

DOI: 10.13715/j.issn.2096-644X.20250427.0001

引用格式:李香江,刘凯,贺迎宁,驱动和检测一体集成微流控芯片的设计与制备[J].湘潭大学学报(自然科学版),2026,48(1):170-180.

Citation: LI Xiangjiang, LIU Kai, HE Yingning. Design and fabrication of a microfluidic chip integrating driving and sensing functions[J]. Journal of Xiangtan University(Natural Science Edition), 2026, 48(1): 170-180.

驱动和检测一体集成微流控芯片的设计与制备^{*}

李香江,刘凯,贺迎宁

(湘潭大学 物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:【目的】即时诊断装备急需开发低成本、高集成度和便携的分析技术。而将驱动和检测功能集成在一块微流控芯片中是具有良好应用前景的方案。该文设计并制造了一种印刷电路板结合 3D 打印微流道的微流控芯片,将微泵与传感器集成在芯片内部,实现了可编程电解型微泵的功能。【方法】利用成熟的印刷电路板(PCB)工艺,在基板上直接制造电解微泵的驱动电极和电化学传感的三电极系统,并将 PCB 电极体系与 3D 打印的微流控通道层相结合,实现了微流控芯片传感器对过氧化氢的定量检测。【结果】该传感器在 3~8 V 电压下实现了 28~218 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速。利用循环伏安法成功检测到 0.01~9 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过氧化氢,检测浓度和电流之间呈现良好的线性关系 ($R^2=0.996\ 82$)。【结论】本研究验证驱动和检测一体集成微流控芯片设想的可行性,为开发新一代便携式的生物化学分析系统提供了一种有前景的技术途径。

关键词:微流控芯片;微泵;电化学传感器;一体集成;过氧化氢

中图分类号:TN492;TP212.2

文献标志码:A

文章编号:2096-644X(2026)01-0170-11

Design and fabrication of a microfluidic chip integrating driving and sensing functions

LI Xiangjiang, LIU Kai, HE Yingning

(School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: 【Objective】 Point-of-care diagnostic equipment urgently requires the development of low-cost, highly integrated, and portable analytical technologies. Integrating both driving and detection functionalities onto a single microfluidic chip presents a highly promising solution. In this study, we designed and fabricated a microfluidic chip combining a printed circuit board with 3D-printed microchannels, integrating both a micropump and a sensor within the chip itself. This approach enables the functionality of a programmable electrolytic micropump. 【Method】 Utilizing mature PCB manufacturing processes, the driving electrodes for the electrolytic micropump and the three-electrode system for electrochemical sensing were directly fabricated on the substrate. By integrating this PCB-based electrode system with a 3D-printed microfluidic channel layer, the microfluidic chip sensor achieved quantitative detection of hydrogen peroxide. 【Result】 The sensor achieved a flow rate ranging from 28 to 218 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ under an applied voltage of 3 to 8 V. Using cyclic voltammetry, it successfully detected hydrogen peroxide in the concentration range of 0.01 to 9 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, with the detected concentration showing a good linear relationship with the current response ($R^2 = 0.996\ 82$). 【Conclusion】 This research validates the feasibility of an integrated microfluidic chip capable of both driving and detection. It offers a promising

* 收稿日期:2025-04-27

基金项目:湖南省教育厅项目(22A0138)

通信作者:贺迎宁(1986-),男,湖南益阳人,副教授,硕士生导师. E-mail: ynhe@xtu.edu.cn

technological pathway for developing a new generation of portable biochemical analysis systems.

Key words: microfluidic chip; micropump; electrochemical sensor; integration; hydrogen peroxide

0 引言

微流控技术近年来受到了科研界和工业界的广泛关注^[1]. 该技术的核心在于对微米尺度的通道或结构中的微小体积流体进行精确操控和分析^[2], 微流控技术能够实现高通量样品处理、具有多功能集成的优势^[3]. 将传统的化学和生物实验室操作集成到微流控芯片上, 就是所谓的“芯片实验室”(LoC)^[4]. LoC 技术在降低试剂消耗、缩短分析时间、提升设备便携性^[5]等方面展现出显著优势^[6]. 在即时诊断(POCT)领域, 开发能够自动化、高效率执行复杂样品处理与分析任务的小型化 POCT 平台已经成为研究热点^[7]. 2022 年, Najjar 等^[8]利用 3D 打印技术开发了一种微流控芯片实验室平台, 通过多路电化学输出, 可在 2 h 内同时检测唾液中的 SARS-CoV-2 RNA 以及唾液和血浆中的抗 SARS-CoV-2 免疫球蛋白, 用于高效检测新冠病毒感染情况. 虽然这项研究的价值很高, 但是在大范围实际应用中还存在一些问题. 该微流控芯片使用蠕动泵进行流体的驱动; 需要外接恒电位仪来实现检测, 这使得便携性不足. 因此, 需要从驱动和检测两个方面进行进一步研究和优化.

