

苏州大学物理学院（能源学院）2011级新能源材料与器件本科班《电极过程动力学基础》讲义

第十节 扩散层与边界层、界面双电层

徐艳辉 博士

苏州大学 化学电源研究所

扩散系数D

经典扩散理论的公式为 $D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{ZF^2} \Lambda$

粘度系数与离子有效半径

D不是一个严格的常数，与浓度、温度、粘度、离子半径、活度系数等有关，水溶液中大部分无机离子的D在 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 数量级，不同离子的D这么接近在于水合作用，质子与 OH^- 的比较大原因在于它们特殊的扩散过程。

室温下D的温度系数大约为2%/度，涉及的活化能大约为3~4千卡/摩尔。

无限稀释时的扩散系数可用无限稀释时的离子淌度数值计算，即

$$D_{\infty} = \frac{RT}{nF} u_0$$

浓溶液的扩散系数略微小于稀溶液中；但是变化不大。理论上还可以根据电迁移数和溶液的当量比电导计算扩散系数，即

$$D = D_{\infty} \frac{t \Lambda}{t_{\infty} \Lambda_{\infty}}$$

还可以根据电解质扩散系数和离子的电迁移数估算离子的扩散系数

$$D = \frac{D_{\text{电解质}}}{2(1 - t)}$$

表 3.2 稀的水溶液中的扩散系数(20℃)

分 子	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	分 子	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
O ₂	1.8×10^{-5}	CH ₃ OH	1.3×10^{-5}
H ₂	4.2×10^{-5}	C ₂ H ₅ OH	1.0×10^{-5}
CO ₂	1.5×10^{-5}	抗坏血酸	$5.8 \times 10^{-6} (25^\circ\text{C})$
Cl ₂	1.2×10^{-5}	葡萄糖	$6.7 \times 10^{-6} (25^\circ\text{C})$
NH ₃	1.8×10^{-5}	多巴胺	$6.0 \times 10^{-6} (25^\circ\text{C})$

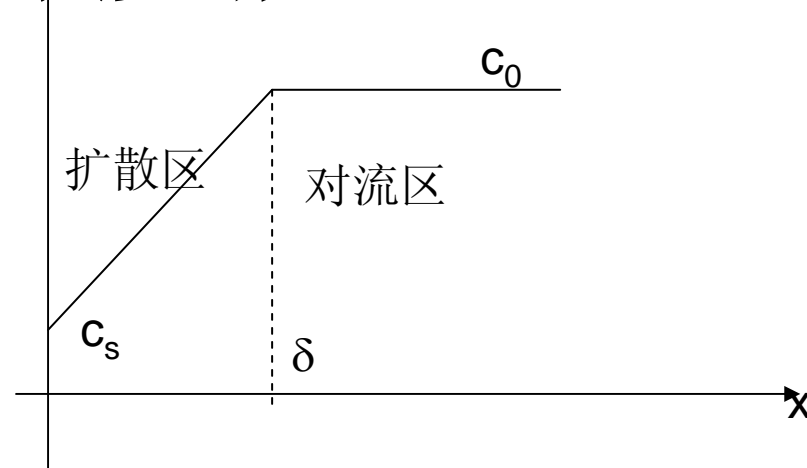
表 3.1 各种离子在无限稀释时的扩散系数(25℃)

离 子	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	离 子	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
H ⁺	9.34×10^{-5}	Cl ⁻	2.03×10^{-5}
Li ⁺	1.04×10^{-5}	NO ₃ ⁻	1.92×10^{-5}
Na ⁺	1.35×10^{-5}	Ac ⁻	1.09×10^{-5}
K ⁺	1.98×10^{-5}	BrO ₃ ⁻	1.44×10^{-5}
Pb ²⁺	0.98×10^{-5}	SO ₄ ²⁻	1.08×10^{-5}
Cd ²⁺	0.72×10^{-5}	CrO ₄ ²⁻	1.07×10^{-5}
Zn ²⁺	0.72×10^{-5}	Fe(CN) ₆ ³⁻	0.76×10^{-5}
Cu ²⁺	0.72×10^{-5}	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.64×10^{-5}
Ni ²⁺	0.69×10^{-5}	C ₆ H ₅ COO ⁻	0.86×10^{-5}
OH ⁻	5.23×10^{-5}		

