



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research Materials Engineering—Article

用于电热转换、电磁屏蔽的导电陶瓷的简易大规模制备

李岱祺^a, 唐彬^{b,*}, 程德山^a, 吴静^a, 唐文杨^a, 赵仲^a, 李建强^a, 蔡光明^{a,*}, 王金凤^{a,b,*}, 王训该^b

^a State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technologies, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China

^b Institute for Frontier Materials, Deakin University, Melbourne/Geelong, VIC 3216, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2021

Revised 23 November 2021

Accepted 8 December 2021

Available online 25 February 2022

关键词

导电陶瓷复合材料

电热转换性能

电磁屏蔽

碳化

摘要

通过传统瓷砖制备工艺的干压法,制备了一种碳化酚醛树脂基导电陶瓷复合材料(CCC)。首先,将导电先驱体溶液(酚醛树脂)与陶瓷先驱体均匀混合,随后在单次热处理中同时实现了碳化和陶瓷化。碳化后的材料赋予复合材料出色的电导率和可靠的循环加热特性。在12 V电压下通电10 min后材料表面温度可达386 °C,在20 V电压下达到400 °C仅需48 s。红外热像图表明,热量在复合材料表面分布均匀,并且可以通过更改电路布置(串联或并联)来调节电热转换性能。此外,与普通陶瓷相比,导电陶瓷复合材料在8.2 GHz下表现出了26.2 dB的优异电磁屏蔽性能,并提升了光热转换性能。更重要的是,这种单次热处理加热生产导电陶瓷复合材料的方法成本较低,可在原有瓷砖生产线的基础上进行大规模生产。出色的电学性能促进了该陶瓷复合材料在焦耳加热(如除冰、烧水和烹饪)及电磁屏蔽中的应用。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

无机非金属材料的应用因其较差的导电性能而受到了一定的限制[1–2]。将导电填料(如碳质材料[3–5]、金属材料[6–8]及导电聚合物[9–10])引入无机非金属基材中是提升其电学性能的一种有效手段。当导电填料的比突破渗透阈值时,复合材料内部的导电性能形成并赋予材料导电性[11–13]。所得的导电复合材料具有低密度、高热稳定性、出色的化学稳定性及可靠的机械性能,应用广泛[14–15]。

通常,当施加电压时,无机非金属复合材料中的导电填料可以将电能转化为热能,因此其可被应用于除冰、除

雾、室内温度控制及热疗等领域[16–18]。当传导电子通过碰撞的方式将能量传递给导体的原子时便会产生热量[19–21]。碳质材料(如石墨烯、石墨、碳纳米管和碳纤维等)由于其优异的导电性、化学稳定性及高导热性,被广泛用作导电填料[22–24]。先前的几项研究报道了碳纤维丝/基于织物的水泥复合材料[25–26];但是在这些复合材料中,热量集中在发热元件正上方而导致热分布不均匀[27]。此外,研究人员还报道了通过将导电填料引入溶胶-凝胶前体中的导电陶瓷复合材料[28–29]。该方法制备的导电陶瓷复合材料极大地改善了复合材料的界面,同时赋予了材料良好的机械性能和电磁屏蔽性能,即使在极端环境中也有良好的性能表现,从而适用于航空航天和军

* Corresponding authors.

E-mail addresses: bin.tang@deakin.edu.au (B. Tang), guangmingcai2006@163.com (G. Cai), jinfeng.wang@wtu.edu.cn (J. Wan).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 21(2): 143–151

引用本文: Daiqi Li, Bin Tang, Deshan Cheng, Jing Wu, Wenyang Tang, Zhong Zhao, Jianqiang Li, Guangming Cai, Jinfeng Wang, Xungai Wang. Facile and Scalable Fabrication of Conductive Ceramic Composite for Energy Conversion and Electromagnetic Interference Shielding. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.12.017>

事领域[30–33]。然而，盈余的机械性能、复杂的制备和高昂的生产成本限制了它们在日常生活中的应用。因此，本文介绍了一种简易大规模的方法制备家用导电陶瓷复合材料，并阐明影响电热转化性能和效率的主要因素。

三轴体系陶瓷是目前应用最广泛的家用陶瓷材料，包括瓷砖、粗陶器和卫浴陶瓷等[34–35]。瓷砖的生产工艺较为简单，通常只需要将陶瓷前驱体粉末（高岭土、长石、石英）放入模具中，在轴向施加压力制得原胚，随后对原胚进行高温烧结[36]。原料的低成本、易获取及简单的制备过程使得该体系具有大规模生产导电陶瓷复合材料的潜力[37]。值得注意的是，三轴体系陶瓷的烧结温度区间与大多数碳质材料的碳化温度区间相同[38–40]。在我们先前的研究工作中，使用单次烧结制备基于工业干压法的碳纤维/陶瓷复合材料。不同类型的碳纤维前驱体纤维（聚合物[41]、纤维素[42]和蛋白质[43]）的碳化和三轴陶瓷前驱体的陶瓷化成功在单次热处理中实现。这种单次烧结的方法大大减少了制造碳/陶瓷复合材料所需的生产时间和能量消耗。但是，热处理过程中纤维收缩带来的界面薄弱及复合材料热分布不均等问题仍需进一步优化。

本文中，我们使用了酚醛树脂作为导电填料前驱体，通过单次烧结干压法制备了一种导电陶瓷复合材料。通过调节酚醛树脂溶液黏度使其均匀分布在干压后的复合材料原胚中[44]。通过碳化酚醛树脂使复合材料具有出色的电热转换性能及低能耗。全面研究了酚醛树脂含量对复合材料电热转换性能及能耗的影响。此外，与普通陶瓷相比，制得的复合材料具有良好的电磁屏蔽性能。该复合材料易于大规模生产且具有良好的电学性能，在室内温度调节、除冰、烹饪及电磁屏蔽等方面具有良好的应用前景。

2. 材料及方法

2.1. 材料

粒径平均大小为20.5 μm 的三轴陶瓷前驱体购买于福建豪山瓷砖有限公司。前驱体粉体的主要成分如表1所示，主要为高岭土、长石、石英。粉体的粒径分布如附录A中的图S1所示。酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）和乙醇购自阿拉丁生化科技股份有限公司，所有材料均未进行进一步纯化。

2.2. 导电陶瓷复合材料的制备

在室温下通过磁力搅拌将不同浓度的酚醛树脂（10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt%和30 wt%）和PVB

表1 陶瓷前驱体的化学组成

Composition	Content (%)
SiO ₂	68.5
Al ₂ O ₃	20.2
K ₂ O	3.0
Na ₂ O	2.1
Fe ₂ O ₃	1.2
CaO	0.8
MgO	0.5
TiO ₂	0.5
Others	3.2

