

MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ELECTROCATALITICE PENTRU OXIDAREA ANODICĂ A SULFITULUI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Andreea-Floriana ENACHE

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN
prof.univ.dr.ing. Petru ILEA
prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU
conf.univ.dr.ing. Andrea KELLENBERGER

Ziua susținerii tezei: 16.03.2022

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2022

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Această teză a fost elaborată pe parcursul activității mele în Laboratorul de Electrochimie, Coroziune și Inginerie Electrochimică de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara și Laboratorul de Știința Materialelor din cadrul Universității de Științe Aplicate Westfälische Hochschule, Gelsenkirchen, Germania.

Lucrarea de față tratează comportarea electrochimică a sulfitului cu scopul de a identifica condițiile favorabile reutilizării și valorificării sulfitului rezultat ca produs secundar în numeroase procese chimice industriale, folosindu-l pe post de combustibil într-o pilă de combustie $\text{SO}_3^{2-}/\text{O}_2$.

Fără ajutorul, încurajarea, îndrumarea și sprijinul profesorilor, colegilor, prietenilor și familiei mi-ar fi fost imposibil să duc la îndeplinire această activitate.

Așadar, mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN pentru îndrumarea, sprijinul, ajutorul neprețuit și sfaturile științifice valoroase de pe parcursul studiului și pentru că mi-a oferit posibilitatea de a aprofunda un subiect interesant.

Doresc să mulțumesc membrilor comisiei de doctorat, domnului prof.univ.dr.ing. Francisc PETER – președinte al comisiei, precum și domnului prof.univ.dr.ing. Petru ILEA, domnului prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU și doamnei conf.univ.dr.ing. Andrea KELLENBERGER, pentru că au răspuns solicitării de a face paret din această comisie, pentru timpul acordat lucrării și pentru observațiile făcute.

De asemenea, doresc să mulțumesc și membrilor comisiei de îndrumare, doamnei prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu, doamnei prof.univ.dr.ing. Rodica Pode și doamnei conf.univ.dr.ing. Cornelia Muntean pentru îndrumarea și sfaturile constructive oferite.

O altă persoană importantă, care nu a făcut parte din niciuna din comisiile mai sus menționate, dar în fața căruia îmi exprim profunda recunoștință, este domnul ș.l.dr.ing. Mircea Laurențiu DAN pentru ajutorul oferit și implicarea constantă în activitatea mea de cercetare.

Totodată, doresc să adresez mulțumiri doamnei prof.univ.dr.ing. Gabriela MĂRGINEAN de la Universitatea de Științe Aplicate Westfälische Hochschule și domnișoarei ș.l.dr.ing. Roxana MUNTEAN de la Universitatea Politehnica Timișoara pentru îndrumarea și susținerea oferită de-a lungul stagiului de șase luni realizat în Laboratorul de Știința Materialelor.

Mulțumesc mult colegelor drd.ing. Delia DUCA și drd.ing. Mihaela LĂBOȘEL, dar și tuturor prietenilor mei pentru discuțiile constructive, sprijinul moral și sfaturile lor.

În sfârșit, dar nu în ultimul rând, sunt extrem de recunoscătoare familiei mele pentru susținerea lor necondiționată, pentru că au avut încredere în mine și m-au încurajat să fac pași importanți în viață.

Timișoara, martie 2022

Andreea-Floriana ENACHE

Enache, Andreea-Floriana

Materiale cu proprietăți electrocatalitice pentru oxidarea anodică a sulfitului

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2022, ZZZ pagini, VV figuri, WW tabele.

Cuvinte cheie:

.....
.....

Rezumat,

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

CUPRINS

Introducere.....	1
PARTEA I.....	3
1. Stadiul actual al cercetării procesului de oxidare a sulfitului.....	3
1.1. Considerații teoretice referitoare la procesul de oxidare a sulfitului.....	3
1.1.1. Oxidarea chimică.....	3
1.1.2. Oxidarea electrochimică.....	10
1.1.3. Oxidarea sulfitului cu bacterii.....	15
1.2. Pile de combustie.....	19
1.2.1. Generalități.....	19
1.2.2. Combustibili pentru pile de combustie.....	26
1.2.3. Pile de combustie cu sulfit.....	27
1.2.4. Costurile pilelor de combustie.....	28
Partea II.....	30
2. Materiale și metode.....	30
2.1. Materiale folosite în studiile experimentale.....	30
2.2. Celula de electroliză.....	30
2.3. Metode de cercetare.....	31
2.3.1. Metode electrochimice.....	31
2.3.2. Metode de preparare a electrozilor.....	36
2.3.3. Metode de caracterizare a suprafeței electrozilor.....	38
2.4. Aparatura utilizată în studiile experimentale.....	39
Partea III.....	41
3. Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pt.....	41
3.1. Oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în mediu alcalin.....	41
3.2. Oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în mediu neutru.....	50
3.3. Concluzii.....	58
4. Studiul anozilor pe baza de Ni pentru oxidarea sulfitului în mediu alcalin.....	60
4.1. Studii electrochimice efectuate pe electrod de Ni lucios.....	60
4.2. Studii efectuate pe electrod de Ni spumă.....	68
4.2.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare.....	68
4.2.2. Studii electrochimice.....	69
4.3. Electrooxidarea sulfitului pe electrod de Ni scheletat.....	76
4.3.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare.....	76
4.3.2. Studii electrochimice.....	77

VI Cuprins

4.4. Concluzii.....	85
5. Efectul catalitic al aliajelor cu Pt asupra oxidării sulfitului în mediu alcalin	87
5.1. Studiul procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Ni-PtNPs.....	87
5.1.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare	87
5.1.2. Studii electrochimice	88
5.2. Oxidarea electrochimică a sulfitului pe electrod de Ni _{sk} -PtNPs	96
5.3. Efectul catalitic al aliajului Pt-Co asupra oxidării sulfitului în mediu alcalin	103
5.3.1. Prepararea electrodului de lucru Cu/Pt-Co	103
5.3.2. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare	104
5.3.3. Studii electrochimice	104
5.4. Concluzii.....	112
6. Studiul oxidării electrochimice a sulfitului pe grafit în mediu alcalin	114
6.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare.....	114
6.2. Studii electrochimice	114
6.3. Concluzii.....	121
7. Utilizarea perovskitelor de tip YCa-114 în procesul de oxidare a sulfitului	122
7.1. Oxidarea sulfitului pe electrod de Y _{0,5} Ca _{0,5} BaCo ₄ O ₇ în mediu alcalin.....	122
7.1.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare	122
7.1.2. Studii electrochimice	122
7.2. Oxidarea sulfitului pe electrod de Y _{0,5} Ca _{0,5} BaCo ₄ O ₇ în mediu neutru	126
7.2.1. Studii electrochimice	126
7.3. Concluzii.....	132
8. Concluzii finale.....	134
Bibliografie.....	137

INTRODUCERE

Cererea de energie la nivel mondial în 2021 a fost estimată în creștere cu 4% față de anul precedent [1].

Furnizarea totală de energie primară diferă de consumul final mondial de energie, având în vedere că o mare parte din energia dobândită se consumă în timpul procesului de rafinare a acesteia și transportarea de la locul inițial de aprovizionare către consumatori. Consumul final de energie mondial se referă la acea fracțiune din energia primară care este consumată de utilizatorii finali (industria, agricultura, transportul etc.) [2].

În 2020, producția mondială de energie a fost realizată utilizând următoarele resurse: 31,2% petrol, 27,2% cărbune, 24,7% gaze naturale, 4,3% energie nucleară, 24,7% hidro-energie și 5,7% alte surse de energie (solară, eoliană, geotermală, căldură etc.). Petrolul, cărbunele și gazele naturale au fost cei mai populari combustibili energetici [3].

În noua economie energetică, tehnologia curată devine un domeniu nou major pentru investiții și concurență internațională. Până în 2050 se estimează o creștere semnificativă pe piața producătorilor de electrolizatoare și pile de combustie. Celulele de baterii avansate cu o densitate de energie de peste 400 Wh/kg, pilele de combustie, biocombustibilii avansați și combustibilii sintetici sunt tehnologii cheie considerate pentru reducerea poluării [1].

Datorită nivelului de poluare din ce în ce mai mare, în special în zonele industriale dezvoltate, reducerea poluării este esențială. Influența umană asupra schimbărilor climatice la nivel global este recunoscută pe scară largă și este necesară o cooperare strânsă pentru a îmbunătăți calitatea mediului înconjurător. Tranziția energetică pentru atingerea obiectivelor climatice prezintă atât provocări ample, cât și oportunități pentru societățile din întreaga lume [3].

Arderea combustibililor crește concentrația de oxizi ai sulfului în atmosferă, ceea ce determină un dezechilibru în concentrația de sulf de pe Pământ iar utilizarea îngrășămintelor artificiale poate afecta fertilitatea solului, creșterea plantelor și activitățile microbiene din sol. În urma rafinării petrolului și prelucrării industriale se eliberează, de asemenea, acid sulfuric și dioxid de sulf în atmosferă. Dioxidul de sulf (SO_2) provoacă o creștere a temperaturii și a gradului de ploai acide pe Pământ [4].

Reducerea poluării și producerea de energie verde sunt subiecte principale în planurile de dezvoltare a numeroase țări din întreaga lume. Recent, a existat o creștere semnificativă a acordurilor internaționale și a planurilor naționale de acțiune în domeniul energiei pentru a crește utilizarea energiei regenerabile din cauza preocupărilor tot mai mari cu privire la poluarea din surse de energie care provin din combustibili fosili precum petrolul, cărbunele și gazele naturale [5].

Dioxidul de sulf, un poluant gazos binecunoscut pentru efectele nocive pe care le are asupra mediului înconjurător și sănătății, atrage atenția cercetătorilor ca sursă potențială de energie datorită faptului că SO_2 poate fi electrooxidat pentru a produce protoni, care la rândul lor pot fi reduși, rezultând hidrogen gazos. Emisiile gazoase de SO_2 pot fi, prin urmare, eliminate în paralel cu producția de hidrogen, gaz care poate fi folosit ulterior pentru a produce energie fără emisii nocive [6,7].

Metoda actuală de reducere a poluării cu SO₂ este desulfurarea gazelor de ardere, metodă în care procesul de oxidare a sulfiților este unul dintre procesele esențiale, dar este extrem de ineficient din punct de vedere al costurilor [8].

Pe lângă dioxidul de sulf, sulfiții rezultați ca produși secundari din diferite procese industriale nu pot fi depozitați în aer liber datorită efectelor nocive pe care le prezintă. O metodă avantajoasă de valorificare a acestor compuși este electrooxidarea acestora la compuși stabili și mai ecologici, cum sunt sulfații, care pot fi utilizați în diverse aplicații comerciale [8].

Procesul de oxidare a sulfitului este practicat la scară largă, anual fiind oxidate cantități uriașe de sulfit [9], acest proces fiind implicat în numeroase procese chimice și biochimice.

În atmosferă, oxidarea SO₂ urmează diferite căi de reacție în care mai multe procese au loc în paralel și se influențează reciproc. În zonele poluate, oxidarea SO₂ catalizată de ionii sau oxizii unor metale de tranziție este comparabilă cu autooxidarea necatalizată [10].

Oxigenul are un rol cheie în procesul de oxidare a SO₂ și a sulfitului în soluții apoase, numeroase specii prezente în soluție reacționând cu oxigenul dizolvat, unele reacții desfășurându-se cu viteze mici, iar altele cu viteze mari [9,11–13].

Datorită gamei largi de stări de oxidare pe care le pot avea compușii sulfului atât în apa mărilor și oceanelor, cât și în atmosferă, oxidarea sulfitului are un rol cheie într-o serie de procese metabolice microbiene [14].

Considerând posibilitatea de a utiliza emisiile de SO₂ ca sursă de energie (prin producția de hidrogen, pile de combustie alcaline, pile de combustie microbiene), cercetătorii s-au concentrat pe dezvoltarea materialelor utilizate pentru construcția pilelor de combustie. Un număr mic de cercetători au propus în ultima vreme câteva modele de pile de combustie care utilizează sulfit pe post de combustibil [8,15–17].

Dezvoltarea unor anozii ieftini cu activitate catalitică ridicată pentru electrooxidarea acestor compuși reprezintă cel mai mare pas către implementarea unui sistem eficient de valorificare a acestor compuși pe scară largă [18]. Actual, cercetarea materialelor cu efect electrocatalitic asupra oxidării SO₂ sau sulfitului este insuficientă. Procesul de oxidare electrochimică a acestor compuși nu este clar, fiind considerat un proces complex [19].

Studiile efectuate până în prezent asupra acestui proces au arătat că mecanismul de oxidare electrochimică a sulfitului depinde de materialul catalizatorului, *pH*-ul și compoziția soluției și densitatea curentului [20,21]. Așadar, de-a lungul timpului au fost propuse mai multe mecanisme de oxidare, iar datorită complexității acestui proces există chiar și unele dezacorduri în literatura de specialitate [22]. Oxidarea electrochimică a compușilor de sulf tetravalent, S(IV), care conțin oxigen a fost studiată mai amănunțit în soluții acide.

Studiile raportate până în prezent, au demonstrat că metalele nobile prezintă cea mai mare activitate catalitică pentru procesul de electrooxidare a dioxidului de sulf și a sulfitului. Doar câteva studii mai recente care vizează materiale neprețioase au fost raportate [23]. În general, costurile mari generate de metalele prețioase au fost reduse prin reducerea încărcării cu aceste metale sau prin alierea acestora cu metale neprețioase [24,25].

Lucrarea de față vizează obținerea de informații asupra caracteristicilor electrochimice ale sulfitului în mediu neutru și alcalin astfel încât să fie identificate cele mai potrivite materialele electrodice pentru a fi folosite într-o pilă de combustie Na₂SO₃ (aq) / O₂ (aer).

PARTEA I

1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII PROCESULUI DE OXIDARE A SULFITULUI

1.1. Considerații teoretice referitoare la procesul de oxidare a sulfitului

1.1.1. Oxidarea chimică

Procesul de oxidare a dioxidului de sulf și a sulfitului joacă un rol important atât în chimia atmosferică datorită formării ploii acide, cât și în procese industriale precum desulfurarea gazelor de ardere.

Deși în literatura de specialitate există numeroase cercetări care vizează mecanismul de oxidare chimică a sulfitului, acesta a fost întotdeauna considerat un proces complex care necesită clarificări suplimentare. Odată cu dezvoltarea tehnologiei și accesului la metode de analiză care au ajutat la o mai bună înțelegere a acestui proces complicat, mai mulți cercetători au propus mai multe variante ale mecanismului de oxidare a sulfitului [26–28].

În atmosferă, oxidarea SO₂ urmează diferite căi de reacție (în fază gazoasă și în fază lichidă) în care mai multe procese se desfășoară în paralel și se influențează reciproc, cei mai importanți agenți oxidanți în acest caz fiind ozonul, peroxidul de hidrogen și radicalii hidroxil. În zonele poluate, oxidarea SO₂ catalizată de ionii sau oxizii unor metale de tranziție este comparabilă cu autooxidarea necatalizată [10].

Oxigenul are un rol cheie în procesul de oxidare a SO₂ și a sulfitului. Atunci când se discută despre oxidarea compușilor sulfului în soluții apoase trebuie să se țină cont de faptul că numeroase specii prezente în soluție reacționează cu oxigenul dizolvat, unele reacții desfășurându-se cu viteze mici, iar altele cu viteze mari, oxidarea sulfitului cu oxigen (reacția (1.1)) fiind cel mai rapid proces [9,11–13].



Totodată, este foarte important să știm dacă oxidarea are loc la *pH* alcalin sau acid. Așadar, de-a lungul timpului, s-au efectuat numeroase experimente pentru determinarea speciilor prezente în soluții apoase la diferite valori ale *pH*-ului. După cum se poate observa în Figura 1.1, mai multe specii coexistă în soluție la anumite valori ale *pH*-ului [12,13,29].

4 Stadiul actual al cercetării procesului de oxidare a sulfitului - 1

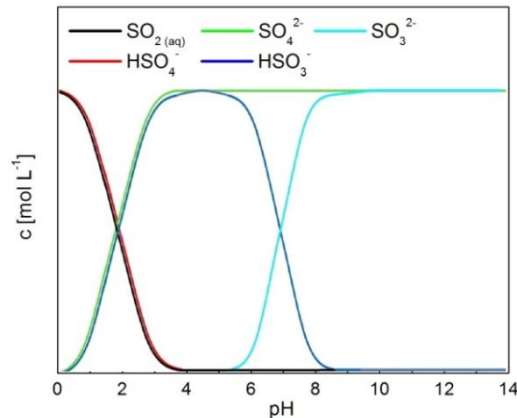


Figura 1.1. Efectul *pH*-ului asupra echilibrului speciilor active în soluții apoase.

Pe lângă *pH*, procesul de oxidare a sulfitului este influențat semnificativ de temperatură, concentrația de sulfit din soluție, oxigenul dizolvat și de prezența a numeroși catalizatori metalici și a unor agenți puternic oxidanți [30–39]. Soluțiile de sulfit care conțin oxigen s-au dovedit a fi stabile chiar și la *pH* = 12 în absența luminii, radiațiilor sau ionilor metalici și acest lucru se datorează suprimării generării inițiale de radicali sulfit [9,13]. Pe de altă parte, acest proces este inhibat de alcooli, fenoli și alte substanțe organice [40,41].

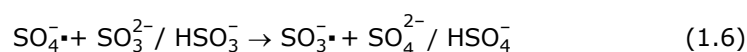
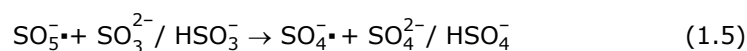
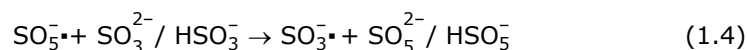
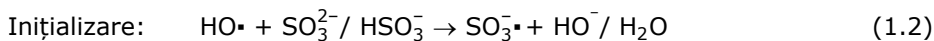
În general, creșterea tăriei ionice influențează viteza de oxidare, interacțiunea ionică mai puternică în faza apoasă modificând activitățile speciilor reactive [35].

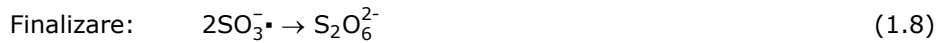
a) Oxidarea sulfitului cu oxigen

Procesul de oxidare a sulfitului cuprinde mai multe etape (inițializare, propagare și finalizare) și implică reacții complexe cu radicali liberi [26].

Fotoliza și radioliza continuă și în impuls au fost utilizate de-a lungul timpului pentru studierea mecanismului de oxidare a sulfitului în absența unui catalizator metalic, cu scopul generării de radicali sulfit $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ca specii primare sau rezultați din reacția ionilor sulfit cu HO^{\cdot} [9,42,43].

În urma studiilor efectuate pentru stabilirea mecanismului în lanț al oxidării sulfitului atât în mediu alcalin, cât și acid, Buxton și colaboratorii săi au modificat mecanismul propus anterior [27,28], stadiul actual al mecanismului de oxidare a sulfitului în soluție apoasă fiind descris de reacțiile de mai jos [26].





Etapele determinante de viteză sunt reacțiile de propagare (1.4) și (1.5), care au loc prin transfer de electroni, respectiv prin transfer de atom de oxigen. Etapa principală de finalizare se desfășoară conform reacției (1.10), dar reacția de combinare a doi radicali SO_5^- are loc și ca în reacția (1.7), în urma căreia rezultă radicalul SO_4^- mai reactiv.

S-a constatat că oxidarea eficientă a sulfitului în mediu alcalin apare la iradierea soluțiilor de sulfit care conțin oxigen, ceea ce ar putea fi explicat prin reacția radicalului SO_5^- cu ionul sulfit (reacția (1.5)) care este însoțită de reacția (1.6) [9].

În prezența unor ioni ai metalelor tranzitionale, sulfitul poate acționa ca oxidant (când ionii metalici sunt în exces) sau ca reductor (când S(IV) este în exces) într-un sistem dual S(IV) – oxigen [10].

În absența unui catalizator, o fracțiune a inițiatorilor SO_3^- poate fi eliminată din secvența de reacție prin ciocnirea a doi radicali sulfit pentru a genera ioni stabili $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sau prin recâștigarea de electroni solvatați din mediul apos pentru a regenera ionii SO_3^- [44].

b) Oxidarea sulfitului cu O_3 , H_2O_2 și radicalul HO^\bullet

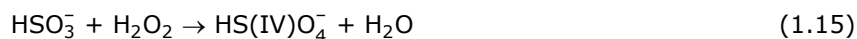
Ozonul este un oxidant puternic care poate oxida cu viteză de reacție mare o varietate de compuși cu consum redus de energie. Studiile efectuate până în prezent au arătat că oxidarea sulfitului cu ozon este mai eficientă comparativ cu aerarea tradițională [39].

Oxidarea sulfitului cu ozon este considerată complicată datorită descompunerii spontane a ozonului și a reacției acestuia cu HO^- , reacția S(IV)/ O_3 cu soluții proaspete de ozon fiind practic imposibil de studiat. În timpul descompunerii ozonului în apă pură se formează o cantitate semnificativă de specii reactive și radicali liberi (reacțiile (1.11)-(1.14)) și aceste specii pot participa la oxidarea S(IV) în soluții apoase [45].



În cazul oxidării sulfiților cu H_2O_2 , mecanismul actual nu implică reacții cu radicali liberi, mecanismul descris de formarea acidului peroxisulfuros și conversia

redox intramoleculară ulterioară a S(IV) la S(VI) sub acțiunea protonilor dovedindu-se a fi mai rapid [46]:



În lipsa unor catalizatori, radicalii liberi HO• pot inițializa oxidarea sulfitului la sulfat. Radicalul HO• poate fi obținut prin fotoliza apei oxigenate (reacția 1.17) sau a ozonului în prezența vaporilor de apă (reacțiile (1.18) și (1.19) cu oxigen atomic în stare electronică excitată (¹D) intermediar), dar și prin reacția ozonului cu apa oxigenată conform reacției (1.20) [26,47]:



În timpul reacției oxizilor de S(IV) cu radicalul HO• se formează radicalul sulfit conform reacției (1.2).

Studii efectuate asupra oxidării compușilor de S(IV) de către radicali indică o creștere a vitezei de reacție cu creșterea tăriei ionice [10].

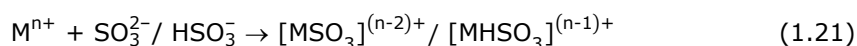
c) Oxidarea sulfitului catalizată de metale

Oxidarea catalitică în fază lichidă a compușilor de S(IV) ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$, HSO_3^- , SO_3^{2-}) a captat din ce în ce mai mult atenția cercetătorilor datorită importanței pe care acest proces o prezintă în tehnologia de desulfurare a gazelor de ardere [48–51].

