

载银石墨烯导电油墨打印电极的研究

杨冬静^{1,2}, 陈海华³, 付德刚^{1,2*}

(1. 东南大学生物科学与医学工程学院, 江苏 南京 210096;

2. 生物医学工程国家级实验教学示范中心(东南大学), 江苏 南京 210096;

3. 东南大学化学化工学院, 江苏 南京 210096)

摘要:为改善石墨烯导电油墨的导电性及其电催化性能,在含有 Ag^+ 和氧化石墨(GO)的溶液中加入一定量的还原试剂(硼氢化钠),在获得还原石墨烯(RGO)的同时在其表面生成纳米 Ag 颗粒,制得的载银石墨烯(Ag-RGO)具有良好的水溶性;以羧甲基纤维素钠为粘结剂,可得到稳定的水溶性油墨。将油墨打印在聚酰亚胺(PI)薄膜基底上,在 N_2 气氛中于 350°C 热处理 2 h,其电导率达到 $5.2 \times 10^3 \text{ S/m}$ 。打印电极的电流密度在 N_2 饱和的 0.2 mol/L PBS($\text{pH}=7.4$)中与 H_2O_2 的浓度成线性关系(线性范围 $0.3 \sim 3.5 \text{ mmol/L}$);在未除氧的 0.1 mol/L NaOH 电解液中与葡萄糖的浓度成线性关系(线性范围 $0.04 \sim 0.2 \text{ mmol/L}$),均表现出高的灵敏度。

关键词: 石墨烯;水性导电油墨;3D 打印;柔性电极;传感器

中图分类号: TQ32;TQ638;TN3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0106-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.023

Study on Ag-loading graphene conductive ink printing electrode

YANG Dong-jing^{1,2}, CHEN Hai-hua³, FU De-gang^{1,2*}

(1.School of Biological Science & Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2.National Experimental Education Demonstration Center for Biomedical Engineering (Southeast University), Nanjing 210096, China; 3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: To improve the conductivity and electrocatalytic performance of graphene conductive ink, NaBH_4 is used as a reducing agent to simultaneously reduce Ag^+ and graphite oxide (GO) to obtain silver-loading graphene (Ag-RGO). The obtained Ag-RGO has a good water solubility. Using Ag-RGO as conductive phase, and sodium carboxymethyl cellulose as binder, a stable water-soluble conductive ink is obtained. The conductive ink is printed on a polyimide film as an electrode that gains a conductivity of $5.2 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ after heating at 350°C for 2 hours in N_2 atmosphere. The printed electrode shows high sensitivity for both of H_2O_2 and glucose. The current density is linearly related to the concentration of H_2O_2 in N_2 saturated 0.2 M PBS ($\text{pH}=7.4$) solution with a linear range of $0.3 \sim 3.5 \text{ mM}$, and the concentration of glucose in 0.1 M NaOH without deoxygenation, with a linear range of $0.04 \sim 0.2 \text{ mM}$.

Key words: graphene; water-soluble conductive ink; 3D printing; flexible electrode; sensor

喷墨打印正成为柔性电子领域中导电元件和器件的一种制造方法,具有过程简单、节省材料、可用于多种基底等优点^[1]。导电油墨是由导电填料、溶剂、粘结料以及助剂等组成的一种混合物^[2-3]。目前研究较多的导电填料包括碳材料、金属纳米材料和导电聚合物^[4-6]。石墨烯以其各种独特的性质而得到了广泛重视,许多研究者着手研究新型的石墨烯导电油墨,特别是应用于喷墨打印的石墨烯导电油墨^[7-8]。

水性导电油墨以水为溶剂,符合绿色、环保的发展要求^[9]。而结合纳米金属材料 and 石墨烯发展具有更好导电性和更多功能性的打印导电油墨一直是人们关注的领域^[10-13]。笔者利用简单的同步还原

制备了水溶性的载银还原石墨烯导电填料,并将水性导电油墨在柔性基底上打印得到了具有电催化活性和传感能力的打印电极。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

