

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年12月28日 (28.12.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/219771 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/083627
- (22) 国际申请日: 2017年5月9日 (09.05.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
- | | | |
|----------------|-------------------------|----|
| 201610460562.3 | 2016年6月23日 (23.06.2016) | CN |
| 201610486521.1 | 2016年6月28日 (28.06.2016) | CN |
| 201610858458.X | 2016年9月28日 (28.09.2016) | CN |
| 201710203187.9 | 2017年3月30日 (30.03.2017) | CN |

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 夏凯 (XIA, Kai); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 吴天准 (WU, Tianzhun); 中国广东

省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 孙滨 (SUN, Bin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 曾齐 (ZENG, Qi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司 (GUANGZHOU SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD.); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

(54) Title: MICROELECTRODE ARRAY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种微电极阵列及其制备方法

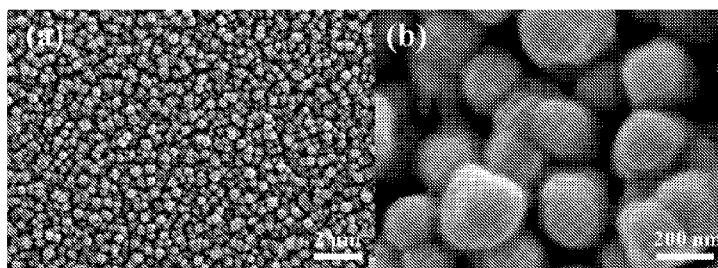


图 1

(57) Abstract: A microelectrode array and a manufacturing method therefor. A decorative layer is provided on an electrode surface of the microelectrode array, and the decorative layer comprises a platinum nano-pillar decorative layer, a platinum nanowire decorative layer or a dendritic platinum decorative layer. The binding force of the decorative layer and a base of a microelectrode is good, and same will not easily fall off and lead to electrode failure; and the decorated microelectrode has an increased surface area, reduced electrochemical resistance and increased charge injection capacity and charge storage capability of the electrode, this facilitating reducing the power consumption of an embedded system and improving the effect of electric stimulation.

(57) 摘要: 一种微电极阵列及其制备方法, 所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层, 所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。该修饰层与微电极基底的结合力较好, 不容易脱落导致电极失效, 且修饰后的微电极表面积增加, 电化学阻抗降低, 电极电荷注入容量和电荷存储能力增加, 这有利于降低植入的系统功耗, 改善电刺激效果。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种微电极阵列及其制备方法

技术领域

本发明涉及微电极表面修饰技术领域，特别是涉及一种微电极阵列及其制备方法

背景技术

神经刺激/记录电极作为最重要的植入式微器件之一，用以刺激神经组织或者记录神经电信号（心电、脑电、皮层电信号等等），广泛用在脑机接口、神经生理、脑科学研究等生命科学领域，是非常重要的研究和诊疗工具。

为了减小植入创伤，同时给临床提供更多的刺激模式以及提高电刺激或记录的分辨率，神经刺激电极/记录正在朝着微型化以及阵列化方向发展---微电极阵列。然而，电极尺寸减小随着则带来电极阻抗增加的问题，并最终影响电极的刺激效率。目前，在不增加电极的几何尺寸的情况下，主要是通过表面修饰的方式增加电极的实际表面积，并改善电极的电化学性能。

具体地，目前微电极阵列表面修饰的方法大致有以下几种：1、在电极表面修饰一层铂黑（Anal. Chem. 1987, 59, 217-218），这种方式能使电极的电化学阻抗减小至少一个数量级，但其机械稳定性非常差，同时其修饰层中含有铅等有毒物质，使其不适用于生物医学领域的应用；2、在电极表面修饰一层铂灰（US Patent 6974533, 2005），这种涂层具有很好的机械稳定性且无毒，但其表面粗糙度不够大，使其在超高分辨率电极的表面修饰受到一定的限制；3、经氧化铱（Eng. Med. Biol. Soc. 2004, 4153-4156）或者导电聚合物（J. Biomed. Mater. Res. 2001, 56, 261-272）修饰的微电极具有极好的电化学性能（如高的电荷注入能力），但这些材料的粘附力较差，在刺激过程中，很容易从电极表面脱落下来。

发明内容

鉴于此，本发明旨在提供一种微电极阵列，所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层，该修饰层与微电极基底的结合力好，微电极表面积大，表面粗糙度大，且绿色无毒。

第一方面，本发明提供了一种微电极阵列，所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层，所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

其中，所述铂纳米柱修饰层的厚度为 500 nm~5 μ m，所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱的直径在 50 nm~500 nm 范围。

其中，所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。

其中，所述铂纳米柱修饰层通过电沉积的方式设置。

其中，所述铂纳米柱修饰层的表面设置有氧化铱层，所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，所述氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。

其中，所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层具有三维纳米多孔结构，所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

其中，所述铂纳米线修饰层的厚度为 100 nm~2 μ m，所述铂纳米线修饰层中的铂纳米线的直径在 2 nm~10 nm 范围。

其中，所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。

其中，所述铂纳米线修饰层通过化学沉积的方式设置。

其中，所述枝晶铂修饰层的厚度为 500nm~10 μ m。

其中，所述枝晶铂修饰层中的枝晶铂的长度为 200nm~10 μ m，宽度为 50nm~2 μ m，厚度为 5nm~500nm。

其中，所述枝晶铂修饰层通过电沉积的方式设置。

第二方面，本发明提供了一种微电极阵列的制备方法，采用电沉积或化学沉积的方法在待修饰的微电极的表面制备修饰层，形成微电极阵列，所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

其中，所述的微电极阵列的制备方法，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂，混合混匀，得到电沉积溶液 A；

(2) 以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，待修饰的微电极为工作电极，与所述电沉积溶液 A 形成三电极体系，并与电化学工作站相连接；

(3) 在常温常压条件下，电沉积 300~600s，所述微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到微电极阵列。

其中，所述电沉积的方式为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

其中，所述铂纳米柱修饰层的厚度为 500 nm~5 μ m，所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱直径在 50 nm~500 nm 范围，所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。

其中，在所述铂纳米柱修饰层表面电沉积制备氧化铱层，具体包括：

提供铱盐溶液，在所述铱盐溶液中加入适量的氧化剂以及弱酸，混合混匀，得到电沉积溶液 B；

以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，设置有铂纳米柱修饰层的微电极阵列为工作电极，与所述电沉积溶液 B 形成三电极体系，并与电化学工作站相连接；

在常温常压条件下，电沉积 300s~600s，所述铂纳米柱修饰层表面形成氧化铱层，所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层。

其中，所述铱盐溶液为氯铱酸、氧化铱、氯化铱、乙酰丙酮铱、六氯代铱酸钠、六氯铱酸钾、六氯铱酸铵、六硝基铱酸钾和十二羧基四铱中的一种或多种。

其中，所述氧化剂为过氧化氢、氧气、臭氧、过氧化钾和过氧化钠的一种或多种；所述弱酸为甲酸、乙酸、草酸和碳酸的一种或多种。

其中，所述电沉积溶液 B 中，所述铱盐的浓度为 1mmol/L~5mmol/L，所述氧化剂的浓度为 1mmol/L~5mmol/L，所述弱酸的浓度为 1mmol/L~5mmol/L。

其中，所述的微电极阵列的制备方法，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂，混合混匀，得到化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于所述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 12~48 小时，通过化学沉积的方式在微电极表面沉积大量的铂纳米线；

(3) 将沉积有铂纳米线的微电极置于水中超声 10 min~50 min，除去粘附力较差的铂纳米线，得到铂纳米线修饰层，即得到微电极阵列。

其中，所述铂纳米线修饰层的厚度为 100 nm~2 μ m，所述铂纳米线修饰层中的铂纳米线的直径在 2 nm~10 nm 范围。

其中，所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。

其中,所述的微电极阵列的制备方法,包括:

- (1) 提供铂盐溶液,在所述铂盐溶液中加入弱还原剂,混合混匀,得到电沉积溶液 C;
- (2) 以铂片为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,待修饰的微电极为工作电极,与所述电沉积溶液 C 形成三电极体系,并与电化学工作站相连接;
- (3) 在 35℃~60℃条件下,电沉积 3000s~6000s,所述微电极表面形成枝晶铂修饰层,即得到微电极阵列。

其中,所述电沉积的方式为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

其中,所述恒电位沉积的电压为-0.3V~-0.8V,恒电流沉积的电流为-0.5μA~-1.5μA,脉冲电沉积的峰值电流密度为 0.8A/cm²~2.5A/cm²。

其中,所述恒电位沉积的电压为-0.7V~-0.8V,恒电流沉积的电流为-0.8μA~-1.5μA,脉冲电沉积的峰值电流密度为 1.5A/cm²~2.5A/cm²。

其中,所述铂盐溶液为硝酸铂、氯化铂、氯铂酸、六氯铂酸铵、氯铂酸钠、六氯铂酸钾和氯亚铂酸钾中的一种或多种。

其中,所述弱还原剂为甲酸、盐酸羟胺、柠檬酸、柠檬酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐、对苯二酚、邻苯三酚及 1,2,4 苯三酚中的一种或多种。

其中,所述电沉积溶液中,所述铂盐的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L,所述弱还原剂的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L。

本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的铂纳米柱修饰层的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 2 为本发明实施例 1 制备的铂纳米柱修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图;

图 3 为本发明实施例 1 制备的铂纳米柱修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图;

图 4 为本发明实施例 14 制备的氧化铱层的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 5 为本发明实施例 14 制备的氧化铱/铂纳米柱复合涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 6 为本发明实施例 14 制备的氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列与未修饰的微电极、以及铂纳米柱层修饰的微电极阵列的循环伏安 (CV) 对比图;

图 7 为本发明实施例 14 制备的氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列与未修饰的微电极、以及铂纳米柱层修饰的微电极阵列的电化学阻抗 (EIS) 对比图;

图 8 为本发明实施例 27 制备的铂纳米线修饰层(放大 10000 倍)的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 9 为本发明实施例 27 制备的铂纳米线修饰层(放大 15000 倍)的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 10 为本发明实施例 27 制备的铂纳米线修饰层 (放大 20000 倍) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 11 为本发明实施例 27 制备的铂纳米线修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图;

图 12 为本发明实施例 27 制备的铂纳米线修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图;

图 13~图 16 为本发明实施例 40 制备的不同尺寸枝晶铂修饰层的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

图 17 为本发明实施例 40 制备的枝晶铂修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图;

图 18 为本发明实施例 40 制备的枝晶铂修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图;

