

# 导电透明薄膜加热器可替代加热台：面向新型智能移动式精确热电 (imat) 设备，以保护绘画结构

## 摘要

本文提出了与用于绘画保护中的热处理仪器有关的问题，强调了精确控制的重要性以及可用设备的不足。作者提出了一种不同的方法，该方法采用了便携式，高精度的柔性加热器，并着眼于新型“智能”加热装置的概念-IMAT，该装置利用了当今最令人兴奋的新材料之一的不寻常的电和热特性。—碳纳米管 (CNT)。新型 CNT 材料允许设计低功耗的薄，轻便，甚至透明，可拉伸和编织的加热器，作为艺术保护中各种热处理的超便携式，多功能和高效替代品。

关键字：IMAT，绘画保护，加热，碳纳米管，透明，薄膜加热器，编织加热器，电热特性，加热台，

## 介绍

热处理是艺术保护中最常见的方法之一，是大多数结构处理成功的核心，例如固结，处理平面变形，加强退化的支撑等。在绘画保护中，可以选择或均匀应用的高度准确和稳定的温度是重要因素，并且对温度的缺乏控制导致处理的不完全或失败，复杂性，甚至不会损坏艺术品。随着应用领域的发展，控制温度和均匀分配热量的难度也随之增加，并且当使用当前可用的仪器时，即使在相对较小的区域中，均匀而准确的应用也存在问题。本质上，这个问题是由于缺乏满足保护需求和标准所必需的准确，高效，多功能和经济可访问的仪器而引起的。

迄今为止，使用中唯一可用的能够处理大型艺术品的中等精确度的加热仪器是配备有抽吸功能和其他功能的重型金属加热台。这些表是在 1950 年代引入的，当时采用了截然不同的方法来保护文化遗产，并服务于越来越普遍的实践，即用蜡树脂完全浸渍绘画，然后从 1970 年代开始广泛使用热塑性树脂。虽然加热台在设计上有所发展和改进，如今具有各种型号和尺寸，但从 1980 年代中期以来，它基本上并没有太大变化，它构成了一种有限的大型设备，只能在固定位置使用，由于其成本高昂，许多保管人也无法获得。高功率要求（大约 10-15 kW 380 V），较高的散热器质量，响应速度慢，温度波动大以及热量分布不均匀是多合一设备固有的特性，这使其在节省电流的情况下与时俱进方法和需求。对于在欧洲中心和历史建筑中工作的保管人来说，使用加热台所需的电气升级不仅难以获得许可，而且还需要侵入性和昂贵的电气工作，从而进一步增加了设备的成本并造成了障碍用于原位治疗。

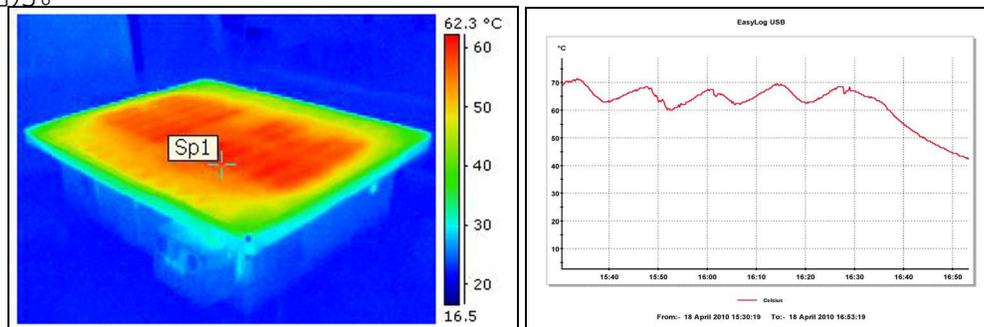


图 1：1990 年使用的多功能低压加热台的热像图，显示不均匀的热量分布（左），以及 1990 年代的多功能加热台在处理过程中的表面温度波动图（右）。

当前的保护实践正在朝着越来越少的侵入性治疗的方向发展，并且保护者的职业及其挑战正变得越来越全球化和流动。从“大局”的角度来看，艺术品，艺术品保护中的加热设备的未来显然将是移动，多功能，准确且具有成本效益的“智能”设备。在寻找移动替代品时，柔性加热器提供了最吸引人的观点：它们轻巧，可以设计成各种形状和尺寸，可以选择性地应用并以最通用的方式与其他处理设备结合使用。展望不久的将来，纳米材料技术的最新进展将允许设计高度精确的加热