为满足不同应用场景的需求, 研究人员已开发出多样化的流体驱动技术. 传统方法依赖于外部驱动源, 例如注射泵、蠕动泵以及压力控制器^[9], 它们通常能提供精确的流量控制, 但系统集成度较低. 与外部驱动相反, 内部驱动技术利用系统固有的物理化学作用力(表面张力^[10]), 但是在流速控制的灵活性和准确性方面受到限制. 为了实现更灵活的片上流体操控, 研究人员开发了两大类集成型微泵. 一类是包含微型化运动部件(膜片、阀门)等的机械式微泵^[11], 另一类是无活动部件的非机械式微泵, 包括电动力学微泵^[12]、声波和磁力泵^[13]以及热效应驱动泵^[14]等. 在众多非机械式微泵中, 电解型微泵因其结构简单、无活动部件和低电压驱动等优点, 在开发低成本和高度集成的微流控系统中展现出应用潜力^[15].

目前, 即时诊断设备中主流的检测方法主要包括电学/电化学检测法^[16]、光学检测法^[17]、侧向层析法^[18]等. 其中电化学检测法具有高灵敏度、快速响应、和低功耗等特点, 被广泛研究. 在即时诊断领域, 检测过氧化氢(H_2O_2)可以评价人体的代谢水平和健康状况^[19]. H_2O_2 的水平过高可能与一些病理状况有关, 如癌症、阿尔茨海默病和帕金森病等^[20]. 因此, 准确测量 H_2O_2 对于预防和诊断非常重要^[21]. 针对 H_2O_2 在现场快速检测的要求, 研究人员致力于开发便携、高效的检测技术^[22]. 开发这种即时诊断技术, 可以造福广大人民群众^[23].

本研究开发了一种针对 H_2O_2 即时诊断的驱动和检测一体化的微流控平台. 利用成熟的印刷电路板(PCB)工艺, 在基板上直接制造电解微泵的驱动电极和电化学传感的三电极系统. 针对驱动电极不耐腐蚀, 以及传感电极制造工艺复杂的问题, 采用电镀修饰的方法制造出具有优良化学稳定性的电解电极和具有良好灵敏度的三电极系统. 基于 PCB 的电极体系与 3D 打印的微流控通道层相结合, 实现了微流控芯片的良好封装. 制造的微泵可达 $218 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速, 集成的传感器对于 H_2O_2 能够定量检测, H_2O_2 浓度和响应电流之间呈现良好的线性关系.

1 实验方法

1.1 微流控芯片的设计与制造

本研究中微流控芯片的三维模型采用 Autodesk Fusion 360 软件进行设计. 设计的芯片整

体尺寸为 $4\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 。关键结构设计包括 5 个电解室 (直径 4 mm)、5 个方形储液室 (容积为 $800\text{ }\mu\text{L}$)、1 个过滤室, 以及连接各功能单元的微通道网络, 通道宽度与深度均设计为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。将三维模型导出为立体光刻文件格式, 进行 3D 打印。将打印件进行超声波清洗 (3 min) 后固化 (405 nm , 5 min)。

1.2 印刷电路板设计与制造

使用立创 EDA 软件设计 PCB 上的电极系统。为了实现片上电解微泵功能, 设计了相互啮合的叉指电极。每根指条宽度设定为 $300\text{ }\mu\text{m}$, 指间距为 $300\text{ }\mu\text{m}$, 指条长度为 6 mm 。为了实现片上传感的功能, 设计了包含工作电极 (WE)、参比电极 (RE) 和对电极 (CE) 的三电极系统。单个三电极系统整体直径为 3 mm , 相邻 2 个传感器间距为 0.7 mm 。在 PCB 板的布局完成之后, 进行板载走线, 将电极连接至相应单片机和放大器接口位置, 实现微泵和传感器与微控制器的交互。

完成电路板布局设计后, 生成包含所有层详细信息的 Gerber 文件, 交付 PCB 制造商进行制造。为了提高电极的导电性和化学稳定性, 对制造完成的 PCB 板上的裸露铜电极区域进行了表面处理。采用刷镀方法, 在电解电极表面电镀一层致密的镍薄膜。最终形成的镀镍电极与微流控芯片成功密封后构成电解微泵。通过刷镀技术, 在 WE、RE 和 CE 的指定区域均匀沉积一层致密的金薄膜, 形成镀金电极。刷镀是一种局部电沉积方法, 无需将整个 PCB 浸入电解液。通过将含有目标金属离子的专用电解液 (对 PCB 腐蚀性小) 浸润在电极刷头上, 并用刷头接触需要沉积的区域, 可以实现精确的局部镀层。这种方式极大地避免了 PCB 基材与腐蚀性溶液的长时接触, 从而保护了 PCB 板的完整性, 确保了电沉积过程的顺利进行。为了增强工作电极的电化学性能, 采用炭黑 (CB) 对其表面进行修饰。采用逐滴滴涂法将炭黑分散液修饰到预处理好的镀金工作电极表面。使用微量移液器每次吸取 $2\text{ }\mu\text{L}$ 炭黑分散液, 小心地滴加到工作电极的圆形区域上, 确保液体完全覆盖目标区域且不溢出。之后, 将滴涂后的电极在室温及空气流通的条件下静置, 使溶剂完全挥发。待第一层炭黑膜完全干燥后, 重复进行多次滴涂干燥步骤。

为了实现对整个微流控系统的控制、传感信号处理及无线数据通信, 设计并焊接了定制化的控制电路板。该电路板主要集成了 STM32F103RCT6 作为主控芯片, 采用 HC-06 蓝牙模块实现与智能手机的无线通信, 板载运算放大器 AD8608 用于模拟信号的放大与处理, 以及贴片电阻、电容和晶振等。整个系统由一块锂电池供电。

