

评述与进展

组合式微电极的性质与应用

鞠焯先* 陈洪渊 高 鸿

(南京大学化学系, 南京 210008)

摘 要 本文介绍各种形式的组合微电极及其最新发展; 总结制作这类电极的材料与方法; 讨论它们的基本特性, 并对其应用和发展趋势作了评述。

关键词 微电极, 组合微电极, 微伏安法。

1. 引言

测试探头、检测器的微型和超微型化, 不仅能节省稀有难得的样品和贵重的材料, 满足特殊和微小场合下测试的要求, 而且由“小”带来了许多“大”探头和检测器所不具有的特异性, 实现了特殊的测试和表征。因此, 这方面的研究亦是分析化学家重要的追求目标。例如, 将电极一端削得极为尖细, 一直尖细到原子大小的线径, 加电压后在测试表面上扫描。当其距离缩小到 0.1nm 以内时, 就能产生隧道电流, 获得分辨能力达到 0.1nm 的表面状态信息, 这就是所谓扫描隧道显微镜STM(Scanning tunneling microscope)^[1]。伏安微电极因生命科学发展的需要, 由Adams^[2]率先将其植入哺乳动物的脑组织用来监测神经递质的变化。随着制作微电极工艺及测量微小电流电子学仪器的发展, 微电极的特异性不断被人们所认识。在它问世后的十多年来, 理论与应用的研究取得了很大进展^[3~7]。如今类似于STM的电化学扫描显微镜SECM(Scanning electrochemical microscope)亦已相继出现^[8]。它可以在通常的环境下, 取得电极表面活性点位的化学信息, 打开了直接用电化学方法现场测试表面结构的大门^[9]。

然而, 微电极却也有一个根本的弱点, 就是电流太小, 造成测试技术上的极大困难。近年出现的多种组合式微电极则既保留了微电极的优点, 又弥补了上述的缺点, 并使它的性能进一步发挥, 应用范围进一步扩大。关于微电极曾有多篇论文综述^[10~15]。但鉴于组合式微电极在制备、性能、应用上的新特点和这一新发展的重要性, 本文对此作一简要评述。

2 组合式微电极的类型

尽管组合式微电极问世不久, 由于它的优越性, 发展十分迅速^[16~44], 出现了各种构型的组合微电极或微电极簇^[16~37]。根据它们的制作及伏安特性可分成下列几类:

2.1 网状玻碳^[16]、碳糊^[17]构成的类组合微电极: 这些大电极, 表面有彼此绝缘的许多小导电区域。它的总电流与扫描速率的方次关系介于 $0\sim 0.5$ 之间。

2.2 丝材料组合微电极: 金属丝或碳纤维以一定方式排列, 通过环氧树脂固化绝缘, 形成微盘型组合电极^[18]。

2.3 线性组合微电极: 由玻碳、半导体等材料^[19,20], 用机械刻划制成多线形组合微电极。或将涂有金属层的玻片用树脂粘合在一起制成双线形组合微电极^[21]。

2.4 玻璃毛细管组合微电极: 由几根毛细管制成离子选择性多管电极^[22], 多管纤维微电极簇, 单纤维与参比电极的组合^[23]等形式。

2.5 环盘形组合微电极: 将文献^[24]制得的微环电极中的玻棒改成毛细管微盘电极, 则可

制成微环盘电极。它兼具常规环盘电极和微电极的优点。

2.6 光刻型组合微电极: 由制备集成电路的光刻法制成的电极可获得任何形状更为细微的组合电极。常见有线型组合^[25]、对杆梳型^[26,27]、三电极组合^[28]等形式。

2.7 有机导体微电极: 由有机导体如 TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane), NMP-TCNQ (N-methylphenazene-tetracyanoquinodimethane)形成的微表面, 有多个导电区, 构成具有组合微电极特性的电极^[29,30]。

