

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/327 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410077848.0

[45] 授权公告日 2008年7月30日

[11] 授权公告号 CN 100406879C

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200410077848.0

[30] 优先权

[32] 2003.12.15 [33] JP [31] 2003-417035

[73] 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 重松大志 渡边美穗 真锅力

渡边浩之

[56] 参考文献

WO0144796A1 2001.6.21

CN1384355A 2002.12.11

Carbon Nanotube/Teflon Composite Electrochemical Sensors and Biosensors. Joseph Wang, Mustafa Musameh. Analytical Chemistry, Vol. 75 No. 9. 2003

审查员 罗倩

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 王学强

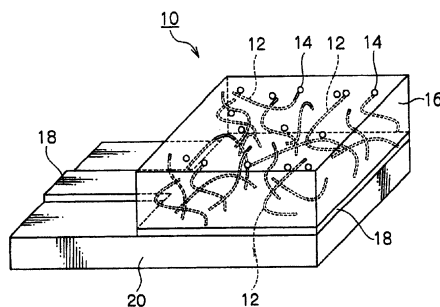
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

[54] 发明名称

用于电化学测量的电极

[57] 摘要

本发明提供一种用于电化学测量的电极，包含碳纳米管、导致特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，其中催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分暴露在绝缘体的表面以形成导电部分；或者其中催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分和暴露的催化剂电连接以形成导电部分。



1. 一种用于电化学测量的电极，包含碳纳米管、导致特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，
其中催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分暴露在绝缘体的表面以形成导电部分，
其中所述碳纳米管包含多个碳纳米管，碳纳米管通过化学键彼此电连接，以形成网络结构。
2. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中多个碳纳米管的一部分通过绝缘体暴露在绝缘体表面的多个部位，以形成导电部分。
3. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中催化剂是选自金属、金属氧化物、蛋白质、携带有这些物质的任一种的碳片的至少一种。
4. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中所述催化剂是选自铂、银、金、铁、铜和硅的至少一种。
5. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中所述催化剂是选自铂黑、酶、氧化铁、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化钨、氧化镓、氧化硅、硅、氧化锌、氧化钨、氧化钨和氧化钨的至少一种。
6. 权利要求 3 的用于电化学测量的电极，其中蛋白质是选自酶中的至少一种。
7. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中所述绝缘体具有 1×10^5 至 $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 范围内的体积电阻率值。
8. 权利要求 1 的用于电化学测量的电极，其中所述绝缘体材料选自聚醚酮、聚酮、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯和聚乙烯。
9. 一种用于电化学测量的电极，包含碳纳米管、导致特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，
其中催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分电连接到所述暴露的催化剂上以形成导电部分，
其中所述碳纳米管包含多个碳纳米管，碳纳米管通过化学键彼此电连接，以形成网络结构。
10. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中所述多个碳纳米管的一部分通过绝缘

体暴露在绝缘体表面的多个部位，以形成导电部分。

11. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中催化剂是选自金属、金属氧化物、蛋白质、携带有这些物质的任一种的碳片的至少一种。
12. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中所述催化剂是选自铂、银、金、铁、铜和硅的至少一种。
13. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中所述催化剂是选自铂黑、酶、氧化铁、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化镓、氧化硅、硅、氧化锌、氧化钨、氧化钨和氧化钨的至少一种。
14. 权利要求 11 的用于电化学测量的电极，其中蛋白质是选自酶中的至少一种。
15. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中所述绝缘体具有 1×10^5 至 $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 范围内的体积电阻率值。
16. 权利要求 9 的用于电化学测量的电极，其中所述绝缘体材料选自聚醚酮、聚酮、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯和聚乙烯。

用于电化学测量的电极

技术领域

本发明涉及一种用在检测特定物质的传感器中的用于电化学测量的电极。

背景技术

由于碳纳米管的半导体特征，传统上人们试图使用它们作为电子装置。

使用碳纳米管作为电子元件的优势在于它们极高的导电性。它们的1至20 nm左右的小直径适于用作微电路中的元件和电极。

另一方面，从对医药领域应用的角度来看，人们正在大量研究和开发用于检测痕量生物物质的生物传感器。实际应用中的检测方法可以分为以下三种方法：

- (1) 电化学方法；
- (2) 酶方法；和
- (3) 显色反应方法。

在这些方法中，电化学方法是最为普遍的检测方法。物质具有固有的氧化-还原电势，通过施加特定的电势，可以使电子离开物质（氧化），或将电子注入物质（还原）。因此，可以通过循环伏安法等方法来测量在氧化-还原反应涉及的电子转移，以便从给定电势下的电流值测量目标物质的量。

在电化学方法中，使用微电极来改善检测灵敏度。微电极是指具有 μm 级或更小尺寸的电极，而通常用于电化学测量的电极具有数毫米至数厘米的尺寸（参见，例如，S. Pons 和 M. Fleishmann, 分析化学(*Analytical Chemistry*), 1987, 59卷, 1391A页)。这种电极的使用提供以下(1)至(4)的优点：

- (1) 可以减小引起噪声的充电电流的作用；
- (2) 电势可以高速扫过；
- (3) 可以减小物质分散（substance dispersion）的影响；和
- (4) 可以实现高灵敏度测量。

由于这些优点，微电极的使用在通过电化学方法检测痕量样品中越来越普遍，最近，更高的灵敏度是期望的。

另一方面，酶方法是通过使用在其表面上固定一种酶的电极用电化学方法检测目标物质的方法。酶具有能够以相对高的灵敏度从混合物中选择性地检测目标物质的特

征，因为它们特定地和目标物质发生反应。迄今为止，葡萄糖传感器（糖尿病检验）、尿酸传感器（痛风检验）和尿素传感器（肾功能检验）已经在医药领域中实际应用。但是，存在一个问题，就是酶难以处理，因为酶不稳定且必须保存在特定的环境中以维持其活性。

显色反应方法是通过使用与目标物质反应时能够显色的试剂，测量其紫外-可见吸收光谱、并通过得到其吸光度来检测生物物质的方法。但是，吸光度测量中的检测灵敏度和光程长度成比例，由此需要大量样品溶液来增加灵敏度。因此，该方法具有不能用于检测痕量样品的问题。

使用电化学检测方法的传感器包括：通过使用离子敏感的场效应晶体管来检测特定物质的传感器（参见，例如，日本专利申请公开(JP-A)No. 03-272449）；通过使用其表面上固定有二茂铁的电极来检测过氧化氢的传感器（参见，例如，C. Padeste 等，“用于生物电化学应用的二茂铁-抗生物素蛋白轭合物”，生物传感器和生物电子学 (Biosensors & Bioelectronics), 2000, 15 卷, 431-438 页），以及通过使用碳纳米管作为电极并利用通过外来激励的碳纳米管的电性质的变化来检测特定物质的传感器（参见，例如，JP-A No. 2003-227808）。但是，根据上述观点，这些传感器都不令人满意，仍需要进一步改进。

