

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.05.022

郭煜, 付慧坛, 岳东钰, 等. 聚合物基辐射制冷材料的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(5): 177-185.

GUO Y, FU H T, YUE D Y, et al. Research progress on polymer-based radiative cooling materials[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(5): 177-185.

聚合物基辐射制冷材料的研究进展

郭煜¹, 付慧坛¹✉, 岳东钰¹, 黄亚伟², 黄正强³, 冯诗然⁴, 唐 滔⁴, 付鹏程⁵

(1. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南工业大学 粮食和物资储备学院, 河南 郑州 450001;

3. 浙江大学 中原研究院, 河南 郑州 450000;

4. 成都中储粮储备有限公司, 四川 成都 610021;

5. 中储粮成都储藏研究院, 四川 成都 610091)

摘 要: 在粮食仓储过程中, 采用低温储粮技术可有效减少储藏环节的粮食损耗、保证粮食品质, 对于保障粮食供应具有重要意义。辐射制冷材料作为一种无能耗制冷新技术, 通过将热量以电磁波的形式辐射到外太空而实现降温制冷, 可以解决传统制冷方式带来的高能耗、高化学需氧量排放等问题, 将为低温储粮提供一种绿色环保新思路。阐述了聚合物基辐射制冷材料的工作原理、体系组成及筛选依据, 根据结构特点对其进行分类总结, 分析了不同结构辐射制冷材料存在的问题及研究方向, 为辐射制冷材料应用于粮仓建筑实现低温储粮提供参考。

关键词: 辐射制冷; 聚合物; 多层结构; 孔洞结构; 颗粒嵌入结构

中图分类号: TB66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2024)05-0177-09

网络首发时间: 2024-08-28 10:34:09

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240827.1506.014>

Research Progress on Polymer-based Radiative Cooling Materials

GUO Yu¹, FU Hui-tan¹✉, YUE Dong-yu¹, HUANG Ya-wei², HUANG Zheng-qiang³,
FENG Shi-ran⁴, TANG tao⁴, FU Peng-cheng⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China; 2. School of Food and Strategic Reserves, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China; 3. ZhongYuan Institute, Zhejiang University, Zhengzhou, Henan 450000, China; 4. Chengdu China Grain Reserve Co. Ltd., Chengdu, Sichuan 610021, China; 5. Sinograin Chengdu storage Research Institute Co. Ltd., Chengdu, Sichuan 610091, China)

Abstract: In the process of grain storage, the use of low-temperature grain storage technology can effectively reduce grain losses during storage and ensure grain quality, which is of great significance for maintaining a stable grain supply. Radiative cooling materials, as a new energy-free cooling technology, achieve cooling by radiating heat in the form of electromagnetic waves into outer space. This approach can address issues

收稿日期: 2024-05-29

基金项目: 河南省科技研发计划联合基金(应用攻关类)(232103810074)

Supported by: Research on the Preparation of Bidirectional Cooling Coatings for Green Low Temperature Grain Storage (No. 232103810074)

作者简介: 郭煜, 男, 1999 年出生, 在读硕士生, 研究方向为辐射制冷涂料的制备和应用等, E-mail: 951438870@qq.com

通信作者: 付慧坛, 女, 1982 年出生, 博士, 讲师, 研究方向为高分子材料改性、复合材料、磨料磨具制造等, E-mail: huitan_fu@haut.edu.cn

associated with traditional cooling methods, such as high energy consumption and high chemical oxygen demand (COD) emissions, offering a green and environmentally friendly new approach to low-temperature grain storage. This paper explained the working principle of polymer-based radiative cooling materials and systematically introduced the composition and selection criteria of polymer-based radiative cooling systems. It also categorized and summarized polymer-based radiative cooling materials according to their structural characteristics. The existing problems with different structured radiative cooling materials, as well as future research directions, were also analyzed. This provides a certain research framework for applying radiative cooling materials to grain storage facilities to achieve low-temperature grain storage.

Key words: radiative cooling; polymer; multilayer structure; porous structure; particle-embedded structure

随着全球人口增长和气候变化, 确保充足粮食供应成为各国的共同挑战。除了提高粮食生产水平, 减少各环节的粮食损耗也至关重要。低温储粮技术因其在减少损耗和保证粮食品质方面的优势, 受到广泛关注^[1]。传统低温储粮依赖空调制冷和循环通风, 但这些方法成本高且耗能大^[2], 不符合“碳达峰”与“碳中和”目标。因此, 低耗能或无耗能制冷方式成为低温储粮技术的发展趋势。

辐射制冷的概念于 1828 年提出^[3-4], 此类材料通过自发地将热量辐射到低温外太空来实现无耗能制冷。自然界中也存在辐射制冷的现象, 例如撒哈拉沙漠中的银蚁^[5], 其特殊的毛发结构可以反射太阳光并同时热辐射, 使得银蚁体温低于环境温度。受类似自然现象的启发, 相关研究人员通过将反射金属层与聚合物组合、设计多孔结构材料、对纤维进行有序或无序编织等方法, 成功制备出降温效果显著的辐射制冷材料。其中, 聚合物基辐射制冷材料因其良好的可加工性和适应性, 具有广阔的应用前景, 有望为绿色低温储粮研究提供新的思路。

1 辐射制冷原理

辐射制冷是自发地将热量以电磁波形式辐射到外太空来实现降温的技术^[6]。其降温效果 Q_{net} 用以下公式来表示:

$$Q_{\text{net}} = Q_{\text{output}} - Q_{\text{input}} = Q_{\text{rad}} - Q_{\text{sun}} - Q_{\text{cond+conv}} - Q_{\text{atm}} \quad \text{式 (1)}$$