（0.6 wt%）混合在乙醇中制得酚醛树脂溶液。随后，将10 g的陶瓷前驱体粉末与2 mL不同浓度酚醛树脂溶液均匀混合在钢制模具中（50 mm×20 mm），以制备复合材料原胚。简而言之，将4 g陶瓷前驱体粉末放入模具的底部，随后将1 mL的酚醛树脂溶液均匀地喷洒在粉末的表面上，接下来将3 g陶瓷前驱体粉末和1 mL酚醛树脂溶液依次加入钢模中，以获得陶瓷前驱体粉末和酚醛溶液的均匀混合物。最后将3 g陶瓷前驱体粉末添加为最后一层，并施加30 MPa压力于模具正上方，持续5 min以获得复合材料原胚。将获得的原胚在80 °C的烘箱中干燥24 h，随后以10 °C·min⁻¹的加热速率在氮气气氛中加热至1100 °C。将所获得的复合材料切成横向尺寸为30 mm×20 mm、厚度为5 mm的小块，以进行进一步分析。基于10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt%和30 wt%酚醛树脂的导电陶瓷复合材料分别被重命名为CCC-10、CCC-15、CCC-20、CCC-25和CCC-30。复合材料的制备过程如图1所示。在相同的压力和热处理条件下制备了无酚醛树脂溶液的普通陶瓷用于实验对比。

2.3. 表征

根据EN ISO-10545标准测量了所得复合材料的密度、气孔率、吸水率、收缩率、失重率和三点弯曲强度[45]。将复合材料横截面通过SiC砂纸抛光后用扫描电镜观察横截面形貌（SEM, PENOM Pro）。使用能量色谱光谱法（EDS）对横截面的元素分布进行表征。采用X射线衍射（XRD, Rigaku MiniFlex-600）分析样品的化学组成，使用CuK α 辐射（ $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ ），扫描速率为5 (°)·min⁻¹。使用拉曼光谱仪（Renishaw plc, Wotton-dy-Edge）研究复合材料和直接碳化酚醛树脂的碳化程度。使用AlK α X射线源分析了复合材料和原始陶瓷的化学组成。通过X射线光电子光谱法（X-ray photoelectron spectrometer, XPS; Thermo ESCALAB 250X）分析了复合材料和原始陶瓷的化学成分。

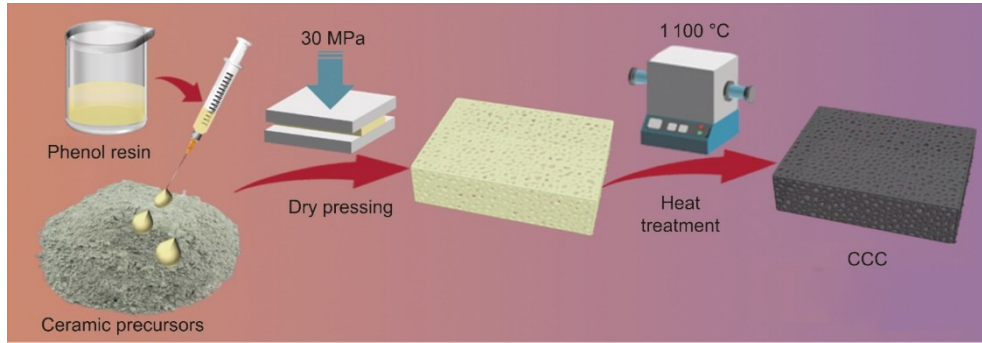


图1. 导电陶瓷复合材料制备流程。

使用数字万用表 (Keysight Truevolt 34465A) 测量复合材料的电阻。通过电源 (RXN-305D) 对复合材料施加不同的电压, 以评估电热转换性能、耐用性和热量分布。所有红外热像图均使用 FLIR ONE Pro 或 FLIR C3 红外相机记录。使用模拟光源 (CEAULIGHT, CEL-HXUV300) 发出的波长为 350~780 nm 的模拟阳光用于评估复合材料和原始陶瓷的光热转换性能。使用矢量网络分析仪 (Agilent N5244A) 测量复合材料和原始陶瓷的电磁屏蔽性能, 测量尺寸为 22.9 mm×10.2 mm×5.0 mm, 频率范围为 8.2~12.4 GHz。

3. 结果与讨论

3.1. 微观形态和物理性能

如图2所示, 在 SEM 图像中可以清楚地观察到复合材料的微孔的横截面形态。复合材料的孔隙率随树脂含量的增大而增加, 其中 CCC-10 和 CCC-30 分别呈现出最低和最高的孔隙率。这归因于原胚内乙醇的挥发以及在热处理过程中酚醛树脂的收缩, 从而导致复合材料中呈现均匀分布的多孔结构。此外, SEM 图像证实了使用不同含量酚醛制备的复合材料中均存在碳化石墨。石墨颗粒均匀地分布在陶瓷表面上, 赋予复合材料良好的导电性能。碳元素在复合材料中的空间分布通过 EDS 进行观测, 实验结果表明碳元素均匀地分布在复合材料横截面上, 而碳元素的斑点 (红色) 随酚醛树脂含量的增大而增加。

普通陶瓷外观呈现灰色, 而 CCC (CCC-10、CCC-20 和 CCC-30) 表面呈现黑色 [图 2 (d)]。普通陶瓷的收缩率 (3.4%) 高于复合材料 (0.5%~0.7%)。这可能是因为固化的酚醛树脂可分担收缩的压力从而抑制复合材料的收缩 [46]。如图 2 (e) 和附录 A 中的图 S2 所示, 普通陶瓷的密度为 $1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 孔隙率为 16.3%, 吸水率为 7.4%。同时, 复合材料的密度为 $1.64\sim 1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 孔隙率为 25.7%~33.1%, 吸水率为 15.6%~20.1%。复合材料的失

重随酚醛树脂含量的增加而增大, 这可能归因于树脂碳化带来的重量损失。然而, 普通陶瓷的重量下降了 5.8%, 与 CCC (CCC-10 为 6.4%, CCC-30 为 6.7%) 的失重相差不大, 这可能是因为酚醛树脂在复合材料中占比较低。

热处理后, 酚醛树脂被成功碳化, 并通过热重分析 (TGA) 测量含碳量。如图 S3 所示, CCC-10 含碳量最低 (2.3%), 而 CCC-30 含碳量最高 (4.8%)。

应力-应变曲线显示了普通陶瓷和 CCC 的三点弯曲力学性能 [图 2 (f)]。普通陶瓷的弯曲强度为 32.4 MPa。由于复合材料内部的孔隙率较高, 复合材料的强度略低于普通陶瓷。CCC-10 的弯曲强度为 21.4 MPa, 随着酚醛树脂含量的增加, CCC-15 和 CCC-30 的弯曲强度逐渐下降为 13.1 MPa 和 9.8 MPa。值得注意的是, 大约 10 MPa 的弯曲强度仍能满足日常供暖应用的强度需求。

