



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105403607 B

(45)授权公告日 2017.12.01

(21)申请号 201510856063.1

(22)申请日 2015.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105403607 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(73)专利权人 浙江大学
地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 刁玲玲 倪挺 王建黎

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 唐银益

(51)Int.Cl.
G01N 27/333(2006.01)

(56)对比文件

CN 102276117 A,2011.12.14,
CN 102311204 A,2012.01.11,
CN 102010107 A,2011.04.13,
DE 2209999 B2,1976.04.15,
JP S5919074 B2,1984.05.02,
EP 0118667 B1,1986.12.03,
Michael E. G. Lyons* and Michael P. Brandon.Redox switching and oxygen evolution electrocatalysis in polymeric iron oxyhydroxide films.《Physical Chemistry Chemical Physics》.2009,第11卷(第13期),2203-2217.

审查员 张楠喆

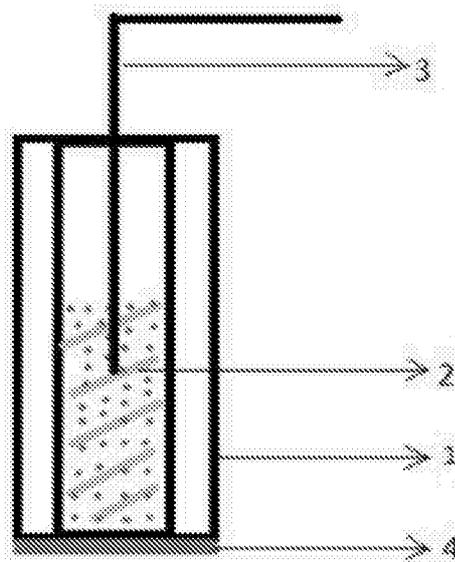
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种掺杂聚铁的新型碳糊电极及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种掺杂聚铁的新型碳糊电极及其制备方法和应用,包括电极套管、电极引线、填充于电极套管内的碳糊,所述电极套管的碳糊电极表面修饰有碳纳米管薄膜,所述碳糊包括石墨粉、液体石蜡并掺杂聚铁。本发明还提供上述新型碳糊电极的一种制备方法。包括以下步骤:将石墨粉、液体石蜡和聚铁混合均匀充分研磨,将得到的糊状物填充到洁净的电极套管中压实,并于其后端插入导线,待碳糊结合后在其表面修饰一层碳纳米管薄膜。本发明得到的碳糊电极对多巴胺的响应有极大的增强,电极的稳定性也有了很大的提高。本发明所得电极制作简单、成本低、操作简便、稳定性好、重现性高。



1. 一种掺杂聚铁的碳糊电极,包括电极套管(1)、电极引线(3)、填充于电极套管(1)内的碳糊(2),其特征在于,所述电极套管(1)的碳糊(2)电极表面修饰有碳纳米管薄膜(4),所述碳糊(2)包括石墨粉、液体石蜡并掺杂聚铁。

2. 根据权利要求1所述的掺杂聚铁的碳糊电极,其特征在于,所述聚铁占所述碳糊(2)总质量的0.7%-2.4%。

3. 根据权利要求1或2所述的掺杂聚铁的碳糊电极,其特征在于,所述石墨粉与所述液体石蜡的质量比为3:1。

4. 根据权利要求3所述的掺杂聚铁的碳糊电极,其特征在于,所述碳糊(2)中石墨粉、液体石蜡和聚铁的质量比为3:1:0.06。

5. 一种如权利要求1所述的掺杂聚铁的碳糊电极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(一) 将石墨粉、液体石蜡以及聚铁混合均匀,得到糊状物,即碳糊(2);

(二) 将得到的糊状物填充塞入电极套管(1)中并压实,然后在电极套管(1)的另一端插入电极引线(3),得到半成品电极;

(三) 以二甲基甲酰胺为溶剂配制碳纳米管溶液;

