

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/327

G01N 27/403



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199077.5

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104645C

[22] 申请日 1996. 11. 15 [21] 申请号 96199077.5

[30] 优先权

[32] 1995. 11. 16 [33] AU [31] PN6619

[86] 国际申请 PCT/AU96/00724 1996. 11. 15

[87] 国际公布 WO97/18464 英 1997. 5. 22

[85] 进入国家阶段日期 1998. 6. 16

[71] 专利权人 USF 过滤分离集团公司

地址 美国马里兰

[72] 发明人 阿拉思泰·麦金德·霍杰斯

托马斯·威廉姆·伯克

奥德瓦·约翰森

伊恩·安德鲁·马克思沃尔

审查员 孟海燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

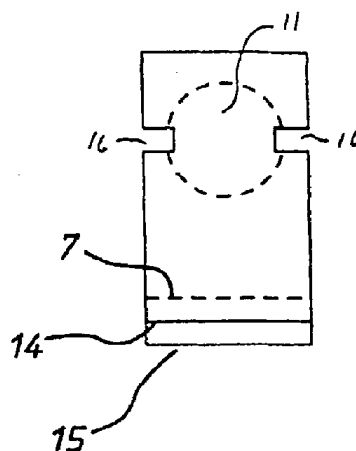
代理人 马浩

权利要求书 5 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 电化学电池

[57] 摘要

一种制造薄层电化学电池(图 12、14)的方法,包括如下步骤:形成一个穿过一阻电材料薄板(1)的孔(11),所述孔限定电池的侧壁;在所述薄板的一侧设置一第一薄电极层(13),在孔隙(11)上方延伸,从而限定电池的第一端壁;在所述薄板的另一侧设置一第二薄电极层(13),在孔(11)上方延伸,从而限定电池的第二端壁,该第二端壁与第一电极基本重叠对准;以及提供使液体进入所述电池中的装置(16)。



ISSN 1008-4274

1. 一种制造薄层电化学电池的方法，包括如下步骤：

形成一个穿过一电阻材料薄板的孔，所述孔限定该电池的侧壁，

在上述薄板的一侧设置一第一薄电极层，在所述孔的上方延伸，从而限定电池的第一端壁，由此第一薄电极层的一部分暴露于第一开孔，并由此提供第一电极，

在上述薄板的另一侧设置一第二薄电极层，在所述孔的上方延伸，从而限定电池的第二端壁，其与第一电极基本重叠对准，由此第二薄电极层的一部分暴露于第二开孔，并由此提供第二电极，以及

提供连通电池内部和薄板边缘之间的槽或通道，从而允许液体进入电池。

2. 如权利要求1所述的方法，其中至少一个电极层是贵金属。

3. 如权利要求2所述的方法，其中至少一个电极层是钯。

4. 如权利要求1所述的方法，其中每一金属电极层基本覆盖其孔隙。

5. 如权利要求1所述的方法，其中所述孔具有圆形截面，从而其侧壁是圆柱状的。

6. 如权利要求1所述的方法，其中薄电极是溅镀金属沉积层。

7. 如权利要求1所述的方法，其中电极层粘合在所述薄板上。

8. 一种制造电化学电池的方法，包括如下步骤：

在一第一适用基板上沉积一金属的第一溅射镀层，

在一第二适用基板上沉积一相同或不同金属的第二溅射镀层，

在一电阻材料薄板上形成一个孔，所述孔限定电池的侧壁并且在薄板各面上均具有开口，

将第一基板粘合至薄板上，使其金属镀层与薄板的一侧相邻接，从而使第一镀层一部分暴露在一个孔开口中并提供一第一电极，

将第二基板粘合至薄板上，使其金属镀层与薄板的另一侧相邻接，从而使第二镀层一部分暴露在面对第一开口的另一孔开口中并提供一第二电极，以及

提供连通电池内部和薄板边缘之间的槽或通道,从而允许液体进入电池。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中第一溅射镀层和第二溅射镀层通过粘合剂粘合至薄板上。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中所述粘合剂为热活性粘合剂。

11. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中电池中使用的一种或多种试剂印刷在一个或全部两个电极上。

12. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中电池中使用的一种或多种试剂是在一个电极已粘合至薄板上之后并且在另一电极粘合至薄板上之前加入一溶剂中,其中该溶剂随后被蒸发,以使电池中的试剂保持干燥状态。

13. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中电池中使用的一种或多种试剂储存在电池中含有的支持物中或其上。

14. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中电池中使用的一种或多种试剂以自支承形式储存在电池中。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其中一个或全部两个电极由溅镀金属制成,并且电池中使用的一种或多种试剂是在金属溅镀后立即被印刷在金属表面上。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中电池中使用的一种或多种试剂通过喷墨打印机印刷在金属表面上。

17. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中在一第一基板上形成多层的金属第一溅射镀层,在一第二基板上沉积多层的金属第二溅射镀层,在一电阻材料薄板上限定多个孔,每个孔限定一电池的侧壁,将第一基板粘合至薄板上,使其金属镀层与薄板的一侧相邻接,从而限定由薄板所限定的各个电池的第一端壁;将第二基板粘合至薄板上,使其金属镀层与薄板的另一侧相邻接,从而限定在薄板中限定的各个电池的第二电池端壁,随后将该组件分隔成多个电池。

18. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中一或多个部件配有用以与另一个部件或组件的结构相结合的结构。

19. 如权利要求 1 或 8 所述的方法,其中电阻材料薄板包含一具有两

层的叠层结构，每层都由电阻材料制成，其间具有一金属层，该金属层在最终产品中用作参考电极，位于第一电极和第二电极之间。

20. 一种电化学电池，包括一个位于其一面上的具有第一金属制成的第一薄层的电阻基板，一个位于其另一面上的具有溅镀金属制成的第二薄层的第二电阻基板，所述基板设置为其一的金属镀层面对另一的金属镀层，并且为一块贯穿有孔的薄板隔开，该孔的侧壁与所述金属镀层一起限定一个包含第一金属的第一薄层的一部分的第一电极、一个包含金属的第二薄层的一部分的第二电极、一个电池壁，和一个由之将溶液引入电池中的开口。

21. 如权利要求 8 或 20 所述的方法，其中所述基板由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成。

22. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，其中所述薄板由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成。

23. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，其中至少一个电极层包括钯。

24. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，其中溅镀金属层之一由银制成。

25. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，其中所述层之一为镀银金属层，并且被卤化以产生卤化银表面。

26. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，还包括一个穿过所述薄板的第二孔，其中该第二孔在薄板的至少一侧由覆盖该侧第一孔的相同金属层加以覆盖。

27. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，还包括一个第二孔隙，其中该第二孔在其至少一侧由一层与覆盖该侧第一孔的金属层相绝缘的金属层加以覆盖。

28. 如权利要求 1 所述的方法，还包括提供在将液体引入电池时用于排出气体的装置的步骤。

29. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述狭缝或通道形成为穿过孔所限定的侧壁并且穿过电阻材料薄板。

