

石墨烯复合材料在电热防/除冰领域研究进展

魏杰¹, 李昊¹, 张亚男¹, 顾忠伟¹,
胡玉冰², 姜炜², 周晋³

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

(2. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

(3. 西安交通大学机械工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 飞机防/除冰系统是提高飞机安全性能、减少由于结冰引发飞行事故的重要装置。电热防/除冰系统具有效率高、加热均匀、除冰方式灵活便捷等优点, 是目前重要的防/除冰方法之一。但传统电热材料普遍存在耗能较大的问题, 因此寻找高效节能的电热材料成为目前研究的热点。石墨烯因其低电阻率、高热传导率等特点, 在电热防/除冰领域有十分广阔的应用前景。首先介绍了飞机电热防/除冰装置及其工作原理和电热材料的研究进展, 然后对石墨烯电热材料的优点和制备方法进行了简述, 重点阐述了其除冰效率的影响因素和改进方法, 最后总结了近年来研究人员对于电加热石墨烯复合材料的研究成果, 并对其未来的发展进行展望。

关键词: 石墨烯; 加热元件; 飞机防/除冰; 电热效应

中图分类号: TQ127.1⁺1; TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)06-0487-10

引用格式: 魏杰, 李昊, 张亚男, 等. 石墨烯复合材料在电热防/除冰领域研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(6): 487-496.

WEI J, LI H, ZHANG Y N, *et al.* Research Progress of Graphene Composites in the Field of Electrothermal Anti-Icing/Deicing[J]. Materials China, 2022, 41(6): 487-496.

Research Progress of Graphene Composites in the Field of Electrothermal Anti-Icing/Deicing

WEI Jie¹, LI Hao¹, ZHANG Yanan¹, GU Zhongwei¹,
HU Yubing², JIANG Wei², ZHOU Jin³

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Aircraft anti-icing/deicing system is an important device to improve aircraft safety performance and reduce flight accidents caused by icing. Electrothermal anti-icing/deicing protection system has the advantages of high efficiency, uniform heating, flexible and convenient deicing mode, and is one of the important anti-icing / deicing methods at present. However, traditional electrothermal materials generally have the problem of high energy consumption, so the search for effective and energy-saving electrothermal materials has become the focus of current research. Graphene has a very broad application prospect in the field of electrothermal anti-icing/deicing because of its low resistivity and high thermal conductivity. In this paper, the aircraft electrothermal anti-icing/deicing device, its working principle and the research progress of electrothermal materials are introduced. Afterwards, the advantages and preparation methods of graphene electrothermal materials are briefly described, with emphasis on the influence factors and improvement methods of its deicing efficiency. Finally, the research achievements of graphene electrothermal deicing materials in recent years are summarized and the future development is prospected.

Key words: graphene; heating element; aircraft anti-icing/deicing; electrothermal effect

收稿日期: 2020-06-11 修回日期: 2020-11-04

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20180698, BK20180495)

第一作者: 魏杰, 男, 1995年生, 硕士研究生

通讯作者: 张亚男, 女, 1989年生, 副教授,

Email: zyn3648@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006013

1 前言

飞机在云、雾、雨或雪等气象条件下飞行时, 由于

过冷水滴冻结或水汽凝结而在飞机的表面积聚成冰层^[1], 结冰会使飞机重量增加, 改变其气动特性, 导致飞机最大升力下降、阻力上升以及操作性能下降, 从而降低飞机稳定性能, 严重影响飞行安全。据美国民用航空局对气象原因引起飞行事故的统计, 由结冰引起的飞行事故占总事故数量的 13.07%, 是事故原因中的第二大因素^[2]。因此, 研发高性能防/除冰系统意义重大。电热除冰装置因其能耗低、响应快、易控制、加热均匀且维修方便等优点, 已成为目前最为常用的防/除冰装置, 被广泛运用于固定翼和旋翼飞机中。但是传统电热装置中的电加热元件多为金属材料, 其柔韧性差且除冰效率有限。

石墨烯的碳原子以 sp^2 杂化轨道成键, 形成二维蜂窝炭质稳定层状结构, 独特的结构使其具有优异的物理和化学性质^[3], 单层石墨烯厚度仅为 0.35 nm, 所以其具有良好的柔韧性。 sp^2 杂化的碳原子在石墨烯内部形成离域的大 π 键, 电子可以自由移动, 因此石墨烯有很好的电学性质, 室温下载流子迁移速率高达 $15\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[4], 远远高于硅材料($1400\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。石墨烯中碳原子结合力强, 声子散射少, 导热率可达 $5000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5], 是铜的 13 倍, 故将其作为填料可有效提高基体的导热、导电和柔韧性能。

研究人员通过对石墨烯复合材料导热导电性能、石墨烯聚集态结构及功能化改性方面的研究, 发现石墨烯复合材料具有优异的电热效应, 故将其作为加热元件应用于飞机防/除冰装置中, 可有效克服传统飞机电热防/除冰装置存在的局限性。

2 电热防/除冰

2.1 电热防/除冰装置及其原理

电热防/除冰系统通常由三大部分组成(如图 1 所示): 一是电源系统, 由电源及总线系统构成, 主要作用是产生电能; 二是热源系统, 由电阻加热单元和温度传

感器组成, 主要作用是产生热量; 三是控制系统, 由控制单元和显示面板组成, 主要作用是控制温度。

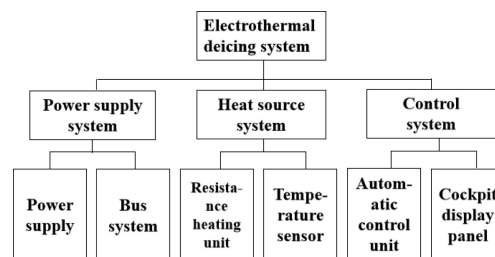


图 1 电热防/除冰系统组成

Fig. 1 Composition of electrothermal anti-icing/deicing system

电热防/除冰系统的工作原理是加热元件将电能转化为热能进行防/除冰。防冰模式下, 热量传导至结冰防护外表面, 使温度保持在结冰温度以上, 从而防止水滴在飞机外表面凝结成冰。除冰模式下, 热量经加热元件传递到冰层与飞机外表面的交界面, 底部冰层发生融化, 冰层与飞机外表面之间的粘附力减小, 冰层在气动力/离心力作用下离开飞机壁面^[6]。为达到有效防/除冰效果, 电热系统一般采用周期性的加热模式, 通过将冰层底部和蒙皮表面间的冰融化, 破坏冰层和固壁表面间的粘附力。较连续性加热模式, 该模式可大幅节省能量, 并且可以减少表面溢流水和冰瘤的产生^[7]。

