

#### **ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ** ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## Τροποποίηση Χαρακτηρισμός και Αναλυτικές Εφαρμογές Εκτυπωμένων Ηλεκτροδίων Γραφίτη με Νανοσωματίδια Οξειδίου του Κοβαλτίου με Ηλεκτρική Εκκένωση

## ΣΙΑΜΠΑΝΗ ΜΑΡΙΑ

Χημικός

Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία Επιβλέπων καθηγητής : Μάμας Ι. Προδρομίδης

I $\Omega$ ANNINA 2024



#### **UNIVERSITY OF IOANNINA** DEPARTMENT OF ANALYTICAL CHEMISTRY

## Modification, Characterization and Analytical Applications of Graphite Screen-Printed Electrodes Modified with Spark-generated Cobalt Oxide Nanoparticles

SIAMPANI MARIA

Chemist

Master Thesis

Supervising professor: Mamas I. Prodromidis

**IOANNINA 2024** 

Στους γονείς μου, Σταύρο και Νατάσα και στην αδερφή μου, Κατερίνα

#### προλογος

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2020–Οκτώβριος 2022 με επιβλέποντα τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Μάμαντο Προδρομίδη.

Η εργασία διακρίνεται σε δύο μέρη, το Θεωρητικό και το Πειραματικό. Στο Θεωρητικό μέρος αναφέρονται κάποιες εισαγωγικές έννοιες της ηλεκτροχημείας, της εκτύπωσης ηλεκτροδίων μέσω πλέγματος καθώς επίσης και η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με εκκένωση σπινθήρα (spark). Στο Πειραματικό μέρος παρουσιάζεται η ανάπτυξη εκτυπωμένων αισθητήρων γραφίτη και η τροποποίηση της επιφάνειας τους με νανοσωματίδια οξειδίου του κοβαλτίου για του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δείγματα ενεργειακών ποτών.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που ήταν κοντά μου τα δύο χρόνια, χωρίς τη συμβολή των οποίων η ολοκλήρωσή της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν εφικτή.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, Καθηγητή κ. Μάμαντο Προδρομίδη, τόσο για την ανάθεση του θέματος, όσο και την πολύτιμη καθοδήγησή καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να απευθύνω θερμές ευχαριστίες και προς τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους στο κείμενο της εργασίας και την εν γένει πολύτιμη βοήθειά τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφιο Διδάκτορα Αλέξανδρο Λαζανά για την άριστη συνεργασία μας και τη βοήθεια του σε κάθε δυσκολία που παρουσιάστηκε, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα και τις όμορφες εμπειρίες.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την αδιάκοπη στήριξη και εμπιστοσύνη τους, τους φίλους μου για την διαρκή συμπαράσταση και την εμψύχωση που μου προσέφεραν.

6

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	1
1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΝΙΚΕΣ	1
2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	2
2.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΣΠΙΝΘΗΡΑ	3
3. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ1	5
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ2	1
1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ - ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	4
2. ОРГАNOЛOГIA	4
3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΡΑΦΗΤΗ ΜΕ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΣΠΙΝΘΗ	IPA 25
4. ПЕІРАМАТІКН ПОРЕІА	8
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	8
5.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	8
5.2 ΜΕΛΕΤΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	9
5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	1
CoxOyNP/SPEs	1
5.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	1
5.3.2 ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗ.	Σ 33
5.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΣΑΡΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ	5
5.3.4 ЕПІЛОГН НЛЕКТРОЛҮТН	6
5.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ	8
6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ	9
7. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΖΟΝΤΑ	2
8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ $H_2O_2$ KAI ANAKTHΣH Error! Bookmark not defined	Ι.
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	4
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	0

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

#### 1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΝΙΚΕΣ

Ο όρος Ηλεκτροανάλυση ή Ηλεκτροαναλυτική χημεία αναφέρεται στον κλάδο της Αναλυτικής Χημείας, ο οποίος περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσης. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές στηρίζονται σε κάποιο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη (αγωγός ρεύματος), τα ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς και αντισταθμιστικό) και από ένα κύκλωμα μετρήσεως που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή και μέτρηση των ηλεκτρικών σημάτων. Η ποιοτική ή ποσοτική ανάλυση που πραγματοποιείται με χρήση αυτών των τεχνικών βασίζεται στη μέτρηση των ηλεκτρικών μεγεθών (ένταση ρεύματος, δυναμικό, αντίσταση).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι αποτελούσαν τις λιγότερο χρησιμοποιούμενες μεθόδους στην ανάλυση, σε σχέση με τις οπτικές και χρωματογραφικές. Τα τελευταία χρόνια, όμως, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί προς τις τεχνικές αυτές, καθώς πλεονεκτούν έναντι των άλλων τεχνικών, λόγω των εξής χαρακτηριστικών:

- Υψηλή ευαισθησία
- Χαμηλό κόστος απαιτούμενης οργανολογίας
- Ευκολία στη χρήση

 Δυνατότητα σμίκρυνσης του μεγέθους της ηλεκτροχημικής κυψελίδας για εφαρμογές σε αναλύσεις πεδίου

Προς αυτήν τη κατεύθυνση σημαντικό ρόλο έχει παίξει η ανάπτυξη της τεχνολογίας στην κατασκευή ηλεκτροδίων χαμηλού κόστος (π.χ. εκτυπωμένα ηλεκτρόδια με την τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος, screen-printing) [1], [2], [3], [4], [5], η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και η σύνθεση νανοϋλικών με κατάλληλες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να προσδώσουν τις επιθυμητές αναλυτικές ιδιότητες στα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια (ευαισθησλία, εκλεκτικότητα κ.λπ)

#### 2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Μέθοδοι όπως η χημειορόφηση, η δημιουργία χημικών (ομοιπολικών) δεσμών και ο εγκλωβισμός της ηλεκτρενεργής ουσίας σε μήτρα πολυμερούς έχουν επιστρατευθεί με στόχο την ακινητοποίηση τροποποιητών πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου[5].

Η χημειορόφηση βασίζεται στην προσρόφηση της ηλεκτρενεργής ουσίας με τις επιθυμητές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του προσροφημένου ηλεκτροκαταλύτη αναπτύσσονται διάφορες δυνάμεις (ηλεκτροστατικές, Van der Waals) μεσώ των οποίων αυτός συγκρατείται επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων η ακινητοποίηση οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις των π- ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου με τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυσκολία επίτευξης απόλυτα αντιστρεπτής προσρόφησης του τροποποιητή, με αποτέλεσμα να παρατηρείται εκρόφηση της ηλεκτρενεργής ουσίας με το χρόνο.

Μια μεγάλη ποικιλία τεχνικών αναπτύχθηκε στο πλαίσιο έρευνας για τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των εξωτερικών ομάδων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (κυρίως διαφόρων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα αι ηλεκτροδίων οξειδίων μετάλλων) και διάφορων χημικών μορίων και βιομορίων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι αντιδράσεις σιλανοποίησης σε επιφάνειες οξειδίων μετάλλων μεταξύ των ελεύθερων υδροξυλομάδων του υλικού και τροποποιημένων μεθοξυ – ή χλωρο – σιλανίων, τα οποία φέρουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες για την περαιτέρω τροποποίηση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων.

Τέλος, η κατασκευή αισθητήρων μέσω του εγκλωβισμού της ηλεκτρενεργής ουσίας σε κάποιο πολυμερές παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα τα οποία συνίστανται στην ευκολία παρασκευής των ηλεκτροδίων, στην ελεγχόμενη και επαναλήψιμη απόθεση του μείγματος πολυμερούς/ηλεκτρενεργής ουσίας, στη σταθερότητα της επικάλυψης με το χρόνο και στη συμβατότητα της μεθόδου με μεγάλο αριθμό ουσιών.

Οι κυριότερες τεχνικές για τη χημική τροποποίηση των ηλεκτροδίων είναι:

δημιουργία επικάλυψης με εμβάπτιση: το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται σε αραιό διάλυμα του τροποποιητή
και η διαδικασία ολοκληρώνεται με την εξάτμιση του, πτητικού κατά προτίμηση, διαλύτη.

εναπόθεση σταγόνας και εξάτμιση του διαλύτη: ένας μικρός όγκος διαλύματος της ηλεκτρενεργής ουσίας
αποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ακολουθούμενη από εξάτμιση του διαλύτη.

επικάλυψη με στροφοδίνη (spin coating): όμοια με την παραπάνω τεχνική πραγματοποιείται εναπόθεση
σταγόνας με τη διαφορά ότι η εξάτμιση του διαλύτη γίνεται μέσω γρήγορης περιστροφής του ηλεκτροδίου. Η

12

τεχνική αυτή είναι ιδανική στην περίπτωση πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός λεπτού και ομοιόμορφου υμενίου επίστρωσης.

 ηλεκτροπολυμερισμός: πραγματοποιείται εμβάπτιση του ηλεκτροδίου σε διάλυμα μονομερούς και μέσω εφαρμογής κατάλληλης ηλεκτρικής τάσης το μονομερές οξειδώνεται με αποτέλεσμα την παραγωγή ενεργών ενδιάμεσων προϊόντων (ελεύθερες ρίζες), τα οποία με τη σειρά τους πολυμερίζονται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

#### 2.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΣΠΙΝΘΗΡΑ

Η τροποποίηση ηλεκτροδίων με τη μέθοδο εκκένωσης σπινθήρα αποτελεί μία ανερχόμενη τεχνική η οποία επιτρέπει την κατασκευή εξαιρετικά ευαίσθητων ηλεκτροχημικών αισθητήρων, αξιοποιώντας χαμηλού κόστους ηλεκτρόδια μιας χρήσης, όπως εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη και μικροηλεκρόδια ανθρακονήματος.

Η διαδικασία τροποποίησης βασίζεται στη χρήση λεπτού αγώγιμου υλικού (π.χ κομμάτι μετάλλου ή γραφίτη) σε σχήμα ακίδας, το οποίο τοποθετείται σε κοντινή απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στην εφαρμογή υψηλής (800 - 1200 V DC) (Σχήμα 2A) μεταξύ των δύο σημείων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία καναλιού πλάσματος.



