

·综述·

多功能聚合物基辐射制冷材料的发展近况及应用

刘熙远 傅强 邓华*

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 随着全球变暖和温室效应的加剧, 全球制冷需求日益增大, 然而传统的制冷方式不仅消耗大量的能源, 而且其产生的 CO₂ 和臭氧(O₃)等温室气体又会导致温室效应的加剧, 造成恶性循环。因此, 急需发展一种清洁的冷却技术。被动日间辐射冷却已被证实是一种有效的策略, 它能以辐射的形式将热量传递到寒冷的外太空, 在不消耗能源、不利用其他辅助设备的前提下实现制冷。本文从被动日间辐射冷却技术的原理出发, 分析了日间辐射冷却薄膜/涂层材料的设计思路, 并归纳了其实现多功能化的研究方向, 及其主要的应用领域, 最后对辐射冷却技术当前存在的挑战以及未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 全球变暖; 温室效应; 日间辐射冷却; 发展历程; 建筑降温; 个人热管理

Recent Development and Application of Multi-functional Polymer-based Passive Daytime Radiation Cooling Materials

LIU Xi-yuan, FU Qiang, DENG Hua*

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: With the intensification of global warming and the greenhouse effect, the global demand for refrigeration is increasing day by day. However, the traditional refrigeration method not only consumes a lot of energy, but also produces greenhouse gases such as CO₂ and ozone (O₃), which will lead to the intensification of the greenhouse effect, resulting in a vicious circle. There is an urgent need to develop a clean cooling technology. Passive daytime radiative cooling has been proven to be an effective strategy to transfer heat in the form of radiation to the cold outer space, and achieve the purpose of cooling without consuming energy or utilizing auxiliary equipment. Based on the principle of passive daytime radiant cooling technology, this paper analyzes the design ideas of daytime radiant cooling films and coatings, and analyzes and expounds the development history and latest research progress of radiant cooling materials. Finally, combined with the current application in building cooling and personal thermal management, the future development direction of this technology is prospected.

Keywords: Global warming; Greenhouse effect; Daytime radiation cooling; Development course; Building cooling; Personal thermal management

引用: 刘熙远, 傅强, 邓华. 多功能聚合物基辐射制冷材料的发展近况及应用. 高分子通报, 2025, 38(4), 572–589.

Citation: Liu, X. Y.; Fu, Q.; Deng, H. Recent development and application of multi-functional polymer-based passive daytime radiation cooling materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 572–589.

高分子功能薄膜专题; 2024-10-13 收稿, 2024-11-26 录用, 2025-01-06 网络出版

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2022YFA1205200)

* 通信联系人: 邓华, E-mail: huadeng@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.308

随着化石能源的消耗,产生了越来越多的温室气体排放,导致全球变暖加剧。冷却越来越成为我们日常生活以及工业生产中的迫切需要,根据国际能源署(International Energy Agency)的数据,到2050年,全球制冷电力需求将增加近2倍,达到6200兆瓦/小时。然而,传统的冷却技术通常会导致化石能源的消耗,这反过来又加剧了全球变暖问题。因此,发展一种新型的、绿色的、无燃料的冷却技术迫在眉睫。

日间辐射冷却技术自提出以来就引起了国内外研究者的广泛关注,它可将多余的热量以电磁波的形式透过大气窗口(8~13 μm),发射到寒冷的外太空(3 K)^[1,2]。由于这一过程是被动的、可再生的,它使人们在建筑冷却、太阳能电池冷却、个人热管理、可穿戴设备冷却等领域取得了巨大的突破^[3~5]。早在20世纪80年代,科学家就在理论上证实了大气辐射透过窗口(AW)的存在^[6]。辐射制冷技术早期的研究主要集中于在整个光谱范围内都具有高反射率的近黑体材料,以及在AW内具有较高发射率的材料上^[7],以此开发出了一系列夜间辐射冷却材料^[8,9]。例如,在1975年Catalanotti等率先在金属板上涂覆高分子层,设计了在8~13 μm 波长范围内具有高发射率的光谱选择性发射器^[8]。作为一种自发的、不消耗能源、环境友好的冷却技术,辐射冷却技术为缓解全球变暖、能源困境、气候变化等全球性问题提供了方向。然而由于早期技术缺陷,材料波段选择性不够精确,太阳光反射率较低等原因,导致材料在白天冷却功率较低,从而限制了该技术在白天的应用。后来随着技术的进步,纳米光子结构的出现,人们开始将研究方向逐渐转向日间辐射冷却。2013年,Rephaeli等首次提出了一种能够在阳光直射下实现辐射制冷的金属介电光子结构薄膜^[10],为被动日间辐射冷却(PDRC)材料的研究铺平了道路,此后一系列基于光子结构的辐射冷却方法应运而生^[11~13],然而光子结构复杂的成型方法以及较高的成本极大地限制了其可扩展性。

聚合物作为一种成本较低且成型加工条件简单的材料,选用其作为辐射制冷材料的基材能大大提高材料的可扩展性,并拓展其应用场景。此外,许多聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)等,其分子结构中所含有的官能团和化学键(如C—F,

C—O等)的振动所发射的电磁波频率与AW窗口高度重合,因此聚合物作为一种良好的基材开始逐渐成为辐射制冷技术研究的主流。

虽然对于辐射制冷技术的总结工作已经有许多,但缺乏针对其多功能化研究及应用的评价和总结。因此,本文聚焦于聚合物基辐射冷却材料,首先介绍了辐射制冷材料的基本工作原理,以此为基础分析了辐射制冷材料的设计思路,并列出了辐射制冷材料多功能化的不同方向,以及辐射制冷材料在其主要应用领域的发展近况。最后从研究者的角度,总结了辐射制冷技术当前面临的挑战,分析并展望了未来辐射制冷技术的发展趋势以及研究热点。

1 日间辐射制冷技术基本原理以及设计原则

日间辐射制冷的概念最早提出于20世纪中叶,不同于夜间辐射制冷,这项技术对于白天辐射到地球表面的太阳光(对应的光谱范围为0.25~2.50 μm)能够起到有效的反射作用,即使在太阳辐照度极高的白昼,也能够达到制冷的目的。近年来,随着相关研究的不断深入,日间辐射制冷材料的基本原理、设计思路以及提高辐射制冷材料太阳光反射率与中红外发射率的理论基础与研究方法都得到了极大地丰富与拓展。

1.1 日间辐射制冷(DRC)技术的基本原理

众所周知,外太空的温度比之地球表面任何地方的自然温度都要低的多,因此若将地球与外太空视作一个整体,根据热力学第一定律可知,地球时刻都可以通过辐射的方式将热量传递给外太空,从而实现对自身表面温度的调控。同时,由于大气中水蒸气(H_2O)、二氧化碳(CO_2)和臭氧(O_3)等对红外辐射的吸收和散射作用,如图1所示^[14],只有一部分特殊波段的能量(8~13 μm)才能穿过大气层被成功辐射到外太空中。因此,成功辐射到外太空的辐射总量总是比地球表面接收到的太阳的辐射总量少,这就导致了白天地表温度的不断升高,其相应的能量交换示意图如图2(a)所示^[15]。

由此不难理解,日间辐射制冷材料在工作过程中也存在着类似的能量交换过程,将该过程简化后得到的示意图如图2(b)所示,即这类材料的净辐射冷却功率(P_{cool})如式(1)所示:

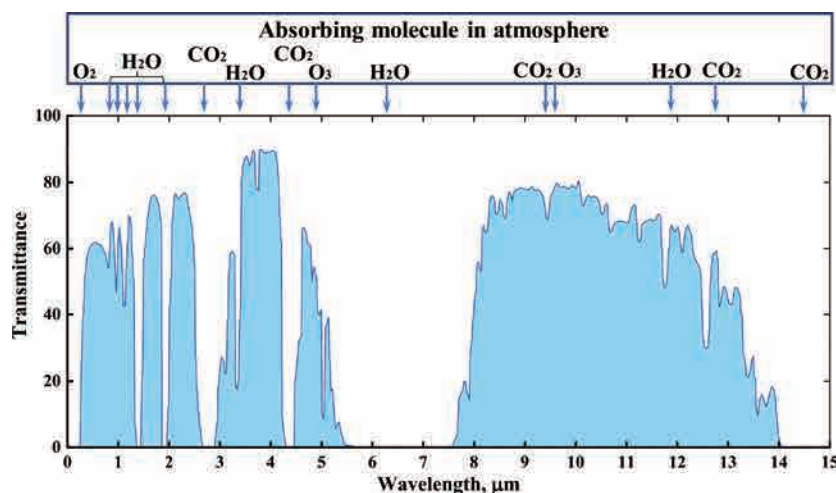


图1 大气中 CO_2 , H_2O , O_2 和 O_3 吸收光谱示意图^[14] (2023 American Chemical Society 版权许可)

Figure 1 Absorption wavelengths by CO_2 , H_2O , O_2 and O_3 in the earth's atmosphere (Reprinted with permission from Ref.[14]; Copyright 2023 American Chemical Society)

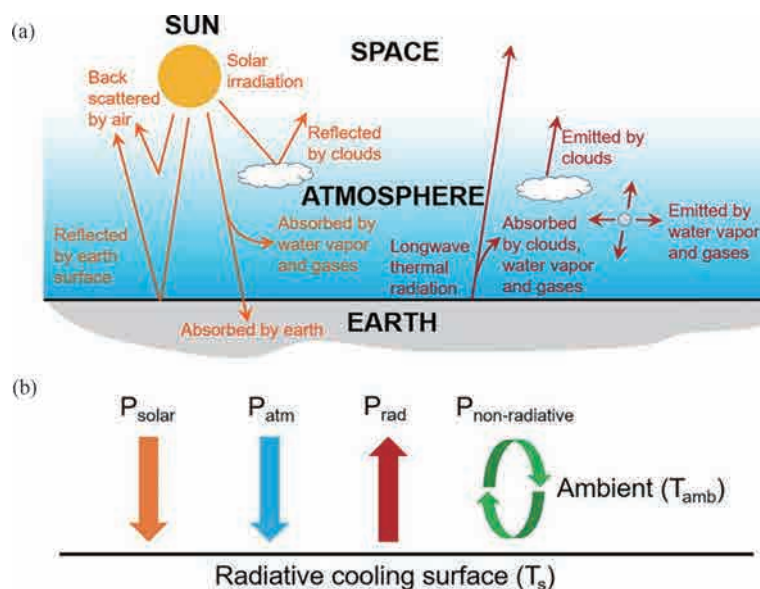


图2 日间辐射制冷(DRC)技术的基本原理:(a)地表物体与外太空的辐射热交换示意图;(b)辐射制冷材料工作过程中的热交换示意图^[15] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 The basic principle of daytime radiative cooling (DRC) technology: (a) schematic diagram of the radiative heat exchange between surface objects and outer space; (b) schematic diagram of the heat exchange process during the operation of radiative cooling materials (Reprinted with permission from Ref. [15]; Copyright 2019 American Chemical Society)

$$P_{\text{cool}} = P_{\text{rad}} - P_{\text{sun}} - P_{\text{atm}} - P_{\text{non-rad}} \quad (1)$$