2.2 电热防/除冰材料的研究进展

传统的电热防/除冰系统的加热元件一般采用金属元件, 但其柔韧性差, 无法长期贴合机翼的保护层, 且较难应用于结构复杂的零件, 在使用过程中也易造成元件断裂, 最终导致电热系统发生故障^[8]。此外, 金属加热元件属于线状发热, 加热不均匀, 会造成局部温度过高, 而这种局部过热会使得融化后的冰变成水, 向后流动引起二次结冰^[9]。为了改善这一现状, 研究人员开始寻找金属元件的替代品, 如纤维、碳纳米管、导电纺织品和石墨烯等, 不同加热元件材料物理性质参数如表 1 所示^[10, 11]。

表 1 不同加热元件材料的物理性质参数^[10, 11]

Table 1 Physical properties of different materials for heating element^[10, 11]

Materials	Density, $\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	Specific heat capacity, $C_p/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Thermal conductivity, $\lambda/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Electric conductivity, $\sigma/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
Cu	8.96	390	397	5.7×10^7
$\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{80}$	8.4	440	15	9.17×10^5
Glass fiber	2.5~2.7	1050	0.2	—
Carbon fiber	1.5~2.0	712	400~700	250~1000
Carbon nanotubes	2.1	—	2000~6000	2.56×10^4
Graphene	2.24	—	5300	10^6

树脂基复合材料因其比强度和比模量高, 抗疲劳性、减振性和耐高温性能好等优点, 被广泛应用于飞机蒙皮的制造中。近年来, 对树脂基电加热复合材料的研究逐渐展开。2013年, Mohseni 等^[12]提出了用玻璃纤维增强树脂复合材料作为电热防/除冰系统的电热元件, 并把这种电热防/除冰系统用于风力涡轮叶片及飞机机翼的防/除冰, 研究表明, 该系统能控制飞机表面不同位置的温度, 以达到特定的防冰温度, 避免了能源浪费。但玻璃纤维增强复合材料存在导电、导热性较差及除冰效率不高的弊端。2015年, Falzon 等^[13]在 Mohseni 研究的基础上制备了一种碳纤维增强树脂复合材料, 并用于飞机的电热防/除冰装置, 实验表明, 以碳纤维作为增强材料可以有效提高复合材料的导电、导热性能, 获得显著的防/除冰效果, 但是存在发热不均, 且耗能较大的弊端。为了改善纤维复合材料发热不均、韧性较差等问题, Park 等^[14]通过三辊铣削技术将多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)和石墨烯薄片加入到聚酯基体中, 组成混杂纳米复合材料, 用其制作的加热器与金属加热器相比, 整体重量减轻了约 20%, 并具有更好的柔韧性。较低电压下(12 V), 该混杂纳米树脂复合材料加热器发热均匀, 最高稳态温度可达 63.5 °C。

石墨烯因其独特的二维片层结构, 集众多特性于一体, 是制备复合材料的理想增强相。2016年, 美国莱斯大学 Raji 等^[15]首次将石墨烯材料应用于电热防/除冰领域, 研究出一种全新的石墨烯纳米带(graphene nano ribbon, GNR)/环氧涂层, 实验证明 GNR/环氧复合材料在相对较低的 GNR 含量($\leq 5\%$, 质量分数)下, 电导率大于 $100 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 涂覆于直升机旋翼叶片表面有显著的焦耳加热效应和除冰能力, 这一研究证明了石墨烯复合材料在电加热防/除冰系统应用的可行性。

3 石墨烯/树脂复合材料的电热防/除冰性能研究

树脂基复合材料因其轻质高强、成型工艺简便、结构可设计性强等特点, 在航空领域得到了广泛应用。将石墨烯作为填料与树脂基体进行复合, 可有效提高树脂基复合材料的力学、导电和导热等性能。研究表明, 石墨烯/树脂复合材料作为加热元件应用于电热防/除冰系统有利于解决目前电热材料效率低、温度分布不均、寿命短等问题。

3.1 石墨烯电热材料的特点

石墨烯作为完美的二维材料, 具有超高电导率、热导率和良好的柔韧性能, 是解决电热元件现存缺陷的理想材料。石墨烯电热材料具有以下几个优点:

(1) 升温迅速且适用电压宽泛

石墨烯电热材料升温迅速, 适用于直流电和交流电, 短时间内就可升温到有效温度, 而且可结合控温器使用, 自行切换预设温度^[16]。2018年, Karim^[17]等设计的石墨烯玻璃纤维复合材料在低电压(5, 7.5, 10 V)、较短时间内就能得到很好的电热效果, 加热曲线如图 2 所示。

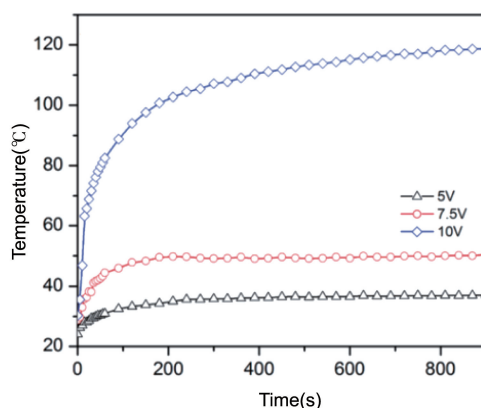


图2 不同电压下石墨烯玻璃纤维复合材料的加热曲线^[17]

Fig. 2 Heating curves of graphene glass fiber composites under different voltages^[17]

(2) 节能环保

石墨烯通电后发热, 电能几乎全部转化为热能, 无发光损耗, 而传统电阻丝的电热转化率只有不到 80%。另外, 由于采用电供能, 可以实现远程智能控温, 避免了无人时的电能消耗。太原理工大学的强丁丁^[16]将石墨烯薄膜材料作为发热体应用于电暖宝中, 发挥石墨烯的高导电、导热性能, 得到产品的电热效率高达 99%。

(3) 发热均匀且柔韧性好

由于石墨烯易制成薄膜, 通电后发热为面状发热, 热量分布均匀, 散热速度快, 可很快提高周围温度, 且柔韧性较好; 而传统的金属丝及碳纤维均为线状发热, 存在发热不均匀及易折断等缺点, 石墨烯发热膜和碳纤维发热产品红外成像如图 3 所示^[16]。2016年, Li 等^[18]在钨酸钠水溶液中通过电化学剥离石墨制备了石墨烯纳米片, 将石墨烯纳米片通过过滤-转移过程, 然后进行热处理, 之后沉积在聚对苯二甲酸乙二醇酯基片上, 形成电热膜。石墨烯电热膜表现出良好的柔韧性, 即使在弯曲 100 次后, 仍然表现出几乎和初始状态相同的电热性能。

