

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ανάπτυξη συστημάτων ανοδικής οξείδωσης προϊόντων της
ενζυμικής διάσπασης της βιομάζας για την αποδοτική
ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου

Λάμπρος Τσιονάς

Ιούλιος 2022

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
2	Σύνθεση ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού	13
3	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού	21
4	Οξείδωση της γλυκόζης σε ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού	31
5	Οξείδωση της γλυκόζης και παραγωγή υδρογόνου	39
6	Συμπεράσματα	47

Περίληψη

Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις της σύγχρονης πραγματικότητας αποτελεί η ενεργειακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. Μια πράσινη εναλλακτική πηγή ενέργειας η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί με πολλούς τρόπους αποτελεί το υδρογόνο (H_2). Ως καύσιμο το H_2 χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα ενέργειας κατά μάζα και 3 φορές μεγαλύτερη θερμαντική αξία συγκριτικά με το πετρέλαιο. Επιπρόσθετα, χρειάζεται να επισημανθεί ότι ως καύσιμο χαρακτηρίζεται από μηδενική παραγωγή ρύπων καθιστώντας το ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου οι οποίες χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο από τη βιομηχανία με στόχο την αποδοτική παραγωγή ενέργειας. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές χαρακτηριστικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου όπως η ηλεκτρόλυση νερού, η αεριοποίηση βιομάζας, η αναμόρφωση ατμού μεθανίου (Steam Methane Reforming) και η αεριοποίηση άνθρακα (Coal Gasification). Η ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλα σχεδιασμένα ηλεκτρολυτικά κελιά και καταλυτικά ηλεκτρόδια. Ένας τρόπος μείωσης της απαιτούμενης τάσης είναι ο ανασχεδιασμός του ανοδικού τμήματος του ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα έτσι ώστε να συμβαίνει μία αντίδραση οξείδωσης ορισμένης οργανικής ένωσης με ηλεκτροδιακό δυναμικό αρνητικότερο αυτού της οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο και χαμηλή υπέρταση. Η νέα αυτή αντίδραση θα πρέπει να έχει ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά, όπως το χαμηλό κόστος της οργανικής ένωσης (π.χ. βιομηχανικό παραπροϊόν, απόβλητο κ.λ.π.), το προϊόν της ανοδικής οξείδωσης να μην είναι επικίνδυνο ή τοξικό και να έχει προστιθέμενη αξία κ.λ.π. Στην εργασία αυτή διερευνάται η δυνατότητα χρήσης της ανοδικής οξείδωσης σακχάρων που προκύπτουν από την ενζυμική διάσπαση της βιομάζας ως εναλλακτική για την ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου. Ειδικότερα μελετάται ο σχεδιασμός ενός ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων, ενός ανοδικού και ενός καθοδικού διαμερίσματος. Τα 2 τμήματα του ηλεκτρολυτικού κελιού θα διαχωρίζονται μέσω κατάλληλης μεμβράνης. Στο ανοδικό τμήμα του κελιού θα λαμβάνει χώρα η ανοδική οξείδωση αλκαλικών υδατικών διαλυμάτων γλυκόζης προς γλουκονικό οξύ εφαρμόζοντας στο σύστημα ρεύμα σταθερού δυναμικού μικρότερο των 1.3 V. Στόχος αποτελεί η οξείδωση της ομάδας της γλυκόζης που συνδέεται με τον άνθρακα C-1 ώστε να προκύψει σε όσο μεγαλύτερο ποσοστό είναι εφικτό ως προϊόν γλουκονικό οξύ, ενώ παράλληλα διέρχεται ρεύμα ικανοποιητικής πυκνότητας ώστε να παράγεται υδρογόνο στο καθοδικό διαμέρισμα με αποδεκτό ρυθμό. Ως άνοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια με βάση διάφορα μέταλλα όπως τη πλατίνα (Pt), το χρυσό (Au) και το χαλκό (Cu). Μέσω ηλε-

κτροχημικών πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας γίνεται αντιληπτό ότι σε αλκαλικά διαλύματα είναι εφικτή η οξείδωση της γλυκόζης προς διάφορα προϊόντα χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε από τα προαναφερθέντα είδη ηλεκτροδίων. Μάλιστα, αναφέρεται ότι στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Cu η οξείδωση γλυκόζης, σε διάλυμα με συγκέντρωση 20 mM γλυκόζης και 0.5 M NaOH, είναι εφικτή εφαρμόζοντας ρεύμα δυναμικού προσεγγιστικά 0.6 V. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα λήφθηκε μέσω των πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από κυκλικά βολταμογραφήματα που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια παλμογράφου και κατάλληλου ηλεκτροδίου αναφοράς. Ως άνοδοι επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού που συνθέτονται είτε με χημική οξείδωση του χαλκού προς το υδροξείδιο του και περαιτέρω οξείδωση προς το οξείδιο του δισθενούς χαλκού είτε με ηλεκτροχημική σύνθεση του υδροξειδίου και οξειδίου του δισθενούς χαλκού. Η ηλεκτροχημική σύνθεση ηλεκτροδίου υδροξειδίου του χαλκού πραγματοποιείται εφαρμόζοντας ρεύμα με σταθερή ένταση (I) σε ηλεκτρόδιο Cu το οποίο είναι τοποθετημένο σε αλκαλικό διάλυμα. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται με τη βοήθεια παλμογράφου και ηλεκτροδίου αναφοράς ώστε να ελέγχεται το απαιτούμενο δυναμικό του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Η συγκεκριμένη διεργασία χρειάζεται χρόνο μερικών λεπτών ανάλογα με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου που επεξεργάζεται και το τέλος της γίνεται αντιληπτό μέσω της αλλαγής του χρώματος του ηλεκτροδίου από καφέ σε γαλάζιο. Στη συνέχεια, το υδροξείδιο του χαλκού μετρέπεται στο επιθυμητό οξείδιο του δισθενούς χαλκού μέσω θέρμανσης για ορισμένο χρονικό διάστημα. Τα ηλεκτρόδια αυτά χαρακτηρίζονται και ελέγχεται η δυνατότητα οξείδωσης της γλυκόζης σε χαμηλές υπερτάσεις καθώς και τα προϊόντα τους. Ως ηλεκτρόδια ανόδου επιλέχθηκαν ηλεκτρόδια CuO για την υπό μελέτη διεργασία λόγω του συγκριτικά χαμηλού κόστους τους και των υποσχόμενων καταλυτικών ιδιοτήτων τους. Μέσω αντίστοιχων πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας παρατηρείται ότι με τη χρήση ηλεκτροδίου CuO στην άνοδο η οξείδωση της γλυκόζης επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας ρεύμα με δυναμικό κατά 0.2 V αρνητικότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο κατά τη χρήση ηλεκτροδίου Cu. Στο καθοδικό διαμέρισμα του υπό μελέτη συστήματος θα λαμβάνει χώρα η παραγωγή H₂ αξιοποιώντας το διερχόμενο ρεύμα που εφαρμόζεται στο σύστημα καθώς και ηλεκτρόδιο Pt το οποίο είναι βυθισμένο σε όξινο διάλυμα.

ABSTRACT

One of the most important challenges of modern reality is the energy dependence on fossil fuels. A green alternative energy source that can be used in many ways is hydrogen (H₂). As a fuel, H₂ is characterized by a very high energy content by mass and 3 times higher calorific value compared to oil. In addition, it should be noted that as a fuel it is characterized by zero emissions making it particularly environmentally friendly. There are several methods of hydrogen production that are increasingly used by industry for the purpose of efficient energy production. Indicatively, some typical methods of hydrogen production are mentioned, such as water electrolysis, biomass gasification, methane steam reforming (Steam Methane Reforming) and coal gasification (Coal Gasification). Hydrolytic production of hydrogen for energy applications requires electricity consumption, which can be reduced by using properly designed electrolytic cells and catalytic electrodes. One way to reduce the required voltage is to redesign the anodic part of the electrolytic reactor so that an oxidation reaction of a certain organic compound occurs with an electrode potential more negative than that of water oxidation to oxygen and low hypertension. This new reaction should have some additional characteristics, such as the low cost of the organic compound (eg industrial by-product, waste, etc.), the anodic oxidation product should not be hazardous or toxic and should have added value etc. This work investigates the possibility of using the anodic oxidation of sugars resulting from the enzymatic breakdown of biomass as an alternative to the electrolytic production of hydrogen. In particular, the design of an electrolytic cell of 2 compartments, an anodic and a cathodic compartment is studied. The 2 parts of the electrolytic cell will be separated by a suitable membrane. Anodic oxidation of alkaline aqueous solutions of glucose to gluconic acid will take place in the upstream part of the cell by applying a constant potential current of less than 1.3 V to the system. The aim is to oxidize the glucose group attached to carbon C-1 to occur in as a higher percentage is possible as a product of gluconic acid, while at the same time a current of sufficient density is passed to produce hydrogen in the cathodic compartment at an acceptable rate. Electrodes based on various metals such as platinum (Pt), gold (Au) and copper (Cu) can be used as anodes. Through electrochemical cyclic voltammetry experiments it is realized that in alkaline solutions it is possible to oxidize glucose to various products using any of the aforementioned types of electrodes. In fact, it is reported that in the case of a Cu electrode the oxidation of glucose, in a solution with a concentration of 20 mM glucose and 0.5 M NaOH, is possible by applying a potential current of approximately 0.6 V. This conclusion was reached through the experimental data obtained from cyclic voltammograms performed with the help of an oscilloscope and

a suitable reference electrode. As anodes it is chosen to use copper oxide electrodes that are synthesized either by chemical oxidation of copper to its hydroxide and further oxidation to divalent copper oxide or by electrochemical synthesis of divalent copper hydroxide and oxide. The electrochemical synthesis of copper hydroxide electrode is carried out by applying a constant current (I) to a Cu electrode which is placed in an alkaline solution. This process is performed with the help of an oscilloscope and a reference electrode to check the required potential of the applied current. This process takes a few minutes depending on the surface of the electrode being processed and its end is perceived by changing the color of the electrode from brown to light blue. The copper hydroxide is then converted to the desired divalent copper oxide by heating for a period of time. These electrodes are characterized and the ability to oxidize glucose at low voltages and their products is controlled. CuO electrodes were selected as anode electrodes for the process under study due to their relatively low cost and promising catalytic properties. Through corresponding cyclic voltammetry experiments it is observed that by using a CuO electrode at the anode the oxidation of glucose is achieved by applying a current with a potential of 0.2 V more negative compared to the corresponding one when using a Cu electrode. In the cathodic compartment of the system under study will take place the production of H₂ utilizing the passing current applied in the system as well as electrode Pt which is immersed in an acidic solution.

Εισαγωγή

Η ενεργειακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα συνιστά μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις που χαρακτηρίζουν τη σύγχρονη πραγματικότητα. Η συνεχής αύξηση των καταναλωτικών αναγκών σε συνδυασμό με την εκβιομηχάνιση των αναπτυσσόμενων χωρών και την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού έχει σαν αποτέλεσμα την όλο ένα και μεγαλύτερη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων. Η συνεχής μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος, καθιστούν σαφή την αξία παραγωγής και χρήσης εναλλακτικών μορφών ενέργειας [1]. Το πιο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο σχετίζεται με τη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων αποτελεί η κλιματική αλλαγή (υπερθέρμανση του πλανήτη ή αλλιώς φαινόμενο του θερμοκηπίου), αποτελώντας μία από τις κύριες ανησυχίες της ανθρωπότητας τον 21ο αιώνα. Η βιομηχανία ευθύνεται άμεσα και έμμεσα (μέσω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας) περίπου για το 37 % των παγκοσμίων εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου, εκ των οποίων το 80% προέρχεται από την κάλυψη αναγκών ενέργειας. Μάλιστα αναφέρεται ότι οι εκπομές αερίων που σχετίζονται με τη κάλυψη αναγκών ενέργειας το 2004 προσέγγιζαν 9.9 GT CO₂ ενώ στο Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι εκπομπές CO₂ ετησίως ανά περιοχή. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν πολλά περιθώρια ελαχιστοποίησης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου εφόσον περιοριστεί η χρήση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Λόγω των παραπάνω αλλαγές με στόχο τη στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας γίνονται όλο και πιο αποδεκτές παγκοσμίως με όλο και περισσότερες χώρες να κινούνται προς την εφαρμογή βιοσιμότερων μεθόδων παραγωγής ενέργειας [1], [2], [3].

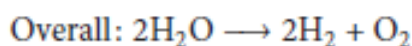
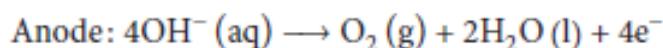
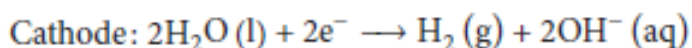
Ως ανανεώσιμη ενέργεια ορίζεται η ενέργεια η οποία πηγάζει από κάποια ανεξάντλητη πηγή. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται από οικολογικό χαρακτήρα, έχοντας ιδιαίτερα μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Το μεγαλύτερο κόστος των επενδύσεων σε μονάδες παραγωγής πράσινης ενέργειας δαπανάται σε υλικά και προσωπικό για τη κατασκευή και τη συντήρηση των απαραίτητων εγκαταστάσεων, αντί για δαπανηρές εισαγωγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι αξιόπιστες και άφθονες, ενώ μπορεί να αποτελέσουν και ιδιαίτερα οικονομικά συμφέρουσες συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα τα οποία απαιτούν δαπανηρές έρευνες και επιβλαβείς για το περιβάλλον εξορήξεις και γεωτρήσεις [4]. Μερικές από τις πιο γνωστές συμβατικές πηγές ανανεώσιμης ενέργειας περιλαμβάνουν

	1971	1995	2010	2020
OECD	9031	10,763	13,427	14,476
Transition economic	3029	3135	3852	4465
China	875	3051	5322	7081
Rest of the world	1436	4791	8034	11,163
World	14,732	22,150	31,189	37,848

Σχήμα 1.1: Εκπομπές CO₂ ετησίως ανά περιοχή

την ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική και παλιρροϊκή ενέργεια, καθώς και την αξιοποίηση της βιομάζας και της γεωθερμίας. Η αξιοποίηση των προαναφερθείσων πηγών ενέργειας χαρακτηρίζεται από χαμηλά επίπεδα ρύπων συμβάλλοντας στην αντιμετώπιση προβλημάτων όπως το η κλιματική αλλαγή. Μια από τις βασικότερες εφαρμογές της αιολικής ενέργειας συνιστά η ανεμογεννήτρια. Η ανεμογεννήτρια μπορεί να μετατρέψει την ενέργεια του αέρα σε μηχανική ενέργεια η οποία μπορεί να τροφοδοτηθεί σε γεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αντίστοιχα η ηλιακή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτήσει φωτοβολταϊκά πάνελ τα οποία αποτελούν ένα αποδοτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε μικρές κλίμακες ειδικά για αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές. Η ηλιακή ενέργεια επίσης αξιοποιείται ευρέως σε ηλιακούς θερμοσίφωνες, ηλιακούς υπολογιστές και ηλιακά φώτα. Η γεωθερμική ενέργεια χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό από τους αγρότες για να θερμάνουν τα θερμοκήπιά τους, γεγονός που τους επιτρέπει να καλλιεργούν διάφορα φρούτα και λαχανικά όλο το χρόνο [4], [5].

Μια εναλλακτική πηγή ενέργειας η οποία τα τελευταία χρόνια ερευνάται και αξιοποιείται όλο και περισσότερο συνιστά το υδρογόνο (H₂). Το άτομο του υδρογόνου αποτελεί το απλούστερο σε δομή γνωστό άτομο και είναι διαθέσιμο σε αφθονία τόσο στην ατμόσφαιρα ως αέριο όσο και στο νερό ως υγρό. Ως καύσιμο το H₂ χαρακτηρίζεται παράλληλα από τη χαμηλότερη περιεκτικότητα ενέργειας κατ' όγκο και την υψηλότερη περιεκτικότητα ενέργειας κατά μάζα συγκριτικά με τα υπόλοιπα γνωστά καύσιμα. Εκτός της υψηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια, το H₂ χαρακτηρίζεται από 3 φορές μεγαλύτερη θερμαντική αξία συγκριτικά με το πετρέλαιο και η χρήση του ως καύσιμο χαρακτηρίζεται από μηδενική παραγωγή επιβλαβών ρύπων, καθιστώντας το μια πράσινη εναλλακτική πηγή ενέργειας που θα μπορούσε δυνητικά να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα σε πληθώρα εφαρμογών στο μέλλον. Το H₂ χρησιμοποιείται ήδη ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αξιοποιώντας τη τεχνολογία των κελιών καυσίμου H₂ (H₂ Fuel Cells). Η ετήσια παραγωγή H₂ εκτιμάται να προσεγγίζει τους 55 εκατομμύρια τόνους (σύμφωνα με δεδομένα του 2013) με την κατανάλωσή του να αυξάνεται περίπου 6% ετησίως. Μοναδικά παραπροϊόντα της προαναφερθείσας μεθόδου παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελούν η θερμότητα και το νερό. Τα κελιά καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές ενέργειας για βιομηχανίες, μέσα μαζικής μεταφοράς (τραίνα

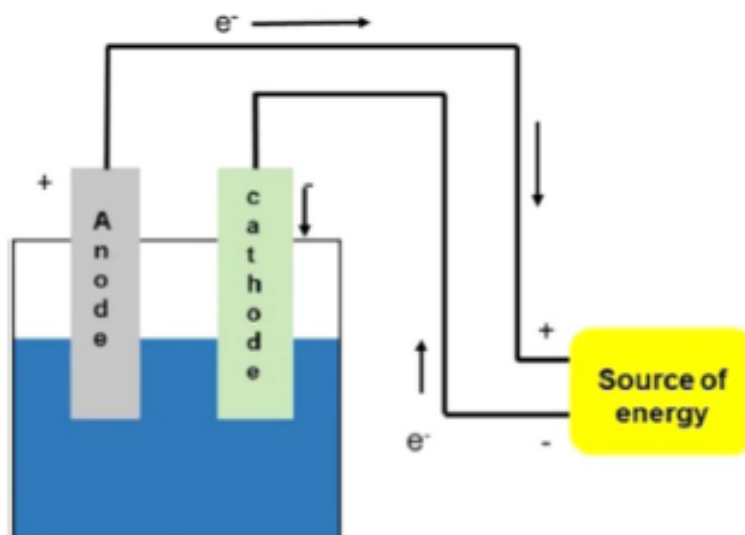


και λεωφορεία), αυτοκίνητα, υποβρύχια καθώς και ως κεντρικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής κοινής ωφέλειας [2], [6].

Το υδρογόνο αν και υπάρχει σε αφθονία στη φύση, δεν υπάρχει διαθέσιμο στην αγνή μορφή του και συνεπώς χρειάζεται να απομονωθεί από τα υπόλοιπα στοιχεία με τα οποία είναι ενωμένο. Η₂ μπορεί να παραχθεί αξιοποιώντας υδρογονούχες ενώσεις όπως ορυκτά καύσιμα, υδρόθειο (H₂S), βιομάζα και νερό. Μερικές από τις πιο γνωστές μεθόδους παραγωγής Η₂ αποτελούν η ηλεκτρόλυση νερού, η αεριοποίηση βιομάζας, η αναμόρφωση ατμού μεθανίου (Steam Methane Reforming) και η αεριοποίηση άνθρακα (Coal Gasification). Από τις προαναφερθείσες μεθόδους οι δύο τελευταίες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη βιομηχανική εφαρμογή λόγω του χαμηλού κόστους που τις χαρακτηρίζουν. Ωστόσο, η παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης αποτελεί μια πράσινη μέθοδο παραγωγής ενέργειας η οποία δε βασίζεται σε χρήση ορυκτών καυσίμων και παράγει μηδενικές εκπομπές επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων [7]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι περίπου το 50% της παγκόσμιας ζήτησης για υδρογόνο αυτή τη στιγμή μαράγεται μέσω αναμόρφωσης ατμού από φυσικό αέριο, το 30% από νάφθα που αναμορφώνεται με τη βοήθεια βιομηχανικών αερίων από διυλιστήρια και εργοστάσια, το 18% από αεριοποίηση άνθρακα, 3.9% από ηλεκτρόλυση νερού και 0.1% από άλλες πηγές [6], [8].

Μια αρκετά φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, η οποία είναι γνωστή από τα μέσα του 1890, αποτελεί η ηλεκτρόλυση νερού. Η διάταξη της προαναφερθείσας μεθόδου αποτελείται από 2 ηλεκτρόδια, ένα ηλεκτρολυτικό κελί και μια πηγή ρεύματος όπως φαίνεται γραφικά στο Σχ. 1.2 Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο, νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια 2 ηλεκτροδίων τα οποία είναι τοποθετημένα σε διάλυμα νερού [8]. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης εφαρμόζεται ρεύμα το οποίο περνάει από τα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια και οδηγεί στη διάσπαση των χημικών δεσμών του νερού και συνεπώς στη παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου. Η διάσπαση του νερού στα επιθυμητά προϊόντα πραγματοποιείται μέσω μια αντίδραση οξειδωσης και μια αντίδρασης αναγωγής στην άνοδο και κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού που χρησιμοποιείται αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση του νερού είναι οι εξής :

Η ηλεκτρόλυση συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Ένας από τους συνηθέστερους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη διαδικασία αποτελεί το θειϊκό οξύ ενώ ως ηλεκτρόδια συνήθως επιλέγονται ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt), τα οποία δεν αντιδρούν με το θειϊκό οξύ. Η συγκεκριμένη διαδικασία παραγωγής ενέργειας θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον καθώς δεν οδηγεί στην παραγωγή αερίων

Σχήμα 1.2: Εκπομπές CO₂ ετησίως ανά περιοχή

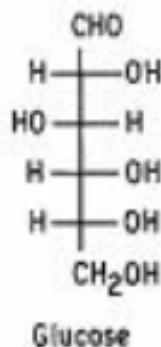
του θερμοκηπίου και το οξυγόνο που παράγεται ως παραπροϊόν μπορεί να αξιοποιηθεί βιομηχανικά. Ωστόσο, η συγκεκριμένη τεχνολογία χαρακτηρίζεται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Η ενεργειακή απόδοση της ηλεκτρόλυσης του νερού (χημική ενέργεια που προσλαμβάνεται από το σύστημα προς ηλεκτρική ενέργεια που τροφοδοτείται στο σύστημα) κυμαίνεται στο 50-60 % με την απαιτούμενη εφαρμοζόμενη τάση να είναι τουλάχιστον 1.3 V όπως προκύπτει από τα πρότυπα δυναμικά των αντίστοιχων ημιαντιδράσεων ($E_0 = 0 \text{ V}$ και $E_0 = 1.23 \text{ V}$) [8],[9].

