

文章编号: 1000-7032(2025)06-1129-10

一种利用光子化学势增强被动辐射冷却的理论模型

张学志^{1,2}, 李 炜^{1,2*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 微纳光子学与材料国际实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 被动辐射冷却技术因其在能源节约和环境调节方面的潜力而受到广泛关注。然而, 该技术的冷却能力受到普朗克定律的固有限制。近期研究表明, 正光子化学势具有提升理论辐射功率密度的潜力, 但这一过程需要能量输入。本研究提出了一种集成热机和热辐射二极管(TRD)的理论模型, 该模型能够被动地实现正光子化学势, 从而在理论上增强辐射冷却功率密度。研究结果表明, TRD与热电发电机(TEG)的耦合系统可有效提升冷却功率。计算显示, 当卡诺热机热端和冷端温度分别为300 K和280 K时, TRD-卡诺热机耦合系统有达到606.3 W/m²辐射功率密度峰值的潜力。该峰值辐射功率密度有潜力超过300 K下的理想黑体辐射功率密度459 W/m²。本研究通过理论计算表明, TRD与热机的协同效应为增强辐射冷却性能提供了一种新途径。

关 键 词: 光子化学势; 热辐射二极管; 电致发光冷却; 被动辐射冷却

中图分类号: O432.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250040

CSTR: 32170.14.CJL.20250040

A Theoretical Model for Enhanced Passive Radiative Cooling by Utilizing Photon Chemical Potential

ZHANG Xuezhì^{1,2}, LI Wei^{1,2*}

(1. GPL Photonics Laboratory, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: weili1@ciomp.ac.cn

Abstract: Passive radiative cooling has garnered significant attention due to its potential in energy conservation and environmental regulation. However, the cooling power of passive radiative cooling is inherently limited by Planck's law. Recent research found that positive photon chemical potential has the potential to enhance radiation power, albeit it necessitates an active energy input. This study proposes a theoretical model integrating a heat engine and a thermal radiation diode (TRD) that can passively achieve positive photon chemical potential, thereby enhancing radiative cooling power. The results demonstrate that the integrated system of TRD and thermoelectric generator (TEG) can effectively improve cooling power. Theoretical results indicate that the TRD-Carnot engine coupled system has the potential to achieve a peak radiation power density of 606.3 W/m² when the Carnot engine operates at 300 K (hot reservoir) and 280 K (cold reservoir). The peak radiation power density has the potential to exceed the ideal blackbody radiation density at 300 K, which is 459 W/m². This study theoretically confirms that the synergistic effect between TRD and heat engine provides a novel approach for enhancing radiative cooling performance.

Key words: photon chemical potential; thermoradiative diodes; electroluminescence cooling; passive radiative cooling

收稿日期: 2025-02-25; 修订日期: 2025-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(62134009, 62121005)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62134009, 62121005)

1 引 言

随着化石能源的过度开发,热污染问题日益严重,对地球热平衡系统的调控机制提出了重大挑战。工业余热的无序排放改变了太阳-地球-外层空间热力学系统固有的辐射平衡机制,导致地表温度异常升高^[1]。在该背景下,开发无需外部能量输入的被动冷却技术已成为实现碳中和目标的重要研究方向。被动辐射冷却通过双波段调控机制(0.3~2.5 μm 波段的高反射率与 8~13 μm 大气窗口的高发射率)能有效降低主动制冷能耗^[2-11]。目前,该领域已在光伏器件热管理^[12-15]、智能调温织物^[16-18]、相变储能系统^[19-22]和能量收集^[23-25]等方向取得重要突破。然而,受到普朗克辐射定律的限制,现有器件的被动辐射冷却功率密度提升面临理论瓶颈。

相较于平衡态辐射体系,非平衡态体系在外加偏压下可通过准费米能级分裂实现载流子态密度调控,进而实现可调的光子化学势^[26]。通过准费米能级分裂调节带边非平衡载流子的状态,可以改变二极管中的光子化学势^[27-29]。正光子化学势具有提高热光子功率密度的潜力。理论研究表明,二极管可以实现电、热和光学形式之间进行连续且几乎可逆的能量转换^[30-32]。正光子化学势可以将电能和热转化为热光子,从而实现电致发光冷却,即将自身的热能转变为光辐射,使得发光器件本身的温度降低;或从周围环境吸收热量并转变为光辐射,使得它所处的周围环境的温度得以控制^[33-34]。因此,存在通过调节光子化学势增强被动辐射冷却的可能性。但正光子化学势大多依赖外部主动的能量输入,而传统 TRD 在无源模式下产生的负化学势会抑制辐射功率密度^[35-36]。因此,如何被动地获得正的光子化学势和增强辐射冷却是亟待解决的关键问题。

本文提出了一种 TRD-热机耦合系统,通过构建能量循环实现强化被动辐射冷却。该耦合系统的核心机制在于:热机输出的电能驱动 TRD 工作,使 TRD 从热机的低温端吸收热量并以光辐射形式耗散,由此形成的热流可被动提升系统的整体冷却功率密度。本研究首先建立了包含光子化学势、电致发光冷却极限及热机能流特性的热平衡方程,并理论推导出系统性能增强的临界条件。随后,基于大气向下辐射的影响,评估了 TRD 与

TEG 联合使用时的辐射冷却性能。此外,通过理论计算,探讨了 TRD 与卡诺热机结合在近理想条件下增强辐射冷却的潜力。研究结果为提升辐射冷却性能及发展可持续热管理技术提供了新的理论依据。