Ionii unor metale de tranziție, precum fierul, manganul, cobaltul și cuprul și complexii lor sunt recunoscuți pentru efectul catalitic pe care îl prezintă în oxidarea compușilor de S(IV) [31,34–37], cunoscându-se faptul că Fe(III) oxidează S(IV) chiar și în absența oxigenului [52].

Compușii de S(IV) dizolvați și ionii metalelor de tranziție prezintă reactivitate diferită, prin urmare, înțelegerea mecanismelor complexe de reacție are la bază chimia acestor specii. Activitatea catalitică a ionilor metalici depinde puternic de condițiile de reacție, în special de starea de oxidare a ionului metalic prezent în soluție, de domeniul de concentrație al speciilor active și de *pH* [53]. Viteza de oxidare depinde, pe lângă *pH*, și de tăria ionică și de liganzii coordonați cu ionul metalic [10].

Formarea unor complecși metalici în soluție a fost susținută de mai mulți cercetători, așadar formarea unui complex metal-sulfit conform reacției (1.21) a fost propusă ca prima etapă a mecanismului de oxidare a sulfitului în prezența catalizatorilor metalici [13,34,51,53–55].



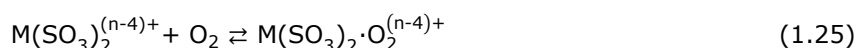
Ulterior, acest complex se descompune pentru a produce ioni de metal în stare redusă și radicali sulfit. Radicalii sulfit astfel produși sunt implicați apoi în reacțiile (1.3) și (1.4), iar în final oxidarea sulfitului la sulfat are loc conform reacției (1.22):



Etapa determinantă de viteză în acest caz depinde de viteza de descompunere a complexilor metal-sulfit pentru a produce radicali liberi SO_3^- .

Cationii catalitici au rolul de a stabiliza radicalii sulfit prin complexare, pentru a permite mai mult timp pentru ca acești radicali liberi să interacționeze cu moleculele de oxigen conform reacției (1.3), astfel încât secvența de reacție să decurgă la viteza maximă posibilă [44].

În literatură există însă și un mecanism polar, neradicalic, în care formarea unui complex de coordonare metal-sulfit în sfera interioară precede transferul celor doi electroni de la substrat la oxigen [56]:



S-a observat că atunci când într-o soluție coexistă ionii a două sau mai multe metale tranzitionale catalitic active se manifestă un efect sinergic semnificativ asupra oxidării S(IV). Efectul sinergic a fost demonstrat de combinația ionilor a câte două metale de tranziție, cum ar fi Fe(III)/ Mn(II), Fe(III)/ Cu(II), Mn(II)/ Cu(II), Co(II)/ Mn(II), Fe(II)/ Mn(II). De exemplu, oxidarea S(IV) catalizată cu un amestec de Fe(III) și Mn(II) este semnificativ mai eficientă decât efectul catalitic al ionilor metalici individuali [35,57].

Sinergismul catalitic poate fi perceput ca participarea a doi sau mai mulți ioni metalici diferiți la cataliza redox, având ca rezultat o viteză globală de reacție îmbunătățită, care o depășește pe cea a catalizei individuale. Grgić și colegii săi [53] au propus ca sinergismul catalitic Fe(III)/ Mn(II) să se reprezinte prin cuplarea mecanismelor redox individuale într-unul singur. Mn(II) este mai întâi oxidat de Fe(III) la Mn(III), apoi S(IV) reacționează cu Mn(III), formând radicalii SO_3^\bullet sau HSO_3^\bullet . Radicalii rezultați regenerează apoi Fe(III) din Fe(II), ramificând rapid viteza de propagare a intermediarilor oxidativi precum SO_5^- , SO_4^\bullet și HSO_5^- . Ciclul încrucișat al catalizatorilor redox este finalizat atunci când Fe(III) regenerat a oxidat mai mult Mn(II) la Mn(III) [35].

Însă, sinergismul catalitic nu este întotdeauna prezent într-o pereche sinergică datorită faptului că o pereche de catalizatori sinergici constă în general dintr-un catalizator metalic în stare oxidată (de exemplu, Fe(III)), în timp ce celălalt catalizator este în stare redusă (de exemplu, Mn(II)). Astfel, dacă catalizatorul reducător controlează viteza de reacție, debutul sinergismului catalitic va fi întârziat

sau chiar oprit [58]. Mai multe studii au arătat că unii ioni metalici sunt mai eficienți individual decât în combinație cu alți ioni metalici [31,35].

Prezența și intensitatea efectului sinergic depinde de raportul dintre concentrațiile catalizatorului, *pH*-ul, starea inițială de valență a ionilor metalici și de prezența unor molecule organice care pot acționa ca agent de complexare sau ca inhibitor [10,59].

Este bine cunoscut faptul că, în soluție acidă, sulful otrăvește catalizatorii de fier, nichel, platină, paladiu, zeolit și alții prin adsorbție preferențială pe suprafața catalizatorului, inhibând astfel reacțiile care apar în mod normal pe acei centri activi [60–62].

Numeroase studii au arătat că oxizii unor metale (V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3) joacă un rol important în oxidarea compușilor de S(IV) [10,57,63]. De exemplu, pentaoxidul de vanadiu (V_2O_5) este un catalizator folosit pentru fabricarea acidului sulfuric, acest catalizator având rezistență ridicată la otrăvire [64].

Piroluzita este un bun antioxidant pentru tratarea dioxidului de sulf din gazele de ardere, acesta fiind compus în mare parte din MnO_2 și în proporții mai mici din Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO și alte impurități. Aceste impurități au efect catalitic asupra oxidării SO_2 și se pot elibera în soluție acidă, ceea ce duce la îmbunătățirea vitezei de oxidare catalitică a SO_2 în comparație cu situația în care se folosește Fe(III), Fe(II) sau Mn(II) [51,65].

De asemenea, cărbunile activ și zeolitul au fost prezentați ca potențiali catalizatori pentru oxidarea SO_2 la acid sulfuric [66,67].

Dintre toți catalizatorii testați cu privire la activitatea catalitică față de oxidarea dioxidului de sulf, cei mai satisfăcători din punct de vedere tehnic s-au dovedit a fi pentaoxidul de vanadiu, platina și oxidul de fier [64].

d) Inhibitori ai procesului de oxidare a sulfitului

Numeroși cercetători au observat că procesul de oxidare a S(IV) poate fi încetinit sau chiar oprit atunci când unele substanțe organice interacționează cu metalul folosit pentru oxidarea S(IV), reducând activitatea catalitică a acestuia.

Acest lucru se poate întâmpla atunci când agenții de chelare (oxalatul, acetatul/formiatul, EDTA, fenantrolina) dezactivează catalizatorul metalic prin complexare puternică, centrul metalic complexat interacționând astfel mai greu cu S(IV) și alte specii din cauza structurii electronice constrânse și/sau a obstacolelor sterice din partea liganzilor [68–71].

Acțiunile unor captatori de radicali (alcooli, fenoli, hidrochinone, benzen, alchene, carboxilați) asupra radicalilor SO_x^- ($x = 3 \div 5$), care au un rol cheie în oxidarea S(IV) de către metale de tranziție, au de asemenea efect inhibitor [41,72–74].

În cazul aldehidelor, s-a dovedit că oxidarea S(IV) este inhibată prin atacul nucleofil al S(IV) asupra grupărilor carbonil, formându-se astfel aducti stabili C-S(IV) [75].

Inhibarea datorată reducătorilor concurenți a fost de asemenea studiată de-a lungul timpului. Reducătorii concurenți includ nu numai molecule organice reduse, ci și ioni de metal tranzițional la valență inferioară. S-a raportat că ioni precum Cr(III), Cu(II) și V(V) prezintă efecte inhibitoare asupra oxidării catalitice S(IV) [35].

Totuși, s-a descoperit că unii inhibitori organici (fenolul, acidul galic, derivați terpenici precum cis-verbenol și nopol) pot avea mai degrabă un efect catalitic asupra oxidării S(IV) în anumite condiții. De exemplu, fenolul promovează mai întâi oxidarea S(IV), dar apoi face ca viteza de oxidare să scadă brusc atunci când acesta

este prezent la un nivel comparabil cu conținutul de Fe(III) [76]. În schimb, acidul galic adăugat într-un sistem Fe(III)-Co(II)-S(IV)-O₂ mai întâi inhibă oxidarea catalitică S(IV), iar după o perioadă de câteva ore viteza de oxidare a S(IV) se îmbunătățește [77].

e) Aplicații

Oxidarea sulfidului pare a fi procesul practicat la cea mai mare capacitate dintre toate procesele redox în fază lichidă, anual fiind oxidate cantități mari de sulfid [9].

Oxidarea catalitică a dioxidului de sulf este prezentă de asemenea în numeroase procese industriale, având un impact semnificativ asupra mediului datorită emisiilor de oxid de sulf (SO_x) asociate [63].

Încă din anii 1920, un amestec SO₂ - aer a fost folosit pentru a produce sulfat feric și acid sulfuric [78]. Acidul sulfuric este produs prin mai multe metode, instalația convențională de contact fiind cea mai utilizată pentru acest proces [79]. Procesul de contact presupune trei etape principale: oxidarea S la SO₂, oxidarea catalitică a SO₂ în SO₃ cu pentaoxid de vanadiu sau bauxidă, hidratarea SO₃ pentru a forma H₂SO₄ [64].

Alte procese industriale importante care implică oxidarea S(IV) includ tratarea efluenților minieri care conțin cianura [80], extracția metalelor valoroase din concentrate metalice/ zgura de topire [81], eliminarea poluanților organici din ape uzate [82] și captarea metalelor grele din nămolul rezultat de la desulfurarea gazelor de ardere [83].

După ce SO₂ a fost identificat ca unul dintre principalii contributory la formarea ploilor acide, s-au dezvoltat numeroase metode de îndepărtare a SO₂ din atmosferă. Metodele de îndepărtare a SO₂ aplicate în industrie se bazează în principal pe reacții solid-gaz, folosind adsorbantți anorganici, precum dolomiți sau calcit, sau pe reacții gaz-lichid, folosind materiale alcaline lichide, cum ar fi suspensia de var sau amoniacul [67].

Îndepărtarea oxizilor de sulf, în principal SO₂, rezultați din diverse procese industriale se realizează prin procesul de desulfurare a gazelor de ardere. De-a lungul timpului s-au realizat o mulțime de studii privind desulfurarea gazelor de ardere și s-au dezvoltat o multitudine de metode de desulfurare, împărțite în tipuri uscate și umede [51]. Procesul de desulfurare umedă este disponibil comercial și aplicat pe scară largă în lume într-o proporție de peste 90%. În prezent, tehnologia de desulfurare a gazelor de ardere utilizată la centralele termice tinde spre o rată mai mare de desulfurare, capacitate instalată mai mare, tehnologie mai avansată, investiții mai mici, achiziții mai mici de terenuri, costuri de funcționare mai reduse și nivel mai ridicat de automatizare [84].

În funcție de agentul de desulfurare utilizat, există proces cu: calciu (calcar/var), amoniac, magneziu, sodiu, alumină alcalină, oxid de cupru/zinc, carbon activ, fosfat de dihidrogen de amoniu și altele. Procesul de desulfurare umedă calcar-gips este cel mai des aplicat, această tehnologie fiind considerată cea mai matură, cu rată de desulfurare de peste 90% [84]. Această metodă constă în punerea în contact a gazelor de ardere cu un mediu absorbant. SO₂ este absorbit, oxidat de reactivul alcalin într-un compus solid (sulfat de calciu). Solidul este îndepărtat din fluxul de gaz rezidual folosind echipamente din aval. În funcție de modul în care sunt manipulate solidele generate de proces există două tipuri de scrubere: neregenerabile și regenerabile. Astfel, sistemele neregenerabile fie aruncă sorbentul uzat ca deșeu, fie îl utilizează ca produs secundar, iar sistemele regenerabile reciclează sorbentul înapoi în sistem. Acest tip de sistem umed implică

spălare cu o suspensie de sorbent, de obicei calcar sau var, pentru a curăța gazele [85]. Oxidarea bisulfitului de calciu este o etapă cheie în acest proces deoarece oxidarea forțată în bucla scruberului îmbunătățește proprietățile de deshidratare ale nămolului rezultat, ducând la formarea de gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [31].

În ultimii ani, a fost aplicată și tehnologia de desulfurare cu amoniac, care utilizează soluție lichidă de amoniac pentru a îndepărta SO_2 din gazele de ardere. Produsul secundar obținut în acest proces este în principal sulfitul de amoniu care poate fi oxidat la sulfat de amoniu. Deoarece sulfatul de amoniu poate fi folosit ca îngrășământ, reciclarea subproduselor sale are o valoare economică ridicată [39].

Există și procese umede de desulfurare cu oxidanți puternici, plasmă și ioni metalici complecși de Fe și Mn prin care se elimină poluarea secundară datorată produselor de desulfurare, oferind totodată posibilitatea de a recicla resursele de sulf pentru a obține un produs secundar de mare valoare [86]. De exemplu, sistemul Mn(II), sistemul Fe(II) și Fe(III), diverse sisteme de ioni coordonați, sisteme cu heteropoliacizi, nu consumă catalizator în teorie și se pot regenera prin schimbarea valenței ionilor de metal tranzitional, fără deșeuri solide și poluare secundară. În plus, prin această metodă rezultă produse secundare valoroase: îngrășămintele, sulfat feros, sulfat de mangan, sulfat feric polimeric și așa mai departe [51]. Adăosul de Mn, Cu, Co la catalizatorul Fe(II) poate promova performanță de sinergie și poate stabiliza activitatea catalitică a Fe(II), iar lichidul absorbant utilizat pentru îndepărtarea SO_2 din gazele de ardere prezintă un efect bun [51,57].

Desulfurarea prin ozonizare este considerată avantajoasă datorită faptului că SO_2 este transformat direct într-un produs valoros (acidul sulfuric) care oferă beneficii ecologice și economice [86].

În desulfurarea alcalină, ca absorbant este utilizat hidroxidul de sodiu sau carbonatul de sodiu. Aceștia reacționează cu SO_2 și produc sulfit de sodiu, care este o resursă importantă în industria hârtiei [87].

În mod obișnuit oxidarea heterogenă a sulfitului este utilizată pentru determinarea caracteristicilor de transfer de masă la contactoare gaz-lichid [36].

1.1.2. Oxidarea electrochimică

Oxidarea electrochimică a compușilor de sulf tetravalent, S(IV), care conțin oxigen, precum $\text{SO}_{2(\text{aq})}$, HSO_3^- și SO_3^{2-} , atrage atenția în dezvoltarea tehnologiilor de producere a hidrogenului, desulfurarea gazelor de ardere, pile de combustie și industria alimentară [88]. Reacția are loc întotdeauna pe electrozi anodici la aplicarea unui anumit potențial, cei mai atractivi catalizatori fiind metalele prețioase datorită proprietăților electrocatalitice pe care acestea le dețin pentru oxidarea acestor compuși ai sulfului. Având în vedere prețul ridicat al acestor metale, unii catalizatori pe bază de metale neprețioase și carbon au fost investigați cu scopul de a reduce costurile.

De-a lungul timpului, au fost propuse mai multe mecanisme de reacție, însă procesul de oxidare a acestor compuși nu este clar la momentul actual, fiind considerat o transformare complexă. În urma studiilor efectuate asupra acestui proces s-a observat că mecanismul de oxidare electrochimică a sulfitului depinde de materialul anodic, pH -ul și compoziția soluției și densitatea curentului [20,21].

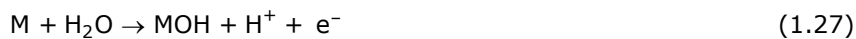
În soluții apoase, sulfitul (SO_3^{2-}) este în echilibru cu bisulfitul (HSO_3^-) și cu dioxidul de sulf ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$). Compoziția și concentrațiile acestora depind de pH , așa cum este prezentat în figura 1.1. La $\text{pH} < 1,85$ predomină dioxidul de sulf, în timp

ce în soluțiile cu $pH > 7,2$ sunt prezenți în principal ionii de sulfit, iar între aceste valori se găsește, în principal, bisulfit [29].

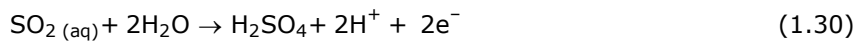
a) Electrooxidarea sulfitului în mediu acid

Oxidarea electrochimică a S(IV) a fost studiată cel mai amănunțit în soluții acide. S-a descoperit că viteza de oxidare la anozii din metale nobile este limitată în principal de difuzia ionilor. Totuși, s-a constatat, de asemenea, că viteza reacției de oxidare este puternic dependentă de natura materialului electrodului, de starea suprafeței electrodului și intervalul de potențial în care este măsurat curentul de oxidare. Aceste efecte se explică prin influența adsorbției speciilor de sulf [89].

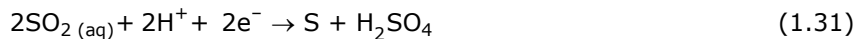
Așadar, în studiile efectuate de-a lungul timpului au fost propuse diferite mecanisme de reacție pentru oxidarea electrochimică a sulfitului în mediu acid. În ciuda numărului mare de studii asupra procesului de oxidare a dioxidului de sulf, în literatura de specialitate există un dezacord cu privire la mecanismul oxidării electrochimice a SO_2 apos. Un posibil mecanism valabil pentru oxidarea SO_2 în mediu acid poate fi descris de următoarele reacții, în care M reprezintă un centru activ de pe suprafața electrodului [7]:



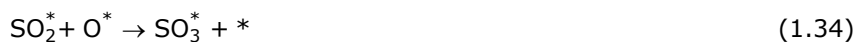
Reacția (1.30) este larg acceptată pentru descrierea oxidării electrochimice a SO_2 apos.



În timpul oxidării dioxidului de sulf se pot forma o serie de compuși nedorți care ar putea otrăvi catalizatorul și desfășurarea unor reacții secundare ar putea duce la o scădere a densității de curent. De exemplu, performanța platinei a fost legată intrinsec de formarea sulfului la suprafața electrodului la potențiale mai mici de 0,45 V. Acest lucru se datorează reducerii dioxidului de sulf la sulf conform reacției (1.31) [90].



Kriek și colaboratorii săi au luat în considerare două căi posibile de reacție valabile pentru electrozi de metale tranzitionale, cu intermediar bisulfit (reacțiile (1.32) și (1.33)), respectiv intermediar sulfit (reacțiile (1.34) și (1.35))[6].





* indică un centru activ de pe suprafața electrodului de care se atașează intermediarul sau o specie adsorbită pe suprafața electrodului.

Spotnitz și colaboratorii săi au considerat că, pe un electrod de platină activat, au loc două procese de oxidare suprapuse. SO_2 este oxidat direct în regiunea „dublului strat”, dar la potențiale mai pozitive, unde are loc formarea de oxid pe suprafața electrodului, această reacție este inhibată. Primul proces, mai puțin anodic, începe în regiunea dublului strat și devine controlat prin difuzie la potențiale mai pozitive. Al doilea proces de oxidare are loc în regiunea formării oxidului de suprafață, acesta fiind afectat de complexitatea formării oxidului de suprafață, dar poate fi complicat și mai mult de prezența speciilor de sulf parțial oxidat [91].

Inhibarea procesului de oxidare a SO_2 datorată formării oxizilor de metal nobil la potențialele mai mari s-a observat cel mai puternic pe aur, urmat de platină. Însă, inhibarea nu are loc pe materialele de carbon, ceea ce sugerează că inhibarea este unică pentru dioxidul de sulf și reacția pe metalele nobile [29].

Tarasevich și colaboratorii săi au propus că, pe electrod de grafit, mecanismul de oxidare este inițiat de reacția (1.36) sau (1.37), urmată de două etape în care se transferă câte un electron. Etapa lentă presupune transferul primului sau celui de-al doilea electron din specia adsorbită cu formarea radicalului cationic [92].



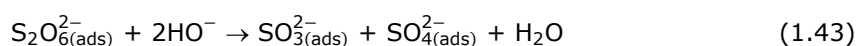
Speciile adsorbite suferă deprotonare în mediu acid și apoi sunt supuse oxidării. Etapa lentă implică transferul primului sau al celui de-al doilea electron din specia adsorbită cu formarea radicalului cationic. Panta Tafel este diferită dacă etapa lentă este transferul primului sau celui de-al doilea electron [93].

b) Electrooxidarea sulfitului în mediu alcalin

Sulfitul are o putere de oxidare mare în mediu alcalin ($E^\circ = -0,93$ V vs. SHE) [94,95]. Producții de reacție probabili rezultați din oxidarea sulfitului sunt sulfatul, ditionatul sau o combinație a celor două. În literatura de specialitate există două mecanisme de reacție posibile care vor da unul dintre acești compuși ca produs final în medii neutre și alcaline, în ambele mecanisme fiind implicați radicali sulfit.

Primul mecanism descrie oxidarea ionului sulfit la sulfat în patru etape. Inițial, ionul sulfit este slab adsorbit pe suprafața electrodului, urmând să fie oxidat la un radical sulfit în etapa următoare. Doi radicali sulfit se combină și formează ditionat, care disproporționează în sulfat și sulfit în etapa finală a mecanismului. În acest caz, etapa determinantă de viteză este reacția (1.41) [19].





Cel de-al doilea mecanism descrie oxidarea sulfitului la sulfat prin două etape de transfer cu câte un electron. Radicalul sulfit produs în prima etapă de transfer de electroni (reacția (1.41)) este oxidat la sulfat conform reacției (1.44) [19].



Skavas și colaboratorii săi au propus că, pe electrod de platină, reacția de oxidare (etapa a doua) poate avea loc urmând două căi: fie se formează un radical sulfit puternic adsorbit la potențial scăzut (reacția (1.41)), fie se formează un radical sulfit care este desorbit înapoi în soluție la potențial ridicat [19].

Ditionatul format chimic prin combinarea radicalilor sulfit instabili, se va descompune ulterior în sulfit și sulfat. Așadar, cantitatea de sulfit disponibilă pentru oxidare sub controlul difuziei poate fi mai mare decât cea prevăzută de difuzia sulfitului la suprafața electrodului. Descompunerea chimică a ditionatului pare să se desfășoare pe suprafața electrodului, iar sulfitul regenerat poate fi oxidat fără a fi transportat la suprafața electrodului [96].

