官能团保证了其在大气窗口处有良好的发射能力,多样化的制备工艺也使其在太阳光范围内的高反射成为可能;且其应用范围广,具有规模化生产潜力,这些都使得聚合物基 DRC 材料(P-DRC)备受关注。

基于此,本文聚焦 P-DRC 材料的研究。首先,详细介绍了 DRC 材料的设计原则,涉及材料选择和结构设计。继而总结了 P-DRC 材料的结构设计,包括聚合物/金属膜层叠结构、聚合物仿生结构、聚合物/微纳粒子随机分布结构及聚合物多孔结构,并评价了其辐射冷却性能的关系和优缺点。最后,介绍了 P-DRC 材料在建筑降温和个人热管理材料中的应用进展,并展望其未来发展方向。

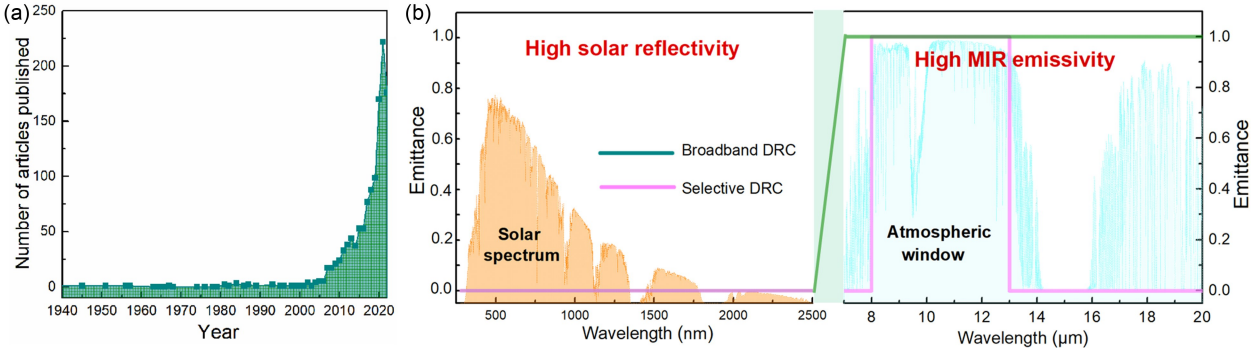


图 1 WOS 数据库中每年以辐射冷却为词根的文章发表数目(检索时间:2022 年 10 月 21 日)(a)和日间辐射冷却材料的光谱特性(b)

Figure 1 Number of articles published per year in the WOS database with radiative cooling as the root word (retrieved: 21 October, 2022) (a) and DRC spectral properties (b)

1 日间辐射冷却的基本原理

辐射冷却技术研究从 20 世纪中期就已经开始,包括基本原理、设计策略^[1~4,7,8]及不同大气条件^[9]、太阳辐射、强迫对流等对辐射冷却性能的影响^[10]。图 2(a)为宇宙空间与地面物体的辐射热交换示意图,可以看出太阳辐射能量经大气层反射和吸收到达地面物体的同时,物体也在向宇宙空间和大气中辐射热量^[11],且大气中的水蒸气、CO₂、臭氧等多种气体强烈吸收地面的长波热辐射,阻止热量直接释放至宇宙空间^[12,13]。因此,DRC 材料可以看作是物体固有辐射、物体对大气辐射的吸收、物体对太阳辐射吸收及非辐射热传递的集合体,如图 2(b)所示,其物体净辐射冷却功率(P_{radnet})可表示为:

$$P_{\text{radnet}} = P_{\text{rad}} - P_{\text{atm}} - P_{\text{solar}} - P_{\text{non-radiative}} \quad (1)$$

其中, P_{rad} 是物体辐射功率; P_{atm} 是物体吸收的大气辐射功率; P_{solar} 是物体吸收的太阳辐射功率; $P_{\text{non-radiative}}$ 是物体的非辐射热传递功率(涉及对流和传导)。在不考虑非辐射热的影响下,物体对外辐射功率 P_{rad} 越大,物体吸收大气的辐射功率 P_{atm} 和太阳辐射功率 P_{solar} 越小,冷却功率越大。因此可从以下三方面增大 P_{radnet} :(1)物体具备向太空高发射且不易被大气吸收的能力。通过对大气光谱透过率的分析发现大气层对于一些特定波段是基本不吸收的,如波长为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、 $4.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 及 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 处^[1~3,12,14],辐射可直接传递至太空,故物体在该波段具备高发射特性有助于增大 P_{radnet} 。(2)物体需要对太阳光谱有极高的反射能力,以减少太阳辐射的吸收^[15]。(3)降低物体表面发生的热对流和热传导。如果物体温度高于环境温度(即 $T > T_{\text{amb}}$),这种非辐射传热则为负值,表明整体冷却功率的增大。反之,非辐射传热为正值(即 $T < T_{\text{amb}}$),材料吸收热量而导致冷却功率减小。总之,无论是宽谱 DRC 材料还是光谱选择性 DRC 材料,确保材料对太阳光谱高反射和在大气窗口内高发射是极为必要的(图 1b)。

2 日间辐射冷却的设计原则

2.1 在大气窗口内获得高发射特性的原则

基尔霍夫热辐射定律表明处于热平衡状态的材料吸收率等于其发射率,受材料结构和成分影响。因此,现有研究者主要通过以下两策略在大

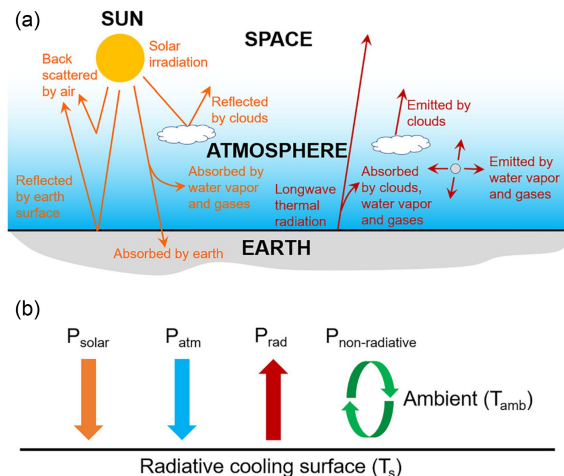


图 2 DRC 的基本原理^[11]:(a)宇宙空间与地面物体的辐射热交换示意图;(b)辐射冷却表面的传热过程(2019 AIP Publishing LLC 版权许可)

Figure 2 DRC fundamentals: (a) diagram of radiative heat exchange between cosmic space and terrestrial objects; (b) heat transfer process on the radiative cooling surface (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright 2019 AIP Publishing LLC)

气窗口获得高发射特性,一是基于多重散射效应设计表面结构来提高发射率,二是依据材料本征特性筛选其是否具有高发射率。对于前者而言,热辐射本质上是红外电磁波,其与材料表面形貌相互作用时,所携带的部分能量可被材料吸收而提高吸收率。如 Deng 等^[16]对 *Rapala dioetas* 蝴蝶后翅的香斑区进行光学模拟,发现除香斑区自身红外吸收外,其分层微结构通过增加的内表面积和多重散射效应进一步增加了中红外吸收率,可有效防止翅膀过热。Wang 等^[17]制备了一种无序的皱纹微结构以增强辐射冷却薄膜的红外发射率,结果表明该薄膜平均发射率达到 99.58%,与平面、金字塔和蛾眼微结构相比,分别提高了 19%、22.16% 和 8.41%。目前,基于该策略设计 DRC 材料的研究尚不多见。

对于材料本征特性主要参考其红外吸收光谱图,在大气窗口所发生的红外辐射实际源于材料分子结构中的化学键和官能团所产生的振动频率。不同的振动频率体现为对红外光谱吸收能力的不同,故借此可选择具有高发射率特性的材料^[18,19]。图 3(a)是红外光谱图中官能团振动区域的划分,可以看出指纹区($1500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 或 $6.7 \sim 16.7 \mu\text{m}$)恰巧与大气窗口相匹配,因此在指纹区具有强吸收官能团的聚合物有望应用于辐射

冷却材料^[20]。聚合物具有丰富的官能团,大量的红外吸收峰表现出宽波段的辐射特性,是实现辐射冷却效果的有力候选者。如图 3(b)所示,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中 C—H、C=O 和 C—O 基团以及聚偏氟乙烯(PVDF)中 C—H 和 C—F 基团均在指纹区出峰,致使其在大气窗口具有较高的发射率^[21,22]。类似地,聚乳酸(PLA)^[23,24]、聚二甲硅氧烷(PDMS)^[25]和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)^[26]也被发现具有良好的红外发射特性,但指纹区存在强吸收的聚合物不一定是理想的辐射制冷材料,还要考虑对非大气窗口波段的吸收程

度,如含有在 UV-Vis 范围内产生强吸收的 C=S、N=N 及 C=C 基团的聚合物会影响辐射冷却效果^[27]。除聚合物外,一些无机化合物因内部声子极化共振的强吸收而在大气窗口内具有高发射率,如 SiO₂ (在 9.2 μm 处)^[28,29]、Si₃N₄ (在 11.5 μm 处)^[30,31]、Al₂O₃ (在 11.5 μm 处)^[32,33]、SiC (约 10~13 μm)^[34,35] 等。此外,一些无机盐中阴离子基团的晶格振动也使其在大气窗口内具有高发射率,如磷酸盐中磷酸根基团 (HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻ 或 PO₄³⁻) 在 1000~1100 cm⁻¹ 处存在着强烈的吸收(图 4a)^[36,37]。