2 理论基础

2.1 光子化学势

与普朗克定律规定的典型热辐射不同,非平衡半导体的光子发射功率密度受到光子化学势 μ 的修正^[27-28],此时,发射功率密度可表示为:

$$P(T, \nu, \mu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp[(h\nu - \mu)/k_B T] - 1}, \quad (1)$$

其中, T 是物体的温度, ν 是频率, h 是普朗克常数, c 是光速, k_B 是玻尔兹曼常数。在考虑光子化学势 μ 和带隙对辐射功率密度的影响时,可以表示为:

$$I(T, \mu) = A \int_{\nu_{\text{cut}}}^{\infty} \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp[(h\nu - \mu)/k_B T] - 1} d\nu + A \int_0^{\nu_{\text{cut}}} \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu, \quad (2)$$

其中, ν_{cut} 是对应于带隙的截止频率, A 是辐射体的发射面积。如公式(2)所示,总辐射功率密度可解耦为两个特征分量:第一分量源于光子能量大于带隙阈值区域($E \geq E_g$),其增强机制源于光子化学势驱动的载流子输运过程;第二分量则由光子能量小于带隙的光子($E < E_g$)主导,服从普朗克辐射分布规律。图 1(a)对比分析了温度为 300 K 时,不同光子化学势条件($\mu=0, k_B T, 2k_B T, 3k_B T; E_g=0.25 \text{ eV}$)下的特征辐射谱。数值计算结果显示,在 3~5 μm 大气窗口波段(对应 0.25~0.41 eV 能量范围),辐射功率密度随光子化学势 μ 值增大呈现指数增长趋势:当 μ 从 0 增至 $3 k_B T$ 时, 3~5 μm 波段的辐射功率密度依次为 5.8 W/m² ($\mu=0$)、15.9 W/m² ($\mu=k_B T$)、43.3 W/m² ($\mu=2k_B T$) 和 117.8 W/m² ($\mu=3k_B T$), 其中在 $\mu=k_B T, 2k_B T, 3k_B T$ 条件下分别达到同波段光子化学势 $\mu=0$ 辐射功率密度的 2.7 倍、7.4 倍和 20 倍。这证明通过调控光子化学势 μ 可进一步提升光子辐射功率密度,实现强化特定波段的光子能量输运。

2.2 电光转换极限

为了实现电致发光冷却,除了需要正的化学势外,还需要高的电光转换效率,这通常被称为壁塞效率(WPE)。当二极管的 WPE 超过 100% 时,可以观察到电致发光冷却现象^[31]。当正光子化学

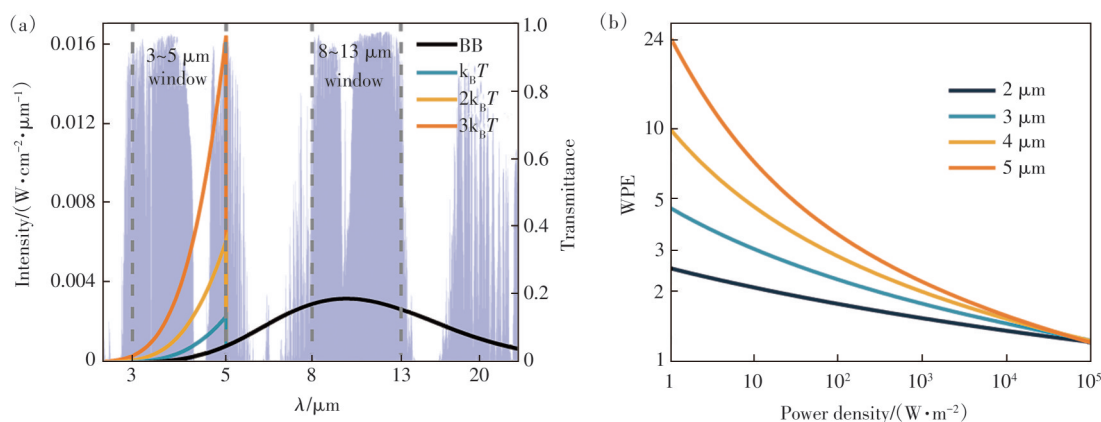


图1 (a)光子化学势分别为 0 、 $k_B T$ 、 $2k_B T$ 和 $3k_B T$ 对普朗克光谱的修正,蓝色阴影为典型的大气透过率;(b)截止波长分别为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 和 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时TRD的WPE极限

Fig.1 (a) Modifications to the Planck spectrum at 300 K by photon chemical potentials of 0 , $k_B T$, $2k_B T$ and $3k_B T$, and the blue shadows are typical atmospheric transmittance. (b) WPE limit for TRD at cutoff wavelengths of $2\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$, $4\text{ }\mu\text{m}$, and $5\text{ }\mu\text{m}$, respectively

势 μ 较小时,电子跃迁主要由热能驱动,WPE可远超过100%^[37]。

在介质的光吸收与辐射过程中,热力学效应的系统性分析可以借助热力学框架来深入展开。当吸收与辐射的能量分布呈现非均衡状态时,运用热力学方法显得尤为重要。通过向介质中注入或从中提取能量,可以有效地驱动热力学系统朝向热平衡状态演变。值得注意的是,热力学分析不仅需要聚焦于系统能量的动态变化,而且必须严格审视熵平衡的动态特性及其对热力学系统整体行为所施加的宏观限制与约束。

基于熵增原理,光子化学势中能量和熵变化的基本速率方程可导出可逆极限下的WPE^[38]。非平衡光子的理论辐射功率密度 I_r 可以表示为:

$$I_r = \frac{c}{4\sqrt{\varepsilon}} \int h\nu f_i(\nu) g_i(\nu) d\nu, \quad (3)$$

