

一种导电墨水功能材料、应用及制备方法

技术领域

本发明属于传感器领域，特别涉及一种导电墨水功能材料、应用及制备方法。

背景技术

随着对电子设备高精度高集成度的需求，喷墨打印技术逐渐在印制电子领域崭露头角。与常规印刷电路板制备导电路径的工艺相比，利用喷墨印刷技术制备导电路径的方法具有制造速度快、环境友好、工艺过程简单、成本低以及功能多样化的特点。在柔性电路板上制备导电电路，可以大大提高产品的生产率，关键还是要研发出符合喷墨印刷设备以及最终产品需求的导电墨水。由于纳米金属颗粒具有尺寸小、不易团聚、熔点低等突出优点，故被广泛用于导电墨水的研究和生产中。在喷墨印制电子方面，主要涉及到的是打印机、墨水和基材导电墨水，其可以应用于射频识别（RFID）、有机发光二极管（OLED）、印刷电路板（PCB）、柔性传感器等方面。喷墨导电墨水材料在 RFID 天线、PCB 线路板和其他如显示电极组件等方面的巨大应用潜力，使得它成为薄膜印刷电子材料发展方向的代表。目前，导电墨水材料的选择主要考虑电导率、氧化稳定性、成本以及所需的电磁性能等几个因素，对导电墨水材料特定方向功能化的研究还不充分。

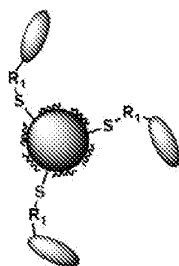
发明内容

为解决以上问题，本发明公开了一种导电墨水功能材料，其纳米金属颗粒表面通过共价键连接含有电子媒介体的分子，用其制成导电墨水打印形成导电层并制成生物传感器电极后，由于电子媒介体层的作用，生物传感器

工作电极上的酶反应产生的电子可以直接传输到电极表面，使电极在更低的工作电压下检测生物物质，降低生物传感器对干扰物质的敏感度；同时，使用此导电墨水功能材料制备的生物电极拥有更高的电子传输效率，可以在不减小信号强度的前提下大幅缩小电极的面积。

- 5 为解决以上问题，本发明还公开了一种功能化导电墨水，由表面功能化的金属纳米颗粒作为导电墨水功能材料溶解制成，由其打印制成生物电极后拥有更高的电子传输效率，可以在不减小信号强度的前提下大幅缩小电极的面积。

针对上述问题，本发明提出一种导电墨水功能材料，所述导电墨水功能
10 材料为表面功能化的金属纳米颗粒，其结构如I所示：

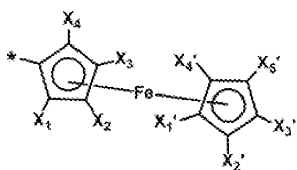


I

- 其中， 为纳米金属颗粒； 为媒介体结构； 为保护剂；R₁ 为 C、
15 N、O、H 构成的有机结构。

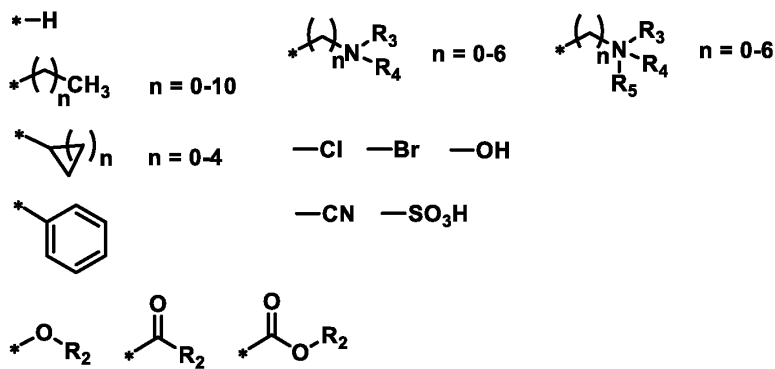
进一步的，所述媒介体结构为铁的有机络合物；所述 R₁ 选自直链/含支链/环状的烃基、含脂类/醚类/酰胺/季铵基/聚乙二醇的有机结构，或所述烃基、有机结构之间的任意组合。

进一步的，所述媒介体结构为二茂铁或其衍生物，结构式为：



- 20 , 其中 X₁、X₂、X₃、X₄、X₁'、X₂'、X₃'、X₄'、

X₅' 各自独立选自以下基团中的一种, *表示除所选媒介体结构之外的其他导电墨水功能材料结构:

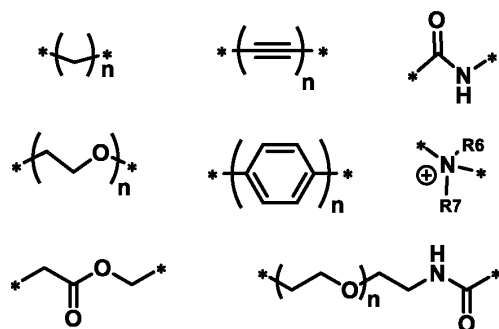


, 其中 R₂、R₃、

R₄、R₅ 为 H、直链/含支链/环状烃基、含脂类/醚类的基团组成的结构, 其中

5 *表示基团中除了所选择基团外的其他结构。

进一步的, 所述 R₁ 选自以下结构或以下结构之间的任意组合:

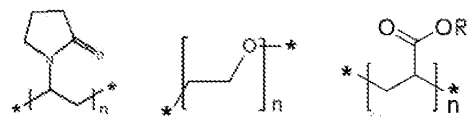


, 其中 n=1-10, R₆、R₇ 为 H 或直链

/含支链/环状烃基,*表示除所选 R₁ 结构之外的其他导电墨水功能材料结构。

进一步的, 所述金属为 Ag、Au、Cu、Zn、Ni、Co、Pd、Pt、Zr、Cr、

10 Ru、Os、Ir、Sn、Pb、Al、Mo、W 中的一种; 所述保护剂为含有以下结构的高分子聚合物中的一种, 分子量为 500 - 1000000:



, 其中 R 为 H、直链/含支链/环状烃

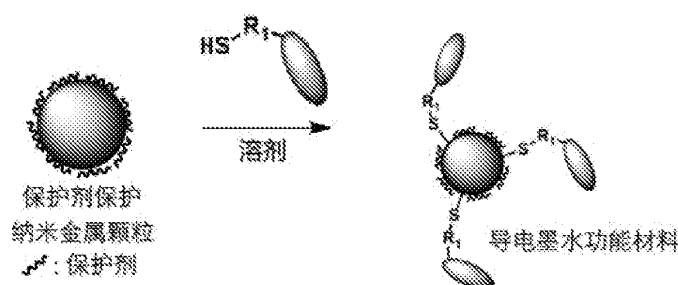
基、含脂类/醚类的基团组成的结构,*表示除所选保护剂之外的其他导电墨水功能材料结构。

15 进一步的, 所述金属为 Ag、Au、Pd 或 Pt; 所述保护剂为聚乙烯吡咯

烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚乙二醇中的一种，分子量为 1000-10000。

本发明还提供一种功能化导电墨水，使用如前述的导电墨水功能材料制备而成，该功能化导电墨水可应用在生物传感器中。

一种导电墨水功能材料的制备方法，反应路线为：



5

将纳米金属颗粒溶解，向溶液中加入表面功能化分子 HS-R_1 -, 室温搅拌反应，反应结束后高速离心分离固液相；所得固相洗涤后真空干燥，得导电墨水功能材料。

进一步的，将纳米金属颗粒加入溶剂中超声处理，充分溶解后加入表面
10 功能化分子 HS-R_1 -, 纳米金属颗粒与 HS-R_1 - 的质量比为 1000 : 1 至 1 : 10，室温搅拌反应，反应结束后以 10000 rpm 离心分离固液相；所得固相洗涤 3 次后真空干燥，得导电墨水功能材料。

进一步的，纳米金属颗粒与 HS-R_1 - 的质量比为 10 : 1 至 1 : 10；室温搅拌反应 8h；反应结束后以 10000 rpm 离心 1-5min 分离固液相。

进一步的，所述纳米金属颗粒的制备方法为：将质量比为 10 : 1 至 1 :
15 1000 的金属盐与保护剂分别溶于溶剂中，将保护剂溶液加热至 120°C，搅拌下滴加金属盐溶液，滴加结束后继续在 120°C 搅拌反应 6h，冷却到室温，将反应后溶液洗涤 3 次，沉淀物 40°C 干燥 12h 得纳米金属颗粒。

进一步的，导电墨水功能材料与水混合后超声处理，加入二乙二醇和丙
20 三醇调节粘度为 5-200 CPS，得导电墨水功能材料质量浓度为 5%-40% 功能化导电墨水，过滤后保存。

进一步的，所述功能化导电墨水进行应用时，先用通用导电墨水打印制

备生物传感器电极，所述功能化导电墨水通过喷墨打印或微点滴方法完整覆盖一个电极，干燥后加热固化或 NIR 光固化，之后在此电极表面点滴含有葡萄糖氧化酶的溶液，干燥后形成工作电极。

进一步的，所述加热固化的温度为 70-100℃；所述 NIR 光固化条件为
5 800-1200nm、0.1-2mW/m²。

本发明公开了一种导电墨水功能材料及其制备方法，其纳米金属颗粒表面通过共价键连接含有电子媒介体的分子，用其制成导电墨水打印形成导电层并制成生物传感器电极后，得益于导电层表面直接固定的媒介体层，生物传感器工作电极上的酶反应产生的电子可以直接传输到电极表面，使
10 得电极能在更低的工作电压下检测生物物质，降低生物传感器对于干扰物质的敏感度；同时，使用此导电墨水功能材料制成的生物电极拥有更高的电子传输效率，可以在不减小信号强度的前提下大幅缩小电极的面积，从而显著缩小生物传感器的尺寸。同时，本发明还公开了一种功能化导电墨水及其应用，该功能化导电墨水由表面功能化的金属纳米颗粒作为导电墨水功能材
15 料溶解制成，由于纳米金属颗粒表面通过共价连接含有电子媒介体的分子，将其表面功能化，用其制成的导电墨水打印形成导电层，在其表面附着生物酶制成生物传感器电极，借助于电极表面直接固定的电子媒介体层，生物传感器工作电极上的酶反应产生的电子可以直接传输到电极表面，使得电极可以在更低的工作电压下检测生物物质，降低了传感器对于干扰物质的敏感
20 度；同时使用此导电墨水制成的生物电极拥有更高的电子的传输效率，在不减小信号强度的前提下大幅缩小电极的面积，进而达到生物传感器小型化的目的

本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点
25 点可通过在说明书、权利要求书以及附图中所指出的结构来实现和获得。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

5 图 1 为用本发明所制得导电墨水功能材料制成的导电墨水和未经过表面功能化银纳米颗粒制成的导电墨水所制成的葡萄糖生物传感器在葡萄糖溶液中的循环伏安曲线对比图；

图 2 为用本发明所制得导电墨水功能材料制成的导电墨水和未经过表面功能化银纳米颗粒制成的导电墨水所制成的葡萄糖生物传感器在葡萄糖
10 溶液中的工作电流对比图；

图 3 为生物传感器的电极制备方法示意图。

具体实施方式

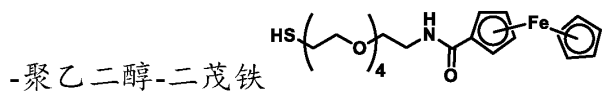
为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地说明，
15 显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明实施例 1：一种导电墨水功能材料制备方法：