图 19 为本发明实施例 40 制备的枝晶铂修饰的微电极阵列电化学稳定测试结果。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

第一方面,本发明实施例提供了一种微电极阵列,所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层,所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

本发明第一实施方式中,所述铂纳米柱修饰层的厚度为 500 nm~5 μ m,所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱的直径在 50 nm~500 nm 范围。可选地,所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。三维纳米多孔结构可极大地增大微电极的表面积。可选地,所述铂纳米柱修饰层通过电沉积的方式设置。通过电沉积方式设置在电极表面的修饰层与电极表面的结合力强,不易脱落。

本发明第一实施方式中,以铂纳米柱为表面修饰层,该修饰层与微电极基底的结合力较好,不容易脱落导致电极失效,并且修饰后的微电极表面积极大地增加,其电化学阻抗明显降低,电极电荷注入容量和电荷存储能力大大增加,这有利于降低植入的系统功耗,改善电刺激效果,同时该修饰层具有良好的生物相容性,使其在生物医学领域的应用大大增加。

本发明第一实施方式中,所述铂纳米柱修饰层表面设置有氧化铱层,所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层,所述氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。可选地,氧化铱层的厚度为 50nm~400nm、100nm~300nm。适合的氧化铱层厚度可以使微电极阵列具有较高的电荷存储能力。可选地,所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μ m,进一步可选地为 1 μ m~4 μ m、2 μ m~3 μ m。不同的厚度会使微电极具有不同大小的表面积。可选地,本发明中,所述铂纳米柱的直径为 50nm~500nm,可选地,铂纳米柱的直径为 200nm~300nm。适合的直径既能保证铂纳米柱层具有良好的纳米多孔结构,使其获得一个适宜的粗糙表面。可选地,所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层具有三维纳米多孔结构,铂纳米柱层的多孔孔径在 50nm~500nm 范围,进一步可选地为 200nm~500nm、100nm~300nm。三维纳米多孔结构可极大地增大微电极的表面积,大大增加微电极的电荷存储能力。可选地,本发明中,所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层通过先后在所述电极表面电沉积铂纳米柱层和氧化铱层而得到。通过电化学沉积方式设置在电极表面的氧化铱/铂纳米柱复合涂层与电极表面的结合力强,不易脱落。

本发明中,所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层包括依次设置于电极表面的铂纳米柱层和氧化铱层,由于铂纳米柱层具有纳米多孔结构,可提供一表面积较大的粗糙表面,使得铂纳米柱

层在电极与氧化铱层之间充当粘附层，既可附着更多的氧化铱，又能增加氧化铱层与电极之间的粘附力；同时，由于氧化铱层具有超高的电荷存储能力，因此本发明氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列兼具高电荷存储能力和高稳定性。

本发明第二实施方式中，所述铂纳米线修饰层的厚度为 100 nm~2 μm，铂纳米线的直径在 2 nm~10 nm 范围。不同的厚度会使微电极具有不同大小的表面积。可选地，所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。由于微电极表面具有大量的铂纳米线，从而铂纳米线与微电极表面构成三维纳米多孔结构，三维纳米多孔结构可极大地增大微电极的表面积。可选地，所述铂纳米线修饰层通过电沉积的方式设置。通过化学沉积方式设置在电极表面的修饰层与电极表面的结合力强，不易脱落。

本发明第二实施方式中，以铂纳米线为表面修饰层，该修饰层与微电极基底的结合力强，不容易脱落导致电极失效，并且修饰后的微电极表积极大地增加，其电化学阻抗明显降低，电极电荷注入容量和电荷存储能力大大增加，这有利于降低植入的系统功耗，改善电刺激效果，同时该修饰层具有良好的生物相容性，使其在生物医学领域的应用大大增加。

本发明第三实施方式中，所述枝晶铂修饰层的厚度为 500nm~10μm。不同的枝晶铂修饰层厚度会使微电极具有不同大小的表面积。

可选地，枝晶铂包括主干和沿着主干有序地生长的侧枝，枝晶铂可以为三维枝状结构也可以是二维枝状结构，当枝晶铂为三维枝状结构的时候，侧枝围绕主干在三维方向生长长度不等的侧枝。当枝晶铂为二维枝状结构的时候，枝晶铂为片状结构。本发明可以通过调整制备工艺得到不同大小和不同具体形状的枝晶铂。具体地，所述枝晶铂修饰层中的枝晶铂的长度为 200nm~10μm，宽度为 50nm~2μm，厚度为 5nm~500nm。本发明枝晶铂中含有大量的分枝结构，枝晶铂修饰层的比表面积大大增加，且所述枝晶铂修饰层的性能较稳定。

可选地，所述枝晶铂修饰层具有三维纳米多孔结构。三维纳米多孔结构可极大地增大微电极的表面积。

可选地，所述枝晶铂修饰层通过电沉积的方式设置。通过电沉积方式设置在电极表面的修饰层与电极表面的结合力强，不易脱落，性能非常稳定。

本发明第三实施方式中，以枝晶铂为表面修饰层，该修饰层与微电极基底的结合力较好，不容易脱落导致电极失效，并且修饰后的微电极表积极大地增加，其电化学阻抗明显降低，电极电荷注入容量和电荷存储能力大大增加，这有利于降低植入的系统功耗，改善电刺激效果，同时该修饰层具有良好的生物相容性以及机械稳定性，使其在生物医学领域的应用大大增加。

本发明实施例第一方面提供的一种微电极阵列，所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层，该修饰层与微电极基底的结合力较好，不容易脱落导致电极失效，并且修饰后的微电极表积极大地增加，其电化学阻抗明显降低，电极电荷注入容量和电荷存储能力大大增加，这有利于降低植入的系统功耗，改善电刺激效果，同时该修饰层具有良好的生物相容性，使其在生物医学领域的应用大大增加。

第二方面，本发明实施例提供了一种微电极阵列的制备方法，采用电沉积或化学沉积的方法在待修饰的微电极的表面制备修饰层，形成微电极阵列，所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

本发明第一实施方式中，所述的微电极阵列的制备方法，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂，混合混匀，得到电沉积溶

液 A;

(2) 以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 待修饰的微电极为工作电极, 与所述电沉积溶液 A 形成三电极体系, 并与电化学工作站相连接;

(3) 在常温常压条件下, 电沉积 300~600s, 所述微电极表面形成铂纳米柱修饰层, 即得到微电极阵列。

可选地, 所述铂盐溶液为硝酸铂、氯化铂、氯铂酸、六氯铂酸铵、氯铂酸钠、六氯铂酸钾和氯亚铂酸钾中的一种或多种。

本发明中, 加入的弱还原剂可与铂盐发生反应, 使电化学还原铂离子并在微电极表面形成单质铂的速度加快, 从而形成更为多孔的结构。所述弱还原剂为甲酸、盐酸羟胺、柠檬酸、柠檬酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐、对苯二酚、邻苯三酚及 1,2,4 苯三酚中的一种或多种。

可选地, 所述电沉积溶液 A 中, 铂盐的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L, 弱还原剂的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L。

可选地, 所述电沉积的方式为恒电位沉积 (电压为 -0.1 V~-0.6 V)、恒电流沉积 (电流为 -0.1 μ A~-0.7 μ A) 或脉冲电沉积 (峰值电流密度为 0.1 A/cm²~1 A/cm²)。

可选地, 所述铂纳米柱修饰层的厚度为 500 nm~5 μ m, 所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱直径在 50 nm~500 nm 范围。

可选地, 所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。

可选地, 待修饰的微电极可以是平面微电极、针式微电极等。

可选地, 在所述铂纳米柱修饰层表面电沉积制备氧化铱层, 具体包括:

提供铱盐溶液, 在所述铱盐溶液中加入适量的氧化剂以及弱酸, 混合混匀, 得到电沉积溶液 B;

以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 设置有铂纳米柱修饰层的微电极阵列为工作电极, 与所述电沉积溶液 B 形成三电极体系, 并与电化学工作站相连接;

在常温常压条件下, 电沉积 300s~600s, 所述铂纳米柱修饰层表面形成氧化铱层, 所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层。

可选地, 所述铱盐溶液为氯铱酸、氧化铱、氯化铱、乙酰丙酮铱、六氯代铱酸钠、六氯铱酸钾、六氯铱酸铵、六硝基铱酸钾和十二羧基四铱中的一种或多种。

可选地, 所述的氧化剂为过氧化氢、氧气、臭氧、过氧化钾和过氧化钠的一种或多种。

可选地, 所述的弱酸为甲酸、乙酸、草酸和碳酸的一种或多种。

可选地, 所述电沉积溶液 A 中, 铂盐的浓度为 1mmol/L~20mmol/L (例如可以是 2 mmol/L、5 mmol/L、10 mmol/L、15mmol/L、18mmol/L), 弱还原剂的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L (例如可以是 2 mmol/L、5 mmol/L、10 mmol/L、15mmol/L、18mmol/L)。

可选地, 所述电沉积溶液 B 中, 所述铱盐的浓度为 1mmol/L~5 mmol/L (例如可以是 1mmol/L、2mmol/L、3mmol/L、4mmol/L、5mmol/L), 所述氧化剂的浓度为 1mmol/L~5mmol/L (例如可以是 1mmol/L、2mmol/L、3mmol/L、4mmol/L、5mmol/L), 所述弱酸的浓度为 1 mmol/L~5mmol/L (例如可以是 1mmol/L、2 mmol/L、3 mmol/L、4mmol/L、5mmol/L)。

可选地, 所述电沉积的方式为恒电位沉积 (电压为 -0.1 V~-0.6 V)、恒电流沉积 (电流为 -0.1 μ A~-0.7 μ A) 或脉冲电沉积 (峰值电流密度为 0.1 A/cm²~1 A/cm²)。

可选地, 所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500 nm~5 μ m, 进一步可选地为 1 μ m ~4 μ m、2 μ m ~3 μ m, 所述铂纳米柱的直径为 50nm~500nm, 所述氧化铱层的厚度为 10nm~

500nm, 可选地, 氧化铱层的厚度为 50nm~400nm、100nm~300nm。

可选地, 所述铂纳米柱层具有三维纳米多孔结构。

可选地, 待修饰的微电极可以是平面微电极、针式微电极等。

本发明第二实施方式中, 所述的微电极阵列的制备方法, 包括:

(1) 提供铂盐溶液, 在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂, 混合混匀, 得到化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于所述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 12~48 小时, 通过化学沉积的方式在微电极表面沉积大量的铂纳米线;

