



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Biomass Electrochemistry : from cellulose to sorbitol

Kwon, Y.

Citation

Kwon, Y. (2013, September 5). *Biomass Electrochemistry : from cellulose to sorbitol*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/21649>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/21649>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/21649> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Kwon, Youngkook

Title: Biomass electrochemistry : from cellulose to sorbitol

Issue Date: 2013-09-05

Samenvatting

Het primaire doel van dit proefschrift is het bestuderen van de potentiële rol van elektrochemie in het vinden van nieuwe processen voor duurzame chemicaliën van biomassa in waterige oplossingen. Voor het vaststellen van het potentieel van elektrochemie in biomassa conversie was een analyse techniek nodig die consistent is met de tijdschaal van de meest favoriete techniek van de elektrochemicus, namelijk voltammetrie. Echter, het combineren van voltammetrie met high-performance liquid chromatography (HPLC) lijdt onder lange analyse tijden in de kolom. Om de inherente verschillen in tijdschaal tussen voltammetrie en HPLC te verhelpen, gebruikten we een methode om snel monsters te nemen tijdens de verandering van de elektrode potentiaal met behulp van een zeer klein tip-inlaatsysteem van een micrometer ordegrootte, dat dicht bij het elektrode oppervlak wordt geplaatst. De genomen monsterfracties worden vervolgens geanalyseerd in een HPLC systeem. Deze methode werd gedemonstreerd door het toe te passen bij glycerol ($C_3H_8O_3$) elektro-oxidatie aan Au en Pt elektroden in basische oplossingen in Hoofdstuk 2, waarbij veranderingen in concentratie van glycerol en reactieproducten waar te nemen zijn, die corresponderen met de stroom gemeten middels voltammetrie.

De mechanismen van glycerol elektro-oxidatie aan Au en Pt elektroden bij verschillende pH omstandigheden worden verder onderzocht in Hoofdstuk 3. Vooral glyceraldehyde en dihydroxyaceton, die niet stabiel zijn in basisch milieu, zijn aangetoond in de product spectra door continue injectie van een ‘stabiliserende component’ via een gemodificeerde tip tijdens het nemen van monsters. Uit deze studie is gebleken dat de glycerol-oxidatie voornamelijk via de primaire alcohol plaatsvindt met glyceraldehyde als eerste reactieproduct. Verder is gebleken dat goud de glycerol oxidatie alleen onder basische omstandigheden katalyseert, in tegenstelling tot platina, waar de glycerol oxidatie plaatsvindt over het gehele pH bereik.

Om het reactiepad van de glycerol oxidatie te wijzigen naar de secundaire alcohol – de primaire alcohol oxidatie is altijd dominant aan mono-metallische katalysatoren in Hoofdstuk 2 en 3 – is Bi als adatom aangebracht op een Pt/C katalysator. Een Pt/C elektrode in een verzadigde bismuth oplossing bij een zorgvuldig uitgekozen potentiaal is in staat om glycerol te oxideren tot dihydroxyaceton met een selectiviteit van 100%. In afwezigheid van bismuth is de primaire alcohol oxidatie dominant. Door de combinatie van online HPLC en in situ FTIR, is aangetoond dat Bi niet alleen het reactiepad voor de primaire oxidatie blokkeert, maar ook zorgt voor een specifiek Pt-Bi oppervlak geschikt voor de secundaire alcohol oxidatie.

De rol van het basische milieu en de goud elektrode tijdens alcohol oxidatie is bestudeerd in Hoofdstuk 5. Een vergelijking van de oxidatie activiteit van een groep gelijksoortige alcoholen met variërende pK_a aan goud elektroden in een basische oplossing, resulteert in het inzicht waarbij de eerste deprotonering wordt gekatalyseerd door de base en de tweede deprotonering snel plaatsvindt en wordt gekatalyseerd door goud. De katalyse door de base is gebaseerd op een Hammett-type correlatie met pK_a en domineert de ‘overall-reactiviteit’ van een groep gelijksoortige alcoholen. De hoge oxidatie activiteit aan goud vergeleken met platina is voor sommige van de alcoholen gerelateerd aan de hoge weerstand van goud om oppervlakteoxides te vormen. Deze resultaten geven aan dat base-katalyse de drijvende kracht is achter de hoge oxidatie activiteit van vele organische brandstoffen aan de anodes van brandstofcellen in alkalische media en niet de interactie tussen katalysator met het hydroxide.

Met het fundamenteel inzicht in de elektrokatalyse van alcoholen, afgeleid van biomassa, verkregen met behulp van online HPLC in de Hoofdstukken 2~5, zijn wij vervolgens geïnteresseerd in het uitdagende gebied van cellobiose omzetting in sorbitol.