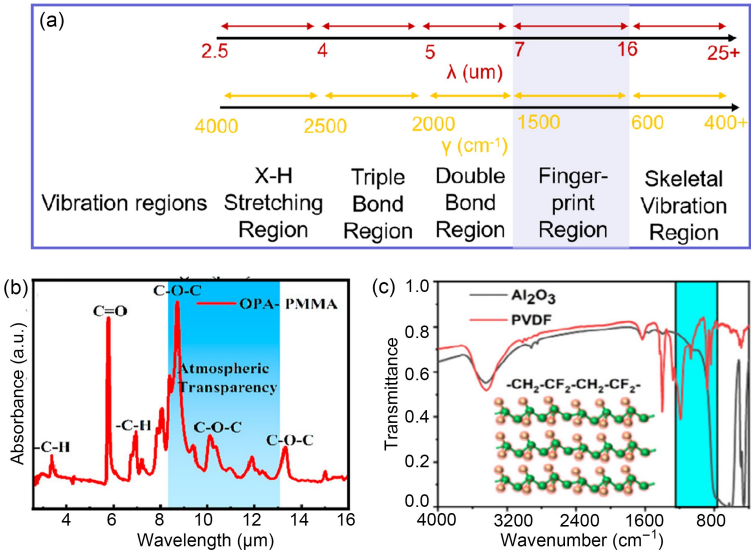


图 3 (a)红外光谱图中官能团振动区域,(b)PMMA^[21] (2022 American Chemical Society 版权许可)和(c)PVDF^[22] (2021 American Chemical Society 版权许可)的红外吸收谱图

Figure 3 (a) Vibrational regions of functional groups in IR spectra, FTIR absorbance spectra of (b) the PMMA (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2022 American Chemical Society) and (c) PVDF (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2021 American Chemical Society)

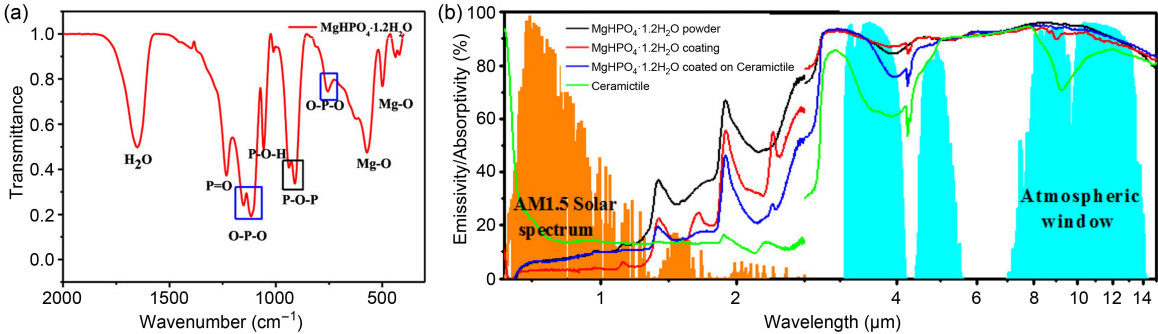


图 4 MgHPO₄·1.2H₂O 的红外吸收谱图(a);MgHPO₄·1.2H₂O 粉末、PVDF/MgHPO₄·1.2H₂O 涂料及涂覆至瓷砖上的发射率谱图(b)^[36] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 FTIR absorption spectrum of MgHPO₄·1.2H₂O (a); Emissivity spectra of the PVDF/MgHPO₄·1.2H₂O coating, coated on the ceramic tile (b) (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2020 American Chemical Society)

总之,聚合物除官能团丰富外,其制备工艺多样,更有望实现规模化生产,故现有研究多以聚合物为基体制备 DRC 材料,而无机化合物和无机盐多作为填料与聚合物复合,协同提高在大气窗口的发射率,如 PVDF/MgHPO₄·1.2H₂O 复合涂层的平均发射率约为 0.93 (图 4b)^[36]。此外,随着研究的日渐深入,有望用于 DRC 的高发射材料也被不断开发。

2.2 在太阳光谱内提升材料高反射率的方法

大量研究表明,材料选择或结构设计是提高材料对太阳光反射能力的有效方法。在材料选择方面,主要为金属 Ag、Al 和折射率较高的无机化合物。前者是由于 Ag 和 Al 的消光系数较大,进入其内部的光振幅会迅速衰减,光反射率较高^[38]。后者是折射率高则反射太阳光的能力强,如 ZnS、ZnSe、TiO₂、ZrO₂ 和 ZnO 等^[5,6,39~41]。SiO₂、Al₂O₃ 及 BaSO₄^[42,43] 的折射率虽然不如前述的无机化合物,但其存在声子极化振动或阴离子的振动吸收,有助于增强材料发射率,也被广泛使用。

除了材料选择,结构设计是提升 DRC 材料对太阳光反射能力的另一手段。对于 P-DRC 材料而言,主要分为层叠、散乱分布、多孔及仿生结构。(1)层叠结构主要是将金属作为太阳光反射基底,聚合物负载于其表面,形成聚合物/金属层叠结构,如图 5(a)所示。(2)散乱分布结构主要是受 Mie 散射的启发,发现空气中微纳粒子可以散射更多太阳光。而上述的无机化合物形貌多为微纳粒子,其若随机分布在聚合物基体中,可通过调控微纳粒子浓度、尺寸分布等使其发生强烈的 Mie

散射,进而获得高太阳光反射率^[44~46] (图 5b)。(3)多孔结构也可归因于 Mie 散射,“微纳粒子”可逆向视为“空气球(气孔)” (图 5c),调控气孔尺寸、孔隙率和厚度等参数来有效反射太阳光^[47~50]。同时,多孔结构中也并非仅限于气孔,进一步增添微纳粒子也有助于反射太阳光。(4)仿生结构主要是利用具有天然辐射冷却能力的生物形态设计反射表面,如蝴蝶翅膀、甲虫、撒哈拉银蚁等^[51~53]。图 5(d)是长角甲虫的外观及其金色前翅表面绒毛的 SEM 照片,可以看出其呈直线生长且排布有序,可在可见近红外波段产生强烈的 Mie 散射,从而具有优异的光反射能力^[52]。目前,大量研究往往是材料选择与结构设计协同作用以提升材料在太阳光谱内高反射率。

2.3 降低非辐射传热的方法

一般采用两种方法降低非辐射传热,一是采用对流罩限制辐射冷却空间与较温暖环境之间的热传递,减少非辐射热量的输入,如使用聚乙烯薄膜^[54]、隔热气凝胶盖等(图 6)^[55];二是采用低热导率的物质或介质封装材料^[56],如聚合物热导率远比金属或无机材料低,用作发射层的同时可减少热对流、热传导形式的热输入^[4,57]。再者,空气具有极低热导率,在聚合物中引入中空结构可有效降低热传导^[58,59],但目前针对设计中空结构的 P-DRC 材料鲜见报道^[60]。

3 聚合物基日间辐射冷却材料的结构

目前,P-DRC 常见的结构可大致分为聚合物/

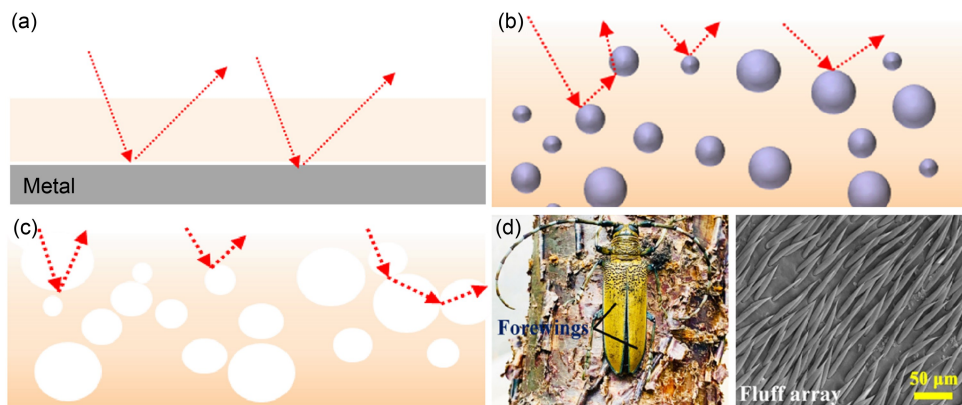


图 5 (a)金属层,(b)散乱分布的微纳粒子及(c)气孔反射太阳光的示意图;(d)长角甲虫外观和绒毛的 SEM 照片^[52] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Schematic diagram of solar reflecting with (a) metal layer, (b) scattered micro-nano particles, and (c) airholes; (d) The appearance of the long-horned beetle and SEM image of its forewings (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2021 American Chemical Society)

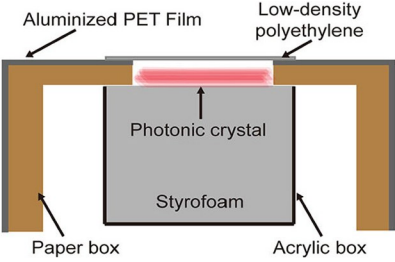


图 6 覆盖聚乙烯膜以减少非热辐射热^[54] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 Covering polyethylene film for reducing non-radiative transfer (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2020 American Chemical Society)

金属膜层叠结构、聚合物仿生结构、聚合物/微纳粒子随机分布结构及聚合物多孔结构。

3.1 聚合物/金属层叠结构

聚合物/金属层叠结构即选择在大气窗口高发射且对太阳光范围高透过的聚合物在金属表面成膜或在其表面沉积金属层。当太阳光入射到 P-DRC 表面时,透过聚合物到达金属层被强反射出去,而聚合物保证了 P-DRC 材料在大气窗口的高发射特性,从而实现辐射冷却,如图 7(a)所示。早