30. 如权利要求 1、8、20 中任一个所述的方法，其中第二薄电极层与第一薄电极层相对设置，间距至少为 200 微米。

31. 一种薄层电化学电池，包括：

一个贯穿有孔的电阻薄板，

一第一电极层，在所述薄板的一侧覆盖所述孔，

一第二电极层，在所述薄板的另一侧覆盖所述孔，和

一个允许液体进入所述孔的通道。

32. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一个电极层包括导体。

33. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一个电极层包括半导体。

34. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一个电极层包括贵金属。

35. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一个电极镀层具有钯。

36. 如权利要求 31 所述的电池，其中一个电极包括溅镀金属。

37. 如权利要求 31 所述的电池，其中该电池中含有一种或多种反应物。

38. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一种反应物设置在溅镀金属电极上。

39. 如权利要求 31 所述的电池，其中一种或多种反应物支持在或浸渍在电池内的载体中。

40. 如权利要求 31 所述的电池，其中电池中使用的一种或多种试剂以自支承形式储存在电池中。

41. 如权利要求 31 所述的电池，其中至少一个电极由溅射镀钯制成。

42. 如权利要求 31 所述的电池，其中电极具有基本相同的面积。

43. 如权利要求 31 所述的电池，其中电极基本上互相对准。

44. 如权利要求 31 所述的电池，还包括在将液体引入电池时用于排出气体的装置。

45. 如权利要求 31 所述的电池，其中第二电极层与第一电极层相对设置，间距至少为 200 微米。

46. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述粘合剂为水基粘合剂。

47. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述粘合剂为压合式粘合剂。

48. 如权利要求 9 所述的方法, 其中粘合剂施加厚度为 2-5 微米。

49. 如权利要求 9 所述的方法, 其中粘合剂通过 MYAR 棒施加。

50. 如权利要求 8 所述的方法, 其中电极之一或两个电极包含溅射涂镀金属, 在金属被溅射涂镀之后用在电池中的一种或多种试剂被立即印刷到金属表面上。

51. 如权利要求 50 所述的方法, 其中通过使用喷墨打印机将用在电池中的一种或多种试剂印刷到金属表面上。

电化学电池

发明领域

本发明涉及一种用于测定载体中分析物浓度的电化学电池。

背景技术

此处描述的发明是对我们共同未决的申请 PCT/AU96/00365 中所述的发明的改进或修改，其内容在此引入以供参考。

此处将特别结合一种用以测量血液中葡萄糖浓度的生物传感器对本发明进行描述，但是应当理解本发明并不限于这种特定应用，也可以用于其它分析测量中。

为测量含水液体样品中的待分析成分的浓度，公知方法是通过将样品置于电化学电池的反应区进行测量，其中电化学电池具有两个电极，其间具有使它们适于电流测量的阻抗。允许待分析成分直接或间接与氧化还原剂反应，从而形成一种可氧化的（或可还原的）物质，其总量与待分析成分的浓度相对应。然后通过电化学方法测量存在的可氧化（或可还原的）物质的分量。这种方法通常需要使电极充分分离，以使测量期间一个电极的电解产物不会到达另一电极而影响另一电极的反应过程。

在我们共同未决的申请中，我们描述了一种用于测定在具有一个工作电极和一个与该工作电极隔开一定距离的反电极（或反/参考电极）的电化学电池中还原（或氧化）形态的氧化还原物质的浓度的新方法。该方法包括如下步骤，在电极之间施加电位差，选择工作电极的电位使得还原形态的物质的电解氧化（或氧化形态物质的电解还原）速率受扩散控制。工作电极与反电极之间的间距选择为使得反应产物从反电极到达工作电极。通过在施加电压之后并且在达到稳态电流之前测定作为时间函数的电流，然后估算稳态电流的强度，前述方法使得能够测定还原（或氧化）形态物质的扩散系数和/或浓度。

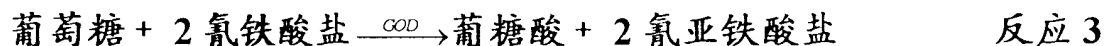
在我们共同未决的申请中，结合使用了采用 GOD/氰亚铁酸盐系统的

“薄层电化学电池”对该方法进行了举例说明。这里所用的术语“薄层电化学电池”是指具有小间距的电极从而使反应产物可由反电极到达工作电极的电池。实际上，用于测量血液中葡萄糖浓度的这种电池中电极的间隔小于500微米，并且最好小于200微米。

例示的电化学电池中所用的化学过程如下：



其中 GOD 为葡萄糖氧化酶，GOD* 为‘活化’酶。氰铁酸盐 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) 为使 GOD* 返回其催化状态的‘介体’。反应过程中只要存在过量介体，催化酶 GOD 就不会消耗。氰亚铁酸盐 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) 为整个反应的产物。理论上开始时没有氰亚铁酸盐，但实际中常有少量。在反应完成后，氰亚铁酸盐的浓度（以电化学方法测量）表示葡萄糖的初始浓度。整个反应过程是反应 1 和 2 之和：



