

纤维素纳米晶结构色辐射制冷复合薄膜的制备及性能

孙碧遥 安邦 孙文野 马春慧 徐明聪 刘守新 李伟

Preparation and properties of cellulose nanocrystal based structurally colored radiative cooling composite films

SUN Biyao, AN Bang, SUN Wenye, MA Chunhui, XU Mingcong, LIU Shouxin, LI Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240718.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于纤维素纳米晶体的多功能传感器的应用研究

Application research of multi-functional sensor based on cellulose nanocrystals

复合材料学报. 2024, 41(7): 3483–3493 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231215.001>

纤维素纳米晶手性模板的研究进展

Progress of study on cellulose nanocrystals as chiral templates

复合材料学报. 2023, 40(4): 1981–1991 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221030.001>

氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003>

SiO₂溶胶对P(St-MAA)光子晶体生色结构的稳固性增强作用

Stability enhancement of P(St-MAA) photonic crystals with structural colors by using SiO₂ Sol

复合材料学报. 2022, 39(2): 637–644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210412.001>

光子晶体纤维的制备及应用研究进展

Research progress in the preparation and application of photonic crystal fibers

复合材料学报. 2023, 40(10): 5486–5501 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230423.002>

壳聚糖增强纳米纤维素-蒙脱土复合膜的结构与性能

Structure and properties of chitosan enhanced cellulose nanofiber-montmorillonite composite membrane

复合材料学报. 2024, 41(8): 4289–4299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231129.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纤维素纳米晶结构色辐射制冷复合薄膜的制备及性能



分享本文

孙碧遥, 安邦, 孙文野, 马春慧, 徐明聪*, 刘守新, 李伟*

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 辐射制冷通过向外太空发射热量来降低自身温度, 是一种绿色、低碳和可持续的降温策略。大多数辐射制冷材料外观颜色单调, 多为白色或透明状, 而传统着色剂的加入会使材料吸收热量, 降低辐射制冷性能。通过自组装法制备具有可调结构色的纤维素纳米晶体/聚乙二醇 (CNC/PEG) 复合辐射制冷薄膜。并将复合薄膜与多孔结构的醋酸纤维素 (CA) 膜结合, 得到结构色辐射制冷双层复合膜。结果表明: CNC/PEG 复合薄膜具有鲜艳的结构色, 具有明显的双折射现象。随着 PEG 含量的增加, 复合薄膜结构的螺距增大, 颜色由蓝绿色转变为红色。CNC/PEG 结构色复合薄膜在可见光波段最高反射率可达 68.5%, 在大气窗口波段的发射率高达 93%, 具有 3.4℃ 左右的环境降温效果。CNC/PEG-CA 双层复合膜在可见光波段最高反射率高达 91.8%, 在大气窗口波段的发射率可达 32.2%。与复合薄膜相比, 双层复合膜的降温性能更好, 与环境温度相比, 具有 14.3℃ 左右温差。在户外测试中, 与环境温度相比, 复合薄膜可达到 2℃ 左右的降温效果, 双层复合膜可达到 6℃ 左右的降温效果。

关键词: 辐射制冷; 结构色; 纤维素纳米晶体; 手性向列结构; 双层复合膜

中图分类号: TB383; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-2174-11

Preparation and properties of cellulose nanocrystal based structurally colored radiative cooling composite films

SUN Biyao, AN Bang, SUN Wenye, MA Chunhui, XU Mingcong*, LIU Shouxin, LI Wei*

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of the Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Radiative cooling lowers its own temperature by emitting heat into outer space and is a green, low-carbon and sustainable cooling strategy. Most radiative cooling materials have monotonous color appearance, mostly white or transparent, and the addition of traditional colorants will cause the materials to absorb heat and reduce the radiative cooling performance. Cellulose nanocrystal/polyethylene glycol (CNC/PEG) composite radiative cooling films with tunable structural colors were prepared by self-assembly method. And the composite films were combined with cellulose acetate (CA) films with porous structure to obtain structure-colored radiation-cooled bilayer composite films. The results show that the CNC/PEG composite films have bright structural colors with obvious birefringence phenomenon. With the increase of PEG content, the pitch of the composite film structure increases, and the color changes from blue-green to red. The CNC/PEG structural color composite film has the highest reflectance up to 68.5% in the visible light band, and the emissivity in the atmospheric window band is up to

收稿日期: 2024-04-24; 修回日期: 2024-06-29; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-19 17:06:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240718.002>

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFD220405); 国家自然科学基金 (32071719); “新时代龙江优秀硕士、博士学位论文”项目资助 (LJYXL2023-087) National Key Research and Development Program of China (2023YFD220405); National Natural Science Foundation of China (32071719); Funding for the "Outstanding Master's and Doctoral Theses of Longjiang in the New Era" Project (LJYXL2023-087)

通信作者: 徐明聪, 博士, 教授, 研究生导师, 研究方向为生物质手性液晶材料的制备与功能化 E-mail: xumingcong@nefu.edu.cn;

李伟, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纤维素纳米晶体与光学器件 E-mail: liwei820927@nefu.edu.cn

引用格式: 孙碧遥, 安邦, 孙文野, 等. 纤维素纳米晶结构色辐射制冷复合薄膜的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2174-2184.

SUN Biyao, AN Bang, SUN Wenye, et al. Preparation and properties of cellulose nanocrystal based structurally colored radiative cooling composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2174-2184(in Chinese).

93%, with an ambient cooling effect of about 3.4℃. The CNC/PEG-CA bilayer composite film has the highest reflectance in the visible light band up to 91.8%, and the emissivity in the atmospheric window band is up to 32.2%. Compared with the composite film, the bilayer composite film has better cooling performance, with a temperature difference of about 14.3℃ compared with the ambient temperature. In outdoor tests, compared with the ambient temperature, the composite film can achieve a cooling effect of about 2℃, and the bilayer composite film can achieve a cooling effect of about 6℃.

Keywords: radiative cooling; structural color; cellulose nanocrystals; chiral nematic structures; bilayer composite films

目前，全球变暖带来的负面效应极大地影响了人类的生产生活^[1-2]，能源的过度消耗和匮乏使得环境问题进一步增加，如何做好热管理是目前面临的主要问题^[3-5]。地球表面温度为 300 K，而外太空平均温度为 3 K^[6-7]，根据热力学第二定律，地球上物体的热量由于热量差可以通过辐射的方式将热量传递到外太空。因此，辐射制冷技术是地球上的物体通过“大气窗口”波段 (8~13 μm) 将热量辐射到外太空^[8-10]，以此实现自身降温冷却的过程。

虽然辐射制冷材料在节能环保方面显示出极大的应用潜力^[10]，但现有材料多为白色或银白色，外观单调，利用率极低。染料会使材料的表面颜色发生改变，但染料的可见色会吸收热量，并在近红外波段内吸收额外的热量^[11-12]，降低了材料本身的制冷效果。到目前为止，克服这一问题的主要策略是提高在可见光区域内的反射率和在“大气窗口”波段 (8~13 μm) 的发射率^[13-16]。为避免染料吸收热量的现象，结构色辐射制冷材料引发人们的广泛关注^[17-18]。利用硅蛋白石可以制备具有结构色变化的辐射制冷材料，但这种方法不能实现亚环境冷却^[19]，并且生产工艺和条件复杂且苛刻，很难进行大批量生产和应用。

纤维素纳米晶体 (CNC) 是刚性的棒状颗粒，长度为数十至数百纳米，直径可以达到数十纳米^[20]，具有结晶度高、降解性好等特点。CNC 可以从棉花、木材和纸浆等可再生资源中提取，具有成本低、绿色、可持续等特性^[21-23]。CNC 可以在水中自发地组织成手性向列结构的液晶相，这种有序结构在干燥过程中可以得到保留，直至得到具有手性向列结构的 CNC 薄膜^[24]。双折射的 CNC 纳米棒在薄膜中呈现的螺旋式排列会使纳米结构的折射率产生周期性的变化，进而引起对可见光的强烈反射^[25]。因此，结构色的调节与螺旋结构的周期性密切相关。

