

Imię i nazwisko autora rozprawy: Mateusz Cieślik
Dyscyplina naukowa: Nauki Chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

Technologia wytwarzania addytywnego przewodzących nanokompozytów węglowych z matrycą polilaktydową w aspekcie zastosowań elektrochemicznych

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Technology of additive manufacturing of conductive carbon nanocomposites with a polylactide matrix in terms of electrochemical applications

Promotor
<i>podpis</i>
Dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG

Gdańsk, 2022



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Mateusz Cieślik

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/nie wyrażam zgody* na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Technologia wytwarzania addytywnego przewodzących nanokompozytów węglowych z matrycą polilaktydową w aspekcie zastosowań elektrochemicznych do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr. hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG,

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić

¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.





OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Mateusz Cieślik

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Technologia wytwarzania addytywnego przewodzących nanokompozytów węglowych z matrycą polilaktydową w aspekcie zastosowań elektrochemicznych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Technology of additive manufacturing of conductive carbon nanocomposites with a polylactide matrix in terms of electrochemical applications

Język rozprawy doktorskiej: Polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: druk 3D, elektrochemia, modyfikacja powierzchni, napelniacze nanodiamentowe, PLA

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: 3D printing, electrochemistry, surface modification, nanodiamond fillers, PLA

Streszczenie rozprawy w języku polskim:

Druk 3D jest obecny w wielu przestrzeniach życia codziennego, od hobbystów po przemysł samochodowy, lotniczy czy medycynę. Znalazł on również swoje zastosowanie w badaniach elektrochemicznych.

We wstępie pracy opisano historię oraz rozwój druku 3D. Szczególnie skupiono się na komercyjnie dostępnych przewodzących materiałach kompozytowych PLA, używanych w badaniach elektrochemicznych.

Rozdział zawierający wyniki badań podzielono na poszczególne podrozdziały. W podrozdziale 4.1 i 4.2 opisano nowatorskie metody aktywacji powierzchni elektrod CB_PLA za pomocą ablacji laserowej, przy pomocy laserów: nanosekundowego i femtosekundowego.

W podrozdziale 4.3 opisano jak wielokrotne przetwórstwo komercyjnie dostępnych na rynku przewodzących materiałów kompozytowych mających swoje zastosowanie w druku 3D wpływa na ich charakterystykę elektrochemiczną.

W podrozdziale 4.4 przedstawiono wyniki badań wpływu czynników chemicznych i fizycznych na procesy utleniania powierzchniowego elektrod diamentowych domieszkowanych borem. W szczególności skupiono się na wpływie oddziaływania wysokiej temperatury.

W podrozdziale 4.5 opisano charakterystykę fizyko-chemiczną proszków nanodiamentowych DND i BCNW_GC, których użyto jako napelniaczy do wytworzenia kompozytowych materiałów przewodzących na bazie PLA jako matrycy.

W podrozdziale 4.6 opisano poszczególne etapy projektowania, prototypowania oraz drukowania wolnostojących trójwymiarowych struktur 3D, przy użyciu ekstrudera dwumateriałowego.

W rozdziale piątym podsumowano zaprezentowane wyniki.





Streszczenie rozprawy w języku angielskim:

3D printing is present in many areas of everyday life, from hobbyists to the automotive industry, aviation and medicine. It has also found its application in electrochemical research.

The introduction to the work describes the history and development of 3D printing. The focus was on commercially available conductive PLA composite materials used in electrochemical research.

The chapter containing the research results has been divided into individual subchapters.. Sections 4.1 and 4.2 describe innovative methods of activating the surface of CB_PLA electrodes by means of laser ablation, with the use of nanosecond and femtosecond lasers.

Section 4.3 describes how multiple reprocessing of commercially available conductive composite materials used in 3D printing affects their electrochemical characteristics.

Section 4.4 presents the results of research on the influence of chemical and physical factors on the surface oxidation processes of boron-doped diamond electrodes. In particular, the focus was on the impact of high temperature.

Section 4.5 describes the physico-chemical characteristics of the DND and BCNW_GC nanodiamond powders, which were used as fillers for the production of PLA-based composite conductive materials as a matrix.

Section 4.6 describes the various stages of designing, prototyping and printing free-standing three-dimensional 3D structures using a dual-material extruder.

Chapter five summarizes the presented results



Wykaz akronimów:

- ABS – terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy, poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren)
- AFM (ang. *atomic force microscopy*) – mikroskopia sił atomowych,
- ASA – terpolimer akrylonitrylu, styrenu i akrylanów
- BCNW_GC (ang. *Boron-doped-carbon Nanowalls on Glassy Carbon substrate*) – nanościenne struktury węglowe domieszkowane borem na podłożu węgla szklistego
- CAD (ang. *Computer Aided Design*) – projektowanie wspomagane komputerowo
- CB-PLA (ang. *Carbon Black PLA*) – PLA z sadzą jako napełniaczem,
- CB_PLA – PLA z sadzą Ensaco 250G jako napełniaczem,
- CNT(ang. *carbon nanotubes*) – nanorurki węglowe,
- CV – chronowoltamperometria cykliczna
- CVD (ang. *chemical vapor deposition*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej,
- DMLS (ang. *Direct Metal Laser Sintering*) - selektywne przetapianie laserowe proszków metalowych
- DND (ang. *Detonation Nanodiamonds*) – nanodiamenty DND
- DPV – woltamperometria pulsowo różnicowa
- DSC - skaningowa kalorymetria różnicowa
- EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
- EOZ – elektryczny obwód zastępczy
- FDM lub FFF (ang. *Fused Deposition Modeling* lub *Fused Filament Fabrication*)
- FSL – laser femtosekundowy
- G-PLA – PLA z płatkami grafenu jako napełniaczem
- HPHT (ang. *high pressure and high temperature*) – technika wytwarzania diamentów w wysokim ciśnieniu i temperaturze,
- IS – spektroskopia impedancyjna
- MFR (ang. *melt flow rate*) – masowy wskaźnik szybkości płynięcia
- MVR (ang. *melt volume flow rate*) – objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia
- PAE – powierzchnia aktywna elektrochemicznie

- PC – poliwęglan
- PET – poli(tereftalan etylenu)
- PET-G – kopolimer poli(tereftalanu etylenu) i glikolu
- PKP – przewodzące kompozyty polimerowe
- PLA – poli(kwas mlekowy), polilaktyd
- PP – polipropylen
- PVA – poli(alkohol winylowy)
- SECM – skaningowa mikroskopia elektrochemiczna
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
- SLA (ang. Stereolithography) – sterolitografia
- SLS (ang. *Selective Laser Sintering*) – selektywne spiekanie laserowe
- TPU – termoplastyczny poliuretan
- XPS – spektroskopia elektronowa w zakresie promieniowania X

Za pomoc oraz celne uwagi w trakcie pisanie rozprawy doktorskiej chciałbym podziękować swojemu promotorowi dr hab. inż. Jackowi Ryłowi, oraz całemu zespołowi badawczemu.

Rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach projektu: **Technologia addytywnego wytwarzania elektroaktywnych przestrzennych struktur z kompozytów polilaktydu wzmacnianego diamentem. NCN SONATA BIS 2020/38/E/ST8/00409**



Spis treści

1.	Wstęp teoretyczny	11
1.1	Rozwój technologii druku 3D na przestrzeni lat	11
1.1.1	Technologia druku FDM oraz zdatne do druku 3D materiały termoplastyczne	14
1.2	Aktywacja powierzchni i zastosowanie przewodzących kompozytów polimerowych drukowanych 3D w elektrochemii.	19
1.3	Przewodzące nanomateriały węglowe jako dodatki wykorzystywane w badaniach elektrochemicznych w druku 3D	23
1.4	Charakterystyka elektrochemiczna BDD	27
1.5	Druk dwudyszowy w tworzeniu elektrod – wyzwania	31
2.	Cel pracy i postawione hipotezy badawcze	35
3.	Metody eksperymentalne	36
3.1	Przetwórstwo i tworzenie własnych kompozytów dedykowanych drukowi 3D, początkowe problemy.	36
3.2	Technologia druku 3D	39
3.3	Obróbka wstępna powierzchni elektrod	41
3.3.1	Ablacja laserowa elektrod CB-PLA	41
3.4	Charakterystyka elektrochemiczna	43
3.4.1	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	44
3.4.2	Woltamperometria cykliczna	44
3.4.3	Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM)	45
3.5	Charakterystyka fizykochemiczna powierzchni elektrod	46
3.5.1	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	46
4.	Wyniki badań	49
4.1	Ablacja laserowa jako efektywna metoda aktywacji powierzchni elektrod drukowanych 3D z CB-PLA	50
4.2	Wpływ lokalnej ablacji laserem femtosekundowym na aktywność elektrochemiczną powierzchni elektrod CB-PLA drukowanych 3D	66
4.2.1	Wpływ czynnika termicznego na lokalną aktywację powierzchni elektrod CB-PLA, porównanie lasera Nd:YAG i FSL	79
4.3	Wpływ wielokrotnego przetwórstwa komercyjnie dostępnych filamentów przewodzących na ich aktywność elektrochemiczną	84
4.4	Wpływ czynników fizycznych i chemicznych na terminację powierzchni elektrod diamentowych domieszkowanych borem BDD.	93
4.5	Materiały kompozytowe nanodiament-PLA w zastosowaniach elektrochemicznych i ich potencjalne możliwości zastosowań w druku 3D.	108
4.6	Plany na przyszłość – druk dwumateriałowy.	118



5. Podsumowanie	125
6. Literatura.....	127
Spis ilustracji.....	140
Spis tabel	143
Wykaz dorobku naukowego.....	145

1. Wstęp teoretyczny

Udoskonalony przez Jamesa Watta w 1763 r. silnik parowy napędził rewolucję przemysłową. Doprowadziło to do rozwoju transportu, metalurgii, hutnictwa, przemysłu i nauki. Masowa produkcja zwiększyła zapotrzebowania na pracowników w miastach, przez co jednym ze skutków tej rewolucji była urbanizacja.

Fabryki aby osiągnąć odpowiedni zysk nie mogą skupiać się na wytwarzaniu wyrobów detalicznych tylko na masowej produkcji. Wytworzenie specjalistycznych elementów wymaga często drogiego sprzętu i może być nieopłacalne z punktu widzenia nabywcy. Problem ten może być rozwiązany poprzez druk 3D. Rozwój elektroniki, oprogramowania kontrolerów oraz programów CAD (*ang. Computer Aided Design*) umożliwił tworzenie niestandardowych obiektów niskim kosztem, zarówno na poziomie przemysłowym jak i hobbystycznym. Rozwój druku 3D jest nazywany przez niektórych kolejną rewolucją technologiczną [1].

1.1 Rozwój technologii druku 3D na przestrzeni lat

Obróbka skrawaniem jest rodzajem produkcji ubytkowej. W celu uzyskania gotowego wyrobu naddatek obróbkowy materiału jest usuwany warstwa po warstwie i zamieniany w wióry. W przypadku technologii addytywnych stół roboczy przed rozpoczęciem procesu jest pusty, a tworzony obiekt powstaje warstwa po warstwie. Sam proces można sobie wyobrazić analogicznie do budowania muru. Druk 3D występujący w naturze obserwujemy u małży, które wraz ze wzrostem adsorbują z środowiska wapń sukcesywnie nadbudowując ich muszle, stąd widoczne są gołym okiem charakterystyczne linie [2].

Wszystkie rozwijane do tej pory technologie druku 3D powstały w latach 80 i 90 ubiegłego wieku. Jedną z pierwszych osób, która opracowała technikę szybkiego prototypowania był Japończyk Hideo Kodama. Jego inwencja polegała na utwardzaniu światłoczułej żywicy przy pomocy promieniowania UV. Do uzyskania określonego czasu ekspozycji używał on specjalnych masek. Później technika ta została nazwana stereolitografią [3].

W historii druku 3D najczęściej pojawiającym się nazwiskiem jest Charles Hull. W 1984 r. wynalazł on stereolitografię (SLA), a w 1986 r. uzyskał patent na swój wynalazek, w którym to opisał proces formowania obiektu 3D z polimeru światłoczułego poprzez oddziaływanie na niego promieniowania UV. W metodzie tej wykorzystano dane cyfrowe do sterowania wiązką światła, która utwardzała fotopolimer warstwa po warstwie tworząc trójwymiarową strukturę [4]. Pierwszym wydrukiem Hulla była filiżanka o wysokości pięciu centymetrów, jej wyprodukowanie trwało dwa miesiące. Do komercyjnej sprzedaży drukarki SLA trafiły w 1988 r. [5].

Pod koniec lat 80 XX w. Carl Deckard student z Uniwersytetu w Teksasie wynalazł kolejną technologię addytywną polegającą na selektywnym spiekaniu laserowym (*ang. Selective Laser Sintering, SLS*) proszków. W procesie tym specjalny zgarniacz rozprowadza po stole roboczym cienką warstwę uprzednio nagrzanego proszku np. z materiału termoplastycznego. W kolejnym etapie wiązka lasera skanuje kontur warstwy materiału i spieka cząstki proszku polimerowego. Następnie наносzona jest kolejna warstwa proszku i proces ten powtarza się. Pierwsza drukarka SLS została wyprodukowana w 1993 r. przez firmę DMT Corp. [2,6]. Analogiczna metoda działania występuje w technologii DMLS (*ang. Direct Metal Laser Sintering*) czyli selektywnego przetapiania laserowego proszków metalowych, wynaleziona przez Hansa Langerę w 1989 r [7]. Różnicami pomiędzy tymi dwoma technologiami są ograniczenia patentowe, które odnoszą się do używania nazewnictwa jako znaków handlowych. Dlatego też firmy zajmujące się technologią druku 3D korzystają z własnych rozwiązań tej samej technologii. Jako przykład może posłużyć zgarniacz, który to w technologii SLA wykonany jest z gumy, a w technologii DMLS z ceramiki lub metalu. Dodatkowo struktura wydrukowana z proszku metalowego wymaga obróbki termicznej w piecu.

Kolejną technologią addytywnego druku 3D, którą została opisana dokładniej w podrozdziale 2.1.1, jest technologia FDM (*ang. Fused Deposition Modeling*) lub alternatywnie FFF (*ang. Fused Filament Fabrication*). Technologia ta została opatentowana w 1989 r. przez założycieli firmy Stratasys, S. Scott Crump i Lisa Crump [8]. Jest to obecnie najbardziej znana i rozpowszechniona metoda druku 3D.

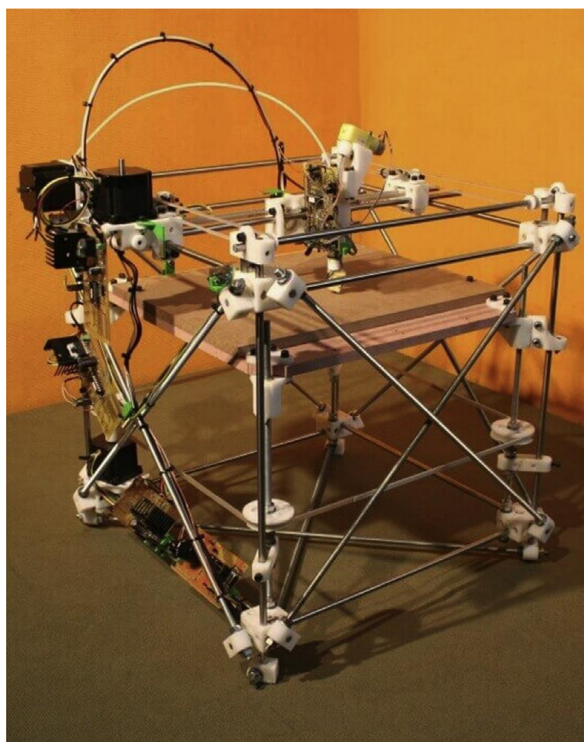
Dwie technologie druku 3D, które znalazły swoje zastosowanie chociażby w medycynie to drukowanie natryskowe (ang. inkjet) oraz ekstruzja. Metoda druku inkjet jest technologią bazującą na klasycznym druku atramentowym, gdzie atrament może zostać zastąpiony innym płynnym materiałem i jest osadzany w postaci kropeł podczas przejazdu głowicy drukującej. W celu druku bardziej skomplikowanych struktur przestrzennych należy wykorzystać matryce hydrożelowe [9]. Technologia ekstruzji jest podobna do technologii FDM, z tą różnicą, że zamiast filamentu stosuje się materiały w formie płynnej lub półpłynnej eliminując tym samym konieczność podgrzewania ekstrudera do wysokich temperatur. Za ekstruder w tej technice służy najczęściej strzykawka z tłokiem sterowana za pomocą silnika krokowego [10]. Za pomocą tej technologii wytwarzanie wolnostojących struktur o konkretnych wymiarach jest utrudnione, jednak jej zaletą jest duża szybkość druku.

Technologie druku 3D znalazły zastosowanie nie tylko w życiu codziennym, gdzie każdy w domowych warunkach w prosty i tani sposób jest w stanie wydrukować przedmiot o różnych kształtach, ale również w przemyśle transportowym, takim jak branża samochodowa [11], lotnicza [12] czy kosmiczna [13]. Pierwszy możliwy do zamieszkania dom wydrukowany w technologii 3D wprowadzony do sprzedaży seryjnej powstał w 2021 roku. Technologia ta w przyszłości ma ułatwić budowanie baz na Księżycu i Marsie. Tworzenie nowych materiałów powstających w druku 3D odnalazło swoje miejsce w branży medycznej, w której powstają filamenty antybakteryjne [14], czy biokompatybilne mogące zastępować ludzkie kości [15], tkanki czy organy [16]. Filamenty z materiałów o wysokim przewodnictwie elektrycznym znalazły szczególnie zainteresowanie wśród elektroników. Komercyjnie dostępne filamenty takie jak ProtoPasta, BlackMagic 3D czy AlfaOhm zostały wykorzystane przez naukowców do wydrukowania obwodów elektrycznych i prostych czujników, takich jak czujnik temperatury, napięcia czy dotyku [17]. W tej dziedzinie skupiono się szczególnie na syntezie nowych przewodzących filamentów, które wykazują lepsze właściwości mechaniczne z jednoczesnym uzyskaniem większego przewodnictwa [18,19].

Przewodzące polimery, które mają zastosowanie w druku 3D okazały się również interesującym materiałem w badaniach elektrochemicznych, co zostanie opisane w kolejnych rozdziałach tej rozprawy.

1.1.1 Technologia druku FDM oraz zdatne do druku 3D materiały termoplastyczne

Komercjalizacja technologii FDM rozpoczęła się w 2005 r., po wygaśnięciu patentu firmy Stratasys. Przyczynił się do tego projekt *open source* Adriana Bowyera - starszego wykładowcy inżynierii mechanicznej z Uniwersytetu w Bath. Stworzony przez niego ruch znany jako RepRap w 2007 r. udostępnił w Internecie wszystkie niezbędne części wraz z instrukcją złożenia oraz oprogramowanie sterujące do drukarki 3D bazującej na technologii FDM. Pierwszą wydaną przez siebie drukarkę nazwał Darwin od nazwiska twórcy teorii ewolucji (**Rysunek 1**). Druga drukarka o nazwie Mandel, powstała w 2009 r. Celem ruchu RepRap było samo-replikowanie się drukarek 3D, ponieważ większość niezbędnych konstrukcyjnie elementów można wydrukować [1,2,4]. Wczesne ogólnodostępne drukarki do samodzielnej budowy miały wiele niedoskonałości, przez co jakość wydruku nie była najlepsza.

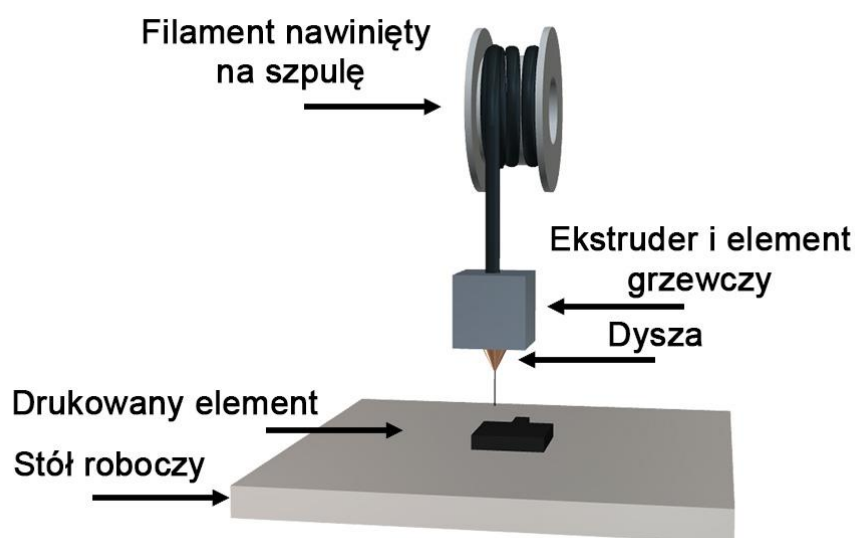


Rysunek 1. Oryginalna drukarka Darwin wydana w 2007 roku [4].

Modyfikacje ułatwiające konstrukcję drukarek wprowadzone przez Czecha Josepha Prusa w 2010 roku doprowadziły nie tylko do poprawy jakości druku, ale również spowodowały dynamiczny rozwój otrzymania lepszych drukarek. Konstrukcja drukarki

otrzymana przez Prusa była na tyle dobra, że większość obecnych na rynku drukarek w różnych kategoriach cenowych na niej bazuje.

Technologia FDM lub alternatywnie FFF, jest to technologia addytywna, w której nawinięty na szpulę materiał w formie żyłki jest wprowadzany przez ekstruder do uprzednio nagrzanego głowicy drukującej, w której przechodzi do stanu półpłynnego. Następnie filament wyciskany jest przez głowicę i rozprowadzany na stole roboczym warstwa po warstwie w trzech osiach X, Y i Z, aż do uzyskania pełnych wymiarów drukowanego elementu. Przy skomplikowanych i wielkogabarytowych strukturach druk 3D jest procesem długotrwałym [20]. Wydruk można przyspieszyć np. poprzez zastosowanie dyszy o większej średnicy lub zmianę ustawień w programie przygotowującym model do druku. Obecnie można również trafić na rozwiązania, gdzie zamiast gotowego filamentu, w pojemnikach umieszcza się granulat polimerowy. Doprowadza się go do stanu półpłynnego i na bieżąco wytłacza przez ekstruder na stół roboczy. Powyższa technologia doskonale nadaje się do opracowywania modeli koncepcyjnych, a także do szybkiego i niedrogiego prototypowania prostych elementów. Jakość złożonych projektów lub wydruki o skomplikowanej budowie często pozostawiają wiele do życzenia ze względu na niską rozdzielczość druku FDM, dlatego też często po procesie druku stosowana jest dodatkowa obróbka chemiczna lub mechaniczna. Schemat druku 3D w technologii FDM pokazano na **Rysunku 2**.



Rysunek 2. Schemat drukowania obiektu w technologii FDM.

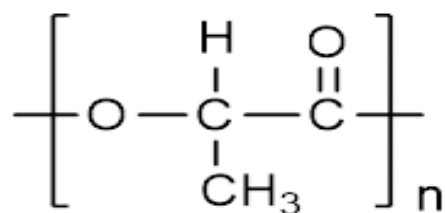
Materiały stosowane w technologii FDM to polimery termoplastyczne mające postać żyłki, których średnica została ustandaryzowana i wynosi 1,75 lub 2,85 mm. Zastosowanie termoplastyczności tworzyw sztucznych umożliwia kształtowanie z nich przedmiotów w prostych i szybkich procesach technologicznych, takich jak wytłaczanie. W odróżnieniu od duroplastów i tworzyw termoutwardzalnych termoplasty mogą być poddawane recyklingowi i powtórnie przetwarzane. Każdy kolejny proces przetwórstwa prowadzi z reguły do pogorszenia ich właściwości użytkowych i mechanicznych na skutek depolimeryzacji oraz degradacji. Materiały termoplastyczne można porównać do „kostki masła”, która po rozpuszczeniu i ponownym zastygnięciu dalej nadaje się do użytku. Natomiast materiały termoutwardzalne można porównać do ciasta, które już raz upieczone nie może wrócić do swojej konsystencji z przed umieszczenia w piecu.

Jednym z popularniejszych materiałów stosowanych do produkcji filamentów w druku 3D jest poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) (ABS). W tym kopolimerze tej polarne grupy nitrylowe przyciągają się i wiążą ze sobą w łańcuchy, przez co ABS jest bardziej wytrzymały niż czysty polistyren. Polibutadien natomiast zapewnia wytrzymałość w zakresie temperatur od -20 do 80 °C, a styren nadaje błyszczącą, nieprzepuszczalną powierzchnię [21]. ABS używany jest, gdy drukowana część wymaga dużej wytrzymałości, jednakże aktualnie powstaje wiele nowych kompozytów, które zaczynają go zastępować. Do zalet ABS można zaliczyć wytrzymałość, sztywność, odporność na ścieranie oraz możliwość obróbki końcowej wydruku poprzez wygładzanie acetonem i malowanie. Wadami tego materiału jest wrażliwość na promieniowanie ultrafioletowe (UV), duży skurcz przy drukowaniu oraz chłonięcie wilgoci z powietrza.

Polilaktyd, czyli poli(kwas mlekowy) (PLA) (**Rysunek 3**) to materiał dobrze znany każdemu użytkownikowi druku 3D. Jest to najpopularniejszy materiał używany w technologii FDM. PLA jest wytwarzany z materiałów pochodzenia naturalnego, takich jak skrobia kukurydziana, korzenie manioku, skrobia ziemniaczana czy trzcina cukrowa [22].

Zgodnie z definicją Japońskiego Stowarzyszenia Biodegradowalnych Polimerów, biodegradacja to proces, w którym następuje rozkład polimeru na wodę i ditlenek węgla poprzez działanie mikroorganizmów występujących w środowisku naturalnym. W świetle

powyższej definicji PLA został uznany za zielony polimer. Do pomiarów biodegradacji PLA użyto metod, w których monitorowano zmiany właściwości strukturalnych, ubytku masy, zmian termicznych i morfologicznych badanych próbek. Pomiary wydzielanych CO₂ i CH₄ w funkcji czasu ekspozycji dostarczały informacji o ostatecznej biodegradowalności polimeru [23]. Zakopanie folii wykonanych z PLA w glebie w warunkach naturalnych wykazało po kilku miesiącach wiele ubytków strukturalnych na ich powierzchni [24]. Aby przyspieszyć degradację PLA, należy przeprowadzić proces hydrolizy w podwyższonej temperaturze. Optymalne warunki kompostowania tj. wilgotność 60% i temperatura 58°C zostały zaproponowane przez Kale i in. [25], badających butelki wykonane z PLA. Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że pierwszego dnia masa cząsteczkowa PLA nieznacznie wzrosła co przypisano reakcjom sieciowania lub rekombinacji PLA. Od czwartego dnia eksperymentu zaobserwowano rozpad łańcucha polimerowego na oligomery i monomery. Po 57 dniach wartość masy cząsteczkowej wyniosła poniżej 5 kDa.



Rysunek 3. Wzór chemiczny monomeru PLA.

Niektóre właściwości mechaniczne PLA, takie jak moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie są wyższe w porównaniu do dobrze znanych polimerów takich jak polipropylen (PP), polietylen (PE) i polistyren (PS). PLA ma natomiast porównywalne wartości do poli(tereftalanu etylenu) (PET). Wydłużenie przy zrywaniu oraz udarność, PLA wykazuje gorsze wartości niż PP, PE i PET. Niska ciągliwość PLA ogranicza jego użyteczność w zastosowaniach wymagających odkształcenia plastycznego przy wyższych naprężeniach [23]. Porównując właściwości termiczne PLA jest izotaktycznym, stereoregularnym i semikrystalicznym polimerem o temperaturze zeszklenia od 55 do 65 °C i temperaturze topnienia od 170 do 183 °C [26]. W druku 3D PLA jest odpowiednim materiałem do części, prototypów i elementów, które nie muszą przenosić ekstremalnych obciążeń. Łatwość drukowania, niski skurcz oraz względnie niska temperatura druku w porównaniu z innymi materiałami czyni PLA idealnym materiałem dla osób zaczynających swoją przygodę

z drukarkami 3D. Wykończenie powierzchni gotowych obiektów jest na dobrym poziomie po procesie drukowania, dodatkowo można je poddać obróbce po procesowej, uwzględniając szlifowanie, szpachlowanie czy malowanie. Do wad PLA należą: niska odporność na promieniowanie UV, chłonięcie wilgotności z atmosfery, mięknięcie przy temperaturze około 60°C oraz zapychanie dyszy drukującej [27].

Łatwość druku, biodegradowalność, dobre właściwości mechaniczne oraz możliwość dodawania do matrycy polimerowej napelniaczy pozwalających kompozytom na bazie PLA przewożenie prądu elektrycznego wzbudziły zainteresowanie w wykorzystaniu tego materiału do badań elektrochemicznych. Dlatego też szczegółowy opis wykorzystania PLA w elektrochemii został zaprezentowany w poniższych podrozdziałach tej rozprawy.

Krótką charakterystykę pozostałych materiałów polimerowych stosowanych w druku 3D przedstawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Krótka charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych w technologii FDM druku 3D [27,28].

Polimer	Charakterystyka	Zalety w druku 3D	Wady w druku 3D
PET	Termoplastyczny poliester, używany do produkcji m. in. butelek i ubrań	<ul style="list-style-type: none"> + Warstwy wyglądają gładko + Bezpieczny dla żywności + Dobra elastyczność + Wytrzymały i odporny na wstrząsy + Możliwość obróbki końcowej + Może być poddany recyklingowi + Nie chłonie wilgoci 	<ul style="list-style-type: none"> - Średnia odporność na ciepło, staje się miękki przy temperaturze 70°C - Staje się kruchy przy przegrzaniu podczas drukowania
PET-G	PET z dodatkiem glikolu, który poprawia jego właściwości czyniąc go bardziej wytrzymałym	<ul style="list-style-type: none"> + Warstwy wyglądają gładko + Bezpieczny dla żywności, możliwość sterylizacji + Wydruki są wytrzymałe + Może być poddany recyklingowi + Nie chłonie wilgoci + Dobra odporność na ciepło i stres + Niski skurcz 	<ul style="list-style-type: none"> - Wrażliwy na UV - Staje się miękki przy temperaturze 80°C - Powierzchnie wydruku łatwiej uszkodzić mechanicznie niż PET, widoczne zadrapania

Polimer	Charakterystyka	Zalety w druku 3D	Wady w druku 3D
PC	Poliwęglan, wykorzystywany do zastosowań medycznych, lotniczych, konstrukcyjnych i budowlanych	+ Silny i wytrzymały + Łatwiejszy w druku niż ABS + Może być sterylizowany + Odporny na ciepło i zapłon + Możliwość obróbki końcowej + Łatwiejszy w drukowaniu niż ABS	- Wrażliwy na UV - Wysoka temperatura druku - Mocno chłonie wilgoć
ASA	Kopolimer akrylonitryl/styren/akryl Tworzywo termoplastyczne stworzone jako alternatywa dla ABS, dostarcza wysokiej jakości druków odpornych na promieniowanie UV oraz może pracować w zakresie temperatur od -85°C do 98°C	+ Silny i wytrzymały + Wysoka odporność na warunki atmosferyczne i promieniowanie UV + Wysoka odporność na pękanie naprężeniowe + Powierzchnia może być wygładzana za pomocą acetonu	- Używane na zewnątrz żółknie - Trudny w druku - Wysoka temperatura drukowania - Higroskopijny
PVA	Poli(alkohol winylowy), tworzywo termoplastyczne stosowane w druku 3D jako materiał podporowy	+ Umożliwia drukowanie struktur podporowych rozpuszczalnych w wodzie	- Aby korzystać z PVA jako materiału podporowego wymagana jest drukarka z dwoma niezależnymi ekstruderami - Higroskopijny

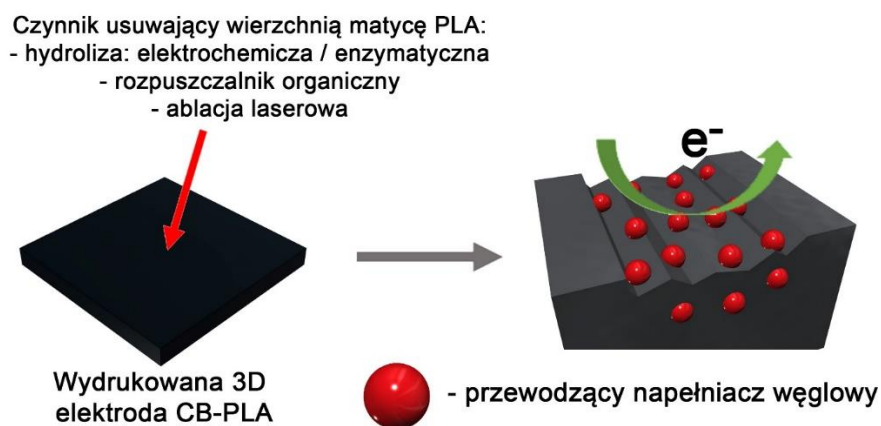
1.2 Aktywacja powierzchni i zastosowanie przewodzących kompozytów polimerowych drukowanych 3D w elektrochemii.

Drukowanie prostych wolnostojących konstrukcji z termoplastycznych polimerów zawierających w strukturze napełniacze węglowe jest obecnie badane pod kątem ich przydatności w elektrochemii. Koszt wytworzenia pojedynczej elektrody w tej technologii jest bardzo niski, co może stanowić atrakcyjną alternatywę w analizie elektrochemicznej. Powierzchnia elektrody po wydruku przewodzi prąd elektryczny. Oporność właściwa warstwy x/y wynosi $30 \Omega \cdot \text{cm}$, jednak warstwa ta nie jest zdolna do przeniesienia elektronu na granicy faz elektroda/elektrolit. W celu poprawy odpowiedzi elektrochemicznej, powierzchnię elektrody należy w odpowiedni sposób aktywować poprzez usunięcie wierzchniej warstwy matrycy polimerowej i odsłonięcie napełniacza węglowego. Proces ten często nazywa się aktywacją a jego schemat przedstawiono na **Rysunku 4**. Najbardziej rozpowszechniona metoda aktywacji elektrochemicznej kompozytów na bazie PLA polega na zanurzeniu wydrukowanej elektrody

w rozpuszczalniku organicznym. Najlepsze efekty uzyskuje się stosując roztwór dimetyloformamidu (DMF) [29–31]. Testowano również inne rozpuszczalniki aprotyczne. Żaden z nich nie pozwala na uzyskanie tak wysoce rozwiniętej powierzchni elektrochemicznej jak DMF [32,33]. Stosowanie rozpuszczalników organicznych do aktywacji elektrod nie jest jednak idealnym rozwiązaniem do powszechnego użytku, ze względu na ich toksyczność i kancerogenność. Dlatego też należy szukać bardziej ekologicznych i bezpiecznych rozwiązań. Jednym z nich jest aktywacja poprzez elektrolizę. Metoda ta pozwala na zwiększenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni (PAE) na skutek hydrolizy polimeru [34].

Kolejne obiecujące podejście do aktywacji powierzchni elektrod drukowanych z przewodzącego filamentu (firmy BlackMagic 3D) przedstawiła w swojej pracy wraz z współautorami C.L. Manzanares-Palenzuela [35], w której użyła enzymu proteiny K do trawienia PLA. Hydroliza enzymatyczna w efektywny sposób usuwa warstwę PLA i odsłania aktywny elektrochemicznie węgiel przewodzący. Wadą tego procesu jest długi czas niezbędny na przetrzymywanie elektrod w enzymie - do ok. 28 godzin. Zbyt długie działanie enzymu na elektrodę wykonanej z filamentu BlackMagic 3D wynoszącym do 72 godzin powoduje jej nadmierne rozpuszczenie. Jeżeli chodzi o aktywację powierzchni, Proteinaza K jest też drogim rozwiązaniem. Warto podkreślić, że badania własne wykazały, że w przypadku elektrod z innym napełniaczem (CB-PLA) dłuższy czas hydrolizy enzymatycznej daje lepsze rezultaty aktywacji powierzchni [36]. Różnice w efektywności aktywacji enzymatycznej powierzchni mogły wynikać z napełniacza jaki został dodany do matrycy PLA. W przypadku BlackMagic 3D jak podaje producent jest to grafen, w CB-PLA napełniaczem, jest przewodząca sadza (*carbon black*).

W badaniach autorów kilku prac pojawiają się doniesienia, że powierzchnia elektrod wykonanych z CB-PLA pozwala na uzyskanie odpowiedzi elektrochemicznej bez uprzedniej aktywacji powierzchni [37–39]. W badaniach własnych natomiast nie udało się odtworzyć prezentowanych wyżej wyników.



Rysunek 4. Schemat aktywacji powierzchni elektrochemicznej elektrod CB-PLA drukowanych 3D w technologii FDM.

Biorąc pod uwagę łatwość projektowania i wytwarzania struktur, autorzy wielu prac zaczęli skupiać swoją uwagę na zastosowaniu przewodzących elementów drukowanych techniką 3D jako materiał elektrodowy w procesach elektrochemicznych, w szczególności w elektroanalizie oraz jako dobrego materiału w urządzeniach do magazynowania energii elektrycznej.

C.W. Foster i inni [40] przedstawili badania wykorzystania drukowanych elektrod w celu uzyskania półprzewodnikowych kondensatorów. Filament PLA z płatkami grafenu (G-PLA) posłużył im do wydrukowania okładek w kształcie dysku, pomiędzy które umieścili stały elektrolit składający się z mieszaniny 6 g poliocetanu winylu (PVA) z 10 ml 1M H_2SO_4 . Zbudowany przez nich kondensator po przepracowaniu 200 cykli ładowania/rozładowania nie wykazał żadnych zniekształceń czy defektów materiałowych. Uzyskana pojemność wynosiła 28,07 μF , co według autorów jest wynikiem zadawalającym biorąc pod uwagę to, że zawartość procentowa włókien grafenu w polimerze wynosi 8%. W przeliczeniu na gram materiału aktywnego była wyższa i wyniosła 485,47 $\mu F/g$. Dostępne są również prace innych autorów, w których elektrody wydrukowane techniką 3D z użyciem przewodzącego polimeru posłużyły do budowy urządzeń magazynujących energię [41–43].

Kolejnym potencjalnym zastosowaniem jest elektrochemiczna detekcja związków organicznych lub nieorganicznych w niskich stężeniach. Jedne z pierwszych badań na ten temat można znaleźć w pracy Manzanares Palenzuela i wsp. [29]. Elektrody z G-PLA po wydrukowaniu zostały przez nich aktywowane w DMF. Po aktywacji sprawdzono wstępnie

ich odpowiedź elektrochemiczną w roztworach zawierających różne związki elektroaktywne (pary redoks). Następnym krokiem była detekcja kwasu pikrynowego i askorbinowego techniką woltamperometrii cyklicznej. W przypadku kwasu pikrynowego poziom detekcji wynosił od 5 do 360 ppm, a kwasu askorbinowego od 10 do 500 μM . W publikacji Foster i wsp. [44] do druku 3D elektrod użyto samodzielnie zsyntezowanego materiału, w którym matrycę stanowiło PLA, jako napełniacza użyto nanometrycznych cząsteczek grafitu. Doświadczalnie udowodniono, że optymalna zawartość powyższego napełniacza w elektroanalizie powinna wynosić 25% wagowych. Materiał ten został wykorzystany do wykrywania jonów Pb^{2+} oraz Cd^{2+} , a limit detekcji badanych jonów wyniósł odpowiednio 0,16 mg/L i 0,32 mg/L. Natomiast zmiana powierzchni elektrod z płaskiej na strukturę plastra miodu spowodowała obniżenie limitu detekcji pięciokrotnie dla ołowiu, a dla kadmu czterokrotnie. Autorzy zwracają jednak uwagę na fakt, że wytworzone przez nich elektrody tylko w jednej czwartej składały się z materiału aktywnego elektrochemicznie i są przekonani o możliwości poprawy tego wyniku przy odpowiednich modyfikacjach.

Prace innych autorów przedstawiają detekcję trójnitrotoluenu (TNT) [45], katecholu czy dopaminy [46]. Vaněčková i wsp. [38] używając kompozytu CNT-PLA, po aktywacji elektrody przy potencjale 6 V vs Ag|AgCl przez 10 s, uzyskali wartość separacji pików w pomiarach CV równą 72 ± 2 mV w 5 mM roztworze acetyloacetonianu rutenu (III) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$). Według autorów jest to bardzo zadawalająca wartość zbliżona do ΔE procesu obserwowanego na elektrodzie z węgla szklatego, która wyniosła w tych samych warunkach 64 mV. Tak aktywowanych elektrod drukowanych 3D użyli jako pierwsi do spektroskopowej detekcji absorpcji UV/VIS.

W pracy [47] na wydrukowane 3D elektrody, również z kompozytu CNT-PLA, naniesiono galwanicznie miedź. Obrazowanie skaningową mikroskopią elektronową (SEM) wykazało, że naniesiona na powierzchnie miedź w postaci kulistych mikrocząstek ulokowała się w sposób losowy. Aktywność katalityczną redukcji dwutlenku węgla na tak przygotowanych elektrodach badano w nasyconym CO_2 roztworze wodorowęglanu potasu przy stałym monitorowaniu stężenia mrówczanu, który jest jednym z produktów reakcji. Uzyskane wyniki wskazują, że naniesiona galwanicznie miedź na wydrukowaną

z CNT-PLA elektrodę redukuje CO₂ równie dobrze co konwencjonalnie przygotowane mikrostrukturalne katalizatory miedziowe.

1.3 Przewodzące nanomateriały węglowe jako dodatki wykorzystywane w badaniach elektrochemicznych w druku 3D

W odróżnieniu od takich polimerów jak polianilina, poliacyetylen, polipirol czy politiofen, które samoistnie przewodzą prąd elektryczny [48], przewodzące filamenty stosowane w druku 3D stanowią w rzeczywistości kompozyt izolatora - matrycy polimerowej i przewodzącego prąd napełniacza. Efekt umożliwiający transport nośników ładunków na odległości makroskopowe opisuje w sposób modelowy teoria perkolacji, która pozwala w sposób teoretyczny przewidzieć zależność pomiędzy zawartością fazy przewodzącej i przewodnictwem kompozytu. Stosunki powyższych faz, użyte do produkcji filamentu zależą od ilości napełniacza zapewniającego wystarczającą gęstość kontaktów, kształtu cząstek lub ich tendencji do agregacji. Frakcja objętości fazy przewodzącej, powyżej której przewodnictwo kompozytu gwałtownie wzrasta nazywane jest progiem perkolacji [49]. Duże znaczenie mają dyspersja napełniacza oraz tworzenie przewodzących ścieżek w matrycy izolatora, zależne od sposobu wytwarzania przewodzących kompozytów polimerowych (PKP). Sposób przygotowania mieszanki wpływa również na właściwości mechaniczne i elektryczne kompozytu.

Obecnie stosuje się trzy metody przygotowywania blend polimerowych z nanonapełniaczami: mieszanie w stanie uplastycznionym [50,51], polimeryzacja *in-situ* [52,53] oraz mieszanie rozpuszczalnikowe [54,55]. Mieszanie w stanie uplastycznionym polega na umieszczeniu mieszanki w termostатовanej, zamkniętej komorze mieszarki, wyposażonej w rotory lub w wytłaczarkach. Kształt układu uplastyczniającego (rotorów i ślimaków) wpływa na wartości sił ścinających oraz decyduje o intensywności przenikania się składników mieszaniny. Właściwości powstałych mieszanin zależą od ich składu, sposobu przygotowania oraz wzajemnego oddziaływania składników. Problemem pojawiającym się w tej metodzie może okazać się zbyt duża lepkość układu wynikająca z użytego w mieszance nanonapełniacza, przez co konieczne jest dodawanie do niej surfaktantów. Polimeryzacja *in-situ* polega na mieszanii nanonapełniacza z monomerem, który ulegając polimeryzacji wiąże go w swojej strukturze. Zaletą polimeryzacji *in-situ* jest

duża jednorodność dyspersji, wadą szybki wzrost lepkości mieszaniny. W metodzie mieszania rozpuszczalnikowego nanonapełniacze dodawane są do polimeru rozpuszczonego w rozpuszczalniku, w którym są stabilne. Dobry rozpuszczalnik nie może doprowadzić do degradacji polimeru oraz jego usunięcie z układu musi być łatwe. Dla polepszenia jednorodności zawiesiny stosuje się metody ultradźwiękowe. Ostatnim krokiem jest odparowanie rozpuszczalnika z mieszaniny.

Najczęściej spotykane węglowe napełniacze przewodzące dodawane do matrycy PLA w produktach dostępnych komercyjnie to sadza [39,56–58], nanorurki węglowe [38,39], grafen [37,40,46,59] i grafit [44]. Właściwości elektryczne i elektrochemiczne tych materiałów węglowych są dobrze znane. Przewodzące sadze są napełniaczem o relatywnie niskim koszcie produkcji i mogą być wykorzystywane w analityce chemicznej oraz jako sensory elektrochemiczne. Sadze wytwarzane są głównie poprzez pirolizę w piecu czy w acetyleniz produktów naftowych. Piroliza w piecu odpowiada za produkcję 80% sadzy na świecie. W zależności od procesu produkcji wytworzona sadza ma różne cechy. Po procesie acetylenowym powstaje sadza o małych rozmiarach cząstek, zdolności do tworzenia aglomeratów i większej zawartości grafitu niż po procesie piecowym [60,61]. Sadze przewodzące mogą być łatwo łączone z innymi materiałami takimi jak nanocząstki metaliczne [62] czy polimery [56]. Dlatego sadze wykorzystywane są do tworzenia materiałów kompozytowych stosowanych na tusze do druku, jako aktywnie przewodzący składnik w polimerach, pigmenty w farbach czy wzmocnienia gumy. Średnia wielkość cząstek sadzy waha się od 3 do 100 nm. Ich główną cechą jest tworzenie agregatów, które po osiągnięciu odpowiednio dużych wymiarów formują aglomeraty [63]. Obróbka termiczna sadzy w temperaturze do 700°C zwiększa na jej powierzchni udział węgla o hybrydyzacji sp^2 , co skutkuje wzrostem przewodnictwa elektrycznego, które wynika z obecności elektronów zdolnych do magazynowania ładunku na zdelokalizowanych orbitalach π [64]. Dodatkowo utlenione grupy funkcyjne na powierzchni cząstek sadzy mają tendencję do tworzenia się na krawędziach kryształitów o hybrydyzacji sp^2 . Obecność na powierzchni różnych grup funkcyjnych może być wykorzystywana w budowie biosensorów do immobilizacji receptorów - enzymów, białek czy łańcuchów DNA [63]. Oprócz zalet ekonomicznych przewodzącej sadzy wynikających z jej niskiej ceny, materiał ten charakteryzuje się szybką kinetyką przeniesienia ładunku i wysoką czułością

analityczną. Sadza znalazła zastosowanie do produkcji sensorów elektrochemicznych w takich dziedzinach jak farmacja [65], ochrona środowiska [66], przemysł spożywczy [67] czy oznaczanie biomolekuł [68].

Nanorurki węglowe (CNT) zyskały swoją popularność ze względu na unikatową strukturę, dobrą odporność chemiczną i termiczną, właściwości mechaniczne, metaliczne przewodnictwo elektryczne oraz szerokie okno potencjałowe [69]. CNT stanowi jedną z odmian alotropowych węgla o hybrydyzacji sp^2 . CNT można podzielić na nanorurki jednościenne (SWNT, ang. *single-walled nanotubes*) oraz wielościenne (MWNT, ang. *multi-walled nanotubes*). Nanorurki jednościenne zbudowane są z jednej warstwy atomów grafenu zwiniętego w rurkę o średnicy nanometrów, które wykazują bardzo dobre własności elektryczne. Nanorurki wielościenne zbudowane są z wielu warstw atomów ułożonych od siebie w określonych odstępach. Średnica MWNT jest większa od SWNT i wynosi kilkadziesiąt nanometrów. O ile CNT rozpatrywane jest jako nanomateriał, to ich długość zwyczajowo przyjmuje rozmiar mikrometrów, co przekłada się na wzrost wytrzymałości na czynniki mechaniczne i potencjalnie ułatwia tworzenie ścieżek przewodzenia w kompozytach z matrycą polimerową. Zaletą CNT jest ich duża powierzchnia właściwa, która wynosi od $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ [70]. Wadą nanorurek węglowych są obecne w nich zanieczyszczenia metaliczne powstałe w procesie ich syntezy. Szczątkowe ilości metali są aktywne elektrochemicznie. Udowodniono, że mogą one zdominować przeprowadzany na nanorurkach proces elektrochemiczny. Ponadto zanieczyszczenia metaliczne stwarzają zagrożenie toksykologiczne, ponieważ mogą uczestniczyć w reakcjach redoks z próbkami biologicznymi [71]. Pumera [72] w swojej pracy wykazał, że elektrochemia nanorurek węglowych przypomina elektrochemię grafitu, dodatkowo stwierdził, że CNT nie posiadają zdolności elektrokatalitycznych, ale za to świetnie nadają się na do otrzymywania systemów wykrywania elektrochemicznego oraz urządzeń magazynujących energię.

Grafen został odkryty w 2004 roku. Jest to płaska dwuwymiarowa struktura węgla o hybrydyzacji sp^2 i grubości jednego atomu, kształtem przypominająca plaster miodu. Grafen charakteryzuje się unikatowymi właściwościami elektrycznymi, optycznymi, termicznymi, mechanicznymi i elektrochemicznymi oraz dużą powierzchnią właściwą, która wynosi $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Istnieje kilka technik wytwarzania grafenu. Jedną z nich jest

odrywanie mechaniczne przy użyciu taśmy klejącej pojedynczego arkusza grafenowego od krystalicznego grafitu. Tego typu sucha eksfoliacja użyteczna jest przy badaniach właściwości fizycznych oraz do otrzymania jednowarstwowego grafenu w tranzystorach polowych [73]. Do zastosowań elektrochemicznych zwyczajowo stosowane są wielowarstwowe arkusze grafenowe. Jedną z technik wytwarzania grafenowych arkuszy wielowarstwowych jest chemiczna eksfoliacja grafitu polegająca na interkalacji małych cząsteczek, zwykle kwasu siarkowego lub azotowego między warstwami grafenu w graficie, a następnie oddzielenie arkuszy poprzez termiczne odparowanie interkalowanych cząsteczek lub sonikację [74]. Inną techniką syntezy grafenu jest rozpakowywanie CNT metodami elektrochemicznymi, chemicznymi lub fizycznymi, w rezultacie otrzymując nanowstążki grafenowe [75]. Inne techniki to epitaksjalny wzrost grafenu [76] oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD, ang. *Chemical Vapor Deposition*). W technice CVD ważne jest aby nie używać katalizatora, który podobnie jak przy CNT może doprowadzić do zanieczyszczeń metalicznych grafenu [77]. Heterogeniczny transfer elektronów z/do arkusza grafenowego odbywa się na jego krawędziach, natomiast na płaszczyźnie grafenowej jest bliski zeru. Wpływ funkcyjnych grup tlenowych na krawędziach arkuszy grafenowych na charakterystykę elektrochemiczną grafenu jest kontrowersyjny i nie do końca jasny. Niektóre doniesienia literaturowe dowodzą, że obecność na krawędziach grup tlenowych zwiększa stałą szybkości heterogenicznego przenoszenia ładunku [78], natomiast inne, że jest to czynnik spowalniający transfer elektronów [79]. Grafen jako materiał do zastosowań elektrochemicznych wykorzystano w celu otrzymania sensorów [80], biosensorów [81] i urządzeń do magazynowania energii [82].

