

# 摘要

随着科学技术的发展，柔性加热电极在半导体、航空航天等领域有着广泛的应用需要。这些环境通常要求极高的抗拉强度和柔韧性，以适应复杂多变的形状和形变。碳纳米管具有独特的热学性能、电学性能和力学性能，聚酰亚胺是耐热性能最好的高分子材料之一，碳纳米管与聚酰亚胺复合后，复合薄膜兼具两者的独特性质。本文制备了基于碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的柔性加热器。

本文利用有限元分析软件对加热器进行了设计。由于方片形状的碳纳米管薄膜的电阻太小，电极加热到 400℃ 时电流高达 2.6A，需要通过工程画图软件对加热电极进行图案化设计以增大加热电极的电阻。之后，通过有限元仿真软件对加热电极的电阻等物理量进行计算，预先验证设计效果。

其次，本文探究了碳纳米管薄膜的湿法制备工艺，设计了耐 1000℃ 以上高温的可调节水平台，成功制备了碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜。利用激光烧蚀可以对碳纳米管薄膜的进行图案设计，从而制造出不同类型的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜。我们把聚酰胺酸溶液直接涂布在碳纳米管阵列薄膜上，单体溶液会逐渐渗透到碳纳米管薄膜中，然后在马弗炉中实现进行热亚胺化得到复合薄膜。马弗炉腔体平面不完全水平，且聚酰亚胺溶液有自流平的性质，会导致亚胺化后碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的薄厚不均，我们设计了耐 1000℃ 以上高温的可调节水平台。

此外，我们设计了四种碳纳米管/聚酰亚胺柔性加热器，并设计了 PID 控温模块。使用红外摄像机对加热器进行分析，其平均温度可加热至 400℃，其温度均匀性系数（12.256）与方片加热电极温度均匀性系数（14.276）相近，起火后可以自熄灭，具有在一些如太空等极端环境下应用的潜力。为提高薄膜加热器的温度稳定性，本文选择 PID 温控芯片精准调整电流，使温度稳定在设置值，同时利用 Modbus 读取红外摄像机采集的信号作为输入实现全局控温。

综上，本文实现了低成本的柔性加热器，可在室温至 400℃ 下使用，耐温性能优于目前市售加热器产品，具有较高的温度均匀性，在半导体、航空航天等领域具有应用前景。

**关键词：**碳纳米管；聚酰亚胺；薄膜；温度均匀性；有限元仿真

# ABSTRACT

With the development of science and technology, flexible heating electrodes are widely needed in semiconductors, aerospace, etc. These fields demand high tensile strength and flexibility for complex shapes. Carbon nanotubes (CNTs) have unique thermal, electrical, and mechanical properties, while polyimide (PI) excels in heat resistance. Their composite film combines these advantages. This paper presents the preparation of a CNT/PI - based flexible heater.

Finite element analysis software designs the heater. Since square CNT films have low resistance (causing 2.6A current at 400°C), engineering drawing software patterns the electrodes to increase resistance, and finite element simulation validates the design.

The wet - preparation process of CNT films is explored, and a >1000°C resistant adjustable platform is designed to make CNT/PI composite films. Laser ablation patterns CNT films. Polyamic acid solution coats CNT films, then thermal imidization in a muffle furnace forms composites. An adjustable platform addresses thickness unevenness caused by the muffle furnace and PI's self - leveling.

Four CNT/PI flexible heaters and a PID control module are designed. Infrared analysis shows 400°C average temperature with good uniformity (coefficient 12.256, close to square electrodes' 14.276) and self - extinguishing ability. A PID chip stabilizes temperature, with Modbus - read infrared signals for global control.

In conclusion, this low - cost flexible heater operates from room temperature to 400°C, outperforms commercial ones in heat resistance, and has high uniformity, promising for semiconductors and aerospace.

**Key words:** Carbon nanotubes; Polyimide; Thin films; Temperature Homogeneity; Finite element simulation;

# 目 录

1	绪 论.....	1
1.1	研究背景和意义 .....	1
1.2	国内外研究现状 .....	1
1.3	碳纳米管简介 .....	2
1.4	高分子基体材料简介 .....	3
2	有限元分析软件仿真.....	5
2.1	有限元分析的基本原理 .....	5
2.2	基础电热耦合理论 .....	5
2.3	COMSOL Multiphysics 耦合仿真.....	6
2.4	几何模型 .....	6
2.5	边界条件 .....	7
2.6	结果与分析 .....	7
3	碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的制备 .....	9
3.1	自支撑碳纳米管薄膜的制备 .....	9
3.2	碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜加热器的制备 .....	11
3.2.1	可调节平板设计.....	11
3.3	碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的制备 .....	13
4	碳纳米管/聚酰亚胺柔性加热器的电热学性能研究 .....	17
4.1	PID 控制单元.....	17
4.2	温度均匀性 .....	19
4.2.1	方形电极加热器.....	19
4.2.2	三折电极加热器.....	20
4.2.3	蛇形电极加热器.....	21

4.2.4	并联蛇形电极加热器.....	21
4.2.5	温度均匀性分析.....	22
5	总结与展望.....	23
5.1	碳纳米管薄膜的湿法制备工艺.....	23
5.2	碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的设计与制备.....	23
5.3	自调节平板设计.....	24
5.4	PID 控制单元设计.....	24
	参考文献.....	25
	致 谢.....	27

# 1 绪论

## 1.1 研究背景和意义

随着科学技术的发展，柔性电子设备如柔性屏幕、柔性加热器等面临着市场和社会的发展的需求。在航天领域，由于运载能力和使用场景的限制要求柔性加热器有良好的拉伸性和柔韧性，以适应复杂的形状和频繁的形变。在半导体制造中，柔性加热器用于芯片的烧结过程，确保材料的均匀加热和高效生产<sup>[1]</sup>。

本课题旨在设计和制备具有良好拉伸性和柔韧性的薄膜加热器。在室温条件下，加热器可加热到 400℃，并且可以贴附在待加热物体的表面以实现良好的加热效果，从而满足在不同环境下的加热需求。

## 1.2 国内外研究现状

自 1991 年日本科学家 Iijima 首次发现碳纳米管后，因其优异的力学性能和电学性能受到了科学界的广泛关注，科学家们还预测碳纳米管将会成为 21 世纪应用最广泛的材料<sup>[2]</sup>。我国对碳纳米管的研究虽起步较晚，但经过近三十年的发展，已成功实现超越，达到了世界领先水平。目前，碳纳米管作为突破摩尔定律和制造人工肌肉等新质生产力产业的可靠技术路线，许多高校、研究所和公司都在探索其应用场景。当前加热器普遍采用电阻加热技术，通常为基体-导电层复合结构发热元件。该元件通过在不导电但具备优异力学特性的基材表面附着导电浆料或金属导热带形成加热单元，其形态呈现针状、片状、网状等多样化设计以满足不同热场需求。但普遍存在热均匀性不好，响应速度慢的问题，直接影响了小型电加热器的加热效果<sup>[3]</sup>。

导电薄膜加热电极材料简介传统的电阻式加热电极一般采用金属（如铜箔、银浆）作为导电层材料，如图 1 所示，但金属导电层因刚性大、易疲劳断裂等问题，难以满足复杂形变场景下的应用需要<sup>[4]</sup>。

