复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

**生物质纤维素基日间辐射制冷材料的研究进展**

蔡晨阳 丁春香 武小丹 陈溢

**Research progress of biomass cellulose based daytime radiative cooling materials**

CAI Chenyang, DING Chunxiang, WU Xiaodan, CHEN Yi

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240509.001

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

建筑用生物质基纤维素保温气凝胶研究进展

Research progress of biomass-based cellulose insulation aerogel for building

复合材料学报. 2024, 41(1): 108-120 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230802.003

纤维素基固态荧光传感器的研究进展

Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors

复合材料学报. 2024, 41(1): 121-133 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.003

纤维素材料的改性与研究进展

Modification and research progress of cellulose materials

复合材料学报. 2022, 39(7): 3121-3130 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220314.001

纳米纤维素发光材料研究进展

Research progress of nanocellulose-based luminescent materials

复合材料学报. 2022, 39(1): 39-47 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210617.001

纤维素导电基底及其柔性电子器件的研究进展

Research progress of cellulose conductive substrates and its flexible electronic devices

复合材料学报. 2021, 38(8): 2428-2445 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.001

基于红外辐射调控的个人热管理材料研究进展

Research progress of personal thermal management materials based on infrared radiation regulation

复合材料学报. 2023, 40(5): 2480-2494 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220809.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 41 卷 第 11 期 11 月 2024 年
Vol. 41 No. 11 Nov 2024

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20240509.001

# 生物质纤维素基日间辐射制冷材料的研究进展

分享本文

蔡晨阳*，丁春香，武小丹，陈溢
（南京林业大学 材料科学与工程学院，南京 210037）

**摘　要**：辐射制冷是一种通过红外辐射来实现降温的零能耗的被动降温技术，对缓解全球气候变暖和能源消耗具有重要意义。目前现有的日间辐射制冷材料主要为光子晶体、光学超材料、无机涂层等石油基材料，其价格昂贵、生产工艺复杂且不可再生，而纤维素作为一种可再生可降解的生物质，其具有高红外发射率、绿色可再生及易加工等特性，在日间辐射制冷领域表现出巨大的应用前景。基于此，本文从辐射制冷的基本原理出发，介绍了日间辐射制冷的物理光学机制，综述了近几年薄膜类、织物类、气凝胶类、结构块材类等不同结构形态纤维素辐射制冷材料的研究进展，从微纳米尺度上阐释了纤维素不同尺寸结构对日间辐射制冷性能的影响机制，并展望了纤维素基辐射制冷材料在高功率、动态及智能化生物质辐射制冷材料领域的应用优势和前景。

**关键词**：辐射制冷；纤维素；微纳结构；反射；辐射

**中图分类号**：TQ323.8；TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2024)11-5800-12

## Research progress of biomass cellulose based daytime radiative cooling materials

CAI Chenyang*, DING Chunxiang, WU Xiaodan, CHEN Yi
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract**: Radiative cooling is a zero-consumption passive cooling technology, which can realize cooling via infrared radiation, showing great application in mitigating global warming and energy consumption. To date, traditional daytime radiative cooling materials are produced from petroleum, such as photonics, optical metamaterials, inorganic coatings, which are costly, complex to process, and unrenewable. Biomass cellulose show great application in daytime radiative cooling field due to its high infrared emissivity, renewable, and easy processable property. In this paper, based on the fundamental principle of radiative cooling, the physical and optical mechanism of daytime radiative cooling was firstly discussed. We divided the cellulose based daytime radiative cooling materials into cooling films, cooling fabrics, cooling aerogels, and cooling structural materials based on the structure and morphology. We also elucidated the mechanism of the influence of different structures of cellulose on the daytime radiative cooling performance at the micro and nano scales. Finally, the future research and development direction of cellulose-based radiative cooling materials are discussed: The biomass based daytime radiative cooling materials with high cooling power and dynamic/smart function is highly demanded in the future.

**Keywords**: radiative cooling; cellulose; micro/nano structure; reflection; radiation

随着世界人口的持续增长和社会经济的快速发展，全球气候变暖问题日益突出。每年用于制冷活动(如空调、电风扇等传统的制冷方式)能量消耗巨大，约占全球发电量的 1/7。其中，建筑制冷系统消耗约占全球室内电力的 20%，且其制冷过程中排放的温室气体(占全球的 10%)进一步

**收稿日期**：2024-02-27; **修回日期**：2024-04-19；**录用日期**：2024-04-27；**网络首发时间**：2024-05-10 09:24:44
**网络首发地址**：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240509.001
**基金项目**：江苏省自然科学基金项目 (BK20230404); 南京林业大学高层次人才启动基金
Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20230404); Start-up Funds for Scientific Research at the Nanjing Forestry University
**通信作者**：蔡晨阳, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质辐射制冷材料 E-mail: ccy@njfu.edu.cn
**引用格式**：蔡晨阳, 丁春香, 武小丹, 等. 生物质纤维素基日间辐射制冷材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 5800-5811.
CAI Chenyang, DING Chunxiang, WU Xiaodan, et al. Research progress of biomass cellulose based daytime radiative cooling materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 5800-5811(in Chinese).

加剧了气候变暖。因而，目前的传统制冷方式已不能完全满足新型环保节能制冷的需求，探索新型绿色、高效、节能的制冷技术已经成为全球研究热点。

辐射制冷技术是指地球表面的物体通过“大气窗口”波段 (8~13 μm) 向宇宙辐射电磁波从而实现自身降温的过程[1-3]。目前现有的日间辐射制冷材料主要为光子晶体[4]、光学超材料[5-6]、有机/无机涂层[7-9] 等石油基材料，其价格昂贵、生产工艺复杂及不可再生等特点限制了其进一步的发展。生物质纤维素具有高红外发射率、绿色可再生及易加工等特性[10-11]，利用其开发高性能日间辐射制冷材料具有重要的现实意义。本文综述了近几年来生物质纤维素辐射制冷材料的研究进展，按其结构形态，将纤维素辐射制冷材料分为薄膜类、织物类、气凝胶类和结构块材类，在微纳米尺度上阐释了纤维素不同的结构 (由微米尺寸到纳米尺寸) 对日间辐射制冷性能的影响机制，并对纤维素基辐射制冷材料的研究方向和应用前景进行了展望。

## 1 辐射制冷的基本原理

黑体辐射理论表明一切温度高于绝对零度的物体都在以红外辐射的形式向外界辐射热量，这是辐射制冷的基础。由于大气中氮气、氧气、二氧化碳和水蒸气等组分对 8~13 μm 波段的电磁波吸收率极低，因而地球表面的物体发出的该波段电磁波可穿透大气层抵达寒冷的外太空，进而实现降温[3, 12]。白天太阳光的照射下，材料要实现日间辐射制冷需要降低其在可见光及近红外波段的吸收率 (高反射材料)，同时在 8~13 μm 波段具有高发射率，然而由于夜间太阳光带来的热量影响较小，夜间辐射制冷实现起来相对容易。

辐射制冷过程中制冷效率受热量流动的影响，包括热辐射、热传导、热对流。日间辐射制冷的物理学机制如图 1 所示，制冷体系除日光和大气热辐射输入热量及自身辐射输出外，还以热传导和热对流方式从系统外获得热量。要想实现日间辐射制冷，材料必须具备高太阳光反射和大气窗口高红外辐射，如图 1(a) 所示。在理想情况下，制冷体系冷却功率 ($P_{cool}(T)$) 如图 1(b) 所示，其中，净制冷功率 ($P_{cool}$) 可由下式计算得出：

$$P_{cool} = P_{emit} - P_{atm} - P_{sun} - P_c \tag{1}$$

式中：$P_{emit}$ 为辐射制冷材料的制冷功率；$P_{atm}$ 为大气的热辐射功率；$P_{sun}$ 为日间太阳的热量输出功率；$P_c$ 为被制冷物体与环境热交换的功率。

$P_{emit}$ 可由下式计算得出：

$$P_{emit} = A\int \cos\theta \mathrm{d}\Omega \int_0^{\infty} I_{BB}(T_a,\lambda)\varepsilon(\lambda,\theta)\mathrm{d}\lambda \tag{2}$$

