

第 3 章

多孔材料的电阻率

本章概要

在多孔材料的实际应用中,其重要用途之一是网状泡沫金属制品大量用于能源业等领域的各类多孔电极。此时,其导电性能十分重要,电阻率成为其使用过程中非常关键的主要指标,对其有严格的要求。本章在第 2 章构建多孔材料八面体结构模型的基础上,进一步提出网状泡沫材料结构单元的等效电路模型。基于该对应传导模式的建立,推演导出多孔材料电阻率的数理关系表征。通过企业生产线制备的泡沫镍产品测试,验证本电阻率分析模型的可行性及其数理关系的实用性。研究结果表明,泡沫金属的表观电阻率与其孔率强烈相关,在高孔率范围(如现有规模生产的泡沫镍产品孔率范围),其电阻率对孔率的变化十分敏感;在孔率超过某一值后,电阻率随孔率的略微提高而急剧增大。

3.1 引言

如第 1 章和第 2 章所述,多孔电极是泡沫金属的一大主要用途,同时也是整个多孔材料体系的一大重要用途^[1-2]。相对于其他材质的多孔材料而言,泡沫金属的特点之一是,其传导性能良好,并具有一定的自支撑能力和很大的表面积,从而可提供广阔的界面电化学反应传递空间。因此,其是一种优秀的电极材料,适用于各种蓄电池、燃料电池、空气电池、太阳能电池及各类电化学过程电极。

多孔电极基体须具有良好的导电性以保证电极的电流传输。能源业和电化学工业中常用的多孔电极材料主要有泡沫镍等。如镉镍蓄电池使用的多孔镍电极,正极和负极分别浸以氢氧化亚镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和氢氧化镉 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 作为活性物质,其中泡沫镍作为电极的骨架起导电与支撑体的双重作用。将有机泡沫电沉积法制备的泡沫镍用作反应工程中的多

孔电极,具有良好的电解质扩散、迁移和物质交换性能。有研究者对泡沫镍多孔电极的电势分布状况进行过相关研究,结果表明,多孔电极内溶液电势的分布在电极厚度较小时很大程度上依赖多孔基体材料的欧姆阻抗(Ohmic resistance)。泡沫铜则适合于作为电解铜还原的阴极,也可用作有机合成电极。此外,泡沫铅用作铅酸电池的电极材料,可使电源获得更高的容量和更大的功率;泡沫金属电阻加热器则具有更理想的加热状态和更大的热传输效率。

总之,在所有应用到导电性能的场所,电阻率是多孔制品的一大重要指标,甚至成为关键因素和首要因素。本章将讨论多孔材料的电阻率,基于八面体结构模型构建其电阻分析模型,由此推演其电阻率的数理表征,并以实际泡沫镍产品进行实验验证。

3.2 电阻率研究意义

3.2.1 泡沫金属多孔电极

能源危机和绿色革命促进了高效二次电池、太阳能电池和电动汽车电池的发展,开发轻量化、高比能、高吸收转化率的电池材料成为这一发展的关键,采用高孔率泡沫金属作为电极材料成为一种必然趋势^[1-2]。电阻率指标既是用于多孔电极的泡沫金属制品的重要参量,也是生产厂家向需求方提供的重要数据。

1. 泡沫镍

泡沫镍是生产规模最大、用量最多的一种网状泡沫金属,既可用作各种高效二次电池的电极材料,如镉镍电池、镍氢电池等电池电极材料;又可用作电化学工业的多孔电极材料,具有良好的电解质扩散、迁移和物质交换性能。镍氢电池、镍镉电池等二次电池在高技术和普通民用技术中不断提出高能量密度、长寿命和低成本的要求,对多孔电极基板的综合性能要求也越来越高。高孔率泡沫镍可大幅降低电池中镍的消耗量,减轻基板的质量,并提高能量密度。泡沫镍可用于电化学反应器,增加电极表面积,从而提高电化学单元的性能。泡沫镍适用于有机化合物电氧化的多孔三维阳极,如苯甲基乙醇的多相电催化氧化促进乙醛的生成,泡沫镍电极可以大幅提高电解电流和乙醇转换率。电解水制氢气的电极材料可用泡沫镍合金代替贵金属电极材料(Pt、Pd等),泡沫镍对析氢反应可产生非常明显的催化协同效应,是一种使用性能优良的电极材料。另外,泡沫镍还可用作宇宙飞船上高压型 Ni-H₂ 电池电极和燃料电池的扩散电极等。

