

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/30

G01N 27/22

G01N 27/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410077804.8

[43] 公开日 2005年6月22日

[11] 公开号 CN 1629627A

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200410077804.8

[30] 优先权

[32] 2003.12.15 [33] JP [31] 2003-417036

[71] 申请人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 重松大志 渡边美穗 真锅力

渡边浩之

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

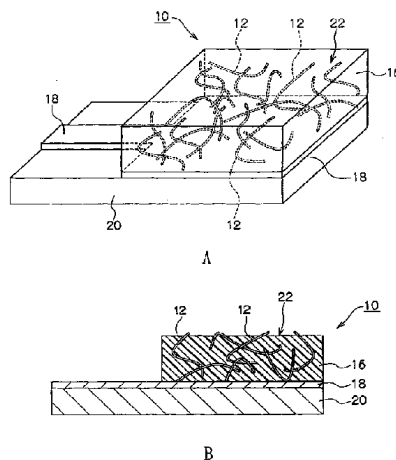
代理人 丁香兰

权利要求书2页 说明书20页 附图6页

[54] 发明名称 电化学测定用电极及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种电化学测定用电极，该电极包括碳纳米管和包封碳纳米管的绝缘体，其中：通过与绝缘体化学键合而将碳纳米管包封；并且部分碳纳米管形成在绝缘体表面暴露的导电部分。该碳纳米管可以包括相互电连接的多个碳纳米管。该导电部分可以是穿过绝缘体以多个点的形式暴露在绝缘体的表面的多个碳纳米管的一部分。多个碳纳米管可以通过化学键合形成相互电连接的网状结构。本发明还提供了一种制造该电化学测定用电极的方法。



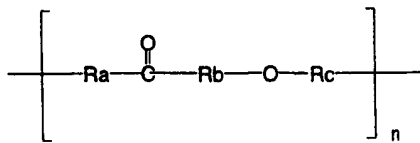
ISSN 1008-4274

1. 电化学测定用电极，其包括碳纳米管和包封所述碳纳米管的绝缘体，其中，通过使所述碳纳米管与所述绝缘体化学键合而将所述碳纳米管包封；并且所述碳纳米管中的一部分形成暴露在所述绝缘体表面的导电部分。

2. 如权利要求1所述的电化学测定用电极，其中，所述碳纳米管包括多个碳纳米管；所述多个碳纳米管相互电连接；并且，所述导电部分是所述多个碳纳米管中的一部分穿过所述绝缘体以多个点的形式暴露在该绝缘体表面而形成的。

3. 如权利要求1所述的电化学测定用电极，其中，所述碳纳米管包括多个碳纳米管；而且，所述多个碳纳米管通过化学键合形成相互电连接的网状结构。

4. 如权利要求1所述的电化学测定用电极，其中，所述绝缘体的材料为包含由下列通式(1)表示的结构单元作为结构成分的脂肪族聚醚酮：
通式(1)



其中Ra和Rb均独立地表示取代或未取代的二价脂肪族烃基；Rc表示取代或未取代的在末端具有醚键的二价脂肪族烃基，或者表示单键；n是2~10000的整数。

5. 如权利要求4所述的电化学测定用电极，其中，在由通式(1)表示的结构单元中，Ra和Rb表示CH₂，Rc表示单键。

6. 如权利要求4所述的电化学测定用电极，其中，由通式(1)表示的结构单元中，Ra和Rb表示CH₂，Rc表示-(CH₂)_m-O-，其中m是1~20的整数。

7. 如权利要求1所述的电化学测定用电极，其中，所述绝缘体的体积电阻率值在1×10⁵Ωcm~1×10¹⁰Ωcm的范围内。

8. 电化学测定用电极的制造方法，其包括如下过程，即在聚合反应催化剂存在下，使多元醇和经修饰的碳纳米管在它们的混合溶液中进行聚合反应的过程，其中，所述经修饰的碳纳米管是经修饰而具有可与所述多元醇发生聚合反应的官能团的碳纳米管。
- 5 9. 如权利要求8所述的制造方法，其中，所述聚合反应催化剂为选自硫酸、硝酸、过氧化氢、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 CrO_3Cl 和 NaOCl 中的至少一种。
10. 如权利要求8所述的制造方法，其中，所述聚合反应催化剂是硫酸。
11. 如权利要求8所述的制造方法，其中，所述多元醇是在一个分子
- 10 中包含仲羟基和伯羟基的多元醇。
12. 如权利要求8所述的制造方法，其中，所述多元醇是甘油。
13. 如权利要求8所述的制造方法，其中，所述官能团是羧酸基团。

电化学测定用电极及其制造方法

5 相关申请的交叉参考

本申请要求日本专利申请No. 2003-417036的权益和优先权，其在此处全部引用作为参考。

技术领域

- 10 本发明涉及一种电化学测定用电极及其制造方法，其中该电极用于检测特定物质的传感器。

背景技术

- 15 以往，由于碳纳米管的半导体特性，在电子器件中已经尝试使用碳纳米管。

使用碳纳米管作为电子器件的优点是其极高的电导率。另外，1~20纳米左右的小直径使其适合用作微型电路的器件和电极。

- 另一方面，从医药领域应用的观点来看，人们正在着重研究并开发用于检测痕量生物学物质的生物传感器。实际使用的检测方法可以大致分为三种方法：(1)电化学方法、(2)酶催法和(3)染色法。

20 这些方法中，电化学方法是最常规的检测方法。物质具有独特的氧化还原电位，并且通过施加特定的电位，可以使物质失去电子(氧化)或者获得电子(还原)。因此，通过循环伏安法等测量伴随氧化-还原反应的电子交换，可以根据在某个电位下的电流值来测得目标物质的量。

- 25 在电化学方法中，使用微电极来改进检测灵敏度。微电极是指电极具有的尺寸为微米级或更小，而通常用于电化学测定的电极尺寸为几毫米到几厘米(参见，例如：S. Pons and M. Fleischmann, Analytical Chemistry, 1987年，第59卷，1391A页)。使用这种微电极具有下列特征(1)-(4)。

(1)可以降低充电电流产生的噪声。

- (2)可以高速扫描电位。
- (3)可以降低物质分散作用的效应。
- (4)可以实现高灵敏度测定。

5 由于这些特征，使用微电极逐渐成为通过电化学方法检测痕量样品的主流。

然而，通常用于电化学方法的金属电极例如铂、金和碳电极，具有狭窄的电位窗，其产生的问题是施加高于特定水平的电位时不仅电解了目标物质，而且电解了溶剂本身，妨碍了目标物质的检测。这就需要根
10 根据所使用的电位使用不同的电极，不可能在较宽的电位内同时测量循环伏安。近年来，已经开发了掺杂硼的金刚石电极，其具有较宽电位窗，能够解决该问题。然而，由于成本较高，其还没有作为通用产品用于实际用途。

另一方面，酶催法是通过使用表面固定有酶的电极，电化学检测目标物质的方法。因为与目标物质的特异性反应，酶具有能够以相对高的
15 灵敏度有选择地从混合物中检测目标物质的特征。迄今为止，葡萄糖传感器(糖尿病化验)、尿酸传感器(痛风化验)和尿素传感器(肾功能化验)已经用于医药领域的实际应用。然而，这种方法的问题是，由于酶不稳定并且必须在特殊条件下储存以保持其活性，因而在这些方面难以对酶进行处理。

20 染色法使用因与目标物质反应而变色的试剂，通过测定紫外线可见光吸收谱，得出其吸光度来检测生物物质。然而，吸光度测定中检测灵敏度与光程长成正比例，所以为了提高灵敏度需要大量的样品溶液。因此，该方法的问题在于不能用于检测痕量样品。

作为利用电化学检测方法的传感器，具体提出了：使用离子感应性的场效应型晶体管来检测特定物质的传感器(参见，例如：日本特开平3-
25 272449)；使用表面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，“Ferrocene-avidin conjugates for bioelectrochemical applications”(用于生物电化学领域的二茂铁-抗生物素蛋白配对物)，*Biosensors & Bioelectronics*, 2000年，第15卷，第431-8页)；和使用碳纳

米管作为电极并利用碳纳米管电性质因外部刺激而改变这种现象来检测特殊物质的传感器(参见, 例如, 特开2003-227808)。然而, 按照上述观点, 这些传感器并不令人满意, 并且仍然期望进行改进。

5 发明内容

本发明提供一种可以检测痕量物质的电化学测定用电极以及制造该电极的方法。

换句话说, 本发明的第一方面是用于电化学测定的电极, 该电极包括碳纳米管和包封所述碳纳米管的绝缘体, 其中: 通过与绝缘体化学键
10 合, 将所述碳纳米管包封; 并且部分所述碳纳米管形成暴露在绝缘体表面的导电部分。

本发明的第二方面是制造用于电化学测定用电极的方法, 其包括进行聚合反应的步骤, 该步骤中, 在聚合反应催化剂存在下, 使多元醇和经修饰的碳纳米管在它们的混合溶液中进行聚合反应, 所述经修饰的碳
15 纳米管是经修饰而具有能与所述多元醇发生聚合反应的官能团的碳纳米管。

