

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.04.016

喷墨打印制备电化学生物传感器的研究进展

曹龙奕, 周奕华, 钱 俊

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

摘 要: 喷墨印刷技术是一种非接触式、工艺简单、无版数字化的印刷技术, 越来越多的研究者将该技术应用到制备电化学生物传感器中, 以应对电化学生物传感器因向数字化、智能化等方向发展而对其制备技术提出的更高要求。因此, 在对喷墨打印技术制备电化学生物传感器原理与优劣进行分析的基础上, 依据其发展历程对近年来的研究进行了总结与分析, 探讨了其在制作过程中存在的主要问题, 即对油墨的要求较高。寻找合适的方法解决喷墨打印金属电极的电导率问题, 研究导电聚合物的浓度、层数等对成膜质量和传感器响应程度的影响及利用喷墨打印技术制备整个传感器的研究将是今后本领域的研究重点。

关键词: 电化学生物传感器; 喷墨打印技术; 电极; 传感层

中图分类号: TP334.8

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)04-0085-08

Progress in the Fabrication of Electrochemical Biosensors by Inkjet Printing

CAO Longyi, ZHOU Yihua, QIAN Jun

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract : More and more researchers applied inkjet printing technology into the fabrication of electrochemical biosensors because of its unique features, such as non-contact, simple process and no version digitization in order to deal with the higher requirements from the developments of electrochemical biosensors into digitization and intelligence. The principle and the advantages and disadvantages of the electrochemical biosensors were analyzed based on inkjet printing technology. According to its development process, the recent researches have been summarized and analyzed, with the existing problems in the process of production discussed, especially the issue of relatively high requirement of the ink. The focus in the research in future would be finding a suitable method to solve the problem of the conductivity of the ink jet printing metal electrode, studying the influence of the concentration of the conductive polymers and layers on film quality and sensor response, and using inkjet printing technology in the preparation of the whole sensor.

Key words: electrochemical biosensor; inkjet printing technology; electrode; active sensing layer

0 引言

电化学生物传感器是指以生物材料作为敏感元件的一类传感器。可用于电化学生物传感器的生物材料主要有细胞、酶、蛋白质、核酸等^[1]。其中, 蛋白质(主要是酶和抗体)因具对特定底物专一性识

别、功能多样及对分子自身可操控性等优点, 成为构建电化学生物传感器中常用的敏感元件^[2]。因电化学生物传感器具灵敏度高、选择性好、反应快速、操作简单、成本低等特点, 已被广泛应用到多种领域, 如疾病监测、环境监测、食品检测等, 其中在生物

收稿日期: 2016-02-20

作者简介: 曹龙奕(1993-), 女, 河北河间人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为轻工技术与工程,

E-mail: 619181846@qq.com

和医学方面的应用尤为突出^[3]。近年来,随着生物检测与传感技术的快速发展,电化学生物传感器正向着微型化、多功能化、数字化、智能化、网络化等方向发展。相应地,对其制备技术提出了更高要求。

喷墨打印技术是一种将墨滴喷射到承印物或基板上形成所需文字或图像的一种非接触式、无压力、无印版的数字成型印刷技术^[4]。与传统意义上的喷墨打印相比,该技术具有操作简便、控制精确及成本低廉等优点。1989年,J. Kimura 等人^[5]应用喷墨打印技术在场效应晶体管的一个小区域上进行选择性沉积传感层,发明了一种新的固定酶方法,首次制备了生物传感器。随着科技的发展,近年来喷墨打印技术已成为制备电化学生物传感器的一种印刷方式,它经历了从最初的研究喷墨打印电极(尤其是金属平面电极),到后来的喷墨打印传感层,再到现在的尝试仅依靠喷墨打印技术制备电化学生物传感器的发展历程。因此,本文拟在分析喷墨打印技术制备电化学生物传感器的原理及优劣的基础上,对近年来该领域的研究现状进行论述,总结喷墨打印技术成为电化学生物传感器制备方法的原因,归纳出该方面研究中存在的问题与不足,并在此基础上展望其未来研究方向,以期能为喷墨打印技术制备电化学生物传感器更好地发展提供一定的理论参考。

1 原理与优劣分析

1.1 原理与关键因素

喷墨打印技术是目前最主要的无版数字化印刷技术之一,所用油墨是溶解或分散在溶剂中的液相材料。其工作原理是根据计算机的指令将油墨从微细的喷嘴喷射到承印物上的指定位置,从而形成预先设计好的图案。喷墨打印技术可分为连续喷墨打印和按需喷墨打印2类,而按需喷墨打印又可分为压电喷墨打印和热喷墨打印2类。其中,压电喷墨打印是制备电化学生物传感器最常用的方法,它通过对压电元件施加电压,利用压电元件在电场作用下发生形变挤出油墨^[6],其工作原理见图1。