Σχήμα 1: Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου τροποποίησης σπινθήρα. Τροφοδοτικό ΗV που περιέχει συστοιχία Cockroft – Walton εξοπλισμένη με σειρά πυκνωτών, C<sub>int</sub>; Πυκνωτής εξόδου, C<sub>ext</sub>. Το L αντιπροσωπεύει την επαγωγή των καλωδίων μεταξύ του τροφοδοτικού και του διακένου σπινθήρα, που αποτελείται από SPE και την μεταλλική πινέζα. Η σύνδεση του παλμογράφου μέσω ενός διαιρέτη τάσης, που υποδεικνύεται με διακεκομμένη γραμμή, επιτρέπει την καταγραφή των χαρακτηριστικών τάσης-χρόνου των εκκενώσεων σπινθήρα[6]

Ταυτόχρονα παρατηρείται εμφάνιση σπινθηρισμού ως αποτέλεσμα της σύντομης ροής ρεύματος μέσω του αγώγιμου καναλιού πλάσματος. Στην πραγματικότητα, ένας μόνο σπινθήρας οδηγεί σε πολλαπλές εκκενώσεις, ο αριθμός των οποίων ελέγχεται από το ηλεκτρικό κύκλωμα της γεννήτριας σπινθήρα. Κάθε σπινθήρας προκαλεί τοπικά σημαντική άνοδο της θερμοκρασίας (σε ορισμένες περιπτώσεις >20000K)[7], με αποτέλεσμα την ατμοποίηση μικρών ποσοτήτων του υλικού του ηλεκτροδίου. Η απελευθέρωση του ατμοποιημένου υλικού οφείλεται στην αλληλεπίδραση με τα θετικά φορτισμένα ιόντα μορίων αέρα, τα οποία δημιουργούνται κατά την πρωταρχική εκκένωση ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο τροφοδοσίας, και διαβρώνουν το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο[8]. Στη συνέχεια, το παραγόμενο νέφος του υλικού (ή της οξειδωμένης μορφής του υλικού) ψύχεται (φυσικά ή με ροή κάποιου αερίου) με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσωματιδίων τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Το σχήμα και μέγεθος των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο υλικό, την ποσότητα ενέργεια που διαχέεται κατά την εκκένωση και τον ρυθμό ψύξης, και συνεπώς μπορεί να ελεγχθεί[9]. Η τροποποίηση των ηλεκτροδίων πραγματοποιείται από τρισδιάστατη συσκευή εντοπισμού θέσης( G-code), η οποία ελέγχεται μέσω πλακέτας Arduino uno με τη βοήθεια λογισμικού grbl( Σχήμα 2B).



Σχήμα 2: Αυτόματη διάταξη τροποποίησης ηλεκτροδίων. Α: Πηγή υψηλής τάσης και μονάδα τρισδιάστατου εντοπισμού θέσης. Β: Λογισμικό G-code. Τροποποιημένα ηλεκτρόδια και τα αντίστοιχα μοτίβα θέσεων για τροποποιήσεις C: 20, D: 44 και E:203 εκκενώσεων σπινθήρα[6]

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου έχουν ως εξής[10], [11], [12], [13], [14]:

• Απλότητα: Η βασική οργανολογία περιορίζεται στη χρήση τροφοδοτικού και μίας μεταλλικής πινέζας

 Ταχύτητα: Ο χρόνος τροποποίησης για εφαρμογή 100 σπινθήρων σε ένα ηλεκτρόδιο είναι περίπου 1 – 2 λεπτά

 «Πράσινη» μέθοδος: Η διαδικασία τροποποίησης είναι απαλλαγμένη από οργανικούς διαλύτες και διαλύματα χημικών ουσιών

Επιτρέπει την σύνθεση νανοσωματιδίων με μεγάλης καθαρότητα επιφάνειας χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση προτύπων (template – free)

#### 3. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Η τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος βασίζεται σε ένα μελάνι (θιξοτροπικό υλικό που ρευστοποιείται υπό πίεση αντιστρεπτά) το οποίο κινούμενο υπό πίεση με τη βοήθεια ενός ελαστικού σαρώθρου (squeegee) μέσω ενός πλέγματος – εκμαγείου (screen), εκτυπώνεται στο επιθυμητό υπόστρωμα και στη συνέχεια, το εκτυπωμένο υλικό, θερμαίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας προκειμένου να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες[5], [15].

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια είναι επίπεδα, διαφόρων σχημάτων και αποτελούνται από αγώγιμες και μονωτικές στρώσεις, το πάχος των οποίων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο πλέγμα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 15-30 μm.

Η εκτύπωση ξεκινά με την τοποθέτηση του κατάλληλου πλέγματος επάνω από το υπόστρωμα στο οποίο θα γίνει η εκτύπωση. Το μέγεθος και το σχήμα της εκτύπωσης καθορίζεται από το πλέγμα. Η περιοχή του πλέγματος που λειτουργεί ως εκμαγείο είναι πορώδης, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια είναι συμπαγής (τυφλή). Το μελάνι τοποθετείται στην επιφάνεια του πλέγματος και με τη βοήθεια του ελαστικού σαρώθρου κινείται υπό πίεση πάνω στην επιφάνεια του πλέγματος και εκτυπώνεται στο υπόστρωμα.

Καθώς το σάρωθρο περνά επάνω από την επιφάνεια του πλέγματος, το πιέζει σταδιακά επάνω στο υπόστρωμα (το πλέγμα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα), το μελάνι περνά μέσα από τις οπές του πλέγματος, αφήνοντας έτσι το επιθυμητό αποτύπωμα επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αμέσως μετά το πέρασμα του σαρώθρου το πλέγμα επανέρχεται σταδιακά στην αρχική του θέση αφήνοντας το αποτύπωμα του μελανιού άθικτο. Το υπόστρωμα συγκρατείται στην επιφάνεια της κινητής βάσης του εκτυπωτή με τη βοήθεια μεταλλικών υποδοχέων αλλά κυρίως με το κενό, το οποίο δημιουργείται στο κέντρο της βάσης. Η αρχή λειτουργίας της εκτύπωσης μέσω πλέγματος φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3 : Αρχή λειτουργίας της εκτύπωσης μέσω πλέγματος[16]

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια αποτελούνται συνήθως από τρεις ή τέσσερις στρώσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4 (, πρώτα εκτυπώνεται μια αγώγιμη στρώση αργύρου ή γραφίτη ώστε τα ηλεκτρόνια να κυκλοφορούν ελεύθερα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ποτενσιοστάτη. Η δεύτερη στρώση αποτελείται από το μελάνι γραφίτη και καλύπτει την προηγούμενη στρώση αργύρου στο σημείο, που θα εκτυπωθεί η τρίτη στρώση του ενεργού υλικού, αποτρέποντας την επαφή του Ag με το διάλυμα εργασίας. Τέλος εκτυπώνεται η στρώση με το μονωτικό υλικό (dielectric layer), το οποίο καλύπτει την υπόλοιπη επιφάνεια του αργύρου. Είναι προφανές, ότι ανάλογα με το σχεδιασμό των πλεγμάτων είναι δυνατή η κατασκευή μεμονωμένων ηλεκτροδίων ή ακόμη και ολοκληρωμένων ηλεκτροχημικών στοιχείων (ηλεκτρόδια εργασίας, αναφοράς και βοηθητικού στο ίδιο υλικό στήριξης).

Στο εμπόριο διατίθεται μια μεγάλη ποικιλία μελανιών όπως Ag, Au, Pt, Pd, Ag/AgCl, γραφίτη κ.λπ., τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και των βοηθητικών ηλεκτροδίων.

# 

**Σχήμα 4**: Πλέγμα εκτύπωσης για τη συστοιχία ηλεκτροδίων: αγώγιμης επίστρωσης (πάνω), της επίστρωσης του μονωτικού υλικού (μεσαία) και της τελικής μορφής του ηλεκτροδίου (κάτω).

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν:

i) η διερεύνηση της τροποποίησης εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη (graphite screen-printed electrodes, graphite SPEs) με νανοσωματίδια κοβαλτίου με άμεση ηλεκτρική εκκένωση (sparking or electrical discharge) μεταξύ των ηλεκτροδίων και μεταλλικού κοβαλτίου σε συνθήκες περιβάλλοντος

ii) ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων επιφανειών με διάφορες φυσικοχημικές τεχνικές και η αποτίμηση της ηλεκτροκαταλυτικής τους συμπεριφοράς στην οξείδωση/αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
iii) η κατασκευή ενός αμπερομετρικού αισθητήρα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και η διερεύνηση των πειραματικών συνθηκών για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του, και

iv) η εφαρμογή των παραγόμενων αισθητήρων για τον προσδιορισμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ενεργειακά ποτά (energy drinks).

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ενεργειακά ποτά αποτελούν μια κατηγορία ανθρακούχων ποτών που έχει γίνει πολύ δημοφιλής τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Τα βασικά συστατικά τους είναι η καφεΐνη (έως 0,04% w/v), το διοξείδιο του άνθρακα και διάφορες ενώσεις όπως σάκχαρα, άλατα, ταυρίνη, αμινοξέα και υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β [17]. Περιέχουν επίσης μεγάλο αριθμό αντιοξειδωτικών ενώσεων (AOX) οι οποίες καταστέλλουν την οξειδωτική διαδικασία που οφείλεται στην παρουσία οξυγόνου, παραγώγων αυτού, καθώς και σε ελεύθερες ρίζες [18]. Ωστόσο, η ροή ηλεκτρονίων μεταξύ πολλαπλών αντιοξειδωτικών ενώσεων μπορεί επίσης να παράγει προ οξειδωτικούς μεσολαβητές (POX) παρουσία οξυγόνου. Ενώ οι δυσμενείς επιδράσεις των δραστικών παραγώγων του οξυγόνου και των ελεύθερων ριζών συνήθως ρυθμίζονται από πολλαπλές προστατευτικές αποκρίσεις in vivo, σε σκευάσματα τροφίμων και ποτών, όπως τα ενεργειακά ποτά, οι αντιδράσεις μεταξύ οξειδοαναγωγικά δραστικών ενώσεων και οξυγόνου δεν μπορεί να ρυθμιστεί.

Τα ενεργειακά ποτά αποτελούν σύνθετα μείγματα συστατικών, συμπεριλαμβανομένων πολλαπλών συντηρητικών και αναγωγικών ενώσεων, γεγονός που σε συνδυασμό με το χαμηλό τους pH, τα καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για την εκδήλωση προ οξειδωτικής δράσης, η οποία θα μπορούσε να ευθύνεται για την παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κατά την αποθήκευση τους[19]

Μεταξύ των περιεχόμενων αντιοξειδωτικών, το ασκορβικό οξύ (AA) φαίνεται να συμβάλλει περισσότερο στην παραγωγή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στα ενεργειακά ποτά. Το ασκορβικό οξύ, καθώς και κάποια άλατα του, χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά στα αναψυκτικά, για την καταστολή των αντιδράσεων οξείδωσης. Συνεπώς, τόσο το ασκορβικό οξύ όσο και τα οξειδωμένα ενδιάμεσά του εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση,

21

προσφέροντας ηλεκτρόνια ή άτομα υδρογόνου στον οξειδωτικό παράγοντα, ενώ τα ίδια υφίστανται διαδοχική οξείδωση[20]

Σε υδατικά διαλύματα χαμηλού pH, όπως τα ενεργειακά ποτά, είναι δυνατή η οξείδωση του ασκορβικού οξέος παρουσία οξυγόνου προς σχηματισμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, προτού οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις οδηγήσουν σε αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Οι χρόνοι των αντιδράσεων καθορίζονται από το pH και τη θερμοκρασία, ωστόσο, υπό κανονικές συνθήκες το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παράγεται σχετικά αργά. Η παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις μεταξύ του AA (H<sub>2</sub>A, HA<sup>-</sup>, HA<sup>-</sup>), της οξειδωμένης μορφής του (δέϋδρο ασκορβικό οξύ, DHA) και του διαλυμένου οξυγόνου (προ οξειδωτική δράση)[21]

- $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$
- $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- $\bullet \text{ } O_2^{-\cdot} + HA^{\cdot} \rightarrow DHA + H2O2$
- $HO_2$  + HA  $\rightarrow$  DHA + H2O2
- $HO_2^- + H_2A$  or  $HA^- \rightarrow H_2O_2 + HA^-$

Δεδομένου ότι η προ οξειδωτική ή αντιοξειδωτική δράση που λαμβάνει χώρα στα πολύπλοκα συστήματα των ενεργειακών ποτών δεν μπορεί να καθοριστεί από τις ιδιότητες ενός και μόνο συστατικού, η σύνθεση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> απεικονίζεται με τη μορφή σχεδιαγράμματος (Σχήμα 5) όπου φαίνονται οι αντιδράσεις μεταξύ AA και διαφόρων σωματιδιακών του μορφών με το μοριακό οξυγόνο που προωθούν ή καταστέλλουν την παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[22], [23], [24], [25], [26], [27], [28].