Acest mecanism a fost propus pentru oxidarea sulfitului pe electrod de platină. Însă, cantitatea de ditionat format pe suprafața anodului depinde de materialul anodic, *pH*-ul și compoziția soluției și densitatea curentului [20,21]. Conform datelor din literatură, *pH*-ul optim pentru formarea ditionatului este în intervalul 7 - 9, iar concentrația sulfitului și temperatura nu au niciun efect asupra cantității de ditionat format. Considerând că, pe electrozii de carbon, randamentul de formare a ditionatului nu depășește 3% la *pH* = 7, Lu și colaboratorii săi au propus două mecanisme fără ditionat intermediar valabile pentru un electrod de grafit. Ei au considerat că, la potențiale mai mici de 0,25 V vs. SCE, oxidarea sulfitului se desfășoară conform primului mecanism (în patru etape) în care reacțiile (1.42) și (1.43) sunt înlocuite de reacțiile (1.45) și (1.44), iar la potențiale mai mari de 0,40 V vs. SCE, procesul de oxidare a sulfitului este descris de cel de-al doilea mecanism (în două etape) [93].



În mediu alcalin, sulfitul pare să fie adsorbit într-o măsură mai mică decât în mediu acid, iar ordinul de reacție este aproape de 1 pentru concentrații de sulfit de până la 0,1 mol L⁻¹. Dependența vitezei de reacție de *pH* se datorează variațiilor în compoziția speciilor care sunt apoi supuse oxidării. La *pH* alcalin, existența grupărilor de oxigen puternic legate și adsorbabilitatea mai scăzută a anionilor SO₃²⁻ fac mai probabil un transfer direct de electroni din specia SO₃²⁻. În acest caz, ionii HO⁻ nu participă la etapa lentă [93].

Cercetătorii care au studiat procesul de oxidare a sulfitului au constatat că acest proces este ireversibil [19,22,93].

c) Materiale cu efect electrocatalitic asupra reacției de oxidare a sulfitului

Oxidarea electrochimică a sulfitului sau a dioxidului de sulf dizolvat a fost investigată atât pe materiale prețioase, cât și neprețioase, cum ar fi platină [97,98], aur [88,89,99], grafit [93,100,101], catalizatori dopați cu azot [102], dioxid de plumb și paladiu [23] etc.

Cele mai multe studii privind oxidarea sulfitului sau a dioxidului de sulf s-au efectuat pe materiale prețioase datorită activității catalitice ridicate pe care acestea o prezintă. Totuși, la potențiale mari de oxidare, suprafața catalizatorilor nobili (Pt, Au, Ru și Ir și alții) se pasivează, inhibând astfel electrooxidarea SO₂ datorită faptului că speciile oxidate parțial, adsorbite pe suprafața catalizatorului se transformă în oxizi metalici la potențiale de oxidare ridicate [103].

În ciuda numărului mare de cercetări care cuprind compararea activității catalitice a platinei și aurului pentru oxidarea dioxidului de sulf, încă nu este clar care dintre cele două materiale este mai activ. De exemplu, unii cercetători au raportat că substratul de aur este mai activ decât platina [90] și că aurul este mai ușor de activat datorită ușurinței cu care straturile de oxid de aur de pe suprafața electrodului se dizolvă în soluții acide [104]. Pe de altă parte, alți cercetători au considerat că Aurul este mai puțin promițător decât Pt [105].

Având în vedere că materialele din grupa platinei au fost utilizate pe scară largă în diverse aplicații datorită durabilității și activității catalitice excelente, catalizatorii de platină și paladiu se consideră a fi cele mai promițătoare materiale pentru aplicația industrială de oxidare a dioxidului de sulf [106,107]. Cu toate acestea, datorită prețului ridicat al platinei, cercetătorii au dezvoltat diferite metode pentru a reduce încărcarea cu platină, fie prin depunerea platinei pe diferite suporturi poroase [98,108], fie prin alierea acesteia cu alte metale [109]. În mai multe cercetări, Pd a prezentat o activitate catalitică mai ridicată decât cea a platinei pentru electrooxidarea sulfitului [23,97].

Deși Pd pare să aibă stabilitate și durabilitate electrochimică mai slabă comparativ cu Pt [109], în unele studii s-a considerat că paladiu și oxidul de paladiu sunt catalizatorii mai buni pentru electrooxidarea SO₂ comparativ cu platina, deoarece reacția este inițiată mai ușor la potențiale anodice mai mici cu specii care conțin oxigen mai ușor derivate pe catalizatori de paladiu [97]. Falch și colaboratorii săi au comparat un film bimetalic Pt-Pd cu platina pură și au obținut un potențial de inițiere mai mic pe un filmul bimetalic [107]. Wei și colaboratorii săi au considerat că, catalizatorii bimetalici Pt-Pd prezintă o stabilitate mai bună decât catalizatorii individuali de Pt, respectiv Pd [110].

În cazul unui catalizator de Pt₃Co s-a discutat, de asemenea, despre o performanță catalitică bună pentru SO₂, datorită centrilor activi de pe suprafața electrodului favorabile pentru adsorbția hidroxidului și sulfului [111].

Pe lângă catalizatorii de carbon, grafitul dopat cu azot este, de asemenea, considerat a fi promițător pentru electrooxidarea dioxidului de sulf [100]. În prezent, studiile privind electrooxidarea sulfitului și dioxidului de sulf pe catalizatori neprețioși sunt foarte limitate. Astfel, din ce în ce mai multe investigații ale catalizatorilor neprețioși pentru electrooxidare a sulfitului și dioxidului de sulf încep să fie raportate. În această notă de idei, într-un studiu recent, Marquez-Montes și colaboratorii săi au obținut o eficiență satisfăcătoare a conversiei sulfiților pe electrozi tridimensionali de nichel spumă [112]. De asemenea, catalizatorul Fe-N-C prezintă performanțe bune de oxidare a SO₂, deosebindu-l în special de materialul de carbon [102,113]. În plus, având în vedere capacitatea de oxidare cu enzime a sulfitului, Zeng și colaboratorii săi au testat un bioanod miniatural modificat

$hSO_x/PEI/tiol/AuNP/Au$, cu contact electronic direct între enzimă și suprafața electrodului și activitate bioelectrocatalitică ridicată pentru electrooxidarea sulfitului [114].

d) Aplicații

Electrooxidarea dioxidului de sulf este o reacție importantă cu aplicații în desulfurarea gazelor de ardere, producerea de hidrogen, producerea de energie, electroliza sulfatului de sodiu, coroziune, senzori și determinarea analitică a concentrațiilor de dioxid de sulf [23,102,104,115–117]. Numeroase aspecte ale acestui proces sunt, de asemenea, de interes în ceea ce privește electrocataliza fundamentală [118,119], iar electrochimia dioxidului de sulf a primit și mai multă atenție în ultimii ani datorită relevanței sale în aplicații precum pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) [120,121].

În prezența apei, SO_2 este electrooxidat la anodul unui electrolizor pentru a produce ioni de hidrogen, care la rândul lor pot fi reduși la catod pentru a produce hidrogen gazos. Astfel, emisiile de SO_2 pot fi curățate simultan cu producerea de hidrogen, acesta putând fi folosit pentru a genera energie fără emisii nocive, oferind totodată o compensare economică a costului total al procesului de remediere. Acest proces face parte din ciclul Hybrid Sulfur (HyS), denumit și ciclul Westinghouse [7]. Etapele acestui proces sunt [122]:

- producerea hidrogenului și acidului sulfuric prin electroliza unei soluții apoase de dioxid de sulf (etapa electrochimică);
- descompunerea acidului sulfuric pentru a regenera dioxid de sulf (etapa termochimică).

În etapa electrochimică, dioxidul de sulf dizolvat este oxidat la acid sulfuric în compartimentul anodic, în timp ce degajarea hidrogenului are loc la catod.

Energia este furnizată sistemului sub formă de căldură la temperatură ridicată (aproximativ 1173 K) și electricitate. Reactoarele nucleare avansate sau receptoarele solare centrale pot fi sursa de energie termică primară [123].

1.1.3. Oxidarea sulfitului cu bacterii

Bacteriile oxidante de sulf joacă un rol semnificativ în transformarea sulfului anorganic la sulf organic în biosferă.

Datorită gamei largi de stări de oxidare pe care le pot avea compușii sulfului atât în apa mărilor și oceanelor, cât și în atmosferă, oxidarea sulfitului prezintă importanță majoră în domeniul biogeochimic [14]. Aceste stări redox variate permit compușilor sulfului să joace roluri cheie într-o serie de procese metabolice microbiene care pot afecta concentrația, starea de oxidare și compoziția izotopică a speciilor de sulf din mediu [14].

Oxidarea sulfitului are loc atât în condiții aerobe în bacterii chemolitoautotrofe, cât și anaerobe în bacterii fotolitoautotrofe, generând un surplus de energie.

Bacteriile aerobe sunt chemolitoautotrofe obligatorii sau facultative și pot crește ca heterotrofe, obținând carbon din surse organice, sau ca autotrofe, folosind compuși cu sulf redus ca donor de electroni (sursă de energie) pentru fixarea CO_2 . Cele mai multe bacterii de acest tip sunt fac parte din familia *Thiobacillaceae* [124].

Fotolitoautotrofele sunt în principal autotrofe fotosintetice neutrofile/mezofile, cuprinzând unele bacterii violete cu sulf (*Chromatiaceae*), bacterii violete fără sulf (*Rhodospirillaceae*), bacterii verzi cu sulf (*Chlorobiaceae*) și unele cianobacterii. Acestea își obțin energia din lumina soarelui și folosesc compuși cu

sulf redus în loc de apă ca donatori de hidrogen sau electroni pentru fotosinteză [124,125].

Procariotele sunt bine cunoscute pentru capacitatea lor de a oxida compușii cu sulf redus, dar au mai fost descoperite și alte microorganisme cu această proprietate [126,127]. Distribuția căilor de oxidare a sulfiților în bacterii studiate de-a lungul timpului au indicat existența unor modele generale. Astfel, a fost stabilit că oxidarea directă a sulfiților se desfășoară simultan cu oxidarea indirectă în cazul unui număr de oxidanți de sulf chimio și fotolitotrofici aparținând tipurilor β și γ -*Proteobacteria* (de exemplu *Thiobacillus denitrificans*, *Thiobacillus thioparus*, *Allochromatium vinosum*, tulpini de *Thiocapsa roseopersicina*), bacteriile verzi cu sulf, bacteriile Gram-pozitive (genul *Sulfobacillus*) și arheonul *Acidianus ambivalens* [128-132].

Însă, în literatura de specialitate există studii care arată faptul că în cazul unor bacterii precum α -*Proteobacteria* sau *Ectothiorhodospiraceae*, oxidarea sulfiților nu poate fi realizată pe cale indirectă. Așadar, oxidarea directă a sulfitului la sulfat pare a fi mai răspândită spre deosebire de cea indirectă, având în vedere că aproape toate bacteriile de oxidare a sulfului care nu posedă ambele căi au dovedit că oxidează sulfitul la sulfat pe cale directă [133]. Cu toate acestea, endosimbioții bacterieni oxidanți ai sulfului ai nevertebratelor fac excepție de la această regulă, aceștia fiind capabili doar de oxidare indirectă [134]. Totuși trebuie menționat, că, în ciuda modelului general demonstrat, căile de oxidare a sulfiților pot varia între diferitele tulpini ale aceluiași gen sau între genurile din aceeași familie, așa cum se întâmplă, de exemplu, în cazul bacteriilor *Beggiatoaceae* sau *Chromatiaceae* [129,135].

Cele mai studiate microorganisme de oxidare a compușilor sulfului fac parte din familia *Thiobacillaceae* și familia *Beggiatoaceae* (γ -*Proteobacteria*) în [14,18].

În bacterii, procesul de oxidare a sulfitului mediat de enzime poate avea loc în periplasmă și citoplasmă. Totodată, Fe^{3+} sau sulful pot contribui la transformarea chimică a sulfitului la sulfat, tiosulfat sau glutatation S-sulfonat [136].

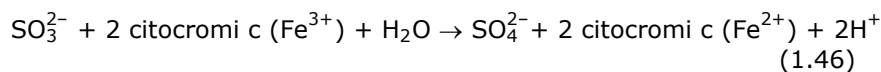
Oxidarea sulfitului la sulfat poate fi realizată atât direct, cât și indirect. O diferență între aceste două mecanisme poate fi localizarea lor celulară: oxidarea directă se desfășoară în periplasma bacteriană, iar cea indirectă în citoplasmă [128,137].

Pe cale directă, bacteriile chimiolitotrofe sau fotoautotrofe oxidante ale compușilor cu sulf transformă sulfitul în sulfat folosind ca acceptori terminali de electroni fie CO_2 și oxigen în condiții aerobe, fie nitrații și nitriții în condiții anaerobe [124]. Totdată, pe cale indirectă, fierul feric participă la oxidarea chimică a compușilor cu sulf redus, iar bacteriile oxidante de fier regenerează ionii ferici pentru a menține procesul [138].

În urma numeroaselor studii realizate de-a lungul timpului, s-a stabilit ca pentru o serie de oxidanți de sulf chimio- și fotolitotrofici din β și γ -*Proteobacteria*, bacteriile cu sulf verde, bacteriile Gram-pozitive și *Archaea*, oxidare a sulfiților poate avea loc urmând simultan ambele căi [133,139].

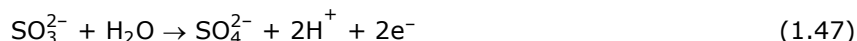
a) Oxidarea directă a sulfitului

Oxidarea directă a sulfitului în cazul bacteriilor este realizată de către enzime sulfit dehidrogenază care fac parte din familia de enzime molibdo-mononucleare [140,141]. Aceste enzime catalizează oxidarea directă a sulfitului la sulfat cu transfer de electroni la nivelul citocromului c sau la alți acceptori de electroni, care conservă energia printr-un mecanism chemiosmotic [134,142].



De obicei, activitatea acestor enzime este măsurată cu fericianură sau citocrom c ca acceptori artificiali de electroni [137,142].

Reacția generală catalizată de aceste enzime este descrisă de reacția (1.47):

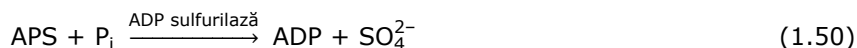
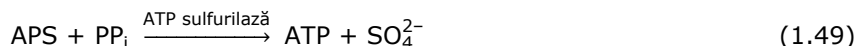


b) Oxidarea indirectă a sulfitei

Mecanismul indirect de oxidare este inițializat de către enzima APS reductază care conține flavină, catalizând oxidarea dependentă de adenzin monofosfat (AMP) a sulfitei la APS, conform reacției (1.48) [134]. *In vivo*, acceptorul de electroni nu este cunoscut, iar *in vitro* aceste enzime utilizează fericianură sau citocrom c ca acceptori de electroni [125].



APS rezultat participă la o reacție de fosforilare la nivel de substrat catalizată de ATP sulfurilază, rezultând sulfat și fie ATP, fie adenzin difosfat (ADP) conform reacției (1.49), respectiv reacției (1.50). Pirofosfatul (PP_i) și fosfatul anorganic (P_i) sunt consumați în timpul celor două reacții [133,134].



Deoarece ADP poate fi convertit în ATP și AMP conform reacției (1.51), ambele enzime care eliberează sulfat catalizează fosforilările substratului, importanța lor energetică fiind discutată în trecut, în special în bacteriile chemolitotoautotrofe [133,143].



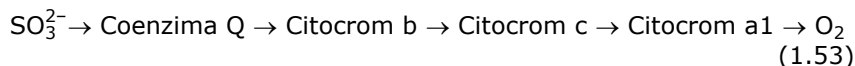
Cea mai mare parte a energiei conservate sub formă de ATP este obținută din transferul electronilor implicați în reacția (1.47) prin sistemul de transport de electroni legați de membrană la oxigen [14].

Pe de altă parte, unii tiobacili par să folosească un sistem de sulfite oxidază independent de AMP. Astfel, sulfite oxidaza independentă de AMP a *T. novellus* crescut autotrof poate folosi următoarea cale de transport de electroni [14,144]:



Unii cercetători au descris sulfite oxidaza de *T. neapolitanus* ca un singur complex enzimatic care poate reacționa fie cu sulfite și AMP generând APS și sulfat, fie cu sulfite și apă producând oxidarea la sulfat [145]. Complexul enzimatic transferă apoi puterea reductoare care este direcționată către oxigen. Enzimele de oxidare a sulfitei care nu necesită prezența AMP au fost de asemenea detectate în *Acidithiobacillus thiooxidans*, *T. denitrificans* și *T. thioparus*. S-a observat că *A.*

thiooxidans transferă electronii implicați în oxidarea sulfitului conform reacției (1.53) [14].



Zimmermann și colaboratorii săi au considerat că *Acidianus ambivalens* posedă atât o cale dependentă de ADP, cât și una independentă de ADP [132].

c) Efectul pH-ului asupra oxidării cu bacterii

Se consideră că tiobacilii acidofili au capacitatea de a menține pH-ul citoplasmatic la valori aproape de 7,0 chiar și în condiții acide externe, evidențiindu-se o diferență semnificativă de pH în membrana celulară [146].

A. thiooxidans oxidează sulfitul la diferite valori ale pH-ului, însă pH-ul optim este funcție de concentrația de sulfit. Așadar, valoarea optimă a pH-ului crește odată cu creșterea concentrației de sulfit. La anumite valori ale pH-ului s-a observat fie o viteză de oxidare în creștere ($pH = 6,5$), fie o viteză de oxidare în scădere ($pH = 4,0$) odată cu modificarea concentrației de sulfit [147]. Menținerea pH-ului citoplasmatic neutru este esențială pentru funcționarea corectă a unor enzime *A. thiooxidans*. Deoarece bacteriile *A. thiooxidans* cresc numai în condiții acide producând acid sulfuric, acestea trebuie să aibă spațiu periplasmic acid [147].

În cazul bacteriilor *Sinorhizobium meliloti*, activitatea maximă de oxidare a sulfiților a fost determinată la pH între 8,0 și 9,0 [148].

d) Aplicații

Considerând efectele nocive ale compușilor cu sulf, se înregistrează tot mai multe cercetări privind aplicații ale metodelor de îndepărtare a acestora.

Bioleșierea în grămadă presupune dizolvarea sulfurii din minereuri, iar extracția se face cu ușurință prin acidificare, precum și prin solubilizare, această tehnologie fiind ideală pentru companiile miniere [149]. Acest proces biotehnologic implică numeroase bacterii oxidante de fier feros și sulf, inclusiv *A. ferrooxidans* și *A. thiooxidans* care transformă minereurile metalice de sulfură în sulfați. *Aspergillus niger* a fost folosit atât la extracția sulfurii din minereurile sale, cât și a fierului, staniului și argintului. La pH acid, bacteriile de oxidare a sulfului, cum ar fi *T. ferrooxidans*, catalizează descompunerea piritei minerale și calcopirita prin oxidarea sulfului și a metalului folosind oxigen [124]. Astfel se obțin produse solubile care pot fi purificate și rafinate în continuare pentru a obține metalul dorit.

Bioleșierea este o tehnologie cunoscută și pentru bioremedierea solului și a apei contaminate cu metale grele, bacteriile de oxidare a sulfului jucând un rol important în eliminarea acestor metale toxice [150].

Compușii cu sulf redus eliberați din industria petrochimică și cea a celulozei pot fi oxidați de către unele microorganisme hipertermofile (de exemplu, *Sulphobus metalica*), care se folosesc în tehnologia de biofiltrare [151].

Biotraterea instalațiilor de incinerare a cazanelor, filtrarea petrolului, topirea și compostarea la temperaturi ridicate sunt finalizate cu ajutorul biofiltrelor impregnate cu oxidanți de sulf [151].

Tulpinile *T. thioparus* și *A. thiooxidans* se folosesc ca biofertilizatori datorită capacității lor de a îmbunătăți fertilitatea solului, modificând structura solului prin scăderea pH-ului, conținutului de sare și creșterea activităților microbiene pozitive [152].

Thiobacillus, *Acidothiobacillus*, *A. ferrooxidans*, *T. thioparus* și *T. denitrificans* au fost raportate în eliminarea hidrogenului sulfurat. *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilum*, speciile *Xanthomonas*, *Pseudomonas putida* și *Thiobacillus* chemoautotrophic sunt bacterii utilizate în procesul de dezodorizare prin oxidarea hidrogenului sulfurat. Aceste bacterii sunt importante deoarece pot oxida sulfura în sulf la temperatura ambiantă și *pH* neutru în apa reziduală [124].

Acidothiobacillus ajută la reciclarea deșeurilor de cauciuc prin ruperea legăturii încrucișate a sulfurului din cauciucul vulcanizat și, de asemenea, extinde proprietățile fizice ale cauciucului reprocessat [153].

Thiobacillus poate fi utilizat ca biosenzor pentru a monitoriza toxicitatea anumitor ioni metalici din apă prin măsurarea conductivității electrice și a *pH*-ului, având în vedere că activitatea bacteriilor de oxidare a sulfurului scade în prezența substanțelor toxice, astfel că formarea acidului sulfuric nu mai are loc, ceea ce înseamnă că *pH*-ul și conductivitatea electrică nu se modifică [154].

În plus, sulfitul este un compus larg utilizat în industria alimentară. Datorită nucleofilității și capacității de reducere puternică, sulfiții sunt eficienți agenți de albire, antimicrobieni, inhibitori ai unei game largi de enzime, inclusiv proteaze, oxidaze, peroxidaze și se presupune că previn alterarea oxidativă [155,156].

1.2. Pile de combustie

Tehnologia pilelor de combustie prezintă din ce în ce mai mult interes, fiind cercetată la nivel global cu scopul de a oferi o sursă stabilă de energie regenerabilă. Noile cercetări sunt concentrate pe îmbunătățirea performanței, rezistenței, reducerea costurilor și eliminarea limitărilor pilelor de combustie.

1.2.1. Generalități

Pilele de combustie sunt dispozitive electrochimice care transformă în mod continuu energia chimică a unui combustibil precum hidrogenul, în energie electrică și energie termică folosind un oxidant precum oxigenul, fără niciun ciclu de ardere, rezultând apă ca produs secundar. O pilă de combustie poate furniza energie electrică atât timp cât este disponibil combustibilul adecvat [157]. Principiul de funcționare a unei pile de combustie este prezentat schematic în Figura 1.2.

Întrucât o singură pilă de combustie furnizează o tensiune prea mică pentru majoritatea aplicațiilor, mai multe pile individuale sunt conectate între ele pentru a obține o tensiune și o putere mai mare. Puterea de ieșire a unui astfel de ansamblu depinde de dimensiunea acestuia [158]. Un număr mai mare de pile conectate în serie determină creșterea tensiunii, în timp ce conectarea în paralel crește curentul.

