

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：20720141150101

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

石墨烯改性 PDC-SiCN 陶瓷的制备、性能及其温度传感器的应用

Preparation, properties and temperature sensor application of
graphene modified PDC-SiCN ceramics

黄奇凡

指导老师姓名：余煜玺 教授

专业名称：材料工程

论文提交日期：2017 年 5 月

论文答辩日期：2017 年 5 月

学位授予日期：2017 年 6 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

聚合物先驱体陶瓷 (Polymer Derived Ceramics, PDC) 具有优异的耐高温、抗氧化和半导体性质, 并且其电学性能可以很容易通过改变 PDC 陶瓷结构中的碳含量来优化。利用 PDC 陶瓷材料的电学特性, 可以将 PDC 陶瓷制备成传感器、锂离子电池负极材料等, 其中将 PDC 陶瓷制备成温度传感器是国际研究的一个热点。

以氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 为碳源、无水乙醇 (Ethyl alcohol, ETOH) 为分散剂、过氧化二异丙苯 (Dicumyl peroxide, DCP) 为热引发剂、聚乙烯基硅氮烷 (Polyvinylsilazane, PVSZ) 为 PDC-SiCNO 陶瓷先驱体, 制备了不同 GO 质量分数 (wt%) 含量的石墨烯球改性 PDC-SiCNO 陶瓷 (PDC-SiCNO-GO)。通过 SEM 分析发现, 当 GO 含量为 0.03 wt% 和 0.1 wt% 时, GO 在 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基体中以微球形态存在, 而当 GO 含量为 0.3 wt% 时, PDC-SiCNO-GO 陶瓷基体中的 GO 微球出现坍塌。结合 FT-IR、XRD 分析 GO 的形成机理表明, GO 微球是通过其结构边缘的羟基和羧基与 PVSZ 在水解过程中释放出的 NH_3 发生反应和重组, 并以 PVSZ 热解过程中释放的小分子气体为模板形成的。通过 Raman 和 EPR 表征发现, 随着 PDC-SiCNO-GO 陶瓷结构中 GO 含量的增加, 陶瓷结构中的碳簇从 1.26 nm 增大到 1.47 nm, 未成对电子数量也随着 GO 含量的增加而变大。分析 PDC-SiCNO-GO 陶瓷室温直流电导率发现, 当陶瓷结构中的 GO 从 0 wt% 增大到 0.1 wt% 时, 电导率从 $1.62\text{E}-08 (\Omega/\text{cm})^{-1}$ 增大到 $1.39\text{E}-07 (\Omega/\text{cm})^{-1}$, 而当 PDC-SiCNO-GO 陶瓷结构中 GO 质量分数增大到 0.3 wt% 时, PDC-SiCNO-GO 陶瓷的直流电导率反而降到 $6.56\text{E}-08 (\Omega/\text{cm})^{-1}$ 。分析 PDC-SiCNO-GO 陶瓷的高温直流电导、室温介电常数和低频高温介电常数发现, 当 PDC-SiCNO-GO 陶瓷结构 GO 含量从 0 wt% 增大到 0.1 wt% 时, PDC-SiCNO-GO 陶瓷的高温直流电导、室温介电常数和低频高温介电常数随 GO 含量的增加而增大, 当 GO 含量为 0.3 wt% 时, PDC-SiCNO-GO 陶瓷的高温直流电导、室温介电常数和低频高温介电常数反而降低。

以 GO 为碳源、N,N-二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, DMF) 为分散剂、DCP 为热引发剂、PVSZ 为 PDC-SiCN 陶瓷先驱体, 制备了不同质量分数的石墨烯增强 SiCN 陶瓷 (PDC-SiCN-rGO)。使用 EDS/SEM 分析陶瓷结构中的 C 元素发现, 当 GO 含量为 0.3 wt% 时, C 元素的分布在陶瓷结构中出现团聚现象。结合 Raman mapping 分析发现, 当 GO 质量分数为 0.3 wt% 时, 陶瓷结构中碳簇的大小不均匀。研究了 PDC-SiCN-rGO 的室温直流电导发现, 当 PDC-SiCN-rGO 陶瓷结构中含有 0.2 wt% 的 GO 时, 其直流电导率比 PDC-SiCN 陶瓷增大了 6 个数量级, 达到 $4.35\text{E-}03 (\Omega/\text{cm})^{-1}$, 而当 GO 含量为 0.3 wt% 时, PDC-SiCN-rGO 陶瓷的电导率反而降低到 $3.34\text{E-}06 (\Omega/\text{cm})^{-1}$ 。结合 EDS/SEM 和 Raman 光谱对 PDC-SiCN-rGO 陶瓷的导电机理进行研究发现, 当 PDC-SiCN-rGO 陶瓷结构中碳簇越大, 分布越均匀, 则直流电导率越大。

