

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016929.4

[51] Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

B29C 39/10 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

B29K 63/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1737557A

[22] 申请日 2005.7.1

[21] 申请号 200510016929.4

[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 张齐贤 牛利 张袁健 袁军华

沈艳飞 韩冬雪 由天艳

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

纳米材料增韧环氧树脂封装电化学工作电极的方法

[57] 摘要

本发明属于电化学工作电极的制备技术领域。具体涉及一种纳米材料增韧环氧树脂封装材料制备的电化学工作电极的方法，其步骤和条件如下：1) 将电极基体材料及嵌入导电的铜质金属杆置于固化成型的模具中；2) 将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到 1) 的模具中；3) 待冷却后，取出电极，抛光，加装电极帽。本发明提高了电化学工作电极的封装材料的韧性、拉伸强度等性能，因此，其具有的耐腐蚀性，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 150℃ 使用；可封装金、铂、玻璃碳、石墨等大多数电化学用工作电极，还可根据需要制作不同色泽、不同透明度的工作电极。

1、一种纳米材料增韧环氧树脂封装电化学工作电极的方法，其包括：

1).将电极基体材料（8）及嵌入导电的铜质金属杆（10）置于固化成型的模具中；其特征在于它还包括：

2).将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到1)的模具中，经真空脱泡15-60分钟，于100-150^oC固化1-4小时；

3).待冷却后，取出电极，抛光，加装电极帽（11）；

所说的第2)步用的纳米材料增韧环氧树脂制备步骤和条件如下：

以固化剂548为计量标准，按如下配比称取物料：

①固化剂548:环氧树脂DIS：，SiO₂纳米粒子：偶联剂TM-550的质量比为1:1-3：0.0025-0.015:0.005-0.03；

②称取配比量的偶联剂TM-550，将其加入到50-100ml的丙酮溶液中，混合均匀后，边搅拌边加入配比量的已经于90-100^oC真空干燥20-25小时的SiO₂纳米粒子，然后超声处理15-25分钟；

③取配比量的环氧树脂DIS于95-105^oC加热1-1.2小时，将上述②中含有SiO₂纳米粒子、偶联剂TM-550的丙酮溶液倒入环氧树脂DIS中，并不停搅拌，澄清后超声处理15-25分钟，真空干燥脱除溶剂，升温至100-150^oC后,反应1-2小时；

④称取配比量的固化剂548，边搅拌边加入到③中含有SiO₂纳米粒子、偶联剂TM-550的丙酮溶液处理好的环氧树脂DIS中，制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料。

纳米材料增韧环氧树脂封装电化学工作电极的方法

技术领域

本发明属于电化学工作电极的制备技术领域。

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，如不适合金电极的封装、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材料主要有以下几种：聚四氟乙烯（PTFE-F4）、聚三氟乙烯（PCTFE-F3）、环氧类塑封料等。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. 环氧类塑封料具有纯度高、粘附力好、成本低、工节简单等优点。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纳米材料增韧环氧树脂封装电化学工作电极的方法。其步骤和条件如下：

- 1) 将电极基体材料 8 及嵌入导电的铜质金属杆 10 置于固化成型的模具中；

2).将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到步骤 1)的模具中,经真空脱泡 15-60 分钟,于 100-150°C 固化 1-4 小时;

3).待冷却后,取出电极,抛光,加装电极帽 11。

所说的第2)步用的纳米材料增韧环氧树脂制备步骤和条件如下:

以固化剂 548 为计量标准,按如下配比称取物料:

(1) 固化剂 548:环氧树脂 DIS: , SiO₂ 纳米粒子: 偶联剂 TM-550 的质量比为 1:1-3: 0.0025-0.015:0.005-0.03; (2) 称取配比量的偶联剂 TM-550, 将其加入到 50-100ml 的丙酮溶液中, 混合均匀后, 边搅拌边加入配比量的已经于 90-100°C 真空干燥 20-25 小时的 SiO₂ 纳米粒子, 然后超声处理 15-25 分钟; (3) 取配比量的环氧树脂 DIS 于 95-105°C 加热 1-1.2 小时, 将上述 2 中含有 SiO₂ 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液倒入环氧树脂 DIS 中, 并不停搅拌, 澄清后超声处理 15-25 分钟, 真空干燥脱除溶剂, 升温至 100-150°C 后, 反应 1-2 小时; (4) 称取配比量的固化剂 548, 边搅拌边加入到 (3) 中含有 SiO₂ 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液处理好的环氧树脂 DIS 中, 制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料;

再把本发明使用的固化成型模具介绍如下: 图1是本发明的固化成型模具的构造及装配示意图; 图中: 1模具主体, 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, 7底架固定螺栓

所说的在固化成型模具中放置电极的步骤如下:

按图 1 所示, 首先将电极圆孔 2、定位圆孔 5 中喷涂脱模剂 MR-1, 将嵌入电极基体材料 8 的导电的铜质金属杆 10 及电极基体材料 8 置于模具底架上已喷涂脱模剂 MR-1 的定位圆孔 5 中; 将模具底架 4 通过螺栓 7 使其紧密接合, 固定好铜质金属杆 10, 将模具主体 1 通过螺栓 3 使其紧密接合, 模具主体 1 及底架 4 通过螺栓 6 紧密接合, 以使金属杆 10 在浇铸成形过程中始终与电极基体材料 8 外缘同心, 铜质金属杆 10 的顶端距电极圆孔 2 顶端 1 厘米。

