

## **DRUK 3D OKIEM ELEKTROCHEMIKA**

### **3D PRINTING – AN ELECTROCHEMIST POINT OF VIEW**

**Olga Szymaniec,<sup>1</sup> Grzegorz Kowalski,<sup>1</sup> Bartłomiej Hurny,<sup>1</sup> Karolina Kwaczyński,<sup>1</sup> Łukasz Półtorak<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>*Uniwersytet Łódzki, Electrochemistry@Soft Interfaces (E@SI) Team, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403, Łódź.*

*\*e-mail: lukasz.poltorak@chemia.uni.lodz.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Techniki druku 3D wykorzystywane do zastosowań elektrochemicznych

1.1. Osadzanie topionego materiału

1.2. Bezpośrednie pisanie tuszem

2. Materiały przewodzące używane do druku 3D

3. Aktywacja elektrod

4. Wytwarzanie elektrod (pseudo)referencyjnych

5. Zastosowania druku 3D

5.1. Elektroanaliza

5.2. Magazynowanie energii

5.3. Naczynia elektrochemiczne

6. Wnioski

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Olga Szymaniec** – studiuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Swoją pracę licencjacką, dotyczącą elektrod drukowanych techniką 3D, realizowała w zespole Electrochemistry@Soft Interfaces. Pani Szymaniec jest współautorką jednego artykułu naukowego opublikowanego w czasopiśmie Scientific Reports. Jej zainteresowania naukowe dotyczą druku 3D, chemii kosmetycznej oraz elektroanalizy.



<https://orcid.org/0009-0002-9659-4802>

**Grzegorz Kowalski** – jest studentem drugiego roku studiów drugiego stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Praca licencjacka Pana Kowalskiego dotyczyła badania elektrokatalitycznej redukcji tlenu na granicy fazowej typu ciecz-ciecz. W chwili obecnej jest wykonawcą w projekcie Sonata finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki. Jego badania dotyczą wytwarzania elektrod drukowanych techniką 3D do oznaczania związków psychotropowych. Pan Kowalski realizuje swoje badania w zespole Electrochemistry@Soft Interfaces.



<https://orcid.org/0009-0007-7527-2325>

**Bartłomiej Hurny** – realizuje pracę magisterską w zespole Electrochemistry@Soft Interfaces. Jego badania naukowe dotyczą druku DIW (z ang. direct ink writing). Jest odpowiedzialny za przygotowanie tuszu przewodzącego, druk składowych układów elektrochemicznych oraz charakterystykę fizyko-chemiczną wytworzonych elementów.



<https://orcid.org/0009-0009-2446-4583>

**Dr Karolina Kwaczyński** – ukończyła studia licencjackie (2010), magisterskie (2015) oraz studia doktoranckie (2019) na Wydziale Chemii UŁ. Od 2019 roku zatrudniona na stanowisku adiunkt na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej. Badania naukowe dr Kwaczyński są głównie skoncentrowane na opracowaniu nowych czujników elektrochemicznych oraz wytwarzaniu materiałów w procesach wspomaganych elektrochemicznie. Dr Kwaczyński jest/była kierownikiem oraz wykonawcą kilku grantów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz Uniwersytet Łódzki (inicjatywa IDUB). W chwili obecnej jest kierownikiem grantu Sonata „Wytwarzanie 3D platform sensorycznych o podwójnej odpowiedzi (3D-Dual-Sens)”.



<https://orcid.org/0000-0002-7347-2936>

**Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ** – studia licencjackie (2007-2010) oraz magisterskie (2010 – 2012) ukończył na Uniwersytecie w Białymstoku. Tytuł doktora otrzymał w roku 2015 na Lorraine University we Francji. W 2015 – 2018 realizował staż podoktorski na Delft University of Technology w Holandii. W chwili obecnej pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2019-2021 jako adiunkt, 2021 do teraz jako profesor uczelni) gdzie w roku 2021 uzyskał stopień doktora habilitowanego. Badania naukowe dr. hab. Łukasza Półtoraka skupiają się na szeroko pojętej elektrochemii miękkich granic fazowych: spolaryzowane układy fazowe typu ciecz-ciecz, elektrochemia układów trójfazowych (elektroda stała – ciecz – ciecz), układy biomimetyczne bazujące na dwuwarstwach lipidowych, elektrochemicznie wspomagane osadzanie materiałów zachodzące w wyniku reakcji pośrednich oraz zastosowanie druku 3D dla elektrochemii.



<https://orcid.org/0000-0002-8799-8461>

## ABSTRACT

Additive manufacturing (AM) technologies – 3D printing – are a cause of undergoing revolution in the field of electrochemistry. In this review paper, we describe how electrochemistry benefits from 3D printing and how 3D printing can be merged with electrochemical tools. We provide a basic description of the 3D printing technologies that are commonly used to prepare electrodes, parts of electrochemical configurations and electrochemical cells, along with the used materials and their properties. We also underline different methodologies used to activate conductive printouts, a step that is an inherent part of the 3D printed electrodes application. Finally, we cover chosen applications of 3D printed objects covering electroanalytical detection of drugs, biomolecules, and illicit drugs along with the application in energy storage devices.

Keywords: fused deposition modelling, direct ink writing, energy storage, electroanalysis, electrode activation.

Słowa kluczowe: osadzanie topionego materiału, bezpośrednie pisanie tuszem, magazynowanie energii, elektroanaliza, aktywacja elektrod.

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

1,2-DCE	– 1,2-dichloroetan
ABS	– polimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy
AM	– wytwarzanie przyrostowe (z ang. additive manufacturing)
CB	– sadza (z ang. carbon black)
CB/PLA	– sadza/poli(kwas mlekowy) (z ang. carbon black/poly(lactic acid))
CNF	– nanowłókna węglowe (z ang. carbon nanofibers)
CV	– woltamperometria cykliczna (z ang. cyclic voltammetry)
DPASV	– anodowa woltamperometria strippingowa pulsowo-różnicowa (z ang. differential pulse anodic stripping voltammetry)
DIW	– bezpośrednie pisanie tuszem (z ang. direct ink writing)
DPV	– woltamperometria pulsowo-różnicowa (z ang. differential pulse voltammetry)
FDM	– osadzanie topionego materiału (z ang. fused deposition modelling)
G	– grafen
G/PLA	– grafen/poli(kwas mlekowy) (z ang. graphene/ poly(lactic acid))
LOD	– granica wykrywalności (z ang. limit of detection)
LOQ	– granica oznaczalności (z ang. limit of quantification)
MWCNT	– wielościenne nanorurki węglowe (z ang. multi-walled carbon nanotubes)
PBS	– sól fizjologiczna buforowana fosforanem (z ang. phosphate-buffered saline)
PEDOT	– poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PES	– poli(bursztynian etylenu) (z ang. poly(ethylene succinate))
PLA	– polilaktyd, poli(kwas mlekowy) (z ang. polylactide, poly(lactic acid))
PS	– polistyren
PSS	– poli(styrenosulfonian)
rGO/PLA	– zredukowany tlenek grafenu/poli(kwas mlekowy) (z ang. reduced graphene oxide/ poly(lactic acid))
SWV	– woltamperometria fali prostokątnej (z ang. square wave voltammetry)
SWASV	– anodowa woltamperometria strippingowa fali prostokątnej (square wave anodic stripping voltammetry)
TNT	– 2,4,6-trinitrotoluen, trotyl
YSZ	– tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (z ang. yttria-stabilized zirconia)

