

## 对插型阵列微带电极的制作及其电化学特性研究\*

蔡称心 鞠焜先 陈洪渊  
(南京大学化学系, 南京, 210093)

**摘要** 用微电子光刻方法制作了对插型阵列微带电极(IDA), 并通过 SEM 对 IDA 电极进行了表征. 将微 Ag/AgCl 参比电极和微铂丝对电极固定在 IDA 电极附近, 构成了微电解池, 考察了该电极的循环伏安及计时电流特性, 并用微带电极的扩散理论和 Cottrell 公式对 IDA 电极的准稳态电流进行了处理, 指出了它们之间产生偏差的原因. 研究了 IDA 电极的“发生-收集”效应, 测定了该电极的屏蔽因子、反馈因子和收集效率.

**关键词** 阵列微电极, 对插型阵列微带电极, 微伏安法, 收集效率

人们利用微电极传质速率高、 $i_R$  降和充电电流小、能快速建立稳态质量传输等特点进行了多方面的研究<sup>[1~5]</sup>, 但由于单个微电极响应电流较小, 一般仪器难以检测, 限制了其应用. 近年来发展的阵列微电极既克服了这一缺点, 又保留了微电极的优点, 从而成为微电极研究领域中的热点<sup>[6~8]</sup>. 在众多类型的阵列微电极中, 对插型阵列微电极(IDA)最具吸引力, 它的响应电流较大, 不需特殊的仪器就能检测其响应电流, 而且在两组电极上可以同时测定不同的物质, 进行“发生-收集”实验, 类似于环盘电极而优于环盘电极. 由于收集电极产生的物质能再扩散到发生电极进行电化学反应, 有正反馈效应, 使发生和收集电极的响应电流均增大, 从而提高了检测灵敏度. 彭文峰等<sup>[9]</sup>曾提出这种电极可用作微电流型传感器; 朱建中等<sup>[10]</sup>对它的若干电化学性质进行了研究.

本文用光刻法制成了 IDA 电极, 用扫描电镜对其进行表征, 并用微型电解池对其电化学特性进行了研究, 测定了该电极的屏蔽因子、反馈因子及收集效率. 对 IDA 电极的收集效率及其影响因素进行了讨论, 为进一步制作多物种同时测定的微电流型传感器奠定了基础.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

M273 恒电位仪及 M270 电化学分析系统(EG & G, PARC, 美国); FX-850 打印机(EPSON, 美国), M366 双恒电位仪(EG & G, PARC, 美国), MRE0150 记录仪(EG & G, PARC, 美国); X-650 扫描电镜(Hitachi, 日本); GK 100-T/X 涂胶显影机(天津市无线电专用设备厂); JKG-2A 型光刻机(上海光学机械厂), GDM-300BA 真空镀膜机(上海曙光机械厂). PG3600 图形发生器(GCA, 美国)及科建公司 Compa-3 工作站.

盖玻片(市售), 金粒(99.999%), 超微粒干版(日本樱花公司), AZ1450 光刻胶(正性, 日

收稿日期: 1994-07-28. 修改稿收到日期: 1995-02-21. 联系人: 陈洪渊. 第一作者: 蔡称心, 男, 29岁, 博士研究生.

\* 国家自然科学基金和青年基金资助课题.



[图 1(a)]. 胶封法比环氧树脂直接封电极<sup>[11]</sup>成功率高, 且省时. IDA 电极由 50 对微带金电极组成, 每对电极中间相隔 4.0  $\mu\text{m}$ , 每根微电极的宽度为 8.0  $\mu\text{m}$ . 电极在使用前必须检验其是否漏电, 以防止微带电极之间短路. IDA 电极在溶液中没有加入支持电解质时, 其电阻一般为 7 M $\Omega$ .

## 2.2 IDA 电极的循环伏安特性

微带电极的循环伏安曲线受电极尺寸  $r$ 、扫描速度  $v$  及电活性物质扩散系数  $D$  的影响. 据此, Aoki 等<sup>[12]</sup>给出估价其形状的“ $\rho$ ”因子:

$$\rho = (nFr^2v/RTD)^{1/2}$$

Wightman 等<sup>[13]</sup>指出, 宽度为  $w$  的微带电极上的扩散行为近似于半径为  $w/\pi$  的半微柱电极的扩散行为. 在实验中,  $w = 8.0 \mu\text{m}$ , 因此它类似于  $r = 2.55 \mu\text{m}$  的半微柱电极的行为. 根据  $\rho$  因子公式, 当  $v$  分别为 20 和 100 mV/s 时,  $\rho$  为 0.046 和 0.10, 这样小的  $\rho$  值, 其循环伏安曲线应为阶梯形<sup>[13]</sup>.

图 2 是  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L Fc + 0.1 mol/L Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 的 DMSO 溶液在 IDA 电极上的循环伏安图. 从图 2 看出, 两组电极上的曲线极为相似, 而且均出现准稳态的伏安曲线, 与上述理论一致. 说明制得的 IDA 电极中的两组电极的电化学性能相似, 电活性面积一样. 图 2 还表明: 极限电流与扫速 (20~100 mV/s) 基本无关, 这是由于 IDA 电极上强烈的边缘效应所致.