“葡萄糖”具体指β-D-葡萄糖。

已有技术具有诸多缺点。首先，所需样品尺寸大于所希望尺寸。通常希望能对较小体积的样品进行测量，因为这反过来使得能够在获取样品时采用较少侵入的方法。

其次，通常希望提高测量精度并且消除或减少由于例如电池不对称或者在批量生产微电池时引入的其它因素所导致的偏差。而且，也希望能够降低电极的“边缘”效应。

再者，由于该电池是一次性使用的，所以希望能够以较低成本大量生产。

发明概述

根据一个方面，本发明包括一种制造电化学电池的方法，其包括如下步骤：

形成一个穿过一阻电材料薄板的孔，所述孔限定该电池的侧壁；

在上述薄板的一侧设置一第一薄电极层，在所述孔的上方延伸，从而限定电池的第一端壁；

在上述薄板的另一侧设置一第二薄电极层，在所述孔的上方延伸，从而限定电池的第二端壁，其与第一电极基本重叠对准；以及提供使液体进入所述侧壁和所述端壁之间限定的电池中的装置。

第一和第二电极层可以是导体或半导体，并且可以是相同的或不同的。优选贵金属电极层。

在本发明最佳实施例中，所述孔具有圆形截面，从而其侧壁是圆柱状的，而且第一和第二电极覆盖所述孔。

最佳实施例的描述

下面仅以示例方式并且参照附图对本发明进行更详细的说明，附图中：

图 1 表示制造步骤 2 制造的产品的平面图。

图 2 表示图 1 中产品的侧视图。

图 3 表示图 1 中产品的端面图。

图 4 表示制造步骤 3 制造的产品的平面图。

图 5 表示图 4 中产品沿直线 5-5 的剖视图。

图 6 表示制造步骤 5 制造的产品的平面图。

图 7 表示图 6 中产品的侧视图。

图 8 表示图 6 中产品的端面图。

图 9 表示制造步骤 7 制造的产品的平面图。

图 10 为沿图 9 中直线 10-10 的剖视图。

图 11 表示图 9 中产品的端面图。

图 12 表示根据本发明的电池的平面图。

图 13 表示图 12 中电池的侧视图。

图 14 表示图 12 中电池的端面图。

图 15 表示本发明第二实施例的一小部分的放大剖面图。

下面以改进的制造方法作为示例说明薄层电化学电池的构造。

步骤 1：将一大约 13cm×13cm 且 100 微米厚的 Melinex[®]（化学惰性的阻电的聚对苯二甲酸乙二醇酯[“PET”]）薄板 1 平放在一张脱模纸 2

上, 并且使用 2 号 MYAR 棒以水基热活性粘合剂 3 (采用催化剂: 粘合剂的 ICI Novacoat 系统) 对其进行涂覆, 使之潮湿厚度 12 微米 (干燥后大约 2-5 微米)。然后通过热空气干燥器将水蒸发, 产生一个压合式粘合剂表面。随后在一脱模纸上将所述薄板翻转, 其反面也类似地涂以相同粘合剂 4, 进行干燥, 并且向其裸露的粘合剂表面施加一层保护性脱模纸 5。修剪其边缘以获得一张薄板, 其两面都均匀涂覆有未干的压合式粘合剂, 并以脱模纸加以保护。

步骤 2: 将此带有保护性脱模纸的薄板切成板条 7, 每个大约 18mm×210mm (图 1-3)。

步骤 3: 将由步骤 2 得到的相应两侧带有脱模纸 2、5 的涂有粘合剂的 PET 板条 7 置于一冲模组件 (未画出) 中加以压合。该冲模组件用于在板条上每一端打出定位孔 10, 并且在沿定位孔 10 之间的直线上打出例如 37 个直径均为 3.4mm 的圆孔 11, 其中心间距相等, 都为 5mm。每个孔 11 的面积约为 9 平方毫米。

步骤 4: 将一张大约 21cm 见方且 135 微米厚的 Mylar[®]PET 薄板置于溅镀室中以便镀覆钨镀层 13。溅镀在 4 至 6 毫巴的真空和氩气氛中进行。在 PET 上镀覆厚 100-1000 埃的钨。从而制得具有钨溅射镀层 13 的薄板 14。

