

# 土壤—金属界面水膜测量的浓差极化方法\*

石要武 任露泉 李建桥 王昕

(吉林工业大学)

**提 要** 利用在阶跃电压作用下土壤水分中水溶性氧粒子放电的电化学反应过程,首次完成了土壤—金属界面水膜面积与厚度的测量。理论及实验均证明了此方法用于界面水膜测量的可靠性及准确性。

**关键词** 界面水膜 电化学 测量 浓差极化

## Concentration on Polarization Rule of the Water Film Between Soil and Metal Interface

Shi Yao-wu Ren Lu-quan Li Jian-qiao Wang Xin

(Jilin University of Technology, Changchun)

**Abstract** In this paper the concentration polarization rule of dissolved oxygen in the interfacial water-film was studied during the electrochemical reaction. An electrochemical method of measuring the interfacial area and thickness was put forward. The measuring results showed fully the effectiveness and reliability of this method.

**Key words** Interfacial water film Electrochemistry Measure Polarization

### 1 引 言

长期以来,人们对土壤粘附机理的研究一直给予高度的重视,提出了种种不同的理论和学说,水分张力理论<sup>[1]</sup>,分子电荷理论<sup>[2]</sup>,土壤粘附五层界面理论等<sup>[3]</sup>,这些理论均认为土壤—金属界面水膜的化学成份、形态和分布是影响土壤对金属粘附力的重要因素之一。大量试验证实了上述理论的正确性<sup>[4]</sup>。然而由于缺乏对土壤—金属界面水膜(以下简称界面水膜)面积与厚度的测量仪器,目前,对于土壤—金属界面粘附机理与规律的研究仍处于定性分析阶段,这极大妨碍了土壤减粘脱附理论的深入研究。

自然状态的土壤水分中必定溶有一定量的氧。它的浓度是可以预先测定的。本文依据在单位体积里界面水膜与土壤和水分混合体系中所含水溶性氧粒子数不同这一客观事实,提出了界面水膜测量的浓差极化的电化学测量的原理及方法,并对在电位阶跃下的浓差极化电流的过渡过程进行了严格的理论推导,实际测量结果证实了此方法用于界面水膜面积

收稿日期: 1996-09-20

\* 国家自然科学基金(重点)和博士后基金资助项目

石要武, 博士后, 长春市人民大街142号 吉林工业大学农机工程学院, 130025

与厚度测量的可靠性及可行性。

## 2 界面水膜面积与厚度电化学测量原理

图 1 为界面水膜电化学测量原理示意图。图中正负极板均为金属导体, 并且负极板面积远小于正极板的面积, 以消除极板的边界效应。设土壤的质量含水量为  $w$  % , 当对负极板施加一定压力时, 由于压力对土壤的挤压作用和极板对土壤水分的吸附作用, 在负极板及土壤

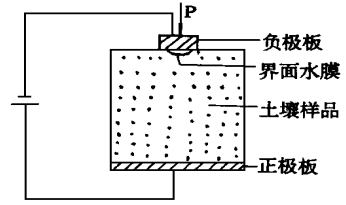


图 1 界面水膜电化学测量原理示意图

的接触界面处便会形成一层水膜。自然状态下的土壤水分中都溶有一定量的氧, 而氧的放电电位又明显低于土壤水分中其它离子的放电电位, 因此, 取土壤水分中的氧作为测量过程中的放电物质既方便又有实际意义。很明显, 在假设界面水膜完全是由土壤中的水构成的条件下, 界面水膜的含氧量与土壤中水分的含氧量是相同的, 但若取同样单位体积的水膜与土壤样品来比较, 则土壤样品中的含氧量仅为水膜中含氧量的  $w$  % 。当对图 1 所示系统突加一阶跃电压后(阶跃电压的选取以使界面水膜两端电位等于氧的放电电位  $0.401\text{ V}$ ), 在负极板上将发生下述放电过程



随着上述过程的不断进行, 水膜中的含氧量逐渐下降, 从而由于浓差的作用引起周围的氧向极板表面扩散。在这一电化学反应过程中, 由于对负极板所施加的力维持恒定, 且界面水膜厚度极小(仅几  $\mu\text{m}$ )及土壤水分中含有大量不能参与放电的局外电解质, 因此, 在电极表面水分中氧粒子的对流及电迁移是完全可以忽略不计的<sup>[6]</sup>, 所以这一电化学反应过程主要由氧的浓差极化过程所控制。

对于此系统中的平板电极, 单纯由氧的扩散传质引起的扩散电流密度  $i_d$  为

$$i_d = n F S D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2)$$

式中  $n$ ——极化反应电子数, 对于氧放电而言,  $n = 4$ ;  $F$ ——法拉第常数;  $D$ ——为界面水膜中氧的扩散系数;  $C$ ——水膜中含氧浓度;  $x$ ——离电极板距离;  $S$ ——极板面积。

根据菲克扩散第二定律可知

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \quad (3)$$

为了求解该二阶偏微分方程, 这里假定:

1) 水膜中含氧浓度较小, 且测量时间很短, 在测量期间内温度变化很小, 所以在测量过程中水膜中氧的扩散系数  $D$  为常数。

2) 开始电解前氧粒子完全均匀分布在水膜中, 可作为初始条件, 即当  $t = 0$  时

$$C(x, 0) = C^\circ \quad (4)$$

式中  $C^\circ$ ——土壤水分中的初始含氧量。

3) 距离电极表面无限远处总不出现浓差极化, 因此可作为一个边界条件, 即  $x \rightarrow \infty$  时,

$$C(\infty, t) = C^\circ \quad (5)$$

4) 阶跃电压的上升速率选择得使电极反应速度足够大, 以致使电极表面氧的反应浓度在电位阶跃条件下降为零, 以此作为电位阶跃的另一个边界条件

$$C(0, t) = 0 \quad (6)$$

将以上初始条件及边界条件代入式(3), 可解得电极反应过程中氧的浓度分布为

$$C(x, t) = \frac{C^\circ x}{\sqrt{\pi D t}} \quad (7)$$

由此可得到电极表面处(即  $x = 0$  处)氧的浓度梯度为

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^\circ}{\sqrt{\pi D t}} \quad (8)$$

扩散层的“有效厚度” $\delta$ 为

$$\delta = \frac{C^\circ}{\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}} = \sqrt{\pi D t} \quad (9)$$

由式(9)可见, 电位阶跃暂态过程的有效扩散层厚度为  $\sqrt{\pi D t}$ , 它与  $t^{\frac{1}{2}}$  成正比。

将式(8)代入式(2), 可得电位阶跃后任一瞬间的非稳态极限扩散电流为

$$i_l = n F S C^\circ \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (10)$$

当土壤水分含氧量  $C$  及扩散系数  $D$  已知时, 通过非稳态扩散电流  $i_l$ , 由式(10)便可计算出界面水膜等效面积  $S$ 。

由式(10), 在阶跃电压突加的时刻, 扩散电流呈现较大的峰值, 然后随极化时间的推移而逐渐衰减, 扩散层的厚度也随之增加, 当扩散层的厚度基本达到界面水膜的边缘时, 这一浓差扩散过程主要通过土壤与水的混合体系中的水溶性氧来支持, 因此式(10)中的  $C$  相应地降为  $C^\circ \cdot w\%$ , 所以, 这时式(10)中的极限扩散电流  $i_l$  将会产生一个较明显的下降, 通过这一点所对应的时间  $t$ , 由式(9)便可计算出界面水膜厚度  $\delta$ 。

随着上述这个非稳态扩散层厚度的逐渐增加, 土壤水分中氧的对流便不可忽略。一旦非稳态扩散层厚度  $\sqrt{\pi D t}$  接近或达到由于对流作用所造成扩散层有效厚度时, 电极表面的传质过程就逐渐转为稳态, 其极化电流也逐渐保持恒定。

### 3 界面水膜的实验测量结果与分析

按照上述测量原理, 组成土壤—金属界面水膜测量装置电路原理图如图 2 所示。

图 2 中, 参考电极为甘汞电极, 该电极与负极板之间电压为 0.8 V, 以确保水膜中的溶解氧放电顺利进行<sup>[6]</sup>, 土样为黄粘土, 其水分为 26%, 水中含氧量为 0.00155 mol/L, 其扩散系数  $D$  为  $1.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 正极板面积为 22954.2 mm<sup>2</sup>, 负极板面积为 3217 mm<sup>2</sup>, 土样厚度为 107 mm, 采用砝码加压力  $P$ , 静止 30 s, 待此粘附体系达到力系平衡及水膜稳定后开始测量, 由计算机记录其电流变化曲线并计算。压力由 0 到 0.05 N/mm<sup>2</sup> 分别进行了 5 组实验。图 3 为压力 0.0043 N/mm<sup>2</sup> 时的一条电流阶跃的  $i-t$  曲线(取  $\alpha=3.5$ )。

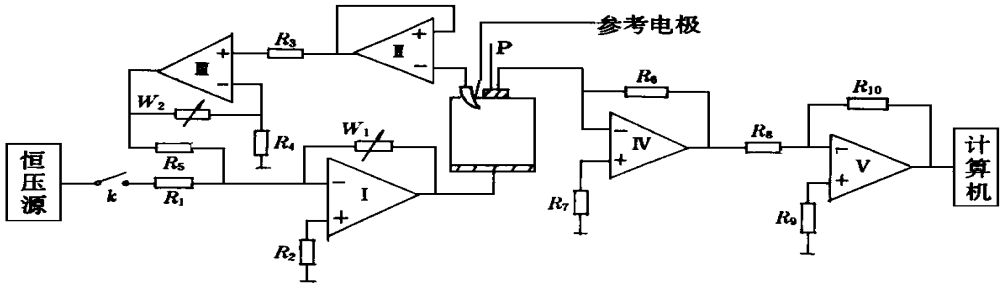


图2 土壤—金属界面水膜测量装置原理图

由图3可见, 它和前面理论分析不同之处首先在于, 在实验曲线上, 开始极化电流上升需要一定的时间, 这是由于测量线路的“时间常数”所引起的。其次电流曲线下降也不象我们在理论分析时指出的那样在水膜与土壤的交界点上存在一个明显电流转折点。这是由于极板上水膜厚度很薄且分布不均匀所造成的扩散电流的衰减过程与在水膜边缘处的转折过程联系在一起的缘故。这使得我们无法判断水膜与土壤的交界点。根据前面对水膜中氧粒子的放电过程的分析可以看出, 从扩散层厚度达到水膜边缘到放电电流进入稳态这段时间是很短的, 并且这段时间明显地与土壤含水量有关: 当土壤含水量较高时, 氧的对流作用增强, 因而达到稳态所需时间较短, 反之则时间延长。所以可采用下述近似方法求取放电电流转折点所对应的时间:

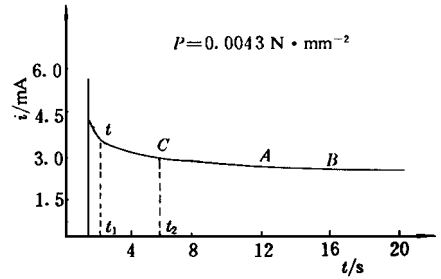


图3  $i-t$  曲线

(a) 在放电电流过渡过程曲线的稳态段上任取两点A、B, 过A、B 两点作一直线, 得到曲线与该直线的首次交汇点C(图3)。

(b) 电流转折点所对应的时间按下式求取

$$t = \alpha (t_2 - t_1) w \tag{11}$$

式中  $t_2$ ——C 点所对应的时间;  $t_1$ ——电流峰值点所对应的时间;  $w$ ——土壤含水量;  
 $\alpha$ ——比例参数, 取值与土壤的透水性有关, 一般取 1.5~ 4, 且  $\alpha w < 1$ 。

(c) 将  $t$  代入式(9)即可计算出界面水膜的平均厚度。

大量的实验发现, 按上述方法测得的水膜厚度与以往的经验数据具有很好的吻合性并符合界面水膜的变化规律。

图4 分别示出了极板上水膜面积与厚度随压力变化的拟合曲线。

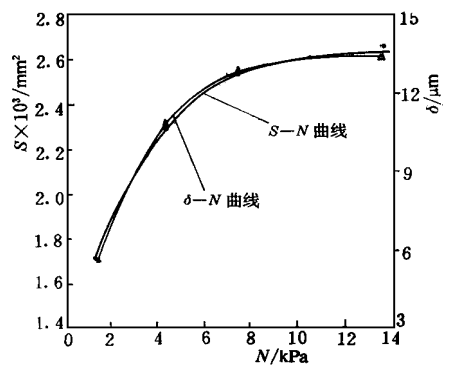


图4 界面水膜面积、厚度随压力变化拟合曲线

由图4可见, 极板压力增加的初始阶段, 界面水膜的面积与厚度都迅速增加, 但水膜面

积的增加速度比水膜厚度的增加速度要高一些。随着极板压力的进一步增加, 水膜面积的增加开始变缓, 而这时水膜厚度增加速度明显高于水膜面积的增加。这种变化规律是由土壤本身的结构、物理性质及水在土壤中的运动规律<sup>(7)</sup>所决定的。由于被测土壤表面是凹凸不平的, 因此, 在加压的初始阶段, 首先表现为土壤表面与测量极板接触面积迅速增加, 土壤表层水分迅速附着到极板上, 所以表现为水膜面积迅速增加。随着压力的进一步增加, 较深处土壤受压力作用而使其孔隙度减少, 该部分土壤孔隙内的一部份水分被挤出, 与上层土壤水连通从而造成界面水膜厚度迅速增加。

## 4 结 论

本文提出了界面水膜的浓差极化的电化学测量方法, 从而解决了土壤—金属界面水膜的定量测量问题。得到以下几点结论:

- 1) 界面水膜是可以通过浓差极化的电化学方法测量的。
- 2) 在无法从放电电流曲线上判断电流转折点时, 可按式(11)的方法求取该点所对应的时间。
- 3) 得出的界面水膜随外压力的变化规律较真实的反映了土壤水分运动的基本规律。

## 参 考 文 献

- 1 Fountaine E R. Investigation into the mechanism of soil adhesion. *Journal of Soil Science*, 1954 (5): 251~ 263
- 2 巴哈金, 波洛茨卡娅, . . . 尼可拉耶娃. 苏联主要土壤的金属土壤滑动摩擦系数 [俄] 拖拉机与农业机械, 1964(6)
- 3 钱定华. 传统犁壁材料—白口铁对重粘土粘附特性的研究. *农业机械学报*, 1965, 8(2): 145~ 150
- 4 任露泉, 佟金, 陈秉聪. 土壤—固体表面粘附行为的热力学分析. *农业工程学报*, 1990, 6(4): 7~ 11
- 5 刘永辉编著. 电化学测试技术. 北京: 北京航空学院出版社, 1987. 12~ 14
- 6 E R Lemon, A E Erickson. The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum electrode. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1952, 16: 160~ 163
- 7 贝佛尔 L D 等. 土壤物理学. 周传槐译. 北京: 农业出版社, 1983. 287~ 289