

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

Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου με ταυτόχρονη  
ανοδική οξείδωση σακχάρων σε ηλεκτρόδια οξειδίων  
μετάλλων

Αλεξάνδρα Παυλίδη

30 Οκτωβρίου 2023

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1	Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου . . . . .	1
1.2	Ανοδική οξείδωση της γλυκόζης . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Σύνθεση καταλυτικού ηλεκτροδίου CuO</b>	<b>11</b>
2.1	Διάγραμμα Roubaix και επιθυμητές αντιδράσεις . . . . .	11
2.2	Προετοιμασία, Οξείδωση και Αφυδάτωση . . . . .	12
2.3	Υπολογισμός πάχους στρώματος κάλυψης-Νόμος του Faraday . . . . .	16
2.4	Παράμετροι που επηρεάζουν την κάλυψη και την αντοχή του στρώματος CuO . . . . .	17
2.5	Σύγκριση δομής δειγμάτων ηλεκτροδίων με οπτικό μικροσκόπιο . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Ηλεκτροχημική οξείδωση γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο CuO</b>	<b>21</b>
3.1	Πειραματική διαδικασία οξείδωσης της γλυκόζης μέσω κυκλικής βολταμετρίας . . . . .	21
3.1.1	Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Συγκέντρωση γλυκόζης . . . . .	22
3.1.2	Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Συγκέντρωση NaOH/pH . . . . .	23
3.1.3	Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Θερμοκρασία . . . . .	25

3.1.4	Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Μέγεθος δείγματος . . . . .	26
3.1.5	Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Τραχύτητα δείγματος . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Κινητική μελέτη της οξείδωσης της γλυκόζης</b>	<b>29</b>
4.1	Μέθοδος Tafel . . . . .	29
4.2	Προσδιορισμός κινητικών μεγεθών . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης</b>	<b>35</b>
5.1	Αντιδράσεις κατά την ανοδική οξείδωση της γλυκόζης . . . . .	35
5.2	Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης . . . . .	36
5.3	Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα . . .	36
5.4	Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης . . . . .	42
5.5	Επαναληψιμότητα για διαφορετικά ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού . . .	47
<b>6</b>	<b>Παραγωγή υδρογόνου και οξείδωση γλυκόζης</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>55</b>

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Αντώνη Καραντώνη που μου ανέθεσε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, με εμπιστεύτηκε στην εκπόνησή του και με στήριξε σε κάθε βήμα για την ολοκλήρωσή του, από τα αρχικά πειραματικά στάδια μέχρι και την ερμηνεία και παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Koar Chorozian για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων που απαιτούνταν για την ολοκλήρωση καταγραφής των αποτελεσμάτων της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριες και τους συμφοιτητές μου που δούλεψαν μαζί μου στο εργαστήριο Φυσικοχημείας για την στήριξη και την βοήθεια τους και για την δημιουργία ενός ευχάριστου και συνεργατικού κλίματος.



## Περίληψη

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Πράσινη συμφωνία πρέπει η Ευρώπη να απεξαρτηθεί από τα ορυκτά καύσιμα, συγκεκριμένα από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, αξιοποιώντας τα εναλλακτικά και πράσινα καύσιμα, ώστε να πετύχει τους στόχους της για κλιματική ουδετερότητα το 2050. Το υδρογόνο δεν εκπέμπει σαν παραπροϊόν διοξείδιο του άνθρακα και μέχρι στιγμής αποτελεί μόνο το 2% των ενεργειακών πηγών της Ευρώπης. Το πράσινο υδρογόνο παράγεται από την ηλεκτρόλυση που έχει ως πηγή ηλεκτρισμού ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού κοστίζει περίπου \$ 5-6 ανά κιλό υδρογόνου. Αυτή η τιμή θα μπορούσε να μειωθεί, μειώνοντας την κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας, χρησιμοποιώντας καταλυτικά ηλεκτρόδια και πραγματοποιώντας ανοδικές αντιδράσεις με χαμηλότερο ηλεκτροδιακό δυναμικό από την αντίδραση οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο σε χαμηλότερη υπέρταση. Μια καλή επιλογή είναι η πραγματοποίηση της αντίδρασης οξείδωσης της γλυκόζης, αφού όντως πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις και επειδή η γλυκόζη βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, είναι αρκετά φθηνή και τα προϊόντα της οξείδωσής της έχουν μεγαλύτερη χρηματική αξία. Ως καταλυτικό ηλεκτρόδιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν οξειδία μετάλλων και στην συγκεκριμένη εργασία γίνεται ανάλυση της δημιουργίας και λειτουργίας ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού. Το ηλεκτρόδιο CuO παράγεται από γαλβανοστατική οξείδωση λεπτής πλάκας χαλκού σε διάλυμα NaOH 0.5 M με πυκνότητα ρεύματος εύρους περίπου  $i = 0.100 - 0.650 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  για 700-1700 s, που έχει ως προϊόν το υδροξείδιο του χαλκού Cu(OH)<sub>2</sub> και έπειτα θερμαίνεται στον φούρνο στους 150 °C για μισή ώρα. Προηγείται των παραπάνω λείανση του δείγματος με τροχό για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και έπειτα με γυαλόχαρτο για λείανση. Το πάχος του στρώματος κάλυψης CuO υπολογίζεται από τον νόμο του Faraday περίπου ίσο με 0.7 μm και η δομή της επιφάνειάς του παρατηρείται σε οπτικό μικροσκόπιο.

Η γλυκόζη αρχικά οξειδώνεται ποτενσιοδυναμικά σε διάλυμα NaOH 0.5 M πάνω στο καταλυτικό ηλεκτρόδιο CuO σε ηλεκτρολυτικό κελί με αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. Διαπιστώνεται ότι για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM το εύρος δυναμικών στο οποίο πραγματοποιείται η ζητούμενη οξείδωση είναι το 0.200-0.600 V και έπειτα πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για την εύρεση των παραμέτρων που την επηρεάζουν. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο διάλυμα όπως και η αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου αυξάνουν τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης, η μείωση του pH μετατοπίζει την καμπύλη  $I - V$  ανοδικότερα και η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης και μετατοπίζει την

καμπύλη  $I-V$  καθοδικότερα. Υπολογίστηκε η τάξη της αντίδρασης ίση με 1 και ερμηνεύτηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης για διάλυμα NaOH 0.5 M και για διάλυμα NaOH 0.5 M-γλυκόζη 20 mM. Τελικά πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά πειράματα οξείδωσης της γλυκόζης μεγάλης διάρκειας σε κελί δύο διαμερισμάτων με άνοδο το καταλυτικό ηλεκτρόδιο CuO, κάθοδο ηλεκτρόδιο πλατίνας και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. με σκοπό την ταυτοποίηση των προϊόντων της. Η τελευταία πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης ανιόντο-ανταλλαγής συζευγμένη με αμπερομετρικό ανιχνευτή παλμού αλλά τα επιθυμητά προϊόντα δεν ανιχνεύτηκαν.

## ABSTRACT

According to the European Green Deal Europe must stop relying on mineral fuels, specifically oil and natural gas, making use of the alternative and green fuels, in order to achieve its goals for climatic neutrality till 2050. Hydrogen does not emit carbon dioxide as byproduct and till now makes up for only 2% of Europe's energy sources. Green hydrogen is produced by electrolysis that has as electricity source renewable energy sources. The process of water electrolysis costs approximately \$ 5-6 per Hydrogen kilo. This price could be reduced, by reducing the the energy consumption, by using catalytic electrodes and performing anodic reactions with lower electrode potential than the water oxidation reaction to oxygen with lower overvoltage. A good choice would be the performing of the oxidation of glucose, since it meets the above conditions and because glucose exists in abundance in nature, is relatively cheap and the oxidation products have larger economic value. Metal oxides can be used as catalytic electrodes and in this study the creation and operation of a copper oxide electrode is analysed. The CuO is produced by the galvanostatic oxidation of a thin copper plate in a 0.5 M NaOH solution with Current Density of the range  $i = 0.100 - 0.650 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  for approximately 700-1700 s, where the product is copper hydroxide  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and then is baked in the oven at 150 °C for half an hour. The processing of the sample with a sander and sandpaper for smoothing comes before the formed. The width of the coverage layer of CuO is calculated by Faraday's Law approximately equal to  $0.7 \mu\text{m}$  and the structure of its surface is observed with an optical microscope.

At first glucose is oxidized in a potentiodynamic experiment in a solution of NaOH 0.5 M on the catalytic CuO electrode in the electrolytic cell with graphite as counter electrode and  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat.}$  as reference electrode. It is ascertained that the range of voltages in which the desired oxidation is performed is from 0.200 to 0.600 V for glucose concentration of 20 mM and then a series of experiments that refer to the parameters that affect it is conducted. Specifically the increase of glucose concentration in the solution as well as the increase of the electrode surface increase the maximum rate of the reaction, the decrease in pH shift the  $I - V$  curve to the right and the rise in temperature increases the reaction's max rate as well as moves the  $I - V$  curve to the left. The order of the reaction was calculated equal to 1 and the results of the Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments for the NaOH 0.5 M and the NaOH 0.5 M-glucose 20 mM solutions were portrayed. Finally potentiodynamic long duration experiments of the oxidation of glucose were conducted in a double compartment cell, using the CuO electrode as anode, a Pt electrode as a cathode and an  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat.}$  electrode as a reference, in order to identify



the products of the process. This was achieved through the high-performance anion-exchange chromatography/pulsed amperometric detection method, but the desired products were not detected.

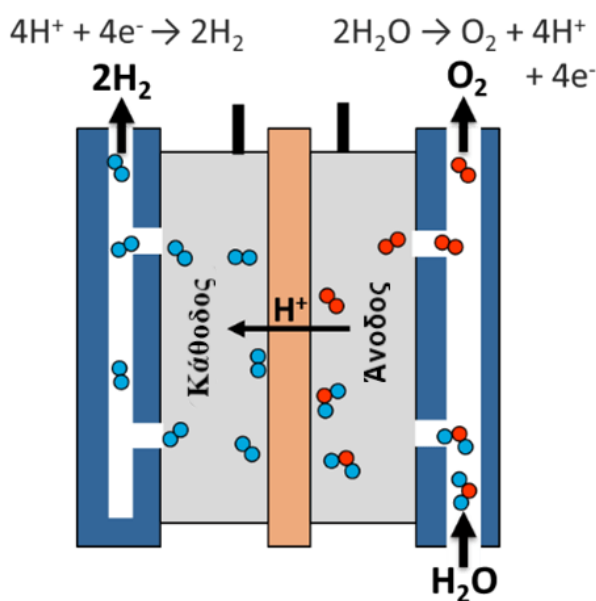
## Εισαγωγή

### 1.1 Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου

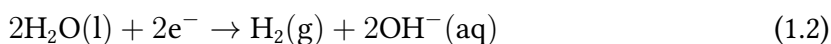
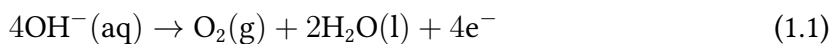
Το ενεργειακό μείγμα της Ευρώπης παράγεται κατά 95% από ορυκτά καύσιμα, κυρίως πετρέλαιο και φυσικό αέριο για την κάλυψη των αναγκών για ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση και μεταφορές, τα οποία απελευθερώνουν 70-100 εκατομμύρια τόνους CO<sub>2</sub> κάθε χρόνο. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία, θα πρέπει να υπάρξει απομάκρυνση από την εξάρτηση από τα ρωσικά ορυκτά καύσιμα, να αξιοποιηθούν και να εξελιχθούν οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας και να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο ενεργειακό σύστημα με σκοπό την επίτευξη μιας κλιματικά ουδέτερης Ευρώπης [1]. Τον Μάιο του 2021 δηλώθηκε ότι μόνο το πράσινο υδρογόνο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να συμβάλει στην επίτευξη του παραπάνω στόχου [1]. “Πράσινο” ονομάζεται το υδρογόνο το οποίο παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού και την χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, το οποίο δεν εκπέμπει ως παραπροϊόν διοξείδιο του άνθρακα. Μέχρι στιγμής το υδρογόνο αντιπροσωπεύει μόνο το 2% της παραγόμενης ενέργειας στην Ευρώπη, καθώς αντιμετωπίζονται ακόμα προβλήματα όσον αφορά το κόστος, την κλίμακα παραγωγής, τις ανάγκες σε υποδομές και την ασφάλεια. Παρόλα αυτά, τα οφέλη του υδρογόνου εκτός από την μηδενική εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου κατά τη χρήση του περιλαμβάνουν την δυνατότητα χρήσης προς παραγωγή άλλων αερίων, όπως υγρών καυσίμων και την δυνατότητα αξιοποίησης των ήδη υπάρχουσων υποδομών μεταφοράς αερίων για την μεταφορά του. Στόχος του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου είναι η απομάκρυνση από τα ορυκτά καύσιμα, η αύξηση της παραγωγής του πράσινου υδρογόνου έως το 2030 μέχρι και σε 20 μεγατόνους/έτος από τους 10 μεγατόνους/έτος που προτείνονται στη Στρατηγική για το Υδρογόνο του 2020 με τελικό στόχο την κλιματική ουδετερότητα το 2050 [1].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το πράσινο υδρογόνο παράγεται από την ηλεκτρόλυση. Ηλεκτρόλυση ονομάζεται μια ηλεκτροχημική διεργασία, κατά την οποία η ηλεκτρική ενέργεια είναι η κινητήρια δύναμη για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων. Η πρώτη παρατήρηση αυτού του φαινομένου έγινε το 1789 [2] και ήδη από το 1800 αναπτύχθηκε περαιτέρω η συγκεκριμένη τεχνολογία από τους Nicholson και Carlisle [2]. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, αυτό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσα στην

διάταξη που παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1 με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, έτσι ώστε η διάστασή του ηλεκτρολύτη να δημιουργήσει ελεύθερα ιόντα, η κίνηση των οποίων αυξάνει την αγωγιμότητα και συνεπώς την απόδοση της διεργασίας. Στο διάλυμα είναι εμβαπτισμένα δύο ηλεκτρόδια, τα οποία ορίζονται ως άνοδος και κάθοδος. Ως άνοδος ορίζεται το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με το θετικό πόλο της ηλεκτρικής πηγής και ως κάθοδος το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο. Η πηγή εφαρμόζει ηλεκτρική τάση με σκοπό την προσανατολισμένη κίνηση των ιόντων μέσα στο διάλυμα προς τα ηλεκτρόδια, της κίνηση ηλεκτρονίων στους μεταλλικούς αγωγούς και την πραγματοποίηση αντιδράσεων πάνω στην επιφάνειά των ηλεκτροδίων. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα περιγράφονται από τις σχέσεις 1.1 και 1.2 [2].



Σχήμα 1.1: Διαγραμματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης νερού σε ηλεκτρολυτικό κελί



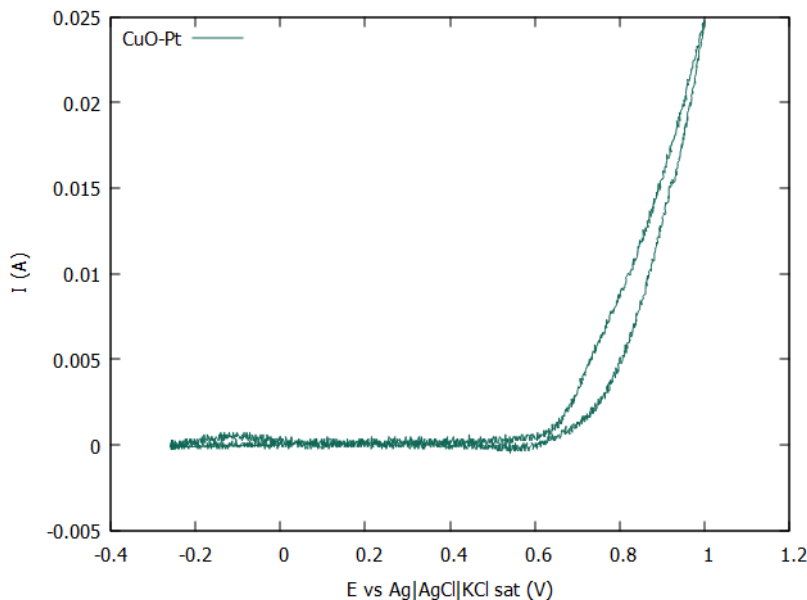
Δηλαδή στην κάθοδο παράγεται υδρογόνο από την αναγωγή του νερού (Hydrogen Evolution Reaction, HER), το οποίο συλλέγεται για αξιοποίηση ως καύσιμο και στην άνοδο οξειδώνεται το νερό προς παραγωγή οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER). Αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται πράσινη μόνο εάν η τάση που εφαρμόζεται στο σύστημα προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δηλαδή από φυσικές διεργασίες

### 1.1. Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου

όπως ο άνεμος, ο ήλιος, η γεωθερμία και η κυκλοφορία του νερού. Η τιμή του υδρογόνου που παράγεται ηλεκτροχημικά με πηγή ηλεκτρικής ενέργειας ηλιακή ή αιολική ενέργεια ανέρχεται περίπου στα 4-6 δολάρια ανά κιλό  $H_2$  [3].

Ως ηλεκτρόδια καθόδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευγενή μέταλλα αλλά είναι ευρεία και η χρήση ανοξειδωτου χάλυβα ή νικελίου όσον αφορά βιομηχανική παραγωγή - αν και το νικέλιο απενεργοποιείται σε αλκαλικά διαλύματα ως κάθοδος είτε λόγω μείωσης του ρεύματος σε σταθερά δυναμικά είτε λόγω αύξησης της υπέρτασης του υδρογόνου σε σταθερά ρεύματα. Μέχρι σήμερα έχουν δημιουργηθεί πολλά ηλεκτρόδια που ξεπερνούν αυτό το πρόβλημα και αυξάνουν την απόδοση της αντίδρασης έκλυσης του υδρογόνου (HER, σχέση 1.2), όπως ηλεκτρόδια  $Ni-LaNi_5$ ,  $Ni-MnNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.8}$  σε διάλυμα  $NaOH$  [2]. Υπάρχουν ακόμα ηλεκτρολυτικά κελιά που βασίζονται σε διπολικά ηλεκτρόδια, στα οποία και η άνοδος και η κάθοδος είναι φτιαγμένες από νικέλιο, γεγονός που οδηγεί σε υπέρταση 400 mV και για τις δύο αντιδράσεις 1.1, 1.2. Συνεπώς, για να μειωθεί το μέγεθος της υπέρτασης και αντίστοιχα το κόστος της διεργασίας, μια λύση αποτελεί η εύρεση υλικών με καλή ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα[4].

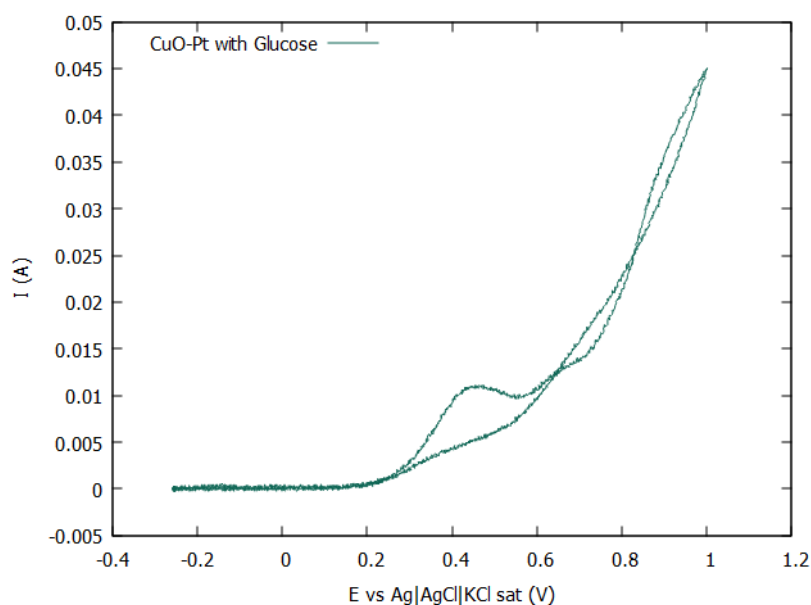
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην άνοδο πραγματοποιείται η αντίδραση 1.1, δηλαδή η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου. Σε ποτενσιοδυναμικό πείραμα κυκλικής βολταμετρίας σε υδατικό διάλυμα  $NaOH$  0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας  $CuO$  (άνοδο), αντίθετο ηλεκτρόδιο  $Pt$  (κάθοδος) και αναφορά  $Ag|AgCl|KCl$  sat. παρατηρείται ότι η έκλυση του οξυγόνου ξεκινάει για εφαρμογή τάσης περίπου 0.6 V, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2.



Σχήμα 1.2: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα  $NaOH$  0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας  $CuO$ , αντίθετο ηλεκτρόδιο  $Pt$  και αναφορά  $Ag|AgCl|KCl$  sat. για δυναμικά έως  $E = 1$  V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

## 1.2 Ανοδική οξείδωση της γλυκόζης

Η κεντρική ιδέα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η επεξεργασία της παραπάνω διαδικασίας με σκοπό να γίνει πιο οικονομική και συμφέρουσα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί προσθέτοντας στο υδατικό διάλυμα NaOH μικρή ποσότητα γλυκόζης. Η προσθήκη αυτή έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης σε αρκετά μικρότερες τιμές δυναμικού, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.3 και πρακτικά η συνολική διεργασία να έχει ως προστιθέμενη αξία τα προϊόντα οξείδωσης της γλυκόζης όπως γλουκονικό και γλουκουρονικό οξύ.



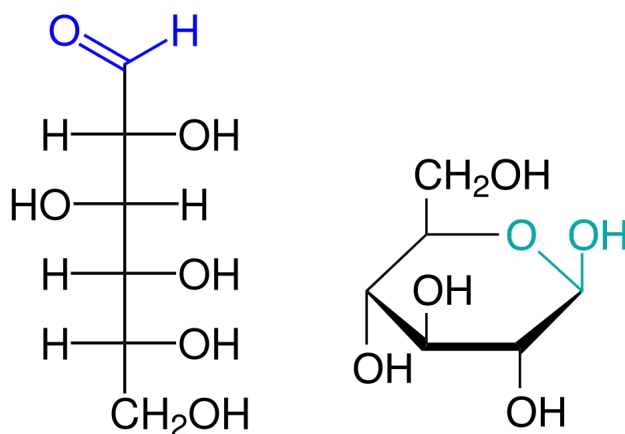
Σχήμα 1.3: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα NaOH 0.5 M, γλυκόζη 20 mM με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. για δυναμικά έως  $E = 1$  V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

Συγκρίνοντας τις εικόνες 1.2 και 1.3, παρατηρείται ότι η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης ξεκινάει για δυναμικό περίπου στα 0.2 V, δηλαδή πολύ χαμηλότερα από την αντίδραση OER 1.1. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή ως άνοδος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια ευγενών ή πολύτιμων μετάλλων. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλά πειράματα ηλεκτρόδια πλατίνας και χρυσού για τον εντοπισμό της γλυκόζης μέσω χρωματογραφικών και φασματομετρικών τεχνικών [5], από τα οποία προέκυπταν διαφορετικά προϊόντα και με διαφορετική απόδοση, ανάλογα με το υλικό του ηλεκτροδίου και τις συνθήκες του πειράματος όσον αφορά το δυναμικό. Όμως μια τέτοια επιλογή υλικού θα προσέθετε κόστος στην συνολική διαδικασία και για αυτόν τον λόγο επιλέχθηκε να μελετηθούν ηλεκτρόδια οξειδίων πιο φθηνών μετάλλων και συγκεκριμένα του οξειδίου του χαλκού. Ηλεκτρόδια βασισμένα στο CuO έχουν καλές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, κυρίως για τον εντοπισμό υδατανθράκων και τελευταία γίνονται έρευνες πάνω στον μη ενζυματικό εντοπισμό της γλυκόζης [6]. Συγκρίνοντας το οξείδιο του χαλ-

## 1.2. Ανοδική οξείδωση της γλυκόζης

κού με απλό ηλεκτρόδιο χαλκού παρατηρείται ότι το πρώτο εντοπίζει την γλυκόζη σε χαμηλότερα δυναμικά, συνεπώς αξίζει η περαιτέρω μελέτη του εγχειρήματος. Δηλαδή σε αυτήν την εργασία θα μελετηθεί η διαδικασία σχηματισμού του ηλεκτροδίου, η δομή του και η καταλυτική του δράση στην αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης καθώς και παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοσή της.