(3) 将沉积有铂纳米线的微电极置于水中超声 10 min~50 min, 除去粘附力较差的铂纳米线, 得到铂纳米线修饰层, 即得到微电极阵列。

可选地, 所述铂盐溶液为硝酸铂、氯化铂、氯铂酸、六氯铂酸铵、氯铂酸钠、六氯铂酸钾和氯亚铂酸钾中的一种或多种。

可选地, 加入的弱还原剂可与铂盐发生反应, 将铂离子还原成铂单质, 由于还原性很弱, 导致反应速率很慢, 从而生长出大量细长的铂纳米线并在基质表面形成更为多孔的结构。所述弱还原剂为甲酸、盐酸羟胺、柠檬酸、柠檬酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐、对苯二酚、邻苯三酚及 1,2,4 苯三酚中的一种或多种。

可选地, 所述化学沉积溶液中, 铂盐的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L, 弱还原剂的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L。

可选地, 步骤 (2) 的化学沉积过程可在避光条件下进行。

可选地, 超声过程的功率为 600W, 频率为 40KHz。

可选地, 所述铂纳米线修饰层的厚度为 100 nm~2 μ m, 所述铂纳米线修饰层中的铂纳米线直径在 2 nm~10 nm 范围。

可选地, 所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。

可选地, 待修饰的微电极可以是平面微电极、针式微电极等。

本发明第三实施方式中, 所述的微电极阵列的制备方法, 包括:

(1) 提供铂盐溶液, 在所述铂盐溶液中加入弱还原剂, 混合混匀, 得到电沉积溶液 C;

(2) 以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 待修饰的微电极为工作电极, 与所述电沉积溶液 C 形成三电极体系, 并与电化学工作站相连接;

(3) 在 35 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C 条件下, 电沉积 3000s~6000s, 所述微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到微电极阵列。

可选地, 步骤 (1) 中, 对电沉积溶液通入氩气 30min~1h 以去除溶液中的空气, 防止镀层发生氧化, 有助于产生枝晶的结构。

可选地, 在步骤 (2) 之前, 对电极进行表面活化, 所述表面活化的操作如下:

以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 待修饰的微电极为工作电极, 形成三电极体系, 并与电化学工作站相连接, 在稀硫酸溶液中, 以 CV 循环 (循环伏安法) 的方式, 在 -0.2V~1.2V 范围内, 循环扫描 30~100 圈。对电极进行表面活化以去除电极表面的杂质, 有助于后续电沉积操作, 提高镀层的稳定性。

可选地, 所述铂盐溶液为硝酸铂、氯化铂、氯铂酸、六氯铂酸铵、氯铂酸钠、六氯铂酸钾和氯亚铂酸钾中的一种或多种; 所述电沉积溶液中, 铂盐的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L。

可选地, 所述弱还原剂包括甲酸、盐酸羟胺、柠檬酸、柠檬酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸

盐、对苯二酚、邻苯三酚和 1,2,4 苯三酚中的一种或多种；所述电沉积溶液 C 中，所述弱还原剂的浓度为 1mmol/L~20mmol/L。

本发明中加入的弱还原剂如甲酸 (HCOOH) 可与铂盐发生反应，过程中 HCOOH 会被氧化而产生二氧化碳 (CO₂)，并形成多孔的铂结构，而本发明高温以及高电位（或者高电流）则可以促进反应发生，使铂离子还原速度加快，并在微电极表面形成更为多孔的铂结构。

可选地，步骤 (3) 中沉积温度为 50°C~60°C。

可选地，所述电沉积的方式为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。进一步可选地，所述恒电位沉积的电压为 -0.3V~-0.8V，恒电流沉积的电流为 -0.5μA~-1.5μA，脉冲电沉积的峰值电流密度为 0.8A/cm²~2.5A/cm²。可选地，所述恒电位沉积的电压为 -0.7V~-0.8V，恒电流沉积的电流为 -0.8μA~-1.5μA，脉冲电沉积的峰值电流密度为 1.5A/cm²~2.5A/cm²。

可选地，所述枝晶铂修饰层的厚度为 500nm~10μm。

可选地，所述枝晶铂修饰层具有三维纳米多孔结构。

可选地，待修饰的微电极可以是平面微电极、针式微电极等。

本发明第二方面提供的一种微电极阵列的制备方法，该方法溶液配制简单，且无其他有毒物质（如铅等添加剂），条件温和、简单易行，能够快速在微电极阵列表面制备修饰层，且该修饰层与微电极基底的结合力较好，能极大地增加微电极表面积，使其具有非常优越的电化学性能，因而大大地拓展了微电极阵列在神经刺激领域的应用。

实施例 1

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯化铂 (PtCl₄) 和 5 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

图 1 为本实施例铂纳米柱修饰层的扫描电子显微镜 (SEM) 图，从图中可以看出，所得的铂纳米柱形貌均一，直径约为 200 nm。图 2 为本实施例铂纳米柱修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的循环伏安曲线，曲线 2 为本实施例铂纳米柱修饰的微电极阵列的循环伏安曲线，从图 2 中可以看出，相比未修饰的微电极，铂纳米柱修饰层的 CV 面积更大，表明其具有更为优越的电荷存储能力。图 3 为本实施例铂纳米柱修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的电化学阻抗曲线，曲线 2 为本实施例铂纳米柱修饰的微电极阵列的电化学阻抗曲线，从图 3 中可以看出，相比未修饰的微电极，铂纳米柱修饰层具有更低的电化学阻抗，其在 1KHz 时的电化学阻抗能低至 2 kΩ。

实施例 2

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的硝酸铂 (Pt(NO₃)₄) 和 10 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 3

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20 mmol 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电流的沉积方式，在 $-0.3\mu\text{A}$ (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 4

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 1 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 $5\mu\text{s}: 500\mu\text{s}$ ，峰值电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 5

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的六氯铂酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) 和 5 mmol 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 $5\mu\text{s}: 500\mu\text{s}$ ，峰值电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 6

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的氯铂酸钠 (Na_2PtCl_6) 和 10 mmol 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电位的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 7

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 20 mmol 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电位的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 8

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 5 mmol

甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电流的沉积方式，在 $-0.3\mu\text{A}$ (vsAg/AgCl) 条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 9

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 20 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电压的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 10

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 5 mmol 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 $5\mu\text{s}: 500\mu\text{s}$ ，峰值电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 11

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 10 mmol 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 $5\mu\text{s}: 500\mu\text{s}$ ，峰值电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 12

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以恒电压的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

实施例 13

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 1 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成电沉积溶液；

(2) 在上述电沉积溶液中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 $5\mu\text{s}: 500\mu\text{s}$ ，峰值电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

采用与实施例 1 中相同的测试方法对上述实施例 2~13 制备获得的铂纳米柱修饰的微电极阵列进行测试, 测试结果表明所制得的修饰层与微电极基底的结合力较好, 电化学阻抗低, 电荷注入及存储能力大、生物相容性好, 在神经刺激领域具有很好的发展潜力。

实施例 14

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯化铂 (PtCl_4) 和 5 mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 形成铂纳米柱电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、1mmol 的氯化铱 (IrCl_4)、2 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 300~600s, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱修饰层修饰的微电极阵列;

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱修饰层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 0.5V (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 300~600s, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

图 4 为本发明实施例 14 氧化铱层的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 图 5 为本发明实施例 14 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 从图中可以看出, 铂纳米柱层具有纳米多孔的表面结构, 而氧化铱表面则很平滑, 当氧化铱电镀在铂纳米柱表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 该复合涂层也具有纳米多孔的表面, 多孔孔径为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。本实施例中, 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 $500\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$, 所述氧化铱层的厚度为 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

图 6 为本发明实施例 14 的氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列与未修饰的微电极以及铂纳米柱的循环伏安 (CV) 对比图, 图中, 曲线 1 为未修饰的微电极的循环伏安曲线, 曲线 2 为本实施例铂纳米柱层修饰的微电极阵列的循环伏安曲线, 曲线 3 为氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列的循环伏安曲线, 从图 6 中可以看出, 相比未修饰的微电极以及铂纳米柱修饰的微电极阵列, 本发明实施例的氧化铱/铂纳米柱复合涂层的 CV 面积更大, 表明其具有更为优越的电荷存储能力。

图 7 为本发明实施例 14 的氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列与未修饰的微电极以及铂纳米柱修饰的微电极阵列的电化学阻抗 (EIS) 对比图, 图中, 曲线 1 为未修饰的微电极的电化学阻抗曲线, 曲线 2 为本实施例铂纳米柱层修饰的微电极阵列的电化学阻抗曲线, 曲线 3 为本实施例氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列的电化学阻抗曲线, 从图 7 中可以看出, 相比未修饰的微电极以及铂纳米柱修饰的微电极阵列, 本发明实施例的氧化铱/铂纳米柱复合涂层具有更低的电化学阻抗, 其在 1KHz 时的电化学阻抗能低至 $2\text{k}\Omega$ 。

实施例 15

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5 mmol 的六氯铂酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) 和 5 mmol 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 轻轻摇晃混匀, 形成电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、3 mmol 的氯铱酸钠 ($\text{Cl}_6\text{H}_{12}\text{IrNa}_2\text{O}_6$)、5 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的甲酸 (HCOOH)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以脉冲电沉积的方式, 在脉冲电流占空比为 $5\ \mu\text{s}: 500\ \mu\text{s}$, 峰值电流密度为 $2.5\ \text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱层修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 $0.5\ \text{V}$ (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中, 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$, 铂纳米柱的直径为 $200\sim 300\ \text{nm}$, 氧化铱层的厚度为 $10\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$ 。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 $50\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$ 。

实施例 16

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、1 mmol 的硝酸铂 ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$) 和 10 mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 形成铂纳米柱电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯铱酸铵 ($\text{Cl}_6\text{H}_{15}\text{IrN}_2\text{O}_6$)、5 mmol 的过氧化钾 (K_2O_2) 以及 4 mmol 的乙酸 (CH_3COOH)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电流的沉积方式, 在 $-0.3\ \mu\text{A}$ (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱层修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 $0.5\ \text{V}$ (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中, 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$, 铂纳米柱的直径为 $200\sim 400\ \text{nm}$, 氧化铱层的厚度为 $200\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$ 。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 $200\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$ 。

实施例 17

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5 mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 20 mmol 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 轻轻摇晃混匀, 形成铂纳米柱电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯化铱 (IrCl_4)、5 mmol 的过氧化钠 (Na_2O_2) 以及 4 mmol 的草酸 (HOCCOOH)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 $-0.1\ \text{V}$ (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱层修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 $0.5\ \text{V}$ (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\ \text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰层, 即得到氧化

铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~2 μ m，铂纳米柱的直径为 200~300 nm，氧化铱层的厚度为 200nm~400nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 100nm~300nm。