## WPROWADZENIE

Druk 3D, znany też jako technologia addytywna, na stałe wpisał się w krajobraz laboratoriów elektrochemicznych. Dostępność taniej aparatury, szeroki zakres materiałów drukowalnych, prototypowanie w czasie rzeczywistym, możliwość tworzenia układów pomiarowych oraz dostosowania właściwości materiałów do indywidualnych potrzeb to tylko kilka zalet, które możemy przypisać technologii addytywnej. Z punktu widzenia elektrochemika, druk 3D pozwala na wytwarzanie elektrod o różnorodnej geometrii (która często bezpośrednio przekłada się na właściwości otrzymanych układów) oraz naczyń pomiarowych, dostosowanych do konkretnych potrzeb. W tym artykule skupiamy się na kluczowych aspektach związanych z drukiem 3D, skorelowanych z zastosowaniami elektrochemicznymi. Opiszemy: (i) najczęściej wykorzystywane technologie pozwalające na drukowanie materiałami przewodzącymi prąd elektryczny, (ii) metody aktywacji powierzchni tych elektrod, (iii) zastosowanie druku 3D w elektroanalizie oraz magazynowaniu energii, kończąc na (iv) wykorzystaniu druku 3D do wytwarzania naczyń elektrochemicznych.

### 1. Techniki druku 3D wykorzystywane do zastosowań elektrochemicznych

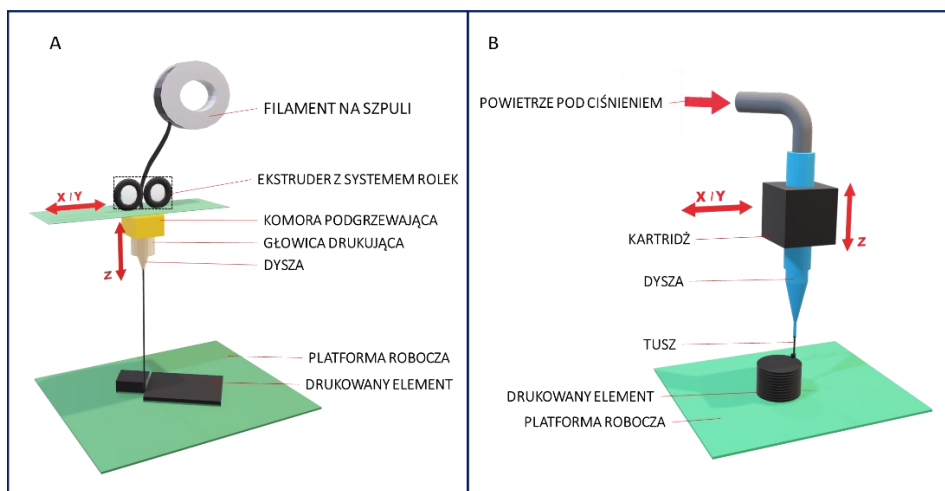
W tym rozdziale skupimy się na dwóch najczęściej wykorzystywanych technikach druku 3D do zastosowań elektrochemicznych. Są nimi osadzanie topionego materiału (FDM) oraz metoda bezpośredniego pisania tuszem (DIW).

#### 1.1. Osadzanie topionego materiału

Osadzanie topionego materiału (z ang. *fused deposition modeling* – FDM) jest technologią wytwarzania przyrostowego. Uważa się ją za najprostszą, najtańszą oraz najbardziej dostępną technikę druku 3D [1]. FDM jest obecnie najpopularniejszą metodą wykorzystywaną w laboratoriach naukowych, o czym świadczą liczne wzmianki w literaturze naukowej [2–5]. Zalety wynikające z wdrożenia FDM do laboratoriów badawczych obejmują: (i) szybkie prototypowanie, (ii) swobodę projektowania, (iii) sprawną modyfikację warunków eksperymentu, (iv) niskie koszty stworzenia projektu, (v) szeroki wybór materiałów drukowalnych oraz (vi) szerokie spektrum kształtów drukowanych obiektów [4].

W technologii FDM wydruki powstają w wyniku mechanicznego wytłaczania przez podgrzaną dyszę na wpół stopionego materiału termoplastycznego, którym jest czysty polimer lub mieszanka polimeru z dodatkami funkcjonalnymi (np. barwniki, cząstki metaliczne, cząstki węglowe). Uproszczony schemat oraz elementy drukarki FDM przedstawiono na Rysunku 1A. Po wytłoczeniu osadzona warstwa wydruku

twardnieje, po czym nanoszone są na nią kolejne, aż do momentu zakończenia procesu [6]. Jakość wydruku w dużej mierze zależy od właściwości fizykochemicznych termoplastycznego materiału, ale również od stopnia zaawansowania i możliwości urządzenia [3]. Podstawowe drukarki 3D, działające w technologii FDM, mogą przetwarzać tylko jeden rodzaj tworzywa termoplastycznego jednocześnie. Istnieją również urządzenia przystosowane do wytłaczania kilku rodzajów polimerów w trakcie jednego wydruku [7].



Rysunek 1. Schemat działania drukarek 3D bazujących na technologii FDM (A) oraz DIW (B)

Figure 1. The schematic representation of the working mechanism of FDM (A) and DIW (B) 3D printers

## 1.2. Bezpośrednie pisanie tuszem

Metoda (z ang.) Direct Ink Writing (DIW), znana też jako (z ang.) Direct Write Fabrication, w terminologii polskojęzycznej figuruje jako metoda bezpośredniego pisania tuszem. DIW polega na wytłaczaniu kolejnych warstw materiału wysokoelastycznego (cieczce reologiczne lub ciecze o dużej lepkości) z dyszy pod wpływem przykładanego ciśnienia. Pierwotnie metoda ta została wykorzystana przez Cesaraniego i innych w 1997 roku do wytwarzania past ceramicznych w spoiwie organicznym [8].

Zasada działania DIW jest analogiczna do technologii FDM, a co za tym idzie jest również stosunkowo prosta. Podstawową różnicą jest mechanizm ekstruzji materiału, który opiera się na przykładanym ciśnieniu, a nie wysokiej temperaturze. Rysunek 1B przedstawia schemat podstawowych elementów budujących głowicę drukarki 3D bazującej na technologii DIW. Elementami charakterystycznymi tej

technologii są: (i) kartridż wypełniony tuszem, (ii) dysza o zmiennych parametrach geometrycznych, (iii) zestaw rurek doprowadzających ciśnienie do kartridża oraz (iv) platforma robocza, na której wytwarzany jest wydruk. Drukarka, na bazie pliku .gcode, porusza dyszą w płaszczyźnie x-y-z lub w płaszczyźnie x-y w przypadku, gdy w osi z porusza się stolik.

Metoda DIW umożliwia zastosowanie wszelkiego rodzaju past o właściwościach reologicznych, które zachowują swoje właściwości mechaniczne po wydrukowaniu lub ewentualnym następczym utwardzeniu. Odpowiednie właściwości wydruków możemy osiągnąć poprzez zastosowanie starannie dobranego składu chemicznego pasty, zoptymalizowanych parametrów druku czy też procesu utwardzania pasty po wytłoczeniu [9]. Zaletą druku DIW jest to, iż materiał bazowy tuszu można w prosty sposób modyfikować polimerami [10–12], białkami [13], grafenem i jego tlenkami [14,15] oraz nano- i mikrocząstkami (metali oraz tlenków metali [16], zeolitami [17]). Intuicyjnie, właściwości wydruków można dobierać poprzez modyfikację ich powierzchni po wydrukowaniu [18]. Przykładem może być powierzchniowa warstwa polikaprolaktonu, nałożona na wydruk Bioglass® (mieszanka tlenku krzemu, tlenku sodu, tlenku wapnia oraz dekatlenku tetrafosforu), zwiększająca jego biokompatybilność [19]. DIW stosowane jest także do wytwarzania urządzeń (lub ich składowych) służących do magazynowania i konwersji energii, takich jak baterie [20], ogniwa paliwowe [21], czy też kondensatory [22].

