

文章编号: 1000-3851(2009)06-0048-06

超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ /硅橡胶复合材料的压敏与介电特性

宋桂林^{*1}, 杨 枫², 王少祥¹, 常方高¹

(1. 河南师范大学 物理与信息工程学院, 河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007; 2. 河南科技学院 高职学院, 新乡 453003)

摘要: 采用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (简称 YBCO)多晶陶瓷超导粉末与硅橡胶(110型)按不同质量比进行配料, 经过特殊的制备工艺, 合成不同含量的超导 YBCO/硅橡胶高分子复合材料, 分别测量样品的压敏效应和介电特性。结果表明, 在不同应力作用下, 样品电阻值的变化范围在 1~4 个数量级。样品电阻值随测量温度的降低(300~50 K)呈下降趋势, 测量温度降到 90 K 时, 样品电阻值发生突变, 但在 90~50 K 没有观察到超导零电阻现象。室温下, 样品的介电常数随频率的增加(1 kHz~5 MHz)而减小, 介电损耗随测量频率的增大先增大后减小。随着 YBCO 含量的增加, 形成的超电容网络微观结构也就越多, 样品的电阻逐渐减小电流加大, 导致超电容中电解质的极化强度有所增加, 两者共同作用的结果导致样品的介电常数、介电损耗均随着 YBCO 含量的增加而增大。

关键词: 超导/高分子复合材料; 压敏效应; 介电特性

中图分类号: TB332 文献标志码: A

Pressure sensitivity and dielectric properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ /silicone rubber composite

SONG Guilin^{*1}, YANG Feng², WANG Shaoxiang¹, CHANG Fanggao¹

(1. College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China;

2. High Vocational and Technical College, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Pressure sensitive superconductor/polymer composites were prepared using silicone rubber and high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (YBCO) powder at different mass ratios. The piezoresistance and the dielectric properties of the composite samples at room temperature were measured. It was found that the resistance of all samples decreases exponentially with increasing pressure; application of different pressures could result in a decrease of 1~4 orders of magnitude in resistivity. Both resistivity and its sensitivity to external pressure vary with the superconductor filler content. The electrical resistivity was also measured as a function of temperature for samples from 300~50 K. The result shows that the change of resistivity is considerably larger. There are sharp decreases in the resistivity of superconductor/polymer composite samples below 90 K, but the sample of superconductor with zero resistivity was not found from 90~50 K. The dielectric content and dielectric loss of the composite at room temperature decrease with increasing frequency in the range from 1000 Hz to 5 MHz. It is found that both dielectric constant and dielectric loss are strongly dependent on the YBCO content. With increasing YBCO content, the dielectric constant and dielectric loss of all samples are larger.

Keywords: YBCO/silicone rubber composite; pressure sensitivity; dielectric properties

导电高分子复合材料是以高分子材料为基体, 添加各种导电填料, 具有导电功能的多相复合体系。导电高分子复合材料既具有导电功能, 又具有高分子材料的许多优异特性, 在较大范围内, 根据应用需求来调节材料的特性, 使其具有优良的物理、化学和力学性能; 制作工艺简单易行, 成本较

低, 在航空航天、能源、电子、生物医学等高科技领域乃至日常生活领域中都有巨大的应用前景。对导电高分子复合材料的研究主要集中在以下方面: (1) 在理论上对复合材料导电及特殊效应机制进行研究^[1~3]; (2) 在实验上用不同方法研制新材料^[4~7]; (3) 材料应用方面的实验研究^[8~10]。在导电

机制的研究过程中先后提出了渗滤理论^[1]、通道导电理论^[2]、量子隧道效应理论^[3]等几种具有代表性的导电机制。目前, 对高分子复合材料导电填料的研究主要集中在铝粉、铁粉、铜粉、银粉、金粉等几种金属^[11-12], 而对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (YBCO) 超导多晶粉末作为导电填料的报道相对较少。YBCO 超导多晶粉末取代金属可以避免金属颗粒表面的氧化层, 有效改善复合材料的导电特性。研究低温下超导/高分子复合材料的电磁性质, 对高温超导体的实际应用具有重要意义。本文中采用 YBCO 超导多晶粉末为导电材料, 与硅橡胶(110型)按不同质量比进行配料, 经过特殊的制备工艺, 合成 YBCO 含量不同的超导/硅橡胶高分子复合材料样品。分别测量样品的压敏特性、电阻随温度的变化, 以及样品介电特性随频率的变化规律, 并对样品的压敏特性和介电特性进行探讨。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 超导样品 YBCO 的制备