2.8 微孔组合电极: 由圆盘微电极经化学或电化学腐蚀^[31,32], 或用多孔膜涂渍^[34]可得微孔组合微电极。

2.9 超微盘组合电极: 由电化学沉积至微孔膜制成的超微盘组合电极。其半径可达 100nm 至 5nm^[35-37]。

3 组合式微电极的制备

3.1 嵌镶法: 将制作材料以一定方式穿入或填入园柱或多根毛细管柱中, 用环氧树脂封口固定。一端洗净, 另一端用导线引出。已制成网状玻璃碳电极^[16], 碳糊超微电极^[17], 碳纤维组合电极^[18], 银丝组合电极^[38], 铂丝组合电极^[39], 金丝组合电极^[40]。这一类方法简便。腐蚀制得的平面组合电极还可制成微孔组合微电极^[31,32]。

3.2 机械刻划法: 将磨平的玻璃^[19,20], 半导体或金属材料表面刻成等距离槽。清洗、密封后, 磨去过剩的密封胶, 再用 Al_2O_3 /水抛光即可^[19]。

3.3 喷涂法: 在洁净的薄玻片或 Si/SiO_2 表面涂或沉积上金属(如金^[21,42,41]), 尔后将它们相向粘合。一端磨平抛光, 另一端用导线引出, 即成双线型组合微电极^[21]。在玻管内壁及比其内径小的玻棒表面涂上金属层, 套在一起, 用树脂粘合, 磨平抛光即成双环型组合微电极。将碳纤维等细丝穿入这种玻管中, 用同样方法可制成环盘组合微电极。这一方法需高真空溅金沉积。

3.4 拉制法: 将几根玻璃毛细管拧在一起, 拉成一端尖的毛细管簇。各管中分别注入所需选择性物质, 恒温焙烘片刻, 制成对不同离子响应的敏感膜。再将另一管作为参比管, 穿入 Ag/AgCl 丝, 注入 KCl 溶液即可制得离子选择性组合微电极。

3.5 光刻法: 在涂有金属层的玻片或 Si/SiO_2 表面, 涂上正性抗蚀剂, 贴上所需电极形状的掩模版。以紫外光照射掩模版。被照过的抗蚀剂可被 NaOH 溶解。未被照的抗蚀剂则被保留下来, 它阻止了金属的化学腐蚀。最后用丙酮洗掉这一保护层, 可制成所需的微电极组^[27,28,43]。

3.6 多孔薄层修饰法: 在常规电极表面饰以高分子有机导体(如 TTF-TCNQ^[29] 或 NMP-TCNQ^[30])可制成微电极组^[29,30]。或饰以不导电的多孔高分子涂层如核微孔涂饰铂电极(孔径达 $0.01\sim 12\mu\text{m}$ 、深度 $4\sim 10\mu\text{m}$ ^[32])。或先制得多孔金属氧化物膜(如 Al_2O_3 ^[44], 孔径 $20\sim 200\mu\text{m}$, 孔深 $0.1\sim 10\mu\text{m}$), 再在膜上蒸发沉积约 $3\mu\text{m}$ 的薄层金, 然后把金涂氧化膜安放到玻璃管的一端(外径 3mm), 用树脂粘接, 由银导电胶与导线相连即成。

4 组合式微电极的性质

组合式微电极除具有单个微电极性质与优点外, 还有以下新特点:

4.1 电流加和性: 设有 m 个微电极组合, 每个导电区域都存在物质的传递, 若它们之间没有干扰, 那么总电流应为各电极电流之和:

$$I = \sum_{i=1}^m I_i \quad (1)$$

对于相同微盘电极的组合, 稳态时总电流为:

$$I_{\Sigma} = \sum_{i=1}^m I_i = 4mnFCDr \quad (2)$$

因此, 它可提高检测灵敏度, 而又具微电极的优点。若电极之间距离小于电极直径的六倍时, 将出现扩散传质带之间的交叠^[45]。此时的总电流小于各单电极电流之和。并随距离缩小逐渐失去微电极性质。