目前已有研究致力于制造色彩更为丰富的纤

维素辐射制冷材料。Shanker 等^[26]通过将 CNC 自组装成结构色薄膜，与硅片基底结合，得到了一种结构色辐射制冷装置。通过控制 CNC/甘油 (GLU) 的质量比得到颜色由蓝紫色转变为红色的复合薄膜。结构色复合薄膜表现出在太阳光谱范围内低吸收率和“大气窗口”内高发射率，且绿色和红色样品降温效果可达 9℃ 左右，蓝紫色样品的降温效果可达 6℃ 左右，为制备纤维素结构色辐射制冷薄膜提供了研究基础。

本文将 CNC 与聚乙二醇 (PEG) 复合，通过自组装方法制备了高太阳光反射率和在“大气窗口”波段高发射率的结构色薄膜。通过控制 CNC 与 PEG 的质量比，调控复合薄膜的结构色，以实现不同波段的热辐射率调控。探究不同含量 PEG 的添加对 CNC 复合结构色薄膜的结构、光学性能及制冷性能的影响。并将复合结构色薄膜粘贴到醋酸纤维素滤膜上制备成双层复合膜，进一步探究双层复合膜的辐射制冷效应。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

醋酸纤维素：上海兴亚净化材料厂；浓硫酸 (H₂SO₄)：分析纯，阿拉丁世纪有限公司；聚乙二醇 400：分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

CNC 的制备：利用酸水解法制备 CNC，将 200 mL 64% 硫酸溶液缓慢倒入 25 g 硫酸盐漂白针叶浆中，在 45℃ 的水浴加热中搅拌 1 h，后加入大量蒸馏水来终止水解反应。静置 2~3 d，去除上清液，加入去离子水通过高速离心机 (CT14D 型，上海天美仪器有限公司) 进行多次离心洗涤。得到的 CNC 悬浮液，将 CNC 在去离子水中透析，直至 pH 为中性。最后将 CNC 悬浮液浓缩至 3wt%，冷藏备用。

CNC/PEG 复合薄膜的制备：称取聚乙二醇

5.0 g, 加入 45 g 超纯水中, 在室温搅拌 1 h, 得到质量分数 10wt% 的聚乙二醇溶液。取一定质量分数为 3wt% 的 CNC 悬浮液超声 5 min, 取 4 份 3.0 g CNC 悬浮液分别与 0.1000 g、0.2250 g、0.3857 g 和 0.6000 g PEG 的溶液进行混合, 将上述溶液充分搅拌 2 h, 后将混合液体倒入圆形容器中, 室温缓慢蒸发 2~3 d, 得到 PEG 浓度为 10wt%、20wt%、30wt% 和 40wt% 的 CNC/PEG 复合结构色薄膜。按照聚合物的种类和含量对复合薄膜进行命名, 分别为 CNC/PEG-10%、CNC/PEG-20%、CNC/PEG-30%、CNC/PEG-40%, 具体见表 1。

表 1 纤维素纳米晶体/聚乙二醇 (CNC/PEG) 复合辐射制冷薄膜和 CNC/PEG-醋酸纤维素 (CA) 结构色辐射制冷双层复合膜的命名

Table 1 Naming of cellulose nanocrystal/polyethylene glycol (CNC/PEG) composite radiative cooling films and CNC/PEG-cellulose acetate (CA) structure-colored radiation-cooled bilayer composite films

Sample	Mass fraction of CNC/wt%	Mass fraction of PEG/wt%	CA
CNC/PEG-10%	3	10	—
CNC/PEG-20%	3	20	—
CNC/PEG-30%	3	30	—
CNC/PEG-40%	3	40	—
CNC/PEG-10%-CA	3	10	0.0740 g
CNC/PEG-20%-CA	3	20	0.0740 g
CNC/PEG-30%-CA	3	30	0.0740 g
CNC/PEG-40%-CA	3	40	0.0740 g

双层复合膜的制备: 将不同质量比的复合结构色薄膜与醋酸纤维素膜用双面胶粘在一起, 双面胶放在醋酸纤维素膜的边缘起固定作用, 不会影响双层复合结构色薄膜的结构, 双层复合结构色薄膜分别命名为 CNC/PEG-10%-CA、CNC/PEG-20%-CA、CNC/PEG-30%-CA, 具体见表 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 CNC/PEG 复合膜的性能分析

采用 Malvern Zetasizer nano ZS90 测试 CNC 的 Zeta 电位和粒径。采用偏光显微镜 (POM, XPF-550C, 上海蔡康光学仪器公司) 观察复合薄膜样品的液晶特性。使用反射光谱仪 (UV-vis, HR4000 CG-NIR 型, 海洋光学公司) 对薄膜进行反射光谱测试 (可见光区域)。将复合薄膜用液氮进行脆断, 用双面导电胶粘到截面制样台上, 喷金 60 s, 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F, 日本电子株式会社) 观察复合薄膜的横截面微观形貌。使用带有积分球附件的紫外-可见-近红外分光光度

计 (UV-VIS-NIR Spectrometer, 美国 Perkins Elmer 公司) 检测样品在 300~2 500 nm 波长范围内的反射率变化。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet-IS10, 美国 Thermo Fisher 公司) 检测样品在 2.5~25 μm 的波长范围内样品的吸收率变化。采用太阳光谱匹配良好的高功率氙灯 (中教金源 HXF300) 来模拟太阳光照射, 在聚苯乙烯 (PS) 泡沫箱子中裁剪一个 1 cm×1 cm×1 cm 的空腔, 将薄膜或复合薄膜放置在空腔中固定, 利用聚乙烯薄膜覆盖泡沫箱, 消除环境热对流影响。将多通道温度计 (JINKO, JK804) 与两个 k 型热电偶进行连接, 一个 k 型热电偶测试复合薄膜覆盖下空腔的内部温度, 另一个 k 型热电偶用来测量聚乙烯膜覆盖下的装置内的环境温度。由于 CNC/PEG-40% 复合薄膜在表征过程中会吸收环境的水分, 手性结构发生润胀, 螺距在实际测量中会发生变化, 不利于复合薄膜在实际环境中的应用, 因此后续将不会对 CNC/PEG-40% 复合薄膜进行扫描电镜、光谱学和辐射制冷性能的测试与分析。

1.3.2 双层复合膜的性能分析

将醋酸纤维素膜用导电胶粘贴到水平制样台上, 喷金 60 s, 采用扫描电子显微镜观察醋酸纤维素薄膜的表面形貌。在同一氙灯光源照射下, 观察不同样品在红外热成像仪 (FTIR-E390, 美国 FLIR SYSTEMS 公司) 下的温度变化。利用上述自组装装置分别测量双层复合薄膜下方温度及被聚乙烯膜覆盖的整个装置内的环境温度。利用实验室自组装装置对样品进行户外降温性能测试, 将室内自组装降温性能测试装置放置在用铝箔纸包裹的纸壳箱中, 整体放置在泡沫箱上, 用湿度计记录测试过程中的环境湿度变化。

2 结果与讨论

2.1 纤维素纳米晶的电位粒径分析

图 1 为 CNC 的 TEM 图像、粒径分布和电位曲线, 酸水解法制备的 CNC 具有棒状形态, 平均粒径为 144.1 nm (图 1(b))。在水解过程中, CNC 表面形成较多的负电荷, Zate 电位高达 -32.2 mV (图 1(c))。CNC 表面较多的负电荷会促进静电排斥作用, 使 CNC 溶液的稳定性增强, 为进一步制备结构色复合薄膜奠定基础。