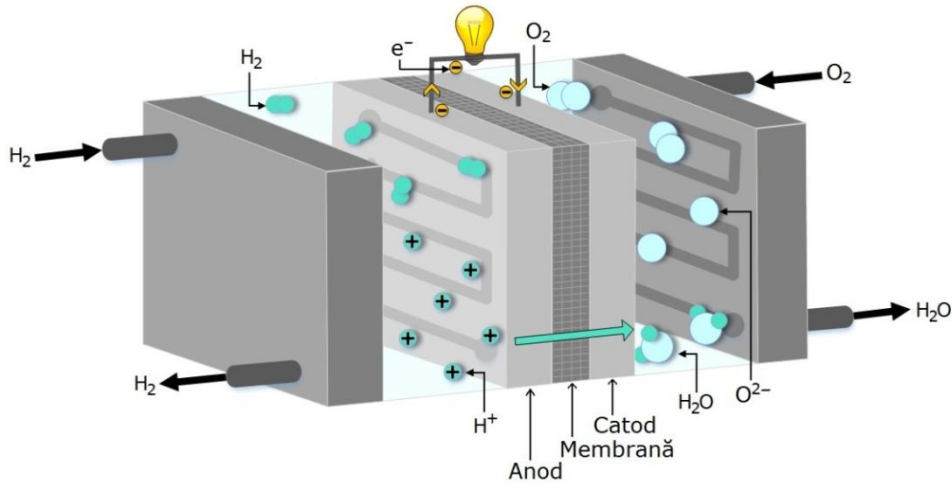


Figura 1.2. Reprezentarea schematică a unei pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC).

Deși pila de combustie a fost inventată în 1839 [159], prima utilizare comercială a acesteia a avut loc cu peste un secol mai târziu în programele spațiale NASA pentru a genera energie pentru sateliți și capsule spațiale. De atunci, s-a avut în vedere îmbunătățirea pilei de combustie, astfel că în zilele noastre sunt folosite diferite pile de combustie în multe alte aplicații, atât staționare (furnizare de energie primară și de rezervă la clădiri comerciale, industriale și rezidențiale și în zone inaccesibile), cât și mobile (sursă de energie pentru vehicule) [157].

Spre deosebire de un motor convențional cu ardere internă, o pilă de combustie nu implică solicitare mecanică asupra componentelor. Prin urmare, uzura componentelor este redusă, iar vibrațiile și zgomotul sunt excluse. Considerând faptul că pilele de combustie nu produc nici SO_2 , particule fine de praf sau funingine, putem spune că aceste dispozitive fac posibilă generarea de energie fără emisii nocive [157].

Designul general al majorității pilelor de combustie este asemănător, diferențierea acestora făcându-se în funcție de tipul de electrolit folosit, deoarece acesta determină temperatura de funcționare a pilelor de combustie. Temperatura de funcționare și durata de viață a unei pile de combustie sunt determinate de proprietățile fizico-chimice și termo-mecanice ale materialelor utilizate în componentele pilei, cum ar fi electrozii, interconectorii, colectorul de curent și altele [160].

Pilele de combustie pot să proceseze o mare varietate de combustibili și oxidanți, însă cele mai comune pile de combustie sunt cele care folosesc combustibili obișnuiți (gaze naturale) sau hidrogenul ca reducător și aerul ambiental ca oxidant.

În funcție de electrolitul utilizat, există în principal șase tipuri de pile de combustie: pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC), pile de combustie cu metanol direct (DMFC), pile de combustie alcaline (AFC), pile de combustie cu acid fosforic (PAFC), pile de combustie cu carbonat topit (MCFC) și pile de combustie cu oxizi solizi (SOFC). Aceste pile de combustie prezintă mici diferențe în principiile lor de funcționare.

În Figura 1.3 sunt prezentate pe scurt cele șase tipuri de pile de combustie, cu descrierea reacțiilor care au loc la electrozi.

	Anod (-)	Electrolit	Catod (+)
PEMFC 60-90°C	$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(aq)}^+ + 2e^-$	H^+	$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{(l)}$
DMFC 50-120°C	$CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CO_2 + 6H_{(aq)}^+ + 6e^-$	H^+	$\frac{3}{2}O_{2(g)} + 6H_{(aq)}^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O_{(l)}$
AFC <100°C	$2H_{2(g)} + 4HO_{(aq)}^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	HO^-	$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4HO_{(aq)}^-$
PAFC 150-220°C	$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(aq)}^+ + 2e^-$	H^+	$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{(l)}$
MCFC 600-700°C	$CO_3^{2-} + H_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} + 2e^-$	CO_3^{2-}	$\frac{1}{2}O_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC 600-1000°C	$H_{2(g)} + O^{2-} \rightarrow H_2O_{(g)} + 2e^-$	O^{2-}	$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Figura 1.3. Reacții care au loc în pilele de combustie [161].

Pilele de combustie cu temperatură joasă (sub 250°C) necesită o sursă externă de hidrogen deoarece au nevoie de o sursă relativ pură de hidrogen pe post de combustibil. În acest caz, un consum suplimentar de energie și utilizarea unor echipamente speciale sunt necesare pentru transformarea unui combustibil primar (de exemplu, gazul natural) în hidrogen pur [160]. Pilele de combustie cu temperatură scăzută prezintă o pornire rapidă și sunt mai ușor de manevrat în aplicațiile vehiculelor. Electroliții apoși sunt limitați la temperaturi scăzute din cauza presiunii lor ridicate de vapori și a degradării rapide.

Pilele de combustie cu temperatură ridicată (peste 600°C) generează căldură reziduală care poate fi utilizată în scopuri de cogenerare. Acestea sunt potrivite doar pentru aplicații staționare, având în vedere că acestea nu pornesc rapid. Electroliții solizi minimizează riscul scurgerii lichidelor din celulă care ar putea conduce la efecte corozive asupra materialelor prezente în sistem. Totodată, aceștia au rol și de separatori, împiedicând reacții să ajungă la electrodul greșit [160].

În prezent, dintre toate aceste tipuri, **pila de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC)** are cea mai mare cerere pe piață datorită avantajelor pe care acest tip de sistem le prezintă, și anume densitatea de putere mare, amprenta mică, pornire și oprire rapidă și funcționare silențioasă.

PEMFC constă dintr-un ansamblu de membrană solidă polimerică conducătoare de protoni (PEM), de obicei Nafion, poziționată între doi electrozi de platină. Acest ansamblu de electrozi cu membrană (MEA) este prins între două plăci bipolare. MEA este compus dintr-un strat de catalizator dispersat, aplicat pe ambele suprafețe ale membranei și un strat de difuzie a gazelor, de obicei o hârtie de carbon presată pe membrană. Prin oxidarea hidrogenului gazos pe stratul catalitic rezultă protoni H^+ și electroni. Protonii rezultați trec prin membrana schimbătoare de protoni și ajung la catod, în timp ce electronii trec prin circuitul exterior și generează electricitate, ajungând apoi la catod, unde participă la reacția de reducere, în urma căreia se formează apă din oxigenul gazos și protoni [162].

PEMFC necesită combustibil de hidrogen de înaltă puritate deoarece performanța lor are o sensibilitate ridicată la otrăvirea cu monoxid de carbon (CO) și compuși ai sulfului [120,163,164].

Această categorie înglobează sisteme care funcționează la temperaturi diferite, și anume pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni la temperatură joasă (LT-PEMFC) care operează la temperaturi cuprinse între 60 - 90°C și pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni la temperatură înaltă (HT-PEMFC) care funcționează între 100 - 200°C.

LT-PEMFC are ca rezultat o uzură mică a componentelor sistemului împreună cu o durabilitate mai bună [165]. Electrolitul este un acid solid susținut în membrană, fiind saturat cu apă, astfel încât transportul ionilor să poată fi realizat. Gestionarea apei în membrană este esențială pentru o performanță eficientă. Platina este folosită pe post de catalizator datorită activității catalitice ridicate pentru oxidarea hidrogenului la temperatură joasă. Acest tip de sistem folosește hidrogen pur, dar și gaz natural reformat, eliminând monoxidul de carbon [166].

HT-PEMFC folosește electrolit pe bază de acid mineral și prezintă mai multe avantaje comparativ cu LT-PEMFC, de exemplu [167,168]:

- cinetică îmbunătățită care conduce la reducerea sau chiar excluderea platinei;
- toleranță crescută la impuritățile din combustibil;
- proiectare simplificată a plăcilor;
- gestionarea mai ușoară a energiei termice și a apei;
- integrare mai ușoară în sistemele de cogenerare.

Dimensiunea tipică pentru un ansamblu de celule PEMFC variază de la 1-250 kW [162], cu eficiența electrică de 40%-60%. Eficiența combinată (energia electrică și energia termică) ajunge la 60%-80% dacă căldura poate fi recuperată eficient prin subsistemul de recuperare a energiei. Actualele PEMFC comerciale pentru aplicații staționare au în general capacități de până la 10 kW, în timp ce PEMFC de 100 kW au fost disponibile comercial pentru vehicule [169].

Durata de viață a unei pile de combustie variază în funcție de aplicația acesteia. Prin urmare, testele de durabilitate efectuate de-a lungul timpului pentru PEMFC arată că, în aplicații mobile, acestea au o durată de funcționare de 5000 de ore în mașini și 20000 de ore în autobuze și camioane, iar în aplicații staționare au o durabilitate de peste 40000 de ore [170]. Prin urmare, durata medie de viață pentru PEMFC este de aproximativ 21000 de ore.

Potrivit datelor din literatura de specialitate, durata de viață a unei pile de combustie crește dacă aceasta este operată în sarcină constantă și nu se execută frecvent pornirea și oprirea sistemului [171], ceea ce explică diferența dintre duratele de viață menționate.

PEMFC continuă să domine pe piață, atât ca număr (53.600 de unități au fost livrate în 2020), cât și din punct de vedere al capacității (~1.030 MW), aceste numere fiind în creștere față de anii trecuți. Gama de aplicații este extinsă, de la unități cu hidrogen direct utilizate în vehicule până la pile de combustie pe bază de reformator în micro-sisteme de generare combinată a căldurii și energiei electrice alimentate cu gaz natural și gaz petrolier lichefiat [168].

Cu toate acestea, provocările actuale pentru PEMFC vizează reducerea costurilor prin minimizarea sau chiar eliminarea încărcării cu metale prețioase și îmbunătățirea stabilității și durabilității pe termen lung [172].

Într-o pilă de combustie cu electrolit polimer, alimentarea cu hidrogen poate fi înlocuită cu metanol, obținând astfel așa-numita **pilă de combustie cu metanol direct (DMFC)**. Aceste sisteme funcționează la temperaturi scăzute (între 50 - 120°C), au durată de viață lungă și sunt capabile să se reîncarce instantaneu, fiind potrivite pentru aplicații precum surse de energie portabilă și de rezervă pentru dispozitive electronice de consum și alte aplicații cu cerințe reduse de energie în

care obiectivele de cost și cerințele de infrastructură nu sunt la fel de stricte ca pentru aplicațiile de transport [173].

Într-o pilă de combustie DMFC, metanolul sub formă de vapori sau lichid este transformat în dioxid de carbon (CO_2) la anod, iar la catod se formează apă, folosind oxigenul din aer. Membrana schimbătoare de protoni (PEM), de obicei Nafion sau Flemion, este considerată partea principală a unei pile DMFC care trebuie să prezinte impermeabilitate pentru combustibili și oxidanți și conductivitate ridicată a protonilor, împreună cu stabilitate termică și chimică ridicată [162].

Oxidarea metanolului este un proces complex în care se formează mai mulți intermediari chimici, printre care și CO, acest lucru limitând performanța unei pile DMFC [174]. Monoxidul de carbon este cel mai stabil compus intermediar format și reprezintă principalul motiv al otrăvirii anodului de platină, platina fiind cel mai frecvent utilizată în DMFC. Problema otrăvirii anodului poate fi rezolvată prin alierea platinei cu un catalizator rezistent la otrăvire cu CO, de exemplu ruteniu [175].

Având în vedere că aceste sisteme produc dioxid de carbon, care este un gaz cu efect de seră, ele nu pot fi considerate dispozitive care nu produc emisii nocive. În plus, pătrunderea metanolului nereacționat din zona anodică prin membrana de Nafion are un efect negativ global, degradând membrana și catalizatorul catodic [176,177]. Pentru a menține o eficiență ridicată a sistemului (90%), pătrunderea metanolului trebuie redusă la minimum. Pentru acest lucru este necesară cunoașterea influenței condițiilor de operare a sistemului, adică temperatura, concentrația de metanol și densitatea curentului [178] asupra permeabilității metanolului, dar și integrarea unor bariere pentru metanol în structura membranei de Nafion, precum Pd, sau utilizarea unor membrane alternative [179].

Pilele de combustie DMFC rămân pilonul de bază al sistemelor portabile sub 100 W, unde costurile ridicate ale sistemului sunt compensate de ușurința de realimentare și de durata lungă de funcționare. Acestea continuă să se livreze în număr de câteva mii pe an (aproape 4.000 în 2020) [168].

Provocările pentru DMFC constau în reducerea cantității de Pt utilizată, eliminarea traversării metanolului prin membrană de la anod la partea catodului pentru a crește eficiența și simplificarea sistemelor și componentelor auxiliare ale instalației pentru a crește densitatea de energie și de putere, a îmbunătăți fiabilitatea și a reduce costurile [173].

Pila de combustie alcalină (AFC) se numără printre primele pile de combustie dezvoltate și a fost primul tip de pilă de combustie utilizat în programe spațiale de către NASA pentru a produce energie electrică și apă la bordul navelor spațiale [180].

Pilele de combustie alcaline funcționează la temperaturi sub 100°C folosind hidrogen pur. La anod, hidrogenul se combină cu ioni hidroxil pentru a forma apă, eliberându-se electroni care ulterior trec prin circuitul exterior spre catod, unde reacționează cu apa pentru a genera ioni hidroxil [162].

Catalizatorii utilizați în pilele AFC sunt predispuși otrăvirii cu CO_2 , CO și S, prin urmare este necesar aer purificat sau oxigen pur [181]. AFC sunt mai atractive comparativ cu pilele de combustie cu electrolit acid, electrolitul alcalin fiind mult mai puțin coroziv. Aceste sisteme folosesc de obicei catalizatori de nichel, dar pot folosi o varietate de metale neprețioase, ceea ce îi oferă acestui tip de pilă de combustie un avantaj din punct de vedere economic în comparație cu alte pile de combustie. Electrolitul alcalin folosit inițial a fost o soluție apoasă de hidroxid de potasiu (KOH) sau hidroxid de sodiu (NaOH), având prețuri mici, solubilitate mare și coroziune redusă. Ulterior au fost dezvoltate sisteme AFC care folosesc o membrană polimerică schimbătoare de anioni (AEM) ca electrolit, evitând astfel unele probleme

legate de electroliții lichizi. Aceste pile de combustie (AEMFC) sunt strâns legate de PEMFC convenționale, cu excepția faptului că folosesc o membrană alcalină în loc de o membrană acidă [173].

Prin utilizarea unei AEM se evită sistemul de management al electroliților lichizi, se obține cinetică electrochimică mai bună a reacției de reducere a oxigenului și o selecție mai largă pentru substanțe chimice valoroase ca subproduse. Totodată, combustibilii lichizi precum metanolul, etanolul, formiatul și amoniacul lichid pot fi folosiți în AFC bazate pe AEM pentru generare de electricitate [169]. Pentru a îmbunătăți conductivitatea ionilor hidroxil, HO^- , (care este mai lentă decât cea a protonilor, H^+) prin membrană, cantitatea polimerului din AEM trebuie mărită, ceea ce duce la scăderea rezistenței mecanice [182].

Deși tehnologia AEMFC este tot mai pronunțată, AFC Energy furnizează sisteme AFC modulare de 10 kW care pot fi extinse la gama MW cu unități de 400 kW [183].

Provocările pentru AFC includ toleranța la dioxid de carbon, conductivitatea și durabilitatea membranei, funcționarea la temperaturi mai ridicate, gestionarea apei, densitatea puterii și electrocataliza anodului [173].

Deoarece AFC poate fi implementat într-un interval mare de capacitate (de la câțiva kW până la MW), acestea pot fi utilizate în mai multe aplicații. Domeniile principale care vizează AFC includ domeniul militar, navele spațiale, energia de rezervă și transportul. Ansambluri de pile AFC pot oferi peste 200 kW de energie electrică [184] și până la 15.000 de ore de funcționare [177]. Aceste sisteme pot oferi eficiență electrică de 60%, iar randamentul energetic combinat (electric și termic) este de 80%.

Pentru aplicații care necesită funcționare îndelungată, fără porniri și opriri frecvente, sunt folosite **pilele de combustie cu acid fosforic (PAFC)**, care funcționează la temperatură medie (150 - 220°C). Acest tip de sistem constă din electrocatalizatori de platină și electrolit lichid de acid fosforic (H_3PO_4) încorporat într-o matrice de carbură de siliciu (SiC) [166]. PAFC-urile folosesc surse de hidrocarburi, cum ar fi gazul natural, propanul sau metanul rezidual, dar majoritatea PAFC-urilor funcționează cu hidrogen extras de obicei din gaz natural sau biogaz [185]. PAFC nu necesită oxigen pur pentru funcționare, deoarece CO_2 nu afectează performanța electrolitului sau a pilei. În plus, H_3PO_4 are o volatilitate mai mică și stabilitate pe termen lung [162].

Temperatura mai ridicată de funcționare a acestor sisteme reduce sensibilitatea la otrăvirea cu CO și crește viteza reacției care are loc la electrod, iar căldura reziduală poate fi utilizată pentru încălzire. Din acest motiv, PAFC sunt sisteme potrivite pentru generarea combinată a căldurii și energiei electrice. Prin urmare, câteva sute de astfel de sisteme instalate în întreaga lume furnizează energie electrică și căldură în spitale, case de bătrâni, hoteluri, clădiri de birouri, școli, centrale electrice de utilități, aeroporturi și stații de tratare a apelor uzate [185].

Cele mai multe dintre PAFC furnizează o putere cuprinsă între 50 - 200 kW, dar cea mai mare centrală existentă furnizează 11 MW de curent alternativ [165]. Doosan (ClearEdge/UTC Power) produce sistemul de cogenerare cu acid fosforic PureCell®, oferind 440 kW de putere și căldură utilizabilă. Ultimul jucător de pe piața primară, Bloom Energy, utilizează tehnologia SOFC pentru a produce energie în sisteme de peste 200 kW, care pot fi grupate pentru a produce cantități mai mari de energie [186].

PAFC oferă durată de viață mai mare de 60.000 de ore, cu o eficiență electrică de aproximativ 40% și, atunci când căldura rezultată este utilizată în

sisteme de generare combinată a căldurii și energiei electrice, eficiența poate ajunge la 80% [185].

Provocările pentru PAFC vizează creșterea performanței catalizatorului prin minimizarea adsorbției anionice, dezvoltarea unor catalizatori mai durabili și stabili, dezvoltarea materialelor suport pentru catalizator care susțin funcționarea stabilă pentru timp îndelungat, reducerea timpului de condiționare a sistemului și dezvoltarea unor metode de producție mai ieftine, precum și scăderea costului de curățare și procesare a combustibilului [173].

Pila de combustie cu carbonat topit (MCFC) folosește ca electrolit un carbonat alcalin în stare topită, impregnat într-o matrice ceramică poroasă din oxid de litiu și aluminiu (LiAlO_2), care permite transportul ionilor carbonat (CO_3^{2-}) [166,187]. Temperatura foarte ridicată de funcționare (600 - 700°C) permite utilizarea unor catalizatori de metale neprețioase (în general, se folosesc anozii de nichel și catozii de oxid de nichel), reducând astfel cheltuielile de capital [188].

MCFC poate fi alimentată cu H_2 , dar și combustibili bogăți în CO, fiind necesară îndepărtarea contaminanților (particulele, hidrogenulfura, hidrocarburile halogenate, siloxanii) din gazul combustibil [189]. Una dintre cele mai importante caracteristici ale MCFC este faptul că acestea nu pot fi afectate de CO sau CO_2 , ci dimpotrivă, aceste gaze sunt produse printr-o reacție de oxidare anodică și folosite în reformarea internă a combustibilului pentru a produce hidrogen. Acest proces de reformare are ca rezultat un sistem de conversie a energiei mai simplu, mai eficient și mai rentabil în comparație cu pilele de combustie cu reformare externă (PEMFC, PAFC) [190].

Dat fiind faptul că MCFC pot folosi oxizii de carbon drept combustibil, acest tip de sisteme se plasează în fruntea pilelor de combustie în ceea ce privește rolul pe care îl pot juca în captarea CO_2 [187].

Datorită pornirii lente, MCFC-urile sunt utilizate în principal în aplicații staționare, existând peste 50 de instalații funcționale în întreaga lume [191]. Cel mai mare parc de pile de combustie din lume se află în Coreea de Sud și cuprinde 59 MW de sisteme MCFC produse de POSCO Energy, iar în 2020 i s-a alăturat cea mai mare instalație de 50 MW alimentată exclusiv cu hidrogen [168]. FuelCell Energy oferă sisteme mari de putere primară și de cogenerare MCFC de 250 kW [186].

Randamentul lor electric este de 45 - 55%, iar dacă se captează și se folosește căldura produsă, randamentul combinat (electric și termic) este de 80% [181].

Din categoria dispozitivelor care funcționează la temperaturi mari fac parte și **pilele de combustie cu oxid solid (SOFC)**, fiind considerate printre cele mai eficiente pile de combustie dezvoltate la nivel global [192]. Acestea funcționează la temperaturi cuprinse între 600-1000°C și constau dintr-un electrolit ceramic solid, de obicei oxid de zirconiu stabilizat cu ytriu (YSZ), presat între cei doi electrozi poroși, și anume un anod de cermet Ni-YSZ și un catod de manganit de lantan dopat cu stronțiu [193]. Conducția ionică este realizată de către ionii de oxigen formați la catod.

SOFC prezintă cea mai mare rezistență la sulf, tolerând cu câteva ordine de mărime mai mult sulf comparativ cu alte tipuri de pile de combustie. În plus, nu sunt otrăviți cu CO, ci poate fi folosit chiar și pe post de combustibil [194]. Această proprietate permite utilizarea unei game largi de combustibili (hidrogen, gaze naturale, biogaz și gaze produse din cărbune) [195]. Datorită temperaturii ridicate, SOFC are pornire lentă și necesită o ecranare termică semnificativă pentru a capta căldura, impunând totodată cerințe stricte de durabilitate a materialelor [195].

De-a lungul timpului au fost dezvoltate diverse modele de sisteme și stive SOFC: plane, tubulare și mixte. Cele tubulare sunt favorizate pentru aplicațiile portabile datorită naturii lor durabile din punct de vedere mecanic și capabilității de pornire rapidă, care sunt deosebit de răspândite la scara micro-tubulară [196].