## 2. Materiały przewodzące używane do druku 3D

Materiały przewodzące, wykorzystywane w procesie druku 3D technologią FDM, bazują na polimerze (lub mieszance polimerów) termoplastycznym oraz dodatkach przewodzących prąd elektryczny, to jest cząstek metalicznych lub różnych odmian alotropowych węgla. Wykazują one zróżnicowane właściwości, m.in. twardość, elastyczność, biokompatybilność oraz przewodnictwo elektryczne. W odniesieniu do drukowalnych materiałów przewodzących, najczęściej stosowanym tworzywem termoplastycznym jest poli(kwas mlekowy) (PLA) [23–25], rzadziej polimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy (ABS) [26], czy polistyren (PS) [27], natomiast jako substancje przewodzące wykorzystuje się głównie sadzę (CB), grafit [28] oraz grafen (G) [29], a w pojedynczych przypadkach nanorurki (MWCNT) [30] i/lub nanowłókna węglowe (CNF) [27]. Wśród komercyjnie dostępnych filamentów przewodzących największym zainteresowaniem naukowym cieszą się Black Magic® i Prografen® – kopolimery PLA oraz grafenu, Proto-pasta® – kopolimer PLA i sadzy oraz Ampere® – kopolimer PLA oraz nanorurek węglowych.

### 3. Aktywacja elektrod

Wykorzystanie FDM w elektroanalizie koncentruje się głównie wokół wytwarzania elektrod pracujących. Do ich produkcji wykorzystuje się filamenty przewodzące, które bezpośrednio po wydrukowaniu nie wykazują zadowalających właściwości elektrochemicznych (elektrody takie charakteryzują się wysokim oporem elektrycznym). Jest to wynik niskiej zawartości dodatków przewodzących prąd elektryczny, w wielu przypadkach wynoszącym zaledwie kilka % [31]. Z tego powodu poprawę właściwości elektrochemicznych można uzyskać poprzez wstępne przygotowanie powierzchni, a mianowicie jej aktywację. Polega ona na selektywnym usunięciu powierzchniowej warstwy tworzywa izolującego i wyeksponowaniu materiału przewodzącego [32]. Przykładowe sposoby obróbki elektrod pracujących drukowanych przestrzennie (za pomocą technologii FDM) przedstawiono w Tabeli 1. Jedną z metod pozwalających na uzyskanie elektrod wykazujących dobre właściwości elektrokatalityczne jest poddanie ich powierzchni działaniu wiązki lasera o dużej mocy. Przykładem jest praca naukowa, w której elektroda pracująca CB/PLA została poddana działaniu kilkudziesięciu impulsów lasera Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm). Procedura ablacji laserowej została przeprowadzona w atmosferze gazu obojętnego (hel), prowadząc do pirolizy warstwy powierzchniowej oraz jednoczesnego przeciwdziałania procesowi utleniania CB/PLA. Korzystny wpływ aktywacji na właściwości elektrod drukowanych został udowodniony podczas badań elektrochemicznych kofeiny, z wykorzystaniem technik voltamperometrii cyklicznej (CV) i voltamperometrii pulsowo-różnicowej (DPV) [33]. Innym sposobem jest aktywacja elektrochemiczna poprzedzona polerowaniem papierem ściernym. Powierzchnię wydrukowanych elektrod z filamentów CB/PLA [32,34,35] oraz G/PLA [36] poddano polerowaniu papierem ściernym o różnej gradacji. Następnie przeprowadzono aktywację elektrochemiczną w roztworze wodorotlenku (np. NaOH), przykładając do elektrody pracującej kolejno potencjał  $> +1.0$  V, a następnie potencjał  $< -1.0$  V przez kilkaset sekund. Parametry te z reguły należy zoptymalizować eksperymentalnie. W roku 2019 grupa badawcza prof. Pumera zaproponowała ciekawą metodę aktywacji elektrod drukowanych z wykorzystaniem kompozytu grafenu i PLA, wykorzystującą proteinazę K [37]. Wydruki zanurzano w  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  roztworze enzymu, a następnie inkubowano je w temperaturze  $37^\circ\text{C}$  przez 28 godzin. Enzym ten skutecznie katalizuje degradację PLA, w rezultacie odsłaniając przewodzącą część elektrod pracujących. Właściwości elektrochemiczne wytworzonych czujników zbadano poprzez detekcję 1-naftolu w środowisku wodnym. Kolejnym przykładem aktywacji elektrod drukowanych jest metoda powierzchniowego rozpuszczania warstwy polimerowej w rozpuszczalnikach organicznych. Jak wykazano w pracy opublikowanej przez Kwaczyński i innych,



elektrody aktywowane rozpuszczalnikowo wykazują zróżnicowane właściwości elektrochemiczne, zależne od użytego rozpuszczalnika [38].

**Tabela 1.** Zestawienie różnych metod aktywacji elektrod drukowanych techniką 3D wraz z zastosowaniem.  
**Table 1.** Overview of the 3D printed electrode activation methodologies along with the applications.

Metoda aktywacji	Rodzaj aktywacji	Czas akt.	Filament	Analit	Metoda anal.	LOD	Ref.
Ablacja laserowa	Fizyczna	-	CB/PLA	Kofeina	CV	0.49 $\mu\text{M}$	[33]
					DPV	0.40 $\mu\text{M}$	
NaOH/PBS	Chemiczna/ Elektrochemiczna	0.5h/ 900s	G/PLA	Dopamina	CV	3.49 $\mu\text{M}$	[39]
					DPV	2.17 $\mu\text{M}$	
					SWV	1.67 $\mu\text{M}$	
Polerowanie papierem ściernym/ NaOH	Fizyczna/ Elektrochemiczna	30s/ 400s	G/PLA	Atropina	SWV	1.00 $\mu\text{M}$	[36]
Proteinaza K	Enzymatyczna	28h	G/PLA	1-naftol	CV	-	[37]
Wyżarzanie termiczne	Fizyczna	3h	G/PLA	Kwas pikrynowy	CV	0.44 $\mu\text{M}$	[40]
Polerowanie papierem ściernym	Fizyczna	30s	G/PLA	TNT	SWV	0.40 $\mu\text{M}$	[41]
DMF/HNO <sub>3</sub> / NaBH <sub>4</sub>	Chemiczna	900s/ 900s/ 900s	rGO/ PLA	Serotonina	DPV	32 nM	[42]
Polerowanie papierem ściernym/ DMF	Fizyczna/ Chemiczna	30s/ 600s	G/PLA	Pb <sup>2+</sup>	SWASV	2.41 nM	[43]
				Sb <sup>3+</sup>	SWASV	14.8 nM	
NaOH/PBS	Chemiczna/ Elektrochemiczna	0.5h/ 900s	G/PLA	L-metionina	SWV	1.39 $\mu\text{M}$	[44]
Polerowanie papierem ściernym/ PBS	Fizyczna/ Elektrochemiczna	30s/ 950s	G/PLA	Kokaina	SWV	6.00 $\mu\text{M}$	[45]
DMF/PBS	Chemiczna/ Elektrochemiczna	600s/ 250s	G/PLA	Zearalenon	CV	0.34 $\mu\text{M}$	[46]
Polerowanie papierem ściernym/ NaOH	Fizyczna/ Elektrochemiczna	- /400s	CB/PLA	Dopamina	SWV	0.10 $\mu\text{M}$	[32]
				Cu <sup>2+</sup>	SWASV	1.53 nM	[34]
				Cd <sup>2+</sup>	SWASV	25.8 nM	[35]
				Pb <sup>2+</sup>	SWASV	13 nM	