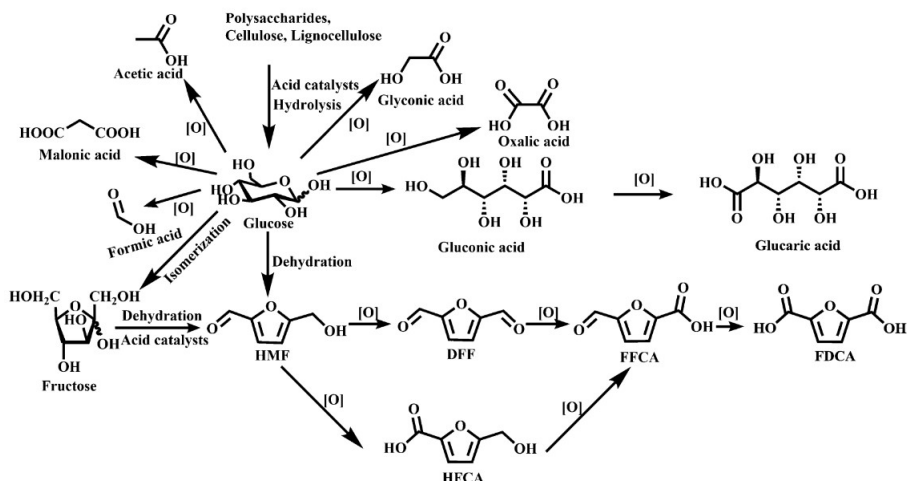
Η γλυκόζη επιλέχθηκε για αυτή την διαδικασία καθώς αποτελεί τον πιο άφθονο και απλό σακχαρίτη στη φύση. Δηλαδή η τιμή της είναι εξαιρετικά χαμηλή και η τιμή των προϊόντων της οξείδωσής της υψηλότερη. Η μορφή της γλυκόζης που υπάρχει στη φύση και χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία είναι η D-γλυκόζη ή δεξτρόζη, δηλαδή η δεξιόστροφη γλυκόζη. Η γλυκόζη είναι ένα μόριο με χημικό τύπο  $C_6H_{12}O_6$  και εμφανίζεται με την μορφή ανοιχτής αλυσίδας που στα περισσότερα διαλύματα βρίσκεται σε ισορροπία με κυκλικά ισομερή, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.4 [7].



Σχήμα 1.4: Ανοιχτή αλυσίδα D-γλυκόζης και κυκλική μορφή D-γλυκόπυρανόζης

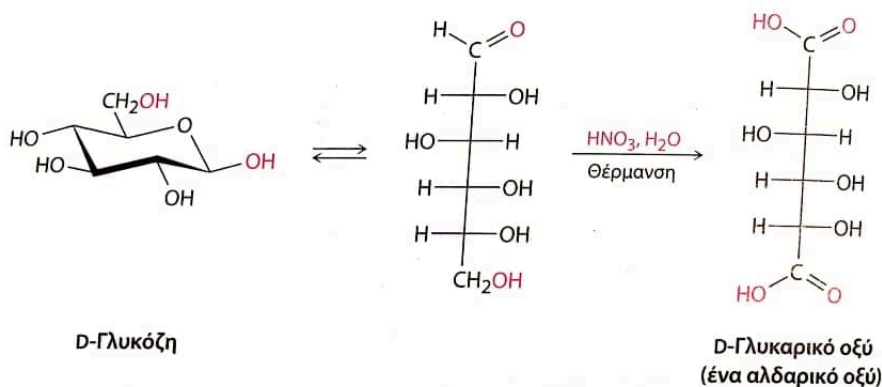
Η οξείδωσή της μπορεί να οδηγήσει σε διάφορα προϊόντα, όπως ακετικό, μαλονικό, φορμικό, οξαλικό, γλουκονικό, γλουκαρικό και γλυκονικό οξύ, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.5[8]

Οι αλδόζες οξειδώνονται εύκολα, όπως και οι αλδεΐδες, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα, τα οποία ονομάζονται αλδονικά οξέα. Όλες οι αλδόζες αποτελούν αναγωγικά σάκχαρα, επειδή περιέχουν μια αλδεϋδομάδα. Για την οξείδωσή τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το αντιδραστήριο Tollens ή το αντιδραστήριο Benedict, το οποίο χρησιμοποιούνταν στα “τεστ” μιας χρήσεως για την μέτρηση του ζαχάρου στους διαβητικούς. Αν σαν οξειδωτικό χρησιμοποιηθεί θερμό, αραιό διάλυμα  $HNO_3$ , μια αλδόζη οξειδώνεται προς ένα δικαρβοξυλικό οξύ που ονομάζεται αλδαρικό οξύ. Σε αυτήν την αντίδραση οξειδώνεται και η αλδεϋδομάδα και η ακραία ομάδα  $-CH_2OH$ . Αν οξειδωθεί μόνο η ακραία ομάδα  $-CH_2OH$  χωρίς την αλδεϋδομάδα, παράγεται ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ που ονομάζεται ουρονικό οξύ. Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται μόνο ενζυμικά, γιατί μέχρι στιγμής δεν υπάρχει καμία χημική τεχνική που να μπορεί να



Σχήμα 1.5: Προϊόντα οξείδωσης, ισομερισμού και αφυδάτωσης της γλυκόζης [8]

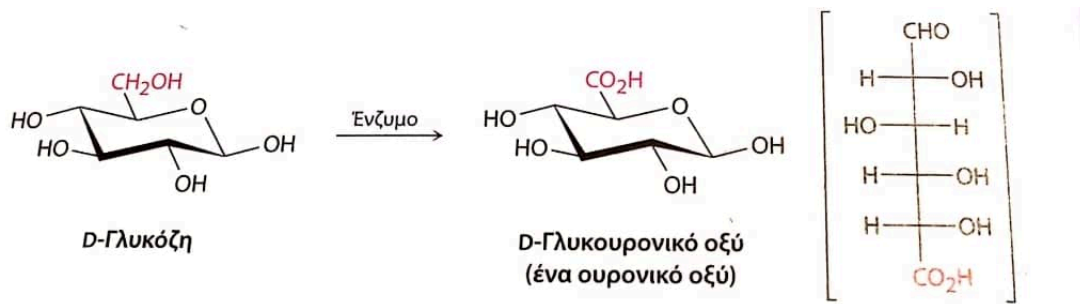
οδηγήσει στο συγκεκριμένο προϊόν. Οι προαναφερόμενες αντιδράσεις παρουσιάζονται σχηματικά στις εικόνες 1.6 και 1.7 [9].



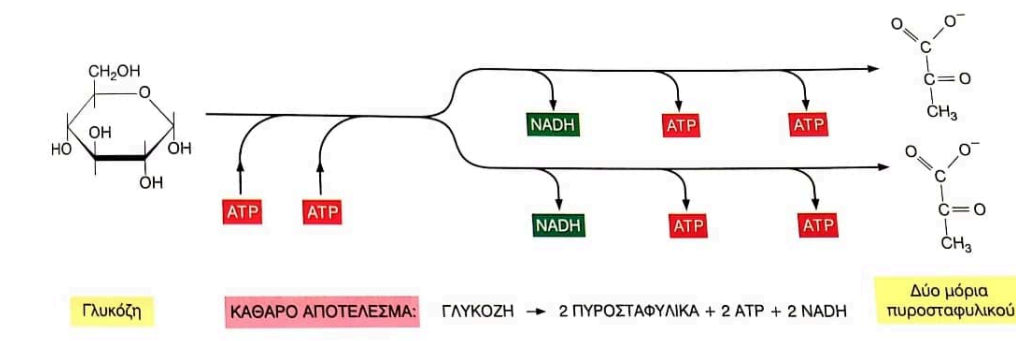
Σχήμα 1.6: Οξείδωση γλυκόζης προς παραγωγή αλδαρικού οξέος [9]

Η πιο γνωστή μορφή οξείδωσης της γλυκόζης είναι η βιολογική, δηλαδή η γλυκόλυση που λαμβάνει χώρα στα κύτταρα των οργανισμών προς παραγωγή πυροσταφυλικού, ATP και NADH. Εξελίσσεται στο κυτταροδιάλυμα των περισσότερων κυττάρων και παράγει ATP χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Κατά την γλυκόλυση ένα μόριο γλυκόζης με έξι άτομα άνθρακα μετατρέπεται σε δύο μόρια πυροσταφυλικού, το καθένα με τρία άτομα άνθρακα. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται ενέργεια από δύο μόρια ATP, στη συνέχεια όμως παράγονται τέσσερα μόρια ATP και δύο μόρια NADH πριν την τελική παραγωγή του πυροσταφυλικού. Η συνολική διαδικασία παραγωγής πυροσταφυλικού απελευθερώνει ενέργεια, διότι τα ηλεκτρόνια στο μόριο πυροσταφυλικού βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας από τα ηλεκτρόνια στο μόριο της γλυκόζης. Η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 1.8 [10].

## 1.2. Ανοδική οξείδωση της γλυκόζης



Σχήμα 1.7: Οξείδωση γλυκόζης προς παραγωγή ουρονικού οξέος [9]

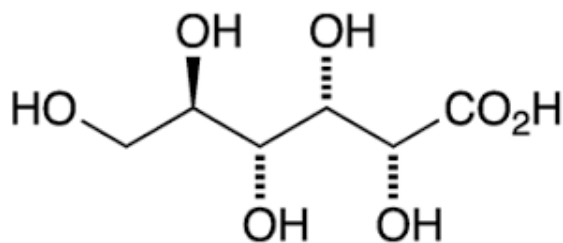


Σχήμα 1.8: Βιολογική γλυκόλυση προς παραγωγή πυροσταφυλικού [10]

Η οξείδωση της γλυκόζης μπορεί να πραγματοποιηθεί στη βιομηχανία και χημικά πάνω σε καταλύτες μετάλλων ή σε ενζυμικά διαλύματα. Παραδείγματος χάριν η αερόβια οξείδωση της γλυκόζης σε καταλύτη Au/C σε αντιδραστήρα semi-batch πραγματοποιείται σε αλκαλικά pH 7,5-9,5 και σε θερμοκρασία περίπου 50 °C ώστε η εκλεκτικότητα να παραμείνει υψηλή >95%. Η ίδια αντίδραση σε αντιδραστήρα semi-batch με ενζυμικό καταλύτη με οξειδάση της γλυκόζης και καταλάση πραγματοποιείται ιδανικά σε pH 5 έως 7 και σε θερμοκρασία περίπου 30 °C [11].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στόχος αυτής της μελέτης είναι η οξείδωση της γλυκόζης σε χρήσιμα προϊόντα και συγκεκριμένα σε γλυκονικό και γλουκουρονικό οξύ. Το γλυκονικό οξύ  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  (εικόνα 1.9) αποτελεί ένα από τα 16 στερεοϊσομερή του 2,3,4,5,6-πενταϋδροξεξανοϊκού οξέος. Είναι ένα μη διαβρωτικό, μη τοξικό, ήπιο οργανικό οξύ με καστανή-διάφανη εμφάνιση. Ανακαλύφθηκε το 1870 από τους Hlasiwetz και Habermann, όταν οξείδωσαν την γλυκόζη με χλώριο. Ο κύριος τρόπος παραγωγής της είναι μέσω ζύμωσης χρησιμοποιώντας *A. niger* σε όξινα pH (4.5-6) και υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου με απόδοση μεγαλύτερη από 90 %. Μπορεί βέβαια να παραχθεί και χημικά, ηλεκτροχημικά και βιοηλεκτροχημικά, αλλά με χαμηλότερη απόδοση από την ζύμωση [12].

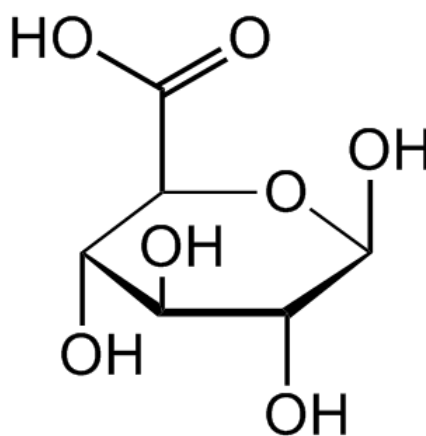




Σχήμα 1.9: Μόριο γλουκονικού οξέος σε μορφή πυρανόζης

Το γλουκονικό οξύ υπάρχει φυσικά στα φρούτα, στο μέλι και στο κρασί. Ακόμα χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων σαν ρυθμιστής οξύτητας και το ανιόν του είναι καλός χηλικός παράγοντας, αφού δημιουργεί σύμπλοκα με  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  και  $\text{Al}^{3+}$ , όντας έτσι χρήσιμο στην ιατρική και στην αντιμετώπιση ανισορροπίας ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιείται επίσης σε καθαριστικά και οικοδομικά προϊόντα, μπογιές, βαφές, μελάνια, για φινίρισμα μετάλλων και επεξεργασία νερού [13].

Το γλουκουρονικό οξύ  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  (εικόνα 1.10) είναι ένα ουρονικό οξύ, το οποίο πρώτα απομονώθηκε από ούρα. Δημιουργείται από την οξείδωση του έκτου άνθρακα της γλυκόζης προς καρβοξυλικό οξύ και μπορεί να υπάρξει σε μορφή αλδοεξόζης (ανοιχτής αλυσίδας), φουρανόζης και πυρανόζης.



Σχήμα 1.10: Μόριο γλουκουρονικού οξέος σε μορφή φουρανόζης

Οι χρήσεις του γλουκουρονικού οξέος είναι πολλές. Στον ανθρώπινο οργανισμό, βοηθά στη διατήρηση της ελαστικότητας του χόνδρου στις αρθρώσεις και στη δομή του συνδετικού ιστού, προσφέροντας στα ιστά αντοχή και ευελιξία. Επίσης, το γλουκουρονικό οξύ συμμετέχει στην αποτοξίνωση του οργανισμού, διευκολύνοντας την εξάλειψη τοξινών και αποβλήτων. Στη φύση, το γλουκουρονικό οξύ είναι ευρέως διαδεδομένο, και τα βακτήρια το χρησιμοποιούν για την αποτοξίνωση και την ανακύκλωση οργανικών υλικών στο περιβάλλον. Επίσης, βρίσκεται στα κύτταρα πολλών ζώων και φυτών, συμ-

## 1.2. Ανοδική οξείδωση της γλυκόζης

βάλλοντας στη στήριξη και τη διατήρηση των δομών τους [14]. Συνολικά, το γλυκουρονικό οξύ αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό τόσο του ανθρώπινου οργανισμού όσο και του φυσικού κόσμου, συμβάλλοντας στη διατήρηση της δομής και της λειτουργίας των ιστών και των οργάνων, καθώς και στην διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας.

Μέσες τιμές της γλυκόζης αλλά και των επιθυμητών προϊόντων της οξείδωσης της - γλουκονικού και γλουκουρονικού οξέος- παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Παρατηρείται ότι το γλουκονικό οξύ βρίσκεται στην μορφή άλατος με κάλιο. Στο εμπόριο πωλείται είτε σε μορφή άλατος είτε σε μορφή υδατικών διαλυμάτων. Η τιμή του είναι ελάχιστα υψηλότερη από την τιμή της σκέτης γλυκόζης ενώ του γλουκονικού οξέος είναι σχεδόν 40 φορές υψηλότερη, και αυτό γιατί είναι πολύ δύσκολη η χημική παραγωγή του. Συνεπώς η παραγωγή του στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα ήταν πολύ συμφέρουσα.

Ουσία	Γλυκόζη	Γλουκουρονικό Οξύ	Γλουκονικό Οξύ- Άλας Καλίου
Τιμή (€/100 g)	24.30	947.00	25.60

Πίνακας 1.1: Τιμή γλυκόζης και προϊόντων της οξείδωσής της [15] [16] [17]

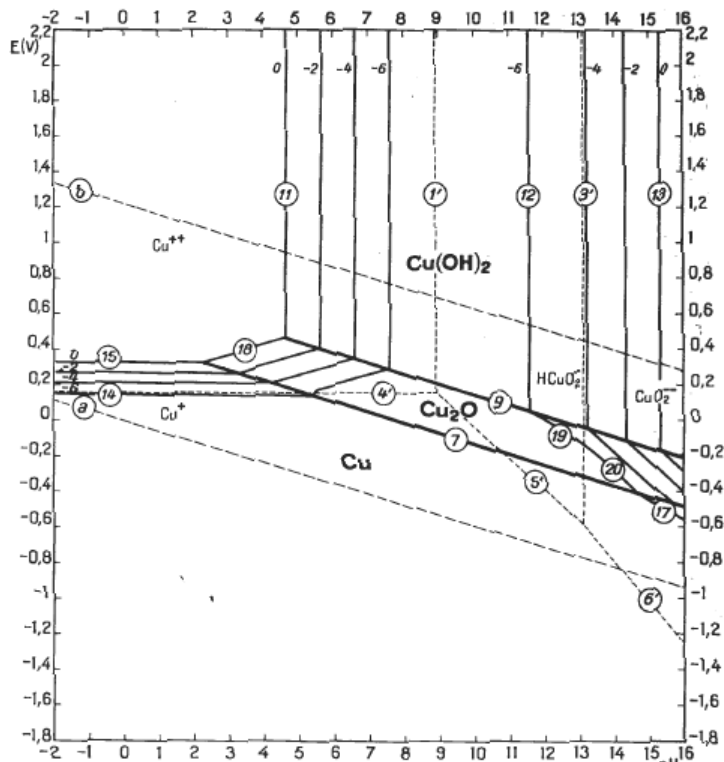
Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Στα πρώτα στάδια, δηλαδή για τον σχηματισμό των ηλεκτροδίων CuO και για την ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικά, ποτενσιοδυναμικά και ποτενσιοστατικά πειράματα με ποτενσιοστάτη. Ποτενσιοστάτης ονομάζεται ένα αναλυτικό όργανο, το οποίο συνδέεται σε τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αντίθετο και αναφοράς) που βρίσκονται μέσα σε ηλεκτρολυτικό κελί και ελέγχει το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας [18]. Ακόμα μπορεί να εφαρμόσει τάση ή ένταση στο εκάστοτε κελί σταθερά ή κυκλικά σε οριζόμενο εύρος τιμών. Στην διεργασία σύνθεσης του ηλεκτροδίου CuO χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστατικά, δηλαδή εφαρμόζοντας σταθερή ένταση ρεύματος στο σύστημα, επιτρέποντας στον χρήστη να ελέγχει το δυναμικό του συστήματος σε πραγματικό χρόνο [19]. Αντίθετα, τα περισσότερα πειράματα οξείδωσης της γλυκόζης χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοδυναμικά, δηλαδή εφαρμόζοντας τάση κυκλικά, με σκοπό να ελεγχθεί η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό. Αφού έγινε αυτή η μελέτη, πραγματοποιήθηκαν πολύωρα πειράματα οξείδωσης ποτενσιοστατικά, δηλαδή σε σταθερό δυναμικό που επιλέχθηκε από την προηγούμενη διαδικασία [20]. Ακόμα, χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης για την μέτρηση της εμπέδησης του συστήματος πριν και μετά την προσθήκη γλυκόζης. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο για την μελέτη της δομής των ηλεκτροδίων πριν την επεξεργασία, μετά την επεξεργασία και μετά την αντίδραση με την γλυκόζη.



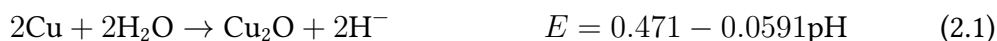
## Σύνθεση καταλυτικού ηλεκτροδίου CuO

### 2.1 Διάγραμμα Pourbaix και επιθυμητές αντιδράσεις

Για να γίνουν κατανοητές οι επιλογές που ελήφθησαν σε αυτό το κεφάλαιο, παρατίθεται το διάγραμμα Pourbaix για τον χαλκό (εικόνα 2.1). Pourbaix ονομάζεται το διάγραμμα pH-E που παρουσιάζει τις θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις ενός υδατικού ηλεκτροχημικού συστήματος. Στην συγκεκριμένη διαδικασία ενδιαφέρουν οι γραμμές 7, 8 και 9, δηλαδή η οξείδωση του χαλκού προς τα οξειδιά του, σύμφωνα με τις σχέσεις 2.1, 2.2 και 2.3.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Pourbaix για τον χαλκό [21]



Στην περίπτωση που ως τελικό προϊόν της οξείδωσης των δύο τελευταίων αντιδράσεων θεωρηθεί το “ένδυρο οξείδιο”, δηλαδή το υδροξείδιο του χαλκού,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , τότε τα δυναμικά ισορροπίας αυτών είναι,

$$E = 0.609 - 0.0591\text{pH} \quad (2.4)$$

$$E = 0.747 - 0.0591\text{pH} \quad (2.5)$$

Η σχέση 2.1 παρουσιάζει την αύξηση του αριθμού οξείδωσης του χαλκού από 0 σε +1, η σχέση 2.2 από 0 σε +2 και η 2.3 από +1 σε +2. Η εξίσωση που αφορά την ακόλουθη διαδικασία είναι η 2.2, καθώς αυτή η μορφή του οξειδίου παράγεται στα επόμενα πειράματα. Σαν ενδιάμεσο στάδιο όμως από την ύπαρξη του χαλκού και την παραγωγή του οξειδίου είναι η παραγωγή του υδροξειδίου του χαλκού, δηλαδή την ένυδρη μορφή του, γαλβανοστατικά σύμφωνα με την σχέση 2.7. Το τελικό προϊόν, δηλαδή το οξείδιο του χαλκού  $\text{CuO}$  παράγεται μετά από αφυδάτωση του υδροξειδίου του χαλκού  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [22].

## 2.2 Προετοιμασία, Οξείδωση και Αφυδάτωση

Ως καταλυτικό ηλεκτρόδιο για την ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης χρησιμοποιήθηκε έλασμα οξειδίου του χαλκού. Ο σχηματισμός του πραγματοποιήθηκε μέσω γαλβανοστατικής οξείδωσης ελάσματος χαλκού και θέρμανση μετά από το σχηματισμό, ενώ ακολουθήθηκαν διαφορετικοί τρόποι προετοιμασίας και οξείδωσης. Στα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκαν δύο γεωμετρίες χαλκού. Η πρώτη είναι τετράγωνη πλάκα διαστάσεων  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  και η δεύτερη είναι δίσκος επιφάνειας  $0.00785 \text{ cm}^2$ .

Πρώτη μέθοδος προετοιμασίας των τετράγωνων δειγμάτων ήταν το τρίψιμο με τροχό, για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες. Ακολούθησε λείανση με λειαντικό γυαλόχαρτο από μέγεθος 500 έως 4000 και κάποια δείγματα ενδιάμεσα εμβαπτίσθηκαν σε διάλυμα 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 37%  $\text{HCl}$  σε αναλογία 2:1 (copper etching solution). Όμως δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στον τρόπο επικάλυψης και έπειτα λειτουργίας του ηλεκτροδίου, οπότε τελικά παραλείφθηκε η επεξεργασία στο διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και υδροχλωρικού οξέος.