附图说明

将基于以下附图详细描述本发明的优选实施方案。

20 图1A是本发明第一实施方案的电化学测定用电极的简化结构的平面视图; 图1B是该结构的剖面视图。

图2A是本发明第二实施方案的电化学测定用电极的简化结构的平面视图; 图2B是该结构的剖面视图。

图3是简化的剖面视图, 它显示了本发明第二实施方案的电化学测定
25 用电极的导电部分。

图4是另一个简化的剖面视图, 它显示了本发明第二实施方案的电化学测定用电极的导电部分。

图5是显示用于实施例检测装置的结构简图。

图6是在后述的实施例1中获得的各个浓度的过氧化氢的循环伏安

图。

图7显示了在后述的实施例1中得到的还原峰处的电流值与过氧化氢浓度之间的关系。

图8显示了在后述的实施例2中得到的还原峰处的电流值与过氧化氢浓度之间的关系。

具体实施方式

下面，将参考附图对本发明进行说明。在所有附图中，具有基本相同功能的元件使用相同的参考数字来表示。

10 第一实施方案

图1是结构简图，它显示了本发明第一实施方案的电化学测定用的电极；1A是平面图，1B是剖面视图。

此实施方案的电化学测定用电极10包括其中包封了多个碳纳米管12的绝缘体16，并且所述绝缘体16设置在具有用于电流提取的导体18的基板20上。多个碳纳米管12包封在绝缘体16内，处于与绝缘体16化学键合，并且多个碳纳米管12相互之间电连接的状态。基板20不是必要的元件，例如可以将绝缘体16作为电极设置在用于电流提取的薄膜状导体18上。

穿过绝缘体16，多个碳纳米管12中部分暴露在绝缘体16的表面以此形成导电部分22。换句话说，多个碳纳米管12暴露出呈相互电绝缘状态的多个点。所以，暴露的碳纳米管12承担电极部分的作用，包封在绝缘体16中的碳纳米管12承担导线的作用，而绝缘体16承担绝缘膜的作用。用于电流提取的导体18与多个碳纳米管12中的一部分电连接。

导电部分22中，以多个点暴露的碳纳米管12并联导电，并且电流通过在绝缘体16中相互电连接的碳纳米管12，被提取到用于电流提取的导体18中。

由于多个碳纳米管12以互相电连接的状态包封在绝缘体16中，在导电部分22中检测的电流被几乎没有损失地提取到用于电流提取的导体18中。

电化学测定用的电极可以是任意形状，例如长方体、圆柱形等。

本发明这个实施方案的电化学测定用电极中，具有极高导电率的碳纳米管12与绝缘体16化学键合而被包封在绝缘体16中，所以碳纳米管12和绝缘体16之间的密合度很高，使得碳纳米管12在绝缘体16内部变动更困难。这就使得能够检测到痕量物质，并且当测量液体时，也扩大了电位窗。此外，包括碳纳米管12和绝缘体16的电极可以稳定地在空气中操作。

此实施方案获得的电化学测定用电极的电位窗的优选范围为4~8 V，更优选范围为5~8 V，进一步优选范围为6~8 V。在这些范围内，可以在较宽的电位内一次测定循环伏安，仅使目标物质电解而不使溶剂本身电解。

导电部分22中，以多个点暴露的碳纳米管12并联导电，这可以提高检测灵敏度。

在此实施方案中，多个碳纳米管用于建立并联电连接；然而，也可以使用单个碳纳米管组成电极。在那种情况下，只是单个碳纳米管的局部暴露在绝缘体的表面，使得实际电极部分的尺寸微小化，当它作为传感器使用时，可由此得到高灵敏度传感器。

第二实施方案

图2是显示本发明第二实施方案的电化学测定用电极的结构简图；2A是平面图，2B是剖面视图。

此实施方案的电化学测定用电极10包括绝缘体16，其中绝缘体16进一步包封了引起特定化学反应的测定用催化剂14。在此实施方案中，催化剂14暴露于绝缘体16的表面，并且多个碳纳米管12中的一部分在相互之间由绝缘体16电绝缘的状态下暴露在绝缘体16的表面，因此形成导电部分22。所以，测定用的催化剂14承担电极部分(化学反应部分)的作用，碳纳米管12承担导线的作用，绝缘体16承担绝缘膜的作用。其它结构与第一实施方案完全相同，因此省略对它的说明。

导电部分22中混合了两种情况：第一种情况如图3所示，部分碳纳米管12与暴露在绝缘体16表面的测定用催化剂14电连接，第二种情况如图4所示，测定用催化剂14与碳纳米管12相互独立地暴露在绝缘体16的表面。

尽管所示的导电部分22以第一和第二种情况混合存在，但它也可以仅是其中任一种情况。

在第一种情况下，由直接与测定用催化剂14相连接的碳纳米管12检测伴随由测定用催化剂14引起的化学反应的电子运动。另一方面，在第二5 种情况下，由暴露在与测定用催化剂14相邻位置的碳纳米管12来检测伴随由测定用催化剂14引起的化学反应的电子运动。

无论在哪一种情况下，在导电部分22的多个点处，碳纳米管12并联检测伴随由测定用催化剂14引起的化学反应的电子运动，并且通过绝缘体16中相互电连接的碳纳米管12，将电流提取到用于电流提取的导体1810 中。

通过具有优异导电效率的碳纳米管12检测由发挥电极部分作用的测定用催化剂14引起的化学反应，使得可以更有效地提高检测灵敏度。

此外，因为碳纳米管12是在多个点处并联地检测由发挥电极部分作用的测定用催化剂14引起的化学反应，所以可以提高检测灵敏度。

15 通常，由电化学方法检测物质具有电极尺寸越小灵敏度越高的特征，所以可以通过减小发挥电极部分作用的测定用催化剂14的尺寸来提高检测灵敏度。

下面将详细描述上述材料。值得注意的是，说明时省略了参考符号。

碳纳米管

20 碳纳米管可以是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。可以恰当地选择应该使用哪种碳纳米管或者是否二者混合使用。也可以使用不完全是管状的碳纳米管，可以是单壁碳纳米管的变体，例如：碳纳米角(直径从一端到另一端连续扩大的号角形)、碳纳米线圈(总体上具有螺旋形状的线圈型)、碳纳米珠(中心具有管，并且该管子穿透由无定形碳等组成的球珠)、25 杯状层叠型或者涂覆碳纳米角或无定形碳的碳纳米管。

另外，例如碳纳米管中内包金属等的内包金属纳米管，碳纳米管中内包富勒烯或内包金属富勒烯的豆荚状纳米管，以及其它内包任意物质的碳纳米管均可使用。

如上所述，从反应性来看，除普通的碳纳米管之外，各种构型的碳

纳米管例如经过各种修饰的碳纳米管及其变体也可以毫无疑问地用在本发明中。因此，本发明中的“碳纳米管”在概念上包括所有这些碳纳米管。

在碳纳米管通过相互接触而彼此电连接的情况下，电极的弯曲等操作将导致其接触情况变化，机械强度和电学上的强度改变，从而不能充分发挥其性能。此外，为了提高电导率需要增加填充(包封的)的碳纳米管的量，这样的话，绝缘体的量减少，以至降低了电极本身的机械强度。

因此，从改进碳纳米管自身的电导率和机械强度以及电极强度的观点来看，碳纳米管优选通过化学键合形成相互电连接的网状结构。一个具体例子是交联碳纳米管结构，其中与多个碳纳米管键合的官能团彼此化学键合形成网状结构。

交联的碳纳结构具有交联部位，该交联部位由多个碳纳米管的官能团化学键合而形成。交联部位可以优选为通过使用交联剂将多个官能团相互交联的第一结构，或者为多个官能团相互化学键合的第二结构。

第一结构是交联反应后剩余官能团之间通过连接基团连接在一起而形成的交联结构，所述连接基团是交联反应后剩余交联剂的残基。

当交联剂具有在交联剂之间进行聚合反应的性能(自聚)时，交联碳纳米管可能呈包含以两个或者两个以上该交联剂自身连接的聚合物作为连接基团的结构体的状态，此时，降低了碳纳米管在交联碳纳米管结构体中的真密度，所以电极的电导率或机械强度不足。

另一方面，当交联剂是非自聚合性时，可以将碳纳米管之间的间距控制在所使用的交联剂残基的尺寸，因此可以高重现性地获得所需的碳纳米管网状结构。如果进一步减小交联剂残基的尺寸，可使碳纳米管之间的间距处于在电学上和物理上均非常接近的状态。此外，可以在该结构中高密度地形成碳纳米管。

因此，如果交联剂是非自聚合性，则可使交联碳纳米管结构体在极大范围内发挥碳纳米管自身的电学性能或机械强度。本发明中，“自聚”性能是指在水等成分存在下或没有其它成分存在下，交联剂基团之间可以产生聚合反应的性质，而“非自聚合性”表明没有这种性质。