#### 4. Wytwarzanie elektrod (pseudo)referencyjnych

FDM może być również stosowany do produkcji elektrod (pseudo)referencyjnych, przykładowo Ag/AgCl [47] bądź wykonanych z filamentów przewodzących (np. CB/PLA [32] lub CNT/CB/PLA [44]). W pierwszym przypadku

ich produkcja to proces kilkietapowy. Autorzy pracy [47] wydrukowali elektrodę z filamentu przewodzącego z domieszką grafenu (G/PLA), a następnie

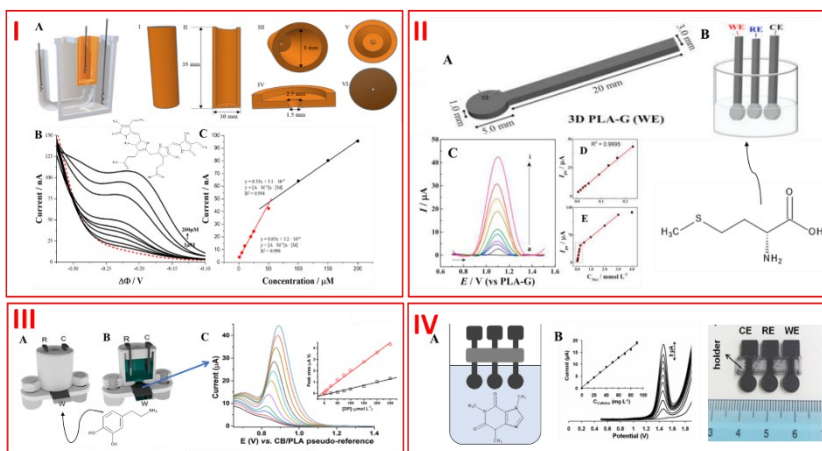
zmodyfikowali jej powierzchnię poprzez zanurzenie w roztworze  $\text{Ag}^+$  oraz przykładanie do niej stałego potencjału katodowego (-0.9 V) przez 800 s. Elektroda pokryta nanocząstkami Ag została w kolejnym etapie poddana działaniu roztworu podchlorynu sodu w celu utlenienia metalicznego Ag do  $\text{AgCl}$ . W wielu pracach funkcję elektrod (pseudo)referencyjnych pełniły wydruki przygotowane bezpośrednio z filamentów przewodzących – wstępna obróbka ich powierzchni nie była konieczna.

## 5. Zastosowania druku 3D

### 5.1. Elektroanaliza

Jednym z najczęstszych zastosowań druku 3D w elektrochemii są wydruki składowych lub całych układów elektroanalitycznych. Jak pokazano na Rysunku 3-I, Sobczak i inni wykorzystali materiał poliamidowy do wydrukowania nośnika spolaryzowanej granicy fazowej typu ciecz-ciecz, zastosowanego do oznaczaniu bilirubiny [48]. Na dnie wydrukowej tubki znajdował się otwór w kształcie odwróconego stożka (przekrój poprzeczny), zwiężającego się ku podstawie wydruku. Drukowany nośnik, wypełniony fazą organiczną (roztwór hydrofobowej soli rozpuszczonej w 1,2-DCE) był następnie umieszczany w naczynku wypełnionym fazą wodną (sztuczny mocznik o  $\text{pH} = 11$ ). W tak przygotowanym układzie przeprowadzono oznaczanie bilirubiny z wykorzystaniem metody DPV [48]. W oparciu o technikę FDM opracowano również platformę elektrochemiczną przeznaczoną do oznaczania L-metioniny – Rysunek 3-II [44]. W tym celu wydrukowano zestaw 3 elektrod (roboczej, odniesienia i pomocniczej), z wykorzystaniem filamentu przewodzącego G/PLA. Elektroda robocza została następnie poddana aktywacji chemicznej (zanurzenie w 3M NaOH) i elektrochemicznej ( $E = +1.8$  V, 900s, PBS  $\text{pH} = 7.4$ ), odsłaniając przewodzącą część elektrody (Rysunek 3-II B i C). Zarówno elektroda odniesienia, jak i pomocnicza, nie były poddawane aktywacji. Oznaczanie L-metioniny przeprowadzono metodą SWV w szerokim zakresie stężeń od  $5 \mu\text{M}$  do 3 mM. Otrzymana krzywa charakteryzowała się dwoma zakresami liniowości – pierwszym od  $5 \mu\text{M}$  do  $230 \mu\text{M}$  oraz drugim od 0,5 mM do 3 mM (Rysunek 2-II E, F i G) [44]. Zespół badawczy prof. Roihter opracował w pełni wydrukowany sensor elektrochemiczny do oznaczania dopaminy jak pokazano na Rysunku 3-III [32]. Obudowana urządzenia została wytworzona z ABS, natomiast do produkcji elektrod wykorzystano filament CB/PLA. Elektroda robocza została poddana aktywacji mechanicznej (polerowanie papierem ściernym) oraz elektrochemicznej (przy poten-

cyjale +1.4 V przez 200 s w 0.5 M NaOH), natomiast elektrody (pseudo)referencyjna i pomocnicza stosowano bezpośrednio po wydrukowaniu. Całkowicie wydrukowany układ elektroanalizyczny wykorzystano do oznaczenia dopaminy metodą woltamperometrii fali prostokątnej w zakresie stężeń 1-250  $\mu\text{M}$ . Analiza została wykonana z wykorzystaniem zarówno elektrody aktywowanej elektrochemicznie (Rysunek 3-III, woltamperogramy SWV oraz krzywa kalibracyjna zaznaczona kolorem czerwonym), jak i tej niepoddanej procesowi aktywacji (krzywa kalibracyjna zaznaczona kolorem czarnym). Prosty proces aktywacji pozwolił na obniżenie LOD z 4.0  $\mu\text{M}$  do 0.1  $\mu\text{M}$  [32]. Katseli i pozostali wykorzystali FDM do jednoetapowego wydrukowania układu umożliwiającego wykrywanie m.in. kofeiny [7]. W tym celu do produkcji elektrod wykorzystano filament przewodzący (CB/PLA), natomiast obudowa została wytworzona z PLA. Zaletą zaproponowanego urządzenia był brak konieczności aktywacji elektrody roboczej. Oznaczanie analitu zostało przeprowadzone z wykorzystaniem DPV. Opracowana metoda charakteryzowała się liniowością w zakresie stężeń 10-100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , natomiast granica wykrywalności wyniosła 1.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Inne wybrany przykłady elektroanalizycznego zastosowania elektrod pracujących wydrukowanych techniką druku 3D zestawiono w tabeli 2.