Στα πλαίσια μείωσης του ενεργειακού κόστους παραγωγής H₂ με ηλεκτρόλυση εξετάζεται ο σχεδιασμός ενός ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων όπου στο ανοδικό τμήμα θα πραγματοποιείται η οξείδωση κάποιας οργανικής ένωσης και στο καθοδικό τμήμα θα λαμβάνει χώρα η παραγωγή υδρογόνου. Τα 2 διαμερίσματα του ηλεκτρολυτικού κελιού θα διαχωρίζονται με τη βοήθεια κατάλληλης μεμβράνης. Επιπρόσθετα ανφέρεται ότι στο ανοδικό τμήμα απαιτούνται αλκαλικά pH ενώ στο καθοδικό τμήμα της διεργασίας απαιτούνται όξινα pH. Βασικός στόχος της προαναφερθείσας ιδέας αποτελεί η μείωση της απαιτούμενης τάσης μέσω του ανασχεδιασμού του ανοδικού τμήματος της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, στο ανοδικό τμήμα θα πραγματοποιείται οξείδωση ορισμένης οργανικής ένωσης με ηλεκτροδιακό δυναμικό αρνητικότερο αυτού της οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο και χαμηλή υπέρταση, με στόχο η απαιτούμενη τάση να είναι μικρότερη των 1.3 V που απαιτούνται για την ηλεκτρόλυση του νερού. Η συγκεκριμένη διεργασία θα χαρακτηρίζεται και από ιδιαίτερα οικολογικό χαρακτήρα καθώς, εκτός από το ότι θα απαιτεί μικρότερη τάση συγκριτικά με προαναφερθείσες μεθόδους, ως αντιδρώντα θα αξιοποιούνται οργανικές ενώσεις που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα συμβάλλοντας στην αειφόρο και βιώσιμη ανάπτυξη των κοινωνιών. Επιπρόσθετα σημαντικό χαρακτηριστικό της υπό μελέτη διεργασίας αποτελεί το γεγονός ότι τα προϊόντα της οξείδωσης θα είναι αφενός μη τοξικά και επιβλαβή για το περιβάλλον, αφετέρου θα μπορούν να αξιοποιηθούν από τη φαρμακοβιομηχα-

νία προσδίδοντάς τους προστιθέμενη αξία. Τα βασικό επιθυμητό προϊόν της οξειδωσης της γλυκόζης το οποίο μπορεί παραχθεί εφαρμόζοντας σχετικά χαμηλά δυναμικά και να χρησιμοποιηθεί ευρέως στη φαρμακοβιομηχανία είναι το γλουκονικό οξύ. Συνεπώς με τη συγκεκριμένη διεργασία αξιοποιούνται απόβλητα για την παραγωγή ενέργειας υψηλής καθαρότητας και προϊόντων προστιθέμενης αξίας με μηδενική παραγωγή ρύπων και συγκριτικά χαμηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι έχοντας μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα και ακολουθώντας τις αρχές της αειφόρου ανάπτυξης η παραγωγή υδρογόνου μέσω οξειδωσης οργανικών αποβλήτων μπορεί να αποτελέσει μια οικολογική εναλλακτική λύση με στοχο την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, την αποδοτική διαχείριση των οργανικών αποβλήτων και το περιορισμό της κλιματικής αλλαγής.

Εξετάζεται η υλοποίηση της προαναφερθείσας ιδέας οξειδώνοντας υδατάνθρακες και πιο συγκεκριμένα D-γλυκόζη με στόχο την παραγωγή H₂ και προϊόντων προστιθέμενης αξίας όπως το γλουκονικό και το γλουκαρονικό οξύ. Οι υδατάνθρακες είναι ευρέως διαθέσιμα και ανανεώσιμα οργανικά υλικά τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής βιομάζας. Μάλιστα εκτιμάται ότι το 75% του ξηρού βάρους της πόδους και ξυλώδους βιομάζας αποτελείται από υδατάνθρακες. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα βιομηχανικά αξιοποιήσιμου υδατάνθρακα αναφέρεται η κελλοβιόζη. Η κελλοβιόζη είναι ένας πολυσκχαρίτης ο οποίος αποτελείται από μια γραμμική αλυσίδα μονάδων D-γλυκόζης και συνιστά προσεγγιστικά το 45% της συνολικής ετήσιας παραγωγής βιομάζας [10]. Η γλυκόζη επιλέχθηκε ως βασικό αντιδρών της υπό μελέτη διεργασίας καθώς αποτελεί ένα μονοσακχαρίτη με ιδιαίτερα απλή δομή ο οποίος υπάρχει σε αφθονία στη φύση. Η γλυκόζη εντοπίζεται με αρκετές διαφορετικές μοριακές δομές, οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο οικογένειες στερεοϊσομερών. Από αυτά στη φύση υπάρχει διαθέσιμο εκείνο το ζεύγος ισομερών που προέρχεται από τη «δεξιόστροφη μορφή» της γλυκόζης και υποδηλώνεται ως D-γλυκόζη. Η D-γλυκόζη μερικές φορές αναφέρεται και ως δεξτρόζη. Επιπρόσθετα αναφέρεται ότι το άμυλο και η κυτταρίνη είναι πολυμερή που προέρχονται από την αφυδάτωση της D-γλυκόζης. Εκτός της D-γλυκόζης στη φύση εντοπίζεται και ένα ακόμη στερεοϊσομερές της γλυκόζης που ονομάζεται L-γλυκόζη. Η γλυκόζη χαρακτηρίζεται από μορφή ανοιχτής αλυσίδας και χημικό τύπο C₆H₁₂O₆. Πιο συγκεκριμένα, αποτελείται από 6 άτομα άνθρακα εκ των οποίων ο C-1 είναι μέρος μιας αλδεϊδικής ομάδας H-(C=O)- και τα υπόλοιπα 5 άτομα άνθρακα φέρουν από μια υδροξυλίου (-OH). Επομένως η γλυκόζη αποτελεί συνδυασμό εξόζης και μίας αλδόζης, ή αλδοεξόζης. Στα διαλύματα, η μορφή ανοιχτής αλυσίδας της γλυκόζης (είτε «D-» ή «L-») εντοπίζεται σε ισορροπία με διάφορα κυκλικά ισομερή, καθένα από τα οποία περιέχει ένα δακτύλιο ανθράκων που κλείνει με ένα άτομο οξυγόνου. Ωστόσο αναφέρεται ότι στα υδατικά διαλύματα το 99% των μορίων γλυκόζης υφίστανται ως μόρια πυρανόζης. Βέβαια ο όρος «γλυκόζη» χρησιμοποιείται γενικά τόσο για τις γραμμικές όσο και για τις κυκλικές μορφές της υπό μελέτη ουσίας [11], [12].

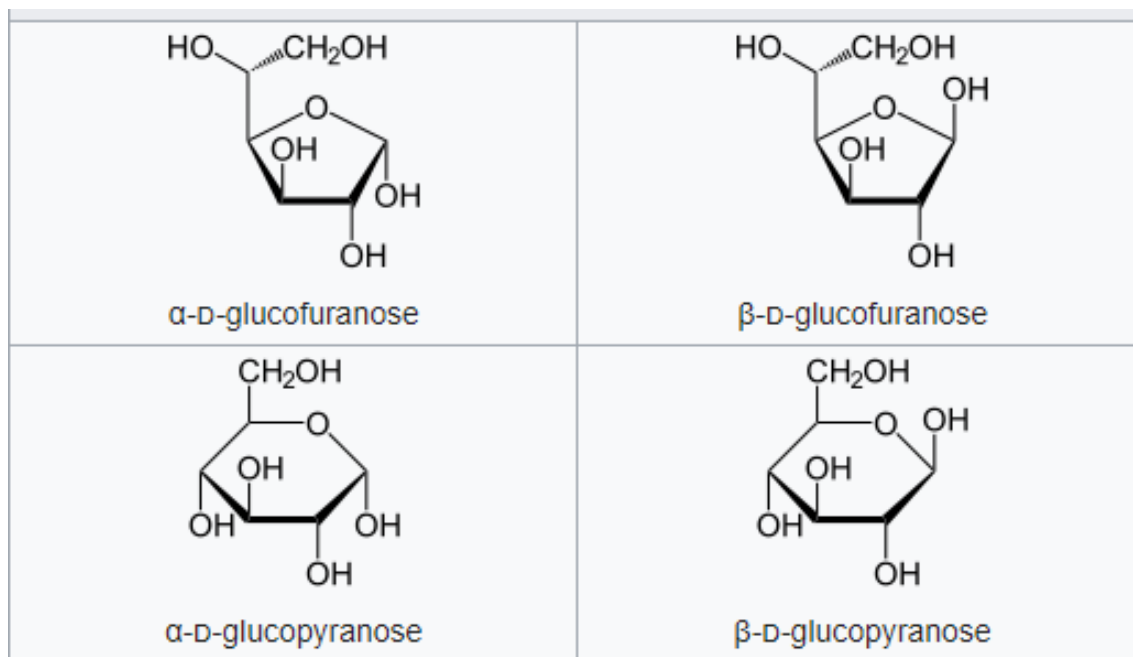
Η πυρανόζη σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης μεταξύ του C-1 και C-5 δημιουργώντας ένα μόριο με εξαμελή δακτύλιο. Στην αρκετά πιο σπάνια περίπτωση αντίδρασης των C-1 και C-4 προκύπτει ένα μόριο με πενταμελή δακτύλιο που ονομάζεται φουρανόζη. Σε όλες τις περιπτώσεις, κάθε άτομο άνθρακα στο δακτύλιο έχει ένα υδρογόνο και ένα υδροξύλιο συνημμένο. Εξαιρέση αποτελεί ο τελευταίος άνθρακας όπου το υδροξύ-



Σχήμα 1.3: Χημικός τύπος γλυκόζης

λιο αντικαθίσταται από το υπόλοιπο του ανοικτού μορίου, δηλαδή από το $-(\text{CHOH})_2\text{-H}$ ή $-(\text{OHOH})\text{-H}$ αντίστοιχα. Η αντίδραση σχηματισμού του δακτυλίου μπορεί να δώσει δύο προϊόντα, που συμβολίζονται "α-" και "β-". Όταν ένα μόριο γλυκοπυρανόζης χαρακτηρίζεται ως "α-", τότε η υδροξυλική ομάδα που συνδέεται με το C-1 και η ομάδα $-\text{CH}_2\text{OH}$ στο C-5 βρίσκονται στις απέναντι πλευρές του επιπέδου του δακτυλίου (μια *trans* διάταξη). Ομοίως όταν χαρακτηρίζεται ως "β-" τότε το C-1 και η ομάδα $-\text{CH}_2\text{OH}$ στο C-5 βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου (διάταξη *cis*). Επομένως, το ανοιχτό ισομερές D-γλυκόζης μπορεί να οδηγήσει σε τέσσερα διακριτά κυκλικά ισομερή τα οποία είναι η α-D-γλυκοπυρανόζη, η β-D-γλυκοπυρανόζη, η α-D-γλυκοφουρανόζη, και η β-D-γλυκοφουρανόζη. Από τα παραπάνω ισομερή επιθυμητός είναι ο σχηματισμός, μέσω της εφαρμογής των κατάλληλων συνθηκών, της β-D-γλυκοπυρανόζης η οποία είναι αρκετά ενεργή και μπορεί να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά εφαρμόζοντας συγκριτικά χαμηλά δυναμικά [11], [12],[13].

Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της γλυκόζης έχει εξεταστεί για διάφορα ηλεκτρόδια μετάλλων και οξείδια μετάλλων. Ιδιαίτερα έχει μελετηθεί η οξείδωση της γλυκόζης χρησιμοποιώντας ως ηλεκτροκαλύπη πλατίνα, χρυσό και αύλα πολύτιμα μέταλλα [14],[15]. Μελέτες σχετικά με το μηχανισμό ηλεκτροχημικής οξείδωσης d-γλυκόζης με ηλεκτρόδια Pt σε αλκαλικό περιβάλλον έχουν πραγματοποιηθεί εφαρμόζοντας φασματοσκοπία IR (16-25CHEMELECTROCHEM). Σύμφωνα με αυτές το πρώτο στάδιο της συγκεκριμένης αντίδρασης αποτελεί η αφυδρογόνωση της γλυκόζης και ακολουθεί η προσρόφησή της στο ηλεκτρόδιο πλατίνας και η οξείδωσή της στα αντίστοιχα προϊόντα. Επιπρόσθετα, μελέτες πραγματοποιήθηκαν για την επιλογή του κατάλληλου περιβάλλοντος για την οξείδωση της γλυκόζης. Μετά από πειράματα σε αλκαλικά και ουδέτερα περιβάλλοντα παρατηρήθηκε ότι σε ουδέτερα pH η γλυκόζη λαμβάνει τη μορφή της α-D-γλυκοπυρανόζης, παρουσιάζοντας χαμηλή δραστηριότητα. Αντίθετα σε αλκαλικά διαλύματα η γλυκόζη λαμβάνει τη μορφή της β-D-γλυκοπυρανόζης η οποία είναι σημαντικά πιο ενεργή, καθιστώντας δυνατή την ηλεκτροχημική οξείδωσή της στο ανοδικό τμήμα της υπό μελέτη διεργασίας. Ωστόσο, χρειάζεται να επισημανθεί ότι σε αλκαλικά διαλύματα η γλυκόζη ισομεριώνεται εκτός των παραπάνω σε μαννόζη και φρουκτόζη

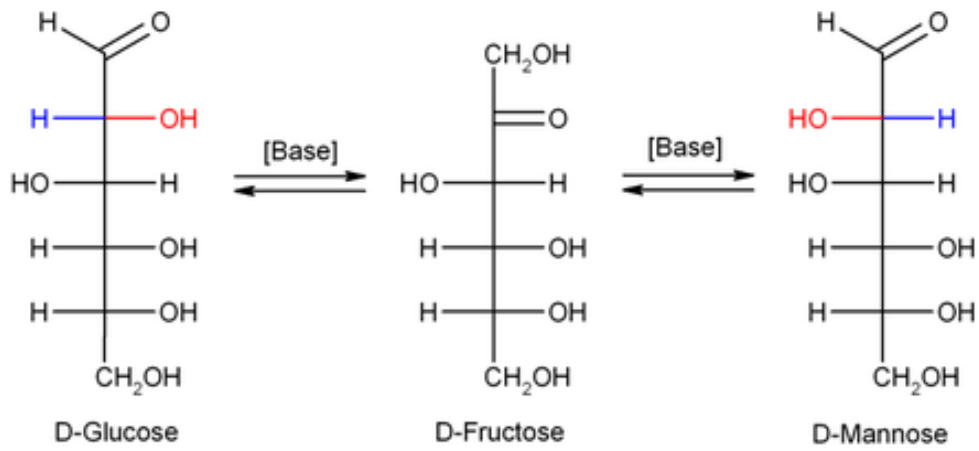


Σχήμα 1.4: Πιθανά ισομέρη της d-γλυκόζης σε υδατικά διαλύματα

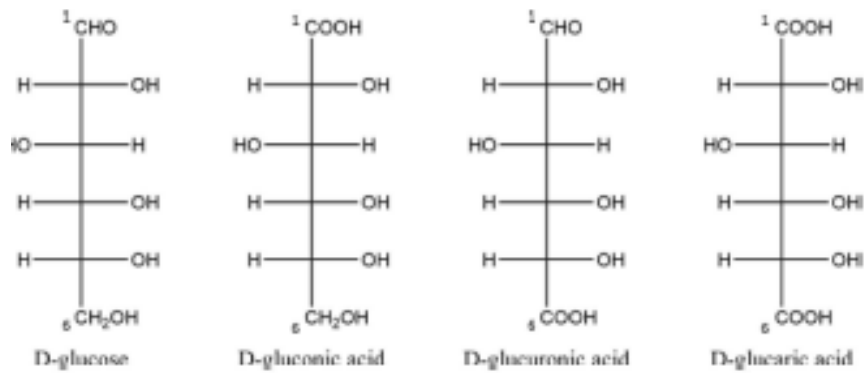
όπως φαίνεται στο Σχ 1.5 [14], [16].

Ο χρυσός είναι ακόμη ένα μέταλλο το οποίο έχει εξεταστεί εκτενώς ως πιθανό ηλεκτρόδιο για την οξείδωση της γλυκόζης. Σύμφωνα με πειράματα χρωματογραφικής ανάλυσης τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε προϊόντα ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης D-γλυκόζης παρατηρήθηκε ότι το γλουκονικό οξύ δεν είναι ούτε το τελικό ούτε το μοναδικό προϊόν τη συγκεκριμένης αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιούνταν και τα δυναμικά που εφαρμόζονταν στο εκάστοτε ηλεκτροχημικό πείραμα καταγράφονταν με τη βοήθεια χρωματογράφου διάφορα καρβοξυλικά οξέα και σε διάφορες συγκεντρώσεις. Μεταξύ των διαφόρων οξέων που μπορεί να εντοπιστούν αναφέρονται χαρακτηριστικά το γλουκονικό, το γλουκουρονικό, το γλουκαρικό, το ταρταρικό, το οξαλικό και το φορμικό οξύ. Μερικά από τα βασικά παράγωγα της γλυκόζης παρουσιάζονται στο Σχ 1.6 Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι το εφαρμόζόμενο δυναμικό και η φύση του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται αποτελούν βασικές παράμετρους για την εκλεκτικότητα της οξείδωσης της γλυκόζης. Τα βασικό επιθυμητό προϊόν της υπό μελέτη διεργασίας το γλουκονικό οξύ, καθώς είναι το μόνο από τα πιθανά προϊόντα οξείδωσης της γλυκόζης το οποίο μπορεί να προκύψει εφαρμόζοντας χαμηλά δυναμικά και να έχει προστιθέμενη αξία [17], [15].

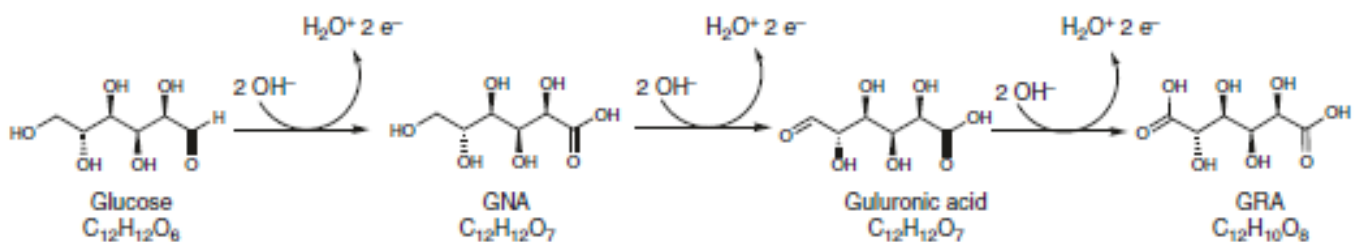
Σύμφωνα με ηλεκτροχημικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τον Torto καθίσταται σαφές ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση μονο- και δισακχαριτών σε αλκαλικά διαλύματα είναι εφικτή και με χρήση ηλεκτροδίων χαλκού (Cu). Από πειραματικά δεδομένα της δουλεία του προαναφερθέντος συμπεραίνεται ότι ηλεκτρόδιο Cu μπορεί να οξειδώσει ηλεκτροχημικά αλδοεξόζες καθώς και τα αντίστοιχα παράγωγα οξέος μέσω μηχανι-



Σχήμα 1.5: Πιθανά ισομερή της d-γλυκόζης σε υδατικά διαλύματα



Σχήμα 1.6: Δομικές μορφές της d-γλυκόζης και 3 βασικών παραγώγων της



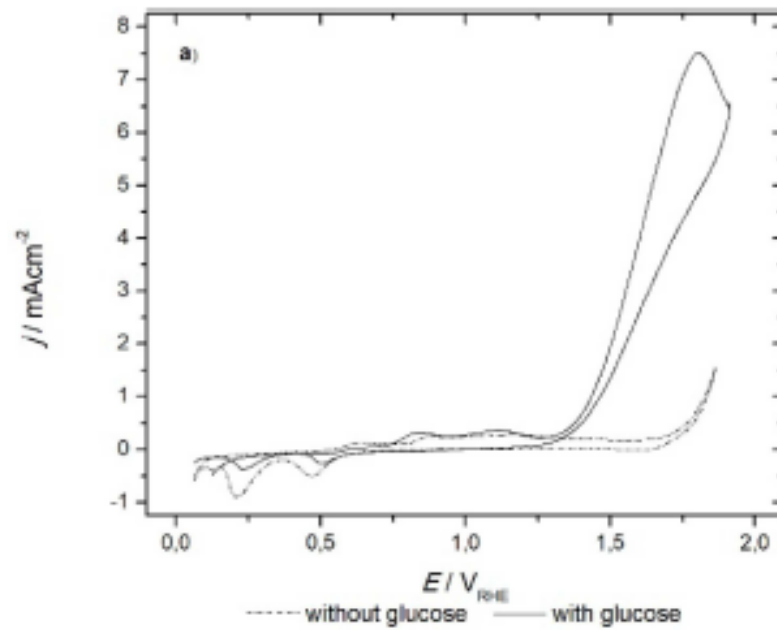
Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση πιθανής διαδρομής ηλεκτροχημικής οξείδωσης της γλυκόζης σε GNA και GRA

σμού ο οποίος προχωράει σταδιακά από τις αλδοεξόζες προς τα αντίστοιχα παράγωγα οξέος. Ένας πιθανός μηχανισμός οξείδωσης της γλυκόζης προς γλουκονικό (GNA) και γλουκαρικό οξύ (GRA) παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ 1.7 [14]. Ως βασικό υλικό των ηλεκτροδίων του ανοδικού τμήματος της υπό μελέτη διεργασίας επιλέγεται το CuO , το οποίο προκύπτει οξειδώνοντας ηλεκτροχημικά ηλεκτρόδιο Cu σε αλκαλικό περιβάλλον. Η συγκεκριμένη επιλογή πραγματοποιήθηκε λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους του Cu και των υποσχόμενων καταλυτικών ιδιοτήτων του CuO . Μερικές από τις γνωστές ιδιότητες του CuO αποτελούν η μονοκλινική δομή του και ότι συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός p-τύπου. Μάλιστα αναφέρεται ότι λόγω των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων του CuO ηλεκτρόδια από το προαναφερθέν υλικό χρησιμοποιούνται για το μη ενζυματικό εντοπισμό της γλυκόζης [3].