器，该加热器可能非常薄，轻便，甚至透明，可拉伸并编织在一起，且功耗低，从而可使控制装置小型化因此，使这种“智能”设备成为用于各种热处理的超便携式，多功能和高效的替代产品。从“绿色”的角度来看，低功率要求将是关键，但同时也将允许更大范围地推广最先进的保护工具，从而使其易于适应任何环境，基本上是在有规则电流的地方。

### 走向灵活的温和加热器，实现艺术保护：从绕线到无线 IMAT

尽管挠性电热垫并不是艺术保护<sup>1</sup>的全新事物，挠性加热器在其他行业中也得到广泛使用，但是由于过去的技术局限性以及保护的早期趋势，挠性电热垫的潜力尚未得到开发，因此使用很少。的方法论，其中以单一方法为准。第一步是在 2003 年，当时 Olsson 和 Markevicius 设计并成功应用了第一个移动式高精度柔性温和加热系统，用于处理美国俄勒冈州 HS 维尔 (1899-1975) 在画布上的壁画。第一个原型由硅橡胶和绕线加热元件制成，并通过外部热传感器连接到定制设计的控制单元。后来，在 2005 年创建了第二个原型，并对其设计进行了一些改进，并由 Markevicius 在他位于阿姆斯特丹的工作室和加拿大国家美术馆中使用。从那时起，原型和后来设计的加热器都被用于处理大小，时期和材料不同的众多艺术品，其结果引起了保护界的极大兴趣<sup>2</sup>。



图 2 实验性硅橡胶和绕线温和加热器（2005 年），以及使用真空封套和柔性隔热衬砌壁画之一。

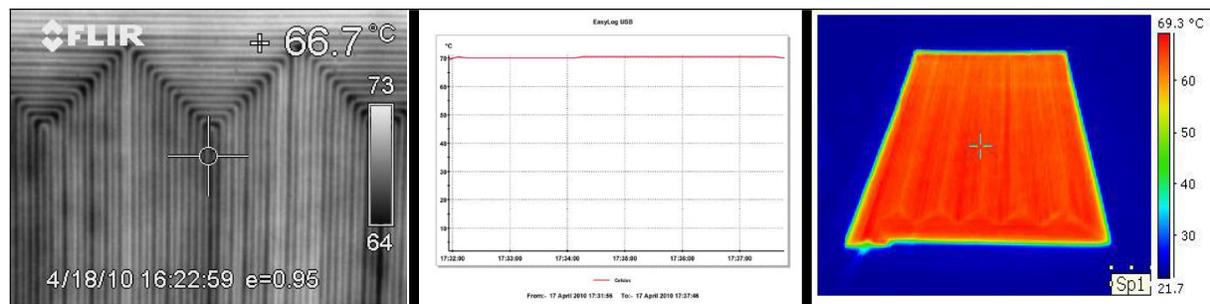


图 3 Olsson-Markevicius 实验温和加热器：加热器内部绕线元件的热像图（左），显示处理过程中稳定温度的图形，热像图显示均匀的热量分布（右）。

简单的应用，精确的设计，出色的移动性和多功能性鼓励了用于艺术品保护的移动式温和加热系统的概念的进一步发展，该系统被称为 IMAT（智能移动式多用途精确热电）。精度，机动性和多功能性是首批原型的核心，并且对于 IMAT 概念仍然至关重要，此外，对核心技术特性（例如快速热响应，稳定和精确的温度，低功耗需求，柔软且不粘手的表面）的要求也不断提高，耐用性以及对于频繁使用相关的化学和物理因素的抵抗力。非常需要新引入的功能，例如透明度和对气体（气流和水蒸气）的渗透性。尽管某些目标已在较早的硅橡胶加热器中成功实现，但使用现有手段无法获得整个“愿望清单”，2009 年，我们开始探索用相对较新的，很有前途的纳米材料（例如银纳米线）替代电阻布线的可能性。和碳纳米管。