3.2. 晶体结构及化学组成

表 1 显示陶瓷前驱体的主要化学组成为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 它们是高岭土的主要组成。陶瓷前驱体含有少量的金属氧化物, 主要来源于长石, 用于在热处理过程中降低烧结温度。普通陶瓷和 CCC-30 的 XRD 结果表明二者的特征峰几乎相同 [图 3 (a)]。与陶瓷前驱体相比, 热处理后的普通陶瓷和 CCC-30 成功形成了新的莫来石相, 高岭土和长石的特征峰则几乎消失 [47-48]。这些结果表明, 碳化酚醛树脂的存在并未显著影响复合材料的晶体结构。

使用拉曼光谱法分析了高温下 CCC-30 和酚醛树脂的演变过程。如图 3 (b) 所示, CCC-30 和直接碳化的酚醛树脂均表现出碳质材料的典型特征, 在约 1343 cm^{-1} (d 峰) 和 1576 cm^{-1} (g 峰) 上具有两个重叠峰, 这归因于无序的碳和有序的石墨晶体 [49-51]。结果表明, CCC-30 中的酚醛树脂可以成功碳化。D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 被用于分析碳质材料的结构。CCC-30 的 I_D/I_G 值 (0.96) 略低于直接碳化的酚醛树脂 (1.00), 这表明碳化和陶瓷化的协同作用可能促进碳晶体中石墨结构的形成 [52]。

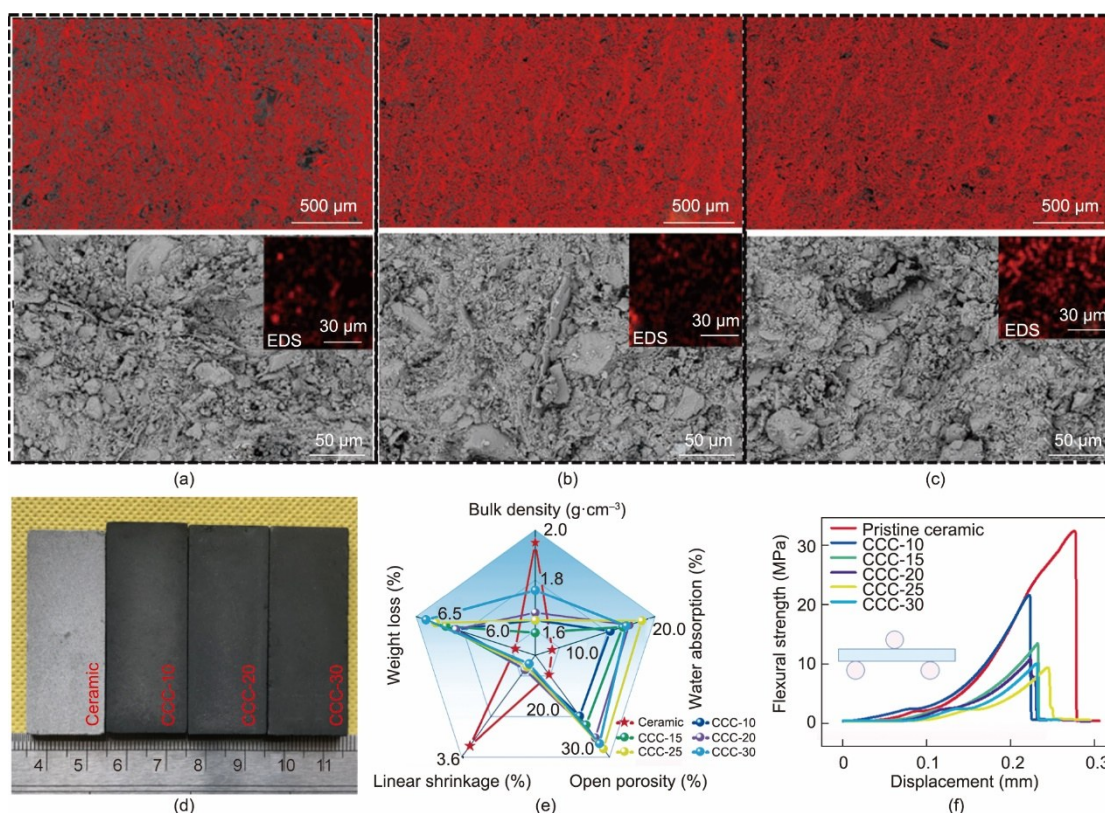


图2. CCC-10 (a)、CCC-20 (b) 和 CCC-30 (c) 的横截面SEM图像 (使用ImageJ软件对材料横截面进行上色分析); 复合材料和原始陶瓷的物理特性: (d) 光学图像, (e) 密度、孔隙率、吸水率、收缩率和失重率, (f) 弯曲强度。

使用XPS分析了复合材料的元素组成和元素占比[图3(c)]。在大约85.5 eV、110.5 eV、291.6 eV和545.5 eV处观测到复合材料的特征XPS峰。在复合材料和普通陶瓷中均观察到与 $Al2p$ (85.5 eV)和 $Si2p$ (110.5 eV)相对应的峰, 这可能归因于无机非金属氧化物(莫来石和石英)。291.6 eV处的 $C1s$ 峰出现在复合材料和碳化树脂中, 表明复合材料中的酚醛树脂通过热处理成功碳化。此外, 发现复合材料中碳的原子占比与酚醛树脂含量线性相关($R^2 = 0.99059$), 这与TGA结果一致。对于CCC-30的 $C1s$ XPS曲线[图3(d)], 大约位于284.9 eV、286.1 eV和288.1 eV的峰分别归因于C-C、C-O和C=O[53-55]。这些结果进一步证明了复合材料内部的酚醛树脂通过热处理有效地碳化。

3.3. 电热转换性能评估

复合材料的电热转换性能如图4所示。复合材料的电阻随酚醛树脂含量的增加而降低[图4(a)]。CCC-10电阻最高, 为79.7 Ω , 而CCC-15的电阻显著降低至15.1 Ω , 这意味着复合材料的电渗透阈值可能在10 wt%~15 wt%之间。随着酚醛树脂的含量继续增加, CCC-30的电阻呈现为最低的4.6 Ω 。因此CCC-3具有最佳的电热转换性能。

