

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01143488.0

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356544A

[22] 申请日 2001.12.29 [21] 申请号 01143488.0

[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 绍元华 孙 鹏

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于三电极系统研究液/液界面电化学的
电极的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于三电极系统研究液/液界面电化学的关键技术——支撑电极的制备方法。水相覆盖的电极是将银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中,然后将该玻璃管封装在直径为 8 毫米的聚四氟乙烯中,将银丝表面打磨成镜面,然后在表面电镀一层氯化银。有机相覆盖的电极是用三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使之亲油,然后用稀硝酸清洗好银丝表面。烘干后在银丝表面电镀形成一层四苯硼银或氯代四苯硼银。本方法操作简单,节约试剂,并可与扫描电化学显微镜联用以解决可极化的液/液界面下的电荷的转移机理等问题,极大的扩展了扫描电化学显微镜在液/液界面中的应用。同时,也可以研究不同相比对液/液界面电化学和电分析化学的影响。

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 一种用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法，其特征在于：将直径为 0.5-2 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，然后将该玻璃管封装在聚四氟乙烯中，制备水相电极：用细砂纸打磨至银丝露出并与四氟乙烯及玻璃共面，然后依次用 1 微米及 0.05 微米的抛光粉磨至表面为镜面，在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升盐酸中电解 10-30 分钟使表面电镀一层氯化银，用 2 微升支持电解质碱金属氯化物的水溶液覆盖该电极后倒放在以四苯硼四丁基铵或氯代四苯硼四丁基铵为支持电解质的 1,2-二氯乙烷中得到一稳定的液/液界面；制备有机相电极：用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面，用滤纸蘸三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油，待干后再重复硅烷化 1-4 次，并用 4# 砂纸打磨掉玻璃层周围聚四氟乙烯表面上粘附的三甲基氯硅烷，然后用 1:5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面，在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升四苯硼四丁基铵或氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 30-50 分钟使表面电镀一层四苯硼四丁基铵或氯代四苯硼银，用 2 微升支持电解质四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液覆盖后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面。

2. 如权利要求 1 所述的用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法，其特征在于制备水相电极的支持电解质碱金属氯化物

为氯化锂、氯化钾。

3. 如权利要求 1 所述的用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法,其特征在于制备水相电极在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 30-50 分钟使表面电镀一层四苯硼银。

4. 如权利要求 1 所述的用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法,其特征在于制备水相电极在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 30-50 分钟使表面电镀一层氯代四苯硼银。

说 明 书

用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法

技术领域：本发明专利是一种用于三电极系统研究液/液界面电化学的电极的制备方法。

背景技术：液/液界面电化学及电分析化学因其广泛的研究前景而受到人们的重视。常规的大液/液界面（毫米级）的研究仪器是四电极恒电位仪，但商品化的四电极恒电位仪较少，因而限制了此领域的普及和发展。微、纳米管或微米孔支撑的微、纳米一液/液界面虽然可以有效地减小 IR 降，可用二电极系统来研究，但因其制备仪器较复杂而未得到广泛应用。电化学中经常用到的是三电极恒电位仪，因而怎样把传统的三电极系统用于液/液界面研究就成为当前的一个研究和发 展热点。三电极系统不仅能方便地研究电荷在液/液界面上的转移反应，同时三电极系统控制的液/液界面可以作为一种很好的用于扫描电 化学显微镜研究极化的液/液界面的基底。其中，制备支撑电极是问题的关键。

在过去的几年中，国际上一些研究小组试图用三电极恒电位仪研究液 / 液 界 面 并 已 获 得 了 一 些 成 功 [Ulmeanu, S. ; Lee, H. J. ; Fermin, D. J. ; Girault, H. H. ; Shao, Y. ; *Electrochem. Comm.*

2001, 3, 219-223. Cunnane, V. J. ; Schiffrin, D. J. ; Williams, D. E. ;
Electrochimica. Acta. 1995, 40, 2943-2946. 中国专利 01110304.3
邵元华等公开了一种“用三电极体系研究液/液界面电化学的方法”，
该方法通过用氧化还原电对来控制铂电极表面的电位使之可用于液/
液界面的研究，由于这些工作均存在一些问题，如控制铂电极电位用
的是氧化还原电对，对于研究界面上的电子转移反应没有问题，但对
于研究许多离子转移反应，比较困难。

发明内容：本发明的目的是提供一种用于研究液/液界面的三电极
体系的电极的制备方法，本发明提供了两种类型的电极的制备方法，
一种电极是有机相覆盖的电极，另一种电极是水相覆盖的电极。

水相覆盖的电极是将直径为 0.5-2 毫米的银丝封在内径为 2 毫米
外径为 3 毫米的玻璃管中，然后将该玻璃管封装在直径为 8 毫米的聚
四氟乙烯管中，用细砂纸打磨至银丝露出并依次用 1 微米及 0.05 微米
的三氧化二铝抛光粉磨至表面为镜面，在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩
尔/升盐酸中电解 10-30 分钟使表面电镀一层氯化银，在制备好的电
极表面覆盖 2 微升支持电解质，支持电解质为碱金属氯化物的水溶液，
然后倒放在以四苯硼四丁基铵为支持电解质的 1,2-二氯乙烷中，可得
到一稳定的液/液界面。

有机相覆盖的电极是将直径为 0.5-2 毫米的银丝封在内径为 2 毫

米外径为3毫米的玻璃管中,然后将该玻璃管封在聚四氟乙烯管中,用4#砂纸打磨至银丝与聚四氟乙烯共面,用三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使之亲油,然后用1:5的硝酸水溶液清洗好银丝表面。烘干后,在1 μ A的恒电流下在0.001摩尔/升四苯硼四丁基铵或氯代四苯硼四丁基铵的1,2-二氯乙烷中电解30—50分钟使表面电镀一层四苯硼银或氯代四苯硼银,在制备好的电极表面覆盖2微升支持电解质,支持电解质为四苯硼四丁基铵或氯代四苯硼四丁基铵的1,2-二氯乙烷溶液,然后倒放在水溶液中可得到稳定的液/液界面。

