

(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
2021 年 6 月 17 日 (17.06.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/114287 A1

(51) 国际专利分类号:
B81C 1/00 (2006.01) *B81B 7/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/125389

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 13 日 (13.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTE 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: 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)。 黄兆岭(HUANG, Zhaoling); 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: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: FLEXIBLE ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种柔性电极及其制备方法

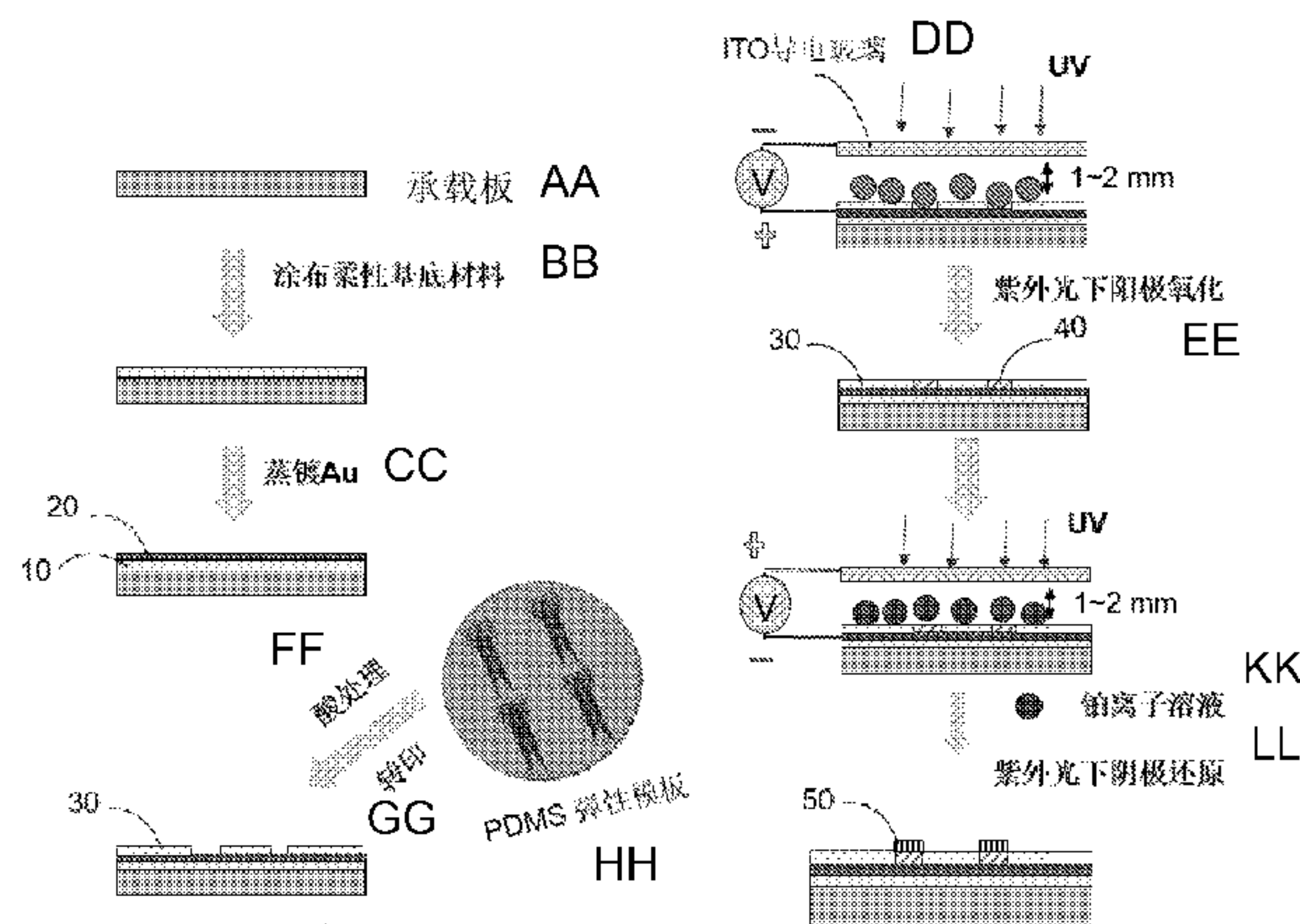


图 5

AA CARRIER PLATE
BB COATED FLEXIBLE SUBSTRATE MATERIAL
CC DEPOSIT AU
DD ITO CONDUCTIVE GLASS
EE ANODIZING UNDER ULTRAVIOLET LIGHT
FF ACID TREATMENT
GG TRANSFER PRINTING
HH PDMS FLEXIBLE TEMPLATE
KK PLATINUM ION SOLUTION
LL CATHODIC OXIDATION UNDER ULTRAVIOLET LIGHT

(57) Abstract: A method for preparing a flexible electrode, comprising: sequentially forming a flexible base layer and an intermediate conductive layer on a carrier plate; using an acid to treat an elastic mold provided with an electrode pattern, and then transfer printing the electrode pattern onto the intermediate conductive layer to form an electrode induction layer; drop-by-drop adding a mixture of nano-titanium dioxide and a polydopamine precursor solution onto the intermediate conductive layer that is not covered by the electrode induction layer, and by using the intermediate conductive layer as an anode, under the irradiation of ultraviolet light, forming a titanium dioxide-polydopamine composite layer by means of anodizing in a gap of the electrode induction layer; drop-by-drop adding a platinum ion solution on the surface of the titanium dioxide-polydopamine composite layer and the electrode induction layer, and by using the intermediate conductive layer as a cathode, under the irradiation of ultraviolet light, forming a platinum electrode layer on the titanium dioxide-polydopamine composite layer by means of a cathode reduction; and removing the carrier plate. The method solves the problems in which the current film formation of polydopamine is slow and the formation of platinum electrode layers is slow. Further provided is a flexible electrode.

(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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种柔性电极的制备方法, 包括: 在承载板上依次形成柔性基底层和中间导电层; 将具有电极图案的弹性模用酸处理后, 将电极图案转印到中间导电层上, 形成电极诱导层; 在未被电极诱导层覆盖的中间导电层上滴加纳米二氧化钛和聚多巴胺前驱体溶液的混合液, 以中间导电层为阳极, 在紫外光照射下, 通过阳极氧化在电极诱导层的间隙形成二氧化钛-聚多巴胺复合层; 在二氧化钛-聚多巴胺复合层和电极诱导层的表面滴加铂离子溶液, 以中间导电层为阴极, 在紫外光照射下, 通过阴极还原在二氧化钛-聚多巴胺复合层上形成铂电极层; 去除承载板。解决了当前聚多巴胺成膜慢, 以及铂电极层形成慢的问题。还提供了一种柔性电极。

一种柔性电极及其制备方法

技术领域

本发明涉及柔性电极制备技术领域，具体涉及一种柔性电极及其制备方法。

背景技术

目前基于传统 MEMS (MEMS, Micro-Electro-Mechanical System) 技术加工制造的柔性电极，主要包括柔性基底层及位于其上的金属电极层，但目前柔性电极中表面金属层与柔性基底层之间的杨氏模量的匹配性不高，容易造成金属层的脱落。基于此，有研究表明，聚多巴胺薄膜能够很好地处理金属层与柔性基底层的杨氏模量不匹配的问题，增强两者之间的粘附力。

通常，聚多巴胺薄膜制备是通过其前驱体溶液（如盐酸多巴胺与 Tris 缓冲液的混合）自组装形成，但该自组装过程较长，通常需要花费 24 小时以上。采用强氧化剂或采用紫外光照虽然在一定程度上可以提高聚多巴胺的成膜速度，但对于医用器件而言，强氧化剂的毒性较大，而紫外光照加速成膜虽环保，但单纯的紫外光照并不能很好地提高聚多巴胺的成膜速度（通常 30 nm/6h ）。

此外，对于医用柔性电极而言，在聚多巴胺薄膜沉积铂这种生物相容性较好的金属显得十分必要，但由于铂本身的功函数较高，在聚多巴胺薄膜上沉积铂离子形成铂金属层通常需要 72 小时以上，整体的柔性电极的制备花费时间较长。

因此，有必要提供一种快速制备柔性电极的环境友好型工艺。

发明内容

鉴于此，本发明提供了一种柔性电极的制备方法，通过纳米二氧化钛与聚多巴胺前驱体溶液在电泳和紫外光照相结合的条件下，极大地提高了聚多巴胺成膜的速度以及后续将铂离子还原成铂电极层的速度，解决了当前聚多巴胺难以快速成膜，以及铂电极层难以快速形成的问题。

第一方面，本发明提供了一种柔性电极的制备方法，包括以下步骤：

提供承载板，在所述承载板的一面依次形成柔性基底层和中间导电层；

制备具有电极图案的弹性模板，将所述弹性模板采用酸处理后，将其上的电极图案通过微接触印刷的方式转印到所述中间导电层的表面，以在所述中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层；

在未被所述电极诱导层覆盖的所述中间导电层上滴加纳米二氧化钛和聚多巴胺前驱体溶液的混合液，以具有透明导电涂层的玻璃为阴极，所述中间导电层为阳极，并将所述透明导电层与所述中间导电层相对设置，在紫外光照射的情况下，采用阳极氧化方式在所述电极诱导层的间隙电沉积形成二氧化钛-聚多巴胺复合层；

在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层和所述电极诱导层的表面滴加铂离子溶液，以所述具有透明导电涂层的玻璃为阳极，所述中间导电层为阴极，并将所述透明导电层朝向所述中间导电层，在紫外光照射的情况下，采用阴极还原的方式在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上形成铂电极层；

去除所述承载板，得到柔性电极。

其中，所述具有电极图案的弹性模板是通过以下方法制备：在硬质衬底上旋涂光刻胶，利用一定形状的掩膜版进行曝光、显影，得到电极图案的阳膜；用模型胶浇注所述阳膜，固化后揭膜，得到具有电极图案的弹性模板。

