

## 辐射冷却材料的研究进展及应用

孙晓洁<sup>1,2</sup>, 高梦宇<sup>3</sup>, 郑玉祥<sup>1,2\*</sup>, 张荣君<sup>1,2</sup>, 王松有<sup>1,2</sup>, 李晶<sup>1,2</sup>, 陈良尧<sup>1,2</sup>

- (1. 复旦大学义乌研究院, 浙江 义乌 322000;
2. 复旦大学信息科学与工程学院 光科学与工程系, 上海 200433;
3. 青海大学新能源光伏产业研究中心, 青海 西宁 810016)

**摘要:** 辐射冷却是近来日益得到关注的被动冷却形式, 它以外太空为冷源, 无需额外消耗能量, 在建筑冷却、太阳能电池降温、舒适衣物与可穿戴设备等诸多方面都有着良好的应用前景。本文对辐射冷却的发展历史与冷却原理做了简单回顾, 对辐射冷却材料的种类和优缺点进行了系统介绍, 并对辐射冷却材料的设计、制备、表征方法进行归纳总结, 最后对相关应用领域进行概述, 并对今后辐射冷却材料与技术的发展趋势进行展望。

**关键词:** 辐射冷却; 光学镀膜; 微纳结构; 热辐射

中图分类号: O432.1; O551.3

文献标识码: A

### Applications and recent development of radiative cooling materials

SUN Xiao-Jie<sup>1,2</sup>, GAO Meng-Yu<sup>3</sup>, ZHENG Yu-Xiang<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Rong-Jun<sup>1,2</sup>, WANG Song-You<sup>1,2</sup>, LI Jing<sup>1,2</sup>, CHEN Liang-Yao<sup>1,2</sup>

- (1. Yiwu Research Institute of Fudan University, Yiwu 322000, China;
2. Department of Optical Science and Engineering, School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;
3. Qinghai University, New Energy (Photovoltaic) Industry Research Center, Xining 810016, China)

**Abstract:** Radiative cooling has been a hotspot for scientific research recently. As a passive cooling method, it uses outer space as heat sink, and has the advantage of low or even zero energy consumption. It has high potential in many applications such as building air conditioning, solar cell cooling, comfortable clothing, etc. This paper briefly reviews the development history and principles of radiative cooling, systematically introduces the structures and materials of radiative cooling, summarizes the design, preparation and characterization methods of radiative cooling materials, and also summarizes relevant application fields. The future of radiative cooling materials and technology is proposed at the end of this paper.

**Key words:** radiative cooling, optical coating, micro/nano structures, thermal radiation

### 引言

为了创造现代生活追求的舒适环境, 家庭和企业 在温度调控方面消耗大量的能源。如在美国的商业建筑中, 用于空间冷却的能量占据能量消耗的 15%<sup>[1]</sup>; 在印度用来满足住宅热舒适度的能源消耗

达到住宅能源消耗的 45%<sup>[2]</sup>; 而在我国大部分地区, 空调冷却负荷超过电网总负荷的 30%<sup>[3]</sup>。正如酷暑会使人们的工作效率下降, 各类电子设备以及光电器件在温度上升时, 工作效率也会出现不等程度的降低, 寿命缩短。例如晶体硅太阳能电池, 工作温

收稿日期: 2022-01-01, 修回日期: 2022-01-21

Received date: 2022-01-01, Revised date: 2022-01-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61775042, 61575048, 11674062), 青海省科技厅基础研究计划青年项目(2021-ZJ-948Q), 复旦大学-长春光机所合作项目(FC2017-003)。

**Foundation items:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (61775042, 61575048 and 11674062); the Youth Project of Basic Research Program of Qinghai Provincial Department of Science and Technology (2021-ZJ-948Q), the Fudan University CIOMP Joint Fund (FC2017-003).

作者简介 (Biography): 孙晓洁 (1999-), 女, 安徽阜阳人, 博士, 主要研究方向为基于多层薄膜及超表面结构的动态辐射冷却。Email: 20110720013@fudan.edu.cn

\* 通讯作者 (Corresponding author): Email: yxzheng@fudan.edu.cn

度每升高 1 °C,其光电转换效率就会相对下降 0.25 ~ 0.45%<sup>[4-8]</sup>。如何有效抑制光电器件工作温度上升是广受关注的课题。传统的降温模式有风冷、水冷等,通过热传导与对流过程将设备或器件工作中产生的余热带走。但这种冷却方式需要消耗额外的能源,并增加系统的复杂性,降低可靠性。与使用机械系统冷却相比,被动冷却具有不需要消耗能源、可以自主降温的优点。根据具体冷却方式的不同,可以将被动冷却划分为相变冷却<sup>[9]</sup>、高导热冷却<sup>[10]</sup>、辐射冷却<sup>[11, 12]</sup>等不同类型。其中相变冷却是利用相变材料(Phase Change Material, PCM)的显热/潜热实现冷却,当固态相变材料吸收热量时,热量以显热的形式存储在材料中,当温度达到材料的熔点时,热量则进一步通过材料的熔融潜热消耗<sup>[13]</sup>。相变冷却具有技术成熟度高、储热密度较高的特点,但该冷却方式存在 PCM 导热系数较小、相变过程发生体积变化的不足。高导热冷却指的是利用具有高热导率的材料,将热量通过热传导的方式带离热源。高导热冷却具有系统结构简单、成本低的特点,但是其缺点是冷却效能与导热材料的类型与数量密切相关。辐射冷却则是将温度只有 3 K 的宇宙空间作为“热沉”,利用电磁辐射的形式将高温物体的热量排到外太空,该冷却方法克服了传导及对流冷却排出的热量仍停留在地表附近的问题,使其具有独特的优势。

辐射冷却的基本原理是利用宇宙空间这一天然热沉,将物体的热量通过大气层辐射至宇宙空间中。由于大气层由多种气体组成,这些气体分子会对某些波段的红外辐射产生强烈吸收而阻碍热量辐射,故辐射冷却需要在大气透过率高的波段,即所谓的“大气窗口”实现。在“大气窗口”区内,气体分子的影响较小,大气层变得“透明”,可允许热辐射通过,因而辐射冷却得以实现。在短波、中波、长波谱段,主要的大气窗口分别为 0.7~2.5 μm, 3~5 μm, 8~13 μm, 当前辐射冷却材料主要利用 8~13 μm 的大气窗口波段。

近年来,辐射冷却技术发展迅速,国内外期刊有很多优秀的综述文章对该技术的发展状况从不同侧面进行了介绍<sup>[14-28]</sup>。本文在借鉴前述文章基础上,作为补充,拟以较为全面与系统的视点,吸纳最新的辐射冷却研究成果,尤其是国内学者们的重要贡献,对辐射冷却技术进行回顾与展望。依次对辐射冷却技术的历史、原理作简介,重点对辐射冷却

材料进行归纳总结,并对最近的一些应用领域作介绍,最后对辐射冷却技术发展趋势与应用前景进行展望。

## 1 辐射冷却历史

宇宙空间环境温度非常低,约为 3 K,因此宇宙空间可视为巨大冷库,是理想的“热沉”。因宇宙空间基本是真空环境,热量交换只能以电磁辐射形式进行。辐射冷却就是把地表无用的热量以电磁辐射形式向宇宙空间排放,以达到冷却目的。

辐射冷却技术有着悠久的发展历史。早在若干世纪前,一些热带、亚热带地区已经利用夜间的辐射冷却为建筑物降温、对水进行结冰脱盐<sup>[29]</sup>。20 世纪 70 年代,Michell 等人在马耳他岛使用选择性辐射体实现了全天 24 小时低于环境气温 6 °C 的冷却效果<sup>[30]</sup>,70~80 年代,Catalanotti<sup>[31]</sup>、Harrison<sup>[32]</sup>、Granqvist<sup>[33]</sup>等人分别研究了聚氟乙烯(Tedlar)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、复合膜层的辐射冷却效果。其中以 TiO<sub>2</sub> 为基的白漆用做辐射体,可以实现 24 小时低于周围气温 10~15 °C 的效果;而通过在铝(Al)膜上真空沉积一氧化硅(SiO)、二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)等氧化物,可以实现红外选择性辐射冷却。早期辐射冷却研究主要采用高聚物膜<sup>[34-36]</sup>、白色涂料<sup>[32, 37, 38]</sup>、氧化物薄膜<sup>[32, 39-42]</sup>等材料,但是这些材料难以同时满足其在 8~13 μm 的“大气窗口”波段具有高辐射率,且在太阳光谱波段具有高反射率的光谱特性,进而影响了其地面大气中的辐射冷却效果。近年来,得益于材料科学与微纳加工技术的发展进步,新一代选择性辐射冷却结构及材料<sup>[43, 44]</sup>,特别是光子晶体<sup>[45]</sup>、超材料<sup>[46-48]</sup>、超表面<sup>[49]</sup>、光学薄膜材料<sup>[50, 51]</sup>等,既具有高的太阳光反射率,又在“大气窗口”波段具有高辐射率,从而能够在太阳光辐射下降温至低于环境温度的效果。如 2013 年,Rephaeli 等人选用光子晶体结构材料同时实现了可见光波段的高反射和红外大气窗口波段的高辐射<sup>[45]</sup>。2020 年,Wu 团队通过在聚合物薄膜表面设计密集排列的微米尺度多孔阵列结构并在其内部引入大量随机分布的纳米级孔洞,实现了全天候环境的高效被动辐射冷却,优于目前最好的被动辐射冷却技术<sup>[52]</sup>。探索高效率、大面积、低成本的辐射冷却材料及结构,也是该领域的发展趋势之一。2017 年,Yang 团队通过掺杂 SiO<sub>2</sub> 微球的聚合物薄膜实现了大面积低成本的辐射冷却薄膜的制备<sup>[53]</sup>。在当前的能源背景下,辐射冷却仍然是研究的热点,从相关发表的 SCI 论文

的增长趋势来看(如图1所示),该方向受到业界的广泛关注,具有较好的发展势头。

## 2 辐射冷却材料的分类

### 2.1 辐射冷却材料的分类方法

辐射冷却与所使用材料本身的性质密切相关。一种材料能否用于辐射冷却,与其光谱性质、机械性质、耐久性质、制造成本等方面有关,而对于辐射冷却材料研究的侧重点不同,则对其分类也不尽相同。一般来说,根据材料展现出的光谱性质可以将辐射冷却材料分为宽谱辐射材料与选择性辐射材料;根据材料是否能随温度变化改变其冷却特性,可以将辐射冷却材料分为静态辐射冷却材料与动态调节辐射冷却材料;而根据材料的几何尺度(即宏观尺度或微观尺度)来分,可以将其分为体材料(含由多种体材料构成的复合材料)和微纳结构材料。

### 2.2 宽谱辐射与选择辐射材料

理想情况下,所有的辐射冷却材料在8~13  $\mu\text{m}$  波段都需有接近于1的吸收率,从而使其能够通过大气窗口辐射热量到外太空。在该波段以外,根据辐射冷却材料的不同光谱表现可以将它们分为两种<sup>[54]</sup>(如图2所示):第一种宽谱辐射材料在大气窗口之内和之外较宽光谱范围都有很强的吸收(如红实线所示),这种材料可以吸收大气辐射,多用于高

于环境温度的辐射冷却;第二种选择辐射材料则只在8~13  $\mu\text{m}$  波段产生强吸收(辐射),在此窗口之外的吸收率较低(如蓝虚线所示),既能产生较强的热辐射又能减少对大气辐射的吸收,多用于低于环境温度的辐射冷却。

除了热辐射对应的中红外波段,在白天尤其是阳光照射条件下工作的辐射冷却材料还要考虑太阳光(可见及近红外)波段的光谱特性。太阳辐射光谱见图2彩色区域,在理想情况下,辐射冷却材料在此波段的吸收率应尽量接近于0,以减少吸收阳光辐射引起的升温。