(4) 稳定性好且使用寿命长

以石墨烯、碳纳米管等碳纳米材料为导电介质构建的多级导电网络, 具有升温速度快、使用寿命长等特点。此外, 由于没有粘结剂的添加, 在长期使用过程中不会

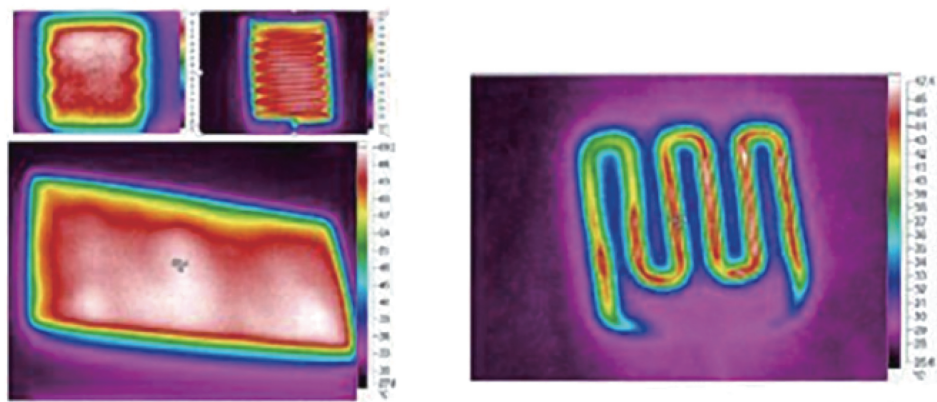


图 3 石墨烯发热膜和碳纤维发热产品红外成像图^[16]

Fig. 3 Infrared imaging of graphene heating film and carbon fiber heating products^[16]

发生功率衰减,保证了其发热功率的稳定。2017 年,Guo 等^[19]采用刮涂法得到石墨烯纸,在 3.2 V 的低电压下可获得 42 ℃ 的稳态温度,可承受 500 次以上的抗弯循环和 1500 min 以上的洗涤。

3.2 石墨烯复合材料电热效率的影响因素及改善方法

石墨烯电热复合材料是利用加热源通电时产生的焦耳热,将电能转化为热能进行防/除冰工作。根据公式(1)计算石墨烯电热复合材料产生的总电热量 Q_1 :

$$Q_1 = I^2 R t$$
 (1)

其中, Q_1 为石墨烯电热复合材料产生的热量(W), I 为通过石墨烯电热复合材料的工作电流(A), R 为石墨烯电热复合材料的工作电阻(Ω), t 为通电时间(s)。

根据公式(2)计算热传导热量 Q_2 :

$$Q_2 = \Delta T / R' = \Delta T \cdot \lambda \cdot S \cdot L^{-1}$$
 (2)

$$R' = L \cdot \lambda^{-1} \cdot S^{-1}$$
 (3)

其中, Q_2 为石墨烯电热复合材料传导的热量(W), ΔT 为石墨烯电热复合材料通电前后温差(K), R' 为热阻($K \cdot W^{-1}$), L 为厚度(m), λ 为导热系数($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), S 为面积(m^2)。

$$\text{电热效率 } P = (Q_2 / Q_1) \times 100\%$$
 (4)

由以上公式可以看出,石墨烯电热复合材料的电热效率与其导电、导热系数等因素有关。

研究表明,石墨烯/树脂复合材料的导热和导电性能与石墨烯缺陷、厚度、尺寸、取向、填料百分比、分散性和复合材料界面等众多因素有关,不同因素对树脂基复合材料性能的影响如表 2 所示。

表 2 不同因素对石墨烯/树脂基复合材料导电、导热性能的影响

Table 2 The influences of different factors on the electrical and thermal conductivity of graphene/resin matrix composite materials

Influencing factors	Effect on resin matrix composites
Defect concentration	The fewer graphene defects are, the better the thermal conductivity of the composites is ^[20]
Thickness and size	The thinner the thickness is and the larger the in-plane size of graphene is, the better the electrical and thermal conductivity of the composites are ^[21]
Orientation in polymer	Oriented distribution of graphene leads to better thermal conductivity ^[22]
Composite interface	The functional modification of graphene can reduce the interfacial thermal resistance ^[24]
Dispersibility	The better the dispersion of graphenes is, the better the thermal and electrical conductivity are ^[25, 27]
Filler percentage	There is a percolation threshold ^[26, 30]

2014 年, Xin 等^[20]研究了石墨烯缺陷对复合材料导热性能的影响,发现添加无缺陷石墨烯得到的复合材料热导率最高,可达 $3.55 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。2016 年, Kim 等^[21]研究了石墨烯厚度和尺寸对复合材料热导率的影响,发现随着石墨烯厚度的减小,复合材料的导热性能逐渐提高;由于石墨烯本身存在着明显的尺寸效应,复合材料热导率会

随着石墨烯尺寸的增加呈现先增大后不变的趋势。另外,相比于石墨烯在树脂中杂乱无章分布,固定取向石墨烯的树脂复合材料具有更好的导热性能。2016 年, Zhang 等^[22]将石墨烯薄片卷成垂直排列的石墨烯薄膜(vertically aligned graphene film, VAGF),然后将聚二甲基硅氧烷(PDMS)渗透到 VAGF 薄膜中,制备得到高取向石墨烯/

PDMS 树脂复合材料, 热导率高达 $614.85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于石墨烯/树脂复合材料的导热性, 填料与树脂之间的界面热阻也是影响复合材料导热性能的关键因素之一。目前, 降低界面热阻最常用的方法是对石墨烯进行功能化改性^[23]。2015 年, Wang 等^[24]研究了不同基团(甲基、苯基、丁基、甲酰、羧基、胺基、羟基等)功能化改性石墨烯增强树脂复合材料的界面热导, 发现丁基是降低界面热阻最有效的石墨烯改性官能团, 如图 4 所示。

