

聚合物先驱体陶瓷极端环境传感器的研究进展

张琳娇, 华俊森, 马 超, 韩道洋, 范冰冰, 卢红霞, 许红亮, 王海龙, 张 锐, 邵 刚

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 聚合物先驱体陶瓷是通过液态聚合物先驱体经过高温热解转化成瓷的一类新型陶瓷材料, 具有优异的抗腐蚀性/抗氧化性、高温半导体特性、巨大的压阻系数、耐高温性等特性, 因此成为高温极端环境使用传感器的理想候选材料。文中总结了近些年国内外关于聚合物先驱体陶瓷传感器的研究现状, 围绕传感机理和传感器测量参数, 概括总结了关于聚合物先驱体陶瓷温度传感器、压力传感器和应变传感器的研究工作, 同时对比了相关陶瓷传感器的性能, 对聚合物先驱体陶瓷传感器未来发展做出了展望。

关键词: 聚合物先驱体陶瓷; 传感器; 温度; 压力; 应变; 极端环境

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2815-12

网络出版时间: 2024-08-30



近年来, 随着现代工业和高新科技的飞速发展, 汽车、工业自动化生产和航空航天等领域中的设备越来越趋向集成化、精密化和小型化发展。为了确保这些设备的安全可靠和高效运转, 实时、准确的监测设备内部的各种参数(如温度、压力、应变等)变得愈发重要。传感器作为当代多种尖端技术的重要组成部分, 被视为实现自动检测和自动控制的关键环节, 在推动现代科技和工业的进步方面起着十分重要的作用, 成为现代科学技术发展水平的重要风向标之一。对于航空航天领域来说, 为确保飞机的安全性和可靠性, 航空发动机内部环境的各项参数(如: 温度、压力和应变)需要传感器实时、准确的监测。例如, 美国一款 GE 379 军用涡轮式航空发动机, 它燃烧室的最高工作温度可达 1 700 °C, 最大压力达到了 1.44 MPa^[1-4]。面对如此苛刻的环境, 传感器需要能在此高温恶劣环境中经受住考验。目前, 能够应用于该领域的传感器材料主要有金属、硅基和光纤 3 类。然而, 大多数商用传感器在高温恶劣环境中都有缺点。例如, 传统的金属基热电偶在腐蚀和氧化环境中长时间使用, 会导致寿命大大缩短; 另一方面, 金属材料密度大, 不符合当下飞

行器轻量化生产的要求。硅基材料最高使用温度相对较低(约为 600 °C), 不能满足更高高温的需求。光纤材料在抗氧化/腐蚀方面性能优于前者, 但高温信号失稳和较低的测量精度限制了它在高温环境中的广泛应用。因此, 需要新的材料能克服以上缺点, 从而适应高温极端环境的应用。

聚合物转化陶瓷起源于 20 世纪 60 年代, 到 21 世纪初得到迅速发展, 目前已经成为高温领域最具应用潜力的材料之一。尤其是在近 20 年里, 聚合物先驱体陶瓷的相关研究迅速增加(如图 1 所示)。聚合物先驱体陶瓷(PDCs)是利用有机化合物在低温下交联固化(光或热固化), 然后经过高温热解转化为具有高强度和化学稳定的一类新型材料。在热解过程中, 聚合物先驱体陶瓷微观结构实现了从有机结构到无机结构的转变^[5]。与传统陶瓷相比, 这种聚合物先驱体具有独特的化学可设计性, 可以从分子尺度设计得到不同成分的先驱体, 目前, 研究较多的聚合物陶瓷先驱体主要包括聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚硅氮烷和聚硼硅氮烷等^[1, 6-8]。此外, 对于在低于 1 400 °C 热解的聚合物先驱体陶瓷来说, 其内部存在的大量游离碳相和非晶基体相, 该独特的结

收稿日期: 2024-02-27。 修订日期: 2024-03-18。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3200500)。

第一作者: 张琳娇(2000), 女, 硕士研究生。

通信作者: 邵 刚(1981), 男, 博士, 教授;

马 超(1991), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2024-02-27. Revised date: 2024-03-18.

First author: ZHANG Linjiao (2000-), female, Master candidate.

E-mail: ljzhang1112@gs.zzu.edu.cn

Correspondent author: SHAO Gang (1981-), male, Ph.D., Professor;

MA Chao (1991-), male, Ph.D., Lecture.

E-mail: gang_shao@zzu.edu.cn; chaoma@zzu.edu.cn

构使其具有良好的高温半导体特性、优异的负温度特性^[9]和巨大的压阻效应^[10]，这些特性使其成为传感器的理想候选材料。与此同时，PDCs 本身还具备优异的高温抗蠕变性^[11]、良好的抗氧化/腐蚀性^[12]等，这些性质可保障传感器能够在高温极端环境下长时间稳定工作^[13–14]。目前，常见的 PDCs 传感器主要包括温度、压力、应变传感器。基于温阻/压阻效应的有线温度/压力/应变传感器可以达到对温度、压力和应变的精确测量；另一方面基于介电效应的谐振腔式温度、压力和应变传感器通过建立敏感材料谐振频率与待测参数之间的函数关系，可以实现信号的无线传输。

本文根据近 20 年国内外关于 PDCs 的研究，系统总结了 PDCs 传感器的进展，主要包括 PDCs 有线和无线温度、压力、应变传感器，以及传感器工作原理。此外，比较了不同类型 PDCs 传感器的优缺点，总结和评估了目前存在的关键核心问题，最后对极端环境用的 PDCs 传感器未来研究和展望进行了讨论与展望。

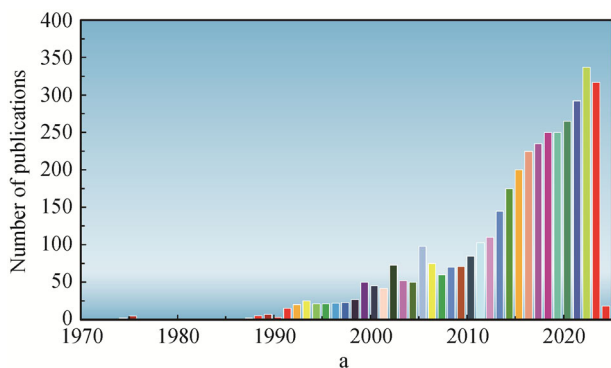


图 1 聚合物先驱体陶瓷发文量^[7]

Fig. 1 Number of publications on polymer-derived ceramics^[7]

1 聚合物先驱体陶瓷传感器

1.1 PDCs 温度传感器

温度传感器是通过感知周围环境或物体的温度，将温度物理量有效的转变为电信号输出。然而传统的温度传感器在高温和腐蚀性环境下存在一些限制。PDCs 因其独特的内部结构和优异的性能使其成为高温温度传感器敏感材料的理想选择。目前，PDCs 温度传感器的研究已经取得了一定的进展，根据传感器的传输机制，PDCs 温度传感器可以分为 PDCs 有线温度传感器和 PDCs 无线温度传感器。