本发明分别研究了四甲基铵阳离子,二苯并18冠6冠醚加速钾离子及二茂铁与铁氰化钾(III)及铁氰化钾(II)水溶液之间的电子转移反应,并用此来判断电极的好坏。

本方法具有操作简单,节约试剂等特性,可以用传统的三电极系统来研究电子,简单离子及加速离子在液/液界面上的转移反应,所测得的数据与传统的四电极恒电位仪所得数据一致。并可与扫描电化学显微镜联用以解决可极化的液/液界面下的电荷的转移机理等问题,极大的扩展了扫描电化学显微镜在液/液界面中的应用。同时,可以研究不同相比($r = V_o/V_w$, 这里 V_o 和 V_w 分别是有机相和水相的体积)对液/液界面电化学和电分析化学的影响。

具体实施方式如下:

实施例 1：将直径为 0.5 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，然后将该玻璃管封装在聚四氟乙烯中，用细砂纸打磨至银丝露出并与四氟乙烯及玻璃共面，然后依次用 1 微米及 0.05 微米的抛光粉磨至表面为镜面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升盐酸中电解 30 分钟使表面电镀一层氯化银，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质氯化锂水溶液，然后倒放在以四苯硼四丁基铵为支持电解质的 1,2-二氯乙烷中得到一稳定的液/液界面。该界面有较好的电位窗，但电子、简单离子及加速离子的转移不稳定。

实施例 2：将直径为 1 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，然后将该玻璃管封装在聚四氟乙烯中，用细砂纸打磨至银丝露出并与四氟乙烯及玻璃共面，然后依次用 1 微米及 0.05 微米的抛光粉磨至表面为镜面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升盐酸中电解 20 分钟使表面电镀一层 AgCl ，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质氯化钾的水溶液，然后倒放在以四苯硼四丁基铵为支持电解质的 1,2-二氯乙烷中得到一稳定的液/液界面，该界面有较好的电位窗，但电子、简单离子的转移不稳定，加速离子的转移较稳定。

实施例 3：将直径为 2 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，然后将该玻璃管封装在聚四氟乙烯中，用细砂纸打磨至银丝露出并与四氟乙烯及玻璃共面，然后依次用 1 微米及 0.05 微米

的抛光粉磨至表面为镜面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔盐酸中电解 10 分钟使表面电镀一层 AgCl ，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质氯化钾的水溶液，然后倒放在以四苯硼四丁基铵为支持电解质的 1,2-二氯乙烷中得到一稳定的液/液界面。该界面有较好的电位窗，电子、简单离子及加速离子的转移很稳定。

实施例 4: 将直径为 0.5 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，并将该玻璃管封在聚四氟乙烯中，然后用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面，用三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油，然后用 1:5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 50 分钟使表面电镀一层 AgTPB ，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质为四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液，然后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面及较好的电位窗，但电子、简单离子及加速离子的转移不大稳定。

实施例 5: 将直径为 1 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，并将该玻璃管封在聚四氟乙烯中，然后用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面，用滤纸蘸三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油，待干后再重复硅烷化两次，并小心的用 4# 砂纸打磨掉玻璃层周围聚四氟乙烯表面上粘附的三甲基氯硅烷，然后用 1:

5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 40 分钟使表面电镀一层 AgTPB, 在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质为四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液, 然后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面及好的电位窗, 电子、简单离子及加速离子的转移比较稳定。

实施例 6: 将直径为 2 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中, 并将该玻璃管封在聚四氟乙烯中, 然后用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面, 用滤纸蘸三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油, 待干后再重复硅烷化 4 次, 并小心的用 4# 砂纸打磨掉玻璃层周围聚四氟乙烯表面上粘附的三甲基氯硅烷, 然后用 1:5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 30 分钟使表面电镀一层 AgTPB, 在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质为四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液, 然后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面及很好的电位窗, 并且电子、简单离子及加速离子的转移都很稳定。

实施例 7: 将直径为 1 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中, 并将该玻璃管封在聚四氟乙烯中, 然后用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面, 用滤纸蘸三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油, 待干后再重复硅烷化 2 次, 并小心的用 4# 砂纸

打磨掉玻璃层周围聚四氟乙烯表面上粘附的三甲基氯硅烷，然后用 1:5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 40 分钟使表面电镀一层氯代四苯硼银，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质为氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液，然后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面及很好的电位窗，并且电子、简单离子及加速离子的转移都较稳定。

实施例 8: 将直径为 2 毫米的银丝封在内径为 2 毫米外径为 3 毫米的玻璃管中，并将该玻璃管封在聚四氟乙烯中，然后用 4# 砂纸将管口打磨至银丝与玻璃及聚四氟乙烯共面，用滤纸蘸三甲基氯硅烷硅烷化玻璃层使玻璃壁亲油，待干后再重复硅烷化 4 次，并小心的用 4# 砂纸打磨掉玻璃层周围聚四氟乙烯表面上粘附的三甲基氯硅烷，然后用 1:5 的硝酸水溶液清洗好银丝表面。在 $1\mu\text{A}$ 的恒电流下在 0.001 摩尔/升氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷中电解 30 分钟使表面电镀一层氯代四苯硼银，在制备好的电极表面覆盖 2 微升支持电解质为氯代四苯硼四丁基铵的 1,2-二氯乙烷溶液，然后倒放在水溶液中得到稳定的液/液界面及很好的电位窗，并且电子、简单离子及加速离子的转移都很稳定。