利用传统固相反应法制备高温超导 YBCO 样品。采用高纯度的 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO (其纯度均为 99.99%)粉末原料, 按 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 的原子比例进行精确称量、研磨, 在 920℃ 预烧 24 h 随炉冷却至室温。为了使原料充分反应, 再次研磨、压成直径为 13 mm, 厚度为 1 mm 的圆片样品, 在 920℃ 烧结 24 h(样品压成园片是作物性测量)。将超导样品 YBCO 粉碎成粉末, 经过 100 nm 的筛子过筛备用。

1.1.2 超导/硅橡胶样品的制备

用颗粒小于 100 nm 的 YBCO 超导粉末和高纯模具硅橡胶(110) 按质量比分别为 20%、40%、60%、80% 进行配料, 用丙酮作溶剂把硅橡胶材料溶解, 再加入 YBCO 超导粉末、适量的固化剂和除泡剂, 利用超声波震荡使其混合均匀。经过一定时间的恒温固化后取出, 再次添加一定量的固化剂, 经二次固化制成样品。切成 5 mm × 5 mm × 2 mm 块状样品以便测量时使用。

1.2 实验方法

采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪对超导样品结构进行分析; 用标准四引线法测定超导样品转变温度 ($T_c = 90$ K); 利用 HP3457 多功能万用表、SR-202 低温循环系统和

HP4294A 型精密阻抗分析仪分别测量样品的压敏特性、电阻随温度的变化, 以及样品介电特性随频率的变化。

2 结果与讨论

2.1 超导样品结构分析与转变温度

运用 X 射线粉末衍射仪 (CuK_α), 波长 $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, 测试角度范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 速度为 $0.02^\circ/\text{s}$, 对制备的 YBCO 超导样品进行检测, 结果如图 1 所示。从图可知, YBCO 样品是 Y-123 单相结构, 无其它杂相存在, 具有良好的晶体结构。

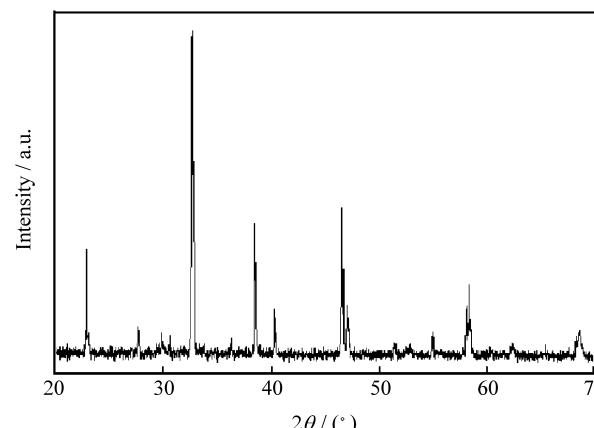


图 1 YBCO 超导样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of YBCO superconductor sample

采用四引线法测量 YBCO 超导样品的相对电阻值 (R_0 为 YBCO 样品室温下电阻) 随温度 T 的变化关系, 测量结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出 YBCO 样品的超导转变温度 $T_c = 90$ K, 转变宽度为 1 K, 具有良好的超导电性。

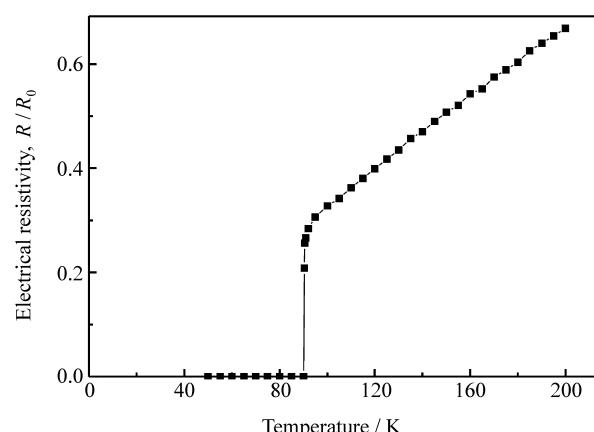


图 2 YBCO 超导样品电阻率随测量温度变化的曲线

Fig. 2 Electrical resistivity change of YBCO superconductor sample with temperature