(四) 采用超声和注射器滴涂的方法,即通过超声步骤使溶液混合均匀,用注射器取少量溶液滴涂在电极表面,具体为:将步骤(三)配制的碳纳米管溶液在步骤(二)得到的半成品电极表面修饰一层薄膜,即碳纳米管薄膜(4),常温下晾干得到最终的电极。

6. 根据权利要求5所述的掺杂聚铁的碳糊电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(三)的碳纳米管溶液中溶有磺化聚芳醚酮。

7. 根据权利要求6所述的掺杂聚铁的碳糊电极的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管溶液中磺化聚芳醚酮浓度为4mg/L,碳纳米管浓度为2mg/L。

8. 根据权利要求5或6或7所述的掺杂聚铁的碳糊电极的制备方法,其特征在于,在步骤(四)中,对步骤(二)得到的半成品电极表面进行修饰之前,先用称量纸打磨抛光处理。

9. 根据权利要求8所述的掺杂聚铁的碳糊电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(一)中的聚铁占碳糊(2)总质量的0.7%-2.4%。

10. 一种如权利要求1所述的掺杂聚铁的碳糊电极应用于多巴胺的电化学检测。

一种掺杂聚铁的新型碳糊电极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电分析化学技术领域,更具体的说,它涉及一种掺杂聚铁的新型碳糊电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 电化学分析中决定分析灵敏度,重现性和准确性的关键是工作电极,即电化学传感器,它是电化学分析系统的“心脏”。而碳糊电极是利用导电的碳材料与憎水性的粘合剂混合制成糊状物,然后将其填充入电极管中制成的一类电极。由于碳糊电极制作成本低、制作简单、表面易更新,已被广泛应用于电化学分析、食品安全检测和环境监测。但是碳糊电极也存在缺陷,例如导电性能差,灵敏度低等。为了改进碳糊电极的性能,常见的办法是对电极进行化学修饰或者对碳糊电极的组成进行改良,因此,开发新颖、性能良好(灵敏度进一步提升,重现性和稳定性更好)的碳糊电极电化学传感器是当前电化学传感器方面一个十分重要的研究内容。

发明内容

[0003] 本发明的目的是解决以上提出的问题,提供一种导电性好、电催化活性强、稳定性好的掺杂聚铁的新型碳糊电极及其制备方法和应用。

[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0005] 本发明是一种掺杂聚铁的新型碳糊电极,它包括电极套管、电极引线、填充于电极套管内的碳糊,所述电极套管的碳糊电极表面修饰有碳纳米管薄膜,所述碳糊包括石墨粉、液体石蜡并掺杂聚铁。

[0006] 作为优化,所述聚铁占所述碳糊总质量的0.7%-2.4%。

[0007] 作为优化,所述石墨粉与所述液体石蜡的质量比为3:1。

[0008] 作为优化,所述碳糊中石墨粉、液体石蜡和聚铁的质量比为3:1:0.06。

[0009] 本发明掺杂聚铁的新型碳糊电极的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (一)将石墨粉、液体石蜡以及聚铁混合均匀,得到糊状物,即碳糊;

[0011] (二)将得到的糊状物填充塞入电极套管中并压实,然后在电极套管的另一端插入电极引线,得到半成品电极。

[0012] (三)以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂配制碳纳米管溶液。

[0013] (四)采用超声和注射器滴涂的方法,即通过超声步骤使溶液混合均匀,用注射器取少量溶液滴涂在电极表面,具体为:将步骤(三)配制的碳纳米管溶液在步骤(二)得到的半成品电极表面修饰一层薄膜,即碳纳米管薄膜,常温下晾干得到最终的电极。

[0014] 作为优化,所述步骤(三)的碳纳米管溶液中溶有磺化聚芳醚酮(SPAEK)。

[0015] 作为优化,所述碳纳米管溶液中磺化聚芳醚酮(SPAEK)浓度为4mg/L,碳纳米管浓度为2mg/L。

[0016] 作为优化,在步骤(四)中对步骤(二)得到的半成品电极表面用称量纸打磨抛光处

理。

[0017] 作为优化,所述步骤(一)种的聚铁占碳糊总质量的0.7%-2.4%。

[0018] 本发明掺杂聚铁的新型碳糊电极应用于多巴胺的电化学检测。

[0019] 本发明的有益效果如下:

[0020] 1、聚铁是一种无机高分子混凝剂,聚铁带有大量的阳离子基团。本发明将从未应用于碳糊电极制备中的聚铁掺杂到碳糊中,并将传统的在碳糊中掺杂碳纳米管的方法改进为在碳糊电极表面修饰一层碳纳米管薄膜,碳糊中的荷正电聚铁与电极表面的荷负电碳纳米管薄膜之间存在静电作用。本发明制备的碳糊电极具有导电性高、电催化活性强、稳定性好等显著优点。同时,该碳糊电极制备过程简单、制作重现性好,且制作成本低,非常适合开发稳定的低成本电极。

[0021] 2、在碳糊电极制作过程中,碳糊中聚铁质量比例高有利于增强其对碳纳米管薄膜修饰层的吸附力,从而提高碳糊电极的电催化稳定性。但是,过高的聚铁比例会导致碳糊中导电组分的减少,从而影响碳糊电极的导电性。因此,控制碳糊中的聚铁含量至关重要。本发明在碳糊电极制作过程中,将聚铁的比例控制在一定范围内,即聚铁占碳糊总质量的0.7%-2.4%,优化选择导电材料石墨粉,粘合剂液体石蜡及聚铁质量比为3:1:0.06。

[0022] 3、碳纳米管可增强碳糊电极的电催化活性及导电性,以薄膜的形式将其修饰在碳糊电极表面,代替了传统碳糊电极中掺杂碳纳米管的制作方法,降低了碳糊电极制作的成本。

[0023] 4、碳纳米管在有机溶剂二甲基甲酰胺(DMF)中的溶解度有限,在碳纳米管溶液中添加磺化聚芳醚酮(SPAEK),可显著提高碳纳米管溶液的分散性,从而显著增加碳纳米管在碳糊电极表面的负载量和分布均匀程度,从而使本发明的碳糊电极具有显著增强的电催化活性及导电性。

[0024] 5、本发明的碳糊电极亦可用于除多巴胺以外的电化学活性物质如尿酸等的电化学检测。

附图说明

[0025] 图1是本发明的碳糊电极的结构示意图;

[0026] 图中,1表示电极套管,2表示填充的碳糊,3表示引线,4表示碳纳米管薄膜;

[0027] 图2是本发明的碳糊电极和几种不同方法制作的碳糊电极对0.033mM(5ppm)多巴胺的循环伏安响应对比图;

[0028] 图3是本发明的碳糊电极和掺杂其它不同比例聚铁的碳糊电极对0.066mM(10ppm)多巴胺中的循环伏安响应对比图;

[0029] 图4是本发明的碳糊电极在pH=7的PBS溶液中连续加入不同浓度多巴胺的电流-时间(i-t)响应曲线;工作电位:0.20V;

[0030] 图5是本发明的碳糊电极对人体尿液中不同浓度多巴胺的微分脉冲伏安(DPV)响应图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图对本发明的实施例进行进一步详细说明:

[0032] 实施例一：

[0033] 本实施例是一种掺杂聚铁的新型碳糊电极，它包括电极套管1、电极引线3、填充于电极套管1内的碳糊2，电极套管1的碳糊2表面修饰有碳纳米管薄膜4，碳糊2包括石墨粉、液体石蜡并掺杂聚铁，其中，碳糊2中石墨粉、液体石蜡和聚铁的质量比为3:1:0.06。