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, 同时加入不同比例的偶联剂 TM-550 和 SiO₂ 纳米粒子来提高封装材料的韧性、拉伸强度等性能, 使其具有耐腐蚀性、耐溶剂性、耐高温、韧性好且制备设备简单、易操作等优点: 其具有的耐腐蚀性, 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 150°C 使用; 还可根据需要制作不同色泽、不同透明度的电化学用

工作电极，可封装金、铂、玻璃碳、石墨等大多数电化学生用工作电极。

附图说明

图1是本发明的固化成型模具构造示意图。

图2是熔铸加工后的工作电极纵剖面构造图。

具体实施方式

实施例 1:

1). 将电极基体材料 8 及嵌入的导电的铜质金属杆 10 置入模具: 按图 1 所示, 首先将电极圆孔 2、定位圆孔 5 中喷涂脱模剂 MR-1, 电极基体 8 的材料为金, 工作面直径 1 毫米, 将嵌入电极基体 8 的导电的铜质金属杆 10 及电极基体 8 置于模具底上已喷涂脱模剂 MR-1 的定位圆孔 5 中, 将模具底架 4 通过螺栓 7 使其紧密接合, 固定好铜质金属杆 10, 将模具主体 1 通过螺栓 3 使其紧密接合, 喷涂脱模剂 MR-1 及底架 4 通过螺栓 6 紧密接合, 以使金属杆 10 在浇铸成形过程中始终与电极基体材料 8 外缘同心, 铜质金属杆 10 的顶端距电极圆孔 2 顶端 1 厘米;

2). 将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到 1) 的模具中的步骤, 所用的纳米材料增韧环氧树脂的制备: (1) 按固化剂 548: 环氧树脂 DIS: SiO_2 纳米粒子: 偶联剂 TM-500 的质量比为 1:1:0.015:0.03, 称取环氧树脂 DIS 20 克, 548 固化剂 20 克, SiO_2 纳米粒子 0.05 克, 偶联剂 TM-500 0.1 克, SiO_2 纳米粒子先在 100°C 真空干燥 24 小时; (2) 将偶联剂 TM-500 加入到 50ml 的丙酮溶液中, 混合均匀后, 边搅拌边加入已在 100°C 真空干燥 24 小时的 SiO_2 纳米粒子, 然后超声处理 20 分钟; (3) 环氧树脂于 100°C 加热 1 小时, 将上述 (2) 中的含有 SiO_2 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液倒入环氧树脂中, 并不停搅拌, 澄清后超声处理 15 分钟左右, 真空干燥脱除溶剂, 升温至 100°C 反应 2 小时制得纳米材料增韧环氧树脂; (4) 称取配比量的固化剂 548, 边搅拌边加入到 (3) 中含有 SiO_2 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液处理好的环氧树脂 DIS 中, 制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料并将其浇铸到步骤 1) 的模具中, 经真空脱泡 15 分钟, 于 100°C 固化 4 小时, 形成电极的封装材料主体 9;

3). 待冷却后, 取取出电极, 抛光, 加装电极帽 11。

用于制备的金、铂、玻璃碳、石墨电化学生用工作电极为黑红色, 不透明。

实施例 2:

1). 模具及在其内装入电极基体 8 及嵌入的导电的铜质金属杆 10 的步骤如

实施例 1, 电极基体 8 为玻璃碳, 工作面直径 3 毫米;

2). 按固化剂 548:环氧树脂 DIS: SiO₂ 纳米粒子: 偶联剂 TM-500 的质量比为 1:2:0.015:0.03 称取物料, 称取环氧树脂 DIS 20 克, 548 固化剂 10 克, SiO₂ 纳米粒子 0.15 克, 偶联剂 TM-500 0.3 克, 丙酮 80ml, 最初处理方法同实施例 1, 真空干燥脱除溶剂, 升温至 120°C 反应 1.5 小时; 称取配比量的固化剂 548, 边搅拌边加入到上述的含有 SiO₂ 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液处理好的环氧树脂 DIS 中, 制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料并将其浇铸到步骤 1) 的模具中, 然后, 真空脱泡 30 分钟, 125°C 固化 2 小时, 形成电极的封装材料主体 9;

3). 冷却后, 取出电极, 抛光, 加装电极帽 11。电极为红色, 半透明。

实施例 3:

1). 模具及在其内装入电极基体 8 及嵌入导电的铜质金属杆 10 如实施例 1, 电极基体 8 为铂, 工作面直径 1 毫米;