实施例 18

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 20 mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的乙酰丙酮铱 ($C_{15}H_{21}IrO_6$)、5 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的草酸 ($HOCCOOH$)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 5 μ s: 500 μ s，峰值电流密度为 2.5A/cm² 的条件下，在微电极表面形成铂纳米柱层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列；

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及铂纳米柱修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 1 μ m ~3 μ m，铂纳米柱的直径为 50~200 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~200nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~200nm。

实施例 19

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20mmol 乙酸 (CH_3COOH)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯铱酸 ($H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$)、5 mmol 的过氧化钠 (Na_2O_2) 以及 4 mmol 的甲酸 ($HCOOH$)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电压的沉积方式，在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列；

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μ m，铂纳米柱的直径为 200~300 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

实施例 20

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的硝酸铂 ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$) 和 10 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的六硝基铱酸钾 ($\text{IrK}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$)、5 mmol 的过氧化钠 (Na_2O_2) 以及 4 mmol 的乙酸 (CH_3COOH)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电流的沉积方式，在 $-0.3\mu\text{A}$ (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列；

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μm ，铂纳米柱的直径为 50~500 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

实施例 21

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的六氯铂酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) 和 5 mmol 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的十二羰基四铱 ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$)、5 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电流的沉积方式，在 $-0.3\mu\text{A}$ (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成铂纳米柱层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列；

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μm ，铂纳米柱的直径为 50~500 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

实施例 22

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的氯铂酸钠 (Na_2PtCl_6) 和 10 mmol 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯铱酸钠 ($\text{Cl}_6\text{H}_{12}\text{IrNa}_2\text{O}_6$)、5 mmol 的过氧化钾 (K_2O_2) 以及 4 mmol 的草酸 (HOCCOOH)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列;

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 0.5V (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中, 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 $500\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$, 铂纳米柱的直径为 $50\sim 500\text{nm}$, 氧化铱层的厚度为 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

实施例 23

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5 mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 20 mmol 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 轻轻摇晃混匀, 形成铂纳米柱电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、3mmol 氯化铱 (IrCl_4)、5 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列;

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 0.5V (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中, 氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 $500\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$, 铂纳米柱的直径为 $50\sim 500\text{nm}$, 氧化铱层的厚度为 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

实施例 24

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 20 mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 形成铂纳米柱电沉积溶液 A;

(2) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯铱酸钠 ($\text{Cl}_6\text{H}_{12}\text{IrNa}_2\text{O}_6$)、5 mmol 的双氧水 (H_2O_2) 以及 4 mmol 的草酸 (HOCCOOH)、轻轻摇晃混匀, 形成氧化铱电沉积溶液 B;

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 -0.1V (vsAg/AgCl) 条件下, 在微电极表面形成铂纳米柱层, 即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极, 并与电化学工作站相连接, 以恒电位的沉积方式, 在 0.5V (vsAg/AgCl) 条件下, 电沉积 $300\sim 600\text{s}$, 在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰层, 即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μ m，铂纳米柱的直径为 50~500 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

实施例 25

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 5 mmol 抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯铱酸钠 ($Cl_6H_{12}IrNa_2O_6$)、5 mmol 的过氧化钾 (K_2O_2) 以及 4 mmol 的柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 5 μ s: 500 μ s，峰值电流密度为 2.5A/cm² 的条件下，在微电极表面形成铂纳米柱层，即得到铂纳米柱层修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μ m，铂纳米柱的直径为 50~500 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

实施例 26

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20 mmol 盐酸羟胺 ($NH_2OH \cdot HCl$)，轻轻摇晃混匀，形成铂纳米柱电沉积溶液 A；

(2) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、3mmol 的氯化铱 ($IrCl_4$)、5 mmol 的过氧化钾 (K_2O_2) 以及 4 mmol 的乙酸 (CH_3COOH)、轻轻摇晃混匀，形成氧化铱电沉积溶液 B；

(3) 在上述铂纳米柱电沉积溶液 A 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及待修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以脉冲电沉积的方式，在脉冲电流占空比为 5 μ s: 500 μ s，峰值电流密度为 2.5A/cm² 的条件下，在微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到铂纳米柱修饰的微电极阵列。

(4) 在上述氧化铱电沉积溶液 B 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及上述铂纳米柱层修饰的微电极，并与电化学工作站相连接，以恒电位的沉积方式，在 0.5 V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 300~600s，在微电极表面形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，即得到氧化铱/铂纳米柱复合涂层修饰的微电极阵列。

本实施例中，氧化铱/铂纳米柱复合涂层的厚度为 500nm~5 μ m，铂纳米柱的直径为 50~500 nm，氧化铱层的厚度为 10nm~500nm。氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为 50nm~500nm。

采用与实施例 14 中相同的测试方法对上述实施例 15~26 制备获得的铂纳米柱修饰的微电极阵列进行测试，测试结果表明所制得的修饰层与微电极基底的结合力较好，电化学阻

抗低，电荷注入及存储能力大、生物相容性好，在神经刺激领域具有很好的发展潜力。

实施例 27

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯化铂 (PtCl_4) 和 6 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 36 小时后，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 30 min，除去与电极基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

图 8，图 9 以及图 10 为本实施例铂纳米线修饰层在不同放大倍率下的扫描电子显微镜 (SEM) 图。从图 8 可以看出，所得的铂纳米线修饰层形貌均一，表面没有其他杂质；从图 9 可以看出，所得的铂纳米线修饰层表面极为的粗糙多孔，表面积很大；从图 10 可以看出，所得的铂纳米线形貌均一，直径约为 8 nm。

图 11 为本实施例铂纳米线修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的循环伏安曲线，曲线 2 为本实施例铂纳米线修饰的微电极阵列的循环伏安曲线，从图 4 中可以看出，相比未修饰的微电极，铂纳米线修饰层的 CV 面积更大，表明其具有更为优越的电荷存储能力。图 12 为本实施例铂纳米线修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的电化学阻抗曲线，曲线 2 为本实施例铂纳米线修饰的微电极阵列的电化学阻抗曲线，从图 12 中可以看出，相比未修饰的微电极，铂纳米线修饰层具有更低的电化学阻抗，其在 1KHz 时的电化学阻抗能低至 1 k Ω 。

实施例 28

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、2 mmol 的硝酸铂 ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$) 和 8 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，形成化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中避光保存 36 小时后，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 50 min，除去与电极基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 29

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、5 mmol 的六氯铂酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) 和 10 mmol 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 36 小时后，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 10 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 30

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、14 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 1 mmol 甲

酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 12 小时，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 20 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 31

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯铂酸钠 (Na_2PtCl_6) 和 5 mmol 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 24 小时，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 30 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 32

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、8 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 8 mmol 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 36 小时，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 30 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 33

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 20 mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 36 小时，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 30 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 34

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 1 mmol 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，轻轻摇晃混匀，化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 36 小时，将微电极置于水中，在功率为 600W，频率为 40KHz 的条件下，超声 30 min，除去与基底粘附力较差的铂纳米线，微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层，即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 35

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、15 mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 1 mmol

柠檬酸 ($C_6H_8O_7$), 轻轻摇晃混匀, 化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 36 小时, 将微电极置于水中, 在功率为 600W, 频率为 40KHz 的条件下, 超声 30 min, 除去与基底粘附力较差的铂纳米线, 微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层, 即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 36

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 15 mmol 甲酸 ($HCOOH$), 轻轻摇晃混匀, 化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 36 小时, 将微电极置于水中, 在功率为 600W, 频率为 40KHz 的条件下, 超声 30 min, 除去与基底粘附力较差的铂纳米线, 微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层, 即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 37

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20mmol 抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$), 轻轻摇晃混匀, 化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 36 小时, 将微电极置于水中, 在功率为 600W, 频率为 40KHz 的条件下, 超声 30 min, 除去与基底粘附力较差的铂纳米线, 微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层, 即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 38

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、10 mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 5 mmol 甲酸 ($HCOOH$), 轻轻摇晃混匀, 化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 24 小时, 将微电极置于水中, 在功率为 600W, 频率为 40KHz 的条件下, 超声 30 min, 除去与基底粘附力较差的铂纳米线, 微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层, 即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

实施例 39

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、20 mmol 的氯亚酸钾 (K_2PtCl_4) 和 10 mmol 柠檬酸 ($C_6H_8O_7$), 轻轻摇晃混匀, 化学沉积溶液;

(2) 将待修饰的微电极置于上述化学沉积溶液中, 在室温环境中保存 36 小时, 将微电极置于水中, 在功率为 600W, 频率为 40KHz 的条件下, 超声 50 min, 除去与基底粘附力较差的铂纳米线, 微电极表面则形成一层生物相容性好、表面积大以及结合力好的铂纳米线修饰层, 即得到铂纳米线修饰的微电极阵列。

采用与实施例 27 中相同的测试方法对上述实施例 28~39 制备获得的铂纳米线修饰的微电极阵列进行测试, 测试结果表明所制得的铂纳米线修饰层与微电极基底的结合力较好, 电化学阻抗低, 电荷注入及存储能力大、生物相容性好, 在神经刺激领域具有很好的发展潜

力。

实施例 40

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1mmol 的氯化铂 (PtCl_4) 和 5mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 35°C 条件下，以恒电位的沉积方式，在 -0.3V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 3000s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

图 13 为本实施例中枝晶铂修饰层的扫描电子显微镜 (SEM) 图，从图中可以看出，经修饰后，微电极表面形成了具有枝晶结构的枝晶铂。图 14~图 16 为不同尺寸枝晶铂修饰层的扫描电子显微镜 (SEM) 图，通过调整沉积时间和沉积温度等参数可以得到不同尺寸的枝晶铂。图 14~图 16 中的枝晶铂的电沉积时间分别是 4000s，5000s 以及 6000s，电沉积温度分别是 40°C，50°C 以及 60°C。图 17 为本实施例枝晶铂修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的循环伏安 (CV) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的循环伏安曲线，曲线 2 为本实施例枝晶铂修饰的微电极阵列的循环伏安曲线，从图 17 中可以看出，相比未修饰的微电极，枝晶铂修饰层的 CV 增加约 44 倍 (从 3.7 mC/cm^2 增值 162.4mC/cm^2)，表明其具有更为优越的电荷存储能力。图 18 为本实施例枝晶铂修饰的微电极阵列与未修饰的微电极的电化学阻抗 (EIS) 对比图，图中，曲线 1 为未修饰的微电极的电化学阻抗曲线，曲线 2 为本实施例枝晶铂修饰的微电极阵列的电化学阻抗曲线，从图 18 中可以看出，相比未修饰的微电极，枝晶铂修饰层具有更低的电化学阻抗，其在 1KHz 时的电化学阻抗能低至 $1.3\text{k}\Omega$ 。图 19 为本实施例枝晶铂修饰的微电极阵列的电化学稳定测试结果，对修饰有枝晶铂的微电极进行长期高频率脉冲实验，并测试脉冲前后的电荷存储能力 (计算 CV 闭合曲线中，阴极部分的积分面积所得) 的变化，图中曲线 1 为没有进行脉冲实验的枝晶铂修饰层的 CV 曲线图，曲线 2 为对枝晶铂修饰层不间断高频脉冲 48h 后的 CV 曲线图，曲线 3 为对枝晶铂修饰层不间断高频脉冲 96h 后的 CV 曲线图，从图 19 可以看出，经长时间高频脉冲 (超过 2×10^6 次)，枝晶铂修饰层的电荷存储能力仅有很小的损失 (小于 2%)，表明本发明实施例所制备的枝晶铂修饰层具有极好的长期稳定性。