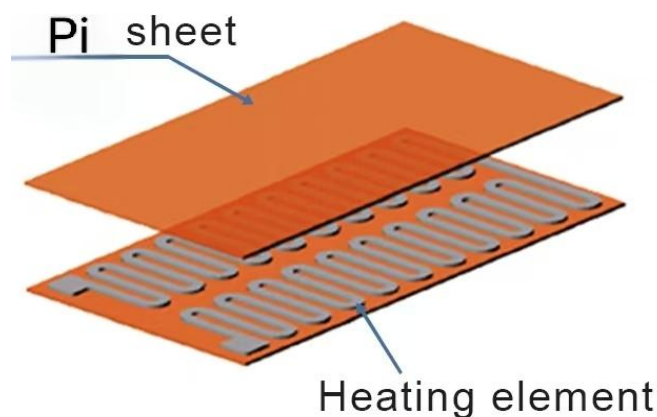


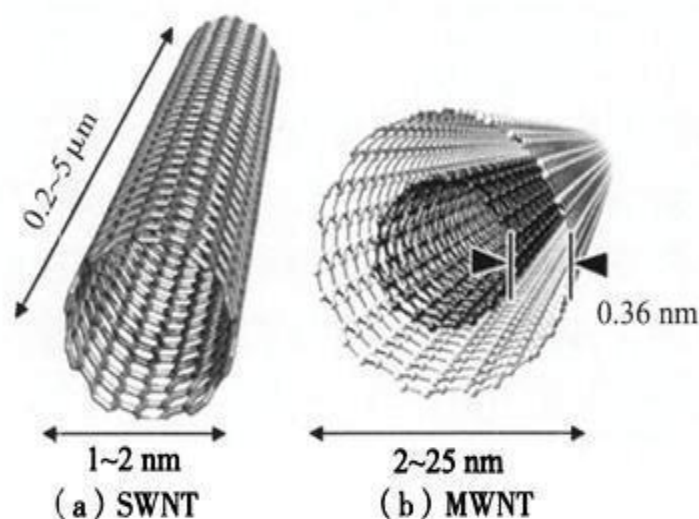
图 1 传统电阻加热器结构

在非金属导电薄膜加热电极（如导电陶瓷、超导体、导电高分子材料等）中，导电高分子材料在拉伸性和柔韧性方面有不可替代的作用。导电高分子材料根据其导电原理一般可以分为结构性和复合型两类，结构性导电高分子材料导电机理源于共轭  $\pi$  电子体系经化学掺杂或电化学掺杂后形成的离域载流子传导通道。但已知文献表明，这类材料存在导电聚合分子本身刚性大、难熔、成型困难、掺杂剂多数是毒性大且腐蚀性强的物质等技术局限，实用价值十分有限<sup>[5]</sup>。复合型高分子材料自 1960 年应用以来，体现出显著的技术优势<sup>[5]</sup>。该体系通过将金属颗粒、碳系材料等导电填料与热塑性/热固性高分子基体进行多尺度复合，构建逾渗导电网络结构，实现了材料功能性与加工性的协同优化<sup>[5]</sup>。且随着纳米材料的快速发展，纳米材料由于分子链的增长具有了一定的自支撑性<sup>[6]</sup>

导电高分子材料正经历纳米填料（如石墨烯、碳纳米管）的定向组装技术方面的技术革新，多材料/多功能协同定位复合技术就是其中的一种。多材料/多功能协同定位复合是指在制备过程中，两种或多种材料在同一位置同步成型并复合，形成梯度或异质结构的技术。该技术打破了传统复合材料的单一功能和材料局限，可满足复杂应用场景的需求<sup>[7]</sup>。

### 1.3 碳纳米管简介

碳作为地球上含量最多的元素，以不同形式广泛存在大气、地壳和生物中，获取方式简单，获取成本低廉。碳单质主要有木炭、石墨、金刚石、石墨烯、碳纳米管等存在形式，且不同的分子结构导致不同的物质性质<sup>[4]</sup>。碳纳米管可视作单层石墨烯卷曲而成的一维纳米管状结构，可以分为单壁碳纳米管（Single-walled carbon nanotube, SWCNT）和多壁碳纳米管（Multi-walled carbon nanotube, WMCNT），如图 2 所示。

图 2 碳纳米管分子<sup>[8]</sup>

单壁碳纳米管的径向长度一般为  $0.75\sim 3\text{ nm}$ ，多壁碳纳米管的径向长度多在  $2\sim 100\text{ nm}$  之间，轴向长度一般可在微米至厘米量级，具有极高的长径比，管壁间距约为  $0.36\text{ nm}$ 。单壁碳纳米管是由单层圆柱形石墨层构成，缺陷少，具有更高的均匀一致性，与单壁碳纳米管相比，多壁碳纳米管的管壁上通常布满小洞样的缺陷。这是由于层与层之间很容易捕获各种缺陷。碳纳米管作为一种一维材料，其中的碳原子通过  $\text{SP}^2$  杂化轨道连接，形成的六边形分子结构稳定，且具有优异的刚度和强度，拉伸强度和弹性模量高，而其密度只有铜的  $1/5$ 。碳纳米管的  $\text{SP}^2$  杂化轨道中的 P 电子形成大范围的离域  $\pi$  键，并且具有的极大的轴径比，使其拥有独特的电学性能和热学性能，便于温度控制，是未来可预知的将被广泛使用的新兴材料<sup>[8]</sup>。

#### 1.4 高分子基体材料简介

高分子基体材料分为热固性（如环氧树脂、聚酯、聚酰亚胺）和热塑性（如聚酰胺、PEEK）两类<sup>[5]</sup>。热塑性高分子聚合物主要是线型或支链结构，分子间主要以范德华力或氢键结合。因此，虽然热聚性高分子可以重复利用，但是其耐高温性能比较差。热固性高分子聚合物间是共价键连接的高度交联的三维网络结构，由于交联结构十分稳定，耐高温性能优异。基体负责粘合增强材料、传递载荷，并提供耐腐蚀保护<sup>[9]</sup>。由于热塑型高分子聚合物耐高温性能差，本课题选择热固性高分子聚合物作为基体材料。在热固性材料中，聚酰亚胺是一种主链上含有酰亚胺环的高分子化合物，作为耐热性能最好的高分子材料之一，可承受  $400^\circ\text{C}$  以上的高温，易于加工成型，质量轻，具有自熄，发烟率低等材料特性<sup>[10]</sup>。

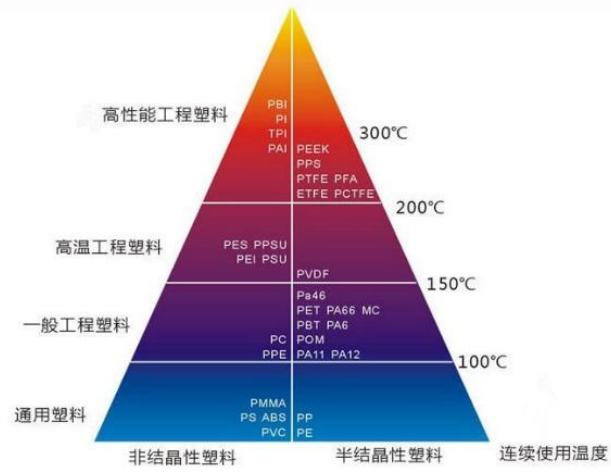


图 3 高性能高分子材料<sup>[12]</sup>

## 2 有限元分析软件仿真

### 2.1 有限元分析的基本原理

为了理解加热器加热过程中热学现象，研究者采用有限元分析对加热器仿真分析，从而更好地设计加热器。

首先，连续的几何结构划分为有限个简单形状的单元，如三角形、四边形、四面体、六面体等，单元之间通过节点连接，形成网格。每个单元选择适当的表征插值函数，将物理量表示为节点值的线性组合，并推导单元的刚度矩阵或等效方程。且所有单元的方程按照节点连接关系组合成全局方程组，考虑边界条件和载荷。然后通过迭代法，求解线性或非线性方程组，得到节点上的未知量，部分软件可以基于节点的解计算应力、应变、热流等物理量，并通过可视化工具渲染几何结构展示结果<sup>[13]</sup>。

### 2.2 基础电热耦合理论

在稳态传热中，碳纳米管薄膜近似黑体，当电流通过电阻时，可视作电能全部转换为热能，没有其他形式的能量转换。

能量转换方程如下：

$$P = \frac{U^2}{R} = I^2 R \quad (1)$$

$$P = K \cdot \Delta T \cdot S \quad (2)$$

其中，U 表示终端电压；I 表示终端电流；R 表示碳纳米管薄膜电阻值；K 表示传热系数； $\Delta T$  表示温度差；S 表示碳纳米管的表面积。

碳纳米管薄膜的形状会随着设计要求而不断变化，不能简单通过  $R = \rho \frac{L}{A}$  来计算碳纳米管薄膜的电阻，在这里我们引入微元的思想来解决加热元器件的电阻的计算问题。