其中，所述酸处理时所用的酸包括氢氟酸、硝酸、盐酸中的至少一种。对所述弹性模板进行酸处理后，可便于在所述中间导电层上形成具有与电极图案互补的电极诱导层。

其中，在所述微接触印刷时，所施加的压力为 1.0-2.0 N。

其中，所述聚多巴胺的前驱体溶液为盐酸多巴胺的Tris溶液，所述前驱体溶液的pH为 6-9，盐酸多巴胺的浓度为2-5 mg/mL。

其中，所述纳米二氧化钛（ TiO_2 ）在所述混合液中的浓度为0.05-0.25mg/mL。

可选地，所述混合液中，纳米二氧化钛与盐酸多巴胺的质量比为（0.025-0.05）：1。

其中，在所述阳极氧化和所述阴极还原过程中，阴极和阳极之间加载的电压为1-5V的直流电压。

其中，在所述阳极氧化和所述阴极还原过程中，所述紫外光照射的能量密度为0.7-5 mW/cm^2 。

其中，在所述阳极氧化和所述阴极还原的过程中，阴极和阳极之间的距离为1-5mm。

其中，在形成所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的过程中，所述紫外光照射的时间为3-15min；阴极和阳极之间加载电压的时间为3-15min。

可选地，在形成所述铂电极层的过程中，所述紫外光照射的时间为20-120min；阴极和阳极之间加载电压的时间为20-120min。

本发明第一方面提供的柔性电极的制备方法中：1、通过电泳沉积技术结合紫外光照射，可使纳米TiO₂产生电子跃迁，提高TiO₂和聚多巴胺前驱体溶液的混合液中活性氧的数量，大大提高多巴胺氧化成膜的速度，最终快速形成二氧化钛-聚多巴胺复合层；2、通过电泳技术结合紫外光照射，可使纳米二氧化钛控制铂离子溶液中羟基含量，借助聚多巴胺自身的较多活性基团及二氧化钛-聚多巴胺复合层中纳米TiO₂在光照下产生的还原作用，大幅度地提高了铂金属离子还原成铂电极层的速度，尤其适合大面积电极层的制作；3、所述二氧化钛-聚多巴胺复合层具有一定的粘附性，并可通过其繁多的分子键与铂电极层、中间导电层形成化学键，提高它们之间的粘附力，进而在一定程度上增强了铂电极层与柔性基底层之间的结合力；4、通过转印的方式可快速在中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层，且所述具有电极图案的弹性模板可多次利用。

总之，该制备方法简单易操作，没有采用使用昂贵的沉积仪器和毒性大的试剂，所采用的电泳光照沉积工艺可以极大地提高二氧化钛-聚多巴胺复合层和铂电极层的形成效率，绿色环保高效，并降低了柔性电极的制造成本。

本发明第二方面提供了一种柔性电极，包括：柔性基底层和依次设置在所述柔性基底层表面的中间导电层和电极诱导层，所述电极诱导层的间隙设有二氧化钛-聚多巴胺复合层，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上设有铂电极层。所述柔性电极可以采用如本发明第一方面所述的制备方法制得。

其中，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层与所述铂电极层的界面处，所述聚多巴胺螯合有铂原子。

其中，所述电极诱导层的材质为绝缘材料。具体为模型胶与酸反应后的残留材料。

其中，所述柔性基底层的厚度为2-6 μm。

其中，所述中间导电层的厚度为10-30nm。

其中，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的厚度为80-500nm。

其中，所述铂电极层的厚度为0.3-5 μm。

本发明第二方面提供的柔性电极中，通过中间导电层和粘附性的二氧化钛-聚多巴胺复合层来连接柔性基底层和铂电极层，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层可通过其自身繁多的分子键与铂电极层、中间导电层形成化学键，并在非共价键等作用下，提高了它们之间的粘

附力，进而在一定程度上增强了铂电极层与柔性基底层之间的结合力；所得图案化的铂电极层的电阻抗较小，提高了其生物应用时的安全性。

本发明的优点将会在下方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为存在纳米 TiO_2 (a) 和不存在纳米 TiO_2 (b) 时，形成的聚多巴胺薄膜的表面形貌图和对应的接触角；

图2为存在纳米 TiO_2 (a) 和不存在纳米 TiO_2 (b) 的聚多巴胺薄膜上铂离子沉积的表面形貌图和对应的放大图；其中，右侧图为左侧图中白色实框处的放大；

图3为本发明实施例中柔性电极的金属电极层的结构设计图；

图4为本发明实施例中具有电极结构的PDMS弹性模板的结构示意图；

图5为本发明一实施例中柔性电极的加工流程图；

图6为本发明一实施例中对图3的柔性电极进行封装的过程示意图；

图7为经图6加工后所得柔性电极的结构示意图；

图8为本发明一实施例中形成的二氧化钛-聚多巴胺复合层的表面形貌图，其中，(a) \ (b) 为不同的观察区域；

图9为本发明一实施例中形成的铂电极层的表面形貌图，其中，(a) \ (b) 为不同的观察区域。

具体实施方式

以下所述是本发明的优选实施方式，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的保护范围。

本发明实施方式提供了一种柔性电极的制备方法，包括以下步骤：

提供承载板，在所述承载板的一面依次形成柔性基底层和中间导电层；

制备具有电极图案的弹性模板，将所述弹性模板采用酸处理后，将其上的电极图案通过微接触印刷的方式转印到所述中间导电层的表面，以在所述中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层；

在未被所述电极诱导层覆盖的所述中间导电层上滴加纳米二氧化钛和聚多巴胺前驱体溶液的混合液，以具有透明导电涂层的玻璃为阴极，所述中间导电层为阳极，并将所述透明导电层与所述中间导电层相对设置，在紫外光照射的情况下，采用阳极氧化方式在所述电极诱导层的间隙电沉积形成二氧化钛-聚多巴胺复合层；

在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层和所述电极诱导层的表面滴加铂离子溶液，以所述具有透明导电涂层的玻璃为阳极，所述中间导电层为阴极，并将所述透明导电层朝向所述中间导电层，在紫外光照射的情况下，采用阴极还原的方式在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上形成铂电极层；

去除所述承载板，得到柔性电极。

其中，所述承载板的材质包括玻璃、硅、塑料、金属或陶瓷。所述承载板主要作为后续各涂层的承载基础，在各涂层制作完成后需要除去。

其中，所述柔性基基层的形成方式可以为涂布。所述柔性基基层的材质为柔性绝缘材料，可以选自聚酰亚胺（Polyimide，PI）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚氨酯（PUA）中的一种。优选地，所述柔性基基层为聚酰亚胺，具有较好的耐弯折和绝缘性能。

其中，所述中间导电层的材质包括但不限于钛、金、银、铜、钯、铌、钽及其合金、氮化钛（ Ti_xNy ）、氧化铱（ IrO_x ）、氧化铟锡（ITO）、掺铝氧化锌（AZO）、掺氟二氧化锡（FTO）和掺磷二氧化锡（PTO）中的一种或多种。

可选地，所述中间导电层的形式方式包括：磁控溅射法、化学气相沉积法、电子束蒸发、脉冲激光沉积法、电阻蒸发法或旋涂法。

可选地，所述柔性基基层的厚度为2-6 μm 。

可选地，所述中间导电层的厚度为10-30nm。所述中间导电层的厚度较薄，其主要在后续阳极氧化、阴极还原过程中起导电作用。

其中，所述具有电极图案的弹性模板是通过以下方法制备：在硬质衬底上旋涂光刻胶，利用一定形状的掩膜版进行曝光、显影，得到电极图案的阳膜；用模型胶浇注所述阳膜，固化后揭膜，得到具有电极图案的弹性模板。其中，所述弹性模板具有与所述阳膜互补的电极图案。显然地，所述弹性模板与所述模型胶的材质相同。

所述弹性模板的材质选自聚二甲基硅氧烷、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚氨酯、硅胶中的一种或多种，但不限于此。

可选地，所述模型胶可以是聚二甲基硅氧烷（PDMS）。其中，PDMS中A胶与B胶的体积比可以为1：10。当然，在本发明其他实施方式中，所述模型胶可以为聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、乙烯-醋酸乙烯（EVA）共聚物、聚氨酯（PUA）、硅胶中的一种，但不限于此，只要是适用于软光刻法的模型胶即可。

其中，所述酸处理时所用的酸包括氢氟酸、硝酸、盐酸中的至少一种。对所述弹性模板进行酸处理后，可便于在所述中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层。所述电极诱导层的形状与所述弹性模板的形状相同。可选地，所述酸为体积比3:1的盐酸和硝酸的混合，或者为体积比3:1的氢氟酸和硝酸的混合。

其中，在所述微接触印刷时，所施加的压力为 1.0-2.0 N。这样可以较好地保证具有电极图案的聚多巴胺粘附层完整地转印到厚度较薄的中间导电层表面，又能保证承载板（例如，硅晶圆，玻璃基底等）在压力的作用下不至于发生形变和产生内应力。

其中，所述聚多巴胺的前驱体溶液为盐酸多巴胺的Tris溶液，所述前驱体溶液的pH为6-9，盐酸多巴胺的浓度为2-5 mg/mL。

其中，所述纳米二氧化钛（ TiO_2 ）在所述混合液中的浓度为0.05-0.25mg/mL。

可选地，所述混合液中，纳米二氧化钛与盐酸多巴胺的质量比为（0.025-0.05）：1。

其中，玻璃上的所述透明导电涂层的材质为氧化铟锡（ITO）、掺铝氧化锌（AZO）、掺氟二氧化锡（FTO）、掺磷二氧化锡（PTO）、氮化钛（ Ti_xN_y ）和氧化铱（ IrO_x ）中的至少一种，但不限于此。

