

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243345 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **417007**

(22) Data zgłoszenia: **2016.04.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2017.11.06 BUP 23/2017**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.07 WUP 32/2023**

(51) MKP:

C23C 28/02 (2006.01)

C25D 11/34 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 33/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH
IM. ROBERTA SZEWAŁSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Gdańsk, PL
GROCHOWSKA KATARZYNA, Suwałki, PL
SIUZDAK KATARZYNA, Gdańsk, PL
GŁADYSZ-ŚLIWIŃSKA JADWIGA, Gdańsk, PL
ŚLIWIŃSKI FILIP, Gdańsk, PL
ŚLIWIŃSKI BŁAŻEJ, Gdańsk, PL
CENIAN ADAM, Gdynia, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KATARZYNA GROCHOWSKA, Suwałki, PL
KATARZYNA SIUZDAK, Gdańsk, PL
GERARD ŚLIWIŃSKI, Gdańsk, PL
ADAM CENIAN, Gdynia, PL**

(74) Pełnomocnik:

Małgorzata Matyka, Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

Materiał elektrodowy dla czujnika glukozy i sposób wytwarzania materiału elektrodowego dla czujnika glukozy

PL 243345 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał elektrodowy dla czujnika glukozy i sposób wytwarzania materiału elektrodowego dla czujnika glukozy. Znajduje on zastosowanie jako materiał elektrodowy w elektrochemicznych czujnikach glukozy, a także jako czujnik optyczny.

Znane są różne materiały wykorzystywane jako elektrody w czujnikach do pomiaru poziomu glukozy i różne sposoby ich otrzymywania. Znane są czujniki glukozy, których działanie oparte jest na zjawiskach elektrochemicznych i polega na rejestracji sygnału elektrycznego między elektrodą roboczą i elektrodą odniesienia w elektrolicie. Wykorzystują one zależność mierzonego sygnału od stężenia oznaczanej substancji, w szczególności glukozy. Jako elektrody robocze wykorzystywane są różnego rodzaju materiały. Znane są także czujniki optyczne oparte na pomiarze wzmocnienia sygnału Ramana. Wykorzystują one zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła padającego na określony materiał. Badanie sygnału optycznego tego materiału pozwala na identyfikację, detekcję lub określenie stężenia oznaczanej substancji.

Z publikacji opisu zgłoszenia patentowego CN104777203 znana jest elektroda dla nieenzymatycznych czujników glukozy, którą stanowi struktura nanorurek stopu Pt-Ni. Ujawniono także sposób otrzymywania takiej elektrody w wieloetapowym procesie: napylenie warstwy metalicznej na powierzchnię porowatą zawierającą matrycę anodyzowanego tlenku aluminium i matrycę węgla propylenu, umieszczenie przewodzącego srebrnego kleju na powierzchni elektrody i uszczelnienie obwodu matrycy gumową izolacją, wywołanie elektrycznego osadzania na porowatej matrycy w celu otrzymania struktury nanorurek Ni, następnie usunięcie matrycy aby otrzymać elektrodę w postaci nanorurek Ni. Następnie wytwarza się strukturę w postaci nanorurek stopu Pt-Ni wykorzystując metodę przesunięcia prądowego w roztworze kwasu chloroplatynowego oraz chloroplatynianu potasu.

W publikacji zgłoszenia patentowego CN101558697 ujawniono elektrodę czujnika glukozy w postaci nanostruktury niklowo-aluminiowo-hydrotalcytowej na podłożu tytanowym, przy czym wysokość pojedynczej nanocząstki wynosi 20–40 nm, a średnica 200–400 nm. Ujawniony sposób otrzymywania takiej struktury przebiega następująco: podłoże tytanowe zanurza się w roztworze kwasu hydrofluorowego i po umyciu umieszcza w wodnym roztworze sześciowodnego azotanu niklu, dziewięciowodnego azotanu niklu i karbamidu, a następnie zamyka w autoklawie pokrytym wewnątrz powłoką politetrafluoroetylenową i ogrzewa do ponad 70°C przez ponad 36 godzin. Po schłodzeniu otrzymuje się elektrodę w postaci warstwy tytanowej pokrytej nanostrukturą niklowo-aluminiowo-hydrotalcytową. Ujawniono korzystne stężenia poszczególnych roztworów.

Znana jest także z publikacji zgłoszenia patentowego CN102507692 elektroda dla czujnika glukozy i sposób jej wytwarzania. Elektroda ma postać podłoża tytanowego z porowatą strukturą nanorurek tlenku niklowo-miedziowego na jej powierzchni, rozmieszczonych pionowo równomiernie w postaci regularnej matrycy. Metoda otrzymywania tej elektrody zawiera następujące kolejne etapy: umieszczenie podłoża tytanowego w roztworze wodnym dwuwodnego chlorku miedzi, dziesięciowodnego chlorku niklu i mocznika, zamknięcie i ogrzewanie w autoklawie z pokrytym w środku powłoką politetrafluoroetylenową do 120°C i utrzymywanie w niej przez 24 godziny, naturalne schłodzenie, a następnie kalcynację w powietrzu przy 350°C i 500°C.