降温效果主要取决于输出能量 (Q_{output}) 和输入能量 (Q_{input}) 间的差值大小, 处于地球表面的

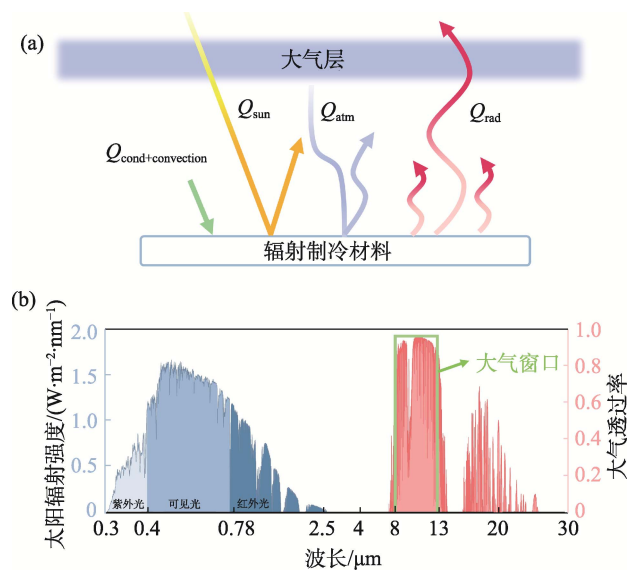
材料主要通过红外辐射向外输出能量 (Q_{rad}), 输入的能量主要包括太阳辐射 (Q_{sun})、热传导和热对流 ($Q_{\text{cond+conv}}$) 和大气辐射 (Q_{atm})^[6]。

增加能量输出, 如提高材料通过红外辐射释放的能量 (P_{rad}); 减少能量输入, 如反射太阳光、降低导热系数、减少对大气辐射的吸收等, 当能量输入小于能量输出时, 即可实现无能耗降温制冷^[7] (如图 1a 所示)。通过合理设计材料的物理及化学结构, 使其具有较高的红外辐射率、太阳光反射率和较低的导热系数, 从而获得优异的辐射制冷效果。

1.1 无机材料颗粒散射太阳光原理及影响因素

到达地球的太阳光主要由紫外光 (0.3~0.4 μm)、可见光 (0.4~0.78 μm) 和红外光 (0.78~2.5 μm) 三部分组成^[8], 如图 1b 所示 (蓝色部分)。太阳光所携带能量比例可以看出太阳光大部分能量集中于可见光和红外光波段 (0.4~2.5 μm), 因此, 提高材料对 0.4~2.5 μm 波段太阳光的反射能力, 可以有效减少由于太阳照射而产生的热量输入。

辐射制冷材料可通过添加无机材料颗粒的方式来降低材料对太阳光的吸收。当太阳光携带的能量低于无机材料内部电子能级跃迁所需的最低能量 (即带隙) 时, 材料中的电子不会被激发跃迁, 从而不会吸收太阳光携带的能量。反之, 当太阳光携带的能量大于材料的带隙时, 电子会发生跃迁, 表现出对太阳光的吸收。表 1 列出了常见无机材料的带隙及对应的最大可吸收波长位置, 这些材料被广泛添加到辐射制冷材料中, 以提高对太阳光的反射率。



注：(a) 辐射制冷材料能量流动过程；(b) AM1.5 太阳光谱及中远红外大气透过程。

Note: (a) Energy flow process of radiation refrigeration materials; (b) AM1.5 solar spectra and mid far infrared atmospheric transmittance.

图 1 辐射制冷机理

Fig.1 Radiative cooling mechanism diagram

表 1 常见无机材料的带隙以及对应的最大可吸收波长位置

Table 1 Band gaps of common inorganic materials and corresponding maximum absorption wavelengths

无机材料	带隙/eV	最大吸收波长/ μm	参考文献
SiO_2	8.4	0.148	[10]
Al_2O_3	7	0.177	[11]
CaCO_3	6	0.208	[12]
BaSO_4	6	0.208	[13]
ZnO	3.3	0.376	[14]
TiO_2	3	0.413	[15]

无机材料的粒径大小也影响其太阳光反射能力。填料的粒径 d 与散射波长 λ 的关系如下^[16]：

$$d = \frac{0.9\lambda(n_P^2 - 1.8n_R^2)}{\pi(n_R n_P^2 - n_R^3)} \quad \text{式 (2)}$$

式 (2) 中： n_P 为填料的折光指数， n_R 为聚合物的折光指数。

在聚合物类型确定的情况下，将相关参数带入公式 (2)，可计算出某一特定无机材料对特定波长太阳光具有高反射率的粒径。

1.2 红外辐射聚合物

当聚合物受到外部能量激发 (如光照或受热) 时，其内部的化学键会发生伸缩、弯曲、扭转等不同形式的振动。不同振动方式对红外光谱的吸

收各不相同，而某些特殊化学键的振动所产生的辐射频率处于 $8\sim 13\ \mu\text{m}$ 波段范围内，这个波段被称为“大气窗口”。“大气窗口”是指地球大气对特定波长的红外辐射较为透明的区域，允许热辐射通过并散发到外太空 (图 1b)。根据不同材料对红外光吸收能力的差异，可以筛选出适用于辐射制冷的材料^[17]，这些材料在大气窗口范围内具有高辐射率。表 2 中列出的化学键在红外“指纹区” ($1500\sim 600\ \text{cm}^{-1}$) 内能够产生较强的振动，因此通常选取含有这些化学键的聚合物材料作为基体。

