



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108802140 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201810917996.0

(22)申请日 2018.08.13

(71)申请人 广州钰芯传感科技有限公司

地址 511400 广东省广州市南沙区丰泽东路106号(自编1号楼)X1301-B5841(集群注册)(JM)

(72)发明人 奚亚男 崔皓博

(74)专利代理机构 深圳智趣知识产权代理事务所(普通合伙) 44486

代理人 崔艳峥

(51)Int.Cl.

G01N 27/30(2006.01)

G01N 27/48(2006.01)

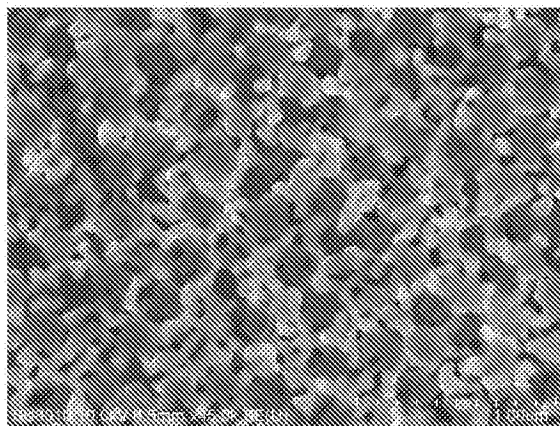
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种多孔金修饰的叉指电极及其制备方法和应用

(57)摘要

一种多孔金修饰的叉指电极及其制备方法和应用。该多孔金修饰的叉指电极在普通叉指电极表面修饰一层多孔金层,所述的叉指电极为氧化铝陶瓷基或高分子基或硅基或金属基叉指电极。其制备方法为在叉指电极表面处理后电沉积金锡合金层;用化学腐蚀法或电化学腐蚀法去除合金中的锡,纯水清洗,干燥即得多孔金修饰的叉指电极。本发明的叉指电极对低浓度的生物检测、污染物监测具有高的灵敏度和稳定性,可以用于生物检测、电化学分析或者敏感气体检测,具有广泛的应用前景。



1. 一种多孔金修饰的叉指电极,其特征在于:在普通叉指电极表面修饰一层多孔金层。
2. 根据权利要求1所述的叉指电极,其特征在于:所述的叉指电极为氧化铝陶瓷基或高分子基或硅基或金属基叉指电极。
3. 根据权利要求1所述的叉指电极,其特征在于:所述多孔金的厚度为1-5 $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1-3任意一项所述的叉指电极,其特征在于:多孔金修饰之后还可以进行二次修饰贵金属、金属氧化物或蛋白酶活性物质。
5. 根据权利要求1-5任意一项所述的叉指电极的制备方法,其特征在于包括步骤如下:
  - 1) 将普通叉指电极进行表面处理,得到表面处理过的叉指电极;
  - 2) 在叉指电极表面电沉积金锡合金层;
  - 3) 用化学腐蚀法或电化学腐蚀法去除合金中的锡,纯水清洗,干燥即得多孔金修饰的叉指电极。
6. 一种如权利要求5所述的制备方法,其特征在于步骤1)的表面处理可以是化学处理或者电化学处理,化学处理为将叉指电极在柠檬酸溶液中浸泡10-30分钟;电化学处理是将叉指电极置于碱液中电化学处理,具体为:以叉指电极为阳极、铂片为阴极,把叉指电极浸入碱液中,通电处理;

优选的,所述柠檬酸浓度为1-3%wt,所述的电化学处理中通电电流为0.5-0.7A。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于步骤2)中电化学沉积所用的金锡合金溶液组成为可溶性金盐、可溶性锡盐、抗坏血酸、硫酸钾和磷酸氢二钾;

优选所述的可溶性金盐为柠檬酸金、氯化亚金钾、亚硫酸金钾中的至少一种,可溶性锡盐为亚硫酸锡、甲基磺酸锡、硝酸锡的至少一种;