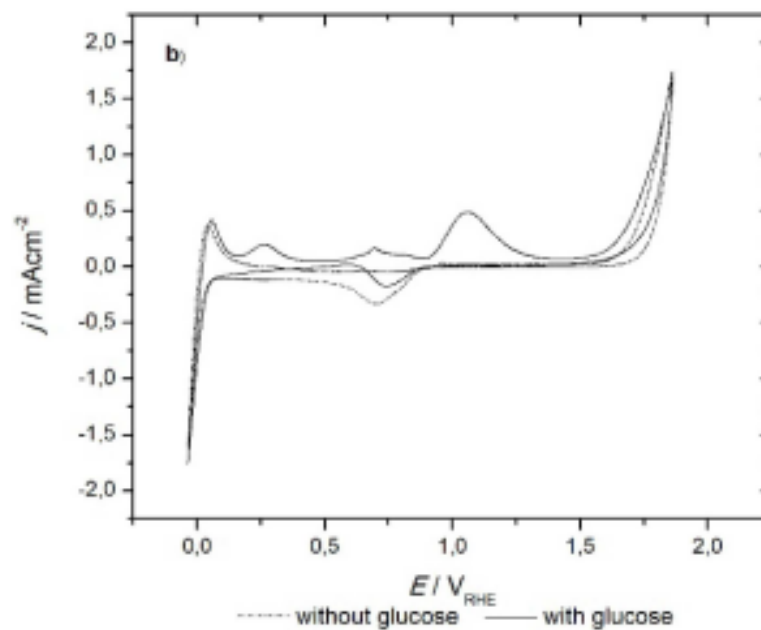
Η ηλεκτρο-ενεργότητα των 2 λειτουργικών ομάδων της γλυκόζης, στους άνθρακες C-1 και C-6 αντίστοιχα, επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά μέσω πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας που έχουν πραγματοποιηθεί για διάφορα ηλεκτρόδια σε αλκαλικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται κυκλικά βολταμμογραφήματα για ηλεκτρόδιο Cu , Pt και Au σε διάλυμα 0.1 M NaOH με συγκέντρωση d-γλυκόζης 0.04 M και με απουσία γλυκόζης [14], [15].

Το βασικό επιθυμητό προϊόν από το ανοδικό τμήμα της υπό μελέτη διεργασίας είναι το γλουκονικό οξύ. Το γλουκονικό οξύ (2,3,4,5,6-πενταϋδροξυ καρβοξικό οξύ, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) είναι ένα μη διαβρωτικό, μη τοξικό, ήπιο οργανικό οξύ με καφέ διαυγή εμφάνιση. Είναι πολύ διαλυτό στο νερό και αποτελεί καλό χηλικό παράγοντα σε υψηλό pH, με καλύτερη δραστηριότητα από τους κοινώς χρησιμοποιούμενους χηλικούς παράγοντες. Το γλουκονικό οξύ προκύπτει μέσω της οξείδωσης της ομάδας αλδεΐδης του άνθρακα C-1 σε καρβοξυλική ομάδα. Το γλουκονικό οξύ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων, ποτών και φαρμακευτικών προϊόντων. Προσδίδει μια δροσερή ξινή γεύση σε πολλά τρόφιμα, όπως το κρασί και τους χυμούς φρούτων. Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά μερικά βασικά χαρακτηριστικά του γλουκονικού οξέος [18].

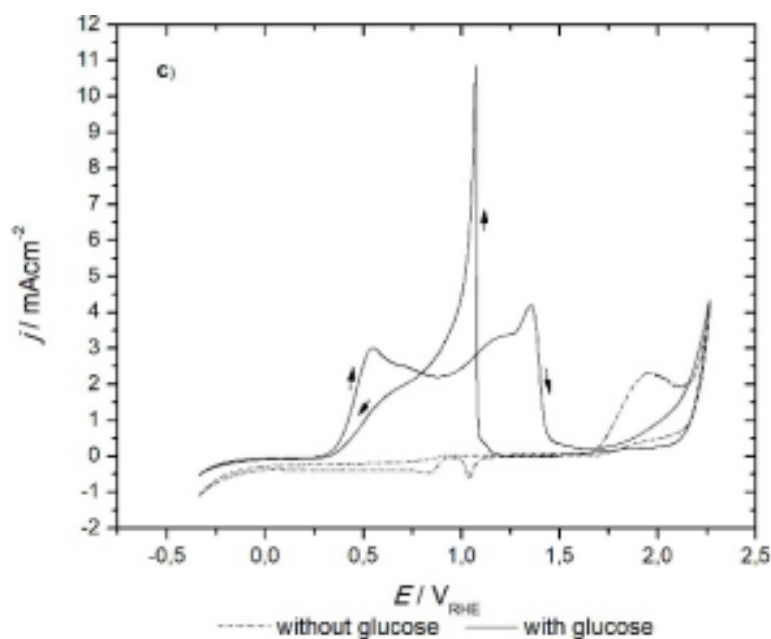
Μια σημαντική πρόκληση που ενδεχομένως να χρειαστεί να αντιμετωπιστεί κατά το σχεδιασμό της προαναφερθείσας διεργασίας αποτελεί η χαμηλή εκλεκτικότητα της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο ανοδικό τμήμα του κελιού. Πιο συγκεκριμένη, η



Σχήμα 1.8: Βολταμμογράφημα με ηλεκτρόδιο Cu σε αλκαλικό διάλυμα 0.1 M NaOH με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s στους 20C με συγκέντρωση γλυκόζης 0.04 M και με απουσία γλυκόζης



Σχήμα 1.9: Βολταμμογράφημα με ηλεκτρόδιο Pt σε αλκαλικό διάλυμα 0.1 M NaOH με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s στους 20C με συγκέντρωση γλυκόζης 0.04 M και με απουσία γλυκόζης



Σχήμα 1.10: Βολταμογράφημα με ηλεκτρόδιο Au σε αλκαλικό διάλυμα 0.1 M NaOH με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s στους 20C με συγκέντρωση γλυκόζης 0.04 M και με απουσία γλυκόζης

Nature	Noncorrosive, mildly acidic, not very irritating, nonodorous, nontoxic, easily biodegradable, nonvolatile organic acid
Relative molecular mass	196.16
Chemical formula	$C_6H_{12}O_7$
Melting point (50% solution)	Lower than 12°C
Boiling point (50% solution)	Higher than 100°C
Density	1.24 g/mL
Appearance	Clear to brown
Sourness	Mild, soft, refreshing taste
Solubility	Soluble in water
Degree of sourness (sourness of citric acid is regarded as 100)	29–35

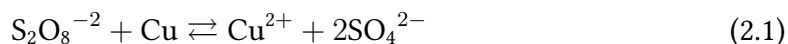
ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης χαρακτηρίζεται γενικά από χαμηλή εκλεκτικότητα με αποτέλεσμα να προκύπτουν πληθώρα προϊόντων, αξιοποιήσιμων και μη, όπως η d- φρουκτόζη και καρβοξυλικά οξέα μικρού μοριακού βάρους. Μάλιστα αναφέρεται ότι γλυκόζη σε ένα βαθμό καταναλώνεται πριν την οξείδωση της μέσω 2 ανεπιθύμητων χημικών αντιδράσεων. Αυτές είναι η ισομερίωση της γλυκόζης σε φρουκτόζη και η θερμοοξειδωτική διάσπασή της σε μη αξιοποιήσιμα παράγωγα μικρότερου μοριακού βάρους. Η πρώτη εκ των δύο αντιδράσεων ελέγχεται θερμοδυναμικά, ενώ η δεύτερη οφείλεται σε αναντίστροφες θερμοκρασιο-καταλυτικές αντιδράσεις (αλδολιοποίηση/ ρετροαλδολιοποίηση και βενζυλική αναδιάταξη) οι οποίες λαμβάνουν χώρα παράλληλα με την ισομερίωση και οδηγούν στο σχηματισμό διαφόρων παραπροϊόντων [14], [17], [15]. Το συγκεκριμένο πρόβλημα θα γίνει προσπάθεια να αντιμετωπιστεί εφαρμόζοντας κατάλληλα δυναμικά σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και ελεγχόμενο pH.

Σύνθεση ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η σύνθεση ηλεκτροδίων οξειδίου του Cu(II) σε υποστρώματα ελασμάτων χαλκού. Ειδικότερα εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι σχηματισμού των ηλεκτροδίων αυτών, μία ηλεκτροχημική και μία χημική, σε ελάσματα διαφορετικών μεγεθών και γεωμετριών.

Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ελάσματα καθαρού Cu ή ηλεκτρόδια δίσκου Cu, τα οποία έχουν λειανθεί περαιτέρω χρησιμοποιώντας μια σειρά γυαλόχαρτων διαφορετικής τραχύτητας και απιονισμένο νερό.

Η χημική μέθοδος κατασκευής των ηλεκτροδίων βασίζεται στη σύνθεση $\text{Cu}(\text{OH})_2$ μέσω της εμβάπτισης ελάσματος Cu σε διάλυμα 2.5 M NaOH και 0.125 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (διάλυμα Δ1). Κατά την εμβάπτιση του ελάσματος στο προαναφερθέν διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις των Εξ. (2.1) και (2.2),



Για τη παρασκευή του Δ1 πραγματοποιείται προσθήκη 20 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 0.125 M σε 40 ml NaOH συγκέντρωσης 2.5 M. Σε αυτό το διάλυμα εμβαπτίζεται έλασμα χαλκού επιφάνειας 2×2 cm για 20 λεπτά. Μετά τα 20 λεπτά παρατηρείται το χαρακτηριστικό γαλάζιο χρώμα του $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Σχ. 2.1(α), και το ηλεκτρόδιο τοποθετείται στο πυριατήριο στους 150 °C για 1 ώρα. Το ηλεκτρόδιο αυτό μετά από θέρμανση καθίσταται μαύρο, Σχ. 2.1(β), καθώς το υδροξείδιο έχει μετασχηματισθεί στο οξείδιο του Cu(II). Η αντίδραση μετατροπής του υδροξειδίου σε οξείδιο είναι η εξής,

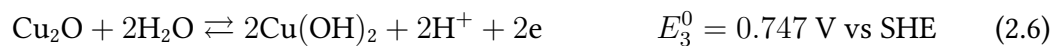


Η ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στην εμβάπτιση ελάσματος χαλκού σε διάλυμα 0.5 M NaOH (διάλυμα Δ2) και στην οξείδωση του Cu προς $\text{Cu}(\text{OH})_2$ εφαρμόζοντας σταθερή πυκνότητα ρεύματος. Τόσο η σύνθεση των ηλεκτροδίων όσο και η μελέτη τους έγινε με ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη PAR 362. Οι πιθανές αντιδράσεις



Σχήμα 2.1: Χημική σύνθεση $\text{Cu}(\text{OH})_2$ σε ηλεκτρόδιο Cu επιφάνειας $2 \times 2 \text{ cm}$, (α) Ηλεκτρόδιο $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και (β) ηλεκτρόδιο CuO

οξειδωσης του Cu ηλεκτροχημικά είναι οι εξής,



Ως αποτέλεσμα της οξειδωσης προκύπτει ένα ηλεκτρόδιο γαλάζιου χρώματος, Σχ. 2.2(α), μέσω της αντίδρασης Εξ. (2.5).

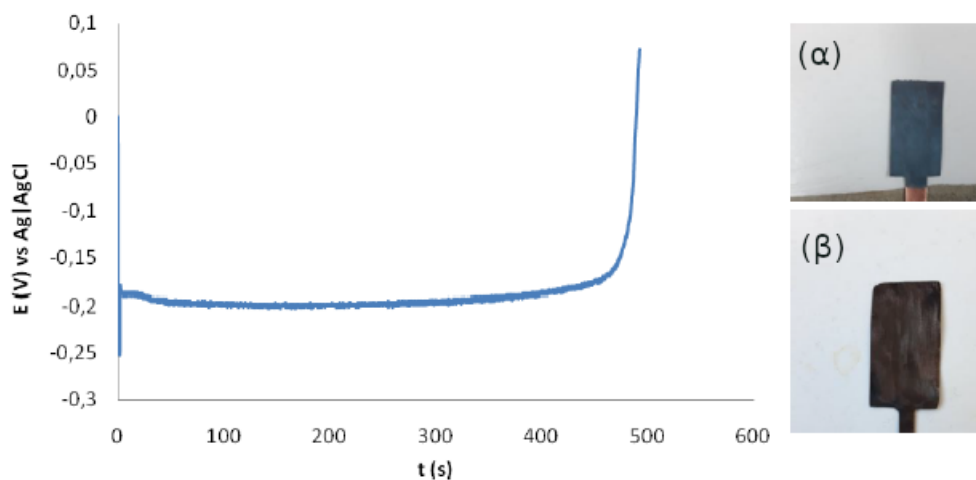
Πιο συγκεκριμένα, ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε έλασμα Cu , ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό ηλεκτρόδιο Cu το οποίο περιβάλλει συμμετρικά την άνοδο και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl KCl sat. Το προϊόν της αντίδρασης αυτής είναι το υδροξείδιου του δισθενούς χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Αναφέρεται ότι πριν πραγματοποιηθεί το προαναφερθέν γαλβανοστατικό πείραμα προηγήθηκε αντίστοιχο κυκλικό βολταμογράφημα στο οποίο παρατηρήθηκε κορυφή στα -0.2 V και 5 mA για έλασμα Cu επιφάνειας $2.5 \times 1.5 \text{ cm}$. Τα αποτελέσματα του προαναφερθέντος πειράματος αποτυπώνονται μέσω του γραφήματος του Σχ. 2.2. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για εφαρμογή σταθερού ρεύματος στο υπό εξέταση ηλεκτρόδιο, με $I = 5 \text{ mA}$, αρχικά απαιτούνται -0.25 V . Μετά από λιγότερο από 2 δευτερόλεπτα το απαιτούμενο δυναμικό που εφαρμόζεται μετατοπίζεται στα -190 mV με -200 mV και παραμένει σταθερό για περίπου 480 s. Μετά το πέρας του παραπάνω διαστήματος παρατηρείται μια απότομη αύξηση του απαιτούμενου δυναμικού για την εφαρμογή ρεύματος με $I = 5 \text{ mA}$. Ο σχηματισμός του ζητούμενου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ γίνεται αντιληπτός λόγω της απότομης ανόδου της εφαρμοζόμενης τάσης κατά τη διάρκεια του γαλβανοστατικού πειράματος και λόγω της αλλαγής του χρώματος του ελάσματος σε γαλάζιο, Σχ. 2.2(α). Στη συνέχεια, το ηλεκτρόδιο $\text{Cu}(\text{OH})_2$ εισάγεται σε φούρνο στους $150 \text{ }^\circ\text{C}$ και προκύπτει το ηλεκτρόδιο CuO , ομοίως με τη χημική μέθοδο σύνθεσης του ηλεκτροδίου σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (2.3), Σχ. 2.2(β).

Λαμβάνοντας υπόψη τα πρότυπα δυναμικά των Εξ. (2.4)-(2.6), τα δυναμικά ισορροπίας των αντιδράσεων αυτών γράφονται,

$$E_1 = 0.471 - 0.059\text{pH} \quad (2.7)$$

$$E_2 = 0.609 - 0.059\text{pH} \quad (2.8)$$

$$E_3 = 0.747 - 0.059\text{pH} \quad (2.9)$$



Σχήμα 2.2: Γαλβανοστατική σύνθεση $\text{Cu}(\text{OH})_2$ σε ηλεκτρόδιο Cu επιφάνειας 2.5×1.5 cm με εφαρμογή ρεύματος $I = 5$ mA. (α) Ηλεκτρόδιο $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και (β) ηλεκτρόδιο CuO

Το pH του διαλύματος Δ2 είναι περίπου 13.5, συνεπώς τα δυναμικά αυτά ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat.}$ (-0.197 V vs. SHE) είναι,

$$E_1 = -0.522 \text{ V} \quad (2.10)$$

$$E_2 = -0.384 \text{ V} \quad (2.11)$$

$$E_3 = -0.246 \text{ V} \quad (2.12)$$

Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι το υδροξείδιο του χαλκού σχηματίζεται είτε από την αντίδραση της Εξ. (2.5) με υπέρταση 0.185 V, είτε από την αντίδραση της Εξ. (2.6) με υπέρταση 0.046 V, αν θεωρηθεί ότι το ηλεκτρόδιο Cu έχει μετασχηματισθεί αυθόρμητα σε υποξείδιο του χαλκού CuO_2 πριν την έναρξη του γαλβανοστατικού πειράματος.

Αν θεωρήσουμε την αντίδραση της Εξ. (2.5) και απόδοση ρεύματος ίση με τη μονάδα, τότε το πάχος του υδροξειδίου του χαλκού που παράγεται θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

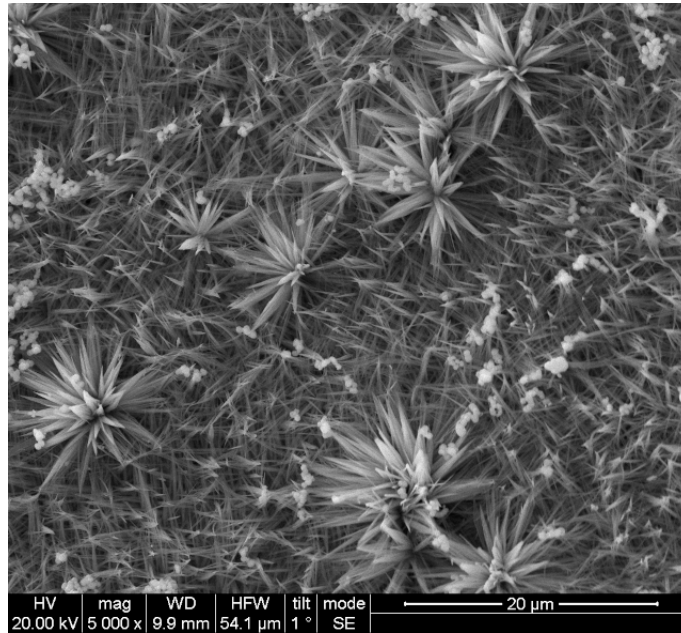
$$h = \frac{ItA_{r,\text{Cu}(\text{OH})_2}}{nFAd} \quad (2.13)$$

όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $A_{r,\text{Cu}(\text{OH})_2}$ το μοριακό βάρος και d η πυκνότητα. Λαμβάνοντας υπόψη της πυκνότητα του ξηρού υδροξειδίου του χαλκού, η προσεγγιστική τιμή του πάχους του υδροξειδίου που σχηματίζεται είναι,

$$h = \frac{5 \times 10^{-3}[\text{A}] \times 480[\text{s}] \times 97.561[\text{g/mol}]}{2 \times 96500[\text{C/mol}] \times 3.75[\text{cm}^2] \times 3.368[\text{g/cm}^3]} = 9.6 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (2.14)$$

δηλαδή 0.96 μm .

