

文章编号: 1001-1749(2023)04-0531-11

金属颗粒极化中场激发双电层的 电荷和电场特征研究

张明月¹, 刘浩琦², 曹 辉¹, 王红涛¹, 陈小强¹

(1. 成都理工大学 地球勘探与信息技术教育部重点实验室, 成都 610059;

2. 中煤科工生态环境科技有限公司, 北京 100020)

摘要: 金属颗粒与溶液界面处的场激发双电层是地下含金属介质表现出低频极化现象产生的基础之一, 极化过程涉及到外电场、极化电场和扩散场在溶液和颗粒双相介质内的复杂耦合, 探究这些物理场在极化中的作用具有重要意义。这里基于 Wong 极化模型对场激发双电层的极化电荷和不同物理场特征进行详细地分析, 首先推导双电层中极化电荷产生的指数衰减电场和偶极子电场, 通过计算颗粒和溶液极化电荷密度随频率的变化, 明确了极化过程中电荷和不同物理场的变化规律以及对电导率频散的影响, 最后利用数值模拟研究颗粒形状对极化电场和电导率频散曲线的影响。结果显示, 偶极子电场是引起电导率产生频散现象的主要因素, 而指数衰减电场和扩散场是影响溶液极化电荷密度的主要因素, 且金属颗粒的形状与极化电场和极化率密切相关。本研究为从微观角度认识金属的激发极化过程和解释电导率频散数据提供了一定的借鉴。

关键词: 激发极化; 复电导率; 金属颗粒; 双电层; 偶极子电场

中图分类号: P 631.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1749.2023.04.14

0 引言

激发极化法是一种重要的地球物理方法, 它提供地下介质的复电导率频散曲线^[1]。复电导率频散与孔隙/颗粒几何形态、固液界面和孔隙溶液的 electrochemical 性质密切相关, 因此比普通的单一电导率包含更多的介质信息^[2]。含金属介质往往具有明显的电导率频散效应, 因此激发极化在矿产勘查、水文地质、环境地球物理领域有着巨大应用潜力, 例如勘查浸染状金属矿物^[3-4]、监测地下水修复中的渗透反应屏障或金属离子注入^[5-6]、检测和表征含金属污染物羽流^[7-8]或生物修复过程中的金属硫化物积

累^[9]。

激发极化法在金属矿产勘探中广泛应用, 所测量到的电导率频散被认为与发生在金属颗粒和周围溶液界面处的极化有关^[10]。前人提出不同的模型描述电导率频散曲线, 如常用的 Debye 模型^[11]、Cole-Cole 模型^[12]、Pelton 模型^[13]、Davidson-Cole 模型^[14]和 Dias 模型^[15]等。尽管这些经验性的关系越来越多地用于实际生产和研究, 但它们没能将宏观极化效应与介质微观特性联系起来。

金属颗粒极化与颗粒表面电化学反应产生的双电层(静态扩散层)或外电场激发产生的双电层(场激发双电层)有关。双电层极化过程涉及到溶液和颗粒双相介质内的电荷极化、电迁移和扩散等多种

收稿日期: 2023-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41974090)

第一作者: 张明月(1997-), 女, 硕士, 主要从事电磁法相关研究, E-mail: 1286394252@qq.com。

通信作者: 刘浩琦(1985-), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地质灾害防治, E-mail: cedriclhq@hotmail.com。

机制间的复杂耦合,耦合关系由 Poisson—Nernst—Planck (PNP) 方程组描述^[16]。Wong^[17]通过求解 PNP 方程组,得到了单一球形金属颗粒周围的离子浓度和电场分布,进一步利用 Maxwell—Garnett 等效介质理论^[18]计算混合介质的复电导率。Wong 的理论显示,极化与场激发双电层在颗粒两极的动态充放电过程有关,弛豫时间与颗粒半径和德拜长度成正比;当溶液中含有活性离子时,即离子在界面处可以发生氧化还原反应而产生法拉第电流,颗粒两极还会形成体扩散层,在大颗粒情况下体扩散层极化会对扩散层极化产生明显影响^[19]。在电化学体系中也存在类似体扩散极化的情况,活性离子到电极表面的输运过程由扩散而非电迁移控制,此时阻抗对频率的依赖关系满足 Warburg 模型^[20]。Wong 的模型假设金属颗粒为良导体,考虑到实际中很多矿产属于半导体,如黄铁矿、黄铜矿,Revil^[21]和 Misra^[22]把 PNP 方程组同时用于描述溶液和半导体颗粒内部的电荷传输。Bücker^[23]在 Wong 模型的基础上,进一步考虑界面存在静态扩散层的情形,外电场驱动静态扩散层的补偿离子发生体扩散极化,随着补偿离子数增多,总体极化强度降低,主频向低频偏移。

前人的研究表明,扩散层的存在是金属矿物出现低频极化现象的基础,其离子特性和分布对极化特征有重要影响。传统的古伊—开普曼双电层理论描述的是带电荷颗粒吸引溶液中异号电荷而形成的静态扩散层,扩散层与颗粒表面电荷量相等,离表面一定距离之外颗粒电场被扩散层屏蔽,扩散层内离子在电场与扩散场作用下达达到动态平衡^[20]。而场激发扩散层是由外电场在界面附近引起离子集聚或损耗而产生,其离子受到外加电场、双电层极化电荷(颗粒内表面极化电荷和外表面扩散层极化电荷)电场、扩散场的共同作用,扩散层处在充电和放电的动态变化中,与颗粒表面电荷量不相等,因此不能完全屏蔽颗粒电场^[23]。所以虽然两类扩散层均能产生极化现象,但不能用静态扩散层理论来理解场激发扩散层的特征。笔者基于 Wong 的理论模型,研究场激发扩散层的极化电场特征、离子分布特征和极化电场与扩散场对电导率频散的影响等问题,以更加全面地认识场激发扩散层的极化过程。

1 Wong 金属极化模型

笔者对 Wong^[17]提出的金属极化模型进行介

绍,由于不讨论活性离子的影响,假设溶液中不含活性离子。金属球置于溶液内,无外加电场时,溶液中阴阳离子处于均匀分布的平衡状态,浓度分别记为 n_1^∞ 和 n_2^∞ 。外加正弦交流电场后,颗粒界面附近形成场激发扩散层,离子浓度和电势较平衡状态时均有扰动。在离子扰动浓度远小于平衡浓度的假设下,离子浓度可表示为平衡浓度 n_j^∞ 和扰动浓度 $\delta n_j(r, \omega)e^{i\omega t}$ 之和的形式为式(1)。

$$n_j(\mathbf{r}, t) = n_j^\infty + \delta n_j(\mathbf{r}, \omega)e^{i\omega t} \quad (1)$$