对于一个位于地球表面、被地球大气包裹的热源材料来说,其辐射冷却效果会受到阳光、大气等各种环境因素的影响。例如在室外多风条件下,由于强迫对流引起的热量交换将超过辐射热量交换的影响。材料的净冷却功率 $P_{\text{net}}$ 可以表示为:

$$P_{\text{net}} = P_{\text{rad}} - P_{\text{sun}} - P_{\text{atm}} - P_{\text{env}} - P_{\text{conv} + \text{cond}}$$

式中, $P_{\text{rad}}$ 表示辐射冷却材料以热辐射形式散发热量的功率, $P_{\text{sun}}$ 表示被辐射冷却材料吸收的太阳光功率, $P_{\text{atm}}$ 表示被辐射冷却材料吸收的大气辐射功率, $P_{\text{env}}$ 表示被辐射冷却材料吸收的周围物体辐射功率, $P_{\text{conv} + \text{cond}}$ 则表示由于对流、传导等作用被辐射冷却材料吸收的热流量。辐射冷却材料的热量交换过程如图3所示。一般来说,净冷却功率越高,则辐射冷却材料的冷却性能越好。为此,在进行辐射

辐射冷却方面每年发表SCI文章统计

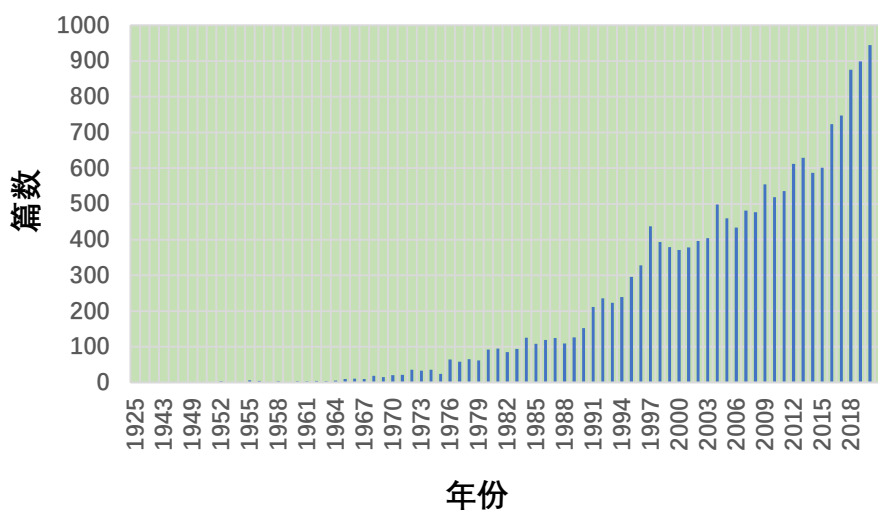


图1 辐射冷却方面每年发表SCI文章统计(数据来源于<https://www.webofscience.com/wos/allldb/basic-search>)

Fig. 1 Numbers of SCI articles published every year on radiative cooling (Data Source: <https://www.webofscience.com/wos/allldb/basic-search>)



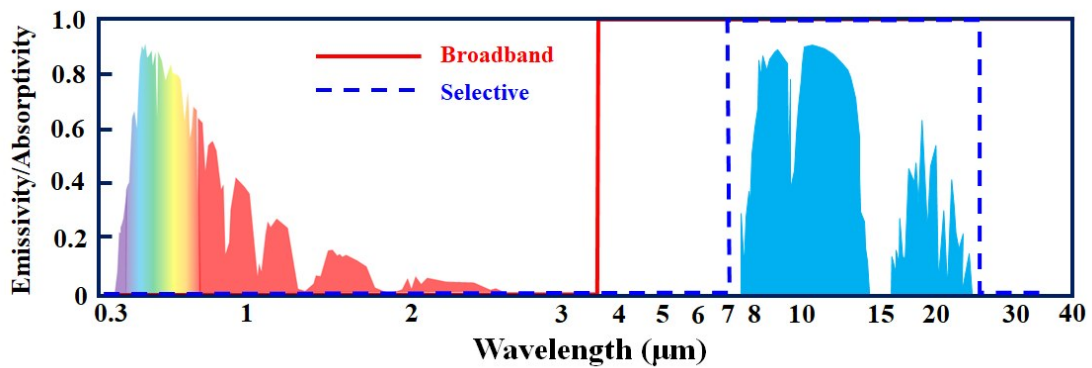


图2 宽谱(红色线)及选择(蓝色线)辐射冷却材料的理想吸收/发射光谱(彩色区域为太阳光谱,蓝色区域为“大气窗口”)<sup>[55]</sup>

Fig. 2 The spectral emissivity of two ideal radiative coolers: broadband cooler (red line) and selective cooler (blue line) (the left rainbow background spectrum shows solar irradiance and the right blue background spectrum shows the "atmospheric window")<sup>[55]</sup>

冷却材料及结构设计时,应尽可能通过优化辐射谱(吸收谱)以提高其辐射功率 $P_{\text{rad}}$ ,同时,还要尽量降低后四种环境因素带来的影响,如对于阳光较为强烈的天气或地区来说,太阳的辐射功率可高达 $1000 \text{ W/m}^2$ ,十分之一的吸收率即可轻易抵消透过大气窗口辐射的冷却效果。因此,早期辐射冷却材料基本上只能在夜间或者在非阳光直射情况下使用<sup>[29, 31, 56]</sup>。近来,由于微纳加工技术的提高和多种新型材料的出现,人们对材料的光谱进行更加精细的操控<sup>[57]</sup>,使其不仅在中红外波段产生较强吸收从而辐射热量,也能对太阳光波段( $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ )产生强烈反射从而阻止吸热升温,使用于白天阳光照射下的辐射冷却成为可能。

### 2.3 静态辐射冷却材料与动态调节辐射冷却材料

静态辐射冷却材料指的是只具有辐射冷却效

果而无法随激励而自我响应的材料。而动态调节辐射冷却材料指的是材料可以根据环境变化改变自身辐射特性,智能适应使用者的需求。

目前已公开发表的研究论文中,大部分是静态辐射冷却材料,多用于发热器件及建筑降温。而随着智能穿戴设备及智能人居环境的兴起,辐射冷却材料的一个重要发展方向是使其具有动态、可以智能响应环境变化的功能。可以用于动态调节辐射冷却性能的材料可分为四种不同的类型<sup>[58]</sup>,包括热致变色<sup>[59]</sup>、电致变色<sup>[60]</sup>、光致变色<sup>[61]</sup>和气致变色<sup>[62]</sup>。其中,热致变色材料可随工作温度的变化改变其自身的颜色及光学性质,因此天然适用于被动辐射冷却。当前,受到广泛研究的一种热致变色材料是二氧化钒( $\text{VO}_2$ )<sup>[63, 64]</sup>。 $\text{VO}_2$ 是一种相变材料,在温度达到 $68 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,其物相由电介质态变为金属态,光学性质发生显著变化<sup>[65]</sup>。借助这种相变性质,科研

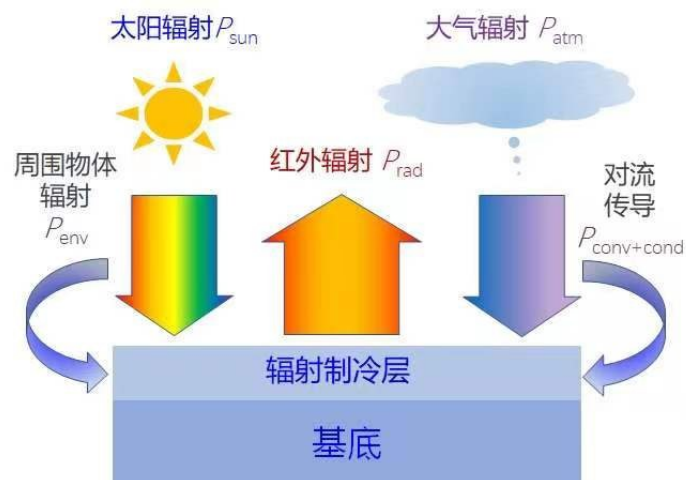


图3 辐射冷却材料能量交换示意图

Fig. 3 The schematic diagram of heat exchanges of a radiative cooling structure

工作者们研制出一系列基于VO<sub>2</sub>实现动态调节的辐射冷却器件,包括纳米颗粒嵌入结构<sup>[12]</sup>、多层膜结构<sup>[66-68]</sup>、微纳表面结构<sup>[69-71]</sup>。动态辐射冷却器件在建筑控温<sup>[11]</sup>、智能窗户(Smart Window)<sup>[12]</sup>等方向有着广阔的应用前景。

## 2.4 体材料

人们很早就发现塑料是很好的辐射冷却材料,如聚氟乙烯(PVF)<sup>[31]</sup>、聚氯乙烯(PVC)<sup>[72]</sup>、聚甲基戊烯(TPX)<sup>[36]</sup>、聚酰亚胺(PI)<sup>[73]</sup>、聚四氟乙烯(PTFE,俗称“特氟龙”)<sup>[74]</sup>等。高分子聚合物辐射冷却材料一般具有成本低、易于大规模制备的优点,不足之处主要是使用寿命较短。

一些氧化物和氮化物也被视为辐射冷却材料受到广泛关注,如SiO<sub>2</sub><sup>[33],[75]</sup>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[76]</sup>可作为选择光谱带辐射冷却材料。熔石英(SiO<sub>2</sub>)虽在大气窗口波段有固有声子反射峰,但在除此峰之外的宽光谱带范围内都具有较高的辐射率,因此被认为是用于高于环境温度辐射冷却的理想材料<sup>[77]</sup>,实验表明其可将下方硅片的温度降低约12℃。商用太阳能电池常用低铁玻璃等作为盖板材料,该类玻璃内主要成分为SiO<sub>2</sub>,也具有一定的辐射冷却能力<sup>[5]</sup>。大部分无机辐射冷却材料也具有成本低、易于大规模制备的优点,相比于有机材料,使用寿命较长。

一些由两种或两种以上材料组成的复合材料也被证实具有辐射冷却能力,例如常用的白涂料含有约35%的TiO<sub>2</sub>,可在晴朗、低湿度、太阳直射的条件下提供约15℃的温降<sup>[54]</sup>。Orel等使用含TiO<sub>2</sub>/BaSO<sub>4</sub>和TiO<sub>2</sub>/ZnS的树脂涂料,在白天获得了9~12℃的温降<sup>[78]</sup>。Suryawanshi等人<sup>[56]</sup>在树脂中掺入碳材料,制备适用于工作温度高于环境温度的辐射冷却材料。实验结果表明,含有1 wt%多壁碳纳米管的材料可以将87℃的材料降温17℃。复合材料通过将两种材料的优势有机融合,使辐射冷却材料具有两种材料的功能,但是由于辐射冷却与材料的表面性质强烈相关,复合体材料在表面优化上仍有进步的空间。

## 2.5 微纳结构材料

根据微纳结构的尺度与存在形式,可以将微纳结构材料进一步分为微纳孔洞/微纳颗粒结构、多层膜结构及多维微纳结构等材料形式。其中,微纳孔洞/微纳颗粒结构一般指的是直接使用化学合成,而不使用图形化自上而下制备技术的结构材料,通常微纳尺度的颗粒或孔洞在材料内随机分布;多层膜