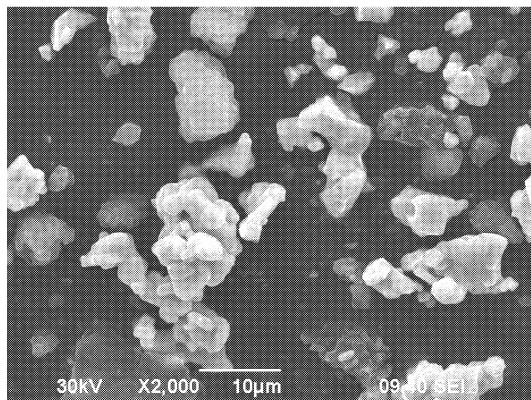
2.2 超导/硅橡胶样品 SEM 形貌分析

图 3 是利用扫描电子显微镜(SEM)观察超导/硅橡胶样品中 YBCO 超导颗粒在硅橡胶中分散的形貌结构图。由图 3 可知:白色颗粒为 YBCO 超导粉末,周围黑色物质为硅橡胶材料。从图 3(a)发现,当 YBCO 含量低时,YBCO 超导粉末填料在所选用的加工工艺下并不是均匀地分布于硅橡胶中,而是象孤立的小岛一样镶嵌在硅橡胶高分子材料中,填料彼此间有一定的间隙,没有形成相互连接的导电通路。随着 YBCO 超导粉末含量的增加(图 3(b)~3(d)),颗粒之间的距离逐渐减小,形成的团簇越来越多,但是团簇与团簇之间仍然被硅橡胶材料彼此隔开,形成超导颗粒与硅橡胶相互交叉的网状结构。

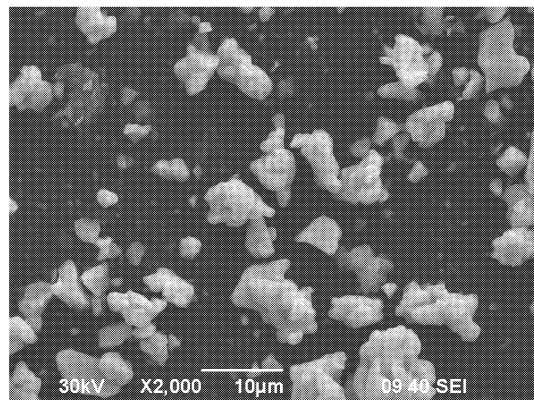
2.3 超导/硅橡胶样品压敏特性

为了研究超导/硅橡胶复合材料的压敏特性,测量样品电阻值随外加应力的变化关系(样品具有一定的弹性,在外界应力的作用下,样品的厚度将发生变化,无法计算出电阻率,只能用电阻来表示

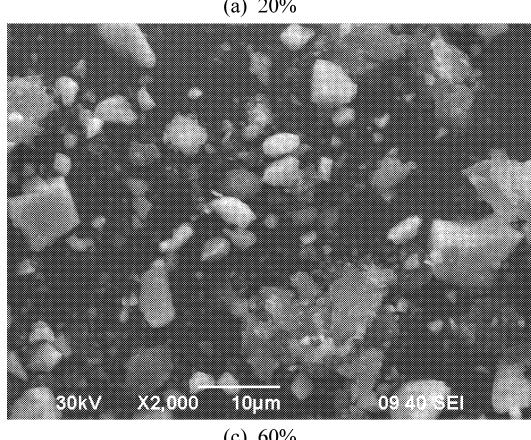
其压敏特性),其结果如图 4 所示。从图 4 中可知:在外界压力为零时,4 个样品的电阻值有较大的差别。外加应力在 0~5 MPa 范围内,样品电阻值变化很小。当应力大于 5 MPa 时,样品的电阻发生突变,含量不同的样品其电阻值变化幅度不同。YBCO 与硅橡胶质量比为 20% 的样品电阻值从 $10^{10} \Omega$ 下降到 $10^6 \Omega$,变化幅度约为 4 个数量级;含量为 40% 的样品电阻值从 $10^9 \Omega$ 下降到 $10^6 \Omega$,电阻值减小 3 个数量级;含量为 60% 的样品电阻值从 $10^7 \Omega$ 下降到 $10^5 \Omega$,降幅约为 2 个数量级;质量比为 80% 的样品电阻值从 $10^5 \Omega$ 下降到 $10^4 \Omega$,电阻值减小 1 个数量级。随着应力不断加大,当应力大于 10 MPa 时,样品的电阻值趋向平稳。在超导 YBCO/硅橡胶复合材料中,硅橡胶基体大分子之间的相互缠结以及基体与填料之间的相互作用可形成功学网络。力学网络与电学网络相互穿插,成为兼有一定力学性能和电学性能的超网络结构,这种超网络结构将随外场作用发生变化^[4](图 3 也说明了这一点)。在压缩过程中,超导颗粒近似看作刚