泡沫镍电池作为能源广泛用作航空卫星、宇宙飞船及飞机启动和空中应急的动力源。特别是,为顺应环境保护的要求,电池正日益成为各式车辆的牵引动力,其中较为突出的就是多孔泡沫镍电极电池。在我国,镍极电池也已由以前只供国防和尖端技术扩展到工农业、科研教育、医用和家用电器等方面。镍电极不但用于镉镍电池、镍氢电池、锂电池、燃料电池等电池系统,还用于电合成和电变色器件等。作为电极集流体的多孔金属基体,是电池中极其重要的组成部分,对整个电池的性能作用很大。电极的质量和容量相应控制着整个电池的质量和容量,同时也是电池寿命和其他性质的限制因素。随着基体材料的不断改进,以高孔率泡沫金属基体和高电极容量密度为特征的高效电池性能取得长足进展。多孔基体材料的制备工艺和性能方面取得重大进展,电池整体质量不断提高。

泡沫镍等多孔泡沫金属电极基体孔率极高,可达 98% 以上,容纳活性物质多,电极容量大,比能量高。这种材料的比表面积和充填性两者之间具有优良的组合,由其制成的电极可快速充电,并且其孔隙相互连通,分布均匀,便于电解液的扩散和传质。

电极基体材料对于孔率指标和孔径指标也是有基本要求的。为减轻电极的质量和提活性物质的比容量,不仅要有高孔率的多孔金属基体,而且要有合适的孔体尺寸和优良的孔隙结构。在保证强度的前提下,应注重提高孔率,同时兼顾孔隙尺寸及其结构,并且考虑到导电性能和有效比表面积的要求。

在实践中,当孔太小时,不但不利于充入活性物质,而且不利于传质,电极易产生浓差极化。扩大孔径后,又由于活性物质(如 NiOOH)本身导电不良而出现低的利用率。此外,若孔太大,比表面积小,也不利于活性物质的良好接触。两者都有增加放电极化的结果。

孔率、孔径分布和孔体结构的优化组合,决定着多孔金属基体及电极系统的系列物理机械性能。应全面考虑导电性、可填充容量及活性物质可利用含量等各方面的综合要求。因此,应在保证强度和导电性的前提下,提高基体的孔率。在基体孔率一定的情况下,确定孔径大小应权衡电极系统的欧姆阻抗和浓差极化阻抗两者对电极性能的关系,以及其对可伸缩性的影响。如减小孔径,孔数增多,电极系统的欧姆阻抗降低,但浓差极化增大,活性物质利用率下降。总之,应尽力使基体的孔隙分布均匀、孔径大小合适、结构规整、电阻率适中、韧弹性好,这样才能使高孔率大容量的基体具有良好的使用性能。

2. 泡沫铅

随着汽车、火车、轮船用电设备的日益增多和功率变大,要求电源有更高的比容量和比功率。同时,由于环境污染等问题,电动车、混合动力车和电动自行车也得到快速的发展。这对动力电源提出了更高的要求,而原来普遍使用的一般铅酸蓄电池的容量、功率不能满足这种现代运载设备的要求,因此可采用泡沫铅板栅替代铸造铅板栅以提高电池的比容量和比功率。