### 碳纳米管及其在传导加热中的应用

自 1991 年 Sumio Iijima<sup>3</sup> 发明碳纳米管以来，碳纳米管 (CNT) 一直激励着科学家和未来技术的开发者，但直到最近，它们的实际应用仍受到相对较高的生产和净化成本的限制。碳纳米管是被卷成管子的石墨分子级片状石墨（称为石墨烯），可以描述为碳同素异形体的新成员，位于富勒

烯和石墨之间。单壁纳米管 (SWCNT) 由单卷组成, 而多壁纳米管 (MWCNT) 由两个或多个同轴管组成。各个 CNT 的特性会受到其手性 (扭曲) 和几何形状的显著影响。在范德华力的共同作用下, 碳纳米管往往会捆扎在绳索中, 形成附聚物, 但根据生产方法 (“生长”), 碳纳米管也可以形成高度排列的结构。CNT 对于尖端电子, 光学和材料工程中的各种应用特别有趣: 它们比人的头发薄约 50000 倍, 但是由于有  $sp^2$  键, 它们是已知最坚固和最硬的材料, 具有 E 模量 10 比钢大一倍; 它们重量轻, 导电性高, 并具有许多其他出色的特性和应用, 这些特性和应用仍在探索中。碳纳米管与传统材料不同, 它是导电的, 所以电子就像多车道高速公路中的汽车一样, 可以以最小的电阻以高密度和高速度传输, 因此碳纳米管薄膜的电导率非常高 ( $10^6 S m^{-2}$ ), 并超过了铜。它们是任何已知材料中最好的场致发射器, 从理论上讲, 金属纳米管的电流密度为  $4 \times 10^9 A / cm^2$ , 是铜等金属的 1000 倍以上。尽管理论上它可以达到  $6600 (W m^{-1}K^{-1})$ , 但据测得的碳纳米管沿轴的导热率高达  $3500 (W m^{-1}K^{-1})$ 。但是, 垂直于其轴的方向的热传导较小 100 倍左右。尽管金属 CNT 是出色的导体, 但它们没有金属键并具有非常不寻常的特征: 它们不受热电效应<sup>6</sup>的影响, 并且从量子力学的角度来看, SWCNT 并不遵循焦耳定律 ( $P = IV$ )。虽然 CNT 的电阻似乎很大程度上取决于结构 (扭曲, 直径和缺陷), 但它们似乎在很宽的温度范围内都遵循欧姆定律<sup>8</sup>

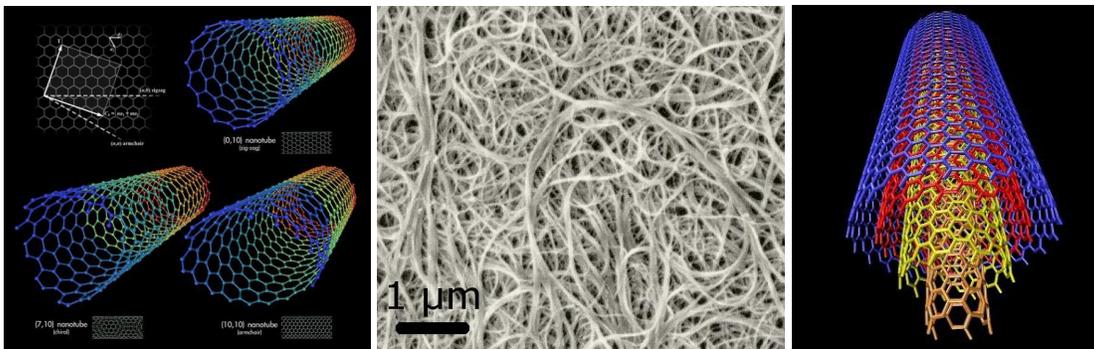


图 4 显示单壁碳纳米管 (SWCNT) 类型的图 (左), 碳纳米管束的 SEM 图像和带有多壁碳纳米管 (MWCNT) 的图 (右) (MichaelStröck, Wikimedia 图像)