这里，如果选择非自聚合性的交联剂，相互交联的碳纳米管的交联部位主要形成相同的交联结构。所述连接基团优选具有烃骨架，并且优选具有2~10个碳原子。降低碳原子的数目可以缩短交联部位的长度，与碳纳米管自身的长度相比，碳纳米管彼此间可排列得足够近，从而完成基本上仅由碳纳米管组成的具有网状结构的交联碳纳米管结构体。

在第一结构中，官能团的例子包括： $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $COOR$ (R 是取代或者未取代的烃基)、 $-COX$ (X 是卤素原子)、 $-NH_2$ 和 $-NCO$ ，并且优选从这些基团中选择至少一种。在这种情况下，可选择能与所选官能团产生交联反应的物质作为交联剂。

10 优选的交联剂包括：多元醇、多元胺、多元羧酸、多元羧酸酯、多元酰卤、多元碳二亚胺和多异氰酸酯。优选从这些物质组成的组中选择至少一种交联剂，在这种情况下，选择能与所选交联剂交联的官能团作为上述官能团。

15 优选按相互能发生交联反应的组合，从上述优选的官能团和优选的交联剂中分别选择至少一种官能团和至少一种交联剂。

在第一结构中，特别优选的官能团是 $-COOR$ (R 是取代或未取代的烃基)。将羧基引入碳纳米管相对比较容易，并且获得的物质(碳纳米管羧酸)具有优良反应性，因此将官能团酯化为 $-COOR$ (R 是取代或未取代的烃基)相对比较容易。该官能团容易发生交联反应，并适合于形成涂膜。

20 与该官能团相应的一种交联剂是多元醇。多元醇通过与 $-COOR$ (R 是取代或未取代的烃基)的反应而硬化，很容易形成稳固的交联体。在多元醇中，甘油和乙二醇不仅与官能团具有优良的反应性，而且其自身具有高度的生物可降解性，对环境产生的负担较小。

25 在第一结构中，交联部位的官能团是 $-COOR$ (R 是取代或未取代的烃基)。当乙二醇用作交联剂时，交联部位的化学结构是 $-COO(CH_2)_2COO-$ ，而当甘油用作交联剂时，如果将两个 OH 基用于交联，交联部位的化学结构是 $-COOCH_2CHOHCH_2OCO-$ 或 $-COOCH_2CH(OCO)CH_2OH$ ，如果将三个 OH 基用于交联，交联部位的化学结构是 $COOCH_2CH(OCO-)CH_2OCO$ 。交联部位可以是这四种化学结构中的任意一种。

另一方面，第二结构是通过化学键合多个碳纳米管的官能团而形成的。产生化学键合的反应优选为脱水缩合、取代反应、加成反应和氧化反应中的任意一种。

具有第二结构的交联碳纳米管是通过使键合在碳纳米管上的官能团之间化学键合以形成交联部位而构成网状结构的。因此，使碳纳米管之间成键的交联部位的尺寸是固定的，其取决于有待成键的官能团。因为碳纳米管具有极其稳定的化学结构，与有待修饰的所述官能团之外的官能团不容易成键，并且当有待修饰的所述官能团相互化学键合在一起时，可以按照设计方案得到结构化，从而使交联碳纳米管的结构均匀。

由于第二结构是由官能团之间的化学键合形成的，与通过使用交联剂来交联官能团的情况相比，可以降低碳纳米管之间的交联部位的长度。这使得交联碳纳米管结构严密，从而易于达到碳纳米管所特有的效果。

在第二结构中，作为官能团之间的化学键，对于缩合反应，优选是从-COOCO-、-O-、-NHCO-、-COO-和-NCH-中选择的一种；对于取代反应，优选是从-NH-、-S-和-O-中选择的一种；对于加成反应，优选是-NHCOO-；对于氧化反应，优选是-S-S-。

反应前与碳纳米管键合的官能团的例子包括：-OH、-COOH、-COOR(R是取代或未取代的烃基)、-X、-COX(X是卤素原子)、-SH、-CHO、-OSO₂CH₃、-OSO₂(C₆H₄)CH₃-NH₂和NCO。优选从其中选择至少一个基团。

在这些基团中，特别适合的官能团是-COOH。将羧基引入碳纳米管相对比较容易。此外，获得的物质(碳纳米管羧酸)具有优良的反应性，并且通过使用脱水缩合剂(如：N-乙基-N'-(3-二甲基氨丙基)碳二亚胺)容易产生缩合反应，适合形成涂膜。

如上所述，在具有第一结构或者第二结构的交联部位的交联碳纳米管结构体中，多个碳纳米管通过多个交联部位形成网状结构。因此，与碳纳米管基本上彼此隔离彼此仅是偶然接触的情况不同，可以稳定、灵活地应用碳纳米管的优良特性。

测定用催化剂

用于测定的催化剂优选由细颗粒或小片构成。如上所述，由于减小

发挥电极作用的测定用催化剂的尺寸可以提高检测灵敏度，所以优选测定用催化剂的平均直径为1nm-100 μ m，更优选为1nm-10 μ m，进一步优选为1nm-1 μ m。

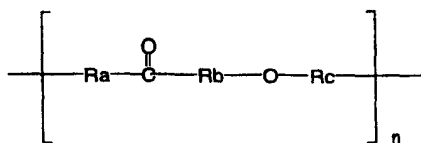
测定用催化剂的例子包括：金属、金属氧化物、蛋白质以及负载有这些物质的碳片。金属包括：铂、银、金、铁、铜以及硅。金属氧化物包括：铂黑、酶、氧化铁、氧化钴、氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化镓、二氧化硅、硅、氧化锌、氧化钨、氧化钨以及氧化钨。蛋白质包括酶。这些物质可以单独使用或者两种或更多种结合使用，对应要检测的物质，适当地选择可与该物质发生化学反应的任何物质。

10 绝缘体

至于用作绝缘体的材料，可以使用任何通过与碳纳米管化学键合可以包封碳纳米管并且是非导电性的材料，无论它是有机材料或无机材料。这里，所谓非导电性不一定要完全绝缘的材料，它可以是普通的半导体材料。绝缘体的体积电阻率值优选为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 。

15 优选用于绝缘体的材料包括：聚醚酮和聚酮。首先，优选脂肪族聚醚酮，优选基本骨架具有由下述通式(1)显示的结构单元作为结构成分的脂肪族聚醚酮。该脂肪族聚醚酮是不包含芳香基的聚合物。脂肪族聚醚酮包含起到使聚合物固化作用的酮基，以及起到使聚合物软化作用的醚键，所以通过控制它们的数量，可以在保持热稳定性的同时，控制聚合物的硬度等动态性质，制得作为电极绝缘体的有用材料。

通式(1)



通式(1)中，Ra和Rb独立地表示取代或未取代的二价脂肪族烃基；Rc表示在其末端具有醚键的取代或未取代的二价脂肪族烃基，或单键；n为2~10000的整数。可以与另一聚合物形成嵌段共聚物。

上述的二价脂肪族烃基可以是具有1~20个碳原子的脂肪族烃基，可以是直链、支化链或者环状的任意一种形式的脂肪族烃基；但优选是直

链脂肪族烃基。一个具体例子是具有1~20个碳原子的烷基链。末端具有醚键(-O-)的二价脂肪族烃基的例子包括在这些脂肪族烃基末端具有醚键的二价脂肪族烃基。

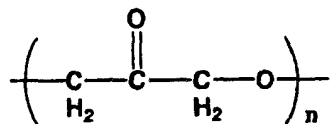
可以在上述二价脂肪族烃基上取代的取代基的例子包括：-COOR、
5 -COX、-MgX、-X、-OR、-NR¹R²、-NCO、-NCS、-COOH、-OH、-O、
-NH₂、-SH、-SO₃H、-R'CHOH、-CHO、-CN、-COSH、-SR和-SiR'₃，其中X表示卤素，而且R、R¹、R²和R'各自表示取代或未被取代的烃基。

R_a和R_b是取代或未取代的二价脂肪族烃基，它们的具体例子包括：
-CH₂-、-CHNH₂-、-C(NH₂)₂-、-CHCN-、-C(CN)₂-、-CHOH-、-C(OH)₂-、
10 -CO-、-CHSH-、-C(SH)₂-、-CHCOOH-、-C(COOH)₂-、-CHX-和-CX₂-，
以及这些基团的重复或者组合。这里，X表示卤素。

另一方面，R_c的具体例子包括：单键、由-Rc'-O-表示的在末端具有醚键的取代或未取代的二价脂肪族烃基。Rc'的具体例子包括：
-CH₂-、-CHNH₂-、-C(NH₂)₂-、-CHCN-、-C(CN)₂-、-CHOH-、-C(OH)₂-、-CHSH-、
15 -C(SH)₂-、-CHCOOH-、-C(COOH)₂-、-CHX-和-CX₂-，以及这些例子的重复或者组合。也可以重复-Rc'-O-，或者组合由不同Rc'构成的-Rc'-O-结构。这里，X表示卤素。

