



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

**<< Μελέτη κυψελών καυσίμου: Κατασκευή ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας
τεχνολογία εξώθησης 3D εκτύπωσης: Φυσικοχημική και μηχανική διερεύνηση
νανο καταλυτικών μελανιών >>**

**<<Study of fuel cells: Electrode fabrication using 3D printing extrusion
technology: Physicochemical and mechanical investigation of nanocatalytic
inks>>**

Υπό
ΜΗΛΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΑΝΤΩΝΙΑ

Επιβλέπουσα:
Επίκουρη Καθηγήτρια Μπρούζγου Αγγελική

Πτυχιακή Εργασία
Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Πτυχίου του Τμήματος Συστημάτων Ενέργειας

Λάρισα, 2024/25

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

**1^{ος} εξεταστής/
Επιβλέπουσα**

Δρ. Μπρούζγου Αγγελική
Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας
Σχολή Τεχνολογίας
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

2^{ος} εξεταστής

Δρ. Τσιακάρης Παναγιώτης
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

3^{ος} εξεταστής

Δρ. Λεκίδης Αλέξιος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας
Σχολή Τεχνολογίας
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Με το παρόν κείμενο βεβαιώνω ότι ο κάτωθι υπογράφων είμαι συγγραφέας της παρούσης πτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των απαιτήσεων του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Συστημάτων Ενέργειας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και η οποία παραδόθηκε, μετά από έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή μου, σε έντυπη και ψηφιακή μορφή στη Γραμματεία του Τμήματος. Επίσης δηλώνω πως κάθε πηγή που χρησιμοποίησα (βιβλιογραφία, αρθρογραφία, δικτυογραφία), για την υποστήριξη των υποθέσεων της μελέτης και της ερευνάς μου, είναι πλήρως συμβατή με τα ακολουθούμενα επιστημονικά πρότυπα και, επιπλέον, αναφέρεται ρητά, υπό μορφή αναφοράς-παραπομπής, σε όλο το φάσμα κειμένων της παρούσης εργασίας. Το αυτό ισχύει για τη χρήση δευτερογενών δεδομένων (πινάκων, διαγραμμάτων και εικόνων), ιδεών και λέξεων, τα οποία και αναφέρονται είτε ακριβώς όπως υπάρχουν στις πηγές είτε μεθερμηνεύονται από εμένα.

ΕΠΩΝΥΜΟ	ΜΗΛΑΚΗ
ΟΝΟΜΑ	ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΑΝΤΩΝΙΑ
ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ	2919001
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	4/10/2025
ΥΠΟΓΡΑΦΗ	ΜΗΛΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΑΝΤΩΝΙΑ

© 2025. ΜΗΛΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΑΝΤΩΝΙΑ

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας της Σχολής Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την καθοδήγηση και την υποστήριξη ορισμένων ανθρώπων. Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια της πτυχιακής μου κα. Μπρούζγου Αγγελική, για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση της καθ' όλη την διάρκεια του ερευνητικού μου έργου.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, κο. Βλασσόπουλο Δημήτρη, για την φιλοξενία και την διάθεση του πειραματικού εξοπλισμού του Ερευνητικού Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (IESL) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (FORTH), στο οποίο έλαβε μέρος η διεξαγωγή των πειραμάτων της πτυχιακής μου διατριβής, καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές που μου προσέφερε σε κάθε στάδιο. Είμαι βαθιά ευγνώμων για την γενναιοδωρία του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, ανοίγοντας μου πόρτες σε έναν επιστημονικό χώρο που μέχρι τότε μου ήταν άγνωστος, κάτι που υπήρξε καθοριστικής σημασίας για την πορεία και την εξέλιξη του ερευνητικού μου έργου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Benke Li για τον χρόνο που μου αφιέρωσε στην μετάδοση των πολύτιμων γνώσεων του, οι οποίες υπήρξαν πυλώνας στην εξέλιξη της πτυχιακής μου εργασίας, καθώς και στην καθοδήγησή του.

Βαθιά ευγνώμων είμαι σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την πρόθυμη βοήθεια τους και την στήριξη τους σε κάθε δυσκολία προσφέροντας ένα ανεκτίμητο αίσθημα συνεργασίας. Ευχαριστώ επίσης τις φίλες μου για την ηθική και ψυχική ενδυνάμωση και στήριξη, προσφέροντας μου πολύτιμη συμπαράσταση.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου, Μηλάκη Γεώργιο, Μποσταντζίδου Πολυξένη και την οικογένεια μου, για την αγάπη τους και την στήριξη που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στην υπομονή και επιμονή τους.

Αφιερωμένο στην οικογένεια μου και σε όλα τα αγαπημένα μου άτομα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η παρασκευή καταλυτικών μελανιών και η διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους, με στόχο τη χρήση τους σε τρισδιάστατους εκτυπωτές τεχνολογίας εξώθησης, για την κατασκευή ηλεκτροδίων κυψελών καυσίμου. Πιο αναλυτικά, αρχικά εξετάστηκαν διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής καταλυτικών μελανιών υδάτινης βάσης με στόχο τη βελτιστοποίηση της ομογενοποίησης και της σταθερότητάς τους. Στη συνέχεια, υιοθετώντας τη βέλτιστη μέθοδο παρασκευής, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της σελουλόζης και του γραφενίου. Για την διερεύνηση των ιδιοτήτων των μελανιών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεολογικής ανάλυσης όπως αυτές μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης, συχνότητας, ρυθμού διάτμησης και χρόνου. Στόχος ήταν η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των μελανιών σε συνθήκες μικρών και μεγάλων παραμορφώσεων, η ικανότητα ανάκτησης της δομής τους μετά από μηχανική καταπόνηση μέσω τεστ θιξοτροπίας και η διερεύνηση της χρονικής εξάρτησης των ρεολογικών τους ιδιοτήτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης γραφενίου ενισχύει τη δομική σταθερότητα με χαμηλές συγκεντρώσεις να παρουσιάζουν ανικανότητα επαρκούς διατήρησης του σχήματός τους μετά την εναπόθεση, ενώ η υπερβολική αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε δυσκολία ροής και απώλεια εκτυπωσιμότητας. Παρατηρήθηκε πως το μελάνι σύνθεσης 15wt%rGO, 8wt%CMC και 2vol% 1-octanol παρουσίασε την βέλτιστη απαιτούμενη συμπεριφορά για αξιόπιστη και αποδοτική τρισδιάστατη εκτύπωση ηλεκτροδίων, συνδυάζοντας ικανοποιητική ρευστότητα και δομική συνοχή.

Λέξεις-κλειδιά: πειραματική διερεύνηση, τρισδιάστατη εκτύπωση εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου, ρεολογική ανάλυση καταλυτικών μελανιών, νανοκαταλυτικά μελάνια γραφενίου, θιξοτροπία και εκτυπωσιμότητα

Abstract

The purpose of this thesis was the preparation of catalytic inks and the investigation of their mechanical properties, aiming at their use in extrusion-based 3D printers for the fabrication of fuel cell electrodes. More specifically, different preparation methods of water based catalytic inks were initially examined, with the objective of optimizing their homogenization and stability. Subsequently, by adopting the optimal preparation method, the effect of cellulose and graphene concentration were studied. To investigate the properties of the inks, rheological measurements were carried out, such as oscillatory amplitude sweep, frequency sweep, shear rate tests, and time-dependent tests. The aim was to evaluate the behavior of the inks under conditions of small and large deformations, their ability to recover their structure after mechanical stress through thixotropy tests, and the investigation of time dependence of their rheological properties. The results showed that increasing the graphene concentration enhances structural stability, with low concentrations exhibiting insufficient ability to maintain their shape after deposition, whereas excessive increase leads to flow difficulties and loss of printability. It was observed that the ink composition of 15wt%rGO, 8wt%CMC and 2vol% 1-octanol showed the optimal required behavior for reliable and efficient three-dimensional printing of electrode, combining satisfactory fluidity and structural cohesion.

Key words: experimental investigation, three-dimensional printing of fuel cell components, rheological analysis of catalytic inks, graphene nanocatalytic inks, thixotropy and printability.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ	5
1.1 Εξώθηση υλικού	7
1.2 Σύντηξη σε κλίνη σκόνης	9
1.3 Φωτοπολυμερίωση σε δοχείο	10
1.4 Εκτόξευση Συνδετικού	12
1.5 Άλλες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης.....	13
2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ (3D) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	15
2.1 Κυψέλη Καυσίμου με Πολυμερική Ηλεκτρολυτική Μεμβράνη (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC).....	16
2.2 Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	22
2.3 Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου (Microbial Fuel Cell, MFC)	26
2.4 Κυψέλη Καυσίμου με Λαμινιακή Ροή (Laminar Flow Fuel Cell, LFFC).....	28
3 ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ‘ΜΕΛΑΝΙΑ’ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΓΙΑ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ.....	32
3.1 Γραφένιο: Φυσικοχημικές Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά.....	32
3.2 Μελάνια για τρισδιάστατη εκτύπωση με βάση το γραφένιο	36
3.2.1 Υδαρή μελάνια τρισδιάστατης εκτύπωσης με βάση το γραφένιο	42
4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
4.1 Πειραματική διαδικασία	44
4.2 Πειραματικός εξοπλισμός.....	47
4.3 Μέθοδοι Παρασκευής Καταλυτικού Μελανιού	54
5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	59
5.1 Επίδραση της ποσότητας σελουλόζης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά διαλύματος νερού-σελουλόζης	59
5.2 Επίδραση της ποσότητας γραφενίου στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών μελανιών	61
5.2.1 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H ₂ O/ 8wt% CMC/ 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol	64
5.2.2 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H ₂ O/ 8wt% CMC/ 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol	72
5.2.3 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H ₂ O/ 8wt% CMC/ 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol	79
5.2.4 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H ₂ O/ 8wt% CMC/ 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol	85
6 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	102

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1. Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογιών τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM), α) Εξώθηση υλικού, β) Σύντηξη σε κλίνη σκόνης, γ) Φωτοπολυμερισμός σε δοχείο [2].	9
Εικόνα 2.1. Α) Κυψέλη καυσίμου με πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (PEMFC), Β) Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC), C) μικροβιακή κυψέλη καυσίμου (MFC), D) Κυψέλη καυσίμου με λαμιναριακή ροή (LFFC) [2].	17
Εικόνα 2.2. Πλάκες πεδίου ροής από σύνθετο γραφίτη που κατασκευάστηκαν με SLS. Α) σχεδιασμός παράλληλα σε σειρά, Β) συμβατικός διαπλεκόμενος σχεδιασμός, C) διαπλεκόμενος βιομιμητικός σχεδιασμός με χρήση του νόμου του Murray. Οι επιδόσεις των κυψελών καυσίμου συγκρίθηκαν μεταξύ φρακταλικών σχεδίων 10 cm ³ (D) και 25 cm ² (E) και των συμβατικών πεταλοειδών πεδίων ροής σε PEFCs με 50% σχετική υγρασία, F) Σύγκριση απόδοσης της μονής κυψέλης καυσίμου όσον αφορά την καμπύλη πόλωσης μεταξύ αναλυτικού δοκιμαστικού στοιχείου και 3D-εκτυπωμένης κυψέλης καυσίμου [2].	21
Εικόνα 2.3. Α) Τρισδιάστατη δομή πυλώνα πυκνού ηλεκτρολύτη που εκτυπώθηκε με τεχνολογία drop on demand. Σύγκριση απόδοσης I-V-P μεταξύ (Β) 3D εκτυπωμένης (DLP) SOFC και πρότυπης SOFC με (C) συμβατική μέθοδο ξηρής συμπίεσης, D) Μείωση μεγέθους κεραμικού πριν (δεξιά) και μετά (αριστερά) τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, Ε) Ηλεκτρολυτική κυψέλη SOFC που εκτυπώθηκε με τεχνολογία εκτόξευσης συνδετικού, F) Εξαρτήματα SOFC που εκτυπώθηκαν με τεχνολογία 3D painting [2].	25
Εικόνα 2.4. Α) 3D- εκτυπωμένη μεμβράνη Tangorplus, Β) Σύγκριση πυκνότητας ισχύος μεταξύ CEM, Latex και Tangorplus στην καμπύλη πόλωσης, C) Σχεδιασμός MFC τύπου “Twist n’ Play”, D) Σύγκριση μεταξύ 3D -εκτυπωμένων (PC-ISO, RC 25 και ABS) και (Ε) ελέγχου MFC όσον αφορά την πυκνότητα ισχύος [2].	28
Εικόνα 2.5. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των καναλιών που εκτυπώθηκαν σε (Α) λειτουργία «ματ» και (Β) λειτουργία «γυαλιστερή» [2].	31
Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση του γραφενίου, που αποτελεί το βασικό αρχικό υλικό για διάφορα υλικά φουλερενίου-μπάκιμπολς (buckyballs), νανοσωλήνες άνθρακα και γραφίτη [91].	33

Εικόνα 3.2.(a-g) Απαιτήσεις και χαρακτηριστικά των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανιών εκτύπωσης, καθώς και τυπικές καινοτόμες συνθέσεις για τη δημιουργία 3D εκτυπώσιμων μελανιών: (ε) ο έλεγχος της συγκέντρωσης του GO, (f) η πηκτοποίηση των διαλυμάτων GO με προσθήκη ιόντων, (g) η ρεολογική ρύθμιση με την προσθήκη πολυμερών[114].	37
Εικόνα 3.3. Τρισδιάστατη εκτύπωση γραφενίου με την χρήση τεχνικών DIW (direct Ink Writing). Συσκευή και διαδικασία DIW: α)σχηματική απεικόνιση τη διαδικασίας DIW, b)DIW σε θερμαινόμενη/ψυχρή πλατφόρμα, c)κύρια στάδια τη διαδικασίας DIW: (1)ροή του μελανιού μέσα στον κύλινδρο και το ακροφύσιο τη σύριγγας, (2) εξώθηση του μελανιού από το ακροφύσιο και (3) εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα για το σχηματισμό ελεύθερης δομής, (d) ευθυγράμμιση των φύλλων γραφενίου λόγω διατμητικών δυνάμεων κατά τη διαδικασία DIW, (e) Δομές με μοτίβο με διαφορετικές διαμέτρους νηματίων, γωνίες μεταξύ αξόνων και αποστάσεις μεταξύ στρώσεων, μικροδομές νηματίων σε εκτυπωμένα με DIW δικτυώματα αερογέλης γραφενίου, και (f) σύνθετα γραφενίου/πολυμερούς, καθώς και (h) αρχιτεκτονικές που εκτυπώθηκαν με DIW [114].	41
Εικόνα 4.1. i) Μαγνητικός αναδευτήρας (RCT basic IKA LABORATECHNIK), ii) Αναδευτήρας φιάλης, iii) Λουτρό υπερήχων, iv) Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας, v) Φυγόκεντρος.	49
Εικόνα 4.2i) Ρεόμετρο 302e Anton Paar, ii) Ρεόμετρο 501e Anton Paar	52
Εικόνα 4.3.i) Άνω πλάκα διαμέτρου 40mm, ii) Άνω πλάκα 20mm, iii) Άνω πλάκα 15mm, iv)Κάτω πλάκα διαμέτρου 55mm , v) Κάτω πλάκα διαμέτρου 50mm , vi) Συσκευή συγκράτησης υγρασίας.	54
Εικόνα 5.1 Ρεολογικές μετρήσεις πολυμερικών διαλυμάτων νερού-σελουλόζης 96wt% H_2O /4wt%CMC, 94wt% H_2O /6wt%CMC, 92wt% H_2O /8wt%CMC μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep).	59

Εικόνα 5.2. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep).....	62
Εικόνα 5.3. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep, γ), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), iii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).....	65
Εικόνα 5.4. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης (γ) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) ii) καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (steady) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης (γ), iii) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης (γ), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).....	67
Εικόνα 5.5. Καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B.....	72

Εικόνα 5.6. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), iii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).....73

Εικόνα 5.7. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης (γ) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) ii) καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης (γ), iii) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης (γ), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (ii), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).....75

Εικόνα 5.8.Καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B.....79

Εικόνα 5.9.Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), iii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή

απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).....	80
Εικόνα 5.10. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) ii) καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), iii) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).....	82
Εικόνα 5.11. καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B	85
Εικόνα 5.12. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), iii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps), v) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) μετά την πρώτη και μετά την δεύτερη διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweep).....	86
Εικόνα 5.13. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ), ii) καμπύλη τάσης (shear stress curve) που	

απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (steady) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), iii) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).....	89
Εικόνα 5.14.καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B.	93
Εικόνα 6.1. Σύνοψη ρεολογικών μετρήσεων μελανιών 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H ₂ O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep), iii) καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (steady) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), iv) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), v) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).....	96

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1. Κύριες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βασικών εξαρτημάτων σε κυψέλες καυσίμου [2].....	6
Πίνακας 2.1. Τύποι κυψελών καυσίμου και τα τυπικά χαρακτηριστικά τους [2]. ...	15
Πίνακας 2.2. Συστατικά στην PEMFC, υλικά και απαιτούμενες ιδιότητες για μελλοντικές έρευνες [2].....	18

Πίνακας 2.3. Κύρια εξαρτήματα και υλικά της SOFC, καθώς και οι απαιτούμενες ιδιότητες στο σχεδιασμό [2].	23
Πίνακας 2.4. Κύρια εξαρτήματα στην MFC, υλικά και απαιτήσεις για συγκεκριμένη λειτουργία [2].	26
Πίνακας 2.5. Εξαρτήματα της LFFC, τα υλικά τους και τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά [2].	29
Πίνακας 3.1. Συστατικά της MEA (Συναρμολόγηση Ηλεκτροδίου Μεμβράνης) και οι λειτουργίες τους [71].	35
Πίνακας 4.1. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Α.....	55
Πίνακας 4.2. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Β.....	56
Πίνακας 4.3. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Β. <i>Επίσης</i>	57
Πίνακας 4.4 Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Γ.	58

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενεργειακή μετάβαση προς ένα βιώσιμο μέλλον αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις της εποχής μας, καθώς η προσπάθεια για τη σταδιακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και η ανάγκη για μείωση των εκπομπών άνθρακα επιβάλλουν την υιοθέτηση τεχνολογιών καθαρής ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν πλέον μια από τις κύριες τεχνολογίες που στηρίζουν την ανάπτυξη της πράσινης ενέργειας, προσφέροντας τη δυνατότητα άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας του υδρογόνου ή άλλων καυσίμων σε ηλεκτρική, με μοναδικό παραπροϊόν το νερό όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο [1,2].

Η εμπορική αξιοποίηση των κυψελών καυσίμου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα και τη λειτουργικότητα των βασικών τους εξαρτημάτων, όπως τα ηλεκτρόδια, οι καταλύτες, οι μεμβράνες, κ.ά. Τα ηλεκτρόδια των κυψελών περιλαμβάνουν πολύπλοκες νανοδομές καταλυτών, και αγώγιμα υλικά, με στόχο τη μεγιστοποίηση της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας και της μεταφοράς μάζας. Επομένως, η βελτιστοποίηση της δομής και της σύστασης των ηλεκτροδίων είναι κρίσιμη για την αύξηση της απόδοσης, τη μείωση των απωλειών και την παράταση της διάρκειας ζωής των κυψελών καυσίμου [1,2].

Στα τρία πρώτα κεφάλαια της παρούσας πτυχιακής εργασίας παρουσιάζεται το θεωρητικό πλαίσιο της τρισδιάστατης εκτύπωσης και των ηλεκτροκαταλυτικών μελανιών. Τα τελευταία χρόνια η τρισδιάστατη εκτύπωση (3D printing), έχει αναδειχθεί ως μια επαναστατική μέθοδος για την κατασκευή εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου. Η 3D εκτύπωση επιτρέπει τη δημιουργία πολύπλοκων γεωμετριών και μικροδομών που δεν είναι εφικτές με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής, προσφέροντας παράλληλα ταχύτητα, ευελιξία, μείωση κόστους και περιορισμό αποβλήτων σε συνδυασμό με την επαναληψιμότητα. Επιπλέον, η δυνατότητα ψηφιακού σχεδιασμού εξαρτημάτων με προσαρμοσμένες ιδιότητες, όπως βιομιμητικά κανάλια ροής, πορώδη ηλεκτρόδια και ελαφριές δομές υψηλής

μηχανικής αντοχής, καθιστούν την AM ιδανική για την ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων στις κυψέλες καυσίμου [2,3].

Ανάμεσα στις τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης, η μέθοδος εξώθησης υλικού, ξεχωρίζει για το χαμηλό κόστος, την ευκολία στη χρήση και τη δυνατότητα της να επεξεργάζεται μια μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως πολυμερή, κεραμικά, μέταλλα και νανοϋλικά. Η εξώθηση υλικού βασίζεται στην πίεση ή τη θέρμανση του υλικού, το οποίο διοχετεύεται μέσω ακροφυσίου και εναποτίθεται στρώμα-στρώμα για την δημιουργία του αντικειμένου. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει τον έλεγχο της πορώδους δομής, της γεωμετρίας και της σύνθεσης των ηλεκτροδίων, ενώ η δυνατότητα ενσωμάτωσης λειτουργικών προσθέτων, όπως καταλυτικά νανοσωματίδια, ενισχύει τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των παραγόμενων εξαρτημάτων [2,4].

Τα καταλυτικά μελάνια αποτελούν τη βασική πρώτη ύλη για την τρισδιάστατη εκτύπωση λειτουργικών ηλεκτροδίων, καθώς η σύνθεσή τους, η ρεολογική τους συμπεριφορά και η ομοιογένεια τους καθορίζουν την ποιότητα, την αγωγιμότητα και τη μηχανική σταθερότητα του τελικού εκτυπωμένου ηλεκτροδίου. Χωρίς κατάλληλα σχεδιασμένα καταλυτικά μελάνια, η διαδικασία της 3D εκτύπωσης δεν μπορεί να αποδώσει λειτουργικά ηλεκτρόδια με τις απαιτούμενες ιδιότητες για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου ή άλλες συσκευές ενέργειας. Τα μελάνια αυτά αποτελούνται συνήθως από διασπορά νανοσωματιδίων καταλυτών (όπως Pt, IrO₂, Ni, ή γραφενίου) σε κατάλληλο υγρό μέσο, συχνά με προσθήκη πολυμερών ή και επιφανειοδραστικών για τη σταθεροποίηση και την ομοιογενή κατανομή των σωματιδίων. Η σύνθεση των μελανιών σχεδιάζεται ώστε να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η πορώδης δομή και η μηχανική αντοχή των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων, ενώ παράλληλα να διευκολύνεται η εκτύπωση διασφαλίζοντας σταθερή ροή και αποφυγή φραγών στο ακροφύσιο [4].

Η ρεολογία, δηλαδή η επιστήμη που μελετά τη ροή και την παραμόρφωση της ύλης, είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της 3D εκτύπωσης με καταλυτικά μελάνια. Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται στην εξώθηση πρέπει να εμφανίζουν συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες, όπως ψευδοπλαστικότητα, η οποία είναι η ιδιότητα των υλικών να μειώνεται το ιξώδες τους με την αύξηση της διάτμησης, θιξοτροπία, δηλαδή δυνατότητα ανάκτησης του ιξώδους μετά από μηχανική

καταπόνηση και κατάλληλη αντοχή ροής, ώστε να διατηρούν το σχήμα τους μετά την εναπόθεση αλλά και να ρέουν ομαλά κατά την εκτύπωση. Παράγοντες όπως το μέγεθος και η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους, η φύση του διαλύτη και η παρουσία πρόσθετων επηρεάζουν σημαντικά τη ρεολογική συμπεριφορά του μελανιού. Έτσι η βελτιστοποίηση της ρεολογίας είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλής ανάλυσης, ομοιομορφίας και μηχανικής σταθερότητας στα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια [4,5].

Το τέταρτο κεφάλαιο αποτελεί την πειραματική διερεύνηση της παρούσας πτυχιακής. Συγκεκριμένα εστιάζει στην ανάπτυξη και τη ρεολογική διερεύνηση καταλυτικών μελανιών που προορίζονται για την κατασκευή ηλεκτροδίων ηλεκτροχημικών συσκευών μέσω τεχνολογίας 3D εκτύπωσης εξώθησης. Αρχικά πραγματοποιείται η σύνθεση μελανιών υδάτινης βάσης διαφορετικών συνθέσεων, μελετώντας την επίδραση του γραφενίου, της οκτανόλης και της σελουλόξης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά του κάθε μελανιού. Παράλληλα, διερευνήθηκαν τρεις διαφορετικοί μέθοδοι παρασκευής μελανιών, ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη ως προς την ομογενοποίηση και την σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Για την κατανόηση της συμπεριφοράς του καταλυτικού μελανιού κατά την εξώθηση της 3D εκτύπωσης, η ρεολογική του διερεύνηση είναι απαραίτητη. Η ρεολογική ανάλυση περιλάμβανε μετρήσεις μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης, συχνότητας και χρόνου, ώστε να εξεταστεί η συμπεριφορά των μελανιών, τόσο σε συνθήκες χαμηλής όσο και υψηλής διάτμησης, καθώς και η ικανότητα ανάκτησης δομής τους μετά την μεταμόρφωση. Η σταθερότητα των μελανιών αξιολογήθηκε και ως προς τη χρονική εξάρτηση των ρεολογική εξάρτηση των ρεολογικών ιδιοτήτων, ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία τους κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης και της αποθήκευσης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, αναφέρονται τα αποτελέσματα και πραγματοποιείται η συζήτηση αυτών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν πως η συγκέντρωση γραφενίου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την σταθερότητα και την εκτυπωσιμότητα των μελανιών, καθώς σε χαμηλά ποσοστά παρατηρείται ανικανότητα διατήρησης του σχήματός του μετά την εναπόθεση, ενώ σε υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρείται δυσκολία ροής. Η ενδιάμεση σύνθεση με 15%wt rGO, 8wt%CMC και 2vol% 1-octanol αναδείχθηκε η καταλληλότερη για 3D

εκτύπωση, καθώς συνδύαζε καλή ισορροπία ρευστότητας, συνοχής και ικανότητας ανάκτησης τη δομής του μετά από καταπόνηση, διασφαλίζοντας έτσι την ποιότητα και την αξιοπιστία των ηλεκτροδίων.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο καταγράφονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Η παρούσα μελέτη ανέδειξε την αναγκαιότητα της σωστής σύνθεσης καταλυτικών μελανιών, προτείνοντας συνδυασμούς που διασφαλίζουν σταθερότητα και εκτυπωσιμότητα. Παρουσιάστηκαν βελτιστοποιημένες συνθέσεις που μπορούν να στηρίξουν την αξιόπιστη κατασκευή ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου, συμβάλλοντας στην πρόοδο των τεχνολογιών καθαρής ενέργειας.

1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

Σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα για την τρισδιάστατη εκτύπωση (ISO/ASTM 52900:2015), οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης (3D printing) διακρίνονται σε επτά βασικές κατηγορίες οι οποίες περιλαμβάνουν την εκτόξευση συνδετικού υλικού (binder jetting), την εναπόθεση με κατευθυνόμενη ενέργεια (directed energy deposition, DED), την εκτόξευση υλικού (material jetting), την σύντηξη σε κλίνη σκόνης (powder bed fusion, PBF), την εξώθηση υλικού (material extrusion), την συγκόλληση φύλλων (sheet lamination) και τον φωτοπολυμερισμό σε δοχείο (vat polymerization) [6,7]. Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται τόσο στην φυσική κατάσταση του αρχικού υλικού (υγρό, νήμα ή πάστα, σκόνη, συμπαγές φύλλο) όσο και στην μέθοδο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του αντικειμένου (όπως εξώθηση, θερμική επεξεργασία, υπεριώδης ακτινοβολία, λέιζερ ή δέσμη ηλεκτρονίων) [8,9].

Στον τομέα των κυψελών καυσίμου, οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης που έχουν ήδη εφαρμοστεί περιλαμβάνουν την εξώθηση υλικού, την εκτόξευση συνδετικού υλικού τη σύντηξη σε κλίνη σκόνης και τον φωτοπολυμερισμό σε δοχείο. Οι υπόλοιπες τεχνολογίες, όπως η εναπόθεση με κατευθυνόμενη ενέργειας, η εκτόξευση υλικού και η συγκόλληση φύλλων, παρότι παρουσιάζουν σημαντικές δυνατότητες, βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό και αναπτυξιακό στάδιο.

Στον **Πιν.1.1** παρουσιάζονται σχετικές τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου. Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα παρατηρείται πως ορισμένες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή περισσότερων από ενός εξαρτημάτων σε μια κυψέλη καυσίμου [10,11]. Για παράδειγμα, η επιλεκτική σύντηξη με λέιζερ (Selective Laser Sintering, SLS), που ανήκει στην κατηγορία της σύντηξης σε κλίνη σκόνης, έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή διαφορετικών λειτουργικών εξαρτημάτων σε μία κυψέλη PEMFC, όπως το στρώμα διάχυσης αερίου (GDL) από κράμα αλουμινίου και οι πλάκες ροής από γραφίτη [10].

Περαιτέρω, σύμφωνα ξανά με τον πίνακα, παρατηρείται πως ορισμένα εξαρτήματα κυψελών καυσίμου έχουν την δυνατότητα να κατασκευαστούν με περισσότερες από μία τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης. Ένα από αυτά τα εξαρτήματα είναι οι πλάκες ροής, οι οποίες μπορούν να παραχθούν τόσο με τη μέθοδο της εξώθησης υλικού (Fused Deposition Modeling, FDM) όσο και με επιλεκτική σύντηξη με λέιζερ (SLS) από την κατηγορία της σύντηξης σε κλίνη σκόνης [8].

Πίνακας 1.1. Κύριες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βασικών εξαρτημάτων σε κυψέλες καυσίμου [2].

Τύπος κυψέλης καυσίμου	3D-εκτυπωμένα εξαρτήματα	Ομάδες τρισδιάστατης εκτύπωσης και οι τεχνολογίες τους			
		Εξώθηση υλικού	Σύντηξη σε κλίνη σκόνης	Φωτοπολυμερισμός σε λουτρό	Εκτόξευση συνδετικού
PEMFC	Στρώμα διάχυσης αερίου		✓		
	Πλάκα πεδίου ροής	✓	✓		
	Μεμβράνη				
	Καταλυτικά στρώματα				
SOFC	Ηλεκτρολύτης	✓		✓	✓
	Ηλεκτρόδιο	✓	✓		
	Διασύνδεση	✓			
MFC	Ηλεκτρόδιο		✓		
	Μεμβράνη	✓			
	Κέλυφος	✓		✓	
LFFC	Μικροκανάλι	✓		✓	

1.1 Εξώθηση υλικού

Η εξώθηση υλικού είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης που δημιουργεί τρισδιάστατες δομές ασκώντας πίεση στο υλικό ώστε να το ωθήσει μέσα από ακροφύσια ή οπές, εναποθέτοντας το διαδοχικά σε στρώματα, όπως μπορούμε να διακρίνουμε στο σχηματικό διάγραμμα της **Εικ.1.1(α)**. Η τεχνολογία αυτή περιλαμβάνει την μέθοδο Fused Deposition Modeling (FDM) και την μέθοδο Fused Filament Fabrication (FFF), όπου το υλικό εξωθείται μέσω θερμαινόμενου ακροφυσίου. Η εκτύπωση με ψεκασμό μελανιού (inkjet printing), είναι μια επιπλέον τεχνική εκτύπωσης όπου σταγονίδια που περιέχουν υλικά πλήρωσης, όπως κεραμικά, διαμορφώνουν τις τρισδιάστατες δομές [12–14].

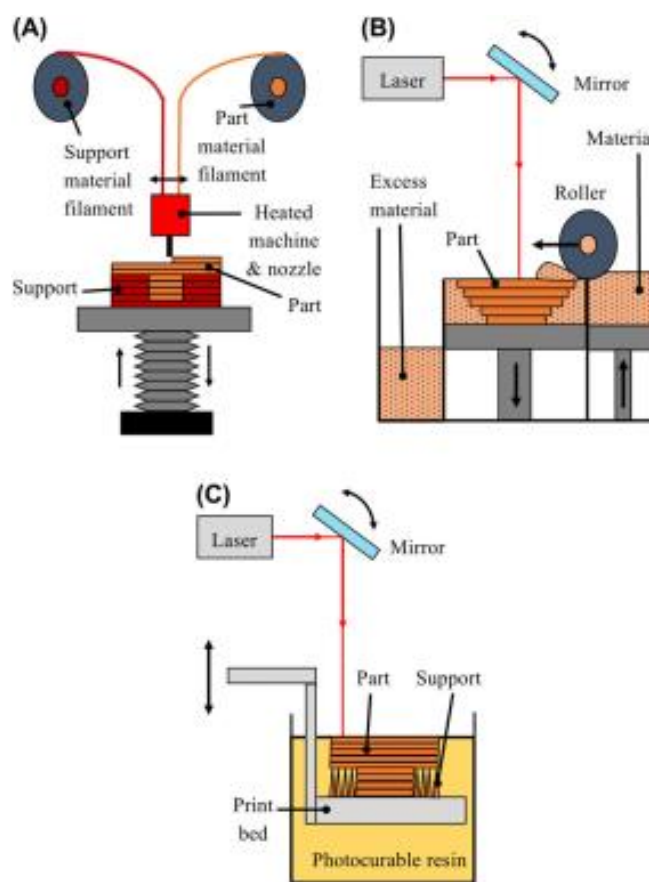
Συνήθως, τα θερμαινόμενα εξωθητήρια χρησιμοποιούν πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και ακρυλονιτρίλοβουταδιένιο-στυρένιο (ABS) είτε ως βασικό υλικό, είτε ως συνδετικό για σκόνες πλήρωσης, όπως κεραμικά και μέταλλα, για την κατασκευή τρισδιάστατων μοντέλων. Αντίθετα, η inkjet εκτύπωση χρησιμοποιεί λειτουργικά υλικά, όπως καταλύτες ή ηλεκτρολύτες, και εκμεταλλεύεται την ευελιξία της τρισδιάστατης εκτύπωσης για τη δημιουργία πολύπλοκων δομών, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση των εφαρμογών. Μια σύγχρονη εκδοχή της 3D εκτύπωσης είναι το 3D-painting, που ακολουθεί παρόμοια τεχνική με το direct ink writing (DIW) ή το robocasting [13,15,16].

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως έχουν αναπτυχθεί νέα εκτυπώσιμα μελάνια που προορίζονται για την τεχνική 3D-painting, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές προοπτικές για χρήση σε κυψέλες στερεού οξειδίου (SOFC). Τα μελάνια αυτά περιέχουν λειτουργικά υλικά όπως ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύπριο (YSZ), ελαστομερή και διαλύτες. Η σύνθεση τους μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής, όπως για παράδειγμα τη προσθήκη γραφίτη για τη δημιουργία πόρων, που οδηγεί σε μικροδομές με υψηλή πορώδη και μηχανική αντοχή [17]. Η τεχνολογία αυτή αποδεικνύει πως υπάρχει δυνατότητα συνδυασμού της inkjet εκτύπωσης για την παραγωγή ηλεκτροδίων που προορίζονται για εφαρμογές σε

κυψέλες SOFC, τα οποία ηλεκτρόδια παρουσιάζουν υψηλή πορώδη υποστήριξη και μεγάλες ενεργές επιφάνειες ηλεκτρολύτη [15,17].

Η εξώθηση υλικού, ειδικά το FDM, παρουσιάζει περιορισμούς σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή ποιότητα επιφάνειας. Όταν χρησιμοποιούνται πολυμερή με υψηλή περιεκτικότητα σε πληρωτικά, το ελάχιστο πάχος των εκτυπώσιμων στρωμάτων δεν μπορεί να είναι μικρότερο από αυτό των καθαρών πολυμερών, καθώς τα πληρωτικά αυξάνουν τον κίνδυνο φραγής μικρότερων ακροφυσίων. Η μικρότερη διάμετρος ακροφυσίου που έχει επιτευχθεί έως τώρα σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες είναι 25μm, με αντίστοιχο πάχος στρώσης 25,4μm [18]. Σε περιπτώσεις πολυμερών με πολλά πληρωτικά, συνιστάται η λείανση, μετά τη θερμική κατεργασία. Για τα καθαρά πολυμερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επεξεργασίες με ψυχρούς ατμούς για τη βελτίωση της τραχύτητας της επιφάνειας. Η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει προκλήσεις στην κατασκευή μικροκαναλιών για κυψέλες καυσίμου με ροή σε στρωτή ροή, λόγω της έλλειψης συνοχής, μεταξύ των στρωμάτων, που οδηγεί σε αδύναμες συγκολλήσεις και χαμηλή ακρίβεια. Παρόλα αυτά, λόγω του χαμηλού κόστους, το FDM είναι κατάλληλο για βιομηχανίες που χρειάζονται γρήγορη ή οικονομική παραγωγή τυποποιημένων ή μη λειτουργικών εξαρτημάτων από διάφορα πολυμερή ή ακόμη και μεταλλικά κράματα [19–21].

Αντίθετα, η inkjet εκτύπωση και το 3d-painting μπορούν να επιτύχουν μεγαλύτερη ακρίβεια και λεπτομέρεια από την μέθοδο του θερμαινόμενου εξωθητήρα. Στις τεχνολογίες αυτές, υπάρχει επιπλέον η δυνατότητα ελέγχου του πάχους και της μικροδομής των εκτυπωμένων στρωμάτων από διάφορες παραμέτρους, όπως η ποσότητα εκτόξευσης μελανιού, η σύνθεση του μελανιού, η θερμοκρασία της πλάκας και οι ρεολογικές ιδιότητες των μελανιών [14,15].



Εικόνα 1.1. Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογιών τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM), **α)** Εξώθηση υλικού, **β)** Σύντηξη σε κλίνη σκόνης, **γ)** Φωτοπολυμερισμός σε δοχείο [2].

