

尺寸决定性能

——针对微电极和玻碳电极伏安教学的新实验设计

张立敏*, 刘蒙蒙, 田阳*

华东师范大学化学与分子工程学院, 上海 200241

摘要: 微电极技术发展迅速, 其理论已被纳入理论课教材中, 但缺乏实验教学内容。为了推动实验教学与科学前沿的高效衔接, 我们设计了新型的微电极教学实验。从简便的碳纤维微电极制备入手, 通过比较式学习, 实现了从电极过程到性能分析的多维度知识融合。同时创新地引入试错式教学模式, 有效提高学生独立探索的能力, 助力人才培养。

关键词: 实验教学; 教研结合; 微电极; 电池体系; 试错式教学

中图分类号: G64; O6

Size Determines Performance: A Novel Experimental Design for Voltammetric Teaching at Microelectrode and Glassy Carbon Electrode

Limin Zhang*, Mengmeng Liu, Yang Tian*

School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China.

Abstract: Despite the rapid advancement of microelectrode technology and its incorporation into theoretical chemistry textbooks, there remains a significant gap in experimental teaching materials. To bridge this gap and foster a more effective integration between experimental pedagogy and cutting-edge electrochemical research, we have developed an innovative microelectrode teaching experiment. This experiment begins with a straightforward carbon fiber microelectrode fabrication process and employs a comparative learning approach to integrate multidimensional knowledge ranging from electrode processes to performance analysis. Furthermore, we have introduced a trial-and-error teaching methodology to enhance students' independent exploratory skills, thereby contributing to the cultivation of exceptional talents.

Key Words: Experimental teaching; Research-teaching integration; Microelectrode; Electrochemical cell system; Trial-and-error teaching

1 引言

电分析化学是分析化学中一个重要的分支, 而电极是电分析化学的核心。在传统的学习和研究中, 通常采用毫米级尺寸工作电极。但是这种常规电极已经无法满足生命体系及电化学扫描技术领域的需求, 微电极则应运而生^[1]。自1980年首次报道以来^[2], 微电极技术在活体分析、细胞检测

收稿: 2024-12-04; 录用: 2025-03-17; 网络发表: 2025-07-02

*通讯作者, Emails: lmzhang@chem.ecnu.edu.cn (张立敏); ytian@chem.ecnu.edu.cn (田阳)

基金资助: 国家自然科学基金项目(22022402, 21974051); 华东师范大学教学改革与研究项目(2023HSJG029); 2023年度上海研究生教学改革与研究项目

等领域得到了广泛应用, 已经成为电化学生物前沿研究的主要方向之一。相对于常规电极, 微电极技术具有响应快速、灵敏度高的优势, 因此在快速扫描成像、生物分析等方向表现出巨大的潜能^[3-5]。

目前, 分析化学教材已经涵盖有关微电极的理论^[6], 这意味着微电极已经成为当代仪器分析教学中的重要内容。而相应的实验教学却鲜见报道, 仍处于教学的空白地带。电化学实验教学与现代电化学发展趋势严重脱节, 导致学生对前沿电化学发展难以形成完整的认知, 教研脱节, 不利于卓越人才培养。因此, 非常有必要将前沿理论知识体系融入到高等实验教学, 然而现有的商业化微电极成本较高, 且易损耗, 难以在实验教学中推广使用。伴随着碳纤维制备技术的提升和成本降低, 基于碳纤维的微电极表现出了低成本、易制备且性能优异的特点, 使微电极实验教学体系的构建与推广成为可能^[7]。

我们基于碳纤维微电极, 设计并构建了新型的微电极实验教学内容。通过对比常规电极(玻碳电极)和微电极上铁氰化钾循环伏安行为的相似性和不同, 合理地将微电极的理论知识融入传统的电化学实验教学中, 并且采用科研训练的方式对大学二年级学生开展了试行教学。实验内容设置从电极过程、电池装置、响应信号层层递进, 实现多维度知识的全覆盖, 理论和实验教学的高效衔接, 极大拓宽了学生对于电化学体系学习的广度和深度。同时, 我们提出了试错式的教学模式, 锻炼了学生独立思考的能力以及解决问题的能力(图1)。

