

1997-08-28

Study on the Diffusion of Electroactive Molecules in Polymer Electrolyte by Microelectrode Voltammetry

Liming Ding

Shaojun Dong

Erkang Wang

Recommended Citation

Liming Ding, Shaojun Dong, Erkang Wang. Study on the Diffusion of Electroactive Molecules in Polymer Electrolyte by Microelectrode Voltammetry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(3): Article 2.

DOI: 10.61558/2993-074X.3120

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss3/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

高分子电解质中电活性分子扩散的 微电极伏安法研究

丁黎明 董绍俊 汪尔康

(中国科学院电分析化学开放实验室 长春 130022)

摘要 本文结合高分子电解质材料发展的历史背景,评述了十多年来高分子电解质中电活性分子扩散的微电极伏安法研究,简要介绍了微电极的分类、构造、应用和电化学测量方法,着重阐明影响电活性分子扩散的几个重要因素,最后介绍有关标记分子扩散研究的最新进展,全文引用文献52篇。

关键词 高分子电解质,电活性分子,扩散,微电极,伏安法

高分子电解质(Polymer Electrolytes)近年来受广泛关注,因为它可以充当固体电解质材料用于制备全固高能密度可充电锂电池、电致变色显示器(ECD)、化学传感器、光电化学池、燃料电池等电化学器件^[1,2]。迄今,绝大多数高分子电解质材料都是由聚氧化乙烯(PEO)/碱金属盐络合物或改性PEO/碱金属盐络合物构成。对PEO进行改性目的在于通过接枝^[3,4]、共聚^[5]和交联^[6-8]等化学手段来抑制PEO的结晶性以获得有利于离子传输的低玻璃化转变温度基质材料。从材料研制、开发、应用角度来看,有关高分子电解质的研究报道主要集中于改性PEO/碱金属盐络合物的离子导电性。

二十多年来,高分子电解质离子导电机理的研究一直是广泛深入地进行^[9]。一般认为只有聚合物无定形相中的阳离子才对离子导电做贡献^[10];碱金属离子如 Li^+ 在聚合物中的传输与高分子链段运动协同进行^[11,12]。但分子水平的离子传输机理还有待进一步考察。

Wighman等人在微电极方面的开拓性工作^[13,14]为电化学研究领域打开了崭新的一页。微电极的一个重要特征就是它的双层电容很小,这使得它在电分析应用中对浓度变化高度敏感,分析时间极短。小电极面积意味着小电流,故它可用于超快电压扫描循环伏安法,并用来研究快速均相或非均相电子转移动力学^[15-17]和电极反应机理^[18]。微电极的小形体及其有利的背景电流特性使得它能够在自然条件下对鼠脑、甚至单个神经元进行电化学测量^[19,20]。

显然,高分子电解质的离子导电性要比那些高介电常数液体电解质溶液小得多,但我们仍可在微电极上观察到高分子溶剂中电活性溶质分子的电化学反应,涂有半刚性固体高分子电解质薄膜的Pt微盘电极上的电流反映出电活性分子从高分子到Pt电极的扩散,这一工作是由美国North Carolina大学Murray教授领导的研究小组于1986年首次报道的^[21]。在国内,我们电分析化学开放实验室也相继开展了一些卓有成效的工作^[22-26]。用微电极循环伏安法特别是固态伏安

法 (solid-state voltammetry) 来研究高分子固体电解质薄膜中电活性溶质分子的扩散具有重要理论意义, 将之与其它研究高分子固体电解质离子导电性的方法有效结合起来, 可以帮助我们弄清离子传输机理

本文将着重评述国外研究工作进展, 并简要介绍有关基础理论和方法

1 微电极

按构造分, 微电极 (microelectrode) 可大致分为五种:

夹心电极 (sandwich electrode)^[27, 28]、阵列电极 (array electrode)^[29, 30]、双层电极 (bilayer electrode)^[31, 32]、离子闸电极 (ion-gate electrode)^[33] 和微盘电极 (microdisk electrode)。夹心电极乃将聚合物膜夹在两个金属导体间, 它是最简单的微电极。如果夹心结构允许对离子进出自由, 那么聚合物的电导率以及它如何依赖于聚合物的电化学状态 (氧化) 就可直接测定。阵列电极由两个并列的电极组成, 两电极间存在绝缘间隙, 电活性高分子膜置于电极和间隙上面。与夹心电极相比, 阵列电极可应用于许多种电活性高分子, 以探明电导率与高聚物氧化态之间的关系。双层电极是由金属电极和双层电活性高分子膜组成。它可以通过测量膜/膜界面上聚合物 A 的单分子层与聚合物 B 的单分子层之间的电子交换速率来研究高分子膜/膜界面。双层电极性能的优劣在于如何制备致密的聚合物 A 膜 (它与金属电极直接相连), 并保证两个聚合物膜之间不发生相互掺杂。离子闸电极的设计是为了控制离子的流动, 它是将一个片状多孔电极涂上电活性高分子, 制成自支撑膜以便隔开两个电解质溶液。离子闸电极曾用于测量聚吡咯的离子电导率^[34]。微盘电极上的电流极小 (pA 级), 这使得许多介电常数非常低的溶剂可用于电化学实验, 如苯、甲苯、庚烷等。这些溶剂对聚合物涂层的电化学响应有显著影响。涂有聚合物的微盘电极由于其形体小, 可以充当生物传感器。Murray 等人^[21]在运用固态伏安法研究高分子电解质 $\text{PEO}_{14}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 中电活性分子 $[\text{Ru}(\text{vbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 和 TM PD 扩散时所用的微盘电极构造如图 1 所示。

