

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2005-294

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

G01N 27/07 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.05.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **31.01.2007**
(Věstník č. 5/2007)

(71) Přihlašovatel:

BVT Technologies a. s., Brno, CZ
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústav přírodních
věd, Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:

Krejčí Jan RNDr., Kuřim, CZ
Malý Jan Mgr., Litoměřice, CZ
Stejskalová Radka Ing., Praha, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Marta Gabrielová, Politických vězňů 7, Praha 1,
11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Nanostrukturovaná pracovní elektroda
elektrochemického senzoru, způsob její
výroby a senzor obsahující tuto pracovní
elektrodu**

(57) Anotace:

Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru, která je vytvořena z materiálu ve formě fólie a je na senzor vložena. Tak lze vytvořit pracovní elektrody z materiálů, jejichž využití v dosud známých pracovních elektrodách nebylo možné (např. z kovů definované čistoty). Předmětem vynálezu je dále způsob výroby nanostrukturované pracovní elektrody a elektrochemický senzor nanostrukturovanou pracovní elektrodu obsahující.

CZ 2005 - 294 A3

Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru, způsob její výroby a senzor obsahující tuto pracovní elektrodu

Oblast techniky

Vynález se týká nanostrukturovaných pracovních elektrod elektrochemických senzorů, způsobu jejich výroby a senzorů tyto pracovní elektrody obsahujících.

Dosavadní stav techniky

Příprava elektrochemických senzorů sítotiskem je známa (CZ 291411) a umožňuje levnou a efektivní výrobu elektrochemických senzorů a biosenzorů. Principem přípravy pracovních elektrod takovýchto elektrochemických senzorů je nanášení past obsahujících aktivní materiály sítotiskem. Aktivní materiál (většinou zlato, platina, stříbro) je rozptýlen v podobě velmi jemných zrn v nosiči, který zajišťuje, že materiál má formu pasty. Tato pasta je nanášena tiskem na vhodnou podložku. Poté je pasta vytvrzena, případně vypálena, čímž vznikne aktivní vrstva senzoru, nebo dojde k vypuzení materiálu nosiče a sintrováním vznikne aktivní vrstva pracovní elektrody elektrochemického senzoru. Nevýhodou tohoto postupu je nejen póreznost a složitost povrchové struktury tištěné vrstvy, ale i to, že materiál nosiče může výrazně ovlivnit detekční schopnosti elektrody. Konečné funkční vlastnosti pracovní elektrody jsou dány vytvrzením pojiva nebo sintrováním zrn pasty. Ve všech případech je reliéf zrn přenesen do výsledného geometrického tvaru povrchu pracovní elektrody. V některých případech však hraje kvalita povrchu rozhodující úlohu pro konečnou aplikaci.

Výše uvedený způsob přípravy pracovní elektrody je výhodný v těch aplikacích, kde je potřeba velká plocha pracovní elektrody senzoru. V mnoha aplikacích je však poréznost a složitost povrchové struktury tištěné vrstvy nevýhodou. Je to zejména v případě, kdy je povrch pracovní elektrody modifikován bioaktivními látkami jako jsou protilátky nebo segmenty DNA. V případě segmentů DNA nehomogenity povrchu přímo ovlivňují reprodukovatelnost procesu hybridizace. Další nevýhodou pracovních elektrod se složitou strukturou povrchu je skutečnost, že v některých případech může imobilizovaná biochemická vrstva výrazným způsobem blokovat přenos hmoty mezi okolním prostředím, bioaktivní vrstvou senzoru na pracovní elektrodě a vlastní pracovní elektrodou senzoru.

Jsou známy způsoby, jak strukturu pracovní elektrody vylepšit. Jedním z nich je EP 1300897, kde je dosaženo homogennější nanostruktury vložением nanopórezního keramického prvku. Jinou možností je vtištění vhodné matrice, která přinese nanostrukturu

na pracovní elektrodu. EP 1342736 popisuje tento postup a materiály, které postup umožňují. Proces řízeného sintrování elektrody z nanočástic je popsán v EP 1244168 a EP 1207572. Jinou možností je aplikovat na povrch elektrody vhodnou látku, která dalším technologickým postupem vytvoří požadovanou nanostrukturu (zmíněno v patentu č. US 6,060,121). Jiný způsob vylepšení vlastností pracovní elektrody spočívá ve využití nanostrukturovaného plniva, z něž je pracovní elektroda vytvořena, jak udává patentová přihláška č. WO 98/56854. Další postupy přenášení nanostruktur na pracovní elektrodu jsou popsány v patentových přihláškách US 2004/241896 a WO 2004/052489. Výše zmíněné postupy vylepšující vlastnosti pracovních elektrod však mají i nevýhody. Především neřeší problém, jakým způsobem dosáhnout velmi homogenní struktury povrchu elektrody. Metodiky jsou drahé a jen obtížně je možné je převést do hromadné výroby.