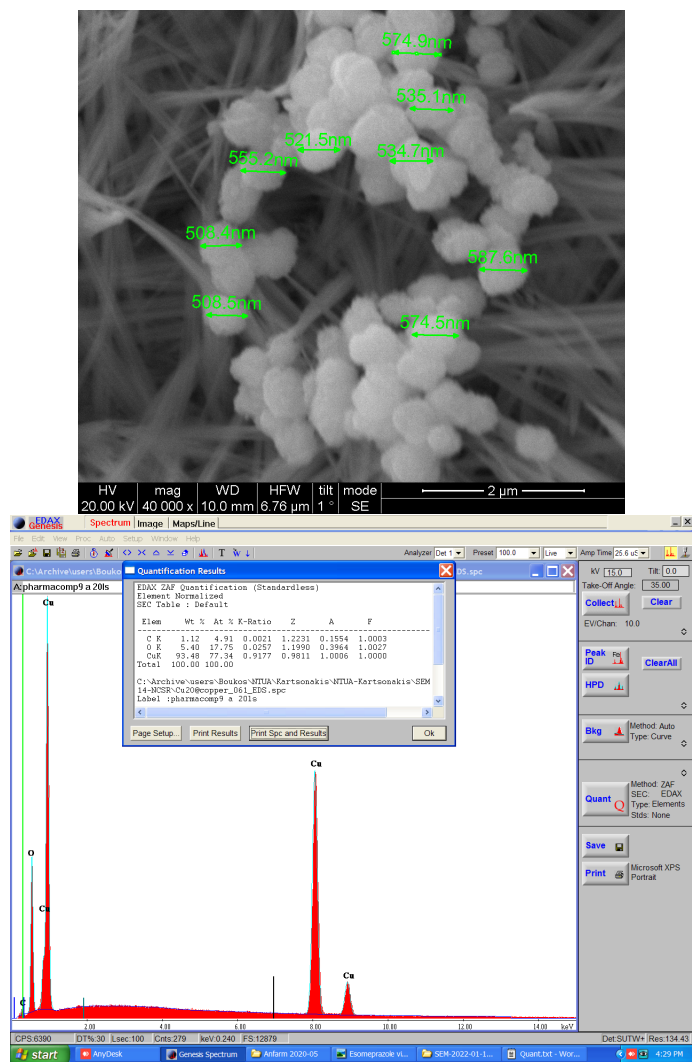
Ο παραπάνω υπολογισμός προϋποθέτει το σχηματισμό μία ομοιόμορφης επιφάνειας υδροξειδίου του χαλκού. Η κατάσταση όμως δεν είναι ακριβώς αυτή. Στα Σχ. 2.3,2.4 και 2.5, παρουσιάζεται η εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) του ηλεκτροδίου



Σχήμα 2.3: Εικόνα μικροσκοπίας SEM ηλεκτροδίου Cu(OH)₂, όπως προκύπτει από τις συνθήκες του Σχ. 2.2

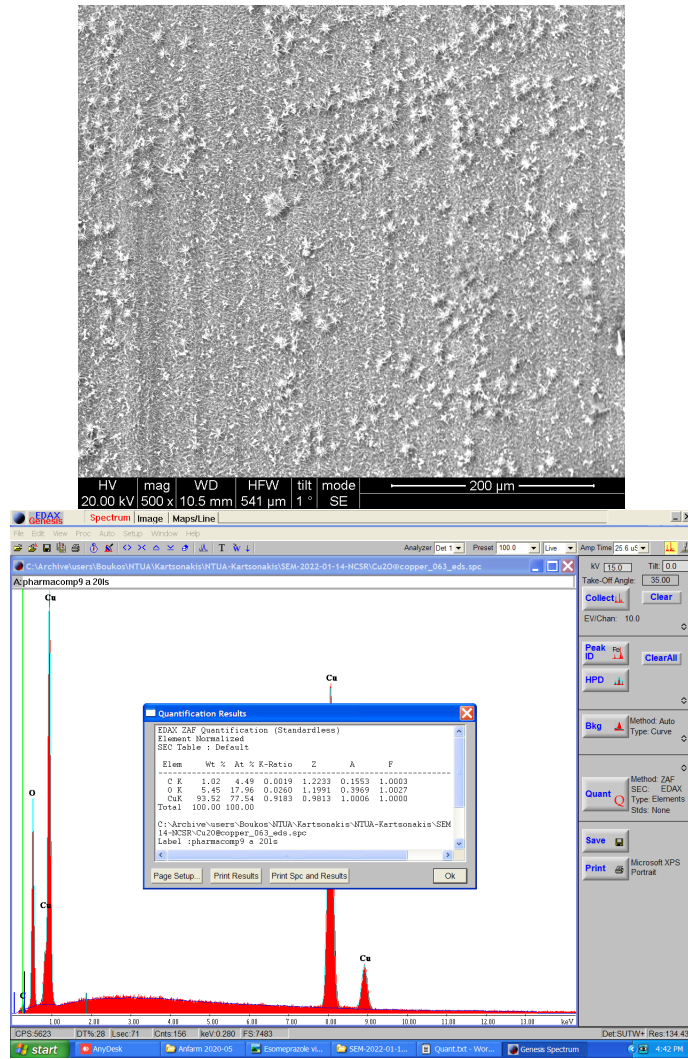
Cu(OH)₂, όπου είναι εμφανίζεται η μορφολογία του ηλεκτροδίου αυτού. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχ 2.3 εξετάστηκε ηλεκτρόδιο Cu(OH)₂, που κατασκευάστηκε ηλεκτροχημικά όπως έχει περιγραφεί ανωτέρω, με μεγέθυνση x5000. Το στρώμα του Cu(OH)₂ αποτυπώνεται στη μορφή “τριχιδίων” τα οποία σε ορισμένα σημεία συσπειρώνονται σε μορφή “άνθους”. Προσεγγιστικά τα περισσότερα “άνθη” που εντοπίζονται έχουν διάμετρο που είναι περίπου 10 μm. Εκτός των “τριχιδίων”, παρατηρούνται περιοχές που έχουν συγκεντρωθεί πολλές μικρές σφαίρες και έχουν συσσωματωθεί η μία πάνω στην άλλη. Οι σφαίρες αυτές φαίνονται λεπτομερέστερα στην αντίστοιχη εικόνα του Σχ. 2.4. Στη συγκεκριμένη εικόνα εξετάζεται το ίδιο ηλεκτρόδιο με μεγέθυνση x40000, σε περιοχή που υπάρχει συσσώρευση των προαναφερθέντων σφαιριδίων. Η μορφή των σφαιριδίων φαίνεται να είναι παρόμοια με μια μικρή απόκλιση στο μέγεθός τους. Η διάμετρος των σφαιριδίων εκτιμάται 500 nm - 600 nm. Στο Σχ. 2.5 παρουσιάζεται αντίστοιχα εικόνα μικροσκοπίας SEM του ίδιου ηλεκτροδίου για μεγέθυνση x500, όπου παρατηρούνται ξανά τα προαναφερθέντα “τριχίδια” και “άνθη”. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS και παρατηρήθηκε ότι σύσταση του (93.52 % Cu και 5.45 % O) επιβαιώνει το σχηματισμό του επιθυμητού στρώματος Cu(OH)₂.

Αντίστοιχα γαλβανοστατικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για ηλεκτρόδια δίσκου χαλκού μικρότερης επιφάνειας καθώς και για έλασμα χαλκού μεγαλύτερης επιφάνειας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα Σχ. 2.6 και 2.7, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα των Σχ. 2.6 και 2.7 είναι παρόμοιας μορφής με αυτό του Σχ. 2.2. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχ. 2.6 παρατηρείται ότι για εφαρμογή ρεύματος με σταθερή πυκνότητα 1.415 mA/cm² απαιτούνται στιγμιαία περίπου -220 mV. Μετά

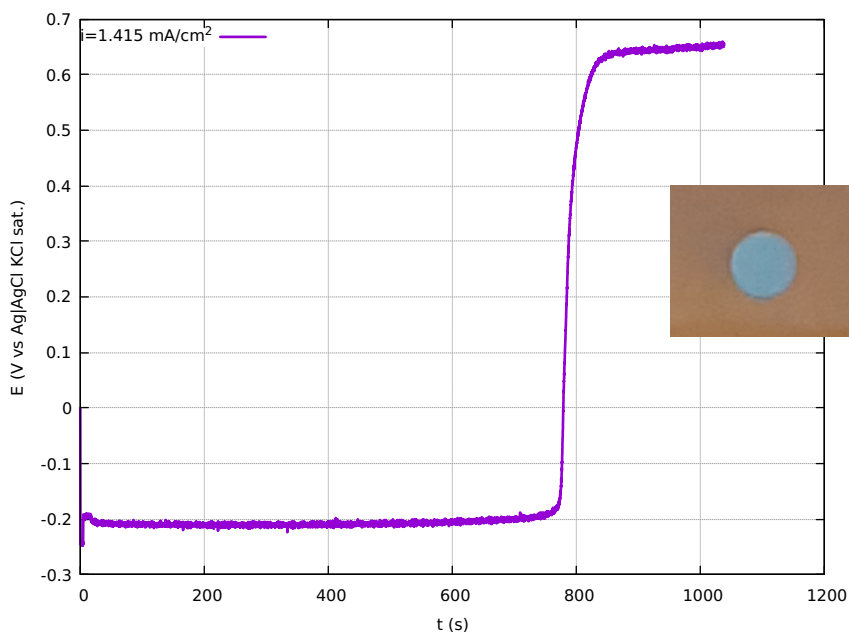


Σχήμα 2.4: Εικόνα μικροσκοπίας SEM ηλεκτροδίου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και ανάλυση EDS, όπως προκύπτει από τις συνθήκες του Σχ. 2.2

Κεφάλαιο 2. Σύνθεση ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 2.5: Εικόνα μικροσκοπίας SEM ηλεκτροδίου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και ανάλυση EDS, όπως προκύπτει από τις συνθήκες του Σχ. 2.2



Σχήμα 2.6: Γαλβανοστατική οξείδωση δίσκου χαλκού επιφάνειας 0.0177 cm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH , με εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος 1.415 mA/cm^2 και φωτογραφία του ηλεκτροδίου που προκύπτει

το πέρας διαστήματος 2 δευτερολέπτων η απαιτούμενη τάση σταθεροποιείται προσεγγιστικά στα -200 mV για 780 s . Έπειτα παρατηρείται απότομη αύξηση του απαιτούμενου δυναμικού, η οποία υποδεικνύει τον επιτυχή σχηματισμό του ζητούμενου στρώματος $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Μετά την απότομη αύξηση του δυναμικού παρατηρείται ότι ξανασταθεροποιείται στα 600 mV για χρόνο τουλάχιστον 200 s . Μετά τα 200 s το πείραμα διεκόπη καθώς είχε ήδη σχηματιστεί το ζητούμενο στρώμα $\text{Cu}(\text{OH})_2$ από τα 800 s .

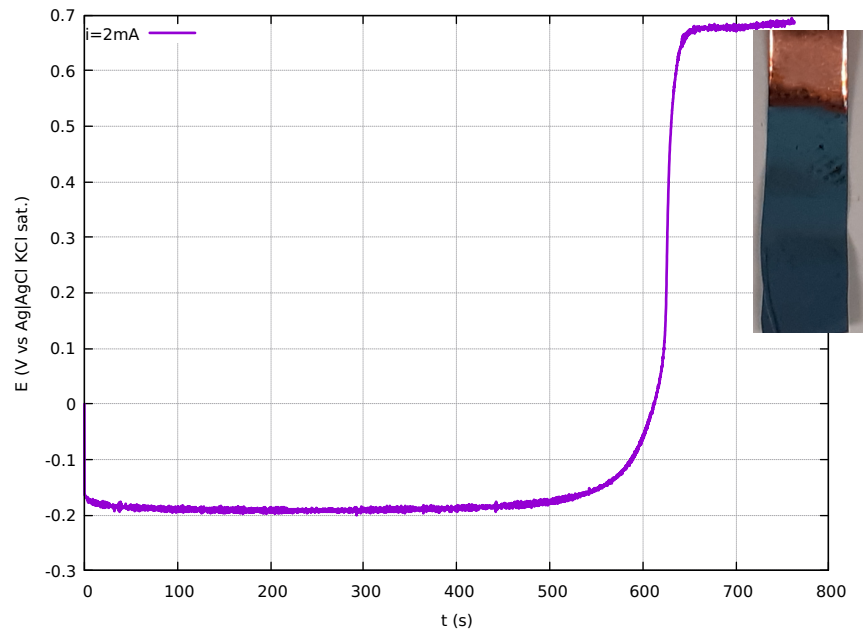
Εφαρμόζοντας και πάλι το νόμο του Faraday έχουμε,

$$h = \frac{1.415 \times 10^{-3} [\text{A/cm}^2] \times 750 [\text{s}] \times 97.561 [\text{g/mol}]}{2 \times 96500 [\text{C/mol}] \times 3.368 [\text{g/cm}^3]} = 1.59 \times 10^{-4} \text{ cm} \quad (2.15)$$

δηλαδή $1.59 \mu\text{m}$.

Εξετάζοντας το διάγραμμα του Σχ. 2.7 παρατηρείται, ομοίως με τα προαναφερθέντα διαγράμματα, ότι για σταθερό ρεύμα $I = 2 \text{ mA}$ απαιτείται δυναμικό -200 mV το οποίο παραμένει σταθερό για διάστημα 600 s . Στα 600 s παρατηρείται απότομη άνοδος του δυναμικού του ηλεκτροδίου η οποία σηματοδοτεί το σχηματισμό του ζητούμενου στρώματος $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Μετά την απότομη αύξηση του δυναμικού παρατηρείται ότι ξανασταθεροποιείται στα 680 mV για τουλάχιστον 100 s . Το πείραμα διεκόπη στα 750 s .

Από τα ανωτέρω πειράματα παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η επίστρωση του σχηματιζόμενου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ τόσο αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος οξείδωσης. Επίσης ο χρόνος ολοκλήρωσης της διεργασίας αποτελεί άμεση συνάρτηση της επιφάνειας του ηλε-



Σχήμα 2.7: Γαλβανοστατική οξείδωση ελάσματος χαλκού σε διάλυμα 0.5 M NaOH, με εφαρμοζόμενο ρεύμα -2 mA και φωτογραφία του ηλεκτροδίου που προκύπτει

κτροδίου και της εφαρμοζόμενης έντασης του ρεύματος. Όσο αυξάνεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μικραίνει η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος τόσο αυξάνεται η διάρκεια του πειράματος. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ότι οι επιτυχέστερες συνθέσεις $\text{Cu}(\text{OH})_2$ πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα με τη μεγαλύτερη διάρκεια και συνεπώς τις μικρότερες από τις δοκιμαζόμενες πυκνότητες ρεύματος.

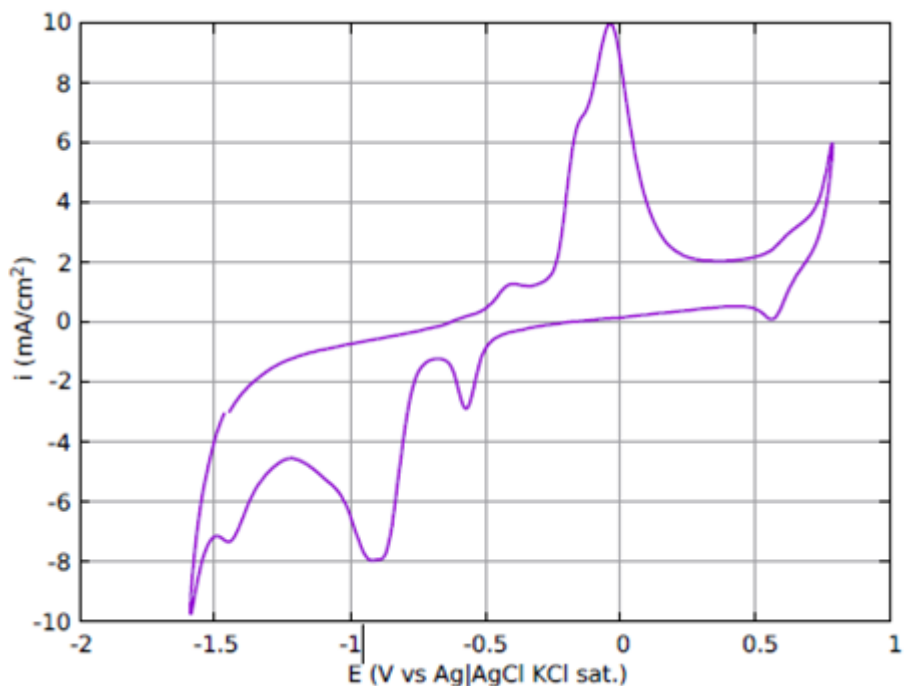
Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα εξεταστεί η συμπεριφορά ηλεκτροδίων Cu και CuO σε αλκαλικά διαλύματα. Εξετάζεται η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων συγκεκριμένα σε αλκαλικά διαλύματα καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον η d-glucose μετατρέπεται σε β-D-glucopyranose το οποίο αποτελεί βασική προϋπόθεση για την ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης σε χαμηλά δυναμικά. Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των υπό εξέταση ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκαν κυκλικά βολταμμογράφημα συναρτήσεως παραμέτρων, όπως η ταχύτητα σάρωσης και τα όρια σάρωσης, καθώς και αντίστοιχα πειράματα εμπέδησης.

Ένα τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου Cu με επιφάνεια 0.0177 cm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH , με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1. Παρατηρείται ότι τόσο οι ανοδικές όσο και οι καθοδικές σαρώσεις είναι αρκετά περίπλοκες. Η ανοδική σάρωση αποτελείται από μια μικρή ανοδική κορυφή στα -0.4 V η οποία ακολουθείται από μια απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στα -0.145 V και μια μεγάλη κορυφή στα -0.04 V . Περαιτέρω αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδηγεί σε απότομη αύξηση του ρεύματος στα 0.64 V . Κατά τη διάρκεια της καθοδικής σάρωσης, παρατηρούνται 2 μικρές κορυφές στα 0.55 V και -0.57 V οι οποίες συνοδεύονται από μια μεγάλη καθοδική κορυφή στα -0.9 V και στα -1.44 V .

Ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού μελετήθηκαν σε διάλυμα 0.5 M NaOH πραγματοποιώντας κυκλικά βολταμμογραφήματα συναρτήσεως διαφόρων παραμέτρων. Τυπικό γράφημα κυκλικής βολταμμετρίας, με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s σε όρια δυναμικού από $E_F = -0.7 \text{ V}$ μέχρι διάφορα ανοδικά όρια E_R παρουσιάζονται στο Σχ (3.2). Το μωβ γράφημα αντιστοιχεί στη περίπτωση όπου η ανοδική σάρωση εκκινεί από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ($E_I = -0.25 \text{ V}$) και καταλήγει σε $E_R = 0.3 \text{ V}$. Μελετώντας το αντίστοιχο γράφημα παρατηρείται κατά την ανοδική σάρωση μια ανοδική κορυφή στα -0.1 V , ενώ κατά τη καθοδική σάρωση μια καθοδική κορυφή παρατηρείται στα -0.47 V . Εκτός των κορυφών στο υπό μελέτη εύρος δυναμικών η πυκνότητα του διερχόμενου ρεύματος παραμένει σταθερή και ισούται προσεγγιστικά με το μηδέν, γεγονός που δηλώνει την απουσία κάποια αντίδρασης. Το πράσινο γράφημα αποτελεί το δεύτερο κύκλο του βολταμμογραφήματος για το ίδιο E_R . Παρατηρείται ότι η ανοδική κορυφή

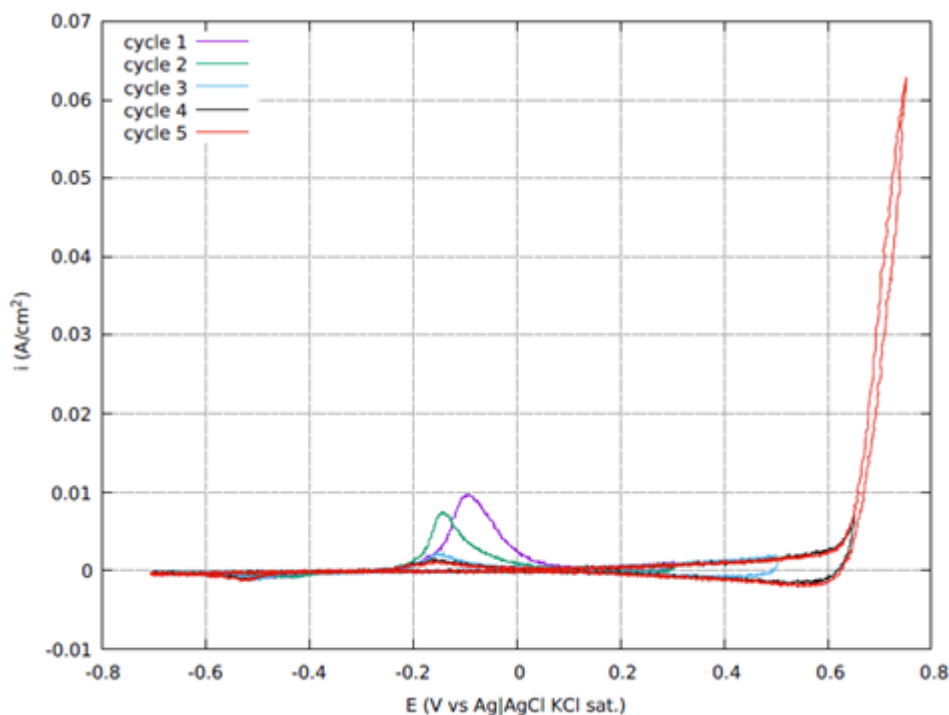
Κεφάλαιο 3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 3.1: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου δίσκου Cu με επιφάνεια 1.77 mm^2 σε 0.5 M NaOH διάλυμα, με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s

έχει μετακινηθεί καθοδικά καθώς και μια μικρή καθοδική κορυφή. Εκτός αυτής της διαφοράς το πράσινο γράφημα είναι όμοιο με το μωβ. Το μπλε γράφημα αντιστοιχεί στη περίπτωση όπου το $E_R = 0.5 \text{ V}$. Συγκριτικά με τα δύο προαναφερθέντα γραφήματα δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές πέρα από μια μικρή μείωση της ανοδικής κορυφής. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για το μαύρο γράφημα ($E_R = 0.65 \text{ V}$) όπου μια μικρή αύξηση του ρεύματος παρατηρείται πλησίον του E_R . Τέλος, στο κόκκινο γράφημα για $E_R = 0.75 \text{ V}$ παρατηρείται δραστική αύξηση του ρεύματος για υψηλά ανοδικά δυναμικά ($E > 630 \text{ mV}$), γεγονός που οφείλεται στην οξείδωση του νερού. Εκτός της προαναφερθείσας διαφοράς, το κόκκινο γράφημα είναι όμοιο με τα προηγούμενα τρία γραφήματα.