2 电化学测量方法

高分子电解质中电活性溶质的扩散系数 D_{app} 要比液体电解质中的扩散系数小好几个数量级, 而且它对实验条件的依赖性很大。在 50 范围内, 交联网络 $\text{PEO}_{14}\text{LiClO}_4$

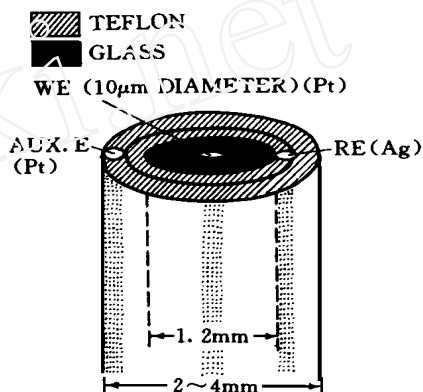


图 1 先将直径为 $10 \mu\text{m}$ 的金属铂丝封装入直径为 1.2 mm 的玻璃毛细管, 再依次用 Teflon 热缩管将直径为 0.35 mm 银丝 (准参比电极) 和 0.38 mm 铂丝 (辅助电极) 平行于玻璃毛细管壁固定、密封。在涂敷 $\text{PEO}_{14}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 电解质溶液之前必须将电极组顶端抛光。

Fig. 1 A $10 \mu\text{m}$ diameter Pt wire is encapsulated in a 1.2 mm glass capillary. A 0.35 mm Ag wire pseudo-reference electrode and a 0.38 mm Pt wire auxiliary electrode are then sequentially sealed along the axis of the glass capillary with layers of heat-shrink Teflon tubing. The end of the electrode assembly is polished to a smooth surface before overcoating with a droplet of $\text{PEO}_{14}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ solution.

($LiO = 0.02$) 电解质中 $Cp_2Fe-N^+PF_6^-$ 的循环伏安电流发生了 25 倍大的变化(图 2)^[35]。且伏安曲线的形状及其大小、幅度均有所变化。形状发生变化是因为交联网络 PEO 中二茂铁的扩散区间 $(2D_{app}t)^{1/2}$ 与电极半径 r 接近。温度较高时, $(2D_{app}t)^{1/2} > r$, 循环伏安图呈现稳态极限电流, 标志径向扩散控制^[14]。低温时, 慢扩散导致半无限线性扩散条件, 循环伏安图呈现相应的暂态峰电流和扩散尾部特征。这些特征很重要, 它们能帮助我们更好地选择适当的微盘电极条件以便精确测定扩散系数 D_{app} 。

D_{app} 较大时, 采用慢电压扫描稳态循环伏安法; D_{app} 较小时, 采用计时电流法。根据 Shoup 和 Szabo 的工作^[36], 微盘电极上的计时电流为:

$$i = 4nFD_{app}rC \left[0.7854 + 0.8862\tau^{1/2} + 0.2146 \exp(-0.7823\tau^{1/2}) \right] \quad (1)$$

其中 $\tau = 4D_{app}t/r^2$, C 为电活性溶质的浓度, r 为微盘电极半径。方程(1)给出了 i 的两个极限状态, 它依赖于无量纲参数 τ 的值(τ 为扩散层厚度与电极半径之比)。当 $\tau \gg 1$, 方程(1)简化为一个稳态电流, 它同径向扩散控制条件下慢电压扫描伏安法获得的数据一致:

$$i_{lim} = 4nFD_{app}rC \quad (2)$$

当 $\tau \ll 1$, 在半无限线性扩散条件下, 方程(1)简化为众所周知的 Cottrell 方程:

$$i = nF\pi^{1/2}D_{app}^{1/2}r^2Ct^{-1/2} \quad (3)$$

对于一个可逆氧化还原对, 在线性扩散条件下 $\left((D/2\omega r^2)^{1/2} \ll 1 \right)$, 经过背景校正的交流伏安图具有一个不依赖频率的 45° 相角 Φ , 峰电流 ($E_{1/2}$ 处) 半高宽为 $(90.5/n)mV$, 并且与 $\omega^{1/2}$ 成正比^[37]:

$$i_{peak} = \left(n^2 F^2 A (\Delta E_{ac}) D^{1/2} \omega^{1/2} C \right) / (4RT) \quad (4)$$

如果扩散条件导致可逆氧化还原对向微电极作可测径向传输 ($(D/2\omega r^2)^{1/2}$ 不太小), 那么根据 Baranski 理论^[38, 39]:

$$i_p = \left(n^2 F^2 A (\Delta E_{ac}) D^{1/2} \omega^{1/2} C \right) \left\{ 1 + \left[D / (2\omega r^2) \right]^{1/2} \right\} / (4RT) \quad (5)$$