表 2 在中红外波段 ($8\sim 13\ \mu\text{m}$) 具有高辐射率的聚合物

Table 2 Polymers with high emissivity in the mid-infrared band ($8\sim 13\ \mu\text{m}$)

聚合物	英文简称	辐射中红外光的化学键	参考文献
聚偏二氟乙烯	PVDF	C—F	[18]
偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物	PVDF-HFP	C—F	[19]
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	C—O—C	[20]
聚二甲基硅烷	PDMS	Si—C, Si—O—Si	[21]
聚乳酸	PLA	C—O—C, C—OH	[22]
聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	C—O—C, C—OH	[23]

2 聚合物基辐射制冷材料

目前，聚合物基辐射制冷材料主要通过将聚合物与金属反射层、无机颗粒进行复合，或在聚合物中构造孔洞结构等方式来制备。根据制冷材料的结构特点，可以将其分为多层结构、孔洞结构、颗粒嵌入结构以及复合结构四种类型。

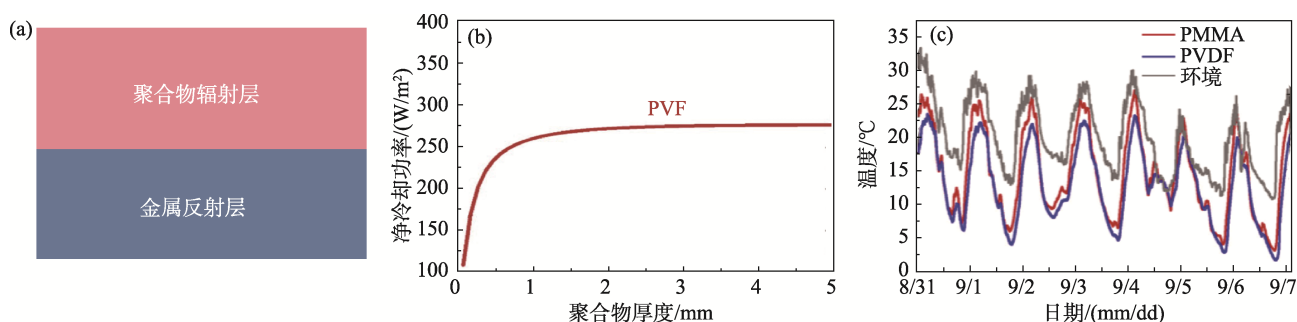
2.1 多层结构

多层结构的辐射制冷材料是把具有红外辐射作用的聚合物做表层，具有高消光系数的金属 (Al 或 Ag) 做底层，复合而成 (图 2a)。常见的为双层结构，也能根据需要在中间引入一层或多层功能性材料。

将聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE)、PVDF 和聚氟乙烯 (Poly(vinyl fluoride), PVF) 等^[24-25]红外辐射聚合物与 Ag 复合制备的多层材料，在日间或夜间表现出 $2\sim 9\ ^\circ\text{C}$ 的降温效果。研究发现，制冷效果随聚合物涂层厚度增加而提高，但当厚度达到 $2\ \text{mm}$ 时，增长变缓

(图 2b)^[26]。在相同条件下, PVDF 的制冷效果比 PMMA 高约 2 °C (图 2c), 这可能是由于 C—F 键比 C—O—C 键具有更强的中红外辐射能力所引起的^[27]。为降低成本, 用 Al 代替 Ag 与 PDMS 复合^[28], 获得了 9 °C 的日间制冷效果, 并且材料具有易清洁特点。为提升效果, Kou^[9]引入

SiO₂, 通过沉积 PDMS 和 Ag 层制备了三层结构的辐射制冷材料。多层结构辐射制冷材料的制备工艺较为简单。由于该结构需要采用金属反射层, 制造成本相对较高。此外, 金属层氧化后, 太阳光的反射率降低, 对材料的制冷效果产生影响。



注: (a) 多层结构示意图; (b) PVF 涂层厚度变化对冷却功率的影响^[26]; (c) PMMA 及 PVDF 涂层降温效果^[27]。

Note: (a) Schematic of the multilayer structure; (b) Effect of PVF coating thickness on cooling power^[26]; (c) Cooling performance of PMMA and PVDF coatings^[27].

图 2 多层结构示意图及制冷效果

Fig.2 Multilayer structure schematic diagram and cooling effect

2.2 孔洞结构

孔洞结构辐射制冷材料是在聚合物基体内构造不同尺寸的孔洞 (图 3a), 利用孔洞对太阳光的散射 (图 3b) 来减少能量的输入。关于孔洞尺寸, 由 Mie 理论可知, 当孔径处于入射光线波长的一半时, 对入射光线的散射效果最好^[29]。目前采用的造孔方法主要有相分离法、模板法、间接造孔法和纤维法。

2.2.1 相分离法

相分离法是通过调控温度改变混合物的状态使聚合物与溶剂分离, 形成以聚合物为连续相, 溶剂为分散相的两相结构, 再通过一定手段去除溶剂的方法 (图 3c)。按照溶剂去除方法主要分为溶剂挥发法以及冷冻干燥法两种。

2.2.1.1 溶剂挥发法 溶剂挥发法是利用低沸点的物质作为溶剂, 使其汽化从液态变为气态。Mandal^[30]将水、丙酮以及 P(VdF-HFP)组成的前驱体溶液喷涂到基材上, 丙酮的快速蒸发导致 P(VdF-HFP)与水相分离, 形成微液滴和纳米液滴, 水蒸发后形成了多孔结构。通常选择易挥发的物质 (水、丙酮及四氢呋喃) 等作为溶剂, 并将其与聚合物基体^[31-33]来制备制冷材料。

