

Al₂O₃ 掺杂无色聚酰亚胺/Ag 柔性薄膜的辐射致冷性能

梁冬冬¹, 任 杰³, 刘 欢¹, 杨映新¹, Atsha Ambar³, 孙 莹³, 王 聪^{1,2,3}

(1. 北京航空航天大学能源与动力工程学院, 北京 100191; 2. 北京航空航天大学集成电路科学与工程学院, 北京 100191;
3. 北京航空航天大学物理学院, 北京 100191)

摘 要: 辐射致冷柔性薄膜作为冷却电子器件的候选材料受到广泛关注。然而材料和制备工艺的限制, 很难同时具备优异的辐射致冷性能和热稳定性。通过溶胶凝胶法制备了 Al₂O₃ 掺杂无色聚酰亚胺(CPI)薄膜, 不仅利用 Al₂O₃ 声子-增强共振增强了红外辐射, 而且超细 Al₂O₃ 纳米粒子与分子链的相互作用提高了热稳定性。结果表明: Al₂O₃ 掺杂 CPI/Ag 复合膜随着 Al₂O₃ 含量增加, 中红外发射率逐渐增加而太阳光谱反射率逐渐减小, 其中 5% (质量分数) Al₂O₃ 掺杂 CPI/Ag 复合膜具有高的太阳光谱(0.4~2.5 μm)反射率(91.12%)和中红外(5~20 μm)发射率(92.15%)。在阳光直射下, 其最大冷却温度比环境温度低 7.7 °C, 可降低铝制器件表面温度最大 11.1 °C。此外, 该复合膜表现出优异的热稳定性(玻璃化转化温度约为 328 °C 和热分解温度约为 554 °C)。该研究结果为电子器件和航天器附件的高效辐射致冷提供了有效的策略。

关键词: 柔性薄膜; 辐射致冷; 热稳定性; 电子器件

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2175-12

网络出版时间: 2024-06-25



目前, 由高集成度、微型化和高功率密度引起的高热流密度, 严重影响了电子器件性能和使用寿命^[1]。著名的“10 °C 法则”指出, 电子器件的可靠性与温度紧密相关, 当温度超过 80 °C 时, 温度每升高 10 °C, 可靠性就会降低 50%^[2]。因此及时排出电子器件的废热, 实现高效的器件制冷是极其重要的。传热方式包括热传导、热对流和热辐射, 其中热对流和热传导是现在常用的传热方式, 如传统的风冷、液冷等, 而热辐射作为一种被动的制冷方式, 同样具有重要的应用价值, 且越来越受到重视。除此之外, 器件的制冷/致冷方式还包括磁制冷(磁热效应)、相变制冷(相变储热)以及热电制冷(Peltier 效应)等。随着科学技术的进步, 特别是受尺寸和形变限制的柔性电子器件, 许多传统的制冷技术不再适用, 探索新型的制冷技术成为了亟待开展的工作。新型柔性辐射致冷薄膜因采用零功耗的被动辐射致冷方式, 通过热辐射将热量排放到外太空, 无其它能量消耗, 有望促进国家的双碳事业的发展^[3]。同时柔性辐射致冷薄膜由于具有可扩展性、易制造、耐候性和电

绝缘性可适用于户外^[4-5], 在被动式建筑节能^[6-7]、光伏板冷却^[8-9]、智能服饰^[10]、电力发电^[11-12]、淡水收集^[13-14]、航空航天等领域均具有潜在的应用价值。因此, 柔性辐射致冷薄膜成为极具吸引力的新型制冷材料, 受到科研工作者的广泛关注。

柔性辐射致冷薄膜的工作原理是利用薄膜表面的红外辐射特性, 不借助任何介质或者能源, 通过红外辐射自然散热。根据应用场景的不同, 调控薄膜的太阳光谱反射率和中红外发射率, 辐射致冷薄膜可分为: 太阳光谱高反射/全红外波段高发射薄膜, 太阳光谱高反射/红外波段选择性高发射薄膜以及仅红外波段选择性高发射薄膜等。前 2 种膜应用在有太阳的室外环境, 可以有效地降低对太阳辐射热量吸收, 同时利用中红外波段高发射辐射热量。其中太阳光谱高反射/红外波段选择性高发射薄膜主要是调控薄膜表面的辐射特性, 实现在大气窗口(8~13 μm)的高发射, 其他波段低发射, 由于地球大气中的各种粒子在大气窗口波段对红外辐射没有吸收和反射, 电磁波可以将热量传输到外太空, 同时

收稿日期: 2023-10-18。 修订日期: 2023-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52272264, 51972013)。

第一作者: 梁冬冬(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王 聪(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-18. Revised date: 2023-12-11.

First author: LIANG Dongdong (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: ddliangbuaa@163.com

Correspondent author: WANG Cong (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: congwang@buaa.edu.cn

其他波段低发射可有效避免周围高温物体的热辐射,从而可以实现目标温度低于环境温度,多用于被动式建筑节能、智能服饰等。太阳光谱高反射/全红外波段高发射薄膜可以用作航天器外层的热控薄膜,可以有效地阻挡外太空的高强度太阳辐照,同时将航天器的废热通过热辐射方式传输到外太空,保证航天器的正常运行温度。而对于室内电子设备和航天器内部设备由于不用考虑太阳辐照,仅考虑红外波段的选择性高发射,主要依据 Wien 位移定律: $\lambda_m \cdot T = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K}$,不同温度黑体的辐射曲线在不同波长处达到峰值,且波长与温度成反比^[15]。因此不同温度的电子器件具有不同的辐射峰,且最大辐射能量位于峰值处,当柔性辐射致冷薄膜的最大辐射峰值与电子器件的辐射峰值相匹配时,快速的热辐射可使电子器件保持在特定的工作温度范围内。

近年来,具有高的太阳光谱反射率和红外发射率的柔性辐射致冷薄膜因可实现日间辐射致冷,其应用范围广而深受青睐。如纳米多孔薄膜^[16]、纳米纤维薄膜^[17–18]、有机–无机复合膜^[19]和纳米多孔凝胶^[20–21]等。Zhai 等^[22]将谐振极性介质微球随机嵌入聚甲基戊烯(TPX)薄膜并在背面涂上银层,其在大气窗口发射率大于 93%,正午太阳直射下冷却功率达到 93 W/m²。Zeng 等^[23]设计了一种由氧化钛–聚乳酸纤维与聚四氟乙烯(PTFE)复合薄膜,其太阳光谱反射率为 92.4%,大气窗口发射率为 94.5%,被复合薄膜覆盖的人体温度相比商用棉织物覆盖的人体温度降低了 4.8 °C。Wang 等^[24–25]制备了一种具有微孔阵列和随机纳米孔的多层结构聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜,其太阳光谱反射率为 95%,大气窗口发射率为 98%,可实现夜间降温 8.2 °C 和日间降温 6.0–8.9 °C,在太阳辐照强度 900 W/m²时,平均冷却功率为 85 W/m²。Huang 等^[26]制备了具有微孔与纳米孔的聚偏二氟乙烯–六氟丙烯[P(VDF–HFP)]纳米颗粒微组装膜,其太阳光谱反射率为 94%,大气窗口发射率为 97%,在太阳辐照强度 1 100 W/m²时,比商用白色涂料和环境温度分别低 3.3 °C 和 1.7 °C。Zhou 等^[27]设计了内置三维微孔阵列的聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜,其太阳光谱反射率为 93.4%,大气窗口发射率为 94.6%,可实现夜间降温 9.8 °C 和日间降温 5.8 °C。Li 等^[28]制备了分层的纳米纤维氧化聚乙烯(PEO)薄膜,其太阳光谱反射率为 96.3%,大气窗口发射率为 78%,可实现夜间降温 3 °C 和日间降温 5 °C。Xiang 等^[29]探究了具有三维多

孔结构和 SiO₂ 微球的醋酸纤维素薄膜,其太阳光谱反射率为 96%,大气窗口发射率为 95%,可实现夜间降温 8.6 °C 和日间降温 6.2 °C。

然而,多孔结构和大尺寸微球改性的有机薄膜具有高的太阳光谱反射率和红外发射率,但其热稳定性较差。评估有机薄膜热稳定性的物性参数有玻璃化转变温度(T_g)和热分解温度($T_{5\%}$, $T_{10\%}$)。玻璃化转变温度(T_g)是指非晶态高分子材料由玻璃态转变为高弹态所对应的温度。目前报道的柔性辐射致冷薄膜如 PTFE, T_g : ~130 °C; TPX, T_g : ~90 °C; PDMS, T_g : ~-123 °C; PMMA, T_g : ~185 °C; P(VDF–HFP), T_g : ~-40 °C; PEO, T_g : ~65 °C 等^[30–31],虽透明度高,但热稳定性差。众所周知,差的热稳定性制约了薄膜的使用寿命和应用范围。因此,开发一种新型的耐高温柔性辐射致冷薄膜是极其重要的。