Η διαδικασία ηλεκτροχημικής οξείδωσης του χαλκού είναι η εξής. Δημιουργείται ένα ηλεκτρολυτικό κελί (η γεωμετρία του περιγράφεται παρακάτω) όπου ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται το παραπάνω έλασμα χαλκού, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα δεύτερο έλασμα χαλκού μεγάλης επιφάνειας και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο

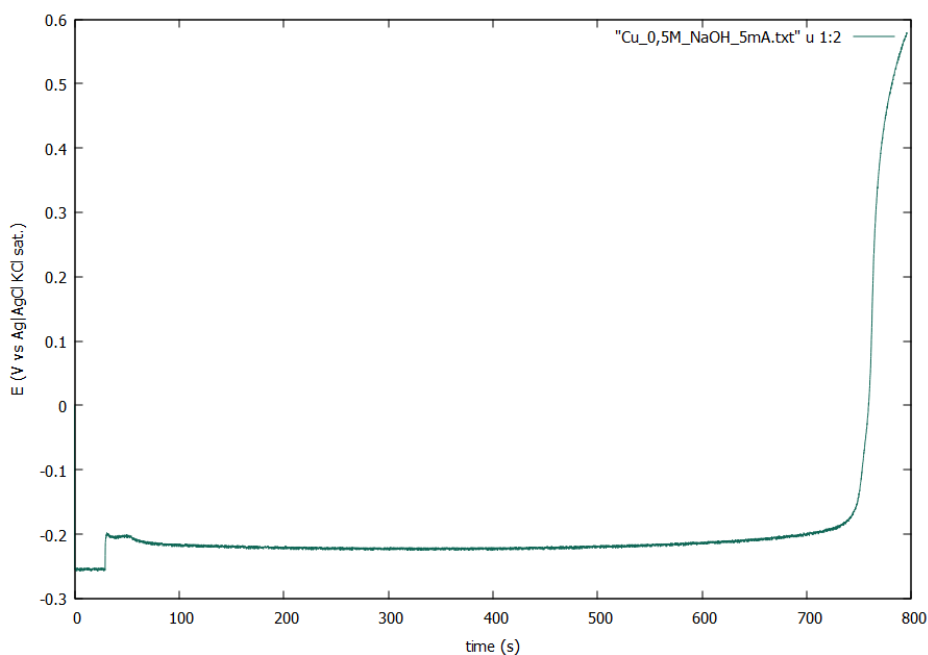
## 2.2. Προετοιμασία, Οξείδωση και Αφυδάτωση

Ag|AgCl, KCl (sat.). Τα τρία ηλεκτρόδια είναι εμβαπισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που αποτελείται από 0.5 M NaOH. Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται με ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη.

Προκειμένου να οξειδωθεί το έλασμα χαλκού που λειτουργεί ηλεκτρόδιο εργασίας, ρυθμίζουμε τον γαλβανοστάτη ώστε από το ηλεκτρολυτικό κελί να ρέει σταθερό θετικό ρεύμα<sup>1</sup>. Έτσι, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί ως *άνοδος*. Αυτή η ηλεκτροχημική τεχνική ονομάζεται *γαλβανοστατική οξείδωση*. Κατά την εφαρμογή της, ο ρυθμός της αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο εργασίας παραμένει σταθερός, καθώς η σχέση που συνδέει το ρυθμό της αντίδρασης [mol/s] με το ρεύμα [A] είναι,

$$r = \frac{I}{nF} [23] \quad (2.6)$$

όπου  $n$  το πλήθος των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και  $F$  η σταθερά του Faraday. Έτσι, κατά την εφαρμογή της μεθόδου, το ηλεκτρόδιο εργασίας αποκτά ένα δυναμικό τέτοιο ώστε η αντίδραση να γίνεται με σταθερό ρυθμό. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται προς μία άλλη τιμή ώστε να συμβεί κάποια άλλη αντίδραση (π.χ. αντίδραση του διαλύτη) με σταθερό ρυθμό.

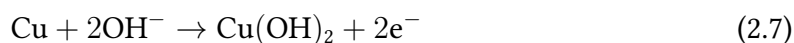


Σχήμα 2.2: Γαλβανοστατική οξείδωση ηλεκτροδίου ελάσματος Cu σε CuO, εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα  $I = 5$  mA για 715 s

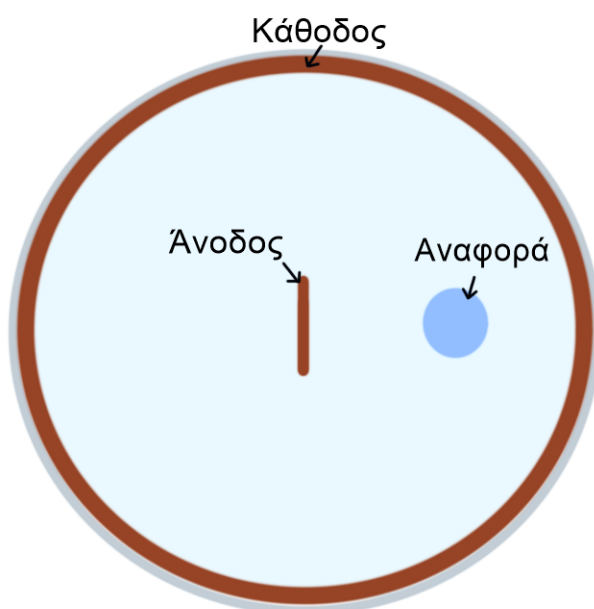
Στην Εικόνα 2.2 απεικονίζεται η γαλβανοστατική οξείδωση ηλεκτροδίου χαλκού διαστάσεων  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup> σε διάλυμα NaOH 0.5 M με αντίθετο ηλεκτρόδιο έλασμα χαλκού και

<sup>1</sup>Σύμφωνα με την IUPAC, θετικό ρεύμα αντιστοιχεί σε οξειδώσεις και αρνητικό σε αναγωγές.

ηλεκτρόδιο αναφοράς ηλεκτρόδιο Ag|AgCl KCl sat. Ως κελί χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως των 50 mL και η κάθοδος, δηλαδή το έλασμα χαλκού “τυλίχθηκε” εσωτερικά του ποτηριού ζέσεως, καλύπτοντας όλο το ύψος των τοιχωμάτων του (εικόνα 2.3). Στο κελί εφαρμόζεται ρεύμα  $I = 5 \text{ mA}$  με σκοπό να πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση (2.7) στο ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή στην άνοδο.



Στην κάθοδο πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του νερού (σχέση 2.8).



Σχήμα 2.3: Σκαρίφημα κάτοψης ηλεκτρολυτικού κελιού

Παρατηρείται ότι για χρόνο μέχρι περίπου 30 s το δυναμικό παραμένει σταθερό και περίπου ίσο με  $E = -0.25 \text{ V}$ . Έπειτα ακολουθεί κατακόρυφη αύξηση και αμέσως μετά μικρή μείωση του δυναμικού, το οποίο παραμένει πρακτικά σταθερό για άλλα 680 s στα  $E = -0.22 \text{ V}$ . Για χρόνο περίπου ίσο με  $t = 710 \text{ s}$  η κλίση της καμπύλης αυξάνεται απότομα και υποδεικνύει το πέρας της αντίδρασης, δηλαδή την ολοκλήρωση της κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με στρώμα  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  και την εκκίνηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (οξειδωση του διαλύτη).

Όταν το ηλεκτρόδιο αφαιρείται από το διάλυμα, φαίνεται ότι το χρώμα του από χάλκινο έχει πάρει το μπλε του υδροξυλίου χαλκού. Η κάλυψη είναι σχεδόν πλήρης

## 2.2. Προετοιμασία, Οξείδωση και Αφυδάτωση

με μικρή αστοχία στις ακμές του ελάσματος. Η αστοχία αυτή οφείλεται σε αποτυχία λείανσης του περιγράμματος του φύλλου, η οποία οδηγεί σε διαφορετική τραχύτητα ή υφή, με συνέπεια να απαιτείται διαφορετικής έντασης ρεύμα για την οξείδωσή τους. Έπειτα το δείγμα εισέρχεται σε φούρνο στους 150 °C για μισή ώρα. Μέσα στον φούρνο πραγματοποιείται η αντίδραση (2.9), δηλαδή η αφυδάτωση του και τελικά το δείγμα παίρνει μαύρο χρώμα.



Στις εικόνες 2.4, 2.5 και 2.6 παρουσιάζεται το δείγμα α) κατά την προετοιμασία β) μετά την οξείδωση γ) μετά τη θέρμανση.



Σχήμα 2.4: Δείγμα ηλεκτροδίου Cu μετά από λείανση με γυαλόχαρτο



Σχήμα 2.5: Δείγμα ηλεκτροδίου  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  μετά από γαλβανοστατική οξείδωση

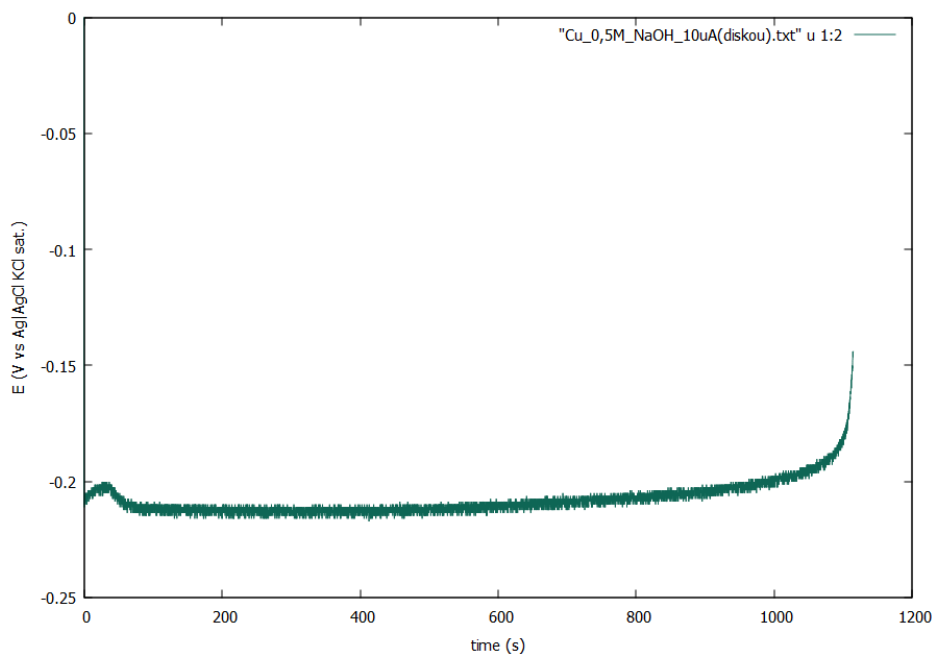


Σχήμα 2.6: Δείγμα ηλεκτροδίου  $\text{CuO}$  μετά από θέρμανση στους 150 °C

Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την δημιουργία του ηλεκτροδίου δίσκου με τις εξής διαφορές. Κατά την προετοιμασία το δείγμα απλά λειάνθηκε με γυαλόχαρτο και λόγω της πολύ μικρής επιφάνειάς του κατά την γαλβανοστατική οξείδωση εφαρμόστηκε ρεύμα πολύ μικρότερης έντασης, δηλαδή  $I = 10 \mu\text{A}$ . Η καμπύλη γαλβανοστατικής οξείδωσης για το ηλεκτρόδιο δίσκου φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Όπως και στην εικόνα 2.2, παρατηρείται αύξηση του δυναμικού μέχρι  $E = -0.2 \text{ V}$  τα πρώτα 30 s του πειράματος και έπειτα μείωση μέχρι να παραμείνει πρακτικά σταθερό σε δυναμικό  $E = -0.21 \text{ V}$  για χρόνο  $t = 1050 \text{ s}$ . Στο πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος ολοκληρώνεται η γαλβανοστατική οξείδωση του δείγματος και αρχίζει η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Μετά το δείγμα μπαίνει στον φούρνο για μισή ώρα στους 150 °C, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση (2.9).

Συγκρίνοντας τις εικόνες 2.2 και 2.7 παρατηρείται ότι οι χρόνοι ολοκλήρωσης της γαλβανοστατικής οξείδωσης διαφέρουν και μάλιστα ότι για το ηλεκτρόδιο δίσκου αυτός ο χρόνος είναι πολύ μεγαλύτερος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω της πυκνότητας ρεύματος, δηλαδή του πηλίκου  $i = \frac{I}{A}$ , όπου  $I$  το σταθερό ρεύμα που εφαρμόζεται σε mA και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε  $\text{cm}^2$ . Για το ηλεκτρόδιο πλάκας η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με  $i = 0.625 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  ενώ για το ηλεκτρόδιο δίσκου είναι ίση με  $i = 0.127 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ .





Σχήμα 2.7: Γαλβανοστατική οξείδωση ηλεκτροδίου δίσκου Cu σε CuO, εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα  $I = 10 \mu\text{A}$  για 1080 s

Φαίνεται λοιπόν ότι στην περίπτωση του ηλεκτροδίου πλάκας εφαρμόζεται μεγαλύτερη ένταση ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας (πυκνότητα ρεύματος). Είναι λοιπόν λογικό να ολοκληρωθεί η αντίδραση κάλυψής του ταχύτερα από την αντίδραση κάλυψης του ηλεκτροδίου δίσκου.

### 2.3 Υπολογισμός πάχους στρώματος κάλυψης-Νόμος του Faraday

Η μάζα και συνεπώς το πάχος του στρώματος κάλυψης του ηλεκτροδίου μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του Faraday[24], Εξ. (2.10).

$$\Delta m = -\frac{\nu_B I t M_R}{nF} \quad (2.10)$$

όπου  $\Delta m$  η μεταβολή της μάζας του δείγματος μετά το πέρας της οξείδωσης,  $\nu_B$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του υδροξειδίου του χαλκού της αντίδρασης (2.7) ίσος με -1,  $I$  το σταθερό ρεύμα που διέρχεται κατά την αντίδραση,  $t$  ο χρόνος που διήρκεσε η αντίδραση,  $n$  τα ηλεκτρόνια που ανταλλάχθηκαν (2 σε αυτή την αντίδραση) και  $F$  η σταθερά του Faraday ίση με  $96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ .

Θεωρώντας ότι το σχήμα του στρώματος  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  για το ηλεκτρόδιο με μορφή ελάσματος είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο, και ότι η πυκνότητά του ταυτίζεται με την

## 2.4. Παράμετροι που επηρεάζουν την κάλυψη και την αντοχή του στρώματος CuO

πυκνότητα του στερεού  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του στρώματος ως εξής:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{Ah} \Rightarrow h = \frac{m}{Ad} \quad (2.11)$$

όπου  $d$  η πυκνότητα του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $m$  η μάζα του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  που δημιουργήθηκε από την αντίδραση (2.7),  $A$  η επιφάνεια του στρώματος και  $h$  το ζητούμενο ύψος (πάχος) του στρώματος.

Αντικαθιστώντας τη μάζα από τον νόμο του Faraday, τελικά το ύψος (πάχος) του στρώματος υπολογίζεται από την σχέση (2.12).

$$h = -\frac{\nu_B I t M_R}{n F d A} \quad (2.12)$$

Πραγματοποιήθηκε πείραμα με δύο δείγματα ηλεκτροδίων σε μορφή ελάσματος (Δείγμα 1:  $A_1 = 1.7 \times 1.4 \text{ cm}^2$ , Δείγμα 2:  $A_2 = 1.8 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ) για τον υπολογισμό της πραγματικής απόκλισης από τον νόμο του Faraday και συνεπώς την απόδοση της αντίδρασης (2.7). Τα δείγματα, λοιπόν, αφού ζυγίστηκαν αρχικά ( $m_{1,\text{bef}} = 15.0341 \text{ g}$  και  $m_{2,\text{bef}} = 19.1619 \text{ g}$ ), οξειδώθηκαν γαλβανοστατικά υπό σταθερό ρεύμα  $I = 5 \text{ mA}$  για χρόνους  $t_1 = 700 \text{ s}$  και  $t_2 = 711 \text{ s}$ . Υπολογίζεται η θεωρητική αύξηση της μάζας των δειγμάτων από τον νόμο του Faraday (εξίσωση (2.10)) για  $\nu_B = -1$ ,  $M_R = 97.56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  και  $n = 2$  ίση με  $\Delta m_{1,\text{calc}} = 0.0018 \text{ g}$  και  $\Delta m_{2,\text{calc}} = 0.0018 \text{ g}$ .

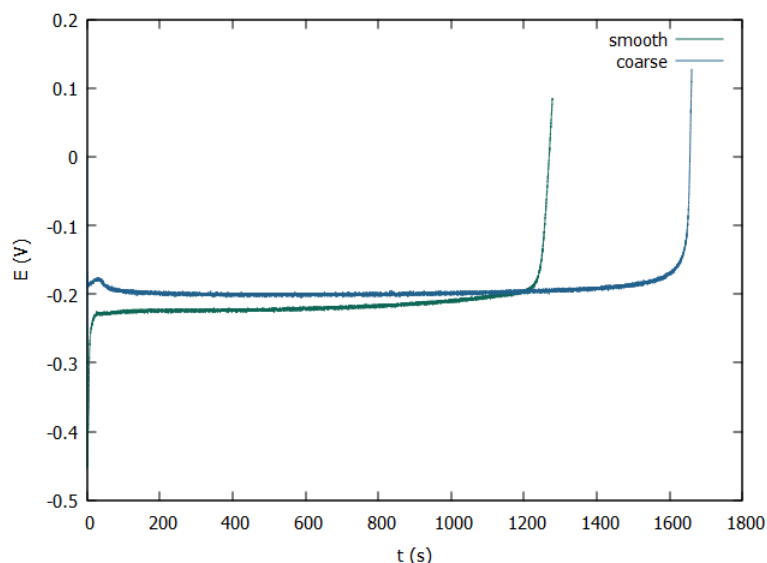
Μετά το τέλος της αντίδρασης τα δείγματα στεγνώθηκαν με αέριο άζωτο και θερμάνθηκαν στους  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  για 15 λεπτά για την απομάκρυνση όλης της υγρασίας και ξαναζυγίστηκαν ίσα με  $m_{1,\text{after}} = 15.0353 \text{ g}$  και  $m_{2,\text{after}} = 19.1630 \text{ g}$ . Δηλαδή η εκάστοτε μάζα του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  είναι  $\Delta m_{1,\text{exp}} = 0.0012 \text{ g}$  και  $\Delta m_{2,\text{exp}} = 0.0011 \text{ g}$ . Δηλαδή το σχετικό σφάλμα είναι σε κάθε περίπτωση  $\%AAD_1 = 33.3\%$  και  $\%AAD_2 = 38.8\%$  και συνεπώς η απόδοση του ρεύματος είναι  $\epsilon_1 = 66.6\%$  και  $\epsilon_2 = 61.1\%$ .

Από τα παραπάνω υπολογίζεται και το πάχος του στρώματος του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , θεωρώντας ότι είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι  $h_1 = 0.748 \text{ }\mu\text{m}$  και  $h_2 = 0.686 \text{ }\mu\text{m}$  σε κάθε πλευρά του ηλεκτροδίου με μορφή ελάσματος.

## 2.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την κάλυψη και την αντοχή του στρώματος CuO

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.2, κάποια δείγματα χαλκού περνούσαν από προετοιμασία τριψίματος ενώ κάποια όχι. Αυτό είχε επίδραση στο απαιτούμενο ρεύμα για την οξείδωσή τους, στην μορφή τους μετά την γαλβανοστατική οξείδωση και στην μορφή της καμπύλης της οξείδωσης της γλυκόζης. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που είχαν λειανθεί επαρκώς, απαιτούσαν πολύ μικρότερη ένταση ρεύματος για να οξειδωθούν, μέχρι και 3 τάξεις μεγέθους μικρότερη (από  $10 \text{ mA}$  σε  $10 \text{ }\mu\text{A}$ ). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το λείο μέταλλο έχει πολύ μικρότερη πραγματική επιφάνεια από το τραχύ, δηλαδή ότι μέσω της λείανσης απομακρύνθηκαν όλες οι ανισορροπίες

της επιφάνειάς του και λόγω πυκνότητας ρεύματος να απαιτείται μικρότερο ρεύμα για την οξείδωσή του. Αυτό προφανώς συνεπάγεται ότι αυξάνονται και οι χρόνοι οξείδωσης, όπως ορίζει ο νόμος του Faraday αν θεωρήσουμε ότι η συνολική μεταβολή (αύξηση) του πάχους του δείγματος παραμένει σταθερή για συγκεκριμένη επιφάνεια δείγματος σύμφωνα με την σχέση (2.12). Στην εικόνα 2.8 παρουσιάζεται η γαλβανοστατική οξείδωση ενός τελείως λείου και ενός πιο τραχέως δείγματος. Εκτός από το γεγονός ότι απαιτείται πενταπλάσια ένταση ρεύματος για την οξείδωση του τραχέως δείγματος, φαίνεται ότι και ο χρόνος αντίδρασης είναι μεγαλύτερος και συνεπώς επιβεβαιώνονται οι παραπάνω παρατηρήσεις.



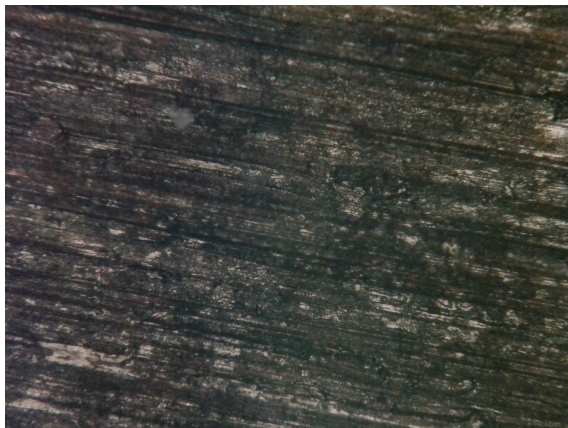
Σχήμα 2.8: Γαλβανοστατική οξείδωση τραχέως ηλεκτροδίου πλάκας Cu σε CuO, εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα  $I = 5 \text{ mA}$  για 1630 s και λείου ηλεκτροδίου πλάκας Cu σε CuO, εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα  $I = 1 \text{ mA}$  για 1230 s

## 2.5 Σύγκριση δομής δειγμάτων ηλεκτροδίων με οπτικό μικροσκόπιο

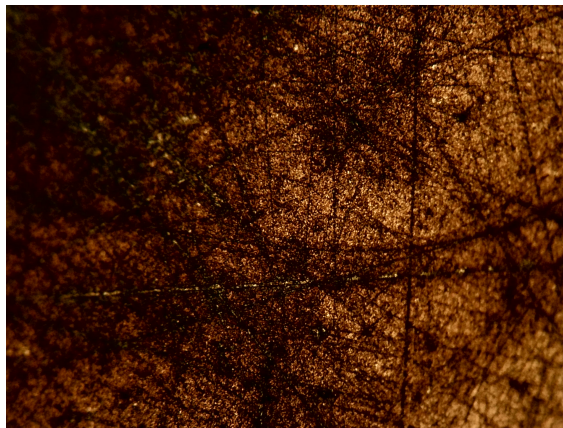
Παρατηρήθηκαν δείγματα ηλεκτροδίων Cu,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  και CuO σε οπτικό μικροσκόπιο, όπου τραβήχτηκαν φωτογραφίες για σύγκριση.

Στην εικόνα 2.9 απεικονίζεται ηλεκτρόδιο ελάσματος χαλκού που δεν έχει λειανθεί με γυαλόχαρτο παρά μόνο τριφτεί με τροχό για να καθαρίσει η επιφάνειά του. Είναι χαρακτηριστική η τραχεία επιφάνειά του και η ευθεία μορφή των ατελειών του. Στην εικόνα 2.10 απεικονίζεται ηλεκτρόδιο πλάκας χαλκού, το οποίο έχει λειανθεί με γυαλόχαρτο μέχρι το μέγεθος 4000. Φαίνεται πιο καθαρά το χάλκινο χρώμα του και οι ατέλειες της επιφάνειάς του είναι πιο λεπτές και προς διάφορες κατευθύνσεις. Από την σύγκριση των δύο εικόνων μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι το ηλεκτρόδιο της εικόνας 2.9 έχει

## 2.5. Σύγκριση δομής δειγμάτων ηλεκτροδίων με οπτικό μικροσκόπιο

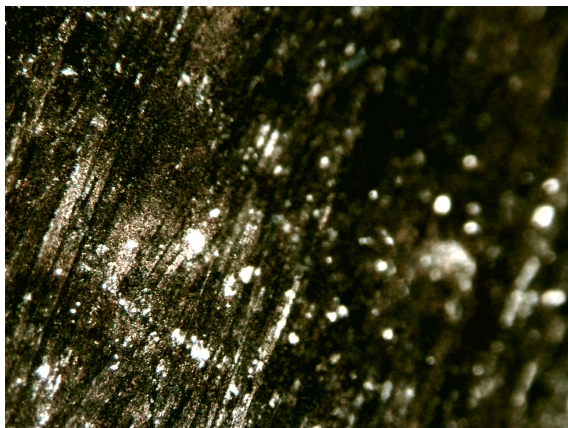


Σχήμα 2.9: Δείγμα τραχέως ηλεκτροδίου Cu σε x10 μεγέθυνση

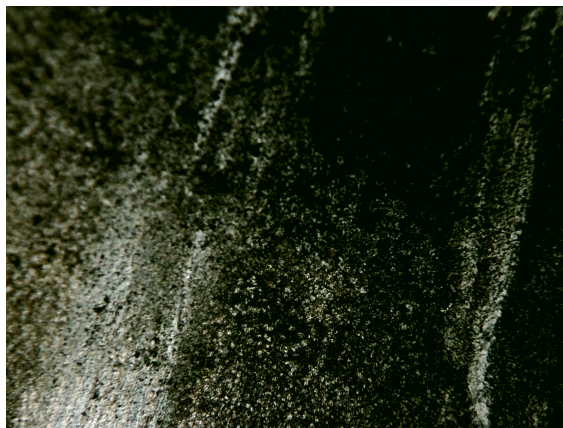


Σχήμα 2.10: Δείγμα λείου ηλεκτροδίου Cu σε x10 μεγέθυνση

μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο της εικόνας 2.10 και όπως συζητήθηκε στην παράγραφο 2.4 απαιτεί μεγαλύτερα ρεύματα για γαλβανοστατική οξείδωση.