可选地，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的厚度为80-500nm。其厚度可以通过紫外光照射的时间及阴阳极之间加载电源的时间来调节。在阴阳极之间加载有电流时，因电泳作用，纳米二氧化钛和聚多巴胺前驱体溶液的混合液的液滴会迅速填充在电极诱导层的间隙，并在有 TiO_2 的紫外光照射下， TiO_2 产生的氧自由基及紫外光的共同作用促使了聚多巴胺前驱体快速氧化形成聚多巴胺，并形成了二氧化钛-聚多巴胺复合层。

可选地，所述阳极氧化过程中，阴极和阳极之间加载的电压为1-5V的直流电压。所述电压的加载时间为3-15min。

可选地，在形成所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的过程中，所用紫外光的能量密度为 $0.7-5 \text{ mW/cm}^2$ ，所用紫外光的波长在350-380 nm。可选地，在形成所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的过程中，所述紫外光照射的时间为3-15min。紫外光照射的时间可以与电压的加载时间相等，或不等。

其中，在所述阳极氧化过程中，阴极和阳极之间的距离为1-5mm。该距离若太大，会造成到达电极诱导层的紫外光损失较多，且阴极和阳极之间的电极线密度太小。

在本发明一实施方式中，在所述阳极氧化过程中，所述紫外光照射在所述阴极背离所述透明导电涂层的表面。因所述阴极整体透明，这样紫外光可以通过阴极而达到电极诱导层。当然，在本发明的其他实施方式中，所述紫外光也可以同时照射在所述阴极背离所述透明导电涂层的表面，及所述承载板背离所述柔性基底层的一面。即，紫外光加载在相对设置后的阴极和阳极的上下两端。

可选地，所述铂电极层的厚度为0.3-5 μm 。其厚度可以通过紫外光照射的时间及阴阳极之间加载电源的时间来调节。

在加载有电流时，因电泳在表界面的电润湿效应，所述铂离子溶液的液滴流动，润湿所述二氧化钛-聚多巴胺复合层和电极诱导层，并在经过所述二氧化钛-聚多巴胺复合层时，因紫外光照射二氧化钛这种半导体材料产生的电荷以及聚多巴胺自身大量的酚羟基和胺基基团能促使铂金属离子能够更快地还原，从而在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上形成图案化的铂电极层。

可选地，所述阴极还原过程中，阴极和阳极之间加载的电压为1-5V的直流电压。可选地，所述电压的加载时间为20-120min。

可选地，在形成所述铂电极层的过程中，所用紫外光的能量密度为0.7-5 mW/cm^2 ，所用紫外光的波长在350-380 nm。可选地，在形成所述铂电极层的过程中，所述紫外光照射的时间为20-120min。紫外光照射的时间可以与电压的加载时间相等，或不等。

其中，在所述阴极还原过程中，阴极和阳极之间的距离为1-5mm。该距离若太大，会造成到达电极诱导层和二氧化钛-聚多巴胺复合层的紫外光损失较多，且阴极和阳极之间的电极线密度会太小。

在本发明一实施方式中，在所述阴极还原过程中，所述紫外光照射在所述阴极背离所述透明导电涂层的表面。因所述阴极整体透明，这样紫外光可以通过阴极而达到电极诱导层和二氧化钛-聚多巴胺复合层。当然，在本发明的其他实施方式中，在所述阴极还原过程中时，所述紫外光也可以同时照射在所述阴极背离所述透明导电涂层的表面，及所述承载板背离所述柔性基底层的一面。即，紫外光加载在相对设置后的阴极和阳极的上下两端。

其中，所述铂电极层包括相对设置的多个刺激电极位点和多个电极连接点，每个所述刺激电极位点与电极连接点通过导线一一对应连接。

其中，在去除所述承载板之前还包括：在所述铂电极层上及所述电极诱导层上制备封装层，且所述铂电极层的刺激电极位点与电极连接点从所述封装层中露出。

所述封装层的材质可以与所述柔性基基层的材质相同或不同。可选地，所述封装层的材质独立地选自聚酰亚胺、PDMS、硅胶、环氧树脂、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸丁二醇酯（PET）中的一种或多种。所述封装层的设置目的是为了尽量保护所述铂电极层，但又不影响其使用。

所述封装层的形成方式包括注塑、压铸或光刻。在本发明一实施方式中，所述封装层的制备过程如下：

- b1、在所述铂电极层上设置封装膜，所述封装膜还覆盖所述电极诱导层上未被所述铂电极层覆盖的部分；
- b2、在所述封装膜上涂布牺牲材料，对形成的牺牲层进行刻蚀，形成图案化的牺牲层；
- b3、以图案化的牺牲层为掩膜版，对所述封装膜进行干法刻蚀，以使所述铂电极层暴露；
- b4、剥离所述牺牲层，形成所述封装层。

本发明实施方式第一方面提供的柔性电极的制备方法中：1、通过电泳沉积技术结合紫外光照射，可使纳米 TiO_2 产生电子跃迁，提高 TiO_2 和聚多巴胺前驱体溶液的混合液中活性氧的数量，大大提高多巴胺氧化成膜的速度，最终快速形成二氧化钛-聚多巴胺复合层；2、通过电泳技术结合紫外光照射，可使纳米二氧化钛控制铂离子溶液中羟基含量，借助聚多巴胺自身的较多活性基团及二氧化钛-聚多巴胺复合层中纳米 TiO_2 在光照下产生的还原作用，大幅度地提高了铂金属离子还原成铂电极层的速度，尤其适合大面积电极层的制作；3、所述二氧化钛-聚多巴胺复合层具有一定的粘附性，并可通过其繁多的分子键与铂电极层、中间导电层形成化学键，提高它们之间的粘附力，进而在一定程度上增强了铂电极层与柔性基基层之间的结合力；4、通过转印的方式可快速在中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层，且所述具有电极图案的弹性模板可多次利用。

总之，该制备方法简单易操作，没有采用使用昂贵的沉积仪器和毒性大的试剂，所采用的电泳光照沉积工艺可以极大地提高二氧化钛-聚多巴胺复合层和铂电极层的形成效率，绿色环保高效，并降低了柔性电极的制造成本。

本发明实施方式还提供了一种柔性电极，包括：柔性基基层和依次设置在所述柔性基基层表面的中间导电层和电极诱导层，所述电极诱导层的间隙设有二氧化钛-聚多巴胺复合

层，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上设有铂电极层。所述柔性电极可以采用如本发明第一方面所述的制备方法制得。

其中，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层与所述铂电极层的界面处，聚多巴胺螯合有铂原子。

其中，所述电极诱导层的材质为绝缘材料。具体为模型胶与酸反应后的残留材料。

如上所述，所述中间导电层的厚度为10-30nm。所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的厚度为80-500nm。所述铂电极层的厚度为0.3-5 μ m。

其中，所述柔性电极还包括封装层，所述封装层覆盖所述电极诱导层上未被所述铂电极层的刺激电极位点与电极连接点所覆盖的部分。

本发明第二方面提供的柔性电极中，通过中间导电层和粘附性的二氧化钛-聚多巴胺复合层来连接柔性基底层和铂电极层，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层可通过其自身繁多的分子键与铂电极层、中间导电层形成化学键，并在非共价键等作用下，提高了它们之间的粘附力，进而在一定程度上增强了铂电极层与柔性基底层之间的结合力；所得图案化的铂电极层的电阻抗较小，提高了其生物应用时的安全性。

为了验证纳米 TiO_2 在二氧化钛-聚多巴胺复合层、铂电极层的快速形成过程中的作用，现设置以下验证实验。

取表面存在聚酰亚胺薄膜的完全相同的两个硅片（尺寸为1cm*1cm），分别在硅片上涂覆含纳米 TiO_2 的聚多巴胺前驱体溶液，和不含纳米 TiO_2 的聚多巴胺前驱体溶液，并采用波长为365nm的紫外光在同等光照强度下进行照射，完成聚多巴胺膜的沉积。其中，含纳米 TiO_2 的聚多巴胺（PDA）前驱体溶液的配制过程如下：将盐酸多巴胺（3-羟基酪胺盐酸盐）溶解于10 mM的Tris缓冲溶液，调节其pH值至8.5，形成聚多巴胺的前驱体溶液，其中，盐酸多巴胺在该前驱体溶液的最终浓度为2 mg/mL；然后取适量的纳米 TiO_2 的水分散液（质量浓度为1.7wt%），加入到上述100 mL的上述多巴胺前驱液中，搅拌均匀得到混合液。

结果如图1所示，其中，图1中（a）为存在纳米 TiO_2 的情况下，紫外光照射1小时后形成的薄膜的表面形貌图和对应的表面接触角；图1中（b）为无纳米 TiO_2 的情况下，紫外光照射6小时后形成的薄膜的表面形貌图和对应的表面接触角。从图1中可以看出，在存在纳米 TiO_2 的情况下紫外光照射1小时后形成的薄膜与无纳米 TiO_2 的情况下紫外光照射6小时后形成的薄膜类似，两者的接触角接近，均为小角度的锐角，这说明都形成了亲水性的聚多

巴胺膜。但在存在纳米 TiO_2 时，聚多巴胺成膜的速度大大加快，可缩短至1小时内完成，与常规聚多巴胺成膜所需的24小时相比，大大提高了成膜效率。其中(a)中形成的是 TiO_2 -PDA复合薄膜，纳米 TiO_2 颗粒均匀分布在PDA薄膜中；(b)中形成的是单纯的PDA薄膜。

然后，通过混合2.5mM的氯铂酸水溶液与5mM的甲酸水溶液形成铂离子溶液，将上述 TiO_2 -PDA复合薄膜和PDA薄膜分别放入上述铂离子溶液中，采用同等紫外光照射6小时，以进行铂离子的还原，结果如图2所示。其中，图2中(a)为铂离子在 TiO_2 -PDA复合薄膜表面还原金属涂层的表面形貌图和对应的放大图，图2中(b)表示铂离子在单纯PDA薄膜表面还原的表面形貌图和对应的放大图。