[0034] 本实施例碳糊电极的制备方法，包括如下步骤：

[0035] (一) 将石墨粉、液体石蜡及聚铁分别按质量比为3:1:0.03, 3:1:0.06和3:1:0.1混合均匀，充分研磨，得到糊状物；

[0036] (二) 将得到的糊状物填充塞入干净的电极套管1中并压实，然后在电极套管1的另一端插入电极引线3，得到半成品电极。

[0037] (三) 以二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂，配制含磺化聚芳醚酮 (SPAEEK) 的碳纳米管溶液，其中磺化聚芳醚酮 (SPAEEK) 浓度为4mg/L，碳纳米管浓度为2mg/L。

[0038] (四) 对步骤(二)得到的半成品电极表面用称量纸打磨抛光处理后，采用微量注射器，将步骤(三)配制的碳纳米管溶液滴涂在其表面修饰一层薄膜，即碳纳米管薄膜4，常温下晾干得到最终的电极。

[0039] 本实施例的碳糊电极应用于多巴胺的电化学检测。

[0040] 图2为本实施例的碳糊电极和不同方法制作的碳糊电极对浓度为0.033mM (5ppm) 的多巴胺的循环伏安响应图，扫速为50mV/s。a为没有掺杂聚铁的碳糊电极(石墨粉和液体石蜡质量比为3:1, 电极表面没有修饰碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线；b为掺杂聚铁的碳糊电极(石墨粉, 液体石蜡和聚铁质量比为3:1:0.06, 电极表面没有修饰碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线；c为没有掺杂聚铁的碳糊电极(石墨粉和石蜡质量比为3:1, 电极表面修饰有碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线；d为掺杂聚铁的碳糊电极(石墨粉, 石蜡和聚铁质量比为3:1:0.06, 电极表面修饰有碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线。曲线a中 $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 80\text{mV}$, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.228\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 4.439\mu\text{A}$, 氧化还原峰电流之比 $i_{pa}/i_{pc} = 27.40$ ；曲线b中 $\Delta E = 72\text{mV}$, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.214\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 4.653\mu\text{A}$, 氧化还原峰之比 $i_{pa}/i_{pc} = 4.91$ ；曲线c中 $\Delta E = 90\text{mV}$, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.210\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 5.305\mu\text{A}$, 氧化还原峰之比 $i_{pa}/i_{pc} = 0.81$ ；曲线d中 $\Delta E = 53\text{mV}$, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.228\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 11.29\mu\text{A}$, 氧化还原峰之比 $i_{pa}/i_{pc} = 1.19$ 。b和a对比, d和c对比, 从多巴胺在不同碳糊电极上电化学氧化还原反应的可逆程度和电流响应大小来看, 本实施例的掺杂聚铁的碳糊电极具有很好的导电性和电催化活性。

[0041] 图3为本实施例的碳糊电极和掺杂其它不同比例聚铁的碳糊电极在浓度为0.066mM (10ppm) 的多巴胺溶液中的循环伏安对比图，扫速为50mV/s。a为掺杂0.7%聚铁的碳糊电极(石墨粉, 石蜡和聚铁质量比为3:1:0.03, 电极表面修饰有碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线；b为掺杂1.5%聚铁的碳糊电极(石墨粉, 石蜡和聚铁质量比为3:1:0.06, 电极表面修饰有碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线；c为掺杂2.4%聚铁的碳糊电极(石墨粉, 石蜡和聚铁质量比为3:1:0.1, 电极表面修饰有碳纳米管薄膜)的循环伏安曲线。曲线a中, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.238\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 22.16\mu\text{A}$, 氧化还原峰电流之比 $i_{pa}/i_{pc} = 0.94$ ；曲线b中, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.212\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 22.26\mu\text{A}$, 氧化还原峰电流之比 $i_{pa}/i_{pc} = 0.94$ ；曲线c中, 氧化峰电位 $E_{pa} = 0.212\text{v}$, 氧化峰电流 $i_{pa} = 20.50\mu\text{A}$, 氧化还原峰电流之比 $i_{pa}/i_{pc} = 1.28$ 。对比发现, 多巴胺在石墨粉, 石蜡和聚铁质量比为3:1:0.06的碳纳米管修饰碳糊电极

