

УДК 135 + 547.0

**Редокс-медиаторное окисление
глюкозы до глюконовой кислоты
на анодах с нанесенными
высшими оксидами никеля
в щелочной среде**

**Н.В. Чаенко^{а,б*}, Г.В. Корниенко^а,
Н.И. Павленко^а, В.Л. Корниенко^а**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42*

^б *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр.Свободный, 79*¹

Received 2.03.2012, received in revised form 9.03.2012, accepted 16.03.2012

Исследовано редокс-медиаторное окисление глюкозы до глюконовой кислоты на анодах с нанесёнными высшими оксидами никеля в щелочной среде, с in situ генерированными активными формами кислорода (АФК). Разработаны электроды для нанесения высших оксидов никеля с пористой матрицей, представляющей композитный материал (технический углерод и ФП-4Д). Изучено влияние плотности тока, температуры, концентрации реагента, схемы введения АФК на кинетику и селективность непрямого окисления глюкозы до глюконовой кислоты. Проведенные исследования показали, что глюкоза и продукты ее окисления блокируют активные центры на поверхности электрода, отвечающие за регенерацию высших оксидов никеля, и снижают электрохимическую активность электрода. Дополнительное введение высокорекреакционных АФК путем добавления пероксида водорода в объём электролита способствует более глубокому окислению промежуточных продуктов, и приводит к минерализации глюкозы до диоксида углерода и воды. В схеме с катодным восстановлением молекулярного кислорода до пероксида водорода и регенерацией NiOOH на аноде, окисление глюкозы протекает с селективностью тока 28,7 % на процесс образования глюконовой кислоты.

Ключевые слова: непрямо́е окисление, высшие оксиды никеля, анод, пероксид водорода, молекулярный кислород, глюкоза, глюконовая кислота.

* Corresponding author E-mail address: chaenko@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

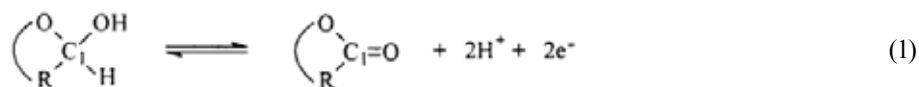
Введение

Одним из основных продуктов, имеющим практическое значение при электрохимическом окислении глюкозы, считается глюконат кальция. В известном электрохимическом способе окисления глюкозы до глюконовой кислоты используется медиаторная система с бромидами щелочных металлов [1], которые служат «переносчиком активного кислорода». Основной электродной реакцией является разряд ионов брома на аноде с образованием элементарного брома, взаимодействие которого с щелочным водным раствором приводит к образованию гипобромита, окисляющего глюкозу в объеме электролита. Высвобождающиеся ионы брома регенерируются на аноде до брома с последующим превращением последних в гипобромид [1].

Альтернативой этому способу может быть не прямое и редокс-медиаторное окисление органических субстратов на анодах из оксидов переходных металлов с использованием *in situ* активных форм кислорода, которые дополнительно генерируются из H_2O , H_2O_2 и O_2 . Данный способ не использует соли брома, что делает его экологически более привлекательным.

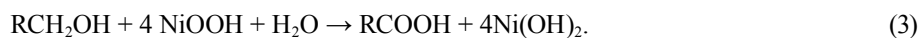
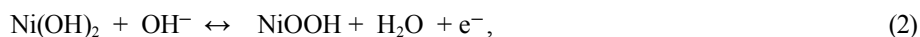
Известен ряд электрокатализаторов, которые могут быть применены при электрохимическом окислении глюкозы: платина [2-4], золото и другие благородные металлы [5-8]. Их каталитическая активность проявляется только в щелочной среде [5 -10]. MnO и соавторы [11] протестировали Cu-Mn сплавы, показавшие каталитическую активность при окислении глюкозы. Флейшман с соавторами [12] продемонстрировал эффективность высших оксидов никеля при электроокислении ряда спиртов и глюкозы в водных щелочных растворах. Электроокисление ряда органических субстратов: аминов, этанола, бутанола [13–14] и циклоалканов [15] было успешно проведено на никелевых и оксидоникелевых анодах, генерирующих высшие оксиды в качестве переносчиков активных форм кислорода.