结构指的是在平面的法向方向具有周期或非周期性的光学多层膜结构;而多维微纳结构指的是材料在二维或三维方向上均具有规则周期性的结构。

### 2.5.1 微纳颗粒与微纳孔洞材料

Zhai等<sup>[79]</sup>将尺寸约为10 μm的SiO<sub>2</sub>球置于TPX中,通过卷对卷工艺(Roll-to-Roll Fabrication)制成柔性薄膜,并在此柔性薄膜背面蒸镀200 nm的银膜。他们在亚利桑那州Cave Creek(北纬33°49'32",西经112°1'44",海拔585米)一连几个晴朗秋日里连续测量所制备材料的辐射冷却功率。被测样品置于泡沫容器中,以防止热量从下方流失。样品的表面直接暴露在空气中,并面向天空。使用与样品热接触的反馈控制电加热装置,使样品表面温度与环境温度保持一致。因此,如果表面和环境空气之间没有温差,则总辐射冷却功率与电加热器产生的加热功率相同。如图4所示,图A给出测试时环境温度及样品表面温度,图B给出实时辐射冷却功率。在连续72小时(2016年10月16~19日)的昼夜测量中,平均辐射冷却功率大于110 W/m<sup>2</sup>。上午11时至下午2时的平均冷却功率达到93 W/m<sup>2</sup>,垂直入射时太阳辐照度大于900 W/m<sup>2</sup>。Gentle等人<sup>[80]</sup>将SiC和SiO<sub>2</sub>混合在聚乙烯中,当非辐射热传输和太阳辐射较低时,可以获得低于环境温度25℃的温降。最近,Yang团队将氧化钒纳米颗粒分散到聚甲基丙烯酸甲酯(PolyMethyl MethAcrylate, PMMA)中,制备了一种辐射冷却性能可随温度发生改变的智能器件<sup>[12]</sup>。与体材料相比,纳米颗粒的物理性质有所不同,并且随尺寸变化,这给寻找具有理想物理特性的辐射冷却材料带来很大便利,基于纳米颗粒的辐射冷却材料往往具有较高的辐射冷却效率。

多孔材料具有较强的太阳光后向散射效率,可以有效阻挡太阳光的透入,对实现日间辐射冷却助益颇多。并且多孔材料制作成本低,易于大批量制备,因此是极具应用潜力的一类辐射冷却材料。Peng等人通过挤压方法制备了孔隙尺寸在100~1000 nm之间的多孔聚合物结构<sup>[81]</sup>。聚合物的混合物(即高密度聚乙烯和石蜡油)按优化重量比3.5:1混合,并加热至180℃再挤压成细纤维。挤压结构冷却后,去除石蜡油便在微纤维中留下了纳米孔洞,这使得光子结构能够反射可见光并让红外线透射。Wu团队通过在聚合物薄膜表面设计密集排列的微米多孔阵列结构<sup>[52]</sup>,并在其内部引入大量的随

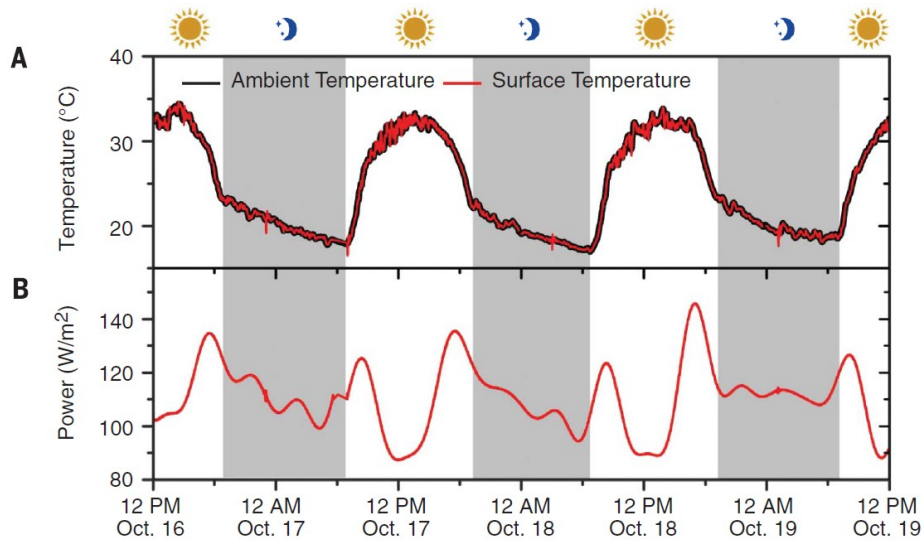


图4 Zhai等研制的辐射冷却材料性能测试结果,(a)实时环境温度及样品表面温度,(b)实时辐射冷却功率<sup>[79]</sup>

Fig. 4 Performance of radiative cooling materials developed by Zhai et al. (a) real time ambient temperature and sample surface temperature, (b) real time radiative cooling power<sup>[79]</sup>

机分布的纳米级孔洞(如图5所示)。由于薄膜上丰富的多级孔洞及密集排列的阵列结构能够高效散射太阳光并且增加热辐射率,该薄膜在太阳光谱范围内的反射率高达~0.95,长波红外辐射率高达~0.98。这样,在夜间,其自身温度可比环境温度低约8.2°C;即使暴露在正午辐射功率为900 W/m<sup>2</sup>的太阳光下,自身温度仍然比环境温度低6.0~8.9°C,平均冷却功率可达85 W/m<sup>2</sup>。尤其是,即使在炎热潮湿气候下,该聚合物薄膜也能实现约5.5°C的日间降温,实现了全天候复杂环境下的高效被动辐射冷却,优于目前最好的被动辐射冷却技术。

Mandal等<sup>[82]</sup>人使用化学相分离的方法(如图6所示)将一种名为poly(Vinylidene Fluoride-cohexafluoropropene) (P(VdF-HFP)<sub>HP</sub>)的聚合物制备成多级孔状结构涂层,该涂层的辐射率曲线接近高于环境温度辐射冷却的理想曲线,在太阳光谱范围内的反射率达到了96%,在长波红外(LWIR)波段的辐射率则达到了97%。他们将该涂层涂布在厚度1 mm的铜板基底上,并分别在纽约、凤凰城、吉大港(孟加拉国)等地对其辐射冷却效果进行测试,结果表明,最高可获得6°C的温降效果。

蚕丝是一种具有辐射冷却作用的天然织物,电镜图像显示,蚕丝具有多孔微结构,孔径尺寸分布与太阳光波长相当,对太阳光具有强烈Mie散射,可以阻挡日光辐照皮肤,因此夏天身穿丝绸衣物,比穿戴其它布料衣物感觉凉爽。近年来,研究人员开发了各类辐射冷却效果可以媲美蚕丝的织物材料。

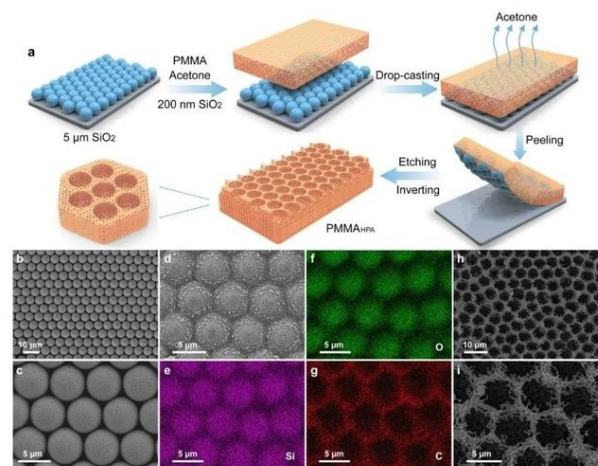


图5 (a)PMMA HPA 薄膜的制备过程示意图,(b-c)SiO<sub>2</sub> 阵列模板的扫描显微图像,(d-g)PMMA/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的扫描显微图像和元素分布图,(h-i)PMMA HPA 薄膜的扫描显微图像<sup>[52]</sup>

Fig. 5 (a) The schematic diagram of preparing PMMA HPA film, (b-c) Scanning micrograph of SiO<sub>2</sub> array template, (d-g) SEM micrograph and elemental distribution diagram of PMMA/SiO<sub>2</sub> composite, (h-i) SEM micrographs of PMMA HPA film<sup>[52]</sup>

2016年,Hsu等人研发出一种超级“凉爽”的纳米多孔聚乙烯(NanoPE)布料<sup>[83]</sup>。这种布料中微孔的尺寸与可见光波长相当,可对可见光产生强烈Mie散射,太阳光透过率很低。另外,因其对波长大于2 μm的红外光透过率高于90%,体表热辐射可穿过这种织物将体内热量辐射到外部环境中。实验表



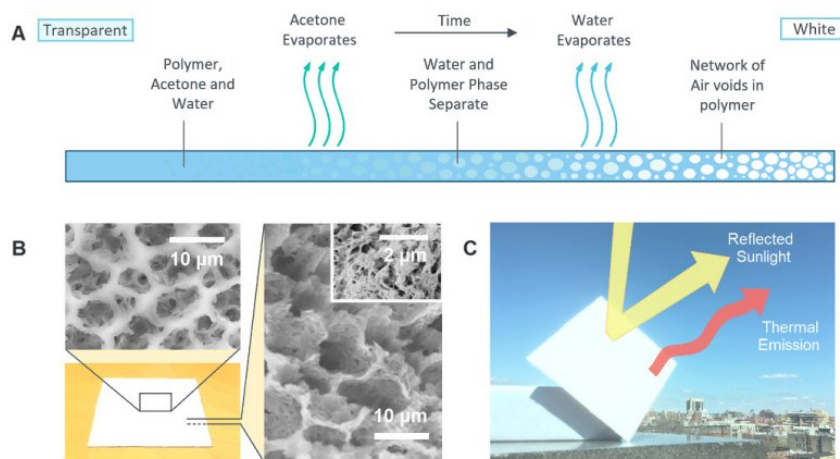


图6 (a) 制备多孔P(VdF-HFP)<sub>HP</sub>工艺示意图,(b) P(VdF-HFP)<sub>HP</sub>涂层SEM图,(c) P(VdF-HFP)<sub>HP</sub>涂层材料户外使用照片<sup>[82]</sup>

Fig. 6 (a) Processing diagram of preparing porous P (VDF HFP) HP, (b) SEM picture of P (VDF HFP) HP coating (c) photo of outdoor use of P (VDF HFP) HP coating material<sup>[82]</sup>

明,通过加热器模拟皮肤温度为 $33.5^{\circ}\text{C}$ ,覆盖NanoPE布料的皮肤温度仅上升了 $0.8^{\circ}\text{C}$ ,而覆盖棉布的则上升了 $3.5^{\circ}\text{C}$ 。

Tao与Ma团队<sup>[84]</sup>提出了一种形态分级结构的光学随机超材料织物(Metafabric),这种多层超材料织物由复合超细纤维编织而成。多层超材料织物由二氧化钛-聚乳酸( $\text{TiO}_2$ -PLA)复合机织物组成,该材料织物与一层厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯(PTFE)薄层粘合。这层PTFE材料可在市场上买到,是服装行业的常用材料。多孔复合材料包含直径为 $200\sim 1000\ \text{nm}$ 的纳米珠和长度为几微米、宽度小于 $200\ \text{nm}$ 的纳米纤维。入射的紫外线(UV)在到达超材料织物层之前便被强烈反射。尺寸分布在 $200\sim 1600\ \text{nm}$ 之间的 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒作为具有高折射率的散射体,因对太阳光产生多重Mie共振散射,并覆盖整个可见-近红外(Vis-NIR)波段,使超材料织物可

有效阻隔太阳辐射,且在中红外(MIR)范围产生强辐射。研究结果显示,他们研制的超材料织物在太阳辐射波段( $0.3\sim 2.5\ \mu\text{m}$ )具有 $92.4\%$ 反射率,在中红外大气窗口波段( $8\sim 13\ \mu\text{m}$ )具有 $94.5\%$ 辐射率。在正午时段进行的模拟人体皮肤测试时(西双版纳,2020年11月13日)(如图7所示),在半小时的测量过程中,背心每一半的表面逐渐显示出显著的温差。移除背心后,身体的两边显示出明显的温差大于 $3^{\circ}\text{C}$ 。该项工作独辟蹊径地采用在超材料织物中随机分布的散射体的分层形态设计,并能大规模、低成本制备,所研制的超材料织物具有显著的日间被动冷却效果。这种超材料织物具有柔性、可穿戴、防水、透气、耐磨等优异性能,具有广阔应用前景,尤其适于一些野外工作服、运动服、帐篷等应用场景。笔者认为这项工作在织物材料方面具有里程碑意义。