泡沫铅作为电极材料用于铅酸电池时,可以填充更多的活性物质,从而增加电池的容量。而泡沫铅作为铅酸电池的活性物质支撑体时,也使电极结构大大减轻。具有三维网络结构的泡沫铅代替普通板栅作为电池的集流体,可大大减轻其质量,同时有利于活性物质的填充,提高活性物质的利用率。另外,三维结构使电流和电势在泡沫铅电极上的分布更加均匀,电池的比容量得到提高。研究还发现,泡沫铅板栅的铅酸电池在不同放电速率下的比容量也明显提高。

制备网状泡沫铅的方法有铸造法、电沉积法、粉末冶金法等,作为铅酸蓄电池的板栅材料可直接加工成所需形状,因此采用较多的是铸造法和电沉积法。由于 Pb 的熔点低(约为 327°C),因此泡沫铅电极的制备不能直接使用 TiH_2 和 ZrH_2 作发泡剂。有研究表明,可使用二价的 $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 作为发泡剂,发泡剂在 275°C 以上分解,产生 CO_2 和水蒸气作为发泡气体。

此外,利用有机泡沫电沉积法制备的泡沫铜,可作为电解铜还原的阴极及电有机合成电极等。

3.2.2 泡沫金属电阻加热器

电阻率是多孔电极十分重要的应用指标,也是后来发展的泡沫金属电阻加热器的重要

参量。下面对泡沫金属电阻加热器进行简单介绍^[1-2]。

电阻加热已广泛用于将电能转换为热能领域。有效的加热元件材料需在具有导电性的同时,具有高电阻和高熔点,而且还需要在高温条件下具有抗氧化性和耐腐蚀性。通常,电阻加热材料包括铁基合金(Fe-Cr-Al)、镍基合金(Ni-Cr)、硅钼体(MoSi₂)、碳化硅(SiC)、金属钨(W)、金属钼(Mo)和金属铂(Pt)等。有研究者采用 Fe-Cr-Al 合金的开孔泡沫体制成电阻加热元件,这种泡沫金属电阻加热件的优点包括质量轻、成本低、可制作圆柱管件,并可均匀加热流经泡沫体的空气。这种加热方式可用于家庭住房空间加热、办公室空间加热、柴油机排气中的颗粒过滤等。当使用小孔泡沫金属时,既可通过其过滤又可通过其加热。过滤留下的有机粒子可通过给泡沫金属施加电流加热而烧除,从而实现过滤件的再生。

高孔率泡沫金属的电阻率远大于对应的致密金属体,并且随孔率的变化而变化。泡沫金属加热件的电阻越高,则其单位体积产生的热量越多。减少泡沫金属加热件的厚度可以增加其电阻并提高其温度,但会缩短给定流速下空气在泡沫体中的流经时间,从而减少对空气的热传输。因此,泡沫金属加热件的厚度应该有一个最佳值,厚度过大和过小都不能达到理想的加热状态和获得最大的热传输效率。

3.3 模型设定及数理关系

3.3.1 电阻率分析模型

1. 模型建立的基本思路

多孔材料的孔率是其所有特性指标中最基本和最易于测知的一项,同时也是易于在制备工艺过程中进行直接调控的一项。相对来说,其电阻率等物理、力学性能指标在测量和制备工艺控制这两方面都比较困难:测量对样品形状、尺寸有专门的要求,并需要特定的设备;工艺控制则只能通过间接的方式来实现。从本章开始到第 11 章,通过建立多孔材料的结构-性能分析模型,导出其物理、力学性能的相关数理关系,找到通过孔率参量对这些性能进行表征的方法,从而为多孔材料的整体优化设计和生产过程中的性能指标调控提供参考或指导。

