

电化学刻蚀法制备合金微电极及其性能研究

李艳昭, 李文, 胡舜钦, 汤建新

(湖南工业大学绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用电化学刻蚀法制备了合金微电极。用扫描电镜 (SEM) 表征了微电极的表面形貌并估计了有效半径; 在室温下用电化学工作站对微电极进行循环伏安特性分析。表征结果表明: 使用 0.1 mol/L 的 KCl 溶液, 5 V 电压条件下所制备的微电极的性能最佳, 其有效半径在 5 μm 以下; 循环伏安响应曲线表明所制备电极的导电性能良好; 微电极具有较好的稳定性。

关键词: 电化学刻蚀; 微电极; 循环伏安法

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)02-0013-05

Preparation of Alloy Microelectrodes by Electrochemical-Etching Method and Their Characterization

Li Yanzhao, Li Wen, Hu Shunqin, Tang Jianxin

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The fabrication of alloy microelectrodes by electrochemical-etching method is presented. The surface morphology of micro-electrodes is characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the effective radius is estimated. Micro-electrode cyclic voltammetry analysis is performed by electrochemical workstation at room temperature. Characterization results show that the best performance of micro-electrode is reached at the conditions of 0.1 mol/L KCl reaction solution and 5 V voltage with the effective radius of 5 μm or less. The cyclic voltammetry response curves show that the prepared electrode has good conductivity and good stability

Keywords: electrochemical-etching; microelectrode; cyclic voltammetry

0 引言

超微电极又称作微电极, 是指电极的一维尺寸为微米或纳米级的一类电极 (通常要小于 25 μm), 由 Wightman 和 Fleischmann 等人引入到电分析化学领域中^[1-2]。微电极的应用促进了电分析化学领域的飞速

发展, 使电分析化学在化学介质、方法学研究、时间和空间方面得到很大程度的扩展^[3]。电极的微型甚至超微型化可满足电化学分析在特殊场合下的应用, 也可以节省大量的珍贵材料。微电极具有充电电流较小、电子输运率较高、RC 常数较小及欧姆降较小等常规电极无法比拟的特性^[4]。20 世纪 80 年代,

收稿日期: 2010-12-23

基金项目: 国家 863 高科技基金资助项目 (2006AA03Z357), 国家自然科学基金资助项目 (60571001, 60871007), 湖南省自然科学基金资助项目 (10JJ2049, 10JJ3083)

作者简介: 李艳昭 (1986-), 男, 河北晋州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物传感器,

E-mail: liyanzhao07@126.com

通信作者: 汤建新 (1965-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为生物芯片, 纳米功能材料,

E-mail: jianxin_tang@yahoo.com

电分析化学家们使电化学反应速率标准常数的可测值比常规测定方法提高了2~3个数量级,就是应用了微电极充电电流较小和传质速率快的特点^[5-6]。微电子技术的快速发展使得制备出检出电流低、重复性高的微电极成为了可能,从而使人们对微电极非凡的特性更加重视^[7]。有较多报道预示了微电极在电化学分析、环境科学和生物医药等领域具有广阔的应用前景^[8-11]。

为了更好地将微电极应用于生命科学领域,减少活体检测时对生命组织的损害,以及开展单细胞探测,需要进一步减小工作电极的有效尺寸。早在1996年,张学记用等离子轰击法制作出了超微金电极^[12],即在高真空条件下,利用高能离子束流将金丝的原子逐个地“打掉”,这样得到的电极最小尖端可达30 μm左右,表面清洁光滑,尺寸可控。但该方法因为参数不易控制、耗费时间、重现性较差,不适于广泛应用。由于电化学刻蚀法制备电极的速度快,Slevina等人就用1.2 V的交流电压成功刻蚀制备了纳米铂电极^[13]。D. H. Woo等人用超短脉冲电流电化学刻蚀,清漆绝缘后,制成直径为50~250 nm的纳米金盘电极^[14]。循环伏安法、SEM和交流阻抗法是对微电极进行表征的常用方法,其中交流阻抗法在电化学分析、生物传感器和医药领域已经得到广泛的应用^[15-17]。

Pilkyu Kim以及Yeong-Cheol Kim等人用电化学刻蚀法制备电极时,均采用金属环作为阴极,电极材料作为阳极来制备微电极,得到的微电极达到超微米级^[18-19]。但所制备的电极很短,不能实现一段均匀的尖端结构。本文基于电化学刻蚀技术制备微电极,将金属环改为金属筒,得到较为均匀的微电极;然后用SEM及循环伏安法对制备的微电极进行分析和表征。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