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσία μοριακού οξυγόνου[22]

Τα τελευταία χρόνια έχουν υπάρξει αρκετές έρευνες σχετικά με την παραγωγή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε διάφορα τρόφιμα. Η παραγωγή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> έχει επιβεβαιωθεί κατά την παραγωγή μπύρας και τη ζυθοποίηση και οφείλεται στη δράση της L-κυστεϊνης και πρωτεϊνών πλούσιων σε θιόλες αντίστοιχα[23] Ακόμα ένα παράδειγμα είναι η παραγωγή υπεροξειδίου στα πολυφαινολικά ποτά όπως το κακάο [29], το πράσινο [30], [31], [32], [33] και το μαύρο τσάι [31], [33], το κόκκινο κρασί [32], και σε παρόμοια, πλούσια σε φαινόλες, ποτά υπό κανονικές συνθήκες.

Ο ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του  $H_2O_2$  πραγματοποιείται συνήθως με χρήση ηλεκτροδίων τροποποιημένων με ευγενή μέταλλα τα οποία, παρά την ευρεία εφαρμογή τους μειονεκτούν λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής. Μία εναλλακτική προσέγγιση είναι η χρήση ηλεκτροδίων τροποποιημένων με σπινέλια (spinel) ( $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$ , όπου  $A^{2+}$ και  $B_2^{3+}$  είναι κατιόντα μετάλλων και  $X_4^{2-}$  είναι κάποιο χαλκογόνο όπως το οξυγόνο [34], [35], [36], [37] ή το θείο [38], [39]), από σιδηρο-μαγνητικά υλικά (Fe, Co and Ni), τα οποία διαθέτουν ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος ικανό να πραγματοποιήσει την οξείδωση ή αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου, συνήθως υπό αλκαλικές συνθήκες.

Η δική μας προσέγγιση αφορά την επιτόπια τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων (SPEs) με νανοσωματίδια οξειδίου του κοβαλτίου (Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs), χρησιμοποιώντας μία πράσινη μέθοδο, την εκκένωση σπινθήρα η οποία προκύπτει μεταξύ του μεταλλικού κοβαλτίου και των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα τη άμεση τροποποίηση της επιφάνειας τους, και κατά συνέπεια, τη βελτίωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων τους ως προς το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Αυτή η τεχνική συνάδει με την πράσινη και την απλή φιλοσοφία των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων και έχει αποδειχθεί ως μία ευέλικτη μέθοδος για την παραγωγή ηλεκτροκαταλυτών (Mo NPs [40], Au NPs [41], [42], Ag NPs [43], ανθρακικών νανοϋλικών [44], [45], [46]) σε διάφορες ηλεκτροαναλυτικές εφαρμογές. Η επιτυχημένη τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με νανοσωματίδια κοβαλτίου (Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NPs) επιβεβαιώθηκε με μικροσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Επιπλέον, παρουσιάζεται η αναλυτική χρήση των παραγόμενων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPEs σε δείγματα ενεργειακών ποτών για τον προσδιορισμό του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ - ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

To H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 wt.% σε H<sub>2</sub>O) αγοράστηκε από την εταιρία Supelco. Τα πρότυπα διαλύματα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρασκευάζονταν καθημερινά από το διάλυμα παρακαταθήκης με διαδοχικές αραιώσεις με διπλά απεσταγμένο νερό (DDW). Το ενζυμικό διάλυμα καταλάσης (M.W~ 240,000, ≥ 200,000 U mL<sup>-1</sup>) ζωικής προέλευσης (από βόειο συκώτι) αγοράστηκε από την εταιρία Sigma και διατηρήθηκε στους 4 °C. Για την παρασκευή του διαλύματος ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Merck. Της ίδιας εταιρίας ήταν και τα χλωριούχο κάλιο (KCl) και το διένυδρο φωσφορικό άλας νατρίου (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του ισότονου ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (phosphate buffered saline – PBS), ασκορβικό οξύ, καφεΐνη και Dγλυκόζη. Το εξααμμωνιοχλωριούχο ρουθήνιο (hexaammineruthenium(III) chloride/ RuHex) αγοράστηκε από την εταιρία Fluka. Το κομμάτι μεταλλικού κοβαλτίου (καθαρότητας 99.99 wt.%) που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή της ακίδας κοβαλτίου για την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση αγοράστηκε από τη εταιρεία Sigma – Aldrich.

#### 2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή Autolab PGSTAT12/FRAII (Metrohm Autolab) σε μία συμβατική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα μη τροποποιημένα ή τα τροποποιημένα με νανοσωματίδια οξειδίου του κοβαλτίου εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα λευκόχρυσου και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl 3M KCl (IJ

Cambria) και συνεπώς όλες οι τιμές τάσης στην παρούσα εργασία αναφέρονται ως προς το δυναμικό αυτού του ηλεκτροδίου.

Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα (CVs) καταγράφηκαν σε 0.1, 0.5 και 1M NaOH, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 0.05 Vs<sup>-1</sup>. Οι μετρήσεις αμπερομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε 0.5 M NaOH σε τάση 0.3 V. Τα φάσματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) καταγράφηκαν σε 0.5 M NaOH στο εύρος συχνοτήτων από 100 kHz έως 0.1 Hz χρησιμοποιώντας ένα ημιτονοειδές σήμα διέγερσης πλάτους 10 mV (rms) το οποίο υπερτέθηκε σε δυναμικό DC 0.120 V ή 0.500 V. Οι μετρήσεις χρονοκουλομετρίας διπλού βήματος πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα 1 mM RuHex σε 0.1 M KCl, στα -0.5 V και 0.2 V με διάρκεια βήματος 3 δευτερόλεπτα [47]

Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν σε υψηλό κενό (2x10<sup>-9</sup> mbar) χρησιμοποιώντας μια διάταξη της εταιρείας SPECS GmbH με μονοχρωματική πηγή MgKa (hv=1253.6 eV) και έναν ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos-100. Η ενεργειακή ανάλυση ορίστηκε στα 1.18 eV και η γωνία απογείωσης του φωτοηλεκτρονίου ήταν 45° σε σχέση με την κανονική επιφάνεια. Τα φάσματα ελήφθησαν με βήμα 0.05 eV και χρόνο παραμονής 1 s. Όλες οι τιμές ενέργειες δέσμευσης αναφέρονται σε σχέση με την κορυφή του πυρήνα C1s στα 284.6 eV. Η φασματική ανάλυση έγινε μετά την αφαίρεση του σήματος υποβάθρου (Shirley) και την ανάλυση των κορυφών με μεικτές Gaussian-Lorentzian συναρτήσεις με το λογισμικό (WinSpec, Πανεπιστήμιο Namur, Βέλγιο). Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με πηγή FEG (FE-SEM) (Phenom Pharos, G2, Thermo scientific) με τάση 12 kV σε επιχρωμιωμένα δείγματα με καθοδική ιοντοβολή (Sputter coater Ouorum Q150T ES plus).

#### 3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΡΑΦΗΤΗ ΜΕ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΣΠΙΝΘΗΡΑ

Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν με το μελάνι γραφίτη Loctite PF-407A της εταιρείας Henkel (Βέλγιο) πάνω σε φύλλα πολυεστέρα πάχους 175 μm της εταιρείας Mac Dermid (Ηνωμένο Βασίλειο) τα οποία πριν τη εκτύπωση καθαρίστηκαν με ισοπροπανόλη. Η εκτύπωση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με τον εκτυπωτή E2, EKRA (Γερμανία) χρησιμοποιώντας πλέγματα 195-mesh (77/195-48 PW, SEFAR PET 1500) και σάρωθρο πολυουρεθάνης (75 durometer).

Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν σε σειρές των είκοσι ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια αποτελούνται από μία αγώγιμη στρώση γραφίτη που καταλήγει σε ένα ορθογώνιο άκρο, το οποίο

χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική επαφή με τον ποτενσιοστάτη, και σε ένα κυκλικό άκρο, το οποίο αποτελεί την ενεργό επιφάνεια (διαμέτρου 4 mm) του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 6: Α) Πλέγμα εκτύπωσης ηλεκτροδίων. Β) Εκμαγείο εκτύπωσης. Γ) Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη.

Μετά την εκτύπωση του μελανιού ακολούθησε θερμική κατεργασία σε καλά αεριζόμενο πυριαντήριο στους 90 °C για 60 min. Τα ηλεκτρόδια αποθηκεύτηκαν σε σακουλάκια συσκευασίας με ziplock με ξηραντικό φακελάκι σε κλειστό χώρο. Πριν τη χρήση τους η επιφάνεια πάνω από την ενεργό επιφάνεια καλύφθηκε με μια μονωτική ταινία ώστε η ενεργός επιφάνεια να μη μεταβάλλεται με τη στάθμη του διαλύματος μέτρησης.

Το ηλεκτρόδιο ακίδας κοβαλτίου παρασκευάστηκε σε μία αυτοσχέδια συσκευή τήξης ηλεκτρικού τόξου υπό κενό με ηλεκτρόδιο βολφραμίου σε συνεχές ρεύμα 120 Α. Η τήξη πραγματοποιήθηκε σε ροή αργού υψηλής καθαρότητας πάνω σε ψυχόμενη με νερό επιφάνεια χαλκού και το τελικό προϊόν, σε σχήμα μηνίσκου, κόπηκε σε λεπτές φέτες με μεταλλικό πριόνι. Πριν τη χρήση τους οι ακίδες κοβαλτίου καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη [14].