Αν και τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH είναι σχετικά απλά, είναι δύσκολο να συσχετιστούν άμεσα με τις χημικές δράσεις που συμβαίνουν. Αν θεωρηθεί ότι το χαλκός στο οξείδιο CuO βρίσκεται στον ανώτερο αριθμό οξείδωσης του, η οξειδωτική κορυφή που παρατηρείται δύσκολα μπορεί να συσχετισθεί με την οξείδωση του ηλεκτροδίου. Συνεπώς, η κορυφή αυτή ίσως να οφείλεται στην ηλεκτροχημική προσρόφηση οξυγονούχων ειδών (H_2O ή OH^-) στην επιφάνεια του οξειδίου του χαλκού και την πλήρη κάλυψη του με αυτά. Η δραστική αύξηση του ρεύματος σε δυναμικά ανοδικότερα των 0.65 V μπορεί να συσχετισθεί με την οξείδωση του νερού στην επιφάνεια του οξειδίου που είναι πλήρως καλυμμένη από οξυγονούχα είδη. Κατά την καθοδική σάρωση παρατηρείται καθοδικό ρεύμα σε υψηλά δυναμικά (άνω των 0.2 V)

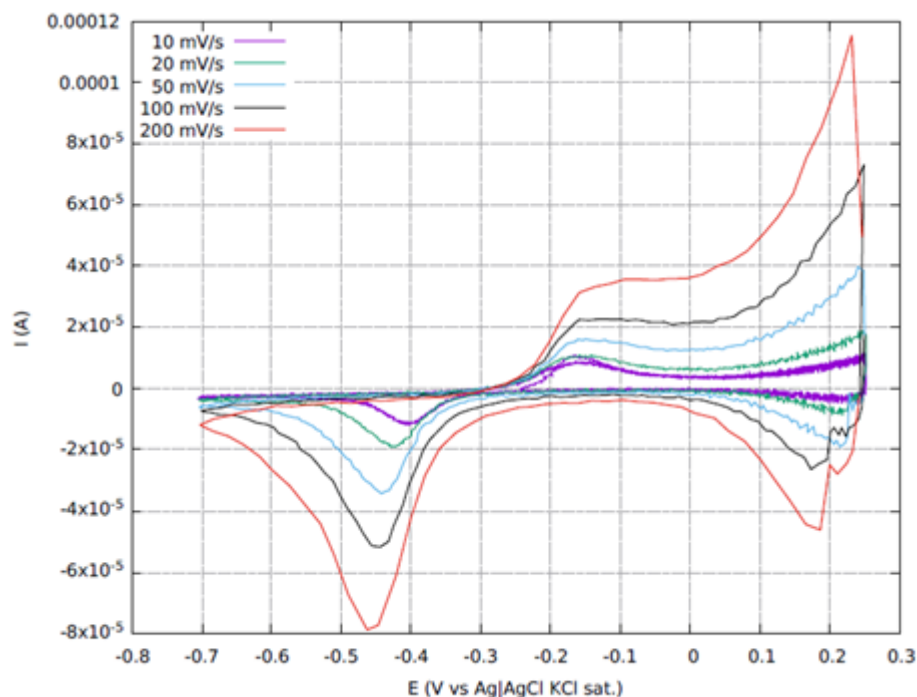


Σχήμα 3.2: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου δίσκου CuO εμβαδού 1.77 mm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH , για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s συναρτήσεως του ανοδικού ορίου E_R

πιθανόν λόγω της ηλεκτροχημικής αναγωγής των οξυγονούχων ειδών και επιπλέον σε πολύ καθοδικά δυναμικά (αρνητικότερα των -0.4 V), πιθανόν λόγω της ηλεκτροχημικής εκρόφησης των ειδών αυτών.

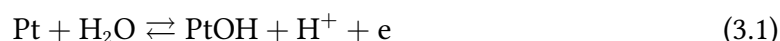
Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης για δυναμικό από -0.7 V έως 0.25 V όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης τόσο αυξάνεται το ύψος της ανοδικής κορυφής και παράλληλα μετασχηματίζεται σε οριακό ρεύμα, η τιμή του οποίου εξαρτάται από την ταχύτητα σάρωσης. Αντίστοιχα αυξάνεται και το ύψος της καθοδικής κορυφής και μετατοπίζεται καθοδικότερα όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν μέσω των αντίστοιχων κυκλικών βολταμμογραφημάτων οι περιπτώσεις ταχύτητας σάρωσης 10 mV/s , 20 mV/s , 50 mV/s , 100 mV/s και 200 mV/s . Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων παρουσιάζονται γραφικά με διαφορετικό χρώμα στο Σχ. 3.3. Σε όλα τα παραπάνω κυκλικά βολταμμογραφήματα παρατηρήθηκαν οι ίδιες κορυφές που καταγράφηκαν και στο Σχ. 3.2, με αντίστοιχη παραμόρφωση ή μετατόπιση. Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε κατά την ανοδική σάρωση κορυφή προσεγγιστικά στα -180 mV . Όσο αυξανόταν η ταχύτητα σάρωσης τόσο μεγαλύτερη και πιο παραμορφωμένη είναι αντίστοιχη κορυφή. Επιπρόσθετα, κατά τη καθοδική σάρωση παρατηρείται κορυφή στα -450 mV , η οποία ομοίως όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης μεγαλώνει και μετατοπίζεται καθοδικότερα.

Κεφάλαιο 3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού



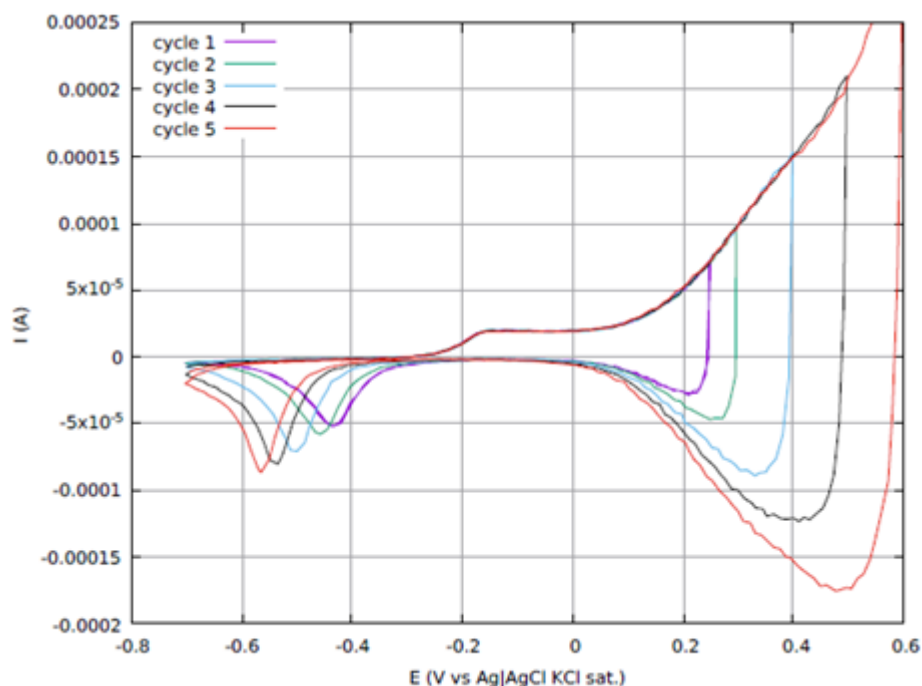
Σχήμα 3.3: Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου δίσκου CuO εμβαδού 1.77 mm² σε διάλυμα 0.5 M NaOH, για δυναμικό από -0.7 έως 0.25 V συναρτήσεως της ταχύτητας σάρωσης

Η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό περιβάλλον, και ειδικότερα σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης, μοιάζει ως ένα βαθμό στην οξειδοαναγωγή ηλεκτροδίου Pt που ακολουθεί το μηχανισμό,



Όπως έχει δειχθεί από τον Appleby το 1973 και πιο πρόσφατα από τους Wongbua-ngam *et al.* το 2019, ο μηχανισμός αυτός μπορεί να προσβλέψει την ύπαρξη ανοδικού οριακού ρεύματος και την αναγωγή των οξειγονούχων ειδών, αν θεωρηθεί ότι η προσρόφιση των οξυγονούχων ειδών ακολουθεί την ισόθερμη Frumkin κι όχι την ισόθερμη Langmuir.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της τιμής του E_R πραγματοποιώντας τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμογραφήματα με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.4. Παρατηρείται ότι χαρακτηριστικά τα οποία σχετίζονται με τη ανοδική κορυφή παραμένουν ίδια, ενώ η καθοδική κορυφή μετατοπίζεται καθοδικότερα και αυξάνεται το ύψος της όσο αυξάνεται η τιμή του E_R . Τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων παρουσιάζονται γραφικά με διαφορετικά χρώματα στο Σχ. 3.4. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν παρατηρήθηκαν κορυφές στα -200 mV και -450 mV, ομοίως με τα γραφήματα των προαναφερθέντων σχημάτων, αντίστοιχα παραμορφωμένες.

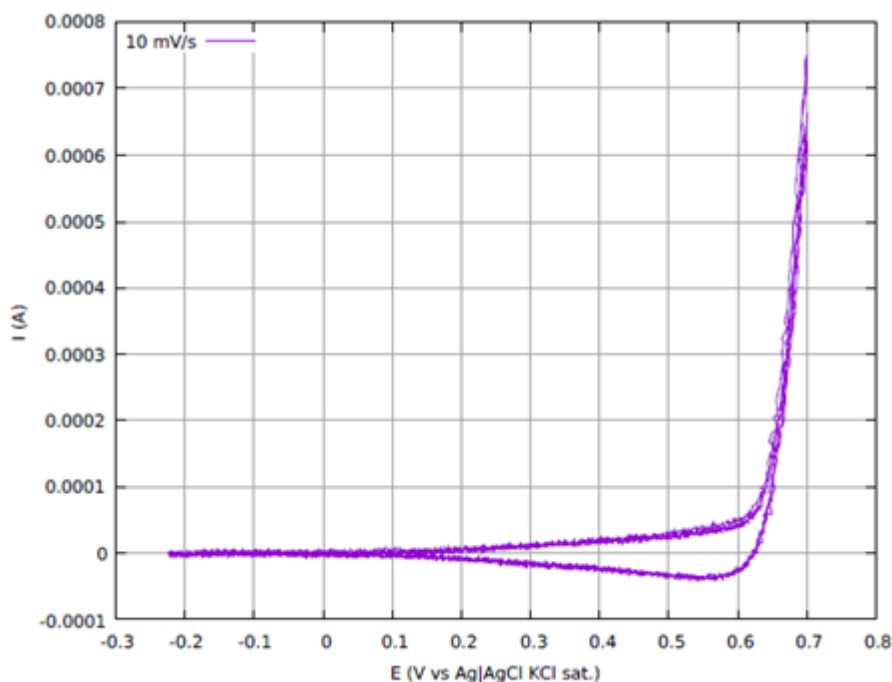


Σχήμα 3.4: Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου δίσκου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH, για ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s και μεταβλητό E_R

Από το σχήμα αυτό εμφανίζεται και πάλι η ένδειξη ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου CuO προσροφούνται οξυγονούχα είδη με αποτέλεσμα το σχηματισμό οριακού ανοδικού ρεύματος. Η οξείδωση του νερού φαίνεται να συμβαίνει επί του ηλεκτροδίου όπου έχουν σχηματισθεί τα οξυγονούχα είδη. Κατά την καθοδική σάρωση εμφανίζεται έντονο καθοδικό ρεύμα σε υψηλά δυναμικά, πιθανά λόγω της αναγωγικής εκρόφησης ενός από τα οξυγονούχα είδη και μία αναγωγική κορυφή σε πολύ καθοδικά δυναμικά, πιθανόν λόγω της αναγωγικής εκρόφησης του άλλου οξυγονούχου είδους.

Τέλος, πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες σαρώσεις στη περιοχή από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ($E_{OC} = -0.25$ V) μέχρι $E_R = 0.7$ V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s. Κατά τις μετρήσεις αυτές αποφεύγεται η αναγωγή που παρατηρείται σε δυναμικά καθοδικότερα των -450 mV. Τα προαναφερθέντα πειράματα, με εξαίρεση το 1ο κύκλο, παρουσιάζονται στο Σχ. 3.5. Παρατηρείται ότι μετά το 2ο κύκλο, για το συγκεκριμένο εύρος δυναμικών δεν εμφανίζεται η ανοδική κορυφή σάρωσης που παρατηρείται με επαναληψιμότητα σε κυκλικά βολταμογράφημα με $E_F = -0.7$ V. Επαναληψιμότητα παρατηρείται μόνο στη περίπτωση που τα κυκλικά βολταμογραφήματα πραγματοποιηθούν στο εύρος -0.7 V με 0.7 V και εφόσον εντοπιστούν οι κορυφές στα -0.2 V και -0.45 V στην ανοδική και καθοδική σάρωση αντίστοιχα. Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι στο εύρος -0.2 V με 0.3 V η ένταση του διερχόμενου ρεύματος παραμένει σταθερή και ίση προσεγγιστικά με το μηδέν. Μετά τα 0.3 V μέχρι τα 0.6 V παρατηρείται μια σταδιακή μικρή αύξηση της έντασης του διερχόμενου ρεύματος. Στα 620 mV προσεγγιστικά παρατηρείται απότομη αύξηση της έντασης του διερχόμενου ρεύματος η οποία οφείλε-

Κεφάλαιο 3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 3.5: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου δίσκου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH, για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και $E_f = E_{OC} = -0.25$ V

ται στην οξείδωση του νερού που λαμβάνει χώρα στο συγκεκριμένο δυναμικό. Μελετώντας το γράφημα του Σχ. 3.5 συμπεραίνεται ότι στο εύρος 0 mV έως 700 mV σε διάλυμα 0.5 M NaOH με ηλεκτρόδιο CuO πιθανόν να πραγματοποιείται η προσρόφηση κάποιου οξυγονούχου είδους επί του οποίου γίνεται η οξείδωση του νερού.

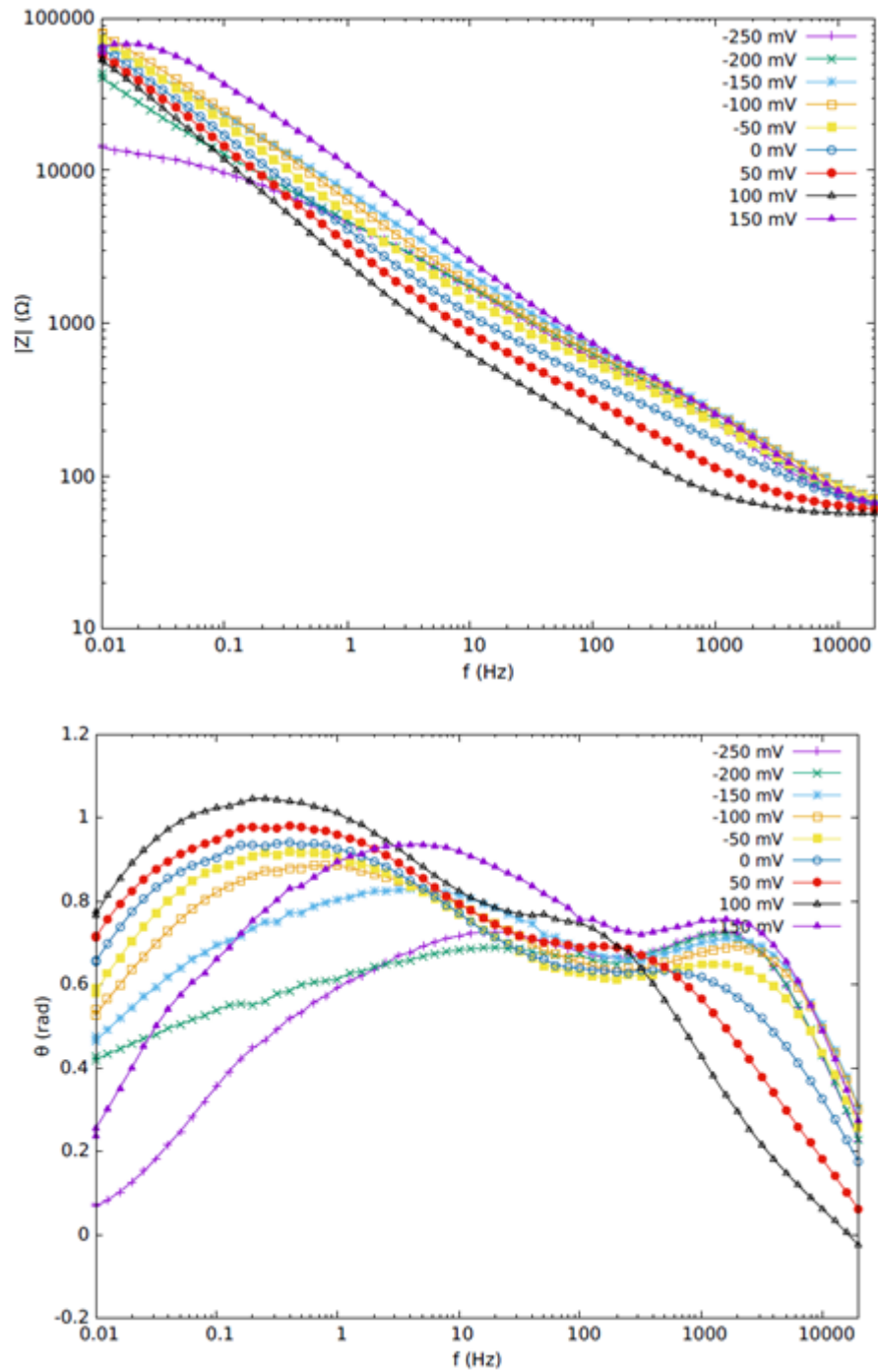
Για τα ηλεκτρόδια CuO σε αλκαλικά διαλύματα πραγματοποιήθηκαν εκτός, από τα ανωτέρω κυκλικά βολταμμογραφήματα, πειράματα εμπέδησης στο εύρος -0.25 V έως 0.15 V.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα Bode, Σχ. 3.6 διαπιστώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται δύο χρονικές σταθερές, μία σε υψηλές συχνότητες (άνω των 100 Hz) και μία δεύτερη σε χαμηλές συχνότητες (χαμηλότερα των 100 Hz). Η ύπαρξη των δύο χρονικών σταθερών είναι πιο εμφανής στην απόκριση της φάσης θ και λιγότερο στο μέτρο $|Z|$ ή στο διάγραμμα Nyquist, Σχ. 3.7. Η εμφάνιση δύο χρονικών σταθερών υποδηλώνει την ύπαρξη δύο ηλεκτροχημικών διεργασιών, πιθανόν της προσρόφησης δύο οξυγονούχων ειδών.

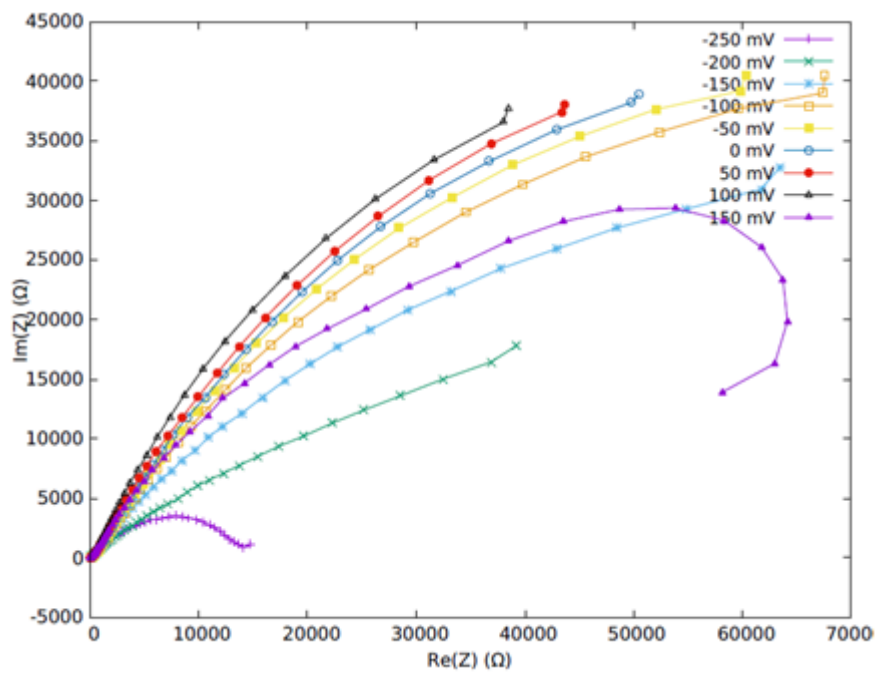
Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης, όπως εμφανίζονται στο Σχ. 3.7 δεν ανταποκρίνονται σε τυπικά διαγράμματα ηλεκτροχημικής προσρόφησης όπου ικανοποιείται η ισόθερμη Langmuir σε επίπεδο (λείο) ηλεκτρόδιο. Η μορφολογία του ηλεκτροδίου (μορφή ακίδων) και η πιθανότητα ισόθερμης Frumkin πιθανόν να δικαιολογούν την απόκλιση των διαγραμμάτων Nyquist από τα αναμενόμενα που αφορούν την διαδοχική προσ-

ρόφηση δύο χημικών ειδών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Κεφάλαιο 3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 3.6: Διαγράμματα Bode ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH σε διάφορες τιμές δυναμικού



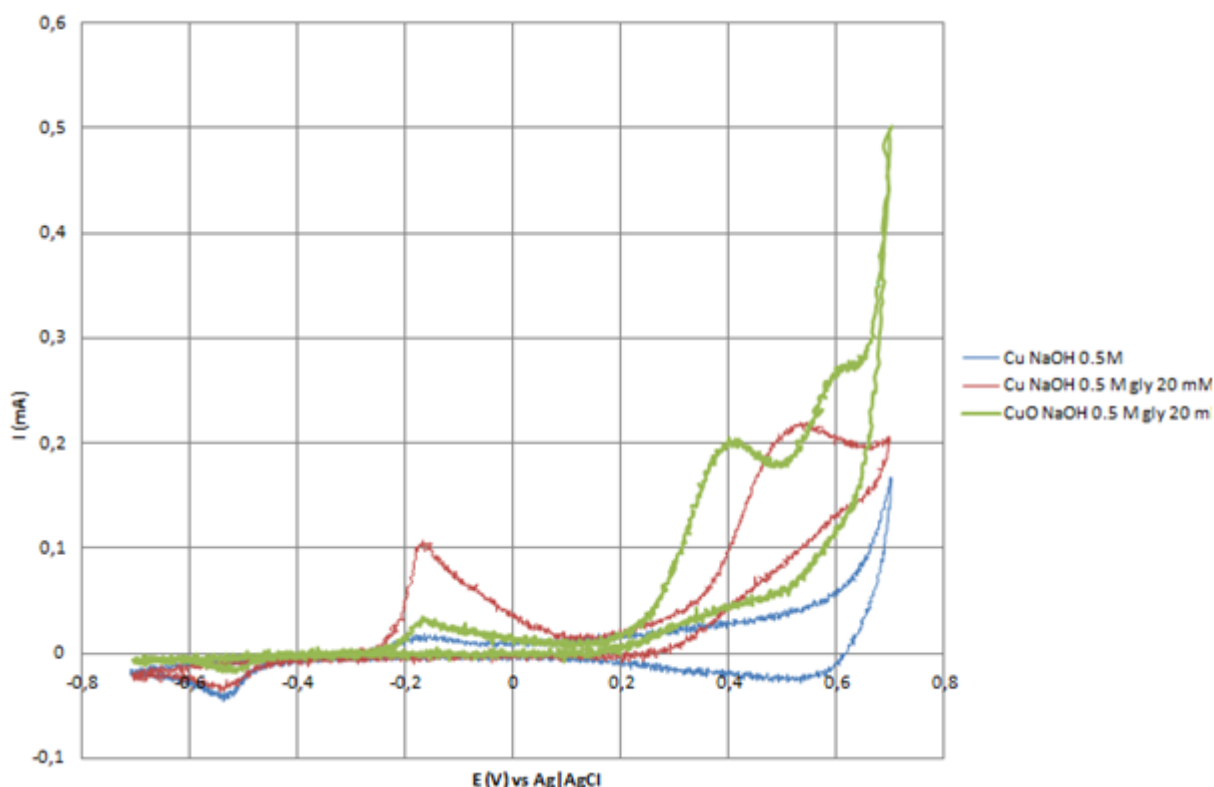
Σχήμα 3.7: Διαγράμματα Nyquist ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH σε διάφορες τιμές δυναμικού

Οξείδωση της γλυκόζης σε ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα εξεταστεί η συμπεριφορά ηλεκτροδίων CuO σε αλκαλικά διαλύματα παρουσία γλυκόζης. Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των υπό εξέταση ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκαν κυκλικά βολταμμογράφημα συναρτήσει παραμέτρων, όπως η ταχύτητα σάρωσης, τα όρια σάρωσης και η συγκέντρωση του διαλύματος σε γλυκόζη, καθώς και αντίστοιχα πειράματα εμπέδησης. Τέλος πραγματοποιήθηκε η μέθοδος Tafel και προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές.