图4(b)中展现了典型的电阻焦耳热温度-时间曲线。当对CCCs施加8 V的电压, 复合材料的表面温度在初期阶段迅速升高, 在随后的加热过程中升温速率放缓, 最终复合材料的温度趋向稳定。此外, 复合材料的电阻越低, 最终温度越高。当酚醛树脂含量从10%增加到30%时, 在8 V电压下CCC-10和CCC-30的最高加热温度分别为45.2 $^{\circ}C$ 和188 $^{\circ}C$ 。CCC-30展现了所有样品中最好的焦耳加热性能。在不同电压下的相应电热转换性能如图4(c)所示, 当施加较低的4 V电压时, CCC-30的温度达到66.5 $^{\circ}C$, 满足室内加热的需求。当施加较高的8 V和12 V电压时, 复合材料的温度分别达到188 $^{\circ}C$ 和386 $^{\circ}C$ 。随着施加的电压进一步增加到16 V和20 V, CCC-30的温度分别在74 s和48 s后迅速升至400 $^{\circ}C$, 这表明CCC作为加热元件的潜力。CCC-30在不同电压下的电热转换耐久循环测试如图4(d)所示。在4 V、8 V和12 V下循环测试期间, 加热/冷却速率和最高加热温度变化不大, 具有良好的稳定性。出色的加热稳定性和耐用性可确保其长期使用的可靠性。

根据焦耳加热理论, 复合材料产生的热量(Q_g)可以表示如下[56-57]:

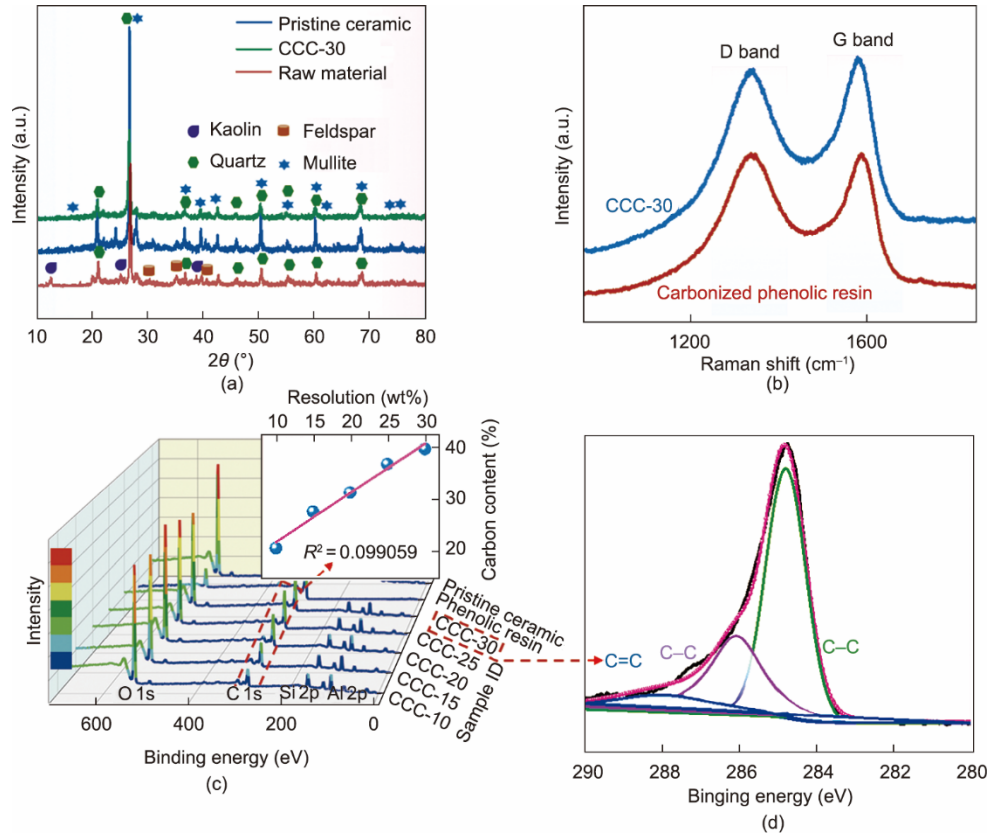


图3. (a) 陶瓷先驱体、普通陶瓷和CCC-30的XRD图谱；(b) CCC-30和碳化酚醛树脂的拉曼光谱；(c) 复合材料的XPS光谱；(d) CCC-30的C1s XPS分析。

$$Q_g = \frac{U^2 t}{R} \quad (1)$$

式中， U 、 R 和 t 分别是施加的电压、复合材料的电阻和加热时间； Q_g 则由储存热量 (Q_s) 和损失热量 (Q_d) 组成。

$$Q_g = Q_s + Q_d \quad (2)$$

Q_s 可以估计如下：

$$Q_s = Cm(T_s - T_i) \quad (3)$$

式中， C 和 m 分别代表导电复合材料的比热容和质量； T_s 和 T_i 分别是复合材料的最高温度和初始温度。由于陶瓷基质是复合材料的主要成分，因此我们假设每个复合材料的 C 和 m 值相同。损失热量 Q_d 主要为热辐射和空气中的热对流。与空气对流的热量损失相比，热辐射的热量损失可以忽略不计，因此空气对流 (Q_{ac}) 是热量损失的主要因素。 Q_{ac} 可以如下估计：

$$Q_d \sim Q_{ac} \quad (4)$$

Q_{ac} 与材料的导热系数和散热面积相关。基于上述方程， T_s 可以表示为

$$T_s = \frac{U^2 t - Q_{ac}}{Cm} + T_i \quad (5)$$

如公式 (5) 所示，复合材料的最高温度与恒定电压

下电阻的倒数成正比。图4 (a) 表明，电阻的倒数与酚醛树脂含量成正比，表明树脂的含量与复合材料达到的最高温度成正比[图4 (b)、(e)]。此外，复合材料加热的能耗与酚醛树脂含量有良好的线性相关性[图4 (e)]。能耗是焦耳加热器的重要参数，与热辐射和热对流之和 (H_{R+C} 值) 显示正相关。CCC-30的 H_{R+C} 值较低，在8 V下仅为 $85.2 \text{ mW} \cdot \text{°C}^{-1}$ [图4 (f)]。

通过红外热像图观察施加8 V电压时CCC-30在加热-冷却周期中的热分布[图4 (g)]。与基于纺织品的碳纤维/陶瓷复合材料相比，CCC-30的热分布更加均匀，而非仅仅集中在纺织品正上方。这主要归功于复合材料中加热元件 (碳化酚醛树脂) 的均匀分布。

3.4. 应用

CCC出色的电热转换性能使它们在多种陶瓷焦耳加热应用中具有潜力。除冰对于寒冷地区的设施尤为重要，CCC-30表现出高效的除冰性能 (见附录A中的视频S1)。20 V下它可在7 min内将100 g冰融化[图5 (a)]，这表明该导电陶瓷复合材料适用于自加热的除冰设备。此外，CCC-30在20 V时可在15 min内煮沸150 mL的水[图5 (b)]，这意味着该复合材料可用作电加热水壶或保温茶