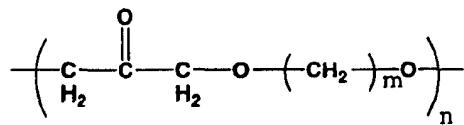
至于由通式(1)表示的结构单元，例如，甘油作为所述多元醇使用时，
获得具有由下述结构式(2)表示的结构单元的聚醚酮。结构式(2)中，n表示
20 2~10000的整数。

结构式(2)

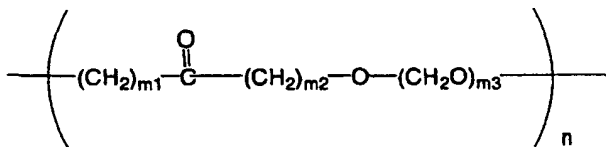
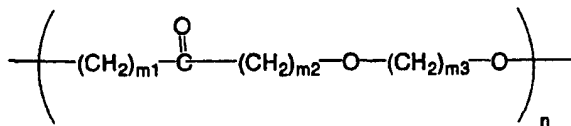
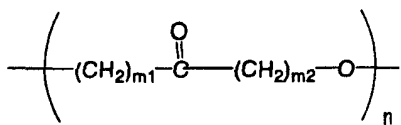


当将甘油和乙二醇用作作为原料的多元醇时，得到具有由结构式(3)
表示的结构单元的聚醚醚酮。在结构式(3)中，m是1~20的整数，而且n
25 是2~10000的整数。

结构式(3)



此外，作为由通式(1)表示的结构单元，也可举出具有由下述结构式表示的结构单元的聚酮。下述结构式中，m1、m2和m3均为1~20的整数，n表示2~10000的整数。



脂肪族聚醚酮的端基可以选自-OH、-COOH、-COOR(R是取代或未
10 取代的烃基)、-COX(X是卤素原子)、-NH₂和NCO。

脂肪族聚醚酮的重均分子量优选为84~1,000,000，更优选为500~
500,000，进一步优选1,000~100,000。

在脂肪族聚醚酮中，醚键对酮基(醚键/酮基)的比例优选为0.01~100，
更优选为0.04~25。

15 如后面将要描述的，通常酮基提高聚合物的硬度，醚基提高聚合物的柔性。因此，通过调节聚合物中酮基数目和醚基数目，可以控制复合材料的力学强度。

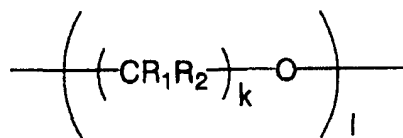
如后面将要描述的，通过使用多元醇作为原料，可以合成在链上具有由通式(1)表示的结构单元的脂肪族聚醚酮。另外，可以合成由仅重复
20 相同结构的结构单元构成的聚合物，或者合成由Ra、Rb和Rc各自不同的

通式(1)表示的结构单元构成的聚合物。

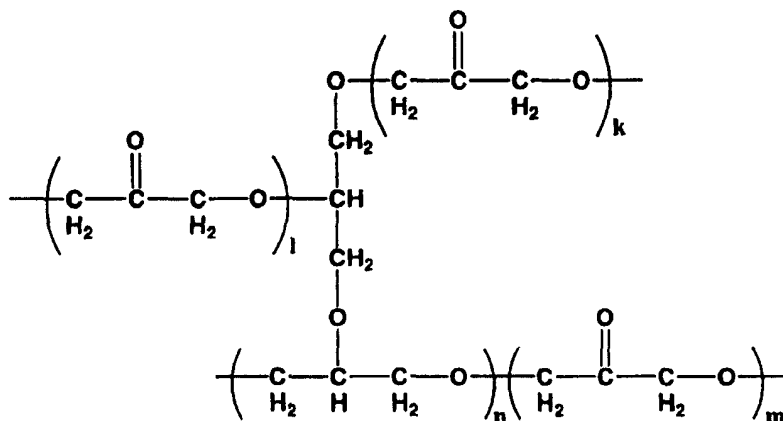
也可以合成由通式(1)表示的结构单元和另一结构单元(不包含芳基)组成的共聚物。

这种聚合物的具体例子包括：由通式(1)表示的结构单元和由下述通式(4)表示的聚醚构成的聚合物，以及包含其作为主要组分的嵌段共聚物(由聚醚酮部分和聚醚部分组成的嵌段共聚物)。一个具体的例子是由结构式(2)表示的结构单元构成的聚醚酮与聚醚组成的嵌段共聚物。在这些聚合物中，通式(1)和(4)中， n 、 k 和 l 各自表示大于等于1的整数； k 是1~20的整数； n 是1~5000的整数， l 是1~5000的整数。通式(4)中的 R_1 和 R_2 独立地表示H或烷基。由通式(1)表示的部分结构单元的一部分可以由具有残留OH基的结构(通式(1)中由COH基代替酮基)代替。

通式(4)



可以按具有交联结构的方式合成脂肪族聚醚酮。具有由酮基和醚键组合的交联结构，使得能够获得力学和热力学都稳定的组合物。例如甘油或脂肪族二醇交联由通式(1)表示的结构单元而形成交联单元。具体的例子包括甘油或脂肪族二醇化合物交联由结构式(2)表示的结构单元而形成的交联体，如下述结构所示。



制造电化学测定用电极的方法

制造本发明的电化学测定用电极的方法中，在将用于电流提取的导体覆盖在基板上后，以多元醇和具有可与所述多元醇进行聚合反应的官能团的碳纳米管的混合液作为原料，在聚合反应催化剂存在下，在所述
5 基板上涂覆所述原料，然后引发聚合反应。在该聚合反应中，在多元醇之间聚合的同时，多元醇和碳纳米管的官能团之间发生聚合，使得多个碳纳米管与聚合物(绝缘体)化学键合在一起，并且以相互导电的状态包封在聚合物中(绝缘体)。

这种制造方法能够由多元醇合成提高聚合物的硬度的酮基，特别是
10 该制造方法可以不以石油作为原料，而以多元醇作为原料来制造具有酮基和醚基且不包含芳香基的聚醚酮，而多元醇的反应过程简单，或者说对环境造成的影响小，处理起来要比石油原料容易，所以所述制造方法适合工业生产。

这里，修饰在碳纳米管上的可与多元醇进行聚合反应的官能团的例子
15 包括： $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{NCO}$ (R是取代或未被取代的烃基，X表示卤素原子)。选择使用可以相对容易地修饰在碳纳米管上的 $-\text{COOH}$ (羧酸)，可使聚合反应密集，并且获得复合程度更大的结构，也就是说，可以将碳纳米管包封在聚合物(绝缘体)中与之紧密接触，从而得到较优异的效果。

在多个碳纳米管和聚合物(绝缘体)分子之间相互成键的键合部位中，
20 官能团是例如 $-\text{COOR}$ (R是取代或未取代的烃基)，并且当甘油用作聚合物原料时，如果有两个OH基与碳纳米管化学键合，键合部位的结构为 $-\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCO}-$ 或 $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCO}-)\text{CH}_2\text{OH}$ ，如果有三个OH基与碳纳米管化学键合，键合部位的结构为 $-\text{COOCH}_2\text{CH}-(\text{OCO}-)\text{CH}_2\text{OCO}-$ 。交联部位可以是这两种化学结构中的任意一种。

另一方面，当使用测定用催化剂时，可以通过两种方法形成碳纳米
25 管和催化剂之间的电连接。第一种方法是将测定用催化剂混入碳纳米管分散液中，用研钵或球磨机充分混合后，将其涂覆以形成电极。第二种方法如下。首先，将碳纳米管分散到包含绝缘体材料的溶液中，然后在覆盖用于电流提取的导体后涂覆该溶液，接着蒸发溶剂。然后，切掉所

得结构体的一端，以便暴露出碳纳米管。然后，通过电镀等方法在由此制备的电极表面上镀覆用于测定的催化剂，这样可以保证用于测定的催化剂连接至露出的碳纳米管的表面。

5 在制造本发明电化学测定用电极的方法中，通过伴随氧化反应的聚合反应可以制备脂肪族聚酮，如果进行还伴随有脱水反应的聚合反应，则可以制备脂肪族聚醚酮。更具体地说，作为聚合反应催化剂，当由多元醇制备聚酮时，使用氧化催化剂，当制备聚醚酮时，使用脱水氧化催化剂。

10 在制备聚醚酮过程中，当使用聚醚多元醇作为多元醇时，可以使用氧化催化剂或脱水氧化催化剂。这里，氧化催化剂表示使仲羟基氧化并促使羟基之间脱水缩合的催化剂。聚合反应催化剂可以是液体或者固体；然而，制成水溶液时可以提高与多元醇的混合性，可以产生很好的催化作用。优选的聚合反应催化剂是，在低于聚合物的热解温度下，可以部分或者完全从聚合物中除去的挥发性或不挥发性的聚合反应催化剂。

15 聚合反应催化剂优选是选自下述物质的至少一种，即硫酸、硝酸、过氧化氢、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 CrO_3Cl 和 NaOCl ，并且特别优选使用硫酸，因为这样可以有效进行脱水反应，容易发生氧化反应，并且价格便宜、容易操作。