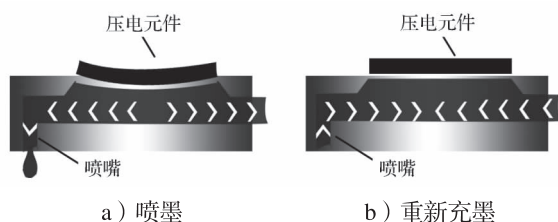


图1 压电喷墨技术喷射墨滴工作原理示意图

Fig. 1 The working principle of piezoelectric inkjet technology of jet drops

与其他类型相比,以压电喷墨打印方式喷射的墨滴更小,图案的分辨率更高,且对电子油墨基本上没有副作用。

使用喷墨打印技术时,使用者最为关注的是制品的分辨率和成膜质量。喷墨打印制品的分辨率在20~150 μm 范围内,主要取决于喷射墨滴的体积及驱动喷墨的电脉冲波形和电压^[7]。喷射墨滴的体积主要由喷嘴直径决定,喷嘴直径越大墨滴体积越大。驱动喷墨的电脉冲的波形和电压可调节压电元件挤压油墨的方式,起到调节墨滴体积的作用。喷墨打印的成膜质量主要取决于油墨的各项性能参数,如油墨的黏度、表面张力、接触角、pH值、电导率等,其中最为关键的是油墨的黏度和表面张力^[8]。油墨黏度会影响其喷射速率,表面张力的大小会影响墨滴的形成:表面张力过大,不易形成微小墨滴;表面张力过小,形成的墨滴不稳定,易喷到外部^[9]。

1.2 优劣

1.2.1 优点

制备电化学生物传感器的方法除喷墨打印技术外,还有滴涂法、气动涂料、丝网印刷、旋转涂布、光刻等。与喷墨打印技术相比,滴涂法和气动涂料法无法精确控制墨滴体积,导致制品分辨率较低^[10]。丝网印刷技术虽然被普遍应用到电化学生物传感器生产中,但其制备的薄膜相对较厚(成膜厚度为20~100 μm),且在印刷前需制版,对于小批量印刷,成本太高^[7]。旋转涂布法虽快速简单,但不能灵活地进行空间控制,分辨率较低,在材料使用方面也不够经济。光刻法虽分辨率上优于喷墨打印技术,但浪费预沉积材料,灵活性差。由此可知,喷墨打印技术在制备电化学生物传感器中有以下优势:

1) 可打印黏度很低的水状油墨。该特点填补了印刷超低黏度油墨领域的空白。例如印刷电子器件所用的高性能功能油墨一般为高纯度的液相分散体系,包括溶液、胶体及悬浊液等。这类油墨的黏度一般小于40 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,甚至某些实验室自制的油墨黏度仅有1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 左右^[7],喷墨打印技术正好适用于这类低黏度油墨。

2) 无需与承印材料接触就可完成印刷。这一优势减少了对承印基底的限制,也避免了喷头与承印材料之间的交叉污染或者损坏。

3) 便利快捷。喷墨打印技术可将设计的图案立即付诸打印,且可随时修改设计,省去制版等印前工艺所需的资金和时间成本^[11]。

4) 容易实现多种材料的套印。在计算机的控制下,将多道工序套印的生产过程简化为多喷头同时

打印, 降低了工艺难度。

5) 节约成本, 绿色环保。喷墨打印技术在印刷过程中的油墨消耗量相对较小, 可节约原材料, 降低生产成本。同时油墨的消耗量小意味着溶剂挥发减少, 对工作人员的毒性减少, 经济且环境友好。

1.2.2 缺点

根据喷墨打印技术的原理与关键因素分析可知, 该技术制备电化学生物传感器存在如下不足:

1) 对油墨的要求较高。在制备传感器时要求油墨的颗粒非常小, 一般不超过喷嘴直径的 $1/100^{[12]}$, 且油墨的分散性和稳定性要好, 黏度要低, 表面张力要适中, 以防止制备过程中堵塞喷嘴。

2) 不适用于制作大面积电极。目前以喷墨打印技术制备电化学生物传感器的设备主要为喷墨打印机(商用、学习或便携式), 其体积有限, 所以在进行喷墨打印时, 承印材料的面积受到限制, 不适合大面积电极的制作, 也不适合大批量生产。

2 研究现状

在制备一个完整的电化学生物传感器的过程中, 喷墨打印主要用来沉积特定的材料, 制备电极或者传感层(例如高分子膜、酶、抗体等)。在喷墨打印电极方面, 已有较多研究, 特别是喷墨打印金属(Ag, Au)电极, 已被视为一种常规技术。各种适用于喷墨打印的金属纳米颗粒油墨的出现, 就是一个很好的证明。最近的相关研究表明, 喷墨打印技术已进入微流控纸基传感器领域中, 并且试图仅依靠喷墨打印技术来制备整个传感装置。

2.1 喷墨打印电极

丝网印刷因其简单且适于大规模生产的特点, 已成为制备平面电极形成多种基础电化学生物传感器的主要技术^[13]。其制备的电极材料多为碳、银和金, 而碳材料的颗粒较大, 不适用于喷墨打印, 因此许多学者致力于适用于喷墨打印的金属电极材料的制备, 尤其是银纳米颗粒悬浮液的制备。

喷墨打印中应用的银纳米颗粒悬浮液都是基于有机溶剂和分散剂的, 其目的是防止因金属纳米颗粒的团聚而堵塞喷嘴。这类油墨在成膜或印刷后一般需进行印后处理, 而烧结可有效去除电极中的有机物, 提高其导电性能^[14-17]。S. M. Bidoki 等^[18]研究了在纸基上以喷墨打印技术制备银电极, 他们使用喷墨打印机先后喷墨打印了抗坏血酸水溶液和硝酸银溶液。实验结果表明, 当硝酸银溶液和抗坏血酸溶液混合在基底上时, 硝酸银即被还原成很细的金属银颗粒; 未反应的还原剂和金属盐作为杂质沉积