优选所述的金锡合金溶液的组成为:柠檬酸金10-50g/L、硫酸亚锡10-50g/L、抗坏血酸10-40g/L、硫酸钾10-40g/L、磷酸氢二钾10-40g/L;

更优选的金锡合金溶液的组成为:柠檬酸金20-40g/L、硫酸亚锡20-40g/L、抗坏血酸20-30g/L、硫酸钾20-30g/L、磷酸氢二钾20-30g/L。
8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于步骤2)中电化学沉积温度为40-60 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为1.0-2.0ASF、时间为5-20min、pH值为4-7;

优选的,所述的电沉积温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为1.0-1.5ASF、时间为5-10min、pH值为5-6。
9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于步骤3)中,采用化学腐蚀法除去锡,具体采用氢氧化钾和双氧水的水溶液进行腐蚀,

优选氢氧化钾浓度为5-10mol/L、双氧水5-10mol/L。
10. 一种根据权利要求1-4任意一项或者权利要求5-9任意一项方法制备的多孔金修饰的叉指电极的应用,其特征在于将所述多孔金修饰的叉指电极应用于生物检测、电化学检测、气体检测或者上述检测中的传感芯片或传感器组件。

## 一种多孔金修饰的叉指电极及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学或生物物质的检测领域,具体涉及一种叉指电极的制备和应用,尤其是一种多孔金修饰的叉指电极及其制备方法和应用,属于化合物检测技术领域。

### 背景技术

[0002] 生物传感器技术是一个非常活跃的工程技术研究领域,它与生物信息学、生物芯片、生物控制论、仿生学、生物计算机等学科一起处在生命科学和信息科学的交叉区域,是发展生物技术必不可少的一种先进的检测与监控装置。电化学传感器是一类非常重要的生物传感器,电化学传感器通过与被测目标分析物发生反应,并产生与目标分析物浓度成比例的电信号来工作。典型的电化学传感器由传感电极和反电极组成,并有一个薄电解层隔开。在环境监测中,可以在电化学传感器的电极之间生长,可与目标分析物发生反应并发生阻值变化的捕获物,通过检测捕获物的电阻值变化,实现检测环境中大部分有毒有害生物化学物质的目的。电化学传感器通常具有操作简单、仪器成本低等特点。除此之外,电化学传感器可以与各种先进的微机电系统制造技术联用,从而实现大规模的批量生产,并且可以实现小型化从而降低成本。在生物电信号采集与利用过程中,生物医用电极作为一种能够有效地将生物体电化学活动产生的离子电位转换成测量系统电子电位的传感器,广泛应用于现代临床检测和生物医学测量。

[0003] 生物检测电极作为测量系统最为关键核心部件之一,可以起到生物电信号的激励、采集、传导等作用,但是由于生物电信号较弱,在多数情况下通常需要使用多个电极来同时进行生物电信号的采集与分析,目前常用的电极有柔性电极、微针电极、叉指电极等,其中叉指电极是一种常用的电化学检测电极,叉指电极是一种微间距电极结构,它被广泛应用于非破坏性测试、电子通讯、化学测试等多个领域。一般来说,不同的应用领域对于叉指电极的形状、几何学尺寸、加工工艺、材料的选择、建模分析、系统集成以及数据的分析都有不同的要求,因此对于不同的领域我们应该区分对待。

[0004] 但由于检测时常常使用导电凝胶,而导电凝胶的电阻抗不稳定性,在高精度实验中容易引入较大的噪声和误差,从而导致测量结果的不够精确,很大程度上降低了叉指电极的导电性能。另外,在使用Ag/AgCl电极之前,必须要对皮肤进行有效处理,尽可能擦除皮肤表面的角质层,需要一定的准备时间,否则导电凝胶可能会引起皮肤过敏反应,产生红肿等现象,从而使得某些测量过程难以进行。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种多孔金修饰的叉指电极及其制备方法和应用。