Dalším podstatným problémem existujícího způsobu výroby pracovních elektrod sítotiskem je, že počet materiálů, které lze metodou sítotisku (tj. jako zrna v pastě) zpracovat, je omezený. Existuje například mnoho materiálů které jsou tzv. nanostrukturované – tj. materiály, které mají na povrchu periodické struktury s charakteristickým rozměrem menším než 1 μm . Jsou známy např. elektrody ve tvaru polí jehlanů se základnou 100 nm (CVD diamond anisotropic film as electrode for electrochemical sensing, K. L. Soh, W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. M. Wong, A. Wisitsora-at, G. Swain, D. E. Clifffel, Sensors and Actuators B 91, 2003, 39-45). Většinu těchto materiálů je možno připravit pouze jako fólie nebo velmi malé objekty, které nemohou být využitím stávajících technologií začleněny do senzorů ve formě pracovních elektrod. Je známa celá řada dalších postupů, jak připravit nanostrukturované materiály ve formě filmů. Patent č. EP 1443091 popisuje chemické postupy a sloučeniny, které umožňují přípravu nanostrukturovaných fólií. Odlišné metody přípravy nanostrukturovaných filmů jsou známy z patentů a přihlášek US 2002/106447, WO 99/35312, WO 01/27690, US 6,301,038 a WO 2004/011672.

Všechny uvedené nedostatky dosavadních řešení odstraňuje řešení podle předloženého vynálezu .

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru, jejíž podstata spočívá v tom, že aktivní plocha elektrody je tvořena materiálem ve formě fólie o tloušťce 0,1 – 100 μm , vloženým do místa pracovní elektrody senzoru.

Význakem předloženého vynálezu je dále, že fólie je připravena z vhodného materiálu, například čistého kovu nebo vhodné slitiny nebo i z nekovu. Fólie může být z prvku vybraného ze skupiny zahrnující kovy skupin IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB a IIB periodické tabulky, polokovy a nekovy skupin IIIA a IVA periodické tabulky a lanthanoidy.

Dalším význakem vynálezu, že fólie může být ze slitiny alespoň dvou kovů vybraných ze skupiny zahrnující kovy skupin IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB a IIB periodické tabulky.

Význakem předloženého vynálezu je dále to, fólie může být připravena i z magnetických slitin s vysokou permeabilitou, např. mumetalu.

Podle vynálezu může být fólie pro výrobu pracovní elektrody být připravena také z vysokoteplotních supravodičů.

Dalším význakem vynálezu je, že na fólii mohou být nanесeny nebo imobilizovány další struktury. Například na fólii z dielektrického nebo polovodivého materiálu (např. oxidů kovů) mohou být nanесeny kovy nebo jiné struktury například postupy uvedenými v patentech a zveřejněných přihláškách US 2002/106447, WO 99/35312, WO 01/27690, US 6,301,038 a WO 2004/011672, nebo může na fólii být metodou SAM (self-assembled monolayer) nanесena vrstva organických molekul.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby nanostrukturované pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom že z materiálu ve formě fólie o tloušťce 0,1 – 100 μm se připraví planární tvary, které jsou o 1-1000 μm větší než požadovaný tvar aktivní plochy pracovní elektrody, na podložku na místo pracovní elektrody se nanесе nosná pasta, na kterou se následně mikromanipulátorem přiloží planární tvar, poté se pracovní elektroda vytvrdí a následně se část povrchu pracovní elektrody přetiskne dielektrickou pastou a znovu vytvrdí.

Planární tvary se mohou připravit například vyseknutím pomocí razníku.

Nosná pasta nanесená na místo pracovní elektrody zajišťuje vodivé spojení mezi přívody pracovní elektrody a vloženou planární aktivní plochou pracovní elektrody vytvořenou z fólie. Pasta má tu vlastnost, že neobsahuje těkavé látky, které by při jejím vytvrzení svým únikem způsobily pohyb nebo změny tvaru vložené fólie. Příkladem takové pasty je např. vodivý epoxid. Na nanесenou nosnou pastu se mikromanipulátorem vloží vyseknutý planární tvar, přičemž tvar nástroje, kterým je planární tvar přenášen, je

uzpůsoben tak, že je zabráněno porušení nanostruktury nebo je struktura pracovní elektrody nástrojem mikromanipulátoru dokončena.

