

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ

Π. Παπαδόπουλος¹, Β. Τεάζης¹, Α. Γιανναρέλλης¹, Α. Καραντώνης^{1,*}

¹Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*antkar@mail.ntua.gr)

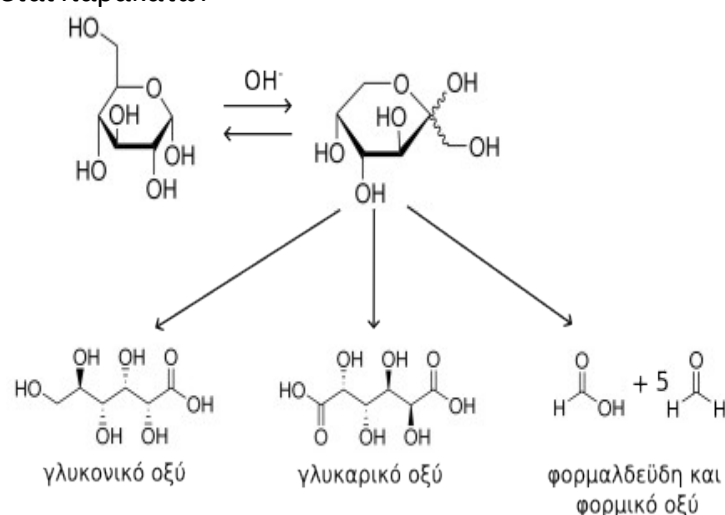
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή προτείνεται ένας υβριδικός ηλεκτρολυτικός αντιδραστήρας για την καθοδική παραγωγή υδρογόνου και την ανοδική οξείδωση της γλυκόζης με στόχο την εξοικονόμηση της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Ο αντιδραστήρας μοντελοποιείται θεωρώντας την κατάλληλη γεωμετρία και υπολογίζονται οι απαιτούμενη τάση λειτουργίας καθώς και ο χρόνος λειτουργίας για δεδομένη συγκέντρωση γλυκόζης. Στη συνέχεια κατασκευάζονται ηλεκτρόδια καθόδου και ανόδου βασισμένα σε επινικελωμένες ίνες άνθρακα και πλέγμα οξειδίου του χαλκού, αντίστοιχα. Η λειτουργία των ηλεκτροδίων ελέγχεται πειραματικά και στη συνέχεια αυτά χρησιμοποιούνται σε αντιδραστήρα όγκου 1 L ανά διαμέρισμα για την παραγωγή υδρογόνου και οξείδωση της γλυκόζης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ηλεκτρολυτικό Υδρογόνο, Ανοδική Οξείδωση της Γλυκόζης, Υβριδικός Ηλεκτρολυτικός Αντιδραστήρας, Ανοδοί Οξειδίων Μη-Πολύτιμων Μετάλλων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου είναι μία διεργασία που απαιτεί, κατ' ελάχιστο, εφαρμοζόμενη τάση 1.229 V και ενέργεια 35.866 kWh/kg υδρογόνου. Η απαιτούμενη τάση ανέρχεται στα 1.480 V και η ενέργεια στα 43.229 kWh/kg, αν ληφθεί υπόψη και το θερμικό αποτέλεσμα της συνολικής αντίδρασης^[1,2], αλλά οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι ακόμα μεγαλύτερες λόγω των υπερτάσεων σε κάθοδο και άνοδο και των πτώσεων τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στην εργασία αυτή μελετώνται, τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά, τα χαρακτηριστικά ενός υβριδικού ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα όπου η κινητικά αργή οξείδωση του νερού προς οξυγόνο στην άνοδο αντικαθίσταται^[3] από την αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης. Η γλυκόζη επιλέγεται γιατί είναι ένα σάκχαρο του οποίου η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι σχετικά εύκολη, συμβαίνει σε ηλεκτροδιακά δυναμικά αρνητικότερα από τη έκλυση οξυγόνου και μπορεί να προκύψει ως προϊόν τη ενζυμικής σακχαροποίησης του κυτταρινούχου κλάσματος της βιομάζας. Η οξείδωση της γλυκόζης μπορεί να οδηγήσει με μία σειρά από προϊόντα, όπως φαίνεται παρακάτω:



Ειδικότερα, σε αλκαλικά διαλύματα η D-γλυκόζη ισομερίζεται σε D-φρουκτόζη. Αυτή, μπορεί να οξειδωθεί είτε σε γλυκονικό οξύ, γλυκαρικό οξύ, ή (σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες) σε φορμαλδεΰδη και φορμικό οξύ. Η οξείδωση σε γλυκονικό οξύ (ή το αντίστοιχο άλας) είναι η επιθυμητή, καθώς το προϊόν αυτό είναι προστιθέμενης αξίας.

Στην κάθοδο του αντιδραστήρα το υδρογόνο παράγεται από την αναγωγή του ύδατος. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο διαμερίσματα, διαχωρισμένα με κατάλληλο διαχωριστικό. Στην συνέχεια κατασκευάζεται ένα ηλεκτρόδιο επινικελωμένου υφάσματος ινών άνθρακα ως ικανοποιητική κάθοδος^[4] στο ένα διαμέρισμα, και αναπτύσσεται ένα ηλεκτρόδιο οξειδίου του χαλκού (II) ως άνοδος^[5]. Μελετάται η κινητική οξείδωσης της γλυκόζης και της αναγωγής του νερού στα ηλεκτρόδια αυτά, σε αλκαλικά διαλύματα. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, σχεδιάζεται και αναπτύσσεται ένας υβριδικός ηλεκτρολυτικός αντιδραστήρας δύο διαμερισμάτων που αποτελείται από κάθοδο και άνοδο τύπου πλέγματος, διαχωρισμένες με ιοντοανταλλακτική μεμβράνη. Η βέλτιστη γεωμετρία και οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτρόλυσης προσδιορίζονται με αριθμητική προσομοίωση, χρησιμοποιώντας τα ευρήματα της πειραματικής μελέτης για τις κινητικές στα ηλεκτρόδια και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της διαχωριστικής μεμβράνης. Τέλος, η λειτουργία του αντιδραστήρα ελέγχεται πειραματικά.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η σύνθεση των ηλεκτροδίων έγινε σε διατάξεις δύο ηλεκτροδίων. Ειδικότερα, το ηλεκτρόδιο νικελίου σε ύφασμα ινών άνθρακα έγινε με ηλεκτροαπόθεση από διάλυμα ιόντων νικελίου (λουτρό Watts: 330 g/L NiSO₄, 35 g/L NiCl₂·6H₂O, 40 g/L H₃BO₃) υπό σταθερό ρεύμα 5.19 A, χρόνο 10 min, και άνοδο ελάσματα mixed mode oxides. Η σύνθεση των ηλεκτροδίων πλέγματος CuO έγινε τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο γίνεται επιχάλκωση πλέγματος ανοξειδωτού χάλυβα με ηλεκτροαπόθεση από διάλυμα ιόντων χαλκού (0.8 M CuSO₄, 0.2 M H₂SO₄) υπό σταθερό ρεύμα 5 A, χρόνο 15 min, και άνοδο ελάσματα χαλκού. Κατά το δεύτερο στάδιο, το ηλεκτρόδιο πλέγματος Cu οξειδώνεται πως Cu(OH)₂, με ηλεκτροχημικό οξείδωση σε αλκαλικό διάλυμα (0.5 M NaOH) υπό σταθερό ρεύμα 0.13 A, χρόνο 12 min και κάθοδο ελάσματα χαλκού. Τέλος, κατά το τρίτο στάδιο ο ηλεκτρόδιο πλέγματος Cu(OH)₂, μετασχηματίζεται σε ηλεκτρόδιο πλέγματος CuO με θέρμανση του 150 °C για 2h. Ο έλεγχος της κινητικής των ηλεκτροδίων έγινε με ποτενσιοστάτη σε διατάξεις τριών ηλεκτροδίων, με αντίθετο ηλεκτρόδιο γραφίτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl (KCl 3.5 M).