其中, $f_i(\nu)$ 表示频率 ν 处每个模式的平均光子占有率, $g_i(\nu)$ 是每个单位体积的光学模式密度, ε 是介电常数。发射场中的熵 S_r 可以表示为:

$$S_r = \frac{c}{4\sqrt{\varepsilon}} \int k_B \{ [f_i(\nu) + 1] \ln [f_i(\nu) + 1] - f_i(\nu) \ln [f_i(\nu)] \} g_i(\nu) d\nu, \quad (4)$$

其中, I_r 和 S_r 中的系数 $1/4$ 来自于假设一个各向同性的内部发射场。

根据热力学基本定义,系统温度表征为功率与熵变率之比,由此可导出辐射光子的等效温度 T_r :

$$T_r = \frac{I_r}{S_r}. \quad (5)$$

WPE(公式中用 η_{WPE})可表示为:

$$\eta_{\text{WPE}} = \frac{I_r}{J - V} \leq \frac{T_r}{T_r - T_1}, \quad (6)$$

其中, T_1 为TRD的晶格温度。由公式(6)可知,TRD的WPE有一个极限。极限的大小与光子等效温度 T_r 和晶格温度 T_1 有关,且始终大于1。TRD在电致发光过程中发射的非相干光包含有限的熵,而输入的功含有能量,但是熵极小,在计算中假定为0^[38]。热力学第二定律允许TRD电子系统从晶格中吸收一些热量(伴随着熵)。在极端情况下,吸收的热量所携带的熵流恰好与输出电致发光所施加的熵流平衡,则实现了WPE的极限。图1(b)显示了截止波长分别为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 和 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时TRD的WPE极限。可以发现,越小的输入功率对应着越大的WPE极限。这是由于当正光子化学势 μ 较小时,电子跃迁主要由热能驱动。对于相同的输入功率,截止波长越长,WPE越大。本文在计算WPE极限过程中只考虑了光子能量超过带隙的部分,并在后续的计算中保持了这一规律。

2.3 热机

为了被动地改变TRD的化学势,利用附加热机作为能量来源。Raman等成功地利用TEG从环境和外层空间的巨大热力学系统中获取能量^[24]。这为实现无能量输入且实现具有正光子化学势的TRD提供了一种可行的方案。

表 1 中所列材料的热电输运性质是 Bi_2Te_3 在 300 K 下的参数^[39]。TEG 冷侧 Q_c 热流密度可表示为：

$$Q_c = 2\eta JT_c + J^2 RL + \frac{2k\Delta T}{L}, \quad (7)$$

其中, η 为塞贝克系数, J 为流经 TEG 的电流密度,

T_c 是 TEG 冷侧温度, ΔT 为 TEG 两端的温差, k 为导热系数, R 为电阻, L 为电极腿长度。TEG 热侧 Q_h 热流密度可表示为：

$$Q_h = 2\eta JT_h - J^2 RL + \frac{2k\Delta T}{L}, \quad (8)$$

其中, T_h 为 TEG 热侧的温度。

表 1 TEG 物理参数^[39]
Tab. 1 Physical parameters of TEG^[39]

Length L/m	Thermal conductivity $k/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Electrical resistivity $R/(\Omega\cdot\text{m})$	Seebeck coefficient $\eta/(\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	Figure of merit Z/K^{-1}
1.14×10^{-3}	1.6	1.27×10^{-5}	2.21×10^{-4}	2.40×10^{-3}

从 TEG 中提取的功是热侧和冷侧之间的热通量差。对于给定材料, $P_{\max}$ (从 TEG 提取的最大功) 受各种物理参数的影响, 例如温差 (ΔT)、导热系数 (k) 和支腿长度 (L)。具体而言, $P_{\max}$ 可表示为：

$$P_{\max} = \frac{Z(\Delta T)^2 k}{2L}. \quad (9)$$

TEG 的能量转换效率明显低于卡诺发动机。卡诺热机的效率可以表示为：

$$\eta = \frac{P}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} < 1. \quad (10)$$

卡诺热机的效率完全取决于两个热源的热力学温度。此外, 卡诺热机的热流密度和温差是相互独立的, 即热流密度不影响卡诺热机的效率。

3 理论模型

3.1 WPE 强化被动辐射冷却

TRD-TEG 耦合系统通过增强发射器与外太空之间的光子交换, 可以实现强化被动辐射冷却, 简化的 TEG-TRD 耦合系统能流图如图 2(a) 所示。位于 TEG 冷侧的热发射器导致 TEG 冷热端出现温差, 进而 TEG 输出电能。TEG 输出的电能导致 TRD 出现正光子化学势并可以吸收晶格中的热量, 实现向环境中发射光子的过程。TRD-TEG 耦合系统主要探讨辐射冷却性能提升潜力, 因此设定为真空环境以消除热传导与对流换热的干扰。同时, 相关实验研究表明真空环境下装置运行具有技术可行性, 且相较包含对流、传导的情况, 实验性能存在一定程度上的提升^[40-41]。

