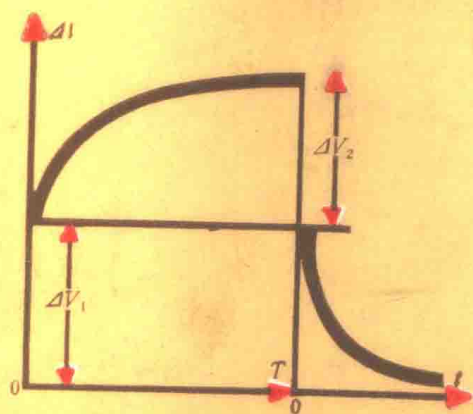


激发极化法

J I F A J I H U A F A



地 质 出 版 社

激 发 极 化 法

傅 良 魁 主 编

地 质 出 版 社

激发极化法

傅良魁 主编

*

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：唐光后

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆印张：25⁵/₈ 字数：601,000

1982年8月北京第一版·1982年8月北京第一次印刷

印数1—3,394册·定价3.90元

统一书号：15038·新782

前 言

激发极化法在我国是应用较广泛的一种地球物理勘探方法，特别在金属矿区。今后，随着国民经济的迅速发展，本法在地质勘探中将起着越来越显著的作用。

编写本书的主要目的，是较全面地总结二十多年来激发极化法在我国金属矿区的应用，并较详细地介绍基础理论。因此，其中大部分章节的内容，均较目前地质院校地球物理专业的教科书更为深入、丰富、全面。本书既可作为地质院校高年级学生和研究生的参考教材；也可供广大野外物探技术人员及有关科研单位的工作者参考。

本书共分九章，第一章介绍岩矿石的激发极化特性；第二章讨论在激发极化法中异常的计算方法；第三章介绍几种常用装置激电异常的空间分布特征以及各种装置激电异常的对比；第四章讨论在实际工作中经常遇到的几个基础理论问题；第五章介绍目前我国在应用和研制中的几种激发极化法仪器；第六章讨论激发极化法（以下简称激电法）的野外工作方法；第七章介绍我国目前常用的激电法资料的定性和半定量推断解释方法；第八章介绍激电法在我国一些金属矿区的应用效果与经验；在最后的第九章中，还介绍了近年来新发展的磁激发极化法。

考虑到目前直流（或时间域）激电法和交流（或频率域）激电法均已在我国应用，因此本书在内容上兼顾了这两种方法。但由于在理论上这两种方法有密切联系，所以在内容编排上并不是并列的。有些章节仍以直流激电法为主，然后按其与交流激电法的相应关系简要讨论交流激电法的有关内容，这样可节省篇幅。当然，对于交流激电法与直流激电法的不同之处，本书也将阐述。

本书由傅良魁同志主编。李金铭、罗延钟、叶树民、吴汉荣等同志参加了编写。初稿写出后，曾分别章节由张赛珍、史元盛、袁方、陈晦鸣、邹可善、夏治平等同志审阅。傅平同志参加了公式计算和制图。书中插图由青海地质局物探队吴小桂等同志描绘。此外，在编写过程中，曾得到山东、辽宁、湖南、青海、广东、河北等省物探队和上海地质仪器厂在提供资料方面的支持。作者对这些单位和个人所给的协助表示谢意。

由于编著者水平有限，书中的缺点、错误在所难免，请读者批评指正。

目 录

绪 言	1
第一章 岩矿石的激发极化性质及参数	3
§ 1.1 岩矿石的激发极化成因	3
一、电子导体的激发极化成因	3
二、离子导体的激发极化成因	16
§ 1.2 直流电场中岩矿石的激发极化性质	18
一、面极化的特性	18
二、体极化的特性	24
三、过渡类型的激电特性	31
§ 1.3 交流电场中岩矿石的激发极化性质	33
一、在超低频交变电场中岩矿石的激电现象	33
二、在超低频交流电场中表达岩矿石激发极化的参数	39
§ 1.4 决定二次激电场时间特性的因素	41
一、极化体某些因素对二次激电场衰减曲线特征的影响	41
二、围岩某些因素对二次激电场衰减曲线特征的影响	47
三、人为因素对二次激电场衰减曲线特征的影响	54
第二章 激发极化法异常的计算和模拟方法	64
§ 2.1 常规计算方法	64
一、求解拉普拉斯方程法	64
二、积分法	80
§ 2.2 模型和模拟实验方法	86
一、模型实验	86
二、模拟实验	88
§ 2.3 数值模拟方法	89
一、有限差分法	90
二、有限单元法	94
§ 2.4 关于包含时间因素的激电异常计算方法及表达形式问题	101
一、几种包含时间因素的激电异常表达式	101
二、目前存在的问题及研究时间因素作用的必要性	103
第三章 常用装置激电异常的空间分布及其对比	109
§ 3.1 中梯装置的激电异常	109
一、球体上中梯装置的激电异常	109
二、椭球体上中梯装置的激电异常	113
三、板状体上中梯装置的激电异常	115
§ 3.2 联剖装置的激电异常	120
一、球体上联剖装置的激电异常	120