Αρχικά εξετάζεται η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων Cu και CuO σε διαλύματα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης πραγματοποιώντας αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s. Τα όρια σάρωσης που επιλέχθηκαν είναι -0.7 έως 0.7 V. Η προαναφερθείσα επιλογή πραγματοποιήθηκε καθώς η αναμενόμενη οξείδωση της γλυκόζης πραγματοποιείται στο διάστημα 0.4 έως 0.6 V, ενώ μετά τα 0.7 V παρατηρείται η οξείδωση του νερού. Επίσης σε αυτά τα όρια παρατηρείται αξιοσημείωτη επαναληψιμότητα ανεξαρτήτως του αριθμού των κύκλων που θα πραγματοποιηθούν. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχ. 4.1 παρουσιάζονται κυκλικά βολταμμογραφήματα για ηλεκτρόδια Cu σε διάλυμα NaOH 0.5 M, για ηλεκτρόδιο Cu σε διάλυμα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης και ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης. Εξετάζοντας τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του Σχ. 4.1 είναι φανερό ότι απουσία γλυκόζης παρατηρείται κατά την ανοδική σάρωση μία μόνο κορυφή χαμηλής έντασης στα -0.25 V. Κατά τη καθοδική σάρωση παρατηρείται κορυφή στα -0.45 V. Παρουσία γλυκόζης και χρησιμοποιώντας ως άνοδο ένα ηλεκτρόδιο Cu, παρατηρείται μία οξειδωτική κορυφή στα 0.5 V, η οποία αποδίδεται στην οξείδωση της γλυκόζης. Εκτός της προαναφερθείσας κορυφής, παρατηρούνται και οι κορυφές στα -0.25 V και -0.45 V αντίστοιχα, ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί απουσία γλυκόζης. Η χρήση ηλεκτροδίου CuO ως άνοδο έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση της γλυκόζης σε αρνητικότερα δυναμικά, καθώς η κορυφή της οξείδωσης έχει μετατοπιστεί στα 0.35 V. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή που παρατηρείται στο προαναφερθέν δυναμικό οφείλεται στην οξείδωση της υδροξυλοομάδας στη θέση 1. Εκτός της προαναφερθείσας κορυφής παρατηρείται και μια δεύτερη στα 0.6 V, η οποία πιθανώς οφείλεται στην οξείδωση της υδροξυλοομάδας στην θέση 6. Επιπρόσθετα, αναφέρεται ότι υπό την παρουσία γλυκόζης περνάνε από το σύστημα σημαντικά ανοδικά ρεύμα για σχετικά μικρές εφαρμοζόμενες τάσεις, οι οποίες εκτιμούνται από 0.2 V και πάνω. Η μορφή του συγκεκριμένου

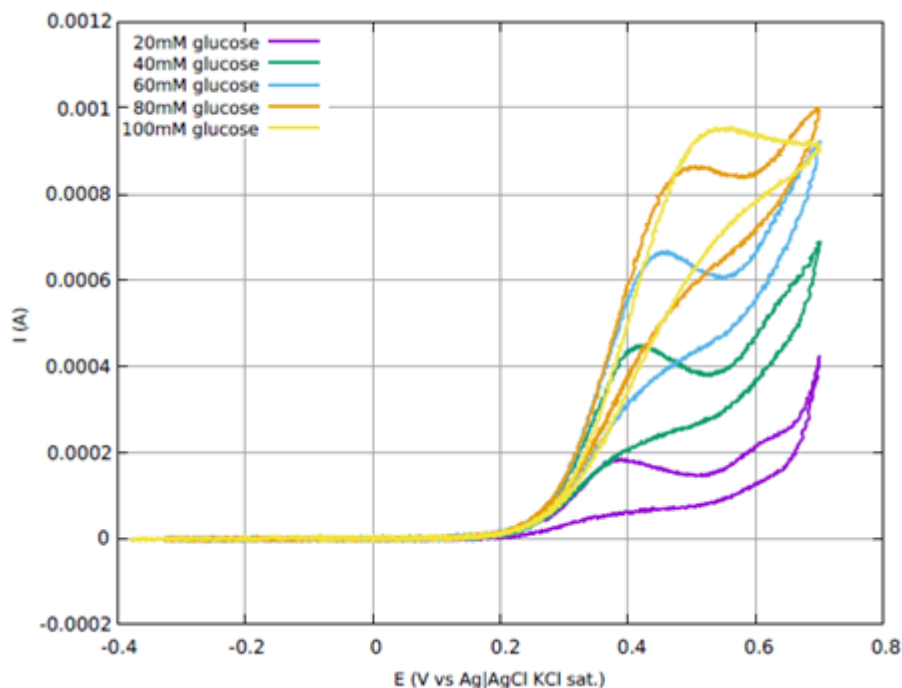
Κεφάλαιο 4. Οξείδωση της γλυκόζης σε ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 4.1: Βολταμογράφημα ηλεκτροδίου Cu επιφάνειας 1.77 mm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH (γαλάζια καμπύλη), ηλεκτροδίου Cu επιφάνειας 1.77 mm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης (κόκκινη καμπύλη), και ηλεκτροδίου CuO επιφάνειας 1.77 mm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης (πράσινη καμπύλη)

κυκλικού βολταμμογραφήματος είναι όμοια με των πειραμάτων που έχουν προηγηθεί εμφανίζοντας δύο ακόμα κορυφές στα -0.25 V και -0.45 V αντίστοιχα.

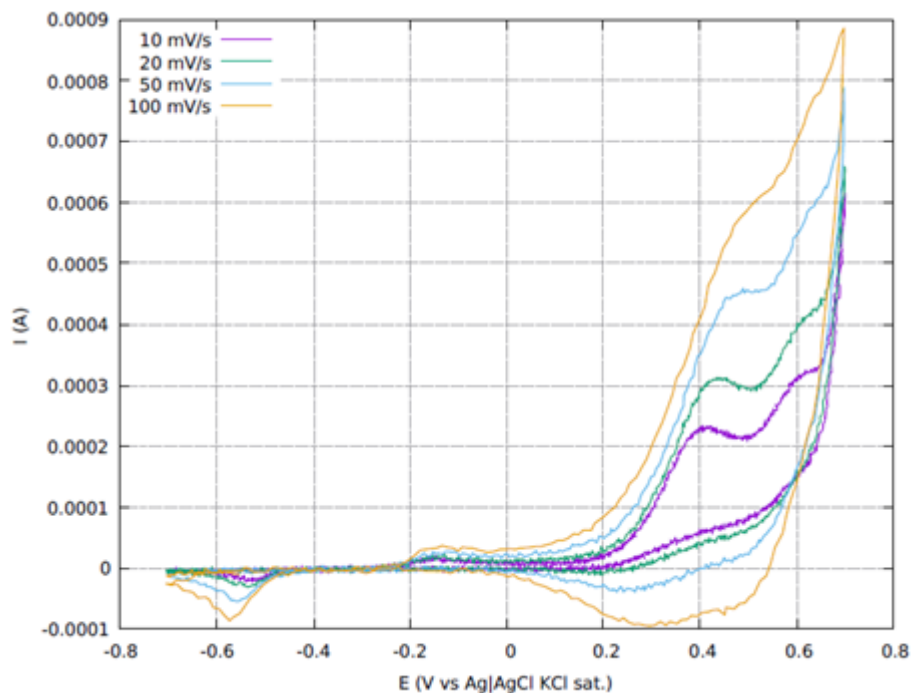
Η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH συναρτήσε της συγκέντρωσης του διαλύματος σε γλυκόζη εξετάζεται μέσω αντίστοιχων κυκλικών βολταμμογραφημάτων με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s . Τα προαναφερθέντα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εύρος δυναμικών -0.4 V έως 0.7 V για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM και 100 mM. Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχ. 4.2. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της γλυκόζης τόσο αυξάνεται η ένταση και το δυναμικό στο οποίο εντοπίζεται η κορυφή της οξείδωσης της γλυκόζης. Ωστόσο σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, ρεύματα υψηλής έντασης αρχίζουν να διέρχονται από τα 200 mV και ανοδικότερα, γεγονός που υποδεικνύει ότι από το προαναφερθέν δυναμικό και μετά λαμβάνει χώρα η υπό εξέταση αντίδραση μέχρι το δυναμικό που εντοπίζεται η αντίστοιχη κορυφή. Το ρεύμα που εντοπίζεται η κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης αυξάνεται, με εξαίρεση τη περίπτωση της συγκέντρωσης 100 mM γλυκόζης, αναλογικά της γλυκόζης που προστίθεται στο εξεταζόμενο διάλυμα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM η



Σχήμα 4.2: Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης για ηλεκτρόδιο CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης εντοπίζεται στα 0.38 V και 0.19 mA, ενώ για συγκέντρωση 100 mM εντοπίζεται στα 0.5 V και 0.9 mA προσεγγιστικά.

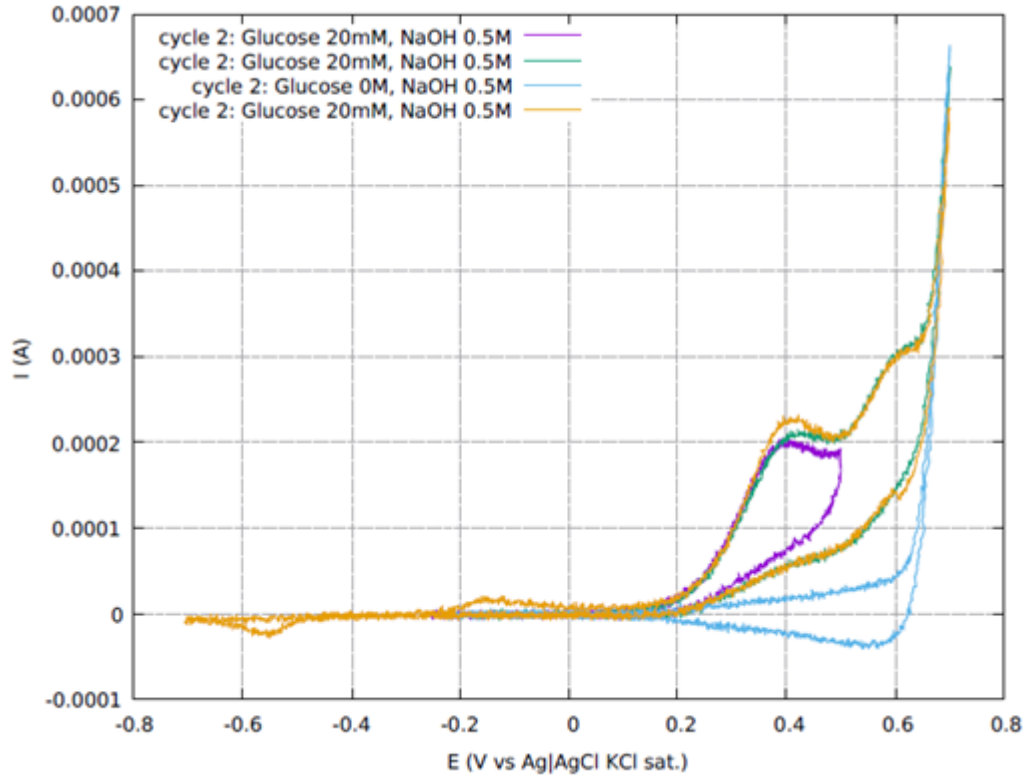
Στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης για ηλεκτρόδιο CuO σε διάλυμα 20 mM γλυκόζης και 0.5 M NaOH, πραγματοποιώντας τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα. Τα προαναφερθέντα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εύρος δυναμικών -0.7 έως 0.7 V και παρουσιάζονται στο Σχ. 4.3. Τα χαρακτηριστικά των βολταμμογραφήματων τα οποία επηρεάζονται με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης αφορούν κυρίως τη κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης καθώς και τη καθοδική κορυφή, η οποία στα 10 mV/s εντοπίζεται στα -0.45 V. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης η κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης εντοπίζεται όλο και ανοδικότερα και σε υψηλότερο ρεύμα. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης τόσο παραμορφώνεται η προαναφερθείσα κορυφή. Σχετικά με τη κορυφή που εντοπίζεται κατά τη καθοδική σάρωση, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης τόσο καθοδικότερα εντοπίζεται η κορυφή και χαρακτηρίζεται από αντίστοιχα υψηλότερη ένταση ρεύματος. Η κορυφή κατά την ανόδικη σάρωση στα -0.25 V δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, αν και είναι εμφανής μια σχετική παραμόρφωση. Εκτός των παραπάνω, παρατηρείται ότι για ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, η αύξηση των διερχόμενων ρευμάτων είναι λιγότερο σημαντική, ενώ η κορυφή παρουσιάζει αξιοσημείωτη παραμόρφωση συγκριτικά με τα άλλα πειράματα που έχουν προηγηθεί. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s



Σχήμα 4.3: Επίδραση της ταχύτητα σάρωσης για ηλεκτρόδιο CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH και συγκέντρωση της γλυκόζης 20 mM

η κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης εντοπίζεται στα 0.4 V και 0.21 mA, ενώ για ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s εντοπίζεται στα 0.5 V και 0.58 mA προσεγγιστικά.

Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση των ορίων στα οποία πραγματοποιούνται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 4.4. Αναλυτικότερα, η πράσινη καμπύλη αντιστοιχεί σε ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και καθοδικό όριο ίσο με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (περίπου ίσο με -0.25 V). Παρατηρείται ότι τα χαρακτηριστικά τα οποία σχετίζονται με την οξείδωση της γλυκόζης παραμένουν αναλλοίωτα. Το ίδιο συμβαίνει αν το καθοδικό όριο καθοριστεί ίσο με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και το ανοδικό όριο ίσο με 0.5 V. Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρείται μόνο η ανοδική κορυφή η οποία αντιστοιχεί στην οξείδωση της γλυκόζης, έχοντας τα ίδια χαρακτηριστικά με τη προηγούμενη περίπτωση. Πλήρης επαναληψιμότητα επιτυγχάνεται, από τα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί, μόνο στη περίπτωση που το κυκλικό βολταμμογράφημα πραγματοποιηθεί στο εύρος -0.7 V έως 0.7 V όπου εντοπίζονται και κορυφές στα -0.25 V και -0.45 V στην ανοδική και καθοδική σάρωση αντίστοιχα (για συγκέντρωση 20 mM και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s). Επιπρόσθετα, στο Σχ. 4.4 για λόγους σύγκρισης περιλαμβάνεται το βολταμμογράφημα για τη περίπτωση απουσίας γλυκόζης (μπλε καμπύλη). Παρατηρείται δραστηκή αύξηση των διερχόμενων ρευμάτων για εφαρμοζόμενα δυναμικά μεγαλύτερα των 0.65 V, τα οποία οφείλονται στην οξείδωση του νερού στο ηλεκτρόδιο CuO.



Σχήμα 4.4: Κυκλικά βολταμμογραφήματα για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s για διαφορετικά όρια σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης και διάλυμα 0.5 M NaOH απουσία γλυκόζης (μπλε καμπύλη)

Με στόχο τον προσδιορισμό των απαραίτητων κινητικών σταθερών γίνεται προσαρμογή του ανοδικού τμήματος κυκλικού βολταμμογραφήματος, ηλεκτροδίου CuO επιφάνειας 9 cm^2 σε διάλυμα 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης, στην εξίσωση Tafel. Πιο συγκεκριμένα, η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε στο εύρος -0.3 V έως 0.5 V με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s , αγνοώντας τη κορυφή στα -0.18 V , όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 4.5. Η εξίσωση Tafel που χαρακτηρίζει το ανοδικό τμήμα του εξεταζόμενου κυκλικού βολταμμογραφήματος για $E_{\text{eq}} = -0.3 \text{ V}$ είναι η εξής :

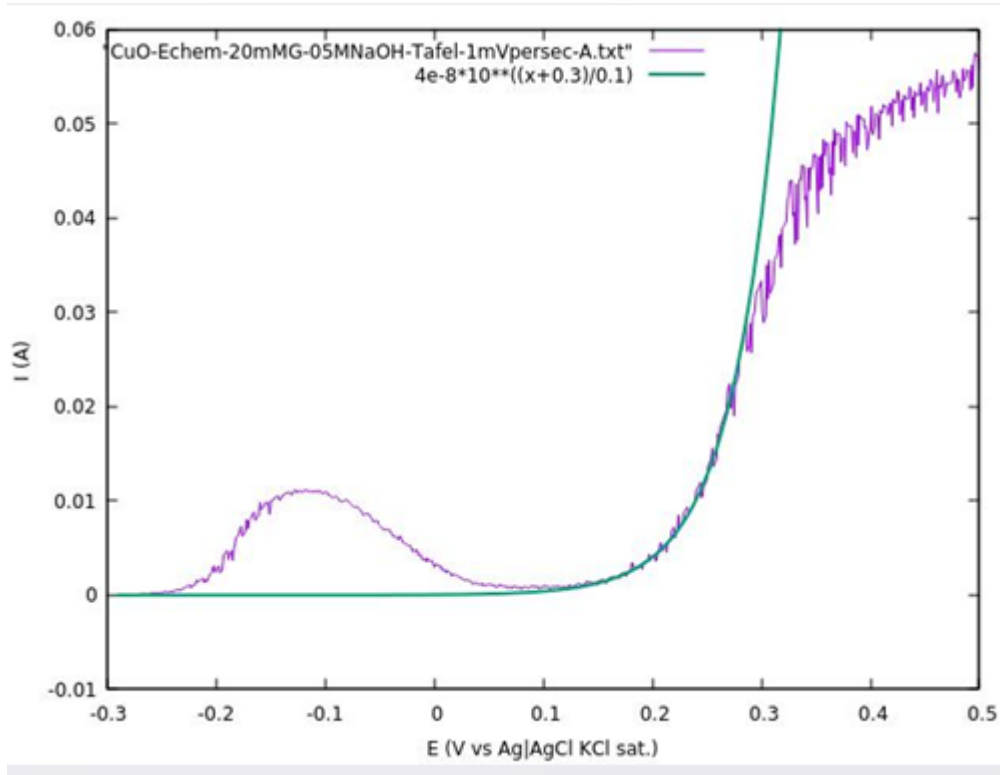
$$i = i^0 10^{\frac{\eta}{b_a}} \quad (4.1)$$