式中: $j=1, 2$; \mathbf{r} 为空间位置矢径; ω 为外电场的角频率。同样,总电势可表示为式(2)。

$$U(\mathbf{r}, t) = \delta U(\mathbf{r}, \omega)e^{i\omega t} \quad (2)$$

阴阳离子在电场和扩散场的驱动下,离子通量密度为式(3)。

$$J_j = -D_j \nabla \delta n_j(\mathbf{r}, \omega)e^{i\omega t} - \mu_j z_j n_j^\infty \nabla \delta U(\mathbf{r}, \omega)e^{i\omega t} \quad (3)$$

其中: D_j 为扩散系数; z_j 为离子价数; μ_j 为离子迁移率。在 Wong 的模型中为了简化讨论,设 $D_1 = D_2 = D$, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $z_1 = -z_2 = -1$ 。扩散系数和迁移率之间满足爱因斯坦关系式 $D_j = \mu_j kT/e$, k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; e 为基本电荷量。

根据电荷守恒方程 $\partial_t \delta n_j = -\nabla \cdot J_j$, 方程(3)可以写为式(4)。

$$i\omega \delta n_j(\mathbf{r}, \omega) = D_i \nabla^2 \delta n_j(\mathbf{r}, \omega) + \mu_j z_j n_j^\infty \nabla^2 \delta U(\mathbf{r}, \omega) \quad (4)$$

溶液中由于离子浓度扰动导致空间净电荷密度不为 0, 电荷密度和电势之间满足泊松方程:

$$\nabla^2 \delta U(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{j=1}^2 z_j \delta n_j(\mathbf{r}, \omega) \quad (5)$$

式中: F 为法拉第常数; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为溶液相对介电常数。

偏微分方程式(4)和式(5)描述溶液中离子的输运,称为 PNP 方程组。该方程组包含三个未知量 δn_1 、 δn_2 和 δU 。在球坐标系 (r, θ, φ) 下,假设外电场方向与 z 轴(即 $\theta=0$)平行,坐标原点位于金属颗粒中心。PNP 方程组有如下形式的通解:

$$\delta n_1(\mathbf{r}, \omega) = -A(\omega)k_1(\lambda_1 r) \cos \theta \quad (6)$$

$$\delta n_2(\mathbf{r}, \omega) = A(\omega)k_1(\lambda_1 r) \cos \theta \quad (7)$$

$$\delta U(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{2F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r} A(\omega)k_1(\lambda_1 r) \cos \theta \quad (8)$$

其中: $k_1(\lambda r)$ 和 λ_1^2 为:

$$k_1(\lambda r) = \frac{\pi}{2} e^{-\lambda r} \left(\frac{1}{\lambda r} + \frac{1}{\lambda^2 r^2} \right) \quad (9)$$

$$\lambda_1^2 = \frac{i\omega}{D} + \kappa^2 \quad (10)$$

参数 $\kappa = [2n_1^\infty eF / (\epsilon_0 \epsilon_r kT)]^{1/2}$ 等于德拜长度 λ_D 的倒数, λ_D 指示扩散层的特征厚度。Wong 在给出如上形式的 δU 后,又增加了外电场电势和一个场激发偶极子电势:

$$\delta U(\mathbf{r}, \omega) = \left[-\frac{2F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r} A(\omega) k_1(\lambda_1 r) - E_0 r + E(\omega) \frac{a^3}{r^2} \right] \cos \theta \quad (11)$$

式中: $A(\omega)$ 和 $E(\omega)$ 为自由参数。 δU 包含三项,依次称为指数衰减项 δU_1 、外电场项 δU_2 和偶极子项 δU_3 。从表达式上容易看出,偶极子项按距离的二次方衰减;而指数衰减项则以指数形式衰减,因此对溶液导电的影响仅局限在颗粒表面较近范围内。

方程的通解满足以下三个边界条件:①良导体金属颗粒为等势体,电势为 0;②界面处阴离子为 0;③界面处阳离子通量为 0。据此求出自由参数 $A(\omega)$ 和 $E(\omega)$:

$$A(\omega) = \frac{E_0 a - E(\omega) a}{-2F / (\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r) k_1(\lambda_1 a)} \quad (12)$$

$$E(\omega) = E_0 f(\omega) \quad (13)$$

$$f(\omega) = 1 - \frac{3}{2 + f_1}$$

$$f_1 = f_2 \frac{i\omega}{D\kappa^2}$$

$$f_2 = \frac{\lambda_1^2 a^2 + 2\lambda_1 a + 2}{\lambda_1 a + 1} \quad (14)$$

其中: $f(\omega)$ 称为反射系数,它反映了金属颗粒极化电荷和溶液极化离子产生的电势扰动,即式(11)中的偶极子项。 $f(\omega)$ 随着频率升高而增大,低频极限时等于 -0.5,高频极限时等于 1.0。把 $f(\omega)$ 代入 Maxwell-Garnett 方程,即可得到混合介质的等效复电导率。

2 溶液离子极化电场的推导

根据经典的真空中均匀电场下的金属球极化理论,金属球的极化电荷集中在球体表面,其在球外的电场等效于位于球心的偶极子产生的电场,在球内是与外电场大小相等方向相反均匀电场^[24]。而位于溶液中的金属球,界面处存在金属极化电荷和溶液极化电荷,后者在溶液中的界面附近分散分布。Wong 模型表明这两种极化电荷在球外产生的电场,除了偶极子电场外,还包括一个指数衰减电场。但 Wong 在方程求解中直接给出偶极子项的表达式,缺乏严格的推导过程,且对指数衰减电场的产生

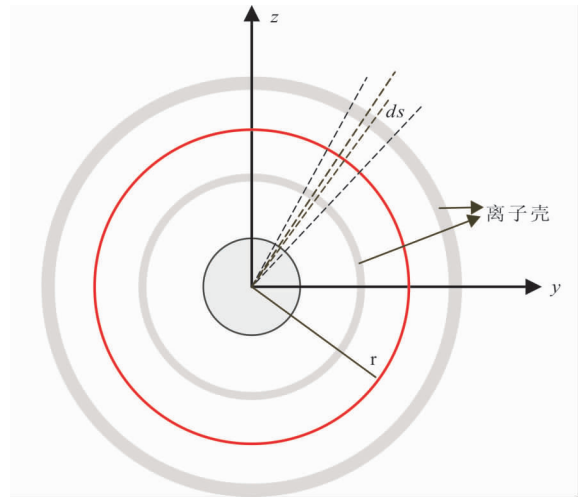


图1 溶液极化电荷分布与极化电场关系推导示意图
Fig. 1 Schematic of the deduction the relationship between solution polarization charges and polarization electrical field