试剂与材料:石墨粉(质量分数 $\geq 99.85\%$),上海华谊集团华原化工有限公司生产;硝酸银(AgNO_3),上海化学试剂有限公司生产;硼氢化钠(NaBH_4)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、过氧化氢(H_2O_2)、羧甲基纤维素钠、一水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$),国药集团化学试剂有限公司生产;聚酰亚胺薄膜基底(PI),诺鸣电子

收稿日期:2021-06-29;修回日期:2021-08-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51172043)

作者简介:杨冬静(1988-),女,硕士,助理工程师,研究方向为生物医学传感器和医用电子电路, yangdongjing@seu.edu.cn;付德刚(1967-),男,博士,教授,研究方向为纳米功能材料和生物电子学,通讯联系人, fudegang@seu.edu.cn。

科技有限公司生产。

仪器与设备:场发射扫描电子显微镜(SEM), Ultra Plus型, Zeiss公司生产;热分析仪(TGA), Setsys evolution 16型, Setaram公司生产;X射线衍射仪(XRD), Smartlab型, 日本理学生产;激光共聚焦拉曼光谱仪, Renishaw公司生产;多功能数字式四探针测试仪, ST-2258C型, 苏州晶格电子有限公司生产;台阶仪, DektakXT型, BRUKER公司生产;电化学工作站, Ch760D型, 上海辰华仪器有限公司生产。

1.2 载银石墨烯(Ag-RGO)与导电油墨的制备

采用改进的Hummers法合成氧化石墨(GO)。氧化石墨用离心机洗涤直到上清液的pH为中性, 取出下层固体置于烘箱中, 在60℃下干燥20 h得到GO薄片。取90 mg GO薄片加200 mL去离子水搅拌至GO完全分散, 接着向烧杯中加入0.05 g的AgNO₃和0.05 g的PVP, 搅拌0.5 h。将混合液升温至100℃, 加入100 mL 0.6 mg/mL的NaBH₄水溶液(3 mL/min), 180 min后离心洗涤至中性, 干燥即得所需产物。以所得产物为导电相, 以羧甲基纤维素钠为粘结剂, 固定水(10 mL)和粘结剂(5 mg)的质量, 改变导电相的质量, 制备不同的水性导电油墨。

1.3 3D打印电极的制备及电化学测试

将DIY 3D打印机(天威公司生产)的打印头更换为注射器(连接注射泵), 将导电油墨注射到基底上, 依据油墨的特性对打印参数进行优化设置:加热床的温度为20℃、注射器的挤出速率为3 mL/min、喷头移动速率为100 mm/min。用导电油墨打印出一定的图案, 然后在N₂气氛的保护下于350℃热处理2 h。

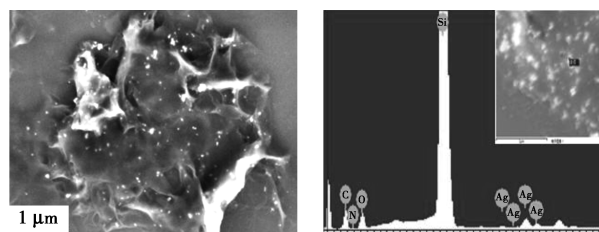
电化学测试采用标准的三电极体系, 以导电油墨打印电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为对电极。循环伏安(CV)测试的电解质溶液为含有0.1 mol/L KCl的5.0 mmol/L K₃[Fe(CN)₆]水溶液, H₂O₂检测的电解质溶液为N₂饱和的0.2 mol/L PBS(pH=7.4), 葡萄糖检测的电解质溶液为未除氧的0.1 mol/L NaOH水溶液。

2 实验结果

2.1 载银石墨烯Ag-RGO的形貌、结构与性质的表征

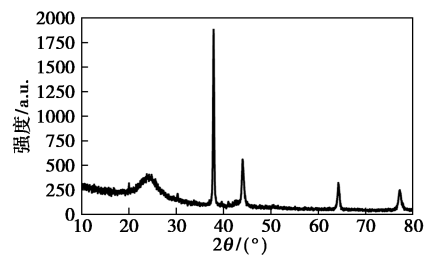
载银石墨烯(Ag-RGO)的SEM图如图1(a)所示。由图1(a)中可以看出, 氧化石墨在还原后形成