(1) 合成纳米金属颗粒：将 1.0 g 硝酸银和 10.0 g 保护剂聚乙烯吡咯烷酮（PVP）（分子量 3000）分别溶解于 50.0 mL 乙二醇中，将聚乙烯吡咯烷酮溶液加热至 120℃，稳定后充分搅拌下将硝酸银溶液缓慢逐滴滴入聚乙烯吡咯烷酮溶液中，滴加过程结束后继续在 120℃搅拌 6 小时反应，结束后冷却至室温；将所得溶液倒入 100 毫升乙醇中，充分搅拌后 10000 rpm 转速高速离心，完成洗涤，重复以上洗涤过程 3 遍，得到纳米银颗粒沉淀物；
20 所得沉淀物 40℃干燥 12h 得纳米银颗粒；

(2) 制备导电墨水功能材料：将步骤（1）所得 0.4 g 纳米银颗粒加入

5.0 mL 乙醇中，超声处理得稳定悬浊液，将浓度 0.02 g/mL 的 5 mL 硫醇基



的酒精溶液加入悬浊液中，室温

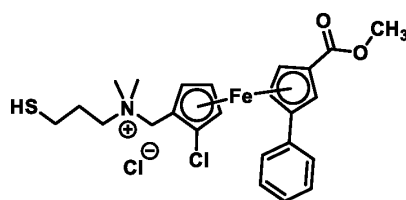
条件下搅拌反应 8 小时，然后以 10000 rpm 转速离心分离固液相；所得固相

加入 5 mL 乙醇充分混合，所得悬浊液以 10000 rpm 转速离心并移除液相，

- 5 完成洗涤，重复以上洗涤过程 3 遍，所得固体在室温环境中真空干燥，得导电墨水功能材料。

实施例 2：一种导电墨水功能材料制备方法：

将 1.0 g 纳米金颗粒加入 12.5 mL 丁醇中，超声处理得稳定悬浊液，将



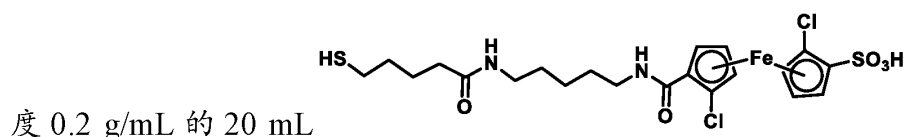
浓度 0.1 g/mL 的 5mL

的丁醇:四氢呋喃(1:1)溶

- 10 液加入悬浊液中，室温条件下搅拌反应 8 小时，然后以 10000 rpm 转速离心分离固液相；固相加入 10 mL 丁醇:四氢呋喃(1:1)混合溶剂充分混合，所得悬浊液以 10000 rpm 转速离心并移除液相，完成洗涤，重复以上洗涤过程 3 遍，所得固体在室温环境中真空干燥，得导电墨水功能材料。

实施例 3：一种导电墨水功能材料制备方法：

- 15 将 0.4 g 纳米金颗粒加入 5.0 mL 丙醇中，超声处理得稳定悬浊液，将浓



的丙醇溶液

加入悬浊液中，室温条件下搅拌反应 8 小时，然后以 10000 rpm 转速离心分

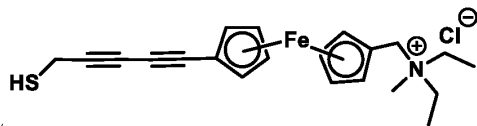
离固液相；固相加入 5 mL 丙醇充分混合，所得悬浊液以 10000 rpm 转速离

心并移除液相，完成洗涤，重复以上洗涤过程 3 遍，所得固体在室温环境中

- 20 真空干燥，得导电墨水功能材料。

实施例 4：一种导电墨水功能材料制备方法：

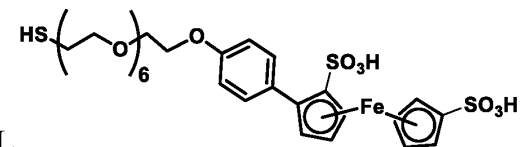
将 0.4 g 纳米铂颗粒加入 10.0 mL 乙醇中溶解得稳定悬浊液, 将浓度 0.2

g/mL 的 20 mL  的丁醇:四氢呋喃(1:1)溶液

加入悬浊液中, 室温条件下搅拌反应 8 小时, 然后高速离心分离固液相; 固
相加入 10 mL 丁醇:四氢呋喃(1:1)充分混合, 所得悬浊液高速离心并移除液
5 相, 完成洗涤, 重复以上洗涤过程 3 遍, 所得固体在室温环境中真空干燥,
得导电墨水功能材料。

实施例 5: 一种导电墨水功能材料制备方法:

将 0.1 g 纳米钯颗粒加入 5.0 mL 乙醇中溶解得稳定悬浊液, 将浓度 0.02

g/mL 的 0.5 mL  的酒精溶液加入悬浊液

10 中, 室温条件下搅拌反应, 反应结束后以 10000 rpm 转速离心分离固液相;
固相加入 250 mL 乙醇充分混合, 所得悬浊液以 10000 rpm 转速离心并移除
液相, 完成洗涤, 重复以上洗涤过程 3 遍, 所得固体在室温环境中真空干
燥, 得导电墨水功能材料。

为了验证本发明的效果, 发明人还进行了产品性能对比试验, 制备了比
15 较用导电墨水功能材料, 与上述实施例 1 制得的导电墨水功能材料分别制
成导电墨水, 然后制得生物传感器进行性能对比:

实验例:

生物传感器性能对比实验

一、实验材料:

20 实施例 1 所得银导电墨水功能材料按配比 0.1g/4mL 加水混合, 冰水浴
条件下超声处理, 加入二乙二醇和丙三醇调节粘度至 12 CPS, 表面张力为
32 dyn/cm, 制得功能化导电墨水, 过滤后 7°C 保存待用。