本实施例中所使用的微电极是通过一系列微加工工艺制备完成，如光刻 (EVG610 紫外曝光机，奥地利)、溅射、刻蚀等。

实施例 41

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1mmol 的硝酸铂 ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$) 和 10mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 50°C 条件下，以恒电位的沉积方式，在 -0.5V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 5000s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 42

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、1mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 8mmol 甲酸 (HCOOH)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 60°C 条件下, 以恒电流的沉积方式, 以 -1.0 μA (vsAg/AgCl) 的电流, 电沉积 3000 s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 43

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 1mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 并通入氩气 30 min 后, 形成电沉积溶液 C;

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 55°C 环境中, 以脉冲电沉积的方式, 以占空比为 5 μs : 500 μs 、峰值电流密度为 2.5A/cm² 的脉冲电流, 电沉积 3000 s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 44

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5mmol 的六氯铂酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) 和 5mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 并通入氩气 30 min 后, 形成电沉积溶液 C;

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 60 °C 条件下, 以脉冲电沉积的方式, 以占空比为 5 μs : 500 μs 、峰值电流密度为 1.5A/cm² 的脉冲电流, 电沉积 5000 s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 45

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5mmol 的氯铂酸钠 (Na_2PtCl_6) 和 10 mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 并通入氩气 30 min 后, 形成电沉积溶液 C;

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 45°C 条件下, 以恒电位的沉积方式, 以 -0.8V (vsAg/AgCl) 的电位, 电沉积 3000s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 46

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、5mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 20mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 并通入氩气 30 min 后, 形成电沉积溶液 C;

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 45°C 条件下, 以恒电位的沉积方式, 以 -0.6V (vsAg/AgCl) 的电位, 电沉积 4000s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 47

一种微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温环境下, 在容器中加入 1L 水、10mmol 的氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 5mmol 甲酸 (HCOOH), 轻轻摇晃混匀, 并通入氩气 30 min 后, 形成电沉积溶液 C;

(2) 在上述电沉积溶液 C 中, 置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极, 并与电化学工作站相连接, 在 50°C 条件下, 以恒电流的沉积方式, 以 -0.5 μA (vsAg/AgCl) 的电流, 电沉积 6000 s, 在微电极表面形成枝晶铂修饰层, 即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 48

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、10mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 20mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 40℃ 条件下，以恒电流的沉积方式，以 -1.5 μA (vsAg/AgCl) 的电流，电沉积 5000 s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 49

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 5mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 60 °C 条件下，以脉冲电沉积的方式，以占空比为 5 μs : 500 μs 、峰值电流密度为 0.8 A/cm² 的脉冲电流，电沉积 6000 s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 50

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20mmol 的氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4) 和 10 mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 40 °C 条件下，以脉冲电沉积的方式，以占空比为 5 μs : 500 μs 、峰值电流密度为 2.5 A/cm² 的脉冲电流，电沉积 5000 s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 51

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 20mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 50℃ 条件下，以恒电位的沉积方式，在 -0.3V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 6000s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

实施例 52

一种微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在室温环境下，在容器中加入 1L 水、20mmol 的氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和 1mmol 甲酸 ($HCOOH$)，轻轻摇晃混匀，并通入氩气 30 min 后，形成电沉积溶液 C；

(2) 在上述电沉积溶液 C 中，置入铂片、Ag/AgCl 参比电极以及微电极，并与电化学工作站相连接，在 40℃ 条件下，以恒电位的沉积方式，在 -0.8V (vsAg/AgCl) 条件下，电沉积 3000s，在微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到枝晶铂修饰的微电极阵列。

采用与实施例 40 中相同的测试方法对上述实施例 41-52 制备获得的枝晶铂修饰的微电极阵列进行测试，测试结果表明所制得的修饰层与微电极基底的结合力较好，电化学阻抗低，电荷注入及存储能力大、生物相容性好，在神经刺激领域具有很好的发展潜力。

权利要求

1、一种微电极阵列，其特征在于，所述微电极阵列的电极表面设置有修饰层，所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

2、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米柱修饰层的厚度为500 nm~5 μ m，所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱的直径在50 nm~500 nm范围。

3、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。

4、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米柱修饰层通过电沉积的方式设置。

5、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米柱修饰层的表面设置有氧化铱层，所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层，所述氧化铱层的厚度为10nm~500nm。

6、如权利要求5所述的微电极阵列，其特征在于，所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层具有三维纳米多孔结构，所述氧化铱/铂纳米柱复合涂层的多孔孔径为50nm~500nm。

7、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米线修饰层的厚度为100nm~2 μ m，所述铂纳米线修饰层中的铂纳米线的直径在2 nm~10 nm范围。

8、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。

9、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述铂纳米线修饰层通过化学沉积的方式设置。

10、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述枝晶铂修饰层的厚度为500nm~10 μ m。

11、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述枝晶铂修饰层中的枝晶铂的长度为200nm~10 μ m，宽度为50nm~2 μ m，厚度为5nm~500nm。

12、如权利要求1所述的微电极阵列，其特征在于，所述枝晶铂修饰层通过电沉积的方式设置。

13、一种微电极阵列的制备方法，其特征在于，采用电沉积或化学沉积的方法在待修饰的微电极的表面制备修饰层，形成微电极阵列，所述修饰层包括铂纳米柱修饰层、铂纳米线修饰层或枝晶铂修饰层。

14、如权利要求13所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂，混合混匀，得到电沉积溶液A；

(2) 以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，待修饰的微电极为工作电极，与所述电沉积溶液A形成三电极体系，并与电化学工作站相连接；

(3) 在常温常压条件下，电沉积300~600s，所述微电极表面形成铂纳米柱修饰层，即得到微电极阵列。

15、如权利要求14所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述电沉积的方式为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

16、如权利要求 13 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述铂纳米柱修饰层的厚度为 500 nm~5 μ m，所述铂纳米柱修饰层中的铂纳米柱直径在 50 nm~500 nm 范围，所述铂纳米柱修饰层具有三维纳米多孔结构。

17、如权利要求 14 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，在所述铂纳米柱修饰层表面电沉积制备氧化铱层，具体包括：

提供铱盐溶液，在所述铱盐溶液中加入适量的氧化剂以及弱酸，混合混匀，得到电沉积溶液 B；

以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，设置有铂纳米柱修饰层的微电极阵列为工作电极，与所述电沉积溶液 B 形成三电极体系，并与电化学工作站相连接；

在常温常压条件下，电沉积 300s~600s，所述铂纳米柱修饰层表面形成氧化铱层，所述铂纳米柱修饰层和所述氧化铱层形成氧化铱/铂纳米柱复合涂层。

18、如权利要求 17 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述铱盐溶液为氯铱酸、氧化铱、氯化铱、乙酰丙酮铱、六氯代铱酸钠、六氯铱酸钾、六氯铱酸铵、六硝基铱酸钾和十二羰基四铱中的一种或多种。

19、如权利要求 17 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述氧化剂为过氧化氢、氧气、臭氧、过氧化钾和过氧化钠的一种或多种；所述弱酸为甲酸、乙酸、草酸和碳酸的一种或多种。

20、如权利要求 17 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述电沉积溶液 B 中，所述铱盐的浓度为 1mmol/L~5mmol/L，所述氧化剂的浓度为 1mmol/L~5mmol/L，所述弱酸的浓度为 1mmol/L~5mmol/L。

21、如权利要求 13 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入适量的弱还原剂，混合混匀，得到化学沉积溶液；

(2) 将待修饰的微电极置于所述化学沉积溶液中，在室温环境中保存 12~48 小时，通过化学沉积的方式在微电极表面沉积大量的铂纳米线；

(3) 将沉积有铂纳米线的微电极置于水中超声 10 min~50 min，除去粘附力较差的铂纳米线，得到铂纳米线修饰层，即得到微电极阵列。

22、如权利要求 13 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述铂纳米线修饰层的厚度为 100 nm~2 μ m，所述铂纳米线修饰层中的铂纳米线的直径在 2 nm~10 nm 范围。

23、如权利要求 13 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述铂纳米线修饰层具有三维纳米多孔结构。

24、如权利要求 13 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，包括：

(1) 提供铂盐溶液，在所述铂盐溶液中加入弱还原剂，混合混匀，得到电沉积溶液 C；

(2) 以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，待修饰的微电极为工作电极，与所述电沉积溶液 C 形成三电极体系，并与电化学工作站相连接；

(3) 在 35 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C 条件下，电沉积 3000s~6000s，所述微电极表面形成枝晶铂修饰层，即得到微电极阵列。

25、如权利要求 24 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述电沉积的方式为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

26、如权利要求 25 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述恒电位沉积的电压

为-0.3V~-0.8V，恒电流沉积的电流为-0.5 μ A~-1.5 μ A，脉冲电沉积的峰值电流密度为0.8A/cm²~2.5A/cm²。

27、如权利要求 26 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述恒电位沉积的电压为-0.7V~-0.8V，恒电流沉积的电流为-0.8 μ A~-1.5 μ A，脉冲电沉积的峰值电流密度为1.5A/cm²~2.5A/cm²。

28、如权利要求 14、21 或 24 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述铂盐溶液为硝酸铂、氯化铂、氯铂酸、六氯铂酸铵、氯铂酸钠、六氯铂酸钾和氯亚铂酸钾中的一种或多种。

29、如权利要求 14、21 或 24 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述弱还原剂为甲酸、盐酸羟胺、柠檬酸、柠檬酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐、对苯二酚、邻苯三酚及1,2,4 苯三酚中的一种或多种。