**Rysunek 2.** (I) – Przykład układu wykonanego z poliamidu wydrukowanego techniką druku 3D służącego jako nośnik spolaryzowanej granicy fazowej typu ciecz-ciecz do oznaczania bilirubiny; (A) – schemat wydruku; (B) krzywe DPV wraz z wzorem strukturalnym bilirubiny; (C) – krzywa kalibracyjna [48]. (II) – Zestawienie informacji dotyczących wydrukowanego czujnika do oznaczania L-metioniny; (A i B) – schemat elektrod; (C) krzywe DPV; (D i E) – krzywe kalibracyjne otrzymane dla dwóch zakresów stężeń: 5 $\mu\text{M}$  – 230  $\mu\text{M}$  oraz 5 $\mu\text{M}$  – 3mM [44]. (III) – Układ wydrukowany technologią druku 3D do oznaczania dopaminy; (A i B) – schemat w pełni wydrukowanego naczynia elektrochemicznego; (C) – Woltamperogramy fali prostokątnej zarejestrowane w obecności dopaminy wraz z krzywymi kalibracyjnymi otrzymane z wykorzystaniem elektrody aktywowanej elektrochemicznie (krzywa czerwona) oraz elektrody nieaktywowanej (krzywa czarna) [32]. (IV) – Schematyczne przedstawienie układu do oznaczania kofeiny;

(A) – wydruk bazujący na elektrodach wydrukowanych z materiału przewodzącego wraz z podporą; (B) – Voltamperogramy pulsowo-różnicowe otrzymane dla próby ślepej oraz dla wzrastających stężeń kofeiny wynoszących 10-90 mg/L wraz z odpowiadającą krzywą kalibracyjną [7]. Treść rysunku została zaczerpnięta za zgodą wydawnictw

**Figure 2.** (I) – An example of a 3D printed polyamide tube serving as a support of an electrified liquid-liquid interface used for bilirubin detection; (A) – 3D print-out scheme; (B) – DPVs along with the bilirubin chemical structure; (C) – corresponding calibration curve [48]. (II) – The summary of information regarding the 3D printed sensor for L-methionine detection; (A and B) – electrode schemes; (C) – DPV curves; (D and E) – calibration curves obtained for two concentration ranges, respectively  $5\mu\text{M} - 230\mu\text{M}$  and  $5\mu\text{M} - 3\text{mM}$  [44]. (III) – 3D printing setup for dopamine determination; (A and B) - scheme of a fully printed electrochemical cell; (C) - Square wave voltammograms recorded in the presence of dopamine along with calibration curves obtained using electrochemically activated (red curve) and non-activated (black curve) electrode [32]. (IV) – Schematic representation of the platform developed for caffeine detection; (A) – printed electrodes along with their support; (B) - DPVs recorded for increasing concentrations of caffeine (10-90 mg/L) along with the corresponding calibration curve [7]. The content of the figure is used with the permission of the publishers

**Tabela 2.** Przykłady elektroanalitycznego zastosowania przewodzących materiałów termoplastycznych

**Table 2.** Examples of electroanalytical applications of conductive thermoplastic materials

Element przewodzący	Filament	Analit	Metoda anal.	LOD	Ref.
Sadza	PLA	Katechiol	DPV	20 nM	[25]
		Hydrochinon	DPV	0.22 $\mu\text{M}$	
		Nadtlenek wodoru	amperometria	1.03 $\mu\text{M}$	
Nanowłókna węglowe, grafit	PS	Jony $\text{Zn}^{2+}$	DPASV	0.13 $\mu\text{M}$	[27]
Grafit	ABS	Paracetamol	SWV	54 nM	[26]
Sadza, grafit	PLA	Oksalat	DPV	5.7 $\mu\text{M}$	[28]
Sadza, karboksylowane MWCNT	PLA, PES	cDNA wirusa żółtej gorączki	SWV	0.38 $\mu\text{M}$	[30]
Sadza	PLA, PES	Kofeina	DPV	0.23 $\mu\text{M}$	[24]
Grafit	PLA	Kwas moczowy	DPV	70 nM	[49]
		Dopamina	DPV	0.11 $\mu\text{M}$	
Sadza, MWCNT	PLA	Paracetamol	DPV	40 nM	[23]
		Fenylefedryna	DPV	0.38 $\mu\text{M}$	

## 5.2. Magazynowanie energii

Materiały do druku DIW są stosunkowo proste w przygotowaniu. W przypadku zastosowań elektrochemicznych, z reguły używa się mieszanki materiału przewodzącego (np. grafitu, grafenu, nanocząstek metalicznych, cząstek MXene) oraz odpowiedniego spoiwa o lepkości mieszczącej się w przedziale od  $10^2$  do  $10^4$  mPa·s. Powstały tusz musi charakteryzować się odpowiednimi właściwościami reologicznymi, korzystnie spadkiem lepkości pozornej dla wzrastających wartości

szybkości ścinania. Obszarem zastosowania druku 3D DIW w badaniach elektrochemicznych jest przede wszystkim przygotowanie składowych (elektrod) kondensatorów, baterii oraz ogniw paliwowych. Przykładowym zastosowaniem DIW może być wydruk elektrod kondensatora z użyciem pasty na bazie grafenu, poli(3,4-etylenodiotyofenu) oraz poli(styrenosulfonianu). Wydruk poddany odpowiedniej obróbce (liofilizacja oraz piroliza) prowadzi do uzyskania aerożelu o dobrych właściwości mechanicznych i dużej powierzchni właściwej [50].

Innym przykładem jest wydruk anody stałotlenkowego ogniwa paliwowego na bazie ZrO i materiału YSZ (z ang. *yttria-stabilized zirconia*). W celu przygotowania tuszu mieszaną ZrO i YSZ zmielono w młynie kulowym, a następnie cząstki o średnicy mniejszej niż 57  $\mu\text{m}$  odsiano i rozproszono w spoiwie na bazie terpeneolu. Tlenek niklu zmieszano z tlenkiem cyrkonu stabilizowanym itrem (YSZ), dodano do nich kulki z tlenku cyrkonu oraz izopropanol (jako rozpuszczalnik), a następnie mielono w młynie kulowym. Po odpowiednim czasie rozpuszczalnik został odparowany, a powstały proszek przesiano, aby zapewnić jego odpowiednią wielkość. W celu utworzenia pasty, do proszku dodano spoiwo bazujące na terpeneolu i mieszano do uzyskania jednolitej pasty. Dla otrzymanej anody przeprowadzono pełną charakterystykę elektrochemiczną [21]. Wybrane przykłady zastosowania DIW w badaniach elektrochemicznych zestawiono w tabeli 3.

Jesteśmy przekonani, iż ze względu na stosunkowo prostą metodologię przygotowania past, DIW stanie się popularną technologią wykorzystywaną w laboratoriach elektrochemicznych. Proces wdrażania DIW do laboratoriów badawczych będzie dodatkowo wspomagany spadkiem cen i wzrostem dostępności odpowiedniej aparatury.