Z publikacji patentowego opisu zgłoszeniowego CN104849332 znany jest sposób wytwarzania materiału elektrodowego dla czujnika glukozy w następujących krokach: rozprowadzenie nośnika w alkoholu, naniesienie go na płytkę kwarcową, umieszczenie w komorze reakcyjnej urządzenia do osadzania warstw atomowych i przeprowadzenie osadzania nanocząsteczek tlenkowych w celu otrzymania kompozytu tlenek-nośnik, rozprowadzenie tego kompozytu w alkoholu, dodanie roztworu Nafionu, poddanie działaniu ultradźwięków, naniesienie mieszaniny na szklano-węglową elektrodę i wysuszenie jej powietrzem.

W publikacji opisu zgłoszeniowego US2013/0062201 przedstawiono czujnik glukozy mający elektrodę roboczą będącą kompozytem dwutlenek tytanu-grafen o porowatej strukturze, w szczególności z enzymem dla udoskonalenia przepływu prądu. Kompozyt otrzymywany jest z roztworu mieszaniny tlenku grafenu i ditlenku tytanu, której kropelki są rozpylane i suszone do postaci proszku, który następnie w procesie ogrzewania tworzy kompozycję ditlenek tytanu-grafen. Ujawniono różne warianty uzyskiwanych struktur w zależności od proporcji składników mieszaniny wyjściowej i parametrów procesu.

W publikacji „*Development of Amperometric Glucose Biosensor Based on Prussian Blue Functionalized TiO₂ Nanotube Arrays*” Zhi-Da Gao et al., Scientific Reports 4 (2014) 6891, ujawniono podłoże,

którym są nanorurki ditlenku tytanu, wytworzone na drodze anodyzacji na tytanowej folii, a nie strukturyzowana folia tytanowa. W przedmiotowym wynalazku w pierwszej kolejności jest anodyzacja, a później wytrawianie co powoduje powstanie strukturyzowanej folii tytanowej pozbawionej warstwy nanorurek TiO_2 . Produkt końcowy według publikacji i przedmiotowego wynalazku jest zupełnie inny: w pracy Gao et al. są nanorurki TiO_2 , a w przedmiotowym wynalazku jest strukturyzowana folia Ti. Porównując parametry anodyzacji, w pracy Gao et al. anodyzacja trwa 3 h i używany elektrolit zawiera 0.27 M NH_4F w roztworze wody i glicerolu (50:50), a przyłożone napięcie wynosiło 30 V. W przedmiotowym wynalazku proces anodyzacji prowadzi się w temperaturze pokojowej w elektrolicie stanowiącym mieszaninę woda-glikol etylenowy lub woda-gliceryna o stosunku objętościowym z zakresu 99:1% do 40:60% i zawierającą jony fluorkowe. Po czym następuje chemiczne wytrawianie nanorurek ditlenku tytanu. W pracy Gao et al. nanocząstki złota są zawieszone w roztworze (koloid). Prawdopodobnie zostały otrzymane na drodze syntezy chemicznej. Autorzy nie podają jak je zrobili, ale biorąc pod uwagę użyte substraty, wiele na to wskazuje. Nanorurki ditlenku tytanu zostały najpierw zanurzone w wodnym roztworze poli(chloroku dimetylodialliłamonowego) (PDDA), a następnie w zawieszynie z nanocząstkami złota. W przedmiotowym wynalazku nanocząstki wytworzone są bezpośrednio na podłożu – napyla się cienkie warstwy złota, które następnie poddaje się obróbce termicznej (laser i/lub piec), w wyniku której formowane są nanocząstki i żaden rozwór nie jest do tego celu stosowany.

Przedmiotem wynalazku jest materiał elektrodowy dla czujnika glukozy mający podłoże tytanowe, który charakteryzuje się tym, że podłoże tytanowe ma nanostrukturalnie ukształtowaną powierzchnię w postaci folii tytanowej, na której trwale ulokowane są nanocząstki złota, gdzie średni wymiar nanocząstek Au i odległość między środkami nanocząstek Au jest w zakresie 5 nm – 300 nm.

W jednym z wariantów podłoże Ti stanowi warstwa Ti umieszczona trwale na dowolnym sztywnym lub elastycznym materiale.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania materiału elektrodowego dla czujnika glukozy, który charakteryzuje się tym, że:

- na powierzchni tytanowej w postaci folii Ti lub podłoża z warstwą Ti wytwarza się warstwę nanorurek tlenku tytanu w procesie anodyzacji elektrochemicznej, gdzie proces anodyzacji prowadzi się w temperaturze pokojowej w elektrolicie stanowiącym mieszaninę woda/glikol etylenowy lub woda/gliceryna o stosunku objętościowym z zakresu 99:1% do 40:60% i zawierającą jony fluorkowe, przy czym drugą elektrodę stanowi siatka platynowa,
- po czym usuwa się warstwę nanorurek tlenku tytanu w procesie wytrawiania w roztworze kwasu szczawowego, gdzie proces wytrawiania przeprowadza się w czasie zapewniającym całkowite usunięcie warstwy nanorurek ditlenku tytanu z jednoczesnym zachowaniem jej nanostruktury na powierzchni warstwy tytanowej,
- następnie na otrzymaną strukturyzowaną powierzchnię Ti napyla się w obecności argonu cienką warstwę Au o grubości 1–100 nm za pomocą magnetronu,
- a w ostatnim etapie napyloną warstwę złota na strukturyzowanej warstwie tytanu przekształca się w warstwę nanocząstek złota w procesie jej przetapiania, który realizuje się za pomocą obróbki laserowej i/lub obróbki termicznej w piecu.