30、如权利要求 14、21 或 24 所述的微电极阵列的制备方法，其特征在于，所述电沉积溶液 A、化学沉积溶液或电沉积溶液 C 中，所述铂盐的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L，所述弱还原剂的浓度为 1 mmol/L~20 mmol/L。

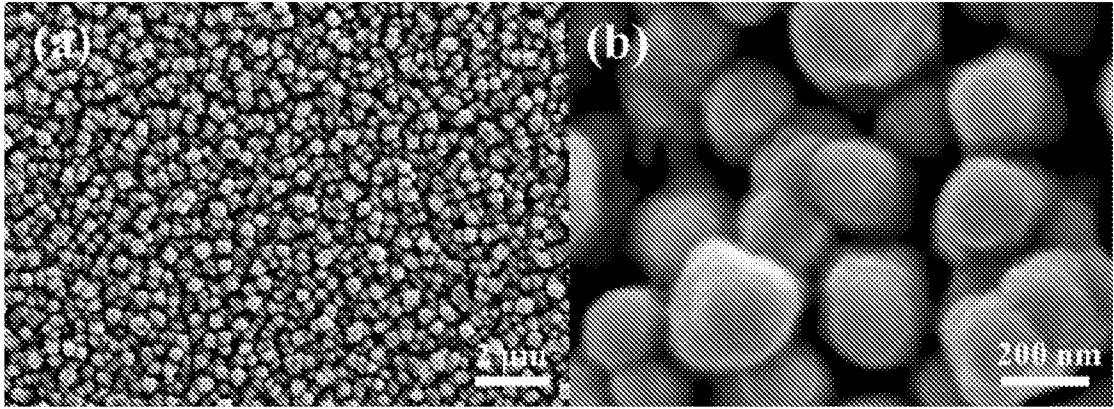


图 1

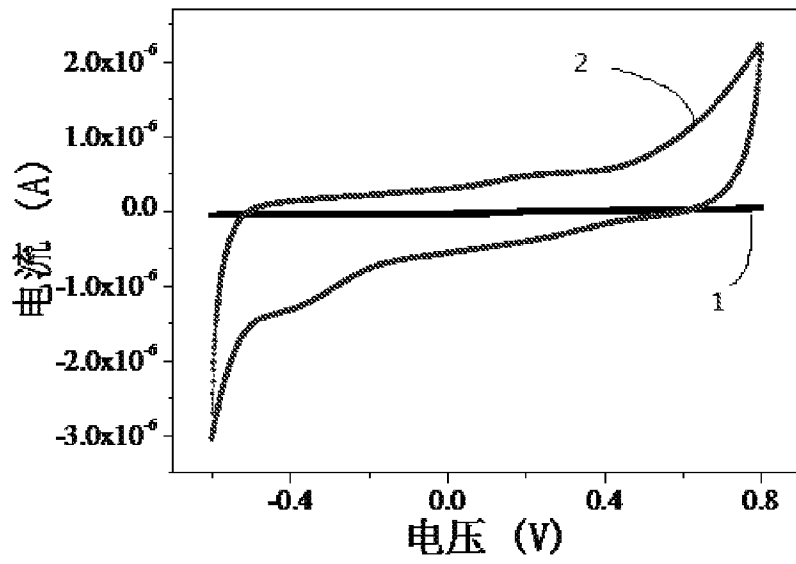


图 2

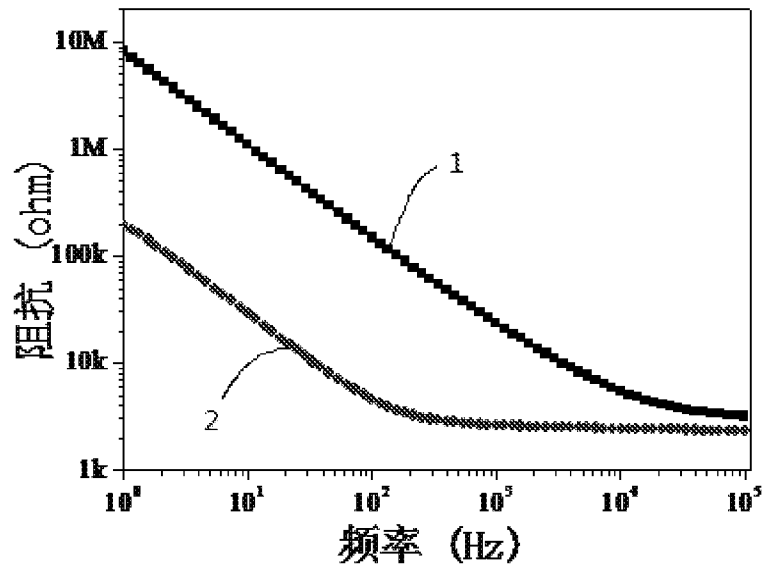


图 3

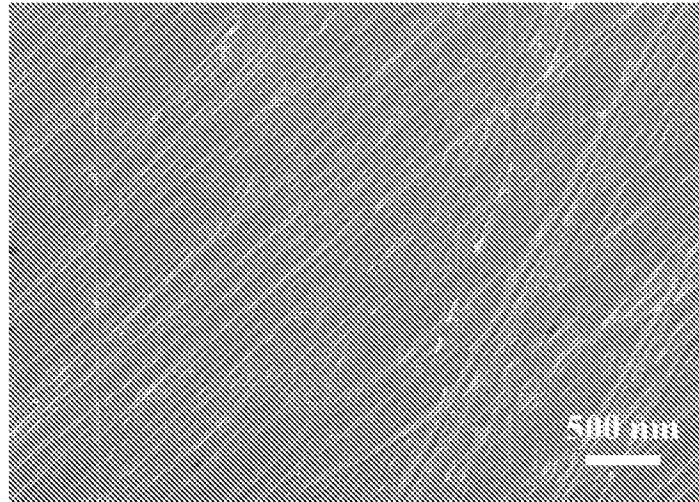


图 4

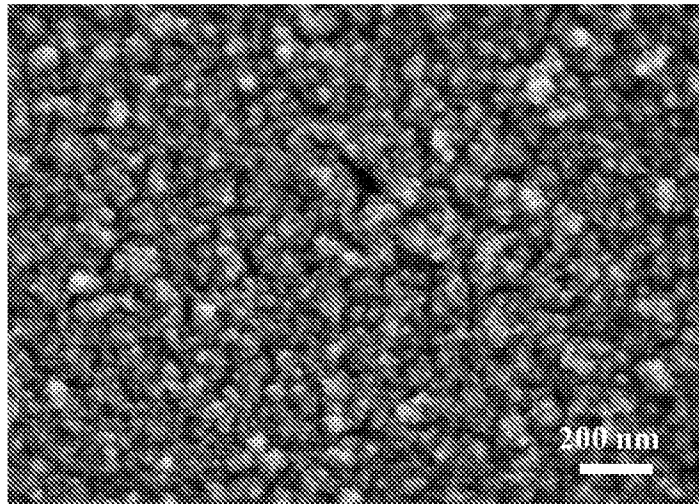


图 5

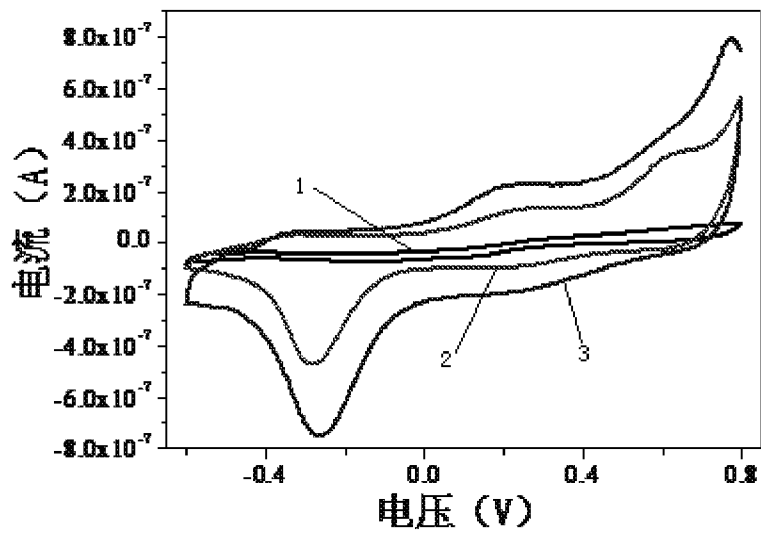


图 6

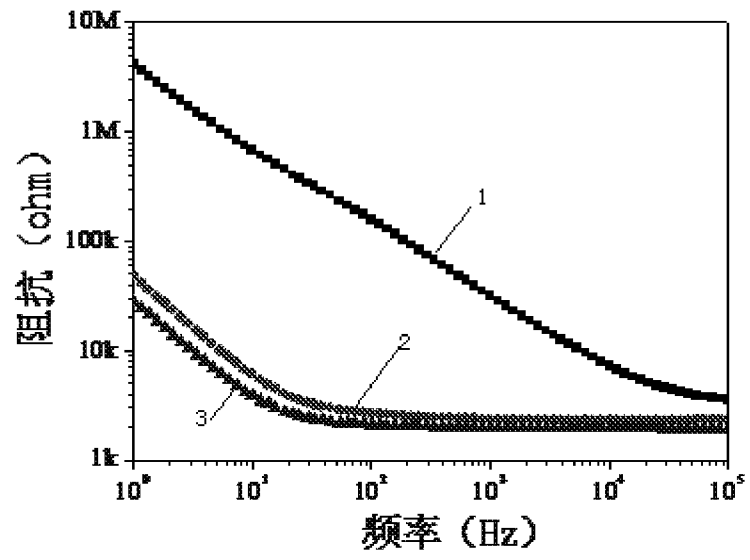


图 7

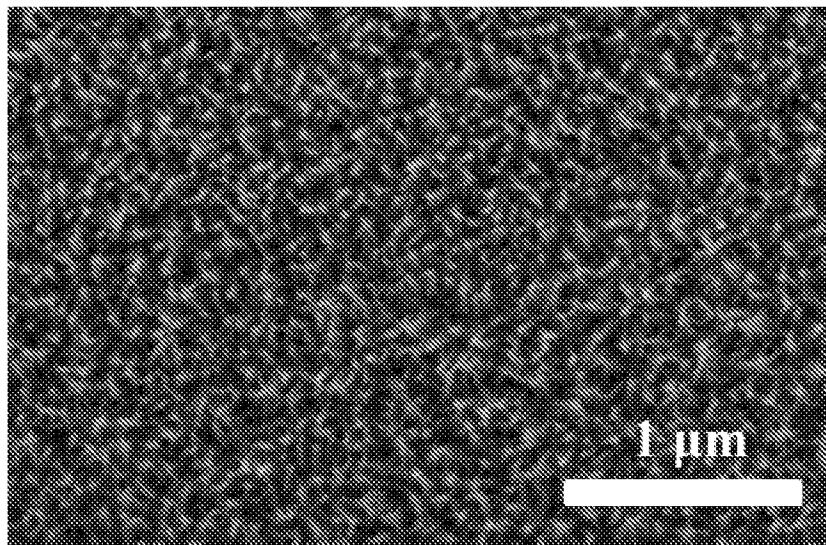


图 8

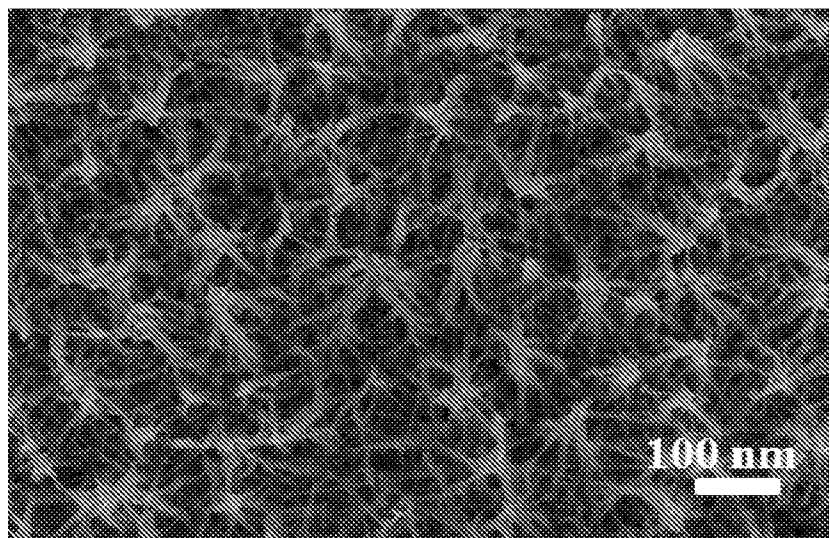


图 9

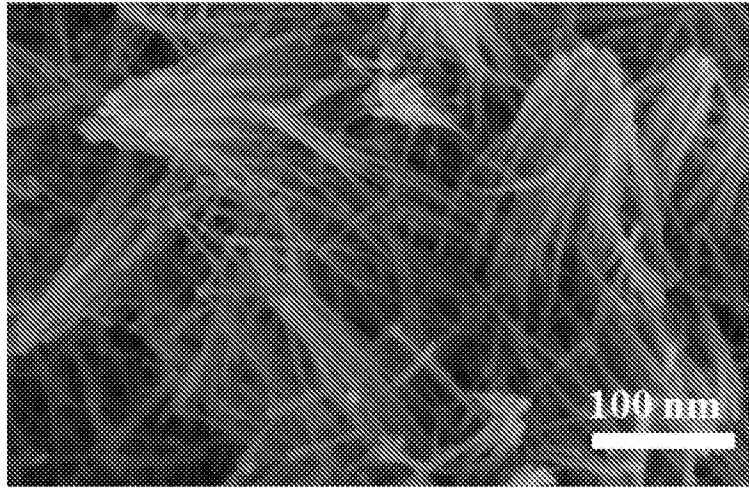


图 10

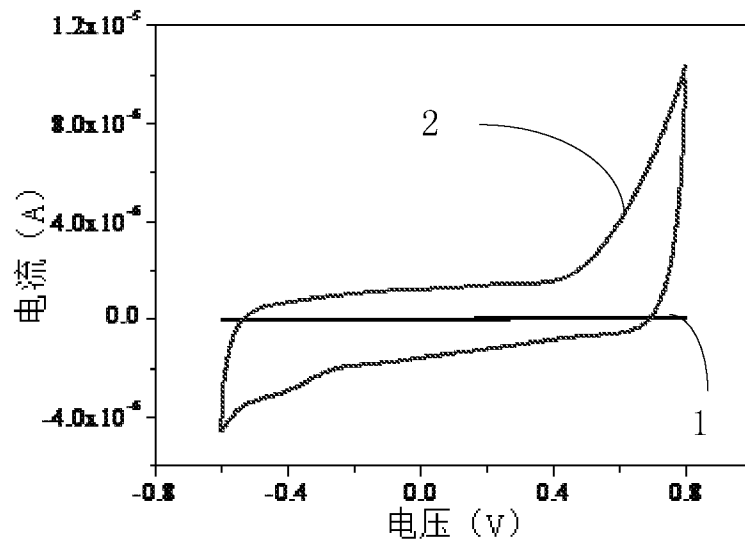


图 11

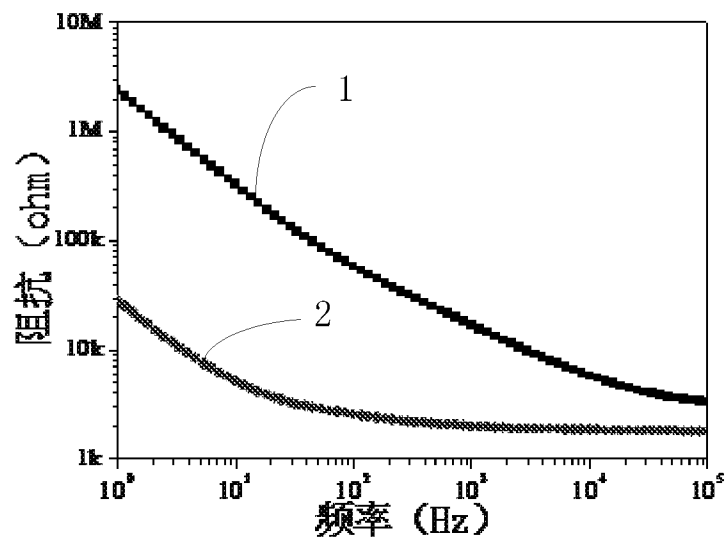


图 12

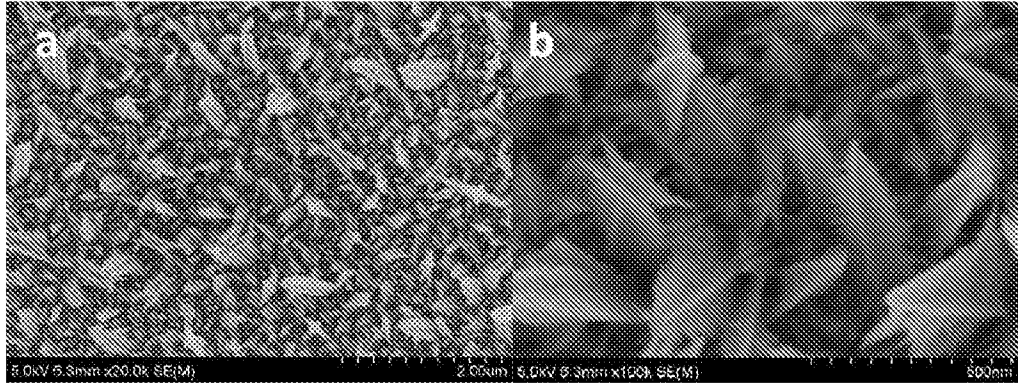


图 13

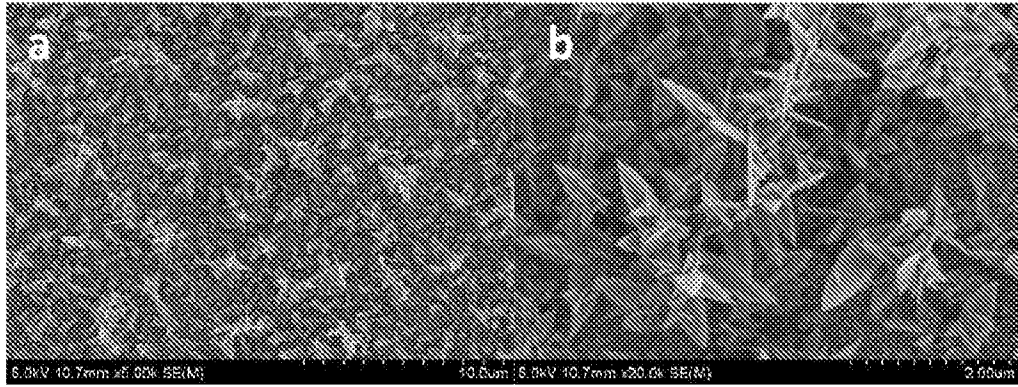


图 14

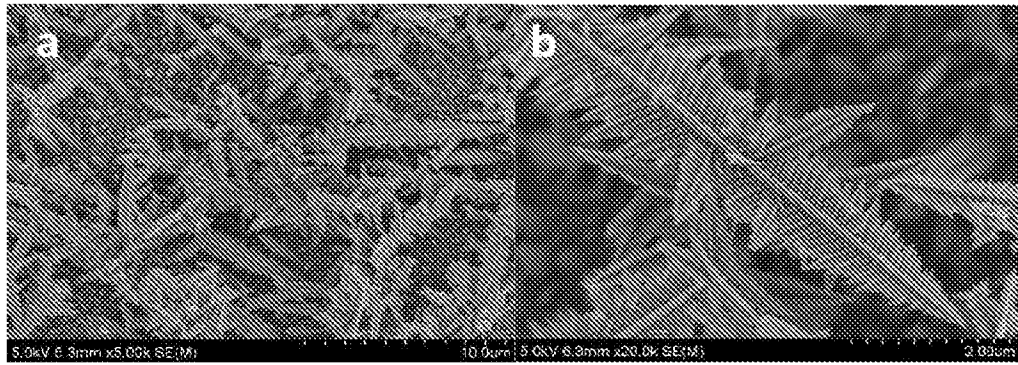


图 15

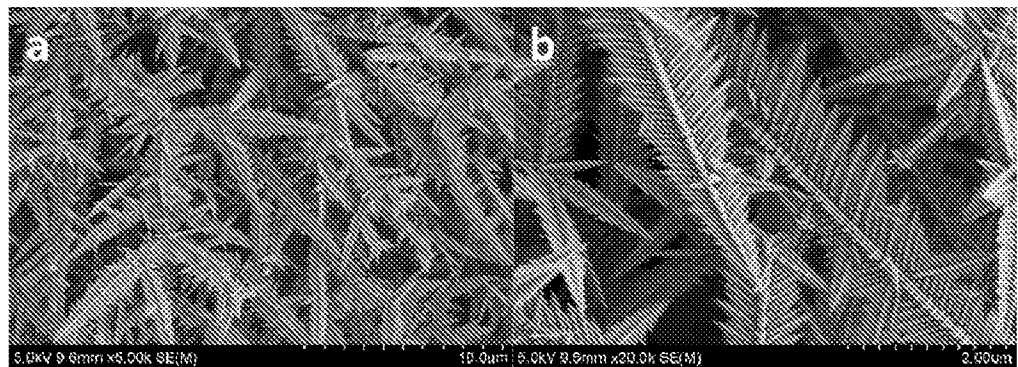


图 16

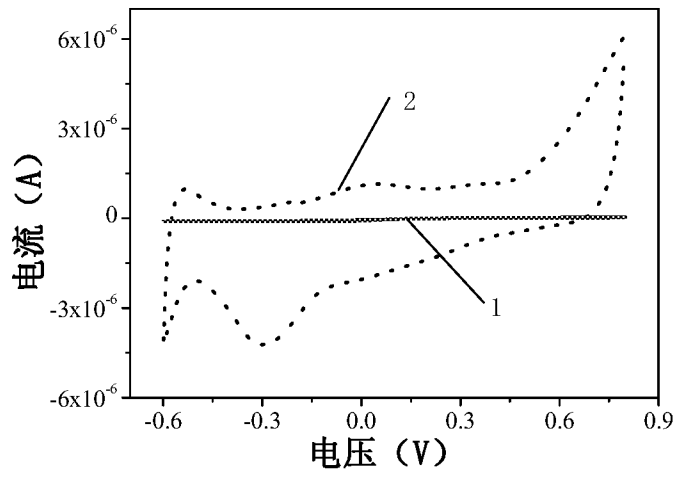


图 17

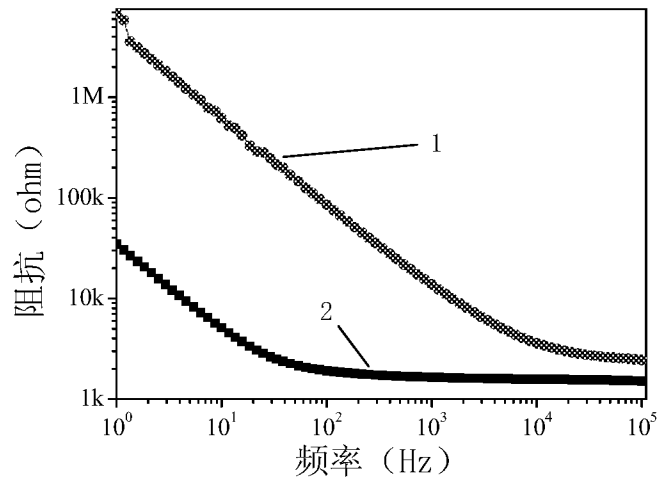


图 18

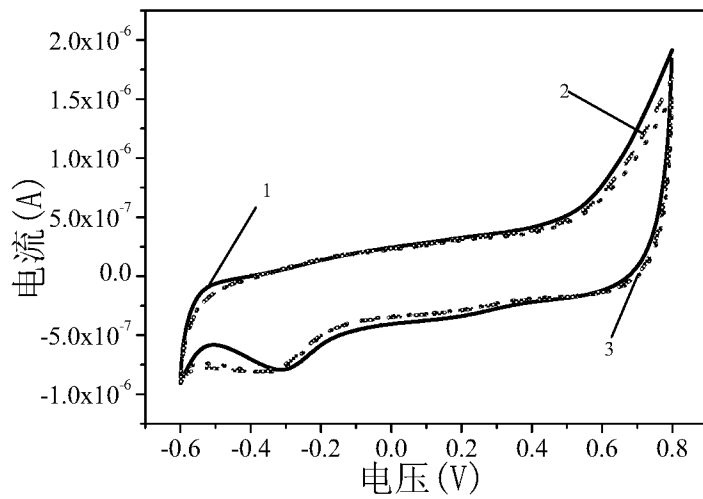


图 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/083627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: nanometer, modify, electrode, Pt, platinum, nanostructure, nanowire?, nanorod

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, Cunchang et al. "Glucose Biosensor Based on Platinum Nanowire Array", CHEMICAL SENSORS, vol. 27, no. 03, 30 September 2007 (30.09.2007), sections 1.1 and 2.1, and figure 1	1-4, 13-16, 28-30
X	FENG, Ye et al., "Pt-IrO ₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell", ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 03 August 2012 (03.08.2012), MATERIALS AND METHODS	1, 7-9, 13, 21-23, 28-30
X	CN 103207225 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 17 July 2013 (17.07.2013), description, paragraph [0034]	1, 10-13, 24-30
Y	WANG, Cunchang et al., "Glucose Biosensor Based on Platinum Nanowire Array", CHEMICAL SENSORS, vol. 27, no. 03, 30 September 2007 (30.09.2007), sections 1.1 and 2.1, and figure 1	5, 6, 17-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">19 July 2017 (19.07.2017)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">28 July 2017 (28.07.2017)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN:</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">ZHANG, Hongmei</p> <p>Telephone No.: (86-10) 62085626</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/083627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FENG, Ye et al., "Pt-IrO ₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell", ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 03 August 2012 (03.08.2012), MATERIALS AND METHODS	5, 6, 17-20