Механизм окисления глюкозы состоит из следующих стадий: глюкоза в форме закрытого кольца (α или β модификации) подвергается окислению с получением глюконо- β -лактона по 2- электронной реакции [16]:



Далее глюконо- β -лактон гидролизует с образованием глюконовой кислоты. Кроме глюконовой кислоты, являющейся основным продуктом окисления глюкозы, также образуются глутаровая, винная, глиоксалева, щавелевая и муравьиная кислоты [17,18]. Конечные продукты окисления – CO_2 и вода [16].

Редокс-медиаторному окислению спиртов и альдегидов с получением ценных продуктов на NiOOH-электроде в щелочной среде посвящен ряд работ [13-16]. Из литературы известно, что первая стадия процесса окисления включает в себя электрохимическую реакцию образования высших оксидов никеля на электроде-аноде с последующей стадией химического взаимодействия адсорбированного на поверхности электрода спирта с высшим оксидом никеля. Механизм окисления спиртов подробно рассмотрен в [13,15]:



Глюкозу, обладающую спиртовыми и карбонильной группами, можно рассматривать в качестве подходящего реагента для редокс-медиаторного получения глюконовой кислоты с использованием *in situ* генерированных АФК при участии в качестве редокс-медиаторов высших оксидов никеля. Поскольку скорость окисления зависит от количества высших оксидов никеля, на поверхности которых протекает процесс окисления, то наиболее перспективными для электросинтеза, по-видимому, могут быть электроды, полученные нанесением гидроксида никеля (II) на инертную пористую токопроводящую подложку-основу с последующим образованием высшего оксида на поверхности и в поровом объеме при анодной поляризации. Это дает возможность сформировать большее количество катализатора-переносчика, что должно позволить интенсифицировать процесс окисления по сравнению с известными ОНЭ, где высшие оксиды формируются при анодной поляризации электрода на гладкой поверхности.

Данная работа посвящена изучению влияния плотности тока, температуры и концентрации исходного субстрата на выход глюконовой кислоты при редокс-медиаторном окислении глюкозы в щелочных растворах на анодах с нанесенными высшими оксидами никеля с использованием *in situ* генерированных активных форм кислорода.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Непрямое окисление глюкозы проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режимах в бездиафрагменном стеклянном электролизере. Перемешивание раствора осуществляли с помощью магнитной мешалки. Электролит – раствор 1,25 М NaOH. Катод – графитовый стержень ($S=2,5 \text{ см}^2$). При изготовлении анода с нанесенными высшими оксидами никеля (NiOOH) в качестве пористой матрицы использовали электрод из технического углерода (А 437-Э) и фторопласта - 4Д. После трехкратной пропитки в концентрированных растворах солей никеля на поверхности и в поровом пространстве электрода анодной поляризацией формировали высшие оксиды никеля при $E=1,1 \text{ В}$ относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х.с.э.) по реакции (2). Видимая поверхность анодов составляла 8 и 30 см^2 .

Морфологию поверхности электродов с нанесенными высшими оксидами никеля тестировали с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 со спектрометром EDS. Нормализованное содержание никеля в поверхностном слое электрода составило 90,1-97,3 %.

Окисление глюкозы проводили в области потенциалов регенерации высших оксидов никеля ($E = 0,8-1,0 \text{ В}$ относительно х.с.э. сравнения). Исходная концентрация глюкозы составляла 0,028, 0,056, 0,112 моль·л⁻¹, температура 20, 40 и 60 °С. Состав продуктов окисления анализировали на ИК - Фурье спектрометре Vector 22 (фирма Bruker) в области 400- 4000 см^{-1} . Количественное определение глюконовой кислоты проводили объемным методом по известной методике [19]. Для предотвращения дальнейшего окисления глюконовой кислоты в раствор электролита добавляли карбонат кальция в ходе электролиза или после электролиза. Результаты электролизов представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что выход глюконовой кислоты по току с ростом плотности тока от 3,5 до 10 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ снижается с 24,0 до 6,1 %. Это обусловлено ростом поляризации электрода, приводящего к выходу анода из области рабочих потенциалов, обеспечивающих регенерацию высших оксидов никеля. Наиболее значимым фактором при данных плотностях тока, влияющим

