

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
G01N 27/26  
G01N 27/30



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310110043.7

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544928A

[22] 申请日 2003.11.17

[21] 申请号 200310110043.7

[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 5625 号

[72] 发明人 董绍俊 赵峰 王鸣魁

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 微盘阵列电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于微盘阵列电极的制备方法，采用 4 个步骤进行：先将微米或纳米级的纤维状电极材料插入一定外径的石英毛细管中，然后将这些石英毛细管放入不同形状的模板中固定成不同表面形貌的电极阵列。将模板插入玻璃管，电极材料的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化。将固化好的微盘阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.5, 0.03  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨平抛光，然后在 5mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1mol/L 的 KCl，电势范围为 0.6 - 0V，扫速为 0.01V/s，循环伏安图若为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。

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

1. 一种微盘阵列电极的制备方法，其特征在于采用以下 4 个步骤进行：

(1) 将电极材料插入石英毛细管中

将长 2cm 直径为微米级或者纳米级的纤维状的电极材料：铂、金的金属丝或者碳纤维，插入长 1cm 的石英毛细管中；石英毛细管的管壁壁厚应是电极材料直径的 6 倍以上；

(2) 电极材料的固化和封装

将插有电极材料的多根石英毛细管固定在不同形状的模板中组成线性、环形、圆盘形或长方形的电极阵列，然后将模板插入玻璃管中，电极材料的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时；

(3) 微盘阵列电极表面的预处理

将固化好的微盘阵列电极先在粗砂纸上磨掉玻璃管外多余的环氧胶，露出电极表面，然后依次用 1, 0.5, 0.03 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，超声 1—3 分钟；

(4) 微盘阵列电极的表征

在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCl，电势范围 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，参比电极是 Ag/AgCl，检测循环伏安图形是否是标准的 S 形，如果为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的；如果循环伏安图不是为标准的 S 形，继续用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨抛光电极，清洗，超声，直到循环伏安图呈现标准的 S 形；试验完毕后

用二次水清洗电极表面，恢复电极本身的清洁状态，电极通过研磨抛光可以重复使用。

## 微盘阵列电极的制备方法

### 技术领域

本发明属于微盘阵列电极的制备方法。

### 背景技术

微电极是指电极的一维尺寸为微米或纳米级的一类电极，当电极的一维尺寸从毫米级降至微米时，表现出许多不同于常规电极的优良的电化学特性：微电极固有的很小的 RC 时间常数使之可以用来对快速、暂态电化学反应进行研究；微电极上小的极化电流降低了体系的 IR 降，使之可以用于高电阻的体系中，包括低支持电解质浓度甚至无支持电解质溶液、气相体系、半固态和全固态体系，这些特性为人们对物质的微观结构进行探索提供了一种有力手段。根据电极几何形状的不同，微电极可以划分为不同的类型，其中一种电极表面为圆盘状的称为微圆盘电极，由于它的构造和制备相对简单，是实验中最常用的电极。但是单一微圆盘电极在研究高电阻的体系时，法拉第电流有时候低于 $10^{-12}$ A，常规的电化学仪器难以测定其信号。微盘阵列电极可以很好的解决这一问题，它是指由多个微圆盘电极组合在一起所形成的外观单一的集合电极，通过增加阵列中的电极数目可获得比单一微电极大得多的电流强度和电化学信号，同时保持了微圆盘

电极的特性，普通的电化学仪器可以满足测试高阻抗低电流体系的要求。

C. R. Martin [Anal. Chem. 67, 1995, 1920]将金纳米线沉淀在薄膜的微孔中，H. X. He [Langmuir 16, 2000, 9684]用软印刷模板的方法，H. Kaden [Electrochem. Commun. 2, 2000, 606]用精密仪器将电极材料密封在环氧胶中制备出了微盘阵列电极。但是上述这几种制备方法比较复杂，总的来说存在以下缺点：需要专门的精密仪器，成本较高，普通的实验室难于制备；电极材料在密封材料中是随机分布的，在进行电化学试验时很容易造成邻近电极之间的电容和扩散的重叠，导致微盘阵列电极呈现出常规大电极的电化学行为，失去了微电极的优良特性；每次试验完毕后电极表面很难处理干净，重现性差，不能重复使用。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种微盘阵列电极的制备方法。