Grafit obok diamentu i fulerenów jest krystaliczną formą węgla. Łączy on w sobie unikatowe właściwości zarówno metaliczne jak i niemetaliczne. Grafit charakteryzuje się dobrym przewodnictwem cieplnym oraz elektrycznym, wysoką odpornością termiczną i smarownością. Dzięki temu grafit znalazł swoje zastosowanie w badaniach elektrochemicznych. Grafit składa się z polikrystalicznych cząstek, z których każda jest kompozycją monokryształów, niezależnie od tego czy jest to grafit naturalny czy syntetyczny. Monokryształy w naturalnym graficie płatkowym zorientowane są w jednym preferowanym kierunku, podczas gdy w graficie syntetycznym orientacja ta jest bardziej

przypadkowa. Strukturę krystaliczną grafitu można opisać jako równoległe do siebie warstwy zbudowane z heksagonalnych pierścieni występujących w dwóch strukturach: heksagonalnej z kolejnością układania warstw ABAB oraz romboedrycznej o kolejności warstw ABCABC. Forma romboedryczna występuje w niewielkich ilościach w wysokokrystalicznym graficie naturalnym. Można również wyróżnić kilka odmian grafitu: płatkowy, żyłkowy, amorficzny oraz syntetyczny. Do celów elektrochemicznych najlepiej nadaje się grafit płatkowy o wysokiej czystości >99.9% lub grafit ekspandowany. Znalazł on swoje zastosowanie w bateriach, systemach akumulatorowych i ogniwach paliwowych [83].

1.4 Charakterystyka elektrochemiczna BDD

Diament charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia, jest najtwardszym materiałem według skali Mohsa, wykazuje odporność na działanie kwasów i zasad oraz jest izolatorem. Diament posiada również dużą przerwę energetyczną ($E_g = 5.5$ eV), dzięki czemu możliwe jest domieszkowanie jego struktury. Skutkuje to zmniejszeniem jego rezystywności oraz utworzeniem półprzewodnictwa. Domieszkowanie diamentu atomami boru prowadzi do powstania materiału półprzewodnikowego typu p. Domieszkowane elektrody diamentowe zyskały popularność w elektrochemii ze względu na bardzo dobrą stabilność chemiczną i termiczną, wytrzymałość na czynniki mechaniczne, szerokie okno potencjałowe (ok. 3.5V), niski prąd tła, biokompatybilność, właściwości anty foulingowe oraz wysoką czułość pomiarów w zastosowaniach sensorycznych [84]. Te cechy dają diamentom domieszkowanym borem (BDD) przewagę nad innymi materiałami węglowymi, zapewniając poprawę pod względem limitów detekcji oraz precyzji i stabilności odpowiedzi.

Na niejednorodny rozkład właściwości elektrycznych i elektrochemicznych na powierzchni elektrod BDD oraz na ich wydajność/odpowiedź w elektroanalizie wpływa kilka czynników, do których można zaliczyć: udział związków boru dodanych w postaci prekursora w procesie syntezy CVD, preferowana przez atomy boru akumulacja na granicach kryształitów, determinująca gęstość upakowania nośników ładunku struktura krystalograficzna BDD, wielkość kryształitów, obecność zanieczyszczeń węgla o hybrydyzacji sp^2 pozostałych po procesie CVD i znajdujących się głównie w obszarze

granic ziaren, jak również tzw. terminacja elektrod, czyli rodzaj grup funkcyjnych na powierzchni BDD [85]. Różnica w gęstości upakowania nośników ładunku w kryształach BDD związana jest z różną intensywnością wbudowywania boru z fazy gazowej do poszczególnych faz kryształów podczas ich wzrostu. Domieszkowanie borem w cienkich warstwach BDD jest w efekcie często niejednorodne. Wraz ze wzrostem zawartości boru w cieniwej warstwie maleje wielkość kryształitów i wzrasta udział węgla o hybrydyzacji sp^2 , który w różny sposób wpływa na kinetykę przeniesienia ładunku w układach redoks, wielkość okna potencjałowego i prądów tła [84]. Poprzez kontrolę gęstości domieszek w procesie syntezy możliwa jest regulacja rozkładu form węgla sp^3 - sp^2 w strukturze BDD [86]. Wraz ze wzrostem udziału węgla sp^2 okno potencjałowe zmniejsza się i jest porównywalne do tego, charakteryzującego węgiel szklisty. Ma to wpływ na wydajność przy pracy elektrod w szczególności w badaniach potencjodynamicznych. Różnice w szerokości okna potencjałowego mogą wpływać niekorzystnie poprzez tłumienie odpowiedzi elektrody związane z zanieczyszczeniami w postaci węgla sp^2 na procesy utleniania związków chemicznych, co idzie w parze ze zmniejszeniem limitów detekcji i czułością wykrywania związków [87]. W przypadku BDD jest to niezwykle ważne ponieważ elektrody te są głównie wykorzystywane w procesach oczyszczania wody ze związków organicznych [88,89].

Elektrody diamentowe domieszkowane borem możemy podzielić ze względu na typ terminacji powierzchni, przekładające się na istotne zróżnicowanie charakterystyki elektrochemicznej [90]. Wyróżniamy elektrody terminowane atomami wodoru HT-BDD, oraz terminowane tlenowymi grupami funkcyjnymi OT-BDD. W wyniku zróżnicowania chemicznego powierzchni, warstwy HT-BDD są hydrofobowe, niepolarne i posiadają wysokie przewodnictwo elektryczne [91,92]. Elektrody o terminacji tlenowej OT-BDD charakteryzują się hydrofilowością, polarnością oraz znacznie mniejszym przewodnictwem elektrycznym [93,94]. Obniżenie przewodnictwa powierzchniowego elektrod OT-BDD często porównywane jest do występowania stanu pasywnego. Okno potencjałowe dla elektrod OT-BDD jest znacznie szersze niż w przypadku elektrod HT-BDD [94,95].

Zmianę terminacji powierzchni z HT- na OT- można dokonać na skutek jednej z kilku dostępnych dróg utleniania np. na drodze chemicznej poprzez gotowanie elektrody

w roztworze mocnego kwasu tlenowego [92,96], poprzez elektrolizę w warunkach głębokiej polaryzacji anodowej [97–99], ozonowanie [100], utlenianie w plazmie tlenowej [91,101,102], czy pod wpływem działania wysokiej temperatury w atmosferze zawierającej tlen [103–105]. Co istotne, proces zachodzi również stopniowo w warunkach atmosferycznych, poprzez naturalne starzenie się elektrod pod wpływem promieniowania UV [106,107]. Stopień utlenienia powierzchni elektrody BDD oraz udział poszczególnych grup tlenowych (C-OH, C-O-C, C=O, -COOH) jest zależny od metody utleniania, co zostało opisane w pracy przez Zieliński i in. [85]. Utlenianie wysokotemperaturowe prowadzi do zmian morfologii powierzchni elektrody co jest widoczne w zaburzeniu stosunku faz węgla sp^2 do węgla sp^3 [105,108,109]. Terminacja powierzchniowa odgrywa kluczową rolę w aplikacyjności elektrod BDD oraz możliwości selektywnego wykrywania związków. HT-BDD są pożądane z punktu widzenia tworzenia sensorów elektrochemicznych, gdzie odpowiednie grupy funkcyjne pozwalają na utworzenie wiązań kowalencyjnych z receptorem jakim mogą być białka czy DNA [110], ale też do oznaczania kwasu szczawiowego [99] czy elektro-osadzania nanocząstek metalicznych [111]. W przypadku elektrod OT-BDD obecność grup tlenowych na powierzchni umożliwia jej dalszą modyfikację poprzez przyłączenie innych związków chemicznych. Zagadnienie to zostało podsumowane w pracy Szunerits i Boukherroub [112], gdzie wymieniono związki pozwalające na funkcjonalizację powierzchni OT-BDD: perfluorodecylotrychlorosilan, biotyna, kwas 3-benzoilobenzenowy czy wodorofosforan cyrkonu (IV).

Kolejnym czynnikiem różnicującym jednorodność elektrod BDD są płaszczyzny orientacji krystalograficznej poszczególnych ziaren (100), (110), (111) na powierzchni elektrody. Atomy boru przyczyniają się głównie do wzrostu płaszczyzn (111) i to właśnie w tych płaszczyznach koncentracja boru jest największa. Z drugiej strony najmniejsza gęstość upakowania boru występuje w płaszczyznach krystalicznych o orientacji (100). Znaczna różnica pomiędzy charakterystyką poszczególnych ziaren przyczynia się do występowania lokalnych niejednorodności w przypadku badań elektrochemicznych [113]. W pracy Pleskov i in. [114] zaprezentowano teorię, że proces wymiany ładunku dla pary redoks $[Fe(CN_6)]^{3-/4-}$ na płaszczyznach krystalicznych o orientacji (110) i (111) jest kontrolowany aktywnie, natomiast dla płaszczyzny zorientowanej (100) jest to proces kontrolowany dyfuzyjnie. Ryl i in. [115] do oceny stopnia utlenienia poszczególnych

płaszczyzn krystalograficznych użyli techniki mikroskopii nanoimpedancyjnej (NIM), modułu mikroskopii sił atomowych (AFM). Wykazano, że polaryzacja elektrody potencjałem +1.6 V względem Ag|AgCl jest wystarczająca do utlenienia krystalitów BDD o orientacji (110) przy czym inne obszary wymagały wyższych potencjałów polaryzacji. Zasugerowali, że efektywność utleniania elektrochemicznego głównych płaszczyzn krystalograficznych jest następująca: (110) > (100) > (111).

Obecnie najpopularniejszą techniką wytwarzania elektrod diamentowych jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej w plazmie mikrofalowej. Technika ta jest droga i może być uważana za nieefektywną z powodu obecnych na powierzchni elektrod niejednorodności opisanych powyżej. Wang i in. [116] zaproponowali innowacyjną technikę syntezy porowatych pojedynczych kryształów diamentowych w skali milimetrowej przy użyciu wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia (HPHT, ang. *High Pressure and High Temperature*). W procesie powstaje zarodek krystalizacji diamentu o wymiarach od 600 μM do 2 mm. Na jego powierzchni absorbują się nanokrystaliczne diamenty tworzące porowatą strukturę o dominującej orientacji płaszczyzn (111).

Zaletami tej techniki między innymi jest, to że nie wymaga się wieloprosesowej obróbki syntezowanej próbki, powierzchnia materiału nie jest uszkodzona i nie ulega grafityzacji. Możliwe jest kontrolowanie porowatości oraz grubości warstw w różnych płaszczyznach krystalograficznych podczas wzrostu. W porównaniu z CVD jest to technika tańsza i szybsza. Wood i in. [117] w swojej pracy zsyntezowali HPHT BDD używając AlB_2 w stanie stałym jako prekursora. Wytworzony porowaty materiał charakteryzował się dominującym udziałem ziaren o orientacji krystalograficznej płaszczyzn (111), znikomej ilości węgla sp^2 oraz zapewniał przewodnictwo metaliczne. Badania skaningową mikroskopią elektrochemiczną wykazały, że rozkład domieszki boru w krystalitach jest jednorodny. Dodatkowo badania woltamperometryczne na monokryształach o płaszczyźnie (111) pokazały, że pojemność elektrycznej warstwy podwójnej wzrasta trzykrotnie w porównaniu z BDD syntezowanymi techniką CVD.

1.5 Druk dwudyszowy w tworzeniu elektrod – wyzwania

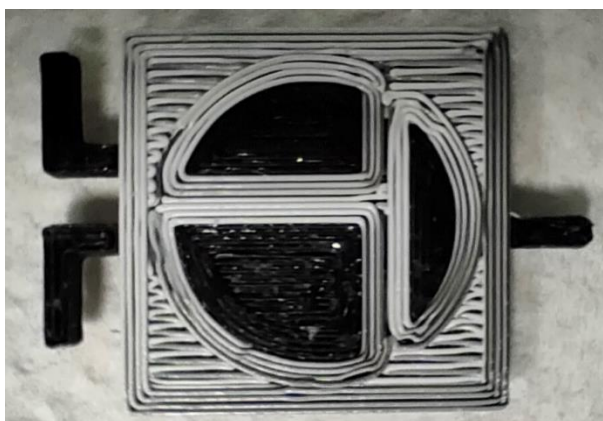
Drukarki 3D pracujące w technologii FDM posiadające więcej niż jeden ekstruder aktualnie nie są nowością na rynku. Odpowiednio duży stół roboczy i kilka niezależnych ekstruderów jest w stanie drukować wiele obiektów jednocześnie. Najpopularniejsze są jednak drukarki dwuekstruderowe, w których jeden z ekstruderów drukuje z materiału docelowego np. z PLA czy PET, a drugi służy do wydruku podpór z wodorozpuszczalnego PVA. Używanie PVA jako materiału podporowego zdecydowanie ułatwia jego usuwanie, nie powodując jednocześnie uszkodzeń struktury wydruku. Używanie podpór umożliwia drukowanie fragmentów obiektów, które w przeciwnym wypadku podczas formowania „wisiałyby w powietrzu”, dlatego bez większych problemów można wydrukować kształt przypominający np. literę ‘Y’. Struktura przypominająca literę ‘T’ bez wygenerowania odpowiednich podpór mogłaby nie zostać wydrukowana lub wydruk nie zachowałby zaprojektowanego kształtu i wymiaru, w zależności od tego jak długie byłyby ramiona tej struktury. W wielu przypadkach podpory nie są konieczne, wystarczy odpowiednio ułożyć obiekt na stole roboczym w programie tnącym go na warstwy i tłumaczącym go na język zapisu zrozumiały dla drukarki czyli tzw. G-code. Wspomnianą wcześniej literę ‘T’ przed wydrukiem wystarczy obrócić o 180 °. Skomplikowane wydruki, w których PVA został użyty jako wodorozpuszczalny materiał podporowy pokazano na **Rysunku 5**.



Rysunek 5. Wydruki własne czaszek na drukarce dwuekstruderowej MakerBot Method z użyciem PVA jako materiału podporowego. Po rozpuszczeniu podpór nie stosowano żadnej dodatkowej obróbki powierzchni. Z lewej czaszka przypominająca ludzką, z prawej psa rasy mops. Tego typu wydruki mogą być używane nie tylko jako ozdoby ale i w celach dydaktycznych czy do prototypowania.

Drukowanie dwumateriałowych struktur na komercyjnie dostępnych drukarkach dwuekstruderowych jest niemożliwe. Jak wspomniano powyżej drugi ekstruder służy wyłącznie do drukowania podpór rozpuszczalnych w wodzie. Zbudowanie drukarki posiadającej dwa niezależne ekstrudery, której zadaniem byłoby wytworzenie spójnego obiektu składające się z materiałów różniących się od siebie właściwościami byłoby ciężkim zadaniem technologicznym. Należałoby rozwiązać problem związany z regulacją wysokości dyszy względem stołu roboczego. W momencie kiedy blok grzewczy jednego ekstrudera osiągnąłby temperaturę umożliwiającą wprowadzenie filamentu w stan półpłynny, drugi musiałby się chłodzić, żeby nie dochodziło do wycieku materiału. Różne temperatury na zmiennie pracujących blokach grzewczych decydowałyby o różnicach odległości dyszy względem stołu i powstającego wydruku. W konsekwencji mogłoby to doprowadzić do nierównomiernego rozłożenia materiału albo zahaczeniu dyszy o wydruk i oderwaniem go od stołu roboczego. Nie jest to jednak rzeczą niemożliwą do wykonania. Co ważniejsze, wykorzystywanie własnych drukarek 3D zamiast dostępnych na rynku rozwiązań komercyjnych mogłoby ograniczyć ogólnodostępność opracowywanego rozwiązania, na którym zależy autorom prac badawczych.

Częściowym rozwiązaniem problemu drukowania obiektów składających się z różnych materiałów jest użycie ekstrudera dwumateriałowego, który jest w stanie podawać naprzemiennie dwie żyłki różnego filamentu z jednej dyszy. Przykład wydruku dwumateriałowego zaprezentowano na **Rysunku 6**. Problemy towarzyszące tej metodzie to przede wszystkim zanieczyszczenia jednego materiału drugim, ponieważ w dyszy zawsze pozostają resztki wcześniej tłoczonego materiału. Dodatkowo, jeden blok grzewczy umożliwia drukowanie wyłącznie z takich materiałów, które mają zbliżoną do siebie temperaturę druku.



Rysunek 6. Układ trójelektrodowy wydrukowany przy użyciu ekstrudera dwumateriałowego. Kolor biały - niedomieszkowany PLA, izolator elektryczny kolor czarny - przewodzące CB-PLA.

W dostępnej literaturze obecne są prace, w których druk dwumateriałowy został wykorzystany w badaniach elektrochemicznych. Contreras-Naranjo i in. [118] zaprezentowali trójelektrodowy sensor bazujący na układach typu DropSense i wykorzystali go do detekcji dopaminy (LOD = 1,67 μM). Do tego celu użyto drukarki z jednym ekstruderem. Najpierw wydrukowano podłoże z ABS o kształcie prostokąta, a potem na tym podłożu po wymianie filamentu na CNT-CB-PLA trzy przewodzące struktury służące za elektrody. Podobny układ trójelektrodowy wydrukowany przy pomocy ekstrudera dwumateriałowego zaprezentowali w swojej pracy Silva-Neto i in. [119], gdzie posłużył do detekcji jonów kadmu, ołowiu, kwasu moczowego i maleinianu midazolamu. Katseli wraz ze swoim zespołem badawczym stworzył układy drukowane dwuekstruderowo, w których celka pomiarowa wydrukowana została z PLA natomiast elektroda pracująca, referencyjna i przeciwelektroda z przewodzącego kompozytu PLA [57] i przewodzącego kompozytu ABS w kolejnej pracy [120,121]. Oba urządzenia posłużyły do analizy próbek farmaceutycznych i środowiskowych. Celki pomiarowe wraz z elektrodami wyprodukowane w jednym procesie druku innych autorów użyto do detekcji kwasu askorbinowego [122], utleniania hydrazyny [123] czy detekcji efedryny [124]. Swoboda projektowania kształtów skłoniła Li i in [125] do wydrukowania techniką 3D w pełni funkcjonalnej celki przepływowej, która posłużyła do analizy farmaceutyków w płynach biologicznych i dała równie dobre wyniki co konwencjonalnie stosowane systemy. Podobne urządzenie zostało wydrukowane przez zespół O'Neil [37] W tym przypadku celka przepływowa została użyta do detekcji katecholu.

Druk 3D w badaniach elektrochemicznych jest obecnie bardzo popularnym zagadnieniem. Według Web of Science od 2017 do 2022 roku w tej tematyce pojawiło się 1825 publikacji naukowych o sumarycznym indeksie cytowań 72.

2. Cel pracy i postawione hipotezy badawcze

Celem pracy było sprawdzenie użyteczności stosowania przewodzących drukowanych 3D w technologii FDM kompozytów polimerowych na bazie polilaktydu w badaniach elektrochemicznych. Prace badawcze obejmowały znalezienie nowych rozwiązań w zakresie metod aktywacji powierzchni elektrod oraz stworzenie własnych materiałów kompozytowych z dodatkiem przewodzących nanodiamentów. Dodatkowo, określono wpływ czynników chemicznych i fizycznych spotykanych podczas przetwórstwa i pracy elektrod drukowanych 3D na utlenianie grup powierzchniowych napęlniacza.

Postawione hipotezy badawcze:

- Elektrody kompozytowe z matrycą polilaktydową i nanonapełniaczem przewodzącego węgla może, po obróbce aktywacyjnej, cechować zbliżona do klasycznych elektrod wydajność elektrokatalityczna procesów elektrodowych.
- Za pomocą ablacji laserowej możliwe jest usuwanie matrycy PLA nie modyfikując struktury napełniaczy węglowych, co pozwoli na wzrost powierzchni aktywnej elektrochemicznie materiałów drukowanych 3D.
- Parametry pracy lasera (długość fali, energia, czas trawienia, atmosfera) mogą mieć wpływ na efektywność aktywacji powierzchni poprzez oddziaływania cieplne, utlenianie chemiczne i inne.
- Możliwa jest zlokalizowana i celowana modyfikacja właściwości elektrokatalitycznych nanokompozytów węglowych, bez udziału roztworu rozpuszczalnika, na drodze ablacji laserem femtosekundowym.
- Domieszka pochodnych diamentowych jako nanonapełniacza matrycy PLA, wykorzystywanego przy produkcji filamentu pozwoli na poprawę charakterystyki elektrochemicznej. Postuluje się wpływ w szczególności na odwracalność przeniesienia ładunku elektrycznego na granicy faz.
- Utlenienie grup funkcyjnych terminujących powierzchnię diamentów domieszkowanych borem, podczas przygotowania blendy polimerowej lub druku 3D może negatywnie wpływać na pełnione przez napełniacz funkcje.
- Dwu-ekstruderowe wydruki 3D mogą być efektywnie wykorzystane w elektroanalizie jako wolnostojące platformy sensoryczne

3. Metody eksperymentalne

3.1 Przetwórstwo i tworzenie własnych kompozytów dedykowanych drukowi 3D, początkowe problemy.

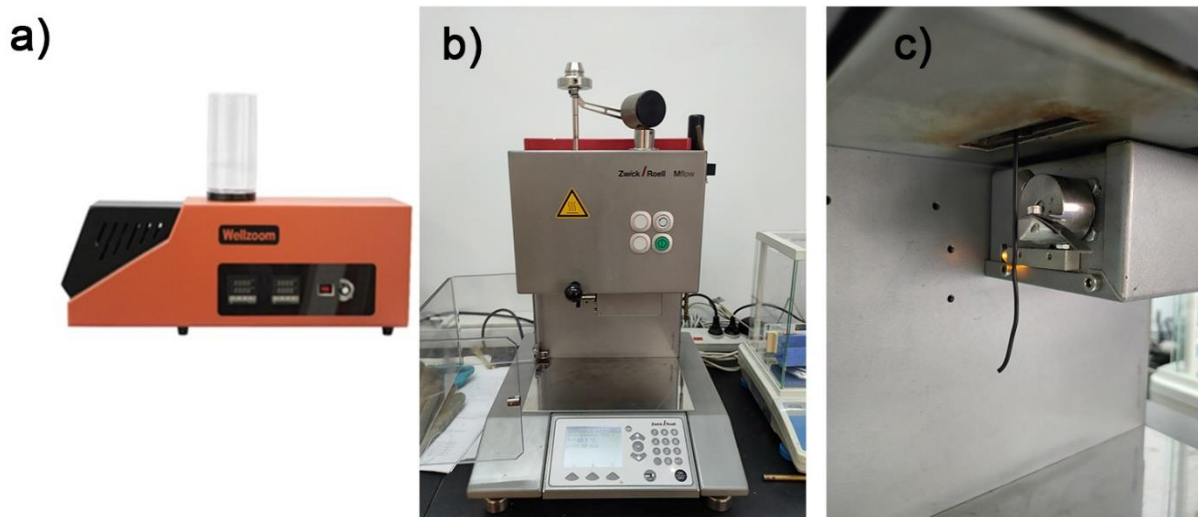
Kompozytowe mieszanki polimerowe zostały sporządzone z granulatu PLA 3D450, Ingeo, dedykowanego do produkcji filamentów, przewodzącej sadzy Ensaco 250G szwajcarskiej firmy Imerys Graphite & Carbon oraz z proszków mikro i nanodiamentowych. Dokładny skład mieszanek został zaprezentowany w **Tabeli 2**. Kompozycje termoplastyczne otrzymano w mieszalniku firmy Brabender Internal Mixer, Niemcy. Proces przeprowadzono w komorze o pojemności 30 cm³ i temperaturze 200 °C. Prędkość obrotowa rotorów wynosiła 120 obr./min. Cały proces mieszania trwał 8 min, przy czym po 1 minutowym czasie uplastycznienia matrycy polimerowej z PLA dodano napelnacza i całość mieszano jeszcze 7 min. Średnio w wyniku procesu przetwórczego uzyskiwano 20 g produktu. Tak otrzymane mieszanki rozdrobniono w młynku A11 Basic polskiej firmy IKA. Wymrażanie materiału w ciekłym azocie oraz rozdrabnianie trwało po 1 min. Po rozdrobnieniu materiał suszono w 40°C przez 4 godziny i podzielono na dwie równe części, z których to uformowano płaskie elektrody oraz filament.

Prostokątne paski o wymiarach 4 cm x 1 cm i grubości 2mm uformowano metodą prasowania ciśnieniowego w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 10 MPa na prasie hydraulicznej ZUP Nysa. Prasownie w podwyższonej temperaturze trwało przez 1 min. Następnie forma była chłodzona przez 5 min pod ciśnieniem 10 MPa w temperaturze otoczenia.

Produkcja filamentów na ekstruderze Wellzoom B2, Chiny (**Rysunek 7a**) przy dyspozycji małych ilości wsadu okazała się nietrafnym podejściem. Duża komora zasypowa oraz utrudniona możliwość czyszczenia śruby ślimakowej po tłoczeniu każdej mieszanki powodowały, że uzyskany produkt był zanieczyszczony. Dodatkowo mała gramatura wsadu nie była w stanie wytworzyć odpowiedniego ciśnienia do wytłoczenia żyłki filamentu. Aby mieć pewność powtarzalności składu ekstrudowanych filamentów, zastosowano niekonwencjonalne podejście z użyciem plastometru Mflow niemieckiej firmy ZwickRoell (**Rysunek 7b, c**). W plastometrze umieszczono dyszę z otworem

o średnicy 1,75 mm co umożliwiło wytłoczenie filamentu o geometrii standardowej dla druku 3D. Wsad w ilości 5 g poddano wstępnemu uplastycznieniu przez 5 min w temperaturze 200°C. Następnie filament był tłoczony grawitacyjnie przy stałym obciążeniu tłoka równym 10 kg. Komorę i dyszę po procesie można z łatwością wyczyścić co gwarantuje pewność powtarzalności składu uzyskanego produktu.

Przy tej samej procedurze tłoczenia sprawdzono wpływ wielokrotnego przetwarzania przewodzących filamentów komercyjnych (ProtoPasta, Alfaohm i V-PLA) na ich własności elektrochemiczne. Filamenty rozdrobiono mechanicznie na kawałki, odmierzone po 5 g wsadu początkowego i przepuszczono przez plastometr 1x, 3x i 5x. Temperatura procesu wynosiła 200°C. Dla filamentu firmy ProtoPasta dodatkowo sporządzono próbki przetwarzane w temperaturze 190°C.



Rysunek 7. a) Ekstruder Wellzoom B2, b) plastometr Mflow, c) żyłka filamentu $\phi = 1,75$ mm tłoczona przy użyciu plastometru.

Do mieszanek polimerowych z sadzą dodano dwa różne przewodzące proszki diamentowe aby sprawdzić ich wpływ na poprawę/pogorszenie właściwości elektrochemicznych materiału. Użyto następujących proszków diamentowych (ND): nanodiamentów DND (*ang. Detonation Nanodiamond*) i nanościennych struktur węglowych domieszkowanych borem na podłożu z węgla szklistego (*z ang. Boron-doped-carbon Nanowalls on Glassy Carbon substrate – BCNW_GC*). Diamenty zostały zsyntezowane na Katedrze Metrologii i Optoelektroniki Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechniki Gdańskiej przez członków zespołu prof.

Roberta Bogdanowicza. DND jest produkowany z węgla zawartego w wysokoenergetycznych materiałach wybuchowych. Takie wybuchowe związki służą jednocześnie jako źródło energii i węgla. Charakterystyczna wielkość cząstek pierwotnych to ok. 4 nm. Cząstki te konsolidują w większe agregaty powstające podczas syntezy i oczyszczania. Rozbicie agregatów przez sonikację jest niemożliwe, proszek po procesie syntezy rozdrabnia się mechanicznie w młynach kulowych. Proszki DND uzyskano za pomocą urządzenia ND-Standard firmy Abrams Nanotechnologies. Średni rozmiar aglomeratów wynosił 200 nm, a rozmiar pojedynczych nanodiamentów powinien wynosić od 4 do 5 nm. Potencjał zeta był równy ± 17 mV. Po syntezie proszek nie był poddawany żadnej dodatkowej obróbce.

BCNW to specyficzne struktury ułożonych pionowo arkuszy grafitu pokrytych fazą diamentową domieszkowaną borem. Struktury takie uzyskuje się techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą mikrofalową (μ PA CVD), która pozwala na precyzyjną kontrolę wzrostu pożądanych struktur wraz z bardzo wysoką czystością wytwarzanego nanodiamentu. BCNW użyty jako napełniacz w kompozytach polimerowych to cienka równomiernie osadzona na podłożu z proszku węgla szklatego (0,4 – 1,2 μ m, SIGRADUR® G, Niemcy) warstwa. W procesie syntezy próbki domieszkowano diboranem B_2H_6 w stosunku [B]/[C] 2000, proces odbywał się w plazmie wodorowej z zawartością 1% metanu, całkowity przepływ gazów wynosił 300 sccm. Podłoże podczas procesu nagrzano do 700 °C plazmą o mocy 1300 W, a ciśnienie robocze ustawiono na 50 Torr.

Tabela 2. Skład mieszanek polimerowych PLA, przewodzącej sadzy Ensaco 250G z dodatkami proszków diamentowych. Całkowita masa wejściowa każdego wsadu wynosiła 25 g.

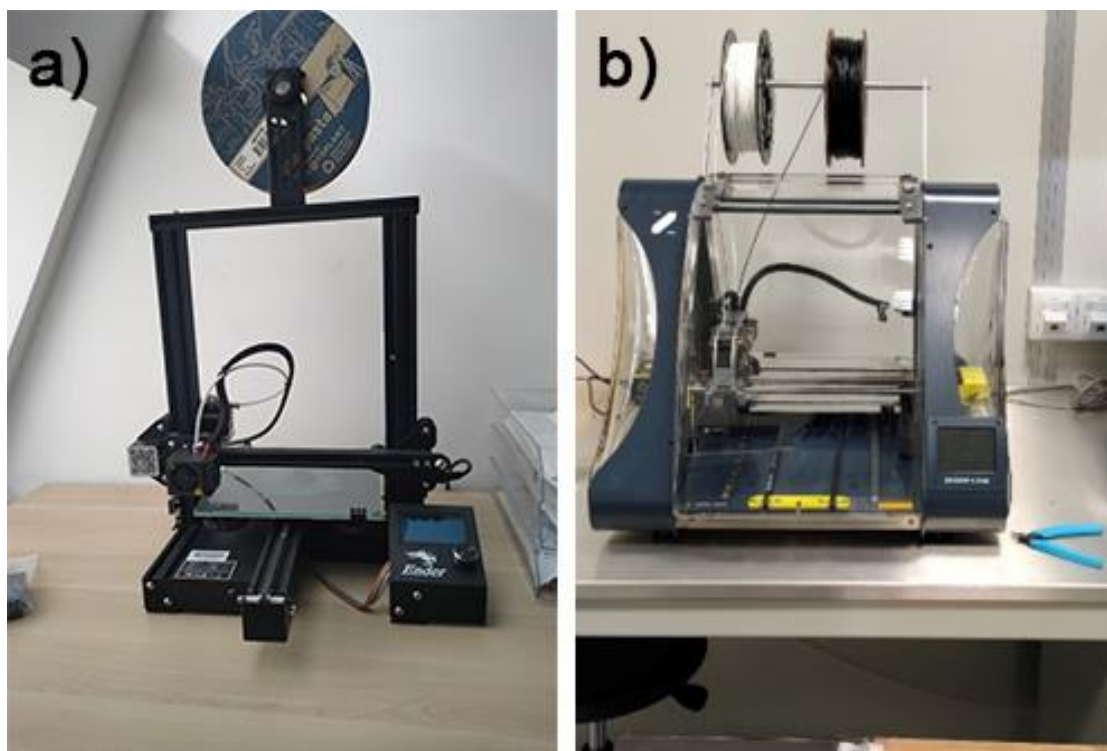
Nazwa próbki	Skład / g			
	PLA 3D450	Sadza Ensaco 250G	DND	BCNW_GC
CB_PLA	20	5	-	-
DND(0,1)_CB_PLA	19,9	5,0	0,1	-
DND(0,2)_CB_PLA	19,8	5,0	0,2	-
DND(0,4)_CB_PLA	19,7	4,9	0,4	-
DND(0,5)_CB_PLA	19,6	4,9	0,5	-
DND(1,0)_CB_PLA	19,2	4,8	1,0	-
BCNW_GC(0,1)_CB_PLA	19,9	5,0	-	0,1
BCNW_GC(0,2)_CB_PLA	19,8	5,0	-	0,2
BCNW_GC(0,4)_CB_PLA	19,7	4,9	-	0,4
BCNW_GC(0,5)_CB_PLA	19,6	4,9	-	0,5
BCNW_GC(1,0)_CB_PLA	19,2	4,8	-	1,0

3.2 Technologia druku 3D

Płaskie elektrody z przewodzącego PLA początkowo drukowano o wymiarach 10x10x2 mm, w późniejszych pracach wymiary zostały zwiększone do 11x11x2 mm, co ułatwiło prowadzenie pomiarów elektrochemicznych biorąc pod uwagę konstrukcję używanej celki pomiarowej). Do procesu druku w technologii FDM używano dwóch drukarek: Creality Ender 3 (Ender, Chiny) oraz Zmorph Fab (Zmorph, Polska) (**Rysunek 8**). Temperatura procesu pierwszych wydruków wynosiła 190 °C. Później była sukcesywnie zwiększana co 10 °C, aż została zatrzymana na 210 °C. Zwiększanie temperatury okazało się konieczne ponieważ materiały kompozytowe zawierające węgiel jako wypełniacz przy niższych temperaturach druku powodowały częste zapychanie się dyszy. Parametr kontrolujący przepływ filamentu tzw. współczynnik wytłaczania domyślnie jest ustawiany na 100 %. Okazało się, że przy pracy z PKP lepsze efekty finalne takie jak chociażby adhezja poszczególnych warstw, czy ich gładkość, uzyskuje się zwiększając przepływ do 110 %. Ostateczne parametry druku zostały ustawione następująco: temperatura dyszy 210 °C, temperatura stołu roboczego 50 °C, współczynnik ekstruzji 110 %, średnica dyszy 0,4 mm, szybkość drukowania dwóch pierwszych i dwóch ostatnich warstw 10 mm/s, szybkość drukowania pozostałych warstw 20 mm/s, gęstość wypełnienia 100 %.

Do projektowania elektrod użyto darmowego oprogramowania 123D Design (Autodesk, Inc., USA). Druki przygotowywano w programach do cięcia modeli, Cura (Ultimaker, Inc., USA) w przypadku Endera 3 oraz, Voxalizer (Zmorph, Polska) w przypadku drukarki Zmorph Fab. Komercyjne filamenty przewodzące użyte do badań to: (1) ProtoPasta zawierająca przewodzącą sadzę jako napełniacz (CB-PLA); (2) FiloAlfa Alfaohm napełniana nanorurkami węglowymi (CNT-PLA); oraz (3) Finnotech V-PLA, którego napełniacz jest nieznany. We wstępnych etapach realizacji pracy wykorzystywano też bardzo popularny (4) BlackMagic 3D z napełniaczem płatków grafenu (G-PLA), firmy Graphene 3D Lab. Produkt ten jednak zniknął z runku.

W druku ekstruderem dwumateriałowym za część przewodzącą elektrody odpowiadał filament Protopasta, za nieprzewodzącą Zmorph PLA. Parametry druku dla obu filamentów były takie same (podane powyżej).



Rysunek 8. Używane drukarki 3D: a) Creality Ender 3, b) Zmorph Fab.

3.3 Obróbka wstępna powierzchni elektrod

Wstępna obróbka kompozytowych elektrod przewodzących po procesie druku 3D jest niezbędna aby usunąć wierzchnią warstwę polimeru i odsłonić aktywny elektrochemicznie napełniacz. W tym celu, obok spotykanych w literaturze rozwiązań, po raz pierwszy zaproponowano, opisano i zoptymalizowano nowatorskie podejście polegające na ablacji matrycy PLA z wykorzystaniem promieniowania laserowego.

3.3.1 Ablacja laserowa elektrod CB-PLA

Proces ablacji laserowej wydrukowanych 3D elektrod z CB-PLA przeprowadzono przy użyciu dwóch laserów. Lasera impulsowego Nd:YAG LaserBlast (Quantel, Francja), działającego przy długości fali 1064 nm i czasie trwania jednego impulsu 6 ns. Laser był wyposażony w optykę dyfrakcyjną wiązki zapewniającą kwadratową plamkę o wymiarach 5x5 mm, którą skanowano powierzchnie obrabianych elektrod. W celu optymalizacji procesu aktywacji powierzchni przy użyciu ablacji laserowej modyfikowano: gęstość energii lasera, która wynosiła 0,64, 0,9 i 1,15 J/cm², ilość pulsów (n) – 10, 20, 30. Częstotliwość pulsacji ustawiono na 2 Hz, aby zminimalizować efekty termiczne. Dodatkowo proces powtórzono w atmosferze helu, co miało na celu znalezienie atmosfery zmniejszającej efekty termiczne na powierzchni elektrod. Łącznie uzyskano 18 kombinacji [56]. Ablacji laserem nanosekundowym dokonano we współpracy z dr hab. inż. Mirosławem Sawczakiem z Instytutu Maszyn Przepływowych, Polskiej Akademii Nauk, PAN w Gdańsku.

Drugim laserem był laser femtosekundowy (FSL), który dostarcza wiązkę Gaussa o energii impulsu w przedziale od 4 μ J do 44,4 μ J. Energia impulsu jest zależna od częstotliwości jego powtarzania i można ją regulować w zakresie od 1 MHz do 50 kHz. W przypadku ablacji elektrod CB-PLA częstotliwość impulsu została ustawiono na 200 kHz co odpowiada energii 20,1 μ J. Zogniskowana na powierzchni plamka miała średnicę 25 μ m. Laser jest zaopatrzony w skaner galwanometryczny dzięki czemu możliwe było wypalanie na powierzchni elektrod określonych kształtów w osiach XY. Podczas dobierania optymalnych parametrów zmieniano szybkość skanowania (833 mm/s, 1000 mm/s, 2500 mm/s) oraz energię wiązki. Te dwa parametry wpływają na liczbę impulsów

lasera przypadających na jeden punkt. Ablację przeprowadzono w atmosferze powietrza. Porównanie parametrów obu laserów zaprezentowano w **Tabeli 3**. Laser femtosekundowy został wypożyczony przez NKT Photonics A/S i Eurotek International Sp. z o.o.

Tabela 3. Porównanie parametrów laserów Nd:YAG i FSL [126].

Laser	t_i (fs)	f (Hz)	$T=1/f$ (s)	E_i (μ J)	P_i (W)	S (cm^2)	E_i/S (J cm^{-2})	P_i/S (W cm^{-2})	Symbol
FSL	356	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-5}$	20,1	$5,6 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	4,1	$12 \cdot 10^{12}$	E100
				15,1	$4,2 \cdot 10^7$		3,1	$8,6 \cdot 10^{12}$	E75
				10,1	$2,8 \cdot 10^7$		2,1	$5,8 \cdot 10^{12}$	E50
				5,0	$1,4 \cdot 10^7$		1,0	$2,9 \cdot 10^{12}$	E25
				2,0	$5,6 \cdot 10^6$		0,4	$1,2 \cdot 10^{12}$	E10
Nd:YAG	$8 \cdot 10^6$	2	0,5	$1,7 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^7$	0,26	0,64	$8 \cdot 10^7$	Nd:YAG

gdzie: t_i – czas trwania jednego impulsu, f – częstotliwość impulsów, T – okres pomiędzy dwoma impulsami, E_i – energia impulsu, P_i – moc impulsu, S – powierzchnia plamki lasera na powierzchni próbki

3.3.2 Aktywacja elektrochemiczna elektrod z PKP

Proces elektrolizy przeprowadzono w 1M NaOH w zakresie potencjałów od -1,4 V do 1,2 V względem Ag|AgCl, z szybkością skanowania 50 mV/s, przez 10 cykli. Parametry tego procesu zostały zoptymalizowane w badaniach autorstwa grupy badawczej, której jestem członkiem [36].

3.3.3 Proces syntezy i metody utleniania powierzchni elektrod BDD

Elektrody BDD syntezowano techniką chemicznego nanoszenia z fazy gazowej wspomaganego plazmą mikrofalową (Seki Technotron AX5400S, Japonia) na podłożu krzemowym typu p i orientacji krystalograficznej (100). Na podłożu za pomocą sonifikacji przez 30 min implementowano zarodki nanodiamentów o wielkości krystalitów 5 – 10 nm. Proces wzrostu warstwy prowadzony w komorze w temperaturze 700°C przez 6h. Próbki domieszkowano diboranem (B_2H_6) w fazie gazowej, w stosunku [B]/[C] 10 000 ppm. Po procesie powierzchnia elektrody była czyszczona chemicznie i uwodorniona w plazmie wodorowej o mocy mikrofal 1300 W, temperaturze 500°C i przepływie wodoru 300 sccm

przez 10 min. Grubość osadzonej warstwy BDD wynosiła ok. 6 μM . Syntezę elektrod BDD przeprowadzono w laboratorium na Katedrze Metrologii i Optoelektroniki Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechniki Gdańskiej

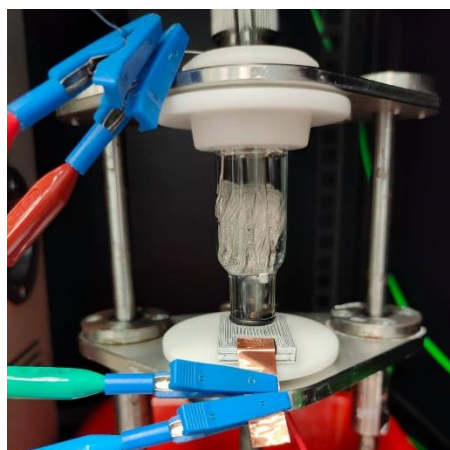
Elektrody BDD poddano trzem mechanizmom utleniania, w celu ewaluacji wpływu czynników utleniających na charakterystykę elektrochemiczną tej pochodnej diamentu. Utlenianie elektrochemiczne elektrod BDD przeprowadzono poprzez anodową polaryzację elektrody BDD w 1M H_2SO_4 przez 30 min. Potencjał polaryzacji wynosił 2,5 V względem $\text{Ag}|\text{AgCl}$ [115].

Utlenienie w podwyższonej temperaturze elektrod BDD przeprowadzono w piecu muflowym w atmosferze powietrza. Temperatura procesu wynosiła 600 °C. Czas wygrzewania dobrano w zakresie: 3 min, 10 min, 30 min i 90 min. Po wygrzewaniu elektrody wyjęto i chłodzono w powietrzu. Podjęto również serię badań sprawdzających oddziaływanie temperatury 200 °C oraz 400 °C na degradację termiczną elektrod BDD.

Do oceny wpływu procesu długotrwałej ekspozycji elektrod BDD w warunkach atmosferycznych (starzenia) wykorzystano elektrody BDD przechowywane w warunkach laboratoryjnych przy naturalnym nasłonecznieniu przez okres dwóch lat.

3.4 Charakterystyka elektrochemiczna

Pomiary z wykorzystaniem technik elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz woltamperometrii cyklicznej (CV) przeprowadzono na potencjostacie Autolab 302N (Metrohm, Szwajcaria), sterowanym przez oprogramowanie NOVA 2.4 oraz na potencjostacie Gamry Reference 600+ (Gamry Instruments, USA). Badania wykonano w układzie trójelektrodowym, gdzie badany materiał stanowił elektrodę pracującą, $\text{Ag}|\text{AgCl}|(3\text{M})\text{KCl}$, elektrodę odniesienia, a siatka platynowa przeciwelektrodę. Pojemność celki pomiarowej wynosiła 5mL. Do pomiarów użyto odczynników o laboratoryjnej czystości. Celkę pomiarową pokazano na **Rysunku 9**.



Rysunek 9. Zdjęcie celki pomiarowej używanej w pomiarach elektrochemicznych.

3.4.1 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Pomiary EIS prowadzono w 0,1M KCl użytym jako elektrolit podstawowy z dodatkiem jednego z poniższych związków elektroaktywnych: 1mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ lub 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, o ile nie napisano inaczej. Pomiary prowadzono przy potencjale obwodu otwartego, w zakresie częstotliwości od 10kHz do 0,1 Hz, dla 15 punktów na dekadę częstotliwości oraz amplitudą AC sygnału pobudzenia równą 10 mV. Przed pomiarem układ był kondycjonowany przez okres 10 min.

3.4.2 Woltamperometria cykliczna

Warunki polaryzacji zależały od charakterystyki próbki, okna elektrolitycznego oraz odwracalności procesu elektrochemicznego.

Podczas pomiarów wpływu degradacji termicznej na elektrody BDD układ polaryzowano w zakresie od -0,9 V do 1,1 V vs. Ag|AgCl w 2,5mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 2,5mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w 0,5M Na_2SO_4 . Szybkość skanowania mieściła się w przedziale od 5 mV/s do 800 mV/s.

W pomiarach ablacji laserowej laserem pulsacyjnym Nd:YAG elektrody z CB-PLA polaryzowano w zakresie od -0,8 V do 0,2 V w roztworze 0,1M KCl + 1mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ oraz w zakresie od -0,3 V do 0,6 V w roztworach 0,1M KCl + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i 0,1 M KCl + 1 mM ferrocenometanolu. Szybkość skanowania wynosiła 100 mV/s.

W pomiarach lokalnej aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA przy użyciu FSL dobór optymalnych parametrów lasera sprawdzano w 0,1M KCl + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w zakresie potencjałów od -0,5 V do 0,9 V vs. Ag|AgCl|(3M)KCl z szybkością skanowania 100 mV/s. Roztworu 0,1M 0,1M KCl + 1mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ użyto do wyliczenia wielkości elektrochemicznie aktywnej powierzchni. Zakres polaryzacji od -0,6 V do 0,2 V vs. Ag|AgCl|(3M)KCl. Szybkości skanowania od 5 mV/s do 800 mV/s

Pomiary starzeniowe na komercyjnych filamentach oraz na nowych mieszankach ND-CB-PLA przeprowadzono w 0,1M KCl + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ vs. Ag|AgCl|(3M)KCl w zakresie potencjałów od -0,5 V do 0,9 V z szybkością skanowania 100 mV/s.

3.4.3 Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM)

Obrazowanie aktywności elektrochemicznej wykonano za pomocą specjalnie skonstruowanego skaningowego mikroskopu elektrochemicznego (SECM) składającego się z potencjostatu Ivium CompactStat i systemu mikropozycjonowania mechOnics 3D. System SECM był kontrolowany i obsługiwany za pomocą oprogramowania SECMx. Mikroelektroda Pt o średnicy 100 μm , działająca jako tip SECM, uzyskano poprzez uszczelnienie drutu Pt o średnicy 0,1 mm (Mennica Polska) w kapilarach ze szkła borokrzemianowego za pomocą ściągnacza do mikropipet PC-10 (Narishige). Jako przeciwelektrodę i elektrodę odniesienia zastosowano odpowiednio drut Pt o średnicy 0,5 mm i Ag|AgCl|KCl(3M). Elektrodę z CB-PLA z wypalonymi za pomocą FSL obszarami roboczymi umieszczono w wykonanej na zamówienie celce teflonowej tak aby obszar skanowania SECM obejmował zarówno linie poddane ablacji, jak i nienaruszoną powierzchnię próbki. Obrazowanie o stałej wysokości przeprowadzono w elektrolicie podstawowym 0,1M KCl z dodatkiem 0,8 mM ferrocenometanolu jako związku elektroaktywnego. Tip mikroskopu SECM spolaryzowano do wartości +0,5 V vs. Ag|AgCl, aby zapewnić ograniczone przez dyfuzję utlenianie ferrocenometanolu. Odległość między końcówką tipu a powierzchnią próbki została ustawiona na 50 μm .

3.5 Charakterystyka fizykochemiczna powierzchni elektrod

3.5.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Zdjęcia wykonano na mikroskopie elektronowym S-3400N (Hitachi, Japonia) oraz na mikroskopie FEI Quanta 250 FEG (ThermoFisher Scientific, USA) w trybie elektronów wtórnych w warunkach niskiej próżni. Napięcie przyspieszające w zależności od pomiaru wynosiło 20 - 30 kV, a ciśnienie w komorze 90 Pa.

3.5.2 Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)

Badania XPS przeprowadzono na spektroskopie Escalab 250Xi (Thermo Fischer Scientific, USA), który był wyposażony w monochromatyczne źródło promieniowania X Al K α . Widma wysokorozdzielcze w zakresie energii wiązań C 1s, O 1s, B 1s i N 1s uzyskano przy energii przejścia przez analizator hemisferyczny równej 15 eV. Ładunek na powierzchni był kompensowany przez kontrolowany przepływ niskoenergetycznych elektronów oraz jonów Ar⁺.

3.5.3 Spektroskopia Ramana

Pomiar z wykorzystaniem spektroskopii Ramana oraz analizę uzyskanów widm przeprowadzono na spektroskopie firmy InVia, Wielka Brytania. Widma były rejestrowane w zakresie 120-3200 1/cm za pomocą lasera argonowo-jonowego emitującego promieniowanie o długości fali 514 nm i pracującego przy 1% swojej całkowitej mocy (50 mW). Moc została celowo zmniejszona, żeby nie topić PLA. Każda próbka była analizowana w pięciu losowych punktach. Widmo z każdego punktu na próbce rejestrowano jako akumulację pięciu skanów. Czas jednego skanu wynosił 20 s

3.5.4 Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Pomiary DSC przeprowadzono w atmosferze N₂ za pomocą kalorymetru NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix[®]. Próbki (6 mg) w zamkniętych tyglach z tlenku glinu ogrzewano od 35 do 205 °C z szybkością ogrzewania 10 °C/min. Z termogramów DSC oceniano temperaturę zeszczenia (T_g), temperaturę krystalizacji na zimno (T_{cc}), temperaturę topnienia (T_m), entalpię krystalizacji na zimno (ΔH_{cc}), entalpię topnienia (ΔH_m) przy użyciu

oprogramowania Proteus 7.1.0. Stopień krystaliczności obliczono według następującego Równania 1:

$$\text{krystaliczność } (\chi_c) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times \frac{100\%}{w}$$

gdzie w reprezentuje udział wagowy PLA w kompozycie, a ΔH_0 jest entalpią topnienia dla całkowitego skryształizowanego PLA (93,6 J/g) [127].