期,Bartoli 等^[61]在 12.5 μm 厚的 Al 衬底上制备 PVDF 薄膜,使 9~13 μm 之外的红外发射率大幅下降,经隔热箱测试可实现约 15 $^{\circ}\text{C}$ 的温降。类似地,Zhao 等^[62]通过将内部呈纳米纤维/微孔结构的膨胀聚四氟乙烯(ePTFE)膜轻压在银层表面(ePAG),当太阳光入射时,一部分被 ePTFE 表面直接反射,另一部分透过 ePTFE 到达 Ag 层被反射;使得太阳光范围内反射率高达 98%;且因 ePTFE 在 8.3 和 8.7 μm 处—CF₂ 拉伸振动,使得 ePAG 在 8~13 μm 处的平均发射率为 0.86(图 7b~7d)。虽然聚合物/金属层叠结构具备优异的光学性能,但由原理可知聚合物的透过率与厚度对于辐射冷却性能至关重要,如透过率越高越利于金属层反射太阳光,但也会造成厚度减小,影响其中红外(MIR)发射率。此外,金属易于氧化,可能引起太阳光吸收,削弱辐射冷却性能^[63],且金属所产生的镜面反射会引起光污染,导致人眼不舒服,甚至使行人和司机视野变得模糊而影响道路安全^[64]。

3.2 聚合物仿生结构

自然界中许多生物的组织或器官具有中红外高发射特性,并进一步演化出特殊微结构来反射太阳光,实现自动降温。这些微结构可分为类周

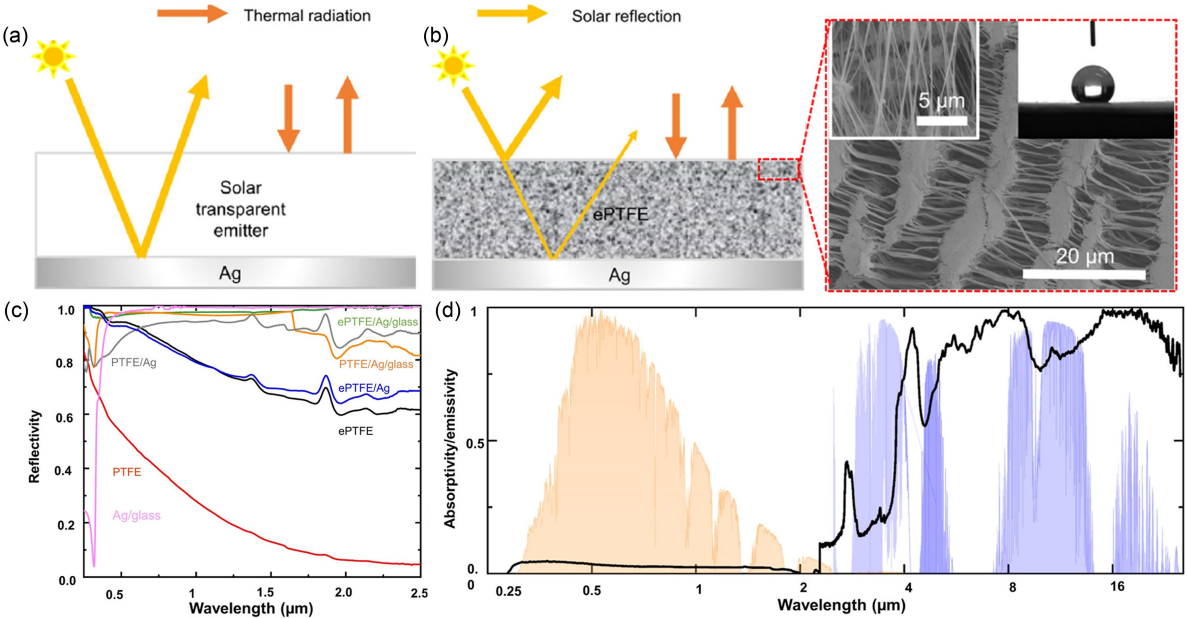


图 7 用于辐射冷却的聚合物/金属层叠结构(a)和 ePAG 的示意图(b)(插图 ePTFE 的 SEM 照片),ePAG 和其他结构在 280 nm~2.5 μm 范围内的太阳反射率(c)及 ePAG 在 280 nm~25 μm 范围内的发射率(d)^[62] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 Schematic drawing of the polymer/metal laminated structure (a) and ePAG (b) for radiative cooling (the inset shows the ePTFE SEM image), solar reflectivity of ePAG and other structures from 280 nm to 2.5 μm (c), and emissivity of ePAG from 280 nm to 25 μm (d) (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright 2020 American Chemical Society)

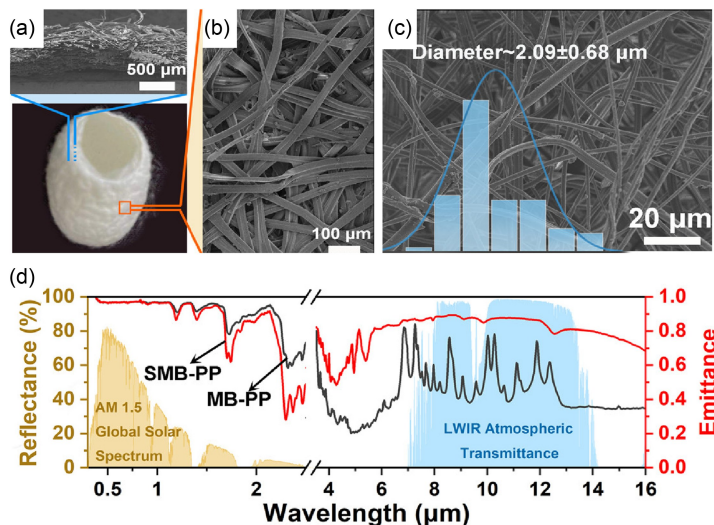


图8 家蚕蚕茧的断面(a)和表面(b)的 SEM 照片, MB-PP 膜的 SEM 照片(插图为 PP 纤维的直径分布图)(c), MB-PP 膜和 SMB-PP 膜在太阳光谱的反射率和在大气窗口的发射率(d)^[67] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 SEM images of section (a) and surface (b) of silkworm cocoon, SEM image of MB-PP film (the diameter distributions of PP fibers shown in the inset) (c), the reflectance in the solar spectrum and emittance in the atmospheric window of MB-PP film and SMB-PP film (Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright 2021 American Chemical Society)

期微结构和随机微结构,均是强化多重散射效应以提升对太阳光的反射能力。Tso 等^[65]仿制撒哈拉银蚁毛发微结构,采用微加工技术制备出由 8 μm 厚 PDMS、525 μm 厚 SiO₂ 及 160 nm 厚 Ag 层堆叠的周期三棱柱微结构。由于 Ag 与三棱柱微结构的折射效应、PDMS 与 SiO₂ 的强 MIR 发射率,该辐射冷却材料的太阳光平均反射率为 95%,8~13 μm 内平均发射率为 0.98。而随机微结构以蚕丝结构为主^[66,67],由具有椭圆截面的丝纤维随机堆叠而成,这些丝纤维间空隙可使其对太阳光反射率达到 80%;而丝素蛋白的一级结构使得蚕丝在中红外范围具有高发射特性(图 8a)。Zhang 等^[67]受该微结构启发,采用熔喷技术制备出纤维随机堆叠的熔喷聚丙烯(MB-PP)并涂覆 PDMS 获得太阳光反射率为 95%、MIR 发射率达 0.82 的 SMB-PP 辐射冷却薄膜,如图 8(c)和 8(d)所示。无论是仿制周期微结构还是随机微结构表面,均可获得较佳的辐射冷却效果,但前者的制备工艺繁琐、成本高(如反应离子蚀刻、纳米压印光刻等),不利于向大规模制造的方向发展。

3.3 聚合物/微纳粒子随机分布结构

聚合物/微纳粒子随机分布结构实现辐射冷却是将微纳粒子引入聚合物中,一是利用微纳粒子提高材料对太阳光反射能力;二是聚合物官能

团吸收与微纳粒子的声子极化振动协同增强大气窗口处的发射率。由于该结构制备简单易行,材料选择度高,故不同制备工艺、不同组分下的 P-DRC 材料层出不穷^[14,42,68~70]。2017 年, Yang 等^[14]以双辊对卷方式将 SiO₂ 空心微珠随机封装在聚甲基戊烯(TPX)中,利用 SiO₂ 增强中红外发射率。若镀一层 Ag,则可进一步增加太阳光反射能力,可在约 900 W/m² 的太阳辐照下呈现 93 W/m² 的辐射冷却功率。除这种压制成型方式外,可以将 DRC 材料制成涂料,采用刷涂、浸涂、喷涂等方式涂覆多种物体表面,扩大其应用范围。Ruan 等^[43]选择对太阳光吸收率低和在 9 μm 处可发生声子共振的 BaSO₄ 为填料,与丙烯酸树脂混合,获得太阳光反射率为 98.1%和在大气窗口发射率为 0.95 的辐射冷却涂料,其冷却性能与 BaSO₄ 膜相似。目前,聚合物/微纳粒子散乱分布结构被广泛研究,其中微纳粒子的尺寸、填充率等参数会显著影响材料在太阳光谱内的反射率,对于提升降温效果至关重要^[14]。一般来说,太阳光反射率随着微纳粒子数目的减少而降低^[45],而过大的粒径通常会引起共振波长发生红移,降低太阳光发射率^[46]。