二、板状体上联剖装置的激电异常	122
§ 3.3 偶极装置的激电异常	126
一、球体上偶极装置的激电异常	126
二、板状体上偶极装置的激电异常	129
§ 3.4 测深装置的激电异常	133
一、球体上的激电测深曲线	133
二、板状体上的激电测深曲线	136
三、二层水平地层上的激电测深曲线	142
§ 3.5 常用装置激电异常的对比	144
一、异常强度的对比	144
二、判断矿体倾斜方向能力的对比	150
三、分辨相邻矿体能力的对比	150
四、围岩导电性不均匀时反映矿体能力的对比	152
五、克服低阻覆盖层影响能力的对比	153
§ 3.6 其他装置的激电异常	155
一、充电装置的激电异常	155
二、单极梯度装置的激电异常	157
第四章 较复杂条件下激电异常的几个基础理论	162
§ 4.1 矿体导电性对激电异常的影响	162
一、电阻率法异常与矿体导电性和产状的关系	162
二、激发极化法异常与矿体导电性和产状的关系	167
§ 4.2 覆盖层对激电异常的影响	174
一、覆盖层对球状和水平圆柱状极化体激电异常的影响	175
二、覆盖层对脉状极化体激电异常的影响	178
§ 4.3 金属矿外层对激电异常的影响	181
一、矿体外层对电阻率法异常的作用	181
二、矿体外层对激电法异常的作用	184
§ 4.4 地形起伏对激电异常的影响	193
一、地形起伏对激电异常影响的规律及定性解释方法	194
二、地形不平条件下激电异常的电磁类比解释方法	200
§ 4.5 电磁耦合的影响及克服方法	202
一、电磁耦合的内容和特点	202
二、避免电磁耦合的方法	211
三、电磁耦合的校正方法	213
第五章 激发极化法仪器	217
§ 5.1 测量参数的物理意义	217
一、时间域参数	217
二、频率域参数	218
§ 5.2 时间域激发极化仪	219
一、仪器的基本原理	219
二、DJ-3型时间域激发极化仪	220

三、SJJ-1 型时间域激发极化仪	225
§ 5.3 交流激发极化仪	233
一、仪器的基本原理	233
二、DBJ-1型交流激发极化仪	234
三、DJJ(FP)-74型交流激发极化仪	242
§ 5.4 仪器设计中几个问题的讨论	248
一、关于远点起动方案	248
二、自动自电补偿电路	249
三、关于变频法中的稳流问题	250
四、关于测量仪器的抗干扰性能	250
第六章 激发极化法的野外工作方法与技术	252
§ 6.1 方法技术的选择	253
一、交、直流激电法的选定	253
二、充、放电时间与频率的选择	255
三、装置的选择	261
四、电极距与测网的选择	265
五、供电电流强度与信噪比	269
§ 6.2 野外生产工作	270
一、工作程序	270
二、关于电极接地电阻问题	271
§ 6.3 岩矿石电性参数的测定	272
一、露头测定法	273
二、标本测定法	274
三、电性测定的质量要求	278
§ 6.4 野外观测质量的评价	278
一、视电阻率的评价	278
二、视极化率(视频散率)的评价	278
§ 6.5 资料整理和图示	279
一、归一化曲线	280
二、断面图	280
第七章 激发极化法异常的推断解释方法	282
§ 7.1 激电异常的评价方法	283
一、把激电方法本身的工作做细、做好	283
二、合理地综合应用地质-物化探资料	286
§ 7.2 激电异常的半定量解释方法	290
一、确定极化体的形状和范围	291
二、确定极化体的深度	293
三、确定极化体的产状	294
§ 7.3 关于激电法资料常规解释理论中的若干问题	298
一、关于体极化板状体激电异常分布的解释理论问题	298
二、关于面极化板状体激电异常分布的解释理论问题	304

第八章 激发极化法在我国金属矿上的应用	310
§ 8.1 激发极化法在铁矿上的应用	310
一、激发极化法在赤铁矿上的应用	310
二、激发极化法在褐铁矿上的应用	313
三、激发极化法在沉积变质铁矿上的应用	315
§ 8.2 激发极化法在有色金属矿上的应用	319
一、激发极化法在铜矿上的应用	319
二、激发极化法在铅锌矿上的应用	334
三、激发极化法在硫铁矿上的应用	340
§ 8.3 激发极化法在贵金属矿上的应用	341
一、在银洞坡金银铅多金属矿上的应用	342
二、在破山银铅多金属矿上的应用	343
第九章 磁激发极化法	346
§ 9.1 磁激发极化法的基础理论	346
一、磁电阻率法的基础理论	346
二、磁激发极化法的基础理论	349
§ 9.2 球体的磁激发极化法异常场	351
一、磁电阻率法中球体的异常电流磁场	351
二、磁激发极化法中球体的异常电流磁场	359
§ 9.3 水平椭圆柱体的磁激发极化法异常场	363
一、磁电阻率法中水平椭圆柱体的异常电流磁场	363
二、磁激发极化法中水平椭圆柱体的异常电流磁场	370
§ 9.4 板状体的磁激发极化法异常场	373
一、直立薄板状体的磁激发极化法异常	373
二、水平薄板状体的磁激发极化法异常	374
三、倾斜薄板状体的磁激发极化法异常	376
§ 9.5 覆盖层对磁激发极化法异常的影响	380
一、地表覆盖层对磁激发极化法异常强度的影响	380
二、中间屏蔽层对磁激发极化法异常强度的影响	383
§ 9.6 实际应用	392
一、应用条件及装置选择	392
二、矿体导磁性的作用及应用	394
三、野外实例	395
参考文献	399