薄膜样结构, 呈卷曲和皱褶的形貌, 其是多层的石墨烯, 同时在薄膜表面有许多小的颗粒, 这是Ag⁺还原形成的纳米Ag, 说明合成中加入一定量的PVP可防止纳米Ag颗粒长大并能使其均匀分散。Ag-RGO的SEM-EDS图如图1(b)所示。由图1(b)中可以看出, 与观察到的形貌相一致, 最强的信号(Si)是基底产生的, 而元素C和Ag的峰则是来自产物Ag-RGO。Ag-RGO的XRD图谱如图1(c)所示。由图1(c)中可以看出, 2 θ =24.46°的衍射峰来自石墨烯^[14], 其他衍射峰则与面心立方金属Ag的XRD吻合(JCPDF 01-089-3722); 其中38.05°的衍射峰对应(111)晶面, 另外3个衍射峰(44.21、64.38°和

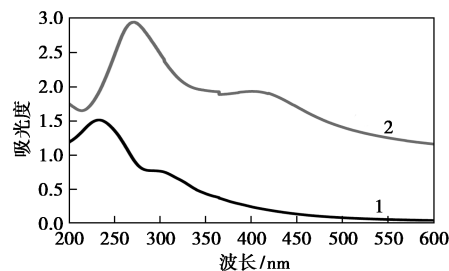


(a) SEM图(标尺1 μm)

(b) SEM-EDS图

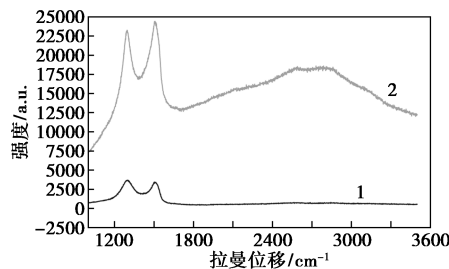


(c) XRD图



1—GO; 2—Ag-RGO

(d) UV-Vis光谱



1—GO; 2—Ag-RGO

(e) Raman光谱

图1 载银石墨烯(Ag-RGO)的结构与性质

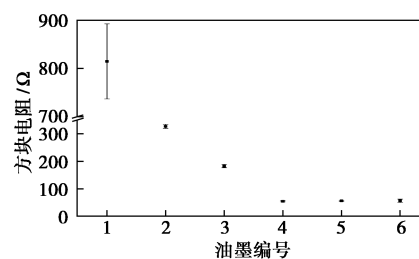
77.34°)分别对应(200)、(220)和(311)晶面。XRD 分析结果进一步证明 Ag-RGO 由石墨烯和 Ag 纳米颗粒组成^[15]。Ag-RGO 在空气中的 TGA 曲线在 600℃ 之后质量基本上不再发生变化,经计算可得 Ag-RGO 中 Ag 的质量分数约为 17.39%。

氧化石墨 GO 和载银石墨烯 Ag-RGO 的 UV-Vis 光谱(质量浓度为 0.02 mg/mL)如图 1(d)所示。由图 1(d)中可以看出,氧化石墨中碳-碳共轭键产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁在 232 nm 处,同时还有碳氧键的 $n-\pi^*$ 吸收(303 nm);而载银石墨烯由于碳氧键的还原, $n-\pi^*$ 吸收峰减弱,但 401 nm 处出现纳米银的表面等离子共振(SPR)吸收峰,并且因纳米银与还原石墨烯的相互作用,石墨烯的吸收也发生了红移。紫外-可见吸收光谱与 XRD 和形貌观察结果一致:NaBH₄ 还原后,生成的石墨烯表面同时负载了纳米银颗粒。氧化石墨和载银石墨烯的 Raman 光谱如图 1(e)所示。由图 1(e)中可以看出,氧化石墨的 D 峰和 G 峰分别位于 1 341、1 577 cm⁻¹,D 峰和 G 峰的强度比 $I_D/I_G = 1.07$ 。而由于还原后石墨烯中的离域结构得到明显恢复以及表面纳米银的存在,载银石墨烯的 Raman 光谱有了明显变化:①纳米银的 SPR 效应使石墨烯的 D 峰和 G 峰强度增大^[16-17];②D 峰与 G 峰的峰宽减小,D 峰的强度低于 G 峰的强度(强度比为 0.95),同时出现明显的 2D 峰(2 590 cm⁻¹)和 D+D'峰(2 800 cm⁻¹),说明产物中的无序度降低。Ag-RGO 可很好地分散在水中,原因是在一步法还原合成的载银石墨烯中,纳米银的存在降低了石墨烯通过 $\pi-\pi$ 作用的团聚现象,同时石墨烯中依然含有一定量的含氧官能团,也有助于其在水相中的分散。