SOFC-urile plane sunt limitate la aplicații staționare datorită densităților superioare de putere și a sistemelor voluminoase și grele [196], fiind utilizate ca unități de alimentare auxiliare cu puteri cuprinse între 1 kW și 2 MW, cu randament electric de aproximativ 60%, iar randamentul combinat (electric și termic) ajunge la 85% [195].

Durata de viață a acestui tip de sistem variază între 30000 - 90000 de ore [171].

În 2020 au fost livrate aproape 25.000 de unități SOFC, echivalentul unei capacități de 148 MW, fiind astfel plasate pe locul doi după PEMFC [168].

Provocările pentru SOFC cuprind supraviețuirea stivei în timpul ciclurilor termice repetate, reducerea timpilor de pornire și potențiale probleme de compatibilitate/reactivitate mecanică și chimică între diferitele componente ale întregului sistemului datorate funcționării la temperaturi înalte. Un sistem de procesare și curățare îmbunătățită a combustibilului este indispensabil pentru funcționarea flexibilă a acestuia și operarea cu biocombustibili. Așadar, o altă provocare este reprezentată de reducerea costurilor acestui sistem [173].

1.2.2. Combustibili pentru pile de combustie

Cei mai comuni combustibili pentru pilele de combustie sunt hidrogenul, gazul natural și metanolul.

Hidrogenul este un mediu energetic transportabil, stocabil și convertibil, stocarea acestuia în siguranță, eficient și economic reprezentând o provocare în dezvoltarea tehnologiilor bazate pe hidrogen. Acesta poate fi stocat sub formă de gaz sau lichid sub presiune, dar și împreună cu materiale cunoscute ca purtători de hidrogen organici lichizi (LOHC) [197].

Stocarea a hidrogenului gazos se face în butelii de gaz de presiune înaltă, până la 80 MPa, cu densitatea gravimetrică de 13% [198]. Pentru comprimarea hidrogenului este necesară energie. Cinetica gazului comprimat este ideală, iar debitul de combustibil poate crește sau scădea într-un mod practic nelimitat [199].

Lichefierea hidrogenului are loc la -253°C , prin urmare un rezervor de hidrogen lichid este proiectat astfel încât să poată ține un lichid criogenic. Transferul de căldură din mediu prin peretele rezervorului este minimizat prin izolare corespunzătoare pentru a evita creșterea presiunii în interiorul rezervorului. Forma geometrică care permite cel mai mare raport volum / suprafață este sfera. Un rezervor sferic înconjurat de 25 mm de material izolator, capabil să rețină 5 kg de hidrogen, nu depășește densitățile de energie volumetrică și gravimetrică de 6,4 MJ/L, respectiv 7,5 % [200]. Cinetica nu este problematică și este comparabilă cu cea a hidrogenului comprimat [199]. Cu toate acestea, se consideră că lichefierea hidrogenului necesită de 3 ori mai multă energie comparativ cu comprimarea [201].

Purtătorii de hidrogen organici lichizi reprezintă o formă de stocare a hidrogenului prin utilizarea unui ulei capabil să absoarbă hidrogenul, de exemplu, dibenziltoluenul. În acest caz, stocarea hidrogenului se face la temperatură ambientală fără a fi nevoie de presiuni mari. Astfel, manipularea hidrogenului devine mult mai sigură [171]. De-a lungul timpului s-au depus eforturi majore pentru dezvoltarea materialelor de stocare a hidrogenului cu densități gravimetrice și volumetrice mari, iar investigațiile au fost extinse de la hidruri metalice

convenționale la hidruri complexe, materiale microporoase și hidrați de clatrați [197].

Japonia deține cele mai multe stații de alimentare cu hidrogen din întreaga lume, în 2021 funcționând 134 de stații de realimentare cu hidrogen. Numărul de stații de alimentare cu hidrogen de pe teritoriul Uniunii Europene a crescut semnificativ începând din 2018, Germania clasându-se pe locul doi mondial cu 90 de stații de hidrogen [202].

Gazul natural lichid este depozitat la -162°C , în rezervoare criogenice confecționate din oțeluri aliate cu nichel, oțeluri inoxidabile sau aluminiu, izolate termic pentru a minimiza evaporarea [171].

Metanolul este un alcool și un combustibil cu combustie curată, cu punct de aprindere scăzut. Acest combustibil este în general produs prin reformare cu abur a gazului natural pentru a crea un gaz de sinteză. Introducerea acestui gaz de sinteză într-un reactor cu un catalizator produce metanol și vapori de apă. Diverse materii prime pot produce metanol, dar gazul natural este în prezent cel mai economic [203].

1.2.3. Pile de combustie cu sulfit

În ultimii ani s-a urmărit atât dezvoltarea materialelor utilizate pentru construcția pilelor de combustie, cât și descoperirea unor combustibili noi potriviți pentru aceste dispozitive. Datorită gradului de poluare ridicat, a fost investigată posibilitatea de a utiliza emisiile de SO_2 ca sursă de energie pentru aplicații precum producția de hidrogen [6,204,205], pile de combustie alcaline [16,17,206], pile de combustie microbiene [18] etc.

Un număr mic de cercetători au propus în ultima vreme câteva modele de pile de combustie care utilizează sulfit pe post de combustibil [8,15–17]. Principiul de funcționare al acestui tip de dispozitiv este prezentat schematic în Figura 1.4.

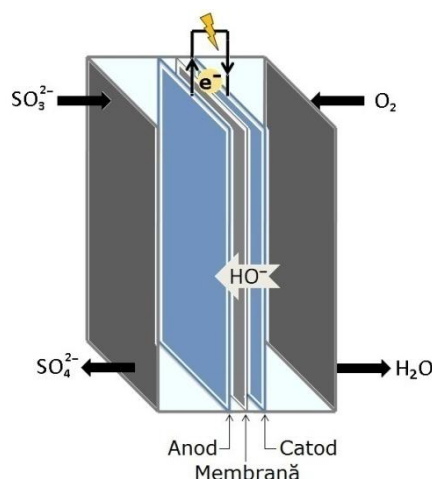
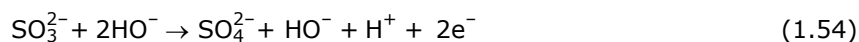


Figura 1.4. Principiul de funcționare al unei pile de combustie pe bază de sulfit

În această pilă de combustie, sulfitul este oxidat la sulfat nepericulos și stabil.

Reacțiile desfășurate în regiunea anodică, respectiv cea catodică sunt descrise de reacțiile de mai jos [17]:



Una dintre cele mai importante provocări pentru a utiliza SO_2 ca resursă energetică este cercetarea insuficientă a catalizatorilor eficienți pentru oxidarea dioxidului de sulf și a sulfitului [106]. În acest sens, Wei și colaboratorii săi au testat catalizatori bimetalici Pt-Pd și au arătat că un conținut ridicat de Pt conduce la scăderea densității curentului de oxidare a sulfiților, iar catalizatorii bimetalici Pt-Pd prezintă o stabilitate mai bună decât catalizatorii individuali Pt și Pd [110].

Un studiu recent a arătat că neutralizarea ionilor sulfit (prezenți în deșeurile industriale) folosind o pilă de combustie este mai eficientă în cazul sulfitului de sodiu comparativ cu sulfitul de calciu, iar catalizatori confecționați din metale neprețioase (de exemplu, fibra de grafit placată cu nichel) prezintă efecte catalitice semnificative asupra oxidării ionilor sulfit din pila de combustie [17].

De-a lungul timpului au fost studiați diferiți factori (membrane, concentrații inițiale, conținut de electroliți, pH) implicați în oxidarea sulfiților care influențează funcționarea pilei de combustie. Datele obținute de către Martinov și colaboratorii săi pentru o pilă de combustie alcalină cu sulfit au arătat că utilizarea unei membrane schimbătoare de anioni Fumapem® poate îmbunătăți performanța energetică a pilei de combustie într-o gamă largă de concentrații inițiale de sulfit. În plus, acumularea electroliților (sulfatul rezultat ca produs de reacție) îmbunătățește conductivitatea pilei și compensează într-o oarecare măsură epuizarea sulfitului utilizat pe post de combustibil, permițând pilei să mențină o performanță energetică bună pe perioadă îndelungată [16]. În urma testării mai multor tipuri de membrane, alți cercetători au obținut pentru PVC sinterizat poros o putere electrică de trei ori mai mare comparativ cu Fumapem® [8].

Cheon și colaboratorii săi au propus o pilă de combustie sulfit/Fe(III)EDTA, performanța celulei fiind îmbunătățită prin ajustarea pH -ului electrolitului și a temperaturii de funcționare. Astfel, au obținut o densitate de putere de 7,51 mW/cm² în condiții puternic alcaline și puternic acide la 80°C [95].

Capacitatea unor microorganisme de oxidare a sulfitului a direcționat unii cercetători spre dezvoltarea unor pile de combustie microbiene capabile să curățe apele uzate cu conținut de sulfit, generând energie curată. În acest context, Pchelarov și colaboratorii săi au propus catalizatori cu acetat de mangan încorporat în forme noi de carbon (Fulerene C60/C70, Fullerene superioare și Nanotuburi de carbon cu perete dublu) pentru desulfurare și eliminarea poluanților toxici. S-a constatat că electrozii cu structuri fulerene produc densități mai mari de curent [18].

Provocările viitoare pentru dezvoltarea pilelor de combustie pe bază de sulfit vizează optimizarea designului celulei și electrodului, investigarea catalizatorilor cu activitate catalitică ridicată pentru oxidarea sulfitului și evaluarea costurilor.

1.2.4. Costurile pilelor de combustie

Începând cu anul 2018, piața pilelor de combustie s-a menținut în creștere până azi, existând peste 300.000 de pile de combustie staționare în funcțiune, 14.000 de mașini cu pile de combustibil alimentate cu hidrogen și aproximativ 300 de stații de alimentare cu hidrogen la nivel global [172].

Costul unei pile de combustie poate fi împărțit în trei domenii: costurile materialelor și componentelor, forța de muncă (proiectarea, fabricarea și transportul) și costul de capital al echipamentului de producție. Aceste costuri

depind de inovațiile tehnologice și de piață, putând fi reduse prin utilizarea de materii prime ieftină și prin producție în masă [207].

Costul țintă sugerat de către Biroul de Tehnologie pentru Pile de Combustie (FCO) este de 30 USD/kW până în 2050 pentru un sistem PEMFC de 80 kW. Tehnologia de ultimă generație este de 180 USD/kW, un cost care ar putea fi estimat la 50 USD/kW pentru producție mică și 45 USD/kW pentru producție mare [172].

În cazul unei producții de 1000 - 10000 de unități PEMFC staționare, costul estimat pentru un sistem de 100 kW este 2670 - 3140 USD/kW, în timp ce costul pentru un sistem de 250 kW scade la 1727 - 2040 USD/kW [186]. În ceea ce privește PEMFC-urile pentru camioane, estimarea costurilor variază între 96,8 - 225 USD/kW, în funcție numărul de unități produse [171].

Puținele date referitoare la costurile totale ale sistemelor AFC și AEMFC face dificilă o evaluare realistă a costurilor. În 2005 - 2007, costurile sistemului tradițional de stivă AFC au fost estimate la 100 - 155 EUR/kW, ajungând la 104 - 170 EUR/kW în zilele noastre. În cazul sistemelor AEMFC, costurile estimate în 2015 erau de ~600 EUR/kW. Se presupune că această cifră a scăzut cel mai probabil cu o treime până în 2021, având în vedere creșterea performanței AEMFC din ultimii ani. Având în vedere că tehnologia AEMFC concurează cu PEMFC, sistemele complete AEMFC ar trebuie să atingă obiectivul de cost de 30 USD/kW [208]. Considerând o analiză amănunțită a costurilor sistemelor PEMFC existente, se poate estima că, pentru un sistem implementat care să coste sub 30 USD/kW, va fi necesară eliminarea metalelor nobile din stivă, ceea ce presupune dezvoltarea unor catalizatori cu performanțe comparabile cu ale platinei [209].

PARTEA II

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1. Materiale folosite în studiile experimentale

Studiile experimentale au fost efectuate pe materiale cu efect catalitic după cum urmează:

- platină;
- nichel lucios;
- nichel spumă;
- nichel scheletat (Ni_{sk});
- nichel lucios modificat cu nanoparticule de platină (NiNPs);
- nichel scheletat modificat cu nanoparticule de platină ($\text{Ni}_{\text{sk}}\text{NPs}$);
- aliaj Pt-Co depus pe suport de cupru (Cu/Pt-Co);
- grafit;
- perovskitul $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$.

Soluțiile de electrolit necesare pentru desfășurarea experimentelor au fost preparate pornind de la reactivi de concentrație ridicată, concentrațiile dorite obținându-se prin diluare cu apă distilată. Reactivii folosiți sunt:

- NaOH (98%, Merck);
- Na_2SO_4 (99%, Merck);
- Na_2SO_3 (98%, Merck).

Pentru electrodepunerea nanoparticulelor de aliaj Pt-Co s-au folosit următorii reactivi:

- K_2PtCl_4 (99,99% urme metalice, Sigma-Aldrich);
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich);
- KCl 0,1 mol L^{-1} (99,5%, Carl Roth);
- H_3BO_3 (99%, Merck).

Pentru curățarea anumitor electrozi s-au folosit următoarele materiale:

- hârtie abrazivă SiC# de diferite durități (220 – 2400);
- pastă de diamant de 3 μm ;
- acetonă/alcool pentru clătire.

2.2. Celula de electroliză

Pentru determinările electrochimice a fost utilizată o celulă electrochimică necompartimentată echipată cu trei electrozi:

- electrod de lucru;
- contra-electrozi – două bare de grafit poziționate simetric față de electrodul de lucru;
- electrod de referință Ag/AgCl/ KCl_{sat} ;

S-a utilizat o capilară Luggin pentru a minimiza căderea de potențial prin soluția de electrolit și un sistem de barbotare a azotului pentru a dezaera soluția de electrolit înainte de fiecare măsurătoare.

2.3. Metode de cercetare

Pentru studiul de față au fost aplicate diverse metode de analiză electrochimică, precum și o serie de metode de preparare a unor noi materiale cu efect catalitic, aceste materiale fiind analizate ulterior prin metode de caracterizare a suprafeței.

2.3.1. Metode electrochimice

Pentru studiul procesului de oxidare anodică a sulfidului atât în mediu alcalin, cât și în mediu neutru a fost aplicat un set de metode electrochimice. Toate valorile de potențial din această lucrare au fost raportate la electrodul de referință Ag/AgCl/KCl_{sat}.

a) Voltametrie ciclică (CV)

Voltametria ciclică este o tehnică electrochimică intens folosită datorită informațiilor considerabile pe care le poate oferi despre termodinamica proceselor redox, cinetica reacțiilor eterogene de transfer de electroni și reacțiile chimice cuplate sau procesele de adsorbție [210,211].

Pentru studiul de față, CV a fost aplicată pentru a investiga comportarea electrochimică a ionilor de sulfid în timpul polarizării anodice a materialelor electrochimice enumerate mai sus.

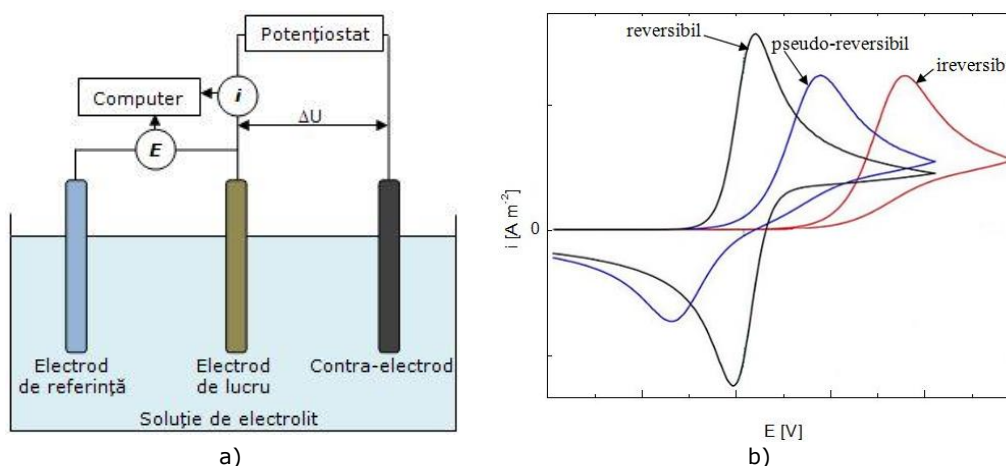


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a unui sistem voltametric de bază cu trei electrozi imersați în soluție de electrolit (a) și voltamograme ciclice în funcție de reversibilitatea proceselor redox (b).

CV aplicată în celula electrochimică cu trei electrozi se bazează pe variația potențialului aplicat la electrodul de lucru atât pe ramura anodică, cât și pe cea catodică, la viteze de scanare ($v = dE/dt$) cuprinse între 5 – 500 mV s⁻¹, în timp ce

se înregistrează curentul I între electrodul de lucru și contra-electrozi [212,213]. Voltamograma ciclică este reprezentarea grafică a densității de curent funcție de potențialul aplicat conform Figura 2.1b [214].

Picurile înregistrate sunt caracteristice reacțiilor electrochimice desfașurate la interfața electrod/electrolit. Amplitudinea picurilor caracteristice oferă informații importante despre procesul electrochimic și sunt dependente de viteza de scanare, de concentrația electrolitului și de materialul electrodului.

b) Voltametrie liniară (LV)

Voltametria liniară (LV) reprezintă o tehnică electrochimică aplicată pentru identificarea speciilor necunoscute dintr-o soluție, determinarea concentrației soluțiilor, stabilirea mecanismelor de reacție electrochimice [215,216].

În această lucrare experimentală, LV a fost aplicată cu scopul elucidării mecanismelor de reacție care se desfășoară la interfața electrod/ electrolit.

LV aplicată în celula electrochimică utilizată se bazează pe variația potențialului aplicat la electrodul de lucru (experimental s-a pornit de la E_{OCP} – potențialul circuitului deschis) pe ramura anodică, la o anumită viteză de scanare, în timp ce se înregistrează curentul. Potențialul variază liniar în timp până la valoarea finală (E_f), obținându-se astfel o voltamograma liniară ca în Figura 2.2.

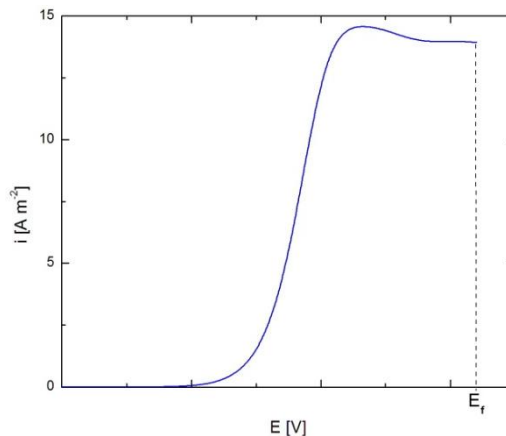


Figura 2.2. Voltamogramă liniară înregistrată pe ramura anodică.

Curbele de polarizare liniară au fost înregistrate cu viteze de scanare scăzute (1 și 5 mV s^{-1}) pentru a asigura un regim cvasi-staționar, acestea fiind folosite ulterior în studiul parametrilor cinetici prin metoda pantei Tafel.

c) Metoda pantei Tafel

Această metodă se folosește în cazul reacțiilor lente de electrod și a fost aplicată pentru a obține mai multe informații referitoare la procesul studiat la interfața electrod/electrolit și pentru determinarea parametrilor cinetici (densitatea de curent de schimb - i_0 și coeficientul de transfer anodic - α).

Determinând experimental dependența suprapotențialului electrodului - η funcție de curentul - i care traversează electrodul, în cazul proceselor anodice se obține dependența η funcție de $\lg i$, ca în Figura 2.3 [217].

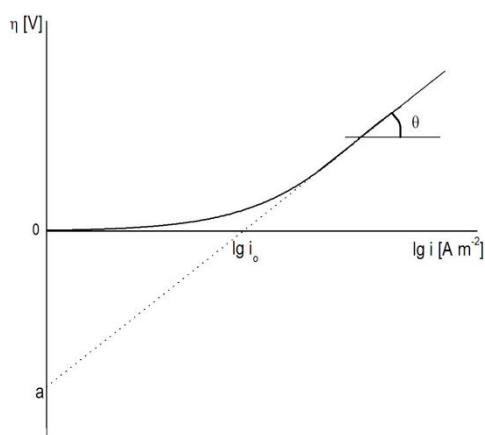


Figura 2.3. Metoda pantei Tafel

În domeniul suprapotențialelor mari ($\eta > 0$), la polarizare anodică există o dependență liniară între η și $\lg i$, relația Butler-Volmer (2.1) pentru acest caz fiind:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (2.1)$$

unde: R - constanta universală a gazelor ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T - temperatura termodinamică, z - numărul de electroni, F - numărul lui Faraday ($96.484,56 \sim 96.500 \text{ C mol}^{-1}$).

Coeficientul de transfer α se calculează din panta dreptei b (tangenta unghiului θ) corespunzătoare porțiunii liniare a curbei, aplicând relația (2.2):

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \quad (2.2)$$

Curentul de schimb i_0 se calculează din ordonata la origine a cu ajutorul relației (2.3) [217]:

$$a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 \quad (2.3)$$

d) Cronoamperometrie (CA)

Cronoamperometria este adesea utilizată pentru studiul mecanismelor proceselor de electrod, determinarea coeficientului de difuzie a speciilor electroactive sau a suprafeței electrodului de lucru [218,219].

În cronoamperometrie, curentul este măsurat în funcție de timp după aplicarea unei perturbări în trepte a potențialului. Acest curent rezultat este un curent faradaic deoarece se datorează unui proces de electrod faradaic (transfer de electroni). Pentru un electrod plan, curentul faradaic obținut în orice moment după aplicarea etapei de potențial este exprimat prin ecuația Cottrell (2.4) [220]:

$$i_f = nFAC_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

unde: i_f - curentul faradaic, n - numărul de electroni implicați în reacția de electrod, F - numărul lui Faraday, A - aria electrodului, C_o - concentrația speciei electroactive, D - coeficientul de difuzie și t - timpul.

Figura 2.4a arată deplasarea treptată a potențialului de la valoarea E_1 (la care nu se desfășoară nici o reacție de electrod) la E_2 unde curentul înregistrat este datorat reacției de electrod, această reacție fiind limitată prin difuzie. Curba curent-timp reflectă modificarea gradientului de concentrație în vecinătatea suprafeței electrodului. Aceasta implică o extindere treptată a stratului de difuzie asociată cu epuizarea reactantului pe măsură ce timpul progresaază, în consecință curentul scade în timp, după cum se poate observa în figura Figura 2.4b [221].