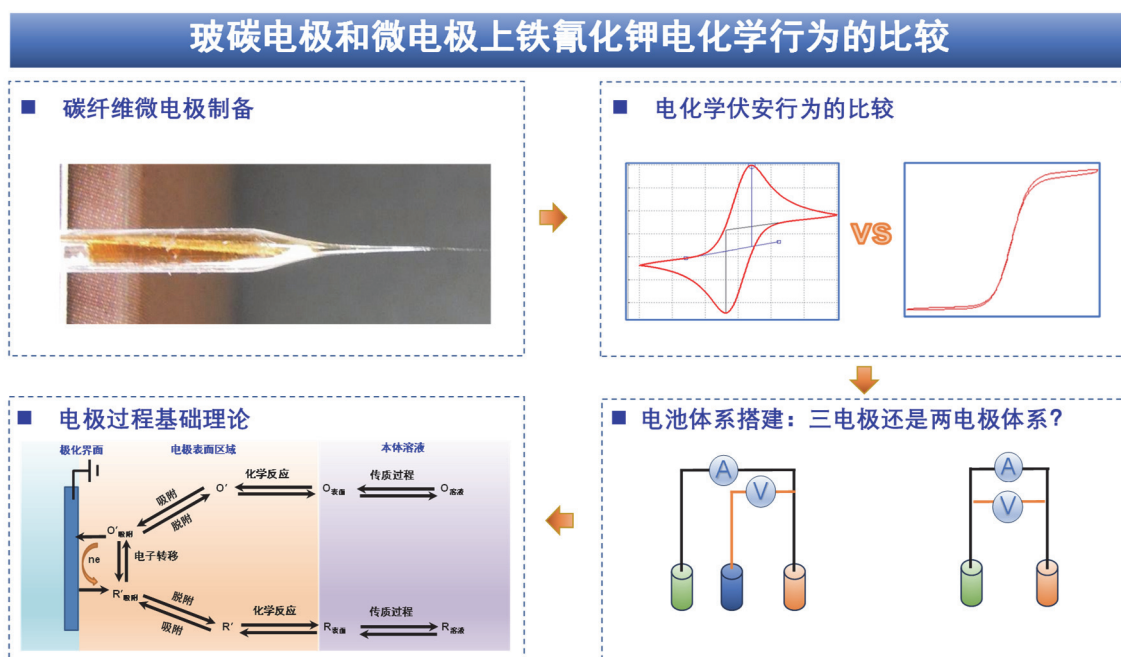


图1 本教学实验主要构成部分的示意图

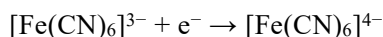
2 实验内容

2.1 实验内容和主要操作

实验围绕循环伏安法检测铁氰化钾的电化学行为开展, 涵盖常规电极和微电极伏安行为两部分的内容。

2.2 理论基础

本实验体系的电化学反应过程为铁氰根离子先从本体溶液扩散到电极表面, 进而发生还原反应。随之, 生成的亚铁氰根离子从电极表面脱去后扩散到本体溶液中。其电极反应为:



玻碳电极峰电流公式: $I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A c_0 D^{1/2} \nu^{1/2}$

微电极极限电流公式: $I_d = knFDc_0 r_0$

其中, I_p 是峰电流(A), A 是电极面积(cm^2), n 是电子转移数, D 是扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν 是电压扫描速度($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), c_0 是本体溶液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), r_0 是电极半径(μm), I_d 是极限扩散电流(A) [8]。

2.3 实验组织形式

实验授课过程主要采用背景介绍、基础知识与原理回顾及讨论、实验操作, 以及试错性探索实验等多元形式开展教学。为了避免实验进程过长, 同时确保提升学生学习的自主性及思辨能力, 建议2-3人一组, 一次课程平行开设2组, 实验采用大循环方式轮转, 每个实验预计4-6个学时。