在本工作中,通过溶胶凝胶法和磁控溅射法相结合制备了具有出色的辐射致冷性能和热稳定性的 Al₂O₃ 掺杂无色聚酰亚胺(CPI)/Ag 复合膜。随着 Al₂O₃ 含量增加中红外发射率逐渐增加而太阳光谱反射率逐渐减小,其中 5% (质量分数) Al₂O₃ 掺杂 CPI/Ag 复合膜具有高的太阳光谱(0.4–2.5 μm)反射率(91.12%)和中红外(5–20 μm)发射率(92.15%)。在户外太阳辐照强度为 1 000 W/m²时,覆盖该复合膜的铝制器件比周围环境温度最大降低了 7.7 °C,比纯铝制器件表面温度最大降低了 11.1 °C。该复合膜在地面净冷却功率($P_{\text{net, ground}}$)和外太空的理论净冷却功率($P_{\text{net, outer space}}$)分别约为 116.84 W/m² (300 K)和 287.03 W/m² (300 K)。更重要的是,超细 Al₂O₃ 粒子与分子链的相互作用有效提高了热稳定性,该复合膜相比纯 CPI 薄膜的 T_g 和 $T_{5\%}$ 分别增加了 22 °C 和 32 °C。该工作为实现电子器件和航天器附件的高效辐射致冷提供了有效的策略。同时相关研究表明辐射冷凝器的亲水性辐射致冷膜可以提高露水的凝结效率^[14, 32],该复合膜具有一定的亲水性,也可用于辐射冷凝器的淡水收集。

1 实验

1.1 原料

N-N-二甲基乙酰胺(DMAc)由上海麦克林生化科技有限公司提供,六氟二酐(6FDA)和 4,4-二氨基-2,2-双三氟甲基联苯(TFMB)由上海笛柏生物科技有限公司提供,Al(OH)₃ 溶胶由沃瑞达斯实验试剂耗材有限公司提供,银靶(直径约 91.44 cm,厚度 6 mm,纯度 99.5%)由中诺新材(北京)科技有限公司

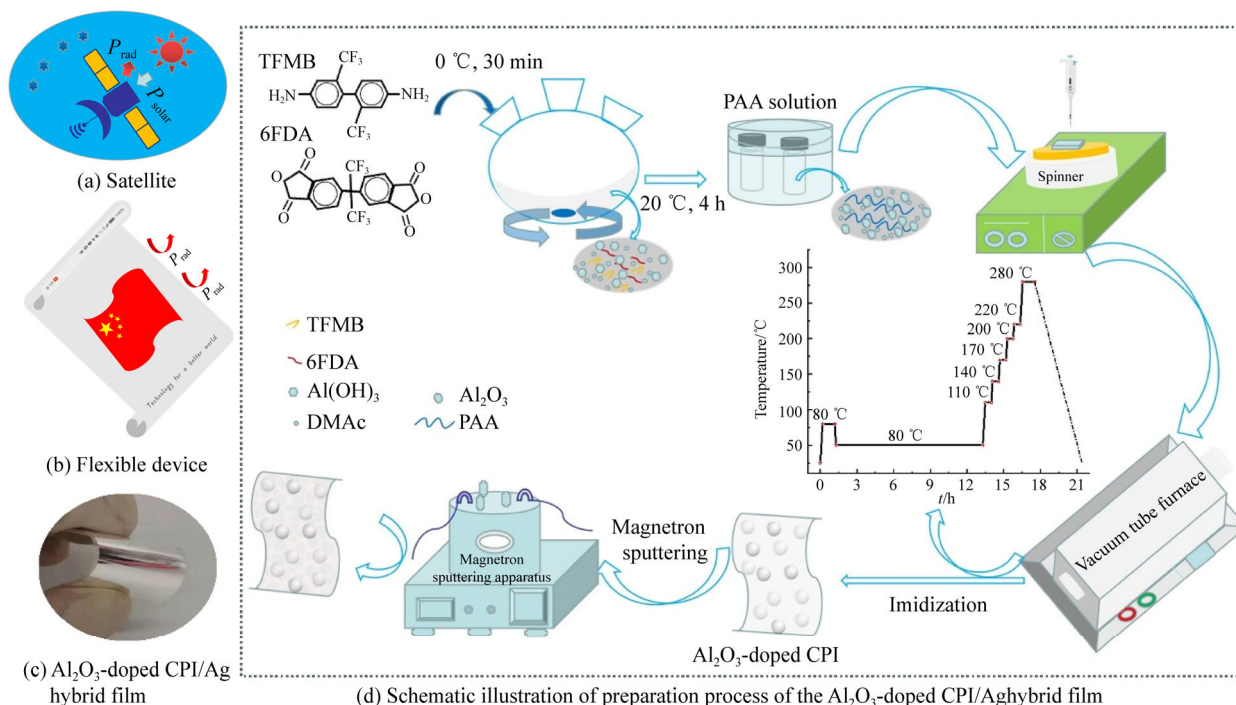
提供。

1.2 样品制备

1.2.1 Al_2O_3 掺杂 CPI 膜的制备 将 TFMB (0.365 7 g) 搅拌添加到 0 °C 的 DMAc (6 mL) 中, 然后在上述溶液中添加不同含量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶(0%、5%、10%、15%、20%, 质量分数)。准确称量 6FDA (0.503 6 g) 在 1 h 内分批依次添加到三叉烧瓶中, 持续搅拌 30 min。随后, 将混合物在室温连续搅拌 4 h, 最终得到前聚体聚酰胺酸(PAA)溶液并静置 12 h。采用旋涂法将 PAA 溶液涂覆在干燥洁净的玻璃基底上, 然后依次在真空管式炉中干燥(80 °C, 1 h; 50 °C, 12 h), 保证完全除去溶剂。然后在真空管式炉中依次梯度加热酰亚胺化, 加热步骤为: 110 °C, 30 min; 140 °C, 30 min; 170 °C, 30 min; 200 °C, 30 min; 220 °C,

30 min; 280 °C, 1 h。得到掺杂不同 Al_2O_3 含量的透明 CPI 复合薄膜(Al_2O_3 掺杂 CPI 膜), 该 Al_2O_3 掺杂 CPI 膜可被任意弯曲, 具有聚合物薄膜的柔韧性, 因此可作为柔性辐射致冷膜覆盖在非平面的器件表面(图 1a 和图 1b)。

1.2.2 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的制备 依次用无水乙醇和去离子水对掺杂不同含量 Al_2O_3 所得的 Al_2O_3 掺杂 CPI 柔性膜超声清洗 30 min, 吹干后再放入真空室, 抽至真空度: 6×10^{-4} Pa。采用磁控溅射技术在 Al_2O_3 掺杂 CPI 膜的背面直流溅射沉积 300 nm 厚银 (Ag) 层, 既保证复合膜在可见近红外波段高的反射率而且控制了成本。氩气速率、溅射气压和溅射靶功率分别为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ (标况)、0.5 Pa 和 100 W (图 1d)。从而得到可弯曲的柔性 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜(图 1c)。



CPI is colorless polyimide; TFMB is 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diamino biphenyl 2,2-Bis(trifluoromethyl)benzidine; 6FDA is hexafluorodianhydride; DMAc is *N,N*-dimethylacetamide; PAA is polyamide acid; P_{solar} is the solar radiation power absorbed by the composite film; P_{rad} is the thermal radiation power of the composite film.