上的电化学氧化还原反应的可逆性程度最高,电流响应最大。

[0042] 选择在最佳响应电位下,用电流-时间曲线法对多巴胺进行响应测定,在pH=7的磷酸缓冲盐溶液(PBS)溶液中连续加入不同浓度多巴胺的电流-时间(i-t)响应曲线,工作电位:0.20V。

[0043] 图4是电流法测得的响应电流与溶液中多巴胺浓度的线性关系图,线性方程为 $i(\mu\text{A}) = 0.0589C(\mu\text{M}) + 0.0641$,线性范围为 $0.8\mu\text{mol/L} \sim 200\mu\text{mol/L}$,线性相关系数达0.9994,检测限为 $0.2\mu\text{M}$ 。对浓度为 $20\mu\text{mol/L}$ 多巴胺重复测定6次,RSD(%)仅为2.3。因此,在很宽的浓度范围内,本实施例的碳糊电极对多巴胺有稳定、灵敏的电流响应。

[0044] 图5是碳糊电极在人体尿液中加入不同浓度的多巴胺的微分脉冲伏安(DPV)响应曲线。虚线a为尿液DPV响应曲线,实线b,c分别为加入不同浓度多巴胺的尿液DPV响应曲线。其中多巴胺在0.2V附近有明显的响应,尿液中的尿酸(UA)则是在0.29V附近有响应,两者有较大的电位差。因此本实施例的碳糊电极应用于尿液这种复杂生物样品中的多巴胺DPV法测定时不会受到尿酸等物质的干扰,具有很强的选择性。

[0045] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域中的普通技术人员来说,在不脱离本发明核心技术特征的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