尽管碳纳米管展现出越来越卓越的功能, 从而能够创造出具有革命性特征的各种“智能”材料和产品, 但大多数研究人员都认为, 当前最大的技术潜力可能在于碳纳米管的电学性能。以其他技术无法实现的方式加热。该材料不仅极轻且坚固, 而且还可以有效地加热任何尺寸的表面, 并具有非常快速的热响应, 这是保持超稳定温度并减少加热和冷却时间的重要因素。对于传统材料, 由于其较大的热质量, 温度变化通常缓慢且延迟。相反, 即使到白炽灯状态, CNT 的热响应也可能非常快。<sup>9</sup>

### 具有导电纳米材料的新型柔性加热器: 从透明到编织

用碳纳米管和金属纳米线制成的导电膜, 除了薄层电阻低之外, 还具有可见光谱的透光率, 并且可以形成相当导电但几乎完全透明的膜, 厚度仅为 50-100 纳米。低薄层电阻和出色的透光率的结合, 可以设计出效率高且几乎透明的薄膜加热器 (高达 95%), 这将使储油柜可视化地监控处理过程并精确地定位加热器。韩国机械和材料研究所 (KIMM) 创建了玻璃和 PET 上的透明小型 ( $2.5 cm^2$ ) 薄膜加热器的第一个实验原型, 其中加热元件由单壁碳纳米管 (SWCNT) 网络组成) 在 2007 年<sup>10</sup>。高效的透明加热器也可以与其他预期的纳米材料一起设计, 例如银纳米线 (AgNW), 它们表现出低的薄层电阻, 在 300 nm 的厚度下降至  $1 \Omega / \square$  以下, 并且在 85% 的导电膜中可降至  $13 \Omega / \square$  透光率<sup>11</sup>。PET 基板上的 AgNW 导电膜目前圣柏林生产, 并且已被圣柏林用于小型透明加热器。

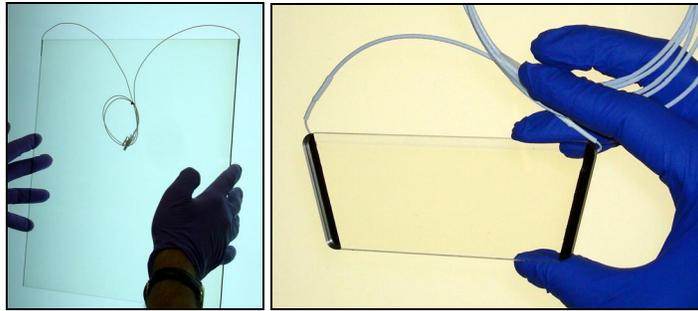


图 5 由圣柏林. 发明的透明 ITO 温加热器, 由 FULLCHANCE INDUSTRIAL CO., LIMITED (圣柏林.) 在 PET 基板上使用具有自排列银纳米线 (AgNW) 的导电膜制成。

CNT 加热器最终不仅可以变得透明, 而且可以拉伸。2008 年, 由东京大学 (Takao Someya) (东京大学) 领导的一组科学家通过将碳纳米管添加到一种弹性聚合物中制成了一种导电材料, 该聚合物用来连接可拉伸电子电路中的有机晶体管。这种新材料可用于制造显示器, 致动器, 也可用于制造电子皮肤。机械手<sup>12</sup>, 可用于传导加热。与该部门有关的其他有希望的发展拜耳材料科学公司 (德国勒沃库森) 于 2010 年推出了针对我们应用的产品, 该产品以工业规模生产了首个高度纯化的 MWCNT, 称为 Baytubes®。将水性悬浮液中的 Baytubes 应用于复丝纱, 从而在 2010 年通过编织日本 Kuraray Living Co., Ltd. 的 CNTEC®导电纱制成了一种新型纺织品加热器。该织物加热器轻巧, 薄, 紧凑, 并显示出持久的弯曲耐久性。编织过程结束后, CNTEC 加热器用聚合物密封, 使气体不可渗透, 但进一步的研究可能会为设计用于艺术保护的“呼吸式”加热器提供机会。Future Carbon (FC, Bayreuth, Germany) 在 2009 年开发了可以像清漆一样使用的高导电性 CNT 涂层, Fraunhofer 研究所 (德国斯图加特) 的 Kolaric 等人<sup>13</sup>研究了透明导电涂层。对于不透明的 FC Carbo-E-Therm 涂层, 报告的 RS 值低至  $1 \Omega/\square$ ; 如果弗劳恩霍夫在透明涂层中达到  $0.3 \Omega/\square$ , 则 RS 值低! 在世界范围内已经进行了更多的 CNT 加热器的研究和开发, 并且报告了实验室规模的其他实验模型。在寻找替代用于航空电子, 汽车和类似领域的显示器和挡风玻璃的脆弱且昂贵的基于铟锡氧化物 (ITO) 的透明加热器的过程中, 正在积极地开发这种加热器。必须注意, 所有这些产品的开发用途与艺术品保护的用途截然不同, 仅用于玻璃, 聚碳酸酯或 PET 基材, 这使得它们不切实际且难以在艺术品保护中使用, 因为基材必须柔软, 并能抵抗溶剂, 热的影响以及频繁滚动或弯曲。