PX	CN 106419906 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 February 2017 (22.02.2017), claims 1-10	1-6, 13-15, 17-20, 28-30
PX	CN 106108891 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 16 November 2016 (16.11.2016), claims 1-10	1-4, 13-16, 28-30
PX	CN 106037719 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 October 2016 (26.10.2016), claims 1-10	1, 7-9, 13, 21-23, 28-30
A	CN 102086018 A (INSTITUTE OF ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 08 June 2011 (08.06.2011), the whole document	1-30
A	US 2009061451 A1 (ACHIM CATALINA et al.), 05 March 2009 (05.03.2009), the whole document	1-30
A	CN 103196966 A (SHANDONG NORMAL UNIVERSITY), 10 July 2013 (10.07.2013), the whole document	1-30
A	US 9341590 B2 (KOREA ADVANCED INST SCI & TECH), 17 May 2016 (17.05.2016), the whole document	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/083627

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103207225 A	17 July 2013	None	
CN 106419906 A	22 February 2017	None	
CN 106108891 A	16 November 2016	None	
CN 106037719 A	26 October 2016	None	
CN 102086018 A	08 June 2011	None	
US 2009061451 A1	05 March 2009	US 8198039 B2	12 June 2012
		WO 2009032901 A1	12 March 2009
CN 103196966 A	10 July 2013	None	
US 9341590 B2	17 May 2016	KR 101633549 B1	27 June 2016
		US 2016041116 A1	11 February 2016
		KR 20160017833 A	17 February 2016
		KR 101665911 B1	13 October 2016
		KR 20160037149 A	05 April 2016
		KR 1665911 B1	13 October 2016
		KR 1633549 B1	27 June 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/083627

<p>A. 主题的分类 G01N 27/30(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) G01N 27</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 电极, 铂, 纳米, 修饰, electrode, Pt, platinum, nanostructure, nanowire?, nanorod</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>王存嫦等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1</td> <td>1-4, 13-16, 28-30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Feng Ye 等. "Pt-IrO₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell" ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2012年 8月 3日 (2012 - 08 - 03), 材料和方法</td> <td>1, 7-9, 13, 21-23, 28-30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103207225 A (华中科技大学) 2013年 7月 17日 (2013 - 07 - 17) 说明书[0034]段</td> <td>1, 10-13, 24-30</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>王存嫦 等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1</td> <td>5, 6, 17-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	王存嫦等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1	1-4, 13-16, 28-30	X	Feng Ye 等. "Pt-IrO ₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell" ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2012年 8月 3日 (2012 - 08 - 03), 材料和方法	1, 7-9, 13, 21-23, 28-30	X	CN 103207225 A (华中科技大学) 2013年 7月 17日 (2013 - 07 - 17) 说明书[0034]段	1, 10-13, 24-30	Y	王存嫦 等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1	5, 6, 17-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	王存嫦等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1	1-4, 13-16, 28-30															
