

3D打印技术在电化学传感装置构建中的应用

林湘云, 程 焯, 王亚红, 鲍 宁*

南通大学公共卫生学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年10月28日; 录用日期: 2022年11月18日; 发布日期: 2022年11月29日

摘 要

电化学传感器具有价格低廉、易于集成和灵敏度高的优点, 目前在可穿戴技术、生物传感等方面得到广泛应用。3D打印技术是一种新型的增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术, 其集成计算机软件和硬件技术设计制作个性化的装置, 可实现微观结构的精确控制, 以满足特殊需求。本综述着眼于3D打印技术在电化学传感器构建方面的应用, 简要介绍了3D打印技术用于设计制作电化学传感器的材料和主要方式, 重点总结了近期3D打印技术在电化学池和工作电极构建上的应用及研究。

关键词

3D打印, 电化学传感器, 3D集成电化学池, 打印电极

Application of 3D Printing Technology in Construction of Electrochemical Sensing Device

Xiangyun Lin, Ye Cheng, Yahong Wang, Ning Bao*

School of Public Health, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Oct. 28th, 2022; accepted: Nov. 18th, 2022; published: Nov. 29th, 2022

Abstract

Electrochemical sensors offer the advantages of low cost, convenient integration and high sensitivity. They have been widely used in wearable technology and biosensing. 3D printing technology is a new type of additive manufacturing (AM) technology. It integrates computer software and hardware technology to design and manufacture personalized devices, which can achieve accurate

*通讯作者。

control of microstructure to meet special needs. This review focused on the application of 3D printing technology in the construction of electrochemical sensors, briefly introduced the materials and main methods of 3D printing technology used in the design and fabrication of electrochemical sensors, and emphasized on recent applications and investigations of 3D printing technology in the construction of electrochemical cells and working electrodes.

Keywords

3D Printing, Electrochemical Sensor, Printed Electrode, 3D Integrated Electrochemical Cell

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

3D 打印技术是从二十世纪八十年代快速兴起的制造技术,是将计算机软件设计的数字化影像制作成物理对象的方法。3D 打印技术作为一种先进制造技术,被称为可能改变世界的第三次工业革命[1]。近年来,由于 3D 打印技术的不断完善和创新,已经在航空[2] [3]、汽车制造[4]、医疗[5] [6] [7]、传感器设计[8] [9] [10] [11]和能量储存[12]等领域取得了较为广泛的应用。电化学传感器的制作一般涉及到电化学池、三电极体系和样品溶液处理等相关部件,与传统的制造方法相比,3D 打印可有效降低生产成本,提供快速的原型设计和高效的制作,可依据功能和需求开发出不同几何形状、不同材料和不同尺寸的装置[13]。此外,3D 打印技术还具有多功能,快速成型和小型化等优点[14] [15] [16],其在电化学传感器构建方面较为突出[17],是继传统制造业外一种有效的可行替代方案。

本文从技术角度简要介绍了 3D 打印技术中常见的方法以及可应用于传感器构建的打印材料,之后重点总结了 3D 打印技术在电化学传感器和工作电极构建方面的各种研究和应用进展,并对其今后可能的进展进行了探讨。

2. 3D 打印方法

根据材料和制造原理的不同,3D 打印技术常见的有光固化成型(SLA)、熔融沉积模型(FDM)、3D 喷射打印(3DP)、选区激光烧结(SLS)和选区激光熔化(SLM)、墨水直写(DIW)打印等技术。常见的制作电化学电极的 3D 打印技术如图 1 所示。

2.1. 光固化成型技术(SLA)

光固化成型技术是使用光敏聚合物通过紫外激光固化的光聚合工艺,打印的成品分辨率可达到微米级,表面质量高,具有精度高、成型速度快等优点,因此可以打印复杂结构零件。缺点是对操作空间条件要求高,成本高[18] [19]。

2.2. 熔融沉积模型(FDM)

该方法依托计算机设计软件构建立体模型,通常采用热塑性细丝或颗粒,将其加热到半熔融状态,通过喷嘴挤压,挤出的导电热塑性塑料逐层沉积以生成 3D 结构,是最常用的经济型电化学器件打印技术[20] [21]。但是不适合大型模型的制造。

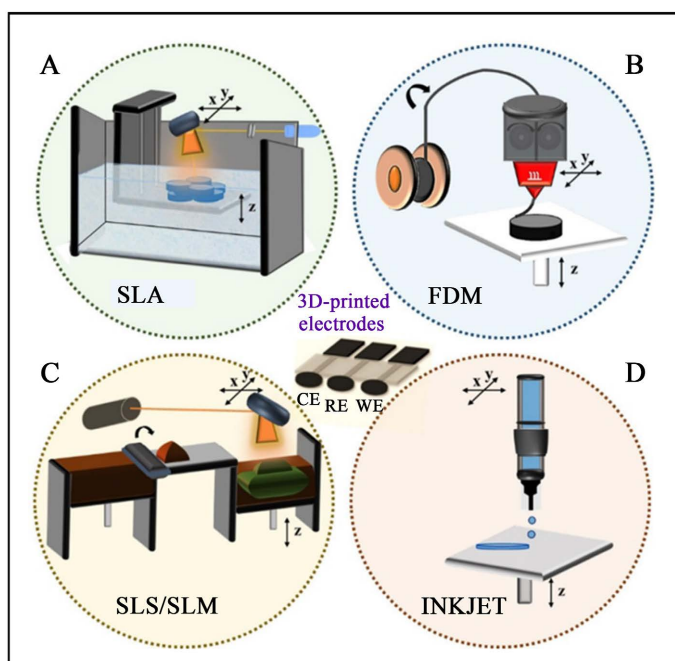


Figure 1. Schematic of the main 3D printing technology used for manufacturing 3D-printed electrochemical electrodes, including working (WE), counter (CE) and pseudo-reference (RE) electrodes [24]