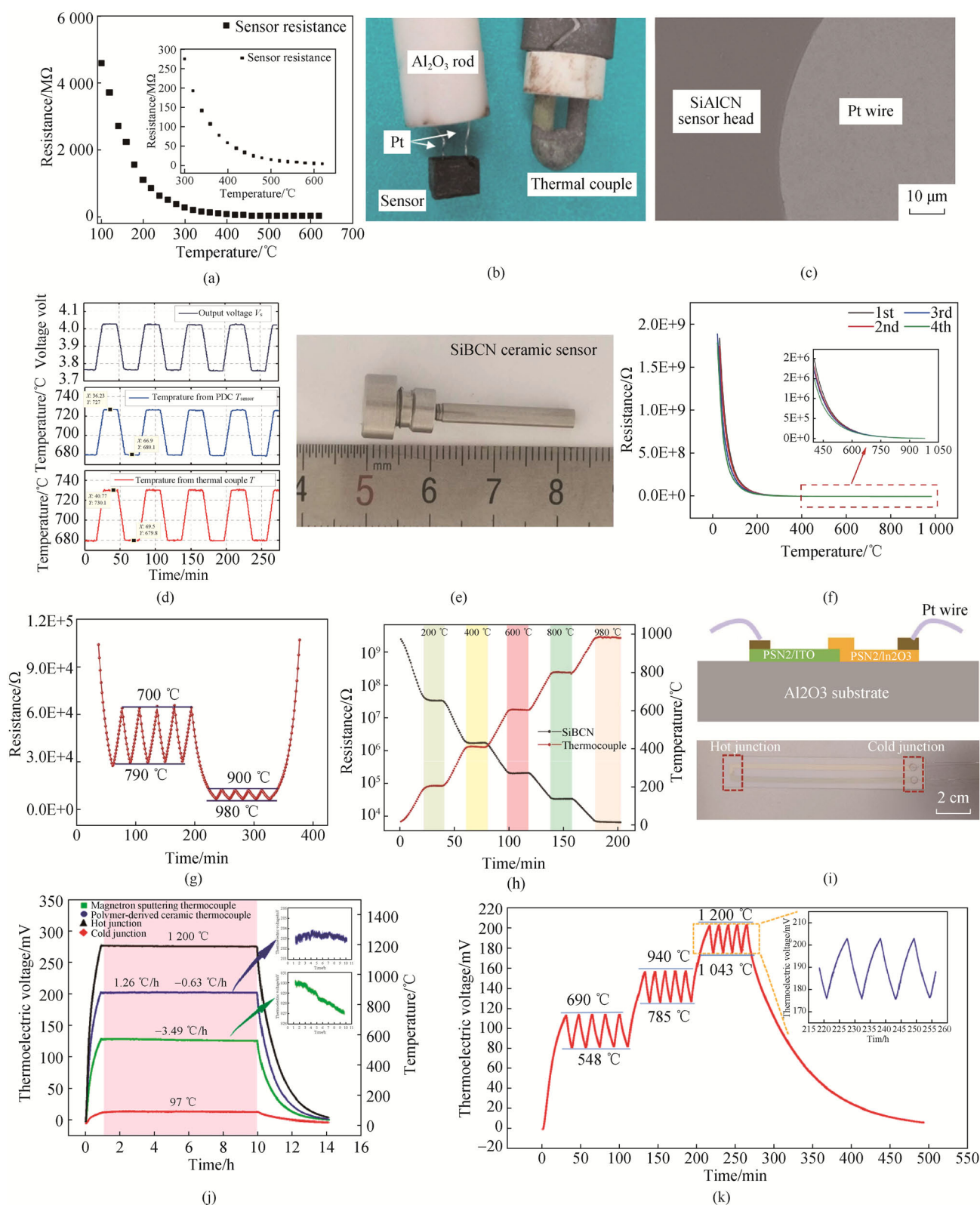
1.1.1 有线温度传感器

有线高温温度传感器能够在高温环境下进行温度信号的采集和测量，利用外接电源供电，导线传输信号。目前 PDCs 有线温度传

感器的主要原理是利用了其良好的温阻特性(如图 2a 所示)。例如，2014 年，Zhao 等^[13]制备了一种有线 PDC-SiAlCN 陶瓷温度传感器。该传感器的基本组成如图 2b 所示，主要由 3 部分组成：方形陶瓷基传感探头、铂线和氧化铝保护管。通过实验研究，发现 PDC-SiAlCN 陶瓷电阻随温度的升高而单调递减，该温度传感器可以在 650 °C 进行温度的稳定测量，相较于商用热电偶，在 600~700 °C 的温度范围，展现出了优异的灵敏度、稳定性和重复性。

2017 年，Yu 等^[9]选用石墨烯改性的 SiCN-GO 复合陶瓷作为敏感材料制备温度传感器，实验结果显示 SiCN-GO 陶瓷基温度传感器的灵敏度系数为-2.7%/K 至-0.32%/K，其最高测试温度为 600 °C。为进一步提高测试温度，2022 年，Cui 等^[15]采用激光热解技术制备了 SiCN 薄膜温度传感器，热解过程只需 1.7 s。在从室温到 800 °C 的温度范围，循环多次输出电压几乎保持不变，并且温度测量精度可达 0.1 °C，证明了该传感器具有良好的精度和重复性。同年，Shao 等^[16]以 SiAlCN 陶瓷为传感材料，设计并制作了一种可应用于 1 000 °C 高温环境的温度传感器。与传统热电偶相比，SiAlCN 陶瓷传感器的响应时间缩短了近 70 s，并且高温测量误差范围不超过 1%，表现出卓越的温度传感性能，符合传感器高精度、高稳定性的需求。2023 年，Yan 等^[17]制备了一种 SiBCN 陶瓷温度传感器。该传感器封装在不锈钢外壳中(如图 2e 所示)，利用高温电阻检测系统在室温至 980 °C 评估测得该传感器灵敏度系数为-3.5%/k⁻¹至-0.2%/k⁻¹，验证了 980 °C 在 SiBCN 陶瓷传感器与传统的热电偶相比具有优异的准确性、可重复性和更快的温度响应速率。同年，Chen 等^[18]利用 DIW 技术，利用填充热电敏感陶瓷粉末的聚硅氮烷溶液，在氧化铝衬底上制备了 PDCs 薄膜热电偶，该热电偶结构如图 2i 所示。依据 PDCs 优异的热稳定性和温阻特性，该热电偶可在 1 200 °C 进行稳定工作。在 8 h 的试验中，传感器的漂移率仅为 0.02 °C/h，该传感器在高温下展现了良好的稳定性。

尽管有线传感器在传感精度和使用温度范围上有所保障，但有线温度传感器的使用也存在一些问题，例如，存在需要外接电源、结构复杂、集成度低等问题。此外，有线温度传感器需要复杂的金属线路传输信号，但是它们的抗氧化腐蚀能力较差，影响了传感器在极端环境的寿命。因此，为了避免上述问题，需要研发设计无线结构的传感器，推进扩大 PDCs 温度传感器的应用范围。

图 2 有线温度传感器的原理与测试^[13, 17-18]Fig. 2 Principle and testing of wired temperature sensors^[13, 17-18]

1.1.2 无线温度传感器为解决高温、强氧化、强腐蚀性环境下的温度测量问题, 无线温度传感器提供了新的选择, 其具有良好的灵活性和便捷性、抗干扰能力以及高温环境应用能力, 成为炼化、

冶金、航空航天等高温工业领域温度测量的理想选择^[19-20]。目前, 根据工作原理, 高温无线无源温度传感器可以分为 3 类: 电感电容(LC)谐振式无线温度传感器、声表面波(SAW)式无线温度传

感器、电磁波谐振腔式无线温度传感器。鉴于声波表面式并未被应用于无线 PDCs 温度传感器, 以下将主要介绍电感电容谐振式无线温度传感器和电磁波谐振腔式无线温度传感器。

1) 电感电容谐振式无线温度传感器

电感电容(LC)谐振式无线温度传感器是一种利用 LC 谐振回路来实现温度测量的无源传感器(如图 3a 所示)。所制造的传感器可以简化为电阻-电感-电容串联连接, 因此对于 LC 谐振器的温度传感器, 传感器电路的电感和电容是主要设计参数。2015 年, Li 等^[21]制备了一个温度压力集成传感器, 其中温度传感器可以对压力信号和温度信号算法补偿继而实现温度和压力的双参数测量, 同时消除了高温下的信号漂移。温度检测补偿结构如图 3b 所示, 文中选择了聚二甲基硅氧烷(PDMS)硅油作为电极之间的电介质材料, 它对温度敏感, 促使电容值发生变化, 以此借助 LC 电路进行温度实时监控和补偿, 消除了高温下的信号漂移。现有的基于 LC 谐振的无线无源温度传感器, 利用高温共烧陶瓷技术(HTCC), 可以在高达 800 °C 的高温下工作。尽管该传感器可应用于高温, 实现无线无源的非接触式温度检测, 但仍存在品质因数低、无法接