式中, P_{rad} 表示材料向外界辐射能量的总功率; P_{sun} 表示材料接受来自太阳的辐射功率; P_{atm} 表示材料接受来自大气层的辐射功率; $P_{\text{non-rad}}$ 表示材料与周围环境的非辐射热传递功率。

当材料温度高于周围环境温度时,材料将向外界释放热量,此时非辐射换热有助于表面冷却。当材料温度低于周围环境温度时,周围环境将向材料表面释放热量,此时非辐射换热将导致材料

表面温度升高。在部分应用场景下,如低温恒温箱,其内部环境温度通常低于环境温度,因此一般需要尽可能降低非辐射传热带来的影响。而在某些对高温器件例如电子设备等散热的应用场景下,材料温度则要远高于环境温度,此时非辐射传热将有利于散热。此外,为了使材料具有尽可能高的制冷效率,还需要材料具有较高的中红外发射率,同时希望材料向外界辐射的能量尽可能地透过大气层,而这两种性质又与材料成分和结

构密切相关。

1.2 提高辐射制冷材料中红外发射率的方法

辐射制冷材料的发射率也被称作其在大气窗口内的发射特性,这一特性受到材料本身结构与成分的影响。首先,在热辐射过程中,外界辐射将直接作用于材料表面,将其携带的能量传递给材料,使材料内部能量发生变化,同时材料本身向外的红外辐射也需经过其表面。因此,通过合理的结构设计,在材料表面构筑特殊的形貌及微观结构,从而减少材料对外界辐射的吸收率,同时提高材料对外辐射的通过率,将有助于改善材料固有的发射特性。例如, Liu 等通过无模板的卷对卷方法,结合多面体纳米复合材料,来制备用于白天辐射制冷的光子尖峰涂层(图3)^[16]。利用尖端热效应的原理,材料内部能量更易向尖端汇集,从而导致尖端温度的提高,增大了中红外发射强度,同时尖端也使红外吸收表面积增大,进而使热发射率增强。所制备的光子薄膜在中红外区域显示出 97.0% 的定向发射率和 96.0% 的太阳光反射率。

其次,具有不同分子结构的材料,其向外界辐射能量的波段也存在明显的差异,即不同材料的红外光谱吸收能力不同且其辐射出的能量在大气层的透过率也不同。借助材料的这一特性,可以选择具有高发射率特性的辐射制冷材料。根据不同官能团振动时对应的红外光谱与大气窗口的对应关系可知,指纹区的官能团($1500\sim 600\text{ cm}^{-1}$, 即 $6.7\sim 16.7\text{ }\mu\text{m}$)恰好与大气窗口($8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$)呈现出良好的对应关系,即具有指纹区对应官能团的

聚合物相较于其他材料表现出更好的辐射制冷行为^[17]。例如, Zhang 等以醋酸纤维素和硅酸钙为原料,采用相转化法制备了具有树突状结构新型复合膜,复合膜中 Si—O、C—H、C—O 和 C—O—C 等官能团和化学键的红外吸收峰与大气窗口的 $8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$ 呈现良好的对应关系,这使得复合膜展现出优异的辐射制冷行为;结果表明,该复合膜的红外发射率高达 97.2%,且其最大温降达到了 $7.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[18]。

简而言之,以在指纹区呈现出较强红外吸收能力的聚合物为基底,同时向其中填充具有良好红外吸收能力的无机填料,并且在复合材料中构筑表面微结构的方式将有助于提升复合材料的红外发射率。

1.3 提高辐射制冷材料太阳光反射率的方法

相较于提高材料的中红外发射率,通过提高材料的太阳光反射率的方式改善材料的制冷性能的相关报道出现得更早,人们对此方式的研究也更加深入。与提高辐射制冷材料的中红外发射率相同的是,材料的组分与结构设计对于材料对太阳光的反射能力也有着显著影响。

在研究初期,研究者便发现具有较大消光系数的金属(如银、铝)与较高折射率的无机化合物(如 TiO_2 、 ZrO_2 和 ZnO_2)展现出较强的光反射能力。此后,随着材料加工与表征方法的不断改善,材料结构对辐射制冷材料反射率的影响也受到了人们的广泛关注。对于日间辐射制冷材料而言,现阶段的结构主要包括多孔结构、层叠结构以及仿生结构等。

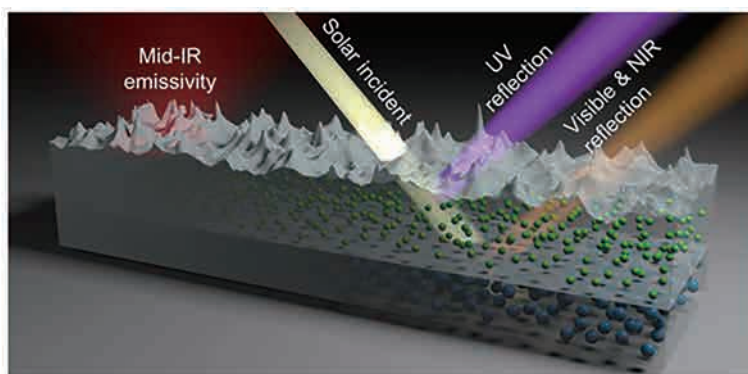


图3 双层光子涂层被动辐射冷却示意图,包括中红外发射率和单独控制紫外光,较小的绿色球为 Al_2O_3 ,较大的蓝色球为 TiO_2 ^[16] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Schematic diagram of passive radiative cooling with a double-layer photonic coating, including mid-infrared emissivity and separate control of ultraviolet light, with the smaller green spheres representing Al_2O_3 and the larger blue spheres representing TiO_2 (Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright 2021 American Chemical Society)

首先,多孔结构的构筑将有利于 Mie 散射的进行,并且可以通过调节孔状结构的尺寸、孔隙率、孔径分布与孔壁厚度等实现对太阳光的有效散射。Yang 等通过相分离的方法在聚丙烯基体中分别引入具有可溶性的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)制备具有三维孔状结构的复合薄膜,并通过控制聚丙烯与其他可溶性聚合物之间的相容性来调节复合材料的孔洞大小和形状,其测试结果表明孔洞大小和形状对复合材料的光学性质有着重要影响^[19]。

其次,将聚合物负载至金属涂层表面,形成聚合物/金属层叠结构,使透过聚合物层的太阳光在到达金属层后被反射出去,这将使材料对太阳光表现出良好的反射特性,进而呈现良好的辐射制冷行为^[20]。

此外,根据界面散射效应,人们发现向聚合物基体中引入高折射率填料能有效提高体系多重散射效应,从而极大提高材料太阳光反射率,为提高辐射制冷材料太阳光反射率开辟了一条全新的途径。Wu 的团队以水性聚氨酯(WPU)/空心玻璃微珠(HGBs)为顶层, PVDF-HFP/氧化锌(ZnO)纳米立方体为底层的新型双层 PDRC 薄膜^[21]。ZnO 纳米立方体散射效率高,是一种潜在的 PDRC 涂层材料。然而,由于到 ZnO 纳米立方体的高折射率,对紫外光有一定的吸收,因此在上层引入具有宽直径分布的空心玻璃微珠用于阻挡紫外光,二者结合,可在整个太阳波长范围内提供广谱散射效率,并在较薄的厚度下实现高的太阳光反射率。

2 辐射制冷材料的多功能性

2.1 自清洁性

自清洁性对于辐射制冷材料来说至关重要。辐射制冷材料通常用于户外环境中,其主要功能是通过辐射热传递来降低温度。然而,在这些环境中,材料表面可能会积聚尘埃、污垢或其他杂质,这会显著降低其制冷效率。通过降低材料表面能,使材料表面获得自清洁性能可以帮助材料保持清洁,并有效地减少这些影响,自动清除或减少污垢的附着,从而减少灰尘污垢对冷却性能带来的影响。这对于确保辐射制冷系统的稳定运行和长期性能至关重要。此外,自清洁性能还可以减少对外部清洁的需求,从而降低维护成本。因

此,对于辐射制冷材料来说,开发具有良好自清洁性能的材料具有重要意义。

通过构筑低表面能表面来实现材料自清洁性一般有两种策略,其中一种是构筑复杂的表面微结构。例如, Wang 等受天牛翅膀表面结构启发,开发了一种新型的分层微结构双层涂层^[22],其表面结构如图 4(b)所示,这种仿生涂层对太阳辐射的反射率超过 88%,中红外发射率 >92%,在阳光直射下可使温度下降 3.6 °C。此外,分级微纳米结构还赋予其超疏水表面,具有良好的抗损伤性、热稳定性和耐候性。在机械鲁棒性测试中,使用普通磨料方法测试了涂层的耐磨性,在 80 次磨损循环后仍能保持水接触角为 150° (图 4c),这得益于其表面纳米级的沟壑结构所带来的低表面能。在恶劣的户外环境中暴露 100 天后,静态接触角仍高于 150° (图 4d)。此外,该仿生涂层在 pH=1~14 的宽范围内表现出良好的耐久性,所有 pH 值条件下的接触角均保持在 155° 以上(图 4e)。分别将水、墨水以及颜料滴加在该涂层上,拍摄的照片显示,均不能将其润湿(图 4a)。稳定的超疏水表面使涂层具备长久的防污性能,使沉积在薄膜表面的灰尘更容易被风和雨清除,从而维持稳定的冷却效率。

此外, Wu 等通过简单有效的飞秒激光烧蚀技术生成了具有珊瑚状微纳米结构的分级多孔聚四氟乙烯(PTFE)薄膜^[23],由于其表面独特的珊瑚状微纳米结构,该薄膜相较于未激光烧蚀处理的 PTFE 表面更加粗糙(图 5a~5c)。所制备的表面对于具有超低黏附性的各种液体表现出良好的拒液性能,水、牛奶、咖啡和甘油液滴在普通 PTFE 表面的接触角分别为 83.5°、79.1°、76.3° 和 105.2°,而在烧蚀 PTFE 表面的接触角分别为 153.7°、151.2°、154.5° 和 157.4°。这种自清洁特性增强了其被动冷却效果的持久性,研究表明,激光烧蚀 PTFE 薄膜覆盖的钛(Ti)薄板相比于原始 PTFE 薄膜覆盖和未覆盖的 Ti 薄板,可分别实现 4 °C 和 10 °C 的最大温度降。