2) 按固化剂 548:环氧树脂 DIS: SiO₂ 纳米粒子: 偶联剂 TM-500 的质量比为 1:3:0.0025:0.005 称取物料, 称取环氧 DIS 20 克, 548 固化剂 6.7 克, SiO₂ 纳米粒子 0.25 克, 偶联剂 TM-500 0.5 克, 丙酮 100ml, 最初处理方法同实施例 1, 真空干燥脱除溶剂, 升温至 150°C 反应 1 小时; 称取配比量的固化剂 548, 边搅拌边加入到上述的含有 SiO₂ 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液处理好的环氧树脂 DIS 中, 制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料并将其浇铸到步骤 1) 的模具中, 然后, 称取配比量的固化剂 548, 边搅拌边加入到上述的含有 SiO₂ 纳米粒子、偶联剂 TM-550 的丙酮溶液处理好的环氧树脂 DIS 中, 制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料并将其浇铸到步骤 1) 的模具中, 然后,, 真空脱泡 60 分钟, 150°C 固化 1 小时, 形成电极的封装材料主体 9;

3). 冷却后, 取出电极, 抛光, 加装电极帽 11。电极为红色且透明。

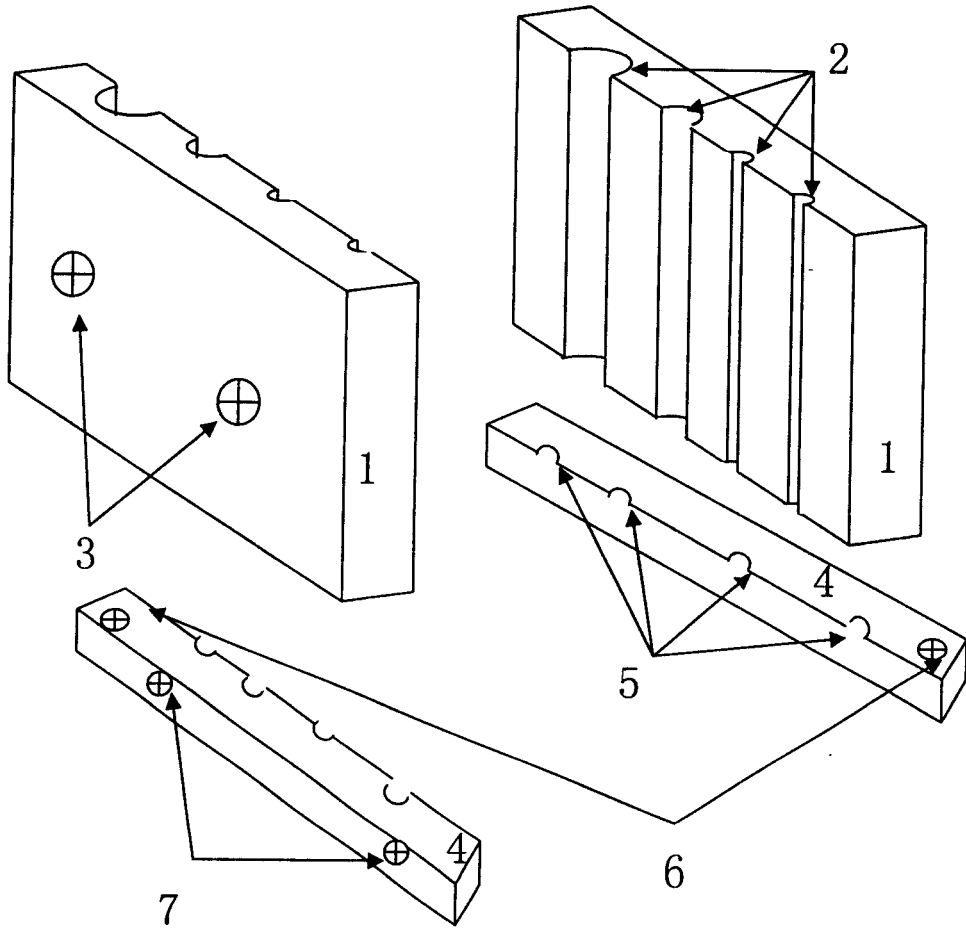


图 1

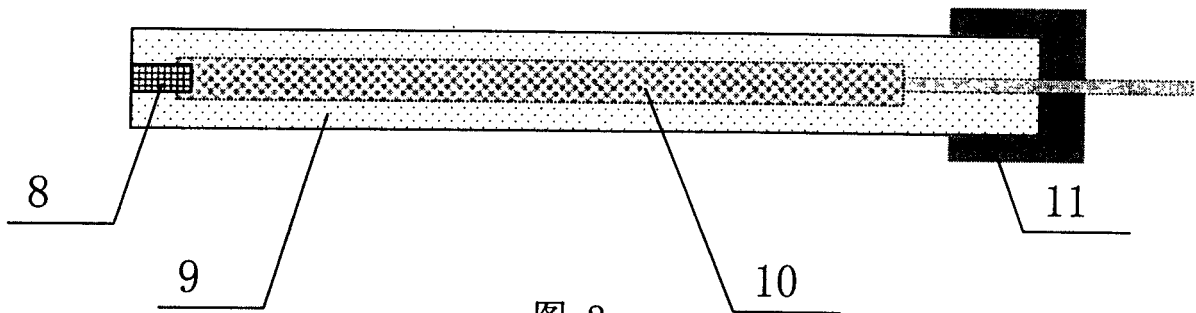


图 2