从图2中可以看出，在不存在纳米 TiO_2 时，即使在紫外光下照射6小时，也无法在PDA薄膜表面观察到铂金属层的形成；而在存在纳米 TiO_2 时，在紫外光下照射6小时，就能在 TiO_2 -PDA复合薄膜表面形成形貌规整的铂金属层。这与现有技术中沉积铂金属层需要72小时以上相比，将铂金属层的制备时间缩短了11倍，大大节约了制备时间。

基于上述验证试验的验证结果，下面以一个具体的例子来介绍本发明的内容。本发明一实施例提供了一种柔性电极的制备方法，请一并参阅图3-图6，包括以下步骤：

1、提供一硅片作为承载板，首先使用丙酮、无水乙醇以及去离子水依次清洁该硅片，在该硅片的一表面上采用两级速度（第一级：500 转，10秒；第二级：2500转，40秒）旋涂聚酰亚胺酸的溶液，并形成湿膜；然后在 100°C 烘烤3分钟成膜，然后移到 300°C 的真空干燥器中进行高温烘烤30分钟，以使聚酰亚胺酸环化生成 $5\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺（PI）薄膜，即获得了PI柔性基底层10。

2、在步骤1中的 $5\mu\text{m}$ 厚的PI柔性基底层10上，使用等离子体蒸镀的方法形成10nm厚度的Au导电层20，后续可将该导电层作为直流电泳电镀的一个电极位。

3、制备具有电极图案的弹性模板：

3.1 另取一硅片作为硬质衬底，根据设计好的柔性电极的图形模板（如图3），采用光刻法在其上制作电极图案的阳膜，具体包括以下步骤：

在清洗干净后的硅片上旋涂一层SU-8光刻胶，在 95°C 固化30分钟之后，利用一定形状的掩膜版在 $180\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外光能量下进行曝光，使用SU-8显影液进行显影处理，清洗掉掩膜版以外的部分，得到电极图案的阳膜；

然后使用 120°C 的热板进行坚膜处理15分钟，以使残留的光刻胶中的溶剂全部挥发，进而使该阳膜更牢固地粘附在硅片表面，以便后续重复利用；

3.2 往上述阳膜中浇注模型胶，经脱气泡、固化后揭膜，得到具有电极图案的弹性模板；所述弹性模板具有与所述阳膜互补的图案。所用模型胶例如可以是聚二甲基硅氧烷（PDMS）。其中，浇筑用PDMS中A胶与B胶的体积比可以为1:10。经脱泡机脱除气泡后，再进行固化处理（例如可以是在80℃的烘箱中烘烤3小时）。固化后，上述阳模中的电极图案能够可靠地转印到模型胶。然后从硅片上揭下固化后的模型胶层，即得到具有电极结构的PDMS弹性模板（如图4所示）。

4、配置氢氟酸（HF）和硝酸体积比为3:1的混合酸液，并将步骤3中制得的PDMS弹性模板沾上该混合酸液，之后并将沾有混合酸液的PDMS电极模板通过微接触印刷的方式使其上的电极图案转印到步骤2中的Au导电层20表面（转印前最好保持Au导电层20表面湿润），这样在Au导电层20上形成了电极诱导层30（如图3所示）。其中，电极诱导层30的材质为PDMS经酸处理后的残留材料；在所述微接触印刷时，所施加的压力为1.8 N。转印后的电极诱导层30具有与电极图案互补的形状。即，电极诱导层30的凹槽对应要形成的电极。

转印完成后，使用去离子水冲洗，并用氮气吹干，等待下一步使用。

5、通过直流电泳光照沉积形成TiO₂-PDA复合层40：

5.1 配置纳米TiO₂和聚多巴胺（PDA）前驱体溶液的混合液：将盐酸多巴胺（3-羟基酪胺盐酸盐）溶解于10 mM的Tris缓冲溶液，调节其pH值至8.5，形成聚多巴胺的前驱体溶液，其中，盐酸多巴胺在该前驱体溶液的最终浓度为2 mg/mL；然后取适量的纳米TiO₂的水分散液（质量浓度为1.7wt%），加入到上述100 mL的上述多巴胺前驱液中，搅拌均匀得到所述混合液。

5.2 取步骤4中带有依次层叠设置有PI柔性基底层10、Au导电层20、电极诱导层30的硅片，在未被电极诱导层30覆盖的Au导电层20上滴加上述混合液，以带ITO涂层的玻璃为阴极，Au导电层20为阳极，并将玻璃的ITO涂层与Au导电层20相对设置，控制阴极和阳极之间的距离为1-2mm，并在阴阳极之间加载5V的直流电压；并在同时进行紫外光照射的情况下，采用阳极氧化方式在电极诱导层30的间隙电沉积形成TiO₂-PDA复合层40。之后用超纯水进行清洗并烘干，留待下一步用。

其中，在该电沉积过程中，朝带ITO涂层的玻璃不具有ITO涂层的一面施加紫外光，以使紫外光到达所述混合液处，所用紫外光的能量密度为2mW/cm²，紫外光照射的时间为

5min；阴阳极之间加载直流电压的时间为5min，所形成的TiO₂-PDA复合层40的厚度为100nm。

6、通过直流电泳光照沉积形成铂电极层50：

将80mL、2.5mM的氯铂酸水溶液与甲酸混合，加入去离子水，使混合后的溶液总体积为100mL，得到沉积铂电极层所需的铂离子溶液。

在TiO₂-PDA复合层40和电极诱导层30的表面滴加该铂离子溶液，此时以上述带ITO涂层的玻璃为阳极，Au导电层20为阴极，并将玻璃的ITO涂层朝向Au导电层20，控制阴极和阳极之间的距离为1-2mm，并在阴阳极之间加载5V的直流电压；并在同时进行紫外光照射的情况下，采用阴极还原的方式在TiO₂-PDA复合层40上形成铂电极层50。之后用超纯水进行清洗并烘干，留待下一步用。

其中，在该电沉积过程中，朝带ITO涂层的玻璃不具有ITO涂层的一面施加紫外光，以使紫外光到达所述铂离子溶液处，所用紫外光的能量密度为2mW/cm²，紫外光照射的时间为1小时；阴阳极之间加载直流电压的时间为1小时，所形成的铂电极层50的厚度为0.5 μm。

7、制作柔性电极的封装层60：

b1、在铂电极层50上设置封装膜60'，该封装膜60'还覆盖电极诱导层30上未被铂电极层50覆盖的部分。该封装膜60'的材质也可以为PI，其设置过程如下：

先将带铂电极层50的承载板在120℃下加热5分钟以去除水蒸气，然后通过匀胶机在其表面旋涂聚酰亚胺酸的溶液，形成5μm厚的湿膜；然后在100℃烘烤3分钟，将软化3min后的样品放入烘箱后，先从室温（约25℃）快速加热至40℃，然后以3℃/min的速率升温至300℃，高温烘烤30分钟后，以使聚酰亚胺酸环化生成PI，自然冷却至室温。

b2、在上述PI封装膜60'上采用两级速度（第一级：300转，15秒；第二级：3000转，30秒）涂布牺牲材料（具体为AZ4620正性光刻胶），以构建约3μm厚的牺牲层；对形成的牺牲层进行紫外曝光（曝光量为40mJ/cm²），并在曝光后进行120℃的后烘处理，待冷至室温后用AZ300显影液进行显影，形成图案化的牺牲层70。其中，图案化的牺牲层70未覆盖铂电极层50的刺激电极位点51与电极连接点52（参见图3）。

b3、以图案化的牺牲层70为掩膜版，对上述PI封装膜60'进行等离子（RIE）刻蚀，以使被覆盖的铂电极层50的刺激电极位点51与电极连接点52暴露出来，而不暴露导线等其他部分，形成封装层60。其中刻蚀参数设置为：氧气流量：40 sccm，室压：20-14pa，功率：150W，刻蚀时间：10min，连续4次。

b4、将上述RIE蚀刻后的样品浸泡在丙酮中，以将残留的牺牲材料（AZ4620正性光刻胶）完全溶解在丙酮中，然后用去离子水清洗表面，氮气干燥，得到具有封装层60的柔性电极。

8、去除与PI柔性基底层10连接的承载硅片，完成整个柔性电极的制作。最终所得的柔性电极产品如图6所示。

图3为本发明实施例中柔性电极的铂电极层50的结构设计图。所述铂电极层50包括相对设置的10个刺激电极位点51和10个电极连接点52，每个刺激电极位点51与电极连接点52通过导线53一一对应连接。图3中刺激电极位点51的直径为 $200\mu\text{m}$ ，导线53的宽度为 $35\mu\text{m}$ ，电极连接点52为 $1*1$ 毫米的正方形，其后期可与带芯片的PCB板进行连接，或者连接其他仪器进行测试等。

图7为本发明实施例中封装后的柔性电极的结构示意图。请一并参阅图3，该柔性电极包括柔性基底层10和依次设置在柔性基底层10表面的中间导电层20和电极诱导层30，电极诱导层30的间隙设有二氧化钛-聚多巴胺复合层40，二氧化钛-聚多巴胺复合层40上设有铂电极层50。

该柔性电极还包括封装层60，封装层60覆盖电极诱导层30上未被铂电极层50的刺激电极位点51与电极连接点52所覆盖的部分。也就是说，电极诱导层30、铂电极层50均位于封装层60的容置空间内，但铂电极层50的刺激电极位点51与电极连接点52从所述封装层中露出，而铂电极层50的导线未露出。