4.2 电极的等效阻抗: 组合式微电极的电阻是多根微电极电阻的并联。等效电路如图1所示, 总电阻为单电极上的 $1/m$ 倍。

4.3 总的IR降不变: Oldham^[46]指出, 不论电极的形状与体积如何, 在稳态条件下, 欧姆极化只与溶液的性质有关。在组合微电极上, 只要单根电极间的性质相同, 总的IR降为 $I_{\Sigma}R_{\Sigma} = mI_iR_i/m = I_iR_i$, 与单根微电极相同。因而稳态条件下, 也将与电极本身无关。

4.4 相同的时间常数: 由于各单微电极间电容和电阻是并联的, m 个相同单电极组成的阵列, 其总电容扩大 m 倍, 而总电阻缩小 m 倍, 时间常数也保持不变, 因而仍能像单根微电极一样进行暂态研究和高速测量。同时, 由于总电流扩大 m 倍, 而使信噪比提高了 m 倍。

4.5 屏蔽效应: 在环盘常规电极上, 若盘上的电极反应为 $Ox + ne \rightarrow Rcd$, 当环上加同样电压时, 减少了到达盘电极 Ox 的量。这一现象称屏蔽效应。在组合微电极中, 相邻电极处于同样电位, 电解时扩散层互相交叠, 减少了到达邻近各个电极上的 Ox 量, 使邻近电极上电流降低。用屏蔽因子 S_f 表示其屏蔽程度^[47]。若单独存在时电流为 I , 于是:

$$S_f = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m I_i}{mI} \quad (3)$$

屏蔽效应与电极间距离及电解时间有关。当电极间距离一定时, 很短时间内电解(或高速扫描)扩散是线性的(图2(1))。循环伏安曲线出现典型的峰形, $S_f = 0$ 。中等时间(慢扫描)电解, 扩散是半球形(图2(2)), 扩散层无交叠、伏安曲线有稳态特性。若电解时间很长(或慢扫描), 扩散层互相交叠, 出现屏蔽效应。进一步交叠达到极端情况时, 将再度出现循环伏安峰^[48]。在同样的电解时间, 间距越大, 交叠可能性愈小, 屏蔽效应也愈小, 愈接近稳态伏安曲线^[49]。

4.6 正反馈效应: 当组合微电极作为发生收集电极使用时, 在发生电极上还原产物 Rcd 扩散到收集电极上被氧化。当它的产物 Ox 又重返发生电极上还原时, 将增加收集电极上 Ox 的流量, 从而增加电流。反馈因子 F_B 由下式表示:

$$F_B = 1 - \frac{i_{G.O}}{i_{G.C}} \quad (4)$$

$i_{G.O}$ 是无反馈时稳态电流; $i_{G.C}$ 是有反馈时的稳态电流。

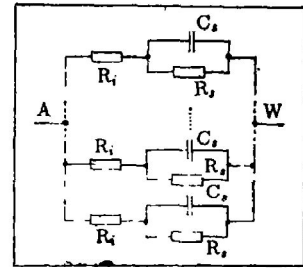


图1 组合微电极等效电路

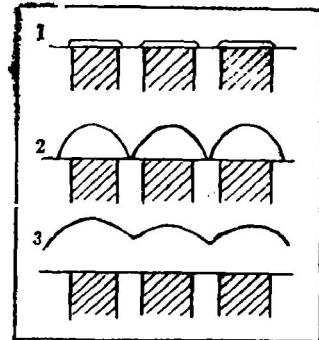


图2 扩散层轮廓图

1. 短时间, 2. 中等时间,
3. 长时间电解。

5 组合式微电极的应用

由于组合微电极具有显著的优点,近年来已得到广泛应用:

5.1 作收集-发生实验的传感器: 由于微电极的边缘效应,电活性物质的扩散速率与电解速率近似相等。在慢扫描时出现稳态而无需搅拌。因此它们的组合可象旋转环盘电极一样进行收集-发生实验。收集效率为:

$$\phi_{c,s} = \frac{|i_c|_{s,s}}{|i_g|_{s,s}} \quad (5)$$

对于微盘电极稳态电流为:

$$i_{s,s} = 4nFDcR \quad (6)$$

微带电极稳态电流为^[51]:

$$i_{s,s} = nFDCl(5.553/\ln\theta - 6.791/\ln^2\theta)$$

在(5)~(6)式中 $|i_c|_{s,s}$ 为收集电极上的稳态电流, $|i_g|_{s,s}$ 为发生电极上的电流, $\theta = 4Dt/W^2$ (W 为电极的宽度), l 为微带电极的长度。平行的微带组合电极可以更有效地收集。当电极间距离 $W_{g,c}$,在 $0.5 \sim 2.3 \mu\text{m}$ 时,收集效率为^[51]:

$$\phi_{c,s} = 0.033 + 0.21\ln\theta_{g,c} - 0.016\ln^2\theta_{g,c} \quad (8)$$

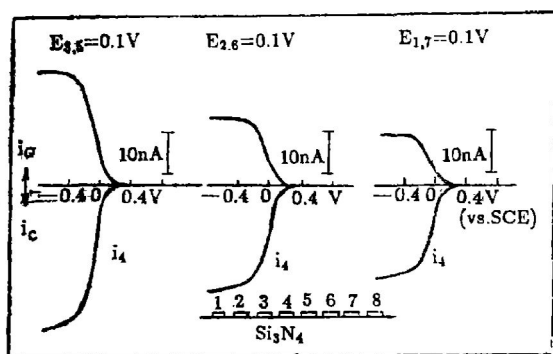
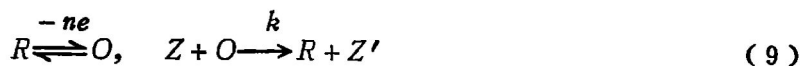


图3 发生/收集实验

在 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, 0.1mol/L NaNO_3 溶液中, NO_3^- 电极发生, 收集电极分别为 3 + 5, 2 + 6, 1 + 7, $v = 10 \text{mV/s}$.

这里 $\theta_{g,c} = 4Dt/W_{g,c}^2$, 可见, $W_{g,c}$ 越小, $\phi_{c,s}$ 越大。图3所示电极边缘距离为 $1.0 \mu\text{m}$, $4.7 \mu\text{m}$, $8.3 \mu\text{m}$ 时, 收集效率分别为 83%, 67%, 和 56%。由于反馈作用, 收集效率越大的电极, 发生电极的电流也越大。在对杆梳型电极上^[52], 收集效率可接近 1。

5.2 酶反应机制的研究: 通常酶的电催化反应可用右式表示



这里 Z 为酶的还原态, Z' 为它的氧化态。当酶反应存在时, 收集电极电流下降, 发生电极电流增加^[51]。反应过程如图4所示^[21]。通过发生及收集电极上加入葡萄糖氧化酶前后电流的变化可以研究酶氧化的量及速率。利用这一方法也可进行后行化学反应的电化学反应过程的研究^[47]。

5.3 中间体的检测: 组合微电极可以检出电化学反应的电活性中间体。它不但可同时检

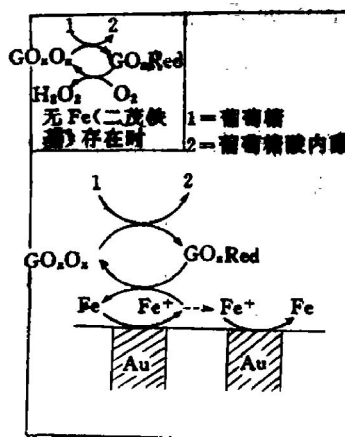


图4 微带双电极组上葡萄糖氧化过程

测多种中间体,而且用暂态技术能准确地检出短寿命中间体。

5.4 微量测定: 仅需极小量的样品。例如:由光刻技术制成的三电极微池系统可以测定2 μ l溶液的样品^[28]。由铂丝、银丝微电极制成的共平面三微电极组合可进行微滴样品的分析^[53]。

5.5 液相色谱及流动伏安的检测器: 网状玻碳电极^[54]可作为流动检测器。碳纤维组合微电极^[18]在液相色谱中作为检测器,有很好的重现性,而且背景电流低,信噪比大。在流动注射分析中它克服了碳糊电极的许多缺点^[55],并能用于许多有机介质。对佩吩嗪等的检测限达到 2×10^{-8} mol/L^[55]。用碳纤维组合电极制成的微孔电极^[33],不但可避免流速变动带来的影响,还能阻止大分子沾污电极,起到过滤作用,提高选择性。