Η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο «γραμμικής» ηλεκτρικής εκκένωσης σπινθήρα (linear spark discharge) [6], [28]. Το ηλεκτρόδιο ακίδας μεταλλικού κοβαλτίου συνδέθηκε στην κάθοδο (–) και το εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη στην άνοδο (+) ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης, σε παράλληλη σύνδεση με εξωτερικό πυκνωτή (2.8 nF). Η κίνηση του ηλεκτροδίου ακίδας κοβαλτίου ελέγχεται από μία διάταξη καθορισμού θέσης τριών διαστάσεων (x-y-z

positioning device) η οποία ελέγχεται από το κατάλληλο λογισμικό (G-code) μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα δύο ηλεκτρόδια (ακίδα κοβαλτίου και εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη) τοποθετούνται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους, περίπου 1 mm, έως ότου προκύψει ηλεκτρική εκκένωση με πρόκληση σπινθήρα, σε τάση 1.2 kV DC. Η διαδικασία «γραμμικής» λειτουργίας σπινθήρα επιτεύχθηκε με κατάλληλη τροποποίηση των συντεταγμένων του κώδικα G-code με στόχο τη δημιουργία παράλληλων γραμμών στο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, οροθετήθηκαν οι κινήσεις του ηλεκτροδίου ακίδας στον οριζόντιο άξονα με βάση τις διαστάσεις της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, ενώ παραλήφθηκαν οι κινήσεις στον κάθετο άξονα, με αποτέλεσμα μια συνεχής γραμμική σάρωση. Ο αριθμός των γραμμών καθορίστηκε από τη μεταξύ τους απόσταση, η οποία μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 0.15 mm και 0.4 mm, οι οποίες αντιστοιχούν σε 20 και 7 γραμμές σάρωσης, αντίστοιχα[48]. Η ταχύτητα κίνησης του ηλεκτροδίου ακίδας ήταν 200 mm/min. Η πειραματική διάταξη για την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων φαίνεται στο **Σχήμα 7**, ενώ λεπτομερής περιγραφή της διάταξης και της λειτουργίας του τροφοδοτικού υψηλής τάσης δίνονται στην αναφορά [6], [48], [49]



Σχήμα 7 : Πειραματική διάταξη για την τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση. Κεντρικά παρουσιάζεται η αυτοματοποιημένη διάταξη. Επάνω και αριστερά φαίνεται σε μεγέθυνση η ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Κάτω και δεξιά δίνεται η εικόνα SEM του εκτυπωμένου ηλεκτροδίου γραφίτη μετά από τροποποίηση με 9 γραμμές σάρωσης.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς οι μετρήσεις αμπερομετρίας έγιναν σε 10.0 mL 0.5 M NaOH σε δυναμικό 0.3 V, υπό μέτρια ανάδευση. Μετά τη λήψη σταθερού ρεύματος υποβάθρου ακολούθησαν προσθήκες προτύπων διαλυμάτων H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> τελικής συγκέντρωσης 1-102 μM. Για τον προσδιορισμό του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ενεργειακά ποτά, οι μετρήσεις αμπερομετρίας έγιναν όπως περιγράφεται παραπάνω σε 8.0 mL 0.5 M NaOH (λήψη του ρεύματος υποβάθρου) και ακολούθησε προσθήκη 2.0 mL δείγματος.

Τα δείγματα ενεργειακών ποτών αγοράστηκαν από την τοπική αγορά. Τα δείγματα ανακινήθηκαν επαρκώς με το χέρι, διηθήθηκαν με μεμβράνες 0,45 μm (Millipore) και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων (EMAG Emmi D30, 150 W) για 10 λεπτά, προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, από κάθε ενεργειακό ποτό παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν τρία δείγματα που περιείχαν: Δείγμα (A), 1000 μL δείγματος, 500 μL H<sub>2</sub>O και 500 μL 2 M NaOH. Δείγμα (B), 950 μL δείγματος, 50 μL 5.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 μL H<sub>2</sub>O και 500 μL 2 M NaOH. Δείγμα (Γ), 1000 μL δείγματος, 480 μL 0.1 M PBS pH 6, 20 μL καταλάση. Μετά από ήπια περιστροφική ανάδευση για 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου ακολούθησε προσθήκη 500 μL 2 M NaOH. Το ρυθμιστικό διάλυμα PBS pH 6, χρησιμοποιείται για να διασφαλιστεί η μέγιστη ενζυμική δραστικότητα της καταλάσης [50], [51].

Ο προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης έγινε με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης (τρεις προσθήκες πρότυπου διαλύματος τελικής συγκέντρωσης 25 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Κατά την κατασκευή των διαγραμμάτων σταθερής προσθήκης, η τιμή ρεύματος σταθερής κατάστασης του δείγματος (Γ) αφαιρέθηκε από τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος που καταγράφηκαν στα δείγματα (Α) και (Β). Οι μετρήσεις στα δείγματα (Α-Γ) έγιναν με διαφορετικά ηλεκτρόδια και οι τιμές αναφέρονται στον αριθμητικό μέσο όρο και την τυπική απόκλιση των μετρήσεων με τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια σε κάθε δείγμα.

#### 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 5.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Οι εικόνες SEM των μη τροποποιημένων και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση με ακίδα κοβαλτίου στα 1,2 kV σε συνθήκες περιβάλλοντος φαίνονται στο **Σχήμα 8**. Είναι προφανές ότι ενώ το μη τροποποιημένο SPE έχει μια συμπαγή πολυεπίπεδη δομή γραφίτη, η επιφάνεια του τροποποιημένου SPE εμφανίζει αποφυλλοποιημένο γραφίτη εμπλουτισμένο με ομοιόμορφα διεσπαρμένα νανοσωματίδια. Η μέση διάμετρος νανοσωματιδίων είναι 163 ± 73 nm. Από τη χαρτογράφηση με φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (Energy dispersive spectroscopy-EDS) που φαίνεται στα **Σχήματα 8C-E**, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν περιοχές πλούσιες σε κοβάλτιο (με κόκκινο χρώμα) και οξυγόνο (με πράσινο χρώμα) κάτι που επιβεβαιώνει το σχηματισμό νανοσωματιδίων οξειδίου του κοβαλτίου ομοιόμορφης κατανομής στην τροποποιημένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 8: Εικόνες SEM του (A) μη-τροποποιημένου και (B) τροποποιημένου SPE με ηλεκτρική εκκένωση με ακίδα κοβαλτίου. Χαρτογράφηση EDS του (C) άνθρακα, (D) κοβαλτίου και (E) οξυγόνου στο τροποποιημένο SPE.

#### 5.2 ΜΕΛΕΤΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες XPS στην επιφάνεια ενός Co-spark SPE (Σχήμα 9A,C) και ενός Co-spark SPE μετά την επεξεργασία του με πέντε σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας μεταξύ 0.0 και 0.7 V σε 0.5 M NaOH (ονομάζεται Co-spark SPE-NaOH) (Σχήμα 9B,D). Το φάσμα Co2p περιλαμβάνει δύο κύριες κορυφές που αντιστοιχούν σε τροχιακά σπιν 2p1/2 και 2p3/2. Οι ενέργειες δέσμευσης των 2p1/2 και 2p3/2 διαφέρουν κατά 15.3 eV στο Co-spark SPE και 15.8 eV στο Co-spark SPE-NaOH, υποδεικνύοντας μια διαφορά 0.5 eV για τα δύο ηλεκτρόδια. Στο Co-spark SPE, το τροχιακό 2p3/2 είναι αποσυνελιγμένα σε δύο κορυφές στα 781.2 eV και 782.9 eV που αντιστοιχούν στην παρουσία Co(III) και Co(II), αντίστοιχα. Η κορυφή δορυφόρου (satellite) στα 787.0 eV αποδίδεται στην ύπαρξη σωματιδίων Co(II) [52]. Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες [52] [53] οι παρατηρούμενες κορυφές και θέσεις υποδεικνύουν το σχηματισμό του Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> σπινελίου.

Στην περίπτωση του Co-spark SPE-NaOH, που φαίνεται στο Σχήμα 9B, οι δύο προσαρμοσμένες κορυφές στο τροχιακό 2p3/2 μετατοπίζονται σε υψηλότερες ενέργειες δέσμευσης (781.6 και 783.1 eV). Η μετατόπιση των κορυφών για το Co-spark SPE-NaOH σε συνδυασμό με τη διαφορά του ενεργειακού διαχωρισμού (περίπου

0.5 eV) μεταξύ των τροχιακών 2p1/2 και 2p3/2 στα δύο ηλεκτρόδια καθώς και η έλλειψη της χαρακτηριστικής κορυφής δορυφόρου στο φάσμα του Co-spark SPE-NaOH οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα σωματίδια Co(II) υπάρχουν μόνο στο Co-spark SPE. Αντίθετα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι και οι δύο κορυφές στα 781.6 και 783.1 eV αποδίδονται σε σωματίδια Co(III) [53]. Ωστόσο, είναι προφανές ότι το Co(III) στα 781.6 eV στο τροχιακό 2p3/2 στο Co-spark SPE NaOH μπορεί να αποδοθεί στο ίδιο είδος Co(III) που υπάρχει και στο Co-spark SPE, ενώ το η κορυφή στα 783.1 eV μπορεί να αποδοθεί στο CoOOH, δηλαδή του υλικού που προκύπτει από την προσρόφηση OH<sup>-</sup> και την ταυτόχρονη οξείδωση του CoO (782.9 eV σε τροχιά 2p3/2 στο Co-spark SPE) σύμφωνα με χημική εξίσωση,

 $CoO + OH \rightarrow CoOOH + e$ -.

Η κορυφή φωτοηλεκτρονίου C1s αποσυνελίσσεται σε τέσσερις κορυφές στο Co-spark SPE και σε τρεις κορυφές στο Co-spark SPE-NaOH, αντίστοιχα όπως φαίνεται στο Σχήμα 9. Το βασικό πλαίσιο άνθρακα αποτελείται από C-C/C=C δεσμούς, ενώ σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης, και στα δύο δείγματα, μια μικρή κορυφή αποδίδεται στο δεσμό C-Co. Ο σχηματισμός του δεσμού C-Co μπορεί να είναι εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, έως 20000 K [54], που αναπτύσσονται τοπικά κατά τη δημιουργία του σπινθήρα.



**Σχήμα 9**: Τα φάσματα των (A, B) Co 2p και (C, D) C 1s των επιφανειών (A, C) Co-spark SPE και (B, D) Co-spark SPE-NaOH έπειτα από πέντε σαρώσεις κυκλικής βολταμμετρίας από 0.0 σε 0.7 V σε 0.5 M NaOH.

#### 5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ CoxOyNP/SPEs

#### 5.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Ο προσδιορισμός της ενεργούς επιφάνειας των ηλεκτροδίων  $Co_xO_yNP/SPEs$  έγινε με χρονοκολουμετρία διπλού βήματος δυναμικού σε 1 mM εξααμμωνιοχλωριούχου ρουθηνίου (RuHex) σε 0.1 M KCl. Ο συντελεστής διάχυσης (D<sub>o</sub>) του RuHex είναι 9.1 x  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Το δυναμικό εκκίνησης (E<sub>i</sub>) ορίστηκε στα -0.5 V, το τελικό δυναμικό (E<sub>f</sub>) στα 0.2 V και ο χρόνος μέτρησης 3 s. Ένα σταθερό δυναμικό 0.2 V εφαρμόστηκε για χρόνο τριών δευτερολέπτων πριν από κάθε μέτρηση. Οι τιμές των E<sub>i</sub> και E<sub>f</sub> εεπιλέχθηκαν σύμφωνα με τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του RuHex[47]. Το συνολικό φορτίο υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση Cotrell (Eξ. 1)[15].

$$Q_t = \frac{2nFAC_0 D_0^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \tag{E\xi.1}$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, F η σταθερά Faraday (96485 C/mol), D<sub>o</sub> ο συντελεστής διάχυσης της οξειδοαναγωγικής ένωσης (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), C<sub>o</sub> η συγκέντρωση της οξειδοαναγωγικής ένωσης στο διάλυμα (moL cm<sup>-3</sup>) και A η ηλεκτρενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου (cm<sup>2</sup>).