原因也未给出详细说明。笔者从金属和溶液极化电荷的分布出发,直接推导极化电场的表达式,从而明确偶极子电场和指数衰减电场与极化电荷分布间的关系。

位于真空中均匀电场下的金属球,球面极化电荷密度分布为 $\Sigma_s \cos \theta$, Σ_s 是 $\theta = 0$ 处的电荷密度,极化电荷产生的电势为式(15)^[24]。

$$U(\mathbf{r}, \theta) = \begin{cases} \frac{\sum_s r \cos \theta}{3\epsilon_0 \epsilon_r} & r < a \\ \frac{\sum_s a^3 \cos \theta}{3\epsilon_0 \epsilon_r r^2} & r \geq a \end{cases} \quad (15)$$

位于溶液中的金属球,由式(6)和式(7)可知溶液中的净电荷密度分布为式(16)。

$$\delta Q(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{j=1}^2 z_j \delta n_j(\mathbf{r}, \omega) F = 2FA(\omega) k_1(\lambda_1 r) \cos \theta \quad (16)$$

式(16)表明,虽然溶液中极化电荷不是分布在颗粒表面上,而是分布在金属球附近一定范围内,但在任意球面上(半径 R 一定),电荷密度也按照 $\cos \theta$ 的函数形式分布,所以可以借助式(15)计算溶液极化电荷的电场。为此,把溶液空间划分为一个个中心位于原点的同心壳层(图1), R_1 和 R_2 为离子壳层半径, \mathbf{r} 为需要计算极化电场的空间点的位置矢量。

壳层厚度为 dr ,每一个壳层内极化电荷在空间位置的电势用式(15)计算,进而根据积分的方法计算所有壳层在位置 \mathbf{r} 的总电势。

首先计算薄壳层内的面电荷密度。薄壳层内的电荷为体分布,但由于壳层厚度 dr 非常小,可以把电荷视为面分布,或者设想为把薄壳层内的电荷沿与矢径平行的方向压缩至壳层的内表面。取半径为 R 的薄壳层上的微元体 $[R, R+dR] \times [\theta, \theta+d\theta] \times [\phi, \phi+d\phi]$, 微元体内的总电荷量为:

$$dQ(R, \omega) = \delta n(R, \omega) FR^2 \sin \theta dR d\phi d\theta = 2FA(\omega) k_1(\lambda_1 R) R^2 \sin \theta \cos \theta dR d\theta d\phi \quad (17)$$

R 为微元体中心的位置矢径。与 R 垂直的微元体表面的面积为 $ds = r^2 \sin \theta d\phi d\theta$, 因此薄壳层的面电荷密度为:

$$d \sum_f(\theta, \omega) = \frac{dQ}{ds} = 2A(\omega) k_1(\lambda_1 R) dRF \cos \theta \quad (18)$$

然后计算所有壳层在位置 r 的电势之和 $\delta U_f(r, \theta)$ 。计算时,对于半径大于和小于 r 的薄壳层分别积分:

$$\begin{aligned} \delta U_f(r, \theta) &= \int_a^r \frac{d \sum_f(\theta, \omega)}{3\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{a^3}{r^2} \cos \theta + \\ &\int_r^{+\infty} \frac{d \sum_f(\theta, \omega)}{3\epsilon_0 \epsilon_r} r \cos \theta = \\ &-\frac{2F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r} A(\omega) k_1(\lambda_1 r) \cos \theta + \\ &\frac{2F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r} A(\omega) \frac{\pi}{2} \frac{e^{-\lambda_1^2 a}}{r^2} \left(\frac{a^2}{3} + \frac{a}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \cos \theta \end{aligned} \quad (19)$$

等号右边第一项即为 $\delta U(r, \theta)$ 的指数衰减项 δU_1 , 第二项为偶极子电场, 是 $\delta U(r, \theta)$ 中的偶极子项的一部分。

上面的推导表明, 金属极化电荷分布于颗粒表面, 在溶液中的电场为偶极子电场; 而溶液极化电荷呈分散分布, 在溶液中是一个偶极子电场和指数衰减电场的叠加, 前者与金属的偶极子电场组成电场 $\delta U(r, \theta)$ 的偶极子项。溶液极化电荷的分散分布是指数衰减项产生的原因, 德拜长度越小, 指数衰减电势的幅度越小。

3 场激发双电层极化电荷分布特征

对于静态扩散层, 界面两侧电荷量相等, 而对于场激发扩散层两侧电荷量不相等, 电荷量与频率相关, 本节推导界面两侧电荷量随频率的变化关系。

金属球的电势为 0, 球外电势为 $\delta U(r, \theta)$, 根据

高斯定理, 可以求得金属球的极化电荷密度为式 (20)。

$$\sum_m(\theta, \omega) = \epsilon_0 \epsilon_r E_0 \{ [1 - f(\omega)] \frac{\lambda_1^2 a^2 + 2\lambda_1 a + 2}{\lambda_1 a + 1} + 1 + 2f(\omega) \} \cos \theta \quad (20)$$

虽然扩散层电荷分散分布, 但可以仿照薄壳层面电荷的计算思路, 设想把所有电荷沿与矢径平行的方向压缩至颗粒表面, 从而得到溶液极化电荷在球面上的等效密度:

$$\sum_f(\theta, \omega) = \lambda_1 a \frac{\lambda_1 a - 2}{\lambda_1 a + 1} E_0 [1 - f(\omega)] \epsilon_0 \epsilon_r \quad (21)$$

金属颗粒与溶液的极化电荷密度之差为:

$$\sum_m - \sum_f = \epsilon_0 \epsilon_r E_0 \{ [1 - f(\omega)] \frac{2\lambda_1 a}{\lambda_1 a + 1} + 3 \} \quad (22)$$

