

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017160.8

[43] 公开日 2006年4月12日

[11] 公开号 CN 1758056A

[22] 申请日 2005.9.23

[21] 申请号 200510017160.8

[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 沈艳飞 张袁健

袁军华 韩冬雪 王志娟

[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 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

电化学组合电极的制备方法

[57] 摘要

一种纳米材料增韧环氧树脂封装电化学组合电极的方法，它包括三个步骤：1) 将工作电极基体材料 10 嵌入导电的支持铜杆 11，铜杆外面包有绝缘热缩管；孔状银参比电极 8 与包有绝缘热缩管支持铜杆 12 焊接；孔状铂对电极 7 下端与包有绝缘热缩管支持铜杆 9 焊接；工作电极基体材料 10 在中间，由内往外依次为孔状银参比电极 8、孔状铂对电极 7，三者顶端在同一平面上，三者的支持铜杆用热缩管固定在一起，然后放入模具固定；2) 将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到已经固定好电极的模具中，经真空脱泡，固化；3) 待冷却后，取出电极，抛光。该方法可制备在有机相使用的碳电极、贵金属电极、微电极、微双带及微阵列电极等工作电极和对电极、参比电极组合在一起的组合电极。

1. 一种纳米材料增韧环氧树脂封装电化学组合电极的方法，其特征在于，它包括三个步骤：1).将工作电极基体材料 10 嵌入导电的支持铜杆 11，铜杆外面包有绝缘热缩管；孔状银参比电极 8 厚 0.1mm-0.5mm,内直径 0.2-0.9cm,长 0.5-1cm,与包有绝缘热缩管支持铜杆 12 焊接；孔状铂对电极 7 厚 0.1mm-0.5mm,内直径 0.3-1.0cm,长 0.5-1cm,下端与包有绝缘热缩管的支持铜杆 9 焊接；工作电极基体材料 10 在中间，由内往外依次为孔状银参比电极 8、孔状铂对电极 7,三者顶端在同一平面上，三者的支持铜杆用热缩管固定在一起，然后放入模具固定；2).将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到已经固定好电的模具中，经真空脱泡 30 分钟，于室温 24 小时 100°C 固化 1 小时；3).待冷却后，取出电极，抛光。

2. 如权利要求 1 所述的一种纳米材料增韧环氧树脂封装电化学组合电极的方法，其特征在于：2)中所用的纳米材料增韧环氧树脂的制备方法如下：

①固化剂 LB-308：DIS 环氧树脂：纳米粒子：偶联剂 TM-550 的质量比为 0.5:1:20:50；②按配比量称取偶联剂 TM-550，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 100°C 真空干燥 24 小时的纳米 SiO₂ 粒子，然后超声处理约 20 分钟；③取配比量的环氧树脂 DIS 于 100°C 加热 1 小时，将上述 2 中丙酮溶液倒入环氧树脂中，搅拌澄清后超声处理 20 分钟，真空干燥脱除溶剂，升温至 100°C 后，反应 1 小时；④称取配比量的固化剂 LB-308，边搅拌边加入到 3 中的环氧树脂中，制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料。

电化学组合电极的制备方法

技术领域

本发明属于一种电化学组合电极的制备方法。

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。在电化学实验通常为三电极系统，对电极、工作电极、参比电极各自独立，位置不固定，各电极间距离对测量结果影响较大，且影响电极测量的重现性，同时电化池体积较小，通常只有几毫升，测量中裸露的各电极易接触发生短路，对电化学工作站造成严重损坏。有报道过的复合电极，（中国专利号：03137469.7）但其只适合水相使用，集成度低；由于采用玻璃封装，受封装材料限制，其具有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、清洗困难、制作成本高等缺点。

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组合电极的方法，其特点是将工作电极、对电极、参比电极集成为一组合电极，参比电极和对电极为双通孔状。本发明方法的步骤和条件如下：