### 迈向“智能”加热器进行艺术保存：IMAT 设计的考虑因素

与其前身的硅胶绕线一样, 拟议的 IMAT (智能移动精确热电) 温热加热装置可用于艺术品保存方面的广泛热学应用, 而且由于采用了创新的纳米材料, 它也可能是透明的, 可拉伸的, 具有透气性并具有许多新特性, 例如即时响应, 准确性和低功耗需求, 这将使控制单元小型化, 并进一步提高系统的便携性和多功能性。无线 IMAT 设备的基本设计采用由 CNT 或其他纳米材料制成的导电膜加热器, 以及相关的控制单元, 该控制单元包括一系列整齐地组装在盒子内的外部控件, 该盒子还用作加热器的电源插座。

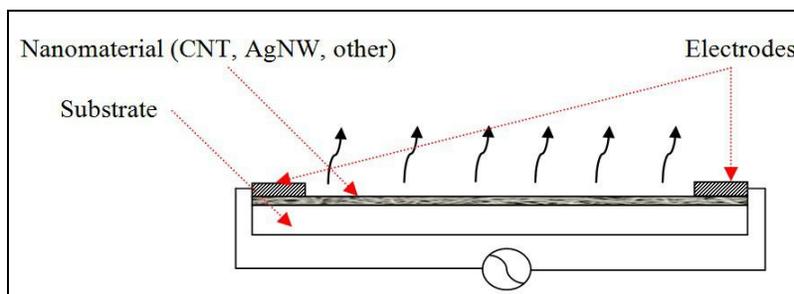


图 6 “开放式”透明 SWCNT 加热器的示意图。

CNT 可以沉积在选定的基材上, 或与聚合物混合形成自由站立的膜, 当需要透气性时, 该膜可以

是透明的或不透明的，并且可以打孔。加热器可以具有“打开”配置（图 6）或“闭合”配置，其中 CNT 膜是夹在选定的聚合物之间，则后者是优选的，因为这样可以更有效地加热<sup>14</sup>，并且因为保护涂层的设计可以具有特定的物理和化学特性，以保护艺术品。或者，可以将涂有 CNT 的纱线编织到导电纺织品加热器中。加热器设计为带有平行电极，当施加电压时，电流均匀地分布在导电层上并产生热量。运行加热器所需的功率由功率密度 PD 决定，功率密度 PD 以 W / cm<sup>2</sup> 表示，并取决于其尺寸，质量，电学和热学性质。对于温热至 85°C（高于大多数（如果不是全部）结构处理的范围），硅绕线加热器要求的 PD 为 0.23 W / cm<sup>2</sup> - 0.3 W / cm<sup>2</sup>。但是，在 CNT 加热器中，在 0.13-0.15 W / cm<sup>2</sup> 的较低 PD 下可以实现相同的温度范围，从而可以以更少的能量和更低的电压进行更有效的加热。