加热器电阻计算方程：

$$dR = \rho \frac{dL}{A(L)} \quad (3)$$

$$R = \int dR = \int \rho \frac{dL}{A(L)} \quad (4)$$

其中 $\rho$ 为电导率；L 代表加热器的长度；A(L) 代表加热器电阻截面函数<sup>[14]</sup>。

### 2.3 COMSOL Multiphysics 耦合仿真

仿真计算软件可以对各种物理场进行模拟，已广泛应用于工程设计和优化。其中 COMSOL 电热耦合理论基于有限元法（FEM），结合电场与热场的相互作用，通过焦耳热效应进行耦合<sup>[15]</sup>。

在电压的驱动下,发热元件内生成电场 $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (5)$$

发热元件内部的电流密度 $\mathbf{J}$ :

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_e \quad (6)$$

发热元件内部某点的发热功率  $P$

$$P = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (7)$$

$$P = \left( \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_e \right) \cdot (-\nabla V) \quad (8)$$

发热元件内部传热过程表达式:

$$P = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) \quad (9)$$

$$\left( \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_e \right) \cdot (-\nabla V) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) \quad (10)$$

其中， $\sigma$ 为相对介电常数；V 为终端电压；D 为位移电流；t 为时间； $\mathbf{J}_e$ 为外部电流密度； $\rho$ 为材料的密度； $k$ 为传热系数； $c$ 为材料的比热容。

本研究采用 COMSOL Multiphysics 的传热模块，采用稳态的研究方式进行仿真，可获得元器件的温度与电流分布，对设计在实际应用中的性能进行精确的仿真<sup>[15]</sup>。

### 2.4 几何模型

我们设计加热器尺寸在 20mm 到 25mm 之间，结合实验遇到的问题，设计出用于研究的加热器电极几何构型如图 4 所示，分别为：方形电极，尺寸为 22mm\*22mm，膜厚为 5um，

在 CNT 薄膜两贴附几何尺寸为 0.2mm\*22mm，厚度为 5um 的铜箔。三折电极尺寸为 22mm\*22mm，膜厚为 5um，折线宽度为 4.75mm，缝间距为 500um，其余位置填充厚度为 5um 的聚酰亚胺。蛇形电极折线宽度设置为 500um，缝间距为 200um，尺寸为 21mm\*23mm，膜厚为 5um，其余位置填充厚度为 5um 的聚酰亚胺。并联蛇形电极折线宽度设置为 500um，缝间距为 200um，尺寸为 21mm\*23mm，膜厚为 5um，其余位置填充厚度为 5um 的聚酰亚胺。

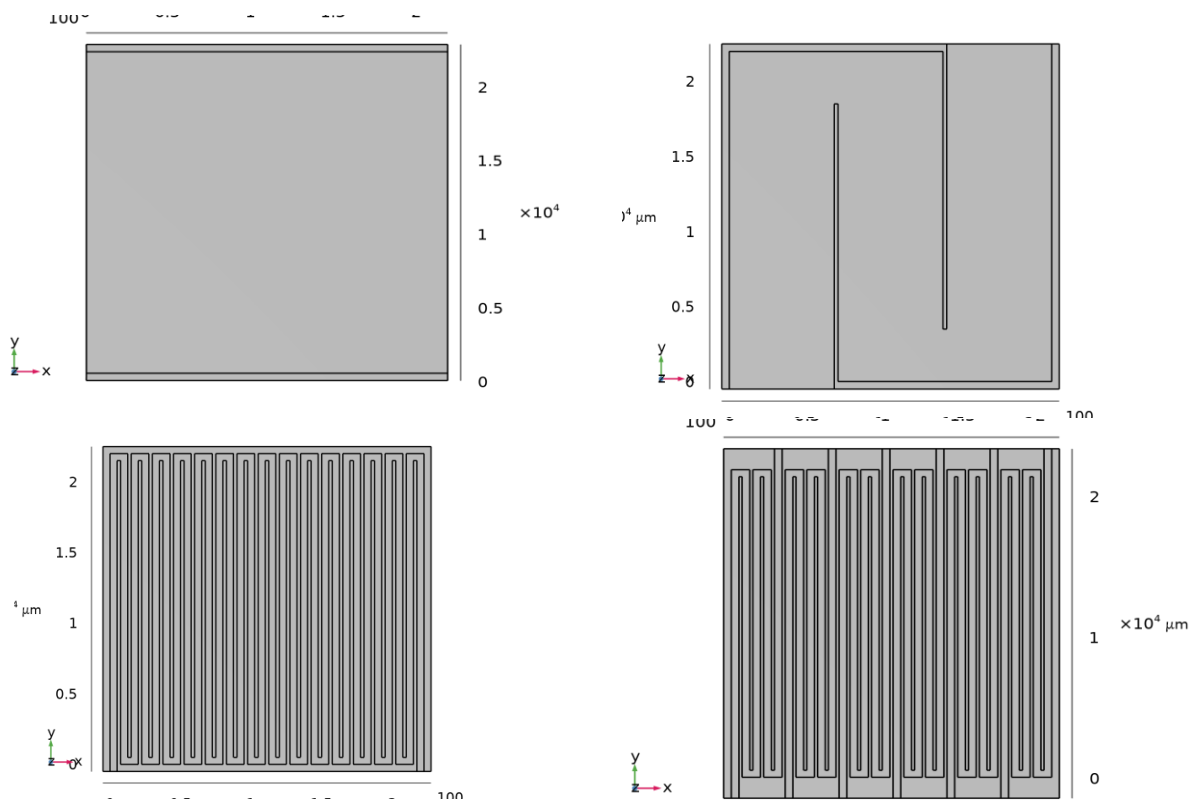


图 4 加热器电极四种几何构型的示意图

## 2.5 边界条件

本课题采用的加热器工作条件如下：工作电压为 0~50V，工作温度为 400℃，换热系数为 5~25W/(m<sup>2</sup>·K)。因此环境温度设置为 295K，热系数为 5W/(m<sup>2</sup>·K)。

## 2.6 结果与分析

经过计算后，将计算值进行渲染后如图 5 所示，图上情况与实验大致相符，但温度计算值与实验结果有较大出入。这是由于仿真中的参数与真实值之间有差距，而且实验中利用红外热像仪进行测温，样品表面对光有反射造成实验误差。

