

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G01N 13/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00133379.8

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306201A

[22]申请日 2000.11.15 [21]申请号 00133379.8

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 邵元华 孙 鹏

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 一种制备扫描电化学显微镜纳米探头的方法

[57]摘要

本发明将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成微米的尖端,然后将铂丝插入该端,用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔,使铂丝固定在该尖端并使管外铂丝约为3-8毫米,管内的铂丝用银粉与铜线相连,将铂丝在交流电压下用腐蚀液液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖,选择均苯四甲基二酐和二苯胺醚的二甲基乙酰胺溶液为包封液,把腐蚀好的纳米铂针尖浸入该包封液中,加热即在电极表面形成一层绝缘物达到包封电极的目的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种制备扫描电化学显微镜纳米探头的方法，其特征在于将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成 20-60 微米的尖端，然后将 10-50 微米的铂丝插入该端，用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔，使铂丝固定在该尖端并使管外铂丝约为 3-8 毫米，管内的铂丝用银粉与铜线相连，将 10-50 微米的铂丝在 1-8 伏交流电压下用腐蚀液液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖，腐蚀液的组成为盐酸 5%-30%，氯化钙 30%-60%，水 30%-50%；将 0.5%-5%均苯四甲基二酐和 0.4%-4%二苯胺醚溶于二甲基乙酰胺制成包封液，然后把腐蚀好的纳米铂针尖浸入该包封液中，在 70-120℃下烘烤硅硼玻璃毛细管管壁，该热传至纳米铂针尖后，在铂针尖表面引发聚合反应，直至在显微镜下观察到该凝固物刚好将电极覆盖，然后将电极朝上逐渐升温并最终在 220-310℃下保温半小时，即在电极表面形成一层绝缘物达到包封电极的目的。

说明书

一种制备扫描电化学显微镜纳米探头的方法

本发明属于一种制备扫描电化学显微镜纳米探头的方法。

纳米电极因其可以有效减小 IR 降和双电层充电电流，同时，在微电极上的传质速率很高使得异相快速电子转移反应机理的研究可以在稳态下进行等优点而得到了越来越多人的注意。扫描电化学显微镜的发展要求人们不仅仅得到纳米电极更重要的是如何把它制成纳米探头。纳米探头的要求更高，它要求纳米电极突出的导体部分正好位于该电极的最尖端。在制做纳米探头方面国内外开展的工作还比较少。

铂的性质稳定且有较宽的电位窗，因而是一种很好的电极材料，非常遗憾的是当前制做纳米铂电极的方法还很少，可用于扫描电化学显微镜的铂纳米探头更少，制做纳米探头的关键在于选择一种合适的包封材料，然而当前所广泛使用的包封材料都存在一些缺陷，例如：L. A. Nagahara 等用石蜡 [*Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989) 3128]，A. J. Bard 等用指甲油 [*J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 477]，这两种材料都不适于在有机溶剂中应用，R. M. penner 等用玻璃，聚 α -甲基苯乙烯 [*Anal. Chem.*, 61 (1989) 1630]，但该材料易产生裂纹而使这些方法得不到广泛应用。C. J. Slevin 等用电泳漆， [*Electrochem. Commun.*, 1 (1999)

282]，但该材料不适于在较正或较负电位下应用。其它方法如电化学聚合酚及用激光拉制机等方法因其成功率低而未得到广泛应用。

本发明的目的是提供一种制做扫描电化学显微镜纳米探头的方法。该方法采用热引发聚合反应得到绝缘膜从而制得纳米电极。

本发明选择均苯四甲基二酐和二苯胺醚的二甲基乙酰胺溶液为包封液，该溶液经热引发聚合后会在铂表面生成一层绝缘聚合物薄膜，该薄膜有良好的绝缘性并与金属的膨胀系数相近，同时该膜不溶于有机溶剂，是一种较理想的包封材料。

本发明将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成 20-60 微米的尖端然后将 10-50 微米的铂丝插入该端，用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔，使铂丝固定在该尖端并使管外铂丝约为 3-8 毫米，管内的铂丝用银粉与铜线相连，将 10-50 微米的铂丝在 1-8 伏交流电压下用腐蚀液液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖，腐蚀液的组成为盐酸 5%-30%，氯化钙 30%-60%，水 30%-50%；将 0.5%-5%均苯四甲基二酐和 0.4%-4%二苯胺醚溶于二甲基乙酰胺制成包封液，然后把腐蚀好的纳米铂针尖浸入该包封液中，在 70-120℃下烘烤硅硼玻璃毛细管管壁，该热传至纳米铂针尖后，在铂针尖表面引发聚合反应，直至在显微镜下观察到该凝固物刚好将电极覆盖，然后将电极朝上逐渐升温并最终在 220-310℃下保温半小时。即可在电极表面形成一层绝缘物从而达到包封电极的目的。

本发明的制备方法简单易操作，可以制得 800 纳米到 7 纳米的探

头。制备成本低，成功率较高，充电电流小，可以实现在有机溶剂中检测，并可成功的用于扫描电化学显微镜。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成 20 微米的尖端然后将 10 微米的铂丝插入该端，用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔使铂丝固定并使管外铂丝约为 5 毫米，在 1 伏交流电压下用腐蚀液液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖，腐蚀液的组成为盐酸 5%，氯化钙 45%，水 50%。把腐蚀好的纳米铂针尖浸入 0.5%均苯四甲基二酐和 0.4%二苯胺醚的二甲基乙酰胺溶液中，在 70℃下烘烤硅硼玻璃毛细管管壁，在针尖表面引发聚合反应，然后将电极朝上逐渐升温并最终在 220 °C 下保温半小时。得到 800 纳米的探头。

实施例 2：将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成 30 微米的尖端然后将 20 微米的铂丝插入该端，用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔使铂丝固定并使管外铂丝约为 3 毫米，在 5 伏交流电压下用腐蚀液液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖，腐蚀液的组成为盐酸 10%，氯化钙 60%，水 30%。把腐蚀好的纳米铂针尖浸入 2%均苯四甲基二酐和 1.6%二苯胺醚的二甲基乙酰胺溶液中，在 100℃下烘烤硅硼玻璃毛细管管壁，在针尖表面引发聚合反应，然后将电极朝上逐渐升温并最终在 280 °C 下保温半小时。得到 7 纳米的探头。

实施例 3：将硅硼玻璃毛细管一端用激光拉制机拉成 60 微米的尖端然后将 50 微米的铂丝插入该端，用灯焰将铂丝周围的玻璃烧熔使铂丝固定并使管外铂丝约为 8 毫米，在 8 伏交流电压下用腐蚀液

液膜把铂丝腐蚀成纳米针尖，腐蚀液的组成为盐酸 30%，氯化钙 30%，水 40%。把腐蚀好的纳米铂针尖浸入 5%均苯四甲基二酐和 4%二苯胺醚的二甲基乙酰胺溶液中，在 120℃下烘烤硅硼玻璃毛细管管壁，在针尖表面引发聚合反应，然后将电极朝上逐渐升温并最终在 310℃下保温半小时。可得到 80 纳米的探头。