

管状薄膜样品电热性能测试实验系统设计

严惠^{1,2}, 瞿小林^{1,2}, 秦源涛^{1,2}, 黄俊宇^{1,2}, 肖黎^{1,3}, 龚恒翔^{1,2}

(1. 重庆理工大学理学院, 重庆 400054; 2. 重庆理工大学光伏新能源应用技术与设备研究所, 重庆 400054; 3. 绿色能源技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400054)

摘要: 为了探究管状薄膜样品的电热性能, 设计搭建了一套专用电热性能测试实验系统。该系统由外部电路模块实现样品表面温度控制, 多路温度记录仪获取样品温度随时间的变化规律, 红外相机拍摄薄膜的温度变化图像。设计测试台机械结构能实现外径 φ 3–50 mm, 长度 L 10–400 mm 尺寸内样品的电热性能测试, 实验测试了 φ 7 mm $\times$ L 49 mm 的 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 管状薄膜样品在输入电压 14–21 V 变化时的电热性能。通过测试数据分析可对管状薄膜样品老化、电热循环测试后的性能变化进行评估。结果表明 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 管状薄膜样品在电热测试过程中电阻变化率约 11.6%, 平均发热效率达到 $0.859 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^2)$ 。

关键词: 电热性能; 管状薄膜; 循环特性; 老化测试; 电阻率

中图分类号: O484.4+2

文献标志码: A

Experimental design for electrothermal performance testing of tubular thin film samples

YAN Hui^{1,2}, QU Xiaolin^{1,2}, QIN Yuantao^{1,2}, HUANG Junyu^{1,2}, XIAO Li^{1,3}, GONG Hengxiang^{1,2}

(1. College of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing University of Technology, Institute of Photovoltaic New Energy Application Technology and Equipment, Chongqing 400054, China;

3. Chongqing University of Technology, Chongqing Key Laboratory of Green Energy Material Technology and Systems, Chongqing 400054, China)

Abstract: In order to explore the electrothermal properties of tubular film samples, a special device for electrothermal performance test experimental system is designed. The system through the external circuit module to achieve sample surface temperature control, the use of multiple temperature recorder to obtain the sample temperature change law with time, and infrared thermal imager to take the temperature change image of the film. The mechanical structure is designed to achieve electrothermal performance testing of samples with an outer diameter φ 3–50 mm and a length of L 10–400 mm, and the electrothermal

收稿日期: 2024-04-17; 修订日期: 2024-05-27

基金项目: 重庆市自然科学基金博士后科学基金 (cstc2021jcyj-bshX0219), 重庆理工大学教育教学改革项目 (2021 YB46)

作者简介: 严惠 (1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为禁带半导体材料研究 (E-mail: yanhui@cqut.edu.cn).

通信作者: 龚恒翔 (1970—), 男, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为禁带半导体材料研究 (E-mail: Gonghx@cqut.edu.cn).

properties of $\text{SnO}_2:\text{F}$ tubular film samples with $\varphi 7 \text{ mm} \times L 49 \text{ mm}$ at input voltage changes of 14–21 V are tested experimentally. The performance change of tubular film sample aging and electrothermal cycling test can be evaluated, and the results show that the resistance change rate of $\text{SnO}_2:\text{F}$ tubular thin film samples is about 11.6%, and the thermal efficiency is about $0.859 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^2)$ during the electrothermal test.

Key words: electrothermal performance; Tubular film; cycling characteristics; aging test; Resistivities

0 引言

由于能源消耗过快,“节能减排”话题已成为当前全球关注的焦点。电热材料是一种能将电能转化为热能的材料,根据化学组成成分可将电热材料分为金属电热材料和非金属电热材料^[1-2]。金属电热材料主要以镍铬系和铁铬铝系的合金丝为主,其发热温度高达 1000 $^\circ\text{C}$ 以上、升温迅速在几分钟之内就可达到最高温,但通电发热过程中易产生明火,存在安全隐患^[3]。非金属电热材料主要以碳化硅、炭基和金属氧化物材料为主,金属氧化物包括电热膜和电热箔,由于薄膜形状特殊使加热更均匀,且具有耐高温、耐腐蚀等优点^[4-5]。已有研究表明,薄膜材料辐射面积大、厚度薄,与体材料相比,薄膜更低碳环保,具有更高的理论发热效率^[6-8]。