图 1. 用于制造 3D 打印电化学电极的主要 3D 打印技术示意图，包括工作电极，参比电极和对电极

2.3. 选区激光烧结(SLS)和选区激光熔化(SLM)技术

这两种技术是采用激光有选择地烧结固体粉末或金属粉末，使其快速融化或凝固，快速制备出不同材料的复杂零件，是金属基电极制造和印刷的一种常用技术[22]。

2.4. 油墨直写技术(DIW)

和熔融沉积模型技术一样，油墨直写技术也是采用材料挤出的方法。制造工艺相对简单，但是该方法对油墨的要求较高。通过在油墨中添加纳米粒子等材料可直接制备功能性电子器件，用于可穿戴电子领域[23]。

除了以上常用的技术外，3D 打印技术还有层压物体制造(LOM)、双光子聚合(TPP)、投影微立体光刻(PμSLA)和电水动力打印(EHDP)等[16] [25] [26]。通过不同 3D 打印技术单一方法或方法组合，可制造不同材料、不同几何形状的电化学传感器，以满足不同的检测需求。

3. 3D 打印材料

3D 打印技术使用的材料以高分子聚合物占主要地位，常见的有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料、聚乳酸(PLA)、聚酰胺(PA)、光敏树脂以及水凝胶等[27]。其中，塑料具有热塑性低、热流动性较好、冷却黏结性较快的特点，并在一定条件的作用下固化能力较强，因此在增材制造中的应用和发展非常迅速。

低熔点的金属材料(铜合金、钛合金、镍合金、钢等)可以用于 3D 打印技术。此外，高分子材料还可与其他材料(陶瓷、碳纤维、玻璃、无机/金属粉末等)混合成新的复合型材料[28] [29] [30]，从而拓宽了 3D 打印材料的选择范围。电化学检测过程中，材料的性能可能会受到长期暴露在各种酸碱度的溶剂、化合物等的影响，选择合适的材料来制作电极、电化学池和集成传感系统是至关重要的。

4. 3D 打印技术在制备电化学传感器中的应用

高分辨率 3D 打印技术为快速、灵活地制造特定的实验系统提供了理想的工具[31]。3D 打印技术在电化学传感器构件的打印、电极的制备以及传感器的一次成型制备中都有很好的表现。

4.1. 3D 打印装置在电化学(生物)传感器系统构建中的应用

为了满足个性化的、便捷、环保、低成本分析工具的需求,在电化学传感系统的设计中,3D 打印和喷墨打印、丝网印刷等技术被研究者用于小型电化学传感器系统的构建。另外,也有研究者结合不同材料的热塑性灯丝构建一步成型的电化学传感系统。3D 打印技术的发展为快速、经济地制造用于水质和生物样本检测的小型电化学池铺平了道路,也为可穿戴电子监测设备提供了新的可能。

Roberto Pol 等人[32]结合了丝网印刷和 3D 打印技术,构建了一种具有集成电位检测功能的 3D 打印微流控平台用于水质中硫化物的检测,并与商业传感器进行了比较,结果没有显著差异。Jesús E. 等人[33]将丝网印刷电极和 3D 打印技术结合,成功制作了用于多巴胺(DA)定量检测的低成本 3D 打印流体电化学传感平台(DP-FESP),在尿酸(UA)和抗坏血酸(AA)存在的样本中表现了良好的选择性。

Sarah 等人[34]开发了完全集成的 3D 打印电化学电池与改进的喷墨打印银电极用于伏安法硝酸盐的分析。在这项工作中,报告了具有可重复使用的 3D 打印电子集成参比电极和对电极,以及可更换的喷墨印刷 Ag (IJP-Ag)工作电极。通过对 IJP-Ag 电极上的硝酸盐离子的分析,验证了集成电化学池的应用,并用电沉积的纳米结构银增强集成电化学池的性能,提高了硝酸盐还原的敏感性。Brenda M. 等人[35]首次演示了可重复使用的基于立体光刻(SLA)的集成电化学检测的 3D 打印微流控器件。通过 3D 打印技术构造了一个微通道,在微通道内填入石墨/树脂复合材料,研制了一种新型的实验室工作电极。采用伏安法对集成电极进行表征,采用方波伏安法(SWV)研究传感器材料对二茂铁甲醇响应。石墨/树脂电极表现了良好的重复性和线性响应。

