

石墨烯薄膜的发热特性及在服装材料中的应用

黄旭, 李双*, 邢倩荷, 吴兆鑫

(苏州大学城市轨道交通学院, 江苏苏州 215131)

摘要: 鉴于石墨烯薄膜优异的热力学性能, 将石墨烯薄膜与传统服装材料相结合, 设计并制作了一种石墨烯薄膜发热服装模型。基于石墨烯薄膜温升理论, 利用红外线热成像仪, 对覆于石墨烯薄膜之上的服装材料温度变化进行测试和分析, 进而探讨了石墨烯薄膜在可穿戴设备(薄膜发热性能)和音频声学(薄膜热声效应)两个领域的应用。

关键词: 石墨烯薄膜; 热声效应; 服装材料; 温度; 声压级

中图分类号: TS 101 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2017)04-0288-06

Thermal Characteristics of Graphene Film and Its Application in Garment Materials

HUANG Xu, LI Shuang*, XING Qianhe, WU Zhaoxin

(School of Urban Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215131, China)

Abstract: In view of the excellent thermodynamic properties of graphene films, a graphene film heating clothing model was designed and fabricated by combining graphene film with traditional clothing materials. Based on the theory of temperature rise of graphene film, the temperature change of the coating material on the graphene film is tested and analyzed using the advanced infrared thermal imager. The application of graphene film in two areas of wearable equipment (film heating performance) and audio acoustics (thin film thermoacoustic effect) were discussed.

Key words: graphene film, thermoacoustic effect, clothing material, temperature, sound pressure level

随着科技与社会进步, 服装早已突破其遮蔽、保暖和美饰等基本需求, 正朝着智能化、功能化方向发展^[1]。智能服装是集电子、计算机、材料等于一身的高新技术^[2], 其不仅具备穿戴、保暖的功能, 还可利用软件与电路实现服装性能的控制。

石墨烯作为一种新型纳米材料, 具有高迁移率、高导热导电性、高机械强度等优异性能^[3]。石墨烯导热机理中的“电子”被认为是声子^[4]。在石墨烯薄膜两端施加交流电信号, 薄膜表面产生交替性的热量, 使附近空气介质热胀冷缩, 产生声音^[5]。基于石墨烯薄发热特性的服装, 可同时满足发热和发声的需求。

近年来, 关于智能服装发热发声的研究成果层出不穷。李峻等^[6]将碳纤维作为导体材料应用于发热服装中, 该服装具有发热高效、安全、舒适等特点。沈雷等^[7]利用电路控制LED灯闪烁, 并通过电路控制音乐播放, 发明了具备发声发光的智能安全服装。陈实^[8]在保温面料与内衬之间放置多片小功率发热体, 利用移动电源进行驱动, 从而完成了服装的加热。杜敏芝等^[9]发现经碳化处理的二氧化锰石墨烯整理棉织物表现出了良好的电热和应力感应性能。

文中对石墨烯薄膜热声原理进行了简述, 基于石墨烯薄膜温升理论, 对覆以不同服装材料的石墨

收稿日期: 2017-05-21; 修订日期: 2017-07-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51375321)。

作者简介: 黄旭(1992—), 男, 硕士研究生。

*通信作者: 李双(1976—), 男, 教授, 硕士生导师。主要研究方向为噪声与振动控制。Email: lishuang@suda.edu.cn

烯薄膜,探究了服装材料表面温度与输入频率、输入功率的关系以及材料表面瞬态温度响应与时间的关系,并对该模型进行了声压测试。基于这两方面研究,验证了石墨烯薄膜发热服装的可行性。

1 石墨烯薄膜发热服装原理及模型

1.1 石墨烯薄膜热声原理

在热力学方面,石墨烯表现出了优异的性能。从分子物理学的角度对单层的碳原子进行声子传播模拟,得到石墨烯平均导热率 $6\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[10]}$ 。声子的传播有效地将物质内部的振动向外扩散,传播的速度越快,表明物质的导热性能越好。石墨烯的单层碳原子结构中碳原子的整齐排列,可减少石墨烯中声子传播阻力,声子迅速传播使得石墨烯的导热特性在很大程度上得到了提升;同时,石墨烯的规整结构使得晶格的振动能够有规律地向前传播并且产生谐振,这也是石墨烯导热性能良好的另一重要原因。