Wang 等通过聚合物的相分离,开发了一种超疏水聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷/聚氰基丙烯酸乙酯(PS/PDMS/PECA)辐射冷却涂层^[24],可方便地应用于任意基材。涂层的太阳光反射率和中红外发射率分别大于 88% 和 92%,实现了低于环境温度 3.6 °C 的降温。特别地,表面的微纳米分级

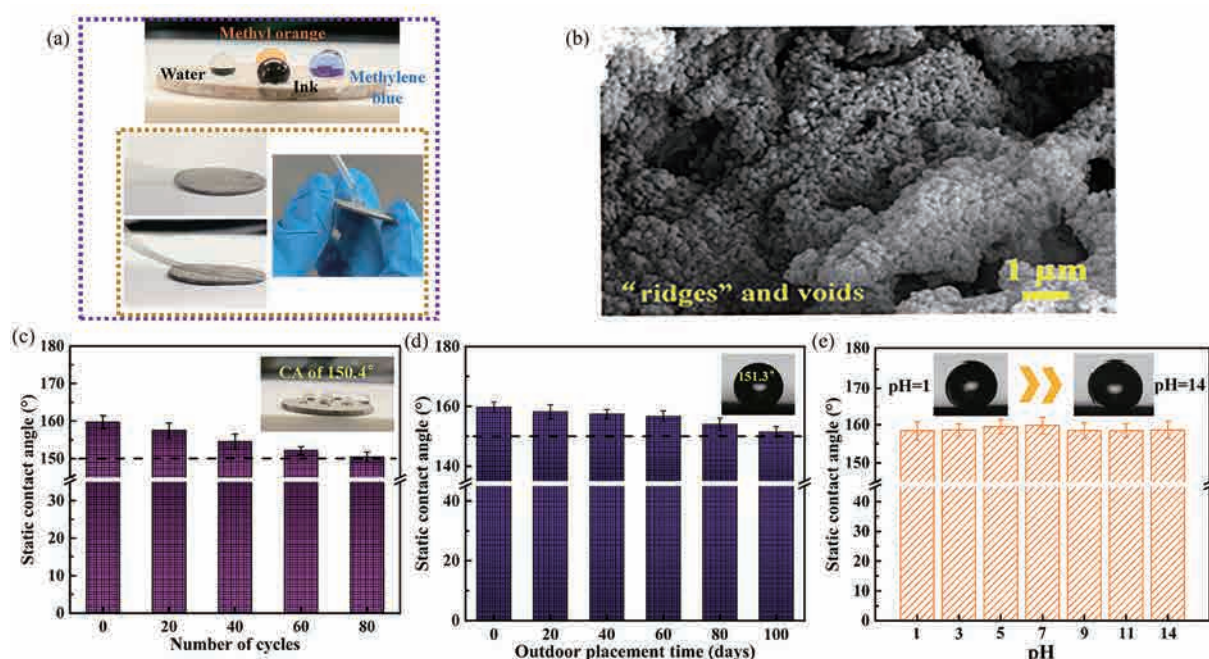


图4 (a) 不同溶液在 Bio-PRC 表面图像; (b) Bio-PRC 涂层的低倍 SEM 图像; (c) 接触角随机机械磨损循环而变化, 并在第 80 次磨损后拍摄水滴照片; (d) 室外暴露时接触角随时间的变化; (e) 接触角随不同 pH 值的变化^[22] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 (a) Images of various solutions on the Bio-PRC surface; (b) Low-magnification SEM images of the Bio-PRC coating; (c) Variation of the contact angle with mechanical abrasion cycles, with photos of water droplets taken after the 80th abrasion; (d) Change in the contact angle over time when exposed outdoors; (e) Variation of the contact angle at different pH values (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2021 American Chemical Society)

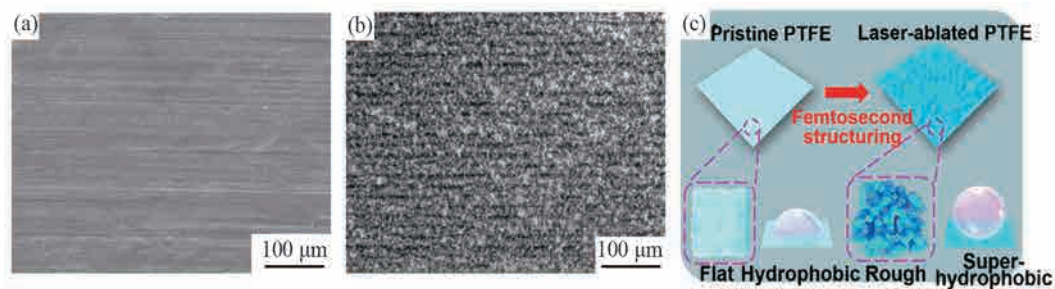


图5 (a)原始 PTFE和(b)激光烧蚀 PTFE 薄膜微观结构的 SEM 图像; (c)原始 PTFE 薄膜和激光烧蚀 PTFE 薄膜的微观形貌结构和润湿性对比示意图^[23] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 SEM images showing the microstructure of (a) pristine PTFE and (b) laser-ablated PTFE film; (c) Schematic comparison of the micromorphology and wettability between the pristine PTFE film and the laser-ablated PTFE film (Reprinted with permission from Ref.[23]; Copyright 2021 American Chemical Society)

粗糙结构赋予材料超疏水性以及机械和化学稳定性, 超疏水自清洁表面保护材料免受污染, 为维持涂层的辐射冷却性能稳定提供了保障。分别将橙汁、可乐、茶以及沾染不同颜色染料的水滴滴在该涂层上, 这些液滴均无法有效润湿该涂层。将红色颜料滴加在该涂层上, 用胶头滴管滴加水润洗, 能成功对其表面进行清洁。

尽管构筑表面微结构是一种有效可行的方

法, 但由于构筑这类微纳米表面结构的复杂性以及高成本等局限性, 限制了其大规模应用和生产的可能。与此相比, 另一种通过选用低表面能材料或经过表面能改性的材料, 来制备辐射冷却器件, 实现自清洁性的方法则更加简单高效。

例如, Xue等通过溶剂交换法开发了一种由三元乙丙橡胶(EPDM)和 SiO₂ 颗粒组成的超疏水 PDRC 复合膜^[25], 如图 6(a)和 6(b)所示。薄膜由

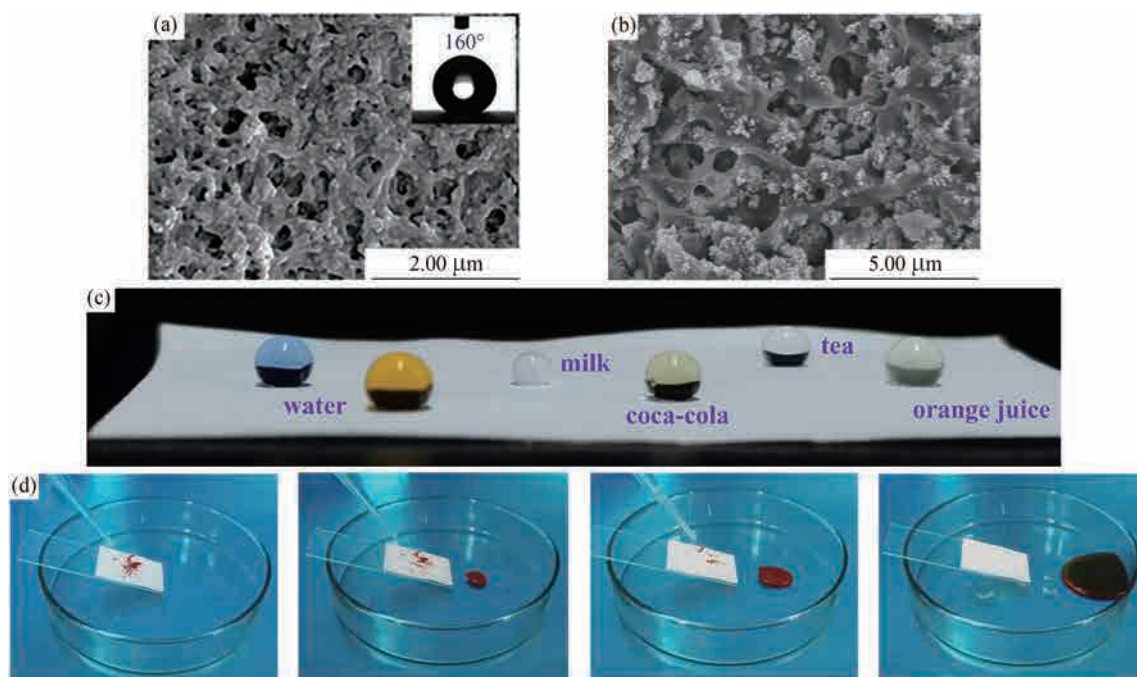


图 6 (a) EPDM/SiO₂薄膜的表面SEM图像,(a) 中的插图为薄膜的CA值;(b) EPDM/SiO₂横断面的SEM图像;(c) 对含有水(染成蓝色和橙色)、牛奶、可口可乐、茶叶和橙汁液滴的薄膜进行拍照;(d) 水滴冲洗EPDM/SiO₂膜的染料去除过程^[25] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 (a) The surface SEM image of EPDM/SiO₂ film; (b) The high-magnification cross-sectional SEM image of EPDM/SiO₂ film; (c) Photographs of the coated glass with water droplets (dyed in orange and blue), Coca-Cola, tea, and orange juice; (d) Self-cleaning test of the coating by flushing with water (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright 2021 American Chemical Society)

EPDM和其微孔中填充的大量疏水SiO₂团聚体组成,其太阳光反射率高达96%,平均中红外发射率为95%,疏水SiO₂在薄膜中团聚,形成微米级SiO₂簇。这种疏水性SiO₂修饰的多孔结构使表面变得粗糙,使薄膜具有超疏水性,该薄膜水接触角为160°(图6a),滚动角为1.2°,染色水、牛奶、可口可乐、茶叶、橙汁等多种液滴在薄膜上呈现近球形(图6c)。将红色染料滴加在该薄膜上,用胶头滴管吸水进行润洗,能将其成功洗净(图6d),所具有的自清洁性可以防止其表面受到户外污染,有利于在户外持久稳定的应用。

Yang等通过将改性高岭土(KL)颗粒掺入聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,形成具有辐射冷却特性和超疏水性的低表面能微米结构(PDMS@KL)^[26]。该薄膜水接触角高达153.75°(图7a),将偶氮染料、黑色墨水、去离子水分别滴加在薄膜上,均无法将其润湿(图7b)。该薄膜的自清洁性能即使在紫外光连续照射60天后,仍能保持稳定。