假定 $(D/2\omega r^2)^{1/2}$ 不是特别大, 则 i_{peak} 对 $\omega^{1/2}$ 作图应呈线性且有一个小截距。Baranski 理论还表明径向扩散条件会压缩相角 $5 \sim 10^\circ$ 。这种情况对于低频或长时间尺度较为显著。因此, 低频下 $\Phi_{E_{1/2}}$ 应低于 45° , 而高频时相角则增加至线性扩散极限 45° 。径向扩散使得 $\Phi_{E_{1/2}}$ 随交流频率改变而改变, 这与慢异相电子转移情况正好相反。

对于一个准可逆电极反应, 反应仅在慢直流时间尺度下可逆, 当施加线性扩散条件时, $\Delta E_{p/2}$ 增加至 $(135/n)mV$ ($\alpha = 0.5$), i_{peak} 值降低至一与频率无关的极限值^[40], 该值可用于确定异相电子转移速率常数。

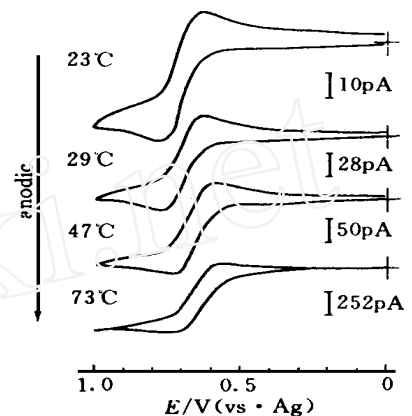


图 2 不同温度下网络 PEO/ $LiClO_4$ 电解质 ($LiO = 0.02$) 中 10 mmol/dm^3 $Cp_2Fe-N^+PF_6^-$ 的微盘电极 (直径为 $25 \mu\text{m}$) 循环伏安图 $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Fig. 2 Microelectrode ($25\text{-}\mu\text{m}$ -diameter disk) cyclic voltammetry of 10 mmol/dm^3 $Cp_2Fe-N^+PF_6^-$ dissolved in network PEO/ $LiClO_4$ ($LiO = 0.02$) at various temperatures $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

对于一个准可逆反应,相角 $\Phi_{E1/2}$ 不再与频率无关,它遵循方程^[37]:

$$\cot \Phi_{E1/2} = 1 + (D_{ox} \beta D_{red} \alpha \omega / 2)^{1/2} k_s^{-1} \quad (6)$$

其中 $\alpha = 1 - \beta$, 为转移系数,令 $D_{ox} \beta D_{red} \alpha = D$, 以 $\cot \Phi_{E1/2}$ 对 $\omega^{1/2}$ 作图,从斜率可得 k_s 值 此方法是测定异相电子转移速率常数的最可靠方法之一.

3 影响分子扩散的因素

3.1 温度

Reed 等人^[21]采用固态伏安法研究了 PEO₁₆L iCF₃SO₃ 电解质中电活性溶质 [Ru(bpy)₃] (PF₆)₂ 的电化学行为,发现 [Ru(bpy)₃]²⁺ 峰电流随温度升高而增加,降低而减小;升温曲线(以 $\ln i_p$ 对 $1000/T$ 作图)之斜率在 70 左右发生突变 将之与 PEO₃L iCF₃SO₃ 电解质的离子电导率温度依赖性进行对比,发现两者非常相似 他们认为这与高分子玻璃化转变有关 因为不管 Li⁺ 是在聚醚氧螺旋结构里面还是在外面传输,体积庞大的 [Ru(bpy)₃]²⁺ 与 Li⁺、CF₃SO₃⁻ 离子一样,其运动要受 PEO 有序-无序特性的制约,并一定与氧螺旋结构外面的传输协同进行 他们还求得 [Ru(bpy)₃]²⁺ 传输的扩散活化能,约为 43.5 kJ/mol

Reed 等人^[41]还考察了 MEEP₄L iCF₃SO₃ 和 PEO₁₆L iCF₃SO₃ 电解质中金属络合物离子 [Co(bpy)₃]²⁺ 扩散的温度依赖性,结果表明在实验温度区间,扩散系数与温度的关系呈 Arrhenius 特征(图 3). [Co(bpy)₃]²⁺ 浓度较低时,两电解质体系中电活性溶质的扩散系数和表观活化能数值相差很小(实验很难区分, MEEP 中为 13.6 kcal/mol, PEO 中为 13.9 kcal/mol). 根据 Arrhenius 线性特征分析结果, PEO₁₀L iCF₃SO₃ 电解质的离子导电活化能为 13.1 kcal/mol MEEP 和 PEO 中电活性溶质的扩散特征相类似表明了在这两种聚合物中 [Co(bpy)₃]²⁺ 进行传输所需的聚醚链链段活动性相似 扩散速率的相近与两种高分子电解质离子电导率的较大差别正好形成鲜明对比 65 时 MEEP₄L iCF₃SO₃ 电导率为 2.7×10^{-4} S/cm, 而 PEO₁₆L iCF₃SO₃ 电导率为 6×10^{-5} S/cm. 他们认为电导率的差别是由于以 MEEP 作溶剂更易产生载流子.