Korzystnie czas trwania procesu anodyzacji elektrochemicznej wynosi co najmniej 10 godzin.

Obróbkę laserową prowadzi się w wysokiej próżni wiązką o jednorodnym rozkładzie energii na zadanej powierzchni, za pomocą lasera impulsowego zaopatrzonego w homogenizer.

Obróbkę termiczną w piecu prowadzi się w temperaturze 400–900°C.

W jednym wariantcie obróbki w piecu materiał poddaje się gwałtownemu ogrzaniu do zadanej temperatury obróbki.

W innym wariantcie obróbki w piecu materiał ogrzewa się stopniowo, zwiększając jego temperaturę z prędkością 2–20°C/min.

Materiał po obróbce cieplnej w piecu poddaje się gwałtownemu ochłodzeniu do temperatury pokojowej.

W innym wariantcie materiał po obróbce cieplnej w piecu ochładza się stopniowo zmniejszając jego temperaturę z prędkością 2–20°C/min.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia wykorzystanie nowego materiału elektrodowego jako elementu czynnego dla czujników glukozy, w szczególności elektrochemicznych, który cechuje się wysoką stabilnością zapewniającą powtarzalność wyników pomiarów, szerokim zakresem liniowej zależności rejestrowanego sygnału od zawartości glukozy w roztworze, wysokim współczynnikiem czułości oraz niskim progiem detekcji. Ujawniony materiał i sposób jego otrzymywania zapewnia uzyskanie

i zachowanie jednakowej struktury nanocząstek Au trwale osadzonych na całym strukturyzowanym podłożu tytanowym oraz możliwość kształtowania zadanych parametrów tej struktury poprzez wybór parametrów poszczególnych etapów jej wytwarzania.

Przykład realizacji wynalazku zilustrowany jest rysunkiem, na którym fig. 1 przedstawia schemat procesu otrzymywania materiału elektrodowego, fig. 2 przedstawia zdjęcie mikroskopowe strukturyzowanej powierzchni warstwy Ti, fig. 3 – zdjęcie mikroskopowe struktury z nanocząsteczkami Au dla dwóch różnych czasów obróbki cieplnej w piecu: a) 10 min, b) 30 min, fig. 4 – zdjęcie mikroskopowe struktury z nanocząsteczkami Au po obróbce laserowej, fig. 5 – wykresy krzywych kalibracyjnych dla materiału w postaci nanocząstek Au na strukturyzowanym Ti i dla materiału w postaci litej warstwy Au na strukturyzowanym Ti, fig. 6 – przebiegi krzywych voltamperometrycznych materiału w postaci nanocząstek Au na strukturyzowanym Ti, a fig. 7 przedstawia widma ramanowskie dla materiału w postaci nanocząstek Au na strukturyzowanym Ti i dla materiału w postaci litej warstwy Au na strukturyzowanym Ti.

Materiał elektrodowy w pierwszym przykładzie realizacji stanowi podłoże w postaci folii Ti o grubości 0,1–0,2 mm, której powierzchnia ukształtowana jest nanostrukturalnie do postaci regularnie rozmieszczonych wgłębień o wymiarach nanometrowych, co ilustruje zdjęcie na fig. 2. Na powierzchni tej znajdują się nanocząsteczki Au o średnich wymiarach 55–75 nm i średnich odległościach 110–150 nm między środkami nanocząsteczek Au. W innym przykładzie podłożem jest dowolny materiał z naniesioną warstwą tytanową o grubości 1–3 μm . W kolejnym przykładzie realizacji materiał elektrodowy ma na strukturyzowanej powierzchni Ti nanocząsteczki Au o średnich wymiarach 10–100 nm i średnich odległościach 20–150 nm między ich środkami. Na fig. 3, 4 pokazano zdjęcia trzech przykładowych strukturyzowanych powierzchni Ti pokrytych nanocząsteczkami Au.