发明内容

本发明是在上述背景下完成的并且提供一种能够以高灵敏度检测痕量物质的电化学测量用电极。

本发明的第一个方面提供一种用于电化学测量的电极，其包括碳纳米管、引起特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，其中，催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分暴露在绝缘体的表面以形成导电部分。

本发明的第二个方面提供一种用于电化学测量的电极，其包括碳纳米管、引起特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，其中，催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分电连接到暴露的催化剂上以形成导电部分。

附图说明

根据下面的附图详细说明本发明的优选实施方案，其中：

图 1A 和 1B 是根据本发明一个实施方案的电化学测量用电极的示意图，其中图 1A 是平面图，图 1B 是剖面图。

图 2 是说明根据本发明一个实施方案的电化学测量用电极的导电部分的示意性剖面图。

图 3 是说明根据本发明一个实施方案的电化学测量用电极的导电部分的另一个示意性剖面图。

图 4 是说明实施例中用到的检测装置的示意图。

图 5 是在实施例 1 中获得的各浓度下测得的过氧化氢的循环伏安图。

图 6 是说明实施例 1 中还原峰处测得的电流值和过氧化氢浓度之间关系图。

图 7 是说明实施例 2 中还原峰处测得的电流值和过氧化氢浓度之间关系图。

具体实施方案

如上所述，本发明的第一个方面提供一种用于电化学测量的电极，其包括碳纳米管、引起特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，其中，催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分暴露在绝缘体的表面以形成导电部分。

本发明的第二个方面提供一种用于电化学测量的电极，其包括碳纳米管、引起特定化学反应的催化剂和其中嵌有碳纳米管和催化剂的绝缘体，其中，催化剂的一部分暴露在绝缘体的表面，并且碳纳米管的一部分和暴露的催化剂电连接以形成导电部分。

在根据本发明第一个和第二个方面的用于电化学测量的电极中，优选的是碳纳米管包括多个碳纳米管，所述碳纳米管彼此电连接，在绝缘体表面上的多个部位上，所述多个碳纳米管的一部分通过绝缘体暴露以形成导电部分。还优选的是，所述多个碳纳米管通过化学键合彼此电连接，以形成网络结构。

在根据本发明第一个和第二个方面的用于电化学测量的电极中，优选的是催化剂是选自金属、金属氧化物、蛋白质和携带任何这些物质的碳片（carbon piece）中的至少一种。所述金属优选是选自铂、银、金、铁、铜和硅中的至少一种。金属氧化物优

选是选自铂黑、酶、氧化铁、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化镓、氧化硅、硅、氧化锌、氧化钨、氧化铪和氧化钨中的至少一种。蛋白质优选是选自各种酶的至少一种。

在根据本发明第一个和第二个方面的用于电化学测量的电极中,优选的是绝缘体具有 1×10^5 至 $1 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ 范围内的体积电阻率值。还优选的是,绝缘体的材料选自聚醚酮、聚酮、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯和聚乙烯。

下文中,将参考附图来解释本发明。在所有的附图中,具有基本相同功能的构件将用相同的附图标记提及。

图 1 是根据本发明一个实施方案的电化学测量用电极的示意图;图 1A 是平面图,图 1B 是剖面图。

该实施方案的电化学测量用电极 10 包含其中嵌有多个碳纳米管 12 和引起特定化学反应的催化剂 14 的绝缘体 16,并且电极 10 提供在具有吸取电流(extracting current)的导体 18 的基底 20 上。所述多个碳纳米管 12 以彼此电连接的方式嵌入到绝缘体 16 中。顺便提及,基底 20 并不是一个必需的组分。例如,有一种构造是可能的,其中,所述绝缘体 16 在吸取电流的膜状的导体上布置成电极。

催化剂 14 暴露在绝缘体 16 的表面上,并且多个碳纳米管 12 的一部分也通过绝缘体 16 暴露在绝缘体 16 的表面上以形成导电部分 22。也就是说,多个碳纳米管 12 以互相电绝缘的状态暴露在多个部位。因此,催化剂 14 充当电极部分(化学反应区),碳纳米管 12 用作导线,绝缘体 16 用作绝缘膜。吸取电流的导体 18 和多个碳纳米管 12 的所述部分电连接。

导电部分 22 可以包括两种模式:在如图 2 所示的第一种模式中,碳纳米管的一部分和暴露在绝缘体 16 表面上的催化剂 14 电连接;在如图 3 所示的第二种模式中,催化剂 14 和碳纳米管 12 单独地暴露在绝缘体 16 的表面。对于导电部分 22 来说,第一种模式和第二种模式都是可能的,可以采用两种模式中的任何一种。

在第一种模式中,通过和催化剂 14 直接相连的碳纳米管 12 来检测催化剂 14 所引起的化学反应中涉及的电子迁移。另一方面,在第二种模式中,通过暴露在催化剂 14 附近的碳纳米管 12 来检测催化剂 14 引起的化学反应中涉及的电子迁移。

在任一种模式中,碳纳米管 12 并行地检测导电部分 22 中的多个部位的催化剂 14 引起的化学反应中涉及的电子移动,电流通过绝缘体 16 中彼此电连接的碳纳米管

12 被吸取到吸取电流的导体 18 中。

由于多个碳纳米管 12 以相互电连接的方式嵌入绝缘体 16 中，在导电部分 22 测得的电流可以被吸取到吸取电流的导体 18 中，几乎不引起任何损失。

本发明中用于电化学测量的电极可以具有任意形状，如长方体、圆柱体等形状。

在本实施方案的用于电化学测量的电极中，通过具有极好导电效果的碳纳米管 12 来检测充当电极部分的催化剂 14 引起的化学反应，从而有可能依靠用催化剂 14 引起的特定化学反应，以高的灵敏度来检测痕量物质。另外，该电极可以稳定地在空气中操作，因为该电极是由催化剂 14、碳纳米管 12 和绝缘体 16 组成。

由于碳纳米管 12 在多个部位并行地检测充当电极部分的催化剂 14 引起的化学反应，因此可以提高检测灵敏度。

一般来说，随着电极尺寸的减小，使用电化学方法的物质检测灵敏度增加，由此可以通过减小充当电极部分的催化剂 14 的尺寸来提高检测灵敏度。

在本实施方案中，列举了其中使用多个碳纳米管的并行结构的电连接，但是，还有可能使用单个碳纳米管组成电极。这种情况下，仅单个碳纳米管 12 的一部分暴露在绝缘体 16 的表面以便使实质电极部分（导电部分）具有微尺寸，从而当它用作传感器时可以成为高灵敏度的传感器电极。