Nosná pasta s vloženou planární elektrodou se vytvrdí při teplotě 0 – 150 °C. Výroba je dokončena tiskem dielektrické vrstvy, která překryje vodivé spoje, kraje pracovní elektrody a vymezí konečnou velikost plochy pracovní elektrody.

Uchycení fólie s nanostrukturou může být provedeno například sintrováním nosné pasty obsahující částice zlata a/nebo platiny a/nebo stříbra při teplotě 350 – 1000 °C.

Pokud je fólie použita pro přípravu pracovní elektrody příliš tlustá, je ve výhodném provedení vynálezu v podložce vytvořeno vybrání, které zabezpečí, že pracovní elektroda je v jedné rovině s podložkou a je možno ji částečně překrýt dielektrickou pastou, a tím definovat konečnou funkční plochu elektrody.

Předmětem předloženého vynálezu je dále elektrochemický senzor, obsahující pracovní elektrodu podle vynálezu. Referentní a pomocná elektroda elektrochemického senzoru mohou být vytvořeny některým ze známých způsobů, např. sítotiskem (CZ 291411) nebo tamponovým tiskem.

Senzory s vkládanou nanostrukturovanou pracovní elektrodou podle vynálezu mají zejména uplatnění pro detekci DNA. Technologií dle vynálezu lze vytvořit struktury skládající se z pole elektrod o rozměrech 10 – 100 nm. DNA je imobilizována na jednotlivé elektrody pole. Mezi jednotlivými elektrodami je volné místo, které usnadňuje hybridizaci. Využitím vynálezu je možno dosáhnout zlepšení vlastností DNA senzorů.

Senzory s vloženou nanostrukturovanou pracovní elektrodou lze použít i ke stanovení těžkých kovů. Je známo elektrochemické stanovení těžkých kovů rozpouštěcí voltametrií na rtuťové elektrodě. Rtuť je toxická, existuje však možnost náhrady bismutem. V literatuře jsou popsány způsoby stanovení, kde je elektroda vytvořena pastou tvořenou směsí grafitu a bismutu, výsledky jsou však velmi nereprodukovatelné. Postupem dle vynálezu lze vytvořit elektrodu z homogenní vrstvy bismutu, který je ve formě fólie vložen na místo pracovní elektrody senzoru.

Použití bismutové (Bi) fólie je také příkladem, jak použití vynálezu zlepšuje čistotu povrchu elektrody. Při klasické přípravě pracovní elektrody z pasty obsahující zrna bismutu a zrna grafitu se na povrch zrn bismutu adsorbují organické látky z pojiva pasty a případně další stopové nečistoty obsažené v materiálu. Fakticky je historie bismutu v pastě velmi obtížně sledovatelná. Při vytvoření pracovní elektrody postupem dle vynálezu je možno použít fólii s definovanou čistotou (např. 99,99 %) a během celého výrobního procesu aktivní

plocha senzoru přijde do styku pouze s teflonovým nástrojem mikromanipulátoru, který je možno udržovat v takovém stupni čistoty, že není změněna čistota pracovní elektrody (výsledkem je senzor s definovanou čistotou pracovní elektrody 99,99 %).

Vložené nanostrukturované pracovní elektrody jsou vhodné i pro technologii nanášení tzv. SAM (self-assembled monolayer) vrstev organických molekul. Technologie nanášení biochemicky aktivních částic a biomolekul na podkladě SAM vyžaduje extrémně hladký a čistý povrch, kterého není možno dosáhnout tiskem aktivního materiálu. Extrémně hladkého a čistého povrchu je možno dosáhnout vložением speciálních materiálů ve formě fólií, z nichž některé mají zaručenou nehomogenitu povrchu v jednotkách atomových vrstev (např. křemíkové fólie), na místo pracovní elektrody. SAM vrstvy pro uchycení biomolekul na planární elektrodu mohou být vytvořeny a nanostrukturovány ještě před vložением do senzoru. Tento senzor s nanostrukturovanou planární pracovní elektrodou může být využit pro elektrochemická stanovení aktivity imobilizovaných biomolekul. Důsledkem nanostrukturace může být zlepšení přenosu detekovaných látek mezi biomolekulou a povrchem elektrody a tedy i zvýšení signálu a citlivosti detekce.