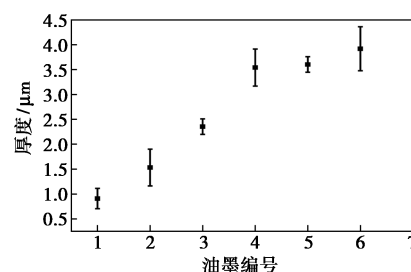
2.2 油墨的导电性

以 Ag-RGO 为导电相、羧甲基纤维素钠为粘结剂、水为溶剂,固定水和粘结剂的质量,改变导电相的质量分数(14.3%、16.7%、28.6%、37.5%、57.1%和 62.5%),制备出无毒、环保的石墨烯导电油墨(对应编号分别为 1~6 号)。4 号油墨在 6 个星期之后的实物照片表明,油墨依然比较均一,没有出现沉淀,表现出很好的稳定性。将导电油墨打印在玻璃上,N₂ 气保护下于 350℃ 热处理 2 h 后测方块电阻 R_s 和厚度 h ,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,随着油墨中导电相质量分数的增加,打印图案的方块电阻变小、厚度变大。在 350℃、N₂ 气氛中的热处理不仅可除去石墨烯上的部分含氧官能团,提高电子的离域性,而且在惰性气氛中,纳米 Ag 表面的

氧化银也通过热分解重新成为金属银,可使产物的导电性得到进一步增强。当导电相质量分数达到一定程度时,导电图案的方块电阻和厚度变化很小。因此,后续实验都采用 4 号油墨,由 $\rho = R_s \times h$ 计算其电阻率为 191.99 $\Omega \cdot \mu\text{m}$,对应电导率 $5.2 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。各种导电油墨的电导率见表 1。



(a) 方块电阻的变化



(b) 膜厚的变化

图 2 导电油墨的性质

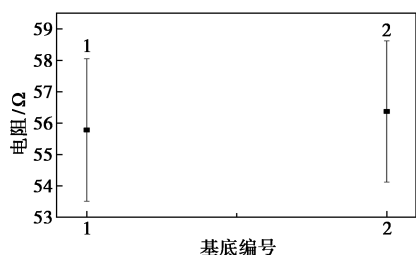
表 1 各种导电油墨的电导率

导电相	溶剂	电导率/ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	参考 文献
Ag 颗粒和 graphene-Ag 复合材料	乙醇、乙二醇和甘油	5.26×10^6	[18]
GO	水和乙二醇	4.2×10^4	[19]
石墨烯	水和二甘醇	1.22×10^2	[20]
石墨烯和银的有机复合物	环己酮和松油醇	2.16×10^3	[15]
石墨烯	环己酮和松油醇	2.5×10^4	[21]
Ag/RGO 复合材料	水、乙醇和乙二醇	2.0×10^3	[22]
Ag-RGO	水	5.2×10^3	本文

2.3 柔性基底上打印电极的电化学性能

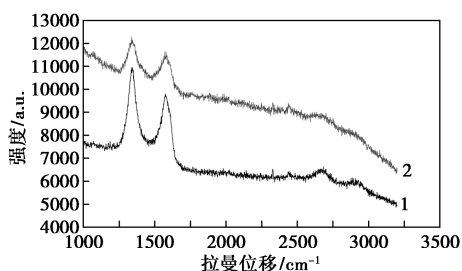
聚酰亚胺(PI)是广泛应用的高分子材料,热分解温度高达 500℃,由于其良好的机械性能和柔韧性,在微电子、光-电器件和传感器中也常作为基底使用。导电油墨在 PI 基底上打印热处理后的导电性如图 3(a)所示。由图 3(a)中可以看出,方块电阻与在玻璃基底上是一致的,说明所制备的导电油墨具有比较好的稳定性和基底适应性。导电油墨在