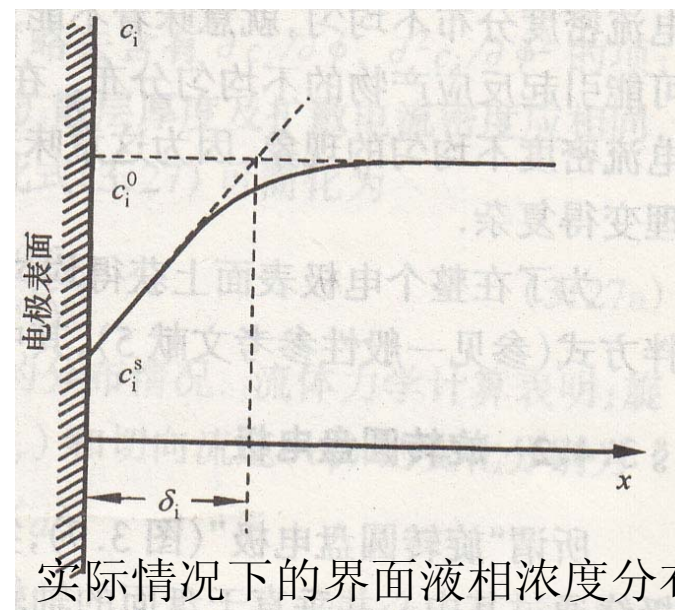
来自于周仲柏、查全性的书

有效扩散层厚度概念

- 电极附近液相中的传质，一般同时存在对流与扩散，常称实际情况下的稳态扩散为“对流扩散”
- 反应开始之前，浓度到处相等；反应开始之后，表面浓度开始降低，界面液相开始出现浓度梯度，体系处于“非稳态阶段”，或者“暂态阶段”。
- 电化学反应消耗物质，浓度梯度的存在以及对流现象的存在补充消耗的物质，平衡下，满足的数学关系式为
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$$
- 达到稳态后界面浓度分布如图所示。



理想情况下界面液相反应粒子浓度分布



实际情况下的界面液相浓度分布

有效扩散层厚度的概念

- 电极界面附近只有层流，没有湍流，于是界面切向液流速分布如图所示，y方向流速满足

$$v_y = 0.33 \sqrt{\frac{u_0}{\nu y}} \cdot x$$

- 图中箭头长短表示速度的大小，随着与表面距离的增大，速度增大，达到某一距离后流速等于本体流速，这个距离 $\delta_{\text{边}}$ 称为流体动力学边界层厚度。

