

Les matériaux Supercool qui envoient de la chaleur dans l'espace

02/01/2020

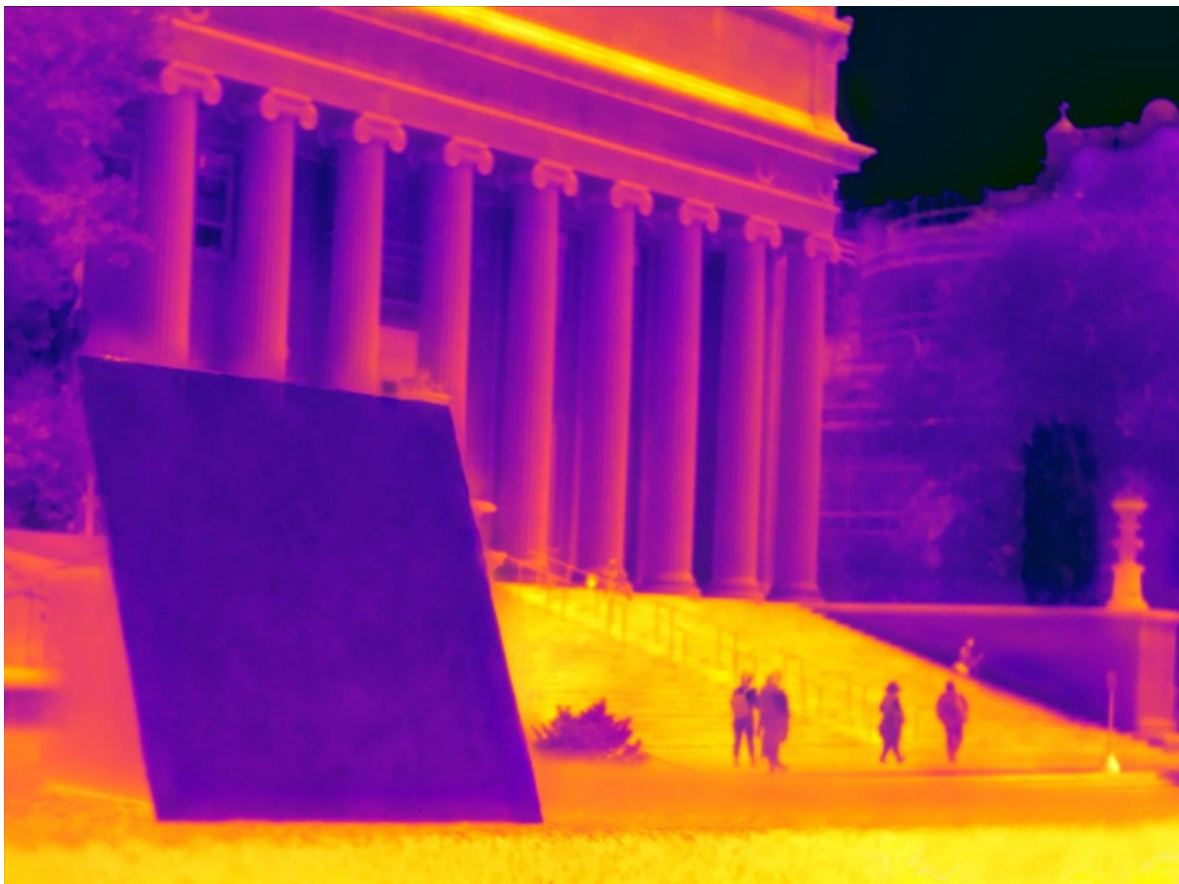
Sources web :

<https://www.nature.com/articles/d41586-019-03911-8> (article pdf original en anglais proposé en téléchargement - Voir cet article original en fin de document)

<https://www.breakingnews.fr/international/les-materiaux-supercool-qui-envoient-de-la-chaleur-dans-lespace-253123.html> (article original traduit par Breaking News)

Les peintures, les plastiques et même le bois peuvent être conçus pour rester frais sous la lumière directe du soleil - mais leur rôle dans le remplacement des climatiseurs gourmands en énergie reste incertain.

XiaoZhi Lim



Lorsque l'homme d'affaires Howard Bisla a été chargé de sauver un magasin local de la ruine financière, l'une de ses premières préoccupations était l'efficacité énergétique. En juin 2018, il a approché son fournisseur d'électricité local à Sacramento, en Californie, pour améliorer les lumières. Le fournisseur avait une autre idée. Il proposait d'installer un système de refroidissement

expérimental: des panneaux qui pouvaient rester plus froids que leur environnement, même sous le soleil brûlant, sans consommer d'énergie.

Les panneaux à dos d'aluminium reposent désormais sur le toit du magasin, leurs surfaces réfléchissantes sont recouvertes d'un mince film de refroidissement et inclinées vers le ciel. Ils refroidissent le liquide dans les tuyaux situés en dessous de la boutique et, avec de nouvelles lumières, ont réduit les factures d'électricité d'environ 15%. "Même par une chaude journée, il ne fait pas chaud", explique Bisla.

Les panneaux sont issus d'une découverte à l'Université de Stanford en Californie. En 2014, les chercheurs ont annoncé qu'ils avaient créé un matériau qui est resté plus froid que son environnement en plein soleil. Deux membres de l'équipe, Shanhui Fan et Aaswath Raman, avec leur collègue Eli Goldstein, ont fondé une start-up, SkyCool Systems, et fourni les panneaux de Bisla. Depuis lors, eux et d'autres chercheurs ont fabriqué une multitude de matériaux, y compris des films, des peintures par pulvérisation et du bois traité, qui restent froids à la chaleur.

Ces matériaux reposent tous sur l'amélioration d'un effet de dissipation thermique naturel connu sous le nom de refroidissement radiatif passif. Chaque personne, bâtiment et objet sur Terre rayonne de la chaleur, mais l'atmosphère semblable à une couverture de la planète en absorbe la majeure partie et la renvoie. Cependant, les rayons infrarouges de 8 à 13 micromètres de longueur d'onde ne sont pas captés par l'atmosphère et quittent la Terre, s'échappant dans l'espace froid. Dès les années 1960, les scientifiques ont cherché à exploiter ce phénomène pour une utilisation pratique. Mais le refroidissement radiatif passif n'est perceptible que la nuit: pendant la journée, la lumière du soleil nous baigne dans beaucoup plus d'énergie thermique que nous pouvons envoyer dans l'espace.