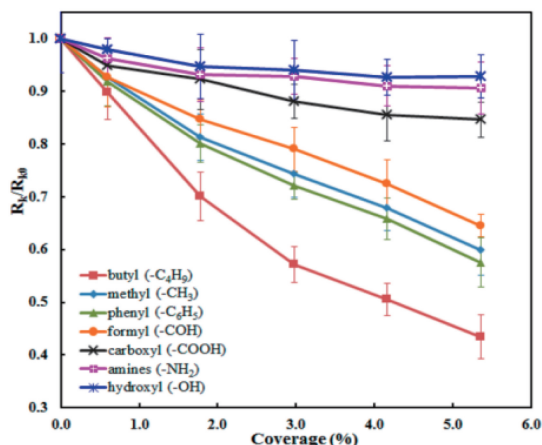


图 4 石墨烯接枝不同基团对复合材料界面热阻的影响^[24]

Fig. 4 The effect of graphene grafting with different groups on the interface thermal resistance of composites^[24]

石墨烯/树脂复合材料在制备过程中会出现填充物聚集的情况, 三维石墨烯填料可以有效克服这个缺点, 提供更加稳定的三维热传输网络, 提高复合材料导热率。2016 年, Gong 等^[25]采用化学气相沉积法制备了具有三维网状结构的石墨烯纳米片, 并将其用作导热填料加入到聚酰亚胺(PI)中, 当石墨烯的质量分数为 12% 时, 该复合材料的面内导热系数提高到 $3.73 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比纯 PI 提高了 1418%。

2006 年, Stankovich 等^[26]最早将石墨烯作为导电填料, 将其与聚苯乙烯通过溶液共混法复合, 复合材料电导率随着石墨烯含量的增加有显著的提高, 当石墨烯体积含量从 0.15% 增加到 2.5% 时, 复合材料的电导率从 10^{-6} 提高至 $0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由于导电填料在树脂基体中的分散程度直接影响复合材料的导电性能, 因此改善石墨烯在树脂中的分散状态, 对提升树脂材料导电性能具有重要意义。2012 年, Barroso 等^[27]在石墨烯表面修饰聚苯基缩水甘油醚, 然后通过溶液共混法制备石墨烯/聚苯乙烯复合材料, 石墨烯在基体中分散均匀, 体积分数仅为 0.5% 时, 复合材料的电导率可达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。2014 年, Jia 等^[28]用化学气相沉积法在镍板上生长多孔石墨烯泡沫(graphene foam, GF), 然后与环氧树脂共混得到石墨

烯环氧树脂复合材料, 由于三维的石墨烯结构可以作为电荷载流子传输的快速通道, 在石墨烯质量分数只有 0.2% 的情况下, 复合材料电导率有显著提高($300 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。以上研究中石墨烯/树脂复合材料的导电与导热性能优异, 但是他们的制备方法较为复杂, 且成本高, 难以应用于大规模工业化生产。

为了促进石墨烯复合材料的大规模生产, 2016 年, Li 和他的研究团队^[29, 30]通过三辊轧机(three-roll milling, TRM)原位制备石墨烯/环氧树脂纳米复合材料, 其制备流程如图 5 所示。此制备方法下的石墨烯纳米片(graphite nanoplatelets, GNP)平均长径比为 300~1000, 厚度为 5~17 nm, 缺陷较少, 且 GNP 在环氧树脂中分散均匀, 无明显团聚现象。不同填料百分比和温度下 GNP/环氧树脂复合材料的电导率和热导率如图 6 所示。通过 TRM 原位聚合法制备的 GNP/环氧树脂纳米复合材料有良好的导电性($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 3% GNP, 质量分数)和导热性($0.70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 5% GNP, 质量分数)。与传统的基于溶剂的多步剥离方法相比, 使用 TRM 技术生产 GNP/环氧树脂更节约成本, 并能同时提高树脂的导电导热性能, 而且该方法石墨转化率高, 不需要任何添加剂或化学处理, 简单易行, 可进行石墨烯环氧复合材料的大规模生产。

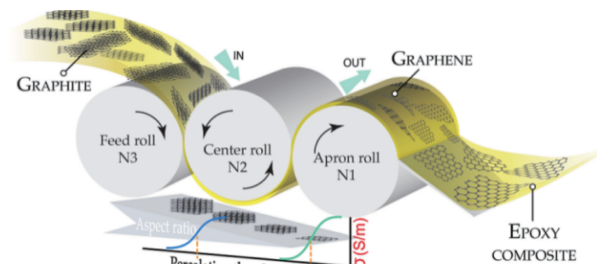


图 5 三辊铣削工艺制备石墨烯纳米片(graphene nanoplatelets, GNP)/环氧树脂复合材料的流程图^[30]

Fig. 5 Three-roll milling process for preparing GNP/epoxy composites^[30]

TRM 原位聚合可实现石墨烯的均匀分散, 但剥离的石墨烯片层较厚, 且带有许多官能团, 导致复合材料导电和导热性能提高有限。2018 年, Karim 等^[17]使用微流化技术将石墨剥离成少层石墨烯并制成水基分散体; 然后采用真空导流工艺制备石墨烯片-玻璃纤维/环氧复合材料, 流程图如图 7 所示。该制备方法操作简单, 石墨转化率 100%, 石墨烯片厚度小于 10 nm, 几乎没有缺陷, 复合材料的导热和导电($58.8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)性能优异。

以上研究表明, 石墨烯作为填料可以有效提高树脂的导热和导电性能, 但是影响石墨烯/树脂复合材料性能的因素众多, 要同时提高复合材料的导电和导热性能, 并维持或增强其原有的机械性能, 使复合材料的综合性能达到最优, 仍需要进行大量实验研究。

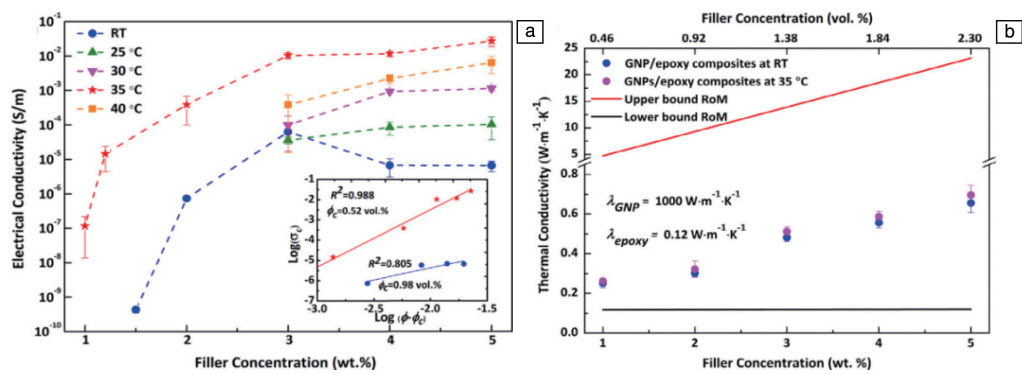


图 6 不同填料百分比和温度下 GNP/环氧树脂复合材料的电导率(a)和热导率(b)^[30]