1).将 ϕ 1-3mm 工作电极基体材料 10 嵌入导电的工作电极支持铜杆 11，工作电极支持铜杆 11 外面包有绝缘热缩管；孔状银参比电极 8 孔壁厚 0.1mm-0.5mm,内直径 0.2-0.9cm,长 0.5-1cm,下端与包有绝缘热缩管参比电极支持铜杆 12 焊接；孔状铂对电极 7 厚 0.1mm-0.5mm,内直径 0.3-1.0cm,

实际制作时其内直径尺寸大于孔状银参比电极 8，长 0.5-1cm，下端与包有绝缘热缩管对电极支持铜杆 9 焊接；组装时工作电极基体材料 10 在中间，由内往外依次为孔状银参比电极 8、孔状铂对电极 7，三者顶端在同一平面上，三者的支持铜杆用绝缘热缩管固定在一起，然后放入模具中固定；

2).将制成的纳米材料增韧环氧树脂封装材料浇铸到已经固定好电极的固化成型模具中，经真空脱泡 30 分钟，于室温固化 24 小时，100℃ 固化 1 小时；待冷却后，取出电极，抛光；

所说的在固化成型模具中放置组合电极的步骤如下；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，将待封装电化学组合电极的支持铜杆11、铜杆12和铜杆9的无电极基体材料的一端置于模具底架上定位圆孔5中，然后用AB胶固定，保证其与模具底架4垂直，将模具主体1通过螺栓孔3用螺栓使其两部分结合紧密，将模具主体1与模具底架4通过螺栓孔6用螺栓使其两部分紧密结合，工作电极基体材料10在浇铸成形过程中始终在模具主体电极圆孔2的中心位置，主体电极圆孔2与定位圆孔5保持同心，工作电极基体材料10高出电极圆孔2顶端1厘米。

本发明的纳米材料增韧环氧树脂制备步骤和条件如下：

所用材料：DIS 环氧树脂，固化剂为 LB-308，硅烷偶联剂 TM-550 即 γ -氨丙基三乙氧基硅烷（以下简称偶联剂 TM-550）， SiO_2 纳米粒子，平均粒径 20nm, 脱模剂 MR-1；，

以纳米粒子 SiO_2 为计量标准，按如下配比称取物料：

(1) 固化剂 LB-308：DIS 环氧树脂：纳米粒子：偶联剂 TM-550 的质量比为 0.5:1:20:50；(2) 称取配比量的偶联剂 TM-550，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 100℃ 真空干

燥 24 小时的纳米 SiO_2 粒子，然后超声处理约 20 分钟；(3) 取配比量的环氧树脂 DIS 于 100°C 加热 1 小时，将上述 (2) 中含有纳米 SiO_2 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 20 分钟，真空干燥脱除溶剂，升温至 100°C 后，反应 1 小时；(4) 称取配比量的固化剂 LB-308，边搅拌边加入到 (3) 中含有纳米 SiO_2 粒子、偶联剂 TM-550 的环氧树脂中，制成纳米材料增韧环氧树脂封装材料。

本方法所制备的电化学工作电极，其特点之一是工作电极、参比电极对电极组合在一起，位置相对固定，测量精确，重现性好，且不易发生短路、易抛光和清洗；其特点之二是采用自制纳米粒子增韧环氧树脂用作封装材料，除具有常规环氧树脂类封装电极的优点，同时由于加入偶联剂 TM-550 和纳米二氧化硅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；其特点之三是采用自制模具，设备简单、易操作、制作成本低，可制备在有机相使用的碳电极、贵金属电极、微电极、微双带及微阵列电极等。

附图说明

图1是本发明的固化成形模具的构造及装配示意图。图中，1是模具主体部分，2是模具主体电极圆孔，3是模具主体固定螺栓孔，4模具底架，5底架上定位圆孔，6底架上固定螺栓孔。

图2是本发明制备的组合电极的剖面结构示意图。图中，7是铂对电极，8是银参比电极，9是对电极支持铜杆，10是工作电极基体材料，11是工作电极基体材料支持铜杆，12是参比电极支持铜杆。