3.4 聚合物多孔结构

如前所述,利用微纳多孔结构可以调控对太

阳光的反射能力。除此之外,多孔结构可有效降低材料的导热性能,有助于减少非辐射传热。目前,研究者借助相分离法、静电纺丝和熔融纺丝法等手段获得聚合物多孔结构^[9]。其中,相分离法是选择在大气窗口发射率较好的聚烯烃类聚合物如 P(VDF-HFP)^[71,72]、PDMS^[73,74]、聚苯乙烯类嵌段共聚物^[48]等,通过非溶剂/溶剂诱导相分离形成多孔结构。Xue 等^[74]以乙酸乙酯为溶剂,正丁醇为非溶剂,制备聚苯乙烯/PDMS/氰基丙烯酸乙酯(PS/PDMS/ECA)混合溶液并喷至 ECA 预处理表面上。大量液滴在表面堆积形成多级微纳结构,而乙酸乙酯与正丁醇依次蒸发致使 PS 发生相分离,最终获得太阳光平均反射率为 96% 和大气窗口平均发射率为 0.95 的多孔辐射冷却涂层(图 9)。静电纺丝与熔融挤出法已被广泛用于制备多孔材料,近些年逐渐拓展至 P-DRC 材料的开发,Zhu 等^[49]将聚氧乙烯(PEO)电纺成纤维直径约为 800 nm 的多孔纤维膜,可反射 96.7% 以上的太阳光,且在 8~13 μm 内发射率达 0.78。不同于静电纺丝法,熔融纺丝法制备的纤维直径一般较大,需进一步在纤维上引入大量微纳孔以增强太阳反射率和中红外波段的发射率。崔屹教授团队以石蜡油为溶剂,熔融挤出微米级直径的 PE 纤维;采用二氯甲烷去除石蜡油,在纤维中留下孔径为 100~1000 nm 的纳米孔,提升太阳光反射能力的同时无法散射中红外光^[75]。Lei 等^[76]采用熔融纺丝法获得 PE/PEO 复合纤维,水洗去除致孔剂 PEO 后获得多孔 PE 纤维,经编织获得太阳光反射率为

93.8% 且中红外发射率高达 0.92 的纺织品。

受方法限制,聚合物多孔结构往往不可控,多为微/纳气孔共存结构,且孔径尺寸、孔隙率、厚度等对辐射冷却性能的影响规律至关重要,如在近红外范围内纳米级孔的散射能力显著低于微米级孔;而孔隙率较高可有效反射太阳光,但会降低聚合物占比,削弱其在大气窗口的发射率^[50]。因此,通过调控溶剂比例、聚合物浓度、电压等参数调控适宜的孔结构和尺寸可满足辐射冷却材料的需要^[54]。

最近,通过气孔和微纳粒子结合以实现从两相到三相界面(微纳粒子/空气、微纳粒子/聚合物及空气/聚合物三相)杂化的 P-DRC 材料备受瞩目,这归因于气孔和微纳粒子双重促进 Mie 散射,增强对太阳光的反射能力,如图 10(a) 所示^[77]。Zhan 等^[77]采用相分离法制备 P(VDF-HFP)/SiO₂ 涂层,适量 SiO₂ 微球被微纳孔所包裹(图 10b),产生的微球/空气和聚合物/微球界面可提升太阳光谱反射率且几乎不影响中红外发射率,但过量的微纳粒子沉积会产生密集分布现象,破坏或占据有益的微纳孔,影响 P-DRC 对紫外区、可见光区或近红外区的反射能力,从而降低太阳光反射率。现有研究表明结构设计可解决微纳孔受损而导致太阳光反射率降低的问题,如 Cai 等^[78]采用相分离法制备 SiO₂ 浓度梯度的多孔 PE/SiO₂ 双层 DRC 薄膜(上层 SiO₂:PE 质量比为 0.5:5、厚度为 280 μm,而下层 SiO₂:PE 质量比为 4:5,厚度为 560 μm)。上层中低浓度的

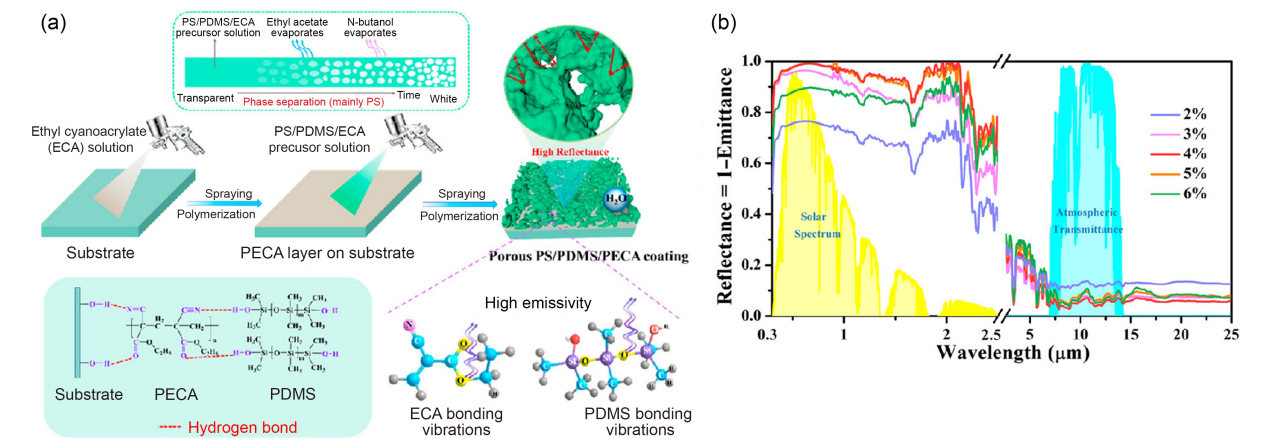


图 9 多孔 PS/PDMS/ECA 涂层的(a)制备示意图和(b)不同浓度下涂层在 0.3~25 μm 的反射率图谱^[74] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 (a) Schematic of the preparation of the porous PS/PDMS/PECA coating, and (b) the reflectivity spectra of coatings with different concentrations from 0.3 μm to 25 μm (Reprinted with permission from Ref. [74]; Copyright 2022 American Chemical Society)

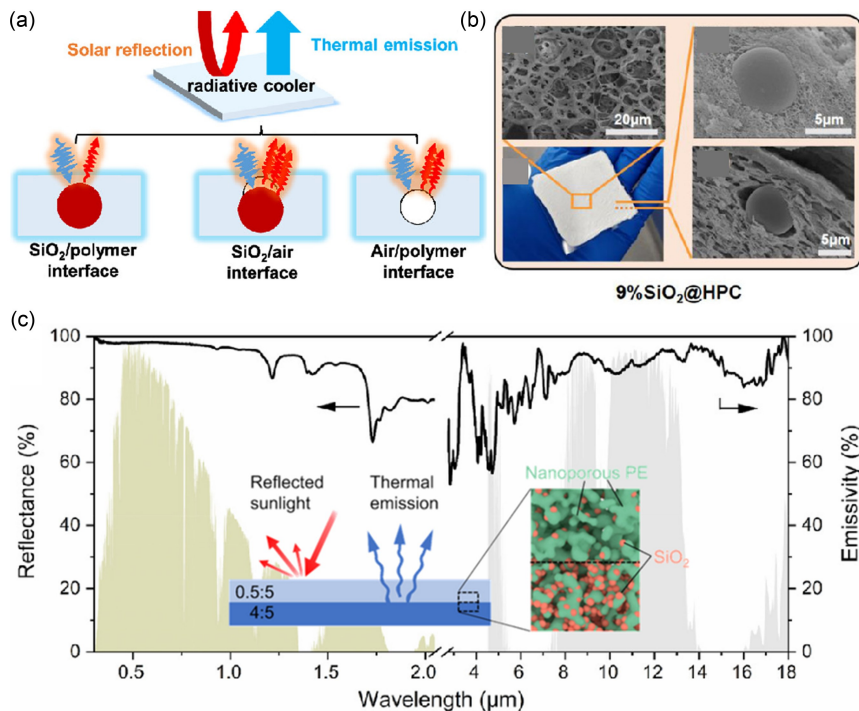


图 10 (a)基于三相界面设计辐射冷却材料示意图,(b) $P(VDF-HFP)/SiO_2$ 复合涂层的外观与 SEM 照片^[77] (2021 American Chemical Society 版权许可),(c)多孔 PE/ SiO_2 双层 DRC 薄膜的全光谱反射率谱图(插图为结构示意图)^[78] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 (a) Schematic of radiative cooling material based on three-phase interface, (b) the appearance and SEM images of $P(VDF-HFP)/SiO_2$ (Reprinted with permission from Ref. [77]; Copyright 2021 American Chemical Society), and (c) full reflectance spectrum of porous PE/ SiO_2 double-layer DRC film (inset shows structural diagram) (Reprinted with permission from Ref. [78]; Copyright 2021 American Chemical Society)

SiO_2 可保证多孔 PE 中存在充足的纳米孔来散射紫外区,使其对太阳光的反射能力达 96.2%,而下层中高浓度的 SiO_2 使材料在 8~13 μm 处的发射率 >90%(图 10c)。同样地,静电纺丝、熔融挤出技术也可设计三相界面的 P-DRC 材料,如 $P(VDF-HFP)$ 、PE、聚丙烯腈及聚氨酯基 P-DRC 材料^[79~82]。