Panneaux super cool sur le toit d'une boutique à Sacramento, en Californie. Crédits: Aaswath Pattabhi Raman

Les nouveaux matériaux reflètent un large spectre de lumière, de la même manière que les miroirs ou la peinture blanche. Cependant, dans la partie cruciale de 8 à 13 μm du spectre infrarouge, ils absorbent fortement puis émettent des rayonnements. Lorsque les matériaux pointent vers le ciel, les rayons infrarouges peuvent passer directement à travers l'atmosphère et dans l'espace. Cela relie efficacement les matériaux à un dissipateur de chaleur inépuisable, dans lequel ils peuvent continuer à déverser de la chaleur sans qu'elle ne revienne. En conséquence, ils peuvent dégager suffisamment de chaleur pour rester constamment quelques degrés plus frais que l'air environnant; la recherche suggère que les différences de température pourraient dépasser 10 ° C dans les endroits chauds et secs. David Sailor, qui dirige le Urban Climate Research Center de l'Arizona State University à Tempe, les a appelés matériaux super cool.

Ces matériaux pourraient non seulement économiser sur les factures d'électricité, affirment les passionnés, mais également réduire une poussée de la demande de réfrigération et de climatisation énergivores à mesure que le monde se réchauffe. «Je crois que dans quatre à cinq ans, les systèmes de refroidissement radiatifs diurnes seront la technologie numéro un pour les bâtiments», explique Mattheos Santamouris de l'Université de New South Wales à Sydney, en Australie, qui travaille lui-même pour améliorer ces matériaux. «C'est le climatiseur du futur.»

Quelques chercheurs ont même suggéré que les matériaux pourraient être considérés comme faisant partie d'une stratégie de géo-ingénierie, pour aider la Terre à perdre de la chaleur afin de contrer l'augmentation des températures mondiales. «Plutôt que d'essayer de bloquer la chaleur entrante du Soleil, pouvons-nous simplement faire émettre plus de Terre?» demande Jeremy Munday, physicien à l'Université de Californie à Davis.

Mais de nombreux scientifiques se méfient de ces idées. Jusqu'à présent, les estimations théoriques de la quantité d'énergie électrique pouvant être économisée ont été basées sur les données de petits échantillons testés sur de courtes périodes. Il existe également des doutes quant à la capacité des matériaux à travailler dans une grande variété de climats et de lieux. L'effet de refroidissement fonctionne mieux dans les climats secs et avec un ciel clair; lorsqu'elle est trouble ou humide, la vapeur d'eau emprisonne le rayonnement infrarouge. Et les matériaux super cool peuvent ne pas durer par tous les temps ou s'adapter facilement à tous les bâtiments.

Une autre inconnue est de savoir si les consommateurs accepteront l'idée. Même la simple mesure de remplacer les toits usés par des toits blancs réfléchissants pour refroidir les maisons n'a pas été largement adoptée par les propriétaires, explique Sailor. Son travail de modélisation suggère cependant que l'utilisation d'une peinture super cool pourrait doubler les économies d'énergie par rapport à un toit blanc. «Cela change un peu le jeu, potentiellement», dit-il.

Surmonter le soleil

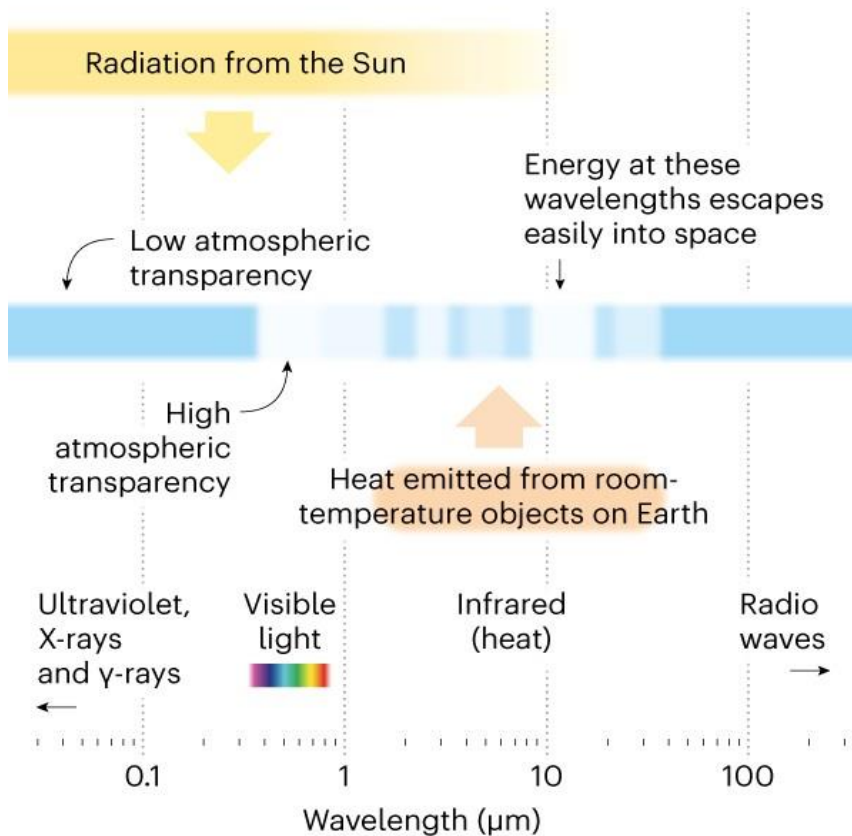
En 2012, Raman – qui terminait son doctorat avec Fan sur les matériaux pour la récolte de l'énergie solaire – est tombé sur de vieilles études sur le refroidissement radiatif passif, un effet dont il n'avait pas entendu parler. Se rendant compte que personne n'avait trouvé comment l'utiliser sous la lumière directe du soleil, il a examiné les propriétés optiques dont un matériau aurait besoin pour surmonter la chaleur du soleil. Elle doit refléter le spectre solaire dans des longueurs d'onde de 200 nanomètres à 2,5 μm encore plus efficacement que la peinture blanche, qui est déjà jusqu'à 94% réfléchissante. Et il doit absorber et émettre le plus près possible de 100% des longueurs d'ondes dans la plage cruciale de 8 à 13 μm (voir 'Garder leur fraîcheur').

KEEPING THEIR COOL

'Super-cool' materials stay colder than their surroundings even in direct sunlight by emitting heat that can pass through the atmosphere and into space.