2.4 试剂与仪器

2.4.1 试剂或材料

铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, AR)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, AR)、NaOH ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AR)、丙酮、 HNO_3 溶液($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 H_2SO_4 溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、玻璃毛细管(内径 1.0 mm)、铜丝(直径 1 mm)、导电胶、碳纤维(直径 $10 \mu\text{m}$)、玻碳电极(直径 3 mm , 上海辰华)、Pt对电极、Ag/AgCl参比电极、移液枪、烧杯等。实验中使用的去离子水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)用于配制所有水溶液。所有试剂均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

2.4.2 实验仪器

电化学工作站(上海辰华, CHI 660e)、超声清洗机(昆山宝美, KQ-250D)、真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司, DHQ-9030A)、毛细管拉制机(日本NARISHIGE, PC100)、显微镜(日本奥林巴斯, CKX41SF)。

2.5 实验步骤

2.5.1 电极的制备和前处理

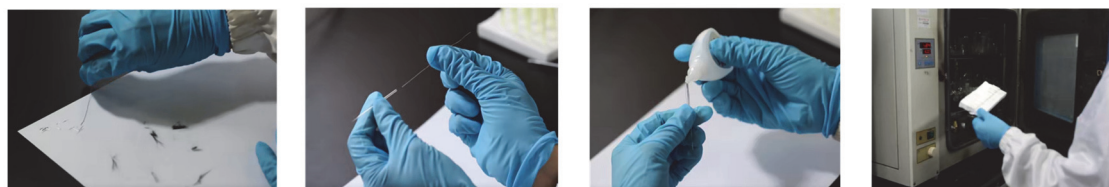
2.5.1.1 玻碳电极的清洁处理

首先, 使用氧化铝浆液($0.50 \mu\text{m}$ 和 $0.06 \mu\text{m}$)对直径为 3.0 mm 的玻碳圆盘电极进行抛光, 并用Milli-Q水超声清洗 5 min 。清洗完毕后, 将电极浸入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸中, 在 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 在 $\sim 1 \text{ V}$ 至 $\sim -1 \text{ V}$ 之间循环扫描100次。所有电化学实验均在室温下进行。

2.5.1.2 碳纤维微电极的制备和处理

碳纤维微电极的制备步骤如图2所示。

微电极制备



粘连碳纤维

穿入玻璃毛细管

胶水密封

烘干

图2 碳纤维电极的制备过程

(1) 利用激光拉制机将干燥的玻璃毛细管拉成锥形。通过银导电胶将一根直径为 $10 \mu\text{m}$ 的单根碳纤维粘附到铜线上。待粘合剂干燥后, 小心地将碳纤维固定的铜线穿入毛细管中, 使碳纤维暴露在

毛细管的细开口端，而铜线则暴露在毛细管的另一端。

(2) 使用环氧树脂作为硬化剂密封毛细管的两个开口端。如果有气泡出现，轻轻敲击毛细管外壁以去除气泡。

(3) 将碳纤维微电极在60 °C下干燥30 min。在显微镜下将碳纤维的长度调整为约0.5 cm。

(4) 为了在测量前去除碳纤维微电极可能的污染，制备好的碳纤维微电极依次在丙酮、3.0 mol·L⁻¹ HNO₃、1.0 mol·L⁻¹ NaOH和蒸馏水中各超声清洗2 min，然后在烘箱中干燥。

2.5.2 测试方法

在0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mol·L⁻¹的K₃Fe(CN)₆溶液中，以0.05 V·s⁻¹的扫描速率记录玻碳电极的循环伏安曲线。同时，在0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mmol·L⁻¹的K₃Fe(CN)₆溶液中，以0.01 V·s⁻¹下记录碳纤维微电极的循环伏安曲线。此外，在1.0 mmol·L⁻¹的K₃Fe(CN)₆溶液中，分别以不同的扫描速率记录玻碳电极和碳纤维微电极的循环伏安曲线。