在下文中，将更详细地描述用于本发明中的各种材料。在下面的说明中，省略了附图标记。

碳纳米管

碳纳米管可以是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。可以合适地选择应该使用两种类型碳纳米管中的哪一种，或者合适地选择它们是否组合使用。还有可能使用那些不具有确切管状的碳纳米管，如一种单壁碳纳米管变种的碳纳米角（其直径从一端到另一端逐渐增大的号角型）、碳纳米线圈（nanocoil）（具有整体为螺旋形的线圈型）、碳纳米珠（中央有管且管延伸通过由无定形碳等组成的整个球形珠的类型）、杯-堆（cup-stacked）类型或包覆有碳纳米角（nanohorn）或无定形碳的碳纳米管。

可以用作碳纳米管的其他类型的管，例如包含金属等的含金属纳米管，包含富勒烯或含金属富勒烯的豆荚型纳米管以及包含任何物质的其他碳纳米管。

如上所述，从碳纳米管的反应性考虑，除了普通的碳纳米管之外，可以没有任何问题地使用包括各种修饰的任何类型碳纳米管。因此，这里所用的“碳纳米管”包括

所有的这些类型。

在碳纳米管通过相互接触而彼此电连接的情况下,通过弯曲电极或其他操作可以改变接触条件、移动机械强度和电强度,从而不能充分地发挥性能。另外,增加的导电性需要导入(嵌入)的碳纳米管的量增加,而碳纳米管量的增加必然会减小绝缘体的含量,从而影响电极自身的机械强度。

因此,从提高碳纳米管自身的导电性与机械强度以及电极强度的角度考虑,碳纳米管优选包括网络结构,其中,碳纳米管通过化学键合彼此电连接。一个具体的例子是交联的碳纳米管结构,其中,存在于多个碳纳米管中的官能团彼此化学结合,因此形成网络结构。

交联的碳纳米管结构具有交联部分,所述交联部分通过将多个碳纳米管的官能团化学连接而形成,交联部分优选具有第一结构,其中多个官能团使用交联剂彼此交联,或者优选具有第二结构,其中多个官能团彼此化学连接。

第一结构是一个交联结构,其中交联反应之后剩余的官能团通过交联反应之后剩余的交联剂的连接基团而彼此连接。

当交联剂具有引起交联剂之间发生聚合反应的能力(自聚合能力)时,基本上降低了交联的碳纳米管结构中碳纳米管的密度。结果不能获得电极的足够导电性或机械强度。

另一方面,当交联剂具有非自聚合能力时,碳纳米管之间的间隔可以控制,以满足所用交联剂的残基尺寸,由此可以以高的重复性获得所需的碳纳米管网络结构。此外,交联剂残基尺寸的减小使得碳纳米管之间的间隔适应这种情况,即其中的碳纳米管在电学上和物理上具有接近的特征。此外,上面设计的碳纳米管可以致密地嵌入该结构中。

因此,如果交联剂具有进行非自聚合的能力,交联的碳纳米管结构可以获得极好的电性能或机械强度。这里所用的“自聚合能力”指交联剂能够在存在水和其他成分或不存在其他成分的条件下引起聚合反应,而“非自聚合能力”指没有这种性质。

应该注意的是,如果选择了具有非自聚合能力的交联剂,碳纳米管彼此交联的交联部分则可以具有相同的交联结构。连接基团优选地具有碳数优选为2至10的烃的骨架。减小碳数目能够缩短交联部分的长度,从而可以获得所需的、具有基本上由碳纳米管组成的网络结构的交联碳纳米管结构。

在第一种结构中,官能团的例子包括-OH、-COOH、-COOR (R 是取代的或未取代的烃基)、-COX (X 是卤原子)、-NH₂ 或-NCO, 并且可以从上列基团中优选地选择至少一个基团。在那种情况下,可以选择能够和所选官能团发生交联反应的物质用作交联剂。

优选的交联剂包括:多元醇、多胺、聚羧酸、聚羧酸脂、聚羧酸卤化物、聚碳化二亚胺和聚异氰酸酯。优选的是从上面所列的交联剂中选择至少一种交联剂,在那种情况下,选择能够与所选的交联剂交联的物质作为官能团。

从引起彼此发生交联反应的可能性的角度考虑,优选的是从上述所列物质中选择由至少一种官能团和至少一种交联剂组成的一对。

在第一种结构中,特别优选的官能团是-COOR (R 是取代的或未取代的烃基基团)。将羧基引入碳纳米管是比较容易的,所得物质(碳纳米管羧酸)具有极好的反应性,由此易于酯化该物质,以具有-COOR (R 是取代的或未取代的烃基)官能团。这种官能团对交联反应是敏感的,因此该基团适于形成涂膜。

与这种官能团对应的交联剂之一是多元醇。当和-COOR (R 是取代的或未取代的烃基)发生反应时,多元醇固化,容易形成刚性的交联结构。在多元醇中,优选的是甘油和乙二醇,这不但由于和官能团的反应性优异,还由于其自身高的生物降解能力,不对环境造成很大危害。

在第一种结构中,交联的部分具有-COOR (R 是取代的或未取代的烃基)作为官能团。当乙二醇用作交联剂时,交联的部分具有化学结构-COO(CH₂)₂OCO-,但是当甘油用作交联剂时,如果两个 OH 基团参与交联,则交联的部分具有化学结构-COOCH₂CHOHCH₂OCO-或-COOCH₂CH (OCO-) CH₂OH; 且如果三个 OH 基团参与交联反应,则交联的部分具有化学结构-COOCH₂CH(OCO-) CH₂OCO-。交联的部分可以具有这四种化学结构中的任何一种。

另一方面,第二种结构通过将多个碳纳米管的官能团进行化学连接而形成。引发这种化学连接的反应优选的是脱水缩合、取代反应、加成反应和氧化反应。

具有第二种结构的交联碳纳米管结构是由交联的部分组成的网络结构,所述交联的部分通过结合碳纳米管的官能团彼此化学连接而形成。因此,取决于要连接的官能团,用于连接碳纳米管的交联部分的大小变得均匀。由于碳纳米管具有极为稳定的化学结构,参与需要修饰的官能团之外的官能团不可能被连接。因此,当这些官能团得