式中：$T_a$ 为辐射材料的表面温度；$A$ 为辐射材料的面积；$\varepsilon(\lambda,\theta)$ 为波长 $\lambda$、发射角 $\theta$ 时辐射材料的表面发射率；$I_{BB}(T_a,\lambda)$ 为温度 $T_a$ 下的黑体辐射发射度；$\Omega$ 代表立体角。

辐射体从温度为 $T_{amb}$ 的大气中接收的辐射功率 ($P_{atm}$) 可由下式计算得出：

$$P_{atm} = A\int \cos\theta \mathrm{d}\Omega \int_0^{\infty} I_{BB}(T_{amb},\lambda)\varepsilon_{amb}(\lambda,\theta)\varepsilon(\lambda,\theta)\mathrm{d}\lambda \tag{3}$$

式中：$\varepsilon_{amb}(\lambda,\theta)$ 为大气发射率，$\varepsilon_{amb}(\lambda,\theta) = 1 - t(\lambda)^{1/\cos\theta}$；$t(\lambda)$ 为大气在天顶方向透射系数。

$P_{sun}$ 可由下式计算得出：

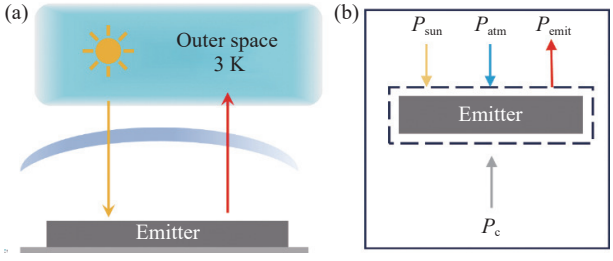
$$P_{sun}(T) = A\cos\theta_{sun}\int_0^{\infty} I_{sun}(\lambda)\varepsilon(\lambda,\theta_{sun})\mathrm{d}\lambda \tag{4}$$

式中，$I_{sun}(\lambda)$ 一般可以选用 $AM_{1.5}$ 的太阳光谱辐射照度。

$P_c$ 可由下式计算得出，

$$P_c = Ah(T_{amb} - T) \tag{5}$$

式中，$h$ 为此非辐射传热的综合系数。




$P_{sun}$—Incident solar power absorbed by the radiative cooler; $P_{atm}$—Portion of the downwards radiation from the atmosphere that is absorbed by the radiative cooler; $P_c$—Heat load on the cooler due to the conductive and convective heat exchange with the environment; $P_{emit}$—Power emitted from the cooler

图 1 日间辐射制冷的物理学机制：(a) 日间辐射制冷中的辐射换热过程；(b) 日间辐射制冷的热平衡状态

Fig. 1 Physical mechanism of daytime radiative cooling: (a) Radiative heat-exchange process of daytime radiative cooling; (b) Thermal balance of daytime radiative cooling

## 2 生物质纤维素的结构与性能

纤维素是大自然中含量最丰富的天然高分子，广泛分布于木材和棉麻等植物中，具有绿色可再生和可降解的特点[13]。纤维素是由葡萄糖通过 β-1,4 糖苷键连接组成的线性高分子，其纤维层次及分子结构如图 2 所示。在分子尺度层面，纤维素纤维中

存在大量的 C—C 和 C—O 结构，其较强的分子振动赋予了纤维素在大气窗口的高红外发射率特性。在微纳米结构尺度层面，纤维素具有多层次的宏微观结构，具有较好的太阳光散射能力[14]，为制备日间辐射制冷材料提供了理论支撑，如图 2(a) 所示[15]。除此之外，纤维素具有可调控的形态、尺寸和化学结构[16-17]，并且随着纳米技术的发展，纳米纤维素的出现也给生物质材料带来了巨大的革命。目前常用的纳米纤维素材料主要包括纳米纤维素纤丝和纳米纤维素晶体，其独特的纳米结构、高比表面积、高杨氏模量和表面可修饰的特点为制备新一代绿色可持续的辐射制冷材料提供了基础。

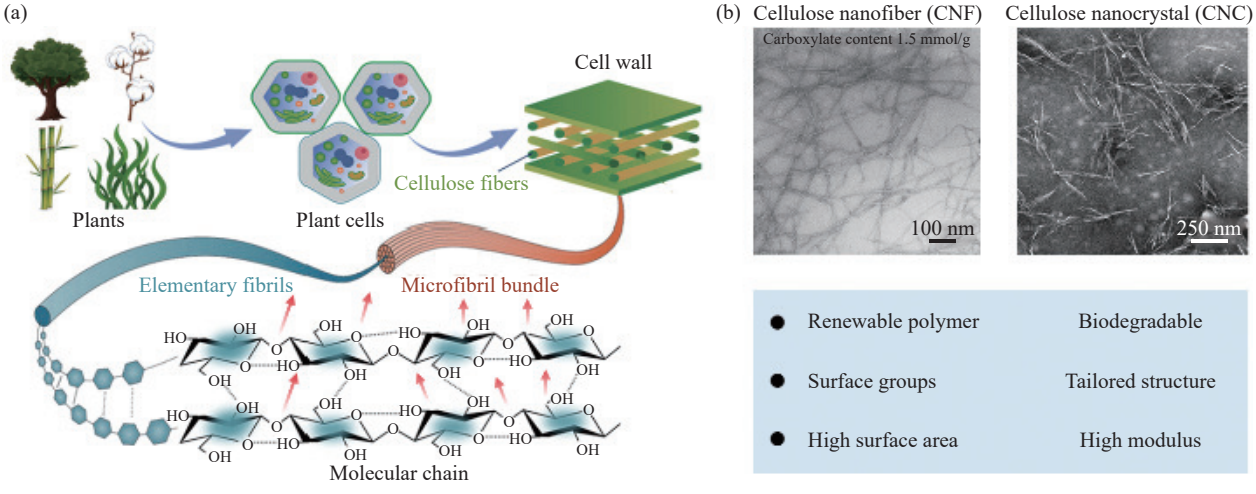



图 2　纤维素的结构与性质：(a) 纤维素的多层次结构 (分子结构中向上的箭头代表化学结构诱导的高红外发射)[15]；(b) 纳米纤维素的电镜图和本征优势[16-17]

Fig. 2　Structure and property of cellulose: (a) Hierarchical structure of cellulose (Arrow represents high infrared emissivity attributed to the chemical structure of cellulose)[15]; (b) SEM images and advantages of nanocellulose[16-17]

## 3　生物质纤维素日间辐射制冷材料的设计

### 3.1　基于宽波段反射的纤维素日间辐射制冷薄膜

#### 3.1.1　纳米纤维素透光反射型日间辐射制冷薄膜

由于纤维素的分子振动赋予其在大气窗口的高红外发射率特性，纤维素能够直接作为日间辐射制冷材料。通过在微纳米尺度层面上对纤维素进行组装可以制备纤维素膜，进而可以用于日间辐射制冷。Shanker 等[18] 首次制备了具有结构色的透过反射型纳米纤维素膜，以用于日间辐射制冷和电子器件的降温。通过溶剂蒸发，纤维素组装形成螺旋周期结构，其对不同波长可选择性地反射并产生颜色，同时透射太阳光谱的其他波长光。其制备的结构色 (即紫蓝色、绿色和红色) 的纳米纤维素薄膜，可以对太阳能硅基板进行有效的日间降温，即在太阳照射下，硅板的温度可有效降低 9℃(图 3(a))。进一步的，该课题组的 Gamage 等[19] 将具有 Frohlich 声子共振性能的二氧化物 ($SiO_2$) 与纳米纤维素纤维 (CNF) 复合制备透明的辐射制冷薄膜 (图 3(b))。这种复合材料在可见光波长范围内具有出色的透明度，并且通过改变 $SiO_2$ 的浓度控制光扩散能力，可将薄膜的雾度从 0% 调控到 90%。这种具有高红外发射能力和低可见光吸收的纳米纤维素薄膜表现出较好的日间辐射制冷能力，其降温效果可达 3℃。

虽然具有结构色的透光反射型膜能够实现日间辐射制冷，但是整体效果还有待进一步提高。Zhu 等[20] 通过溶剂蒸发诱导工艺将纳米纤维素晶体 (CNC) 涂布到乙基纤维素 (EC) 织物上，在其表面自组装形成结构色的 CNC 薄膜，制备了具有双层结构的高太阳光反射率 (97%) 和大气窗口发射率 (0.9) 的彩色日间辐射制冷薄膜 (图 3(c))。当太阳光穿透纤维素薄膜时会被下层高度散射多孔的 EC 散射，实现具有结构色的宽波段太阳反射。户外测试证实其可以实现日间低于环境温度 4~5℃ 左右的制冷效果。最后，可使用商业化的卷对卷工艺大规模生产这种具有结构色的辐射制冷材料。