类似地,Zuo等将含氟丙烯酸酯共聚物与分散聚倍半硅氧烷粒子相结合,开发了一种新型可

扩展的无挥发性有机化合物(VOCs)的环保型疏水性涂层^[27]。覆盖水性薄膜的棉织物(PDRC@CF)的太阳光反射率和中红外发射率显著增强(分别达到92.2%和92.7%)。在太阳光直射下,PDRC@CF具有显著的辐射制冷效应,其表面温度比环境空气低5.7℃,比原始棉织物低16.1℃。此外,由于含氟丙烯酸酯共聚物和聚倍半硅氧烷这两种疏水材料的协同作用,赋予了PDRC@CF可水洗的自清洁表面,其水接触角为150.1°,滚动角为2.3°。

总而言之,自清洁性辐射制冷材料结合了辐射制冷技术和自清洁表面技术,通过结合自清洁技术减少了辐射制冷材料的维护成本并延长了其使用寿命。随着研究的深入和技术的发展,未来的自清洁辐射制冷材料将具有以下特点。

(1) 提高耐久性: 通过改进材料配方和制备工艺,未来的自清洁辐射制冷材料将具有更好的耐久性,能够在各种气候条件下保持稳定的自清洁性能。

(2) 增强机械性能: 通过复合技术,将自清洁材料与具有优异机械性能的材料结合,提高其耐

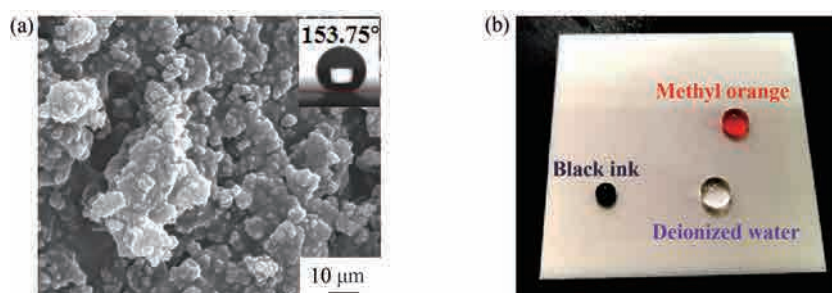


图7 (a) PDMS@KL膜的SEM图像和WCA; (b) 去离子水、黑色墨水、甲基橙液滴在PDMS@KL薄膜上的照片^[26] (2023 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) SEM image of the PDMS@KL film and its water contact angle (WCA); (b) Photo of droplets of deionized water (dyed black and orange), milk, Coca-Cola, and tea on the PDMS@KL film surface (Reprinted with permission from Ref.[26]; Copyright 2023 American Chemical Society)

磨、耐刮擦的能力,从而延长使用寿命。

(3) 仿生设计: 模仿自然界中具有自清洁特性的生物,如荷叶、莲花等,设计新型的自清洁辐射制冷材料。

(4) 涂层技术: 开发新型的涂层技术,如纳米技术超疏水自洁表面涂层,这些涂层能够在现实中的应用非常广泛,如建筑玻璃、汽车和飞机挡风玻璃、卫星天线、高压电线等。

(5) 超疏水表面研究: 未来的研究将更加注重超疏水表面的自清洁机理、制备技术、性能以及评价方法的研究进展以及在实际工程应用中的耐久性问题。

综上所述,自清洁辐射制冷材料的研究和开发将朝着更加高效、环保、智能和经济的方向发展。

2.2 耐紫外性

耐紫外性是辐射冷却材料不可或缺的性能之一。辐射冷却材料通常用于户外、甚至太空航天器等强紫外环境中。强烈的紫外线辐射可能会导致材料表面的降解、劣化或颜色变化。这些变化会影响材料的光学性能、力学性能以及辐射传递特性,从而降低辐射冷却系统的效率。因此,辐射制冷材料必须具有良好的耐紫外性能,以确保其长期稳定的工作。因此,开发和选择耐紫外性能良好的材料对于辐射冷却系统的长期使用性能和寿命至关重要。通常,一般选用对紫外线具有较强吸收能力或对紫外线具有强散射作用的无机填料与聚合物复合,来降低紫外线对聚合物的损害。

例如,Zhang等利用相转化法制备出多孔聚合物同时在其中填充纳米 Al_2O_3 的方法,制得了一种具有较强耐紫外性的辐射制冷保护层^[27]。该

紫外保护层能保护下层织物免受紫外线的侵蚀,同时高度反射太阳光,其作用机理如图8(a)所示。其内部填充的纳米氧化铝具有一定的紫外吸收作用,此外纳米氧化铝、微米孔以及聚合物之间形成了许多折射率差异较大的界面,能对紫外光起到有效的散射作用,进而赋予薄膜良好的抗紫外线性,突出了这种柔性涂层纺织品户外应用的潜力。对复合多孔薄膜织物和普通织物进行紫外辐射老化试验,测量了经紫外辐照后二者的反射率,如图8(b)所示,复合多孔薄膜织物的反射率明显高于普通织物。

Yao等提出了一种受蜘蛛丝启发的纳米聚合物与钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)纳米纤维复合的设计^[28],在不损害其冷却性能的情况下提高其耐紫外性。 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 具有较宽的电子带隙,可以吸收高能量的紫外光子,并通过激发电子的振动将其转化为热能,从而减少紫外辐照带来的危害。以聚环氧乙烷(PEO)辐射制冷器为例,通过与 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 复合,其抗紫外线能力提高了12倍。即使在室外太阳光下连续老化720 h,纳米复合聚环氧乙烷的反射率依然保持恒定。紫外辐射使纯PEO纤维结构中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键断裂而形成羰基($\text{C}=\text{O}$),产生新的吸收峰,难以维持其多层网状结构而产生断裂。相反,该复合纤维PT@PEO仍然保持其稳定的多孔网络结构,保证了整体的结构和力学性能性能。

Liu等通过简单的喷涂方法制备了一种具有亚大气辐射冷却性能、自清洁和良好耐候性能的彩色 ZrO_2 -PVDF双层涂层^[29]。 ZrO_2 具有较宽的电子带隙,可以吸收280 nm波长以下的紫外光,从而减少紫外线对聚合物基体的伤害,进而赋予该涂层优异的耐紫外性能。对该涂层进行紫外

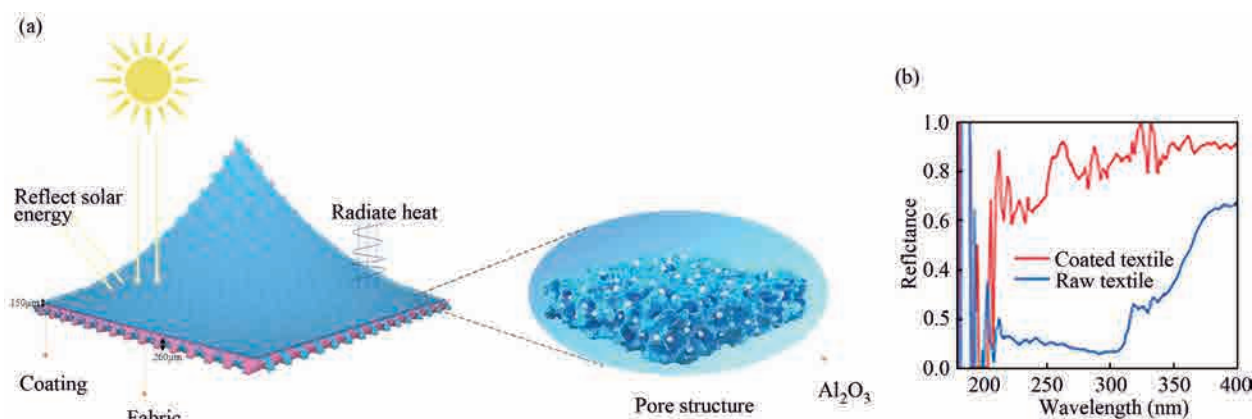


图8 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF-HFP}$ 复合多孔薄膜的作用机理; (b) 复合多孔薄膜织物和普通织物经紫外辐照老化后的反射率^[27] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 (a) The mechanism of action of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF-HFP}$ composite porous film; (b) Reflectance of fabric with composite porous film and ordinary fabric after UV irradiation aging (Reprinted with permission from Ref.[27]; Copyright 2024 American Chemical Society)

加速老化试验,紫外光照射 120 h 后,超白 ZrO_2 -PVDF 涂层和着色双层 ZrO_2 -PVDF 涂层表面无起泡、无裂纹、无黄色污渍,反射率基本不变。此外,经过 80 °C、240 h 的紫外暴露实验后,反射率也无明显变化。

此外,Zhang 等通过静电纺丝技术制备了一种具有含氟的新型聚酰亚胺纳米纤维(PINF)膜^[30]。一方面,氟原子体积较大,能够对聚合物链起到很好的保护作用,从而降低聚合物紫外老化断链的风险;其次 F 原子中的电子极易被高能光子激活,PINF 结构中的 F 原子对紫外光子具有很强的捕获作用。因此,所制备的 PINF 膜具有高太阳光反射率、抗紫外性能和优异的热稳定性,可以实现抗老化的日间辐射制冷。PINF 膜与商用棉和酷美丝织物相比,其太阳光反射率及冷却性能可以在连续 720 h 的老化试验中保持恒定,表现出持久和长期的个人日间辐射制冷性能。

另外,Xia 等以绿色水性丙烯酸酯为基料,廉价易得的高岭土为填料,聚甲基氢硅氧烷(PMHS)为疏水改性剂,采用喷涂法制备了综合性能优异的高岭土/聚丙烯酸酯(K/P)涂层^[31]。K/P 涂层不仅具有优异的光学性能,太阳反射率为 86.6%,红外热发射率为 96.8%。此外,高岭土对紫外线极强的反射能力赋予了该薄膜不错的抗紫外老化性能,其光学性能(太阳光反射率和红外热发射率)在 10 次加速老化循环后仍能保持不变。

类似地,Li 等采用同轴静电纺丝法制备了以钛酸锶钡纳米棒(BST NRs)为核层,热塑性聚氨酯

(TPU)为壳层的 BST@TPU 膜^[32]。BST NRs 能有效捕获高能紫外光子和自由基,从而保护壳层的 TPU 免受紫外老化的侵蚀,使 BST@TPU 膜的紫外稳定性显著增加。此外,BST NRs 的高折射率引起的强散射效应弥补了其紫外吸收引起的太阳光反射率的下降。经过 216 h 连续 700 W/m^2 紫外光照射后,初始太阳光反射率为 97.2% 的 BST@TPU 膜反射率略有下降,为 92.1%。其净辐射制冷功率从初始的 125.21 W/m^2 维持在 85.78 W/m^2 ,在户外强紫外环境下,具有极强的性能稳定性。