Σχήμα 2.11: Δείγμα τραχέως ηλεκτροδίου CuO σε x10 μεγέθυνση



Σχήμα 2.12: Δείγμα λείου ηλεκτροδίου CuO σε x10 μεγέθυνση

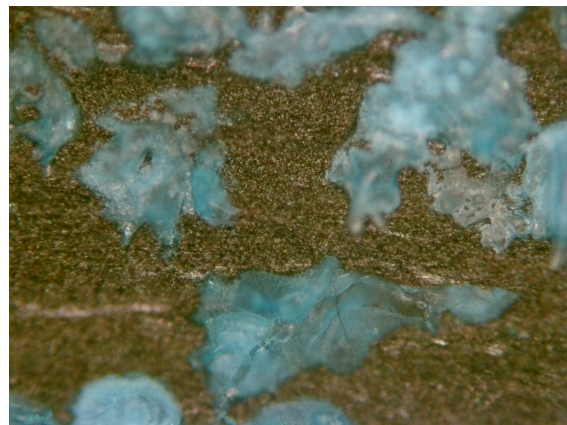
Στις εικόνες 2.11 και 2.12 που αποτελούν x10 μεγεθύνσεις μικροσκοπίου, συγκρίνονται ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού, το πρώτο τραχύ και το δεύτερο λείο μετά από τρίψιμο με γυαλόχαρτο κατά την προετοιμασία του. Όπως και στις παραπάνω εικόνες είναι σαφής η διαφορά της τραχύτητας των δύο επιφανειών. Δηλαδή στην εικόνα 2.11 φαίνεται η χαρακτηριστική γραμμική χάραξη της επιφάνειας ενώ στην εικόνα 2.12 φαίνεται ότι η επιφάνεια του χαλκού ήταν λεία, όμως η κάλυψη με το οξείδιο παρουσιάζει ανομοιομορφία ανά σημεία. Ακόμα σε αντίθεση με τις παραπάνω εικόνες, εδώ παρατηρείται το μαύρο χρώμα του οξειδίου του χαλκού και στις δύο περιπτώσεις.

Όπως αναφέρεται σε επόμενη παράγραφο, τα ηλεκτρόδια μετά από χρήση ή σε διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης ή σε πειράματα μεγάλης διάρκειας ή υψηλής τάσης παρουσιάζουν φθορές. Δηλαδή διαλύεται το οξείδιο και είναι εμφανής η χάλκινη επιφάνεια του δείγματος. Αυτό φαίνεται καθαρά στην εικόνα 2.13, όπου η δεξιά πλευρά

έχει το μαύρο χρώμα του οξειδίου του χαλκού ενώ η αριστερή πλευρά έχει υποστεί φθορά και το χρώμα της είναι πάλι χάλκινο. Σημειώνεται ότι η φθορά δεν είναι συστηματική πάνω στην επιφάνεια αλλά ακανόνιστη και ξεκινάει από τα εξωτερικά περιγράμματα του ηλεκτροδίου, κυρίως τις γωνίες, προς το εσωτερικό της επιφάνειάς του.



Σχήμα 2.13: Δείγμα λείου ηλεκτροδίου CuO που έχει φθαρεί περιφερειακά σε x10 μεγέθυνση



Σχήμα 2.14: Δείγμα τραχέως ηλεκτροδίου CuO που έχει φθαρεί κεντρικά σε x10 μεγέθυνση

Σε πειράματα μικρής διάρκειας αλλά υψηλής συγκέντρωσης γλυκόζης παρατηρείται φθορά στο ηλεκτρόδιο, η οποία είναι της μορφής της εικόνας 2.14. Στο κέντρο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου του χαλκού εμφανίζονται μπλε “κηλίδες”, οι οποίες πιθανώς να δημιουργούνται από υδροξείδιο του χαλκού, δηλαδή από επανοξείδωση του δείγματος στα δυναμικά του πειράματος. Παρατηρείται βέβαια επίσης ότι το πάχος των μπλε κηλίδων είναι μεγαλύτερο από το πάχος του υπόλοιπου ηλεκτροδίου που είναι καλυμμένο από οξείδιο του χαλκού. Μετά τη θέρμανση του δείγματος για δεύτερη φορά, έπειτα από την αντίδραση με γλυκόζη δηλαδή, φαίνεται ότι το πάχος των “κηλίδων” δεν αλλάζει, αλλά το δείγμα ξαναγίνεται μαύρο. Δηλαδή, όντως το μπλε υποδείκνυε ένυδρη μορφή οξειδίου του χαλκού ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) αλλά με μεγαλύτερη πυκνότητα από την αρχική, πριν αντιδράσει με την γλυκόζη.

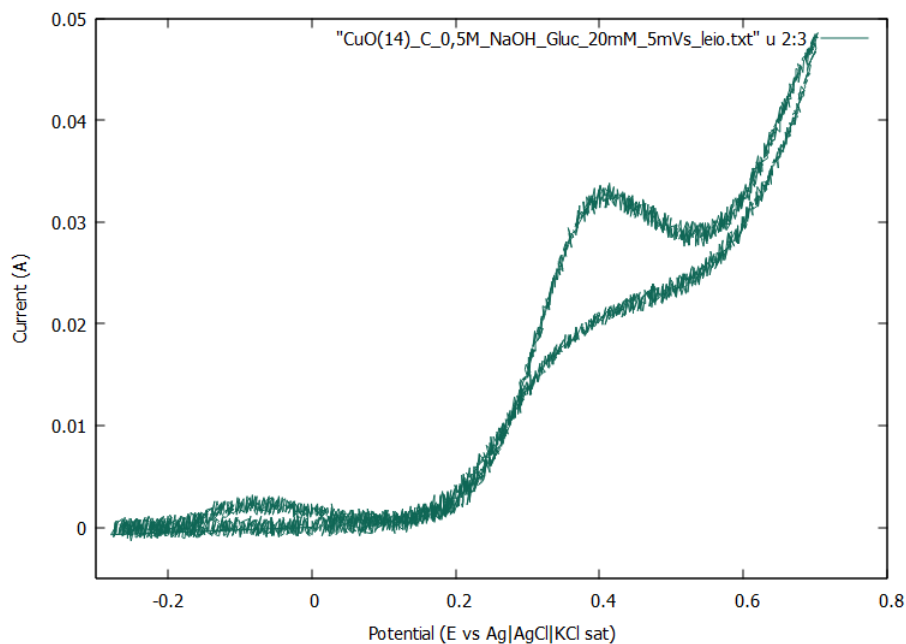
## Ηλεκτροχημική οξείδωση γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο CuO

### 3.1 Πειραματική διαδικασία οξείδωσης της γλυκόζης μέσω κυκλικής βολταμετρίας

Αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης (παρουσία καυστικού νατρίου) οξειδώνεται σε ηλεκτρολυτικό κελί με ηλεκτρόδιο εργασίας το ηλεκτρόδιο CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη (C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat. Τα ηλεκτρόδια είναι εμβαπτισμένα σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά από μία αρχική τιμή  $E_1$  σε μία τελική τιμή  $E_R$  και στη συνέχεια πίσω στην αρχική τιμή, με σταθερό ρυθμό (ταχύτητα σάρωσης),  $v$ . Κατά την σάρωση του δυναμικού καταγράφεται το ρεύμα και το πειραματικό αποτέλεσμα καταγράφεται ως μία καμπύλη ρεύματος ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Όπως και στην περίπτωση της γαλβανοστατικής τεχνικής του προηγούμενου κεφαλαίου, θετικό ρεύμα αντιστοιχεί σε οξειδώσεις και αρνητικό σε αναγωγές.

Στην εικόνα 3.1 παρατηρείται ότι πραγματοποιείται μια οξείδωση ανάμεσα στα δυναμικά  $E = -0.200$  V και  $E = 0.000$  V καθώς και ανάμεσα στα δυναμικά  $E = 0.200$  V και  $E = 0.550$  V. Η πρώτη οξείδωση μπορεί να σχετίζεται με την περαιτέρω οξείδωση / κάλυψη του ηλεκτροδίου εργασίας, καθώς σε επόμενους κύκλους δεν εμφανίζεται η ίδια καμπύλη σε αυτά τα δυναμικά. Για να επανεμφανιστεί, χρειάζεται να γίνει αναγωγή σε αρνητικότερα δυναμικά από του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, η οποία δεν οφείλει την ζητούμενη αντίδραση. Η δεύτερη οξείδωση αντιστοιχεί στην αντίδραση της γλυκόζης πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας προς παραγωγή προϊόντων. Παρατηρείται ότι ξεκινάει σε δυναμικό περίπου  $E = 0.200$  V και ο ρυθμός της γίνεται μέγιστος σε δυναμικό περίπου  $E = 0.400$  V. Έπειτα, μέχρι τα  $E = 0.550$  V μειώνεται ο ρυθμός αντίδρασης και αμέσως μετά την λήξη της, ξεκινάει η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου.

Παράμετροι που επηρεάζουν την μορφή της καμπύλης, δηλαδή το σημείο έναρξης της αντίδρασης και την εξάρτηση του ρυθμού της από το δυναμικό είναι η συγκέντρωση της γλυκόζης στο διάλυμα, το pH του διαλύματος ή η συγκέντρωση καυστικού νατρίου στο διάλυμα, η θερμοκρασία, το μέγεθος και η τραχύτητα του δείγματος.



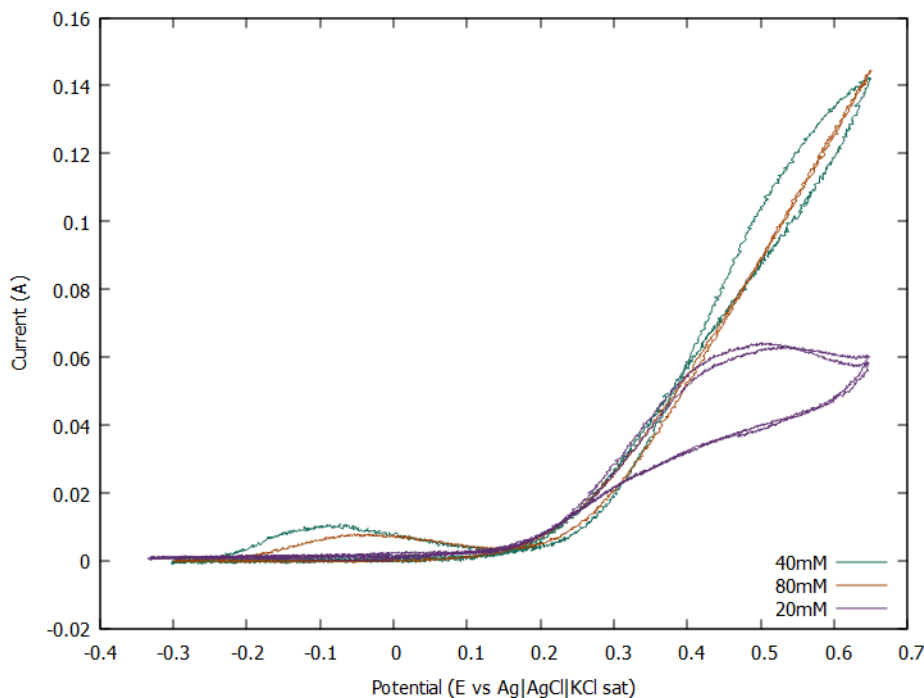
Σχήμα 3.1: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης 20 mM σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. για δυναμικά από  $E_i = -0.276$  V έως  $E_f = +0.700$  V με ταχύτητα σάρωσης  $10 \frac{mV}{s}$

### 3.1.1 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Συγκέντρωση γλυκόζης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε σταθερή θερμοκρασία 20 °C με σταθερή συγκέντρωση NaOH 0.5 M για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20 mM, 40 mM και 80 mM για ταχύτητα σάρωσης  $10 \frac{mV}{s}$  σε ηλεκτρόδιο διαστάσεων  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup>.

Στην εικόνα 3.2 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα της οξείδωσης της γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο CuO με αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και ηλεκτροδίο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat., για έναν κύκλο. Παρατηρείται ότι η οξείδωση της γλυκόζης σε κάθε περίπτωση αρχίζει περίπου σε δυναμικό  $E = +0.200$  V, στην περίπτωση συγκέντρωσης γλυκόζης ίση με 20 mM σε λίγο μικρότερο δυναμικό. Αυτό που αλλάζει σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της γλυκόζης στο διάλυμα είναι ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης δηλαδή η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό. Δηλαδή για συγκέντρωση 80 mM ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερος από ότι για διαλύματα συγκέντρωσης 40 mM και αντίστοιχα για 20 mM. Ακόμα φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της γλυκόζης, τόσο ανοδικότερα δηλαδή σε τόσο μεγαλύτερα δυναμικά μετατοπίζεται το πέρας της αντίδρασης. Για την χαμηλότερη συγκέντρωση η αντίδραση τελειώνει εκεί που η καμπύλη ξεκινάει να γίνεται κυρτή από κοίλη, περίπου για δυναμικό  $E = +0.600$  V, δηλαδή αρχίζει η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Για 40 mM παρατηρείται ότι σε δυναμικό  $E = +0.600$  V η καμπύλη αρχίζει να γίνεται κοίλη, δηλαδή πλησιάζει τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης, ενώ στο ίδιο δυναμικό για 80 mM η καμπύλη

### 3.1. Πειραματική διαδικασία οξείδωσης της γλυκόζης μέσω κυκλικής βολταμετρίας



Σχήμα 3.2: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat., για δυναμικά από  $E_i = -0.300$  V έως  $E_f = +0.650$  V για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20 mM, 40 mM και 80 mM με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

δεν εμφανίζει κάποια καμπυλότητα, δηλαδή ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης θα παρατηρηθεί σε αρκετά μεγαλύτερα δυναμικά. Το πείραμα δεν συνεχίστηκε σε μεγαλύτερα δυναμικά για να μην προκληθεί φθορά στο ηλεκτρόδιο.

Παρόλα αυτά σε πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας το ηλεκτρόδιο CuO φάνηκε να αποσυντίθεται περιμετρικά όσο αυξανόταν η συγκέντρωση της γλυκόζης. Σε κάποιες περιπτώσεις διαλυόταν το στρώμα CuO, αφήνοντας να φανεί το χάλκινο υπόστρωμα. Σε άλλες περιπτώσεις το ηλεκτρόδιο επανακαλυπτόταν πάνω από το στρώμα CuO με υλικό που γινόταν μπλε, υποδεικνύοντας ότι είναι κάποια μορφή ένυδρου οξειδίου χαλκού, πιθανά  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

#### 3.1.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Συγκέντρωση NaOH/pH

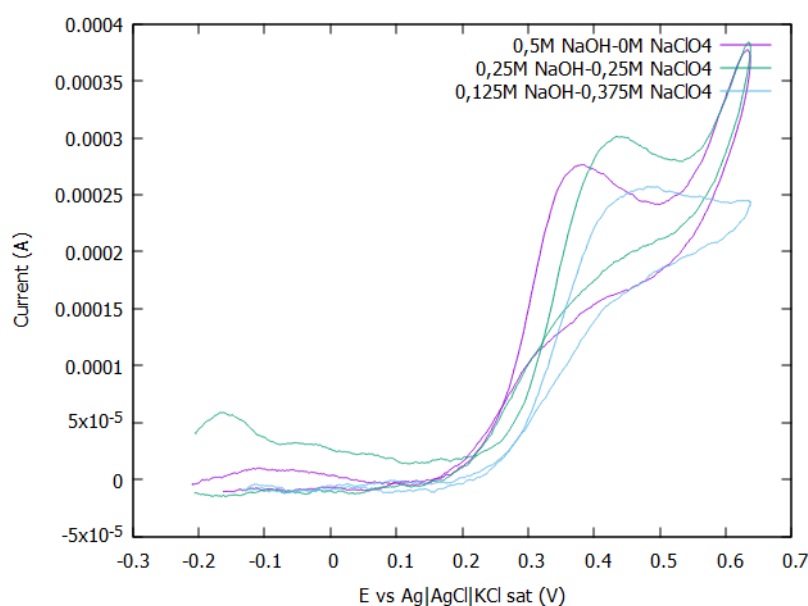
Το καυστικό νάτριο (NaOH) παίζει διττό ρόλο στα συγκεκριμένα πειράματα. Από την μία προσφέρει τα ιόντα που αυξάνουν την αγωγιμότητα του διαλύματος, ενώ από την άλλη ρυθμίζει το pH σε τιμές γύρω στο 13 για να επιτευχθεί το αλκαλικό pH που απαιτείται για την ζητούμενη αντίδραση. Πραγματοποιήθηκαν, λοιπόν, πειράματα στα



οποία ρυθμίζεται το pH ανάλογα με την συγκέντρωση του καυστικού νατρίου. Όμως για μικρότερες συγκεντρώσεις NaOH μειώνεται και η αγωγιμότητα του διαλύματος και συνεπώς και ο ρυθμός της αντίδρασης. Για αυτόν τον λόγο σε κάθε στάδιο προστίθεται στο διάλυμα και άλας NaClO<sub>4</sub>, ώστε να παραμένει η ιονική ισχύς του σταθερή. Η ιονική ισχύς ορίζεται από την σχέση (3.1).

$$I = \frac{1}{2} \sum z_k^2 c_k \quad (3.1)$$

Όπου  $z_k$  το φορτίο του ιόντος  $k$  και  $c_k$  η συγκέντρωση του στο διάλυμα. Επιλέχθηκε η ιονική ισχύς του διαλύματος να παραμείνει σταθερή και ίση με 0.5 M και συνεπώς πραγματοποιήθηκαν πειράματα για ζευγάρια συγκεντρώσεων NaOH – NaClO<sub>4</sub> (0.5 M-0 M, pH=13,40), (0.25 M-0.25 M, pH=13,01) και (0.125 M-0.375 M, pH=12,96) σε ηλεκτρόδιο διαστάσεων  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .



Σχήμα 3.3: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης συγκέντρωσης 20 mM σε διάλυμα NaOH-NaClO<sub>4</sub> με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat., για ζεύγη συγκεντρώσεων NaOH - NaClO<sub>4</sub> (0.5 M - 0 M), (0.25 M - 0.25 M) και (0.125 M - 0.375 M) με ταχύτητα σάρωσης  $5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$

Για προσθήκη μόνο καυστικού νατρίου τα αποτελέσματα του πειράματος είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 3.2 για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM. Η μόνη διαφορά αφορά τον ρυθμό της αντίδρασης και οφείλεται στην διαφορά του μεγέθους των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν στα δύο πειράματα. Δηλαδή για το πείραμα επίδρασης της συγκέντρωσης NaOH χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο δίσκου που έχει πολύ μικρότερη επιφάνεια από ότι ηλεκτρόδιο πλάκας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκόζης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται μικρότερες εντάσεις ρεύματος από αυτό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί και από τον νόμο του Faraday (εξίσωση (2.10)), δηλαδή επειδή το ηλεκτρόδιο

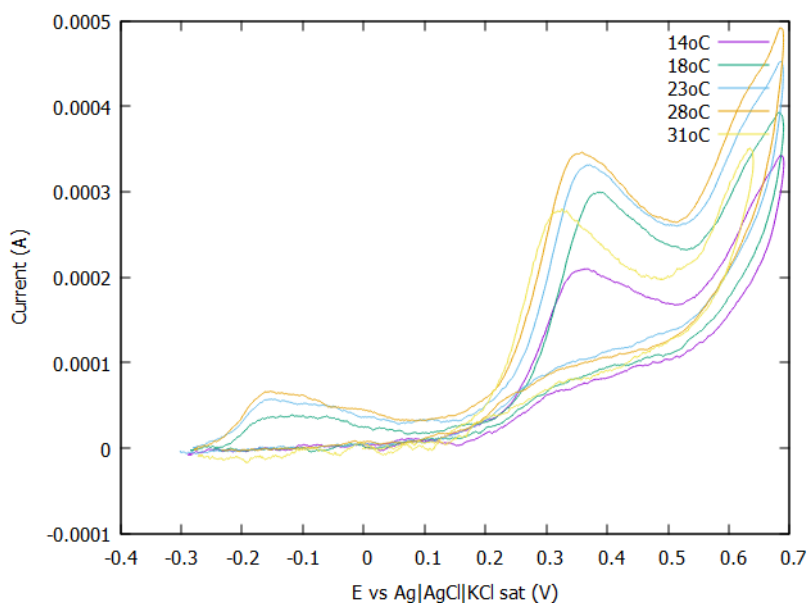
### 3.1. Πειραματική διαδικασία οξείδωσης της γλυκόζης μέσω κυκλικής βολταμετρίας

δίσκου έχει πολύ μικρότερη επιφάνεια, άρα και μάζα, από το ηλεκτρόδιο πλάκας, το διαπερνάνε πολύ μικρότερα ρεύματα.

Για μικρότερες συγκεντρώσεις NaOH και αντίστοιχα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NaClO<sub>4</sub> παρατηρείται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης και συνεπώς ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης παραμένει σταθερός αλλά όλη η αντίδραση μετατοπίζεται δεξιότερα (ανοδικότερα) στον άξονα των δυναμικών. Δηλαδή όσο μειώνεται η συγκέντρωση του NaOH, η ζητούμενη αντίδραση πραγματοποιείται όλο και αργότερα (σε πιο θετικά δυναμικά), δηλαδή είναι λιγότερο συμφέρουσα.

#### 3.1.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Θερμοκρασία

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας για διάλυμα καυστικού νατρίου 0.5 M και γλυκόζης 20 mM για δυναμικά από  $-0.250$  V έως  $+0.650$  V με ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο δίσκου CuO επιφάνειας  $0.00785$  cm<sup>2</sup>, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat., μέσα σε ψυκτικό / θερμαντικό μανδύα. Πραγματοποιήθηκαν πέντε πειράματα σε θερμοκρασίες  $T = 14, 18, 23, 28$  και  $31$  °C. Σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 3.4.



Σχήμα 3.4: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat για δυναμικά από  $E_i = -0.300$  V έως  $E_f = +0.650$  V για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM για θερμοκρασίες 14, 18, 23, 28 και 31 °C με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

Στην εικόνα 3.4 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, μετατοπίζεται το σημείο εκκίνησης της αντίδρασης πιο αριστερά (καθοδικότερα) στον άξονα των δυναμικών και

ταυτόχρονα αυξάνεται ο ρυθμός και συνεπώς ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης, με εξαίρεση την αντίδραση σε θερμοκρασία  $T = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ . Αυτό εξηγείται από την εξίσωση Arrhenius (σχέση 3.2):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} [25][23] \quad (3.2)$$

Όπου  $k$  η σταθερά της αντίδρασης της γλυκόζης προς παραγωγή προϊόντων,  $A$  ο παράγοντας συχνότητας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η σταθερά της αντίδρασης και συνεπώς ο ρυθμός της.