PI 基底上打印热处理后的 Raman 光谱如图 3(b) 所示。由图 3(b) 中可以看出, N_2 气氛下热处理后, 石墨烯 D 峰与 G 峰的强度比相较于热处理前下降了, 证实热处理后导电性的增强与 Ag-RGO 中有序度的增加是相关的。在 PI 基底上打印 $2\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的导电油墨作为工作电极(简称为 PI-电极, 把在普通玻璃基底上打印的导电墨电极记为 GL-电极), 分析了其电化学性能。5.0 mmol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 在 0.1 mol/L KCl 水溶液中连续扫描的 CV 曲线如图 3(c) 所示。由图 3(c) 中可以看出, 无论 GL-电



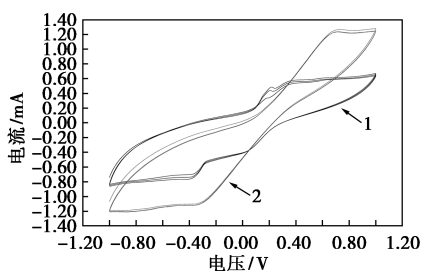
1—玻璃基底;2—PI 基底

(a) 方块电阻



1—热处理前;2—热处理后

(b) Raman 光谱



1—GL 电极;2—PI 电极

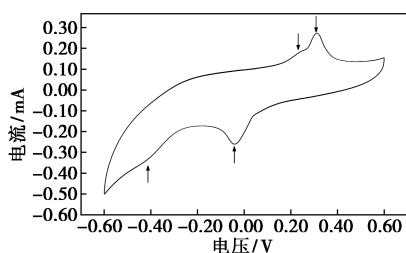
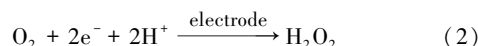
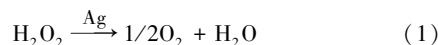
(c) $K_3[Fe(CN)_6]$ 的 CV 曲线(d) 0.5 mmol/L H_2O_2 的 CV 曲线

图 3 PI 基底上打印导电油墨的性质

极还是 PI-电极, CV 连续扫描的曲线都重合, 同时出现一对 $[Fe(CN)_6]^{3+/4+}$ 的可逆氧化-还原峰, 其中点电势在 0.18 V (vs SCE), 说明导电油墨打印电极具有良好的电化学稳定性, 而 PI-电极相较 GL-电极具有更大的电容电流。

PI-电极上 0.5 mmol/L 的 H_2O_2 在 N_2 饱和的 0.2 mol/L PBS (pH=7.4) 溶液中的 CV 曲线如图 3(d) 所示, 其中扫速为 50 mV/s。由图 3(d) 中可以看出, 在约 -0.05 V (vs. SCE) 和 0.23 V 处分别为 Ag^0/Ag^+ 电对的还原峰和氧化峰, 更正电势处的峰 (0.32 V) 则为 Ag^+ 进一步氧化产生的, 这与文献 [23] 中的报道一致, 说明热处理后的导电油墨中, 纳米银也有明显的表面电化学活性。因此, 在更负的电势下, CV 曲线也出现了明显的还原电流, 这是在纳米银的催化作用下, H_2O_2 分解产生的氧的电化学还原^[24], 可描述如下^[25]:



电化学实验表明, 导电油墨打印电极具有电催化性能, 这可归功于纳米银的存在。金属纳米颗粒具有类酶的催化活性, 可用于构建非酶电化学传感器^[23-24, 26-27]。基于导电油墨中负载纳米 Ag 的催化能力, 对打印电极的 H_2O_2 和葡萄糖的传感性质进行了分析。 H_2O_2 是重要的活性氧 (ROS) 物质, 基于电化学的 H_2O_2 传感器也得到研究者的关注^[28-31]。在 PI-电极上不同浓度 H_2O_2 的 CV 曲线如图 4(a) 所示, 其中扫速为 100 mV, 电解质溶液为 N_2 饱和的 0.2 mol/L PBS (pH=7.4) 水溶液。由图 4(a) 中可以看出, CV 曲线上出现明显的 Ag^+ 还原峰和 Ag^0 氧化峰。由于 H_2O_2 在纳米 Ag 的催化下分解释放 O_2 分子 [见式 (1)], 这一表面化学反应与 Ag^+/Ag^0 电对的电极反应竞争抑制了 Ag^+ 的还原电流, 因此使 H_2O_2 浓度与 Ag^+/Ag^0 的氧化还原电流呈现出明显的负相关性^[24-25]。在 0.01~0.3 mmol/L 浓度范围内, 以 Ag^+ 的还原电流对 H_2O_2 的浓度作图, 结果如图 4(b) 所示。由图 4(b) 中可以看出, 两者具有很好的线性关系: $I(\text{mA}) = -1.138C(\text{mmol/L}) + 0.624$, $R = 0.991$, 灵敏度为 $1138 \mu\text{A}/\text{mM}/\text{cm}^2$ 。图 4(b) 中的内插图是 -0.35 V 处 H_2O_2 被催化分解产生的 O_2 还原电流与 H_2O_2 浓度的关系曲线, O_2 还原电流随 H_2O_2 浓度增加而增加, 并在 0.3~3.5 mmol/L 范围内与 H_2O_2 的浓度呈线性关系: $I(\text{mA}) = 0.0211C(\text{mmol/L}) + 0.202$, $R = 0.990$ 。碱性条件下, 葡萄糖

可以还原 Ag^+ 离子,进一步研究了打印电极对葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)的传感能力。在 PI-电极上不同浓度葡萄糖溶液的 CV 曲线如图 4(c) 所示,其中扫速为 100 mV,电解质为未除氧的 0.1 mol/L NaOH 水溶液。由图 4(c) 中可以看出,随着葡萄糖浓度的增加, Ag^+ 还原峰电流逐渐减弱。在 0.04~0.2 mmol/L 的范围内,还原峰电流与葡萄糖浓度成线性关系: $I(\text{mA}) = -2.69C(\text{mmol/L}) + 1.59$, $R = 0.996$,灵敏度为 $2690 \mu\text{A}/\text{mM}/\text{cm}^2$ 。因此,载银石墨烯油墨打印的电极具有电化学传感的应用潜力。各种电极传感器性能的对比如表 2 所示。