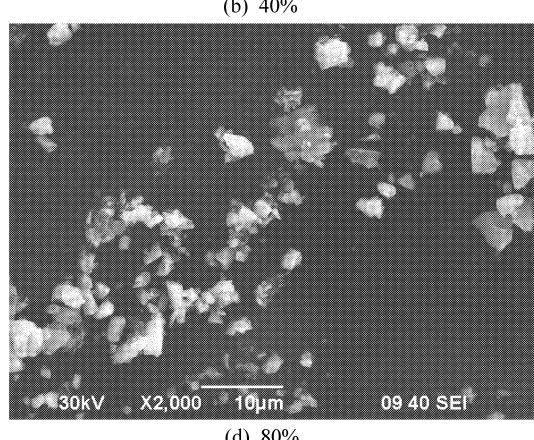
(a) 20%



(b) 40%



(c) 60%



(d) 80%

图 3 不同质量比 YBCO/硅橡胶复合材料样品 SEM

Fig. 3 SEM images of YBCO/silicone composite samples with different mass ratios

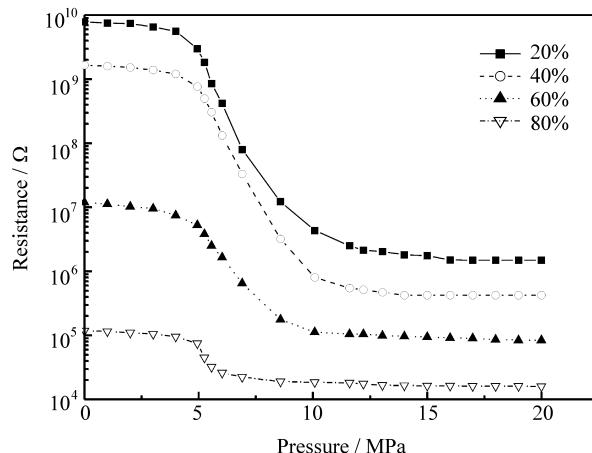


图 4 YBCO/硅橡胶复合材料样品室温下电阻随外加应力的变化曲线

Fig. 4 Force dependences of resistance for the YBCO/polymer composite at room temperature

性粒子, 颗粒本身不发生形变, 结构不受破坏, 复合材料在力的作用方向上发生正向应变, 绝缘相介质被弹性压缩, 压缩作用使超导粉末在轴向方向上相互靠近接触而产生新的导电通路, 导致电阻随应力的增大而降低。随着样品中 YBCO 含量的增加, 样品的电阻逐渐减小, 其压敏特性逐渐减弱, 主要是超导颗粒的分散状态或聚集体的间距逐渐减小导致部分电路导通的缘故。图 3 中样品的 SEM 形貌图也充分证明这一结论。

2.4 样品电阻随温度变化的特性

为了进一步探讨超导/硅橡胶复合材料的导电机制, 对样品电阻值随温度变化特性进行了测试, 测量结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出 YBCO 与硅橡胶质量比为 20% 的样品与其他样品电阻值随温度变化表现出不同的规律。随着测量温度的不断降低, 20% 样品电阻在整个测量温度 300~50 K 范围内, 电阻变化幅度较小。40%、60%、80% 样品的电阻在测量温度 300~100 K 范围内变化不明显, 与 20% 样品有类似规律, 而在 90 K 附近 3 种样品电阻出现陡降, 低于 90 K 时又趋于缓慢变化。

20% 样品中的 YBCO 高温超导颗粒含量很少, 颗粒分散于硅橡胶中, 彼此之间不相连通。随着温度的降低, 样品(硅橡胶)遇冷收缩, 导电颗粒之间的距离减小, 样品中超导颗粒被硅橡胶包裹, 颗粒之间没有形成导电通路。测量温度在 90~50 K 时, 尽管样品中的 YBCO 高温超导粉末颗粒已经是超导状态, 但是超导体颗粒却没有形成导电通路, 处于孤立分散状态。因此, 20% 样品电阻值仅仅表现