由文献[11]可知,一般情况下,石墨烯薄膜自身可视而定值电阻。当在石墨烯薄膜施加交流电时,对于石墨烯薄膜而言

$$U_{\text{in}} = U_1 \sin(\omega t) \tag{1}$$

根据焦耳定律,此时薄膜产生的瞬时热功率为

$$P_{\text{in}} = \frac{U_{\text{in}}^2}{R} = \frac{(U_1 \sin(\omega t))^2}{R} \tag{2}$$

其中, U_{in} 为石墨烯薄膜两段输入交流电压; U_1 为交流电压幅值; ω 为交流电压角频率; t 为通电时间; R 为石墨烯薄膜电阻。

对式(2) 进行数学变换,可得

$$P_{\text{in}} = \frac{U_1^2}{2R} - \frac{U_1^2}{2R} \cos(2\omega t) \tag{3}$$

式(3) 中第 2 项 $U_1^2 \cos(2\omega t)/2R$ 为声压能量来源^[7],其声信号角频率为输入电信号的两倍。在声学上,称之为“频率失真”。

此时,对于整个石墨烯薄膜热声系统而言,输入热功率平均值为

$$\bar{P}_{\text{in}} = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} P_{\text{in}} \text{d}t = \frac{U_1^2}{2R} \tag{4}$$

式(4) 中 $U_1^2/2R$ 为薄膜表面温度热能来源。

1.2 石墨烯薄膜温升理论

当石墨烯薄膜两端施加交流电时,薄膜可视而定值电阻,薄膜表面会产生热量。已有文献[12] 记载,石墨烯薄膜瞬时表面温度公式为

$$|T(\omega)| = \frac{Q_{\text{in}}}{4A} [(\beta_0 + \kappa K_T)^2 + (\omega c_s + \kappa K_T)^2]^{-1/2} \tag{5}$$

其中, Q_{in} 为石墨烯薄膜声源输入功率; A 为薄膜表面积; β_0 为石墨烯薄膜单位面积的热散失率; κ 为周围空气的热导率; K_T 为声波波数; ω 为声波角频率; c_s 为石墨烯薄膜单位面积热容(HCPUA)。

石墨烯薄膜系统经过长时间通电,对于每个不同的输入功率级,在系统达到稳态时,薄膜表面平均温度可表示为^[13]

$$\bar{T} = T_0 + \frac{q_0}{\sqrt{j\omega\kappa_s c_{p,s}}} \tag{6}$$

其中, T_0 为薄膜初始温度; κ_s 为基底的导热系数; $c_{p,s}$ 为基底比热容; q_0 为薄膜系统输入功率密度; ω 为声音信号角频率。

1.3 石墨烯薄膜发热服装模型

文中设计制作的石墨烯薄膜智能发热服装模型如图 1 所示。将服装材料覆于两端镀有银电极的石墨烯薄膜之上,石墨烯薄膜需附着在绝热基底上面。在薄膜两端施加交流电,薄膜表面产生热量,该热量经过热传导至人体体表完成加热功能。印刷电路板 PCB(Printed Circuit Board) 较薄,用于通电导线和薄膜电极连接,使导线与电极完全接触,电路畅通。由于绝缘基底和 PCB 板的作用,热量不会向外界传导。