近金属材料特性等缺点, 限制了其在高温恶劣环境使用中的温度感知范围和精度^[22–23]。

2) 电磁波谐振腔式无线温度传感器

电磁波谐振腔式无线温度传感器利用谐振腔内的电磁波信号进行无线传输。传感器内部的谐振腔通过天线与外部的接收器相互耦合, 实现无线传输, 最终可以建立温度与谐振频率之间的函数关系。

2011 年, 美国中佛罗里达大学 Ren 等^[24]报道了一种利用 PDC-SiCN 陶瓷的介温特性制备了圆柱形介质谐振器。该研究结果显示在 50~500 °C 的温度范围内, 陶瓷介电常数升高和谐振器谐振频率下降的相对应关系, 此次研究奠定之后 PDCs 在高温无线无源传感器方向的发展。2016 年, Yu 等^[25]制备了不同热解温度的 PDC-SiBCN 陶瓷, 并以此为敏感元件, 组装设计了不同的 PDC-SiBCN 陶瓷基无线无源温度传感器, 其承受温度最高为 610 °C。研究发现, 热解温度不同, 传感器谐振频率值随温度的变化规律也不同。在此基础上, 李来超等^[26]又提出以耐高温铂浆替代银浆涂覆在 PDC-SiCN 陶瓷温敏元件表面, 得到在 610 °C 的高温下灵敏度值能达到 0.470 5 MHz/°C 的 PDC-SiCN 陶瓷基温度传感器。

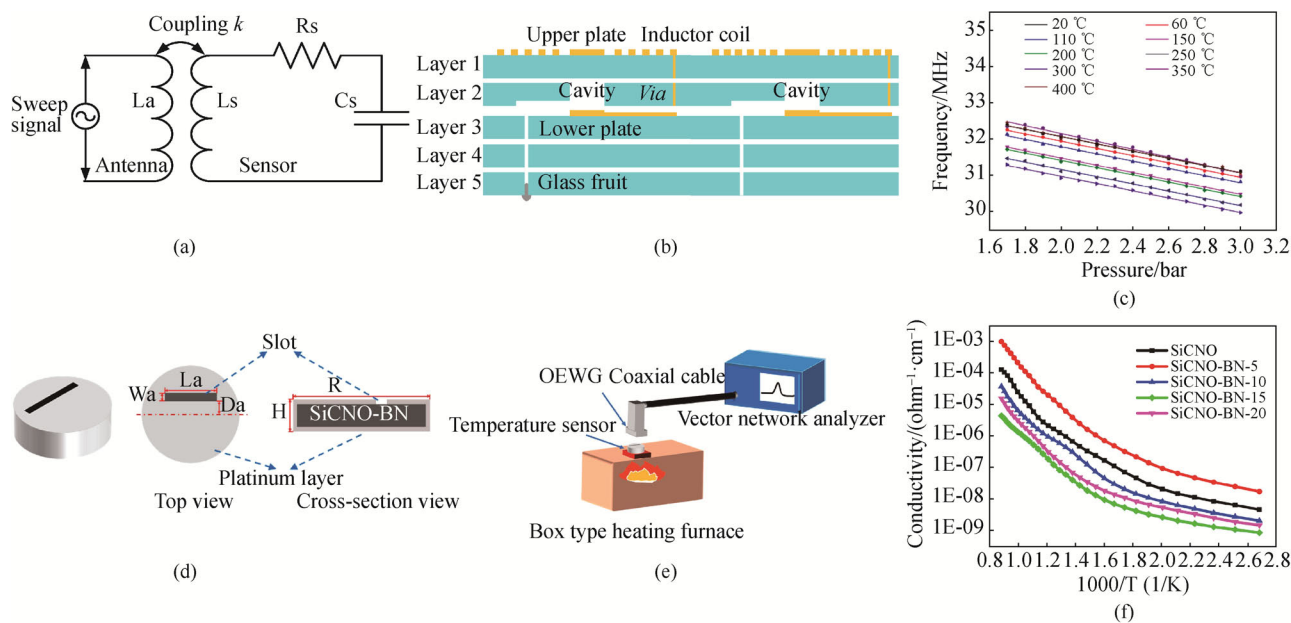


图 3 无线高温传感器的原理与参数测试^[21, 30]

Fig. 3 Principle and parameter testing of wireless high temperature sensors^[21, 30]

2017 年以后, PDCs 无线传感器温度的测量极限达到了一个新的高度。Daniel 等^[27]制作了无线贴片传感器, 实现了在 0.5 m 的传感距离下测量温度的能力。该传感器的机制是基于 PDC-SiCN 传感材料的介电常数相对于环境温度和施加压力

的增加而单调地增加, 从而导致传感器的谐振频率的降低。从 600 °C 到 900 °C 的温度范围内, 频移为 0.67 GHz, 其绝对灵敏度为 2.2 MHz/°C。此外, 2019 年和 2020 年, 余煜玺课题组^[28–29]分别以 SiAlCN 和 SiBCN 为温敏介质材料, 制备出无

线无源温度传感器, 显示测试温度可达 1 100 °C, 表现出优异的高温稳定性。2021 年, Yu 等^[30]使用聚乙烯硅氧烷和六方氮化硼合成 SiCNO-BN 复合陶瓷, 并利用这种材料开发了一种无源无线温度传感器, 该传感器结构如图 3d 所示。掺杂的 BN 可以改变 SiCNO-BN 复合陶瓷的电导率和介电损耗, 并利用搭建如图 3h 的实验测试平台, 测试出掺杂 BT 的 SiCNO 温度传感器极限测试温度可达 1 250 °C。

表 1 汇总了目前主要的陶瓷基无线 PDCs 温度传感器。由表 1 可知, 对比不同类别的传感器, 从原理上讲, 电感电容谐振式和声表面波式的无线传感器受限于传感材料的性能, 二者基于材料的温介

性能或压电效应以及高温稳定性应用于传感器, 但材料种类的选择及高温下信号衰减, 使二者在高温领域的发展受到限制。对于不同传感介质材料, 尽管 Al₂O₃、AlN 等陶瓷具有良好的温介性能, 但是其可塑性较差不易加工, 并且在高温条件下的抗热冲击性能差, 陶瓷易发生断裂, 因此, 并不是谐振腔式温度传感器敏感材料的最佳选择, 制备并发展 PDCs 高温传感器成为了解决高温温度探测的首要选择。现阶段, PDCs 无线温度传感器已经突破了测量数值为 900 °C 的测量极限, 虽然已经取得了很大的进展, 但是距离在核反应堆、航空发动机等高温环境实际应用还有一段距离, 因此, 仍需进一步优化传感器性能。

表 1 高温无线温度传感器性能参数对比

Table 1 Comparison of Performance Parameters of High Temperature Wireless Temperature Sensor

Sensor type	Sensor material	Maximum test temperature / °C	Relative response / (kHz·°C ⁻¹)	Wireless transmission distance / mm
Inductance capacitance type ^[22]	LTCC	700	16.67	
Inductance capacitance type ^[31]	Al ₂ O ₃	700	0.68	
Inductance capacitance type ^[32]	HTCC	900	5.22	
Surface acoustic wave type ^[33]	41°Y LiNbO ₃ /SiO ₂	800	2.98	
Surface acoustic wave type ^[34]	Pt/LiNbO ₃ /SiO ₂	1 100	15.12	
Microwave resonator type ^[35]	AlN	700	4.77	
Microwave resonator type ^[23]	Al ₂ O ₃	1 000	400	60
Microwave resonator type ^[36]	Al ₂ O ₃ (Loaded antenna)	1 050	580	50
Microwave resonator type ^[28]	SiAlCN	1 100	338	38
Microwave resonator type ^[29]	SiBCN	1 100	291	42
Microwave resonator type ^[30]	SiCNO-BN	1 250		

1.2 PDCs 压力传感器

PDCs 具有高温稳定性、化学耐久性和较大的压阻系数^[37-38], 这些特性使其能够应用于压力传感器。目前研究较多的 PDCs 压力传感器按照有无外接线缆可分为有线压力传感器和无线压力传感器。

