

高孔率金属材料表观电阻率的计算公式

刘培生 付 超 李铁藩

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 根据高孔率金属材料的结构特征建立几何模型, 运用几何方法和有关电学概念, 简便地推导了具有均匀结构的高孔率材料电阻率与孔率的数学关系, 由此得出通过孔率这个易知量来计算高孔率材料电阻率的公式. 以泡沫镍为例的应用证明, 该理论式与实测结果基本一致.

关键词 高孔率材料 电阻率 计算公式 推导

高孔率金属材料(如泡沫镍和泡沫铜等)是国内外近些年来迅速发展的一种功能结构材料, 其重要应用之一是作为多孔电极集流体, 涉及高效电池、燃料电池、工业电化学等领域^[1~15]. 相应的制造方法一般采用在有机泡沫基体上沉积金属的工艺^[2~8](目前国内外普遍采用的是其中的电沉积工艺), 得出的产品结构均匀、孔隙连通, 孔率一般为 90% 以上, 有的高达 99% (也可加大金属沉积量得出孔率为 80% 以上的产品, 但比较费时, 故生产孔率较低的多孔金属材料一般不采用此法). 电阻率是电极材料基本而重要的性能指标, 高孔率金属的电阻性能会直接影响它作为电极基体的应用. 因此, 探讨高孔率金属材料电阻率的计算公式, 对产品的工艺控制和电阻率指标难于直接测量时的估算, 进而对多孔电极基体材料的优化设计, 具有很好的参考或指导作用. 鉴于目前尚未见到该方面的理论研究, 本文针对上述高孔率材料的结构特点建立模型, 推导出其电阻率由孔率进行间接计算的数学公式. 而孔率是该材料在生产过程中易于控制和便于测量的参数, 故这种计算公式具有较好的实用效果. 经电沉积工艺制备的泡沫镍产品为例的有关实验测试, 证明了本计算公式的可行性.

1 推演模型的建立

高孔率金属材料(如泡沫金属、多孔金属纤维材料等)可视为由丝状金属体(以后简称金属丝)相互交错连结在一起的三维网状结构. 金属丝体内的细微空缺(含通孔、半通孔和闭孔 3 部分)占多孔体总体空间的极少量, 金属丝体外的孔隙(以后简称主孔)占据多孔体的主要空间, 其孔隙特征是相互连通且比较均匀(或短程不匀但长程均匀). 为便于分析推演, 下面以各向同性、孔隙均匀的高孔率多孔体为前提, 简化其结构方式, 得出如下结构模型:

结构均匀的高孔率多孔材料, 系由其丝体按立方体对角线方式连结(连结处简称结点), 构成大量体心立方晶格式的八面体孔隙单元(见图 1(a)), 这种结构方式可使多孔体在具代表性的 3 个相互垂直方向有等同性), 单元八面体的中心 4 次对称轴方向(图 1(a)中箭头方向)为导电方向.

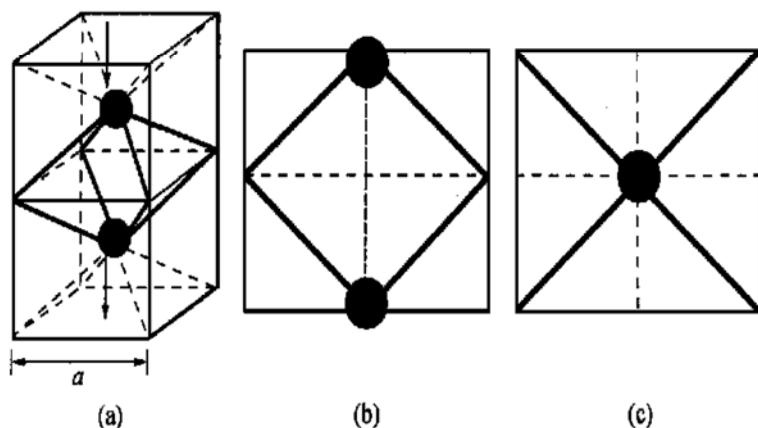


图 1 高孔率多孔体电阻率分析结构模型示意图

(a) 为三维模型, (b) 为 (a) 的正视, (c) 为 (a) 的俯视

2 计算公式的推演

为便于分析, 先认为组成高孔率材料的丝体为圆柱状, 丝体内部空缺为圆柱状中空. 设多孔体主孔的孔率为 θ' , 丝体内部空缺的孔率为 θ'' . 总孔率即 $\theta = \theta' + \theta''$, 其中 $\theta' \gg \theta''$. 用几何方法配合有关电学概念对单元八面体进行等效电路近似计算和推导.