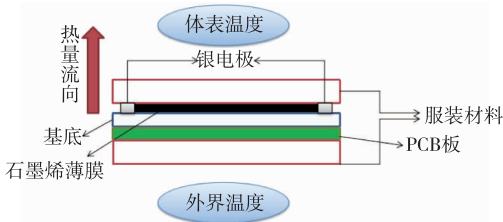


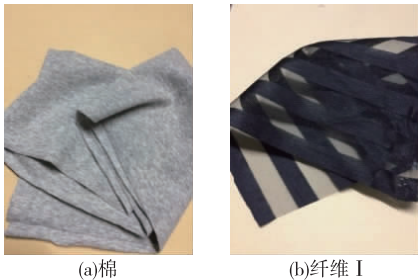
图 1 石墨烯薄膜智能发热服装模型

Fig.1 Graphene film intelligent heating clothing model

2 石墨烯薄膜发热服装温度性能研究

2.1 材料与仪器

2.1.1 材料 实验所选取服装材料如图 2 所示,服装面料具体参数见表 1。



(a)棉

(b)纤维 I

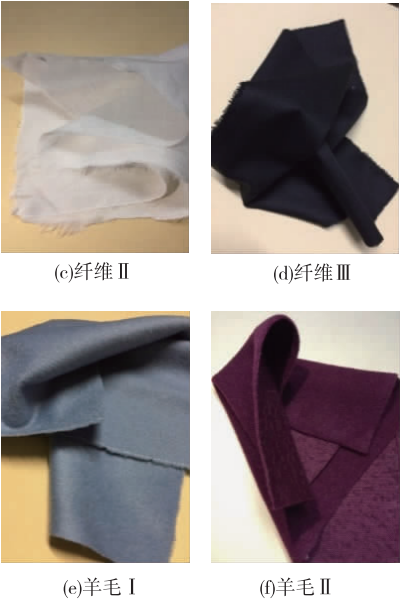


图 2 不同服装材料展示

Fig. 2 Different clothing material view

表 1 服装材料具体参数

Tab. 1 Clothing materials specific parameters

名称	厚度	厚度关系	导热系数
棉	d_1	$d_3 < d_1 < d_4$	0. 071 ~ 0. 073
纤维 I	d_2		
纤维 II	d_3	$d_2 < d_3 < d_4$	0. 055 ~ 0. 071
纤维 III	d_4		
羊毛 I	d_5	$d_5 < d_6$	0. 052 ~ 0. 055
羊毛 II	d_6		

2.1.2 仪器 FLIR-A315 型红外线热成像仪,美国菲力尔公司制造;AFG-2225 型任意波信号发生器,台湾固纬公司制造;GF-500W 功率放大器,北京测振仪器厂制造。面积为 $4 \cdot 4 \text{ cm}^2$ 的基底石墨烯薄膜,经实测电阻值为 $1\ 836 \ \Omega$,如图 3 所示。

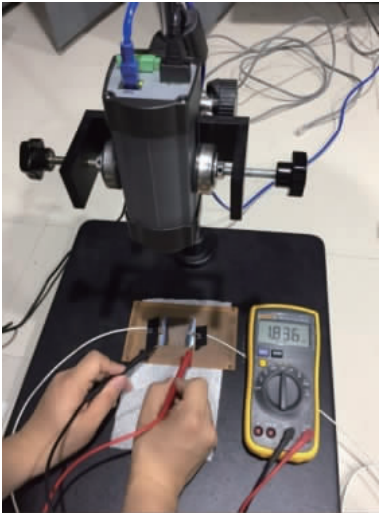


图 3 石墨烯薄膜电阻

Fig. 3 Graphene film resistor

2.1.3 方法 将不同服装材料覆在石墨烯薄膜之上,交流电信号由信号发生器产生,通过功率放大器,将电压幅值放大,施加在薄膜电极两端。利用红外线热成像仪分别测定:① 服装材料表面稳态温度与输入频率关系;② 服装材料表面稳态温度与输入电压关系;③ 测试服装面料表面瞬态温度与时间关系。实验装置连接如图 4 所示。

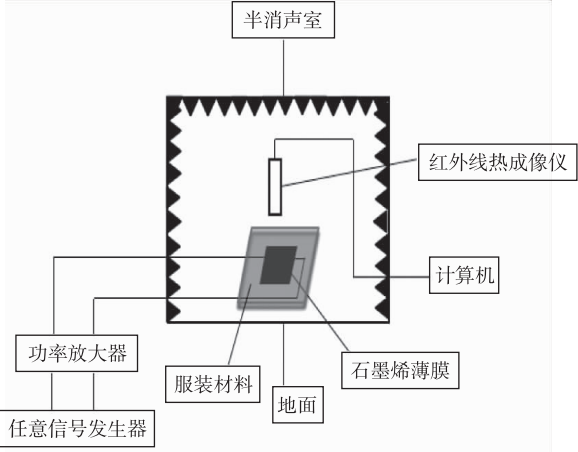


图 4 实验装置连接示意

Fig. 4 Experimental device connection diagram

2.2 实验结果分析

2.2.1 服装材料表面温度与输入频率关系 为避免织物表面密度不均匀对温度所造成的影响,尽可能保证所测数据准确,选取 3 个观测点,纵向均匀分布在服装材料表面上,具体如图 5 所示。

