



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

第十二节 暂态扩散过程

徐艳辉 博士

苏州大学化学电源研究所

暂态技术的重要性

- 最初的电化学测试技术主要基于稳态测试
- 暂态测试更加准确，现代电子仪器的发展已经允许运用暂态技术
- 现代测试技术几乎都属于暂态测试技术
- 很多电极过程，其中各个分步的时间常数不同，可以利用暂态技术分别研究各个分步的动力学特征

稳态与暂态

- 电极表面通过外电流后，电极体系的参数不会立即达到稳定值，从开始极化到电极过程达到稳态需要一定的时间，这种随时间变化的极化称为暂态极化，相应的电极过程称为暂态电极过程，经过一段时间后极化趋于稳定，此时称为稳态极化，相应的电极过程为稳态电极过程。

$$\frac{\partial x}{\partial t} \neq 0$$

- “稳态”指体系中各种参数不再随时间变化的状态，即 $\frac{\partial x}{\partial t} = 0$

代表体系的某个参数

这个稳态指的是“动态的稳态”

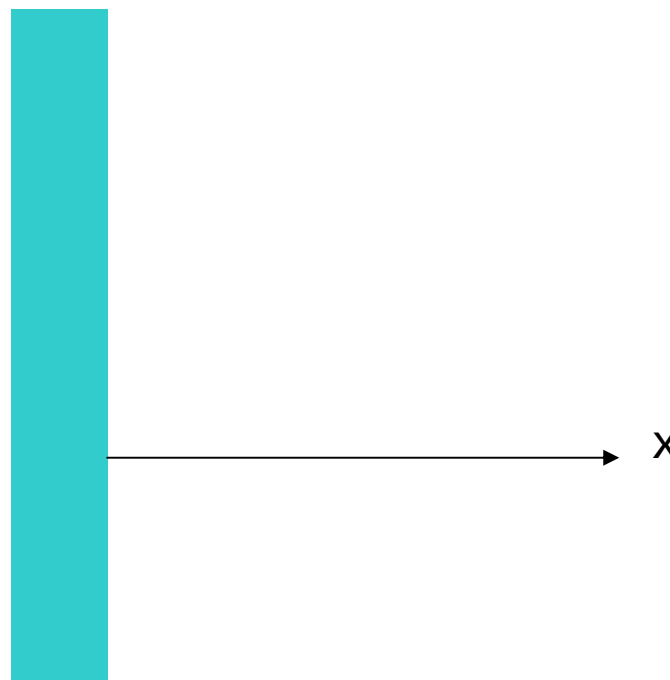
引起暂态的可能原因

- 1) 液相传质缓慢，浓度分布不能迅速达到稳态
- 2) 电极/溶液界面构造类似于电容器，电极电位改变必然伴随着界面电容充放电过程
- 3) 电极表面状态是电极电位的函数。

***绝对的稳态是不存在的。扩散方程求解，离不开Laplace变换，这里只讲原理、思路，具体方程求解过程不讲

平面电极上暂态扩散基本方程

- 暂态扩散过程中，扩散粒子浓度是距离与时间的函数
- 假设与扩散层相比，平面电极尺度足够大
- 与电极表面垂直方向为x轴，那么暂态扩散电流为



$$I(t) = nFD \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

一维暂态扩散方程为 $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$

Fick第二定律

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

几个假设：

- 1) 扩散系数D为常数
- 2) 反应前浓度到处相等，称为初始浓度
- 3) 溶液本体浓度不变

$$\begin{aligned} c(x,0) &= c^0 \\ c(\infty,t) &= c^0 \end{aligned}$$

又称半无限边界条件

还有一个边界条件取决于外部控制参数，即极化条件。

相应的就有下述暂态测试

- 1) 恒电流极化：电流阶跃
- 2) 恒电位极化：电位阶跃
- 3) 电流脉冲
- 4) 电位脉冲
- 5) 动电位扫描

...

...

