复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第5期 10月 2010年
Vol. 27 No. 5 October 2010

文章编号：1000-3851(2010)05-0013-06

磁场对Ni/硅橡胶复合材料交流电导率及介电性质的影响

常方高*[1,2]，王丹丹[1,2]，胡 棚[1,2]，杨 枫[3]，宋桂林[1,2]
(1. 河南师范大学 物理与信息工程学院，新乡 453007；2. 河南师范大学 河南省光伏材料重点实验室，新乡 453007；
3. 河南科技学院 高等职业技术学院，新乡 453003)

摘 要： 采用硅橡胶(110型)与金属(镍粉)按质量比为1∶2.7进行配料，应用室温二次固化合成Ni/硅橡胶压敏复合材料样品。室温下测量了样品的压阻效应，比较了外加0.024 T磁场前后样品的介电性质。结果表明，当压强从3.75 kPa到312.5 kPa时，样品直流电阻率下降了8个数量级。与加磁场前相比，0.024 T的磁场使得低频(40～10^4 Hz)交流电导率提高了2.46倍，介电常数提高了20%，介电损耗提高了2倍，这主要是由复合材料中铁磁-绝缘体-铁磁颗粒膜的隧道磁电阻效应以及磁电耦合引起的。撤去磁场后交流电导率、介电常数和介电损耗均不能回到加磁场前的初始值，这与Ni粉的铁磁性有关。Ni/硅橡胶压敏复合材料的压阻、磁电阻效应及磁电耦合等物理性质在磁传感器件、信息储存等领域有潜在的应用价值。

关键词： 金属/高分子复合材料；压阻效应；磁场；电导；介电性质
中图分类号： O469；TB332 **文献标志码：** A

Influence of magnetic field on the AC conductivity and dielectric properties of Ni/silicone rubber composite

CHANG Fanggao*[1,2], WANG Dandan[1,2], HU Peng[1,2], YANG Feng[3], Song Guilin[1,2]
(1. College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. Henan Province Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
3. College of Higher Vocational and Technical, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Ni-silicone rubber composites were prepared with the metal (Ni) and silicone rubber (110) by a mass ratio of 2.7∶1 using a room-temperature twice cure method. At the room temperature, the sample's piezoresistive and dielectric properties were measured before and after applying a 0.024 T magnetic field. The results show that when the uniaxial force increases from 3.75 kPa to 312.5 kPa, the sample's resistivity decreases 8 orders of magnitude. Compared with the values measured before applying the magnetic field, the AC conductivity at low frequencies(40～10^4 Hz) increases 2.46 times, the dielectric constant increases 20% and the dielectric loss increases 2 times by the action of a 0.024 T magnetic field. This is mainly caused by the composite's tunneling-magnetoresistance and magnetoelectric coupling effect. After taking away the magnetic field, conductivity, dielectric constant and dielectric loss could not go back to the initial values, which has something to do with the ferromagnetism of Ni powders. Ni-silicone rubber pressure-sensitive composites have potential applications in magnetic sensors and information storage with the properties of piezoresistive, TMR and magnetoelectric coupling effects.

Keywords: metal/polymer composite; piezoresistive effect; magnetic field; conductivity; dielectric property

压敏导电高分子复合材料是以高分子材料为基体，加入导电功能体，经过处理后形成的多相复合导电体系，它兼有高分子材料的加工特性和金属的导电性。在外部压力的作用下，这种复合材料可以

收稿日期： 2009-09-24；**收修改稿日期：** 2009-12-22
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(60571063)；教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(教外司留[2005]55)；河南省教育厅自然科学研究项目(2006140004)
通讯作者： 常方高，博士，教授，主要从事压敏复合材料和铁磁电材料的研究 E-mail：chfg@henannu.edu.cn

由高阻态转变为低阻态，将应力信号转变为电信号。这种复合材料原料易得、工艺相对简单、成本较低、电阻率可在较大范围内调节，因此在压力传感器、大变阻范围的变阻器等方面有很大应用，还可以作为防静电和电磁屏蔽材料，是近年来的研究热点[1-9]。

