

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2013.06.004

电解液喷射沉积法制备 多孔泡沫镍的电学性能

✉ 陈劲松

淮海工学院 机械工程学院 江苏连云港 222005

摘要:采用电解液喷射沉积法制造具有不同相对密度的泡沫镍,研究相对密度对泡沫镍电学性能的影响。结果表明,泡沫镍电阻率明显高于实体金属,随着泡沫镍相对密度的降低,电导率相应减小,电阻率相应增加。

关键词:金属材料;多孔泡沫镍;电学性能;相对密度;电导率;电阻率

中图分类号: TG146.15

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2013)06-0025-02

多孔泡沫金属具有优良的电学性能^[1],如多孔泡沫镍作为 Cd/Ni 和 MH/Ni 电池的电极材料能够明显提高电池的比能量和比容量^[2]。除此之外,多孔泡沫镍还可以作为燃料电池以及工业电化学反应电极材料。作为各种电池电极材料,多孔泡沫镍的欧姆内阻能够直接影响到电池内电极活性物质的利用率,导致整个电池的比能量、比容量以及工作电压产生变化^[3-4]。

多孔泡沫金属性能与其材料组织的相对密度或孔隙率有着密切的关系。一般来说,在相同情况下,多孔泡沫金属孔隙率越低,相对密度越高,多孔材料越致密,金属材料的硬度以及强度就越高,其他性能(例如电性能以及热性能)也会相应变化^[5]。试验中,对采用电解液喷射沉积制备的多孔泡沫金属镍电学性能进行研究。

1 实验方法

1.1 测试样品

试验材料为用电解液喷射沉积直接制备的泡沫金属镍,用于电阻率测定的试样为 1 mm 长 10 cm(使电阻值在 0.01 Ω 以下以便测量)的条块状样品。采用四电极法进行检测,分别在不同位置测量多次,取平均值。

1.2 测试原理及方法

运用四电极法测量多孔泡沫镍的电阻率^[6],其测试过程如图 1 所示。首选选择在样品表面的很小区域范围内

分别插上 4 根金属电极(A,B,C,D),由于插电极区域很小,可认为整个样品尺寸为无穷大。将 A 和 D 两个电极接在电源上,让电流 I 从 A 处注入,从 D 处流出。将电极 B 和 C 与电位差计相连以测出 B 和 C 之间的电位差 U 。为方便进行测量,将 4 根金属电极等距排在一条直线上,设定相邻电极之间距离为 a 。

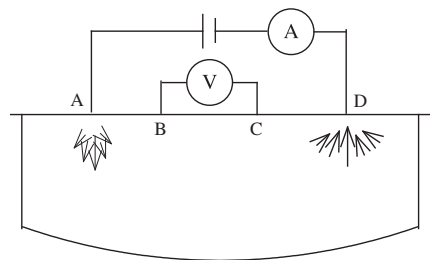


图 1 四电极法原理图

电流 I 自 A 处注入后,沿往外的辐射线流向无限远处,在与 A 相距为 r' 的半个平面上的电流密度 j' 为式(1)所示。按照欧姆定律,与电流密度 j' 相对应电场强度 E' 则

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51105162);江苏高校优势学科建设工程资助项目;江苏省海洋资源开发研究院科技开发基金(JSIMR201221)

收稿日期:2013-02-03

作者简介:陈劲松(1977-),男,安徽肥东人,副教授,博士,主要从事特种加工等方面的研究。

为式(2)所示,式中 ρ 为电阻率。

$$j' = I / (2\pi r'^2) \quad (1)$$

$$E' = \rho j' = \rho I / (2\pi r'^2) \quad (2)$$

因 AD 连线上电流自 A 指向 D, 那么该电场引起 B 和 C 之间电势差 U' 为式(3)所示。同样道理,从 D 处流出电流 I 引起的 B 和 C 之间电势差 U'' 为式(4)所示,两个电场叠加后,得式(5)。

$$U' = \int_a^{2a} E' dr' = \int_a^{2a} \frac{\rho I}{2\pi r'^2} dr' = \frac{\rho I}{4\pi a} \quad (3)$$

$$U'' = \int_a^{2a} (-E'') dr'' = \int_a^{2a} \frac{-\rho I}{2\pi r''^2} dr'' = \frac{\rho I}{4\pi a} \quad (4)$$

$$U = U' + U'' = \rho I / (2\pi \alpha) \quad (5)$$

由此可见,电阻率为式(6)所示,式中参数 $\alpha = 1 \text{ mm}$, U 和 I 由试验测出,根据公式计算出电阻率 ρ_0 电导率 σ 为电阻率 ρ 的倒数。在垂直于电流方向的横截面积为 A 、长度为 l 的泡沫金属电阻 R 为式(7)所示。

$$\rho = 2\pi \alpha U / I \quad (6)$$

$$R = \rho \cdot (l/A) = l / (\sigma A) \quad (7)$$

电阻率 ρ 不仅与导体自身材料性能有关,还与导体温度有着密切关系。在温度变化不大的情况下,绝大多数金属的电阻率均随温度呈线性变化,即 $\rho = \rho_0(1 + bt)$, 式中 t 为摄氏温度, ρ_0 为 0°C 时的金属的电阻率, b 为电阻率温度系数。