1.2.1 有线压力传感器 PDCs 有线压力传感器的工作原理是基于压阻效应(如图 4a 所示), 当外部压力作用在 PDCs 敏感陶瓷上时, 从而导致敏感陶瓷电阻的改变, 进而造成输出端电势差的变化, 电阻的变化通过所设计的电路将其转化为电压信号输出。2017 年, Li 等^[39]基于压阻效应, 利用聚合物先驱体 SiAlCO 陶瓷设计制备了一种压阻式有线压力传感器。如图 4b 所示, SiAlCO 有线压力传感器的电压信号稳定的输出, 并随着压力的增加而单调的变大, 室温下最大测试压力达到 6

MPa。另外, 对该压力传感器施加了一个压力循环的过程, 实线显示输出电压的实时变化, 虚线显示施加在传感器上的力, 表明该传感器具有良好的稳定性和快速的响应。然后通过对该压力传感器施加 6 个循环压力测试, 结果显示该传感器具有优异的可重复性和高精度。

2020 年, Shao 等^[10]利用聚合物先驱体 SiBCN 陶瓷设计了一种有线压力传感器, 其结构如图 4c 所示, 整个 SiBCN 陶瓷压力传感器被封装在不锈钢外壳中, 利用惠斯通电桥进行信号测试, 最大使用压力高达 10 MPa。SiBCN 陶瓷压阻系数(K)高达 5 500。SiBCN 陶瓷有线压力传感器的输出电压随外界压力单调平稳变化, 该传感器同样展现出了良好的重复性、稳定性、高灵敏度等特性。

此外, 压阻式压力传感器广泛应用于测量动态压力变化, 并且能达到很高的精确度, 但由于压阻

元件有着较大的温度系数，在高温下会产生温度漂移，工作时间越长，可靠性将会降低；此外有线压

力传感器在高温极端环境下工作时会对传感器的布线和信号采集带来巨大考验。

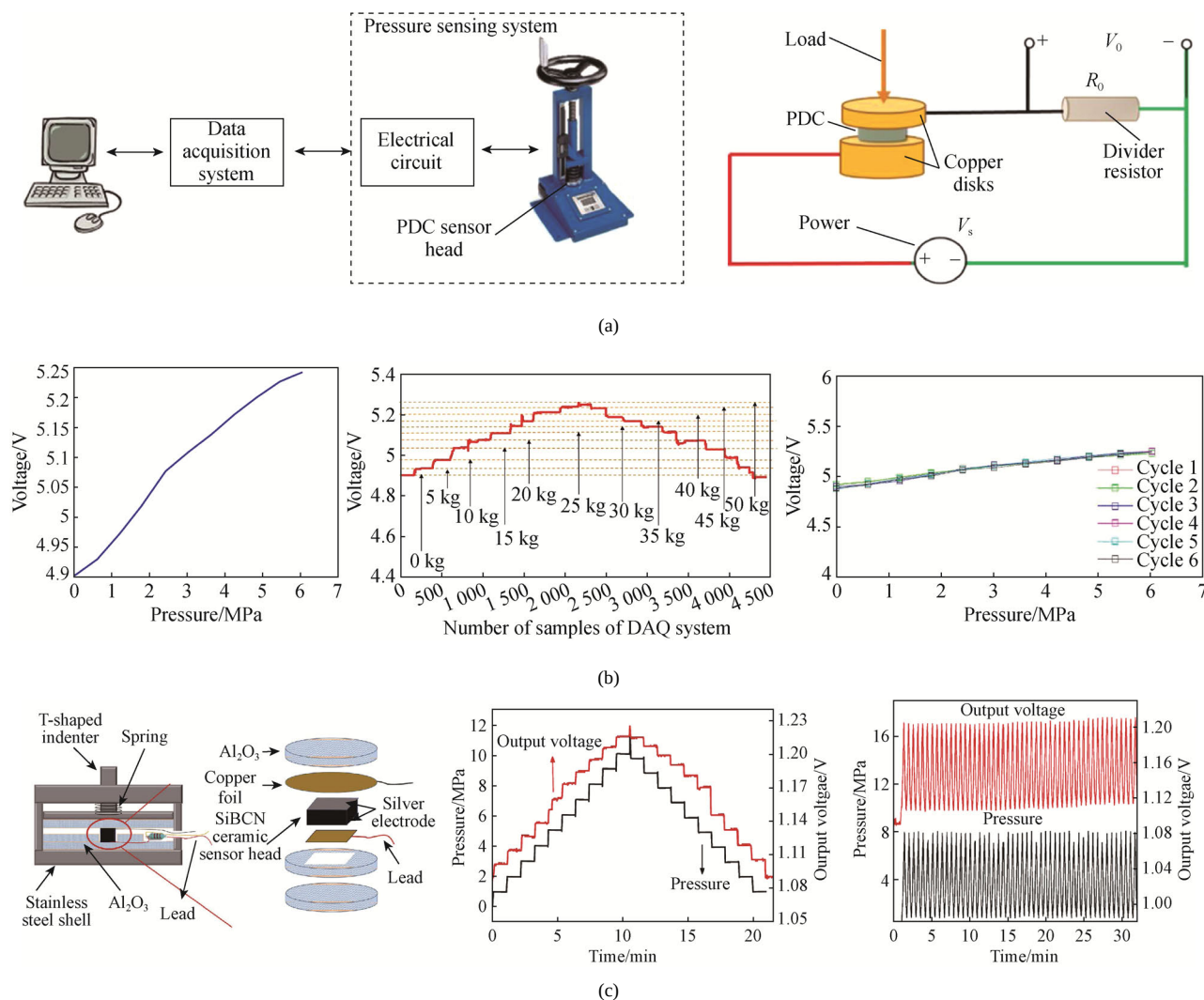


图4 有线压力传感器的工作原理及参数测试^[10, 39]

Fig. 4 Working principle and parametric test of wired pressure sensor^[10, 39]

1.2.2 无线压力传感器近几年，一些 PDCs 无线压力传感器陆续被研究^[40–42]，因其无需外接电源、导线的特点，被认为是适用高温极端环境的最佳选择，这样可以有效的避免有线传感器带来的困扰。其中谐振腔式无线无源压力传感器因其传输距离远、灵敏度高、抗干扰能力强、高 Q 值等特点被广泛应用于无线传感(如图 5a 所示)。谐振腔式无线无源压力传感器的工作原理为当外界压力作用在敏感介质上，使谐振腔尺寸发生变化，通过外部天线探测到谐振频率的变化，谐振频率和压力在较小的压力范围内近似成线性关系，最终实现压力和谐振频率的对应关系，相应的测试装置如图 5b 所示^[43]。

2014 年，Cheng 等^[40]报道了采用抗氧化腐蚀性能突出的聚合物先驱体 SiAlCN 陶瓷和高 Q 值的消逝模

谐振器结构制备了高温无线无源压力传感器。PDC-SiAlCN 陶瓷作为压力传感器的敏感材料，铂作为金属材料密封谐振腔；其次为了在高温下无线询问压力传感器，设计并制造了一种具有宽分数带宽的氧化铝陶瓷材料询问天线进行高温测试(如图 5c 所示)。传感器测试的温度范围为 25~800 °C，测试的压力范围为 0~5 N，无线传感范围为 10 mm，测试结果表明，谐振频率和压力呈近似线性关系，平均灵敏度为 2.44 MHz/Psi。与此同时，2019 年，Yu 等^[41]采用多次聚合物渗透-热解(PIP)工艺制造出了高致密度的 SiCNO-PDC 陶瓷薄膜，同时采用相同的无线结构设计制备了无线无源 SiCNO 陶瓷压力传感器。结果表明，传感器测试的温度范围为 25~800 °C，测试的压力范围为 0~18 N，平均灵敏度