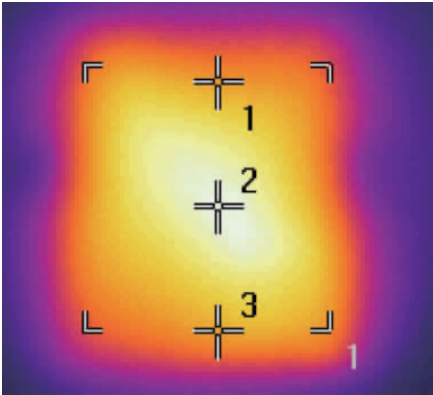


图 5 温度测点分布

Fig. 5 Temperature distribution

设定输入交流电压为 30 V ,改变输入电信号频率 $1 \sim 8 \text{ kHz}$,对不同频率下的稳态温度进行测量。选取 3 个测点中温度最高点进行分析,实验结果如图 6 所示。

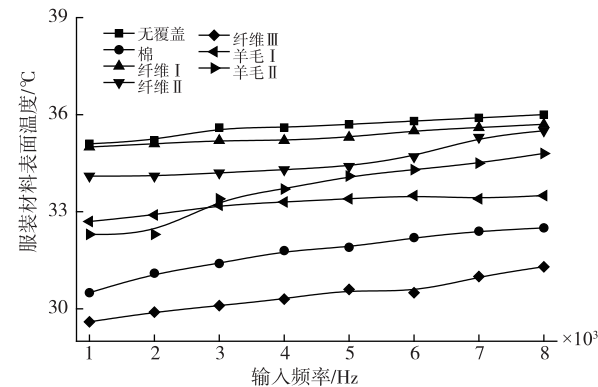


图 6 服装材料表面温度与输入频率关系

Fig. 6 Relationship between surface material temperature and input frequency

由图 6 可知,不同服装材料表面温度随输入频率无明显变化。由于采用服装材料导热系数相差不大,故材料厚度对温度影响明显。无覆盖的石墨烯薄膜表面温度最高。纤维 I、纤维 II、纤维 III 厚度逐渐增加 ($d_2 < d_3 < d_4$), 表面温度 $T_{\text{纤维 I}} > T_{\text{纤维 II}} > T_{\text{纤维 III}}$; 羊毛 II 厚度大于羊毛 I ($d_5 < d_6$), 在输入频率大于 3 kHz 后, 材料表面温度 $T_{\text{羊毛 I}} > T_{\text{羊毛 II}}$ 。棉材料表面温度低于其他材料。

2.2.2 服装材料表面温度与输入功率关系 实验时设定输入频率为 1 kHz,即声频率控制在 2 kHz 时对该条件下稳态温度进行测量。改变输入信号电压,其幅位范围为 0 ~ 30 V,间隔 5 V。选取测点中温度最高点进行分析,实验结果如图 7 所示。

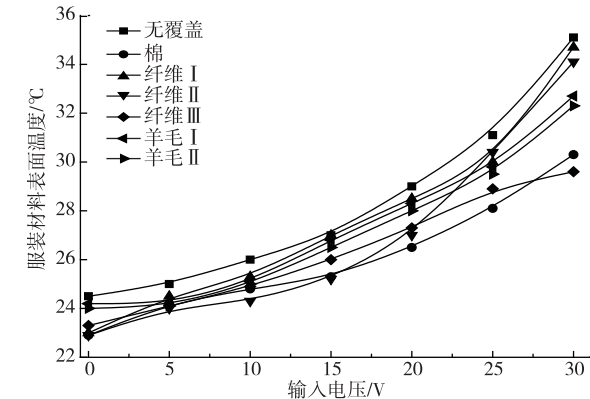


图 7 服装材料表面温度与输入电压关系

Fig. 7 Relationship between surface material temperature and input voltage

由图 7 可以看出,服装材料表面温度与输入电压曲线近似为抛物线,间接说明服装材料表面温度与输入功率呈线性变化关系,与石墨烯薄膜表面温度与输入频率关系变化趋势一致。由图 7 还可看出,覆盖服装材料后的温度总是低于无覆盖情况,厚度越大材料温度越低,越薄的材料温度越接近于无覆盖时石墨烯薄膜表面温度。

2.2.3 服装材料表面瞬态温度与时间关系 研究服装材料表面瞬态温度与时间的关系,将服装材料表面温度从通电开始到最后的稳定温度,及从稳定温度断电到温度降低到初始值的过程记录下来。薄膜输入电压 $U = 30\text{ V}$,输入信号频率 1 kHz。实验结果如图 8 所示。