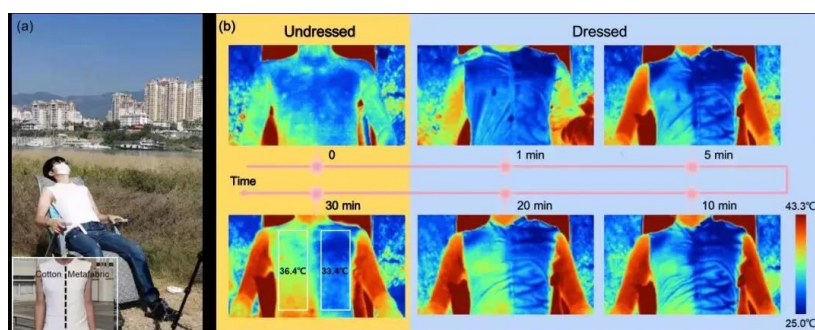


图7 超材料织物与棉织物对人体体表降温对比测试,(a)人体体表降温测试照片,(b)人体体表降温对比测试红外图(左边为棉织物,右边为超材料织物)<sup>[84]</sup>

Fig. 7 Comparative cooling test of metafabric and cotton on human body, (a) photo of cooling test on human body, (b) infrared images of human body for comparative cooling test on cotton (on the left) and metafabric (on the right), respectively<sup>[84]</sup>

### 2.5.2 多层膜材料

多层膜结构已广泛应用于滤波片、减反膜、宽光谱吸收膜等场合,近年来在辐射冷却方面的应用也获得关注。对于多层膜材料,可以通过调整各层材料的光学参数、多层膜层数及各层厚度等参量,选择并制备具有特定吸收或辐射光谱的膜系。因此,选择多层膜结构实现辐射冷却功能,也是顺理成章的事。

多层膜结构一般包括太阳光反射层与红外辐射冷却层。太阳光反射层一般选择金属 Ag<sup>[85, 86]</sup>、Al<sup>[44, 87]</sup>、Cu<sup>[88]</sup>等,或者复合反射层,包括金属双层 Ag/Ti<sup>[88]</sup>、Ag/Al<sup>[89]</sup>或介质多层膜/金属层<sup>[43]</sup>等。红外辐射冷却层包括单层膜,如 SiO<sub>2</sub><sup>[88, 90]</sup>、氧化铝<sup>[91]</sup>、氮化硅<sup>[91]</sup>、PDMS<sup>[87]</sup>、PVF、PTFE<sup>[92]</sup>等,两层以上的膜系如 SiO<sub>2</sub>(230 nm)/HfO<sub>2</sub>(485 nm)/SiO<sub>2</sub>(688 nm)<sup>[50]</sup>、SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>、[SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>[93]</sup>、Ge/Ag/Ge<sup>[94]</sup>等。利用多层结构调控吸光性能和干涉效应,可以大大提高辐射冷却材料的整体性能。Raman 等提出了一种七个不同厚度的 HfO<sub>2</sub>和 SiO<sub>2</sub>的交替层堆叠的多层结构<sup>[50]</sup>,如图 8 所示。图中上面三层 SiO<sub>2</sub>(230 nm)/HfO<sub>2</sub>(485 nm)/SiO<sub>2</sub>(688 nm)为红外辐射层,下面几层 HfO<sub>2</sub>(13 nm)/SiO<sub>2</sub>(73 nm)/HfO<sub>2</sub>(34 nm)/SiO<sub>2</sub>(54 nm)/Ag(200 nm)/Ti(20 nm)为太阳光反射层。其太阳光谱反射率高至 97%,在高于 850 W/m<sup>2</sup>的阳光直接辐照下,可冷却至低于环境温度 4.9 °C。最近, Yang 等人使用了 PTFE 和硅衬底上的银膜,成功证明辐射冷却效果可达低于环境温度 11 °C<sup>[51]</sup>。

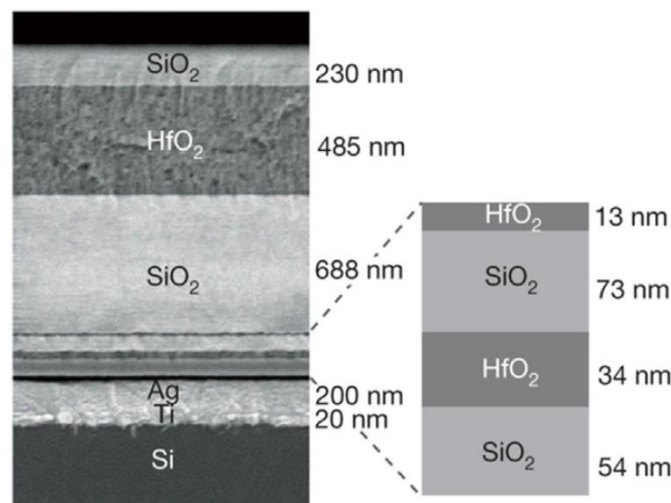


图 8 多层膜结构材料<sup>[50]</sup>

Fig. 8 Radiative cooling material with multilayer structure<sup>[50]</sup>

### 2.5.3 超表面与超材料

近来,随着纳米加工工艺的进步,人们可以在表面通过光刻、刻蚀、纳米压印等方法制作出微纳结构,从而更好地操控光与材料的相互作用、控制材料的吸收光谱。

首先,可以在本征红外吸收材料表面增加结构。以 Fan 团队在 2013 年发表的工作为例<sup>[45]</sup>,他们使用了石英和碳化硅这两种在大气窗口波段具有声子-激子共振吸收的材料,并通过在表面添加二维圆孔阵列构造光子晶体结构以优化材料的吸收光谱。另外,还可以使用纳米压印方法在 SiO<sub>2</sub>表面制备出锥形准周期结构<sup>[95]</sup>(如图 9(a)所示),以这种方法制备出的材料在大气窗口波段的吸收率相较于 SiO<sub>2</sub>体材料而言有很大提高(如图 9(b)所示),同时,纳米压印也是一种适合大范围推广的低成本制备手段。

此外,还可使用金属-电介质-金属(MIM)结构。MIM 结构传统上一直被用于产生完美吸收(Perfect Absorption),这是由于它可以产生磁激子共振(Magnetic Polariton Resonance),将光限制在两层金属之间的电介质层内。为了在 8~13 μm 波段产生宽谱吸收,可以通过改变尺寸或材料参数从而改变 MIM 结构的共振峰位,不同共振峰叠加即可形成宽谱吸收。叠加方式又可分为两种:第一种通过在水平方向改变 MIM 光栅的尺寸或者改变中间电介质层材料的折射率<sup>[96, 97]</sup>从而产生峰位移动,如图 10 所示;第二种则在垂直方向上叠加多对 MIM 层并改变其尺寸<sup>[46, 70]</sup>,形成一种圆台形或棱台形的渐变尺寸结构,不同尺寸的 MIM 层可以对不同波长的光产生



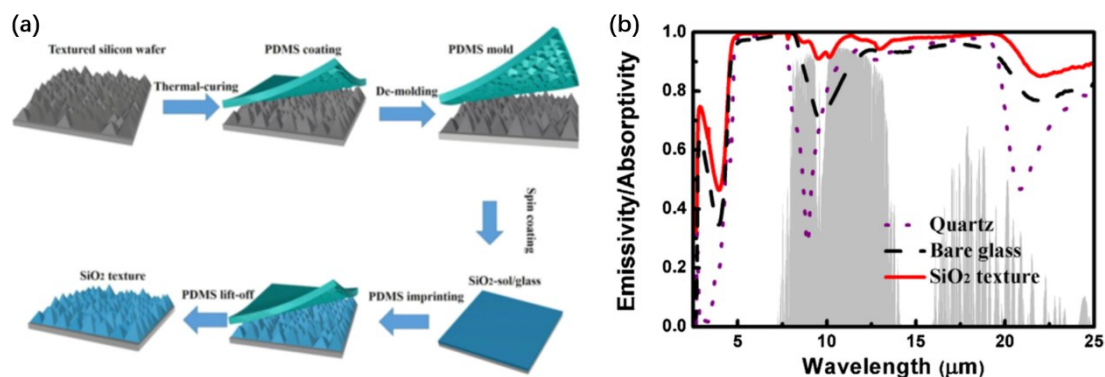


图9  $\text{SiO}_2$ 结构表面型辐射冷却材料(a)及其辐射光谱(b)<sup>[95]</sup>

Fig. 9 Radiative cooler with structured surface of  $\text{SiO}_2$  (a) and its emissivity spectra (b)<sup>[95]</sup>

共振吸收,从而形成宽谱吸收效果,如图11所示。

水平叠加与垂直叠加的方式各有其优缺点。在水平叠加方式中,为维持对不同偏振的响应不变,表面的二维光栅结构一般呈圆形或方形,而峰位移动则通过改变结构的直径或边长、改变电介质的折射率实现。而在纳米加工中,用光刻法加工圆形或方形光栅早已是较为成熟的技术,因此水平叠加产生宽谱吸收的手段较容易得到实验实现。但是,在水平叠加结构中光栅的周期是一定的,能够在单个周期内叠加的不同尺寸光栅数量会受到周期的限制,从而使得能够产生的共振峰数目受到限制。相比之下,垂直叠加结构在理论上可以无限增加MIM对的数目,从而使宽谱吸收光谱变得足够平滑;但由于垂直叠加结构一般呈现圆台形或棱台形,其制备难度相较水平叠加结构而言会大大提高。不过,已经有一些文章提出了制备该种结构的方法,包括光刻加离子束刻蚀工艺<sup>[98]</sup>、纳米压印

加物理气相沉积工艺<sup>[99]</sup>等。另外,Liu等人提出了一种无需渐变尺寸的垂直叠加结构<sup>[100]</sup>(如图12所示),其原理是通过改变各对MIM中电介质层的厚度实现峰位调节及宽谱吸收。

除了MIM共振腔结构之外,Wu等人提出了一种全电介质材料的辐射冷却材料<sup>[55]</sup>。这种材料的微纳结构形状与垂直叠加结构相似,截面为梯形,使用的两种薄膜材料分别为氧化硅和氧化铝。其宽谱吸收特性则基于所谓“蛾眼效应”,这是渐变折射率的一种表现。与MIM结构不同,全电介质辐射冷却材料对8~13  $\mu\text{m}$ 大气窗口波段中红外光的吸收发生在电介质与空气的交界处。

与多层膜结构相比,微纳结构表面材料的研制具有更高的自由度。除厚度方向外,在表面或界面方向还具有二维自由度。利用这个二维平面自由度以及厚度方向自由度,可以制备三维图案,以获得更为理想的选择性吸收或辐射光谱特性。这种

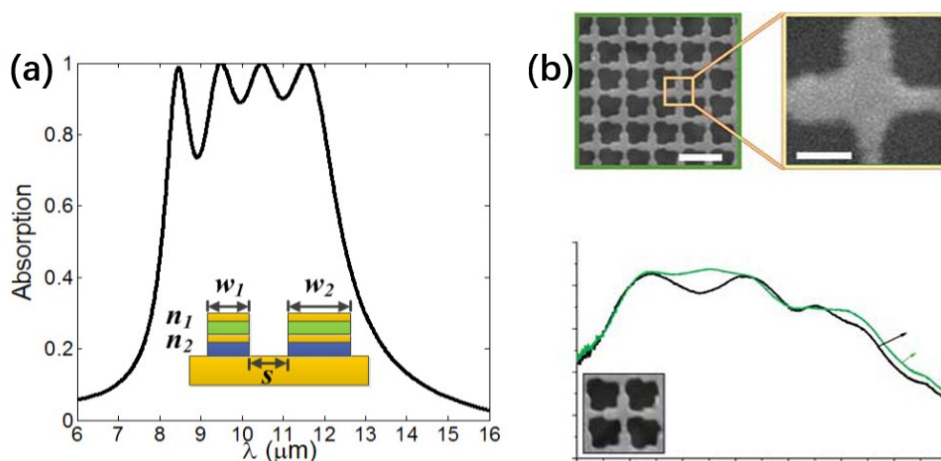


图10 通过改变电介质材料、水平叠加实现宽谱吸收<sup>[96, 97]</sup>

Fig. 10 Broadband absorption enabled by changing dielectric materials and horizontal superposition<sup>[96, 97]</sup>