2.1 对单元八面体有关尺寸的计算

(i) 棱长(L)

由图 1(a), 共 8 根棱,

$$L = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a, \quad (1)$$

(ii) 棱径(r)

从模型结构可看出, 每个边长为 a 的立方体包含一个单元八面体. 对孔率很高(如 80% 以上)的多孔体, 近似有

$$\frac{\theta'}{V_1} = \frac{1 - \theta'}{V_2},$$

式中 V_1 为主孔隙体积, V_2 为棱(含内部空缺)的体积.

上式结合几何关系得

$$\frac{\theta'}{a^3 - 8r^2\pi L} = \frac{1 - \theta'}{8\pi r^2 L},$$

则

$$r = \sqrt{\frac{1 - \theta'}{4\sqrt{3} \cdot \pi}} \cdot a. \quad (2)$$

(iii) 中空孔径(r')

同上理, 近似有

$$\frac{8(r'^2\pi L)}{a^3} = \theta'',$$

则

$$r' = \sqrt{\frac{a^3\theta''}{8\pi L}} = \sqrt{\frac{\theta''}{4\sqrt{3} \cdot \pi}} \cdot a. \quad (3)$$

(iv) 棱柱有效截面积(S)

由(2), (3)两式, 有

$$S = \pi r^2 - \pi r'^2 = \frac{\sqrt{3}}{12} \cdot (1 - \theta' - \theta'') \cdot a^2 = \frac{\sqrt{3}}{12} \cdot (1 - \theta) \cdot a^2. \quad (4)$$

(v) 结点有效横截面积(S')

参考结点剖面简图(见图2, 该图是经图1(a)中过相对的两棱轴线之平面剖开结点而成), 为标注清晰, 图内中空未画出. 由几何三角形相似性原理, 并考虑到实际过程材料结点的圆整作用, 结合(1)和(2)两式近似得出结点外径

$$R = r \Big/ \frac{a/2}{L} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{1 - \theta'}{4\sqrt{3} \cdot \pi}} \cdot a.$$

同理, 结合(1)和(3)两式近似得结点内径:

$$R' = r' \Big/ \frac{a/2}{L} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{\theta''}{4\sqrt{3} \cdot \pi}} \cdot a.$$

故结点截面的外围面积和内部空缺面积依次为

$$S_1 = R^2 \pi = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (1 - \theta') \cdot a^2,$$

$$S_2 = R'^2 \pi = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \theta'' \cdot a^2,$$

则

$$S' \approx S_1 - S_2 = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (1 - \theta' - \theta'') \cdot a^2 = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (1 - \theta) \cdot a^2. \quad (5)$$

2.2 等效电路与电阻率(ρ)的推导

设总电流方向与单元八面体中心轴向(即图2中 $A \rightarrow B$ 方向)相同, 电流应以最近捷的方式(即电阻最小的方向)传导, 故相邻棱之间的电流走向如图2中箭头所示. 对一个单元八面体来说, 电流经过上下顶点各半段结点、8棱4路、以及4个1/4纵分侧结点. 设顶点电阻为 R_1 , 1/4侧点电阻为 R_2 , 棱电阻为 R_3 , 则单元八面体等效电路见图3.