在流动分析中,线性组合微电极也是有效的。Nehring^[56]用它测定氨基甲酸酯及脲农药,检测限达1~8ng。组合微电极的形状大小和距离经优化后更适合于流动分析^[57]。

5.6 体内测量: 微伏安组合电极^[26]与离子选择性组合微电极^[22]更有利于体内物质的测定。

5.7 扩散系数的测定: 组合微电极不但可测定溶液中电活性物质的扩散系数,导电聚合层中物质迁移速率^[28,53],还可测定高分子聚合层内的电子扩散系数。Feldman^[27]用对杆梳型微铂组合电极(IDA)测定了普鲁士蓝层中电子扩散系数。

5.8 其它应用: 暂态技术在组合微电极上的应用已见报道^[28],在微盘、线性组合微电极上均能获得可靠的结果^[24]。

线性组合微电极可进行光谱电化学研究^[58]。光吸收为扩散层内氧化态和还原态以及空白液中(扩散层外)还原态物质吸收值的总和:

$$A = \varepsilon_1(b - \delta)c_R + \varepsilon_1\delta\bar{c}_R + \varepsilon_2\delta\bar{c}_O \quad (11)$$

δ 为与光径平行的Z方向的扩散层厚度,b为电极平面的池径长度。由光吸收的变化可进行光谱电化学分析。

此外,组合微电极用高分子聚合物修饰可制成电子器件^[59]。通过控制电聚合过程可使电极功能化。因它的电导率与聚合物中的氧化还原态有关,可用作氧化还原传感器^[59]。有机导体组合电极^[29]可改善生物分子的电化学反应,优化表现反应速率常数,改变背景电流等。

6 结语

组合微电极是当前电分析化学发展的新领域,对它的研究还处于初级阶段,许多应用还正在开发之中,对它的理论研究尚需进一步深入。但它在化学、电化学、电分析领域的应用已显示出光明的前景,在微电子器件领域中也具有应用潜力,对它的研究必将与日俱增。

7 参 考 文 献

- 1 Binnig G, Rohrer H. *Helv. Phys. Acta*, 1982, 55:726
- 2 Adams R N. *Anal. Chem.*, 1976, 48:1128A
- 3 Gonon F, Fombrálet C M, Bud M I. *Anal. Chem.*, 1981, 53:1386
- 4 Engstrom R C, Weber M, Wunder D. *Anal. Chem.*, 1986, 58:844
- 5 Wang J, Zdeii J M. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 246:297
- 6 Molgorzala S, Stojek Z. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 213:189