近来报道有一种新型 Ni/硅橡胶压敏复合材料，有很好的压敏性以及电学性质[9]，并已申请专利[10]。与同类高分子复合材料相比，金属 Ni 粉填料的减少使得复合材料的密度减小，进一步改善了复合材料的弹性，提高了样品的电击穿能力，同时也大大降低了生产成本，更适合用在航空、航天等领域。由于新型 Ni/硅橡胶压敏复合材料未受压力或受较小压力时电阻较大，是良好的绝缘材料，而且考虑到 Ni 是一种优良的磁性物质，该复合体系实际上同时具有磁性和电容性。而对 Ni/硅橡胶压敏复合材料在磁场下介电性能的研究报道还未见到。本文中研究了磁场对新型 Ni/硅橡胶压敏复合材料的电导和介电性能的影响。

1　实验方法

1.1　Ni/硅橡胶复合材料的制备

采用室温二次固化合成 Ni/硅橡胶复合材料，详细的制备工艺总结在文献[10]中。将 Ni 粉(74 μm，表面球形)和硅橡胶以质量比为 2.7∶1 称量准确后放入超声波搅拌仪中搅拌均匀。在搅拌后的混合物中加入适量固化剂，快速搅拌均匀后放入 40 ℃的烘箱中固化 6 h。第 1 次固化后的复合材料已呈固态，但内部的高分子没有完全交联成网状，像橡皮泥一样可以任意改变形状。一次固化后的样品有较多气孔，这些气孔会影响样品的导电性。二次固化工艺的挤出成型可以挤出部分气孔，提高样品致密性，从而提高 Ni/硅橡胶压敏复合材料的导电性能。取出第 1 次固化后的混合物，粉碎后再加入一定量的固化剂进行二次固化，并置于挤塑机中挤出成型。将挤出成型的样品放入 40 ℃的烘箱 24 h 即制得完全交联而富有弹性的样品。

1.2　不同轴向压力下样品电阻率的测定

用山度 SH－50 型数显推拉力计对样品施以轴向压力，用 HP3457A 型数字万用表测量样品直流电阻率。为了测量方便，将制备好的样品切成横截面积 4×4 mm^2、厚度 3 mm 的方块，横截面上下加 2 个 4×4 mm^2 大小的铜片作电极。考虑到样品的弹性，采取缓慢加压强的方式，并让样品在恒定压强下稳定 15 min 后读取数据。

1.3　恒定轴向压力下样品介电性能的测定

将上述样品放置 3 天后，待其弹性完全恢复，用山度 SH－50 型数显推拉力计对样品施以 43.75 kPa 恒定压强，利用 HP4294A 精密阻抗分析仪(输出交流信号频率 40 Hz～110 MHz)测量样品在外加磁感应强度 $B_1=0$ T、$B_2=0.024$ T(磁场方向垂直于交频电场方向)、$B_3=0$ T(撤去磁场)的交流电导率、介电常数以及介电损耗频谱。每隔 2 min 取一组数据。

2　结果与讨论

2.1　Ni/硅橡胶复合材料的压敏特性

文献[9]对 Ni/硅橡胶压敏复合材料样品的微观形貌、导电粒子分布以及影响其压敏性的多种因素进行了分析。越靠近渗流域，金属-高分子复合材料对压力越敏感。Ni 粉含量越高的样品，弹性也越差。综合考察样品对压力的敏感性和弹性，选择 Ni 粉与硅橡胶质量比为 2.7∶1 的样品作为研究对象，这个质量比略小于 Ni/硅橡胶压敏复合材料的渗流域，对应的复合材料具有良好的力学和电学特性。