第 2 章根据网状多孔材料的一般化本质性结构特征建立了其简化的几何结构模型。本章在这一简化结构模型的基础上,运用几何方法和有关电学概念研究其导电性能,通过欧姆理论简便地推导具有均匀结构的高孔率网状材料电阻率与孔率的数理关系,由此得出通过孔率估算该类材料电阻率的公式。本章探讨电阻率的关系公式,对多孔产品的工艺控制和电阻率指标估算(特别是当电阻率难于直接测量时),进而对多孔电极基体材料等相关方面的优化设计,都具有良好的参考或指导作用。

2. 模型的基本假设

如第 2 章建立结构模型中所述,三维网状多孔材料可视为由对应材质的孔棱相互交错连结的空间网络结构,其孔隙相互连通。为便于分析推演,下面以各向同性、孔隙均匀的多孔体为前提,简化其结构方式,提出如下导电性能分析模型^[3-5]。

对于结构均匀的高孔率网状多孔材料(如前述泡沫镍),可将其具体结构抽象简化为这样一个统计平均的形态,即其由孔棱规则地按立方体对角线方式连结(连结处简称结点),从而形成大量正交密积的体心立方晶格式八面体孔隙单元集合(图 3.1(a),其中 a 为包容

八面体单元的立方格子边长)。这种简化的结构方式可使多孔体内的所有孔棱具有等价性,也可使整个多孔体在 3 个相互垂直的正交方向(单元八面体的轴线方向)上具有等同性(详见 2.4 节相关描述)。在分析多孔体的导电性能时,仅考虑轴线方向与多孔体整体电流方向一致的八面体孔隙单元,如图 3.1(a)所示的主单元八面体(设定图中的箭头方向为多孔体的导电方向)。此时,整个导电多孔体也可视为由大量包容这类单元八面体的立方格子(图 3.1(b))进行密堆积所构成,其中每个这样的立方格子正好包容一个这样的单元八面体。由此可见,这些立方格子不但结构形态相同,而且导电状况也相同,其对应导电单元的等效电路模型见图 3.1(c)(图中 R_1 为与顶结点相关的电阻, R_2 为与侧结点相关的电阻, R_3 为与孔棱相关的电阻)。通过从多孔体中隔离出的立方格子即可代表性地进行分析,进而方便地推演出整个多孔体的电阻率。

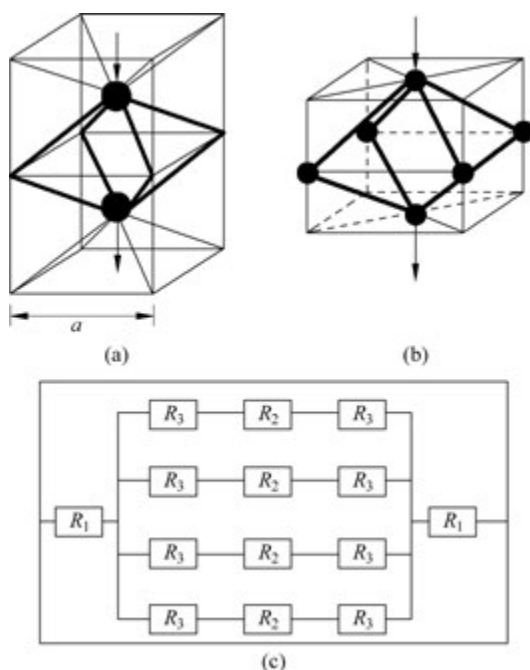


图 3.1 网状多孔材料电阻率分析模型

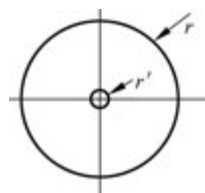
(a) 导电主单元八面体; (b) 立方格子导电单元; (c) 导电单元等效电路