Vynález také umožňuje přípravu elektrod ze skelného uhlíku (glassy carbon), který je materiálem pro elektrochemická stanovení s velmi širokým uplatněním. Skelný uhlík není možné připravit tiskem. Je však dostupný ve formě mikrofolií. ((www.goodfellow.com)).

Mají-li být připraveny aktivní vrstvy senzoru z materiálů jako osmium, iridium, rhodium, skelných kovů a mnoha dalších, je fakticky nemožné, buď z fyzikálně chemických nebo chemických důvodů, převést tyto materiály do formy pasty a nanést je tiskem. Všechny tyto materiály jsou dostupné ve formě fólií, a je možné je použít jako materiály pro přípravu pracovních elektrod podle předloženého vynálezu. Postup dle vynálezu umožňuje také přípravu pracovních elektrod z vysokoteplotních supravodičů.

Přehled obrázků na výkresech

Senzor je tvořen pracovní elektrodou (1), která je oddělena od referentní elektrody (2) mezikružím (6) z hydrofóbního dielektrického materiálu, a pomocnou elektrodou (3) koncentricky uspořádanou okolo referentní elektrody (2) a částečně pokrytou hydrofóbním dielektrickým materiálem (7). Pracovní elektroda sestává z natištěné vrstvy (1c), určující místo pracovní elektrody, vrstvy nosné pasty (1b) a aktivní plochy (1a). Aktivní plocha pracovní elektrody je tvořena kolečkem vyseknutým z fólie aktivního materiálu. Sítotiskem jsou natištěny vodivé dráhy (4) zakončené spojovacími ploškami (5) pro připojení pracovní elektrody, referentní elektrody a pomocné elektrody.

Obr. 1 je pohledem na popsany senzor shora.

Obr. 2 je pohledem na popsany senzor z boku.

Obr. 3 je pohledem na popsany senzor z boku, přičemž je zobrazeno provedení vynálezu, kdy je v podložce vytvořeno vybrání.

Obr. 4 znázorňuje elektrodu s polem nanostrukturovaných elektrod vytvořených na vrstvě křemíku.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je podrobněji objasněn, nikoliv však omezen, následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Na korundovou podložku jsou sítotiskem natištěny vodivé dráhy ze stříbra, hotová deska se nechá 15 minut odležet při teplotě místnosti, suší se 15 až 20 minut při 150 ± 20 °C a poté se vypálí při 850 °C. Pastou AuPd je v dalším kroku sítotiskem nanasena pracovní vrstva, tj. natištěná vrstva pracovní elektrody a pomocná elektroda, která se za stejných podmínek nechá uležet, sušit a vypálit. Referentní elektroda se tiskne z Ag/AgCl. Po odležení se motiv vytvrdí při 150 °C po dobu 15 min. Razníkem je vyseknuto kolečko z Au fólie z obou stran kryté ochrannými fóliemi. Z vyseknutého kolečka jsou sejmuty ochranné fólie. Na místo pracovní elektrody je nanasena polymerní pasta, která je nosným médiem pro vyseknuté kolečko. Kolečko je pomocí mikromanipulátoru umístěno na plochu pracovní elektrody. Vše se nechá 15 minut odstát a suší se 15 až 20 minut při 150 ± 20 °C. Poslední vrstva je tištěna dielektrickou polymerní pastou. Tiskem této vrstvy jsou překryty okraje vyseknutého kolečka. Vše se nechá uležet a vytvrdí se 60 minut při 150 °C.

Příklad 2

Na korundovou podložku jsou sítotiskem natištěny vodivé dráhy ze stříbra, hotová deska se nechá 15 minut odležet při teplotě místnosti, suší se 15 až 20 minut při 150 ± 20 °C a poté se vypálí při 850 °C. Pastou AuPd je v dalším kroku sítotiskem nanasena pracovní vrstva, tj. natištěná vrstva pracovní elektrody a pomocná elektroda, která se za stejných podmínek nechá uležet, sušit a vypálit. Referentní elektroda se tiskne z Ag/AgCl. Po odležení se motiv vytvrdí při 150 °C po dobu 15 min. Razníkem je vyseknuto kolečko ze z obou stran kryté bismutové (Bi) fólie. Bi fólie je dodávána na mylarové nosné fólii, druhá strana je

chráněna před poškozením při vysekávání ochrannou fólií. Na místo pracovní elektrody je nanesena polymerní pasta, která je nosným médiem pro vyseknuté kolečko. Z vyseknutého kolečka je sejmuta ochranná fólie. Kolečko je stranou Bi pomocí mikromanipulátoru umístěno na plochu pracovní elektrody. Je sejmuta mylarová fólie. Vše se nechá 15 minut odstát a suší se 15 až 20 minut při 150 ± 20 °C. Poslední vrstva je tištěna dielektrickou polymerní pastou. Tiskem této vrstvy jsou překryty okraje vyseknutého kolečka. Vše se nechá uležet a vytvrdí se 60 minut při 150 °C.