为了研究样品的压敏特性，测量了样品的直流电阻率 ρ 随外加压力的变化关系，如图 1 所示。在 3.75 kPa 到 312.5 kPa 的轴向压强作用下，直流电阻率从 5.97×10^{6} Ω·m 下降到 3.74×10^{-2} Ω·m，下降了 8 个数量级。关于复合材料的导电机制有很多，对于 Ni/硅橡胶压敏复合材料，认为其导电机制可以用渗流理论[11]和隧道效应[5]来解释。在 3.75 kPa 到 125 kPa 之间，直流电阻率随着压强增大下降很快，这时渗流和量子隧道 2 种效应同时作用于样品。当轴向压强刚刚施加在样品上时，样品体积被压缩，镍粉的体积分数随着压强的增加而增加。当这个体积分数增加到渗透阈值以内时，直流电阻率就会随着压强增加而急剧减小。另外，样品内部一些相距很近但又不相互接触的金属颗粒之间存在量子隧道贯穿。这种隧道贯穿效应也将随着压强的增加、金属颗粒距离的拉近而越加显著。在 125 kPa 到 312.5 kPa 之间，直流电阻率较小，且随着压强增大下降缓慢。这是因为此时 Ni 粉颗粒的体积分数超过渗透阈值，渗流作用已不明显，起作用的主要是电子的量子遂穿效应。

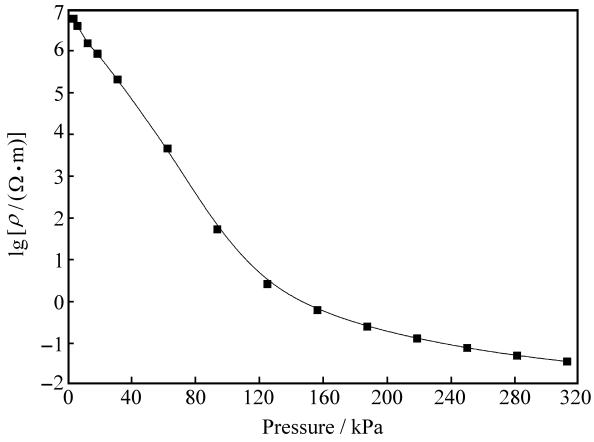

图 1　Ni/硅橡胶复合材料样品的直流电阻率随外加压强的变化曲线

Fig. 1　Pressure dependence of DC resistivity for the Ni/silicone rubber composite

从图 1 还可以看到，在 43.75 kPa 恒定压强下，材料的电阻率处于 10^5 Ω·m 数量级上，因此选择在此恒定压力下测量其介电特性。

2.2　Ni/硅橡胶复合材料的电导弛豫现象

一般来讲，有滞弹性(Viscoelasticity)的导电高分子复合材料在导电过程中都存在有电导弛豫现象[12]。用 HP4394A 阻抗分析仪测量了样品的交流电导，并根据下式计算样品的交流电导率[13]：

$$\sigma=\frac{dG}{A} \tag{1}$$

式中：d 是样品压缩后的厚度；A 是样品面积；G 表示物体传导电流的能力。图 2 是给样品施以恒定压强(43.75 kPa)后，每隔 2 min 测得的样品交流电导率频谱；图 3 截取了图 2 中特定频率下的交流电导率 σ 随时间变化的关系曲线。

由图 3 可知，恒定压强下，在各个频率段材料交流电导率 σ 均随时间增长而逐渐增大。12 min 后，材料交流电导率频谱基本重合，交流电导率趋于稳定(图 2)。材料交流电导率随时间增大最后达到平衡状态的过程是一个弛豫过程。Ni/硅橡胶压敏复合材料中电导弛豫现象存在的原因有两点：(1) 实验所用的导电高分子复合材料的基体是弹性很好的硅橡胶，当压力作用于复合材料上时，样品首先产生一个回弹力，压力和回弹力达到平衡有一个过程。(2) 复合材料的内部结构是交联的网络状结构[14]，在压缩的过程中，复合材料中的一些形成团簇的金属颗粒的形态在一定的时间内做出调整，朝着更有利于导电的方向在小范围内移动。

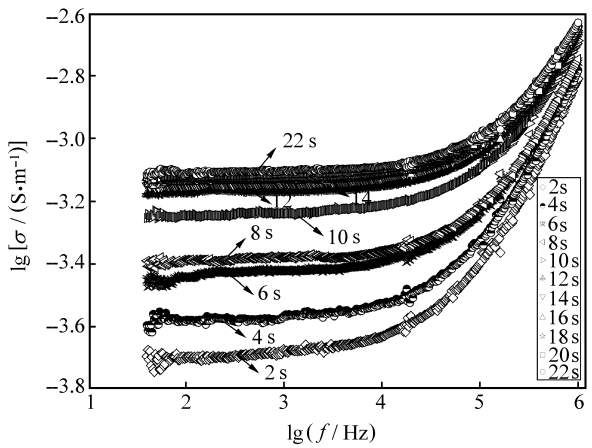

图 2　恒定压强(43.75 kPa)下每隔 2 min 测得的 Ni/硅橡胶复合材料交流电导率频谱

Fig. 2　Frequency dependence of AC conductivity for the Ni/silicone rubber composite under a fixed pressure (43.75 kPa), measured every two minutes