由于 $f(\omega)$ 值的范围是 $[-0.5, 1]$, 所以式 (22) 表明金属颗粒的极化电荷量在任何频率下都大于溶液极化电荷量。

图 2 显示了两种不同粒径金属球的 \sum_m 、 \sum_f 及 $\sum_m - \sum_f$ 随频率的变化。随着频率增高, \sum_m 、 \sum_f 实部逐渐下降, 虚部的幅度先升高后下降。在低频极限下, 扩散层充分发展, 溶液极化电荷累积最多; 随着频率增高电荷量逐渐下降, 在高频极限时无扩散层形成, 溶液极化电荷量为 0。溶液极化电荷会在界面金属一侧感应出镜像电荷, 因此金属极化电荷与溶液极化电荷量随频率增高而同步降低, \sum_m 、 \sum_f 表现出相似的变化趋势。但由于金属电导率一般远大于溶液电导率, 金属极化电荷形成的特征弛豫时间非常短, 即便频率达到双电层极化的高频极限, 界面处仍然可以形成金属极化电荷。所以图 2 中显示在高频极限时 \sum_f 实部趋于 0, 而 \sum_m 实部趋于定值 $3\epsilon_0 \epsilon_r E_0$ 。图 2 中半径 a 分别为 1 mm 和 0.1 μm , 其他参数设置为: $\epsilon_r = 80$, $D = 1.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $a = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{Vs}$, $\beta = 1 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $n_1^\infty = 1 \text{ mol/m}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $E_0 = 1 \text{ V/m}$ 。

当频率从高频极限逐渐降低时, 溶液极化电荷逐渐增多, 同时金属球内的镜像电荷也增多, 所以 $\sum_m - \sum_f$ 也反映了溶液极化电荷与镜像电荷间的大小。图 2(c) 和图 2(d) 显示 $\sum_m - \sum_f$ 的实部随着频率降低而增大, 最终趋于定值, 虚部的幅度先增大后减小。这说明溶液极化电荷量与金属一侧的镜像电荷量并不相等, 而是后者比前者更多。

图 2 显示, 颗粒半径变化时, 除了主频不同外,

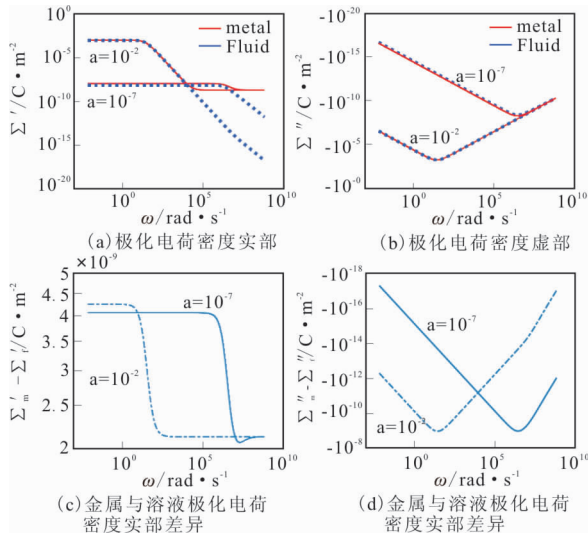


图2 金属和溶液极化电荷密度随频率的变化

Fig. 2 The changes of the polarization charge densities of metal and solution

颗粒半径越大, Σ_m 、 Σ_f 和 $\Sigma_m - \Sigma_f$ 的低频极限值越大, 但是高频极限值相同。

4 溶液极化电场和扩散场对极化的影响

4.1 偶极子电场对极化的影响

偶极子电场来自溶液极化电荷和金属极化电荷, 根据前文偶极子电场和界面两侧极化电荷密度随频率的变化关系, 可以总结出金属球有如下极化过程。在低频极限时, 扩散层充分发展, 溶液和金属球极化电荷密度均达到最大, 分别产生一个反向和正向偶极子电场, 如图 3(a) 所示。高频极限时, 溶液极化电荷密度趋于 0, 而金属球极化电荷密度趋于定值, 因此总体上表现为正向偶极子电场。

在外电场作用下, 金属球的复电导率幅度随频率升高而逐渐增大(图 3(c))。前人认为这一现象产生的原因与参与导电的电荷量的变化有关, 高频极限时, 除少量金属极化电荷外, 其余电荷均为自由导电电荷; 随着频率降低, 界面附近的金属和溶液极化电荷增加, 这部分电荷被束缚从而导电能力下降, 所以低频时电导率比高频时低^[25-26]。但经过分析, 我们发现这种观点并不全面。首先含金属介质的极化率比较大, 但从图 2 可知极化电荷量只占自由溶液中电荷量的很小一部分。其次, 这种观点没有考虑与极化电荷相关的电场和扩散场对电导率的影响。

我们可以从电场和扩散场对导电的影响出发解

释电导率频散产生的原因。电导率频散意味着总电场和扩散场驱动的电场随频率发生变化。由于外电场本身不会引起频散现象, 而扩散场和指数衰减电场影响范围仅局限在扩散层区域, 笔者探讨的颗粒和孔隙尺寸远大于德拜长度, 所以只需考虑偶极子电场与电导率频散间的关系。在此前提下, 计算偶极子电场驱动的电场的大小, 首先选取一个复合曲面, 曲面由 $x-y$ 平面处于溶液空间中的部分 S_1 , 和金属球的右侧表面 S_2 组成。偶极子电场驱动的电场在两个面上的垂直分量方向不同, 比如低频极限时, 在 S_1 面上为 $+Z$ 方向, 在 S_2 面上为 $-Z$ 方向, 即偶极子电场在 S_1 面上增强总电流, 而在 S_2 面上减弱总电流。复合曲面上的总电流为式(23)。

$$I = - \int_{S_1+S_2} \sigma_f \nabla \delta U_3 ds = \int_{r=a}^{\infty} \sigma_f (\nabla \delta U)_\theta * 2\pi r dr - \int_{\theta=0}^{\pi/2} \sigma_f (\nabla \delta U)_\theta * 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \sigma_f E_0 f(\omega) \pi a^2 \quad (23)$$

σ_f 是溶液电导率。由上式可知, 偶极子电场对总电流的贡献与 $f(\omega)$ 有关, 低频极限时偶极子方向与外电场方向相反, $f(\omega)$ 值为负, 偶极子电场减弱总电流; 高频极限时偶极子方向与外电场方向相同, $f(\omega)$ 值为正, 则增强总电流。因此偶极子大小和方向随频率的变化使得电导率表现出频散现象。这与金属颗粒低频极限时表现为绝缘体, 高频极限时表现为良导体的认识一致^[25,27]。还应指出, 这里对电导率频散, 仅涉及电导率幅度变化方面的讨论, 对于主频变化的讨论在后文进行阐述。