在金属颗粒间, 且可在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 20 s 除去。这一方法与用水冲洗法相比, 既去除了溶剂, 又减少了油墨中悬浮颗粒的损失。但存在一定的缺陷, 即制备的电极电导率较低, 只有金属银电导率的 0.3%。

针对喷墨打印低黏度油墨电导率低的问题, 相关科研工作者们做了大量研究, 以寻找解决方法, 如降低烧结温度、减少烧结时间或者印刷金属前驱体等。S. Magdassi 等^[19]在以喷墨打印技术制备电化学生物传感器实验中, 采用了降低烧结温度的解决方法, 即将烧结温度降低至室温。他们发现, 当银纳米颗粒接触到相反电荷的聚合物电解质时, 可自发地烧结, 甚至不用加热。当以带负电荷的聚丙烯酸钠聚合物作为银纳米颗粒导电油墨的稳定剂, 喷墨打印在已预镀好正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵聚合物的纸基或塑料基底上后, 由于正负电荷中和导致了银纳米颗粒可在室温下自发进行烧结, 得到了较高的电导率电极制品, 制品电导率为金属银的 20%。J. Perelaer 等^[20]使用现成的银纳米颗粒悬浮液油墨进行喷墨打印, 通过减少烧结时间获得了具较高电导率的电极制品, 所得制品电导率为金属银的 40%。该研究所采用的制备方法依赖于光子和微波组合的诱导烧结, 完成整个烧结过程不到 15 s, 其打印模板及光子和微波组合诱导烧结后喷墨打印的蜂窝结构如图 2 所示。D. Tobjörk 等^[21]选择在红外光辐射照射灯下照射 15 s 进行烧结, 获得了具备散银的 10%~20% 电导率的电极制品。Nie X. 等^[22]研究从金属前驱体方面寻找解决方案, 他们先在聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)上喷墨打印了银线条, 获得了金属银前驱体, 然后利用 1, 2-丙二胺溶解银盐, 且以甲醇和异丙醇调节油墨的黏度和表面张力。银复合胺的形成降低了氧化还原的电位, 使得 Ag^+ 还原可在相对较低的环境下进行($230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 50 min)。如果将热处理温度降到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 应用在更多的热敏型基材上, 仍可获得电导率为金属银的 10% 的电极制品。

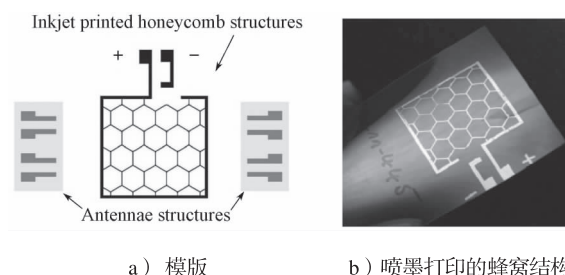


图2 喷墨打印模板与诱导烧结后的蜂窝结构示意图
Fig. 2 The inkjet printing templates and honeycomb structure after induced sintering

因为金具有化学惰性, 研究者们认为使用金电极会是更好的选择。目前, 不管是商品化的成品金纳米颗粒悬浮液油墨, 还是实验室制备的金纳米颗粒悬浮液油墨, 通常都是由一种高沸点的有机溶剂和硫醇包裹的金纳米颗粒组成^[23]。同制备银纳米颗粒悬浮液油墨一样, 制备金纳米颗粒悬浮液油墨也存在很多问题, 如金纳米颗粒的分散、印前和印后的处理、电导率等。但是, 金电极可以使用巯基化合物进行非常简单的表面改性, 以固定捕捉分子^[24-25]。此类电极的印刷油墨含有 15% 的金纳米颗粒, 因此使用有机溶剂和包裹试剂是必要的, 以便金属纳米颗粒可以在高浓度下稳定分散。Hu Chengguo 等^[26]通过将稀释了的金纳米颗粒油墨喷墨打印在混合纤维素酯膜上形成导电图案, 再经自催化生长形成金电极阵列, 最终获得了电导率为散金 10% 的电极。

对于电化学生物传感器常用的基础碳电极来说, 丝网印刷技术一直是较为常用的制备方法。其最为成功的应用实例, 就是作为工作电极被广泛应用于糖尿病人的血糖监测装置中。但是对于喷墨打印碳电极的相关研究却相对较少, 只有少量关于喷墨打印基于碳纳米管油墨的报道: K. kordás 等^[27]基于热喷墨打印的传感器, 该传感器应用碳纳米管电极, 然后用导电聚合物进行修饰; V. Dua 等^[28]使用还原的氧化石墨烯, 采用喷墨打印技术制备了一个电化学生物传感器。

以上分析表明, 以喷墨打印技术制备电化学生物传感器时常采用金属银电极 (还有少量金电极和铜电极)。但该类传感器存在电导率不高的缺陷, 这直接影响了后面测试时的电子传递速率及传感器的响应程度。因此, 寻找较佳方法解决喷墨打印金属电极的电导率问题仍是今后该领域的研究重点。