绪 言

激发极化法是利用岩矿石电化学性质为物理前提的一种地球物理勘探方法。目前,它不仅已广泛地应用于金属矿和水文地质勘查中,而且在油田和煤田勘探中,也引起人们的重视,并在所有这些领域中取得了较好的地质效果。激发极化法在我国简称为激电法,并有直流激电法与交流激电法之分,虽然两者的原理是一致的,但其方法、技术是不同的。

虽然激发极化法很早就提出来了,但直到五十年代才作为一种找矿方法推广应用。我国是在五十年代中期开始试用的,仅经过二、三年的试验研究阶段,便在全国范围内推广。六十年代初期,地质部物探局为了推广本法,举办了全国范围的直流激电法学习班培训人才,并由上海地质仪器厂生产了轻便型直流激电法仪器。与此同时,对岩矿石产生激电效应的机理以及对激电异常定性、定量解释的研究工作,也在我国许多科研单位、地质院校及生产单位中开展起来,已取得了可喜的进展。如地质科学院物探研究所曾对岩矿石的电化学机理进行了较系统地实验研究,提出了与国外不同的实验公式(影响矿化岩矿极化率 η 值的因素及其作用规律,1972);桂林冶金地质研究所对激发极化法异常的空间分布进行了大量的计算(几种规则形体 η 计算公式与理论曲线图册,1977),获得了对激电异常进行推断解释时有价值的理论资料。

自七十年代初期开始,我国开始了交流激电法的仪器研制工作和方法理论研究,并于七十年代中期,上海地质仪器厂生产出了轻便型的交流激电仪;武汉地质学院编写出理论研究结果(交流激发极化法,1975年);地质部科技局举办了全国范围的交流激电法学习班(1975年,江西)。从此,交流激电法在我国也获得了普遍推广,目前正在继续改进仪器和研究提高地质效果。

激发极化法在我国的发展和应用过程中,并非一帆风顺。在六十年代初期,我国的一些物探工作者对激发极化法尚缺乏全面的认识,特别是对黄铁矿化和石墨化地层的(产生较强的激电效应)干扰作用估计不足,以致打了许多空钻,从而对激电法的地质效果一度产生了怀疑。事实上,激发极化法也与其他物探方法一样,属于间接找矿方法,绝非一发现异常就必定“见矿”。产生激电效应的因素和背景是多方面的,有的是由具有经济价值的矿体所引起,有的则是由矿化岩石所引起。因此,将某一种物探方法视为“灵丹妙药”或“万能法”、“一朵鲜花”等都是不全面的。不考虑地质、地球物理条件,盲目使用,往往难获得预期的地质效果。经过一度曲折,现在,大家对激电法的认识才较为全面了,对本法的找矿原理和应用条件有了正确认识,使它在我国的地质、地球物理勘探中适当地发挥应有的作用。

自从我国发展激发极化法以来,许多科研单位、地质院校和生产单位都在不断地进行用激电法评价异常或区分“矿与非矿”的研究工作,这种工作,也象其他国家一样(如美国和加拿大等),虽然取得了一定进展,但进展不大,迄今为止,还未产生一种到处都行之有效的成熟方法。如在直流激电法中利用充、放曲线特征的方法;在交流激电法中(或复电阻率法中)利用频谱曲线特征的方法等,目前仍均处于研究阶段。作者认为,除特殊条

件外，一般说，用任何一种物探方法区分“矿与非矿”都将是十分困难的。今后必然还有很长的路要走，当前应以普查找矿为主，配合其他物、化探和地质方法进行综合找矿较为合理。某些过高的要求，只能作为研究课题进行探讨。

第一章 岩矿石的激发极化性质及参数

在直流电法勘探中，人们发现，当向岩（矿）石供入电流时，在电流强度不变的情况下，仍能观测到测量电极间的电位差随时间而变化，并在相当长时间后趋于某一稳定的饱和值；在断开电流后，测量电极间的电位差随时间而下降，并在相当长时间后衰减到接近于零值（图1.1.1）。这种在充电和放电过程中，产生随时间而缓慢变化（时间常数大于