先用未功能化的导电墨水在 PET 基底上打印得到生物传感器的三电极

结构，在其中一个电极放置 Ag/AgCl 参比电极材料；然后使用本发明银导电墨水功能材料制得的功能化导电墨水注入 DMP-2831 打印机墨盒中，在第二个电极表面制备工作电极，打印后在温度为 80℃ 的干燥箱中放置 4 小时进行固化，之后将葡萄糖氧化酶的水溶液滴于工作电极表面，待干燥后将

5 传感器置于戊二醛的蒸汽环境中对葡萄糖氧化酶进行交联，完成工作电极制备；所剩的一个空置电极为对电极，利用狭缝式涂布法在生物传感器表面涂一层亲水型聚氨酯（HPU）膜，干燥后其厚度为 2 μm，即可。

对比例：未经过表面功能化银导电墨水材料制成导电墨水，然后按上述方法制成葡萄糖生物传感器。

10 两种进行对比实验的生物传感器，其导电层厚度、表面粗糙度近似相同；工作电极上酶的用量、酶层的形貌尺寸保持一致；PU 膜厚相同。

二、生物传感器工作电压对比实验

将两种生物传感器置于 100 mg/dL 的葡萄糖溶液中测量其循环伏安曲线，结果如图 1 所示。

15 从图中可以看到，无表面功能化银导电墨水材料制成的葡萄糖生物传感器（对比系）在 680 mV 的工作电压下达到最大电流值；而经过表面功能化银导电墨水功能材料制成的传感器在 320 mV 即可达到最大电流值，远小于对比系的工作电压。工作电压更低意味着参与反应的干扰物质更少，因此，利用表面功能化银导电墨水功能材料制得的葡萄糖传感器拥有更好的抗干

20 扰能力。

从图 1 还可以看到，在相同浓度的葡萄糖溶液中，由经过表面功能化银导电墨水功能材料制成的葡萄糖传感器所测得的最大电流达到 550 nA，是对比系 120 nA 的四倍以上，说明其能够在降低工作电压的同时，显著提高酶电极的电荷传输效率，即提高了传感器的灵敏度。

25 另外，生物传感器通过测量产生的电流大小监测生物物质，从图 1 的数据可以得出以下结果：在电极面积近似相同，电极表面粗糙度近似相同

(也就是总表面积近似相同)的情况下,采用导电墨水功能材料可以产生 $550\text{nA} \div 120\text{nA} \approx 4.6$ 倍的电量,即:如果采用导电墨水功能材料制作电极,只需要 4.6 分之一的电极面积,就可以得到未表面功能化导电墨水材料制得电极的电流强度。

5 三、生物传感器工作电流对比实验

把两种生物传感器依次置于 50、100 和 200 mg/dL 的葡萄糖溶液中,测量两种生物传感器的电流信号。实验中,将表面功能化银导电墨水功能材料制成的生物传感器的工作电压设置为 320 mV,对比系的工作电压设置为 680 mV,结果如图 2 所示。

10 从图中可以看到,两种生物传感器都能对溶液中葡萄糖浓度的变化产生反应,但在每个浓度中,表面功能化银导电墨水功能材料制成的生物传感器测得的电流值都远远高于对比系,说明其能够提高传感器的灵敏度。

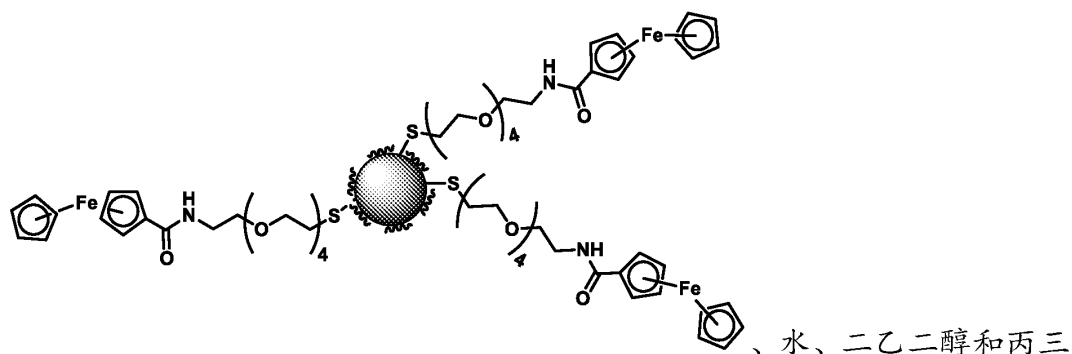
四、结论

15 以上实验说明,本发明导电墨水功能材料制成导电墨水后制得的生物电极拥有更高的电子传输效率,能够在不减小信号强度的同时缩小电极面积,达到使生物传感器小型化的目的;同时,所得的生物传感器能在更低的工作电压下检测生物物质。

本发明实施例中还对功能化导电墨水的实施例进行说明:

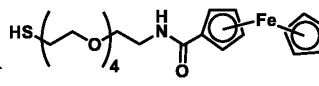
本发明实施例 6: 一种功能化导电墨水:

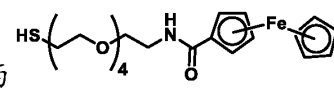
20 由导电墨水功能材料、即表面功能化的银纳米颗粒



醇制成； P 为聚乙烯吡咯烷酮，分子量为 $M_n = 3000 \text{ g/mol}$ 。

上述导电墨水功能材料的具体制备方法为：将银纳米颗粒加入溶剂中

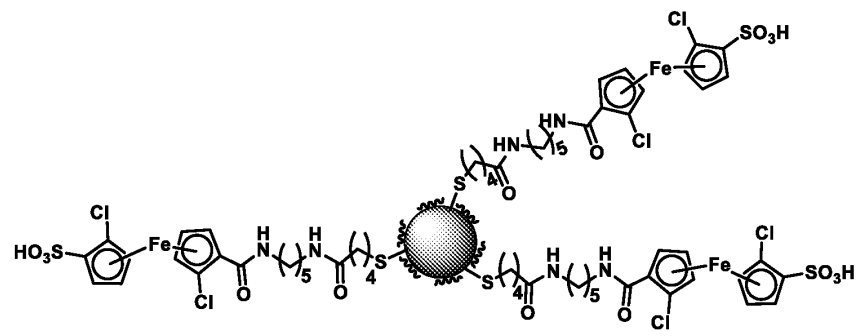
超声处理，充分溶解后加入表面功能化分子 ，银纳米

颗粒与  的质量比为 1000 : 1，室温搅拌反应 8h，反

5 应结束后以 10000 rpm 离心 5min 分离固液相；所得固相洗涤 3 次后真空干燥，即得。

实施例 7：一种功能化导电墨水：

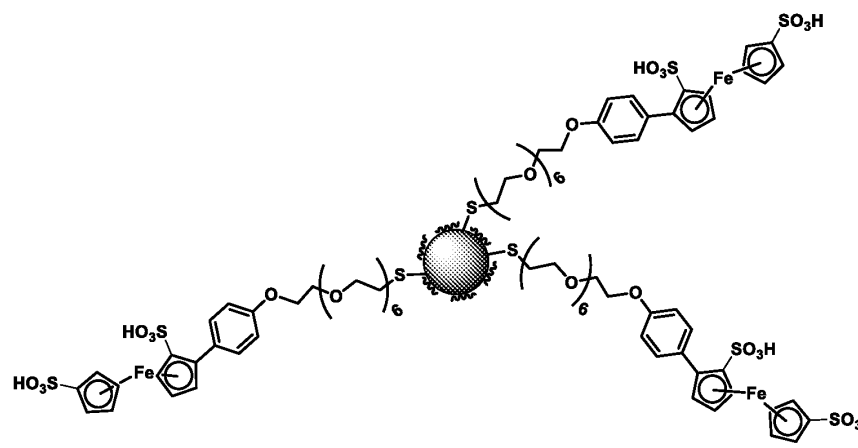
由导电墨水功能材料、即表面功能化的金纳米颗粒

、水、二乙二醇

10 和丙三醇制成； P 为聚丙烯酸，分子量为 $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ 。

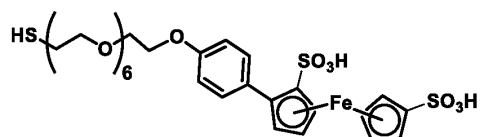
实施例 8：一种功能化导电墨水：

由导电墨水功能材料、即表面功能化的钯纳米颗粒

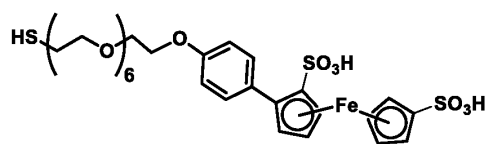
、水、二乙二

醇和丙三醇制成； P 为聚乙二醇，分子量为 $M_n = 60000 \text{ g/mol}$ 。

上述导电墨水功能材料的具体制备方法为：将钯纳米颗粒加入溶剂中超声处理，充分溶解后加入表面功能化分子



，钯纳米颗粒与

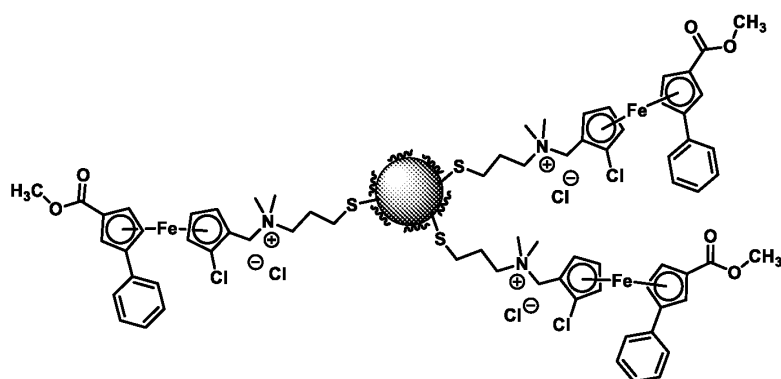


的质量比为 1 : 10，室温搅拌反应 8h，反

- 5 应结束后以 10000 rpm 离心 1min 分离固液相；所得固相洗涤 3 次后真空干燥，即得。

实施例 9：一种功能化导电墨水：

由导电墨水功能材料、即表面功能化的金纳米颗粒

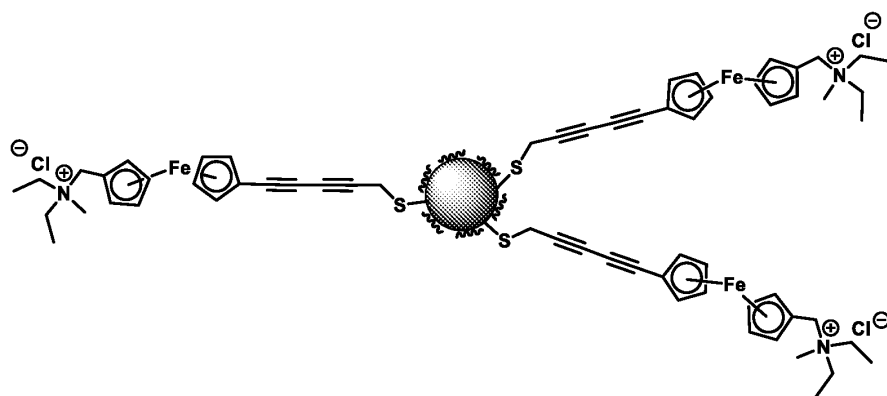


、水、二乙二醇和丙

- 10 三醇制成； PAA 为聚丙烯酸甲酯，分子量为 $M_n = 800000 \text{ g/mol}$ 。

实施例 10：一种功能化导电墨水：

由导电墨水功能材料、即表面功能化的铂纳米颗粒

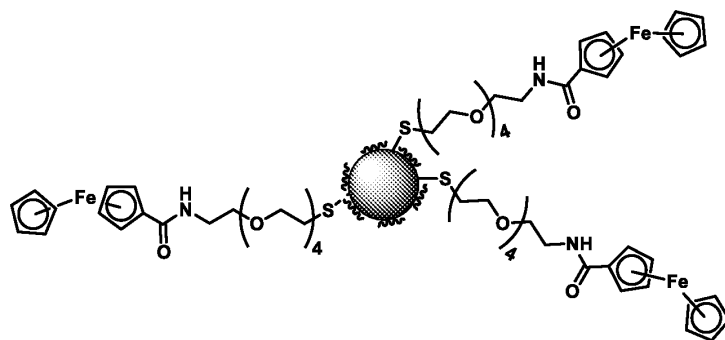