1.2 Σύντηξη σε κλίνη σκόνης

Η τεχνολογία σύντηξης σε κλίνη σκόνης (Powder Bed Fusion-PBF) χρησιμοποιεί πηγές θερμότητας, όπως λέιζερ ή δέσμη ηλεκτρονίων, για να προκαλέσει σύντηξη ή τήξη, μεταξύ των σωματιδίων πολυμερών ή μεταλλικών σκόνης, χτίζοντας το τελικό αντικείμενο στρώμα προς στρώμα, όπως μπορούμε να διακρίνουμε στο σχήμα της **Εικ.1.1.(β)**. Ο χώρος που γίνεται η διαδικασία σύντηξης διατηρείται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ή υπό κενό, ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του λιωμένου μετάλλου από τον αέρα. Αρχικά, η επιλεκτική σύντηξη με λέιζερ (selective Laser Sintering-SLS) εφαρμόστηκε κυρίως σε πολυμερή και νάιλον, όμως, στη συνέχεια, επεκτάθηκε στα μέταλλα και στα κράματα, με γνωστές παραλλαγές όπως η άμεση σύντηξη μετάλλου με λέιζερ (Direct Metal Laser Sintering-DMLS) ή η επιλεκτική τήξη με

λείζερ (Selective Laser Melting-SLM). Το ελάχιστο πάχος στρώσης που μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο PBF είναι 60-100μm για πολυμερή και 30-60 μm για μέταλλα [22].

Η πορώδης δομή και η τραχύτητα της επιφάνειας των τελικών προϊόντων μπορούν να ρυθμιστούν μεταβαλλόντας διάφορους παραμέτρους της διαδικασίας PBF, όπως η ισχύς του λείζερ, η ταχύτητα σάρωσης, το πάχος της σκόνης, η απόσταση μεταξύ των γραμμών σάρωσης καθώς και η στρατηγική σάρωσης [23]. Τα συμπαγή ή πυκνά αντικείμενα προσφέρουν υψηλή μηχανική αντοχή στο σύστημα και έχουν δείξει σημαντικές δυνατότητες στην κατασκευή πλακών ροής για κυψέλες καυσίμου PEMFC, οι οποίες πρέπει να αντέχουν τη δύναμη σύσφιξης που συγκρατεί τη στοίβα της κυψέλης καυσίμου [24]. Αντίθετα, τα αντικείμενα με υψηλή πορώδη δομή είναι πιο κατάλληλα για τη δημιουργία λειτουργικών εξαρτημάτων, όπως το στρώμα διάχυσης αερίου (GDL) και τα στηρίγματα ηλεκτροδίων. Η υψηλή πορώδης δομή αυτών των λειτουργικών εξαρτημάτων προσφέρει μεγαλύτερη επιφάνεια, επιταχύνοντας τη διάχυση των αερίων και ενισχύοντας την ηλεκτροχημική αντίδραση στις GDL και στα στηρίγματα ηλεκτροδίων, αντίστοιχα [10,24,25].

Χάρη στη μεγάλη ευελιξία της τεχνολογίας AM, η PBF μπορεί να δημιουργεί πολύπλοκα σχέδια με υψηλή πορώδη στην εσωτερική δομή. Το βασικό μειονέκτημα της PBF είναι η σχετικά χαμηλή ποιότητα επιφάνειας, που συχνά δεν πληροί τις απαιτήσεις για βιομηχανικές εφαρμογές. Για τη βελτίωση της επιφάνειας απαιτούνται πρόσθετες διεργασίες, όπως στίλβωση, θερμική κατεργασία και μηχανική κατεργασία, γεγονός που αυξάνει τον χρόνο και το κόστος παραγωγής. Έχει διαπιστωθεί ότι η τραχύτητα της επιφάνειας μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας την ταχύτητα σάρωσης του λείζερ καθώς και πως η αργή σάρωση βελτιώνει την ποιότητα επιφάνειας, αλλά αυξάνει τον χρόνο κατασκευής [23,26,27].

1.3 Φωτοπολυμερίωση σε δοχείο

Η Φωτοπολυμερίωση σε δοχείο (Vat Photopolymerization) είναι μια διαδικασία κατά την οποία η ρητίνη φωτοπολυμερίζεται όταν εκτεθεί σε φως συγκεκριμένου μήκους κύματος και στερεοποιείται μέσω μιας πολύπλοκης πολυμεριστικής αντίδρασης, όπως φαίνεται στο σχήμα της **Εικ.1.1.(γ)**. Παρόλο που η διαδικασία πολυμερισμού

είναι σύνθετη, μπορεί να περιγραφεί μαθηματικά. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για κυψέλες καυσίμου είναι η στερεολιθογραφία (SLA) και η ψηφιακή επεξεργασία φωτός (DLP). Η βασική διαφορά μεταξύ των τεχνολογιών SLA και DLP είναι η πηγή φωτός που χρησιμοποιούν. Η τεχνολογία SLA χρησιμοποιεί λέιζερ, ενώ η DLP προβολέα. Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από πολυμερή και διακρίνονται σε διαφανείς, εύκαμπτες και κατάλληλες για χύτευση. Συνήθως, οι ρητίνες βρίσκονται σε υγρή μορφή και περιέχουν μονομερή, олиγομερή, εκκινητές και απορροφητές. Συχνά προστίθεται κεραμικά ως πληρωτικά για να επιτευχθούν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες ή η βιοσυμβατότητα, κυρίως στον τομέα της βιοϊατρικής μηχανικής [28].

Η φωτοπολυμερίωση σε δοχείο έχει συζητηθεί εκτενώς στις ρευστομηχανικές εφαρμογές της μικροκλίμακας, καθώς προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για την κατασκευή ακριβών και πολύπλοκων μικροκαναλιών. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει στους ερευνητές να παράγουν σχέδια απλών διαμορφώσεων της μικροκλίμακας σε μόλις 10-15 λεπτά, και μερικές ώρες για πιο πολύπλοκα σχέδια. Σε αυτή την εφαρμογή, είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψη και να επιτευχθούν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες των μικροκαναλιών, όπως η ακρίβεια σχήματος, η ποιότητα επιφάνειας, το μέγεθος του καναλιού ροής, η διαφάνεια, η βιοσυμβατότητα και η διαθεσιμότητα του υλικού [29]. Η ποιότητα της επιφάνειας μπορεί να ελεγχθεί μέσω της ενέργειας που απορροφάτε από τις ρητίνες, η οποία ρυθμίζεται από τις ρυθμίσεις του εκτυπωτή, όπως η ισχύς της πηγής φωτός και η ταχύτητα σάρωσης για (λέιζερ) ή ο χρόνος έκθεσης (για προβολέα).

Πρόσφατα, διαπιστώθηκε ότι η σύνθεση των συστατικών της ρητίνης, όπως η περιεκτικότητα σε απορροφητή, μπορεί να επηρεάσει δραστικά το μέγεθος των καναλιών [30]. Μέχρι σήμερα, η ελάχιστη διάσταση που μπορεί να επιτευχθεί είναι 15-50 μm , κάτι που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για την παραγωγή πολύπλοκων διαμορφώσεων. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η απώλεια συγκέντρωσης μπορεί να μειωθεί με σχεδιασμό πεδίου ροής με λεπτό τρισδιάστατο πλέγμα, το οποίο δύσκολα κατασκευάζεται με συμβατικές μεθόδους [29].

Ωστόσο, ο περιορισμός αυτής της τεχνολογίας είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο φωτοπολυμεριζόμενες ρητίνες για την κατασκευή προϊόντων. Επιπλέον, τα

εξαρτήματα που κατασκευάζονται με SLA είναι συνήθως εύθραυστα, λόγω των ιδιοτήτων των θερμοσκληρυνόμενων υλικών, και έτσι είναι κατάλληλα μόνο για μη λειτουργικά μέρη. Παρόλα αυτά έχει διαπιστωθεί πως η προσθήκη ινών άνθρακα ως πληρωτικό μπορεί να βελτιώσει τη μηχανική αντοχή [31].

1.4 Εκτόξευση Συνδετικού

Εκτός από τις βασικές τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης, η εκτόξευση συνδετικού (binder jetting) έχει μικρότερη αλλά υπαρκτή εφαρμογή στις κυψέλες καυσίμου. Σε αυτή τη μέθοδο, ένα υγρό συνδετικό υλικό εκτοξεύεται επιλεκτικά ώστε να συγκολλήσει κονιοποιημένα υλικά, δημιουργώντας διαδοχικά στρώματα της δομής. Τα περισσότερα εξαρτήματα που παράγονται με αυτή την τεχνική απαιτούν επιπλέον επεξεργασία για να αποκτήσουν τις τελικές τους ιδιότητες. Το ελάχιστο πάχος κάθε στρώσης κυμαίνεται από 13 έως 76μm [7]. Έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς διάφορα κονιοποιημένα υλικά, όπως πολυμερή, αλλά έχει εφαρμοστεί και μαγνήσιο. Η ποιότητα των τελικών εξαρτημάτων εξαρτάται από παράγοντες όπως η διαμόρφωση της σκόνης, το είδος του συνδετικού, οι παράμετροι εκτύπωσης και οι μέθοδοι μεταγενέστερης επεξεργασίας [32].

Η εκτόξευση συνδετικού προσφέρει πλεονεκτήματα, όπως η δυνατότητα χρήσης πολλών ειδών κονιοποιημένων υλικών, ακόμη και υλικών με βαθμιδωτές ιδιότητες, και υψηλότερο ρυθμό κατασκευής σε σύγκριση με την εκτόξευση υλικού, καθώς εκτυπώνεται μόνο το συνδετικό. Παρά το μεγάλο δυναμικό για ταχύτητα και χαμηλό κόστος, η τεχνολογία αυτή δεν έχει λάβει ακόμη την προσοχή που έχουν άλλες οικονομικές μέθοδοι όπως η εξώθηση υλικού. Η εκτόξευση συνδετικού είναι κατάλληλη για την δημιουργία δομών με υψηλή πορώδη, αφού μετά την αφαίρεση του συνδετικού και την πυροσυσσώματωση παραμένουν κενά. Ωστόσο, αυτή η πορώδης δομή καθιστά τη μέθοδο λιγότερο κατάλληλη για εφαρμογές SOFC που απαιτούν πυκνούς ηλεκτρολύτες, εκτός αν η πορώδης φύση είναι επιθυμητή, καθώς οι πιο πυκνοί ηλεκτρολύτες προσφέρουν υψηλότερη αγωγιμότητα [33–35].

1.5 Άλλες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης

Οι υπόλοιπες τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης περιλαμβάνουν την εναπόθεση με κατευθυνόμενη ενέργεια (DED), τη συγκόλληση φύλλων και την εκτόξευση υλικού, οι οποίες παρόλο που έχουν μεγάλες δυνατότητες στην κατασκευή εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου, βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο. Η τεχνολογία DED χρησιμοποιεί λέιζερ ως πηγή ενέργειας για να λιώσει ή να συντήξει σκόνη ή σύρμα πάνω σε υπόστρωμα, δημιουργώντας στρώματα υλικού. Συχνά, χρησιμοποιείται για επισκευές, καθώς επιτρέπει την τοπική εναπόθεση υλικού με μεγάλη ακρίβεια, διορθώνοντας ρωγμές ή φθορές σε εξαρτήματα που χρειάζονται αντοχή στη διάβρωση [36]. Επιπλέον, η DED μπορεί να δημιουργήσει αυτόνομες τρισδιάστατες δομές, όπως επιστρώσεις από Co-Cr-Mo πάνω σε κράμα Ti-6Al-4V οι οποίες έχουν επιλύσει προβλήματα διάβρωσης αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής του υλικού. Το κύριο πλεονέκτημα της DED είναι η δυνατότητα εναπόθεσης λειτουργικών υλικών με υψηλή ακρίβεια σε μικρές ή λεπτές περιοχές, κάτι που την καθιστά κατάλληλη για την αντιμετώπιση της διάβρωσης σε μεταλλικές πλάκες ροής [37].

Η τεχνολογία συγκόλλησης φύλλων ενώνει διαδοχικά φύλλα υλικού με χρήση λέιζερ, σχηματίζοντας τρισδιάστατες δομές. Το υλικό τροφοδοσίας μπορεί να είναι φύλλο ή ταινία, συνήθως πάχους 0,5-1,0 mm. Αυτή η μέθοδος διευκολύνει την παραγωγή μεγάλων εξαρτημάτων με καλό φινίρισμα επιφάνειας. Ωστόσο, δυσκολεύεται στην παραγωγή μικρότερων εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου, καθώς εμφανίζει και χαμηλή ακρίβεια στον άξονα z λόγω του φαινομένου διόγκωσης [38].

Η τεχνολογία εκτόξευσης υλικού δημιουργεί τρισδιάστατες δομές εναποθέτοντας σταγονίδια υγρών φωτοπολυμεριζόμενων πολυμερών, τα οποία στερεοποιούνται με υπεριώδη ακτινοβολία. Η εκτόξευση υλικού και η φωτοπολυμερίωση σε δοχείο είναι παρόμοιες, καθώς και οι δύο χρησιμοποιούν UV φως για να στερεοποιήσουν τα πολυμερή. Έχουν την δυνατότητα επίσης, να παράγουν προϊόντα με υψηλή ποιότητα επιφάνειας, κάτι που αποτελεί πλεονέκτημα για μικρορευστομηχανικές εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου με στρωτή ροή. Παρά το υψηλό κόστος εξοπλισμού, η εκτόξευση

υλικού είναι πολύ αποδοτική στη μαζική παραγωγή, καθώς η υψηλή ταχύτητα εκτύπωσης αντισταθμίζει το κόστος [38].

Συνοψίζοντας, η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας κατασκευής κυψελών καυσίμου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη λειτουργία που έχει το κάθε εξάρτημα στην κυψέλη. Τα μη λειτουργικά μέρη, εφόσον είναι μέρη που δεν επηρεάζουν άμεσα την απόδοση της κυψέλης, αλλά προστατεύουν τα υπόλοιπα εξαρτήματα από μηχανικές βλάβες, όπως τα εξωτερικά κελύφη, πρέπει να κατασκευάζονται με γρήγορες και οικονομικές μεθόδους. Αντίθετα, τα λειτουργικά εξαρτήματα, όπως οι διανομείς ρευστού, τα στρώματα διάχυσης αερίου, τα καταλυτικά στρώματα και οι ηλεκτρολύτες, είναι κρίσιμα για την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η δυνατότητα κατασκευής της επιθυμητής μικροδομής και η διαθεσιμότητα κατάλληλων υλικών είναι βασικά κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ (3D) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζονται αναλυτικά οι νεότερες εξελίξεις που έχουν επιτευχθεί σε διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου όπως οι PEMFC, SOFC, MFC και LFFC, χάρη στην χρήση τεχνολογιών τρισδιάστατης εκτύπωσης (Additive Manufacturing, AM). Τα χαρακτηριστικά των βασικών τύπων κυψελών συνοψίζονται στον Πίν.2.1, ώστε να αναδειχθούν οι ιδιαιτερότητες και οι απαιτήσεις του κάθε συστήματος.

Οι τεχνολογίες AM έχουν βρει εφαρμογή στην κατασκευή πληθώρας εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται πλάκες ροής με βιομημητικά κανάλια, ελικοειδή ηλεκτρόδια από ανοξείδωτο χάλυβα, μέσα διάχυσης υγρού/αερίου από τιτάνιο, καθώς και πολυμερικές μεμβράνες προπυλενίου. Παρά τις σημαντικές δυνατότητες που προσφέρει η 3D εκτύπωση στην κατασκευή πολύπλοκων και καινοτόμων δομών, εξακολουθούν να υπάρχουν κρίσιμα εξαρτήματα κυψελών καυσίμου που δεν είναι ακόμη εφικτό να παραχθούν αποκλειστικά με τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης, γεγονός που αναδεικνύει τόσο τις προοπτικές όσο και τους περιορισμούς των σύγχρονων AM τεχνολογιών στη βιομηχανία κυψελών καυσίμου [39,40].

Πίνακας 2.1. Τύποι κυψελών καυσίμου και τα τυπικά χαρακτηριστικά τους [2].

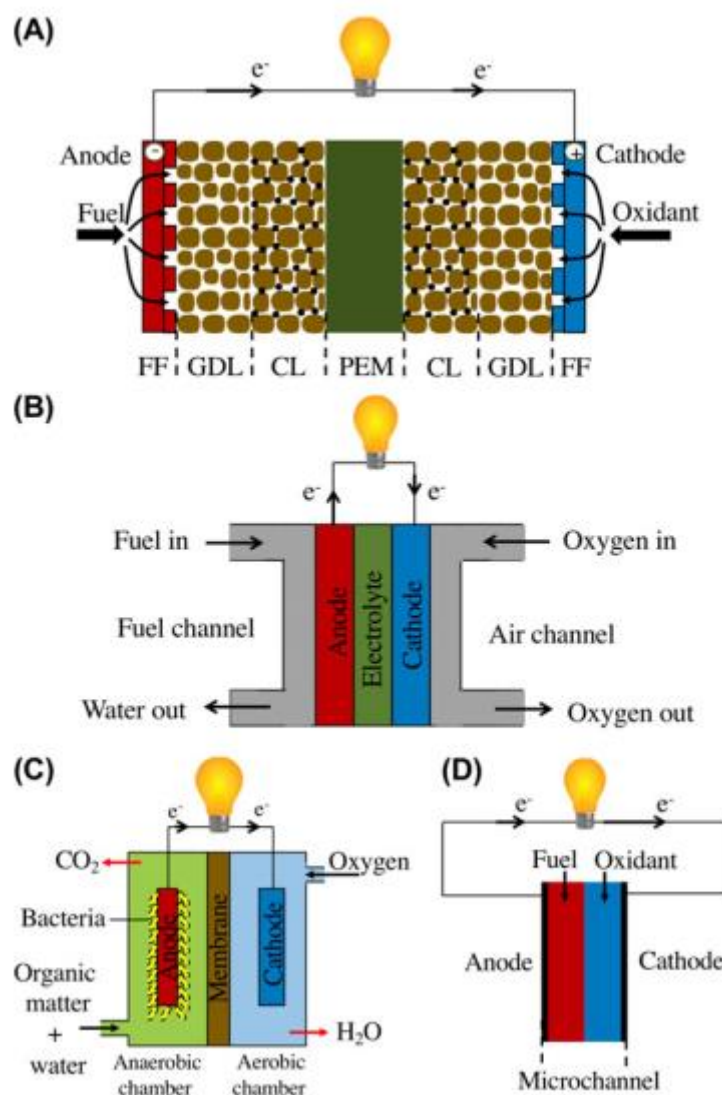
Τύπος Κυψέλης Καυσίμου	PEMFC	SOFC	MFC	LFFC
Βασικά εξαρτήματα	Μεμβράνη Καταλυτικό στρώμα Στρώμα διάχυσης αερίου Πλάκα πεδίου ροής	Ηλεκτρολύτης Ηλεκτρόδιο Διασύνδεση	Ηλεκτρόδιο Μεμβράνη Κέλυφος	Μικροκανάλι Ηλεκτρόδιο

Τυπικό καύσιμο	Υδρογόνο	Μεθάνιο	Οργανικές ύλες (π.χ. γλυκόζη, οξικό, λύματα)	Μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη, υδρογόνο σε αλκαλικό ή όξινο ηλεκτρολύτη
Φορέας φορτίου	H ⁺	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
Κύριοι ρυπαντές	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) Υδρόθειο (H ₂ S)	Θειούχες ενώσεις	Βακτηριακή επιμόλυνση καθόδου	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
Θερμοκρασία λειτουργίας/°C	60-80	800-1000	20-60	20-80
Ηλεκτρική απόδοση/%	40-60	55-65	15-65	27-32
Ωριμότητα τεχνολογίας	Υψηλή	Μέτρια	Μέτρια	Χαμηλή
Ερευνητική δραστηριότητα	Υψηλή	Υψηλή	Μέτρια	Μέτρια

2.1 Κυψέλη Καυσίμου με Πολυμερική Ηλεκτρολυτική Μembrάνη (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

Η PEMFC απαρτίζεται από πλάκες πεδίου ροής (Flow Field Plates, FF), στρώματα διάχυσης αερίου (Gas Diffusion Layers, GDL), καταλυτικά στρώματα (Catalyst Layers, CL) και πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (Polymer Electrolyte Membrane, PEM), όπως φαίνεται στην **Εικ.2.1**. Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει γνωρίσει εκτεταμένη ανάπτυξη λόγω της απόκρισής της. Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM) έχουν ήδη αξιοποιηθεί για την παραγωγή πλακών πεδίου ροής και στρωμάτων διάχυσης αερίου σε PEMFC, με τα πρώτα να λειτουργούν ως αγωγοί ιόντων και τα δεύτερα να διευκολύνουν τη μεταφορά των αντιδρώντων. Παρά το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία 3D εκτυπωμένες μεμβράνες και καταλυτικά στρώματα, δεν έχουν ακόμη ενσωματωθεί σε πλήρως λειτουργικά συστήματα PEMFC. Αξίζει να σημειωθεί πως το αεροτζέλ γραφενίου (GA) έχει

τραβήξει το ενδιαφέρον ως υλικό για πλάκες πεδίου ροής και GDL σε κυψέλες άμεσης μεθανόλης, αφού η υψηλή πορώδης δομή, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το εξαιρετικό χαμηλό βάρος, η ελαστικότητα και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές 3D εκτύπωσης. Στον **Πίν.2.2** συνοψίζονται τα βασικά εξαρτήματα της PEMFC, τις απαιτούμενες ιδιότητες, τα υλικά και τα τεκμηριωμένα οφέλη από τις τεχνολογίες AM [40–42].



Εικόνα 2.1. **A)** Κυψέλη καυσίμου με πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (PEMFC), **B)** Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC), **C)** μικροβιακή κυψέλη καυσίμου (MFC), **D)** Κυψέλη καυσίμου με λαμινιακή ροή (LFFC) [2].

Πίνακας 2.2. Συστατικά στην PEMFC, υλικά και απαιτούμενες ιδιότητες για μελλοντικές έρευνες [2].

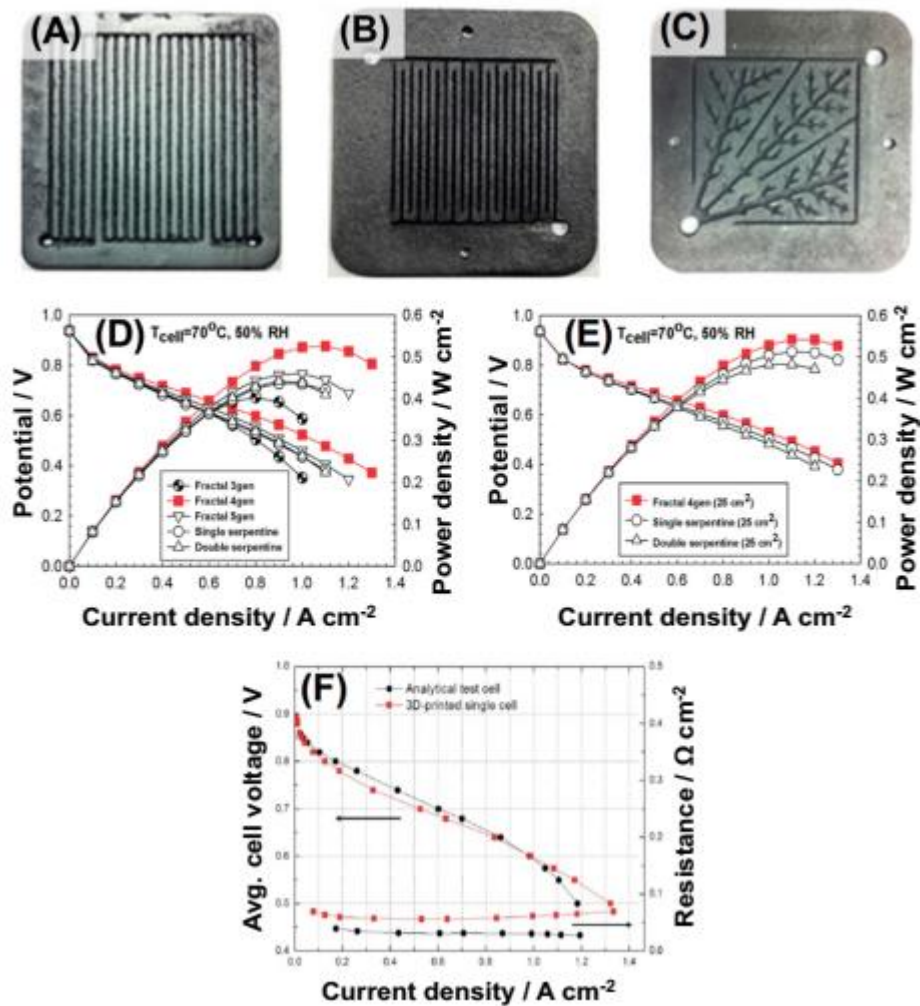
Μεμβράνη	Πλάκα πεδίου ροής (FF)	Στρώμα διάχυσης αερίου (GDL)	Συστατικό
Λεπτή μεμβράνη με επιθυμητές θερμικές, μηχανικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα	Ελαφριά, χαμηλό κόστος υλικού και κατασκευής, υψηλή αγωγιμότητα, υψηλή ποιότητα επιφάνειας, αντοχή στη διάβρωση, υδρόφοβη επιφάνεια, αποτελεσματική μεταφορά αντιδρώντων	Λεπτό, ελαφρύ, υψηλή εκτυπωσιμότητα, υψηλή αγωγιμότητα	Απαιτούμενες ιδιότητες
Εξαιρετική ιοντική και μεταφορά φορτίου, βελτίωση της υγρασίας με υψηλές θερμοκρασίες, λεπτή με υψηλή μηχανική αντοχή	σύντομος χρόνος κατασκευής, δυνατότητα επεξεργασίας φθινών υλικών όπως πολυμερή, τα οποία μειώνουν το κόστος, γρήγορη κατασκευή διαφορετικών σχεδίων χωρίς κόστος εργαλείων, δυνατότητα κατασκευής πλακών με μεγάλη επιφάνεια, όπως σχέδια φλέβας φύλλου, για αύξηση της ισχύος.	Απλή διαδικασία AM μειώνει το κόστος κατασκευής, αλλά η αυξανόμενη απόδοση αντισταθμίζει το κόστος., Δυνατότητα παραγωγής λεπτομερών GDL από το ανθρακικό χαρτί, μειώνοντας τις ωμικές απώλειες., δυνατότητα επεξεργασίας διαφορετικών υλικών για προσαρμογή σε απαιτήσεις όπως αντοχή στη διάβρωση.	Αποδεδειγμένα οφέλη από την τρισδιάστατη εκτύπωση (AM)
Nafion	• ABS • Γραφίτης • Τιτάνιο • Αεροτίζελ γραφενίου	Αλουμινίδιο(Aluminium+ Πολυαμίδιο), σύνθετο τιτανίου (Τιτάνιο+πολυαμίδιο), αεροτίζελ γραφενίου	Υλικό που εκτυπώνεται με 3D εκτυπωτές

Καταλυτικό στρώμα	Υψηλή ειδική επιφάνεια, υψηλή διάχυση αερίου, καλή ηλεκτρονική και πρωτονιακή αγωγιμότητα	Βελτιωμένη ομοιομορφία της ενσποθσεως καταλύτη, σύντομος χρόνος κατασκευής, υψηλή ειδική επιφάνεια που οδηγεί σε υψηλή απόδοση κυψέλης	Καταλύτης με φορέα άνθρακα
--------------------------	---	--	----------------------------

Η παραγωγή των συμβατικών στρωμάτων διάχυσης αερίου (GDL) είναι αρκετά περίπλοκη και τα ανθρακούχα υλικά με τα οποία κατασκευάζονται, είναι επιρρεπή στις διαβρώσεις λόγω οξείδωσης, με αποτέλεσμα την ηλεκτροχημική υποβάθμισή τους. Η εισαγωγή τις επιλεκτικής σύντηξης με λέιζερ (SLS) στην κατασκευή GDL προσφέρει λύση στο πρόβλημα της υποβάθμισης και απλοποιεί τη διαδικασία παραγωγής. Σε σχετική μελέτη χρησιμοποιήθηκε αλουμινίδιο (αλουμίνιο σε συνδυασμό με πολυαμίδιο) ως υλικό για GDL μέσω SLS, οδηγώντας σε λεπτότερα GDL σε σχέση με το ανθρακικό χαρτί, μικρότερες ωμικές απώλειες και υψηλότερη παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Για την αντιμετώπιση της διάβρωσης του αλουμινίου, προστέθηκε τιτάνιο, με τη βέλτιστη αντοχή να επιτυγχάνεται όταν ο λόγος πολυαμιδίου προς το τιτάνιο είναι 4 προς 1 [25,43].

Οι πλάκες πεδίου ροής (FF) αποτελούν το 80% του συνολικού βάρους και το 45% του κόστους της στοίβας PEMFC, οπότε είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται οικονομικά και ελαφριά υλικά [44]. Προηγμένες τεχνολογίες AM βρίσκονται σε ανάπτυξη για την κατασκευή αυτών των πλακών. Η μέθοδος FDM χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μονοπολικής στοίβας με αέρα, μειώνοντας σημαντικά το χρόνο κατασκευής σε σύγκριση με CNC και MEMS. Το ABS επιλέγεται συχνά λόγω χαμηλού κόστους, μηχανικής αντοχής και αντοχής στην διάβρωση. Η κατάλληλη σχεδίαση της πλάκας μπορεί να αυξήσει την πυκνότητα ισχύος έως και 50%. Η μέθοδος σύντηξης σε κλίνη σκόνης (SLS) αξιοποιήθηκε από τον Guo και τους συνεργάτες του για την κατασκευή διάφορων σχεδίων πλακών πεδίου ροής. Ο σχεδιασμός που μιμείται την μορφή φλεβών ενός φύλλου πέτυχε αύξηση 20-25% στην μέγιστη πυκνότητα ισχύος σε σχέση με τα παραδοσιακά σχέδια, όπως τα διαπλεκόμενα (interdigitated) και τα ελικοειδή (serpentine), χάρη στην πιο ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων. Τα διαφορετικά αυτά σχέδια, δηλαδή τα

παράλληλα σε σειρά, τα διαπλεκόμενα και η βιομιμητικές φλέβες φύλλου, απεικονίζονται στην **Εικ.2.2.(Α)**, **Εικ.2.2.(Β)** και **Εικ.2.2.(C)**. Μελετήθηκαν επίσης πλάκες πεδίου ροής εμπνευσμένες από τη φρακταλική γεωμετρία του πνεύμονα, κατασκευασμένες με άμεση σύντηξη μετάλλου με λέιζερ (DMLS). Οι τρισδιάστατα εκτυπωμένες πλάκες παρουσίασαν ανώτερες επιδόσεις ως προς την πυκνότητα ισχύος και ρεύματος σε σύγκριση με τις παραδοσιακές ελικοειδείς διατάξεις όπως φαίνεται στις **Εικ.2.2.(Ε)** και **Εικ.2.2.(F)** προσφέροντας χαμηλότερη πτώση πίεσης εξασφαλίζοντας πιο ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων και μεγαλύτερη σταθερότητα στον ηλεκτροκαταλύτη. Συνολικά καταγράφηκε αύξηση περίπου 20% στην απόδοση ρεύματος και 30% στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος σε σχέση με τον συμβατικό ελικοειδή σχεδιασμό [13,31,45].



Εικόνα 2.2. Πλάκες πεδίου ροής από σύνθετο γραφίτη που κατασκευάστηκαν με SLS. **A)** σχεδιασμός παράλληλα σε σειρά, **B)** συμβατικός διαπλεκόμενος σχεδιασμός, **C)** διαπλεκόμενος βιομιμητικός σχεδιασμός με χρήση του νόμου του Murray. Οι επιδόσεις των κυψελών καυσίμου συγκρίθηκαν μεταξύ φρακταλικών σχεδίων 10 cm³ (**D**) και 25 cm² (**E**) και των συμβατικών πεταλοειδών πεδίων ροής σε PEFCs με 50% σχετική υγρασία, **F)** Σύγκριση απόδοσης της μονής κυψέλης καυσίμου όσον αφορά την καμπύλη πόλωσης μεταξύ αναλυτικού δοκιμαστικού στοιχείου και 3D-εκτυπωμένης κυψέλης καυσίμου [2].

Ο γραφίτης χρησιμοποιείται για διπολικές πλάκες λόγω υψηλής αγωγιμότητας, χημικής αντοχής και χαμηλής πυκνότητας, αλλά η μηχανική κατεργασία του είναι δύσκολη και δαπανηρή. Η χρήση SLS για συλλέκτες ρεύματος από σύνθετο γραφίτη επιτρέπει ταχύτερη και οικονομικότερη παραγωγή, ενώ η ανθρακοποίηση του φαινολικού συνδετικού βελτιώνει την αγωγιμότητα. Η προσθήκη ανθρακονημάτων

αυξάνει τη μηχανική αντοχή αλλά μειώνει την αγωγιμότητα, ενώ η αύξηση συνθετικού γραφίτη και μαύρου άνθρακα μειώνει και τα δύο [8,46].

Τα μέταλλα είναι επίσης επιλογή για διπολικές πλάκες, με βασικό πρόβλημα τη διάβρωση. Η χρήση DMLS για πλάκες από κράμα τιτανίου και η επικάλυψη με TiO_2 /χρυσό βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση. Η χρήση SLM για πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα προσφέρει παρόμοια απόδοση με τις συμβατικές μεθόδους, αλλά με ταχύτητα της επιφάνειας λόγω μεγέθους σωματιδίων, που μπορεί να βελτιωθεί με μετά-επεξεργασία [11], [26].

Τέλος, η inkjet εκτύπωση έχει χρησιμοποιηθεί για μεμβράνες υψηλής ιονικής αγωγιμότητας και εναπόθεση καταλυτικών στρωμάτων σε GDL, προσφέροντας ταχύτερη κατασκευή και καλύτερο έλεγχο της εναπόθεσης σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους [47–49].

2.2 Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Η κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000 °C) και αποτελείται από στερεό ηλεκτρολύτη οξειδίου, ηλεκτρόδια και διασυνδέσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα της **Εικ.2.1.(B)**. Αυτή η διάταξη επιτρέπει στη SOFC να αξιοποιείται σε μεγάλες σταθερές εφαρμογές, χάρη στην υψηλή απόδοση, την ανθεκτικότητα σε ρυπαντές, το χαμηλό κόστος καταλύτη και την ευελιξία καυσίμου. Το ενδιαφέρον για την τρισδιάστατη εκτύπωση αυξάνεται, καθώς υπόσχεται βελτιώσεις σε απόδοση και κόστος [50].

Η παραδοσιακή κατασκευή SOFC περιλαμβάνει πολύπλοκες διαδικασίες, όπως χύτευση, διάτρηση, εκτύπωση με κόσκινο, πλαστικοποίηση, στοίβαξη και ψήσιμο. Επίσης, τα πολλά σημεία συγκόλλησης και σφράγισης στα τελικά στάδια μειώνουν την αξιοπιστία και τη διάρκεια ζωής των συστημάτων SOFC. Η τρισδιάστατη εκτύπωση μπορεί να απλοποιήσει τη διαδικασία παραγωγής, να αυξήσει την ευελιξία σχεδιασμού, να μειώσει το κόστος και τον χρόνο κατασκευής, καθώς και να περιορίσει την κατανάλωση υλικών και τα απόβλητα [50].

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ευρωπαϊκό έργο Cell3Ditor, το οποίο προωθεί τη μαζική παραγωγή SOFC με 3D εκτύπωση, εστιάζοντας στη

βελτιστοποίηση μελανιών, την ανάπτυξη εκτυπωτών και τη συμπύκνωση κεραμικών, μειώνοντας τον χρόνο παραγωγής και το κόστος. Ο Πίν.2.3 συνοψίζει βασικά εξαρτήματα, ιδιότητες, υλικά και οφέλη των AM τεχνολογιών [50].

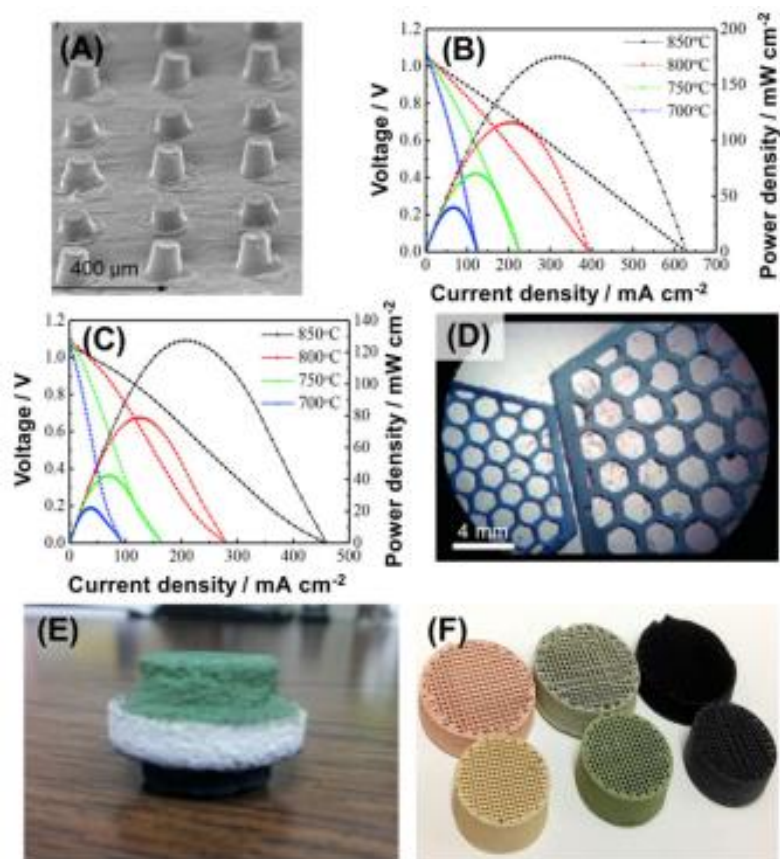
Πίνακας 2.3. Κύρια εξαρτήματα και υλικά της SOFC, καθώς και οι απαιτούμενες ιδιότητες στο σχεδιασμό [2].