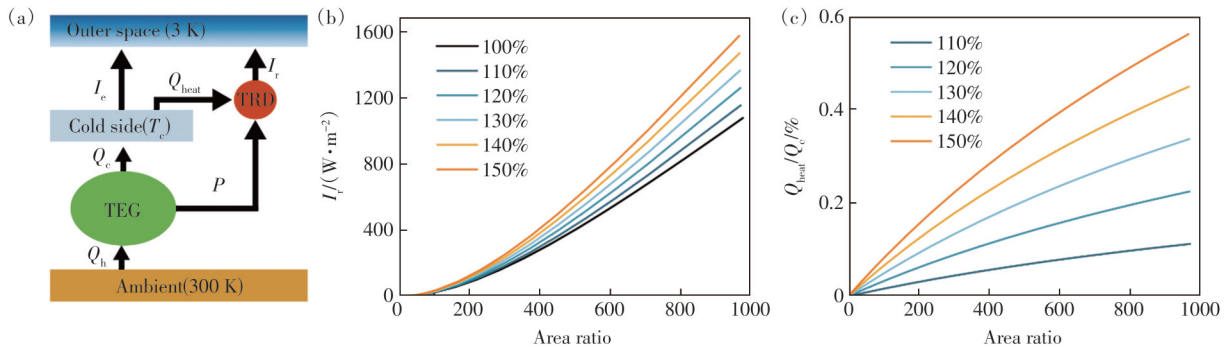


图 2 WPE 对增强辐射冷却的影响。(a) TEG-TRD 耦合系统的能量流图; (b) 不同 WPE 下 TRD 的理论辐射功率密度; (c) 不同 WPE 值下, TEG 冷侧 Q_{heat}/Q_c

Fig.2 The impact of WPE on enhancing radiative cooling. (a) Energy flow diagram of TEG-TRD coupled system. (b) Theoretical radiation power density of TRD under different WPE conditions. (c) Q_{heat}/Q_c at TEG cold side under different WPE

为实现最优光子交换效率, 热发射器需要具备一定的光谱特性: (1) 波长小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 波段实现全透射特性, 确保 TRD 电致发光冷却过程产生的热光子有效扩散到环境中; (2) $8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$ 大气窗口保持理想黑体辐射特性, 实现高效被动辐射冷却; (3) 其余波段维持低吸收状态, 抑制大气逆辐射引

起的寄生热增益。这可以通过精细调控微纳光子结构实现。

强化辐射冷却中的光子交换分析涉及 $8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$ 窗口中的辐射功率密度 I_e 和 TRD 发射的波长小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的光子 I_r 两部分。 $8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$ 窗口中的辐射功率密度 I_e 可以表示为：

$$I_e = A_{\text{emi}} \int_{8\mu\text{m}}^{13\mu\text{m}} \{ P(T_c, \nu, 0) - P(T_o, \nu, 0) - \varepsilon(\nu)P(T_{\text{atm}}, \nu, 0) \} d\nu, \quad (11)$$

其中, T_c 、 T_o 、 T_{atm} 分别是 TEG 冷端温度、外太空温度和大气温度, $\varepsilon(\nu)$ 代表不同频率下的大气发射率, A_{emi} 是热发射器的面积。非平衡光子的辐射功率密度 I_r 可以表示为:

$$I_r = P + Q_{\text{heat}}, \quad (12)$$

其中, Q_{heat} 是 TRD 从 TEG 冷侧吸收的热量, P 是 TEG 提取的功。TRD 的有效光子发射面积 (A_{TRD}) 与 TEG 的面积一致, 热发射器的面积可以无限扩展。此外, 理论模型中只关注能量守恒, 没有考虑热电器件形成的电位差与 TRD 中偏置电压之间的关系。通过增加一个理想的变压器或调整 TRD 和 TEG 电极支腿的串并联方式, 可以解决这一问题。

为系统评估 WPE 对辐射冷却性能的增强效应, 本研究选取 WPE 为 100%~150% (间隔 10%) 作为关键参数进行数值模拟。所选 WPE 范围严格低于图 1(b) 所示理论极限值, 确保计算条件满足热力学约束。由于 TEG 的限制, 当系统温差 $\Delta T < 5 \text{ K}$ 时, 其热电转换效率将远远低于 0.5%, 这直接限制了 TRD 的驱动能量供给。提高 TEG 热通量的一种常用方法是通过增加热发射器面积的方式增大热发射器和 TRD 的面积比 ($A_{\text{emi}}/A_{\text{TRD}}$)。图 2(b) 揭示了 TRD 发射光子的理论功率密度 I_r 与 $A_{\text{emi}}/A_{\text{TRD}}$ 、WPE 的定量关联规律。数值模拟结果表明, 在固定 WPE 条件下, I_r 随面积比 $A_{\text{emi}}/A_{\text{TRD}}$ 比值增大呈准线性增长, 当面积比 $A_{\text{emi}}/A_{\text{TRD}}$ 从 200 增至 1 000 时, I_r 增幅可达基准值的 8 倍; 在固定面积比时, WPE 每提升 10%, 对应 I_r 平均增益达 10%。图 2(c) 进一步分析了 TRD 吸热量在 TEG 冷侧热通量的占比 (Q_{heat}/Q_c)。理论分析表明, 随着面积比的增大, 位于 TEG 冷侧 TRD 的吸热量也随之增大, 并导致 TEG 的热通量增大。

从热力学的角度分析, 理想黑体辐射中存在较大的熵增。WPE 大于 1 的 TRD 具有将电能和热能转化为光子的潜力。因此, TRD 光子辐射功率密度存在超越同波段理想黑体辐射的潜力。而 TEG 和冷侧发射器是典型的熵增系统。随着 TEG 中冷侧发射器的面积逐渐扩大, 整个系统的熵大幅增加, 导致被动冷却功率降低。因此, 随着面积比的增加, 导致 TRD 的增强辐射冷却效应并不显著。