步骤 5: 然后将从步骤 4 制成的钨溅射镀覆薄板 14 切成板条 14 及 15, 并在每一板条上利用冲模打两个定位孔 16 在每一端 (图 6, 7 和 8)。板条 14 和 15 的区别仅在于板条 14 尺寸为 25mm × 210mm, 板条 15 为 23mm × 210mm。

步骤 6: 接着将在步骤 3 制得的间隔板条 7 置于一夹具 (未画出) 中, 该夹具具有两个定位销 (各对应于板条 7 的定位孔 10), 并且去掉上层脱模纸 2。接着将步骤 5 制得的镀钨 PET 板条 14 置于粘合剂层之上, 其钨表面朝下, 利用夹具的定位销使定位孔 16 与其下的 PET 板条 7 对准。随后使该组合物通过一个层合机, 该层合机具有一组压轮, 其中之一用于对带有镀钨 PET 板条 14 的一侧进行加热。使板条 7 相反一侧的压轮冷却。以此方式, 仅激活了钨板条 14 和 PET 板条 7 之间的粘合剂。

步骤 7: 接着将 PET 板条 7 翻转, 将其置于夹具中, 使其脱模涂层在

最上面。揭去其脱模涂层，并使第二镀钯板条 15 镀钯侧朝下置于裸露的粘合剂表面上，利用定位销对准板条，该组件现在再次通过步骤 6 中的层合机，这一次使加热辊接触在步骤 7 中加入的镀钯 Mylar[®]，以便激活中间粘合剂（图 9、10 和 11）。

步骤 8：由步骤 7 制得的组件返回至冲模组件，并且定位打穿凹口 17，以使其延伸于前面在 Melinex[®] PET 上打出的圆孔 11 和板条边缘 17 之间。凹口 16 延伸使得其贯穿每个圆形腔室的圆周。然后将该板条截断，产生 37 个单个的“传感器条”，每条大约 5mm 宽，各具有一个薄层腔电池（图 12、13 和 14）。

因而制得了一个电池，如图 12、13 和 14 所示。该电池包括：一个由 PET 层 12 构成的第一电极，一钯镀层 13，一粘合剂层 3，一 PET 板 1，一第二粘合剂层 4，一个由钯镀层 13 构成的第二电极，和一 PET 层 12。板 1 限定一个柱状腔室 11，其在电池纵向的厚度对应于 Melinex[®] PET 板层 1 的厚度加上粘合剂层 3 和 4 的厚度。此电池具有圆形钯端壁。在电池侧边的凹口 16 与腔室 11 相交处，提供有电池的入口。

在本发明最佳实施例中，待分析样品通过毛细作用引入电池中。使样品置于与凹口 16 接触，通过毛细作用自发吸入电池中，电池中被取代的空气由相反凹口 16 排出。在毛细缝隙可以加入表面活性剂以助于吸入样品。

对这些传感器配以连接装置，例如印刷板插头座，从而将传感器加入测量电路中。在一最佳实施例中，通过使间隔板 1 短于钯支承板 14、15，并且使一张板 15 的长度短于另一张板 14，可以实现此目的。这就形成了一个插座区域 20，其接触表面 21、22 分别与工作电极和反电极电连接。因而可以采用具有相应啮合导电表面的简单舌形插头用于电连接。也可以采用其它形式的连接器。

电池中采用的化学品可以由电池的电极或壁支承，可以由电池中含有的独立支承物支承，或者可以是自支承的。

在一个实施例中，电池中采用的化学品在步骤 1 之后立刻印刷至电极的钯表面上，在步骤 1 中，刚沉积的钯更加亲水。例如，可以将含有 0.2 摩尔氰铁酸钾和 1% 重量的葡萄糖氧化酶脱氢酶的溶液印刷至钯表面上。所希望的是，将化学品仅印刷在将要形成电池壁的区域，最好通过喷墨打

印机将化学品印在表面上。以此方式，可以精确控制化学品的沉积量。如果需要，希望隔离直到需要使用时的化学品可以分别印刷至第一和第二电极上。例如，可以将 GOD/氰亚铁酸盐混合物印刷至一个电极上和另一电极的缓冲区上。尽管在组件置于电池中之前将化学品施加至电极上是很理想的，但是也可以在步骤 6 或步骤 8 之后用传统方法以吸液管将化学品注入电池中，随后通过蒸发或干燥将溶剂去除。化学品不是必须要印刷至电池壁或电极上，也可以浸渍在电池中含有的或填充的纱布、薄膜、无纺布等之中（例如在步骤 6 或 7 之前置入腔室 11 中）。在另一实施例中，化学品制成多孔物质，作为小球丸或小颗粒加入电池中。或者，化学品可以作为凝胶加入。