Η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπολογίστηκε από την κλίση (S) των αντίστοιχων διαγραμμάτων Anson (διαγράμματα Q-t<sup>1/2</sup>), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 10, σύμφωνα με την εξίσωση

Slope (S) = 
$$\frac{2nFAC_0D_0^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$
 (Eξ.2)

Η ηλεκτρενενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου CoxOyNP/SPE υπολογίστηκε A= 0.1883 cm<sup>2</sup>. Η ηλεκτρενεργός επιφάνεια των μη τροποποιημένων ηλεκτροδίων υπολογίστηκε αντίστοιχα, A= 0.1126 cm<sup>2</sup>



Σχήμα 10: Διάγραμμα Anson του ηλεκτροδίου Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPE παρουσία 1 mM RuHex σε 0.1 M KCl.

Το Σχήμα 11Α δείχνει την κυκλική βολταμμετρική συμπεριφορά του Co-spark SPE σε 0.5 M NaOH. Το κυκλικό βολταμμογράφημα παρουσιάζει δύο ζεύγη κορυφών, που και τα δύο αντιστοιχούν σε ημιαντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές μεταβάσεις. Η πρώτη οξειδοαναγωγική μετάβαση εμφανίζεται με ένα ζεύγος καλά καθορισμένων κορυφών στα περίπου 0.12 V, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη ακόλουθη ηλεκτροχημική εξίσωση:

$$Co_3^{(II,III)}O_4 + OH^- + H_2O \rightleftharpoons 3Co^{(III)}OOH + e^-$$
  $\epsilon\xi.3$ 

ενώ η δεύτερη εμφανίζεται με από ένα ζεύγος ευρειών κορυφών περίπου στα 0.5 V. Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες, αυτό το ζεύγος κορυφών μπορεί να αποδοθεί είτε στη πλήρη οξείδωση του Co(III) σε Co(IV) σύμφωνα με την εξίσωση 4 [50,51]:

$$Co^{(III)}OOH \rightleftharpoons Co^{(IV)}O_2 + H^+ + e^- \qquad \epsilon\xi.4$$

ή στην προσρόφηση ιόντων υδροξυλίου και στην ηλεκτροδιάλυση του ανοδικού στρώματος [50,51]. Στην περίπτωσή μας, το γεγονός ότι δεν εντοπίστηκαν σωματίδια Co<sup>(IV)</sup>O<sub>2</sub> στο φάσμα XPS του ηλεκτροδίου Co-spark SPE μετά την κατεργασία μέ CV σε NaOH, μας οδηγεί στο μηχανισμό της ηλεκτροδιάλυσης του ανοδικού στρώματος μέσω της προσρόφησης ιόντων υδροξυλίου.

Σύμφωνα με τη κυκλική βολταμμετρική συμπεριφορά του Co-spark SPE σε αλκαλικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες EIS με την εφαρμογή είτε ενός δυναμικού DC 0.12 V (το τυπικό δυναμικό του ζεύγους οξειδοαναγωγής Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoOOH) ή 0.5 V (το τυπικό δυναμικό της δεύτερης οξειδοαναγωγής μετάβασης). Όταν οι μετρήσεις εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν στα 0.12 V και υπό αλκαλικό συνθήκες, το φάσμα εμπέδησης (**Σχήμα 11B**) εμφάνισε ένα παραμορφωμένο ημικύκλιο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων ακολουθούμενο από μια ευθεία γραμμή στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Με βάση προηγούμενες μελέτες από τους Lyons και Brandon [55] σχετικά με την εμπεδησιομετρική συμπεριφορά ηλεκτροδίων Ni, Co και Fe καλυμμένων με οξείδια, τα ληφθέντα φάσματα εμπέδησης μοντελοποιήθηκαν ικανοποιητικά χρησιμοποιώντας το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που φαίνεται ως ένθετο γράφημα στο **Σχήμα 11B**. Το κύκλωμα αναπαρίσταται ως R1(QfRf)(Qdl[Rct(CaW)]), όπου το R1 αντιπροσωπεύει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, το (QfRf) τις διηλεκτρικές ιδιότητες του Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [50], το Qdl τη χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, το Rct την αντίσταση μεταφοράς φορτίου της οξειδοαναγωγής μετάβασης που περιγράφεται από την εξίσωση 1 και τέλος το (CaZW) [55] αντιπροσωπεύει τη διάχυση και προσρόφηση ιόντων υδροξυλίου, κατά τον σχηματισμό CoOOH. Όπως φαίνεται από το κλίση του γραμμικού τμήματος του φάσματος στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (κλίση  $\neq$  1), η εμπέδηση δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην ημι-άπειρη διάχυση ανιόντων υδροξυλίου μοντελοποιημένη από την αντίσταση Warburg (Zw) [56]. Αντίθετα, οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μοντελοποιούνται ικανοποιητικά από ένα κύκλωμα που περιλαμβάνει τα στοιχεία Zw και Ca σε παράλληλη σύνδεση [55].



**Σχήμα 11:** (A) Κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου  $Co_xO_y$  NP/SPE σε 0.5 M NaOH με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV s<sup>-1</sup>. (B) Διαγράμματα Nyquist του ηλεκτροδίου  $Co_xO_y$  NP/SPE σε 0.5 M NaOH σε δυναμικό πόλωσης

(ερυθρή γραμμή) 0.12 V και (μπλε γραμμή) 0.5 V. (Γ) Τα αντίστοιχα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα σε όμοια χρώματα.

Από την άλλη πλευρά, όταν οι μετρήσεις εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν στα 0.5 V και κάτω αλκαλικές συνθήκες, το φάσμα εμπέδησης που απεικονίζεται στο Σχήμα 11C μπορεί να μοντελοποιηθεί ικανοποιητικά με ένα αρκετά παρόμοιο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (Σχήμα 11C, ένθετο γράφημα). Σε αυτή την περίπτωση, το η χρονοσταθερά (QfRf) δεν περιλαμβάνεται. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη την πλήρη μετατροπή του Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> σε άλλα σωματίδια Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> σε αυτό το δυναμικό.

#### 5.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΣΑΡΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Η ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα των ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPEs ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μελετήθηκε με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας σε ηλεκτρόδια που τροποποιήθηκαν με διαφορετικό αριθμό γραμμών εκκένωσης σπινθήρα (spark lines). Για το σκοπό αυτό, εκτυπωμένα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 12, 14, 16, 18 και 20 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης και η αξιολόγηση της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς σε κάθε περίπτωση έγινε συγκρίνοντας τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 0.5 M NaOH και μετά την προσθήκη 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα του **Σχήματος 12**, οι μεγαλύτερες τιμές ρεύματος κορυφής για την οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρατηρήθηκαν μετά την τροποποίηση των ηλεκτροδίων με 16 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης.



**Σχήμα 12:** Τιμές ρευμάτων κορυφής ηλεκτροδίων τροποποιημένων με διαφορετικό αριθμό γραμμών ηλεκτρικής εκκένωσης (12, 14, 16, 18, 20) σε διάλυμα 0.5 M NaOH, παρουσία 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 5.3.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας των τροποποιημένων SPEs σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, 0.1 M PBS (pH 7) και 0.1 M NaOH. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν απουσία (διακεκομμένη γραμμή) και παρουσία (συνεχής γραμμή) 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> όπως εικονίζεται στο **Σχήμα 13**.



**Σχήμα 13:** Κυκλικά βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPE σε διάλυμα 0.1 M PBS pH 7 (μαύρο) και 0.1 M NaOH (κόκκινο), απουσία (διακεκομμένη γραμμή) και παρουσία (συνεχόμενη γραμμή) 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPEs ως προς την οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σχετίζεται άμεσα με τη παρουσία των οξειδοαναγωγικών ζευγών τα οποία εμφανίζονται στα 0.2 V και 0.45 V σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες χημικές εξισώσεις. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, ως ηλεκτρολύτης για τις επόμενες μελέτες επιλέχθηκε το NaOH καθώς η δημιουργία αυτών των οξειδοαναγωγικών ζευγών είναι απαραίτητη για την ηλεκτροκατάλυση του υπεροξειδίου.

Λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό της ηλεκτροοξείδωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων [57], μπορούμε να συμπεράνουμε ότι και στην συγκεκριμένη περίπτωση η ηλεκτροχημική οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

μεσολαβείται επίσης από τα προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου στην επιφάνεια του CoOOH, σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:

$$3C_0OOH + H_2O_2 \rightarrow C_{03}O_4 + O_2 + 2H_2O + e^- + H^+$$
 (E§.5)

Κατά συνέπεια, είναι λογικό ότι εφόσον η αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης μεσολαβείται από τα σωματίδια CoOOH, η συγκέντρωση του NaOH (και κατ' επέκταση η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα) παίζει μεγάλο ρόλο στην ηλεκτροκαταλυτική διαδικασία. Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaOH στην ηλεκτροχημική οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> εξετάστηκε με πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας σε συγκεντρώσεις 0.1, 0.5 M και 1 M NaOH. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 14**, παρουσία 0.5 και 1 M NaOH υπάρχει μια μετατόπιση των κορυφών οξειδοαναγωγής του πρώτου ζεύγους (περίπου 0.2 έως 0.12 V) σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού, σε σύγκριση με 0.1 M NaOH, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει περίσσεια υδροξυλιόντων (βλ. εξίσωση 3) τα οποία ευνοούν το σχηματισμό σωματιδίων CoOOH. Αυτή η μετατόπιση παρατηρείται επίσης παρουσία του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η ηλεκτροκατάλυση του οποίου παρατηρείται σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού. Λαμβάνοντας υπόψη το δυναμικό εμφάνισης της κορυφής οξείδωσης και της τιμής του ρεύματος κορυφής ως προς το ρεύμα υποβάθρου στην αντίστοιχη τιμή δυναμικού σε κάθε περίπτωση όπως αυτές δίνονται στο **Σχήμα 15**, η συγκέντρωση 0.5 M NaOH επιλέχτηκε ως βέλτιστη για τα επόμενα πειράματα.



**Σχήμα 14.** Κυκλικό βολταμμογράφημα του Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPE σε διαλύματα NaOH συγκέντρωσης 0.1 M ( πράσινο), 0.5 M (κόκκινο) και 1 M (μπλε), απουσία (διακεκομμένη γραμμή) και παρουσία (συνεχόμενη γραμμή) 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Σχήμα 15. Ρεύματα και δυναμικά κορυφής του Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPE για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH.