#### 3.1.2　纤维素多孔辐射制冷薄膜

透明或者半透明的纤维素辐射制冷薄膜由于具有光透过性，这会导致部分波段的太阳光透过，引起一定程度上的升温。通过形成微纳米尺寸的

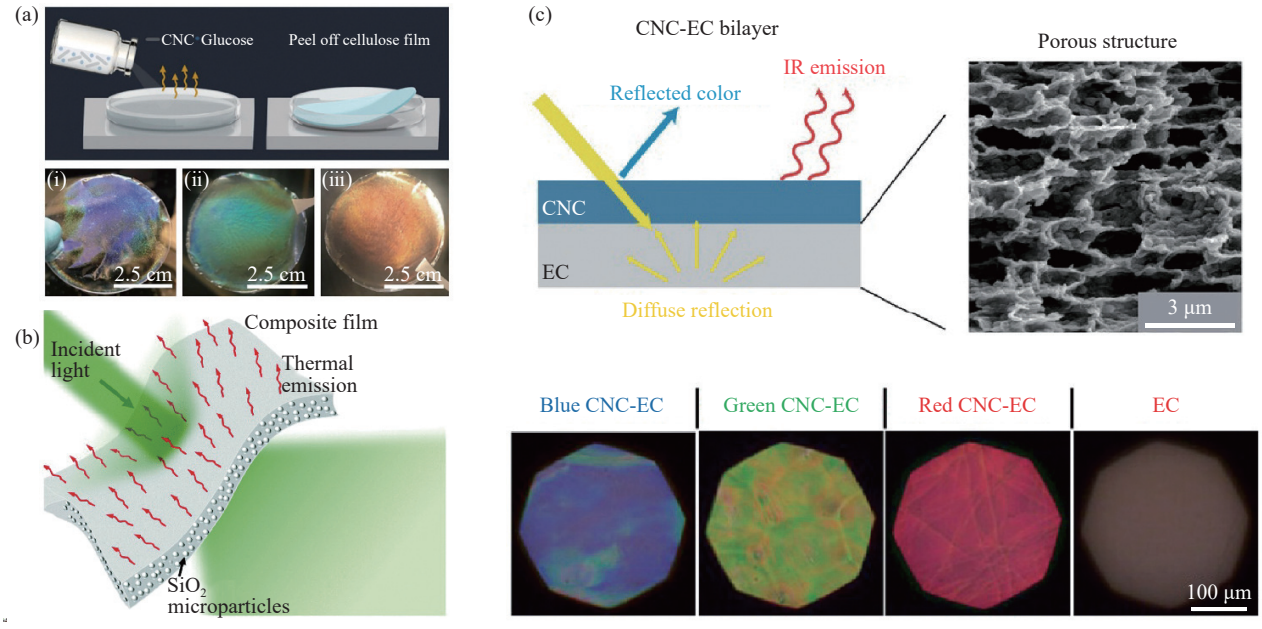
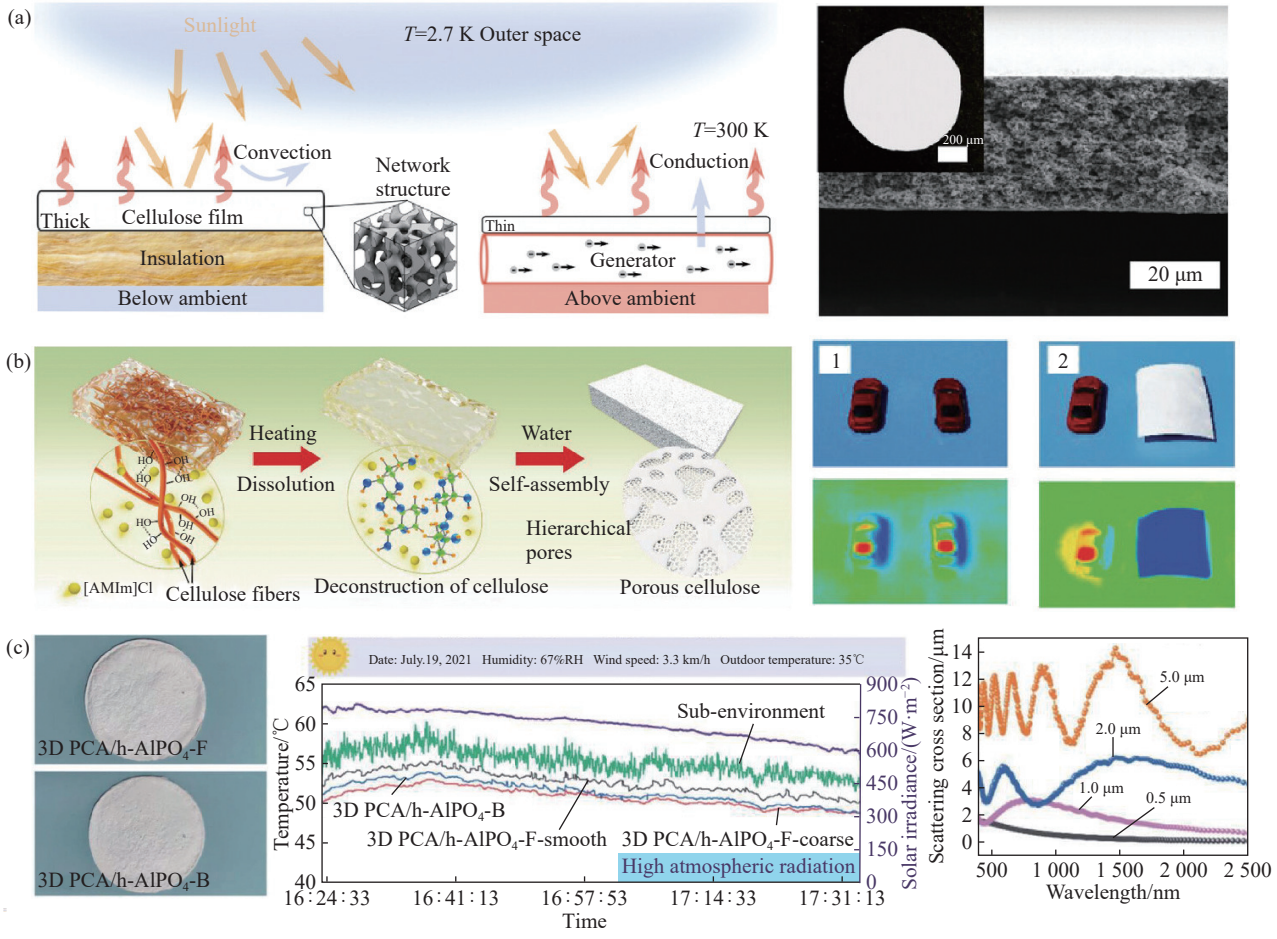



图 3　纳米纤维素辐射制冷透光薄膜的制备及性能[18-20]：(a) 纳米纤维素/$SiO_2$ 辐射制冷薄膜；(b) 具有结构色的纳米纤维素 (CNC) 辐射制冷薄膜的制备及实物图；(c) 具有结构色的纳米纤维素/乙基纤维素 (EC) 二元结构辐射制冷材料的光学散射机制和偏光显微镜 (POM) 图

Fig. 3　Preparation and performance of cellulose based aerogel cooler[18-20]: (a) Nanocellulose/$SiO_2$ based transparent radiative cooler; (b) Preparation and optical image of nanocellulose crystals (CNC) radiative cooler with structural color; (c) Optical scattering mechanism and polarizing microscope (POM) images of CNC/ethyl cellulose (EC) radiative cooling materials