Συστατικό	Απαιτούμενες ιδιότητες	Αποδεδειγμένα οφέλη της τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM) στα εξαρτήματα	Υλικό που έχει εκτυπωθεί με 3D εκτυπωτές
Ηλεκτρολύτης	Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, υψηλή χημική σταθερότητα.	Δυνατότητα σχεδιασμού υψηλής πολυπλοκότητας, επεξεργασία πολλαπλών υλικών σε ένα βήμα	YSZ (ζιρκόνιο σταθεροποιημένο με ύτριο)
Ηλεκτρόδιο	Υψηλή ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, επαρκής ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, βέλτιστη πορώδης δομή για διάχυση και μεταφορά αερίων, χαμηλό κόστος	Δυνατότητα σχεδιασμού υψηλής πολυπλοκότητας, επεξεργασία πολλαπλών υλικών σε ένα βήμα	Κεραμικό, σύνθετο νικελίου
Διασύνδεση	Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χημική συμβατότητα με γειτονική κυψέλη, υψηλή αντοχή στη διάβρωση, χαμηλό κόστος	Δυνατότητα σχεδιασμού υψηλής πολυπλοκότητας	

Η λειτουργία των SOFC σε υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για να ξεκινήσει και να διατηρηθεί η ιοντική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη. Το πάχος του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο για να μειωθούν οι ωμικές απώλειες. Παραδοσιακά, το πάχος της στοιβάδας στερεού οξειδίου κυμαίνεται στα 150-300μm. Νεότερες τεχνολογίες εξώθησης υλικού με δημιουργία σταγονιδίων επέτρεψαν την εναπόθεση στρώσεων YSZ (ζιρκόνιο σταθεροποιημένο με ύτριο)

πάχους 1,2-10μm στην άνοσο των SOFC. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όσο λεπτότερη είναι η εναποτιθέμενη στιβάδα, τόσο υψηλότερη είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV). Η τεχνολογία drop on demand (DOD) από την εξώθηση υλικού επέτρεπε επίσης την εκτύπωση τρισδιάστατων στηλών YSZ πάνω στο υπόστρωμα όπως φαίνεται στην **Εικ.2.3.(Α)**, ενώ μελέτες με 3D εκτύπωση DLP κατέδειξαν την κατασκευή πυκνού ηλεκτρολύτη SOFC με βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους ξηρής συμπίεσης το οποίο μπορούμε να το διακρίνουμε από τα διαγράμματα της **Εικ.2.3.(Β)**, **Εικ.2.3.(C)** [15,16,51–54].

Η ύπαρξη πορώδους ηλεκτροδίου με μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι κρίσιμη για τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης, καθώς αυξάνει τα τριπλά σημεία επαφής για την αντίδραση. Η SLA χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ηλεκτροδίου με υψηλή πορώδη τρισδιάστατη μικροδομή, ενώ η τεχνική binder jetting εφαρμόστηκε για την κατασκευή ηλεκτροκαταλυτικών κυψελών όπως διακρίνονται στις **Εικ.2.3.(D)** και **Εικ.2.3.(E)** αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, οι εφαρμογές των binder jetting και SLA περιορίζονται από τα διαθέσιμα υλικά. Η τεχνολογία 3D-painting, δηλαδή η τεχνολογία εξώθησης υγρού, χρησιμοποιώντας νέα κεραμικά μελάνια, που περιέχουν 70-90% κεραμικά σωματίδια, επιτρέπει την εκτύπωση ηλεκτροδίων και διασυνδέσεων SOFC με ελεγχόμενη μικροδομή τα οποία φαίνονται στην **Εικ.2.3.(F)**. Η χρήση SLS για την κατασκευή ανόδου με ιεραρχική πορώδη μικροδομή έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί προσαρμοσμένη μικροδομή μέσω ρύθμισης των παραμέτρων λέιζερ. Το Εθνικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Ενέργειας (NETL) των ΗΠΑ προτείνει τη χρήση τεχνικής spray coating για την δημιουργία τρισδιάστατης καθόδου, βελτιστοποιώντας έτσι τον ρυθμό αντίδρασης [41].



Εικόνα 2.3. Α) Τρισδιάστατη δομή πυλώνα πυκνού ηλεκτρολύτη που εκτυπώθηκε με τεχνολογία drop on demand. Σύγκριση απόδοσης I-V-P μεταξύ (Β) 3D εκτυπωμένης (DLP) SOFC και πρότυπης SOFC με (C) συμβατική μέθοδο ξηρής συμπίεσης, D) Μείωση μεγέθους κεραμικού πριν (δεξιά) και μετά (αριστερά) τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, Ε) Ηλεκτρολυτική κυψέλη SOFC που εκτυπώθηκε με τεχνολογία εκτόξευσης συνδετικού, F) Εξαρτήματα SOFC που εκτυπώθηκαν με τεχνολογία 3D painting [2].

Συνολικά, η τρισδιάστατη εκτύπωση φέρνει επανάσταση στην παραγωγή SOFC, επιτρέποντας την κατασκευή πολύπλοκων, προσαρμοσμένων και ανθεκτικών κεραμικών κυψελών με χαμηλότερο κόστος, μικρότερο χρόνο παραγωγής και μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών, διαμορφώνοντας το μέλλον των τεχνολογιών καθαρής ενέργειας.

2.3 Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου (Microbial Fuel Cell, MFC)

Η μικροβιακή κυψέλη καυσίμου (MFC) παράγει ηλεκτρικό ρεύμα χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς ως καταλύτες στα ηλεκτρόδια, αξιοποιώντας τη διάσπαση οργανικών ή ανόργανων ανώσεων στο σχήμα της **Εικ.2.1.(C)**. Η MFC έχει δύο θαλάμους που το διαχωρίζονται από πολυμερική μεμβράνη. Τα βασικά χαρακτηριστικά, τα οφέλη της τρισδιάστατης εκτύπωσης για τα εξαρτήματα συνοψίζονται στον **Πίν.2.4.** Η άνοδος είναι κρίσιμη, καθώς λειτουργεί ως αγωγός και φορέας βακτηρίων, γι' αυτό η επιπεδότητα, η βιοσυμβατότητα και η αποδοτική μεταφορά ηλεκτρονίων επηρεάζουν την απόδοση. Ανόδους από κράμα αλουμινίου με βιομιμητικό πλέγμα, κατασκευασμένες με λέιζερ επιλεκτικής τήξης (Selective Laser Melting, SLM), παρουσιάζουν υψηλότερη ισχύ, μεγάλη επιφάνεια και ιδανική τραχύτητα, διευκολύνοντας την προσκόλληση μικροβίων και τη διάχυση θρεπτικών [55,56].

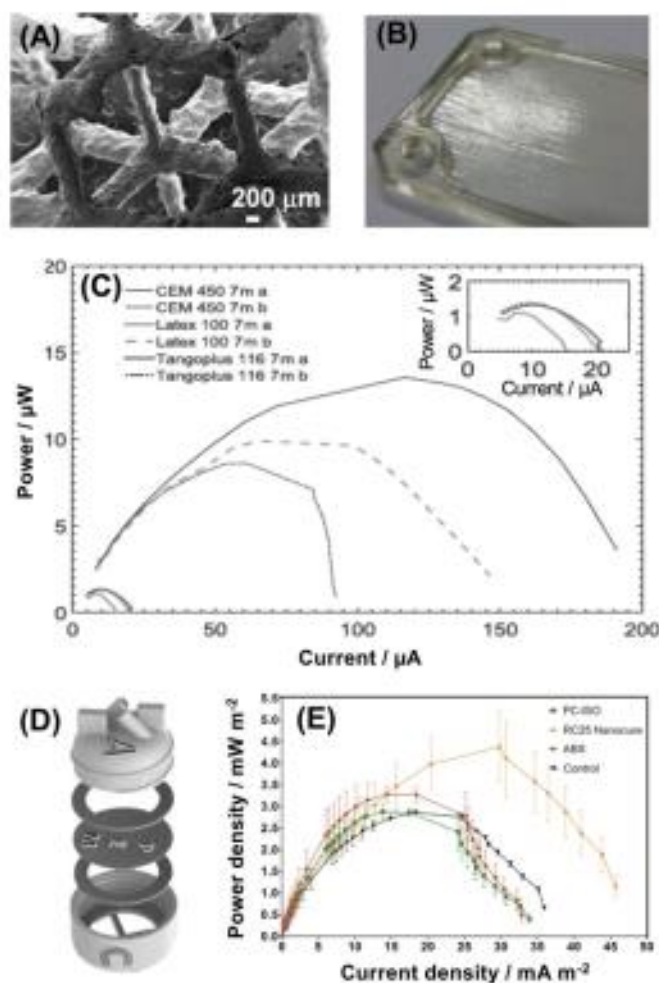
Πίνακας 2.4. Κύρια εξαρτήματα στην MFC, υλικά και απαιτήσεις για συγκεκριμένη λειτουργία [2].

Συστατικό	Απαιτούμενες ιδιότητες	Αποδεδειγμένα οφέλη της τρισδιάστατης εκτύπωσης στα εξαρτήματα	Υλικό που έχει εκτυπωθεί με 3D εκτυπωτές
Ηλεκτρόδιο	Μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα	Απλοποίηση της διαδικασίας κατασκευής, μείωση μεγέθους και αύξηση της ειδικής επιφάνειας, κατασκευή πολύπλοκων σχεδίων και αύξηση της πυκνότητας ισχύος	Κράμα αλουμινίου
Μεμβράνη	Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλή χημική και θερμική συμβατότητα	Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής στην απόδοση, λόγω μειωμένης ευπάθειας σε βιοεπιβάρυνση	Πολυμερές Tangoplus, Gel-Lay
Κέλυφος	Υψηλή μηχανική αντοχή	Δυνατότητα επεξεργασίας	Πολυκαρβονικό, ABS,

		φθηνών υλικών όπως τα θερμοπλαστικά	φωτοπολυμερισμένη ρητίνη (RC25)
--	--	---	------------------------------------

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είναι βασικό εξάρτημα της μικροβιακής κυψέλης καυσίμου, διευκολύνοντας την ιοντική αγωγιμότητα και διαχωρίζοντας τα ηλεκτρόδια. Μεμβράνες Tangoplus όπως φαίνονται στην **Εικ.2.4(A)** που κατασκευάστηκαν με Polymer 3D printing έχουν μεγάλη επιφάνεια και ελάχιστη ανάγκη για υποστήριξη. Αν και οι 3D μεμβράνες έχουν χαμηλότερη ισχύ από τις συμβατικές το οποίο μπορούμε να το διακρίνουμε στην **Εικ.2.4(B)**, είναι πιο ανθεκτικές σε βιοαποδόμηση, προσφέροντας μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η χρήση ιοντικά αγωγίμων υλικών μειώνει την εσωτερική αντίσταση και αυξάνει την ισχύ. Νέες μεμβράνες Gel-Lay και άνοδοι μεγάλης επιφάνειας που έχουν αναπτυχθεί με FDM αύξησαν τη μέγιστη ισχύ κατά 35% σε σχέση με τις συμβατικές, αποδεικνύοντας ότι η AM μπορεί να παράγει πολλαπλά λειτουργικά εξαρτήματα σε μια MFC [57].

Επιπλέον, η FDM χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή SCMFC όγκου 2cm³ χωρίς πρόσθετα εξαρτήματα, επιτρέποντας την ανίχνευση καδμίου στο νερό με υψηλή ευαισθησία. Περίβλημα MFC τύπου “Twist n’ Play”, το οποίο φαίνεται στην **Εικ.2.4.(C)**, κατασκευάστηκε από διάφορα θερμοπλαστικά υλικά (PC-ISO, ABS με FDM και RC25 με SLA), που επιλέχθηκαν για ταχεία πρωτοτυποποίηση και δυνατότητα in-house κατασκευής. Τα αποτελέσματα τα οποία απεικονίζονται στην **Εικ.2.4.(D)** έδειξαν βελτίωση στην απόδοση, με RC25 και ABS να αυξάνουν την ισχύ έως 15% και το RC25 να πετυχαίνει αύξηση παραγωγής ισχύος κατά 74% [58].



Εικόνα 2.4. **A)** 3D- εκτυπωμένη μεμβράνη Tangorplus, **B)** Σύγκριση πυκνότητας ισχύος μεταξύ CEM, Latex και Tangorplus στην καμπύλη πόλωσης, **C)** Σχεδιασμός MFC τύπου “Twist n’ Play”, **D)** Σύγκριση μεταξύ 3D -εκτυπωμένων (PC-ISO, RC 25 και ABS) και **(E)** ελέγχου MFC όσον αφορά την πυκνότητα ισχύος [2].

2.4 Κυψέλη Καυσίμου με Λαμινιακή Ροή (Laminar Flow Fuel Cell, LFFC)

Η κυψέλη καυσίμου με λαμινιακή ροή είναι μία μικρορευστομηχανική κυψέλη όπου δύο ρεύματα αντιδρώντων (καύσιμο και οξειδωτικού) διατηρούν σταθερή λαμινιακή ροή σε χαμηλό αριθμό Reynolds κατά μήκος ενός μικροκαναλιού, δημιουργώντας διεπιφάνεια υγρού-υγρού. Η λειτουργία της LFFC είναι παρόμοια με αυτή της PEMFC, με βασικές διαφορές την απουσία μεμβράνης και το μικρότερο

μέγεθος. Στις LFFC, η μεμβράνη αντικαθίσταται από ένα λεπτό στρώμα υγρού ηλεκτρολύτη που επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων και λειτουργεί ως εικονική μεμβράνη. Έτσι, αποφεύγονται προβλήματα όπως το crossover (διαρροή καυσίμου από το ένα ρεύμα στο άλλο), η διαχείριση του νερού στην κάθοδο και η επιβάρυνση της μεμβράνης στην άνοδο [59,60].

Η εξάντληση αντιδρώντων και το crossover αποτελούν δύο βασικές προκλήσεις στις LFFC. Η εξάντληση εμφανίζεται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και περιορίζεται τη μεταφορά μάζας. Η επιτάχυνση της μεταφοράς μάζας επιτυγχάνεται με σχεδιασμό καναλιών που έχουν πολλαπλές εξόδους ή εισόδους, με κατάλληλη αρχιτεκτονική επιφάνειας, όπως μικροραβδώσεις και με χρήση ηλεκτροδίων ροής, βελτιώνοντας την απόδοση. Οι ωμικές απώλειες μειώνονται με σωστή απόσταση και αγωγιμότητα ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών. Τα λειτουργικά μέρη, τα υλικά και τα οφέλη της προθετικής κατασκευής συνοψίζονται στον Πίν.2.5 [59,61–64].

Πίνακας 2.5. Εξαρτήματα της LFFC, τα υλικά τους και τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά [2].

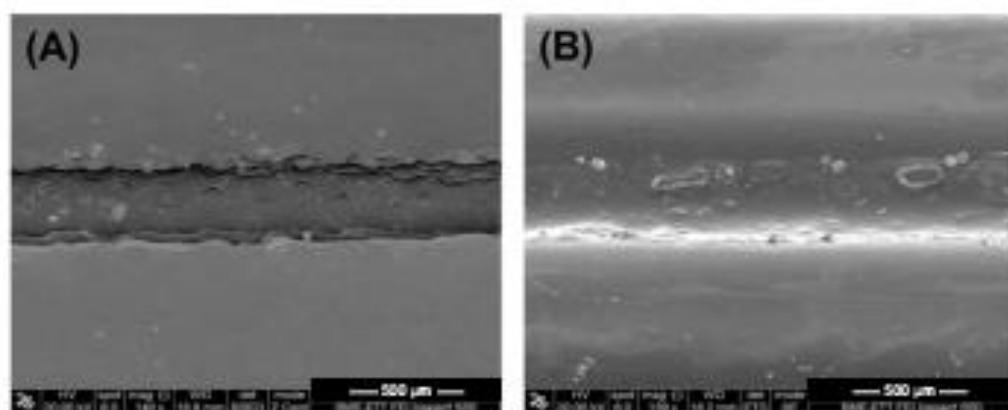
Συστατικό	Απαιτούμενες ιδιότητες	Αποδεδειγμένα οφέλη της τρισδιάστατης εκτύπωσης (AM) στα εξαρτήματα	Υλικό που έχει εκτυπωθεί με 3D εκτυπωτές
Μικροκανάλι	Υψηλή ποιότητα επιφάνειας, υψηλή διαφάνεια, μικρό βάρος, υψηλή ακρίβεια σε μικροκλίμακα	Δυνατότητα κατασκευής μικροκαναλιών σε ευρύ φάσμα διαστάσεων	Φωτοπολυμεριζόμενη ρητίνη, PDMS
Ηλεκτρόδιο	Μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα	Δεν έχει αποδειχθεί ακόμη	

Η σμίκρυνση και το χαμηλό βάρος είναι βασικά ζητούμενα για φορητές κυψέλες. Ελαφριά θερμοπλαστικά όπως το πολυμεθυλομεθακρυλικό (PMMA) και το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) προτιμώνται. Το PMMA παραδοσιακά κόβεται με λείζερ, ενώ το PDMS χυτεύεται. Η κοπή του PMMA με λείζερ επιτρέπει μαζική παραγωγή, αλλά δίνει μικρή ποιότητα και αξιοπιστία στα μικροκανάλια. Το PMMA

προτιμάται για την ευελιξία κατασκευής και την σταθερότητά του. Εκτός από θερμοπλαστικά, ο γραφίτης και η σιλικόνη χρησιμοποιούνται για αγωγιμότητα και δομική σταθερότητα [61,62,65].

Η τρισδιάστατη εκτύπωση (AM) έχει εφαρμοστεί σε κυψέλες χωρίς μεμβράνη και σε ηλεκτρόδια ροής. Για παράδειγμα, η τρισδιάστατη εκτύπωση FDM χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή σώματος ηλεκτρολύτη σε κλίμακα εκατοστών, με PLA για όξινους ή ουδέτερους και ABS για αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Η επιλογή υλικού στα μικρορευστομηχανικά κανάλια είναι κρίσιμη, όπως η χρήση πλαστικού υψηλής ποιότητας για κυψέλες με ηλεκτρολύτη βαναδίου. Για καλύτερη κατανομή αντιδρώντων, προτείνεται η χρήση υδρόφιλου πορώδους πολυμερούς ως ενδιάμεσο στρώμα (buffer) που βοηθά και στη στεγανότητα [66].

Η τεχνολογία ink jetting χρησιμοποιήθηκε για ανοιχτά μικροκανάλια, συγκρίνοντας ματ (matt) εκτυπώσεις και γυαλιστερές (glossy). Τα glossy κανάλια έχουν διπλάσιο μέγεθος από τα ματ, αλλά το matt mode το οποίο απεικονίζεται στην **Εικ.2.5(A)** προσφέρει καλύτερη ακρίβεια για μικρορευστομηχανικές εφαρμογές, ενώ το glossy mode το οποίο φαίνεται στην **Εικ.2.5(B)** προσφέρει μεγαλύτερη διαφάνεια. Η συγκέντρωση απορροφητή στη ρητίνη SLA-DLP επηρεάζει το μέγεθος του καναλιού: υψηλότερη συγκέντρωση μειώνει τη διείσδυση της υπεριώδους ακτινοβολίας και το μέγεθος του καναλιού. Η ταχύτητα των πράσινων τμημάτων βελτιώνεται με μικρότερο χρόνο έκθεσης ανά στρώση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η τρισδιάστατη εκτύπωση μικροκαναλιών μπορεί να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής στις LFFC [30,67–86].

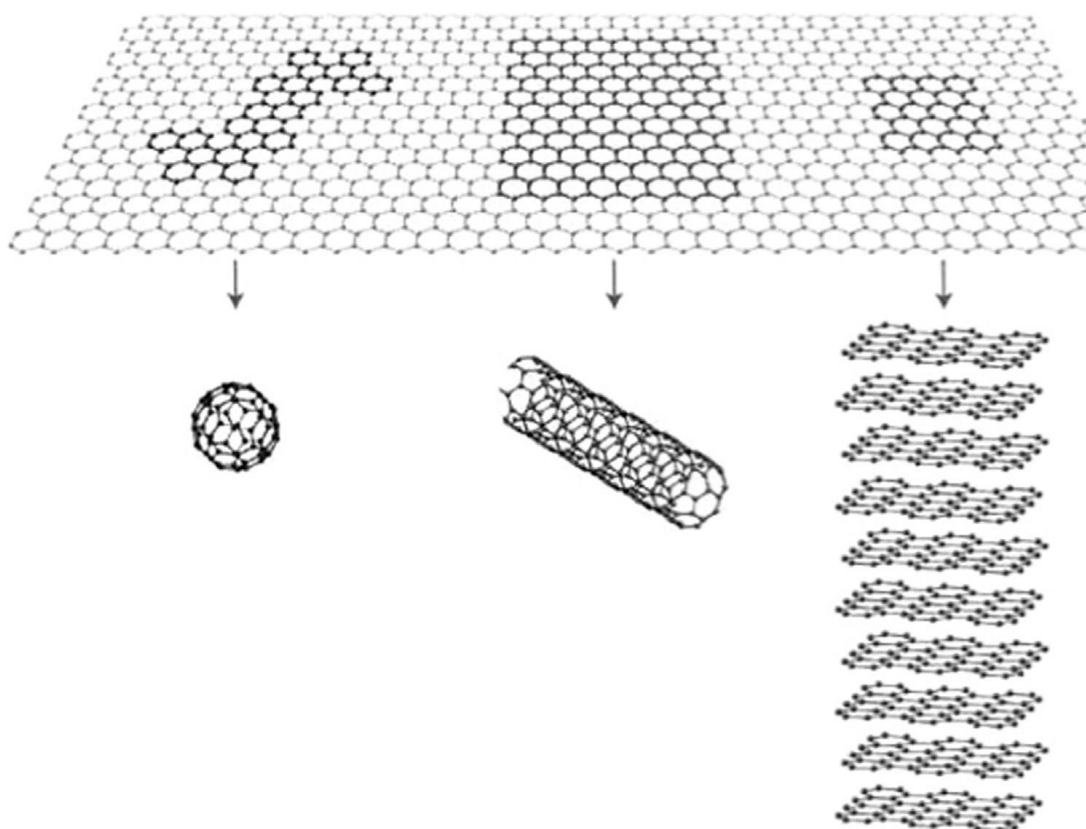


Εικόνα 2.5. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των καναλιών που εκτυπώθηκαν σε **(Α)** λειτουργία «ματ» και **(Β)** λειτουργία «γυαλιστερή» [2].

3 ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ‘ΜΕΛΑΝΙΑ’ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΓΙΑ ΤΡΙΣΔΙΑΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

3.1 Γραφένιο: Φυσικοχημικές Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από ένα μόνο στρώμα ατόμων άνθρακα, διατεταγμένων σε εξαγωγικό πλέγμα. Αυτή η δομή μπορεί να μετασχηματιστεί σε φουλερένια, να κυλιστεί ώστε να δημιουργήσει νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) ή να διαταχθεί σε γραφίτη όπως φαίνεται στην Εικ.3.1. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, το γραφένιο θεωρείται το πιο ανθεκτικό υλικό ([Electrochemical Detection of Dopamine: Novel Thin-Film Ti-Nanocolumnar Arrays/Graphene Monolayer-Cu_{foil} Electrodes](#), [87,88]). Αν και τόσο το γραφένιο όσο και οι νανοσωλήνες αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, το πρώτο έχει επίπεδη δισδιάστατη μορφή, ενώ οι CNT έχουν κυλινδρική δομή. Η sp^2 υβριδοποίηση των δεσμών του γραφενίου είναι καθοριστική για τις βασικές του ιδιότητες, όπως η μηχανική αντοχή, η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα [89,90].



Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση του γραφενίου, που αποτελεί το βασικό αρχικό υλικό για διάφορα υλικά φουλερενίου-μπάκιμπολς (buckyballs), νανοσωλήνες άνθρακα και γραφίτη [91].

Για την παραγωγή γραφενίου χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως η φυσική ή χημική απολέπιση, η επιταξιακή ανάπτυξη μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), το «ξετύλιγμα» των νανοσωλήνων άνθρακα με ηλεκτροχημικές, χημικές ή φυσικές μεθόδους, καθώς και η αναγωγή σακχάρων όπως η γλυκόζη ή η σακχαρόζη. Ωστόσο, δεν έχει βρεθεί ακόμη μία μέθοδος που να παρέχει γραφένιο με ιδανικές ιδιότητες για κάθε εφαρμογή. Το υλικό αυτό ξεχωρίζει για τις εξαιρετικές φυσικές, χημικές και θερμικές του ιδιότητες, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλο για ηλεκτροχημικές χρήσεις. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια του ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), που υπερβαίνει εκείνη των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα ($1315 \text{ m}^2/\text{g}$) και του γραφίτη ($2\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$), το καθιστά ιδανικό για ηλεκτρόδια παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας. Επιπλέον, το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, φτάνοντας τα $\sim 64 \text{ mS/cm}$, τιμή περίπου 60 φορές υψηλότερη από αυτή

των SWCNT, και διατηρεί αυτές τις ιδιότητες σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, κάτι που είναι κρίσιμο για ενεργειακές εφαρμογές [92–94].

Το γραφένιο διαθέτει και άλλες ιδιότητες που το καθιστούν ελκυστικό για ενεργειακές τεχνολογίες. Εμφανίζει ημι-ακέραιο φαινόμενο Hall ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, με ταχύτητα Fermi περίπου 10^6 m/s, και ξεχωρίζει λόγω της μοναδικής ηλεκτρονικής του δομής, όπου τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως άμαζα φερμιόνια Dirac. Η χρήση ηλεκτροδίου πύλης επιτρέπει τον έλεγχο της πυκνότητας φορτίου του, με δυνατότητα συνεχούς ρύθμισης των φορέων φορτίου μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών, διατηρώντας υψηλή κινητικότητα ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τόσο σε ηλεκτρικά όσο και σε χημικά ντοπαρισμένες διατάξεις, με μεταφορά που γίνεται βαλλιστική σε μικρές κλίμακες [95–97].

Σε εφαρμογές όπως οι κυψέλες καυσίμου και οι ηλεκτροχημικές μπαταρίες, οι λειτουργικές ομάδες (π.χ. οξυγόνο) παίζουν σημαντικό ρόλο ως «άγκυρες» για την προσκόλληση ενζύμων όπως η γλυκόζη οξειδάση, διευκολύνοντας την ενσωμάτωση τους σε συσκευές παραγωγής ενέργειας [98,99].

Η λειτουργικοποίηση του γραφενίου με τέτοιες ομάδες βελτιώνει τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες, ενισχύοντας την απόδοση και την καταλληλότητα του για συγκεκριμένες χρήσεις. Εξακολουθούν να διερευνώνται ζητήματα όπως η επίδραση των οξειδίων ή των ελαττωμάτων στην επιφάνεια του στις ηλεκτρονικές και χημικές του ιδιότητες [100–102].

Στις κυψέλες καυσίμου, τα ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου (GDEs) αποτελούνται από τρία βασικά μέρη: ένα πορώδες στρώμα αερίου με καταλύτη, ένα στρώμα διάχυσης αερίου που άγει το ρεύμα και το υπόστρωμα ή υλικό στήριξης του ηλεκτροδίου. Η άνοδος, η κάθοδος και η πολυμερική μεμβράνη ηλεκτρολύτη είναι στενά συνδεδεμένα λόγω της διάταξής τους. Συνήθως, τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από στρώμα καταλύτη, στρώμα διάχυσης και υπόστρωμα από χαρτί ή ύφασμα άνθρακα. Το χαρτί ινών άνθρακα, μετά από κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία, είναι άκαμπτο και εξαιρετικός αγωγός, ενώ το υφασμάτινο άνθρακα προσφέρει ευελιξία και καλή αγωγιμότητα, με βελτιωμένη διαχείριση νερού [103]. Στον **Πίνακα 3.1**

παρουσιάζονται οι διάφορες λειτουργίες των μερών των ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμου [91].

Πίνακας 3.1. Συστατικά της ΜΕΑ (Συναρμολόγηση Ηλεκτροδίου Μεμβράνης) και οι λειτουργίες τους [91].

Συστατικό ΜΕΑ	Λειτουργία/Αποτέλεσμα
Υπόστρωμα ανόδου	Πηγή και παροχή καυσίμου (υδρογόνο/αέριο καυσίμου), διέλευση ηλεκτρονίων απομάκρυνση θερμότητα που ξεκινά στην περιοχή τη αντίδραση, πηγή νερού (ατμός) προς τον ηλεκτρολύτη.
Στρώμα καταλύτη ανόδου	Καταλύει την αντίδραση τη ανόδου, αγωγή πρωτονίων στην μεμβράνη, αγωγή ηλεκτρονίων προς το υπόστρωμα, μεταφορά νερού, μεταφορά θερμότητας.
Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων	Αγωγή πρωτονίων, μεταφορά νερού, απομόνωση ηλεκτρονίων.
Στρώμα καταλύτη καθόδου	Καταλύει την αντίδραση της καθόδου, μεταφορά οξυγόνου στα σημεία αντίδρασης, αγωγή πρωτονίων στα σημεία αντίδρασης από τη μεμβράνη, αγωγή ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα στην περιοχή αντίδραση, απομάκρυνση νερού από την περιοχή αντίδραση προ το υπόστρωμα, παραγωγή/απομάκρυνση θερμότητας.
Υπόστρωμα καθόδου	Πηγή και παροχή οξειδωτικού 9αέρα/οξυγόνου), μεταφορά ηλεκτρονίων στην περιοχή τη αντίδρασης, απομάκρυνση θερμότητας, μεταφορά νερού (υγρού/ατμού).

Ποικίλοι τύποι άνθρακα με διαφορετικές μορφολογίες χρησιμοποιούνται ως υποστηρικτικά υλικά για τους καταλύτες, επηρεάζοντας τη διασπορά και τη σταθερότητα των σωματιδίων Pt. Η χρήση άνθρακα νανομεγέθους έχει συμβάλει στη μείωση της απαιτούμενης ποσότητας Pt στους ηλεκτροκαταλύτες. Το γραφένιο, χάρη

στη δομή και τις ιδιότητες του, αποτελεί πολλά υποσχόμενο υλικό ως υποστήριγμα καταλυτών σε ηλεκτροχημικές διατάξεις, αν και η σχετική έρευνα βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο [104].

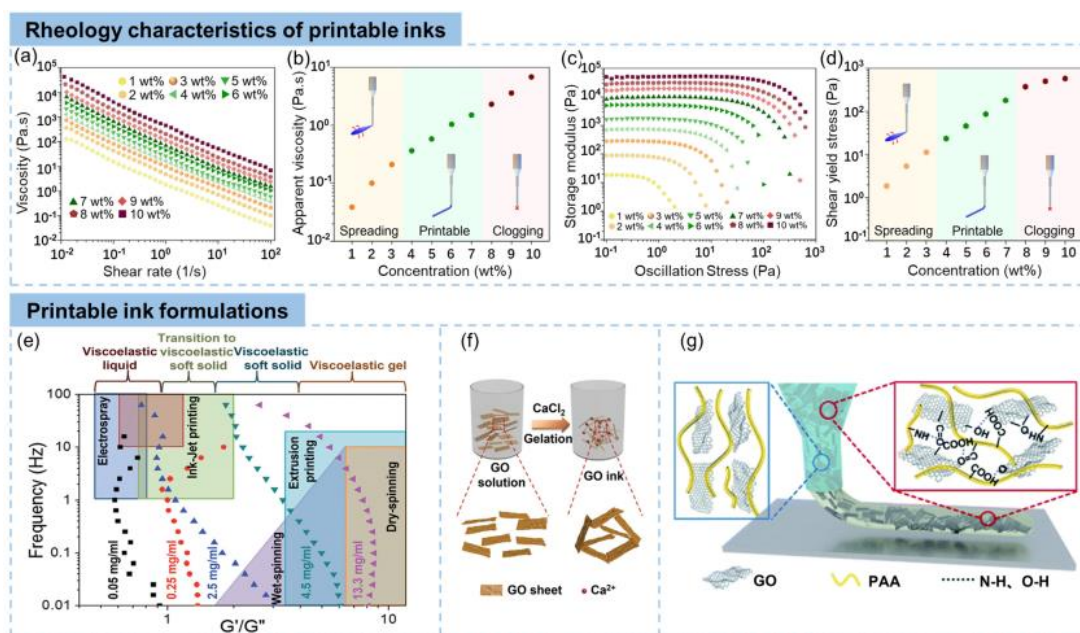
3.2 Μελάνια για τρισδιάστατη εκτύπωση με βάση το γραφένιο

Η διαδικασία της τρισδιάστατης εκτύπωσης περιλαμβάνει συνήθως διάφορα στάδια: (i) προετοιμασία των εκτυπώσιμων υλικών, (ii) σχεδιασμός των δομών με χρήση λογισμικού τρισδιάστατης μοντελοποίησης, όπως λογισμικό σχεδίασης με υπολογιστή (CAD) και τρισδιάστατης εκτύπωσης για την προσθετική κατασκευή γραφενίου και σύνθετων υλικών γραφενίου/πολυμερούς, όπως τεχνικές εξώθησης (άμεση γραφή μελάνης, DIW, και μοντελοποίηση τήξης με εξώθηση, FDM), στρατηγικές φωτοπολυμερισμού (στερεολιθογραφία, SLS, και ψηφιακή επεξεργασία φωτός, DLP) και μέθοδοι με βάση τη σκόνη (επιλεκτική σύντηξη με λέιζερ, SLS) [105–107].

Η μέθοδος DIW επιτρέπει την ακριβή εναπόθεση λειτουργικών μελανιών για τη δημιουργία σύνθετων και εξατομικευμένων τρισδιάστατων δομών. Στο DIW, ένα ιξώδες μελάνι διανέμεται μέσω ακροφυσίου ή παρόμοιου συστήματος εξώθησης και γράφεται απευθείας πάνω σε υπόστρωμα ή σε προηγούμενως εκτυπωμένες στρώσεις [108]. Τα μελάνια για DIW πρέπει να έχουν προσεκτικά ελεγχόμενο ιξώδες, ώστε να επιτρέπεται η ελεγχόμενη εξώθηση από το ακροφύσιο και ταυτόχρονα να διατηρείται η μορφή κατά την εναπόθεση [109]. Το ιξώδες πρέπει να προσαρμόζεται στο συγκεκριμένο σύστημα εκτύπωσης, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους του ακροφυσίου, της πίεσης εξώθησης και της ταχύτητας, για να επιτευχθεί βέλτιστη ροή και να αποφευχθούν προβλήματα όπως το φράξιμο ή η υπερβολική διασπορά του μελανιού. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, όπως το ιξώδες και η θιξοτροπική συμπεριφορά, των μελανιών γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου (GO) επιτρέπουν την εξώθηση και διαμόρφωσή τους σε επιθυμητές γεωμετρίες [110].

Τα μελάνια με βάση το GO είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα για DIW εκτύπωση υλικών γραφενίου. Η εκτυπωσιμότητα των μελανιών σχετίζεται σημαντικά με τις

ροϊκές τους ιδιότητες, όπως η θιξοτροπική συμπεριφορά και η ικανότητα διατήρησης σχήματος [111]. Το υδατικό εναιώρημα GO είναι συνήθως μη-Νευτώνικό ρευστό με θιξοτροπική συμπεριφορά και ευρύ φάσμα συντελεστή αποθήκευσης (G') και του συντελεστή απώλειας (G''), που εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και το πλευρικό μέγεθος των φύλλων GO, καθιστώντας το κατάλληλο για τρισδιάστατη εκτύπωση με DIW. Με τον έλεγχο της συγκέντρωσης και του πλευρικού μεγέθους των φύλλων GO μπορούν να ρυθμιστούν αποτελεσματικά ώστε να πληρούν τις απαιτήσεις του DIW. Ο Tran και η συνεργάτες του ανέφεραν μια χαρακτηριστική εργασία για έλεγχο του ιξώδους των μελανιών γραφενίου μέσω συγκέντρωσης [112]. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.2.(a)**, το μελάνι εμφάνισε το χαρακτηριστικό φαινόμενο θιξοτροπίας (μείωση του ιξώδους σε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης) και αυξανόμενο ιξώδες με την αύξηση της συγκέντρωσης. Το φαινόμενο ιξώδες σε ρυθμό διάτμησης 100s^{-1} όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.2.(b)** απεικόνισε ξεκάθαρα την εξάρτηση της εκτυπωσιμότητας από το ιξώδες των μελανιών, υποδεικνύοντας μια κατάλληλη περιοχή ιξώδους για τρισδιάστατη εκτύπωση [113].



Εικόνα 3.2.(a-g) Απαιτήσεις και χαρακτηριστικά των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανιών εκτύπωσης, καθώς και τυπικές καινοτόμες συνθέσεις για τη δημιουργία 3D εκτυπώσιμων μελανιών: (e) ο έλεγχος της συγκέντρωσης του GO, (f) η πηκτοποίηση των διαλυμάτων GO με προσθήκη ιόντων, (g) η ρεολογική ρύθμιση με την προσθήκη πολυμερών[114].

Η ικανότητα των τρισδιάστατων εκτυπωμένων δομών να διατηρούν το σχήμα τους εξαρτάται κυρίως από το μέτρο αποθήκευσης και την οριακή τάση διαρροής κατά την εναπόθεση. Το ελάχιστο απαιτούμενο μέτρο αποθήκευσης για την σταθερότητα των εκτυπωμένων σχημάτων προσδιορίζεται από την σχέση [115,116]:

$$G' = 1.4\omega \left(\frac{L}{D}\right)^4 D \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Όπου ω είναι το ειδικό βάρος του μελανιού, ενώ L και D είναι το μήκος και η διάμετρος του προεξέχοντος νήματος. Η ελάχιστη διατμητική αντοχή διαρροής (σ_y^{sh}) που απαιτείται για ακριβή εκτύπωση δίνεται από [117]:

$$\sigma_y^{sh} \geq \frac{\gamma}{R} + \rho gh \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου γ είναι η επιφανειακή τάση του μελανιού, R η διάμετρος του ακροφυσίου και ρgh η βαρύτητα που ασκείται στα εκτυπωμένα νήματα. Τα παραπάνω αποδεικνύουν, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.2.(c),(d)**, ότι απαιτείται μία ελάχιστη αντοχή διαρροής για να διατηρηθεί το σχήμα μετά την εκτύπωση. Συνεπώς, η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανιών DIW πριν την εκτύπωση είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας [113].

Παρόλο που τα εναιωρήματα GO χρησιμοποιούνται ευρέως ως μελάνια για DIW, δεν είναι όλα κατάλληλα. Για τη βελτιστοποίηση των μελανιών GO έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, όπως: (i) πηκτοποίηση μέσω διασύνδεσης μεταξύ των φύλλων και (ii) προσθήκη ρεολογικών προσθέτων. Με σωστό έλεγχο του ιξώδους και του δυναμικού μέτρου των εναιωρημάτων GO, μπορούν να παραχθούν μελάνια κατάλληλα για εκτύπωση [116].

