

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25B 11/00 (2006.01)  
G01N 27/30 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016708.1

[43] 公开日 2006年10月11日

[11] 公开号 CN 1844461A

[22] 申请日 2006.3.24

[21] 申请号 200610016708.1

[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 董绍俊 杨国程

[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 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

### [54] 发明名称

一种新的电极表面的功能化方法

### [57] 摘要

本发明提供一种新的电极表面的功能化方法。在 80 - 90℃ 水浴中，将聚乙烯醇和醋酸纤维素分别溶于水，得到质量百分比浓度范围为 8 - 15% 的溶液；室温条件下将壳聚糖溶于 90% 的浓醋酸中，得到质量百分比浓度范围为 2 - 3% 的溶液。可以将三种聚合物溶液分别放在塑料注射器中进行电纺；注射器尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。喷管与水平面约成 30° 角，电场强度范围为 2 - 3kV/cm，采用洁净的玻碳片、金片或导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毡，控制电纺的时间为 4 - 30 秒，可以分别得到质量密度范围为 0.3 - 10mg/cm<sup>2</sup> 的纳米纤维毡修饰电极。该制备方法经济、简单，而且适合于多种电极基底材料的修饰，并为进一步组装提供适用的前体聚合物膜。

1. 一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于在 80–90℃水浴中，将修饰剂聚乙烯醇溶于水，得到质量百分比浓度范围为 8–15%的溶液；可以将修饰剂聚乙烯醇溶液放在塑料注射器中进行电纺；注射器尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管；喷管与水平面约成 30°角，电场强度范围为 2–3kV/cm，采用洁净的玻碳片作为阴极收集纳米纤维毯，控制电纺的时间为 4–30 秒可以得到聚乙烯醇纳米纤维毯修饰玻碳电极。

2. 如权利要求 1 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于，所述的修饰剂为醋酸纤维素，可以得到醋酸纤维素纳米纤维毯修饰玻碳电极。

3. 如权利要求 1 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于，所述的修饰剂为壳聚糖；室温条件下将壳聚糖溶于 90%的浓醋酸中，得到质量百分比浓度范围为 2–3%的溶液，可以得到壳聚糖纳米纤维毯修饰玻碳电极。

4. 如权利要求 1 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于，采用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯。

5. 如权利要求 1 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于，采用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯。

6. 如权利要求 2 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征在于，采用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯。

7. 如权利要求 2 所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征

---

在于，采用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯。

8. 如权利要求3所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征  
在于，采用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯。

9. 如权利要求3所述的一种新的电极表面的功能化方法，其特征  
在于，采用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯。

## 一种新的电极表面的功能化方法

### 技术领域

本发明属于一种电极表面的功能化方法，涉及在电纺过程中用洁净的玻碳片、金片或导电玻璃作为阴极收集聚合物纳米纤维毯形成化学修饰电极的方法。

### 背景技术

化学修饰电极自其问世之日起就倍受人们的关注，现在仍然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研究。至今，电极表面的功能化方法主要有：(1)吸附法[曾金梦，安娜马莱·森希尔·库玛，蔡东鸣，电分析，2003, 15, 1073; J.-M. Zen, A.S. Kumar, D.-M. Tsai, *Electroanalysis* 2003, 15, 1073]，(2)电化学辅助的共价键合法[艾丽丝·珍妮·朵夫娜德，电分析，2000, 12, 1085; A.J. Downard, *Electroanalysis* 2000, 12, 1085]，(3)滴涂法[韩小军，唐吉林，王建国，汪尔康，电化学学报，2001, 22, 3367; X. Han, J. Tang, J. Wang, and E. Wang, *Electrochimica Acta* 2001, 22, 3367]，(4)整体法[徐国宝，张近中，董绍俊，微化学杂志，1999, 62, 259; G. Xu, J. Zhang, and S. Dong, *Microchemical Journal* 1999, 62, 259]，(5)溶胶-凝胶法[王权林，鹿宫轩，杨宝骏，朗格谬尔，2004, 20, 1342; Q. Wang, G. Lu, and B. Yang, *Langmuir* 2004, 20, 1342]等。上述制备方法中，都存在不同程度的缺陷，吸附法只适合金属和半导体基底；共价键合法只适合于玻碳电极；滴涂法和溶胶-凝胶法虽然适合多种电极基底，但是修饰层不牢，容易开

裂；整体法只是用来制备碳糊电极。发展一种新的制备方法显然是有意义的。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种新的电极表面的功能化方法。该方法为电纺过程中用洁净的玻碳片、金片或导电玻璃作为阴极收集聚合物纳米纤维毯形成化学修饰电极的方法。