**Tabela 3.** Opis materiałów stosowanych w technologii DIW do produkcji elektrod  
**Table 3.** The description of the materials used in DIW technology for electrodes production

Material przewodzący	Nośnik	Właściwości materiału	Zastosowanie	Ref.
Cząsteczki miedzi (10 $\mu\text{m}$ )	Etyloceluloza	Podłoże dla anody na bazie metalicznego Li wydrukowane techniką DIW zminimalizowało ilość powstających dendrytów Li oraz obniżyło wartość nadpotencjału elektrody, w porównaniu do anody przygotowanej z czystego Li.	Przestrzenne rusztowanie dla anody baterii Li-jonowej nadrukowane bezpośrednio na elektrolit $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x^{3+}\text{M}_{2-x}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge or Ti)	[20]
Grafen	Wodny roztwór PEDOT:PSS (1:1 wt%)	Drukowalne aerozele z dodatkiem grafenu wykazują dobre właściwości mechaniczne, dużą powierzchnię właściwą oraz wysokie przewodnictwo elektryczne ( $\sim 630 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ).	Elektrody superkondensatora	[50]

Faza MXene $Ti_3C_2T_x$	Woda	Wysoka elastyczność, właściwości reologiczne gwarantujące drukowalność techniką DIW, wartość otrzymanej pojemności powierzchniowej wyniosła $1035 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .	Superkondensator	[22]
Tlenek grafenu	Woda	Tusz o właściwościach lepkiej cieczy. Wartość otrzymanej pojemności powierzchniowej wyniosła $111 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .	Superkondensator	[51]
NiO, YSZ (ZrO <sub>2</sub> i Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Spoivo na bazie terpineolu	Pasta do przygotowania anody charakteryzowała się spadkiem lekkości pozornej dla wzrastających wartości szybkości ścinania.	Anoda stałotlenkowego ogniwa paliwowego	[21]

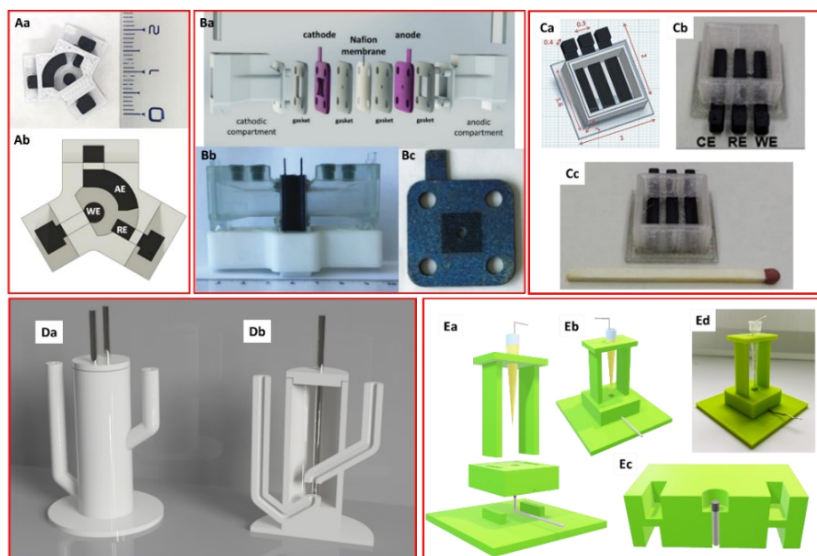
### 5.3. Naczynia elektrochemiczne

Druk 3D na stałe zagościł w wielu laboratoriach, gdzie na co dzień wykorzystuje się techniki elektrochemiczne. Jednym z głównych zastosowań druku 3D w laboratoriach badawczych jest produkcja układów pomiarowych, w tym naczyń elektrochemicznych. Publikacje naukowe, opisujące możliwości druku 3D w odniesieniu do ich produkcji, załąły literaturę naukową w takim stopniu, iż wielu autorów stara się podsumować istniejący materiał w formie prac przeglądowych [52–55]. Nie zmienia to faktu, że nawet kilkumiesięczna częstotliwość ich publikowania nie wyczerpuje literatury przedmiotu.

Dostępne prace naukowe sugerują, iż drukowane naczynia elektrochemiczne najczęściej stosuje się w badaniach elektroanalitycznych. Przykłady takich układów pokazano na rysunku 3. Duarte i inni przygotowali naczynie elektrochemiczne niewielkich rozmiarów, wydrukowane z ABS, które zostało zintegrowane z elektrodami węglowymi na bazie PLA (rysunek 3 panel A). Wyprodukowany układ wykorzystano do oznaczania hormonów steroidowych. Niewątpliwą zaletą zaproponowanego naczynia była możliwość jednoczesnego drukowania dwoma materiałami techniką druku FDM [56]. Kolejnym przykładem zminiaturyzowanego układu pomiarowego jest naczynie przedstawione na rysunku 3 w panelu C. Częścią nieprzewodzącą wykorzystanego naczynia był PLA. Prosty kształt i niewielkie rozmiary (bok podstawy naczynka wynoszący 1.6 mm) wyprodukowanego obiektu pozwalają na szybką produkcję i ewentualne jedno- lub kilkurazowe wykorzystanie [57]. W naszym zespole opracowaliśmy kilka naczyń elektrochemicznych do badania spolaryzowanej granicy fazowej typu ciecz-ciecz, które zastąpiły nam naczynia wytwarzane ze szkła (rysunek 3 panel D i E) [58,59]. Druk 3D pozwala na wytwarzanie kształtów o skomplikowanej geometrii o bardzo dużej odtwarzalności, jak np. naczynie do czteroelektrodowych pomiarów z wykorzystaniem granicy

fazowej typu ciec-ciecz przedstawione na rysunku 3 w panelu D [60]. Bardzo ciekawym zastosowaniem druku 3D jest też produkcja naczyń wielomodułowych oraz ich komponentów, które wykorzystuje się do elektrolizy (rysunek 3 panel B) [61], elektrochemicznego odsalania wody [62], czy też przy produkcji baterii elektrochemicznych [63]. Chociaż dla większości przypadków parametry drukowanych składowych lub/i całych modułów odbiegają od tradycyjnie stosowanych rozwiązań, to ich niewątpliwą zaletą jest możliwość produkcji *in situ*.

Oczywiście każdy kto zdecyduje się na wykorzystanie naczyń drukowanych techniką druku 3D musi być świadom wyzwań, z jakimi należy się zmierzyć lub problemów, które należy rozwiązać. Najtańszą i zarazem najczęściej wykorzystywaną techniką produkcji naczyń elektrochemicznych jest FDM, która wykorzystuje tworzywa termoplastyczne. Pierwszym zagadnieniem, z jakim należy się zmierzyć, to brak kompatybilności chemicznej używanych materiałów z roztworami elektrolitów. Naczynia wykonane z PLA lub ABS są podatne na rozpuszczanie w wielu rozpuszczalnikach organicznych (szczególnie rozpuszczalnikach chlorowanych) [64]. Rozwiązaniem może być wykorzystanie tworzyw termoplastycznych na bazie poliamidów [65–67]. Artefaktem procesu wydruku jest rozbudowane pole powierzchni ścianek naczynia związane z faktem sekwencyjnego nakładania kolejnych warstw polimeru. Rozbudowana powierzchnia sprzyja procesom adsorpcyjnym oraz utrudnia całkowite usunięcie zawartości naczynia. Ten problem można rozwiązać projektując układy jednorazowego użytku. Kolejnym istotnym elementem, który należy wziąć pod uwagę, projektując naczynia elektrochemiczne, jest ich szczelność.