Οι μηχανικές ιδιότητες και το ιξώδες των κολλοειδών διασπορών GO εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του κολλοειδούς. Υπάρχουν τέσσερις κύριες καταστάσεις των εναιωρημάτων GO ανάλογα με τη συγκέντρωση: ιξωδοελαστικό υγρό, μεταβατική περιοχή, ιξωδοελαστικό μαλακό στερεό και υγρό κρυσταλλικό πήκτωμα, όπως φαίνονται στην **Εικόνα 3.2.(e)**. Σε χαμηλή συγκέντρωση GO, όπου κυριαρχεί το G' , το εναιώρημα είναι κατάλληλο για γρήγορες τεχνικές επεξεργασίας, όπως το spin coating [118–120]. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπου το G'' υπερिशύχει, οι

ρεολογικές ιδιότητες είναι κατάλληλες για εφαρμογές όπου απαιτείται διατήρηση σχήματος, όπως η 3D εκτύπωση DIW. Για παράδειγμα, σε συγκέντρωση GO 13.3mg/mL, το G' υπερβαίνει σημαντικά το G'' , δημιουργώντας ελαστικά πηκτώματα κατάλληλα για εκτύπωση υπό διατμητική τάση. Επιπλέον, το μεγαλύτερο πλευρικό μέγεθος των φύλλων GO βελτιώνει περαιτέρω τα εναιωρήματα για χρήση σε μελάνια DIW. Ο Ma και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι τα μελάνια με μεγαλύτερα φύλλα GO και συγκέντρωση 2vol% παρουσίασαν υψηλότερο G' κα αντοχή διαρροής, περίπου 10^4 και 100 Pa αντίστοιχα, τιμές κατάλληλες για 3D εκτύπωση DIW [121].

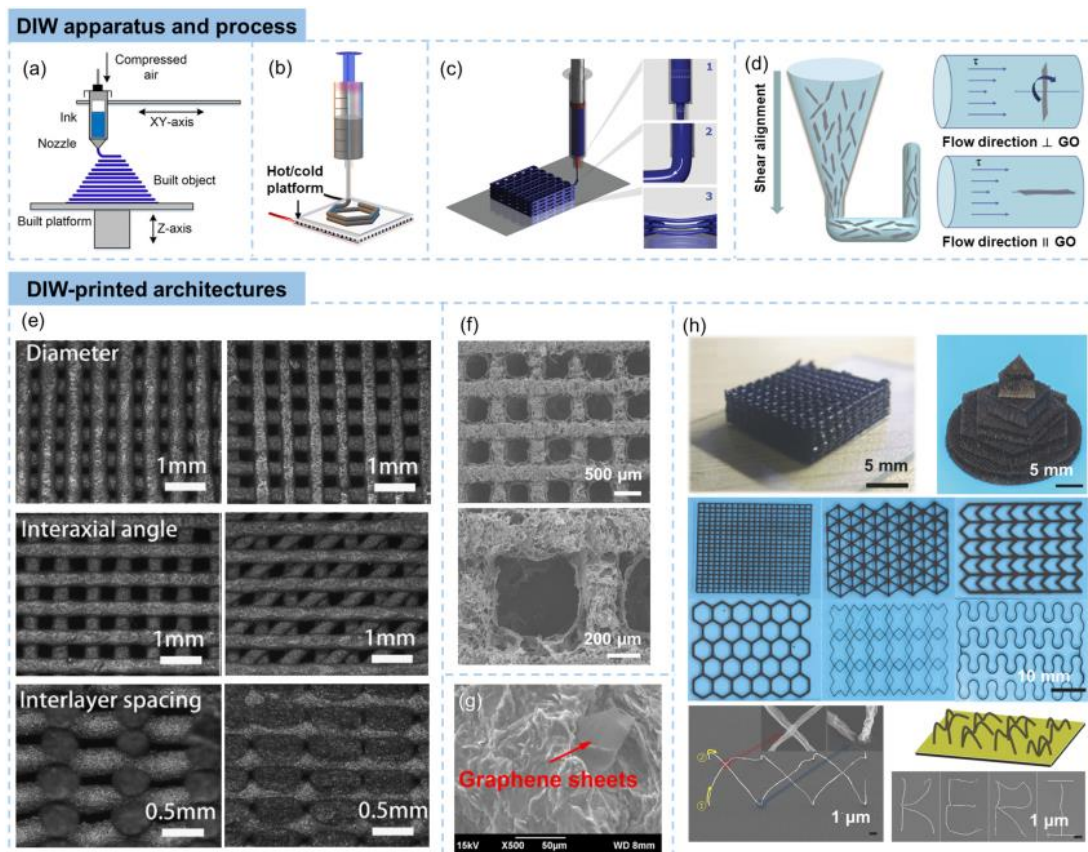
Η διασύνδεση μεταξύ των φύλλων GO αυξάνει σημαντικά το ιξώδες των εναιωρημάτων, διευκολύνοντας τη χρήση τους στη DIW. Η προσθήκη μεταλλικών ιόντων, όπως Ca^{2+} , προκαλεί διασύνδεση των φύλλων GO, μετατρέποντας το εναιώρημα σε ιξώδες υδρογέλη όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.2.(f)** [122]. Η παρουσία Ca^{2+} αυξάνει το ιξώδες και το μέτρο αποθήκευσης καθιστώντας το κατάλληλο για DIW. Αυτή η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί και με άλλα πολυσθενή ιόντα αμμωνίου που αλληλοεπιδρούν με τα φύλλα GO μέσω δεσμών υδρογόνου, επηρεάζοντας τις ρεολογικές ιδιότητες [123].

Επιπλέον, η προσθήκη πολυμερών ή ανόργανων σωματιδίων είναι μια συχνή μέθοδος για τη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων των εναιωρημάτων GO. Ο Yuan και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μελάνι γραφηνίου με πολύ(αμικό οξύ) (PAA), το οποίο αύξησε τόσο το G' όσο και το G'' , ανεβάζοντας το ιξώδες και καλύπτοντάς τις απαιτήσεις της 3D εκτύπωσης. Παρόμοια, η προσθήκη κυτταρίνης, που σχηματίζει υδρογέλη λόγω των υδροξυλομάδων της, ενίσχυσε το μέτρο και την αντοχή διαρροής του εναιωρήματος GO/MoS₂, προσδιορίζοντας επαρκή ακαμψία για διατήρηση του σχήματος μετά την εκτύπωση [114,124–127].

Το σύστημα DIW περιλαμβάνει το σύστημα εξώθησης, τη δεξαμενή μελανιού, την πλατφόρμα εκτύπωσης και το σύστημα κίνησης. Η εξώθηση ελέγχεται συνήθως με συμπιεσμένο αέρα στη σύριγγα, ενώ το ακροφύσιο κινείται στους άξονες x και y και πιθανόν z) για να χτίσει τη δομή στρώση-στρώση όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.3.(a)** Με κατάλληλο σχεδιασμό, μπορούν να παραχθούν νήματα διαφόρων διαμέτρων και δομές πυρήνα/κελύφους [128]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμή ή ψυχρή πλατφόρμα της **Εικόνας 3.3.(b)** όπου η ψυχρή πλατφόρμα παγώνει γρήγορα τα εναιωρήματα GO

χαμηλού ιξώδους, διατηρώντας την ακεραιότητα της δομής, ενώ θερμή πλατφόρμα διευκολύνει την ταχεία εξάτμιση και την κάθετη εκτύπωση [129,130]. Η διαδικασία DIW διακρίνεται σε τρία στάδια: ροή μελανιού στη σύριγγα, εξώθηση από το ακροφύσιο και εναπόθεση στο υπόστρωμα τα οποία φαίνονται στην **Εικόνα 3.3.(c)** [131]. Κατά την εξώθηση, οι διατμητικές τάσεις ευθυγραμμίζουν τα φύλλα γραφενίου, ενισχύοντας τις ιδιότητες κατά την κατεύθυνση εκτύπωσης συμπεριφορά που απεικονίζεται στην **Εικόνα 3.3.(d)** [132,133].

Με έλεγχο των παραμέτρων εκτύπωσης, μπορούν να παραχθούν δομές με διαφορετικές διαμέτρους ινών, γωνίες και αποστάσεις μεταξύ στρώσεων όπου φαίνονται στην **Εικόνα 3.3.(e)**. Συνήθως, τα νήματα τοποθετούνται σε επίπεδα λόγω της περιορισμένης αντοχής των μελανιών. Η ξήρανση με κατάψυξη αποτρέπει τη συρρίκνωση των δομών λόγω τριχοειδούς πίεσης, ενώ η σκλήρυνση είναι απαραίτητη για σύνθετα γραφενίου/πολυμερούς όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 3.3.(f),(g)** [134,135].



Εικόνα 3.3. Τρισδιάστατη εκτύπωση γραφενίου με την χρήση τεχνικών DIW (direct Ink Writing). Συσκευή και διαδικασία DIW: α)σχηματική απεικόνιση τη διαδικασίας DIW, β)DIW σε θερμαινόμενη/ψυχρή πλατφόρμα, γ)κύρια στάδια τη διαδικασίας DIW: (1)ροή του μελανιού μέσα στον κύλινδρο και το ακροφύσιο τη σύριγγας, (2) εξώθηση του μελανιού από το ακροφύσιο και (3) εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα για το σχηματισμό ελεύθερης δομής, (δ) ευθυγράμμιση των φύλλων γραφενίου λόγω διατμητικών δυνάμεων κατά τη διαδικασία DIW, (ε) Δομές με μοτίβο με διαφορετικές διαμέτρους νηματίων, γωνίες μεταξύ αξόνων και αποστάσεις μεταξύ στρώσεων, μικροδομές νηματίων σε εκτυπωμένα με DIW δικτυώματα αερογέλης γραφενίου, και (f) σύνθετα γραφενίου/πολυμερούς, καθώς και (h) αρχιτεκτονικές που εκτυπώθηκαν με DIW [114].

Τυπικές δομές που εκτυπώνονται με DIW παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.3.(h)**. Η μέθοδος DIW επιτρέπει τη δημιουργία υποφερόμενων πλαισίων γραφενίου και σύνθετων υλικών. Αυτοϋποστηριζόμενες δομές «woodpile» και πολύπλοκα πλέγματα GO έχουν κατασκευαστεί με ακροφύσια εκατοντάδων μικρομέτρων [115]. Παρά τη μικρή διαστολή των ινών οι δομές διατηρούν ακρίβεια λόγω των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανιών. Η κάθετη εκτύπωση μπορεί να επιτευχθεί με ταχεία

εξάτμιση διαλυτών, όπως έδειξαν οι Kim και συνεργάτες, που χρησιμοποίησαν μικροπιπέτα για τοπική ανάπτυξη GO σε διάφορα σχήματα, όπως γέφυρες, ίνες, αιωρούμενες συνδέσεις και πλέγματα, ανάλογα με τον έλεγχο της μικροπιπέτας **Εικόνα 3.3.(h)** [136].

3.2.1 Υδαρή μελάνια τρισδιάστατης εκτύπωσης με βάση το γραφένιο

Οι τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης με εξώθηση που δεν χρησιμοποιούν λειωμένα πολυμερή για διαμόρφωση δομών γραφενίου προτιμώνται σήμερα, όπως η Μέθοδος Άμεσης Εγγραφής Μελανιού (Direct Ink Writing, DIW). Συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκε μία τεχνική robocasting, κατά την οποία ένα ρομποτικό σύστημα κινεί το ακροφύσιο, ώστε να δημιουργεί δομές μέσω συνεχούς εξώθησης ιξωδοπλαστικής μελάνης σε διαδοχικές στρώσεις [137,138].

Η ανάπτυξη κατάλληλων μελανιών για DIW με υψηλή περιεκτικότητα γραφενίου είναι απαιτητική, ειδικά για υδατικές διασπορές. Το καθαρό γραφένιο είναι υδρόφοβο και δεν σταθεροποιείται εύκολα σε νερό, κάτι που δυσχεραίνει τη χρήση του. Για το λόγο αυτό, στη DIW εκτύπωση ηλεκτροδίων γραφενίου χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο οξειδίο γραφενίου (GO) ή ανηγμένο GO (rGO) και όχι το αρχικό υλικό. Το GO διασπείρεται με ευκολία σε νερό ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις (περίπου 10-100mg/mL), χάρη στις υδρόφιλες λειτουργικές του ομάδες. Οι υδροξυλομάδες και οι καρβοξυλομάδες του GO ενισχύουν τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα φύλλα, προσφέροντας τις απαραίτητες ζελοειδείς ρεολογικές ιδιότητες ώστε να διατηρείται το σχήμα κατά την εκτύπωση. Ωστόσο, το GO είναι μονωτικό υλικό και συνεπώς τα ηλεκτρόδια που προκύπτουν απαιτούν περαιτέρω κατεργασία αναγωγής σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C) ή και η χρήση επιβλαβών χημικών, με σκοπό την απομάκρυνση των οξειδωτικών ομάδων και την επίτευξη αγωγιμότητας. Παρόλα αυτά, ακόμη και μετά από τέτοιες διεργασίες, παραμένουν ελαττώματα και υπολειμματικές ομάδες στο υλικό, περιορίζοντας τη μεταφορά φορτίου στο δικτύωμα του άνθρακα [139–141].

Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι απαραίτητη για μικροϋπερπυκνωτές 3D ώστε να μειώνονται οι εσωτερικές απώλειες και να διατηρείται η απόδοση υπό υψηλά ρεύματα, γι' αυτό και πολύ αγωγίμα πρόσθετα συνήθως ενσωματώνονται στα μελάνια

GO, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πολυπλοκότητα και το κόστος. Πρόσφατα, μια κατηγορία μελανιών για εξώθηση έχει παρουσιαστεί, τα λεγόμενα «μελάνια τριχοειδών γεφυρών», που συμβάλλουν στη μείωση ή ακύρωση τη ανάγκη επιπλέον επεξεργασίας των δομών μετά την εκτύπωση. Αυτά βασίζονται στη δημιουργία ενός δικτύου τριχοειδών γεφυρών μεταξύ των σωματιδίων, με τη χρήση ενός δευτερεύοντος υγρού κατάλληλου για την επιφανειακή τάση των σωματιδίων. Οι γέφυρες αυτές λειτουργούν ως αναστρέψιμοι δεσμοί αφού μπορούν να σπάνε και να επανασχηματίζονται σύμφωνα με τη ροή κατά την εξώθηση, παρέχοντας οριακή τάση ροής και ρεολογική συμπεριφορά μείωσης ιξώδους υπό διατμητική καταπόνηση. Η προσέγγιση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί σε ναυοπλάκες γραφένιου, επιτρέποντας τη δημιουργία υδατικών μελανιών μόνο από καθαρό γραφένιο, χωρίς προσθήκη GO [142–144].

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των ρεολογικών παραμέτρων καταλυτικού μελανιού υδάτινης βάσης (aqueous-based ink) με στόχο τη χρήση του ως μελάνι σε τεχνολογία εξώθησης για την τρισδιάστατη εκτύπωση ηλεκτροδίων κυψελών καυσίμου. Για την κατανόηση της συμπεριφοράς του καταλυτικού μελανιού κατά την εξώθηση της 3D εκτύπωσης, η ρεολογική του διερεύνηση είναι απαραίτητη. Με τις επακόλουθες ρεολογικές μετρήσεις μπορεί να προσδιοριστεί η κατάλληλη ισορροπία μεταξύ της ροής και της σταθερότητας του μελανιού, διασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο ότι το υλικό μπορεί να ρέει ομοιόμορφα μέσω του ακροφυσίου αλλά και να διατηρεί το σχήμα του μετά την εκτύπωση.

4.1 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία διερευνήθηκαν δείγματα με διαφορετικές συνθέσεις: $x(\text{wt}\%) \text{ H}_2\text{O}/y(\text{wt}\%) \text{ Gr}/x(\text{vol}\%) \text{ Oc}/y(\text{vol}\%) \text{ CMC}$. Πιο αναλυτικά, στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης του γραφενίου, της οκτανόλης και της σελουλόζης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε μελανιού. Σε αυτό το σημείο επισημαίνεται ότι το κάθε μελάνι παρουσίαζε ιδιαιτερότητες ως προς την ανάμειξη και ομογενοποίηση του και για αυτό το λόγο μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής τους, όπως περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

Ως αρχικό στάδιο για την εύρεση του κατάλληλου καταλυτικού μελανιού προβλεπόμενου για 3D εκτύπωση, ήταν η ρεολογική διερεύνηση πολυμερικών διαλυμάτων νερού-σελουλόζης με διαφορετικές ποσότητες σελουλόζης. Στο πλαίσιο αυτής της ανάλυσης, διεξάχθηκε μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude sweep), για να εξεταστεί η επιρροή της σελουλόζης στην μεταβολή των τιμών του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G''). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε εντός των ορίων γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (linear viscoelastic region) όπου η μικροδομή του υλικού και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά παραμένουν αμετάβλητα από την

εφαρμοζόμενη διάτμηση, ενώ η περιοχή εκτός των ορίων της, επιφέρει την καταστροφή της μικροδομής του υλικού. Η κυκλική συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή στα 1rad/s. Η συγκεκριμένη διαδικασία διασφαλίζει την ακριβή εξέταση των τιμών G' και G'' σε κάθε συγκέντρωση σελουλόζης και την αποτροπή της παραμόρφωσης του υλικού για τις επακόλουθες μετρήσεις.

Για την διερεύνηση πιθανής εξάρτησης της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς του υλικού από την συχνότητα, ακολούθησε μέτρηση μεταβαλλόμενης κυκλικής συχνότητας (ω) και σταθερού πλάτους ταλάντωσης (γ) (frequency sweep) της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής, στα παραπάνω πολυμερικά διαλύματα νερού-σελουλόζης. Με την συγκεκριμένη μέτρηση, μελετάται η εξάρτηση του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') από την συχνότητα, φανερώνοντας την συμπεριφορά του υλικού σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες παραμόρφωσης ενός ευρύ φάσματος γωνιακών συχνοτήτων, αποκαλύπτοντας με αυτόν τον τρόπο αν το υλικό συμπεριφέρεται κυρίως ως στερεό (ελαστικό) ή ως υγρό (ιξώδες).

Αφού μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των παραπάνω δειγμάτων, επιλέχθηκε συγκέντρωση σελουλόζης με την καταλληλότερη συμπεριφορά για την δημιουργία καταλυτικών μελανιών προοριζόμενων για 3D εκτύπωση. Οι μετρήσεις που διεξάχθηκαν έπειτα, πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που περιείχαν την συγκεκριμένη ποσότητα σελουλόζης και μεταβαλλόμενα τα υπόλοιπα συστατικά. Αρχικά, επαναλήφθηκαν οι μετρήσεις Amplitude Sweep και Frequency sweep, με μεταβαλλόμενη ποσότητα γραφενίου και σταθερής ποσότητας 1-οκτανόλης με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της ποσότητας του γραφενίου στην ρεολογική συμπεριφορά του μελανιού.

Μετά την διεξαγωγή των παραπάνω μετρήσεων διερευνήθηκαν περεταίρω τα ρεολογικά χαρακτηριστικά αυτών των δειγμάτων με σκοπό την εύρεση του ιδανικότερου μελανιού προορισμένου για 3D εκτύπωση. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά, με σκοπό να διασφαλιστεί η συνέπεια και η ακρίβεια των ρεολογικών μετρήσεων, καθώς και η παρατήρηση της πραγματικής συμπεριφοράς του υλικού σε κάθε μέτρηση, χωρίς να επηρεάζεται από προηγούμενες δοκιμές, ακολουθήθηκε μια

συγκεκριμένη αλληλουχία μετρήσεων με στόχο την αναζωογόνηση (rejuvenation) του υλικού.

Αρχικά, ως πρώτο στάδιο για την διαδικασία της αναζωογόνησης πραγματοποιούνται δοκιμές με μεταβαλλόμενο πλάτος ταλάντωσης και σταθερή συχνότητα (amplitude sweep). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις επιτρέπουν την περιγραφή της συμπεριφοράς παραμόρφωσης του καταλυτικού μελανιού, ξεκινώντας από χαμηλές τιμές διάτμησης της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής και καταλήγοντας σε μεγάλες διατμήσεις της μη γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής. Καθορίζονται έτσι, τα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (Linear Viscoelastic Region, LVE), καθώς και η τιμή διάτμησης η οποία είναι ικανή για την πλήρη καταστροφή της μικροδομής του υλικού, η οποία είναι μεγάλης σημασίας για την διεξαγωγή μελλοντικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα διερευνήθηκε η μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σάρωσης χρόνου (Time sweep) με σταθερή τιμή διάτμησης (γ) της μη γραμμικής περιοχής, αρκετή για την πλήρη καταρροή της μικροδομής του υλικού, υπό σταθερή συχνότητα (ω), καθορισμένο χρόνο και σταθερή θερμοκρασία

Έπειτα, επόμενο βήμα για την διαδικασία της αναζωογόνησης, ήταν η διεξαγωγή επιπλέον μετρήσεων σάρωσης χρόνου (time sweep) αυτή την φορά στη γραμμική περιοχή. Εκτιμάται η παραμόρφωση του δείγματος για καθορισμένο χρόνο, υπό σταθερή συχνότητα και συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μετάβαση σε μέτρηση στην γραμμική περιοχή επιτρέπει την παρατήρηση της ανάκτησης της μικροδομής του καταλυτικού μελανιού σε ήπιες συνθήκες παραμόρφωσης.

Για να επιβεβαιωθεί η αναζωογόνηση του δείγματος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με μεταβαλλόμενο πλάτος ταλάντωσης και σταθερή συχνότητα (amplitude sweep) με εύρος τιμών διάτμησης (γ) εντός της γραμμικής περιοχής, ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω παραμόρφωση της δομής του. Η διαδικασία της αναζωογόνησης επαναλαμβάνεται έως ότου έχει εξακριβωθεί η επαναφορά της αρχικής δομής του υλικού.

Η γρήγορη και πλήρης αποκατάσταση της δομής του μελανιού μετά την εξώθηση από το ακροφύσιο εκτύπωσης είναι κρίσιμη για την διατήρηση της επιθυμητής γεωμετρίας του ηλεκτροδίου, αποτρέποντας την διασπορά και την κατάρρευση του νήματος. Η ανάκτηση της δομής του καταλυτικού μελανιού μελετήθηκε μέσω τεστ θιξοτροπίας, όπου το δείγμα υποβλήθηκε αρχικά σε αυξανόμενους ρυθμούς διάτμησης για την καταστροφή του τριχοειδούς δικτύου του και στην συνέχεια σε μειούμενους ρυθμούς, ώστε να εξισορροπηθεί η μικροδομή του και να παρακολουθηθεί η αποκατάσταση του ιξώδους και η χαλάρωση του .

Έπειτα το δείγμα υποβλήθηκε σε μετρήσεις διαφόρων τιμών ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) από χαμηλές αυξάνοντας σταδιακά σε υψηλές. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών εφαρμόστηκαν για την δημιουργία καμπυλών διατμητικής τάσης για την περαιτέρω διερεύνηση της ρεολογικής συμπεριφοράς του μελανιού.

Τέλος με στόχο την διερεύνηση της χρονικής εξάρτησης των ρεολογικών ιδιοτήτων του καταλυτικού μελανιού, διεξάχθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου για μεγάλο χρονικό διάστημα πολλών ωρών και με σταθερή γωνιακή συχνότητα. Αξιολογήθηκε έτσι η σταθερότητα της δομής του μελανιού και εντοπίστηκαν πιθανές αλλαγές στην μικροδομή του υπό παρατεταμένες συνθήκες μέτρησης εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής.

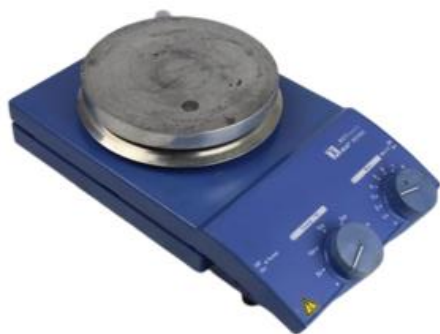
4.2 Πειραματικός εξοπλισμός

Για την παρασκευή και ομογενοποίηση των καταλυτικών μελανιών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες συσκευές ανάδευσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε σταδίου της διαδικασίας ανάδευσης και του ιξώδους του κάθε μελανιού. Η επιλογή της κατάλληλης συσκευής ανάδευσης ήταν κρίσιμη για την επίτευξη της ομοιογενούς διασποράς των υλικών, την σταθερότητα του καταλυτικού μελανιού και τη βέλτιστη συμπεριφορά του κατά την 3D εκτύπωση.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας (RCT basic IKA LABORTECHNIK) όπως φαίνεται στην **Εικ.4.1.(i)** για το αρχικό στάδιο της ανάμειξης με ταχύτητα περιστροφής 800rpm σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα επιλέχθηκε για την ομογενοποίηση δειγμάτων

με μικρή συγκέντρωση πηκτικών παραγόντων καθώς είναι ιδανική για υλικά με χαμηλό σχετικά ιξώδες, για τον λόγο ότι δεν ασκεί υψηλές δυνάμεις διάτμησης, επιτρέποντας μια ήπια ανάμιξη που διευκολύνει την ενσωμάτωση των συστατικών χωρίς να προκαλεί ανεπιθύμητες αλλαγές στην μικροδομή τους.

(i)



(ii)



(iii)



(iv)



(v)



Εικόνα 4.1. i) Μαγνητικός αναδευτήρας (RCT basic IKA LABORATECHNIK), **ii)** Αναδευτήρας φιάλης, **iii)** Λουτρό υπερήχων, **iv)** Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας, **v)** Φυγόκεντρος.

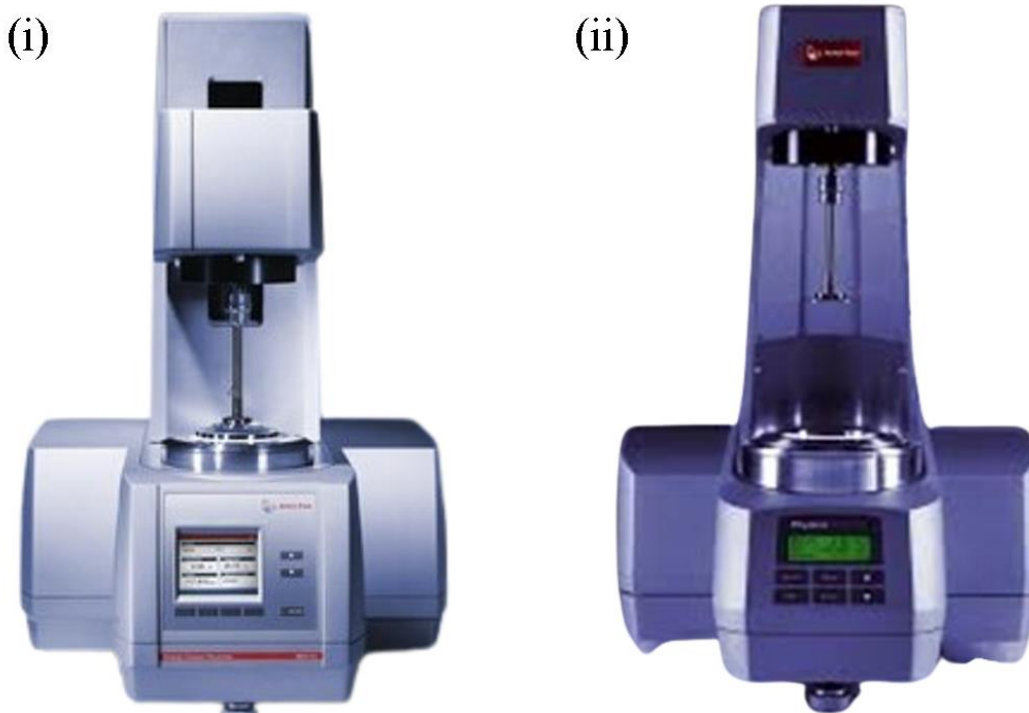
Ένας επιπλέον τρόπος ανάμειξης, ήταν η ανάδευση μέσω του αναδευτήρα φιάλης (Stuart Flask Shaker Mixer SF1) της **Εικ4.1.(ii)**, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την περαιτέρω επιτάχυνση της ανάμειξης των συστατικών μέσω μηχανικών δονήσεων, οι οποίες ενισχύουν την κινητικότητα των σωματιδίων και την διάχυσή τους μέσα στο διάλυμα. Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής ενίσχυσε στην αποφυγή αρχικών φαινομένων συσσωμάτωσης, βελτιώνοντας την κατανομή των σωματιδίων των καταλυτικών μελανιών.

Για την ενίσχυση της διασποράς των νανοσωματιδίων του γραφενίου εφαρμόστηκε λουτρό υπερήχων (Cole-Parmer 8893-21 Ultrasonic Tools Cleaner) όπως ενδείκνυται στην **Εικ.4.1.(iii)**, το οποίο μέσω του φαινομένου της σπηλαίωσης (cavitation) συνεισφέρει στην διασπορά. Οι υπερηχητικοί παλμοί που δημιουργούνται στο υγρό μέσο, προκαλούν την κατάρρευση μικροσκοπικών φυσαλίδων, οι οποίες παράγουν τοπικά υψηλές δυνάμεις διάτμησης, βοηθώντας με τον τρόπο αυτό την διάσπαση πιθανών συσσωματωμάτων. Αυτό είναι κρίσιμο για τη δημιουργία ενός σταθερού και καλά διανεμημένου μελανιού, ειδικά όταν πρόκειται για νανοσωματίδια που έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα λόγω δυνάμεων Van der Waals.

Για την επίτευξη υψηλού βαθμού ομογενοποίησης, χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας (VEVOR High Speed Homogenizer FSH-2A) ο οποίος φαίνεται στην **Εικ.4.1.(iv)** με ταχύτητα περιστροφής 15.000rpm σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκεκριμένη συσκευή ανάδευσης εφαρμόζει έντονη μηχανική διάτμηση στο δείγμα, γεγονός που επιτρέπει την αποδόμηση των συσσωματωμάτων και την βελτιστοποίηση της κατανομής των σωματιδίων μέσα σε δείγμα με μεγαλύτερο ιξώδες. Η υψηλή ταχύτητα περιστροφής διασφαλίζει πως διασπώνται ακόμα και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις που συγκρατούν τα σωματίδια σε μεγαλύτερες δομές, οδηγώντας σε ομοιογενές και σταθερό μελάνι, κατάλληλο για 3D εκτύπωση.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος (Heraeus Biofuge Primo centrifuge - Gemini BV) της **Εικ.4.1.(v)** με ταχύτητα περιστροφής 3.000rpm για την απομάκρυνση πιθανών αδιάλυτων σωματιδίων και τη σταθεροποίηση της σύνθεσης του καταλυτικού μελανιού. Η φυγοκέντρωση επιτρέπει τον διαχωρισμό μεγαλύτερων σωματιδίων που δεν έχουν διασπαρθεί πλήρως ή δεν έχουν ενσωματωθεί σωστά στο μελάνι, εξασφαλίζοντας έτσι ένα καθαρότερο και πιο ομοιόμορφο διάλυμα. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί πιθανή απόφραξη των ακροφυσίων της 3D εκτύπωσης, καθώς και για να διατηρηθεί η σταθερότητα της πάστας καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης και της χρήσης της.

Για την διεξαγωγή των ρεολογικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα ρεόμετρα Modular Compact Rheometer 501e Anton Paar και Modular Compact Rheometer 302e Anton Paar τα οποία φαίνονται στις **Εικ.4.2.(ii)** και **Εικ.4.2.(i)** αντίστοιχα. Επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα ρεόμετρα λόγω της καταλληλότητάς τους για την μελέτη υλικών μορφής πάστας, καθώς παρέχουν ακριβείς μετρήσεις των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων σε ευρύ φάσμα διατμητικών ρυθμών και συχνοτήτων.



Εικόνα 4.2i) Ρεόμετρο 302e Anton Paar, **ii)** Ρεόμετρο 501e Anton Paar

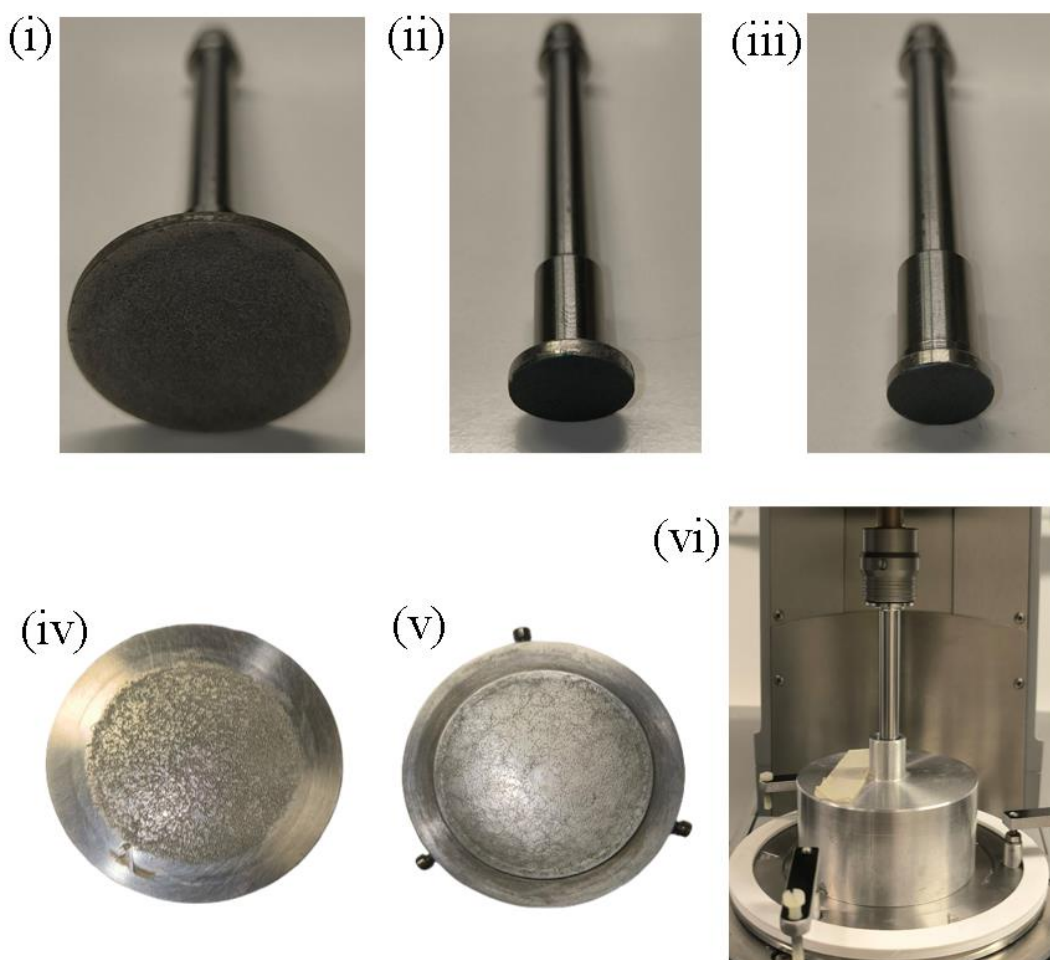
Για την διεξαγωγή των μετρήσεων, τοποθετήθηκε στα ρεόμετρα γεωμετρία παράλληλων πλακών (parallel plate geometry), αποτελούμενη από μία κάτω ακίνητη πλάκα (bottom plate) και μια άνω κινούμενη πλάκα (upper plate). Το δείγμα τοποθετήθηκε μεταξύ των δύο πλακών και υφίστατο ελαφριά συμπίεση για να διασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή του στην επιφάνεια επαφής.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν παράλληλες πλάκες διαμέτρου 55mm και 50mm για την κάτω πλάκα (bottom plate) οι οποίες ενδείκνυται στην **Εικ.4.3.(iv)** και στις **Εικ.4.3.(v)** αντίστοιχα και άνω πλάκες (upper plate) οι οποίες φαίνονται στις **Εικ.4.3.(iii)**, **Εικ.4.3.(ii)** και **Εικ.4.3.(i)** με διάμετρο που κυμαίνονταν από 15mm έως 40mm, ανάλογα με το ιξώδες του δείγματος. Όσο μεγαλύτερο ήταν το ιξώδες του δείγματος, τόσο μικρότερη διάμετρος επιλεγόταν για την άνω πλάκα. Αυτό συμβαίνει διότι οι δυνάμεις διάτμησης είναι μεγαλύτερες σε μικρότερες γεωμετρίες, επιτρέποντας ακριβέστερη μέτρηση σε δείγματα υψηλού ιξώδους. Η χρήση μεγαλύτερης διαμέτρου για δείγματα υψηλότερου ιξώδους θα αύξανε την πιθανότητα

ανάπτυξης μη ομοιόμορφου πεδίου διάτμησης, επηρεάζοντας την αξιοπιστία των μετρήσεων.

Οι πλάκες (άνω και κάτω) διέθεταν ραβδωτή επιφάνεια (rough surface) για την αποφυγή του φαινομένου ολίσθησης (slip). Οι ραβδωτές επιφάνειες αυξάνουν την πρόσφυση μεταξύ του δείγματος και των πλακών, διασφαλίζοντας πως η εφαρμοζόμενη διάτμηση μεταφέρεται σωστά στο υλικό. Η χρήση λείων επιφανειών είναι πιθανόν να οδηγήσει σε υπερβολικά χαμηλές τιμές διατμητικής τάσης πέρα του φυσιολογικού, καθώς το δείγμα γλιστράει στις πλάκες αντί να υφίσταται την αναμενόμενη διάτμηση.

Για να αποτραπεί η εξάτμιση του μελανιού κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε συσκευή συγκράτησης υγρασίας (water trap) όπως φαίνεται στην **Εικ3.3.(vi)**, η οποία περιείχε βάμβaki εμποτισμένο με απιονισμένο νερό. Το βαμβάκι διατηρούταν διαρκώς βρεγμένο ώστε να διασφαλιστεί η διατήρηση της υγρασίας στο περιβάλλον που ήταν τοποθετημένο το δείγμα, αποτρέποντας έτσι αλλαγές στο ιξώδες λόγω απώλειας νερού.



Εικόνα 4.3.i) Άνω πλάκα διαμέτρου 40mm, ii) Άνω πλάκα 20mm, iii) Άνω πλάκα 15mm, iv)Κάτω πλάκα διαμέτρου 55mm , v) Κάτω πλάκα διαμέτρου 50mm , vi) Συσκευή συγκράτησης υγρασίας

Η θερμοκρασία των μετρήσεων διατηρήθηκε σταθερή στους 25°C με τη χρήση Peltrier Plate, αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο, τυχόν αλλαγές των ρεολογικών ιδιοτήτων του δείγματος λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών.