2.2 纤维素纳米晶复合薄膜结构色光学特性分析

图 2(a)~2(d) 是 PEG 含量不同的复合薄膜光学照片。随着 PEG 含量的增加, 薄膜反射颜色发生

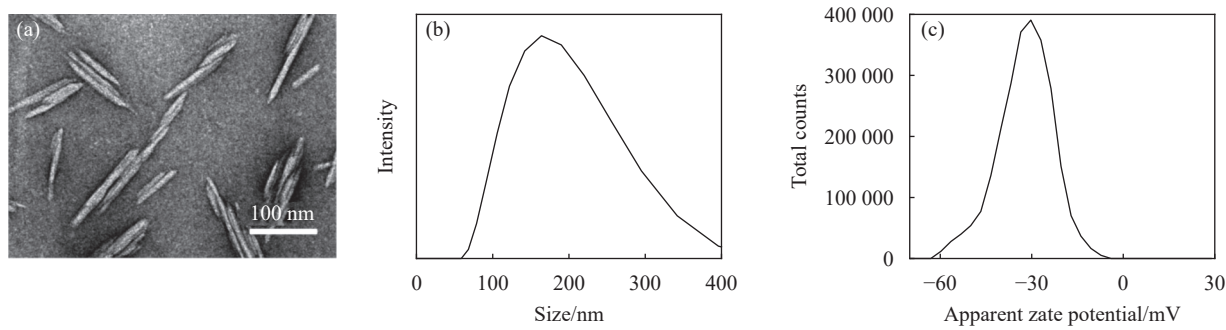


图 1 (a) CNC 的 TEM 图像; (b) CNC 的粒径分布; (c) CNC 的电位曲线

Fig. 1 (a) TEM image of CNC; (b) Particle size distribution of CNC; (c) Potential curve of CNC

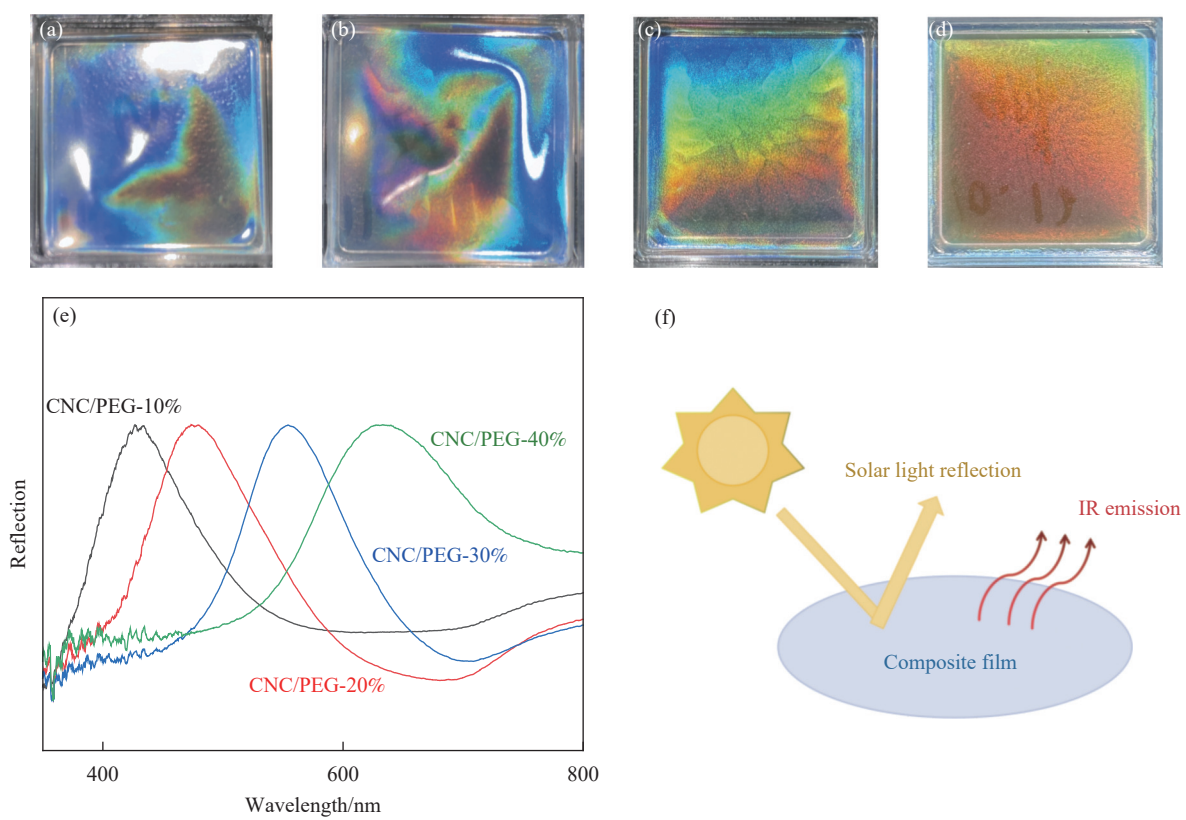


图 2 ((a)-(d)) CNC/PEG-10%、CNC/PEG-20%、CNC/PEG-30%、CNC/PEG-40% 的光学图像; (e) CNC/PEG 的紫外-可见反射光谱图; (f) 复合薄膜辐射制冷示意图

Fig. 2 ((a)-(d)) Digital photographs of CNC/PEG-10%, CNC/PEG-20%, CNC/PEG-30%, CNC/PEG-40%; (e) UV-vis reflection spectra of CNC/PEG; (f) Composite film radiative cooling schematic

红移，逐渐由蓝绿色转变为红色。因此，复合薄膜的结构色红移现象与 PEG 的含量相关。通过对紫外-可见反射光谱(图 2(e))分析可得，随着 PEG 含量的增加，4 种复合薄膜分别在 427 nm、487 nm、576 nm 和 654 nm 处存在清晰的高峰，复合薄膜反射光谱中的最高峰发生红移，与薄膜结构色的红移相对应。通过图 2(f) 可知，复合薄膜通过反射可见光和发射热量来实现自身降温，为后续辐射制冷的研究提供理论基础。

2.3 纤维素纳米晶复合薄膜微观形貌分析

图 3(a)~3(c) 为 PEG 含量不同复合薄膜的横截面扫描电镜图。当 PEG 含量为 40% 时，复合薄膜会吸收环境中的水分，手性结构发生润胀，螺距在实际测量中会发生变化，因此只对 PEG 含量为 10%~30% 的 CNC/PEG 复合薄膜进行扫描电镜的研究，不对 CNC/PEG-40% 复合薄膜进行扫描电镜的测试与分析。纯 CNC 薄膜具有周期性的层状结构，CNC 通过逆时针方向旋转后形成了左旋

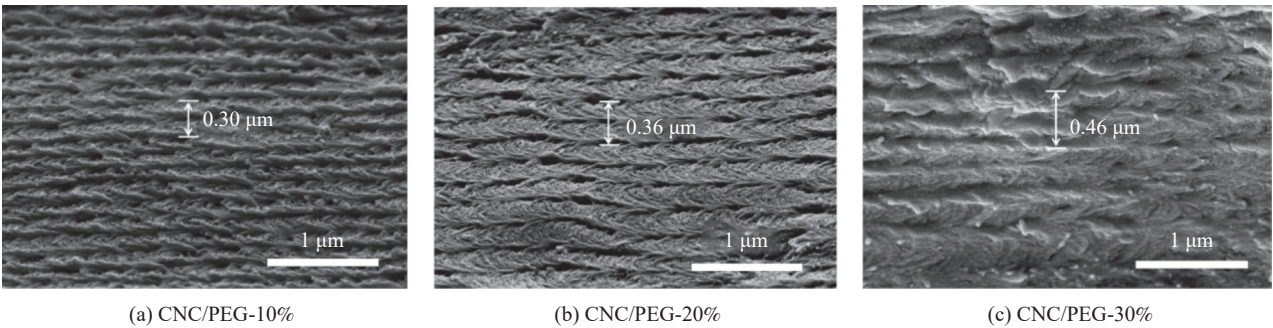


图3 不同 PEG 含量的复合薄膜横截面电镜图像

Fig. 3 Cross-sectional electron microscope images of composite films with different PEG contents