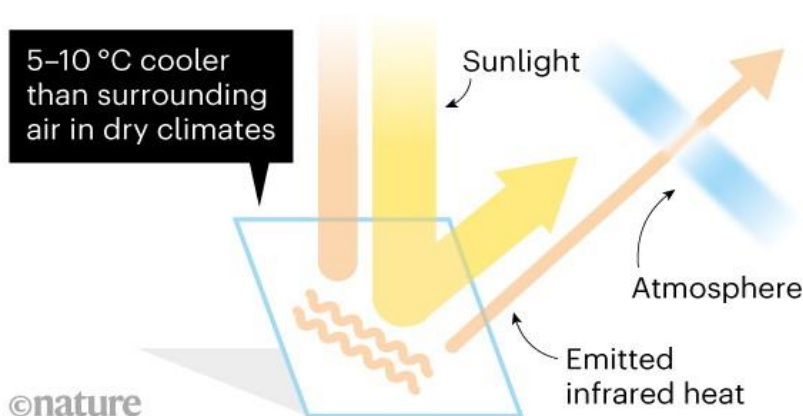
Transparent atmosphere

Earth's blanket-like atmosphere absorbs most infrared wavelengths but is transparent to those between 8 and 13 micrometres.



Reflect and emit

Super-cool materials are extremely reflective (even more so than white paint), so they are relatively unaffected by sunlight. They also absorb wavelengths between 8 and 13 μm , then emit them into space.



Tout cela pourrait être fait par des matériaux d'ingénierie à l'échelle nanométrique, pensaient Raman et Fan. La création de structures plus petites que les longueurs d'onde de la lumière qui les traversent devrait améliorer l'absorption et l'émission de certaines longueurs d'onde et supprimer celles d'autres.

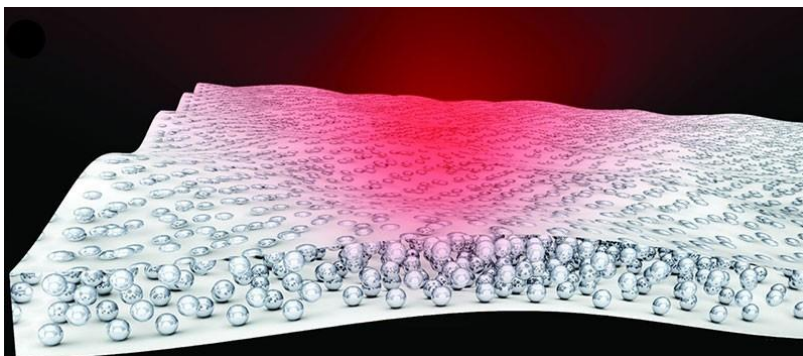
Le groupe a eu l'idée de graver des motifs sur des surfaces et l'a publiée en 2013. Ensuite, l'équipe a soumis une proposition à l'US Advanced Research Projects Agency – Energy (ARPA-E) pour obtenir un financement pour la réaliser.

«J'ai tout de suite pensé:« Wow, j'aimerais vraiment voir quelqu'un faire ça », se souvient Howard Branz, alors directeur de programme à ARPA-E à Washington DC, et maintenant consultant en technologie à Boulder, Colorado. «Il y avait eu beaucoup de travaux de refroidissement radiatif la nuit, mais pour le faire sous un large ensoleillement, c'est assez surprenant.»

Branz a donné aux chercheurs 400 000 \$ US et un an. Avec si peu de temps, l'équipe de Stanford a décidé de simplifier la conception et d'essayer de superposer les matériaux de manière plus familière. Pour créer quelque chose de hautement réfléchissant, les chercheurs ont alterné quatre couches minces de matériaux qui réfractent fortement la lumière (dioxyde de hafnium) et faiblement (dioxyde de silicium ou verre), un motif couramment utilisé en génie optique qui fonctionne en raison de l'interférence des ondes lumineuses lors de leur passage. à travers différentes couches. Ils ont utilisé le même principe pour amplifier les émissions infrarouges, en déposant trois couches plus épaisses des mêmes matériaux sur le dessus.

Lorsqu'ils ont testé leur matériau à l'extérieur, il est resté près de 5 ° C plus frais que la température ambiante, même sous la lumière directe du soleil d'environ 850 watts par mètre carré. (Par une journée claire et claire au niveau de la mer, l'intensité de la lumière solaire directe au-dessus atteint environ 1 000 Wm²).

Après ce succès, l'ARPA-E a financé d'autres propositions de matériaux super cool. Parmi celles-ci figurait une idée de Xiaobo Yin et Ronggui Yang de l'Université du Colorado Boulder, qui souhaitaient fabriquer des matériaux à grande échelle. Ils ont choisi de travailler avec du plastique et du verre bon marché. Des sphères de verre de la bonne taille – quelques micromètres de diamètre – émettent fortement dans la plage de 8 à 13 µm. Les incorporer dans un film de polyméthylpentène transparent de 50 µm d'épaisseur – un plastique utilisé dans certains équipements de laboratoire et ustensiles de cuisine – et le doubler avec de l'argent réfléchissant était suffisant pour créer un matériau super cool. Plus important encore, les chercheurs pourraient réaliser le film avec une technologie roll-to-roll qui produit 5 mètres par minute.



Impression d'artiste de sphères de verre enveloppées dans une feuille de plastique, qui se refroidissent lorsqu'elles sont placées sur un support argenté réfléchissant. Crédit: Yao Zhai *et al.*/Science

Il s'est avéré que de nombreux matériaux présentent un super-refroidissement s'ils sont structurés de la bonne manière, pas seulement ceux exotiques ou spécialisés. En 2018, des chercheurs de la Columbia University à New York et du Argonne National Laboratory à Lemont, Illinois, ont signalé une peinture super cool, basée sur un revêtement polymère pulvérisable. De nombreux polymères émettent naturellement dans la plage infrarouge de 8 à 13 μm car leurs liaisons chimiques, telles que celles entre les atomes de carbone ou entre le carbone et le fluor, éjectent des paquets de lumière infrarouge lorsqu'ils s'étirent et se détendent, explique le membre de l'équipe Yuan Yang. La clé était de renforcer la capacité des polymères à réfléchir la lumière du soleil.

L'étudiant de Yang, Jyotirmoy Mandal – qui est maintenant chercheur postdoctoral dans le laboratoire de Raman à l'Université de Californie à Los Angeles – a dissous les précurseurs de polymères fluorés dans l'acétone avec une petite quantité d'eau. Ce mélange peut être pulvérisé sur une surface pour créer un revêtement polymère uniforme avec de minuscules gouttelettes d'eau dispersées à travers elle. L'acétone volatile sèche en premier, suivie des gouttelettes d'eau, laissant des pores qui se remplissent d'air. Le résultat global est un revêtement blanc avec des pores à l'intérieur qui reflètent la lumière du soleil, dit Yang.