4.3 Μέθοδοι Παρασκευής Καταλυτικού Μελανιού

Για τη μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των μελανιών, υιοθετήθηκαν τρεις διαφορετικοί τρόποι παρασκευής, με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου τρόπου ομογενοποίησης του δείγματος. Στα αρχικά στάδια παρασκευής, οι συγκεντρώσεις

των πηκτικών παραγόντων ήταν σχετικά χαμηλές, και το δείγμα δεν είχε ακόμη τα επιθυμητά ρεολογικά χαρακτηριστικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μέθοδος Α, όπως αναλύεται παρακάτω, ήταν επαρκής για την ομογενοποίηση για τα δείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις πηκτικών παραγόντων. Ωστόσο, με την αύξηση των συγκεντρώσεων των πηκτικών παραγόντων, το δείγμα άρχισε να αποκτά όλο και περισσότερο την μορφή «πάστας», καθιστώντας την μέθοδο Α ανεπαρκή για την σωστή ομογενοποίηση. Για το αυτό το λόγο, αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι Β και Γ οι οποίες διασφάλισαν τη βέλτιστη ομογενοποίηση και ποιότητα του δείγματος.

Μέθοδος Α: Αρχικά αναμιγνύεται απιονισμένο νερό με νατριούχο καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα (magnetic stirrer). Η ανάδευση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με ταχύτητα περιστροφής ~800rpm, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης διάλυση της κυτταρίνης στο νερό. Το μίγμα αναδεύεται για όλη τη διάρκεια της νύχτας, προκειμένου να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά.

Στη συνέχεια, το γραφένιο αναμιγνύεται με διάλυμα νερού/κυτταρίνης σε αναδευτήρα φιάλης (flask shaker SF1 Stuart) για 30 λεπτά. Έπειτα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic bath) για 5 λεπτά. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές για να διασφαλιστεί η σωστή διασπορά των νανοπλακιδίων γραφενίου στο διάλυμα. Τέλος, στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται 1-οκτανόλη και αναμιγνύεται για τουλάχιστον 30λεπτά στον αναδευτήρα φιάλης.

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο Α αναγράφονται στον **Πιν.4.1**, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ζυγαριά ακριβείας.

Πίνακας 4.1. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Α.

H ₂ O	96wt%	96wt%	96wt%	96wt%	94wt%	96wt%
CMC	4wt%	4wt%	4wt%	4wt%	6wt%	4wt%
rGO	1wt%	3wt%	5wt%	7wt%	5wt%	---
1-Octanol	2vol%	2vol%	2vol%	2vol%	2vol%	---

Μέθοδος Β: Στη δεύτερη μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιείται ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας (probe homogenizer) για την ανάμιξη των συστατικών. Αρχικά, το νερό αναμιγνύεται με τη νατριούχο καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ομογενοποιητής λειτουργεί με ταχύτητα περιστροφής 15.000rpm για 10 λεπτά, εξασφαλίζοντας πλήρη διάλυση της κυτταρίνης. Στην συνέχεια, προστίθεται το γραφένιο στο διάλυμα νερού/κυτταρίνης, και η ίδια διαδικασία ομογενοποίησης επαναλαμβάνεται για να διασφαλιστεί η ομοιόμορφη διασπορά. Τέλος, η 1-οκτανόλη αναμιγνύεται με το διάλυμα γραφενίου-κυτταρίνης, και η ομογενοποίηση πραγματοποιείται ξανά χρησιμοποιώντας τον ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας με ταχύτητα περιστροφής 15.000rpm για 10 λεπτά. Η διαδικασία εξασφαλίζει τη σταθερότητα και την ομοιογένεια του τελικού μίγματος, καθιστώντας το, κατάλληλο για μελλοντική χρήση.

Στην μέθοδο παρασκευής **B**, για να εξεταστεί αν η αλληλουχία και η σειρά ανάμειξης των συστατικών επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα, πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή κατά την οποία τα συστατικά αναμείχθηκαν με διαφορετική σειρά. Συγκεκριμένα, το νερό αναμείχθηκε πρώτα με το γραφένιο στον ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας (probe homogenizer), αντί να ακολουθηθεί η αρχική αλληλουχία ανάμειξης.

Ωστόσο, σε δείγματα τα οποία το ιξώδες έφτανε σε μεγάλε τιμές, ο ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας αδυνατούσε να ομογενοποιήσει το δείγμα, με αποτέλεσμα να χρειαστεί μετά από ένα σημείο η ανάδενσή του να γίνει χειροκίνητα.

Πίνακας 4.2. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου B.

H ₂ O	96wt%	94wt%	92wt%	94wt%	94wt%	94wt%	96wt%
CMC	4wt%	6wt%	8wt%	6wt%	6wt%	6wt%	4wt%
rGO	---	---	---	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%
1-Octanol	---	---	---	2vol%	2vol%	2vol%	2vol%

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο **B** αναγράφονται στον **Πιν.4.2.** Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετική αλληλουχία ενδείκνυνται με έντονη γραμματοσειρά, ενώ τα δείγματα που παρασκευάστηκαν εν μέρη χειροκίνητα αναγράφονται με κόκκινη ένδειξη.

Πίνακας 4.3. Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου B. *Επίσης.*

H ₂ O	96wt%	96wt%	92wt%	92wt%	92wt%	92wt%
CMC	4wt%	4wt%	8wt%	8wt%	8wt%	8wt%
rGO	7wt%	5wt%	5wt%	10wt%	15wt%	20wt%
1-Octanol	2vol%	5vol%	2vol%	2vol%	2vol%	2vol%

Μέθοδος Γ: Η τρίτη μέθοδος παρασκευής βασίζεται στην χρήση ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας (probe homogenizer) σε συνδυασμό με ελεγχόμενη εξάτμιση νερού. Για την αποτροπή της εξάτμισης νερού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκε λουτρό πάγου. Αρχικά, προστίθεται 12g απιονισμένου νερού στο δοχείο. Στην συνέχεια, 5g γραφενίου προστίθεται κάθε φορά και το μίγμα ομογενοποιείται για 5 λεπτά. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να ενσωματωθεί όλη η απαιτούμενη ποσότητα γραφενίου, διασφαλίζοντας την ομοιογενή κατανομή των νανοπλακιδίων στο διάλυμα.

Μετά την ολοκλήρωση της ομογενοποίησης, το νερό εξατμίζεται χρησιμοποιώντας φούρνο έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή ποσότητα νερού στο δείγμα. Στην συνέχεια, προστίθεται 1-οκτανόλη και το μίγμα αναδεύεται αρχικά χειροκίνητα για την αρχική ανάμιξη και έπειτα τοποθετείται σε φυγόκεντρο για 30 λεπτά σε ταχύτητα 3000rpm, διασφαλίζοντας τη βέλτιστη ομογενοποίηση και σταθερότητα της τελικής πάστας.

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο **Γ** αναγράφονται στον **Πιν.4.4.**

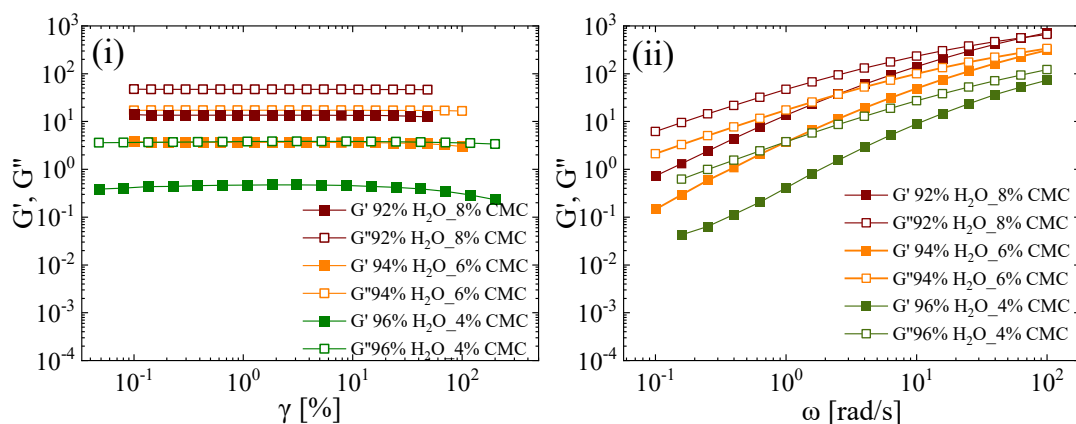
Πίνακας 4.4 Σύνθεση δειγμάτων μεθόδου Γ.

H ₂ O	89wt%	92wt%
CMC	8wt%	8wt%
rGO	20wt%	20wt%
1-Octanol	2vol%	9vol%

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Επίδραση της ποσότητας σελουλόζης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά διαλύματος νερού-σελουλόζης

Με στόχο την εξέταση της επίδρασης της ποσότητας σελουλόζης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά διαλυμάτων νερού-σελουλόζης, καθώς και η επίδρασή της στις τιμές του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G''), διεξάχθηκαν μετρήσεις μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude Sweep) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.1(i)**. Οι μετρήσεις διεξάχθηκαν εντός των ορίων της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE-region) σε δείγματα συγκεντρώσεων σελουλόζης 4wt%CMC, 6wt%CMC και 8wt%CMC.



Εικόνα 5.1 Ρεολογικές μετρήσεις πολυμερικών διαλυμάτων νερού-σελουλόζης 96wt% H_2O /4wt%CMC, 94wt% H_2O /6wt%CMC, 92wt% H_2O /8wt%CMC μεθόδου παρασκευής B, **i)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), **ii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης της σελουλόζης (CMC), παρατηρείται αύξηση τόσο του αποθηκευτικού συντελεστή (G') όσο και του συντελεστή απώλειας (G'') και ενισχύεται ο ελαστικός χαρακτήρας των διαλυμάτων. Στα δείγματα με μικρότερο

ποσοστό σελουλόζης 4wt% και 6wt% διαπιστώνουμε πως ο συντελεστής απώλειας είναι μεγαλύτερος του αποθηκευτικού συντελεστή ($G'' > G'$), γεγονός που υποδηλώνει κυρίως ιξώδη συμπεριφορά. Στο δείγμα με 8wt%CMC παρατηρείται ξανά κυρίως ιξώδη συμπεριφορά ($G'' > G'$), όμως με σημαντική αύξηση των συντελεστών G'' και G' σε σχέση με τα δύο προηγούμενα διαλύματα, καθώς και μια τάση εξισορρόπησης των δύο συντελεστών. Αυτό το καθιστά καταλληλότερο για 3D εκτύπωση συγκριτικά με τα δείγματα μικρότερων συγκεντρώσεων σελουλόζης καθώς η ρεολογική του συμπεριφορά υποδεικνύει ισχυρότερη δομική σταθερότητα εξασφαλίζοντας καλύτερη διατήρηση του σχήματος μετά την εξώθηση, ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση σελουλόζης δημιουργεί ισχυρότερο πολυμερικό δίκτυο το οποίο επωφελή την δημιουργία δειγμάτων πολύπλοκων δομών όπως τα καταλυτικά μελάνια.

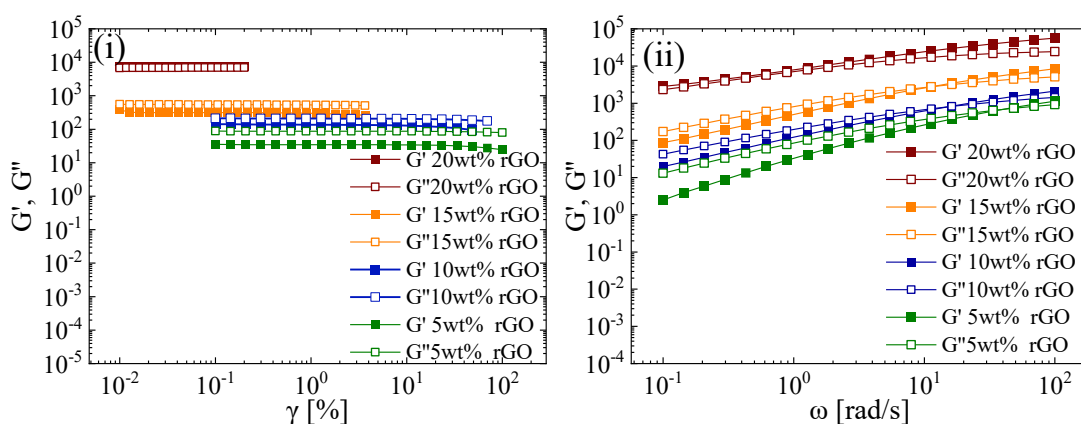
Για την διερεύνηση της εξάρτησης των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των παραπάνω διαλυμάτων νερού-σελουλόζης από την συχνότητα, διεξάχθηκαν μετρήσεις μεταβαλλόμενης κυκλικής συχνότητας (ω) και σταθερής διάτμησης (γ) (Frequency Sweep) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.1.(ii)**. Εφαρμόστηκε τιμή διάτμησης (γ) της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής του κάθε δείγματος, ενώ η γωνιακή συχνότητα (ω) μεταβαλλόταν δυναμικά, ξεκινώντας από υψηλές τιμές των 100rad/s και μειούμενη σταδιακά έως τις 0.1rad/s. Η ανοδική τάση των καμπυλών G'' και G' που παρατηρείται σε όλα τα δείγματα με την αύξηση της συχνότητας, αποδεικνύει την εξάρτηση τους από αυτή. Σαφέστερα, σε χαμηλές συχνότητες μικρότερες του 1rad/s και συμπερασματικά σε αργές παραμορφώσεις, ο συντελεστής απώλειας (G'') υπερέχει του συντελεστή αποθήκευσης (G') σε μεγάλο βαθμό ($G'' > G'$), για όλα τα δείγματα διαφορετικών συγκεντρώσεων υποδεικνύοντας κυρίαρχη ιξώδη συμπεριφορά, μεγαλύτερη ρευστότητα και μικρότερη δομική σταθερότητα. Καθώς αυξάνεται η γωνιακή συχνότητα ($\omega > 10\text{rad/s}$) και τα δείγματα υποβάλλονται σε ταχύτερες παραμορφώσεις, παρατηρείται σημαντική αύξηση του G'' και του G' , υποδεικνύοντας την ενίσχυση της ελαστικής απόκρισης του υλικού. Το διάλυμα με 4wt% συγκέντρωση σελουλόζης διατηρεί την ιξώδη συμπεριφορά του σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Σε αντίθεση, στα διαλύματα με συγκέντρωση 6wt% και 8wt% σελουλόζης, ο αποθηκευτικός συντελεστής (G') αυξάνεται ταχύτερα από τον

συντελεστή απώλειας (G''), πλησιάζοντας ή και υπερβαίνοντας τις τιμές του σε υψηλότερες συχνότητες. Η συμπεριφορά αυτή είναι εντονότερη για το δείγμα 92wt% H₂O / 8wt% CMC, η οποία το καθιστά καταλληλότερο για 3D εκτύπωση.

Μετά την ολοκλήρωση και την ανάλυση των διαγραμμάτων των μετρήσεων Amplitude και Frequency Sweep διαπιστώθηκε πως το δείγμα 92wt% H₂O / 8wt% CMC είναι το καταλληλότερο για 3D εκτύπωση. Παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές αποθηκευτικού συντελεστή και συντελεστή απώλειας σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων δειγμάτων και βελτιωμένη απόκριση συχνότητας. Βάσει αυτών των ευρημάτων, οι περαιτέρω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μελάνια που περιείχαν 8wt% συγκέντρωση CMC, ενώ οι συγκεντρώσεις των λοιπών συστατικών μεταβαλλόταν.

5.2 Επίδραση της ποσότητας γραφενίου στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών μελανιών

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.2(i)** απεικονίζονται μετρήσεις μεταβαλλόμενου πλάτους και σταθερής συχνότητας (Amplitude Sweep) για τέσσερα διαφορετικά δείγματα μελανιών με την ίδια βάση (92wt% H₂O / 8wt% CMC / 2vol% 1-octanol) και διαφορετικές περιεκτικότητες rGO (5wt%, 10wt%, 15wt% και 20wt%). Το εύρος των τιμών διάτμησης (γ) περιορίστηκαν εντός των ορίων της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (Linear viscoelastic region) του κάθε δείγματος, ενώ η μέτρηση διακόπικε την στιγμή που παρατηρήθηκε απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά, σηματοδοτώντας τη μετάβαση στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (Non Linear Region).



Εικόνα 5.2. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), **ii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep).

Διαπιστώνεται πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση γραφενίου στα δείγματα, υπάρχει σταδιακή αύξηση των τιμών δυναμικού συντελεστή αποθήκευσης (G') και του συντελεστή απώλειας (G''), υποδεικνύοντας την ενίσχυση της δομικής ακαμψίας και της αντίστασης στην παραμόρφωση. Σημειώνεται επίσης πως το δείγμα με 20wt% rGO είναι το μοναδικό που παρουσιάζει κυρίως ελαστική συμπεριφορά ($G' > G''$), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα μικρότερων συγκεντρώσεων τα οποία εμφανίζουν κυρίως ιξώδη συμπεριφορά ($G'' > G'$). Επιπροσθέτως, παρατηρείται πως με την αύξηση του rGO, το εύρος της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής μειώνεται ελαφρώς, υποδηλώνοντας πως η αύξηση του ποσοστού γραφενίου μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση ευαισθησίας των υλικών σε δομικές μεταβολές υπό εφαρμοζόμενη τάση. Το μικρό εύρος γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής περιορίζει σημαντικά το παράθυρο επεξεργασίας κατά την 3D εκτύπωση, καθιστώντας δύσκολο τον έλεγχο των παραμέτρων εκτύπωσης, οδηγώντας σε απρόβλεπτη ροή, δυσκολία στην διατήρηση σχήματος και ανομοιομορφία στην ποιότητα εκτύπωσης. Παρατηρώντας την συμπεριφορά των δειγμάτων στο διάγραμμα, συμπεραίνουμε πως το δείγμα με 15wt% rGO πλησιάζει περισσότερο την επιθυμητή συμπεριφορά

μελανιού προβλεπόμενου για 3D εκτύπωση, καθώς προσφέρει ικανοποιητική ισοροπία μεταξύ ρευστότητας και ελαστικότητας. Διαθέτει επίσης επαρκή ιξώδη χαρακτήρα ($G'' > G'$) ο οποίος είναι αναγκαίος για την ομαλή εξώθηση του μελανιού από το ακροφύσιο, ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται αρκετά υψηλές τιμές G' που εξασφαλίζουν τη διατήρηση σχήματος του υλικού μετά την εναπόθεση. Το δείγμα με 20wt%rGO, ενώ παρουσιάζει υψηλότερη δομική σταθερότητα ($G' > G''$), ενδέχεται να παρουσιάσει δυσκολίες κατά την εξώθηση του από το ακροφύσιο, καθώς έχει αυξημένη αντίσταση στη ροή, περιορίζοντας έτσι τη λεπτομέρεια των εκτυπωμένων δομών.

Με στόχο την διερεύνηση της εξάρτησης των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των παραπάνω μελανιών από την συχνότητα, διεξάχθηκαν μετρήσεις μεταβαλλόμενης κυκλικής συχνότητας (ω) και σταθερής διάτμησης (γ) (Frequency Sweep) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.2.(ii)**. Εφαρμόστηκε τιμή διάτμησης (γ) της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής του κάθε δείγματος, ενώ η γωνιακή συχνότητα (ω) μεταβαλλόταν δυναμικά, ξεκινώντας από υψηλές τιμές των 100rad/s και μειούμενη σταδιακά έως τις 0.1rad/s. Αρχικά, παρατηρείται πως όλα τα δείγματα παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από την συχνότητα, καθώς οι τιμές του αποθηκευτικού συντελεστή και του συντελεστή απώλειας αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της γωνιακής συχνότητας (ω). Παρατηρείται πως το δείγμα με την μικρότερη συγκέντρωση rGO (5wt%) εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές G' και G'' ξεκινώντας από περίπου 10^{-2} Pa σε χαμηλές συχνότητες και φτάνοντας περίπου στα 10^2 Pa σε υψηλές συχνότητες. Επίσης, είναι το μόνο που διατηρεί την σχέση $G'' > G'$ εκδηλώνοντας κυρίως ιξώδη συμπεριφορά σε όλο το εύρος των συχνοτήτων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση του δείγματος για ελαστική συμπεριφορά σε μεγαλύτερες συχνότητες.

Στο δείγμα με 10wt%rGO, ενώ υπάρχει αισθητή αύξηση των τιμών και των δυο συντελεστών δυναμικού αποθήκευσης και απώλειας, διατηρείται η σχέση $G'' > G'$ σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Με την αύξηση της συνότητας η διαφορά μεταξύ των συντελεστών μειώνεται, υποδηλώνοντας μια τάση προς πιο ελαστική συμπεριφορά.

Το δείγμα με 15wt% rGO παρουσιάζει επιπλέον αύξηση των τιμών G' και G'' και μια πιο ευδιάκριτη τάση μετάβασης προς πιο ελαστική συμπεριφορά σε υψηλές

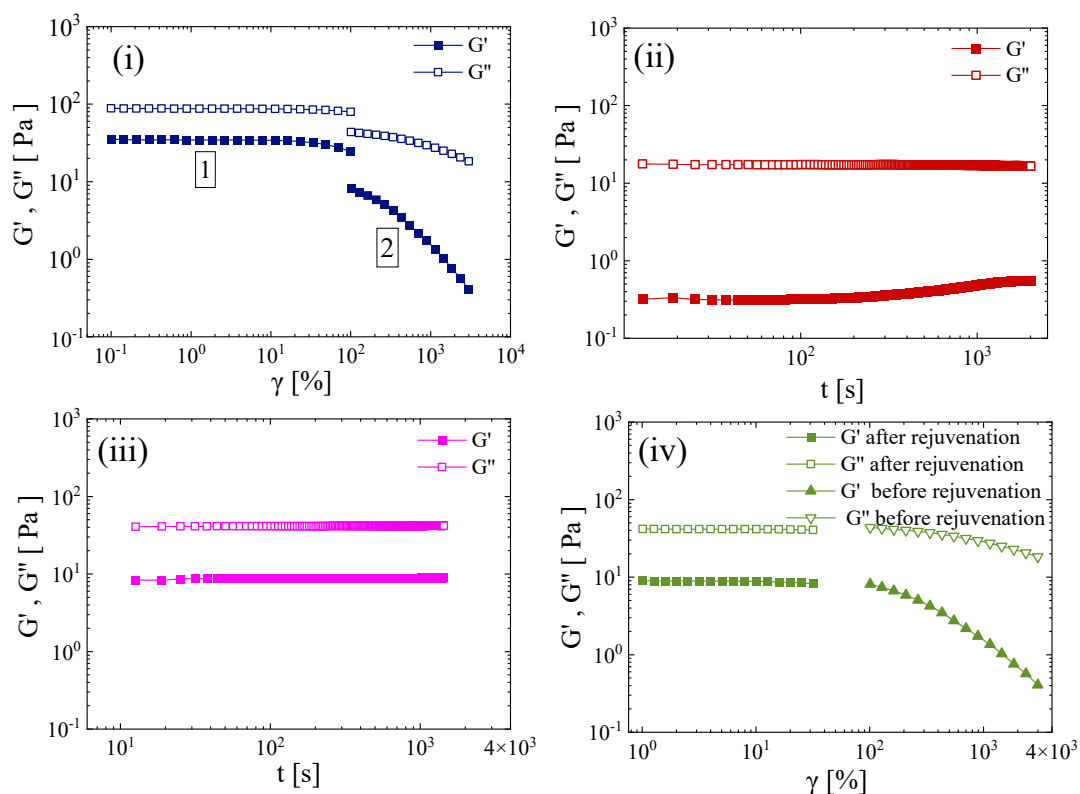
συχνότητες, καθώς ο G' πλησιάζει περισσότερο τον G'' . Αυτό υποδηλώνει την ανάπτυξη ενός πιο ισχυρού δικτύου που μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερη ενέργεια ελαστικά.

Τέλος στο δείγμα με 20wt% rGO, διακρίνουμε τις υψηλότερες τιμές και των δύο συντελεστών, με τον συντελεστή αποθήκευσης (G') να πλησιάζει πολύ τον συντελεστή απώλειας (G'') στις υψηλότερες συχνότητες, αποκαλύπτοντας μια σημαντική αλλαγή στη δομή του υλικού προς περισσότερο ελαστική συμπεριφορά. Αυτό υποδηλώνει την ανάπτυξη ενός συνεκτικού τρισδιάστατου δικτύου πυκνής συγκέντρωσης rGO στη μήτρα του CMC.

Συμπερασματικά, το δείγμα με 15wt% rGO αναδεικνύεται ως το πιο κατάλληλο για εφαρμογές 3D εκτύπωσης, καθώς παρουσιάζει ικανοποιητική ισορροπία μεταξύ ιξώδους και ελαστικής συμπεριφοράς, με επαρκώς υψηλές τιμές G' και G'' που εξασφαλίζουν καλή διατήρηση σχήματος μετά την εναπόθεση. Παράλληλα, μπορεί να διατηρεί επαρκή ρευστότητα ($G'' > G'$) για την ομαλή εξώθηση του από το ακροφύσιο. Αντίθετα, το δείγμα με 20wt% rGO, παρόλο που εμφανίζει την υψηλότερη δομική σταθερότητα, ενδέχεται να εμφανίσει δυσκολίες κατά την εξώθηση του, λόγω της αυξημένης αντίστασης του στην ροή. Τέλος, τα δείγματα με 5wt% και 10wt% rGO, ενδέχομένως να μην προσφέρουν επαρκή σταθερότητα για την διατήρηση πολύπλοκων τρισδιάστατων δομών

5.2.1 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H₂O/ 8wt% CMC/ 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol

Αρχικά για τον καθορισμό των ορίων της περιοχής ιξωδοελαστικότητας, (linear viscoelastic region) πραγματοποιήθηκαν δυο μετρήσεις μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (amplitude sweep), των οποίων τα αποτελέσματα καταγράφονται στην **Εικ.5.3.(i)**



Εικόνα 5.3. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, i) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep, γ), ii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), iii) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), iv) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων εφαρμόστηκε ταλαντωτική παραμόρφωση, με τη γωνιακή συχνότητα (ω) να διατηρείται σταθερή στο 1rad/s και την τιμή της διάτμησης (γ) να αυξάνεται σταδιακά από το 0,1% έως το 100% στο πρώτο amplitude sweep και από το 100% έως το 3000% στο δεύτερο. Χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο εύρος τιμών διάτμησης (γ) που καλύπτει μικρές και μεγάλες περιοχές παραμόρφωσης, μπορούμε να κατανοήσουμε πιο αποτελεσματικά την γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) και την μη-γραμμική ιξωδοελαστική (non-LVE) συμπεριφορά του δείγματός μας.

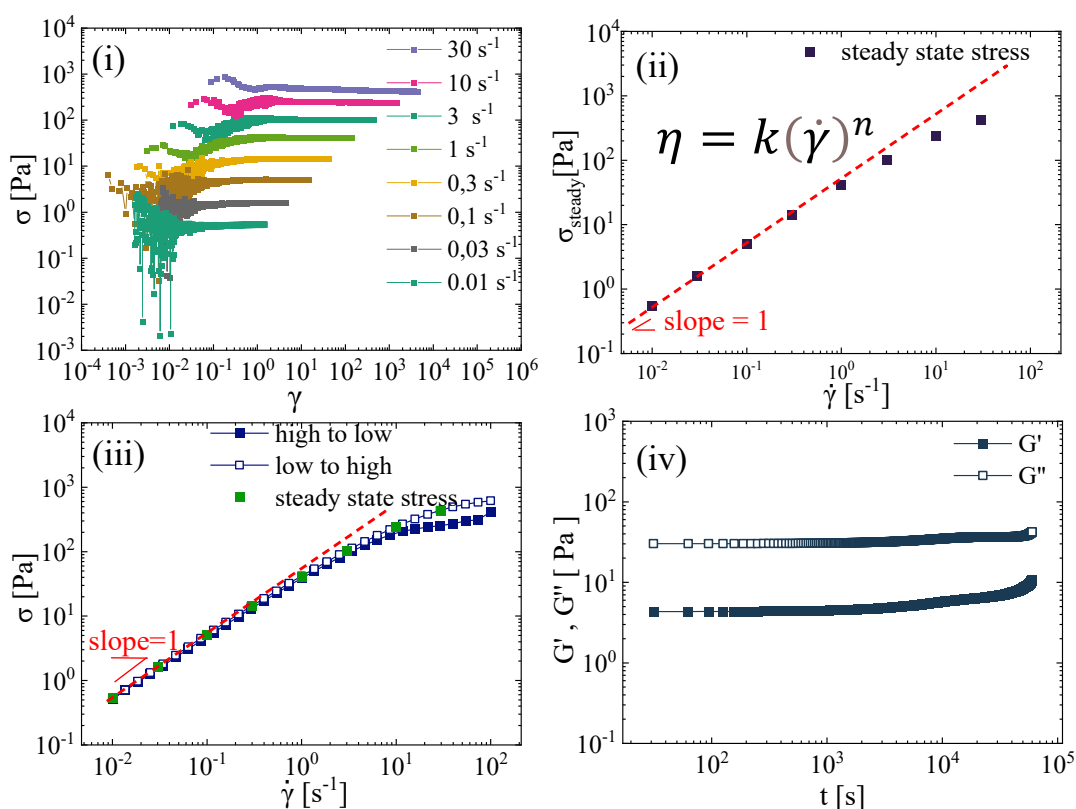
Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως όταν το δείγμα υποβάλλεται σε τιμές διάτμησης 0,1-100% παρουσιάζει γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) συμπεριφορά, την οποία μπορούμε να συμπεράνουμε από τις σταθερές τιμές οροπεδίου του G' και G'' . Αυτό υποδηλώνει ότι η εσωτερική δομή του, δεν καταστρέφεται σε αυτές τις τιμές. Στη γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) περιοχή, παρατηρούμε επίσης ότι η τιμή του G'' είναι μεγαλύτερη από αυτή του G' ($G'' > G'$), γεγονός που δείχνει ότι το δείγμα παρουσιάζει ρευστή δομή και μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιξωδοελαστικό υγρό. Στο υψηλότερο εύρος παραμόρφωσης, καθώς οι τιμές των G' και G'' αρχίζουν να μειώνονται, το δείγμα εισέρχεται στην μη-LVE περιοχή, γεγονός που υποδεικνύει την καταστροφή της δομής, και συγκεκριμένα του τριχοειδούς δικτύου του δείγματος, και ταυτόχρονα παρουσιάζει τη συμπεριφορά διατμητικής αραίωσης (shear thinning behavior).

Πρώτο βήμα για την διαδικασία αναζωογόνησης, ήταν η διεξαγωγή μέτρησης σάρωσης χρόνου (Time Sweep) στην μη γραμμική περιοχή (non-Linear Viscoelastic Region) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.3.(ii)**, κατά το οποίο εφαρμόστηκε μεγάλη διάτμηση (γ) στην μη-ιξωδοελαστική περιοχή (non-LVE) με τιμή 3000%, ενώ η τιμή της γωνιακής συχνότητας (ω) κρατήθηκε σταθερή στο 1rad/s. Η τιμή της διάτμησης (γ) που χρησιμοποιήθηκε, επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της προηγούμενης μέτρησης amplitude sweep της **Εικ.5.3.(i)(1)**. Παρατηρώντας πότε αρχίζει να καταρρέει η δομή του δείγματος, στην περιοχή μη-γραμμικής ιξωδοελαστικότητας (non-LVE region), επιλέχθηκε μια τιμή διάτμησης (γ) η οποία θεωρήθηκε ότι είναι αρκετή για την πλήρη καταρροή της μικροδομής του υλικού. Στη συνέχεια, το δείγμα έμεινε στην αναμονή μέχρι να φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η καταρροή της μικροδομής του.

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.3.(iii)** απεικονίζεται η μέτρηση σάρωσης χρόνου με τιμή διάτμησης (γ) 1% της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE). Η τιμή διάτμησης επιλέχθηκε ξανά από το διάγραμμα του πρώτου amplitude sweep τεστ της **Εικ.5.3.(i)(2)**, όπου επιλέχθηκε μια τιμή στην οποία το δείγμα δεν υπόκειται καμία αλλαγή στην δομή του και βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής. Η γωνιακή συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή στα 1rad/s. Έπειτα,

αναμένουμε έως ότου το δείγμα μας φτάσει σε μία σταθερή κατάσταση, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την εξισορρόπηση του υλικού υπό αυτές τις συνθήκες.

Τέλος, για να εξακριβωθεί πως το υλικό έκανε αναζωογόνηση και επαναφέρθηκε στην αρχική του δομή, διεξάχθηκε ένα τελευταίο amplitude sweep όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.3.(iv)**, αυτή τη φορά με ένα εύρος τιμών διάτμησης 1-30% οι οποίες βρίσκονται στην γραμμική περιοχή για να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα δεν υπόκειται σε περεταίρω παραμόρφωση της δομής του. Συγκρίνοντας τις τιμές G' και G'' , με την πρώτη μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας που διεξάχθηκε παρατηρείται ότι αυτές παραμένουν ίδιες, εξακριβώνοντας έτσι την αναζωογόνηση της δομής του δείγματος.



Εικόνα 5.4. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) **ii)** καμπύλη τάσης (shear stress curve) που

απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (steady) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), **iii**) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος **iii**), **iv**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).

Εφαρμόζοντας διάφορες τιμές ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.4.(i)** από χαμηλές και αυξάνοντας σταδιακά σε υψηλές σε συνάρτηση της συνολικής παραμόρφωσης (γ), παρατηρείται πως σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, η διατμητική τάση (σ) παραμένει μικρή και σταθεροποιείται γρήγορα, υποδεικνύοντας ότι η μικροδομή του μελανιού παραμένει ανέπαφη. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$), η διατμητική τάση (σ) αυξάνεται, γεγονός που αντανακλά αυξημένη αντίσταση στην ροή.

Η καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.4.(ii)**, προκύπτει από την εφαρμογή τιμών διατμητικής τάσης (σ) του κάθε ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) του διαγράμματος της **Εικ.5.4.(i)**, οι οποίες βρίσκονται σε μια σταθερή κατάσταση, ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Η καμπύλη τάσης παρουσιάζει σημαντική αύξηση της τάσης συμπεριλαμβανομένου της ροής στο εύρος των ρυθμών διάτμησης που εξετάστηκαν, υποδεικνύοντας έντονη συμπεριφορά shear-thinning. Η συμπεριφορά ψαθυρής αραίωσης (shear-thinning) του μελανιού καθιστά ευκολότερη την εξώθηση του μέσα από μικρά ακροφύσια κατά την διάρκεια της διαδικασίας της εκτύπωσης, επιτρέποντας έτσι την παρασκευή ηλεκτροδίων με μικρότερη γεωμετρία. Η συμπεριφορά ψαθυρής αραίωσης (shear-thinning) του καταλυτικού μελανιού οφείλεται στην σταδιακή διάσπαση των τριχοειδών δεσμών ανάμεσα στα rGO πλακίδια καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης.

Όπως είναι διακριτό στο διάγραμμα της **Εικ.5.4.(ii)**, το μελάνι ρέει αμέσως μόλις εφαρμοστεί διατμητική τάση, χωρίς να απαιτείται υπέρβαση ενός ελάχιστου ορίου τάσης. Καθώς το δείγμα δεν εμφανίζει κάποιο σημείο απόδοσης (yield stress) εφαρμόστηκε το Power Law Model αντί του Herschel-Bulkley για την περιγραφή της σχέσης μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης.

Το Power Law model δίνεται από της σχέση:

$$\sigma_{steady} = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Εξίσωση (3)}$$

Όπου:

- σ : διατμητική τάση (Pa)
- $\dot{\gamma}$: ρυθμός διάτμησης (s^{-1})
- k : συντελεστής συνεκτικότητας (consistency index, $Pa \cdot s^n$)
- n : δείκτης ροής (flow index), ο οποίος δείχνει το βαθμό της ψαθυρής αραιώσης ($n < 1$) ή της διασταλτικής συμπεριφοράς ($n > 1$)

Για την εύρεσή του ιξώδους αντικαταστούμε την εξίσωση Power Law στην σχέση του ιξώδους, όπου έχουμε :

$$\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Εξίσωση (4)}$$

Το ιξώδες μπορεί να οριστεί επίσης και ως:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{steady}}{\dot{\gamma}} \quad \text{Εξίσωση (5)}$$

Η διερεύνηση της ανάκτησης των δομικών χαρακτηριστικών του καταλυτικού μελανιού μετά την διάτμηση πραγματοποιήθηκε μέσω ενός τεστ θιξοτροπίας όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.4.(iii)**. Θιξοτροπία ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το [ιξώδες](#) ενός [ρευστού](#) ελαττώνεται, όταν διαταράσσεται η ηρεμία του. Η ταχύτητα και η ένταση της μεταβολής εξαρτώνται, μεταξύ άλλων, από το ιξώδες του μέσου διασποράς, το μέγεθος των διαλυμένων σ' αυτό μεριδίων και από τη θερμοκρασία. Η ταχεία και πλήρης αποκατάσταση της δομής του υλικού μετά την εξώθηση από το ακροφύσιο εκτύπωσης είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της επιθυμητής γεωμετρίας του ηλεκτροδίου και την αποφυγή ανεξέλεγκτης διασποράς ή κατάρρευσης του νήματος του μελανιού. Αυτή η διαδικασία είναι ιδιαίτερα σημαντική στις ενεργειακές εφαρμογές, καθώς η γεωμετρία του ηλεκτροδίου επηρεάζει άμεσα τη μεταφορά ιόντων και ηλεκτρονίων, επηρεάζοντας έτσι την αποδοτικότητα της συσκευής.

Για τη διεξαγωγή των δοκιμών ανάκτησης του ιξώδους και της τάσης, η πάστα υποβλήθηκε αρχικά σε διάτμηση με αυξανόμενους ρυθμούς διάτμησης ($\dot{\gamma}$) από 0.01 έως 100s^{-1} , ώστε να καταστραφεί το τριχοειδές δίκτυο. Στην συνέχεια, η διάτμηση πραγματοποιήθηκε με μειούμενους ρυθμούς από 100 έως 0.01s^{-1} για την εξισορρόπηση της μικροδομής του δείγματος και την παρακολούθηση της αποκατάστασης του ιξώδους (η) και της χαλάρωσης της τάσης (σ).