为 5.56 MHz/N。另外, 对其进行重复实验性测试(如图 5d 所示), 经过 50 次循环后, 曲线形状保持不变,

发现其具有良好的可重复性, 在高温环境应用方面展现出巨大潜力。

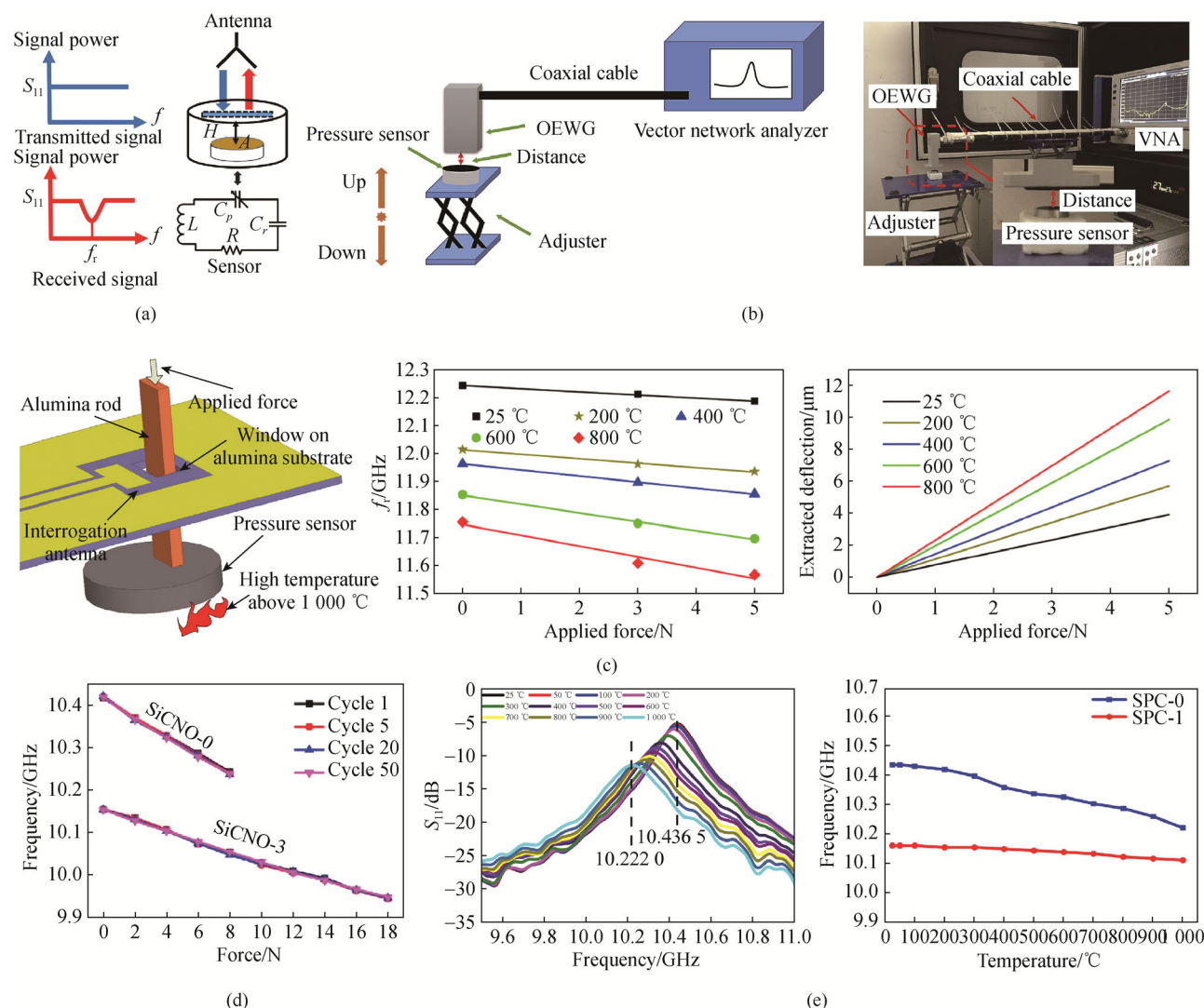


图 5 无线压力传感器的原理及参数测试^[40-43]

Fig. 5 Principle and parametric testing of wireless pressure sensors^[40-43]

2021 年, Yu 等^[42]利用 PDC-SiCN 陶瓷和 PIP 技术制备了无线无源压力传感器。采用 PDC-SiCN 陶瓷制作压力环、电容柱和陶瓷基板等传感元件, 将聚四氟乙烯胶带黏贴到传感元件表面的矩形部分形成缝隙天线, 然后在传感元件表面镀一层铂, 并在 25~1 000 °C 温度下进行测试。结果表明, 传感器的测试温度范围为 25~1 000 °C, 测试压力范围为 0~12 N, 平均灵敏度可达 6.42 MHz/N, 温度灵敏度为 50.8 kHz/°C。800 °C 压力传感器的谐振频率和外加压力均呈近似线性的关系, 最大无线传输距离可达 9 mm(如图 5e 所示)。

此外, 表 2 总结了 PDCs 压力传感器的关键参数, 并进行了对比。不管是压阻式传感器还是微波谐振腔式传感器, PDCs 陶瓷材料相较于 SiC

等其它陶瓷材料, 表现出更优异的传感性能。此外, PDCs 无线压力传感器将会推动未来远距离压力信号监测和传输的发展。

1.3 PDCs 应变传感器

应变参数的原位实时测量对材料寿命、部件缺陷和设备健康状态等评估具有重要的意义, 尤其是在高温极端环境中, 应变监测不仅可以评估设备的可靠性, 而且是优化结构、改善设计的重要依据。目前对于高温应变的测量主要包括电阻式和光纤应变传感器。电阻式应变传感器具有高精度、高灵敏度、广阔的使用范围等特点, 但是金属应变片阻值在高温下漂移严重、绝缘保护难、抗氧化腐蚀能力弱; 光纤应变传感器具有体积小、外型设计灵活、量程大、安装方式多样等优势,

但是其存在成本高、动态响应较差、易受温度和 介质影响等缺点。

表 2 压力传感器性能指标对比
Table 2 Comparison of PDCs Pressure Sensor Parameters

Sensor type	Sensor materials	Maximum temperature/°C	Maximum pressure/kPa	Relative response/ (Hz·Pa ⁻¹)	Transmission distanc/mm
Piezoresistance type ^[39]	SiAlOC	1 000	6 050		
Piezoresistance type ^[44]	4H-SiC	800	1 379		
Piezoresistance type ^[45]	SiC	450	6 895		
Microwave resonator type ^[42]	SiCN	1 000	131	588	9–26
Microwave resonator type ^[40]	SiAlCN	800	537	354	10–15
Microwave resonator type ^[41]	SiCNO	800	700	14 220	
Microwave resonator type ^[27]	SiCN	900	95 100	0.217	500

PDCs 由于其良好的高温半导体特性、良好的温度特性、优异的抗氧化/抗腐蚀能力，是制备高温应变传感器的理想候选材料。近些年，利用 PDCs 制备应变传感器的研究逐渐进入大众视野，其主要原理是利用了 PDCs 的良好压阻特性。Xu 等^[46]通过直写技术和激光原位热解在镍合金和氧化铝基底上制备薄膜传感器(如图 6a 所示)，然后测试了 PDC 薄膜应变传感器在高温环境中的性能。如图 6b 所示，该 PDC 薄膜应变传感器的最

大测试应变可达 2 000 $\mu\epsilon$ ，同时该传感器展现出了良好的重复性和稳定性。此外该应变传感器可实现 350 °C 稳定长时间应变的测量(如图 6c 所示)，这为后续在不同基底和复杂曲面制备薄膜应变传感器提供了坚实的依据和独特的思路。但是，该 PDC 应变传感器的测试温度相对较低，因此，将来需要进一步提升其测量使用温度，从而可以为中国飞行器部件在结构可靠性、服役安全性和耐久性等方面提供技术支持。