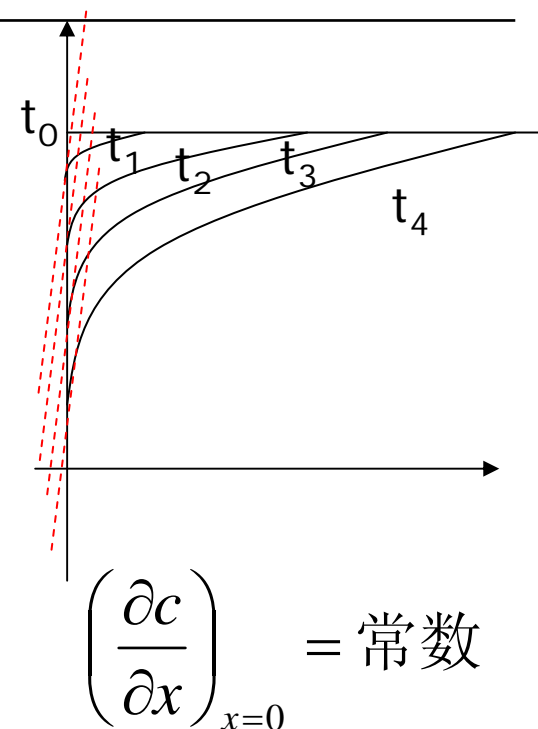
...

电流阶跃暂态技术

- 在 $t=0$ 时刻是研究电极的电流从 0 阶跃到 I_0 ，并一直保持到实验结束，这种极化方法称为电流阶跃法。
- 施加电流 I 后界面浓度分步的变化，在 $x=0$ 位置的斜率是恒等不变的
- 浓度变化方程为

$$c = c^0 - \frac{I_0}{nF} \left[\frac{2t^{0.5}}{D^{0.5} \pi^{0.5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{D} \operatorname{erfc}\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{0.5} \right]$$

$$c = c^0 + \frac{I_0}{nF} \left[\frac{2t^{0.5}}{\pi^{0.5} D^{0.5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{D} \operatorname{erfc}\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{0.5} \right]$$



电流阶跃中的表面浓度变化

- $X=0$ 处斜率不变，恒电流极化决定的。电极表面浓度为

$$c_o(0,t) = c_o^0 - \frac{2I_0}{nF\sqrt{\pi D}} t^{0.5}$$

- 表面浓度从开始极化到表面浓度为0所需的时间称为过渡时间（或者指表面浓度从最初的0值达到本体浓度所需的时间，如果存在这种情形）

$$c_R(0,t) = c_R^0 + \frac{2I_0}{nF\sqrt{\pi D}} t^{0.5}$$

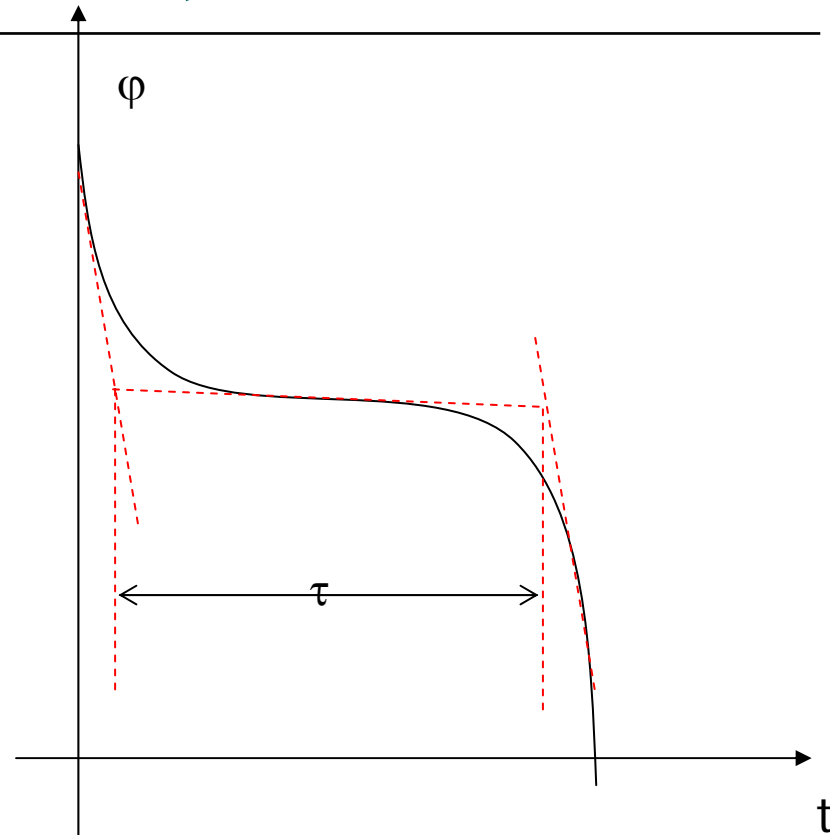
$$\tau = \frac{n^2 F^2 \pi D}{4I_0^2} (c^0)^2$$