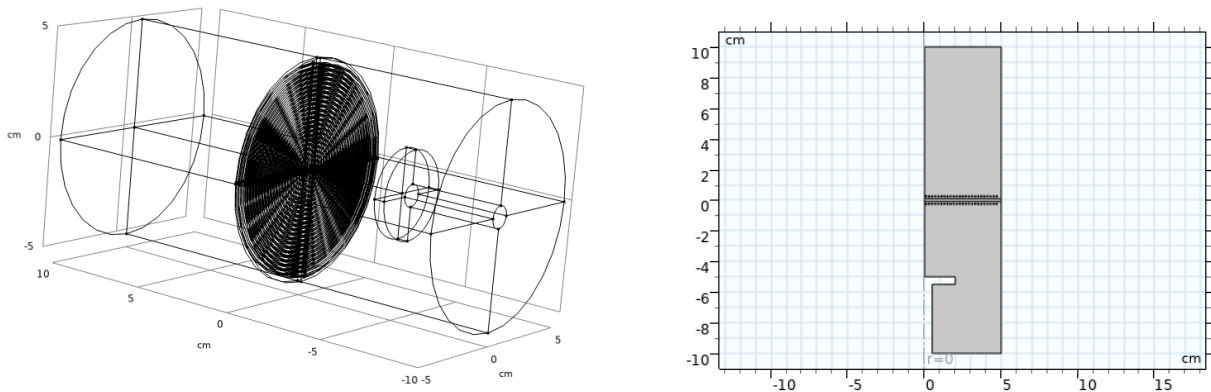
Ο υβριδικός ηλεκτρολυτικός αντιδραστήρας ήταν κατασκευασμένος από PVC. Ο κάθε χώρος του αντιδραστήρα είχε όγκο 1 L. Οι δύο χώροι διαχωρίζονταν από την επαλληλία Ni/Μεμβράνη/CuO, τα οποία βρίσκονταν σε απόσταση 0.5 cm περίπου, με τη βοήθεια φλαντζών. Στον ένα χώρο (από την πλευρά του Ni) τοποθετήθηκε διάλυμα 0.5 M NaOH ενώ στον άλλο χώρο (από την πλευρά του CuO) διάλυμα 50 μM γλυκόζης, 0.5 M NaOH. Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου προσδιορίζονταν είτε με ροόμετρο χαμηλής ροής είτε με συλλογή σε διαγραμμισμένο κύλινδρο.

Ο σχεδιασμός και η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα έγινε με ένα πρόγραμμα πεπερασμένων στοιχείων στις τρεις διαστάσεις (δισδιάστατο αξονοσυμμετρικό μοντέλο).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αναφορικά με τη μοντελοποίηση, θεωρούμε έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από δύο κυλινδρικά διαμερίσματα (χώρος ανόδου και χώρος καθόδου). Τόσο το ανοδικό όσο και το καθοδικό έχουν όγκο 0.785 L (ακτίνα 5 cm και ύψος 10 cm). Τα δύο διαμερίσματα διαχωρίζονται