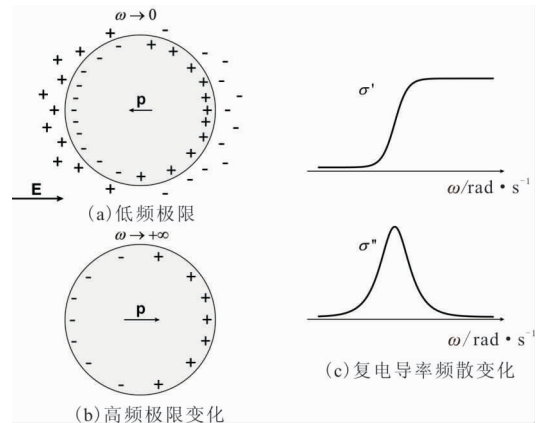


图3 极化电荷分布和复电导率随频率变化示意图

Fig. 3 Schematics of polarization charges dispersion complex conductivity changing with frequency

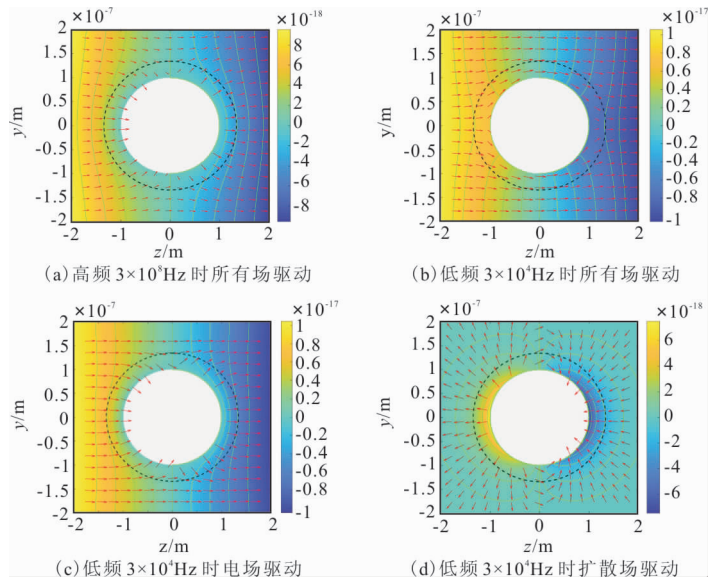
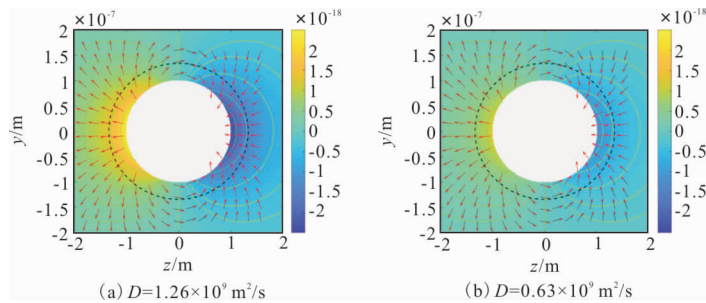


图 4 不同场驱动的正离子通量密度分布图

Fig. 3 Distribution of cation flux densities driven by different fields

图 5 3×10^4 Hz 时偶极子电场驱动的正离子通量密度分布图Fig. 5 Distribution of cation flux densities driven by electrical dipole fields at 3×10^4 Hz

4.2 扩散场和指数衰减电场的电流分布特征

相较于外电场和偶极子电场,指数衰减电场和扩散场的影响范围较小,主要集中在扩散层区域。根据 Wong 模型计算得到了扩散层附近不同场作用下的溶液离子通量密度。为突出扩散层区域,图 4 中颗粒半径 a 设置为 $0.1 \mu\text{m}$,浓度 n_1^∞ 设为 0.001 mol/m^3 ,其他参数与图 2 相同。白色区域表示金属颗粒,黑色虚线表示扩散层(为了表示不同物理场驱动的离子通量密度,根据公式(3)把电势场和阳离子浓度扰动场分别乘以系数 μn_1^∞ 和 D),图 4 中的颜色指示的是这种处理后的场的分布,箭头指示离子通量密度。此外,图 4 还展示了高频极限和低频极限(分别为 $3 \times 10^8 \text{ Hz}$ 和 $3 \times 10^4 \text{ Hz}$)时不同场驱动的正离子通量密度,它与电流密度之间可以通过法拉第常数进行转换,因此通量密度也可以反映电流

密度的分布特征。以颗粒左侧的通量密度分布为例进行分析。图 4(a)为高频时所有场作用下的正离子通量密度分布,可以看出,在扩散层区域内,离子主要流向颗粒表面,双电层处于充电状态,此时溶液极化电荷非常少。低频时(图 4(b)),离子在扩散层区域内主要沿颗粒表面切向流动,此时双电层已处于充电饱和状态,极化电荷量达到最大,极化电荷不再进一步聚集。

图 4(c)和图 4(d)分别显示了低频时总电场和扩散场驱动的正离子通量密度分布,可以看出,总电场驱动离子在扩散层区域仍然主要流向颗粒表面,但扩散场驱动离子远离颗粒表面,二者共同作用形成图 4(b)中的沿颗粒表面切向流动的模式。因为高频时扩散场可以忽略,而总电场的通量密度与图 4(a)类似,所以高频时这两种场驱动的正离子通量

密度分布不再展示。

由上可知,虽然扩散场的影响范围局限在扩散层区域,但要使颗粒附近的离子表现出低频时绕颗粒流动(颗粒视为绝缘体),高频时流向颗粒(颗粒视为良导体)的模式,则必须有扩散场的参与。

从式(3)上看,指数衰减电场与扩散场方向相反,幅度相差一个系数,所以其通量密度分布特征从图 4(d)即可知晓。

4.3 扩散场和指数衰减电场对极化的影响

扩散场和指数衰减电场驱动电流的大小分别与扩散系数和迁移率有关,所以先尝试改变这两个系数,观察对极化过程的影响。这个问题涉及到除外电场之外的所有场,包括偶极子场、指数衰减电场和扩散场。且它们对总电流的贡献并不一致,或增强总电流,或减弱总电流,因此当扩散系数改变时,如何理解它们对电导率频散的综合影响仍存在一定困难。通过式(6)、式(7)、式(11)我们发现,扩散场与指数衰减电场表达式相似,二者驱动的阳离子通量之和为:

$$J_{j=2} = -D \nabla \delta n_2 - \mu z_2 n_2^\infty \nabla \delta U_1 = [-D + \mu n_2^\infty \frac{2F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r}] A(\omega) \nabla k_1(\lambda_1 r) \quad (24)$$