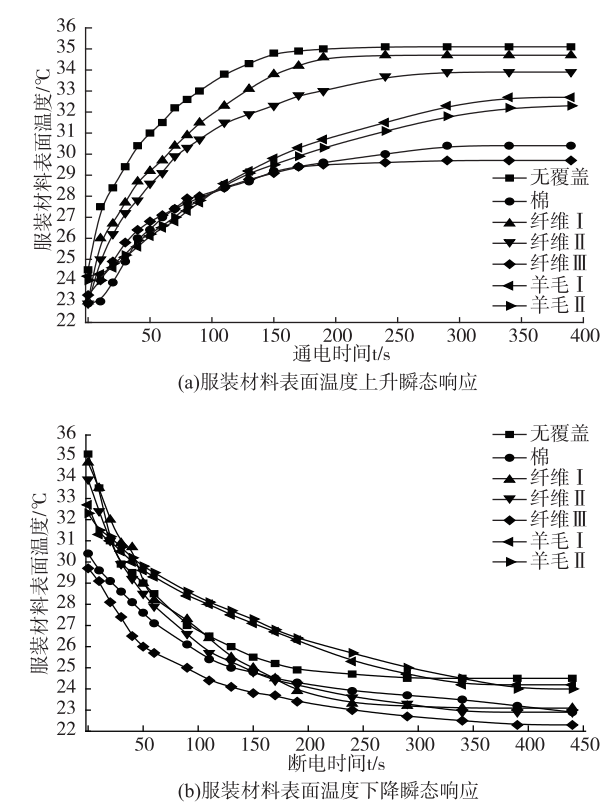


图 8 服装材料表面瞬态温度与时间关系

Fig. 8 Transient relationship between surface material temperature and time

由图 8 可知,通电升温过程中,服装材料表面瞬态温度在前 200 s 内上升较快,后逐渐变缓,350 s 左右趋于稳定;断电降温过程中,服装材料表面瞬态温度在前 150 s 内下降较快,后逐渐放缓,400 s 左右已经基本稳定。

温度上升过程中,厚度较薄的纤维 I、纤维 II ($d_2 < d_3 < d_4$) 随时间变化最为剧烈,二者到达稳态所需时间少于纤维 III;羊毛 I 厚度小于羊毛 II ($d_5 < d_6$),更早达到稳态温度;棉料厚度与纤维 III 接近,二者温升曲线较接近。在温度降低过程中,厚度较薄材料温度降低幅度更快,到达稳态温度时间相对较短。

通过 3 组实验可得出结论:① 石墨烯薄膜服装表面温度随频率变化不大。材料越薄,其表面温度就越接近于未覆盖时石墨烯薄膜表面温度;② 服装材料表面温度与输入功率呈线性变化;③ 服装材料表面瞬态温度随时间的变化呈现先剧烈后平稳的

趋势。说明石墨烯薄膜发热服装到达稳定工作状态前需要进行预热,在材料导热系数相差不大时,越薄的服装材料到达稳态温度所需时间越短。

3 石墨烯薄膜发热服装声压实验

石墨烯薄膜发热服装在产生热量时也会产生声信号,拓展其在声学方面的应用同样具有意义。实验在苏州大学城市轨道交通学院半消声室进行,声压测试实验如图 9 所示。

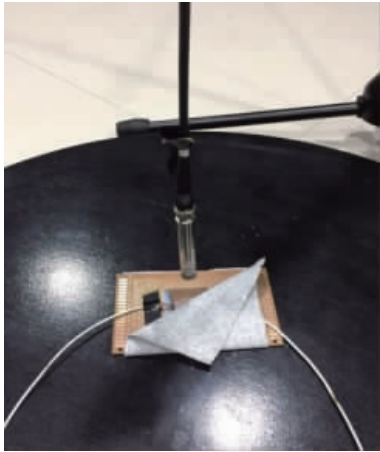


图 9 声压测试实验
Fig.9 Sound pressure test

将不同材料覆于石墨烯薄膜之上,设定交流电压为 30 V,输入频率 8 kHz,声压传感器与材料距离 $r = 5\text{ cm}$ 。声压测试结果见表 2。

表 2 声压测试结果
Tab.2 Sound pressure test results

服装材料	声压级 /dB
无覆盖	40.46
棉	38.90
纤维 I	40.35
纤维 II	40.21
纤维 III	32.67
羊毛 I	33.53
羊毛 II	34.09