En mai dernier, l'équipe du Colorado a signalé un autre matériau: un bois de refroidissement, créé avec Liangbing Hu et Tian Li à l'Université du Maryland, College Park. Tout comme les polymères, le bois contient des liaisons chimiques qui émettent le bon type de rayonnement infrarouge, explique Li. Un effet de refroidissement net peut être obtenu en enlevant chimiquement un composant rigide appelé lignine pour rendre le bois réfléchissant et en comprimant le produit pour aligner ses fibres de cellulose et amplifier les émissions infrarouges.

Les scientifiques ont également fabriqué des films minces super cool à partir de polydiméthylsiloxane (PDMS), un matériau silicone présent dans des produits tels que les lubrifiants, les après-shampooings et Silly Putty, en le vaporisant sur un support réfléchissant. Pas plus tard qu'en août dernier, Zongfu Yu de l'Université du Wisconsin – Madison et Qiaoqiang Gan de l'Université d'État de New York à Buffalo ont découvert qu'un film d'aluminium recouvert d'une couche de 100 μm de PDMS restait 11 ° C plus froid que la température ambiante. l'air lorsqu'il est placé dans un parking du campus en milieu de journée.



Bois naturel (à gauche) à côté du bois traité qui dégage de la chaleur. Crédits: Liangbing Hu InventWood

Rester cool

Presque toutes les équipes de recherche ont breveté leurs inventions et tentent maintenant de les commercialiser. Gan travaille avec des partenaires de l'industrie, qu'il a refusé de nommer, pour commercialiser le film PDMS-aluminium. La Columbia University a autorisé sa peinture super cool à la start-up new-yorkaise MetaRE, fondée par Mandal et le collaborateur colombien de Yang Nanfang Yu, pour le développement. MetaRE travaille également avec l'industrie pour développer la peinture pour les toitures, le transport réfrigéré, le stockage et les applications textiles, a déclaré le chef de la direction April Tian. Le produit est «très compétitif» avec les peintures conventionnelles, dit-elle.

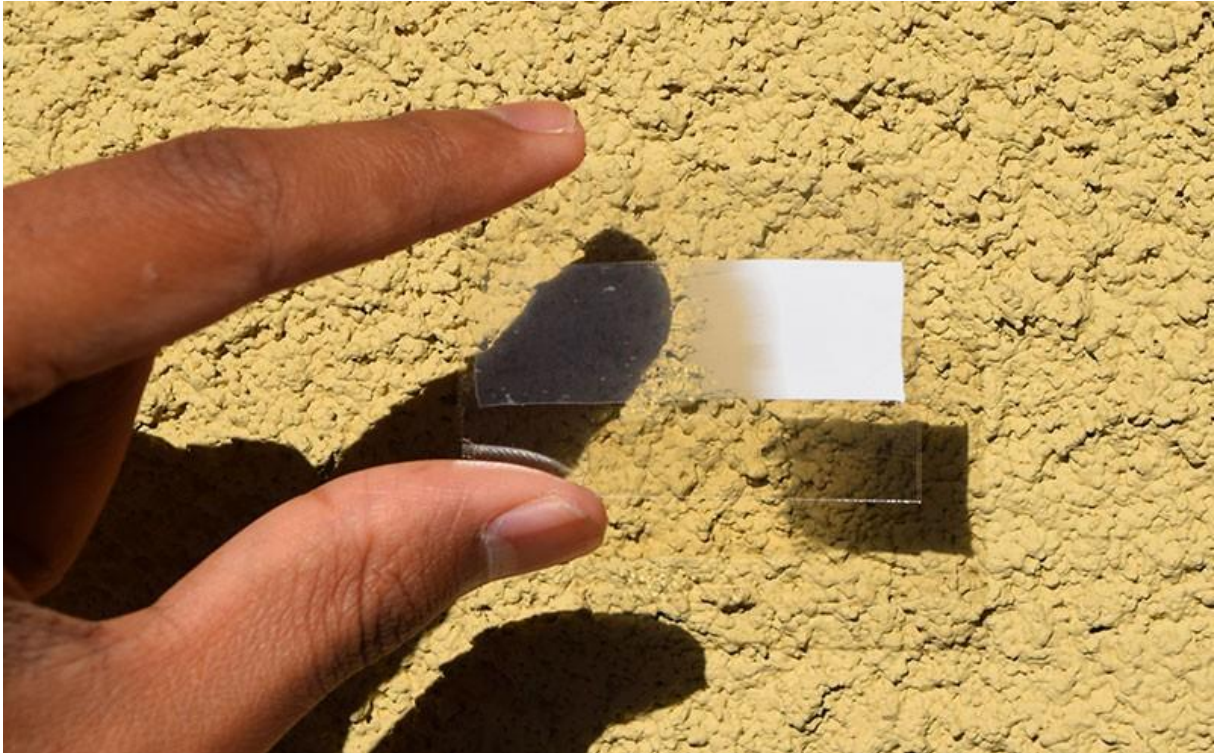
D'autres start-ups ont souligné combien d'électricité leurs produits pourraient économiser. Fan et Raman ont développé un système propriétaire pour les panneaux SkyCool Systems. En 2017, ils ont prédit que le système pourrait réduire la quantité d'électricité qu'un bâtiment utilise pour le refroidissement de 21% pendant l'été dans une région chaude et sèche de Las Vegas, Nevada. Raman dit que les panels s'autofinanceront dans trois à cinq ans. Yin et Ronggui Yang ont lancé une entreprise à Boulder appelée Radi-Cool, pour commercialiser le plastique vitrifié. En janvier dernier, ils ont signalé que le matériau pourrait réduire la consommation d'électricité pour le refroidissement en été de 32 à 45% s'il était intégré à des refroidisseurs d'eau dans des bâtiments commerciaux à Phoenix, en Arizona; Miami, Floride; et Houston, Texas. Pendant ce temps, Hu a autorisé le matériau de bois super cool à une entreprise du Maryland qu'il a cofondée appelée InventWood. Il prédit qu'il pourrait économiser 20 à 35% de l'énergie de refroidissement dans 16 villes américaines.

Mais ces estimations sont basées sur des expériences et des modèles trop limités pour être extrapolés à des bâtiments entiers dans les villes, prévient Diana Ürge-Vorsatz, spécialiste de l'environnement à l'Université d'Europe centrale à Budapest, spécialisée dans l'atténuation du changement climatique. Les économies d'énergie réelles et la rapidité avec laquelle un matériau ultra-frais se rentabilisera dépendra de la structure, de l'emplacement et des conditions météorologiques d'un bâtiment, ajoute Yin.