Průmyslová využitelnost

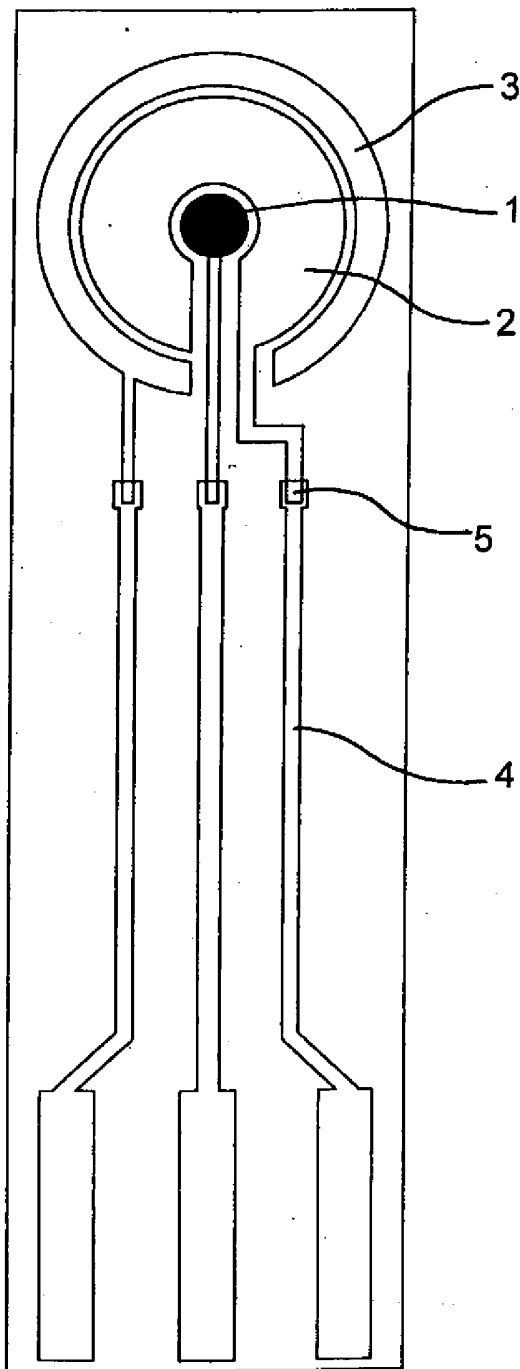
Senzor s nanostrukturovanou pracovní elektrodou podle předloženého vynálezu je možno široce využít v chemickém a v potravinářském průmyslu, v ekologii pro monitorování znečištění životního prostředí a v medicíně pro levné klinické analýzy.