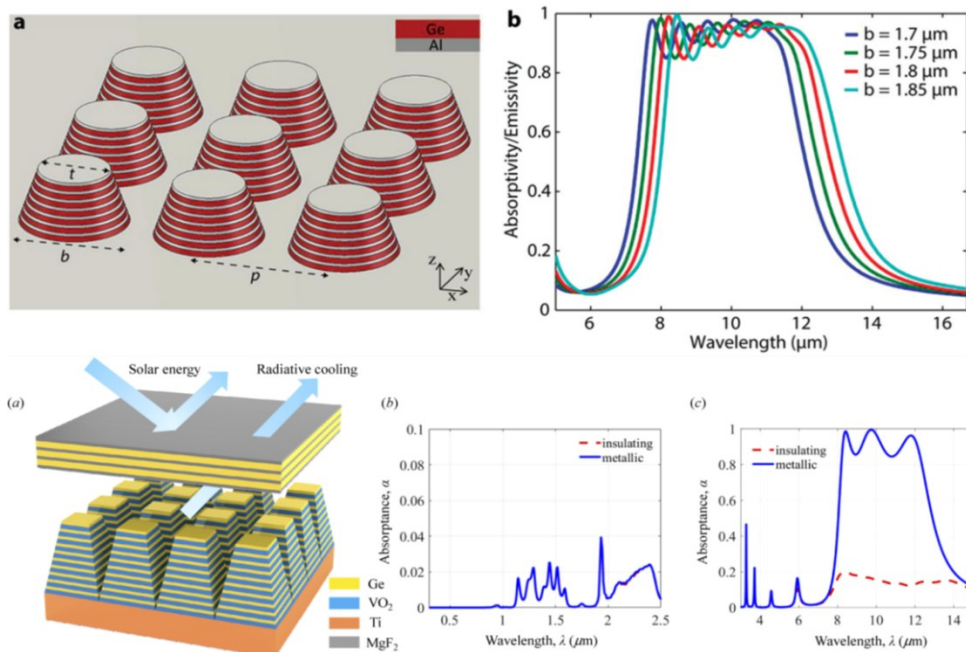


图 11 通过垂直叠加实现宽谱吸收<sup>[46, 70]</sup>

Fig. 11 Broadband absorption enabled by vertical superposition of tapering structures<sup>[46, 70]</sup>

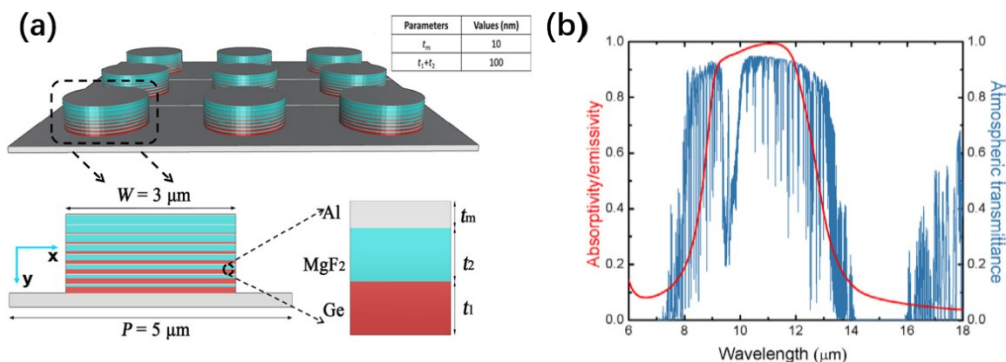


图 12 通过改变电介质厚度实现宽谱吸收<sup>[100]</sup>

Fig. 12 Broadband absorption enabled by changing dielectric layer thickness<sup>[100]</sup>

类型的辐射冷却结构通常具有更好的冷却效果,但设计与制备方法较为复杂,制造成本较高,大规模量化生产受到限制。不过,在部分需求量不大、但对冷却性能要求高的应用场合,例如航空航天一些载荷的冷却、户外设备的冷却等,利用微纳结构表面型材料实现辐射冷却不失为一种上佳的选择。

### 3 设计方法及软件

#### 3.1 设计方法

辐射冷却的工作原理要求材料在大气窗口波段具有选择性辐射能力,因此人们需要精确调控吸收/辐射光谱以达成设计要求。对于多层膜材料来说,通常使用传递矩阵法(Transfer Matrix Method,

TMM)<sup>[53, 102, 103]</sup>仿真、优化其吸收光谱。对于具有表面微纳结构的超材料、光子晶体型辐射冷却材料,则需要采取其它算法以考虑结构表面的贡献,常用的方法包括时域有限差分法(Finite-Difference Time-Domain method, FDTD)<sup>[104, 105]</sup>、严格耦合波分析法(Rigorous Coupled Wave Analysis method, RCWA)<sup>[106]</sup>、有限元法(Finite Element Method, FEM)<sup>[107, 108]</sup>等。近来,随着计算机运算能力的提高,人们还可以使用人工智能算法进行逆向设计(Inverse Design),大大提高运算速度。辐射冷却领域中常用的逆向设计算法包括遗传算法(Genetic Algorithm, GA)<sup>[102, 103, 109, 110]</sup>、粒子群优化算法(Particle Swarm Optimization, PSO)<sup>[85, 111]</sup>、深度学习(Deep

Learning, DL)<sup>[112]</sup>等等。

### 3.2 设计软件

上述提及的各种仿真方法如今都有对应的商业化仿真软件。以应用最为广泛的Lumerical FDTD以及COMSOL Multiphysics这两款软件为例,它们分别使用时域有限差分法和有限元法作为仿真方法,前者使用粒子群优化算法和蒙特卡罗分析进行优化,后者则采用梯度下降优化算法。其他经常得到科研工作者使用的仿真软件还包括CST Studio Suite、SimSonic、OmniSim、OptiFDTD等<sup>[21]</sup>。

## 4 制备与表征方法

### 4.1 薄膜沉积

制备辐射冷却膜的常用方法可按其机理分为物理气相沉积法(PVD)<sup>[98]</sup>和化学气相沉积法(CVD)<sup>[113]</sup>两种。物理气相沉积薄膜过程中只发生物理过程,而化学气相沉积时则会发生化学反应。常见的物理气相沉积方法是真空蒸发(Evaporation)。传统的真空蒸发是在高真空镀膜机中进行的,样品在超高真空下由电子束加热或舟蒸发直接从源蒸发到衬底上,蒸发速度也很快。真空蒸发还包括热壁生长和离子团生长。分子束外延(MBE)是一种在超高真空下进行的缓慢真空蒸发过程,可以用来生长外延单片薄膜。另一种常见的物理气相沉积方法是溅射(Sputtering),包括直流溅射<sup>[114]</sup>、射频溅射<sup>[115, 116]</sup>、磁控溅射<sup>[117-119]</sup>、反应溅射<sup>[120]</sup>等方式。其中,反应溅射涉及原子与原子之间的化学反应,可以用来生长复合薄膜。化学气相沉积方法包括传统化学气相沉积和有机金属化学气相沉积(MOCVD)<sup>[121]</sup>,它们利用特殊的有机金属化合物通过化学反应将金属输送到基底上形成薄膜。氧化物单晶薄膜的非气相沉积方法有利于生长和外延,主要方法包括液相外延和固相外延<sup>[122]</sup>。此外,还有原子层积法<sup>[123]</sup>、喷涂法<sup>[124]</sup>、冻结纺丝法<sup>[125]</sup>等。

### 4.2 微纳结构加工

制备微纳结构的方法很多,主要包括光刻<sup>[98]</sup>、激光直写<sup>[126, 127]</sup>、纳米压印<sup>[128]</sup>等技术。光刻技术是利用光学成像方法对涂布在基底上的光刻胶进行曝光,并依次进行显影、坚膜后,将掩膜上的图形转移到光刻胶上,后续一般还要通过刻蚀技术将光刻胶图形再次转移到基底上,从而在基底上获得符合设计需要的微纳结构。光刻技术依照曝光源不同可分为光学光刻<sup>[129]</sup>、电子束光刻<sup>[130, 131]</sup>、X射线光刻<sup>[132]</sup>等。光刻最小尺度主要受曝光的波长影响,光

刻过程使用的波长越短,光刻所能达到的图形精细水平越高。根据德布罗意的物质波观点,电子具有波粒二象性,在一定条件下,可视为一种波长极短的波。利用电子束光刻可实现纳米级超精细结构的加工。电子束的曝光方式主要分为扫描式和投影式两种。前者是用细电子束在表面涂有电子束抗蚀剂(EBR)的基底上直接进行扫描辐照,无需借助掩模版即可完成对图形的曝光;后者则需要借助于一种特殊的掩模版产生电子束影像在涂布于基底表面的EBR上进行成像辐照,实现图形转移。X射线光刻利用高能电子束轰击金属靶产生的X射线来照射掩模版,将掩模版图形投射到基底上,使涂布在基底表面的光刻胶曝光。激光直写技术是利用强度可调制的激光束对涂布于基底表面的光刻胶进行曝光,显影后在光刻胶上实现图形转移,形成所需要的微纳结构。纳米压印(Nanoimprinting)<sup>[133]</sup>是采用电子束等方法将纳米结构图案制成高分辨模板,然后用模板使聚合物材料变形而在其上形成图形转移,主要包括热压印光刻(HE-NIL)<sup>[134]</sup>、极紫外压印光刻(UV-NIL)<sup>[135, 136]</sup>(包括步进-闪光式紫外压印(S-F NIL)<sup>[137]</sup>)和软光刻(SL)技术<sup>[137]</sup>。在热压印工艺中,结构图案转移到被加热软化的聚合物之上后,通过冷却到聚合物玻璃化温度以下固化;而在紫外压印工艺中,聚合物是通过紫外光照射来固化的。纳米压印技术是一种成本低、速度快的方法,可以大批量在大面积上制备高分辨微纳结构。此外,常用的低成本、大批量制备方法还包括自组装工艺、卷对卷工艺<sup>[138]</sup>、3D打印<sup>[10]</sup>等,不一而足。

### 4.3 表征方法

辐射冷却材料的表征方法主要有扫描电子显微镜<sup>[139]</sup>、透射电子显微镜<sup>[140]</sup>、原子力显微镜<sup>[141]</sup>、可见/红外反射光谱、X射线衍射光谱<sup>[142]</sup>等,分别对材料的表面形貌、微纳结构、化学成分、光学性质等进行表征。

吸收率与反射率是辐射冷却材料重要的光学参数,主要采用光度光谱仪进行测试,包括单色仪型光谱仪与干涉型光谱仪<sup>[143]</sup>。测量反射率一般都采用积分球<sup>[144]</sup>。另外,材料辐射率是分析表面热辐射、辐射能吸收、辐射冷却等性质的重要参量。辐射率的测量方法很多<sup>[145, 146]</sup>,其中主要有反射比测量法、辐射测量法以及量热测试法等。



## 5 应用

辐射冷却的应用十分广泛,首先,在人造地球卫星、空间站或飞船等空间飞行器应用的有:无机或有机热控涂层、石英玻璃二次表面镜(OSR)、镀铝或镀银高分子聚合薄膜等,以及根据特殊结构设计的辐射制冷器<sup>[147]</sup>。其次,目前将辐射冷却应用地球大气层内的物体降温正在得到广泛关注,以减少化石燃料带来的温室效应。接下来本文将从太阳能电池降温、建筑降温、人体降温这三个主要方面对辐射冷却的应用作简要介绍。