辐射制冷材料的紫外抗老化性能是确保其长期稳定性和效率的关键因素。随着技术的发展,未来的辐射制冷材料将更加注重提高其抗紫外线性能,以适应户外环境的长期应用需求。未来的辐射制冷材料将通过添加耐候性助剂或使用耐候性基材来提高其抗紫外线性能。此外,通过纳米技术设计新型抗紫外线结构,也可以提高材料的抗紫外线性能。同时未来的辐射制冷材料可能会集成自修复技术,使得材料在受到紫外线等外界因素影响后能够自动修复其性能。综上所述,未来的辐射制冷材料,通过创新的材料设计和添加剂的应用,将实现更高效、更稳定、更环保的辐射制冷技术。

2.3 自适应性

大多数辐射制冷材料都是光学静态的,这极大地限制了其在寒冷环境下的应用,例如在炎热的夏季以及白昼,辐射制冷技术是适用的,但在寒冷的冬季以及昼夜温差较大地区的夜间,可能

造成不必要的过冷,极大降低了辐射制冷技术的适用性。基于此,人们研究开发了一种新型的自适应性的辐射制冷材料,极大程度上提高了其在动态环境下的适用性。这种材料能通过主动或被动地改变其微观结构,进而改变光学性能,实现其功能上的转变。

多孔聚合物涂层由于其固有的光学性质和形态结构,最近在光学和热管理领域得到了广泛的关注。例如, Mandal 等证明了这种光学性质的转变可以通过用酒精或水等流体可逆地润湿多孔聚合物涂层(PPCs)来实现^[33]。例如,使白色的聚偏氟乙烯-六氟丙烯多孔聚合物被折射率相近的异丙醇等流体润湿后,其颜色变为透明(图9a和9b),在太阳光波长下显示出较大的透射率,而在非润湿的状态下,则表现出较高的太阳光反射率,如图9(c)所示。在非润湿状态下,基体中存在的较

多微孔与聚合物之间形成许多有效的散射界面,且聚合物与空气之间折射率差异较大,根据界面散射效应的原理,能对太阳光形成强烈的散射;而当基体中的微孔被与聚合物折射率匹配的溶剂润湿后,材料折射率变为均一,散射效应被较大程度地削弱,太阳光透过率 T_{sol} 和可见光透过率 T_{vis} 分别从 20% 上升到 94% 以及由 13% 上升到 93%;此外,润湿后,材料红外透过率大幅降低,极大降低了制冷功率(图9d~9f)。因此,该材料能自由实现辐射制冷功能的开启与关闭。

另外, Cui 的团队制备了一种动态多孔硅薄膜^[34],该薄膜可以在透射太阳光的透明固态和反射太阳光的多孔状态之间切换。如图 10 所示,通过拉伸该薄膜,促进聚合物链段伸展,从而在链与链之间形成孔洞,而这些孔洞又能通过 Mie 散射有效地反射太阳光。通过压缩该薄膜,又能使

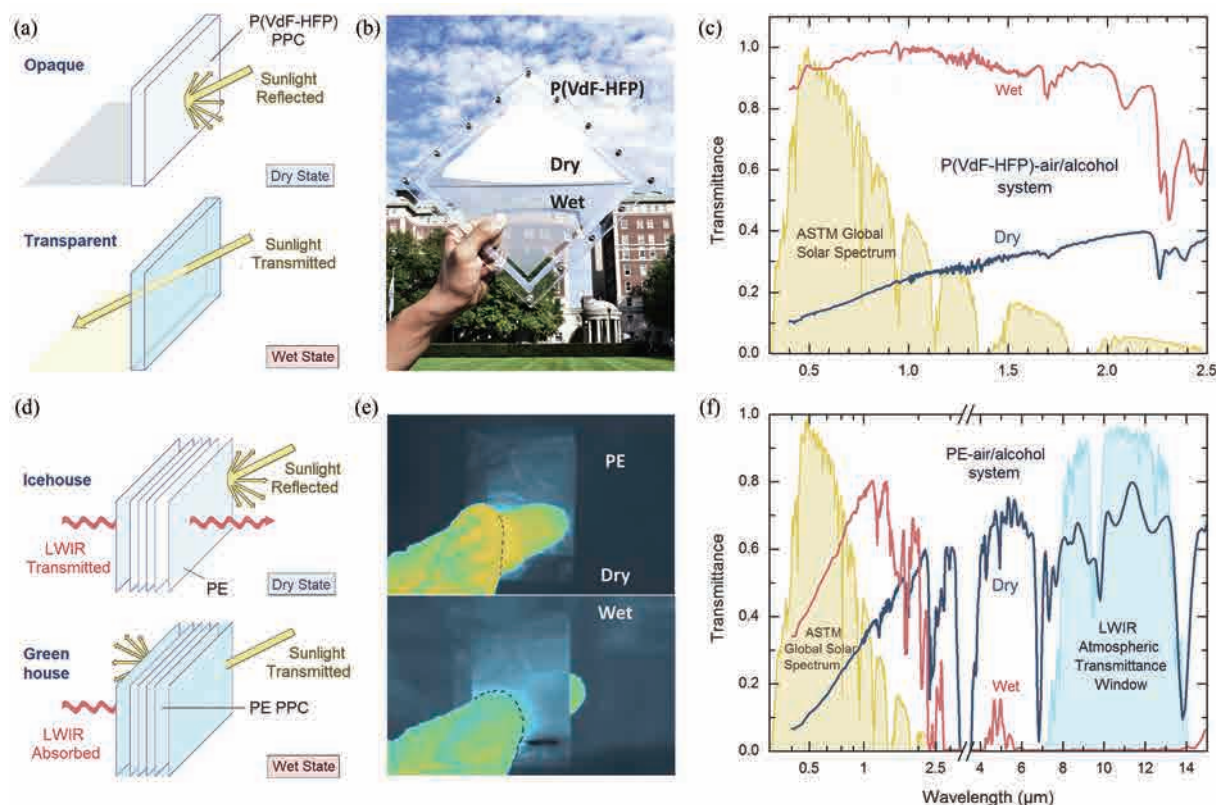


图9 (a) 多孔 PVdF-HFP-空/异丙醇体系从白到透明转变;(b) 干燥和润湿状态下多孔涂层的照片;(c) 湿态和干态下涂层光谱半球透过率;(d) PE-空气/酒精系统为例,PPCs 的冰室-温室转换;(e) PE 薄膜中 PE PPCs 在酒精干湿循环过程中的 LWIR 热像图;(f) 聚乙烯-空气/酒精体系湿态和干态的光谱半球透过率^[33] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 (a) The white-to-transparent transition of the porous PVdF-HFP-air/isopropanol system; (b) Photos of the system showing the dry and wet states; (c) Spectral hemispherical transmittance of the wet and dry states; (d) Icehouse-greenhouse transition of PPCs in the PE-air/alcohol system as an example; (e) LWIR thermograms of PE PPCs in PE film during the isopropanol drying-wetting cycle; (f) Spectral hemispherical transmittance of the wet and dry states of the polyethylene-air/alcohol system (Reprinted with permission from Ref.[33]; Copyright 2019 American Chemical Society)

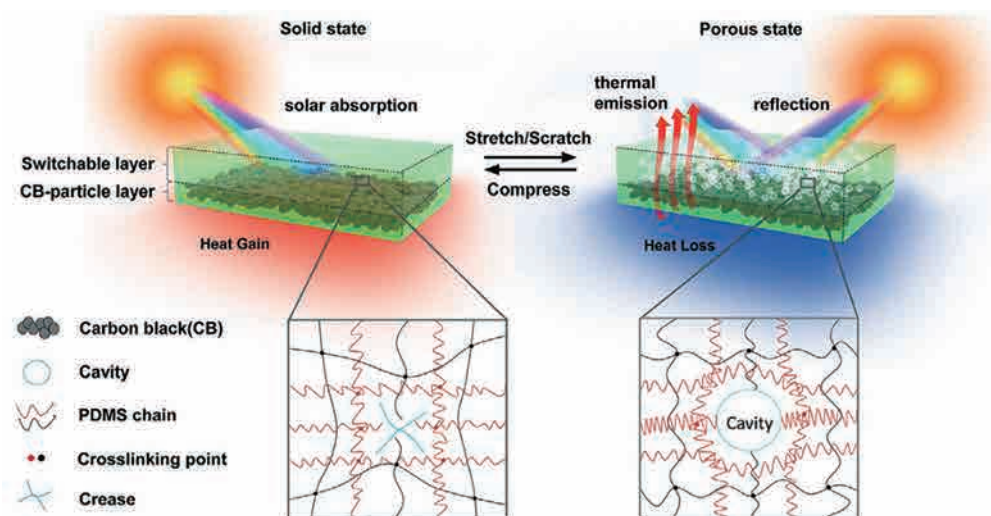


图 10 由自适应硅胶顶层和嵌入炭黑颗粒(CBP)的底层(SPDMS x -CBP 薄膜, 其中 x 是薄膜制备中使用的水比例)组成的双层结构及其冷却和加热机制^[34] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 A double-layer structure composed of an adaptive silicone top layer and a bottom layer embedded with carbon black particles (CBP) (SPDMS x -CBP film, where x is the ratio of water used in the film preparation) and its cooling and heating mechanisms (Reprinted with permission from Ref.[34]; Copyright 2020 American Chemical Society)

这些孔洞消失, 材料内部折射率变得均一, 对太阳光的散射作用被大大削弱, 使太阳光能有效地透过上层, 被底层的炭黑吸收, 从而实现制冷和制热的功能切换。

除了利用多孔材料通过润湿或者压缩拉伸实现自适应辐射冷却的方法外, 某些材料在特定温度下可以发生相变, 实现其反射/发射光谱的改变, 从而达到自适应辐射制冷的目的。例如, Fan 的团队设计了一种光子结构, 基于包含相变材料二氧化钒(VO_2)和光谱选择性滤波器的平面光子多层系统^[35], 在不需额外能量输入的前提下, 该系统可以根据环境温度自适应地开启和关闭辐射冷却。 VO_2 具有金属-绝缘体相变, 当温度高于或低于相变温度时, VO_2 分别呈现金属态和绝缘体态。在红外波长范围内, 两种状态的光学特性表现出截然不同的特征, 绝缘状态为低损耗的电介质, 红外发射较弱; 金属态为具有高阻尼常数的等离激元金属, 红外发射较强。因此, 当系统温度高于 VO_2 的转变温度时, 该系统可以进行辐射冷却, 而当温度低于转变温度时, 该系统可以自动关闭辐射冷却。

类似地, Huang 等通过在聚乙烯基体中引入 VO_2 基核壳纳米颗粒^[36], 实现了具有自适应能力的辐射冷却薄膜。核壳结构提高了 VO_2 颗粒的耐酸/抗氧化性能, 优化了 VO_2 颗粒的光学性能。薄