2.6 注意事项

(1) 拉制和制备微电极过程不要被玻璃管刺破手指。

(2) 对碳纤维尖端进行密封，注意碳纤维与铜丝粘连的一侧不能有气泡，如产生气泡，轻轻敲击毛细管外壁排出气泡。

(3) 微电极裸露部分不要过长，一般保持在5 mm左右。

(4) 保证工作电极、对电极和参比电极连接正确。

3 结果与讨论

3.1 微电极和玻碳电极上的循环伏安行为研究

基于本课题组长期在活体电化学研究中微电极的制备经验，本教学实验从学习简便易行的碳纤维微电极制备方法开始。主要包括碳纤维与铜丝导线粘连，穿入拉制好的玻璃毛细管，使用绝缘胶水密封并烘干等步骤。严格说来，该制备方法仅从电极半径一个维度体现了微电极的特性，但是在制备和封装部分大大降低了传统平面微电极的制作成本和难度，整个制作过程更适于本科生实验教学。事实上，这种碳纤维微电极已经在实际研究中广泛使用，例如体内电化学分析和细胞电化学。因此这一制备技术也可作为科研训练储备内容，帮助学生更紧密地接触前沿分析工具，为推动学生参与前沿科学研究奠定基础。

通过记录玻碳电极的峰形伏安曲线与微电极的S形伏安曲线在不同浓度以及不同电压扫描速度下的行为(图3)，分别绘制玻碳电极和微电极在不同扫速下 I_p 和 $v^{1/2}$ 以及 $E_{1/2}$ 和 v 的线性关系，不同浓度下 I_p 和 c 、 I_a 和 c 以及 $E_{1/2}$ 和 c 的线性关系(图4)。通过实验数据的比较，启发学生深入理解传质过程和电化学反应过程如何影响电化学行为(如电流和电位)。基于对两种电极的伏安行为及其差异的比较和分析，教学过程中可以循序渐进地提出系列思考问题，例如：(1) 判断电极可逆性的标准是什么？(2) 不同尺寸电极表面铁氰化钾反应过程的差异是什么？(3) 在电化学分析中使用微电极的潜在优势是什么？这种对比学习和启发式提问的方式将有助于学生在基础知识、微电极制备、电池构建和数据分析等多方面知识的学习和提升。

3.2 试错式的电化学分析教学新方式

化学的本质是实验和探索。随着教育的不断发展，学科核心素养培养已经逐渐成为教学活动的重要目标和方向。科学研究工作的开展是承载科学素养培养的重要环节，期间往往伴随着不断的挑战。遇见困难、解决困难是任何一个科研人必经的必修课。在这门设计的实验课程中，我们创新性地引入了试错式教学模式，允许学生发现问题、解决问题，举一反三。为了让学生深刻理解三电极系统中各种电极的作用，鼓励学生独立观察当参比电极或对电极未连接时的电化学现象。在这种情况下，学生会观察到当不连接对电极时电池中的电流响应几乎可以忽略不计(见图5A)，由此理解工作电极及对电极回路的作用。相比之下，当参比电极不连通时，工作电极和对电极之间会有明

显的电流响应溢出(见图5B)。此时, 启发学生思考参比电极的作用, 为何无参比存在时, 电流会急速增加? 进而启发学生思考参比电极和工作电极连接回路的方式是什么。同时提问学生Ag/AgCl电极为何可以作为参比电极? 参比电极的三性是什么? 由此可实现通过实验教学反哺理论知识教学, 加深学生对于基础知识的掌握。