2.2 喷墨打印传感层

喷墨打印技术是快速制备电极的一种简单方式, 但其除了可以应用在电极的制备上外还可应用在沉积传感层上。导电聚合物是一种除了具导电性外, 还保持了聚合物特有的成膜性、黏着性、柔韧性、可加工性等的导电高分子。近年来, 随着人们对有机聚合物研究的深入, 陆续有文献报道了采用导电聚合物修饰电极方面的研究成果。其中, 广泛应用于喷墨打印的导电聚合物包括聚吡咯 (polypyrrole, PPy)、聚苯胺 (polyaniline, PANi) 及聚二氧乙基噻吩/聚对苯乙烯磺酸 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid), PEDOT/PSS)。

聚吡咯是一种杂环共轭型导电高分子聚合物, 具有较好的化学稳定性和导电性, 应用的范围也比

较广, 主要包括充电电池、电容器和传感器等。Weng B. 等^[29]应用喷墨打印技术在电极表面沉积了聚吡咯纳米粒子, 并在“油墨”中添加了过氧化物酶和葡萄糖氧化酶, 制备了电化学酶生物传感器。最后用循环伏安法和计时电流分析法表征了聚吡咯电化学生物传感器的电化学性能。结果表明, 所制备的电极对过氧化氢的检测范围为 10 $\mu\text{mol/L}$ ~10 mmol/L , 对葡萄糖的检测范围为 1~10 mmol/L , 且在放置 30 d 后, 该电化学酶生物传感器的灵敏度依旧在 90% 以上。

聚苯胺是一种具特殊的电学、光学性质, 经掺杂后可有导电性及电化学性能的高分子化合物, 但其不溶于水, 甚至不溶于大多数的有机溶剂, 这对于聚苯胺的喷墨打印是一个很大的挑战。喷墨打印所使用的“油墨”是有针对性的, 必须基于水或有机溶剂。针对这一问题, 通常使用十二烷基苯磺酸 (dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA) 作为聚苯胺纳米粒子的稳定剂。同时 DBSA 可有效防止聚苯胺的聚集, 防止堵塞喷嘴。O. Ngamna 等^[30]通过实验验证了这一方法。他们将水性聚苯胺纳米粒子分散在 DBSA 中, 掺杂后的粒子平均粒径约为 80 nm。这些纳米分散体有很好的稳定性, 储存时间至少为几个月。流变学研究结果表明, DBSA-PANi 纳米分散体可以使油墨的黏度范围为 2~12 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力为 27~30 mN/m , 这两项参数与商业喷墨打印油墨的参数相近, 因而制品可适用于压电喷墨打印。爱普生针式打印机 C45 已成功喷墨打印出 DBSA-PANi 纳米分散体, 且在纸上形成高质量的图像只需 30 s。K. Crowley 等^[31-32]研究了在丝网印刷的碳电极上, 使用 Epson C46/C48 压电喷墨打印机喷墨打印 DBSA-PANi 传感器。经测试, 制备的传感器在室温下的响应时间为 15 s。另一实验发现, 喷墨打印所沉积的 PANi 化学电阻薄膜的厚度会影响传感器的特性, 例如响应时间、稳定性、重复性等。喷墨打印技术的一个优势是可以打印层数灵活地控制沉积薄膜的厚度。因此, 该课题组在后来的相关研究中确定, 当薄膜的厚度为 170 nm 时, 电极的性能较优^[33]。W. K. Oh 等^[34]通过另一种方法解决了聚苯胺不溶于水的问题。他们用热喷墨打印 PANi, 制备了一个主要用于检测细胞分泌的电化学活性生物分子的电化学生物传感器。在该研究中, 研究人员将氧化剂水溶液过硫酸铵喷墨打印在 PET 上, 然后在苯胺单体/HCl 下于 70 $^{\circ}\text{C}$ 暴露 15 min 进行气相聚合, 从而制备了掺杂态聚苯胺, 并形成聚苯胺薄膜, 具体打印流程如图 3 所示。采用这种方法进行喷墨打印 PANi, 不需考虑油墨的分散稳定性, 因而具一定的优势。

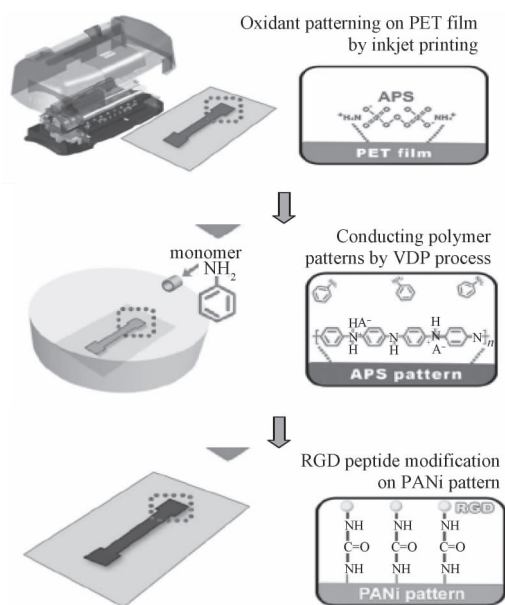


图3 喷墨打印 PANi 示意图

Fig. 3 Schematic illustration of inkjet-printed PANi

PEDOT/PSS 是一种高分子聚合物的水溶液, 具有良好的导电性和透光性。它是由 PEDOT 和 PSS 两种物质构成的, 本征态 PEDOT 的导电性能很差, 且不溶于水, 而经过 PSS 掺杂的 PEDOT 可很好地分散在水溶液中, 形成稳定的 PEDOT/PSS 悬浮液。因此, PEDOT/PSS 已被广泛地应用在电化学生物传感器和光学传感器中。L. Setti 等^[35-36]使用一台改进的热喷墨