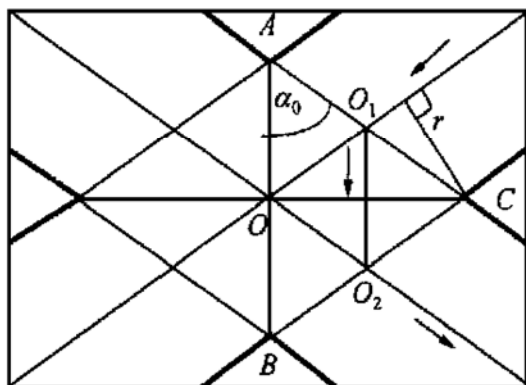


图2 电流分析用结点剖面简图

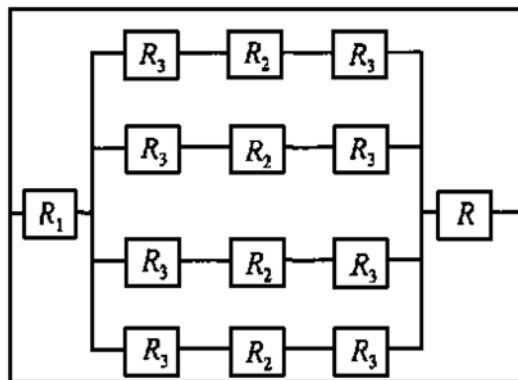


图3 单元八面体等效电路

图2结合图1(a)的三角形相似关系和(1)、(2)式, 得各棱电流流过结点的平均路径

$$\overline{O_1 O_2} = \overline{AO} = \overline{OC} \cdot \operatorname{ctg} \alpha_0 = \frac{r}{\cos \alpha_0} \cdot \operatorname{ctg} \alpha_0 = \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{8\pi}} \cdot a, \quad (6)$$

式中 α_0 是单元八面体棱柱与中心对称轴的夹角.

扣除结点路径后电流流经各棱的路径

$$\begin{aligned} L' &= L - 2 \cdot \overline{OO_1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a - 2 \cdot \frac{\overline{AC}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a - \frac{\overline{OC}}{\sin \alpha_0} = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a - \frac{r/\cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a - \sqrt{\frac{1-\theta'}{4\sqrt{3}\pi}} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3/2}}{1/2} \cdot \frac{\sqrt{3/2}}{\sqrt{2/2}} = \\ &= \left| \frac{\sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{3\sqrt{3}(1-\theta')}{8\pi}} \right| \cdot a. \end{aligned} \quad (7)$$

设对应致密材料的电阻率为 ρ_0 , 结合(4)~(7)式, 近似有

1) 顶点电阻

$$R_1 = \rho_0 \cdot \frac{\frac{1}{2} \cdot \overline{O_1 O_2}}{S'} = \rho_0 \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{1}{(1-\theta) \cdot a};$$

2) 1/4 侧点电阻

$$R_2 = \rho_0 \cdot \frac{\overline{O_1 O_2}}{\frac{1}{4} S'} = \rho_0 \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{8}{(1-\theta) \cdot a};$$

3) 棱电阻

$$R_3 = \rho_0 \cdot \frac{L'}{S} = \rho_0 \cdot \left| 1 - \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{2\pi}} \right| \cdot \frac{6}{(1-\theta) \cdot a}.$$

因此, 单元八面体总电阻为

$$\begin{aligned} R &= R_1 + \frac{1}{4}(R_3 + R_2 + R_3) + R_1 = 2\rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{1}{(1-\theta) \cdot a} + \\ &+ \frac{1}{4} \left| \rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{8}{(1-\theta) \cdot a} + 2\rho_0 \cdot \left| 1 - \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{2\pi}} \right| \cdot \frac{6}{(1-\theta) \cdot a} \right| = \\ &= \frac{\rho_0}{a} \cdot \frac{2}{1-\theta} \left| \left| 2 - \frac{3\sqrt{3}}{2} \right| \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} + \frac{3}{2} \right|. \end{aligned} \quad (8)$$

一个单元八面体在多孔体中所占空间是体积为 a^3 的立方体, 设其表观电阻率为 ρ , 则

$$R = \rho \cdot \frac{a}{a^2} = \frac{\rho}{a}. \quad (9)$$

由(8)和(9)式得

$$\frac{\rho_0}{a} \cdot \frac{2}{1-\theta} \left| \left| 2 - \frac{3\sqrt{3}}{2} \right| \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} + \frac{3}{2} \right| = \frac{\rho}{a},$$

则

$$\rho = 3 \left| \left| \frac{4}{3} - \sqrt{3} \right| \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{6\pi}} (1-\theta')^{\frac{1}{2}} + 1 \right| \frac{1}{1-\theta} \cdot \rho_0,$$

近似有

$$\rho = \left| 1 - 0.121(1 - \theta')^{\frac{1}{2}} \right| \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0, \quad (10)$$

式中 ρ 为多孔材料的电阻率, ρ_0 为对应致密材料的电阻率, θ' 和 θ 分别为多孔体的主孔率和总孔率. 该式既含总孔率, 又含主孔率, 说明式子不但反映了总孔率的影响, 也反映了孔的分配因素影响.