当声频率满足 $f \leq \alpha_s/4\pi L_s^2$ 时, f 为输出声压频率, α_s 为基底热扩散系数; L_s 为基底的厚度。近场 ($r \leq R_0$)、远场 ($r > R_0$) 石墨烯薄膜声压表示为^[13]

$$P_{\text{rms}} = \begin{cases} \frac{\gamma - 1}{\sqrt{2}v_g} \cdot \frac{e_g}{M(e_s + a_c) + e_g} \cdot q_0 (r \leq R_0) \\ \frac{R_0}{r} \cdot \frac{\gamma - 1}{\sqrt{2}v_g} \cdot \frac{e_g}{M(e_s + a_c) + e_g} \cdot q_0 (r > R_0) \end{cases}$$

(7)

其中, γ 为空气比热比; v_g 为声速; M 为频率相关因子; $R_0 = A/\lambda$ 为瑞利距离; A 为薄膜面积; λ 为声波

波长; $e_i = \sqrt{\kappa_i \rho_i c_{p,i}}$ 代表每一层材料的 i 的吸热系数,材料 i 分别为空气(g)、基底(s); κ_i 为材料热导率; ρ_i 为材料密度; $c_{p,i}$ 为材料比热容。

当声频率满足 $f > \alpha_s/4\pi L_s^2$ 时,近场 ($r \leq R_0$)、远场 ($r > R_0$) 石墨烯薄膜扬声器声压表示为^[13]

$$P_{\text{rms}} = \begin{cases} \frac{\gamma - 1}{\sqrt{2}v_g} \cdot \frac{e_g}{(e_s + a_c) + e_g} \cdot q_0 (r \leq R_0) \\ \frac{R_0}{r} \cdot \frac{\gamma - 1}{\sqrt{2}v_g} \cdot \frac{e_g}{(e_s + a_c) + e_g} \cdot q_0 (r > R_0) \end{cases}$$

(8)

其中, $a_c = \sqrt{\kappa_c \rho_c C_s}$; $C_s = d_c \rho_c C_{p,c}$; a_c 为薄膜吸热系数; κ_c 为薄膜热导率; ρ_c 为薄膜密度; C_s 石墨烯薄膜单位面积比热容(HCPUA); d_c 为薄膜厚度; $C_{p,c}$ 为薄膜比热容; q_0 为输入功率密度。

由表 2 可知,纤维 I、纤维 II 声压接近未覆盖情况。针对这两种材料,比较两种材料声压与距离关系。由瑞利距离 $R_0 = A/\lambda$ ^[14],计算出在输入频率为 8 kHz 的情况下,瑞利距离为 7.5 cm。测试距离取 5 ~ 10 cm,间隔为 1 cm,使得近、远场中测点个数都为 3 个,从而保证声压结果准确性。测试结果如图 10 所示。

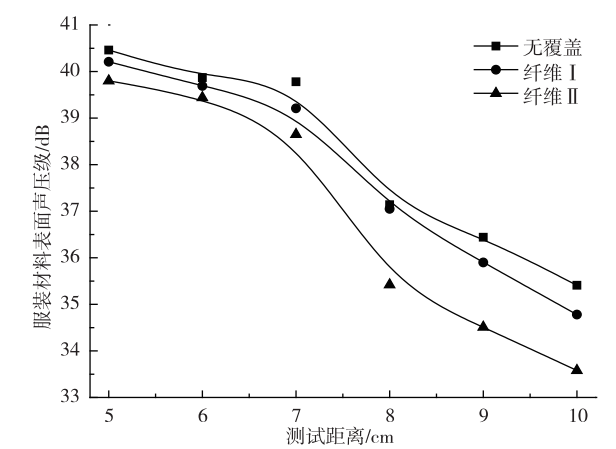


图 10 不同服装材料声压级与距离关系
Fig.10 Relationship between sound pressure level and distance of different clothing materials

结合式(7)、(8) 中近场中声压与距离关系,由图 10 可知:近场中,声压值几乎不随距离发生变化;远场中,声压与距离近似成反比。纤维 I 厚度最小 ($d_2 < d_3 < d_4$),曲线接近未覆盖情况;纤维 II 较纤维 I 厚些,同等测试条件下,声压值低于纤维 I;纤维 I、纤维 II 变化趋势与无覆盖时情况相同。