### 5.1 太阳能电池降温

太阳能电池利用光伏效应直接将太阳能转化为电能,其转换效率一般在12~20%之间,其余的太阳光能量大部分都转换成了热量,使得电池板的温度升高。这种升温效应对太阳能电池的工作效率和工作寿命都会产生不利影响。据统计,对于以晶体硅制成的太阳能电池,其温度每上升1℃,能量转换效率就会相对下降约0.45%<sup>[7]</sup>。如果在电池板表面添加一层在太阳光波段透明、在中红外波段高吸收的辐射冷却膜,可以降低电池板的温度,提高其性能。工作中的太阳能电池板表面温度可达60℃,远远高于环境温度,因此,在针对太阳能电池的辐射冷却中,可以使用在整个中红外波段辐射率都较高的宽谱辐射器件,这不仅能够使电池板产生的热量以多种波长耗散,还能降低辐射冷却材料的制造成本<sup>[148]</sup>。

2014年,Fan等人首先提出利用辐射冷却薄膜结构可以实现对太阳能电池的降温<sup>[149]</sup>。研究发现,在理想情况下,这种结构可以给太阳能电池降温约5.2 K,相应的太阳能转化效率也得到提高。他们设想的辐射冷却结构表面有呈金字塔形的SiO<sub>2</sub>超表面,如图13(a)所示。该辐射冷却材料的降温性能

见图13(b)。

### 5.2 建筑降温

环顾全球,人类活动需要消耗大量能量。其中,用于建筑的能耗占据十分巨大的比例,这是由于人类多数时间都在建筑物内部活动,取暖、通风、空调系统(HVAC)这些调节建筑内部生态条件的手段都会消耗能量<sup>[152]</sup>。因此,如果将辐射冷却用于建筑温控,则有望节省一笔巨大的能量消耗,这对于全球节能减排图景来说具有重大意义。首先,辐射冷却材料可以用于制作建筑的屋顶,这里既是白天因受到阳光直射温度最易上升的地方,也是直面外太空可以在夜间进行有效辐射冷却的场所。其次,还可将辐射冷却设施和空气循环系统<sup>[128]</sup>、水循环系统<sup>[128]</sup>结合起来,对整栋建筑的温度进行调节。

2017年,Fan团队将可在日间工作的辐射冷却薄膜和水循环系统结合起来,研制出了流体冷却面板装置<sup>[153]</sup>,如图14所示。该装置利用辐射冷却将水温降至室温以下,再将水循环到建筑物各处,实现对建筑物的降温。在水的流量为0.2 l/(m<sup>2</sup>min),辐射功率大约70 W/m<sup>2</sup>的情况下,该装置实现了将循环水的温度降低到低于环境温度5℃的冷却效果。Yang团队<sup>[154]</sup>同样将辐射冷却和水循环系统结合,利用13.5 m<sup>2</sup>的辐射冷却表面,实现在正午时刻607 W (45 W/m<sup>2</sup>)的冷却功率,达到低于环境温度10.6℃的冷却效果。这些实验展示了辐射冷却在建筑降温上的实际效果,同时也预示了辐射冷却作为主动降温体系辅助系统的巨大的应用前景。

### 5.3 人体降温及其他

随着可穿戴设备的兴起,辐射冷却也逐渐被应用于人体降温。基于辐射冷却的清凉衣物可以分为两种。第一种为室内型<sup>[155]</sup>,这种冷却衣物无需考虑外界阳光因素,只需在可见波段不透明、在红外波段透明即可,从而使人体产生的热辐射可以轻易

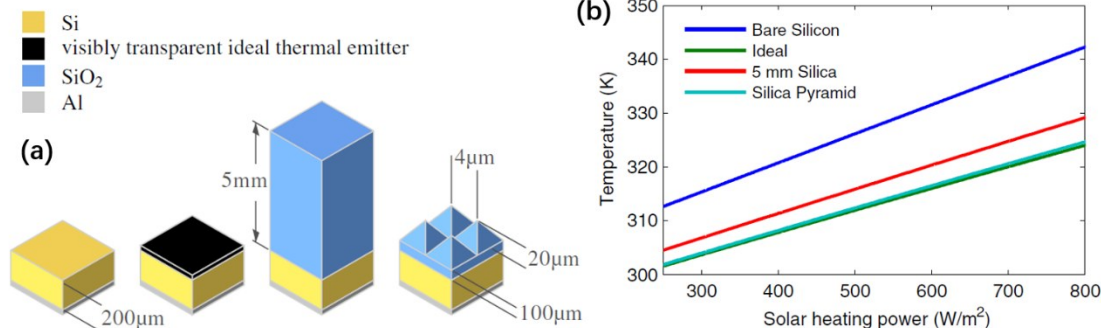


图13 辐射冷却结构(a)及其对太阳能电池的降温效应(b)<sup>[149]</sup>

Fig. 13 Structure of a pyramid silica radiative cooler (a) and its cooling effect on solar cells (b)<sup>[149]</sup>

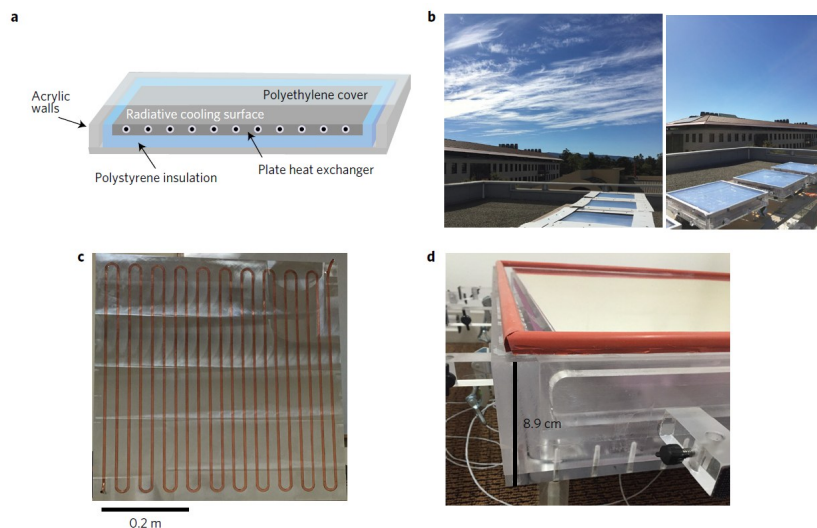


图 14 Fan 团队搭建的辐射冷却系统, (a) 示意图, (b, c, d) 实物装置<sup>[153]</sup>

Fig. 14 Radiative cooling system built by Fan's group, (a) the schematic diagram, (b, c, d) experimental setup<sup>[153]</sup>

散发到外界环境中,这种类型的冷却衣物对光谱调控的要求较低,相应在实际生活中的应用也受限。第二种为室外型<sup>[156, 157]</sup>,这种冷却衣物需要考虑太阳光对人体的加热效应,因此不仅要在红外波段透明,还需对太阳光(包括紫外线)具有足够高的反射率。

除了上述应用之外,辐射冷却还可用于多种降温、制冷、露水收集<sup>[54]</sup>场景,如电力设备降温、交通工具降温、粮食仓储降温等<sup>[153]</sup>。对于工厂发动机来说,辐射冷却可以作为传统风冷、水冷设施的辅助,提高风冷效率并降低水资源的损耗。辐射冷却还可用于露水收集:在北非、中东、印度等水资源短缺的国家或地区,人们可以通过冷却结露获取大气中的水分,这有助于解决区域性水资源短缺问题<sup>[153]</sup>。

## 6 结论与展望

在节能减排的大环境下,辐射冷却作为一种零能耗降温方式而引人关注,应用领域也日趋广泛。本文重点总结了辐射冷却材料一些进展与应用,对辐射冷却器件的设计、制备、表征方法进行归纳与概述。近年来,关于辐射冷却的研究已然成为研究热点之一,预期该技术未来还会获得长足进步。纳米材料与微纳加工技术的发展进步为辐射冷却材料与器件的研制提供强有力的技术支撑。为了满足辐射冷却材料所要求的选择性光谱特性,即太阳光谱波段的低吸收与大气窗口波段或宽红外光谱波段的强辐射,分层形态设计及变尺度多级结构设计等技术应运而生。该技术的应用有利于获得宽

光谱范围的选择性光谱特性,可实现更效率的辐射冷却效果。这是值得关注的技术动向,预期未来该技术将成为辐射冷却的主流技术之一。就发展趋势而言,用于建筑空调冷却以及太阳能电池等领域的辐射冷却技术,预期将向低成本、工艺简单、易于大规模制备方向发展;而在电子产品温控等应用领域,辐射冷却技术将朝着高效率、高性能、高可靠及长寿命方向发展。另外,辐射制冷材料与器件的可见近红外波段吸收率及大气窗口辐射率的方向性调控也是未来值得关注的研究方向,以大幅降低周围物体辐射热负载和阳光吸收。总之,辐射冷却材料与器件的研究大有可为,为了提高辐射冷却器件的性能和效率,需要继续探索新的材料体系、新的器件结构与新的制备工艺。

## 致谢

致谢:感谢自然科学基金面上项目(61775042, 61575048, 11674062)、复旦大学-长春光机所合作项目(FC2017-003)、复旦大学义乌研究院复旦基地项目、青海省科技厅基础研究计划青年项目(2021-ZJ-948Q)对本工作的支持。

## References

- [1] Wang W, Fernandez N, Katipamula S, *et al.* Performance assessment of a photonic radiative cooling system for office buildings [J]. *Renewable Energy*, 2018, **118**: 265-277.
- [2] Panchabikesan K, Vellaisamy K, Ramalingam V. Passive cooling potential in buildings under various climatic conditions in India [J]. *Renewable and Sustainable Energy Re-*