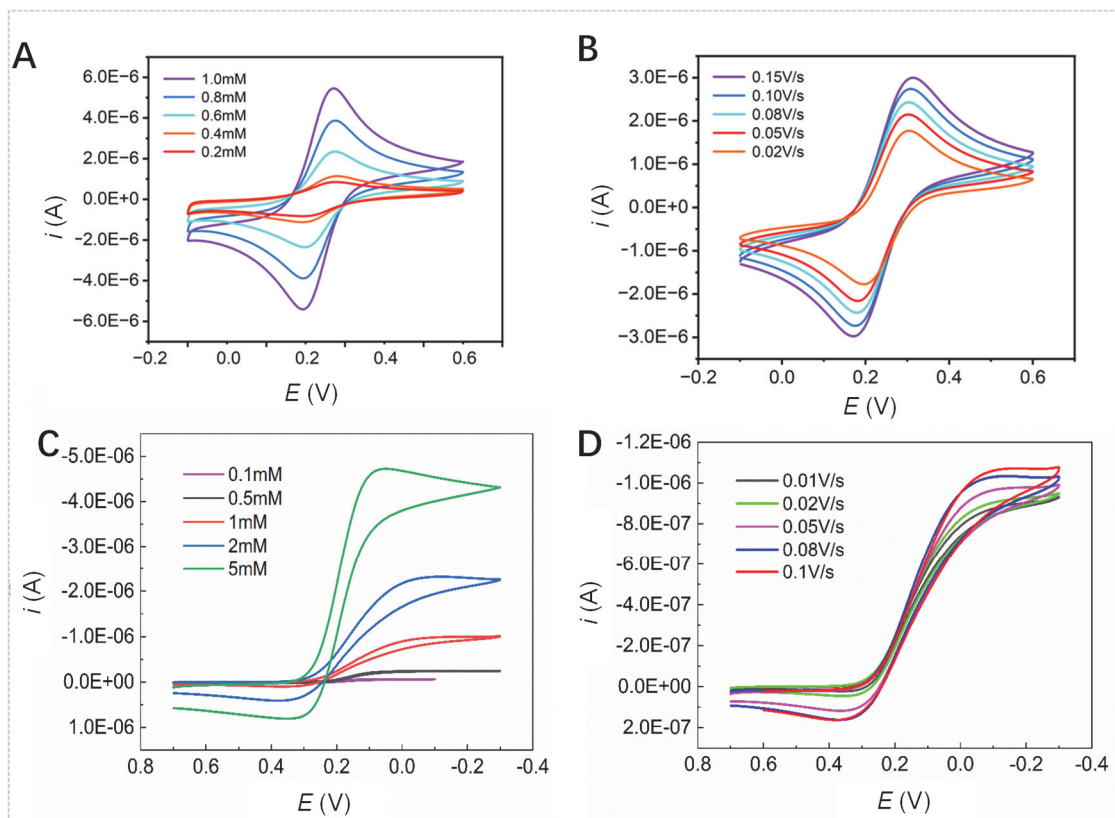


图3 (A, C)玻碳电极在不同浓度 $K_3[Fe(CN)_6]$ 及不同电压扫描速度下的循环伏安曲线;
 (B, D)碳纤维电极在不同浓度 $K_3[Fe(CN)_6]$ 及不同电压扫描速度下的循环伏安曲线

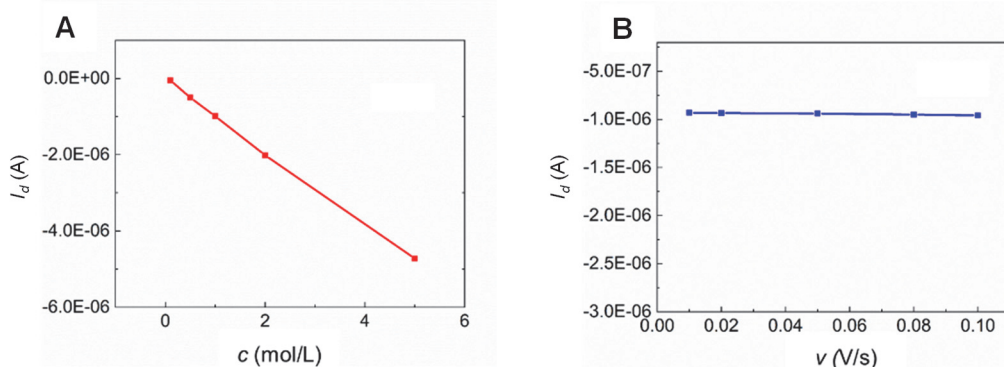


图4 微电极上获得的 I_a 值与 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度(A)及电压扫描速度(B)的关系图

另一方面, 我们在三电极体系外拓展设计了两电极体系。这一环节的设定是为了让学生思考什么微电极可以用两电极系统进行测量。进而让学生回顾和反思电极尺寸的降低为何会具备不同于常规尺寸电极的优势, 帮助学生理解微电极的小 iR 降对电化学行为的影响, 以及微电极在电化学扫