L'emplacement est le plus grand obstacle. «Il y a certaines régions géographiques où cela ne fonctionne tout simplement pas parce que l'atmosphère n'est pas assez sèche», explique James Klausner, ingénieur en mécanique à la Michigan State University à East Lansing, qui a été directeur du programme ARPA-E après Branz et a financé quelques propositions dans le domaine. Mais ce n'est pas trop rebutant, dit-il, parce que les régions où l'effet fonctionne bien sont des zones arides telles que le sud-ouest des États-Unis ou le Moyen-Orient, qui ont des exigences élevées en matière de climatisation.

Une peinture blanche poreuse peut être utilisée pour refroidir les bâtiments en été; lorsqu'il est mouillé avec de l'alcool, il devient transparent et emprisonne la chaleur (côté gauche), ce qui pourrait réchauffer les bâtiments en hiver. Crédits: Jyotirmoy Mandal

Un autre défi est que les systèmes de refroidissement radiatif pourraient augmenter les coûts de chauffage en hiver. Pour résoudre ce problème, Santamouris essaie d'introduire une couche liquide au-dessus des matériaux super-froids qui gèlerait lorsque la température chuterait suffisamment bas. Une fois le liquide solidifié, le rayonnement ne peut plus s'échapper dans l'espace, donc l'effet de refroidissement est coupé. Et en octobre dernier, Mandal et Yang ont signalé un autre moyen d'arrêter le refroidissement excessif. S'ils remplissent les pores de leur revêtement polymère avec de l'isopropanol, le revêtement commence à emprisonner la chaleur plutôt qu'à la rejeter. Cela peut être inversé en soufflant de l'air à travers les pores pour les sécher.



Une peinture blanche poreuse peut être utilisée pour refroidir les bâtiments en été; lorsqu'il est mouillé avec de l'alcool, il devient transparent et emprisonne la chaleur (côté gauche), ce qui pourrait réchauffer les bâtiments en hiver. Crédits: Jyotirmoy Mandal

Il y a un autre problème: les matériaux n'obtiennent un super-refroidissement que s'ils peuvent envoyer leur rayonnement directement vers le dissipateur de chaleur froid de l'espace. En milieu urbain, des bâtiments, des personnes et d'autres objets peuvent gêner, absorber la chaleur et la réémettre. Les matériaux les plus performants absorbent actuellement la chaleur à un taux d'environ 100 Wm^{-2} . Gan et Yu espèrent doubler cela en positionnant leurs films perpendiculairement au toit afin que les émissions puissent s'échapper des deux surfaces. Mais cela nécessitera l'ajout de matériaux autour des films qui peuvent refléter les émissions dans le ciel.

Les chercheurs étudient d'autres moyens d'augmenter la capacité de refroidissement des matériaux. En octobre dernier, Evelyn Wang du Massachusetts Institute of Technology à Cambridge et ses collègues ont rapporté que le fait de recouvrir un film de refroidissement radiatif d'un aérogel léger et isolant maintenait la structure 13°C plus froide que son environnement à midi dans le désert sec d'Atacama au Chili, contre $1,7^\circ \text{C}$ sans l'aérogel. Le concept d'aérogel pourrait être utilisé avec d'autres matériaux super cool, dit-elle.

Les rêves d'utiliser des matériaux super-cool pour la géo-ingénierie pour atténuer le réchauffement climatique semblent plus éloignés et peu probables d'un point de vue pratique. En septembre dernier, Munday a utilisé des «calculs au dos de l'enveloppe» pour suggérer que l'augmentation actuelle des températures pourrait être équilibrée en couvrant 1 à 2% de la surface de la Terre avec des matériaux existants qui génèrent environ 100 Wm^{-2} de puissance de refroidissement pendant la journée. Mais parce que les panneaux solaires n'atteignent toujours pas ce niveau de couverture après des décennies de développement, il semble impossible que cette technologie naissante puisse le faire à temps pour être utile, explique Mark Lawrence, climatologue à l'Institute for Advanced Sustainability Studies de Potsdam, Allemagne. Comme pour toute proposition de géo-ingénierie,

Munday reconnaît les conséquences involontaires possibles de la perturbation des régimes de précipitations et des climats locaux – qui, selon *Ürge-Vorsatz*, sont susceptibles d’être un problème.

Pourtant, le refroidissement radiatif passif pourrait avoir de nombreux avantages, explique Raman (voir «L’électricité la nuit, l’eau le jour»). Cela pourrait, par exemple, aider à empêcher les panneaux solaires de perdre de leur efficacité à mesure que la température augmente. Et tous les processus de génération et de conversion d’électricité produisent de la chaleur perdue, dit Yin, même s’ils utilisent des énergies renouvelables plutôt que des combustibles fossiles. «C’est la seule technologie qui exploite toute cette chaleur gaspillée et la rejette dans l’espace», dit-il.

ÉLECTRICITÉ LA NUIT, EAU LE JOUR

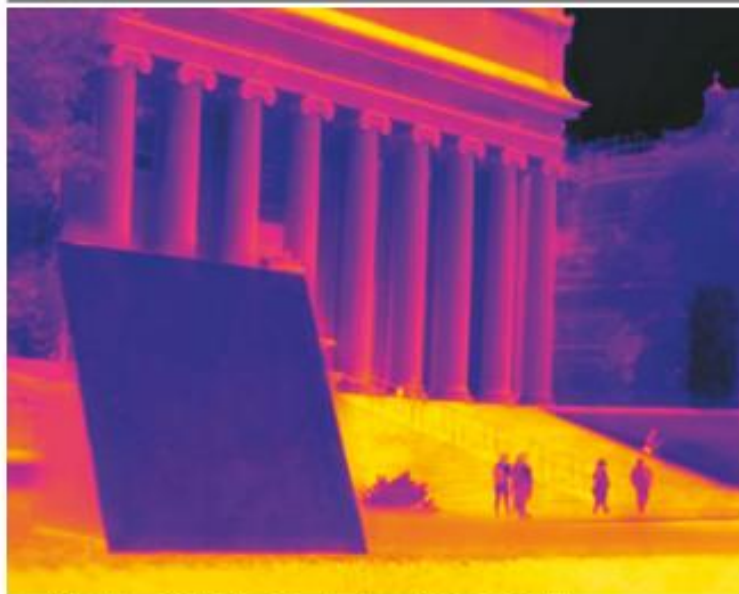
Les matériaux qui déversent la chaleur de la Terre dans l’espace pourraient avoir des applications inattendues. Ils pourraient, par exemple, faciliter la récupération de l’eau de l’atmosphère pendant la journée. La nuit, la vapeur d’eau se condense en rosée sur les surfaces qui perdent de la chaleur dans le ciel nocturne clair, un effet exploité pendant des siècles pour capturer l’eau. Zongfu Yu de l’Université du Wisconsin – Madison et Qiaoqiang Gan de l’Université d’État de New York à Buffalo ont découvert qu’un film d’aluminium recouvert de polydiméthylsiloxane pouvait non seulement rester frais, mais aussi améliorer la condensation de l’eau pendant la journée¹². La paire a lancé une entreprise à Buffalo appelée Sunny Clean Water pour commercialiser l’appareil.