Таблица 1. Результаты препаративного окисления глюкозы до глюконовой кислоты на NiOOH электроде, S электрода = 30 см², количество пропущенного электричества (Q) - 0,44 А•ч

№	С _{глюкозы} , моль·л ⁻¹	Плотность тока(i), mA·см ⁻²	Потенциал электрода(E), В	T °С	Выход по току, %	Выход по веществу,%
1	0,056	3,5	1,10-1,20	40	24,0	23,0
2		6,5	1,35-1,40	40	12,5	12,2
3		10	1,80-1,90	40	6,1	6,6
4		3,5	1,03-1,04	20	0,2	-
5		3,5	0,88-0,93	60	30,6	30,2
6*	0,028	2,0	0,8	40	18,0	16,0
7	0,056	2,0	0,8	40	21,0	19,0
8**	0,112	2,0	0,8	40	30,9	27,3

* – 0,24 А•ч; ** – 0,77 А•ч.

на выход глюконовой кислоты, является температура. Повышение температуры с 20 до 60 °С приводит к увеличению выхода глюконовой кислоты по току с 0,2 до 30,6 %.

Увеличение концентрации субстрата (с 0,028 до 0,112 моль ·л⁻¹) при плотности тока (2,0 mA·см⁻²) и количестве электричества, пропущенного эквивалентно рассчитанному на полное превращение глюкозы в глюконовую кислоту, приводит к росту выхода глюконовой кислоты по току с 18,0 до 30,9 % и по веществу с 16,0 до 27,3 %. Резкий рост поляризации электрода при увеличении плотности тока (при переходе к гальваностатическому режиму) снижает эффективность процесса.

Опыты с введением карбоната кальция с полуторным избытком от теоретического в электролит перед началом электролиза для перевода образующейся глюконовой кислоты в стабильную форму – глюконат кальция приводили к заметному снижению электрохимической активности электродов. Данные ИК-спектроскопии показали присутствие в поверхностном слое с электрода больших количеств СаСО₃ и глюкозы. Это может быть вызвано адсорбцией на поверхности электрода продуктов электролиза и субстрата в ходе электролиза. Среди продуктов также обнаружены глюконаты кальция и натрия и глюконолактон.

Проведение электролизов без введения СаСО₃ в раствор (добавление его происходило уже после электролиза) не дало заметного повышения плотности тока. Это свидетельствует в пользу гетерогенного механизма протекания реакции и связано, по-видимому, с необратимой адсорбцией продуктов электролиза на поверхности электрода. По данным ИК-спектроскопии состав продуктов электролиза оставался прежним, за исключением карбоната кальция.

Данные ИК-спектроскопии о составе продуктов с поверхности анода и из объема электролита показали, что процесс окисления глюкозы, как и в известной работе [17], протекает с образованием глюконовой кислоты через образование глюконо-β-лактона с гидролизом последнего до глюконовой кислоты:

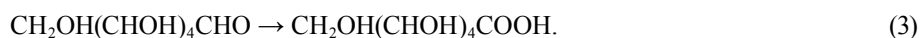
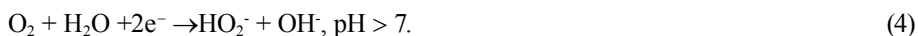


Таблица 2. Результаты препаративного потенциостатического электролиза глюкозы до глюконовой кислоты на NiOOH электроде площадью 8 см² с дополнительной генерацией АФК: E = 0,9 В; Q = 0,44 А•ч; i = 8-10 мА•см⁻², T = 40°C, C_{глюкозы} = 0,056 моль•л⁻¹

№	Схема электролиза	Выход по току, %	Выход по веществу, %
1	Анодное окисление на электроде с NiOOH	10,1	10,0
2	Схема с дополнительным введением в раствор H ₂ O ₂	2,1	2,1
3	Парный электросинтез	28,7	28,9

Для перевода реакции в объем электролита были использованы активные формы кислорода, *in situ* электрохимически генерированные из кислорода и пероксида водорода. При этом были реализованы две схемы: электролиз с добавлением в раствор пероксида водорода с концентрацией 0,025 М и схема с катодным восстановлением молекулярного кислорода на графите до гидропероксид-иона – принцип парного электролиза, при котором эффективно используются одновременно катодная и анодная реакции.