ή, αναλυτικότερα,

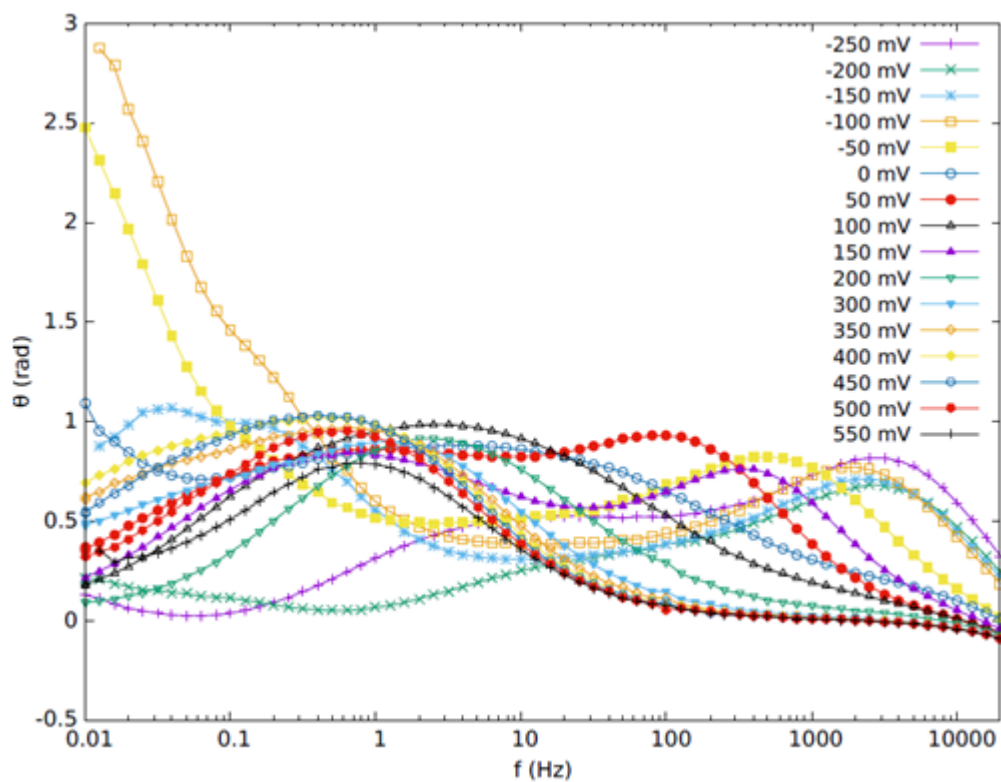
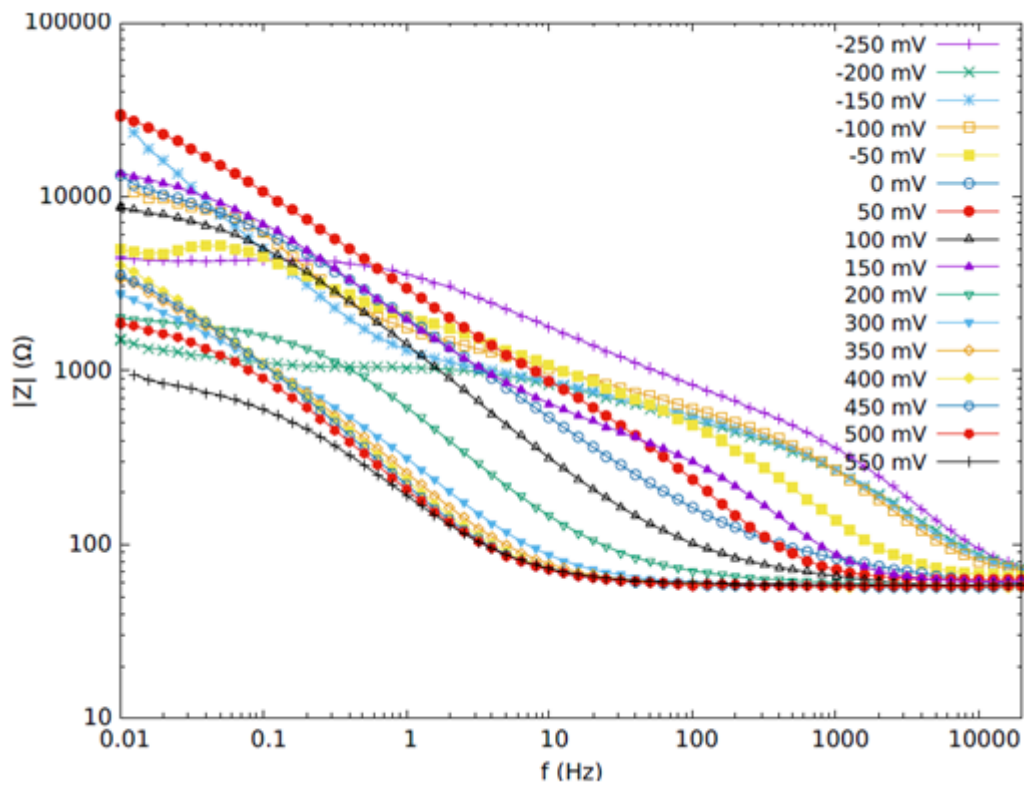
$$i = 4 \times 10^{-8} \times 10^{\frac{E+0.3}{0.1}} \quad (4.2)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι ο ανοδικός τελεστής Tafel είναι ίσος με $\beta_a = 0.1 \text{ V}$ και αντίστοιχα η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής $i^0 = 4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

Για τα ηλεκτρόδια CuO σε αλκαλικά διαλύματα παρουσία γλυκόζης πραγματοποιήθηκαν εκτός, από τα ανωτέρω κυκλικά βολταμμογραφήματα, πειράματα εμπέδησης στο εύρος -0.25 V έως 0.55 V . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχ. 4.6



Σχήμα 4.5: Βολταμογράφημα γραμμικής σάρωσης για ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s για ηλεκτρόδιο CuO σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης και το αντίστοιχο γράφημα προσαρμοσμένο στην εξίσωση Tafel



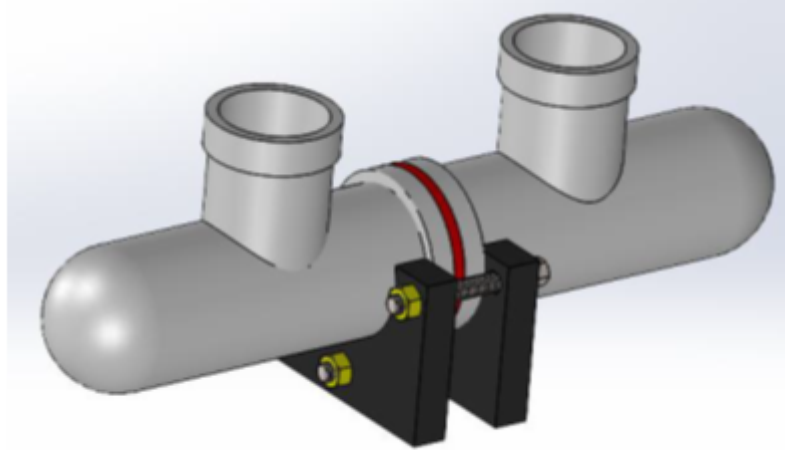
Σχήμα 4.6: Διαγράμματα Bode ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M NaOH και 20 mM γλυκόζης

Οξείδωση της γλυκόζης και παραγωγή υδρογόνου

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα εξεταστεί η κατασκευή διαχωρισμένου κελιού (δύο χώρων), στο οποίο στην άνοδο θα οξειδώνεται η γλυκόζη και στην κάθοδο θα παράγεται παράλληλα αέριο υδρογόνο με τη βοήθεια ηλεκτροδίων CuO και Pt αντίστοιχα. Εκτός των παραπάνω, εξετάζεται η παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας στο ανοδικό διαμέρισμα μέσω της ελεγχόμενης οξείδωσης της γλυκόζης. Στη συνέχεια, έχοντας προσδιορίσει όλες τις απαραίτητες κινητικές σταθερές για τις επιμέρους αντιδράσεις, αναπτύχθηκε υπολογιστικό πρόγραμμα που να προσδιορίσει αφενός τη θεωρητικά προβλεπόμενη εξάρτηση του ρεύματος από την τάση, αφετέρου την εξάρτηση δυναμικών ανόδου και καθόδου από την εφαρμοζόμενη τάση.

Το ηλεκτρολυτικό κελί το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την υπό μελέτη διεργασία χαρακτηρίζεται από ένα ανοδικό και ένα καθοδικό διαμέρισμα, τα οποία χωρίζονται με τη βοήθεια εκλεκτικής κατιοντικής μεμβράνης ιοντοα ανταλλαγής όπως φαίνεται στο Σχ. 5.1. Στο ανοδικό διαμέρισμα πραγματοποιείται η οξείδωση της γλυκόζης και περιέχεται διάλυμα 20 mM γλυκόζης και 0.5 M NaOH. Ως άνοδος στο ανοδικό διαμέρισμα χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο CuO με διαστάσεις 2.5×1.5 cm. Το ηλεκτρόδιο έχει κατασκευαστεί ηλεκτροχημικά σε διάλυμα NaOH, εφαρμόζοντας ρεύμα σταθερής έντασης, όπως έχει παρουσιαστεί στο Κεφ. 2. Το ηλεκτρόδιο κατασκευάστηκε σε τέτοιο σχήμα ώστε να εφαρμόζει στις "εισόδους" του κελιού που θα αξιοποιηθεί. Στο ανοδικό διαμέρισμα, αναμένεται η εύρεση προϊόντων προστιθέμενης αξίας όπως το γλουκονικό και το γλουκαρικό οξύ. Αντίστοιχα στο καθοδικό διαμέρισμα πραγματοποιείται η παραγωγή υδρογόνου και περιέχεται διάλυμα οξέος (είτε H_2SO_4 ή $HClO_4$) συγκέντρωσης 1 M. Ως κάθοδος στο καθοδικό διαμέρισμα χρησιμοποιήθηκε έλασμα Pt, διάστασης $A_c = 2.5 \times 2.5$ cm. Η ηλεκτρόλυση έγινε με τροφοδοτικό και όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα προϊόντα της οξείδωσης στο ανοδικό διαμέρισμα αναλύθηκαν με HPLC και ιοντική χρωματογραφία.

Το κελί δύο διαμερισμάτων που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχ. 5.1. Όπως παρατηρείται από το προαναφερθέν σχήμα το κελί αποτελείται από 2 όμοια γυάλινα μέρη κυλινδρικού σχήματος τα οποία ενώνονται με τη βοήθεια πλαστικής βάσης. Η βάση συνδέει τα δύο μέρη του κελιού με τη βοήθεια τριών βιδών όπως φαίνεται στο σχήμα. Το κάθε διαμέρισμα του κελιού χαρακτηρίζεται από μια κυλινδρική είσοδο από

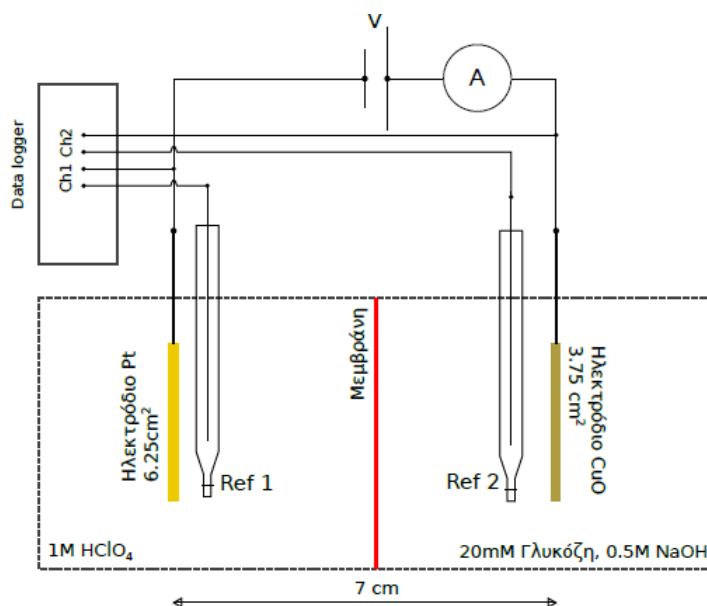


Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση του κελιού δύο διαμερισμάτων. Με κόκκινο χρώμα παριστάνεται η μεμβράνη, ενώ στο καθοδικό διαμέρισμα είναι εμβαπτισμένο ηλεκτρόδιο Pt και στο ανοδικό ηλεκτρόδιο CuO. Απόσταση ανόδου από κάθοδο ίση με 7 cm

την εισέρχεται το ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Εκτός του ειδικά κατασκευασμένου ηλεκτροδίου, μέσω της εισόδου στο εκάστοτε διαμέρισμα του κελιού μπορεί να τοποθετηθεί παράλληλα και αντίστοιχο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δύο τμήματα του κελιού διαχωρίζονται με τη βοήθεια ειδικά διαμορφωμένης μεμβράνης ορθογώνιου σχήματος η οποία εισέρχεται ανάμεσα των δύο διαμερισμάτων και στηρίζεται με τη βοήθεια τη πλαστικής βάσης.

Η διάταξη που αξιοποιήθηκε για τη οξείδωση της γλυκόζης και τη παράλληλη παραγωγή υδρογόνου περιλαμβάνει, εκτός του ηλεκτρολυτικού κελιού και των αντίστοιχων ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, μια γεννήτρια, δύο ηλεκτρόδια αναφοράς και ένα καταγραφέα δεδομένων (data logger). Η προαναφερθείσα πειραματική διάταξη παρουσιάζεται γραφικά στο Σχ. 5.2. Η γεννήτρια αξιοποιείται για την εφαρμογή ρεύματος σταθερής γνωστής τάσης στο υπό μελέτη σύστημα. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς σε συνδυασμό με τον καταγραφέα δεδομένων αξιοποιούνται για τον έλεγχο και καταγραφή των δυναμικών της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς που χρησιμοποιούνται είναι Ag|AgCl KCl sat. και τοποθετούνται παράλληλα των υπό εξέταση ηλεκτροδίων με τέτοιο τρόπο ώστε αφενός να απέχουν τη λιγότερη δυνατή απόσταση, αφετέρου να καταγράφονται τα ακριβέστερα δυνατά αποτελέσματα.

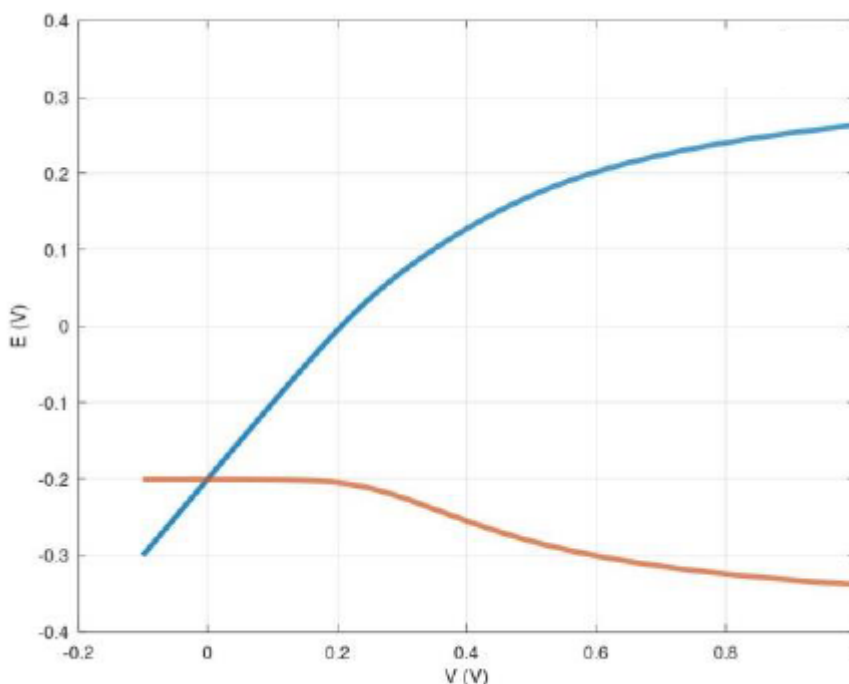
Στην προαναφερθείσα πειραματική διάταξη πραγματοποιήθηκαν πληθώρα πειραμάτων με στόχο τον έλεγχο της επίδρασης του χρόνου και της εφαρμοζόμενης τάσης στο σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων καθώς και στην κατάσταση των ηλεκτροδίων. Παρατηρήθηκε ότι στη περίπτωση κατανάλωση της γλυκόζης στο ανοδικό τμήμα η ένταση του ρεύματος μειώνεται και το ηλεκτρόδιο CuO φθείρεται σημαντικά με το χρόνο χάνοντας τις καταλυτικές του ιδιότητες και το χαρακτηριστικό του χρώμα. Πιο



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης οξείδωσης γλυκόζης και παραγωγής υδρογόνου. Απόσταση ανόδου από κάθοδο ίση με 7 cm

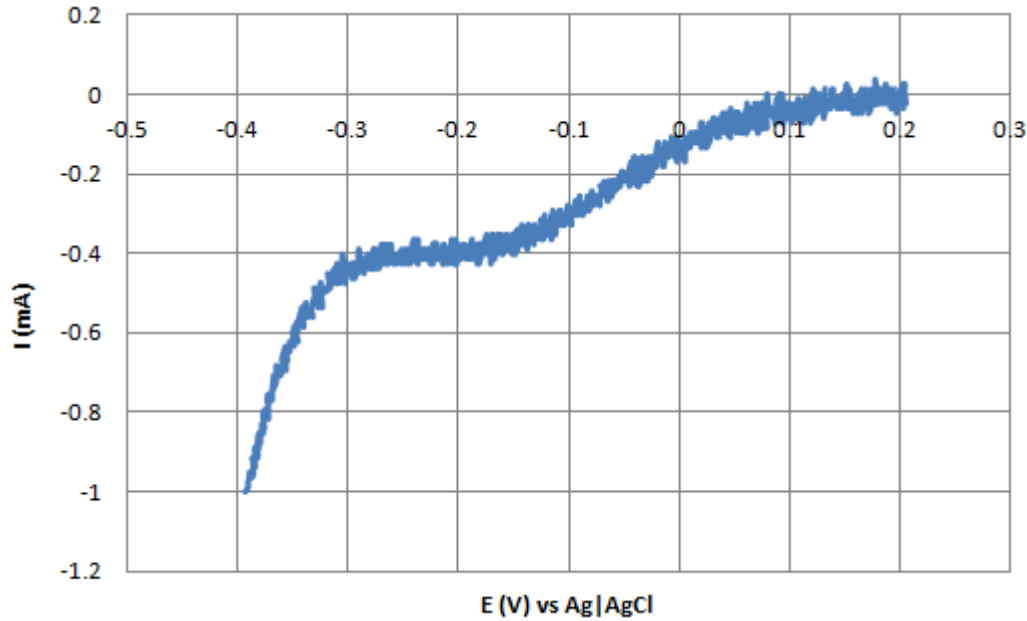
συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφαρμόζοντας ρεύμα σταθερής τάσης και έντασης αντίστοιχα για χρόνο από 12 έως 24 ώρες. Εκτός των παραπάνω, πραγματοποιήθηκε και πείραμα μεταβλητής εφαρμοζόμενης τάσης εξετάζοντας τη μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου της ανόδου και της καθόδου ως προς τη τάση λειτουργίας. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος παρουσιάζονται γραφικά με τη βοήθεια του data logger στο Σχ. 5.6, όπου με μωβ χρώμα αναπαριστάται το δυναμικό του ηλεκτροδίου CuO και με πράσινο το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt αντίστοιχα. Το εύρος δυναμικών που εξετάστηκε είναι από 0 V έως 1 V. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση το δυναμικό του ηλεκτροδίου CuO αυξάνεται εκκινώντας από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Μέχρι τα 0.6 V ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η τάση του ηλεκτροδίου CuO είναι σταθερός, ενώ μετά τα 0.6 V παρουσιάζεται μια εμφανής μείωση αυτού του ρυθμού. Για εφαρμοζόμενο ρεύμα 1 V καταγράφεται τάση 0.25 V για το ηλεκτρόδιο CuO. Αντίστοιχα για το ηλεκτρόδιο Pt όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση τόσο αρνητικότερα μετατοπίζεται η τάση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Στο εύρος 0 V έως 0.4 V ο ρυθμός μείωσης του δυναμικού του ηλεκτροδίου Pt είναι σχετικά μικρός. Μετά τα 0.4 V ο προαναφερθέν ρυθμός παρατηρείται ότι αυξάνεται σημαντικά. Για εφαρμοζόμενη τάση 1 V το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt είναι ίση με -0.35 V. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι για εφαρμοζόμενη τάση 1 V προσεγγιστικά 0.6 V καταμερίζονται στα δύο ηλεκτρόδια ενώ 0.4 V χάνονται λόγω των υπάρχουσων αντιστάσεων. Οι προαναφερθείσες απώλειες εκτιμάται ότι οφείλονται κυρίως στη μεμβράνη που έχει χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των δύο διαμερισμάτων του ηλεκτρολυτικού κελιού που αξιοποιείται.

Η εφαρμογή του ηλεκτροδίου CuO σε κελί δύο διαμερισμάτων έγινε μετά από κι-



Σχήμα 5.3: Μεταβολή του δυναμικού της ανόδου (CuO) και της καθόδου (Pt) σε ένα κελί δύο διαμερισμάτων, ως προς την τάση λειτουργίας

νητική μελέτη των ηλεκτροδίου CuO (άνοδος) και Pt (κάθοδος), καθώς και του προσδιορισμού της αντίστασης του κελιού για διάλυμα στη κάθοδο 1 M οξέος και διάλυμα στην άνοδο 20 mM γλυκόζης και 0.5 M NaOH. Η αντίσταση του κελιού, R , παρουσία της μεμβράνης, προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης και βρέθηκε ίση με 26 Ω. Οι κινητικές σταθερές προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Tafel και βρέθηκαν ίσες με $\beta_a = 0.1$ V, $\beta_c = 0.062$ V, $i_a^0 = 4 \times 10^{-9}$ A/cm² και $i_c^0 = 10^{-5}$ A/cm². Η διαδικασία προσδιορισμού των κινητικών σταθερών για τις αντιδράσεις στο ανοδικό διαμέρισμα έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Αντίστοιχα προσδιορίστηκαν και οι απαιτούμενες σταθερές για το καθοδικό τμήμα του κελιού. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του καθοδικού τμήματος βολταμμογραφήματος για τη παραγωγή υδρογόνου στην εξίσωση Tafel. Το βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου Pt σε διάλυμα 1M HClO₄ παρουσιάζεται στο Σχ. 5.4. Το βολταμμογράφημα πραγματοποιήθηκε στο εύρος 0.2 V έως -0.4 V, όπου 0.2 V ήταν το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Εξετάζοντας το προαναφερθέν γράφημα, παρατηρείται ότι στο εύρος 0.2 V έως 0.1 V η ένταση παραμένει σταθερή και ίση με τα 0 V. Από τα 0.1 V έως -0.2 V η ένταση του διερχόμενου ρεύματος γίνεται γραμμικά όλο και αρνητικότερη. Στη συνέχεια, στο εύρος -0.2 V έως -0.3 V η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή στη τιμή των -0.4 A προσεγγιστικά. Στα -0.3 V παρατηρείται απότομη μείωση της έντασης του διερχόμενου ρεύματος η οποία οφείλεται στην αντίδραση παραγωγής υδρογόνου. Η συγκεκριμένη αντίδραση γίνεται αντιληπτό ότι λαμβάνει χώρα αφενός από την απότομη μείωση της έντασης του ρεύματος στο βολταμμογράφημα, αφετέρου μέσω οπτικής παρατήρησης των φυσαλιδών που



Σχήμα 5.4: Βολταμογράφημα γραμμική σάρωσης ηλεκτροδίου Pt διαστάσεων 2.5×1.5 cm σε διάλυμα 1 M HClO_4 με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

σχηματίζονται με γρήγορο ρυθμό.