1.3 微流控芯片封装方法

为了构建一个功能集成、运行稳定的微流控分析系统, 需要将承载电化学传感和驱动单元的 PCB 与具有微通道结构的微流控芯片进行可靠键合。本研究采用环氧树脂作为黏合剂, 实现了 PCB 与 3D 打印微流控芯片的有效封装。

由于环氧树脂在固化前具有流动性, 为了防止其在键合过程中溢流到 PCB 上功能关键的电极区域, 从而导致电极污染、短路甚至功能失效, 采用纳米胶带对电极进行临时保护。确保胶带覆盖需要保护的电极部分, 而将用于涂抹环氧树脂的键合区域完全暴露。完成后进行 PCB 与微流控芯片的对准与黏合。成功去除胶带后显露出未受污染且功能完好的电极阵列。最后采用了一种基于压敏胶带的快速、便捷的室温密封方法。将暴露的黏性面仔细地粘贴到微流控芯片的表面上, 确保其平整、无褶皱。对准后, 施加均匀且适度的压力, 施压完成后, 微流控芯片的密封过程完成。形成的封闭微通道用于后续的流体泵送和实验操作。

1.4 电解微泵的性能测试

为了评估集成在微流控芯片上的电解微泵在实际工作条件下的性能, 对其流体驱动能力和运行稳定性进行了定量表征. 采用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 作为电解质溶液. 在实验测试中, 为了选择综合性能更好的电解电极, 对 3 种不同表面材质的叉指电极进行测试. 分别在铜电极表面均匀沉积了镍层和金层, 获得了铜电极、镀镍电极和镀金电极. 对这 3 种电极在模拟实际工作条件的电解性能进行了系统的比较评估. 性能测试在室温下进行, 微流控芯片接口与外部连接, 泵送的工作液体为红墨水. 驱动电压由一台直流稳压电源提供, 精确施加于芯片上的叉指电极两端. 微流控芯片的出口连接一段内径为 $200 \mu\text{m}$ 的透明毛细管. 通过带有标尺的显微镜实时记录毛细管内液柱的位置随时间的变化. 通过直接读数测量液柱在给定时间内的位移计算平均流速. 为确保数据的可靠性, 针对每种测试条件下的流速测量均独立重复 3 次, 最后结果以平均值 \pm 标准偏差表示.

为了研究驱动电压对泵送性能的影响, 向电解电极施加一系列不同的恒定直流电压, 电压范围为 $3 \sim 8 \text{ V}$. 在每个电压设定下, 待泵运行达到稳定状态后, 使用上述测量方法测定稳态流速. 绘制稳态流速随驱动电压变化的曲线.

为了评估泵的启动特性和运行稳定性, 向电解电极施加一个恒定的驱动电压 3 V . 从电压施加时刻 $t=0$ 开始, 连续监测并记录流速随时间的变化, 持续时间为 60 s . 记录的时间间隔为 1 s , 捕捉泵从启动、达到稳态到持续运行过程中的流量变化细节. 通过分析此流速-时间曲线来评估泵的响应时间、达到稳态所需时间以及稳态运行期间的流速波动情况.

1.5 模拟血液中 H_2O_2 检测

本研究使用制造的微流控芯片进行模拟血液样本中 H_2O_2 检测. 为了实现对精确电化学检测, 消除主要干扰物抗坏血酸的影响, 通过可编程电解微泵设计并执行了一套基于集成微流控芯片的自动化顺序供液与循环伏安法 (CV) 检测方案. 整个检测流程通过预设程序自动控制各微泵的启停及流速, 按照编程顺序精确输送不同储液室中的液体至传感区域, 待流体静置后进行 CV 测量. 在使用纳米胶带密封芯片之前, 将不同浓度的 H_2O_2 溶液预先分别注入芯片内的不同储液池中. 按照设计的这些储液池能够隔离不同浓度的 H_2O_2 溶液. 芯片密封后通过微泵驱动, 使得特定浓度的 H_2O_2 溶液按照预设的流体路径进入检测区. 本实验采用大体积储液室设计来容纳一次实验所需的全部电解液, 避免中途补给. 在 CV 测试进行前, 停止所有液体流动, 让待测液在检测区处于静态. 传感检测区通过连接一个出口通道, 最终连接到废液室. 完成 CV 测试后, 通过泵送新的缓冲液进入检测区, 将旧的检测液置换出去, 泵入废液室. 废液室设置专门的排气孔, 这些排气孔与外部环境连通. 气体在推动所有液体完成后, 会从排气孔排出.

电位扫描范围设定为 $-0.6 \sim 0.6 \text{ V}$ (参比电极和对电极为片上集成的镀金电极), 扫描速率设置为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 对于每个浓度条件, 记录 3 个连续的 CV 循环, 取第 3 个循环的稳定曲线用于后续数据分析. 改变电压扫描速度, 记录 CV 曲线, 对每个浓度条件, 取多次响应电流绘制校准曲线.