- 于是
$$c_o(0,t) = c_o^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{0.5} \right]$$

电流阶跃中的电极电位变化

$O + ne \rightarrow R$ ，假设产物R不溶，只考虑O的扩散，假设电化学平衡未受到破坏，即Nernst仍然满足，假设可以忽略活度系数的影响，那么电极电位随时间的变化为

$$\varphi(t) = \varphi_{\text{平}}^{0'} + \ln c_O^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{0.5} - t^{0.5}}{\tau^{0.5}}$$



上述分析是针对一种可溶性反应粒子的，但是该类处理方法具有普遍性，因为即使电极反应中存在几种可溶性反应粒子，包括产物，但是对每种离子浓度分布公式的推导过程都是完全独立的；此外，大多数情况下暂态扩散不会持续很久，暂态扩散过程对应的扩散层厚度与电极尺度比很小，很多电极都可以近似当做平面电极处理，因此上述结果适合于很多电极几何

电位阶跃方法

- 在 $t=0$ 时刻施加一个 $\Delta\varphi=\varphi_2-\varphi_1$ 的电位变化，并一直保持到实验结束，这种极化方法称为电位阶跃法。
- 假设 $O+ne\leftrightarrow R$, R 是独立相，只涉及可溶性反应粒子 O ，电极上的电化学反应保持热力学平衡（即满足Nernst方程）。
- 边界条件：电极电位恒定意味着反应粒子的表面浓度不变，边界条件就是

$$c_o(o,t)=c_o^s=\text{常数}$$

- 如果本体浓度较大，极化较大，那么即使表面浓度不等于 0 ，但是表面浓度与本体浓度相比很小，此时可以认为

$$c_o(o,t)=c_o^s=0$$

电位阶跃方法

- 利用Laplace方程可以求解暂态方程

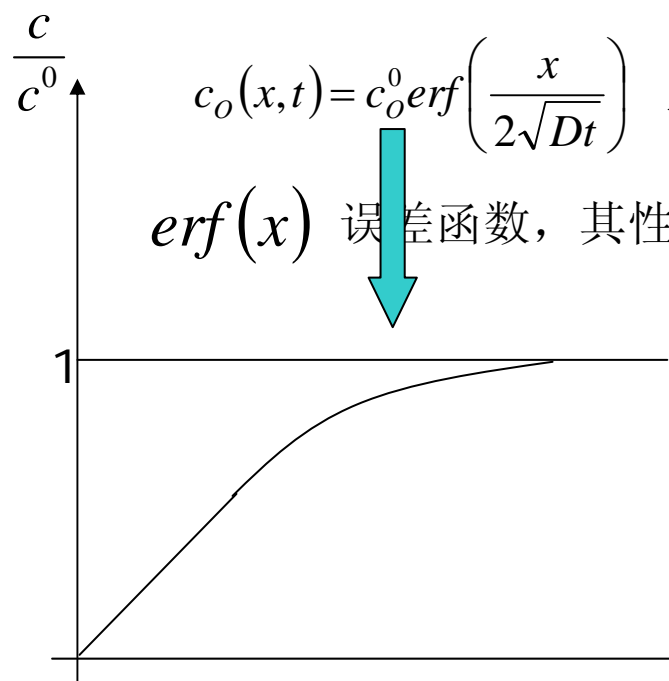
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

- 的解为

$$c_o(x,t) = c_o^s + (c_o^0 - c_o^s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

如果
=0

那么



$\operatorname{erf}(x)$ 误差函数，其性质

=0, 当 $x=0$ 时

=1, 当 $x \geq 2$ 时

$x=0$ 时的斜率是 $\left(\frac{d\operatorname{erf}(x)}{dx}\right)_{x=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$