在对应的分析处理过程中,上述每个立方格子中单元八面体的 8 条孔棱均由该立方格子单元独享(不与其他立方格子中的单元八面体共用),2 个顶结点(图 3.1(a)和图 3.1(b)中所示的上下 2 个实心圆球)分别与处于该立方格子之上和之下的另外 1 个立方格子所共用,4 个侧结点(图 3.1(b)中八面体水平对称面内的 4 个实心圆球)则分别与处于该立方格子周围的另外 3 个立方格子所共用。所有这些立方格子中的单元八面体都等价,每个立方格子所含 8 条孔棱的结构状态也等价,同时其 8 条孔棱的导电状态也等价。类似地,每个单元的 2 个顶结点的结构状态和导电状态分别等价,4 个侧结点的结构状态和导电状态也分别等价。所以,可从多孔体中隔离出一个包容单元八面体的立方格子,将其作为导电单元,从而方便地进行导电性能分析以代表整个多孔体中所有这种立方格子导电单元的分析,或者说代表整个多孔体中所有这种八面体孔隙导电单元的分析。根据以上所述,拆分该导电

单元的各个组成部分,即可分析出其中的电流电路,参见图 3.1(a)和(b);进入导电单元的电流,首先从该导电单元中的上顶点流入,然后均匀分布成沿着其上半部 4 条棱的 4 路分电流;这 4 路分电流分别经过导电单元中的 4 个侧结点流入下半部的 4 条棱,最后汇入下顶点流出该导电单元。这样就得到如图 3.1(c)所示的导电单元等效电路:其中 R_1 为半顶点电阻, R_2 为 1/4 侧结点电阻, R_3 为棱电阻(各物理量的具体表达参见 3.3.2 节相关内容)。由此,可方便地进行其电阻率的分析推演。

3.3.2 数理关系推演

为便于分析,下面作进一步的简化,即先假定构成多孔体的孔棱形状为圆柱状(参见图 3.2,其中 r 为孔棱半径)。如果孔棱是中空的(如金属沉积法生产的泡沫镍)或孔棱内部含有微小空隙,则为便于推导,假定其中空形状也为圆柱状或将内部微小空隙视为等价圆柱状中空(在图 3.2 中, r' 为孔棱的中空半径或等效中空半径)。这些孔棱相互连接形成的孔隙单元相互贯通,占据整个多孔体的主要空间,这样的孔隙可定义为主孔。多孔体中所有空隙占据多孔体整体空间的比例称为总孔率(平时所说多孔材料的孔率),设为 θ ;主孔占有空间与多孔体整体占有空间两者的比例称为主孔率(主孔含有率),设为 θ' ;孔棱中空占有空间与多孔体整体占有空间两者的比例则称为中空孔率(中空含有率),设为 θ'' 。对于开口网状多孔结构,其主孔率亦对应于其开孔率,为总孔率包含的主要部分甚至是全部;孔棱中空一般多为封闭且含量很少,因此中空孔率一般对应于其闭孔率且很小。于是,有 $\theta = \theta' + \theta''$,其中 $\theta' \gg \theta''$ 、 $\theta' \approx \theta$ 。可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^[3-5]。



r 为孔棱半径; r' 为孔棱的中空半径

图 3.2 网状多孔材料的孔棱截面示意

1. 单元八面体有关尺寸计算

(1) 孔棱的长度: 棱长(L)

在八面体单元的几何模型中,8 条等值边的长度为

$$L_0 = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (3.1)$$

式中, a 为包容八面体单元的立方格子边长。

孔棱长度应在上述边长的基础上扣除结点尺寸因素,于是有

$$L = L_0 - L'_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a - L'_0 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (3.2)$$

式中, L'_0 为结点占用尺寸,相对 L_0 来说一般很小,即通常有 $L \approx L_0$ (参见后面的演算)。

(2) 孔棱的半径: 棱径(r)