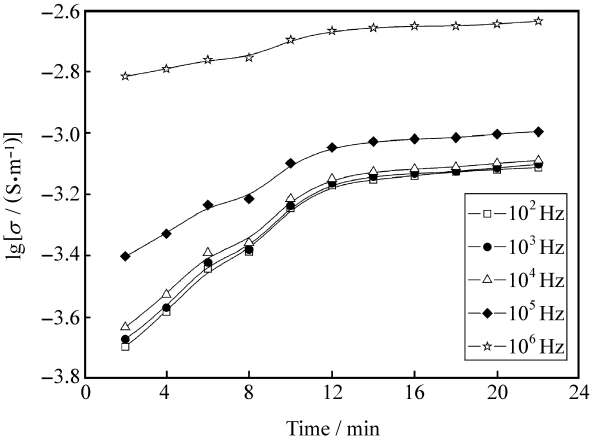

图 3　不同频率下 Ni/硅橡胶复合材料的交流电导率随时间弛豫曲线

Fig. 3　Time dependence of conductivity for the Ni/silicone rubber composite at 10^2 Hz, 10^3 Hz, 10^4 Hz, 10^5 Hz and 10^6 Hz respectively

选择在材料受压强 22 min 后测量磁场对样品交流电导率和介电性能的影响，这样就排除了电导率随时间弛豫的影响。

2.3　磁场对 Ni/硅橡胶复合材料交流电导率的影响

图 4 比较了未加磁场 $B_1=0$ T、加垂直于交流电场方向磁场 $B_2=0.024$ T、以及撤去磁场 $B_3=0$ T 3 种情况下样品的交流电导率频谱。

未加磁场 $B_1=0$ T 时，在 40～10^6 Hz 频率段，交流电导率 σ 随频率 f 变大以乘幂方式增加：$\sigma=0.00076+1.92824\times10^{-8}f^{0.81648}$。这符合 Bergman 和 Imry[15] 根据 Scaling hypothesis 推导出的导电

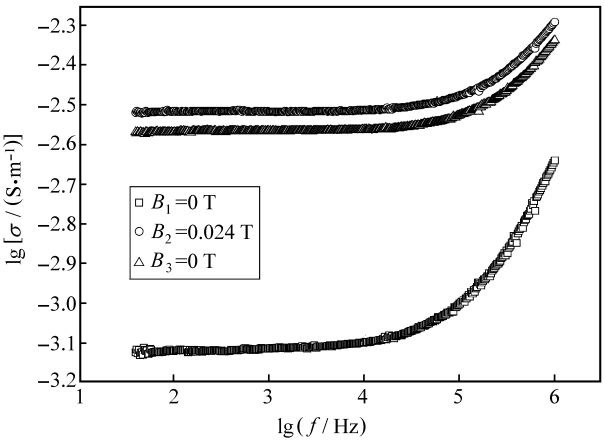

图 4　不同磁场下 Ni/硅橡胶复合材料的交流电导率频谱

Fig. 4　Frequency dependence of AC conductivity for the Ni/silicone rubber composite at different magnetic fields