3.2 等熵 TRD

为了研究 TRD 在热力学极限条件下对 TRD-

TEG 耦合系统性能的影响机制, 基于理论分析框架, 设定以下基本假设: TRD 器件以可逆等熵过程运行, WPE 达到理论极限值。在器件材料选择方面, 黑磷因其独特的能带结构展现出显著优势。理论计算表明, 该二维材料可实现接近 100% 的外量子效率, 这使其成为实现等熵器件的理想候选材料^[42]。黑磷的本征带隙为 0.35 eV, 通过磷-砷合金化等能带工程手段, 可将其有效带隙系统性地降低至 0.25 eV^[43], 这为构建不同光谱响应特性的 TRD 器件提供了材料基础。基于黑磷的材料特性, 本研究选取两种典型带隙参数的 TRD 构型进行对比分析: TRD-3.5 (带隙 0.35 eV, 对应截止波长 3.5 μm) 和 TRD-5 (带隙 0.25 eV, 对应截止波长 5 μm)。通过建立统一的热电耦合模型, 系统研究带隙宽度对 TRD 非平衡光子辐射功率密度、强化辐射冷却功率等关键性能参数的定量影响规律。

TRD 发射的非平衡光子辐射功率密度 I_r 可以表示为

$$I_r = A_{\text{TRD}} \times \int_{\nu_{\text{cut}}}^{\infty} P(T_c, \nu, \mu) d\nu. \quad (13)$$

此时, 在单位面积下的归一化功率密度 Average I_r 可以表示为:

$$I_{r,\text{Ave.}} = A_{\text{TRD}}/A_{\text{emi}} \times \int_{\nu_{\text{cut}}}^{\infty} P(T_c, \nu, \mu) d\nu. \quad (14)$$

图 3(a)、(b) 展示了不同面积比条件下 TRD-3.5 和 TRD-5 的非平衡光子辐射功率密度 I_r 和归一化功率密度 Average I_r 。当面积比为 1 时, TRD-3.5 的热光子发射功率密度接近 0, 而 TRD-5 展现出 16 W/m² 的热光子发射功率密度。这表明带隙对辐射特性的影响主要体现在截止波长的调控作用。较窄的带隙 (0.25 eV) 允许器件在更宽的红外波段 (1~5 μm) 实现有效光子辐射, 这导致了 TRD-5 具有更高光子发射功率密度。而 TRD 在很小的输入功率下存在较高的光子发射功率密度可通过等熵条件下的能量转换机制解释: 在输入功率较低时, 器件能够实现较高的光电转换效率 WPE, 从而导致更强的热光子辐射。

当面积比为 1 时, TEG 的功率输出显著低于 TRD 的光子辐射功率密度 I_r 。根据公式 (6) 推导的等熵条件, TRD 运行需满足光子等效温度 T_r 大于晶格温度 T_l 的理论前提。在极限条件下分析发现, 当输入功率趋近于零且光子化学势 μ 不为 0 时, WPE 趋于无穷大, 此时 TRD 的光子辐射功率密度将收敛于非零的有限值。图 1(b) 表明, 在相

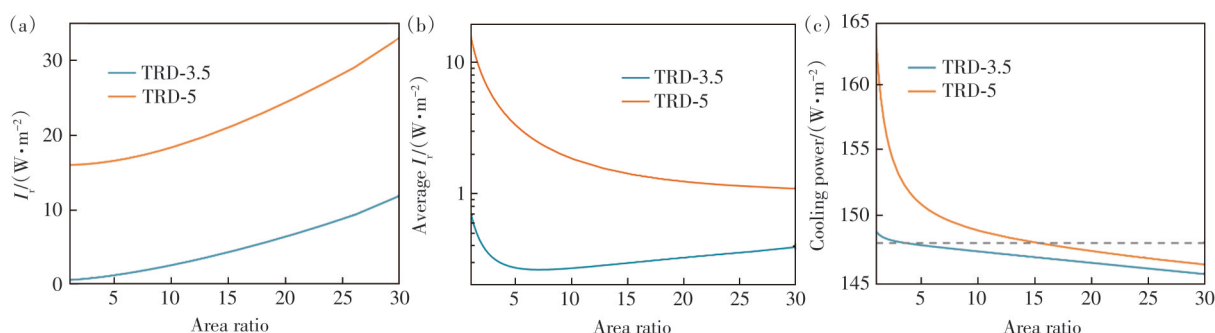


图3 (a)TRD-3.5和TRD-5非平衡光子的理论辐射功率密度;(b)归一化的理论辐射功率密度;(c)TRD-3.5与TRD-5在TRD-TEG耦合系统中的辐射冷却功率密度

Fig.3 (a) Theoretical radiation power density I_r of TRD-3.5 and TRD-5 nonequilibrium photons. (b) Normalized theoretical radiation power density. (c) Theoretical radiative cooling power density of TRD-3.5 and TRD-5 in TRD-TEG coupled system

同输入功率下,截止波长的增加将显著提升WPE。因此,当截止波长分别为3.5 μm 和5 μm 时(对应TRD-3.5和TRD-5),其 I_r 值在面积比为1时不仅均大于零,且两者存在显著量级差异。当TRD-5温度为300 K且光子化学势为 $k_B T$ 时,TRD-5发射的光子等效温度 T_r 为300 K。因此,当TEG或卡诺热机的输入功率趋近于0时,TRD-5的光子辐射功率密度与光子化学势为 $k_B T$ 时的辐射功率密度相当,而非光子化学势为零的状态。

