

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)
B81C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055628.1

[43] 公开日 2007年10月10日

[11] 公开号 CN 101051033A

[22] 申请日 2007.5.15

[21] 申请号 200710055628.1

[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 徐晓龙 刘柏峰 郑建波
徐铜文

[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6页 附图1页

[54] 发明名称

一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法

[57] 摘要

一种微盘电极及微盘阵列电极的制备方法，在聚四氟乙烯平板上，用透明胶带围成沟槽；金属丝垂直沟槽置于沟槽上方并固定，用树脂包埋，室温下固化后剥下，将其卷曲成柱状插入两端开口的玻璃管中，金属丝露出端接导线引出，另一端插入新调制的树脂材料虹吸密封，置于室温下固化；打磨露出金属丝端面并抛光电极表面，可以获得不同金属的微盘电极或微盘阵列电极，改变包埋金属丝的数目，可以控制阵列电极中单电极的数目；电极表面可以研磨更新重复使用。

1、一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

(1) 包埋金属丝的树脂材料薄膜的制备

在聚四氟乙烯平板上用透明胶带围成条形沟槽；在透明胶带上贴双面胶带，将一根金属丝或多根金属丝平行聚四氟乙烯平板且垂直于沟槽长度方向固定放置或并排等间隔固定放置在双面胶带上，使悬于沟槽内的聚四氟乙烯平板的上方，调制树脂材料，将其倒于上述沟槽中并把金属丝埋没，然后再将树脂材料压平，室温下树脂材料固化后，将一侧双面胶带上的金属丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的金属丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有金属丝且金属丝的一端裸露的树脂材料薄膜；

所述的树脂材料优选：刚性聚酯类浇注材料或树脂材料；

(2) 电极的封装

将包埋有金属丝且金属丝的一端裸露的树脂材料薄膜，沿所述的条形沟槽长度方向卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，将所述的玻璃管中的金属丝裸露的一端用导电胶带接导线引出，把玻璃管另一端连同其中包埋有金属丝的树脂材料薄膜插入新调制的树脂材料中虹吸密封，再置于室温下固化，得到微盘电极或微盘阵列电极半成品；

(3) 电极的抛光处理

将微盘电极或微盘阵列电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出金属丝端面并抛光，得到电极表面，用二次水超声清洗该电极表面，得到一种微盘电极或微盘阵列电极。

2、如权利要求1所述的一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法，其特征在于，所述的在聚四氟乙烯平板上用透明胶带围成的条形沟槽的宽度为2—5厘米，深度为0.3—0.8毫米，长度可以根据需要选定；

所述的多根金属丝平行聚四氟乙烯平板且垂直于沟槽长度方向并排等间隔为0.5—1毫米固定在双面胶带上。

一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法

技术领域

本发明属于一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法。

背景技术

微电极是指电极的一维尺寸为微米级的一类电极。当电极表面的尺寸降至微米级时,电极表现出许多不同于常规电极的优良的电化学特性:微电极的电流在短时间内即可达到稳态,响应时间短;电流密度高;充电电流与法拉第电流的比值很小,有助于提高信噪比;低的溶液电位降,可以用于高阻抗体系。根据几何形状不同,微电极可以分为多种类型,其中表面为圆盘状的称为微圆盘电极,是一种比较常见的电极,又称微盘电极。在实际实验中,由于单支微盘电极的电流有时会小于常规电化学仪器的检测下限,所以应用受到限制。

微阵列电极是指由多个微电极集成在一起所组成的电极,其电流是各个单一电极电流的加和。微阵列电极保持了原来单一电极的特性,又可以获得较大的电流强度,常规的电化学仪器可以测量其信号,故有利于分析应用。

V. Rehacek 等人[Vacuum 80, 2005, 132] 用光刻法; Laurent G 等人[Sensor and Actuator B 113, 2006, 545]用微电子印刷技术; H.X. He [Langmuir 16, 2000, 9684]用软印刷模版法分别获得了微阵列电极。但以上方法均比较复杂,需要专门的精密仪器,成本较高,普通的实验室不易实行;制成的电极表面不能研磨更新,重现性差。文献:[A. J. Bard, F. Fan, M.V. Mirkin, in: Bard A.J. (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 18, Marcel Dekker, New York, 1993, p. 243.],报道了一种把微米级铂丝封在加热软化的软玻璃管中获得微电极的方法。这种方法虽不需要复杂的大型仪器,但操作复杂,不易掌握,而且难于制成阵列电极。中国专利公告号 CN 1544928A,公开日是2004年11月10日,名称为微盘阵列电极的制备方法中提到用石英毛细管封装电极材料制成阵列电极,这种方法步骤比较多,操作比较繁琐。