Lucas C. 等人[36]研究了一种完全由 3D 打印制造的集成电极微型电化学池,用于类固醇激素的连续检测。该电化学传感器是通过结合两种热塑性细丝一步制造的。电极区采用聚乳酸-炭黑(PLA-CB),绝缘区采用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS) (如图 2(1)所示)。结果表明,3D 打印技术是一种可用于制作低成本的小型电化学装置的很有前途的方法。Yue Dong. 等人[37]设计了一种三电极结构的乳酸传感器和高度集成的恒电位器电路原型。利用高导电性、高粘性银纳米油墨进行 3D 墨水直写(DIW)打印制造出柔性的酶基乳酸传感电极(如图 2(2)所示)。全 3D 打印的恒电位器系统和传感器在 0~20 mmol L⁻¹ 乳酸浓度范围内显示出可靠的检测能力。墨水直写的纯增材制造方法证明了具有高密度芯片的 3D 打印双面电路的能力。该 3D 打印电化学传感器系统适用于可穿戴设备的连续监测人类代谢。

通过 3D 打印技术构建的集成电化学传感装置,除了电极等检测体系,还可集成样品预处理模块与废液回收装置,构建简易的全分析系统。Jiang shuai 等人[38]开发了一种混合 3D 打印集成微装置来测定人体中的铜离子,如图 2(3)所示。该装置中的混合通道通过诱导“马蹄涡”现象,使样品与溶液均匀混合和定量稀释;废液收集区的设计可防止生物样本对环境的污染。由此可以看出 3D 打印技术可为现场快速检验提供一种新的视角。

4.2. 3D 打印在电化学传感器电极制作中的应用

工作电极是电化学传感器的核心部件,其性能决定了整个传感器的水平[39]。目前 3D 打印已被广泛应用于构建多种电极结构,但所选材料的性质决定了要使用的 3D 打印技术[40]。其中熔融沉积模型(FDM)技术,是 3D 打印电极使用最广泛的也是最实惠的制作方法[41]。由此产生的传感器可直接用作工作电极使用,也可通过机械、化学、电化学以及生物方法进行预处理,用于检测样品中特定分析物的浓度或活性[42]。

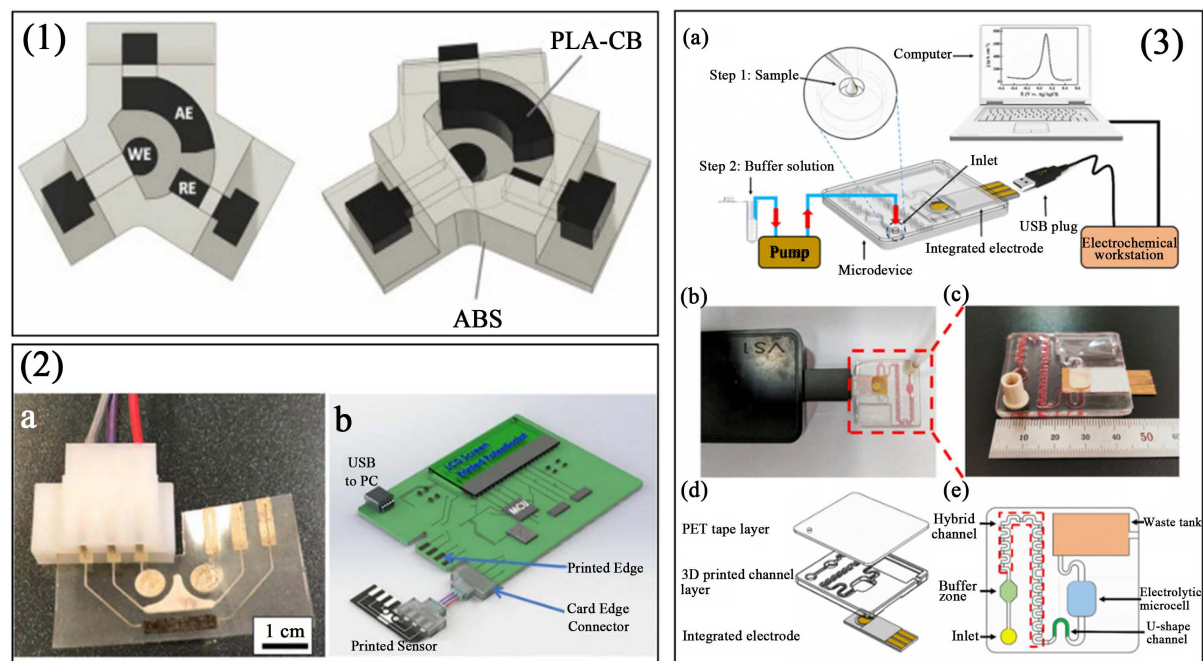


Figure 2. (1) Design of the electrochemical cell containing working electrode (WE), auxiliary electrode (AE), and pseudo-reference electrode (RE). The electrodes were printed using the PLA-CB conductive filament and the insulating region was manufactured with ABS [36]. (2) a. Proposed printed lactate biosensor prototype with enzyme-covered WE and chloridized RE. 3D PCB-based potentiostat: b. design concept [37]. (3) a. Schematic diagram of the microdevice system, consisting of the 3D printed microdevice; a peristaltic pump; an integrated electrode; an electrochemical workstation; and a computer. b. The photo of the microdevice system. c. The enlarged photo of the microdevice. The dimensions of the microdevice: 48 mm length \times 45 mm width \times 3 mm height. d. the exploded view of the integrated microdevice. e. The detailed composition of 3D printed channel layer [38]