图8为本发明实施例中采用直流电泳光照沉积形成的 TiO_2 -PDA复合层的表面形貌图；图9为本发明一实施例中直流电泳光照沉积形成铂电极层的表面形貌图。从图8中可以看出，在纳米 TiO_2 存在下，采用直流电泳加紫外光照技术，通过阳极可以快速形成呈深黄色的 TiO_2 -PDA复合层；从图9中可以看出，在 TiO_2 -PDA复合层上，采用直流电泳加紫外光照技术，可以快速形成呈黑色的铂电极层。而且，上述 TiO_2 -PDA复合层和铂电极层均是在预定的凹槽结构中形成涂层，且其边缘界面具有清晰的分辨率。以上结果表明，本发明提供的柔性电极制备方法，可以快速且有导向地制得结构规则的 TiO_2 -PDA复合层和铂电极层。

以上所述实施例仅表达了本发明的示例性实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求

1、一种柔性电极的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供承载板，在所述承载板的一面依次形成柔性基层和中间导电层；

制备具有电极图案的弹性模板，将所述弹性模板采用酸处理后，将其上的电极图案通过微接触印刷的方式转印到所述中间导电层的表面，以在所述中间导电层上形成与电极图案互补的电极诱导层；

在未被所述电极诱导层覆盖的所述中间导电层上滴加纳米二氧化钛和聚多巴胺前驱体溶液的混合液，以具有透明导电涂层的玻璃为阴极，所述中间导电层为阳极，并将所述透明导电层与所述中间导电层相对设置，在紫外光照射的情况下，采用阳极氧化方式在所述电极诱导层的间隙电沉积形成二氧化钛-聚多巴胺复合层；

在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层和所述电极诱导层的表面滴加铂离子溶液，以所述具有透明导电涂层的玻璃为阳极，所述中间导电层为阴极，并将所述透明导电层朝向所述中间导电层，在紫外光照射的情况下，采用阴极还原的方式在所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上形成铂电极层；

去除所述承载板，得到柔性电极。

2、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，所述具有电极图案的弹性模板是通过以下方法制备：

在硬质衬底上旋涂光刻胶，利用一定形状的掩膜版进行曝光、显影，得到电极图案的阳膜；

用模型胶浇注所述阳膜，固化后揭膜，得到具有电极图案的弹性模板。

3、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在所述微接触印刷时，所施加的压力为1.0-2.0 N。

4、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，所述酸处理时所用的酸包括氢氟酸、硝酸、盐酸中的至少一种。

5、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，所述聚多巴胺的前驱体溶液为盐酸多巴胺的 Tris 溶液，所述前驱体溶液的 pH 为 6-9，盐酸多巴胺的浓度为 2-5 mg/mL；所述纳米二氧化钛在所述混合液中的浓度为 0.05-0.25mg/mL。

6、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在所述阳极氧化和所述阴极还原过程中，阴极和阳极之间加载的电压为1-5V的直流电压。

7、如权利要求6所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在所述阳极氧化和所述阴极还原的过程中，阴极和阳极之间的距离为1-5mm。

8、如权利要求1所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在所述阳极氧化和所述阴极还原过程中，所述紫外光照射的能量密度为0.7-5 mW/cm²。

9、如权利要求7所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在形成所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的过程中，所述紫外光照射的时间为3-15min；阴极和阳极之间加载电压的时间为3-15min。

10、如权利要求7所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，在形成所述铂电极层的过程中，所述紫外光照射的时间为20-120min；阴极和阳极之间加载电压的时间为20-120min。

11、如权利要求7所述的柔性电极的制备方法，其特征在于，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的厚度为80-500nm。

12、一种柔性电极，其特征在于，包括：柔性基底层和依次设置在所述柔性基底层表面的中间导电层和电极诱导层，所述电极诱导层的间隙设有二氧化钛-聚多巴胺复合层，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层上设有铂电极层。

13、如权利要求12所述的柔性电极，其特征在于，所述中间导电层的厚度为10-30nm。

14、如权利要求12所述的柔性电极，其特征在于，所述二氧化钛-聚多巴胺复合层的厚度为80-500nm。

15、如权利要求12所述的柔性电极，其特征在于，铂电极层的厚度为0.3-5μm。

16、如权利要求12所述的柔性电极，其特征在于，所述柔性基底层的厚度为2-6 μm。

17、如权利要求12-16任一项所述的柔性电极，其特征在于，所述铂电极层包括相对设置的多个刺激电极位点和多个电极连接点，每个所述刺激电极位点与电极连接点通过导线一一对应连接。