利用 PDC-SiCNO 和 PDC-SiCNO-GO-0.1 陶瓷的热敏特性, 制备了基于 PDC-SiCNO 和 PDC-SiCNO-GO-0.1 陶瓷热敏特性的温度传感器, 研究了 PDC-SiCNO 和 PDC-SiCNO-GO-0.1 陶瓷基温度传感器的温阻特性发现, 在测温范围为 25-600 °C 之间时, PDC-SiCNO 和 PDC-SiCNO-GO-0.1 陶瓷基温度传感器的 B 值分别为 1350 K 和 2409K, 灵敏度范围分别为 -2.7%K—-0.32%K 和 -1.5%K—-0.18%K, 表明 PDC-SiCNO-GO-0.1 陶瓷基温度传感器的稳定性和灵敏度比 PDC-SiCNO 陶瓷基温度传感器好。验证了温度传感器测温集成系统的实用性发现, 在常温时传感器测试的温度与实际温度相差 30 °C, 而在高温时温差为 80 °C。

关键词: 先驱体陶瓷; 石墨烯; 温度传感器

Abstract

Polymer-derived ceramics (PDC) have excellent resistance to high temperatures, oxidation and semiconductivity, and their electronic properties can be easily optimized by changing the carbon content of the PDC structures. PDC ceramics can be used as sensor, lithium ion battery anode material, etc., which PDC ceramics preparation into temperature sensor is a hot topic in international research.

Graphene oxide (GO) was used as the carbon source, Ethyl alcohol (ETOH) as the dispersant, Dicumyl peroxide (DCP) as the thermal initiator, Polyvinylsilazane was used as the precursor of PDC-SiCNO ceramics to the different GO content of PDC-SiCNO-GO ceramics composites. It was found that GO was present in microspheres in the PDC-SiCNO-GO ceramic matrix when the GO content was 0.03 wt% and 0.1 wt%. When the GO content was 0.3 wt%, the GO microspheres were collapsed. Combining with FI-IR and XRD analysis showed that GO microspheres were reacted and recombined through the NH_3 released from the hydrolysis of PVSZ. The Raman and EPR characterization showed that the carbon clusters in the ceramic structure increased from 1.26 nm to 1.47 nm with the increase of GO content in the PDC-SiCNO-GO ceramic structure, and the number of unpaired electrons increased with the increase of GO content. Analysis the DC conductivity of PDC-SiCNO-GO ceramic at room temperature found that when the ceramic structure of GO from 0 wt% to 0.1 wt%, the conductivity from $1.62\text{E}-08 (\Omega / \text{cm})^{-1}$ increased to $1.39\text{E}-07 (\Omega / \text{cm})^{-1}$. And the DC conductivity of PDC-SiCNO-GO ceramics decreases to $6.56\text{E}-08 (\Omega)$ when the wt% of GO in the PDC-SiCNO-GO ceramic structure increases to 0.3 wt%. Analysis the temperature-dependence DC conductivity, dielectric constant at room tempera, temperature-dependence dielectric constant of PDC-SiCNO-GO ceramic, it is found that the temperature-dependence DC conductivity, dielectric constant at room tempera, temperature-dependence dielectric constant first increase and then decrease when GO wt% increase from 0 wt% to 0.3 wt%.