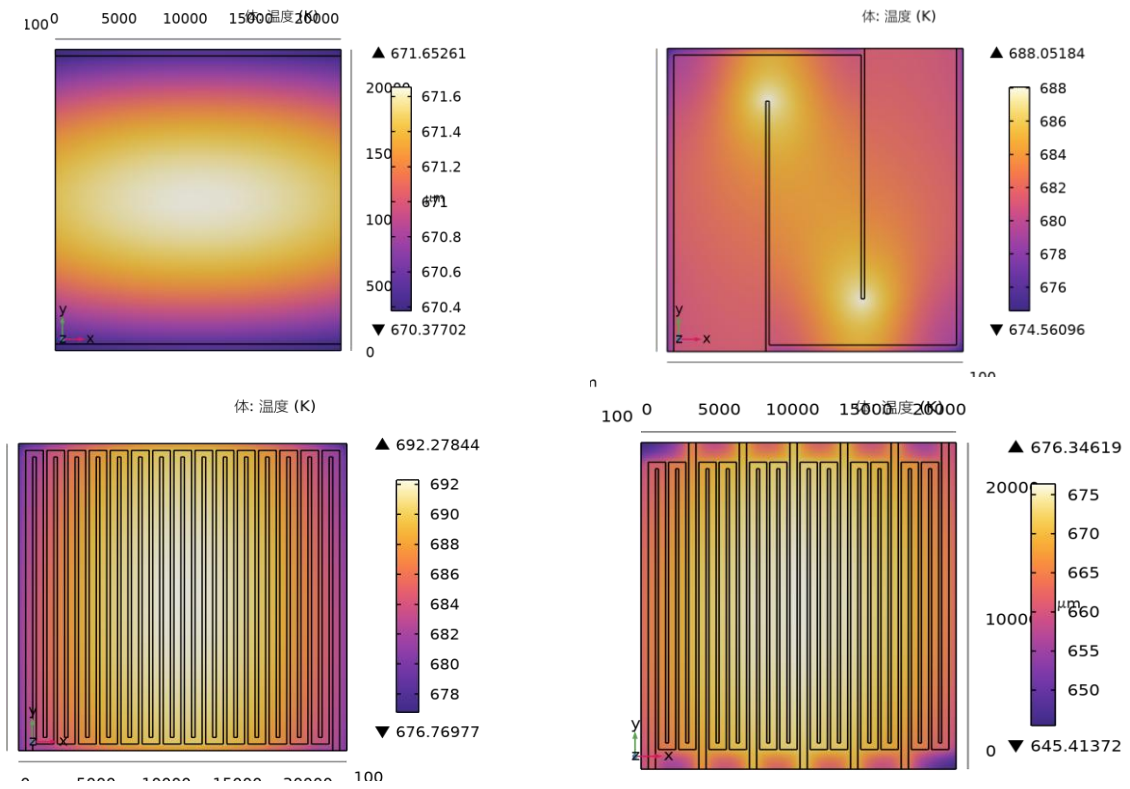


图 5 加热器电极仿真结果渲染图

### 3 碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的制备

#### 3.1 自支撑碳纳米管薄膜的制备

本研究组采用表 1 和表 2 中所示的实验材料和实验设备，优化碳纳米管薄膜湿法制膜的实验步骤和制备工艺。

表 1 自支撑碳纳米管薄膜的制备所需材料

实验材料	产品公司	参数
羟基化多壁碳纳米管	佳材科技	纯度 99%
水分散剂	先丰纳米	XFZ20
PTFE 微孔滤膜	德滤科技	亲水性、0.45um
滤布	上海第七纺织厂	500 目
丙酮	国药集团	分析纯 AR
去离子水	阿拉丁	分析纯 AR

表 2 自支撑碳纳米管薄膜的制备所需设备

实验设备	型号	厂家
分析天平	YP6001	越平
电子天平	FA1004	良平
超声细胞破碎仪	WL001	威灵
离心机	SN-LSC-40	尚仪
抽滤装置	500ML	亚迈
空气压缩机	SN-HP-05	尚仪
真空干燥箱	DZF	力辰
磁力搅拌水浴锅	DF-101S	尚仪
烧杯	200ml	蜀牛
药匙、玻璃棒等小工具	\	蜀牛

我们依次进行了分散剂含量为 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g 的梯度对照实验，发现分散剂含量在 0.5g 以上（含 0.5g）时分散剂浓度过高，抽滤时气泡严重，影响抽滤速度，分散剂含量在 0.3g 以下（含 0.3g），超声分散时乳化严重，导致热堆积现象，无法制备出合格的碳纳米管分散液。

表 3 梯度对照实验参数与结果

碳纳米管	水分散剂	去离子水	实验情况
1.1g	0.1071g	198.9g	未完全分散
1.0g	0.2153g	198.8g	未完全分散
1.1g	0.3377g	198.7g	未完全分散

1.0g	0.4027g	198.7g	完全分散
1.0g	0.5114g	198.5g	完全分散，抽滤慢

于是可以确定最佳材料配比是 0.4g，实验步骤如下。

(1) 将 200ml 烧杯放在分析天平上，去皮并倒入 0.4g 的水分散剂，由于分析天平量程为 100g，下一步需要将烧杯移至电子天平上，倒入去离子水至 199g，由于此类水分散剂在室温环境下的溶解性较低，因此采用水浴加热的方式来辅助其溶解，水温不低于 50℃ 且不高于 60℃<sup>[16]</sup>。

(2) 向上述混合物中添加 1g 的碳纳米管，通过持续搅拌，确保碳纳米管能够被充分地分散到水分散剂的水溶液中，避免其漂浮在水面之上<sup>[16]</sup>。

(3) 在完成上述步骤之后，便可以启动超声波设备。在此过程中，分散液可能会产生热量和气泡，因此每次超声波运行时将分散液放入冰水中进行冷却和消泡处理<sup>[16]</sup>。

(4) 分散程度观察。用玻璃棒沾取很少量的分散液浸入清水中，仔细观察稀释状态。分散好的碳纳米管，犹如墨水混入清水中，在水中均匀扩散开而无颗粒，而未分散好的碳纳米管，在水中会有微小的黑色颗粒出现。累计耗时约为 40~60 分钟<sup>[16]</sup>。



图 6 碳纳米管分散情况

(5) 超声结束后，将分散液离心沉降，去除未分散开的团聚粒子。离心速率为 3000r/min，离心时间为 30min。经过离心后的分散液可在避光条件下放置半年以上。可对沉淀物进行热失重分析得到分散液中碳纳米管的质量<sup>[16]</sup>。

(6) 离心后的上层悬浊液过 500 目的滤布进行过滤，得到最终的碳纳米管分散液。取 10ml 分散液倒入图 7 所示的真空抽滤装置中，待过滤完全，倒入丙酮再次抽滤后，将滤膜取下放入真空干燥箱，并将真空干燥箱调至 80℃，12h 后碳纳米管薄膜完全干燥<sup>[16]</sup>。



图 7 真空抽滤装置

## 3.2 碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜加热器的制备

### 3.2.1 可调节平板设计

由于聚酰亚胺溶液有自流平的性质，但马弗炉腔体平面不完全水平，所以我们需要设计一个可调节水平的平台<sup>[5]</sup>。马弗炉的具体尺寸如表 4 所示。根据不共线条件可知，若三点不在同一条直线上，则它们构成一个三角形，三角形的三个顶点唯一确定了一个平面<sup>[17]</sup>。故需要三个可调节高度的部件与一个平板组成一个可调节平板。

表 4 马弗炉腔体内部空间参数

腔深 (mm)	腔宽	腔高	倾斜度
250mm	180mm	100mm	3°

结合上表数据，考虑操作、调节的便捷性和必要的荷载能力，平板的外观参数如表 5 所示。

表 5 平板所占空间参数

长度	宽度	厚度	调节部件行程	综合体积
160mm	160mm	3mm	15mm	160*160*15(mm)

因为螺杆可通过旋转精准调整位置，而且标准化成熟。考虑部件的通用性，中心的对称性和操作逻辑的简便性，调节部件选用 M5\*15mm 的外六角螺栓和与平板一体，外径为 10mm，内径为 5mm 做 M5 攻丝处理的环柱，调节部件的分布为等腰三角形。





图 9 放入马弗炉中的可调节平板的实物照片

### 3.3 碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的制备

本课题使用碳纳米管材料（导电层）和聚酰亚胺材料（基体），采用多材料/多功能协同定位复合技术，制备出碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜。与传统导电层材料相比，碳纳米管可以通过激光进行切割，这使我们可以方便快捷的进行图案化，可以根据设计要求调整其图案<sup>[7]</sup>。

具体步骤如下：

（1）将用 AutoCAD 绘制的矢量文件（dxf 格式）导入到激光打标机的控制文件中，用红光显示出雕刻的位置和大小。将碳纳米管薄膜贴附在石英片上，移动石英片将碳纳米管薄膜移至红光内部。调整红外线功率和光线移动速率，调整好点击标刻。待标刻完成后用镊子夹取出剩余部分。

（2）将标刻完成的碳纳米管薄膜连同石英片移至玻璃板涂膜平台上并用玻璃板上的夹具夹紧，用钥匙取出已经升至常温的聚酰亚胺溶液倾倒在碳纳米管上，具体使用量根据涂布的膜厚和石英片的大小决定。转动涂布器的微调螺杆转至需要刮涂的厚度，平稳放置在石英片上匀速刮涂。

（3）将水平仪放置在马弗炉中的平板上，转动螺丝调整氧化铝平板至水平。将涂布好的石英片放置到平板上后锁紧炉门。在程控器上预设置好温度之后，马弗炉升温至 100℃，恒温 30 分钟，再升温至 150℃，保温 40 分钟除溶剂，继续升温 300℃，视涂层厚度不同加

热 30~40℃。升温 and 降温速度要慢，控制在每小时 100℃左右，升温速度过快容易起泡，降温过程过快会使碳纳米管/聚酰亚胺薄膜应力过大而产生形变<sup>[5]</sup>。