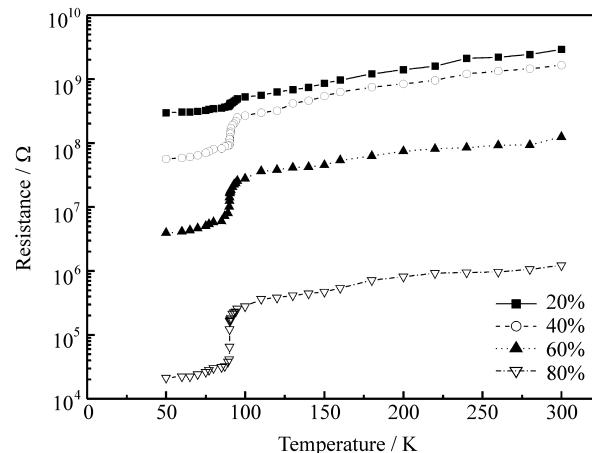


图 5 YBCO/硅橡胶复合材料样品电阻值随测量温度的变化曲线

Fig. 5 Resistance of YBCO/polymer composite at different temperatures

出小幅度的降低。

室温下, 随着样品中超导 YBCO 颗粒含量的增加, 导电颗粒之间距离减小, 样品的电阻逐渐降低。在测量温度逐渐降低的情况下, 样品体积遇冷收缩使超导粉末颗粒与颗粒之间彼此增强了连接, 部分颗粒之间接触导通, 促使导电通道的形成成为可能。对于 40%、60%、80% 样品来说, 宏观上表现为电阻减小。当温度降到 90 K 时, 40%、60%、80% 样品的电阻均发生突变, 产生突变的原因是样品中 YBCO 材料的超导转变温度 $T_c = 90.1 \text{ K}$ (由图 2 可知), 此时样品中的 YBCO 成分已经进入了超导状态。因超导体颗粒没有完全形成导通电路, 部分超导颗粒仍处于孤立分散状态, 所以, 40%、60%、80% 样品的电阻表现出较大幅度的降低, 但是却没有产生零电阻效应。

2.5 超导/高分子样品的介电特性

图 6 是样品介电常数、介电损耗随频率变化的关系曲线。从图可知, 所有样品的介电常数均随测量频率的增加而减小, 介电损耗随测量频率的增加先增大后减小(20% 样品除外)。介电常数、介电损耗与频率之间的变化关系可以用德拜理论定性地加以解释。从图 6(a)可知, 频率在 1 kHz~5 MHz 测量范围内, 60%、80% 样品的介电常数随频率的增加有陡降现象, 20%、40% 样品的介电常数随频率的增加变化幅度不大, 具有良好的频率稳定性。同时还发现: 在同一频率下, 样品的介电常数随着 YBCO 含量的增加而增大。这是因为在超导/高分子复合材料中形成了以高分子材料为绝缘层, 超导

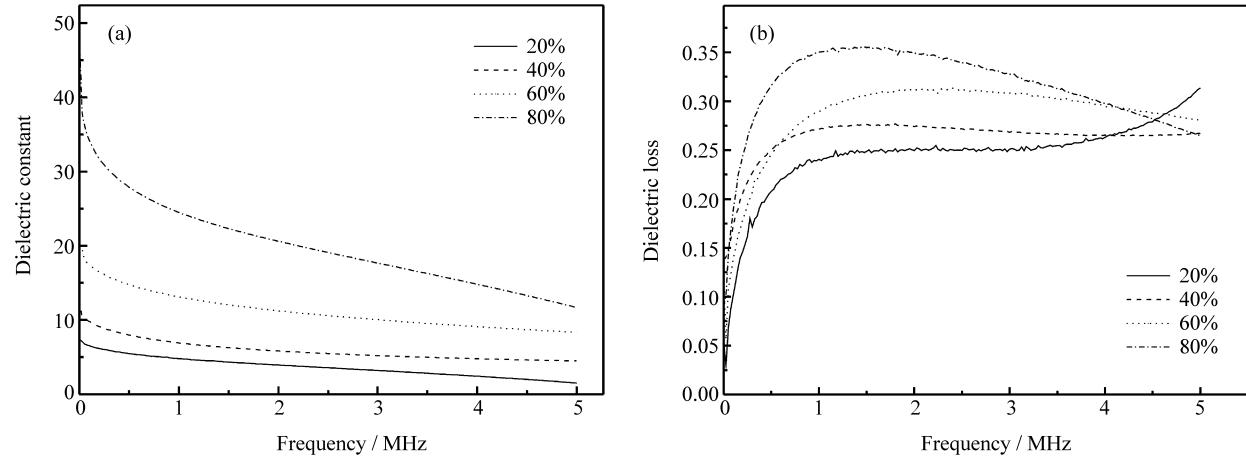


图 6 含量不同的 YBCO 样品的介电常数和介电损耗数随频率变化关系

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss as functions of frequency for samples with different YBCO contents