## 2.3 IDA 电极的计时电流特性

半微柱电极上的电流表达式为<sup>[14]</sup>:

$$i = (2nFADc/\pi^2r) \int_0^\infty e^{-u^2D/r^2} / [J(u)^2 + Y(u)^2] \frac{du}{u} \quad (1)$$

式中  $u$  为辅助变量,  $J(u)$  和  $Y(u)$  为 Bessel 函数. Szabo<sup>[15]</sup>在假设微带电极上的扩散行为可以用半微柱电极上的扩散来描述的基础上得出微带电极上的计时电流表达式为:

$$i = nFDcl[1/(\pi\theta)^{1/2} + 1] \quad (\theta < 0.4) \quad (2)$$

$$i = nFDcl\{[\pi e^{-2(\pi\theta)^{1/2}}/4(\pi\theta)^{1/2}] + \pi/\ln(64\theta e^{-\gamma} + e^{5/3})\} \quad (\theta > 0.4) \quad (3)$$

$\theta = Dt/w^2$ ,  $\gamma = 0.57722$  为 Euler 常数,  $l$  为微带电极的长度.

图 3 给出了 IDA 电极在收集电极处于开路(c)及 -0.1 V 的恒电位(a)时发生电极的  $i-t$  曲线、从式(3)计算得到的理论  $i-t$  曲线(图 3b)以及根据 Cottrell 公式计算得到的  $i-t$  曲线(图 3d, 电流已转换成单根微带电极的电流). 可以看出, 在发生电极的电位为 +0.6 V 时, IDA 电极能很快地建立准稳态. 当收集电极处于开路时, 其电流比由 Cottrell 公式计算得到的电流大很多(c 与 d), 这说明 IDA 电极上的扩散不是线性扩散, 而是径向扩散. 由于每根微电极靠得很近, 它们的扩散层部分交叠, 相互有屏蔽作用, 因而单根电极的平均电流比由式(3)计算得到的理论值小(图 3c 与 b). 屏蔽因子<sup>[16]</sup> $S_F$  为 0.35. 当收集电极的电位为 -0.1 V 时, 由于在发生电极上氧化产生的氧化态扩散到收集电极时被还原, 还原后的产物又重返发生电

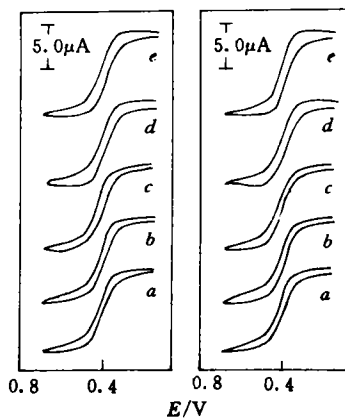


Fig. 2 The cyclic voltammograms of Fc at IDA electrode at various scan rate Scan rate(mV/s); a. 10; b. 20; c. 40; d. 60; e. 80.

极而被氧化,增加了发生电极上反应物的流量,产生了正反馈效应,实验求得反馈因子<sup>[16]</sup> $F_B$ 为0.52,因而使发生电极上的电流比理论值大(图3c与a).

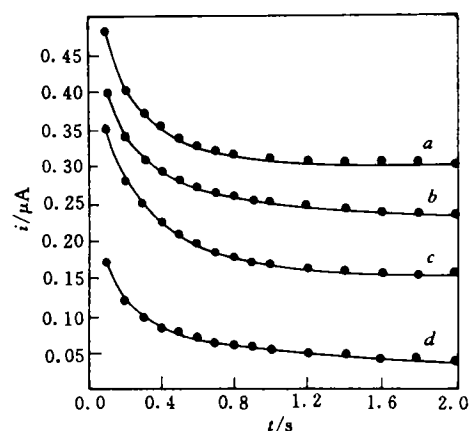


Fig. 3 Chronoamperometric  $i-t$  curve for IDA collector electrode at  $-0.1\text{ V}$ (a) and in open-circuit mode (c), calculated from equation (b) and from Cottrell equation(d)

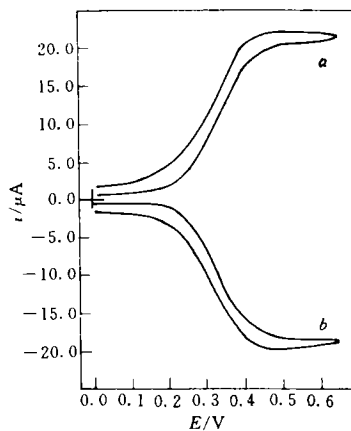


Fig. 4 Cyclic voltammograms of IDA electrode in generator-collector  
a. Generator electrode;  
b. Collector electrode.