图 2. (1) 包含工作电极(WE)、辅助电极(AE)和参比电极(RE)的电化学池的设计。电极使用 PLA-CB 导电丝印制, 绝缘区域使用 ABS 灯丝制造。(2) a. 提出了带有酶覆盖的工作电极和氯化的参比电极的印刷乳酸生物传感器原型。b. 基于 3D PCB 的恒电位仪的设计概念图。(3) a. 由 3D 打印微器件组成的微器件系统示意图; 蠕动泵; 集成电极; 电化学工作站; 和一台电脑。b. 微器件系统的照片。c. 微器件的放大照片。微器件尺寸: 长 48 毫米 \times 宽 45 毫米 \times 高 3 毫米。d. 集成微器件的分解图。e. 3D 打印通道层的详细组成

喷墨印刷技术是一种通过在基板上打印油墨来形成电极的技术, 主要应用于柔性电子领域中导电元件的制造, 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。Weng B.等[43]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。杨冬静等[44]用载银石墨烯(Ag-RGO)导电油墨打印在聚酰亚胺(OPI)薄膜基底上, 得到的电极电导率达到 5.2×10^3 S/m, 该电极用于 H_2O_2 与葡萄糖的检测均表现出高的灵敏度。王一博等[45]采用挤出式喷墨打印技术, 以注射管作为打印设备的喷头, 用气压驱动管内墨水来打印电极, 制备的织物结构电极具有较高的充放电比容和非常稳定的循环性能, 可应用于制作柔性锂离子电池。

随着纳米技术的快速发展, 各种功能纳米材料可以应用于 3D 打印和工程领域, 以弥补其不足。比表面积较大的纳米材料(碳纳米管、炭黑、石墨烯等)可与绝缘热塑性基体(如聚乳酸(PLA)或丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS))混合, 制备导电优良的可打印碳基复合丝[46] [47] [48]; 另外, 金属纳米颗粒(Ag、Cu、Ni等)近似类酶催化活性, 可用于构建非酶电化学传感器[49]。K.p.等人[50]开发了一种非酶打印纳米碳电极传感器, 通过在 3D 打印电极上电镀铜和镍来检测葡萄糖和蔗糖, 将 3D 打印纳米碳基板简单地修饰为功能电极, 以成功地传感目标分子。Raquel G.等人[51]研究了一种新型导电复合丝(Ni-G-PLA), 如图 3 所示, 将 $Ni(OH)_2$ 微粒加入到石墨烯/PLA(G-PLA)基体中, 使用该导电灯丝制作的 3D 打印电极被用于制作非酶

传感器, 可选择性的测定葡萄糖。检测限为 2.4 mmol L^{-1} , 并且不受抗坏血酸和尿酸等生物样本的干扰, 具有很好选择性。研究表明复合导电丝在电化学应用方面具有显著的优势。

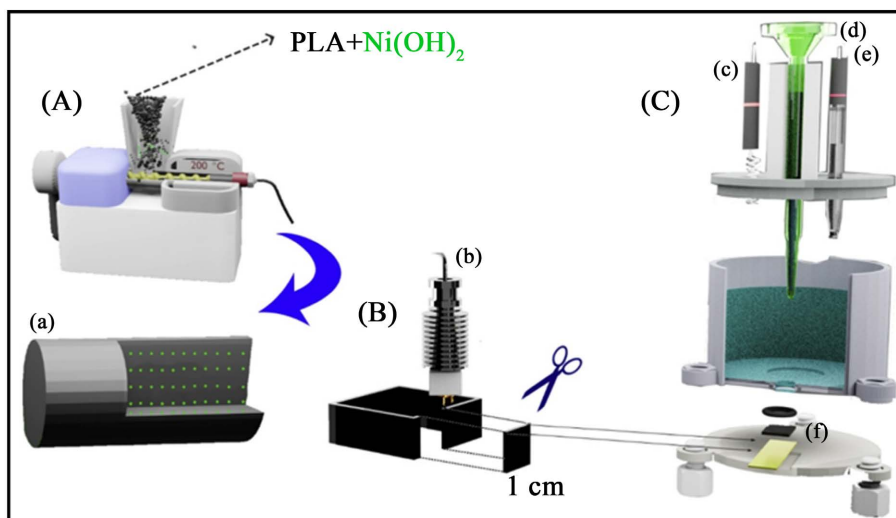


Figure 3. Schematic diagrams: (A) Production of the Ni-G-PLA filament using the 3D extruder; (B) 3D-printing of a hollow square box ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) with wall thickness of 0.72 mm ; (C) The 3D-printing electrode ($1 \times 1 \text{ cm}$) is positioned at the bottom of the BIA cell on a metal plate (electrical contact); (a) Illustration of Ni-G-PLA filament; (b) Printer nozzle; (c) Pt counter electrode; (d) Micropipette tip; (e) Reference electrode (Ag/AgCl); (f) 3D printed Ni-G-PLA working electrode ($1 \times 1 \text{ cm}$) [51]