2.2.1.2 冷冻干燥法 冷冻干燥法是利用低温条

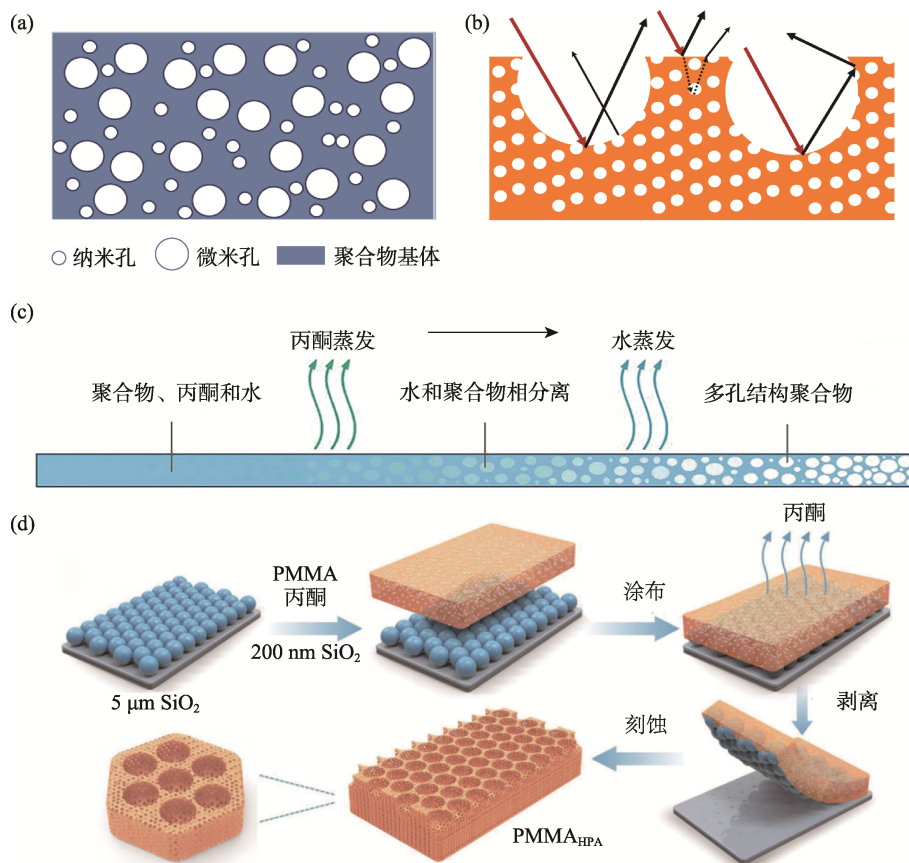
件使溶剂升华从固态变为气态。Liu^[34]将左旋聚乳酸、右旋聚乳酸、1,4-二噁烷以及水混合, 然后进行冷冻干燥, 构造出了两种直径大小不同的孔洞结构。

相分离法通过选择不同的溶剂与聚合物组合、调节温度或湿度等参数调控多孔材料的孔洞形貌和分布状态。在实际应用中, 相分离法制备过程简单、可制备不同孔径的材料。然而还存在孔隙分布不均匀以及溶剂挥发污染环境的问题。

2.2.2 模板法

模板法制备孔洞结构辐射制冷材料是将颗粒模板与聚合物基体混合后成型, 再通过一定手段去除颗粒模板, 从而在聚合物中留下与模板尺寸相同的孔洞结构 (图 3d)。在采用模板法制备孔洞结构的过程中, 模板的去除是需要解决的问题之一。

采取 CaCO₃^[35]、SiO₂^[36]和 ZnO^[37]等无机材料作为模板时, 主要是通过化学刻蚀的方法去除模板。Tao^[35]将 CaCO₃ 颗粒作为模板分散进聚氯乙烯中, 用 HCl 去除 CaCO₃ 模板制备出多孔制冷材料。还可通过选择不同粒径的颗粒作为模板, 构造出不同直径的孔洞结构提高太阳光反射率。Wang^[38]通过在 PMMA 聚合物中添加 SiO₂ 颗粒



注：(a) 孔洞结构示意图；(b) 孔洞结构散射太阳光示意图；(c) 相分离法示意图^[30]；(d) 模板法示意图^[38]。

Note: (a) Schematic of the hollow structure; (b) Schematic of sunlight scattering by the porous structure; (c) Schematic of the phase separation method^[30]; (d) Schematic of the template method^[38].

图 3 孔洞结构示意图及制备过程

Fig.3 Porous structure schematic diagram and preparation process

(0.2 μm 、5 μm)，用氟化氢刻蚀后得到了具有不同孔径的制冷材料。除了采用化学刻蚀的方法外，还能采用物理溶解的方法去除模板。Peng^[39]等以石蜡油作为模板，以二氯甲烷为溶剂去除模板。为了保护环境还可以用水溶性物质作为模板，这样既能保护环境，又能对模板回收再利用。Weng^[40]和 Zhou^[41]分别采用 NaCl 以及糖晶体作为模板构造出了多孔制冷材料。采用高温退火的方法也能去除模板，Zhou^[42]以聚苯乙烯微球为模板，PDMS 为基体，在 PDMS 固化后采用高温退火使聚苯乙烯微球分解，留下孔洞结构。