2 结果与讨论

2.1 微流控芯片的制造工艺要点

本研究实现了 PCB 板与 3D 打印微流控芯片的有效封装, 工艺流程如图 1 所示. 对于集成电解微泵的微流控芯片而言, 优良的气密性是确保其正常、稳定和高效运行的关键前提和核心保障. 电解微泵的工作原理是通过电解液体产生气体, 利用气体体积膨胀产生的压力来推动液

体流动. 如果芯片存在泄漏, 产生的气体压力就会在达到足以克服通道流体阻力之前就散失掉, 无法正常工作. 良好的气密性确保了电解产生的全部或绝大部分气体压力都用于推动液柱, 从而保证了微泵的泵送效率. 气密性差可能导致通道内的样品泄漏到芯片不同区域, 可能引起不同通道或功能单元间的交叉污染, 由于泄漏点往往是应力集中区域, 随着时间和压力波动而扩大, 最后导致芯片结构性失效. 因此, 在芯片制造和封装过程中, 确保键合界面的完整性和整个流体路径的密封性是至关重要的环节, 同时, 功能电极的保护也是非常重要, 通过将功能关键的电极区域设计物理屏障, 防止在键合过程中环氧树脂溢流到 PCB 板上功能化电极区域, 从而导致电极污染、短路甚至功能失效.

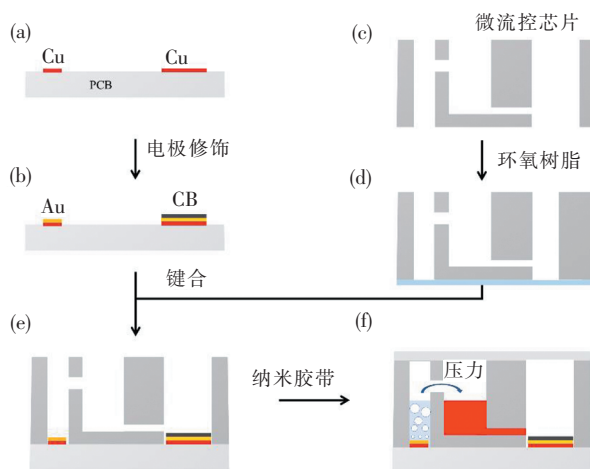


图 1 微流控芯片制造流程

Fig. 1 Microfluidic chip fabrication workflow

随着 3D 打印技术的不断发展, 3D 打印技术能够轻松实现复杂几何形状的制备, 包括复杂的微通道、三维流体混合器和集成传感器. 3D 打印技术不仅能够快速迭代实验模型, 并且能够将之前很多复杂的设计迅速实现^[24]. 与传统的微流控芯片制备方法相比, 3D 打印技术无需昂贵的模具和复杂的加工流程, 降低了制造成本^[25]. 3D 打印技术的多材料兼容性, 为微流控芯片的功能集成开辟了新的途径, 能够实现更复杂、更高效的分析系统^[26].

2.2 基于印刷电路板的微流控芯片

本研究成功设计并制造了一种将片上电解微泵与电化学传感器一体集成的微流控芯片, 芯片设计原理图如图 2 (a) 所示, 芯片包含 5 个电解室, 与电

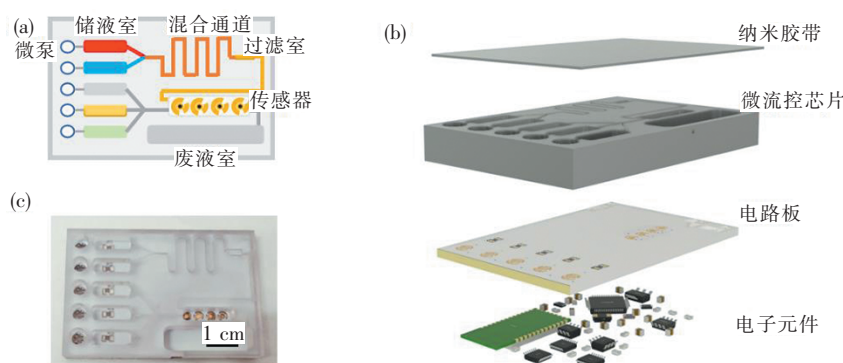


图 2 (a) 微流控芯片设计图; (b) 微流控芯片分层示意图; (c) 微流控芯片实物图

Fig. 2 (a) Design of the microfluidic chip; (b) Layered schematic diagram of the microfluidic chip; (c) Photograph of the microfluidic chip

室相连接的储液室, 通过电解微泵将储液室中的样品泵入传感区进行检测, 完成检测后将废液泵入废液室. 在三电极传感器的设计与制造过程中, 几何形状、尺寸和相互间距等参数在 PCB 板的布局阶段完成. 设计完成后, 通过 PCB 制造工艺形成这些电极图案, 然后电气连接至相应单片机和放大器的接口. 完成基础电气连接后, 这些电极将进行后续的镀金表面修饰. 参比电极和对电极为片上集成的镀金电极. 为了提高电化学性能, 工作电极在镀金电极的基础上进行了炭黑修饰. 在系统集成与小型化方面, PCB 采用了双面布局方案, 将驱动控制与传感相关的叉指电极阵列和三电极系统布局在 PCB 正面, 方便与上层键合的 3D 打印微流控芯片层进行紧密的交互. 而微控制器、蓝牙模块、电源管理及其他电子元件布局在 PCB 背面. 图 2 (b) 的这种垂直整合布局有效减小了器件的整体占用空间. 通过 STM32F103RCT6 的可编程控制能力, 可以对电解微泵进行精确的时间和驱动泵速控制, 实现自动化、程序化的液体输送. 这种时间可控、泵速可调的特性对于执行复杂的、多步骤的样品处理和试剂混合等分析流程至关重要. PCB 制造工艺避免了传统电极制造中可能涉及的复杂光刻和沉积等步骤, 极大地简化了驱动-传感一体化微流控芯片的制造流程, 充分展现了在开发便携式微流控分析系统方面的应用价值. 原型机如图 2 (c) 所示.