Στην καμπύλη ροής (flow curve) που παρουσιάζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.4.(iii)**, απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης (σ) και του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως στην πρώτη φάση της διεξαγωγής της μέτρησης όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) αυξάνεται, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της διατμητικής τάσης (σ), το οποίο υποδεικνύει την αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση. Στην δεύτερη φάση της διεξαγωγής της μέτρησης όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) και διατμητική τάση (σ) μειώνονται, τα αποτελέσματα δείχνουν σχεδόν άμεση ανάκτηση της τάσης, υποδεικνύοντας την ταχεία αναδόμηση της μικροδομής του καταλυτικού μελανιού.

Στην **Εικ.5.4.(iii)** συνδυάζεται επίσης και το διάγραμμα καμπύλης τάσης της **Εικ.5.4.(ii)** όπου επιτρέπει την ταυτόχρονη εξέταση της εξάρτησης της διατμητικής τάσης από τον ρυθμό διάτμησης αλλά και τη ροή του δείγματος σε συνθήκες μεταβλητής διάτμησης. Με τον συνδυασμό των διαγραμμάτων ταυτοποιούμε με ακριβέστερο τρόπο την ρεολογική συμπεριφορά του μελανιού. Η σύγκριση των δεδομένων επιβεβαιώνει ότι το μελάνι παρουσιάζει ψαθυρή αραίωση γεγονός που το καθιστά ιδανικό για 3D εκτύπωση καθώς διευκολύνει την εξώθηση και επιτρέπει την ανάκτηση της δομής μετά την εναπόθεση του υλικού από το ακροφύσιο. Παρατηρώντας για πιθανές αποκλίσεις μεταξύ των δύο καμπυλών, επιτυγχάνεται ο έλεγχος της σταθερότητας του μελανιού. Συγκεκριμένα, αν η διαφορά μεταξύ των δεδομένων των γραφικών παραστάσεων είναι μεγάλη μπορεί να υποδεικνύει αστάθεια του δείγματος ή καθυστέρηση στην επαναδόμηση της εσωτερικής του δομής. Παρακολουθώντας την πορεία των δύο καμπυλών σε διαφορετικά στάδια εφαρμογής διάτμησης, εκτιμάται η ικανότητα ανάκτησης της πάστας μετά από διάτμηση. Όταν παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δύο καμπυλών, το μελάνι εμφανίζει υψηλή δομική σταθερότητα και δυνατότητα γρήγορης ανάκαμψης,

ενώ όταν οι αποκλίσεις είναι μεγάλες το μελάνι μπορεί να εμφανίσει υστερήσεις στην αποκατάσταση της αρχικής του δομής. Η σχετική επικάλυψη των δεδομένων υποδεικνύει ότι το υλικό έχει συνεπή συμπεριφορά και δεν εμφανίζει έντονη εξάρτηση από την προηγούμενη ιστορία διάτμησης, γεγονός που είναι σημαντικό για την προβλεψιμότητα της ροής του.

Με στόχο τη διερεύνησή των πιθανών μεταβολών των ρεολογικών ιδιοτήτων με την πάροδο του χρόνου (time dependence), πραγματοποιήθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου της **Εικ5.4.(iv)** όπου επιλέχθηκε μια τιμή διάτμησης στην οποία το δείγμα βρίσκεται μέσα στα όρια την γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής έτσι ώστε να αποτραπεί η πιθανή μεταβολή των ιδιοτήτων του λόγω της διάτμησης, ενώ η γωνιακή συχνότητα παρέμεινε σταθερή στα $\omega=1\text{rad/s}$. Η μέτρηση διεξάχθηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα πολλών ωρών. Παρατηρώντας την καμπύλη του διαγράμματος της **Εικ5.4.(iv)** συμπεραίνουμε πως οι τιμές της διατμητικής τάσης παραμένουν σχετικά σταθερές με την πάροδο του χρόνου, υποδεικνύοντας υψηλή σταθερότητα της δομής του δείγματος και την απώλεια φαινομένων γήρανσης ή μακροπρόθεσμης αναδιάταξης της μικροδομής του.

Μικρές αυξομειώσεις ή διαβαθμίσεις μπορεί να υποδεικνύει πως το δείγμα υφίσταται μικρές δομικές αλλαγές, όπως η αποδόμηση και η επανακατασκευή του εσωτερικού του δικτύου. Ρεολογικές ιδιότητες οι οποίες παραμένουν σταθερές με το χρόνο είναι κρίσιμες για το μελάνι μας και κατ' επέκταση για εφαρμογές 3D εκτύπωσης, καθώς εγγυάται ομοιόμορφα αποτελέσματα σε παρατεταμένες διαδικασίες εκτύπωσης.

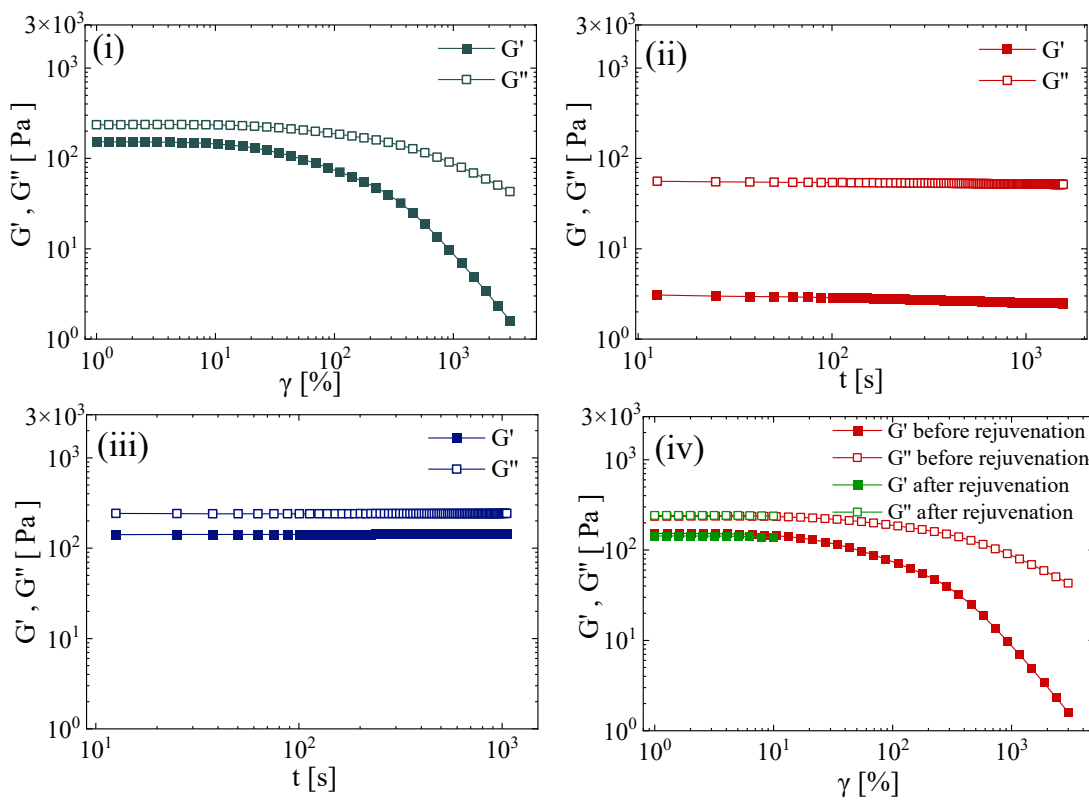


Εικόνα 5.5. Καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B

Στην **Εικ.5.5** διακρίνεται καταλυτικό μελάνι κατασκευασμένο με την μέθοδο παρασκευής B το οποίο αποτελείται από 92wt% H₂O , 8wt% CMC, 5wt% rGO και 2vol% 1-octanol. Το μελάνι φαίνεται να έχει σχετικά καλή συνοχή και παχύρρευστη υφή, ωστόσο παρατηρείται να μην διατηρεί πλήρως την μορφή πάστας, καθώς παρουσιάζει κάποια ροή.

5.2.2 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H₂O/ 8wt% CMC/ 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol

Αρχικά για τον καθορισμό των ορίων της περιοχής ιξωδοελαστικότητας, (linear viscoelastic region) πραγματοποιήθηκε μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (amplitude sweep), του οποίου τα αποτελέσματα καταγράφονται στην **Εικ.5.6.(i)**.



Εικόνα 5.6. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), **ii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), **iii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), **iv)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).

Για τη πραγματοποίηση των μετρήσεων εφαρμόστηκε ταλαντωτική παραμόρφωση, με τη γωνιακή συχνότητα (ω) να διατηρείται σταθερή στο 1rad/s και την τιμή της διάτμησης (γ) να αυξάνεται σταδιακά από το 1% έως το 3000%. Η χρήση του μεγάλου εύρους τιμών διάτμησης (γ) επιτρέπει την αποτελεσματική κατανόηση τόσο της γραμμικής ιξωδοελαστικής (LVE) όσο και της μη-γραμμικής ιξωδοελαστικής (non-

LVE) συμπεριφοράς του δείγματος. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως όταν το δείγμα υποβάλλεται σε τιμές διάτμησης 1-10% παρουσιάζει γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) συμπεριφορά, την οποία μπορούμε να συμπεράνουμε από τις σταθερές τιμές οροπεδίου του G' και G'' . Αυτό υποδηλώνει ότι η εσωτερική δομή του, δεν καταστρέφεται σε αυτές τις τιμές.

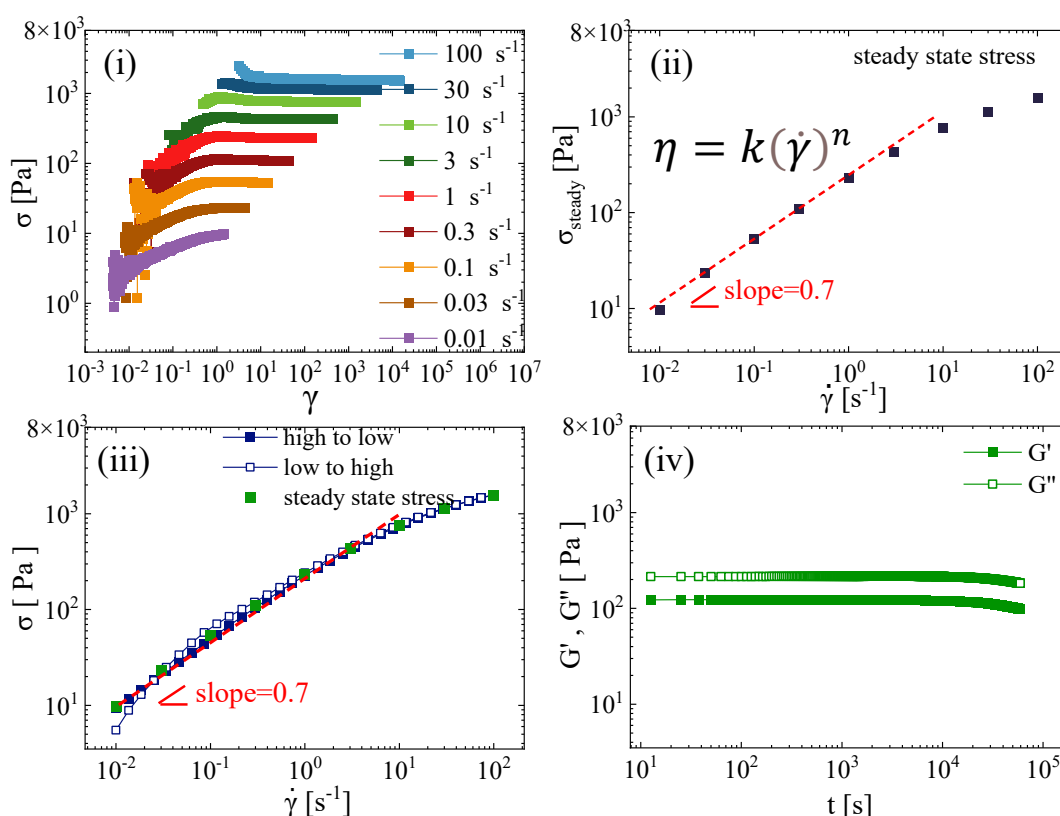
Στην γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) περιοχή, παρατηρούμε επίσης ότι η τιμή του G'' είναι μεγαλύτερη από αυτή του G' ($G'' > G'$), γεγονός που δείχνει ότι το δείγμα παρουσιάζει ρευστή δομή και μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιξωδοελαστικό υγρό. Σε υψηλότερες τιμές διάτμησης, καθώς οι τιμές των G' και G'' αρχίζουν να μειώνονται, το δείγμα εισέρχεται στην μη-LVE περιοχή, γεγονός που υποδεικνύει την καταστροφή της δομής, και συγκεκριμένα του τριχοειδούς δικτύου του δείγματος, και ταυτόχρονα παρουσιάζει τη συμπεριφορά διατμητικής αραίωσης (shear thinning behavior).

Πρώτο βήμα για την διαδικασία αναζωογόνησης, ήταν η διεξαγωγή μέτρησης σάρωσης χρόνου (Time Sweep) στην μη γραμμική περιοχή (non-Linear Viscoelastic Region) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.6.(ii)**. Εφαρμόστηκε μεγάλη διάτμηση (γ) στην μη-ιξωδοελαστική περιοχή (non-LVE) με τιμή 3000%, ενώ η γωνιακή συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή στο 1rad/s. Η τιμή της διάτμησης (γ) που χρησιμοποιήθηκε, επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της προηγούμενης μέτρησης Amplitude sweep της **Εικ.5.6.(i)**. Παρατηρώντας τότε αρχίζει να καταρρέει η δομή του δείγματος, στην περιοχή μη-γραμμικής ιξωδοελαστικότητας (non-LVE region), επιλέχθηκε μια τιμή διάτμησης (γ) η οποία θεωρήθηκε ότι είναι αρκετή για την πλήρη καταρροή της μικροδομής του υλικού. Μετά την εφαρμογή της παραμόρφωσης, το δείγμα αφέθηκε να φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση έτσι ώστε να διασφαλιστεί η καταρροή της μικροδομής του.

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου με τιμή διάτμησης (γ) 2% της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE), όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.6.(iii)**. Η τιμή διάτμησης επιλέχθηκε ξανά από το διάγραμμα του πρώτου Amplitude sweep τεστ της **Εικ.5.6.(i)**, όπου επιλέχθηκε μια τιμή στην οποία το δείγμα δεν υπόκειται καμία αλλαγή στην δομή του και βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής. Η γωνιακή συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή

στα 1rad/s, ενώ το δείγμα αφέθηκε να φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση για την εξισορρόπηση της μικροδομής.

Τέλος, για να εξακριβωθεί πως το υλικό έκανε αναζωογόνηση και επαναφέρθηκε στην αρχική του δομή, διεξάχθηκε ένα τελευταίο Amplitude sweep όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.6.(iv)** αυτή την φορά με ένα εύρος τιμών διάτμησης 1-10% οι οποίες βρίσκονται στην γραμμική περιοχή για να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα δεν υπόκειται σε περεταίρω παραμόρφωση της δομής του. Συγκρίνοντας τις τιμές G' και G'' , με την πρώτη μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude sweep) που διεξάχθηκε παρατηρούμε ότι παραμένουν ίδιες, εξακριβώνοντας έτσι την αναζωογόνηση της δομής του δείγματος.



Εικόνα 5.7. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) **ii)** καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης

($\dot{\gamma}$), **iii**) καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (**ii**), **iv**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).

Εφαρμόζοντας διάφορες τιμές ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.7.(i)** από χαμηλές (0.01s^{-1}) και αυξάνοντας σταδιακά σε υψηλές (100s^{-1}) σε συνάρτηση της συνολικής παραμόρφωσης (γ), παρατηρούμε πως σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης (0.01s^{-1} έως 0.1s^{-1}), η διατμητική τάση (σ) αυξάνεται σχετικά αργά με την αύξηση της διάτμησης χωρίς να φτάνει σε πλατφόρμα καθώς το δείγμα μας αντιστέκεται στην παραμόρφωση λόγω της ισχυρής δομής του δικτύου που σχηματίζεται από τις αλληλεπιδράσεις των υλικών.

Επίσης παρατηρείται αδυναμία επίτευξης σταθερής κατάστασης (steady state), δηλαδή της κατάστασης όπου σταθεροποιείται η διατμητική τάση (σ), συνεπώς και το ιξώδες (η), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στον ανεπαρκή χρόνο μέτρησης ή στη συνεχή δημιουργία νέων δεσμών καθώς οι παλιοί καταστρέφονται. Στους μεσαίους ρυθμούς διάτμησης (0.03s^{-1} - 3s^{-1}), εμφανίζεται το φαινόμενο υπέρβασης τάσης (stress overshoot), όπου η διατμητική τάση (σ) αυξάνεται απότομα φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή και στην συνέχεια σταθεροποιείται σε μια χαμηλότερη. Το φαινόμενο υπέρβασης τάσης είναι συχνό για θιξοτροπικά υλικά, το οποίο σηματοδοτεί την καταστροφή της δομής του υλικού και την έναρξη της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του. Τέλος, στους υψηλούς ρυθμούς διάτμησης (10s^{-1} - 100s^{-1}), το φαινόμενο υπέρβασης τάσης είναι έντονο, υποδηλώνοντας την πλήρη καταστροφή της δομής και την εύκολη ροή.

Η καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.7.(ii)**, προκύπτει από την εφαρμογή τιμών διατμητικής τάσης (σ) του κάθε ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) του διαγράμματος της **Εικ.5.7.(i)**, οι οποίες βρίσκονται σε μια σταθερή κατάσταση, ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Η καμπύλη τάσης παρουσιάζει σημαντική αύξηση της τάσης συμπεριλαμβανομένου της ροής στο εύρος

των ρυθμών διάτμησης που εξετάστηκαν, υποδεικνύοντας έντονη συμπεριφορά shear-thinning

Όπως είναι διακριτό στο διάγραμμα της **Εικ.5.7.(ii)**, το μελάνι ρέει αμέσως μόλις εφαρμοστεί διατμητική τάση, χωρίς να απαιτείται υπέρβαση ενός ελάχιστου ορίου τάσης. Καθώς το δείγμα δεν εμφανίζει κάποιο σημείο απόδοσης (yield stress) εφαρμόστηκε το Power Law Model (Εξ.3, Εξ.4 και Εξ.5).

Για τη διερεύνηση της ανάκτησης των δομικών χαρακτηριστικών του καταλυτικού μελανιού μετά την διάτμηση, πραγματοποιήθηκε ένα τεστ θιξοτροπίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.7.(iii)**, όπου απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης (σ) και του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε μία καμπύλη ροής (flow curve). Η πάστα υποβλήθηκε αρχικά σε διάτμηση με αυξανόμενους ρυθμούς διάτμησης ($\dot{\gamma}$) από 0.01 s^{-1} έως 100 s^{-1} , ώστε να καταστραφεί το τριχοειδές δίκτυο και στην συνέχεια, με μειούμενους ρυθμούς από 100 s^{-1} έως 0.01 s^{-1} για την εξισορρόπηση της μικροδομής του δείγματος και την παρακολούθηση χαλάρωσης της τάσης (σ) και αποκατάστασης του ιξώδους (η).

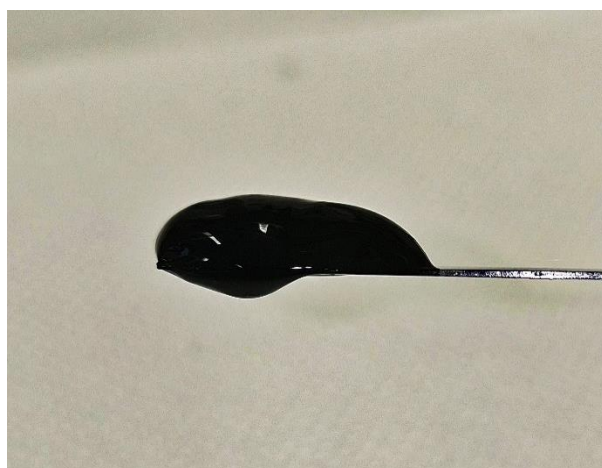
Παρατηρείται πως στην πρώτη φάση της διεξαγωγής της μέτρησης, πως όταν ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) αυξάνεται, υπάρχει και σταδιακή αύξηση της διατμητικής τάσης (σ). Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση. Στην δεύτερη φάση της διεξαγωγής της μέτρησης όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) και η διατμητική τάση (σ) μειώνονται, τα αποτελέσματα δείχνουν σχεδόν άμεση ανάκτηση της τάσης, υποδεικνύοντας έτσι την ταχεία αναδόμηση της μικροδομής του καταλυτικού μελανιού.

Στην **Εικ.5.7.(iii)** συνδυάζεται επίσης και το διάγραμμα καμπύλης τάσης της **Εικ.5.7.(ii)** όπου επιτρέπει την ταυτόχρονη εξέταση της εξάρτησης της διατμητικής τάσης από τον ρυθμό διάτμησης αλλά και τη ροή του δείγματος σε συνθήκες μεταβλητής διάτμησης. Παρατηρούμε πως οι καμπύλες για αυξανόμενους και μειούμενους ρυθμούς διάτμησης σχεδόν ταυτίζονται. Η ελαχιστοποίηση της υστέρησης μεταξύ των καμπυλών δείχνει πως το μελάνι εμφανίζει περιορισμένη χρονική εξάρτηση. Αυτό υποδηλώνει πως η δομή του καταστρέφεται και αναδομείται

γρήγορα ανταποκρινόμενο άμεσα στις αλλαγές του ρυθμού διάτμησης Η επικάλυψη των δεδομένων της καμπύλης ροής με τα δεδομένα της καμπύλης τάσης ενισχύει την αξιοπιστία των μετρήσεων και επιβεβαιώνει πως το μελάνι εμφανίζει σταθερή συμπεριφορά ανεξάρτητα από το ιστορικό διάτμησης.

Με στόχο την διερεύνησή των πιθανών μεταβολών των ρεολογικών ιδιοτήτων με την πάροδο του χρόνου (time dependence), πραγματοποιήθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου για μεγάλο χρονικό διάστημα πολλών ωρών όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.7.(iv)**. Η μέτρηση έγινε σε συνθήκες που εξασφαλίζουν ότι το δείγμα παραμένει εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής ώστε να αποτραπεί η πιθανή μεταβολή των ιδιοτήτων λόγω διάτμησης, ενώ η γωνιακή συχνότητα παρέμεινε σταθερή στα $\omega=1\text{rad/s}$. Παρατηρώντας την καμπύλη του διαγράμματος της **Εικ.5.7.(iv)** συμπεραίνουμε πως οι τιμές της διατμητικής τάσης παραμένουν σχετικά σταθερές με την πάροδο του χρόνου, υποδεικνύοντας υψηλή σταθερότητα της δομής του δείγματος και την απώλεια φαινομένων γήρανσης ή μακροπρόθεσμης αναδιάταξης της μικροδομής του.

Η μικρή πτώση των συντελεστών G' και G'' που μπορούμε να διακρίνουμε προς το τέλος του διαγράμματος, μπορεί να αποδοθεί σε φυσικά φαινόμενα όπως η χαλάρωση της δομής του δικτύου, καθώς και σε φαινόμενα ερπυσμού που προκαλούν σταδιακή απώλεια στην αντίσταση. Ένας επιπλέον πιθανός λόγος που μπορεί να συμβάλει σε αυτήν την μικρή πτώση, είναι αλλαγές στην συγκέντρωση ή την κατανομή των σωματιδίων rGO εντός του δικτύου, επηρεασμένες από την μακροχρόνια έκθεση σε σταθερές συνθήκες και θερμικές κινήσεις. Ωστόσο, οι διεργασίες αυτές δεν υποδηλώνουν σημαντική δομική κατάρρευση, καθώς το υλικό διατηρεί τη συνοχή και την ανθεκτικότητά του.

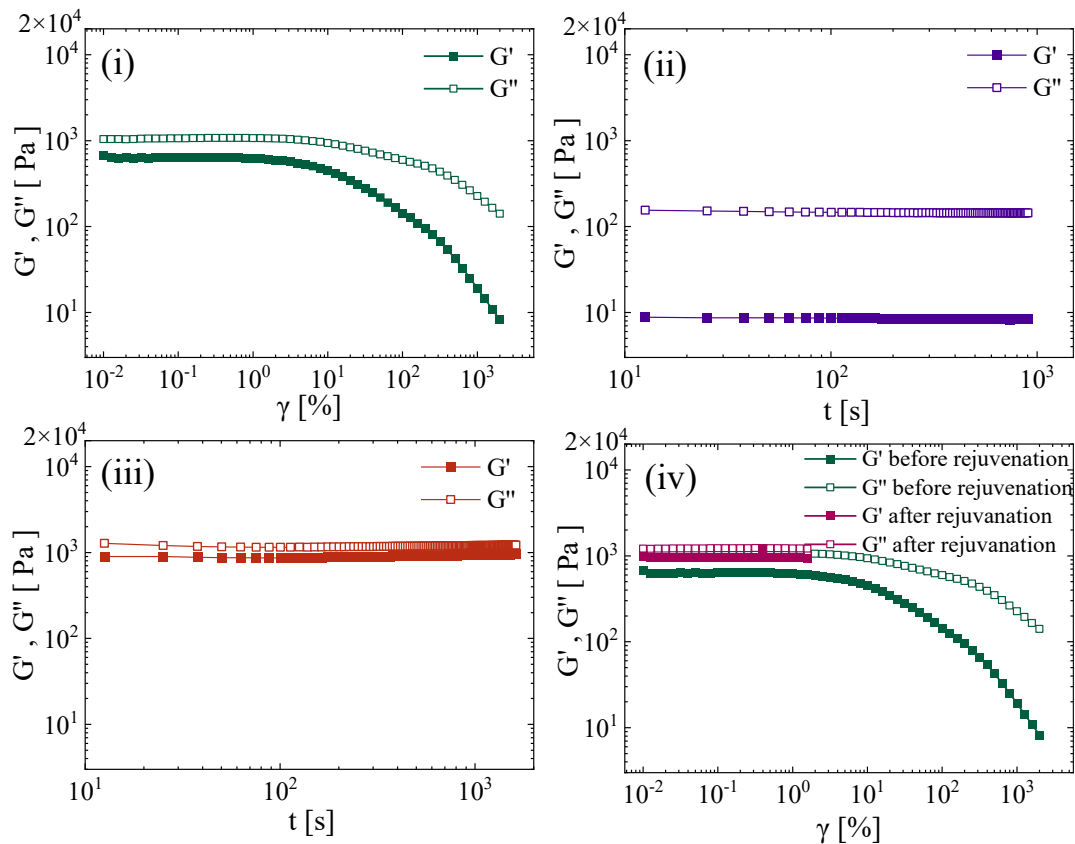


Εικόνα 5.8. Καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B

Στην **Εικ.5.8.** απεικονίζεται μελάνι κατασκευασμένο με την μέθοδο παρασκευής B το οποίο αποτελείται από 92wt% H₂O, 8wt% CMC, 10wt% rGO και 2vol% 1-octanol. Το δείγμα παρατηρείται να παραμένει στην μεταλλική πλάκα όπου είναι τοποθετημένο παρουσιάζοντας όμως μια μικρή τάση για ροή. Επίσης πλησιάζει την μορφή μιας ομοιογενής παχύρευστης πάστας, γεγονός που υποδηλώνει βελτιωμένη συνοχή και μεγαλύτερη σταθερότητα.

5.2.3 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H₂O/ 8wt% CMC/ 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol

Αρχικά για τον καθορισμό των ορίων της περιοχής ιξωδοελαστικότητας, (linear viscoelastic region) πραγματοποιήθηκε μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (amplitude sweep), του οποίου τα αποτελέσματα καταγράφονται στην **Εικ.5.9.(i).**



Εικόνα 5.9. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), **ii**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), **iii**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), **iv**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps).

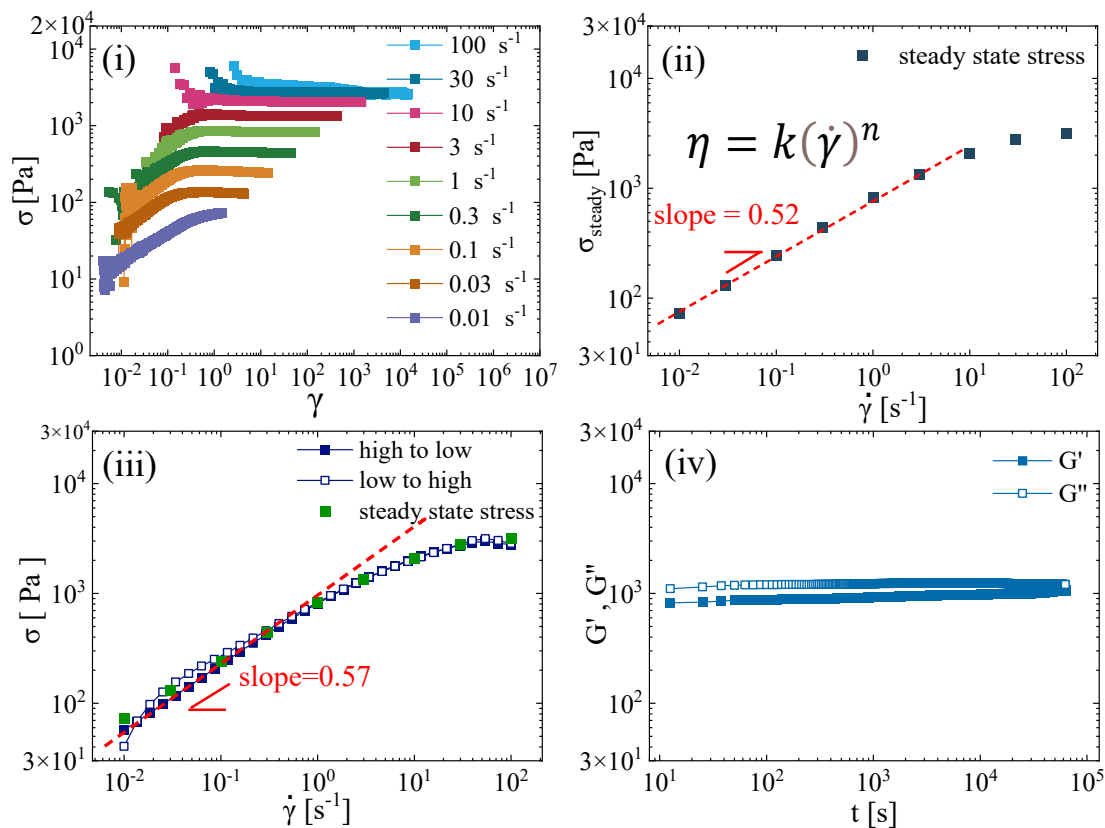
Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων εφαρμόστηκε ταλαντωτική παραμόρφωση, με σταθερή γωνιακή συχνότητα (ω) στα 1rad/s και αυξανόμενη διάτμηση (γ) από 0.01% έως 2000% καλύπτοντας μικρές και μεγάλες περιοχές παραμόρφωσης ώστε να εξεταστεί η γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) και η μη-γραμμική ιξωδοελαστική (non-LVE) συμπεριφορά του δείγματος. Στην περιοχή 0.01-1,5% παρατηρείται γραμμική

ιξωδοελαστικότητα, όπως φαίνεται από τις σταθερές τιμές του G' και G'' , υποδεικνύοντας ότι η δομή του υλικού παραμένει άθικτη. Ο υψηλότερος G' έναντι του G'' δείχνει ότι το δείγμα έχει κυρίως ιξώδη συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται ως ιξωδοελαστικό υγρό. Στο μεγαλύτερο εύρος παραμόρφωσης οι μειώσεις των G' και G'' υποδεικνύουν την είσοδο στην μη- γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, όπου καταστρέφεται η μικροδομή του υλικού και παρατηρείται συμπεριφορά διατμητικής αραιώσης (shear thinning behavior).

Για την αναζωογόνηση του δείγματος διεξάχθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου (Time Sweep) στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (non-Linear Viscoelastic Region), όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.9(ii)**. Παρατηρώντας τότε η δομή του δείγματος αρχίζει να καταρρέει στο διάγραμμα της **Εικ.5.9(i)**, επιλέχθηκε η τιμή διάτμησης $\gamma=2000\%$, η οποία θεωρήθηκε αρκετή για την πλήρη καταρροή της μικροδομής του δείγματος και εφαρμόστηκε στην μέτρηση σάρωσης χρόνου. Η γωνιακή συχνότητα (ω) διατηρήθηκε σταθερή στα 1rad/s. Ακολούθησε αναμονή μέχρι το δείγμα να φτάσει σε σταθερή κατάσταση, διασφαλίζοντας την ολοκλήρωση της κατάρρευσης της μικροδομής.

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.9(iii)** απεικονίζεται μέτρηση σάρωσης χρόνου με τιμή διάτμησης (γ) 0.1% της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) η οποία επιλέχθηκε ξανά από το διάγραμμα της **Εικ.5.9(i)**. Η γωνιακή συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή στα 1rad/s. Έπειτα, αναμένουμε έως ότου το δείγμα μας φτάσει σε μία σταθερή κατάσταση, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την εξισορρόπηση του υλικού υπό αυτές τις συνθήκες.

Τέλος, για να εξακριβωθεί πως το υλικό έκανε αναζωογόνηση και επαναφέρθηκε στην αρχική του δομή, διεξάχθηκε ένα τελευταίο Amplitude sweep όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.9(iv)** αυτή την φορά με ένα εύρος τιμών διάτμησης 0.01-1.5% οι οποίες βρίσκονται στην γραμμική περιοχή για να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα δεν υπόκειται σε περεταίρω παραμόρφωση της δομής του. Συγκρίνοντας τις τιμές G' και G'' , με την πρώτη μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude sweep) που διεξάχθηκε παρατηρούμε ότι παραμένουν ίδιες, εξακριβώνοντας έτσι την αναζωογόνηση της δομής του δείγματος.



Εικόνα 5.10. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ) **ii)** καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), **iii)** καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), **iv)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(i)** απεικονίζεται μέτρηση στην οποία εφαρμόζονται διαφορετικοί ρυθμοί διάτμησης ($\dot{\gamma}$) από χαμηλές τιμές αυξάνοντας σταδιακά σε υψηλές, σε συνάρτηση της συνολικής παραμόρφωσης. Παρατηρείται πως για την τιμή

του ρυθμού διάτμησης 0.01s^{-1} , η διατμητική τάση (σ) αυξάνεται σχετικά απότομα και αδυνατεί να σταθεροποιηθεί για το δεδομένο χρονικό διάστημα υποδεικνύοντας ότι η μικροδομή του μελανιού παραμένει ανέπαφη. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$), η διατμητική τάση (σ) αυξάνεται, γεγονός που αντανακλά αυξημένη αντίσταση στην ροή. Στους μεγαλύτερους ρυθμούς διάτμησης (10s^{-1} - 100s^{-1}) παρατηρείται το φαινόμενο υπέρβασης τάσης (stress overshoot), όπου η διατμητική τάση αυξάνεται απότομα, φτάνει σε μέγιστη τιμή και στην συνέχεια σταθεροποιείται σε χαμηλότερη τιμή. Το φαινόμενο αυτό είναι χαρακτηριστικό θιξοτροπικών υλικών και σηματοδοτεί την καταστροφή της δομής του υλικού και την έναρξη θιξοτροπικής συμπεριφοράς.

Η καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(ii)**, προκύπτει από την εφαρμογή τιμών διατμητικής τάσης (σ) του κάθε ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) του διαγράμματος της **Εικ.5.10.(i)**, οι οποίες βρίσκονται σε μια σταθερή κατάσταση, ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Η καμπύλη τάσης παρουσιάζει σημαντική αύξηση της τάσης συμπεριλαμβανομένου της ροής στο εύρος των ρυθμών διάτμησης που εξετάστηκαν, υποδεικνύοντας έντονη συμπεριφορά shear-thinning.

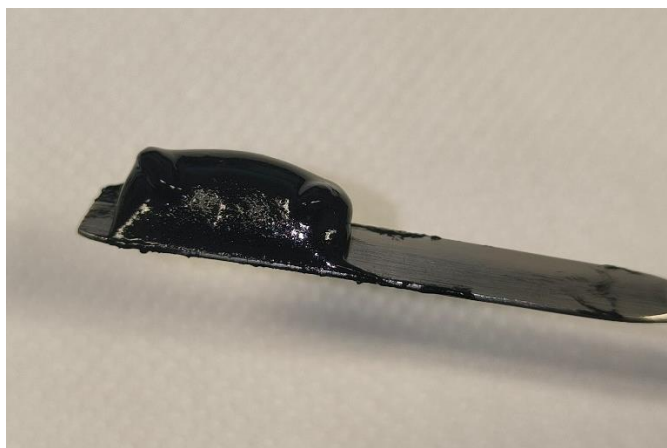
Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(ii)**, το μελάνι ρέει αμέσως μόλις εφαρμοστεί διατμητική τάση, χωρίς να απαιτείται υπέρβαση ενός ελάχιστου ορίου τάσης. Καθώς το δείγμα δεν εμφανίζει κάποιο σημείο απόδοσης (yield stress) εφαρμόστηκε το Power Law Model (Εξ.3, Εξ.4 και Εξ.5).

Για τη διερεύνηση της ανάκτησης των δομικών χαρακτηριστικών του καταλυτικού μελανιού μετά την διάτμηση, πραγματοποιήθηκε ένα τεστ θιξοτροπίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(iii)**, όπου απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης (σ) και του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε μία καμπύλη ροής (flow curve). Η πάστα υποβλήθηκε αρχικά σε διάτμηση με αυξανόμενους ρυθμούς διάτμησης ($\dot{\gamma}$) από 0.01s^{-1} έως 100s^{-1} , ώστε να καταστραφεί το τριχοειδές δίκτυο και στην συνέχεια, με μειούμενους ρυθμούς από 100s^{-1} έως 0.01s^{-1} για την εξισορρόπηση της μικροδομής του δείγματος και την παρακολούθηση χαλάρωσης της τάσης (σ) και αποκατάστασης του ιξώδους (η).

Κατά την πρώτη φάση της μέτρησης, όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) αυξάνεται, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της διατμητικής τάσης (σ), γεγονός που υποδεικνύει την αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση. Στην δεύτερη φάση, όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) και η διατμητική τάση (σ) μειώνονται, τα αποτελέσματα δείχνουν σχεδόν άμεση ανάκτηση της τάσης, υποδεικνύοντας την ταχεία αναδόμηση της μικροδομής του καταλυτικού μελανιού.