具体实施方式

本发明所采用的技术方案结合附图和实施例进一步描述如下：

实施例 1:

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, 将直径为 0.3cm 长 1cm 玻碳为工作电极的电极基体材料 10 嵌入导电的工作电极基体材料支持铜杆 11, 孔状银参比电极 8 厚 0.5mm, 内直径 0.9cm, 长 1cm, 下端与参比电极支持铜杆 12 焊接, 孔状铂对电极 7 厚 0.1mm, 内直径 1.0cm, 长 1cm, 下端与对电极支持铜杆 9 焊接, 工作电极基体材料 10 在中间, 由内往外依次为环状参比电极银片 8、环状对电极铂片 7, 三者顶端在同一平面上, 各电极支持支持铜杆有绝缘热缩管隔开, 然后三支支持铜杆再用热缩管固定在一起, 将待封装电极的支持铜杆无基体材料一端置于模具底架上已抛光的定位圆孔 5 中, 用 AB 胶固定, 保证其与模具底架 4 垂直, 将模具主体 1 通过螺栓孔 3 用螺栓使其两部分结合紧密, 1 与底架 4 通过螺栓空 6 用螺栓结合紧密, 以使工作电极基体材料 10 在浇铸成形过程中始终在模具主体电极圆孔 2 中心, 工作电极基体材料 10 高出电极圆孔 2 顶端 1 厘米, 固定好后放烘箱 80°C 预热。按固化剂 LB-308:环氧树脂 DIS:纳米粒子:偶联剂 TM-550 的质量比为 0.5:1:20:50 来称取材料:称取 0.4g 的偶联剂 TM-550, 加入到 50ml 的丙酮溶液中, 混合均匀后, 边搅拌边加入 0.2g 的已经于 100°C 真空干燥 24 小时的纳米 SiO₂ 粒子, 然后超声处理约 20 分钟; 取 20g 的 DIS 环氧树脂于 100°C 加热 1 小时, 将含有纳米 SiO₂ 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 20 分钟, 真空干燥脱除溶剂, 升温至 100°C 后, 反应 1 小时; 称取 8g 化剂 LB-308, 边搅拌边加入到含有纳米 SiO₂ 粒子、偶联剂 TM-550 的环氧树脂中, 混合均匀快速倒入模具, 真空脱泡 30 分钟, 室温固化 24 小时, 100°C 固化 1 小时。待冷却后, 取出电极, 抛光。

实施例 2:

工作电极基体材料 10 为铂丝, 工作面直径 1 毫米, 长 0.8cm, 孔状银参比电极 8 厚 0.3mm, 内直径 0.6cm, 长 0.8cm, 孔状铂参比电极 8 厚 0.3mm, 内直径 0.8cm, 长 0.8cm, 操作过程如实施例 1。

实施例 3:

工作电极基体材料 10 为金丝, 工作面直径 1 毫米, 长 0.5cm, 孔状银参比电极 8 厚 0.1mm, 内直径 0.2cm, 长 0.5cm, 孔状铂参比电极 8 厚 0.1mm 内直径 0.3cm, 长 0.5cm, 具体操作过程如实施例 1。