以彼此化学连接时，交联的部分可以设计为预期的结构，从而获得均匀交联的碳纳米管结构。

由于第二结构通过官能团之间的化学连接而形成，与使用交联剂的交联官能团的情况相比较，碳纳米管之间交联部分的长度可以减小。结果获得致密的交联碳纳米管结构，从而提供碳纳米管中固有的效应。

在第二种结构中，在缩合反应中优选选择-COOCO-、-O-、-NHCO-、-COO-和-NCH-中的一种；在取代反应中优选选择-NH-、-S-和-O-中的一种；在加成反应中优选选择-NHCOO-；以及在氧化反应中优选选择-S-S-作为官能团之间的化学连接。

在进行反应之前要连接到碳纳米管上的官能团包括：-OH、-COOH、-COOR（R是取代的或未取代的烃基团）、-X、-COX（X是卤原子）、-SH、-CHO、-OSO₂CH₃、-OSO₂(C₆H₄)CH₃-NH₂和-NCO。优选的是，选择这些官能团中的至少一种。

在这些基团中，-COOH是特别合适的官能团。将羧基引入碳纳米管是较容易的。另外，所得物质（碳纳米管羧酸）具有极好的反应性，并且通过利用诸如N-乙基-N'-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺的脱水缩合剂可以容易地引发缩合反应，这适合形成涂膜。

如上所述，具有交联部分的交联碳纳米管结构形成网络结构，其中，多个碳纳米管通过多个交联部分形成网络，所述交联部分具有第一种结构或第二种结构。因此，与碳纳米管随机彼此接触，即基本上是彼此分离的情况不同，碳纳米管的优异特征可以稳定地表现出来。

催化剂

催化剂优选地由细小颗粒或小块组成。由于如上所述的充当电极部分的催化剂的尺寸减小改善检测灵敏度，所以优选的是催化剂具有1 nm至100 μm的平均直径，较优选的是1 nm至10 μm，更优选的是1 nm至1 μm。

催化剂的优选实例包括：金属、金属氧化物、蛋白质和携带有这些物质任一种的碳片。金属的实例包括铂、银、金、铁、铜和硅。金属氧化物的实例包括铂黑、酶、氧化铁、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化镓、氧化硅、硅、氧化锌、氧化钨、氧化钨和氧化钨。蛋白质的实例包括各种酶。这些物质可以单独使用，或者其中的两种或多种组合使用，可以选择能够引起与待测物质发生化学反应的任何材料。

绝缘体

作为绝缘体材料，可以毫无问题地使用任何不导电材料，不考虑其是有机的还是无机的。这里所用的不导电材料并不是必须为绝对绝缘的材料，而可以是通常使用的半导体材料。绝缘体优选地具有 1×10^5 至 $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 范围内的体积电阻率值。

从成型性质、可加工性和精密度角度来说，用于绝缘体的材料优选为树脂材料。树脂材料的使用使得有可能通过常规的熟知方法，如通过注射成型或涂布/干燥的层形成方法容易且高精密度地形成不导电的基材。

不仅从不导电性而且从外界空气屏蔽功能或机械保护功能的角度考虑，可用作绝缘体材料的具体实例包括：诸如氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化钛、氧化铌、铌酸锂、锶钛和钻石的无机材料；诸如环氧树脂、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、氟树脂、酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、聚缩醛、有机硅树脂、Teflon（一种注册商标）树脂、聚醚酮和聚酮的各种树脂材料；和其他有机材料。

在这些材料中，优选的是聚醚酮、聚酮、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯和聚乙烯。

绝缘体可以和碳纳米管化学结合。具有极好导电效果的碳纳米管在与绝缘体化学结合的状态嵌入绝缘体的情况下，碳纳米管和绝缘体之间的结合程度增加，从而抑制碳纳米管在绝缘体内部移动。这能够对增强物质的痕量检测，并且还加宽了测量液体时的电势范围。

制造本发明用于电化学测量的电极的方法

举例来说，可以通过以下方式来制造本发明的用于电化学测量的电极。首先，将绝缘材料溶解在溶剂中制备溶液。将碳纳米管和催化剂分散到该溶液中。用吸取电流的导体覆盖基底之后，将制备的混合溶液涂在基底上。然后使溶剂挥发，从而获得电极。结果，可以制成含有在绝缘体表面暴露的催化剂和碳纳米管以形成导电部分的电极。

可以存在一种情况，其中，具有大比重的催化剂在溶液中沉淀，最终聚集在电极的下部。在这种情况下，通过将溶液涂布在基底上来形成电极，然后从基底上去除电极，以利用下部（与基底的接触面）作为导电部分。

用吸取电流的导体覆盖基底之后，制备碳纳米管分散体并涂布在基底上。将包含绝缘体材料和催化剂的另一种分散体涂布在碳纳米管上，之后使溶剂蒸发。然后，切

断所得结构的一端，以便使催化剂和碳纳米管暴露在切割表面上。结果，制备出利用切割表面作为导电部分的电极。

另一方面，可以通过两种方法来建立碳纳米管和催化剂之间的电连接。第一种方法是将催化剂加入到碳纳米管分散体中，使用研钵或球磨机充分混合，然后施加涂层，因此形成电极。第二种方法使用如下。首先，将碳纳米管分散在包含绝缘体材料的溶液中，然后将所得的溶液涂布，以覆盖吸取电流的整个导体，然后使溶剂蒸发。然后，切断所得结构的一端，以便使碳纳米管暴露。随后，通过电镀等方法将催化剂镀在电极表面，从而保证催化剂存在于暴露的碳纳米管的表面。

如上所述制备的存在于电极中的碳纳米管在绝缘体中仅仅彼此接触，可以通过弯曲电极或其他操作来改变接触条件、波动机械强度和电强度，从而不能充分地发挥性能。此外，为了增加导电性需要引入（嵌入）更多量的碳纳米管，这样会降低作为粘接剂的绝缘体的含量，从而影响电极自身的机械强度。

因此，优选使用上述的交联碳纳米管结构。例如，可以用包含绝缘体材料和催化剂的溶液浸渍碳纳米管结构，以便制备包含碳纳米管的电极，所述碳纳米管彼此电结合，因此通过化学连接形成网络结构。

获得的电极可以图案化成所需的图案。在该阶段中，电极结构自身是已经稳定的，这些条件下的图案化由此可以提供所需的图案，而不导致图案化过程中诸如碳纳米管分散带来的不便。