氯化钾:AR,上海富民化学试剂厂;亚铁氰化钾:AR,徐州试剂厂;502瞬间粘合剂:金三秒实业有限责任公司;钨钴合金,铜环。所有实验用水均为二次蒸馏水,电化学实验前相关溶液均为新配置并经过去氧处理,电化学实验均在室温条件下完成,溶液均保存于4℃,并避免生物物质的污染。

电极刻蚀液的配制:量取60 mL饱和KCl溶液加入到100 mL的容量瓶中,再加入4 mL浓盐酸,用二次水定容至100 mL,待用。

电解液的配制:称取0.211 g的 $K_3Fe(CN)_6$ (浓度为0.01 mol/L)和1.8 g的KCl(浓度为0.5 mol/L),用水溶解,定容至50 mL,避光保存。

1.2 实验仪器和设备

所有电化学实验均在CHI660B电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产)上进行,采用三电极体系,钨钴合金电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极;S-3000N扫描电子显微镜(日本HITACHI生产)。实验在室温下进行。

1.3 微电极的制备

当合金材料插入电解质溶液中,在溶液中各种极性分子的作用下,合金表面的金属离子开始进入电解质溶液,同时溶液中的离子会还原沉积在合金表面。当氧化还原过程达到一定平衡时,合金就会带上一定量的电荷,于是在合金表面和溶液交界处形成了双电层。在双电层溶液一侧的同性电荷由于相互排斥,使溶液与合金表面的接触面积不断增大;同时表面张力又使合金与溶液接触面不断减小。因此,合金与溶液的界面形状是由双电层和张力共同作用的结果。

钨钴合金插入KCl溶液中,以铜为阴极,合金为阳极,加一正向电压,W被氧化成为 WO_4^{2-} 离子。随着反应的进行,产生的 WO_4^{2-} 向下扩散,当 WO_4^{2-} 离子产生的速度大于它向周围溶液扩散的速度时,在合金周围就会形成一层保护层,包裹住合金的下半部分,使这部分的腐蚀减慢。而合金的上半部分腐蚀正常进行,电极会成为上小下大的纺锤状结构。随着腐蚀程度的加深,针尖与电解液间电阻越来越大。在合金被腐蚀断裂的一瞬间, WO_4^{2-} 保护的合金部分由于重力作用下落,同时,针尖与溶液间电阻也将由1 kΩ激增至几万欧姆。为了使制备的电极形成直径均匀的微圆柱体结构,且尖端达到微米级,笔者用规则的铜筒作阴极,并对溶液进行磁力搅拌,当浸入溶液中的合金部分忽然变短时,立刻停止反应。实验装置如图1所示。

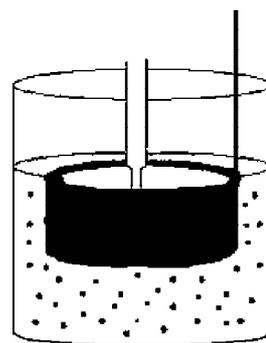


图1 电极制备装置
Fig.1 The microelectrode preparation device

1.4 微电极的绝缘

微电极结构如图2所示。将刻蚀好的微电极分别在丙酮、0.5 mol/L的硫酸及二次水中超声5 min。把电极插入事先配置好的绝缘液(含502瞬间黏合剂)

中作工作电极,铂丝为对电极,饱和Ag/AgCl为参比电极。在0.5~1 V的电位范围内进行循环伏安扫描20圈,扫描速度为50 mV/s,然后将其置于150 °C的烘箱中进行交联,时间为30 min,取出超微电极;重复以上步骤多次,即可得到一均匀致密的绝缘层。

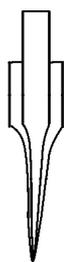


图2 微电极示意图

Fig. 2 The schematic of the microelectrode

1.5 去除尖端绝缘层

将绝缘好的电极竖直,先后用粗、细砂纸小心打磨,在绝缘一端即将暴露电极合金材料前,改用丝绸对电极表面抛光。将该电极作为工作电极,放入现配的电解液(0.01 mol/L 铁氰化钾和0.5 mol/L 氯化钾)溶液中,以循环伏安法扫描,一旦电极尖端暴露出来,即产生电流信号。如果电流信号为直线形式,表示电极未磨通,则应继续打磨抛光,直至产生电流信号为止。然后,将产生电流信号的电极取出,在二次蒸馏水中超声清洗数秒,即制得合金微电极。