#### 5.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού στην κυκλική βολταμμετρική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων Co-spark SPE με μετρήσεις CV σε διαφορετικές ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού από 10 έως 500 mV s<sup>-1</sup>. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 16** τα ρεύματα κορυφής για το πρώτο ζεύγος κορυφών (Ipa1, Ipc1) έχουν γραμμική σχέση με την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης, υποδεικνύοντας μια ηλεκτροχημική διαδικασία περιορισμένη από τη διάχυση (**Σχήμα 16B**) [1]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το Co<sub>3</sub><sup>(II, III)</sup>O<sub>4</sub> βρίσκονται ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο σχηματισμός τριών μορίων Co<sup>(III)</sup>OOH από ένα μόριο Co<sub>3</sub><sup>(II, III)</sup>O<sub>4</sub> μέσω μίας ηλεκτροχημικής διαδικασίας περιορισμένη από τη διάχυση (**Σχήμα 16B**) [1]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το Co<sub>3</sub><sup>(II, III)</sup>O<sub>4</sub> βρίσκονται ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο σχηματισμός τριών μορίων Co<sup>(III)</sup>OOH από ένα μόριο Co<sub>3</sub><sup>(II, III)</sup>O<sub>4</sub> μέσω μίας ηλεκτροχημικής διαδικασίας περιορισμένης από τη διάχυση (εξ.3) μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Το Co<sub>3</sub><sup>(II, III)</sup>O<sub>4</sub>, είναι ένα μικτό οξείδιο αποτελούμενο από Co<sup>(III)</sup>O και Co<sub>2</sub><sup>(III)</sup>O<sub>3</sub>. Το Co<sup>(III)</sup>O οξειδώνεται σε Co<sup>(III)</sup>OOH μέσω ενός μηχανισμού 1ε<sup>-/</sup>/OH<sup>-</sup>, ενώ ταυτόχρονα, μέσω της μεταφοράς ενός μορίου H<sub>2</sub>O, ένα μόριο του Co<sub>2</sub><sup>(III)</sup>O<sub>3</sub> σχηματίζει δύο μόρια Co<sup>(III)</sup>OOH [53]. Έτσι, ο σχηματισμός CoOOH εξαρτάται από η μεταφορά μάζας (διάχυση) ιόντων υδροξυλίου και μορίων νερού από το διάλυμα στο ηλεκτρόδιο. Παρομοίως, απεικονίζονται τα ρεύματα κορυφής του δεύτερου ζεύγους (ευρέων) κορυφών (Ipa2 και Ipc2) (**Σχήμα 16Α**), τα οποία είναι επίσης γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας

σάρωσης (Σχήμα 16C), υποδηλώνοντας επίσης μια ηλεκτροχημική διαδικασία περιορισμένη από τη διάχυση. Ωστόσο, με βάση τα δεδομένα XPS τα οποία δείχνουν ότι δε σχηματίζεται Co<sup>(IV)</sup>O<sub>2</sub>, ο μηχανισμός αυτής της μετάβασης οξειδοαναγωγής δεν μπορεί να εξηγηθεί λεπτομερώς και μπορεί να είναι από αυτόν που περιγράφεται στην εξ. 4.



Σχήμα 16. Κυκλικά βολταμμογραφήματα του ηλεκτροδίου  $Co_xO_yNP/SPE$  σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, και 500 mV s<sup>-1</sup> σε διάλυμα 0.5 M NaOH.

#### 6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αμπερομετρίας DC στο εύρος συγκεντρώσεων 1-102 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μM. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε μελέτη για την εύρευση του βέλτιστου δυναμικού πόλωσης του ηλεκτροδίου. Κατασκευάστηκαν τρεις καμπύλες αναφοράς, στο ίδιο εύρος συγκεντρώσεων, σε τιμές δυναμικού 0.1 V, 0.2 V και 0.3 V. Χρησιμοποιώντας τις τιμές των ρευμάτων σταθερής κατάστασης μετά την εισαγωγή προτύπων διαλυμάτων H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς, I / μA = f ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] / μM). Τα αμπερομετρικά δεδομένα,

οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς και τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων σε κάθε περίπτωση φαίνονται στα Σχήματα 17-18 και στον Πίνακα 1.



**Σχήμα 17.** Αμπερομετρικά γραφήματα των ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NP/SPE για εύρος συγκέντρωσης 1 - 102 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε διάφορες τιμές δυναμικού πόλωσης (0.1, 0.2 και 0.3 V) και οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς.



Σχήμα 18. Η καμπύλη αναφοράς σε δυναμικό πόλωσης 0.3 V σε μεγέθυνση.

Δυναμικό (V)	Γραμμικό εύρος (μΜ)	Παρεμβολή (10 <sup>-8</sup> A)	Sa (10 <sup>-8</sup> A)	Κλίση (10 <sup>-8</sup> Α/μΜ)	LOD 3S₂/κλίση (μM)	R <sup>2</sup>	Ευαισθησία (μΑ/μΜ/cm²)
0.1	7-102	-23.5	4.024	7.22	1.7	0.9992	0.383
0.2	1-102	-25.19	3.724	7.19	1.6	0.9989	0.382
0.3	1-102	-4.18	1.841	8.78	0.6	0.9998	0.466

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά βαθμονόμησης του Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPEs παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, για DC δυναμικά 0.1, 0.2 και 0.3 V.

Λαμβάνοντας υπόψη τη ευαισθησία των μετρήσεων και τη στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, το δυναμικό πόλωσης 0.3 V επιλέχτηκε ως βέλτιστο. Σύμφωνα με την εξίσωση, LOD = 3Sa/slope, το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD) υπολογίστηκε 0.6 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Η σύγκριση των βασικών αναλυτικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPEs και άλλων ηλεκτροχημικών μεθόδων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Πίνακας 2) δείχνει ότι τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPEs είναι συγκρίσιμα άλλων ηλεκτροδίων, των οποίων η τροποποίηση βασίζεται σε χρονοβόρες διαδικασίες πολλών σταδίων και τη χρήση αντιδραστηρίων υψηλού κόστους.

Ηλεκτρόδιο	Γραμμικό εύρος / μΜ	Όριο ανίχνευσης / μΜ	Πραγματικό δείγμα	Αναφορά
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO	0.9-900	0.54	Νερό βροχής	[58]
ZnO NSs	1-1000	0.8	Απελευθερωμένο H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> από ανθρώπινα κύτταρα ήπατος	[59]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NWs/rGO	15-675	2.4	Απελευθερωμένο H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> από ανθρώπινα κύτταρα ήπατος	[60]
CoOOH NSs	4-16	40	—	[61]
CuO-NPs/CILE	1-2500	0.5	Γάλα	[62]
Cu <sub>2</sub> S MC	1-3030	0.2	Αίμα	[63]
MnO <sub>2</sub> NWs/Gr	100-45000	10	Απελευθερωμένο H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> από κύτταρα ήπατος	[64]
Nanoporous PdFe	500-6000	2.1	_	[65]
AuNPs-NH <sub>2</sub> /Cu- MOF/GCE	5-850	1.2	Απελευθερωμένο H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> από κύτταρα Hela	[66]

**Πίνακας 2.** Σύγκριση των αναλυτικών χαρακτηριστικών διαφόρων τροποποιημένων ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό του  $H_2O_2$ .

WC-Co NP/GCE	0.05-1020	0.0063	Υγρό καθαρισμού φακών επαφής και αίμα	[67]
CuO@Cu <sub>2</sub> O- NWs/PVA	1-3000	0.35	_	[68]
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NP/SPEs	1-102	0.62	Ενεργειακά ποτά	Αυτή η εργασία

 $CoFe_2O_4$  / GO, cobalt ferrite / graphene oxide; ZnO NSs / zinc oxide nanosheets;  $Co_3O_4$  NWs/rGO, cobalt (II,III) oxide nanowires / reduced graphene oxide; CoOOH NSs, cobalt oxyhydroxide nanosheets; CuO-NPs/CILE, copper (II) oxide nanoparticles / carbon ionic liquid electrodes; Cu<sub>2</sub>S MC, copper (I) sulfide mesoporous carbon; MnO<sub>2</sub> NWs/Gr, manganese (IV) oxide nanowires / graphene; nanoporous PdFe, nanoporous palladium-iron alloy; AuNPs-NH<sub>2</sub>/Cu-MOF/GCE, ammoniated gold nanoparticles/copper-based metal oxide framework/glassy carbon electrode; WC-Co NP/GCE, cobalt nanoparticle-decorated tungsten carbide / glassy carbon electrode; CuO@Cu<sub>2</sub>O-NWs/PVA, cupric/cuprous oxide core shell-nanowires / poly (vinyl alcohol);  $Co_xO_y$  NP/SPEs, cobalt oxide nanoparticle / screen-printed electrodes.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων για τρεις διαδοχικές προσθήκες 10 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε τέσσερα διαφορετικά ηλεκτρόδια και η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ ηλεκτροδίων μεταξύ τεσσάρων διαφορετικών ηλεκτροδίων Co-spark SPEs, σε τρία διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (10, 20 και 30 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) κάτω από τις επιλεγμένες παραμέτρους. Η μέση επαναληψιμότητα βρέθηκε 4,3%, ενώ η μέση αναπαραγωγιμότητα μεταξύ ηλεκτροδίων 8,6%. Η σταθερότητα αποθήκευσης του αισθητήρα αξιολογήθηκε επίσης σε εβδομαδιαία βάση και διαπιστώθηκε ότι τα ηλεκτρόδια Co-spark SPE διατηρούν περισσότερο από το 85% του αρχικού τους σήματος κατά τη διάρκεια ενός μήνα.

#### 6.1. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Η παρεμποδιστική δράση διάφορων ηλεκτρενεργών συστατικών που βρίσκονται σε δείγματα ενεργειακών ποτών εξετάστηκε με αμπερομετρία DC. Από τις μετρήσεις προέκυψε ότι το ασκορβικό οξύ δίνει υψηλό σήμα στο εφαρμοζόμενο δυναμικό, γεγονός που δυσχεραίνει τον προσδιορισμό του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στα πραγματικά δείγματα έγινε με διπλές μετρήσεις, παρουσία και απουσία του ενζύμου καταλάση. Η καταλάση προκαλεί την διάσπαση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, οπότε το σήμα των ηλεκτρεδίων παρουσία του ενζύμου καταλάση οφείλεται στη συνολική παρεμποδιστική δράση όλων των ηλεκτρενεργών ουσιών στο δείγμα και ως εκ τούτου αφαιρείται από το σήμα των ηλεκτροδίων στο αντίστοιχο δείγμα που μετρήθηκε απουσία καταλάσης.

Ο προσδιορισμός του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε δείγματα ενεργειακών ποτών έγινε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης (Σχήμα 19). Επίσης, μελετήθηκε η ανάκτηση της μεθόδου στα αντίστοιχα δείγματα μετά την προσθήκη με 25 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό και την ανάκτηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε 2 δείγματα ενεργειακών ποτών συνοψίζονται στον Πίνακα 4.



Σχήμα 19 : (A) Αντιπροσωπευτικά αμπερογραφήματα των ηλεκτροδίων Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NP/SPEs στο δείγμα #1 πριν και μετά τον εμβολιασμό του με 25 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και η απόκριση στο μη εμβολιασμένο δείγμα που περιέχει καταλάση. Καμπύλες γνωστής προσθήκης για το (B) μη εμβολιασμένο και (C) εμβολιασμένο δείγμα. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των μετρήσεων για τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια.

Πίνακας 4: Προσδιορισμός H2O2 και η ανάκτηση της μεθόδου σε δυο δείγματα ενεργειακών ποτών.