4 结 语

基于石墨烯薄膜发热特性在服装材料中的应

用研究,验证了石墨烯薄膜服装的可行性。对于石墨烯薄膜发热服装,有如下结论:

1) 石墨烯薄膜服装模型中材料表面温度与频率关系不大;温度与输入功率呈线性关系;表面瞬态温度响应与服装材料厚度负相关。

2) 较薄的服装材料对应较高的输出声压值,其声场特性会更加接近无覆盖材料的情况。

3) 实验中,未发现材料导热性对温度和声压的影响,可能由于各服装材料间导热系数差异较小所致。

参考文献:

- [1] 巩继贤. 智能服装的现状 & 展望[J]. 现代纺织技术, 2004, 12(1): 47-49.
GONG Jixian. Present and the future of smart clothes[J]. Advanced Textile Technology, 2004, 12(1): 47-49. (in Chinese)
- [2] 杜敏芝, 田明伟, 曲丽君. MnO_2 、石墨烯针织物电热及传感性能分析[J]. 针织工业, 2016(6): 30-33.
DU Minzhi, TIAN Mingwei, QU Lijun. Electric-heating and sensing properties of MnO_2 and graphene finished knitted fabric[J]. Knitting Industry, 2016(6): 30-33. (in Chinese)
- [3] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. 中国科学(B辑:化学), 2009, 39(9): 887-896.
HUANG Yi, CHEN Yongsheng. Functionalization of graphene and their applications[J]. Science in China (Series B: Chemistry), 2009, 39(9): 887-896. (in Chinese)
- [4] 叶振强, 曹炳阳, 过增元. 石墨烯的声子热学性质研究[J]. 物理学报, 2014, 63(15): 154704.
YE Zhenqiang, CAO Bingyang, GUO Zengyuan. Study on thermal characteristics of phonons in graphene[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(15): 154704. (in Chinese)
- [5] 吴宵军, 董卫, 陈艳, 等. 一种新型电热声转换装置的特性研究[J]. 噪声与振动控制, 2010, 30(3): 160-163.
WU Xiaojun, DONG Wei, CHEN Yan, et al. Study on characteristics of a new type of electro-thermo-acoustic

transducer[J]. Noise and Vibration Control, 2010, 30(3): 160-163. (in Chinese)

- [6] 李峻, 李灵炘, 曹霄洁, 等. 碳纤维发热服装设计的研究[J]. 江苏纺织, 2007(9): 48-51.
LI Jun, LI Lingxin, CAO Xiaojie, et al. Carbon fiber heating clothing design research[J]. Jiangsu Textile, 2007(9): 48-51. (in Chinese)
- [7] 沈雷, 杨小艺, 陈赞银. 具备发声发光的智能安全服装: CN102920048A[P]. 2013-02-13.
- [8] 陈实. 一种用于电热服装的发热模式可调节的发热装置及电热服装的温度调节方法: CN105433459A[P]. 2016-03-30.
- [9] 杜敏芝, 田明伟, 曲丽君. 二氧化锰石墨烯整理棉织物的电热及传感性能研究[J]. 棉纺织技术, 2016, 44(12): 25-29.
DU Minzhi, TIAN Mingwei, QU Lijun. Electroheat and sensing property study on MnO_2 graphene finished cotton fabric[J]. Cotton Textile Technology, 2016, 44(12): 25-29. (in Chinese)
- [10] 彭小兰. 新型导热材料石墨烯的介绍[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2015, 31(19): 37-38.
PENG Xiaolan. Introduction of the new type of conductive material graphene[J]. Journal of Chifeng University(Natural Science Edition), 2015, 31(19): 37-38. (in Chinese)
- [11] TIAN H, XIE D, YANG Y, et al. Single-layer graphene sound-emitting devices: experiments and modeling[J]. Nanoscale, 2012, 4(7): 2272-2277.
- [12] TIAN H, XIE D, YANG Y, et al. Static behavior of a graphene-based sound-emitting device[J]. Nanoscale, 2012, 4(11): 3345.
- [13] TIAN H, REN T L, XIE D, et al. Graphene-on-paper sound source devices[J]. American Chemical Society Nano, 2011, 5(6): 4878.
- [14] Vesterinen V, Niskanen A O, Hassel J, et al. Fundamental efficiency of nanothermophones: modeling and experiments[J]. Nano Letters, 2010, 10(12): 5020-5024.

(责任编辑: 张雪, 邢宝妹)