这种图案化过程包括下述的 A 和 B 类型。

A 类型包括：在基底表面上所需图案之外的区域中的电极上进行干法蚀刻，以除去存在于该区域中的电极，从而完成将所述电极图案化成为所需图案。

将电极图案化成所需图案的操作可以分成两个过程：掩模形成过程，该过程在所需图案区域中的电极上提供一掩模层（优选诸如光刻胶或金属掩模的树脂层）；和去除过程，该过程通过在形成电极和掩模层的基底侧进行干法蚀刻（优选施加氧分子自由基。氧分子自由基可以通过对氧分子进行紫外线照射产生）除去暴露在所需区域之外区域中的电极。在一种情况下，即，当在该过程中形成的掩模层是诸如光刻胶的树脂层时，去除过程之后是用来消除树脂层的树脂层消除过程，从而使形成图案的电极得以暴露。

在 A 类型中，可以通过选择性地往所需图案之外的区域上的电极以离子束形式

照射气体分子离子，从而除去该区域中存在的电极，完成将电极图案化成所需图案的操作。

B 类型包括：印刷过程和使碳纳米管分散体或碳纳米管分散凝胶热固化的热固化过程，所述印刷过程包括：将碳纳米管分散在甘油等中并加入诸如硫酸的脱水催化剂来制备溶液（称作“碳纳米管分散体”）；将碳纳米管分散在凝胶状的聚合物（组合物）中并加入诸如硫酸的脱水催化剂来制备凝胶（称作“碳纳米管分散凝胶”）；印制成所需图案。

A 类型或 **B 类型**都可用来进行图案化。

已经参照优选的实施例解释了本发明的用于电化学测量的电极，但是，本发明并不局限于此，可以使用通常公知结构的任何一种，对之进行修饰和/或添加，从而使之具有本发明的结构。

实施例

将通过下面的实施例对本发明进行更详细地解释；但是，本发明并不局限于这些实施例。

（实施例 1）

以下列方式合成用羧酸修饰的碳纳米管。将 30 mg 多壁碳纳米管（MWCNT）粉末（纯度：90%；平均直径：30 nm；平均长度：3 μm ，Science Laboratory 生产）加入到 20 ml 浓硝酸（60 质量%的水溶液，Kanto Kagaku 生产）中，于 120 $^{\circ}\text{C}$ 回流 20 小时，从而合成碳纳米管羧酸。冷却至室温后，将所得溶液以 5,000 rpm 离心 15 分钟以便将上层清液与沉淀物分开。将收集的沉淀物分散于 10 ml 纯水中，以 5,000 rpm 再次离心 15 分钟以便进一步将上层清液与沉淀物分开（这是一次洗涤操作的完成）。再重复另外 5 次这种洗涤操作，最终收集的沉淀物为用羧酸修饰的碳纳米管。

将 0.02 g 收集的、用羧酸修饰的碳纳米管与 1 ml 甘油（Kanto Kagaku 生产）、0.2 g 作为测量催化剂的铂黑（平均直径：10 μm ，Wako Pure 化学工业有限公司生产）和 10 μl 浓硫酸（98 质量%的水溶液，Kanto Kagaku 生产）混合。将 1 ml 这种混合物滴加到铝箔上，于 190 $^{\circ}\text{C}$ 加热 15 分钟。确认固化之后，将混合物于 280 $^{\circ}\text{C}$ 再加热 30 分钟。结果，其中分散有碳纳米管和铂黑的电极即得以制成。该电极具有碳纳米管和铂黑的一部分暴露的导电部分。部分碳纳米管和用作吸取电流的导体的铝箔相接触。单独从甘油获得的聚醚酮的体积电阻率值为 $1 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 。

将如此制成的电极置于具有如图 4 所示结构的检测装置中, 进行过氧化氢的检测。更详细地说, 将制成的电极用剪刀剪切成任意形状并布置成工作电极和反电极。Ag/AgCl 电极进一步布置成参比电极。使用的 0.1 M 氯化钾 (Wako Pure 化学工业有限公司生产) 水溶液作为电解液。使用这些电极, 通过将过氧化氢浓度调至 0 pM、1 pM ($=10^{-12}$ M)、10 pM 和 100 pM 进行其循环伏安法测定。测定结果如图 5 所示。

如图 5 所示, 在 -1.8 V 附近观察到了过氧化氢的还原峰。将还原峰的电流值对过氧化氢的浓度进行作图得到图 6。结果表明可以检测到的过氧化氢浓度为 1 pM 浓度。得到的结果还表明即使扫过的电势在 +3.2 V 至 -3.2 V 的范围内进行也不发生溶剂的电解, 从而指示 6.4 V 或更高的宽电势范围。

如图 4 所示, 检测装置由稳压器 30、与稳压器 30 相连的反电极 32、工作电极 34 和参比电极 36 组成。工作电极 34 通过安培计 38 和稳压器 30 相连, 且工作电极 34 通过伏特计 40 和参比电极 36 相连。在该图中, 附图标记 42 表示过氧化氢电解质水溶液, 附图标记 44 表示容器。

(实施例 2)

按照与实施例 1 相同的方式, 将过氧化氢浓度调至 0 fM、1 fM ($=10^{-15}$ M)、10 fM 和 100 fM 时进行其循环伏安法测定。将过氧化氢还原峰的电流值对相应的浓度进行作图, 结果如图 7 所示。结果证明可以检测到的过氧化氢浓度低至 1 fM。

(对比实施例 1)

使用通常用于电化学测量的铂电极 (表面积: 10 mm×30 mm; 厚度: 100 μ 左右; 样品仅和一个表面区域相接触) 作为工作电极和反电极, 进行过氧化氢的检测。在该情况下, 只有工作电极在整个表面上电镀有铂黑。Ag/AgCl 电极设置为参比电极。使用 0.1 M 的氯化钾 (Wako Pure 化学工业有限公司生产) 水溶液作为电解液。使用这些电极, 能够检测浓度低至 1 μ M 的过氧化氢, 但是, 低于该值浓度的过氧化氢不能检测。