粒子浓度接近渗流域的复合材料的电导率与频率关系式 $\sigma \sim f^x$，说明渗流在 Ni/硅橡胶复合材料的导电机制中起主要作用。

在 $B_2=0.024$ T 磁场作用下，交流电导率有很大提高，在 $40 \sim 10^4$ Hz 的低频段，交流电导率从 7.8×10^{-4} S/m 提高到 2.7×10^{-3} S/m，提高了 2.46 倍。这种现象可以用隧道磁致电阻效应(Tunneling-Magnetoresistance，TMR)解释[16]。高分子复合材料的填料是镍粉，包裹在镍粉外面的硅胶是绝缘层，把镍粉隔绝开来[9]。由于绝缘层很薄，样品内部的一些金属颗粒相距很近，这些金属颗粒之间的距离完全可以实现量子隧道贯穿。镍粉是铁磁性物质，这就相当于 Ni/硅橡胶复合材料内部存在一个个 FIM(铁磁-绝缘体-铁磁)磁性隧道结。在零磁场条件下，隧道结两端的相邻磁层的磁矩方向处于无序状态，电阻较高；加 0.024 T 磁场以后，磁场使镍粉颗粒的磁矩方向转到磁场方向而趋于一致，这时隧道电阻为极小值。在磁场和电场的磁电耦合作用下，复合材料的交流电导率大幅度提高。

去掉磁场 $B_3=0$ T，交流电导率没有恢复到未加磁场时的初始值，是因为磁场撤去后样品内部的 Ni 粉仍然存在剩磁。由于磁电阻效应能够把外磁场信号转化为电信号，这种复合材料有可能在磁读写、磁存储和磁性传感器等领域有重要的应用。

2.4　磁场 Ni/硅橡胶复合材料介电常数的影响

用 HP4294A 型阻抗分析仪测量了样品在 1 kHz 到 1 MHz 的电纳，根据下式计算样品的介电常数：

$$\varepsilon' = \frac{d}{A\varepsilon_0}\frac{B}{\omega} \tag{2}$$

式中：d 是样品压缩后的厚度；A 是样品面积；B 是电纳；ω 是圆频率。

图 5 比较了未加磁场 $B_1=0$ T、加垂直于交流电场方向磁场 $B_2=0.024$ T、以及撤去磁场 $B_3=0$ T 3 种情况下样品的介电常数频谱。样品的介电常数 ε' 随频率 f 的增加呈乘幂关系减小，同样符合 Bergman 和 Imry[15] 根据 Scaling hypothesis 推导出的结论 $\varepsilon' \sim f^{-y}$，进一步说明了渗流在 Ni/硅橡胶压敏复合材料导电机制中起主要作用。介电常数频谱可以解释为：在低频时，复合材料内分子的偶极矩在外加电场的作用下被极化，而且因为频率较低，所以在同样的电场下极化较为彻底；随着频率的增加，偶极子的转向速度增加，频率增加到一定值后偶极子转向跟不上电场的变化，这时材料的介电常数随之减小，分子极化的变化过程就是样品介电常数减小的过程。与未加磁场 $B_1=0$ T 条件下相比，0.024 T 的磁场使得介电常数提高了 20%。这是由于磁电耦合作用使材料的直流电导增强，与传导电子的长程迁移相联系的极化增加[17]。去掉磁场后 $B_3=0$ T，由于镍的铁磁性，材料内部有一部分剩磁，介电常数没有恢复到初始值。

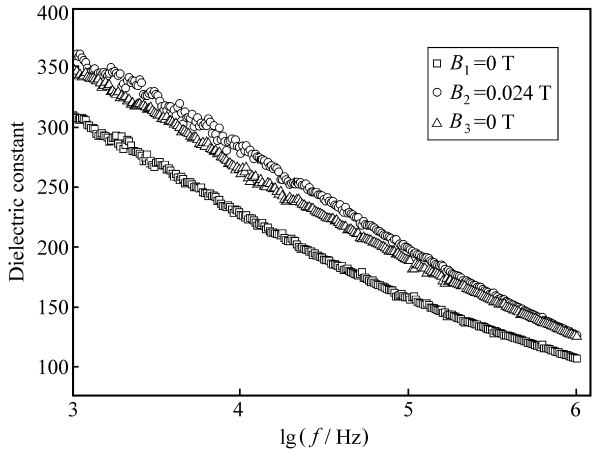

图 5　不同磁场下 Ni/硅橡胶复合材料的介电常数频谱

Fig. 5　Frequency dependence of dielectric constant for the Ni/silicone rubber composite at different magnetic fields