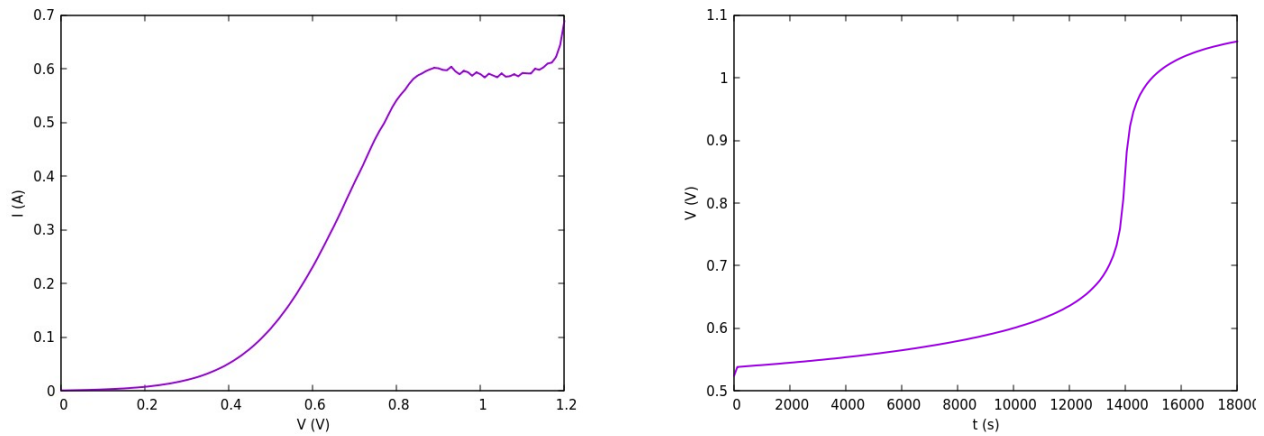
από μία διαχωριστική μεμβράνη πάχους 0.2 cm. Στον ανοδικό χώρο υπάρχει αναδευτήρας με μορφή δίσκου. Το μήκος του άξονα είναι 4.5 cm και η διάμετρος του 0.5 cm. Ο δίσκος έχει ακτίνα 2 cm και ύψος 0.5 cm. Ας θεωρήσουμε επίσης ότι τα ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα (άνοδος και κάθοδος) αποτελούνται από 24 ομόκεντρους μεταλλικούς κύκλους, αποτελούμενους από σύρμα διαμέτρου 0.05 cm. Η απόσταση των συρμάτων είναι 0.1 cm. Τα ηλεκτρόδια απέχουν από το διαχωριστικό απόσταση 0.1 cm. Μία σχηματική αναπαράσταση στον τρισδιάστατο χώρο παρουσιάζεται στο Σχ. 1 (αριστερά) όπου αριστερά είναι ο καθοδικός χώρος, στο κέντρο η συστοιχία των δύο ηλεκτροδίων και του διαχωριστικού και δεξιά ο ανοδικός χώρος με τον αναδευτήρα. Στον αντιδραστήρα υπάρχει αξονική συμμετρία, οπότε για την μοντελοποίηση του μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απλουστευμένη αναπαράσταση του στον χώρο των δύο διαστάσεων (r, z), όπως φαίνεται στο Σχ. 1 (κάτω). Η κάθετη ευθεία στο σημείο $r = 0$ είναι ο άξονας συμμετρίας. Το άνω χωρίο αποτελεί τον καθοδικό χώρο που περιλαμβάνει το “πλέγμα” του ηλεκτροδίου της καθόδου (συστοιχία από κύκλους). Το κάτω χωρίο αποτελεί τον ανοδικό χώρο περιλαμβάνει και αυτό το “πλέγμα” του ηλεκτροδίου της ανόδου (συστοιχία από κύκλους). Τα δύο χωρία διαχωρίζονται από ένα χωρίο που αποτελεί το διαχωριστικό. Στον ανοδικό χώρο φαίνεται ο αναδευτήρας που αποτελείται από έναν περιστρεφόμενο δίσκο.



Σχήμα 1. Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα όπου αριστερά είναι ο καθοδικός χώρος, στο κέντρο η συστοιχία των δύο ηλεκτροδίων και του διαχωριστικού και δεξιά ο ανοδικός με τον αναδευτήρα. Δεξιά: Ο αντιδραστήρας υπό συνθήκες αξονικής συμμετρίας.