Voor de omzetting van cellobiose in sorbitol, is eerst de hydrolyse van cellobiose tot glucose onderzocht in Hoofdstuk 6. Platina en boron-gedoteerd diamant (BDD) elektroden zijn gebruikt voor het maken van respectievelijk zuur (H^+) en hydroxyl-radicalen ($OH\bullet$). De

resultaten hiervan zijn vergeleken met de hydrolyse door een vaak gebruikt zuur (H_2SO_4) en $\text{OH}\cdot$ van de Fenton's reactie. Cellobiose hydrolyse volgt een eerste-orde reactie volgens de wet van Arrhenius in een temperatuurbereik van 25°C tot 80°C met verschillende activeringsenergieën voor de zuur- en radicaal-gekatalyseerde reactie van respectievelijk ca. $118\pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ en ca. $55\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$. De hoge lokale zuurgraad van het elektrochemisch gegenereerde zuur (H^+) aan de Pt anode versnelt de vorming van glucose, terwijl de actieve elektrode (PtO_x) reageert met glucose waardoor deze wordt ontleed tot kleinere organische zuren. Het hydroxyl radicaal ($\text{OH}\cdot$), gevormd aan een BDD anode, hydrolyseert eerst cellobiose tot glucose, maar werkt al gauw in op de aldehyde van glucose, welke verder wordt ontleed tot kleinere aldosen en uiteindelijk tot formaldehyde die op zijn beurt elektrochemisch geoxideerd wordt tot mierenzuur.

Analoog aan de gekoppelde reactie van cellobiose hydrolyse tot glucose, wordt de glucose hydrogenering tot sorbitol in een neutrale oplossing aan vaste metaal-kathoden bestudeerd in Hoofdstuk 7. Drie groepen van katalysatoren in het Periodiek Systeem vertonen overeenkomsten op basis van de reactieproducten: 1) vorming van waterstof aan de 'vroeg' transitie metalen (Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W en Re) en platina groep metalen (Ru, Rh, Ir en Pt), 2) sorbitol aan de 'late' transitie metalen (Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Au en Ag) en Al (sp metaal) en 3) sorbitol en 2-deoxysorbitol aan de post-transitie metalen (In, Sn, Sb, Pb en Bi) en verder Zn en Cd (d metalen). Ni vertoont de laagste overpotentiaal voor de vorming van sorbitol van -0.25 V , terwijl Pb sorbitol produceert met de hoogste opbrengst ($< 0.7 \text{ mM cm}^{-2}$). In tegenstelling tot een Pt elektrode, hydrogeneert een Pt/C elektrode met een groot oppervlak glucose tot sorbitol van -0.21 V met een relatief kleine stroom. Dit benadrukt de belangrijke rol van actieve sites en de grootte van het oppervlak van de katalysator. In combinatie met de optie tot potentiaal gecontroleerde elektrolyse aan de anode (Hoofdstuk 6), is het maken van 1-pot elektro-synthese van sorbitol van cellobiose of cellulose mogelijk.

Omdat 5-hydroxymethylfurfural (HMF) een bijproduct is van de dehydratatie van glucose tijdens zuur-gekatalyseerde hydrolyse van cellulose, is het effect van de aanwezigheid van

glucose op de hydrogenering van HMF en visa versa bestudeerd in hoofdstuk 8. Drie groepen katalysatoren vertonen elk een selectiviteit naar verschillende producten: (1) 2,5-dihydroxymethylfuran (DHMF) (Fe, Ni, Ag, Zn, Cd en In), (2) DHMF en andere producten zoals 2,5-dimethylfuran (Pd, Al, Bi en Pb), afhankelijk van de aangebrachte potentiaal en (3) andere producten (Co, Au, Cu, Sn en Sb) gerelateerd aan de dehydratatie van HMF. De snelheid van de elektrokatalytische HMF hydrogenering is niet sterk afhankelijk van de katalysator, aangezien alle katalysatoren een overeenkomstige beginpotentiaal vertonen (-0.5 ± 0.2 V) in aanwezigheid van HMF. Daarentegen bepaalt de intrinsieke eigenschap van katalysatoren het reactiepad richting DHMF en andere producten. Ag vertoont de hoogste activiteit voor de vorming van DHMF (max. 13.1 mM cm^{-2} met een hoge selectiviteit $> 85\%$). HMF hydrogenering is sneller dan glucose hydrogenering aan alle metalen. De aanwezigheid van glucose verhoogt de vorming van DHMF en onderdrukt de dehydratatie van HMF aan overgangsmetalen. Aan p-block metalen verhoogt glucose de vorming van DHMF aan Zn, Cd en In, terwijl haar bijdrage aan Bi, Pb, Sn en Sb gelimiteerd is. Opmerkelijk is het feit dat in aanwezigheid van HMF, glucose hydrogenering zelf onderdrukt wordt of zelfs geheel afwezig is. De eerste elektron overdracht stap van HMF reductie is niet metaal afhankelijk, wat wijst op een niet-katalytische reactie met proton overdracht direct vanuit water in het elektrolyet.

In dit proefschrift wordt aangetoond dat elektrochemie en elektrokatalyse potentie hebben voor de vorming van duurzame chemicaliën van biomassa door het combineren van voltammetrie en chromatografie. Deze simpele en innovatieve benadering maakt de controle van oplosbare reactieproducten tijdens voltammetrie met chromatografische technieken mogelijk en dit leidt vervolgens tot nieuwe inzichten in de mechanismen van complexe meerstaps elektrode reacties.