尽管模板法能够通过不同粒径的模板控制孔径大小，但模板的分散和去除仍然是阻碍其进一步应用的因素。

2.2.3 间接造孔法

间接造孔法是采用在聚合物基体中添加中空微粒的方法，直接引入孔洞结构使材料具备反射

太阳光的能力。Nie^[43]将中空玻璃微球（8 μm ）分散进 PMDS 中，所制备的薄膜太阳光反射率为 92%，白天降温效果为 10 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

这种方法不仅可以直接控制孔径大小和孔隙率，而且操作更为简单。但是，中空玻璃微球的大比重加入以及分散问题还需进一步研究。

2.2.4 纤维堆积法

纤维法是将聚合物加工成纤维，通过纤维的无序堆积或有序编织，产生大小不一的孔隙，实现对太阳光的反射。

2.2.4.1 无序堆积 无序堆积主要采用的是静电纺丝技术，其利用高压静电使聚合物液滴在电场力作用下喷射、固化并沉积在接收装置上，形成无纺布状的纤维毡。Li^[44]利用静电纺丝技术制备了多孔聚环氧乙烷纳米纤维膜织物，可在白天达到 5 $^{\circ}\text{C}$ 的降温效果。为了提高材料的太阳光反射能力，可通过调节静电纺丝过程中的参数来改变

纤维的形貌进而增加材料对太阳光的散射作用。Kim^[45]通过改变电压及聚丙烯腈的含量制备出含有椭球结构的纤维,与未出现椭球型的纤维结构相比,太阳光反射率提升了 10.9%,制冷效果提高了 2.5 °C。

静电纺丝技术能够生产直径范围从几十纳米到几微米的纤维,原料选择范围广泛,适用于多种聚合物溶液,能够精确控制纤维的形貌和直径。然而,该方法生产速度相对较低,设备复杂,需要使用挥发性有机溶剂,可能带来环境和安全问题,需进一步改进以提高其生产效率和安全性。

2.2.4.2 有序编织 有序编织是通过熔融纺丝的方法将聚合物加工成直径为几百纳米的纤维后,将其编织成具有孔洞结构的材料。Zeng^[46]通过熔融纺丝将聚乳酸制作成直径为 200 nm 的纤维后纺织成层状材料。

熔融纺丝工艺相对简单,设备稳定性好,易于操作和维护,生产效率高。聚合物熔融后直接纺丝,可进行二次加工,成本低廉且无需使用溶剂。然而,该方法生产的纤维直径较大,难以制备纳米级纤维,主要适用于热塑性聚合物,难以生产某些特殊结构和性能的纤维,如多孔结构和功能化表面等。

相比于利用金属层反射太阳光的多层结构,多孔结构的辐射制冷材料可以通过精确设计孔洞大小来替代金属反射层。这种方法不仅减少了金属的使用,还降低了材料的导热系数。然而,孔洞结构的构造技术在降低生产成本和提高生产效率方面还有提升空间。

2.3 颗粒嵌入结构

颗粒嵌入结构是将处于微纳米尺寸的无机材料颗粒(见表 1)分散在聚合物基体中(图 4a),这些微粒会吸收来自热源的热辐射,并将产生的热量辐射出去。

常见的是单一无机颗粒(CaCO_3 ^[47]、 BaSO_4 ^[48])分散到聚合物基体中制备辐射制冷材料。此外,添加多种无机颗粒可进一步提高材料的反射率和辐射率,Du^[49]在 PDMS 基体中加入 TiO_2 和 Y_2O_3 两种颗粒,相比于仅添加了 TiO_2 的体系,其太阳光反射率提高了 3.7%,辐射率提高

了 0.5%。除了表 1 中常见的无机颗粒外,在聚合物体系中添加能将所吸收的紫外光转换为可见光的荧光颜料,也有利于提高材料的太阳光反射率。Xue^[50]将荧光颜料($\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}_{2+},\text{Dy}_{3+},\text{Yb}_{3+}$)和 TiO_2 颗粒混合添加到基体中,与未添加荧光颜料的涂层相比,太阳光反射率提高了 3.9%,达到 93.4%。

颗粒嵌入结构的辐射制冷材料通过选择添加不同填料以反射特定波段的太阳光。这种结构通常以涂料的形式使用,制备工艺较为简单,但是,填料的分散均匀性会对材料的制冷性能和综合性能产生较大影响。

在辐射制冷材料的设计中,颗粒嵌入结构、多层结构和孔洞结构这些单一结构虽然各具特色,但每种结构也存在一定的局限性,将不同的结构进行优化组合则可以将它们的优势结合到一起,获得更优异的降温效果及综合性能。

2.4 复合结构

复合结构辐射制冷材料是把颗粒嵌入结构、多层结构和孔洞结构这三种结构进行组合得到的。大致可分为颗粒嵌入与多层的复合结构、孔洞与多层的复合结构、孔洞与颗粒嵌入的复合结构三大类。

2.4.1 颗粒嵌入与多层的复合结构

颗粒嵌入与多层复合结构是在多层结构的表面聚合物层中添加无机颗粒(图 4b),来提高材料整体的太阳光反射率。Liu^[11]将 Al_2O_3 颗粒分散进二季戊四醇六丙烯酸酯中,并将分散后的溶液旋涂在 Ag 基体上,得到了辐射制冷材料,与未添加 Al_2O_3 颗粒的材料相比,制冷效果提高了 4 °C 左右。为了提高综合制冷性能,还能引入多种颗粒。Liu^[51]利用 SiO_2 (8~10 μm) 的 O—Si—O 不对称振动和 CaMoO_4 (11~14 μm) 的 Mo—O 伸缩振动,拓宽了材料红外辐射的范围,提高了材料在大气窗口的辐射率。