La différence de température entre un matériau super cool et son environnement pourrait également être utilisée pour produire de l’électricité la nuit, contrairement aux panneaux solaires, qui ne fonctionnent que le jour. En septembre dernier, Aaswath Raman, Shanhui Fan et Wei Li de l’Université de Stanford en Californie ont réussi à produire un filet d’électricité – milliwatts par mètre carré – à partir d’un tel appareil nocturne¹³. Cela montre qu’il est possible de produire au moins suffisamment d’électricité la nuit pour alimenter une petite LED. C’est une preuve de concept passionnante, explique Howard Branz, consultant en technologie à Boulder, Colorado. Mais l’électricité des panneaux solaires peut être stockée dans des batteries pour générer des flux d’électricité beaucoup plus importants, il n’est donc pas encore clair si l’idée sera utile.

XiaoZhi Lim is a freelance writer in Natick, Massachusetts.

1. Raman, A. P., Anoma, M. A., Zhu, L., Rephaeli, E. & Fan, S. *Nature* 515, 540–544 (2014).
2. Zhou, L. et al. *Nature Sustain.* 2, 718–724 (2019).
3. Leroy, A. et al. *Sci. Adv.* 5, eaat9480 (2019).
4. Rephaeli, E., Raman, A. & Fan, S. *Nano Lett.* 13, 1457–1461 (2013).
5. Zhai, Y. et al. *Science* 355, 1062–1066 (2017).
6. Mandal, J. et al. *Science* 362, 315–319 (2018).
7. Li, T. et al. *Science* 364, 760–763 (2019).
8. Goldstein, E. A., Raman, A. P. & Fan, S. *Nature Energy* 2, 17143 (2017).
9. Zhao, D. et al. *Joule* 3, 111–123 (2019).
10. Mandal, J. et al. *Joule* <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.016> (2019).
11. Munday, J. N. *Joule* 3, 2057–2060 (2019).
12. Zhou, M. et al. Preprint at <https://arxiv.org/abs/1804.10736> (2018).
13. Raman, A. P., Li, W. & Fan, S. *Joule* 3, 2679–2686 (2019).

Feature



A thermal image of a panel with a 'super-cool' coating outside Columbia University in New York City.

THE SUPER-COOL MATERIALS THAT SEND HEAT TO SPACE

Paints, plastics and even wood can be engineered to stay cool in direct sunlight – but their role in displacing power-hungry air conditioners remains unclear. **By XiaoZhi Lim**

When businessman Howard Bisla was tasked with saving a local shop from financial ruin, one of his first concerns was energy efficiency. In June 2018, he approached his local electricity provider in Sacramento, California, about upgrading the lights. The provider had another idea. It offered to install an experimental cooling system: panels that could stay colder than their surroundings, even under the blazing hot sun, without consuming energy.

The aluminium-backed panels now sit on the shop's roof, their mirrored surfaces coated with a thin cooling film and angled to the sky. They cool liquid in pipes underneath that run into the shop, and, together with new lights,

have reduced electricity bills by around 15%. "Even on a hot day, they're not hot," Bisla says.

The panels emerged from a discovery at Stanford University in California. In 2014, researchers there announced that they had created a material that stayed colder than its surroundings in direct sunlight¹. Two members of the team, Shanhui Fan and Aaswath Raman, with colleague Eli Goldstein, founded a start-up firm, SkyCool Systems, and supplied Bisla's panels. Since then, they and other researchers have made a host of materials, including films, spray paints and treated wood, that stay cool in the heat.

These materials all rely on enhancing a natural heat-shedding effect known as passive radiative cooling. Every person, building and object on Earth radiates heat, but the planet's

blanket-like atmosphere absorbs most of it and radiates it back. Infrared rays between 8 and 13 micrometres in wavelength, however, are not captured by the atmosphere and leave Earth, escaping into cold outer space. As far back as the 1960s, scientists sought to harness this phenomenon for practical use. But passive radiative cooling is noticeable only at night: in the daytime, sunlight bathes us in much more heat energy than we can send into space.

The new materials reflect a broad spectrum of light, in much the same way as mirrors or white paint do. In the crucial 8–13- μm part of the infrared spectrum, however, they strongly absorb and then emit radiation. When the materials point at the sky, the infrared rays can pass straight through the atmosphere and into space. That effectively links the materials to an inexhaustible heat sink, into which they can keep dumping heat without it coming back. As a result, they can radiate away enough heat to consistently stay a few degrees cooler than surrounding air; research suggests that temperature differences could exceed 10 °C in hot, dry places^{2,3}. David Sailor, who leads the Urban Climate Research Center at Arizona State University in Tempe, has termed them super-cool materials.

These materials might not only save on electricity bills, say enthusiasts, but also reduce a surge in demand for power-hungry refrigeration and air conditioning as the world warms. "My belief is that in four to five years, daytime radiative cooling systems will be the number one technology for buildings," says Mattheos Santamouris at the University of New South Wales in Sydney, Australia, who himself is working to improve such materials. "It is the air conditioner of the future."

A few researchers have even suggested that the materials might be considered as part of a geoengineering strategy, to help Earth shed heat to counteract global rising temperatures. "Rather than try to block the incoming heat from the Sun, can we just make Earth emit more?" asks Jeremy Munday, a physicist at the University of California, Davis.

But many scientists are cautious about these ideas. So far, theoretical estimates of how much electrical power can be saved have been based on data from small samples tested over short times. There are also doubts about the materials' ability to work in a wide variety of climates and places. The cooling effect works best in dry climates and with clear skies; when it's cloudy or humid, water vapour traps the infrared radiation. And the super-cool materials might not last in all weathers or fit easily to all buildings.