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(iii)** συνδυάζεται επίσης και η καμπύλη τάσης της **Εικ.5.10.(ii)**, επιτρέποντας την ταυτόχρονη εξέταση της εξάρτησης της διατμητικής τάσης από τον ρυθμό διάτμησης αλλά και την συμπεριφορά του δείγματος σε συνθήκες μεταβλητής διάτμησης. Οι καμπύλες για αυξανόμενους και μειούμενους ρυθμούς διάτμησης σχεδόν ταυτίζονται, γεγονός που αποδεικνύει ελαχιστοποίηση της υστέρησης μεταξύ τους. Αυτό δείχνει ότι το μελάνι εμφανίζει περιορισμένη χρονική εξάρτηση, καθώς η δομή του καταστρέφεται και αναδομείται γρήγορα ανταποκρινόμενο στις αλλαγές του ρυθμού διάτμησης. Η επικάλυψη των δεδομένων της καμπύλης ροής με αυτά της καμπύλης τάσης ενισχύει την αξιοπιστία των μετρήσεων και επιβεβαιώνει ότι το μελάνι έχει σταθερή συμπεριφορά ανεξάρτητα από το ιστορικό διάτμησης.

Για να διερευνηθούν οι πιθανές μεταβολές των ρεολογικών ιδιοτήτων με την πάροδο του χρόνου (time dependance), πραγματοποιήθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.10.(iv)**. Η μέτρηση διεξάχθηκε υπό συνθήκες που εξασφαλίζουν ότι το δείγμα παραμένει εντός την γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε μεταβολή των ιδιοτήτων λόγω διάτμησης, ενώ η γωνιακή συχνότητα παρέμεινε σταθερή στα $\omega=1\text{rad/s}$. Από την καμπύλη του διαγράμματος της **Εικ.5.10.(iv)** παρατηρούμε ότι οι τιμές της διατμητικής τάσης παραμένουν σχετικά σταθερές με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που υποδεικνύει υψηλή σταθερότητα της δομής του δείγματος και απουσία φαινομένων γήρανσης ή μακροπρόθεσμων αλλαγών στη μικροδομή του.

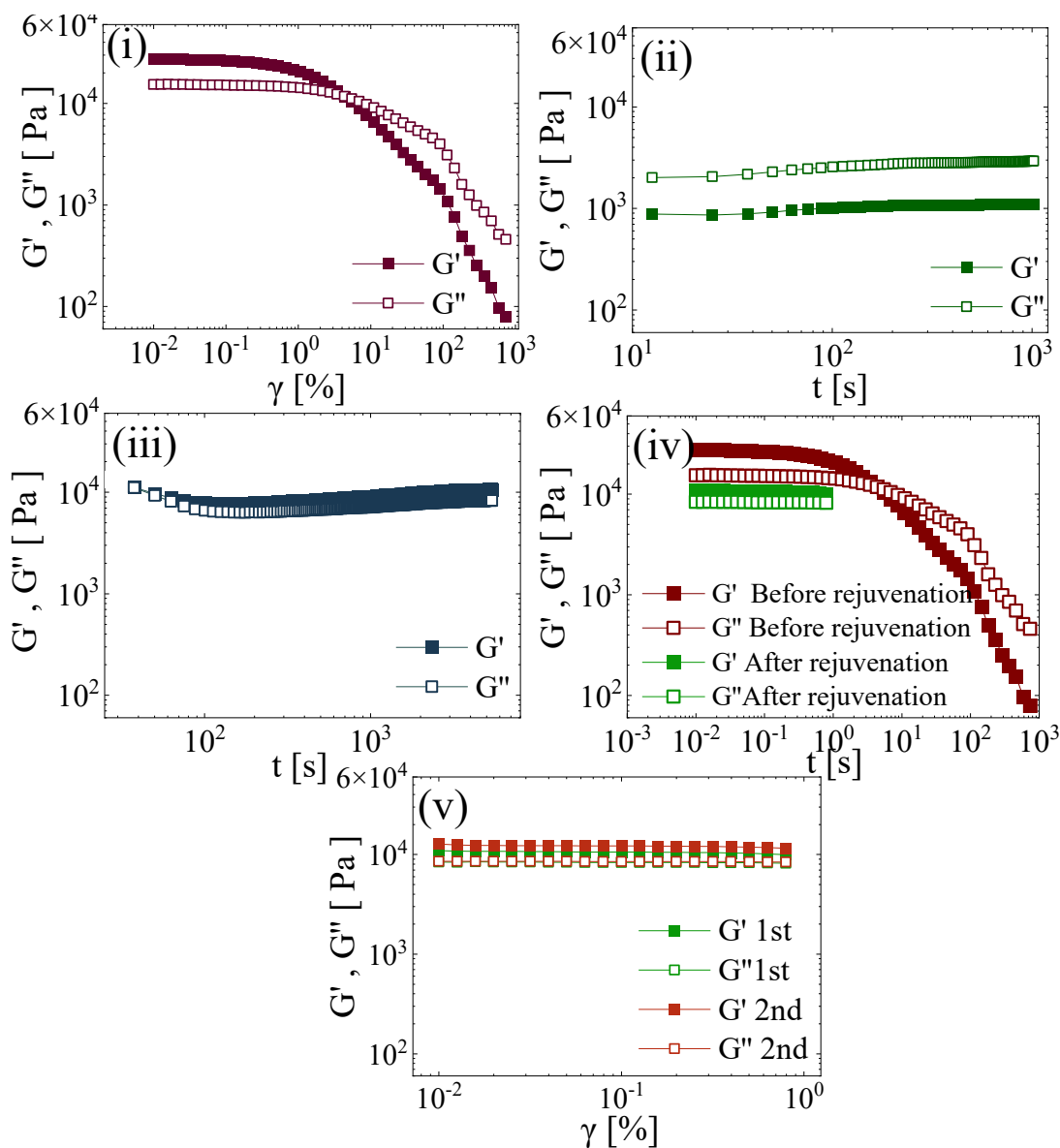


Εικόνα 5.11. καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B

Στην **Εικ.5.11** απεικονίζεται μελάνι κατασκευασμένο με την μέθοδο παρασκευής B με σύνθεση 92wt%H₂O , 8wt% CMC, 15wt% rGO και 2vol% 1-octanol. Το δείγμα παρατηρείται να παραμένει στην μεταλλική πλάκα όπου είναι τοποθετημένο διατηρώντας το σχήμα του χωρίς να ρέει. Εμφανίζει επίσης την μορφή μιας ομοιογενής παχύρευστης πάστας, γεγονός που υποδηλώνει βελτιωμένη συνοχή και μεγαλύτερη σταθερότητα.

5.2.4 Ρεολογική διερεύνηση του 92wt% H₂O / 8wt% CMC/ 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol

Με στόχο τον καθορισμό των ορίων της περιοχής γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, (linear viscoelastic region) και την κατανόηση της μη γραμμικής συμπεριφοράς του υλικού, πραγματοποιήθηκε μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (amplitude sweep), η οποία καταγράφεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.12.(i)**.



Εικόνα 5.12. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (amplitude sweep) (γ), **ii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (non-LVE time sweep), **iii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep), **iv)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) πριν και μετά την διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweeps), **v)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) μετά την πρώτη και μετά την δεύτερη διαδικασία αναζωογόνησης (amplitude sweep).

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων εφαρμόστηκε ταλαντωτική παραμόρφωση, με σταθερή γωνιακή συχνότητα (ω) στα 1rad/s και αυξανόμενο εύρος τιμών διάτμησης (γ) από 0.01% έως 60% καλύπτοντας τόσο τη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (LVE) όσο και την μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (non-LVE). Στην περιοχή 0.01-0.2%, τόσο ο αποθηκευτικός συντελεστής (G') όσο και ο συντελεστής απώλειας (G'') παραμένουν σταθεροί, γεγονός που υποδηλώνει ότι το δείγμα διατηρεί τη μικροδομή του. Ο υψηλότερος G' έναντι του G'' στο εύρος της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής υποδηλώνει ότι το δείγμα έχει κυρίως ελαστική συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται ως ιξωδοελαστικό στερεό. Καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση για τιμές διάτμησης μεγαλύτερες του 0.2% παρατηρείται πτώση των τιμών των συντελεστών G' και G'' . Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει την είσοδο στην μη- γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, όπου καταστρέφεται η μικροδομή του υλικού και παρατηρείται συμπεριφορά διατμητικής αραίωσης (shear thinning behavior). Οφείλεται να αναφερθεί πως για τιμές διάτμησης (γ) μεγαλύτερες του 4,5% παρατηρείται το φαινόμενο διασταύρωσης των G'/G'' (crossover). Στο σημείο αυτό οι δύο συντελεστές εξισώνονται ($G'=G''$) και από εκεί και πέρα ο G'' υπερτερεί του G' . Το σημείο αυτό σηματοδοτεί τη μετάβαση της συμπεριφοράς του υλικού από ελαστική σε κυρίως ιξώδη, με το υλικό να συμπεριφέρεται περισσότερο σαν παχύρρευστο υγρό παρά σαν στερεό. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την καταστροφή της εσωτερικής δομής του υλικού και είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε εφαρμογές 3D εκτύπωσης, καθώς το σημείο διασταύρωσης των συντελεστών καθορίζει το όριο όπου το υλικό μπορεί να αντέξει μηχανική παραμόρφωση χωρίς να καταρρεύσει πλήρως η μικροδομή του, το οποίο επηρεάζει την ικανότητα του να διατηρεί το σχήμα του κατά την διαδικασία της εξώθησης και μετά την εναπόθεση.

Για την αναζωογόνηση του δείγματος διεξάχθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου (Time Sweep) στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (non-Linear Viscoelastic Region), όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.12.(ii)**, με τιμή διάτμησης $\gamma=60\%$ η οποία επιλέχτηκε από το διάγραμμα της **Εικ.5.12.(i)**, με γνώμονα την πλήρη καταρροή της μικροδομής του υλικού. Η γωνιακή συχνότητα (ω) διατηρήθηκε σταθερή στα 1rad/s.

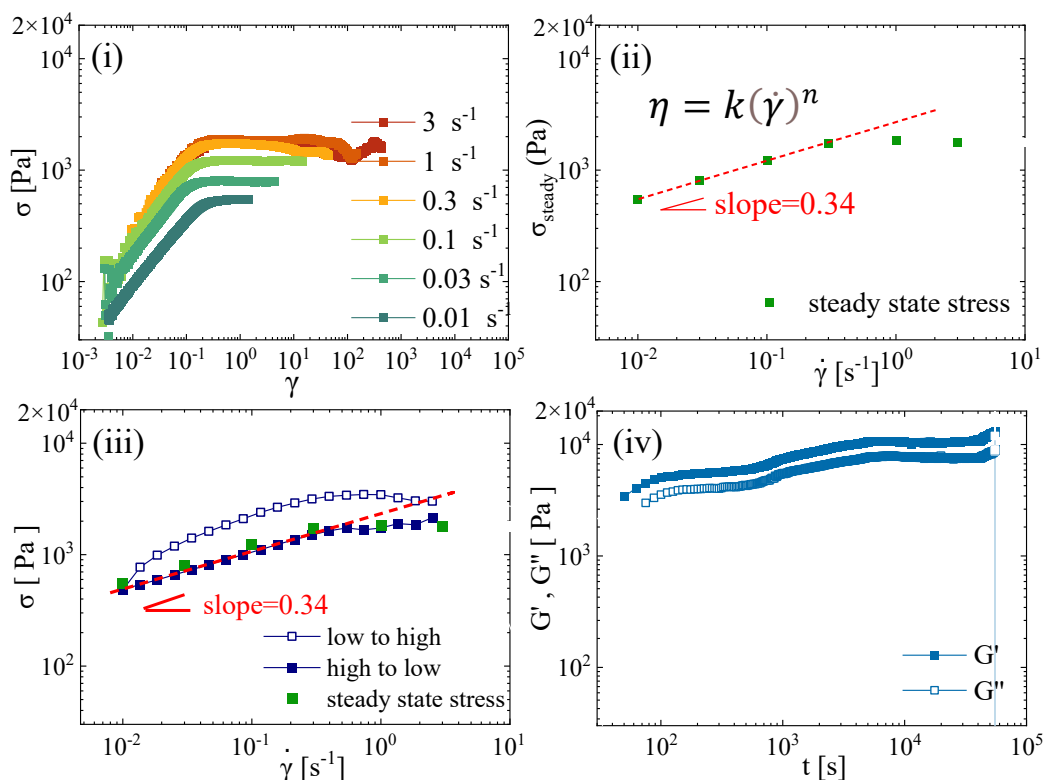
Ακολούθησε αναμονή μέχρι το δείγμα να φτάσει σε σταθερή κατάσταση, διασφαλίζοντας την ολοκλήρωση της κατάρρευσης της μικροδομής.

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.12.(iii)** απεικονίζεται μέτρηση σάρωσης χρόνου της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) με τιμή διάτμησης (γ) 0.01% η οποία επιλέχθηκε ξανά από το διάγραμμα της **Εικ.5.12.(i)**. Η γωνιακή συχνότητα (ω) παρέμεινε σταθερή στα 1rad/s. Ακολουθεί αναμονή έως ότου το δείγμα μας φτάσει σε μία σταθερή κατάσταση, επιτρέποντας την εξισορρόπηση του υλικού υπό αυτές τις συνθήκες.

Με σκοπό την εξακρίβωση αναζωογόνησης του υλικού, διεξάχθηκε μια επιπλέον μέτρηση Amplitude sweep όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.12.(iv)** αυτή την φορά με εύρος τιμών διάτμησης 0.01-0.2% της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής για να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα δεν υπόκειται σε περεταίρω παραμόρφωση της δομής του. Συγκρίνοντας τους συντελεστές G' και G'' , με την πρώτη μέτρηση μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude sweep) παρατηρούμε πως οι τιμές του δεύτερου Amplitude sweep μετά την διαδικασία αναζωογόνησης είναι αισθητά χαμηλότερες. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η υποβολή του δείγματος σε μεγάλες παραμορφώσεις κατά την διάρκεια της διαδικασίας αναζωογόνησης, μπορεί να προκαλέσει μερική ή ολική καταστροφή του δικτύου των συστατικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία της πλήρους αποκατάστασης της μικροδομής του υλικού και την μείωση της ελαστικής και ιξώδους απόκρισής του.

Έπειτα από την αποτυχία της πλήρους αναζωογόνησης του υλικού με την πρώτη διαδικασία μετρήσεων, επαναλήφθηκε για δεύτερη φορά η διαδικασία αναζωογόνησης με τις ίδιες παραμέτρους, με σκοπό να διασφαλιστεί η πλήρης και επαναλήψιμη ανάκτηση της δομής του υλικού. Στο τέλος της δεύτερης, διεξάχθηκε μια μέτρηση Amplitude sweep με εύρος τιμών διάτμησης $\gamma=0.01-0.2\%$ της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής και σταθερή γωνιακή συχνότητα $\omega=1\text{rad/s}$. Τα αποτελέσματα της μέτρησης αυτής συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της πρώτης τα οποία απεικονίζονται στο διάγραμμα της **Εικ.5.12.(v)**. Παρατηρούμε πως οι τιμές των συντελεστών G' και G'' παραμένουν σχετικά σταθερές τόσο μετά την πρώτη όσο και

μετά την δεύτερη αναζωογόνηση υποδηλώνοντας ικανότητα ανάκτησης της δομής του υλικού και επιτυχία της αναζωογόνησης.



Εικόνα 5.13. Ρεολογικές μετρήσεις μελανιού αποτελούμενο από 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** step rate test όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) της βηματικής αύξησης ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) σε συνάρτηση με την διάτμηση (γ), **ii)** καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), **iii)** καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του διαγράμματος (iii), **iv)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).

Στο διάγραμμα της **Εικ.5.13.(i)** απεικονίζεται μέτρηση στην οποία εφαρμόζονται διαφορετικές τιμές ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$) βηματικής αύξησης, από χαμηλές τιμές αυξάνοντας σταδιακά σε υψηλές, σε συνάρτηση της συνολικής παραμόρφωσης (γ).

Αρχικά παρατηρείται απότομη αύξηση της διατμητικής τάσης για κάθε ρυθμό διάτμησης και στην συνέχεια τάση για σταθεροποίηση, ιδιαίτερα στους υψηλότερους ρυθμούς. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει μεγάλη αντίσταση στην ροή και την σταδιακή καταστροφή της εσωτερικής δομής του υλικού καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, το δείγμα εμφανίζει ομαλότερη αύξηση της παραμόρφωσης και μικρότερες τιμές διατμητικής τάσης, γεγονός που συνδέεται με την σταθερότητα της εσωτερικής δομής του υλικού και την κυριαρχία της ελαστικής του συμπεριφοράς. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης, η διατμητική τάση αυξάνεται όλο και πιο απότομα και σταθεροποιείται ταχύτερα, υποδεικνύοντας έντονη καταστροφή του εσωτερικού δικτύου και μετάβαση σε ιξώδη ροή. Στις μεγαλύτερες τιμές διατμητικής τάσης διακρίνονται μερικές αυξομειώσεις προς το τέλος των καμπυλών οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε δύο κύρια αίτια. Το πρώτο είναι η πιθανότητα του φαινομένου ολίσθησης (slip) στις πλάκες του ρεόμετρου, καθώς το καταλυτικό μελάνι που έχει την μορφή παχύρευστης πάστας σε αυτές τις συγκεντρώσεις γραφενίου, μπορεί να μην προσκολλάται ομοιόμορφα στις πλάκες, προκαλώντας διακυμάνσεις στη μετρούμενη τάση. Το δεύτερο αίτιο είναι πιθανό να συνδέεται με την σταδιακή και τοπική καταρροή του δικτύου του γραφενίου αντί της πλήρης και ομοιόμορφης διάσπασής του, δημιουργώντας έτσι μικρές διακυμάνσεις στην αντίσταση του στην ροή.

Η καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.13.(ii)**, προκύπτει από την εφαρμογή τιμών διατμητικής τάσης (σ) του κάθε ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$) του διαγράμματος της **Εικ.5.13.(i)**, οι οποίες βρίσκονται σε μια σταθερή κατάσταση, ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Η καμπύλη τάσης παρουσιάζει σημαντική αύξηση της τάσης συμπεριλαμβανομένου της ροής στο εύρος των ρυθμών διάτμησης που εξετάστηκαν, υποδεικνύοντας έντονη συμπεριφορά shear-thinning. Η χαμηλή τιμή της κλίσης (slope=0.34) του διαγράμματος της **Εικ.5.13.(ii)**, υποδεικνύει περεταίρω την έντονη ψευδοπλαστική συμπεριφορά του υλικού.

Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.13.(ii)**, το μελάνι ρέει αμέσως μόλις εφαρμοστεί διατμητική τάση, χωρίς να απαιτείται υπέρβαση ενός ελάχιστου ορίου

τάσης. Καθώς το δείγμα δεν εμφανίζει κάποιο σημείο απόδοσης (yield stress) εφαρμόστηκε το Power Law Model (Εξ.3, Εξ.4 και Εξ.5).

Στο διάγραμμα της **Εικ5.13.(iii)** απεικονίζεται η καμπύλη ροής (flow curve) για αυξανόμενους και μειούμενους ρυθμούς διάτμησης από 0.01 s^{-1} έως 100 s^{-1} και από 100 s^{-1} έως 0.01 s^{-1} αντίστοιχα, ώστε να καταστραφεί αρχικά το τριχοειδές δίκτυο και στην συνέχεια να εξισορροπηθεί η μικροδομή του, ως προς τον ρυθμό διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Η συγκεκριμένη μέτρηση έγινε με σκοπό την αξιολόγηση της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του υλικού και της ικανότητας του να αναδομεί την δομή του μετά από μηχανική καταπόνηση και μεγάλες παραμορφώσεις.

Κατά την πρώτη φάση της μέτρησης, όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) αυξάνεται, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της διατμητικής τάσης (σ), γεγονός που υποδεικνύει την αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση. Σε μεγάλους ρυθμούς διάτμησης παρατηρείται μείωση της διατμητικής τάσης καθώς και μια τάση για σταθεροποίηση, το οποίο οφείλεται στην πλήρη καταστροφή του δικτύου και στην συμπεριφορά του ως ρευστό με μειωμένη αντίσταση στην ροή. Στην δεύτερη φάση, όπου ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) και η διατμητική τάση (σ) μειώνονται, παρατηρούμε πως τα δεδομένα δεν επικαλύπτονται με εκείνα των αυξανόμενων ρυθμών διάτμησης παρουσιάζοντας υστέρηση η οποία είναι ενδεικτική θιξοτροπικών υλικών. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αδυναμία δομικής ανάκαμψης του υλικού μετά από την καταστροφή του τρισδιάστατου δικτύου του, λόγω των υψηλών ρυθμών διάτμησης και την ανάγκη κάποιου χρονικού διαστήματος για να ξαναχτίσει την μικροδομή του, παρουσιάζοντας έτσι σημαντική χρονική εξάρτηση. Η διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών ροής δημιουργεί θιξοτροπικό βρόχο (thixotropic hysteresis loop). Η παρουσία του φαινομένου αυτού είναι ιδιαίτερης σημασίας στην εκτύπωση τρισδιάστατων υλικών καθώς το μελάνι ενώ έχει την δυνατότητα να ρέει εύκολα κατά την εξώθηση, απαιτεί κάποιο χρόνο να ανακτήσει πλήρως την συνοχή του και να διατηρήσει το σχήμα του μετά την εναπόθεση.

Στο διάγραμμα της **Εικ5.13.(iii)** συνδυάζεται επίσης και η καμπύλη τάσης της **Εικ.5.13.(ii)**, επιτρέποντας την ταυτόχρονη εξέταση της εξάρτησης της διατμητικής τάσης από τον ρυθμό διάτμησης αλλά και την συμπεριφορά του δείγματος σε

συνθήκες μεταβλητής διάτμησης. Παρατηρείται πως τα δεδομένα της καμπύλης για μειούμενους ρυθμούς διάτμησης ταυτίζονται με τα δεδομένα της καμπύλης τάσης. Αυτό αποδεικνύει πως παρόλο που το δείγμα εμφανίζει υστέρηση, η ανάκτηση της δομής του είναι ικανοποιητικά γρήγορη συμπεριλαμβανομένου της ανάκαμψης του ιξώδους και της αντίστασης του στην ροή. Η επικάλυψη των δεδομένων των καμπύλων αυτών ενισχύει την αξιοπιστία των μετρήσεων και επιβεβαιώνει ότι το μελάνι έχει σταθερή συμπεριφορά ανεξάρτητα από το ιστορικό διάτμησης.

Με σκοπό να διερευνηθούν οι πιθανές μεταβολές των ρεολογικών ιδιοτήτων με την πάροδο του χρόνου (time dependance), πραγματοποιήθηκε μέτρηση σάρωσης χρόνου για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικ.5.13.(iv)**. Η μέτρηση διεξάχθηκε εφαρμόζοντας παραμόρφωση $\gamma=0.01\%$ εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε μεταβολή των ιδιοτήτων λόγω της διάτμησης, ενώ η γωνιακή συχνότητα παρέμεινε σταθερή στα $\omega=1\text{rad/s}$. Από την καμπύλη του διαγράμματος της **Εικ.5.13(iv)** παρατηρούμε ότι οι τιμές της διατμητικής τάσης αυξάνονται αργά αλλά σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, συμπεριφορά που πιθανόν μπορεί να οφείλεται στην φυσική αναδόμηση της μικροδομής του μελανιού. Ακόμη και μετά από επιτυχή αναζωογόνηση και την εφαρμογή ήπιων παραμορφώσεων, η μικροδομή του μελανιού ίσως να συνεχίζει να αναδιοργανώνεται σταδιακά, οδηγώντας σε περαιτέρω ενίσχυση του εσωτερικού δικτύου. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται σαν φυσική αναδόμηση (aging) και προκαλεί περαιτέρω αύξηση της ελαστικής και ιξώδους απόκρισης του υλικού. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται συχνά σε θιξοτροπικά και νανοδομημένα συστήματα, όπου ακόμη και χωρίς εξωτερική καταπόνηση, η μικροδομή του συνεχίζει να οργανώνεται και να σταθεροποιείται. Παρότι το μελάνι παρουσιάζει φυσική αναδόμηση, φαίνεται να διατηρεί και να ενισχύει τη δομική του σταθερότητα καθώς παρατηρείται σταθερή αύξηση των συντελεστών αποθήκευσης και απώλειας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην τρισδιάστατη εκτύπωση, καθώς απαιτείται το υλικό να διατηρεί τις ρεολογικές του ιδιότητες και τη συνοχή του μετά από κάθε κύκλο επεξεργασίας.



Εικόνα 5.14.καταλυτικό μελάνι αποτελούμενο από 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B.

Στην **Εικ.5.14** απεικονίζεται μελάνι κατασκευασμένο με την μέθοδο παρασκευής B με σύνθεση 92wt% H_2O , 8wt% CMC, 20wt% rGO και 2vol% 1-octanol. Το δείγμα παρατηρείται να παραμένει στην μεταλλική πλάκα όπου είναι τοποθετημένο διατηρώντας το σχήμα του χωρίς να ρέει. Εμφανίζει μορφή ομοιογενής παχύρευστης πάστας, γεγονός που υποδηλώνει βελτιωμένη συνοχή και μεγαλύτερη σταθερότητα.

6 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

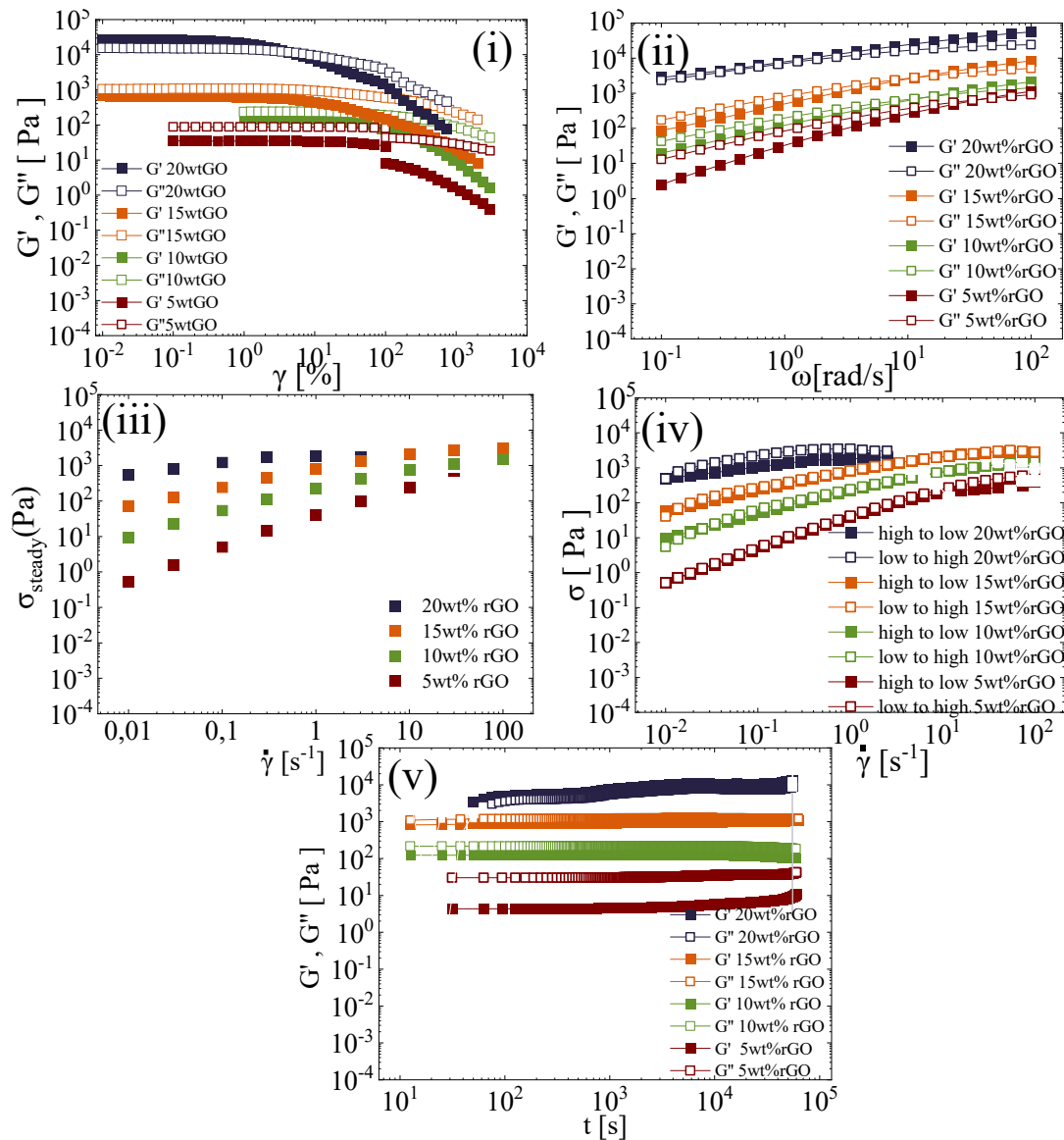
Η παρούσα μελέτη είχε ως σκοπό την φυσικοχημική, μηχανική και την ρεολογική διερεύνηση νανοκαταλυτικών μελανιών, καθώς και την βελτιστοποίηση της παρασκευής τους, με απώτερο σκοπό την τρισδιάστατη εκτύπωσης τους και την χρήση τους ως ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου. Κύριο ερώτημα αποτέλεσε η κατανόηση της επίδρασης της μεταβολής της σύνθεσης των μελανιών και ειδικότερα της περιεκτικότητάς τους σε γραφένιο, σελουλόζη και οκτανόλη, στα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους και κατά συνέπεια στην εκτυπωσιμότητα και σταθερότητα των παραγόμενων ηλεκτροδίων. Με γνώμονα την εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης μελανιού κατάλληλου για 3D εκτύπωση, εντοπίστηκαν μέσα από συστηματική πειραματική διερεύνηση χαρακτηριστικά που διασφαλίζουν τόσο την ομαλή ροή του μελανιού κατά την εκτύπωση, όσο και την αποδοτικότητα και αντοχή του τελικού ηλεκτροδίου, συμβάλλοντας έτσι στην ανάπτυξη και παραγωγή καινοτόμων υλικών για εφαρμογές καθαρής ενέργειας και την βελτίωση της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου.

Μέσω της βιβλιογραφικής ανασκόπησης αναδείχθηκε πως οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης και ιδιαίτερα η τρισδιάστατη εκτύπωση, έχουν μετασηματίσει τον τρόπο σχεδιασμού και παραγωγής εξαρτημάτων για κυψέλες καυσίμου, καθώς η δυνατότητα που παρέχουν για την δημιουργία πολύπλοκων μικροδομών με ευελιξία στον σχεδιασμό και η δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων τους, επιτρέπουν την κατασκευή ηλεκτροδίων με χαρακτηριστικά ανέφικτα με συμβατές μεθόδους. Η εξώθηση υλικού ξεχώρισε για την δυνατότητα της να αξιοποιεί διάφορα υλικά, καθώς και για το χαμηλό κόστος της, ενώ ο Φωτοπολυμερισμός και η σύντηξη σε κλίνη σκόνης ανέδειξαν να προσφέρουν ακρίβεια και βελτίωση στην ποιότητα επιφάνειας του παραγόμενου υλικού. Η χρήση νανοκαταλυτικών μελανιών ενώ ανέδειξε να ανοίγει νέες προοπτικές στην ενίσχυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων, εμφάνισε προκλήσεις στην ομογενοποίηση και την επίτευξη υψηλής αντοχής των μελανιών, καθώς και στην ανάγκη τους για κατάλληλα ρεολογικά χαρακτηριστικά. Σημειώνεται πως ορισμένες

τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης δεν είναι πλήρως ώριμες για την μαζική παραγωγή λειτουργικών εξαρτημάτων κυψελών καυσίμου, συμπεραίνοντας πως η 3D εκτύπωση απαιτεί περεταίρω έρευνα για την πλήρη αξιοποίησή της στην βιομηχανία παραγωγής.

Πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας ήταν η εύρεση του βέλτιστου τρόπου ομογενοποίησης των δειγμάτων με στόχο την επίτευξη αποτελεσματικής και ομοιογενούς κατανομής των συστατικών στα παραγόμενα δείγματα. Μέσα από την υιοθέτηση τριών διαφορετικών τρόπων ομογενοποίησης, η μέθοδος B, η οποία βασίστηκε στην χρήση ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας, αναδείχθηκε ως η πιο αποτελεσματική για την επίτευξη ικανοποιητικής ομογενοποίησης και σταθερότητας του τελικού προϊόντος.

Η εύρεση της κατάλληλης σύνθεσης καταλυτικού μελανιού προοριζόμενου για τρισδιάστατη εκτύπωση κατέστησε απαραίτητη την εξέταση της επίδρασης της ποσότητας σελουλόζης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά διαλυμάτων νερού-σελουλόζης. Διεξάχθηκαν έτσι μετρήσεις μεταβαλλόμενου πλάτους ταλάντωσης και σταθερής συχνότητας (Amplitude Sweep), καθώς και μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας και σταθερού πλάτους ταλάντωσης (Frequency Sweep) σε δείγματα συγκεντρώσεων σελουλόζης 4wt%CMC, 6wt%CMC και 8wt%CMC. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των παραπάνω μετρήσεων και την παρατήρηση των διαγραμμάτων της **Εικ.6.1**, προέκυψε πως η καταλληλότερη συγκέντρωση σελουλόζης για την σύνθεση μελανιών είναι εκείνη με 8wt%CMC, καθώς εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές αποθηκευτικού συντελεστή (G') και συντελεστή απώλειας (G'') υποδηλώνοντας ισχυρότερο πολυμερικό δίκτυο και καλύτερη δομική σταθερότητα. Η διατήρηση του ιξώδη χαρακτήρα του στην μέτρηση Amplitude sweep, σε συνδυασμό με την ενισχυμένη ελαστική απόκρισή του σε υψηλότερες συχνότητες της μέτρησης Frequency sweep, εξασφαλίζουν καλύτερη ισορροπία μεταξύ ρευστότητας και δομικής συνοχής, καθιστώντας το ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των παραγόμενων καταλυτικών μελανιών.



Εικόνα 6.1. Σύνοψη ρεολογικών μετρήσεων μελανιών 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 5wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 10wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 15wt% rGO/ 2vol% 1-octanol , 92wt% H_2O / 8wt% CMC / 20wt% rGO/ 2vol% 1-octanol μεθόδου παρασκευής B, **i)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την παραμόρφωση διάτμησης (γ) (amplitude sweep), **ii)** μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα (ω) (frequency sweep), **iii)** καμπύλη τάσης (shear stress curve) που απεικονίζει τιμές διατμητικής τάσης (σ_{steady}) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$), **iv)** καμπύλη ροής (flow curve) όπου απεικονίζεται η διατμητική τάση (σ) ως συνάρτηση αυξανόμενων και μειωμένων τιμών ρυθμών διάτμησης ($\dot{\gamma}$), σε συνδυασμό με την καμπύλη τάσης (shear stress curve) του

διαγράμματος (iii), **v**) μεταβολή του δυναμικού αποθηκευτικού συντελεστή (G') και του συντελεστή απώλειας (G'') σε σχέση με τον χρόνο (LVE time sweep).

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε αναλυτικότερη διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των παραγόμενων δειγμάτων, αυτή την φορά με σταθερές ποσότητες σελουλόξης, νερού και 1-οκτανόλης, αλλά με μεταβαλλόμενες ποσότητες γραφενίου. Τα μελάνια που μελετήθηκαν περιείχαν 92wt% νερό, 8wt% CMC και 2vol% 1-octanol, ενώ η περιεκτικότητα σε rGO μεταβαλλόταν στα επίπεδα 5wt% rGO, 10wt% rGO, 15wt% rGO και 20wt% rGO. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την μέθοδο B.

Η σύνοψη των ρεολογικών μετρήσεων για τα δείγματα με διαφορετικές ποσότητες γραφενίου απεικονίζονται στα διαγράμματα της **Εικ.6.1**. Αναλύοντας την συνολική εικόνα του κάθε δείγματος ξεχωριστά ξεκινώντας με το δείγμα με 5wt% περιεκτικότητα σε γραφένιο, παρατηρούμε πως παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές αποθηκευτικού συντελεστή (G') και συντελεστή απώλειας (G'') σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μετρούμενα δείγματα, το οποίο μπορούμε να το διακρίνουμε στα διαγράμματα **(i)** και **(ii)** της **Εικ.6.1**. Η συμπεριφορά του δείγματος είναι κυρίως ιξώδη σε όλο το εύρος παραμορφώσεων και συχνοτήτων, γεγονός που υποδηλώνει αδύναμο τρισδιάστατο δίκτυο και χαμηλή δομική συνοχή. Υποβάλλοντας το μελάνι σε ένα μεγάλο εύρος τιμών ρυθμών διάτμησης, διαπιστώνουμε μέσα από τις καμπύλες τάσης όπως εκείνες της **Εικ.6.1(iii)** και **(iv)** πως η τάση είναι χαμηλή σε όλο το εύρος ρυθμών διάτμησης, υποδεικνύοντας μικρή αντίσταση στη ροή και εύκολη παραμόρφωση. Επισημαίνεται πως το δείγμα με 5wt%rGO παρουσιάζει μεγάλη χρονική σταθερότητα με τις τιμές των G' και G'' να παραμένουν σταθερές σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συνολικά, παρά την χρονική του σταθερότητα, θεωρείται ακατάλληλο για εφαρμογές 3D εκτύπωσης πολύπλοκων και σταθερών δομών, καθώς θα αδυνατεί να διατηρεί το σχήμα του μετά την εναπόθεση.

Στο μελάνι με 10wt%rGO εξακολουθεί να κυριαρχεί ο ιξώδης χαρακτήρας, παρόλο που οι τιμές των G' και G'' είναι αισθητά υψηλότερες από εκείνες του 5wt%. Στα διαγράμματα Amplitude και Frequency sweep της **Εικ.6.1(i)** και **(ii)** παρατηρείται να μειώνεται η διαφορά μεταξύ G' και G'' , υποδεικνύοντας μια τάση για ενίσχυση της

δομικής συνοχής με την αύξηση της ποσότητας γραφενίου στα καταλυτικά μελάνια. Στις καμπύλες τάσης και ροής του δείγματος της **Εικ.6.1(iii)** και **(iv)**, φαίνεται η αντίσταση στην ροή να είναι αυξημένη σε σχέση με το δείγμα με 5wt%rGO, αλλά ανεπαρκής για να διατηρήσει πολύπλοκες ή ψηλές δομές. Το δείγμα παρουσιάζει ενισχυμένη θιξοτροπική φύση, εμφανίζοντας γρήγορη επαναδόμηση της μικροδομής του μετά από διάτμηση, καθώς και μεγάλη χρονική σταθερότητα. Ωστόσο, δεν μπορεί να διασφαλίσει αξιόπιστη διατήρηση σχήματος σε απαιτητικές εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης, το οποίο το περιορίζει στην εκτύπωση απλών γεωμετριών με περιορισμένο ύψος εκτύπωσης.