20 相对1g原料，聚合反应催化剂的使用量(添加量)优选为0.1~100mg，更优选为0.5~80mg，进一步优选为5~50mg。如聚合反应催化剂太少，则使得难于进行聚合反应，而如果聚合反应催化剂太多，则可导致得到的聚合物(绝缘体)起泡。

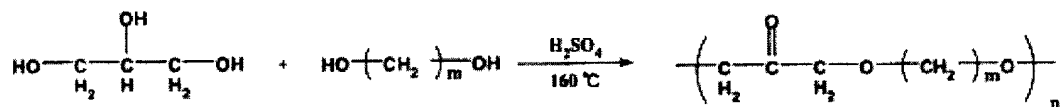
25 作为原料的多元醇优选为在一个分子中包含仲醇和伯醇的多元醇，这种多元醇的例子包括：甘油、1,3,5-三羟基戊烷、1,2,4-三羟基丁烷、1,2,6-三羟基己烷。特别优选甘油，因为其价格便宜，对环境造成的负担小，并且可以导致使用脱水和氧化反应催化剂的聚合反应容易发生。

在聚醚酮中，通常，酮基提高聚合物的硬度，而醚基提高聚合物的柔性。因此，可以通过调整相应基团的数目来控制聚合物的力学性质，例如硬度。换句话说，增加醚键在聚合物中的比例，则聚合物的柔性得

到提高，而增加酮基的比例，则聚合物的硬度得到提高。

然而，按照本发明的方法，由作为原料的多元醇产生酮基。因此，当在聚合反应中使用多元醇和二醇化合物(例如：乙二醇)的混合物时，二醇化合物只产生醚键，因此可以提高醚键在聚合物分子中的比例。所以，
5 改变多元醇与二醇化合物的混合比率可以控制聚合物的柔性。

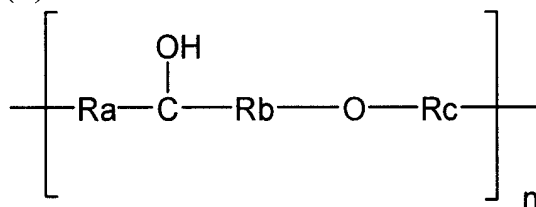
具体地说，例如，当以甘油和二醇化合物作为多元醇进行聚合时，如果多元醇和二醇化合物按照如下所示的化学反应式进行交替聚合，则可以获得聚醚醚酮。



10 作为多元醇，由多个甘油的聚合物和多个二醇化合物可形成聚醚酮和聚醚的嵌段共聚物(由如下所述的通式(1)表示的结构单元和由通式(4)表示的结构单元组成嵌段共聚物)。

在制造本发明电化学测定用电极的方法中，聚合反应优选以残留OH基的方式进行。这样可以得到具有由下文所述的通式(5)表示的结构单元
15 的脂肪族聚醚酮，也就是水溶性的稳定的凝胶状物质。

通式(5)

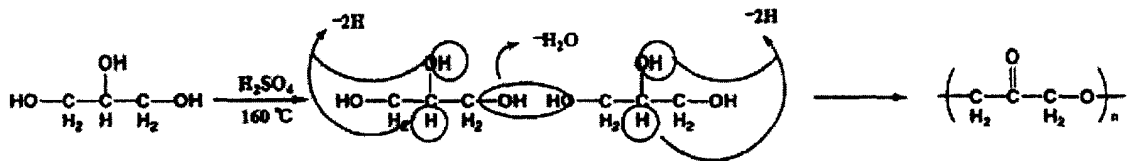


更加具体地说，例如，当使用硝酸等作为聚合反应催化剂时，因为硝酸的沸点为120℃，在大于等于120℃的温度加热，使作为聚合反应催
20 化剂的硝酸在原料(例如甘油或二醇)完全聚合之前消失，则一些-OH基没有完全用于合成酮基，可以得到残留有部分-OH基的凝胶状高分子。

这里，凝胶状物质(高分子凝胶)具有粘性，并且在涂覆或成型期间几乎不流动，所以适合于按所需形状制作电极的方法。将硫酸加入到高分子凝胶中，并进行涂覆和成型后，将其加热到约150℃，可以制造固化的
25 聚合物。

为了引发聚合反应，优选使用上述的聚合反应催化剂并进行加热。可以以任何方式进行热处理；然而，因为电磁波加热可高效地促使产生聚合反应，所以优选使用电磁波加热。

利用具体例子进行说明，制造本发明电化学测定用电极的方法的反应机理如下。其中，关于多元醇和碳纳米管的官能团之间的聚合反应与前面的说明相同。例如，当使用甘油作为原材料和使用硫酸作为脱水催化剂时，如下述化学反应式所示，发生伯醇之间的脱水缩合反应，并发生仲醇的氧化反应。在脱水缩合反应中，在硫酸的脱水作用下，甘油分子的2个伯醇脱掉 H_2O 分子而形成了醚键。在氧化反应中，仲醇的 $H-C-OH$ 脱掉两个氢原子而形成了酮基。最终产物是脂肪族聚醚酮。在这种情况下，如上所述，有可能存在未反应的OH基。也可以用具有可与OH基反应的官能团的分子对OH基进行化学修饰。也有可能是在伯醇和仲醇之间进行脱水缩合，或在仲醇之间进行脱水缩合。



因此，可以以这种方式制造其中包封碳纳米管的绝缘体，其包封的方式是将碳纳米管化学键合在绝缘体上。

以上述方法制得的电极中的碳纳米管在绝缘体中仅是简单地互相接触，因而弯曲等操作会改变它们的接触状态，并使机械强度和电特性产生波动，导致不能充分地发挥其性能。此外，为了提高电导率，需要增加填充的碳纳米管的量；然而，这样会导致作为粘合剂的绝缘性物质的量减少，以至使电极本身的机械强度变差。

因此，优选使用上述交联的碳纳米管结构体。交联碳纳米管结构体可通过在与多元醇进行聚合反应的同时进行交联反应而形成，或通过预先形成的交联碳纳米管结构体和多元醇之间的聚合反应形成。当将预先形成的交联碳纳米管结构体用作原材料时，必须采用可以与多元醇进行聚合反应的官能团对该结构体进行修饰。

可以使得到的电极形成目标图案。在此阶段中，电极结构本身已经

稳定，因此在这种情况下，可以根据目标提供图案，而不会引起例如碳纳米管在图案形成过程中飞散等问题。

该图案形成过程具有如下所述的两个类型：A和B。

类型A包括：在所述基板表面上对处于目标图案以外的区域内的电极
5 进行干法刻蚀，以便除去该区域内的电极，从而使电极形成目标图案。

使电极形成目标图案的操作可以分成两个工序：在目标图案区域内的电极上设置掩模层(优选树脂层，例如：光刻胶或金属掩模)的掩模形成工序；去除工序，即通过对层合了电极和掩模层的基板面进行干法刻蚀(优选照射氧分子自由基，所述氧分子自由基可利用对氧分子照射紫外线而
10 产生)，除去暴露在上述区域之外的电极。在这种情况下，当在掩模层成形工序中形成的掩模层是树脂层，如上述的光刻胶时，则在去除工序之后，可以包括剥落树脂层的树脂层剥落工序，以此可以暴露形成图案的电极。

在类型A中，使电极形成目标图案的操作可以通过下述方式实施，即
15 有选择地将作为离子束的气体分子离子施用到目标图案以外的电极区域，借此除去该区域的电极，使电极形成目标图案。

类型B包括：印刷工序，首先通过将碳纳米管分散到甘油等中，再加入脱水催化剂例如硫酸以制备溶液(在下文中称作碳纳米管分散溶液)，或者，通过将碳纳米管分散到上述凝胶状聚合物(复合物)中并加入脱水催化剂例如硫酸以制备凝胶(在下文中称为碳纳米管分散凝胶)，然后将其印刷
20 成目标图案；以及热固化工序，即，使碳纳米管分散溶液或碳纳米管分散凝胶热固化。

类型A或者类型B均可以用于制图。

已经通过优选的实施方案描述本发明的电化学测定用电极；然而，
25 本发明并不局限于此，只要其具有本发明结构，可以对其进行修饰和/或加入以往已知的任意一种结构。

实施例

在下列实施例中将更加明确地描述本发明；然而，本发明并不局限

于此。

实施例1

如下所述合成经修饰而具有羧基的碳纳米管。将30mg的多壁碳纳米管(MWCNT)粉末(纯度: 90%, 平均直径: 30纳米, 平均长度: 3 μ m, 5 由Science Laboratory生产)加入到20 ml的浓硝酸(60wt%的水溶液, 由关东化学生产), 在120°C的条件下, 回流20小时, 合成了碳纳米管羧酸。在溶液温度冷却到室温后, 以5000 rpm的条件, 进行15分钟的离心分离, 以分离上清液和沉淀物。将收集的沉淀物分散到10ml的纯水中, 然后以5000 rpm再进行15分钟的离心分离, 以分离上清液和沉淀物(以此作为1次清洗 10 操作)。再进行5次该清洗操作, 然后收集最后的沉淀物, 获得修饰有羧基的碳纳米管。