$$\delta_{\text{边}} = \sqrt{\frac{\nu y}{u_0}}$$

动力学粘度系数

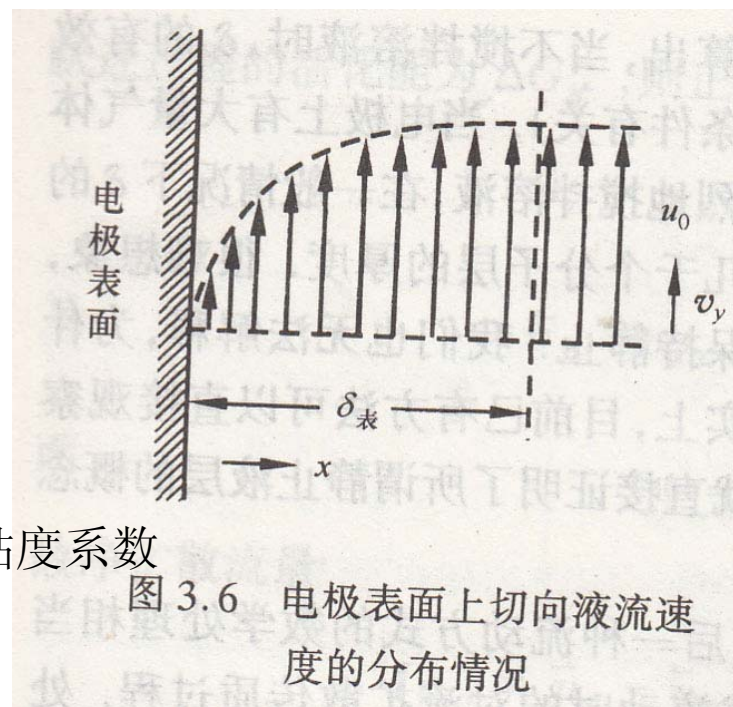


图 3.6 电极表面上切向液流速度的分布情况

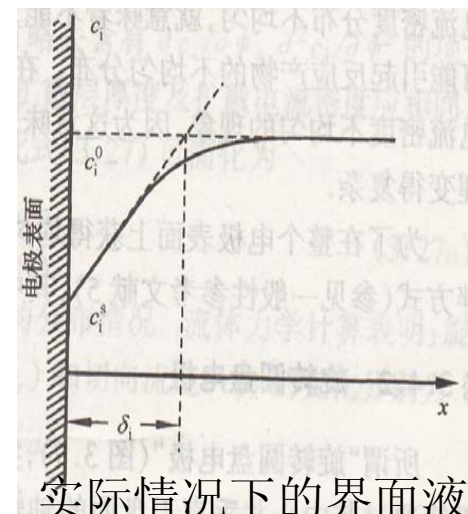
出自查全性

$$\delta_{\text{边}} = 5.2 \sqrt{\frac{\nu y}{u_0}}$$

可能是错误的

有效扩散层厚度的概念 续

- 表面层内侧与表面垂直的流速分量为 $v_x \approx \frac{V}{\delta^3} x^2$
- 电化学中的扩散层与流体动力学边界层的关系为
- 如果存在对流现象，电极表面附近不存在完全静止液层，
- 边界层与扩散层是不同的概念，前者厚度大，决定于电极几何形状与流体动力学；后者尺度较小，除了电极几何形状与流体动力学因素外还与扩散系数有关系。
- 扩散层内部仍然存在液体的切向流动，其中的传质仍然是扩散与对流的联合作用。



实际情况下的界面液相浓度分布

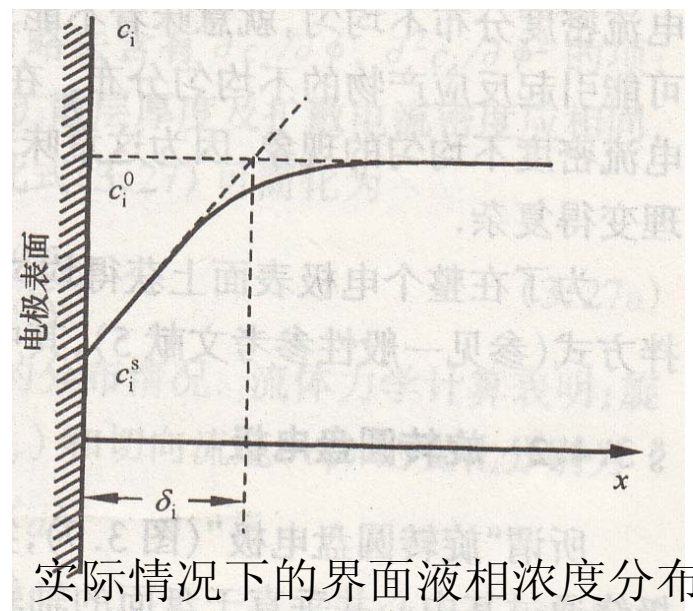
$$\delta_d \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \delta_{\text{边}} = 0.1 \delta_{\text{边}}$$

$$\delta_{\text{边}} = \sqrt{\frac{\nu y}{u_0}}$$

$$\delta_d \approx D^{1/3} \nu^{1/6} y^{0.5} u_0^{-0.5}$$

有效扩散层厚度的概念 续

- 由于对流干扰，扩散层中不同位置的浓度梯度不会定值，如图所示。
- 但是在 $x=0$ 位置不存在对流，可以根据 $x=0$ 位置的浓度梯度计算有效扩散层厚度，即