3.2 气氛

Geng 等人^[42]研究了乙腈气氛对 PEO₁₃L iCF₃SO₃ 电解质中 [Os(phen)₃]²⁺ 扩散的影响 在干燥 N₂ 气氛中, [Os(phen)₃]²⁺ 的氧化电流(氧化为 [Os(phen)₃]³⁺) 几乎观察不到,然而固体电解质膜一旦暴露在乙腈气氛中就可测出氧化电流 随着乙腈相对蒸气压(P/P₀)的提高(P₀ 为乙腈 25 时饱和蒸气压),氧化电流增大,这表明高分子溶剂中 [Os(phen)₃]²⁺ 扩散愈来愈快 P/P₀ = 0.8 时,氧化伏安图显示出一个轮廓分明的极限电流 i_L (图 4),这说明 [Os(phen)₃]²⁺ 在微盘电极上扩散足够迅速,与电压扫描时间尺度相当,形成了一个比微盘电极半径(5 μm)还要深的半球状径向扩散空间 若把 50 μm 厚聚合物膜看成一个半无限溶剂体积,则 i_L 可表示为^[43]:

$$i_L = 4nrFD C \quad (7)$$

其中 $r = 5 \mu\text{m}$, D 和 C 分别为 [Os(phen)₃]²⁺ 的扩散系数和浓度 根据被吸附乙腈的浓度(2.6 M) 和 P/P₀ = 0.8 时的极限电流可求得扩散系数 D (Os) 为 1.7×10^{-8} cm²/s, 它要比乙腈溶剂中的扩散系数小两个数量级

Geng 运用自由体积理论(Free volume theory)来分析气体对聚合物膜的渗透作用,忽略了如下三点:

- (1) 室温下聚合物并非完全无定形;

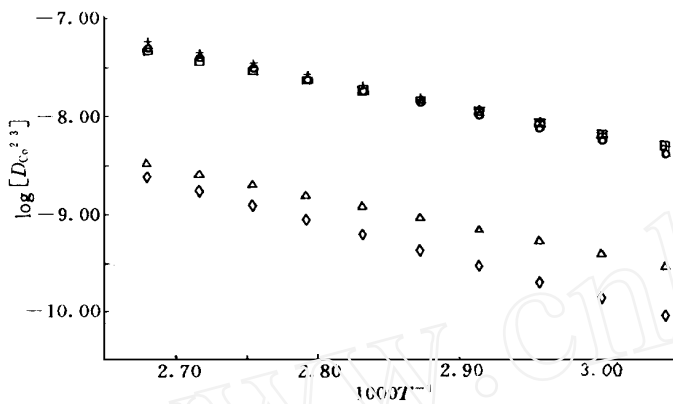


图 3 电活性分子 $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 扩散系数的 Arrhenius 线性关系, $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 浓度及支持电解质分别为:
 6 $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, MEEP/LiCF₃SO₃(+++)
 1 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, MEEP/LiCF₃SO₃()
 3 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, PEO₁₅/LiCF₃SO₃()
 7 $0.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, PEO₁₅/LiCF₃SO₃()
 3 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, PEO₁₅/LiCF₃SO₃()

Fig 3 Arrhenius plots for diffusion coefficients of $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ measured from Co(III, II) wave in (++) $6.53 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ solutions in MEEP/LiCF₃SO₃; () $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ solutions in MEEP/LiCF₃SO₃; () $3.45 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ solutions in PEO₁₅/LiCF₃SO₃; () $7.02 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ solutions in PEO₁₅/LiCF₃SO₃; () $3.24 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ solutions in PEO₁₅/LiCF₃SO₃

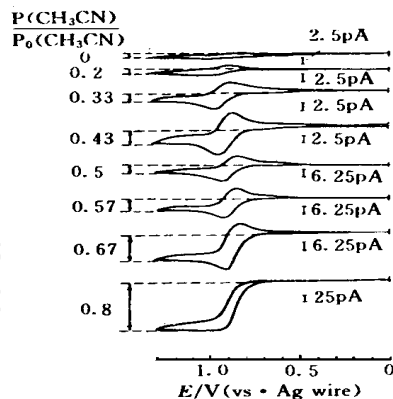


图 4 在不同 CH₃CN 分压下, 50 μm 厚 PEO₁₅/LiCF₃SO₃ 电解质薄膜中 $4.9 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的微电极循环伏安图

Fig 4 Microelectrode cyclic voltammetry of $4.9 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ dissolved in a ca 50-μm-thick film of PEO₁₅/LiCF₃SO₃ electrolyte at various partial pressures of CH₃CN in the bathing gas

(2) 被吸附乙腈集中在无定形区;

(3) Li^+ 和 CF_3SO_3^- 离子迁移数可能因吸附乙腈发生改变

吸附与扩散间关系为:

$$\{\ln(D_T/D_0)\}^{-1} = v(0, T)/B_d + v^{-1}\{u(0, T)\}^2 / \{B_d r(T)\} \quad (8)$$