Sposób wytwarzania materiału elektrodowego przebiega w czterech etapach: anodyzacja warstwy Ti prowadząca do powstania na jej powierzchni nanorurek tlenku tytanu, wytrawianie warstwy nanorurek tlenku tytanu prowadzące do strukturyzacji podłoża Ti, napyłanie na strukturyzowaną powierzchnię tytanu warstwy złota, obróbka termiczna prowadząca do powstania nanocząsteczek złota trwale złączonych z podłożem tytanowym. W przykładowej realizacji anodyzacja prowadzona jest między elektrodami, z których jedna jest siatką platynową, a druga podłożem tytanowym w postaci folii Ti o grubości 0,1–0,2 mm albo warstwy Ti o grubości 1–3 μm znajdującej się na innym podłożu. Elektroli-tem jest mieszanina wody i glikolu etylenowego w stosunku objętościowym 99:1% v/v z jonami F^- w postaci rozpuszczonego fluorku amonu o stężeniu 0,1–0,4 M, korzystnie 0,3 M. Stałe napięcie wynosi 20–60 V, korzystnie 40 V, temperatura elektrolitu 20–40°C, korzystnie 23°C, a prędkość jego mieszania 150–350 RPM. Czas trwania anodyzacji wynosi 2–14 h, korzystnie 12 h. Po zakończeniu anodyzacji podłoże tytanowe wyjmowane jest z elektrolitu i poddane procesowi wytrawiania w celu usunięcia warstwy nanorurek tlenku tytanu powstałych w procesie anodyzacji. W tym celu podłoże umieszcza się na czas 6–20 h w roztworze kwasu szczawiowego o stężeniu 0,01 M, w wyniku czego otrzymuje się warstwę tytanową o powierzchni dokładnie odwzorowującej dolną powierzchnię nanorurek tlenku tytanu, co ilustruje zdjęcie na fig. 2. Następnie podłoża Ti poddawane są oczyszczaniu i myciu kolejno w acetonie, etanolu, izopropanolu i wodzie, przy czym w każdym z nich trzymane są 15 min i poddawane działaniu ultradźwięków. W następnym etapie na tak przygotowaną strukturyzowaną powierzchnię tytanową napyłana jest warstwa Au o grubości od 1 nm do 30 nm, w przykładowej realizacji 5 nm, zależnej od wymaganej charakterystyki materiału elektrodowego. Etap ten realizowany jest za pomocą magnetronu w atmosferze argonu o ciśnieniu 0,1–0,4 bara, przykładowo 0,2 bara i przy prądzie 15–30 mA, przykładowo 20 mA. W ostatnim etapie strukturyzowana warstwa Ti z naniesioną warstwą Au poddawana jest modyfikacji poprzez obróbkę termiczną, w wyniku której następuje jej przetopienie. W pierwszym przykładzie obróbka termiczna odbywa się w piecu w temperaturze 400°–700°C, korzystnie 450° $\pm$ 50°, przy czym materiał może być ogrzewany gwałtownie poprzez włożenie do nagrzanego pieca, albo stopniowo poprzez włożenie do zimnego pieca i zwiększanie temperatury w zakresie 2–20°C i podobnie może odbywać się jego schładzanie – gwałtownie albo stopniowo. Czas obróbki termicznej w piecu wynosił w pierwszym wariantcie 10 min, w drugim wariantcie 30 min, a otrzymaną strukturę ilustruje fig. 3 przedstawiający zdjęcia powierzchni strukturyzowanego podłoża Ti pokrytego nanocząsteczkami Au wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Otrzymana struktura po obróbce cieplnej w piecu przez 30 min ma nanocząsteczki Au o średnich wymiarach 55–75 nm, a średnia odległość między ich środkami wynosi 110–150 nm. W drugim przykładzie przetapianie nanocząsteczek Au realizowane jest w wysokiej próżni, w szczególności 10^{-3} – 10^{-4} Pa, za pomocą impulsowego lasera Nd:YAG o następujących parametrach: długość fali promieniowania 532–266 nm, przykładowo 266 nm, gęstość energii 60–400 mJ/cm^2 , liczba impulsów 1–20. Laser wyposażony jest w homogenizer

zapewniający jednorodny rozkład energii wiązki laserowej na powierzchni $2 \times 2 - 8 \times 8 \text{ mm}^2$, przykładowo $4 \times 4 \text{ mm}^2$. Na fig. 4 pokazano przykładową strukturę otrzymaną w wyniku obróbki laserowej z parametrami: gęstość energii 120 mJ/cm^2 , liczba impulsów 5. Nanocząsteczki Au mają średnie rozmiary $55 \pm 45 \text{ nm}$, a średnie odległości między ich środkami wynoszą $85 \pm 65 \text{ nm}$.

Przedstawione przykłady nie wyczerpują wszystkich wariantów realizacji wynalazku. W szczególności ostatni etap sposobu otrzymywania materiału elektrodowego, tj. przetapianie Au może być realizowane w piecu i laserowo, np. najpierw piec potem laser lub odwrotnie.