一般情况,电热薄膜样品沉积在平面型规则衬底上,整体构型可看作扁平长方体。目前大多测试装置仅可测平面型薄膜样品,且测试时需要手动测试,较为繁琐,因此大多电热测试测试量较少^[9]。但在实际应用中,薄膜衬底可能呈现各种几何形状,比如管状、环状或更复杂的表面几何构型^[10-12],且对于应用型薄膜来说,测试量较少不能满足实际需要,测试量较多则时间长且需要人为测试,因此需要开发出一款能实现 24 h 无人值守不间断测试装置。以管状薄膜样品为例,由于其外形特殊、体积压缩,应用更为广泛,但管状薄膜样品的电热性能测试就不能按照平面型样品的测试设备进行^[13-14]。薄膜样品电热性能测试包括:发热效率测试、电热循环可靠性测试、大电流冲击试验、性能老化测试和过热损伤测试等^[15-17]。其中,管状薄膜样品的电热性能最为重要,电热性能测试通常是将样品两端镀上导电银浆后施加不同电压,对比其温度最高值、升温速率、电流变化以及稳定性后,可以分析管状薄膜样品在不同电压下的波动程度与发热效率。

本文设计了一种 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 管状薄膜样品电热性

能测试实验装置系统,根据管状薄膜样品的特点和电热相关性能测试的相关要求,不仅可以低成本可靠地解决管状薄膜样品的电热性能测试问题,还对理解管状薄膜材料电热性能相关测试和分析具有参考价值。本工作测得管状薄膜样品在不同电压下的平均波动程度为 1.95%,电阻变化率最终保持在 2.7% 左右,其平均发热效率达到 $0.859 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^2)$ 。

1 装置设计方案

管状薄膜电热性能测试的实验装置系统由管状薄膜样品测试台、外部电路和测试装置 3 个模块组成(如图 1 所示)。管状薄膜样品测试台主要由支撑座、四爪自定心卡盘、无氧铜接触电极和测温管组成,支撑座与四爪自定心卡盘可以保证装置适应管状样品的不同长度和直径,无氧铜接触电极和测温管使得样品在测试过程中与电源可靠接触和实时温度检测。外部电路模块由温度控制表头(日本岛通,MAC10D)控制继电器(欧姆龙,MY4N-J)、接触器(正泰电器,DZ47-60)进而控制整个装置的通断。通过导线连接至外部电源(艾德克斯,IT6722A),调节外部电源的电压或电流,从而使管状样品持续升温或降温。探入管状样品内部的热电偶线束与温控控制表头和外部多路温度记录仪(意力科技,EX4000)相连,测试管状样品内部多处温度值,后反馈给温控表头与多路温控记录仪。操作人员从多路温度记录仪中读取数据,进行后续测试分析。测试装置采用手机搭载的 FLIR 红外相机(卡特彼勒,CAT S61)拍摄薄膜的温度变化图像,用电桥(同惠电子,TH2810B+LRC)测管状薄膜样品的电阻并进行后续分析。

管状薄膜样品测试台局部结构如图 2 所示。样品测试台设于底座上方,同时底座上设有固定支撑座、滑动支撑座、滑槽。所设固定、滑动支撑座可随

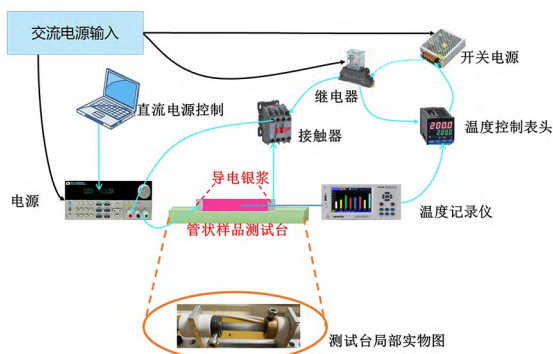


图1 装置整体设计图

Fig. 1 Overall design of the installation

丝杆的转动前后移动调节以适应不同管状薄膜样品的长度。两个支撑座上分别通过卡盘固定轴连接有四爪自定心卡盘,在四爪自定心卡盘上连接有无氧铜接触电极,无氧铜接触电极可解决管状样品因直径不同导致的电接触不可靠问题,保证了装置系统的适用性。测温管的一端伸入样品管内,另一端穿设在卡盘固定轴上。在测温管内放置有若干热电偶,在测温管上分布有若干穿孔,热电偶线束的一端位于测温管内,另一端穿出测温管后与多路温控记录仪连接。该设计使得在测试过程中,能够检测到样品管内部不同位置的温度值。