[0006] 本发明的目的之一是提供一种多孔金修饰的叉指电极,这种叉指电极是在普通叉指电极表面修饰一层多孔金层制成的。

[0007] 进一步的,所述的叉指电极为氧化铝陶瓷基或高分子基或硅基或金属基叉指电极。

[0008] 进一步的,所述多孔金的厚度为1-5 $\mu\text{m}$ 。

[0009] 进一步的,多孔金修饰之后还可以进行二次修饰贵金属、金属氧化物或蛋白酶活性物质。

[0010] 本发明的目的之二是提供一种上述多孔金修饰的叉指电极的制备方法,其制备步骤如下:

[0011] 1) 将普通叉指电极进行表面处理,得到表面处理过的叉指电极;

[0012] 2) 在叉指电极表面电沉积金锡合金层;

[0013] 3) 用化学腐蚀法或电化学腐蚀法去除合金中的锡,纯水清洗,干燥即得多孔金修饰的叉指电极。

[0014] 进一步的,所述步骤1)的表面处理可以是化学处理或者电化学处理,化学处理为将叉指电极在柠檬酸溶液中浸泡10-30分钟;电化学处理是将叉指电极置于碱液中电化学处理,具体为:以叉指电极为阳极、铂片为阴极,把叉指电极浸入碱液中,通电处理;

[0015] 优选的,所述柠檬酸浓度为1-3%wt,所述的电化学处理中通电电流为0.5-0.7A。

[0016] 进一步的,所述步骤2)中中电化学沉积所用的金锡合金溶液组成为可溶性金盐、可溶性锡盐、抗坏血酸、硫酸钾和磷酸氢二钾;

[0017] 优选所述的可溶性金盐为柠檬酸金、氯化亚金钾、亚硫酸金钾中的至少一种,可溶性锡盐为亚硫酸锡、甲基磺酸锡、硝酸锡的至少一种;

[0018] 优选所述的金锡合金溶液的组成为:柠檬酸金10-50g/L、硫酸亚锡10-50g/L、抗坏血酸10-40g/L、硫酸钾10-40g/L、磷酸氢二钾10-40g/L;

[0019] 更优选的金锡合金溶液的组成为:柠檬酸金20-40g/L、硫酸亚锡20-40g/L、抗坏血酸20-30g/L、硫酸钾20-30g/L、磷酸氢二钾20-30g/L。

[0020] 进一步的,所述步骤2)中电化学沉积温度为40-60 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为1.0-2.0ASF、时间为5-20min、pH值为4-7;

[0021] 更优选的,所述的电沉积温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为1.0-1.5ASF、时间为5-10min、pH值为5-6。

[0022] 进一步的,所述步骤3)中,采用化学腐蚀法除去锡,具体采用氢氧化钾和双氧水的水溶液进行腐蚀;

[0023] 优选氢氧化钾浓度为5-10mol/L、双氧水5-10mol/L。

[0024] 本发明的目的之三是本发明的叉指电极的应用,其特征在于将所述多孔金修饰的叉指电极应用于生物检测、电化学检测、气体检测或者上述检测中的传感芯片或传感器组件。

[0025] 具体应用举例如:(1)在生物检测类传感器芯片:硅基表面上的叉指电极修饰过多孔金,再修饰蛋白酶,可作为疾病检测传感芯片。(2)电化学检测:修饰过多孔金的叉指电极表面负载电极活性材料,用于电分析化学检测。(3)气敏检测:多孔金修饰的叉指电极负载气体敏感性物质,可应用于气敏传感器器件。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] (1)通过在叉指电极表面修饰多孔金,使其接触的活性表面积增大,增加了传感器的灵敏度,通过多孔金修饰可大幅增加活性物质负载,提高生物传感、电化学传感和气敏传感器器件的灵敏度。

[0028] (2) 多孔金具有更高的稳定性,在其表面上易于负载各种敏感活性物质,能够适应各种不同检测环境。

### 附图说明

[0029] 图1是实施例1制备得到的多孔金修饰叉指电极的扫描电镜 (SEM) 图;