**Rysunek 3.** Przykłady naczyń elektrochemicznych wydrukowanych techniką 3D. Zdjęcie (Aa) i projekt (Ab) przedstawiające kompaktowe naczynie elektroanalityczne wykonane z termopolimeru ABS (obudowa) oraz PLA domieszkowanego sadzą (elektrody) [56]. Panel B przedstawia w pełni wydrukowany moduł do prowadzenia elektrolizy wody. Część anodowa i katodowa (Bb) naczyń zostały przygotowane z wykorzystaniem drukarki Stratasys Connex 350 (druk z wykorzystaniem żywicy fotoutwardzalnej) natomiast elektrody na bazie Ti oraz Ni wykonano drukarką Realizer SLM50 (technologia z ang. laser powder bed fusion) do druku metalem [61]. Projekt (Ca) oraz zdjęcia (Cb i Cc) zminiaturyzowanego naczynia elektrochemicznego do badań elektroanalitycznych wykonane z PLA oraz PLA domieszkowanego sadzą [57]. Panel D przedstawia naczynie elektrochemiczne wykonane z poliamidu (Da – widok boczny, Db – widok po przecięciu) wydrukowane techniką FDM do prowadzenia badań w układach czteroelektrodowych [60]. Schemat (Ea – Ee) oraz zdjęcie (Ed) naczynka elektrochemicznego do badań spolaryzowanej granicy fazowej na styku dwóch niemieszających się ze sobą cieczy o małych objętościach (kilka  $\mu\text{L}$ ) [59]. Treść rysunku została zaczerpnięta za zgodą wydawnictw

**Figure 3.** Examples of electrochemical cells prepared using 3D printing techniques. Photo (Aa) and design (Ab) of the compact electroanalytical cell made from ABS (housing) and PLA doped with carbon black (electrodes)[56]. Panel B shows the fully printed water electrolysis module. The anodic and cathodic parts (Bb) of the vessel were prepared using a Stratasys Connex 350 printer (using photo-curable resin), while the Ti and Ni-based electrodes were printed using a Realizer SLM50 printer (laser powder bed fusion technology)[61]. Miniaturized electrochemical vessel for electroanalytical studies made from PLA and PLA doped with carbon black[57]. Design (Ca) and images (Cb and Cc) of the miniaturized electroanalytical vessels made out of PLA and carbon-based PLA. Part D shows the polyamide-based four-electrode electrochemical cell (Da – side view, Db – cross-sectional view) printed using FDM technique [60]. Design (Ea – Ee) and photo (Ed) of the electrochemical cell for studying the polarized interface formed between two immiscible liquids each having a small volume (a few  $\mu\text{L}$ ) [59]. The content of the figure is used with the permission of the publishers

## 6. Wnioski

Dwie technologie druku 3D, najczęściej wykorzystywane do zastosowań elektrochemicznych, bazują na FDM oraz DIW. Do produkcji elektrod oraz wydruków przewodzących prąd elektryczny wykorzystuje się materiały będące mieszaniną wypełniacza (polimer termoplastyczny, ciecz reologiczna) oraz materiału przewodzącego (znakomita większość bazuje na cząsteczkach węglowych). Dla większości aplikacji, przed finalnym zastosowaniem, elektrody należy aktywować jedną z wielu procedur opisanych w literaturze naukowej oraz w niniejszej publikacji. Kolejnym wątkiem, który przewija się w literaturze przedmiotu, jest produkcja naczyń elektrochemicznych. Szybkość prototypowania oraz skala produkcji w pełni dopasowana do potrzeb laboratoriów badawczych sprawia, iż technologia druku 3D na stałe wpisuje się w krajobraz używanej infrastruktury naukowej.

## PODZIĘKOWANIE

Autorzy tej pracy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za przyznane finansowanie (grant numer 2022/47/D/ST5/02523).



## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] R.M. Cardoso, C. Kalinke, R.G. Rocha, P.L. dos Santos, D.P. Rocha, P.R. Oliveira, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, E.M. Richter, R.A.A. Muñoz, *Anal Chim Acta*, 2020, **1118**, 73.
- [2] M.A.B. Helú, L. Liu, *Electrochim Acta*, 2021, **365**, 137279.
- [3] J.S. Stefano, C. Kalinke, R.G. da Rocha, D.P. Rocha, V.A.O.P. da Silva, J.A. Bonacin, L. Angnes, E.M. Richter, B.C. Janegitz, R.A.A. Muñoz, *Anal Chem*, 2022, **94**, 6417.
- [4] P.N. Nesterenko, *Pure and Applied Chemistry*, 2020, **92**, 1341.
- [5] M.H. Omar, K.A. Razak, M.N.A. Wahab, H.H. Hamzah, *RSC Adv*, 2021, **11**, 16557.
- [6] S.A.M. Tofail, E.P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, C. Charitidis, *Materials Today*, 2018, **21**, 22.
- [7] V. Katseli, A. Economou, C. Kokkinos, *Electrochem Commun*, 2019, **103**, 100.
- [8] A. Shahzad, I. Lazoglu, *Compos B Eng*, 2021, **225**, 109249.
- [9] N.W.S. Pinargote, A. Smirnov, N. Peretyagin, A. Seleznev, P. Peretyagin, *Nanomaterials* 2020, **10**, 1300.
- [10] B. Weng, R.L. Shepherd, K. Crowley, A.J. Killard, G.G. Wallace, *Printing conducting polymers*, *Analyst*, 2010, **135**, 2779.
- [11] F.B. Holness, A.D. Price, *Smart Mater Struct*, 2018, **27**, 15006.
- [12] Z. Wang, Q. Zhang, S. Long, Y. Luo, P. Yu, Z. Tan, J. Bai, B. Qu, Y. Yang, J. Shi, H. Zhou, Z.-Y. Xiao, W. Hong, H. Bai, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**, 10437.
- [13] Q. Wei, M. Xu, C. Liao, Q. Wu, M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, L. Cheng, Q. Wang, *Chem Sci*, 2016, **7**, 2748.
- [14] E. García-Tuñón, E. Feilden, H. Zheng, E. D'Elia, A. Leong, E. Saiz, 2017, **9**, 32977.
- [15] C. Zhu, T.Y.-J. Han, E.B. Duoss, A.M. Golobic, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, *Nat Commun*, 2015, **6**, 6962.
- [16] A. Elgoro, I. Casanova, *3D Print Addit Manuf*, 2018, **5**, 220.
- [17] J. Lefevre, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, *Catal Today*, 2013, **216**, 18.
- [18] M.R. Hartings, Z. Ahmed, *Nat Rev Chem*, 2019, **3**, 305.
- [19] A. Motealleh, S. Eqtasadi, F.H. Perera, A. Pajares, F. Guiberteau, P. Miranda, *J Mech Behav Biomed Mater*, 2016, **64**, 253.
- [20] D. Cipollone, H. Yang, F. Yang, J. Bright, B. Liu, N. Winch, N. Wu, K.A. Sierros, *J Mater Process Technol*, 2021, **295**, 117159.
- [21] H. Seo, H. Iwai, M. Kishimoto, C. Ding, M. Saito, H. Yoshida, *J Power Sources*, 2020, **450**, 227682.
- [22] J. Orangi, F. Hamade, V.A. Davis, M. Beidaghi, *ACS Nano*, 2020, **14**, 640.
- [23] R.D. Crapnell, I.V.S. Arantes, J.R. Camargo, E. Bernalte, M.J. Whittingham, B.C. Janegitz, T.R.L.C. Paixão, C.E. Banks, *Microchimica Acta*, 2024, **191**, 96.
- [24] E. Sigley, C. Kalinke, R.D. Crapnell, M.J. Whittingham, R.J. Williams, E.M. Keefe, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, C.E. Banks, *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, **11**, 2978.
- [25] J.S. Stefano, L.R.G. e Silva, B.C. Janegitz, *Microchimica Acta*, 2022, **189**, 414.
- [26] J.M. Petroni, M.M. Neves, N.C. de Moraes, R.A.B. da Silva, V.S. Ferreira, B.G. Lucca, *Anal Chim Acta*, 2021, **1167**, 338566.
- [27] K.C. Honeychurch, Z. Rymansab, P. Irvani, *Sens Actuators B Chem*, 2018, **267**, 476.
- [28] I.V.S. Arantes, R.D. Crapnell, E. Bernalte, M.J. Whittingham, T.R.L.C. Paixão, C.E. Banks, *Anal Chem*, 2023, **95**, 15086.
- [29] P.L. dos Santos, V. Katic, H.C. Loureiro, M.F. dos Santos, D.P. dos Santos, A.L.B. Formiga, J.A. Bonacin, *Sens Actuators B Chem*, 2019, **281**, 837-848.
- [30] C. Kalinke, R.D. Crapnell, E. Sigley, M.J. Whittingham, P.R. de Oliveira, L.C. Brazaca, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, C.E. Banks, *Chemical Engineering Journal*, 2023, **467**, 143513.

