



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115833.4

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544929A

[22] 申请日 2003.11.27

[21] 申请号 200310115833.4

[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 陈红军

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 形状可控的纳米级金微带电极的制备方法

[57] 摘要

一种纳米级金微带电极的制备方法，将聚酰胺酸溶液涂在云母片上，放入真空干燥箱中分别在 80℃、100℃、140℃、200℃ 热交联 10 - 50 分钟，再升温至 260 - 300℃ 保持 2 - 8 小时后生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温后将聚酰亚胺膜从云母上揭下，蒸镀上一层金膜，金膜的厚度用电镜测试；将蒸有金膜的聚酰亚胺膜裁成试验所需的形状，插入玻璃管中用模板固定，薄膜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 8 - 14 小时，将固化好的金微带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，然后用金相砂纸将电极表面磨平抛光，二次水冲洗。本发明可用于实际的电化实验中。

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

1、一种纳米级金微带电极的制备方法，主要步骤为：

a)将聚酰胺酸溶液涂在云母上放入真空干燥箱中分别在 80℃、100℃、140℃、200℃热交联 10-50 分钟，升温至 260-300℃保持 2-8 小时，生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温，将聚酰亚胺膜从云母上揭下；

b)将聚酰亚胺和云母接触的一面蒸镀一层金膜，金膜的厚度为 20-100 纳米；

c)将蒸有金膜的聚酰亚胺裁成所需的形状，插入玻璃管中用模板固定，金膜的一端用银导电胶联接铜线引出，另一端注入环氧胶封装，放置室温下固化 8-14 小时；

d)将固化好的微带电极磨掉玻璃管外多余的环氧胶，露出电极表面，将电极表面磨平抛光，清洗电极表面。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 a 中聚酰胺酸溶液涂在云母上于 60-80℃干燥 8-14 小时后再放入真空干燥箱中热交联。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 b 中金膜的厚度用电镜测量。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 c 中所述的薄膜截面形状用模板控制。

5、如权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于，所述的形状为线形、环形或弧形。

6、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 d 所述的清洗电极表面是用二次水冲洗。

7、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金微带电极通过研磨抛光可以重复使用。

## 形状可控的纳米级金微带电极的制备方法

### 技术领域

本发明属于形状可控的的纳米级金微带电极的制备方法。

### 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或纳米级时，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。根据电极表面几何形状的不同，微电极可以划分为不同的类型，其中一种电极表面为带状的称为微带电极，它的宽度在纳米—微米级，长度通常为毫米级，具有微电极的特性且产生的电流较大，常规的伏安仪可以测量其信号，故有利于分析应用。

Ingrid Fritsch [Anal. Chem. 70, 2908, 1998] 用影印石版术、离子溅射结合热和化学沉积制备出了纳米级微带电极，但其所需仪器昂贵，操作复杂，制作比较困难。R. M. Wightman [Anal. Chem. 57, 1984, 2101]和 A. J. Bard [Anal. Chem. 59, 1987, 2101] 等人在云母的表面上蒸镀一层纳米厚度的金膜，封装后制备出纳米级金微带电极。该方法比较简单，不需要昂贵的仪器，但是存在以下缺点：云母片很薄且易碎，电极较难制备；电极不能研磨，表面很难处理干净，重现性差；电极的形状固定，只能是线性。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种形状可控的纳米级金微带电极的制备方法。

本发明先在新揭开的云母片上将聚酰亚胺成膜，然后将其揭下，在聚酰亚胺膜的表面蒸镀一层金。用锋利的刀片将蒸金的聚酰亚胺膜裁成试验所需的形状，插入玻璃管中，金膜的一端用银导电胶联接铜线引出，另一端用环氧胶密封，放置室温下固化。将固化好的微带电极用砂纸研磨抛光以露出电极表面，然后进行预处理和表征。该制备方法相对简单；通过改变