表 7 碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜制备所需物料与设备

实验仪器与材料	规格/型号	生产厂家
碳纳米管薄膜	5um	佳材科技
聚酰亚胺溶液	20%	展阳化工
夹具	25mm*25mm	自加工
药匙	180mm	蜀牛
铜箔	0.01mm	翁立核
引线	φ3mm	3M
银胶	05001-AB	SPI
激光打标机	50W	中天激光
石英片	80mm*80mm*3mm	方圆光学
玻璃板涂膜平台	230mm*340mm	乘乙仪器
涂布器	55mm	祈鑫
304 不锈钢托盘	27cm*18cm*4cm	蜀牛
恒温加热台	X015TBD	鑫豪迈
马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶
水平仪	230mm	保联
电源 1	UTP1003S	优利德
电源 2	IT6874A	ITECH
红外 CCD 相机	X384	格物优信
CCD 支架	XB1022	法马自动化

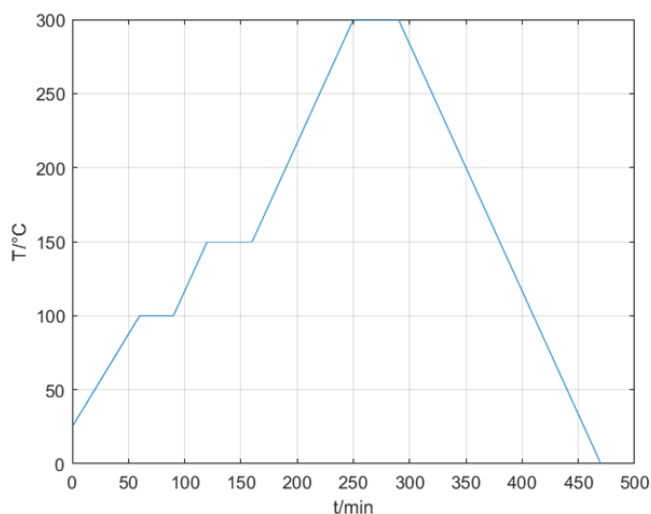


图 10 聚酰胺酸亚胺化过程

(4) 马弗炉降至室温后将石英片取出，将装满水的托盘放置在加热台上，待托盘中的水加热至 100℃，将贴附有碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的石英片浸没在水中，使碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜自然脱落。

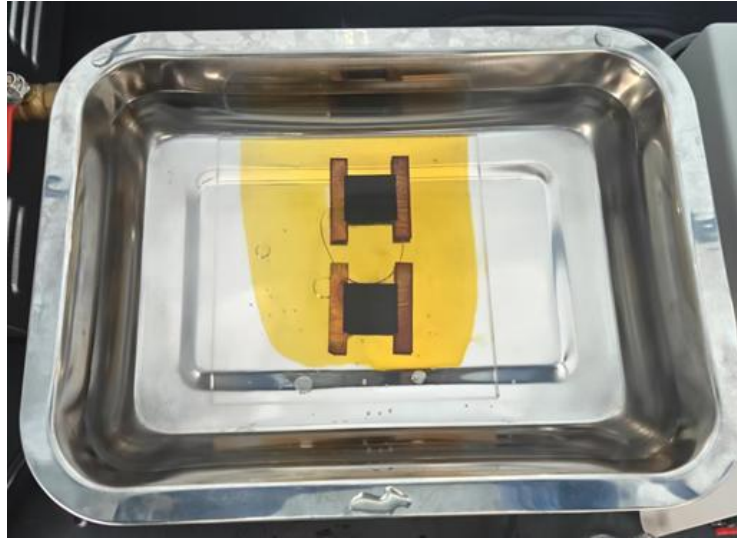


图 11 未脱落的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜

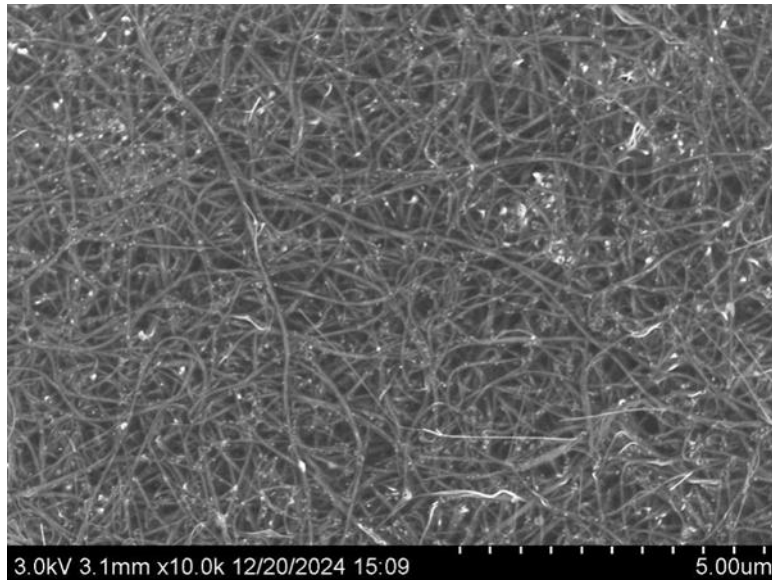


图 12 碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的扫描电子显微镜照片

(5) 取出碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜，用无尘纸吸去膜上的水分后裁出需要的尺寸。由于碳纳米管/聚酰亚胺薄膜一面是导电面，另一面是绝缘面。可以用导电银胶将铜箔贴在导电面作为导线接入电源回路。夹具把引线和铜箔紧固在一起，另一端连接测试线。

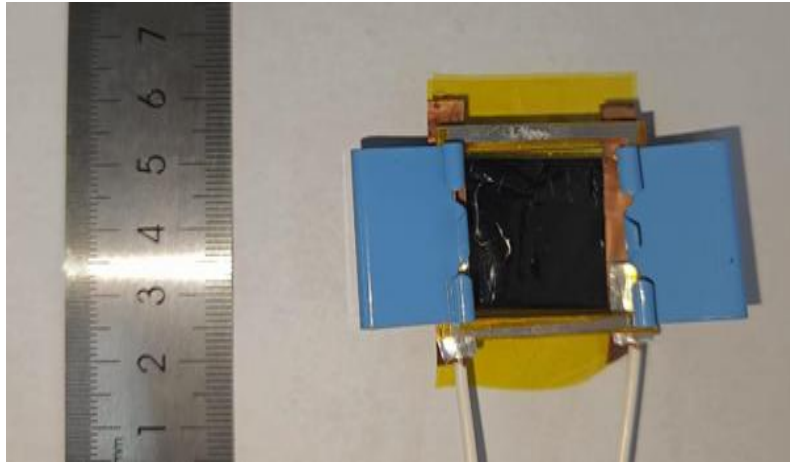


图 13 做好测试准备的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜

(6) 转动支架上的螺杆，夹紧红外 CCD 相机，将设备的电源线、数据光纤连接好后，摘下镜头盖。将配套好的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜放置在一个玻璃片上做绝缘处理，移动玻璃片至红外 CCD 相机的视野中央，转动镜头调整焦距至清晰成像。随后打开电源，开始加热<sup>[7]</sup>。

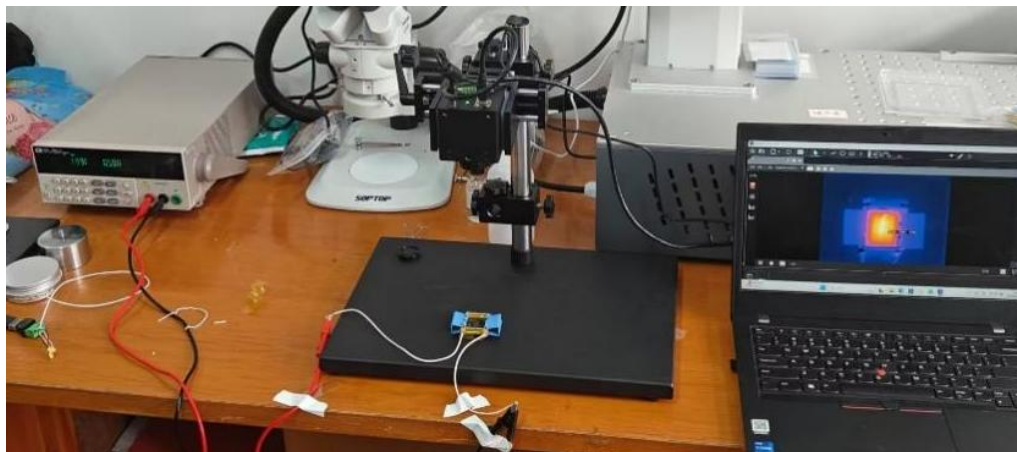


图 14 加热器测试环境

## 4 碳纳米管/聚酰亚胺柔性加热器的电热学性能研究

### 4.1 PID 控制单元

受环境等因素影响，碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜加热器的温度不稳定，降低后处理的可信度。研究需要可以精确调整和控制温度的部件，使温度稳定在设置值。PID 控制器基于比例（P）、积分（I）、微分（D）三个环节的闭环有感控制算法，通过输入的信号，动态调整输出信号，以实现系统实际值收敛于目表值，从而达到精确控制的目的<sup>[19]</sup>。