为量化评估辐射制冷性能的强化效果,本研究通过数值计算评估了TRD-3.5和TRD-5对TRD-TEG耦合系统辐射冷却功率的影响机制。增强型辐射冷却功率密度 I_{ERC} 作为关键性能指标,可量化为TRD发射的热光通量与热发射器在8~13 μm 大气透明窗口辐射通量的复合参数,其数学表达式为:

$$I_{\text{ERC}} = I_e / A_{\text{emi}} + I_r. \quad (15)$$

理论分析表明,在TEG冷端温度 T_c 恒定的条件下,非平衡光子辐射功率密度 I_r 的提升将显著增强系统的辐射冷却效率。然而值得注意的是, T_c 的持续降低将导致大气窗口(8~13 μm 波段)的辐射通量逐渐降低。同时,面积比的持续增大会引发TRD辐射功率密度对被动冷却功率的增强效果被逐渐稀释,这一现象在实验数据中得到了验证(图3(c))。数值模拟结果显示,当面积比小于3.5时,基于TRD-3.5的耦合系统可以在理论上实现比传统辐射冷却装置更高的被动辐射冷却功率密度;而TRD-5系统基于更窄带隙,理论上可将面积比扩展至15。当面积比为1时,系统的冷却功率密度可以提升至164 W/m²,这比传统辐射

冷却极限增加了约16 W/m²。这种性能差异主要源于TRD带隙和化学势对光子发射功率密度的协同调控作用。分析结果表明,随着WPE的增加,TRD对实现强化辐射冷却的作用越来越明显。然而,随着面积比的增加,TRD对强化冷却的影响减小。因此,相对较低的面积比更有利于增强辐射冷却。

3.3 Carnot-TRD耦合系统

为深入探究增强型辐射冷却系统的理想性能,本研究采用卡诺发动机替代TEG,并在分析过程中忽略大气向下辐射的影响,理论模型如图4所示。Carnot-TRD耦合系统的理论基础在于卡诺热机是严格等熵的,TRD发射的光子能量超越材料带隙的部分展现出等熵特性,而低于带隙的光子能量则继续遵循普朗克辐射定律,这可以保证系统本身是熵增的。在该理论框架下,假设热发

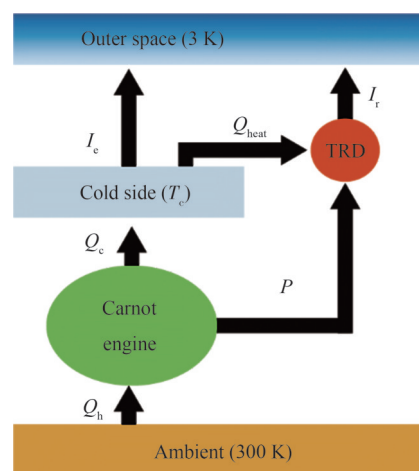


图4 Carnot-TRD耦合系统的能流图

Fig.4 Energy flow diagram of Carnot-TRD coupled system

射器对能量高于TRD带隙的光子完全透明,同时在低于带隙波段具有高发射率,且热发射器的面积与TRD的面积保持一致。

热发射器的辐射功率密度 I_e 可表示为:

$$I_e = \int_0^{\nu_{\text{cut}}} P(T_e, \nu, 0) - P(T_o, \nu, 0) d\nu. \quad (16)$$

为直观展现不同带隙TRD对提升被动冷却功率密度的作用,本研究计算了截止波长分别为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的TRD,分别标记为TRD-5、TRD-6、TRD-7和TRD-8。图5(a)描绘了不同TRD与卡诺热机耦合系统中提取功的理论功率密度 P 。研究结果显示,配备不同TRD的卡诺热机在提取功的能力上有超越基于理想黑体辐射提取功的理论极限(48.4 W/m^2)的潜力^[44]。此外,随着TRD带隙的降低,卡诺热机提取功最大值所对应的冷端温度 T_c 呈现下降趋势。具体而言,采用TRD-5的卡诺发动机在 $T_c=199\text{ K}$ 时达到

91.14 W/m^2 的提取功率密度,其能量收集效能可与包含三个非互易元件的系统相当;而TRD-8在 $T_c=180\text{ K}$ 时,提取能力高达 149.8 W/m^2 ,这一数值已逼近基于负照明提取功的兰茨贝格极限。Siddharth等^[25]在考虑基于非互易器件提取功的建模过程中,未考虑功的熵,即认为提取的功是熵为零的能量。这严重限制了提取功的功率密度。但是,在TRD与卡诺热机的耦合系统中,TRD将从卡诺热机中提取的功和热能均转化为光子发射到外太空。发射的光子中携带能量和熵,因此,通过进一步降低TRD的带隙,存在超越无限非互易器件提取的功率密度的潜力。图5(b)展示了不同TRD发射非平衡光子的理论辐射功率密度 I_t 。分析表明,尽管不同带隙的TRD对应的辐射功率密度不同,但辐射功率密度峰值均出现在 $T_c=230\text{ K}$ 处。此外,随着TRD带隙的逐步缩小,辐射功率密度呈现增强趋势。

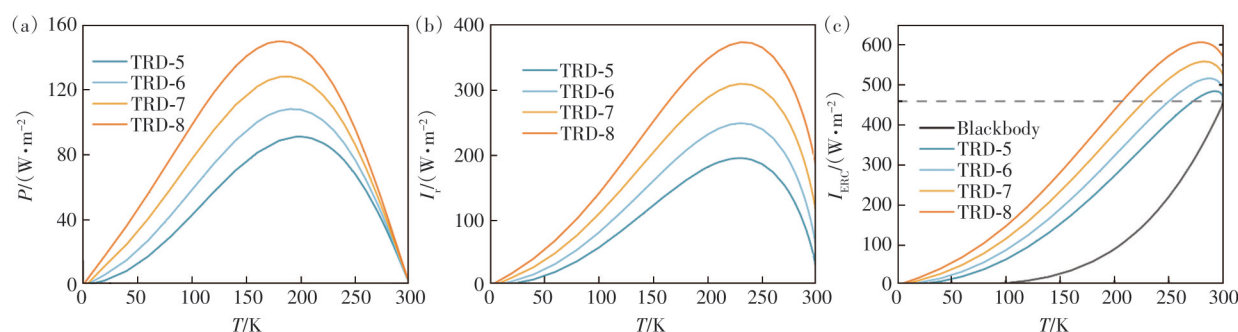


图5 (a)卡诺热机的理论输出功率密度;(b)TRD非平衡光子理论功率密度;(c)强化辐射冷却理论功率密度

Fig.5 (a)Theoretical output power density of Carnot engine. (b)Theoretical power density of TRD nonequilibrium photons. (c) Theoretical power density of enhanced radiative cooling