2 试验结果与分析

表 1 为试验测出的电解液喷射沉积制备的多孔泡沫镍电阻率值以及电导率值(测定温度 25°C)。

表 1 不同相对密度的多孔泡沫镍电性能

样品	电压 U/mV	电流 I/A	电阻率 $\rho/$ $(\Omega \cdot \text{m}^{-1})$	电导率 $\sigma/$ $(\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2})$
多孔泡沫镍(相对密度约 0.37)	2	0.8	15 700	0.06
多孔泡沫镍(相对密度约 0.40)	1	0.6	10 460	0.09
多孔泡沫镍(相对密度约 0.45)	1.2	0.8	8 170	0.1
实体金属镍			87	11

从表 1 可以看出,泡沫金属的电阻率明显高于实体金属,如相对密度为 0.45 的泡沫金属镍的电阻率约为实体金属的 94 倍,随着相对密度的减小,电阻率也随着增加,电导率减小。

泡沫金属的相对电导率 σ/σ_s (σ 为泡沫金属的电导率, σ_s 为实体金属的电导率) 与其相对密度 ρ/ρ_s 之间的关系可以借助于理想的开孔泡沫金属材料的模型来分析^[7],如图 2 所示。泡沫金属的三维网络结构主要由孔棱构成,试验中用来测试的泡沫镍的主体框架也是由镍枝晶组成。如果平行于一组孔穴棱边施加电位梯度,则平行于梯度方向的棱边对导电有贡献,而垂直方面的棱边则对导电不产生贡献,其原因在于其端点之间电位差为 0。枝晶网络连接于节点处,节点处存在电流流过。当泡沫镍相对密度较小时,与棱边体积相比,节点体积可以忽略不计,研究表明在整个泡沫金属内部的材料中仅有大约 1/3 部分导电,即相对电导率如式(8)所示。

$$\sigma/\sigma_s = 1/3 \cdot (\rho/\rho_s) \quad (8)$$

随着相对密度的提高,节点对固体总体积的贡献越来越大,如果节点体积为 V ,棱边 l ,则节点尺寸的相对贡

献为 V/l 或 $(\rho/\rho_s)^{1/2}$, 因此其相对电导率则为式(9)所示。

$$\sigma/\sigma_s = 1/3 \cdot (\rho/\rho_s) [1 + 2(\rho/\rho_s)^{1/2}] = 1/3 \cdot (\rho/\rho_s) + 2/3 \cdot (\rho/\rho_s)^{3/2} \quad (9)$$

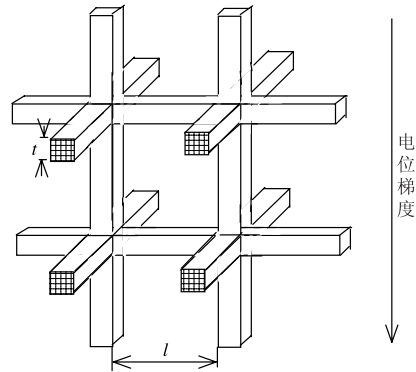


图 2 理想泡沫金属模型图

采用电解液喷射沉积直接制备的泡沫镍与理想多孔材料的理论模型在孔棱和节点之间的分布形式上并不完全一致。采用电沉积制备的泡沫镍主要由镍枝晶围城孔棱,此时形成的孔棱则不可能按照完全理想状态那样严格分布,其组织内部存在部分缺陷,孔洞分布不均匀、孔棱高度不一致等^[8],孔棱也可能在应力作用下产生扭曲变形。因此,将泡沫金属理论模型进行必要的修正处理,其推广式为式(10)所示,式中 α 根据具体试验结果确定。

$$\sigma/\sigma_s = \alpha(\rho/\rho_s) + (1 - \alpha)(\rho/\rho_s)^{3/2} \quad (10)$$

从式(10)可以明显看出,其他参数都保持不变的情况下,泡沫金属的相对密度 ρ/ρ_s 越小,那么泡沫金属的相对电导率也就越小,电阻率越高。

3 结论

采用电解液喷射沉积工艺制造的具有不同相对密度的多孔泡沫镍的电阻率明显高于实体金属,随着泡沫镍相对密度的降低,电导率减小,电阻率增加。

参考文献

- [1] 刘培生,李铁藩,傅超,等.多孔金属材料的应用[J].功能材料,2001,32(1):11-15.
- [2] Kim J H, Shin K H, Jin C S, et al. The effect of nickel foam current collector in carbon electrode based electric double layer capacitor[J]. Electrochemistry, 2001, 69(11): 853-857.
- [3] Golovin I S, Sinning H R. Internal friction in metallic foams and some related cellular structures [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 37(2): 504-511.
- [4] Ramesh T N, Jayashree R S, Kamath P V, et al. Effect of lightweight supports on specific discharge capacity of beat-nickel hydroxide [J]. J Power Sources, 2002, 104 (2): 295-298.
- [5] Liu P S, Chen H, Liang K M, et al. Relationship between apparent electrical - conductivity and preparation conditions for nickel foam [J]. J App Electrochem, 2000, 30(10): 1183-1186.
- [6] 刘培生.四电极法检测电阻率/电导率[M].长沙:中南大学出版社,2012:20-24.
- [7] 陈劲松,黄因慧,田宗军,等.喷射电铸快速制造试验研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(11):16-20.