Fig. 6 Electrical conductivity (a) and thermal conductivity (b) of GNP/epoxy composites at different filler concentrations and temperatures^[30]

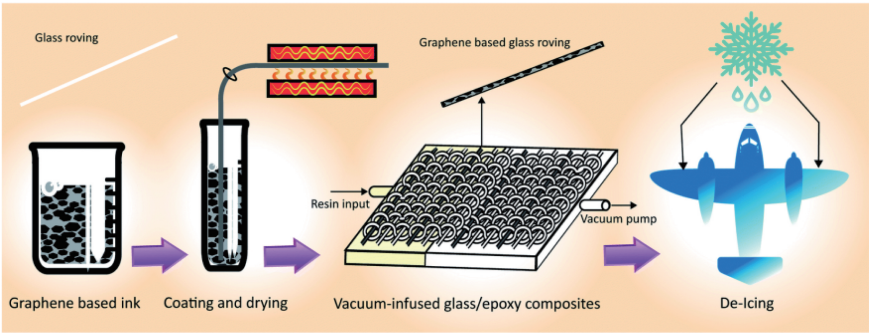


图 7 石墨烯片-玻璃纤维/环氧复合材料的制备^[17]

Fig. 7 Preparation of graphene plate-glass fiber/epoxy composite material^[17]

4 石墨烯电热复合材料的研究进展

结冰条件下，防/除冰系统需要高电压使飞机蒙皮表面温度保持在 38~54℃左右，从而达到有效防/除冰效果。但是低输入电压是保证电热材料安全使用的关键。因此，如何在较低的工作电压下得到较高的饱和温度和

较快的升温速率是电热防/除冰材料研究的目标。

近年来，对石墨烯电热材料的研究很多，方向主要包括：石墨烯的聚集体结构和功能化改性；复合材料的构型设计；多种增强相的协同作用。制备得到的复合材料及其主要性能特征如表 3 所示。

表 3 材料物性及其电加热性能

Table 3 Materials physical properties and electrical heating performance

Materials	Electric conductivity /(S·m ⁻¹)	Thermal conductivity /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Maximum steady temperature/°C	The fastest heating rate/(°C·s ⁻¹)
Thermally reduced graphene oxide aerogel by emulsion template method ^[32]	64	0.1	200	0.08
Graphene aerogel material-polydimethylsiloxane composite material ^[33]	100	0.68	221	3
Graphene fiber ^[34]	6×10 ⁵	—	424	571
Hydroxy fossil graphene film ^[40]	1.15×10 ⁵	1842	—	—
Graphene-glass fiber-epoxy composite ^[43]	2.8×10 ⁴	—	123.61	0.41
Graphene-carbon fiber-epoxy composite ^[44]	6.6×10 ³	—	140	7.52
Graphene oxide-cellulose nanocrystals-carbon nanocrystals thin films ^[47]	2.05×10 ⁵	1978.6	315	44.9

对于三维石墨烯/树脂复合材料而言, 石墨烯作为纳米填料, 充当导电骨架, 与树脂完美结合是发挥两者协同效应的重要途径^[31]。2015年, Menzel等^[32]采用乳液模板法制备了形状不规则的石墨烯气凝胶(graphene aerogel, GA), 并评估了GA的相关性能。在相对较低的电压(1 V)下, 其最高稳态温度可达200 °C, 升温速率约为0.08 °C·s⁻¹。Zhang等^[33]在Menzel研究的基础上, 对石墨烯GA的制备进行了改进。他们用PDMS浸渍由水热还原得到的三维石墨烯GA骨架, 采用冰浴辅助浸渍和真空固化工艺制备三维石墨烯气凝胶-聚二甲基硅氧烷复合材料(GAPC)。由于三维GA骨架的良好互连, GAPC具有较高的电导率(100 S·m⁻¹)和热导率(0.68 W·m⁻¹·K⁻¹), 最高稳态温度可达221 °C, 最大升温速率大于3 °C·s⁻¹。与Menzel采用乳液模板法得到的石墨烯GA复合材料相比, 该复合材料有更高的稳态温度和升温速率, 电热性能显著提高。然而由于制备方法的限制, 石墨烯会存在一些结构缺陷, 超高温热处理可以很好解决这一问题。2017年, Wang等^[34]采用缠绕纺丝法制备了具有高延伸性、超快电热响应和极低工作电压的热退火石墨烯纤维加热器。超高温热处理修复了石墨烯的结构缺陷, 极大地提高了石墨烯的电导率(6×10⁵ S·m⁻¹)。由于高导电性, 该石墨烯纤维加热器表现出超快的电热响应, 最高稳态温度可达424 °C, 升温速率高达571 °C·s⁻¹。虽然石墨烯纤维制备得到的电加热器具有极好的电热效应, 但是其制备工艺复杂, 且成本较高, 无法进行大规模工业化生产。为了促进石墨烯的简单、绿色、低成本生产, Tian等^[35]采用电化学剥离法, 将草酸和过氧化氢混合溶液作为电解质来制备高质量的石墨烯。剥离的石墨烯薄片的氧含量(原子百分数)低至2.41%, 并且缺陷密度低, 具有优异导电性能(2.7×10⁴ S·m⁻¹)。进一步, 在聚酯上制备得到的石墨烯纸在10 V的低电压下, 30 s内温度快速上升至75.2 °C。为了进一步改善石墨烯加热器的柔韧性, 2019年, Huang等^[36]在Tian研究基础上, 利用电化学方法剥离得到的三维石墨烯/石墨聚集体制备出具有褶皱结构的薄膜, 具有极好的柔韧性和导电性, 低工作电压(4 V)下可提供高饱和温度(423 °C)。Chang等^[37]为了进一步提高石墨烯薄膜加热器的电热性能, 用一种结构均匀、密度低的三维交联块状石墨烯材料作为前驱体来制备厚度适中的石墨烯/炭化聚丙烯腈复合纸, 在1.0 V的外加电压下, 升温速率高达213 °C·s⁻¹, 饱和温度可达235 °C。