Another unknown is whether consumers will embrace the idea. Even the simple measure of replacing worn-out roofs with reflective

PHOTO: M. S. SAUL

white ones to cool houses has not been widely adopted by homeowners, says Sailor. His modelling work, however, suggests that use of a super-cool paint might double the energy savings compared with a white roof. "It's a bit of a game-changer potentially," he says.

Overcoming the Sun

In 2012, Raman – who was completing his PhD with Fan on materials for harvesting solar energy – stumbled on old studies about passive radiative cooling, an effect he'd not heard of. Realizing that no one had worked out how to use it under direct sunlight, he examined the optical properties a material would need to overcome the Sun's heat. It must reflect the solar spectrum in wavelengths from 200 nanometres to 2.5 μm even more effectively than white paint, which is already up to 94% reflective. And it must absorb and emit as close as possible to 100% of the wavelengths in the crucial 8–13- μm range (see 'Keeping their cool').

All this could be done by engineering materials at the nanoscale, Raman and Fan thought. Creating structures smaller than the wavelengths of light that will pass through them should enhance the absorption and emission of some wavelengths and suppress that of others.

The group came up with the idea to etch patterns into surfaces¹ and published it in 2013. Then the team submitted a proposal to the US Advanced Research Projects Agency–Energy (ARPA-E) for funding to make it.

"I immediately thought, 'Wow, I'd really like to see somebody actually do this,'" recalls Howard Branz, then a programme director at ARPA-E in Washington DC, and now a technology consultant in Boulder, Colorado. "There'd been a lot of night-time radiative-cooling work, but to do it under broad, full sunlight is quite startling."

Branz gave the researchers US\$400,000 and a year. With so little time, the Stanford team decided to simplify the design and try layering materials in more familiar ways. To create something highly reflective, the researchers alternated four thin layers of materials that refract light strongly (hafnium dioxide) and weakly (silicon dioxide, or glass), a commonly used motif in optical engineering that works because of how light waves interfere as they pass through different layers. They used the same principle to amplify infrared emissions, depositing three thicker layers of the same materials on top.

When they tested their material outdoors¹, it stayed almost 5 °C cooler than the ambient temperature, even under direct sunlight of around 850 watts per square metre. (On a bright, clear day at sea level, the intensity of sunlight directly overhead reaches around 1,000 Wm^{-2}).

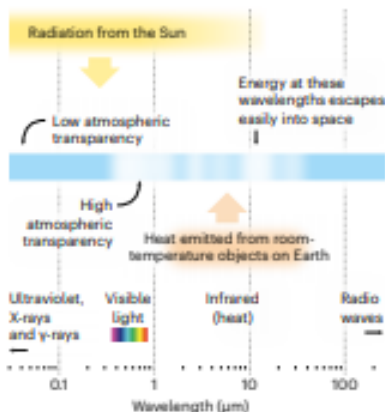
After that success, ARPA-E funded other proposals for super-cool materials. Among these was an idea from Xiaobo Yin and Ronggui

KEEPING THEIR COOL

'Super-cool' materials stay colder than their surroundings even in direct sunlight, by emitting heat that can pass through the atmosphere and into space.

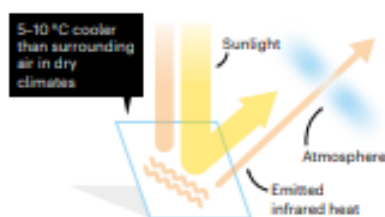
Transparent atmosphere

Earth's blanket-like atmosphere absorbs most infrared wavelengths but is transparent to those between 8 and 13 micrometres.



Reflect and emit

Super-cool materials are extremely reflective (even more so than white paint), so they are relatively unaffected by sunlight. They also absorb wavelengths between 8 and 13 μm , then emit them into space.



Yang at the University of Colorado Boulder, who wanted to make materials at large scale. They chose to work with cheap plastic and glass. Glass spheres of the right size – a few micrometres across – emit strongly in the 8–13- μm range. Embedding these in a 50- μm -thick film of transparent polymethylpentene – a plastic used in some lab equipment and cookware – and backing this with reflective silver was sufficient to create a super-cool material². More importantly, the researchers could make the film with roll-to-roll technology that churns out 5 metres per minute.

It turned out that many materials exhibit super-cooling if structured in the right way – not just exotic or speciality ones. In 2018, researchers at Columbia University in New York City and Argonne National Laboratory in Lemont, Illinois, reported a super-cool paint, based on a sprayable polymer coating³. Many polymers naturally emit in the infrared 8–13- μm range because their chemical bonds, such as those between carbon atoms or between carbon and fluorine, eject packets of infrared light when they stretch and relax, explains team member Yuan Yang. The key was to strengthen

the polymers' ability to reflect sunlight.

Yang's student Jyotirmoy Mandal – who is now a postdoctoral researcher in Raman's lab at the University of California, Los Angeles – dissolved fluorinated polymer precursors in acetone with a small amount of water. This mixture can be sprayed onto a surface to create an even polymer coating with tiny water droplets dispersed through it. The volatile acetone dries first, followed by the water droplets, leaving behind pores that fill with air. The overall result is a white coating with pores inside that reflect the sunlight, Yang says.

Last May, the Colorado team reported another material: a cooling wood, created with Liangbing Hu and Tian Li at the University of Maryland, College Park. Just like polymers, wood contains chemical bonds that emit the right kind of infrared radiation, says Li. A net cooling effect can be achieved by chemically removing a rigid component called lignin to make the wood reflective and compressing the product to align its cellulose fibres and amplify infrared emissions².

Scientists have also made super-cool thin films from polydimethylsiloxane (PDMS), a silicone material found in products such as lubricants, hair conditioners and Silly Putty, by spraying it onto a reflective backing. As recently as last August, Zongfu Yu at the University of Wisconsin–Madison and Qiaoqiang Gan at the State University of New York at Buffalo found that an aluminium film spray-coated with a 100- μm layer of PDMS stayed 11 °C cooler than ambient air when placed in a campus car park in the middle of the day².

Staying cool

Almost all the research teams have patented their inventions and are now trying to market them. Gan is working with industry partners, which he declined to name, to commercialize the PDMS–aluminium film. Columbia University has licensed its super-cool paint to New York start-up MetaRE, founded by Mandal and Yang's Columbia collaborator Nanfang Yu, for development. MetaRE is also working with industry to develop the paint for roofing, refrigerated transportation, storage and textile applications, says chief executive April Tian. The product is "highly competitive" with conventional paints, she says.