外部电路连接模块除了可用外部电源面板手动控制系统测试所需电压/电流,也可通过计算机程序控制外部电源通信,进而控制系统的电压/电流、时间。前者主要用于管状样品的老化测试,优点在于老化测试采用单个电压相对简单,使用该方法简单快捷,可进行不间断测试。操作人员只需设定外部电压与温控表头的最高/最低温度即可完成,当温控表头与外部电源连通时,管状样品开始升温;当温度达到设定最高温度时,自动断电,管状样品开始降温,但测试结束后,需要进行手动断电。由于电热循环测试与发热效率测试所需多个电压,故可用计算机程序控制系统的电压、时间,设定的电压与时间为1次循环,通过设定循环次数,可进行无人值守不间断测试,且测试完成后系统自动断电。调节四爪自定心卡盘与一侧支撑座可使该装置可对外径 $\varphi 3\sim 50$ mm,长度 $L 10\sim 400$ mm尺寸内外管样品进行电热性能测试。

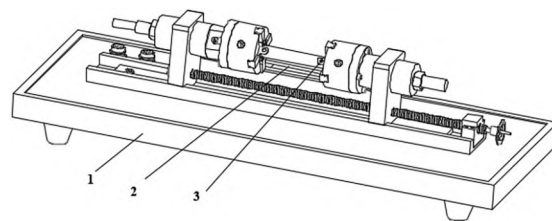
1 测温管 2 支撑座 3 四爪自定心卡盘 4 无氧铜接触电极
图2 管状薄膜样品测试台局部结构

Fig. 2 Tubular thin film sample test bench local structure

2 测试结果与分析

2.1 实验样品

准备管状薄膜样品(石英管 $\varphi 7$ mm $\times L 49$ mm,壁厚0.8 mm),外壁采用雾化辅助化学气相沉积法沉积 $9.3\ \mu\text{m}$ 厚的 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 薄膜^[18]。石英管衬底材料先后使用丙酮、去离子水反复进行超声清洗并烘干。反应前驱体溶液为掺 $\text{NH}_4\cdot\text{F}$ (按照F/Sn原子百分比为30 at%)及盐酸的0.05 M四氯化锡水溶液。反应室内衬底加热到 $350\ ^\circ\text{C}$ 后,开启雾化器开始沉积,沉积时间为90 min,待沉积结束后,样品管在反应室内冷却至室温取出。

2.2 实验步骤

将管状薄膜样品置入样品测试台,连接外部电源,通过计算机程序设定测试所需电压和时间,在温控表头设置测试所需的最高温度与最低温度。

相关电热膜应用研究表明,老化测试能够较大程度上影响电热膜的电阻,通过老化测试后的电热膜体电阻更趋于稳定^[19]。故本工作先研究 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 管状薄膜样品在20 V电压脉冲下的加热温度响应,进行电热性能老化测试;后续通过13次电热循环测试实验,测试管状样品在不同电压脉冲下的电学性能随温度变化规律,验证了管状样品的电热循环可靠性;待稳定性较好测试管状样品加热时的温度-时间曲线,分析计算出管状样品的平均发热效率。每项测试实验完成后,待管状薄膜样品温度降至室温,将样品取出,用电桥测量管状薄膜样品的体电阻。

2.3 实验结果

基于上述系统及实验步骤,首先研究了 $\text{SnO}_2\text{:F}$

管状薄膜样品的性能老化测试,老化测试时间为 6600 s,选取热电偶线束所测一处温度值,测试曲线图如图 3 所示。可以看出,管状样品在该电压下升温迅速,其中,老化测试最大温度为 531.8 ℃,最小温度为 524.4 ℃,平均温度为 528.3 ℃,波动程度((最高温度-最低温度)/平均温度)约 1.4%,其波动较小,表明系统对管状样品能够较为稳定的进行老化测试。