孔结构可以对可见光进行有效的宽波段散射，从而提高纤维素辐射制冷材料的日间降温功效。目前，一类是直接利用制浆造纸过程中纤维素纸的多级孔结构，通过物理化学处理方式获得具有高散射性能的多孔纤维素辐射制冷薄膜。Zhu 等[21]采用简单、有效的“自上而下”方法，将工业漂白的纤维素纸浆转化为辐射制冷材料，该方法具有大规模生产的潜力。由于 $H_2O_2$ 处理和纤维素纸的多级孔结构赋予材料高太阳反射率 (89.8%)，其日间辐射制冷性能有所提高。实验证实这种辐射制冷材料可以提供平均 33.2 W/m$^2$ 的日间制冷功率。与此同时，Tian 等[22]通过空气喷涂的方式将聚四氟乙烯 (PTFE) 微粒悬浮液部分嵌入纤维素纸的微小孔隙内形成双层结构，其太阳光反射率得到增强。这种纤维素纸复合辐射制冷材料可以在 834 W/m$^2$ 的太阳光照强度下实现低于环境温度 5℃ 的制冷效果并提供 104 W/m$^2$ 的制冷功率。除此之外，复合材料具有自清洁功能，延长了其户外使用寿命。Sun 等[23]进一步将纳米纤维素 (NC) 和无机纳米颗粒 (如氧化锆、二氧化硅、硫酸钡和羟基磷灰石 (HA)) 复合，采用类似制浆造纸的溶液加工方式制备出具有纳米孔结构的高强度辐射制冷材料。纳米孔结构和无机纳米颗粒可以协同散射太阳光，复合材料的太阳光反射率和大气窗口红外发射率可分别达到 96% 和 0.9。实验证明该方法可以实现户外低于环境温度 8.8℃ 的辐射制冷效果，并且具有高力学强度 (拉伸强度>80 MPa) 和柔韧性。

另外一类是通过相转变的方法制备具有有序孔结构的纤维素白色膜材料。Jaramillo-Fernandez 等[24]采用丙酮和水作为溶剂溶解醋酸纤维素，通过溶剂挥发形成具有多孔结构的高散射纤维素膜材料 (图 4(a))。醋酸纤维素薄膜具有无序的多孔结构，增强了其在整个太阳光谱的反射率 (95%)。同时，制备的薄膜在大气透明窗口内表现出较高的红外发射率。当膜的厚度从 30 μm 增加到 300 μm 时，其具有 93.6% 的大气窗口发射率并可以实现低于环境温度 7℃ 的日间降温效果。该工作证明通过调控膜的厚度可以调节纤维素膜的太阳光反射率和红外发射率，进而实现对纤维素膜辐射制冷性能的按需调节。同时，Sun 等[25]也采用相转变策略制备出了具有多孔结构的白色纤维素薄膜，该多孔膜的孔隙率为 95%，具有 94% 的太阳反射率和 0.9 的中红外发射率，最终可以实现高效的户外降温和温差发电。进一步，Feng 等[26]也制备了纤维素/$AlPO_4$ 多孔辐射制冷膜，其上下层具备




*T*—Temperature; [AMIm]Cl—1-allyl-3-methylimidazolium chloride; 3D PCA/h-$AlPO_4$-F—3D porous cellulose/$AlPO_4$ nano laminated film (front); RH—Relative humidity; 3D PCA/h-$AlPO_4$-B—3D porous cellulose/$AlPO_4$ nano laminated film (back)

图 4　具有孔结构纤维素基辐射制冷膜的制备及性能[24-26]：(a) 多孔纤维素辐射制冷膜的散射/辐射机制及微观形貌图；(b) 采用离子液体制备多孔纤维素辐射制冷薄膜及其热管理性能；(c) 纤维素/$AlPO_4$ 多孔辐射制冷膜的实物图及日间辐射制冷效果

Fig. 4　Preparation and performance of porous cellulose based cooler[24-26]: (a) Scattering, radiation mechanism and microstructure of porous cellulose radiative cooling film; (b) Thermal regulation performance of porous cellulose cooling film by using ionic liquid; (c) Optical images of cellulose/$AlPO_4$ porous radiative cooling film and its daytime radiative cooling performance

不同的反射和发射率，户外测试结果表面其可以实现白天低于环境温度 13.5 ℃ 和夜间低于环境 1.5℃ 的降温效果。Cai 等[27] 通过溶剂诱导相分离技术开发了一种新型的具有多层次微/纳米结构纤维素复合膜 (CCF)，并实现高效和长时间的日间辐射制冷。通过简单的球磨工艺合成 $TiO_2$@钛酸钾，用作双重功能改性剂，进而提高纤维素的光学、力学性能和抗紫外线性能。由于相分离过程中微米孔 (直径约 1 μm) 和纳米孔 (直径约 300 nm) 的形成，制备的 CCF 具有超高的太阳能反射率，达 97.6%。另一方面，材料的杨氏模量和抗拉强度分别提高了 13 倍和 4.4 倍。最重要的是，CCF 在连续的紫外线照射 720 h 测试后依旧保持较好的制冷效果。

通过与一些光学纳米粒子复合，比如 $SiO_2$[28]、$TiO_2$[29]、HA[30] 等，纤维素膜的辐射制冷性能可以进一步提高。Liu 等[31] 采用溶剂铸造制备了一种低成本、具有三维网络结构的醋酸纤维素/Si-Al 无机聚合物颗粒复合日间辐射制冷薄膜。通过溶剂蒸发，制备的纤维素复合膜材料内部可形成大小~3 μm 的均匀孔结构，具有高太阳光散射，其反射率可达~98%，高于纯的纤维素膜。同时，该复合膜在大气窗口的红外发射率达到 83%。户外测试表明，即使在正午的太阳照射下，制备的纤维素复合膜材料也能实现 6.56℃ 的制冷效果。此外，纳米颗粒不仅增强了纤维素膜的光学性能，也赋予了膜高力学强度和自清洁特性，提高了其环境适应性。Sun 等[32] 报道了一种低成本、可大

面积生产且环保的纤维素纤维/HA 复合材料以用于日间辐射制冷。HA 的引入显著增强了纤维素的可见光散射能力，制备的复合材料具有 94% 的高太阳反射率和 0.95 的红外发射率，在太阳直射下可实现低于环境温度 6~8.8℃ 的制冷效果。Energy Plus 模拟表明纤维素复合制冷材料可以节约 29% 的中国建筑物制冷能耗。最为重要的是，该复合材料具有可回收能力和环境适用性，有望实现实际的大规模应用。Feng 等[26] 受皮肤结构的启发，进一步采用磷酸铝 ($AlPO_4$) 与醋酸纤维素复合并通过溶剂诱导相分离组装技术制备三维多孔纤维素基日间辐射制冷材料 (图 4(c))。由于快速的溶剂蒸发效应，纤维素膜表面存在着类似皮肤状皱纹结构和多孔结构。因此，复合材料具有更高的大气窗口发射率 (0.966) 和太阳光反射率 (97%)，可实现在日间低于环境温度约 13.5℃ 的降温效果，远高于纯醋酸纤维素膜。