本发明的技术依据为：在电纺过程中，带电的聚合物液滴在电场力的作用下被拉伸，当电场力足够大时，聚合物液滴可以克服表面张力形成喷射细流。细流在喷射过程中，随着溶剂的快速蒸发而固化，最终落在作为阴极的玻碳片、金片或导电玻璃上，形成了类似无纺布状的纳米纤维毯，由此可以得到纳米纤维毯修饰的玻碳、金或导电玻璃电极。

### 实施本发明采用以下的步骤和条件：

在 80–90℃ 水浴中，将修饰剂聚乙烯醇和醋酸纤维素分别溶于水，得到质量百分比浓度范围为 8–15% 的溶液；室温条件下将修饰剂壳聚糖溶于 90% 的浓醋酸中，得到质量百分比浓度范围为 2–3% 的溶液。可以将冷却到室温的三种聚合物溶液分别放在塑料注射器中进行电纺；注射器尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。喷管与水平面约成 30° 角，电场强度范围为 2–3kV/cm，采用洁净的玻碳片、金片或导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯，分别控制电纺的时间为 4–30 秒，可以分别得到质量密度范围为 0.3–10mg/cm<sup>2</sup> 的聚乙烯醇、醋酸纤维素或壳聚糖纳米纤维毯修饰电极。

## 附图说明

附图 1 为电纺 4 秒钟得到的  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  的聚乙烯醇纳米纤维毯修饰导电玻璃电极。

本发明的主要特点和有益效果是电极表面的修饰膜由纳米纤维组成，这与以往的电极表面修饰的分子膜大不相同。其制备方法简单、快速，施加的电场温和，不会破坏电极表面，并适用于多种电极材料和前体聚合物，而且电极表面的修饰物可以定量，可以批量生产。本方法适合多种电极基底，修饰层稳定，牢固，不开裂，克服了以往修饰方法中的不足。

本发明提出的玻碳、金或导电玻璃电极上的聚合物纳米纤维修饰膜，在一定的 pH 条件下，可提供富含电荷的离子化基团，而且聚合物纳米纤维比平板基底具有更大的比表面积和表面能，吸附能力更强，从而为带电荷物质或生物大分子等的电化学及其它性质的研究提供了一个好的前体膜。

## 具体实施方式

### 实施例 1:

将冷却到室温的在  $80^\circ\text{C}$  水浴中得到的质量百分比浓度为 8% 的聚乙烯醇水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。喷管与水平面约成  $30^\circ$  角，电场强度为  $2\text{kV}/\text{cm}$ ，用洁净的玻碳片作为阴极收集纳米纤维毯 4 秒钟，可以得到  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  的聚乙烯醇纳米纤维毯修饰玻碳电极。

### 实施例 2:

将冷却到室温的在  $84^\circ\text{C}$  水浴中得到的质量百分比浓度为 10% 的聚

乙烯醇水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成  $30^\circ$  角，电场强度为  $2.3\text{kV/cm}$ ，用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯 15 秒钟，可以得到  $4.5\text{mg/cm}^2$  的聚乙烯醇纳米纤维毯修饰金电极。

#### 实施例 3:

将冷却到室温的在  $85^\circ\text{C}$  水浴中得到的质量百分比浓度为 13% 的聚乙烯醇水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成  $30^\circ$  角，电场强度为  $2.7\text{kV/cm}$ ，用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯 20 秒钟，可以得到  $6.3\text{mg/cm}^2$  的聚乙烯醇纳米纤维毯修饰导电玻璃电极。

#### 实施例 4:

将冷却到室温的在  $90^\circ\text{C}$  水浴中得到的质量百分比浓度为 15% 的聚乙烯醇水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成  $30^\circ$  角，电场强度为  $3\text{kV/cm}$ ，用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯 30 秒钟，可以得到  $10\text{mg/cm}^2$  的聚乙烯醇纳米纤维毯修饰导电玻璃电极。

#### 实施例 5:

将冷却到室温的在  $80^\circ\text{C}$  水浴中得到的质量百分比浓度为 8% 的醋酸纤维素水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成  $30^\circ$  角，电场强度为  $2\text{kV/cm}$ ，用洁净的玻碳片作为阴极收集纳米纤维毯 4 秒钟，可以得到  $0.3\text{mg/cm}^2$  的醋酸纤维素纳米纤维毯修饰玻碳电极。