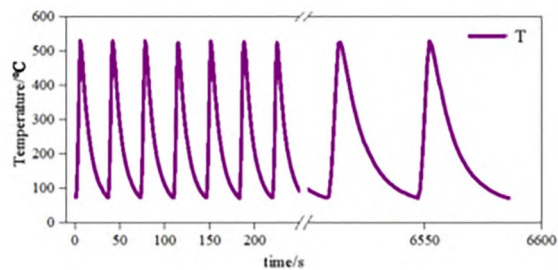


图 3 样品在 20V 电压下老化测试曲线
Fig. 3 Sample aging test curve at 20V

用红外相机分别拍摄了管状薄膜样品在 20 V 下老化测试时,100 ℃、200 ℃、300 ℃、400 ℃、500 ℃的升温 and 降温过程红外图像变化图如表 1 所示。管状样品热成像图是选择对管状样品整体进行拍摄,即进行宏观角度的温度变化观察^[19]。由红外图像可以看出,在该电压下,管状薄膜样品在横向可以看出较为明显的温度变化。当温度从 100 ℃升至 500 ℃,高温区域主要分布在管状样品中央,两端温度较低,存在一定的温度差值,温度变化主要由管状样品中间部分向两端扩散,温度均匀性(均匀性是指加热体内部各个位置处的温度差值)呈现增长的趋势;停止加热后,温度从 500 ℃自然冷却到 100 ℃,温度均匀性也随之降低。在 100 ℃降温红外图像中,装置两端温度明显高于管状薄膜样品温度。从发热痕迹中可以看出,发热过程的高温主要集中在管状薄膜样品本身,但装置两端温度也随着管状薄膜样品的温度变化而变化。这表明装置系统与管状样品可靠接触且能够正常进行管状薄膜样品的电热性能测试。

为了探究薄膜的电热响应与循环稳定性,对 SnO₂:F 管状薄膜样品在不同的电压脉冲下(15 V、17 V、19 V、21 V)的电学性能随温度变化规律进行了探究。依次接通电压(15、17、19、21 V)60 s 后,断电 60 s 为一次脉冲循环,样品在程序电压输入下工

作 13 次电热循环,其中 1 次电热循环包括 7 次脉冲循环。图 4 为 1 次电热循环测试结果的实验数据。

表 1 管状样品升温和降温红外图像变化记录
Table1 Temperature and temperature changes recorded in infrared images of tubular samples

温度 /℃	升温过程	降温过程
100		
200		
300		
400		
500		

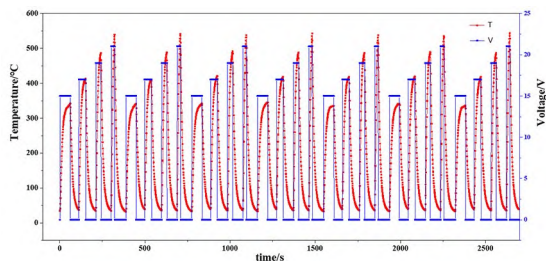


图 4 样品在 15V、17V、19V、21V 循环电压下的温度-时间曲线
Fig. 4 Temperature-time curves of samples at 15V、17V、19V and 21V cycle voltages

由实验结果可知 15 V、17 V、19 V、21 V 循环电压下对应的平均最高温度可达 340 ℃、416 ℃、488 ℃、539 ℃左右,始终能稳定加热至该时间内的最高温度。实验数据表明在多次循环过程中温度波动分别在 2.93%、2.73%、1.22% 和 1.48% 左右(表 2),整体波动幅度较小,为系统的实际应用提供了保障。为探究管状样品在多次电热循环测试结束后体电阻的变化情况,用电桥测试电阻变化情况如图 5 所示。

表 2 多电压脉冲下最大温度值

Table2 Maximum temperature under multiple voltage pulses

次数	温度/℃			
	15 V	17 V	19 V	21 V
1	341.9	413.2	486.4	539.4
2	340.6	409.5	488.3	541.5
3	341.8	420.9	492.4	537.9
4	345.4	418.4	488.7	542.4
5	335.4	418	487.3	537.6
6	341.5	419.1	489.4	535.4
7	335.7	418.4	486.6	543.4
波动值(%)	2.93	2.73	1.22	1.48