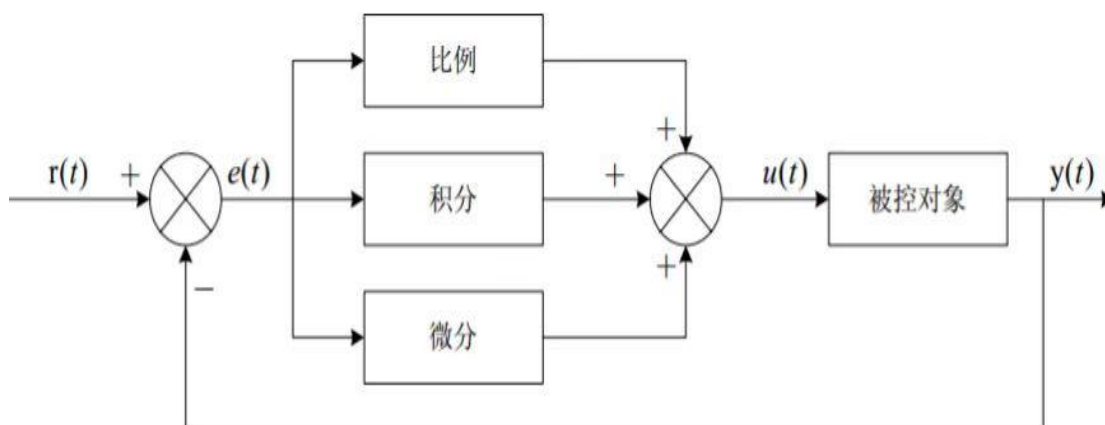


图 15PID 控制逻辑图

本研究项目采用 PID 温控芯片作为温度控制单元的核心，由于部分测试电压电流过高，为安全考虑选用继电器作为执行器。且由于部分实验温度较高和测试样品大多为薄膜加热器两方面原因，常规温度传感器无法精确地收集信号，故选择红外 CCD 相机作为温度传感器。但红外 CCD 相机和 PID 温控芯片的通信协议并不通用，本研究选用 Modbus 串行通信协议作为数据中转，主要使用 Modbus Poll 软件中的寄存器读取红外 CCD 相机的 TCP 协议，然后转换成 PID 可输入的 RS485 信号<sup>[20]</sup>。

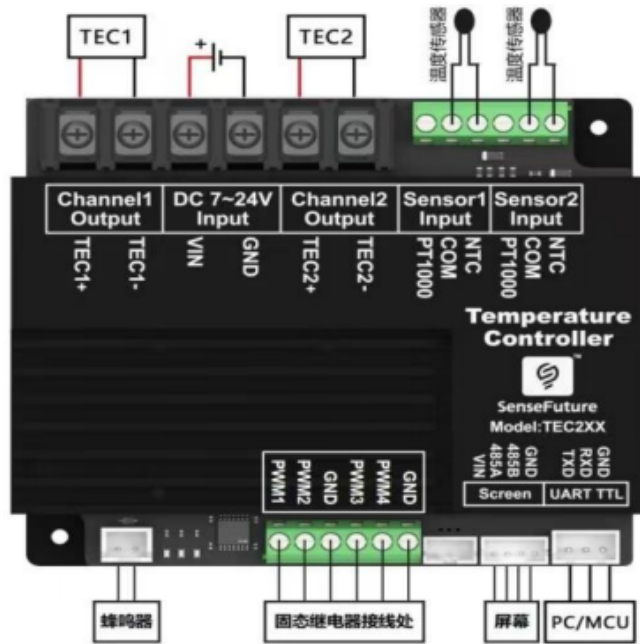


图 16PID 控制芯片

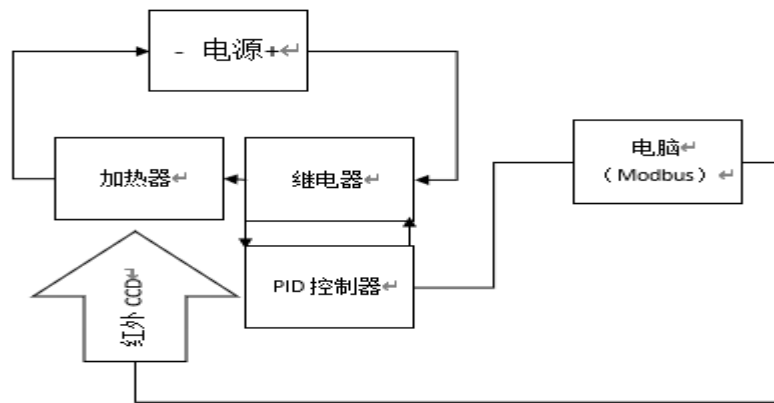


图 17PID 控制单元各元件连接图

根据上图所需电子元器件如表 8 所示

表 8 PID 控制单元电子元器件

名称	规格/型号	厂家
PID 元件	TEC215L	光测未来
继电器	25A	伊芙琳工业
杜邦线	PH2.0/4P	美珠工业
USB 转 RS485 转接模块	PL2303	力特科技
TTL 转 USB 转接模块	无	光测未来
导线	1m	豪苑盛泰
9 针串口线	1.5m	力特科技

## 4.2 温度均匀性

我们对发热材料设计目的是减小发热元件表面高温区和低温区的温度差值，使其温度尽可能均匀，本课题采用温度均匀性系数 $\eta$ ，作为发热元件整体热均匀性的可量化评价标准，以确保对比的准确性。

$$\bar{T} = \frac{\sum T_i}{N} \quad (11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{N}} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{\sigma}{\bar{T}} \quad (13)$$

其中， $T_i$ 为发热元件内第  $i$  个像素点测量得到的温度值； $N$ 为像素点个数； $\bar{T}$ 平均温度； $\sigma$ 为采样点均方差，其反映全部统计温度点和平均温度的偏离程度；温度均匀度系数 $\eta$ 作为均方差与平均温度的比值，以消除不同参考温度带来的影响，该数值越小，表明温度的均匀性越好<sup>[11]</sup>。

### 4.2.1 方形电极加热器

本课题首先制备了方形电极的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜加热器。规则的形状有利于计算材料的基本参数，方便计算电阻率和功率密度。碳纳米管薄膜几何尺寸为 22mm\*22mm，膜厚为 5um，在 CNT 薄膜两端用酒精贴附几何尺寸为 5\*30mm，厚度为 4.5um 的铜箔，铜箔的间距为 20mm，再刮涂聚酰胺酸溶液，厚度为 700um 为宜，样品编号为 20250415—S1。

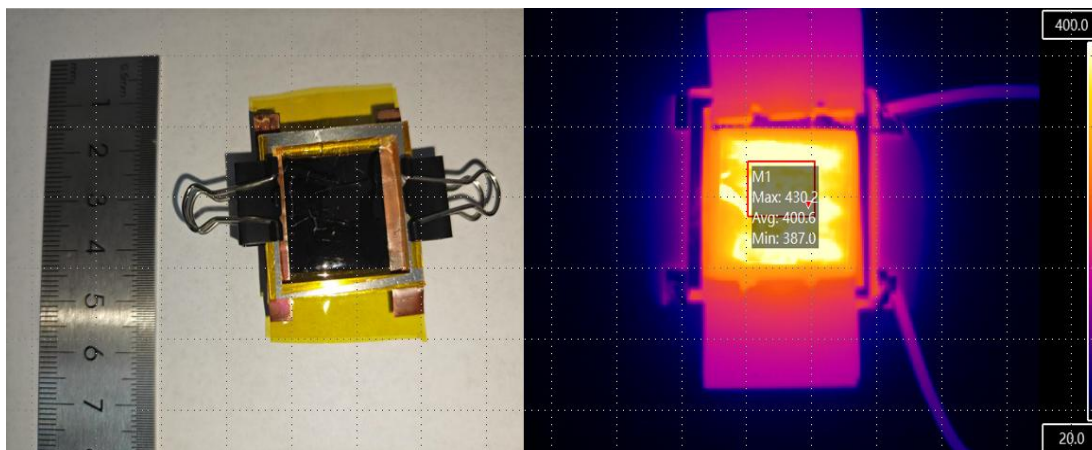


图 18 左图为方形电极加热器的实物图，右图是其工作时的红外照片

所测数据如下:

表 9 方形电极加热器实验结果

电压/V	电流/A	温度/°C	电阻/ $\Omega$
0	0	21.0	3.48
0.5	0.14	25.0	3.57
1.0	0.29	36.1	3.44
1.5	0.43	56.5	3.48
2.0	0.58	83.8	3.44
2.5	0.72	110.0	3.47
3.0	0.86	137.0	3.48
3.5	0.99	166.4	3.53

求得碳纳米管薄膜的电阻值为  $3.5\Omega$ ，电导率为  $57142[S/M]$ ，当温度达到  $400^{\circ}C$  时，电流为  $2.6A$ ，功率为  $23.7W$ ，由于电流过大，不符合要求。

#### 4.2.2 三折电极加热器

根据第一次实验结果，要使碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜加热器温度达到  $400^{\circ}C$  时电流降低，需要对碳纳米管薄膜做蛇形电路处理以增加电阻值，尺寸为  $22mm*22mm$ ，膜厚为  $5\mu m$ ，在 CNT 薄膜两端银胶贴附几何尺寸为  $5*30mm$ ，厚度为  $4.5\mu m$  的铜箔，样品编号为 20250314—S1。经计算得，三折电极的电阻值为  $38\Omega$ 。由三折蛇形电路的仿真结果得出其电阻值为  $35\Omega$ ，符合要求。

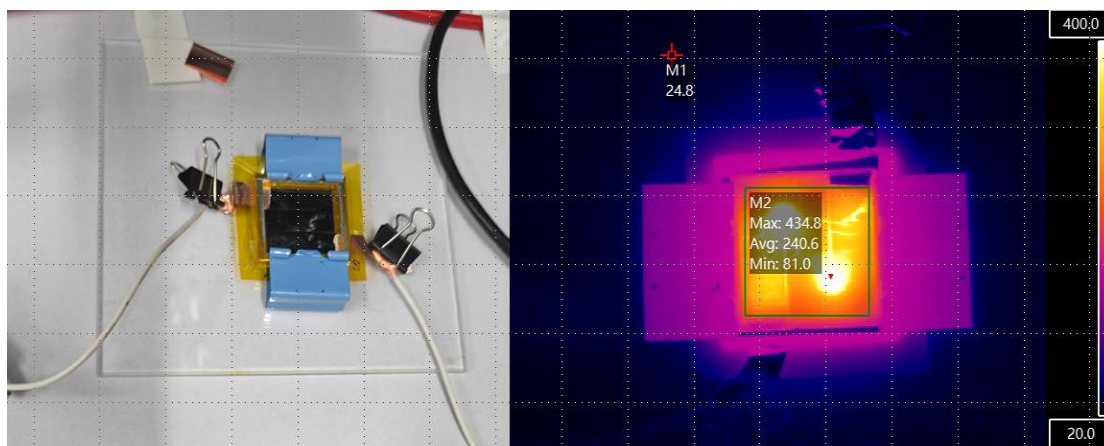


图 19 左图为三折电极加热器的实物图，右图是其工作时的红外照片

由图可知，三折电极在弯折处的温度明显大于其余部位，当弯折处的温度达到  $434^{\circ}C$ ，平均温度仅为  $240^{\circ}C$ 。聚酰亚胺只能短时间耐受  $450^{\circ}C$ ，当温度超过  $450^{\circ}C$  时，聚酰亚胺极易打火，三折蛇形电路平均温度无法达到  $400^{\circ}C$ 。

### 4.2.3 蛇形电极加热器

根据(7)式可知,同一种材料中,某处电流密度越大,温度越高。所以实验2弯折处温度高的原因是,弯折处的电流路径与其他位置相比更短,所以电阻更低导致其电流密度与其他位置相比高。由此可知若缩小蛇形电路的折线宽度,弯折处的电流路径与其他位置相比差值变小,电流密度与其他位置相比差值也变小。故将折线宽度设置为500um,尺寸为21mm\*23mm,膜厚为5um,在CNT薄膜两端银胶贴附几何尺寸为5\*30mm,厚度为4.5um的铜箔,样品编号20250410-S4。经过计算该折现电阻约为11K $\Omega$ ,仿真得出其电阻约为11K $\Omega$ 。

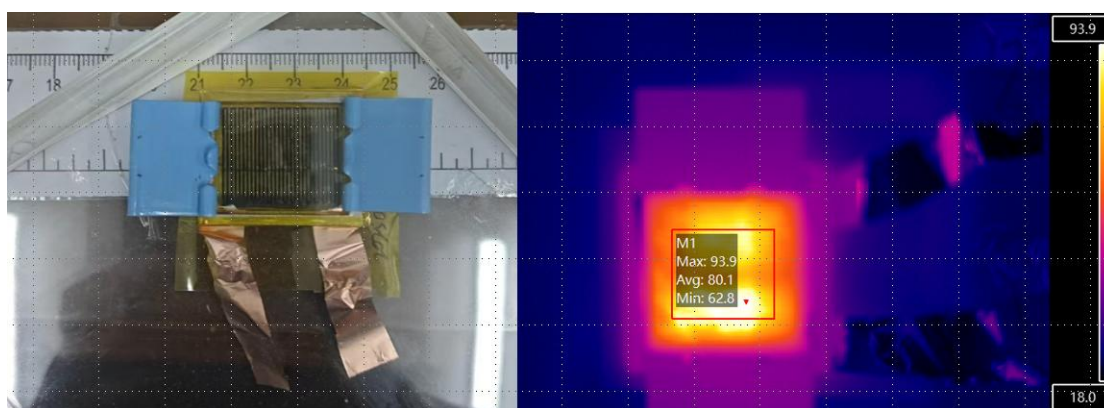


图 20 左图为蛇形电极加热器的实物图,右图是其工作时的红外照片

当该蛇形电极加热器平均温度达到80 $^{\circ}\text{C}$ 时,该加热器的终端电压为50V。已接近电源的最高电压。由仿真结果可知,若该蛇形电流加热器达到400 $^{\circ}\text{C}$ 时,其终端电压应为247V,远超设计要求。

### 4.2.4 并联蛇形电极加热器

根据第三次实验结果,可知要使蛇形电路加热器达到400 $^{\circ}\text{C}$ 时的电压降低,需要对缩短蛇形电路以降低电阻,且为了满足对加热面积的要求我们需要把多个蛇形电阻并联。折线宽度设置为500um,尺寸为21mm\*23mm,膜厚为5um,在CNT薄膜两端银胶贴附几何尺寸为5\*30mm,厚度为4.5um的铜箔,样品编号20250515-S1。经过计算蛇形电路的电阻为108 $\Omega$ ,仿真得出其电阻为106 $\Omega$ 。