[0030] 图2是实施例2制备得到的多孔金修饰叉指电极的扫描电镜 (SEM) 图;

[0031] 图3中的图 (a) 是实施例3制备得到的叉指电极工作电极 (Au) 和对电极 (Pt) 在陶瓷表面的扫描电镜SEM图像;图 (b) 是实施例3制备得到的叉指电极的微观扫描电镜 (SEM) 图;

[0032] 图4是应用例中负载Pt的多孔金修饰叉指电极检测葡萄糖氧化能力的循环伏安图;

[0033] 图5是本发明制备的双修饰叉指电极的实物图;

[0034] 图6是本发明制备的泡沫镍表面修饰多孔金叉指电极局部和放大的扫描电镜 (SEM) 图。

[0035] 图7是本发明制备的泡沫镍表面修饰多孔金叉指电极的XRD图谱。

### 具体实施方式

[0036] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0037] 实施例1、

[0038] 纳米多孔金修饰的叉指电极:

[0039] (1) 将商品化叉指电极表面采用1%wt的柠檬酸溶液浸泡10分钟后,去离子水清洗干净待用;

[0040] (2) 将表面处理过的叉指电极浸入柠檬酸金10g/L,硫酸亚锡20g/L,抗坏血酸10g/L,硫酸钾20g/L,磷酸氢二钾20g/L,pH值在4-6之间,温度在45-55℃之间,电流密度1.0-1.5ASF,电沉积时间为5min,之后获得金锡合金镀层。

[0041] (3) 将获得含有金锡的叉指电极样品浸入到氢氧化钾10mol/L,双氧水5mol/L,持续3h,获得纳米多孔金修饰的叉指电极。

[0042] 附图1是实施例1纳米多孔金修饰的叉指电极在1 $\mu$ m级的扫描电镜图,从图1中可以明显看出具有均匀的纳米多孔结构。

[0043] 实施例2、

[0044] 纳米多孔金修饰的叉指电极:

[0045] (1) 将商品化叉指电极表面采用1.5%wt的柠檬酸溶液浸泡10分钟后,去离子水清洗干净待用;

[0046] (2) 将表面处理过的叉指电极浸入柠檬酸金20g/L,硫酸亚锡20g/L,抗坏血酸10g/L,硫酸钾20g/L,磷酸氢二钾20g/L,pH值为5左右,温度在45-55℃之间,电流密度2.0-2.5ASF,电沉积时间为5min,之后获得金锡合金镀层。

[0047] (3) 将获得含有金锡的叉指电极样品浸入到氢氧化钾5mol/L,双氧水10mol/L,持续3h,获得纳米多孔金修饰的叉指电极。

[0048] 附图2是实施例2纳米多孔金修饰的叉指电极在1 $\mu$ m级的扫描电镜图,从图2中可以

明显看出具有均匀的纳米多孔结构。

[0049] 实施例3、

[0050] 纳米多孔金修饰的叉指电极的批量生产：

[0051] (1) 在氧化铝陶瓷板上通过磁控溅射Ti/Pt/Au,形成外表面为黄金的陶瓷基板,每层溅射层厚度为100 Å。

[0052] (2) 采用悬涂光刻胶,光刻胶厚度为2μm。

[0053] (3) 在光刻机下显影曝光,形成叉指电极图案。

[0054] (4) 在碳酸钾溶液中,光刻胶显影。

[0055] (5) 带胶电镀或者柠檬酸溶液浸泡处理后进行电镀形成金锡合金,溶液组成为柠檬酸金8g/L,甲基磺酸锡10g/L,抗坏血酸10g/L,硫酸钾20g/L,磷酸氢二钾20g/L,pH值在4-6之间,温度在45-55℃之间,电流密度1.0-1.5ASF,电沉积时间为5min。