Different GO wt% content of graphene reinforced SiCN ceramics (PDC-SiCN-rGO) were prepared by using GO as carbon source, N,N-dimethylformamide (DMF) as dispersant, DCP as thermal initiator and PVSZ as precursor of PDC-SiCN ceramics. The EDS/SEM analysis of the C element in the ceramic structure revealed that when the GO content was 0.3 wt%, the distribution of C elements in the ceramic structure was agglomerated. Combined with Raman mapping, it was found that the size of carbon clusters in the ceramic structure was not uniform when the GO mass fraction was 0.3 wt%. The DC conductivity of PDC-SiCN-rGO was found to be 6 orders of magnitude higher than that of pure SiCN ceramics when PDC-SiCN-rGO ceramic containing 0.2 wt% GO, reaching $4.35\text{E-}03$ $(\Omega/\text{cm})^{-1}$. EDS/SEM and Raman spectroscopy investigated the conductivity of PDC-SiCN-rGO ceramics. It was found that the DC conductivity of PDC-SiCN-rGO ceramics was not only related to the concentration of carbon dangling bonds in the ceramic structure, but also to the “free-carbon” distribution in PDC-SiCN-rGO ceramics structure.

The PDC-SiCNO and PDC-SiCNO-GO-0.1 ceramics based temperature sensor was fabricated. It was found that in the testing temperature range of 25-600 °C, PDC-SiCNO and PDC-SiCNO-GO-0.1 ceramic base active temperature sensor B is 1350 K and 2409 K, respectively. The sensitivity of the temperature sensor in the testing temperature ranges are -2.7% K - 0.32% K and -1.5% K - 0.18% K, respectively, indicating that the PDC-SiCNO-GO-0.1 based temperature sensor is more stability and sensitivity than PDC-SiCNO based temperature sensor. Finally, design a micro temperature measurement system to improve the practicality of the temperature sensor.

Keyword: Polymer-derived ceramics, graphene, temperature sensor

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 聚合物先驱体陶瓷.....	1
1.2 PDC 陶瓷电学性能研究	1
1.2.1 直流电导性能研究	1
1.2.2 高温直流电导	4
1.2.3 介电性能的研究	4
1.3 石墨烯改性 PDC 陶瓷	5
1.4 PDC 陶瓷基温度传感器的研究	6
1.4.1 PDC 陶瓷基无线无源温度传感器的研究现状	6
1.4.2 基于 PDC 陶瓷热敏特性的温度传感器研究现状	8
1.5 选题依据与研究内容.....	9
1.5.1 选题依据	9
1.5.2 研究内容及创新点	10
第二章 实验原料和表征手段.....	12
2.1 工艺路线图.....	12
2.1.1 实验原料	13
2.2 主要的表征方法与性能测试.....	14
第三章 PDC-SiCNO-GO 陶瓷的制备及电学性能.....	17
3.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷的制备	17
3.2 PDC-SiCNO-GO 陶瓷微观形貌及微球形成机理	19
3.2.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷 SEM 分析	19
3.2.2 微球成分元素分析	20
3.2.3 GO 微球形成机理	21
3.3 PDC-SiCNO-GO 陶瓷微观结构	24

3.3.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷 Raman 分析	24
3.3.2 PDC-SiCNO-GO 陶瓷 EPR 分析	25
3.4 PDC-SiCNO-GO 陶瓷电学性能	27
3.4.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷室温直流电导性能	27
3.4.2 PDC-SiCNO-GO 陶瓷高温直流电导性能	29
3.4.3 PDC-SiCNO-GO 陶瓷室温介电性能	30
3.4.4 PDC-SiCNO-GO 陶瓷低频高温介电性能	32
3.5 本章小结	34
第四章 PDC-SiCN-rGO 陶瓷的制备、表征及导电机制	35
4.1 PDC-SiCN-rGO 陶瓷的制备	35
4.2 PDC-SiCN-rGO 陶瓷形貌和微观结构	36
4.2.1 PDC-SiCN-rGO 陶瓷 XRD 表征	36
4.2.2 PDC-SiCN-rGO 陶瓷 EPR 表征	37
4.2.3 PDC-SiCN-rGO 陶瓷 EDS/SEM 分析	38
4.2.4 PDC-SiCN-rGO 陶瓷 Raman 分析	39
4.3 PDC-SiCN-rGO 陶瓷导电机制	41
4.3.1 PDC-SiCN-rGO 陶瓷的电学性能	41
4.3.2 PDC-SiCN-rGO 陶瓷导电机制	42
4.4 本章小结	44
第五章 基于 PDC-SiCNO-GO 陶瓷热敏特性的温度传感器	45
5.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器的制备	45
5.2 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器测试系统的搭建	46
5.2.1 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器测试电路的设计	46
5.2.2 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器测试系统的搭建	47
5.3 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器的测试	48
5.4 PDC-SiCNO-GO 陶瓷基温度传感器测温集成系统	51
5.4 本章小结	54
第六章 总结与展望	55
参考文献	57