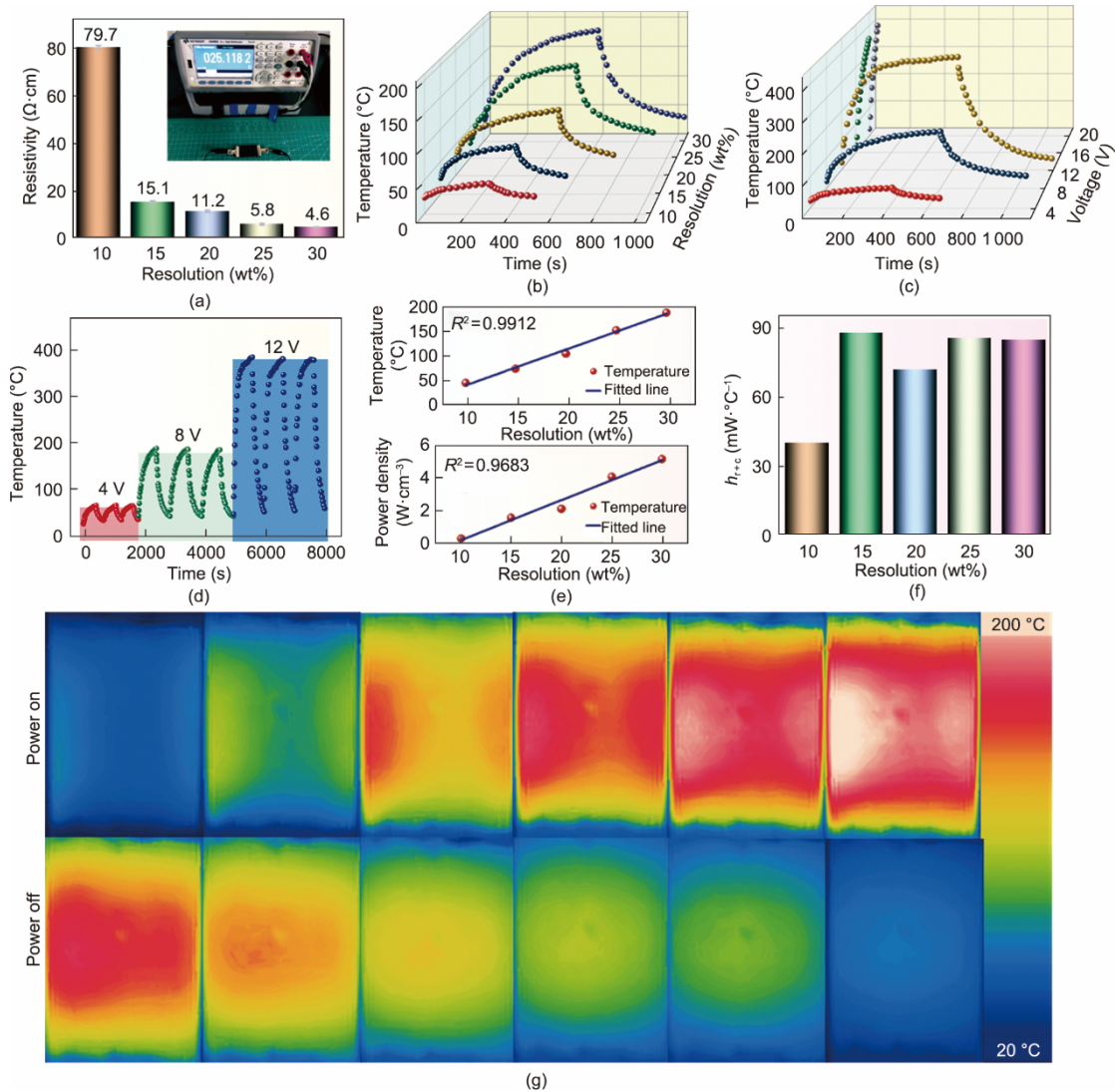


图4. 复合材料的电热转换性能。(a) 电阻变化；(b) 在8 V下的温度-时间曲线；(c) 不同电压下CCC-30的温度-时间曲线；(d) 不同电压下CCC-30的加热循环性能；(e) 温度/能量密度-树脂浓度关系；(f) 8 V电压下能量消耗-树脂浓度关系图；(g) 8 V电压下CCC-30的热图像。

杯。由于其光滑的表面和出色的导热性，陶瓷材料被广泛应用于不粘锅和平底锅中。图5 (c) 显示CCC-30可以用作烹饪牛肉和鹌鹑蛋的煎锅。

多个CCC可通过串联和并联进行连接，并可通过更改连接方式调控整体的电热转换性能。图5 (d) 表明，可以通过并联电路连接多个CCC-30样品 (50 mm×20 mm)。热图像显示通电后材料表面热分布均匀。并联电路的总电阻 (R_t) 可以表示如下：

$$\frac{1}{R_t} = \frac{n}{R_{CCC}} \quad (6)$$

式中， R_{CCC} 是CCC-30的电阻； n 是使用CCC-30的数量。多个CCC-30的并联导致总电阻降低，在相同电压、相同时间内表面温度更高[图5 (d)]。因此，可以通过控制电路布置 (串联和并联电路) 和CCC的数量来调节整体的

电热性能和能耗。

具有良好电磁吸收特性和低密度的碳质材料是电磁屏蔽复合材料的理想填充物，材料的电磁屏蔽性能与导电率正相关。普通陶瓷在所有样品中表现出最低的电磁屏蔽性能，即在8.2 GHz为3.9 dB [图6 (a)]。随着复合材料中的酚醛树脂含量的增加，CCC-10、CCC-20和CCC-30的电磁屏蔽性能依次增加到10.0 dB、17.8 dB和26.2 dB。复合材料的电磁屏蔽主要通过碳化酚醛树脂吸收电磁波。复合材料吸收的屏蔽效应 (SE_A) 与酚醛树脂含量表现出良好的线性关系，在相同条件下，它从CCC-10的5.08 dB增加到CCC-30的19.1 dB [图6 (b)]。同时，复合材料反射的屏蔽效应略高于普通陶瓷的反射屏蔽，这可能是由于复合材料的多孔结构所致。相对稳定的化学稳定性、出色的机械强度、高热稳定性和简单的制备方法促进了CCC在

