



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010898.7

[43] 公开日 2005年2月23日

[11] 公开号 CN 1584574A

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200410010898.7

[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 杨国程 申燕 刘柏峰

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碳电极表面的功能化方法

[57] 摘要

本发明提供一种碳电极表面的功能化方法。将 4-氨基苯甲酸溶解到水溶液中，加入支持电解质，将电极放于该电解液中进行循环伏安扫描，即得到氨基化的碳电极。由于反应条件温和，4-氨基苯甲酸与电极表面共价连接，以单层的形式固定在电极表面，单层膜结构均匀，重现性好，稳定性更优于修饰的金电极。

1、一种碳电极表面的功能化方法，其特征在于将修饰剂 4-氨基苯甲酸溶于摩尔浓度为 0.1 M 氯化钾的水溶液中，4-氨基苯甲酸的摩尔浓度为 1~100 mM 作为修饰剂溶液；在室温下把干净的碳电极：玻璃碳、碳纤维或石墨电极，浸入到修饰剂溶液中作为工作电极，铂片作为对电极，以 Ag/AgCl 为参比电极，在 0.5 ~ 1.1 V 电位范围内，以 10~100 mV s⁻¹ 的扫描速度下进行循环电位扫描 5~30 分钟，取出冲洗，再用水超声清洗，即得到有 4-氨基苯甲酸的单分子膜碳电极。

碳电极表面的功能化方法

技术领域

本发明属于一种碳电极表面的功能化方法，即水溶液中 4-氨基苯甲酸在电氧化下直接共价修饰到碳电极表面。

背景技术

化学修饰电极自 1975 年问世以来，就一直是电化学和电分析化学中较活跃的研究领域。人们非常关注电极表面的功能化，对于碳电极来说，由于它比贵金属 Pd、Ag、Au 等电极有更宽的电位窗，更负的析氢电位，因而它的表面修饰成为电化学工作者的研究重点。

[J. Y. Liu, L. Cheng, B. F. Liu, and S. J. Dong, Langmuir, 2000, 16, 7471; J. Y. Liu, B. F. Liu, and S. J. Dong, Electroanalysis, 2001, 13, 993] 等公开了一种在无水的有机溶剂中进行碳表面的功能化方法：将修饰剂（4-氨基苯甲酸或 1, 7-二氨基庚烷）溶解到无水乙醇或乙腈中，加入支持电解质，在一定电位下扫描，就可以得到单层膜。此种方法的技术要求比较高，有机溶剂和支持电解质在功能化前都必须进一步无水处理，操作极其不便，有机溶剂还有可能污染电极表面，而且费用相对较高。

发明内容

本发明的目的是提供一种碳电极表面的功能化方法，即在水溶液

中 4-氨基苯甲酸通过氨基氧化法接枝到电极表面。

在电氧化过程中, 4-氨基苯甲酸的氨基首先失去一个电子生成氨阳离子自由基, 该活性自由基与电极表面的碳原子发生亲电加成反应, 生成碳氮共价键。由于 4-氨基苯甲酸与电极表面共价连接, 这样制备出的化学修饰碳电极稳定, 4-氨基苯甲酸以单层的形式固定在电极表面。

本发明采用以下的修饰步骤:

将 4-氨基苯甲酸溶于摩尔浓度为 0.1M 氯化钾溶液中, 4-氨基苯甲酸的摩尔浓度为 1~100 mM; 在室温下将干净的电极: 玻璃碳、碳纤维或石墨电极, 浸入到该溶液中做工作电极, 以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 在 0.5~1.1V 范围内, 以 10~100 mV s^{-1} 的扫速下进行循环电位扫描 5~30 分钟, 取出冲洗, 再用水超声清洗, 即得到含有 4-氨基苯甲酸的单分子膜电极。

附图说明

附图 1 为干净的玻璃碳电极于摩尔浓度为 100 mM 4-氨基苯甲酸水溶液中, 氯化钾作为支持电解质, 它的摩尔浓度为 0.1 M, 用 Ag/AgCl 为参比电极, 在 0.5~1.1 V 电位范围内, 以 10 mV s^{-1} 的扫速循环电位扫描 30 分钟的循环伏安示意图。从图中可以看出, 在 0.98V 处存在氨基的氧化峰, 并且随着扫描圈数的增加, 峰电流逐渐减小和峰电位的逐渐正移, 证明该该修饰层在电极表面的形成。取出电极并冲洗, 再用水超声清洗, 即制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。