致谢..... 64

附录：硕士期间科研成果 65

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of polymer-derived ceramics	1
1.2 Electrical properties of PDC	1
1.2.1 Research on DC conductivity	1
1.2.2 Temperature dependence DC conductivity	4
1.2.3 Research of dielectric properties	4
1.3 Graphene modified PDC	5
1.4 Research on PDC based temperature sensor	6
1.4.1 Research status of PDC based wireless passive temperature sensor	6
1.4.2 Research status of temperature sensors based on thermal characteristics of PDC	8
1.5 Topic basis and research content	9
1.5.1 Topic basis.....	9
1.5.2 Research content and innovation	10
Chapter 2 Preparation and characterization methods	12
2.1 Process road map	12
2.1.1 Raw materials	13
2.2 Characterization Methods	14
Chapter 3 Preparation and properties of PDC-SiCNO-GO ceramics	17
3.1 Preparation of PDC-SiCNO-GO ceramics	17
3.2 Morphology analysis of PDC-SiCNO-GO ceramics	19
3.2.1 SEM analysis of PDC-SiCNO-GO ceramics.....	19
3.2.2 Elements analysis of microspheres	20
3.2.3 Formation mechanism analysis of GO microspheres	21
3.3 Microstructure analysis of PDC-SiCNO-GO ceramics	24
3.3.1 Raman spectra analysis of PDC-SiCNO-GO ceramics	24
3.3.2 EPR analysis of PDC-SiCNO-GO ceramics	25
3.4 Electrical properties of PDC-SiCNO-GO ceramics	27

3.4.1 DC conductivity of PDC-SiCNO-GO ceramics at room temperature.....	27
3.4.2 Temperature dependence DC conductivity properties of PDC-SiCNO-GO ceramics	29
3.4.3 Dielectric properties of PDC-SiCNO-GO ceramics at room temperature ..	30
3.4.4 High temperature dielectric properties of PDC-SiCNO-GO ceramics at low frequency	32
3.5 Summary	34
Chapter 4 Preparation, properties and application of PDC-SiCN-rGO ceramics	35
4.1 Preparation of PDC-SiCN-rGO ceramics	35
4.2 Morphology and microstructure of PDC-SiCN-rGO ceramics	36
4.2.1 XRD analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics	36
4.2.2 EPR analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics	37
4.2.3 EDS/SEM analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics	38
4.2.4 Raman spectra analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics.....	39
4.3 Electrical properties and conductivity mechanism of PDC-SiCN-rGO ceramics.....	41
4.3.1 Electrical properties analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics	41
4.3.2 Conductivity mechanism analysis of PDC-SiCN-rGO ceramics	42
4.4 Summary	44
Chapter 5 Preparation and measure of temperature sensors based on characteristic of PDC-SiCNO-GO ceramics.....	45
5.1 Preparation of PDC-SiCNO-GO based temperature sensor.....	45
5.2 Construction of PDC-SiCNO-GO ceramic-based temperature sensor test system	46
5.2.1 Test circuit design of PDC-SiCNO-GO ceramic based temperature sensor	46
5.2.2 Test system construction of PDC-SiCNO-GO ceramic based temperature sensor	47
5.3 Test of PDC-SiCNO-GO ceramic based temperature sensor	48
5.4 Temperature measurement system of PDC-SiCNO-GO ceramic based temperature sensor.....	51
5.4 Summary	54

Chapter 6 Outlook	55
Reference	57
Acknowledgement	64
Appendix: Paper and patents published during master study	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 聚合物先驱体陶瓷