2.4.2 孔洞与多层的复合结构

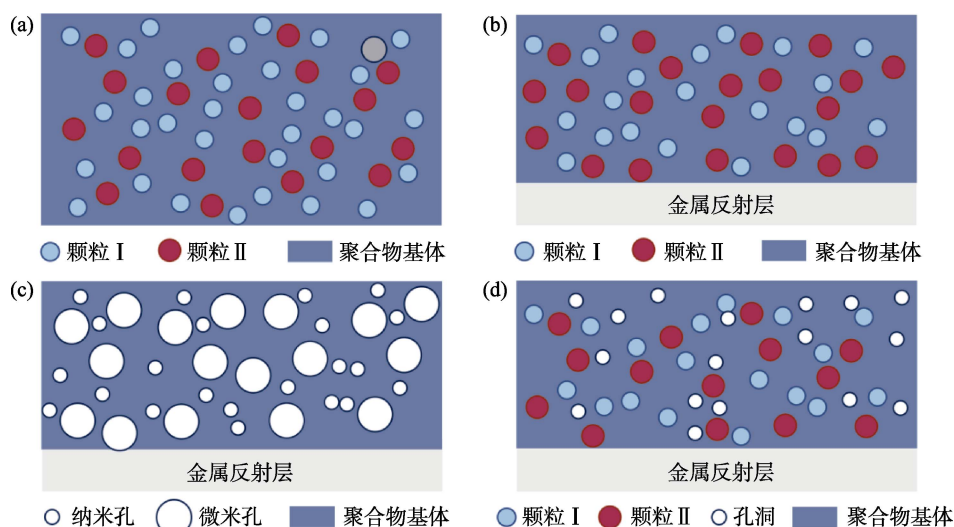
孔洞与多层复合结构是在孔洞结构的底部增加金属反射层(图 4c),提高材料整体的太阳光反射率。Zhong^[52]制备出了多孔结构的 PTFE 涂层,并在其底部沉积了 Ag 层。引入多层结构能赋予材料新的功能性。Song^[53]将构造了 PDMS/

AgNW/CNT/ZnO/PVDF 这样的五层多孔复合结构, 这种材料可通过颠倒正反面实现冷却和加热两种功能。

2.4.3 孔洞与颗粒嵌入的复合结构

孔洞与颗粒嵌入复合结构是在颗粒嵌入结构中构造孔洞(图 4d), 孔洞结构的引入不仅有助于提高太阳光反射率, 还能降低材料的热导率, 减少外界对材料内部的热传导。其构造方法主要是将颗粒分散在液态的聚合物中, 然后采用不同

的方法构造孔洞结构, 常用的有静电纺丝法、相分离法以及间接造孔法。静电纺丝法是将分散有无机颗粒的聚合物进行静电纺丝。张帅^[54]将 ZnO 和 ZrO_2 颗粒分散进 PMMA, 再通过静电纺丝将其制成纳米纤维并堆积, 得到多孔颗粒复合结构。相分离法是分散有无机颗粒的聚合基体中, 利用相分离的方法构造孔洞结构。Long^[55]将表面附着有 TiO_2 颗粒的中空玻璃微珠分散进硅丙乳液中, 制备出了辐射制冷涂料。



注: (a) 颗粒嵌入结构示意图; (b) 颗粒嵌入与多层复合结构示意图; (c) 孔洞与多层复合结构示意图; (d) 孔洞与颗粒嵌入复合结构示意图。

Note: (a) Schematic of the particle-embedded structure; (b) Schematic of the particle-embedded and multilayer composite structure; (c) Schematic of the porous and multilayer composite structure; (d) Schematic of the porous and particle-embedded composite structure.

图 4 复合结构示意图

Fig.4 Composite structure schematic diagram

3 研究现状及展望

相较于孔洞结构和复合结构, 多层结构和颗粒嵌入结构因其制备工艺成熟, 生产成本低廉, 更适用于大面积施工的粮仓外表面。

多层结构通常是将聚合物与金属反射层复合而成, 这种结构以卷材或者金属板材的形式应用于粮仓, 其中金属板材是将聚合物通过覆膜工艺与金属板材复合在一起, 直接作为粮仓外表面材料^[56], 多用于房式仓^[57]。卷材是将聚合物和金属薄层复合在一起, 可直接贴合于仓体表面, 适用于房式仓和浅圆仓。

颗粒嵌入结构是将聚合物基体、无机功能填料以及其他助剂混合后制备成涂料, 可用于房式

仓和浅圆仓^[58]。在使用过程中, 由于聚合物基体的特性, 主要适用于混凝土基材, 如需应用于金属基材, 需先涂覆一层底漆来增强涂料和基材之间的结合力。

在辐射制冷领域的研究处于快速发展阶段, 应用在粮食储存工作中, 还需在以下方面进行提高:

(1) 耐候性: 当辐射制冷材料应用于粮仓外表面时, 其耐候性是影响其使用的重要因素, 而聚合物基复合材料的老化问题严重影响了其使用寿命。

(2) 生产成本: 聚合物基体采用的是 PVDF、PDMS、PTFE 等价格高昂的聚合物, 还需进一步探究可替代的基体以及高效率的制造技术来降低

生产成本。

(3) 多功能化应用: 辐射制冷材料不仅应具备优良的制冷性能, 还应具备其他功能性, 如防水、防火、自清洁等, 以适应实际需求。

4 总结

基于粮食储藏领域低温储粮的应用需求, 低能耗且环保的辐射制冷材料逐渐受到关注。本文对制冷材料进行了归类总结, 主要包括多层结构材料、孔洞结构材料和颗粒嵌入结构材料, 这些材料通过不同的结构设计实现对太阳光的反射和热量的辐射降温。其中, 多层结构和颗粒嵌入结构因制备过程简单、生产成本低, 被广泛应用于粮仓外表面。为了在粮仓建筑上广泛应用这种材料, 未来需要开发成本更低、工艺更简单且具备良好耐候性和其他功能性的材料, 以实现稳定高效的低温储粮效果。