### 3.2 纤维素日间辐射制冷柔性织物

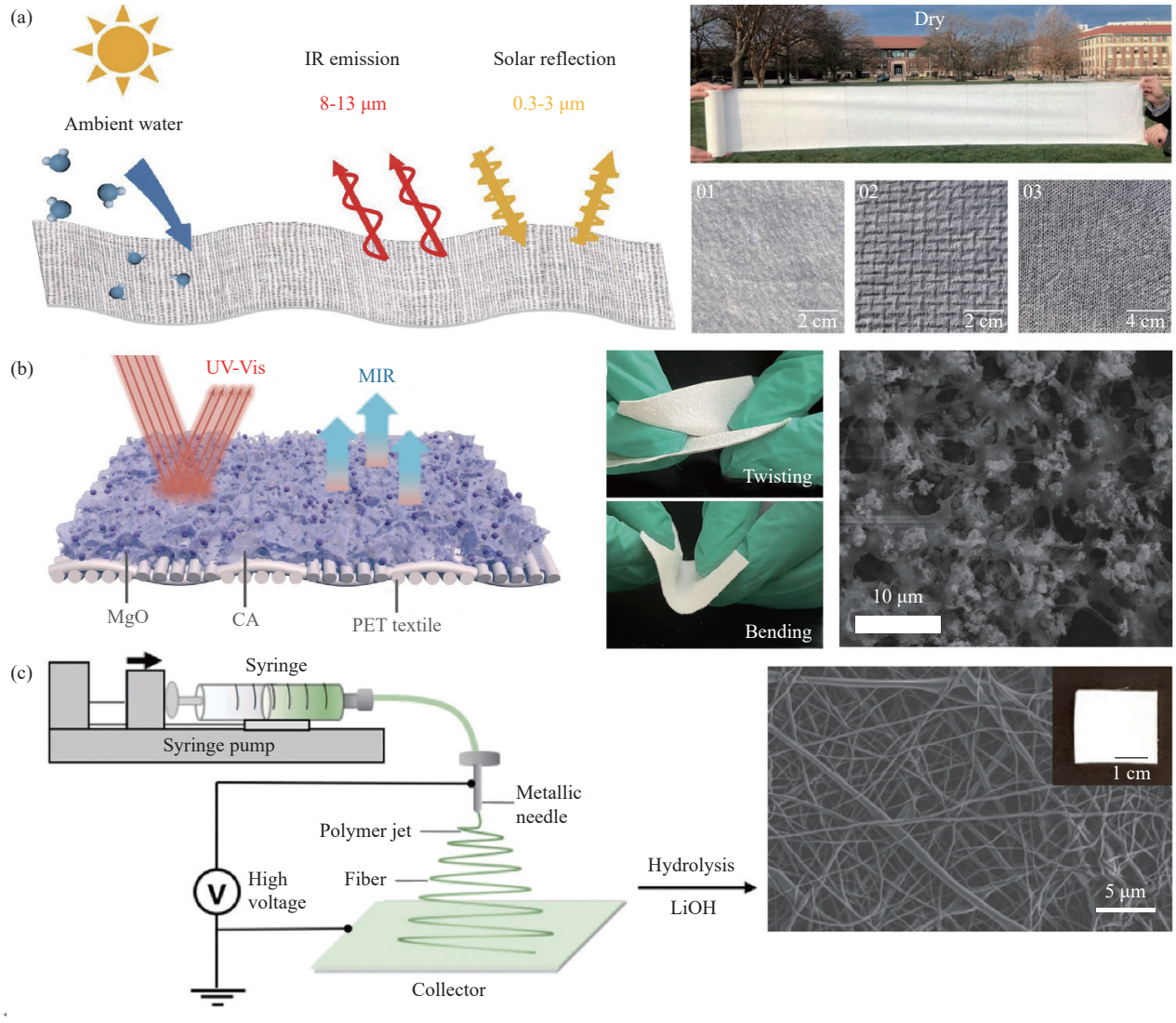
静电纺丝作为一种灵活、易于操作和易大规模生产的材料加工手段，可通过其制备不同类型的柔性纤维素基辐射制冷织物。其基本原理是在静电场的作用下，纤维进行有序和无序的组装，最后在溶剂的蒸发下形成具有大量微纳米孔结构的织物[33-34]。这种多层次的微纳米孔和太阳光的波长相近，进而可以实现宽且高的可见光散射效果。

Zhang 等[35] 首先验证了市面上纤维素织物的辐射制冷性能。一方面，纤维素网络的高孔隙率 (95.14%) 和多级排列能够有效地散射太阳光；另一方面，由于纤维素可以通过 C—C 和 C—O—C 化学键的振动向 8~13 μm 范围的大气窗口辐射热量，使这一类大面积可生产的纤维素织物具有 91.7% 的太阳光反射率和接近 0.9 的大气窗口发射率 (图 5(a))。户外测试表明纤维素辐射制冷织物具有 70 $W/m^2$ 的日间辐射制冷功率，证实其高效的日间降温能力。进一步，Li 等[36] 通过静电纺丝工艺制备了大尺寸的醋酸纤维素织物，该织物具备多层次的孔结构 (孔径尺寸在 500 nm~3 μm) 可以有效地散射可见光，太阳光反射率达到 97.4%。由于醋酸纤维素在大气窗口内具有强分子振动，该织物具备 0.92 的发射率。户外测试表明，纤维素织物可以实现低于环境温度 12℃ 的制冷效果和约 110 $W/m^2$ 的日间辐射制冷功率，并且可以在高紫外线强度、炎热的户外环境下工作。该研究进一步通过理论模拟证实了纤维素辐射制冷织物可以在高纬度地区对冰雪进行保护，起到延缓日间冰雪融化的功效。

通过对纺丝后的纤维素织物进行表面处理可以进一步优化其光学性能和实际辐射制冷性能。Du 等[37] 将静电纺丝后的醋酸纤维素织物浸泡在硅烷偶联剂的溶液中，最终形成 MgO 原位锚定的复合辐射制冷织物 (图 5(b))。由于 MgO 的化学结构和强米氏散射效果，纤维素复合织物的太阳光反射率和红外发射率分别达到了 97% 和 0.97，远高于传统的醋酸纤维素织物，其可作为柔性织物用于户外人体的降温，测试表面降温效果可达 7.4℃。更重要的是，该复合织物表现出优异的防水性能、耐水洗特性和抗紫外等功效，实验测试 100 天后该纤维素复合辐射制冷织物依旧可以实现 6~7℃ 的日间降温效果。Gamage 等[38] 采用 LiOH 处理静电纺丝后的醋酸纤维素织物，制备具有多孔结构的辐射制冷织物 (图 5(c))。相比较于溶剂蒸发制备的醋酸纤维素膜，纤维素织物具有更高的太阳光散射能力，仅 275 μm 厚的醋酸纤维素织物在 0.4~0.7 μm 的波长范围反射率达到 94%，其可用作硅样品的涂层，白天阳光下可以使样品表面温度降低 15℃。

### 3.3 微纳结构纤维素日间辐射制冷气凝胶

现有的纤维素辐射制冷材料的导热系数高，由于太阳的光照强度达到 1 $kW/m^2$，即便辐射制冷材料，在太阳照射下吸收少量太阳光也会使其表面加热升温，表面的热量会通过热传导的方式从外部向内部进行传递。因此，在保持高太阳光反射和大气窗口红外辐射的前提下，降低现有辐射制冷材料的导热系数是提高其降温效果，使其能够在干旱炎热的地区使用的关键。气凝胶作为一类多孔结构材料，在辐射制冷方面表现出较好的应用潜力[39-40]。Cai 等[41] 首次提出了辐射制冷气凝胶的概念，通过采用硅烷偶联剂交联和定向冷冻干燥技术制备了具有均匀微纳米孔结构的纳米纤维素气凝胶 (图 6(a))。由于这种均一的孔结构可以高效散射太阳光，其反射率可达 96%。该气凝胶可以在 47% 的湿度下实现 9.3℃ 的降温效果，并且可以通过机械按压调控不同应变下的降温性能。该课题组进一步通过模仿蝶翅的多尺度微纳米结构，开发了一种二维限域冷冻干燥新技术，制备表面具有图案化结构的纳米纤维素气凝胶材