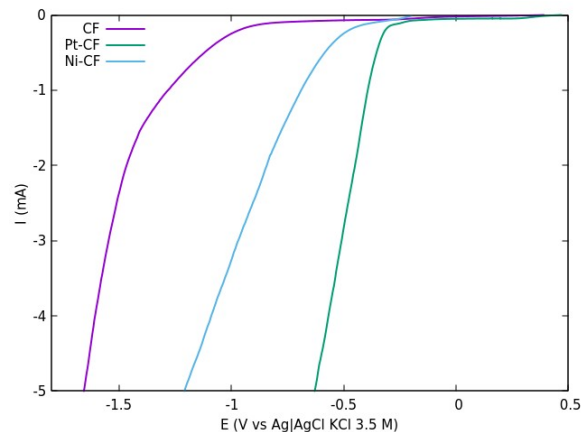
Το υδροδυναμικό πρόβλημα λύνεται υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, θεωρώντας ότι είναι ανεξάρτητο από το ηλεκτροχημικό πρόβλημα. Η ταχύτητα, v , και η πίεση, p , του ρευστού υπολογίζονται από τη λύση της εξίσωσης Navier-Stokes, ταυτόχρονα με την συνθήκη μη-συμπιεστότητας του ρευστού. Για γνωστή ταχύτητα ρευστού, τόσο στο χωρίο της ανόδου όσο και της καθόδου θεωρούμε ότι ισχύει η τριτοταγής κατανομή του ηλεκτρικού ρεύματος. Οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας επιλύονται για τα δύο χωρία, με οριακές συνθήκες τις κινητικές των αντιδράσεων της οξειδωσης της γλυκόζης και την αναγωγή του νερού στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Στα ηλεκτρόδια θεωρούμε ότι ισχύουν οι αντίστοιχες εξαρτήσεις Tafel, εξαρτώμενες από τις συγκεντρώσεις.

Στο Σχ. 2 παρουσιάζονται τα υπολογιστικά αποτελέσματα για συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM και ανάδευση με ταχύτητα περιστροφής 1600 rpm. Από την εξάρτηση του ρεύματος από την τάση του αντιδραστήρα διαπιστώνεται ότι ο μέγιστο ρεύμα (άρα και ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου) ανέρχεται στα 0.6 A. Από την εξάρτηση της τάσης στο χρόνο, για ρεύμα 0.15 A παρατηρείται ότι ο γλυκόζη καταναλώνεται μετά από 15000 s λειτουργίας του αντιδραστήρα.



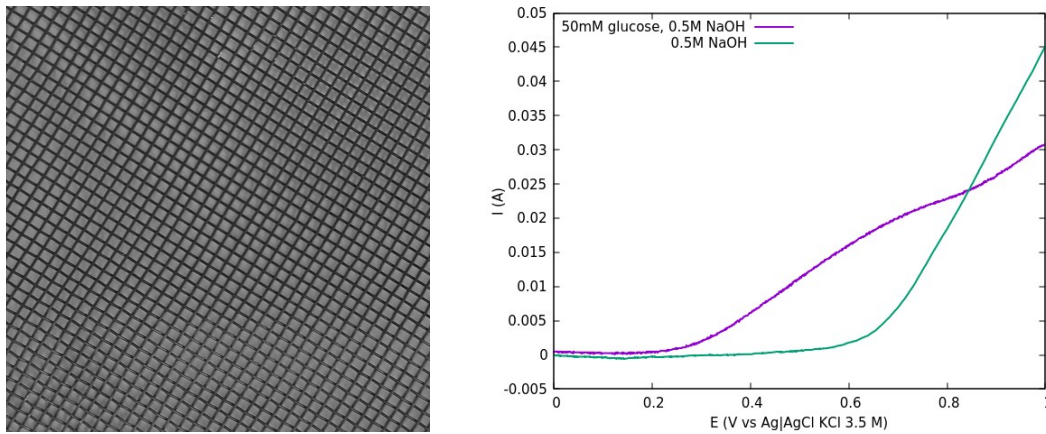
Σχήμα 2. Υπολογιστικά αποτελέσματα για τον υβριδικό αντιδραστήρα. Αριστερά: Εξάρτηση του ρεύματος από την τάση. Δεξιά: Εξάρτηση της τάσης από το χρόνο για ρεύμα 0.15 A. Συγκέντρωση γλυκόζης 20 mM, καυστικού νατρίου 0.5 M και ταχύτητα περιστροφής 1600 rpm.