综上,从简单的层叠结构、繁杂的仿生结构、微纳粒子随机分布结构到多孔结构,P-DRC 材料日趋丰富,制备工艺也随之而生,但各类结构在制备和实际应用中也是各有局限,如表 1 所示。同时,现有研究表明即使辐射冷却材料已获得了足够高的太阳光反射率和大气窗口发射率,但在实际辐射冷却效果、使用稳定性及制造成本等方面仍存在改进空间。因此,仍需在现有研究基础上对 P-DRC 材料开展更加深入的探索,在制备过程中依据应用环境选择合适的 P-DRC 材料结构及其制备工艺。

4 聚合物基日间辐射冷却材料的应用

现今,随着 P-DRC 材料的日渐丰富,除材料的构建与表征外,一些应用也被相继开发出来,如流体冷却系统和建筑^[83~85]、个人热管理^[82,86]、太阳能电池^[87]等。其中,在建筑降温和个人热管理中的应用研究更为瞩目。

4.1 建筑降温

全球持续变暖和极端高温气候的频繁出现,使得在热浪中营造舒适健康的人居环境成为现阶段各大城市亟需实现的目标。除自然通风减少热量积蓄外,辐射冷却被视为是建筑有效降温的策略之一^[84,85]。其中,P-DRC 材料可在建筑物的屋顶及外墙涂覆辐射冷却涂层或覆盖、粘贴辐射冷却薄膜,如 $BaSO_4/PVDF$ 涂料^[42]、多孔 $P(VDF-HP)$ ^[47] 及 TiO_2 /丙烯酸树脂涂层^[69]等,这能满足不同气候下各种形态、尺寸的建筑,应用性更为广阔。目前,已有研究结合实验模拟或数据估算对 P-DRC 材料的实际冷却效果进行探究。Li 等^[88]

表 1 P-DRC 材料结构的比较

Table 1 Comparison of P-DRC materials structure

结构类型	制备方法	影响因素	优缺点	参考
聚合物/金属层叠结构	电镀沉积法, 冷气喷涂法, 直接涂覆法	聚合物透过率、厚度, 金属层厚度等	金属层对太阳光的反射能力强, 但因聚合物需在太阳光谱内具有较高透过率且大气窗口高发射率, 材料种类受限, 且原料成本等不利于大规模制造。	[61, 62]
聚合物仿生结构	模板法, 离子蚀刻法, 纳米压印光刻	材料表面形貌、种类等	仿生结构可有效增强辐射冷却光谱特性, 但制备工艺繁琐, 成本高, 不利于大规模制造。	[52, 65]
聚合物/微纳粒子随机分布结构	压制成型法, 直接共混法	微粒种类、尺寸、填充率, 材料表面形貌、厚度等	材料种类繁多, 选择度高, 制备工艺多样易行, 可规模化制造; 但微纳粒子填充量有限, 导致辐射冷却效果一般, 且影响聚合物基本性能。	[14, 43]
聚合物多孔结构	相分离诱导法, 静电纺丝法, 熔融挤出法, 冷冻干燥法	孔尺寸、孔隙率, 材料表面形貌、厚度等	材料选择范围较广, 多孔结构有助于减少非辐射传热, 加工工艺多样化, 可大规模制造; 但孔径难控, 会影响气辐射冷却性能和物理机械性能。	[49, 71]

利用木材内部大量纤维素对太阳光的高反射并强烈发射中红外线的特性开发了一种 DRC 板材。经实测, 其夜间和白天的辐射冷却功率分别达到 63 和 16 W/m², 可实现 9 ℃ 和 4 ℃ 的温降。若在美国 16 个城市使用冷却木材作为外表面, 则可实现建筑节能 20%~60%。这类辐射冷却材料的开发对于拓展绿色建筑降温材料具有重要价值^[88, 89]。同时, 研究学者从减少非辐射热量方面展开研究, 试图进一步提升其实际应用效果, Wang 等^[60]以 PVDF 和聚乙烯醇为原料, 采用同轴纺丝法制备出建筑围护用超细中空纤维膜。该纤维膜热导率显著低于空气, 在夏季可防止热量从外界流向室内空间, 减少了非辐射传热, 在 900 W/m² 的阳光下产生约 9 ℃ 温差。能耗模拟显示, 若在中国广泛部署可节省约 48.5% 的冷却能耗。

4.2 个人热管理

保持人体热舒适性对于人的身心健康至关重要^[90, 91], 现有研究表明开发调节体表周围的微环境温度, 高效实现人体热舒适的个人热管理材料是行之有效的策略之一。目前, 基于辐射冷却原理开发个人热管理材料主要从以下两方面着手。

一是开发可见不透明红外透明(ITVO)织物, 即织物在可见区透过率低, 减少织物对太阳光辐射的吸收; 而在中红外区透过率高, 是因为人体皮肤的发射率(0.98)通常接近于黑体的发射率, 其辐射热量分布在 7~14 μm 的中红外范围内^[41], 恰好与大气窗口重叠, 故可利用人体自身在大气窗口内高发射特性将热辐射直接传递至外太空,

实现个人冷却。Chen 等^[92]开发出传热模型以讨论织物所需的可见光和红外特性, 结果表明棉、聚酯类传统面料被评估为不合适的候选材料, 而 PE 和尼龙的红外透射率高, 被视为该类织物的潜在候选者(图 11)。然而, 这类薄膜透气透湿和耐用性差, 无法直接用作服装, 故 Tso 等^[80]将折射率高和中红外透过率高的 ZnO 与 PE 共混, 采用静电纺丝技术制出多孔 ITVOF 纤维膜(RCNF), 在提高人体热量散失效率的同时可改善穿着舒适性, 与传统棉织物(降温 2 ℃)相比, 能给人工模拟的皮肤降温 11 ℃。这类 ITVO 织物可以通过聚合物加工技术(熔体/静电纺丝、熔体挤出、流延)实现辐射冷却, 后续还可通过刺绣、裁剪、缝制等方式制成不同的产品以适应不同的场景, 在个人热管理材料中具有广阔的应用前景, 但大多数的穿着体验感仍无法与棉麻类传统面料比拟。二是针对一些在中红外区透过率低的纺织品, 如棉麻类面料、蚕丝或皮革等, 依据在太阳光谱具有高反射率, 在大气窗口具有高发射率的原则, 通过改性或涂覆等方式实现辐射冷却, 保证人体热舒适性^[93~95]。例如, Yi 等^[94]将 AlPO₄ 喷涂至普通棉织物上并采用 PDMS 浸渍处理, 获得了可疏水防污的辐射冷却纺织品。该纺织品在夏日阳光直射下, 可使人体降温 1.0~4.4 ℃; 同时也可避免雨天 AlPO₄ 侵染而丧失辐射冷却效果。由于这类纺织品多用于户外用品, 对天气突变的考虑也是必不可少的。对此, 结合辐射加热来开发双模式个人热管理材料被视为有效的解决方案^[96, 97]。Cui 等^[96]开发了一种两面红外发射率不同的双模

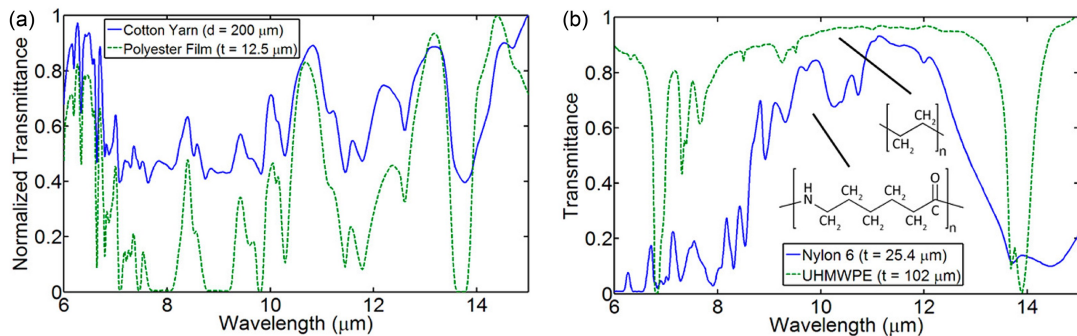


图 11 (a)单根棉纱和聚酯薄膜的红外透过光谱,(b)超高分子量聚乙烯和尼龙 6 的红外透过光谱^[92] (2015 American Chemical Society 版权许可)

Figure 11 (a) The FTIR transmittance spectra for a single cotton yarn and a polyester thin-film and (b) the FTIR transmittance spectra for UHMWPE and nylon-6 film (Reprinted with permission from Ref. [92]; Copyright 2015 American Chemical Society)

式 PE 织物。当低发射率面在外时为保温模式,反之为冷却模式,可实现正穿保暖和反穿降温的双模式。经测试,该织物可以使得人体温度舒适区扩大 6.5 °C。

无论是建筑降温还是个人热管理,P-DRC 材料的潜力显而易见,但其面对实际应用仍有许多问题尚待解决。例如,若 P-DRC 材料长期户外使用,其防污、耐候性能的优劣不容忽视^[98,99]。色彩化是建筑和服装必不可少的元素之一,而为确保对太阳光的高反射率,P-DRC 材料多为白色或银色,色彩单一,限制应用范围^[100]。