发明内容

本发明克服了已有技术的上述诸多缺点，提供了一种微盘电极或微盘阵列电极的制备方法。其步骤和条件为：

(1) 包埋金属丝的树脂材料薄膜的制备

如附图 1 和 2 所示，在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将一根金属丝或多根金属丝④平行聚四氟乙烯平板①且垂直于沟槽长度方向固定放置或并排等间隔固定放置在双面胶带上，使悬于沟槽内的聚四氟乙烯平板①的上方，调制树脂材料⑤，将其倒于上述沟槽中并把金属丝④埋没，然后再将树脂材料⑤压平，室温下树脂材料⑤固化后，将一侧双面胶带上的金属丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的金属丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有金属丝且金属丝的一端裸露的树脂材料薄膜；

所述的树脂材料优选：刚性聚酯类浇注材料或树脂材料；

(2) 电极的封装

将包埋有金属丝且金属丝的一端裸露的树脂材料薄膜，沿所述的条形沟槽长度方向卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，将所述的玻璃管中的金属丝裸露的一端用导电胶带接导线引出，把玻璃管另一端连同其中包埋有金属丝的树脂材料薄膜插入新调制的树脂材料中虹吸密封，再置于室温下固化，得到微盘电极或微盘阵列电极半成品；

(3) 电极的抛光处理

将微盘电极或微盘阵列电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出金属丝端面并抛光，得到电极表面，用二次水超声清洗该电极表面，得到一种微盘电极或微盘阵列电极。

通过改变包埋在树脂材料中的金属丝的种类可以获得不同金属的微盘电极或微盘阵列电极，通过改变包埋在树脂材料中的金属丝的数目，可以控制阵列电极中工作电极的数目；电极表面可以研磨更新，电极可经受多次重复使用。

本发明的包埋金属丝的树脂材料薄膜的制备步骤(1)中优选条件为：所述的在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成的条形沟槽的宽度为 2—5 厘米，深度

为 0.3—0.8 毫米，长度可以根据需要选定；

所述的多根金属丝④平行聚四氟乙烯平板①且垂直于沟槽长度方向并排等间隔为 0.5—1 毫米固定在双面胶带③上。

测试手段：采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl(饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 0.6-0V，扫速为 0.01V/s。检测循环伏安曲线是否是 S 形，如果是 S 形，表明微阵列电极的制备是成功的，可以用于实际的电化学实验中；如果循环伏安曲线不是 S 形，继续研磨抛光电极，清洗，超声，直到循环伏安曲线呈 S 形。试验完毕后用二次水清洗电极表面。

该制备方法成本极低，操作简单，不需要任何仪器，普通的实验室即可方便的进行制备。

附图说明

图 1 是制作微盘电极或微盘阵列电极的沟槽的主视图的剖面视图。

图 2 是制作微盘电极或微盘阵列电极的沟槽的俯视图。

具体实施方式

实施例 1（金微盘电极）：

在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成长度为 5 厘米，宽度为 5 厘米，深度为 0.8 毫米条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将一根直径为 25 微米的金丝④垂直于沟槽长度方向固定在双面胶带上，使金丝④悬于沟槽上方，调制聚酯类刚性浇注材料⑤，倒于上述沟槽中，将聚酯类刚性浇注材料⑤压平，室温下固化后将一侧双面胶带上的金丝④连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的金丝④连同树脂材料一同剥下，得到包埋有一根直径为 25 微米的金丝且金丝的一端裸露的树脂材料薄膜；将该薄膜卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，金丝露出的一端用导电胶带接导线引出，另一端插入新调制的聚酯类刚性浇注材料虹吸密封，置于室温下固化，得到微盘电极半成品；将微盘电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出金丝端面并抛光，得到电极表面，然后用粒度为 600 的金相砂纸将电极表面磨平，用 1 微米的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉在抛光布上抛光电极表面，用二次水超声清洗电极表面，得到一种金微盘电极。

采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl(饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。

在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 0.6-0V，扫速为 0.01V/s，检测循环伏安曲线是 S 形，表明微电极的制备是成功的。