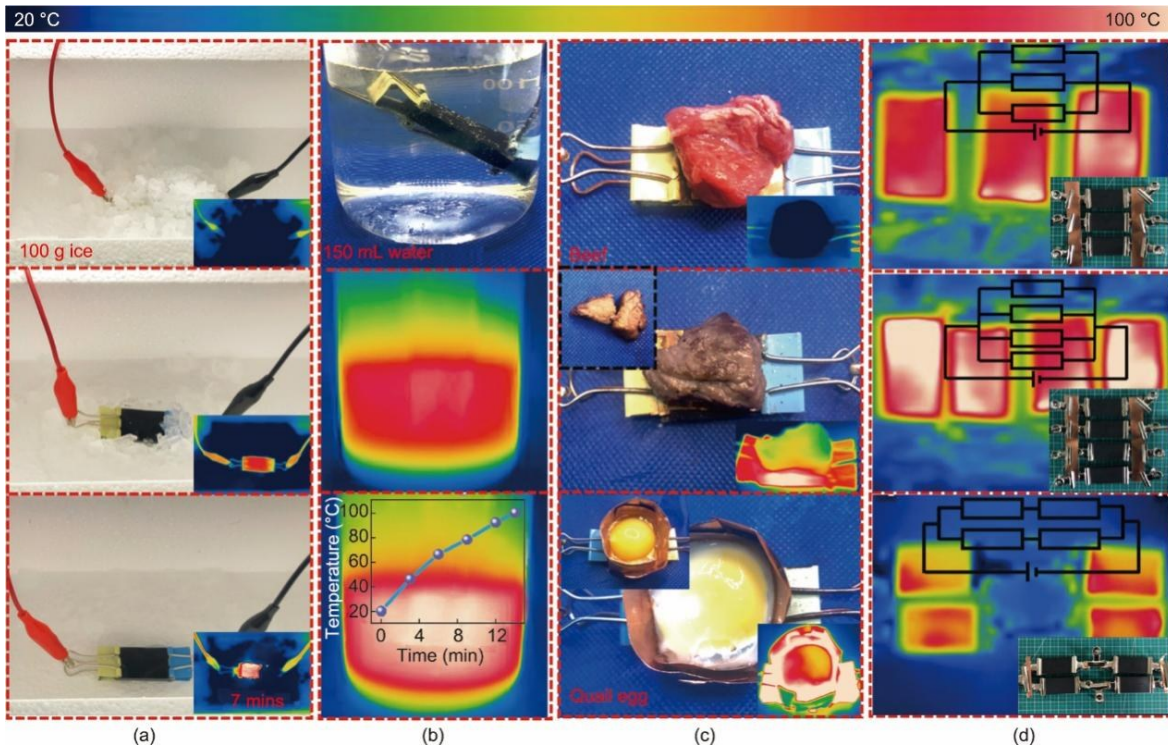


图5. CCC-30在焦耳加热中的应用。(a) 除冰；(b) 烧水；(c) 烹饪；(d) 多个CCC组成并联电路。

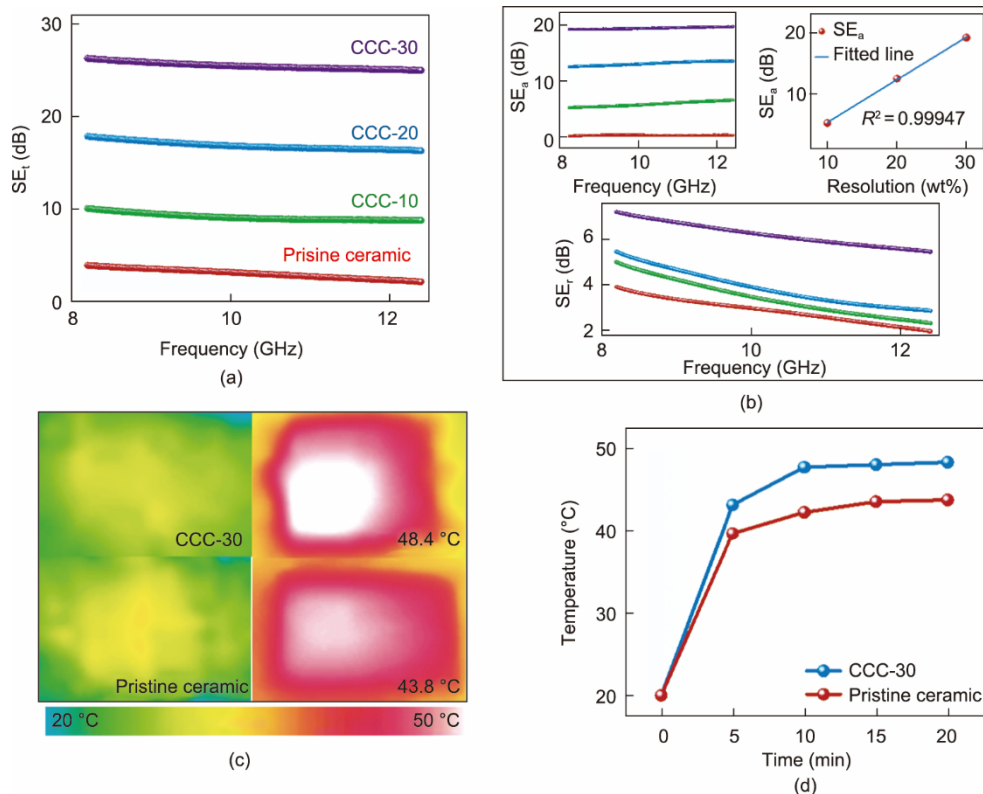


图6. 复合材料的电磁屏蔽性能：(a) 总屏蔽 (SE_T)；(b) 吸收屏蔽 (SE_a)、反射屏蔽 (SE_r)；CCC-30的光热转化性能：(c) 红外热像图；(d) 温度-时间曲线。

电磁干扰屏蔽中的应用。

此外，CCC中碳材料的存在也赋予了材料一定的光热

转换性质。在模拟阳光下分析了CCC-30和普通陶瓷的光热转换性能[图6(c)、(d)]。光照射20 min后，CCC-30的表

面温度为48.4 °C，高于普通陶瓷的表面温度（43.8 °C）。因此，CCC具有一定的光热转化性能，可用于辅助加热。

4. 结论

综上所述，本文通过将酚醛树脂溶液混合到陶瓷前驱体中，随后进行常规的干压成胚和热处理，开发了一种简易的可大规模生产的导电陶瓷复合材料。在单次热处理期间，同时实现了CCC内酚醛树脂的碳化和陶瓷前驱体的陶瓷化。碳化材料的存在改善了陶瓷复合材料的电学性能。复合材料中碳化材料的均匀分布使得加热后的热量在表面分布均匀。CCC-30可在12 V电压下加热10 min达到最高表面温度386 °C，在20 V电压下仅需48 s即可达到400 °C，具有优异的电热转换性能。复合材料的电热转换性能与树脂酚含量线性相关，并可以通过更改电路连接方式（串联和并联电路）进行调整。此外，CCC-30具有出色的电磁屏蔽性能，在8.2 GHz可达26.2 dB。本研究提供了一种新的电热陶瓷复合材料的制备方法。CCC出色的电热转换性能和可靠的稳定性将进一步拓宽陶瓷复合材料的应用领域。

致谢

本研究得到国家自然科学基金项目(52078394)资助。

Compliance with ethics guidelines

Daiqi Li, Bin Tang, Deshan Cheng, Jing Wu, Wenyang Tang, Zhao Zhong, Jianqiang Li, Guangming Cai, Jinfeng Wang, and Xungai Wang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.12.017>.