18、如权利要求17所述的柔性电极，其特征在于，所述柔性电极还包括封装层，所述封装层覆盖所述电极诱导层上未被所述铂电极层的刺激电极位点与电极连接点所覆盖的部分。

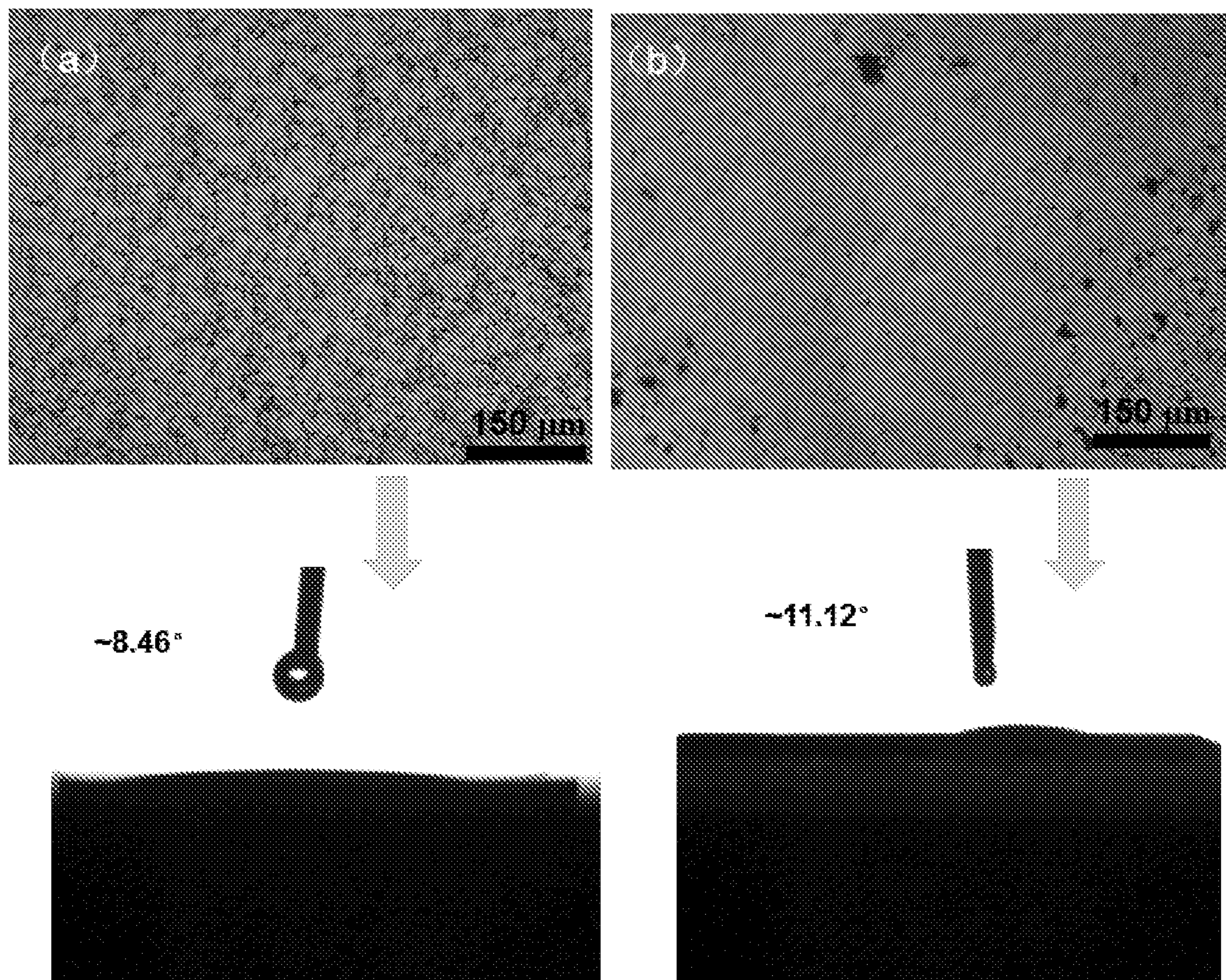


图 1

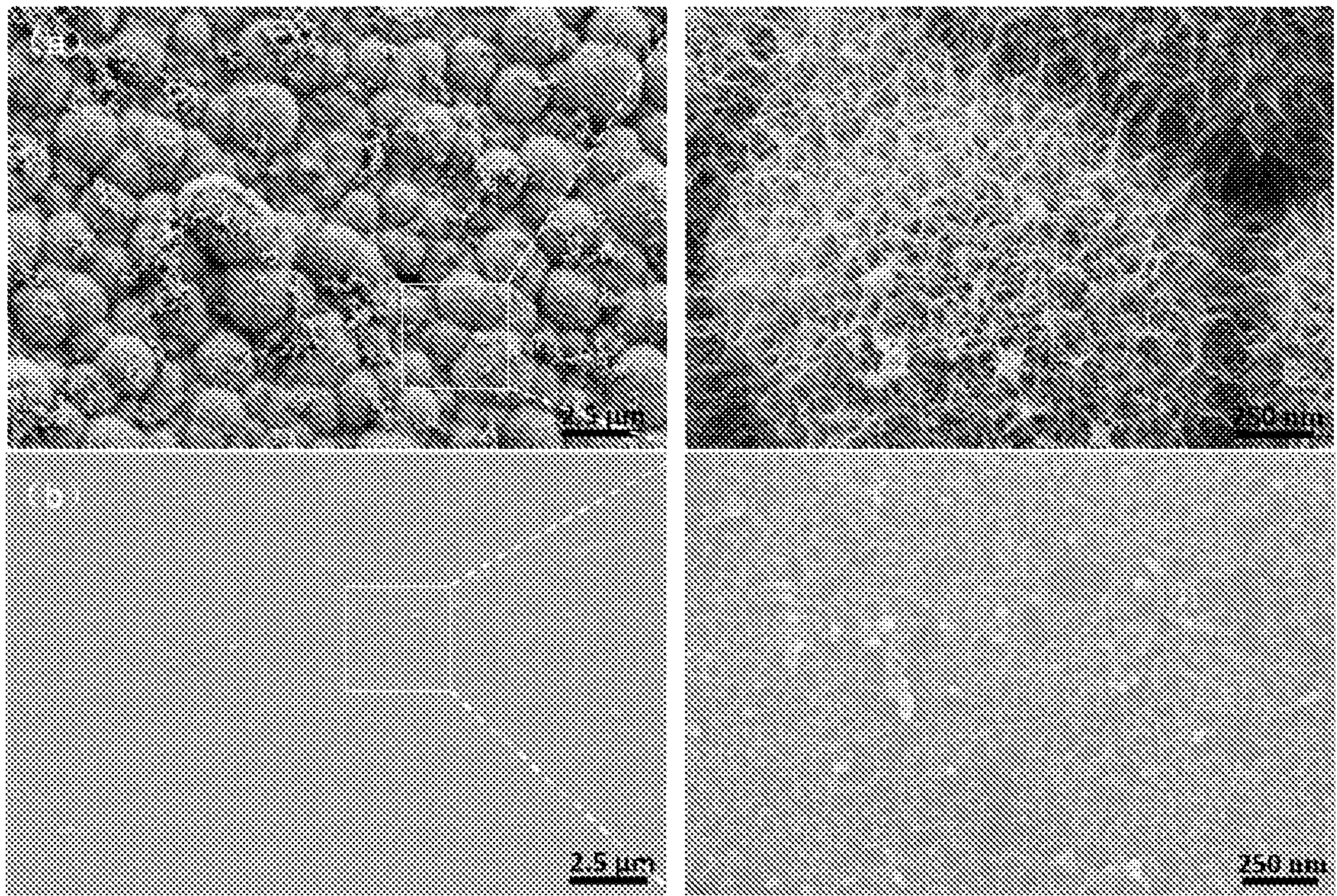


图 2

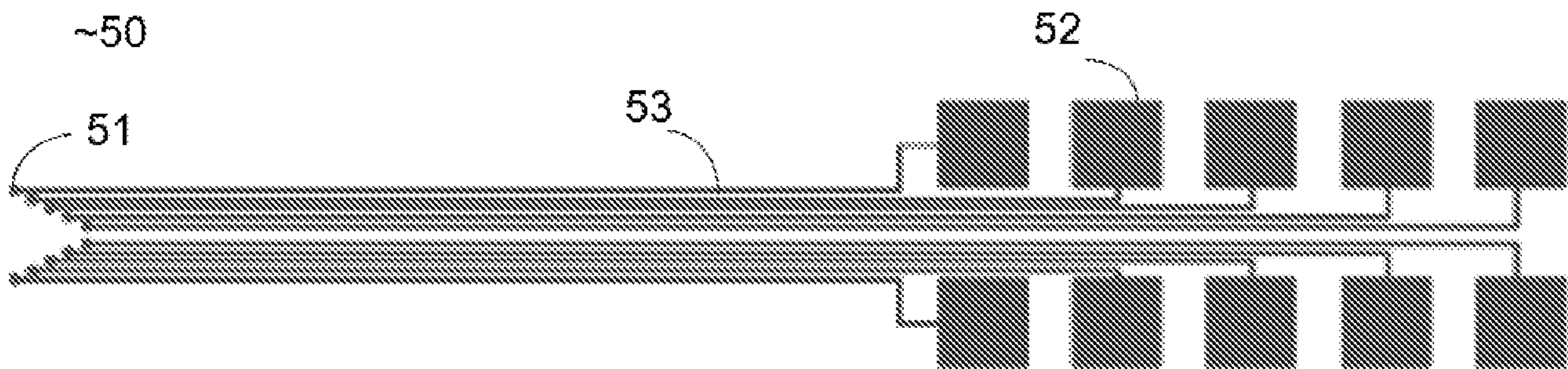


图 3

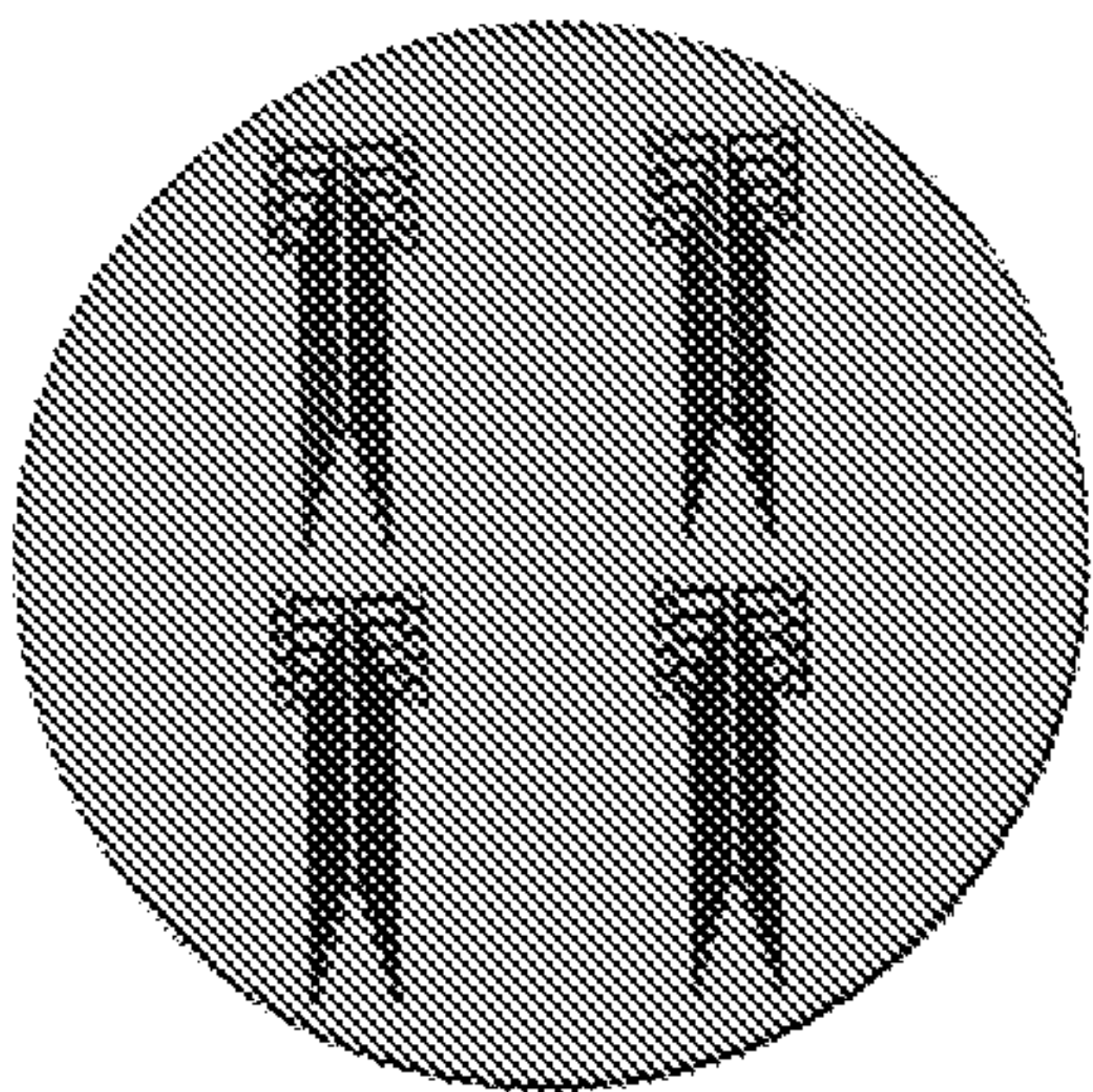


图 4

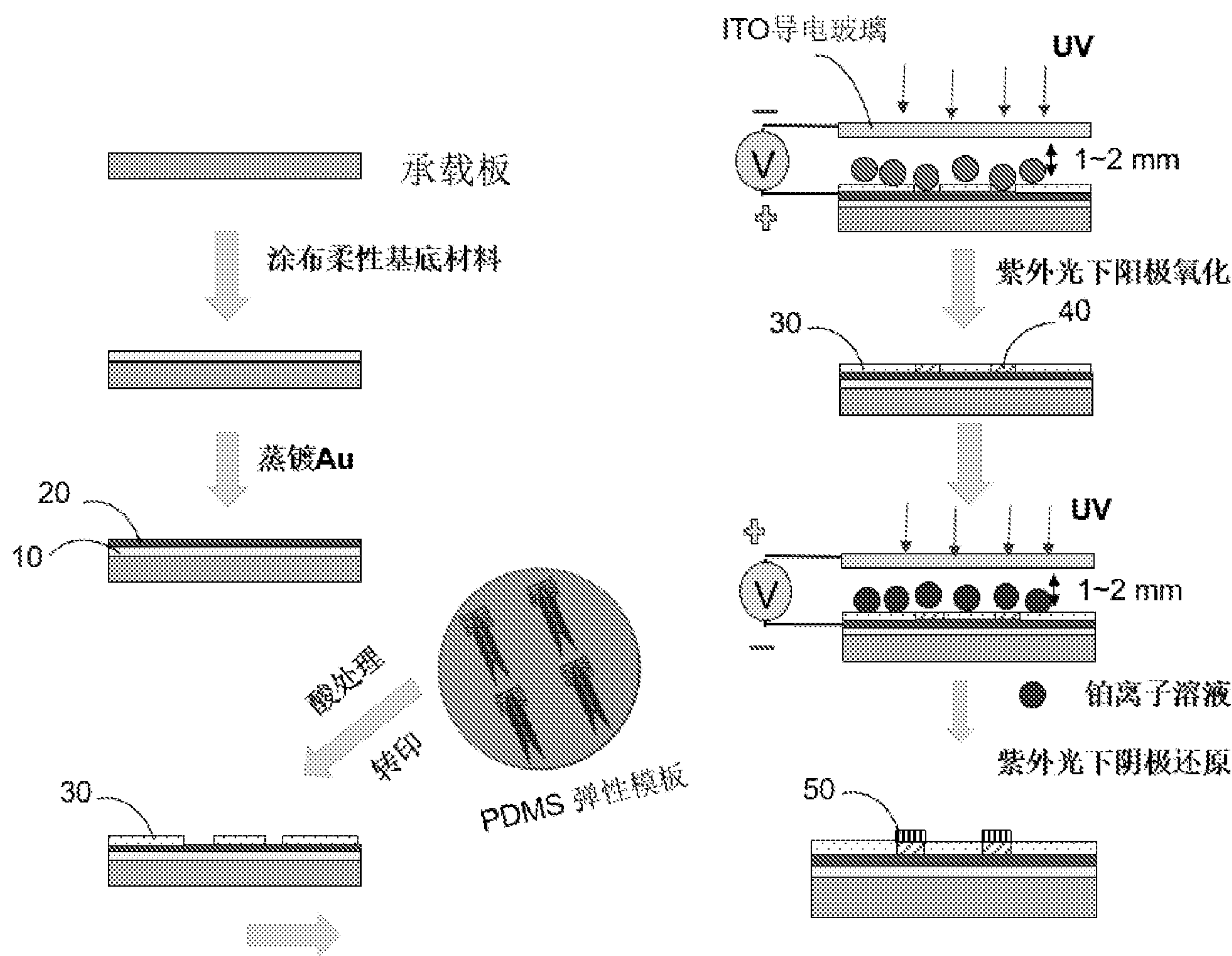


图 5

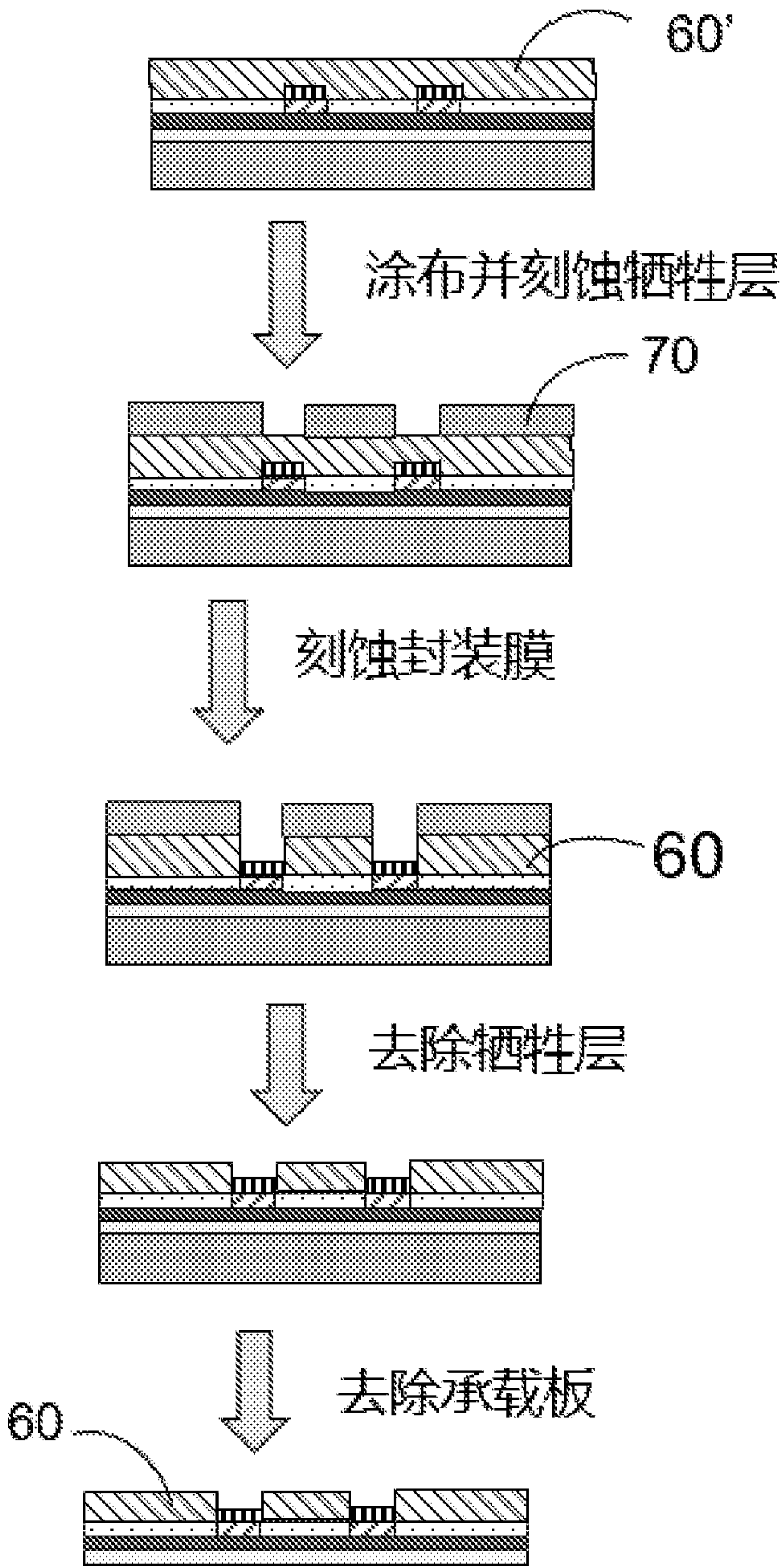


图 6

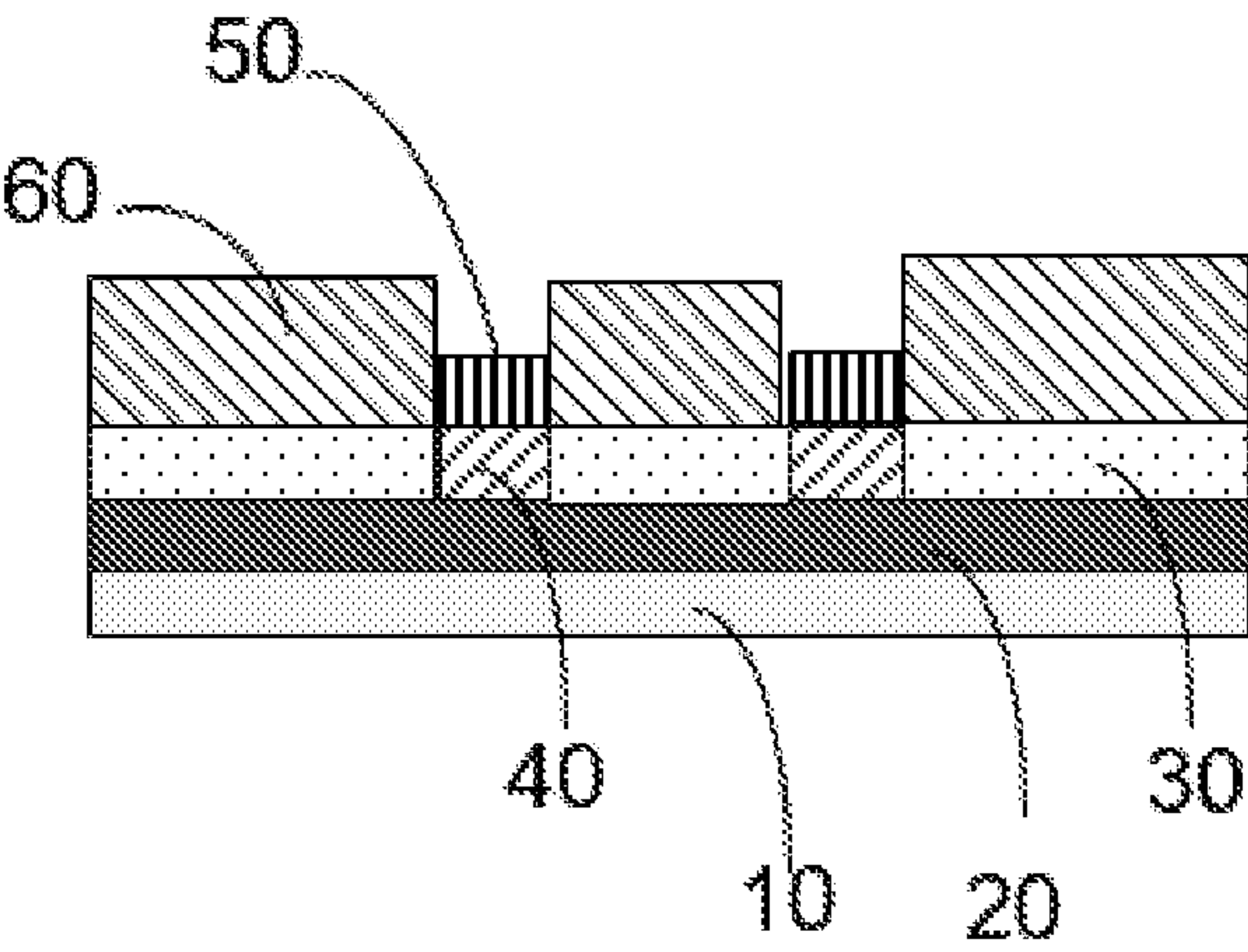


图 7

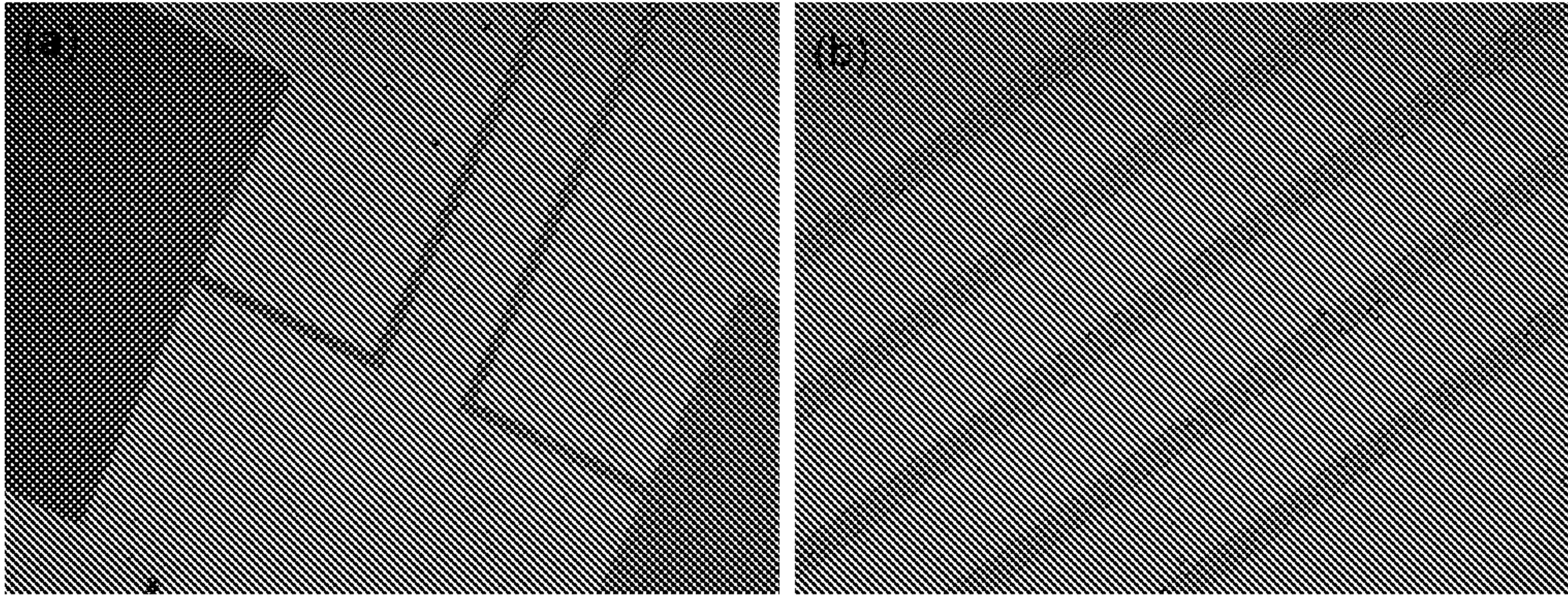


图 8

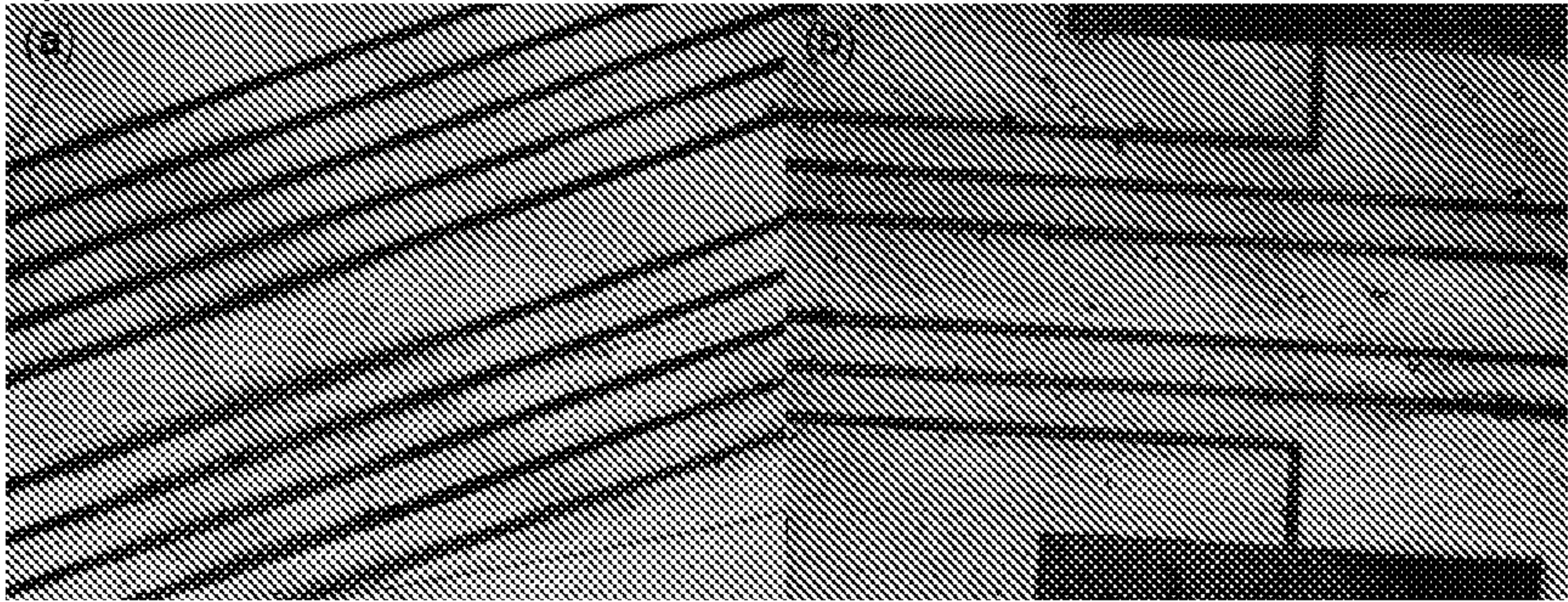


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B81C 1/00(2006.01)i; B81B 7/02(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)

B81C; B81B

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)

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT: 诱导, 层, PDMS, 聚二甲基硅氧烷, 电极, 多巴胺, DA, 氧化钛, TiO2, 铂, 离子, 紫外, UV, 固化, 速度, 加速, 成膜, 还原, dopamine, ultraviolet, irradiation, nanotitanium dioxide, TiO2, rapid, stable, platinum, nanowire, polydimethylsiloxane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108693225 A (CAPITAL NORMAL UNIVERSITY) 23 October 2018 (2018-10-23) description, paragraphs [0005]-[0044]	1-18
A	CN 107610817 A (ZHAO, Bing) 19 January 2018 (2018-01-19) entire document	1-18
A	CN 109802013 A (THE HONG KONG POLYTECHNIC UNIVERSITY) 24 May 2019 (2019-05-24) entire document	1-18
A	CN 106950267 A (CAPITAL NORMAL UNIVERSITY) 14 July 2017 (2017-07-14) entire document	1-18