[0056] (6) 在氢氧化钾溶液中去除光刻胶,同时在5mol/L的氢氟酸溶液中蚀刻获得带有金锡合金的叉指电极。

[0057] (7) 将样品浸入10mol/L的氢氧化钾和5mol/L的双氧水中5h,获得含有多孔金修饰的叉指电极样品。

[0058] 附图3是实施例3纳米多孔金修饰的叉指电极在不同尺寸下的扫描电镜图。图3(a)显示蚀刻得到的叉指电极结构非常整齐,图3(b)显示了每个叉指电极表面的纳米金层的微孔结构,也是非常均匀。

[0059] 应用例、

[0060] 利用实施例1的多孔金修饰叉指电极,在多孔金修饰的叉指电极表面再用水热法修饰一层Pt,获得双修饰叉指电极,将双修饰叉指电极用于10mM葡萄糖+1M KOH溶液中的循环伏安图,空白溶液为1M的氢氧化钾溶液,参比电极为Ag/AgCl电极,扫描速度为50mV/s。

[0061] 从附图4(a)中可以看出,在多孔金修饰叉指电极上修饰金属元素(Pt)后检测葡萄糖氧化能力相对于没有负载Pt的叉指电极的检测结果明显增强,说明本发明的叉指电极可用于血糖检测。从附图4(b)中可以看出在1.0-5.0ASF不同的电流密度下的检测结果,多孔金负载Pt的叉指电极对葡萄糖氧化能力的检测都有不同程度增强,说明负载多孔金的叉指电极在不同测试环境下具有较好的稳定性。

[0062] 以上所述,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围,也不会使相应技术方案的本质脱离本发明的研发精神。