、水、二乙二

醇和丙三醇制成； PAA 为聚氨酯丙烯酸共聚物，分子量为 $M_n = 150000 \text{ g/mol}$

实施例 11：实施例 6 功能化导电墨水的制备：

将银导电墨水功能材料

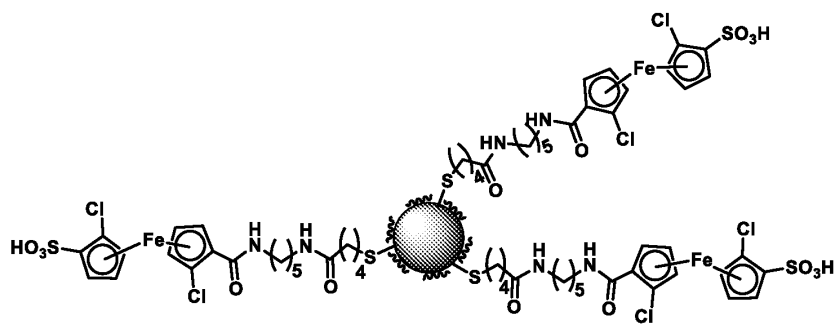


5 按配比 0.1g/mL 加水混

合，冰水浴条件下超声处理，加入二乙二醇和丙三醇调节粘度至 12 CPS，
过滤后保存。

实施例 12：实施例 7 功能化导电墨水的制备：

将金导电墨水功能材料



10

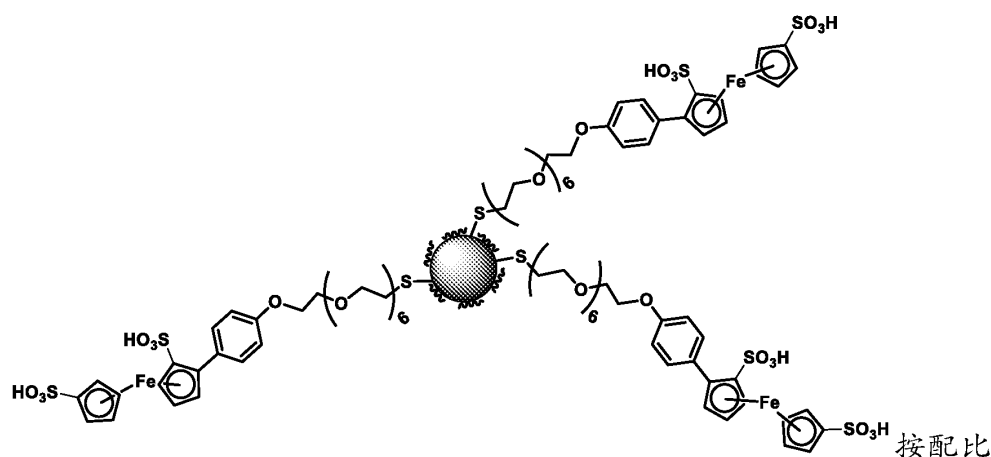
按配比

0.25g/mL 加水混合，超声处理，加入二乙二醇和丙三醇调节粘度至 20

CPS, 过滤后保存。

实施例 13: 实施例 8 功能化导电墨水的制备:

将钯导电墨水功能材料



- 5 0.40g/mL 加水混合, 超声处理, 加入二乙二醇和丙三醇调节粘度至 200 CPS, 过滤后保存。

实施例 14: 如图 3, 实施例 6 功能化导电墨水在生物传感器中的应用:

- 先用通用导电墨水打印制备生物传感器的三个电极, 在左侧电极放置
 - 10 Ag/AgCl 参比电极材料, 实施例 1 功能化导电墨水通过喷墨打印法完整覆盖中间电极, 干燥后在温度为 100°C 的干燥箱中放置 1 小时进行加热固化, 之后在此电极表面点滴质量百分比浓度 5% 的葡萄糖氧化酶的溶液, 干燥后将传感器置于戊二醛的蒸汽环境中对葡萄糖氧化酶进行交联, 制成工作电极。另一空置电极形成对电极。

- 15 实施例 15: 实施例 7 功能化导电墨水在生物传感器中的应用:

在 PET 基底上用通用导电墨水打印覆盖生物传感器电路结构, 制得生物传感器电路; 再将功能化导电墨水注入 DMP-2831 打印机墨盒中, 在生物传感器电路上制备电极, 干燥后在温度为 80°C 的干燥箱中放置 2 小时进行加热固化, 之后在电极表面点滴质量百分比浓度 5% 的葡萄糖氧化酶溶液,

干燥后形成工作电极。

实施例 16: 实施例 8 功能化导电墨水在生物传感器中的应用:

先用通用导电墨水打印制备生物传感器电极, 再将功能化导电墨水通过微点滴法完整覆盖其中一个电极, 干燥后在温度为 70°C 的干燥箱中放置
5 4 小时进行加热固化, 之后在此电极表面点滴含有葡萄糖氧化酶的溶液, 干燥后形成工作电极。