Αναφορικά με την υλοποίηση του αντιδραστήρα, ως ηλεκτρόδια καθόδου, όπου θα συμβαίνει η αναγωγή του ύδατος προς αέριο υδρογόνο, αναπτύχθηκαν τρία είδη, αυτό των απλών ινών άνθρακα (CF), επιπλατινωμένων ινών άνθρακα (Pt/CF) και επινικελωμένων ινών άνθρακα (Ni/CF), βλ. Σχ. 2. Η δοκιμή των ηλεκτροδίων αυτών έγινε σε διάλυμα 1 M HClO₄, με γραμμική βολταμμετρία σάρωσης. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2, ιδανικότερο ήταν το ηλεκτρόδιο Pt/CF, όπου η έκλυση υδρογόνου ξεκινά στα -0.48 V περίπου και ακολουθούν τα ηλεκτρόδια Ni/CF και CF. Λόγω του υψηλού κόστους του ηλεκτροδίου Pt/CF, επιλέχθηκε ως κάθοδος του ηλεκτροδίου Ni/CF.



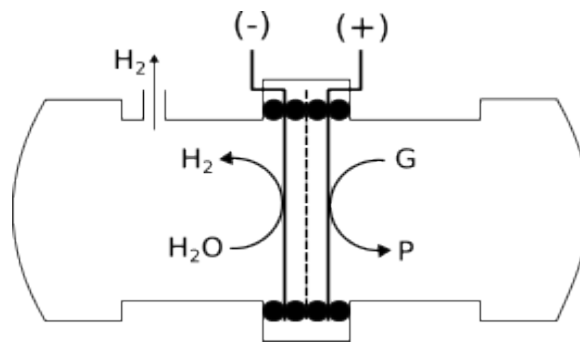
Σχήμα 2. Αριστερά: Ηλεκτρόδια ινών άνθρακα (CF), λευκοχρύσου (Pt) και νικελίου (Ni) σε ίνες άνθρακα. Δεξιά: Αναγωγή προς αέριο υδρογόνο στα ηλεκτρόδια (διάλυμα 1M HClO₄, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s).

Η λειτουργία του ηλεκτροδίου πλέγματος CuO (Σχ. 3) ως άνοδος, παρουσιάζεται στο Σχ. 3 όπου στο βολταμμογράφημα φαίνεται ότι απουσία γλυκόζης (πράσινη καμπύλη) η έκλυση οξυγόνου ξεκινά στα 0.6 V περίπου. Παρουσία γλυκόζης 50 mM, η οξείδωση της ξεκινά στα 0.2 V περίπου, δηλαδή 400 mV καθοδικότερα. Για δυναμικά ανοδικότερα των 0.7 V επικρατεί η αντίδραση οξείδωσης του ύδατος πάνω στο ηλεκτρόδιο CuO. Συνεπώς, το εύρος δυναμικού όπου η οξείδωση της γλυκόζης αναμένεται να συμβαίνει με υψηλή απόδοση είναι από 0.2 έως 0.7 V.