A	CN 109215848 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 15 January 2019 (2019-01-15) entire document	1-18
A	US 2012133247 A1 (LEE, Keon Jae et al.) 31 May 2012 (2012-05-31) entire document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 August 2020	Date of mailing of the international search report 18 September 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/125389

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108693225	A	23 October 2018	None			
CN	107610817	A	19 January 2018	CN	107610817	B	28 June 2019
CN	109802013	A	24 May 2019	None			
CN	106950267	A	14 July 2017	CN	106950267	B	18 February 2020
CN	109215848	A	15 January 2019	CN	109215848	B	10 March 2020
US	2012133247	A1	31 May 2012	US	8803406	B2	12 August 2014
				KR	20130024224	A	08 March 2013
				KR	101169544	B1	20 December 2013
				KR	20120058710	A	08 June 2012
				KR	101336229	B1	16 December 2013

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2019/125389
A. 主题的分类 B81C 1/00(2006.01)i; B81B 7/02(2006.01)i 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		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B81C; B81B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) WPI;EPDOC;CNKI;CNPAT: 诱导, 层, PDMS, 聚二甲基硅氧烷, 电极, 多巴胺, DA, 氧化钛, TiO2, 铂, 离子, 紫外, UV, 固化, 速度, 加速, 成膜, 还原, dopamine, ultraviolet, irradiation, nanotitanium dioxide, TiO2, rapid, stable, platinum, nanowire, polydimethylsiloxane		