该控制单元可能与我们的 IMAT 原型机<sup>15</sup>中使用的控制单元相似，该原型机包含一个精密的数字温度控制器，该控制器驱动固态继电器以运行加热单元和一个热电偶以检测单个局部温度。2003 年系统中安装的继电器具有 1 / 4-1 秒的时间周期用于温度校正，而较新的固态继电器（称为可变时基继电器）具有每秒 20-40 次的时间周期来维持极其精确且连续的目标热量，精度为 +/- 0.1% C。一旦达到所需温度，它将在治疗期间保持稳定。用传感器检测温度，该传感器可以是外部传感器，可以集成到加热器中，也可以是非接触式传感器，例如 IR。最近设计的控制单元还包括一个数据记录器，并装有多个出口，可同时使用多个微型加热器。当然，辅助使用红外测温仪和热敏纸可用于在治疗过程中监视工件的整个表面。

整个硅橡胶和绕线原型的系统设计为 120V 电压或 240V，这由 P<sub>D</sub> (W / cm<sup>2</sup>) 确定。对于 50x70 厘米以上的加热器，需要 240V 的支持。由于 CNT 具有异常的电学和热学特性，因此可以使用低得多的电压来实现温和的加热（最高 85°），也许可以达到 12-24 V 的目标裕度。这将是 120-240 V 所需的大步在硅橡胶加热器中使用，甚至需要从 380 V 起更大的电压才能运行加热台。尽管不容低估“绿色”效应，但低压和降低的功率需求对于控制单元的小型化而言甚至是更为关键的因素，这使得该设备在电源方面具有极佳的移动性，并且在操作安全性方面表现出色。尽管导电 CNT 膜已经可以实现非常高效的加热，但是低电压应用（12-24 V）当前受到加热器尺寸的限制，并且更大尺寸的型号（尤其是透明加热器）仍需要进一步的研究和工程解决方案。透明碳纳米管薄膜的热行为已被多位作者<sup>16 17</sup>研究。从以下公式可以明显看出，在导电膜加热器中，施加的电压 E，长度 L（电极之间的间距）和薄层电阻 R<sub>S</sub> 是如何连接的：

$$P_D = \frac{E^2}{RL^2}, R_L = \frac{RL}{W}, P_T = \frac{E^2}{R_L} \quad (1)$$

从等式 1 可以证明：

$$W \cdot L = \frac{P_T}{P_D} \quad (2)$$

PD =功率密度；E =施加电压；L =导电涂层的长度（即电极之间的间距）（cms）W =导电涂层的长度（cms）PT =系统的总功率（瓦）RL =近似线（即假设电极，导线和电极之间没有电阻）连接器，或线对线电阻）[Ω] R =涂层电阻[Ω/□]。

这说明了导电涂层尺寸，系统总功率和功率密度之间的关系。当 P<sub>D</sub> 不足时，加热器将无法达到设定温度。从本质上讲，增加涂层的电导率会增加功率密度，并且如先前研究中所报道的那样，加热器的尺寸（长度 L）和降低电压需要最小化薄层电阻和最大化平均电势梯度<sup>18</sup>。后者与电极的最佳设计有关。如果我们想在 24 V 电压下运行 90 x 150 cm 的理论 CNT 薄膜加热器，并且要获得 0.15 瓦/厘米<sup>2</sup> 的功率密度 P<sub>D</sub>，则薄层电阻 R<sub>S</sub> 应该为 0.3 Ω，甚至较低 - 如果要电压降低至 12 V，则为 0.1 Ω。因此，必须增加 CNT 膜的厚度，并且必须减小电极之间的距离（例如至 20 x 30 cm），从而增加了触点数量（类似到汽车后挡风玻璃加热器）以获得接近 10 Ω（9.6）的薄层电阻。

$P_D$ [瓦/厘米 <sup>2</sup> ]	$E$ [V]	电极之间的 L [cm] 距离	宽 [厘米]	$R$ [ $\Omega/\square$ ]	$R_L$ [ $\Omega$ ]
0.15 (足以加热到 85°C *)	12	150	90	0.1	< 0.1
	24			0.3	0.5
	120			<b>11.9</b>	7.1
	12	90	60	0.3	0.2
	24			0.7	1.1
	120			26.7	17.8
	12	150	18	3.0	3.4
	24			<b>11.9</b>	1.4
	120			296.3	35.6