当 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \geq 2$ 时 $c = c^0$

即出现浓差极化的扩散层总厚度为 $4\sqrt{Dt}$

电位阶跃方法

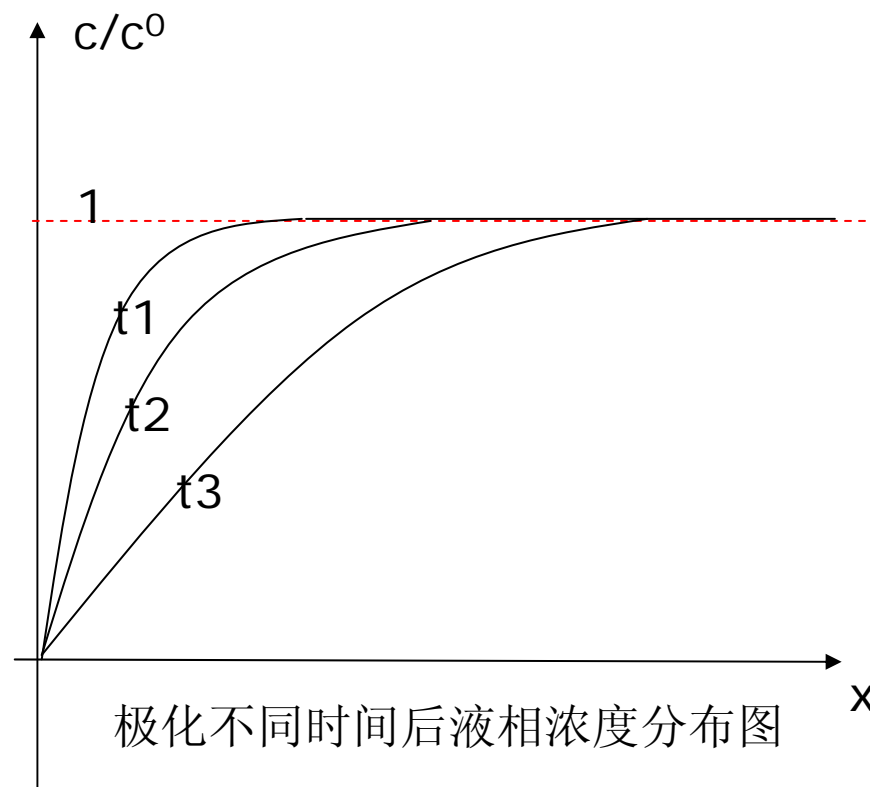
- 根据 $x=0$ 处的斜率可以计算扩散层有效厚度

$$\delta_{\text{有效}} = \frac{c^0}{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}} = \sqrt{\pi D t}$$

当时间无穷大时，存在

$$c(x, \infty) = 0$$

意义：平面电极上不能依靠纯扩散传质过程建立起稳态传质过程



电位阶跃方法：暂态电流

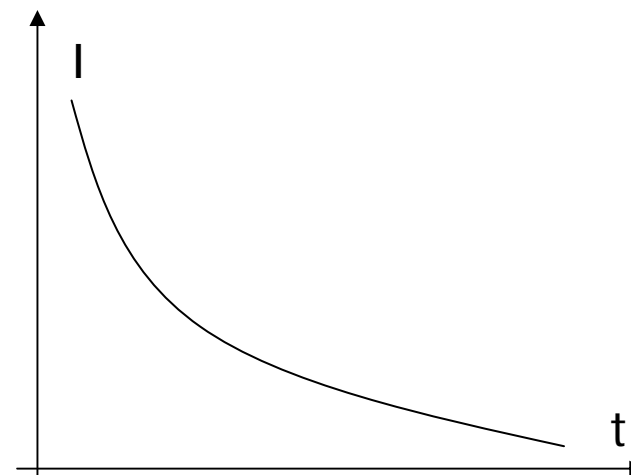
- 暂态电流建立依赖于 $x=0$ 处的浓度梯度，数值为
$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

暂态电流数值为 $I(t) = nF(c^0 - c^s)\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$ 表面浓度为0时为 $I(t) = nFc^0\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