图 3. (A) 使用 3D 挤出机生产 Ni-G-PLA 长丝示意图; (B) 3D 打印空心方形盒(4 厘米 \times 4 厘米 \times 2 厘米), 壁厚 0.72 毫米; (C) 3D 打印电极位于金属板(电触点)上的 BIA 电池底部; (a) Ni-G-PLA 长丝示意图; (b) 打印机喷嘴; (c) 铂对电极; (d) 微量移液管尖端; (e) 参比电极(Ag/AgCl); (f) 3D 打印 Ni-G-PLA 工作电极(1 \times 1 cm)

金属器件的打印通常需要昂贵的设备以及其他材料的后期处理, 才可获得合适的电分析传感平台。电沉积技术是借助于电化学的方法, 通过氧化还原反应在目标电极表面形成镀层的技术, 可以实现基底材料的表面改性, 提高基底材料的电化学性能, 具有操作简便、沉积速度快且镀层厚度可控等优点, 在 3D 打印的电极基底修饰中起到了很好的作用[52]。Hafsa 等人[53]首次提出了在不使用任何结构导向剂的情况下, 结合电沉积和增材制造技术对铜圆电极进行精确且可重复的 3D 打印的想法。应用电化学增材制造(ECAM)技术制造了稳定的铜电极, 并研究了其在硝酸盐(NO_3^-)检测中的应用。通过 ECAM 工艺在 ITO 导电玻璃上沉积的铜显示了具有 FCC 结构的单晶铜生长(如图 4(1)所示)。沉积的铜电极室温下具有较低的电阻率(约 $3.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)和良好的响应范围、高灵敏度以及很好的抗干扰能力。鲁文娟等人[54]采用 3D 打印技术成功制备了重复性良好的三维石墨烯复合电极(如图 4(2)所示), 可用于环境污染微囊藻毒素(MC-LR)的检测。该电化学生物传感器对多巴胺、重金属、四环素等均具有极高的检测灵敏度。

Cheng 等人[55]对采用电镀方法改进的 3D 打印金属电极(如图 4(3))进行了测试, 通过循环和差分脉冲伏安法检测水溶液中的苯酚和对氨基苯酚, 并与传统的玻碳(GC)电极进行了比较。3D 打印镀金电极对苯酚和对氨基苯酚显示出了良好的分析性能和检测灵敏度。展示了 3D 打印技术在环境样品中酚类化合物检测方面的潜在价值。Vassiliki 等人[56]制备了完全由 3D 打印机制作的三电极集成的生物功能传感平台, 可用于葡萄糖、汞和咖啡因的检测。该打印机配有两个头和两种灯丝(一个导电, 一个不导电), 通过单步 3D 打印方法制备了集成三电极系统(如图 4(4)所示)。综上, 3D 打印技术制备的电化学传感器在离子或者生物大分子检测方面有很好的优势, 具有广阔的应用前景。