将0.02 g上述得到的修饰有羧基的碳纳米管与1 ml的甘油(由关东化学生产)、0.2 g作为测定用催化剂的铂黑(平均直径: 10 μ m, 由和光纯药 15 生产)和10ul浓硫酸(98wt%水溶液, 由关东化学生产)进行混合。将1ml混合溶液滴加到铝箔上, 并在190°C加热15分钟。当证实固化后, 在280°C加热30分钟。这样就得到了分散有碳纳米管和铂黑的电极。电极包括由部分碳纳米管和铂黑暴露而形成的导电部分。部分碳纳米管与用于电流提取的导体铝箔接触。单独由甘油获得的聚醚酮的体积电阻率值为 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 。

20 将制备的电极放置在具有如图5所示结构的检测装置上, 并进行过氧化氢的检测。用剪子将制备的电极切成任意形状, 并将其排列成工作电极和对电极。配置Ag/AgCl电极作为参比电极。使用0.1 M的氯化钾(由和光纯药生产)水溶液作为电解质。使用这些电极, 测定过氧化氢的浓度调整为0 pM、1 pM(= 10^{-12} M)、10 pM和100 pM的循环伏安曲线。测量结果如图6所示。 25

如图6所示, 在-1.8 V附近可观察到过氧化氢的还原峰。对应过氧化氢的浓度, 绘制还原峰的电流值, 得到图7。由此, 显示出可以检测到浓度为1 pM的过氧化氢。甚至电位扫过+3.2 V~3.2 V的范围时, 都没有发生溶剂电解, 这表明其具有大于等于6.4 V的电位窗。

如图5显示的检测装置包括恒电位仪30，与恒电位仪30相连接的对电极32、工作电极34以及参比电极36。工作电极34经过一个安培计38与恒电位仪30相连，而工作电极34和参比电极36之间通过伏特表40相连。图中，参考数字42表示过氧化氢的电解水溶液，参考数字44表示容器。

5 实施例2

以与实施例1相同的方法，测定过氧化氢的浓度调整为0 fM、1 fM(= 10^{-15} M)、10 fM和100 fM的循环伏安曲线。对应相应浓度绘制过氧化氢还原峰的电流值，其结果显示在图8中。结果表明可以检测到达到1 fM的过氧化氢。

10 实施例3(通过电镀将铂黑与碳纳米管结合的例子)

除了没有混合用于测定的催化剂铂黑之外，使用与实施例1相同的方法获得具有碳纳米管的电极，其中该碳纳米管暴露于由聚醚酮制成的绝缘体薄膜。然后，将1 g氯化铂六水合物(和光纯药)和10 mg乙酸铅(和光纯药)溶解于100 ml水中，以制成电镀液。将预先制备的电极和作为对电极的铂电极浸入电镀液中，在4V使电流通过该溶液5分钟，通过电镀，将铂黑电镀到暴露在电极表面的碳纳米管上，从而获得本发明电极。使用该电极，采用与实施例1相同的方法，测定过氧化氢的浓度调整为0 pM、1 pM(= 10^{-12} M)、10 pM和100 pM时的循环伏安曲线，得到与实施例1相同的结果。

20 比较例1

将20 mg的多壁碳纳米管(MWCNT)粉末(纯度：90%，平均直径：30 纳米，平均长度：3 μ m，由Science Laboratory生产)和1 g聚碳酸酯(由Aldrich生产)作为绝缘体材料加入到5 ml作为溶剂的乙酸乙酯中，并在研钵中充分混合。将混合液涂布到载片上，蒸发溶剂后，将作为用于电流提取导体的电线与导电性环氧树脂连接，从而得到电极。然而，在这种情况下，碳纳米管在绝缘体中形成大于等于几百微米的凝聚体，得不到作为本发明的特征之一的微电极大量并联地从绝缘体上露出的状态。