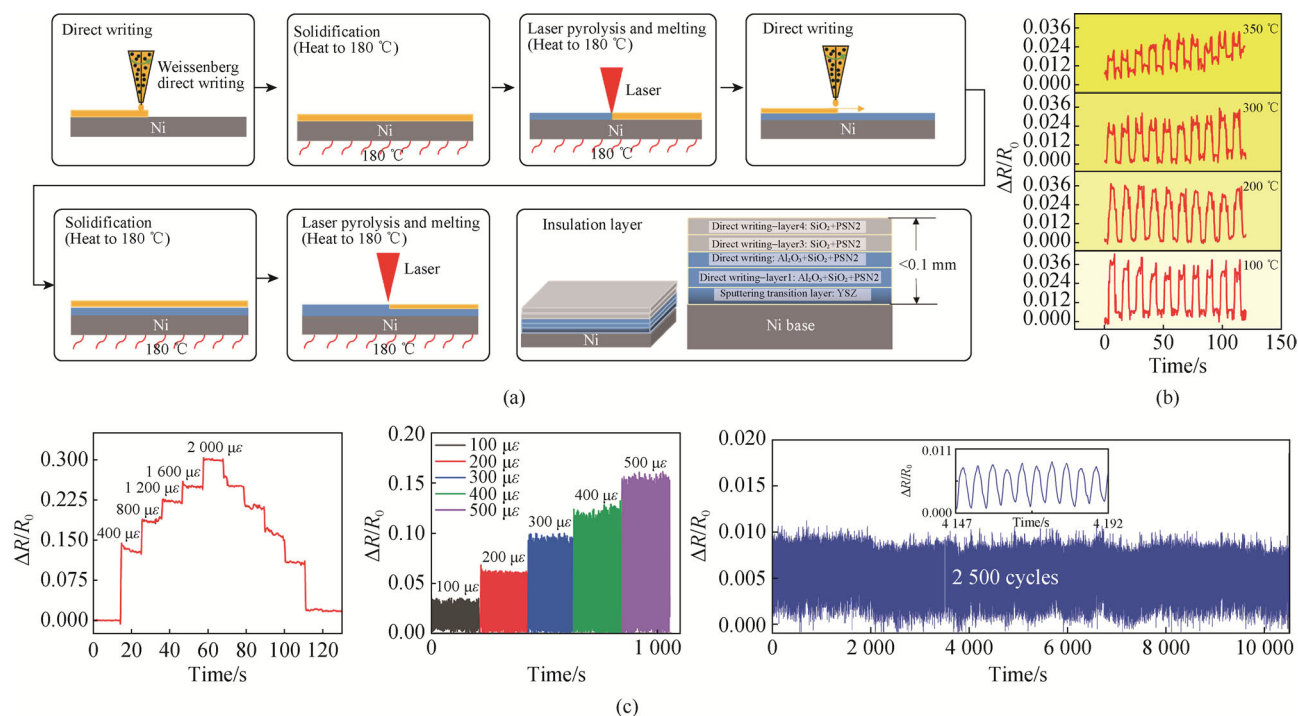


图 6 应变传感器的结构和参数测试^[46]

Fig. 6 Working principle and parametric test of wired pressure sensor^[46]

2 PDCs 传感器的应用

基于聚合物先驱体陶瓷优异的耐高温、耐腐蚀、抗氧化、压阻特性和良好的半导体特性，其成为应

用于高温极端环境传感器的理想候选材料。虽然关于 PDCs 传感器件的研究仅仅过去了 15 年左右，但是其在航空航天、生物医疗、能源环境、汽车电子等领域发展迅速，具有重要的应用潜力。一些柔性

传感器件、MEMS 微传感器件等已经被广泛研究,并用于温度、压力、应变、振动、气体、惯性、湿度等信号的监测,尤其是在一些极端环境条件下。2023 年, Wu 等^[47]利用 SiCN 陶瓷和石墨烯纳米片制备了薄膜应变计,能够实现 30~300 °C 的超宽温度范围内无干扰动态应变测量,该应变计的应变系数 $>2\ 300$ 。为了验证在复杂环境中其应变传感的有效性,将敏感材料印刷在纸基板上,并附着在人的手指上进行测试,结果如图 7a 所示。传感器的信号输出随着手势的变化而变化,同时几乎不受温度的

影响(误差 $<0.000\ 25\%$),展现出优异的灵敏度和良好的抗干扰能力。此外基于聚合物陶瓷先驱体的液态特性,可以制备出一些复杂的微结构,以及能在曲面等复杂结构表面制备传感器(如图 7b~图 7d 所示)。因此,相比传统陶瓷基传感器,PDCs 传感器展现出更大优势可以应用于民用、军用飞机、航空航天飞行器内部环境中压力、温度、应变等参数的监测,为解决发动机温度、压力、应变的测量问题奠定坚实的基础,进而有望彻底打破国外技术封锁,解决国家“卡脖子”问题,具有重要的社会意义。

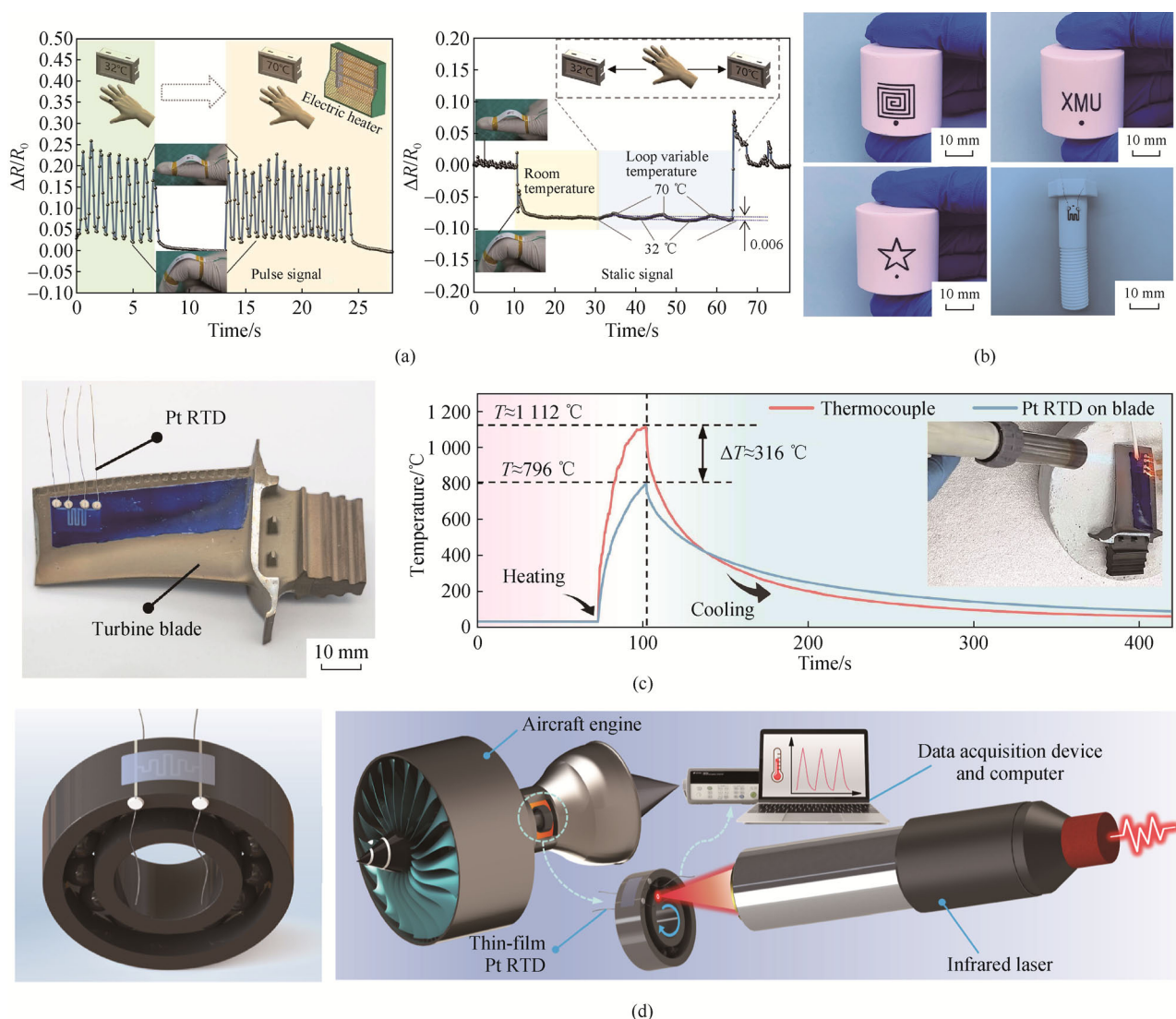


图 7 PDCs 传感器应用^[47-50]
Fig. 7 PDCs sensor application^[47-50]