膜的制冷功率变化最大可达到 61.7 W/m^2 。

然而, 复杂的预处理限制了 VO_2 的实际应用, 因为它具有高的转变温度(68°C), 低的太阳光调制和低的可见光($380\sim 780 \text{ nm}$)透射调制。相比之下, 聚 N -异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)水凝胶具有较高的太阳光调制和较低的临界转变温度(LCST)。基于此, Mei 等通过结合热致变色 PNIPAm 水凝胶和具有高红外发射率的聚偏氟乙烯(PVDF)薄膜^[37], 设计了一种具有三明治结构的自适应薄膜。在 PNIPAm 相转变之前, 分子链相对伸展, 基体中形成许多微米级小孔, 聚合物易与水形成氢键, 部分水分子被键合在其表面形成水化壳层。由于微米小孔的散射作用, 以及水与聚合物之间较大折射率差异而形成的散射界面, 在相转变前, 该薄膜能有效反射太阳光, 而在相转变后, 分子链收缩, 分子链与水分子之间的氢键断裂, 在分子链中形成稳定的氢键, 使分子链进一步卷曲, 直至结合的水分子排出。与此同时, 微米小孔也逐渐消失, 材料对太阳光的散射作用也被渐渐削弱, 太阳光反射率大大降低。该薄膜表现出大的可见光反射/透射调制(DR_{vis} 为 70.0% , DT_{vis} 为 86.3%)和高达 96% 的长波红外发射率。室外测试结果表明, PVDF@PNIPAm 薄膜自适应地实现了热环境下 $1.8\sim 3.7^\circ\text{C}$ 的高效亚环境辐射制冷和冷环境下 $4.3\sim 5.8^\circ\text{C}$ 的高效太阳辐射加热, 有利于不同地理

位置 and 不同天气条件下的制冷/制热应用。

到目前为止, 自适应辐射制冷材料作为一种提高辐射制冷技术实用性的方法, 已经越来越受到关注和重视, 随着研究工作的不断推进, 未来的自适应辐射制冷材料可能会具有以下特点:

(1)环境响应性: 材料可能会集成温度、湿度、光线等环境因素的响应机制, 以自动调节其辐射制冷效率。例如, 在温度升高时, 材料可能增加其辐射冷却效率以实现更有效的降温效果。

(2)智能调节: 通过先进的材料设计, 未来的辐射制冷材料可以智能地感知外部环境变化, 并自动调整其光学和热学性质, 以实现最佳的辐射制冷效果。

(3)生物启发: 模仿自然界中生物的自适应机制, 如骨骼和肌肉对机械刺激的响应, 未来的材料可能会设计成能够根据机械负载调整其结构和性能。

(4)大规模生产: 随着技术的进步, 自适应辐射制冷材料的生产成本可能会降低, 实现大规模生产和广泛应用。

这些自适应特性将使辐射制冷材料更加高效、灵活和可靠, 满足未来社会对节能和可持续发展的需求。

3 辐射制冷材料技术的应用

3.1 辐射冷却织物

随着全球平均气温持续上升, 人们将在炎热、潮湿和阳光充足的环境中遭遇越来越频繁和严重的热浪, 从而增加中暑和其他与热相关疾病的风险^[38]。然而传统的制冷方式会引起臭氧层的破坏, 进一步加剧温室效应, 形成恶性循环, 为了确保个人在可持续发展和能源效率更高的社会中保持舒适和安全, 迫切需要一种可穿戴的个性化冷却系统, 它可以调节人体周围而不是整个环境的局部热传递, 使他们能够在炎热环境下长时间更有效地工作或锻炼。织物作为人体与外界环境之间的接触界面, 在人体与外界环境的热交换过程中起着至关重要的作用。在一般情况下, 人体发出的热辐射主要集中在 7~14 μm 的中红外波长范围内, 且人体是理想的红外发射器(红外发射率高达 98%)。然而, 传统织物如棉、涤纶等并不能与人体的调节机制形成协同作用, 具有较高的红外吸收峰, 在一定程度上甚至会阻碍人体的辐射热

管理, 容易引起人体温过高, 进而引发中暑以及一系列热相关疾病危害人体健康。因此, 近年来辐射制冷织物受到广泛关注, 通过设计出具有高的中红外发射率、中红外透射率和太阳光反射率的织物, 在不输入额外能量的情况下对人体进行辐射热管理。已经有越来越多工作证实, 辐射制冷织物已成为一种在室内和室外环境都具有很大潜力的个人热管理方式。

现阶段制备辐射冷却织物策略主要有两种, 一种通过设计高中红外透射, 低可见光透过率的织物, 利用人体天然的红外辐射保护机制, 使人体产生的红外辐射透过织物, 同时阻挡可见光, 以维持人体温度在舒适范围以内。2015年, Tong 等首次提出穿着衣物的人体与环境的传热模型, 并首次理论上提出中红外透过-可见不透过类型织物(ITVOF)的理念^[39], 利用低红外吸收材料, 通过设计特殊的结构减少其红外反射, 同时使其具备对可见光的不透明性。根据他们的模型理论, 结构简单且红外吸收率低的PE和聚己内酰胺(PA6)被认定为理想的ITVOF材料, 从此基于PE和PA6的辐射冷却研究层出不穷。例如, Hsu 等提出将纳米多孔PE (nanoPE)用于人体降温^[40], 它具有 50~1000 nm 的互连孔以散射太阳光使其在可见光波长范围内不透明, 并且该互连孔比红外波长小得多, 从而保持红外波长范围内的高度透明。实验表明, 相较于裸露的模拟皮肤, 被 nanoPE 覆盖后, 人体温度仅升高了 0.8 $^{\circ}\text{C}$, 相较于商用织物实现了 2~3 $^{\circ}\text{C}$ 的降温。类似地, Tso 等将具有高折射率的 ZnO_2 填料与PE共混^[41], 利用静电纺丝技术制备了多孔ITVOF纤维, 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 $^{\circ}\text{C}$)相比, 能给人工模拟的皮肤降温 11 $^{\circ}\text{C}$ 。此外, Peng 等通过纤维挤出工艺制造了 nanoPE 纤维^[42], 并通过工业针织/织造工艺获得 nanoPE 编织物, 得到的编织物仍然保持着较高的红外透射率, 并且相较于厚度相似的棉织物来说, 它能够将人体皮肤温度降低 2.3 $^{\circ}\text{C}$, 降低了超过 20% 的室内制冷能耗。

另一种则是通过对红外透过率较低的传统织物, 如棉、丝绸、皮革等, 采用浸渍喷涂等方式进行改性, 获得具有高太阳光反射率和高红外发射率的辐射制冷织物。例如, Zhu 等通过偶联试剂将无机 Al_2O_3 颗粒引入本身在太阳光波段具有高

反射率的天然蚕丝材料中^[43], Al_2O_3 与天然蚕丝基体之间形成的有效散射界面, 进一步提高了紫外波长区域内的反射率, 加工后的天然蚕丝在太阳光波段实现了95%的高反射率。同时, 由于 Al_2O_3 颗粒中红外的本征吸收, 在红外波段实现了90%的高发射率。在不影响耐磨性和舒适性的情况下首次实现了比环境温度低约3.5 °C的亚环境辐射冷却。类似地, Yi等将具有高太阳反射率和高红外发射率的磷酸铝(AlPO_4)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^[44], 该纺织品在夏日阳光直射下, 可使人体降温1.0~4.4 °C。

相较于传统的织物, 辐射冷却织物为个人热管理提供了一种更加绿色环保的方式, 其潜力显而易见, 一些性能优良的辐射冷却织物已经能够满足实际应用的需求。例如, Tao和Ma的团队共同研发的无源制冷光学超材料织物, 在太阳光波段(0.3~2.5 μm)具有92.4%反射率, 在中红外波段(8~13 μm)具有94.5%发射率, 这种织物可以在阳光直射的室外环境下实现无源制冷, 为所有人降温^[45]。该团队在武汉、杭州、温州、苏州、无锡、天津、青岛、潍坊、广州、西双版纳等地进行实验和测试, 可实现全天低于环境温度2~10 °C的良好制冷效果, 验证了超材料织物在各个地域都保持优异的降温性能。然而辐射冷却织物面对户外应用, 仍需要进一步优化其性能。例如, 在具备好的热管理性能的同时还要兼顾其耐污、耐候以及舒适性。同时色彩化是服装所不可缺少的元素, 但大多数辐射冷却材料都是白色, 因此如何制备出性能优异又具有色彩多样性的辐射冷却织物仍然有待研究。此外, 辐射制冷织物由于其成本以及加工技术的限制, 较难实现大规模生产。未来, 辐射制冷织物领域的工作将集中于耐污性、耐候性、舒适性、新型加工方法以及彩色辐射制冷材料的开发和研究。

3.2 建筑冷却

建筑冷却是辐射冷却技术较为传统的应用领域, 辐射制冷技术可以减少建筑物内部的温度, 降低空调系统的负荷, 从而节约能源并减少温室气体的排放。尤其在炎热的夏季, 对应对气候变化具有积极作用。辐射制冷技术也可以降低建筑物内部表面的温度, 减少热辐射对人体的影响, 提高室内舒适度。这对于提高员工的工作效率、

改善居住环境质量都具有重要意义。另外, 通过降低建筑物内部的温度, 辐射制冷可以减少空调系统的运行时间和负荷, 延长空调设备的使用寿命, 降低维护成本, 提高设备的可靠性。此外, 在城市化进程中, 城市热岛效应日益突出, 建筑冷却是缓解这一问题的重要手段之一。辐射制冷技术通过有效降低建筑物表面温度, 可以减少城市热岛效应所带来的影响^[46,47]。

其中, 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、多孔PVDF-HFP、 TiO_2 /丙烯酸树脂涂层等^[48,49], 这些材料成本较低且成型方法简单, 可以大规模生产, 能满足各种环境下不同结构、规模的建筑, 应用前景非常广阔。木材作为人类使用几千年的天然材料, 由于其经济和环境优势, 已成为潜在取代钢材和混凝土的重要可持续建筑材料^[50]。然而, 天然木材中的木质素在吸热后会发出近红外光, 这种光极易被周围空气中的分子吸收, 导致木材内部温度升高, 从而阻碍了木材成为辐射制冷基材的可能。为了解决这一难题, Hu和他的团队利用过氧化氢处理天然木材以脱除木质素, 随后通过致密化处理来增强其机械性能^[51]。这一过程导致木材表面呈现白色, 具有极高的太阳光反射率(96%), 能够反射大部分阳光, 减少热量吸收。同时, 处理后的木材在中红外波段具有很高的辐射率, 能够有效地向外太空辐射热量, 实现昼夜连续的被动辐射制冷效果。此外, 由于其在致密化过程中形成的氢键, 以及在分子尺度上断裂所产生的能量耗散, 有助于提高材料的机械性能。处理后的木材拉伸强度可达404.3 MPa, 是天然木材的8倍以上(图11b), 其耐刮擦强度较天然木材显著提高(图11a)。这一研究首次将木材这一天然绿色材料引入辐射制冷技术, 为辐射制冷的研究开辟了一条全新的路径, 同时为实现低碳热管理奠定了基础。