3.5.5 Spektroskopia impedancyjna (IS)

Właściwości elektryczne próbek badano techniką spektroskopii impedancyjnej. Pomiarów prowadzono w zakresie częstotliwości od 10 MHz do 1 MHz, przy napięciu przemiennym 1 V_{rms}, za pomocą szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego Novocontrol Concept 40 Alpha-A, wyposażonego w interfejs dielektryczny ZG4. Zakres temperatur badań dobrano tak, aby pokrywał się z zakresem pracy materiałów kompozytowych ND_CB_PLA i wahał się od 0 do 40 °C z krokiem 5 °C dla temperatury chłodzenia i ogrzewania. Do pomiarów elektrycznych złote elektrody odparowywano w próżni na wypolerowanych płaskich równoległych powierzchniach próbek. Próbki miały grubość zbliżoną do 2 mm i średnicę zbliżoną do 10 mm. Pomiarów wykonano w atmosferze azotu przy użyciu systemu kontroli temperatury Quatro Cryosystem.

3.5.6 Izotermy Brunauera, Emmetta i Tellerera (BET)

Właściwe rozmiary powierzchni geometrycznej sadzy, DND i BCNW_GC zmierzono za pomocą izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K (NOVAtouch™ 2, Quantachrome Instruments) i obliczono przy użyciu formy równania liniowego BET w przybliżonym zakresie ciśnienia względnego 0,1 do 0,3. Współczynnik korelacji regresji liniowej był nie mniejszy niż 0,99. Przed pomiarami próbki były odgazowywane w próżni w temperaturze 40 °C przez 12h.

3.5.7 Pomiar kąta zwilżania

Pomiary kąta zwilżania wykonano za pomocą goniometru DSA100 (Krüss, Niemcy). Wszystkie analizy przeprowadzono w temperaturze pokojowej, stosując krople wody dejonizowanej o objętości 2 µL. Kąty zwilżania wyznaczono metodą kropli siedzącej.

Analizę kształtu kropli przeprowadzono metodą Young-Laplace'a. Wszystkie pomiary powtórzono dziesięć razy.

4. Wyniki badań

Podczas prowadzonych badań elektrod CB-PLA, wydrukowanych za pomocą druku 3D, zidentyfikowano następujące problemy związane z ich użytecznością w pomiarach elektrochemicznych:

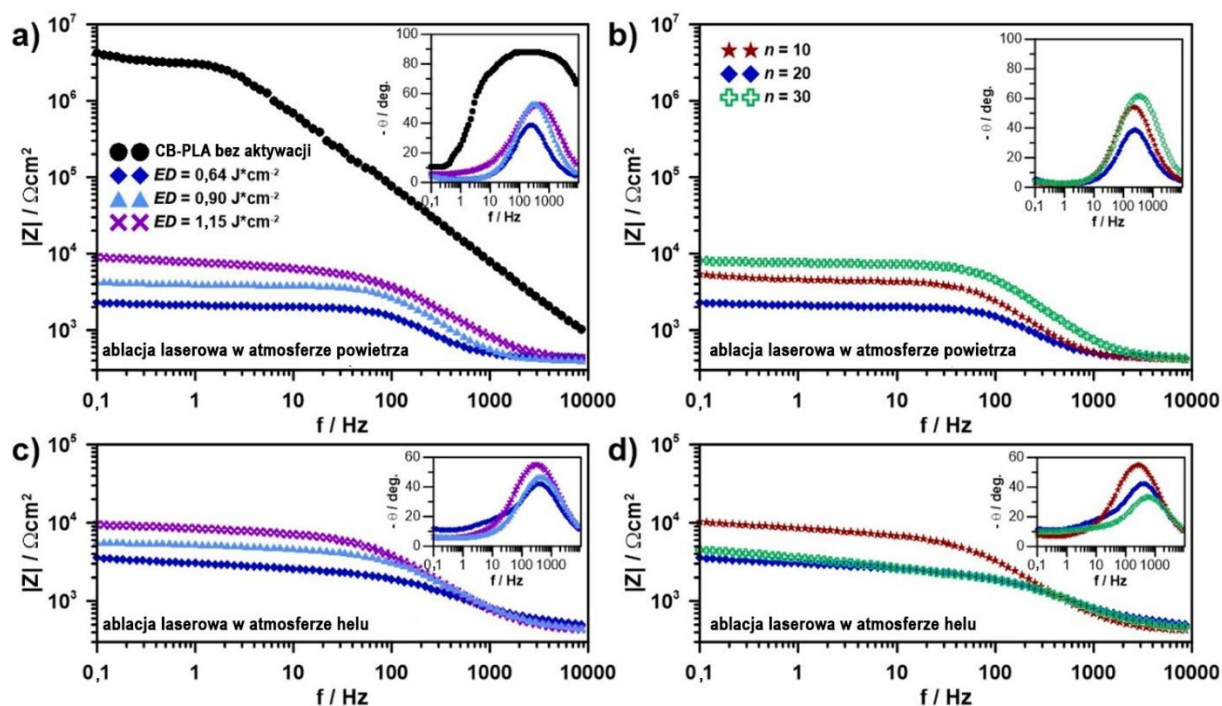
1. Konieczność aktywacji powierzchni – w tym celu zaproponowano nowatorską i niepublikowaną wcześniej w literaturze metodę aktywacji opierającą się na ablacji laserowej matrycy polimerowej. Do tego celu porównano ze sobą dwa lasery nanosekundowy i femtosekundowy. Dodatkowo sprawdzono jak lokalna aktywacja powierzchni elektrody wpływa na jej odpowiedź elektrochemiczną.
2. Materiały polimerowe oraz napełniacze mogą ulegać procesom starzenia w czasie. Postanowiono sprawdzić jak wielokrotne przetwórstwo komercyjnie dostępnych materiałów kompozytowych wpływa na ich charakterystykę elektrochemiczną.
3. Nanokompozyty z wypełniaczem węglowym w postaci sadzy czy grafitu cechuje sub-optymalna kinetyka przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit ograniczająca ich aplikacyjność. Wniosek ten zainspirował Autora do zainicjowania prac nad stworzeniem własnych mieszanek kompozytowych zawierających w składzie różne typy nanodiamentów jako napełniacza. Sprawdzono również jak czynniki chemiczne i fizyczne wpływają na proces degradacji nanodiamentów.

Dodatkowo postanowiono stworzyć w pełni funkcjonalny wydrukowany 3D w technologii FDM system trójelektrodowy składający się z dwóch materiałów drukowanych naprzemiennie. Jeden materiał był izolatorem i stanowił obudowę struktury, drugi materiał to przewodzący kompozyt, który wykorzystano do wydrukowania części odpowiadającej za elektrody.

4.1 Ablacja laserowa jako efektywna metoda aktywacji powierzchni elektrod drukowanych 3D z CB-PLA

W procesie aktywacji elektrod z CB-PLA najważniejsze jest aby w efektywny sposób pozbyć się wierzchniej warstwy polimeru przykrywającego napełniacz z przewodzącego węgla, co pozwala na rozwinięcie powierzchni aktywnej elektrochemicznie elektrody drukowanej 3D. Pierwszym krokiem w użyciu ablacji laserowej jako jednej z metod aktywacji było sprawdzenie efektywności ablacji, nie naruszającej struktury napełniacza oraz wyznaczenie optymalnych parametrów pracy lasera. Sprawdzono działanie różnych gęstości energii lasera i liczbę krótkich cykli naświetlań (n_{imp}) na powierzchnię CB-PLA. Efektywność oddziaływań zweryfikowano za pomocą analizy EIS, porównując uzyskane wyniki z wynikami elektrody bez aktywacji. Na **Rysunku 10** przedstawiono wykresy Bodego modułu impedancji $|Z|$ oraz kąta fazowego w dziedzinie częstotliwości dla każdej z aktywowanych elektrod. Najmniejszą impedancję zaobserwowano dla gęstości energii $0,64 \text{ J/cm}^2$. Wzrost gęstości energii lasera, w badanym zakresie, nie wpływa na dalsze obniżenie modułu impedancji. Dla każdego z badanych wariantów odnotowano istotny spadek impedancji, nawet o trzy rzędy wielkości, względem wyjściowej elektrody CB-PLA, nie poddanej obróbce laserowej. Moduł impedancji przy częstotliwości $f = 0,1 \text{ Hz}$ wyniósł odpowiednio $2,27, 4,38, 8,90 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, dla gęstości energii $0,64, 0,9$ i $1,15 \text{ J/cm}^2$. Z analizy widma kąta fazowego przedstawionej na **Rysunku 10a** wynika, że widma dla każdej zmodyfikowanej elektrody charakteryzują się zbliżoną wartością stałej czasowej, o czym świadczy niewielkie przesunięcie piku tego parametru, w kierunku niższych częstotliwości. Sugeruje to podobny mechanizm aktywacji dla każdej z elektrod CB-PLA. Wahania są widoczne dla energii $0,64 \text{ J/cm}^2$, która dała najlepszy wynik.

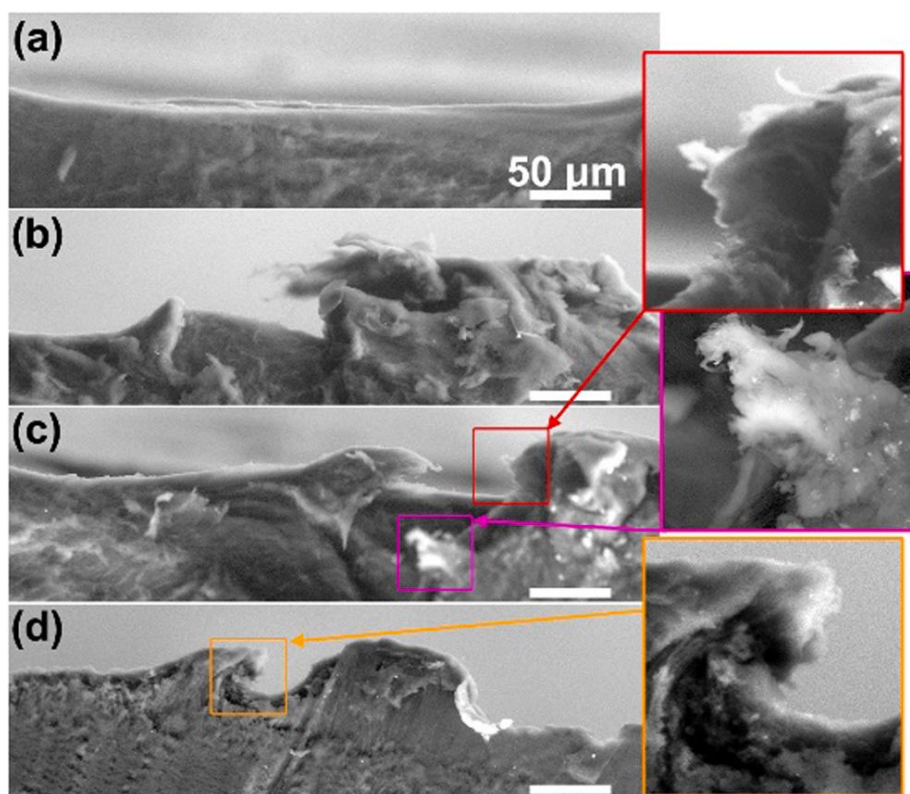
Na **Rysunku 10b** przedstawiono jak ilość impulsów wpływa na aktywację elektrod. Z uzyskanych wyników widać, że zbyt duża ilość impulsów skutkuje ponownym wzrostem modułu impedancji, który już dla $n_{imp} = 30$ wyniósł $7,99 \text{ k}\Omega$. Z drugiej strony, zgodnie z oczekiwaniami, użycie zbyt małej ilości impulsów prowadzi tylko do częściowej aktywacji elektrody i niepełnego odstonięcia przewodzącej sadzy na działanie elektrolitu.



Rysunek 10. Widma impedancyjne w projekcji Bodego (wykresy przesunięcia fazowego w okienku) zarejestrowane przed i po aktywacji powierzchni CB-PLA z wykorzystaniem ablacji laserowej, a, b) w powietrzu, c, d) w helu. Dla różnych gęstości energii przy ilości pulsów $n_{imp} = 20$ a, c). Dla różnej ilości pulsów, przy gęstości energii $0,64 \text{ J/cm}^2$ b, d). Elektrolit: $1\text{mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ w $0,1 \text{ M KCl}$ [56].

Aby zniwelować niepożądane efekty termiczne zachodzące na powierzchni elektrody oraz możliwość utlenienia powierzchniowych grup funkcyjnych sprawdzono jak proces aktywacji przebiega w atmosferze gazu szlachetnego, którym był hel. Wyniki przedstawione na **Rysunku 10c** są bardzo zbliżone do tych uzyskanych w atmosferze powietrza. Dzięki temu udało się stwierdzić, że ewentualne utlenianie powierzchni wypełniacza węglowego w trakcie trwania ablacji nie było przyczyną pogorszenia kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego na granicy faz przez wykorzystywaną parę redoks.

W celu poznania wpływu gęstości energii wiązki lasera na proces aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA wykonano fotografie SEM dla ich przekrojów poprzecznych. Przełom kruchy uzyskano poprzez wydrukowanie specjalnej serii próbek z karbem, które przed ich złamaniem umieszczono w ciekłym azocie. Mikrofotografie SEM pozwoliły zaobserwować, że wytrawione laserem krawędzie wykazują różnice w poziomie chropowatości, co ukazują miniaturki na **Rysunku 11c,d**.



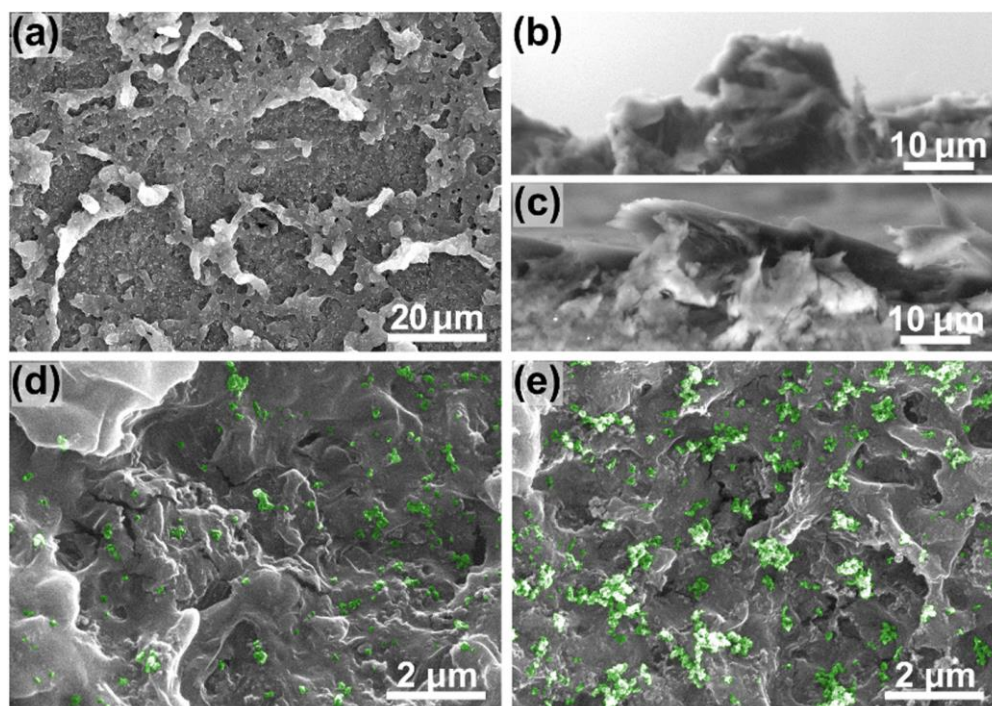
Rysunek 11. Zdjęcia przekroju poprzecznego CB-PLA: a) elektroda niemodyfikowana, b-d) elektrody poddane ablacji laserowej w atmosferze powietrza dla liczby pulsów $n_{imp} = 20$ przy różnych gęstościach energii b) $0,64 \text{ J/cm}^2$, c) $0,9 \text{ J/cm}^2$, d) $1,15 \text{ J/cm}^2$ [56].

Energia kinetyczna cząsteczek plazmy wywołała efekt termiczny na powierzchni kompozytu CB-PLA poddanego ablacji. Przy mniejszych gęstościach energii ablacja ma bardziej lokalny charakter degradacji materiału, natomiast wraz ze wzrostem gęstości energii na powierzchni pojawia się więcej obszarów, w których lokalnie została podniesiona temperatura. Zjawisko to może prowadzić do ponownego przetopu powierzchni kompozytu przy jednoczesnym rozrywaniu łańcuchów polimerowych prowadząc do płynięcia stopionego materiału i wypełnianie nim wolnych przestrzeni na powierzchni elektrody. Mechanizm ten został dokładnie opisany w pracach [128,129]. Można tu założyć, że przy wysokich gęstościach energii lasera następuje ponowne przykrycie odsłoniętego wcześniej przewodzącego napełniacza przez warstwę polimeru, co zmniejsza aktywność elektrochemiczną elektrody. Założenie to pokrywa się z wynikami EIS uzyskanych dla dwóch różnych atmosfer gazowych.

Przedstawione na **Rysunku 11** mikrofotografie pokazują, że 20 krótkich impulsów powoduje penetrację materiału na głębokość ok. 70-100 μm i że głębokość penetracji lasera nie jest w istotny sposób zależna od gęstości energii wiązki.

Wpływ atmosfery gazu podczas prowadzenia ablacji laserowej elektrod CB-PLA na ich charakterystykę impedancyjną można zaobserwować na **Rysunku 10d**, gdzie zwiększenie ilości impulsów z 20 do 30, w przeciwieństwie do prowadzenia procesu w atmosferze powietrza nie podniosło wtórnie modułu impedancji. Może to oznaczać, że pogorszenie charakterystyki elektrochemicznej po wielokrotnym naświetlaniu jest powiązane z oddziaływaniem tlenu atmosferycznego z przewodzącym węglem. Wyniki te sugerują, że wraz z dłuższym czasem ablacji w obecności atomów tlenu przewodnictwo faradajowskie przez aktywny elektrochemicznie napełniacz ulega pogorszeniu. Nadmierne utlenianie powierzchni elektrody wydrukowanej z CB-PLA jest hipotetycznie przyczyną zwiększenia nieodwracalności przeniesienia ładunku podczas reakcji sondy redoks, co zostało również zaobserwowane przy aktywacji elektrochemicznej opisanej w pracy [38].

Na **Rysunku 12** przedstawiono porównanie topografii oraz wgłębności ablacji w zależności od atmosfery gazu. Użyto ustalone wcześniej optymalne parametry lasera, gęstość energii – 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{\text{imp}} = 20$. Przy małych powiększeniach (x100) można dostrzec pozostałości matrycy polimerowej, uwidaczniającą się jaśniejszym kolorem ze względu na swój nieprzewodzący charakter. Zaobserwowano, że atmosfera gazu miała istotny wpływ na rozwinięcie powierzchni i topografię elektrod. Kolorem zielonym (**Rysunek 12d, e**) oznaczono odsonięte aglomeraty aktywnego węgla [130], który jest równomiernie rozłożony na powierzchni obydwu elektrod, jego ilości mogą się lokalnie od siebie różnić.



Rysunek 12. Mikrofotografie elektrod CB-PLA pokazujące a,d,e) topografię i c,d) przekrój poprzeczny w różnych atmosferach – a,b,d) atmosfera powietrza i c,e) atmosfera helu. Parametry ablacji: ilość impulsów $n_{imp} = 20$, gęstość energii $0,64 \text{ J/cm}^2$ [56].

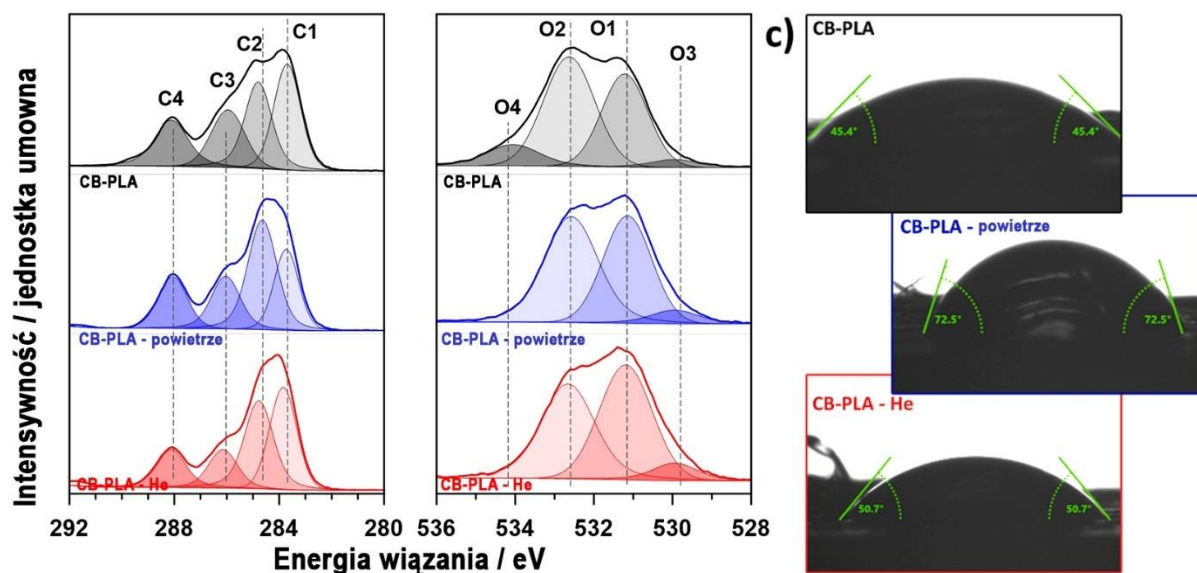
Widma Ramana zarejestrowano z przekroju poprzecznego elektrod. Obszar został uznany za najmniej narażony na oddziaływanie tlenu atmosferycznego ponieważ materiał w tym miejscu po przetopieniu w procesie druku 3D został szybko pokryty kolejnymi warstwami filamentu, ograniczając dalszą ekspozycję na warunki atmosferyczne. Widma Ramana zarejestrowano również dla powierzchni elektrody niepoddanej ablacji oraz po ablacji laserowej w powietrzu i helu (parametry ablacji: gęstość energii – $0,64 \text{ J/cm}^2$, ilość impulsów $n_{imp} = 20$). Porównawcza analiza powyższych widm pozwoli na ocenę wpływu przetopu podczas druku 3D, a następnie ablacji laserowej na strukturę kompozytu.

Widma Ramana są zdominowane przez pasma D i G występujące odpowiednio na 1361 oraz 1596 1/cm i pochodzące od napełniacza węglowego [130,131], co jest widoczne na **Rysunku 13a**. Pasma D jest związane z obecnością nieuporządkowanego, węgla o hybrydyzacji sp^3 , występującego jako defekty lub zanieczyszczenia w materiałach węglowych. Pasma G oraz szeroki pik 2D występujący ok. 2722 cm^{-1} są powiązane z modami fononowymi E_{2g} węgla sp^2 [132–134]. Pik (D+G) widoczny przy 2957 cm^{-1} występuje z powodu defektów węgla sp^2 .

przedstawiono zbiorczo na **Rysunku 14**. Analiza widm wysokorozdzielczych XPS w zakresie energii C 1s ujawniła złożony kształt tych widm. Składają się one z co najmniej czterech nakładających się na siebie elementów składowych (**Rysunek 14a**). Biorąc pod uwagę skład chemiczny PLA należy spodziewać się występowania trzech podstawowych typów wiązań chemicznych, tj. C-C, C-O i C=O w stosunku stechiometrycznym 1:1:1. Grupy te są reprezentowane na widmach XPS przez piki C2, C3 i C4, poszczególne udziały sygnałów w widmie różnią się jednak od założeń teoretycznych. Pik C2 odpowiadający wiązaniom alifatycznym C-C/C-H jest znacznie wyższy od pozostałych, co wskazuje, że na powierzchni niemodyfikowanej elektrody znajduje się nadmiar tego typu wiązań. Zjawisko to tłumaczy się adsorpcją zanieczyszczeń węglowych na powierzchni elektrody podczas kontaktu z ditlenkiem węgla w powietrzu [136,137]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi oczekuje się, że pik od węgla aktywnego o hybrydyzacji sp^2 , pochodzący tu od napełniacza węglowego (C1), będzie przesunięty w kierunku niższych energii wiązań względem piku charakterystycznego dla węglowodorów alifatycznych [131,132,138,139]. W otrzymanych wynikach pik C1 odpowiadający pikowi węgla dla napełniacza sadzy jest przesunięty o -1.1 eV względem piku C2. Udziały form węgla na powierzchni C1 i C2 na powierzchni elektrody niemodyfikowanej są do siebie zbliżone.

Porównując elektrody CB-PLA poddane ablacji w atmosferze powietrza i helu z elektrodą referencyjną można zauważyć kilka kluczowych różnic w udziale poszczególnych składników. Udział nanocząsteczek węgla aktywowanego, reprezentowany przez pik C1 zmniejsza się podczas ablacji laserowej w atmosferze powietrza, jednocześnie zwiększa się wielkość piku C2. Stosunek C2:C3:C4 zmienia się od 1,5:1,1:1,0 dla elektrody referencyjnej do 2,2:1,1:1,0, co sugeruje wzrost udziału zanieczyszczeń węglowych na powierzchni. Maleje również wielkość sygnału od PLA co można prześledzić poprzez udział składowych, C-O i C=O piku C 1s. Udział tlenu na powierzchni w przypadku ablacji w atmosferze powietrza zwiększa się. Możliwe jest, że identyfikacji poddano tlen zaadsorbowany z powietrza lub związany chemicznie. Wzrost pola powierzchni składowej C2 może wynikać ponadto z utleniania napełniacza węglowego i przesunięcia pozycji piku C1 w kierunku wyższych energii wiązań, co jest potwierdzone literaturowo [132,140].

Analiza chemiczna powierzchni CB-PLA poddanej ablacji laserowej w atmosferze helu wykazała wzrost udziału składowej C1. Wartość ta była większa niż w poprzednich dwóch przypadkach. Jest to oczekiwane, biorąc pod uwagę eliminację atmosfery utleniającej podczas prowadzenia procesu ablacji laserowej. Oprócz tego obserwujemy spadek wartości dla pików C3 i C4, przy zbliżeniu wartości pików C2 do próbki odniesienia.



Rysunek 14. Widma XPS o wysokiej rozdzielczości obrazujące zmiany udziału węgla i tlenu w chemizmie powierzchni elektrody referencyjnej, po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu, a) C1s, b) O1s. Pomiar kąta zwilżalności poszczególnych elektrod przedstawiono na c).

Widma O 1s zarejestrowane dla próbki referencyjnej wydrukowanej z CB-PLA poddano dekonwolucji z wykorzystaniem czterech składowych widmowych (**Rysunek 14b**). Dwie dominujące składowe, O1 oraz O2, zlokalizowane przy energiach wiązań 531.2 i 532.6 eV można odpowiednio przypisać obecności wiązań C=O i C-O [137,141]. Stosunek O1 do O2 dla próbki CB-PLA nie poddanej ablacji wynosi 0.8:1 i jest niewiele niższy od stosunku teoretycznego założonego dla PLA, który wynosi 1:1. Ponownie wyższy udział obserwujemy dla wiązania C=O, co może świadczyć o dodatkowych zanieczyszczeniach węglowych. Pik O3 jest ciężki w jednoznacznej identyfikacji. Hipotetycznie może on pochodzić od wiązania metal-tlen, pochodzących z domieszek wprowadzanych przez producentów do filamentu [142]. Ostatni pik O4 pojawia się tylko w widmach CB-PLA. Biorąc pod uwagę jego zniknięcie po procesie ablacji obecność tego pików wynika najprawdopodobniej z powierzchniowej chemisorpcji wody na powierzchni elektrody,

zachodzącej na skutek zbyt długiej ekspozycji w powietrzu [141,143]. Szczegółowe dane zaprezentowano w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Skład chemiczny powierzchni w % at. elektrody referencyjnej, po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu, na podstawie analizy XPS.

Stan chemiczny		EW/eV	Elektroda odniesienia	Po ablacji laserowej	
				w powietrzu	w helu
C1s	C1	283,7	22,8	16,9	27,5
	C2	284,8	22,2	28,2	23,9
	C3	286,0	15,9	13,8	11,9
	C4	288,1	14,5	12,7	11,5
O1s	O1	531,2	9,1	12,3	11,7
	O2	532,6	11,8	14,4	11,6
	O3	529,9	1,0	1,8	1,9
	O4	534,1	2,6	-	-

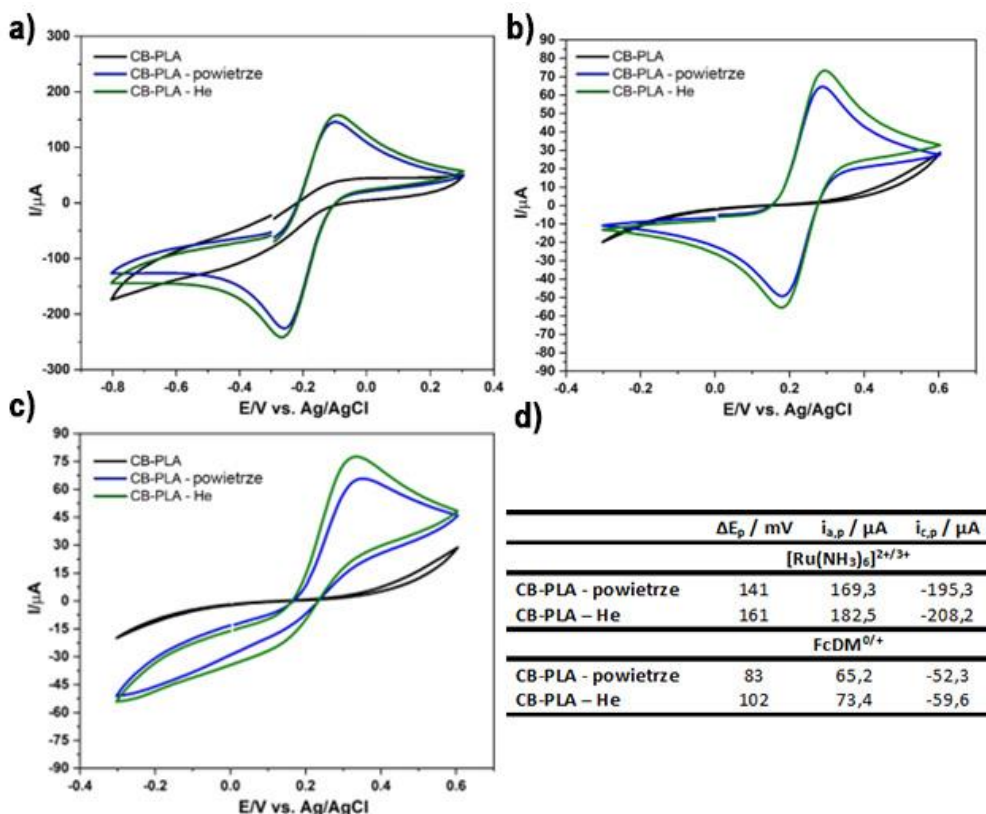
Pomiar kąta zwilżania jest przydatnym narzędziem dostarczającym informacji o polarności powierzchni, zarówno przed jak i po jej modyfikacjach [144,145]. Na **Rysunku 14c** przedstawiono wartości kąta zwilżania uzyskane dla poszczególnych wariantów elektrod

CB-PLA. We wszystkich przypadkach wartość uzyskanego kąta nie przekraczała 90° co wskazuje, że wszystkie badane powierzchnie są hydrofilowe [146]. Kąt zwilżania dla próbki referencyjnej wyniósł $45,4^\circ$, wartość ta jest niższa niż wartości dla PLA dostępne w literaturze najprawdopodobniej ze względu na ponowne przetopienie polimeru [147–149]. Po ablacji laserowej w atmosferze powietrza wartość kąta zwilżania wzrosła i wynosiła $72,5^\circ$ co bezpośrednio wskazuje na spadek hydrofilowości powierzchni. W przypadku ablacji w atmosferze helu obserwujemy znacznie mniejszy wzrost kąta zwilżania względem próbki referencyjnej, który osiągnął wartość $50,7^\circ$. Badania kąta zwilżania świadczą o modyfikacji chemicznej powierzchni CB-PLA w wyniku ablacji laserowej zarówno w atmosferze powietrza jak i helu.

Następnie oznaczono charakterystykę elektrochemiczną poddanych ablacji laserowej elektrod CB-PLA przy zoptymalizowanych warunkach prowadzenia ablacji. Do sprawdzenia aktywności elektrochemicznej modyfikowanych powierzchni wykorzystano dwa układy redoks dla których proces przeniesienia elektronu w sferach zewnętrznych, zachodzi bez konieczności tworzenia wiązania kowalencyjnego, (OSET, ang. *outer-sphere*

electron transfer mechanism): $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ oraz 1,1'-ferrocenodimetanol $\text{FcDM}^{0/+}$ oraz najbardziej popularny układ redoks, dla którego przeniesienie elektronów jest połączone ze zmianami w sferze koordynacyjnej (ISET, ang. *inner sphere electron transfer mechanism*), tj. , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Wykorzystanie sond redoks OSET dostarcza wyników względnie niezależnych od stanu chemicznego na powierzchni elektrody, podczas gdy sonda ISET pozwala na bardziej wyraźne ukazanie zmian wynikających z historii elektrody oraz obecności różnych grup funkcyjnych na powierzchni. Przebiegi zobrazowano na **Rysunku 15**.

Uzyskane wyniki badań pozwalają zaobserwować, że przed procesem aktywacji elektrody nie zachodzi proces utleniania/redukcji badanych sond redoks, za wyjątkiem bardzo ograniczonego transferu ładunku w obecności $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. Aktywność elektrochemiczna powierzchni elektrody CB-PLA po aktywacji zarówno w atmosferze helu jak i powietrza jest wynikiem efektywnego usuwania wierzchniej warstwy polimeru PLA. Ablacja laserowa pozwala na wzrost powierzchni aktywnej elektrochemicznie, o czym świadczą dobrze wykształcone piki utleniania i redukcji, szczególnie sond typu OSET. Wartość separacji pików ΔE_p dla sondy $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (141 mV atmosfera powietrza i 161 mV atmosfera helu) i $\text{FcDM}^{0/+}$ (83 mV atmosfera powietrza i 102 mV atmosfera helu) jest bardzo zbliżona i sugeruje, że proces przenoszenia ładunku jest w tym wypadku *quasi-odwracalny*. Podobny wniosek można wysnuć obserwując stosunek piku anodowego do katodowego, który jest bliski 1 ($I_{a,p}/I_{c,p}$ wynosi około 0,87 dla $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ i około 1,2 dla $\text{FcDM}^{0/+}$). Jedynie w przypadku sondy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, poniekąd zgodnie z oczekiwaniami, proces elektrodowy jest nieodwracalny, a pik redukcji niewykształcony. Efekt ten jedynie nieznacznie poprawia się w przypadku ablacji laserowej w atmosferze helu.



Rysunek 15. Pomiary voltamperometrii cyklicznej dla elektrod CB-PLA przed i po procesie ablacji laserowej w powietrzu i helu. Szybkość skanowania 100 mV/s. Elektrolit podstawowy z dodatkiem a) 1mM [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, b) FcDM^{0/+}, c) [Fe(CN)₆]^{3+/4+}. W tabeli d) pokazano parametry uzyskane dla poszczególnych skanów CV. Parametry ablacji laserowej: gęstość energii 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{imp}=20$ [56].

Aby określić niejednorodną stałą szybkości reakcji (k^0_{obs}) pary redoks [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} oraz FcDM^{0/+} na powierzchni wydrukowanej 3D elektrody CB-PLA poddanej ablacji laserowej zastosowano metodę Nicholsona (Równanie 2) [34]. Parametru tego nie da się wyznaczyć dla sondy ISET.

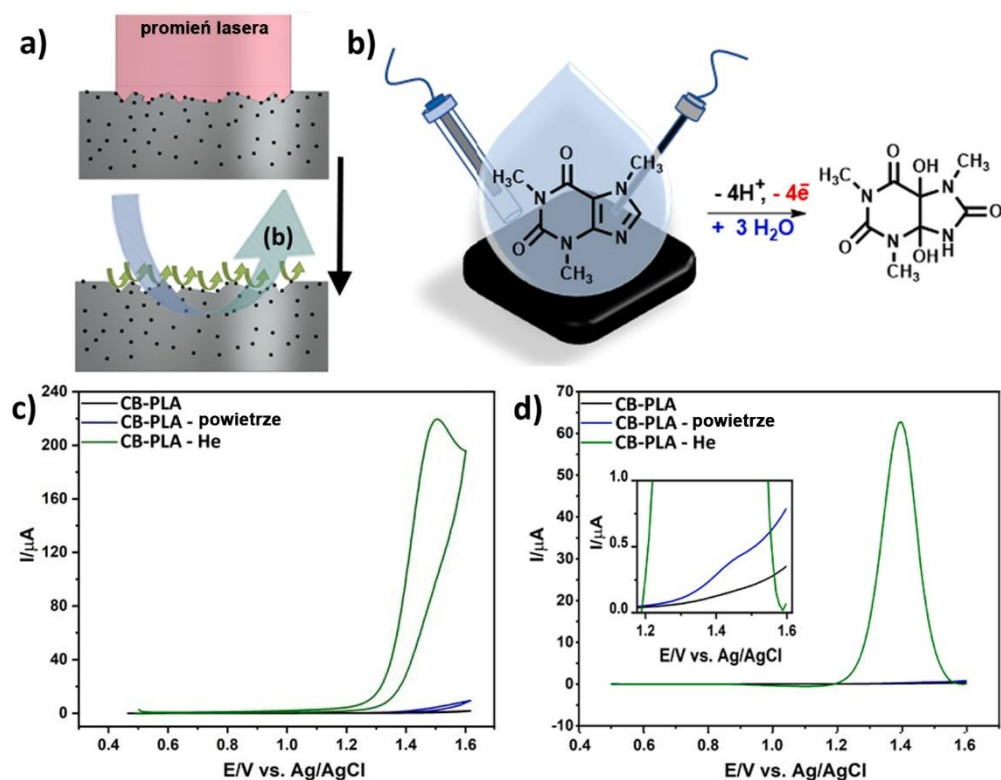
Równanie 2:

$$k^0_{obs} = \Psi \left(\pi D_0 \frac{nFv}{RT} \right)^{1/2}$$

gdzie D_0 to współczynnik dyfuzji $9,1 \times 10^{-6}$ cm²/s dla [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} [150], $6,4 \times 10^{-6}$ dla FcDM^{0/+} [151], $n = 1$ to liczba wymienianych elektronów, α jest współczynnikiem przenoszenia ładunku (ustalony na wartość 0,5), v jest szybkością skanowania (100 mV/s), ΔE_p to separacja pomiędzy pikami utleniania i redukcji na voltamperogramie, R to stała gazowa, F oznacza stałą Faradaya, a T temperaturę.

Współczynnik k_{obs}^0 dla elektrod CB-PLA aktywowanych w atmosferze powietrza i helu wyniósł dla $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ odpowiednio $2,42 \times 10^{-3}$ i $2,76 \times 10^{-3}$ cm/s, a dla $FcDM^{0/+}$ odpowiednio $1,78 \times 10^{-2}$ i $6,69 \times 10^{-3}$. Warto zauważyć, że dla każdej badanej sondy redoks piki utleniania/redukcji zarejestrowane po aktywacji w atmosferze helu były nieznacznie wyższe od analogicznego procesu w atmosferze powietrza. Zbliżona wartość współczynników bez względu na atmosferę gazową wskazuje na podobną kinetykę procesu wymiany ładunku. Możliwe, że wyższa dla ablacji w atmosferze helu wartość k_{obs}^0 , wpływająca na wysokość pików prądowych, wynika właśnie z ograniczonego utleniania powierzchni napelnacza. Przeprowadzone badania nie dostarczają jednak niepodważalnych dowodów tej tezy. Uzyskana za pomocą ablacji laserowej (w dowolnej atmosferze) wartość k_{obs}^0 jest większa niż w przypadku innych procesów aktywacji co potwierdza wysoką skuteczność zaproponowanej, nowej metody [34,38,39,42,152].

Elektrody CB-PLA, aktywowane w atmosferze powietrza lub helu, w zoptymalizowanych warunkach prowadzenia ablacji laserowej, wykorzystano również jako materiały elektrodowe w celu przeprowadzenia elektrochemicznej detekcji zawartości kofeiny w środowisku wodnym. Proces elektrochemiczny utleniania kofeiny został zaprezentowany na **Rysunku 16b**. Reakcja przebiega z udziałem czterech elektronów i czterech protonów oraz jest dwuetapowa. Pierwszy etap jest powolny i prowadzi do powstania pochodnej kwasu moczowego. Drugi etap jest szybki i powoduje dalsze utlenianie, w jego wyniku otrzymuje się 4,5-diolowy analog kwasu moczowego [153,154]. W celu detekcji kofeiny wykorzystano dwie techniki pomiarowe, woltamperometrię cykliczną (CV) i woltamperometrię pulsowo różnicową (DPV), wyniki zaprezentowano na **Rysunku 16c,d**. Eksperyment przeprowadzono w 0.01M roztworze PBS (buforowana fosforanem sól fizjologiczna) (pH=7.0) zawierającym 1 mM kofeiny.

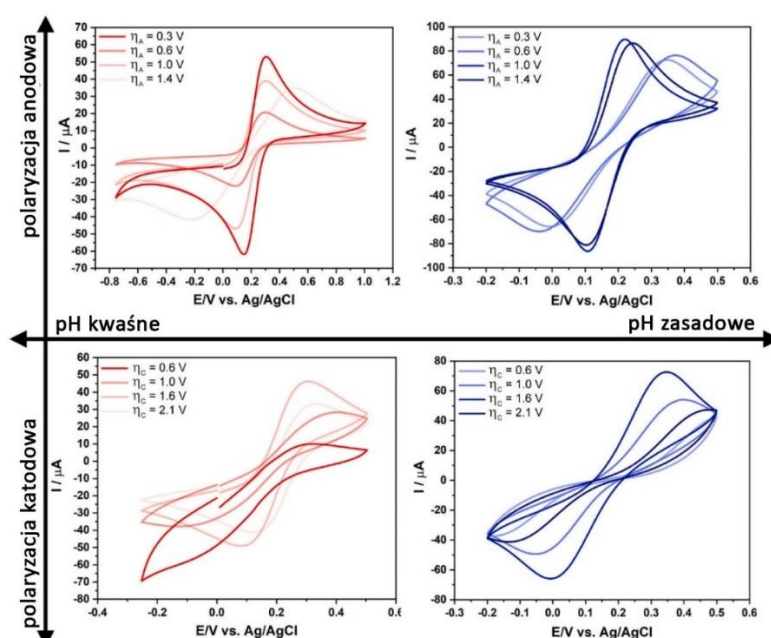


Rysunek 16. a, b) Mechanizm elektrochemicznego utleniania kofeiny na powierzchni elektrod CB-PLA, skany c) CV i d) DPV dla detekcji kofeiny na różnych elektrodach CB-PLA. Pomiary wykonane dla stężenia kofeiny 1 mM w roztworze 0.01 M PBS, przed i po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu. Parametry ablacji, gęstość mocy 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{imp} = 20$ [56].

Piki potencjałowe utleniania kofeiny pojawiają się przy 1,5 V i 1,4 V względem Ag|AgCl|(3M)KCl odpowiednio dla CV i DPV [155–157]. W przypadku pomiarów CV piki utleniania kofeiny ujawniają się najlepiej na elektrodzie poddanej aktywacji ablacją laserową w atmosferze helu i osiągają wartość ponad 200 μA. Elektroda niemodyfikowana nie wykazuje żadnej odpowiedzi elektrochemicznej, a odpowiedź CB-PLA elektrody aktywowanej w atmosferze powietrza jest znikoma. Podobną zależność obserwowana jest dla pomiarów DPV. Istnieje znacząca różnica w zarejestrowanych prądach faradajowskich podczas utleniania kofeiny w porównaniu z prądami uzyskanymi podczas pomiarów dla sond redoks typu OSET. Obserwacja ta dowodzi bardziej istotnych różnic warunków prowadzenia procesu modyfikacji elektrody oraz wynikającego z nich chemizmu powierzchni w przypadku bardziej skomplikowanych procesów jakim jest utlenianie kofeiny. Związek ten charakteryzuje mechanizm transferu ładunku elektrycznego typu ISET, wymagający zajęcia zmian w sferze koordynacyjnej. Ilość grup tlenowych na

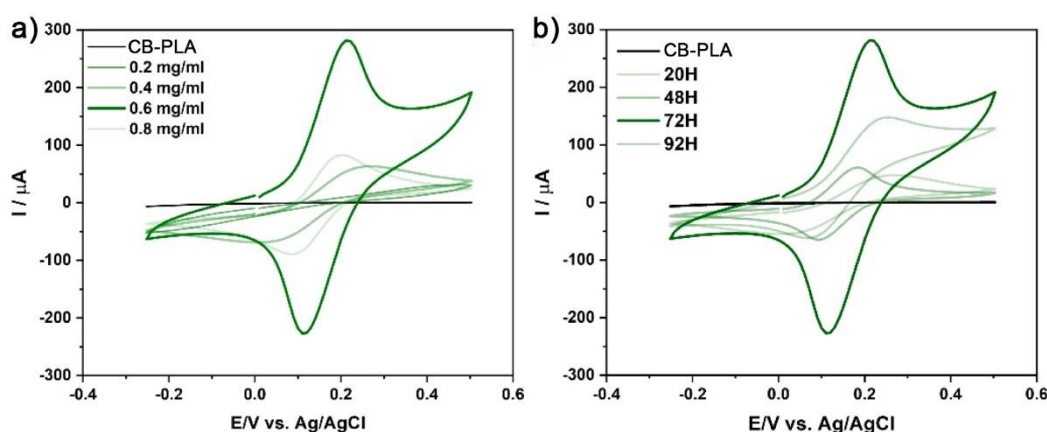
powierzchni napętniaczy węglowych po aktywacji za pomocą ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu jest najprawdopodobniej różna, co hipotetyzują wynika analizy XPS. Należy wziąć pod uwagę, że na kinetykę utleniania kofeiny ma również wpływ ilość kolejnych cykli zmian polaryzacji. Powierzchnia elektrody ulega zanieczyszczeniu produktami utleniania kofeiny, a zakres polaryzacji jest tożsamy się z wartościami, w których to CB-PLA ulega aktywacji elektrochemicznej [158,159].

Zespół badawczy, którego jestem członkiem przetestował równolegle efektywność różnych, stosowanych w literaturze metod aktywacji elektrod drukowanych 3D z CB-PLA. Wyniki badań zostały zaprezentowane w pracy Koterwa i in. [36]. W powyższej pracy stwierdzono, że elektrody ulegają efektywnej aktywacji podczas elektrolizy zarówno w pH kwaśnym jak i zasadowym. Kluczowe jest dobranie odpowiednich parametrów polaryzacji anodowej i katodowej co zaprezentowano na **Rysunku 17**. Ostatecznie najlepsze wyniki otrzymano dla układu polaryzowanego do $E = 1,2 \text{ V}$ w 1 M NaOH . Pomiary CV dla tego układu, w których jako mediatora redoks użyto roztworu $2,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pozwoliły uzyskać prądy o wartości $86,3 \mu\text{A}$ przy szybkości skanowania 50 mV/s oraz $\Delta E = 112 \text{ mV}$, co wskazuje na odwracalność reakcji.



Rysunek 17. Skany CV reprezentujące efektywność aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA w środowisku 1 M HCl oraz 1 M NaOH przy różnych zakresach polaryzacji. Testy przeprowadzono w roztworze $2,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ z szybkością skanowania 50 mV/s [36].

W tej samej pracy sprawdzono również zdolność proteiny K do trawienia enzymatycznego matrycy polimerowej elektrod CB-PLA. Przeprowadzone badania wykazały, że kluczowe w użytej technice aktywacji jest stężenie enzymu oraz czas ekspozycji elektrody na jego działanie w temperaturze 37°C. Najlepsze wyniki uzyskano dla stężenia 0,6 mg/ml oraz czasu 72 godzin (**Rysunek 18**). Pomiary CV w przeprowadzone w 0,5M Na₂SO₄ + 5mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} wskazały na bardzo wysokie prądy anodowe $i_A = 222 \mu\text{A}$ oraz odwracalność reakcji redoks $\Delta E = 91 \text{ mV}$.



Rysunek 18. Skany CV: a) dla różnych stężeń proteiny K, b) dla różnego czasu ekspozycji elektrody na działanie enzymu przy stężeniu 0,6 mg/ml [36].

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że proces ablacji laserowej w efektywny sposób usuwa z powierzchni elektrod kompozytowych CB-PLA matrycę polimerową, jednocześnie nie powodując jej degradacji. Ta forma obróbki powierzchni prowadzi do wzrostu powierzchni aktywnej elektrochemicznie oraz kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego. Do osiągnięcia tego efektu wystarczy zaledwie 20 krótkich impulsów laserowych penetrujących powierzchnie na ok. 100 μm co wykazano na zdjęciach SEM. Gęstość energii lasera nie miała znaczącego wpływu na wgłębność penetracji, głównie na procesy termiczne zachodzące na powierzchni i degradację łańcuchów polimerowych następującą podczas nadtapiania powierzchni.

Przeprowadzenie ablacji w atmosferze gazu szlachetnego (helu) miało zapobiec procesom utleniania powierzchni w powietrzu, mogącego potencjalnie utrudniać przenoszenie ładunku przez interfejs elektroda/elektrolit. Utlenianie to jest hipotetyzowane na podstawie uzyskanych wyników kąta zwilżania i XPS i wynika z indukowanych podczas ablacji procesów termicznych. Środowisko gazu szlachetnego

podczas ablacji laserowej może być czynnikiem znaczącym, zależnym od badanego związku elektroaktywnego. Dla pary redoks $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ oszacowane wartości k^0_{obs} $2,42 \times 10^{-3}$, $2,76 \times 10^{-3}$ cm/s, a dla $\text{FcDM}^{0/+}$ $1,78 \times 10^{-2}$ i $6,69 \times 10^{-3}$, odpowiednio dla elektrod poddanych ablacji w powietrzu i helu okazały się do siebie zbliżone, co wynika z mechanizmu OSET transferu ładunku elektrycznego. Jednocześnie wartość ta jest konkurencyjna i często przewyższa wartości uzyskane przez inne metody aktywacji elektrod kompozytowych CB-PLA. Dla związków typu ISET badany proces był nieodwracalny, a kinetyka przeniesienia ładunku była bardziej efektywna gdy ablację laserową przeprowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Analiza porównawcza oddziaływania sondy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ z elektrodą CB-PLA po aktywacji za pomocą ablacji laserowej oraz na drodze elektrolizy lub oddziaływania enzymatycznego dowodzi, że odwracalność reakcji redoks jest niższa w przypadku obróbki laserowej co ogranicza omawianą wcześniej metodę aktywacji dla niektórych związków elektroaktywnych. Wykazano, że aktywowana na drodze ablacji laserowej elektroda z kompozytu CB-PLA może być zastosowana do wykrywania kofeiny na drodze elektrochemicznej, jednakże wyłącznie w wypadku użycia atmosfery gazu obojętnego podczas ablacji. Wysokie wartości prądów piku uzyskano dla elektrod aktywowanych w atmosferze helu w przeciwieństwie do aktywowanych w powietrzu albo bez żadnej obróbki powierzchni.