Известно, что на углеродном катоде в щелочной среде при подаче O₂ генерируется гидропероксид-ион [20]:



Концентрация пероксида водорода в объеме электролита через 0,5 ч работы графитового катода в щелочном электролите (pH=10) в бездиафрагменном электролизере выходит на стационарное значение и составляет - 6·10⁻³ моль•л⁻¹.

На аноде в щелочной среде дополнительно образуются HO₂[•]:



В схеме с добавлением в электролит H₂O₂ на аноде, кроме генерации NiOOH (1), возможно протекание реакций окисления воды (6) [21] и пероксида водорода (7) [22]:



Это приводит к дополнительному появлению в растворе высокореакционных АФК.

Электролизы проводили без введения в раствор карбоната кальция. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Сравнение традиционного способа анодного окисления глюкозы на NiOOH-аноде и схем с *in situ* генерацией АФК показало, что при i = 7 -10 мА•см⁻² выход глюконовой кислоты по току составил соответственно: 10,1; 2,1 и 28,7 %. Схема с *in situ* генераций на катоде гидропероксид-иона в щелочной среде оказалась наиболее эффективной. Однако плотности тока, реализуемые в области генерации высших оксидов никеля и пероксида водорода, по-прежнему низкие, что не позволяет считать эту схему с использованием пористой матрицы анода для нанесения ОНЭ перспективной для препаративного электросинтеза глюконовой кислоты. Снижение выхода

глюконовой кислоты по току, полученное в схеме с добавлением в раствор H_2O_2 , обусловлено процессами более глубокого окисления продуктов с последующей минерализацией до CO_2 и H_2O .

Заключение

Влияние температуры и концентрации исходного субстрата на выход глюконовой кислоты при редокс-медиаторном окислении глюкозы в щелочных растворах на электродах с нанесенными высшими оксидами никеля нивелируется низкими плотностями тока, обусловленными потенциалами регенерации высших оксидов никеля.

Глюкоза и продукты ее окисления блокируют активные центры на поверхности электрода, что снижает электрохимическую активность электрода и приводит к уменьшению скорости окисления глюкозы при использовании всех схем электролиза. Дополнительное введение высококорреакционных активных форм кислорода при добавлении H_2O_2 в объём электролита способствует более глубокому окислению промежуточных продуктов и приводит к минерализации глюкозы до CO_2 и H_2O . В схеме с парным электролизом (восстановление O_2 на катоде и генерация $NiOOH$ на аноде) окисление глюкозы протекает мягко, с большей селективностью на процесс образования глюконовой кислоты (28,7 %).

Список литературы

1. Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Исследование процесса электрохимического окисления глюкозы// ЖПХ. 1969. Т. 42. С. 2294-2301.
2. Lei H.-W., Wu B., Cha C.-S., Kita H. Electro-oxidation of glucose on platinum in alkaline solution and selective oxidation in the presence of additives// J. Electroanal. Chem. 1995. V. 382 P.103–110.
3. Zerihun T., Griindler P.. Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes // J. Electroanal. Chem. 1998. V.441. P.57–63.
4. Abbadi A., van Bekkum H. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1995. V.97. P. 111-118
5. Aoun S. Ben, Dursun Z., Koga T., Bang G.S., Sotomura T. , Taniguchi I. Effect of metal ad-layers on Au(1 1 1) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution// J. Electroanal. Chem. 2004. V.567 . P. 175–183.
6. Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Kusuda H., Kubo A., Kuwahara Y. , Taniguchi I., Electrocatalytic oxidation of glucose at gold–silver alloy, silver and gold nanoparticles in an alkaline solution// J. Electroanal. Chem. 2006. V.590 P. 37–46.
7. Zhang J.X., Chan K.Y. , Tseung A.C.C. Electrochemical oxidation of glucose by Pt/ WO_3 electrode// J. Electroanal. Chem. 1995. V.386 . P. 241–243.
8. Aoun S.B., Bang G.S., Koga T., Nonaka Y., Sotomura T., Taniguchi I., Electrocatalytic oxidation of sugars on silver-UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions// Electrochem. Commun. 2003.V.5 P. 317–320.
9. Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., De Battisti. A. Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material// Journal of The Electrochemical Society.1999. V.146 . P.2175-2179.

10. Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., De Battisti A. Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate// *Journal of The Electrochemical Society*. 2000. V.147. P. 592-596.
11. Mho S.-I., Johnson D.C. Electrocatalytic response of carbohydrates at copper-alloy electrodes// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001.V . 500. P. 524-532
12. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D.. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution// *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1971.V. 31. P 39-43.
13. Berchmans S., Gomathi H., Prabhakaran R. Electrooxidation of alcohols and sugars on a nickel oxide modified glassy carbon electrode// *J. Electroanal. Chem.* 1995.V. 394. P. 267-270.
14. Kaulen I., Schafer H. Oxidation of alcohols electrochemically regenerated nickel oxide hydroxide. Selective oxidation of hydroxysteroids// *Tetrahedron*. 1982. V.38. P. 3299- 3308.
15. Лялин Б.В., Петросян В.А. Электросинтез глутаровой кислоты и закономерности электрокаталитического окисления циклоалканов на NiOOH–аноде в водном NaOH// *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. V.57. С. 2348.
16. Kelaidopoulou A., Papoutsis A., Kokkinidis G. ,Napporn W. T.,Leger J.-M., Lamy C. Electrooxidation of b-D(+)-glucose on bare and u.p.d. modified platinum particles dispersed in polyaniline// *J. Appl. Electrochem.* 1999. V.29. P.101–107.
17. Kokoh K. B., Leger J.-M., Beden B., Lamy C. “On line”chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes. Part I. Acid and neutral media// *Electrochim. Acta* 1992.V.37. P. 1333-1342.
18. Kokoh K.B., Leger J.-M., Beden B., Huser H., Lamy C. “On line” chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes—Part II. Alkaline medium// *Electrochim. Acta.* 1992.V.37. P.1909-1918.
19. Пасет Б.В., Антипов М.А. Практикум по техническому анализу и контролю в производстве химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. М.: Медицина, 1981. 272 с.
20. Чаенко Н.В., Корниенко В.Л., Туренко Л.Г., Пустовалова Т.Л., Селютин Г.Е., Стромский С.В. Выбор углеродистых материалов для электросинтеза пероксида водорода из кислорода в щелочных средах. // *ЖПХ* 1989. Т.66. С.57-60.
21. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode// *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P.2374-2379.
22. Brillas E.,Mur E.,Casado J. Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂ –fed cathode// *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. L49-L53.

The Oxidation Glucose to Gluconic Acid by Use of Redox-Mediator – the Nickel Oxides Hydroxide Coating at the Anode Surface in Basic Solutions

**Natalya V. Chaenko^{a,b}, Galina V. Kornienko^a,
Nina I. Pavlenko^a and Vasily L. Kornienko^a**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The oxidation of glucose to gluconic acid on anodes with the redox- mediators system deposited of the higher nickel oxides in an alkaline medium, to use in situ generated active forms of oxygen has been investigated. Electrodes are designed for the depositing of higher nickel oxide at the porous matrix, which represents the composite material (carbon black and teflon). The effect of current density, temperature, reagent concentration, the scheme of the introduction of active form of oxygen on the kinetics and the selectivity of indirect oxidation of glucose to gluconic acid has been investigated. The studies have shown that active sites on the electrode surface, responsible for the regeneration of the higher oxides of nickel are blocked by glucose and its oxidation products, and it is to reduce the electrochemical activity of the electrode. Additional introduction of active forms of oxygen by the addition of hydrogen peroxide in the electrolyte promotes deeper oxidation of intermediate products, and leads to the mineralization of glucose to carbon dioxide and water. In the scheme with the cathodic reduction of oxygen to hydrogen peroxide and regeneration of NiOOH at the anode, the oxidation of glucose proceeds with the current yield is 28.7 % for the production of gluconic acid.

Keywords: indirect oxidation, anode, hydrogen peroxide, oxygen, higher nickel oxides, glucose, gluconic acid.