为了实现智能化的生物传感应用, 本研究设计了一套基于智能手机的无线电化学分析系统, 该系统能够执行循环伏安法. 电路设计系统示意图如图 3 (a) 所示, 微控制器负责指令解析、信号生成与数据采集. 通过蓝牙模块实现智能手机与控制电路板之间的无线双向通信. 电化学测量的核心是恒电位电路, 该电路由微控制器内部数模转换器、运算放大器 AD8608 和内部模数转换器等构成. 将数模转换器 (DAC) 产生的三角波电压信号施加在工作电极, 通过溶液中的待测物的氧化还原反应测量 WE 上的电流信号. ADC 采集电流信号并数字化. 本系统通过精确控制电位扫描和同步记录电流响应, 能够有效利用 CV 法获取待测物的浓度信息. 为了得到双极性电压输出, 利用 STM32 微控制器内置 DAC 生成 $0\sim 3\text{ V}$ 单极性三角波, 然后将另一个 DAC 输出 $+1.5\text{ V}$ 补偿电压, 将这两种信号接入放大器成功实现了 $-1.5\sim 1.5\text{ V}$ 的三角波扫描电压, 有效克服了微控制器直接输出电压范围的限制. 图 3 (b) 为 PCB 板背面电路实物图. 通过结构布局, 成功整合了片上流体驱动和电化学传感功能.

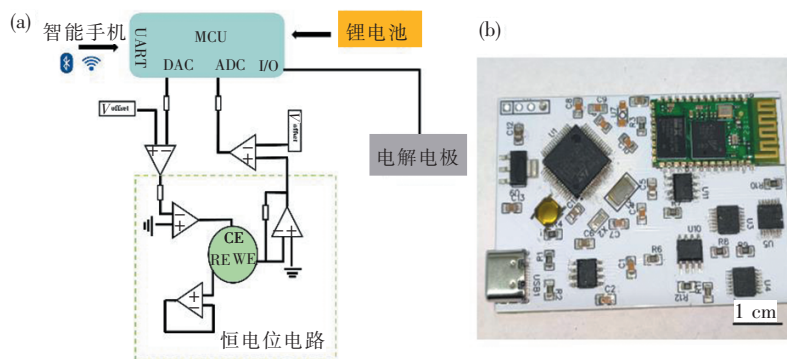


图 3 (a) 电路设计系统示意图; (b) PCB 背面实物图

Fig. 3 (a) Circuit schematic; (b) PCB back view

2.3 电解电极修饰

选择镀镍电极作为电解电极, 电极修饰示意如图 4 (a) 所示, 刷镀是一种局部电沉积方法, 无需将整个 PCB 浸入电解液. 通过将含有目标金属离子的专用电解液 (对 PCB 腐蚀性

小) 浸润在电极刷头上, 并用刷头接触需要沉积的区域, 可以实现精确的局部镀层. 这种方式极大地避免了 PCB 基材与腐蚀性溶液的长时接触, 从而保护了 PCB 板的完整性, 确保了电沉积过程的顺利进行.

为了考察所选用的镀镍电极的表面微观结构特征, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对其进行了详细的形貌观察. 图 4 (b) 展示了该电极表面在高倍率下的典型 SEM 图像, SEM 图像显示, 电极表面呈现出一种由紧密堆积的颗粒组成的形貌. 这些结构单元的形状不规则, 近似于圆形、椭圆形和带有一定棱角的多面体形态, 它们相互挤压、连接并且完全覆盖, 形成了一个连续且粗糙的三维表面. 显著的表面粗糙度和三维结构意味着电极与电解质溶液接触电化学反应活性表面积更大, 在相同的电流密度下能够降低反应所需的过电位, 从而可能提高电解效率.

为了进一步验证镀镍层的厚度均匀性、与基底的界面结合情况以及元素组成, 对电极样品的截面进行了能量色散 X 射线光谱 (EDS) 元素面扫描分析. 如图 4 (c) 所示, EDS 图像验证了通过电镀工艺在 PCB 上成功制备了目标镍功能层的预期结构, 截面 EDS 元素面扫描分析结果确凿地证明了所研究的电极样品具有清晰的层状结构, 在 PCB 的铜基底上直接覆盖了一层厚度均匀、连续的镍金属镀层.

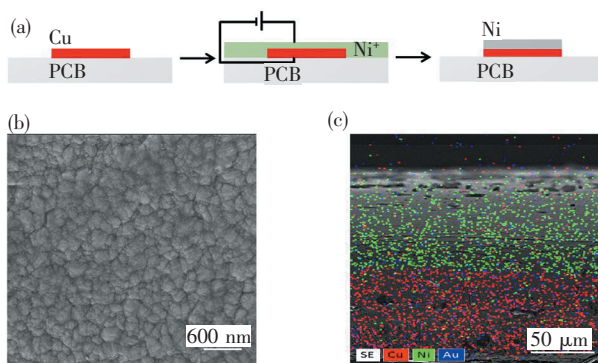


图 4 (a) 镀镍电极的制备流程; (b) 镀镍电极 SEM; (c) 镀镍电极 EDS
Fig. 4 (a) Ni-plating process flowchart; (b) Ni-plated electrode SEM; (c) Ni-plated electrode EDS

2.4 基于电解原理的微泵及其性能

通过向 PCB 上的叉指电极施加特定电压, 引发电解质溶液的电解反应产生气体. 气体的生成与膨胀用于驱动微通道内的流体产生定向流动. 可编程电解微泵能够通过精确调控电解反应的速率和持续时间来实现对流体泵送的启停和流量控制.