描成像及快速扫描技术等研究领域的必要性。以此为例,通过该实验体系助力学生从点碎片化学习,融会贯通,将学习内容从教科书拓宽到整个研究领域的思考,建立自己的知识网络。这种反向思考的教学模式,大大提升了学生的求知欲及解决问题的能力。与此同时,通过对实验中不完美数据,甚至是错误数据的观察和正确分析,不断引导和帮助同学们建立积极向上、健康乐观的科研态度。

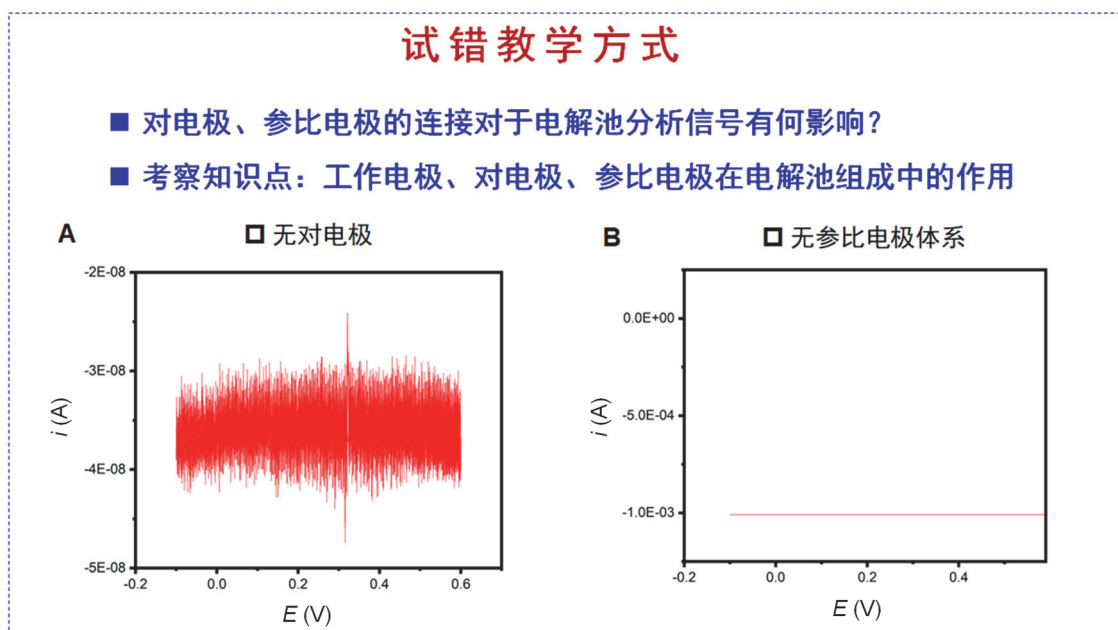


图5 电解池中对电极(A)及参比电极(B)未连通时的电流信号

3.3 对于实验改进的思考和讨论

经典的循环伏安法实验采用的是使用毫米级玻碳电极检测不同浓度和电压扫速下的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的电化学行为,实验内容已经无法与电分析化学发展趋势衔接。改进后的实验所涉及的材料价廉易得,且内容充足的同时合理控制实验时长,更具教学普适性。具体体现在以下几个方面:

(1) 通过学生制备碳纤维微电极的教学,增强学生对电极构造的理解,激发学生制备和改进实验器件的自主性,提高动手能力。

(2) 该微电极制备方法操作简单易学,适合各个水平的学生学习,且制备材料低廉,易于购买,推广性高。

(3) 玻碳电极与微电极循环伏安法得到的循环伏安曲线的不同,有助于学生更好地理解电极反应历程。开展的试错式教学模式,更好地突出各个电极组分的作用,加深学生对电池结构的思考和领悟。

(4) 微电极技术广泛应用于活体分析和细胞检测等分析化学前沿领域。本实验体系的设置有助于加强学生对化学前沿技术和方法的掌握,激发学生对化学前沿知识和分析方法的兴趣。