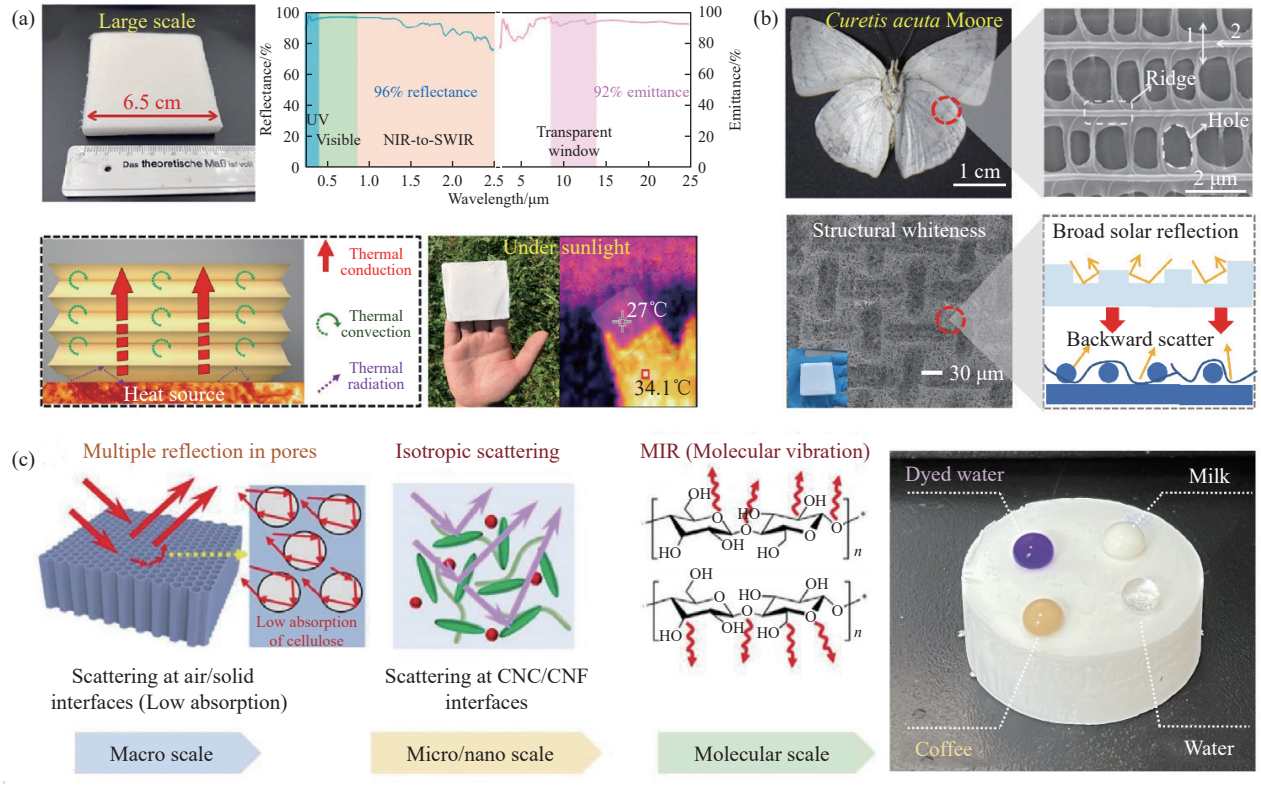

MIR—Mid infared; CA—Cellulose acetate; PET—Polyethylene terephthalate

图 5　纤维素辐射制冷织物的制备及性能[35, 37-38]：(a) 纤维素织物的辐射制冷机制和微观结构；(b) 纤维素/MgO 复合织物的辐射制冷示意图和柔性演示图；(c) 静电纺丝制备纤维素织物及其微观结构

Fig. 5　Preparation and performance of cellulose based fabric cooler[35, 37-38]: (a) Radiative cooling mechanism and microstructure of cellulose fabric; (b) Radiative cooling mechanism and flexibility of cellulose/MgO fabric; (c) Preparation of cellulose fabric via electrospinning and its microstructure

料[42](图 6(b))。这种独特的微观结构使气凝胶具有宽且高的太阳光反射能力，日间可以实现低于环境温度约 10℃ 的降温效果。该工作系统研究了仿生蝶翅结构与性能之间的构效关系，证实了其户外长达 6 个月的长效制冷性能。如果将这种长效辐射制冷的气凝胶材料铺设在中国的建筑物屋顶上，全年可以节约 44% 的制冷能耗。Wang 等[43]采用单向冷冻铸造工艺和硅烷化改性工艺将细菌纤维素 (BC) 和 $BaSO_4$ 复合制备了具有多孔结构的辐射制冷气凝胶材料。改性 BC/$BaSO_4$ 复合材料平均太阳光反射率为 97.75%，平均大气窗口发射率为 0.9574。结合气凝胶较低的导热系数，其可以实现低于环境温度约 10.4℃ 的日间降温效果。除此之外，该辐射制冷气凝胶具有超疏水和自清洁特性，进行自清洁实验后还能保持日间低于环境温度约 9.92℃ 的日间降温效果。

尽管报道的纤维素气凝胶材料可以实现优异的辐射制冷效果，但是其固有的结构易损性限制了其在户外的使用。为了提高纤维素辐射制冷气凝胶的力学和户外稳定性，Cai 等[44]采用硅烷偶联剂将纳米纤维素晶体和纳米纤维素纤丝进行化学交联后定向冷冻干燥，制备具有“柱-板”结构的纳米纤维素复合气凝胶材料，克服了纤维素气凝胶机械结构与光学散射性能之间的矛盾 (图 6(c))，




NIR-SWIR—Near infrared-short wavelength infared; CNC/CNF—Cellulose nanocrystal/cellulose nanofiber

图 6 纤维素基辐射制冷气凝胶的制备及性能[41-42]：(a) 纳米纤维素辐射制冷气凝胶；(b) 仿生表面超结构的纳米纤维素辐射制冷气凝胶的光学散射机制；(c) 具有自清洁功能的纳米纤维素辐射制冷气凝胶在微米尺度、纳米尺度和分子尺度的太阳光反射/辐射机制

Fig. 6 Preparation and performance of cellulose based aerogel cooler[41-42]: (a) Nanocellulose based aerogel cooler; (b) Optical scattering mechanism of bioinspired nanocellulose aerogel cooler with metasurface; (c) Solar reflectivity and infrared emissivity mechanism of nanocellulose aerogel cooler at micro/nano/molecular level

其在应变 80% 下的压缩强度达到 0.3 MPa，压缩模量达到 1 MPa，远高于现有报道的纤维素等高分子类气凝胶材料。特别重要的是，该气凝胶可以实现大规模制造并且具有抗酸碱、超疏水和户外自清洁特性，实地测试证实了其日间户外可以达到约 7.5℃ 的辐射制冷降温效果。Zhong 等[45] 通过将纤维素溶解后进行静电场下的自组装制备纳米纤维素日间辐射制冷气凝胶。该气凝胶表现出优异的辐射制冷性能 (日间可以实现低于环境温度 7.2℃ 的制冷效果) 和力学性能。由于纤维素气凝胶具有多尺度的微观结构，其压缩强度可达 1.2 MPa，抗弯强度可达 0.5 MPa。

### 3.4 无序光子结构纤维素日间辐射制冷结构材料

对于户外实际应用的辐射制冷材料，是否具备优异的结构强度是一个重要且不可忽视的问题。因此，制备具有优异力学性能的纤维素基辐射制冷材料具有一定的现实意义。木材是一种层次分明、构造有序且力学性能优良的聚合物基天然材料，其主要成分包括纤维素、木质素和半纤维素。通过对木材进行脱木质素处理，可以获得具有无序光子结构的纤维素基辐射制冷材料[46-47]。通过对木材进行去木质素/双氧水氧化处理及热压成型，Li 等[48] 首次制备了具有日间辐射制冷的结构材料—辐射制冷木材。多尺度的纤维素纤维和木材多级的结构赋予了辐射制冷木材高可见光散射能力，与此同时，纤维素的分子振动使其在大气窗口具有高发射率。该辐射制冷木材的太阳光反射率和大气窗口红外发射率分别达到 96% 和 0.9，可以实现日间约 6℃ 的辐射制冷效果。更重要的是，采用去木质素和热压工艺，辐射制冷木材的拉伸强度相比于原木提高了 8.7 倍，达到了 404.3 MPa。这种高强度的辐射制冷木材作为建筑物的外墙可以有效减少夏季制冷能源的消耗。

除了力学性能，阻燃、疏水等特性对于户外使用的纤维素基辐射制冷结构材料也很重要。Chen 等[49] 采用木质纤维素与 $SiO_2$ 复合后热压制备了具有阻燃功能的纤维素基日间辐射制冷材料。由于 $SiO_2$ 独特的声子振动模式和纤维素的光学散

射特性，制备的辐射制冷结构材料具有高太阳光反射率和大气窗口发射率，分别达到 96% 和 0.9。户外测试表明，在日间太阳照射下，该辐射制冷结构材料可以实现低于环境温度 6℃ 的降温效果。重要的是，纤维素基辐射制冷结构材料的力学性能优异，拉伸强度达到 208.5 MPa。除此之外，其具有较好的阻燃性能，可以在户外长期使用。Li 等[50] 通过在脱木质素木材上原位生长 Mg-Al 双层金属氢氧化物 (MgAl-LDH) 并热压，制备具有高效阻燃功能的日间辐射制冷纤维素结构材料。由于木质纤维素纤维和 MgAl-LDH 纳米片之间的强界面作用，复合材料具备高效的日间辐射制冷性能 (在阳光下可实现低于环境温度 14℃ 的制冷效果) 和出色的阻燃性能 (与纯木材相比，燃烧过程中的热量释放率降低 52.9%)。除此之外，Piao 等[51] 将含纤维素较多的竹材通过脱木素化和致密化处理制备出一种高性能、低成本的日间辐射制冷结构材料。该材料的力学强度为 270.1 MPa，达纯竹纤维强度的 9.5 倍，并且其比强度比大多数结构材料更高。同时，保留的纤维素可以有效散射可见光和辐射红外光，实验证实该材料能够实现低于环境温度 2℃ 的日间降温效果。除此之外，它还具有优良的阻燃和抗菌功能。