为了确保微泵能够满足后续操作中对流体精确输送的需求, 对驱动效率和运行稳定性, 进行了实验评估. 通过分析稳态流速与驱动电压的关系, 考察了 3 种电极在不同驱动电压下所能达到的稳态流速, 结果如图 5 (a) 所示. 3 种电极在测试的电压范围内流速均随驱动电压的升高而增加, 这符合电解微泵的基本工作原理, 即更高的电压提供更大的电解电流, 进而产生更快的气体生成速率, 产生更大的驱动压力, 最终实现更大的驱动泵速. 在 3 V 电压下, 镀镍电极产生的流速为 $28 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 是同等条件下 3 种电极中电解效率最高的, 当处于 8 V 电压下时, 镀镍电极最大流速可达 $218 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. 通过电极的流速-电压特性曲线, 观察到流速与电压之间的关系呈现明显的非线性特征, 尤其是在较高电压区域, 流速的增长速率加快, 这可能与电极动力学、过电位与电流密度的关系以及流体阻力等多重因素相关. 图 5 (b) 研究了 3 种泵在恒定电压驱动下的动态响应和稳定性. 在 3 V 电压下, 施加电压 $t=0$ 时刻后, 流速几

乎是瞬时启动, 然后经历了一个快速的上升阶段, 这表明在施加电压后, 电解反应启动和气泡的生成响应非常迅速. 流速在大约 10~20 s 的时间内逐渐减缓增速并趋于平稳, 达到一个稳态流速平台. 进入稳态运行阶段之后, 泵的流速能够保持相对恒定, 未观察到明显的衰减和剧烈波动, 镀镍电极在 10 s 左右就能达到 $30 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的稳态流速, 在同等条件下泵速最大, 结果显示在此测试条件下微泵具有良好的运行稳定性. 综合流速-电压特性和时间-流速特性两方面的实验结果, 可以得到在测试的 3 种电极材料中, 镀镍电极在本应用中展现出更好的综合性能, 包括在相同驱动电压下能产生最高的流速以及快速、稳定的动态响应. 这些实验结果充分支持了在本研究中选择镀镍电极作为最终电解微泵驱动电极的决定.

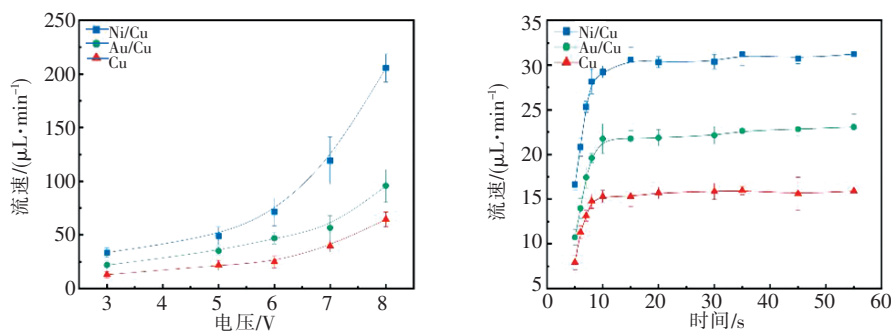


图 5 (a) 在不同电压下泵速变化; (b) 电极泵速随时间变化情况

Fig. 5 (a) Dependence of pumping rate on applied voltage; (b) Temporal evolution of the pump flow rate

2.5 传感电极修饰

采用刷镀方法对三电极系统进行修饰. 参比电极和对电极修饰示意如图 6 (a) 所示, 工作电极的修饰示意图如图 6 (b) 和图 6 (c) 所示. 对炭黑/金复合工作电极进行 SEM 形貌观察, 图 6 (d) 显示电极表面覆盖了一层纳米颗粒紧密堆积而成的材料, 它们相互聚集形成了尺寸更大、形态不规则的团聚结构. 这种三维多孔网络结构极大地增加了电极与电解质溶液接触的面积, 可以提供更大面积的电化学反应位点, 能够提高传感器的响应电流、降低检测限, 从而提升整体灵敏度. 整个炭黑修饰层在视野范围内显示出相对均匀的分布, 表明将炭黑分散液施加到镀金基底上形成了较为连续的覆盖膜. 为了进一步验证工作电极厚度均匀性以及元素组成, 同样对电极样品的截面进行 EDS 元素面扫描分析. 如图 6 (e) 所示, 各元素层之间的界面看起来相对清晰、界限分明, 表明各金属镀层以及炭黑修饰层之间形成了较好的物理接触和层