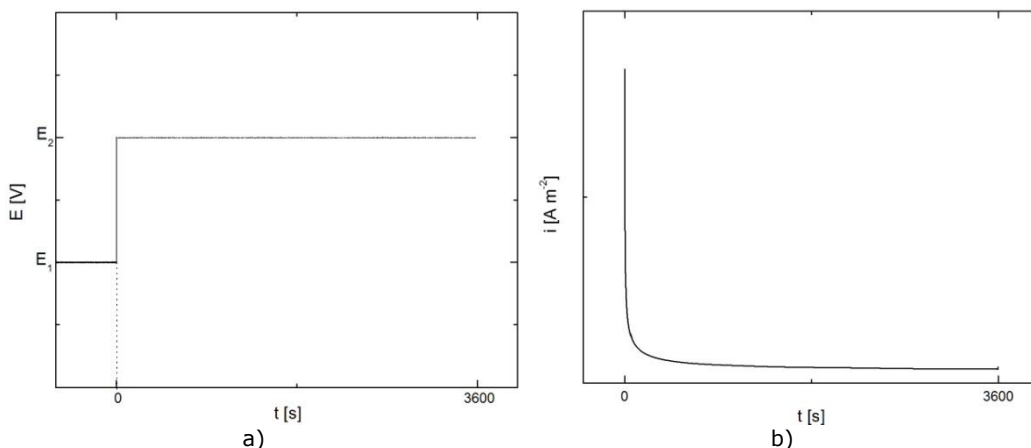


Figura 2.4. Reprezentarea schematică a potențialului în treaptă (a) și răspunsul cronoamperometric (b).

Cu toate acestea, atunci când potențialul este modificat, are loc încărcarea dublului strat, dând naștere unui curent capacitiv (i_c) în paralel cu cel faradaic, care contribuie la curentul global. Acest curent capacitiv scade exponențial cu timpul și are valori considerabile doar imediat după aplicarea semnalului treaptă [219].

În această lucrare, metode crono-electrochimice precum cronoamperometria (CA), cronocoulometria (CC) și cronopotențimetria (CP) au fost aplicate pentru a obține parametrii optimi de proces (densitatea curentului, domeniul de potențial caracteristic electrooxidării sulfitului și gradul de transformare a ionilor sulfit în soluția de test), la mai multe valori ale potențialului de oxidare.

e) Cronocoulometrie (CC)

Spre deosebire de cronoamperometrie unde se monitorizează dependența curentului în timp, cronocoulometria integrează curentul, măsurând variația cantității de electricitate (Q) în timp, la aplicarea unei valori constante a potențialului. Utilizând această metodă, pe baza legilor lui Faraday, se pot obține date referitoare la cantitatea de sulfit oxidată la sulfat (δ) și gradul de transformare (r) a sulfitului prezent în soluția de electrolit. Acest lucru este posibil atunci când la potențialul aplicat are loc un singur proces anodic (procesul de oxidare anodică a sulfitului).

f) Cronopotențiometrie (CP)

Cronopotențiomtria constă în măsurarea variației potențialului în timp. Un curent aplicat pe un electrod provoacă o schimbare a potențialului, fluxul de electroni fiind folosit inițial pentru încărcarea dublului strat și apoi pentru reacțiile faradaice. Neglijând curentul capacitiv, potențialul unui electrod plan este aproximativ constant până la sfârșitul timpului de tranziție, care corespunde consumului total al speciei electroactive în vecinătatea electrodului.

Această tehnică a fost aplicată la curent zero pentru a observa variația potențialului și capacitatea acestuia de a reveni la valoarea inițială de echilibru după desfășurarea procesului de oxidare anodică a sulfitului.

g) Spectroscopie electrochimică de impedanță (EIS)

Aplicată inițial pentru determinarea capacității dublului strat [222] și în polarografia de curent alternativ [223], spectroscopia de impedanță electrochimică este în prezent aplicată și pentru caracterizarea proceselor de electrod și a interfețelor complexe. EIS este o metodă nedestructivă care, prin păstrarea sistemului electrochimic în stare de echilibru, oferă informații cantitative despre acesta.

EIS studiază răspunsul sistemului în timp la aplicarea unui semnal alternativ de joasă amplitudine, într-un domeniu de frecvențe, rezultând astfel spectrele de impedanță, așa numitele diagrame Nyquist și Bode prezentate în figura Figura 2.5 [224]. Modelarea datelor de impedanță pe un circuit electric echivalent oferă informații despre interfața electrod/ electrolit, structura acesteia și reacțiile care au loc la interfață [225].

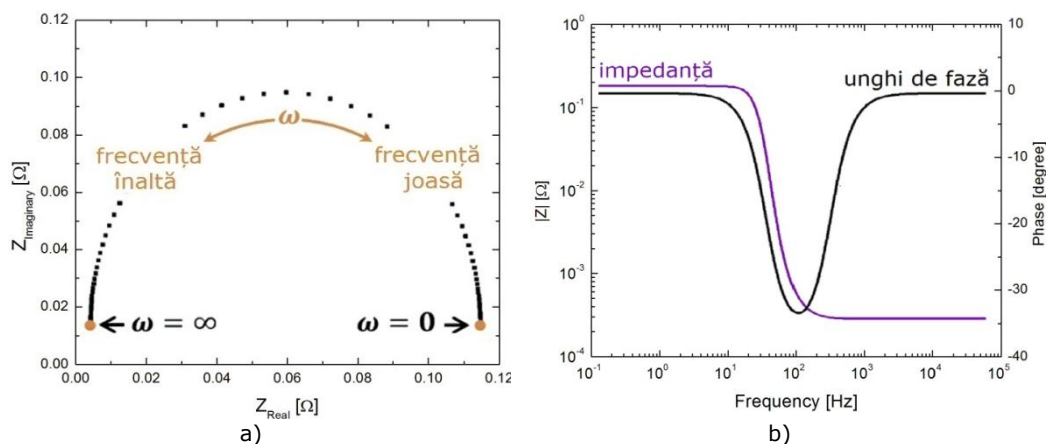


Figura 2.5. Reprezentare grafică a spectrelor de impedanță electrochimică Nyquist (a) și Bode (b).

Studiile de EIS din această lucrare au fost efectuate utilizând modulul de impedanță SP-150, în domeniul de frecvență de la 0,1 Hz la 100 kHz și amplitudinea tensiunii alternative de 10 mV. Pentru fiecare spectru au fost colectate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte/decadă. Datele experimentale de EIS au fost modelate pe un circuit electric echivalent prin procedura CNLS Levenberg – Marquardt folosind software-ul Zview – Scribner Associates Inc.

Pentru realizarea unei măsurători corecte, sistemul electrochimic trebuie să îndeplinească următoarele condiții: liniaritate, stabilitate, cauzalitate și finitudine

(componentele reale și imaginare ale impedanței trebuie să aibă valori finite pe întregul interval de frecvență $0 < \omega < \infty$) [225].

2.3.2. Metode de preparare a electrozilor

a) Metoda de electrodepunere cu pulsuri de curent

Depunerea particulelor de aliaj Pt-Co pe suprafața suportului de cupru a fost realizată folosind metoda electrochimică de depunere cu pulsuri de curent, prin aplicarea mai multor densități de curent și variind parametrii caracteristici.

Această metodă constă în alternarea potențialului sau curentului între două valori diferite, rezultând astfel o serie de pulsuri de amplitudine, durată și polaritate egale, separate de curent zero. Un ciclu de pulsuri este caracterizat de trei variabile importante: densitatea de curent a picului (i_p), timpul de depunere (t_{on}) și timpul în care nu există curent în sistem (t_{off}). Ciclul de funcționare (duty cycle) corespunde procentului din timpul total al unui ciclu și este descris de relația (2.5) [226]:

$$\text{duty cycle} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (2.5)$$

Ciclurile de funcționare pot varia de la 1 la 100% și timpul t_{on} de la μs la ms. Depunerea cu pulsuri dispune de numeroase forme de pulsuri care pot fi aplicate în funcție de caracteristicile dorite. Un tip de puls aplicat în cazul depunerii aliajelor sau a metalelor pure, în special pentru multistraturi, este prezentat în Figura 2.6 [227].

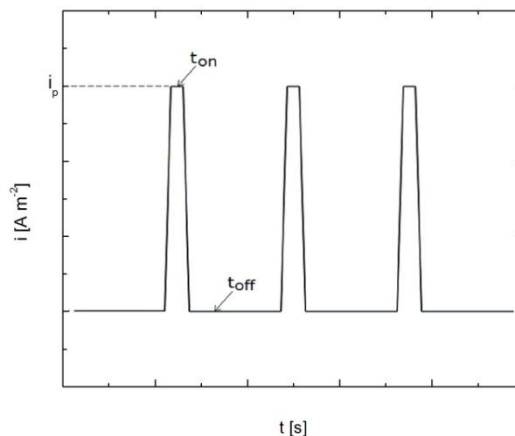


Figura 2.6. Forma tipică de pulsuri de curent.

b) Metoda de depunere prin pulverizare cu piroliză

Capacitatea de a crea acoperiri foarte subțiri, cu uniformitate ridicată, face ca tehnologia de pulverizare cu ultrasunete să fie preferată în cazul multor aplicații de pulverizare în nanotehnologia de precizie [228].

Depunerea nanoparticulelor de platină (PtNPs) a fost realizată pe suport de nichel lucios, respectiv nichel scheletat aplicând această metodă [229].

Schema generală simplificată pentru acest proces este prezentată în Figura 2.7 [230].

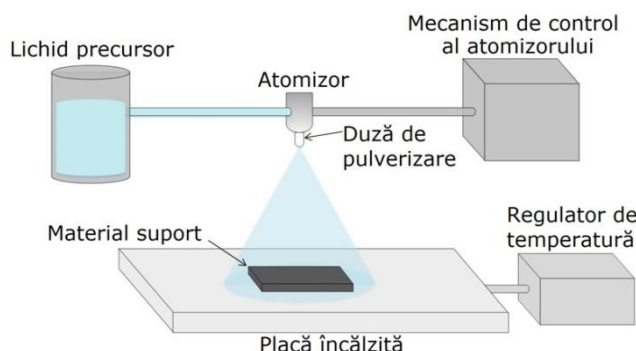


Figura 2.7. Schema generală a procesului de depunere prin pulverizare cu piroliză.

Această metodă constă în:

- dizolvarea precursorilor anorganici într-un solvent adecvat pentru a obține sursa de lichid;
- formarea unui aerosol din acest lichid utilizând un atomizor cu ultrasunete;
- utilizarea unui gaz purtător pentru a transporta ceața într-o cameră preîncălzită;
- pulverizarea aerosolului pe suprafața încălzită a suportului;
- reducerea selectivă a oxizilor metalici pentru a produce materialele metalice respective [231].

Reactanții chimici sunt selectați astfel încât produșii secundari de reacție să fie volatili pentru a putea fi îndepărtați [232].

c) Metoda de pulverizare cu arc termic

Pulverizarea termică este un proces de acoperire a unei suprafețe prin care o mare varietate de metale, ceramică și polimeri pot fi pulverizate pe suprafața unui alt material [233]. Aplicând tehnologia de pulverizare cu arc termic au fost obținuți electrozii de nichel scheletat [234] utilizați în studiile electrochimice prezentate în această lucrare.

În procesul de pulverizare cu arc termic (Figura 2.8) două fire metalice sunt introduse în pistolul de pulverizare și încărcate electric. Un arc electric este creat în punctul de convergență al firelor, permițând topirea metalului. Materialul topit este pulverizat pe materialul suport cu ajutorul aerului comprimat [235]. Viteza de pulverizare poate fi ajustată prin reglarea alimentării firului pe măsură ce acesta este topit.

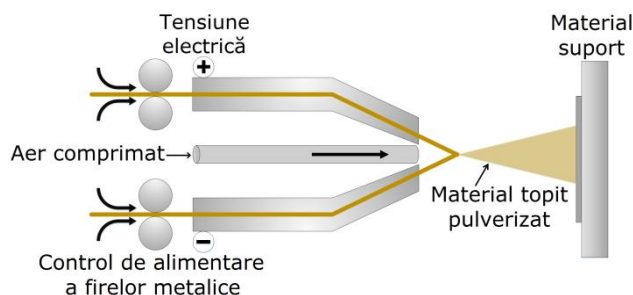


Figura 2.8. Reprezentarea schematică a procesului de pulverizare cu arc termic.

d) Metoda reacției în stare solidă

Reacția în stare solidă este cea mai cunoscută metodă „uscată” pentru sinteza materialelor anorganice multifuncționale, care permite în principal generarea de compuși stabili termodinamic [236]. Prin această metodă a fost obținut perovskitul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ [237] utilizat pentru studii electrochimice prezentate în această lucrare.

Etapile în metoda convențională de sinteză în stare solidă sunt [237]:

- alegerea reactivilor sub formă de pudră cât mai fină;
- amestecarea materiilor prime în proporții stoechiometrice și omogenizarea amestecului;
- presinterizarea amestecului în atmosfera corespunzătoare, într-un creuzet rezistent la temperaturi ridicate și suficient de inert față de reactanți;
- măcinarea produsului obținut;
- sinterizarea finală;
- prelucrarea produsului.

Dezavantajul acestei metode se datorează cerinței pentru o temperatură ridicată în timpul reacției în stare solidă pentru îmbunătățirea difuziei, fapt care impune restricții majore asupra tipului de reactanți care pot fi utilizați. De asemenea, fazele metastabile nu pot fi dobândite din cauza lipsei de acces la temperaturi scăzute, iar stările de oxidare ridicate (cationice) sunt deseori instabile [236].

2.3.3. Metode de caracterizare a suprafeței electrozilor

Morfologia și compoziția chimică a electrozilor de lucru folosiți în acest studiu au fost investigate utilizând microscopia electronică de scanare (SEM) combinată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX) și difracția de raze X (XRD).

Cu ajutorul acestor metode, în această lucrare sunt prezentate imagini de morfologie a suprafeței împreună cu analize compoziționale calitative și cantitative cu raze X și distribuția elementelor pe suprafața electrozilor utilizați în măsurătorile electrochimice.

a) Microscopie electronică de scanare (SEM)

Microscopia electronică de scanare este o tehnică de analiză nedistructivă care oferă informații referitoare la caracteristicile suprafeței unei probe și despre textura, forma, dimensiunea și dispunerea particulelor aflate pe suprafața probei.

Principiul de funcționare al SEM constă în scanarea unei probe cu un fascicul de electroni, urmată de detectarea radiațiilor emise de probă, întregul proces desfășurându-se sub vid înaintat.

Fasciculul de electroni generat prin emisie în câmp electrostatic este accelerat către probă folosind o tensiune electrică. Fasciculul de electroni este ghidat și focalizat folosind aperturi metalice și lentile magnetice într-un fascicul subțire, monocromatic [238]. Interacțiunile dintre electronii fascicului și probă stau la baza formării unei imagini care oferă informații despre probă [239]. Pe lângă electronii secundari și retrodifuzati rezultați în urma acestor interacțiuni, o mare varietate de interacțiuni electron-probă poate fi utilizată pentru a forma o imagine, care oferă informații despre probe. Mărirea imaginii poate fi ajustată prin setarea curentului bobinei de scanare. SEM poate produce imagini cu rezoluție foarte înaltă a unei suprafețe de probă, dezvăluind detalii de aproximativ 1-5 nm în modul său de detectare primară, adică imagistica cu electroni secundari [240].

b) Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX/ EDAX/ EDS)

Aceasta este o tehnică de analiză a compoziției elementare calitativă și cantitativă a unei probe, cu estimarea proporției acestor elemente în diferite puncte, oferind astfel o cartografiere generală a probei [240].

EDX se bazează pe focalizarea electronilor la fel ca în SEM, aceste tehnici fiind utilizate împreună. Electronii de mare energie dintr-un fascicul de electroni pot interacționa cu suprafața unei probe în moduri diferite, inclusiv stimulând emisia de raze X.

Când un electron din fascicul lovește un atom dintr-o probă, acesta scoate un electron de pe un strat interior al învelișului electronic al atomului. Pornind de la principiul fundamental conform căruia fiecare element deține o structură atomică unică, permițând un set unic de valori maxime în spectrul electromagnetic de emisie al acestuia [241], atomul este readus la starea sa cea mai scăzută de energie prin umplerea acestui „loc liber” de către un electron care se deplasează pe o orbită cu energie mai mare. Astfel, acest electron cu energie ridicată eliberează o parte din energia sa sub formă de raze X, energia eliberată de acesta fiind egală cu diferența de energie dintre cele două niveluri [242].

Prin deplasarea fasciculului de electroni pe suprafața probei se poate obține o imagine în care fiecare pic corespunde unui element identificat pe suprafața probei [240].

c) Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X a fost aplicată cu scopul de a obține informații detaliate referitoare la compoziția chimică și structura cristalografică a unor materialele care au fost folosite ca electrozi de lucru.

Difracția cu raze X se bazează pe interferența constructivă a razelor X monocromatice pe o probă cristalină. Razele X generate de un tub de raze catodice sunt filtrate pentru a produce radiații monocromatice, colimate pentru a se concentra și apoi sunt direcționate către o probă cristalină [243].

Interacțiunea razelor incidente cu proba produce interferențe constructive și o rază difractată atunci când condițiile satisfac legea lui Bragg (2.6) [244]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.7)$$

unde: n – ordinul difracției, λ - este lungimea de undă a razelor X, d - distanța interplanară care generează difracția și θ - unghiul de difracție.

Prin scanarea probei într-un interval de unghiuri $\theta - 2\theta$ se obțin liniile caracteristice diferitelor faze cristaline existente în probă [243]. Conversia picurilor de difracție în spații d permite identificarea compusului prin compararea referințelor standard existente într-o bază de date .

2.4. Aparatura utilizată în studiile experimentale

Echipamentul de lucru folosit pentru studiile experimentale constă în:

- potențostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N echipat cu modul de impedanță electrochimică;
- potențostat/galvanostat Autolab PARSTAT;
- potențostat/galvanostat Biologics SP 150 echipat cu modul de impedanță electrochimică;

- potențostat/galvanostat Ivium Technologies Vertex;
- difractometrul cu raze X Philips X'pert;
- microscop electronic de scanare FEI INSPECT S;
- microscop electronic de scanare ESEM XL 30, Philips;
- baie cu ultrasunete Cole Parmer 8890;
- baie cu ultrasunete Bandelin Sonorex;
- celulă electrochimică termostată Radiometer Analytical CEC/TH;
- termostat Fisher;
- aparat de șlefuit și polisat LABOPOL.

PARTEA III

3. STUDII EXPERIMENTALE ALE PROCESULUI DE OXIDARE A SULFITULUI PE ELECTROD DE Pt

Comportarea electrochimică a sulfitului a fost studiată atât în soluții alcaline, cât și neutre cu scopul de a identifica condițiile favorabile reutilizării și valorificării sulfitului rezultat ca produs secundar în numeroase procese chimice industriale, pentru a-l folosi pe post de combustibil într-o pilă de combustie $\text{SO}_3^{2-}/\text{O}_2$.

O plăcuță netedă de platină, cu o suprafață de $0,5 \text{ cm}^2$, a fost utilizată ca electrod de lucru cu scopul de a identifica procesele care au loc la interfața electrod/ electrolit, în absența și prezența sulfitului de sodiu (Na_2SO_3), la diferite concentrații: 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1} .

Pentru a evidenția mai bine reacțiile care au loc pe electrodul de lucru, voltamogramele ciclice înregistrate pentru concentrații mici de sulfiți (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sunt prezentate separat de cele înregistrate pentru concentrații mai mari de sulfiți (10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1}).

3.1. Oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în mediu alcalin

a) Voltametrie ciclică

Pe voltamograma ciclică înregistrată în absența sulfitului (Figura 3.1a), se poate observa că doar reacția de degajare a oxigenului (OER) are loc la polarizarea anodică, iar la polarizare catodică au loc reducerea oxizilor de platină și reacția de degajare a hidrogenului (HER). La adăugarea unor cantități mici de sulfit (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) nu se evidențiază modificări considerabile, însă cantități mai mari de sulfit (10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1}) adăugate în soluțiile de testare au un impact semnificativ. Prin urmare, intensitatea picurilor de curent anodic crește și OER este deplasat la valori de potențial mai pozitive odată cu creșterea concentrației de sulfit (Figura 3.1b). Acest comportament indică participarea oxigenului atomic format conform reacției (3.1) în procesul de oxidare a sulfitului descris de reacția (1.54) [245,246].



42 Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pt - 3

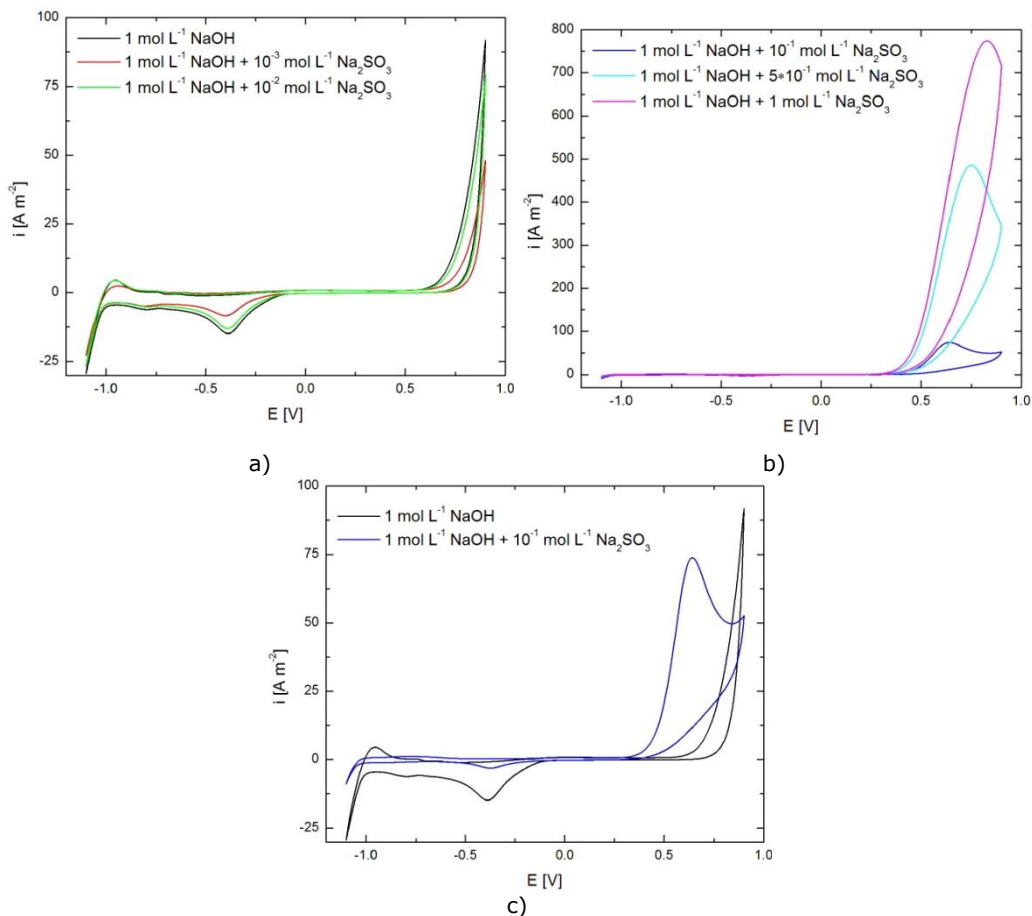


Figura 3.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 100 mV s⁻¹.