- views, 2017, **78**: 1236–1252.
- [3] Chen Y, Ye D. Impact of Temperature Change on Cooling Energy Consumption in Summer [J]. (Quarterly Journal of Applied Meteorology (陈峪, 叶殿秀. 温度变化对夏季降温耗能的影响 [J]. 应用气象学报), 2005 (S1): 97–104.
- [4] Li W, Shi Y, Chen K, et al. A Comprehensive Photonic Approach for Solar Cell Cooling [J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(4): 774–782.
- [5] Gentle A R, Smith G B. Is enhanced radiative cooling of solar cell modules worth pursuing? [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **150**: 39–42.
- [6] Nižetić S, Giama E, Papadopoulos A M. Comprehensive analysis and general economic–environmental evaluation of cooling techniques for photovoltaic panels, Part II: Active cooling techniques [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, **155**: 301–323.
- [7] Skoplaki E, Palyvos J A. On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations [J]. *Solar Energy*, 2009, **83** (5): 614–624.
- [8] Sun X, Silverman T J, Zhou Z, et al. Optics–Based Approach to Thermal Management of Photovoltaics: Selective–Spectral and Radiative Cooling [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, **7**(2): 566–574.
- [9] Wu J, Hu R, Zeng S, et al. Flexible and Robust Biomaterial Microstructured Colored Textiles for Personal Thermoregulation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12** (16): 19015–19022.
- [10] Gao T, Yang Z, Chen C, et al. Three–Dimensional Printed Thermal Regulation Textiles [J]. *ACS Nano*, 2017, **11** (11): 11513–11520.
- [11] Tang K, Dong K, Li J, et al. Temperature–adaptive radiative coating for all–season household thermal regulation [J]. *Science*, 2021, **374**(6574): 1504–1509.
- [12] Wang S, Jiang T, Meng Y, et al. Scalable thermochromic smart windows with passive radiative cooling regulation [J]. *Science*, 2021, **374**(6574): 1501–1504.
- [13] Velmurugan K, Kumarasamy S, Wongwuttanasatian T, et al. Review of PCM types and suggestions for an applicable cascaded PCM for passive PV module cooling under tropical climate conditions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **293**: 126065.
- [14] Zeyghami M, Goswami D Y, Stefanakos E. A review of clear sky radiative cooling developments and applications in renewable power systems and passive building cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **178**: 115–128.
- [15] Zhao B, Hu M, Ao X, et al. Radiative cooling: A review of fundamentals, materials, applications, and prospects [J]. *Applied Energy*, 2019, **236**: 489–513.
- [16] Lu X, Xu P, Wang H, et al. Cooling potential and applications prospects of passive radiative cooling in buildings: The current state–of–the–art [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **65**: 1079–1097.
- [17] Zhao D, Aili A, Zhai Y, et al. Radiative sky cooling: Fundamental principles, materials, and applications [J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, **6**(2).
- [18] Vall S, Castell A. Radiative cooling as low–grade energy source: A literature review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **77**: 803–820.
- [19] Santamouris M, Feng J. Recent Progress in Daytime Radiative Cooling: Is It the Air Conditioner of the Future? [J]. *Buildings*, 2018, **8**(12).
- [20] Zhao B, Hu M, Ao X, et al. Spectrally selective approaches for passive cooling of solar cells: A review [J]. *Applied Energy*, 2020, 262.
- [21] Jie F, Mattheos S. Numerical techniques for electromagnetic simulation of daytime radiative cooling: A review [J]. *AIMS Materials Science*, 2019, **6**(6): 1049–1064.
- [22] Liu J, Zhang J, Tang H, et al. Recent advances in the development of radiative sky cooling inspired from solar thermal harvesting [J]. *Nano Energy*, 2021, 81.
- [23] Chen J, Lu L. Development of radiative cooling and its integration with buildings: A comprehensive review [J]. *Solar Energy*, 2020, **212**: 125–151.
- [24] Lin K–T, Han J, Li K, et al. Radiative cooling: Fundamental physics, atmospheric influences, materials and structural engineering, applications and beyond [J]. *Nano Energy*, 2021, 80.
- [25] Ahmed S, Li Z, Javed M S, et al. A review on the integration of radiative cooling and solar energy harvesting [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21.
- [26] Goyal A K, Kumar A. Recent advances and progresses in photonic devices for passive radiative cooling application: a review [J]. *Journal of Nanophotonics*, 2020, **14** (3): 030901.
- [27] Yu X, Chan J, Chen C. Review of radiative cooling materials: Performance evaluation and design approaches [J]. *Nano Energy*, 2021, **88**: 106259.
- [28] Vilà R, Martorell I, Medrano M, et al. Adaptive covers for combined radiative cooling and solar heating. A review of existing technology and materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230.
- [29] Liu Yang, Pan Deng, Chen Wen, et al. Radiative heat transfer in nanophotonics: From thermal radiation enhancement theory to radiative cooling applications [J]. *Acta Physica Sinica* (刘扬, 潘登, 陈文, 等. 纳米光学辐射传热: 从热辐射增强理论到辐射制冷应用. 物理学报), 2020, **69**(3): 036501–036501.
- [30] Michell D, Biggs K L. Radiative cooling of buildings at night [J]. *Applied Energy*, 1979, **5**(4): 263–275.
- [31] Catalanotti S, Cuomo V, Piro G, et al. The radiative cooling of selective surfaces [J]. *Solar Energy*, 1975, **17** (2): 83–89.
- [32] Harrison A W, Walton M R. Radiative cooling of TiO<sub>2</sub> white paint [J]. *Solar Energy*, 1978, **20**(2): 185–188.
- [33] Granqvist C G, Hjortsberg A. Radiative cooling to low temperatures: General considerations and application to selectively emitting SiO films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, **52**(6): 4205–4220.
- [34] Bartoli B, Catalanotti S, Coluzzi B, et al. Nocturnal and diurnal performances of selective radiators [J]. *Applied Energy*, 1977, **3**(4): 267–286.
- [35] Addeo A, Monza E, Peraldo M, et al. Selective covers for natural cooling devices [J]. *Il Nuovo Cimento C*, 1978, **1** (5): 419–429.
- [36] Grenier P. Réfrigération radiative. Effet de serre inverse



- [J]. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, **14**(1): 87–90.
- [37] Berger X, Schneider M, Deval J C, *et al.* *Passive and Low Energy Ecotechniques*, 1985:960–967.
- [38] Niklasson G, Eriksson T. Radiative Cooling With Pigmented Polyethylene Foils: SPIE, 1989.
- [39] Hjortsberg A, Granqvist C G. Infrared optical properties of silicon monoxide films [J]. *Applied Optics*, 1980, **19**(10): 1694–1696.
- [40] Eriksson T S, Granqvist C G. Infrared optical properties of electron-beam evaporated silicon oxynitride films [J]. *Applied Optics*, 1983, **22**(20): 3204–3206.
- [41] Eriksson T S, Jiang S J, Granqvist C G. Surface coatings for radiative cooling applications: Silicon dioxide and silicon nitride made by reactive rf-sputtering [J]. *Solar Energy Materials*, 1985, **12**(5): 319–325.
- [42] Berdahl P. Radiative cooling with MgO and/or LiF layers [J]. *Applied Optics*, 1984, **23**(3): 370–372.
- [43] Kecebas M A, Menguc M P, Kosar A, *et al.* Passive radiative cooling design with broadband optical thin-film filters [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, **198**: 179–186.
- [44] Bao H, Yan C, Wang B, *et al.* Double-layer nanoparticle-based coatings for efficient terrestrial radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **168**: 78–84.
- [45] Rephaeli E, Raman A, Fan S. Ultrabroadband Photonic Structures To Achieve High-Performance Daytime Radiative Cooling [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1457–1461.
- [46] Hossain M M, Jia B, Gu M. A Metamaterial Emitter for Highly Efficient Radiative Cooling [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, **3**(8): 1047–1051.
- [47] Qu Y, Cai L, Luo H, *et al.* Tunable dual-band thermal emitter consisting of single-sized phase-changing GST nanodisks [J]. *Optics Express*, 2018, **26**(4): 4279–4287.
- [48] Sun K, Riedel C A, Wang Y, *et al.* Metasurface Optical Solar Reflectors Using AZO Transparent Conducting Oxides for Radiative Cooling of Spacecraft [J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(2): 495–501.
- [49] Zou C, Ren G, Hossain M M, *et al.* Metal-Loaded Dielectric Resonator Metasurfaces for Radiative Cooling [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, **5**(20): 1700460.
- [50] Raman A P, Anoma M A, Zhu L, *et al.* Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight [J]. *Nature*, 2014, **515**(7528): 540–544.
- [51] Yang P, Chen C, Zhang Z M. A dual-layer structure with record-high solar reflectance for daytime radiative cooling [J]. *Solar Energy*, 2018.
- [52] Wang T, Wu Y, Shi L, *et al.* A structural polymer for highly efficient all-day passive radiative cooling [J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 365.
- [53] Zhai Y, Ma Y, David S N, *et al.* Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2017, **355**(6329): 1062–1066.
- [54] Sun X, Sun Y, Zhou Z, *et al.* Radiative sky cooling: fundamental physics, materials, structures, and applications [J]. *Nanophotonics*, 2017, **6**(5): 997–1015.
- [55] Wu D, Liu C, Xu Z, *et al.* The design of ultra-broadband selective near-perfect absorber based on photonic structures to achieve near-ideal daytime radiative cooling [J]. *Materials & Design*, 2018, **139**: 104–111.
- [56] Suryawanshi C N, Lin C-T. Radiative Cooling: Lattice Quantization and Surface Emissivity in Thin Coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(6): 1334–1338.
- [57] Hossain M M, Gu M. Radiative Cooling: Principles, Progress, and Potentials [J]. *Advanced Science*, 2016, **3**(7): 1500360.
- [58] Kamalifarvestani M, Saidur R, Mekhilef S, *et al.* Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **26**: 353–364.
- [59] Wang S, Zhou Y, Jiang T, *et al.* Thermochromic smart windows with highly regulated radiative cooling and solar transmission [J]. *Nano Energy*, 2021, **89**: 106440.
- [60] Mortimer R J. Electrochromic materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 1997, **26**(3): 147–156.
- [61] Zhang J, Zou Q, Tian H. Photochromic Materials: More Than Meets The Eye [J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(3): 378–399.
- [62] Feng W, Zou L, Gao G, *et al.* Gasochromic smart window: optical and thermal properties, energy simulation and feasibility analysis [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **144**: 316–323.
- [63] Liu K, Lee S, Yang S, *et al.* Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide [J]. *Materials Today*, 2018, **21**(8): 875–896.
- [64] Gong Z, Yang F, Wang L, *et al.* Phase change materials in photonic devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129**(3).
- [65] Xu F, Cao X, Luo H, *et al.* Recent advances in VO<sub>2</sub>-based thermochromic composites for smart windows [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(8): 1903–1919.
- [66] Ono M, Chen K, Li W, *et al.* Self-adaptive radiative cooling based on phase change materials [J]. *Optics Express*, 2018, **26**(18): A777–A787.
- [67] Taylor S, Yang Y, Wang L. Vanadium dioxide based Fabry-Perot emitter for dynamic radiative cooling applications [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, **197**: 76–83.
- [68] Taylor S, Long L, McBurney R, *et al.* Spectrally-selective vanadium dioxide based tunable metafilm emitter for dynamic radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **217**: 110739.
- [69] Kort-Kamp W J M, Kramadhati S, Azad A K, *et al.* Passive Radiative “Thermostat” Enabled by Phase-Change Photonic Nanostructures [J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(11): 4554–4560.
- [70] Zhang W-W, Qi H, Sun A-T, *et al.* Periodic trapezoidal VO<sub>2</sub>-Ge multilayer absorber for dynamic radiative cooling [J]. *Optics Express*, 2020, **28**(14): 20609–20623.
- [71] Sun K, Riedel C A, Urbani A, *et al.* VO<sub>2</sub> Thermochromic Metamaterial-Based Smart Optical Solar Reflector [J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(6): 2280–2286.
- [72] Trombe F. PERSPECTIVES SUR L’UTILISATION DES