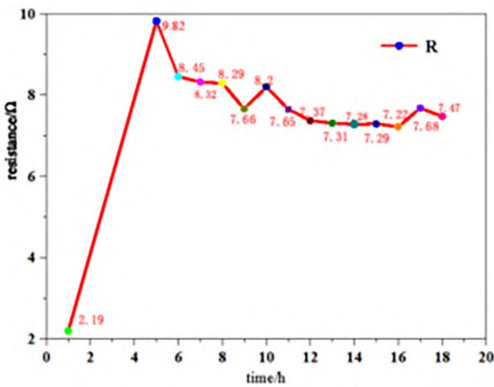


图 5 电阻变化情况
Fig. 5 Resistance changes

本文通过高温老化测试后的电阻变化情况为 a ~ b 段,电阻从最初的 2.19 Ω 增加到 9.82 Ω,电阻变化率约 348%; c ~ d 段对应 13 次电热循环可靠性测试,管状样品每次电热循环后冷却至室温时的电阻,经过第一次电热循环测试后电阻变化率约为 14%,电阻高于多次循环测试后的值,后续循环测试时,电阻变化率下降到 2.7%,最终保持在 7.7 Ω 左右,电阻变化趋于稳定。以上结果表明,老化测试与电热循环测试对薄膜样品电学性能有着重要影响。该趋势与相关文献报道^[20]一致,说明老化温度与时间对薄膜样品的电阻变化具有重要影响。当老化温度过低且时间较短时,温度对于薄膜样品的影响时可逆的,故再次通电后,老化程度得到缓解,薄膜样品电阻增大;当老化温度过高时,温度对于薄膜样品的影响时不可逆的,再次通电后老化情况进一步增

加,故电阻降低。在薄膜未被破坏情况下(即电阻无限增大),老化温度越高,其电热性能越好,即更加稳定。

发热效率是电热材料重要的表征指标,对管状薄膜样品在 14 V、16 V、18 V 和 20 V 下加热时的温度-时间曲线进行分析,测试结果如图 6 所示。薄膜的 T-t 曲线表现出两个明显过程:升温过程和平

衡过程。在给定电压作用下,薄膜在 40 s 时间内温度响应较快,能够迅速升温达到一个平衡温度;在平衡过程中,薄膜在给定电压过程中所产生的热量等于薄膜本身通过辐射和对流的热损失,发热效率可以表示为^[21]:

$$h = \frac{IV_0}{(T_m - T_0)S} \tag{1}$$

式中: h 为薄膜的发热效率, $W/(^{\circ}C \cdot mm^2)$; V_0 为温度达到稳定时薄膜所加电压, V; I 为温度达到稳定时薄膜的电流, A; T_m 为薄膜达到平衡状态时的温度, $^{\circ}C$; T_0 为环境温度, $^{\circ}C$; S 为薄膜加热面积, mm^2 。本工作所有的值(表 3)由式(1)可算出,被测管状薄膜样品的发热效率平均值为 $0.859 \times 10^{-4} W/(^{\circ}C \cdot mm^2)$,与文献中^[21]报道的其他复合材料的值相比(表 4),被测管状薄膜样品的 h 值较小。这一结果表示 h 值越小,表示薄膜通过相对较低的电功率就可达到最高温度,即发热效率越高。

表 3 不同电压脉冲下 h 值

Table3 h value under different voltage pulses

V_0/V	I/A	$(T_m - T_0)/^{\circ}C$	S/mm^2	$h/W \cdot (^{\circ}C \cdot mm^2)^{-1}$
14	1.93	329	$\pi \times 7 \times 49$	0.762×10^{-4}
16	2.15	386		0.827×10^{-4}
18	2.34	438		0.892×10^{-4}
20	2.51	489		0.953×10^{-4}

表 4 复合材料发热效率 h

Table4 Heating efficiency of composite material h

材料	发热效率 $h/W \cdot (^{\circ}C \cdot mm^2)^{-1}$	参考文献	年份
ATO	2.292×10^{-4}	[18]	2021
PDMS	0.825×10^{-4}	[22]	2013
CNTs/ATO	2.415×10^{-4}	[23]	2019
sPOD/MWCNT	0.0018	[24]	2015
FTO	0.859×10^{-4}	本工作	2022

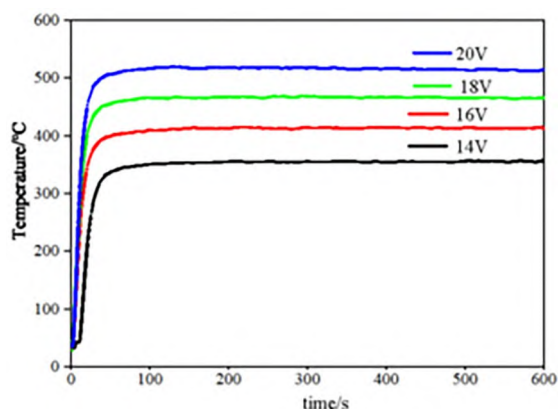


图6 薄膜在14–20V电压下温度随时间变化关系

Fig. 6 The temperature of the film changes with time at 14–20 voltage

3 结论

本文设计并搭建了一种适用于外径 φ 3–50 mm, 长度 L 10–400 mm 管状透明导电薄膜样品的电热性能测试实验装置系统, 实验测试 SnO_2 :F 管状规格为 φ 7 mm×L 49 mm、壁厚 0.8 mm, 该系统能够有效的解决其老化测试、电热循环测试与发热效率测试, 且整体波动幅度小(约 1.5%)、精确度高。系统还可以通过计算机程序控制, 实现无人值守不间断测试, 不仅对探究薄膜样品的电学性能提供了技术支持, 还为后续研究管状透明导电薄膜性能奠定了一定基础。