### 3.1.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Μέγεθος δείγματος

Πραγματοποιήθηκε κυκλική οξείδωση διαλύματος NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM με δύο ηλεκτρόδια CuO διαστάσεων  $1.6 \times 2.1 \text{ cm}^2$  και  $1.7 \times 2.5 \text{ cm}^2$  για δυναμικά από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μέχρι  $E = +0.650 \text{ V}$ . Στην περίπτωση του μικρού δείγματος, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{OC} = -0.254 \text{ V}$ , ενώ στην περίπτωση του μεγάλου δείγματος είναι  $V_{OC} = -0.256 \text{ V}$ . Η καμπύλη για έναν κύκλο παρουσιάζεται στην εικόνα 3.5

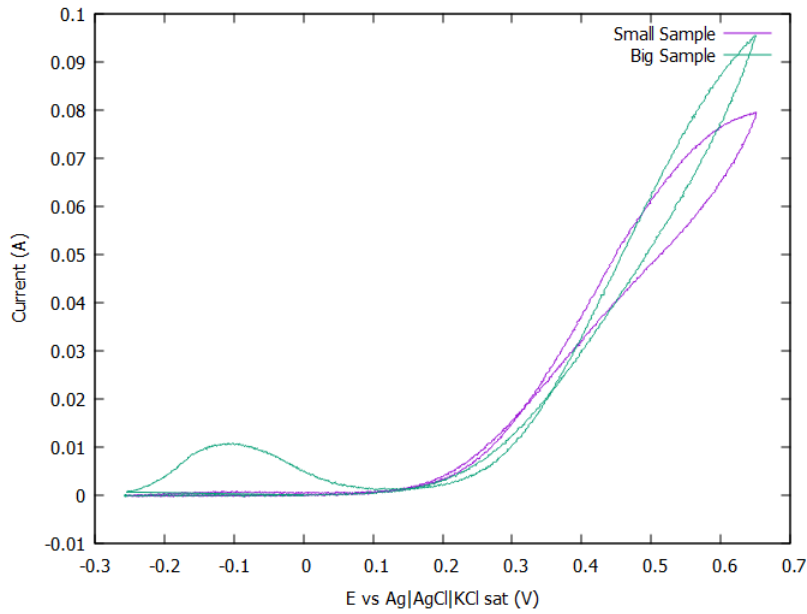
Παρατηρείται ότι η οξείδωση για το μικρό δείγμα ξεκινάει σε λίγο μικρότερα δυναμικά από ότι για το μεγάλο δείγμα. Ακόμα η καμπύλη προσιδιάζει την εικόνα 3.2, δηλαδή αύξηση του μεγέθους του ηλεκτροδίου έχει το ίδιο αποτέλεσμα στην αντίδραση με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε γλυκόζη. Μεγαλύτερο μέγεθος ηλεκτροδίου αυξάνει τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης, αφού για δυναμικό  $E = +0.650 \text{ V}$  ο ρυθμός για το μικρό ηλεκτρόδιο έχει φτάσει σχεδόν σε μέγιστο, ενώ για το μεγαλύτερο δείγμα φαίνεται ότι το μέγιστο θα φτάσει σε μεγαλύτερα δυναμικά. Το πείραμα δεν συνεχίστηκε σε πιο υψηλές τιμές τάσης, λόγω επικείμενης πρόκλησης φθοράς στα δείγματα.

### 3.1.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης: Τραχύτητα δείγματος

Μία ακόμα παράμετρος που μελετήθηκε είναι η τραχύτητα του ηλεκτροδίου σε σχέση με την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης. Πραγματοποιήθηκε το πείραμα που παρουσιάζεται στην παράγραφο 3.1 με δύο ηλεκτρόδια επιφάνειας  $2.8 \text{ cm}^2$  και  $2.4 \text{ cm}^2$  αντίστοιχα, το πρώτο με τραχεία επιφάνεια και το δεύτερο με λεία. Το κυκλικό βολταμογράφημα του πειράματος απεικονίζεται στην εικόνα 3.6.

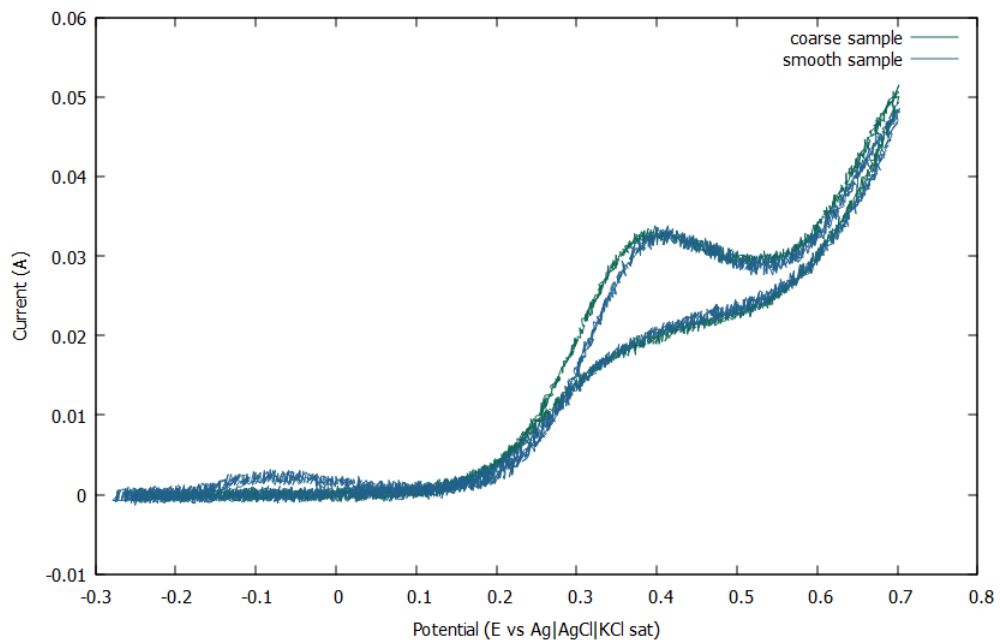
Παρατηρείται ότι οι καμπύλες είναι πανομοιότυπες, παρουσιάζοντας ίδιο σημείο εκκίνησης της αντίδρασης και ίδιο μέγιστο ρυθμό. Δηλαδή η αρχική λείανση του δείγματος

### 3.1. Πειραματική διαδικασία οξείδωσης της γλυκόζης μέσω κυκλικής βολταμετρίας



Σχήμα 3.5: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης σε διάλυμα NaOH 0.5 M, γλυκόζη 20 mM με δύο ηλεκτρόδια εργασίας CuO διαστάσεων  $1.6 \times 2.1 \text{ cm}^2$  και  $1.7 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat για δυναμικά από  $E_i = -0.254 \text{ V}$  έως  $E_f = +0.650 \text{ V}$  και  $E_i = -0.256 \text{ V}$  έως  $E_f = +0.650 \text{ V}$  αντίστοιχα με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s

κατά την προετοιμασία του δεν επηρεάζει με κάποιον τρόπο την αντίδραση της γλυκόζης.



Σχήμα 3.6: Ποτενσιοδυναμική οξείδωση γλυκόζης 20 mM σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. για δυναμικά από  $E_i = -0.300$  V έως  $E_f = +0.700$  V για λείο και τραχύ δείγμα CuO

## Κινητική μελέτη της οξειδωσης της γλυκόζης

### 4.1 Μέθοδος Tafel

Η βασική εμπειρική κινητική σχέση που συνδέει την πυκνότητα ρεύματος με το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι η εξής,

$$i = i_0 \prod_k \left( \frac{C_k}{C_k^*} \right)^{\gamma_k} \left( 10^{\frac{\eta}{\beta_a}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad (4.1)$$

όπου  $i_0$  η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής,  $\beta_a, \beta_c$  ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel και  $\gamma_k$  η τάξη του  $k$  συστατικού. Ο δείκτης  $k$  “τρέχει” για όλα τα χημικά είδη. Το σύμβολο  $\eta$  παριστάνει την υπέρταση  $\eta = E - E_{eq}$ .

Από τη σχέση αυτή είναι προφανές ότι μία ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως αν είναι γνωστά τα παραπάνω μεγέθη. Μία πειραματική μέθοδος προσδιορισμού των μεγεθών αυτών είναι η *μεθοδος Tafel*.

Σύμφωνα με τη μέθοδο Tafel, αρχικά σχηματίζεται το ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων και συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη. Τα ηλεκτρόδια είναι εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεδομένης σύστασης. Στη συνέχεια, το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με χαμηλή ταχύτητα σάρωσης  $v$ .<sup>1</sup> Η μεταβολή του δυναμικού γίνεται σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος (ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος) έτσι ώστε, κατά περίπτωση, να μπορεί να αγνοηθεί ο πρώτος ή ο δεύτερος εκθετικός όρος της Εξ. (4.1). Έτσι η εξάρτηση καθίσταται ημιλογαριθμική, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό των εκθετών Tafel. Επίσης, αν θεωρηθεί ότι κατά τη σάρωση του δυναμικού δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα η σύσταση, τότε οι συγκεντρώσεις παραμένουν πρακτικά σταθερές και από την αποτέμνουσα μπορεί να προσδιορισθεί η πειραματική πυκνότητα ρεύματος (βλ. επόμενη παράγραφος).

Η τάξη ενός συστατικού μπορεί να προσδιορισθεί αν η παραπάνω πειραματική διαδικασία επαναληφθεί για μεταβολή της σύστασης αυτού και μόνο του συστατικού. Η

---

<sup>1</sup>Η χαμηλή ταχύτητα σάρωσης επιτρέπει την καταγραφή φαρνταϊκών ρευμάτων και τον περιορισμό της συνεισφοράς των χωρητικών ρευμάτων.

εξάρτηση της πειραματικής πυκνότητας ρεύματος από τη συγκέντρωση του συστατικού επιτρέπει τον προσδιορισμό της τάξης ως προς αυτό, όπως θα δειχθεί στην επόμενη παράγραφο.

#### 4.2 Προσδιορισμός κινητικών μεγεθών

Οι κινητικές σταθερές της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της γλυκόζης (τάξη, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, συντελεστής Tafel) σε καταλυτικό ηλεκτρόδιο CuO βασίζονται στην υπόθεση ότι ισχύει η κινητική τύπου Tafel, δηλαδή ότι για ανοδικές υπερτάσεις ισχύει η εξίσωση 4.2.

$$i = i_{\text{exp}}^0 10^{\frac{\eta}{\beta_a}} \quad (4.2)$$

όπου  $\eta$  η υπέρταση ( $E - E_{\text{eq}}$ ) και  $\beta_a$  ο ανοδικός συντελεστής Tafel. Ο παράγοντας  $i_{\text{exp}}^0$  είναι η πειραματική πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής που σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής με τη σχέση,

$$i_{\text{exp}}^0 = i^0 \prod_k \left( \frac{c_k}{c_k^*} \right)^{\gamma_k} \quad (4.3)$$

όπου  $c_k$  η συγκέντρωση του συστατικού  $k$  και  $\gamma_k$  η τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό αυτό. Από τις παραπάνω σχέσεις διαπιστώνουμε ότι:

- Αν γίνει ένα πείραμα μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου και καταγραφεί ο λογάριθμος του ρεύματος υπό σταθερές συγκεντρώσεις των συστατικών, μπορεί να προσδιορισθεί ο ανοδικός συντελεστής Tafel (από την κλίση) και η πειραματική πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (από την αποτέμνουσα) για δεδομένη σύσταση διαλύματος. Δηλαδή για σταθερές συγκεντρώσεις των συστατικών,

$$\log i = \log i_{\text{exp}}^0 + \frac{\eta}{\beta_a} \Rightarrow \eta = -\beta_a \log i_{\text{exp}}^0 + \beta_a \log i$$

συνεπώς για την κλίση ισχύει,

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \beta_a$$

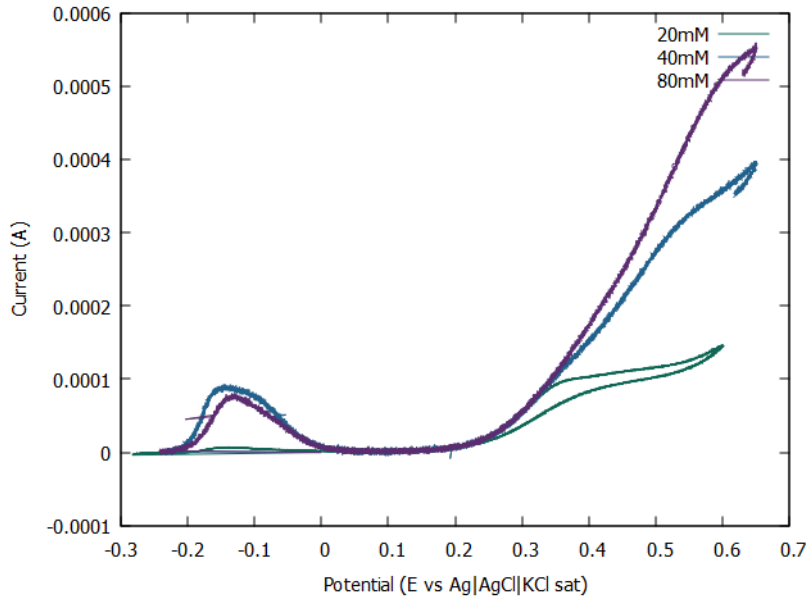
- Αν γίνει μία σειρά πειραμάτων για διαφορετική συγκέντρωση του συστατικού  $k$ , όπως παραπάνω, επιλεγεί μία συγκεκριμένη τιμή υπέρτασης για τα πειράματα αυτά και σχηματισθεί το διάγραμμα του λογαρίθμου της πυκνότητας ρεύματος (για τη δεδομένη υπέρταση) ως προς το λογάριθμο της συγκέντρωσης του συστατικού  $k$ , τότε μπορεί να προσδιορισθεί η τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό  $k$  (από την κλίση του διαγράμματος). Δηλαδή, για δεδομένη (σταθερή) τιμή

## 4.2. Προσδιορισμός κινητικών μεγεθών

της υπέρτασης, και σταθερές συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών εκτός από το είδος  $k$  έχουμε,

$$\frac{\partial \log i}{\partial \log c_k} = \frac{\partial \log i_{\text{exp}}^0}{\partial \log c_k} = \gamma_k$$

Αρχικά πραγματοποιείται ανοδικό πείραμα οξείδωσης για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20, 40 και 80 mM σε διάλυμα NaOH 0.5 M σε ηλεκτρόδιο εργασίας CuO διαστάσεων  $1.4 \times 1.7 \text{ cm}^2$ , αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat., με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1.



Σχήμα 4.1: Ανοδική οξείδωση γλυκόζης 20 mM, 40 mM, 80 mM σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. για δυναμικά έως  $E_f = +0.600 \text{ V}$  με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s

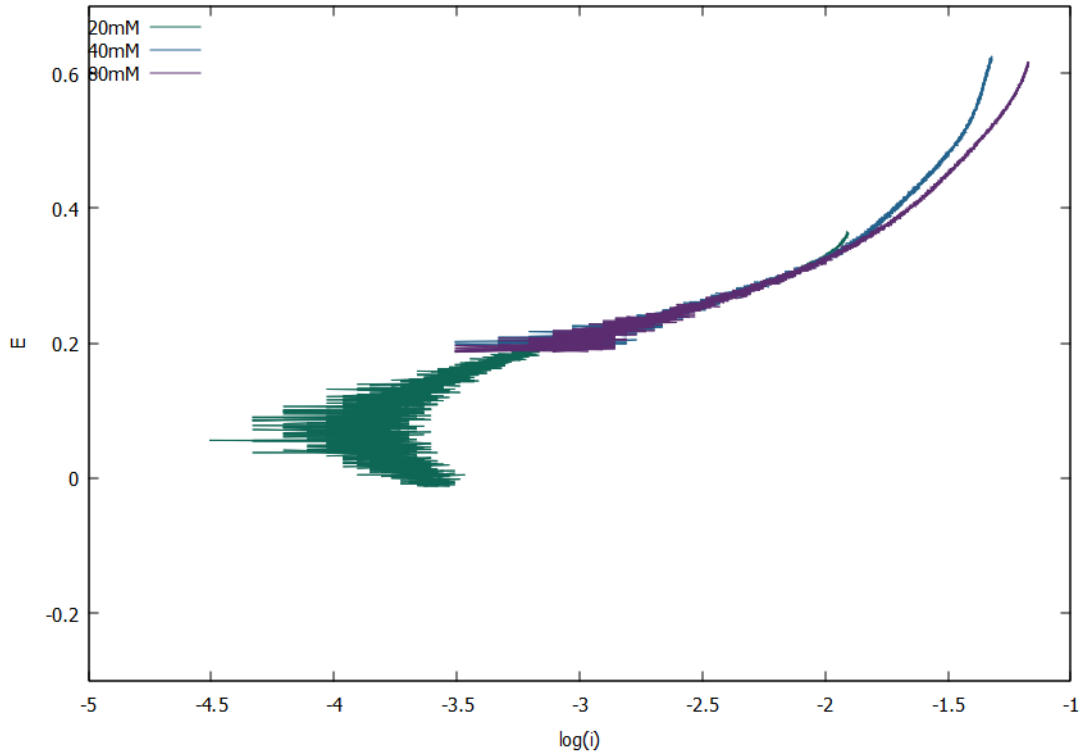
Με τα παραπάνω δεδομένα δημιουργείται η καμπύλη  $E - \log(i_0)$ , όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 4.3 και έπειτα εντοπίζεται η γραμμική περιοχή.

Εφαρμόζοντας γραμμικό fit της μορφής  $f_i(x) = ax + b \rightarrow E = f_i(\log(i)) = a \log(i) + b$  στα δεδομένα της εικόνας 4.2, υπολογίστηκαν οι συντελεστές  $a, b$  όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1 και βρέθηκε ότι η γραμμική περιοχή βρίσκεται ανάμεσα στα δυναμικά = 0.2 έως 0.3V

Ο συντελεστής  $a$  της παραπάνω συνάρτησης ισούται με τον ανοδικό συντελεστή Tafel  $\beta_a$  της παραπάνω σχέσης. Δηλαδή για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης στο διάλυμα ισχύει η σχέση 4.4

$$a = \beta_c = \frac{2.303RT}{a_n n F} \quad (4.4)$$





Σχήμα 4.2: Διάγραμμα  $E - \log(i)$  για ανοδική οξείδωση γλυκόζης 20 mM, 40 mM, 80 mM σε διάλυμα NaOH 0.5 M με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO, αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat., για δυναμικά έως  $E_f = +0.600$  V με ταχύτητα σάρωσης 1mV/s

Θεωρώντας ότι η θερμοκρασία σε κάθε πείραμα παραμένει σταθερή και ίση με  $T = 20^\circ\text{C}$  και ότι ο παράγοντας συμμετρίας  $a$  είναι ίσος με 0.5, υπολογίζεται ότι στην αντίδραση που μελετάται ανταλλάσσεται ένα ηλεκτρόνιο, δηλαδή  $n = 1$

Έπειτα επιλέγεται τιμή υπέρτασης  $\eta = 0.556\text{V}$ , στην οποία αντιστοιχούν οι τιμές του πίνακα 4.2 για το μέγεθος  $\log(i_{0,i})$ , σύμφωνα με την σχέση 4.5 καθώς και το μέγεθος  $\log(c_i)$ .

$$\log(i^0) = (E_{eq} - b)/\beta_a \quad (4.5)$$

όπου  $b$  η αποτέμνουσα της γραμμικής τάσης της σχέσης  $E = f_i(\log(i)) = a \log(i) + b$ .

Με τα δεδομένα του πίνακα 4.2 δημιουργήθηκε διάγραμμα  $\log(i_0) - \log(c)$ , (εικόνα 4.3), η κλίση του οποίου αποτελεί την τάξη της αντίδρασης της γλυκόζης. Δηλαδή, η τάξη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της γλυκόζης πάνω στο ηλεκτρόδιο είναι ίση με 1.

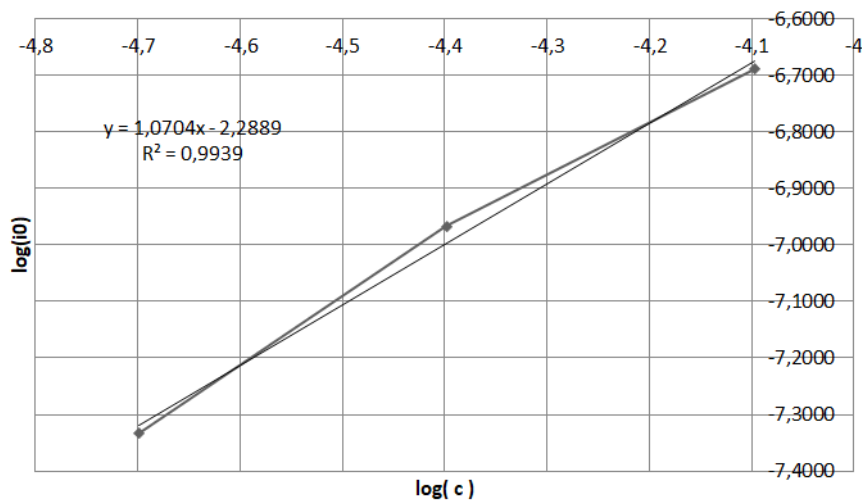
#### 4.2. Προσδιορισμός κινητικών μεγεθών

a,b/c	20mM	40mM	80mM
a	0.114633 ± 0.0064759	0.121818 ± 0.0005766	0.13501 ± 0.0005859
b	0.549806 ± 0.001232	0.565876 ± 0.001355	0.593944 ± 0.00138

Πίνακας 4.1: Συντελεστές a,b της συνάρτησης  $E = f_i(\log(i_0)) = a \log(i) + b$  για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20mM, 40mM και 80mM

A/A	20mM	40mM	80mM
$\log(i_{0,i})$	-7.3333	-6.9672	-6.6888
$\log(c_i)$	-4.6990	-4.3979	-4.0969

Πίνακας 4.2: τιμές  $\log(i_0)$  για  $E = 0.303V$  και  $\log(c_i)$  για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20mM, 40mM και 80mM



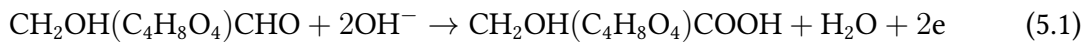
Σχήμα 4.3: Γραμμική σχέση  $\log(i_0) - \log(c)$  για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20mM, 40mM και 80mM σε ανοδικό πείραμα οξειδωσης



## Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

### 5.1 Αντιδράσεις κατά την ανοδική οξείδωση της γλυκόζης

Κατά την ανοδική οξείδωση της γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο οξειδίου του χαλκού από αλκάλικά διαλύματα, δύο είναι οι πιθανότερες αντιδράσεις. Μία από αυτές είναι η αντίδραση της γλυκόζης που είναι μία οξείδωση τουλάχιστον δύο ηλεκτρονίων,



Κατά την αντίδραση αυτή η αλδεϋδική ομάδα της γλυκόζης οξειδώνεται, όπου ο άνθρακας έχει αριθμό οξείδωσης +1, σε καρβοξύλιο, όπου ο άνθρακας έχει αριθμό οξείδωσης +3. Εφόσον συμβαίνει αυτή η αντίδραση, το προϊόν είναι το γλουκονικό οξύ. Αν και η αντίδραση αυτή είναι φαινομενικά απλή, μπορεί να συμβαίνει τουλάχιστον σε δύο ηλεκτροχημικά στάδια - στο κάθε ένα από τα οποία συμβαίνει η μεταφορά εντός ηλεκτρονίου - ή ακόμα να περιλαμβάνει αμιγώς χημικά στάδια. Για την αντίδραση (5.1) δεν υπάρχουν επαρκή θερμοδυναμικά ή κινητικά δεδομένα στη βιβλιογραφία.