另一方面，目前也有研究人员对木材进行去木质素处理得到纤维素材料后与树脂复合，将日间辐射制冷结合到具有结构性能的窗户之中从而实现日间热管理调控[52]。这种纤维素基窗户具有适度的透光性 (透光率 35%)、可见光散射能力和大气窗口辐射能力，在日间一个太阳强度照射下可以实现约 12℃ 的降温效果 (图 7)。

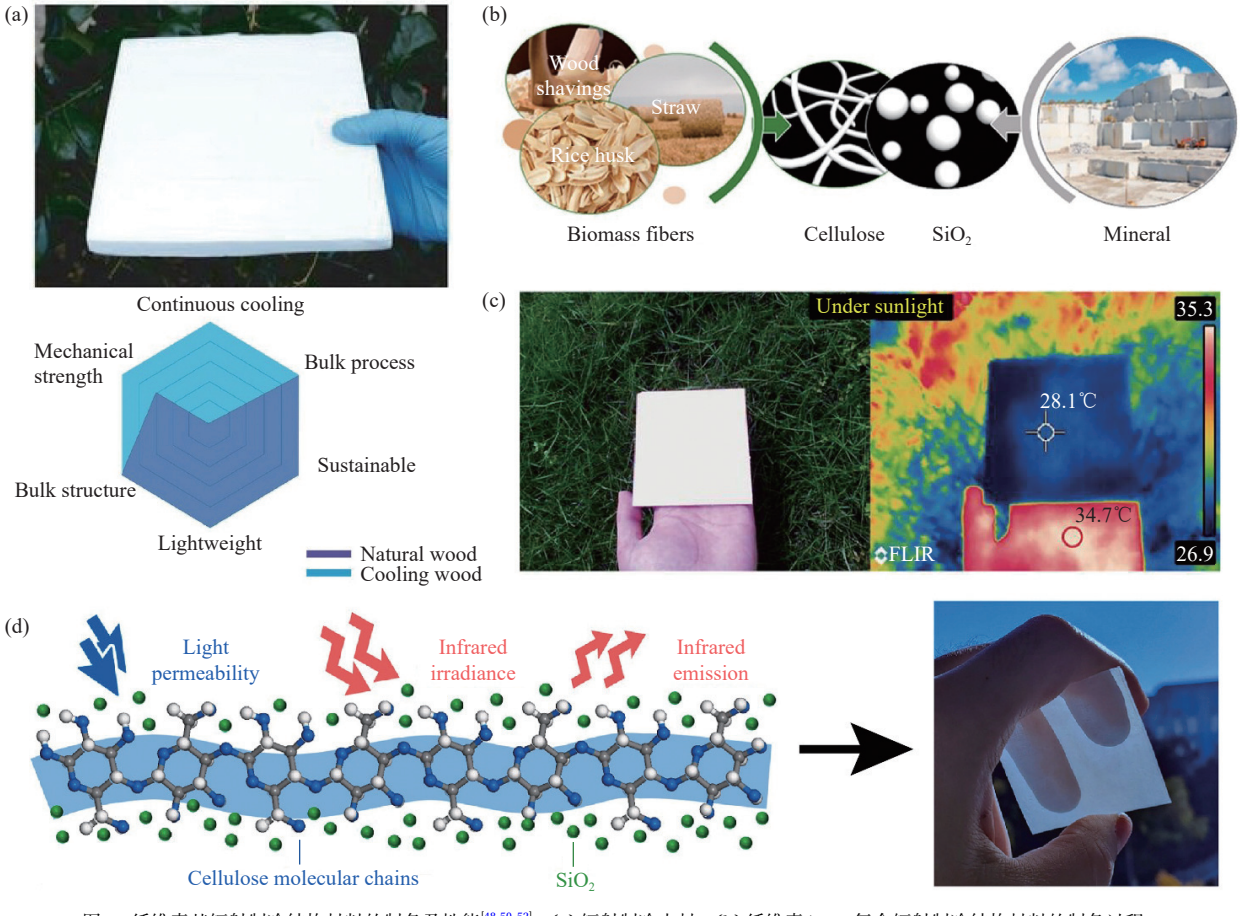



图 7　纤维素基辐射制冷结构材料的制备及性能[48-50, 52]：(a) 辐射制冷木材；(b) 纤维素/$SiO_2$ 复合辐射制冷结构材料的制备过程；(c) 辐射制冷木材的户外红外相机图；(d) 纤维素基辐射制冷窗户的热管理机制

Fig. 7　Preparation and performance of cellulose based structural cooler[48-50, 52]: (a) Radiative cooling wood; (b) Preparation of cellulose/$SiO_2$ based structural cooler; (c) IR image of radiative cooling outdoor; (d) Heat regulation mechanism of cellulose based radiative cooling window

## 4　结语与展望

综上所述，生物质基纤维素具有绿色环保、可持续性、高红外发射特性、易于加工等显著特点，在日间辐射制冷领域得到广泛的应用。随着

对纤维素基日间辐射制冷材料研究的不断深入，通过微纳加工技术可使纤维素基日间辐射制冷材料在未来实现商业化应用，甚至取代传统的石油基聚合物日间辐射制冷材料。但是，这些方案也面临着如下诸多困难与挑战：

(1) 日间辐射制冷的效果受实际环境 (空气湿度、风速、云层等) 的影响较大，而纤维素作为不具备红外选择性辐射能力的宽频带日间辐射制冷材料会吸收大气逆辐射，造成制冷能力下降。因此，如何对纤维素进行精准的光谱学调控是后期实现高功率日间辐射制冷的关键；

(2) 纤维素基日间辐射制冷材料已被证实具有一定的日间降温能力，其在实际应用中的稳定性及耐久性仍然是不可或缺的性能指标，但目前大多数研究缺乏长期的户外测试性能评估。纤维素这一类天然高分子材料在户外长时间使用会发生氧化降解，易导致其辐射制冷失效，特别是在积水、积尘及严苛户外使用环境下的劣化问题。因此，改性并提高纤维素日间辐射制冷材料的耐久性是该领域未来的研究方向；

(3) 虽然可以通过微观结构设计与化学处理等手段实现纤维素基日间辐射制冷材料的制冷效率和功率的提升，但是现有的大部分光辐射制冷材料都是静态的或单一功能的，无法满足不同季节气候、环境的动态变化下的不同降温需求，因而开发可转换的、环境自适应的纤维素基日间辐射制冷材料十分必要；

(4) 平衡材料的生产成本、加工工艺与实际降温性能是纤维素基日间辐射制冷商业化的关键。目前纤维素基日间辐射制冷材料具有可实现规模化生产的潜力，因而发展可大规模生产的微纳加工技术对纤维素日间辐射制冷材料进行大规模制备是后期的研究方向。

## 参考文献：


[1] WU X K, LI J L, XIE F, et al. A dual-selective thermal emitter with enhanced subambient radiative cooling performance[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 815.

[2] XIONG L H, WEI Y, CHEN C L, et al. Thin lamellar films with enhanced mechanical properties for durable radiative cooling[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6129.

[3] FAN S H, LI W. Photonics and thermodynamics concepts in radiative cooling[J]. Nature Photonics, 2022, 16(3): 182-190.

[4] ZHU L X, RAMAN A P, FAN S H. 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.

[5] ZENG S N, PIAN S J, SU M Y, et al. Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling[J]. Science, 2021, 373(6555): 692-696.

[6] ZHAI Y, MA Y G, DAVID S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. Science, 2017, 355(6329): 1062-1066.

[7] ZHAO X P, LI T Y, XIE H, et al. A solution-processed radiative cooling glass[J]. Science, 2023, 382(6671): 684-691.

[8] LIN K X, CHEN S R, ZENG Y J, et al. Hierarchically structured passive radiative cooling ceramic with high solar reflectivity[J]. Science, 2023, 382(6671): 691-697.