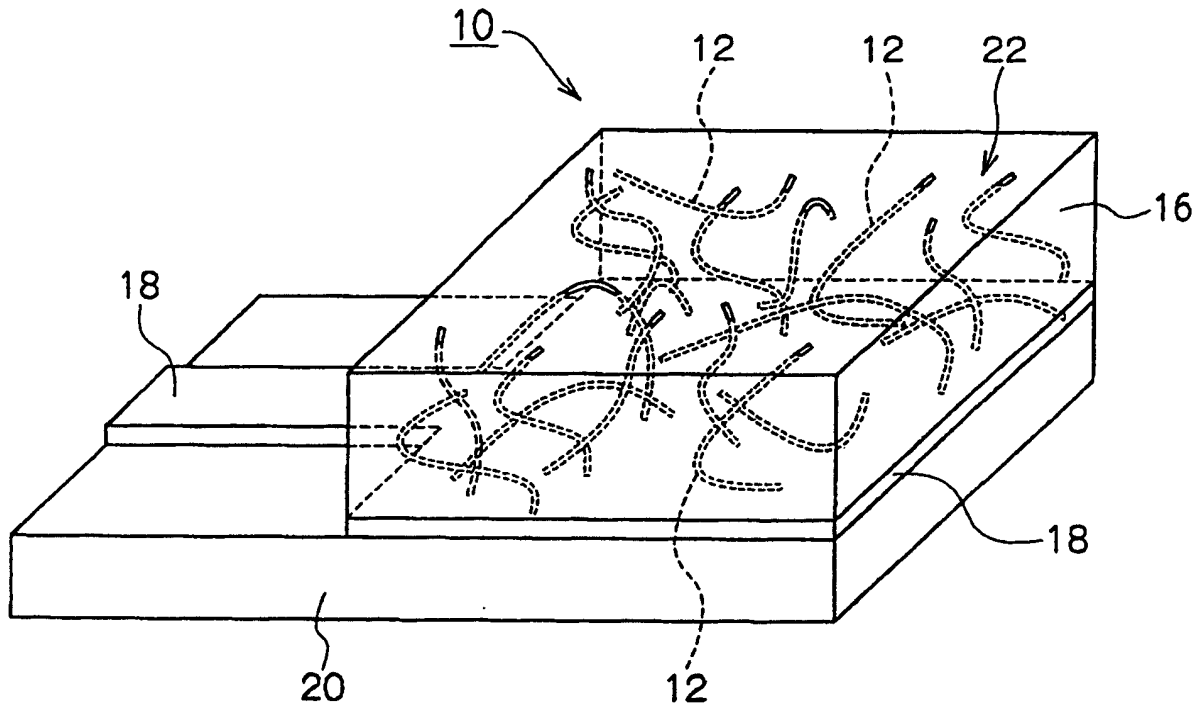


图 1A

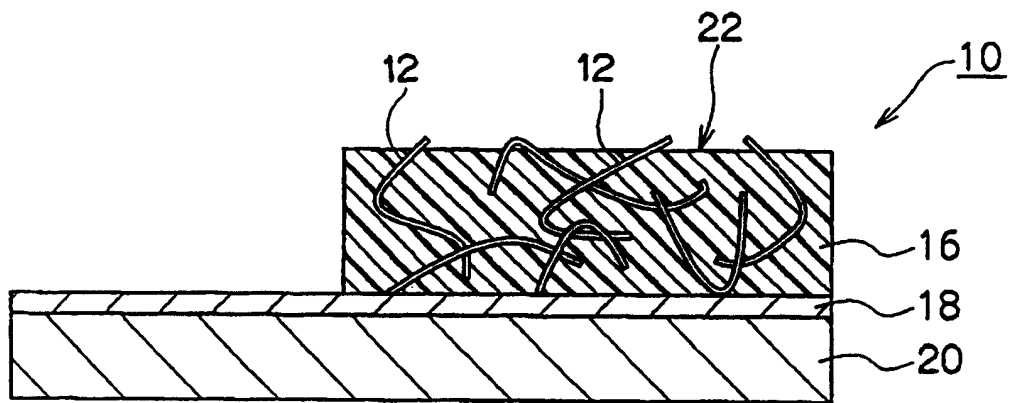


图 1B

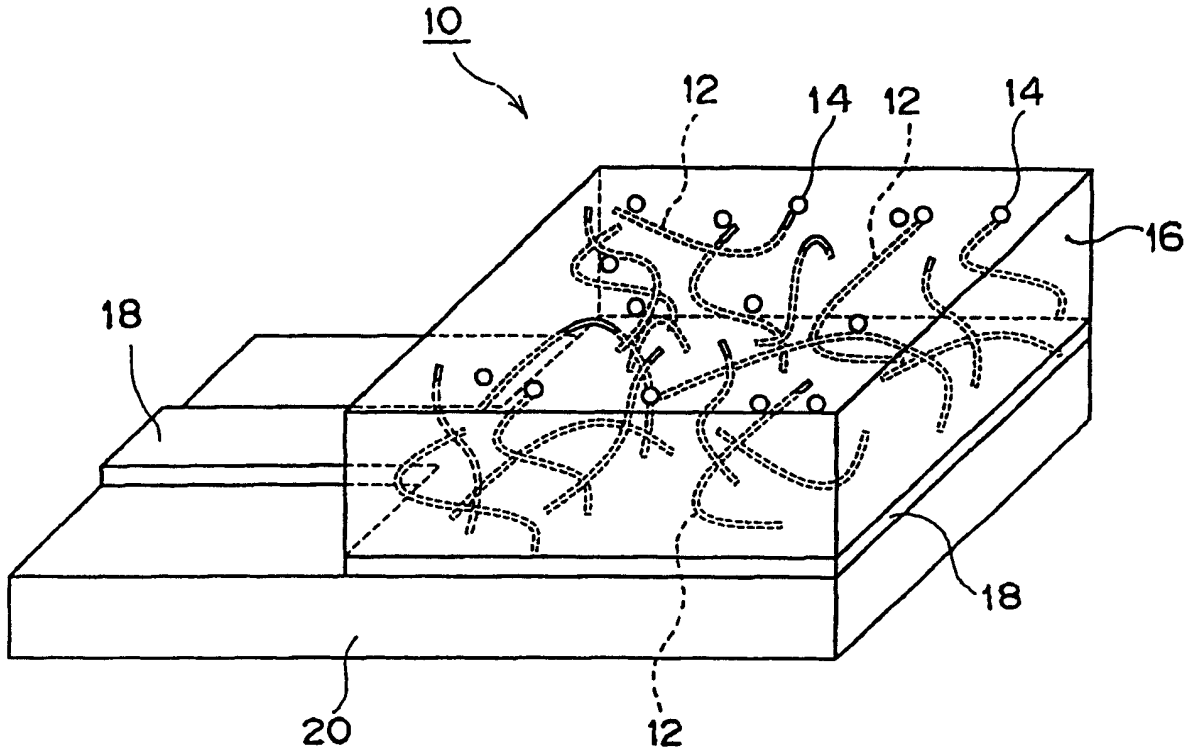


图 2A

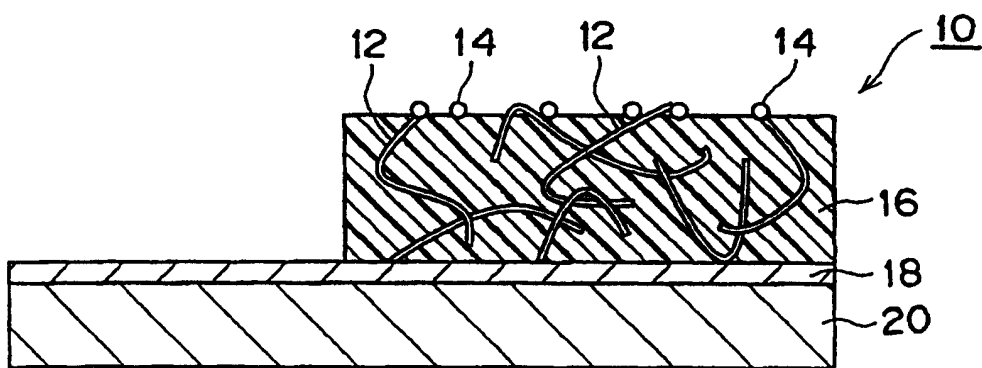


图 2B

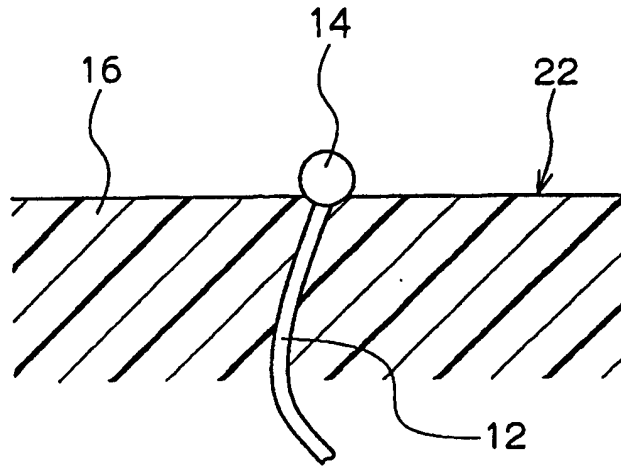


图 3