(5) 授课教师可根据实验室和课程开展的具体情况进行 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液浓度和扫速的指定,也可设计开放性实验,组织同一班级不同组学生进行实验方案的统筹规划,探究最适 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液浓度梯度和扫速梯度,培养学生拟定实验方案的能力和探索精神。

4 教学理念及可行性分析

本改进实验主体部分建立在传统玻碳电极测定 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的循环伏安行为教学内容的基础上,创新性地拓展了微电极循环伏安行为的实验教学内容。从玻碳电极上峰电流以及微电极极限电

流理论公式出发,分别设置了不同浓度、不同扫速下循环伏安曲线的测定。通过玻碳电极和微电极的循环伏安行为的差异,让学生直观观察到电极面积对于电化学行为的显著影响。在此基础上,针对玻碳电极,通过将峰电流和浓度,以及扫速的平方根的关系进行作图,让学生理解峰电流和浓度以及扫速的平方根的线性依存性。进而,针对微电极开展相同数据分析,观察到微电极极限电流不受扫速明显影响的行为差异。

整体的教学内容设置具有如下创新点:首先,微电极实验的引入不但促进理论教学和实验教学的有效结合,而且提升了本科生教学与化学前沿研究的密切接轨。其次,常规电极和微电极伏安行为比较式的教学方式,能够加深学生对于电极过程影响因素理论的掌握和理解。更重要的是,创新性的试错式教学模式,将传统的“是什么”引申到“为什么”的学习模式,激发学生从单一的服从式教学,向自主探索的方式转变,促进学生发现问题、解决问题的能力。

碳纤维微电极的制备操作简单,每个电极的成本约为两元,微电极制备材料的低成本和易获取性使得这种方法普适性好。为了进一步验证实践效果,我们邀请了12位不同年级的同学,分别制备了碳纤维微电极,结果表明电极制备成功率高,高达90%(见图6)。此外,整体课程时间160–180分钟,完全符合实验课程的时间设置(见图7)。由于该实验体系较好地对传统教学进行了拓展和改进,因此获得了2023年第四届全国大学生化学实验创新设计大赛“微茵杯”华东赛区竞赛改进赛道的二等奖,第十七届上海大学生化学实验竞赛暨化学实验创新设计竞赛改进赛道一等奖。同时该实验已被纳入“101计划”化学测量学实验课程教材和动态电子教案。为了验证教学的普适性,我们也尝试将该实验体系用于“中学生英才计划”高中学员的科研培养计划中。实践证明该实验体系的可操作性强,学员在定期培训后可独立完成该实验,并入选作为学生代表参加全国交流展示活动。这些都充分证明了我们改进课程设置的可行性和易推广性。

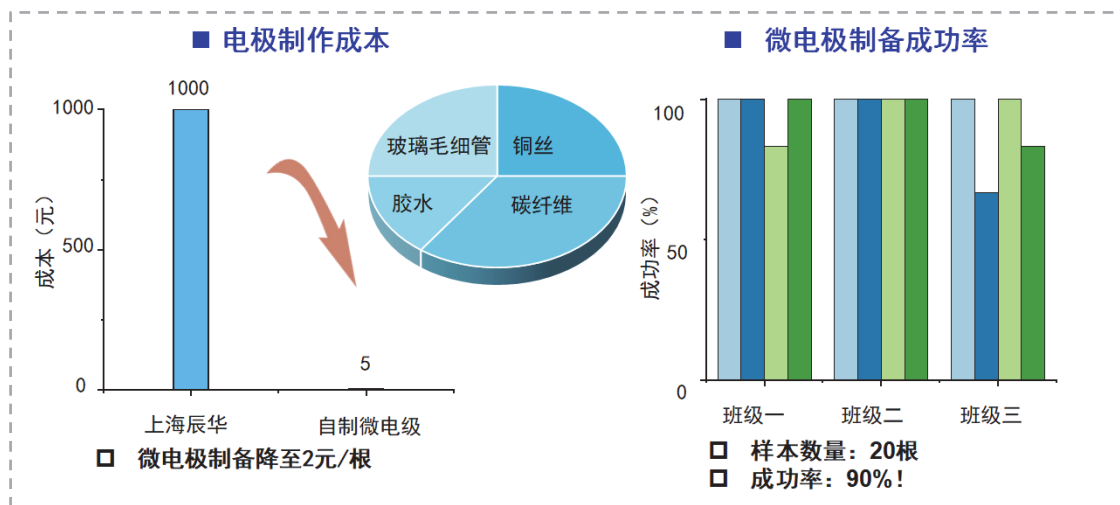


图6 电极制作成本(左)及制备成功率统计(右)