图 1 Al_2O_3 -doped CPI/Ag 复合膜的应用场景、照片和制备流程示意图

Fig. 1 Application scenarios, photograph and schematic illustration of preparation process of the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films

1.3 结构与性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCED 型, Bruker, 德国)分析薄膜的物相组成($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06 \text{ nm}$; 40 kV; 40 mA; 2θ : $10^\circ \sim 90^\circ$)。采用热重分析仪(X70 型, Netzsch, 德国)记录以 $10^\circ \text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温至 800 °C 在氩气气氛保护下变温的质量变化。薄膜横截面形貌采用高分辨扫描电子显

微镜(SEM, JSM7500 型, JEOL, 日本)表征。采用差示扫描量热仪(DSC 220C 型, Seiko Instruments, 日本)测量在氮气保护气氛下的玻璃化转变温度。采用 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700 型, Thermo Fisher Scientific, 美国)测定薄膜的组成。采用带积分球的紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda950 型, Perkin-Elmer, 美国)和 Fourier 变换

红外光谱仪(Nicolet 6700 型, Thermo Fisher Scientific, 美国)测量紫外–可见–近红外波段的反射率和中红外发射率。采用视频光学接触角系统(SDC-200S 型, 四川润博科技)测定接触角(CA)。采用自制测温系统测试薄膜辐射致冷性能。太阳反射率(R)和红外发射率(ε)是辐射热交换中的 2 个重要参数, 其中红外发射率(ε)由反射率(R)和透射率(τ)计算得出:

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda) - \tau(\lambda)] E_{\lambda,b}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda,b}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

其中: λ_1 和 λ_2 为相应计算波长范围的上下限; $E_{\lambda,b}(\lambda)$ 为黑体在波长为 λ 时的辐射强度, 单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合膜理论设计分析

选用 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜, 首先因为聚酰亚胺是综合性能最佳的有机高分子材料之一, 具有高的阻燃性, 良好的电气绝缘性、机械性能、化学稳定性、耐老化性和耐辐照性等特点。日间辐射致冷薄膜要求高的太阳光谱反射率和大气窗口的高发射率。Ag 层具有很高的太阳光谱反射率, 聚酰亚胺含有的本征官能团可以保证在大气窗口有效地辐射热量。其次, 相关研究均证实了填充纳米粒子可有效提高日间辐射致冷薄膜的冷却性能^[33–34]。然而纳米粒子的折射率 n 和消光系数 k 会影响日间辐射致冷薄膜的太阳光谱反射率^[35]。若纳米粒子与基体材料的折射率 n 差值越大, 后向散射会越强, 会与基体材料背面 Ag 层的反射干涉相消, 从而降低 Ag 层的太阳光谱反射率, 这种情况要尽量避免。消光系

数 k 是表征材料吸收光能力的物理量, 纳米粒子应在可见–近红外波段具有更低的 k 值以最大限度地减少太阳光的吸收^[36]。此外, 纳米粒子的带隙宽度需大于太阳光子的能量, 以避免吸收太阳辐射^[37]。

目前可应用于日间辐射致冷薄膜的纳米粒子有 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 。 TiO_2 的折射率($n > 2.5$)与聚酰亚胺基体(n 约为 1.7)的折射率相差较大, 导致后向散射增强, 使基体背面 Ag 层太阳光谱反射率降低。同时, TiO_2 纳米粒子的带隙宽度为 3.0 eV, 会吸收紫外波段的能量^[38]。相比 SiO_2 纳米粒子的折射率(n 约为 1.5), Al_2O_3 纳米粒子的折射率(n 约为 1.76)与聚酰亚胺基体的折射率(n 约为 1.7)更匹配, 从而降低散射强度^[39]。另一方面, Al_2O_3 纳米粒子具有宽带隙(8.8 eV)且在可见光–近红外波段内具有低的 k 值, 从而降低了对太阳光的吸收。因此, 设计制备了 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜, 该复合膜可被应用在太空航天器如卫星等, 也可被用于地面柔性电子设备如柔性显示器件等。对于卫星上的发热器件, 复合膜可以同时阻挡太阳辐射并向外太空辐射大量的热, 以维持器件特定的工作温度(图 1a)。对于柔性显示器件, 复合膜可以将电能产生的热量有效地辐射到周围环境中(图 1b)。

2.2 组分与物相分析

图 2 为掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 CPI 薄膜的组分分析与物相分析。图 2a 的 FTIR 谱表明在 1 250 出现了 C—O 伸缩振动吸收峰^[40–41]。1 370 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 处的吸收峰为亚胺基团的 C—N 不对称伸缩振动和 C=O 弯曲振动, 表明形成了聚酰亚胺^[42–43]。1 050~1 150 cm^{-1} 处吸收峰是 C—F 键的特征峰^[44–45]。

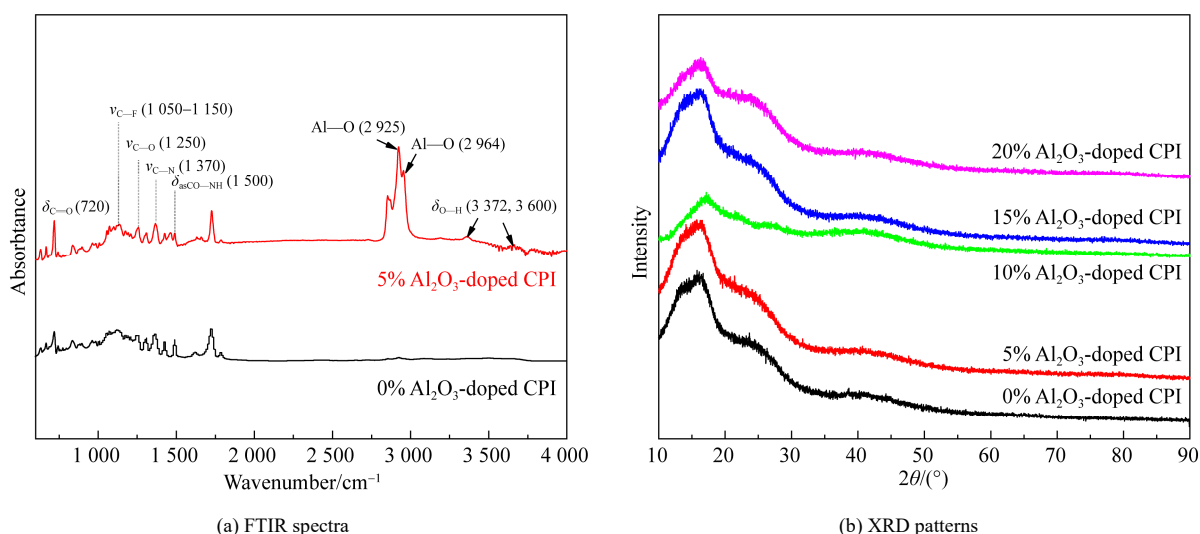


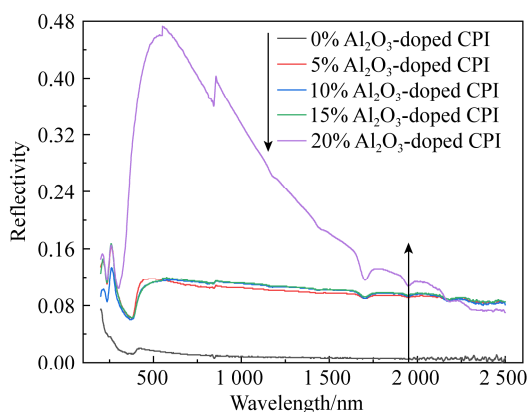
图 2 掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 CPI 薄膜的 FTIR 谱和 XRD 谱
Fig. 2 FTIR spectra and XRD patterns of Al_2O_3 -doped CPI films with different Al_2O_3 contents

$2\,925\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,964\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 Al—O 键的特征峰。同时在 $3\,526\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 未出现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的特征峰,表明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全转化为 Al_2O_3 。 $3\,372\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为分子间氢键 O—H 伸缩振动和游离 O—H 伸缩振动。X 射线衍射谱(XRD)表明掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 CPI 薄膜均为非晶相(图 2b)。

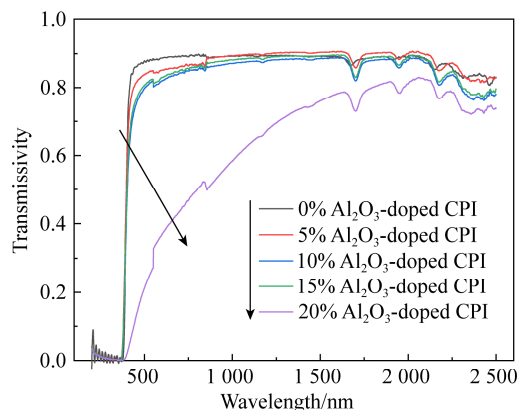
2.3 光谱性能分析

图 3 为掺杂不同含量 Al_2O_3 所得的 Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜和 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的光谱性能。测试结果表明:所得 Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜均具有很高的透射率,但随着 Al_2O_3 含量的增加,薄膜的散射作用增强,透射率逐渐降低(图 3b)。与 Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜相比, Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的太阳光谱(0.4~2.5 μm)反射率均明显提高(图 3a 和图 3c),同时,由于 Al_2O_3 声子 Fröhlich 增强共振作用,复合膜的中红外(5~20 μm)发射率随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐增加,如表 1 所示,掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的中红外发射率分别为