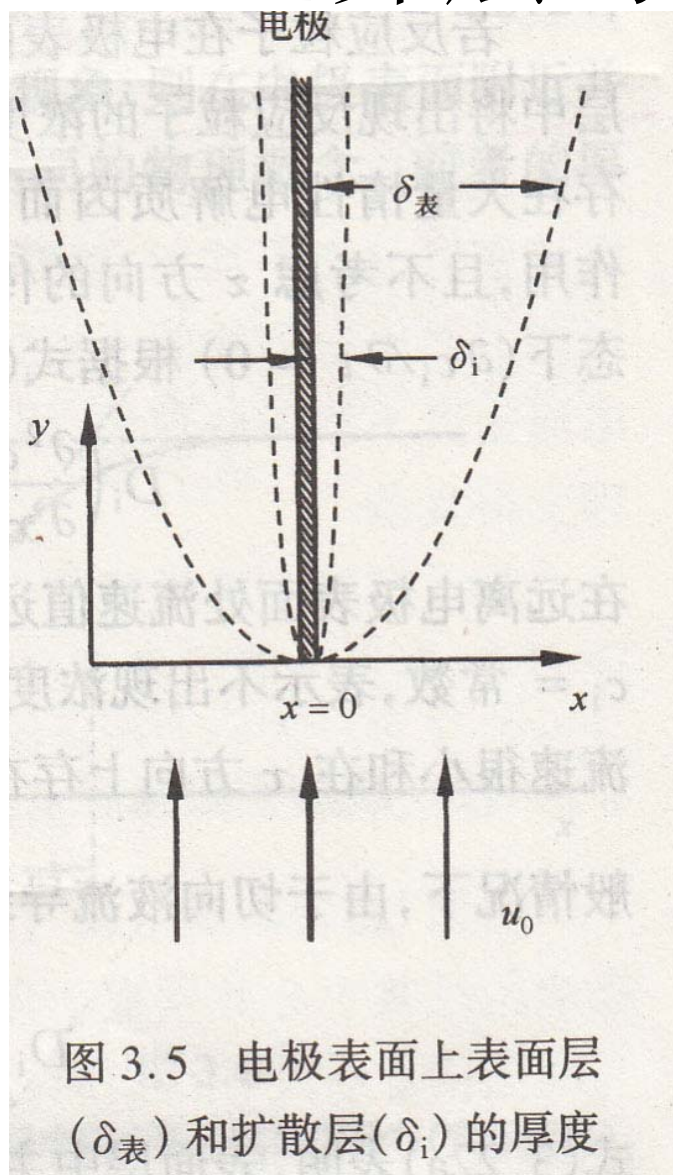
- 它和边界层厚度的关系为
- 电化学反应速度方程为

$$\delta_{\text{有效}} = \frac{c_0 - c_s}{\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}} \rightarrow \frac{\delta_{\text{有效}}}{\delta_{\text{边}}} \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}$$