2 结果与分析

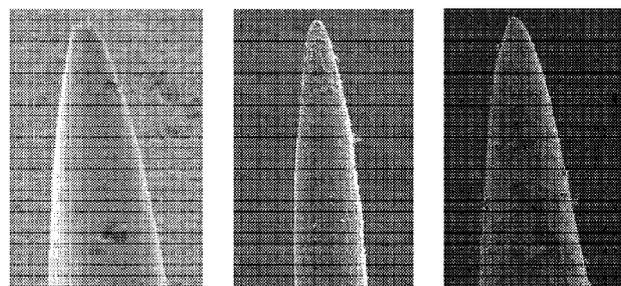
为了得到制备电极的最优条件,研究电极的导电性能,笔者除了用SEM估计电极的有效半径外,还将尖端绝缘层去除后的微电极置于现配电解液(0.01 mol/L 铁氰化钾和0.5 mol/L 氯化钾)溶液中,用循环伏安法对制备的微电极进行分析和表征。

2.1 电极制备条件的选择

在电极的制备过程中,影响尖端半径和表面光滑度的主要因素包括:溶液浓度、电源电压、电流。

微电极的表面形貌尤其是电极位点的形状和大小决定了微电极的使用效果。M. J. Heben 等人利用扫描电子显微镜(SEM)观察了单根电极尖端的形貌^[20],从而得出了电极的有效半径。图3为不同KCl浓度条件下刻蚀的微电极示意图。

从图3可看出,当其它条件一定,KCl浓度不同时,制得微电极的形貌是不同的。分图b)中微电极的半径在5 μm以下,而且可以观察到电极表面比较光滑;分图a)中电极表面有粉末状残留;分图c)中电极表面较粗糙。初步的解释可能是因为当合金刻蚀时,溶液中各处离子的浓度不均匀,导致电极表面的腐蚀程度有差别,材料的内部构造也可能影响离子的交换速度。



a) 0.05 mol/L b) 0.1 mol/L c) 0.2 mol/L

图3 微电极扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of the etched microelectrode

合金在0.1 mol/L的KCl溶液中刻蚀时起始电流-电压变化曲线如图4所示。当电压在4 V以下时,起始电流几乎不变化,合金基本不溶解;电压在4~6 V时,电流持续增加,合金周围有气泡生成;电压大于6 V时,电流急剧增加,反应剧烈,气泡生成的速率明显加快。

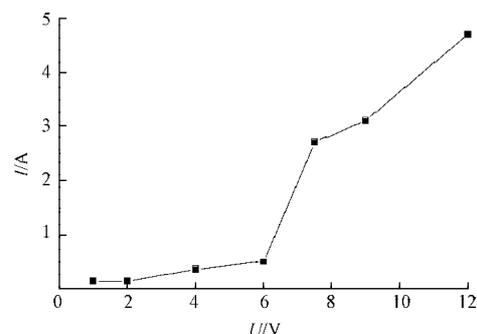


图4 起始电流-电压变化曲线

Fig. 4 The curve of initial current-voltage

综合上述,可选择浓度为0.1 mol/L的KCl溶液、5 V电压作为电极制备的最优条件。

2.2 微电极有效半径计算

稳态极限伏安法是一种有效、直接的检测电极尺寸的方法。电极上的总电流包括线性扩散电流和非线性扩散电流2部分。其中电极边缘部分的电流密度大于中心部分,且与电极半径大小有关。伏安曲线平台处的电流称为极限电流(或稳态电流),极限电流与电活性物质的扩散常数之间的关系遵循扩散方程^[21-22]

$$i_{\text{lim}} = 4nFDcr, \quad (1)$$

式中: i_{lim} 为极限稳态电流;

F 为法拉第常数(96 500 C/mol);

n 为反应过程中转移的电子数;

D 为电活性物质铁氰化物的扩散常数(7.2×10^{-6} cm²/s);

c 为溶液浓度;

r 为电极有效半径。

如果已知电活性物质(一般用含有KCl的铁氰化钾溶液)的极限电流大小和电解质溶液浓度,就可通过计算得到微电极的有效半径。另外,也可根据实验需要得到其它信息,如当电解质溶液的浓度已知时,计算其扩散常数,若扩散常数已知时,可计算其浓度等。