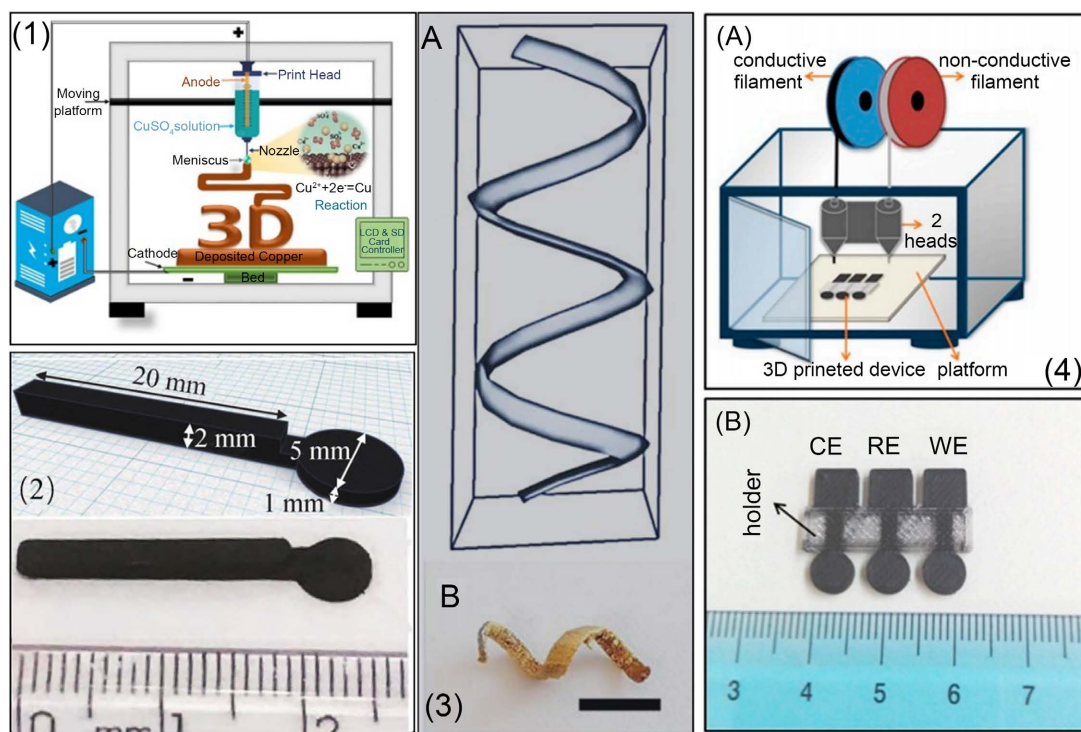


Figure 4. (1) Schematic illustration of the electrochemical 3D printer (ECAM). An aqueous solution of Na_2SO_4 is filled in the syringe-nozzle system (anode). ITO plate is mounted on the top of the print bed (cathode). Both anode and cathode are move through three dimensions (XYZ) with Computer Controlled System. When nozzle is closed enough to the ITO plate, and the positive potential is applied, a fine meniscus is formed between them. This meniscus travels with the print head following a programmed path subsequently depositing the copper in the desired structure by reduction of copper ions through electrolyte solution [53]. (2) Photos of 3D printed graphene composite electrode [54]. (3) Schematic of the electrode design by CAD software. (B) Optical image of the 3D printed electrode after Au electroplating. Scale bar corresponds to 1 cm [55]. (4) (A) Schematic illustration of the 3D-printing process using a 3D printer equipped with two heads. (B) Photograph of the 3D-printed integrated device [56]

图 4. (1) 电化学 3D 打印机(ECAM)的示意图。向注射器喷嘴系统(阳极)中填充 Na_2SO_4 水溶液。ITO 板安装在打印床(阴极)的顶部。阳极和阴极均通过计算机控制系统在三维(XYZ)中移动。当喷嘴足够靠近 ITO 板并施加正电势时,它们之间会形成一个细小的弯月面。该弯月面随着打印头沿着编程路径移动,随后通过电解质溶液还原铜离子,将铜沉积在所需结构中。(2) 3D 打印石墨烯复合电极的照片。(3) A. 通过 CAD 软件设计电极的示意图。B. 镀金后 3D 打印电极的光学图像。比例尺对应 1 厘米。(4) (A) 使用配备有两个打印头的 3D 打印机的 3D 打印过程的示意图。(B) 3D 打印集成设备的照片

5. 结论和展望

3D 打印技术在实验室中的广泛应用使研究人员能够快速构建新型的电化学(生物)传感器,不仅能够显著缩短设计制作的周期,同时不需要昂贵的设备和材料。尤其需要强调指出的是,3D 打印技术可用于构建不同几何形状的集成电极,进一步增强了实用性,使其在柔性、便携式电子器件的构建以及电化学(生物)传感器在水质检测和生物样本检测中的应用方面大放异彩。然而 3D 打印技术的优势在于实验室设计并快速制作电化学分析装置,其目标应是为分析装置的构建提供原型,以利于其后期进一步扩大生产及最终应用。因此,今后基于 3D 打印构建的电化学传感装置可能需要进一步结合实际应用,引入纳米导电材料优化电极制作,基于不同需求快速实现三电极系统的一次成型与集成制作,做到既满足个性化需求又节约时间,为全系统传感器以及薄膜型可穿戴生物传感器的构建开辟了新的途径。由于电化学传感本身的优势,基于 3D 打印技术集成一次性电极和样品处理功能将可能显著改进电化学传感器在实际应用中的扩展性能,为其进一步应用打下坚实的基础。