Porównując ablację laserową do innych metod aktywacji można stwierdzić, że jej efektywność uwarunkowana jest rodzajem studiowanego procesu elektrochemicznego, bardziej efektywna dla OSET, mniej dla ISET w porównaniu do aktywacji elektrochemicznej czy hydrolizy enzymatycznej. Jej istotnymi zaletami są krótki czas potrzebny do modyfikacji elektrody oraz brak konieczności kontaktu z roztworem rozpuszczalnika.

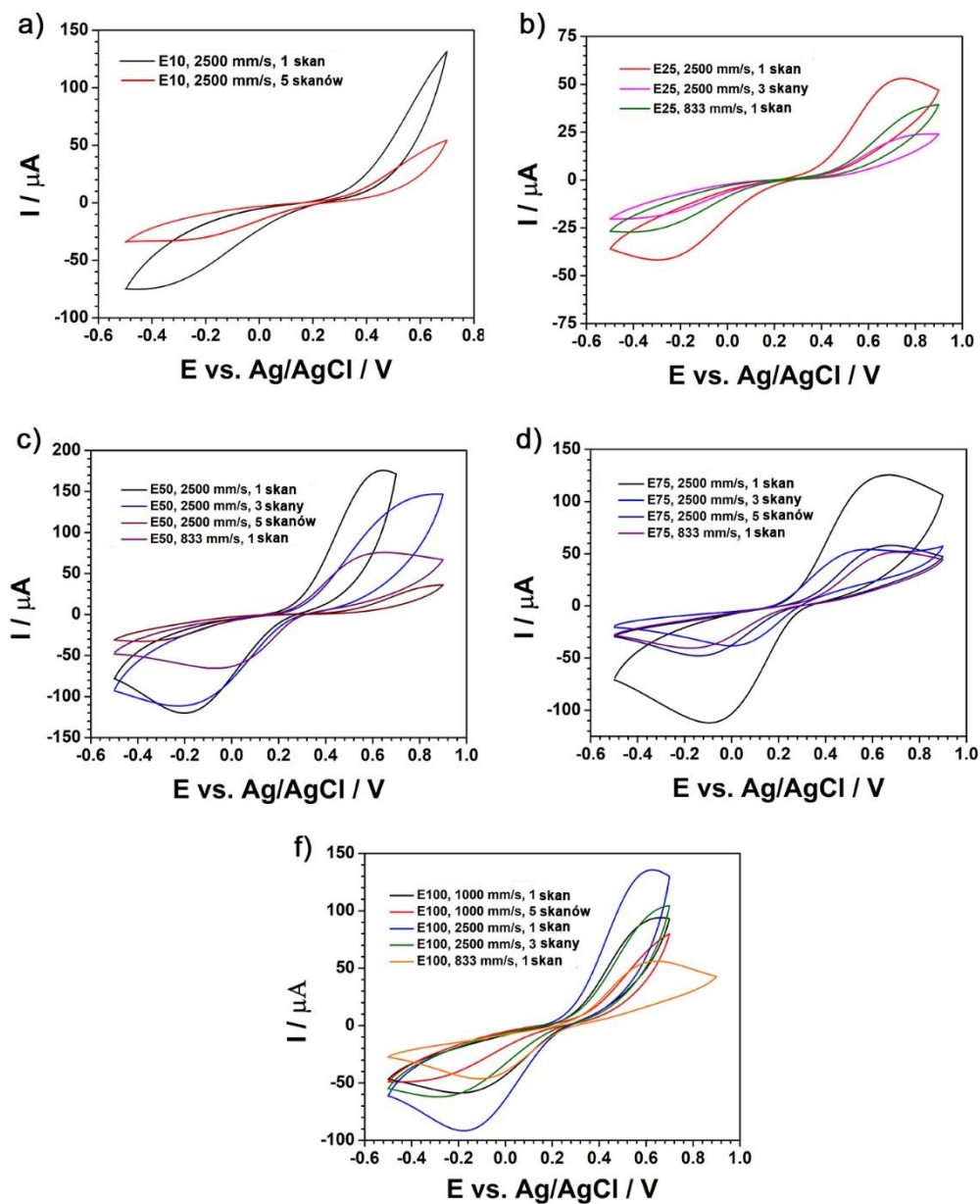
4.2 Wpływ lokalnej ablacji laserem femtosekundowym na aktywność elektrochemiczną powierzchni elektrod CB-PLA drukowanych 3D

Lasery femtosekundowe (FSL) umożliwiają dużo bardziej precyzyjną od lasera nanosekundowego kontrolę procesu modyfikacji elektrody. Potencjalne ograniczenie strefy wpływu ciepła podczas obróbki laserem femtosekundowym może zmniejszyć efekt utleniania napełniaczy węglowych, co pozytywnie wpłynie na kinetykę przeniesienia ładunku. Ablacja za pomocą FSL może być też realizowana lokalnie, na mniejszych obszarach powierzchni. W przypadku lasera nanosekundowego wypalenie ściśle określonego obszaru na powierzchni elektrody było utrudnione ze względu na rozmiar plamki, który wynosił 5x5 mm.

Pierwszym krokiem przy ablacji FSL było ponowne dobranie optymalnych parametrów jego pracy, takich jak energia, ilość skanów oraz szybkość skanowania. Skuteczność ablacji w pierwszym kroku sprawdzono za pomocą skanów CV w 0,1 M KCl + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 1,25mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Po ustaleniu parametrów pracy lasera dalszą część badań przeprowadzono na sondzie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, która jak dowiedziono pozwala na uzyskanie dużo bardziej powtarzalnych wyników, co wykazano we wcześniejszych pomiarach.

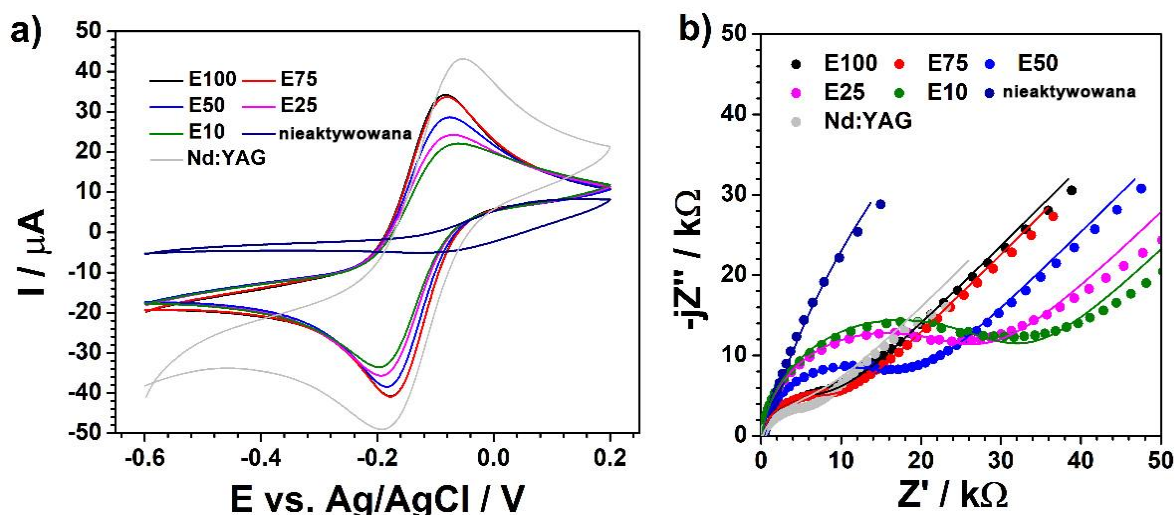
Pod uwagę wzięto zmiany energii (E_i) od E10 do E100 (**Tabela 3**), szybkość skanowania (833 mm/s, 1000 mm/s, 2500 mm/s) oraz liczbę skanów od 1 do 5. Z wyników przedstawionych na **Rysunku 19** można wywnioskować, że pojedynczy skan powierzchni elektrod CB-PLA za pomocą FSL daje lepsze wyniki przy każdej z zaproponowanych energii wiązki lasera. Z trzech wybranych szybkości skanowania najlepszą odpowiedź uzyskano dla 2500 mm/s przy jednym skanie. Podobnie jak w przypadku lasera nanosekundowego, zwiększenie liczby skanów skutkowało pogorszeniem kinetyki procesu zachodzącego na interfejsie elektroda/elektrolit. W celu określenia optymalnej wartości energii przeprowadzono dodatkowe badania elektrochemiczne i spektroskopowe, przy czym wraz ze wzrostem gęstości energii lasera odnotowano poprawę kinetyki przeniesienia ładunku. Przykładowo dla 3,1 J/cm² (**Rysunek 19d**), zaobserwowano separację pików procesu utleniania/redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $\Delta E_p = 725$ mV oraz $I_{a,p}/I_{c,p} = 0.89$. Pomimo wciąż wysokiej wartości separacji pików ΔE_p w stosunku do obserwowanych za pomocą innych

metod aktywacji powierzchni, zastosowanie ablacji FSL i optymalizacja warunków procesu pozwoliły na uzyskanie pełnego kształtu voltamperogramu, z wyraźnie widocznymi zarówno pikami anodowymi jak i katodowymi reakcji sondy redoks.



Rysunek 19. Skany CV reprezentujące różne parametry ablacji FSL w 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ + 0,1 M KCl.

Następnie na **Rysunku 20** zaprezentowano wyniki CV i EIS wykonane w obecności związku elektroaktywnego OSET, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ w 0,1 M KCl dla próbek poddanych ablacji laserem femtosekundowym przy różnych wartościach energii lasera. Podobnie, jak w przypadku danych przedstawionych w rozdziale 4.1, dla elektrody nieaktywowanej nie obserwuje się pików utleniania i redukcji $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. Odpowiedź elektrochemiczna dla próbek aktywowanych wzrasta wraz ze wzrostem energii FSL i jest widoczna już dla E10 (oznaczenie z **Tabeli 3** w podrozdziale 3.3.1). Najlepszą odpowiedź elektrochemiczną uzyskano dla E75 i E100. Wartości ΔE_p posłużyły do wyznaczenia niejednorodnej stałej szybkości reakcji k^0_{obs} na podstawie równania Nicholsona (Równanie 2). Wyniki (**Tabela 5**) sugerują, że energia FSL istotnie wpływa na wartość k^0_{obs} powodując jej zwiększenie wraz ze wzrostem energii lasera femtosekundowego. Analogicznie obserwowany jest wzrost prądów pików anodowych i katodowych co dodatkowo wskazuje na rozwój powierzchni aktywnej elektrochemicznie (PEA). Z otrzymanych wyników można wywnioskować, że energia FSL podczas ablacji nie powinna być niższa niż 15,1 μJ . W porównaniu z laserem Nd:YAG (parametry ablacji: gęstość mocy 0,64 J/cm^2 , ilość impulsów $n_{\text{imp}} = 20$), ablacja FSL oferuje znacznie wyższe stałe szybkości reakcji z nieco mniejszym rozwojem PEA.



Rysunek 20. a) Skany CV (100 mV/s) oraz b) widma EIS w projekcji Nyquista dla elektrod CB-PLA poddanych ablacji przy różnych wartościach energii FSL i dla lasera Nd:YAG. Linia ciągła na rysunku b) pokazuje dopasowanie za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego [126]. Elektrolit: 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ + 0,1M KCl.



Pomiary EIS dostarczyły kolejnych informacji o doborze optymalnej energii ablacji FSL. Na **Rysunku 20b** można zauważyć, że widma impedancyjne każdej z elektrod CB-PLA poddanej ablacji laserowej składają się z części pojemnościowej w zakresie wysokich i średnich częstotliwości oraz części dyfuzyjnej w zakresie niskich częstotliwości. Wraz ze wzrostem energii FSL zmniejsza się średnica półokręgu, wskazując na spadek rezystancji przeniesienia ładunku. Szczegółowe parametry wyliczono stosując elektryczny obwód zastępczy (EOZ), którego składowe reprezentują procesy zachodzące na granicy faz elektroda/elektrolit. Użyty EOZ stanowił modyfikację obwodu Randlesa, $R_e(CPE(R_{CT}W))$ z elementem stałofazowym (CPE) zamiast kondensatora, tak aby lepiej odwzorować powierzchniowe niejednorodności elektryczne i geometryczne elektrod CB-PLA [160]. W zaprezentowanym obwodzie R_e symbolizuje rezystancję szeregową, na którą składa się m.in. rezystancja elektrolitu, R_{CT} rezystancję przeniesienia ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit, a W impedancję Warburga reprezentującą procesy dyfuzyjne. Dla elektrody nieaktywowanej użyto uproszczonego obwodu zastępczego $R_e(CPE-R_{CT})$, ponieważ w badanym zakresie częstotliwości pomiarowych nie odnotowano kształtu charakterystycznego dla procesów dyfuzyjnych.

Tabela 5. Parametry CV i EIS dla elektrod poddanych ablacji różnymi mocami FSL oraz dla Nd:YAG

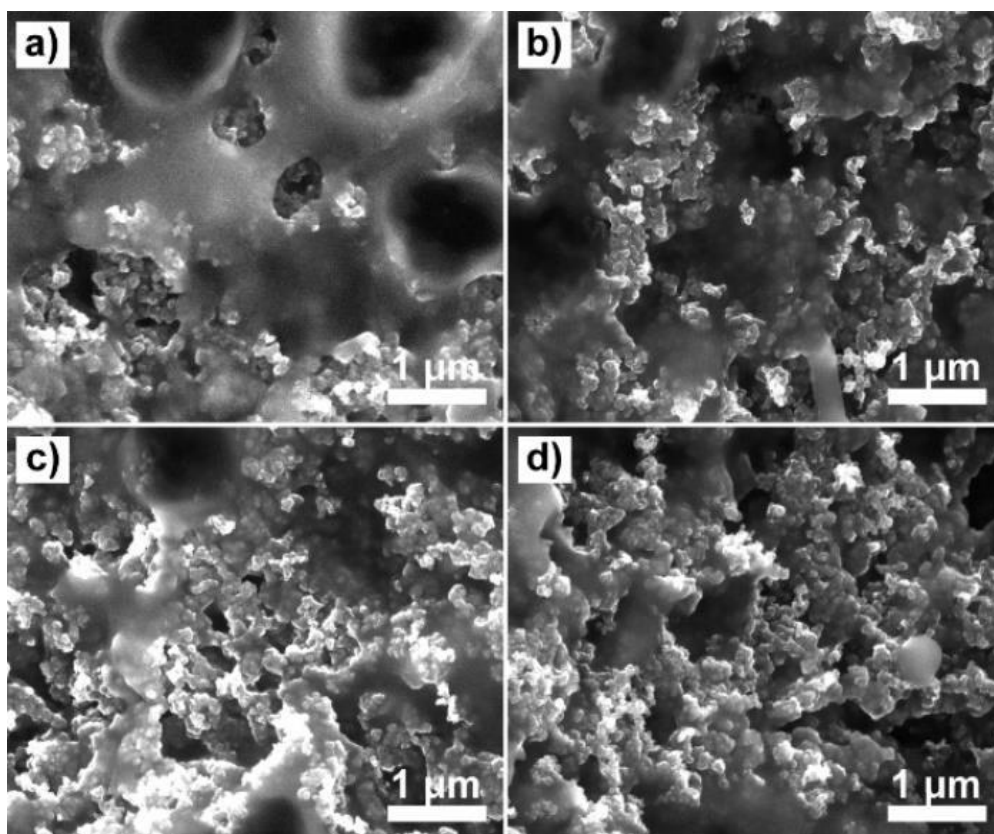
Parametr	Energia lasera					Nieaktywowa	Nd:YAG
	E100	E75	E50	E25	E10		
$\Delta E / mV$	92	97	105	121	136	-	138
$I_a / \mu A$	34,24	33,68	28,61	24,28	22,08	-	43,18
$k_{obs}^0 / cm/s$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	-	$2,66 \cdot 10^{-3}$
$CPE / \mu Fs^{\alpha-1}$	0,36	0,30	0,20	0,16	0,15	19,6	1,97
$\alpha / -$	0,92	0,92	0,94	0,95	0,93	0,82	0,82
$R_{CT} / k\Omega$	7,84	8,47	15,93	24,13	28,87	199,95	7,41
$W / \mu Ss^{1/2}$	17,3	19,5	17,4	14,7	16,2	-	25,1

Wartość R_{CT} spada wraz ze wzrostem energii FSL co potwierdza skuteczność ablacji laserowej jako metody aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA. Najniższe wartości R_{CT} uzyskano dla najwyższych energii lasera, dla próbek E75 i E100. W porównaniu do próbki nieaktywowanej R_{CT} zmniejsza się o prawie dwa rzędy wielkości, analogicznie do zmian obserwowanych wcześniej podczas ablacji laserem Nd:YAG. Wraz ze wzrostem energii aktywacji obserwuje się wzrost quasi-pojemność CPE. W przypadku lasera Nd:YAG wartość R_{CT} jest zbliżona do E100 FSL. Natomiast znacznie większa wartość parametru quasi-

pojemnościowego CPE wskazuje na odmienną akumulację ładunku w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej.

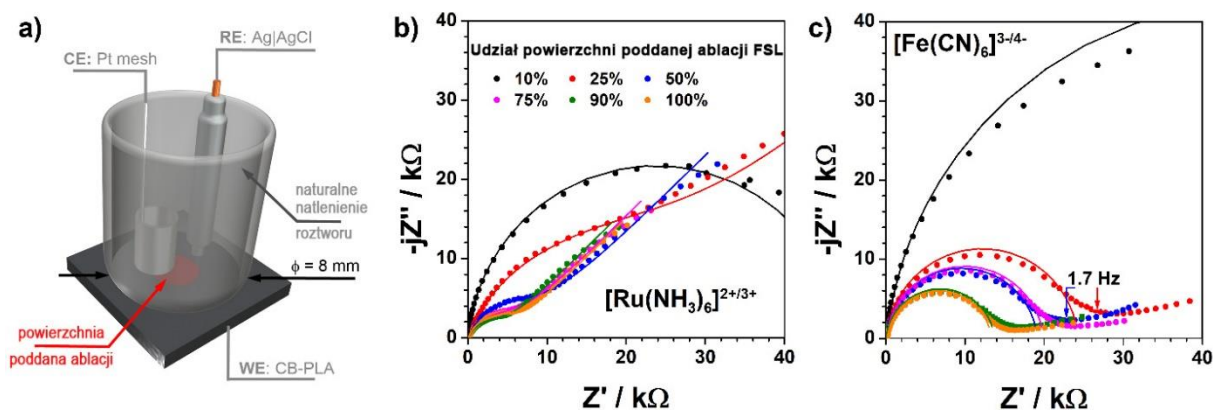
Obrazowanie topografii powierzchni próbek CB-PLA przy pomocy techniki SEM pozwoliło na zrozumienie wyższych wartości R_{CT} dla niskich energii ablacji. Zbyt niska energia lasera jest niewystarczająca do efektywnego wypalenia PLA i pełnego odsłonięcia wierzchniej warstwy przewodzącego nanonapełniacza węglowego (**Rysunek 21a i 21b**). Wyższe wartości energii pozwalają efektywnie odsłonięcie napełniacza polepszając tym samym kinetykę procesu elektrodowego.

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie optymalnych parametrów ablacji lasera femtosekundowego: E100 ($E_i=20,1 \mu\text{J}$), 1 skan, szybkość skanowania 2500 mm/s. Ablacja z wykorzystaniem lasera femtosekundowego może stanowić unikatową formę aktywacji materiału polimerowego. Wiązka lasera może zostać precyzyjnie zogniskowana na ściśle zdefiniowanym obszarze elektrody, dając możliwość na wytwarzanie określonych geometrii obszarów o podwyższonej kinetyce przeniesienia ładunku elektrycznego. Aby zdefiniować możliwość precyzyjnej, przestrzennej aktywacji elektrod CB-PLA za pomocą FSL należy w pierwszej kolejności zdefiniować korelację pomiędzy rozmiarem obszaru aktywowanego FSL a wielkością powierzchni aktywnej elektrochemicznie CB-PLA. Na powierzchni elektrod wypalano okrągłe obszary o rozmiarach w zakresie od 10 do 100 % całkowitej powierzchni wystawionej na działanie elektrolitu, która wynosiła w przybliżeniu 50 mm^2 . Idea eksperymentu została pokazana na **Rysunku 22a**. Czerwony obszar symbolizuje powierzchnię poddaną ablacji laserowej, podczas gdy reszta powierzchni była nieaktywowana.



Rysunek 21. Obrazowanie SEM topografii elektrod CB-PLA po ablacji laserem femtosekundowym przy różnych energiach wiązki: a) E10, b) E25, c) E50, d) E100 [126].

Pomiary EIS przeprowadzono ponownie w obecności wybranych wcześniej związków elektroaktywnych tj. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (**Rysunek 22b**) i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (**Rysunek 22c**) rozpuszczonych w 0,1M KCl. Umożliwiło to określenie różnic w mechanizmie przeniesienia ładunku w tych związkach. Odpowiedź impedancyjna dla niskich częstotliwości w roztworze zawierającym $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ wprowadza sztuczny kształt widma, dlatego do analizy zdecydowano się ograniczyć zakres częstotliwości do 1,77 Hz co zostało pokazane za pomocą czerwonej i niebieskiej strzałki dla dwóch przykładowych widm na **Rysunku 22c**. Ograniczenie częstotliwości umożliwiło zastosowanie EOZ $R_e(\text{CPE}-R_{CT})$. Dla widm otrzymanych w roztworze zawierającym $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ uwidaczniających charakter dyfuzyjny procesu zastosowano EOZ $R_e(\text{CPE}(R_{CT}W))$. Wyniki analizy przedstawiono w **Tabeli 6**.



Rysunek 22. a) Idea procesu lokalnej ablacji laserowej elektrod CB-PLA, kolorem czerwonym oznaczono obszar poddany ablacji, b,c) widma impedancyjne w projekcji Nyquista dla elektrod z różnym udziałem powierzchni poddanej ablacji od 10 do 100%, b) w 0,1M KCl + $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, c) w 0,1M KCl + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [126].

Tabela 6. Wyliczone na podstawie pomiaru EIS parametry elektryczne dla elektrod CB-PLA poddanych ablacji FSL z różnym udziałem powierzchni aktywowanej w 0,1M KCl + $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ i 0,1M KCl + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Parametr	Udział powierzchni poddanej ablacji FSL					
	100%	90%	75%	50%	25%	10%
Para redoks	1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$					
$CPE / \mu\text{Fs}^{\alpha-1}$	1,56	1,56	1,48	0,96	0,98	0,13
$\alpha / -$	0,83	0,81	0,80	0,79	0,79	0,94
$R_{ct} / \text{k}\Omega$	5,80	4,74	6,25	9,08	28,86	49,18
$W / \mu\text{Ss}^{1/2}$	37,8	38,1	31,8	23,6	13,1	-
Para redoks	2.5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$					
$CPE / \mu\text{Fs}^{\alpha-1}$	0,29	0,28	0,22	0,19	0,15	0,16
$\alpha / -$	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,93
$R_{ct} / \text{k}\Omega$	12,92	13,25	18,97	18,04	23,26	94,25

Rezystancja przeniesienia ładunku zmniejsza się wraz z udziałem powierzchni poddanej ablacji FSL elektrod CB-PLA dla obu par redoks. Zmiany R_{CT} dla sondy $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ są bardziej reprezentatywne i lepiej odwzorowują zmiany udziału elektrochemicznie aktywnej powierzchni. W przypadku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ można dopatrywać się większej losowości wyników, szczególnie dla najmniejszych udziałów aktywowanej powierzchni. Dla próbki aktywowanej na 10 % powierzchni ekspozowanej na działanie elektrolitu R_{CT} zmniejsza się dwukrotnie w stosunku do R_{CT} dla elektrody nieaktywowanej, natomiast wartość rezystancji przeniesienia ładunku dla próbki aktywowanej na 25 % powierzchni zmniejsza się prawie czterokrotnie w stosunku do elektrody aktywowanej w 10 %. Dla większych udziałów powierzchni geometrycznej poddanej aktywacji wartości R_{CT} zmieniają się nieznacznie i są do siebie zbliżone. Obserwowany brak ciągłości zmian

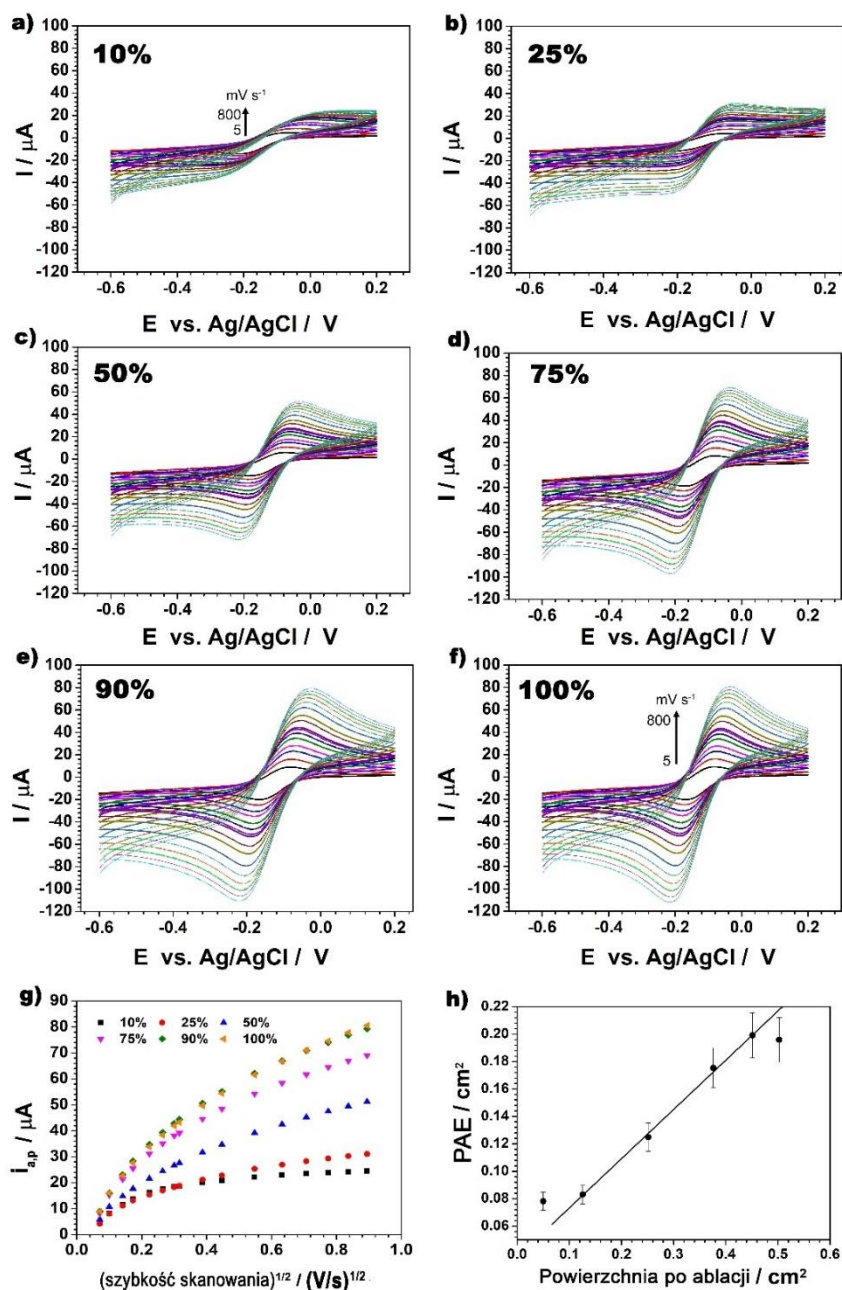
w przypadku wykorzystania związku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ związana jest z mechanizmem przeniesienia ładunku na granicy faz. Dla przypomnienia, mechanizm przeniesienia elektronu przez $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ nie wymaga zmian w sferze koordynacyjnej, jest to związek typu OSET, gdzie reduktor pozostaje w zewnętrznej sferze koordynacyjnej utleniacza i odwrotnie [161]. W przypadku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, związek ISET, przeniesienie elektronów jest połączone z utworzeniem wiązania kowalencyjnego. W reakcji tego typu następuje utworzenie związku przejściowego, w którym przynajmniej jeden ligand jest związany z cząsteczkami reduktora lub utleniacza. [162]. Omawiane różnice w mechanizmie przeniesienia elektronu są powodem, dla którego wartości R_{CT} w $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ są bardziej reprezentatywne dla wprowadzonych zmian PAE. Różnica pomiędzy dwoma mediatorami redoks jest również widoczna w wynikach parametru quasi-pojemnościowego, gdzie związek charakteryzujący się przeniesieniem elektronu w sferach zewnętrznych wykazuje swoistą liniowość CPE w funkcji zwiększania stopnia powierzchni elektrody aktywowanej na drodze ablacji FSL.

Aby określić stopień rozwinięcia powierzchni aktywnej elektrochemicznie elektrod CB-PLA poddanych lokalnej ablacji FSL przeprowadzono badania CV w szerokim zakresie szybkości skanowania (v) od 5 do 800 mV/s. Otrzymane wyniki porównano z powierzchnią geometryczną poddaną procesowi ablacji. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla wszystkich powierzchni elektrod CB-PLA poddanych ablacji FSL zaprezentowano na **Rysunku 23 a-f**. Wartość piku prądu anodowego $i_{a,p}$ widocznie wzrasta wraz ze zwiększeniem obszaru poddanego ablacji FSL co świadczy o rozwoju PAE. Z kolei zmiany kinetyki przeniesienia ładunku, wyznaczone przez heterogeniczną stałą szybkości k^0_{obs} obliczoną, na podstawie metody Nicholsona są widoczne przede wszystkim w przypadku małych powierzchni aktywacji FSL i ich trend zmian rozwija się mniej dynamicznie. Wyniki ΔE oraz k^0_{obs} uzyskane dla skanów przy $v = 100$ mV/s przedstawiono w **Tabeli 7**. Estymacji PAE dokonano na podstawie zmodyfikowanego równania Randlesa-Sevcika (Równanie 3) dla nieodwracalnej, jednoetapowej i jednoelektronowej reakcji [163].

Równanie 3:

$$i_{a,p} = 2,99 \cdot 10^5 \alpha^{1/2} A C_O D_O^{1/2} v^{1/2}$$

gdzie: v to szybkość skanowania V/s, α współczynnik przeniesienia ładunku ustalony na 0,5, A to PAE, D_0 to współczynnik dyfuzji, który dla związku $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ wynosi $9,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [56], a C_0 stężenie związku aktywnego elektrochemicznie mol cm^{-3} . Zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $I_a=f(v^{1/2})$ przedstawiono na Rysunku 23g.



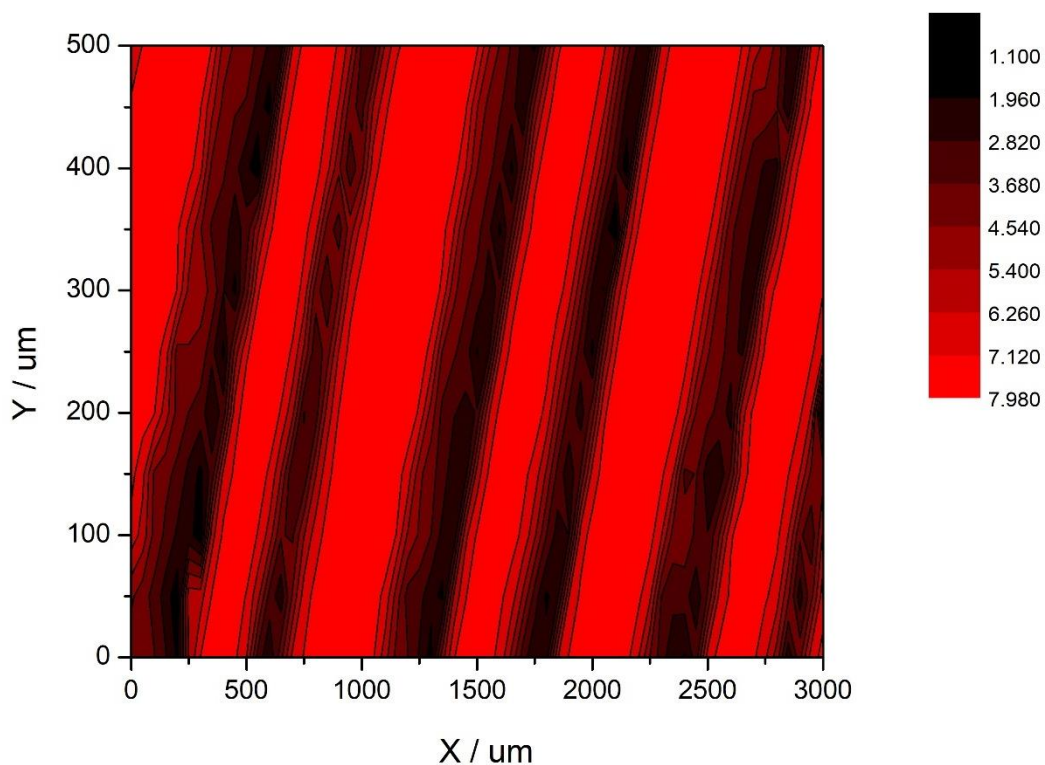
Rysunek 23. a-f) - Różne szybkości skanowania CV dla elektrod CB-PLA, o różnym stopniu udziału aktywowanej powierzchni, g) - zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $I_a=f(v^{1/2})$, h) - zależność pomiędzy PAE a powierzchnia poddaną ablacji laserowej w 0,1M KCl + 1mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. Parametry ablacji FSL: E100, $v=2500 \text{ mm/s}$, 1 skan.

Zależność $I_a=f(v^{1/2})$ pozwoliła na oszacowanie wielkości PAE z pomocą Równania 3. Ze względu na niejednorodność powierzchni elektrody, profile dyfuzyjne przy niskich szybkościach skanowania nachodzą na siebie, co w rezultacie daje niższe wartości prądów pików anodowych (**Rysunek 23g**), dlatego do obliczenia PAE użyto wyłącznie pomiarów dla $v^{1/2} > 0,25 \text{ (V/s)}^{1/2}$. Uzyskane wyniki porównano na **Rysunku 23h** z ustawioną na początku eksperymentu powierzchnią geometryczną poddaną ablacji FSL. Z przedstawionych danych można wydobyć informacje dotyczące efektywności aktywowanej powierzchni elektrod CB-PLA. Otrzymana zależność ma w szerokim zakresie charakter liniowy a sama wartość PAE jest ok. 2,5 razy mniejsza od powierzchni poddanej ablacji FSL. Wynik ten świadczy o bardzo dużej dokładności ablacji FSL, wykorzystywanej jako narzędzie do lokalnego, precyzyjnego trawienia powierzchni próbek kompozytu CB-PLA. Wartość PAE jest mniejsza od powierzchni geometrycznej elektrody CB-PLA poddanej ablacji co jest zgodne z oczekiwaniami, biorąc pod uwagę że transfer ładunku zachodzi wyłącznie przez obszary, na których na powierzchni elektrody eksponowane są cząstki nanonapełniacza węglowego. Zaburzenia liniowości ww. funkcji są widoczne wyłącznie dla warunków brzegowych gdy powierzchnie elektrod poddanych ablacji wynosiła 10 % i 90 %. Elektroda aktywowana w 90 % ma bardzo zbliżoną charakterystykę elektrochemiczną do elektrody w pełni aktywowanej. Średnica wypalanej w kształcie koła powierzchni próbki aktywowanej FSL w 90% wynosiła 7,58 mm, podczas gdy średnica celki pomiarowej to 8 mm, co przekłada się na zaledwie ok. 5 mm² nieaktywowanej powierzchni. W tej sytuacji trudno o idealne ułożenie celki pomiarowej, podczas gdy częściowe przykrycie uszczelką fragmentu nieaktywowanej powierzchni może przyczynić się do wystąpienia artefaktu pomiarowego. Z kolei obszar ablacji dla próbki aktywowanej w 10% powierzchni miał kształt koła o średnicy 2,5 mm. Obserwacja zaburzenia zależności z **Rysunku 23h** w tym wypadku może wynikać z granicy rozdzielczości przestrzennej ablacji FSL oraz jej wpływu na kształt obszaru dyfuzyjnego dla związku elektroaktywnego

Tabela 7. Wartości ΔE i k^0_{obs} dla CV z szybkością skanowania 100 mV/s.

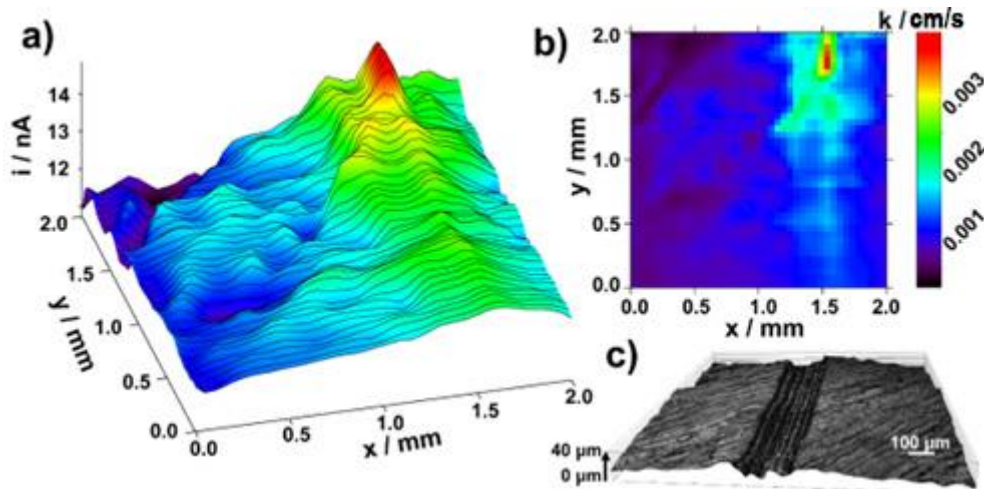
Powierzchnia poddana ablacji FSL	ΔE / mV	k^0_{obs} / cm s^{-1}
10%	232	$1.06 \cdot 10^{-3}$
25%	153	$2.66 \cdot 10^{-3}$
50%	126	$3.72 \cdot 10^{-3}$
75%	108	$5.32 \cdot 10^{-3}$
90%	124	$3.72 \cdot 10^{-3}$
100%	120	$3.72 \cdot 10^{-3}$

Trawienie powierzchni elektrod CB-PLA pokazało, że ablacja obszarów o średnicy poniżej 2,5 mm, może być problematyczna z punktu widzenia jej precyzji aktywacji. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) możliwe było określenie różnicy aktywności elektrochemicznej pomiędzy obszarem aktywowanym za pomocą ablacji FSL i materiałem nie poddanym aktywacji. Do tego eksperymentu na powierzchni elektrody CB-PLA wypalono linię o szerokości 200 μm . Uzyskane wyniki pozwoliły na oszacowanie efektywnej stałej szybkości reakcji k_{eff} tych obszarów. Do obrazowania SECM użyto mikroelektrody Pt o dosyć dużej średnicy równej 100 μm . Jej wielkość dobrano celowo dążąc do ograniczenia wpływu zmian prądowych, wynikających ze zróżnicowanej odległości pomiędzy sondą SECM a powierzchnią wydrukowanej próbki CB-PLA. Podczas druku w technologii FDM filament jest tłoczony z dyszy o średnicy 0,4 mm w postaci nitki i układany linia po linii obok siebie tworząc obiekt. Badane próbki cechuje zatem wysoka średnia chropowatość wynosząca ok. 20 μm . Powierzchnia wydrukowanego obiektu w powiększeniu składa się z górki i dolin odpowiadającym rozmiarom ściegu podczas druku. Użycie mikroelektrody o mniejszej niż wytypowana średnicy może spowodować uzyskanie błędnych wyników. Zamiast obrazu różnic aktywności powierzchni elektrochemicznej pomiędzy częścią aktywowaną i nieaktywowaną otrzymuje się wtedy obraz topograficzny, w którym to różnica wartości prądów rejestrowanych przez mikroelektrodę jest wynikiem różnic wysokości ułożenia poszczególnych ściegów drukowanej próbki, co przedstawiono na **Rysunku 24**.



Rysunek 24. Skan SECM powierzchni elektrody CB-PLA tipem o średnicy 10 μm . Różnica aktywności pomiędzy obszarami zobrazowanymi kolorem czerwonym i czarnym wynika z topografii próbki wydrukowanej 3D.

Topografia elektrody poddanej ablacji FSL została pokazana na **Rysunku 25c**. Głębokość wypalanej linii wynosi w przybliżeniu 20 μm tak samo jak średnia chropowatość powierzchni próbki. Skan wykonano w trybie stałej wysokości mikroelektrody nad powierzchnią próbki CB-PLA, którą ustalono na 50 μm . Pozwoliło to częściowo zniwelować wpływ topografii próbki na wynik skanu. Zarejestrowany dla tej wysokości prąd nad częścią nieaktywowaną elektrody wyniósł średnio 11,5 nA. Pomimo występowania zagłębienia w postaci linii na powierzchni CB-PLA, poddanej ablacji FSL aktywność elektrochemiczna w tym obszarze znacznie wzrasta co uwidacznia się wzrostem rejestrowanego prądu.



Rysunek 25. a) Skan SECM powierzchni elektrody CB-PLA poddanej lokalnej ablacji FSL (E100, 2500 mm/s 1 skan) tipem Pt o średnicy 100 μm , b) mapa efektywnej stałej szybkości reakcji k_{eff} regeneracji zredukowanej formy ferrocenometanolu oszacowana na podstawie skanu SECM, c) topografia powierzchni elektrody CB-PLA po lokalnej aktywacji FSL. Elektrolit: 0,8mM ferrocenometanol w 0,1M KCl. Szybkość skanowania 25 $\mu\text{m s}^{-1}$ [126].

Na **Rysunku 25b** zaprezentowano oszacowaną na podstawie mikrografii SECM (**Rysunek 25a**) mapę przedstawiającą zróżnicowanie efektywnej stałej szybkości reakcji k_{eff} regeneracji zredukowanej formy ferrocenometanolu, $\text{FcDM}^{0/+}$ wyznaczonej na podstawie równania zaproponowanego przez Cornut i inni [164]. Największą wartość $k_{\text{eff}} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ uzyskuje się dla obszaru poddanemu ablacji FSL, natomiast dla obszaru nieaktywowanego średnia wartość $k_{\text{eff}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$. Ablacja laserem femtosekundowym jest w stanie zwiększyć kinetykę przeniesienia ładunku dla $\text{FcDM}^{0/+}$ ponad siedmiokrotnie co świadczy o wysokiej efektywności tej techniki w zastosowaniu do lokalnej aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA drukowanych 3D. Istotną obserwacją jest to, że grubość aktywowanego paska wynosiła 200 μm , natomiast mapa SECM pokazuje wzrost kinetyki z obszaru o szerokości około 500 μm . Wynika to m.in. z kształtu i wielkości obszaru dyfuzyjnego, który jest sferyczny oraz pokazuje przybliżone ograniczenie rozdzielczości przestrzennej precyzyjnej aktywacji FSL, która wynosi ok. $(500-200)/2 = 150 \mu\text{m}$.

4.2.1 Wpływ czynnika termicznego na lokalną aktywację powierzchni elektrod CB-PLA, porównanie lasera Nd:YAG i FSL

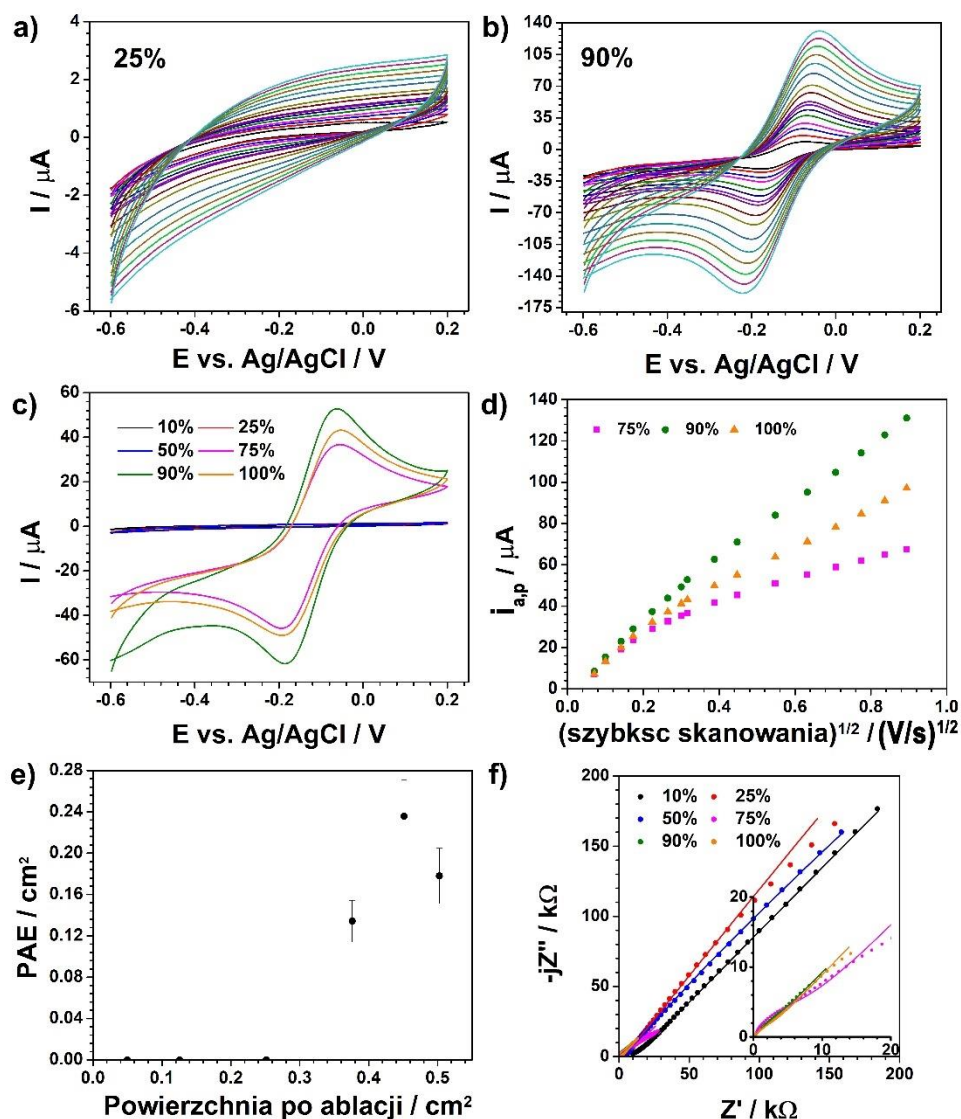
W podrozdziale 4.1 przedstawiono wyniki świadczące o efektywnym procesie aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA drukowanych 3D przy pomocy lasera Nd:YAG. Postanowiono sprawdzić na ile możliwe jest wykorzystanie ww. lasera do lokalnej, precyzyjnej aktywacji powierzchni elektrod. Ze względu na dużą powierzchnię plamki lasera Nd:YAG (25mm²) elektrody przykryto maskami o zróżnicowanej średnicy otworów, które ograniczałyby powierzchnię elektrody poddaną ablacji do powierzchni wypalonych za pomocą lasera FSL. Maski, które schematycznie przedstawiono na **Rysunku 26**, wydrukowano z PLA.



Rysunek 26. Maski wydrukowane 3D z PLA mające na celu odstonięcie powierzchni elektrod CB-PLA, które zostały poddane ablacji Nd:YAG. Grubość masek wynosiła 2 mm [126].

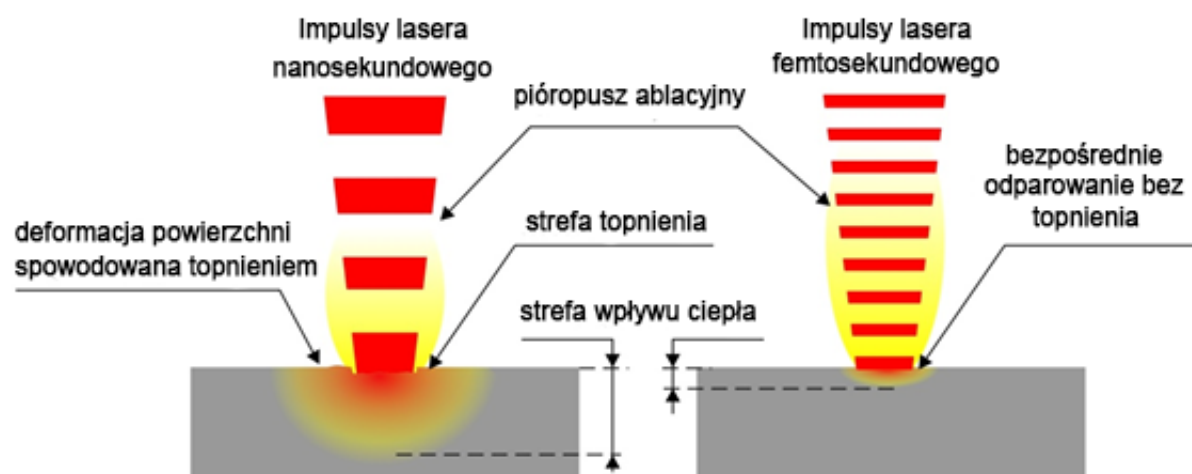
Podstawowe zależności uzyskane w trakcie przebiegu powyższego eksperymentu, w tym krzywe CV, jak też zależność pomiędzy stopniem rozwinięcia PAE a obszarem nie przysłoniętym maską i poddanym ablacji zestawiono na **Rysunku 27**. Przeprowadzony eksperyment dowiódł, że za pomocą Nd:YAG nie jest możliwe uzyskanie zbliżonej korelacji pomiędzy powierzchnią poddaną ablacji a PAE. Dla niskich powierzchni laser nie był w stanie efektywnie aktywować próbki. Dopiero dla stosunkowo dużych pól powierzchni stanowiących około 75 % obszaru aktywowanego obserwuje się zjawisko przeniesienia ładunku procesu utleniania/redukcji $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ przez granicę faz CB-PLA/elektrolit, co zostało zaprezentowane na **Rysunku 27a-c**. Zależność $i_{a,p}=f(v^{1/2})$, wykazuje podobny trend jak w przypadku aktywacji CB-PLA z wykorzystaniem lasera FSL z odchyleniem i utratą liniowości funkcji dla niskich szybkości skanowania, wynikających z niejednorodności powierzchni elektrody oraz nachodzących się na siebie profili dyfuzyjnych (**Rysunek 27d**). Wyliczone za pomocą Równania 3 wartości PAE (**Rysunek 27e**) zwiększają się wraz ze wzrostem stopnia aktywowanej powierzchni geometrycznej elektrody. Otrzymane wyniki nie mają jednak charakteru zależności liniowej i cechuje je wysoka rozbieżność zmian.