图5(c)则对比了不同TRD与卡诺发动机耦合系统强化辐射冷却的理论功率密度 I_{ERC} 与相同温度下理想黑体辐射功率密度的差异。图中虚线代表 300 K 时理想黑体辐射功率密度 459.2 W/m^2 。研究发现,当卡诺热机的温差小于 27 K 时,理论上TRD-5与卡诺热机耦合系统的理论功率密度大于 300 K 时理想黑体的辐射功率密度。TRD-6、TRD-7和TRD-8则分别能将这一温差优势扩展至 50 K 、 72 K 和 93 K 。值得注意的是,当 $T_c=280\text{ K}$ 时,基于TRD-8的理论功率密度 I_{ERC} 达到了 606.3 W/m^2 ,有潜力超过 300 K 理想黑体的辐射功率密度 459 W/m^2 。

$\text{WPE} \geq 100\%$ 是实现辐射强化冷却的关键参数之一。随着制造技术的不断进步,电致发光冷却技术受到了研究人员的广泛关注。研究人员从

理论和实验上证明了电致发光冷却($\text{WPE} \geq 100\%$)可以在小功耗模式下实现。尽管电致发光冷却由于其极低的功率限制了其实际应用,但有强有力的证据支持其有效性。虽然实现电致发光冷却的实验报道较少,但许多二维^[42]和量子点^[45-46]材料的量子效率已优化到接近 100% ,这为电致发光冷却的进一步研究提供了有力的激励。纳米制备技术的快速发展不断提高了TEG的性能,为实现更高的热电转换效率奠定了基础^[47]。因此,与TRD和热机耦合的装置有可能在实验中实现增强的辐射冷却性能。

4 结 论

本文提出了一个TRD-热机耦合的理论模型,通过调节光子化学势的方式提高光子发射功

率密度,实现被动辐射冷却。首先,评估了在不同 WPE 值下结合 TRD 和 TEG 的结果。数值结果表明,当面积比小于 15 时,等熵 TRD 装置有可能实现强化辐射冷却。然而,随着面积比的增加,增强辐射冷却的效果将被稀释。此外,当卡诺热机热端和冷端温度分别为 300 K 和 280 K 时,TRD-卡诺热机耦合系统有达到 606.3 W/m^2 辐射功率密度峰值的潜力。该峰值辐射功率密度有潜力超过 300 K 下理想黑体辐射功率密度 459 W/m^2 。该

耦合模型通过将传统 TRD 的负化学势调整为正化学势,提高了辐射功率密度,为增强被动辐射冷却提供了理论方案。这为进一步探索基于光子化学势调控实现强化被动辐射冷却奠定了基础。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250040>

参 考 文 献:

- [1] FAN S H, LI W. Photonics and thermodynamics concepts in radiative cooling [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(3): 182-190.
- [2] 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(7528): 540-544.
- [3] ZHOU L, SONG H M, LIANG J W, *et al.* A polydimethylsiloxane-coated metal structure for all-day radiative cooling [J]. *Nat. Sustain.*, 2019, 2(8): 718-724.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] LEE M, KIM G, JUNG Y, *et al.* Photonic structures in radiative cooling [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 134.
- [7] WANG C H, CHEN H, WANG F Q. Passive daytime radiative cooling materials toward real-world applications [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2024, 144: 101276.
- [8] DONG Y, ZHANG X P, CHEN L L, *et al.* Progress in passive daytime radiative cooling: a review from optical mechanism, performance test, and application [J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2023, 188: 113801.
- [9] XIE F, JIN W L, NOLEN J R, *et al.* Subambient daytime radiative cooling of vertical surfaces [J]. *Science*, 2024, 386(6723): 788-794.
- [10] LI W, LIU T J, ZHU J. Thermal photonics for sustainability [J]. *Nanophotonics*, 2024, 13(5): 539-541.
- [11] LIU T J, GUO C, LI W, *et al.* Thermal photonics with broken symmetries [J]. *eLight*, 2022, 2(1): 25.
- [12] ZHU L X, RAMAN A P, FAN S H. Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, 112(40): 12282-12287.
- [13] LI W, SHI Y, CHEN K F, *et al.* A comprehensive photonic approach for solar cell cooling [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(4): 774-782.
- [14] WEI J, CHEN H, LIU J C, *et al.* Radiative cooling technologies toward enhanced energy efficiency of solar cells: materials, systems, and perspectives [J]. *Nano Energy*, 2025, 136: 110680.
- [15] ZHANG A Y, CHENG Z M, WANG F Q, *et al.* Radiative property investigation of metal nanoparticles embedded in absorption layer for thin-film solar cell with the consideration of medium absorption and dependent scattering [J]. *Opt. Commun.*, 2023, 545: 129654.
- [16] 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.
- [17] TONG J K, HUANG X P, BORISKINA S V, *et al.* Infrared-transparent visible-opaque fabrics for wearable personal thermal management [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(6): 769-778.
- [18] HSU P C, SONG A Y, CATRYSSSE P B, *et al.* Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile [J]. *Science*, 2016, 353(6303): 1019-1023.
- [19] LIN K T, NIAN X B, LI K, *et al.* Highly efficient flexible structured metasurface by roll-to-roll printing for diurnal radiative