Άλλη πιθανή αντίδραση που μπορεί να συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο οξειδίου του χαλκού είναι η ανοδική οξείδωση των υδροξυλίων,



Η αντίδραση αυτή είναι μία αντίδραση τεσσάρων ηλεκτρονίων που οδηγεί στην έκλυση αερίου οξυγόνου στην άνοδο. Για την αντίδραση αυτή έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί που περιλαμβάνουν τόσο ηλεκτροχημικά (ενός η περισσότερων ηλεκτρονίων) όσο και χημικά στάδια. Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης αυτής σε πρότυπες συνθήκες είναι  $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0.401 \text{ V}$ . Συνεπώς, σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, το δυναμικό ισορροπίας σε θερμοκρασία  $T = 298 \text{ K}$  και πίεση  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  θα καθορίζεται πλήρως από το pH,

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.229 - 0.059\text{pH} \quad (5.3)$$

Η παραπάνω σχέση υποδεικνύει ότι για pH 13 το δυναμικό ισορροπίας είναι  $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.460 \text{ V vs SHE}$  ή  $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.262 \text{ V vs Ag|AgCl KCl (sat)}$ . Οι τιμές αυτές αποτελούν την ελάχιστη τιμή δυναμικού ηλεκτροδίου που απαιτείται ώστε να μπορεί να συμβεί η αντίδραση (5.2).

## 5.2 Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση του μηχανισμού της οξειδωσης της γλυκόζης και στην εξαγωγή κινητικών δεδομένων. Προκειμένου να εφαρμοσθεί η μέθοδος αυτή, το ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων συνδέεται με ποτενσιοστάτη, όπου ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο του οξειδίου του χαλκού, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο μία ράβδος γραφίτη και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat})$  με δυναμικό  $0.198 \text{ V vs SHE}$ . Τα ηλεκτρόδια είναι εμβαπτισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Ο ποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος με γεννήτρια που παράγει εναλλασσόμενη τάση σταθερού πλάτους  $A_0$  και ελεγχόμενης γωνιακής συχνότητας  $\omega$  (impedance/gain phase analyzer). Ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας έτσι ώστε αυτό να λειτουργεί ως άνοδος,  $E_{\text{DC}}$ . Κάθε τιμή εφαρμοζόμενου δυναμικού διατηρείται σταθερή για 10 min και στην συνέχεια, επ' αυτού του δυναμικού εφαρμόζεται η εναλλασσόμενη τάση της γεννήτριας έτσι ώστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας να είναι,

$$E(t) = E_{\text{DC}} + A_0 \sin(\omega t) \quad (5.4)$$

όπου  $\omega = 2\pi f$  είναι η γωνιακή συχνότητα [rad/s] και  $f$  η συχνότητα [Hz=1/s]. Στη συγκεκριμένη εργασία του πλάτους ήταν  $A_0 = 10 \text{ mV}$  και η ελεγχόμενη συχνότητα  $f$  λάμβανε τιμές από 0.01 Hz έως 20 kHz. Υπό τις παραπάνω συνθήκες, η απόκριση του ποτενσιοστάτη είναι το χρονικά μεταβαλλόμενο ρεύμα,

$$I(t) = I_0 + A_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (5.5)$$

όπου  $\theta$  η διαφορά φάσης. Η συμπεριφορά του συστήματος μπορεί να αναλυθεί αν μελετηθεί η *εμπέδηση* του συστήματος, η οποία ορίζεται ως το πηλίκο του μετασχηματισμού Laplace της μεταβολής του δυναμικού ως προς το μετασχηματισμό Laplace της μεταβολής του ρεύματος,

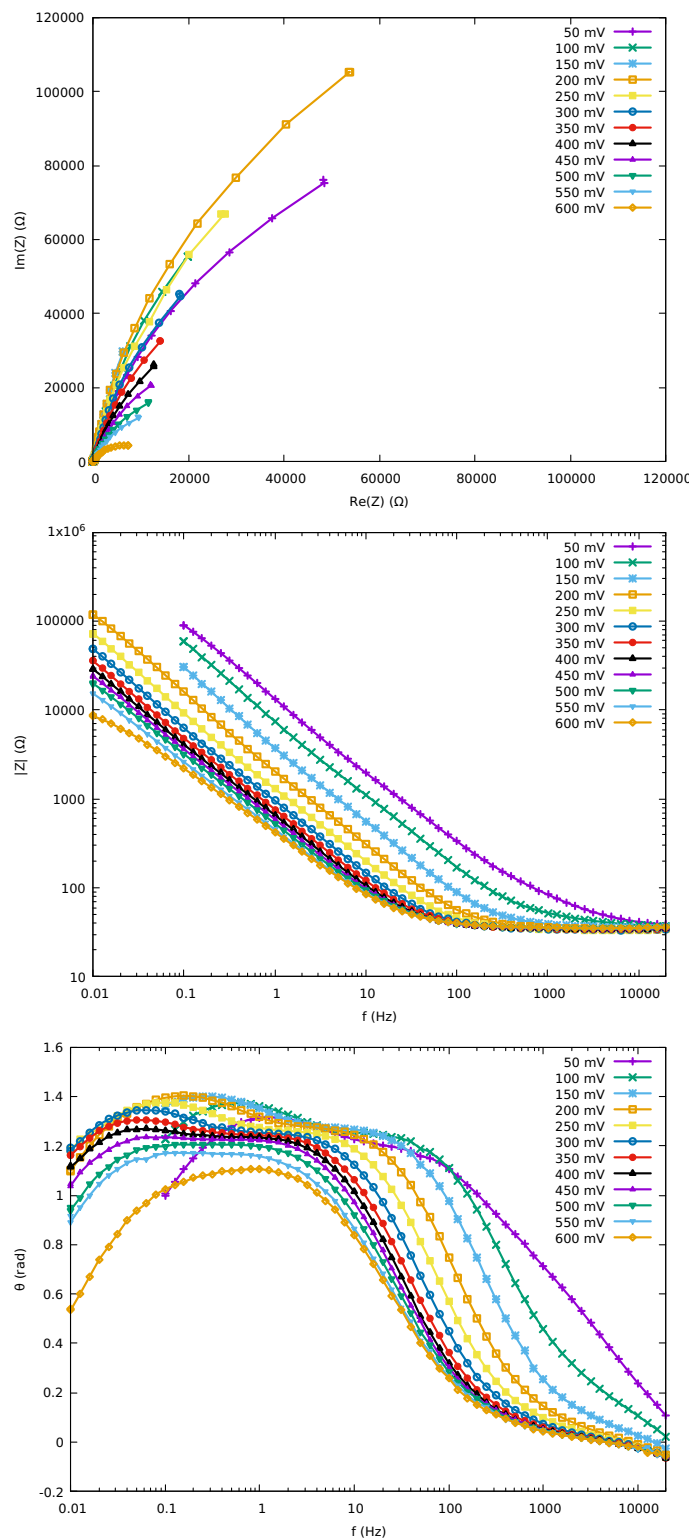
$$Z(\omega) = \frac{\mathcal{L}(\Delta E)}{\mathcal{L}(\Delta I)} \quad (5.6)$$

Προφανώς, η εμπέδηση έχει μονάδες αντίστασης [ $\Omega$ ] και είναι γενικά ένας μιγαδικός αριθμός. Μπορεί να παρασταθεί είτε στο επίπεδο  $\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$  (διάγραμμα Nyquist) είτε στα διαγράμματα  $|Z|$  vs  $f$  και  $\theta$  vs  $f$  (διαγράμματα Bode). Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί η Εξ. (5.6) για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων [26] [27] [28].

## 5.3 Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα

Η διερεύνηση ξεκινά από το απλούστερο δυνατό σύστημα, αυτό ενός ηλεκτροδίου  $\text{CuO}$  εμβαπτισμένο σε διάλυμα 0.5 M NaOH, απουσία γλυκόζης.

### 5.3. Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα



Σχήμα 5.1: Διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα CuO/0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού.

Στο Σχ. 5.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα αυτό. Στο διάγραμμα Nyquist διαπιστώνουμε ότι η εμπέδηση αποτελείται από ημιτελή ημικύκλια, η ακτίνα των οποίων εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στο διάγραμμα του μέτρου της εμπέδησης  $|Z|$  ως προς τη συχνότητα  $f$  διαπιστώνουμε ότι για υψηλές τιμές της συχνότητας η εμπέδηση είναι σταθερή, ανεξάρτητη της συχνότητας και ίση με την τιμή  $R_s \approx 36 \Omega$ . Για ενδιάμεσες τιμές συχνότητας, το μέτρο της εμπέδησης εξαρτάται από τη συχνότητα γραμμικά (στη λογαριθμική κλίμακα του σχήματος) ενώ για πολύ χαμηλές τιμές της συχνότητας η γραμμική εξάρτηση τείνει να διαταράσσεται. Οι εξαρτήσεις της εμπέδησης από τη συχνότητα είναι ακόμα πιο εμφανείς στο διάγραμμα της φάσης  $\theta$  ως προς της συχνότητα  $f$ . Παρατηρούμε ότι για υψηλές συχνότητες η φάση είναι σταθερή και πρακτικά μηδενική ενώ για ενδιάμεσες συχνότητες τείνει να γίνει πάλι σταθερή με τιμή περίπου 1.4 rad. Για πολύ χαμηλές συχνότητες η φάση μειώνεται και φαίνεται να έχει την τάση να λάβει μηδενική τιμή για πάρα πολύ χαμηλές τιμές της  $f$ .

Για να οδηγηθούμε σε κάποια μηχανιστικά συμπεράσματα από τα διαγράμματα αυτά, απαιτείται η εισαγωγή κάποιας φυσικής εικόνας ως μοντέλο του συστήματος. Είναι προφανές ότι στο σύστημα αυτό η μόνη πιθανή αντίδραση είναι αυτή της Εξ. (5.2). Ας υποθέσουμε ότι η αντίδραση αυτή, αν μπορεί να συμβεί, είναι πολύ αργή στο εύρος των δυναμικών που μελετώνται πειραματικά. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο του οξειδίου του χαλκού θα φέρεται ως ένα *ιδανικά πολώμενο ηλεκτρόδιο* δηλαδή ως πυκνωτής. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς απέχει από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, ο πυκνωτής αυτός θα βρίσκεται σε σειρά με ένα ωμικό αντιστάτη (το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που βρίσκεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς).

Αν θεωρήσουμε ότι ο πυκνωτής είναι ιδανικός, τότε το ρεύμα που θα περνάει από τον πυκνωτή θα είναι ανάλογο του ρυθμού μεταβολής του δυναμικού στα άκρα του,

$$I = C \frac{dE}{dt}$$

ή ισοδύναμα,

$$\Delta I = C \frac{\Delta E}{dt} \quad (5.7)$$

όπου  $C$  η χωρητικότητα του πυκνωτή, δηλαδή η *χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας*. Ας λάβουμε το μετασχηματισμό Laplace της Εξ. (5.7),

$$\mathcal{L}(\Delta I = Cj\omega\mathcal{L}(\Delta E)) \quad (5.8)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της εμπέδησης, Εξ. (5.6), η εμπέδηση του ιδανικού πυκνωτή είναι,

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.9)$$

όπου  $j = \sqrt{-1}$ . Το μέτρο της εμπέδησης του ιδανικού πυκνωτή  $|Z_C| = \sqrt{\text{Re}(Z_C)^2 + \text{Im}(Z_C)^2}$  είναι,

$$|Z_C| = \frac{1}{\omega C} \quad (5.10)$$

### 5.3. Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα

και η φάση του ιδανικού πυκνωτή  $\theta = \text{atan}(\text{Im}(Z_C)/\text{Re}(Z_C))$ ,

$$\theta = -\frac{\pi}{2} \quad (5.11)$$

Για την εμπέδηση ενός ωμικού αντιστάτη ισχύουν τα εξής. Αν το δυναμικό στα άκρα του είναι  $E$  και διαρρέεται από ρεύμα  $I$  τότε θα ισχύει,

$$E = IR_s$$

ή, ισοδύναμα  $\Delta E = \Delta IR_s$ . Είναι προφανές ότι για έναν ωμικό αντιστάτη,

$$Z_s = R_s \quad (5.12)$$

Προφανώς  $|Z_s| = R_s$  και  $\theta = 0$ .

Όντας πλέον γνωστές οι εμπεδήσεις, μπορεί να υπολογισθεί η συνολική εμπέδηση. Εφόσον τα δύο στοιχεία είναι σε σειρά, η συνολική εμπέδηση θα είναι  $Z = Z_C + Z_R$ , δηλαδή,

$$Z = \frac{1}{j\omega C} + R_s \quad (5.13)$$

Διαπιστώνουμε ότι το μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά το φάσμα EI, τουλάχιστον στο εύρος των συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 20 kHz. Κι αυτό γιατί:

- Για υψηλές συχνότητες, ο πρώτος όρος της Εξ. (5.13) τείνει στο μηδέν. Η εμπέδηση ταυτίζεται με την αντίσταση  $R_s = 36 \Omega$  και είναι ανεξάρτητη της συχνότητας. Το μέτρο της εμπέδησης είναι ίσο με  $R_s$  και η φάση είναι μηδενική.
- Για χαμηλές συχνότητες ο πρώτος όρος της Εξ. (5.13) γίνεται πολύ μεγαλύτερος από  $R_s$ , οπότε ο δεύτερος όρος μπορεί να αγνοηθεί. Το σύστημα φέρεται ως πυκνωτής με μέτρο,

$$\log |Z| = -\log 2\pi C - \log f$$

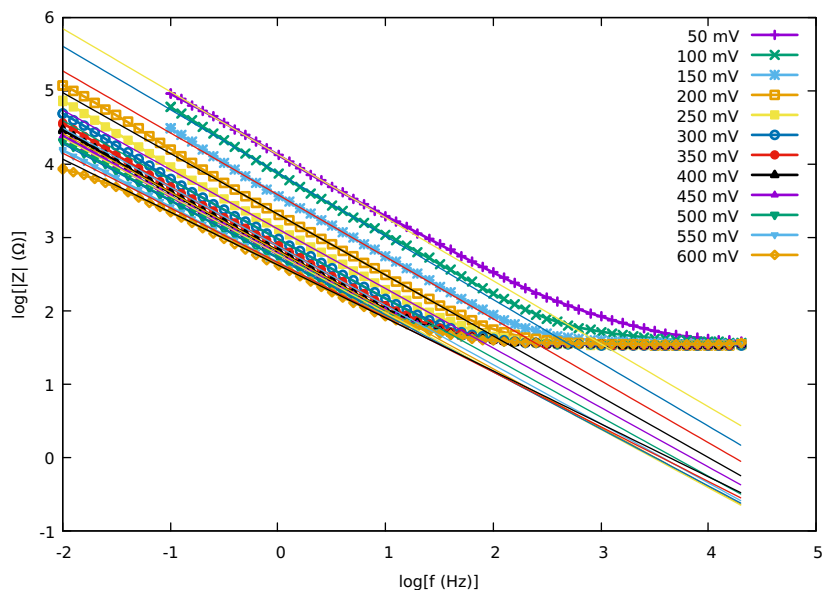
δηλαδή γραμμική εξάρτηση με κλίση -1. Η φάση θα είναι 1.57 rad.

Το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά τα φάσματα EI αλλά παρατηρείτε ότι η κλίση του διαγράμματος του μέτρου δεν είναι ακριβώς -1 και η φάση δεν είναι 1.57 rad. Αυτό συμβαίνει γιατί η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια δεν φέρεται πάντα ως ιδανικός πυκνωτής. Για να εισαχθεί η έννοια της μη ιδανικότητας, θεωρείται ότι η διεπιφάνεια περιγράφεται από ένα στοιχείο σταθερής φάσης (constant phase element), η εμπέδηση του οποίου δίνεται από τη σχέση,

$$Z_C = \frac{1}{(j\omega)^n C} \quad (5.14)$$

Για  $n = 1$  η διεπιφάνεια φέρεται ως ιδανικός πυκνωτής ενώ τιμές του  $n$  μικρότερες της μονάδας εκφράζουν την απόκλιση από την ιδανικότητα. Όταν  $n \neq 1$  οι μονάδες του  $C$





Σχήμα 5.2: Υπολογισμός της χωρητικότητας και της απόκλισης από την ιδανικότητα του συστήματος CuO/0.5 M NaOH.

δεν είναι  $[F]$  αλλά  $[F \cdot s^{n-1}]$ . Το μέτρο του στοιχείου σταθερής φάσης, όπως θα φαίνεται στο διάγραμμα Bode θα είναι,

$$\log |Z_C| = -\log 2\pi C - n \log f \quad (5.15)$$

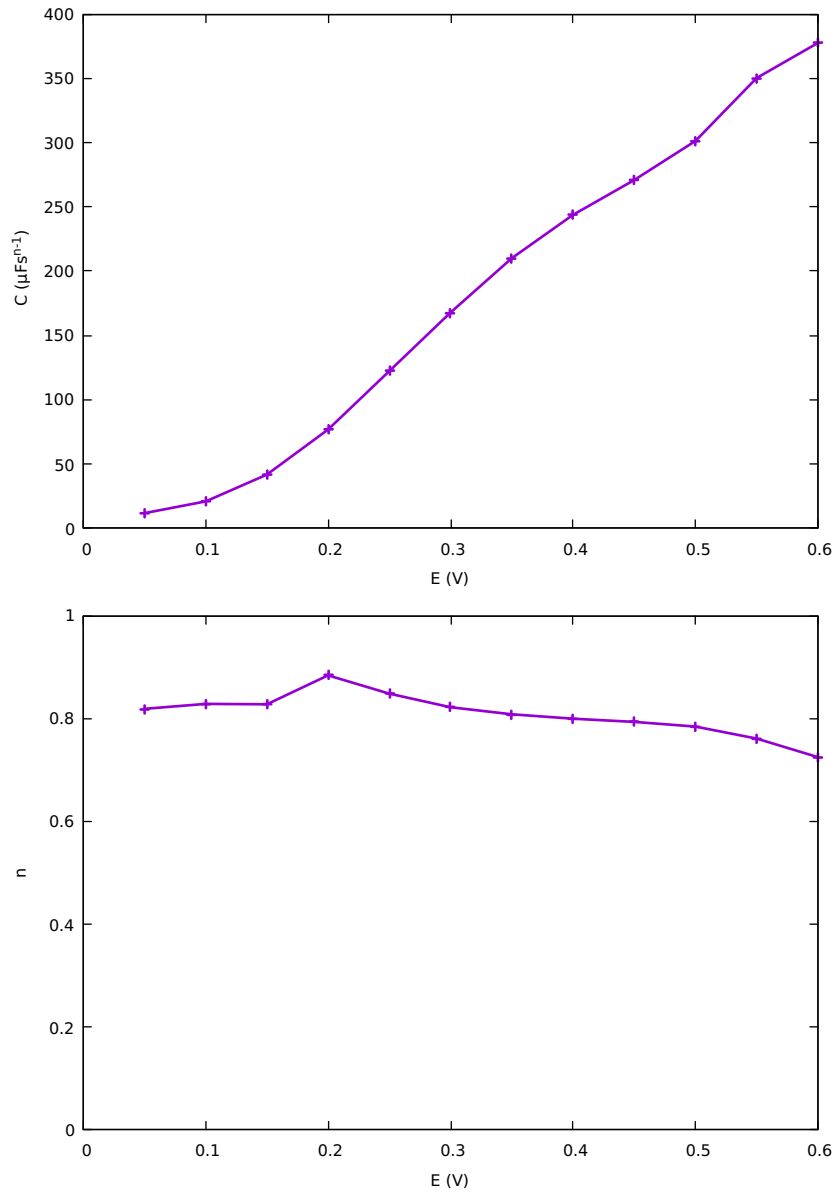
Συνεπώς, η απόκλιση από την ιδανικότητα  $n$  υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος και η “χωρητικότητα”  $C$  από την αποτέμνουσα. Ο προσδιορισμός των μεγεθών αυτών φαίνεται στο Σχ. 5.2.

Από την ανάλυση των διαγραμμάτων του Σχ. 5.2 προκύπτουν τα μεγέθη του Πίν. 5.1.

Από τα δεδομένα του Πίν. 5.1 διαπιστώνεται ότι η χωρητικότητα της διεπιφάνειας αυξάνει με αύξηση του δυναμικού προς ανοδικότερες τιμές. Αντίστοιχα, ο εκθέτης  $n$  μειώνεται φανερώοντας μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανικότητα για ανοδικότερες τιμές δυναμικού. Οι εξαρτήσεις αυτές παρουσιάζονται στο Σχ. 5.3.

Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου εξαρτάται δραστικά από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και κυμαίνεται από τα  $12 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$  (για χαμηλά ανοδικά δυναμικά) στα  $377 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$  (για υψηλά ανοδικά δυναμικά). Αυτή η δραστική μεταβολή κατά παραπάνω από μία τάξη μεγέθους μπορεί να ερμηνευθεί μόνο αν μεταβάλλεται η φύση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας κατά την ανοδική πόλωση του ηλεκτροδίου. Απλά μοντέλα, όπως το μοντέλο Stern δεν μπορεί να περιγράψει εύκολα τη μεταβολή αυτή, καθώς το διηλεκτρικό είναι το νερό με αποτελεσματική διηλεκτρική σταθερά μικρότερη αυτής του ελεύθερου ύδατος. Η μεταβολή που παρατηρείται στο σύστημα αυτό μπορεί να οφείλεται μόνο στην προσρόφηση/εκφόρση υδροξυλίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου που έχει ως απο-

### 5.3. Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα



Σχήμα 5.3: Εξάρτηση της χωρητικότητας (πάνω) και του δείκτη  $n$  (κάτω) από το δυναμικό του ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα 0.5 M NaOH

Πίνακας 5.1: Τιμές χωρητικότητας και απόκλισης από την ιδανικότητα του συστήματος CuO/0.5 M NaOH.

$E$ (V)	$C$ (F·s <sup><math>n-1</math></sup> )	$n$
0.05	$1.190 \times 10^{-5}$	0.818
0.1	$2.107 \times 10^{-5}$	0.828
0.15	$4.192 \times 10^{-5}$	0.827
0.2	$7.691 \times 10^{-5}$	0.883
0.25	$1.223 \times 10^{-4}$	0.848
0.3	$1.678 \times 10^{-4}$	0.821
0.35	$2.101 \times 10^{-4}$	0.807
0.4	$2.438 \times 10^{-4}$	0.799
0.45	$2.708 \times 10^{-4}$	0.793
0.5	$3.012 \times 10^{-4}$	0.784
0.55	$3.501 \times 10^{-4}$	0.760
0.6	$3.774 \times 10^{-4}$	0.724

τέλεσμα τη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς και συνεπώς τη μεταβολή της χωρητικότητας.