[9] MANDAL J, FU Y K, OVERVIG A C, et al. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling[J]. Science, 2018, 362(6412): 315-319.

[10] CAI C Y, SUN Y B, CHEN Y, et al. Large scalable, ultrathin and self-cleaning cellulose aerogel film for daytime radiative cooling[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2023, 8(4): 421-429.

[11] ZHANG K, MO C Q, TANG X L, et al. Hierarchically porous cellulose-based radiative cooler for zero-energy food preservation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(20): 7745-7754.

[12] ZHAO D L, 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.

[13] WANG Q Q, ZHOU R, SUN J Z, et al. Naturally derived janus cellulose nanomaterials: Anisotropic cellulose nanomaterial building blocks and their assembly into asymmetric structures[J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 13468-13491.

[14] GENG A B, HAN Y M, CAO J Y, et al. Strong double networked hybrid cellulosic foam for passive cooling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 264: 130676.

[15] YE Y H, YU L, LIZUNDIA E, et al. Cellulose-based ionic conductor: An emerging material toward sustainable devices[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(15): 9204-9264.

[16] CAI C Y, WEI Z C, DENG L X, et al. Temperature-invariant superelastic multifunctional MXene aerogels for high-performance photoresponsive supercapacitors and wearable strain sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(45): 54170-54184.

[17] SAITO T, KIMURA S, NISHIYAMA Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2485-2491.

[18] SHANKER R, RAVI ANUSUYADEVI P, GAMAGE S, et al. Structurally colored cellulose nanocrystal films as trans-reflective radiative coolers[J]. ACS Nano, 2022, 16(7): 10156-10162.

[19] GAMAGE S, KANG E S H, ÅAKERLIND C, et al. Transparent nanocellulose metamaterial enables controlled optical diffusion and radiative cooling[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(34): 11687-11694.

[20] ZHU W K, DROGUET B, SHEN Q C, et al. Structurally colored radiative cooling cellulosic films[J]. Advanced Science, 2022, 9(26): 2202061.

[21] ZHU W K, ZHANG Y, MOHAMMAD N, et al. Large-scale industry-compatible sub-ambient radiative cooling pulp[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(11): 101125.

[22] TIAN Y P, SHAO H, LIU X J, 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.

[23] SUN H D, CHEN Y W, ZENG W C, et al. Solution-processable, robust and sustainable cooler via nano-structured engineering[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 314: 120948.

[24] JARAMILLO-FERNANDEZ J, YANG H, SCHERTEL L, et al. Highly-scattering cellulose-based films for radiative cooling[J]. Advanced Science, 2022, 9: 2104758.

[25] SUN H D, TANG F J, CHEN Q F, et al. A recyclable, up-scalable and eco-friendly radiative cooling material for all-day sub-ambient comfort[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 139786.

[26] FENG S J, ZHOU Y M, CHEN X, et al. Bio-skin inspired 3D porous cellulose/$AlPO_4$ nano-laminated film with structure-enhanced selective emission for all-day non-power cooling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(44): 25178-25188.

[27] CAI C Y, CHEN F L, WEI Z C, et al. Large scalable, anti-ultraviolet, strong cellulose film with well-defined dual-pores for longtime daytime radiative cooling[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146668.

[28] XIANG B, ZHANG R, LUO Y C, et al. 3D porous polymer film with designed pore architecture and auto-deposited $SiO_2$ for highly efficient passive radiative cooling[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105600.

[29] CHEN X, HE M, FENG S J, et al. Cellulose-based porous polymer film with auto-deposited $TiO_2$ as spectrally selective materials for passive daytime radiative cooling[J]. Optical Materials, 2021, 120: 111431.

[30] FENG S J, ZHOU Y M, LIU C H, et al. Skeleton-inspired optical-selective cellulose-based bio-film as passive radiative cooler and the energy-saving performance evaluation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139377.

[31] LIU C H, FENG S J, HE M, et al. 3D porous cellulose/Si-Al inorganic polymer photonic film with precisely structure-enhanced solar reflectivity for daytime radiative cooling[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103530.

[32] SUN H D, TANG F J, BI Y H, et al. Hierarchically porous cellulose membrane via self-assembly engineering for ultra high-power thermoelectrical generation in natural convection[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(52): 2307960.

[33] ZHONG H M, LI Y N, ZHANG P, et al. Hierarchically hollow microfibers as a scalable and effective thermal insulating cooler for buildings[J]. ACS Nano, 2021, 15(6): 10076-10083.

[34] DINUWAN GUNAWARDHANA K R S, SIMORANGKIR R B V B, MCGUINNESS G B, et al. The potential of electrospinning to enable the realization of energy-autonomous wearable sensing systems[J]. ACS Nano, 2024, 18(4): 2649-2684.

[35] ZHANG Y, ZHU W K, ZHANG C, et al. Atmospheric water harvesting by large-scale radiative cooling cellulose-based fabric[J]. Nano Letters, 2022, 22(7): 2618-2626.

[36] LI J L, LIANG Y, LI W, et al. Protecting ice from melting under sunlight via radiative cooling[J]. Science Advances, 2022, 8(6): eabj9756.

[37] DU L L, ZHOU Z G, LI J J, et al. Highly efficient subambient all-day passive radiative cooling textiles with optically responsive MgO embedded in porous cellulose acetate polymer[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143765.

[38] GAMAGE S, BANERJEE D, ALAM M M, et al. Reflective and transparent cellulose-based passive radiative coolers[J]. Cellulose, 2021, 28(14): 9383-9393.

[39] YANG W Q, XIAO P, LI S, et al. Engineering structural Janus MXene-nanofibrils aerogels for season-adaptive radiative thermal regulation[J]. Small, 2023, 19(30): 2302509.

[40] LIU X H, ZHANG M T, HOU Y Z, et al. Hierarchically superhydrophobic stereo-complex poly(lactic acid) aerogel for daytime radiative cooling[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(46): 2207414.

[41] CAI C Y, WEI Z C, DING C X, et al. Dynamically tunable all-weather daytime cellulose aerogel radiative supercooler for energy-saving building[J]. Nano Letters, 2022, 22(10): 4106-4114.

[42] CAI C Y, CHEN W B, WEI Z C, et al. Bioinspired "aerogel grating" with metasurfaces for durable daytime radiative cooling for year-round energy savings[J]. Nano Energy, 2023, 114: 108625.

[43] WANG Q, ZHONG S L, ZHENG Z H, et al. Bacterial cellulose based three-dimensional porous composites with remarkable amphiphobic monolith properties for passive

daytime radiative cooling[J]. Materials Letters, 2023, 352: 135220.

[44] CAI C Y, CHEN Y, DING C X, et al. Eliminating trade-offs between optical scattering and mechanical durability in aerogels as outdoor passive cooling metamaterials[J]. Materials Horizons, 2024, 11: 1502-1514.

[45] ZHONG S J, YUAN S X, ZHANG X, et al. Hierarchical cellulose aerogel reinforced with in situ-assembled cellulose nanofibers for building cooling[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2023, 15(33): 39807-39817.

[46] SHE Y N, WANG J, ZHU C F, et al. From nature back to nature: Spectrally modified poplar and its all-day passive radiative cooling[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 193: 116242.

[47] HU X, ZHANG Y B, ZHANG J, et al. Sonochemically-coated transparent wood with ZnO: Passive radiative cooling materials for energy saving applications[J]. Renewable Energy, 2022, 193: 398-406.

[48] LI T, ZHAI Y, HE S M, et al. A radiative cooling structural material[J]. Science, 2019, 364(6442): 760-763.

[49] CHEN Y P, DANG B K, FU J Z, et al. Cellulose-based hybrid structural material for radiative cooling[J]. Nano Letters, 2021, 21(1): 397-404.

[50] LI G W, HUANG J W, ZHOU J, et al. A flame-retardant wood-based composite with magnesium-aluminium layered double hydroxides for efficient daytime radiative cooling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(3): 1609-1616.

[51] PIAO X X, CAO Y W, GUO H X, et al. Multifunctional bamboo fiber hybrid structural materials for daytime radiation cooling[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2022, 10(48): 15692-15698.

[52] SUN H, HOU C Y, JI T, et al. Processing bulk wood into a light-permeable passive radiative cooling material for energy-efficient building[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110426.