暂态扩散电流特征：随反应时间延长不断减小，时间足够长后等于0

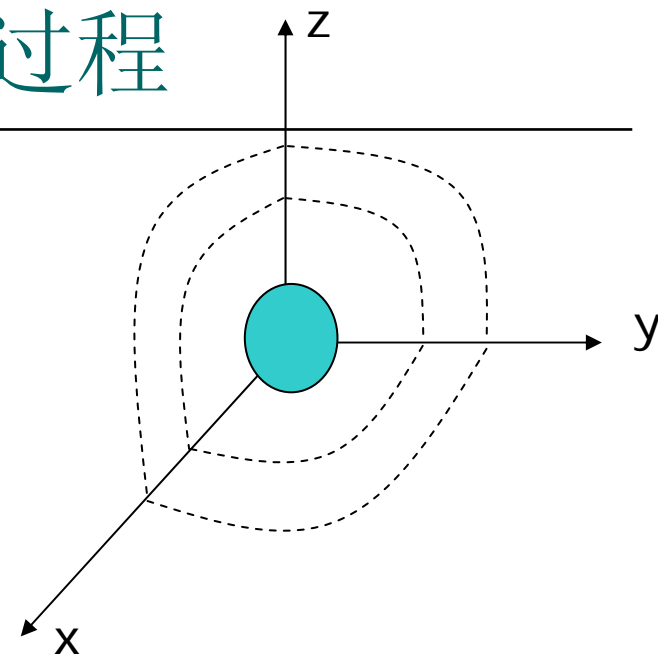
反应初期扩散层厚度很薄，电流较大，可与每分钟数万转的旋转圆盘电极能够提供的稳态扩散电流值相比，大约 $56\text{A}/\text{cm}^2$.说明该暂态技术可用于研究快速电化学反应；

当存在自然对流时，稳态扩散层的有效厚度不会大于 0.01cm ，暂态扩散层达到这一厚度只需要几秒钟



微电极上的暂态扩散过程

- 当扩散层厚度与电极表面的曲率半径很接近时，电极表面不能作为平面电极处理，
- 此时的扩散是三维的，一般将电极几何简化为一个球，电极表面就具有球面的特征如图所示
- Fick第二定律在球坐标系中的形式为



$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left[\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \right\}$$

电位阶跃方法时，球坐标Fick第二定律的解

$$c(r,t) = c^0 + \frac{r_0}{r} (c^s - c^0) \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

表面浓度为0时，存在

$$c(r,t) = c^0 \left[1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

讲到这里插一句，我不强调的公式不要背，要求看懂。我要求背下的公式一定要背。

电极表面瞬间浓度梯度为

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} = c^0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

暂态极限电流为

$$I_d(t) = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} = nFDc^0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

电位阶跃方法时，球坐标Fick第二定律的解

表面浓度不为0时

$$I(t) = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} = nFD(c^0 - c^s) \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

1) $r_0 \gg \sqrt{\pi Dt}$ 忽略 $\frac{1}{r_0}$ 项，电极当做平面电极处理

2) 若时间很长，或者微电极半径很小，那么趋近于稳态值 $nFD(c^0 - c^s) \frac{1}{r_0}$

球电极上可以单纯依靠扩散作用建立稳态传质过程

3) 如微电极半径很小，暂态扩散过程持续时间很短，稳态电流也会很大，这告诉我们至少三个事实。

一，只要微电极尺寸足够小，就可方便的将稳态极限扩散电流提高几个数量级，并使暂态过程持续时间减小，从而可以方便的利用稳态方法研究快速的电化学步骤；

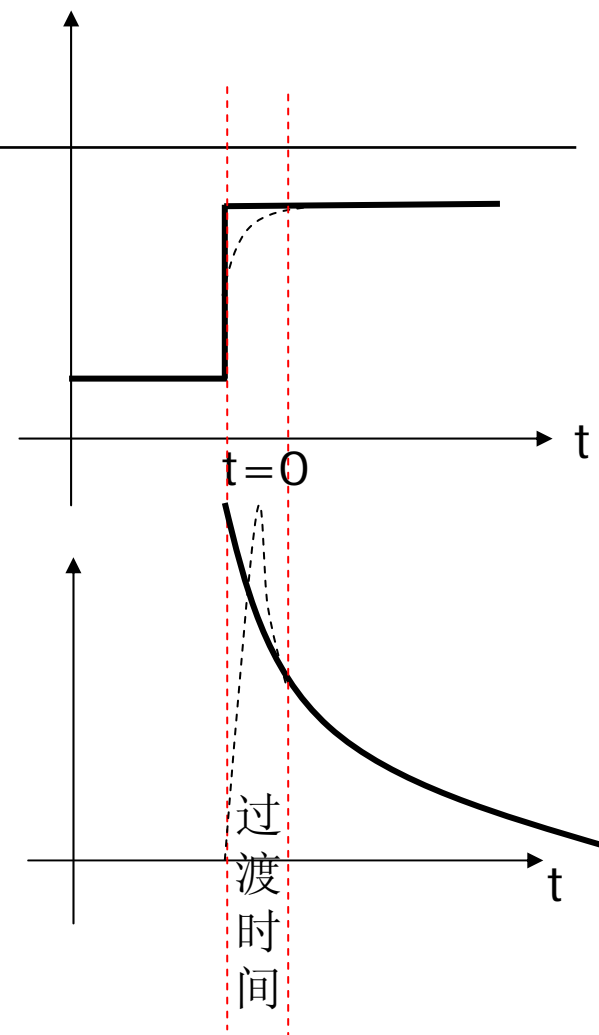
二，微电极面积小，测量的电流也就很小（一般小于E-9安），溶液中的欧姆压降也就十分小，辅助电极的极化也可以忽略，可用二电极体系代替三电极体系；