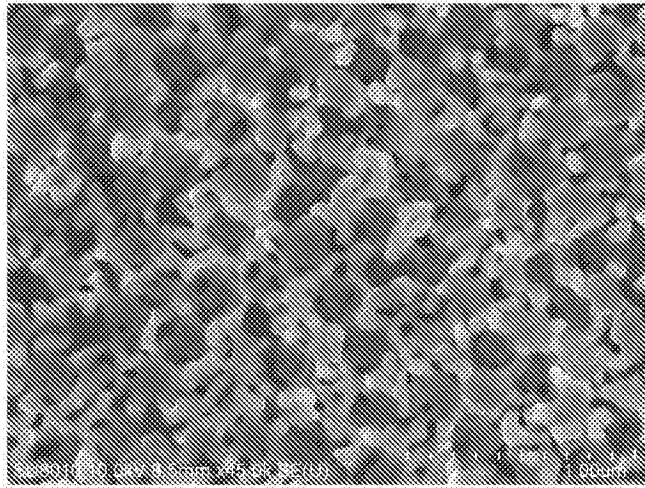


图1

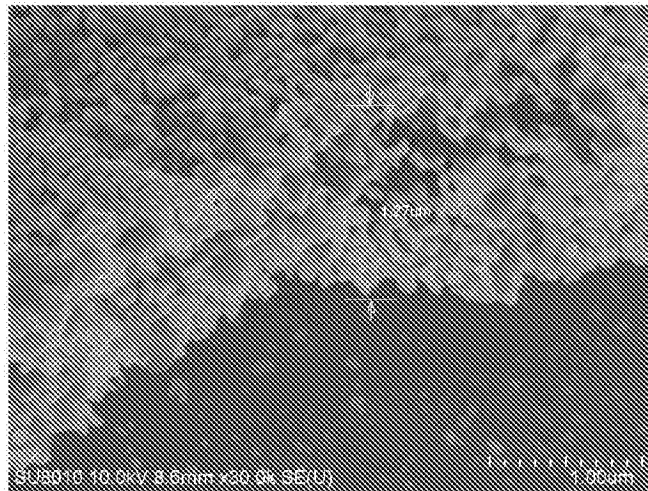
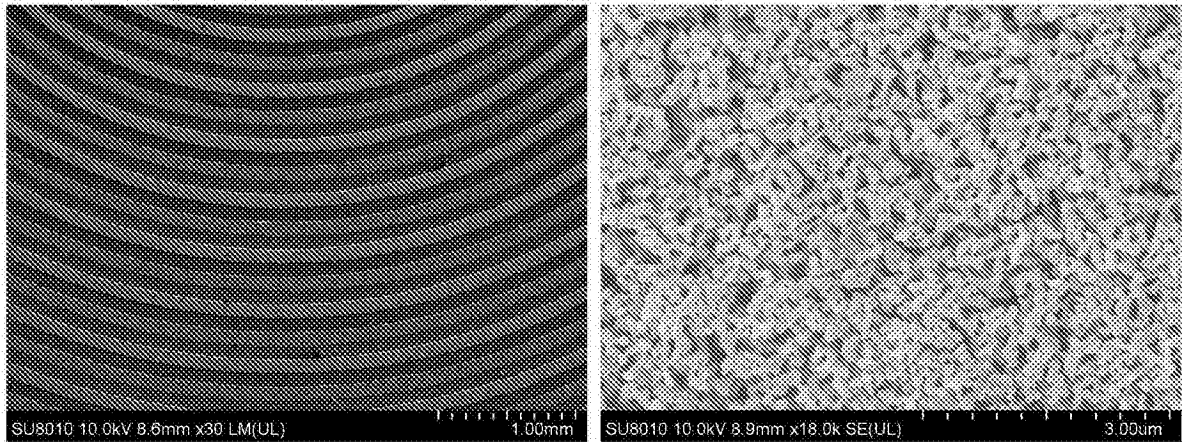


图2

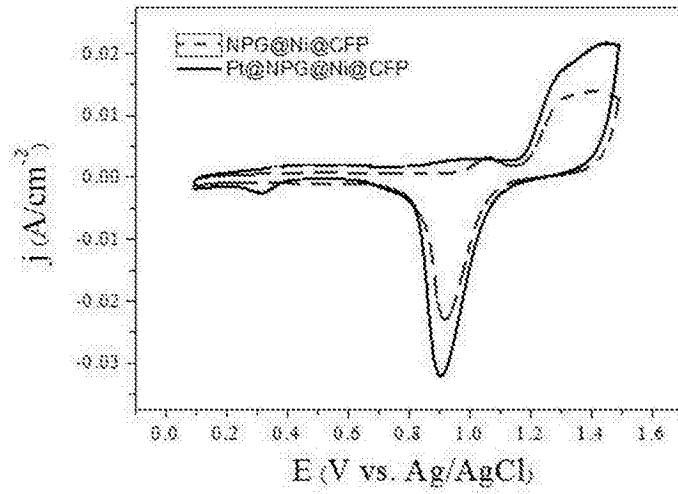


(a)

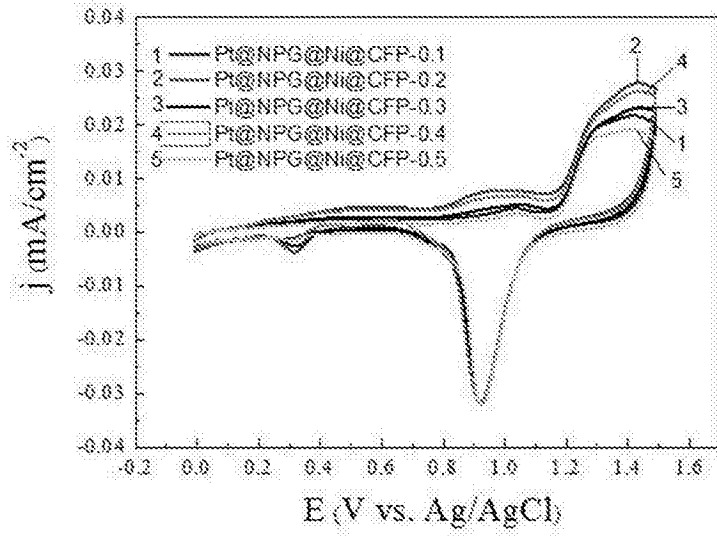
(b)