- cooling [J]. *eLight*, 2023, 3(22): 1-12.
- [20] LI Y R, WANG F Q, ZHANG A Y, *et al.* Performance of the multilayer film for infrared stealth based on VO₂ thermochromism [J]. *J. Therm. Sci.*, 2024, 33(4): 1312-1324.
- [21] ZHANG S, YAN Y Y, CHENG Z M, *et al.* Charging and discharging in thermal energy storage unit with fin-stone hybrid structure for enhancing heat transfer of phase change materials [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2024, 224: 125325.
- [22] DONG Y, MENG W F, WANG F Q, *et al.* “Warm in winter and cool in summer”: scalable biochameleon inspired temperature-adaptive coating with easy preparation and construction [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(19): 9034-9041.
- [23] LI W, BUDDHIRAJU S, FAN S H. Thermodynamic limits for simultaneous energy harvesting from the hot sun and cold outer space [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 68.
- [24] RAMAN A P, LI W, FAN S H. Generating light from darkness [J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2679-2686.
- [25] BUDDHIRAJU S, SANTHANAM P, FAN S H. Thermodynamic limits of energy harvesting from outgoing thermal radiation [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2018, 115(16): E3609-E3615.
- [26] LI W, FAN S H. Nanophotonic control of thermal radiation for energy applications [invited] [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(12): 15995-16021.
- [27] GREFFET J J, BOUCHON P, BRUCOLI G, *et al.* Light emission by nonequilibrium bodies: local Kirchhoff law [J]. *Phys. Rev. X*, 2018, 8(2): 021008.
- [28] WURFEL P. The chemical potential of radiation [J]. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1982, 15(18): 3967-3985.
- [29] OKSANEN J, PRUNNILA M. Thermal management in quantum-dot LEDs through optical thermodynamics [J]. *Joule*, 2023, 7(10): 2206-2208.
- [30] XIAO Y Z, SHELDON M, KATS M A. Super-planckian emission cannot really be ‘thermal’ [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(6): 397-401.
- [31] SADI T, RADEVICI I, OKSANEN J. Thermophotonic cooling with light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(4): 205-214.
- [32] GITEAU M, PICARDI M F, PAPADAKIS G T. Thermodynamic performance bounds for radiative heat engines [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2023, 20(6): L061003.
- [33] SANTHANAM P, GRAY JR D J, RAM R J. Thermoelectrically pumped light-emitting diodes operating above unity efficiency [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(9): 097403.
- [34] PARK Y, FAN S H. Multijunction electroluminescent cooling [J]. *PRX Energy*, 2024, 3(3): 033002.
- [35] SANTHANAM P, FAN S H. Thermal-to-electrical energy conversion by diodes under negative illumination [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(16): 161410R).
- [36] ONO M, SANTHANAM P, LI W, *et al.* Experimental demonstration of energy harvesting from the sky using the negative illumination effect of a semiconductor photodiode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(16): 161102.
- [37] SANTHANAM P, HUANG D N, RAM R J, *et al.* Room temperature thermo-electric pumping in mid-infrared light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(18): 183513.
- [38] XUE J, LI Z, RAM R J. Irreversible thermodynamic bound for the efficiency of light-emitting diodes [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2017, 8(1): 014017.
- [39] CHUA H T, NG K C, XUAN X C, *et al.* Temperature-entropy formulation of thermoelectric thermodynamic cycles [J]. *Phys. Rev. E*, 2002, 65(5): 056111.
- [40] CHEN Z, ZHU L X, RAMAN A, *et al.* Radiative cooling to deep sub-freezing temperatures through a 24-h day-night cycle [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13729.
- [41] ISHII S, BOURGÈS C, TANJAYA N K, *et al.* Transparent thermoelectric device for simultaneously harvesting radiative cooling and solar heating [J]. *Mater. Today*, 2024, 75: 20-26.
- [42] BHASKAR P, ACHTSTEIN A W, VERMEULEN M J W, *et al.* Radiatively dominated charge carrier recombination in black phosphorus [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(25): 13836-13842.
- [43] LIU M Q, FENG S M, HOU Y, *et al.* High yield growth and doping of black phosphorus with tunable electronic properties [J]. *Mater. Today*, 2020, 36: 91-101.
- [44] ZHANG S, WU Z H, LIU Z K, *et al.* An emerging energy technology: self-uninterrupted electricity power harvesting from the sun and cold space [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13(19): 2300260.

- [45] ZHANG H D, LV Y, CHANG Y L, *et al.* Ultra-small-size, highly efficient and stable CsPbBr₃ quantum dots synthesized by using a cesium-dodecyl benzene sulfonic acid solution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 473: 145213.
- [46] SERGEEV A A, PAVLOV D V, KUCHMIZHAK A A, *et al.* Tailoring spontaneous infrared emission of HgTe quantum dots with laser-printed plasmonic arrays [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 16.
- [47] XU C C, LIANG Z X, SONG S W, *et al.* Device-level optimization of n-type Mg₃(Sb, Bi)₂-based thermoelectric modules toward applications: a perspective [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(43): 2304173.



张学志(1999-),男,河北衡水人,硕士研究生,2022年于河北工业大学获得学士学位,主要从事热辐射调控的研究。

E-mail: zhangxuezhi22@mails.ucas.ac.cn



李伟(1989-),男,陕西西安人,博士,研究员,2016年于美国范德堡大学获得博士学位,主要从事包括热光子学、纳米光子学、光与物质相互作用及其在下一代信息和能源技术中的应用等方面的研究。

E-mail: weilil@ciomp.ac.cn