如上所详述, 本发明提供了一种能够以高灵敏度检测痕量物质的电化学测量用电极。

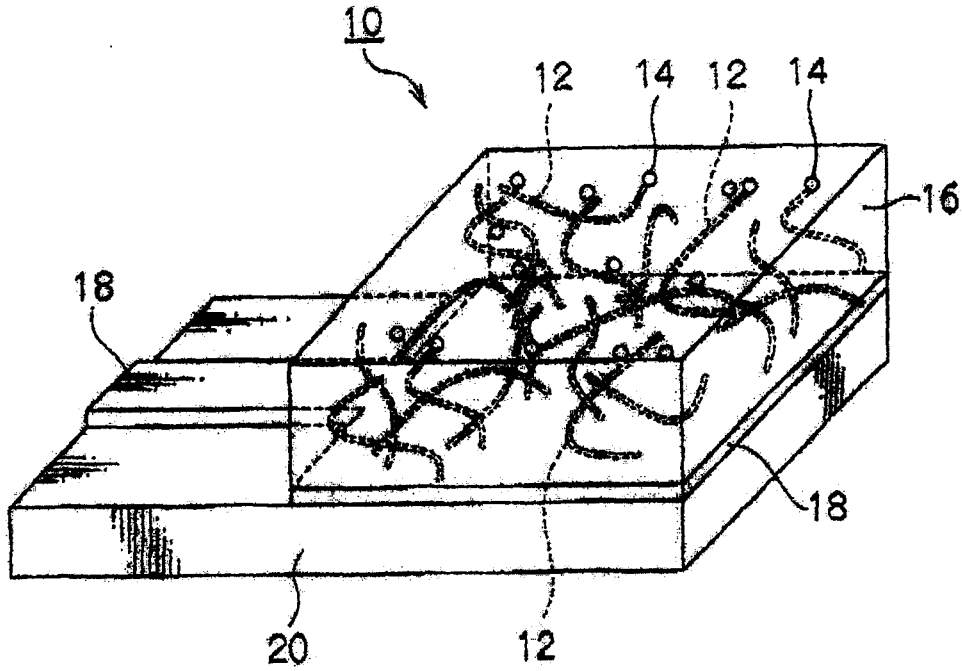


图 1A

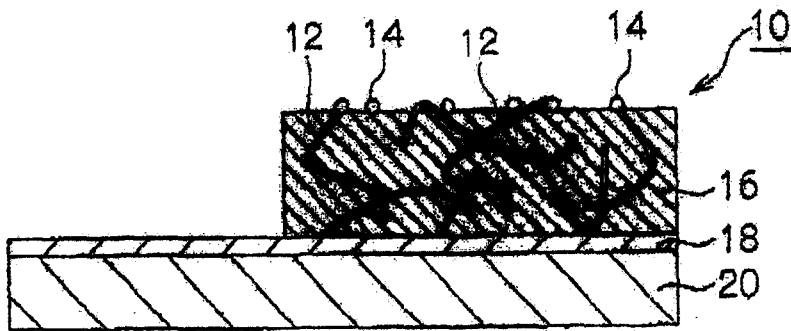


图 1B