由模型结构可以看出,每个边长为 a 的立方体包容一个单元八面体。对于孔率较高(如 70% 以上)的多孔体,主孔含有率(主孔率)与孔棱(含其内部中空)含有率之比近似等于主孔体积与孔棱体积之比,即

$$\frac{\theta'}{1 - \theta'} \approx \frac{V_1}{V_2} \quad (3.3a)$$

有

$$\frac{\theta'}{V_1} \approx \frac{1-\theta'}{V_2} \quad (3.3b)$$

式中, V_1 为主孔隙体积; V_2 为孔棱(含内部中空)所占体积。

将式(3.3b)与图 3.1 中的几何关系相结合,得

$$\frac{\theta'}{a^3 - 8(r^2 \pi L)} \approx \frac{1-\theta'}{8(r^2 \pi L)} \quad (3.4)$$

可得

$$r \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1-\theta'}{\sqrt{3}\pi}} \cdot a \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1-\theta}{\sqrt{3}\pi}} \cdot a \quad (3.5)$$

(3) 孔棱的中空半径: 中空孔径(r')

同理,则有

$$\frac{8(r'^2 \pi L)}{a^3} \approx \theta'' \quad (3.6)$$

结合式(3.2)可得

$$r' \approx \sqrt{\frac{a^3 \theta''}{8\pi L}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\theta''}{\sqrt{3}\pi}} \cdot a \quad (3.7)$$

(4) 孔棱有效截面面积(S)

联立式(3.5)和式(3.7),则有

$$\begin{aligned} S &= \pi r^2 - \pi r'^2 \approx \frac{\sqrt{3}}{12} (1 - \theta' - \theta'') a^2 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{12} (1 - \theta) a^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

(5) 结点有效横截面面积(S')

参考结点纵向剖面简图(图 3.3 是经图 3.1(a)和(b)中相对的两棱轴线之平面剖开结点而成的: 点 A 、 B 、 C 为两棱剖面外廓线交点, 点 O 、 O_1 、 O_2 分别为 AB 、 AC 、 BC 的中点, α_0 为 AB 与 AC 的夹角, r 为两棱的半径, 箭头表示电流方向), 为标注清晰, 图内未画出中空。由几何三角形相似性原理, 并考虑到实际工艺情况下材料结点的圆整作用, 联立式(3.2)和式(3.5), 可近似得出结点外径(R)为

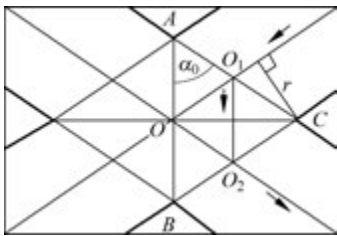


图 3.3 电流分析用结点纵向剖面简图

$$R = \frac{r}{a/2} \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{1-\theta'}{\sqrt{3}\pi}} \cdot a \quad (3.9)$$

同理,联立式(3.2)和式(3.7),可近似得结点内径即结点中空半径(R')为

$$R' = \frac{r'}{a/2} \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{\theta''}{\sqrt{3}\pi}} \cdot a \quad (3.10)$$

故结点截面的外围面积和内部中空面积依次为

$$S_1 = \pi R^2 \approx \frac{\sqrt{3}}{4} (1 - \theta') \cdot a^2 \quad (3.11)$$

$$S_2 = \pi R'^2 \approx \frac{\sqrt{3}}{4} \theta'' \cdot a^2 \quad (3.12)$$

从而得出结点截面的有效面积为

$$\begin{aligned} S' &= S_1 - S_2 \approx \frac{\sqrt{3}}{4} (1 - \theta' - \theta'') a^2 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4} (1 - \theta) a^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

2. 导电单元等效电路电阻率(ρ)推导

根据物理量的性质,导电单元的电阻率即是整个多孔体的电阻率。设总电流方向与导电单元中的八面体轴向(图 3.1(a)中箭头方向和图 3.3 中 $A \rightarrow B$ 方向)相同,按照近捷传导原则,相邻棱之间的电流走向如图 3.3 中箭头所示。对于导电单元来说,电流经过其包容的单元八面体的上下顶点各半段结点、8 棱 4 路及 4 个 $1/4$ 纵分侧结点。设半段顶点电阻为 R_1 , $1/4$ 侧点电阻为 R_2 , 棱电阻为 R_3 , 则由图 3.1(c)的导电单元中单元八面体等效电路可简捷地导出对应的电阻率表征。