- [31] C.W. Foster, H.M. Elbardisy, M.P. Down, E.M. Keefe, G.C. Smith, C.E. Banks, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **381**, 122343.
- [32] E.M. Richter, D.P. Rocha, R.M. Cardoso, E.M. Keefe, C.W. Foster, R.A.A. Munoz, C.E. Banks, *Anal Chem*, 2019, **91**, 12844.
- [33] M.J. Glowacki, M. Cieslik, M. Sawczak, A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, R. Jendrzewski, L. Szynekiewicz, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedzialkowski, *J. Ryl, Appl Surf Sci*, 2021, **556**, 149788.
- [34] A.F. João, A.L. Squizzato, E.M. Richter, R.A.A. Muñoz, *Anal Bioanal Chem*, 2020, **412**, 2755.
- [35] D.P. Rocha, A.L. Squizzato, S.M. da Silva, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, *Electrochim Acta*, 2020, **335**, 135688.
- [36] A.F. João, R.G. Rocha, T.A. Matias, E.M. Richter, J.F.S. Petrucu, R.A.A. Muñoz, *Microchemical Journal*, 2021, **167**, 106324.
- [37] C.L. Manzanera-Palenzuela, S. Hermanova, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12124.
- [38] K. Kwaczyński, O. Szymaniec, D.M. Bobrowska, L. Poltorak, *Sci Rep*, 2023, **13**, 22797.
- [39] C. Kalinke, N.V. Neumsteir, G. de Oliveira Aparecido, T.V. de Barros Ferraz, P.L. dos Santos, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, *Analyst*, 2020, **145**, 1207.
- [40] F. Novotný, V. Urbanová, J. Plutnar, M. Pumera, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**, 35371.
- [41] 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, *Sens Actuators B Chem*, 2019, **292**, 308.
- [42] V.A.O.P. Silva, W.S. Fernandes-Junior, D.P. Rocha, J.S. Stefano, R.A.A. Munoz, J.A. Bonacin, B.C. Janegitz, *Biosens Bioelectron*, 2020, **170**, 112684.
- [43] S.V.F. Castro, A.P. Lima, R.G. Rocha, R.M. Cardoso, R.H.O. Montes, M.H.P. Santana, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, *Anal Chim Acta*, 2020, **1130**, 126.
- [44] C. Kalinke, N.V. Neumsteir, P.R. de Oliveira, B.C. Janegitz, J.A. Bonacin, *Anal Chim Acta*, 2021, **1142**, 135.
- [45] R.G. Rocha, J.S. Ribeiro, M.H.P. Santana, E.M. Richter, R.A.A. Muñoz, *Analytical Methods*, 2021, **13**, 1788.
- [46] M.Z.M. Nasir, F. Novotný, O. Alduhaish, M. Pumera, *Electrochem Commun*, 2020, **115**, 106735.
- [47] N. Rohaizad, C.C. Mayorga-Martinez, F. Novotný, R.D. Webster, M. Pumera, *Electrochem Commun*, 2019, **103**, 104.
- [48] K. Sobczak, K. Rudnicki, D.M. Bobrowska, V. Kolivoska, L. Poltorak, *Sens Actuators B Chem*, 2023, **394**, 134360.
- [49] J.S. Stefano, L.R. Guterres e Silva, R.G. Rocha, L.C. Brazaca, E.M. Richter, R.A. Abarza Muñoz, B.C. Janegitz, *Anal Chim Acta*, 2022, **1191**, 339372.
- [50] T.S. Tran, R. Balu, J. Mata, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, *Nano Trends*, 2023, **2**, 100011.
- [51] X. Yun, B. Lu, Z. Xiong, B. Jia, B. Tang, H. Mao, T. Zhang, X. Wang, *RSC Adv*, 2019, **9**, 29384.
- [52] A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem Soc Rev*, 2016, **45**, 2740.
- [53] X. Tian, J. Jin, S. Yuan, C.K. Chua, S.B. Tor, K. Zhou, *Adv Energy Mater*, 2017, **7**, 1700127.
- [54] 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, *Anal Chim Acta*, 2018, **1033**, 49.
- [55] A.L. Silva, G.M. da Silva Salvador, S.V.F. Castro, N.M.F. Carvalho, R.A.A. Munoz, *Fchem*, 2021, **9**, 684256.
- [56] L.C. Duarte, T.A. Baldo, H.A. Silva-Neto, F. Figueredo, B.C. Janegitz, W.K.T. Coltro, *Sensors and Actuators B Chem*, 2022, **364**, 131850.
- [57] V. Katseli, N. Thomaidis, A. Economou, C. Kokkinos, *Sensors and Actuators B Chem*, 2020, **308**, 127715.
- [58] P. Stelmaszczyk, K. Kwaczyński, K. Rudnicki, S. Skrzypek, R. Więtecha-Posłuszny, L. Poltorak, *Microchimica Acta*, 2023, **190**, 182.

- [59] P. Borgul, K. Sobczak, K. Sipa, K. Rudnicki, S. Skrzypek, A. Trynda, L. Poltorak, *Sci Rep*, 2022, **12**, 18615.
- [60] L. Poltorak, K. Rudnicki, V. Kolivoška, T. Sebechlebská, P. Krzyczmonik, S. Skrzypek, *J Hazard Mater*, 2021, **402**, 123411.
- [61] C. Lee, A.C. Taylor, S. Beirne, G.G. Wallace, *Adv Mater Technol*, 2019, **4**, 1900433.
- [62] A. Soo, S.M. Ali, H.K. Shon, *Desalination*, 2021, **520**, 115366.
- [63] W. Zhang, H. Liu, X. Zhang, X. Li, G. Zhang, P. Cao, *Adv Funct Mater*, 2021, **31**, 2104909.
- [64] M. Chojińska, V. Hrdlička, H. Dejmková, J. Fischer, L. Míka, E. Vaněčková, V. Kolivoška, T. Navrátil, *Biosensors (Basel)*, 2022, **12**, 308.
- [65] N. Vidakis, M. Petousis, E. Velidakis, L. Tzounis, N. Mountakis, O. Boura, S.A. Grammatikos, *Advanced Composite Materials*, 2022, **31**, 630.
- [66] A.H. Espera, A.D. Valino, J.O. Palaganas, L. Souza, Q. Chen, R.C. Advincula, *Macromol Mater Eng*, 2019, **304**, 1800718.
- [67] I.T.S. Heikkinen, C. Kauppinen, Z. Liu, S.M. Asikainen, S. Spoljaric, J. V Seppälä, H. Savin, J.M. Pearce, *Addit Manuf*, 2018, **23**, 99.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 kwietnia 2024 r.