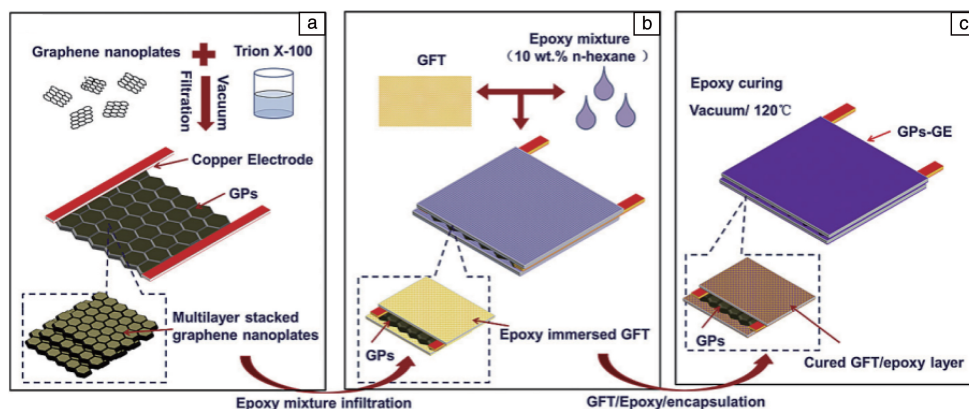
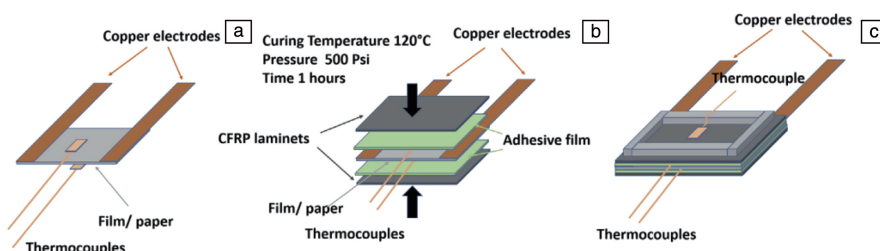
功能化改性后的石墨烯表面会产生含氧官能团, 表现为亲水性, 导致冰层与材料外表面附着力增加, 除冰响应时间长。2019年, Li等^[38]为了提高石墨烯复合材料

的被动防除冰性能, 采用化学气相沉积法在铜锌合金基体上制备了褶皱均匀的石墨烯薄膜, 以此为基础制备的防冰涂层可在-15 °C下延迟冻结1.25 h, 在-10 °C下延迟冻结2.8 h。石墨烯薄膜横向导热系数高、匀热性好, 可将点热源产生的热量快速散开, 成为面热源, 但其厚度太薄, 所能携带的热量有限, 散热性差, 一定程度上影响了石墨烯薄膜电加热器的电热效率。

石墨烯表面惰性强, 与树脂之间的相容性较差, 功能化改性是提高石墨烯与树脂之间界面性能, 使石墨烯达到均匀分散的有效途径^[39]。2017年, Ding等^[40]以天然石墨为原料, 采用熔融氢氧化物辅助剥离技术制备了表面羟基化的石墨烯薄片(hydroxylated graphene sheets, HGS)。将HGS分散体通过快速过滤、退火处理、机械压缩等步骤加工成石墨烯柔性薄膜(HGCF)。经羟基改性的石墨烯薄膜具有1.15×10⁵ S·m⁻¹的高电导率和1842 W·m⁻¹·K⁻¹的优良导热系数; 同时具有超高柔韧性, 可承受3000次反复弯曲或折叠。2019年, Naureen等^[41]采用外延生长法制备了氟化石墨烯薄膜, 氟化石墨烯薄膜因其极低的表面能和纳米级粗糙度, 被动防除冰性能优异, 在-15 °C下将结冰延迟1.5 h, 在-5 °C下延迟6.75 h。Chu等^[42]提出一种由1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氯硅烷(FDTS)改性并具有褶皱结构的SiO₂/rGO, 其重量轻、超疏水且呈现高电热效果, 与光滑的rGO膜相比, 在-10 °C下结冰时间可延迟约8.3倍。

为了进一步扩大石墨烯电热材料的应用范围, 研究人员通过对复合材料进行结构设计同时提高石墨烯电热材料的机械和电热性能。2017年, Zhang等^[43]首先将石墨烯纸(graphene papers, GPs)作为导电芯材嵌入到双层玻璃纤维带(glass fiber tapes, GFT)中, 随后将其浸入环氧树脂中形成多层结构, 3种功能组分组合成界面结合良好的多层结构, 制备流程如图8所示。此制备方法下石墨烯厚度较大, 但分散良好, 且复合材料界面结合紧密, 导电(2.8×10⁴ S·m⁻¹)和导热性能优异。复合层板在-15 °C环境下, 施加6000 W·m⁻²的功率密度可以达到防除冰的目的, 但其响应时间较长, 从-15 °C升到0 °C约需要950 s, 而且其所需的功率密度过高, 即所需能量高。

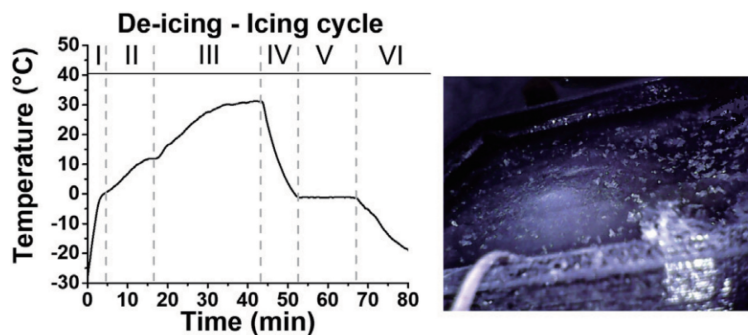
上述研究虽然得到了具有较好电热效应的石墨烯复合材料, 但因为玻璃纤维脆性大、易断裂, 导致复合层板柔韧性较差, 仍需进一步的改进。2019年, Vertuccio等^[44]用碳纤维代替玻璃纤维, 采用柔性材料包覆法, 通过将石墨烯膜包覆在两层碳纤维/环氧复合材料(carbon fiber reinforce plastic, CFRP)中, 制备了石墨烯-碳纤维/环氧复合材料, 制备流程如图9所示。此制备方法得到的复合材料有很好的柔韧性和导电性(6.6×10³ S·m⁻¹),