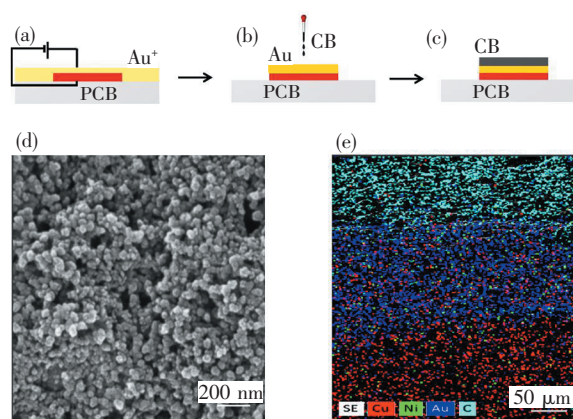


图 6 (a) 金电极的制备; (b~c) 炭黑/金电极的制备; (d) 炭黑/金电极 SEM; (e) 炭黑/金电极 EDS

Fig. 6 (a) Au electrode fabrication; (b~c) CB/Au electrode fabrication; (d) CB/Au electrode SEM; (e) CB/Au electrode EDS

看起来相对清晰、界限分明, 表明各金属镀层以及炭黑修饰层之间形成了较好的物理接触和层

状结构, 未观察到明显的、大范围的元素互扩散现象. 各层内部主要元素的分布也相对均匀. EDS 分析结果从元素组成和空间分布的角度, 进一步验证了工作电极制备的成功, 并为其优异的电化学性能提供了微观结构上的支持证据.

2.6 模拟血液中 H_2O_2 检测

为了评估所构建的一体集成微流控芯片上电化学传感系统的性能, 使用该芯片检测了模拟血液中的 H_2O_2 , 如图 7 (a) 所示, 根据设计的实验方案, 通过电解微泵精确输送样品至传感区域, 进行 CV 测试, 结果如图 7 (b) 所示. 电化学传感器在空白的 PBS 溶液中表现出相对较低的背景电流, 而且没有显著的法拉第峰. 这表明在此条件下缓冲液本身几乎不发生电化学反应. 当在 PBS 溶液中引入 H_2O_2 后, 观察到伏安曲线特征发生了明显变化. 在负向扫描过程中, 约 -0.25 V 附近出现了一个明显的阴极还原峰. 随着 H_2O_2 浓度的增加, 该还原峰的峰值电流显著增大, 随着 H_2O_2 浓度从 $1\sim 9\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 还原峰电流最高可达到 $110\ \mu\text{A}$. 在正向扫描过程中, 出现了阳极氧化峰, 该氧化峰的峰值电流同样随着 H_2O_2 浓度的升高而增大. $9\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 测得的氧化峰电流可达 $68\ \mu\text{A}$. 无论是阴极峰电流还是阳极峰电流, 其峰值都与溶液中 H_2O_2 的浓度呈现出明确的正相关性. 随着 H_2O_2 浓度增大, 响应电流相应地增大. 测试结果有力地证明了所制备的传感器对 H_2O_2 具有显著的电催化活性, 能够有效催化其电化学还原和氧化. 峰值电流强度与 H_2O_2 浓度之间的关系, 表明该电极系统具备对 H_2O_2 进行定量检测的潜力. 在 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 中通过改变扫描速率研究电极上的循环伏安行为, 图 7 (c) 结果显示阴极和阳极峰电流均随扫描速率增大而显著增加, 在扫描速度为 $60\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 还原峰电流可达到 $172\ \mu\text{A}$, 结果证明了 CV 电流与扫描速率具有良好的相关性. 在 -0.25 V 条件下, 测量不同浓度的 H_2O_2 对应的响应电流, 重复测试并记录数据, 得到图 7 (d) 浓度与电流之间的校准曲线, 从 $0.01\sim 3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围对应的响应电流进行分析, 结果证实了所制造的传感器具备对 H_2O_2 进行可靠、准确的定量检测的可行性与潜力. 良好的线性关系 ($R^2=0.996\ 82$) 确保了在较宽浓度范围内可以通过测量电流信号来准确推算 H_2O_2 的浓度, 较小的测量误差保证了检测结果的可靠性. 这为该传感器在需要定量分析 H_2O_2 的相关领域的应用奠定了坚实基础.

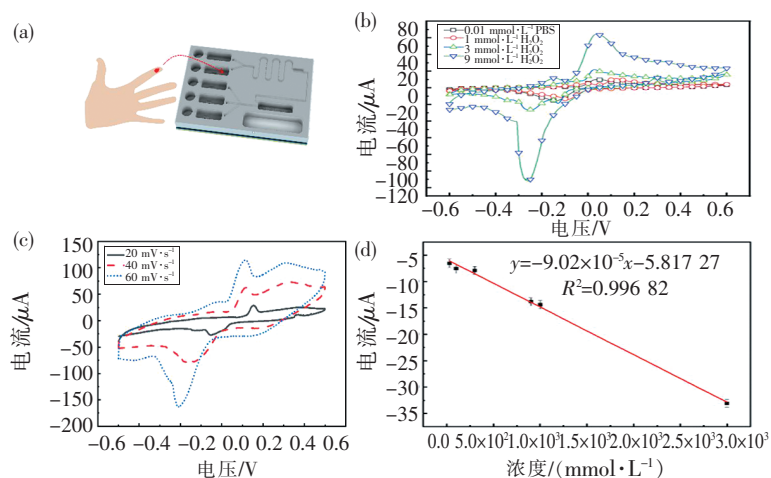


图 7 (a) 微流控芯片检测血液中的 H_2O_2 示意图; (b) 不同浓度 CV; (c) 不同扫速 CV; (d) 校准曲线

Fig. 7 (a) Schematic of on-chip H_2O_2 detection; (b) CV at different concentrations; (c) CV at different scan rates; (d) Calibration plot