在本发明第二实施例中，首先由步骤 5 中获得的板条 14 制得一层压件 21，粘合在步骤 3 中获得的两个板条 7 之间。层压件 20 替代步骤 5 中的薄板 1，并且在步骤 6 和 7 中与电机组装在一起。

从而制得一个电池，如图 15 所示，它与图 9 至 11 中的电池区别之处在于，该电池具有一环形电极，位于第一和第二电极之间。该电极例如可以用作参考电极。

应当理解，在批量生产该电池时，其部件可以组装为连续线的层压件。例如，可以首先对一张连续的 PET 薄板 1 冲孔，然后通过印刷向保留薄板连续施加粘合剂。可以直接将电极（以化学溶液预印刷并干燥）作为层压件施加于涂有粘合剂的一侧。然后将粘合剂施加于冲孔芯板的另一侧，随后将电极作为层压件施加于第二侧。

粘合剂可以作为热熔交替膜施加。或者，芯板可以首先涂覆粘合剂，然后冲孔。

通过在胶合步骤之前使各电极上的化学品干燥，可以防止电极表面沾污。

尽管结合 Mylar[®]和 Melinex[®] PET 描述了此电池，但是也可以采用其它化学惰性的阻电材料，并且可以选择其它尺寸。用作间隔薄板 1 的材料以及用于支承参考电极和反电极的材料可以是相同的，也可以彼此不同。尽管本发明是参照钯电极说明的，但是也可以采用其它金属，如铂、银、金、铜等，并且银可以与氯化物反应以形成一个银/氯化银电极，或者与其

它卤化物反应。电极不必是相同金属制成的。

尽管描述了热活性粘合剂的使用，但是其部件也可以利用热熔粘合剂、易熔层压件和其它方法加以组装。

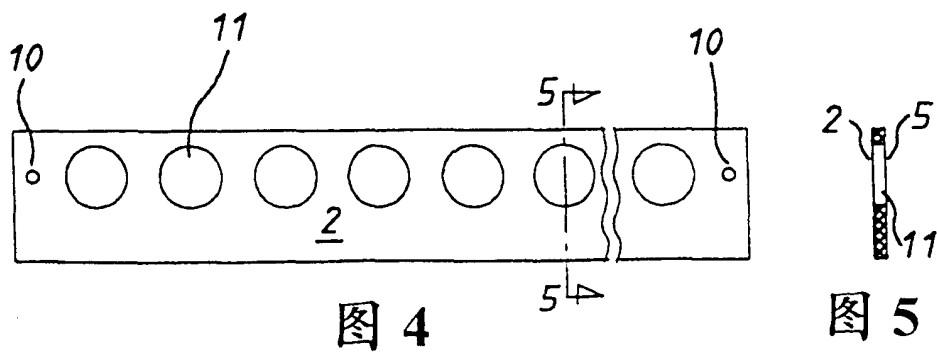
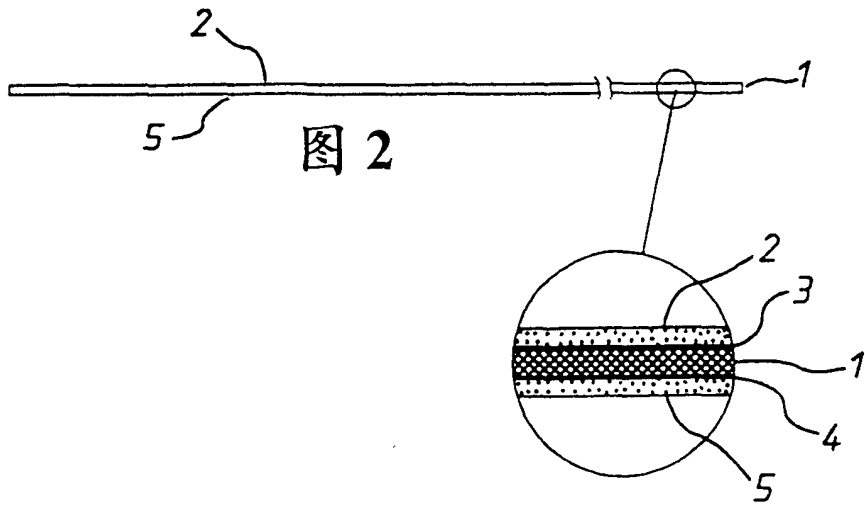
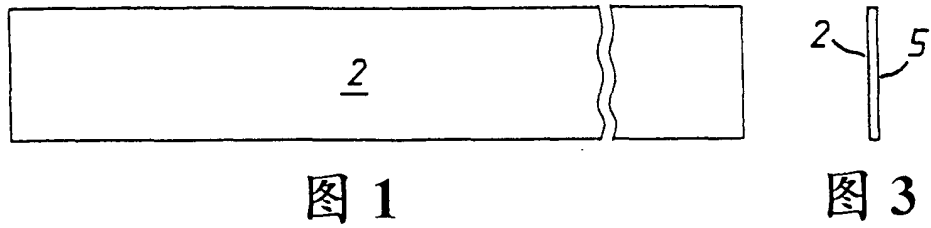
传感器尺寸可以根据需要方便地加以改变。