的手性向列螺旋结构，这种左旋的手性向列结构反射特定波长的左旋圆偏振光，从而使复合薄膜表现出独特的虹彩色。聚合物的加入并不会改变 CNC 原有的手性向列结构，随着聚合物含量的增加，CNC 手性向列结构的螺距明显增加。布拉格方程式中手性向列的螺距 (P) 定义为 CNC 棒状颗粒旋转 360° 产生的层间距，在电镜图 (SEM) 中表现为相邻两层结构的间距。

CNC/PEG 复合薄膜的反射光遵循布拉格方程：
$$\lambda = nP\cos(\theta) \tag{1}$$
其中： λ 为反射波长； n 为薄膜的平均折射率； θ 为入射角； P 为手性向列结构的层间距。因为 CNC 和 PEG 的折射率相似，分别为 1.41 和 1.44，所以薄膜的平均折射率 (n) 可以认为是常量，当入射角 (θ) 恒定时， λ 取决于手性向列结构的螺距 P 。图 3(a)~3(c) 的平均螺距分别为 0.30、0.36 和 0.46 μm 。随着平均螺距 P 的增加其反射波长 λ 也

逐渐增大，主要原因是在加入 PEG 后，PEG 高分子进入到 CNC 手性向列结构中，导致 CNC 手性向列结构的螺距 P 增大，复合薄膜颜色红移。

2.4 纤维素纳米晶复合薄膜折射现象

图 4 是 PEG 含量不同的复合薄膜偏光显微镜 (POM) 图像。通过观察图 4(a)~4(d) 可以得知薄膜具有明显的双折射现象，高倍 POM 图像 (图 4(e)~4(h)) 可以看出其具有明显的指纹结构，这说明 CNC/PEG 在干燥过程中 CNC 自组装了手性向列结构，并且在完全成膜后，仍然保留其手性向列结构。因此，适量 PEG 的加入并不会破坏 CNC 自组装所形成的手性向列结构。复合薄膜的指纹结构的纹理间隔随着 PEG 含量的增加逐渐变宽，分别为 2.05 μm 、2.33 μm 、2.84 μm 和 3.38 μm ，颜色由蓝绿色逐渐转化成蓝红色。PEG 的添加占据了手性向列结构 CNC 之间的空间，导致螺距 P 增大，从而发生红移。因此，通过对 POM 结果分析，

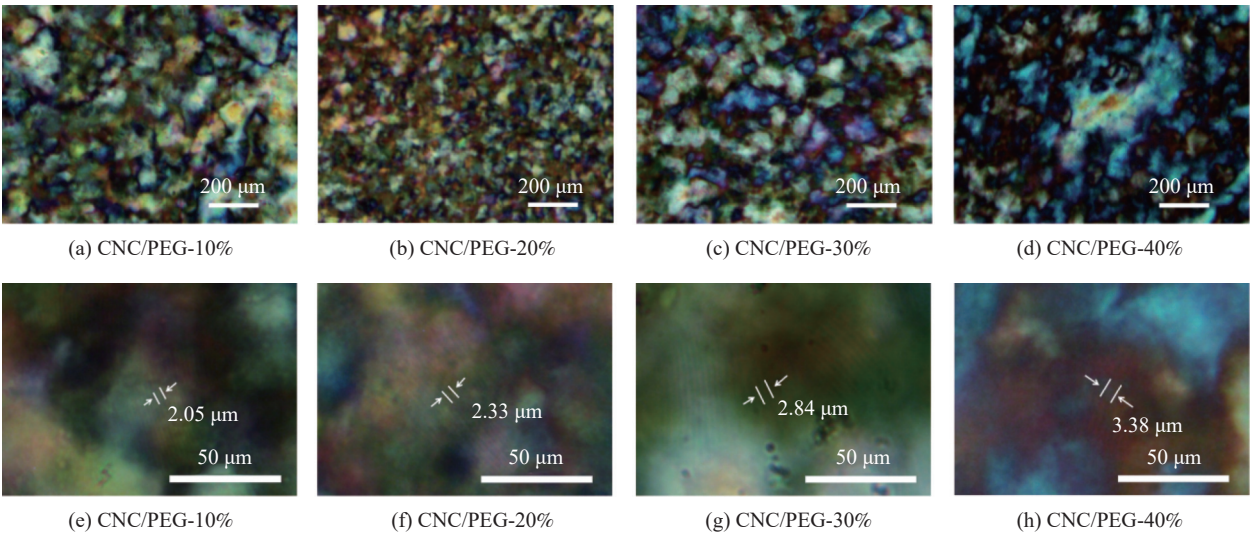


图4 不同 PEG 含量的复合薄膜的偏光显微镜图像

Fig. 4 Polarized light microscopy images of composite films with different PEG contents

证明了 PEG 的添加不会破坏 CNC 的手性向列结构和双折射现象, 控制 PEG 含量可以有效调控 CNC 手性向列层间距, 进而调控复合薄膜结构色的变化。

2.5 纤维素纳米晶结构色复合薄膜和双层复合薄膜的光谱学分析

由基尔霍夫定律可知, 样品的发射率(T)等同于吸收率(A)。通过观察图 5(a) 可知, 在室内湿度为 42% 时, 样品在大气窗口波段 (8~13 μm) 都有较高的发射率, 其中当 PEG 的含量为 30% 时, 复合薄膜的发射率最高可达 93.0%, 这样可以最大限度的向天空辐射红外热量。CNC/PEG 复合薄膜具有高发射率, 这是由于 O—H (6.9~7.6 μm)、C—O (7.6~9.5 μm)、C—H (11.1~14.3 μm) 键在大气窗口范围 (8~13 μm) 内产生强烈的拉伸与弯曲振

动所导致的。图 5(b) 是 PEG 含量不同的复合薄膜在太阳波段 (0.3~2.5 μm) 范围内太阳光反射率曲线, 结构色复合薄膜在近红外范围内的反射率最高可达 68.5%。随着 PEG 的含量增加, 其反射率也随之变高。

图 6 为不同 PEG 含量的双层复合制冷膜的发射率曲线和在可见光范围内的反射率曲线。通过观察图 6(a) 可知, 在室内湿度为 42% 的测量环境下, 双层复合膜在大气窗口的发射率高于醋酸纤维素膜的发射率, 随着 PEG 含量的增加双层复合膜的发射率也逐步提高, 当 PEG 含量为 30% 时, 双层复合膜的发射率最高可达 68.0%。图 6(b) 是 PEG 含量不同的双层复合膜在太阳波段 (0.3~2.5 μm) 范围内的太阳光反射率曲线, 在近红外范围内的反射率最高可达 91.8%。