Zaletą ujawnionego rozwiązania jest możliwość kształtowania geometrii strukturyzowanej powierzchni Ti i trwale ulokowanych na niej nanocząsteczek Au poprzez dobór parametrów poszczególnych etapów wytwarzania końcowej struktury, w celu otrzymania elektrody o założonych parametrach, właściwościach. W procesie anodyzacji skład elektrolitu, jego temperatura, szybkość mieszania, napięcie i czas trwania procesu wpływa na geometrię nanorurek. Geometria nanorurek tlenku tytanu określa natomiast geometrię i rozmieszczenie wgłębień na powierzchni tytanu powstałych po etapie wytrawiania. Im wyższe napięcie i temperatura elektrolitu, tym większa jest średnica dołków, a im dłuższy czas prowadzenia anodyzacji, tym bardziej jednorodna jest powierzchnia strukturyzowanego podłoża, przy czym zależności te nie są liniowe. Dobór parametrów procesu wytrawiania pozwala na selektywne usunięcie warstwy tlenku tytanu z jednoczesnym zachowaniem nanostruktury powstałej na powierzchni tytanu. Proces wytwarzania strukturyzowanego podłoża tytanowego za pomocą anodyzacji i wytrawiania może być realizowany zarówno dla podłoża w postaci cienkiej folii tytanowej, jak też warstwy tytanu naniesionej na inne podłoże, sztywne lub elastyczne, co daje możliwość wykorzystania proponowanego materiału w różnych konstrukcjach czujników. Wymiary geometryczne i rozmieszczenie nanocząstek Au na strukturyzowanej powierzchni warstwy Ti kontrolowane są poprzez dobór grubości warstwy złota w procesie jego napyłania oraz dobór parametrów procesu obróbki termicznej, zarówno za pomocą wiązki laserowej, jak też w piecu. Ze wzrostem czasu obróbki termicznej w piecu zanika równomierne pokrycie strukturyzowanego tytanu nanocząsteczkami Au, które powstawać będą w zagłębieniach i odległości między ich środkami odpowiadać będą odległościom między środkami wgłębień, a kształt nanocząstek Au zbliżać się będzie do sferycznego, przy czym zarówno czas, jak i temperatura powinny być tak dobrane, aby nie nastąpiło uszkodzenie strukturyzowanej warstwy Ti. Przy obróbce laserowej wzrost liczby impulsów, nie przekraczający jednak wartości, przy której może nastąpić uszkodzenie struktury nanocząstek Au lub strukturyzowanego podłoża Ti, prowadzi do coraz bardziej sferycznego kształtu nanocząstek Au.

Proponowana obróbka termiczna przy użyciu lasera zaopatrzonego w homogenizer generujący wiązkę o jednorodnym rozkładzie energii zapewnia otrzymanie struktur o jednorodnej dystrybucji nanocząstek na całym modyfikowanym obszarze, a przy jednoczesnym zastosowaniu homogenizera i manipulatora próbek pozwalającego na ich przesuwanie w płaszczyźnie x-y, możliwe jest otrzymywanie materiału z jednorodną strukturą na dużych powierzchniach, co pozwala na jego produkcję na skalę przemysłową.

Ujawniony materiał elektrodowy znajduje zastosowanie zwłaszcza w elektrochemicznych czujnikach glukozy działających na zasadzie pomiaru i rejestracji prądu przy potencjale, względem elektrody odniesienia, bezpośredniego utleniania glukozy obecnej w alkalicznym środowisku. W zakresie liniowej odpowiedzi czujnika, w którym zależność między rejestrowanym wskazaniem a wartością badanej wielkości jest liniowa, rejestrowany prąd jest wprost proporcjonalny do stężenia glukozy zawartej w płynie. Zależność ta określona jest krzywą kalibracyjną, na podstawie której oznacza się stężenie glukozy na podstawie zarejestrowanej wartości prądu. Jak pokazano na fig. 5, krzywa kalibracyjna uzyskana przy potencjale $E=0,05 \text{ V}$ względem elektrody odniesienia, którą jest elektroda chlorosrebrowa zanurzona w 0,1-molowym roztworze KCl, dla proponowanego materiału elektrodowego w postaci strukturyzowanego Ti z nanocząsteczkami Au cechuje się znacznie większym zakresem liniowości w porównaniu z elektrodą w postaci Ti pokrytego litą warstwą Au. Na fig. 6 pokazano dwa następujące po sobie przebiegi krzywej woltamperometrycznej, obrazującej zmiany prądu przepływającego między elektrodą roboczą według wynalazku a chlorosrebrową elektrodą odniesienia, przy zadanym potencjale między elektrodami – kolejne następujące po sobie przebiegi są identyczne, co świadczy o wysokiej stabilności proponowanego materiału, zapewniającej otrzymywanie powtarzalnych wyników pomiarów. W poniższej tabeli przedstawiono porównawczo wybrane parametry dla elektrody z materiału według wynalazku, tj. strukturyzowanej warstwy Ti z nanocząsteczkami Au oraz elektrody w postaci strukturyzowanego Ti z litą warstwą Au.

materiał	Współczynnik czułości [μAmMcm^{-2}]	Limit detekcji [μM]	Górny limit zależności liniowej [mM]
Ti/Au po obróbce termicznej	160	11	38
łita warstwa złota	55.6	320	19

Materiał elektrodowy według wynalazku cechuje się znacznie wyższym współczynnikiem czułości, charakteryzującym zależność między wielkością zmian rejestrowanego parametru, w tym przypadku gęstości prądu, a ilością bodźca wywołującego te zmiany, w tym przypadku stężeniem glukozy. Proponowany materiał ma także niższą dolną granicę detekcji i większy zakres zależności liniowej, w szczególności wyższą jej górną granicę.