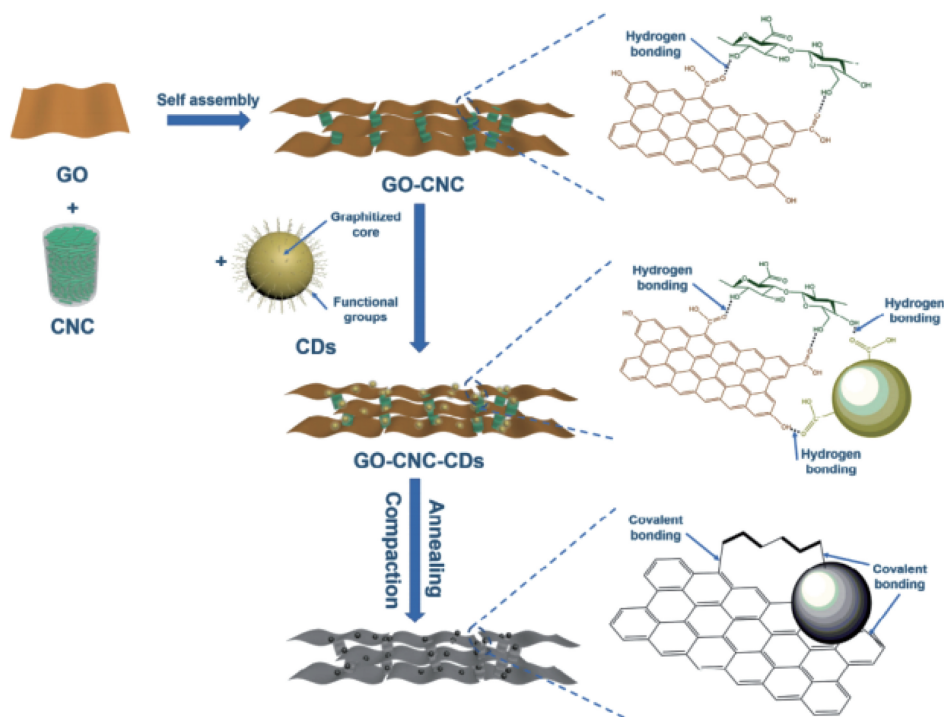
图 8 石墨烯纳米片-玻璃纤维带/环氧复合材料的制备过程示意图^[43]Fig. 8 Schematic diagram of the preparation process of graphene nanoplates-glass fiber tapes/epoxy composite^[43]图 9 石墨烯-碳纤维/环氧复合材料的制备过程示意图^[44]Fig. 9 Schematic diagram of the preparation process of graphene-carbon fiber/epoxy composites^[44]

环境温度 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在两端提供 $3706\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的功率密度,其除冰效果如图 10 所示。石墨烯-碳纤维-环氧复合材料响应时间短($<420\text{ s}$)、最大升温速率高。当热流密度为 $4121\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,最高升温速率可达 $7.52\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$,除冰效果较 Zhang 等的研究^[43]有很大的提高。

三维的石墨烯结构可以作为电荷载流子传输的快速通道,碳纳米粒子(carbon nanodots, CDs)也可以为石墨烯基质提供更多的电子传输途径^[45, 46]。2019 年, Meng 等^[47]使用具有内部三维导电网络的石墨烯基复合材料构建了一种高导电和导热性的薄膜。在三维骨架中,纤维素纳米晶(cellulose nanocrystalline, CNC)以手性液晶的方

式在氧化石墨烯(GO)层之间以螺旋排列的形式存在, CDs 作为导电纳米填料组装在复合材料内部,随后经退火和压缩制成 GO-CNC-CDs 薄膜,其制备流程如图 11 所示。碳化后的 CNC 纳米棒(CNC nanorods, CNR)呈螺旋状排列,与相邻的还原 GO(RGO)纳米片起到面内和穿面连接的作用,在复合薄膜中形成导电网络。具有超快电子转移速率的 CDs 为复合材料提供了额外的电子和声子传输路径。结果表明,所制备的 RGO-CNR-CDs 薄膜的热导率为 $1978.6\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,电导率为 $2.05\times 10^5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在低输入电压 10 V 下,复合薄膜表现出优异的电加热效率,饱和温度为 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大升温速率高达 $44.9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

图 10 石墨烯-碳纤维/环氧复合材料通电过程温度与时间关系^[44]Fig. 10 Relationship between temperature and time of graphene-carbon fiber/epoxy composite during power-on^[44]

图 11 RGO-CNR-CDs 薄膜的制备过程示意图^[47]Fig. 11 Schematic diagram of the preparation process of reduced graphene oxide (RGO)-cellulose nanocrystalline nanorods (CNR)-carbon nanodots (CDs) film^[47]

以上研究表明, 石墨烯电热材料在较低功率下就可得到较高的电热效率, 且有很好的防/除冰效果。如今大多数飞机的电热除冰功率密度在 $16 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 及以上, 若使用石墨烯电热材料作为加热元件, 则可以有效降低电热防/除冰系统所需要的功率密度, 进一步提升电热防/除冰系统的工作性能, 这对于飞机的发展来说是一个重要的技术改进。

5 结 语

为了节约成本和获得更好的环境效益, 目前全电飞机的相关研究迅猛发展, 这也将引领飞机防/除冰系统朝电力化方向发展。而石墨烯电热元件较传统金属电热元件有更好的电热效应, 可使电加热系统达到更好的防/除冰效果, 必将推动飞机电热防/除冰系统的进一步发展。

本文综述了近年来研究人员对石墨烯电热材料的研究成果, 研究方向主要有: ① 低成本、高质量、大规模石墨烯复合材料的制备方法的探索; ② 改变石墨烯的聚集状态或是对石墨烯加以改性, 进一步提高其与基体材料的相容性; ③ 在石墨烯的基础上添加其它增强相, 如碳纳米管、纤维、纳米粒子等, 充分发挥它们的协同作用; ④ 通过不断优化石墨烯复合材料的制备方法, 改善复合材料构型设计, 赋予其更好的机械和电热性能。

虽然对石墨烯复合材料在导电、导热和防/除冰方面

的基础研究和应用研究取得了一定进展, 但将其作为电加热元件运用于飞机防/除冰系统中仍有很多问题需要进一步的研究: ① 探究和改善其耐疲劳性和稳定性, 从而提高其使用寿命; ② 如何在保证低耗能的前提下, 进一步简化其制备手段, 促进其工业化生产; ③ 防/除冰系统中电流的存在必然会产生磁场, 研究如何降低磁场对飞机电子设备的影响。