Widma EIS przedstawione na **Rysunku 27f** potwierdzają badania nad lokalną aktywacją powierzchni elektrod CB-PLA przy użyciu lasera Nd:YAG, pierwsze trzy próbki CB-PLA, poddane lokalnej ablacji laserem Nd:YAG, o udziałach aktywowanej powierzchni 10 %, 25 % i 50 % dają niemal takie same wyniki. Znaczący spadek impedancji jest widoczny dopiero dla próbki, dla której aktywacji poddano 75 % powierzchni eksponowanej na działanie elektrolitu.



Rysunek 27. a,b) - CV dla różnych szybkości skanowania od 5 do 800 mV/s elektrod CB-PLA poddanych lokalnej aktywacji 25 i 90 % laserem Nd:YAG, c) - porównanie CV (100 mV/s) dla różnych udziałów powierzchni aktywowanej Nd:YAG, d) - zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $i_a=f(v^{1/2})$, e) - zależność pomiędzy PAE a powierzchnią poddaną ablacji laserowej, f) - widma EIS dla różnych udziałów powierzchni aktywowanej Nd:YAG. Elektrolit: 1mM $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ w 0,1M KCl, parametry lasera Nd:YAG: gęstość mocy 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{imp} = 20$ [126].

Gęstości energii obu laserów różnią się od siebie o jeden rząd wielkości. Znaczącej różnicy można dopatrzeć się też w czasie trwania impulsu laserowego (**Tabela 3**). Wpływ ilości impulsów lasera Nd:YAG na pogorszenie się wyników impedancyjnych przedstawiono w rozdziale 4.1. Użyta podczas ablacji gęstości mocy lasera może ponadto wpływać na występowanie oraz liczbę defektów powierzchniowych w strukturze matrycy PLA. Fizyka oraz mechanizmy procesów ablacji w reżimie ultrakrótkich impulsów FSL różnią się istotnie od laserów nanosekundowych, ponieważ czas trwania impulsu lasera femtosekundowego (10^{-12} s) jest krótszy niż czas relaksacji termicznej. Oddziaływanie promieniowania ultrakrótkiego impulsu z materią jest bardzo złożone. Należy wziąć pod uwagę, że właściwości optyczne i termodynamiczne obrabianych materiałów zmieniają się nieliniowo pod wpływem ultrakrótkich impulsów laserowych na skutek braku równowagi termodynamicznej. Impulsy FSL o dużym natężeniu są pochłaniane przez elektrony w cienkiej warstwie materiału, co prowadzi do szybkiej jonizacji [165]. Pod koniec impulsu fonony są emitowane podczas relaksacji elektronów, a ich temperatura gwałtownie wzrasta, zbliżając się do wartości krytycznej. Materiał jest wówczas w stanie niestabilnym, co prowadzi do rozszerzania się materiału pod wpływem wysokiego ciśnienia. W ten sposób większość zaabsorbowanej energii lasera może zostać usunięta z materiału poprzez jego oderwanie. Strefa wpływu ciepła podczas ablacji FSL jest na ogół wąska, a uszkodzenia powierzchni materiału są niewielkie (**Rysunek 28**).



Rysunek 28. Schemat obrazujący różnice w mechanizmie ablacji pomiędzy laserem nanosekundowym i femtosekundowym [126].

Otrzymane i przedstawione w powyższym rozdziale wyniki pozwoliły na optymalizację procesu ablacji FSL elektrod CB-PLA pokazując, że aktywność elektrochemiczna w dużej mierze jest zależna energii wiązki lasera. Analiza danych CV i EIS wykazała, że modyfikacja tego parametru istotnie wpływa rozmiar powierzchni aktywnej elektrochemicznie (PAE) oraz w mniejszym stopniu na kinetykę przenoszenia ładunku, reprezentowaną przez wielkość k^0_{obs} . Optymalne parametry ablacji FSL doprowadziły do spadku R_{CT} do około 7,8 k Ω (dla elektrody nieaktywowanej parametr R_{CT} wyniósł ok 200 k Ω), przy separacji pików CV $\Delta E_p = 96$ mV w roztworze 0,1M KCl + 1mM $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$. Szacowana k^0_{obs} osiąga wartość 7,98 x 10⁻³ cm/s.

Separacja pików procesu utleniania/redukcji $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ na skutek ablacji FSL elektrody CB-PLA jest dużo wyższa i równa $\Delta E_p = 725$ mV, procesy utleniania i redukcji tej sondy redoks są jednak w przybliżeniu symetryczne $I_{p,a}/I_{p,k} = 0.89$. Kolejną istotną obserwacją jest to, że pomiary CV ujawniły występowanie utrudnionego mechanizmu przenoszenia ładunku elektrycznego po ablacji laserem Nd:YAG w stosunku do FSL. Szacowana wartość k^0_{obs} dla $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ elektrody CB-PLA poddanej ablacji Nd:YAG wyniosła 2,66 x 10⁻³ cm/s.

Udało się również wykazać efektywność FSL jako metody precyzyjnej i zlokalizowanej aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA. Odpowiedź elektrochemiczną uzyskano już dla próbki, dla której ablacji FSL poddano jedynie 2,5 mm². Zależność PAE do powierzchni geometrycznej poddanej ablacji ma charakter liniowy w szerokim zakresie aktywowanych powierzchni, z występowaniem odstępstw dla występowania warunków brzegowych. Stwierdza się, że możliwa jest precyzyjna aktywacja powierzchni wąskich obszarów CB-PLA. Dla przetestowanego odcinka poddanego ablacji FSL o grubości zaledwie 200 μ m uzyskano podczas analizy SECM średnio o rząd wielkości wyższą wartość k_{eff} dla $FcDM^{0/+}$ (3,6 x 10⁻³ cm/s), niż dla przylegającego mu obszaru nieaktywowanego. Obszar aktywowanej powierzchni był około 2x większy od obszaru poddanego ablacji, co uwarunkowane jest rozkładem obszarów dyfuzyjnych, stanowiąc o ograniczeniu rozdzielczości przestrzennej ablacji FSL w celu aktywacji elektrod drukowanych 3D.

Znaczące różnice w strefie wpływu ciepła dostarczają wniosków na temat różnych efektów ablacji laserowej FSL i Nd:YAG na powierzchni elektrod CB-PLA. W przypadku FSL

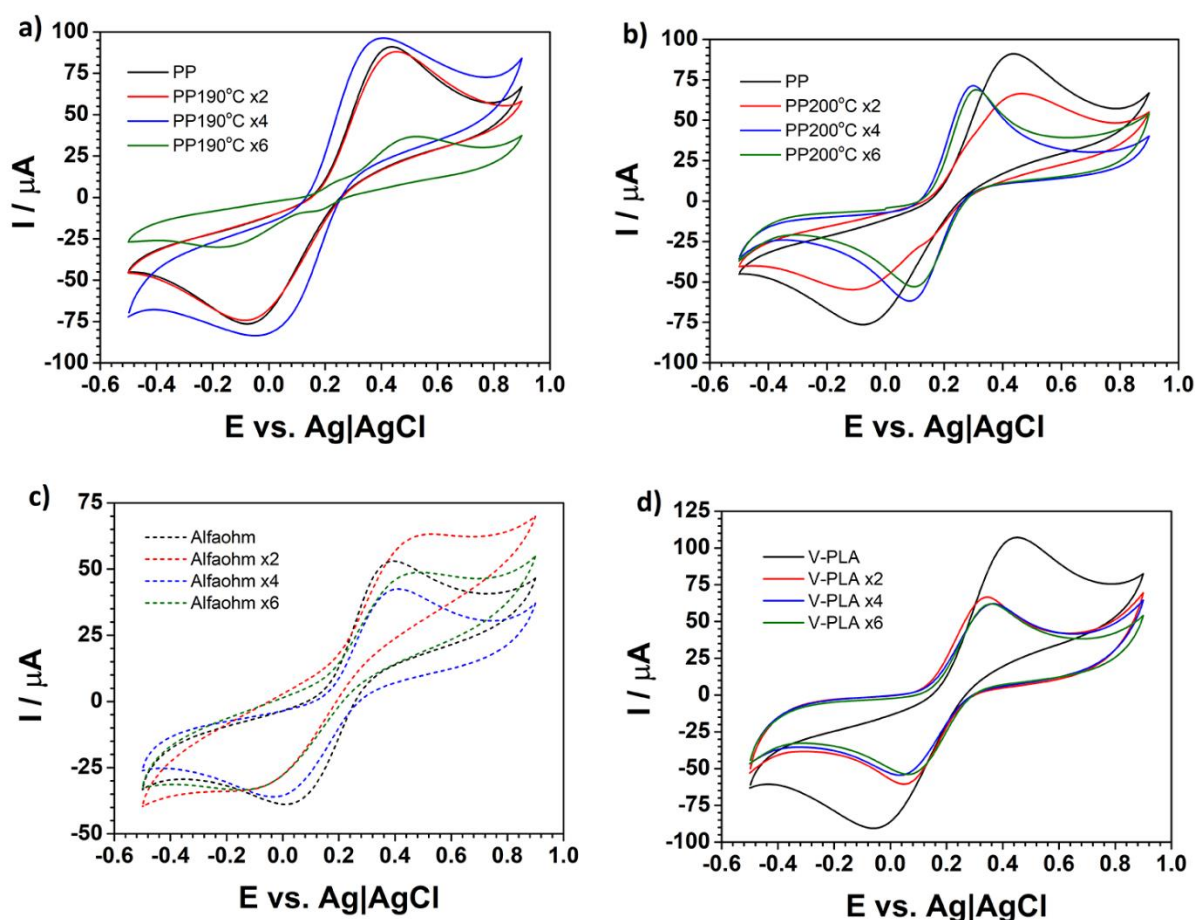
większość pochłoniętej energii lasera powoduje bezpośrednio odparowania PLA. W ablacji laserem Nd:YAG ciepło przekazywane jest do powierzchni elektrody gdzie przyczynia się do częściowego stopienia i ponownego zestalenia PLA. Procesy termiczne prowadzą do utleniania powierzchni CB-PLA i wprowadzają losowy czynnik do wynikowej aktywności elektrochemicznej. Efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku lokalnego procesu ablacji powierzchni za pomocą lasera Nd:YAG. Topiony w strefie wpływu ciepła polimer ponownie pokrywał przewodzące nanocząstki CB, pogarszając tym samym kinetykę procesów elektrodowych oraz zmniejszając odtwarzalność uzyskanych wyników.

4.3 Wpływ wielokrotnego przetwórstwa komercyjnie dostępnych filamentów przewodzących na ich aktywność elektrochemiczną

Jedną z zalet technologii addytywnych jest praktycznie maksymalne wykorzystanie surowca do wytworzenia obiektu. Mimo to pewna część materiału jest marnowana na podpory, wydruki testowe, prototypy czy nieudolne druki, które nie znajdują dalszego zastosowania. Recykling materiałów używanych w druku 3D jest więc bardzo istotną kwestią związaną z ochroną środowiska. Z tego względu na rynku pojawia się coraz więcej zestawów do produkcji filamentów w domu. Badacze w artykułach poświęconych recyklingowi skupiają się głównie na aspekcie wytrzymałości mechanicznej tych materiałów [166,167]. W pracy Hong i inni [168] filament PLA został poddany recyklingowi od 1 do 3 razy. Następnie wytłoczone na prasie hydraulicznej próbki sprawdzono pod kątem wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Każdy przetop powodował pogorszenie wytrzymałości materiału. Podczas rozciągania próbka przetopiona trzykrotnie wykazała spadek wytrzymałości względem próbki referencyjnej o 69 %. Przy próbie zginania trend wyników był podobny, wytrzymałość próbki przetopionej trzy razy była mniejsze o ok. 60 % względem próbki referencyjnej. Jednym z częściowych rozwiązań zaproponowanym przez Munoz i inni [169] jest dodanie od 20 do 40 % świeżego granulatu PLA do materiału z recyklingu aby uzyskać filament dobrej jakości.

W dostępnej literaturze nie ma informacji na temat wpływu wielokrotnego przetwórstwa komercyjnych filamentów przewodzących na ich charakterystykę elektrochemiczną. Dlatego przeprowadzono serię badań mającą na celu weryfikację tego parametru. Do pomiarów wybrano trzy filamenty: Alfaohm, ProtoPasta (PP) i VPLA. Wybór ten został uargumentowany tym, że są one ciągle dostępne w sprzedaży. Bardzo popularny w pracach druku 3D do zastosowań elektrochemicznych filament BlackMagic 3D został wycofany z użytku komercyjnego, dlatego nie było możliwe uwzględnienie go w tych badaniach. Dla każdego materiału wytłoczono za pomocą plastometru żyłki filamentu przetopione 1, 3 i 5 razy. Następnie materiał rozdrobniono w młynku i sprasowano na prasie hydraulicznej. W efekcie otrzymano prostokątne elektrody o wymiarach 40 x 10 mm oraz 2 mm grubości. Proces formowania elektrod na prasie hydraulicznej w temperaturze 200 °C zakwalifikowano jako kolejny przetop. Filament PP

wykorzystywany w poniższych badaniach został przetworzony w dwóch różnych temperaturach 190 °C i 200 °C, w celu oceny wpływu temperatury przetopu. Pozostałe dwa filamenty przetwarzano w temperaturze 200 °C. Powierzchnie elektrod aktywowano elektrolitycznie w 1 M NaOH, ze względu na chęć korzystania z sondy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, która nie dawała dobrych wyników po aktywacji za pomocą ablacji laserowej oraz z ograniczonego dostępu do laserów. Pomiary CV zaprezentowano na **Rysunku 29**, a szczegółowe dane w **Tabeli 8**.



Rysunek 29. Pomiary CV komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x, a) PP przetwarzana w 190 °C, b) PP przetwarzana w 200 °C, c) Alfaohm, d) V-PLA. Elektrolit: 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w 0,1 M KCl.

W badaniach zdecydowano się na formowanie elektrod przy pomocy prasy hydraulicznej ponieważ drukowanie 3D z wytłoczonego filamentu po trzecim przetopie powodowało pogorszoną adhezję pomiędzy poszczególnymi warstwami polimeru. W rezultacie wydrukowane płaskie elektrody używane w poprzednich testach przeciekały podczas pomiarów elektrochemicznych. Przebudowa układu pomiarowego oraz zmiana

kształtu elektrod, również dążące do minimalizacji tego nowego wyzwania technicznego, nie pozwoliły na uzyskanie zadawalających wyników, gdyż wydruki 3D elektrod często pękały (**Rysunek 30**).



Rysunek 30. Elektroda wydrukowana z PP po pięciokrotnym przetworzeniu z wyprowadzonym kontaktem elektrycznym oraz wiezko celki pomiarowej do mocowania elektrod, zaprojektowane oraz wydrukowane 3D.

Filament Alfaohm jest prawdopodobnie najbardziej problematycznym materiałem przewodzącym do drukowania 3D w porównaniu z innymi komercyjnymi filamentami użytymi w badaniach. Zazwyczaj żyłka filamentu pęka jeżeli szpula jest ulokowana pod złym kątem, dojdzie do jej zaplątania albo jest zbyt twarda. W przypadku Alfaohm śruba ekstrudera podająca materiał do dyszy drukującej powodowała jego przecieranie. Zmniejszyła to średnicę żyłki, przez co materiał nie był tłoczony tylko ślizgał się na śrubie. Pomiary CV dla tego filamentu (**Rysunek 29c**) nie wykazują ścisłej zależności powiązanej z ilością przetopów. Materiał przetworzony raz ma zbliżoną charakterystykę do materiału przetworzonego cztery razy. Podobnie jest dla materiałów przetworzonych dwa i sześć razy. Jest to pierwszy, lecz nie ostatni z powodów, dla których zestaw wyników dla tego filamentu obarczony jest wysokim błędem pomiarowym. Z tego względu wyniki pomiarowe dla filamentu AlfaOhm zostały zaprezentowane przerywaną linią. Podobnie duże znaczenie ma fakt, że za przewodnictwo filamentu Alfaohm odpowiadają nanorurki węglowe. Wysoce losowa charakterystyka elektrochemiczna może wynikać z losowości ułożenia CNT na powierzchni elektrod po usunięciu matrycy polimerowej w ramach procesu aktywacji elektrody. MWCNT są aktywne elektrochemicznie wyłącznie na krawędziach płaszczyzn i ich końcach [170]. Wymiana ładunku na ściankach nanorurek jest znikoma [171]. Polepszenie aktywności elektrochemicznej na ściankach CNT jest możliwe

dopiero po wprowadzeniu na ich powierzchniach defektów [172]. Dodatkowo ogromny wpływ na charakterystykę elektrochemiczną oraz katalityczną tego materiału mają zanieczyszczenia metaliczne [72]. Używanie CNT jako napełniacza przy produkcji filamentów do druku 3D, sprawdza się w przypadku dążenia do uzyskania wysokiego przewodnictwa elektrycznego, lecz używanie go do produkcji elektrod do zastosowań elektrochemicznych jest ryzykowne. Podczas tworzenia mieszanki nie ma możliwości kontroli rozlokowania nanorurek w objętości matrycy polimerowej. Biorąc pod uwagę ich charakterystykę elektrochemiczną można stwierdzić, że wynik będzie w dużej mierze zależał od przypadkowej orientacji CNT na powierzchni styku elektroda-elektrolit.

Wyniki dla filamentu PP, CB-PLA, który został najdokładniej przebadany pod kątem efektywności różnych metod aktywacji pokazują, że temperatura przetwórstwa ma wpływ na charakterystykę elektrochemiczną elektrod. Dla temperatury 190 °C można zaobserwować, że materiał traci swoje właściwości elektrokatalityczne dopiero powyżej czwartego przetopu. Wtedy to wartość maksymalnego prądu piku anodowego spada ponad dwukrotnie, pogarsza się również kinetyka procesu przeniesienia ładunku elektrycznego przez $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Porównując te wyniki z wartościami uzyskanymi dla PP przetwarzanej w 200 °C można zaobserwować, że w przypadku wyższej temperatury wraz z ilością przetopów widoczna jest poprawa kinetyki procesu przeniesienia ładunku. Podobna zależność jest widoczna w przypadku filamentu V-PLA.

Wielokrotne przetapianie filamentów PLA odbywało się w warunkach laboratoryjnych. Oprócz wysokiej temperatury na degradację łańcucha polimerowego mógł oddziaływać tlen, wilgoć atmosferyczna oraz szczątkowe ilości wody znajdujące się w samym PLA. Podczas degradacji, która jest procesem nieodwracalnym, następuje rozpad makrocząstek początkowo na oligomery, a następnie na monomery. Zdegradowane polimery tracą swoje właściwości użytkowe, są mniej wytrzymałe na rozciąganie i zginanie, tracą swoją elastyczność oraz stają się bardziej kruche [173]. Pogorszenie właściwości wytrzymałościowych zaobserwowano podczas prób druku struktur 3D z kilkakrotnie przetapianych filamentów. Dodatkowo zaobserwowano, że wraz z każdym przetopem szybkość tłoczenia badanych filamentów przy tym samym obciążeniu zwiększała się. Sugeruje to, że lepkość przetwarzanych polimerów zmniejszała się co wynikało z częściowej degradacji łańcucha głównego. Z przeprowadzonych badań

elektrochemicznych wynika, że kilkukrotne przetwórstwo kompozytów PLA nie wpływa w sposób negatywny na ich odpowiedź elektrochemiczną. W przypadku przetapiania kompozytów w temperaturze 200 °C obserwujemy polepszenie kinetyki wymiany ładunku. Może to być związane z zagęszczeniem się nośników przewodzących w częściowo zdegradowanym materiale.

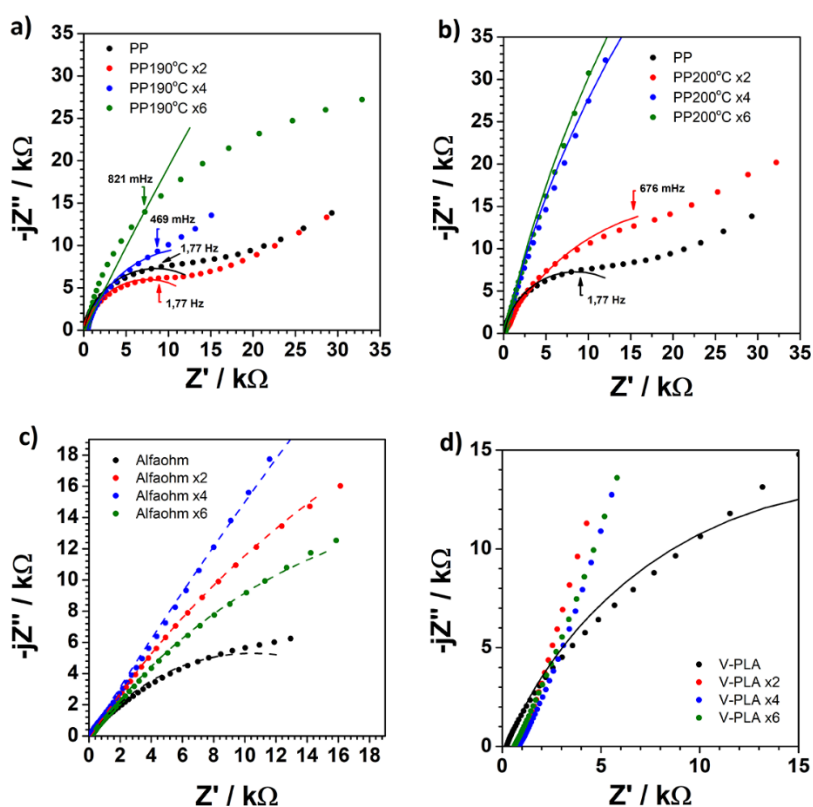
Tabela 8. Wartości ΔE i I_a dla skanów CV komercyjnych filamentów przewodzących przetworzonych kilkukrotnie.

Nazwa próbki	ΔE_p / mV	$I_{a,p}$ / μA
PP	506	91
PP190°C x2	526	88
PP190°C x4	418	96
PP190°C x6	702	37
PP200°C x2	554	66
PP200°C x4	212	72
PP200°C x6	206	69
Alfaohm	376	53
Alfaohm x2	632	63
Alfaohm x4	420	42
Alfaohm x6	600	49
V-PLA	504	107
V-PLA x2	288	67
V-PLA x4	322	62
V-PLA x6	286	62

Na podstawie widm EIS wyznaczono parametry elektryczne charakteryzujące elektrody uzyskane dla kolejnych przetopów (**Tabela 9**), korzystając w tym celu z modelowania widm za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego $R_e(CPE-R_{CT})$. Aby ujednolicić wyniki uzyskane dla różnych materiałów zastosowano ten sam obwód zastępczy. Działanie to w przypadku pomiarów dla PP wymagało ograniczenia zakresu niskich częstotliwości poddanego modelowaniu, gdzie zaobserwowano impedancję dyfuzyjną nie widoczną dla innych próbek w zakresie mierzonych częstotliwości. Zakres analizy impedancyjnej oznaczono na **Rysunku 31a i b** strzałkami. Widma impedancyjne dla filamentu Alfaohm (**Rysunek 31c**) podobnie jak w przypadku skanów CV nie wykazują widocznego trendu zmian parametrów elektrycznych z rosnącą liczbą przetopień. Rezystancja przeniesienia ładunku naprzemiennie wzrasta i maleje. Względnie stałą wartość utrzymuje element stałofazowy CPE, wskazujący na zbliżoną zdolność do akumulacji ładunku elektrycznego w podwójnej warstwie elektrycznej, mimo kilkukrotnego przetopienia materiału.



Najgorsze wyniki impedancyjne uzyskano dla filamentu V-PLA. Wartości poszczególnych parametrów wyznaczono jedynie dla elektrody przetworzonej jednokrotnie. Dla pozostałych próbek R_{CT} osiągało wartość z zakresu $G\Omega$, przez co układy te uznano za niemierzalne. Wyniki EIS filamentu PP przetapianego w $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ pokrywają się z wynikami CV. Znaczny wzrost rezystancji przeniesienia ładunku obserwuje się dopiero powyżej czwartego przetopu. Wartość *quasi-pojemności* CPE dla elektrod przetworzonych więcej niż dwa razy odnotowuje prawie dwudziestokrotny spadek wartości. Oznacza to, że mechanizm akumulacji ładunku przez podwójną warstwę elektryczną zmienia się wraz ilością przetopów materiału. Zjawisko to można przypisać degradacji matrycy polimerowej PLA, co dla PP przetapianych w 200°C następuje już przy drugim przetopie. Spadek wartości CPE dla próbki PP 200°C x2 jest tożsamy z wynikiem dla próbki PP 190°C x6. Obserwuje się również wzrost wartości R_{CT} wraz z ilością przetopów.



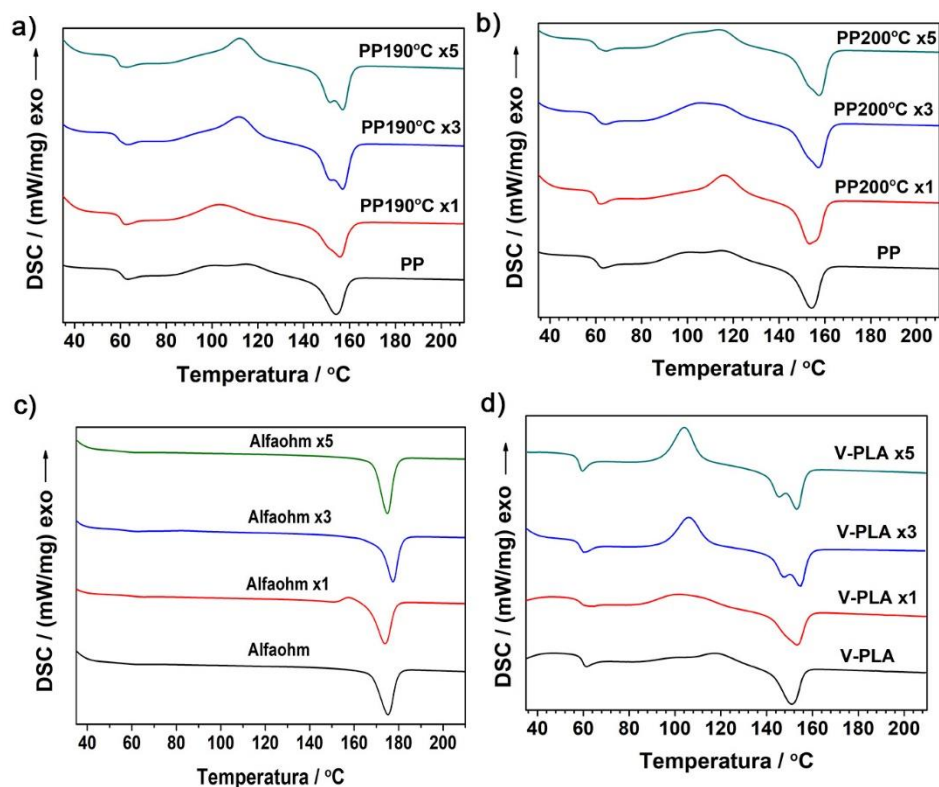
Rysunek 31. Pomiary EIS w projekcji Nyquista komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x, a) PP przetwarzana w $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) PP przetwarzana w $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) Alfaohm, d) V-PLA. Elektrolit: $1,25\text{ mM }[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 1,25\text{ mM }[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w $0,1\text{ M KCl}$. Kropki: wartości pomiarowe, linia ciągła: wartości wyliczone za pomocą obwodu zastępczego $R_e(\text{CPE}-R_{CT})$.



Tabela 9. Wyliczone parametry widm impedancyjnych komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x,

Nazwa próbki	CPE / $\mu\text{Fs}^{\alpha-1}$	n / -	R _{CT} / k Ω
PP	4,05	0,91	16,8
PP190°C x2	3,96	0,87	14,8
PP190°C x4	0,21	0,85	24,5
PP190°C x6	0,14	0,71	479
PP200°C x2	0,12	0,72	46,8
PP200°C x4	0,13	0,86	243
PP200°C x6	0,14	0,86	301
Alfaohm	0,27	0,59	20,9
Alfaohm x2	0,29	0,63	101
Alfaohm x4	0,23	0,65	477
Alfaohm x6	0,29	0,60	55,6
V-PLA	0,24	0,76	37,9
V-PLA x2	-	-	-
V-PLA x4	-	-	-
V-PLA x6	-	-	-

Następnie przeprowadzono analizę właściwości termicznych badanych materiałów w funkcji liczby przetopów, w celu symulacji procesów recyklingu materiału kompozytowego. Degradację matrycy dla wielokrotnej liczby przetopów (x1, x3, x5) sprawdzono wykonując pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W badaniach zastosowano ponownie różne typy komercyjnie dostępnych przewodzących filamentów na bazie PLA. Wyniki analizy metodą DSC przedstawiono na **Rysunku 32** oraz podsumowano w **Tabeli 10**. Uzyskane wyniki dowodzą że komercyjne materiały charakteryzują się zadawalającą stabilnością termiczną podczas wielokrotnego przetwórstwa (w badanym zakresie do 5 przetopów). Należy jednak zaznaczyć, że ponowne przetapianie filamentów na bazie PLA może wpływać na charakterystykę reologiczną badanych kompozytów. Podobne spostrzeżenia opisano w pracy Żenkiewicza i inni [174].



Rysunek 32. Pomiary DSC wielokrotnie przetwarzanych filamentów komercyjnych.

Tabela 10. Zestawione tabelarycznie wyniki pomiarów DSC, przetwarzanych filamentów komercyjnych

Nazwa próbki	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc} / \text{J}^*\text{g}^{-1}$	$\Delta H_m / \text{J}^*\text{g}^{-1}$	$\chi_c / \% ^*$
PP	60,2	154,2	2,1	26,2	28,2
PP190°C x1	59,8	157,9	19,0	20,4	21,9
PP190°C x3	58,8	157,0	26,5	27,0	29,0
PP190°C x5	58,7	157,0	25,1	26,1	28,1
PP200°C x1	59,1	153,4	20,9	21,3	22,9
PP200°C x3	59,4	157,2	21,1	21,5	23,1
PP200°C x5	59,9	157,5	22,9	23,6	25,4
Alfaohm	61,8	174,9	-	25,9	27,8
Alfaohm x1	61,6	173,9	-	20,2	21,7
Alfaohm x3	59,1	177,5	-	25,7	27,6
Alfaohm x5	58,8	174,9	-	25,9	27,8
V-PLA	58,9	150,9	5,6	27,4	29,5
V-PLA x1	58,4	153,2	22,5	23,1	24,8
V-PLA x3	55,9	154,6	23,9	30,0	32,3
V-PLA x5	55,9	153,1	26,0	32,9	35,4

*podczas kalkulacji nie uwzględniono ilości napętniacza (informacja nie udostępniona dla produktów komercyjnych)

Jak można zauważyć rodzaj napełniacza wpływa na parametry fizyczne materiału kompozytowego, w tym w szczególności na temperaturę topnienia (T_m) filamentu z dodatkiem CNT. W przypadku próbek PP oraz V-PLA, kolejne przetopy prowadzą do nieznacznego wzrostu tego parametru, co nie powinno mieć istotnego wpływu na warunki wydruku 3D. Ponowny przetop filamentów przekłada się również na znaczący wzrost entalpii krystalizacji na zimno (ΔH_{cc}), świadcząc każdorazowo o wydzielaniu większej ilości ciepła podczas tego procesu. Jedynie w przypadku materiału Alfaohm parametru tego nie można było zinterpretować na podstawie krzywych DSC. Nie zaobserwowano istotnych trendów zmian innych parametrów.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że na charakterystykę elektrochemiczną podczas wielokrotnego przetwórstwa główny wpływ ma temperatura i rodzaj przewodzącego napełniacza, zastosowanego do produkcji kompozytu. Przetwórstwo w temperaturze 200 °C filamentów PP i V-PLA polepszyło kinetykę reakcji utleniania/redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ wielokrotnie przetwarzanych materiałów wraz z ilością przetopów. Może to być spowodowane procesem degradacji łańcuchów polimerowych i zagęszczaniem się w matrycy przewodzącego napełniacza. Zaobserwowano również, że przetwarzanie PP w temperaturze 190 °C widoczne pogorszenie charakterystyki elektrochemicznej pojawia się dopiero po szóstym przetopie. Trudno ocenić wpływ dodatku CNT na charakterystykę elektrochemiczną w funkcji liczby przetopów, gdyż wykazano dużą losowość kinetyki procesów redoks, zmierzoną po aktywacji elektrod CNT-PLA. Ważną obserwacją jest utrata użyteczności każdego z materiałów po trzecim przetopie w druku 3D w technologii FDM.

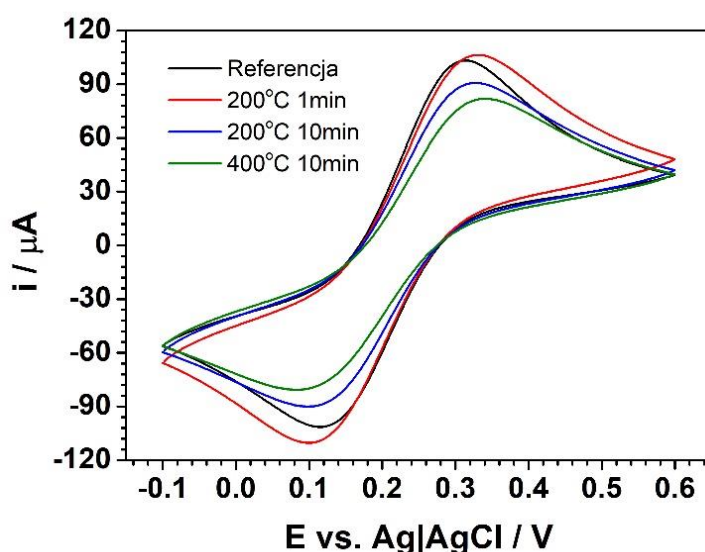
4.4 Wpływ czynników fizycznych i chemicznych na terminację powierzchni elektrod diamentowych domieszkowanych borem BDD.

W poniższym rozdziale omówiono wpływ wybranych czynników na utlenianie powierzchniowych grup funkcyjnych na powierzchni elektrod BDD. Badania mają na celu rozpoznanie zasadności wykorzystania napełniaczy w postaci nanoproszku z pochodnych diamentów (ND) jako składowych filamentów druku 3D w matrycy PLA. Istota tych badań wynika z licznych i prezentowanych w rozdziale 1.4 doniesień literaturowych, wskazujących na fakt, że zmiana typu terminacji z wodorowej (HT-BDD) na tlenową (OT-BDD) powoduje istotne ograniczenie kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego w procesie elektrodowym.

Podczas druku 3D w technologii FDM ekspozycja filamentu na działanie podwyższonej temperatury trwa nie dłużej niż kilka sekund. Czas potrzebny na przygotowanie mieszanek polimerowych z jednorodnym rozmieszczeniem napełniacza w objętości kompozytu za pomocą mieszania w stanie uplastycznionym wynosił 7 minut. Odwołując się do przeprowadzonych badań trwałości elektrod BDD w wysokich temperaturach jest to czas zbliżony do 10 min [105], w którym to powierzchnia elektrod BDD ulegała utlenieniu oraz degradacji. Postanowiono rozszerzyć ww. badania i sprawdzić jak różne czasy ekspozycji elektrod diamentowych domieszkowanych borem w temperaturze zbliżonej do temperatury druku 3D w technologii FDM (200 °C) wpływa na ich degradację oraz charakterystykę elektrochemiczną. Nie mogąc przeprowadzić powyższego eksperymentu samodzielnie na nanoproszku diamentowym zdecydowano się na kontynuację badań na elektrodach cienkowarstwowych BDD na podłożu krzemowym. Sprawdzone również wpływ temperatury 400 °C. W przypadku PLA jest to temperatura dwukrotnie wyższa niż temperatura jego druku, jednak rozwój nowych materiałów do druku 3D takich jak chociażby przewodzący kompozyt z matrycą polieteroeteroetonu (PEEK), którego temperatura druku wynosi 370°C [175], otwiera nowe możliwości na wykorzystywanie diamentów jako nanonapełniaczy. Wyniki pomiarów CV elektrod BDD eksponowanych w podwyższonych temperaturach zaprezentowano na **Rysunku 33**.

Uzyskane wyniki pokazują, że wygrzewanie elektrod BDD w temperaturze 200 °C w czasie 1 min i 10 min ma pomijalnie mały wpływ na późniejsze zmiany w kinetyce

przeniesienia ładunku podczas reakcji utleniania/redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Woltamperogramy dla próbki referencyjnej oraz wygrzewanej przez 1 min są do siebie bardzo zbliżone. Wzrost ΔE_p o 32 mV dla BDD wygrzewanej w 200 °C przez 10 min wynika najprawdopodobniej z niehomogeniczności samej elektrody. Największe różnice w porównaniu z elektrodą referencyjną wykazuje próbka wygrzewana w temperaturze 400 °C przez 10 min. Różnice te mogą być spowodowane częściową zmianą (typu powierzchniowych grup funkcyjnych) elektrody, z HT- na OT-BDD. Szczegółowe wyniki zostały pokazane w **Tabeli 11**.

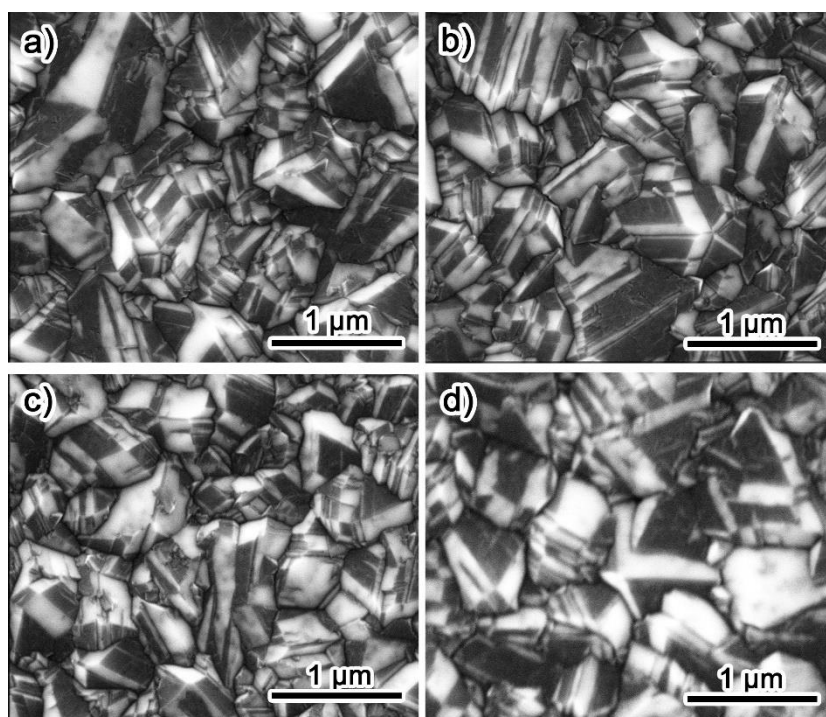


Rysunek 33. Skany CV elektrod BDD wygrzewanych w temperaturze 200 °C przez 1 min i 10 min oraz w 400 °C przez 10 min w porównaniu z elektrodą niepoddaną obróbce. Szybkość skanowania 50 mV/s, elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ w 0,5 M Na_2SO_4 .

Wpływ oddziaływania temperatur 200 °C i 400 °C na degradację termiczną powierzchni sprawdzono poprzez jej obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Mikrografie zaprezentowano na **Rysunku 34a-d**. Żadna z nich nie wskazuje aby krystalizacja na powierzchni elektrod BDD ulegała degradacji. Czas wygrzewania nieprzekraczający 10 min jest zbyt krótki aby doszło do zniszczenia powierzchni. Wynik ten jest zadawalający z punktu widzenia dodawania pochodnych diamentów do mieszanek polimerowych jako napełniaczy kompozytu, ponieważ czas tworzenia mieszanki, produkcji filamentu czy ewentualnego kontaktu filamentu z dyszą drukującą nie przekracza 10 min.

Tabela 11. Wartości maksymalnego prądu pików anodowego $I_{a,p}$ oraz wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, dla elektrody BDD referencyjnej oraz wygrzewanych w 200°C i 400°C.

Parametr	Referencja	200°C		400°C
		1 min	10 min	10 min
$I_{a,p} / \mu A$	103	106	91	82
$\Delta E_p / mV$	188	212	220	246



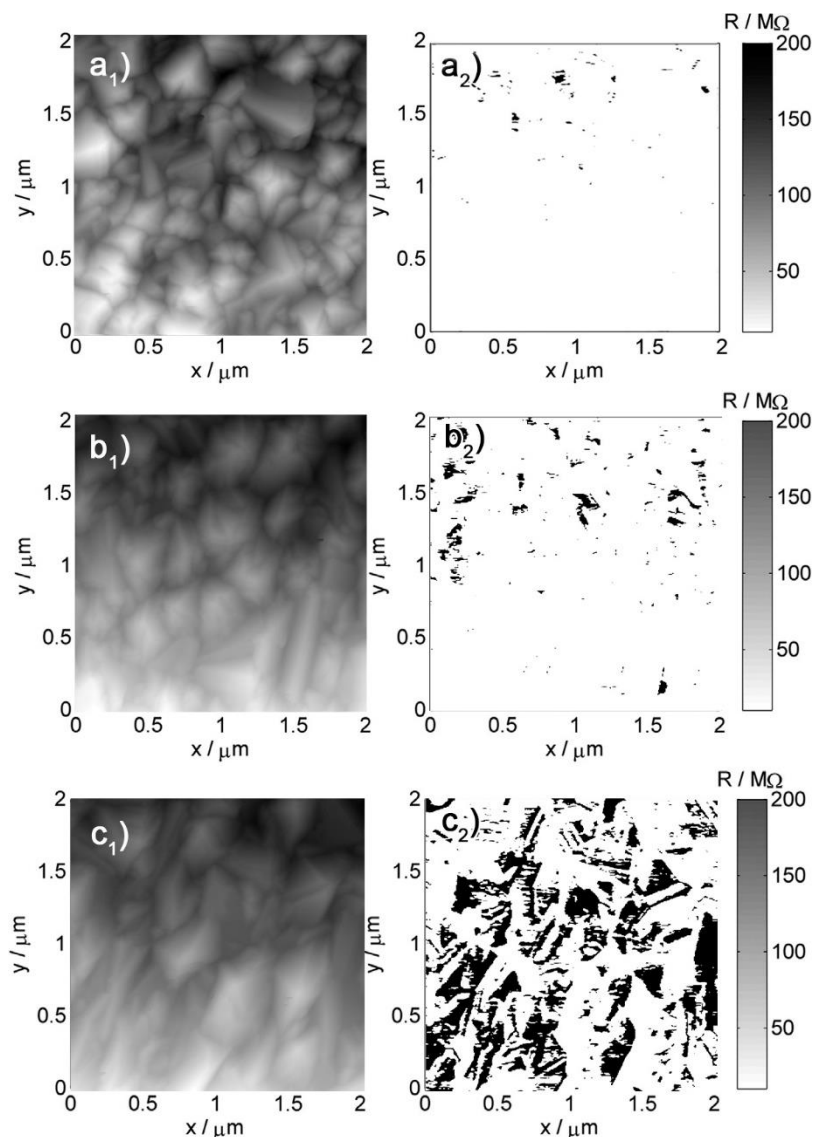
Rysunek 34. Mikrofotografie powierzchni elektrod BDD: a) referencja, b) wygrzewana w 200°C przez 1 min, c) wygrzewana w 200°C przez 10 min, d) wygrzewana w 400°C przez 10 min.

Identyfikację obszarów na powierzchni elektrod BDD, na których występują utlenione grupy funkcyjne możliwe jest dzięki wyznaczeniu map impedancyjnych, gdyż spasywowana powierzchnia OT-BDD cechuje się znacznie wyższymi, lokalnymi wartościami rezystancji powierzchniowej. Mapy impedancyjne powierzchni elektrod BDD (**Rysunek 35 a₂, b₂, c₂**) wykonano za pomocą nowatorskiej techniki: wieloczęstotliwościowej mikroskopii nanoimpedancyjnej (m-NIM), której szczegółowy opis można znaleźć w pracy [85]. Każdemu z obszarów skanowania o rozmiarach 2x2 μm towarzyszyło na **Rysunku 35** wyznaczenie mapy topograficznej AFM. Jako wartość



graniczną pomiędzy terminacją HT- i OT-BDD wybrano arbitralnie wartość 10 M Ω , na podstawie wcześniejszego doświadczenia grupy badawczej z utlenianiem powierzchni elektrod BDD.

Obszary elektrody o terminacji HT-BDD przedstawione są na mapach m-NIM kolorem białym, gdzie lokalna wartość rezystancji powierzchniowej jest tam mniejsza niż 10 M Ω . W każdym innym obszarze na skutek lokalnego utleniania powierzchniowych grup funkcyjnych, zaobserwowano wzrost rezystancji powierzchniowej. Można zauważyć, że dla próbki referencyjnej tylko nieliczne obszary wykazują rezystancję większą niż 10 M Ω . Udział powierzchni jasnej do ciemnej dla elektrody wygrzewanej przez 10 min w temperaturze 200 °C wynosi na tych mapach 97 %. Obecność ciemnych obszarów może wynikać z lokalnego utleniania powierzchni, lecz również z zanieczyszczeń powstałych w procesie CVD, na co wskazuje ich rozmieszczenie na granicy ziaren pomiędzy krystalitami diamentu. Sytuacja zmienia się przy ekspozycji elektrod przy temperaturze 400 °C gdzie modyfikacji uległo ok. 24 % powierzchni. Wynik ten pokrywa się z pomiarami CV, w których to kinetyka wymiany ładunku oraz powierzchnia aktywna elektrochemicznie ulegają obniżeniu. Porównując topografię próbki (**Rysunek 35c₁**) z mapą NIM (**Rysunek 35c₂**) można zauważyć, że obszar występowania charakterystycznych zmian na powierzchni elektrody pokrywa się z konturami poszczególnych krystalitów i najprawdopodobniej jest związany z orientacją krystalograficzną płaszczyzn ich wzrostu.



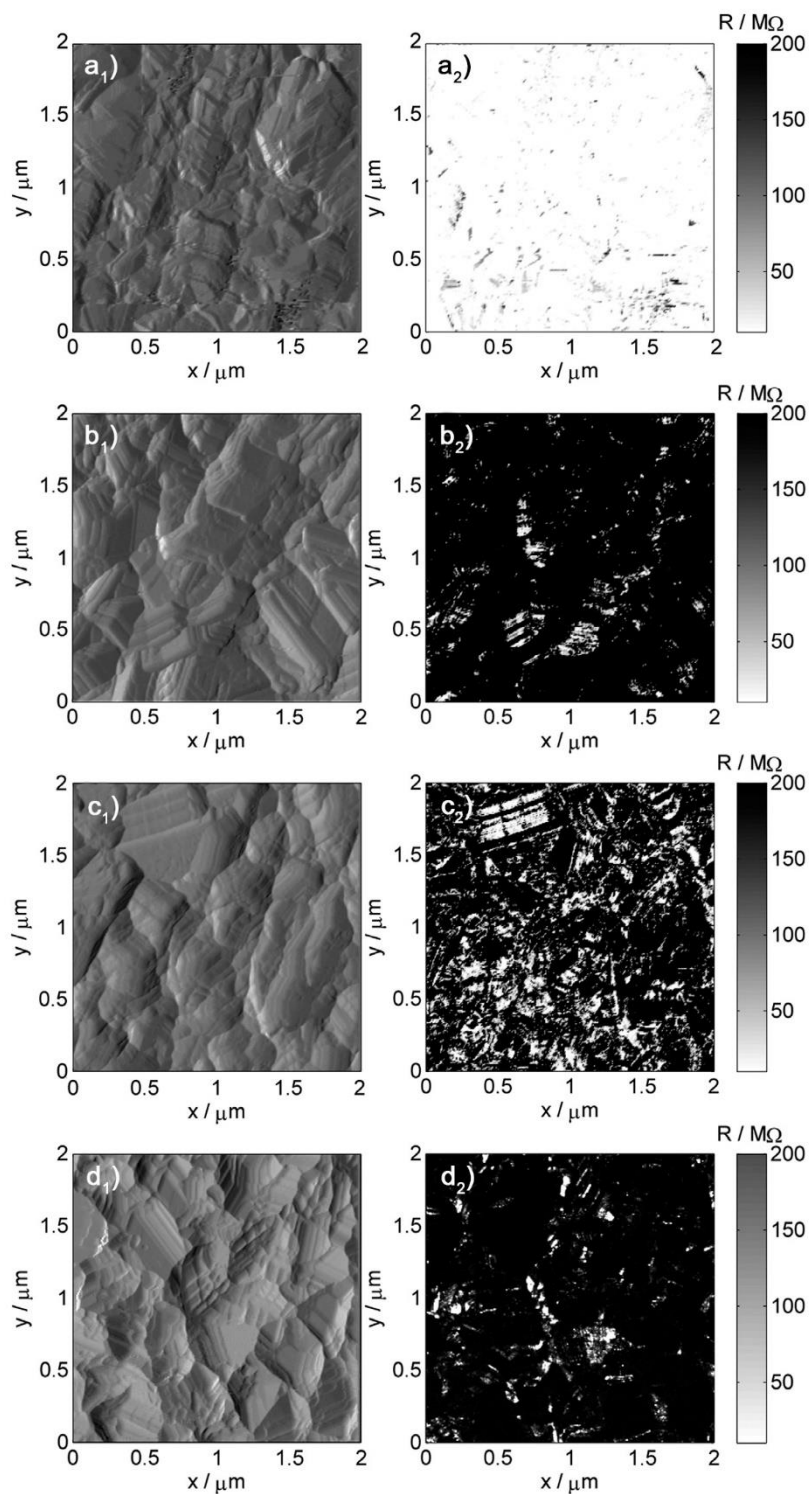
Rysunek 35. Mapy topograficzne (X_1) i rezystancyjne (X_2) elektrod BDD wykonane przy pomocy mikroskopii sił atomowych: $a_{1,2}$) referencyjna, $b_{1,2}$) wygrzewana w 200 °C przez 10 min, $c_{1,2}$) wygrzewana w 400 °C przez 10 min.

