

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G01N 27/30

B29C 45/00

C08G 59/00



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011116.1

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1601266A

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200410011116.1

[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 牛利 张齐贤 由天艳

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称 电化学工作电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种电化学工作电极的制备方法。分别使用小分子交联剂二氨基二苯甲烷、二氨基苯醚酮或二者不同比例混合物来固化环氧树脂用作电极封装材料，环氧树脂为3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二羟基联苯二缩水甘油醚，交联剂与环氧树脂摩尔比为1:2~20，先将一定量的环氧树脂与涂附脱模剂295-3硅脂的模具置于恒温80~100℃环境中，将交联剂滴加入恒温的环氧树脂中，混合均匀后，浇铸入预置恒温的模具电极圆孔中，恒温100~200℃固化10~20小时。冷却后，取出电极，抛光，加装电极帽。电极可采用金、铂、玻璃碳、石墨等大多数电化学用工作电极。本发明制备的电化学工作电极，具有常规环氧树脂类封装电极的优点，还有耐腐蚀性、耐溶剂性、耐高温、韧性好等优点。

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

1. 一种电化学工作电极的制备方法，首先将电极圆孔（2）中涂附脱模剂295-3硅脂，将模具主体（1）通过螺栓（3）使其紧密接合，（1）及底架（4）通过螺栓（6）紧密接合，将嵌入电极基体材料（7）的导电的铜质金属杆（9）置于模具上已抛光的电极圆孔（2）中，底端置于底架（4）上的定位圆孔（5）中，以使金属杆（9）在浇铸成形过程中始终保持与电极基体材料（7）外缘同心，其特征在于交联剂选择二氨基苯醚酮、二氨基二苯甲烷或二者的混合物，二者的混合摩尔比为1:0.1~10，环氧树脂为3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二羟基联苯二缩水甘油醚, 分子量355，环氧值为0.56~0.59，交联剂与环氧树脂摩尔比为1:2~20, 先将环氧树脂与模具分别置于80~100℃的恒温环境中，将交联剂加入环氧树脂，并充分搅拌，快速浇铸入预置恒温的模具，缓慢升温，恒温100~200℃，固化10~20小时，冷却，取出电极，抛光，加装电极帽。

## 电化学工作电极的制备方法

### 技术领域

本发明属于一种电化学工作电极的制备方法。

### 背景技术

在电化学研究测定中,主要研究是围绕着电极表面上所发生的反应过程等方面,因此电极及其制备方法在电化学领域中有着不可替代的地位。

现在所使用的电极封装材料中主要有无机和有机高分子材料两大类:

1. 无机材料以玻璃材料为主,主要用于铂金属电极的封装。玻璃电极既有耐溶剂性好、化学惰性高及较宽的电位使用区域等优点,同时也有它的使用局限性,如不合金电极的封装、封装过程耗能高、容易碎裂、耐温变能力差等缺点; 2. 在电化学工作电极封装中所使用的有机高分子材料主要有以下几种: 聚四氟乙烯 (PTFE-F4)、聚三氟乙烯 (PCTFE-F3)、聚芳醚酮 (PEEK 等)、及环氧树脂等。①. 聚四氟乙烯和聚三氟乙烯具有良好的化学稳定性、电绝缘性和耐腐蚀、耐溶剂性,几乎所有的强酸、强碱、强氧化剂和有机溶剂对其都不起作用,聚四氟乙烯可在 250℃~260℃ 高温下长期使用,聚三氟乙烯具有广泛的使用温度-50~130℃,且金属的粘结性良好、透明。但这两种材料都不易熔融加工成形,加工困难,极易导致封装的电极泄漏,致使电极报废,同时憎水的聚四氟乙烯封装材料在水溶液测定中极易有气泡附着在电极表面上,导致无法进行电化学测量;聚三氟乙烯耐有机溶剂性较差,不适合有机相的电化学测定;②. 聚芳醚酮是一系列