作为建筑材料, 阻燃性是一个不容忽视的问题。建筑应用的木基材料通常掺有多种阻燃剂, 包括卤化物、磷化物、氮化物、硅化物、金属氢氧化物等。显然, 如果要将这些阻燃剂复合到木基材料中以实现PDRC应用, 它们除了需要具有优异的生物和环境安全性外, 还应具有与PDRC材料相似的光谱特性。针对这一问题, 不少研究者通过将木材与改性材料复合的方式, 在不影响材

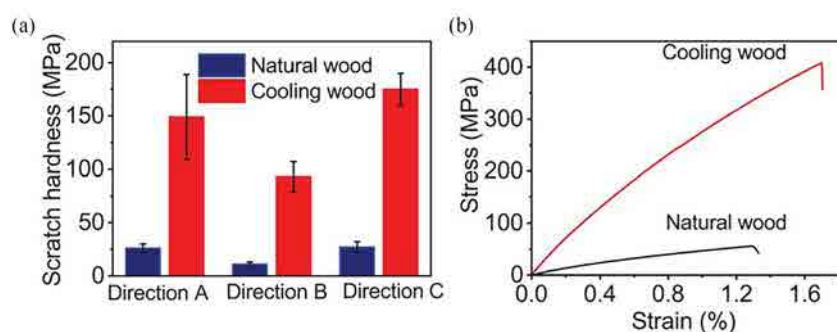


图 11 (a)分别从三个方向对辐射制冷木材和天然木材耐刮擦强度进行比较;^[51](2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 11 (a) A comparison of the scratch resistance between radiative cooling wood and natural wood from three different directions; (b) A comparison of the tensile strength between radiative cooling wood and natural wood (Reprinted with permission from Ref.[51]; Copyright 2019 American Chemical Society)

料本身冷却潜力的前提下,显著提高了材料的阻燃性。例如, Li等通过将木材与镁铝水滑石纳米片(MgAl-LDH)复合^[52],得到一种不仅具有良好 PDRC 性能,同时具有极强阻燃性的建筑用辐射制冷材料。MgAl-LDH 具有很高的热稳定性,可在高温下保持结构完整,从而在材料燃烧时形成稳定的炭层,隔绝氧气和热量传递。同时,其组分中含有的金属氢氧化物在加热过程中会分解,不仅能消耗热量,减少材料的热释放速率,还能产生水蒸气稀释可燃气体。该复合材料在白天(相对于周围环境)时表现出高达 14 °C 的显著降温性能,同时,还具有优异的阻燃性能,在燃烧时,热释放速率(相对于天然木材)降低了 52.9%。

此外,研究者从减少非辐射热传递的角度出发,进一步提升了建筑用辐射制冷材料的效果。例如, Wong 等以 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^[53],通过控制聚合物溶液的浓度和纺丝工艺参数,能够制造出具有特殊断面结构和表面特性的纳米纤维膜。这些特性有助于在夏季防止外界热量流向室内空间,从而减少非辐射传热,该纳米纤维膜在 900 W/m² 的阳光下能产生约 9 °C 温差。

建筑冷却作为辐射制冷技术最传统、最为广泛的应用,已经越来越趋于成熟,甚至有不少工作已经逐步实现产业化。例如, Yang 等通过在透明聚合物中随机分布 SiO₂ 微球,同时衬底银层的方式设计了一款可用于建筑降温的辐射冷却超材料^[54]。使用该材料对宁波栎社机场廊桥进行改造后,可实现廊桥内外温差 20.2 °C,显著提高了乘

客的热舒适度。目前该材料已经在新加坡樟宜机场、日本羽田机场、杭州萧山国际机场等众多大型公共建筑开始应用。尽管如此,辐射冷却技术在建筑冷却方面仍旧存在一定的局限。例如,与传统的制冷方式相比,辐射制冷技术的成本更高。且辐射制冷材料加工成型的复杂性,在一定程度上限制了其可扩展性,对于需要大面积覆盖的建筑冷却应用来说,存在一定的困难。未来对于建筑用辐射制冷材料的研究将聚焦于降低成本、改进制备工艺、提高耐候性等方面。

3.3 辐射制冷技术与热电技术的结合

除了上述较为传统的应用领域外,辐射制冷技术还可以与热电技术联用。辐射制冷技术可以为热电发电机中的冷端降温,进而产生更大的温度梯度,提高发电功率。此外,随着自适应性辐射制冷材料的出现,人们进一步将自适应性辐射制冷技术与热电技术相结合,较普通辐射制冷技术产生的温差更大,发电功率更高。将辐射制冷体系与热电技术联用,既拓展了辐射制冷技术的应用领域,又为热电技术开辟了一条更加高效的途径。

例如, Park 等研究了一种使用易加工的自适应性(ARC)薄膜和纸状热电发电机(TEG)的全季节高效能量管理系统^[55]。ARC 薄膜采用具有热致变色颜料的 PDMS 和中空 SiO₂ 微球制备,而热电器件则采用聚合物/单壁碳纳米管(SWCNT)复合基薄膜。为了实现有效的热调控,ARC 薄膜在环境温度低于 40 °C 时,热致变色颜料变黑,吸收较多的太阳光并保持温暖,而当环境温度升高到 40 °C 以上时,ARC 薄膜由于热致变色颜料变白,

以及中空 SiO₂ 微球对太阳光的强散射作用而具有较高的太阳反射率,从而实现制冷。因此,ARC 薄膜具有作为 TEG 的冷热面持续收集能量的潜力,在产生 9.1 K 的温度梯度下,能够产生 3.02 mV 的开路电压,短路电流为 0.29 mA,输出功率为 214.45 nW。

此外,Liao 等将 CP2-127-06 模块集成到辐射制冷系统中,白天作为热电制冷机(TER)工作,在夜间作为热电发电机(TEG)工作^[56]。单个辐射制冷(RC)系统仅能实现环境与建筑之间较小的温度跨度,然而,RC 系统和 TER 的组合可以显著提高温度跨度。该 RC-TEG 系统的最大功率密度可达 5.10 W/m²,这对建筑白天的热管理以及夜间的发电具有指导意义。

类似地,Yu 等通过将太阳能吸收器(SSA)和辐射制冷涂层耦合在热电系统上。通过 SSA 收集太阳能,PDRC 涂层通过大气 LWIR 窗口向外太空发射红外辐射,TEG 利用通用热源(太阳)和冷源(外太空),产生更大的温度梯度,进而提高发电功率^[57]。实验结果表明,室内夜间和白天输出功率分别为 4 和 489 mW/m²,室外分别为 0.8 和 91 mW/m²。

总而言之,辐射制冷与热电技术的结合促进了跨学科研究,推动了新材料和新技术的发展。结合辐射制冷和热电技术为可持续能源利用和热管理提供了新的解决方案,具有广泛的应用前景和发展潜力。

4 结论与展望

本文从 PDRC 的发展背景出发,介绍了辐射制冷技术的工作原理以及设计思路,并全面总结了当前辐射制冷材料实现多功能化的主要方向以及这些方向的实际意义,包括自清洁性、耐紫外性、自适应性等;介绍了辐射制冷技术目前的主要应用领域,并分析了在这些领域内所面临的挑战以及未来的研究重点。

PDRC 代表了一种新兴的冷却技术,为解决世界范围内的能源问题提供了一种新型、经济和环保的方案。随着技术的不断完善,PDRC 材料已经成功应用于建筑节能、光伏冷却、个人热管理、淡水收集等多个领域。然而,辐射制冷材料的商业化需要考虑材料成本、加工工艺与制冷性能的平衡。因此,未来需要通过不断优化工艺和材

料的光谱选择性,从而提高制冷效率并降低成本,进而提高辐射制冷材料的经济性。例如,可以将辐射制冷与其他热管理方法(如蒸发冷却和相变材料)相结合,或设计开发合适的过渡层材料并优化制备工艺,进而控制成本。可以选用在大气第二窗口(16~25 μm)具有一定发射性能的材料,来拓宽发射光谱,进而提高制冷功率。此外,我们还应减少辐射制冷材料使用和废弃过程中对环境带来的潜在影响。例如,使用无毒、耐用且不含金属的辐射制冷纳米涂层,或开发可回收和生物降解的辐射制冷材料,提高辐射制冷技术的环境友好性。另外,辐射制冷材料的使用寿命,也是其能否实现持续户外冷却的关键因素之一,除了提高材料耐候性以及机械性能等方面的环境稳定性之外,还应在研究过程中考虑如何对其进行合理的维护,并定期对其性能进行测试,以确保其长期使用。

随着纳米光子学和超材料领域的发展,越来越多的新型辐射制冷材料将不断涌现。自适应辐射制冷材料和颜色多样性辐射制冷材料的研究不断深入,将大大扩展辐射制冷技术的应用范围。自适应性辐射制冷材料可以与太阳能集热、光伏发电相结合,将带来更大的节能潜力。颜色多样性辐射制冷材料,能将辐射制冷材料的美学与功能性结合。另外,集成智能控制技术已越来越成熟,未来有望与辐射制冷技术相结合,不仅可以预测材料的磨损与老化,提前进行维护,延长材料使用寿命,也能根据环境温度以及太阳辐照度变化,自动调节材料的光谱特性,实现动态热管理。