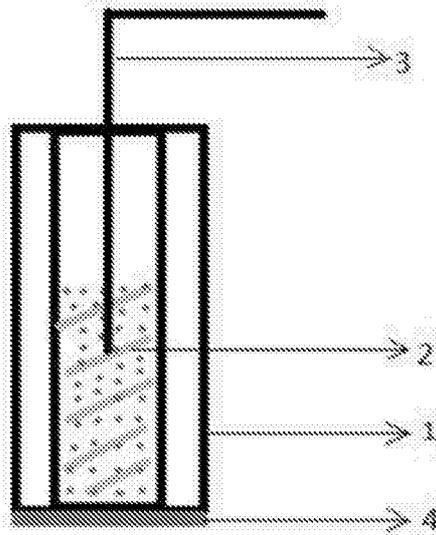


图1

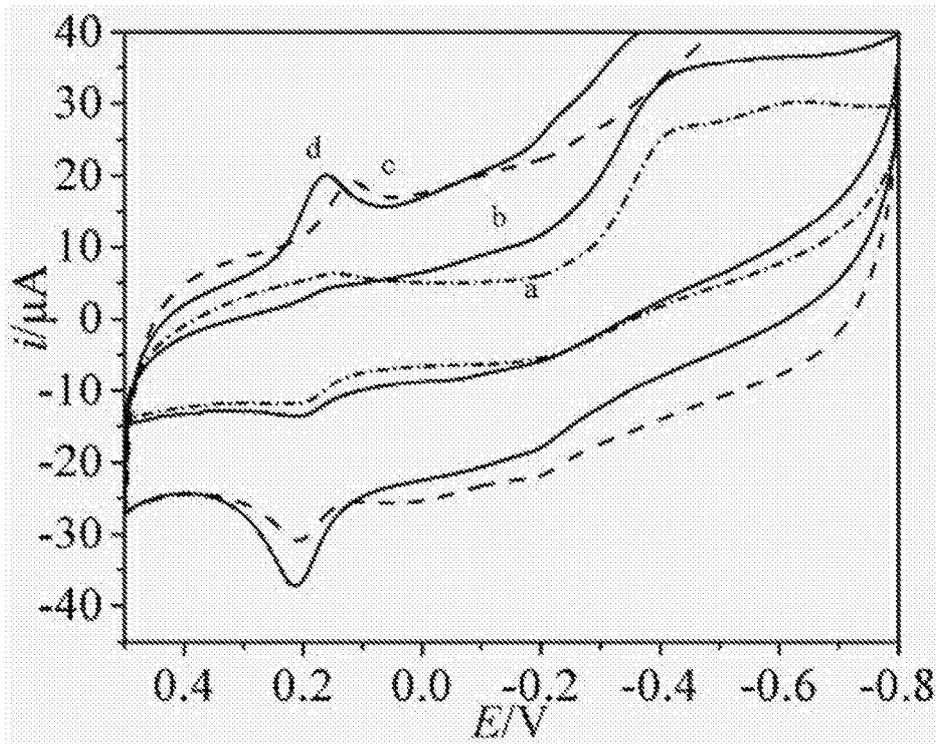


图2

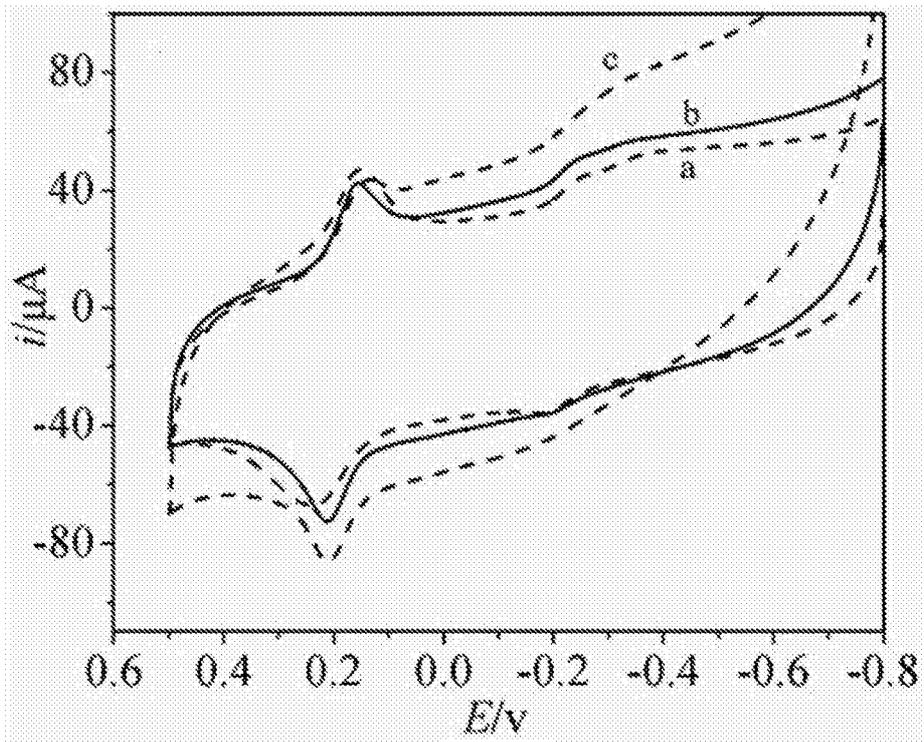