当金属丝为实心或内部空缺比主孔率小得多时, 即 $\theta' = \theta$ 或 $\theta' \approx \theta$ (对一般高孔率金属均可粗略地认为 $\theta' \approx \theta$), 上式可简化为

$$\rho = \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta)^{\frac{1}{2}} \right| \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0. \quad (11)$$

以上两式是在假设的理想状态下推导出来的. 由于多孔体的材料种类和实际制备的具体工艺各不相同, 导致丝体内外表面的粗糙缺陷、连结均匀性及连结方式和结点过渡方式等都形态各异, 金属丝也可呈圆柱外的其他形状, 故公式应以与材料细观结构因素有关的系数加以修正. 通过最简单的系数相乘方式进行修正后, 上两式依次变为

$$\rho = K \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta')^{\frac{1}{2}} \right| \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0, \quad (12)$$

$$\rho = K \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta)^{\frac{1}{2}} \right| \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0, \quad (13)$$

式中 K 为取决于材料种类和制备工艺条件的系数, 更确切地说是多孔体具体结构状态的修正系数.

当多孔材料各向异性时, 可视分析模型中原单元八面体在轴向被拉长、压扁或歪扭. 从模型假设和推导过程可知, 此时各棱的分电流路径基本不变, 即单元八面体的总电阻不变, 但流经单元八面体空间的总电流路程和截面积均发生变化. 由(9)式可知, 单元八面体的表观电阻率 ρ 会随之改变, 这种变化效果最终纳入上述(12)和(13)式的 K 值中. 所以, (12)和(13)式应用于各向异性的多孔材料时, 其 K 值还与取向有关.

对于实际的一般高孔率金属材料, 均有 $\theta' \approx \theta$, 故可应用上述比较简单的(13)式.

上述公式基于高孔率特征, 只适于高孔率范围, 如孔率在 80% 以上或更高.

3 计算公式的应用检验

3.1 应用材料和检测方法

实验材料采用有机多孔海绵电沉积工艺制备的泡沫镍, 该工艺是目前国内外普遍使用的高孔率金属材料制造方法. 在制备过程中保持其他工艺条件不变, 仅改变电镀时间, 得出不同孔率的多孔镍板, 孔率在 88% ~ 99% 之间, 厚度为 2 ~ 3 mm.

总孔率测定采用体积比重法^[10], 电阻率测定采用双电桥法. 其中电阻率在 20 °C 恒温下测试, 样品尺寸和具体测试参考文献[2]的有关数据和 GB3248-82《铜、镍及其合金电阻率测定方法》中的有关规定. 试样呈条状, 宽 1 cm、检测长度 16 cm (使电阻值均在 0.01 Ω 以上), 长度方向全取泡沫镍板纵向. 不同孔率的样品各测 4 件, 取平均值.

3.2 实验结果和公式应用效果

取 $\rho_0 = 68.44 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ ^[16], (11) 式的计算曲线和实测结果一同示于图 4.

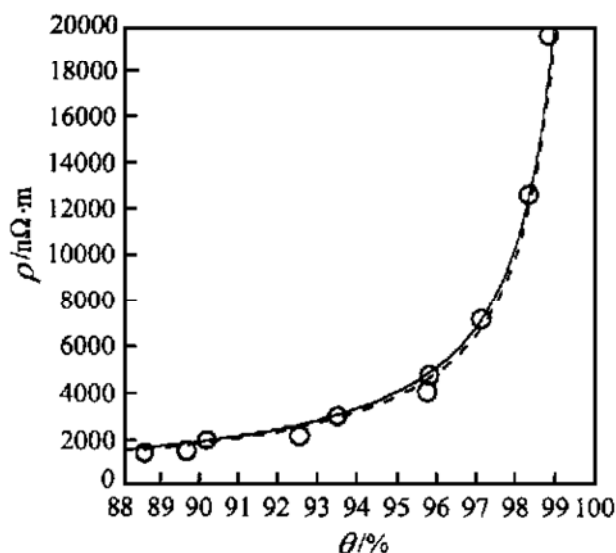


图 4 对应不同孔率的电阻率

○为实验数据, —为(11)式计算曲线, - - - 为

(14) 式计算曲线

将相应的实验数据依次代入(13)式, 解出系数平均值为 $K = 0.954$, 代回原式得

$$\rho = 0.954 \cdot \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta)^2 \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0 \quad (14)$$

将(14)式的计算曲线也绘于图 4.