5 结论与展望

随着全球不断变暖,人们对降温需求变得迫切。P-DRC 材料因满足无额外能源输入,且材料丰富、工艺简单、可大面积应用而备受关注。现今,P-DRC 材料主要依赖于材料优选和结构设计两者相互弥补来高度匹配辐射制冷的波长作用范围,最大限度地发挥冷却效果。无论是从材料选择还是结构制备来看,聚合物/微纳粒子随机分布结构和聚合物多孔结构的研究更为广泛且逐渐深入,通过控制微粒/孔尺寸、填充率/孔隙率及厚度等结构参数可实现对辐射冷却性能的调控。此外,P-DRC 材料在建筑降温、个人热管理材料及其他应用方面的潜力已被证实,但其在实际应用中仍面临着巨大的挑战。未来可着手于以下几个方面开展研究:

(1)深化 DRC 的理论研究,借助模拟等手段阐明材料和结构对辐射冷却性能的影响机制,组建数据库来筛选符合实际需求的材料以及建立统

一的评判标准或测试装置。同时,辐射冷却能力在很大程度上取决于当地的气候条件,如湿度、太阳光入射角等,探究气象参数与辐射冷却能力间的相关性也将有助于设计适宜当地气候的材料。

(2)寻求更多绿色、低成本且易于制造的材料。目前,许多辐射冷却效果好的材料成本较高,如含氟类聚合物等,且在制备中使用大量有机溶剂,危害环境,不利于其实际应用。采用原料成本低廉、设计结构更简单、可大规模制造的 P-DRC 材料仍有发展空间。

(3)设计耐候耐污性佳的 P-DRC 材料以延长其冷却寿命。随着时间推移,长期暴露在户外的聚合物材料易老化,且尘埃和其他颗粒物也会沉降在材料表面或内部,两者均会退化其光谱特性和冷却性能。

(4)解决辐射冷却光谱特性与颜色间的矛盾,开发多彩化 DRC 材料。颜色的可见光吸收会降低材料对太阳光的反射能力,故当下大多数 P-DRC 材料呈白色或银色,会引起视觉不适并限制其应用领域。

(5)研制自适应智能 P-DRC 材料,其可自发进行热调控行为,解决当下大多数 P-DRC 材料无法感知外界环境温度,在寒冷天气或夜间环境下无效降温的弊端。

参考文献:

- [1] Seemann, S.; Borbas, E.; Knuteson, R.; Stephenson, G.; Huang, H. L. Development of a global infrared land surface emissivity database for application to clear sky sounding retrievals from multispectral satellite radiance measurements. *J.*

- Appl. Meteorol. Climatol.*, **2008**, 47(1), 108.
- [2] Lin, K. T.; Han, J. H.; Li, K.; Guo, C. S.; Lin, H.; Jia, B. H. Radiative cooling: fundamental physics, atmospheric influences, materials and structural engineering, applications and beyond. *Nano Energy*, **2021**, 80, 105517.
- [3] Chen, J. H.; Lu, L. Development of radiative cooling and its integration with buildings: a comprehensive review. *Sol. Energy*, **2020**, 212, 125-151.
- [4] Lu, X.; Xu, P.; Wang, H. L.; Yang, T.; Hou, J. Cooling potential and applications prospects of passive radiative cooling in buildings: the current state-of-the-art. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 65, 1079-1097.
- [5] Nilsson, T. M. J.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. A solar reflecting material for radiative cooling applications: ZnS pigmented polyethylene. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1992**, 28(2), 175-193.
- [6] Nilsson, T. M. J.; Niklasson, G. A. Radiative cooling during the day: simulations and experiments on pigmented polyethylene cover foils. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, 37(1), 93-118.
- [7] 匡迎. SiO₂ 辐射制冷涂层的制备及性能研究. 南京: 南京航空航天大学, **2020**.
- [8] Vall, S.; Castell, A. Radiative cooling as low-grade energy source: a literature review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 77, 803-820.
- [9] Sun, X. S.; Sun, Y. B.; Zhou, Z. G.; Alam, M.; Bermel, P. Radiative sky cooling: fundamental physics, materials, structures, and applications. *Nanophotonics*, **2017**, 6(5), 997-1015.
- [10] Chen, L. F.; Zhang, K.; Ma, M. Q.; Tang, S. H.; Li, F.; Niu, X. F. Sub-ambient radiative cooling and its application in buildings. *Build Simul.*, **2020**, 13(6), 1165-1189.
- [11] Zhao, D. L.; Aili, A.; Zhai, Y.; Xu, S. Y.; Tan, G.; Yin, X. B.; Yang, R. G. Radiative sky cooling: fundamental principles, materials, and applications. *Appl. Phys. Rev.*, **2019**, 6(2), 021306.
- [12] Yin, X. B.; Yang, R. G.; Tan, G.; Fan, S. H. Terrestrial radiative cooling: using the cold universe as a renewable and sustainable energy source. *Science*, **2020**, 370(6518), 786-791.
- [13] Yu, X.; Song, W.; Yu, Q. Q.; Li, S.; Zhu, M.; Zhang, Y. L.; Deng, W.; Yang, W. Q.; Huang, Z. H.; Bi, X. H.; Wang, X. M. Fast screening compositions of PM 2.5 by ATR-FTIR: comparison with results from IC and OC/EC analyzers. *J. Environ. Sci.*, **2018**, 71, 76-88.
- [14] Zhai, Y.; Ma, Y. G.; David, S. N.; Zhao, D. L.; Lou, R. N.; Tan, G.; Yang, R. G.; Yin, X. B. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling. *Science*, **2017**, 355(6329), 1062-1066.
- [15] 赵斌. 天空辐射制冷及其与太阳能光电转换综合利用的研究. 合肥: 中国科学技术大学, **2020**.
- [16] Lou, C. H.; An, S.; Yang, R. H.; Zhu, H. R.; Shen, Q. C.; Jiang, M. D.; Fu, B. W.; Tao, P.; Song, C. Y.; Deng, T.; Shang, W. Enhancement of infrared emissivity by the hierarchical microstructures from the wing scales of butterfly *Rapala dioetas*. *APL Photonics*, **2021**, 6(3), 036101.
- [17] Zhang, X. P.; Yang, L. W.; Wang, F. Q.; Cheng, Z. M.; Liang, H. X. Wrinkled surface microstructure for enhancing the infrared spectral performance of radiative cooling. *Opt. Express*, **2021**, 29(8), 11416-11432.
- [18] 马一平, 杨利香, 王金前. 一种搜寻辐射制冷材料的红外光谱分析方法, 材料导报, **2007**, 21(4), 160-162.
- [19] Stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, **2004**.
- [20] Aili, A.; Wei, Z. Y.; Chen, Y. Z.; Zhao, D. L.; Yang, R. G.; Yin, X. B. Selection of polymers with functional groups for daytime radiative cooling. *Mater. Today Phys.*, **2019**, 10, 100127.
- [21] Qi, G. G.; Tan, X. Y.; Tu, Y. T.; Yang, X. B.; Qiao, Y. L.; Wang, Y. Q.; Geng, J. L.; Yao, S. M.; Chen, X. B. Ordered-porous-array polymethyl methacrylate films for radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(27), 31277-31284.
- [22] Jing, W. L.; Zhang, S.; Zhang, W.; Chen, Z.; Zhang, C. Y.; Wu, D. X.; Gao, Y. F.; Zhu, H. T. Scalable and flexible electrospun film for daytime subambient radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(25), 29558-29566.
- [23] Xu, P.; Xiang, B.; Zhong, W. H.; Wu, Y. L.; Zhang, Y. F.; Chang, Y. S.; Lei, W.; Zhang, R. Biodegradable, scalable and flexible fiber membrane for green passive radiative cooling. *Sol. Ener-*