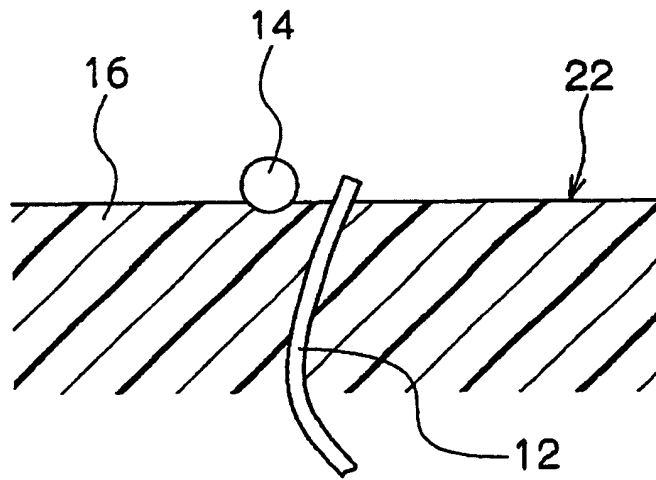


图 4

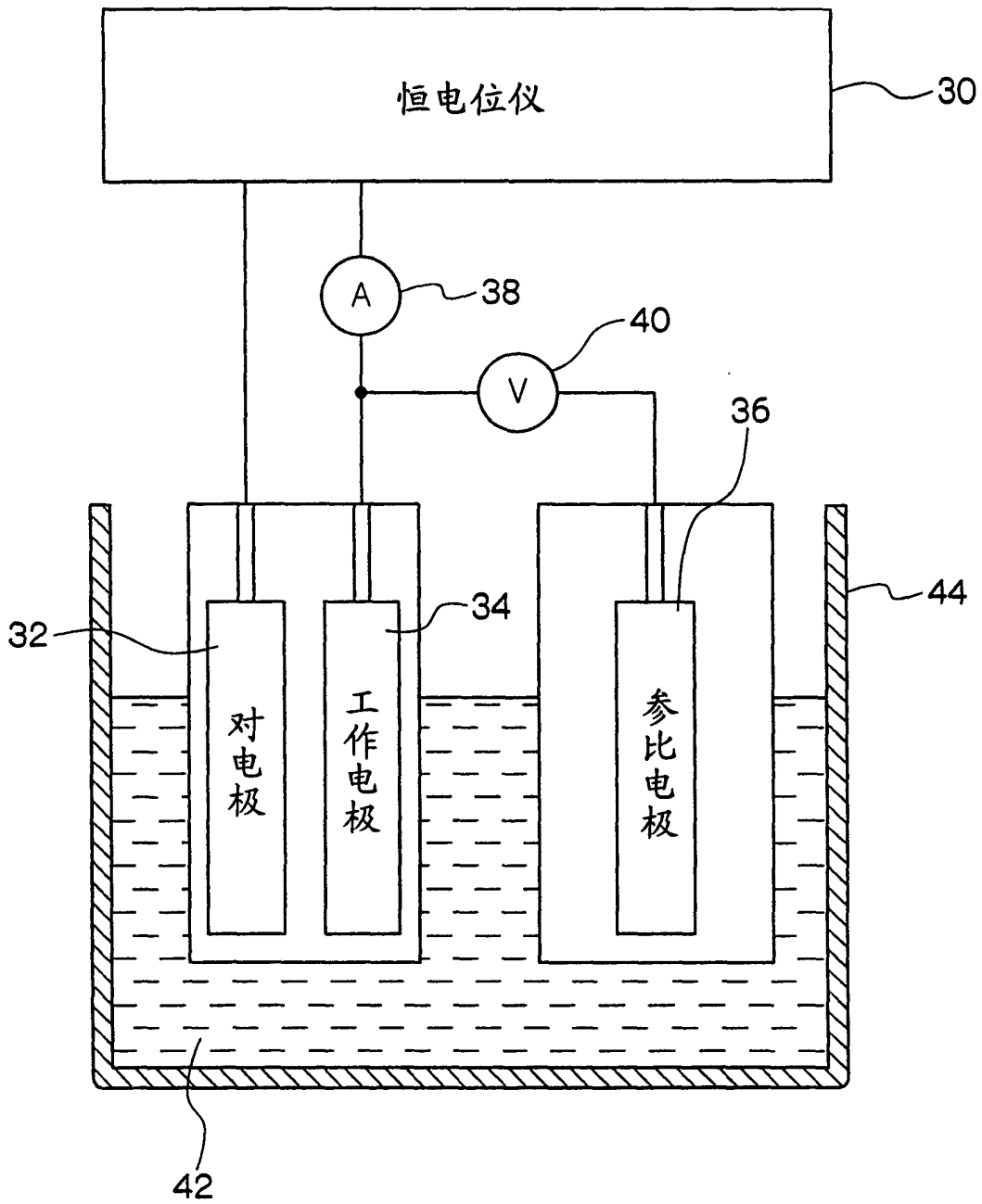


图 5

W: 多壁碳纳米管 + 甘油 + 铂黑

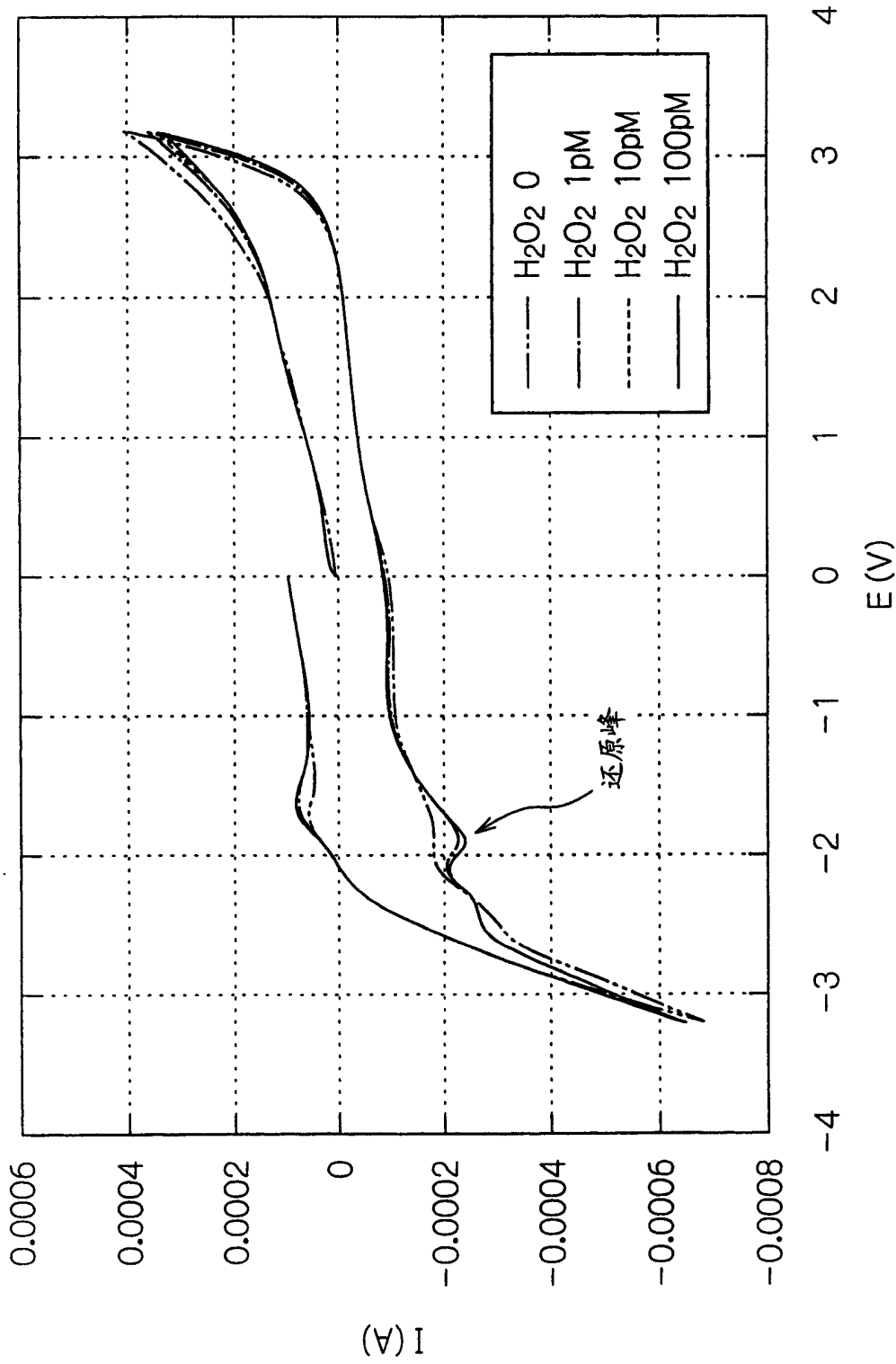


图 6

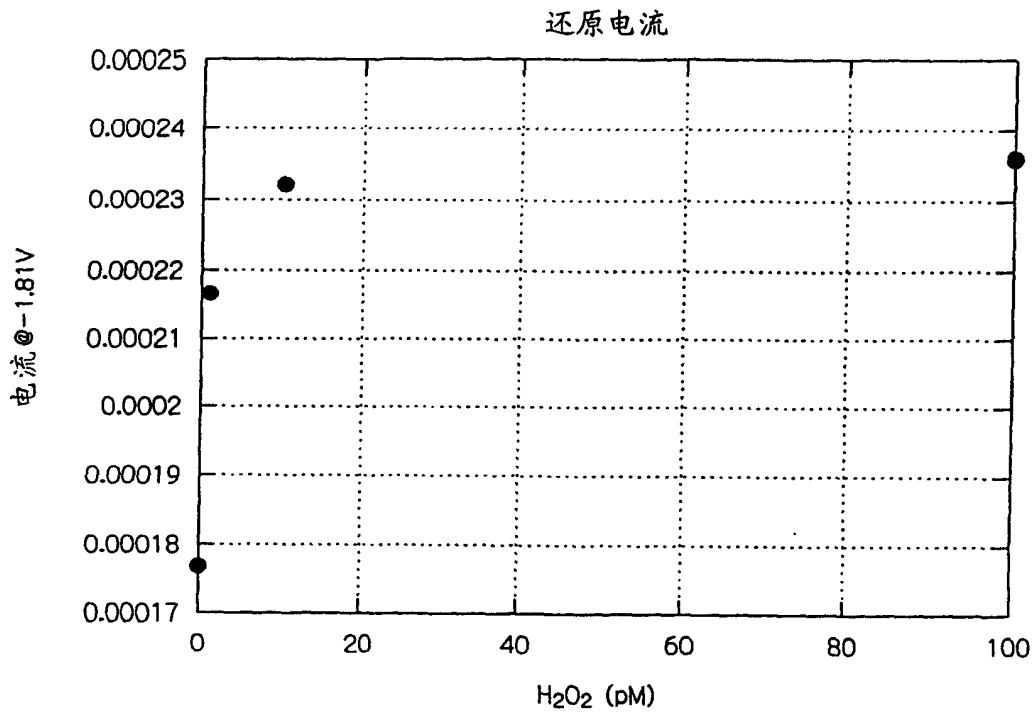


图 7

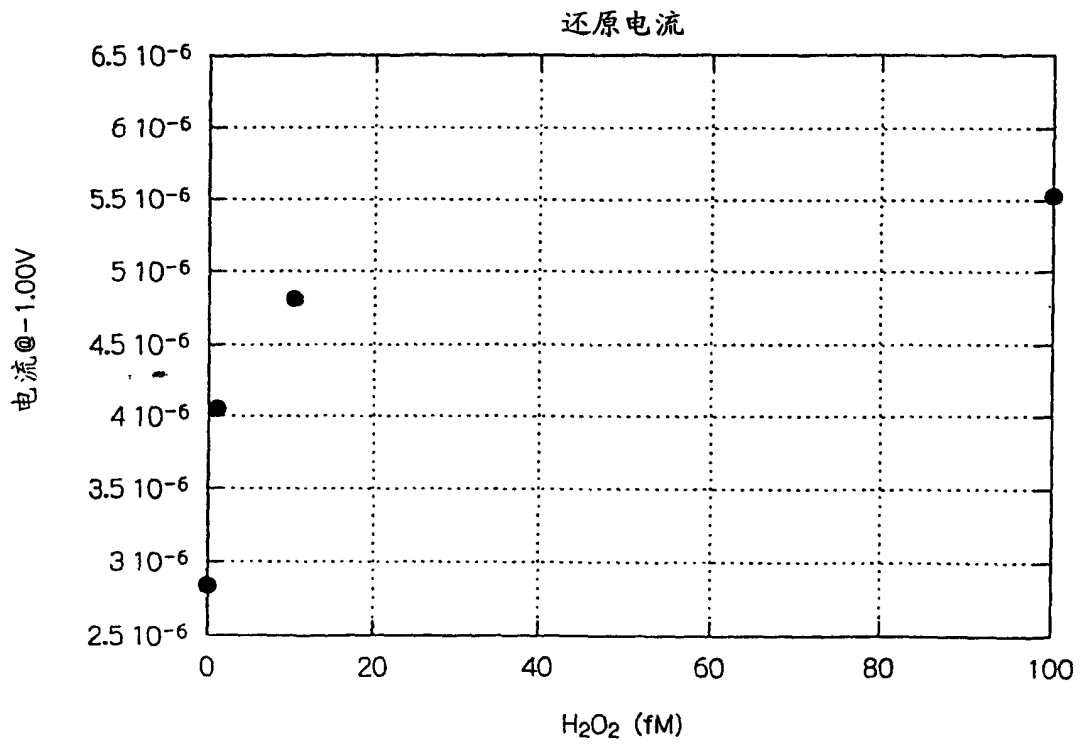


图 8