Other start-ups have highlighted how much electricity their products could save. Fan and Raman have developed a proprietary system for Sky-Cool Systems' panels. In 2017, they predicted that the system could reduce the amount of electricity a building uses for cooling by 21% during the summer in hot, dry Las Vegas, Nevada³. Raman says the panels will pay for themselves in three to five years. Yin and Ronggui Yang have started a company in Boulder called Radi-Cool, to commercialize the glass-embedded plastic. Last January, they reported that the material could reduce

ELECTRICITY AT NIGHT, WATER IN THE DAY

Super-cool materials have added benefits.

Materials that dump heat from Earth into space could have unexpected applications. They could, for instance, make it easier to harvest water from the atmosphere in the daytime. At night, water vapour condenses into dew on surfaces that lose heat to the clear night sky, an effect harnessed for centuries to capture water. Zongfu Yu at the University of Wisconsin–Madison and Qiaoliang Gan at the State University of New York at Buffalo found that an aluminium film coated in polydimethylsiloxane could not only stay cool, but also enhance water condensation during the day¹. The pair started a company in Buffalo called Sunny Clean Water to commercialize the device.

The temperature difference between a super-cool material and its surroundings could also be used to generate electricity at night – unlike solar panels, which work only in the day. Last September, Aaswath Raman, Shanhui Fan and Wei Li at Stanford University in California managed to produce a trickle of electricity – milliwatts per square metre – from such a nocturnal device². That shows it's possible to make at least enough electricity at night to power a small LED. That's an exciting proof of concept, says Howard Branz, a technology consultant in Boulder, Colorado. But electricity from solar panels can be stored in batteries to generate much larger flows of electricity, so it's not yet clear whether the idea will be useful.

electricity consumption for cooling in the summer by 32–43% if it were integrated with water chillers in commercial buildings in Phoenix, Arizona; Miami, Florida; and Houston, Texas³. Hu, meanwhile, has licensed the super-cool wood material to a Maryland-based firm he co-founded called InventWood. He predicts that it could save 20–35% of cooling energy across 16 US cities⁴.

But these estimates are based on experiments and models that are too limited to be extrapolated to whole buildings in cities, cautions Diana Ürge-Vorsatz, an environmental scientist at the Central European University in Budapest who specializes in climate-change mitigation. Actual energy savings and how quickly a super-cool material will pay for itself will depend on a building's structure, location and weather conditions, adds Yin.

Location is the biggest obstacle. "There are certain geographical regions where it just won't work because the atmosphere isn't dry



Super-cool panels on the roof of a shop in Sacramento, California.

enough," says James Klausner, a mechanical engineer at Michigan State University in East Lansing who served as an ARPA-E programme director after Branz and has funded some proposals in the field. But that's not too off-putting, he says, because the regions where the effect works well are arid areas such as the southwestern United States or the Middle East, which have high demands for air conditioning.

Another challenge is that radiative-cooling systems might increase heating costs in winter. To address this problem, Santamouris is trying to introduce a liquid layer on top of the super-cool materials that would freeze when the temperature drops low enough. Once the liquid solidifies, radiation can no longer escape to space, so the cooling effect is cut off. And last October, Mandal and Yang reported another way to stop overcooling⁵. If they fill the pores of their polymer coating with isopropanol, the coating starts to trap heat rather than shed it. This can be reversed by blowing air through the pores to dry them out.

There's another issue: the materials achieve super-cooling only if they can send their radiation directly to the cold heat sink of outer space. In an urban setting, buildings, people and other objects can get in the way, absorbing the heat and re-emitting it. The best-performing materials currently remove heat at a rate of around 100 Wm⁻². Gan and Yu hope to double that by positioning their films perpendicular to the roof so that emissions can escape from both surfaces. But this will require adding materials around the films that can reflect the emissions up into the sky.

Researchers are looking at other ways to increase the materials' cooling ability. Last October, Evelyn Wang at the Massachusetts Institute of Technology in Cambridge and her colleagues reported that covering a radiative-cooling film with a light, insulating aerogel kept the structure 13 °C cooler than its surroundings at noon in the dry Atacama Desert in Chile, compared with just 1.7 °C without the aerogel⁶. The aerogel concept could be used with other super-cool materials, she says.

Dreams of using the super-cool materials for geoengineering to mitigate global warming seem further off, and unlikely from a practical perspective. Last September, Munday used "back-of-the-envelope calculations" to suggest that current rising temperatures could be balanced by covering 1–2% of Earth's surface with existing materials that generate around 100 Wm⁻² of cooling power in the daytime⁷. But because solar panels still don't reach that level of cover after decades of development, it seems impossible that this nascent technology could do so in time to be useful, says Mark Lawrence, a climate scientist at the Institute for Advanced Sustainability Studies in Potsdam, Germany. As with any geoengineering proposal, Munday acknowledges the possible unintended consequences of disturbing precipitation patterns and local climates – which Ürge-Vorsatz agrees are likely to be a problem.

Still, passive radiative cooling might have many benefits, says Raman (see 'Electricity at night, water in the day'). It could, for instance help to stop solar panels losing efficiency as the temperature rises. And all electricity generation and conversion processes produce waste heat, says Yin, even if they use renewable energy rather than fossil fuels. "This is the only technology that harnesses all this wasted heat and dumps it back to space," he says.

XiaoZhi Lim is a freelance writer in Natick, Massachusetts.

1. Raman, A. P., Arima, M. A., Zhu, L., Raphael, E. & Fan, S. *Nature* **505**, 540–544 (2014).
2. Zhou, L. et al. *Nature Sustain.* **2**, 718–724 (2019).
3. Leroy, A. et al. *Sci. Adv.* **5**, eaat0480 (2019).
4. Raphael, E., Raman, A. P. & Fan, S. *Nano Lett.* **13**, 1457–1461 (2013).
5. Zhai, Y. et al. *Science* **355**, 1063–1066 (2017).
6. Mandal, J. et al. *Science* **362**, 315–319 (2018).
7. Li, T. et al. *Science* **354**, 760–763 (2016).
8. Goldstein, E. A., Raman, A. P. & Fan, S. *Nature Energy* **2**, 1743 (2017).
9. Zhao, D. et al. *Joule* **3**, 111–123 (2019).
10. Mandal, J. et al. *Joule* <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.016> (2019).
11. Munday, J. N. *Joule* **3**, 2057–2060 (2019).
12. Zhou, M. et al. Preprint at <https://arxiv.org/abs/1904.10736> (2018).
13. Raman, A. P., Li, W. & Fan, S. *Joule* **3**, 2679–2686 (2019).