蒸镀金后的聚酰亚胺膜截面的形状制成多种表面形貌的电极；电极制备不受云母片易碎的限制；通过研磨可以重复使用。

本发明的方法采用以下3个步骤进行：

(1)聚酰亚胺在新揭开的云母片上成膜

将聚酰胺酸溶液涂在云母上放入80℃干燥箱中干燥12小时，然后放入真空干燥箱中分别在80℃、100℃、140℃、200℃热交联10-50分钟，再升温至260-300℃保持2-8小时，生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温，将聚酰亚胺膜从云母上揭下；

(2)聚酰亚胺薄膜上蒸镀金膜

将聚酰亚胺和云母接触的那一面蒸镀一层金膜，金膜的厚度能够控制在20-100纳米之间，膜的厚度用电镜测量；

(3)电极材料的固化和封装

用锋利的刀片将蒸有金膜的聚酰亚胺裁成试验所需的形状，插入玻璃管中用模板控制薄膜的截面形状，金膜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8-14小时；

(4)微带电极表面的预处理和表征

将固化好的微带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0#，03#的金相砂纸将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，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0.6-0V，扫速为0.01V/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，表明该微带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

下面列举的实施例是效果较佳的操作，并不是用来限制本发明的权利要求范围，因为按发明内容部分的描述，就可以实现本发明。

实施例1：

线型纳米级金微带电极的制备。将聚酰胺酸溶液涂在云母上放入80℃

干燥箱中干燥 12 小时，然后放入真空干燥箱中分别在 80℃、100℃、140℃、200℃热交联半小时，再升温至 280℃保持 4 小时，生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温，将聚酰亚胺膜从云母上揭下蒸镀一层金膜，电镜测试金膜的厚度是 36 纳米，用刀片将蒸镀有金膜的聚酰亚胺裁成细条后插入玻璃管中，用模板控制细条的截面形状为线型，金膜的一端用银导电胶联接铜线引出，另一端注入环氧胶封装固化 12 小时，将固化好的微带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 0#，03# 的金相砂纸将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，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 0.6-0V，扫速为 0.01V/s，参比电极是 Ag/AgCl。检测循环伏安图形是标准的 S 形，表明纳米级金微带电极的制备是成功的。

#### 实施例 2:

环型纳米级金微带电极的制备。将聚酰胺酸溶液涂在云母上放入 80℃干燥箱中干燥 12 小时，然后放入真空干燥箱中分别在 80℃、100℃、140℃、200℃热交联半小时，再升温至 280℃保持 4 小时，生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温，将聚酰亚胺膜从云母上揭下蒸镀一层金膜，电镜测试金膜的厚度是 56 纳米，用锋利的刀片将蒸有金膜的聚酰亚胺裁成细条后插入玻璃管中，用模板控制细条的截面形状为环型，金膜的一端用银导电胶联接铜线引出，另一端注入环氧胶封装固化 12 小时，将固化好的微带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 0#，03# 的金相砂纸将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，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 1ol/L 的 KCl，电势范围 0.6-0V，扫速为 0.01V/s，参比电极是 Ag/AgCl。检测循环伏安图形是标准的 S 形，表明纳米级金微带电极的制备是成功的。

#### 实施例 3:

弧型纳米级金微带电极的制备。将聚酰胺酸溶液涂在云母上放入 80℃干燥箱中干燥 12 小时，然后放入真空干燥箱中分别在 80℃、100℃、140℃、200℃热交联半小时，再升温至 280℃保持 4 小时，生成聚酰亚胺薄膜，冷却至室温，将聚酰亚胺膜从云母上揭下蒸镀一层金膜，电镜测试金膜的厚度是 56 纳米，用锋利的刀片将蒸有金膜的聚酰亚胺裁成细条后，用模板

控制细条的截面形状为弧型，金膜的一端用银导电胶联接铜线引出，另一端插入玻璃管中，注入环氧胶封装固化 12 小时，将固化好的微带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 0#，03# 的金相砂纸将电极表面磨平抛光，用二次水冲洗电极表面，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 0.6-0V，扫速为 0.01V/s，参比电极是 Ag/AgCl。检测循环伏安图形是标准的 S 形，表明纳米级金微带电极的制备是成功的。