本发明先将电极材料插入一定直径的石英毛细管中，然后将这些石英毛细管固定在不同形状的模板中制成各种形貌的电极阵列。将模板插入玻璃管中，电极材料的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端用环氧胶密封，放置室温下固化。将固化好的微盘阵列电极依次用粗砂纸、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨抛光以露出电极表面，然后进行预处理和表征。该制备方法操作简单、方便、普适，不需要精密的仪器，普通的实验室就可以制备；通过预先的计算和设计避免了邻近电极之间电容和扩散的重叠，可以制成试验所需的各种表面形貌的电极阵列；电极可以重复使用，造价非常便宜。

本发明的方法采用以下4个步骤进行：

### (1) 将电极材料插入石英毛细管中

将长 2cm 直径为微米级或者纳米级的纤维状的电极材料：铂、金的金属丝或者碳纤维，插入长 1cm 的石英毛细管中。对于阵列电极，为了避免邻近微电极之间的电容和扩散重叠的产生，一般情况下要求邻近微电极之间的距离至少是电极材料直径的 6 倍以上，对于石英毛细管的要求是具有大于 6 倍电极材料直径的管壁壁厚。

### (2) 电极材料的固化和封装

将插有电极材料的多根石英毛细管固定在不同形状的模板中组成线性、环形、圆盘形或长方形的电极阵列，然后将模板插入玻璃管中，电极材料的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。

### (3) 微盘阵列电极表面的预处理

将固化好的微盘阵列电极先在粗砂纸上磨掉玻璃管外多余的环氧胶，露出电极表面，然后依次用 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，超声 1—3 分钟。

### (4) 微盘阵列电极的表征

在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCl，电势范围 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，参比电极是 Ag/AgCl。检测循环伏安图形是否是标准的 S 形，如果为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的，可以用于实际的电化学实验中；如果循环伏安图不是为标准的 S 形，继续用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨抛光电极，清洗，超声，直到循环伏安图呈现标准的 S 形。试验完毕后用二次水清洗电极表面，恢复电极本身的

清洁状态，电极通过研磨抛光可以重复使用。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

铂微盘线形阵列电极的制备。在实验室环境下，将直径约 20 微米的 Pt 丝插入外径为 320 微米的石英毛细管中，将 12 根插有 Pt 丝的石英毛细管用模板固定成一直线后放入玻璃管中，Pt 丝的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。将固化好的微圆盘 Pt 阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨平抛光，然后在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCL，电势范围为 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，循环伏安图为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。

#### 实施例 2:

铂微盘正方形阵列电极的制备。在实验室环境下，将直径约 20 微米的 Pt 丝插入外径为 320 微米的石英毛细管中，将 16 根插有 Pt 丝的石英毛细管用模板固定成正方形后放入玻璃管中，Pt 丝的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。将固化好的微圆盘 Pt 阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨平抛光，然后在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCL，电势范围为 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，循环伏安图为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。

### 实施例 3:

碳纤维微盘圆盘形阵列电极的制备。在实验室环境下，将直径约 20 微米的碳纤维插入外径 320 微米的石英毛细管中，将 16 根插有碳纤维的石英毛细管用模板固定成圆盘形后放入玻璃管中，碳纤维的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。将固化好的碳纤维微盘阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 磨平抛光，然后在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCL，电势范围为 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，循环伏安图为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。

### 实施例 4:

碳纤维微盘环形阵列电极的制备。在实验室环境下，将直径约 8 微米的碳纤维插入外径 270 微米的石英毛细管中，将 10 根插有碳纤维的石英毛细管用模板固定成环形后放入玻璃管中，碳纤维的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。将固化好的碳纤维微盘阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 磨平抛光，然后在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCL，电势范围为 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，循环伏安图为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。

### 实施例 5:

金微盘线形阵列电极的制备。在实验室环境下，将直径约 30 微米的金



丝插入外径 380 微米的石英毛细管中，将 6 根插有金丝的石英毛细管用模板固定成一直线后放入玻璃管中，金丝的一端用铜线利用银导电胶联接引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 12 小时。将固化好的金微盘阵列电极先后在粗沙纸和 1, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$  的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨平抛光，然后在 5 mmol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的水溶液中做循环伏安，支持电解质是 1 mol/L 的 KCL，电势范围为 0.6-0 V，扫速为 0.01 V/s，循环伏安图为标准的 S 形，表明该微盘阵列电极的制备是成功的。