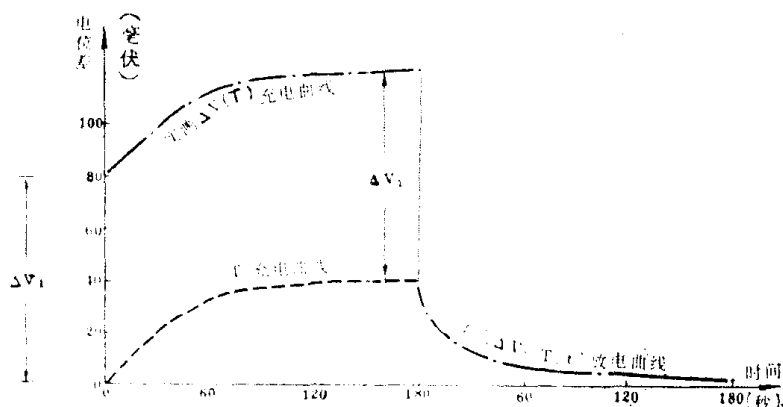


图 1.1.1 一块黄铁矿化岩石标本的充电和放电过程

(实测曲线)。封蜡法测定。标本横截面积 $s = 72$ 厘米²，标本厚度 $d = 6$ 厘米；供电电流 $I = 10$ 微安

$n \times 10^{-2}$ 秒)的附加电场的现象，称为激发极化效应（简称激电效应）。它是岩（矿）石及其中所含水溶液在外电流场作用下，产生电化学极化的结果。激发极化法（简称激电法）就是基于研究地下岩、矿石的激电效应来解决地质构造问题和找矿的一种电法勘探方法。为了正确地运用激电法，首先需要研究岩、矿石的激发极化性质。

§ 1.1. 岩矿石的激发极化成因

关于产生岩矿石激发极化的成因或机理问题，是一个仍在研究中的问题，已有各种不同的假说提出来，本节仅介绍几种较为公认的假说和我们的一些研究结果。电子导体和离子导体的激发极化机理不同，下面将分别讨论。

一、电子导体的激发极化成因

目前，国内、外对电子导体的激发极化机理问题，在总的方面意见比较一致，认为是由于电子导体与其周围溶液的界面上发生过电位（或超电压）的结果。在电子导体与溶液的分界面上会形成双电层[图1.1.2(a)]。在没有外电流场存在时，此双电层的电位差（电极电位）称为平衡电极电位，记为 $\varphi_{\text{平}}$ 。当有电流流过上述电子导体-溶液系统时，电子导体内部的自由电子向反电流方向移向电流流入端，使那里负电荷相对增多，形成所谓“阴

极”；而在电流流出端，呈现相对增多的正电荷，形成“阳极”。与此同时，在周围溶液中，也分别于电子导体的“阴极”和“阳极”处，形成正离子和负离子的堆积，使正常双

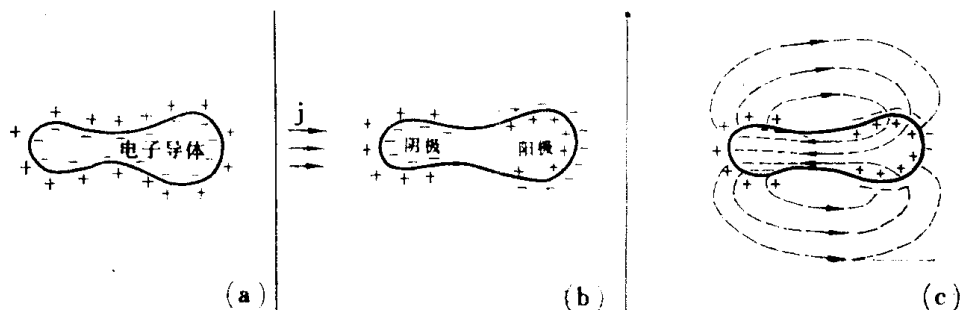


图 1.1.2 电子导体的激发极化

(a) — 电子导体与周围溶液间的正常双电层；(b) — 在外电流作用下，电子导体形成阴极和阳极过电位；
(c) — 过电位通过电子导体本身及周围溶液放电

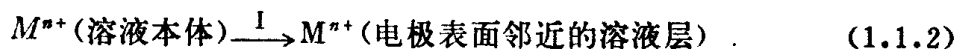
电层发生变化 [图1.1.2(b)]。在一定的外电流作用下，“电极”和溶液分界面上双电层电位差（电极电位 φ ）相当于 $\varphi_{\mp}$ 的变化，称为“过电位”（或极化电位），记为 $\Delta\varepsilon$ 。