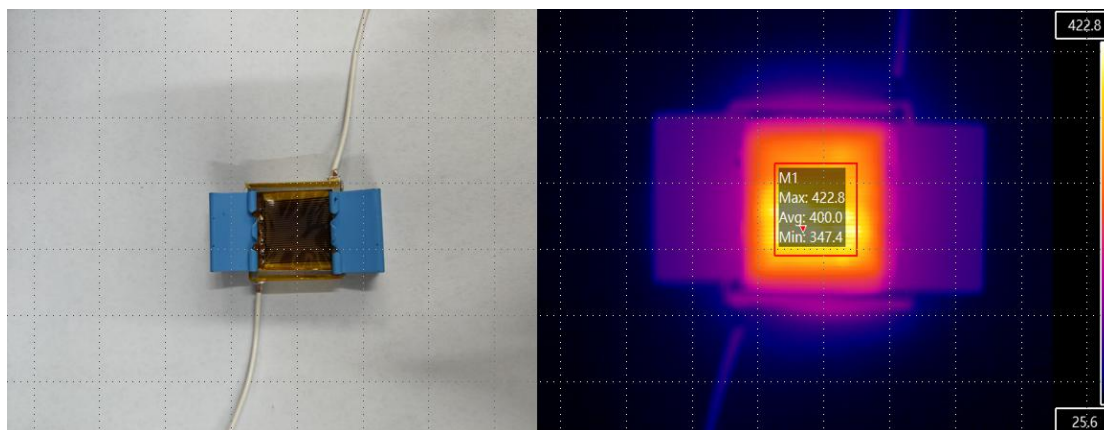


图 21 左图为并联蛇形电极加热器的实物图，右图是其工作时的红外照片  
对电压、电流和温度进行记录，如表 11 所示。

表 10 20250515-S1 实验结果

电压/V	电流/A	温度/°C	电阻/ $\Omega$
0	0	21.1	106
1	0.008	23.2	125
2	0.019	26.2	105
10	0.11	93.8	90
20	0.21	214	95
30	0.29	339	103
40	0.38	402	105

求得碳纳米管薄膜的电阻值为  $105\Omega$ ，电导率为  $57142\text{S/M}$ ，当温度达到  $400^\circ\text{C}$  时，电流为  $0.38\text{A}$ ，功率为  $15.2\text{W}$ ，符合要求。

#### 4.2.5 温度均匀性分析

我们对四个样品在红外图像分析软件中后处理，进行温度均匀性分析，数据如表 11 所示。

表 11 温度均匀性分析

样品编号	采样点范围	采样时平均温度/°C	温度均匀性系数
方形电极加热器	(127,56)~(231,167)	400	12.256
三折电极加热器	(116,61)~(233,158)	226	48.287
蛇形电极加热器	(96,78)~(204,188)	80	15.385
并联蛇形电极加热器	(107,81)~(211,217)	400	14.276

由上表可以得出结论，并联蛇形电路在电路安全性，能耗，温度均匀性等方面有着独特的优势。

## 5 总结与展望

本文围绕碳纳米管/聚酰亚胺柔性加热器的制备及应用主要完成了以下四项工作，由于时间所限，在这些研究中还存在挖掘不足的问题，研究组将在以后的时间进行深入研究。

### 5.1 碳纳米管薄膜的湿法制备工艺

本研究采用梯度对照试验，探究了不同浓度的 XF20 分散剂对碳纳米管在水中的分散性的影响和抽滤速度，发现在 200ml 碳纳米管混合液中添加 0.4gXF20 水分散剂的对照组符合要求，结合现有设备完成了碳纳米管薄膜的湿法制备，极大的降低了后续研究的成本。

在此基础上可以对碳纳米管薄膜进行进一步探索，并改变碳纳米管薄膜的原有性质，如加入金属离子后探究碳纳米管薄膜导电性的变化<sup>[21]</sup>。

### 5.2 碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的设计与制备

本文利用有限元分析软件对加热器进行了设计。由于方片形状的碳纳米管薄膜的电阻太小，电极加热到 400℃时电流高达 2.6A，需要通过工程画图软件对加热电极进行图案化设计以增大加热电极的电阻。之后，通过有限元仿真软件对加热电极的电阻等物理量进行计算，预先验证设计效果。

利用激光烧蚀可以对碳纳米管薄膜的进行图案设计，从而制造出不同类型的碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜。我们把聚酰胺酸溶液直接涂布在碳纳米管阵列薄膜上，单体溶液会逐渐渗透到碳纳米管薄膜中，然后在马弗炉中实现进行热亚胺化得到复合薄膜。

我们设计了四种碳纳米管/聚酰亚胺柔性加热器，并设计了 PID 控温模块。使用红外摄像机对加热器进行分析，其平均温度可加热至 400℃，其温度均匀性系数（12.256）与方片加热电极温度均匀性系数（14.276）相近，起火后可以自熄灭，具有在一些如太空等极端环境下应用的潜力。

在未来，本课题组将会尝试新的高分子基体材料和超顺排碳纳米管薄膜以增强碳纳米管复合薄膜的抗拉性能、耐热性能和其他方面的性能<sup>[22]</sup>。

### 5.3 自调节平板设计

马弗炉腔体平面不水平，且聚酰亚胺溶液有自流平的性质，会导致亚胺化后碳纳米管与聚酰亚胺复合薄膜的薄厚不均，所以我们需要设计一个可调节倾斜度的平板。根据不共线条件可知，若三点不在同一条直线上，则它们构成一个三角形，三角形的三个顶点唯一确定了一个平面。故需要三个可调节高度的部件与一个平板组成一个可调节平板。我们设计了耐 1000℃ 以上高温的可调节水平台。

### 5.4 PID 控制单元设计

为提高薄膜加热器的温度稳定性，本文选择 PID 温控芯片精准调整电流，使温度稳定在设置值，同时利用 Modbus 读取红外摄像机采集的信号作为输入实现全局控温。

在未来，将会对 PID 控制单元的通信进行集成化处理，减少 PID 控制单元的部件和通信系统的配置步骤，使 PID 控制单元的操作更便捷。

## 参考文献

- [1] 中国工程院化工,冶金与材料工程学部,中国材料研究学会.中国新材料研究前沿报告[M].化学工业出版社:202406.246.
- [2] Iijima S .Helical microtubules of graphitic carbon[J].Nature,1991,354(6348):56.
- [3] 谭健,蔡冰,刘华臣,等.电阻发热元件温度均匀性仿真研究[J/OL].华东理工大学学报(自然科学版),1-9[2025-05-19].<https://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20241204001>.
- [4] 姚思童,刘利,张进.普通化学[M].化学工业出版社:202204.379.
- [5] 喻研.碳纳米管/聚合物复合导电膜的研究[D].华中科技大学,2009.
- [6] Li Q ,Xue Q ,Zheng Q , et al.Large dielectric constant of the chemically purified carbon nanotube/polymer composites[J].Materials Letters,2008,62(26):4229-4231.
- [7] Ning W ,Wang Z ,Liu P , et al.Multifunctional super-aligned carbon nanotube/polyimide composite film heaters and actuators[J].Carbon,2018,1391136-1143.
- [8] 房华清.石墨烯/碳纳米管阵列的制备与电化学性能研究[D].兰州理工大学,2018.
- [9] 王凯君.耐热型聚酰亚胺材料的合成研究[D].天津大学,2020.DOI:10.27356/d.cnki.gtjdu.2020.000803.
- [10] Pron A ,Rannou P .Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors[J].Progress in Polymer Science,2002,27(1):135-190.
- [11] Jagur-Grodzinski J .Review electronically conductive polymers[J].Polymers for advanced technologies,2002,13(9):615-625.
- [12] <https://www.shuomingshu.cn/baike/214346.html>
- [13] T R F .Finite Element Methods for Engineers[M].Imperial College:1996-01.  
DOI:10.1142/P014.
- [14] 兰州交通大学博文学院物理教研室编写组,张继光,潘璐,等.大学物理[M].人民邮电出版社:201303.288.
- [15] <https://cn.comsol.com/comsol-multiphysics>
- [16] 杨育斌,高强.CNT 薄膜在低高温加热装置中的应用研究[C]//中国高科技产业化研究会智能信息处理产业化分会.第十八届全国信号和智能信息处理与应用学术会议论文集.北京工业大学信息科学技术学院,;2024:398-403.DOI:10.26914/c.cnkihy.2024.050409.
- [17] 张弢,殷俊锋.高等数学[M].人民邮电出版社:202209.282.
- [18] 倪红军,黄明宇,张福豹,等.工程材料[M].南京东南大学出版社:201608.275.

- [19] Cheng Z ,Lei G .Towards a theoretical foundation of PID control for uncertain nonlinear systems[J].Automatica,2022,142
- [20] Modbus-IDA/Schneider Electric[J].Engineered Systems Magazine,2004,(April):
- [21] Alvarez T N ,Miller P ,Haase M , et al.Carbon nanotube assembly at near-industrial natural-fiber spinning rates[J].Carbon,2015,86350-357.
- [22] 姜开利,王佳平,李群庆,等.超顺排碳纳米管阵列、薄膜、长线——通向应用之路[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2011,41(04):390-403.