参考文献:

- [1] 尹博, 甄行, 周振环, 等. 粮食储存安全要素分析及储粮技术发展现状[J]. 粮食加工, 2024, 49(1): 96-101.
YIN B, ZHEN X, ZHOU Z H, et al. Analysis of grain storage safety factors and the current status of grain storage technology development[J]. Grain Processing, 2024, 49(1): 96-101.
- [2] BERGMAN T L. Active daytime radiative cooling using spectrally selective surfaces for air conditioning and refrigeration systems[J]. Solar Energy, 2018, 174: 16-23.
- [3] SHI N N, TSAI C C, CAMINO F, et al. Keeping cool: Enhanced optical reflection and radiative heat dissipation in Saharan silver ants[J]. Science, 2015, 349(6245): 298-301.
- [4] OREL B, GUNDE M K, KRAINER A. Radiative cooling efficiency of white pigmented paints[J]. Solar Energy, 1993, 50(6): 477-482.
- [5] WU W, LIN S, WEI M, et al. Flexible passive radiative cooling inspired by Saharan silver ants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 210: 110512.
- [6] RAMAN A P, ANOMA M A, ZHU L X, et al. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. Nature, 2014, 515: 540-544.
- [7] 郭晨玥, 潘浩丹, 徐琪皓, 等. 天空辐射制冷技术发展现状与展望[J]. 制冷学报, 2022, 43(3): 1-14.
GUO C Y, PAN H D, XU Q H, et al. Current status and prospects of sky radiation cooling technology[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(3): 1-14.
- [8] YU X, CHEN C. A simulation study for comparing the cooling performance of different daytime radiative cooling materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 209: 110459.
- [9] YU X, CHAN J, CHEN C. Review of radiative cooling materials: Performance evaluation and design approaches[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106259.
- [10] KOU J, JURADO Z, CHEN Z, et al. Daytime radiative cooling using near-black infrared emitters[J]. Acs Photonics, 2017, 4(3): 626-630.
- [11] LIU Y, SON S, CHAE D, et al. Acrylic membrane doped with Al_2O_3 nanoparticle resonators for zero-energy consuming radiative cooling[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 213: 110561.
- [12] LIM H, CHAE D, SON S, et al. CaCO_3 micro particle-based radiative cooling device without metal reflector for entire day[J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 103990.
- [13] FELICELLI A, WANG J, FENG D, et al. Efficient radiative cooling of low-cost BaSO_4 paint-paper dual-layer thin films[J]. Nanophotonics, 2024 13: 639-648.
- [14] PENG F, REN K, ZHENG G, et al. Continuous sandwiched film containing oriented ZnO@HDPE microfiber for passive radiative cooling[J]. Advanced Functional Materials, 2024: 2400221.
- [15] ZHAO Y C, ZHOU Y M. Preparation and cooling performance analysis of double-layer radiative cooling hybrid coatings with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ micron particles[J]. Chinese Physics B, 2023, 32(11): 114401.
- [16] BRADY JR R F, WAKE L V. Principles and formulations for organic coatings with tailored infrared properties[J]. Progress in Organic Coatings, 1992, 20: 1-25.
- [17] 片思杰, 夏林骁, 田哲源, 等. 辐射制冷技术的物理基础与研究进展[J]. 量子电子学报, 2023, 40(1): 1-21.
PIAN S J, XIA L X, TIAN Z Y, et al. Physical basis and research progress of radiative cooling technology[J]. Journal of Quantum Electronics, 2023, 40(1): 1-21.
- [18] MEI X, WANG T, CHEN M, et al. A self-adaptive film for passive radiative cooling and solar heating regulation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(20): 11092-11100.
- [19] ZHANG D M, WANG H D, HUANG M C, et al. Fabrication of radiative cooling film with superhydrophobic self-cleaning property[J]. Surface Innovations, 2022, 11(5): 285-296.
- [20] ZHANG Y, WANG T, MEI X, et al. Ordered porous polymer films for highly efficient passive daytime radiative cooling[J]. ACS Photonics, 2023, 10(9): 3124-3132.
- [21] ZHANG J, YANG X, XU R, et al. An environmentally friendly porous PDMS film via a template method based for passive daytime radiative cooling[J]. Materials Letters, 2024, 357: 135686.
- [22] ZHANG K, SHANG S, ZHENG Y, et al. Biobased multifunctional poly (lactic acid) nanofiber membranes for efficient personal thermal management[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024.
- [23] XIA T, WANG H. High reflective polyethylene glycol terephthalate package layer for passive daytime radiative cooling in photovoltaic cells[J]. Solar Energy, 2022, 237: 313-319.
- [24] YANG P, CHEN C, ZHANG Z M. A dual-layer structure with record-high solar reflectance for daytime radiative cooling[J]. Solar Energy, 2018, 169: 316-324.
- [25] XU F, WANG F, OU J. Superhydrophobic polytetrafluoroethylene/polyvinylidene fluoride coating for passive daytime radiative refrigeration[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 676: 132121.
- [26] MENG S, LONG L, WU Z, et al. Scalable dual-layer film with broadband infrared emission for sub-ambient daytime radiative cooling[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 208: 110393.
- [27] AILI A, WEI Z Y, CHEN Y Z, et al. Selection of polymers with