X	Feng Ye 等. "Pt-IrO ₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell" ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2012年 8月 3日 (2012 - 08 - 03), 材料和方法	1, 7-9, 13, 21-23, 28-30															
X	CN 103207225 A (华中科技大学) 2013年 7月 17日 (2013 - 07 - 17) 说明书[0034]段	1, 10-13, 24-30															
Y	王存嫦 等. "基于铂纳米线阵列的葡萄糖生物传感器" 化学传感器, 第27卷, 第03期, 2007年 9月 30日 (2007 - 09 - 30), 1.1节和2.1节, 图1	5, 6, 17-20															
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件</p>																	
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2017年 7月 19日	2017年 7月 28日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	张红梅																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62085626																

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	Feng Ye 等. "Pt-IrO ₂ nanorod array electrode for oxygen evolution in PEM water electrolysis cell" ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2012年 8月 3日 (2012 - 08 - 03), 材料和方法	5, 6, 17-20
PX	CN 106419906 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 权利要求1-10	1-6, 13-15, 17-20, 28-30
PX	CN 106108891 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 权利要求1-10	1-4, 13-16, 28-30
PX	CN 106037719 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 权利要求1-10	1, 7-9, 13, 21-23, 28-30
A	CN 102086018 A (中国科学院电子学研究所) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文	1-30
A	US 2009061451 A1 (ACHIM CATALINA等) 2009年 3月 5日 (2009 - 03 - 05) 全文	1-30
A	CN 103196966 A (山东师范大学) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-30
A	US 9341590 B2 (KOREA ADVANCED INST SCI & TECH) 2016年 5月 17日 (2016 - 05 - 17) 全文	1-30

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/083627

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103207225	A	2013年 7月 17日	无	
CN	106419906	A	2017年 2月 22日	无	
CN	106108891	A	2016年 11月 16日	无	
CN	106037719	A	2016年 10月 26日	无	
CN	102086018	A	2011年 6月 8日	无	
US	2009061451	A1	2009年 3月 5日	US	8198039 B2 2012年 6月 12日
				WO	2009032901 A1 2009年 3月 12日
CN	103196966	A	2013年 7月 10日	无	
US	9341590	B2	2016年 5月 17日	KR	101633549 B1 2016年 6月 27日
				US	2016041116 A1 2016年 2月 11日
				KR	20160017833 A 2016年 2月 17日
				KR	101665911 B1 2016年 10月 13日
				KR	20160037149 A 2016年 4月 5日
				KR	1665911 B1 2016年 10月 13日
				KR	1633549 B1 2016年 6月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)