Ujawniony materiał może także mieć także zastosowanie w czujnikach optycznych opartych na pomiarze efektu Ramana. Na fig. 7 przedstawiono porównawczo wzmocnienie sygnału ramanowskiego dla materiału według wynalazku, tj. strukturyzowanej warstwy Ti z nanocząstkami Au, w stosunku do strukturyzowanego Ti z łitą warstwą Au, tj. bez obróbki cieplnej. Proponowany nowy materiał cechuje się wysoką intensywnością sygnału ramanowskiego, co świadczy o możliwości badania sygnałów optycznych bardzo małych ilości substancji albo substancji o bardzo niskim stężeniu. Wskazuje to na jego przydatność do wykorzystania jako elementów wysokoczułych sensorów optycznych.

Ujawnione rozwiązanie umożliwia otrzymanie materiału, którego właściwości pozwalają na jego wykorzystanie jako elementy czynne w czujnikach elektrochemicznych oraz optycznych do pomiaru glukozy, a także w sensorach innych wybranych bioanalitów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał elektrodowy dla czujnika glukozy mający podłoże tytanowe, **znamienny tym**, że podłoże tytanowe ma nanostrukturalnie ukształtowaną powierzchnię w postaci folii tytanowej, na której trwale ulokowane są nanocząstki złota, gdzie średni wymiar nanocząstek Au i odległość między środkami nanocząstek Au jest w zakresie 5 nm – 300 nm.
2. Materiał elektrodowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże Ti stanowi warstwa Ti umieszczona trwale na dowolnym sztywnym lub elastycznym materiale.
3. Sposób wytwarzania materiału elektrodowego dla czujnika glukozy, **znamienny tym**, że
 - na powierzchni tytanowej w postaci folii Ti lub podłoża z warstwą Ti wytwarza się warstwę nanorurek tlenku tytanu w procesie anodyzacji elektrochemicznej, gdzie proces anodyzacji prowadzi się w temperaturze pokojowej w elektrolicie stanowiącym mieszaninę woda/glikol etylenowy lub woda/gliceryna o stosunku objętościowym z zakresu 99:1% do 40:60% i zawierającą jony fluorkowe, przy czym drugą elektrodę stanowi siatka platynowa,
 - po czym usuwa się warstwę nanorurek tlenku tytanu w procesie wytrawiania w roztworze kwasu szczawiowego, gdzie proces wytrawiania przeprowadza się w czasie zapewniającym całkowite usunięcie warstwy nanorurek tytanu z jednoczesnym zachowaniem nanostruktury na powierzchni warstwy tytanowej,
 - następnie na otrzymaną strukturyzowaną powierzchnię Ti napyla się w obecności argonu cienką warstwę Au o grubości 1–100 nm za pomocą magnetronu,
 - a w ostatnim etapie napyloną warstwę złota na strukturyzowanej warstwie tytanu przekształca się w warstwę nanocząstek złota w procesie jej przetapiania, który realizuje się za pomocą obróbki laserowej i/lub obróbki termicznej w piecu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że czas trwania procesu anodyzacji elektrochemicznej wynosi co najmniej 10 godzin.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że obróbkę laserową prowadzi się w wysokiej próżni wiązką o jednorodnym rozkładzie energii na zadanej powierzchni, za pomocą lasera impulsowego zaopatrzonego w homogenizer.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną w piecu prowadzi się w temperaturze 400–900°C.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że materiał poddaje się gwałtownemu ogrzaniu do zadanej temperatury obróbki.
8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że materiał ogrzewa się stopniowo, zwiększając jego temperaturę z prędkością 2–20°C/min.
9. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że materiał po obróbce cieplnej poddaje się gwałtownemu ochłodzeniu do temperatury pokojowej.
10. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że materiał po obróbce cieplnej ochładza się stopniowo zmniejszając jego temperaturę z prędkością 2–20°C/min.