- gy Mater. Sol. Cells*, **2023**, 253, 112209.
- [24] Park, C. ; Park, C. ; Nie, X. ; Lee, J. ; Kim, Y. S. ; Yoo, Y. Fully organic and flexible biodegradable emitter for global energy-free cooling applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10 (21), 7091-7099.
- [25] Czapla, B. ; Srinivasan, A. ; Yin, Q. T. ; Narayanaswamy, A. Potential for passive radiative cooling by PDMS selective emitters. *ASME 2017 Summer Heat Transfer Conference*, 2017, V001T09A015.
- [26] Hu, M. K. ; Pei, G. ; Wang, Q. L. ; Li, J. ; Wang, Y. Y. ; Ji, J. Field test and preliminary analysis of a combined diurnal solar heating and nocturnal radiative cooling system. *Appl. Energy*, **2016**, 179, 899-908.
- [27] Fang, Y. S. ; Zhao, X. ; Chen, G. R. ; Tat, T. ; Chen, J. Smart polyethylene textiles for radiative and evaporative cooling. *Joule*, **2021**, 5(4), 752-754.
- [28] Eriksson, T. S. ; Lushiku, E. M. ; Granqvist, C. G. Materials for radiative cooling to low temperature. *Sol. Energy Mater.*, **1984**, 11(3), 149-161.
- [29] Raman, A. P. ; Anoma, M. A. ; Zhu, L. X. ; Rephaeli, E. ; Fan, S. H. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight. *Nature*, **2014**, 515(7528), 540-544.
- [30] Chen, Z. ; Zhu, L. X. ; Raman, A. ; Fan, S. H. Radiative cooling to deep sub-freezing temperatures through a 24-h day-night cycle. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13729.
- [31] Granqvist, C. G. ; Hjortsberg, A. ; Eriksson, T. S. Radiative cooling to low temperatures with selectivity IR-emitting surfaces. *Thin Solid Films*, **1982**, 90(2), 187-190.
- [32] Chae, D. ; Son, S. ; Lim, H. ; Jung, P. H. ; Ha, J. ; Lee, H. Scalable and paint-format microparticle-polymer composite enabling high-performance daytime radiative cooling. *Mater. Today Phys.*, **2021**, 18, 100389.
- [33] Chae, D. ; Lim, H. ; So, S. ; Son, S. ; Ju, S. ; Kim, W. ; Rho, J. ; Lee, H. Spectrally selective nanoparticle mixture coating for passive daytime radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(18), 21119-21126.
- [34] Bao, H. ; Yan, C. ; Wang, B. X. ; Fang, X. ; Zhao, C. Y. ; Ruan, X. L. Double-layer nanoparticle-based coatings for efficient terrestrial radiative cooling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2017**, 168, 78-84.
- [35] Gentle, A. R. ; Smith, G. B. Radiative heat pumping from the earth using surface phonon resonant nanoparticles. *Nano Lett.*, **2010**, 10(2), 373-379.
- [36] Huang, X. ; Li, N. ; Wang, J. F. ; Liu, D. F. ; Xu, J. ; Zhang, Z. J. ; Zhong, M. F. Single nanoporous $\text{MgHPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ for daytime radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12 (2), 2252-2258.
- [37] 刘德芳. 亚磷酸镁被动制冷材料的改性与应用研究. 广州: 华南理工大学, **2019**.
- [38] Catalanotti, S. ; Cuomo, V. ; Piro, G. ; Ruggi, D. ; Silvestrini, V. ; Troise, G. The radiative cooling of selective surfaces. *Sol. Energy*, **1975**, 17 (2), 83-89.
- [39] Song, J. R. ; Qin, J. ; Qu, J. ; Song, Z. N. ; Zhang, W. D. ; Xue, X. ; Shi, Y. X. ; Zhang, T. ; Ji, W. Z. ; Zhang, R. P. ; Zhang, H. Q. ; Zhang, Z. Y. ; Wu, X. The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, 130, 42-50.
- [40] Zhang, Y. B. ; Tan, X. Y. ; Qi, G. G. ; Yang, X. B. ; Hu, D. ; Fyffe, P. ; Chen, X. B. Effective radiative cooling with ZrO_2 /PDMS reflective coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, 229, 111129.
- [41] Cai, L. L. ; Song, A. Y. ; Li, W. ; Hsu, P. C. ; Lin, D. C. ; Catrysse, P. B. ; Liu, Y. Y. ; Peng, Y. C. ; Chen, J. ; Wang, H. X. ; Xu, J. W. ; Yang, A. K. ; Fan, S. H. ; Cui, Y. Spectrally selective nanocomposite textile for outdoor personal cooling. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(35), 1802152.
- [42] Cheng, Z. M. ; Han, H. ; Wang, F. Q. ; Yan, Y. Y. ; Shi, X. H. ; Liang, H. X. ; Zhang, X. P. ; Shuai, Y. Efficient radiative cooling coating with biomimetic human skin wrinkle structure. *Nano Energy*, **2021**, 89, 106377.
- [43] Li, X. Y. ; Peoples, J. ; Yao, P. Y. ; Ruan, X. L. Ultrawhite BaSO_4 paints and films for remarkable daytime subambient radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(18), 21733-21739.
- [44] Chen, M. J. ; Pang, D. ; Chen, X. Y. ; Yan, H. J. Investigating the effective radiative cooling performance of random dielectric microsphere coat-

- ings. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2021**, 173, 121263.
- [45] Boutghatin, M.; Assaf, S.; Pennec, Y.; Carette, M.; Thomy, V.; Akjouj, A.; Djafari Rouhani, B. Impact of SiO₂ particles in polyethylene textile membrane for indoor personal heating. *Nanomaterials*, **2020**, 10(10), 1968.
- [46] Cheng, Z. M.; Wang, F. Q.; Wang, H.; Liang, H. X.; Ma, L. X. Effect of embedded polydisperse glass microspheres on radiative cooling of a coating. *Int. J. Therm. Sci.*, **2019**, 140, 358-367.
- [47] Mandal, J.; Fu, Y. K.; Overvig, A.; Jia, M. X.; Sun, K. R.; Shi, N.; Zhou, H.; Xiao, X. H.; Yu, N. F.; Yang, Y. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling. *Science*, **2018**, 362(6412), 315-319.
- [48] Yang, Z. B.; Sun, H. X.; Xi, Y. L.; Qi, Y. L.; Mao, Z. P.; Wang, P.; Zhang, J. Bio-inspired structure using random, three-dimensional pores in the polymeric matrix for daytime radiative cooling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, 227, 111101.
- [49] Li, D.; Liu, X.; Li, W.; Lin, Z. H.; Zhu, B.; Li, Z. Z.; Li, J. L.; Li, B.; Fan, S. H.; Xie, J. W.; Zhu, J. Scalable and hierarchically designed polymer film as a selective thermal emitter for high-performance all-day radiative cooling. *Nat. Nanotechnol.*, **2021**, 16(2), 153-158.
- [50] Chen, M. J.; Pang, D.; Mandal, J.; Chen, X. Y.; Yan, H. J.; He, Y. R.; Yu, N. F.; Yang, Y. Designing mesoporous photonic structures for high-performance passive daytime radiative cooling. *Nano Lett.*, **2021**, 21(3), 1412-1418.
- [51] Nixon, M. R.; Orr, A. G.; Vukusic, P. Covert linear polarization signatures from brilliant white two-dimensional disordered wing structures of the phoenix damselfly. *J. R. Soc. Interface*, **2017**, 14(130), 20170036.
- [52] Wang, S. Q.; Wang, Y. M.; Zou, Y. C.; Chen, G. L.; Ouyang, J. H.; Jia, D. C.; Zhou, Y. Biologically inspired scalable-manufactured dual-layer coating with a hierarchical micropattern for highly efficient passive radiative cooling and robust superhydrophobicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(18), 21888-21897.
- [53] Shi, N. N.; Tsai, C.; Camino, F.; Bernard, G. D.; Yu, N. Y.; Wehner, R. Keeping cool: enhanced optical reflection and radiative heat dissipation in Saharan silver ants. *Science*, 2015, 349(6245), 298-301.
- [54] Kim, H. H.; Im, E.; Lee, S. Colloidal photonic assemblies for colorful radiative cooling. *Langmuir*, **2020**, 36(23), 6589-6596.
- [55] Leroy, A.; Bhatia, B.; Kelsall, C. C.; Castillejo-Cuberos, A.; Zhao, L.; Zhang, L.; Guzman, A. M.; Wang, E. N. High-performance subambient radiative cooling enabled by optically selective and thermally insulating polyethylene aerogel. *Sci. Adv.*, **2019**, 5(10), eaat9480.
- [56] Aditya, L.; Mahlia, T. M. I.; Rismanchi, B.; Ng, H. M.; Hasan, M. H.; Metselaar, H. S. C.; Muraza, O.; Aditya, H. B. A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 73, 1352-1365.
- [57] Meir, M. G.; Rekstad, J. B.; Løvvik, O. M. A study of a polymer-based radiative cooling system. *Sol. Energy*, **2002**, 73(6), 403-417.
- [58] Bao, Y.; Guo, R. Y.; Kang, Q. L.; Liu, C.; Zhang, W. B.; Zhu, Q. Transparent, thermal insulation and UV-shielding coating for energy efficient glass window. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(17), 24597-24606.
- [59] Bao, Y.; Guo, R. Y.; Ma, J. Z. Hierarchical flower-like hollow SiO₂@TiO₂ spheres with enhanced thermal insulation and ultraviolet resistance performances for building coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(21), 24250-24261.
- [60] Zhong, H. M.; Li, Y. N.; Zhang, P.; Gao, S. W.; Liu, B. Y.; Wang, Y.; Meng, T.; Zhou, Y. S.; Hou, H. W.; Xue, C. H.; Zhao, Y.; Wang, Z. K. Hierarchically hollow microfibers as a scalable and effective thermal insulating cooler for buildings. *ACS Nano*, **2021**, 15(6), 10076-10083.
- [61] Bartoli, B.; Catalanotti, S.; Coluzzi, B.; Cuomo, V.; Silvestrini, V.; Troise, G. Nocturnal and diurnal performances of selective radiators. *Appl. Energy*, **1977**, 3(4), 267-286.
- [62] Zhong, H. M.; Zhang, P.; Li, Y. N.; Yang, X. C.; Zhao, Y.; Wang, Z. K. Highly solar-reflective structures for daytime radiative cooling under high humidity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(46), 51409-51417.
- [63] Son, S.; Liu, Y. T.; Chae, D.; Lee, H. Cross-linked porous polymeric coating without a metal-re-