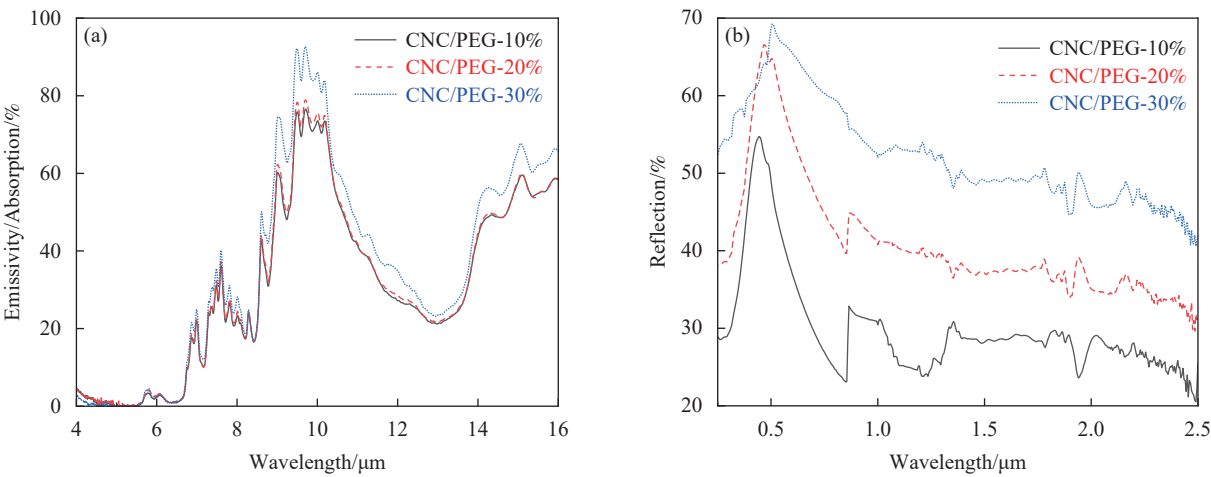


图 5 不同 PEG 含量的复合薄膜: (a) 发射率曲线; (b) 在可见光范围内的反射率曲线

Fig. 5 Composite films with different PEG contents: (a) Emissivity profile; (b) Reflectivity profile in the visible light range

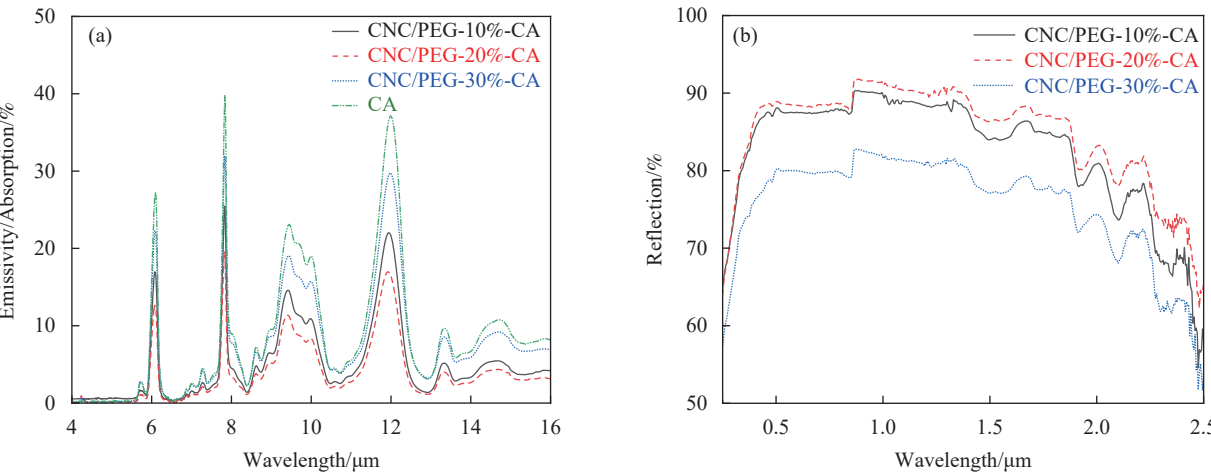


图 6 不同 PEG 含量的双层复合制冷膜: (a) 发射率曲线; (b) 在可见光范围内的反射率曲线

Fig. 6 Bilayer composite films with different PEG contents: (a) Emissivity profile; (b) Reflectivity profile in the visible light range

2.6 纤维素纳米晶复合结构色薄膜和双层复合薄膜的辐射制冷性能分析

图 7(a) 为室内氙灯模拟图，利用 100 mW/cm² 高功率氙灯来照射，不仅可以模拟太阳光照射还可以将光均匀地分布在样品表面。图 7(b) 为用来测量样品温度及装置内空气温度的自组装装置，聚乙烯 (PE) 薄膜既可以保证氙灯的光照射到装置

内部，又可以减少热对流对辐射制冷结果的影响。由图 7(c)、图 7(d) 可知，将氙灯打开后，PE 薄膜覆盖的装置内部温度迅速上升，在 5 min 后样品逐渐达到热稳定状态。当温度逐渐趋向平衡时，薄膜下方温度明显低于 PE 覆盖装置内的空气温度，不同结构色 CNC/PEG 复合薄膜辐射制冷性能相似，薄膜平均降温可达 3.4℃。

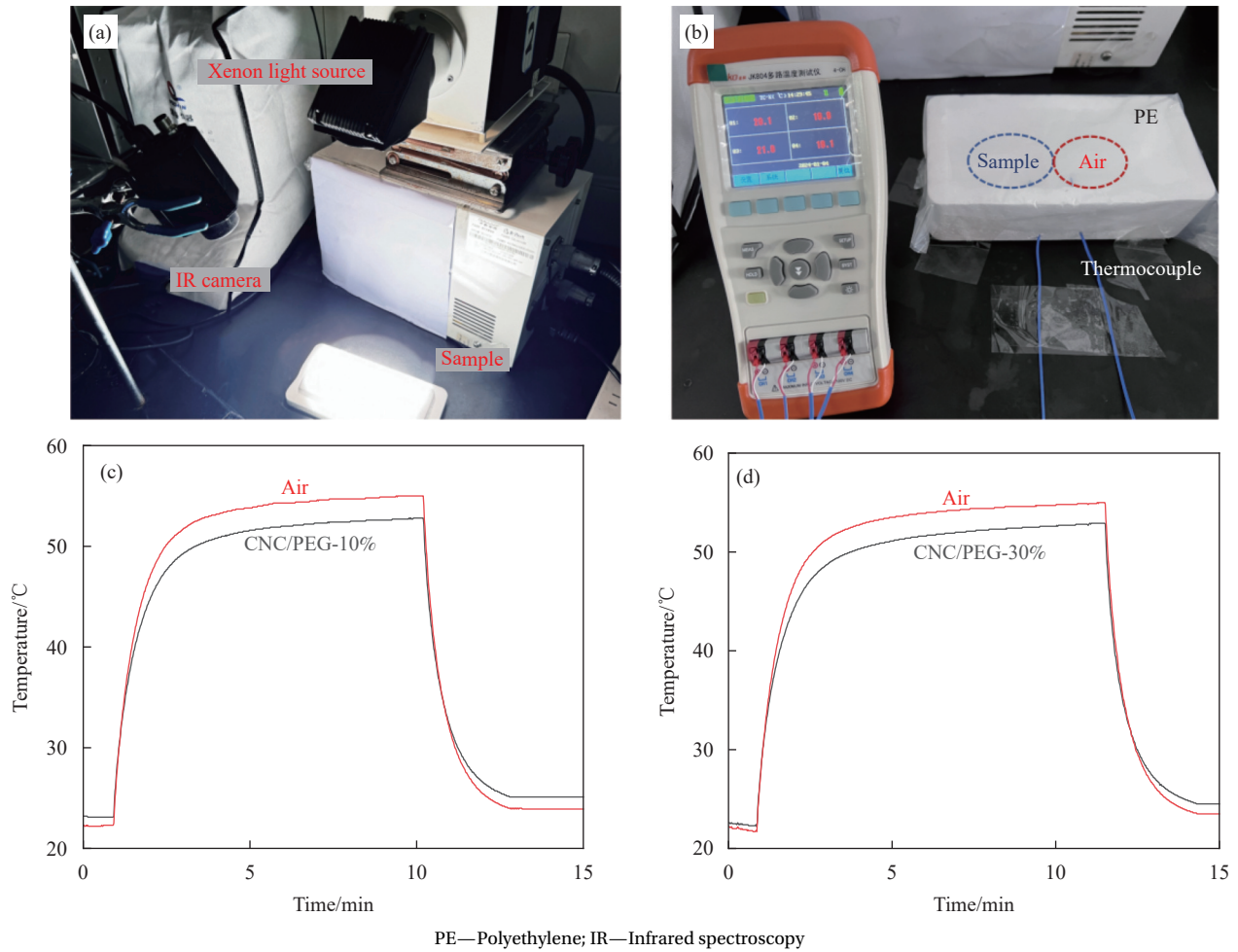


图 7 (a) 室内氙灯模拟装置图; (b) 自组装温度测量装置图; CNC/PEG-10% 和空气 (c)、CNC/PEG-30% 和空气 (d) 温度对比图
Fig. 7 (a) Photos of indoor Xenon lamp simulation device; (b) Self assembling temperature measuring device; Temperature comparison of CNC/PEG-10% and air (c), CNC/PEG-30% and air (d)