其中 D_T 为 $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的热力学扩散系数; v 为被吸附乙腈的体积分数; B_d 为一常数, 它与扩散所需最小空穴尺寸有关; $r(T)$ 为比例因子. 方程(8)显示 $\{\ln(D_T/D_0)\}^{-1}$ 应与 $1/v$ 成线性关系. 尽管室温下 $P/P_0 = 0$ 时 $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的伏安图很难定量分析, 但可通过一个用于描述气体渗透体系的经验方程^[44] 求出 D_0 :

$$D(\text{Os}) = D_0 \exp(\beta C) \quad (9)$$

其中 β 为常数, C 为被吸附的乙腈浓度. 以 $\log D(\text{Os})$ 对 C 作图并将所获直线外延可得 $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. 实验^[42] 还表明, 扩散系数 $D(\text{Os})$ 与离子电导率对乙腈增塑作用的响应本质相同. Li^+ 盐能很好地被乙腈溶剂化并溶于其中. 在被增塑聚合物溶剂中, Li^+ 与乙腈间相互作用会取代 Li^+ 与醚氧间相互作用, 这将极大削弱聚醚- Li^+ -聚醚交联, 同时将减少 Li^+ 运动对协同进行的高分子链段运动的依赖, 进而使得部分高分子链因未被络合而获得很大的活动性, 这无疑将

会促进扩散和离子传输

3.3 电活性分子浓度和盐浓度

电化学电荷传输不仅取决于电活性溶质氧化态或还原态的物理传输,还取决于它们之间的电子自交换,后者在扩散系数较低时显得极为重要^[45].相应的 Dahm s-Ruff 方程^[46,47]为:

$$D_{app} = D_{phys} + (\pi/4)k_{app}\delta^2 C \quad (10)$$

其中 D_{phys} 为电活性溶质的物理扩散系数; δ 为交换对中心-中心距离; C 为溶质浓度; k_{app} 为表观电子自交换速率常数,它与自交换速率常数 k_{ex} 和有限碰撞速率常数 k_d 有关:

$$1/k_{app} = 1/k_d + 1/k_{ex} \quad (11)$$

$$k_d = 4\pi N_A \delta (2D_{phys}) / 10^3 \quad (12)$$

其中 N_A 为 Avogadro 常数 方程(10)表明当 D_{phys} 较小而浓度很大时,电子交换对传输速率贡献较大

Watanabe 等人的研究^[35]表明当 PEO/ $LiClO_4$ 电解质中二茂铁浓度增大时, D_{app} 反而降低 他们根据方程(10)、实验值 D_{app} 和有关文献值算出 D_{phys} , 发现在较低浓度时, D_{app} 与 D_{phys} 相差不大 高浓度时,若假定聚合物中 k_{ex} 与乙腈中一样大,则由于电子跃迁, D_{app} 会超出 D_{phys} 35%.

PFGNMR 方法和示踪方法^[48]测量结果表明线性 PEO 或 PPO 中的小离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 SCN^- 等的扩散系数都很小(65 时约为 10^{-9} - 10^{-8} cm^2/s),并随电解质浓度增加而减小;阳离子扩散要比阴离子更为缓慢 PEO 与 Li^+ 间的强烈相互作用会降低链段的活动性,这表现在聚合物玻璃化转变温度 T_g 随聚合物中盐含量的增加而升高 链段活动性的降低将导致电活性溶质扩散系数 D_{app} 的降低,因为扩散依赖于自由体积的重新分布,而后者又与链段运动同时进行

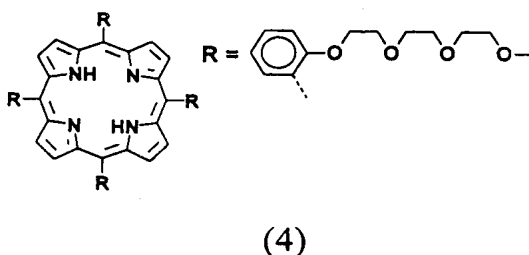
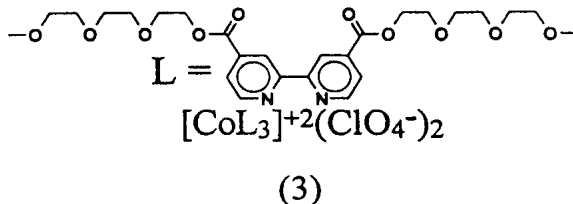
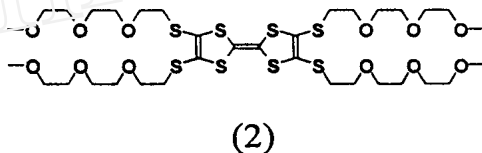
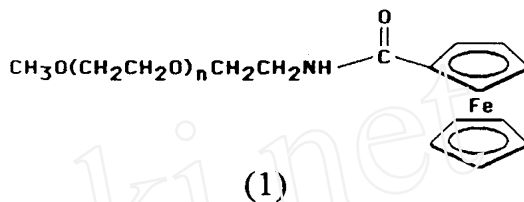


图 5 标记分子

- (1) 二茂铁标记聚醚
- (2) 四硫富瓦烯标记聚醚
- (3) 三联吡啶钴络合物标记聚醚
- (4) 四苯基卟啉标记聚醚

Fig 5 Labeled molecules of the (1) Ferrocene labeled polyether, (2) Tetrathiafulvalene labeled polyether, (3) Cobalt tris (bipyridine) complex labeled polyether, and (4) Tetraphenylporphyrin labeled polyether