- flective layer for sub-ambient radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(52), 57832-57839.
- [64] Rajkhowa, R. Light pollution and impact of light pollution. *Int. J. Sci. Res.*, **2012**, 3(10), 861-867.
- [65] Jeong, S. Y.; Tso, C. Y.; Wong, Y. M.; Chao, C. Y. H.; Huang, B. Daytime passive radiative cooling by ultra emissive bio-inspired polymeric surface. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, 206, 110296.
- [66] Choi, S. H.; Kim, S. W.; Ku, Z.; Visbal-Onufrak, M. A.; Kim, S. R.; Choi, K. H.; Ko, H.; Choi, W.; Urbas, A. M.; Goo, T. W.; Kim, Y. L. Anderson light localization in biological nanostructures of native silk. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 452.
- [67] Yang, Z. B.; Zhang, J. Bioinspired radiative cooling structure with randomly stacked fibers for efficient all-day passive cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(36), 43387-43395.
- [68] Lv, J. P.; Chen, Z.; Li, X. J. Calcium phosphate paints for full-daytime subambient radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 5, 4117-4124.
- [69] Huang, Z. F.; Ruan, X. L. Nanoparticle embedded double-layer coating for daytime radiative cooling. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2017**, 104, 890-896.
- [70] Yang, Z. B.; Jiang, T. K.; Zhang, J. Passive daytime radiative cooling inorganic-polymeric composite artificial lawn for the alternative to the natural lawn. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, 219, 110783.
- [71] Feng, C. Z.; Yang, P. H.; Liu, H. D.; Mao, M. R.; Liu, Y. P.; Xue, T.; Fu, J.; Cheng, T.; Hu, X. J.; Fan, H. J.; Liu, K. Bilayer porous polymer for efficient passive building cooling. *Nano Energy*, **2021**, 85, 105971.
- [72] Zhu, J. L.; An, Z. Q.; Zhang, A. X.; Du, Y. K.; Zhou, X.; Geng, Y. Z.; Chen, G. F. Anisotropic porous designed polymer coatings for high-performance passive all-day radiative cooling. *iScience*, **2022**, 25(4), 104126.
- [73] Zhou, L.; Zhao, J. T.; Huang, H. Y.; Nan, F.; Zhou, G. H.; Ou, Q. D. Flexible polymer photonic films with embedded microvoids for high-performance passive daytime radiative cooling. *ACS Photonics*, **2021**, 8(11), 3301-3307.
- [74] Wang, H. D.; Xue, C. H.; Ji, Z. Y.; Huang, M. C.; Jiang, Z. H.; Liu, B. Y.; Deng, F. Q.; An, Q. F.; Guo, X. J. Superhydrophobic porous coating of polymer composite for scalable and durable daytime radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(45), 51307-51317.
- [75] Peng, Y. C.; Chen, J.; Song, A. Y.; Catrysse, P. B.; Hsu, P. C.; Cai, L. L.; Liu, B. F.; Zhu, Y. Y.; Zhou, G. M.; Wu, D. S.; Lee, H. R.; Fan, S. H.; Cui, Y. Nanoporous polyethylene microfibres for large-scale radiative cooling fabric. *Nat. Sustain.*, **2018**, 1(2), 105-112.
- [76] Song, Y. N.; Lei, M. Q.; Lei, J.; Li, Z. M. A scalable hybrid fiber and its textile with pore and wrinkle structures for passive personal cooling. *Adv. Mater. Technol.*, **2020**, 5(7), 2000287.
- [77] Ma, H. C.; Wang, L.; Dou, S. L.; Zhao, H. P.; Huang, M.; Xu, Z. W.; Zhang, X. Y.; Xu, X. D.; Zhang, A. Q.; Yue, H. Y.; Ali, G.; Zhang, C. H.; Zhou, W. Y.; Li, Y.; Zhan, Y. H.; Huang, C. Flexible daytime radiative cooling enhanced by enabling three-phase composites with scattering interfaces between silica microspheres and hierarchical porous coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(16), 19282-19290.
- [78] Zhou, K.; Li, W.; Patel, B. B.; Tao, R.; Chang, Y. L.; Fan, S. H.; Diao, Y.; Cai, L. L. Three-dimensional printable nanoporous polymer matrix composites for daytime radiative cooling. *Nano Lett.*, **2021**, 21(3), 1493-1499.
- [79] Hu, L. C.; Xue, C. H.; Liu, B. Y.; Guo, X. J.; Wang, J. H.; Deng, F. Q. Scalable superhydrophobic flexible nanofiber film for passive daytime radiative cooling. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(5), 3343-3351.
- [80] Iqbal, M. I.; Lin, K. X.; Sun, F. X.; Chen, S. R.; Pan, A. Q.; Lee, H. H.; Kan, C. W.; Lin, C. S. K.; Tso, C. Y. Radiative cooling nanofabric for personal thermal management. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(20), 23577-23587.
- [81] Xiao, R. C.; Hou, C. Y.; Yang, W. F.; Su, Y.; Li, Y. G.; Zhang, Q. H.; Gao, P.; Wang, H. Z. Infrared-radiation-enhanced nanofiber membrane for sky radiative cooling of the human body. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(47), 44673-44681.

- [82] Miao, D. Y.; Cheng, N. B.; Wang, X. F.; Yu, J. Y.; Ding, B. Integration of Janus wettability and heat conduction in hierarchically designed textiles for all-day personal radiative cooling. *Nano Lett.*, **2022**, 22(2), 680-687.
- [83] Goldstein, E. A.; Raman, A. P.; Fan, S. H. Sub-ambient non-evaporative fluid cooling with the sky. *Nat. Energy*, **2017**, 2, 17143.
- [84] Li, X. Q.; Xie, W. R.; Sui, C. X.; Hsu, P. C. Multispectral thermal management designs for net-zero energy buildings. *ACS Mater. Lett.*, **2020**, 2(12), 1624-1643.
- [85] Wang, T.; Zhang, Y. N.; Chen, M.; Gu, M.; Wu, L. M. Scalable and waterborne titanium-dioxide-free thermochromic coatings for self-adaptive passive radiative cooling and heating. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3(3), 100782.
- [86] Liang, J.; Wu, J. W.; Guo, J.; Li, H. G.; Zhou, X. J.; Liang, S.; Qiu, C. W.; Tao, G. M. Radiative cooling for passive thermal management towards sustainable carbon neutrality. *Natl. Sci. Rev.*, **2023**, 10(1), nwac208.
- [87] Li, W.; Shi, Y.; Chen, K. F.; Zhu, L. X.; Fan, S. H. A comprehensive photonic approach for solar cell cooling. *ACS Photonics*, **2017**, 4(4), 774-782.
- [88] Li, T.; Zhai, Y.; He, S. M.; Gan, W. T.; Wei, Z. Y.; Heidarinejad, M.; Dalgo, D.; Mi, R. Y.; Zhao, X. P.; Song, J. W.; Dai, J. Q.; Chen, C. J.; Aili, A.; Vellore, A.; Martini, A.; Yang, R. G.; Srebric, J.; Yin, X. B.; Hu, L. B. A radiative cooling structural material. *Science*, **2019**, 364(6442), 760-763.
- [89] Zhang, S.; Wu, Z. H.; Liu, Z. K.; Lin, H. X.; Lin, Z. Y.; Li, J. Y.; Kong, S.; Hu, Z. Y. Cost effective 24-h radiative cooler with multi-phase interface enhanced solar scattering and thermal emission. *Mater. Today Commun.*, **2022**, 31, 103398.
- [90] 杨晓楠. 柔性可穿戴个人热管理器件的设计、制备及性能研究. 成都: 电子科技大学, **2021**.
- [91] Kovats, R. S.; Hajat, S. Heat stress and public health: a critical review. *Annu. Rev. Public Health*, **2008**, 29, 41-55.
- [92] Tong, J. K.; Huang, X. P.; Boriskina, S. V.; Loomis, J.; Xu, Y. F.; Chen, G. Infrared-transparent visible-opaque fabrics for wearable personal thermal management. *ACS Photonics*, **2015**, 2(6), 769-778.
- [93] Li, X. Y.; Javed, M.; Luo, M.; Cai, Z. S.; Xu, B. Tri-layer laminated fabric-induced sweating surfaces for passive cooling. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(3), 2000696.
- [94] Zhong, S. J.; Yi, L. M.; Zhang, J. W.; Xu, T. Q.; Xu, L.; Zhang, X.; Zuo, T.; Cai, Y. Self-cleaning and spectrally selective coating on cotton fabric for passive daytime radiative cooling. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 407, 127104.
- [95] Liu, Y. R.; Zhang, H. F.; Zhang, Y. H.; Liang, C.; An, Q. Rendering passive radiative cooling capability to cotton textile by an alginate/ CaCO_3 coating via synergistic light manipulation and high water permeation. *Compos. B Eng.*, **2022**, 240, 109988.
- [96] Hsu, P. C.; Liu, C.; Song, A. Y.; Zhang, Z.; Peng, Y. C.; Xie, J.; Liu, K.; Wu, C. L.; Cattrysse, P. B.; Cai, L. L.; Zhai, S.; Majumdar, A.; Fan, S. H.; Cui, Y. A dual-mode textile for human body radiative heating and cooling. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(11), e1700895.
- [97] Peng, Y. C.; Lee, H. K.; Wu, D. S.; Cui, Y. Bifunctional asymmetric fabric with tailored thermal conduction and radiation for personal cooling and warming. *Engineering*, **2022**, 10, 167-173.
- [98] Liu, B. Y.; Xue, C. H.; Zhong, H. M.; Guo, X. J.; Wang, H. D.; Li, H. G.; Du, M. M.; Huang, M. C.; Wei, R. X.; Song, L. G.; Chang, B.; Wang, Z. K. Multi-bioinspired self-cleaning energy-free cooling coatings. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(43), 24276-24282.
- [99] Tian, Y. P.; Shao, H.; Liu, X. J.; Chen, F. Q.; Li, Y. S.; Tang, C. Y.; Zheng, Y. Superhydrophobic and recyclable cellulose-fiber-based composites for high-efficiency passive radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(19), 22521-22530.
- [100] Cai, L. L.; Peng, Y. C.; Xu, J. W.; Zhou, C. Y.; Zhou, C. X.; Wu, P. L.; Lin, D. C.; Fan, S. H.; Cui, Y. Temperature regulation in colored infrared-transparent polyethylene textiles. *Joule*, **2019**, 3(6), 1478-1486.