## 2.4 IDA 电极的收集效率

图4是IDA电极在“发生-收集”模式中的循环伏安曲线,与图2对比可知,当收集电极的电位为 $-0.1\text{ V}$ 时,由于正反馈效应的存在,发生和收集电极的电流均变大.定义收集效率 $\Phi_{cc}$ 为收集电极的电流 $i_c$ 和发生电极的电流 $i_g$ 之比即 $\Phi_{cc} = |i_c|_{cc}/|i_g|_{cc}$ .实验测得 $\Phi_{cc}$ 为0.902,说明发生电极产生的物质有90.2%能在收集电极上被还原.

Bard等<sup>[17]</sup>曾研究过由1个发生电极和2个收集电极组成的阵列微电极的收集效率,并给出了计算这种电极收集效率的理论公式:

$$\Phi_{cc} = 0.095 + 0.33 \lg \theta_{gap} - 0.035 (\lg \theta_{gap})^2 \quad (4)$$

$$\theta_{gap} = 4Dt/w_{gap}^2$$

式中 $\Phi_{cc}$ 为收集效率, $w_{gap}$ 为两根带电极之间的距离,将公式应用于实验所用的IDA电极( $w_{gap} = 4.0\ \mu\text{m}$ ,  $t = RT/Fv$ ),算得的 $\Phi_{cc}$ 为0.78,比实验测出的 $\Phi_{cc}$ 小很多.这是由于在IDA电极中,收集电极和发生电极均有多根微带电极组成(本实验各有50根),在发生电极上产生的物质扩散离开过程中产生“空间播散效应”,在多根收集电极上被还原,有别于含2个收集电极的情况,因而 $\Phi_{cc}$ 较大.

## 参 考 文 献

- 1 Gonon F, Buda M., Pujol J. F.; Measurement of Neurotransmitter Release in Vivo, New York, John Wiley & Sons, 1984, 153
- 2 Robinson R. S., McCurdy C. W., McCery R. L.; Anal. Chem., 1982, 54: 2356
- 3 Kawagoe K. T., Jankowski J. A., Wightman R. M.; Anal. Chem., 1991, 63: 1589
- 4 Wipf D. O., Wightman R. M.; Anal. Chem., 1990, 62: 98
- 5 Andrieux C. P., Garreau D., Hapiot P. et al.; J. Electroanal. Chem., 1988, 248: 447
- 6 Odell D. M., Bowoyer W. J.; Anal. Chem., 1990, 62: 1619
- 7 Strohben W. E., Smit D. K., Evans D. H.; Anal. Chem., 1990, 62: 1709

- 8 Chidsey C. E. , Feldman B. J. , Lundgren C. *et al.* ; Anal. Chem. , 1986, **58**: 601
- 9 PENG Wen-Feng(彭文峰), Seddon B. J. , ZHOU Xing-Yao(周性尧) *et al.* ; Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1992, **20**(7): 857
- 10 ZHU Jian-Zhong(朱建中), LIU Xiao-Hui(刘晓辉) *et al.* ; Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1994, **22**: 6
- 11 Kittlesen G. P. , White H. S. , Wrighton M. S. ; J. Am. Chem. Soc. , 1984, **106**: 7389
- 12 Aoki K. , Honda K. , Tokada K. *et al.* ; J. Electroanal. Chem. , 1985, **182**: 27
- 13 Kovach P. H. , Caudill W. L. , Peters D. G. *et al.* , J. Electroanal. Chem. , 1985, **185**: 285
- 14 Morita M. Longmire M. L. , Murray R. W. ; Anal. Chem. , 1988, **60**: 2770
- 15 Szabo A. , Cope D. K. , Tallman D. E. *et al.* , J. Electroanal. Chem. , 1987, **217**: 417
- 16 JU Huang-Xian(鞠煇先), CHEN Hong-Yuan(陈洪渊), GAO Hong(高 鸿); Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1992, **20**: 107
- 17 Bard A. J. , Crayston J. A. , Kittlesen G. P. *et al.* ; Anal. Chem. , 1986, **58**: 2321

## Fabrication and Electrochemical Characterization of Interdigitated Array Microband Electrode

CAI Cheng-Xin, JU Huang-Xian, CHEN Hong-Yuan\*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

**Abstract** The interdigitated array (IDA) microband electrode, which was made of 50 couples Au microelectrodes with 8  $\mu\text{m}$  wide, 4  $\mu\text{m}$  gap and 500  $\mu\text{m}$  long, was fabricated by using a photolithographic technique. The surface of IDA was revealed with scan electron microscopy (SEM). The voltammetric characteristics of the IDA was studied by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry with four electrode configuration for generator-collection mode and three electrode configuration for opened collector mode. Current-time curves for IDA in ferrocene dimethyl sulphoxide solution were subject to a quantitative comparison with the diffusion theory of microband electrode. The deviation between the theoretical and the experimental curves was discussed. The shielding factor, feed back factor and collection efficiency of IDA were determined.

**Keywords** Microelectrode array, Interdigitated array microband electrode, Microvoltammetry, Collection efficiency

(Ed. : Z, A)