图3





4 (a)



4 (b)

图4

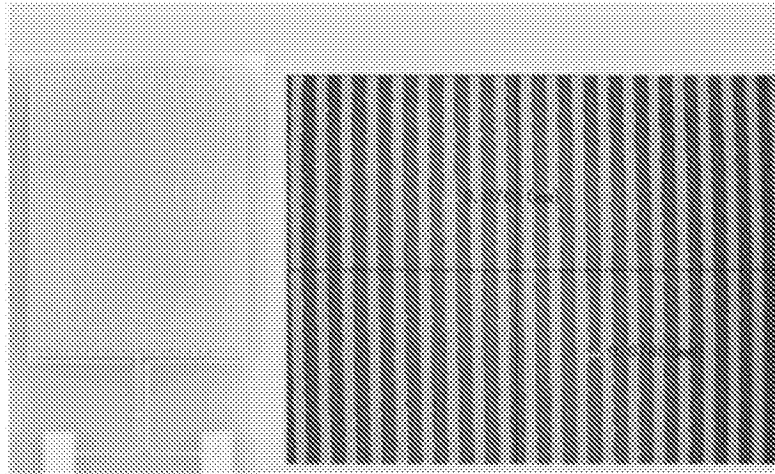


图5

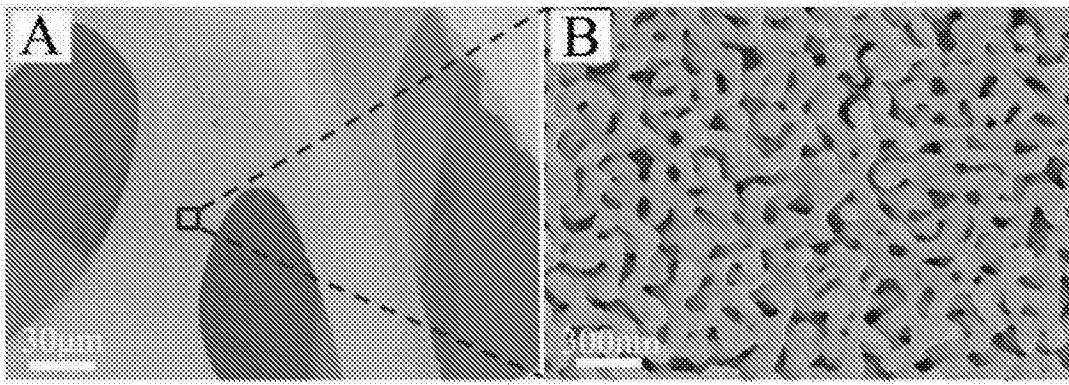


图6

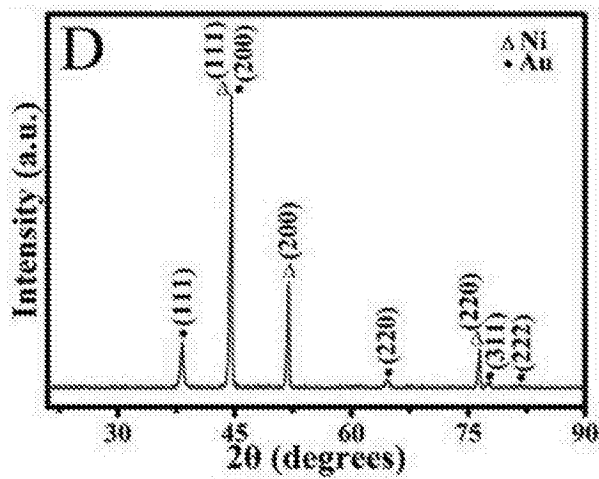


图7