打印机 (208 个喷嘴, 沉积每滴油墨的体积为 10~12 pL), 制备了基于导电聚合物的一种电化学酶生物传感器。首先, 在钢锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 玻璃上喷墨打印沉积 PEDOT/PSS, 然后喷墨打印葡萄糖氧化酶 (glucose oxidase, GOD) 或辣根过氧化物酶 (horse radish peroxidase, HRP), 具体打印流程如图 4 所示。由此制备的电流型电化学生物传感器可用醋酸纤维素膜进行封装, 以防传感层溶解。以这种方法制备的电化学生物传感器可成功检测葡萄糖, 但其灵敏度相对较低, 为 $6.34 \mu\text{A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。PEDOT/PSS 薄膜的导电率不高, 影响传感器的性能, 因此常用掺杂高沸点溶剂等提高其导电性。通过掺杂高沸点的极性有机溶剂, 使导电组分 PEDOT 与绝缘组分 PSS 发生分离, 形成更多的 PEDOT 导电通路, 导电性可提高 2~3 个数量级^[37]。A. Phongphut 等^[38]将金纳米粒子和 PEDOT/PSS 的新型复合材料喷墨打印在丝网印刷碳电极 (screen-printed carbon electrode, SPCE) 上, 制备了用于检测甘油三酯的电流型酶传感器, 研究表明, 金纳米颗粒的加入增强了电化学响应。此外, 他们还将电化学合成的石墨烯-PEDOT/PSS 纳米复合材料喷墨打印在丝网印刷的碳电极上, 用来制备可分别用于检测 H_2O_2 、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide, NADH) 和沙丁胺醇的直接电化学传感器^[39-40]。

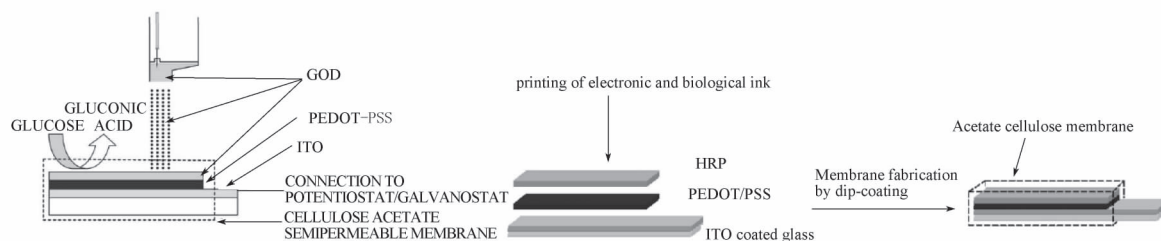


图4 喷墨打印制备基于导电聚合物的电化学酶生物传感器流程示意

Fig. 4 Schematic diagram of the complete inkjet printing

最近, 将碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 加入导电聚合物的油墨, 并用于打印制备电化学生物传感器引起了相关学者们的广泛关注。有文献报道, 可将透明导电的羧基功能化单壁碳纳米管 (carboxyl functionalized single-walled carbon nanotubes, SWCNT—COOH) /PEDOT:PSS 复合材料用喷墨打印方法沉积到各种基底上制备电化学生物传感器^[41]。在低重复打印的情况下, 可发现 PEDOT:PSS/SWCNT—COOH 复合材料与 PEDOT/PSS 相比, 其导电性能更好, 打印图案的电阻率为 $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ 。A. Denneulin 等^[42]将 PEDOT/PSS 与官能化单壁碳纳米管掺杂, 制备了一种导电薄膜。其采用 Dimtix 2831 型喷墨打印机对几种碳纳米管进行了试验, 包括单壁、多壁和官能化的碳纳米管。

研究发现, 所有薄膜的电阻率都在 $225 \sim 10\,537 \Omega/\text{sq}$ 范围之内。比较得知, 使用碳纳米管与聚乙二醇 (polyethylene glycol functionalized single-walled carbon nanotubes, PEG-SWCNT) 复合材料进行喷墨打印是最好的选择, 所得印刷电路板的电阻率低至 $225 \Omega/\text{sq}$, 这是以喷墨打印技术获得的最低电阻率材料之一。M. F. Mabrook 等^[43]在使用 PEDOT/PSS 制备传感器时发现, 传感器不同的响应程度依赖于导电聚合物薄膜的厚度, 而这个厚度依赖于打印的层数。因此, 不同的响应程度可通过聚合物薄膜的厚度来实现。

喷墨打印导电聚合物修饰电极是为了改善传感器的电化学性能, 但因喷墨打印技术对“油墨”的表面张力和黏度的要求较高, 这就需要通过添加适

量的表面活性剂对导电聚合物的印刷适性进行调节。同时, 喷墨打印导电聚合物浓度、层数与传感器的响应程度有着密切关系, 这就需要科研工作者们投入大量时间, 研究导电聚合物的浓度、层数等对成膜质量和传感器响应程度的影响, 以得出最适的喷墨打印条件。