- functional groups for daytime radiative cooling[J]. *Materials Today Physics*, 2019, 10: 100127.
- [28] 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.
- [29] LIU J, TANG H, JIANG C, et al. Micro - nano porous structure for efficient daytime radiative sky cooling[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(44): 2206962.
- [30] 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.
- [31] 王富强, 张鑫平, 汤智清, 等. 仿生型辐射制冷膜的可见-近红外双波段光谱辐射特性调控[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(4): 151-157.
- WANG F Q, ZHANG X P, TANG Z Q, et al. Visible-near-infrared dual-band spectral radiation characteristics control of bionic radiative cooling films[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2023, 47(4): 151-157.
- [32] 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.
- [33] JARAMILLO-FERNANDEZ J, YANG H, SCHERTEL L, et al. Highly-scattering cellulose-based films for radiative cooling[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(8): 2104758.
- [34] LIU X, ZHANG M, HOU Y, et al. Hierarchically superhydrophobic stereo-complex poly (lactic acid) aerogel for daytime radiative cooling[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46): 2207414.
- [35] TAO Y, MAO Z, YANG Z, et al. Preparation and characterization of polymer matrix passive cooling materials with thermal insulation and solar reflection properties based on porous structure[J]. *Energy and Buildings*, 2020, 225: 110361.
- [36] CUI C, LU J, ZHANG S, et al. Hierarchical-porous coating coupled with textile for passive daytime radiative cooling and self-cleaning[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022(247): 111954.
- [37] TORGERSON E, HELLHAKE J. Polymer solar filter for enabling direct daytime radiative cooling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 206: 110319.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] WENG Y, ZHANG W, JIANG Y, et al. Effective daytime radiative cooling via a template method based PDMS sponge emitter with synergistic thermo-optical activity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111205.
- [41] ZHOU L, RADA J, ZHANG H, et al. Sustainable and inexpensive polydimethylsiloxanesponges for daytime radiative cooling[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(23): 2102502.
- [42] ZHOU L, ZHAO J, HUANG H, et al. Flexible polymer photonic films with embedded microvoids for high-performance passive daytime radiative cooling[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(11): 3301-3307.
- [43] NIE X, YOO Y, HEWAKURUPPU H, et al. Cool white polymer coatings based on glass bubbles for buildings[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 6661.
- [44] LI D, LIU X, LI W, et al. Scalable and hierarchically designed polymer film as a selective thermal emitter for high-performance all-day radiative cooling[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(2): 153-158.
- [45] KIM H, MCSHERRY S, BROWN B, et al. Selectively enhancing solar scattering for direct radiative cooling through control of polymer nanofiber morphology[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 43553-43559.
- [46] ZENG S, PIAN S, SU M, et al. Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 692-696.
- [47] LI X, PEOPLES J, HUANG Z, et al. Full daytime sub-ambient radiative cooling in commercial-like paints with high figure of merit[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(10): 118240.
- [48] LI X, PEOPLES J, YAO P, et al. Ultrawhite BaSO₄ paints and films for remarkable daytime subambient radiative cooling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18): 21733-21739.
- [49] DU T, NIU J, WANG L, et al. Daytime radiative cooling coating based on the Y₂O₃/TiO₂ microparticle-embedded PDMS polymer on energy-saving buildings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(45): 51351-51360.
- [50] XUE X, QIU M, LI Y, et al. Creating an eco - friendly building coating with smart subambient radiative cooling[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): 1906751.
- [51] LIU Y, BAI A, FANG Z, et al. A pragmatic bilayer selective emitter for efficient radiative cooling under direct sunlight[J]. *Materials*, 2019, 12(8): 1208.
- [52] ZHONG H, ZHANG P, LI Y, et al. Highly solar-reflective structures for daytime radiative cooling under high humidity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51409-51417.
- [53] SONG Y N, LEI M Q, HAN D L, et al. Multifunctional membrane for thermal management applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 19301-19311.
- [54] 张帅, 荆为龙, 朱海涛. PMMA 基复合薄膜的日间辐射制冷特性研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(3): 94-99.
- ZHANG S, JING W L, ZHU H T. Study on daytime radiative cooling properties of PMMA-based composite films[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(3): 94-99.
- [55] LONG J, JIANG C, ZHU J, et al. Controlled TiO₂ coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties[J]. *Particuology*, 2020, 49: 33-39.
- [56] 陈华, 鄢全科, 刘鹏, 等. 辐射制冷金属屋面系统施工技术研究[J]. *建筑结构*, 2021, 51(23): 38-41+27.
- CHEN H, YAN Q K, LIU P, et al. Research on construction technology of radiative cooling metal roof system[J]. *Building Structure*, 2021, 51(23): 38-41+27.
- [57] 曾凌沛, 付鹏程, 刘胜强, 等. 辐射制冷膜对房式仓隔热效果研究[J]. *粮食与油脂*, 2024, 37(4): 44-48.
- ZENG L P, FU P C, LIU S Q, et al. Study on the thermal insulation effect of radiative cooling membranes on warehouse-like rooms[J]. *Cereal & Oils Processing*, 2024, 37(4): 44-48.
- [58] 高彬彬, 沈波, 季雪根, 等. 辐射制冷技术浅圆仓控温试验研究[J]. *粮食储藏*, 2021, 50(1): 19-23.
- GAO B B, SHEN B, JI X G, et al. Experimental study on temperature control of shallow cylindrical silos with radiative cooling technology[J]. *Grain Storage*, 2021, 50(1): 19-23. 完
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。