#### 实施例 6:

将冷却到室温的在 83℃ 水浴中得到的质量百分比浓度为 10% 的醋酸纤维素水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30° 角，电场强度为 2.2kV/cm，用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯 12 秒钟，可以得到 2.3mg/cm<sup>2</sup> 的醋酸纤维素纳米纤维毯修饰金电极。

#### 实施例 7:

将冷却到室温的在 87℃ 水浴中得到的质量百分比浓度为 12% 的醋酸纤维素水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30° 角，电场强度为 2.6kV/cm，用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯 24 秒钟，可以得到 7.8mg/cm<sup>2</sup> 的醋酸纤维素纳米纤维毯修饰导电玻璃电极。

#### 实施例 8:

将冷却到室温的在 90℃ 水浴中得到的质量百分比浓度为 15% 的醋酸纤维素水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30° 角，电场强度为 3kV/cm，用洁净的金片作为阴极收集纳米纤维毯 30 秒钟，可以得到 10mg/cm<sup>2</sup> 的醋酸纤维素纳米纤维毯修饰金电极。

#### 实施例 9:

将质量百分比浓度为 2% 的壳聚糖水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30° 角，电场强度为 3kV/cm，用洁净的玻碳作为阴极收集纳米纤维毯 4 秒钟，可以得到 0.3mg/cm<sup>2</sup> 的壳聚糖纳米纤维毯修饰玻碳电极。



**实施例 10:**

将质量百分比浓度为 2.2%的壳聚糖水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30°角，电场强度为 2.4kV/cm，用洁净的金作为阴极收集纳米纤维毯 15 秒钟，可以得到 4.5mg/cm<sup>2</sup>的壳聚糖纳米纤维毯修饰金电极。

**实施例 11:**

将质量百分比浓度为 2.5%的壳聚糖水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30°角，电场强度为 2.8kV/cm，用洁净的导电玻璃作为阴极收集纳米纤维毯 22 秒钟，可以得到 7mg/cm<sup>2</sup>的壳聚糖纳米纤维毯修饰导电玻璃电极。

**实施例 12:**

将质量百分比浓度为 3%的壳聚糖水溶液放在塑料注射器中，尖端用移液器吸嘴作为喷口，针管和针头合称为喷管。实验时，喷管与水平面约成 30°角，电场强度为 3kV/cm，用洁净的玻碳片作为阴极收集纳米纤维毯 30 秒钟，可以得到 10mg/cm<sup>2</sup>的壳聚糖纳米纤维毯修饰玻碳电极。

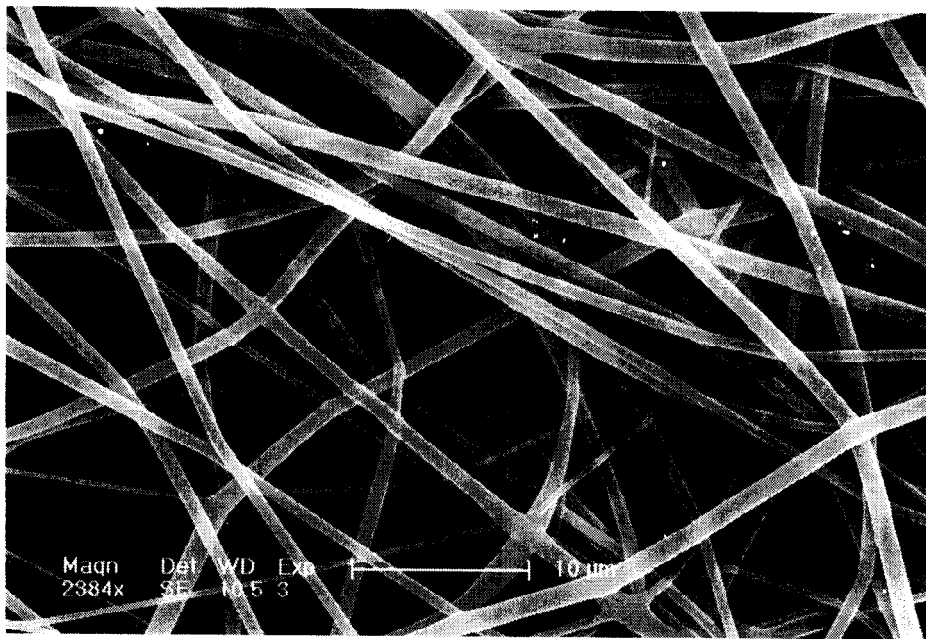


图 1