在双电层低频极化的频率范围内,满足关系式 $i\omega/D \gg \kappa^2$, 此时系数 λ_1^2 近似等于 κ^2 , 代入式(24)得 $J=0$, 即这两种场的作用相互抵消。在前面讨论极化中电导率幅度随频率时已指出,在颗粒和孔隙尺寸远大于德拜长度的条件下,扩散场和指数衰减电场的作用范围较小,可以忽略。式(24)进一步表明,即便在扩散层区域内,这两种场对电流的贡献也是可以忽略的。所以研究扩散系数变化对极化过程的影响,只需考虑偶极子场即可。

图 5 是半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的金属球在相同频率下 ($3 \times 10^4 \text{ Hz}$), D 分别为 $1.26 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $0.63 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ 时偶极子场的对比,其他参数与图 4 相同。对于所研究的金属颗粒,该频率属于低频范围。从图 5 可以看出,偶极子方向与外电场方向相反, D 变大时偶极子场幅度增强,亦即反射系数 $f(\omega)$ 更接近低频极限值 -0.5 , 从式(23)可知总电流和电导率值降低。这也意味着, D 增大时主频更高。

根据溶液极化电荷密度表达式(21)可知,主频越高,相同频率下 $f(\omega)$ 越小,因此扩散系数增大会引起极化电荷密度变大。但在直观上可能会产生这样的误解:扩散作用具有消除离子浓度差的趋势,如

果扩散系数增大,离子扩散速度加快,颗粒两极的溶液极化电荷密度将随之降低。产生上述误解的原因是溶液极化电荷密度的大小不仅仅受扩散场的影响,而是各种电场和扩散场复杂耦合的结果。溶液电荷密度与不同场之间的微分关系由式(4)描述,注意到外电场和偶极子场的散度为 0, 所以存在关系式 $\nabla^2 \delta U = \nabla^2 U_1$, 电荷密度可表示为式(25)。

$$i\omega \sum_f = i\omega F \delta n_2(\mathbf{r}, \omega) - i\omega F \delta n_1(\mathbf{r}, \omega) = (2D\mu n_1^\infty \frac{4F}{\lambda_1^2 \epsilon_0 \epsilon_r}) FA(\omega) \nabla^2 k_1(\lambda_1 r) \quad (25)$$

式(25)的物理含义是外电场或偶极子电场驱动的电荷在单位体积溶液空间内的流入和流出量相等,只有指数衰减电场和扩散场可以产生净流入或净流出,当一种场产生净流入时,另一种场产生净流出,两种场的总净流入/流出决定了溶液极化电荷密度。与之形成对比的是,在分析扩散场与指数衰减电场对电导率幅度或总电流的影响时指出,相对于偶极子场,它们的影响可以忽略。但偶极子场由极化电荷产生,所以扩散场与指数衰减电场实际上可以通过影响极化电荷密度,进而影响偶极子场,最终间接影响电导率频散。

4.4 金属颗粒形状对极化的影响

通过前文讨论可知,在含球形金属颗粒介质极化过程中,极化偶极子的大小和方向随频率的变化使得电导率在低频表现频散现象。当金属颗粒形状改变时,金属和溶液极化电荷产生的极化电场不再是偶极子电场,但该电场仍然决定了电导率的频散现象。为了研究颗粒形状对电导率频散的影响,运用 COMSOL Multiphysics 仿真软件模拟得到极化电场和电导率频散曲线,并分析二者之间的关系和变化规律。

如图 6 所示,金属颗粒和溶液组成的圆柱形介质,金属颗粒位于圆柱形溶液区域的中心,金属颗粒形状为关于 z 轴旋转对称的椭球体, $L=1 \mu\text{m}$ 。红色矩形表示二维模型区域,当金属颗粒为球形时, $a=b=0.1 \mu\text{m}$ 其他参数值与图 2 一致。通过改变 a 、 b 轴的长度得到 5 个不同形状的椭球体,但不同金属球的大小和体积分数相同,它们以 a 、 b 轴的长度比值命名,分别为 3-1、2-1、1-1、1-2 和 1-3。

由于求解问题的轴对称性,因此只需要在图 6 的红色矩形域上进行模拟。溶液内为 1:1 型电解质,阴阳离子迁移率相同,空间的电场和离子浓度满足 PNP 方程组。金属球为良导体,电势为 0 V。在

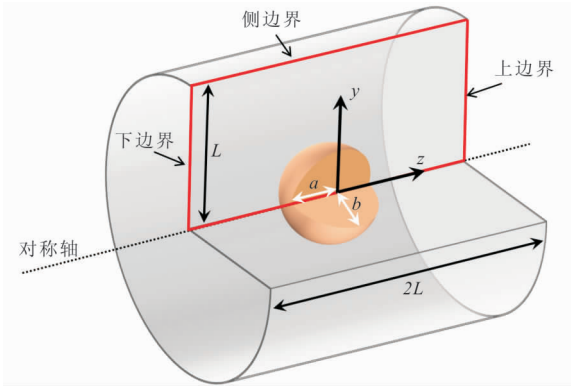


图 6 金属颗粒极化数值模拟示意图

Fig. 6 Sketch of numerical simulation of metal particle polarization

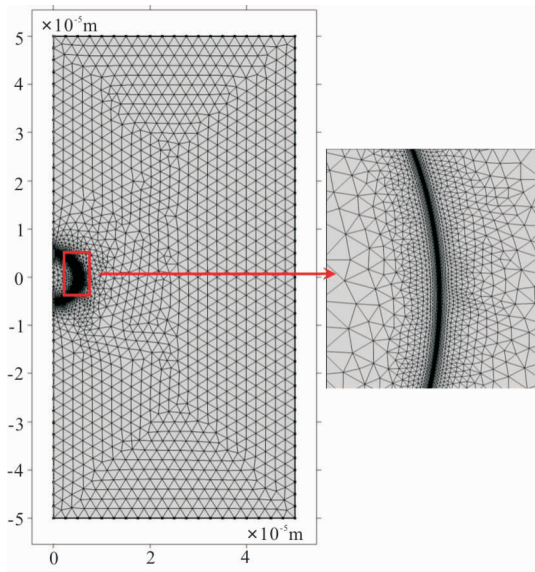


图 7 几何体网络剖分图

Fig. 7 Network division of geometry

圆柱形顶底界面分别施加 1 V 的正弦电压。在固液界面电势连续,离子法向通量为 0;在圆柱体侧面离子法向通量为 0。考虑到扩散层的厚度仅为纳米级别,远小于颗粒尺寸,为了保证计算精度,本研究在固液边界上进行更精细的网格划分,模型网格离散化效果如图 7 所示。设置以上控制方程、边界条件和网格剖分后,模拟得到圆柱体介质内的电场和离子浓度的分布。