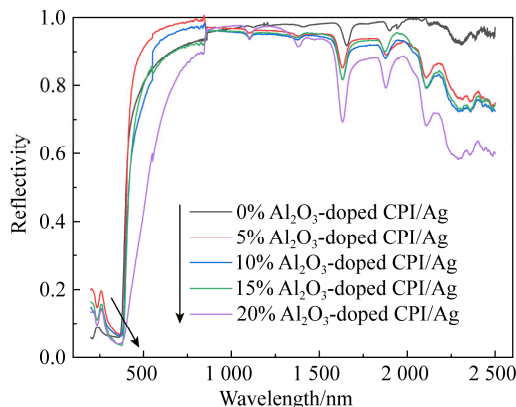
$\varepsilon(0\%)=87.54\%$, $\varepsilon(5\%)=92.15\%$, $\varepsilon(10\%)=92.23\%$, $\varepsilon(15\%)=93.25\%$, $\varepsilon(20\%)=94.51\%$ 。然而,复合膜的太阳光谱(0.4~2.5 μm)反射率随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐减小,如表 1 所示,掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的太阳光谱反射率分别为 $R(0\%)=94.81\%$, $R(5\%)=91.12\%$, $R(10\%)=89.31\%$, $R(15\%)=88.36\%$, $R(20\%)=83.87\%$,这是由于随着 Al_2O_3 含量的增加,复合膜的散射作用增强,导致背面 Ag 层的太阳光谱反射率降低。同时复合膜在波段 2.5~5.0 μm 具有较低的发射率且随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐增加(图 3d),如表 1 所示,掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜在该波段发射率分别为 $\varepsilon(0\%)=48.45\%$, $\varepsilon(5\%)=59.81\%$, $\varepsilon(10\%)=65.32\%$, $\varepsilon(15\%)=69.67\%$, $\varepsilon(20\%)=84.71\%$ 。当复合膜被应用于室外电子器件的散热时,根据“10 $^\circ\text{C}$ 法则”^[2]和 Wien 位移定律得知电子器件温度 80 $^\circ\text{C}$ 时对应辐射峰的峰值波长约为 8 μm ,复合膜在中红外(5~20 μm)辐射峰与电子器件的辐射峰恰好相匹配,



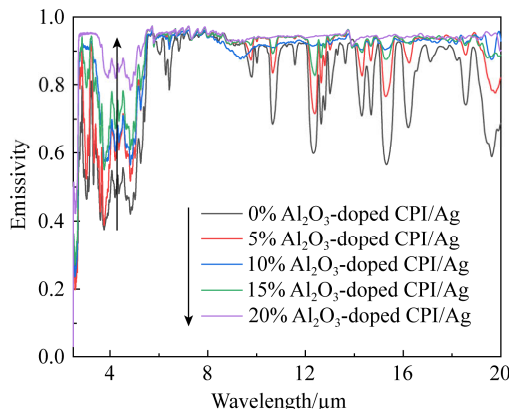
(a) Reflectivity of the Al_2O_3 -doped CPI films with different Al_2O_3 contents



(b) Transmissivity of the Al_2O_3 doped CPI films with different Al_2O_3 contents



(c) Reflectivity of the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films with different Al_2O_3 contents



(d) Emissivity of the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films with different Al_2O_3 contents

图 3 掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 -doped CPI 薄膜和 Al_2O_3 -doped CPI/Ag 复合膜的光谱性能

Fig. 3 Spectral properties of the Al_2O_3 -doped CPI films and the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films with different Al_2O_3 contents

表 1 掺杂不同 Al_2O_3 含量的复合膜在各波段紫外吸收率(α)、太阳光谱反射率(R)和红外发射率(ε)的分布Table 1 Distribution of the ultraviolet-absorptivity (α), reflectivity (R) and infrared emissivity (ε) of the hybrid films with different Al_2O_3 contents in each band

Mass fraction of Al_2O_3 /%	$\alpha(0.2\text{--}0.4\ \mu\text{m})/\%$	$R(0.4\text{--}2.5\ \mu\text{m})/\%$	$\varepsilon(2.5\text{--}5.0\ \mu\text{m})/\%$	$\varepsilon(8\text{--}13\ \mu\text{m})/\%$	$\varepsilon(5\text{--}20\ \mu\text{m})/\%$
0	91.42	94.81	48.45	88.43	87.54
5	86.43	91.12	59.81	91.94	92.15
10	88.27	89.31	65.32	91.55	92.23
15	87.39	88.36	69.67	93.05	93.25
20	84.01	83.87	84.71	93.25	94.51

可以将电子器件的废热快速辐射到周围环境,使电子器件保持在特定的工作温度范围内,因此复合膜在该中红外波段发射率越高辐射致冷效果越好。其次,太阳辐射能量若被电子器件吸收会导致器件温度上升,复合膜在太阳光谱特别是可见光波段高反射率可以有效降低对太阳辐射能量的吸收^[5]。为实现最优的辐射致冷性能,复合膜应同时满足中红外高发射率和太阳光谱特别是可见光波段高反射率。结果表明:复合膜的中红外(5~20 μm)发射率随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐增加,而太阳光谱(0.4~2.5 μm)反射率随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐减小,可见光波段(0.40~0.75 μm)反射率随着 Al_2O_3 含量的增加先增加再减小,其中 5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜在可见光波段具有最高的反射率,可有效提高复合膜的净冷却功率(图 4a 和图 4b)。经综合考虑,选用 5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜。

2.4 冷却功率计算分析与户外辐射致冷性能分析

对于太空中卫星上的发热器件,应用此类复合膜可以同时阻挡太阳辐射并向外太空辐射大量的热,而无需考虑热传导与热对流,如图 1a 所示。在外太空复合膜的净冷却功率 P_{net} 可表示为^[46]:

$$P_{\text{net}}(T_f) = P_{\text{rad}}(T_f) - P_{\text{sun}} \quad (2)$$

其中: T_f 为复合膜表面的温度; P_{sun} 为复合膜吸收的太阳辐射; 复合膜的热辐射功率 P_{rad} 可表示为:

$$P_{\text{rad}}(T_f) = \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty I_{\text{bb}}(T_f, \lambda) \varepsilon_f(\lambda, \theta) 2\pi \sin \theta \cos \theta d\lambda d\theta \quad (3)$$

$$I_{\text{bb}}(T, \lambda) = \frac{2\pi h c_0^2}{\lambda^5 (\exp(hc_0 / \lambda kT) - 1)} \quad (4)$$

其中: $\varepsilon_f(\lambda, \theta)$ 为复合膜的法向发射率; θ 为天顶角; $I_{\text{bb}}(T, \lambda)$ 为黑体辐射强度; h 为 Planck 常数; c_0 为真空中光速; k 为 Boltzmann 常数; λ 为波长。假定复合膜正对太阳,因此不用考虑太阳照射角度的积分,用天顶角的发射率 $\varepsilon_f(\lambda, 0)$ 计算复合膜的热辐射功率 P_{rad} 。

在外太空采用太阳光谱 AM0 计算复合膜的太

阳吸收功率:

$$P_{\text{solar}} = \int_0^\infty I_{\text{AM0}}(\lambda) \varepsilon_f(\lambda, 0) d\lambda \quad (5)$$

对于地面的柔性显示器件,复合膜将电能产生的热有效地辐射到周围环境中,不仅要考虑周围环境的热辐射,同时要考虑热对流和热传导。因此,在地面上复合膜的净冷却功率 P_{net} 可表示为:

$$P_{\text{net}}(T_f) = P_{\text{rad}}(T_f) - P_{\text{atm}}(T_a) - P_c - P_{\text{solar}} \quad (6)$$

根据 Kirchhoff 定律,从周围环境中吸收的热量可表示为:

$$P_{\text{atm}}(T_a) = \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty I_{\text{bb}}(T_a, \lambda) \varepsilon_f(\lambda, \theta) \varepsilon_a(\lambda, \theta) 2\pi \sin \theta \cos \theta d\lambda d\theta \quad (7)$$

其中: T_a 为周围环境的温度; $\varepsilon_a(\lambda, \theta)$ 为周围环境的发射率。

由热对流和热传导引起的非辐射换热可表示为:

$$P_c = h_c(T_f - T_a) \quad (8)$$

其中: h_c 为传热系数, $h_c = 6.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ 。

在地面上采用太阳光谱 AM1.5 计算复合膜的太阳吸收功率:

$$P_{\text{solar}} = \int_0^\infty I_{\text{AM1.5}}(\lambda) \varepsilon_f(\lambda, 0) d\lambda \quad (9)$$