三，稳态扩散电流与微电极半径成反比，而界面的电容电流与半径无关，因此，微电极尺度的减小暗示着电容电流的干扰变小。

界面双电层的干扰

上述分析中没有考虑界面双电层的存在。实际上，在暂态实验中，电极反应发生时伴随着界面电位的变化，流经外电路的电流没有全部用于电极反应，有一部分消耗在双电层的充放电过程中，这部分电流称为电容电流。

- 电容电流的过渡时间大约数微秒，本节前面讨论的结果都仅仅适合于电容充放电过程对应的过渡时间以后
- 由于电流阶跃方法中电极电位不停地变化，而电位阶跃方法中电极电位直接阶跃到某一个恒定值。考虑变化的电极电位总是伴随着界面双电层的充放电过程，即电容电流永远不为0，所以，从双电层干扰的角度来说，电位阶跃方法比电流阶跃方法更加准确。



示意图：实线为理想的，虚线是实际的；过渡时间是界面双电层电容电流决定的。

界面双电层的干扰 续

- 双电层充电电流

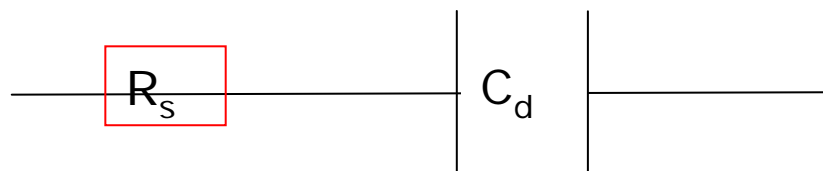
$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = C_d \frac{d\varphi}{dt}$$

该项不等于常数

- 假设双电层可用电阻 R_r 和电容 C_d 代表，其时间常数为

$$R_r C_d$$

假设界面进一步简化为如下等效电路

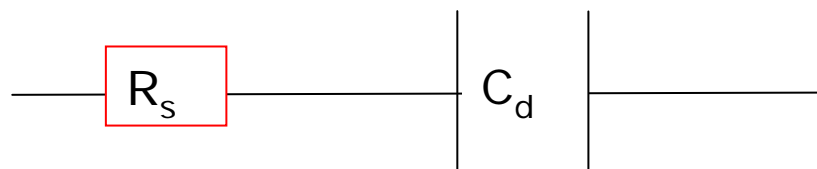


电位阶跃 E 时，电流响应为

$$I = \frac{E}{R_s} \exp\left(\frac{-t}{R_s C_d}\right)$$

假设电容器开始不带电，那么电量与时间的关系式 $q = EC_d \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{R_s C_d}\right)\right)$

时间常数为 $\tau = R_s C_d$



如果电流阶跃 I 后，则电压随时间的变化为

$$E = I \left(R_s + \frac{t}{C_d} \right)$$

电量就是时间乘以电流

作业题

- 电位阶跃法中，假设本体浓度为 0.001mol/cm^3 , $n=1$, $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, 当 $t=10^{-5}$ 秒时，暂态电流多大？当暂态电流为 0.1A/cm^2 时，需要多长时间？
- $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，电位阶跃法中，有效扩散层厚度达到 0.01cm 时需要多长时间
- 电流阶跃法中，假设 $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，阶跃电流为 0.01A/cm^2 ，本体浓度为 0.001mol/cm^3 , 计算过渡时间
- 画出电位阶跃法中电流随时间的变化以及电流阶跃法中电位随时间的变化示意图
- 电位阶跃方法中，对于球电极，假设球半径1微米， $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，本体浓度为 0.001mol/cm^3 , 那么，时间无穷长后的稳态极限电流多大？暂态电流成分降至稳态电流成分的1%，需要多长时间