3.4 粘 度

电活性溶质分子扩散系数与粘度的关系一般遵循 Stokes-Einstein 方程:

$$D = kT / (6\pi R_h \eta) \tag{13}$$

其中 η 为粘度, k 为 Boltzmann 常数, R_h 为溶质的流体力学半径 Zhang 等人^[49]研究了 0.1 M LiClO₄/CH₃CN/M₂PEG-400 电解质溶液中 [Fe(M₂phen)₃]²⁺ 溶质的扩散行为, 发现随着 CH₃CN 摩尔分数增加, 电解质溶液粘度愈来愈小, [Fe(M₂phen)₃]²⁺ 扩散系数 D_s 愈来愈大 D_s 与 $1/\eta$ 基本呈线性关系

4 标记分子的扩散

Pinkerton 等人^[50]利用固态伏安法研究了一端以二茂铁标记的线形电活性高分子 (Fc-M₂PEG, MW = 2590) (如图 5(1)所示)的自扩散动力学 室温下, 标记分子 Fc-M₂PEG 和 M₂PEG 皆为蜡状固体, 标记分子在其熔体中的自扩散系数 (3.9×10^{-12} cm²/s) 要比未标记 M₂PEG (MW = 2380) 中二茂铁分子的扩散系数小 12 倍, 这对应于电化学实验中 110~200 nm

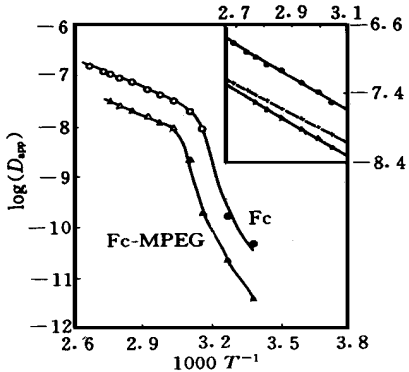


图 6 电解质 M₂PEG/LiClO₄ 中 53 mmol/dm³ 二茂铁扩散 (○) 和 Fc-M₂PEG/LiClO₄ 电解质中本体扩散 (●) 之表观扩散系数的温度依赖性 实标表示数值由计时电流法确定, 虚标则表示数值由方程(2)求得 右上角插图表示温度高于熔点 T_m 时的直线, (+) 代表 M₂PEG/LiClO₄ 中 42 mmol/dm³ Fc-M₂PEG 之扩散

Fig 6 Dependence of the apparent diffusion coefficient (D_{app}) on temperature for 53 mmol/dm³ ferrocene in M₂PEG/LiClO₄ (○), pure Fc-M₂PEG/LiClO₄ (●) mixtures Filled symbols are for chronoamperometrically determined values; empty ones are for those obtained by using eq (2). The inset is an enlargement of the temperature plots above T_m , and additional results for 42 mmol/dm³ Fc-M₂PEG diluted by M₂PEG/LiClO₄ (+).

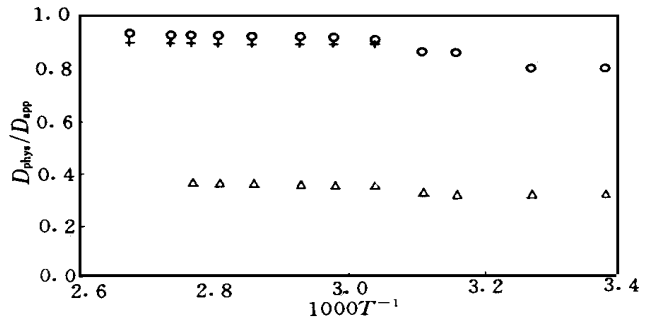


图 7 D_{phys}/D_{app} 的温度依赖性

○: M₂PEG/LiClO₄ 中二茂铁 (53 mmol/dm³)

△: 纯 Fc-M₂PEG/LiClO₄

+ : M₂PEG/LiClO₄ 中 Fc-M₂PEG (42 mmol/dm³)

Fig 7 Dependence of D_{phys}/D_{app} on temperature for 53 mM ferrocene in M₂PEG/LiClO₄ (○), pure Fc-M₂PEG/LiClO₄ (△), and 42 mM Fc-M₂PEG in M₂PEG/LiClO₄ (+)

的扩散长度 而在 62 °C 时, $D_{\text{FcM ePEG}}$ 为 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这要比 $\text{M e}_2\text{PEG}$ 中二茂铁分子的自扩散系数小 3~4 倍 在 CH_3CN 或 CH_2Cl_2 溶液中, FcM ePEG 扩散要比二茂铁分子扩散慢 8~10 倍 无论是对于未稀释 FcM ePEG 还是对于 $\text{M e}_2\text{PEG}$ 中二茂铁, 它们的扩散系数 D_{app} 之温度依赖性类似, 都在 52 °C 左右发生突变(图 6), 而这个温度正好对应 FcM ePEG 之熔点(53.8 °C). 他们还发现: (1) 温度高于熔点时, 电子自交换对扩散系数的贡献很小, 仅占 10%, 并且对二茂铁和 FcM ePEG 扩散的贡献大致相同; (2) D_{app} 具有强烈的温度依赖性(图 6), 与之相反, $D_{\text{phys}}/D_{\text{app}}$ 基本上不受温度影响(图 7). 他们分析上述实验结果并得出结论认为, 标记分子 FcM ePEG 在熔体中是以伸展形态进行自扩散而不是以缠绕形态进行