聚合物先驱体陶瓷 (Polymer derived ceramics, PDC) 是通过热解有机高分子先驱体而得到具有优异电学、化学性能的先进陶瓷材料^[1, 2]。与传统陶瓷材料制备工艺相比, 制备 PDC 陶瓷的过程中不需要经过制粉、造粒、成型等工艺, 因此使用先驱体热解法制备陶瓷是对传统陶瓷制备工艺的革命性创新^[3]。利用有机高分子先驱体流动性的特点, PDC 陶瓷可以使用纺丝、光刻、MEMS 以及 3D 打印技术来制备陶瓷纤维和形状复杂的微型器件等^[4-7]。PDC 陶瓷的电学性能可以通过改变其结构中的碳含量和碳的结晶形态进行改性, 例如: 本课题组利用石墨烯优异的电学性能, 将石墨烯复合在 PDC-SiCN 陶瓷结构中, 研究其直流电导率发现, 石墨烯使 PDC-SiCN 陶瓷的电学性能提高 2 个数量级^[8]。利用 PDC 陶瓷的电学性能, 可以将 PDC 陶瓷制备成传感器 (如: 温度传感器、压力传感器等)、锂离子电池负极材料和微机电系统等^[8-10]。因此, 具有众多优异性能和应用前景的 PDC 陶瓷自出现以来一直是材料研究者研究的一个热点。

1.2 PDC 陶瓷电学性能研究

PDC 陶瓷是一种非晶态半导体材料, 这种非晶态半导体材料不仅可以通过加入其它物质或元素来改变和控制其电学性能, 还可以通过外部激励 (如: 环境温度、电场等) 使其电学性能发生变化^[11]。PDC 陶瓷的电学性能包括: 1. 直流电导性能; 2. 高温直流电导性能; 3. 介电性能。影响 PDC 陶瓷电学性能的因素有很多, 并且不同条件下其导电机制也大不相同。因此, 正确理解影响 PDC 陶瓷电学性能的因素, 对于其在 MEMS、传感器等领域的应用是非常重要的^[12, 13]。

1.2.1 直流电导性能研究

PDC 陶瓷是一种非晶态半导体材料, 其直流电导率可以在绝缘体 ($10^{-8}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 到半导体 ($10^4(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 范围内变动^[14, 15]。而影响 PDC 陶瓷直

流电导率的因素主要有：先驱体结构、热解温度和改性剂^[1]。

(1) 先驱体结构对 PDC 陶瓷直流电导的影响

2000 年, Cordelair^[16]以含甲基的聚硅氧烷 (PMS) 为先驱体, 在不同的温度下热解得到的 SiCO 陶瓷的直流电导率发现, 随着热解温度的增加 (800-1500 °C), SiCO 陶瓷的直流电导率由绝缘体 ($10^{-8}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 向导体 ($0.01(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 发生变化。而以含苯基的聚硅氧烷 (PPS) 为先驱体, 在 1400 °C 下热解得到的 SiCO 陶瓷, 其直流电导率比用 PMS 热解得到的 SiCO 陶瓷直流电导率高, 达到 $1(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。由于 PMS 先驱体与 PPS 先驱体支链上官能团的种类不同, 导致先驱体碳含量不同, 含碳量高的 PPS (45.5%) 在热解过程中更容易形成相互连接的碳网络结构, 使电子更容易通过陶瓷基体, 提高 PDC 陶瓷的直流电导率。

(2) 热解温度对 PDC 陶瓷直流电导率的影响

热解温度对 PDC 陶瓷直流电导率的影响主要表现在对其微观结构的影响, 随着热处理温度增加, PDC 陶瓷结构中残余的氢降低, 碳原子的 sp^2/sp^3 比率上升, 结构中的自由碳从无序态向有序态转变而导致自由电子数增加, 使 PDC 陶瓷直流电导率增大^[17-20]。Haluschka^[21]在研究 SiCN 陶瓷直流电导率性能时发现, 当热解温度从 775 °C 上升到 1400 °C 时, PDC-SiCN 陶瓷的电导率增加了将近 8 个数量级, 即从 $10^{-7}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 增加到 $10^1(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。通过 EPR 和 Raman 光谱分析发现, 随着热解温度的增加, 先驱体结构中残余的氢含量降低, 并且 PDC 陶瓷结构中碳原子的 sp^2/sp^3 比率增加, 降低电子传输时能量的消耗, 使 PDC 陶瓷电导率增加。Chen^[19]等选取聚硼硅氮烷为先驱体, 在不同热解温度下制备得到 SiBCN 陶瓷, 随着热解温度升高 (1000-1500 °C), 其直流电导率从 $10^{-10}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 增加到 $10^{-5}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。