根据上述能量平衡方程,复合膜的净冷却功率 P_{net} 随温度升高而均增加,5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜相比其他复合膜,在同温度下均具有最高的理论净冷却功率,其中 300 K 时在地面和外太空的理论净冷却功率分别为 $P_{\text{net, ground}}$ 约为 $116.84 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $P_{\text{net, outer space}}$ 约为 $287.03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 4a 和图 4b)。为更好地理解净冷却功率随温度变化的原因,图 4c~图 4h 分别列出了复合膜被应用在地面或太空中时,对应不同温度(300, 350, 400 K)下的净冷却功率 P_{net} 、热辐射功率 P_{rad} 、对太阳辐射的吸收功率 P_{sun} 、非辐射换热功率 P_{con} 和对周围环境辐射的吸收功率 P_{atm} 。

为了更直观地展示复合膜的辐射致冷性能,采用自制的户外测试系统(图 5a,其中图 5c 为户外测试系统的示意图)对比了覆盖 5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复

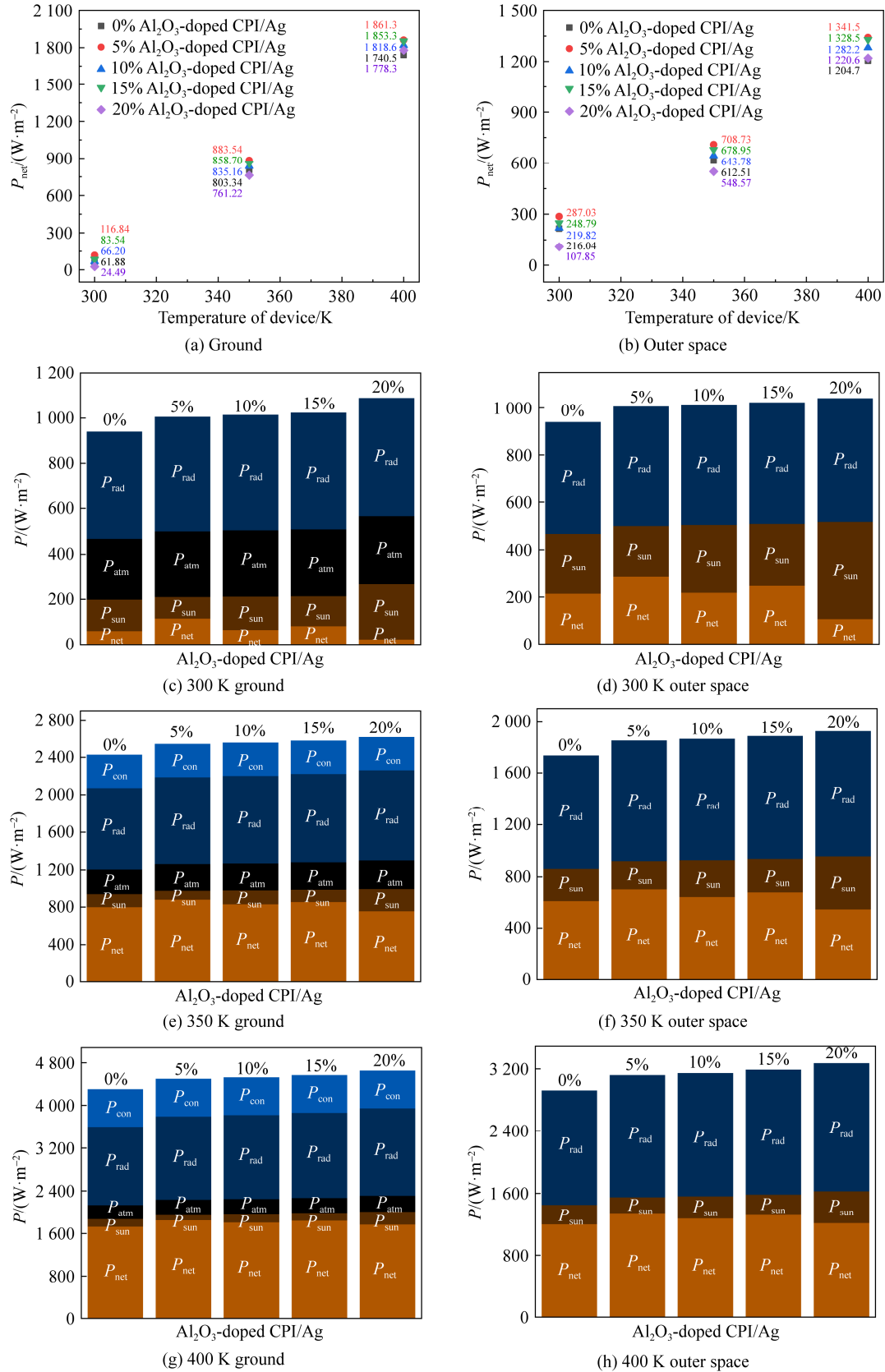


图 4 不同 Al_2O_3 含量的 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜在不同温度下的 P_{net} 、 P_{atm} 、 P_{sun} 、 P_{con} 和 P_{rad} 的分布 [$h_c=6.9 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$]
 Fig.4 Net cooling power (P_{net}), the absorbed heat flux from the atmospheric irradiation (P_{atm}), the absorbed solar irradiation (P_{sun}), the heat conduction and heat convection power (P_{con}) and the radiative heat power (P_{rad}) of the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films with different Al_2O_3 contents at different temperatures, the results are presented for $h_c=6.9 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$

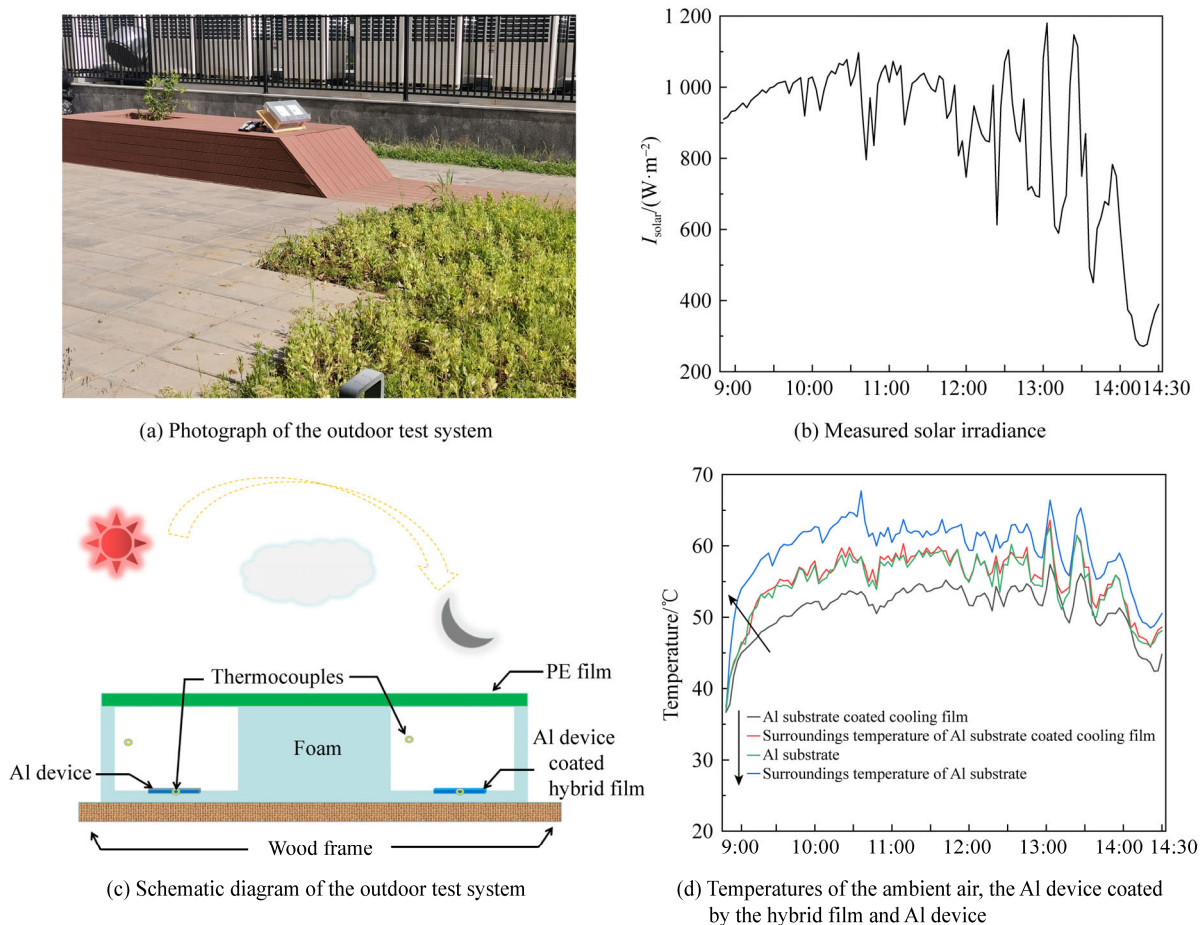


图 5 5% Al_2O_3 -doped CPI/Ag 复合膜的室外辐射冷却性能测试
Fig. 5 Outdoor radiative cooling performance test of the 5% Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid film