3 结论

本研究成功设计并制造一种将微流控通道、板上电解微泵以及电化学传感器进行一体化集成的微流控芯片。通过系统的性能表征与功能测试,证实了该集成化方案的可行性。实验结果表明,所开发的电解微泵能够有效地驱动微量流体,在 8 V 电压下,泵速最高可达 $218 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,集成的电化学传感器对 H_2O_2 表现出良好的响应特性,检测极限低至 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这项工作突显了 PCB 工艺和 3D 打印技术在开发新一代便携式分析设备方面的优势。利用成熟且高度标准化的 PCB 制造流程,为低成本、大规模生产集成微流控与传感功能的器件奠定了基础,极大地降低了技术门槛和应用成本。PCB 板能够无缝集成复杂的电子控制、信号处理及无线通信电路,为实现真正智能化、自动化的“样品入,结果出”系统提供了理想平台。

参 考 文 献

- [1] WHITESIDES G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [2] SACKMANN E K, FULTON A L, BEEBE D J. The present and future role of microfluidics in biomedical research[J]. *Nature*, 2014, 507(7491): 181-189.
- [3] ST JOHN A, PRICE C P. Existing and emerging technologies for point-of-care testing[J]. *The Clinical Biochemist Reviews*, 2014, 35(3): 155-167.
- [4] REYES D R, IOSSIFIDIS D, AUROUX P A, et al. Micro total analysis systems: Introduction, theory, and technology[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(12): 2623-2636.
- [5] VAN DEN BERG A, BERGVELD P. Labs-on-a-chip: Origin, highlights and future perspectives[J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6(10): 1266-1273.
- [6] ZHONG Q, DING H, GAO B, et al. Advances of microfluidics in biomedical engineering. [J] *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(6): 1800663.
- [7] POL R, CESPEDES F, GABRIEL D, et al. Microfluidic lab-on-a-chip platforms for environmental monitoring[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 95: 62-68.
- [8] NAJJAR D, RAINBOW J, TIMILSINA S S, et al. A lab-on-a-chip for the concurrent electrochemical detection of SARS-CoV-2 RNA and anti-SARS-CoV-2 antibodies in saliva and plasma [J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2022, 6(8): 968.
- [9] NUXOLL E. BioMEMS in drug delivery [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65 (11/12): 1611-1625.
- [10] GORKIN R, PARK J, SIEGRIST J, et al. Centrifugal microfluidics for biomedical applications[J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(14): 1758-1773.
- [11] ASHRAF M W, TAYYABA S, AFZULPURKAR N. Micro electromechanical systems (MEMS) based microfluidic devices for biomedical applications [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12(6): 3648-3704.
- [12] SARAVANAKUMAR S M, CICEK P V. Microfluidic mixing: A physics-oriented review[J]. *Micromachines*, 2023, 14(10): 1827.
- [13] 刘本东,张震,李德胜. 微泵的分类及其研究的最新进展[J]. *北京工业大学学报*, 2018, 44(6): 812-824.
- [14] PARK J Y, YOO S J, HWANG C M, et al. Simultaneous generation of chemical concentration and mechanical shear stress gradients using microfluidic osmotic flow comparable to interstitial flow[J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(15): 2194-2202.

- [15] LI J, WANG Y, DONG E, et al. USB-driven microfluidic chips on printed circuit boards[J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(5): 860-864.
- [16] XU Y, HUANG W, DUAN H, et al. Bimetal-organic framework-integrated electrochemical sensor for on-chip detection of H₂S and H₂O₂ in cancer tissues[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2024, 260: 116463.
- [17] PETRALIA S, CONOCI S. PCR technologies for point of care testing: Progress and perspectives. [J] *ACS Sensors*, 2017, 2(7): 876-891.
- [18] BAHADIR E B, SEZGINTURK M K. Lateral flow assays: Principles, designs and labels[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 82: 286-306.
- [19] SIES H. Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress[J]. *Redox Biology*, 2017, 11: 613-619.
- [20] LENNICKE C, RAHN J, LICHTENFELS R, et al. Hydrogen peroxide-production, fate and role in redox signaling of tumor cells[J]. *Cell Communication and Signaling*, 2015, 13: 39.
- [21] HALLIWELL B, CLEMENT M V, LONG L H. Hydrogen peroxide in the human body[J]. *FEBS Letters*, 2000, 486(1): 10-13.
- [22] D'ORAZIO P. Biosensors in clinical chemistry-2011 update[J]. *Clinica Chimica Acta*, 2011, 412(19-20): 1749-1761.
- [23] YU Y, PAN M, PENG J, et al. A review on recent advances in hydrogen peroxide electrochemical sensors for applications in cell detection[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(9): 4133-4145.
- [24] NIELSEN A V, BEAUCHAMP M J, NORDIN G P, et al. 3D printed microfluidics[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2020, 13: 45-65.
- [25] KADIMISETTY K, MALLA S, BHALERAO K S, et al. Automated 3D-printed microfluidic array for rapid nanomaterial-enhanced detection of multiple proteins[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(12): 7569-7577.
- [26] RICHARD C, NEILD A, CADARSO V J. The emerging role of microfluidics in multi-material 3D bioprinting[J]. *Lab on a Chip*, 2020, 20(12): 2044-2056.

(责任编辑:胡 丁)