实施例 17: 如图 3, 实施例 9 功能化导电墨水在生物传感器中的应用:

先用通用导电墨水打印制备生物传感器的三个电极, 在左侧电极放置 Ag/AgCl 参比电极材料, 再将功能化导电墨水通过微点滴法完整覆盖中间
10 电极, 干燥后进行 NIR 光固化 (800nm-1200nm、1mW/m², 30s), 之后在此电极表面点滴含有葡萄糖氧化酶的溶液, 干燥后形成工作电极。

实施例 18: 实施例 10 功能化导电墨水在生物传感器中的应用:

先用通用导电墨水打印制备生物传感器电极, 再将功能化导电墨水通过喷墨打印完整覆盖其中一个电极, 干燥后进行 NIR 光固化 (800-1200nm、
15 0.1mW/m², 60s), 之后在此电极表面点滴质量百分比浓度 5% 的葡萄糖氧化酶的溶液, 干燥后形成工作电极。

为了验证本发明的效果, 发明人还进行了产品性能对比试验, 制备了比较用导电墨水, 与上述实施例 1 的功能化导电墨水分别制成生物传感器进行性能对比。

20 实验例:

生物传感器性能对比实验

一、实验材料:

实施例 1 功能化导电墨水, 打印制得的生物传感器;

对比例: 未经过表面功能化银导电墨水材料制成导电墨水, 然后打印制
25 得的葡萄糖生物传感器;

两种进行对比实验的生物传感器, 其导电层厚度、表面粗糙度近似相同;

工作电极上酶的用量、酶层的形貌尺寸保持一致；HPU 膜厚相同。

二、生物传感器工作电压对比实验

将两种生物传感器置于 100 mg/dL 的葡萄糖溶液中测量其循环伏安曲线，结果如图 1 所示。

5 从图中可以看到，无功能化银导电墨水制成的葡萄糖生物传感器（对比系）在 680 mV 的工作电压下达到最大电流值；而经过功能化银导电墨水制成的传感器在 320 mV 即可达到最大电流值，远小于对比系的工作电压。工作电压更低意味着参与反应的干扰物质更少，因此，利用功能化银导电墨水制得的葡萄糖传感器拥有更好的抗干扰能力。

10 从图 1 还可以看到，在相同浓度的葡萄糖溶液中，由经过功能化银导电墨水制成的葡萄糖传感器所测得的最大电流达到 550 nA，是对比系 120 nA 的四倍以上，说明其能够在降低工作电压的同时，显著提高酶电极的电荷传输效率，即提高了传感器的灵敏度

另外，生物传感器通过测量产生的电流大小监测生物物质，从图 1 的
15 数据可以得出以下结果：在电极面积近似相同，电极表面粗糙度近似相同（也就是总表面积近似相同）的情况下，采用功能化导电墨水可以产生 $550\text{nA} \div 120\text{nA} \approx 4.6$ 倍的电量，即：如果采用功能化导电墨水制作电极，只需要 4.6 分之一的电极面积，就可以得到未功能化导电墨水制得电极的电流强度。

20 三、生物传感器工作电流对比实验

把两种生物传感器依次置于 50、100 和 200 mg/dL 的葡萄糖溶液中，测量两种生物传感器的电流信号。实验中，将功能化银导电墨水制成的生物传感器的工作电压设置为 320 mV，对比系的工作电压设置为 680 mV，结果如图 2 所示。

25 从图中可以看到，两种生物传感器都能对溶液中葡萄糖浓度的变化产生反应，但在每个浓度中，功能化银导电墨水制成的生物传感器测得的电流

值都远远高于对比系，说明其能够提高传感器的灵敏度。

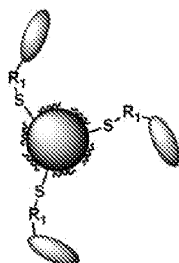
四、结论

以上实验说明，本发明功能化导电墨水制得的生物电极拥有更高的电子传输效率，能够在不减小信号强度的同时缩小电极面积，达到使生物传感器小型化的目的；同时，所得的生物传感器能在更低的工作电压下检测生物物质。

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

权利要求书

1.一种导电墨水功能材料，其特征在于：所述导电墨水功能材料为表面功能化的金属纳米颗粒，其结构如I所示：

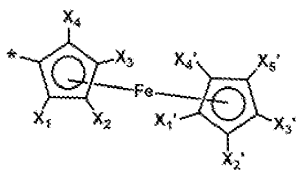


I

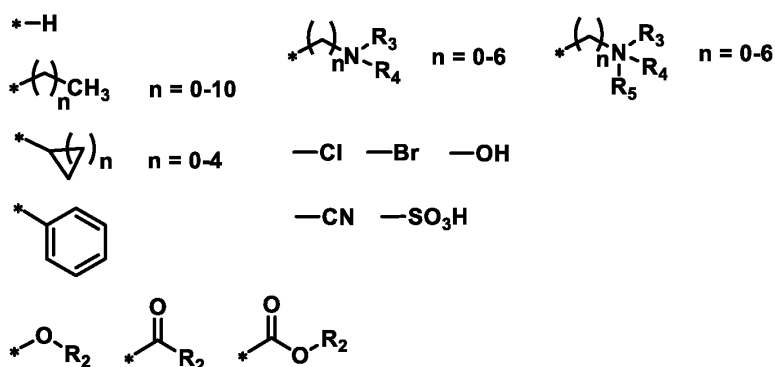
其中， 为纳米金属颗粒； 为媒介体结构； 为保护剂；R₁ 为 C、N、O、H 构成的有机结构。

2.根据权利要求1所述导电墨水功能材料，其特征在于：所述媒介体结构为铁的有机络合物；所述 R₁ 选自直链/含支链/环状的烃基、含脂类/醚类/酰胺/季铵基/聚乙二醇的有机结构，或所述烃基、有机结构之间的任意组合。