性能优异的特种工程塑料，具有优良的耐摩擦、阻燃、抗水解和抗辐射性能，稳定性好，易于加工成型，且在高温、高压和高湿度等工作条件下，绝缘性仍能有效保留；但该类树脂作为热塑型材料，进行熔融加工时需要较高的温度，并且熔融后树脂粘度较大，极易将气泡包裹在电极基体附近，导致电极无法正常工作，且原材料较为昂贵；③. 环氧类的交联树脂由于具有良好的可加工性和较高的性价比，在电化学工作电极的封装中经常被使用。但因其固化物质脆，耐开裂性能、抗冲击性能较低，而且耐热性差，使其应用受到了一定的限制。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种电化学工作电极的制备方法。

本发明分别使用小分子交联剂二氨基苯醌酮、二氨基二苯甲烷或二者不同比例混合物来固化环氧树脂用作电极封装材料，制备工作电极，其中环氧树脂为3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二羟基联苯二缩水甘油醚, 分子量355, 环氧值为0.56~0.59。单独使用二氨基苯醌酮做交联剂固化环氧树脂作为电极封装材料时，制备的工作电极外观为黑色不透明；单独使用二氨基二苯甲烷固化环氧树脂作为电极封装材料时，制备的工作电极为黄色透明；使用二氨基苯醌酮与二氨基二苯甲烷摩尔比1:0.1~10混合物作交联剂时，随二氨基二苯甲烷比例的增加, 电极封装材料由黑色渐变为透明棕黄色。

本发明所制备的电化学工作电极，除具有常规环氧树脂类封装电极的优点，同时又具有耐腐蚀性、耐溶剂性、耐高温、韧性好等优点，还可根据需要选择交联剂以制作不同色泽、透明度的工作电极。

制备工艺如下：

交联剂选择二氨基苯醚酮、二氨基二苯甲烷或二者的混合物，二者的混合摩尔比为1:0.1~10，环氧树脂为3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚,分子量355，环氧值为0.56~0.59，交联剂与环氧树脂摩尔比为1:2~20,先将环氧树脂与模具分别置于80~100℃的恒温环境中，将交联剂加入环氧树脂，并充分搅拌，待混合均匀后，快速浇铸入预置恒温的模具，缓慢升温，以使反应缓和均匀，由于是在加热情况下混合，因此混合物粘度低，不易产生气泡，恒温100~200℃固化10~20小时，使固化反应完全，冷却后，取出电极，抛光，加装电极帽，本发明可用于制备金、铂、玻璃碳、石墨等大多数电化工作电极。

#### 附图说明

附图1是本发明的固化成形模具部分构造及装配示意图。

图中：(1) 模具主体部分，(2) 模具主体电极圆孔，(3) 模具主体固定螺栓，(4) 模具底架，(5) 底架上定位圆孔，(6) 底架上固定螺栓

附图2是熔铸加工后的工作电极纵剖面构造图。

图中：(7) 电极基体，(8) 封装材料主体，(9) 金属连接杆，(10) 电极帽。

本发明制得的电化工作电极，具有常规环氧树脂类封装电极的优点，同时由于使用了改性的环氧树脂和系列新型交联剂，使常规较为脆性的环氧树脂韧性得到增强；具有耐腐蚀性,可用王水浸泡，不发生变形、开裂，且各项性能优良；耐溶剂性，在常用的有机溶剂中测试，均得到良好效果；耐高温，可在 250℃使用；还可根据需要选择交联剂以制作不同色泽、透明度的工作电极，可封装金、铂、玻璃碳、石墨等大多数电化工作电极。

## 具体实施方式

本发明解决其技术问题所采用的技术方案结合附图描述如下：

### 实施例 1：

按图 1 所示，首先将电极圆孔（2）中涂附脱模剂 295-3 硅脂，将模具主体（1）通过螺栓（3）使其紧密接合，（1）及底架（4）通过螺栓（6）紧密接合，电极基体材料（7）为金，工作面直径 1 毫米，将嵌入电极基体材料（7）的导电的铜质金属杆（9）置于模具上已抛光的电极圆孔（2）中，底端置于底架（4）上的定位圆孔（5）中，以使金属杆（9）在浇铸成形过程中始终与电极基体材料（7）外缘同心。