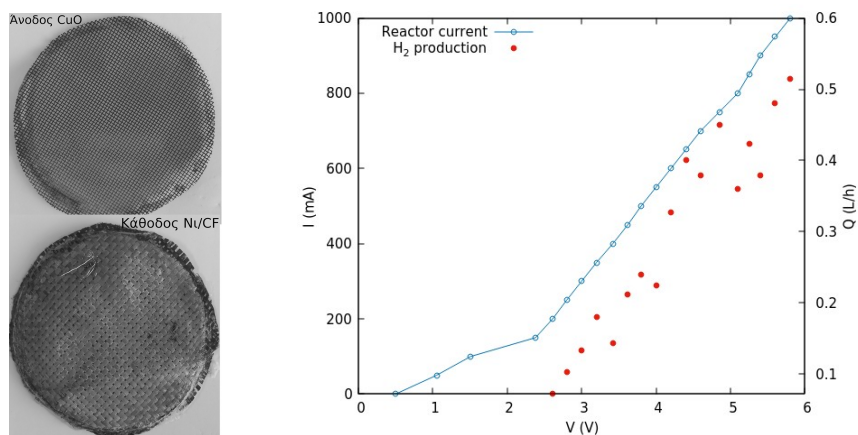
Σχήμα 3. Αριστερά: Πλέγμα ηλεκτροδίου CuO. Δεξιά: Οξειδωση προς αέριο οξυγόνο απουσία γλυκόζης (πράσινη καμπύλη), οξειδωση της γλυκόζης, 50 mM (μοβ καμπύλη). Διάλυμα 0.5 M NaOH, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Στο Σχ. 4 παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα του υβριδικού αντιδραστήρα. Στο αριστερό διαμέρισμα υπάρχει διάλυμα 0.5 M NaOH και το ηλεκτρόδιο Ni/CF. Στο δεξί υπάρχει διάλυμα 50 mM γλυκόζης και 0.5 M NaOH, καθώς και το ηλεκτρόδιο CuO. Τα δύο διαμερίσματα είναι διαχωρισμένα με ανιοντική ιονοανταλλακτική μεμβράνη.



Σχήμα 4. Υβριδικός αντιδραστήρας. Το αριστερό διαμέρισμα περιέχει 0.5 M NaOH και ως κάθοδος λειτουργεί ηλεκτρόδιο Ni/CF. Το δεξιά διμέρισμα περιέχει 50mM γλυκόζη και 0.5M NaOH και ως άνοδος λειτουργεί ηλεκτρόδιο CuO.

Στο Σχ. 5 παρουσιάζονται τα ηλεκτρόδια ανόδου (CuO) και καθόδου (Ni/CF) που χρησιμοποιήθηκαν στον υβριδικό αντιδραστήρα. Η άνοδος βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα 50 mM γλυκόζης 0.5 M NaOH, ενώ η κάθοδος με το διάλυμα 0.5 M NaOH. Τα δύο διαλύματα είναι διαχωρισμένα με ανιοντική ιονοανταλλακτική μεμβράνη. Η εξάρτηση του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζεται με την γαλάζια καμπύλη. Εκκλυση υδρογόνου παρατηρείται για εφαρμοζόμενες τάσεις μεγαλύτερες των 2.5 V και ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου καθίσταται μεγαλύτερος με αύξηση του ρεύματος.



Σχήμα 5. Αριστερά: Ηλεκτρόδια ανόδου (CuO) και καθόδου (Ni/CF). Δεξιά: Εξάρτηση της τάσης και του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου σε υβριδικό αντιδραστήρα. (Διάλυμα 50 mM γλυκόζης, 0.5 M NaOH) απουσία ανάδευσης.

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι ο συγκεκριμένος σχεδιασμός υβριδικού αντιδραστήρα μπορεί να παράγει ηλεκτρολυτικό υδρογόνο με σχετικά μικρές απαιτήσεις ηλεκτρικής ενέργειας. Η λειτουργία του αντιδραστήρα μπορεί να βελτιστοποιηθεί με τροποποίηση της καθόδου προς παραγωγή υδρογόνου σε χαμηλότερες υπερτάσεις και τροποποίηση της ανόδου προς εκλεκτική παραγωγή προϊόντων της οξείδωσης της γλυκόζης με μεγάλη προστιθέμενη αξία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 He T, Kar M, McDaniel N D, Randolph B B. (2019) in "Handbook of Electrochemical Energy" eds. Breitkopf C and Swider-Lyons K., Chap. 27, pp. 897
- 2 Tao M, Azzolini J A, Stechel E B, Ayers K E, Valdez T I. (2022) J. Electrochem. Soc., 169, 054503
- 3 Xu Y, Zhang B, [2019] ChemElectroChem, 6, 3214
- 4 Khan N, Rahman G, Nguyen T, Shah A, Pham C, Tran M, Nguyen D (2023) Topics in Catalysis, 66, 149-181.
- 5 Barragan J, Kogikoski S, da Silva E, Kubota L. (2018) Analytical Chemistry, 90,3357.