虽然电极覆盖电池的端部开口是极为理想的，但在其它实施例中（未详述），其电极没有全部覆盖电池的端部开口。在此情况下，需要电极基本重叠对准。

电极覆盖腔室 11 孔的本发明优选形式，具有电极面积仅由冲孔 11 精确限定的优点。另外，如此设置的电极相互平行、重叠，具有基本相同的面积，并且基本或全部没有“边缘”效应。

尽管所述实施例中各传感器具有一个电池腔，但是传感器可以设有两个或更多的腔。例如，可以设置一个具有既定量分析物的第二腔，可用作参考电池。

本领域技术人员由本文所含教导会很清楚，此处所述一个实施例的特征可以与此处所述其它实施例的特征或者与我们共同未决的申请中所述的其它实施例进行结合。尽管此传感器是参照钨电极和 GOD/氰亚铁酸盐化学品加以说明的，但是本领域技术人员清楚，可以采用其它的化学品以及其它材料的结构，而不偏离此处所述的原理。



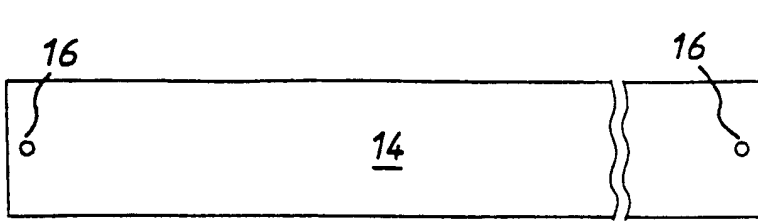


图 6

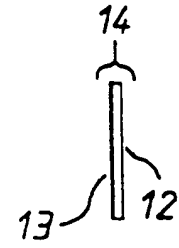


图 8

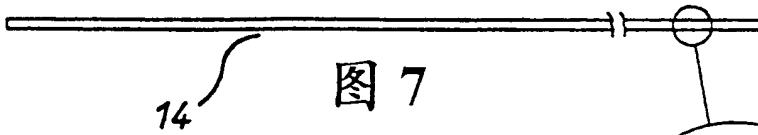


图 7

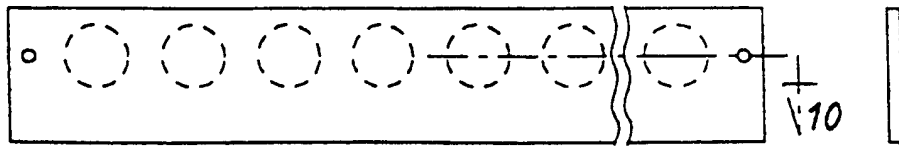
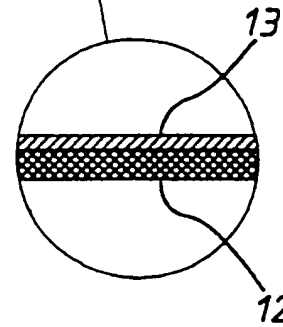