封装时，交联剂为二氨基苯醌酮，与环氧树脂摩尔比为 1:2。先将 2 摩尔环氧树脂和固定好的模具置于  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中，再称取 1 摩尔二氨基苯醌酮，加入到恒温的环氧树脂中，充分搅拌，待混合均匀后，浇铸入预置恒温的模具电极圆孔（2）中，缓慢升温，以使反应缓和均匀，并将在反应过程中可能包夹的气泡释放出来，最后恒温  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 10 小时。冷却后，将模具拆卸，取出电极，抛光，并加装电极帽（10），电极为黑色。

### 实施例 2：

模具固定如实施例 1，电极基体（7）为玻璃碳，工作面直径 3 毫米。

封装时，交联剂为二氨基苯醌酮，与环氧树脂摩尔比为 1:10。先将 10 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中，取 1 摩尔二氨基苯醌酮，加入到恒温的环氧树脂中，充分搅拌，浇铸入预置恒温的模具电极圆孔（2）中，缓慢升温，最后恒温  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 15 小时。冷却后，将模具拆卸，取出电极，抛光，并加装电极帽（10），电极为黑色。

### 实施例 3:

模具固定如实施例 1, 电极基体 (7) 为铂, 工作面直径 1 毫米。

封装时, 交联剂为二氨基苯醌酮, 与环氧树脂摩尔比为 1:20。先将 20 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中, 取 1 摩尔二氨基苯醌酮, 加入到恒温的环氧树脂中, 充分搅拌, 浇铸入预置恒温的模具电极圆孔 (2) 中, 缓慢升温, 最后恒温  $200 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 20 小时。冷却后, 将模具拆卸, 取出电极, 抛光, 并加装电极帽 (10), 电极为黑色。

### 实施例 4:

模具固定如实施例 1, 电极基体 (7) 为石墨, 工作面直径 3 毫米。

封装时, 交联剂为二氨基二苯甲烷, 与环氧树脂摩尔比为 1:20。先将 20 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中, 取 1 摩尔二氨基二苯甲烷, 加入到恒温的环氧树脂中, 充分搅拌, 浇铸入预置恒温的模具电极圆孔 (2) 中, 缓慢升温, 最后恒温  $200 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 20 小时。冷却后, 将模具拆卸, 取出电极, 抛光, 并加装电极帽 (10), 电极为黄色透明。

### 实施例 5:

模具固定如实施例 1, 电极基体 (7) 为玻璃碳, 工作面直径 3 毫米。

封装时, 交联剂为二氨基苯醌酮与二氨基二苯甲烷混合物, 摩尔比 1:0.1, 与环氧树脂摩尔比为 1:20。先将 22 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中, 再称取 1 摩尔二氨基苯醌酮, 与 0.1 摩尔二氨基二苯甲烷混合, 加入到恒温的环氧树脂中, 充分搅拌, 浇铸入预置恒温的模具电极圆孔 (2) 中, 缓慢升温, 最后恒温  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 10 小时。冷却后, 将模具拆卸, 取出电极, 抛光, 并加装电极帽 (10), 电极为黑色。