3 结论与展望

为实现高温极端环境条件下温度、压力、应变等物理参数的测量,本文总结了以聚合物先驱体陶瓷为敏感材料的传感器,并详细阐述了相应的传感

机理。相比于目前商用测量温度、压力、应变的传感器,聚合物先驱体陶瓷传感器展现出了优异的综合性能,例如高灵敏度、良好的高温耐受性、重复性、抗氧化腐蚀特性、无线无源信号传输等。此外,一些聚合物先驱体陶瓷传感器已经被制备在不同复

杂结构的表面,并在未来高温极端环境中一些参数实时原位监测的应用方面展现出了很大潜力。尽管如此,目前聚合物先驱体陶瓷传感器的发展正处于起步阶段,还存在很多问题待解决,未来聚合物先驱体陶瓷传感器的主要发展集中在以下几个方面:

1) 提高抗干扰能力。因为聚合物先驱体陶瓷对温度、压力、应变都存在良好的响应特性,如何通过结构设计,消除各个参数之间对传感器输出信号的干扰,从而提升传感器的精度和抗干扰能力。

2) 面向更极端环境。目前 PDCs 传感器的最高使用温度大概在 1000~1200 °C,但是在更高温度、更复杂苛刻的腐蚀环境, PDCs 的性能需要进一步提高,或者 PDCs 作为薄膜涂层,从而扩大 PDCs 传感器的应用范围,以应对更高推重比发动机需求。

3) 提高传输距离。对于无线聚合物先驱体陶瓷传感器,需要进一步提升其重复性和增加远距离测试能力,但是聚合物先驱体陶瓷的损耗在高温环境中会大大增加,减弱了无线传感器的反馈信号,从而限制了无线传输的距离,因此将来需要进一步提升材料的性能,优化材料的组分和结构。

总之,想要制备出替代商用的多功能聚合物先驱体陶瓷传感器,还有很长的路要走,将来的发展要从结构组分优化、材料性能改善、器件工艺路线,以及生产成本等多方面努力,最终推动聚合物先驱体陶瓷传感器在高温极端环境领域的应用发展。

参考文献:

- COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1805–1837.
- REN Z K, MUJIB S B, SINGH G. High-temperature properties and applications of Si-based polymer-derived ceramics: A review[J]. Materials, 2021, 14(3): 614.
- WANG L Q, ZHU R, LI G Z. Temperature and strain compensation for flexible sensors based on thermosensation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(1): 1953–1961.
- NAGAIAH N R, KAPAT J S, AN L, et al. Novel polymer derived ceramic-high temperature heat flux sensor for gas turbine environment[J]. J Phys: Conf Ser, 2006, 34: 458–463.
- GREGORI G, KLEEBE H J, BREQUEL H, et al. Microstructure evolution of precursors-derived SiCN ceramics upon thermal treatment between 1000 and 1400 °C[J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(16/17): 1393–1402.
- VIARD A, FONBLANC D, LOPEZ-FERBER D, et al. Polymer derived Si—B—C—N ceramics: 30 years of research[J]. Adv Eng Mater, 2018, 20(10): 1800360.
- WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- 李厚补, 张立同, 成来飞, 等. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 20–23.
LI Houbu, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. Polym Mater Sci Eng, 2007, 23(4): 20–23.
- YU Y X, HUANG Q F, RHODES S, et al. SiCNO–GO composites with the negative temperature coefficient of resistance for high-temperature sensor applications[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(2): 592–601.
- SHAO G, JIANG J P, JIANG M J, et al. Polymer-derived SiBCN ceramic pressure sensor with excellent sensing performance[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 374–379.
- RIEDEL R, RUSWISCH L M, AN L N, et al. Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500 °C[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(12): 3341–3344.
- WANG Y G, FAN Y, ZHANG L G, et al. Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400 °C [J]. Scr Mater, 2006, 55(4): 295–297.
- ZHAO R, SHAO G, CAO Y J, et al. Temperature sensor made of polymer-derived ceramics for high-temperature applications[J]. Sens Actuat A Phys, 2014, 219: 58–64.
- LIU Y P, LIEW L A, LUO R L, et al. Application of microforging to SiCN MEMS fabrication[J]. Sens Actuat A Phys, 2002, 95(2–3): 143–151.
- CUI Z F, CHEN X J, LI X, et al. Thin-film temperature sensor made from polymer-derived ceramics based on laser pyrolysis[J]. Sens Actuat A Phys, 2023, 350: 114144.
- SHAO P F, MA C, HAN D Y, et al. Temperature-sensing performance of polymer-derived SiAlCN ceramics up to 1000 °C [J]. Ceram Int, 2022, 48(17): 25277–25283.
- YAN Q, CHEN S Y, SHI H F, et al. Fabrication of polymer-derived SiBCN ceramic temperature sensor with excellent sensing performance[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(16): 7373–7380.
- CHEN Q N, ZHANG P, LIU K, et al. Polymer-derived ceramic thin-film thermocouples for high temperature measurements[J]. Ceram Int, 2023, 49(19): 31248–31254.
- LI Y, YU Y X, SAN H S, et al. Wireless passive polymer-derived SiCN ceramic sensor with integrated resonator/antenna[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(16): 163505.
- FRIEDT J M, BOUDOT R, MARTIN G, et al. Probing a dielectric resonator acting as passive sensor through a wireless microwave link[J]. Rev Sci Instrum, 2014, 85(9): 094704.
- QIN L, SHEN D D, WEI T Y, et al. A wireless passive LC resonant sensor based on LTCC under high-temperature/pressure environments[J]. Sensors, 2015, 15(7): 16729–16739.
- TAN Q L, LUO T, XIONG J J, et al. A harsh environment-oriented wireless passive temperature sensor realized by LTCC technology[J]. Sensors, 2014, 14(3): 4154–4166.
- CHENG H T, EBADI S, GONG X. A low-profile wireless passive temperature sensor using resonator/antenna integration up to 1000 °C[J]. IEEE Antennas Wirel Propag Lett, 2012, 11: 369–372.
- REN X H, EBADI S, CHEN Y H, et al. High-temperature characterization of SiCN ceramics for wireless passive sensing applications up to 500 °C [C]/WAMICON 2011 Conference Proceedings. Clearwater Beach, FL, USA. IEEE, 2011: 1–5.
- YU Y X, HUANG Q F, XIA F S, et al. Effect of pyrolysis temperature on resonant frequency of PDC–SiBCN ceramic based wireless passive temperature sensors[J]. J Chin Ceram Soc, 2016, 3(4): 192–198.