2.3 全喷墨微流控纸分析器件

微流控纸分析器件 (microfluidic paper-based analytical devices, μ PADs) 是用纸作为基底代替硅、玻璃、高聚物等材料, 通过各种加工技术, 在纸上加工出具有一定结构的亲/疏水微细通道网络及相关分析器件^[44]。采用喷墨打印加工微流控纸芯片的技术是采用喷墨打印在滤纸的特定区域制造出疏水的隔离带, 形成具有亲疏水性的通道网络, 制得二维微流控纸芯片, 然后进行亲疏水图案化处理。于是 Li X. 等^[45-46]第一次利用热喷墨打印机制备了全喷墨的微流控纸分析器件, 即传感器。喷墨打印了一种常见的用于纤维素纸的疏水材料——烷基二烯酮二聚体制出疏水的隔离带。打印后, 图案化的基板在 100 °C 下加热 8 min, 使长烷基链共价附着到纤维素纤维上。在第二次喷墨打印过程中, 根据格里斯反应比色法检测亚硝酸盐阴离子。接下来又有研究者利用压电喷墨打印机制备了全喷墨的微流控纸分析设备^[47], 并将一种 UV 固化的疏水油墨喷墨打印滤纸的正反面, 防止水穿透滤纸, 然后在紫外灯下固化 60 s。最后, 在滤纸正面的规定区域内喷墨打印化学传感的油墨, 制备成一个简单的检测 pH 和过氧化氢的传感器, 如图 5 所示。

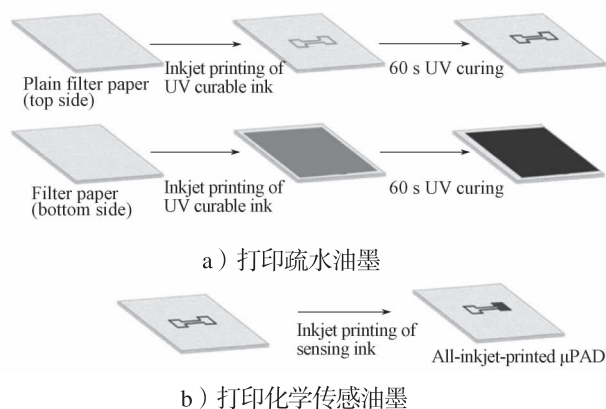


图 5 基于喷墨打印的微流控纸传感器的制备流程
Fig. 5 Schematic representation of an inkjet-based paper-based microfluidic sensor

虽然目前研究的全喷墨传感器不是电化学生物传感器, 但传感器的制备工艺大同小异, 可以借鉴微流控纸传感器的方法, 将这种方法应用在电化学生物传感器上进行研究。

3 总结与展望

综上所述, 限制喷墨打印技术没有得到普遍应用的一个重要原因, 是该技术对油墨的要求较高。它要求油墨在一个相对较窄的黏度和表面张力范围内, 防止喷嘴堵塞。但是这个黏度和表面张力值的范围依赖于打印机本身, 打印机不同, 该范围值也不同。因此, 要将沉积的材料溶解在溶液中或者分散液中, 还要满足一定的黏度和表面张力。在许多情况下, 使用添加剂控制油墨的黏度和表面张力是非常必要的, 特别是以水作为油墨的溶剂时。而基于纳米颗粒的油墨, 一般情况下要求加入分散稳定剂, 以防止纳米颗粒因团聚而堵塞喷嘴。一般情况下, 喷墨打印要求油墨的黏度比较低, 这会使得油墨过稀, 导致沉积的油墨所含功能性材料不多。因此, 通过喷墨打印多层来满足沉积的材料有足够的量, 但可能会影响到传感器的再现性。此外, 成膜质量的控制也是一个需要深入研究的问题。

尽管存在一些挑战, 但是喷墨打印技术的优势依然突出, 例如简单、灵活、成本低、速度快、精度高、重现性好、非接触、经济环保等。在一些情况下, 喷墨打印技术还是取代了传统的材料沉积方式, 并且改进了传感器的再现性。因此, 在实验室中用喷墨打印技术制备电化学生物传感器的研究还会继续增加。寻找合适的方法解决喷墨打印金属电极的电导率问题及研究导电聚合物的浓度、层数等对成膜质量和传感器响应程度的影响将是今后该领域的研究重点。同时, 由于喷墨打印可以利用多个墨盒同时沉积多种不同材料, 而且各材料的含量可以精确控制, 因此, 利用喷墨打印技术制备整个传感器的研究也会越来越多^[48]。基于喷墨打印技术制备的电化学生物传感器会更加经济, 也会从实验室转向工业化大规模生产。

参考文献:

- [1] 左少华. 电化学生物传感器的制备与应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008: 1.
ZUO Shaohua. Developments and Applications of Electrochemical Biosensors[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2008: 1.
- [2] 刘 艳. 我国电化学生物传感器的研究进展[J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2010, 12 (6): 153-155.
LIU Yan. Research Advance of Electrochemical Biosensors in China[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition), 2010, 12 (6):