Δείγμα	Προσθήκη Η2Ο2 / μΜ	Προσδιορισμένο Η2Ο2 / μΜ	Ανάκτηση %
		Μέσος όρος $\pm$ SD (n=3)	(n=3)
1	0	$4.69\pm0.62$	-
	25	$28.04 \pm 1.83$	$94.5\pm6.7$
2	0	$2.11 \pm 0.36$	-
	25	$24.90 \pm 1.56$	$91.9\pm7.0$

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στην ανάπτυξη ενός εκτυπωμένου χημικού αισθητήρα χαμηλού κόστους για τον προσδιορισμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ενεργειακά ποτά. Η τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη πραγματοποιήθηκε με εκκένωση σπινθήρα (spark discharge) με ακίδα μεταλλικού κοβαλτίου, σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV χρησιμοποιώντας μια αυτοματοποιημένη διάταξη που εξασφαλίζει επαναλήψιμες συνθήκες. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά απλή και γρήγορη (περίπου 9 δευτερόλεπτα) και δεν απαιτεί τη χρήση υγρών/διαλυτών/αντιδραστηρίων. Ως εκ τούτου η μέθοδος δεν παράγει υγρά απόβλητα και συνολικά χαρακτηρίζεται ως «πράσινη» και φιλική προς το περιβάλλον.

Σύμφωνα με τη μορφολογική εξέταση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και τα δεδομένα από τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ, η ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ του ηλεκτροδίου γραφίτη και της ακίδας κοβαλτίου οδηγεί στην τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με αφενός δισδιάστατα φύλλα γραφίτη που σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες παρουσιάζουν αυξημένη αγωγιμότητα και ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα και αφετέρου νανοσωματίδια οξειδίων του κοβαλτίου (Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) μεγέθους 163 ± 73 nm τα οποία διασπείρονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του γραφίτη.

Σύμφωνα με ηλεκτροχημικές μελέτες οι τροποποιημένες επιφάνειές γραφίτη παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα στην οξείδωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε αλκαλικές συνθήκες επιτρέποντας έτσι τον ποσοτικό προσδιορισμό του στο εύρος συγκεντρώσεων 1-102 μM με όριο ανίχνευσης (3Sa/κλίση) 0.6 μM.

Λόγω της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των ηλεκτροδίων και σε άλλες ηλεκτρενεργές ουσίες (π.χ ασκορβικό οξύ), η εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα έγινε με διόρθωση της απόκρισης των ηλεκτροδίων ως προς την απόκριση στα αντίστοιχα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί καταλάση. Αυτή η προσέγγιση, αν και επιβαρύνει τη μέθοδο με ένα επιπλέον βήμα, είναι ιδιαίτερη αποτελεσματική αφού απαλείφει την παρεμποδιστική δράση όλων συνολικά των ουσιών που μπορεί να επηρεάζουν το σήμα, οι οποίες σε ορισμένα δείγματα μπορεί να βρίσκονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Τα προτεινόμενα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε δείγματα ενεργειακών ποτών. Η ανάκτηση ήταν ικανοποιητική.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*.
- [2] C. M. A. Brett and A. M. Oliveira. Brett, *Electrochemistry : principles, methods, and applications*. Oxford University Press, 1993.
- [3] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. Marcel Dekker, Inc, 1996.
- W. Haase, "B. W. Rossiter, R. C. Baetzold (Eds.): Determination of Thermodynamic Properties, Second Edition, Vol. VI aus der Reihe: Physical Methods of Chemistry, John Wiley & amp; Sons, New York, Chichester, 1992, ISBN 0-471-57087-7, 743 Seiten, Preis: £ 157,-," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 97, no. 4, pp. 646–647, Apr. 1993, doi: 10.1002/bbpc.19930970428.
- [5] Μ.Ι. Προδρομίδης, "Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και βιοαισθητήρες," 2003.
- [6] M. G. Trachioti, E. I. Tzianni, D. Riman, J. Jurmanova, M. I. Prodromidis, and J. Hrbac, "Extended coverage of screen-printed graphite electrodes by spark discharge produced gold nanoparticles with a 3D positioning device. Assessment of sparking voltage-time characteristics to develop sensors with advanced electrocatalytic properties," *Electrochim Acta*, vol. 304, pp. 292–300, May 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.004.
- [7] R. Reinmann and M. Akram, "Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases," 1997. [Online]. Available: http://iopscience.iop.org/0022-3727/30/7/010
- [8] A. E. Rodríguez, W. L. Morgan, K. J. Touryan, W. M. Moeny, and T. H. Martin, "An air breakdown kinetic model," *J Appl Phys*, vol. 70, no. 4, pp. 2015–2022, 1991, doi: 10.1063/1.349487.
- B. O. Meuller *et al.*, "Review of spark discharge generators for production of nanoparticle aerosols," *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, no. 11. pp. 1256–1270, Nov. 01, 2012. doi: 10.1080/02786826.2012.705448.
- [10] D. Riman, D. Jirovsky, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Green and facile electrode modification by spark discharge: Bismuth oxide-screen printed electrodes for the screening of ultra-trace Cd(II) and Pb(II)," *Electrochem commun*, vol. 50, pp. 20–23, 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2014.11.003.
- [11] D. Riman, A. Avgeropoulos, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Sparked-bismuth oxide screen-printed electrodes for the determination of riboflavin in the sub-nanomolar range in non-deoxygenated solutions," *Electrochim Acta*, vol. 165, pp. 410–415, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.056.
- [12] M. G. Trachioti, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Determination of Cd and Zn with 'green' screenprinted electrodes modified with instantly prepared sparked tin nanoparticles," Sens Actuators B Chem, vol. 260, pp. 1076–1083, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.10.039.
- [13] Z. Bartosova *et al.*, "A comparison of electrochemically pre-treated and spark-platinized carbon fiber microelectrode. Measurement of 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in human urine and plasma," *Anal Chim Acta*, vol. 935, pp. 82–89, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.06.044.
- [14] D. Riman, K. Spyrou, A. E. Karantzalis, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Glucose sensing on graphite screen-printed electrode modified by sparking of copper nickel alloys," *Talanta*, vol. 165, pp. 466– 473, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2016.12.064.
- [15] Φλώρου Β. Αγγελική, "Κατασκευή και Μελέτη Χημικών Αισθητήρων Τροποποιημένων με 2,6-Διχλωροφαινόλη για τον Προσδιορισμό Αναγωγικών Ουσιών με Ανάλυση Συνεχούς Ροής με Έγχυση Δείγματος," Διδακτορική Διατριβή, 2001.

- [16] N. Saengchairat, T. Tran, and C. K. Chua, "A review: additive manufacturing for active electronic components," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 12, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 31–46, Jan. 02, 2017. doi: 10.1080/17452759.2016.1253181.
- [17] M. Katsa and C. Proestos, "Vitamin Analysis in Juices and Nonalcoholic Beverages," in *Engineering Tools in the Beverage Industry: Volume 3: The Science of Beverages*, Elsevier, 2019, pp. 137–173. doi: 10.1016/B978-0-12-815258-4.00005-6.
- [18] D. Bopitiya, M. T. W. Hearn, J. Zhang, and L. E. Bennett, "Production of hydrogen peroxide in commercial orange juice products is related to proximate composition, processing conditions and storage time," *Food Chem*, vol. 395, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133619.
- [19] D. Bopitiya, S. Guo, M. T. W. Hearn, J. Zhang, and L. E. Bennett, "Formulations of selected Energy beverages promote pro-oxidant effects of ascorbic acid and long-term stability of hydrogen peroxide," *Food Chem*, vol. 388, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133037.
- [20] D. Bopitiya, D. Christensen, M. Martin, J. Zhang, and L. E. Bennett, "Production of hydrogen peroxide in formulated beverages is associated with the presence of ascorbic acid combined with selected redox-active functional ingredients," *Food Chem*, vol. 338, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127947.
- [21] A.M. Sullivan & P.A. Kohl, "Electro-oxidation of Ascorbic Acid in an Aqueous Citrate Buffer Solution," 1998.
- [22] D. Bopitiya, S. Guo, M. T. W. Hearn, J. Zhang, and L. E. Bennett, "Formulations of selected Energy beverages promote pro-oxidant effects of ascorbic acid and long-term stability of hydrogen peroxide," *Food Chem*, vol. 388, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133037.
- [23] R. Muller, "The formation of hydrogen peroxide during oxidation of thiol-containing proteins," Journal of the Institute of Brewing, vol. 103, no. 5, pp. 307–310, 1997, doi: 10.1002/j.2050-0416.1997.tb00961.x.
- [24] S. Ayabe and H. Aoshima, "Aqueous extract of citrus peel reduces production of hydrogen peroxide in catechin-enriched green tea," *Food Chem*, vol. 104, no. 4, pp. 1594–1598, 2007, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.03.009.
- [25] L. Hua Long, A. N. Bee Lan, F. Y. TENG HSUANrt, and B. Halliwell, "Generation of Hydrogen Peroxide by 'Antioxidant' Beverages and the Effect of Milk Addition. Is Cocoa the Best Beverage?," 1999.
- [26] M. Akagawa, T. Shigemitsu, and K. Suyama, "Production of hydrogen peroxide by polyphenols and polyphenol-rich beverages under quasi-physiological conditions," *Biosci Biotechnol Biochem*, vol. 67, no. 12, pp. 2632–2640, Dec. 2003, doi: 10.1271/bbb.67.2632.
- [27] P. C. Chai, L. H. Long, and B. Halliwell, "Contribution of hydrogen peroxide to the cytotoxicity of green tea and red wines," *Biochem Biophys Res Commun*, vol. 304, no. 4, pp. 650–654, May 2003, doi: 10.1016/S0006-291X(03)00655-7.
- [28] V. A. Gatselou, D. L. Giokas, A. G. Vlessidis, and M. I. Prodromidis, "Rhodium nanoparticle-modified screen-printed graphite electrodes for the determination of hydrogen peroxide in tea extracts in the presence of oxygen," *Talanta*, vol. 134, pp. 482–487, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.11.033.
- [29] L. H. Long, A. N. B. Lan, F. T. Y. Hsuan, and B. Halliwell, "Generation of hydrogen peroxide by 'Antioxidant' beverages and the effect of milk addition. Is cocoa the best beverage?," *Free Radic Res*, vol. 31, no. 1, pp. 67–71, Jan. 1999, doi: 10.1080/10715769900300611.
- [30] S. Ayabe and H. Aoshima, "Aqueous extract of citrus peel reduces production of hydrogen peroxide in catechin-enriched green tea," *Food Chem*, vol. 104, no. 4, pp. 1594–1598, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.009.