图 8(a)~8(c) 为不同纤维素基底在同一光源照射下的红外热成像图。在氙灯的照射下，采用红外热成像观察 5 min，可以看出，醋酸纤维素薄膜的表面温度最低，滤纸的表面温度略高于醋酸纤维素薄膜，而 A4 纸的表面温度最高。通过观察醋酸纤维素的 SEM 图像 (图 8(d)) 可知，醋酸纤维素膜具有多孔结构，可以有效地反射可见光。图 8(e) 为醋酸纤维素膜下温度与环境温度对比曲线，膜

下温度平均比环境温度低 15℃ 左右。综上表明，醋酸纤维素薄膜具有良好的辐射降温能力，是作为双层复合薄膜的较优选择。利用红外热成像分别观察 CNC/PEG-20%、CNC/PEG-20%-CA 和带有蓝色涂层的 CA 薄膜在相同时间和相同光照下其表面的降温能力，如图 9(a)~9(c) 所示。结果可知，CNC/PEG-20%-CA 的表面降温能力较强，CNC/PEG-20% 的降温能力

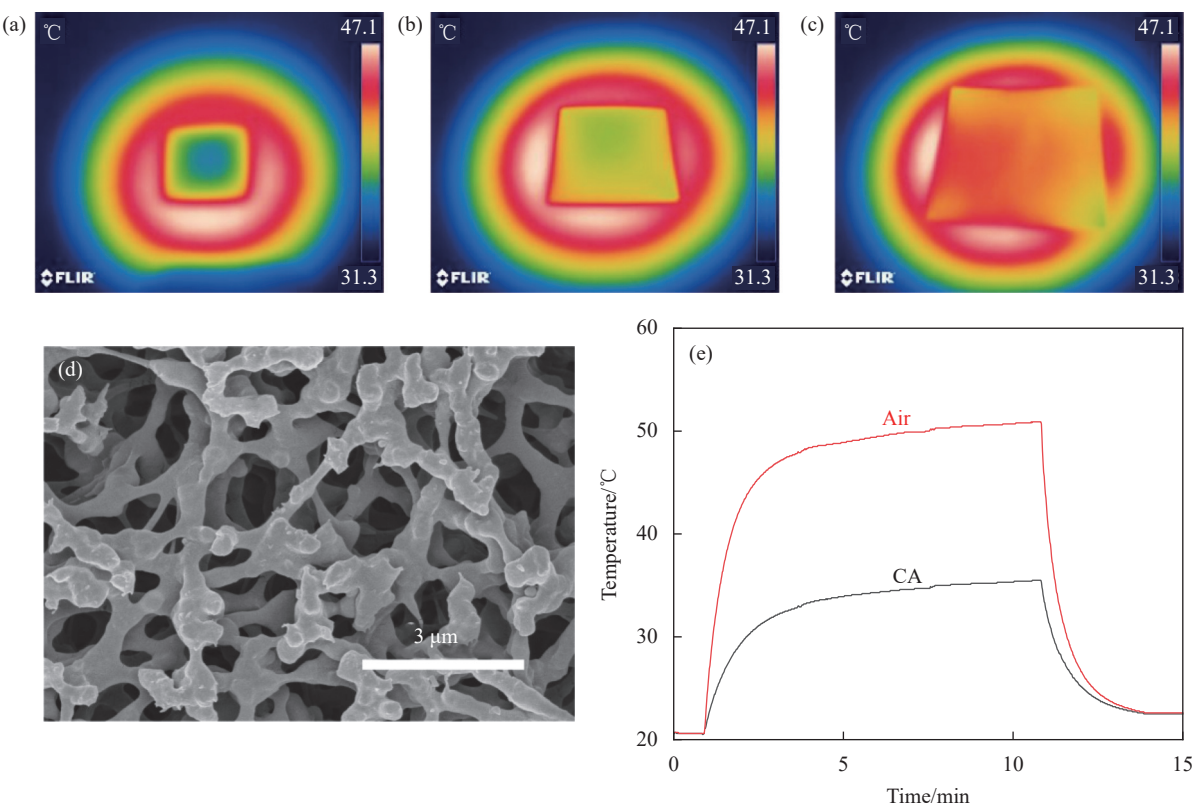


图 8 ((a)-(c)) 醋酸纤维素膜 (CA)、滤纸和 A4 纸红外热成像图; (d) CA 膜表面电镜图; (e) CA 与空气温度对比图
Fig. 8 ((a)-(c)) Infrared thermograms of cellulose acetate (CA) film, filter paper and A4 paper; (d) SEM image of CA film surface; (e) Temperature comparison of CA and air

次之，而带有蓝色涂料的 CA 薄膜的表面降温能力最差。通过分析 CNC/PEG-20% 和带有蓝色涂料的 CA 薄膜的温度曲线 (图 9(d)、图 9(e))，进一步证实双层复合薄膜具有良好的制冷性能。由图 9(f)、图 9(g) 可知，PE 薄膜覆盖下装置内的空气温度与双层复合制冷膜下方温度的起始温度大致相同，氙灯打开后，两者温度迅速上升，5 min 后双层复合制冷膜下方温度与装置内空气温度逐渐达到热稳定状态。当温度逐渐趋向平衡时，双层复合制冷膜下方温度远低于装置内空气温度，双层复合膜的辐射制冷性能几乎不受 PEG 含量的影响，双层复合薄膜平均降温可达 14.3℃，双层复合膜的降温性能优于复合薄膜的降温性能。实验结果表明：CNC/PEG 复合薄膜平均可降温 3.4℃ 左右，醋酸纤维素膜是作为双层复合膜的理想基底，双层复合制冷膜的降温性能优于复合薄膜，平均降温可达 14.3℃ 左右。

图 10(a)、图 10(b) 为测量 CNC/PEG-30%-CA、CNC/PEG-30% 及 PE 覆盖装置内空气温度的户外装置图，利用铝箔纸包裹整个装置以减少周围建

筑物对装置热辐射的影响，在装置顶部覆盖一层 PE 膜来减少环境中的热对流及热传导对整个装置的影响，装置下方的泡沫箱用来隔绝地面对测量温度的热影响，利用热电偶分别记录样品覆盖空腔中的温度及 PE 膜覆盖下装置的空气温度。通过分析图 10(c) 可以看出，在平均温度为 25℃，平均湿度 51% 的户外环境中，与 PE 覆盖装置中空气温度对比，复合薄膜可以实现平均 2℃ 左右的降温效果，而双层复合薄膜可以实现平均 6℃ 左右的降温效果。

3 结论

本文将纤维素纳米晶体 (CNC) 与聚乙二醇 (PEG) 以不同比例混合，采用自组装的方法制备了具有辐射制冷性能的结构色复合薄膜，将结构色复合薄膜与具有多孔结构的醋酸纤维素膜 (CA) 相结合，制备具有辐射制冷和结构色特性的双层复合膜。分别对复合薄膜和双层复合膜的性能进行分析，得出的结论如下：