- 153-155.
- [3] 李祥高, 吴 宪, 王世荣. 印刷电子技术在生物传感器中的应用[J]. 中国材料进展, 2014, 33(3): 156-162.
LI Xianggao, WU Xian, WANG Shirong. Application of Printing Electronic Technology in Biosensors[J]. Materials China, 2014, 33(3): 156-162.
- [4] 张 伟. 喷墨打印技术的发展现状[J]. 染料与染色, 2005, 42(6): 9-12.
ZHANG Wei. Advances in Ink-Jet Printing Techniques[J]. Dyestuffs and Coloration, 2005, 42(6): 9-12.
- [5] KIMURA J, KAWANA Y, KURIYAMA T. An Immobilized Enzyme Membrane Fabrication Method Using an Ink Jet Nozzle[J]. Biosensors, 1989, 4(1): 41-52.
- [6] 江春华. 当前我国常见喷墨打印机机制文件特点研究[D]. 上海: 华东政法大学, 2013: 18.
JIANG Chunhua. Studies on Features of Present Ink-Jet Printer Documents in China[D]. Shanghai: East China University of Political Science and Law, 2013: 18.
- [7] 崔 铮, 邱 松, 陈 征, 等. 印刷电子学: 材料、技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012: 131-143.
CUI Zheng, QIU Song, CHEN Zheng, et al. Printed Electronics Materials Technologies and Applications[M]. Beijing: Higher Education Press, 2012: 131-143.
- [8] 熊 丹, 岳燕丽, 谭瑞琴, 等. 喷墨打印技术在薄膜传感器中的应用[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 136-140.
XIONG Dan, YUE Yanli, TAN Ruiqin, et al. Application of Inkjet Printing Technology to Thin Film Sensors[J]. Materials Review, 2015, 29(5): 136-140.
- [9] 胡文华. 基于喷墨印刷的有机薄膜晶体管的研制: 导电聚合物 PEDOT/PSS 薄膜的制备和表征[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 60.
HU Wenhua. Research on OTFT Based on Ink-Jet Printing: Preparation and Characterization of Conducting Polymer PEDOT/PSS Thin Film[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009: 60.
- [10] KOMURO N, TAKAKI S, SUZUKI K, et al. Inkjet Printed (Bio)Chemical Sensing Devices[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(17): 5785-5805.
- [11] 景亚霓, 胡文华, 张 平, 等. 喷墨印刷沉积的 PEDOT/PSS 薄膜导电性能[J]. 液晶与显示, 2010, 25(5): 656-660.
JING Yani, HU Wenhua, ZHANG Ping, et al. Conductive Properties of PEDOT/PSS Films Deposited by Ink-Jet Printing[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2010, 25(5): 656-660.
- [12] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics[J]. Small, 2014, 10(17): 3515-3535.
- [13] METTERS J P, KADARA R O, BANKS C E. New Directions in Screen Printed Electroanalytical Sensors: An Overview of Recent Developments[J]. Analyst, 2011, 136(6): 1067-1076.
- [14] LOFFREDO F, MAURO A D G D, BURRASCA G, et al. Ink-Jet Printing Technique in Polymer/Carbon Black Sensing Device Fabrication[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2009, 143(1): 421-429.
- [15] JALKANEN T, MÄKILÄ E, MÄÄTTÄNEN A, et al. Porous Silicon Micro- and Nanoparticles for Printed Humidity Sensors[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(26): 263110-1-263110-4.
- [16] ANDERSSON H, MANUILSKIY A, UNANDER T, et al. Inkjet Printed Silver Nanoparticle Humidity Sensor with Memory Effect on Paper[J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 12(6): 1901-1905.
- [17] MÄÄTTÄNEN A, VANAMO U, IHALAINEN P, et al. A Low-Cost Paper-Based Inkjet-Printed Platform for Electrochemical Analyses[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 177(177): 153-162.
- [18] BIDOKI S M, LEWIS D M, CLARK M, et al. Ink-Jet Fabrication of Electronic Components[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2007, 17(5): 967-974.
- [19] MAGDASSI S, GROUCHKO M, BEREZIN O, et al. Triggering the Sintering of Silver Nanoparticles at Room Temperature[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 1943-1948.
- [20] PERELAER J, ABBEL R, WÜNSCHER S, et al. Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From Nonconductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 Seconds[J]. Advanced Materials, 2012, 24(19): 2620-2625.
- [21] TOBJÖRK D, AARNIO H, PULKKINEN P, et al. IR-Sintering of Ink-Jet Printed Metal-Nanoparticles on Paper[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2949-2955.
- [22] NIE X, WANG H, ZOU J. Inkjet Printing of Silver Citrate Conductive Ink on PET Substrate[J]. Applied Surface Science, 2012, 261(8): 554-560.
- [23] MÄÄTTÄNEN A, IHALAINEN P, PULKKINEN P, et al. Inkjet-Printed Gold Electrodes on Paper: Characterization and Functionalization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 955-964.
- [24] IHALAINEN P, MAJUMDAR H, VIITALA T, et al. Application of Paper-Supported Printed Gold Electrodes for Impedimetric Immunosensor Development[J]. Biosensors, 2012, 3(1): 1-17.
- [25] JENSEN G C, KRAUSE C E, SOTZING G A, et al. Inkjet-Printed Gold Nanoparticle Electrochemical Arrays on Plastic. Application to Immunodetection of a Cancer Biomarker Protein[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(11): 4888-4894.
- [26] HU Chengguo, BAI Xiaoyun, WANG Yingkai, et al. Inkjet Printing of Nanoporous Gold Electrode Arrays on