Pentru o mai bună reprezentare a influenței concentrației de sulfit, în Figura 3.1c sunt comparate curbele obținute pentru soluția de electrolit fără sulfiți și soluția cu cea mai mică concentrație la care se observă modificări semnificative (10⁻¹ mol L⁻¹). Pe ramura anodică, se deosebește un pic în intervalul de potențial 0,3 - 0,75 V atribuit procesului de oxidare a sulfitului. De asemenea, se observă că intensitatea picului catodic atribuit reducerii oxizilor de platină scade odată cu creșterea concentrației de sulfit.

La o viteză de scanare mai mică (Figura 3.2), intensitatea picurilor de curent anodic este mai mică.

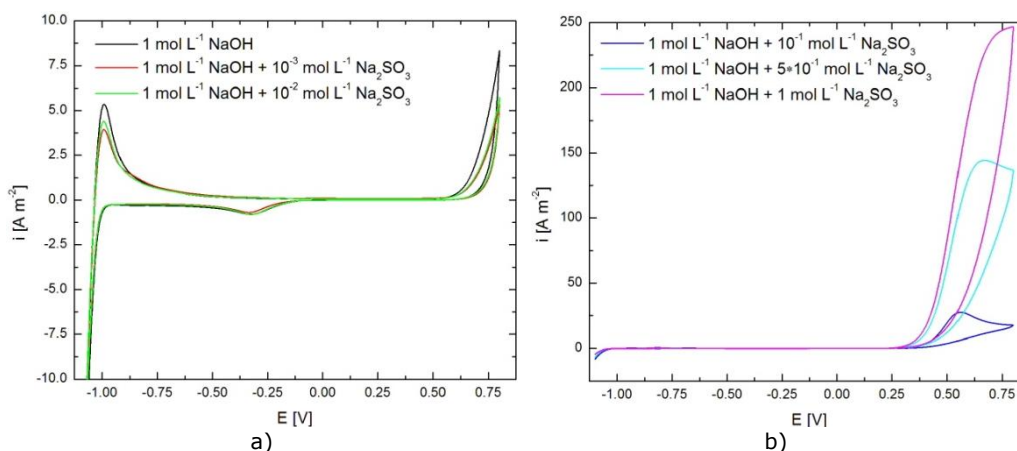


Figura 3.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 5 mV s⁻¹.

b) Voltametrie liniară

Voltamogramele liniare prezentate în Figura 3.3, înregistrate în condiții cvasi-staționare (1 mV s⁻¹), au relevat intervalul de potențial specific procesului de oxidare a sulfitului pe platină în mediu alcalin, luând în considerare diferite concentrații de sulfit adăugate în soluțiile de electroliți.

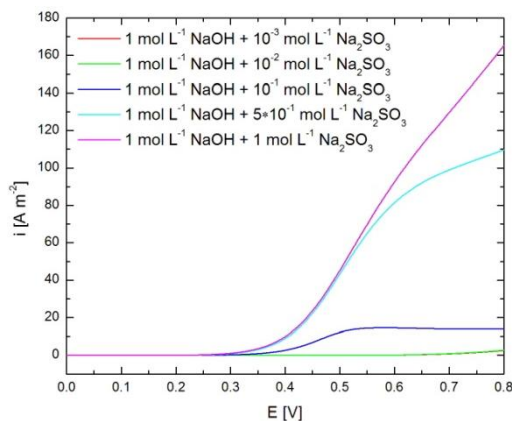


Figura 3.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 1 mV s⁻¹.

Curbele obținute pentru concentrații scăzute de sulfit (10⁻³ și 10⁻² mol L⁻¹) arată că, cantitatea de sulfit care ajunge la interfața electrod/electrolit este nesemnificativă, întrucât nu se poate distinge un curent de oxidare. În cazul concentrațiilor mai mari de sulfiți, procesul de oxidare anodică a sulfitului este vizibil în intervalul de potențial +0,40 ÷ +0,75 V. O reacție chimică între oxigenul atomic și sulfit, care are loc la anod concomitent cu cele electrochimice, este confirmată de creșterea curentului anodic odată cu creșterea concentrației de sulfit. În aceste circumstanțe, viteza de generare a oxigenului atomic este o măsură a oxidării sulfitului.

44 Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pt - 3

Parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic - α și densitatea curentului de schimb - i_0) pentru procesul de oxidare a sulfitului au fost determinați pentru cele mai mari concentrații de sulfit, folosind metoda pantei Tafel (Figura 3.4)

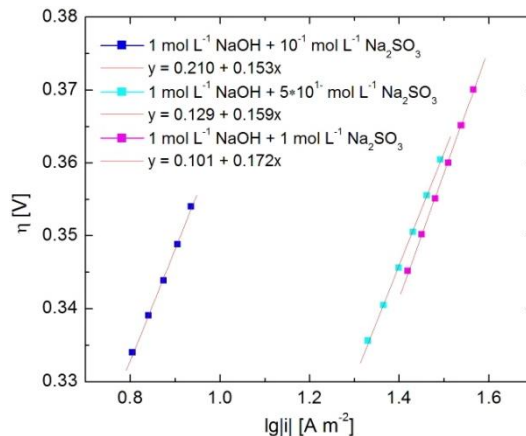


Figura 3.4. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de Pt în soluție de NaOH la diferite concentrații de sulfit.

Valorile obținute pentru coeficienții de transfer - α și pantele Tafel - b prezentate în Tabelul 3.1 indică un proces de transfer de sarcină cu un electron, întrucât valorile pantei Tafel sunt apropiate de cea teoretică (+0,118 V) și coeficientul de transfer de sarcină anodic este aproape de 0,5 [19,96]. Valorile determinate pentru densitatea curentului de schimb - i_0 sunt caracteristice proceselor de transfer rapid de sarcină. În aceste circumstanțe, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea oxigenului atomic (reacția (3.1)) este controlată prin etapa de transfer de sarcină.

Tendința de scădere a coeficientului de transfer de sarcină - α observată la creșterea concentrației de sulfit este echivalentă cu deplasarea planului de reacție (planul Helmholtz interior) către soluția de electrolit datorită adsorbției competitive a sulfitului pe suprafața electrodului [247,248], compensată prin creșterea densității curentului de schimb.

Tabelul 3.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_0 [A m^{-2}]
10^{-1}	153	0,38	0,25
$5 \cdot 10^{-1}$	159	0,37	0,43
1	172	0,34	0,56

În mod similar, etapa determinantă de viteză pentru oxidarea directă a sulfitului este transferul de sarcină dat de reacția (1.41) [249]. Pentru concentrații mai mici de sulfit (10^{-3} și 10^{-2} mol L^{-1}), difuzia ionilor sulfit din masa soluției către electrod devine etapa determinantă.

Având în vedere că în domeniul potențial al oxidării sulfitului, pe electrod au loc două procese paralele (oxidarea sulfitului direct și generarea de oxigen atomic), valorile determinate pentru α și i_0 sunt doar aparente.

c) Studii cronoamperometrice

Pe baza voltamogramelor liniare prezentate în Figura 3.4, au fost alese șase valori ale potențialului (+0,4, +0,5, +0,6, +0,7, +0,8 și +1,0 V) pentru înregistrarea curbelor cronoamperometrice pe platină în soluții alcaline în prezența unor concentrații mai mari de sulfitului (10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1}), timp de 60 de minute. Acest interval de potențial cuprinde toate procesele anodice care au loc la interfața electrod/electrolit, și anume oxidarea directă și indirectă a sulfitului și OER.

Pe baza curbelor cronoamperometrice prezentate în Figura 3.5 putem concluziona că în intervalul de potențial între +0,4 și +0,7 V, singurul proces anodic este oxidarea sulfitului. Oxidarea SO_3^{2-} și OER apar simultan la valori de potențial mai pozitive, iar creșterea concentrației de sulfit determină o creștere considerabilă a densității de curent.

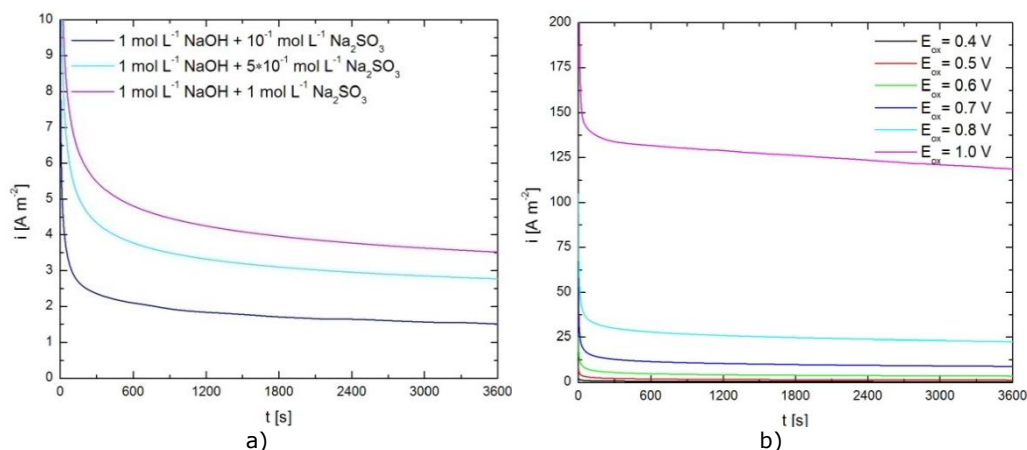


Figura 3.5. Curbe cronoamperometrice pentru electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfit la +0,6 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Corelând aceste valori cu datele de voltametrie ciclică și liniară, se poate afirma că, în soluții alcaline, cantitatea de sulfit adăugată stimulează prima etapă a OER, comportament care determină deplasarea potențialului caracteristic oxidării sulfitului spre valori mai negative.

d) Studii cronocoulometrice

Cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor de sulfit la potențialul de 0,6 V, la trei concentrații diferite (10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1}) și la cele șase valori ale potențialului pentru soluția de testare cu cel mai mare conținut de sulfit (1 mol L^{-1}) a fost măsurată prin tehnica cronocoulometrică.

Variația gradului de transformare a sulfitului (r) în funcție de timp și concentrația de sulfit adăugat în soluție, atunci când procesul electrochimic se desfășoară la +0,6 V, este prezentată în Figura 3.6a. Cele mai mari valori ale gradului de transformare s-au obținut, așa cum era de așteptat, pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sulfit.

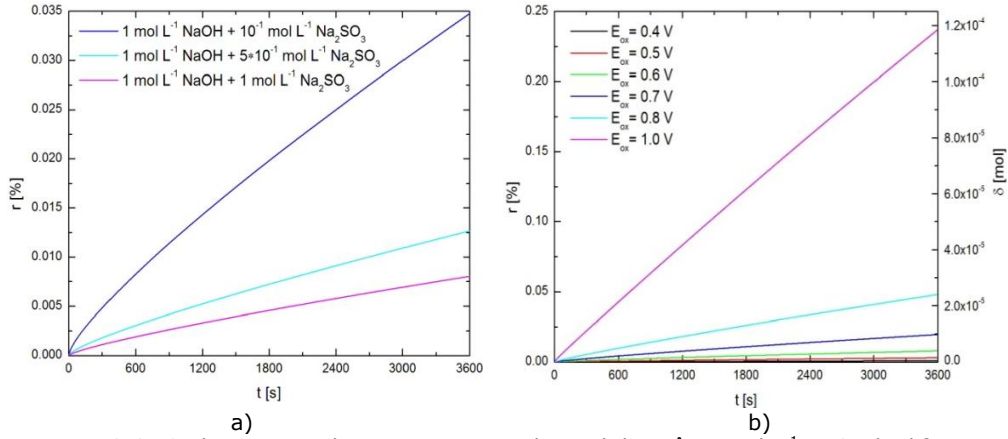


Figura 3.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfit la +0,6 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Estimarea numărului de moli de sulfit oxidați în reacția anodică (δ) și gradul de transformare electrochimică (r) a sulfitului la sulfat a fost posibilă aplicând legile lui Faraday. Figura 3.6b prezintă rezultatele obținute pentru cea mai concentrată soluție de testare la toate cele șase valori ale potențialului.

e) Studii cronopotențimetrice

Măsurătorile cronopotențimetrice la curent zero au fost efectuate pe electrod de Pt în soluții alcaline care conțin 10⁻¹, 5·10⁻¹ și 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃, timp de 30, respectiv 60 de minute, înainte și după 1 oră de oxidare electrochimică a sulfitului la o valoare a potențialului de +0,6 V. Scopul acestui studiu a fost de a analiza variația în timp a potențialului de circuit deschis (OCP). Curbele obținute pentru toate cazurile sunt prezentate în Figura 3.7.

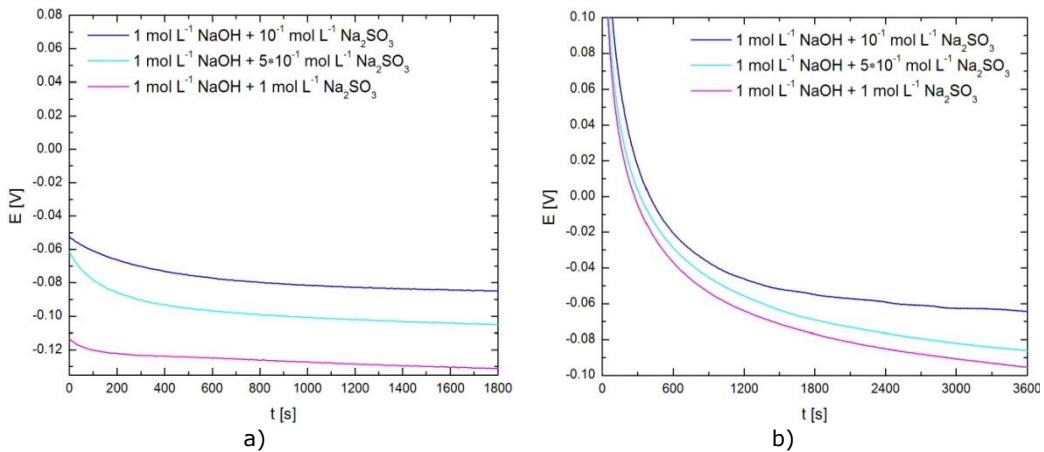


Figura 3.7. Curbe OCP pe electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfit, înainte (a) și după (b) oxidare.

Curbele înregistrate arată că E_{OCP} înregistrat înainte și după oxidare se stabilizează la aproximativ aceleași valori, ceea ce înseamnă că a fost asigurată o

concentrație suficient de mare de sulfid în soluțiile de testare, astfel încât procesele care au loc la suprafața electrodului să poată fi evidențiate.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru studiul mecanismului de oxidare a sulfitului în mediu alcalin, s-au înregistrat spectre de impedanță electrochimică pe electrodul de Pt pentru toate concentrațiile de Na_2SO_3 menționate anterior, la 6 valori ale potențialului, între +0,40 și +1,00 V, valori specifice intervalului de potențial în care singurul proces care se desfășoară pe electrodul de Pt este oxidarea ionilor sulfid. Reprezentarea spectrelor Nyquist și Bode, înregistrate pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ adăugat în electrolitul de bază ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$), sunt redată în Figura 3.8 și pentru $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ în Figura 3.9.

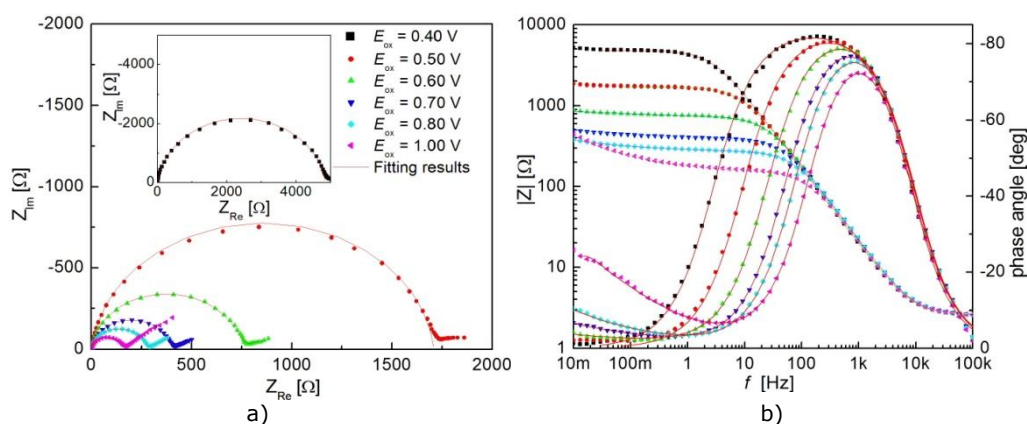


Figura 3.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

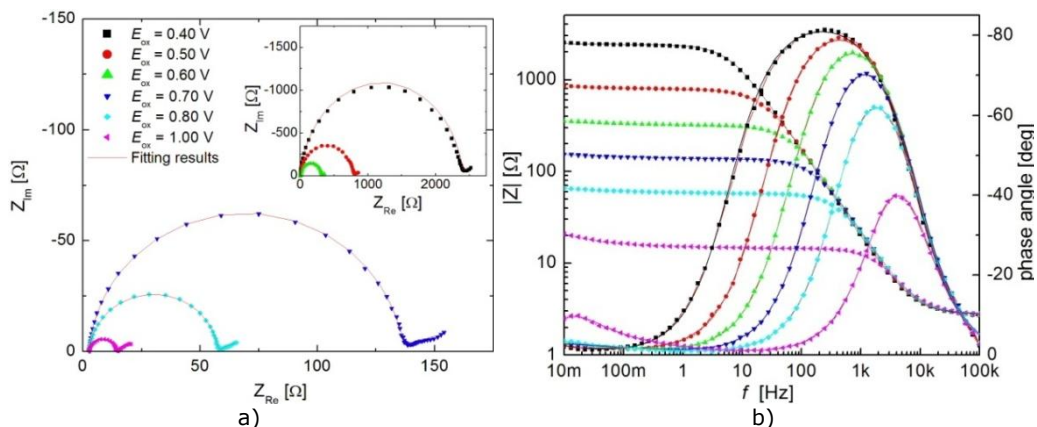


Figura 3.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

Diagramele Nyquist constau într-un semicerc care poate fi atribuit procesului de oxidare a sulfitului la interfața, urmat de componenta datorată difuziei ionilor sulfid din soluție la interfață. Primul proces este controlat de etapa de transfer de sarcină, iar cel de-al doilea de transferul de masă.

48 Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pt - 3

Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe circuitul electric echivalent (CEE) prezentat în Figura 3.10, utilizând o procedură neliniară complexă a metodei celor mai mici pătrate (CNLS). Acest CEE a fost cel care a furnizat cele mai mici erori relative (Chi^2 , în Tabelul) dintre alte circuite testate.

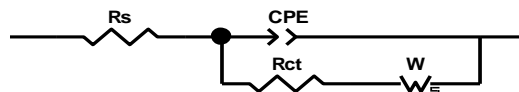


Figura 3.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului pe electrod de Pt.

CEE-ul folosit pentru analiza datelor de impedanță pentru oxidarea sulfitului pe electrodul de platină în soluție neutră este circuitul Randles pentru difuzia liniară semi-infinită R_s (CPE ($R_{ct}W_s$)) [19]. Aceasta constă într-o rezistență R_s care reprezintă rezistența necompensată a soluției, legată în serie cu un circuit în care un element de fază constantă (CPE) este conectat în paralel cu rezistența la transfer de sarcină R_{ct} înseriată cu un element Warburg caracteristic difuziei (W_s). Elementul CPE caracterizează mai precis capacitatea dublului strat (C_{dl}) pentru sistemul electrochimic real, înlocuind astfel condensatorul ideal (C). Impedanța CPE poate fi descrisă prin ecuația:

$$CPE = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (3.1)$$

unde: T - capacitatea elementului CPE, ω - frecvența unghiulară, j - unitatea vectorială imaginară și n - exponent care descrie unghiul de fază constant pentru CPE. Dacă $n = 1$, atunci elementul CPE acționează ca un condensator pur (C_{dl}) și când $n = 0,5$ semnifică o difuzie pură. Elementul Warburg, tipic pentru descrierea procesul de difuzie, are o expresie similară pentru impedanță ca și CPE, dar cu trei componente: R_d - componentă rezistivă, τ_d - componentă capacitivă și p - exponent [252].

Analizând rezultatele din Tabelul , se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ cu creșterea concentrației de sulfit, ceea ce indică faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare, confirmând astfel datele voltametrice. De asemenea, au fost calculate valorile pentru capacitatea dublului strat (C_{dl}). Așa cum era de așteptat, capacitatea dublului strat scade odată cu creșterea polarizării.

Pentru aceeași concentrație de sulfit adăugată în electrolitul alcalin, valoarea rezistenței transferului de sarcină scade odată cu creșterea polarizării.

Tabelul 3.2. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfidului pe electrod de Pt în soluție alcalină.