参考文献:

- [1] 陆静, 陆志强. 家电常用电热材料和电热元器件分析 [J]. 电子元器件与信息技术, 2020, 4(03): 27–29.
- [2] 葛铁军, 张名剑, 马浩然, 等. 碳晶/石墨复合电热膜的热辐射性能研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(02): 148–153.
- [3] 李安琪, 辛斌杰. 柔性石墨烯/碳纳米纤维素/聚偏氟乙烯电加热膜的制备与表征 [J]. 微纳电子技术, 2022, 59(03): 225–230.
- [4] Peng J J, Hao C S, Liu H Y, et al. Transparent $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ Multilayer for Electrothermal Application [J]. Materials, 2021, 14(4).
- [5] 魏伟, 夏金童, 李劲, 等. 新型炭/陶复合电热材料的研制 [J]. 功能材料, 2011, 42(09): 1619–1622+1626.
- [6] Wu Q S, Tong W H, Chen Q J, et al. Electrothermal performance of CNTs/ATO composite film [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789.
- [7] Mei X, Zhu X, Zhang Y, et al. Decreasing the catalytic ignition temperature of diesel soot using electrified conductive oxide catalysts [J]. Nature Catalysis, 2021, 4(12): 1002–1011.
- [8] 于帆, 张欣欣, 高仲龙. 圆筒形半透明介质内非稳态复合导热与辐射的研究 [J]. 工程热物理学报, 1997(04): 464–468.
- [9] 李岗. 新型车用电热膜发热管的电阻检测技术研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
- [10] Zhu X L, Deng S T, Li G, et al. The Study of the Electrothermal Heating Pipe Membrane Resistance Test Equipment [J]. Key Engineering Materials, 2015, 667(667–667).
- [11] 张建飞, 杨景发, 李冰, 等. 管式红外电热膜辐照装置的设计 [J]. 红外技术, 2011, 33(12): 726–730.
- [12] Li G, Zhu X L. A kind of adjustable electric heating pipe power electrode preparation equipment [C]. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2014: 71–75.
- [13] Zhu X L, Li G. The electrothermal heating tube membrane resistance test method research [C]. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2016: 413–418.
- [14] 尹乐琦. 金属-氧化物复合纳米玻璃薄膜的制备与性能 [D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [15] 姚明远, 刘宁娟, 王嘉宁, 等. 功能化碳纳米管复合薄膜及其膜卷纱的电热性能 [J]. 纺织学报, 2022, 43(05): 86–91.
- [16] 郭子瞻, 贾峰峰, 董佳玥, 等. 炭黑/芳纶沉析/碳纤维纸的制备及电热性能分析 [J]. 中国造纸: 1–10.
- [17] 颜俏, 葛鹏. 不锈钢纤维电热膜的电热特性及老化性能探究 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(06): 565–572.
- [18] Sakai E, Tsutsumi N, Horiba K, et al. Transport properties and electronic structure of fluorine-doped SnO_2 prepared by ultrasonic assisted mist deposition [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2021, 247: 147041.
- [19] 王璐, 姜琳, 周小红. 纺织电加热材料红外热成像的实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2021, 38(06): 96–100+106.
- [20] 李欣, 张金专. 热老化对油墨电热膜电热性能的影响研究 [J]. 消防科学与技术, 2019, 38(05): 742–745.
- [21] AN J E, YOUNG G J. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(6): 1322–1330.
- [22] Jeon G W, Jeong Y G. Electric heating films based on m-

- aramid nanocomposites containing hybrid fillers of graphene and carbon nanotube [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(11): 4041–4049.
- [23] Wu Q S, Tong W H, Chen Q J, et al. Electrothermal performance of CNTs/ATO composite film [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789:282–287.
- [24] Lee E, Jeong Y G. Preparation and characterization of sulfonated poly (1, 3, 4-oxadiazole)/multi-walled carbon nanotube composite films with high performance in electric heating and thermal stability [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77: 162–168.