References

- [1] Hu L, Wang W, He Q, Wang A, Liu C, Tian T, et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide-reinforced boron carbide ceramics by self-assembly polymerization and spark plasma sintering. *J Eur Ceram Soc* 2020;40(3):612–21.
- [2] Huang Y, Wan C. Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites. *J Adv Ceram* 2020;9(3):271–91.
- [3] Wei H, Yin X, Jiang F, Hou Z, Cheng L, Zhang L. Optimized design of hightemperature microwave absorption properties of CNTs/Sc₂Si₂O₇ ceramics. *J Alloys Compd* 2020;823:153864.
- [4] Huang Y, Yasuda K, Wan C. Intercalation: constructing nanolaminated reduced graphene oxide/silica ceramics for lightweight and mechanically reliable electromagnetic interference shielding applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(49):55148–56.
- [5] Zhang Q, Lin D, Deng B, Xu X, Nian Q, Jin S, et al. Flyweight, superelastic, electrically conductive, and flame-retardant 3D multi-nanolayer graphene/ceramic metamaterial. *Adv Mater* 2017;29(28):1605506.
- [6] Dai X, Cao J, Wang Z, Wang X, Chen L, Huang Y, et al. Brazing ZrO₂ ceramic and TC4 alloy by novel WB reinforced Ag–Cu composite filler: microstructure and properties. *Ceram Int* 2017;43(17):15296–305.
- [7] Si X, Cao J, Song X, Qu Y, Feng J. Reactive air brazing of YSZ ceramic with novel Al₂O₃ nanoparticles reinforced Ag–CuO–Al₂O₃ composite filler: microstructure and joint properties. *Mater Des* 2017;114:176–84.
- [8] Wang Z, Yuan X, Yang J, Huan Y, Gao X, Li Z, et al. 3D-printed flexible, Agcoated PNN-PZT ceramic-polymer grid-composite for electromechanical energy conversion. *Nano Energy* 2020;73:104737.
- [9] Wang H, Diao Y, Lu Y, Yang H, Zhou Q, Chruski K, et al. Energy storing bricks for stationary PEDOT supercapacitors. *Nat Commun* 2020;11(1):3882.
- [10] Liu YP, Qi XH, Li L, Zhang SH, Bi T. MOF-derived PPy/carbon-coated copper sulfide ceramic nanocomposite as high-performance electrode for supercapacitor. *Ceram Int* 2019;45(14):17216–23.
- [11] Fraç M, Pichór W, Szoldra P, Szudek W. Cement composites with expanded graphite/paraffin as storage heater. *Constr Build Mater* 2021;275:122126.
- [12] Ambrožič M, Lazar A, Kocjan A. Percolation threshold in ceramic composites with isotropic conducting nanoparticles. *J Eur Ceram Soc* 2020;40(4):1684–91.
- [13] Zhang Y, Ruan K, Shi X, Qiu H, Pan Y, Yan Y, et al. Ti₃C₂T_x/rGO porous composite films with superior electromagnetic interference shielding performances. *Carbon* 2021;175:271–80.
- [14] Santhosh B, Ionescu E, Andreolli F, Biesuz M, Reitz A, Albert B, et al. Effect of pyrolysis temperature on the microstructure and thermal conductivity of polymer-derived monolithic and porous SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2021; 41(2):1151–62.
- [15] Singh AK, Shishkin A, Koppel T, Gupta N. A review of porous lightweight composite materials for electromagnetic interference shielding. *Compos, Part B Eng* 2018;149:188–97.
- [16] Tian W, Wang M, Liu Y, Wang W. Ohmic heating curing of high content fly ash blended cement-based composites towards sustainable green construction materials used in severe cold region. *J Clean Prod* 2020;276:123300.
- [17] Tian W, Liu Y, Qi B, Wang W. Enhanced effect of carbon nanofibers on heating efficiency of conductive cementitious composites under ohmic heating curing. *Cement Concr Compos* 2021;117:103904.
- [18] Dimov D, Amit I, Gorrie O, Barnes MD, Townsend NJ, Neves AI, et al. Ultrahigh performance nanoengineered graphene–concrete composites for multifunctional applications. *Adv Funct Mater* 2018;28(23):1705183.
- [19] Wang R, Xu Z, Zhuang J, Liu Z, Peng L, Li Z, et al. Highly stretchable graphene fibers with ultrafast electrothermal response for low-voltage wearable heaters. *Adv Electron Mater* 2017;3(2):1600425.
- [20] Wang F, Wang W, Mu X, Mao J. Anisotropic conductive, tough and stretchable heater based on nacre-like crumpled graphene composite. *Chem Eng J* 2020; 395:125183.
- [21] Wang Y, Chen L, Cheng H, Wang B, Feng X, Mao Z, et al. Mechanically flexible, waterproof, breathable cellulose/polypyrrole/polyurethane composite aerogels as wearable heaters for personal thermal management. *Chem Eng J* 2020;402:126222.
- [22] Zhang D, Xu S, Zhao X, Qian W, Bowen CR, Yang Y. Wireless monitoring of small strains in intelligent robots via a Joule heating effect in stretchable graphene–polymer nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2020;30(13):1910809.
- [23] Luo F, Fan Y, Peng G, Xu S, Yang Y, Yuan K, et al. Graphene thermal emitter with enhanced joule heating and localized light emission in air. *ACS Photonics* 2019;6(8):2117–25.
- [24] Pan L, Liu Z, Kızıltas O, Zhong L, Pang X, Wang F, et al. Carbon fiber/poly ether ether ketone composites modified with graphene for electro-thermal deicing applications. *Compos Sci Technol* 2020;192:108117.
- [25] Lee H, Yu W, Loh KJ, Chung W. Self-heating and electrical performance of carbon nanotube-enhanced cement composites. *Constr Build Mater* 2020;250: 118838.
- [26] Liu Y, Wang M, Tian W, Qi B, Lei Z, Wang W. Ohmic heating curing of carbon fiber/carbon nanofiber synergistically strengthening cement-based composites