基金项目

国家自然科学基金资助，项目号 32070397。

参考文献

- [1] 黄健, 姜山. 3D 打印技术将掀起“第三次工业革命”? [J]. 新材料产业, 2013(1): 62-67.
- [2] Zhang, L., Dong, H., Yu, Y., *et al.* (2022) Application and Challenges of 3D Food Printing Technology in Manned Spaceflight: A Review. *International Journal of Food Science & Technology*, **57**, 4906-4917. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15879>
- [3] Zhong, C., Liu, J., Backes, G., *et al.* (2021) 3D Printing of Large-Scale Components of Titanium Alloys under Open Atmosphere. *Materials Today Communications*, **28**, Article ID: 102688. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102688>
- [4] Matt, S., Raj, M.M. and Il, Y.K. (2020) Additive Manufacturing Infill Optimization for Automotive 3D-Printed ABS Components. *Rapid Prototyping Journal*, **26**, 89-99. <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2019-0007>
- [5] Shetty, S., Nandish, B.T., Amin, V., *et al.* (2022) 3D Printed Polyether Ether Ketone (PEEK), Polyamide (PA) and Its Evaluation of Mechanical Properties and Its Uses in Healthcare Applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1224**, Article ID: 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1224/1/012005>
- [6] Krechmer, J.E., Phillips, B., Chaloux, N., *et al.* (2021) Chemical Emissions from Cured and Uncured 3D-Printed Ventilator Patient Circuit Medical Parts. *ACS Omega*, **6**, 30726-30733. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04695>
- [7] He, Y., Luckett, J., Begines, B., *et al.* (2022) Ink-Jet 3D Printing as a Strategy for Developing Bespoke Non-Eluting Biofilm Resistant Medical Devices. *Biomaterials*, **281**, Article ID: 121350. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2021.121350>
- [8] Ataide, V.N., Rocha, D.P., de Siervo, A., *et al.* (2021) Additively Manufactured Carbon/Black-Integrated Polylactic Acid 3D Printed Sensor for Simultaneous Quantification of Uric Acid and Zinc in Sweat. *Microchimica Acta*, **188**, 388. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-05007-5>
- [9] Stopforth, R. (2021) Conductive Polylactic Acid Filaments for 3D Printed Sensors: Experimental Electrical and Thermal Characterization. *Scientific African*, **14**, e1040. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e01040>
- [10] Kalinke, C., de Oliveira, P.R., Neumsteir, N.V., *et al.* (2022) Influence of Filament Aging and Conductive Additive in 3D Printed Sensors. *Analytica Chimica Acta*, **1191**, Article ID: 339228. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339228>
- [11] Kouchakzadeh, S. and Narooei, K. (2021) Simulation of Piezoresistance and Deformation Behavior of a Flexible 3D Printed Sensor Considering the Nonlinear Mechanical Behavior of Materials. *Sensors and Actuators: A Physical*, **332**, Article ID: 113214. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113214>
- [12] Tian, X. and Xu, B. (2021) 3D Printing for Solid-State Energy Storage. *Small Methods*, **5**, e2100877. <https://doi.org/10.1002/smt.202100877>
- [13] Hairul, H.H., Saiful, A.S., Aya, A., *et al.* (2018) 3D Printable Conductive Materials for the Fabrication of Electrochemical Sensors: A Mini Review. *Electrochemistry Communications*, **96**, 27-31. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.006>
- [14] 黄常翼, 冯阳. 3D 打印技术及应用现状[J]. 黄冈职业技术学院学报, 2019, 21(6): 126-129.
- [15] 孟伟. 3D 打印技术及应用趋势分析[J]. 科技创新与应用, 2021(11): 146-148.
- [16] Yang, C., Cao, Q., Puthongkham, P., *et al.* (2018) 3D-Printed Carbon Electrodes for Neurotransmitter Detection. *Angewandte Chemie (International ed.)*, **57**, 14255-14259. <https://doi.org/10.1002/anie.201809992>
- [17] Palenzuela, C.L.M. and Pumera, M. (2018) (Bio)Analytical Chemistry Enabled by 3D Printing: Sensors and Biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, **103**, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.016>
- [18] 崔庚彦, 宋艳芳. 光固化成型技术的特点及其应用[J]. 技术与市场, 2014, 21(9): 35-37.
- [19] 顾玥, 王功, 段文艳, 等. 陶瓷光固化成型技术的应用与展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 867-877.
- [20] Gross, B., Lockwood, S.Y. and Spence, D.M. (2017) Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D Printing. *Analytical Chemistry*, **89**, 57-70. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04344>
- [21] Omar, M.H., Razak, K.A., Ab, W.M.N., *et al.* (2021) Recent Progress of Conductive 3D-Printed Electrodes Based upon Polymers/Carbon Nanomaterials Using a Fused Deposition Modelling (FDM) Method as Emerging Electrochemical Sensing Devices. *RSC Advances*, **11**, 16557-16571. <https://doi.org/10.1039/D1RA01987B>
- [22] Ambrosi, A. and Pumera, M. (2016) 3D-Printing Technologies for Electrochemical Applications. *Chemical Society*