(3) 改性剂对 PDC 陶瓷直流电导的影响

PDC 陶瓷先驱体结构的可设计性与流动性强, 使其能够根据实际需要在前驱体中参杂其它元素或物质进行复合, 改变 PDC 陶瓷的性能^[1]。Hermann^[22]等选取硼(B)作为参杂元素制备了 SiBCN 陶瓷, 由于 B 的加入使 SiBCN 陶瓷 P 型电导率增大, 因此在室温下, SiBCN 陶瓷的电导率 ($10^{-8}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 比 SiCN 陶瓷的电导率 ($10^{-12}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) 增加了 4 个数量级。Engel^[23]选取 Al_2O_3 与 SiCO 陶瓷

复合，制备了 SiCO/Al₂O₃ 复合陶瓷。研究发现，当复合陶瓷中 Al₂O₃ 体积分数达到 40%时，其直流电导率急剧增大，主要原因在于 Al₂O₃ 的加入使 SiCO 陶瓷中自由碳含量增加，从而使 SiCO 陶瓷电导率增大。Sarkar^[24]等采用静电纺丝工艺将碳纳米管（CNTs）与 SiBCN 复合，研究其直流电导发现，加入 CNTs 质量分数为 1.2%时，SiBCN/CNTs 复合陶瓷的电导率是 SiBCN 的 500 倍。

综上所述，PDC 陶瓷的室温直流导电机制受陶瓷结构中的自由碳浓度控制，其导电机制与自由碳浓度的关系如图 1.1 所示，从图中可以看出，室温下 PDC 陶瓷存在着两种不同的导电机制，而判定室温下 PDC 陶瓷属于哪种导电机制的决定性因素在于陶瓷基体中自由碳的浓度。当 PDC 陶瓷基体中自由碳浓度在临界值以下时，PDC 陶瓷的基体相起主导作用，呈现出非晶态半导体的导电机，此时，由于 PDC 陶瓷的电导率受到无定型半导体带宽的影响，此时 PDC 陶瓷的直流电导率较低^[25]。而当 PDC 陶瓷基体中的自由碳浓度在临界值以上时，PDC 陶瓷基体中的自由碳起主导作用。此时，PDC 陶瓷的导电机制呈现出碳簇的渗流模型，在碳簇的渗流模型中，由于陶瓷基体中自由碳浓度较高，此时 PDC 陶瓷具有很高的压电电阻率(1000-4000)，使 PDC 陶瓷直流电导率增大^[26, 27]。

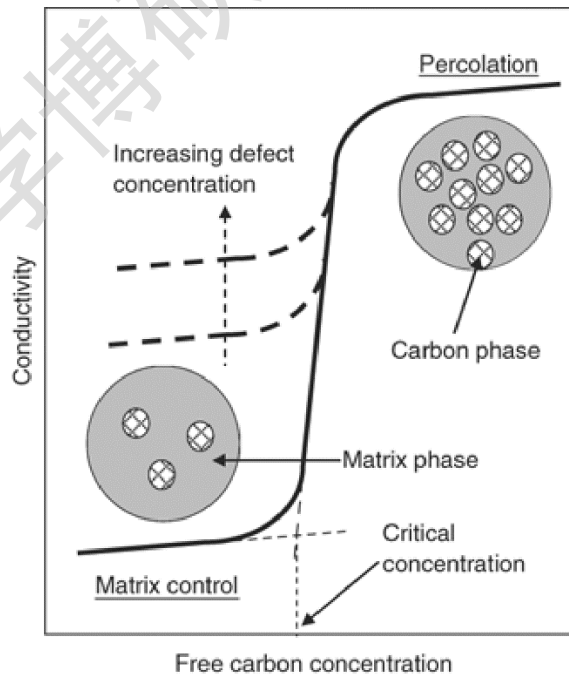


图 1.1 室温下 PDC 陶瓷直流电导可能存在的导电机制示意图^[28]

Fig 1.1 Schematic showing the possible conducting mechanisms in polymer-derived ceramics

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库