- as repair/reinforcement materials used in ultra-low temperature environment. *Compos, Part A Appl Sci Manuf* 2019;125:105570.
- [27] Hambach M, Möller H, Neumann T, Volkmer D. Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials. *Compos Part B Eng* 2016;90:465–70.
- [28] Ru J, Fan Y, Zhou W, Zhou Z, Wang T, Liu R, et al. Electrically conductive and mechanically strong graphene/mullite ceramic composites for highperformance electromagnetic interference shielding. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(45):39245–56.
- [29] Liang C, Wang Z, Wu L, Zhang X, Wang H, Wang Z. Light and strong hierarchical porous SiC foam for efficient electromagnetic interference shielding and thermal insulation at elevated temperatures. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(35):29950–7.
- [30] Mei H, Zhang D, Xia J, Cheng L. Effect of heat treatment on the riveted joints of two-dimensional C/SiC composites. *Compos, Part B Eng* 2017;120:159–67.
- [31] Zhong Q, Zhang X, Dong S, Yang J, Hu J, Gao L, et al. Reactive melt infiltrated Cf/SiC composites with robust matrix derived from novel engineered pyrolytic carbon structure. *Ceram Int* 2017;43(7):5832–6.
- [32] Chen S, Feng Y, Qin M, Ji T, Feng W. Improving thermal conductivity in the through-thickness direction of carbon fibre/SiC composites by growing vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon* 2017;116:84–93.
- [33] Wang L, Ma Z, Zhang Y, Chen L, Cao D, Gu J. Polymer-based EMI shielding composites with 3D conductive networks: a mini-review. *SusMat* 2021;1(3):413–31.
- [34] Lassinantti Gualtieri M, Mugoni C, Guandalini S, Cattini A, Mazzini D, Alboni C, et al. Glass recycling in the production of low-temperature stoneware tiles. *J Clean Prod* 2018;197:1531–9.
- [35] Baccarin L, Bielefeldt W, Bragança S. Evaluation of thermodynamic simulation (FactSage) for the interpretation of the presence of phases and the firing behavior of triaxial ceramics. *Ceram Int* 2021;47(15):21522–9.
- [36] Ferrari S, Gualtieri A. The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. *Appl Clay Sci* 2006;32(1–2):73–81.
- [37] Martín-Márquez J, Rincón JM, Romero M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *J Eur Ceram Soc* 2010;30(7):1599–607.
- [38] Lu W, Yu P, Jian M, Wang H, Wang H, Liang X, et al. Molybdenum disulfide nanosheets aligned vertically on carbonized silk fabric as smart textile for wearable pressure-sensing and energy devices. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(10):11825–32.
- [39] Ji W, Wu D, Tang W, Xi X, Su Y, Guo X, et al. Carbonized silk fabric-based flexible organic electrochemical transistors for highly sensitive and selective dopamine detection. *Sens Actuators B Chem* 2020;304:127414.
- [40] Ptáček P, Opravil T, Šoukal F, Wasserbauer J, Másilko J, Baráček J. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. *J Eur Ceram Soc* 2013;33(13–14):2793–9.
- [41] Li D, Tang B, Lu X, Li Q, Chen W, Dong X, et al. Simultaneous PAN carbonization and ceramic sintering for fabricating carbon fiber–ceramic composite heaters. *Appl Sci* 2019;9(22):4945.
- [42] Li D, Wang J, Lu X, Chen W, Dong X, Tang B, et al. One step firing of cellulose fiber and ceramic precursors for functional electro-thermal composites. *Mater Des* 2019;181:107941.
- [43] Li D, Tang B, Lu X, Chen W, Dong X, Wang J, et al. Hierarchically carbonized silk/ceramic composites for electro-thermal conversion. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021;141:106237.
- [44] Wang L, Huang ZH, Yue M, Li M, Wang M, Kang F. Preparation of flexible phenolic resin-based porous carbon fabrics by electrospinning. *Chem Eng J* 2013;218:232–7.
- [45] EN ISO 10545-Part 3 Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density and Part 4 Determination of modulus of rupture and breaking strength.
- [46] Zhang X, Zhao X, Xue T, Yang F, Fan W, Liu T. Bidirectional anisotropic polyimide/bacterial cellulose aerogels by freeze-drying for super-thermal insulation. *Chem Eng J* 2020;385:123963.
- [47] Ding D, Guo L, Mu Y, Ye G, Chen L. Use of coal gangue to prepare refractory saggars with superior corrosion resistance and thermomechanical properties for the calcination of Li-ion battery cathode materials. *ACS Sustain Chem Eng* 2021;9(1):254–63.
- [48] Peng F, Jiang Y, Feng J, Cai H, Feng J, Li L. Thermally insulating, fiber-reinforced alumina–silica aerogel composites with ultra-low shrinkage up to 1500 °C. *Chem Eng J* 2021;411:128402.
- [49] Rezaei B, Pan JY, Gundlach C, Keller SS. Highly structured 3D pyrolytic carbon electrodes derived from additive manufacturing technology. *Mater Des* 2020;193:108834.
- [50] Qian K, Zhou Q, Wu H, Fang J, Miao M, Yang Y, et al. Carbonized cellulose microsphere@void@MXene composite films with egg-box structure for electromagnetic interference shielding. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021;141:106229.
- [51] Beda A, Taberna PL, Simon P, Matei Ghimbeu C. Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. *Carbon* 2018;139:248–57.
- [52] Cao M, Wang Q, Cheng W, Huan S, Hu Y, Niu Z, et al. A novel strategy combining electrospinning and single-step carbonization for the preparation of ultralight honeycomb-like multilayered carbon from biomass-derived lignin. *Carbon* 2021;179:68–79.
- [53] Mendes LF, de Siervo A, Reis de Araujo W, Longo Cesar Paixão TR. Reagentless fabrication of a porous graphene-like electrochemical device from phenolic paper using laser-scribing. *Carbon* 2020;159:110–8.
- [54] Talreja N, Jung S, Yen L. Phenol-formaldehyde-resin-based activated carbons with controlled pore size distribution for high-performance supercapacitors. *Chem Eng J* 2020;379:122332.
- [55] Song P, Liu B, Liang C, Ruan K, Qiu H, Ma Z, et al. Lightweight, flexible cellulose-derived carbon aerogel@reduced graphene oxide/PDMS composites with outstanding EMI shielding performances and excellent thermal conductivities. *Nanomicro Lett* 2021;13(1):1–17.
- [56] Ma Z, Kang S, Ma J, Shao L, Wei A, Liang C, et al. High-performance and rapid-response electrical heaters based on ultraflexible, heat-resistant, and mechanically strong aramid nanofiber/Ag nanowire nanocomposite papers. *ACS Nano* 2019;13(7):7578–90.
- [57] Zeng P, Tian B, Tian Q, Yao W, Li M, Wang H, et al. Screen-printed, low-cost, and patterned flexible heater based on Ag fractal dendrites for human wearable application. *Adv Mater Technol* 2019;4(3):1800453.