将图 3.3 与图 3.1(a)和图 3.1(b)的三角形相似关系及式(3.2)和式(3.5)相结合,可得各棱电流流过侧结点的平均路径长度为

$$\begin{aligned} \overline{O_1 O_2} &= \overline{AO} = \overline{OC} \cdot \cot \alpha_0 = \frac{r}{\cos \alpha_0} \cdot \cot \alpha_0 \\ &= \sqrt{\frac{1 - \theta'}{4\sqrt{3}\pi}} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3}/2}{1/2} \cdot \frac{1/2}{\sqrt{2}/2} \\ &= \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1 - \theta')}{8\pi}} \cdot a \end{aligned} \quad (3.14)$$

式中, α_0 是单元八面体中孔棱与八面体轴线的夹角。

扣除结点路径后,电流流经各棱的路径长度为

$$\begin{aligned} L' &= L - 2\overline{OO_1} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} a - 2 \cdot \frac{\overline{AC}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a - \frac{\overline{OC}}{\sin \alpha_0} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} a - \frac{r/\cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} = \frac{\sqrt{3}}{2} a - \sqrt{\frac{1 - \theta'}{4\sqrt{3}\pi}} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3}/2}{1/2} \cdot \frac{\sqrt{3}/2}{\sqrt{2}/2} \\ &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{3\sqrt{3}(1 - \theta')}{8\pi}} \right) a \end{aligned} \quad (3.15)$$

设对应致密材质的电阻率为 ρ_0 , 结合式(3.8)、式(3.13)~式(3.15), 近似得出以下参量。

(1) 半顶点电阻

$$R_1 = \rho_0 \frac{\overline{OO_1}/2}{S'}$$

$$\begin{aligned}
&= \rho_0 \frac{\left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{2\pi}} \cdot a \right)}{\left(\frac{\sqrt{3}}{4} (1-\theta) a^2 \right)} \\
&= \rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{1}{(1-\theta)a} \quad (3.16)
\end{aligned}$$

(2) 1/4 侧点电阻

$$\begin{aligned}
R_2 &= \rho_0 \frac{\overline{O_1 O_2}}{S'/4} \\
&= \rho_0 \frac{\left(\sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{8\pi}} \cdot a \right)}{\frac{1}{4} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} (1-\theta) a^2} \\
&= \rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{8}{(1-\theta)a} \quad (3.17)
\end{aligned}$$

(3) 棱电阻

$$\begin{aligned}
R_3 &= \rho_0 \frac{L'}{S} \\
&= \rho_0 \frac{\left(\frac{\sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{3\sqrt{3}(1-\theta')}{8\pi}} \cdot a \right)}{\frac{\sqrt{3}}{12} (1-\theta) a^2} \\
&= \rho_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{2\pi}} \right) \cdot \frac{6}{(1-\theta)a} \quad (3.18)
\end{aligned}$$

因此,导电单元的总电阻为

$$\begin{aligned}
R &= R_1 + \frac{1}{4} (R_3 + R_2 + R_3) + R_1 \\
&= 2\rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{1}{(1-\theta)a} + \\
&\quad \frac{1}{4} \left[\rho_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} \cdot \frac{8}{(1-\theta)a} + 2\rho_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{2\pi}} \right) \frac{6}{(1-\theta)a} \right] \\
&= \frac{\rho_0}{a} \cdot \frac{2}{1-\theta} \left[\left(2 - \frac{3\sqrt{3}}{2} \right) \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} + \frac{3}{2} \right] \quad (3.19)
\end{aligned}$$