3.根据权利要求2所述导电墨水功能材料，其特征在于：所述媒介体结构为二茂铁或其衍生物，结构式为：



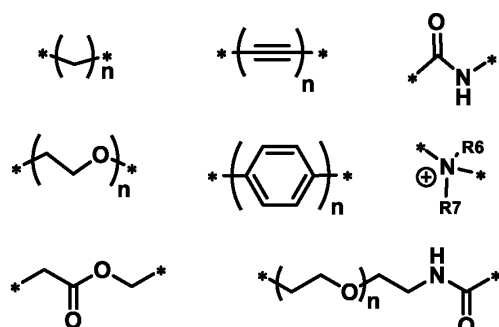
，其中 X₁、X₂、X₃、X₄、X₁'、X₂'、X₃'、X₄'、X₅' 各自独立选自以下基团中的一种：



, 其中 R_2 、 R_3 、

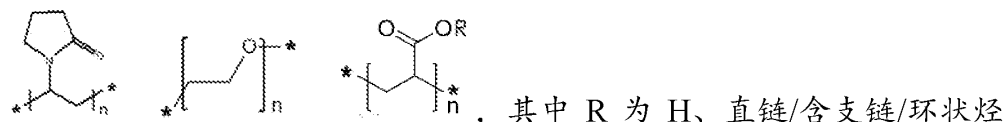
R₄、R₅为H、直链/含支链/环状烷基、含脂类/醚类的基团组成的结构。

4.根据权利要求2所述导电墨水功能材料,其特征在于:所述R₁选自以下结构或以下结构之间的任意组合:



5   , 其中 n=1-10, R₆、R₇ 为 H 或直链/含支链/环状烃基。

5.根据权利要求 1 所述导电墨水功能材料，其特征在于：所述金属为 Ag、Au、Cu、Zn、Ni、Co、Pd、Pt、Zr、Cr、Ru、Os、Ir、Sn、Pb、Al、Mo、W 中的一种；所述保护剂为含有以下结构的高分子聚合物中的一种，
10 分子量为 500 - 1000000；

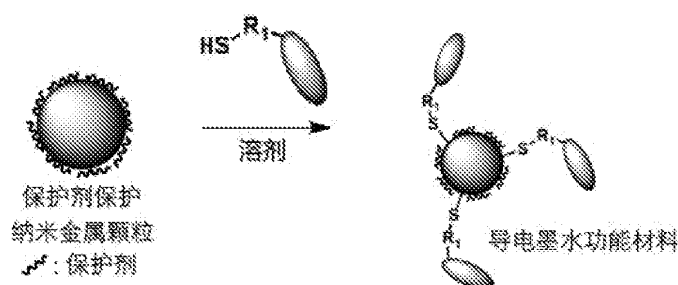


基、含脂类/醚类的基团组成的结构。

6.根据权利要求 5 所述导电墨水功能材料, 其特征在于: 所述金属为 Ag、Au、Pd 或 Pt; 所述保护剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚乙二醇中的一种, 分子量为 1000-10000。

7.一种功能化导电墨水，其特征在于：使用如权利要求 1-6 任一项所述的导电墨水功能材料制备而成。

8.如权利要求 1-6 任一项所述导电墨水功能材料的制备方法，其特征在于，反应路线为：



5

将纳米金属颗粒溶解，向溶液中加入表面功能化分子 HS-R_1 ，室温搅拌反应，反应结束后高速离心分离固液相；所得固相洗涤后真空干燥，得导电墨水功能材料。

9.根据权利要求 8 所述导电墨水功能材料的制备方法，其特征在于，

10 将纳米金属颗粒加入溶剂中超声处理，充分溶解后加入表面功能化分子 HS-R_1 ，纳米金属颗粒与 HS-R_1 的质量比为 1000 : 1 至 1 : 10，室温搅拌反应，反应结束后以 10000 rpm 离心分离固液相；所得固相洗涤 3 次后真空干燥，得导电墨水功能材料。

10.根据权利要求 9 所述导电墨水功能材料的制备方法，其特征在于，

15 纳米金属颗粒与 HS-R_1 的质量比为 10 : 1 至 1 : 10；室温搅拌反应 8h；反应结束后以 10000 rpm 离心 1-5min 分离固液相。

11.根据权利要求 9-10 任一项所述导电墨水功能材料的制备方法，其特征在于：所述纳米金属颗粒的制备方法为：将质量比为 10 : 1 至 1 : 1000 的金属盐与保护剂分别溶于溶剂中，将保护剂溶液加热至 120°C ，搅拌下滴加金属盐溶液，滴加结束后继续在 120°C 搅拌反应 6h，冷却到室温，将反应后溶液洗涤 3 次，沉淀物 40°C 干燥 12h 得纳米金属颗粒。

20

12.根据权利要求 7 所述的功能化导电墨水的制备方法，其特征在于，

导电墨水功能材料与水混合后超声处理，加入二乙二醇和丙三醇调节粘度为 5-200 CPS，得导电墨水功能材料质量浓度为 5%-40% 功能化导电墨水，过滤后保存。

13. 根据权利要求 7 所述的功能化导电墨水在生物传感器中的应用。

- 5 14. 根据权利要求 13 所述功能化导电墨水的应用，其特征在于，先用通用导电墨水打印制备生物传感器电极，所述功能化导电墨水通过喷墨打印或微点滴方法完整覆盖一个电极，干燥后加热固化或 NIR 光固化，之后在此电极表面点滴含有葡萄糖氧化酶的溶液，干燥后形成工作电极。

15. 根据权利要求 14 所述功能化导电墨水的应用，其特征在于，所述加
10 热固化的温度为 70-100°C；所述 NIR 光固化条件为 800-1200nm、0.1-2mW/m²。