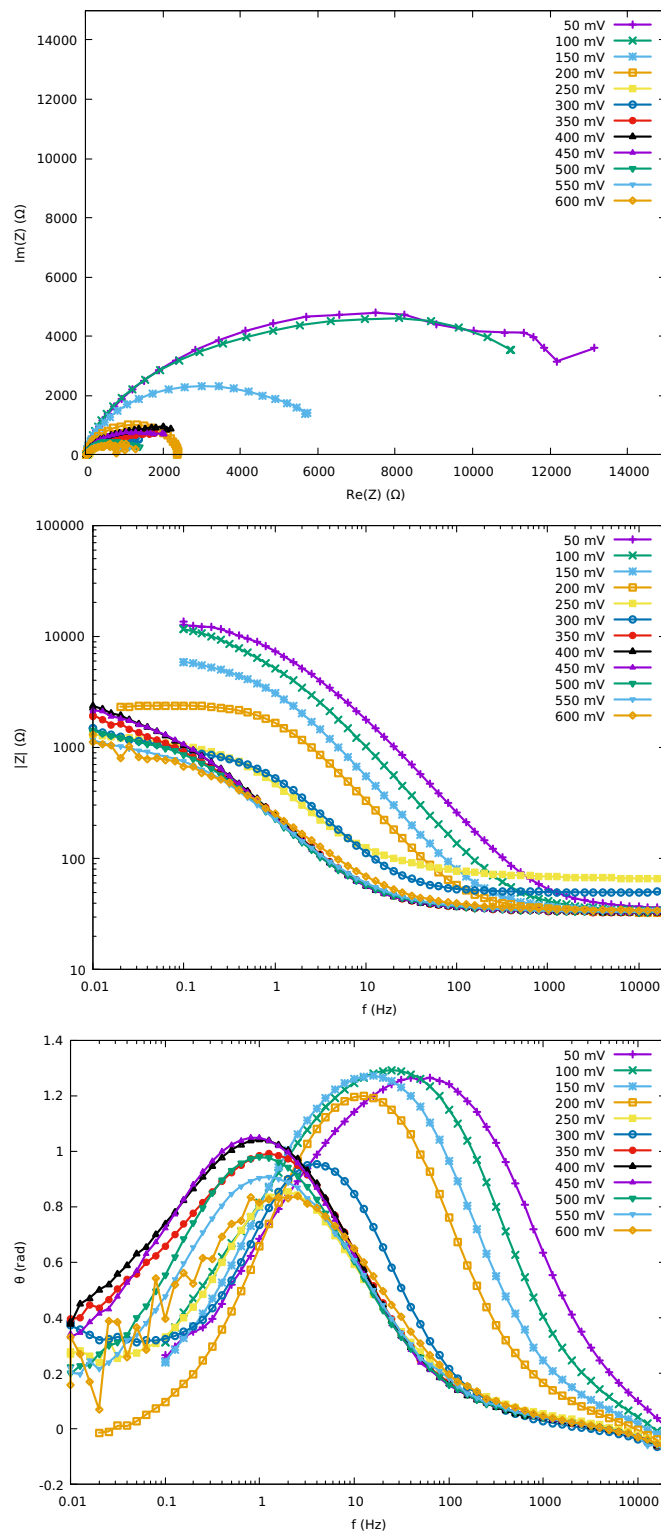
#### 5.4 Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιασθούν τα φάσματα EI του συστήματος CuO/20 mM γλυκόζη 0.5 M NaOH. Για το σύστημα αυτό αναμένεται η συνεισφορά τόσο της αντίδρασης οξειδωσης της γλυκόζης, Εξ. (5.1), όσο και της οξειδωσης των υδροξυλίων, Εξ. (5.2).

Τα διαγράμματα Nyquist και Bode του συστήματος CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH παρουσιάζονται στο Σχ. 5.4. Ευθύς εξ' αρχής διαπιστώνεται ότι η προσθήκη της γλυκόζης τροποποίησε δραστικά την ηλεκτροχημική απόκριση, αν συγκριθούν το σχήμα αυτό με το Σχ. 5.1, όπου απουσιάζει η γλυκόζη. Το διάγραμμα Nyquist αποτελείται από σχεδόν κλειστά ημικύκλια σε όλο το εύρος των δυναμικών. Σε ότι αφορά το μέτρο της εμπέδησης, αυτό είναι ανεξάρτητο της συχνότητας για υψηλές τιμές αυτής, εξαρτάται γραμμικά για ενδιάμεσες τιμές και τείνει να γίνει ανεξάρτητη αυτής σε χαμηλές συχνότητες (για δυναμικά από 50 έως 200 mV) ή να έχει λιγότερο δραστική γραμμική εξάρτηση (για δυναμικά από 250 έως 600 mV). Η φάση είναι μηδενική κι ανεξάρτητη της συχνότητας για υψηλές τιμές αυτής, τείνει σε μηδενική τιμή για πολύ χαμηλές τιμές ενώ στο εύρος δυναμικού από 50 έως 200 mV τείνει στην τιμή 1.3 rad περίπου. Στο εύρος δυναμικού από 250 έως 600 mV η αντίστοιχη τιμή είναι 1.1 rad περίπου. Η αντίσταση του διαλύματος κυμαίνεται από 35 έως 65 Ω.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει το συμπέρασμα ότι η απόκριση του συ-

#### 5.4. Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης



Σχήμα 5.4: Διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού.

Πίνακας 5.2: Τιμές χωρητικότητας και απόκλισης από την ιδανικότητα του συστήματος CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH.

$E$ (V)	$C$ (F·s <sup><math>n-1</math></sup> )	$n$
0.05	$1.268 \times 10^{-5}$	0.838
0.1	$2.241 \times 10^{-5}$	0.854
0.15	$4.022 \times 10^{-5}$	0.857
0.2	$6.979 \times 10^{-5}$	0.837
0.25	$3.376 \times 10^{-4}$	0.645
0.3	$2.934 \times 10^{-4}$	0.644
0.35	$6.517 \times 10^{-4}$	0.690
0.4	$6.492 \times 10^{-4}$	0.729
0.45	$6.708 \times 10^{-4}$	0.737
0.5	$7.016 \times 10^{-4}$	0.699
0.55	$7.049 \times 10^{-4}$	0.645
0.6	$6.385 \times 10^{-4}$	0.573

στήματος μπορεί να διαχωρισθεί σε δύο διαστήματα δυναμικού, αυτό από 50 έως 200 mV και αυτό από 250 έως 600 mV. Οι τιμές της χωρητικότητας και της απόκλισης από την ιδανικότητα μπορούν να υπολογιστούν και πάλι από την Εξ. (5.15). Η διαδικασία φαίνεται στο Σχ. 5.5.

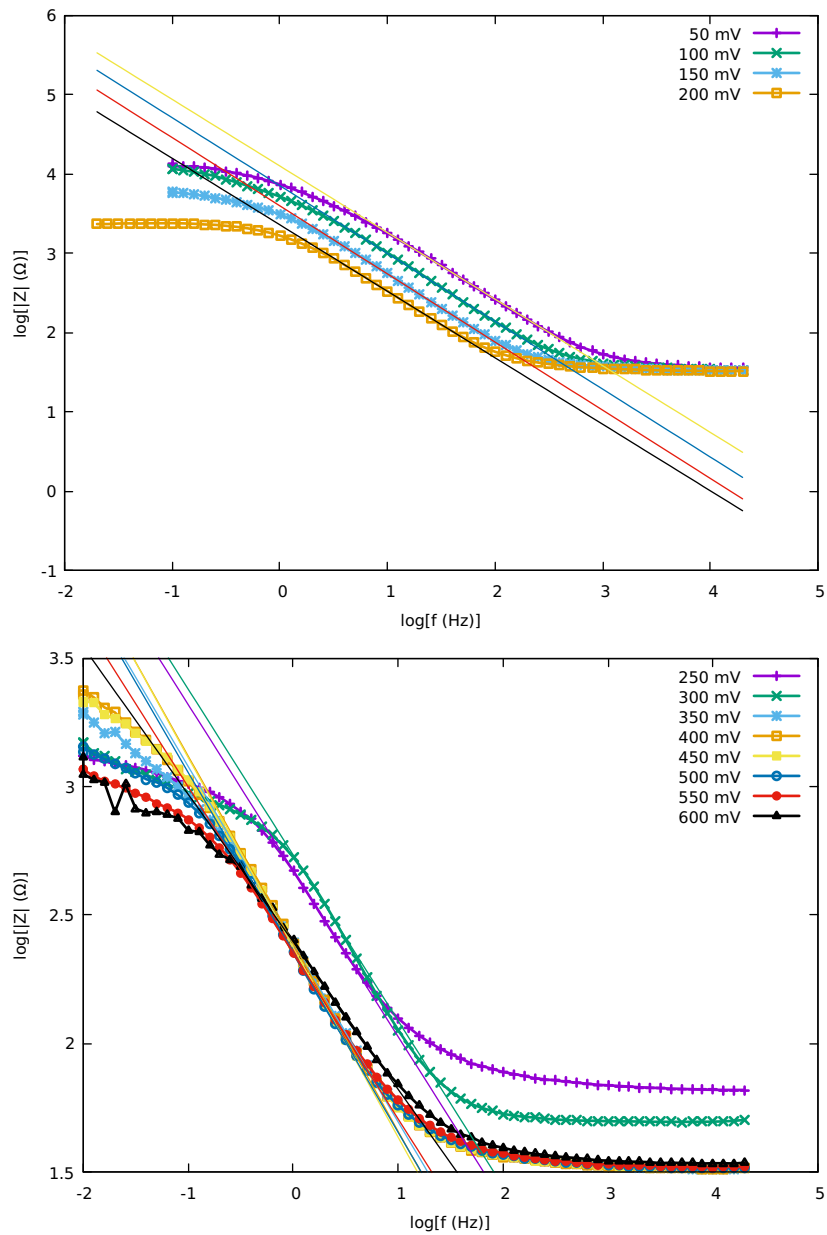
Και στην περίπτωση αυτή διαπιστώνεται εξάρτηση της χωρητικότητας και του δείκτη ιδανικότητας από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Οι αντίστοιχες τιμές παρουσιάζονται στο Πίν. 5.2.

Ενδιαφέρον από άποψη μηχανισμού αποτελεί η σύγκριση των τιμών της χωρητικότητας για το σύστημα παρουσία και απουσία γλυκόζης. Οι αντίστοιχες εξαρτήσεις παρουσιάζονται στο Σχ. 5.6.

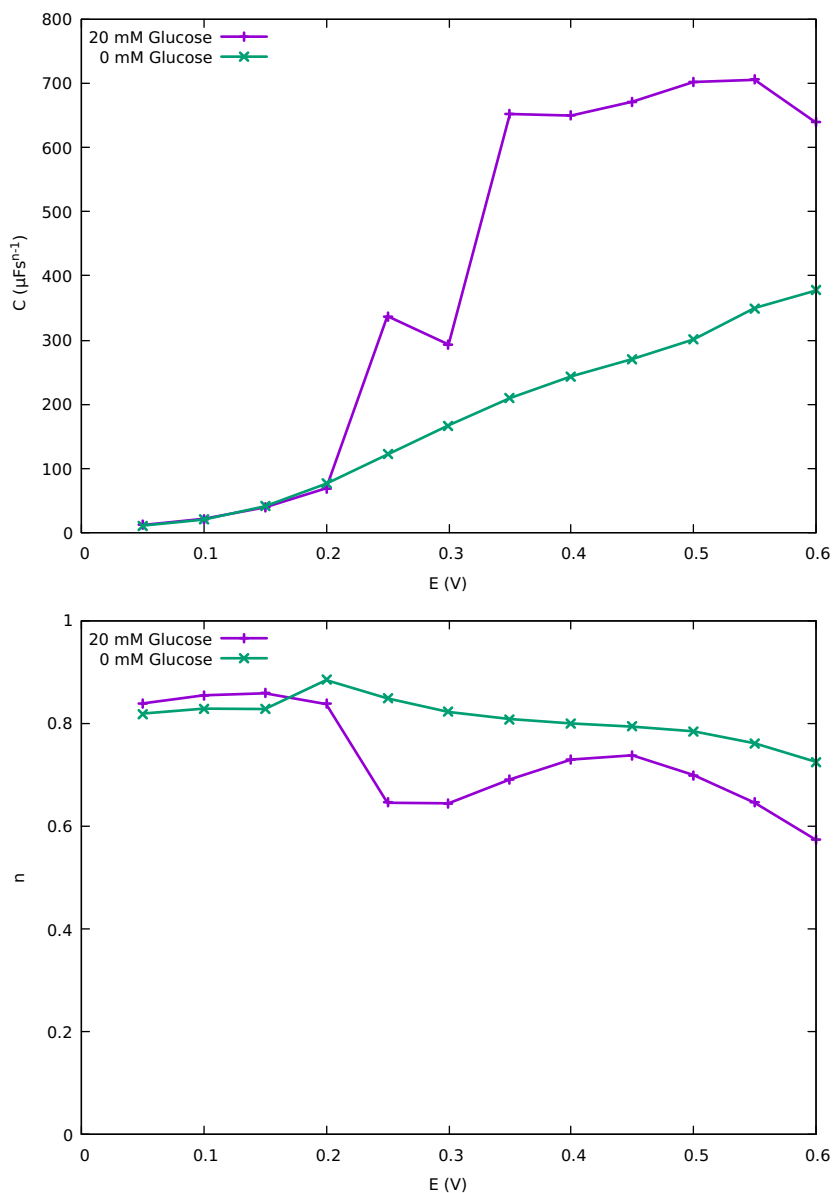
Παρατηρώντας στο σχήμα αυτό διαπιστώνεται ότι στο εύρος δυναμικού από 50 έως 200 mV η απόκλιση φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της ύπαρξης της γλυκόζης στο διάλυμα. Αντίθετα, στο εύρος δυναμικού από 250 έως 600 mV οι διαφορές είναι εμφανείς παρουσία της γλυκόζης στο διάλυμα. Είναι ακόμα ενδιαφέρον ότι η συμμετοχή της γλυκόζης στις δράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα εμφανίζονται πλησίον της τιμής που θερμοδυναμικά προβλέπεται η αντίδραση οξείδωσης των υδροξυλίων, βλ. Εξ. (5.2), δηλαδή την τιμή  $E_{O_2/OH^-} = 0.262 \text{ V vs Ag|AgCl KCl (sat)}$ . Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης σχετίζεται με την αντίδραση οξείδωσης των υδροξυλίων, η οποία συχνά συμβαίνει μέσω της προσρόφησης υδροξυλίων στην επιφάνεια των καταλυτικών ηλεκτροδίων.

Τέλος, για να ολοκληρωθεί η περιγραφή των φασμάτων EI του συστήματος παρουσία γλυκόζης, θα πρέπει να θεωρηθεί ότι σε όλο το εύρος ανοδικών δυναμικών από 50 έως 600 mV, η οξείδωση της γλυκόζης μπορεί να συμβεί με ρυθμό που είναι ανάλογος

#### 5.4. Φάσματα EI ηλεκτροδίου οξειδίου του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης



Σχήμα 5.5: Προσδιορισμός της χωρητικότητας και της απόκλισης από την ιδανικότητα του συστήματος CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού.



Σχήμα 5.6: Εξάρτηση της χωρητικότητας και του δείκτη ιδανικότητας του συστήματος CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH (μωβ καμπύλη) και του συστήματος CuO/0.5 M NaOH (πράσινη καμπύλη), σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού.

### 5.5. Επαναληψιμότητα για διαφορετικά ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού

του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα. Η εμπέδηση που σχετίζεται με αυτή τη διεργασία θα είναι,

$$R_{ct} = \frac{\partial \Delta E}{\partial \Delta I} \quad (5.16)$$

και θα βρίσκεται παράλληλα της εμπέδησης του πυκνωτή. Συνεπώς, η συνολική εμπέδηση θα είναι,

$$Z = R_s + \frac{Z_C R_{ct}}{Z_C R_{ct}} \quad (5.17)$$

δηλαδή,

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (j\omega)^n C R_{ct}} \quad (5.18)$$

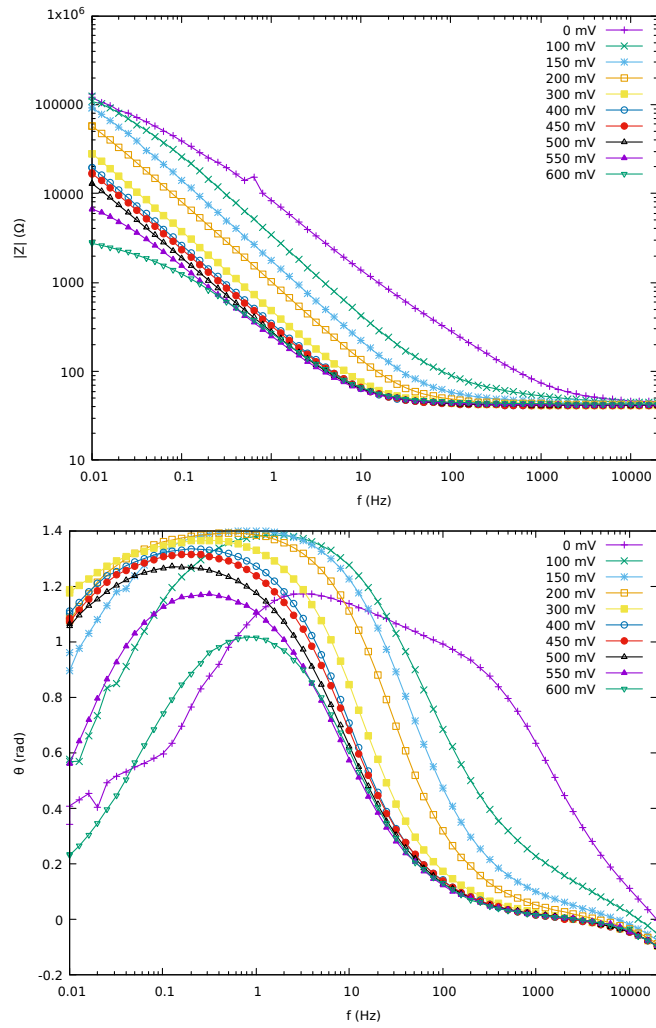
Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό,

- Για υψηλές συχνότητες, ο δεύτερος όρος τείνει στο μηδέν, οπότε  $Z = R_s$ . Η εμπέδηση θα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας και η φάση ίση με το μηδέν.
- Για χαμηλές συχνότητες, ο όρος  $j\omega C$  είναι πολύ μικρότερος της μονάδας, οπότε η εμπέδηση θα είναι  $Z = R_s + R_{ct}$ . Η εμπέδηση θα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας και η φάση ίση με το μηδέν.
- Για ενδιάμεσες συχνότητες η λογαριθμική εξάρτηση του μέτρου από τη συχνότητα θα είναι γραμμική με κλίση  $n$ . Η φάση θα εξαρτάται από τον δείκτη απόκλισης από την ιδανικότητα  $n$ .

### 5.5 Επαναληψιμότητα για διαφορετικά ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού

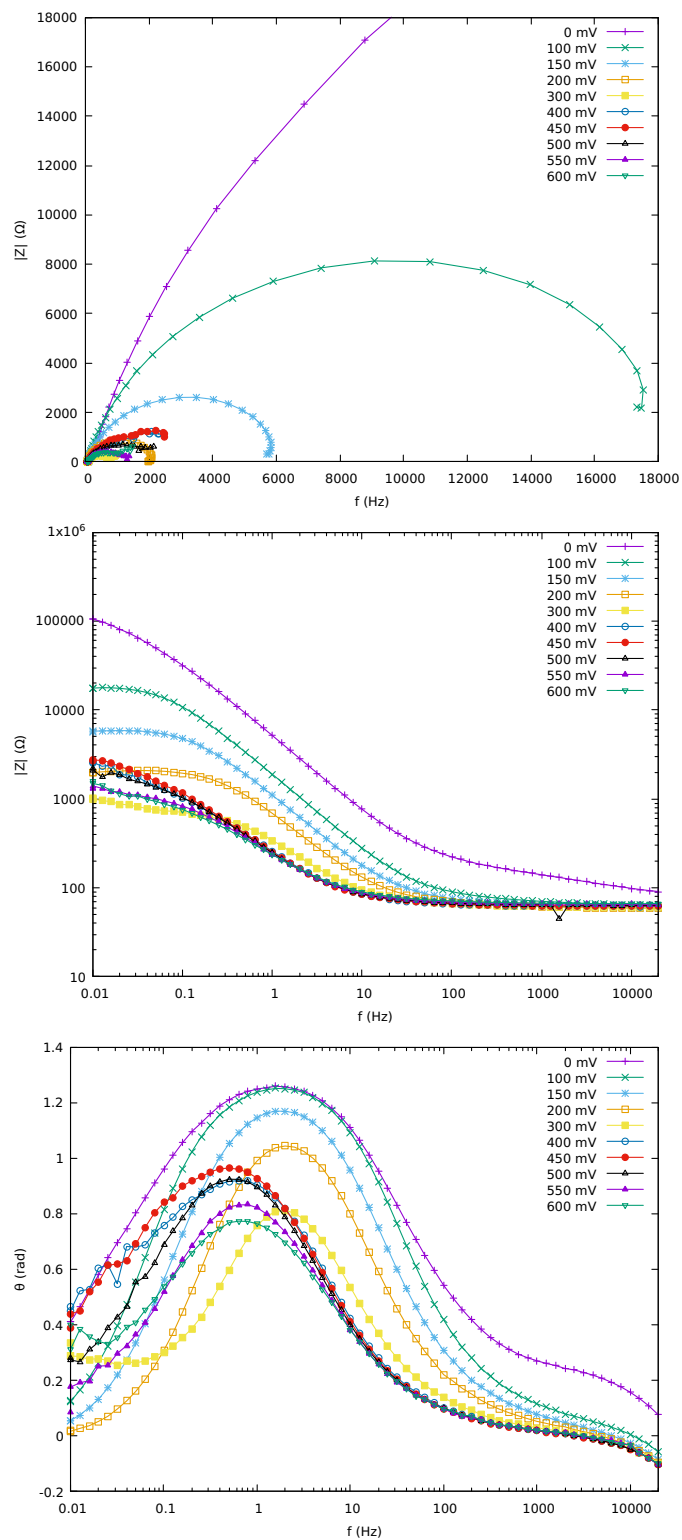
Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα φασματοσκοπίας ΕΙ για διαφορετικές παρτίδες ηλεκτροδίων χαλκού και χρόνους πόλωσης 1 min αντί των 10 min των προηγούμενων παραγράφων. Η οπτική σύγκριση των σχημάτων υποδεικνύει την επαναληψιμότητα των φαινομένων που αναλύθηκαν παραπάνω.





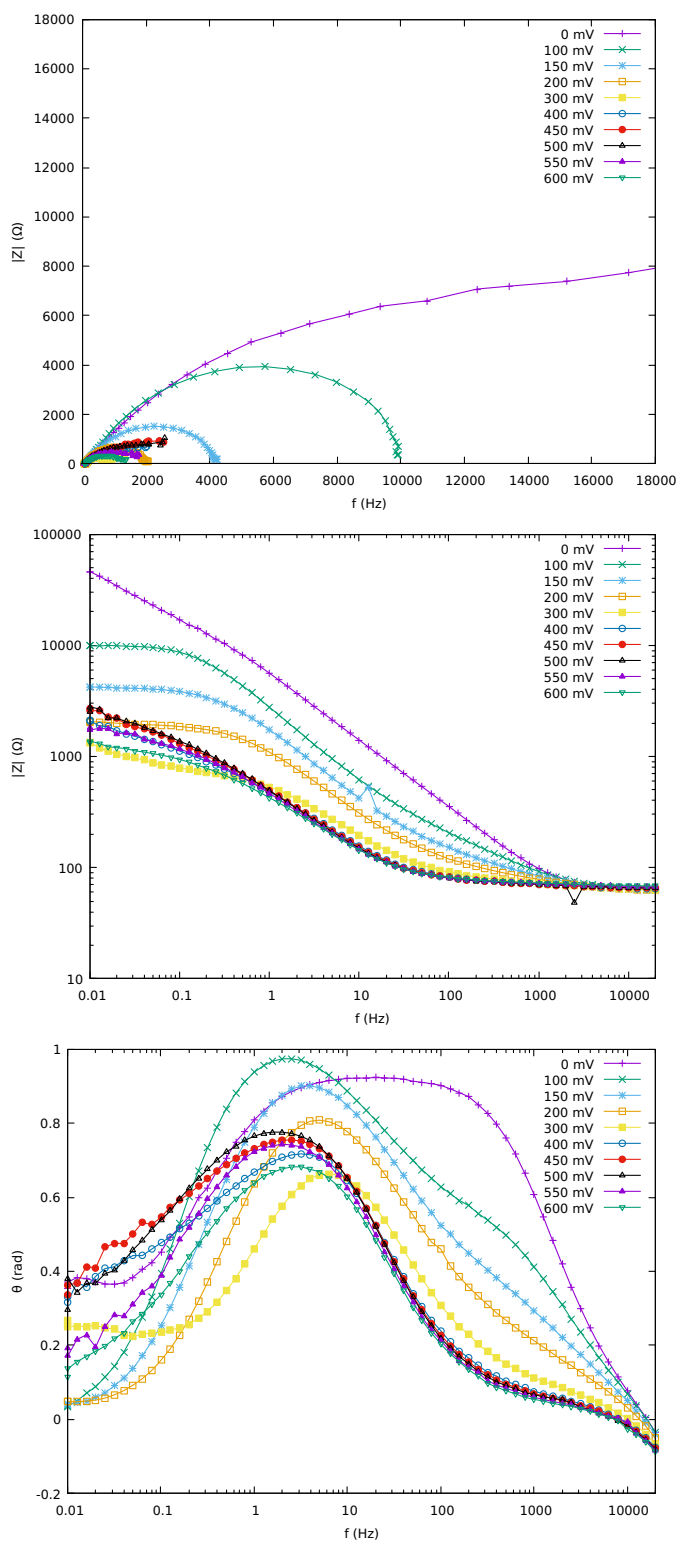
Σχήμα 5.7: Διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα CuO/0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού.