- 7 Edmonds T E. *Anal. Chim. Acta*, 1985, 175; 1
- 8 Bard A J, Fan Fu-Ren F, Kwak J, Lev O. *Anal. Chem.*, 1989, 61:132
- 9 Engstrom R C, Christine M Pharr. *Anal. Chem.*, 1989, 61:1099A
- 10 Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1981, 53:1125A
- 11 李长明. 化学通报, 1987, (1):33
- 12 吴持平, 陈洪渊, 方惠群. 分析化学, 1988, 16:566
- 13 林心如. 电分析化学, 1989, 3:12
- 14 鞠焜先, 陈洪渊. 化学传感器, 1990, 10(1): 1
- 15 傅业伟, 郑建斌, 傅紫霞. 分析化学, 1990, 18:485
- 16 Sleszynki N, Osteryoung J, Carrier M. *Anal. Chem.*, 1984, 56:130
- 17 Wang J, Zadeii J M. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 249:339
- 18 Caudill W L, Howell J O, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1982, 54:2532
- 19 Magee Jr L J, Osteryoung J. *Anal. Chem.*, 1989, 61:2124
- 20 Deabreu M, Purdy W C. *Anal. Chem.*, 1987, 59:204
- 21 Hill H A O, Klein N A, Psalti I S M, Walton N J. *Anal. Chem.*, 1989, 61:2200
- 22 庄云龙, 周剑平, 漆德瑶. 高等学校化学学报, 1985, 8:677
- 23 Dayton M A, Ewing A G, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1980, 52:2392
- 24 Thormann W, Bond A M. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 218:187
- 25 Thormann W, Peter van den Bosch, Bond A M. *Anal. Chem.*, 1985, 57:2764
- 26 Lawrence E, Fosdisk J, Anderson L, Thomas A. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2750
- 27 Jaeger B R C, Feldman B J, Murray R W. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2844
- 28 Morita M, Longmire M L, Murray R W. *Anal. Chem.*, 1988, 60:2770
- 29 Freund M S, Brajter-Toth A. *Anal. Chem.*, 1989, 61:1048
- 30 Mckenna K, Boyette S E, Brajter-Toth A. *Anal. Chim. Acta*, 1988, 206:75
- 31 Miller C J, Majda M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 207:49
- 32 Hepel T, Osteryoung J. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 133:752
- 33 Morita K, Shimizu Y. *Anal. Chem.*, 1989, 61:159
- 34 Penner R M, Martin C R. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133:2205
- 35 Reller H, Kirowa E E, Gileadi E. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161:247
- 36 Cassidy J, Ghoroghchian J, Sarfarazi F, Smith J J, Pons S. *Electrochim Acta*, 1986, 34:629
- 37 Penner R M, Martin C R. *Anal. Chem.*, 1987, 59:2625
- 38 Hideharu Daifuku, Isao Yoshimura, Isao Hirata, Kiochi Aoki, Kiochi Tokuda, Hiroaki Matsud. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199:47
- 39 Koichi Aoki, Koichi Tokuda, Hiroaki Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199:69
- 40 Sabatani E, Rubinstin I, Maoz R, Sagiv J. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 219:365
- 41 Wehmeyer K R, Deakin M R, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1985, 57:1913
- 42 Bond A M, Henderson J L E, Thormann W. *J. Phy. Chem.*, 1986, 90:2911
- 43 Smith C P, Kennedy H L, Kragt H J, White H S, Biegen J F. *Anal. Chem.*, 1990, 62:1135
- 44 Miller C J, Majda M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 207:49
- 45 Gueshi T, Tokuda D, Matsuda H. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101:29
- 46 Oldham K B. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 237:303
- 47 Bard A J, Crayston J A, Kittlesen G P, Shea T V, Wrighton M S. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2321
- 48 Miller B, Visco R E. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115:251
- 49 Amatore C, Saveant J M, Tessier D. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 147:39
- 50 Coen S, Cope D K, Taliman D E. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 215:29
- 51 Varco Shea T, Bard A J. *Anal. Chem.*, 1987, 59:2101
- 52 Koichi Aoki, Massao Morita, Osamu Niwa, Hisao Tabei. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 256:269
- 53 Longmire M L, Watanabe M, Zhang H, Wooster T T, Murray R W. *Anal. Chem.*, 1990, 62:747

- 54 Strohl A N, Curran D J. *Anal. Chem.*, 1979, 51:1045, 1050
55 Balal F, Anderson J L. *Analyst*, 1985, 110:1493
56 Von Nehring Q G, Hoghtower J, Anderson J L. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2777
57 Fosdick L E, Anderson J L. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2481
58 Sanderson D G, Anderson L B. *Anal. Chem.*, 1985, 57:2388
59 Kittlesen G P, White H S, Wrighton M S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:7389

(收稿日期: 1990年10月27日, 修回日期: 1991年3月23日)

Characteristics and Applications of Microelectrode Array

Ju Huangxian*, Chen Hongyuan, Gao Hong(H.Kao)

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract A review with 59 references is given on the various microelectrode arrays, their new development and applications. The materials and methods for the fabrications of these microelectrode arrays are summarized. Their basic characteristics and tendency are discussed.

Keywords: Microelectrode array, Microvoltammetry.

(Received October 27, 1990; Revised March, 23, 1991)