图3

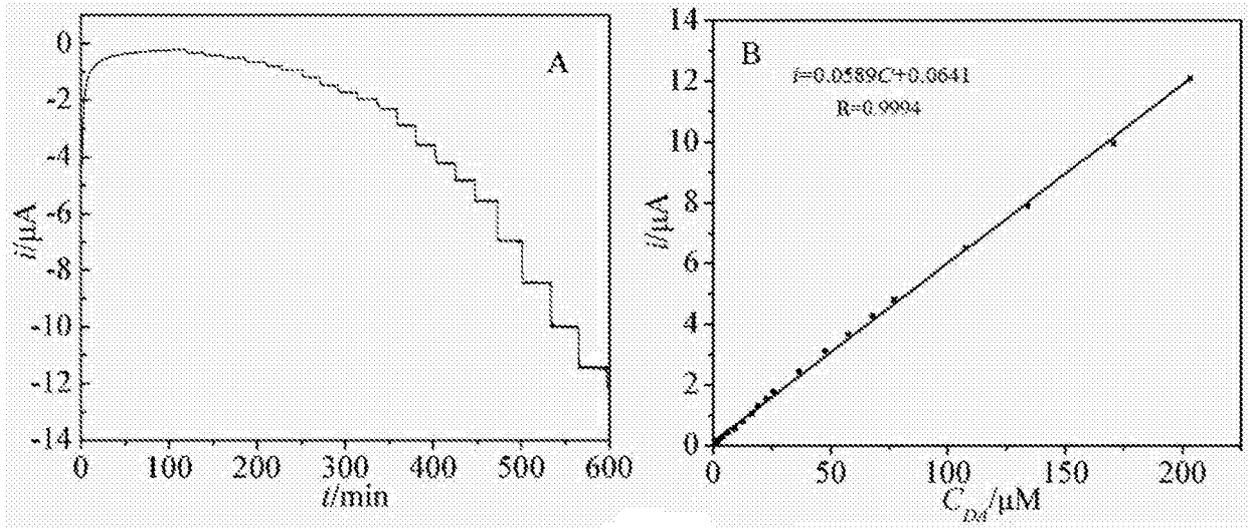


图4

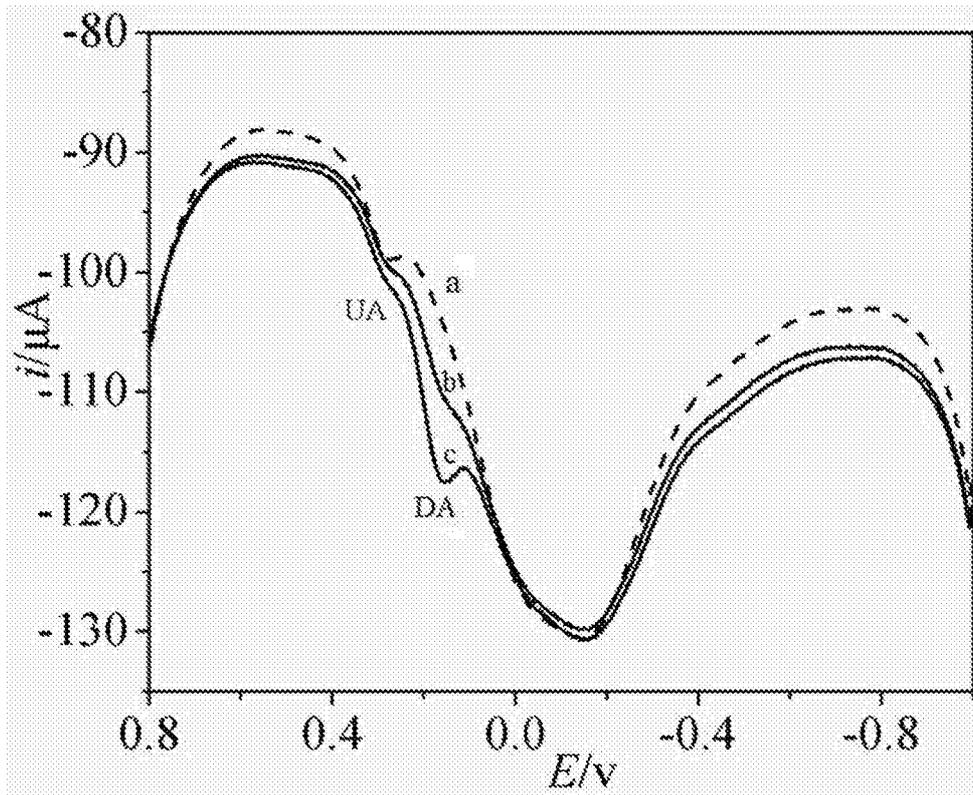


图5