Ważne z punktu widzenia dodawania nanodiamentów jako napełniaczy w mieszkach polimerowych, które mogłyby posłużyć do produkcji filamentów, a następnie być drukowane 3D, jest ich odporność nie tylko na degradację termiczną ale również na szeroki zakres polaryzacji anodowych (jedna z metod aktywacji powierzchni), czy starzenie atmosferyczne. Podczas działania różnych czynników chemicznych i fizycznych terminacja elektrody może zmienić się z wodorowej (HT-BDD) na tlenową (OT-BDD, np. grupy funkcyjne C-OH, C-O-C, OC=O).

Dokładny wpływ różnych zakresów potencjałów polaryzacji anodowej na grupy terminujące powierzchnię elektrod BDD można znaleźć w pracy Ryl i in. [98]. Autorzy stwierdzają, że polaryzowanie w zakresie do + 2,5 V względem Ag|AgCl w 1 M H₂SO₄ prowadzi do silnego utlenienia grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni BDD, tym samym modyfikując kinetykę transferu ładunku elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit. Pierwsze oznaki utleniania odnotowano już przy potencjałach +1,5 V wzgl. Ag|AgCl, a na podstawie dalszych obserwacji postawiono tezę, że najniższą skłonność do utleniania wykazują krystality BDD o orientacji płaszczyzn (111), podczas gdy zwiększoną tendencję do utleniania można zaobserwować dla płaszczyzn (110) i (100).

Zdecydowano się na kontynuację tych badań, mając na celu określenie jakie typy grup funkcyjnych są obecne na powierzchni elektrod diamentowych oraz ich wpływu na rezystancję powierzchniową. Mapy rezystancyjne m-NIM powierzchni elektrod BDD poddanych głębokiej polaryzacji anodowej w środowisku kwaśnym (**Rysunek 36b**) pozwalają zaobserwować praktycznie pełną modyfikację grup funkcyjnych. W efekcie polaryzacji przy +2,5 V wzgl. Ag|AgCl zaledwie 11 % powierzchni elektrody pozostało spełniało warunki rezystancji powierzchniowej odpowiadającej HT-BDD.

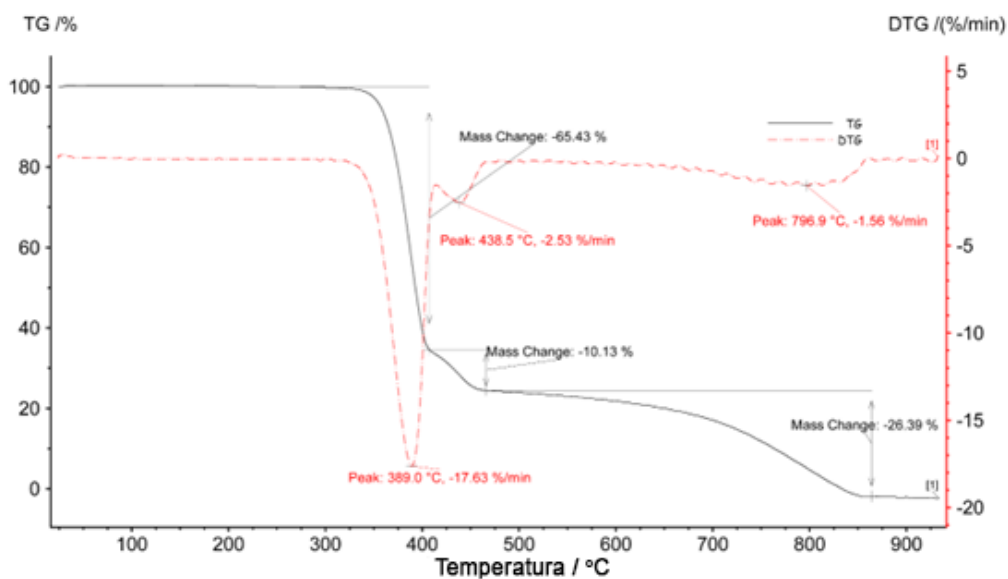
Starzenie elektrod BDD w warunkach laboratoryjnych (temperatura 25 °C, wilgotność otoczenia, obszar nasłoneczniony, 2 lata ekspozycji) również ma znaczący wpływ na rodzaj grup funkcyjnych występujących na powierzchni. Rozkład zmian właściwości elektrycznych pokazano na **Rysunku 36d₂**, średnia wartość rezystancji znacznie przekracza graniczną wartość 10 MΩ. Można więc stwierdzić, że starzenie elektrod powoduje wyraźny wzrost rezystancji powierzchni. Modyfikacji uległ obszar 81,6 %, powierzchni próbki. W pracach innych autorów można znaleźć podobne spostrzeżenia. Geisler and Hugel [106] zaobserwowali, że zbyt długa ekspozycja elektrod diamentowych w warunkach otoczenia powoduje zmianę terminujących elektrodę grup funkcyjnych. Wynika to z oddziaływania promieniowa ultrafioletowego i adsorpcji fizycznej adsorbatów atmosferycznych i długotrwałego procesu konwersji powierzchniowych grup termicznych. Uważa się, że proces starzenia elektrod BDD pogarsza reaktywność elektrochemiczną [107].



Rysunek 36. Mapy topograficzne (X_1) i rezystancyjne (X_2) elektrod BDD wykonane przy pomocy mikroskopii sił atomowych: $a_{1,2}$) – elektroda uwodniona, $b_{1,2}$) elektroda poddana polaryzacji anodowej w 1 M H_2SO_4 , przez 30 min, przy potencjale + 2,5 V wzgl. Ag|AgCl, $c_{1,2}$) – elektroda wygrzewana przez 10 min w temp. 600 °C w atmosferze powietrza, $d_{1,2}$) elektroda przetrzymywana w warunkach laboratoryjnych przez 2 lata, temp. 25 °C, wilgotność otoczenia.

Uzyskując ciekawe wyniki rozkładu rezystancji powierzchniowej elektrod poddanych działaniu różnych wartości wysokiej temperatury postanowiono rozszerzyć zakres w jakim elektrody BDD były wygrzewane w piecu. Wpływ temperatury 600 °C oddziałującej na elektrodę przez 10 min w atmosfera powietrza na zmiany rezystancji powierzchni elektrod BDD zaprezentowano na **Rysunku 36c₂**. Zasadność ww. eksperymentu wynika z praktycznego zastosowania wypiekania druków 3D kompozytów, co opisano poniżej. Mapa m-NIM elektrody BDD po ekspozycji w tej temperaturze charakteryzowała się o wiele bardziej niejednorodnym rozkładem obszarów o różnych właściwościach niż mapa dla elektrody utlenionej elektrochemicznie. Efekt jest zbliżony do wcześniejszej obserwacji wpływu ekspozycji przy temperaturze 400 °C, chociaż można zaobserwować, że większy stopień powierzchni elektrody uległ utlenieniu. Tym niemniej, uzyskana wartość 56 % modyfikacji jest znacznie niższa od utleniania anodowego. Wartości rezystancji powierzchniowej silnie różnią się pomiędzy poszczególnymi krystalitami. Można stwierdzić, że obróbka termiczna wpływa w sposób selektywny na utlenianie określonych orientacji płaszczyzn krystalicznych diamentu domieszkowanego borem. Prawdopodobnym jest, że kryształy zorientowane w jednej lub więcej głównych płaszczyzn nie utleniały się w danych warunkach. W teksturze badanych elektrod BDD dominują płaszczyzny (110) i (111) [85].

Wypiekanie materiałów kompozytowych może posłużyć do zwiększenia porowatości struktur wytworzonych w technologii druku 3D przez przeprowadzenie procesu spiekania matrycy polimerowej. W literaturze znaleźć można doniesienia prezentujące wytworzenie w ww. sposób struktur z napelnicznymi o właściwościach katalitycznych, uzyskując stopień porowatości przekraczający 60 % [176,177].

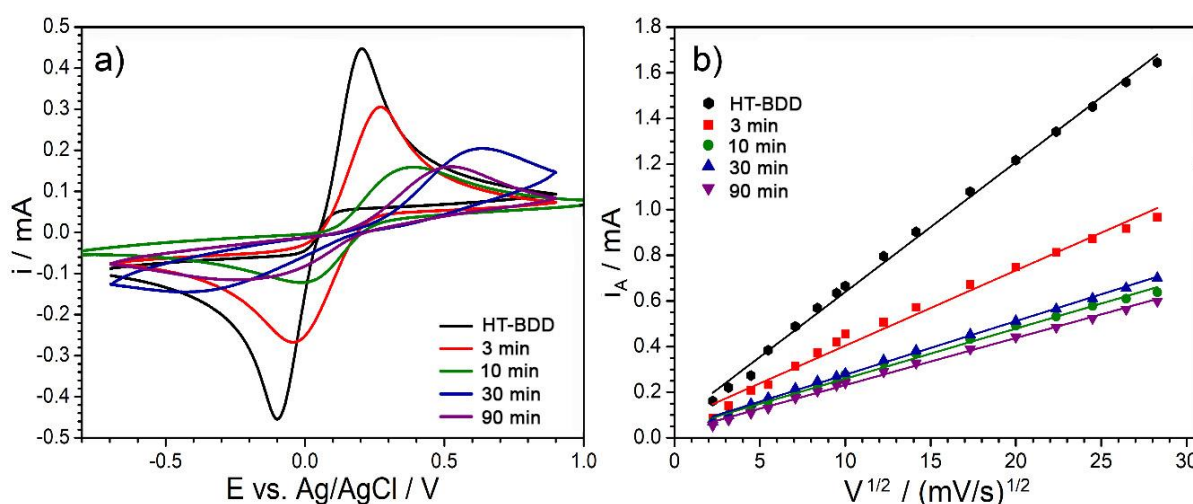


Rysunek 37. Wyniki analizy termograwimetrycznej komercyjnego przewodzącego kompozytu polimerowego ProtoPasta (PP) [56].

Dobór temperatury utleniania na 600 °C nie został dokonany przypadkowo. Na **Rysunku 37** przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej (TGA) dla najpowszechniej wykorzystywanego w druku 3D materiału PP [56]. Uzyskane wyniki dostarczyły informacji m. in. nt. ilości napełniaczy w tym materiale komercyjnym, wynoszącym około 26.4 %, co zostanie wykorzystane w dalszych pracach nad opracowaniem autorskiego filamentu do druku 3D. Dodatkowo, ubytek około 65 % i 10 % masy materiału kolejno przy przekroczeniu temperatury 400 °C i 500 °C pozwala zakładać, że zakres temperatur 400-700 °C jest właściwym do prowadzenia badań nad możliwością uzyskania struktur 3D o wysokiej porowatości. Waliduje to konieczność prowadzenia dalszych badań nad stabilnością termiczną pochodnych diamentu jako potencjalnych napełniaczy filamentu dedykowanego do druku 3D do zastosowań elektrochemicznych.

Sprawdzono również jak wpływ obróbki termicznej w tak wysokich temperaturach przekłada się na reaktywność elektrochemiczną badanych próbek, ich degradację strukturalną oraz czy proces utleniania powierzchni wywołany wysoką temperaturą jest odwracalny. Na **Rysunku 38** przedstawiono krzywe CV dla elektrod BDD wygrzewanych w temperaturze 600 °C przez 3 min, 10 min, 30 min i 90 min w atmosferze powietrza. Pomiar CV przeprowadzono w obecności pary redoks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ w 0,5 M Na_2SO_4 , ze względu na mechanizm przeniesienia ładunku jakim charakteryzuje się ten związek (ISET), co czyni go bardziej czułym na zmiany niejednorodności jakie mogą występować na

powierzchni elektrod BDD po ich modyfikacji termicznej. Na **Rysunku 38a**, przedstawiono voltamperogramy zarejestrowane dla szybkości skanowania 50 mV/s, dla każdej z wygrzewanych próbek. Utlenianie w wysokiej temperaturze utrudnia kinetykę przeniesienia ładunku co uwidacznia się poprzez spadek prądów anodowych utleniania ($I_{a,p}$) i redukcji ($I_{k,p}$) wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania. Działanie temperatury 600 °C przez zaledwie 3 min powoduje prawie dwukrotny spadek wartości prądu w pikach, a zwiększenie czasu wygrzewania do 10 min spadek czterokrotny. Wskazuje to na szybko postępujący proces utleniania powierzchni, swoistej pasywacji, wraz z czasem wygrzewania elektrod BDD. Modyfikacja terminacji z HT- na OT-BDD przekłada się również na znaczny wzrost separacji pików ΔE_p , co obrazuje utratę odwracalności procesu elektrodowego. Długotrwałe wygrzewanie elektrod objawia się asymetrią pików anodowych i katodowych wskazującą na zmianę kinetyki charakterystyczną dla procesów nieodwracalnych. Szczegółowe dane liczbowe przedstawiono w **Tabeli 12**.



Rysunek 38. a) Skany CV dla elektrod BDD wygrzewanych w piecu w temperaturze 600°C, szybkość skanowania 50 mV/s, b) zależność prądu pików anodowych w funkcji szybkości skanowania $I_A=f(v^{1/2})$. Elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ w 0,5 M Na_2SO_4 [105]

Spadek kinetyki oraz nieodwracalność procesu elektrodowego świadczą o modyfikacji terminujących elektrody BDD grup powierzchniowych podczas wygrzewania elektrod w wysokiej temperaturze i przyczynia się do pogorszenia ich wydajności w badaniach elektroanalitycznych. Na **Rysunku 38b** przedstawiono zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania. Wykresy wykazują trend liniowy z lokalnymi odchyleniami tłumaczonymi niejednorodnością elektrod polikrystalicznych [178]. Stałą k_{obs}^0 dla procesów całkowicie nieodwracalnych wyznaczono na podstawie Równania 4 [179].

Równanie 4

$$k_{obs}^0 = 2,415 \exp\left(-0,02 \frac{F}{RT}\right) D^{\frac{1}{2}} (E_p - E_{p/2})^{-\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

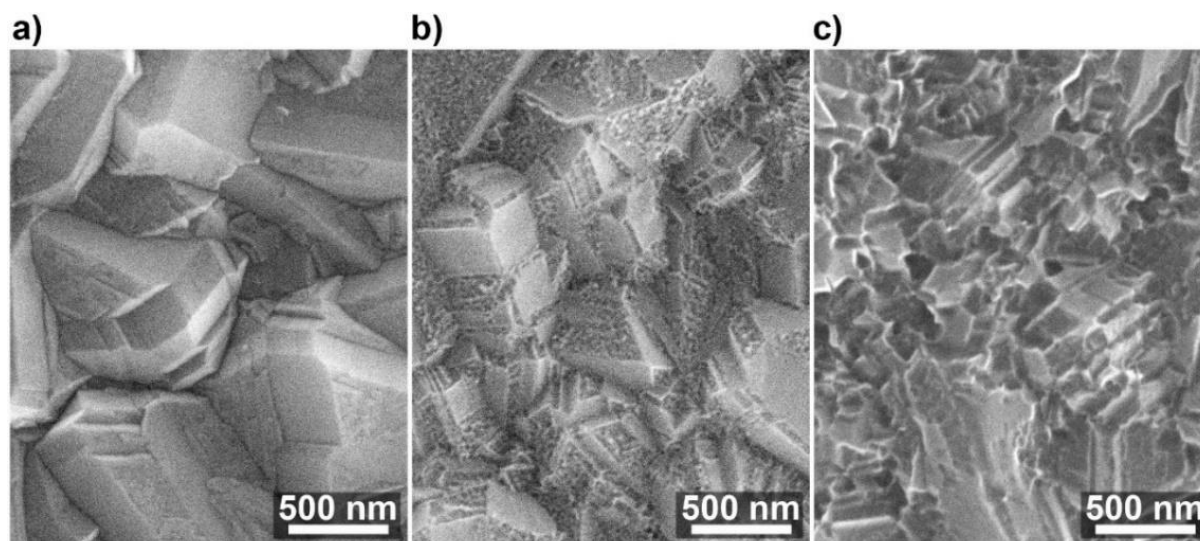
Gdzie E_p i $E_{p/2}$ to wartości potencjałów dla pików utleniania/redukcji związku redoks na woltamogramach, v szybkość skanowania, a D to współczynnik dyfuzji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, który przyjęto jako $D = 6,67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [180].

Tabela 12. Wartości maksymalnego prądu pikowego anodowego $i_{a,p}$, wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, oraz wartości stałej szybkości reakcji dla elektrod BDD poddanych utlenianiu w wysokiej temperaturze.

Parametr	Elektroda niemodyfikowana	Wygrzewanie w temperaturze 600°C przez:			
		3 min	10 min	30 min	90 min
$i_{a,p} / \text{mA}$	0,44	0,29	0,16	0,20	0,16
$\Delta E_p / \text{V}$	0,35	0,31	0,39	1,04	0,72
$k_{obs}^0 / \text{cm/s}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$

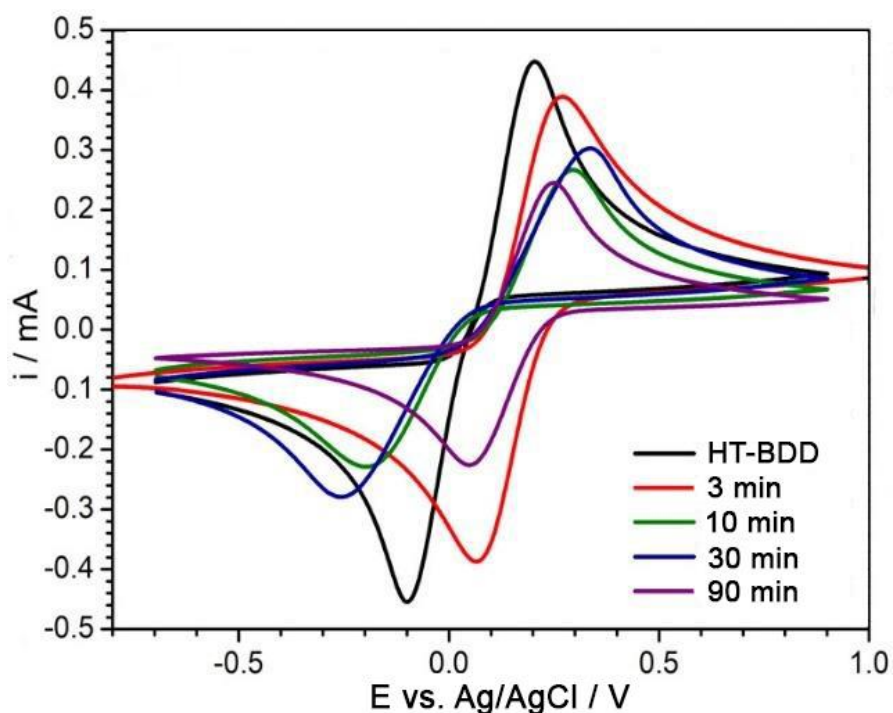
Udowodniono, że długotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury wpływa na mikrostrukturę warstw diamentu domieszkowanego borem. Mikrografie SEM struktury elektrod przedstawiono na **Rysunku 39**. Po pierwszych 10 min wygrzewania w 600 °C nie obserwuje się znaczących zmian mikrostrukturalnych BDD. Mikrowżery pojawiają się na ziarnach po dłuższych czasach ekspozycji. Dla próbek wygrzewanych przez 30 min można zaobserwować początki degradacji inicjowanej na powierzchni kryształitów. Mimo to odróżnienie poszczególnych płaszczyzn jest jeszcze możliwe. Czas 90 min wygrzewania w 600 °C prowadzi do prawie całkowitego zaniku struktury polikrystalicznej BDD. Obecność wżerów na powierzchni prowadzi do rozwinięcia powierzchni oraz do zwiększenia stężenia nośnika ładunku w strukturze [181]. Hipotetycznie założono, że może to mieć

korzystny wpływ na odpowiedź elektrochemiczną. Dlatego zestaw wcześniej wygrzanych w różnych czasach elektrod BDD poddano ponownemu uwodornieniu w plazmie wodorowej [182] aby spróbować odwrócić proces utleniania termicznego grup funkcyjnych na powierzchni BDD. Następnie tak przygotowane elektrody ponownie przebadano techniką woltamperometrii cyklicznej (**Rysunek 40**).



Rysunek 39. Mikrofotografie powierzchni elektrod BDD poddanych działaniu temperatury 600°C przez: a) 10 min, b) 30 min, c) 90 min [105].

Żadna z elektrod BDD utlenionych i wtórnie uwodornionych nie wykazuje polepszonych właściwości elektroaktywnych w stosunku do elektrody referencyjnej, nie poddanej obróbce termicznej. Z drugiej strony można zauważyć, że krótkie czasy wygrzewania w temperaturze 600 °C mogą prowadzić do poprawy odwracalności procesu redoks uwidaczniającej się zmniejszeniem separacji pików ΔE_p . Można to próbować tłumaczyć tym, że podczas działania wysokiej temperatury formy węgla sp^2 występujące jako zanieczyszczenie na powierzchni BDD po procesie syntezy CVD są z niej usuwane. Dłuższe oddziaływanie wysokiej temperatury wykazuje mniejsze wartości maksymalnych prądów pików oraz charakteryzują się pogorszoną odwracalnością procesu utleniania/redukcji $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$. Jest to związane z degradacją struktury krystalicznej elektrod. Ciekawy wynik obserwuje się dla próbki wygrzewanej przez 90 min, gdzie separacja pomiędzy pikiem anodowym i katodowym była najmniejsza. Silne wytrawianie ziaren BDD prowadzi do homogenizacji powierzchni elektrody i ujednolicając tym samym obszary dyfuzyjne. Szczegółowe wyniki pomiarów CV przedstawiono w **Tabeli 13**.



Rysunek 40. Pomiary CV dla elektrod BDD uwodornionych w plazmie wodorowej po procesie utleniania termicznego w temperaturze 600 °C. Szybkość skanowania 50 mV/s, elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ w 0,5 M Na_2SO_4 .

Tabela 13. Wartości maksymalnego prądu piku anodowego i_A oraz wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, dla elektrod BDD uwodornionych w plazmie wodorowej po procesie utleniania termicznego w temperaturze 600 °C.

Parametr	Elektroda niemodyfikowana	Wyrzewanie w temperaturze 600 °C i uwodornienie			
		3 min	10 min	30 min	90 min
$i_{a,p} / \text{mA}$	0,44	0,39	0,26	0,29	0,24
$\Delta E_p / \text{V}$	0,35	0,22	0,50	0,55	0,2

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że warunki (czas i temperatura) przetwórstwa blendy polimerowej czy druku 3D w technologii FDM nie prowadzą do utlenienia powierzchniowych grup funkcyjnych diamentu domieszkowanego borem, co należy uznać za zadowalające z punktu widzenia wykorzystania ND jako napełniacza filamentów kompozytowych dedykowanych do zastosowań elektrochemicznych. Pomiar CV, SEM oraz mapy m-NIM nie wykazały zmiany terminacji powierzchni elektrod z HT- na OT-BDD.

Dopiero oddziaływanie temperatur 400 °C i 600 °C przez 10 min i dłużej prowadzi do utlenienia powierzchni BDD. Biorąc pod uwagę stabilność chemiczną BDD, długość czasu obróbki termicznej powinna być zminimalizowana. Napełniacze nanodiamentów domieszkowanych borem potencjalnie mogą zostać wykorzystane w tworzeniu filamentów w matrycy polimerów o wyższych niż PLA temperaturach topnienia, takich jak PEEK. Podczas długotrwałego wygrzewania w 600 °C na krystalitach diamentu pojawiają się wżery prowadzące do degradacji powierzchni.

Głęboka polaryzacja anodowa przy +2,5 V wzgl. Ag|AgCl prowadzi do utlenienia powierzchni elektrod BDD pogarszając tym samym ich przewodność oraz aktywność elektrochemiczną. Z dostępnych literaturze informacji wiadomo, że polaryzacji +1,5 V wzgl. Ag|AgCl jest wystarczająca dla utlenienia części ziaren [98].

Polaryzacja anodowa przy potencjale powyżej +1,5 V wzgl. Ag|AgCl prowadzi do częściowego, a po przekroczeniu +2,5 V, całkowitego utlenienia powierzchniowych grup funkcyjnych BDD. Podczas aktywacji elektrochemicznej elektrod CB-PLA zwyczajowo stosuje się polaryzację w zakresie od -1,4 V do 1,2 V wzgl. Ag|AgCl. Zwiększenie więc zakresu polaryzacji anodowej może szkodliwie wpływać na napełniacz nanodiamentowy. Bazując na dostępnej literaturze, polaryzowanie BDD przy potencjałach katodowych prowadzi do całkowitej lub częściowej zmiany terminacji ich powierzchni z OT- na HT-BDD [183,184]. Jest to istotna informacja w kwestii umieszczania napełniaczy nanodiamentowych w mieszkankach polimerowych przeznaczonych na cele elektrochemiczne. Proces aktywacji elektrochemicznej powinno kończyć się w obszarze polaryzacji katodowej materiału tak aby nie doszło do utlenienia powierzchni diamentów, a co za tym idzie pogorszenia ich przewodnictwa czy charakterystyki elektrochemicznej

Niekorzystne w punktu widzenia trwałości BDD oraz najprawdopodobniej używania ich jako napętniaczy w mieszankach polimerowych jest ich proces starzenia. Wyniki pokazały, że dwa lata w warunkach laboratoryjnych spowodowały praktycznie całkowite utlenienie powierzchni elektrod.

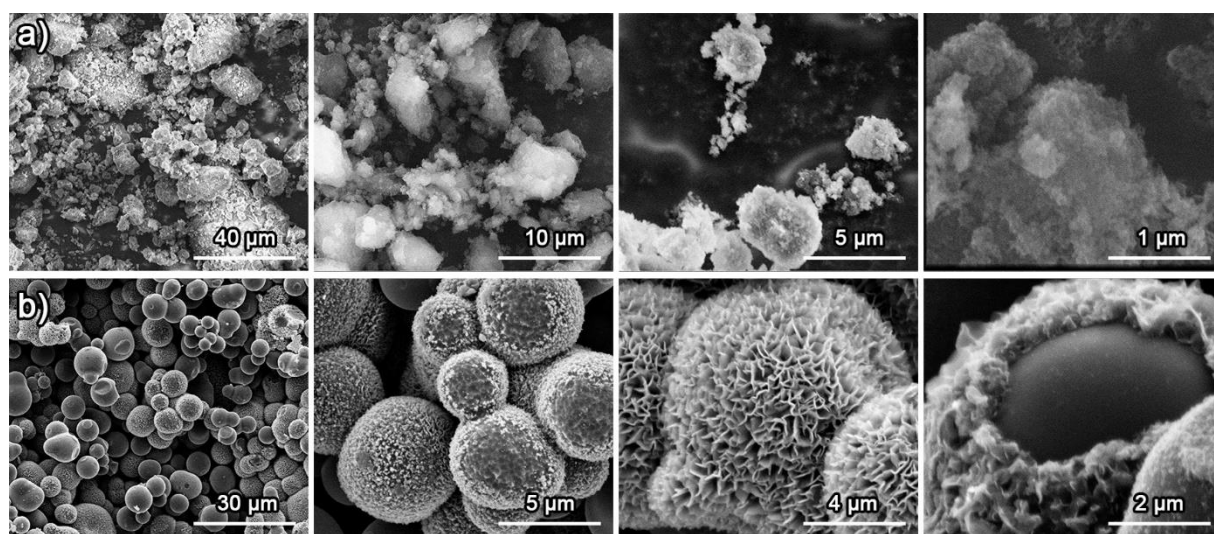
4.5 Materiały kompozytowe nanodiament-PLA w zastosowaniach elektrochemicznych i ich potencjalne możliwości zastosowań w druku 3D.

Zamysłem tworzenia przewodzących prąd elektryczny materiałów polimerowych, które znalazły swoje zastosowanie w produkcji filamentów oraz druku 3D, było najprawdopodobniej wykorzystywanie ich do budowy urządzeń elektrycznych i elektronicznych [185–187]. Możliwość użycia tych materiałów na elektrody w badaniach elektrochemicznych, otworzyły im szerokie spektrum nowych zastosowań i możliwości. Biorąc pod uwagę fakt, że w procesie tworzenia komercyjnych mieszanek przewodzących kompozytów nikt nie zastanawiał się nad ich elektroaktywnością, istotnym rozwiązaniem praktycznym jest opracowanie autorskiej technologii wytwarzania oraz bazy materiałowej. Zaletami wytwarzania własnych materiałów jest m. in. specyficzny dobór napełniaczy, które mogą poprawić ich charakterystykę elektrochemiczną oraz wyeliminowanie ryzyka zaprzestania produkcji takiego materiału. Zniknięcie z rynku filamentu o nazwie BlackMagic 3D, na podstawie którego powstało wiele publikacji naukowych [188–190], uniemożliwia prowadzenia dalszych badań nad tym materiałem lub odtworzenie istniejących wyników.

Postanowiono sprawdzić jak dodatek do matrycy PLA przewodzących napełniaczy pochodnych nanodiamentów (ND) wpłynie na charakterystykę elektrochemiczną kompozytu. W tym celu wyselekcjonowano dwa typy napełniaczy. Pierwszy to nanodiamenty wytworzone w technologii HPHT i aktywowane wybuchowo (DND – ang. *detonation nanodiamonds*). Są struktury diamentowe, których przewodnictwo wynika z powierzchniowej grafityzacji i modyfikacji hybrydyzacji węgla do sp^2 . Cechą charakterystyczną tego napełniacza jest jego bardzo niska cena, przekładająca się na efektywność ekonomiczną wykorzystywania jako napełniacz do filamentów druku 3D. Drugim napełniaczem diamentowym były struktury nanościanek węglowych domieszkowanych borem (BCNW), materiału bardzo zbliżonego do wcześniej omawianego BDD, lecz cechujący się wyższą kinetyką przeniesienia ładunku elektrycznego [191,192]. Materiał ten, opracowany przez zespół prof. Roberta Bogdanowicza z Politechniki Gdańskiej, jest wytworzony w technologii CVD. W przypadku poniżej

przedstawionych badań, jego wzrost wykonano na proszku z węgla szklanego (GC). Prowadzone badania zestawiono z analizą dla trzeciego napętniacza, którym była sadza przewodząca (CB) Ensaco 250G..

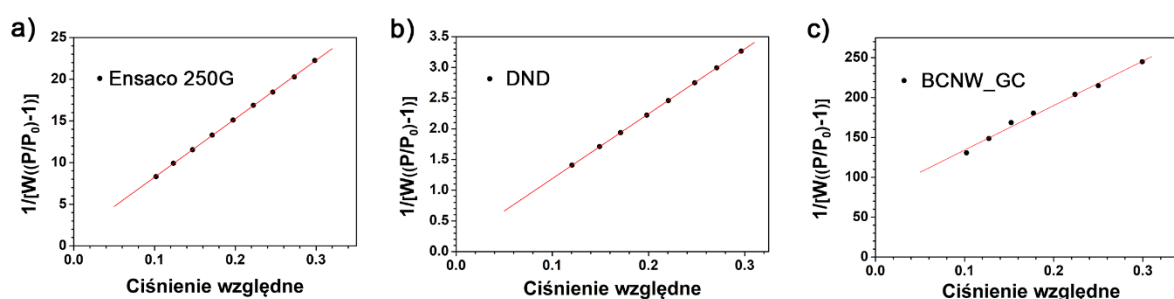
W pierwszym etapie przeprowadzono analizę fizyko-chemiczną obydwu napętniaczy diamentowych. Mikrografie SEM pokazano na **Rysunku 41**. Struktura proszku DND (**Rysunek 41a**) wskazuje tendencję do aglomeracji krystalitów diamentu. Obserwowane aglomeraty mają różne wielkości. Dlatego na podstawie zdjęć ciężko jest ocenić rozmiar krystalitów oraz wyróżnić poszczególne płaszczyzny krystalograficzne. Na powierzchni proszku DND nie zaobserwowano żadnych wyróżniających się obszarów, badana próbka jest jednorodna. W przypadku napętniacza BCNW_GC (**Rysunek 41b**) widoczna jest nieregularna struktura nanościanek BCNW osadzona na kulistym podłożu GC. Poszczególne ziarna proszku nie tworzą ze sobą aglomeratów. Miejscowo można było zaobserwować niepełny stopień pokrycia ziaren GC przez BCNW.



Rysunek 41. Mikrografie SEM, a) DND, b) BCNW_GC.

Z punktu widzenia uzyskania wysokiego przewodnictwa elektrycznego kompozytu, a także realizacji pomiarów elektrochemicznych niezwykle ważna jest powierzchnia aktywna elektrochemicznie, która zależy od porowatości i rozmiaru ziaren oraz makroporowatości elektrody, co składa się na rozwinięcie powierzchni elektrody (PEA). Zwiększa to udział miejsc aktywnych, na których może zachodzić proces wymiany ładunku [193,194]. Mając powyższe na uwadze postanowiono określić powierzchnię właściwą

użytych w kompozytach PLA napełniaczy za pomocą wyznaczania izoterm BET. Należy mieć na uwadze, że pomiary BET mają charakter szacunkowy, gdyż pomiar powierzchni adsorpcji N₂ nie musi być analogiczny do PAE. Z otrzymanych wyników największą powierzchnią właściwą równą 326 m²/g uzyskał proszek DND (**Tabela 14**). Daje to o ponad 6 razy większą wartość niż powierzchnia właściwa zmierzona dla zastosowanej w badaniach sadzy przewodzącej. W porównaniu do dwóch poprzednich próbek najmniejszą wartość powierzchni właściwej otrzymano dla proszku BCNW_GC, która wynosiła 5 m²/g. Wartość ta wynika w dużym stopniu z mikrometrycznych rozmiarów proszku GC, na którym osadzano warstwy BCNW. Jej grubość ukazano na **Rysunku 41b** (czwarty od lewej).



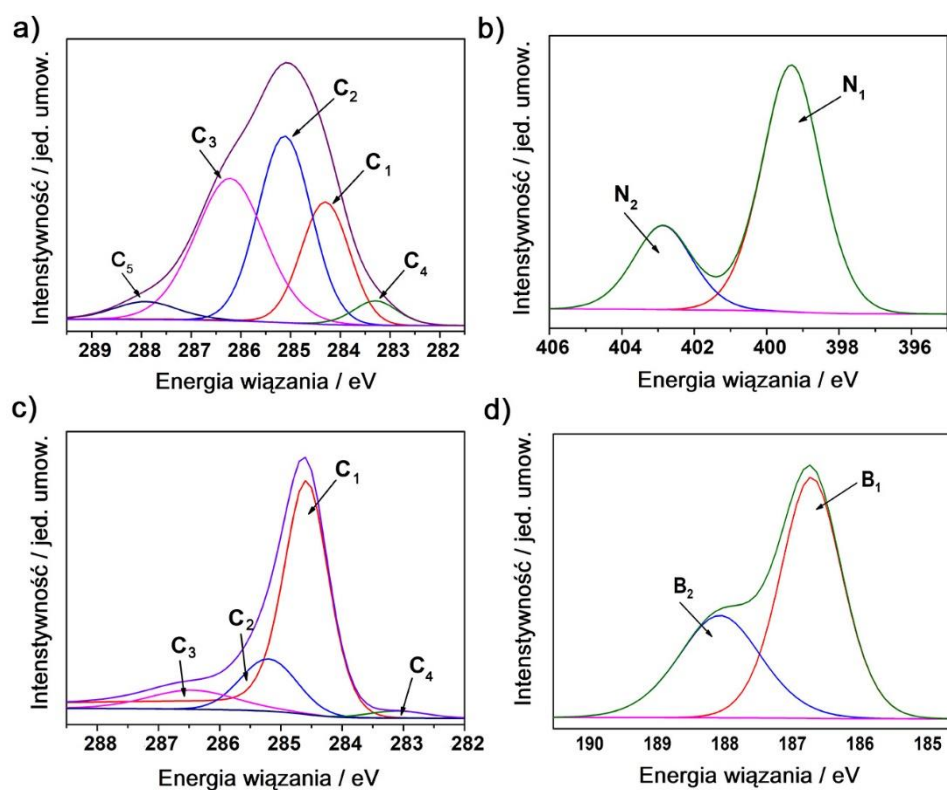
Rysunek 42. Wykresy napełniaczy zmierzonych za pomocą metody BET, otrzymane z izoterm adsorpcji azotu.

Tabela 14. Powierzchnia BET napełniaczy, otrzymana z izoterm adsorpcji azotu

Nazwa próbki	S _{BET} (m ² /g)
Ensaco 250G	49
DND	326
BCNW_GC	5

Powierzchniowy skład chemiczny użytych napełniaczy diamentowych scharakteryzowano za pomocą techniki XPS. Szczegółowe widma zarejestrowane w zakresie energii wiązań C1s, N1s i B1s pokazano na **Rysunku 43** oraz w **Tabeli 15**. Pik C1 o energii 284,3 eV jest charakterystyczny dla wiązania C-C węgla sp². W przypadku BCNW_GC jest to pik dominujący, a jego udział (%. at.) jest ponad 3 razy większy niż dla próbki DND. Pik C2 występujący przy energii 285,1 eV świadczy o obecności wiązania sp³. Dla DND jego intensywność jest dwukrotnie większa niż dla BCNW_GC. Pik C3 (286,2 eV) jest charakterystyczny dla wiązania C-O dla obu badanych materiałów, dodatkowo w przypadku DND może on odpowiadać za wiązanie C-N. Pik C4 dla DND odpowiada

wiązaniu C-N natomiast dla BCNW_GC wiązaniu C-B, pik C5 obecny tylko dla DND odpowiada wiązaniu C=O [195,196].



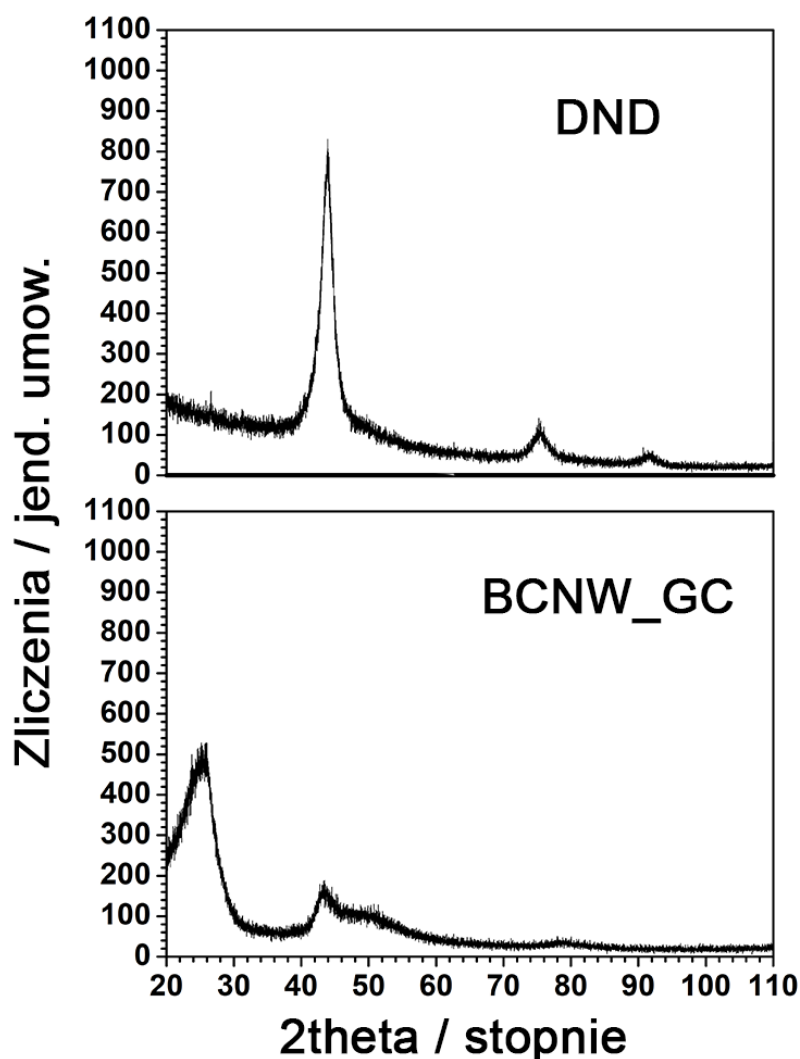
Rysunek 43. Widma XPS próbek nanodiamentowych użytych jako napętniaczy w kompozytach PLA. a,b) DND, c,d) BCNW_GC.

Obecność azotu i boru w badanych napętniaczach są związane z technologią ich syntezy. W przypadku DND azot wiąże się z węglem podczas detonacji związków wybuchowych, natomiast bor obecny w strukturze BCNW_GC podobnie jak w przypadku BDD jest jednym z substratów dodawanym podczas wzrostu warstwy i odpowiadającym za przewodnictwo elektronowe. Piki N₁ i N₂ o energiach 399,3 eV, 402,9 eV (**Rysunek 43b**), odpowiadają odpowiednio wiązaniom C-N oraz C-N=C [196]. Bor odnotowany na spektrogramie XPS w postaci dwóch pików (B₁, B₂) dla napętniacza BCNW_GC dowodzi obecności wiązań B-B oraz B-C [197].

Tabela 15. Analiza XPS proszków DND oraz BCNW_GC użytych jako napełniacze przy produkcji przewodzących kompozytów polimerowych.

Stan chemiczny		Energia wiązania / eV	DND	BCNW_GC
C1s	C1	284,3	20,7	72,3
	C2	285,1	34,5	15,2
	C3	286,2	34,8	9,5
	C4	283,3	3,9	2,2
	C5	287,9	4,1	-
N1s	N1	399,3	1,5	-
	N2	402,9	0,5	-
B1s	B1	186,7	-	0,5
	B2	188,0	-	0,3

Następnie przeprowadzono analizę XRD dla nanoproszków diamentowych mających pełnić rolę napełniacz w kompozycie polimerowym. Na dyfraktogramie (**Rysunek 44a**) widoczne są refleksy od płaszczyzn (111), (220) i (311) co jest zgodne z oczekiwaniami dla diamentu oraz jego pochodnych. Na podstawie równania Scherrer'a [198] można wyznaczyć rozmiary krystalitów. Obliczenia wykonano na podstawie najbardziej uwidocznionego refleksu (111). Estymowany rozmiar krystalitów DND wynosił 30 nm. Wartość ta jest skorelowana z bardzo dużym stopniem rozwinięcia powierzchni zidentyfikowanym za pomocą izoterm BET. Dyfraktogram dla nanonapełniacza BCNW_GC również ukazuje pik dla 2θ równego ok. 44 charakterystyczny dla płaszczyzn (111) diamentu, niemniej jednak intensywność refleksów od diamentu jest bardzo niska i rozmyta. Wynika to z faktu, że pochodna diamentu stanowi cienką warstwę na podłożu z proszku GC o rozmiarach mikrometrycznych. Odnosząc się do mikrografii SEM można oszacować, że grubość warstwy BCNW na GC nie przekracza ok. 200 nm. Rozmycie refleksu XRD uniemożliwia wyliczenie średnicy nanocząstek BCNW_GC. Średnice GC bazując na zdjęciach SEM wynoszą od 4 do 6 μm .



Rysunek 44. Dyfraktogramy XRD dla użytych do produkcji przewodzących kompozytów polimerowych napełniaczy nanodiamentowych.

Po pełnym scharakteryzowaniu proszków nanodiamentowych i dodaniu ich wraz z przewodzącą sadzą do matrycy PLA, postanowiono przeprowadzić szereg badań skupiający się na oznaczeniu właściwości materiałowych, elektrycznych oraz elektrochemicznych wytworzonych kompozytów.

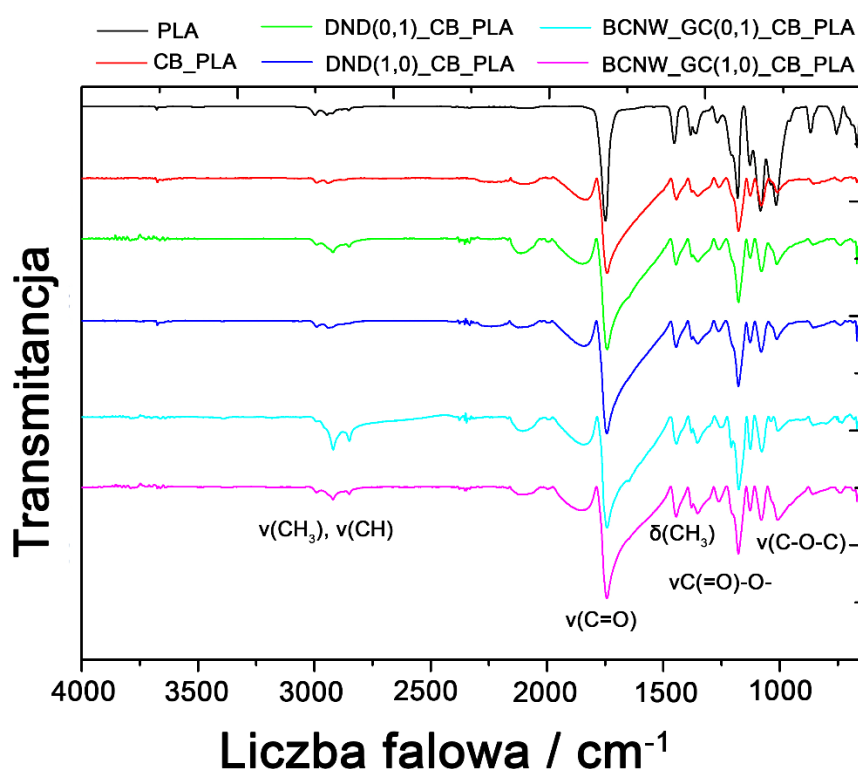
W **Tabeli 16** zaprezentowano wyniki masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (odpowiednio: MFR – ang. *melt flow rate* i MVR – ang. *melt volume flow rate*) kompozytowych mieszanek PLA z napełniaczami nanodiamentowymi. Wskaźniki te wyrażają masę lub objętość przepływającego tworzywa przez dyszę kołową wg. norm ISO 1133 A i B. Stosowane w kompozytach PLA napełniacze ND wpływają na prawie dwukrotne obniżenie parametrów MFR i MVR co wynika z ich oddziaływań

z matrycą polimeru. Wpływa to na ograniczoną mobilność łańcuchów PLA. Ciekawą obserwacją, jest to, że podobnych wniosków nie można wysnuć z wartości temperatury zeszklenia T_g utrzymującej się na podobnym poziomie dla wszystkich przebadanych kompozytów. Gęstość kompozytów z dodatkiem napełniaczy nanodiamentowych w temperaturze 200 °C względem CB_PLA zwiększa się, co najprawdopodobniej wynika z tego, że gęstość proszku CB jest mniejsza i wynosi ok. 2 g/cm³ [199], natomiast gęstość proszków ND jest większa i wynosi ok. 3 g/cm³ [200],

Tabela 16. Wyniki MFR, MVR, gęstości oraz T_g przewodzących mieszanek kompozytowych z CB i nanodiamentami jako napełniaczem.

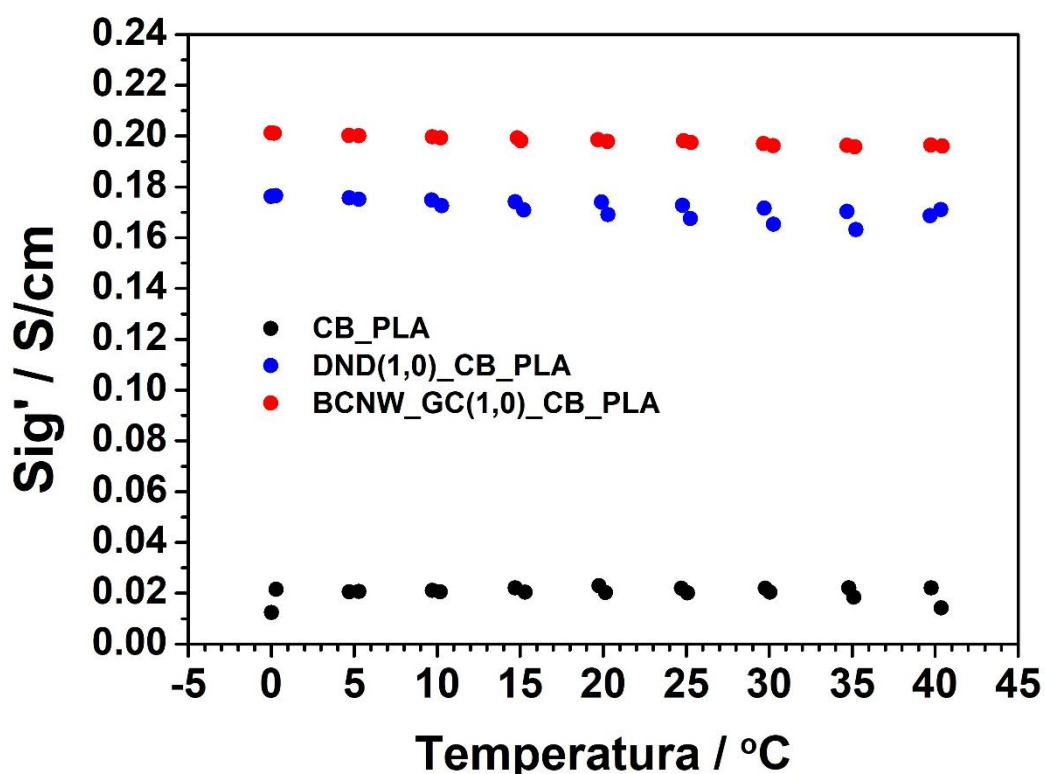
Nazwa próbki	MFR _{200 °C, 5 kg} (g/10 min)	MVR _{200 °C, 5 kg} (cm ³ /10 min)	Gęstość w 200 °C (g/cm ³)	T_g (°C) (metoda DMA)*
CB_PLA	5.41±0.60	4.49±0.51	1.205±0.016	69.5
DND(1,0)_CB_PLA	2.27±0.26	1.77±0.19	1.282±0.022	68.8
BCNW_GC(1,0)_CB_PLA	2.48±0.16	1.96±0.12	1.265±0.009	71.5

*wyznaczono bazując na module stratności (E'')



Rysunek 45. Widma FTIR czystego PLA oraz jego kompozytów z sadzą oraz z sadzą i nanodiamentami.