(1) CNC/PEG 复合薄膜具有手性向列结构和

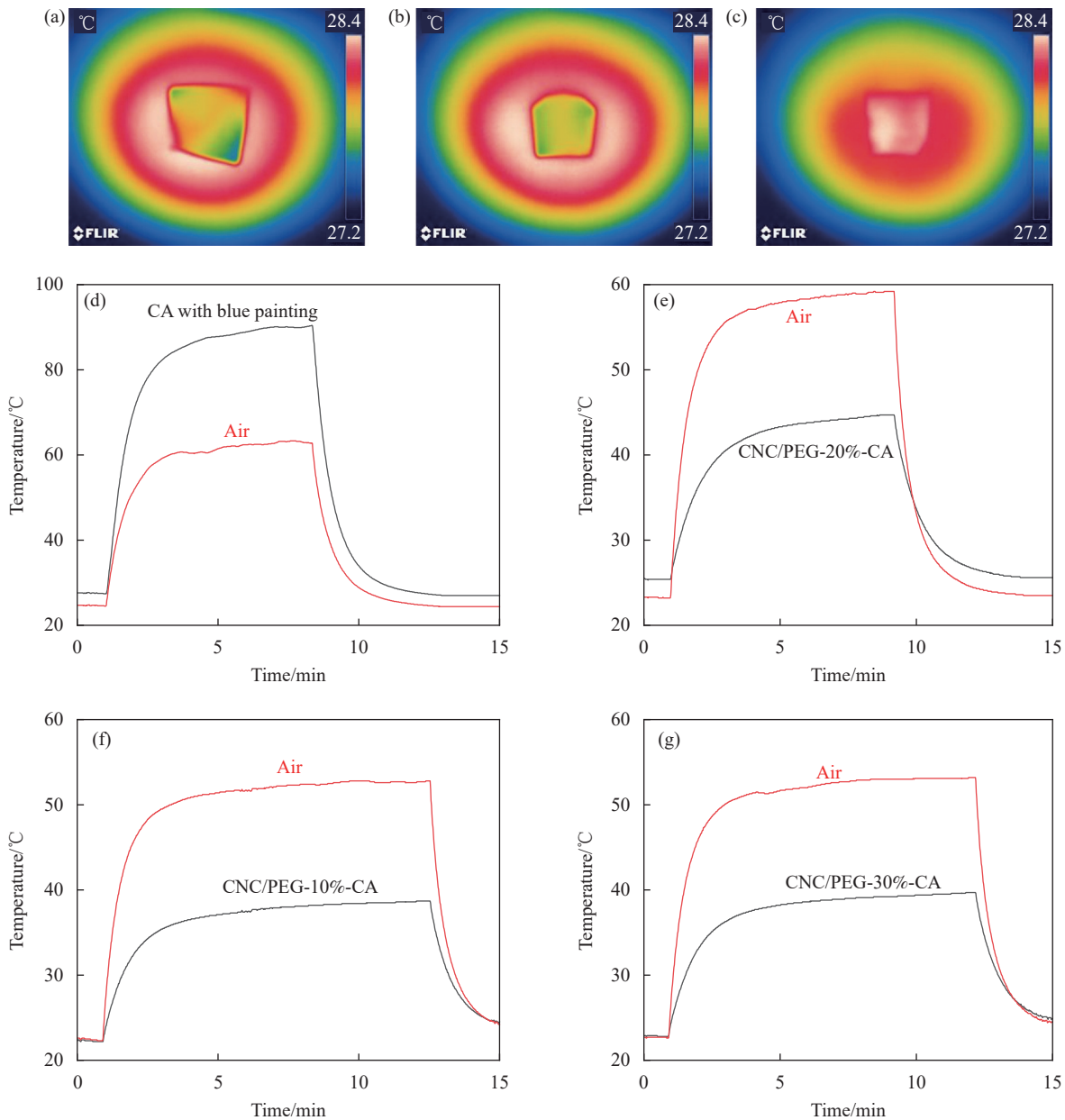


图9 ((a)-(c)) CNC/PEG-20%、CNC/PEG-20%-CA 与带有蓝色涂料的 CA 薄膜红外热成像图; 带蓝色涂料的 CA 和空气 (d)、CNC/PEG-20%-CA 和空气 (e)、CNC/PEG-10%-CA 和空气 (f)、CNC/PEG-30%-CA 和空气 (g) 温度对比图

Fig. 9 ((a)-(c)) Infrared thermograms of CNC/PEG-20%, CNC/PEG-20%-CA and and CA films with blue coatings; Temperature comparison of CA with blue painting and air (d), CNC/PEG-20%-CA and air (e), CNC/PEG-10%-CA and air (f), CNC/PEG-30%-CA and air (g)

鲜艳的结构色，复合薄膜出现明显的双折射特性，随着 PEG 含量的增加，复合薄膜手性向列结构的螺距增大，反射波长随之发生红移，最终导致薄膜结构色的变化；

(2) 对 CNC/PEG 复合薄膜和 CNC/PEG-CA 双层复合膜进行 FTIR 和 UV-vis 测试可知，复合薄膜在 0.25~2.5 μm 的波长范围内的反射率高达 93.0%，双层复合膜反射率可达 68.0%，复合薄膜在“大气窗口”(8~13 μm) 范围内的发射率可达

68.5%，双层复合膜发射率高达 91.8%；

(3) 在氙灯照射下，CNC/PEG 结构色复合薄膜具有辐射制冷性能，与装置内空气温度对比，平均降温可达 3.4°C 左右。与具有多孔结构的醋酸纤维素膜结合，双层结构色复合薄膜的辐射制冷性能得到提升，平均降温可达 14.3°C 左右。在户外降温性能测试中，复合薄膜可以达到平均 2°C 左右的降温效果，双层复合膜可以达到平均 6°C 左右的降温效果。