实施例 2（铂微盘电极）：

在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成长度为 5 厘米，宽度为 2 厘米，深度为 0.3 毫米条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将一根直径为 20 微米的铂丝垂直于沟槽长度方向固定在双面胶带上，使铂丝悬于沟槽上方，调制聚酯类刚性浇注材料⑤，倒于上述沟槽中，将聚酯类刚性浇注材料⑤压平，室温下固化后将一侧双面胶带上的铂丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的铂丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有一根直径为 20 微米的铂丝且铂丝的一端裸露的树脂材料薄膜；将该薄膜卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，铂丝露出的一端用导电胶带接导线引出，另一端插入新调制的聚酯类刚性浇注材料虹吸密封，置于室温下固化，得到微盘电极半成品；将微盘电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出铂丝端面并抛光，得到电极表面，然后用粒度为 600 的金相砂纸将电极表面磨平，用 1 微米的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉在抛光布上抛光电极表面，用二次水超声清洗电极表面，得到一种铂微盘电极。。

采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl(饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 0.6-0V，扫速为 0.01V/s，检测循环伏安曲线是 S 形，表明铂微盘电极的制备是成功的。

实施例 3（金微盘阵列电极）：

在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成长度为 5 厘米，宽度为 4 厘米，深度为 0.5 毫米的条形沟槽的条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将 32 根直径为 25 微米的金丝④并排垂直于沟槽长度方向等间隔 0.5 毫米固定在双面胶带③上，使金丝悬于沟槽上方，调制聚酯类刚性浇注材料⑤，倒于上述沟槽中，将聚酯类刚性浇注材料压平，室温下固化后将一侧双面胶带上的金丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的金丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有 32 根直径为 25 微米的金丝且金丝的一端裸露的树脂材料薄膜；将该薄膜卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，金丝露出的一端用导电胶带接导线引出，另一端插入新调制的聚酯类刚性浇注材料虹吸密封，置于室温下固化，得到微盘阵列电极半成品；将微盘阵列电极半成品的插入树脂的密封端用砂

纸打磨露出金丝端面并抛光，得到电极表面，，然后用粒度为 600 的金相砂纸将电极表面磨平，用 1 微米的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉在抛光布上抛光电极表面，用二次水超声清洗电极表面，得到一种金微盘阵列电极。

采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl (饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 $0.6\text{-}0\text{V}$ ，扫速为 0.01V/s ，检测循环伏安曲线是 S 形，表明金微盘阵列电极的制备是成功的。

实施例 4 (金微盘阵列电极):

在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成长度为 5 厘米，宽度为 4 厘米，深度为 0.5 毫米的条形沟槽的条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将 17 根直径为 25 微米的金丝④并排垂直于沟槽长度方向等间隔 0.5 毫米固定在双面胶带③上，使金丝悬于沟槽上方，调制环氧树脂⑤，倒于上述沟槽中，将环氧树脂压平，室温下固化后将一侧双面胶带上的金丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断弃之，把另一侧双面胶带上的金丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有 17 根 32 根直径为 25 微米的金丝且金丝的一端裸露的树脂材料薄膜；将该薄膜卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中， 金丝露出的一端用导电胶带接导线引出，另一端插入新调制的环氧树脂虹吸密封，置于室温下固化，得到微盘阵列电极半成品；将微盘阵列电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出金丝端面并抛光，得到电极表面，，然后用粒度为 600 的金相砂纸将电极表面磨平，用 1 微米的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉在抛光布上抛光电极表面，用二次水超声清洗电极表面，得到一种金微盘阵列电极。

采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl (饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 $0.6\text{-}0\text{V}$ ，扫速为 0.01V/s ，检测循环伏安曲线是 S 形，表明金微盘阵列电极的制备是成功的。

实施例 5 (铂微盘阵列电极):

在聚四氟乙烯平板①上用透明胶带②围成长度为 5 厘米，宽度为 4 厘米，深度为 0.5 毫米的条形沟槽的条形沟槽；在透明胶带②上贴双面胶带③，将 10 根直径为 20 微米的铂丝④并排垂直于沟槽长度方向等间隔 1 毫米固定在双面胶带③上，使铂丝悬于沟槽上方，调制环氧树脂⑤，倒于上述沟槽中，将环氧树脂压平，室温下固化后将一侧双面胶带上的铂丝连同树脂材料沿该侧沟槽内面截断