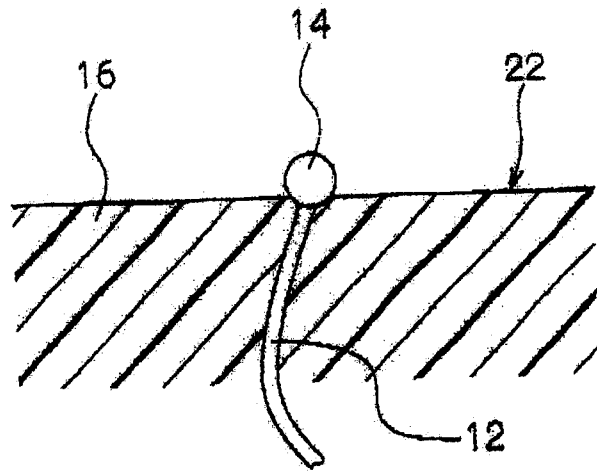


图 2

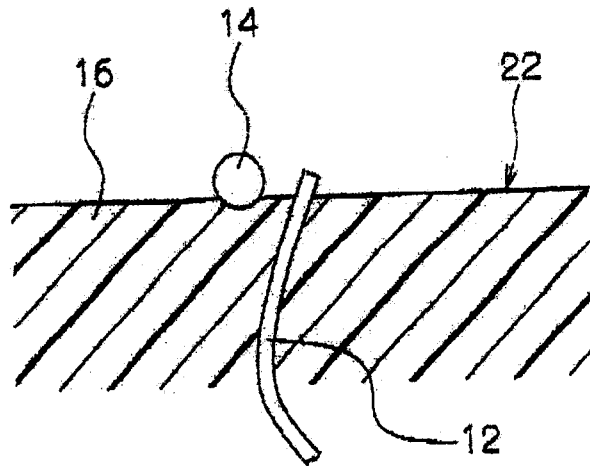


图 3

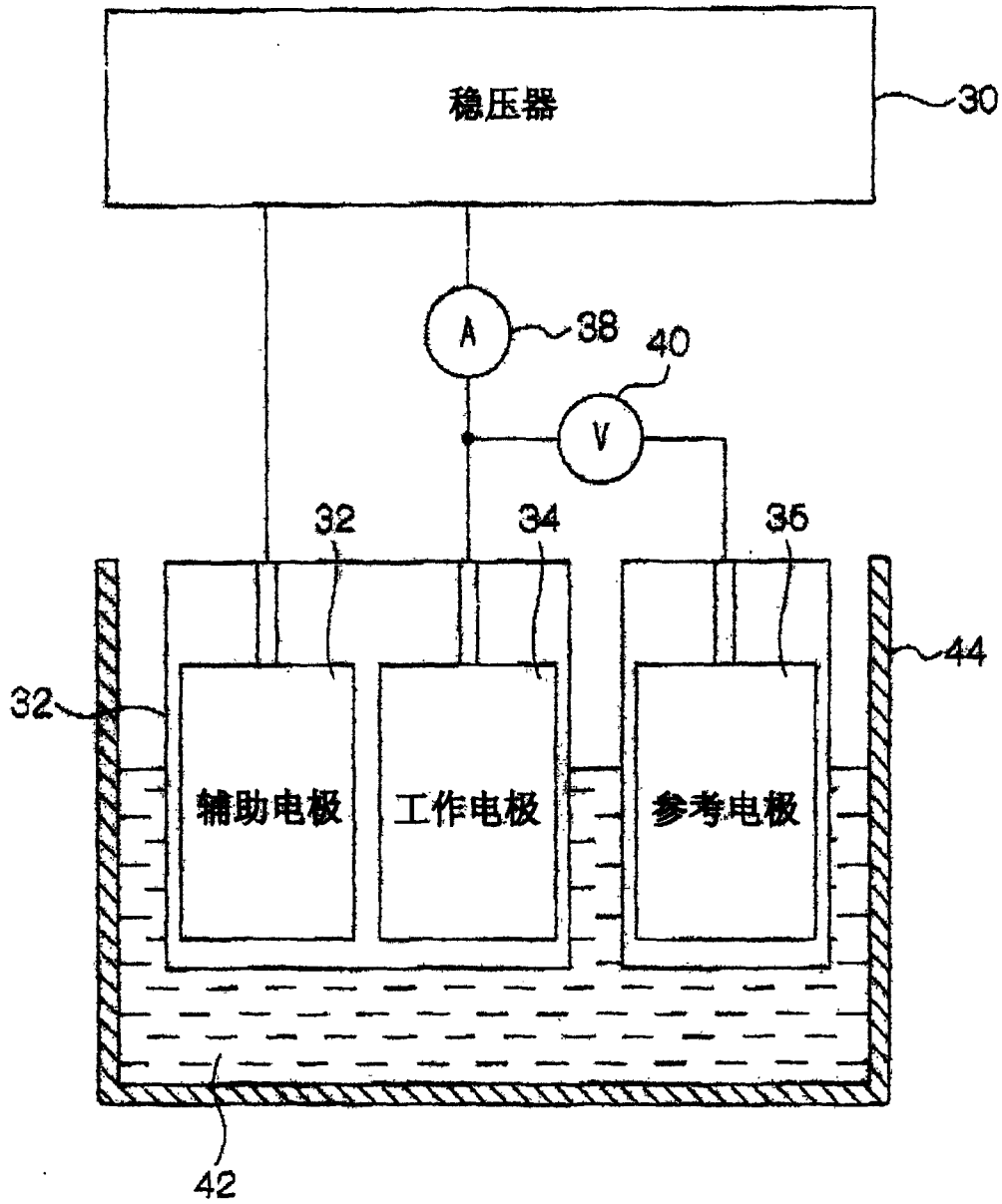


图 4