$$I \approx nFD^{2/3}\nu^{-1/6}y^{-0.5}u_0^{0.5}(c_0 - c_s)$$

？方程中存在 y 变量,说明什么？

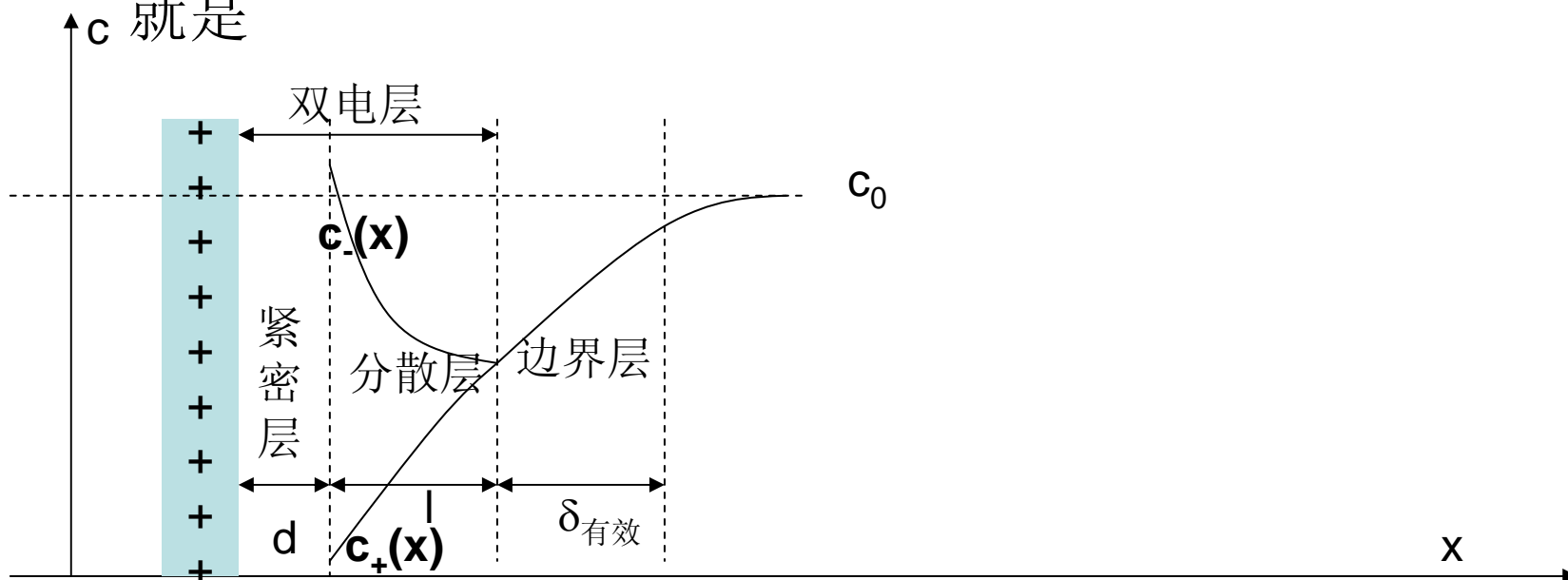
边界层与扩散层 示意图



查全性和周仲柏的书上都有

扩散层与界面双电层

- 双电层由紧密层和分散层组成，在界面电场作用下，分散层中的离子浓度服从**Boltzmann**分布，双电层以外正负离子浓度相同，双电层以外浓度等于初始浓度且无浓度梯度存在。
- 有电极反应发生时，电极界面存在浓度变化，形成扩散层。紧密层厚度大约 $0.2\sim 0.5\text{nm}$ ，分散层厚度大约 $1\sim 10\text{nm}$ ，扩散层（即边界层，和具体液流状态有关）厚度大约 $10^4\sim 10^5$ 纳米。
- 考虑了紧密层、分散层、扩散层的界面浓度分布完整的图像就是



扩散层与双电层

讨论液相扩散传质过程时指的是 $l+d < x < \delta$ 的液相部分，那里存在浓度梯度。扩散层远比界面双电层厚，讨论扩散传质对电极过程动力学影响时，可以完全不考虑界面双电层的存在。

考虑浓差极化对平衡电极电位的影响时，热力学处理中所用的表面浓度就是指 $x=l+d$ 位置的浓度。

界面双电层比扩散层薄的很多，宏观处理扩散层厚度时，从电极表面开始计算引入的误差是允许的

作业题

- 列举几种估算扩散系数的方法
- 理想情况下界面液相反应粒子浓度分布图像与存在对流下界面液相反应粒子浓度分布图像
- 有效边界层厚度的计算根据
- 扩散层与边界层概念的区别
- 扩散层与双电层概念的区别
- 画出考虑了紧密层、分散层、扩散层的界面浓度分布完整的图像