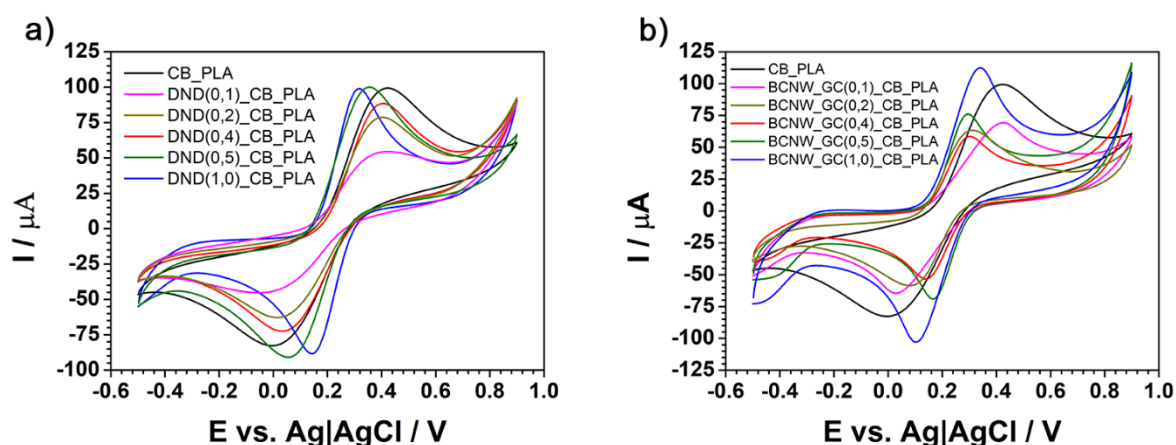
Widma spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) (**Rysunek 45**) pokazują, że użyte nanonapełniacze nie wpływają na strukturę matrycy PLA. W widmie FTIR dla PLA znajdują się pasma drgań grup karbonylowych w zakresie $1730 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, oraz drgania grup metylowych i metinowych w obszarze $2990-2880 \text{ cm}^{-1}$. Drgania rozciągające -C-O-C uwidaczniają się w przedziałach $1150-1160, 1075-1020, 920-800 \text{ cm}^{-1}$, obserwuje się również szerokie pasmo potrójne [201]. Pomiarzy FTIR wykazały, że pomiędzy matrycą PLA i zastosowanymi nanonapełniaczami nie występują oddziaływania chemiczne tylko fizyczne.



Rysunek 46. Pomiarzy przewodnictwa kompozytów polimerowych wykonane za pomocą spektroskopii impedancyjnej.

Pomiarów przewodnictwa polimerowych kompozytów PLA z sadzą oraz z dodatkami nanodiamentów dokonano za pomocą spektroskopii impedancyjnej w zakresie temperatur od 0 do 40 °C oraz od 40 do 0 °C ze skokiem co 5 °C (**Rysunek 46**). Zakres ten uznano za graniczne warunki pracy kompozytów PLA, ze względu na wartości T_g , które w przeprowadzonych pomiarach wynosiły od ok. 55 do 60 °C. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić że dodatek dowolnego z dwóch typów napełniaczy ND poprawia przewodność kompozytów polimerowych. Dodatek DND zwiększa

przewodność ok. dziewięciokrotnie a BCNW_GC ok. dziesięciokrotnie względem próbki referencyjnej CB_PLA. Zarówno grzanie jak i chłodzenie kompozytu w zaproponowanym zakresie temperatur nie zmienia znacząco mechanizmu przewodnictwa elektrycznego, a uzyskane wartości są praktycznie stałe. Wytworzone kompozyty wykazują satysfakcjonująco wysoki poziom przewodnictwa elektrycznego [202].



Rysunek 47. Pomiar CV przewodzących kompozytów polimerowych CB_PLA z dodatkiem nanodiamentów jako napełniaczy a) DND, b) BCNW_GC. Elektrolit: 2,5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ w 0,1 M KCl

Pomiary CV (**Rysunek 47**) przeprowadzono dla wszystkich sporządzonych mieszanek kompozytowych, aby zweryfikować jak dodatek napełniaczy ND wpływa na ich charakterystykę elektrochemiczną. W tym celu do mieszanki CB-PLA wprowadzono różne ilości napełniacza ND, zgodnie z informacją zawartą w **Tabeli 17**. Dodatek sadzy przewodzącej, o bardzo wysokim stopniu rozwinięcia powierzchni, był niezbędny w celu uzyskania satysfakcjonującej wartości przewodnictwa elektrycznego przez kompozyt. Elektrody podobnie jak w przypadku pomiarów opisanych w podrozdziale 4.3 aktywowano elektrochemicznie w 1 M NaOH. Dodatek do mieszanki CB_PLA 0,5 % wag. ND nie wpływa istotnie na zmianę kinetyki utleniania/redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Widoczną zmianę separacji pików anodowego i katodowego (**Tabela 17**) w przypadku dodatku DND do kompozytu CB_PLA obserwuje się dopiero po przekroczeniu 2,5 % wag. Przy czym dodatek 5 % wag. zmniejsza ΔE_p ponad dwukrotnie. Dla BCNW_GC zmiana ww. parametru obserwowana jest już od dodatku 1 % wag. napełniacza. Nanodiamenty dodane do kompozytu PLA z sadzą nie wpływają na pogorszenie reaktywności elektrochemicznej, a poprawiają kinetykę procesów elektrodowych.

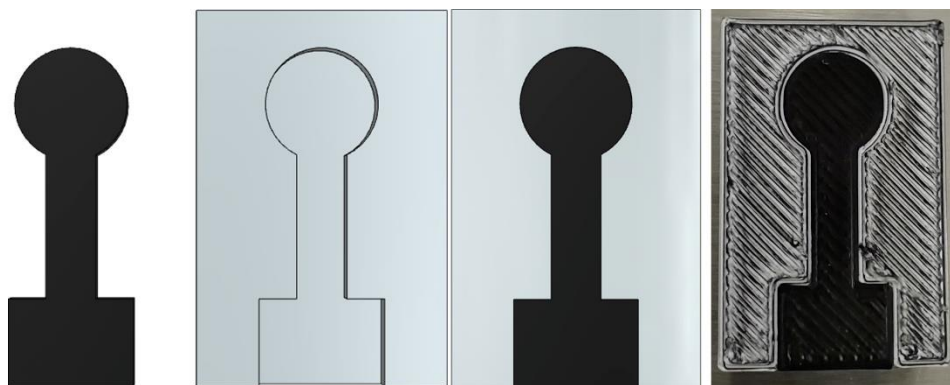
Tabela 17. Wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 100 mV/s, kompozytów CB_PLA z napełniaczami nanodiamentowymi.

Nazwa próbki	% wag. nanonapełniacza diamentowego	ΔE_p / mV
CB_PLA	-	415
DND(0,1)_CB_PLA	0,5	426
DND(0,2)_CB_PLA	1	362
DND(0,4)_CB_PLA	2	376
DND(0,5)_CB_PLA	2,5	284
DND(1,0)_CB_PLA	5	182
BCNW_GC(0,1)_CB_PLA	0,5	396
BCNW_GC(0,2)_CB_PLA	1	228
BCNW_GC(0,4)_CB_PLA	2	162
BCNW_GC(0,5)_CB_PLA	2,5	126
BCNW_GC(1,0)_CB_PLA	5	263

Tworzenie autorskich przewodzących kompozytów polimerowych z dodatkiem ND oraz sadzy do matrycy PLA pozostaje na etapie wymagającym dalszych optymalizacji. Dobranie odpowiednich proporcji napełniacz/matryca oraz rodzaju i ilości plastyfikatora zapewniającego odpowiednią elastyczność, która jest kluczowa przy wytwarzaniu filamentów do druku 3D w technologii FDM, nie została jeszcze przebadana eksperymentalnie. Właściwa plastyfikacja okazuje się niezbędna biorąc pod uwagę obniżenie mobilności łańcuchów PLA po dodatku napełniaczy diamentowych, a co za tym idzie pogorszenie reologii kompozytu. Uzyskane i zaprezentowane w powyższym rozdziale wyniki eksperymentalne stanowią jednak podstawowy dowód użyteczności dodatku niewielkich ilości napełniaczy diamentowych z punktu widzenia poprawy przewodnictwa elektrycznego oraz kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit. Użyty w mieszance polimerowej plastyfikator nie powinien wpływać na pogorszenie odpowiedzi elektrochemicznej wytwarzanych kompozytów. Z przedstawionych badań wstępnych wynika, że wszystkie wytworzone w ramach realizacji doktoratu kompozyty pracują elektrochemicznie, a dodatek zaproponowanych napełniaczy diamentowych polepsza kinetykę wymiany ładunku.

4.6 Plany na przyszłość – druk dwumateriałowy.

Połączenie ze sobą materiałów nieprzewodzącego (PLA) oraz przewodzącego (CB-PLA) w jednym procesie druku 3D technologią FDM okazuje się trudnym wyzwaniem. Wykonano wiele projektów i prób, mających na celu znalezienie optymalnego kształtu i parametrów druku elektrod PLA/CB-PLA. W pierwszym podejściu postanowiono sprawdzić, czy te dwa materiały będą w stanie się ze sobą połączyć i czy wydruk nie będzie się rozwarstwiał. Zaproponowano kształt pokazany na **Rysunku 48**. Pierwszy udany wydruk nie nadawał się do badań elektrochemicznych ponieważ elektroda przeciekała, co było spowodowane domyślnymi ustawieniami programu tnącego plik do druku. Nie uwzględniał on pełnego wypełnienia czterech ostatnich warstw. Dodatkowo współczynnik ekstruzji filamentu przewodzącego ustawiony domyślnie na 100 % był zbyt niski. W niektórych obszarach obiektu widoczne były nieciągłości. Współczynnik ekstruzji zmieniono na 120 %. Wypełnienie warstw środkowych ustawiono na 25 %. Zmiana parametrów uszczelniła wydruk, dzięki czemu możliwe było jego przetestowanie pod kątem badań elektrochemicznych.



Rysunek 48. Pierwszy projekt i wydruk elektrody PLA/CB-PLA. Wyprowadzenie elektryczny znajduje się na powierzchni elektrody.

W kolejnym podejściu postanowiono umieścić część kontaktu elektrycznego pod materiałem nieprzewodzącym (**Rysunek 49**). Miało to na celu zdefiniowanie stałej powierzchni geometrycznej elektrody pracującej oraz eliminację powstawania ogniw stężeniowych pod uszczelką osłaniającą celkę pomiarową. Użycie parametrów wydruku z pierwszego podejścia skutkowało pękaniem elektrod podczas pomiaru pod naciskiem celki pomiarowej. Wypełnienie zmieniono na 100 % aby usztywnić drukowany obiekt.

Dodatkowo sprawdzono czy jakość wydruku elektrod różni się od siebie w zależności od orientacji poziomej lub pionowej. Dwumateriałowy druk w orientacji poziomej jest szybszy, ale w dyszy drukującej pozostają szczątkowe ilości filamentu przez co dochodzi do mieszania się materiałów. Nieprzewodząca część elektrody ma przez to kolor szary. Druk w orientacji pionowej eliminuje ten problem, mieszanie się materiałów jest znacznie bardziej ograniczone, jednocześnie zyskując na precyzji przestrzennej wydruku. Mieszanie się pozostałości filamentów w dyszy drukującej nie wpływa jednak na przewodność części elementu służącej za obudowę. Do badań elektrochemicznych jako wyprowadzenie elektryczne używano miedzianej taśmy przewodzącej.



Rysunek 49. Drugi projekt i wydruki elektrod PLA/CB-PLA z kontaktem elektrycznym schowanym pod warstwą polimeru nieprzewodzącego. Elektroda z obudową szarą drukowana w orientacji poziomej, z białą w orientacji pionowej.

Druk 3D daje ogromne możliwości w prototypowaniu i tworzeniu różnych kształtów. Jedynymi ograniczeniami są średnica dyszy i wysokość poszczególnych warstw. W kolejnym projekcie stworzono elektrodę składającą się z ośmiu punktów o średnicy 1 mm każdy, które miały reprezentować macierz mikroelektrod. W wydrukach o orientacji poziomej nie uzyskano kontaktu elektrycznego pomiędzy kropkami a wyprowadzeniem elektrycznym. Sam kształt również był zaburzony. Może to wynikać z dwóch rzeczy. Pierwszą z nich jest to, że drukarka drukując naprzemiennie z dwóch materiałów traktuje każdy z kształtów jako niezależny obiekt. Dlatego widoczne są charakterystyczne linie konturowe wokół czarnych kropek (**Rysunek 50**). Prowadzi to do deformacji kształtu założonego w projekcie. Drugim powodem jest fakt, że drukarki 3D drukujące w technologii FDM nie radzą sobie z drukowaniem okręgów o małych średnicach. Zmiana orientacji druku na pionową wyeliminowała problemy związane z kształtem i brakiem kontaktu elektrycznego. Mimo to elektroda nie pracowała elektrochemicznie.



Rysunek 50. Projekt oraz wydruki w orientacji poziomej i pionowej ośmiu punktów o średnicy 1 mm każdy, mających odpowiadać macierzy mikroelektrod.

Postanowiono zredukować układ do czterech niezależnych punktów o średnicy 2 mm każdy. W tym przypadku uzyskano kontakt elektryczny oraz pozytywną odpowiedź elektrochemiczną zarówno dla elektrod drukowanych poziomo jak i pionowo. Zamysłem tworzenia takich układów jest lokalna funkcjonalizacja obszarów elektrodowych. Na **Rysunku 51** zdjęcie po prawej stronie pokazuje nieudany wydruk, doszło tu do pęknięcia żyłki jednego z filamentów.



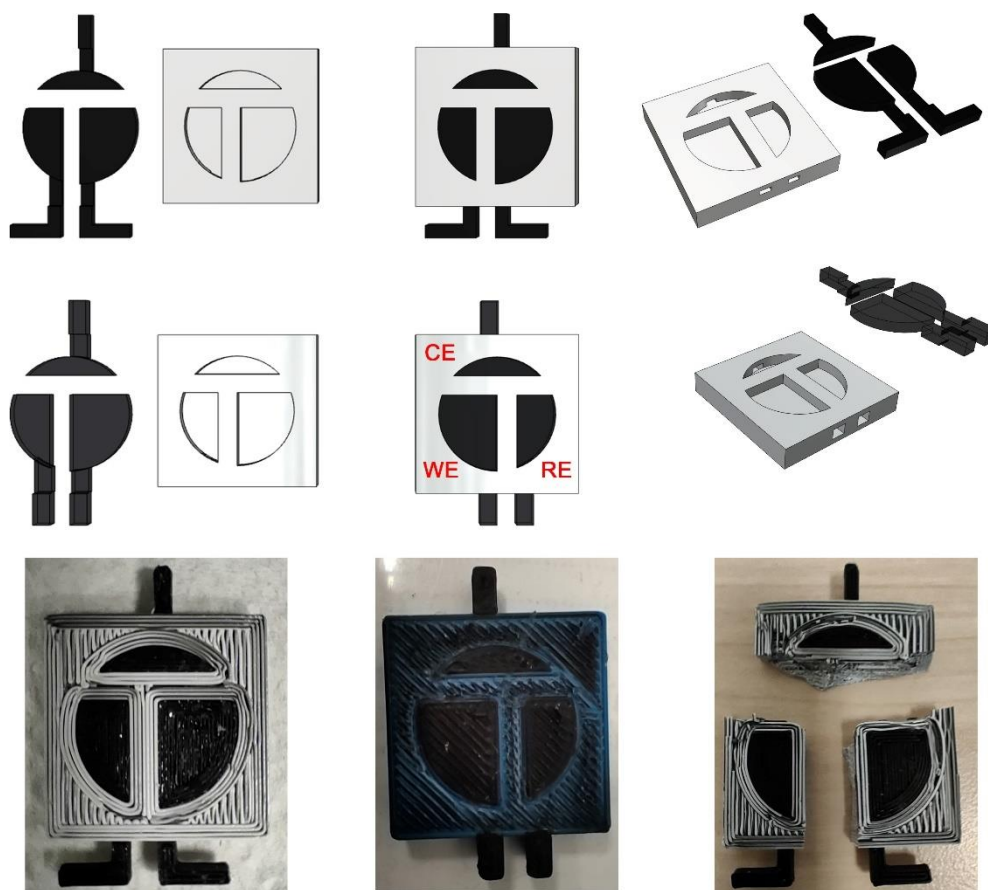
Rysunek 51. Projekt oraz wydruki w orientacji poziomej i pionowej czterech niezależnych od siebie obszarów o średnicy 2 mm każdy.

W kolejnym etapie testów postanowiono zaprojektować układ składających się z dwóch elektrod o takiej samej powierzchni, będących swoim odbiciem lustrzanym. Każda z elektrod posiadała własne niezależne wyprowadzenie elektryczne. Przerwa pomiędzy elektrodami wydrukowana z materiału nieprzewodzącego wynosiła 2 mm. Zmierzona miernikiem uniwersalnym rezystancja pomiędzy elektrodą, a przerwą zaznaczoną na **Rysunku 52** czerwoną strzałką wynosiła ok. 12 M Ω . Było to istotne z punktu widzenia pomiarów elektrochemicznych, aby nie doprowadzić do zwarcia elektrod podczas realizacji pomiaru. W przedstawionym poniżej układzie jedna z elektrod służyła za elektrodę pracującą, druga za przeciwelektrodę. Istotnym problemem tego rodzaju układów elektrodowych pozostaje jednak ich częste pękanie pod zbyt mocnym dociskiem celki pomiarowej. Wynika to z faktu iż, materiał kompozytowy PLA/CB-PLA okazuje się być bardziej kruchy niż samo CB-PLA.



Rysunek 52. Układ dwóch niezależnych elektrod PLA/CB-PLA, drukowanych 3D, w których to jedna z elektrod jest elektrodą pracującą, druga przeciwelektrodą.

Głównym zamierzeniem przeprowadzonych prób było stworzeniu układu dwu- i trójelektrodowego, który mógłby funkcjonować analogicznie do sprzedawanych komercyjnie systemów elektrod drukowanych techniką sitodruku tzw. SPCE – *screen printed carbon electrodes* (m.in. DropSens firmy Metrohm). Druk 3D pozwoliłby na zredukowanie kosztów takiego systemu do ok. 20 – 30 gr oraz przygotowanie układów elektrod w czasie i miejscu wystąpienia ku temu potrzeby. Projekt oraz wydruki pokazano na **Rysunku 53**.



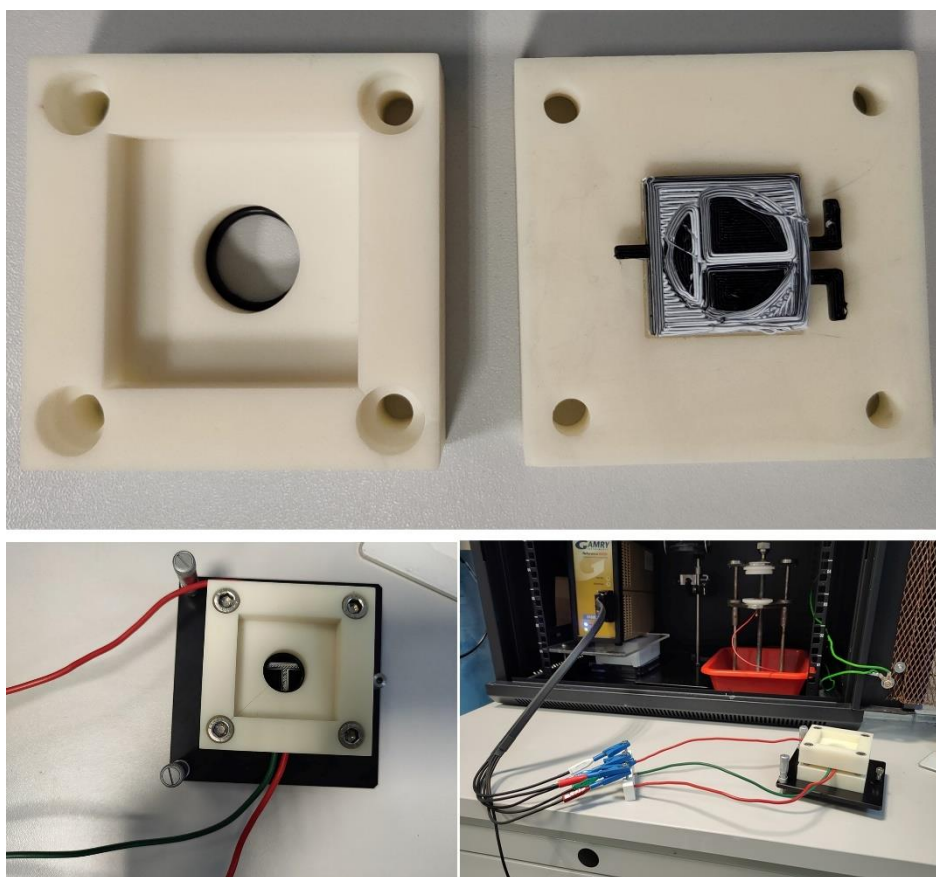
Rysunek 53. Układ trzech niezależnych elektrod PLA/CB-PLA drukowanych 3D technologią FDM.

Początkowo wyprowadzenia elektryczne od elektrody pracującej i referencyjnej drukowano w kształcie litery 'L', które po podłączeniu klem potencjostatu odrywały się. Podczas pomiaru siła ściskająca celki prowadziła do częstego pęknięcia elektrod. Oba te czynniki czyniły układ niemierzalnym. Postanowiono zaprojektować dedykowaną do tego typu elektrod celkę pomiarową, którą wydrukowano z światłoutwardzalnej żywicy technologią SLA. Celka składała się z dwóch części pomiędzy które umieszczano badany układ. Górna część z otworem na elektrolit posiadała wycięcie na uszczelkę. Całość dla zachowania równomiernie rozłożonego docisku skręcano na cztery śruby do metalowego stolika, który posiadał dodatkowo mikrometryczne śruby poziomujące. Kontakt elektryczny wyprowadzono przewodami na zewnątrz do kostki, do której podłączono klemy potencjostatu. Celkę oraz podłączenie do potencjostatu pokazano na **Rysunku 54**.

Układ trójelektrodowy wolnostojących multielektrod CB-PLA nie jest jeszcze w pełni przebadany i zoptymalizowany. Wyprowadzone kontakty elektryczne często



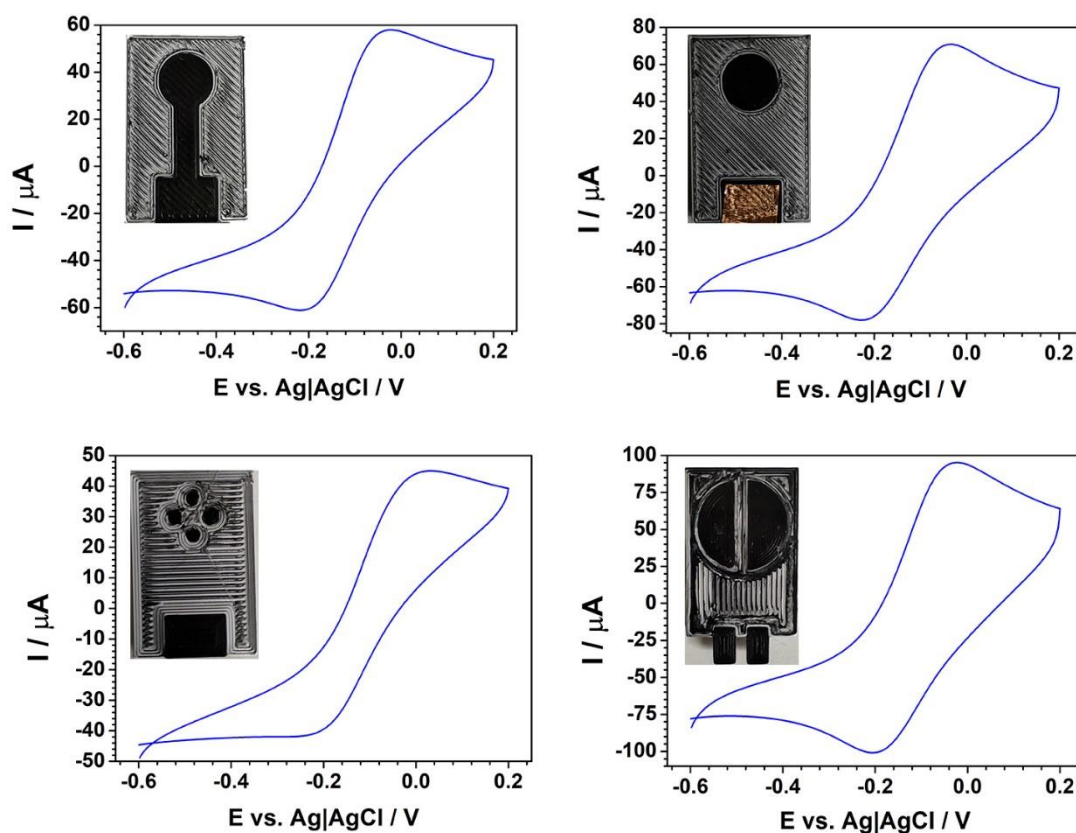
odrywają się podczas pomiaru mimo zmiany kształtu z 'L' na 'I' oraz łączeniu ich pośrednio z potencjostatem przez przewody. Dodatkowo na elektrodę referencyjną należałoby nanieść pastę srebrną aby utrzymywała stały potencjał w trakcie realizacji pomiaru. Drobnych zmian wymaga również celka pomiarowa. Wycięcie na uszczelkę jest zbyt płytkie i powinno mieć większą średnicę, ponieważ podczas pomiaru dochodzi to wyciekania elektrolitu.



Rysunek 54. Dedykowana do układów trójelektrodowych celka pomiarowa wydrukowana z żywicy światłoutwardzalnej w technologii SLA.

Pomiary elektrochemiczne elektrod kompozytowych PLA/CB-PLA drukowanych 3D technologią FDM ekstruderem dwumateriałowym zaprezentowano na **Rysunku 55**. Powierzchnie elektrod przed pomiarem aktywowano elektrochemicznie w 1 M NaOH. W procesie tym nie użyto elektrod innych niż multielektroda drukowana 3D. Jako pary redoks użyto roztworu 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ w 0,1 M KCl. Uzyskane wyniki dowodzą, że zaprojektowane układy kompozytowe dają odpowiedź elektrochemiczną. Za sukces można uznać wykorzystanie druku 3D do stworzenia działającego systemu

dwuelektrodowego, w którym to ten sam materiał (CB-PLA) posłużył do wydrukowania działającej elektrody pracującej i przeciwelektrody.



Rysunek 55. Skany CV dla koncepcyjnych elektrod kompozytowych PLA/CB-PLA po aktywacji elektrochemicznej. Szybkość skanowania 100 mV/s, elektrolit: 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ w 0.1M KCl.

Celem postanowionym na przyszłość jest dopracowanie układu trójelektrodowego oraz używanie w druku 3D własnych filamentów przewodzących prąd elektryczny i pracujących elektrochemicznie. Kolejnym celem na przyszłość, jest realizacja druku 4D, w którym to odpowiednia modyfikacja w składzie materiału lub funkcjonalizacja powierzchni powoduje, że elektroda reaguje on na bodźce zewnętrzne takie jak temperatura, światło czy związki chemiczne [203–205]. Jest to bardzo ciekawa tematyka pod kątem nie tylko inżynierii materiałowej ale również badań nad sensorami i aktuatorami elektrochemicznymi.

5. Podsumowanie

Z postawionych na początku rozprawy hipotez badawczych udało się potwierdzić, że:

- Ablacja za pomocą lasera nanosekundowym stanowi efektywną metodą aktywacji drukowanych 3D elektrod z kompozytów CB-PLA. Dodatkowo jest to metoda szybka i nie wymagająca kancerogennych rozpuszczalników organicznych. Udało się również udowodnić eksperymentalnie, że atmosfera ablacji wpływa na charakterystykę elektrochemiczną aktywowanej elektrody. Efekt ten jest zależny od rodzaju utlenianego/redukowanego związku elektroaktywnego.
- Użycie lasera femtosekundowego również w efektywny sposób aktywuje powierzchnie elektrod CB-PLA. Dodatkowo ten rodzaj obróbki powierzchniowej pozwala na precyzyjną, lokalną aktywację i wzrost stałej szybkości reakcji k^0_{obs} wyłącznie wybranych obszarów elektrody. Wyższą efektywność ablacji FSL od lasera nanosekundowego Nd:YAG tłumaczy się ograniczeniem zasięgu strefy wpływu ciepła w pierwszym przypadku.
- Drukowanie 3D elektrod z CB-PLA może stanowić tańszy zamiennik elektrod w badaniach elektrochemicznych. Produkcja elektrod jest szybka, masowa i tania. Dodatkowo zastosowanie matrycy z PLA czyni materiał biodegradowalny co ma istotny aspekt ekologiczny.
- Badania mające na celu ocenę ograniczeń stosowania napełniaczy nanodiamentowych (ND) ze względu na występowanie wysokich temperatur w trakcie wytwarzania materiałów kompozytowych potwierdziły, że temperatura ok. 200°C, zbliżona do temperatury druku 3D nie wpływa znacząco na utlenianie grup powierzchniowych BDD, a tym samym na kinetykę procesów elektrodowych.
- Obróbka termiczna przy temperaturze 400°C wpływa wyłącznie na częściową zmianę terminacji elektrody BDD, gdy proces prowadzony jest w czasie nie przekraczającym 10 min. Obróbka diamentu w temperaturze 600°C, spotykanej podczas wypiekania wydruków 3D w celu zwiększenia ich porowatości powoduje pasywację już po około 10 min ekspozycji i degradację krystalitów diamentu po około 30 min.

- Wstępnie przeprowadzone prace mające na celu wytworzenie autorskiego kompozytu do druku 3D na bazie ND-CB-PLA wykazały, że dodatek obydwu typów nanodiamentów, tj DND oraz BCNW-GC wpływa na poprawę kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego badanych procesów elektrodowych. Uzyskany wynik stanowi potwierdzenie wartości realizacji dalszych badań, mających na celu m.in. dobór plastyfikatorów oraz procesów przetwórstwa kompozytu.
- Przy użyciu ekstrudera dwumateriałowego możliwe jest drukowanie dwu- i trójelektrodowych wolnostojących struktur o potencjalnym przyszłym zastosowaniu w elektroanalizie.

6. Literatura

- [1] A. Savini, G.G. Savini, A short history of 3D printing, a technological revolution just started, in: 2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and Their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON), IEEE, Tel-Aviv, Israel, 2015: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/HISTELCON.2015.7307314>.
- [2] J. Horvath, A Brief History of 3D Printing, in: *Mastering 3D Printing*, Apress, Berkeley, CA, 2014: pp. 3–10. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-0025-4_1.
- [3] H. Kodama, Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer, *Review of Scientific Instruments*. 52 (1981) 1770–1773. <https://doi.org/10.1063/1.1136492>.
- [4] A. Su, S.J. Al'Aref, History of 3D Printing, in: *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*, Elsevier, 2018: pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>.
- [5] J.J. Beaman, J.W. Barlow, D.L. Bourell, R.H. Crawford, H.L. Marcus, K.P. McAlea, *Solid Freeform Fabrication: With Research and Applications in Thermal Laser Processing.*, Springer, New York, NY, 2013. <https://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5575596> (accessed February 17, 2022).
- [6] N.P. Juster, Rapid prototyping using the selective sintering process, *Assembly Automation*. 14 (1994) 14–17. <https://doi.org/10.1108/01445159410102364>.
- [7] M.W. Khaing, J.Y.H. Fuh, L. Lu, Direct metal laser sintering for rapid tooling: processing and characterisation of EOS parts, *Journal of Materials Processing Technology*. 113 (2001) 269–272. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00584-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00584-2).
- [8] S. Scott Crump, Apparatus and method for creating three-dimensional objects (A system and a method for building three-dimensional objects in a layer-by-layer manner via Fused Deposition Modeling), n.d.
- [9] S.F.S. Shirazi, S. Gharehkhani, M. Mehrali, H. Yarmand, H.S.C. Metselaar, N. Adib Kadri, N.A.A. Osman, A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing, *Science and Technology of Advanced Materials*. 16 (2015) 033502. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033502>.
- [10] C.-F. Guo, M. Zhang, B. Bhandari, A comparative study between syringe-based and screw-based 3D food printers by computational simulation, *Computers and Electronics in Agriculture*. 162 (2019) 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.04.032>.
- [11] V. Gjokaj, C. Crump, B. Wright, P. Chahal, Direct Printing of Antennas on Large 3D Printed Plastic Structures, in: 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), IEEE, Orlando, FL, USA, 2020: pp. 666–670. <https://doi.org/10.1109/ECTC32862.2020.00110>.
- [12] S.C. Joshi, A.A. Sheikh, 3D printing in aerospace and its long-term sustainability, *Virtual and Physical Prototyping*. 10 (2015) 175–185. <https://doi.org/10.1080/17452759.2015.1111519>.
- [13] E. Sacco, S.K. Moon, Additive manufacturing for space: status and promises, *Int J Adv Manuf Technol*. 105 (2019) 4123–4146. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03786-z>.
- [14] J.S. Walker, J. Arnold, C. Shrestha, D. Smith, Antibacterial silver submicron wire-poly(lactic acid) composites for fused filament fabrication, *RPJ*. 26 (2020) 32–38. <https://doi.org/10.1108/RPJ-04-2019-0100>.
- [15] C. Wang, W. Huang, Y. Zhou, L. He, Z. He, Z. Chen, X. He, S. Tian, J. Liao, B. Lu, Y. Wei, M. Wang, 3D printing of bone tissue engineering scaffolds, *Bioactive Materials*. 5 (2020) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.01.004>.
- [16] Q. Gu, J. Hao, Y. Lu, L. Wang, G.G. Wallace, Q. Zhou, Three-dimensional bio-printing, *Sci. China Life Sci*. 58 (2015) 411–419. <https://doi.org/10.1007/s11427-015-4850-3>.

- [17] N. Lazarus, S.S. Bedair, Creating 3D printed sensor systems with conductive composites, *Smart Mater. Struct.* 30 (2021) 015020. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/abcbe2>.
- [18] S.W. Kwok, K.H.H. Goh, Z.D. Tan, S.T.M. Tan, W.W. Tjiu, J.Y. Soh, Z.J.G. Ng, Y.Z. Chan, H.K. Hui, K.E.J. Goh, Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors, *Applied Materials Today*. 9 (2017) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.001>.
- [19] P.F. Flowers, C. Reyes, S. Ye, M.J. Kim, B.J. Wiley, 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament, *Additive Manufacturing*. 18 (2017) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.002>.
- [20] R.B. Kristiawan, F. Imaduddin, D. Ariawan, Ubaidillah, Z. Arifin, A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters, *Open Engineering*. 11 (2021) 639–649. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>.
- [21] Y.-L. Tai, Z.-G. Yang, Z.-D. Li, A promising approach to conductive patterns with high efficiency for flexible electronics, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 7096–7100. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.056>.
- [22] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misra, Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 2899–2916. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.
- [23] Thirunahary Swetham, Ketham Madhana Mohan Reddy, Akhil Huggi, Mavoori Naveen Kuma, A Critical Review on of 3D Printing Materials and Details of Materials used in FDM, *IJSRSET*. 3 (2017) 2395–2405.
- [24] D. Fitz-Gerald, J. Boothe, Manufacturing and characterization of poly (lactic acid)/carbon black conductive composites for FDM feedstock: an exploratory study, *Calif. Polytech. State Univ. Mater. Eng. Dep.* (2016).
- [25] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polymer Testing*. 26 (2007) 1049–1061. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- [26] Ruśkowski P, Gadomska-Gajadur A., Polilaktyd w zastosowaniach medycznych, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*. 2 (2017) 32–35.
- [27] Treatstock, Express guide of FDM 3D printing materials, (2022). <https://www.treatstock.com/guide/article/118-express-guide-of-fdm-3d-printing-materials#What%20is%20ASA?>
- [28] Formlabs, Guide to 3D Printing Materials: Types, Applications, and Properties, Formlabs. (n.d.). <https://formlabs.com/blog/3d-printing-materials/>.
- [29] C.L. Manzanares Palenzuela, F. Novotný, P. Krupička, Z. Sofer, M. Pumera, 3D-Printed Graphene/Polylactic Acid Electrodes Promise High Sensitivity in Electroanalysis, *Anal. Chem.* 90 (2018) 5753–5757. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00083>.
- [30] C. Zhu, T. Liu, F. Qian, W. Chen, S. Chandrasekaran, B. Yao, Y. Song, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, Y. Li, 3D printed functional nanomaterials for electrochemical energy storage, *Nano Today*. 15 (2017) 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.06.007>.
- [31] Y. Wang, S. Su, L. Cai, B. Qiu, N. Wang, J. Xiong, C. Yang, X. Tao, Y. Chai, Monolithic Integration of All-in-One Supercapacitor for 3D Electronics, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900037. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900037>.
- [32] R. Gusmão, M.P. Browne, Z. Sofer, M. Pumera, The capacitance and electron transfer of 3D-printed graphene electrodes are dramatically influenced by the type of solvent used for pre-treatment, *Electrochemistry Communications*. 102 (2019) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.04.004>.
- [33] S. Sato, D. Gondo, T. Wada, S. Kanehashi, K. Nagai, Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1607–1617. <https://doi.org/10.1002/app.38833>.



[34] P.L. dos Santos, V. Katic, H.C. Loureiro, M.F. dos Santos, D.P. dos Santos, A.L.B. Formiga, J.A. Bonacin, Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 281 (2019) 837–848. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.013>.

[35] C.L. Manzanares-Palenzuela, S. Hermanova, Z. Sofer, M. Pumera, Proteinase-sculptured 3D-printed graphene/poly(lactic acid) electrodes as potential biosensing platforms: towards enzymatic modeling of 3D-printed structures, *Nanoscale*. 11 (2019) 12124–12131. <https://doi.org/10.1039/C9NR02754H>.

[36] A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, S. Mania, M. Cieřlik, R. Tylino, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedziałkowski, J. Ryl, The role of the electrolysis and enzymatic hydrolysis in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) structures, *ArXiv:2107.10048 [Physics]*. (2021). <http://arxiv.org/abs/2107.10048> (accessed August 26, 2021).

[37] G.D. O’Neil, S. Ahmed, K. Halloran, J.N. Janusz, A. Rodríguez, I.M. Terrero Rodríguez, Single-step fabrication of electrochemical flow cells utilizing multi-material 3D printing, *Electrochemistry Communications*. 99 (2019) 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.12.006>.

[38] E. Vaněčková, M. Bouša, F. Vivaldi, M. Gál, J. Rathouský, V. Kolivořka, T. Sebechlebská, UV/VIS spectroelectrochemistry with 3D printed electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 857 (2020) 113760. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113760>.

[39] E. Vaněčková, M. Bouša, Š. Nováková Lachmanová, J. Rathouský, M. Gál, T. Sebechlebská, V. Kolivořka, 3D printed poly(lactic acid)/carbon black electrodes with nearly ideal electrochemical behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 857 (2020) 113745. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113745>.

[40] C.W. Foster, M.P. Down, Y. Zhang, X. Ji, S.J. Rowley-Neale, G.C. Smith, P.J. Kelly, C.E. Banks, 3D Printed Graphene Based Energy Storage Devices, *Sci Rep*. 7 (2017) 42233. <https://doi.org/10.1038/srep42233>.

[41] F. Zhang, M. Wei, V.V. Viswanathan, B. Swart, Y. Shao, G. Wu, C. Zhou, 3D printing technologies for electrochemical energy storage, *Nano Energy*. 40 (2017) 418–431. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>.

[42] P. Chang, H. Mei, S. Zhou, K.G. Dassios, L. Cheng, 3D printed electrochemical energy storage devices, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 4230–4258. <https://doi.org/10.1039/C8TA11860D>.

[43] L.-F. Chen, Y. Feng, H.-W. Liang, Z.-Y. Wu, S.-H. Yu, Macroscopic-Scale Three-Dimensional Carbon Nanofiber Architectures for Electrochemical Energy Storage Devices, *Adv. Energy Mater*. 7 (2017) 1700826. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700826>.

[44] C.W. Foster, H.M. Elbardsy, M.P. Down, E.M. Keefe, G.C. Smith, C.E. Banks, Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms, *Chemical Engineering Journal*. 381 (2020) 122343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122343>.

[45] R.M. Cardoso, S.V.F. Castro, M.N.T. Silva, A.P. Lima, M.H.P. Santana, E. Nossol, R.A.B. Silva, E.M. Richter, T.R.L.C. Paixão, R.A.A. Muñoz, 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 292 (2019) 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>.

[46] R.M. Cardoso, D.M.H. Mendonça, W.P. Silva, M.N.T. Silva, E. Nossol, R.A.B. da Silva, E.M. Richter, R.A.A. Muñoz, 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors, *Analytica Chimica Acta*. 1033 (2018) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>.

[47] E. Vaněčková, M. Bouša, V. Shestivska, J. Kubiřta, P. Moreno-García, P. Broekmann, M. Rahaman, M. Zlámal, J. Heyda, M. Bernauer, T. Sebechlebská, V. Kolivořka, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on 3D Printed Electrodes, *ChemElectroChem*. 8 (2021) 2137–2149. <https://doi.org/10.1002/celec.202100261>.

[48] C.I. Idumah, E.O. Ezeani, I.C. Nwuzor, A review: advancements in conductive polymers nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 60 (2021) 756–783. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1850783>.

[49] R.M. Mutiso, K.I. Winey, Electrical Conductivity of Polymer Nanocomposites, in: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012: pp. 327–344. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00196-5>.

[50] Y. Pan, L. Li, S.H. Chan, J. Zhao, Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41 (2010) 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.009>.

[51] H.K.F. Cheng, Y. Pan, N.G. Sahoo, K. Chong, L. Li, S. Hwa Chan, J. Zhao, Improvement in properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene nanocomposites through homogeneous dispersion with the aid of surfactants, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 1117–1127. <https://doi.org/10.1002/app.35047>.

[52] F. Wu, Y. Lu, G. Shao, F. Zeng, Q. Wu, Preparation of polyacrylonitrile/graphene oxide by in situ polymerization, *Polym. Int.* 61 (2012) 1394–1399. <https://doi.org/10.1002/pi.4221>.

[53] X.W. Wang, C.-A. Zhang, P.L. Wang, J. Zhao, W. Zhang, J.H. Ji, K. Hua, J. Zhou, X.B. Yang, X.P. Li, Enhanced Performance of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Graphene Oxide Nanocomposites via in Situ Polymerization, *Langmuir*. 28 (2012) 7091–7095. <https://doi.org/10.1021/la204894h>.

[54] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, *Progress in Polymer Science*. 35 (2010) 837–867. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002>.

[55] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*. 35 (2010) 357–401. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>.

[56] M.J. Glowacki, M. Cieslik, M. Sawczak, A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, R. Jendrzewski, L. Szykiewicz, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedziakowski, J. Ryl, Helium-assisted, solvent-free electro-activation of 3D printed conductive carbon-poly lactide electrodes by pulsed laser ablation, *Applied Surface Science*. 556 (2021) 149788. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149788>.

[57] V. Katseli, N. Thomaidis, A. Economou, C. Kokkinos, Miniature 3D-printed integrated electrochemical cell for trace voltammetric Hg(II) determination, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 308 (2020) 127715. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127715>.

[58] D.M. Wirth, M.J. Sheaff, J.V. Waldman, M.P. Symcox, H.D. Whitehead, J.D. Sharp, J.R. Doerfler, A.A. Lamar, G. LeBlanc, Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis, *Anal. Chem.* 91 (2019) 5553–5557. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01331>.

[59] M.F. dos Santos, V. Katic, P.L. dos Santos, B.M. Pires, A.L.B. Formiga, J.A. Bonacin, 3D-Printed Low-Cost Spectroelectrochemical Cell for In Situ Raman Measurements, *Anal. Chem.* 91 (2019) 10386–10389. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01518>.

[60] F. Fabry, G. Flamant, L. Fulcheri, Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 2123–2132. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00486-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00486-3).

[61] C.M. Long, M.A. Nascarella, P.A. Valberg, Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions, *Environmental Pollution*. 181 (2013) 271–286. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.

[62] P. Batista Deroco, F. Campanhã Vicentini, O. Fatibello-Filho, An Electrochemical Sensor for the Simultaneous Determination of Paracetamol and Codeine Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Nickel Oxide Nanoparticles and Carbon Black, *Electroanalysis*. 27 (2015) 2214–2220. <https://doi.org/10.1002/elan.201500156>.

[63] T.A. Silva, F.C. Moraes, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review, *Journal of Nanomaterials*. 2017 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2017/4571614>.

[64] CHEMISTRY & PHYSICS OF CARBON: volume 24., CRC Press, Place of publication not identified, 2019.

[65] X. Dang, C. Hu, Y. Wei, W. Chen, S. Hu, Sensitivity Improvement of the Oxidation of Tetracycline at Acetylene Black Electrode in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate, *Electroanalysis*. 16 (2004) 1949–1955. <https://doi.org/10.1002/elan.200403049>.

[66] C. Hou, W. Tang, C. Zhang, Y. Wang, N. Zhu, A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferroferric oxide nanoparticles, *Electrochimica Acta*. 144 (2014) 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.053>.

[67] D. Talarico, F. Arduini, A. Constantino, M. Del Carlo, D. Compagnone, D. Moscone, G. Palleschi, Carbon black as successful screen-printed electrode modifier for phenolic compound detection, *Electrochemistry Communications*. 60 (2015) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.010>.

[68] P. Xie, X. Chen, F. Wang, C. Hu, S. Hu, Electrochemical behaviors of adrenaline at acetylene black electrode in the presence of sodium dodecyl sulfate, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 48 (2006) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.01.003>.

[69] S. Marinkovic, Carbon nanotubes, *J Serb Chem Soc*. 73 (2008) 891–913. <https://doi.org/10.2298/JSC0809891M>.

[70] G.G. Wildgoose, C.E. Banks, H.C. Leventis, R.G. Compton, Chemically Modified Carbon Nanotubes for Use in Electroanalysis, *Microchim Acta*. 152 (2006) 187–214. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0449-x>.

[71] M. Pumera, Y. Miyahara, What amount of metallic impurities in carbon nanotubes is small enough not to dominate their redox properties?, *Nanoscale*. 1 (2009) 260. <https://doi.org/10.1039/b9nr00071b>.

[72] M. Pumera, The Electrochemistry of Carbon Nanotubes: Fundamentals and Applications, *Chem. Eur. J*. 15 (2009) 4970–4978. <https://doi.org/10.1002/chem.200900421>.

[73] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science*. 319 (2008) 1229–1232. <https://doi.org/10.1126/science.1150878>.

[74] A. Yu, P. Ramesh, M.E. Itkis, E. Bekyarova, R.C. Haddon, Graphite Nanoplatelet–Epoxy Composite Thermal Interface Materials, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 7565–7569. <https://doi.org/10.1021/jp071761s>.

[75] T. Enoki, M. Endo, M. Suzuki, Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford University Press, 2003. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195128277.001.0001>.

[76] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, (2004). <https://doi.org/10.48550/ARXIV.COND-MAT/0410240>.

[77] M. Pumera, Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage, *Chem. Record*. 9 (2009) 211–223. <https://doi.org/10.1002/tcr.200900008>.

[78] A. Chou, T. Böcking, N.K. Singh, J.J. Gooding, Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their favourable electrochemical properties, *Chem. Commun.* (2005) 842–844. <https://doi.org/10.1039/B415051A>.

[79] M. Pumera, Electrochemical properties of double wall carbon nanotube electrodes, *Nanoscale Res Lett*. 2 (2007) 87. <https://doi.org/10.1007/s11671-006-9035-3>.

[80] O.V. Prezhdo, P.V. Kamat, G.C. Schatz, Virtual Issue: Graphene and Functionalized Graphene, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 3195–3197. <https://doi.org/10.1021/jp200538f>.

[81] J. Lu, L.T. Drzal, R.M. Worden, I. Lee, Simple Fabrication of a Highly Sensitive Glucose Biosensor Using Enzymes Immobilized in Exfoliated Graphite Nanoplatelets Nafion Membrane, *Chem. Mater*. 19 (2007) 6240–6246. <https://doi.org/10.1021/cm702133u>.

[82] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Nano Lett.* 8 (2008) 2277–2282. <https://doi.org/10.1021/nl800957b>.

[83] M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *Journal of Power Sources.* 156 (2006) 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>.

[84] R. Bogdanowicz, J. Ryl, Structural and electrochemical heterogeneities of boron-doped diamond surfaces, *Current Opinion in Electrochemistry.* 31 (2022) 100876. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100876>.

[85] A. Zielinski, M. Cieslik, M. Sobaszek, R. Bogdanowicz, K. Darowicki, J. Ryl, Multifrequency nanoscale impedance microscopy (m-NIM): A novel approach towards detection of selective and subtle modifications on the surface of polycrystalline boron-doped diamond electrodes, *Ultramicroscopy.* 199 (2019) 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.01.004>.

[86] P. Cañizares, C. Sáez, F. Martínez, M.A. Rodrigo, The Role of the Characteristics of p-Si BDD Anodes on the Efficiency of Wastewater Electro-oxidation Processes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) E15. <https://doi.org/10.1149/1.2916436>.

[87] Y. Einaga, J.S. Foord, G.M. Swain, Diamond electrodes: Diversity and maturity, *MRS Bull.* 39 (2014) 525–532. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.94>.

[88] M. Panizza, G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta.* 51 (2005) 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023>.

[89] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.

[90] N. Simon, H. Girard, D. Ballutaud, S. Ghodbane, A. Deneuve, M. Herlem, A. Etcheberry, Effect of H and O termination on the charge transfer of moderately boron doped diamond electrodes, *Diamond and Related Materials.* 14 (2005) 1179–1182. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.12.013>.

[91] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D.A. Tryk, A. Fujishima, Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 473 (1999) 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00027-3).

[92] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films, *Journal of Applied Physics.* 81 (1997) 744–753. <https://doi.org/10.1063/1.364299>.

[93] S. Ghodbane, T. Haensel, Y. Coffinier, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, R. Boukherroub, S.I.-U. Ahmed, J.A. Schaefer, HREELS Investigation of the Surfaces of Nanocrystalline Diamond Films Oxidized by Different Processes, *Langmuir.* 26 (2010) 18798–18805. <https://doi.org/10.1021/la1032652>.

[94] H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem, A. Etcheberry, Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes, *Diamond and Related Materials.* 16 (2007) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.009>.

[95] J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepski, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society.* 161 (2014) H359–H364. <https://doi.org/10.1149/2.016406jes>.

[96] S.A. Grot, G.S. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, The effect of surface treatment on the electrical properties of metal contacts to boron-doped homoepitaxial diamond film, *IEEE Electron Device Letters.* 11 (1990) 100–102. <https://doi.org/10.1109/55.46942>.

[97] H. Notsu, Introduction of Oxygen-Containing Functional Groups onto Diamond Electrode Surfaces by Oxygen Plasma and Anodic Polarization, *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2 (1999) 522. <https://doi.org/10.1149/1.1390890>.