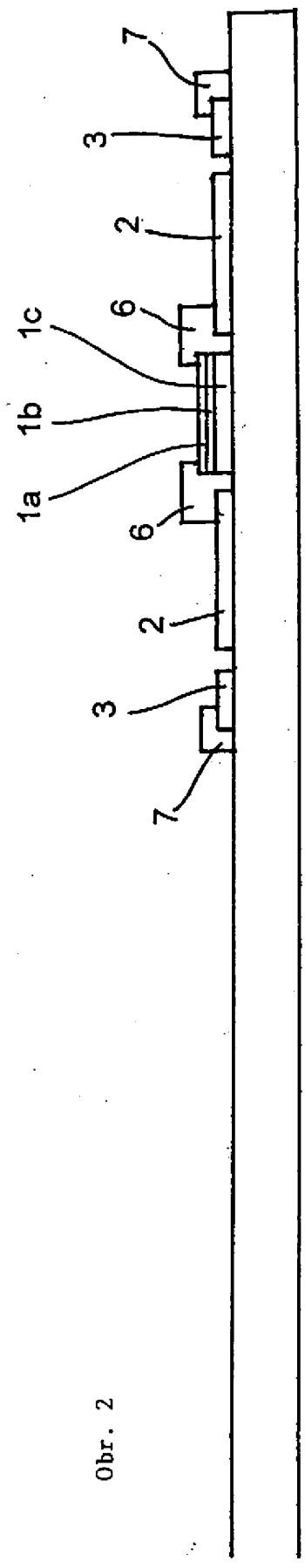
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru, vyznačující se tím, že aktivní plocha elektrody je tvořena materiálem ve formě fólie o tloušťce 0,1 – 100 μm , vloženým do místa pracovní elektrody senzoru.
2. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že fólie je z prvku vybraného ze skupiny zahrnující kovy skupin IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB a IIB periodické tabulky, lanthanoidy a polokovy a nekovy skupin IIIA a IVA periodické tabulky.
3. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že fólie je ze slitiny alespoň dvou kovů vybraných ze skupiny zahrnující kovy skupin IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB a IIB periodické tabulky.
4. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že fólie je z magnetické slitiny s vysokou permeabilitou.
5. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že fólie je z vysokoteplotního supravodiče.
6. Nanostrukturovaná pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že na fólii jsou nanesené nebo imobilizované další struktury.
7. Způsob výroby nanostrukturované pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že z materiálu ve formě fólie o tloušťce 0,1 – 100 μm se připraví planární tvary, které jsou o 1-1000 μm větší než požadovaný tvar aktivní plochy pracovní elektrody, na podložku na místo pracovní elektrody se nanese nosná pasta, na kterou se následně mikromanipulátorem přiloží planární tvar, poté se pracovní elektroda vytvrdí a následně se část povrchu pracovní elektrody přetiskne dielektrickou pastou a znovu vytvrdí.

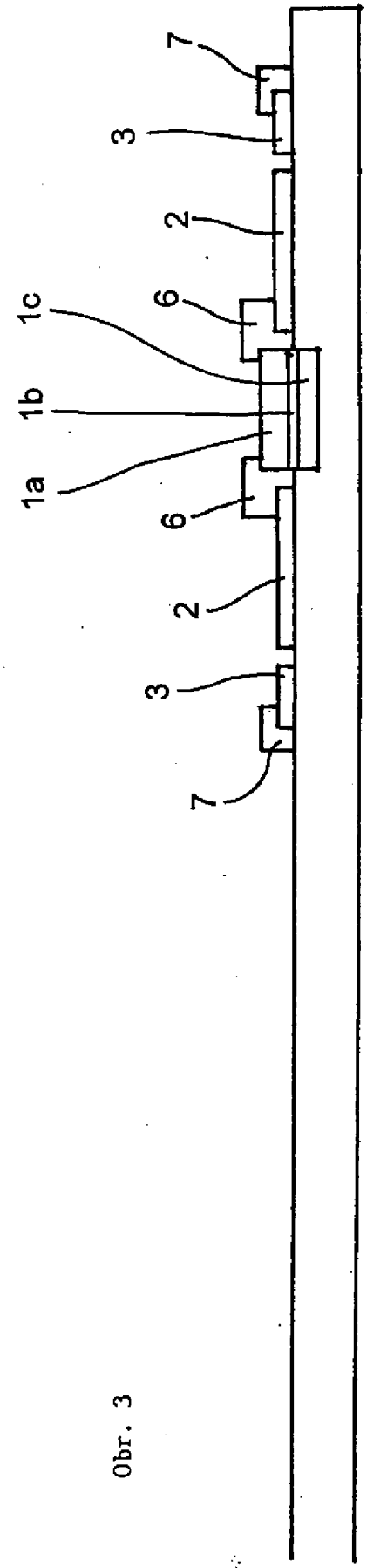
8. Způsob výroby nanostrukturované pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle nároku 7, vyznačující se tím, že nosná pasta neobsahuje těkavé látky.
9. Způsob výroby nanostrukturvané pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle nároku 7, vyznačující se tím, že pracovní elektroda se během prvního vytvrzení spojí s podložkou sintrováním pasty obsahující částice zlata a/nebo platiny a/nebo stříbra při teplotě 350 – 1000°C.
10. Způsob výroby nanostrukturvané pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle nároku 7, vyznačující se tím, že v podložce se vytvoří vybrání tak, aby povrch pracovní elektrody tvořené silnější fólií byl v jedné rovině s podložkou.
11. Elektrochemický senzor, vyznačující se tím, že obsahuje nanostrukturovanou pracovní elektrodu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.

Obr. 1





Obr. 2



Obr. 3

Obr. 4