- [31] M. AKAGAWA, T. SHIGEMITSU, and K. SUYAMA, "Production of Hydrogen Peroxide by Polyphenols and Polyphenol-rich Beverages under Quasi-physiological Conditions," *Biosci Biotechnol Biochem*, vol. 67, no. 12, pp. 2632–2640, Jan. 2003, doi: 10.1271/bbb.67.2632.
- [32] P. C. Chai, L. H. Long, and B. Halliwell, "Contribution of hydrogen peroxide to the cytotoxicity of green tea and red wines," *Biochem Biophys Res Commun*, vol. 304, no. 4, pp. 650–654, 2003, doi: https://doi.org/10.1016/S0006-291X(03)00655-7.
- [33] V. A. Gatselou, D. L. Giokas, A. G. Vlessidis, and M. I. Prodromidis, "Rhodium nanoparticle-modified screen-printed graphite electrodes for the determination of hydrogen peroxide in tea extracts in the presence of oxygen," *Talanta*, vol. 134, pp. 482–487, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.033.
- [34] A. A. Ensafi, H. A. Alinajafi, M. Jafari-Asl, B. Rezaei, and F. Ghazaei, "Cobalt ferrite nanoparticles decorated on exfoliated graphene oxide, application for amperometric determination of NADH and H2O2," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 60, pp. 276–284, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.053.
- [35] C.-H. Chen, Y.-C. Chen, and M.-S. Lin, "Amperometric determination of NADH with Co3O4 nanosheet modifiedelectrode," *Biosens Bioelectron*, vol. 42, pp. 379–384, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.086.
- [36] S. Kogularasu, M. Govindasamy, S.-M. Chen, M. Akilarasan, and V. Mani, "3D graphene oxide-cobalt oxide polyhedrons for highly sensitive non-enzymatic electrochemical determination of hydrogen peroxide," Sens Actuators B Chem, vol. 253, pp. 773–783, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.172.
- [37] L. Venosta, M. V Bracamonte, M. C. Rodríguez, S. E. Jacobo, and P. G. Bercoff, "Comparative studies of hybrid functional materials based on different carbon structures decorated with nano-magnetite. Suitable application as platforms for enzyme-free electrochemical sensing of hydrogen peroxide," Sens Actuators B Chem, vol. 248, pp. 460–469, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.159.
- [38] A. Ramesh et al., "Hybridization of Co3S4 and Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Highperformance Nonenzymatic Sensing of H2O2," *Biosensors*, vol. 13, no. 1. 2023. doi: 10.3390/bios13010108.
- [39] L. Naderi, S. Shahrokhian, M. K. Amini, and M. Hafezi Kahnamouei, "Comparison of Electrocatalytic Performance of CuCo2O4 Nanorods and Nanospheres Decorated with Co3S4 Nanosheets for Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide and Glucose in Human Serum," ACS Appl Nano Mater, vol. 6, no. 4, pp. 2755–2769, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsanm.2c05164.
- [40] P.-A. Kolozof, A. B. Florou, K. Spyrou, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "In-situ tailoring of the electrocatalytic properties of screen-printed graphite electrodes with sparked generated molybdenum nanoparticles for the simultaneous voltammetric determination of sunset yellow and tartrazine," *Sens Actuators B Chem*, vol. 304, p. 127268, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127268.
- [41] M. G. Trachioti, E. I. Tzianni, D. Riman, J. Jurmanova, M. I. Prodromidis, and J. Hrbac, "Extended coverage of screen-printed graphite electrodes by spark discharge produced gold nanoparticles with a 3D positioning device. Assessment of sparking voltage-time characteristics to develop sensors with advanced electrocatalytic properties," *Electrochim Acta*, vol. 304, pp. 292–300, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.004.
- [42] M. G. Trachioti, A. E. Karantzalis, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Low-cost screen-printed sensors on-demand: Instantly prepared sparked gold nanoparticles from eutectic Au/Si alloy for the determination of arsenic at the sub-ppb level," *Sens Actuators B Chem*, vol. 281, pp. 273–280, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.112.

- [43] A. V Papavasileiou, T. Hoder, T. Medek, M. I. Prodromidis, and J. Hrbac, "Sensitive riboflavin sensing using silver nanoparticles deposited onto screen-printed electrodes via controlled-energy spark discharges," *Talanta*, vol. 258, p. 124409, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124409.
- [44] M. G. Trachioti, D. Hemzal, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric determination of nitroaromatic explosives," Sens Actuators B Chem, vol. 310, p. 127871, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127871.
- [45] M. G. Trachioti, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Determination of 8-hydroxy-2´-deoxyguanosine in urine with 'linear' mode sparked graphite screen-printed electrodes," *Electrochim Acta*, vol. 399, p. 139371, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139371.
- [46] A. V Papavasileiou, M. G. Trachioti, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Simultaneous determination of guanine and adenine in human saliva with graphite sparked screen-printed electrodes," *Talanta*, vol. 239, p. 123119, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123119.
- [47] M. G. Trachioti, A. C. Lazanas, and M. I. Prodromidis, "Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes," *Microchimica Acta*, vol. 190, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.1007/s00604-023-05832-w.
- [48] M. G. Trachioti, D. Hemzal, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric determination of nitroaromatic explosives," *Sens Actuators B Chem*, vol. 310, May 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.127871.
- [49] M. G. Trachioti, J. Hrbac, and M. I. Prodromidis, "Determination of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in urine with 'linear' mode sparked graphite screen-printed electrodes," *Electrochim Acta*, vol. 399, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139371.
- [50] H. Lück, "Catalase," in *Methods of Enzymatic Analysis*, Elsevier, 1965, pp. 885–894. doi: 10.1016/B978-0-12-395630-9.50158-4.
- [51] B. Chance, "EFFECT OF pH UPON THE REACTION KINETICS OF THE ENZYME-SUBSTRATE COMPOUNDS OF CATALASE\*."
- [52] D. C. Frost, A. Ishitani, and C. A. McDowell, "X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds," *Mol Phys*, vol. 24, no. 4, pp. 861–877, Oct. 1972, doi: 10.1080/00268977200101961.
- [53] N. S. McIntyre and M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper," *Anal Chem*, vol. 47, no. 13, pp. 2208–2213, Nov. 1975, doi: 10.1021/ac60363a034.
- [54] R. Reinmann and M. Akram, "Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases," 1997. [Online]. Available: http://iopscience.iop.org/0022-3727/30/7/010
- [55] T. Kessler, A. Visintin, M. R. de Chialvo, W. E. Triaca, and A. J. Arvia, "The development of a cobalt oxide spinel structure overlayer on cobalt electrodes," *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 261, no. 2, pp. 315–329, Apr. 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)85002-8.
- [56] M. Sluyters-Rehbach, "Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation - Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994)," Pure and Applied Chemistry, vol. 66, no. 9, pp. 1831–1891, Jan. 1994, doi: 10.1351/pac199466091831.
- [57] S. B. Hall, E. A. Khudaish, and A. L. Hart, "Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part 1. An adsorption-controlled mechanism," *Electrochim Acta*, vol. 43, no. 5–6, pp. 579– 588, 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00125-4.
- [58] A. A. Ensafi, H. A. Alinajafi, M. Jafari-Asl, B. Rezaei, and F. Ghazaei, "Cobalt ferrite nanoparticles decorated on exfoliated graphene oxide, application for amperometric determination of NADH and

H2O2," *Materials Science and Engineering C*, vol. 60, pp. 276–284, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.11.053.

- [59] Q. Rui, K. Komori, Y. Tian, H. Liu, Y. Luo, and Y. Sakai, "Electrochemical biosensor for the detection of H2O2 from living cancer cells based on ZnO nanosheets," *Anal Chim Acta*, vol. 670, no. 1–2, pp. 57– 62, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.04.065.
- [60] L. Kong *et al.*, "Interconnected 1D Co3O4 nanowires on reduced graphene oxide for enzymeless H2O2 detection," *Nano Res*, vol. 8, no. 2, pp. 469–480, Feb. 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0617-6.
- [61] K. K. Lee, P. Y. Loh, C. H. Sow, and W. S. Chin, "CoOOH nanosheet electrodes: Simple fabrication for sensitive electrochemical sensing of hydrogen peroxide and hydrazine," *Biosens Bioelectron*, vol. 39, no. 1, pp. 255–260, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.bios.2012.07.061.
- [62] J. Ping, S. Ru, K. Fan, J. Wu, and Y. Ying, "Copper oxide nanoparticles and ionic liquid modified carbon electrode for the non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide," *Microchimica Acta*, vol. 171, no. 1, pp. 117–123, 2010, doi: 10.1007/s00604-010-0420-3.
- [63] X. Bo, J. Bai, L. Wang, and L. Guo, "In situ growth of copper sulfide nanoparticles on ordered mesoporous carbon and their application as nonenzymatic amperometric sensor of hydrogen peroxide," *Talanta*, vol. 81, no. 1–2, pp. 339–345, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2009.12.007.
- [64] S. Dong *et al.*, "High loading MnO2 nanowires on graphene paper: Facile electrochemical synthesis and use as flexible electrode for tracking hydrogen peroxide secretion in live cells," *Anal Chim Acta*, vol. 853, no. 1, pp. 200–206, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2014.08.004.
- [65] J. Wang, Z. Wang, D. Zhao, and C. Xu, "Facile fabrication of nanoporous PdFe alloy for nonenzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose," *Anal Chim Acta*, vol. 832, pp. 34–43, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.aca.2014.04.062.
- [66] W. Dang, Y. Sun, H. Jiao, L. Xu, and M. Lin, "AuNPs-NH2/Cu-MOF modified glassy carbon electrode as enzyme-free electrochemical sensor detecting H2O2," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 856, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113592.
- [67] M. Annalakshmi, P. Balasubramanian, S. M. Chen, and T. W. Chen, "Enzyme-free electrocatalytic sensing of hydrogen peroxide using a glassy carbon electrode modified with cobalt nanoparticledecorated tungsten carbide," *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3377-x.
- [68] D. Chirizzi, M. R. Guascito, E. Filippo, C. Malitesta, and A. Tepore, "A novel nonenzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on CuO@Cu2O nanowires embedded into poly(vinyl alcohol)," *Talanta*, vol. 147, pp. 124–131, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.09.038.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αναφέρουμε την τροποποίηση ηλεκτροδίων τυπωμένων μέσω εκτύπωσης πλέγματος (SPEs) χρησιμοποιώντας μια φιλική προς το περιβάλλον και εξαιρετικά γρήγορη μέθοδο που βασίζεται στην εκκένωση σπινθήρα (spark discharge) ηλεκτροδίου ακίδας κοβαλτίου σε SPE σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την επιτόπια παραγωγή νανοσωματιδίων CoxOv στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την ανάπτυξη αποτελεσματικών ηλεκτροκαταλυτικών επιφανειών ανίχνευσης για τον προσδιορισμό του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Τα Co-spark SPEs χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φασματοσκοπία ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (XPS), αποκαλύπτοντας τον σχηματισμό περιορισμένων στην επιφάνεια NPs CoxOv και τις διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης του κοβαλτίου. Τα Co-spark SPEs χαρακτηρίστηκαν επίσης με κυκλική βολταμετρία και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Οι οξειδοαναγωγικές μεταβάσεις των ηλεκτροκαταλυτών αποδεικνύονται από μελέτες πόλωσης, που δείγνουν τον σγηματισμό διαφορετικών οξειδίων (Co<sub>x</sub>O<sub>v</sub>), που διαφοροποιούν τα αποτελέσματα XPS. Αμπερομετρικές μετρήσεις στα 0.3 V έναντι του Ag/AgCl αποκάλυψαν μια γραμμική σχέση μεταξύ της απόκρισης του ρεύματος και της συγκέντρωσης του  $H_2O_2$  σε γραμμικό εύρος 1–102 μM, επιτυγχάνοντας ένα όριο ανίχνευσης (3σ/m) 0.62 μM. Η επίδραση της παρεμπόδισης διαφόρων ηλεκτροενεργών ειδών αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά με τη γρήση διπλών μετρήσεων απουσία και παρουσία του ενζύμου καταλάση. Η αναλυτική γρησιμότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε σε πραγματικά δείγματα πλούσια σε αντιοξειδωτικά, όπως είναι τα ενεργειακά ποτά.