笔者将微电极置于浓度为0.01 mol/L的铁氰化钾溶液中,加入浓度为0.5 mol/L的氯化钾溶液作为支持电解质,对微电极进行循环伏安扫描。实验时将微电极作为工作电极,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,以铂电极作为辅助电极,三电极体系分别接至电化学分析仪对应接口上,以5 mV/s的速度扫描并记录-0.2~0.5 V之间的循环伏安曲线,如图5所示。

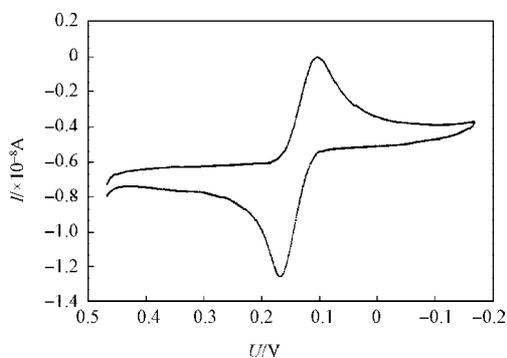


图5 微电极的循环伏安曲线

Fig. 5 The cyclic voltammogram of the microelectrode

根据稳态循环伏安曲线的极限电流公式(1)计算微电极的半径^[23],经过计算,电极的有效半径为4 μm ,这与图3中b)的结果相符合。

2.3 微电极可逆性研究

根据Tomes方程^[23],对于完全可逆的电化学反应,在温度为298 K(25 $^{\circ}\text{C}$)时, $U_{3/4}$ (电流为稳态极限电流的3/4时对应的电位)与 $U_{1/4}$ (电流为稳态极限电流的1/4时对应的电位)的差值 $|U_{3/4}-U_{1/4}|$ 的大小应该为 $54.4/n$ mV,此处 n 是电化学过程中的电子转移数目。如果从循环伏安图得出的 $|U_{3/4}-U_{1/4}|$ 的值在55~65 mV范围,即可认为电极反应是可逆的。在新配制的电解液(0.01 mol/L铁氰化钾和0.5 mol/L氯化钾)溶液中,笔者对不同尺寸微电极进行稳态伏安特性分析,发现随着电极半径的增大, $|U_{3/4}-U_{1/4}|$ 逐渐趋近于55 mV。

由图5可知,阴极波与阳极波基本上是对称的,说明本实验制备的微电极的可逆性很好。

2.4 微电极稳定性研究

将实验中制备的4根不同尺寸微电极在空气中放置1个月,通过稳态循环伏安曲线的测定来检测

微电极放置前后的稳定性。如表1所示, I_1 、 I_2 分别为微电极放置前和放置后的稳态扩散电流。

表1 放置时间对微电极稳定性的影响

Table 1 The influence of storage time on the microelectrode stability

$r/\mu\text{m}$	3.0	3.8	4.5	5.0
$I_1/\times 10^{-8}$ A	0.834	1.056	1.251	1.390
$I_2/\times 10^{-8}$ A	0.815	1.052	1.232	1.385

从表1中可以发现:所制备的微电极放置1个月前后,在现配的电解液(0.01 mol/L铁氰化钾和0.5 mol/L氯化钾)溶液中稳态扩散电流的误差均小于3%,这说明所沉积的绝缘膜在放置1个月后并没有脱落,即本次实验中制得的超微电极有较好的稳定性。

3 结语

在KCl溶液的浓度为0.1 mol/L,5 V电压条件下,通过电化学刻蚀法制得的钨钴合金电极的半径可至5 μm 以下。用循环伏安法对微电极进行表征,表明所制得的电极具有较好的可逆性。通过对微电极的稳定性进行检测,实验结果表明绝缘膜具有较好的稳定性。另外,实验还可以通过优化合金棒浸入溶液的长度、绝缘步骤、去除绝缘层步骤以及反应结束时取出电极的延迟时间,控制刻蚀针尖的有效半径,实现电极的超微型化,但微电极的精细加工及修饰技术还有待提高。随着电化学技术的发展,未来微电极在电化学动力学参数的测定、成像探针、单细胞分析、单分子检测、以及纳米传感器等方面会取得更大的成就。

参考文献:

- [1] Wightman R M. Microvoltammetric Electrodes[J]. Anal. Chem., 1981, 53(9): 1125A-1134A.
- [2] Fleischmann M, Pons S. The Behavior of Microelectrodes [J]. Anal. Chem., 1987, 59(24): 1391A-1399A.
- [3] Zoski C G. Ultramicroelectrodes: Design, Fabrication, and Characterization[J]. Electroanalysis, 2002, 14(15/16): 1041-1051.
- [4] Bond A M. Past, Present and Future Contributions of Microelectrodes to Analytical Studies Employing Voltammetric Detection. A Review[J]. Analyst, 1994, 119 (11): 1-21.
- [5] Bonda A M, Fleischmann M, Robinson J. Electrochemistry in Organic Solvents without Supporting Electrolyte Using Platinum Microelectrodes[J]. Journal of Electroanalytical

- Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 168 (1/2): 299-312.
- [6] Penner R M, Heben M J, Longin T L. Fabrication and Use of Nanometer-Sized Electrodes in Electrochemistry[J]. Science, 1990, 250(4984): 1118-1121.
- [7] Wightman R M. Voltammetry with Microscopic Electrodes in New Domains[J]. Science, 1988, 240(4851): 415-420.
- [8] Bard A J, Fan F F. Electrochemical Detection of Single Molecules[J]. Acc. Chem. Res., 1996, 29(12): 572-578.
- [9] Nicolelis M A L. Actions from Thoughts[J]. Nature, 2001, 409(6818): 403-407.
- [10] Stett A, Egert U, Guenther E, et al. Biological Application of Microelectrode Arrays in Drug Discovery and Basic Research[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(3): 486-495.
- [11] Xie X, Stüben D, Berner Z, et al. Development of an Ultramicroelectrode Arrays (UMEAs) Sensor for Trace Heavy Metal Measurement in Water[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 97(2/3): 168-173.
- [12] Zhang X, Zhang W, Zhou X, et al. Fabrication, Characterization, and Potential Application of Carbon Fiber Cone Nanometer-Size Electrodes[J]. Anal. Chem., 1996, 68(19): 3338-3343.
- [13] Slevin C J, Gray N J, Macpherson J V, et al. Fabrication and Characterisation of Nanometre-Sized Platinum Electrodes for Voltammetric Analysis and Imaging[J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1(7): 282-288.
- [14] Woo D H, Kang H, Park S M, et al. Fabrication of Nanoscale Gold Disk Electrodes Using Ultrashort Pulse Etching[J]. Anal. Chem., 2003, 75(23): 6732-6736.
- [15] Macdonald D D. Reflections on the History of Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8/9): 1376-1388.
- [16] Szymanska I, Radecka H, Radecki J, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Study of Amyloid [Beta]-Peptide Interactions with (-) Nicotine Ditartrate and (-) Cotinine[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22(9/10): 1955-1960.
- [17] Wang J, Carmon K S, Luck L A, et al. Electrochemical Impedance Biosensor for Glucose Detection Utilizing a Periplasmic E. Coli Receptor Protein[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(8): 61-64.
- [18] Kim Y C, Seidman D N. An Electrochemical Etching Procedure for Fabricating Scanning Tunneling Microscopy and Atom-Probe Field-Ion Microscopy Tips[J]. Metals and Materials International, 2003, 9(4): 399-404.
- [19] Kim P, Kim J H, Jeong M S, et al. Efficient Electrochemical Etching Method to Fabricate Sharp Metallic Tips for Scanning Probe Microscopes[J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77(10): 103706.1-103706.5.
- [20] Conyers J L, Jr., White H S. Electrochemical Characterization of Electrodes with Submicrometer Dimensions[J]. Anal. Chem., 2000, 72(18): 4441-4446.
- [21] Arrigan D W M. Nanoelectrodes, Nanoelectrode Arrays and Their Applications[J]. The Analyst, 2004, 129(12): 1157-1165.
- [22] Wightman R M, Schroeder T J, Finnegan J M, et al. Time Course of Release of Catecholamines from Individual Vesicles during Exocytosis at Adrenal Medullary Cells[J]. Biophysical Journal, 1995, 68(1): 383-390.
- [23] Chen S, Kucernak A. Fabrication of Carbon Microelectrodes with an Effective Radius of 1 nm[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(1): 80-85.

(责任编辑:李玉珍)