综上所述,辐射制冷材料具有广阔的发展前景,未来有望在节能和热管理领域发挥重要作用。

参考文献

- 1 Bliss, R. W. Atmospheric radiation near the surface of the ground: a summary for engineers. *Sol. Energy*, **1961**, 5(3), 103–120.
- 2 Zevenhoven, R.; Fält, M. Radiative cooling through the atmospheric window: a third, less intrusive geoengineering approach. *Energy*, **2018**, 152, 27–33.
- 3 Zhong, S. J.; Yuan, S. X.; Zhang, X.; Zhang, J. W.; Xu, L.; Xu, T. Q.; Zuo, T.; Cai, Y.; Yi, L. M. Hierarchical cellulose aerogel reinforced with *in situ*-assembled cellulose nanofibers for building cooling. *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces*, **2023**, 15(33), 39807–39817.
- 4 Zhang, Q.; Wang, S. H.; Wang, X. Y.; Jiang, Y.; Li, J. L.; Xu, W. L.; Zhu, B.; Zhu, J. Recent progress in daytime radiative cooling: advanced material designs and applications. *Small Methods*, **2022**, 6(4), e2101379.
 - 5 Lan, C. T.; Meng, J.; Pan, C. X.; Jia, L. Y.; Pu, X. Hierarchical porous dual-mode thermal management fabrics achieved by regulating solar and body radiations. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(7), 1760–1768.
 - 6 Granqvist, C. G.; Hjortsberg, A. Surfaces for radiative cooling: silicon monoxide films on aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, 36(2), 139.
 - 7 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.
 - 8 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.
 - 9 Granqvist, C. G.; Hjortsberg, A. Radiative cooling to low temperatures: general considerations and application to selectively emitting SiO films. *J. Appl. Phys.*, **1981**, 52(6), 4205–4220.
 - 10 Rephaeli, E.; Raman, A.; Fan, S. H. Ultrabroadband photonic structures to achieve high-performance daytime radiative cooling. *Nano Lett.*, **2013**, 13(4), 1457–1461.
 - 11 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.
 - 12 Pirvaram, A.; Talebzadeh, N.; Leung, S. N.; O'Brien, P. G. Radiative cooling for buildings: a review of techno-enviro-economics and life-cycle assessment methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2022**, 162, 112415.
 - 13 Zhao, B.; Hu, M. K.; Ao, X. Z.; Xuan, Q. D.; Pei, G. Spectrally selective approaches for passive cooling of solar cells: a review. *Appl. Energy*, **2020**, 262, 114548.
 - 14 Dong, Y.; Zhang, X. P.; Chen, L. L.; Meng, W. F.; Wang, C. H.; Cheng, Z. M.; Liang, H. X.; Wang, F. Q. Progress in passive daytime radiative cooling: a review from optical mechanism, performance test, and application. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2023**, 188, 113801.
 - 15 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.
 - 16 Liu, S. P.; Sui, C. X.; Harbinson, M.; Pudlo, M.; Perera, H.; Zhang, Z. Z.; Liu, R. G.; Ku, Z.; Islam, M. D.; Liu, Y. X.; Wu, R. H.; Zhu, Y.; Genzer, J.; Khan, S. A.; Hsu, P. C.; Ryu, J. E. A scalable microstructure photonic coating fabricated by roll-to-roll “defects” for daytime subambient passive radiative cooling. *Nano Lett.*, **2023**, 23(17), 7767–7774.
 - 17 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.
 - 18 Zhang, S.; Jing, W. L.; Chen, Z.; Zhang, C. Y.; Wu, D. X.; Gao, Y. F.; Zhu, H. T. Full daytime sub-ambient radiative cooling film with high efficiency and low cost. *Renew. Energy*, **2022**, 194, 850–857.
 - 19 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.
 - 20 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.
 - 21 Mei, X.; Wang, T.; Zhang, Y.; Huang, T. Q.; Chen, M.; Wu, L. M. Scalable bilayer thin coatings with enhanced thermal dissipation for passive daytime radiative cooling. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153182.
 - 22 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.
 - 23 Wu, J. R.; He, J.; Yin, K.; Zhu, Z.; Xiao, S.; Wu, Z. P.; Duan, J. Robust hierarchical porous PTFE film fabricated via femtosecond laser for self-cleaning passive cooling. *Nano Lett.*, **2021**, 21(10), 4209–4216.
 - 24 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.
 - 25 Wang, H. D.; Xue, C. H.; Guo, X. J.; Liu, B. Y.; Ji, Z. Y.; Huang, M. C.; Jia, S. T. Superhydrophobic porous film for daytime radiative cooling. *Appl. Mater. Today*, **2021**, 24, 101100.
 - 26 Yang, X. B.; Geng, J. L.; Xu, R. Z.; Tan, X. Y.; Liu, M.; Nie, S. J.; Yao, S. M.; Li, S. S.; Zhang, J. M.; Tu, Y. T.; Qi, G.; Qiao, Y. L. Self-cleaning energy-free PDMS@KL film for daytime radiative cooling. *Mater. Lett.*, **2023**, 350, 134831.
 - 27 Zhang, S. Q.; Cui, C. F.; Zhang, F.; Lu, J.; Su, J. J.; Han, J. Flexible coated textile with remarkable passive daytime

- radiative cooling, UV resistance and hydrophobicity performance. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 186, 108005.
- 28 Yao, P. C.; Chen, Z. P.; Liu, T. J.; Liao, X. B.; Yang, Z. W.; Li, J. L.; Jiang, Y.; Xu, N.; Li, W.; Zhu, B.; Zhu, J. Spider-silk-inspired nanocomposite polymers for durable daytime radiative cooling. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(51), e2208236.
 - 29 Liu, H. H.; Kang, H. J.; Jia, X.; Qiao, X. S.; Qin, W.; Wu, X. H. Commercial-like self-cleaning colored ZrO₂-based bilayer coating for remarkable daytime sub-ambient radiative cooling. *Adv. Mater. Technol.*, **2022**, 7(10), 2101583.
 - 30 Zhang, Q. R.; Xue, T. T.; Lu, Y.; Ma, L.; Yu, D. Y.; Liu, T. X.; Fan, W. Fluorine-containing polyimide nanofiber membranes for durable and anti-aging daytime radiative cooling. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2024**, 179, 166–173.
 - 31 Xia, S. Y.; Wang, F. J.; Yang, S. S.; Long, H. B.; Ju, H. Q.; Ou, J. F. Water-based Kaolin/polyacrylate cooling paint for exterior walls. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2023**, 677, 132401.
 - 32 Li, X.; Pattelli, L.; Ding, Z. M.; Chen, M. J.; Zhao, T.; Li, Y.; Xu, H. B.; Pan, L.; Zhao, J. P. A novel BST@TPU membrane with superior UV durability for highly efficient daytime radiative cooling. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(23), 2315315.
 - 33 Mandal, J.; Jia, M. X.; Overvig, A.; Fu, Y. K.; Che, E.; Yu, N. F.; Yang, Y. Porous polymers with switchable optical transmittance for optical and thermal regulation. *Joule*, **2019**, 3(12), 3088–3099.
 - 34 Zhao, H. X.; Sun, Q. Q.; Zhou, J.; Deng, X.; Cui, J. X. Switchable cavitation in silicone coatings for energy-saving cooling and heating. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(29), 2000870.
 - 35 Ono, M.; Chen, K. F.; Li, W.; Fan, S. H. Self-adaptive radiative cooling based on phase change materials. *Opt. Express*, **2018**, 26(18), A777.
 - 36 Huang, J. C.; Zhang, X. K.; Yu, X. Y.; Tang, G. H.; Wang, X. Y.; Du, M. Scalable self-adaptive radiative cooling film through VO₂-based switchable core-shell particles. *Renew. Energy*, **2024**, 224, 120208.
 - 37 Mei, X.; Wang, T.; Chen, M.; Wu, L. M. A self-adaptive film for passive radiative cooling and solar heating regulation. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(20), 11092–11100.
 - 38 Ahima, R. S. Global warming threatens human thermoregulation and survival. *J. Clin. Invest.*, **2020**, 130(2), 559–561.
 - 39 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.
 - 40 Hsu, P. C.; Song, A. Y.; Catrysse, P. B.; Liu, C.; Peng, Y. C.; Xie, J.; Fan, S. H.; Cui, Y. Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile. *Science*, **2016**, 353(6303), 1019–1023.
 - 41 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.
 - 42 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 microfibrils for large-scale radiative cooling fabric. *Nat. Sustain.*, **2018**, 1, 105–112.
 - 43 Zhu, B.; Li, W.; Zhang, Q.; Li, D.; Liu, X.; Wang, Y. X.; Xu, N.; Wu, Z.; Li, J. L.; Li, X. Q.; Catrysse, P. B.; Xu, W. L.; Fan, S. H.; Zhu, J. Subambient daytime radiative cooling textile based on nanoprocessed silk. *Nat. Nanotechnol.*, **2021**, 16(12), 1342–1348.
 - 44 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.
 - 45 Zeng, S.; Pian, S.; Su, M.; Wang, Z.; Wu, M.; Liu, X.; Chen, M.; Xiang, Y.; Wu, J.; Zhang, M.; Cen, Q.; Tang, Y.; Zhou, X.; Huang, Z.; Wang, R.; Tunuhe, A.; Sun, X.; Xia, Z.; Tian, M.; Chen, M.; Ma, X.; Yang, L.; Zhou, J.; Zhou, H.; Yang, Q.; Li, X.; Ma, Y.; Tao, G. Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling. *Science*, **2021**, 373(6555), 692–696.
 - 46 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.
 - 47 Guo, N.; Yang, R. Y.; Chen, M. J.; Yan, H. J.; Chen, W. Self-adaptive colored radiative cooling by tuning visible spectra. *Sol. RRL*, **2023**, 7(21), 2300512.
 - 48 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.
 - 49 Mandal, J.; Fu, Y. K.; Overvig, A. C.; Jia, M. X.; Sun, K. R.; Shi, N. 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.
 - 50 Wimmers, G. Wood: a construction material for tall buildings. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, 2(12), 17051.
 - 51 Li, T.; Zhai, Y.; He, S. M.; Gan, W. T.; Wei, Z. Y.; Heida-

- rinejad, 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.
- 52 Li, G. W.; Huang, J. W.; Zhou, J.; Zhang, Y. C.; Zhang, C. C.; Rao, Z. G.; Fei, L. F. A flame-retardant wood-based composite with magnesium-aluminium layered double hydroxides for efficient daytime radiative cooling. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(3), 1609–1616.
- 53 Hou, C. G.; Pang, Z. G.; Xie, S. C.; Yang, Z. Y.; Wong, N. H.; Sunarso, J.; Peng, Y. L. Dual PVP roles for preparing PVDF hollow fiber membranes with bicontinuous structures via the complex thermally induced phase separation (c-TIPS). *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 332, 125766.
- 54 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.
- 55 Park, C.; Lee, W.; Park, C.; Park, S.; Lee, J.; Kim, Y. S.; Yoo, Y. Efficient thermal management and all-season energy harvesting using adaptive radiative cooling and a thermoelectric power generator. *J. Energy Chem.*, **2023**, 84, 496–501.
- 56 Liao, T. J.; Xu, Q. D.; Dai, Y. W.; Cheng, C.; He, Q. J.; Ni, M. Radiative cooling-assisted thermoelectric refrigeration and power systems: coupling properties and parametric optimization. *Energy*, **2022**, 242, 122546.
- 57 Yu, L.; Xi, Z. Y.; Li, S.; Pang, D.; Yan, H. J.; Chen, M. J. All-day continuous electrical power generator by solar heating and radiative cooling from the sky. *Appl. Energy*, **2022**, 322, 119403.