Η εξάρτηση της απαιτούμενης τάσης για την διέλευση ορισμένου ρεύματος υπολογίστηκε θεωρώντας δευτεροταγή κατανομή ρεύματος,

$$V = E_a - E_c + IR \quad (5.1)$$

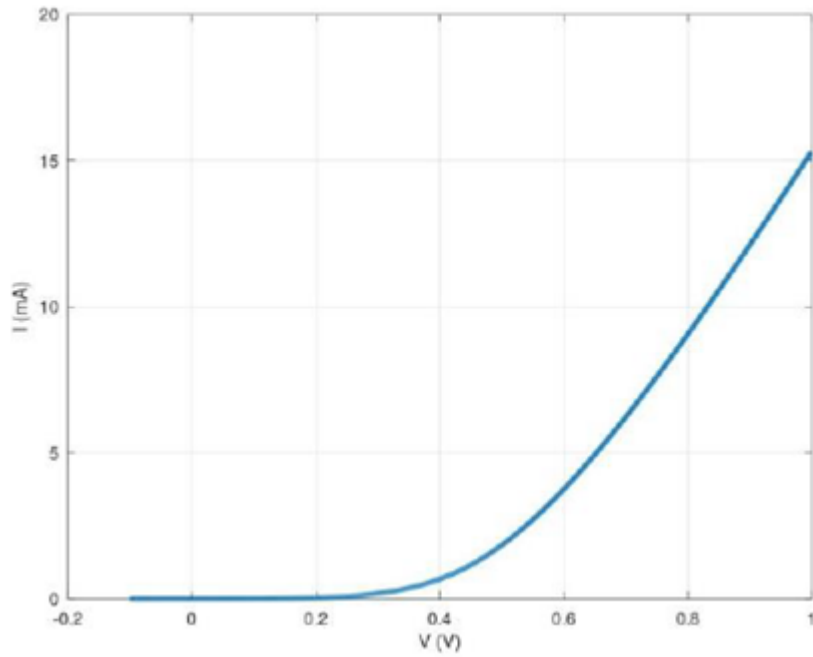
και εξάρτηση Tafel για τα δυναμικά των ηλεκτροδίων,

$$I_a = A_a i_a^0 10^{\frac{E_a - E_{eq,a}}{\beta_a}} \quad (5.2)$$

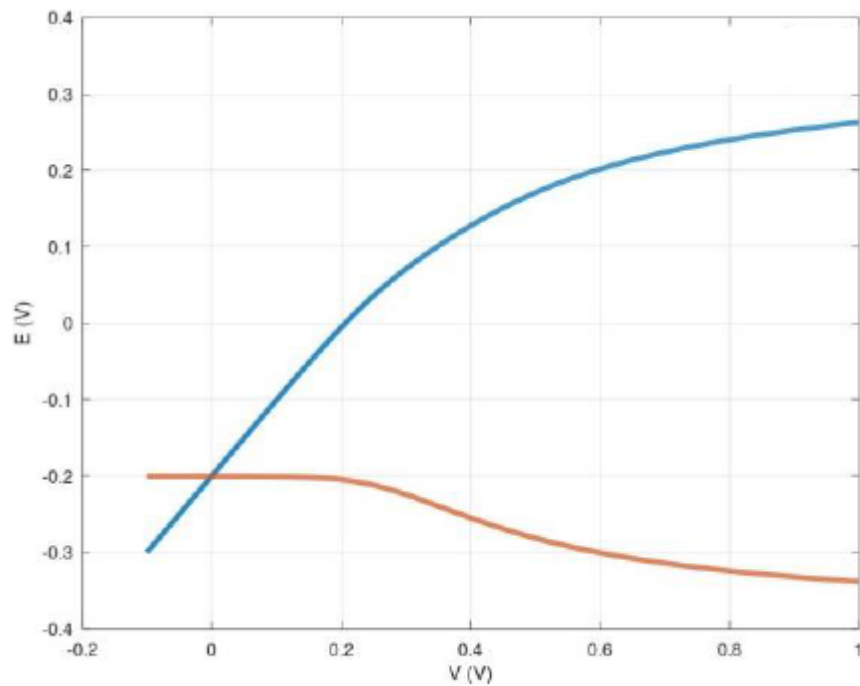
$$I_c = -A_c i_c^0 10^{\frac{E_c - E_{eq,c}}{\beta_c}} \quad (5.3)$$

Με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων, καθώς και του υπολογιστικού προγράμματος gnu octave κατασκευάζονται διαγράμματα της θεωρητικά προβλεπόμενης εξάρτησης του ρεύματος και των δυναμικών ανόδου και καθόδου από την εφαρμοζόμενη τάση όπως φαίνεται στο Σχ. 5.5 και 5.6.

Από τα διαγράμματα του Σχ. 5.5 και 5.6 διαπιστώνεται ότι για εφαρμοζόμενη τάση $V = 1$ V και ηλεκτρόδια CuO και Pt επιφάνειας 9 cm^2 , το ρεύμα στο κελί θα είναι περίπου



Σχήμα 5.5: Θεωρητικά προβλεπόμενη εξάρτηση του διερχόμενου ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση



Σχήμα 5.6: Εξάρτηση των δυναμικών ανόδου (μπλε) και καθόδου(κόκκινο) από την τάση σε κελί δύο διαμερισμάτων

= 15 mA (Συνθήκες 1). Υπό αυτές τις συνθήκες, το δυναμικό της ανόδου CuO θα είναι $E_a = 0.280$ V, δηλαδή θα συμβαίνει η οξειδωση της γλυκόζης (Βλ. Σχ. 4.1, πράσινη καμπύλη), ενώ το δυναμικό της καθόδου Pt θα είναι $E_c = -0.340$ V, και θα συμβαίνει έκλυση υδρογόνου. Οι παραπάνω εξαρτήσεις επαληθεύτηκαν πειραματικά για το κελί δύο διαμερισμάτων εν λειτουργία. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό σταθερή τάση και υπό σταθερό ρεύμα για ηλεκτρόδια CuO με επιφάνεια 9 cm^2 και επιφάνεια 4 cm^2 . Αναφέρεται ότι όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες ανάδευσης στο ανοδικό διαμέρισμα. Σε όλες τις περιπτώσεις πρόεκυψαν αποτελέσματα τα οποία συνάδουν με τις προβλέψεις των Σχ. 5.5 και 5.6.

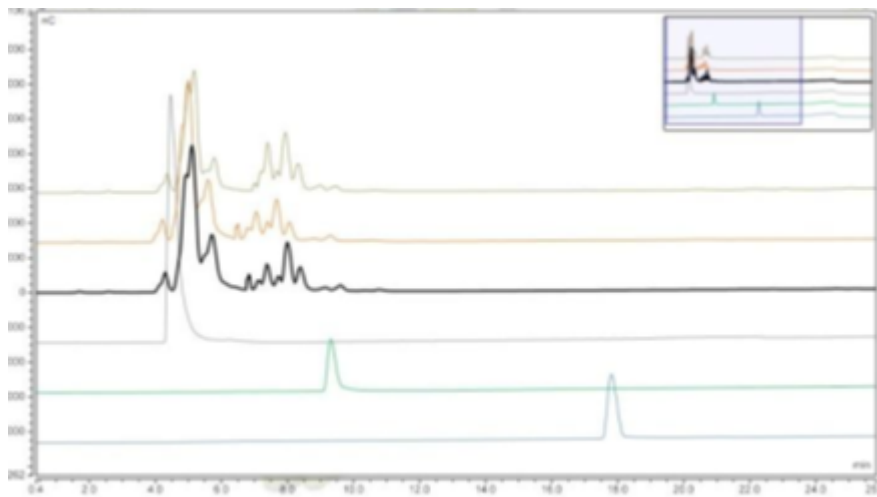
Για ηλεκτρόλυση υπό τις συνθήκες 1, που έχουν περιγραφεί ανωτέρω, για περισσότερο από 4 ώρες παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του διερχόμενου ρεύματος και παράλληλα αύξηση του δυναμικού της ανόδου. Αυτό οφείλεται στην εξάντληση της γλυκόζης και στην σταδιακή καταστροφή του ηλεκτροδίου CuO. Η φθορά του προαναφερθέντος ηλεκτροδίου ήταν φανερή και οπτικά μετά το πέρας των 5 ωρών καθώς από μαύρο είχε γίνει ανοιχτό καφέ (χρώμα Cu). Με βάση την παραπάνω παρατήρηση υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσης της γλυκόζης. Αναλυτικότερα για $I = 15$ mA και $n = 2$ προκύπτει με τη βοήθεια της σχέσης κατανάλωση

$$n = \frac{It}{nF} = 0.28 \text{ mmol/h} \quad (5.4)$$

Το προϊόντα της ηλεκτρόλυσης στο ανοδικό διαμέρισμα προσδιορίστηκαν με HPLC και ιοντική χρωματογραφία, για διάφορες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Από την HPLC προκύπτει ότι η γλυκόζη οξειδώνεται στην άνοδο CuO, και ότι η οξειδωση αυτή έχει ως προϊόντα διάφορα σάκχαρα, όπως μαννόζη και φρουκτόζη, Σχ. 5.7. Από την ιοντική χρωματογραφία, (Σχ. 5.8) διαπιστώνεται ότι στα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης υπάρχει μικρή ποσότητα γλυκονικού οξέος αλλά όχι γλυκουρονικού. Στο σχήμα αυτό, η πράσινη καμπύλη αφορά του πρότυπο γλυκονικού οξέος ενώ η γαλάζια καμπύλη το πρότυπο γλυκουρονικού οξέος. Η εμφάνιση των προαναφερθέντων προϊόντων είναι αρκετά λογική καθώς μαννόζη και φρουκτόζη αναμένονται λόγω του ισομερισμού της γλυκόζης σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ η εμφάνιση μόνο γλυκονικού και όχι γλυκουρονικού οφείλεται στην εφαρμογή μικρής σχετικά τάσης και στην αδυναμία οξειδωσης της 6ης υδροξυλομάδας της γλυκόζης.



Σχήμα 5.7: HPLC χρωματογράφημα



Σχήμα 5.8: Ιοντικό χρωματογράφημα υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Συμπεράσματα

Με βάση τα δεδομένα των ηλεκτροχημικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της προσπάθειας κατασκευής ηλεκτροδίων CuO από Cu συμπεραίνεται ότι είναι εφικτό και τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι αρκετά συνεπή. Η συνέπεια των αποτελεσμάτων έγινε αντιληπτή καθώς για εφαρμογή ρεύματος σταθερής έντασης σε ηλεκτρόδιο χαλκού καθορισμένης επιφάνειας ο απαιτούμενος χρόνος και το απαιτούμενο δυναμικό παρέμειναν σταθερά ανεξαρτήτων των αριθμών διαφορετικών ελασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και οπτικά ελέγχοντας το χρώμα των κατασκευαζόμενων ηλεκτροδίων. Ο σχηματισμός CuO στα υπό επεξεργασία ηλεκτρόδια επαληθεύεται μέσω της εικόνας μικροσκοπίας SEM του Σχ. ?? καθώς και από τα αποτελέσματα ανάλυσης EDS που φαίνονται στο Σχ. 2.4. Σημαντικοί παράμετροι για το σχηματισμό κατάλληλης επίστρωσης Cu(OH)₂ αποτελούν η ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος και το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Επιπρόσθετα, αναφέρεται ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης της διεργασίας συσχετίζεται άμεσα με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και η μικραίνει η εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος τόσο αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος για το σχηματισμό κατάλληλης επίστρωσης Cu(OH)₂. Εκτός των παραπάνω, μέσω των διαφόρων δοκιμών που έλαβαν χώρα παρατηρήθηκε οι πιο αξιόλογες συνθέσεις Cu(OH)₂ καταγράφηκαν στα πειράματα που εφαρμόστηκαν συγκριτικά χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και συνεπώς απαιτήθηκε περισσότερος χρόνος.

Η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων CuO σε αλκαλικά διαλύματα εξετάστηκε μέσω πληθώρας ηλεκτροχημικών πειραμάτων συναρτήσει διαφόρων παραμπτρων. Μερικές από τις παραμπτρους που εξετάστηκαν είναι το εύρος των δυναμικών στο οποίο πραγματοποιούνται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα και η ταχύτητα σάρωσης. Αρχικά παρατηρείται ότι για σταθερές συνθήκες και υπό εξέταση δυναμικό -0.6 V έως 0.6 V τα αποτελέσματα των κυκλικών βολταμμογραφημάτων παρουσιάζουν υψηλή επαναληψιμότητα και συνέπεια. Οι μοναδικές κορυφές που εντοπίζονται είναι μια κατά την ανοδική σάρωση στα -0.18 V και μια στη καθοδική σάρωση στα -0.45 V. Στη περίπτωση μεταβολής των εξεταζόμενων ορίων οι 2 βασικές κορυφές συνεχίζουν να εντοπίζονται ελαφρώς μετατοπισμένες και με διαφορετικό ύψος. Εκτός της συγκεκριμένης διαφοράς τα αποτελέσματα των κυκλικών βολταμμογραφημάτων δε διαφοροποιούνται αλλάζο-

ντας τη συγκεκριμένη παράμετρο. Αντίστοιχα αλλάζοντας τη ταχύτητα σάρωσης οι προαναφερθείσες βασικές κορυφές συνεχίζουν να εμφανίζονται αλλά μετατοπισμένες και παραμορφωμένες ανάλογα με τη ταχύτητα σάρωσης που εξετάζεται. Γενικά συμπεραίνεται ότι τα ηλεκτρόδια CuO παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά σε αλκαλικά διαλύματα και χαρακτηρίζονται από μόνο 2 κορυφές οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τα OH^- του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που έχει επιλεχθεί και όχι στη παρουσία γλυκόζης.

Μετά από κυκλικά βολταμμογραφήματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο με ηλεκτρόδιο Cu όσο και με ηλεκτρόδιο CuO σε αλκαλικά διαλύματα 0.5 M NaOH με συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM συμπεραίνεται ότι είναι εφικτή η οξείδωσή της ηλεκτροχημικά εφαρμόζοντας ρεύμα κατάλληλου δυναμικού. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζοντας το Σχ. 4.1 παρατηρείται ότι με τη χρήση ηλεκτροδίου CuO επιτυγχάνεται η οξείδωση της γλυκόζης εφαρμόζοντας ρεύμα δυναμικού 0.38 V, το οποίο είναι προσεγγιστικά κατά 0.2 V αρνητικότερο από το απαιτούμενο δυναμικό οξείδωσης της γλυκόζης με ηλεκτρόδιο Cu και κατά 0.9 V αρνητικότερο από το ελάχιστο δυναμικό στο οποίο πραγματοποιείται θεωρητικά η ηλεκτρόλυση του νερού. Επιπρόσθετα, συμπεραίνεται εξετάζοντας το προαναφερθέν σχήμα ότι εφαρμόζοντας ρεύμα υψηλότερου δυναμικού μπορεί να επιτευχθεί και η οξείδωση της ομάδας της γλυκόζης που συνδέεται με τον άνθρακα C-6 με αποτέλεσμα τη παραγωγή και γλουκαρικού οξέος. Στη συνέχεια, ελέγχθηκαν η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην οξείδωση της γλυκόζης όπως το εύρος των εφαρμοζόμενων δυναμικών, η ταχύτητα σάρωσης και η συγκέντρωση της γλυκόζης. Για κυκλικά βολταμμογραφήματα με εύρος -0.6 V έως 0.6 V παρουσιάζεται μεγάλη επαναληψιμότητα ανεξαρτήτως του αριθμού των κύκλων που πραγματοποιηθούν. Επίσης με την αλλαγή της ταχύτητας σάρωσης οι βασικές κορυφές συνεχίζουν να εντόπιζονται στα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα αλλά με ορισμένη μετατόπιση και παραμόρφωση. Επιπρόσθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης οδηγεί αφενός σε μερική μετατόπιση της κορυφής οξείδωσης της γλυκόζης θετικότερα αφετέρου σε σημαντική αύξηση των διερχόμενων ρευμάτων. Συνεπώς, αυξάνοντας τη συγκέντρωση της γλυκόζης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου καθώς και των επιθυμητών προϊόντων της οξείδωσης. Βασικό εμπόδιο στην αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης είναι ότι λόγω της αύξησης της έντασης του διερχόμενου ρεύματος αυξάνονται και οι αντίστοιχες υπερτάσεις με αποτέλεσμα την ανάγκη εφαρμογής ρεύματος υψηλότερου δυναμικού. Επίσης παρατηρήθηκε η συγκέντρωση της γλυκόζης χρειάζεται να συνάβει με το pH του αλκαλικού διαλύματος. Όσο λιγότερο βασικό είναι περιβάλλον του ανόδου τμήματος τόσο δυσκολότερη είναι η μετατροπή της γλυκόζης στην ενεργή μορφή της και στη συνέχεια η οξείδωσή της.

Αφού ολοκληρώθηκαν οι μελέτες στο ανόδικο και στο καθοδικό τμήμα της διεργασίας ξεχωριστά εξετάστηκε η κατασκευή και η λειτουργικότητα ενός ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων όπως φαίνεται στα Σχ 5.1 και 5.2. Μετα από έλεγχο μέσω πληθώρας ηλεκτρολυτικών πειραμάτων συμπεραίνεται ότι με επιλογή κατάλληλης μεμβράνης τα 2 υπό μελέτη διαμερίσματα διαχωρίζονται επιτυχώς και οι επιμέρους επιθυμητές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν εφαρμόζοντας το κατάλληλο δυναμικό. Για εφαρμογή ρεύματος σταθερού δυναμικού μέσω γεννήτριας 1 V με τη βοήθεια του

data logger και ηλεκτροδίων αναφοράς παρατηρήθηκε ότι περίπου τα 0.4 V χάνονται λόγω των υπάρχουσων αντιστάσεων. Ο βασικότερος παράγοντας που οδηγεί σε απώλειες τάσης είναι η μεμβράνη που επιλέχθηκε. Μια καταλληλότερη μεμβράνη θα οδηγούσε σε μικρότερες απώλειες και παραγωγή υδρογόνου και των επιθυμητών προϊόντων με υψηλότερο ρυθμό. Ωστόσο χρειάζεται να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν πειραματικά με τη χρήση ηλεκτροδίων αναφοράς και του data logger συμφωνεί με τα αποτελέσματα του υπολογισμικού μοντέλου που ανέπτυχθηκε μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer. Για εφαρμογή ρεύματος σταθερής τάσης 1 V σε ηλεκτρόδια επιφάνειας 9 cm² το ρεύμα που διέρχεται είναι περίπου 15 mA και ο ρυθμός κατανάλωσης γλυκόζης είναι 0.3 mmol/h. Σε συνθήκες λειτουργίας 15 mW, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου στο κελί αυτό υπολογίζεται σε 20 L m⁻² h⁻¹. Τα προϊόντα της οξείδωσης της γλυκόζης, υπό τις δεδομένες συνθήκες ήταν σάκχαρα και μικρή ποσότητα γλουκανικού οξέος όπως καταγράφηκε από αντίστοιχες χρωματογραφικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Βιβλιογραφία

- [1] Seyed Ehsan Hosseini and Brayden Butler. An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles. *International Journal of Green Energy*, 10 2019.
- [2] Yogesh Manoharan, Seyed Ehsan Hosseini, Brayden Butler, Hisham Alzhahrani, Bhi Thi Fou Senior, Turaj Ashuri, and John Krohn. Hydrogen fuel cell vehicles; current status and future prospect. *Applied Sciences*, 9(11), 2019.
- [3] T. C. Barragan, Jose, Sergio Kogikoski, Everson T. S. G. da Silva, and Lauro T. Kubota. Insight into the electro-oxidation mechanism of glucose and other carbohydrates by cuo-based electrodes. *Analytical Chemistry*, 90(5):3357–3365, 2018.
- [4] s.C. Kaushik N.L. Panwar. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1513–1524, 2011.
- [5] Phebe Asantewaa Owusu and Samuel Asumadu-Sarkodie. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 3(1):1167990, 2016.
- [6] C.M Kalamaras and A.M Efstathiou. Hydrogen production technologies: Current state and future developments. *Conference Papers in Scienc*, 2013:9, 2013.
- [7] Behdad Shadidi, Gholamhassan Najafi, and Talal Yusaf. A review of hydrogen as a fuel in internal combustion engines. *Energies*, 14(19), 2021.
- [8] Kenia Gabriela, Caroline Thaís Eckert, Eduardo De Rossi, Reinaldo Aparecido Bariccatti, Elisandro Pires Frigo, Cleber Antonio Lindino, and Helton José Alves. Hydrogen production in the electrolysis of water in brazil, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68:563–571, 2017.
- [9] Alfredo Ursua, Luis M. Gandia, and Pablo Sanchis. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2):410–426, 2012.
- [10] K. Joseph, A.J Domb, and D. Wiseman. *Handbook of Biodegradable Polymers*, volume 275. 1998.

- [11] J.D.Wilson A.L.Galant, R.C.Kaufman. Glucose: Detection and analysis. *Food Chemistry*, 188:149–160, 2015.
- [12] AM Shendurse and CD Khedkar. Glucose: properties and analysis. *Encyclopedia of Food and Health*, 3:239–247, 2016.
- [13] Rodbard David. Continuous glucose monitoring: A review of successes, challenges, and opportunities. *Diabetes Technology & Therapeutics*, 18(S2):S2–3–S2–13, 2016.
- [14] Giulia Moggia, Thomas Kenis, Nick Daems, and Tom Breugelmans. Electrochemical oxidation of d-glucose in alkaline medium: Impact of oxidation potential and chemical side reactions on the selectivity to d-gluconic and d-glucaric acid. *ChemElectroChem*, 7(1):86–95, 2020.
- [15] Vincent Vedovato, Karolien Vanbroekhoven, Deepak Pant, and Joost Helsen. Electrosynthesis of biobased chemicals using carbohydrates as a feedstock. *Molecules*, 25(16), 2020.
- [16] Peter Pintauro, David Johnson, Kilho Park, M. Baizer, and K. Nobe. The paired electrochemical synthesis of sorbitol and gluconic acid in undivided flow cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 14:209–220, 03 1984.
- [17] WJ. Liu, Z. Xu, and D. Zhao. Efficient electrochemical production of glucaric acid and h₂ via glucose electrolysis. *Nat Commun*, 11(265), 2020.
- [18] Chapter 22 - organic acids: microbial sources, production, and applications. In Ram B. Singh, Shaw Watanabe, and Adrian A. Isaza, editors, *Functional Foods and Nutraceuticals in Metabolic and Non-Communicable Diseases*, pages 325–337. Academic Press, 2022.