Rysunki

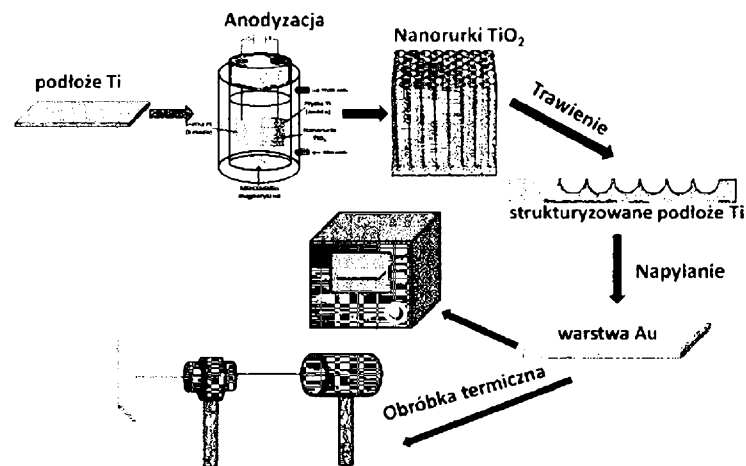


Fig. 1

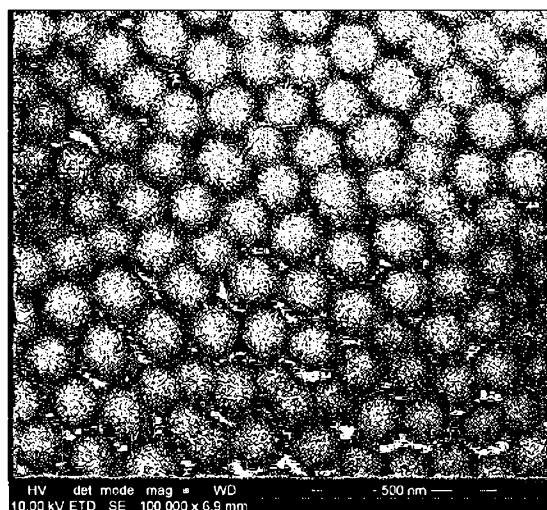


Fig. 2

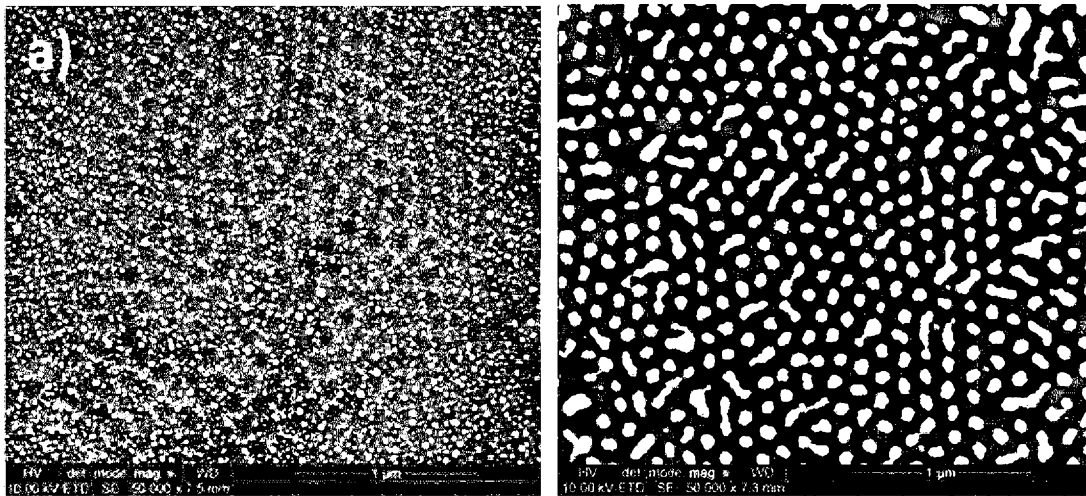


Fig. 3

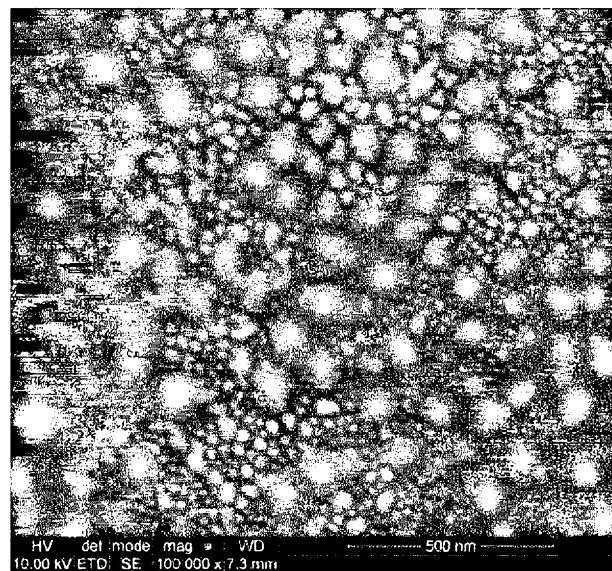
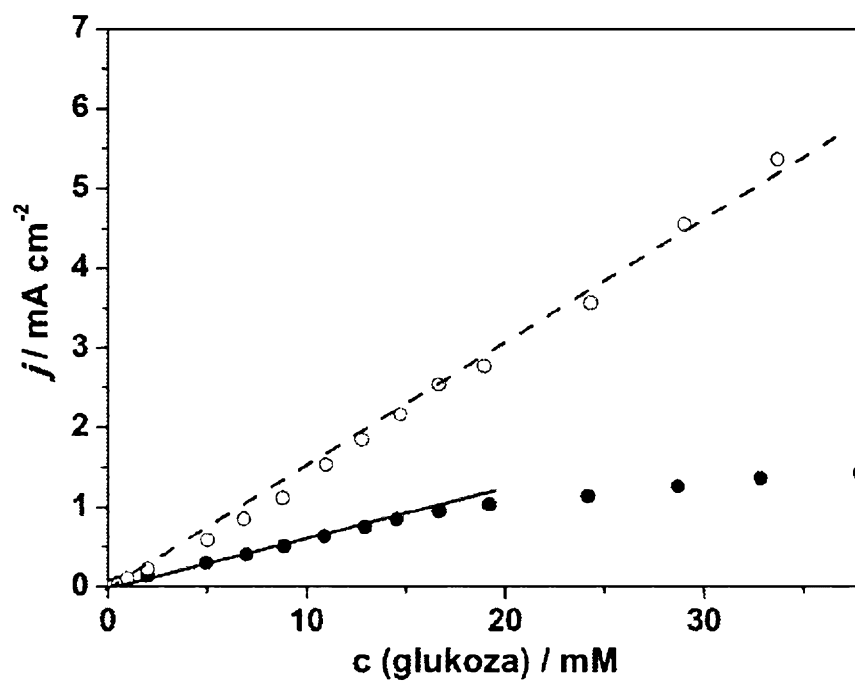