$$\Delta\varepsilon = \varphi - \varphi_{\mp} \quad (1.1.1)$$

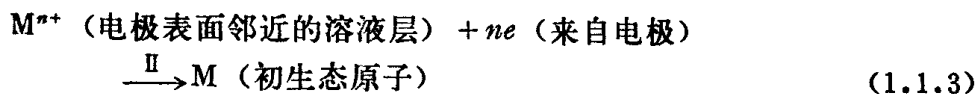
电子导体和溶液分界面上的这种极化效应，与分界面处发生的电化学反应（简称“电极过程”）的迟缓性有关。定性地说，当电流于“阴极”从溶液进入电子导体时，溶液中的载流子（正离子）要从电子导体表面获得电子，以实现电荷传递；同样，当电流于“阳极”从电子导体流入溶液时，溶液中的载流子（负离子）将失去电子。如果与这种电子传递相伴随的电化学反应速度极快，则在溶液和电子导体之间，电流可以“畅通无阻”，因而不会在界面两侧形成异性电荷的堆积，也就不会形成过电位；但实际上，电极过程的速度有限，电子导体和溶液之间不是“畅通”的，因而在界面两侧造成异性电荷堆积，形成过电位。随着通电流时间的延续，界面两侧堆积的异性电荷将逐渐增多，过电位也随之增大；过电位的形成和增大，将加速电极过程的进行，直到电极过程的速度与外电流相适应——流至界面的电流都能及时全部通过界面，因而不再继续堆积新的电荷时，过电位便趋于某一个饱和值，这就是充电过程。显然，过电位的饱和值（以后简称过电位）应与流过界面的电流有关，将随后者的增大而增大。在外电流断开后，堆积在界面两侧的异性电荷，将通过界面本身、电子导体内部和周围溶液放电，使界面上的电荷分布逐渐恢复到正常双电层[图1.1.2(c)]；与此同时，过电位亦随时间而逐渐减小和最后消失，这就是放电过程。

过电位与充、放电时间和电流密度之间的定量关系，与电极过程的迟缓阶段有关。以正离子在阴极上的放电为例，放电的连续过程可以有条件地分为三个主要阶段[1.1, 1.2]：

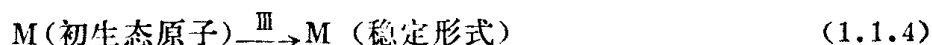
1. 借助于扩散、电迁移和对流，使离子 M^{n+} 由溶液本体中迁移到电极邻近的溶液层内：



2. 离子在电极上放电而形成原子：



3. 原子转变为沉积物质的通常的稳定形式：



上述三个阶段中任何一个都可能是缓慢的阶段，即决定电极过程速度的阶段。这种影响电极过程速度的某一阶段的迟缓性，便是引起和决定过电位的因素。下面分别讨论。

(一) 离子扩散是电极过程的缓慢阶段——形成“浓差过电位”。

如果扩散是影响电极过程速度的缓慢阶段，则由于扩散的相对缓慢性，在电极表面附近和溶液本体中的离子浓度（及活度）将不相同。在阴极过程的情况下，离子扩散来不及补充阴极处放电消耗的离子，因而电极表面附近溶液层中放电离子 M^{n+} 的浓度 C_c 将小于溶液本身中的离子浓度 C_0 ；因而活度 a_c 也小于活度 a_0 。这时，电极相当置于较稀的溶液中，因而电极电位 φ 的代数值相对于平衡电极电位 $\varphi_{\text{平}}$ 向较小的（或较负的）方向变化，产生负的过电位。相反，在阳极极化的情况下，扩散作用来不及疏散从阳极上溶解下来的离子 M^{n+} ，使 C_c 大于 C_0 及 a_c 大于 a_0 。此时，电极相当置于较浓的溶液中，因而 φ 相对于 $\varphi_{\text{平}}$ 增大

（变得更正），故形成正的过电位。总之，由于离子扩散的迟缓性，导致电极表面附近溶液层中放电或溶解离子 M^{n+} 的浓度，与溶液本体中有差异，因而形成过电位。电化学中，称这种过电位为浓差过电位。搅拌溶液可加快离子的迁移速度，因而使浓差过电位减小。这可作为在实验中鉴别和降低浓差过电位的一种方法。

下面以阴极上的阳离子放电为例，对浓差过电位作一些定量的分析。为了简化对过电位的理论研究，通常都假设电极处于“封闭状态”，即过电位不能通过周围溶液放电。当电流以密度 j 均匀流过电极与溶液的分界面时，“阴极”附近放电离子 M^{n+} 的浓度 C_c 低于溶液本体的浓度 C_0 ，形成浓度梯度。电化学理论和实践证明，产生明显浓度梯度的范围（扩散层厚度）的数量级只有 $n \times 10^{-2}$ 厘米，所以，通常电极表面足以看成是“无限大”平面。设坐标如图 1.1.3， X 轴垂直于电极表面并指向溶液，坐标原点选在电极表面。电极表面附近溶液层中 M^{n+} 离子的浓度可看成是到电极表面之距离 x 和时间 t 的函数 $C(x, t)$ 。由于浓度梯度的存在，将产生向电极方向的扩散离子流，以补偿阴极上放电消耗的离子。根据 Fick 定律，电极附近溶液中某点的扩散离子流 J_M

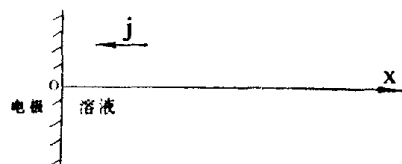


图 1.1.3 电极表面情况示意图

（单位时间扩散通过单位横截面积的离子克当量数）与该点离子 M^{n+} 的浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 有下列关系：

$$J_M = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1.5)$$

式中 D ——扩散系数（单位：厘米²/秒）。

另一方面，当相邻点上离子流 J_M 发生变化时，将引起离子浓度 C 随时间的变化。不难理解，某点离子流 J_M 沿电流方向的变化梯度—— $\frac{\partial J_M}{\partial x}$ ，就等于该点离子浓度随时间的变化率：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_M}{\partial x} \quad (1.1.6)$$