为了研究不同形状金属颗粒极化电场的变化规律及其对电导率频散的影响,我们选取上边界考察其电场强度的分布(图 8)。从图 8 中可知,高频时极化电场与外电场方向一致,有增强总电场的效果,低频时则与外电场方向相反,减弱总电场。图 8 还显示,与球形金属颗粒(曲线 1-1)相比,金属颗粒

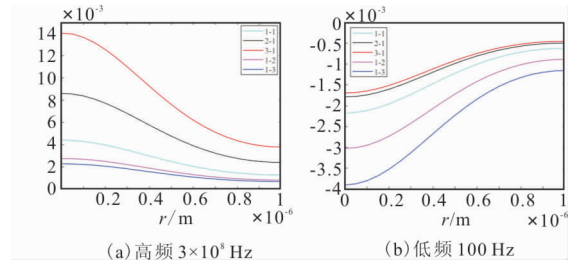


图 8 不同形状金属颗粒极化电场的径向分布

Fig. 8 Radial distribution of polarization electric field of metal particles with different shapes

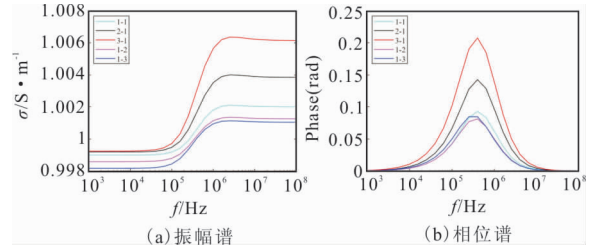


图 9 不同形状金属颗粒复电导率频散曲线

Fig. 9 Dispersion curves of complex conductivity of metal particles with different shapes

与外电场方向平行的轴(a轴)长度越大时(曲线 2-1 和曲线 3-1),极化电场越强,反之越弱(曲线 1-2 和曲线 1-3),这说明极化电场的大小与金属颗粒的形状密切相关。

在圆柱体上界面对电流密度进行积分得到总电流,进而根据欧姆定律可以得到介质的电导率。不同颗粒形状对应的电导率和相位的频散曲线如图 9 所示,图 9 中显示,随着颗粒 a 轴越长,低频和高频电导率均越大。但是低频电导率之间的差异,明显比高频电导率之间的差异小。相位谱呈现单峰形态,随着 a 轴增长,在到达球形之前,峰值基本不变,而到达球形之后,峰值明显升高。电导率谱和相位谱曲线的这些变化特征与图 8 中的极化电场的变化特征有关。根据圆柱体上界面处电场、电流和介质电导率之间的关系,容易知道,图 8 中同一金属颗粒对应的高、低频极化电场分布曲线值越大,其对应的电导率越大;高、低频极化电场分布曲线所包围的面积越大,则高、低频的电导率差值也越大。从图 8 可以看出,颗粒 3-1 的高、低频电场分布曲线差值越大,图 9 显示其高低频电导率差值也越大。

我们进一步利用高低频电导率计算极化率 M。由图 10 可知,金属颗粒的形状对极化率有很大影

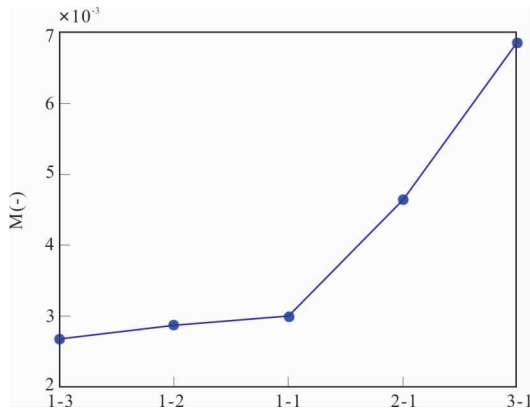


图 10 不同形状金属颗粒与极化率的关系

Fig. 10 Relationship between metal particles with different shapes and polarizability

响,随着颗粒 a 轴增长,极化率呈上升趋势,在球形颗粒之前,极化率增加较慢,在球形颗粒之后,极化率增长变快。对于椭球型颗粒,介质具有各向异性,图 10 表明,轴 a 和轴 b 的差异越大,极化率各向异性也越明显,例如对于 3-1 的颗粒,其 z 轴方向的极化率比球形颗粒大 2.5 倍。因此,对于含不规则形状金属的地下介质进行激发极化测量和解释时,需要考虑颗粒形状的潜在影响。

5 结论

笔者对金属极化过程中场激发双电层的极化电荷分布、极化电场和扩散场随频率变化的特征,以及它们之间的耦合作用关系进行研究,取得如下认识。

1) 金属极化电荷分布于颗粒表面,在溶液中的电场为偶极子电场;而溶液极化电荷呈分散分布,在溶液中是一个偶极子电场和指数衰减电场的叠加,其中溶液极化电荷的分散分布是指数衰减电场产生的原因。

2) 双电层极化过程中,界面两侧极化电荷密度随频率变化,金属极化电荷密度一直高于溶液极化电荷密度。当频率由低频极限增加到高频极限时,金属极化电荷密度降低并最终趋于定值,而溶液极化电荷密度则降低至 0。

3) 极化偶极子的大小和方向随频率变化是介质电导率出现低频频散现象的主要原因。低频时偶极子与外电场方向相反,对总电流有减弱作用,高频时

方向相同,对总电流有增强作用,因此介质电导率表现出随频率升高而增大的现象。

4) 相比外电场和偶极子电场,指数衰减电场和扩散场的影响范围较小,主要集中在扩散层区域,对电导率频散的直接影响可以忽略。但要使颗粒附近的电流表现出低频时绕颗粒流动(颗粒视为绝缘体),高频时流向颗粒(颗粒视为良导体)的分布模式,必须有扩散场的参与。另外,扩散场与指数衰减电场决定了溶液极化电荷密度,因此二者实际上可以通过极化电荷密度影响偶极子场,最终间接影响电导率频散。

5) 当金属颗粒形状改变时,极化过程中的极化电场虽然不是偶极子电场,但仍决定电导率的频散现象,其中极化电场和极化率的大小与金属颗粒的形状密切相关。

参考文献:

- [1] 李金铭. 地电场与电法勘探[M]. 北京:地质出版社, 2005.
LI J M. Geoelectric field and electrical exploration [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005. (In Chinese)
- [2] BINLEY A, SLATER L. Resistivity and induced polarization: Theory and applications to the near-surface earth [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- [3] NELSON P H, Estimation of sulfide content from induced polarization data[J]. Geophysics, 1983, 48(1): 62-75.
- [4] 伍操为,邹长春,吴涛,等. 基于激发极化弛豫时间谱的浸染型海底多金属硫化物岩石物性评价方法[J]. 地球物理学报, 2022, 65(01): 393-403.
WU C W, ZOU C C, WU T, et al. A physical property evaluation method of disseminated seafloor poly-metallic sulfide rocks based on time domain induced polarization relaxation time spectra[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2022, 65(01): 393-403. (In Chinese)
- [5] SLATER L, BINLEY A. Synthetic and field-based electrical imaging of a zerovalent iron barrier: Implica-

- tions for monitoring long-term barrier performance [J]. *Geophysics*, 2006, 71(5): 129–137.
- [6] FLORES OROZCO A, VELIMIROVIC M, TOSCO T, et al. Monitoring the injection of microscale zerovalent iron particles for groundwater remediation by means of complex electrical conductivity imaging[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5593–5600.
- [7] PLACENCIA-GOMEZ E, PARVIAINEN A, SLATER L, et al. Spectral induced polarization (SIP) response of mine tailings[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015(173): 8–24.
- [8] HAO N, YE J, ZHAO L, et al. Evaluating iron remediation with limestone using spectral induced polarization and microscopic techniques [J]. *Science of The Total Environment*, 2021(800): 149641.
- [9] FLORES OROZCO A, WILLIAMS K H, KEMNA A. Time-lapse spectral induced polarization imaging of stimulated uranium bioremediation [J]. *Near Surface Geophysics*, 2013, 11(5): 531–544.
- [10] WAIT J R. Overvoltage research and geophysical applications: international series of monographs on earth sciences[M]. New York: Pergamon Press, 2013.
- [11] PELTON W H. Interpretation of induced polarization and resistivity data[D]. Salt Lake City: Univ of Utah, 1977.
- [12] COLE K. S., COLE R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1941, 9(4): 341–351.
- [13] PELTON W H, WARD S H, HALLOF P G, et al. Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP[J]. *Geophysics*, 1978, 43(3): 588–609.
- [14] DAVIDSON D W, COLE R H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1951, 19(12): 1484–1490.
- [15] DIAS C A. Analytical model for a polarizable medium at radio and lower frequencies[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1972, 77(26): 4945–4956.
- [16] BÜCKER M, UNDORF S, FLORES OROZCO A, et al. Electrochemical polarization around metallic particles—Part 2: The role of diffuse surface charge[J]. *Geophysics*, 2019a, 84(2): 57–73.
- [17] WONG, J. An electrochemical model of the induced-polarization phenomenon in disseminated sulfide ores [J]. *Geophysics*, 1979, 44(7): 1245–1265.
- [18] MAXWELL-GARNETT J C. Colours in metal glasses and in metallic films[J]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond, A*, 1904, 203: 385–420.
- [19] BÜCKER M, FLORES OROZCO A, KEMNA A. Electrochemical polarization around metallic particles—Part 1: The role of diffuse-layer and volume-diffusion relaxation[J]. *Geophysics*, 2018, 83(4): 203–217.
- [20] BARD A J, FAULKNER L R, WHITE H S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*[M]. New York: Wiley, 2001.
- [21] REVIL A, FLORSCH N, MAO D. Induced polarization response of porous media with metallic particles — Part 1: A theory for disseminated semiconductors[J]. *Geophysics*, 2015, 80(5): 525–538.
- [22] MISRA S, TORRES-VERDIN C, REVIL A, et al. Interfacial polarization of disseminated conductive minerals in absence of redox-active species — Part 1: Mechanistic model and validation [J]. *Geophysics*, 2016, 81(2): 139–157.
- [23] BÜCKER M, FLORES OROZCO A, UNDORF S, et al. On the role of Stern- and diffuse-layer polarization mechanisms in porous media[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(6): 5656–5677.
- [24] POLLACK G L, STUMP D R. *Electromagnetism*[J]. *American Journal of Physics*, 2005, 73(6): 574–574.
- [25] REVIL A, COPERLEY A, MAO D Q, et al. Induced polarization response of porous media with metallic particles—Part 8: Influence of temperature and salinity [J]. *Geophysics*, 2018, 83(6): 435–456.
- [26] ABDULSAMAD F, REVIL A, GHORBANI A, et al. Complex conductivity of graphitic schists and sandstones[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid*

Earth, 2019, 124(8): 8223–8249.

[27] GRIGORY G, KONSTANTIN T, YURI I, et al. Induced polarization of disseminated electronically con-

ductive minerals: a semi-empirical model[J]. *Geophysical Journal International*, 2015, 200(3): 1555–1565.

Study on the charge and electric field characteristics of field-induced electric double layer in metal particles polarization

ZHANG Mingyue¹, LIU Haoqi², CAO Hui¹, WANG Hongtao¹, CHEN Xiaoqiang¹

(1. Key Laboratory of Earth Exploration and Information Technology Ministry of Education, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. China Coal Science and Engineering Ecological Environment Technology Co., Ltd, Beijing 100020, China)

Abstract: The field-induced electric double layer at the interface between metal particles and the solution is the basis for the low-frequency polarization of underground metal-containing media. The polarization process concerns the complex coupling between the external electrical field, electrical polarization field, and diffusion field in the dual-phase medium of solutions and grains. It is excellent and meaningful to investigate the effects of these fields on IP. In this paper, we analyze the charge and electric field characteristics of the field-induced electric double layer in detail based on Wong's model of electrode polarization. Firstly, we derived the exponentially decaying electric field and the dipole electric field generated by polarized charge in the double layer. Then by calculating the change of the polarized charge density of metal particles and solutions with frequency, the changing trends of charges and different physical fields in the polarization process and the influence on the conductivity dispersion were clarified. Finally, the influence of particle shape change on the polarization electric field and conductivity dispersion curve is studied by numerical simulation. On this basis, the distribution characteristics of current driven by different fields and the effects of these fields on the conductivity dispersion are discussed. The results show that the dipole electric field is found to be the main factor causing conductivity dispersion. In contrast, the exponentially decaying electric field and the diffusion field are the main factors affecting the polarization charge density of the solution, and the polarization electric field and polarizability are closely related to the shape of metal particles. This study serves as a foundation for comprehending IP process from a microscopic viewpoint and explaining the conductivity dispersion and accurate data of metal-bearing media.

Keywords: induced polarization; complex resistivity; metal particles; electrical double layer; dipole electric field