- [98] J. Ryl, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, K. Darowicki, Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H₂SO₄ by means of dynamic impedance technique, *Carbon*. 96 (2016) 1093–1105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.064>.
- [99] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, S. Reyna, M. Cerro-López, A. De Battisti, M.A. Quiroz, Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 19 (2008) 150–156. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100021>.
- [100] L. Švorc, M. Rievaj, D. Bustin, Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 181 (2013) 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.036>.
- [101] M. Wang, N. Simon, G. Charrier, M. Bouttemy, A. Etcheberry, M. Li, R. Boukherroub, S. Szunerits, Distinction between surface hydroxyl and ether groups on boron-doped diamond electrodes using a chemical approach, *Electrochemistry Communications*. 12 (2010) 351–354. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.029>.
- [102] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux, Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces, *Electrochemistry Communications*. 7 (2005) 937–940. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.05.010>.
- [103] P.E. Pehrsson, T.W. Mercer, J.A. Chaney, Thermal oxidation of the hydrogenated diamond (111) surface, *Surface Science*. 497 (2002) 13–28. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01677-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01677-6).
- [104] M. Jiang, H. Yu, X. Li, S. Lu, X. Hu, Thermal oxidation induced high electrochemical activity of boron-doped nanocrystalline diamond electrodes, *Electrochimica Acta*. 258 (2017) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.008>.
- [105] J. Ryl, M. Cieslik, A. Zielinski, M. Ficek, B. Dec, K. Darowicki, R. Bogdanowicz, High-Temperature Oxidation of Heavy Boron-Doped Diamond Electrodes: Microstructural and Electrochemical Performance Modification, *Materials*. 13 (2020) 964. <https://doi.org/10.3390/ma13040964>.
- [106] M. Geisler, T. Hugel, Aging of Hydrogenated and Oxidized Diamond, *Advanced Materials*. 22 (2010) 398–402. <https://doi.org/10.1002/adma.200902198>.
- [107] E. Vanhove, J. de Sanoit, J.C. Arnault, S. Saada, C. Mer, P. Mailley, P. Bergonzo, M. Nesladek, Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface preparation, *Physica Status Solidi (a)*. 204 (2007) 2931–2939. <https://doi.org/10.1002/pssa.200776340>.
- [108] Z. Shpilman, I. Gouzman, T.K. Minton, L. Shen, A. Stacey, J. Orwa, S. Prawer, B.C.C. Cowie, A. Hoffman, A near edge X-ray absorption fine structure study of oxidized single crystal and polycrystalline diamond surfaces, *Diamond and Related Materials*. 45 (2014) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.03.004>.
- [109] A. Zolotukhin, P.G. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obratsov, Thermal oxidation of CVD diamond, *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 1007–1011. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.005>.
- [110] G.-J. Zhang, K.-S. Song, Y. Nakamura, T. Ueno, T. Funatsu, I. Ohdomari, H. Kawarada, DNA Micropatterning on Polycrystalline Diamond via One-Step Direct Amination, *Langmuir*. 22 (2006) 3728–3734. <https://doi.org/10.1021/la050883d>.
- [111] T. Spătaru, P. Osiceanu, M. Anastasescu, G. Pătrinoiu, C. Munteanu, N. Spătaru, A. Fujishima, Effect of the chemical termination of conductive diamond substrate on the resistance to carbon monoxide-poisoning during methanol oxidation of platinum particles, *Journal of Power Sources*. 261 (2014) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.044>.
- [112] S. Szunerits, R. Boukherroub, Different strategies for functionalization of diamond surfaces, *J Solid State Electrochem*. 12 (2008) 1205–1218. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0473-3>.
- [113] J.C. Richley, J.N. Harvey, M.N.R. Ashfold, Boron Incorporation at a Diamond Surface: A QM/MM Study of Insertion and Migration Pathways during Chemical Vapor Deposition, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 18300–18307. <https://doi.org/10.1021/jp305773d>.

[114] Yu.V. Pleskov, Yu.E. Evstefeeva, M.D. Krotova, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya, Synthetic semiconductor diamond electrodes: Electrochemical behaviour of homoepitaxial boron-doped films orientated as (111), (110), and (100) faces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 595 (2006) 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.010>.

[115] J. Ryl, A. Zielinski, R. Bogdanowicz, K. Darowicki, Heterogeneous distribution of surface electrochemical activity in polycrystalline highly boron-doped diamond electrodes under deep anodic polarization, *Electrochemistry Communications*. 83 (2017) 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.019>.

[116] J. Wang, Y. Su, Y. Tian, X. Xiang, J. Zhang, S. Li, D. He, Porous single-crystal diamond, *Carbon*. 183 (2021) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.083>.

[117] G.F. Wood, C.E. Zvoriste-Walters, M.G. Munday, M.E. Newton, V. Shkirskiy, P.R. Unwin, J.V. Macpherson, High pressure high temperature synthesis of highly boron doped diamond microparticles and porous electrodes for electrochemical applications, *Carbon*. 171 (2021) 845–856. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.038>.

[118] J.E. Contreras-Naranjo, V.H. Perez-Gonzalez, M.A. Mata-Gómez, O. Aguilar, 3D-printed hybrid-carbon-based electrodes for electroanalytical sensing applications, *Electrochemistry Communications*. 130 (2021) 107098. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107098>.

[119] H.A. Silva-Neto, M. Santhiago, L.C. Duarte, W.K.T. Coltro, Fully 3D printing of carbon black-thermoplastic hybrid materials and fast activation for development of highly stable electrochemical sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 349 (2021) 130721. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130721>.

[120] V. Katseli, A. Economou, C. Kokkinos, A novel all-3D-printed cell-on-a-chip device as a useful electroanalytical tool: Application to the simultaneous voltammetric determination of caffeine and paracetamol, *Talanta*. 208 (2020) 120388. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120388>.

[121] V. Katseli, A. Economou, C. Kokkinos, Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications, *Electrochemistry Communications*. 103 (2019) 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.008>.

[122] R.D. Crapnell, E. Bernalte, A.G.-M. Ferrari, M.J. Whittingham, R.J. Williams, N.J. Hurst, C.E. Banks, All-in-One Single-Print Additively Manufactured Electroanalytical Sensing Platforms, *ACS Meas. Au.* (2021) acsmeasuresciau.1c00046. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00046>.

[123] J. Giorgini Escobar, E. Vaněčková, Š. Nováková Lachmanová, F. Vivaldi, J. Heyda, J. Kubišta, V. Shestivska, P. Španěl, K. Schwarzová-Pecková, J. Rathouský, T. Sebechlebská, V. Kolivoška, The development of a fully integrated 3D printed electrochemical platform and its application to investigate the chemical reaction between carbon dioxide and hydrazine, *Electrochimica Acta*. 360 (2020) 136984. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136984>.

[124] L. Poltorak, K. Rudnicki, V. Kolivoška, T. Sebechlebská, P. Krzyczmonik, S. Skrzypek, Electrochemical study of ephedrine at the polarized liquid-liquid interface supported with a 3D printed cell, *Journal of Hazardous Materials*. 402 (2021) 123411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123411>.

[125] F. Li, N.P. Macdonald, R.M. Guijt, M.C. Breadmore, Multimaterial 3D Printed Fluidic Device for Measuring Pharmaceuticals in Biological Fluids, *Anal. Chem.* 91 (2019) 1758–1763. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03772>.

[126] M. Cieslik, M. Sawczak, R. Jendrzewski, J. Celej, W. Nogala, J. Ryl, Locally sculptured modification of the electrochemical response of conductive poly(lactic acid) 3D prints by femtosecond laser processing, *Electrochimica Acta*. (2022) 140288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140288>.

[127] Q. Ren, M. Wu, L. Wang, W. Zheng, Y. Hikima, T. Semba, M. Ohshima, Cellulose nanofiber reinforced poly (lactic acid) with enhanced rheology, crystallization and foaming ability, *Carbohydrate Polymers*. 286 (2022) 119320. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119320>.

[128] P. Rizzarelli, G. Piredda, S. La Carta, E.F. Mirabella, G. Valenti, R. Bernet, G. Impallomeni, Characterization and laser-induced degradation of a medical grade polylactide, *Polymer Degradation and Stability*. 169 (2019) 108991. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108991>.



[129] L. Chen, X. Zhang, Y. Wang, T.A. Osswald, Laser polishing of Cu/PLA composite parts fabricated by fused deposition modeling: Analysis of surface finish and mechanical properties, *Polymer Composites*. 41 (2020) 1356–1368. <https://doi.org/10.1002/pc.25459>.

[130] Y. Kameya, K. Hanamura, Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition, *Chemical Engineering Journal*. 173 (2011) 627–635. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.017>.

[131] D.L. Sun, R.Y. Hong, J.Y. Liu, F. Wang, Y.F. Wang, Preparation of carbon nanomaterials using two-group arc discharge plasma, *Chemical Engineering Journal*. 303 (2016) 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.098>.

[132] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Applied Surface Science*. 217 (2003) 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6).

[133] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.

[134] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon*. 84 (2015) 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.030>.

[135] D. Qin, R.T. Kean, Crystallinity Determination of Polylactide by FT-Raman Spectrometry, *Appl Spectrosc.* 52 (1998) 488–495. <https://doi.org/10.1366/0003702981943950>.

[136] T.L. Barr, S. Seal, Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 13 (1995) 1239–1246. <https://doi.org/10.1116/1.579868>.

[137] F. Renò, D. D'Angelo, G. Gottardi, M. Rizzi, D. Aragno, G. Piacenza, F. Cartasegna, M. Biasizzo, F. Trotta, M. Cannas, Atmospheric Pressure Plasma Surface Modification of Poly(D,L-lactic acid) Increases Fibroblast, Osteoblast and Keratinocyte Adhesion and Proliferation, *Plasma Processes Polym.* 9 (2012) 491–502. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100139>.

[138] P. Bertrand, L.T. Weng, Carbon Black Surface Characterization by TOF-SIMS and XPS, *Rubber Chemistry and Technology*. 72 (1999) 384–397. <https://doi.org/10.5254/1.3538809>.

[139] P. Niedziałkowski, T. Ossowski, P. Zięba, A. Cirocka, P. Rochowski, S.J. Pogorzelski, J. Ryl, M. Sobaszek, R. Bogdanowicz, Poly-l-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 756 (2015) 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.006>.

[140] Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao, Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5853–5857. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.021>.

[141] J. Wysocka, M. Cieslik, S. Krakowiak, J. Ryl, Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, *Electrochimica Acta*. 289 (2018) 175–192. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.070>.

[142] M.P. Browne, V. Urbanova, J. Plutnar, F. Novotný, M. Pumera, Inherent impurities in 3D-printed electrodes are responsible for catalysis towards water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 1120–1126. <https://doi.org/10.1039/C9TA11949C>.

[143] Y.-J. Ko, K. Choi, S. Lee, J.-M. Cho, H.-J. Choi, S.W. Hong, J.-W. Choi, H. Mizuseki, W.-S. Lee, Chromate adsorption mechanism on nanodiamond-derived onion-like carbon, *Journal of Hazardous Materials*. 320 (2016) 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.041>.

[144] P. Rochowski, M. Grzegorzczak, S. Pogorzelski, A wettability-based approach for the monitoring of drug transport through biological membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*. 555 (2019) 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.111>.

- [145] T. Swebocki, P. Niedziałkowski, A. Cirocka, E. Szczepańska, T. Ossowski, A. Wciśło, In pursuit of key features for constructing electrochemical biosensors – electrochemical and acid-base characteristic of self-assembled monolayers on gold, *Supramolecular Chemistry*. 32 (2020) 256–266. <https://doi.org/10.1080/10610278.2020.1739685>.
- [146] K.-Y. Law, Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 686–688. <https://doi.org/10.1021/jz402762h>.
- [147] A. Orue, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez, A. Arbelaiz, Water Uptake Behavior and Young Modulus Prediction of Composites Based on Treated Sisal Fibers and Poly(Lactic Acid), *Materials*. 9 (2016) 400. <https://doi.org/10.3390/ma9050400>.
- [148] A.M. Pinto, S. Moreira, I.C. Gonçalves, F.M. Gama, A.M. Mendes, F.D. Magalhães, Biocompatibility of poly(lactic acid) with incorporated graphene-based materials, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 104 (2013) 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.006>.
- [149] R.E. Przekop, M. Kujawa, W. Pawlak, M. Dobrosielska, B. Sztorch, W. Wieleba, Graphite Modified Polylactide (PLA) for 3D Printed (FDM/FFF) Sliding Elements, *Polymers*. 12 (2020) 1250. <https://doi.org/10.3390/polym12061250>.
- [150] Y. Wang, J.G. Limon-Petersen, R.G. Compton, Measurement of the diffusion coefficients of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 652 (2011) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.12.011>.
- [151] P. Niedziałkowski, W. Biało-brzeska, D. Burnat, P. Sezemsky, V. Stranak, H. Wulff, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, M. Koba, M. Śmietana, Electrochemical performance of indium-tin-oxide-coated lossy-mode resonance optical fiber sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 301 (2019) 127043. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127043>.
- [152] C. Kalinke, N.V. Neumsteir, G. de O. Aparecido, T.V. de B. Ferraz, P.L. dos Santos, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: electrochemical properties and application for sensing of dopamine, *Analyst*. 145 (2020) 1207–1218. <https://doi.org/10.1039/C9AN01926J>.
- [153] Barbara H. Hansen, G. Dryhurst, Electrochemical oxidation of theobromine and caffeine at the pyrolytic graphite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 30 (1971) 407–416. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(71\)87024-7](https://doi.org/10.1016/0368-1874(71)87024-7).
- [154] B.C. Lourenção, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Simultaneous Differential Pulse Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Caffeine in Pharmaceutical Formulations Using a Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1717–1723. <https://doi.org/10.1002/elan.200900612>.
- [155] M.A. Raj, S.A. John, Simultaneous determination of uric acid, xanthine, hypoxanthine and caffeine in human blood serum and urine samples using electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Analytica Chimica Acta*. 771 (2013) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.017>.
- [156] T.T. Minh, N.H. Phong, H. Van Duc, D.Q. Khieu, Microwave synthesis and voltammetric simultaneous determination of paracetamol and caffeine using an MOF-199-based electrode, *J Mater Sci*. 53 (2018) 2453–2471. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1715-0>.
- [157] B. Mekassa, M. Tessema, B.S. Chandravanshi, Simultaneous determination of caffeine and theophylline using square wave voltammetry at poly(L-aspartic acid)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite modified electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research*. 16 (2017) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.11.002>.
- [158] M.P. Browne, F. Novotný, Z. Sofer, M. Pumera, 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 40294–40301. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>.
- [159] E.M. Richter, D.P. Rocha, R.M. Cardoso, E.M. Keefe, C.W. Foster, R.A.A. Munoz, C.E. Banks, Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform, *Anal. Chem*. 91 (2019) 12844–12851. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>.

[160] J. Ryl, L. Burczyk, A. Zielinski, M. Ficek, A. Franczak, R. Bogdanowicz, K. Darowicki, Heterogeneous oxidation of highly boron-doped diamond electrodes and its influence on the surface distribution of electrochemical activity, *Electrochimica Acta.* 297 (2019) 1018–1027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.050>.

[161] Y. Meng, M. Du, F. Cao, Influence of chloride ion adsorption on the kinetics and mechanism of Ru(NH₃)₆³⁺/2⁺ electrode reactions, *Electrochimica Acta.* 324 (2019) 134863. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134863>.

[162] L. Huang, Y. Cao, D. Diao, Nanosized graphene sheets induced high electrochemical activity in pure carbon film, *Electrochimica Acta.* 262 (2018) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.027>.

[163] J. Ryl, A. Zielinski, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, T. Ossowski, K. Darowicki, Chemical-Assisted Mechanical Lapping of Thin Boron-Doped Diamond Films: A Fast Route Toward High Electrochemical Performance for Sensing Devices, *Electrochimica Acta.* 242 (2017) 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.027>.

[164] R. Cornut, C. Lefrou, New analytical approximation of feedback approach curves with a microdisk SECM tip and irreversible kinetic reaction at the substrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 621 (2008) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.021>.

[165] W. Rozmus, V.T. Tikhonchuk, R. Cauble, A model of ultrashort laser pulse absorption in solid targets, *Physics of Plasmas.* 3 (1996) 360–367. <https://doi.org/10.1063/1.871861>.

[166] A. Lanzotti, M. Martorelli, S. Maietta, S. Gerbino, F. Penta, A. Gloria, A comparison between mechanical properties of specimens 3D printed with virgin and recycled PLA, *Procedia CIRP.* 79 (2019) 143–146. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.02.030>.

[167] I. Anderson, Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid, *3D Printing and Additive Manufacturing.* 4 (2017) 110–115. <https://doi.org/10.1089/3dp.2016.0054>.

[168] J.-H. Hong, T. Yu, S.-J. Park, Y.-H. Kim, Repetitive recycling of 3D printing PLA filament as renewable resources on mechanical and thermal loads, *Int. J. Mod. Phys. B.* 34 (2020) 2040147. <https://doi.org/10.1142/S0217979220401475>.

[169] V. Gil Muñoz, L.M. Muneta, R. Carrasco-Gallego, J. de Juanes Marquez, D. Hidalgo-Carvajal, Evaluation of the Circularity of Recycled PLA Filaments for 3D Printers, *Applied Sciences.* 10 (2020) 8967. <https://doi.org/10.3390/app10248967>.

[170] C.E. Banks, T.J. Davies, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites, *Chem. Commun.* (2005) 829. <https://doi.org/10.1039/b413177k>.

[171] T.J. Davies, M.E. Hyde, R.G. Compton, Nanotrench Arrays Reveal Insight into Graphite Electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5121–5126. <https://doi.org/10.1002/anie.200462750>.

[172] M. Pumera, T. Sasaki, H. Iwai, Relationship between Carbon Nanotube Structure and Electrochemical Behavior: Heterogeneous Electron Transfer at Electrochemically Activated Carbon Nanotubes, *Chem. Asian J.* 3 (2008) 2046–2055. <https://doi.org/10.1002/asia.200800218>.

[173] Jan Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, n.d.

[174] M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz, Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid), *Polymer Testing.* 28 (2009) 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.012>.

[175] R. Dua, Z. Rashad, J. Spears, G. Dunn, M. Maxwell, Applications of 3D-Printed PEEK via Fused Filament Fabrication: A Systematic Review, *Polymers.* 13 (2021) 4046. <https://doi.org/10.3390/polym13224046>.

[176] E. Mackiewicz, T. Wejrzanowski, B. Adamczyk-Cieślak, G.J. Oliver, Polymer–Nickel Composite Filaments for 3D Printing of Open Porous Materials, *Materials.* 15 (2022) 1360. <https://doi.org/10.3390/ma15041360>.

- [177] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, A. Lysik, S.H. Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, C.-G. Lee, Microstructure driven design of porous electrodes for molten carbonate fuel cell application: Recent progress, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 25719–25732. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.038>.
- [178] P. Actis, A. Denoyelle, R. Boukherroub, S. Szunerits, Influence of the surface termination on the electrochemical properties of boron-doped diamond (BDD) interfaces, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 402–406. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.12.032>.
- [179] J.G. Velasco, Determination of standard rate constants for electrochemical irreversible processes from linear sweep voltammograms, *Electroanalysis*. 9 (1997) 880–882. <https://doi.org/10.1002/elan.1140091116>.
- [180] S.J. Konopka, Bruce. McDuffie, Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1741–1746. <https://doi.org/10.1021/ac50160a042>.
- [181] Y. Show, M.A. Witek, P. Sonthalia, G.M. Swain, Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *Chem. Mater.* 15 (2003) 879–888. <https://doi.org/10.1021/cm020927t>.
- [182] A.F. Azevedo, N.A. Braga, F.A. Souza, J.T. Matsushima, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films, *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 462–465. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.006>.
- [183] R. Hoffmann, A. Kriele, H. Obloh, J. Hees, M. Wolfer, W. Smirnov, N. Yang, C.E. Nebel, Electrochemical hydrogen termination of boron-doped diamond, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 052103. <https://doi.org/10.1063/1.3476346>.
- [184] M. Velický, K.Y. Tam, R.A.W. Dryfe, On the stability of the silver/silver sulfate reference electrode, *Anal. Methods*. 4 (2012) 1207. <https://doi.org/10.1039/c2ay00011c>.
- [185] H. Yang, W.R. Leow, X. Chen, 3D Printing of Flexible Electronic Devices, *Small Methods*. 2 (2018) 1700259. <https://doi.org/10.1002/smt.201700259>.
- [186] R. Su, S.H. Park, Z. Li, M.C. McAlpine, 3D printed electronic materials and devices, in: *Robotic Systems and Autonomous Platforms*, Elsevier, 2019: pp. 309–334. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102260-3.00013-5>.
- [187] A.H. Espera, J.R.C. Dizon, Q. Chen, R.C. Advincula, 3D-printing and advanced manufacturing for electronics, *Prog Addit Manuf.* 4 (2019) 245–267. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00077-7>.
- [188] A.G. Crevillen, C.C. Mayorga-Martinez, J.V. Vaghasiya, M. Pumera, 3D-Printed SARS-CoV-2 RNA Genosensing Microfluidic System, *Adv Materials Technologies*. (2022) 2101121. <https://doi.org/10.1002/admt.202101121>.
- [189] F. Novotný, V. Urbanová, J. Plutnar, M. Pumera, Preserving Fine Structure Details and Dramatically Enhancing Electron Transfer Rates in Graphene 3D-Printed Electrodes via Thermal Annealing: Toward Nitroaromatic Explosives Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 35371–35375. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06683>.
- [190] J. Sorocki, I. Piekarczyk, I. Slomian, S. Gruszczynski, K. Wincza, Realization of Compact Patch Antennas on Magneto-Dielectric Substrate Using 3D Printing Technology with Iron-Enhanced PLA Filament, in: *2018 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA)*, IEEE, Cartagena des Indias, 2018: pp. 185–188. <https://doi.org/10.1109/ICEAA.2018.8520472>.
- [191] M. Pierpaoli, A. Dettlaff, M. Szopińska, K. Karpienko, M. Wróbel, A. Łuczkiwicz, S. Fudala-Książek, R. Bogdanowicz, Simultaneous opto-electrochemical monitoring of carbamazepine and its electro-oxidation by-products in wastewater, *Journal of Hazardous Materials*. 419 (2021) 126509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126509>.
- [192] P. Niedziałkowski, Z. Cebula, N. Malinowska, W. Biało-brzeska, M. Sobaszek, M. Ficek, R. Bogdanowicz, J.S. Anand, T. Ossowski, Comparison of the paracetamol electrochemical determination using

boron-doped diamond electrode and boron-doped carbon nanowalls, *Biosensors and Bioelectronics*. 126 (2019) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.063>.

[193] R.F. Savinell, R.L. Zeller, J.A. Adams, Electrochemically Active Surface Area: Voltammetric Charge Correlations for Ruthenium and Iridium Dioxide Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 489–494. <https://doi.org/10.1149/1.2086468>.

[194] O. Reid, F.S. Saleh, E.B. Easton, Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability, *Electrochimica Acta*. 114 (2013) 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.050>.

[195] M. Sobaszek, K. Siuzdak, J. Ryl, M. Sawczak, S. Gupta, S.B. Carrizosa, M. Ficek, B. Dec, K. Darowicki, R. Bogdanowicz, Diamond Phase (sp^3 - C) Rich Boron-Doped Carbon Nanowalls (sp^2 - C): Physicochemical and Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 20821–20833. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06365>.

[196] E.S. Da Silva, N.M.M. Moura, M.G.P.M.S. Neves, A. Coutinho, M. Prieto, C.G. Silva, J.L. Faria, Novel hybrids of graphitic carbon nitride sensitized with free-base meso-tetrakis(carboxyphenyl) porphyrins for efficient visible light photocatalytic hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*. 221 (2018) 56–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.079>.

[197] D. Banerjee, K.J. Sankaran, S. Deshmukh, M. Ficek, G. Bhattacharya, J. Ryl, D.M. Phase, M. Gupta, R. Bogdanowicz, I.-N. Lin, A. Kanjilal, K. Haenen, S.S. Roy, 3D Hierarchical Boron-Doped Diamond-Multilayered Graphene Nanowalls as an Efficient Supercapacitor Electrode, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 15458–15466. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03628>.

[198] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation,” *Nature Nanotech.* 6 (2011) 534–534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>.

[199] R. Alcántara, J.M. Jiménez-Mateos, P. Lavela, J.L. Tirado, Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*. 3 (2001) 639–642. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00244-2).

[200] S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.Ya. Vul', Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds, *Diamond and Related Materials*. 16 (2007) 2063–2066. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.010>.

[201] O. Laput, I. Vasenina, M.C. Salvadori, K. Savkin, D. Zuza, I. Kurzina, Low-temperature plasma treatment of polylactic acid and PLA/HA composite material, *J Mater Sci*. 54 (2019) 11726–11738. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03693-4>.

[202] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Progress in Polymer Science*. 25 (2000) 1463–1502. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00032-0).

[203] R.G. Burela, J.N. Kamineni, D. Harursampath, Multifunctional polymer composites for 3D and 4D printing, in: *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*, Elsevier, 2020: pp. 231–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816805-9.00008-9>.

[204] C.M. González-Henríquez, M.A. Sarabia-Vallejos, J. Rodríguez-Hernandez, Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications, *Progress in Polymer Science*. 94 (2019) 57–116. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.03.001>.

[205] M. Rafiee, R.D. Farahani, D. Therriault, Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey, *Adv. Sci.* 7 (2020) 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.

Spis ilustracji

Rysunek 1. Oryginalna drukarka Darwin wydana w 2007 roku [4].	14
Rysunek 2. Schemat drukowania obiektu w technologii FDM.	15
Rysunek 3. Wzór chemiczny monomeru PLA.	17
Rysunek 4. Schemat aktywacji powierzchni elektrochemicznej elektrod CB-PLA drukowanych 3D w technologii FDM.	21
Rysunek 5. Wydruki własne czaszek na drukarce dwueskruderowej MakerBot Method z użyciem PVA jako materiału podporowego. Po rozpuszczeniu podpór nie stosowano żadnej dodatkowej obróbki powierzchni. Z lewej czaszka przypominająca ludzką, z prawej mopsia. Tego typu wydruki mogą być używane nie tylko jako ozdoby ale i w celach dydaktycznych czy do prototypowania.	31
Rysunek 6. Układ trójelektrodowy wydrukowany przy użyciu ekstrudera dwumateriałowego. Kolor biały - niedomieszczony PLA, izolator elektryczny kolor czarny - przewodzące CB-PLA.	33
Rysunek 7. a) Esktruder Wellzoom B2, b) plastyfikator Mflow, c) żyłka filamentu $\phi = 1,75$ mm tłoczona przy użyciu plastyfikatora.	37
Rysunek 8. Używane drukarki 3D: a) Creality Ender 3, b) Zmorph Fab.	40
Rysunek 9. Zdjęcie celki pomiarowej używanej w pomiarach elektrochemicznych.	44
Rysunek 10. Widma impedancyjne w projekcji Bodego (wykresy przesunięcia fazowego w okienku) zarejestrowane przed i po aktywacji powierzchni CB-PLA z wykorzystaniem ablacji laserowej, a, b) w powietrzu, c, d) w helu. Dla różnych gęstości energii przy ilości pulsów $n_{imp} = 20$ a, c). Dla różnej ilości pulsów, przy gęstości energii 0,64 J/cm ² b, d). Elektrolit: 1mM [Ru(NH ₃) ₆] ^{2+/3+} w 0,1 M KCl [56].	51
Rysunek 11. Zdjęcia przekroju poprzecznego CB-PLA: a) elektroda niemodyfikowana, b-d) elektrody poddane ablacji laserowej w atmosferze powietrza dla liczby pulsów $n_{imp} = 20$ przy różnych gęstościach energii b) 0,64 J/cm ² , c) 0,9 J/cm ² , d) 1,15 J/cm ² [56].	52
Rysunek 12. Mikrofotografie elektrod CB-PLA pokazujące a,d,e) topografię i c,d) przekrój poprzeczny w różnych atmosferach – a,b,d) atmosfera powietrza i c,e) atmosfera helu. Parametry ablacji: ilość impulsów $n_{imp} = 20$, gęstość energii 0,64 J/cm ² [56].	54
Rysunek 13. a) Widma spektroskopii Ramana zarejestrowane dla wydrukowanych 3D elektrod CB-PLA: przekroju poprzecznego, elektrody niemodyfikowanej, elektrody poddanej ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu. Tło każdej krzywej wskazuje na odchylenie standardowe widm mierzonych w różnych punktach. b) Widma spektroskopii Ramana po usunięciu tła fotoluminescencji z przybliżeniem na zakres od 1650 do 1850 cm ⁻¹ [56].	55
Rysunek 14. Widma XPS o wysokiej rozdzielczości obrazujące zmiany udziału węgla i tlenu w chemizmie powierzchni elektrody referencyjnej, po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu, a) C1s, b) O1s. Pomiar kąta zwilżalności poszczególnych elektrod przedstawiono na c).....	57
Rysunek 15. Pomiary voltamperometrii cyklicznej dla elektrod CB-PLA przed i po procesie ablacji laserowej w powietrzu i helu. Szybkość skanowania 100 mV/s. Elektrolit 1mM [Ru(NH ₃) ₆] ^{2+/3+} + 0,1M KCl . Parametry ablacji laserowej: gęstość energii 0,64 J/cm ² , ilość impulsów $n_{imp}=20$ [56].	60
Rysunek 16. a, b) Mechanizm elektrochemicznego utleniania kofeiny na powierzchni elektrod CB-PLA, skany c) CV i d) DPV dla detekcji kofeiny na różnych elektrodach CB-PLA. Pomiary wykonane dla stężenia	

kofeiny 1 mM w roztworze 0.01 M PBS, przed i po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu. Parametry ablacji, gęstość mocy 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{imp} = 20$ [56]...... 62

Rysunek 17. Skany CV reprezentujące efektywność aktywacji powierzchni elektrod CB-PLA w środowisku 1M HCl oraz 1M NaOH przy różnych zakresach polaryzacji. Testy przeprowadzono w roztworze 2,5mM [Fe(CN)₆]⁴⁻ + 2,5mM [Fe(CN)₆]³⁻ w 0,5M Na₂SO₄ z szybkością skanowania 50 mV/s [36]...... 63

Rysunek 18. Skany CV: a) dla różnych stężeń proteiny K, b) dla różnego czasu ekspozycji elektrody na działanie enzymu przy stężeniu 0,6 mg/ml [36]. 64

Rysunek 19. Skany CV reprezentujące różne parametry ablacji FSL w 1,25 mM [Fe(CN)₆]⁴⁻ + 1,25 mM [Fe(CN)₆]³⁻ + 0,1 M KCl..... 67

Rysunek 20. a) Skany CV (100 mV/s) oraz b) widma EIS w projekcji Nyquista dla elektrod CB-PLA poddanych ablacji przy różnych wartościach energii FSL i dla lasera Nd:YAG. Linia ciągła na rysunku b) pokazuje dopasowanie za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego [126]. Elektrolit: 1 mM [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} + 0,1M KCl. 68

Rysunek 21. Obrazowanie SEM topografii elektrod CB-PLA po ablacji laserem femtosekundowym przy różnych energiach wiązki: a) E10, b) E25, c) E50, d) E100 [126]...... 71

Rysunek 22. a) Idea procesu lokalnej ablacji laserowej elektrod CB-PLA, kolorem czerwonym oznaczono obszar poddany ablacji, b,c) widma impedancyjne w projekcji Nyquista dla elektrod z różnym udziałem powierzchni poddanej ablacji od 10 do 100%, b) w [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, c) w [Fe(CN)₆]^{3-/4-} [126]. 72

Rysunek 23. a-f) - Różne szybkości skanowania CV dla elektrod CB-PLA, o różnym stopniu udziału aktywowanej powierzchni, g) - zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $I_a = f(v^{1/2})$, h) - zależność pomiędzy PAE a powierzchnią poddaną ablacji laserowej w 1mM [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} in 0,1M KCl. Parametry ablacji FSL: E100, v=2500 mm/s, 1 skan. 74

Rysunek 24. Skan SECM powierzchni elektrody CB-PLA tipem o średnicy 10 μm. Różnica aktywności pomiędzy obszarami zobrazowanymi kolorem czerwonym i czarnym wynika z topografii próbki wydrukowanej 3D..... 77

Rysunek 25. a) Skan SECM powierzchni elektrody CB-PLA poddanej lokalnej ablacji FSL (E100, 2500 mm/s 1 skan) tipem Pt o średnicy 100 μm, b) mapa efektywnej stałej szybkości reakcji k_{eff} regeneracji zredukowanej formy ferrocenometanolu oszacowana na podstawie skanu SECM, c) topografia powierzchni elektrody CB-PLA po lokalnej aktywacji FSL. Elektrolit: 0,8mM ferrocenometanol + 0,1M KCl. Szybkość skanowania 25 μm s⁻¹ [126]...... 78

Rysunek 26. Maski wydrukowane 3D z PLA mające na celu odstonięcie powierzchni elektrod CB-PLA, które zostały poddane ablacji Nd:YAG. Grubość masek wynosiła 2mm [126]. 79

Rysunek 27. a,b) - CV dla różnych szybkości skanowania od 5 do 800 mV/s elektrod CB-PLA poddanych lokalnej aktywacji 25 i 90% laserem Nd:YAG, c) - porównanie CV (100 mV/s) dla różnych udziałów powierzchni aktywowanej Nd:YAG, d) - zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $I_a = f(v^{1/2})$, e) - zależność pomiędzy PAE a powierzchnią poddaną ablacji laserowej, f) - widma EIS dla różnych udziałów powierzchni aktywowanej Nd:YAG. Elektrolit: 1mM [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} + 0.1M KCl, parametry lasera Nd:YAG: gęstość mocy 0,64 J/cm², ilość impulsów $n_{imp} = 20$ [126]. 80

Rysunek 28. Schemat obrazujący różnice w mechanizmie ablacji pomiędzy laserem nanosekundowym i femtosekundowym [126]...... 81

Rysunek 29. Pomiary CV komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x, a) PP przetwarzana w 190°C, b) PP przetwarzana w 200°C, c) Alfaohm, d) V-PLA. Elektrolit: 1,25 mM [Fe(CN)₆]⁴⁻ + 1,25 mM [Fe(CN)₆]³⁻ + 0,1 M KCl..... 85

Rysunek 30. Elektroda wydrukowana z PP po pięciokrotnym przetworzeniu z wyprowadzonym kontaktem elektrycznym oraz wieczko celki pomiarowej do mocowania elektrod, zaprojektowane oraz wydrukowane 3D.....	86
Rysunek 31. Pomiary EIS w projekcji Nyquista komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x, a) PP przetwarzana w 190°C, b) PP przetwarzana w 200°C, c) Alfaohm, d) V-PLA. Elektrolit: 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 1,25 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ + 0,1 M KCl. Kropki: wartości pomiarowe, linia ciągła: wartości wyliczone za pomocą obwodu zastępczego $R_e(\text{CPE}-R_{CT})$	89
Rysunek 32. Pomiary DSC wielokrotnie przetwarzanych filamentów komercyjnych.	91
Rysunek 33. Skany CV elektrod BDD wygrzewanych w temperaturze 200°C przez 1 min i 10 min oraz w 400°C przez 10 min w porównaniu z elektrodą niepoddaną obróbce. Szybkość skanowania 50 mV/s, elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 0,5 M Na_2SO_4	94
Rysunek 34. Mikrofotografie powierzchni elektrod BDD: a) referencja, b) wygrzewana w 200°C przez 1 min, c) wygrzewana w 200°C przez 10 min, d) wygrzewana w 400°C przez 10 min.	95
Rysunek 35. Mapy topograficzne (X_1) i rezystancyjne (X_2) elektrod BDD wykonane przy pomocy mikroskopii sił atomowych: a _{1,2}) referencyjna, b _{1,2}) wygrzewana w 200°C przez 10 min, c _{1,2}) wygrzewana w 400°C przez 10 min.	97
Rysunek 36. Mapy topograficzne (X_1) i rezystancyjne (X_2) elektrod BDD wykonane przy pomocy mikroskopii sił atomowych: a _{1,2}) – elektroda uwodorniona, b _{1,2}) elektroda poddana polaryzacji anodowej w 1M H_2SO_4 , przez 30 min, przy potencjale + 2,5 V wzgl. Ag AgCl, c _{1,2}) – elektroda wygrzewana przez 10 min w temp. 600°C w atmosferze powietrza, d _{1,2}) elektroda przetrzymywana w warunkach laboratoryjnych przez 2 lata, temp. 25°C, wilgotność otoczenia.	99
Rysunek 37. Wyniki analizy termogravimetrycznej komercyjnego przewodzącego kompozytu polimerowego ProtoPasta [56].....	101
Rysunek 38. a) Skany CV dla elektrod BDD wygrzewanych w piecu w temperaturze 600°C, szybkość skanowania 50 mV/s, b) zależność prądu pikowego anodowego w funkcji szybkości skanowania $I_A=f(v^{1/2})$. Elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 0,5 M Na_2SO_4 [105]	102
Rysunek 39. Mikrofotografie powierzchni elektrod BDD poddanym działaniu temperatury 600°C przez: a) 10 min, b) 30 min, c) 90 min [105].	104
Rysunek 40. Pomiary CV dla elektrod BDD uwodornionych w plazmie wodorowej po procesie utleniania termicznego w temperaturze 600°C. Szybkość skanowania 50 mV/s, elektrolit: 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 0,5 M Na_2SO_4	105
Rysunek 41. Mikrografie SEM, a) DND, b) BCNW_GC.....	109
Rysunek 42. Wykresy napełniaczy zmierzonych za pomocą metody BET, otrzymane z izoterm adsorpcji azotu.	110
Rysunek 43. Widma XPS proszków nanodiamentowych użytych jako napełniaczy w kompozytach PLA. a,b) DND, c,d) BCNW_GC.....	111
Rysunek 44. Dyfraktogramy XRD dla użytych do produkcji przewodzących kompozytów polimerowych napełniaczy nanodiamentowych.	113
Rysunek 45. Widma FTIR czystego PLA oraz jego kompozytów z sadzą oraz z sadzą i nanodiamentami.	114

Rysunek 46. Pomiarzy przewodnictwa kompozytów polimerowych wykonane za pomocą spektroskopii impedancyjnej.....	115
Rysunek 47. Pomiar CV przewodzących kompozytów polimerowych CB_PLA z dodatkiem nanodiamentów jako napełniaczy a) DND, b) BCNW_GC. Elektrolit: 2,5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 1 M KCl.....	116
Rysunek 48. Pierwszy projekt i wydruk elektrody PLA/CB-PLA. Wyprowadzenie elektryczny znajduje się na powierzchni elektrody.....	118
Rysunek 49. Drugi projekt i wydruki elektrod PLA/CB-PLA z kontaktem elektrycznym schowanym pod warstwą polimeru nieprzewodzącego. Elektroda z obudową szarą drukowana w orientacji poziomej, z białą w orientacji pionowej.	119
Rysunek 50. Projekt oraz wydruki w orientacji poziomej i pionowej ośmiu punktów o średnicy 1 mm każdy, mających odpowiadać macierzy mikroelektrod.....	120
Rysunek 51. Projekt oraz wydruki w orientacji poziomej i pionowej czterech niezależnych od siebie obszarów o średnicy 2 mm każdy.....	120
Rysunek 52. Układ dwóch niezależnych elektrod PLA/CB-PLA, drukowanych 3D, w których to jedna z elektrod jest elektrodą pracującą, druga przeciwelektrodą.	121
Rysunek 53. Układ trzech niezależnych elektrod PLA/CB-PLA drukowanych 3D technologią FDM.	122
Rysunek 54. Dedykowana do układów trójelektrodowych celka pomiarowa wydrukowana z żywicy światłoutwardzalnej w technologii SLA.	123
Rysunek 55. Skany CV dla koncepcyjnych elektrod kompozytowych PLA/CB-PLA po aktywacji elektrochemicznej. Szybkość skanowania 100 mV/s, elektrolit: 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ + 0.1M KCl.....	124

Spis tabel

Tabela 1. Krótka charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych w technologii FDM druku 3D [27,28].	18
Tabela 2. Skład mieszanek polimerowych PLA, przewodzącej sadzy Ensaco 250G z dodatkami proszków diamentowych. Całkowita masa wejściowa każdego wsadu wynosiła 25 g.....	39
Tabela 3. Porównanie parametrów laserów Nd:YAG i FSL [126].	42
Tabela 4. Skład chemiczny powierzchni w % at. elektrody referencyjnej, po ablacji laserowej w atmosferze powietrza i helu, na podstawie analizy XPS.....	58
Tabela 5. Parametry CV i EIS dla elektrod poddanych ablacji różnymi mocami FSL oraz dla Nd:YAG	69
Tabela 6. Wyliczone na podstawie pomiaru EIS parametry elektryczne dla elektrod CB-PLA poddanych ablacji FSL z różnym udziałem powierzchni aktywowanej w $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	72
Tabela 7. Wartości ΔE i k^0_{obs} dla CV z szybkością skanowania 100 mV/s.	76
Tabela 8. Wartości ΔE i I_a dla skanów CV komercyjnych filamentów przewodzących przetworzonych kilkakrotnie.....	88

Tabela 9. Wyliczone parametry widm impedancyjnych komercyjnych filamentów przetworzonych 1x, 2x, 4x i 6x,.....	90
Tabela 10. Zestawione tabelarycznie wyniki pomiarów DSC, przetwarzanych filamentów komercyjnych	91
Tabela 11. Wartości maksymalnego prądu piku anodowego i_A oraz wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, dla elektrody BDD referencyjnej oraz wygrzewanych w 200°C i 400°C.....	95
Tabela 12. Wartości maksymalnego prądu piku anodowego i_A , wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, oraz wartości stałej szybkości reakcji dla elektrod BDD poddanych utlenianiu w wysokiej temperaturze.....	103
Tabela 13. Wartości maksymalnego prądu piku anodowego i_A oraz wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 50 mV/s, dla elektrod BDD uwodornionych w plazmie wodorowej po procesie utleniania termicznego w temperaturze 600°C.	105
Tabela 14. Powierzchnia BET napętniaczy, otrzymana z izoterm adsorpcji azotu	110
Tabela 15. Analiza XPS proszków DND oraz BCNW_GC użytych jako napętniacze przy produkcji przewodzących kompozytów polimerowych.....	112
Tabela 16. Wyniki MFR, MVR, gęstości oraz T_g przewodzących mieszanek kompozytowych z CB i nanodiantami jako napętniaczem.	114
Tabela 17. Wartości separacji pików ΔE wyliczone na podstawie skanów CV o szybkości skanowania 100 mV/s, kompozytów CB_PLA z napętniaczmi nanodiantowymi.....	117

Wykaz dorobku naukowego

Publikacje stanowiące element rozprawy doktorskiej:

1. **Cieślik M.**, Sawczak M., Jendrzewski R., Celej J., Nogala W., Ryl J., Locally sculptured modification of the electrochemical response of conductive poly(lactic acid) 3D prints by femtosecond laser processing// ELECTROCHIMICA ACTA,- 416, 1 June 2022, 140288. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140288 (Q1, IF₂₀₂₀ = 6.901)
2. Koterwa A., Kaczmarzyk I., Mania S., **Cieślik M.**, Tylingo R., Ossowski T., Bogdanowicz R., Niedziałkowski P., Ryl J., The role of electrolysis and enzymatic hydrolysis treatment in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly (lactic acid) structures// APPLIED SURFACE SCIENCE - 574, 1 February 2022, 151587. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151587 (Q1, IF₂₀₂₁ = 6.707)
3. Glowacki M., **Cieślik M.**, Sawczak M., Koterwa A., Kaczmarzyk I., Jendrzewski R., Szykiewicz L., Ossowski T., Bogdanowicz R., Niedziałkowski P., Ryl J., Helium-assisted, solvent-free electro-activation of 3D printed conductive carbonpolylactide electrodes by pulsed laser ablation// APPLIED SURFACE SCIENCE – 556, 1 August 2021, 149788 (Q1, IF₂₀₂₁ = 6.707)
4. Ryl J., **Cieślik M.**, Zieliński A., Ficek M., Dec B., Darowicki K., Bogdanowicz R.: High-Temperature Oxidation of Heavy Boron-Doped Diamond Electrodes: Microstructural and Electrochemical Performance Modification// MATERIALS -Vol. 13,iss. 4 (2020), s.1-16. DOI: 10.3390/ma13040964 (Q2, IF₂₀₂₀ = 3.623)
5. Ryl J., Wysocka J., **Cieślik M.**, Gerengi H., Ossowski T., Krakowiak S., Niedziałkowski P.: Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments// ELECTROCHIMICA ACTA. -Vol. 304, (2019), s.263-274. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.012 (Q1, IF₂₀₁₉ = 6.215)

Pozostałe publikacje naukowe:

1. Mostafa N., Qhtani M., Alotaibi S., Zaki Z., Alharthi S., **Cieślik M.**, Górnicka A., Ryl J., Boukherroub R., Amin M.: Cathodic activation of synthesized highly defective monoclinic hydroxyl-functionalized ZrO₂ nanoparticles for efficient electrochemical production of hydrogen in alkaline media// INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH -Vol. 44,iss. 13 (2020), s.10695-10709. DOI: 10.1002/er.5713 (Q1, IF₂₀₂₀ = 5.164)
2. Mania S., **Cieślik M.**, Konzorski M., Świącikowski P., Nelson A., Banach A., Tylingo R.: The Synergistic Microbiological Effects of Industrial Produced Packaging Polyethylene Films Incorporated with Zinc

Nanoparticles// POLYMERS -Vol. 12,iss. 5 (2020), s.1198-. DOI: 10.3390/polym12051198 (Q1, IF₂₀₂₀ = 4.329)

3. **Cieślak M.**, Darowicki K.: Intergranular Corrosion Detection Using Electromagnetic Transducers for Ultrasonic Testing// ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS -Vol. 65,iss. 1 (2020), s.103-108. DOI: 10.24425/amm.2019.131102 (Q4, IF₂₀₁₉ = 0.767)
4. Mania S., Partyka K., Pilch J., Augustin E., **Cieślak M.**, Ryl J., Jinn J., Wang Y., Michałowska A., Tylingo R.: Obtaining and Characterization of the PLA/Chitosan Foams with Antimicrobial Properties Achieved by the Emulsification Combined with the Dissolution of Chitosan by CO₂ Saturation// MOLECULES -Vol. 24,iss. 24 (2019), s.1-17. DOI: 10.3390/molecules24244532 (Q2, IF₂₀₁₉ = 3.267)
5. Zieliński A., **Cieślak M.**, Sobaszek M., Bogdanowicz R., Darowicki K., Ryl J.: Multifrequency Nanoscale Impedance Microscopy (m-NIM): A novel approach towards detection of selective and subtle modifications on the surface of polycrystalline boron-doped diamond electrodes// ULTRAMICROSCOPY. -, (2019), s.34-45. DOI: 10.1016/j.ultramic.2019.01.004 (Q2, IF₂₀₁₉ = 2.452)
6. Wysocka J., **Cieślak M.**, Krakowiak S., Ryl J.: Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media// ELECTROCHIMICA ACTA. -Vol. 289, (2018), s.175-192. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.08.070 (Q1, IF₂₀₁₈ = 5.383)
7. Ryl J., Gawęł Ł., **Cieślak M.**, Gerengi H., Lentka G., Slepski P.: Instantaneous Impedance Analysis of Non-Stationary Corrosion Process: a Case Study of Carbon Steel in 1M HCl// International Journal of Electrochemical Science. -Vol. 12, (2017), s.6908-6919. DOI: 10.20964/2017.07.15 (Q4, IF₂₀₁₇ = 1.369)

sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania IF	Ogólna liczba cytowań (bez autocytowań)*	Index Hirscha*
52,884	161	7

*dane z dnia 20.06.2022, Scopus

Wykonawstwo w projektach naukowych:

- Studium wpływu zielonych inhibitorów na proces korozji stopów aluminium. Projekt pod kierownictwem dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG, MNiSW IUVENTUS Plus IP2015 067574
- Technologia addytywnego wytwarzania elektroaktywnych przestrzennych struktur z kompozytów polilaktydu wzmacnianego diamentem. Projekt pod kierownictwem dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG, NCN SONATA BIS 2020/38/E/ST8/00409
- Gradient funkcjonalny uzyskany poprzez kluczowe domieszkowanie w katalitycznie aktywnych elektrodach dla ogniw z ceramicznym przewodnikiem protonowym. Projekt pod kierownictwem dr inż. Sebastian Wachowicz, NCN ERANET 2018/30/Z/ST5/00915
- Zaprojektowanie wielogłowicowego systemu druku 3D, do produkcji biokompatybilnych rusztowań w oparciu o niestabilną formę chitozanu domieszkowanego agarozą. Projekt pod kierownictwem dr inż. Szymon Mania, IDUB ARGENTUM 2022

- Autorski system kontroli stanu powierzchni wyrobów ze stali ferromagnetycznych przeznaczonych do pracy w warunkach o podwyższonych wymaganiach wytrzymałościowych. Projekt pod kierownictwem firmy NNT sp. z o.o, POIR.01.01.01-00-1168/21

Uczestnictwo w konferencjach naukowych:

- Kongres Technologii Chemicznej, 2018
- Referat: Intergranular corrosion problems and inspection methods, Corrosion 2019, Warszawa, 28.05.2019
- Poster: Surface activation of 3D printed CB-PLA electrodes by laser ablation, International Symposium
- on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków, 10.06.2021 (konferencja online)
- Poster: Local surface electrochemical activation of 3D printed CB-PLA electrodes through femtosecond laser ablation, International Workshop on Functional Nanostructured Materials, Kraków, 06.10.2021, wyróżnienie w konkursie na najlepszy poster
- Poster: The development of dedicated 3D printed poly(lactic acid) structures with conductive fillers for electroanalytical applications, International Conference on Electroanalysis, Wilno, 05.06.2022

Wykaz dorobku przemysłowego

Zgłoszenia patentowe:

- Zgłoszenie patentu europejskiego pt.: Probe for corrosion rate measurement. Znak zgłoszenia: PZ/7916/EP/PA (opracowane rozwiązanie otrzymało najwyższą nagrodę – Grand Prix pośród wszystkich zgłoszonych wynalazków XV Edycji Międzynarodowych Targów Wynalazków i Innowacji INTARG® 2022 – więcej informacji na stronie: <https://chem.pg.edu.pl/node/1831>)

Ekspertyzy przemysłowe:

- Ekspertyza dotycząca przyczyn pęknięcia rurociągu 8"-096-P1059, zamówienie nr WU/0402/2020/MS, **Grupa LOTOS S.A.**
- Wykonanie kart RBI instalacji 920, **Grupa LOTOS S.A.**
- Ekspertyza rur węzłownicy pieca BA1112, BA105, **PKN Orlen S.A**
- Wykonanie kart RBI instalacji DRW3, **PKN Orlen S.A**
- Opracowanie kompleksowego systemu zarządzania korozją, **PKN Orlen S.A**
- Analiza czynników źródeł korozyjnych i erozyjnych w zakładzie PTA we Włocławku, **PKN Orlen S.A**