由 (1.1.5) 和 (1.1.6) 式可得电极附近溶液中 M^{n+} 离子的扩散方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

或

$$\frac{\partial C}{\partial t} - a^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (1.1.7)$$

$$\text{式中} \quad a^2 = D \quad (1.1.8)$$

利用一定的边界条件和初始条件，便可通过求解方程 (1.1.7)，得出电极表面附近 M^{n+} 离子之浓度随时间 (t) 和空间 (x) 的变化函数 $C(x, t)$ 。

充电过程

当稳定电流通过阴极—溶液界面时，紧靠电极表面 ($x=0$) 之溶液中的 M^{n+} 离子浓度为 [1.3]：

$$C_c = C_0 - Bj\sqrt{T} \quad (1.1.9)$$

式中 C_0 ——溶液本体中的 M^{n+} 离子浓度；

j ——流过电极—溶液分界面的电流密度；

T ——通电时间；

$$B = -\frac{2(1-t_M)}{n \cdot F \cdot \sqrt{\pi D}}; \quad (1.1.10)$$

t_M —— M^{n+} 离子的迁移数；

n ——离子 M^{n+} 的电价数；

F ——法拉第常数。

如果除扩散之外，电极过程的其它阶段都是很快的，那么电极电位就几乎和 M^{n+} 离子活度为 a_c [电极表面 ($x=0$) 溶液的离子活度] 的可逆电位值相同：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT^0}{nF} \ln a_c \quad (1.1.11)$$

式中 R ——气体常数； T^0 ——绝对温度； φ^0 ——当离子活度 $a_c=1$ 时电极的可逆电位值。

在没有电流通过电极—溶液界面时，可逆电位（平衡电极电位 $\varphi_{\mp}$ ）由溶液本体中的离子活度 a_0 决定，即

$$\varphi_{\mp} = \varphi^0 + \frac{RT^0}{nF} \ln a_0 \quad (1.1.12)$$

由 (1.1.11) 和 (1.1.12) 式可得浓差过电位：

$$\Delta \varepsilon = \varphi - \varphi_{\mp} = \frac{RT^0}{nF} \ln \frac{a_c}{a_0} \quad (1.1.13)$$

在浓度不大时，可以足够精确地用浓度 C_c 及 C_0 来代替上式中的活度 a_c 及 a_0 ，再考虑到 (1.1.9) 式，便可写出浓差过电位的充电过程：

$$\Delta \varepsilon(T) = \frac{RT^0}{nF} \ln \frac{C_c}{C_0} = \frac{RT^0}{nF} \ln \frac{C_0 - Bj\sqrt{T}}{C_0} \quad (1.1.14)$$

或

$$\Delta \varepsilon(T) = \frac{RT^0}{nF} \ln(1 - bj\sqrt{T}) \quad (1.1.15)$$

式中常数

$$b = \frac{B}{C_0} = -\frac{2(1-t_M)}{n \cdot F \cdot C_0 \sqrt{\pi D}} \quad (1.1.16)$$

(1.1.15) 和 (1.1.16) 式不仅对阴极极化成立, 而且对阳极极化也成立。对于前者, $\because j < 0, \therefore bj > 0$, 阴极过电位 $\Delta\epsilon_K(T)$ 为负值; 对后者, $\because j > 0, \therefore bj < 0$, 阳极过电位 $\Delta\epsilon_A(T)$ 为正值。

现在, 我们来讨论浓差过电位的充电过程。为了方便, 将 (1.1.15) 式中的对数项展成幂级数, 于是浓差过电位的充电过程表示为:

阴极极化:

$$\Delta\epsilon_K(T) = -\frac{RT^0}{nF} \left[bj\sqrt{T} + \frac{1}{2}(bj\sqrt{T})^2 + \frac{1}{3}(bj\sqrt{T})^3 + \dots \right] \quad (1.1.17)$$

阳极极化:

$$\Delta\epsilon_A(T) = \frac{RT^0}{nF} \left[bj\sqrt{T} - \frac{1}{2}(bj\sqrt{T})^2 + \frac{1}{3}(bj\sqrt{T})^3 - \dots \right] \quad (1.1.18)$$

式中, 电流密度 j 和常数 b 皆取其绝对值。

由 (1.1.17) 和 (1.1.18) 式可看出:

1. 当电流密度 j 和充电时间 T 皆很小, 因而极化很弱, 即 $bj\sqrt{T} \ll 1$ 时, 浓差过电位可近似表示为:

$$\Delta\epsilon_K(T) \doteq -\frac{RT^0}{nF} \cdot bj\sqrt{T} \quad (1.1.19)$$

$$\Delta\epsilon_A(T) \doteq \frac{RT^0}{nF} \cdot bj\sqrt{T} \quad (1.1.20)$$

上式表明, 在极化很弱时: (1) 浓差过电位与充电时间的平方根 $\sqrt{T}$ 成正比增大; (2) 浓差过电位与电流密度 j 成线性关系, 并且在其它条件相同时, 阴极过电位 $\Delta\epsilon_K(T)$ 与阳极过电位 $\Delta\epsilon_A(T)$ 绝对值相同 (即阴极极化与阳极极化成“均势”)。在此线性条件下, 过电位与电流密度的比例系数与电流大小无关, 定义为面极化系数 k :

$$k = \frac{\Delta\epsilon}{j} = \frac{RT^0}{nF} b \sqrt{T} \quad (1.1.21)$$

其物理意义为, 极化效应所引起的电极-溶液界面上的面阻抗, 可以用来表征电极-溶液界面的极化特性。

2. 随着电流密度 j 或充电时间 T 变大, 极化增强。这时 (1.1.17) 和 (1.1.18) 式中 $bj\sqrt{T}$ 的高次项不能忽略, 过电位与 j 和 T 的关系复杂化, 面阻抗 (或面极化系数) 将与电流密度有关 (即过电位与电流成非线性关系):

$$\text{对于阴极} \quad k_K = \frac{\Delta\epsilon_K}{-j} = \frac{RT^0}{nF} b \sqrt{T} \left[1 + \frac{1}{2}bj\sqrt{T} + \frac{1}{3}(bj\sqrt{T})^2 + \dots \right] \quad (1.1.22)$$

$$\text{对于阳极} \quad k_A = \frac{\Delta\epsilon_A}{j} = \frac{RT^0}{nF} b \sqrt{T} \left[1 - \frac{1}{2}bj\sqrt{T} + \frac{1}{3}(bj\sqrt{T})^2 - \dots \right] \quad (1.1.23)$$

对比 (1.1.17) 和 (1.1.18) 或 (1.1.22) 和 (1.1.23) 式可以看出, 当 j 或 T 较大, 过电位出现非线性时, 在其它条件相同的情况下, 就其绝对值而言, 阴极过电位大于阳极过电位 (即阴极极化占优势, 简称“阴极优势”)。这是浓差过电位的一个重要性质。

放电过程

浓差过电位的放电过程, 可以仿照充电过程通过求解扩散方程 (1.1.7), 然后仿照

(1.1.14) 式求得。我们已经解出，用稳定电流密度 j 向电极—溶液界面充电时间 T 后断电，浓差过电位的放电过程为：

$$\Delta\epsilon(T, t) = \frac{RT^0}{nF} \ln[1 - bj(\sqrt{T+t} - \sqrt{t})] \quad (1.1.24)$$

上式表明，放电过程 $\Delta\epsilon(T, t)$ 是充电时间 T 和放电时间 t 的函数；但除时间因子 $(\sqrt{T+t} - \sqrt{t})$ 之外，放电过程 (1.1.24) 式与充电过程 (1.1.15) 式有完全相同的形式。因此，前面对充电过程所作的关于浓差过电位的线性和非线性及“均势”和“阴极优势”的讨论，对放电过程也是一样的，不再重复。只是指出，在极化很弱的线性条件下，放电过程可近似表示为：

$$\Delta\epsilon(T, t) \doteq \frac{RT^0}{nF} \cdot bj(\sqrt{T+t} - \sqrt{t}) \quad (1.1.25)$$

这样，由 (1.1.19) 或 (1.1.20) 和 (1.1.25) 式，便可绘出如图 1.1.4 所示的线性浓差过电位的充电和放电曲线。从图上可看出，放电过程相对于充电过程的外延部份之差，与充电过程相同。

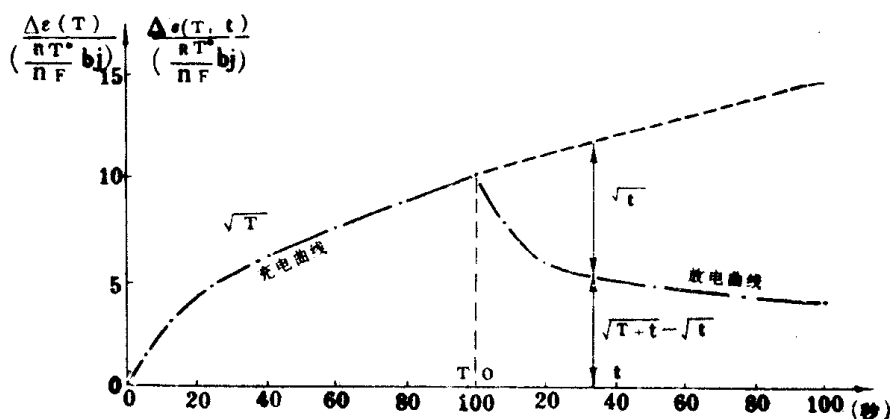


图 1.1.4 线性条件下，浓差过电位的充电和放电过程

从 (1.1.15) 式来看，平面电极上的浓差过电位不可能建立稳定极化，即当充电时间增大时，不会出现 $\Delta\epsilon(T)$ 的饱和（渐近）值。但在实际情况下，溶液中的对流现象总是存在的，因此，单纯由于扩散作用导致的传质过程不会延续很久。对流作用将使扩散过程造成的浓度变化限制在离电极表面不远的地方，当溶液中仅存在自然对流时，这一距离（即扩散层的有效厚度）约为 10^{-2} 厘米。一旦扩散过程造成的浓度变化达该距离时，电极表面及其附近溶液中的传质过程便逐渐转为稳定，因此，过电位便趋于饱和值。对于这种达到稳定的浓差过电位，其表示式如下[1.1]：