- Reviews*, **45**, 2740-2755. <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>
- [23] 任大勇, 陈虎越, 王展. 油墨直写技术在可穿戴电子领域中的应用[J]. 电子技术, 2021, 50(7): 48-49.
- [24] Muoz, J. and Pumera, M. (2020) Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. *ChemElectroChem*, **7**, 3404-3413. <https://doi.org/10.1002/celec.202000601>
- [25] Mao, M., He, J., Li, X., *et al.* (2017) The Emerging Frontiers and Applications of High-Resolution 3D Printing. *Micromachines*, **8**, Article 113. <https://doi.org/10.3390/mi8040113>
- [26] Tuan, D.N., Alireza, K., Gabriele, I., *et al.* (2018) Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Composites Part B*, **143**, 172-196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- [27] 高尧, 李玲梦, 孔祥威, 等. 3D 打印用聚乳酸复合材料进展[J]. 塑料, 2022, 51(3): 73-76.
- [28] 陈晖, 王磊, 郭振, 等. 基于增材制造的碳纤维/高分子复合材料研究现状[J]. 塑料工业, 2019, 47(10): 15-17.
- [29] 刘森. 增材制造适用材料及产品机械性能研究[J]. 科技创新与应用, 2021, 11(17): 57-59.
- [30] 陈宏庆, 马志勇, 张家彬, 等. 增材制造适用材料及产品机械性能研究[J]. 机械制造, 2019, 57(1): 1-6.
- [31] Siller, I.G., Preuss, J.A., Urmann, K., *et al.* (2020) 3D-Printed Flow Cells for Aptamer-Based Impedimetric Detection of *E. coli* Crooks Strain. *Sensors (Basel)*, **20**, Article No. 4421. <https://doi.org/10.3390/s20164421>
- [32] Roberto, P., Francisco, C., David, G., *et al.* (2019) Fully Integrated Screen-Printed Sulfide-Selective Sensor on a 3D-Printed Potentiometric Microfluidic Platform. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, **290**, 364-370. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.132>
- [33] Contreras-Naranjo, J.E., Perez-Gonzalez, V.H., Mata-Gómez, M.A., *et al.* (2021) Cost-Effective 3D-Printed-Enabled Fluidic Electrochemical Sensing Platform for Quantitative Electroanalytical Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, **168**, Article ID: 117504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3311>
- [34] Sibug-Torres, S.M., Go, L.P., Castillo, V., *et al.* (2021) Fully Integrated 3D-Printed Electrochemical Cell with a Modified Inkjet-Printed Ag Electrode for Voltammetric Nitrate Analysis. *Analytica Chimica Acta*, **1160**, Article ID: 338430. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338430>
- [35] de C., C.B.M., Griveau, S., Bedioui, F., *et al.* (2022) Stereolithography Based 3D-Printed Microfluidic Device with Integrated Electrochemical Detection. *Electrochimica Acta*, **407**, Article ID: 139888. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139888>
- [36] Duarte, L.C., Baldo, T.A., Silva-Neto, H.A., *et al.* (2022) 3D Printing of Compact Electrochemical Cell for Sequential Analysis of Steroid Hormones. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, **364**, Article ID: 131850. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131850>
- [37] Dong, Y., Min, X. and Kim, W.S. (2018) A 3-D-Printed Integrated PCB-Based Electrochemical Sensor System. *IEEE Sensors Journal*, **18**, 2959-2966. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2801459>
- [38] Jiang, S., Zhao, J., Zhao, S., *et al.* (2022) Hybrid 3D Printed Integrated Microdevice for the Determination of Copper Ions in Human Body Fluids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **414**, 4047-4057. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04049-9>
- [39] 刘瑶, 薛强, 王荣, 等. 电化学传感器检测不同水环境中砷(III)的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(5): 1-10.
- [40] Han, T., Kundu, S., Nag, A., *et al.* (2019) 3D Printed Sensors for Biomedical Applications: A Review. *Sensors (Basel, Switzerland)*, **19**, Article No. 1706. <https://doi.org/10.3390/s19071706>
- [41] Stefano, J.S., Kalinke, C., Da, R.R., *et al.* (2022) Electrochemical (Bio)Sensors Enabled by Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing: A Guide to Selecting Designs, Printing Parameters, and Post-Treatment Protocols. *Analytical Chemistry*, **94**, 6417-6429. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05523>
- [42] Aya, A. and Bhavik, A.P. (2020) 3D-Printed Electrochemical Sensors: A New Horizon for Measurement of Biomolecules. *Current Opinion in Electrochemistry*, **20**, 78-81. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.009>
- [43] Weng, B., Morrin, A., Shepherd, R., *et al.* (2014) Wholly Printed Polypyrrole Nanoparticle-Based Biosensors on Flexible Substrate. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**, 793-799. <https://doi.org/10.1039/C3TB21378A>
- [44] 杨冬静, 陈海华, 付德刚. 载银石墨烯导电油墨打印电极的研究[J]. 现代化工, 2021, 41(11): 106-111.
- [45] 王一博, 赵九蓬. 3D 打印柔性可穿戴锂离子电池[J]. 材料工程, 2018, 46(3): 13-21.
- [46] Pämyla, L.D.S., Vera, K., Hugo, C.L., *et al.* (2019) Enhanced Performance of 3D Printed Graphene Electrodes after Electrochemical Pre-Treatment: Role of Exposed Graphene Sheets. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, **281**, 837-848. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.013>
- [47] Browne, M.P., Novotný, F., Sofer, Z., *et al.* (2018) 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS*

- Applied Materials & Interfaces*, **10**, 40294-40301. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>
- [48] Vidakis, N., Petousis, M., Kourinou, M., *et al.* (2021) Additive Manufacturing of Multifunctional Polylactic Acid (PLA)—Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Nanocomposites. *Nanocomposites*, **7**, 184-199. <https://doi.org/10.1080/20550324.2021.2000231>
- [49] Li, H., *et al.* (2015) A Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Bimetallic Cu-Ag Superstructures. *Biosensors and Bioelectronics*, **63**, 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.061>
- [50] Kp, A.K., Kalyan, G., Osamah, A., *et al.* (2020) Metal-Plated 3D-Printed Electrode for Electrochemical Detection of Carbohydrates. *Electrochemistry Communications*, **120**, Article ID: 106827. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106827>
- [51] Raquel, G.R., Rafael, M.C., Priscilla, J.Z., *et al.* (2020) Production of 3D-Printed Disposable Electrochemical Sensors for Glucose Detection Using a Conductive Filament Modified with Nickel Microparticles. *Analytica Chimica Acta*, **1132**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.028>
- [52] 殷洁, 胡云涛, 刘慧, 等. 基于电沉积技术构建聚苯胺/海藻酸膜及电化学性能研究[J]. 材料研究学报, 2022, 36(4): 314-320.
- [53] Siddiqui, H., Singh, N., Chauhan, V., *et al.* (2021) Electrochemical 3D Printed Copper Garden for Nitrate Detection. *Materials Letters*, **305**, Article ID: 130795. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130795>
- [54] 鲁文娟, 李阳. 基于 3D 打印技术构建石墨烯电化学生物传感器及其应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 1069-1077.
- [55] Tay, S.C., Muhammad, Z.M.N., Adriano, A., *et al.* (2017) 3D-Printed Metal Electrodes for Electrochemical Detection of Phenols. *Applied Materials Today*, **9**, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.005>
- [56] Vassiliki, K., Anastasios, E. and Christos, K. (2019) Single-Step Fabrication of an Integrated 3D-Printed Device for Electrochemical Sensing Applications. *Electrochemistry Communications*, **103**, 100-103. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.008>