Το μελάνι με 15wt%rGO εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές G' και G'' ανάμεσα στα δείγματα που έχουν μελετηθεί έως τώρα, τις οποίες διακρίνουμε μέσα από τα διαγράμματα των **Εικ.6.1(i)** και **(ii)**, εξασφαλίζοντας άριστη δομική συνοχή και σταθερότητα. Το δείγμα φάνηκε να παρουσιάζει ισορροπημένη συμπεριφορά, με τον G'' να υπερτερεί του G' στην πλειονότητα των μετρήσεων, έχοντας έτσι επαρκή ρευστότητα για ομαλή εξώθηση καθώς και αρκετή ελαστική απόκριση που επιτρέποντας την διατήρηση του σχήματος μετά την εναπόθεση. Παρουσιάζει επίσης έντονη ψευδοπλαστική συμπεριφορά και ταχεία ανάκτηση της δομής, με σχεδόν πλήρη επικάλυψη των καμπυλών για αυξανόμενους και μειούμενους ρυθμού διάτμησης, καθώς και εξαιρετική χρονική σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά, είναι απαιτούμενα για επιτυχή εκτύπωση υλικών, καθιστώντας το ιδανικό για αξιόπιστη και αποδοτική τρισδιάστατη εκτύπωση ηλεκτροδίων, ακόμη και για πολύπλοκες και ψηλές δομές.

Τέλος, το δείγμα με 20wt%rGO υψηλότερες τιμές G' και G'' ακόμα και από το μελάνι με 15wt%rGO και είναι το μοναδικό από τα μετρούμενα δείγματα που παρουσιάζει κυρίαρχη ελαστική συμπεριφορά ($G' > G''$), όπως φαίνεται στα διαγράμματα της **Εικ.6.1(i)** και **(ii)**. Εμφανίζει όμως μειωμένο εύρος γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής, καθιστώντας το ευαίσθητο σε μεταβολές κατά την εξώθηση και την εναπόθεση, οδηγώντας σε δυσκολία ελέγχου της διαδικασίας εκτύπωσης και πιθανής απώλειας ακρίβειας στην γεωμετρία και σταθερότητα της εκτυπωμένης δομής. Παρατηρείται επίσης υψηλή αντίσταση στην ροή και συνεπώς μπορεί να εμφανίσει δυσκολία στην εξώθηση, αυξάνοντας τον κίνδυνο φραγής του ακροφυσίου και

απώλεια λεπτομέρειας στην εκτύπωση. η θιξοτροπική του ανάκτηση είναι ελλιπής, ενώ η χρονική του σταθερότητα παραμένει σχετικά καλή με τις τιμές των G' και G'' να αυξάνονται ελαφρώς με την πάροδο του χρόνου. Συνολικά, το υλικό φαίνεται να είναι εύθραυστο, «σκληρό», αλλά και απρόβλεπτο, με αποτέλεσμα να μην είναι πρακτικό για εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Συμπερασματικά το μελάνι σύνθεσης 92wt% H₂O / 8wt% CMC / **15wt% rGO** και 2vol% 1-octanol αναδεικνύεται ως το καταλληλότερο για την τρισδιάστατη εκτύπωση ηλεκτροδίων κυψελών καυσίμου, καθώς συνδυάζει ιδανική ισορροπία μεταξύ εκτυπωσιμότητας και δομικής ακεραιότητας. Παρουσιάζει επίσης αρκετά ικανοποιητικές θιξοτροπικές ιδιότητες και σταθερότητα, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει αξιόπιστη και προβλέψιμη συμπεριφορά κατά την εκτύπωση, καλύπτοντας έτσι τις βασικές απαιτήσεις για την 3D εκτύπωση λειτουργικών ηλεκτροδίων με πολύπλοκες μικροδομές.

Κατά την πειραματική η διαδικασία, μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις ήταν η εύρεση της κατάλληλης σύστασης του καταλυτικού μελανιού, η οποία θα συνδυάζε όχι μόνο τις επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες για την χρήση του σε τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης, αλλά και τις απαραίτητες λειτουργικές ιδιότητες για την χρήση του ως ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμου. Η διαδικασία αυτή ήταν αρκετά απαιτητική καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών, αύξανε σημαντικά το ιξώδες δυσχεραίνοντας την πλήρη ομογενοποίηση και την σωστή διασπορά των συστατικών στο δείγμα. Το υψηλό ιξώδες και η σωστή ομογενοποίηση είναι εξίσου σημαντικοί παράμετροι, καθώς το υψηλό ιξώδες είναι απαραίτητο για την τρισδιάστατη εκτύπωση του δείγματος, ενώ η σωστή ομογενοποίηση και διασπορά των συστατικών αποτελεί θεμελιώδη υπόθεση για την αξιόπιστη ρεολογική αξιολόγηση και την λειτουργικότητα του δείγματος ως ηλεκτρόδιο. Δυσκολίες προέκυψαν επίσης και στην διαδικασία των μετρήσεων των παραγόμενων δειγμάτων, καθώς εκείνα με υψηλό ιξώδες παρουσίαζαν ολίσθηση (slip) από τις πλάκες του ρεόμετρου σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, γεγονός που επηρέαζε την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Επιπλέον δυσκολία προέκυψε στην αποτροπή εξάτμισης των δειγμάτων κατά την διάρκεια των μετρήσεων, ακόμα και με την χρήση προστατευτικού εξάτμισης νερού. Οι μετρήσεις οι οποίες παρουσίασαν κάποια από

τις παραπάνω δυσκολίες κατά την διάρκεια εξαγωγής τους, επαναλήφθηκαν για την εξακρίβωση αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Οι προκλήσεις αυτές ανέδειξαν πως η σύνθεση και η μελέτη ενός καταλυτικού μελανιού με υψηλή τεχνολογική αξία είναι πολύπλοκη και ο προσεκτικός σχεδιασμός τους, τόσο στην διαμόρφωση των δειγμάτων όσο και στην ρεολογική τους αξιολόγηση, είναι αναγκαίος.

Ένας τρόπος βελτιστοποίησης της σύνθεσης αποτελεσματικότερων καταλυτικών μελανιών για 3D εκτύπωση είναι η χρήση της τεχνικής σκέδασης φωτός (light scattering). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την αναλυτική εξέταση της διασποράς, του μεγέθους και της σταθερότητας των νανοσωματιδίων, καθώς και την διάκριση πιθανών συσσωματωμάτων και ανομοιογενειών του δείγματος μας, βελτιστοποιώντας τις συνθήκες παρασκευής και ομοιογένειας των μελανιών. Εξίσου σημαντικό για μελλοντικές ρεολογικές μετρήσεις είναι η εξέταση αναπαραγωγικότητας (reproducibility) των μελανιών. Η αναπαραγωγικότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στα εκτυπωμένα μελάνια διότι διασφαλίζει την αξιοπιστία των μετρήσεων και εξακριβώνει την πραγματική συμπεριφορά του υλικού, διατηρώντας σταθερή ποιότητα, προβλεψιμότητα στη συμπεριφορά και απόδοση στα ηλεκτρόδια. Ο έλεγχος της αναπαραγωγικότητας μπορεί να γίνει είτε επαναλαμβάνοντας τις ίδιες ρεολογικές μετρήσεις σε διαφορετικά δείγματα ίδιας σύνθεσης, είτε στο ίδιο δείγμα μετά την αναζωογόνηση, ελέγχοντας την ταύτιση των καμπυλών. Όταν οι αποκλίσεις είναι μικρές, το δείγμα είναι αναπαραγωγίμο και αξιόπιστο για εφαρμογές 3D εκτύπωσης.

Συνοψίζοντας, η παρούσα εργασία παρείχε εις βάθος ρεολογική ανάλυση καταλυτικών μελανιών διαφορετικών συνθέσεων για 3D εκτύπωση, συμπληρώνοντας ένα κρίσιμο κενό στην βιβλιογραφία. Η αναλυτική μελέτη των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων και της θιξοτροπικής συμπεριφοράς των μελανιών αποτελεί νέα γνώση για την κατανόηση της συμπεριφοράς υλικών υπό διάτμηση. Καθορίζοντας το μελάνι σύνθεσης 92wt% H₂O / 8wt% CMC / 15wt% rGO και 2vol% 1-octanol ως το βέλτιστο για τρισδιάστατη εκτύπωση, παρέχει πολύτιμες κατευθυντήριες γραμμές για μελλοντικές εφαρμογές. Μέσω καινοτόμων μεθόδων κατασκευής ηλεκτροδίων συμβάλλει στην ανάπτυξη αποδοτικότερων κυψελών καυσίμου, επεκτείνοντας τις δυνατότητες της 3D εκτύπωσης σε ενεργειακές εφαρμογές και κατ' επέκταση στη

μετάβαση προς καθαρές τεχνολογίες ενέργειας, δημιουργώντας μια γέφυρα μεταξύ θεωρητικής κατανόησης των ρεολογικών ιδιοτήτων και των πρακτικών εφαρμογών στην τρισδιάστατη εκτύπωση.

Μέσα από την παρούσα μελέτη, προτείνονται βελτιστοποιημένες συνθέσεις και διαδικασίες που μπορούν να συμβάλλουν στην ανάπτυξη αποδοτικών και σταθερών ηλεκτροδίων για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου, ενισχύοντας περαιτέρω την ανάπτυξη τεχνολογιών βιώσιμης ενέργειας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kumar A, Singh T, Singh S. A Comprehensive Review of Fuel Cell and its Types. *Int J Res Mech Eng Technol* 2013;5762:13–21.
- [2] Tai XY, Zhakeyev A, Wang H, Jiao K, Zhang H, Xuan J. Accelerating Fuel Cell Development with Additive Manufacturing Technologies: State of the Art, Opportunities and Challenges. *Fuel Cells* 2019;19:636–50. <https://doi.org/10.1002/fuce.201900164>.
- [3] Weller C, Kleer R, Piller FT. Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *Int J Prod Econ* 2015;164:43–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2015.02.020>.
- [4] Tagliaferri S, Nagaraju G, Panagiotopoulos A, Och M, Cheng G, Iacoviello F, et al. Aqueous Inks of Pristine Graphene for 3D Printed Microsupercapacitors with High Capacitance. *ACS Nano* 2021;15:15342–53. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06535>.
- [5] Rau DA, Williams CB, Bortner MJ. Rheology and printability: A survey of critical relationships for direct ink write materials design. *Prog Mater Sci* 2023;140:101188. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101188>.
- [6] ISO, ASTM. Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary (ISO/ASTM 52900:2021). *Addit Manuf — Gen Princ — Fundam Vocab* 2020;02:1–39.
- [7] Jiménez M, Romero L, Domínguez IA, Espinosa MDM, Domínguez M. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity* 2019;2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
- [8] Guo N, Leu MC. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Front Mech Eng* 2013;8:215–43. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>.
- [9] Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos Part B Eng* 2018;143:172–96.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.

- [10] Jayakumar A. An Assessment on Additive Manufacturing Technique to Fabricate Integral PEM Fuel Cell/Electrolyser Component. *MATEC Web Conf* 2018;172. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201817204005>.
- [11] Gould BD, Rodgers JA, Schuette M, Bethune K, Louis S, Rocheleau R, et al. Performance and Limitations of 3D-Printed Bipolar Plates in Fuel Cells. *ECS J Solid State Sci Technol* 2015;4:P3063–8. <https://doi.org/10.1149/2.0091504jss>.
- [12] Lewis JA, Smay JE, Stuecker J, Cesarano J. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. *J Am Ceram Soc* 2006;89:3599–609. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01382.x>.
- [13] Gonzalez-Gutierrez J, Cano S, Schuschnigg S, Kukla C, Sapkota J, Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials (Basel)* 2018;11. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
- [14] Ruiz-Morales JC, Tarancón A, Canales-Vázquez J, Méndez-Ramos J, Hernández-Afonso L, Acosta-Mora P, et al. Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications. *Energy Environ Sci* 2017;10:846–59. <https://doi.org/10.1039/c6ee03526d>.
- [15] Farandos NM, Kleiminger L, Li T, Hankin A, Kelsall GH. Three-dimensional Inkjet Printed Solid Oxide Electrochemical Reactors. I. Yttria-stabilized Zirconia Electrolyte. *Electrochim Acta* 2016;213:324–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.103>.
- [16] Esposito V, Gadea C, Hjelm J, Marani D, Hu Q, Agersted K, et al. Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2015;273:89–95. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.085>.
- [17] Jakus AE, Geisendorfer NR, Lewis PL, Shah RN. 3D-printing porosity: A new approach to creating elevated porosity materials and structures. *Acta Biomater* 2018;72:94–109. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.039>.
- [18] Iyer S, McIntosh J, Bandyopadhyay A, Langrana N, Safari A, Danforth SC, et

- al. Microstructural characterization and mechanical properties of Si₃N₄ formed by fused deposition of ceramics. *Int J Appl Ceram Technol* 2008;5:127–37. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02193.x>.
- [19] Garg A, Bhattacharya A, Batish A. On Surface Finish and Dimensional Accuracy of FDM Parts after Cold Vapor Treatment. *Mater Manuf Process* 2016;31:522–9. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1070425>.
- [20] Takagishi K, Umezu S. Development of the Improving Process for the 3D Printed Structure. *Sci Rep* 2017;7:39852. <https://doi.org/10.1038/srep39852>.
- [21] Capel AJ, Edmondson S, Christie SDR, Goodridge RD, Bibb RJ, Thurstans M. Design and additive manufacture for flow chemistry. *Lab Chip* 2013;13:4583–90. <https://doi.org/10.1039/c3lc50844g>.
- [22] Vock S, Klöden B, Kirchner A, Weißgärber T, Kieback B. Powders for powder bed fusion: a review. *Prog Addit Manuf* 2019;4:383–97. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>.
- [23] Chatham CA, Long TE, Williams CB. A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing. *Prog Polym Sci* 2019;93:68–95. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.03.003>.
- [24] Chen S, Murphy J, Herlehy J, Bourell DL, Wood KL. Development of SLS fuel cell current collectors. *Rapid Prototyp J* 2006;12:275–82. <https://doi.org/10.1108/13552540610707031>.
- [25] Jayakumar A, Singamneni S, Ramos M, Al-Jumaily AM, Pethaiah SS. Manufacturing the gas diffusion layer for PEM fuel cell using a novel 3D printing technique and critical assessment of the challenges encountered. *Materials (Basel)* 2017;10:1–9. <https://doi.org/10.3390/ma10070796>.
- [26] Yasa E, Kruth JP, Deckers J. Manufacturing by combining Selective Laser Melting and Selective Laser Erosion/laser re-melting. *CIRP Ann - Manuf Technol* 2011;60:263–6. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2011.03.063>.
- [27] Calignano F, Manfredi D, Ambrosio EP, Iuliano L, Fino P. Influence of process parameters on surface roughness of aluminum parts produced by DMLS. *Int J Adv Manuf Technol* 2013;67:2743–51. <https://doi.org/10.1007/s00170-012->

4688-9.

- [28] Diptanshu, Young E, Ma C, Obeidat S, Pang B, Kang N. Ceramic additive manufacturing using vat photopolymerization. *ASME 2018 13th Int Manuf Sci Eng Conf MSEC 2018* 2018;1. <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6389>.
- [29] Waheed S, Cabot JM, Macdonald NP, Lewis T, Guijt RM, Paull B, et al. 3D printed microfluidic devices: Enablers and barriers. *Lab Chip* 2016;16:1993–2013. <https://doi.org/10.1039/c6lc00284f>.
- [30] Gong H, Beauchamp M, Perry S, Woolley AT, Nordin GP. Optical approach to resin formulation for 3D printed microfluidics. *RSC Adv* 2015;5:106621–32. <https://doi.org/10.1039/c5ra23855b>.
- [31] Guo N, Leu MC. Experimental study of polymer electrolyte membrane fuel cells using a graphite composite bipolar plate fabricated by selective laser sintering. *23rd Annu Int Solid Free Fabr Symp - An Addit Manuf Conf SFF 2012* 2012:212–25.
- [32] Salehi M, Maleksaeedi S, Sapari MA Bin, Nai MLS, Meenashisundaram GK, Gupta M. Additive manufacturing of magnesium–zinc–zirconium (ZK) alloys via capillary-mediated binderless three-dimensional printing. *Mater Des* 2019;169:107683. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107683>.
- [33] Lam CXF, Mo XM, Teoh SH, Hutmacher DW. Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer. *Mater Sci Eng C* 2002;20:49–56. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00012-7).
- [34] Ziaee M, Crane NB. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. *Addit Manuf* 2019;28:781–801. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>.
- [35] Utela B, Storti D, Anderson R, Ganter M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *J Manuf Process* 2008;10:96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.03.002>.
- [36] Halada GP, Clayton CR. *The Intersection of Design, Manufacturing, and Surface Engineering*. Second Edi. Elsevier Inc.; 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00015-8>.
- [37] Vamsi Krishna B, Xue W, Bose S, Bandyopadhyay A. Functionally graded Co-

- Cr-Mo coating on Ti-6Al-4V alloy structures. *Acta Biomater* 2008;4:697–706. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.10.005>.
- [38] Neikov OD. *Powders for Additive Manufacturing Processing*. 2nd ed. Elsevier Ltd.; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00013-0>.
- [39] Ambrosi A, Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chem Soc Rev* 2016;45:2740–55. <https://doi.org/10.1039/c5cs00714c>.
- [40] Chisholm G, Kitson PJ, Kirkaldy ND, Bloor LG, Cronin L. 3D printed flow plates for the electrolysis of water: An economic and adaptable approach to device manufacture. *Energy Environ Sci* 2014;7:3026–32. <https://doi.org/10.1039/c4ee01426j>.
- [41] Lomberg M, Boldrin P, Tariq F, Offer G, Wu B, Brandon NP. --Additive Manufacturing for Solid Oxide Cell Electrode Fabrication. *ECS Meet Abstr* 2015;MA2015-03:248–248. <https://doi.org/10.1149/ma2015-03/1/248>.
- [42] Liu X, Xi J, Xu B Bin, Fang B, Wang Y, Bayati M, et al. A High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Technology Enabled by Mediating High-Concentration Methanol through a Graphene Aerogel. *Small Methods* 2018;2:7–12. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800138>.
- [43] Hottinen T, Mikkola M, Mennola T, Lund P. Titanium sinter as gas diffusion backing in PEMFC. *J Power Sources* 2003;118:183–8. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00087-9).
- [44] Tsuchiya H, Kobayashi O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:985–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.10.011>.
- [45] Watkins DS, Dircks K., Epp DG. Novel fuel cell fluid flow field plates 1991:7.
- [46] Chen S, Murphy J, Herlehy J, Bourell DL, Wood KL. Development of SLS fuel cell current collectors. *Rapid Prototyp J* 2006;12:275–82. <https://doi.org/10.1108/13552540610707031>.
- [47] Breitwieser M, Klose C, Klingele M, Hartmann A, Erben J, Cho H, et al. Simple fabrication of 12 μm thin nanocomposite fuel cell membranes by direct electrospinning and printing. *J Power Sources* 2017;337:137–44.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.094>.

- [48] Towne S, Viswanathan V, Holbery J, Rieke P. Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology. *J Power Sources* 2007;171:575–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.017>.
- [49] Taylor AD, Kim EY, Humes VP, Kizuka J, Thompson LT. Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells. *J Power Sources* 2007;171:101–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.024>.
- [50] Chick LA, Whyatt GA, Weimer MR, Gotthold DW. Cost Study for Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cell Power Systems MR Weimar LA Chick DW Gotthold GA Whyatt 2013:50.
- [51] Han MF, Yang Z, Liu Z, Le HR. Fabrication and characterizations of YSZ electrolyte films for SOFC. *Key Eng Mater* 2010;434–435:705–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.705>.
- [52] Li C, Shi H, Ran R, Su C, Shao Z. Thermal inkjet printing of thin-film electrolytes and buffering layers for solid oxide fuel cells with improved performance. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:9310–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.025>.
- [53] Young D, Sukeshini AM, Cummins R, Xiao H, Rottmayer M, Reitz T. Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2008;184:191–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.018>.
- [54] Wei L, Zhang J, Yu F, Zhang W, Meng X, Yang N, et al. A novel fabrication of yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte for solid oxide fuel cells by 3D printing technique. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:6182–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.071>.
- [55] Chaudhuri SK, Lovley DR. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat Biotechnol* 2003;21:1229–32. <https://doi.org/10.1038/nbt867>.
- [56] Calignano F, Tommasi T, Manfredi D, Chiolerio A. Additive Manufacturing of a Microbial Fuel Cell--A detailed study. *Sci Rep* 2015;5:17373. <https://doi.org/10.1038/srep17373>.

- [57] Philamore H, Rossiter J, Walters P, Winfield J, Ieropoulos I. Cast and 3D printed ion exchange membranes for monolithic microbial fuel cell fabrication. *J Power Sources* 2015;289:91–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.113>.
- [58] Di Lorenzo M, Thomson AR, Schneider K, Cameron PJ, Ieropoulos I. A small-scale air-cathode microbial fuel cell for on-line monitoring of water quality. *Biosens Bioelectron* 2014;62:182–8. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.06.050>.
- [59] Chohan ER, Spendlow JS, Gancs L, Wieckowski A, Kenis PJA. Membraneless laminar flow-based micro fuel cells operating in alkaline, acidic, and acidic/alkaline media. *Electrochim Acta* 2005;50:5390–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.019>.
- [60] Ferrigno R, Stroock AD, Clark TD, Mayer M, Whitesides GM. Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow. *J Am Chem Soc* 2002;124:12930–1. <https://doi.org/10.1021/ja020812q>.
- [61] Chohan ER, Waszczuk P, Markoski LJ, Wieckowski A, Kenis PJA. Membraneless Fuel Cell Based on Laminar Flow. *ASME 2003 1st Int Conf Fuel Cell Sci Eng Technol FUELCELL 2003* 2003:1–5. <https://doi.org/10.1115/FUELCELL2003-1728>.
- [62] Kjeang E, Djilali N, Sinton D. Microfluidic fuel cells: A review. *J Power Sources* 2009;186:353–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>.
- [63] Hollinger AS, Maloney RJ, Jayashree RS, Natarajan D, Markoski LJ, Kenis PJA. Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:3523–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.063>.
- [64] Xuan J, Leung DY, Leung MKH, Wang H, Ni M. Chaotic flow-based fuel cell built on counter-flow microfluidic network: Predicting the over-limiting current behavior. *J Power Sources* 2011;196:9391–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.065>.
- [65] Cohen JL, Volpe DJ, Westly DA, Pechenik A, Abruña HD. A dual electrolyte H₂/O₂ planar membraneless microchannel fuel cell system with open circuit

- potentials in excess of 1.4 V. *Langmuir* 2005;21:3544–50. <https://doi.org/10.1021/la0479307>.
- [66] O’Neil GD, Christian CD, Brown DE, Esposito D V. Hydrogen Production with a Simple and Scalable Membraneless Electrolyzer. *J Electrochem Soc* 2016;163:F3012–9. <https://doi.org/10.1149/2.0021611jes>.
- [67] Shah SSA, Najam T, Brouzgou A, Tsiakaras P. Alkaline Oxygen Electrocatalysis for Fuel Cells and Metal–Air Batteries, 2021. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard120080>.
- [68] Dunyushkina L, Pankratov AA, Gorelov V, Brouzgou A, Tsiakaras P. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO₃ Electrolyte Film on a Porous SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Substrate. *Electrochim Acta* 2016;202. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.120>.
- [69] Liu T, Wang K, Song S, Brouzgou A, Wang Y. New Electro-Fenton Gas Diffusion Cathode based on Nitrogen-doped Graphene@Carbon Nanotube Composite Materials. *Electrochim Acta* 2016;194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.185>.
- [70] Brouzgou A, Tsiakaras P. Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review. *Top Catal* 2015;58. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0499-1>.
- [71] Song S, Wang K, Yan L, Brouzgou A, Zhang Y, Wang Y. Ceria promoted Pd/C catalysts for glucose electrooxidation in alkaline media. *Appl Catal B Environ* 2015;176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.059>.
- [72] Tzorbatozoglou F, Brouzgou A, Tsiakaras P. Electrocatalytic activity of Vulcan-XC-72 supported Pd, Rh and PdxRh_y toward HOR and ORR. *Appl Catal B Environ* 2015;174. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.002>.
- [73] Brouzgou A, Song S, Tsiakaras P. Carbon-supported PdSn and Pd₃Sn₂ anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Appl Catal B Environ* 2014;s 158–159:209–216. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.051>.
- [74] Brouzgou A, Yan LL, Song SQ, Tsiakaras P. Glucose electrooxidation over PdxRh/C electrocatalysts in alkaline medium. *Appl Catal B Environ* 2014;147:481–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.024>.

- [75] Brouzgou A, Podias A, Tsiakaras P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *J Appl Electrochem* 2013;43:119–36. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0513-2>.
- [76] Brouzgou A, Song SQ, Tsiakaras P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Appl Catal B Environ* 2012;127:371–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.031>.
- [77] Song S, He C, Liu J, Wang Y, Brouzgou A, Tsiakaras P. Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products. *Appl Catal B Environ* 2012;s 119–120:227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.022>.
- [78] Shah SSA, Najam T, Molochas C, Nazir M, Brouzgou A, Javed M, et al. Nanostructure Engineering of Metal–Organic Derived Frameworks: Cobalt Phosphide Embedded in Carbon Nanotubes as an Efficient ORR Catalyst. *Molecules* 2021;26:6672. <https://doi.org/10.3390/molecules26216672>.
- [79] He C, Liang Y, Fu R, Wu D, Brouzgou A, Tsiakaras P, et al. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation. *Lancet* 2011;200. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.037>.
- [80] Lei H, Piao J, Brouzgou A, Gorbova E, Liang Z. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheets for oxygen reduction electrocatalytic activity enhancement in acid and alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 2018;44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.096>.
- [81] Lu J, Yin S, Luo L, Jing S, Brouzgou A, Chen J, et al. PT Graphical Abstract SC 2018.
- [82] Tzorbatzoglou F, Brouzgou A, Jing S, Wang Y, Song S. Oxygen reduction and hydrogen oxidation reaction on novel carbon supported Pd x Ir y electrocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.071>.
- [83] Lyagaeva J, Medvedev D, Pikalova E, Plaksin S, Brouzgou A, Demin A, et al. A detailed analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3–δ} and BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3–δ} proton electrolytes for

- solid oxide fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:1715–1723. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.248>.
- [84] Medvedev D, Brouzgou A, Demin A. Proton-Conducting Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell Applications. *CISM Int. Cent. Mech. Sci. Courses Lect.*, vol. 574, 2016, p. 77–118. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46146-5_3.
- [85] Brouzgou A, Demin A. Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells. *CISM Int. Cent. Mech. Sci. Courses Lect.*, vol. 574, 2017, p. 119–53. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46146-5_4.
- [86] Materials NC. Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media : Latest Achievements on n.d.:1–22. <https://doi.org/10.3390/catal6100159>.
- [87] Vante A, Balkourani G, Garcia-Martin J-M, Gorbova E, Vecchio C, Baglio V, et al. Electrochemical Detection of Dopamine: Novel Thin-Film Ti-Nanocolumnar Arrays/Graphene Monolayer-Cu foil Electrodes. *Catalysts* 2024;14:478. <https://doi.org/10.3390/catal14080478>.
- [88] Singh M, K. Rai V, Rai A, editors. *Graphene-Based Nanomaterial Catalysis*. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS; 2022. <https://doi.org/10.2174/97898150404941220101>.
- [89] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev* 2010;110:132–45. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [90] Hu Z, Lu X. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes and Graphene. *Carbon Nanotub. Graphene* Ed. 2, 2014, p. 165–200. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00008-5>.
- [91] Shaari N, Kamarudin SK. Graphene in electrocatalyst and proton conductiong membrane in fuel cell applications: An overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:862–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.044>.
- [92] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett* 2008;8:323–7. <https://doi.org/10.1021/nl072838r>.
- [93] Liu C, Alwarappan S, Chen Z, Kong X, Li C-Z. Membraneless enzymatic biofuel cells based on graphene nanosheets. *Biosens Bioelectron*

- 2010;25:1829–33. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.12.012>.
- [94] Liang M, Zhi L. Graphene-Based Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J Mater Chem - J MATER CHEM* 2009;19. <https://doi.org/10.1039/b901551e>.
- [95] Soodchomshom B. Switching effect in a gapped graphene d-wave superconductor structure. *Phys B Condens Matter* 2010;405:1383–7. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.004>.
- [96] Sato S, Harada N, Kondo D, Ohfuchi M. Graphene—Novel Material for Nanoelectronics. *Fujitsu Sci Tech J* 2010;46.
- [97] Heersche HB, Jarillo-Herrero P, Oostinga JB, Vandersypen LMK, Morpurgo AF. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* 2007;446:56–9. <https://doi.org/10.1038/nature05555>.
- [98] . I, Boddula R, Asiri AM. Methods for Electrocatalysis Advanced Materials and Allied Applications: Advanced Materials and Allied Applications. 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9>.
- [99] Brouzgou A. Oxygen evolution reaction. *Methods Electrocatal Adv Mater Allied Appl* 2020:149–69. https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9_6.
- [100] Brownson D, Banks C. Graphene Electrochemistry: An Overview of Potential Applications. *Analyst* 2010;135:2768–78. <https://doi.org/10.1039/c0an00590h>.
- [101] Lin Y, Lu F, Tu Y, Ren Z. Glucose Biosensors Based on Carbon Nanotube Nanoelectrode Ensembles. *Nano Lett - NANO LETT* 2003;4. <https://doi.org/10.1021/nl0347233>.
- [102] Wallace G, Chen J, Li D, Moulton S, Razal J. Nanostructured carbon electrodes. *J Mater Chem* 2010;20:3553–62. <https://doi.org/10.1039/b918672g>.
- [103] Rusnaeni N. 燃料电池（Fuel Cell）. vol. 9. 2006.
- [104] Yun YS, Kim D, Tak Y, Jin H-J. Porous graphene/carbon nanotube composite cathode for proton exchange membrane fuel cell. *Lancet* 2011;161:2460–5. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.09.030>.
- [105] Ambrosi A, Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chem Soc Rev* 2016;45. <https://doi.org/10.1039/c5cs00714c>.

- [106] Lee J-Y, An J, Chua C. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Appl Mater Today* 2017;7:120–33. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.004>.
- [107] Guo H, Lv R, Bai S-L. Recent advances on 3D printing graphene-based composites. *Nano Mater Sci* 2019;1. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.03.003>.
- [108] Lewis J. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Adv Funct Mater* 2006;16:2193–204. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600434>.
- [109] Zhang Y, Shi G, Qin J, Lowe S, Zhang S, Zhao H, et al. Recent Progress of Direct Ink Writing of Electronic Components for Advanced Wearable Devices. *ACS Appl Electron Mater* 2019;1. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00428>.
- [110] You X, Yang J, Feng Q, Huang K, Zhou H, Hu J, et al. Three-Dimensional Graphene-Based Materials by Direct Ink Writing Method for Lightweight Application. *Int J Light Mater Manuf* 2018;1. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2018.05.003>.
- [111] Yuk H, Lu B, Lin S, Qu K, Xu J, Luo J, et al. 3D printing of conducting polymers. *Nat Commun* 2020;11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15316-7>.
- [112] Shim Y, Ahn H, Lee S, Kim S, Kim SY. Universal Alignment of Graphene Oxide in Suspensions and Fibers. *ACS Nano* 2021;15. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03954>.
- [113] Tran TS, Balu R, Mata J, Dutta N, Roy Choudhury N. 3D Printed Graphene Aerogels Using Conductive Nanofibrillar Network Formulation. *Nano Trends* 2023;2:100011. <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100011>.
- [114] Wu Y, An C, Guo Y. 3D Printed Graphene and Graphene/Polymer Composites for Multifunctional Applications. *Materials (Basel)* 2023;16:5681. <https://doi.org/10.3390/ma16165681>.
- [115] Smay J, Cesarano J, Lewis J. Colloidal Inks for Direct Assembly of 3-D Periodic Structures. *Langmuir* 2002;18. <https://doi.org/10.1021/la0257135>.
- [116] Jiang Y, Guo F, Liu Y, xu Z, Gao C. Three-dimensional printing of graphene-based materials for energy storage and conversion. *SusMat* 2021;1:304–23.

<https://doi.org/10.1002/sus2.27>.

- [117] M'Barki A, Bocquet L, Stevenson A. Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing. *Sci Rep* 2017;7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06115-0>.
- [118] Naficy S, Jalili AR, Aboutalebi SH, Gorkin R, Konstantinov K, Innis P, et al. Graphene Oxide Dispersions: Tuning Rheology to Enable Fabrication. *Mater Horizons* 2014;295–366. <https://doi.org/10.1039/C3MH00144J>.
- [119] Vallés C, Young R, Lomax D, Kinloch I. The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. *J Mater Sci* 2014;49. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8356-3>.
- [120] Zhou B, Chen Z, Cheng Q, Xiao M, Bae G, Liang D, et al. Controlling surface porosity of graphene-based printed aerogels. *Npj 2D Mater Appl* 2022;6:34. <https://doi.org/10.1038/s41699-022-00312-w>.
- [121] Ma J, Wang P, Dong L, Ruan Y, Lu H. Highly conductive, mechanically strong graphene monolith assembled by three-dimensional printing of large graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 2019;534:12–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.096>.
- [122] Xingwei T, Zhou H, Cai Z, Cheng D, He P, Xie P, et al. Generalized 3D Printing of Graphene-Based Mixed-Dimensional Hybrid Aerogels. *ACS Nano* 2018;12. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00304>.
- [123] Song F, Niu Y, Wang N, Chen W, Xie W, Liu B. Fabrication of three-dimensional printed hybrid graphene oxide/calcium alginate network by 3D printing technology with outstanding U(VI) recycling capacity in acidic solution. *Chem Eng J* 2023;457:141245. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141245>.
- [124] García-Tuñón E, Barg S, Franco J, Bell R, Eslava S, D'Elia E, et al. Printing in three dimensions with graphene. *Adv Mater* 2015;27:1688–93. <https://doi.org/10.1002/adma.201405046>.
- [125] Gamba L, Johnson ZT, Atterberg J, Diaz-Arauzo S, Downing JR, Claussen JC, et al. Systematic Design of a Graphene Ink Formulation for Aerosol Jet Printing. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023;15:3325–35.

<https://doi.org/10.1021/acsami.2c18838>.

- [126] Wajahat M, Kim J, Ahn J, Lee S, Bae J, Pyo J, et al. 3D printing of Fe₃O₄ functionalized graphene-polymer (FGP) composite microarchitectures. *Carbon N Y* 2020;167. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.045>.
- [127] Chandrasekaran S, Feaster J, Ynzunza J, Li F, Wang X, Nelson A, et al. Three-Dimensional Printed MoS₂/Graphene Aerogel Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Mater Au* 2022;2. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00014>.
- [128] Wang B, Chen X, Ahmad Z, Huang J, Chang MW. 3D electrohydrodynamic printing of highly aligned dual-core graphene composite matrices. *Carbon N Y* 2019;153:285–97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.030>.
- [129] Zhang Q, Zhang F, Medarametla SP, Li H, Zhou C, Lin D. 3D Printing of Graphene Aerogels. *Small* 2016;12:1702–8. <https://doi.org/10.1002/sml.201503524>.
- [130] Tran TS, Dutta NK, Choudhury NR. Poly(ionic liquid)-Stabilized Graphene Nanoinks for Scalable 3D Printing of Graphene Aerogels. *ACS Appl Nano Mater* 2020;3:11608–19. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02781>.
- [131] Tagliaferri S, Panagiotopoulos A, Mattevi C. Direct ink writing of energy materials. *Mater Adv* 2020;2. <https://doi.org/10.1039/D0MA00753F>.
- [132] xu Z, Gao C. Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Mater Today* 2015;170. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.06.009>.
- [133] Wang F, Jiang Y, Liu Y, Guo F, Fang W, Xu Z, et al. Liquid crystalline 3D printing for superstrong graphene microlattices with high density. *Carbon N Y* 2020;159:166–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.039>.
- [134] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Adv Mater* 2013;25:2554–60. <https://doi.org/10.1002/adma.201204576>.
- [135] Wang Z, Gao W, Zhang Q, Zheng K, Xu J, Xu W, et al. 3D-Printed Graphene/Polydimethylsiloxane Composites for Stretchable and Strain-Insensitive Temperature Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:1344–52. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16139>.

- [136] Kim J, Chang W, Kim D, Yang J-R, Han J, Lee G-W, et al. 3D Printing of Reduced Graphene Oxide Nanowires. *Adv Mater* 2015;27. <https://doi.org/10.1002/adma.201404380>.
- [137] Li L, Secor E, Chen K-S, Zhu J, Liu X, Gao T, et al. High-Performance Solid-State Supercapacitors and Microsupercapacitors Derived from Printable Graphene Inks. *Adv Energy Mater* 2016;6:1600909. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600909>.
- [138] Ambrosi A, Chua CK, Bonanni A, Pumera M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chem Rev* 2014;114:7150–88. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>.
- [139] Insua I, Etzold O, Calafel I, Aguirresarobe R, Calderon M, Fernandez M. Rheological Insight into the 3D Printability of Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogels. *Gels* 2025;11:259. <https://doi.org/10.3390/gels11040259>.
- [140] Navarro C, Meyer J, Sundaram R, Chuvilin A, Kurasch S, Burghard M, et al. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett* 2010;10:1144–8. <https://doi.org/10.1021/nl9031617>.
- [141] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y, Chhowalla M, Shenoy V. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2010;2:581–7. <https://doi.org/10.1038/nchem.686>.
- [142] Ding H, Barg S, Derby B. Direct 3D printing of graphene using capillary suspensions. *Nanoscale* 2020;12. <https://doi.org/10.1039/C9NR10831A>.
- [143] Schneider M, Koos E, Willenbacher N. Highly conductive, printable pastes from capillary suspensions. *Sci Rep* 2016;6:31367. <https://doi.org/10.1038/srep31367>.
- [144] Koos E, Willenbacher N. Capillary Forces in Suspension Rheology. *Science* 2011;331:897–900. <https://doi.org/10.1126/science.1199243>.