- Cellulose Membranes for High-Sensitive Paper-Like Electrochemical Oxygen Sensors Using Ionic Liquid Electrolytes[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(8): 3745–3750.
- [27] KORDÁS K, MUSTONEN T, TÓTH G, et al. Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes[J]. *Small*, 2006, 2(8/9): 1021–1025.
- [28] DUA V, SURWADE S P, AMMU S, et al. All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(12): 2154–2157.
- [29] WENG B, MORRIN A, SHEPHERD R, et al. Wholly Printed Polypyrrole Nanoparticle-Based Biosensors on Flexible Substrate[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(7): 793–799.
- [30] NGAMNA O, MORRIN A, KILLARD A J, et al. Inkjet Printable Polyaniline Nanoformulations[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2007, 23(16): 8569–8574.
- [31] CROWLEY K, MORRIN A, HERNANDEZ A, et al. Fabrication of an Ammonia Gas Sensor Using Inkjet-Printed Polyaniline Nanoparticles[J]. *Talanta*, 2008, 77(2): 710–717.
- [32] CROWLEY K, O'MALLEY E, MORRIN A, et al. An Aqueous Ammonia Sensor Based on an Inkjet-Printed Polyaniline Nanoparticle-Modified Electrode[J]. *Analyst*, 2008, 133(3): 391–399.
- [33] AKIO M, SUSUMU Y, MASAMITSU Y, et al. The Fabrication and Characterization of Inkjet-Printed Polyaniline Nanoparticle Films[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(16): 5092–5099.
- [34] OH W K, KIM S, SHIN K H, et al. Inkjet-Printed Polyaniline Patterns for Exocytosed Molecule Detection from Live Cells[J]. *Talanta*, 2013, 105(4): 333–339.
- [35] SETTI L, FRALEONI-MORGERA A, BALLARIN B, et al. An Amperometric Glucose Biosensor Prototype Fabricated by Thermal Inkjet Printing[J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2005, 20(10): 2019–2026.
- [36] SETTI L, FRALEONI-MORGERA A, MENCARELLI I, et al. An HRP-Based Amperometric Biosensor Fabricated by Thermal Inkjet Printing[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2007, 126(1): 252–257.
- [37] 杨 雷, 程 涛, 曾文进, 等. 导电聚合物薄膜的喷墨打印制备及其光电器件[J]. *化学进展*, 2015, 27(11): 1615–1627.
- YANG Lei, CHENG Tao, ZENG Wenjin, et al. Inkjet-Printed Conductive Polymer Films for Optoelectronic Devices[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(11): 1615–1627.
- [38] PHONGPHUT A, SRIPRACHUABWONG C, WISITSORAAAT A, et al. A Disposable Amperometric Biosensor Based on Inkjet-Printed Au/PEDOT-PSS Nano-composite for Triglyceride Determination[J]. *Sensors & Actuators B Chemistry*, 2013, 178(178): 501–507.
- [39] SRIPRACHUABWONG C, KARUWAN C, WISITSORRAAT A, et al. Inkjet-Printed Graphene-PEDOT: PSS Modified Screen Printed Carbon Electrode for Biochemical Sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5478–5485.
- [40] KARUWAN C, SRIPRACHUABWONG C, WISITSORRAAT A, et al. Inkjet-Printed Graphene-Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene-Sulfonate) Modified on Screen Printed Carbon Electrode for Electrochemical Sensing of Salbutamol[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 161(1): 549–555.
- [41] TERO M, KRISZTIÁN K, SAMI S, et al. Inkjet Printing of Transparent and Conductive Patterns of Single-Walled Carbon Nanotubes and PEDOT-PSS Composites[J]. *Physica Status Solidi B*, 2007, 244(244): 4336–4340.
- [42] DENNEULIN A, BRAS J, BLAYO A, et al. The Influence of Carbon Nanotubes in Inkjet Printing of Conductive Polymer Suspensions[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(38): 3008–3013.
- [43] MABROOK M F, PEARSON C, PETTY M C. Inkjet-Printed Polymer Films for the Detection of Organic Vapors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2006, 6(6): 1435–1444.
- [44] 蒋 艳, 马翠翠, 胡贤巧, 等. 微流控纸芯片的加工技术及其应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 167–177.
- JIANG Yan, MA Cuicui, HU Xianqiao, et al. Fabrication Techniques of Microfluidic Paper-Based Chips and Their Applications[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(1): 167–177.
- [45] LI X, TIAN J, GARNIER G, et al. Fabrication of Paper-Based Microfluidic Sensors by Printing[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2010, 76(2): 564–570.
- [46] LI X, TIAN J, SHEN W. Progress in Patterned Paper Sizing for Fabrication of Paper-Based Microfluidic Sensors [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 649–659.
- [47] MAEJIMA K, TOMIKAWA S, SUZUKI K, et al. Inkjet Printing: An Integrated and Green Chemical Approach to Microfluidic Paper-Based Analytical Devices[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(24): 9258–9263.
- [48] 赵文秀, 周奕华, 钱 俊. 基于印刷电子的透明导电薄膜研究进展[J]. *影像科学与光化学*, 2015, 33(3): 251–263.
- ZHAO Wenxiu, ZHOU Yihua, QIAN Jun. Development of Transparent Conductive Films Based on Printed Electronics [J]. *Imaging science and photochemistry*, 2015, 33(3): 251–263.

(责任编辑: 廖友媛)