- RAYONNEMENTS SOLAIRES ET TERRESTRES DANS CERTAINES REGIONS DU MONDE [J]. 1975.
- [73] Li S, Li C, Tian X, *et al.* Laser-induced Atomic Oxygen Impacts on Kapton Films and Second Surface Mirror of Kapton/Al [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008.
- [74] HASUDA Y, SASAKI S, ICHINO T. 20th Thermophysics Conference.
- [75] Granqvist C G, Hjortsberg A. Surfaces for radiative cooling: Silicon monoxide films on aluminum [J]. *Applied Physics Letters*, 1980, **36**: 139.
- [76] Granqvist C G, Hjortsberg A, Eriksson T S. Radiative cooling to low temperatures with selectivity IR-emitting surfaces [J]. *Thin Solid Films*, 1982, **90**(2): 187-190.
- [77] Zhu L, Raman A P, Fan S. Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, **112**(40): 12282-12287.
- [78] Orel B, Gunde M K, Krainer A. Radiative cooling efficiency of white pigmented paints [J]. *Solar Energy*, 1993, **50**(6): 477-482.
- [79] Zhai Y, Ma Y, David Sabrina N, *et al.* Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2017, **355** (6329): 1062-1066.
- [80] Gentle A R, Smith G B. Radiative Heat Pumping from the Earth Using Surface Phonon Resonant Nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(2): 373-379.
- [81] Peng Y, Chen J, Song A Y, *et al.* Nanoporous polyethylene microfibrils for large-scale radiative cooling fabric [J]. *Nature Sustainability*, 2018, **1**(2): 105-112.
- [82] Mandal J, Fu Y, Overvig A C, *et al.* Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2018, **362** (6412): 315-319.
- [83] Hsu P-C, Song A Y, Catrysse P B, *et al.* Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile [J]. *Science*, 2016, **353**(6303): 1019-1023.
- [84] Zeng S, Pian S, Su M, *et al.* Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2021, **373**(6555): 692-696.
- [85] Chae D, Kim M, Jung P-H, *et al.* Spectrally Selective Inorganic-Based Multilayer Emitter for Daytime Radiative Cooling [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(7): 8073-8081.
- [86] Yang Y, Long L, Meng S, *et al.* Bulk material based selective infrared emitter for sub-ambient daytime radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **211**: 110548.
- [87] Zhou L, Song H, Liang J, *et al.* A polydimethylsiloxane-coated metal structure for all-day radiative cooling [J]. *Nature Sustainability*, 2019, **2**(8): 718-724.
- [88] Xia Z, Fang Z, Zhang Z, *et al.* Easy Way to Achieve Self-Adaptive Cooling of Passive Radiative Materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(24): 27241-27248.
- [89] Banik U, Agrawal A, Meddeb H, *et al.* Efficient Thin Polymer Coating as a Selective Thermal Emitter for Passive Daytime Radiative Cooling [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(20): 24130-24137.
- [90] Kou J-I, Jurado Z, Chen Z, *et al.* Daytime Radiative Cooling Using Near-Black Infrared Emitters [J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(3): 626-630.
- [91] Chae D, Son S, Liu Y, *et al.* High-Performance Daytime Radiative Cooler and Near-Ideal Selective Emitter Enabled by Transparent Sapphire Substrate [J]. *Advanced Science*, 2020, **7**(19): 2001577.
- [92] Tian Y, Shao H, Liu X, *et al.* Superhydrophobic and Recyclable Cellulose-Fiber-Based Composites for High-Efficiency Passive Radiative Cooling [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(19): 22521-22530.
- [93] Ma H, Yao K, Dou S, *et al.* Multilayered SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photonic emitter to achieve high-performance all-day radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **212**: 110584.
- [94] Peng L, Liu D, Cheng H. Design and fabrication of the ultrathin metallic film based infrared selective radiator [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019.
- [95] Lu Y, Chen Z, Ai L, *et al.* A Universal Route to Realize Radiative Cooling and Light Management in Photovoltaic Modules [J]. *Solar RRL*, 2017, **1**(10): 1700084.
- [96] Feng R, Qiu J, Liu L, *et al.* Parallel LC circuit model for multi-band absorption and preliminary design of radiative cooling [J]. *Optics Express*, 2014, **22** (S7): A1713-A1724.
- [97] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, *et al.* Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers [J]. *Nature Communications*, 2011, **2**(1): 517.
- [98] Zhou J, Kaplan A F, Chen L, *et al.* Experiment and Theory of the Broadband Absorption by a Tapered Hyperbolic Metamaterial Array [J]. *ACS Photonics*, 2014, **1** (7): 618-624.
- [99] Hu S, Yang S, Liu Z, *et al.* Broadband and Polarization-Insensitive Absorption Based on a Set of Multisized Fabry-Perot-like Resonators [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(22): 13856-13862.
- [100] Liu Q, Wu W C, Lin S H, *et al.* Non-tapered metamaterial emitters for radiative cooling to low temperature limit [J]. *Optics Communications*, 2019, 450.
- [101] Gao M, Han X, Chen F, *et al.* Approach to fabricating high-performance cooler with near-ideal emissive spectrum for above-ambient air temperature radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **200**: 110013.
- [102] Huang Y, Pu M, Zhao Z, *et al.* Broadband metamaterial as an "invisible" radiative cooling coat [J]. *Optics Communications*, 2018, **407**: 204-207.
- [103] You P, Li X, Huang Y, *et al.* High-Performance Multilayer Radiative Cooling Films Designed with Flexible Hybrid Optimization Strategy [J]. *Materials*, 2020, **13** (13): 2885.
- [104] Chan C T, Yu Q L, Ho K M. Order-N spectral method for electromagnetic waves [J]. *Physical Review B*, 1995, **51**(23): 16635-16642.
- [105] Xiao S, He S. FDTD method for computing the off-plane band structure in a two-dimensional photonic crystal consisting of nearly free-electron metals [J]. *Physica B*

- Condensed Matter*, 2002, **324**: 403.
- [106] Nakagawa W, Tyan R-C, Sun P-C, *et al.* Ultrashort pulse propagation in near-field periodic diffractive structures by use of rigorous coupled-wave analysis [J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, **18**(5): 1072–1081.
- [107] Axmann W, Kuchment P. An Efficient Finite Element Method for Computing Spectra of Photonic and Acoustic Band-Gap Materials: I. Scalar Case [J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, **150**(2): 468–481.
- [108] Wang X Y, Lou J J, Shum P, *et al.* Fourth International Conference on Information, Communications and Signal Processing, 2003 and the Fourth Pacific Rim Conference on Multimedia. *Proceedings of the 2003 Joint*, 2003, 2: 1293–1297 vol.1292.
- [109] So S, Yang Y, Son S, *et al.* Highly suppressed solar absorption in a daytime radiative cooler designed by genetic algorithm [J]. *Nanophotonics*, 2021.
- [110] Naghshine B B, Saboonchi A. Optimized thin film coatings for passive radiative cooling applications [J]. *Optics Communications*, 2018, **410**: 416–423.
- [111] Zhang Z, Dai Y, Ma C. Design of selectively multilayered periodic gratings by PSO algorithm for radiative cooling [J]. *Optics Communications*, 2021, **500**: 127323.
- [112] García-Esteban J J, Bravo-Abad J, Cuevas J C. Deep Learning for the Modeling and Inverse Design of Radiative Heat Transfer [J]. *Physical Review Applied*, 2021, **16**(6): 064006.
- [113] Long L, Taylor S, Ying X, *et al.* Thermally-switchable spectrally-selective infrared metamaterial absorber/emitter by tuning magnetic polariton with a phase-change VO<sub>2</sub> layer [J]. *Materials Today Energy*, 2019, **13**: 214–220.
- [114] Kwon U H, Choi S H, Park Y H, *et al.* Multi-scale simulation of plasma generation and film deposition in a circular type DC magnetron sputtering system [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **475**(1): 17–23.
- [115] Hines R L, Wallor R. Sputtering of Vitreous Silica by 20 - to 60-keV Xe<sup>+</sup> Ions [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**(2): 202–204.
- [116] Anderson G S, Mayer W N, Wehner G K. Sputtering of Dielectrics by High-Frequency Fields [J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**(10): 2991–2992.
- [117] Penning F M. Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld [J]. *Physica*, 1936, **3**(9): 873–894.
- [118] Kay E. Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth [J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, **34**(4): 760–768.
- [119] Gill W D, Kay E. Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1965, **36**: 277–282.
- [120] Schachter R, Viscogliosi M, Baumann J, *et al.* Reactive sputtering of polyphosphide thin films by plasma cracking of P<sub>4</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, **58**(1): 332–336.
- [121] Manasevit H M. SINGLE-CRYSTAL GALLIUM ARSE-NIDE ON INSULATING SUBSTRATES [J]. *Applied Physics Letters*, 1968, **12**(4): 156–159.
- [122] Ohring M, Zarrabian S, Grogan A. The materials science of thin films [J]. *Applied Optics - APPL OPT*, 1992, 31.
- [123] George S M. Atomic Layer Deposition: An Overview [J]. *Chemical reviews*, 2009, **110**: 111–131.
- [124] Chamberlin R R, Skarman J S. Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, **113**(1): 86.
- [125] Wu J, Hu R, Zeng S, *et al.* Flexible and Robust Biomaterial Microstructured Colored Textiles for Personal Thermoregulation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(16): 19015–19022.
- [126] Piner Richard D, Zhu J, Xu F, *et al.* "Dip-Pen" Nanolithography [J]. *Science*, 1999, **283**(5402): 661–663.
- [127] Gansel Justyna K, Thiel M, Rill Michael S, *et al.* Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer [J]. *Science*, 2009, **325**(5947): 1513–1515.
- [128] Fiorentini M, Cooper P, Ma Z. Development and optimization of an innovative HVAC system with integrated PVT and PCM thermal storage for a net-zero energy retrofitted house [J]. *Energy and Buildings*, 2015, **94**: 21–32.
- [129] Dill F H. Optical lithography [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1975, **22**(7): 440–444.
- [130] Heidenreich R, Thompson L, Feit E, *et al.* Fundamental aspects of electron beam lithography. I. Depth-dose response of polymeric electron beam resists [J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**: 4039–4047.
- [131] Thompson L, Feit E, Melliar-Smith C, *et al.* Fundamental aspects of electron beam lithography. II. Low-voltage exposure of negative resists [J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**: 4048–4051.
- [132] Spears D, Smith H. X-ray Lithography: A New High Resolution Replication Process [J]. *Solid State Technol*, 1972, **15**: 24.
- [133] Guo L. TOPICAL REVIEW Recent progress in nanoimprint technology and its applications [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2004, **37**: 123–141.
- [134] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **67**(21): 3114–3116.
- [135] Haisma J, Verheijen M, Heuvel K, *et al.* Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1996, **14**: 4124–4128.
- [136] Bender M, Otto M, Hadam B, *et al.* Fabrication of Nanostructures Using a UV-Based Imprint Technique [J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, **53**: 233–236.
- [137] Colburn M, Johnson S, Stewart M, *et al.* Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning [J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1999, **3676**: 379–389.
- [138] Zhai Y, Ma Y, David S, *et al.* Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2017, **355**: eaai7899.



- [139] Brown N. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy – theory, techniques, and applications [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1994, **50**: 1012–1013.
- [140] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 1996:3–17.
- [141] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic Force Microscope [J]. *Physical Review Letters*, 1986, **56** (9) : 930–933.
- [142] Thibault P, Elser V. X-Ray Diffraction Microscopy [J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, **1**: 237–255.
- [143] Davis S. Diffraction Grating Spectrographs [J]. *Diffraction Grating Spectrographs by Sumner P Davis Published by Holt, Rinehart and Winston, Inc, USA SBN: 03-077205-2*, 2021.
- [144] Finkel M. Integrating Sphere Theory [J]. *Optics Communications*, 1970, **2**: 25–28.
- [145] McCluney W. Radiometry and Photometry [J]. *American Journal of Physics*, 1968, **36**: 977–979.
- [146] Markham J, Kinsella K, Carangelo R, *et al.* Bench Top Fourier Transform Infrared Based Instrument for Simultaneously Measuring Surface Spectral Emittance and Temperature [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1993, **64**: 2515–2522.
- [147] Dong De-Ping, Zhang Yu-Lin, Lu Yan. Application of radiant coolers on Chinese meteorological satellites [J], *Infrared and Laser Engineering* (董德平, 张玉林, 陆燕. 辐射制冷技术在中国气象卫星上的应用. *红外与激光工程*), 2012, **41**(01): 119–123.
- [148] Zhao D, Aili A, Zhai Y, *et al.* Radiative sky cooling: Fundamental principles, materials, and applications [J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, **6**(2): 021306.
- [149] Zhu L, Raman A, Wang K X, *et al.* Radiative cooling of solar cells [J]. *Optica*, 2014, **1**(1).
- [150] Yu E, Joshi Y K. Heat Transfer in Discretely Heated Side-Vented Compact Enclosures by Combined Conduction, Natural Convection, and Radiation [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1999, **121**(4): 1002–1010.
- [151] Hsiao T-J, Eyassu T, Henderson K, *et al.* Monolayer graphene dispersion and radiative cooling for high power LED [J]. *Nanotechnology*, 2013, **24**(39): 395401.
- [152] Zhao H-x, Magoulès F. A review on the prediction of building energy consumption [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(6): 3586–3592.
- [153] Goldstein E A, Raman A P, Fan S. Sub-ambient non-evaporative fluid cooling with the sky [J]. *Nature Energy*, 2017, **2**(9): 17143.
- [154] Zhao D, Aili A, Zhai Y, *et al.* Subambient Cooling of Water: Toward Real-World Applications of Daytime Radiative Cooling [J]. *Joule*, 2019, **3**(1): 111–123.
- [155] Hsu P-C, Song Alex Y, Catrysse Peter B, *et al.* Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile [J]. *Science*, 2016, **353**(6303): 1019–1023.
- [156] Zhu B, Li W, Zhang Q, *et al.* Subambient daytime radiative cooling textile based on nanoprocessed silk [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, **16**(12): 1342–1348.
- [157] Cai L, Song A Y, Li W, *et al.* Spectrally Selective Nanocomposite Textile for Outdoor Personal Cooling [J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(35): 1802152.