YBCO 为电解质的相互隔离的超电容网络微观结构(如图 3 所示)。随着 YBCO 含量的增加, 形成的超电容网络微观结构也就越多, 样品的电阻逐渐减小, 电流逐渐加大(图 4), 导致超电容中电解质的极化强度有所增加, 两者共同作用的结果使得样品的介电常数随 YBCO 含量增加而增大^[13]。

从图 6(b)可知, 在测量频率为 1 kHz~5 MHz 范围内, 20% 样品的介电损耗随测量频率的增加逐渐增大, 其机制目前尚不清楚, 其它 3 个样品的介电损耗随着测量频率的增加先增大而后逐渐减小, 40%、60%、80% 样品的介电损耗最大值分别为 0.27、0.30、0.35。在相同的测量频率下(<4 MHz), 样品的介电损耗随着 YBCO 含量的增加而增大。由图 4 可知样品的电阻随 YBCO 含量的增加而减小, 20% 样品的电阻最大, 80% 样品的电阻最小。在测量样品介电特性时, 因部分电能转化为热能的缘故导致样品的介电损耗随着 YBCO 含量的增加而增大。

3 结 论

(1) 采用硅橡胶(110 型)与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (简称 YBCO)超导粉按不同质量比进行配料, 经过特殊的制备工艺, 合成了 YBCO 与硅橡胶质量比分别为 20%、40%、60%、80% 的 YBCO 超导/硅橡胶复合材料。

(2) 超导/硅橡胶复合材料的电阻随压力(大于 5 MPa)的增大发生突变, 电阻值下降幅度最大可达 4 个数量级; 当压力达到临界值时, 样品电阻平

稳下降。

(3) 研究了样品电阻在 300~50 K 范围内随温度的变化特性。温度降低到 90 K 时, 40%、60%、80% 样品的电阻发生突变, 但未出现超导零电阻现象。

(4) 样品的介电常数随频率的增加逐渐减小, 40%、60%、80% 样品的介电损耗随着频率的增加先增大后减小; 在同一测试频率下(<4 MHz), 样品的介电常数、介电损耗均随 YBCO 含量的增加而增大。

参 考 文 献:

- [1] Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis E V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(13): 1887~1897.
- [2] Thongruang W, Richard J, Spontak C. Bridged double percolation in conductive polymer composites: An electrical conductivity, morphology and mechanical property study [J]. Polymer, 2002, 43(3): 3717~3725.
- [3] Jiang C, Gilbert M, Hitt D J. Preparation of nickel coated mica as a conductive filler [J]. Composites, 2002, 33(5): 745~751.
- [4] Bloor D, Graham A, Williams E J. Metal-polymer composite with nanostructured filler particles and amplified physical properties [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: 102103~102106.
- [5] 李大军, 严长浩, 鲁萍, 等. 膨胀石墨/聚酯导电复合材料的制备与导电行为 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 35~39. Li Dajun, Yan Changhao, Lu Ping, et al. Preparation and conductive behavior of expanded graph(ethylene terephthalate) conductive composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica,

- 2008, 25(1): 35-39.
- [6] 李郁忠, 叶林, 魏海宾, 等. 导电复合材料在航空工业中的应用 [J]. 高分子材料与工程, 1998, 14(1): 136-138.
Li Yuzhong, Ye Lin, Wei Haibin, et al. Application of conducting carbon polymer composite in aeronautic industry [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1998, 14(1): 136-138.
- [7] Das N C, Chaki T K, Khastgir D. Electromagnetic interference shielding effectiveness of ethylene vinyl acetate based conductive composites containing carbon fillers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 1601-1605.
- [8] Novak I, Krupa L. Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(12): 1417-1422.
- [9] 杜善义. 先进复合材料与航空航天 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1): 1-12.
- (1): 1-12.
- [10] Alexander N I, Valentin M S, Rolf R. High conductivity and supercurrent in superconductor - polymer - superconductor systems [J]. *Physica B*, 2005, 359/361: 506-508.
- [11] 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.
- [12] Bloor D, Donnelly K, Hands P J, Laughlin P, Lussey D. A metal - polymer composite with unusual properties [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38: 2851-2860.
- [13] 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.