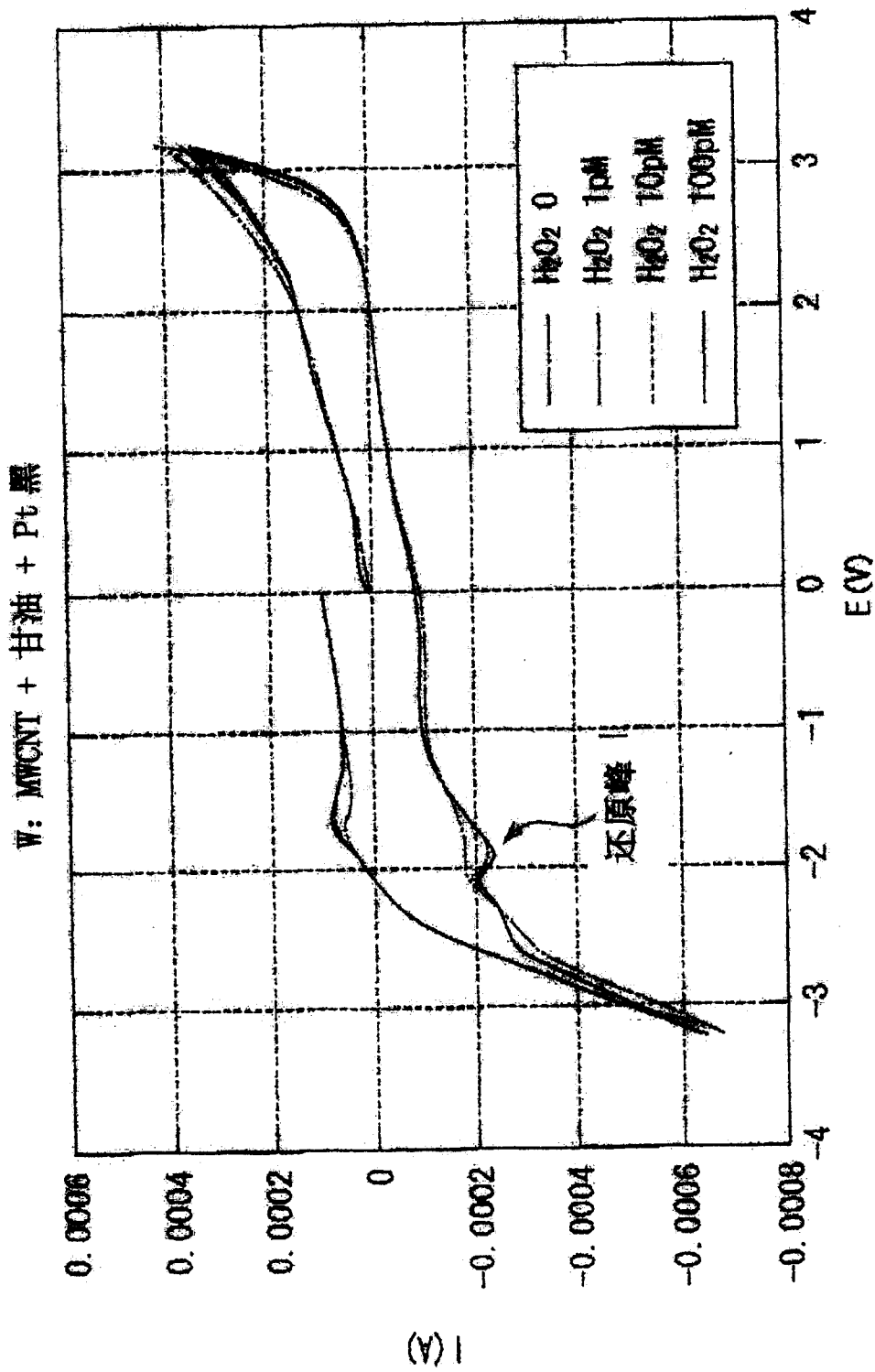


图 5

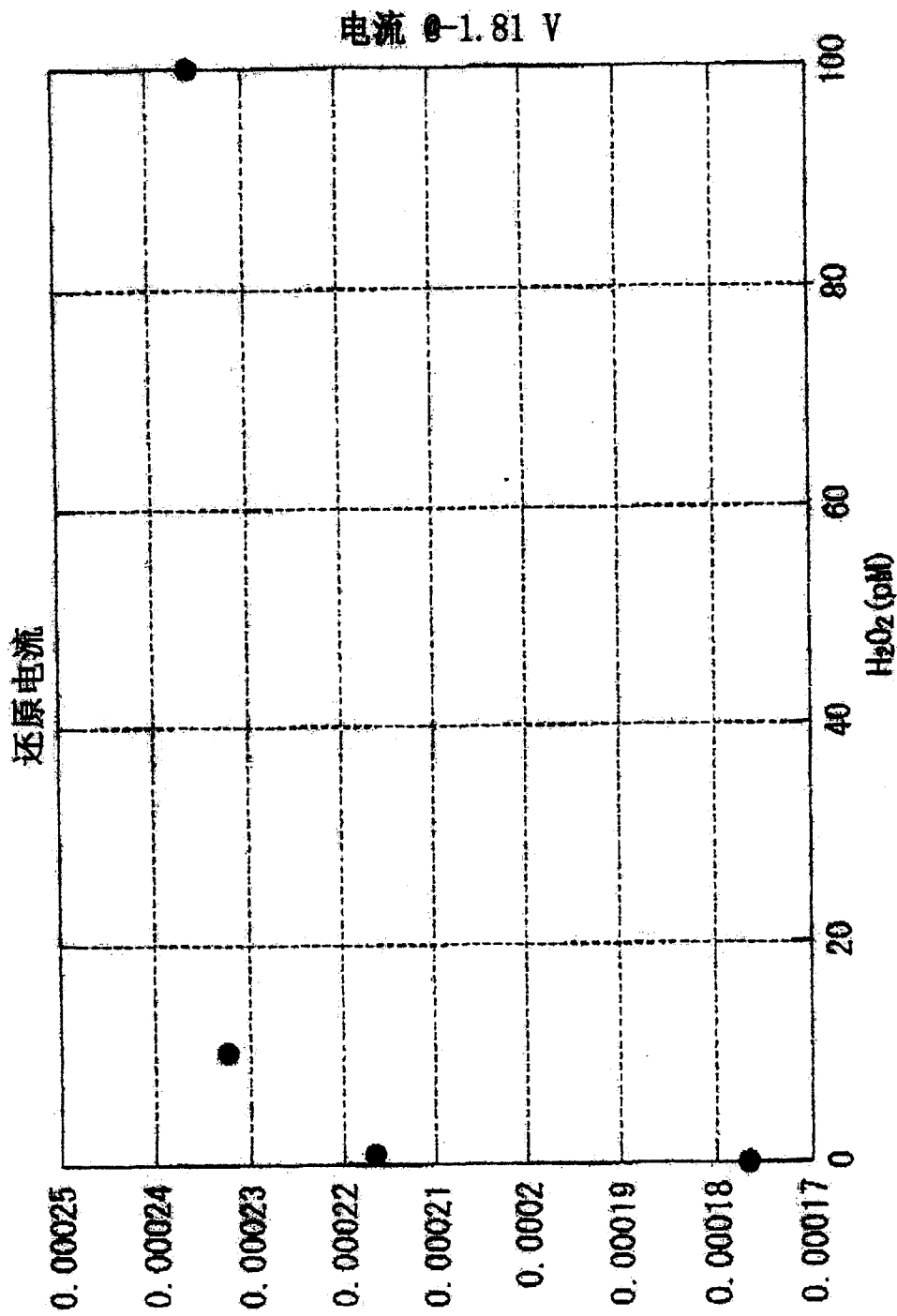


图 6

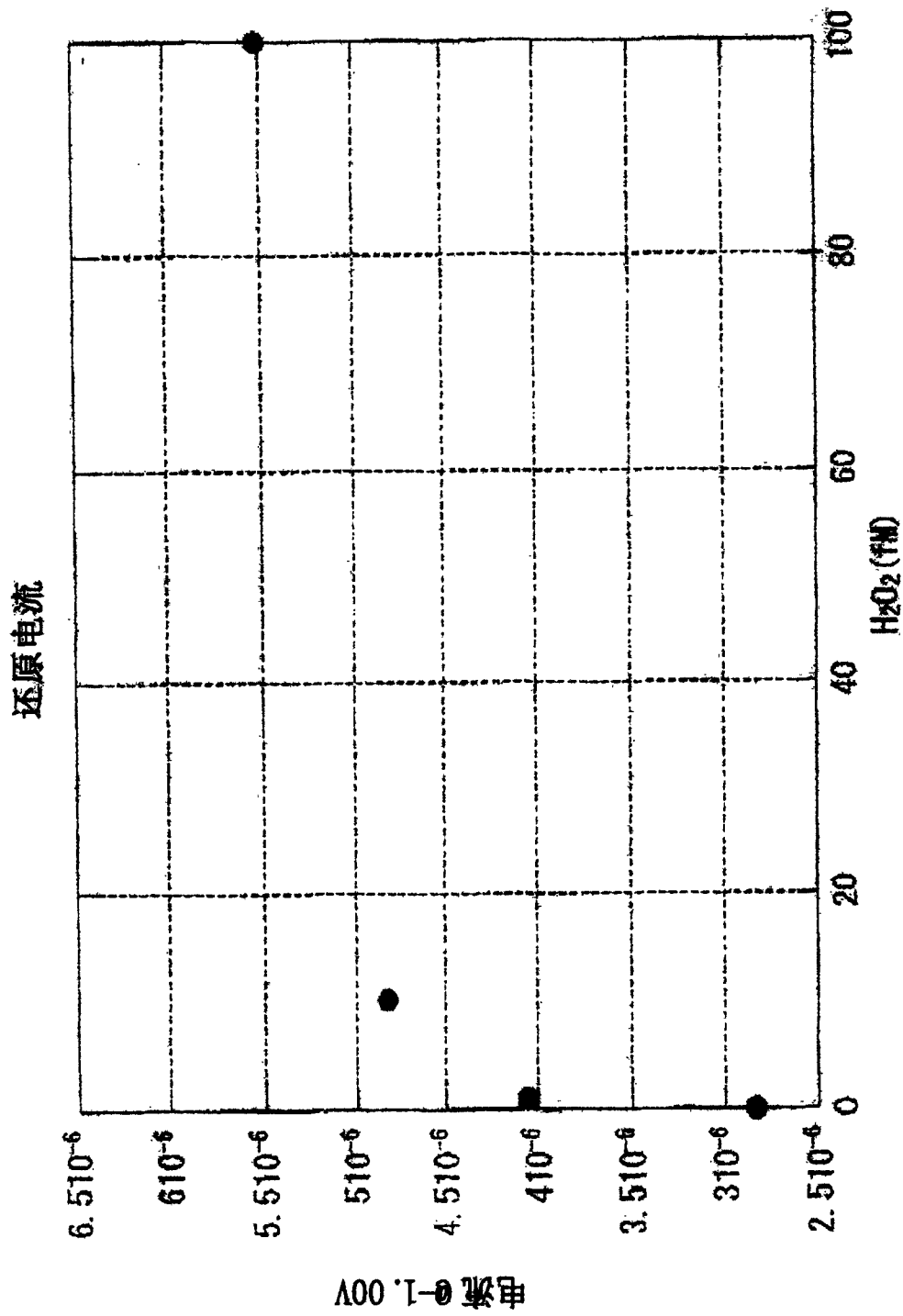


图 7