2.5　磁场对 Ni/硅橡胶复合材料介电损耗的影响

图 6 比较了未加磁场 $B_1=0$ T、加垂直于交流电场方向磁场 $B_2=0.024$ T、以及撤去磁场 $B_3=0$ T 3 种情况下样品的介电损耗频谱。样品的介电损耗随频率的变化呈乘幂减小。样品的介电损耗主

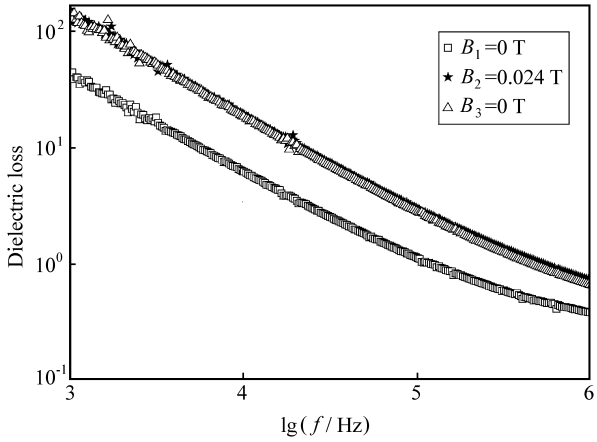

图 6　不同磁场下复合材料的介电损耗频谱

Fig. 6　Frequency dependence of dielectric loss for the Ni/silicone rubber composite at different magnetic fields

要由两部分构成，一部分是由漏导电导引起的焦耳热损耗，另一部分是由交变电场中偶极子转向时需要克服介质的内摩擦阻力引起的损耗。随着交变电场频率变大，传导电子的长程迁移和电偶极矩的取向极化越来越小，与之相联系的介电损耗随频率的增加而减小。与未加磁场 $B_1=0$ T 条件下相比，垂直于交频电场方向 $B_2=0.024$ T 的磁场将介电损耗提高了 2 倍，这是因为样品的电导率提高，由漏导电导引起的焦耳热损耗也相应增大，因此样品的介电损耗有所提高[18]。去掉磁场后 $B_3=0$ T，由于剩余磁极化导致的电导率的存在，介电损耗也没有回到初始值。

3　结　论

以 Ni 粉作为导电填料，以模具硅橡胶为基体，采用室温二次固化制备了 Ni/硅橡胶压敏复合材料。给样品施以 43.75 kPa 恒定压强，测量了样品在未加磁场 $B_1=0$ T、加垂直于交流电场方向磁场 $B_2=0.024$ T、以及撤去磁场 $B_3=0$ T 3 种情况下的交流电导率、介电常数及介电损耗频谱，得出以下结论：

（1）未加磁场 $B_1=0$ T 时，样品的交流电导率随频率的增加呈乘幂增加，介电常数和介电损耗均随频率的增加而呈乘幂减小。这符合 Bergman 和 Imry[15] 根据 Scaling hypothesis 推导出的导电粒子浓度接近渗流域的复合材料的电导率 σ 及介电常数 ε' 与频率 f 关系式 $\sigma\sim f^x$ 以及 $\varepsilon'\sim f^{-y}$，说明渗流在 Ni/硅橡胶压敏复合材料的导电机制中起主要作用。

（2）与未加磁场 $B_1=0$ T 条件下相比，垂直于交流电场方向 $B_2=0.024$ T 的磁场使得低频（40～10^4 Hz）交流电导率提高了 2.46 倍，介电常数提高了 20%，对应的介电损耗增加了 2 倍，这主要是由 Ni/硅橡胶压敏复合材料中铁磁-绝缘体-铁磁颗粒膜的隧道磁电阻效应和磁电耦合引起的。

（3）去掉磁场后 $B_3=0$ T，交流电导率、介电常数和介电损耗均较 $B_2=0.024$ T 情况下有所减小，但不能回到未加磁场 $B_1=0$ T 时的初始值，这与 Ni/硅橡胶压敏复合材料有剩磁有关。

用同一型号材料的多个样品重复实验均得到类似的结果。初步研究表明，Ni/硅橡胶复合材料的交流电导率和介电常数对外加磁场高度敏感，与之相关的磁电阻效应及磁电耦合等物理性质在磁传感器件、信息储存等领域有潜在的应用价值，详尽的磁测量工作仍在进行中。

参考文献：

[1] Evgency Z M. Giant piezoresistivity of nanocomposites with the tunnel conductivity [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2009, 153(2): 187-190.