图 9

图 11

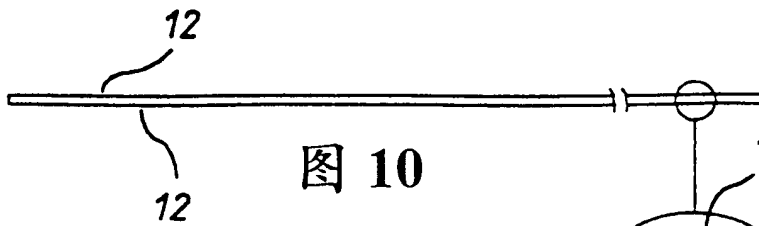
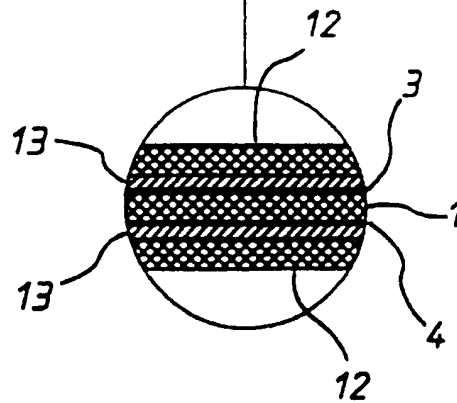


图 10



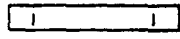


图 13

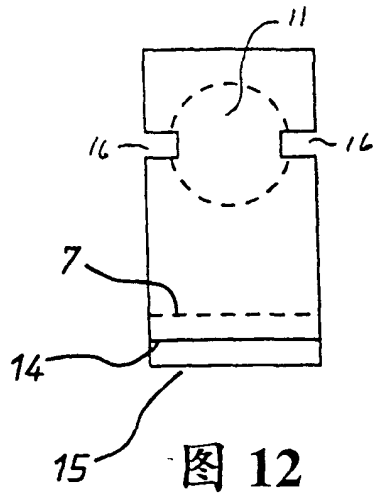


图 12

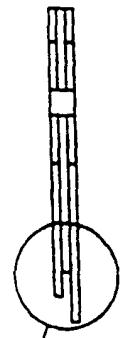


图 14

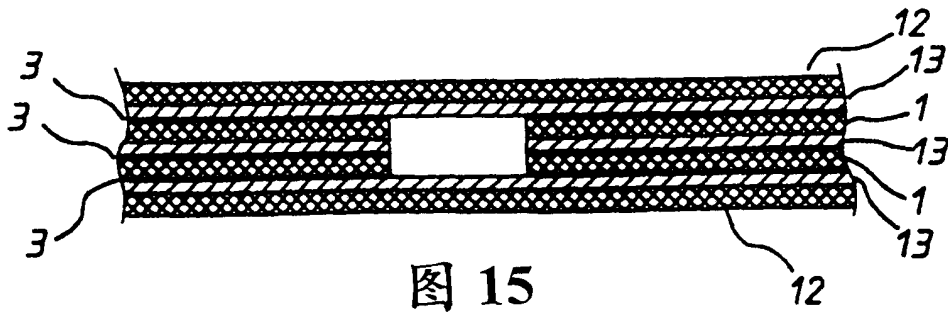
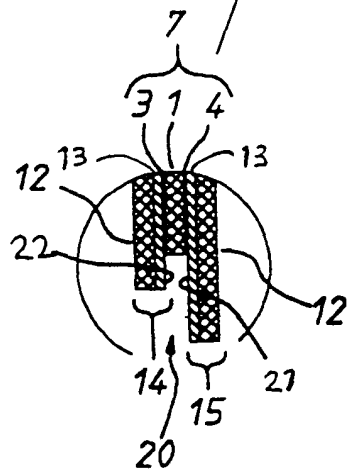


图 15