5 结语

我们通过设置常规玻碳电极和碳纤维微电极上伏安行为的实验教学内容,弥补了现阶段电化学实验课程中缺乏微电极技术教学内容的不足。设置的实验教学内容更好地符合分析化学前沿的发展趋势,能够更好地帮助学生理解电极过程、电池体系,以及分析信号等多方面的知识。此外,通过该实验教学的设置,加强了专业化学课程中理论教学与实验教学的联系,巩固了学生的知识框架和研究技能。常规电极和微电极电化学系统的比较教学,提升了学生对电化学理论和实验技术的理解,合理拓展和深化了教学内容。经过部分教学实践证明该实验教学体系简便、经济、适用范围广。最

后，试错式教学模式深化了学生对电极系统的理解，培养了独立思考和解决问题的能力，有助于卓越人才的培养。实验的开展为教师的教学方法和课程设计改革提供了典型范例，教学相长，助力师生共同成长。

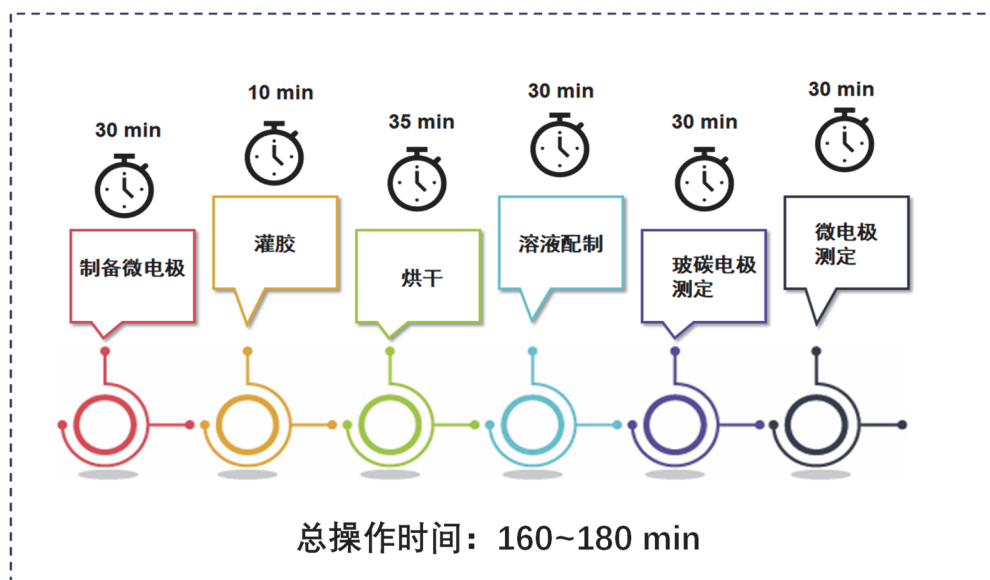


图7 实验过程的操作时间流程图

参 考 文 献

- [1] Zhao, X.; Wang, K. Q.; Li, B.; Li, C. Q.; Lin, Y. Q. *Prog. Chem.* **2017**, 29, 1173.
- [2] Dayton, M. A.; Brown, J. C.; Stutts, K. J.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 946.
- [3] Wightman, R. M. *Science* **2006**, 311, 1570.
- [4] Zhang, M. N.; Liu, K.; Xiang, L.; Lin, Y. Q.; Su, L.; Mao, L. Q. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6559.
- [5] Bard, A. *Scanning Electrochemical Microscopy*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2001.
- [6] 武汉大学. 分析化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [7] Adams, R. N. *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1126A.
- [8] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 10th ed.; Cengage Learning, Inc.: Singapore, 2022.