Velazquez 和 Murray^[51] 合成了带有四个 $-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 支链的四硫富瓦烯(Tetrathiafulvalene) 衍生物 $\text{TTF}[\text{EM}]_4$ (图 5(2)). $\text{TTF}[\text{EM}]_4/\text{LiClO}_4$ 和 $\{\text{TTF}[\text{EM}]_4\}^+\{\text{CF}_3\text{SO}_3\}^-$ 的微电极伏安研究表明, 室温下, 它们的自扩散系数很小 ($8 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), 且与 LiClO_4 含量有关 从 $\text{TTF}[\text{EM}]_4^{2+}$ 对伏安图获得的扩散系数实验值要比从 $\text{TTF}[\text{EM}]_4^{2+}$ 对伏安图获得的值大 2.5~13 倍 考虑到在 $\text{TTF}[\text{EM}]_4$ 还原或 $\text{TTF}[\text{EM}]_4$ 氧化过程中均相 $\text{TTF}[\text{EM}]_4^{2+}$ 电子自交换与扩散的偶合, 他们估算出 $k_{\text{ex}, 1/0}$ 值为 $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级, 并发现此值随温度升高而增大, 随 LiClO_4 的加入而减小

Murray 等人^[52] 还将短的 PEG 链接到联吡啶钴络合物和四苯基卟啉上(如图 5(3)、5(4)所示), 把这些通常会结晶的材料改性为室温熔体, 即能够很容易地溶解电解质如 LiClO_4 并形成离子导电熔体 他们利用微电极伏安法对上述熔体中的扩散和电子转移现象进行了研究

Study on the Diffusion of Electroactive Molecules in Polymer Electrolyte by Microelectrode Voltammetry

Ding Liming Dong Shaojun Wang Erkang

(Lab. of Electroanal. Chem., Chinese Acad. of Sci., Changchun 130022)

Abstract The ten years study on the diffusion of electroactive molecules in polymer electrolyte by microelectrode voltammetry was reviewed by considering the development background of polymer electrolyte materials. The classification, fabrication, applications and electrochemical measurements of microelectrode were introduced concisely. The several important factors influencing the diffusion of electroactive molecules were stressed. In the final part of this paper, some new reports on the diffusion of labeled molecules were introduced. 52 references were quoted.

Key words Polymer electrolyte, Electroactive molecules, Diffusion, Microelectrode, Voltammetry

References

- 1 Amam B, Sanchez J Y, Gauthier M, Choquette Y. In *Electrochemistry of Novel Materials*. Lipkowski J, Ross P N. Eds. New York: VCH Publishers, 1994: 65
- 2 Gray F M. *Solid Polymer Electrolytes*. New York: VCH Publishers, 1991
- 3 Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allcock H R. Polyphosphazene solid electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 6854
- 4 丁黎明 梳状高分子固体电解质的离子导电性研究. *电化学*, 1996, 2(3): 299
- 5 Watanabe M, Sanui K, Ogata N. Correlation between ionic conductivity and the dynamic mechanical property of polymer complexes formed by a segmented polyether poly (urethane urea) and lithium perchlorate. *Macromolecules*, 1986, 19: 815
- 6 Watanabe M, Nagano S, Sanui K, Ogata N. Ionic conductivity of network polymers from poly (ethylene oxide) containing lithium perchlorate. *Polym. J.*, 1986, 18: 809
- 7 Albin F, Sanchez J Y, Amam B. Electrochemical behavior of lithium electrolytes based on new polyether networks. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 1915
- 8 Benrabah D, Sylla S, Sanchez J Y, Amam B. Cationic conductivity in poly (oxyethylene oxide) networks. *J. Power Sources*, 1995, 54: 456
- 9 Takeoka S, Ohno H, Tsuchida E. Recent advancement of ion-conductive polymers. *Polym. Adv. Technol.*, 1993, 4: 53
- 10 Berthier C, Gorecki W, Minier M, Amam B, Chabagno J M, Rigaud P. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkalimetal salts-poly (ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics*, 1983, 11: 91
- 11 MacCallum J R, Vincent C A. Eds. *Polymer Electrolytes Reviews*, Vol 1. Amsterdam: Elsevier, 1987
- 12 丁黎明 交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯盐络合物的离子导电性(III). *材料研究学报*, 1995, 9(2): 183
- 13 Dayton M A, Brown J C, Stutts K J, Wightman R M. Faradaic electrochemistry at microvoltammetric electrodes. *Anal. Chem.*, 1980, 52: 946
- 14 Wightman R M. Voltammetry with microscopic electrodes in new domains. *Science*, 1988, 240: 415
- 15 Montenegro M I, Pletcher D. The determination of the kinetics of electron transfer using fast sweep cyclic voltammetry at microdisc electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200: 371
- 16 Oldham KB, Zoski C G, Bond A M, Swigart D A. Measurement of ultrafast electrode kinetics via steady-state voltammograms at microdisc electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 248: 467
- 17 Andrieux C P, Garreau D, Hapiot P, Saveant J M. Ultramicroelectrodes: cyclic voltammetry above one million $V s^{-1}$. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 248: 447
- 18 Howell J O, Wightman R M. Ultrafast voltammetry of anthracene and 9, 10-diphenylanthracene. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 3915
- 19 Wightman R M, May L J, Michael A C. Detection of dopamine dynamics in the brain. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 769A
- 20 Wallingford R A, Ewing A G. Capillary zone electrophoresis with electrochemical detection in 12.7 μm diameter columns. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 1975
- 21 Reed R A, Geng L, Murray R W. Solid state voltammetry of electroactive solutes in polyethylene oxide polymer films on microelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 208: 185