本发明的最大特点是免去使用有机溶剂, 在水溶液中进行碳表面

的单层修饰，其制备方法简单、快速，一步完成，施加的电位温和，修饰前电极无需进行强酸、强碱或高电位下活化预处理，扫描时间短，不会破坏电极表面，并适用于多种碳材料。而且单层膜结构均匀，重现性好，稳定性更优于修饰的金电极。不会造成环境污染。

本发明提出的碳电极上的修饰膜，在一定的酸度条件下，可提供富含电荷的离子化基团，或其它功能团，从而为带电荷物质或生物分子等的电化学及其它性质的研究提供了一个较好的前体基膜。

具体实施方式

实施例 1:

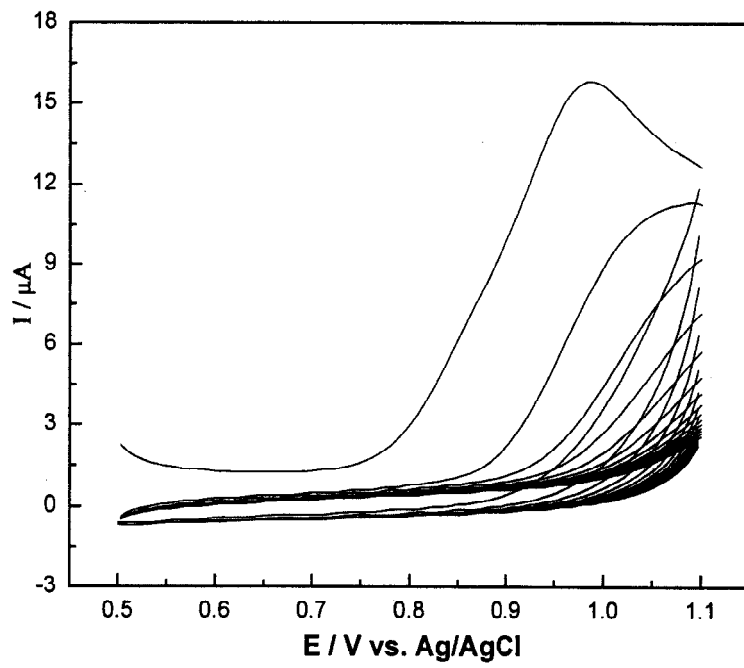
4-氨基苯甲酸修饰玻璃碳电极。将干净的玻璃碳电极放入摩尔浓度为 100 mM 4-氨基苯甲酸水溶液中，氯化钾作为支持电解质，它的摩尔浓度为 0.1 M。用 Ag/AgCl 为参比电极，在 0.5~1.1 V 电位范围内，以 10 mV s^{-1} 的扫速循环电位扫描 30 分钟。取出电极并冲洗，再用水超声清洗，即制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极，循环伏安电位扫描见附图 1。

实施例 2:

4-氨基苯甲酸修饰碳纤维电极。将干净的碳纤维电极放入摩尔浓度为 1 mM 4-氨基苯甲酸水溶液中，氯化钾作为支持电解质，它的摩尔浓度为 0.1 M。用 Ag/AgCl 为参比电极，在 0.5~1.1 V 电位范围内，以 50 mV s^{-1} 的扫速循环电位扫描 5 分钟。取出电极并冲洗，再用水超声清洗，即制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。

实施例 3:

4-氨基苯甲酸修饰石墨电极。将干净的热解石墨电极放入摩尔浓度为 50 mM 4-氨基苯甲酸水溶液中，氯化钾作为支持电解质，它的摩尔浓度为 0.1 M。用 Ag/AgCl 为参比电极，在 0.5~1.1 V 电位范围内，以 100 mV s^{-1} 的扫速循环电位扫描 20 分钟。取出电极并冲洗，再用水超声清洗，即制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。



附图 1