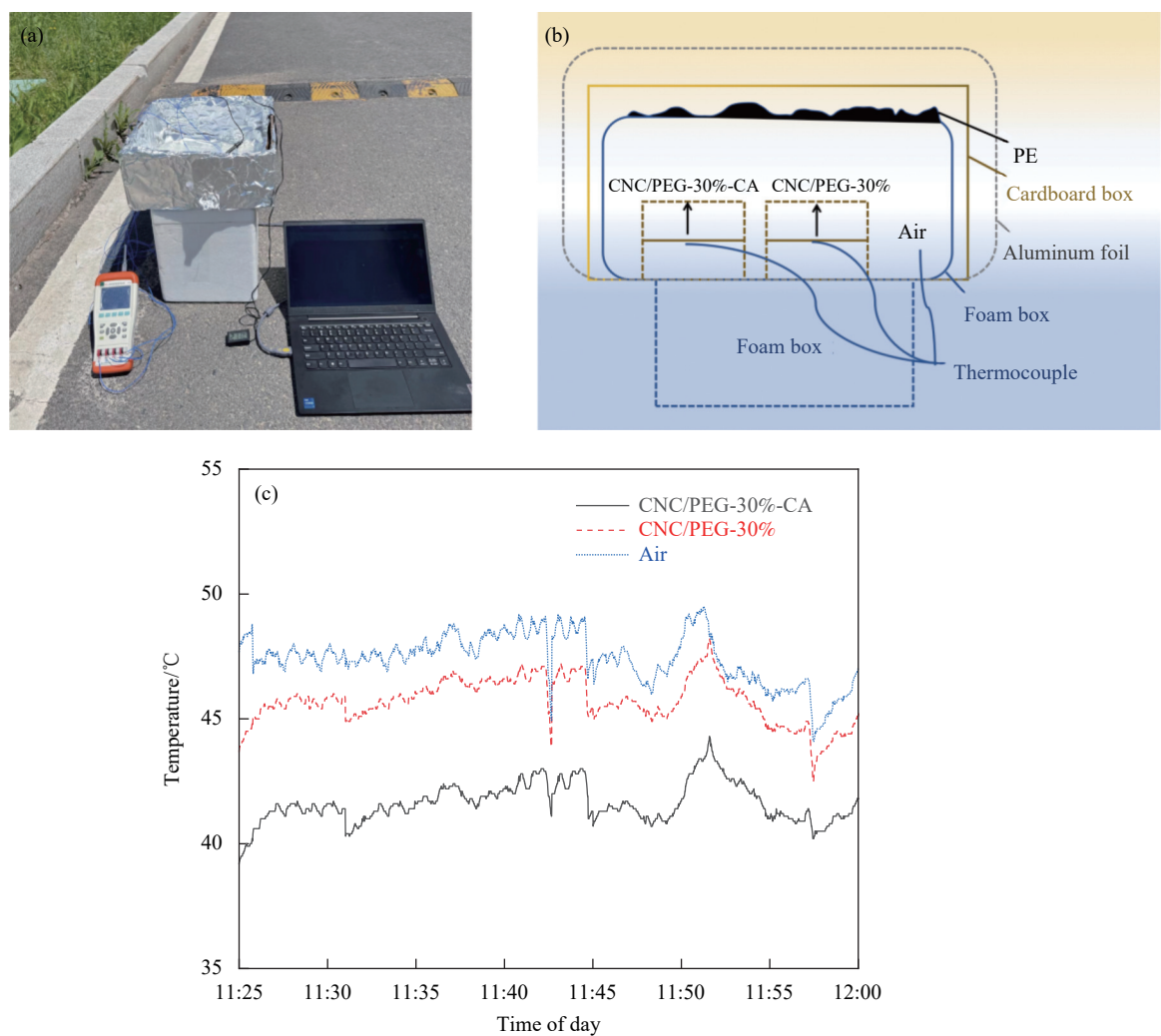


图 10 ((a), (b)) 测试 CNC/PEG-30%-CA、CNC/PEG-30% 和空气的温差变化的户外装置图; (c) CNC/PEG-30%-CA、CNC/PEG-30% 与空气的温差图
Fig. 10 ((a), (b)) Diagram of an outdoor installation for testing the change in temperature difference between CNC/PEG-30%-CA, CNC/PEG-30% and air;
(c) Temperature comparison of CNC/PEG-30%-CA, CNC/PEG-30% and air

参考文献:

[1] 舒章康, 李文鑫, 张建云, 等. 中国极端降水和高温历史变化及未来趋势 [J]. 中国工程科学, 2022, 24(5): 116-125.
SHU Zhangkang, LI Wenxin, ZHANG Jianyun, et al. Historical changes and future trends of extreme precipitation and high temperature in China [J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2022, 24(5): 116-125(in Chinese).

[2] 左志燕, 肖栋, 何琼. 变暖趋势在全球陆表气温变化中的作用 [J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(6): 941-946.
ZUO Zhiyan, XIAO Dong, HE Qiong. Role of the warming trend in global land surface air temperature variations [J]. Science China Earth Sciences, 2021, 51(6): 941-946(in Chinese).

[3] FIXSEN D J, KOGUT A, LEVIN S, et al. The temperature of the cosmic microwave background at 10 GHz [J]. The Astrophysical Journal, 2004, 612(1): 86.

[4] MUNDAY J N. Tackling climate change through radiative cooling [J]. Joule, 2019, 3(9): 2057-2060.

[5] CARLOSENA L, RUIZ-PARDO Á, RODRÍGUEZ-JARA E Á, et al. Worldwide potential of emissive materials based radiative cooling technologies to mitigate urban overheating [J]. Building and Environment, 2023, 243: 110694.

[6] TAO S, WAN Q, XU Y, et al. Incorporation form-stable phase change material with passive radiative cooling emitter for thermal regulation [J]. Energy and Buildings, 2023, 288: 113031.

[7] YIN X, YANG R, TAN G, et al. Terrestrial radiative cooling: Using the cold universe as a renewable and sustainable energy source [J]. Science, 2020, 370(6518): 786-791.

[8] BIJARNIYA J P, SARKAR J, MAITI P. Review on passive daytime radiative cooling: Fundamentals, recent researches, challenges and opportunities [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 133: 110263.

[9] SUN H, HOU C, 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.
- [10] XIA G, ZHOU T, ZHANG Y, et al. Operating characteristics analysis and optimization of loop heat pipe radiation cooling system in space reactor[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2024, 420: 113043.
- [11] CHEN Y, MANDAL J, LI W, et al. Colored and paintable bilayer coatings with high solar-infrared reflectance for efficient cooling[J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): eaaz5413.
- [12] 王晨曦, 邓芳芳, 邹豪, 等. 用于温室降温的透明辐射薄膜研究 [J]. *制冷学报*, 2024, 45(1): 63-69.
WANG Chenxi, DENG Fangfang, ZOU Hao, et al. Investigating transparent radiative film for greenhouse cooling[J]. *Journal of Refrigeration*, 2024, 45(1): 63-69(in Chinese).
- [13] ZHOU L, RADA J, ZHANG H, et al. Sustainable and inexpensive polydimethylsiloxane sponges for daytime radiative cooling[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(23): 2102502.
- [14] ZHU W, DROGUET B, SHEN Q, et al. Structurally colored radiative cooling cellulosic films[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(26): 2202061.
- [15] 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).
- [16] 史婷婷, 刘东青, 程海峰. 基于红外辐射调控的个人热管理材料研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2480-2494.
SHI Tingting, LIU Dongqing, CHENG Haifeng. Research progress of personal thermal management materials based on infrared radiation regulation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2480-2494(in Chinese).
- [17] BENMOUSSA Y, EZZIANI M, DJIRE A F, et al. Simulation of an energy-efficient cool roof with cellulose-based daytime radiative cooling material[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 72: 3632-3637.
- [18] ANUSUYADEVI P R, SINGHA S, BANERJEE D, et al. Synthetic plant cuticle coating as a biomimetic moisture barrier membrane for structurally colored cellulose films[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(7): 2202112.
- [19] KIM H H, IM E, LEE S. Colloidal photonic assemblies for colorful radiative cooling[J]. *Langmuir*, 2020, 36(23): 6589-6596.
- [20] 安邦, 徐明聪, 马春慧, 等. 纤维素纳米晶体手性复合材料: 结构色的调控与应用 [J]. *高分子学报*, 2022, 53(3): 211-226.
AN Bang, XU Mingcong, MA Chunhui, et al. Tuning and application of structural color of cellulose nanocrystals chiral composite materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(3): 211-226(in Chinese).
- [21] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [22] 崔文博, 梁婷婷, 王一冰, 等. 用木质纳米纤维素为模板制备的介孔二氧化钛光催化还原 Cr(VI) 的研究 [J]. *森林工程*, 2023, 39(6): 101-108.
CUI Wenbo, LIANG Tingting, WANG Yibing, et al. Study of photocatalytic reduction of Cr(VI) by mesoporous titanium dioxide using lignocellulose as template[J]. *Forest Engineering*, 2023, 39(6): 101-108(in Chinese).
- [23] 张晓君, 马晓军. NaOH 浓度对纳米 Fe₃O₄/纤维素复合膜结构和性能的影响 [J]. *生物质化学工程*, 2016, 50(5): 1-6.
ZHANG Xiaojun, MA Xiaojun. Effects of NaOH concentration on structure and properties of nano-Fe₃O₄/cellulose composite membrane[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2016, 50(5): 1-6(in Chinese).
- [24] 代林林, 李伟, 曹军, 等. 湿敏手性纳米纤维素薄膜的自组装制备及表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(8): 115-119.
DAI Linlin, LI Wei, CAO Jun, et al. Preparation and characterization of humidity-sensitive chiral nematic films from nanocrystalline cellulose via evaporation-induced self-assembly method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(8): 115-119(in Chinese).
- [25] HUANG Y, CHEN G, LIANG Q, et al. Multifunctional cellulose nanocrystal structural colored film with good flexibility and water-resistance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 819-825.
- [26] 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.