- 22 Che G, Dong S Study on mass transport in Eastman-AQ polymer film by using non-steady-state chronoamperometry at an ultramicrodisk electrode *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 346: 239
- 23 Dong S, Zhou H A study of the dependence of ferrocene diffusion on electrolyte concentration and size in a polymer medium using non-steady-state chronoamperometry *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 403: 117
- 24 Zhou H, Dong S A study of the dependence of ferrocene diffusion on chain length in polymer electrolytes *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 414: 121
- 25 Zhou H, Dong S Study on ferrocene derivatives diffusion dynamics in polymer electrolyte by solid-state voltammetry *Electrochim. Acta*, 1996, 41(15): 2395
- 26 丁黎明,董绍俊,汪尔康 高分子固体电解质中分子扩散的微电极固态伏安法研究 第八届全国固态离子学学术会议,长春,1996,特邀报告
- 27 Pickup P G, Kutner W, Leidner C R, Murray R W. Redox conduction in single and bilayer films of redox polymer *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 1991
- 28 Jernigan J C, Murray R W. Electron self-exchanges in an Osmium polypyridine redox polymer in the absence of liquid solvents by solid-state voltammetry *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 1738
- 29 Chidsey C E D, Murray R W. Electroactive polymers and macromolecular electronics *Science*, 1986, 231: 25
- 30 Chidsey C E D, Feldman B J, Lundgren C, Murray R W. Micrometer-spaced platinum interdigitated array electrode: fabrication, theory, and initial use *Anal. Chem.*, 1986, 58: 601
- 31 Abruna H D, Denisevich P, Umama M, Meyer T J, Murray R W. Rectifying interfaces using two-layer films of electrochemically polymerized vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of Ruthenium and Iron on electrodes *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 1
- 32 Denisevich P, Willman K W, Murray R W. Unidirectional current flow and charge state trapping at redox polymer interfaces on bilayer electrodes: principles, experimental demonstration, and theory *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 4727
- 33 Burgmayer P, Murray R W. Faster ion gate membranes *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 147: 339
- 34 Burgmayer P, Murray R W. Ion gate electrodes Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 2515
- 35 Watanabe M, Longmire M L, Murray R W. A study of ferrocene diffusion dynamics in network poly(ethylene oxide) polymer electrolyte by solid-state voltammetry *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 2614
- 36 Shoup D, Szabo A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 140: 237
- 37 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications* New York: John Wiley & Sons, 1980: Chapter 9
- 38 Baranski A S. Alternating current voltammetry with carbon fiber microelectrodes *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 93
- 39 Baranski A S. Optimization of ac voltammetric measurements at ultramicroelectrodes *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 300: 309
- 40 Smith D E. *Electroanalytical Chemistry*. Bard A J Ed New York: Marcel Dekker, 1996: Vol 1, Chapter 1
- 41 Reed R A, Wooster T T, Murray R W et al. Solid state voltammetry in ionically conducting phosphazene-LiCF₃SO₃ films *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 2565

- 42 Geng L, Longmire M L, Reed R A et al. Solid-state voltammetric measurement of plasticization transport enhancement in ionically conducting poly (ethylene oxide) films *Chem. Mater.*, 1989, 1: 58
- 43 Wightman R M. Microvoltammetric electrodes *Anal. Chem.*, 1981, 53: 1 125A
- 44 Suwandi M S, Stern S A. Transport of heavy organic vapors through silicone rubber *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11: 663
- 45 Buttry D A, Anson F C. Effects of electron exchange and single-file diffusion on charge propagation in Nafion films containing redox couples *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 685
- 46 Dahms H. Electronic conduction in aqueous solution *J. Phys. Chem.*, 1968, 72: 362
- 47 Ruff I. Experimental evidence of electronic conduction in aqueous solutions *Electrochim. Acta*, 1970, 15: 1 059
- 48 Bridges C, Chadwick A V, Worboys M R. Radiotracer self-diffusion measurements in poly (ethylene oxide) and poly (propylene oxide) electrolytes *Br. Polym. J.*, 1988, 20: 207
- 49 Zhang H, Murray R W. Monomer and polymer solvent dynamic control of an electron-transfer cross-reaction rate at a redox polymer/solution interface *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 5 183
- 50 Pinkerton M J, Lemest Y, Zhang H et al. Solid-state voltammetry and self-diffusion dynamics of a linear monotagged redox polymer: ω -ferrocenecarboxanido- α -methoxypoly (ethylene oxide). *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 3 730
- 51 Velazquez C S, Murray R W. Synthesis and voltammetry of a tetrathiafulvalene polymer electrolyte melt *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 396: 349
- 52 Velazquez C S, Hutchison J E, Murray R W. Electrochemical reactions and charge transport in undiluted room-temperature melts of oligo (ethylene glycol)-based electron carriers *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 7 896