参考文献 References

- [1] 林贵平, 卜雪琴, 申晓斌, 等. 飞机结冰与防冰技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2016: 1-12.
LIN G P, BU X Q, SHEN X B, *et al.* Aircraft Icing and Anti-Icing Technology[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2016: 1-12.
- [2] 王真, 蒋红娜. 中国科技信息[J], 2017(13): 56-58.
WANG Z, JIANG H N. China Science and Technology Information [J], 2017(13): 56-58.
- [3] REDONDO O, PROLONGO S G, CAMPO M, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2018, 164: 65-73.
- [4] ZHANG Y, TAN Y W, STORMER H L, *et al.* Nature[J], 2005, 438 (7065): 201-204.
- [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Nano Letters[J], 2008, 8(3): 902-907.
- [6] 钱梦霜. 石墨烯电加热除冰系统研究[D]. 南京: 南京航空航天大学

- 学, 2018.
- QIAN M S. Research on Graphene Electric Heating Deicing System [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [7] 肖春华, 桂业伟, 林贵平. 科技导报[J], 2011, 29(18): 69–73.
- XIAO C H, GUI Y W, LIN G P. Science and Technology Review[J], 2011, 29 (18): 69–73.
- [8] YAO X, HAWKINS S C, FALZON B G, *et al.* Carbon[J], 2018, 136: 130–138.
- [9] 马辉, 张大林, 孟繁鑫, 等. 航空学报[J], 2013, 8(34): 1846–1853.
- MA H, ZHANG D L, MENG F X, *et al.* Acta Aeronautica Sinica [J], 2013, 8 (34): 1846–1853.
- [10] ALEMOUR B, BRADAN O, HASSAN M R. Journal of Aerospace Technology and Management[J], 2019, 11: e1919.
- [11] 刘剑洪, 吴双泉, 何传新, 等. 深圳大学学报(理工版)[J], 2013, 30(1): 1–11.
- LIU J H, WU S Q, HE C X, *et al.* Journal of Shenzhen University (Science and Technology Edition)[J], 2013, 30 (1): 1–11.
- [12] MOHSENI M, AMIRFAZLI A. Cold Regions Science and Technology [J], 2013, 87: 47–58.
- [13] FALZON B G, ROBINSON P, FRENZ S, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2015, 68: 323–335.
- [14] PARK H K, KIM S M, LEE J S, *et al.* Synthetic Metals[J], 2015, 203: 127–134.
- [15] RAJI A R O, VARADHACHARY T, NAN K W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(5): 3351–3356.
- [16] 强丁丁. 石墨烯电热材料的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- QIANG D D. Preparation and Performance of Graphene Electrothermal Materials[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [17] KARIM N, ZHANG M L H, AFROJ S, *et al.* RSC Advances[J], 2018, 8(30): 16815–16823.
- [18] LI C, XU Y T, ZHAO B, *et al.* Journal of Material Science[J]. 2016, 51(2): 1043–1051.
- [19] GUO Y, DUN C C, XU J W, *et al.* Small [J], 2017, 13 (44): 1702645.
- [20] XIN G Q, SUN H T, SCOTT S M, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2014, 6(17): 15262–15271.
- [21] KIM H S, BAE H S, YU J, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 26825.
- [22] ZHANG Y F, HAN D, ZHAO Y H, *et al.* Carbon[J], 2016, 109: 552–557.
- [23] 尚玉, 张东. 功能材料[J], 2013, 44(22): 3219–3224.
- SHANG Y, ZHANG D. Functional Materials[J], 2013, 44 (22): 3219–3224.
- [24] WANG Y, ZHAN H F, XIANG Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(22): 12731–12738.
- [25] GONG J R, LIU Z D, YU J H, *et al.* Composites Part A-Applied Science and Manufacturing[J], 2016, 87: 290–296.
- [26] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, *et al.* Nature[J], 2006, 442(7100): 282–286.
- [27] BARROSO B F, BOUCHER V M, POMPOSO J A, *et al.* Chemical Communications[J], 2012, 48(20): 2618–2620.
- [28] JIA J J, SUN X Y, LIN X, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(6): 5774–5783.
- [29] LI Y, ZHANG H, CRESPO M, *et al.* ACS Applied Material & Interfaces[J], 2016, 8(36): 24112–24122.
- [30] LI Y, ZHANG H, HARSHIT P, *et al.* Composites: Part A-Applied Science and Manufacturing[J], 2017, 95: 229–236.
- [31] 王开丽, 董珂琪, 王海波, 等. 材料导报[J], 2017, 31(17): 41–52.
- WANG K L, DONG K Q, WANG H B, *et al.* Materials Reports[J], 2017, 31(17): 41–52.
- [32] MENZEL R, BARG S, MIRANDA M, *et al.* Advanced Function Materials[J], 2015, 25(1): 28–35.
- [33] ZHANG Q, XU X, LI H, *et al.* Carbon[J], 2015, 93: 659–670.
- [34] WANG R, XU Z, ZHUANG J H, *et al.* Advanced Electronic Materials [J], 2017, 2(3): 1600425.
- [35] TIAN S Y, HE P, CHEN L X, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 15(29): 6214–6219.
- [36] HUANG H G, HE P, HUANG T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(1): 1239–1246.
- [37] CHANG H C, JIA Y, XIAO L, *et al.* Carbon[J], 2019, 154: 150–155.
- [38] LI Z C, ZHEN Z, CHAI M S, *et al.* Small [J], 2019, 16 (4): 1905945.
- [39] 刘朋, 闫翠霞, 凌自成, 等. 材料导报[J], 2016, 30(19): 39–45.
- LIU P, YAN C X, LING Z C, *et al.* Materials Reports[J], 2016, 30 (19): 39–45.
- [40] DING J H, RAHMAN O U, ZHAO H R, *et al.* Nanotechnology[J], 2017, 28(39): 39LT01.
- [41] NAUREEN A, GLORIA A, DANIEL F, *et al.* Carbon[J], 2019, 141: 451–456.
- [42] CHU Z M, JIAO W C, HUANG Y F, *et al.* Advanced Materials Interfaces[J], 2019, 7(1): 1901446.
- [43] ZHANG Q Q, YU Y K, YANG K C, *et al.* Carbon[J], 2017, 124: 296–307.
- [44] VERTUCCIO L, de SANTIS F, PANTANI R, *et al.* Composites[J], 2019, 162: 600–610.
- [45] YU P, WEN X M, TOH Y R, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2014, 2(16): 2894–2901.
- [46] WANG X, CAO L, LU F S, *et al.* Chemical Communications[J], 2009, (25): 3452–3454.
- [47] MENG X, CHEN T X, LI Y, *et al.* Nano Research[J], 2019, 12 (10): 2498–2508.