### 5.5. Επαναληψιμότητα για διαφορετικά ηλεκτρόδια οξειδίου του χαλκού



Σχήμα 5.8: Διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού (1ο δείγμα).

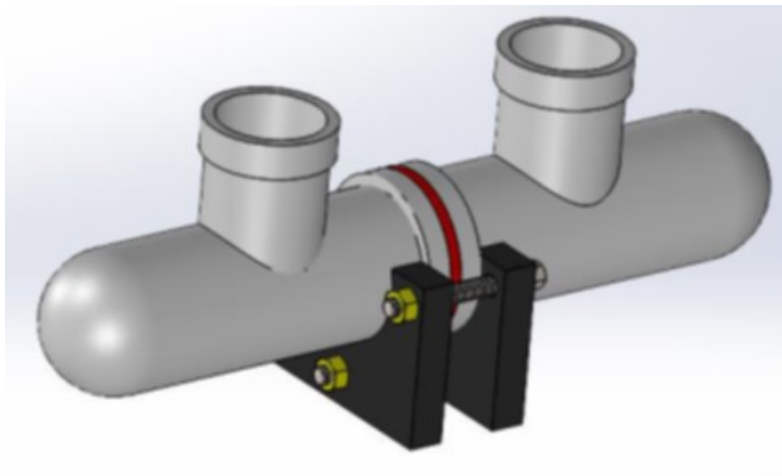
## Κεφάλαιο 5. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης



Σχήμα 5.9: Διαγράμματα Nyquist και Bode για το σύστημα CuO/20 mM γλυκόζη, 0.5 M NaOH, σε διαφορετικές τιμές ανοδικού δυναμικού (2ο δείγμα).

## Παραγωγή υδρογόνου και οξείδωση γλυκόζης

Αφου μελετήθηκε η δομή του ηλεκτροδίου  $\text{CuO}$  και οι παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης, πραγματοποιήθηκαν πολύωρα πειράματα οξείδωσης σε κελί δύο διαμερισμάτων, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1. Το κελί χωρίζεται στην μέση από μεμβράνη που επιτρέπει την μεταφορά ιόντων αλλά όχι την μεταφορά μορίων υγρού. Η μία πλευρά του κελιού γεμίζεται με διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 M ενώ η άλλη γεμίζεται με διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 M και γλυκόζη 20mM. Στην πρώτη πλευρά, στον χώρο που πραγματοποιείται η αντίδραση 1.2, βυθίζεται η κάθοδος, δηλαδή ένα ηλεκτρόδιο φύλλου πλατίνας διαστάσεων περίπου  $4 \text{ cm}^2$ . Στην άλλη πλευρά, που πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης βυθίζεται η άνοδος, δηλαδή το ηλεκτρόδιο πλάκας  $\text{CuO}$  διαστάσεων περίπου  $0.99 \text{ cm}^2$ . Στο σύστημα εφαρμόζεται τάση ρεύματος που αντιστοιχεί σε ένταση στην οποία πραγματοποιείται η οξείδωση της γλυκόζης, σύμφωνα με τα δεδομένα που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.1. Δηλαδή για συγκέντρωση γλυκόζης 20mM εφαρμόζεται τάση από 0.200 έως 0.650V.



Σχήμα 6.1: Ηλεκτρολυτικό κελί δύο διαμερισμάτων, τα οποία χωρίζονται από διαχωριστική μεμβράνη στη μέση [29]

Αφέθηκε λοιπόν το συγκεκριμένο πείραμα για 16 ώρες εφαρμόζοντας δυναμικό 0.450 V,

ώστε να βρίσκεται μέσα στα όρια που πραγματοποιείται η αντίδραση, ο ρυθμός της να είναι σχετικά υψηλός και να μην υπάρξει κίνδυνος να ξεκινήσει η παραγωγή οξυγόνου με την μείωση της γλυκόζης ως αντιδρώντος. Τα αποτελέσματα του πειράματος δεν ήταν τα επιθυμητά καθώς παρατηρήθηκε σταδιακή αποσύνθεση του ηλεκτροδίου κατά την διάρκεια του πειράματος, ειδικά στην πλευρά που κοιτούσε αντίθετα από το κέντρο του κελιού. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε ανάλυση HPLC του συγκεκριμένου διαλύματος και βρέθηκε ότι τα επιθυμητά προϊόντα της οξείδωσης δεν ήταν ανιχνεύσιμα και ότι τα προϊόντα που προσδιορίστηκαν δεν ήταν τα επιθυμητά.

Πραγματοποιήθηκε παρόμοιο πείραμα με διαφορά την εφαρμογή τάσης 0.350 V και διάρκεια πειράματος 21 ώρες. Τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια, καθώς το στρώμα CuO στο ηλεκτρόδιο διαλύθηκε και στις δύο πλευρές, ειδικά στην πλευρά που κοιτούσε εξωτερικά του κελιού, αφήνοντας να φανεί το υπόστρωμα χαλκού (εικόνες 6.2 και 6.3). Ακόμα, το διάλυμα μετά το τέλος του πειράματος είχε λάβει θαμπό κίτρινο χρώμα και αιωρούσαν κομμάτια πιθανόν από το ηλεκτρόδιο οξειδίου του χαλκού.



Σχήμα 6.2: Μπροστινή πλευρά δείγματος ηλεκτροδίου CuO που έχει φθαρεί μετά από ποτενσιοστατικό πείραμα οξείδωσης διαλύματος NaOH 0.5 M, γλυκόζης 20 mM σε δυναμικό  $E = +0.350$  V για 21 ώρες

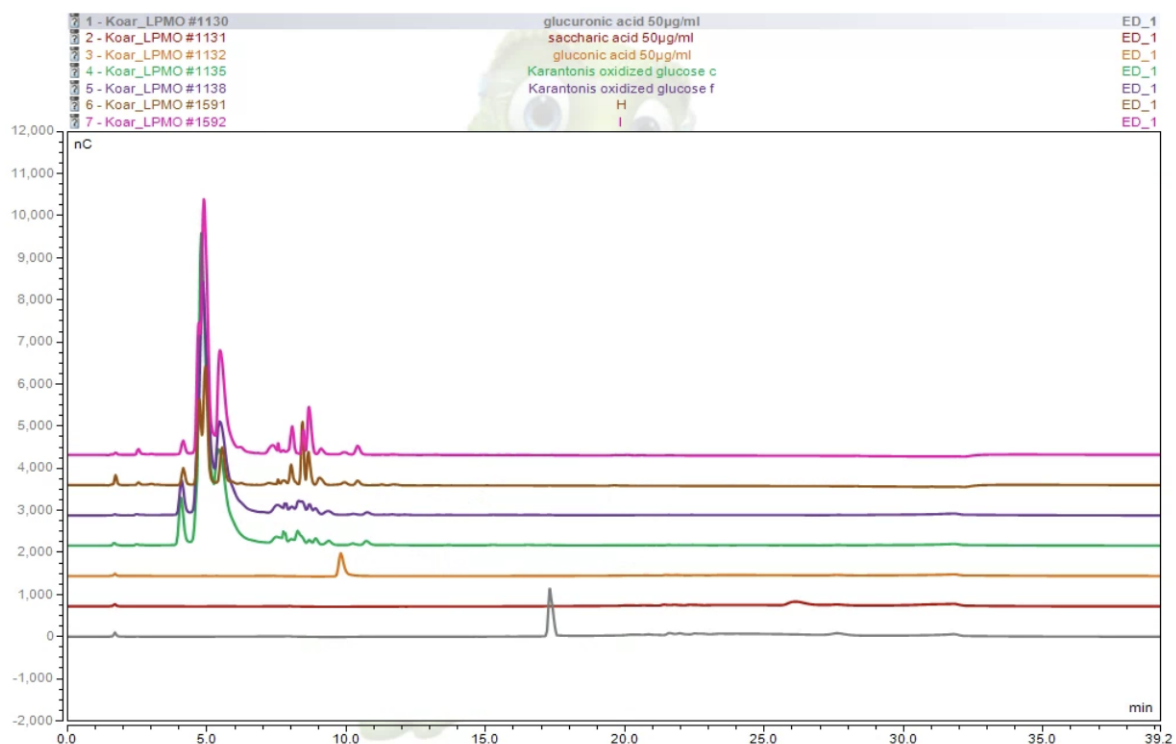


Σχήμα 6.3: Οπίσθια πλευρά δείγματος ηλεκτροδίου CuO που έχει φθαρεί μετά από ποτενσιοστατικό πείραμα οξείδωσης διαλύματος NaOH 0.5 M, γλυκόζης 20 mM σε δυναμικό  $E = +0.350$  V για 21 ώρες

Πραγματοποιήθηκε δεύτερο πείραμα με συγκέντρωση γλυκόζης 80 mM, ώστε η ποσότητα των προϊόντων να είναι μεγαλύτερη και συνεπώς ανιχνεύσιμη. Όμως μετά από περίπου 16 ώρες πειράματος παρατηρήθηκε ότι το στρώμα CuO του ηλεκτροδίου είχε διαλυθεί τελείως, προσδίδοντας στο διάλυμα ένα κίτρινο θαμπό χρώμα, καθιστώντας το μη ιδανικό για ανάλυση. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ολονύχτιο πείραμα οξείδωσης διαλύματος μόνο NaOH 0.5 M σε δυναμικό  $V = +650$  V, για να ερευνηθεί πόσο επηρεάζει

την καταστροφή του ηλεκτροδίου η ύπαρξη της γλυκόζης στο διάλυμα. Μετα το τέλος του πειράματος το ηλεκτρόδιο εμφάνισε φθορές στις γωνίες του αλλά σε μικρότερο βαθμό από τις φθορές που προκαλούνταν στα πειράματα που περιλάμβαναν γλυκόζη, ακόμα και αν πραγματοποιήθηκε σε αρκετά υψηλότερο δυναμικό. Ακόμα, το αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα κατά την αντίδραση έλαβε ερυθρό χρώμα, σαν να είχε επιχαλκωθεί, όμως μετά το τέλος του πειράματος η σκόνη έπεσε και μαύρισε σαν να οξειδώθηκε.

Το οξειδωμένο διάλυμα στάλθηκε για ανάλυση με την μέθοδο “χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανιόντο-ανταλλαγής συζευγμένη με αμπερομετρικό ανιχνευτή παλμού”, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στην εικόνα 6.4 [30].



Σχήμα 6.4: Χρωματογραφικό φάσμα οξειδωμένου δείγματος (καφέ καμπύλη), τυφλού δείγματος NaOH 0.5 M και γλυκόζη 20 mM (ροζ καμπύλη) και επιθυμητών προϊόντων της αντίδρασης, δηλαδή γλουκονικού, σακχαρικού και γλουκουρονικού οξέος (κίτρινη, κόκκινη και γκρι καμπύλη)

Φαίνονται οι καμπύλες των επιθυμητών προϊόντων της αντίδρασης, δηλαδή γλουκονικού, σακχαρικού και γλουκουρονικού οξέος (κίτρινη, κόκκινη και γκρι καμπύλη) καθώς και του τυφλού δείγματος NaOH 0.5 M και γλυκόζη 20 mM (ροζ καμπύλη) και τελικά του οξειδωμένου δείγματος (καφέ καμπύλη). Παρατηρείται ότι στους χρόνους εμφάνισης των ζητούμενων προϊόντων, δεν εμφανίζεται τίποτα στο οξειδωμένο δείγμα, συνεπώς τα προϊόντα της οξείδωσης είναι εντελώς διαφορετικά από τα επιθυμητά.



## Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για την δημιουργία των ηλεκτροδίων CuO είναι τα εξής:

1. Ο ανοδική οξείδωση του χαλκού προς υδροξείδιο του χαλκού είναι εφικτή υπό γαλβανοστατικές συνθήκες και αλκαλικά διαλύματα 0.5 M NaOH.
2. Ομοιόμορφη δημιουργία φιλμ υδροξειδίου του χαλκού μπορεί να συμβεί σε συμμετρικά ηλεκτρολυτικά κελιά όπου το αντίθετο ηλεκτρόδιο περικλείει το ηλεκτρόδιο εργασίας.
3. Το πάχος του στρώματος του υδροξειδίου του χαλκού του παράγεται είναι περίπου 0.7  $\mu\text{m}$ .
4. Το στρώμα του υδροξειδίου του χαλκού μπορεί να μετασχηματισθεί σε οξείδιο του δισθενούς χαλκού με θέρμανση στους 150 °C για λιγότερο από μία ώρα.
5. Η προετοιμασία των δειγμάτων Cu είναι υψηλής σημασίας, καθώς το τρίψιμο της επιφάνειάς τους καθορίζει την τελική τους τραχύτητα και συνεπώς τα ρεύματα που απαιτούνται για την οξείδωσή τους και την ομοιομορφία της κάλυψής τους. Δηλαδή δείγματα που υπέστησαν λιγότερη λείανση και παρέμειναν τραχεία, απαιτούσαν έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα ρεύματα από τα λεία δείγματα για να οξειδωθούν. Ακόμα η τελική μοφή τους μετά από την οξείδωση και το ψήσιμο παρέμεινε τραχεία σε αντιστοιχία με τα λεία δείγματα, η επιφάνεια των οποίων μετά το πέρας της επεξεργασίας παρέμεινε λεία και ομοιόμορφη. Οι χρόνοι οξείδωσης των δειγμάτων σχετίζονται άμεσα με την πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόζεται σε αυτά, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για την οξείδωση. Τα λεία δείγματα έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια, άρα απαιτούν και μικρότερο χρόνο οξείδωσης από τα τραχεία δείγματα.
6. Μετά την ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης σε επόμενο στάδιο παρατηρήθηκαν φθορές στα ηλεκτρόδια, οι οποίες ξεκινούσαν από σημεία στα οποία η κάλυψη δεν ήταν πλήρης, δηλαδή από τις γωνιές και τις ακμές προς τα μέσα και από σημεία στο εσωτερικό που δεν είχαν καλυφθεί κατά την γαλβανοστατική οξείδωση.



Σημειώνεται, λοιπόν, ότι η λείανση ή μη λείανση πρέπει να πραγματοποιείται επιμελώς πάνω σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, καθώς τα σημεία που παρουσιάζουν διαφορετική τραχύτητα, δηλαδή ειδική επιφάνεια (συνήθως οι ακμές και οι γωνίες) δεν οξειδώνονται ομοιόμορφα με την ένταση του ρεύματος που εφαρμόζεται για το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας.

Κατά την ποτενσιοδυναμική μελέτη (κυκλική βολταμετρία) της ανοδικής οξείδωσης της γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο CuO προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Κατά την διαδικασία ποτενσιοδυναμικής κυκλικής οξείδωσης της γλυκόζης για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM σε ηλεκτρόδιο CuO με αντίθετο ηλεκτρόδιο C και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. αρχικά παρατηρούνται δύο οξειδώσεις από το δυναμικό ανοιχτού κυλώματος μέχρι δυναμικό 700 mV. Η πρώτη οξείδωση που πραγματοποιείται ανάμεσα στα δυναμικά  $E = -0.200$  V και  $E = 0.000$  V αντιστοιχεί σε αντίδραση περαιτέρω οξείδωσης του ηλεκτροδίου και η δεύτερη οξείδωση που πραγματοποιείται ανάμεσα στα δυναμικά  $E = 0.200$  V και  $E = 0.600$  V αντιστοιχεί στην οξείδωση της γλυκόζης.
2. Η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης δηλαδή το σημείο έναρξης της αντίδρασης και ο μέγιστος ρυθμός της επηρεάζονται από την συγκέντρωση της γλυκόζης στο διάλυμα, τη συγκέντρωση NaOH, την θερμοκρασία και το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.
3. Η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο διάλυμα αυξάνει τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης χωρίς να επηρεάζει το σημείο έναρξής της (περίπου 0.2 V).
4. Μειώνοντας την συγκέντρωση του NaOH στο διάλυμα, μειώνοντας συνεπώς και την τιμή του pH του διαλύματος, διατηρώντας σταθερή την ιονική του ισχύ με προσθήκη NaClO<sub>4</sub>, παρατηρήθηκε μετατόπιση του σημείου εκκίνησης της αντίδρασης ανοδικότερα, δηλαδή σε μεγαλύτερα δυναμικά, καθιστώντας αυτή την μεταβολή μη συμφέρουσα.
5. Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης, σύμφωνα με την σχέση του Arrhenius, αλλά και την μετατόπιση του σημείου έναρξής της πιο καθοδικά, δηλαδή σε μικρότερα δυναμικά.
6. Παρατηρήθηκε ότι η τραχύτητα του ηλεκτροδίου δεν είχε σημαντική επίδραση ούτε στο σημείο έναρξης ούτε στον ρυθμό της αντίδρασης. Η αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης.

Από την κινητική μελέτη της ανοδικής οξείδωσης της γλυκόζης προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Ο ανοδικός συντελεστής Tafel για συγκεντρώσεις γλυκόζης 20, 40 και 80 mM είναι αντίστοιχα 0.114, 0.122 και 0.135
2. Η πειραματική πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για τρεις συγκεντρώσεις γλυκόζης είναι  $4.64 \times 10^{-8}$ ,  $1.07 \times 10^{-8}$  και  $2.04 \times 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ .
3. Η τάξη της αντίδρασης ως προς την γλυκόζη είναι ίση με ένα.

Από τη μελέτη του συστήματος με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Απουσία γλυκόζης, κατά την ανοδική οξείδωση αλκαλικού υδατικού διαλύματος παρατηρείται μία αύξηση της χωρητικότητας της διεπιφάνειας από  $12 \mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$  έως  $377 \mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$ . Η δραστική αυτή αύξηση αποδίδεται στην προσρόφηση υδροξυλίων στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου του οξειδίου του χαλκού.
2. Παρουσία γλυκόζης, ο μηχανισμός οξείδωσης της διαχωρίζεται σε δύο περιοχές δυναμικού του ηλεκτροδίου. Για δυναμικά καθοδικότερα των 200 mV η απόκριση είναι ακριβώς η ίδια με αυτή του διαλύματος απουσία γλυκόζης, ενώ σε ανοδικότερα δυναμικά ξεκινά η οξείδωση της γλυκόζης με παράλληλη αύξηση της χωρητικότητας ως τα 700  $\mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$ . Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η οξείδωση της γλυκόζης απαιτεί την προσρόφηση υδροξυλίων στην επιφάνει του ηλεκτροδίου και πιθανόν την προσρόφηση της γλυκόζης ως δεύτερο στάδιο.

Από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και οξείδωσης της γλυκόζης προέκυψαν τα εξής:

1. Η ύπαρξη της γλυκόζης κατά την αντίδραση προκαλεί καταστροφή του ηλεκτροδίου και συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή της, τόσο πιο έντονη είναι η φθορά.
2. Η αύξηση του δυναμικού στα πειράματα έχει ως αποτέλεσμα την φθορά του CuO, αλλά σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με την ύπαρξη γλυκόζης.



## Βιβλιογραφία

- [1] Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο. Ενέργεια υδρογόνου: ποια τα οφέλη της για την ΕΕ;. 2023.
- [2] Emmanuel Zoulias, Elli Varkaraki, Nicolaos LyMBERopoulos, Christodoulos N Christodoulou, and George N Karagiorgis. A review on water electrolysis. *Tcjst*, 4(2):41–71, 2004.
- [3] Katie Randolph James Vickers, David Peterson. Cost of electrolytic hydrogen production with existing technology. *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record*, 2020.
- [4] M.J. Giz, S.C. Bento, and E.R. Gonzalez. Nifezn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(7):621–626, 2000.
- [5] Nelson Torto. Recent progress in electrochemical oxidation of saccharides at gold and copper electrodes in alkaline solutions. *Bioelectrochemistry*, 76(1-2):195–200, 2009.
- [6] José T. C. Barragan, Sergio Jr. 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.
- [7] Alan D McNaught. Nomenclature of carbohydrates (iupac recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(10):1919–2008, 1996.
- [8] Zehui Zhang and George W. Huber. Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 47:1351–1390, 2018.
- [9] McMurry. *Οργανική χημεία*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2017.
- [10] Bruce Alberts, Dennis Bray, Karen Hopkin, Alexander D Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, and Peter Walter. *Essential cell biology*. Garland Science, 2015.
- [11] Massimiliano Comotti, Cristina Della Pina, Ermelinda Falletta, and Michele Rossi. Is the biochemical route always advantageous? the case of glucose oxidation. *Journal of Catalysis*, 244(1):122–125, 2006.

- [12] I. Goldberg and J.S. Rokem. Organic and fatty acid production, microbial. In Moselio Schaechter, editor, *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*, pages 421–442. Academic Press, Oxford, third edition edition, 2009.
- [13] H.C. Ferraz, T.L.M. Alves, and C.P. Borges. Chapter 12 - biocatalytic membrane reactor with continuous removal of organic acids by electrodialysis. In Dibakar Bhattacharyya and D. Allan Butterfield, editors, *New Insights into Membrane Science and Technology: Polymeric and Biofunctional Membranes*, volume 8 of *Membrane Science and Technology*, pages 241–261. Elsevier, 2003.
- [14] Shuji Ohno and Shizuo Nakajin. Determination of mrna expression of human udp-glucuronosyltransferases and application for localization in various human tissues by real-time reverse transcriptase-polymerase chain reaction. *37(1):32–40*, 2009.
- [15] Sigma Aldrich.  $\alpha$ -D-Glucose, 2023.
- [16] Sigma Aldrich. D-Glucuronic Acid, 2023.
- [17] Sigma Aldrich. Gluconic acio potassium salt, 2023.
- [18] Ashwini Vittal Gopinath and Dale Russell. An inexpensive field-portable programmable potentiostat. *Chem Educ*, 10:1–6, 2005.
- [19] T. Ravindran Madhura, K.S. Shalini Devi, and Ramasamy Ramaraj. Chapter one - introduction to electrochemical sensors for the detection of toxic chemicals. In Alagarsamy Pandikumar and Perumal Rameshkumar, editors, *Metal Oxides in Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Toxic Chemicals*, Metal Oxides, pages 1–18. Elsevier, 2021.
- [20] Christian Vargel. Chapter b.2 - the notion of potential. In Christian Vargel, editor, *Corrosion of Aluminium (Second Edition)*, pages 63–89. Elsevier, Amsterdam, second edition edition, 2020.
- [21] B Beverskog and I Puigdomenech. Revised pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 c. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10):3476, 1997.
- [22] E Deltombe. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *section*, 10:280–285, 1966.
- [23] Αντώνης Καραντώνης. *Χημική και ηλεκτροχημική κινητική*. Εκδόσεις Παπαζήση, 2020.
- [24] Rosemary Gene Ehl and Aaron J Ihde. Faraday’s electrochemical laws and the determination of equivalent weights. *Journal of Chemical Education*, 31(5):226, 1954.
- [25] Svante Arrhenius. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte, January 1889.
- [26] Andrzej Lasia. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern aspects of electrochemistry*, pages 143–248. Springer, 2002.

## Βιβλιογραφία

- [27] RD Armstrong and RE Firman. Impedance plane display of a reaction with a solution soluble intermediate. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 45(1):3–10, 1973.
- [28] David A Harrington. Electrochemical impedance of multistep mechanisms: mechanisms with diffusing species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 403(1-2):11–24, 1996.
- [29] Λάμπρος Τσιονάς. Ανάπτυξη συστημάτων ανοδικής οξείδωσης προϊόντων της ενζυμικής διάσπασης της βιομάζας για την αποδοτική ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου. Diploma thesis, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ιούλιος 2022.
- [30] Claire I. Butré and Arnaud Delobel. Chapter 17 - hplc- and ce-based methods for the characterization of therapeutic glycoproteins. In Ziad El Rassi, editor, *Carbohydrate Analysis by Modern Liquid Phase Separation Techniques (Second Edition)*, pages 761–814. Elsevier, Amsterdam, second edition edition, 2021.