弃之，把另一侧双面胶带上的铂丝连同树脂材料一同剥下，得到包埋有一根直径为 20 微米的铂丝且铂丝的一端裸露的树脂材料薄膜；将该薄膜卷曲成柱状，插入两端开口的玻璃管中，铂丝露出的一端用导电胶带接导线引出，另一端插入新调制的环氧树脂虹吸密封，置于室温下固化，得到微盘阵列电极半成品；将微盘阵列电极半成品的插入树脂的密封端用砂纸打磨露出铂丝端面并抛光，得到电极表面，然后用粒度为 600 的铂相砂纸将电极表面磨平，用 1 微米的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉在抛光布上抛光电极表面，用二次水超声清洗电极表面，得到一种铂微盘阵列电极。

采用三电极体系，参比电极是 Ag/AgCl (饱和 KCl)，对电极是螺旋状铂丝。在 1mM 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 0.5M KCl 水溶液中电位扫描，电势范围为 $0.6\text{-}0\text{V}$ ，扫速为 0.01V/s ，检测循环伏安曲线是 S 形，表明铂微盘阵列电极的制备是成功的。

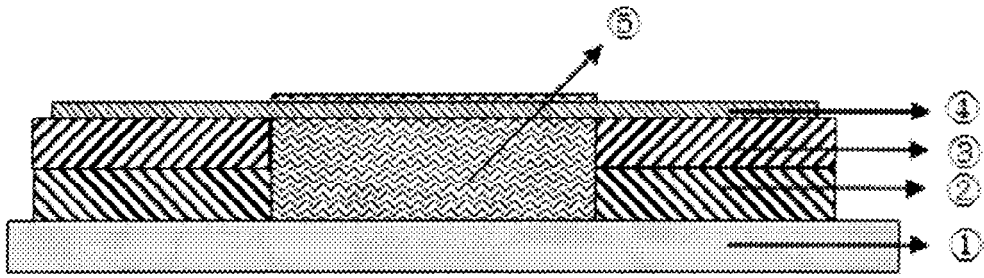


图 1

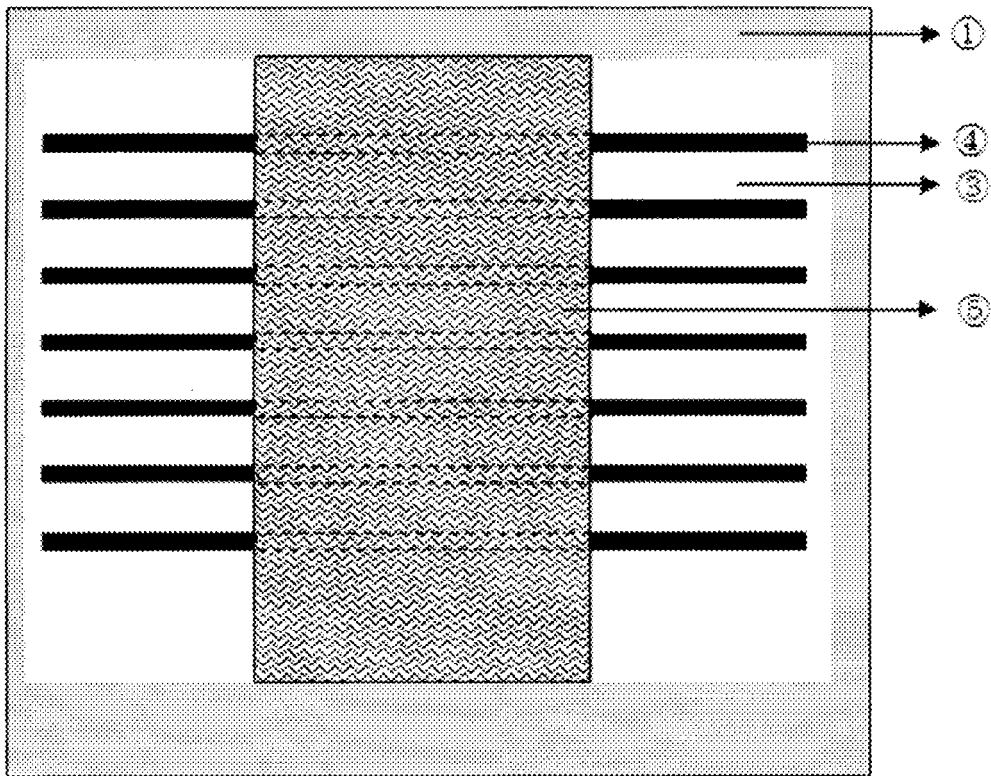


图 2