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
A	CN 108693225 A (首都师范大学) 2018年 10月 23日 (2018 - 10 - 23) 说明书第[0005]-[0044]段	1-18
A	CN 107610817 A (赵兵) 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19) 全文	1-18
A	CN 109802013 A (香港理工大学) 2019年 5月 24日 (2019 - 05 - 24) 全文	1-18
A	CN 106950267 A (首都师范大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 全文	1-18
A	CN 109215848 A (华南师范大学) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 全文	1-18
A	US 2012133247 A1 (LEE, Keon Jae 等) 2012年 5月 31日 (2012 - 05 - 31) 全文	1-18
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 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 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了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		
国际检索实际完成的日期 2020年 8月 21日		国际检索报告邮寄日期 2020年 9月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 许静 电话号码 86- (10) -53962627

国际申请号
PCT/CN2019/125389

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	108693225	A	2018年 10月 23日	无			
CN	107610817	A	2018年 1月 19日	CN	107610817	B	2019年 6月 28日
CN	109802013	A	2019年 5月 24日	无			
CN	106950267	A	2017年 7月 14日	CN	106950267	B	2020年 2月 18日
CN	109215848	A	2019年 1月 15日	CN	109215848	B	2020年 3月 10日
US	2012133247	A1	2012年 5月 31日	US	8803406	B2	2014年 8月 12日
				KR	20130024224	A	2013年 3月 8日
				KR	101169544	B1	2013年 12月 20日
				KR	20120058710	A	2012年 6月 8日
				KR	101336229	B1	2013年 12月 16日