合膜的铝制器件与其周围环境和纯铝制器件的温差。图 5b 和图 5d 分别展示了在某天 8:45 到 14:30 时间段内, 太阳辐照度及温度随时间的变化。由图 5b 和图 5d 可见, 在平均太阳辐照度为 1000 W/m^2 时, 覆盖该复合膜的铝制器件比周围环境温度最大降低了 7.7°C (平均温降为 4.0°C); 同时, 对比纯铝器件的温度, 该复合膜可降低铝制器件表面温度最大 11.1°C (平均温降为 9.9°C)。综合测试结果表明该复合膜具有优异的辐射致冷性能, 在柔性电子器件和航天器附件的散热方面具有广泛的应用潜力。

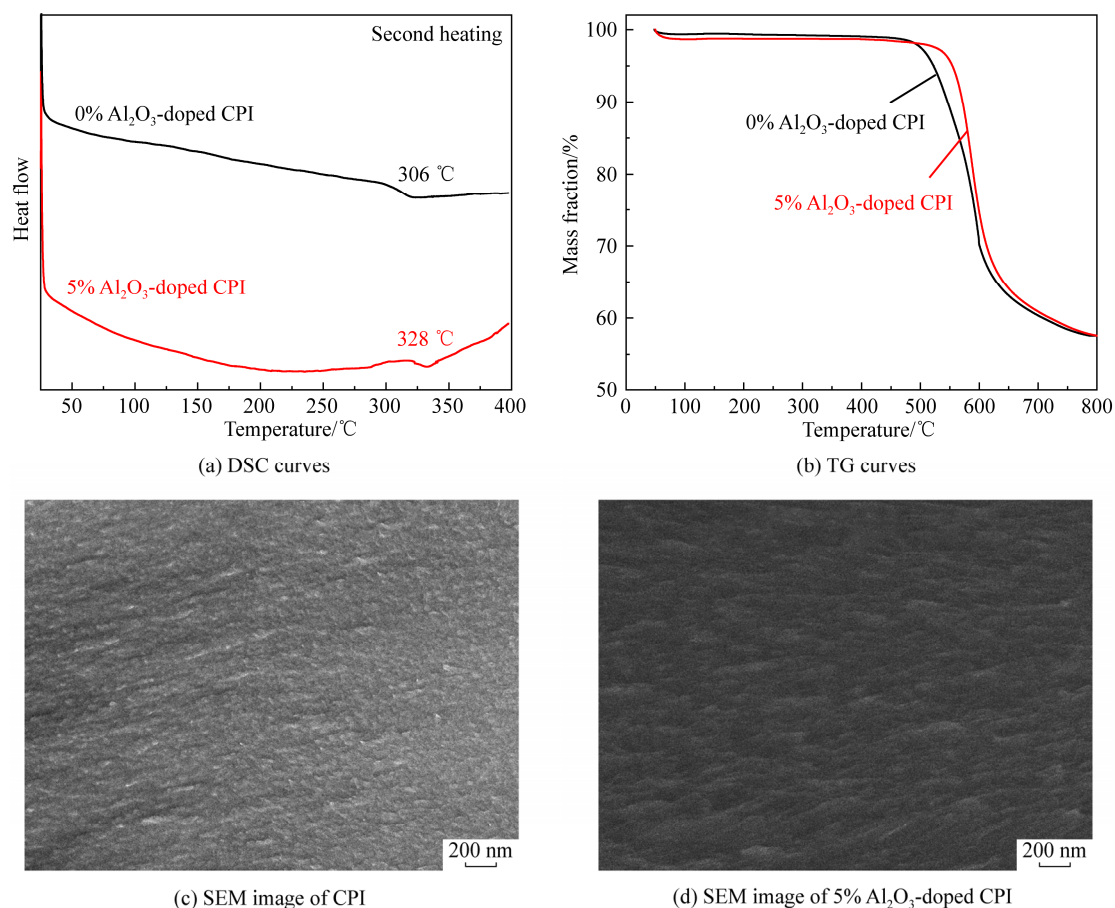
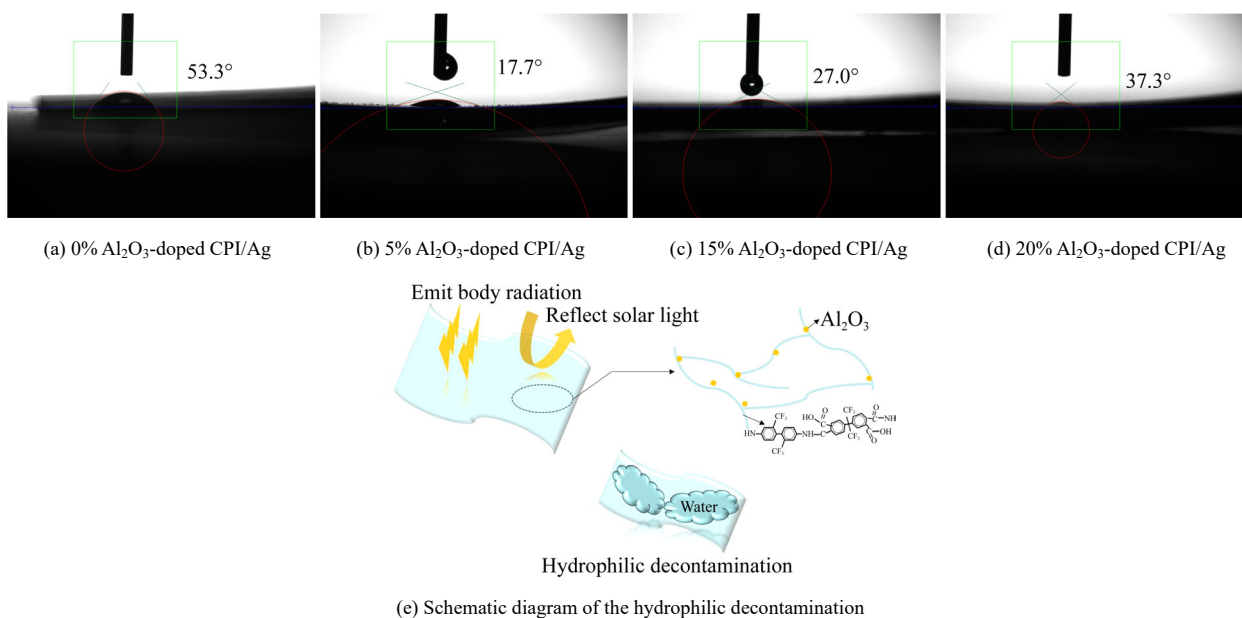
2.5 热稳定性与显微结构分析

采用差示扫描量热仪测量了掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜的玻璃化转化温度 T_g (图 6a)。与 0% Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜相比, 5% Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜的玻璃转化温度 T_g 为 328°C , 耐热温度提高了 22°C 。采用热重分析法测量了掺杂不同含量 Al_2O_3 所得 Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜的热分解温度 (图 6b)。其中质量损失 5% 和质量损失 10% 的温度分别标为

$T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 。相比 0% Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜 ($T_{5\%}$ 约为 522°C 和 $T_{10\%}$ 约为 546°C), 5% Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜表现出更高的热稳定性 ($T_{5\%}$ 约为 554°C 和 $T_{10\%}$ 约为 572°C)。从 5% Al_2O_3 掺杂 CPI 薄膜的 SEM 照片中未发现明显的 Al_2O_3 纳米粒子 (图 6c 和图 6d), 因此猜测可能是均匀分散的超细 Al_2O_3 纳米粒子与分子链之间的相互作用阻止了 CPI 分子链的移动, 有效提高 CPI 薄膜的热稳定性^[47]。

2.6 接触角分析

为更加全面了解复合膜的综合性能, 测量了复合膜的静态接触角 (图 7a~图 7d)。在室温滴加 $9 \mu\text{L}$ 纯净水在膜表面, 可知掺杂 Al_2O_3 在有效提高复合膜辐射致冷性能同时, 也减小了薄膜的接触角, 使薄膜具有一定的亲水性, 并对其机理进行了探究。可以观察到随着 Al_2O_3 含量的增加, 复合膜的接触角呈现先减小后增大的变化趋势, 其中 5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的接触角最小为 17.7° 。这是由于 Al_2O_3 纳米粒子尺寸小、比表面积大、表面富含大量