图 4 直观地示出电阻率实测值与本公式计算值基本一致, 说明该分析模型及推导过程可行, 能适用于各向同性结构均匀的高孔率多孔材料. (14) 式的修正系数为 $K = 0.954$, 与理论模型初设状态 $K = 1$ 比较接近, 也从一个侧面表明了这一点.

4 结论

(1) 各向同性、结构均匀的高孔率金属材料(如高孔率泡沫金属)表观电阻率的近似计算公式为

$$\rho = \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta')^2 \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0 \quad (15)$$

式中 ρ 为多孔材料的电阻率, ρ_0 为对应致密材料的电阻率, θ 和 θ' 分别为多孔材料的总孔率和主孔率.

当构成多孔材料网状结构的丝体为实心或内部空缺相对很少时, 即 $\theta' = \theta$ 或 $\theta' \approx \theta$, 则有或粗略有

$$\rho = \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta)^2 \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0 \quad (16)$$

(2) 对实际的一般高孔率金属材料, 可一律简便地采用如下计算公式:

$$\rho = K \left| 1 - 0.121 \cdot (1 - \theta)^2 \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0 \quad (17)$$

式中 K 是材料常数, 取决于多孔金属制备工艺和材质种类, 当多孔体各向异性时, 其值还与方向有关. 其他符号意义同前.

(3) 上述公式基于高孔率特征, 只适于高孔率范围, 如孔率在 80% 以上或更高.

参 考 文 献

- 1 Davies G J, Shu Z. Review-Metallic foams: their production, properties and applications. J Mater Sci, 1983, 18: 1 899 ~ 1 911
- 2 Babjak J, Ettle V A, Paserin V. Nickel Foam. EP 0 402 738 A2, 1990
- 3 Brannan J R, Andrew S B, Anthony J. Continuous electroplating of conductive foams. US 5098544, 1992
- 4 本多正明, 西徹也, 石井正之, 等. 金属多孔体の連続製造方法. JP 2795 A. 1992
- 5 高城東一, 串橋和人, 和田徹也. 三次元網状構造金属多孔体及びその製造方法. JP 248492 A. 1994
- 6 前田裕子, 川越隆博. 金属多孔体の製造方法及びその方法で製造された金属多孔体. JP 109597 A. 1995
- 7 余根新. 蓄电池发泡镍基板的开发. 电池, 1995, 25(3): 140 ~ 142, 148
- 8 何细华, 胡蓉晖, 杨汉西, 等. 泡沫镍的电沉积制备技术. 电化学, 1996, 2(1): 66 ~ 70
- 9 Isao Maatsumoto, Tsutomu Iwaki, Nobuyuki Yanagihara, all of Japan. Battery electrode. US 4251603, 1981

- 10 Langlois S, Coeuret F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19: 43 ~ 50
- 11 Cognet P, Berlan J, Lacoste G. Application of metallic foams in an electrochemical pulsed flow reactor, Part II: Oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1996, 26: 631 ~ 637
- 12 汤慧萍, 张正德. 金属多孔材料发展现状. *稀有金属材料与工程*, 1997, 26(1): 1 ~ 6
- 13 郑天奇, 郝建国, 张庆林. 泡沫镍的性能参数. *电源技术*, 1997, 21(1): 15 ~ 17
- 14 桑島三郎, 城上保, 高木恒平, 等. 宇宙機用高压型ニッケル水素蓄電池の開発 IV. 35Ah 試作セル宇宙機(きく6号)試験の結果. *電気化学および工業物理化学*, 1997, 65(1): 57 ~ 59
- 15 内村篤, 前田拓永, 古屋長一. 发泡ニッケルを用いたガス拡散電極. *電気化学および工業物理化学*, 1998, 66(2): 194 ~ 199
- 16 美国金属学会. 金属手册, 第二卷. 第九版. 北京: 机械工业出版社, 1994. 986