### 实施例 6:

模具固定如实施例 1，电极基体（7）为玻璃碳，工作面直径 3 毫米。

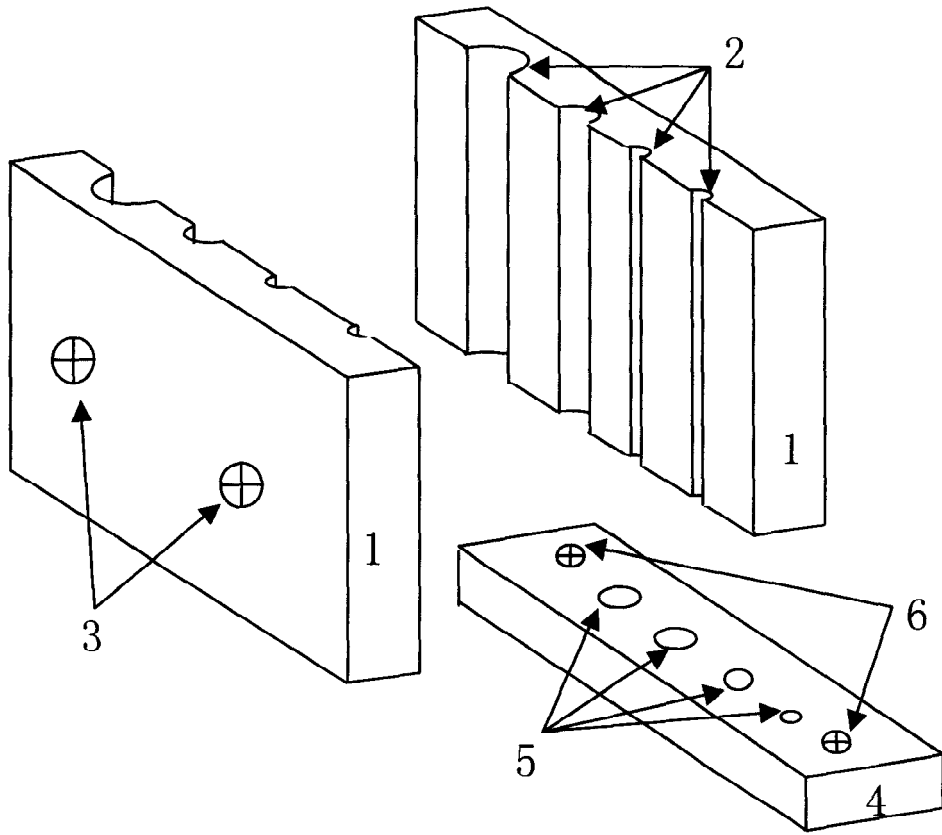
封装时，交联剂为二氨基苯醌酮与二氨基二苯甲烷混合物，摩尔比 1:1，与环氧树脂摩尔比为 1:10。先将 20 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中，取 1 摩尔二氨基苯醌酮，与 1 摩尔二氨基二苯甲烷混合，加入到恒温的环氧树脂中，充分搅拌，浇铸入预置恒温的模具电极圆孔（2）中，缓慢升温，最后恒温  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 15 小时。冷却后，将模具拆卸，取出电极，抛光，并加装电极帽（10），电极为棕色，且透明。

实施例 7:

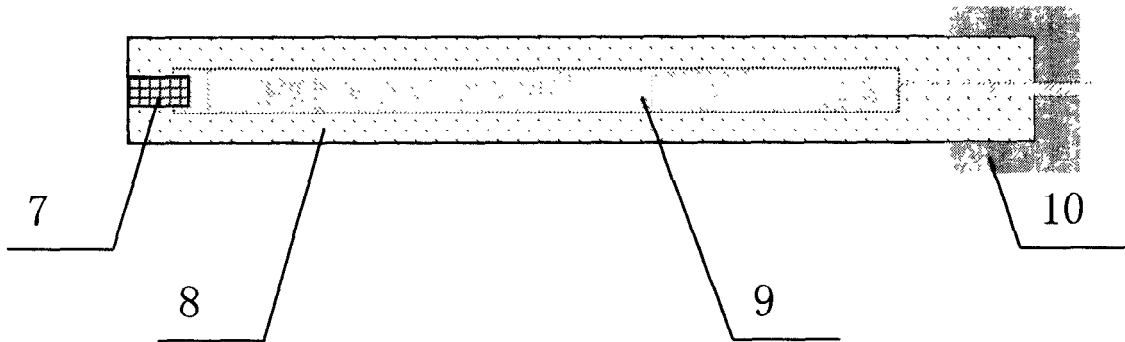
模具固定如实施例 1，电极基体（7）为玻璃碳，工作面直径 3 毫米。

封装时，交联剂为二氨基苯醌酮与二氨基二苯甲烷混合物，摩尔比 1:10，与环氧树脂摩尔比为 1:2。先将 22 摩尔环氧树脂与固定好的模具置于  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  的恒温环境中，取 1 摩尔二氨基苯醌酮与 10 摩尔二氨基二苯甲烷混合，加入到恒温的环氧树脂中，充分搅拌，浇铸入预置恒温的模具电极圆孔（2）中，缓慢升温，最后恒温  $200 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 20 小时。冷却后，将模具拆卸，取出电极，抛光，并加装电极帽（10），电极为棕黄色，且透明。





附图 1



附图 2