图 6 掺杂不同含量 Al_2O_3 (0%, 5%) 所得 Al_2O_3 -doped CPI 薄膜的热稳定性和微观表征Fig. 6 Thermostability and microstructure characterization of Al_2O_3 -doped CPI with different Al_2O_3 content (0%, 5%)图 7 不同 Al_2O_3 含量掺杂的 Al_2O_3 -doped CPI/Ag 复合膜的接触角Fig. 7 Contact angles of the Al_2O_3 -doped CPI/Ag hybrid films with different Al_2O_3 contents

亲水羟基(图 6d), 当水接触到膜面后就会完全润湿铺展形成薄的透明水膜层, 从而使其具有一定的亲

水性(图 7e)^[48]。当 Al_2O_3 含量超过 5%, 随着 Al_2O_3 含量增加薄膜的接触角逐渐增加, 认为由于 Al_2O_3

纳米粒子表面含有大量配位键, 随着 Al_2O_3 含量增加易发生二次团聚, 减少了表面亲水羟基的含量, 导致薄膜的接触角逐渐增加。

3 结论

通过溶胶凝胶法和磁控溅射镀膜法相结合制备了具有出色的辐射致冷性能和热稳定性的柔性 Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜。选用的 5% Al_2O_3 掺杂 CPI/Ag 复合膜的太阳光谱(0.4~2.5 μm)反射率为 91.12%, 中红外(5~20 μm)发射率为 92.15%。在户外平均太阳辐照强度为 1 000 W/m^2 时, 覆盖该复合膜的铝制器件温度比环境温度最大降低了 7.7 $^{\circ}\text{C}$ (平均温降为 4.0 $^{\circ}\text{C}$), 比纯铝制器件表面温度最大降低了 11.1 $^{\circ}\text{C}$ (平均温降为 9.9 $^{\circ}\text{C}$)。该复合膜在地面和外太空的理论净冷却功率分别为 $P_{\text{net, ground}}$ 约为 116.84 W/m^2 (300 K) 和 $P_{\text{net, outer space}}$ 约为 287.03 W/m^2 (300 K)。此外, 超细 Al_2O_3 纳米粒子与分子链的相互作用有效提高了热稳定性, 该复合膜的 T_g 和 $T_{5\%}$ 分别为 328 $^{\circ}\text{C}$ 和 554 $^{\circ}\text{C}$, 相比纯 CPI 薄膜分别增加了 22 $^{\circ}\text{C}$ 和 32 $^{\circ}\text{C}$, 研究表明该复合膜在电子器件和航天器附件的散热方面具有很大的应用潜力。同时该复合膜具有一定的亲水性, 使其在淡水收集领域也具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] HE Z Q, YAN Y F, ZHANG Z E. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by micro heat sinks: A review[J]. *Energy*, 2021, 216: 119223.
- [2] OZMAT B. Interconnect technologies and the thermal performance of MCM[J]. *IEEE Trans Compon Hybrids Manuf Technol*, 1992, 15(5): 860–869.
- [3] CHEN L, MSIGWA G, YANG M Y, et al. Strategies to achieve a carbon neutral society: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2022, 20(4): 2277–2310.
- [4] LI X, DING Z M, KONG L H, et al. Recent progress in organic-based radiative cooling materials: Fabrication methods and thermal management properties[J]. *Mater Adv*, 2023, 4(3): 804–822.
- [5] WU S L, CAO Y J, LI Y Q, et al. Recent advances in material engineering and applications for passive daytime radiative cooling[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(4): 2202163.
- [6] LU X, XU P, WANG H L, et al. Cooling potential and applications prospects of passive radiative cooling in buildings: The Current state-of-the-art[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 65: 1079–1097.
- [7] LI W X, LI Y R, SHAH K W. A materials perspective on radiative cooling structures for buildings[J]. *Sol Energy*, 2020, 207: 247–269.
- [8] ZHAO B, HU M K, AO X Z, et al. Spectrally selective approaches for passive cooling of solar cells: A review[J]. *Appl Energy*, 2020, 262: 114548.
- [9] SLAUCH I M, DECEGLIE M G, SILVERMAN T J, et al. Model for characterization and optimization of spectrally selective structures to reduce the operating temperature and improve the energy yield of photovoltaic modules[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(5): 3614–3623.
- [10] SMITH D. Smart clothes and wearable technology[J]. *AI Society*, 2007, 22(1): 1–3.
- [11] FAN L L, LI W, JIN W L, et al. Maximal nighttime electrical power generation via optimal radiative cooling[J]. *Opt Express*, 2020, 28(17): 25460–25470.
- [12] ISHII S, DAO T D, NAGAO T. Radiative cooling for continuous thermoelectric power generation in day and night[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, 117(1): 013901.
- [13] ZHOU M, SONG H M, XU X Y, et al. Vapor condensation with daytime radiative cooling[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118(14): e2019292118.
- [14] LIU C Y, FAN J J, BAO H. Hydrophilic radiative cooler for direct water condensation in humid weather[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, 216: 110700.
- [15] DAS B. Obtaining Wien's displacement law from Planck's law of radiation[J]. *Phys Teach*, 2002, 40(3): 148–149.
- [16] ZHOU K, LI W, PATEL B B, et al. Three-dimensional printable nanoporous polymer matrix composites for daytime radiative cooling[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(3): 1493–1499.
- [17] XIAO R C, HOU C Y, YANG W F, et al. Infrared-radiation-enhanced nanofiber membrane for sky radiative cooling of the human body[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(47): 44673–44681.
- [18] SONG W Z, WANG X X, QIU H J, et al. Single electrode piezoelectric nanogenerator for intelligent passive daytime radiative cooling[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105695.
- [19] SHANMUGAM S, VISWANATHAN B, VARADARAJAN T K. A novel single step chemical route for noble metal nanoparticles embedded organic-inorganic composite films[J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 95(1): 51–55.
- [20] LEROY A, BHATIA B, KELSALL C C, et al. High-performance subambient radiative cooling enabled by optically selective and thermally insulating polyethylene aerogel[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(10): eaat9480.
- [21] 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 Lett*, 2022, 22(10): 4106–4114.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] WANG T, WU Y, SHI L, et al. A structural polymer for highly efficient all-day passive radiative cooling[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 365.
- [25] BANIK U, AGRAWAL A, MEDDEB H, et al. Efficient thin polymer coating as a selective thermal emitter for passive daytime radiative cooling[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(20): 24130–24137.
- [26] HUANG W L, CHEN Y J, LUO Y, et al. Scalable aqueous processing-based passive daytime radiative cooling coatings[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(19): 2010334.
- [27] ZHOU L, ZHAO J T, HUANG H Y, et al. Flexible polymer photonic films with embedded microvoids for high-performance passive daytime radiative cooling[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(11): 3301–3307.