Fig. 4



----- Ti/Au po obróbce termicznej

— Ti/Au bez obróbki termicznej

Fig. 5

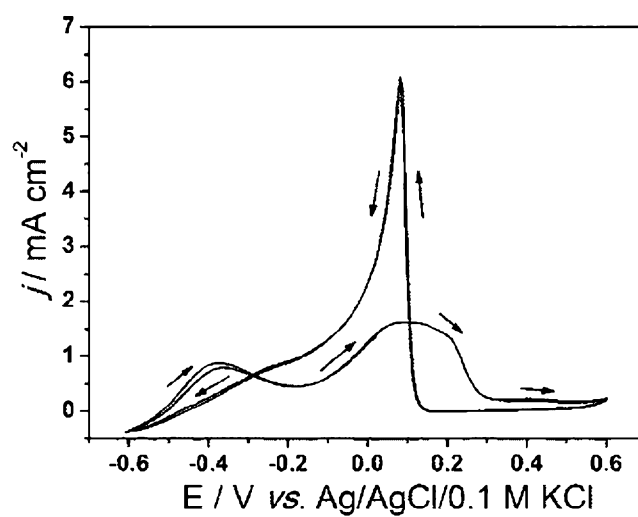


Fig. 6

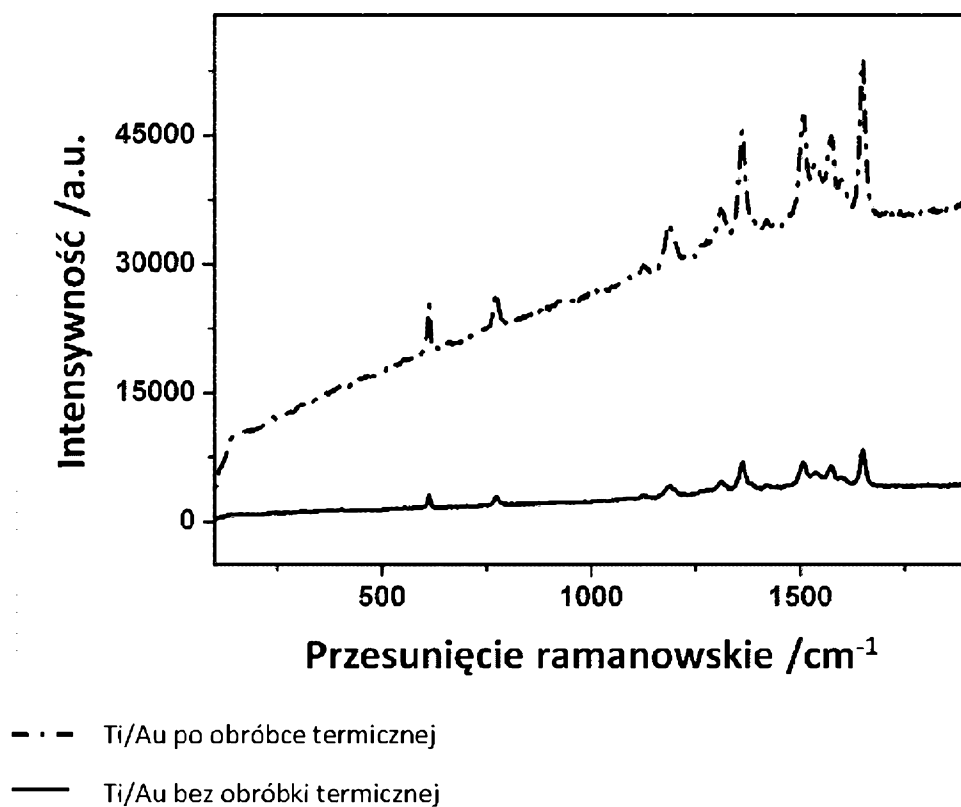


Fig. 7