导电单元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

$$R = \rho \cdot \frac{a}{a^2} = \frac{\rho}{a} \quad (3.20)$$

由式(3.19)和式(3.20),得

$$\frac{\rho_0}{a} \cdot \frac{2}{1-\theta} \left[\left(2 - \frac{3\sqrt{3}}{2} \right) \sqrt{\frac{\sqrt{3}(1-\theta')}{6\pi}} + \frac{3}{2} \right] = \frac{\rho}{a} \quad (3.21)$$

可得

$$\rho = \left[1 - \left(\sqrt{3} - \frac{4}{3} \right) \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{6\pi}} (1-\theta')^{1/2} \right] \frac{3}{1-\theta} \cdot \rho_0 \quad (3.22)$$

近似有

$$\rho \approx [1 - 0.121(1-\theta')^{1/2}] \frac{3}{1-\theta} \cdot \rho_0 \quad (3.23)$$

式中, ρ 为所求多孔材料的电阻率; ρ_0 为对应致密材质的电阻率, 取决于孔棱材质的组织结构, 所以与多孔体的材质种类和具体制备条件都有关系; θ' 和 θ 分别为多孔体的主孔率和总孔率。式(3.23)既含总孔率, 又含主孔率, 说明公式不但反映了总孔率的影响, 也反映了孔的分配因素影响。

当孔棱为实心或其内部中空孔率比主孔率小得多时, 即 $\theta' = \theta$ 或 $\theta' \approx \theta$ (对一般高孔率网状泡沫材料均可粗略地认为 $\theta' \approx \theta$), 式(3.23)可进一步简化为

$$\rho \approx [1 - 0.121(1-\theta)^{1/2}] \cdot \frac{3}{1-\theta} \cdot \rho_0 \quad (3.24)$$

在理想情况下, 当多孔体为高孔率网状结构(如孔率高于 70%), 且对应致密材质的电阻率 ρ_0 由实际测量得出时, 可直接代入计算; 若其 ρ_0 是通过有关手册查得, 则当实际孔棱对应致密材质与手册对应材质结构一致时, 也可直接代入计算, 否则需加以修正。

另外, 以上关系式是在建立分析模型中假设的理想状态下推导出来的, 即推导是以假设状态的规则结构为前提的。当然, 实际孔棱形状一般也不是假设的圆柱体, 但只要其结构均匀, 就不会对本电阻率的数理关系产生太大影响。多孔体的材质种类和实际制备工艺各不相同, 导致孔棱的结构形态(包括表面状态和内部组织结构等)、结构均匀性和连结方式, 以及结点的形态和过渡方式等都状态各异, 各有自身具体的特点。模型推导未考虑这种实际状态的复杂性对电阻率性能的影响, 因此这些因素可能会造成所得数理关系表征公式对实际多孔材料的一定偏离。多孔制品对应致密材质的电阻率 ρ_0 则直接依赖于孔棱材质的组织结构, 因此更是直接关联到多孔体的具体制备工艺参量。手册中查到的某种致密材质的 ρ_0 数据源于标准化的常规供货产品状态, 与多孔材料中的孔棱致密材质结构状态一般有所不同。

因此, 若要更精确地表征多孔材料的电阻率, 式(3.23)和式(3.24)均可用一个表征多孔体的材质种类和制备工艺的系数加以修正。该修正系数即反映不同多孔材料产品的具体结构状态, 包括内部材质的组织结构, 这些结构因素都取决于多孔体的材质种类和制备工艺。通过最简单的系数相乘方式进行修正后, 上述关系式即可分别变换为

$$\rho = K [1 - 0.121(1-\theta')^{1/2}] \cdot \frac{3}{1-\theta} \cdot \rho_0 \quad (3.25)$$

和

$$\rho = K [1 - 0.121(1-\theta)^{1/2}] \cdot \frac{3}{1-\theta} \cdot \rho_0 \quad (3.26)$$

式中, K 为修正系数, 更确切地说, 是不同多孔制品具体结构状态的修正系数(其修正的主