- [28] 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]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(2): 153–158.
- [29] XIANG B, ZHANG R, LUO Y L, 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.
- [30] TAM H T T, TOMA M, KAJIKAWA K. Investigation of polyesters as daytime radiative cooling materials[J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2022, 741(1): 17–23.
- [31] YI C H, LI W M, SHI S, et al. High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications[J]. *Sol Energy*, 2020, 195: 340–354.
- [32] CHEN G L, WANG Y M, QIU J, et al. A facile bioinspired strategy for accelerating water collection enabled by passive radiative cooling and wettability engineering[J]. *Mater Des*, 2021, 206: 109829.
- [33] 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.
- [34] DE ZOYSA M, ASANO T, MOCHIZUKI K, et al. Conversion of broadband to narrowband thermal emission through energy recycling[J]. *Nat Photon*, 2012, 6: 535–539.
- [35] ZHAO B, HU M K, AO X Z, et al. Radiative cooling: A review of fundamentals, materials, applications, and prospects[J]. *Appl Energy*, 2019, 236: 489–513.
- [36] LI P, WANG A, FAN J, et al. Thermo-optically designed scalable photonic films with high thermal conductivity for sub-ambient and above-ambient radiative cooling[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(5): 2109542.
- [37] CHAE D, LIM H, SO S, et al. Spectrally selective nanoparticle mixture coating for passive daytime radiative cooling[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21119–21126.
- [38] YU N, MANDAL J, OVERVIG A, et al. Systems and Methods for Radiative Cooling and Heating[P]. Brookhaven National Lab (BNL), Upton, NY (United States), 2019.
- [39] MANDAL J, YANG Y, YU N F, et al. Paints as a scalable and effective radiative cooling technology for buildings[J]. *Joule*, 2020, 4(7): 1350–1356.
- [40] BEI R X, QIAN C, ZHANG Y, et al. Intrinsic low dielectric constant polyimides: Relationship between molecular structure and dielectric properties[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(48): 12807–12815.
- [41] WU X M, SHU C, HE X Q, et al. Optically transparent and thermal-stable polyimide films derived from a semi-aliphatic diamine: Synthesis and properties[J]. *Macro Chem Phys*, 2020, 221(5): 1900506.
- [42] XIAO M, LI N, MA Z K, et al. The effect of doping graphene oxide on the structure and property of polyimide-based graphite fibre[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(89): 56602–56610.
- [43] CHOI I H, SOHN B, CHANG J H. Synthesis and characterization of transparent copolyimide films containing CF_3 groups: Comparison with copolyimide nanocomposites[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 48(1/2): 117–126.
- [44] SCHWERTFEGGER P, LAERDAHL J K, CHARDONNET C. Calculation of parity-violation effects for the C–F stretching mode of chiral methyl fluorides[J]. *Phys Rev A*, 2002, 65(4): 042508.
- [45] LI M M, GAN F, DONG J, et al. Facile preparation of continuous and porous polyimide aerogel fibers for multifunctional applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(8): 10416–10427.
- [46] REDAOUI D, SAHNOUNE F, HERAIZ M, et al. Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by thermogravimetric analysis[J]. *Acta Phys Pol A*, 2017, 131(3): 562–565.
- [47] FAN D S, SUN H, LI Q. Thermal control properties of radiative cooling foil based on transparent fluorinated polyimide[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 195: 250–257.
- [48] YAN L, LI Y S, XIANG C B. Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al_2O_3) and its antifouling research[J]. *Polymer*, 2005, 46(18): 7701–7706.

Radiative Cooling Properties of Al_2O_3 -Doped Colorless Polyimide/Ag Flexible Films

LIANG Dongdong¹, REN Jie³, LIU Huan¹, YANG Yingxin¹, ATSHA Ambar³, SUN Ying³, WANG Cong^{1,2,3}

(1. School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. School of Integrated Circuit Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

Extended Abstract

Introduction The famous “10 °C law” indicates that the reliability of electronic devices is closely related to the temperature, *i.e.*, the reliability can be reduced by 50% for every 10 °C increase in temperature when the temperature of electronic devices exceeds 80 °C. It is thus extremely important to discharge the waste heat of electronic devices in time to achieve an efficient device cooling. Heat transfer methods include heat conduction, heat convection and heat radiation. Conventional air-cooled and liquid-cooled achieve cooling *via* heat convection and heat conduction. In addition, the cooling technologies also include magnetic cooling (*i.e.*, magneto-thermal effect), phase change cooling (*i.e.*, phase change heat storage) and thermoelectric cooling (*i.e.*, the Peltier effect). With the high integration and miniaturization of electronic devices, especially flexible electronic devices limited by size and deformation, conventional cooling technologies are no longer applicable. The newly flexible radiative cooling films with zero power consumption become potential candidates for cooling electronic devices and are expected to promote the development of the national dual-carbon cause, which can emit heat to outer space through thermal radiation and reject solar irradiance. However, it is extremely difficult to combine outstanding radiative cooling performance with excellent thermostability limited by materials and preparation process. In this paper, Al_2O_3 -doped colorless polyimide hybrid films were prepared by a sol–gel method. The infrared radiation enhanced by Al_2O_3 phonon-enhanced resonance and the higher thermostability because of the interaction of Al_2O_3 nanoparticles with

the molecular chains were analyzed.

Methods TFMB (0.365 7 g) was mixed with DMAc (6 mL) under electromagnetic stirring at 0 °C. Al(OH)₃ sol at different contents (i.e., 0%, 5%, 10%, 15%, and 20%, in mass fraction) was added to the solution above. An accurately weighed 6FDA (0.503 6 g) was sequentially added to a trident flask in batches for 1 h, and then stirred continuously for 30 min. Subsequently, the mixture was stirred at room temperature for 4 h. The obtained precursor poly(amido acid) (PAA) solution was rested for 12 h.

The PAA solution was coated onto a dry clean glass substrate by a spin-coating method and dried in a vacuum tube furnace at 80 °C for 1 h and then at 50 °C for 12 h to ensure that the solvent was removed completely. The sample was heated in a vacuum tube furnace in respective heating steps (i.e., at 110 °C for 30 min; at 140 °C for 30 min; at 170 °C for 30 min; at 200 °C for 30 min; at 220 °C for 30 min; and at 280 °C for 60 min).

The obtained Al₂O₃-doped colorless polyimide (CPI) films were ultrasonically cleaned with absolute alcohol and deionized water for 30 min. The films were blown dry and put into a vacuum chamber. A 300 nm thick silver (Ag) film was deposited on the backside of the Al₂O₃-doped CPI film via direct current sputtering at 6×10^{-4} Pa. The argon flow rate, sputtering pressure and Ag target power were 50 cm³/min, 0.5 Pa and 100 W, respectively.

Results and discussion The mid-infrared emissivities (5–20 μm) of Al₂O₃-doped CPI/Ag hybrid films increase with increasing Al₂O₃ content. The mid-infrared emissivities are measured as $\varepsilon(0\%)=87.54\%$, $\varepsilon(5\%)=92.15\%$, $\varepsilon(10\%)=92.23\%$, $\varepsilon(15\%)=93.25\%$, and $\varepsilon(20\%)=94.51\%$, respectively. The solar reflectivities (0.4–2.5 μm) decrease with increasing Al₂O₃ content. The solar reflectivities (R) are measured as $R(0\%)=94.81\%$, $R(5\%)=91.12\%$, $R(10\%)=89.31\%$, $R(15\%)=88.36\%$, and $R(20\%)=83.87\%$, respectively. This is because the scattering effect of the hybrid films increases with increasing Al₂O₃ content. The visible reflectivities (0.40–0.75 μm) firstly increase and then decrease with increasing Al₂O₃ content. The 5% Al₂O₃-doped CPI/Ag hybrid film has the maximum reflectance in the visible band, which can effectively improve the net cooling power of the hybrid film. Meanwhile, the intense interaction of Al₂O₃ nanoparticles with the molecular chains can effectively enhance the thermostability of the hybrid films. Compared with 0%Al₂O₃-doped CPI film, the glass-transition temperature (T_g) of 5% Al₂O₃-doped CPI film is 328 °C, which is increased by 22 °C.

Conclusions The Al₂O₃-doped CPI hybrid film was prepared by a sol-gel method. The infrared radiation increased due to the phonon-enhanced resonance, and the thermostability improved due to the interaction between Al₂O₃ nanoparticles and molecular chains. The 5% Al₂O₃-doped CPI/Ag hybrid film had a high solar (0.4–2.5 μm) reflectivity (i.e., 91.12%) and a mid-infrared (5–20 μm) emissivity (i.e., 92.15%). The maximum cooling capability of 7.7 °C and 11.1 °C that were lower than that of bare aluminum device was achieved under sunlight. The Al₂O₃-doped CPI hybrid film exhibited superior thermostability (i.e., $T_g \sim 328$ °C), and thermal decomposition temperature (i.e., $T_{5\%} \sim 554$ °C). The results indicated an effective strategy to realize efficient radiative cooling for electronic devices and appendages in spacecraft.

Keywords flexible film; radiative cooling; thermostability; electronic devices

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王聪, 北京航空航天大学集成电路科学与工程学院教授, 博士生导师。主要从事反钙钛矿化合物的反常(负、低、零)热膨胀性质及其“晶格-自旋-电荷”强关联物性, 自旋电子学反铁磁材料与器件, 太阳光谱选择性吸收涂层及太阳能聚焦热发电高温集热器, 辐射致冷薄膜的研究。已发表学术论文超过 260 篇, SCI 收录 220 篇以上, 授权国家发明专利 16 项。2020—2023 年连续 4 年被爱思唯尔(Elsevier)评为“中国被高引学者”。中国物理学会理事, 中国晶体学会理事, 国际衍射数据中心(ICDD)委员;《硅酸盐学报》编委委员, *Journal of Materiomics* 编委委员等。



梁冬冬, 北京航空航天大学新能源科学与工程专业博士研究生, 研究方向为柔性辐射致冷薄膜。课题组研究方向包括: ①自旋电子学反铁磁材料、器件与物理; ②反钙钛矿化合物中“晶格-自旋-电荷”强关联性质, 如压磁效应、磁热效应、零电阻温度系数、反常(负/低/零)热膨胀性质等; ③太阳能光学薄膜与光热转换、辐射致冷薄膜等。