表 1 分别针对 90 x 150 cm, 60 x 90 cm 和 18 x 150 cm 加热器 (分别由 12 V, 24 V 和 120 V 供电, 功率密度 PD 为 0.15 W / cm<sup>2</sup>) 评估了薄膜电阻所需的一些值<sup>2</sup>。

例如, 根据等式 (1, 2) 并忽略多个连接之间的热相互作用, 对于 90 x 150 cm 的加热器, 使用 6 个电连接, 彼此之间的距离为 18 cm, 则 24 V 将足以  $P_D$  的薄膜电阻为 12  $\Omega/\square$  左右。尽管  $P_D$  和  $R$  的值将保持不变, 但出于安全原因, 此解决方案是首选。进一步的研究将允许更低的  $R_S$  值: 2009 年, 德国 Future Carbon 开发了一种基于碳纳米管的电加热 Carbo-E-Therm 涂层材料, 该涂层材料产生的薄膜电阻为 1  $\Omega/\square$ , 足以用于低压 IMAT 加热器。这种材料可用于各种基材上, 以实现绝对均匀的加热而没有任何热点, 并可用于不透明的加热器。然而, 在透明加热器中, 使薄膜电阻最小化是一项更具挑战性的任务, 在透明加热器中, 薄膜电阻与透明性成反比。尽管 Kolaric 等人 (较早注意到) 在透明涂层中达到 0.3  $\Omega/\square$ , 并且理论上透明度为 85% 的 CNT 电极可证明  $R_S$  为 10  $\Omega/\square$  或更小, 但有效  $R_S$  为可用的 CNT 薄膜在 100-1000  $\Omega/\square$  之间变化, 这限制了加热器的尺寸或需要多次接触。其他可比的纳米材料, 例如自排列 AgNW, 甚至可以达到 10  $\Omega/\square$ , 尽管较厚的膜由于反射效应而具有雾度 (对于我们的用途微不足道), 但它们是 CNT 的最有趣的替代品。对于光学设备和显示器至关重要的 85% 透明性的高边距, 对于保护目的而言意义不大, 如果不能接受 50% 的透明性, 则其透明度为 65%。确定功能性较低的透明裕度将是有利的, 因为这将允许增加膜的厚度并因此增加电导率。在小型加热器中, 对于精确的本地应用来说, 透明度可能也是一个更实用的功能, 在低电压下可以使用更高的  $R_S$ 。

## 结论与讨论

碳纳米管的出色的机械, 热和电性能允许设计出具有艺术保护所需质量的高精度便携式薄膜加热器。这种薄膜加热器可以设计成超薄, 透明和编织的形式。可以在不破坏电路的情况下打孔导电膜加热器, 也可以将其设计为可渗透膜, 以允许蒸气和气流的迁移, 因此在许多处理中经常与温和加热结合使用。可替代地, 可以开发可透气的基底或可以使用轻型的织物加热器。基于 CNT 的 IMAT 加热器可以在减少电力需求和低电压的情况下非常有效地工作,

这将允许控制单元的小型化, 使系统更加移动, 安全和用户友好。所有这些使 IMAT 加热设备在灵活性和精确度方面达到了极致, 同时又保持了经济上的可及性, 这可以填补艺术品保护中用于结构处理的核心仪器的空白。设计 IMAT 加热器的各种技术问题仍有待解决, 尽管本文无法对其进行详细讨论, 但可以说, 基于理论模型的初步发现和预测是令人鼓舞的。尽管目前透明加热器对储户来说仍然是不小的问题, 但 IMAT 的研究与开发项目可能会在 2011 年 9 月启动。在本出版物付印之时, 作者编写的一项综合研究计划正在接受欧盟委员会的评估。第七框架计划 (FP7), 如果被选中, 则在三年内, 新型 IMAT 设备可能会向养护者开放, 并且可能代表着艺术保护领域中令人振奋的发展之一, 以及养护者, 工程师和科学家之间的富有成效的合作。