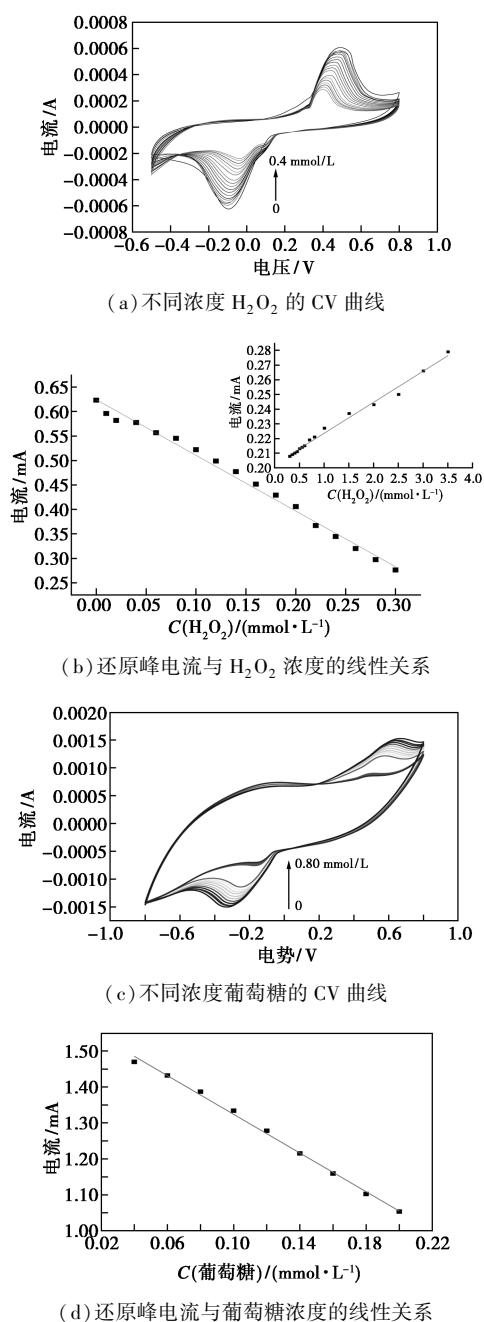


图 4 PI-电极的传感性能

表 2 各种电极传感性能的比较

电极	检测物	线性范围/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	灵敏度/ $[\mu\text{A}\cdot$ ($\text{mM}\cdot\text{cm}^2$) $^{-1}]$	文献
(Ag/PNA-III)/CPE	H_2O_2	0.001~0.005	1448.1	[30]
Au@ Ag NPs	H_2O_2	0.005~10	116.7	[26]
AgNPs/Cu-TCPP	H_2O_2	0.0037~5.8	21.6	[31]
Ag-RGO/PI	H_2O_2	0.01~0.3	1138	本文
AgNS/Cu NW/PET	葡萄糖	0.0015~4.02	2033	[32]
Ag@ TiO ₂ @ ZIF-67	葡萄糖	0.048~0.7	788	[33]
Ag-PANI/rGO	葡萄糖	1×10^{-4} ~0.05	2766.4	[34]
Ag-RGO/PI	葡萄糖	0.04~0.2	2690	本文

3 结论

采用一步还原法合成了具有良好水分散性的纳米导电材料载银石墨烯 Ag-RGO,基于 Ag-RGO 所制备的水性导电油墨可通过 3D 打印在玻璃和 PI 等基底上,适当的热处理后得到具有较好导电性和表面催化性能的打印电极。同步还原氧化石墨生成的纳米银,不仅有效抑制石墨烯的聚集和增强油墨的导电性,也能有效催化溶液中 H_2O_2 的分解和葡萄糖的氧化,具有电化学传感的潜力。

参考文献

- [1] Mohammad Abu Hasan Khondoker, Seong Cheol Mun, Jaehwan Kim. Synthesis and characterization of conductive silver ink for electrode printing on cellulose film [J]. Applied Physics A, 2013, 112 (2): 411-418.
- [2] 王望,郭彦峰,孙振锋.碳系导电油墨填料的研究进展 [J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4259-4264, 4279.
- [3] 张园.印刷电子用导电油墨的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 9-11.
- [4] Daniel Zymelka, Takahiro Yamashita, Xiuru Sun, et al. Large-scale printed strain sensors based on carbon ink incorporated into an intermittent conductive silver pattern [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60(SB): SBBM01.
- [5] 王小菊,王琪,于艺铭,等.纳米银导电油墨的制备及性能研究 [J]. 贵金属, 2019, 40(2): 45-49.
- [6] 邱欣斌,刘飞翔,陈国华.石墨烯导电油墨的研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1480-1488.
- [7] Marc H Overgaard, Nicklas M Sahlgren, Rasmus Hvidsten, et al. Facile synthesis of mildly oxidized graphite inks for screen-printing of highly conductive electrodes [J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(5): 1801304.
- [8] Huang Lu, Huang Yi, Liang Jiajie, et al. Graphene-based conducting

- inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors[J]. *Nano Research*, 2011, 4(7): 675-684.
- [9] 肖志坚, 屈贞财. 水性 UV 导电油墨的研制[J]. *现代化工*, 2015, 35(5): 109-112, 114.
- [10] Wang Zhuang, Liang Xianwen, Zhao Tao, *et al.* Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles for screen printing conductive inks[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(22): 16939-16947.
- [11] Fernandes Iara J, Aroche Angelica F, Schuck Ariadna, *et al.* Silver nanoparticle conductive inks: Synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8878-8878.
- [12] Sabine Zips, Leroy Grob, Philipp Rinklin, *et al.* Fully printed needle electrode array from conductive polymer ink for bioelectronic applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 32778-32786.
- [13] Elbadawi Moe, Ong Jun Jie, Pollard Thomas D, *et al.* Additive manufacturable materials for electrochemical biosensor electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(10): 2006407.
- [14] Wang Ying, Li Yueming, Tang Longhua, *et al.* Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 889-892.
- [15] Wang Gongkai, Wang Zhuo, Liu Zhihong, *et al.* Annealed graphene sheets decorated with silver nanoparticles for inkjet printing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 582-589.
- [16] Chen Shaona, Li Xin, Zhao Yuanyuan, *et al.* Graphene oxide shell-isolated Ag nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Carbon*, 2015, 81: 767-772.
- [17] Liang Hongyan, Li Zhipeng, Wang Wenzhong, *et al.* Highly surface-roughened "flower-like" silver nanoparticles for extremely sensitive substrates of surface-enhanced Raman scattering[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(45): 4614-4618.
- [18] Xu L Y, Yang G Y, Jing H Y, *et al.* Ag-graphene hybrid conductive ink for writing electronics [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(5): 055201.
- [19] Su Yang, Du Jinhong, Sun Dongming, *et al.* Reduced graphene oxide with a highly restored pi-conjugated structure for inkjet printing and its use in all-carbon transistors[J]. *Nano Research*, 2013, 6(11): 842-852.
- [20] Lee Chien-Liang, Chen Chih-Hao, Chen Chin-Wei. Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 296-302.
- [21] Secor Ethan B, Prabhuramirashi Pradyumna L, *et al.* Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1347-51.
- [22] Zhang Weijun, Bi Enbing, Li Ming, *et al.* Synthesis of Ag/RGO composite as effective conductive ink filler for flexible inkjet printing electronics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 232-240.
- [23] Li Hua, Guo Chunyan, Xu Cailing. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic Cu-Ag superstructures [J]. *Bio-sensors and Bioelectronics*, 2015, 63: 339-346.
- [24] Zhan Beibei, Liu Changbing, Shi Huaxia, *et al.* A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on silver nanoparticles decorated three-dimensional graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(24): 243704.
- [25] Zhao Wei, Wang Huicai, Qin Xia, *et al.* A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on multi-wall carbon nanotube/silver nanoparticle nanohybrids modified gold electrode [J]. *Talanta*, 2009, 80(2): 1029-1033.
- [26] Li Zhi, Zheng Xiaohui, Zheng Jianbin. A non-enzymatic sensor based on Au@Ag nanoparticles with good stability for sensitive detection of H₂O₂ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(3): 2115-2120.
- [27] Liu Sanmei, Liu Bingwu, Gong Chenfan, *et al.* A nanoporous Cu-Ag thin film at the Cu-Ag-Zn alloy surface by spontaneous dissolution of Zn and Cu in different degrees as a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134599.
- [28] Zhao Bo, Liu Zongrui, Liu Zhelin, *et al.* Silver microspheres for application as hydrogen peroxide sensor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(8): 1707-1710.
- [29] Zhang Yingwei, Liu Sen, Wang Lei, *et al.* One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H₂O₂, and glucose sensing [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(2): 538-545.
- [30] Saidu Femina Kanjirathamthadathil, Joseph Alex, Varghese Eldhose Vadakkechhalil, *et al.* Silver nanoparticles-embedded poly(1-naphthylamine) nanospheres for low-cost non-enzymatic electrochemical H₂O₂ sensor [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(11): 5825-5846.
- [31] Ma Junping, Bai Wushuang, Zheng Jianbin. Non-enzymatic electrochemical hydrogen peroxide sensing using a nanocomposite prepared from silver nanoparticles and copper (II)-porphyrin derived metal-organic framework nanosheets [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(7): 482.
- [32] Wei Chenhuinan, Kang Chenxia, Liu Qiming. Ag nanosheets grown on Cu nanowire-based flexible films for sensitive non-enzymatic glucose sensors [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(11): 115501.
- [33] Arif Dooa, Hussain Zakir, Sohail Manzar, *et al.* A non-enzymatic electrochemical sensor for glucose detection based on Ag@TiO₂@metal-organic framework (ZIF-67) nanocomposite [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 573510.
- [34] Megha A Deshmukh, Byeong-Cheol Kang, Tae-Jun Ha. Non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on polyaniline/reduced-graphene-oxide nanocomposites functionalized with silver nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(15): 5112-5123. ■