$$\text{阴极过电位} \quad \Delta\epsilon_K = \frac{RT^0}{nF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_d}\right) \quad (1.1.26)$$

$$\text{阳极过电位} \quad \Delta\epsilon_A = \frac{RT^0}{nF} \ln\left(1 + \frac{j}{j_d}\right) \quad (1.1.27)$$

式中 j_d ——决定于电极和溶液性质的常数，称为扩散过程的极限电流密度。

将浓差过电位的充电饱和值的表示式 (1.1.26) 和 (1.1.27) 式展成幂级数，便同样可看出，在小电流密度时，过电位随电流成线性变化；在大电流密度时，出现非线性关系，

并且有“阴极优势”。对二价离子 ($n=2$)，算得其浓差过电位随电流的变化关系如下表：

i/j_a	0.01	0.02	0.05	0.1	0.21	0.4	0.6	0.9	0.99	0.999
$\Delta\epsilon_k$ (毫伏)	-0.253	-0.51	-1.276	-2.635	-5.95	-12.9	-23.1	-58.0	-116	-173.5
$\Delta\epsilon_A$ (毫伏)	0.251	0.50	1.23	2.4	4.91	8.48	11.85	16.5	17.3	17.4
$\frac{ \Delta\epsilon_k - \Delta\epsilon_A }{ \Delta\epsilon_A } (\%)$	1	2	4	9.6	21	52	98	259	579	898

从表中所列数据看，甚至当过电位不超过10毫伏时，浓差过电位已有明显（相对变化大于10%）的非线性。而当极化电流密度 j 接近于扩散过程的极限电流密度 j_a 时，阴极过电位急剧变大，出现很强的“阴极优势”。实际观测到的“阴极优势”很少超过100%。这是因为当阴极过电位随电流增大到一定程度后，溶液中别的正离子将开始在阴极上放电，它使得阴极过电位随电流增大的速度降低，因而减小了“阴极优势”。

（二）离子放电是电极过程的缓慢阶段——产生“迁越过电位”。

从狭义的观点来看，只有离子在电极上的放电：



才是纯粹的电化学反应。这一反应的迟缓性，将使电流带来的电荷不能及时越过电极-溶液界面，因而在此界面两侧出现异性电荷的堆积，形成附加的双电层，使电极电位发生变化，结果出现过电位。由于这种过电位直接与电荷迁越电极-溶液界面这一“纯粹的电化学反应”的迟缓性有关，故称为“迁越过电位”或“电化学极化”。电化学的理论研究证明[1.1]，在扩散过程足够快，因而没有浓差过电位的情况下，仅仅由于离子放电过程的迟缓性引起的迁越过电位 $\Delta\epsilon$ 与流过电极表面的稳定电流密度 j 的关系式为：

$$\text{阴极极化} \quad j_k = j_0 \left[e^{-\frac{\alpha nF}{RT^0} \Delta\epsilon_k} - e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT^0} \Delta\epsilon_k} \right] \quad (1.1.28)$$

$$\text{阳极极化} \quad j_A = j_0 \left[e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT^0} \Delta\epsilon_A} - e^{-\frac{\alpha nF}{RT^0} \Delta\epsilon_A} \right] \quad (1.1.29)$$

式中， j_0 ——与电极和溶液性质有关的常数，称为交换电流密度； α ——超越常数，其值在0~1之间； j_A 和 j_k ——流过阴极或阳极的电流密度； $\Delta\epsilon_A$ 或 $\Delta\epsilon_k$ ——阴极或阳极过电位。

把(1.1.28)和(1.1.29)式中的指数函数展成幂级数，便可将 j 和 $\Delta\epsilon$ 之间的关系表示成另一种形式：

$$j_k = j_0 \left\{ \left[1 - \frac{\alpha nF \Delta\epsilon_k}{RT^0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\alpha nF \Delta\epsilon_k}{RT^0} \right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\alpha nF \Delta\epsilon_k}{RT^0} \right)^3 + \dots \right] \right. \\ \left. - \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} + \frac{(1-\alpha)^2}{2!} \left(\frac{nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} \right)^2 + \frac{(1-\alpha)^3}{3!} \left(\frac{nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} \right)^3 + \dots \right] \right\} \quad (1.1.30)$$

和

$$j_A = j_0 \left\{ \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} + \frac{(1-\alpha)^2}{2!} \left(\frac{nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} \right)^2 + \frac{(1-\alpha)^3}{3!} \left(\frac{nF \Delta\epsilon_A}{RT^0} \right)^3 + \dots \right] \right.$$