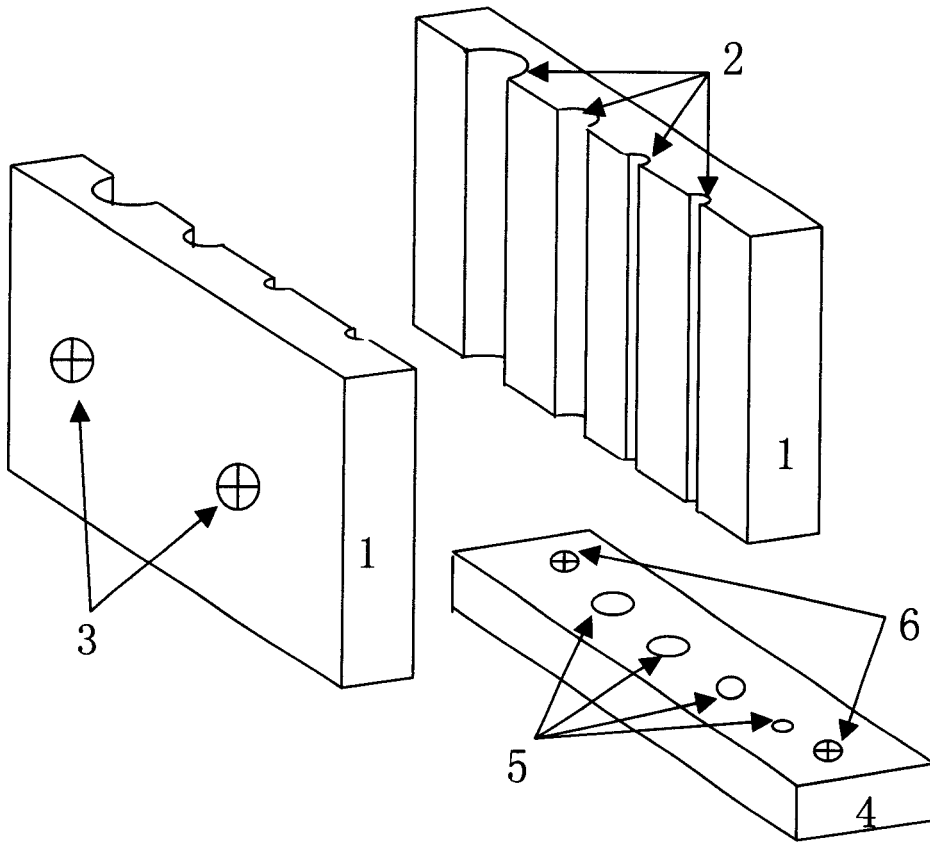


图 1

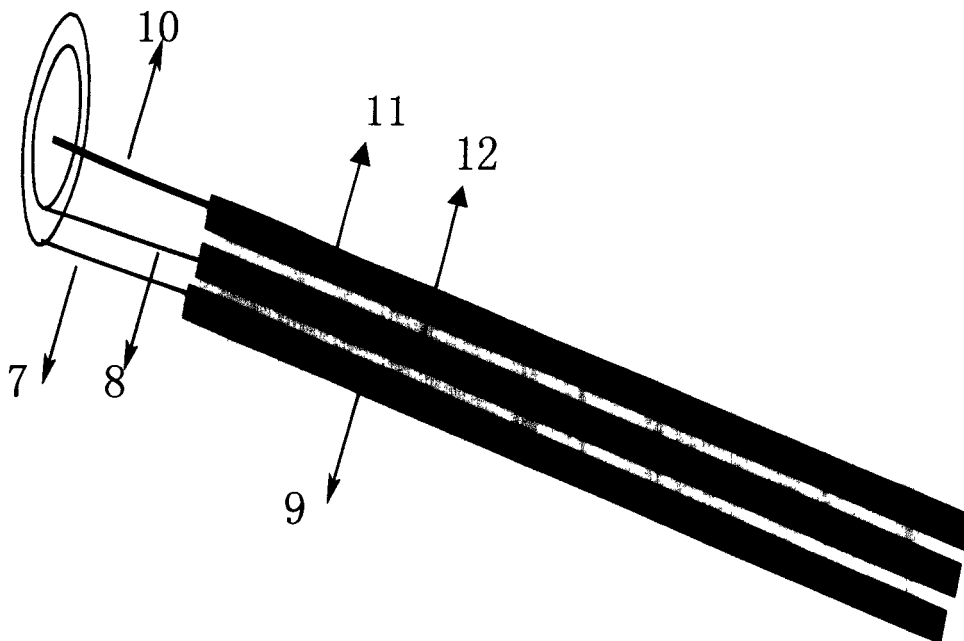


图 2