[2] Mu Minfang, Amanda M W, John M T, Karen I W. Cellular structures of carbon nanotubes in a polymer matrix improve properties relative to composites with dispersed nanotubes [J]. Polymer, 2008, 49(5): 1332-1337.

[3] Azulay D, Eylon M, Eshkenazi O, Toker D, Balberg M, Shimoni N, Millo O, Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local effect [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90(23): 2366011-2366014.

[4] Xue Qingzhong. The influence of partical shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(2): 323-327.

[5] Bloor D, Donnelly K, Hands P J, Laughlin P, Lussey D. A metal-polymer composite with unusual properties [J]. J Phys D, 2005, 38(16): 2851-2860.

[6] Martin J E, Anderson R A, Odinek J, Adolf D, Williamson J. Controlling percolation in field-structured particle composites: Observations of giant thermoresistance, piezoresistance, and chemiresistance [J]. Phys Rev B, 2003, 67(9): 094207-094217.

[7] 宋桂林，房　坤，常方高. Ni/硅橡胶复合材料的压敏与介电特性 [J]. 复合材料学报，2009，26(2)：37-40.
Song Guilin, Fang Kun, Chang Fanggao. Pressure sensitivity and dielectric properties of Ni/silicone rubber composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 37-40.

[8] 常方高，王少祥，杨　枫，马　恒，宋桂林. 一种压敏超导-金属-高分子复合材料 [J]. 功能材料，2008，39(11)：1847-1849.
Chang Fanggao, Wang Shaoxiang, Yang Feng, Ma Heng, Song Guilin. A pressure sensitive superconductor-metal-polymer composite [J]. Journal of Functional Materials,

2008，39(11)：1847-1849.

[9] Chang F G，Yang F，Zhang N，Wang S X，Song G L. Enhanced piezoresistivity in Ni/silicone rubber composites [J]. Chinese Phys B，2009，18(2)：652-657.

[10] 河南师范大学. 一种压敏导电橡胶及其制备方法：中国，101108916 [P]. 2008-01-23.

[11] Essam J W. Percolation theory [J]. Rep Prog Phys，1980，43(7)：833-912.

[12] 陈永良，宋义虎，郑　强，章明秋. 聚甲基乙烯基硅氧烷/炭黑复合体系的电阻弛豫行为 [J]. 高分子学报，2006(2)：274-278.
Chen Yongliang，Song Yihu，Zheng Qiang，Zhang Mingqiu. Resistivity relaxation of carbon black field poly (methyl vinyl siloxane) vulcanite [J]. Acta Polymerica Sinica，2006(2)：274-278.

[13] Chang F G，Saunders G A，Lambson E F，Hampton R N，et al. Temperature and frequency dependencies of the complex dielectric constant of poly(ethylene oxide) under hydrostatic pressure [J]. Journal of Polymer Science Part B：Polymer Physics，1996，34(3)：425-433.

[14] 魏志刚，汤文成. 复合材料网格结构模态分析的均匀化等效建模 [J]. 复合材料学报，2008，25(2)：188-193.
Wei Zhigang，Tang Wencheng. Homogenization modeling of composite lattice structure [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(2)：188-193.

[15] Bergman D J，Imry Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material [J]. Phy Rev Let，1977，39(19)：1222-1225.

[16] Moodera J S，Kinder L R，Wong T M，Meservey R. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions [J]. Phys Rev Lett，1995，74(16)：3273-3276.

[17] Almond D P，Vainas B. The dielectric properties of random R-C networks as an explanation of the 'universal' power law dielectric response of solids [J]. Journal of Physics：Condensed Matter，1999，46(11)：9081-9093.

[18] 宋修宫，王继辉，高国强. RTM 工艺中树脂固化温度与介电性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：18-21.
Song Xiugong，Wang Jihui，Gao Guoqiang. Temperature and dielectric property of resin during RTM process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：18-21.