- [26] 李来超, 余煜玺, 黄奇凡, 等. PDC-SiCN 陶瓷基无线无源温度传感器的制备[J]. 功能材料, 2017, 48(7): 7169–7172.
LI Laichao, YU Yuxi, HUANG Qifan, et al. J Funct Mater, 2017, 48(7): 7169–7172.
- [27] DANIEL J, NGUYEN S, CHOWDHURY M A R, et al. Temperature and pressure wireless ceramic sensor (distance = 0.5 meter) for extreme environment applications[J]. Sensors, 2021, 21(19): 6648.
- [28] YU Y X, HAN B, XIA F S. PDC-SiAlCN ceramic based wireless passive temperature sensors using integrated resonator/antenna up to 1100°C[J]. Sens Rev, 2020, 40(1): 62–70.
- [29] 余煜玺, 韩滨. PDC-SiBCN 陶瓷基无线无源温度传感器的性能[J]. 材料工程, 2020, 48(1): 121–127.
YU Yuxi, HAN Bin. J Mater Eng, 2020, 48(1): 121–127.
- [30] YU Y X, XU W L, XU J, et al. Conductivity of SiCNO–BN composite ceramics and their application in wireless passive temperature sensor[J]. Ceram Int, 2021, 47(10): 14490–14497.
- [31] WANG B, WU G Z, GUO T, et al. Alumina ceramic based high-temperature performance of wireless passive pressure sensor[J]. Photonic Sens, 2016, 6(4): 328–332.
- [32] TAN Q L, REN Z, CAI T, et al. Wireless passive temperature sensor realized on multilayer HTCC tapes for harsh environment[J]. J Sens, 2015, 2015: 124058.
- [33] WENG H T, DUAN F L, ZHANG Y F, et al. High temperature SAW sensors on LiNbO₃ substrate with SiO₂ passivation layer[J]. IEEE Sens J, 2019, 19(24): 11814–11818.
- [34] WENG H T, DUAN F L, XIE Z Y, et al. LiNbO₃-based SAW sensors capable to measure up to 1100°C high temperature[J]. IEEE Sens J, 2020, 20(21): 12679–12683.
- [35] YAN D, YANG Y, HONG Y P, et al. AlN-based ceramic patch antenna-type wireless passive high-temperature sensor[J]. Micromachines, 2017, 8(10): 301. CHENG H T, REN X H, EBADI S, et al. Wireless passive temperature sensors using integrated cylindrical resonator/antenna for harsh-environment applications[J]. IEEE Sens J, 2015, 15(3): 1453–1462.
- [36] CHENG H T, REN X H, EBADI S, et al. Wireless passive temperature sensors using integrated cylindrical resonator/antenna for harsh-environment applications[J]. IEEE Sens J, 2015, 15(3): 1453–1462.
- [37] TERAUDS K, SANCHEZ-JIMENEZ P E, RAJ R, et al. Giant piezoresistivity of polymer-derived ceramics at high temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(11): 2203–2207.
- [38] CAO Y J, YANG X P, ZHAO R, et al. Giant piezoresistivity in polymer-derived amorphous SiAlCO ceramics[J]. J Mater Sci, 2016, 51(12): 5646–5650.
- [39] LI N, CAO Y J, ZHAO R, et al. Polymer-derived SiAlOC ceramic pressure sensor with potential for high-temperature application[J]. Sens Actuat A Phys, 2017, 263: 174–178.
- [40] CHENG H T, SHAO G, EBADI S, et al. Evanescent-mode-resonator-based and antenna-integrated wireless passive pressure sensors for harsh-environment applications[J]. Sens Actuat A Phys, 2014, 220: 22–33.
- [41] YU Y X, LIU Y X, ZHANG Z H, et al. Fabrication of high-fracture-strength and gas-tightness PDC films via PIP process for pressure sensor application[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(6): 3541–3551.
- [42] YU Y X, HUANG C H, XU J, et al. Effect of the graphitization level of the free carbon on the temperature sensitivity of silicon carbonitride-based pressure sensors[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(10): 5067–5076.
- [43] YU Y X, DOU W H, XU J, et al. Fabrication of high gas-tightness SiCN ceramic via PIP process for increasing sensing distance of pressure sensor[J]. Ceram Int, 2020, 46(2): 2155–2162.
- [44] OKOJIE R S, LUKCO D, NGUYEN V, et al. 4H-SiC piezoresistive pressure sensors at 800 °C with observed sensitivity recovery[J]. IEEE Electron Device Lett, 2015, 36(2): 174–176.
- [45] YANG J. A harsh environment wireless pressure sensing solution utilizing high temperature electronics[J]. Sensors, 2013, 13(3): 2719–2734.
- [46] XU L D, CUI Z F, LI L L, et al. In situ laser fabrication of polymer-derived ceramic composite thin-film sensors for harsh environments[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(10): 12652–12661.
- [47] WU C, LIN F, PAN X C, et al. Temperature-insensitive conductive composites for noninterference strain sensing[J]. Chem Eng J, 2023, 457: 141269.
- [48] ZENG Y J, CHEN G C, ZHAO F X, et al. Metal-based sandwich type thick-film platinum resistance temperature detector for *in situ* temperature monitoring of hot-end components[J]. Appl Surf Sci, 2023, 637: 157979.
- [49] ZENG Y J, CHEN G C, WU C, et al. Thin-film platinum resistance temperature detector with a SiCN/yttria-stabilized zirconia protective layer by direct ink writing for high-temperature applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(1): 2172–2182.
- [50] CHEN G C, ZENG Y J, ZHAO F X, et al. Conformal fabrication of functional polymer-derived ceramics thin films[J]. Surf Coat Technol, 2023, 464: 129536.

Research Progress in Polymer-Derived Ceramic Sensors for Extreme Environments

ZHANG Linjiao, HUA Junsen, MA Chao, HAN Daoyang, FAN Bingbing, LU Hongxia, XU Hongliang,
WANG Hailong, ZHANG Rui, SHAO Gang
(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Extended Abstract

Polymer-derived ceramics (PDCs) have attracted great attention in the applications of high-temperature harsh environments due to its excellent high-temperature semiconductive properties, corrosion/ oxidation resistance, high thermal stability, et al. Therefore, PDCs as sensing material exhibits great potential to be applied in high-temperature harsh environments. This article summarized the

research progress on PDCs sensors both domestically and internationally in recent years. The sensing mechanism and related parameters of PDCs sensors were summarized also focusing on temperature sensors, pressure sensors, and strain sensors. At the same time, the performance of relevant ceramic sensors was compared, and the future development of PDCs sensors was discussed finally.

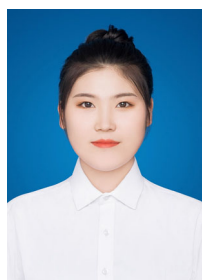
Summary and prospects PDCs as sensing material is one of the most promising materials for high-temperature extreme environment applications. This paper summarized the development of PDCs sensors and elaborated the corresponding sensing mechanism. According to the connection type, the properties of existed wired/wireless PDCs sensors was compared, results exhibited that the PDCs sensors possess excellent sensitivity, repeatability, stability and fast response, exhibiting competitive performance in high temperature. Meanwhile, PDCs sensor can be prepared on complex surfaces based on the distinctive liquid precursor. Temperature, pressure and strain signals of PDCs sensor can be monitored *in-situ* and long-distance.

However, the development of PDCs sensors is still in infancy stage, and it still exists many obstacles to be overcome. Firstly, it is necessary to eliminate the sensor transmission signal interference through the structural design, and improve the anti-interference ability; Secondly, it is still a challenge to realize the application of PDCs sensors at higher temperature and more complex environments; Finally, the repeatability of wireless PDCs sensors needs to be enhanced by attenuating the interference of wireless transmission signals so that the longer distance transmission can be achieved. In a summary, to realize the practical application of PDCs sensors, some parameters need to be optimized such as structural components, material properties, and production costs.

Keyword polymer-derived ceramics; sensors; temperature; pressure; strain; harsh environments



邵刚，郑州大学材料科学与工程学院教授、博士生导师，国家万人计划青年拔尖人才、国家重点研发计划首席科学家；获中国青少年科技创新奖、中国硅酸盐学会青年科技奖、中原青年拔尖人才、河南省高校科技创新人才以及郑州大学青年拔尖人才；兼任中国硅酸盐学会特种陶瓷分会青年工作委员会副秘书长、中国机械工程学会工程陶瓷分会理事、中国硅酸盐学会测试分会理事、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、河南省硅酸盐学会常务理事以及 *Journal of Advanced Ceramics*、*International Journal of Applied Ceramic Technology* 等期刊编委。主持国家重点研发计划项目、国家自然科学基金（3 项）、中央军委装发预研项目、中国航发产学研项目以及河南省优秀青年基金等项目 10 余项。在 *A. Func. Mater.*、*J. Mater. Chem. A*、*ACS Appl. Mater. Inter.*、*J. Adv. Ceram.*、*J. Eur. Ceram. Soc.* 等期刊上发表 SCI 论文 200 余篇，ESI 高被引论文 7 篇，获 RSC 全球 top1% 高被引中国学者；参加国内外学术会议 20 余次，受邀做主旨报告/邀请报告 10 余次；授权中国发明专利 15 项，参编高等学校教材 1 部。



张琳娇，郑州大学材料科学与工程学院 2022 级硕士研究生，2023 年进入南方科技大学力学与航空航天工程系邓巍巍教授课题组进行访学交流，主要研究方向聚合物先驱体陶瓷成型工艺与高温传感性能。获 2 次国家学业奖学金，4 次校级三好学生等荣誉。