Conc. SO_3^{2-} [mol L ⁻¹]	E [V]	R_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	$T \cdot 10^5$ [$\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	n	R_{ct} [$\Omega \text{ cm}^2$]	R_d [$\Omega \text{ cm}^2$]	τ_d [s]	ρ	$C_{dl} \cdot 10^6$ [F cm^{-2}]	$\text{Chi}^2 \cdot 10^3$
10 ⁻³	0,4	2,57 (0,38%)	1,48 (0,44%)	0,92 (0,07%)	69674 (6,32%)	102580 (4,53%)	649,8 (0,26%)	0,35 (1,54%)	14,8	0,53
	0,5	2,86 (0,58%)	1,40 (0,80%)	0,92 (0,12%)	7185 (0,42%)	9570 (1,43%)	222,6 (2,09%)	0,37 (0,63%)	11,6	0,75
	0,6	2,90 (0,33%)	1,37 (0,67%)	0,93 (0,09%)	1243 (0,30%)	1368 (4,23%)	323,6 (3,65%)	0,34 (2,86%)	10,2	0,52
	0,7	2,89 (0,29%)	1,34 (0,91%)	0,94 (0,11%)	651,3 (0,76%)	917,8 (1,29%)	448,1 (4,46%)	0,31 (2,64%)	9,92	0,38
	0,8	2,90 (0,38%)	1,31 (1,04%)	0,95 (0,13%)	425,4 (1,20%)	823,5 (4,47%)	457,1 (1,51%)	0,29 (3,12%)	9,80	0,51
	1	2,92 (0,32%)	1,25 (0,99%)	0,95 (0,12%)	352,8 (1,36%)	328,1 (3,82%)	508,4 (1,57%)	0,24 (3,72%)	9,57	0,54
10 ⁻²	0,4	2,91 (0,32%)	1,41 (1,19%)	0,93 (0,14%)	6782 (0,28%)	11490 (1,65%)	1,11 (1,78%)	0,39 (4,81%)	11,4	0,44
	0,5	2,58 (0,41%)	1,39 (1,17%)	0,93 (0,14%)	926,6 (0,61%)	340,1 (2,77%)	123,2 (4,39%)	0,36 (3,54%)	10,4	0,63
	0,6	2,58 (0,40%)	1,31 (1,03%)	0,94 (0,13%)	367,4 (2,36%)	250,0 (3,79%)	745,1 (1,89%)	0,34 (3,48%)	9,34	0,67
	0,7	2,61 (0,42%)	1,27 (1,32%)	0,95 (0,16%)	277,2 (0,82%)	97,95 (4,86%)	29,6 (4,96%)	0,33 (2,08%)	9,30	0,96
	0,8	2,60 (0,43%)	1,26 (1,74%)	0,95 (0,20%)	147,4 (1,57%)	44,11 (3,83%)	12,5 (2,59%)	0,26 (1,81%)	9,29	0,93
	1	2,62 (0,45%)	1,06 (1,98%)	0,97 (0,22%)	73,56 (0,49%)	1,63 (2,86%)	1,14 (4,96%)	0,58 (3,49%)	11,17	0,44
10 ⁻¹	0,4	2,62 (0,50%)	1,42 (0,73%)	0,93 (0,11%)	4830 (0,36%)	393,7 (1,90%)	17,4 (2,99%)	0,41 (2,50%)	11,2	1,12
	0,5	2,62 (0,55%)	1,29 (1,00%)	0,94 (0,13%)	1706 (0,38%)	140,2 (2,58%)	1391 (2,87%)	0,58 (2,53%)	10,1	1,36
	0,6	2,64 (0,35%)	1,13 (0,90%)	0,96 (0,11%)	711,7 (1,24%)	435,7 (4,26%)	1170 (3,41%)	0,23 (2,23%)	9,07	0,56
	0,7	2,65 (0,31%)	1,09 (0,89%)	0,96 (0,11%)	377,8 (0,59%)	405,9 (4,90%)	783,6 (2,37%)	0,29 (3,91%)	8,89	0,42
	0,8	2,66 (0,33%)	1,04 (1,01%)	0,97 (0,12%)	265,7 (0,44%)	392,3 (4,29%)	396,6 (1,34%)	0,35 (2,55%)	8,74	0,45
	1	2,69 (0,34%)	1,02 (1,22%)	0,97 (0,14%)	150,4 (0,38%)	537,1 (3,78%)	64,2 (3,43%)	0,44 (0,75%)	8,63	0,33

50 Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pt - 3

Conc. SO ₃ ²⁻ [mol L ⁻¹]	E [V]	R _s [Ω cm ²]	T · 10 ⁵ [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n	R _{ct} [Ωcm ²]	R _d [Ωcm ²]	τ _d [s]	ρ	C _{dl} · 10 ⁶ [F cm ⁻²]	Chi ² · 10 ³
5 · 10 ⁻¹	0,4	2,79 (0,40%)	1,34 (0,64%)	0,94 (0,09%)	3073 (0,66%)	717 (3,42%)	406,2 (1,42%)	0,39 (1,77%)	10,8	0,81
	0,5	2,80 (0,34%)	1,18 (0,87%)	0,95 (0,11%)	947,1 (1,99%)	590,8 (1,14%)	3870 (2,34%)	0,18 (2,15%)	9,36	0,63
	0,6	2,80 (0,32%)	1,06 (0,99%)	0,96 (0,12%)	381,9 (1,11%)	170,6 (3,52%)	857,0 (2,95%)	0,23 (3,21%)	8,26	0,56
	0,7	2,81 (0,31%)	1,00 (1,14%)	0,96 (0,13%)	156,1 (0,59%)	61,1 (2,83%)	441,1 (1,18%)	0,28 (2,23%)	7,71	0,56
	0,8	2,83 (0,31%)	0,97 (1,42%)	0,96 (0,16%)	68,29 (0,36%)	28,2 (2,17%)	428,0 (2,84%)	0,34 (3,13%)	7,15	0,65
	1	2,80 (0,32%)	0,96 (2,33%)	0,96 (0,25%)	17,18 (0,30%)	67,6 (2,44%)	341,8 (2,89%)	0,44 (1,57%)	6,96	0,49
1	0,4	2,77 (0,36%)	1,32 (0,63%)	0,94 (0,09%)	2286 (0,11%)	352,4 (2,98%)	92,9 (1,45%)	0,27 (3,04%)	10,4	0,69
	0,5	2,79 (0,32%)	1,16 (0,86%)	0,95 (0,11%)	737 (2,10%)	558,7 (2,43%)	1660 (2,32%)	0,18 (3,26%)	9,15	0,55
	0,6	2,81 (0,31%)	1,06 (0,97%)	0,96 (0,12%)	307,4 (0,73%)	135,3 (2,98%)	965,4 (3,93%)	0,25 (2,32%)	8,20	0,55
	0,7	2,83 (0,31%)	0,99 (1,22%)	0,96 (0,14%)	131,2 (0,57%)	37,0 (2,29%)	321,4 (2,99%)	0,28 (2,90%)	7,64	0,62
	0,8	2,85 (0,30%)	0,98 (1,50%)	0,96 (0,16%)	54,09 (0,41%)	17,8 (2,84%)	139,7 (3,73%)	0,31 (2,96%)	7,37	0,64
	1	2,83 (0,29%)	0,96 (2,39%)	0,96 (0,25%)	11,63 (0,25%)	9,8 (3,27%)	40,9 (2,95%)	0,44 (1,47%)	6,74	0,49

3.2. Oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în mediu neutru

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele prezentate în Figura 3.11 indică faptul că, la polarizare catodică, picul atribuit reacției de reducere a oxigenului apare doar în absența ionilor de sulfit. Aceasta înseamnă că întreaga cantitate de oxigen format anodic a fost consumată într-o reacție chimică cu ioni sulfit. Mai mult, la polarizarea catodică avansată, se poate observa că are loc doar reacția de degajare a hidrogenului.

Pe de altă parte, la polarizare anodică, oxidarea sulfitului conform reacțiilor (3.2) și (3.3) are loc simultan cu formarea oxigenului atomic (reacția (3.4)). Picul de intensitate mică de la aproximativ +1 V de pe voltamograma trasată în absența sulfitului (Figura 3.11a) se poate atribui reacției (3.4) [245,250].

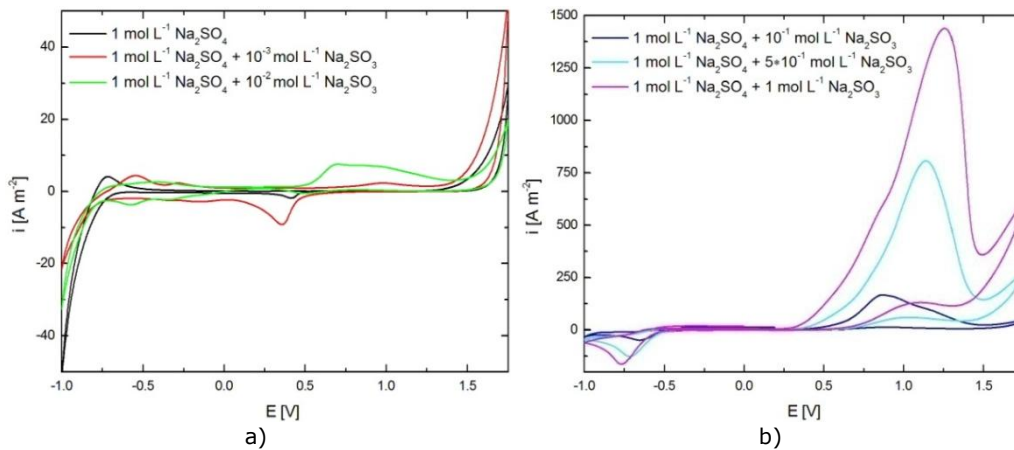


Figura 3.11. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ fără și cu diferite concentrații de sulfid, viteză de scanare 100 mV s^{-1} .

Aceste considerente sunt valabile pentru voltamogramele ciclice trasate la o viteză mare de scanare (100 mV s^{-1}). La viteză redusă de scanare (Figura 3.12), așa cum era de așteptat, picurile curentului anodic sunt mai mici, însă o undă evidentă poate fi observată pe partea stângă a picului anodic principal, dovedind că se desfășoară două reacții electrochimice pe electrod, picul mai mic putând fi atribuit oxidării anodice directe a sulfidului.

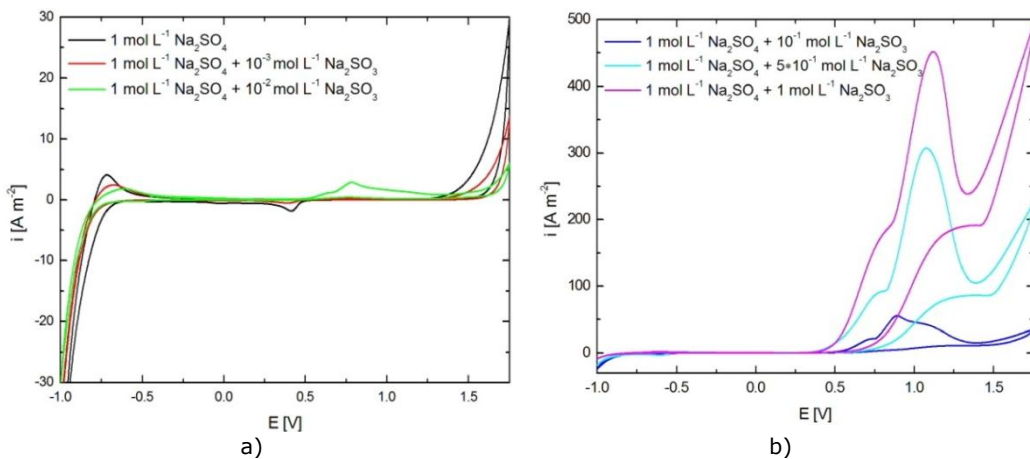


Figura 3.12. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ fără și cu diferite concentrații de sulfid, viteză de scanare 5 mV s^{-1} .

La valori mai pozitive ale potențialului, oxigenul molecular este produsul de reacție, iar viteza oxidării chimice a sulfitului cu oxigenul atomic sau molecular format pe anod devine apreciabilă, ținând cont de faptul că picul de reducere catodică a oxigenului nu este prezent la baleierea în sens invers a potențialului.

b) Voltametrie liniară

Pentru a asigura condiții cvasi-staționare la anod, voltametria liniară a fost aplicată la o viteză de scanare redusă. Prin analiza voltamogramelor liniare înregistrate la 1 mV s^{-1} în mediu neutru (Figura 3.13) a fost evidențiat domeniul de potențial specific oxidării sulfitului pe platină în mediu neutru, pentru diferite concentrații de sulfit.

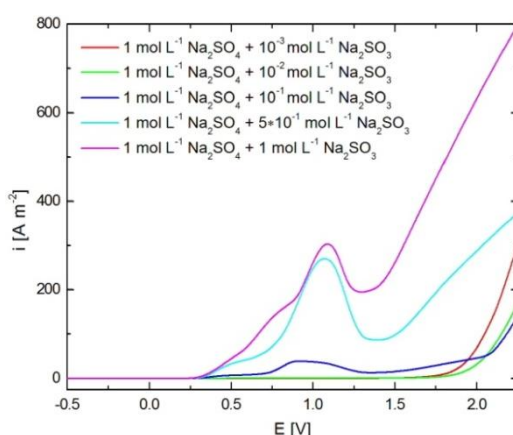


Figura 3.13. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ la diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

La fel ca în mediu alcalin, cantitatea de ioni SO_3^{2-} care ajung la interfața electrod/electrolit în cazul concentrațiilor scăzute (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sulfit) este nesemnificativă și, ca urmare, nu se poate distinge un curent de oxidare. Așa cum s-a arătat mai sus, picurile înregistrate la aproximativ $+1 \text{ V}$ sunt atribuite formării oxigenului atomic, în timp ce undele de curent asociate apar datorită oxidării anodice directe a sulfitului. Cu cât concentrația de sulfit este mai mare, cu atât picul anodic este mai pronunțat. Acest comportament dovedește că, la anod, reacția chimică dintre oxigenul atomic și sulfit are loc simultan cu reacțiile electrochimice. În aceste condiții, viteza generării de oxigen atomic este o măsură de oxidare a sulfitului.

Parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic α și densitatea curentului de schimb i_0) pentru procesul de oxidare electrochimică a sulfitului au fost determinați în soluții de sulfit de sodiu 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1} aplicând metoda pantei Tafel (Figura 3.14).

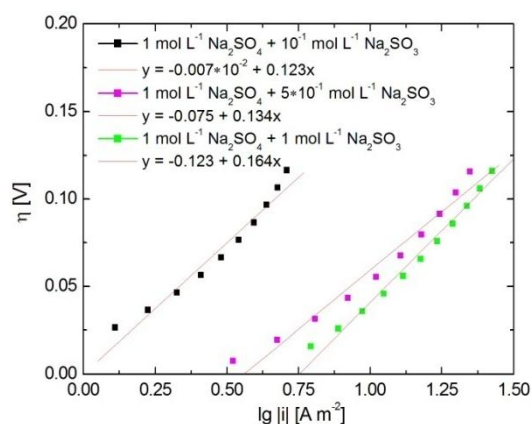


Figura 3.14. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de Pt în soluție de Na₂SO₄ la diferite concentrații de sulfit.

Parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 3.3. Valorile pantei Tafel sunt apropiate de valoarea teoretică (+0,118 V) pentru procesul de transfer de sarcină cu un singur electron și, prin urmare, coeficientul de transfer de sarcină anodică α este aproape de 0,5 [249,250]. Totodată, s-au obținut valori mari ale densității de curent de schimb, caracteristice proceselor rapide de transfer de sarcină. În aceste condiții, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea oxigenului atomic (reacția (3.4)) este controlată de etapa de transfer de sarcină. Scăderea coeficientului de transfer de sarcină α cu creșterea concentrației de sulfit este echivalentă cu deplasarea planului de reacție (planul interior Helmholtz) spre soluția de electrolit [247,248,251]. Acest efect se datorează adsorbției sulfitului pe suprafața electrodului, compensată de creșterea considerabilă a densității de curent de schimb i_0 .

Tabelul 3.3. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na₂SO₄ [249].

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	b [mV dec ⁻¹]	α	i_0 [A m ⁻²]
10 ⁻¹	123	0,48	1,00
5·10 ⁻¹	134	0,44	1,75
1	164	0,36	2,12

În mod similar, etapa determinantă de viteză pentru oxidarea directă a sulfitului este transferul de sarcină dat de reacția (1.41) [19].

În cazul concentrațiilor mai mici de sulfit (10⁻³ și 10⁻² mol L⁻¹), etapa determinantă devine difuzia ionilor de sulfit din soluție spre electrod.

Având în vedere că pe electrod, în domeniul de potențial de oxidare a sulfitului apar două procese paralele (oxidarea directă a sulfitului și generarea oxigenului atomic), valorile determinate pentru α și i_0 au caracter aparent.

c) Studii cronoamperometrice

Determinările cronoelectrochimice au avut ca punct de pornire voltamogramele liniare prezentate în Figura 3.13. Analizând aceste curbe, s-au ales șase valori ale potențialului (+0,50, +0,75, +1,00, +1,25, +1,50 și +1,75 V) pentru a evidenția procesele anodice care apar pe suprafața electrodului. Primele cinci

valori corespund oxidării directe sau indirecte a sulfitului în soluțiile de testare, iar ultima (+1,75 V) este atribuită reacției de degajare a oxigenului (OER).

În Figura 3.15a sunt prezentate curbele cronoamperometrice, referitoare la oxidarea sulfitului pe electrodul de lucru în soluții neutre la diferite concentrații de sulfit, timp de 60 minute, la o valoare a potențialului de +1 V.

În Figura 3.15b este prezentată variația densității de curent în timp înregistrată pe electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, conținând de asemenea 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃, pentru toate cele șase valori ale potențialului la care s-au efectuat experimentele.

Pe baza datelor cronoamperometrice se poate concluziona că:

- i) intervalul de potențial caracteristic pentru oxidarea SO₃²⁻ în soluție neutră, între +0,5 și +1,25 V, nu depinde de concentrația de sulfit;
- ii) la valori mai pozitive ale potențialului, reacția de oxidare a SO₃²⁻ și OER au loc simultan;
- iii) densitățile de curent înregistrate pentru toate soluțiile de testare cresc cu creșterea concentrației de sulfit.

Corelând aceste valori cu datele de voltametrie ciclică și liniară, se poate constata că, în soluții neutre, cantitatea de sulfit adăugată stimulează prima etapă a OER.

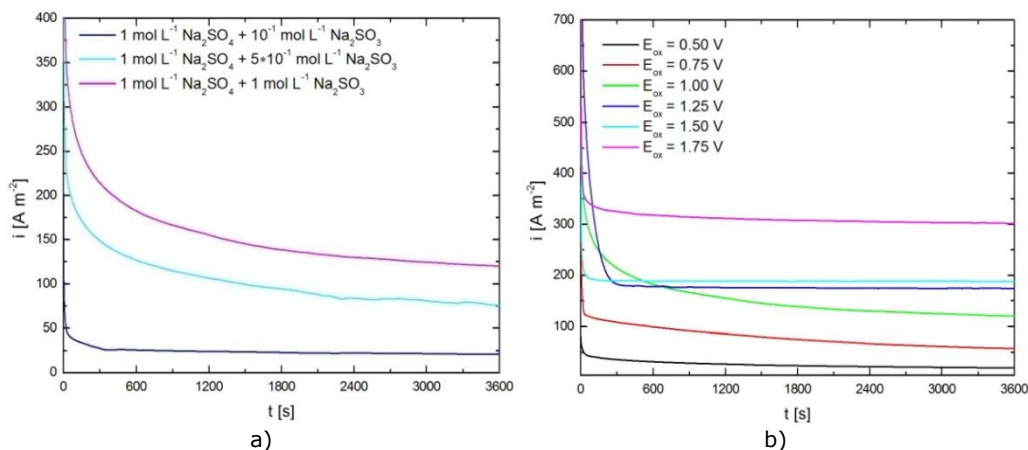


Figura 3.15. Curbe cronoamperometrice pentru electrod de Pt în 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ la diferite concentrații de sulfit la +1 V (a) și în 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

d) Studii cronocoulometrice

Cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor de sulfit în intervalul de potențial caracteristic pentru fiecare soluție de testare a fost măsurată prin tehnica cronocoulometrică.

În Figura 3.16a este prezentat gradul de transformare (*r*) a sulfitului în timpul oxidării anodice ca funcție de timp și de concentrația de sulfit din soluție, atunci când procesul electrochimic este efectuat la +1 V. Valorile cele mai ridicate ale gradului de transformare au fost obținute pentru soluția de electrolit cu cel mai mic conținut de sulfit (10⁻¹ mol L⁻¹).

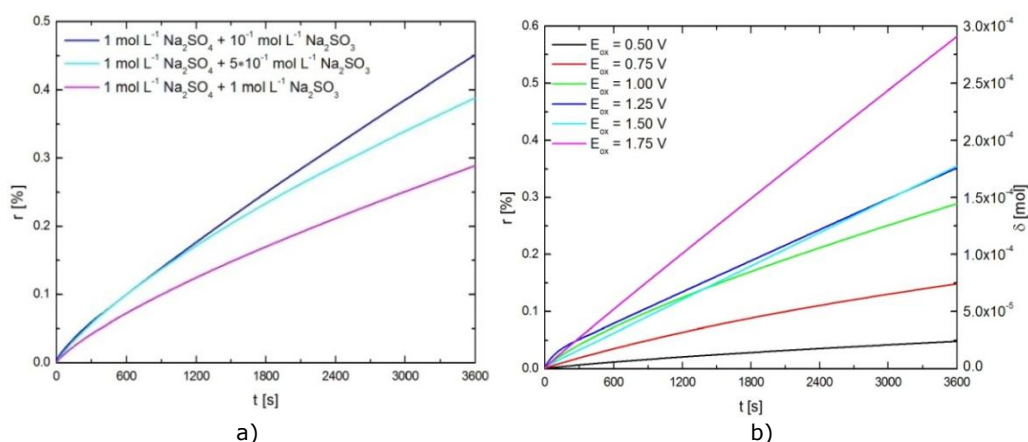


Figura 3.16. Curbe cronocoulometrice pentru electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ cu concentrații diferite de sulfit la 1 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Pe baza datelor cronocoulometrice, evaluarea numărului de moli de sulfat schimbați în reacția anodică (δ) și gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului la sulfat a fost posibilă aplicând legile lui Faraday [93]. În Figura 3.16b sunt prezentate rezultatele pentru 1 mol de sulfat adăugat în soluție neutră la toate cele șase valori ale potențialului.

e) Studii cronopotențiometrice

S-au efectuat măsurători cronopotențiometrice la curent zero pe electrodul de Pt în soluții neutre în prezența a diferite concentrații de Na_2SO_3 adăugate în soluțiile de testat, înainte și după oxidarea electrochimică a sulfitului pentru 1 oră la o valoare a potențialului de $+1 \text{ V}$, timp de 30 , respectiv 60 de minute. Scopul acestui studiu a fost de a urmări variația potențialului în circuit deschis (OCP) în timp. Curbele obținute pentru toate cazurile sunt prezentate în Figura 3.17

Analizând rezultatele grafice, E_{OCP} înregistrat înainte și după oxidare are aproximativ aceleași valori, înseamnă că în soluțiile testate a fost furnizată o concentrație suficient de mare de sulfat astfel încât procesele care au loc la suprafața electrodului să poată fi evidențiate.

Curbele potențial funcție de timp arată o scădere accentuată a valorii E_{OCP} în primele 600 s pentru $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1} sulfit, respectiv 2400 s pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, cauzată în principal de deficiența ionilor sulfit în proximitatea interfeței electrod/ electrolit. Când soluția este omogenizată prin migrarea/ difuzia ionilor de sulfat din soluție spre electrod, valoarea E_{OCP} se stabilizează foarte aproape de valoarea inițială.

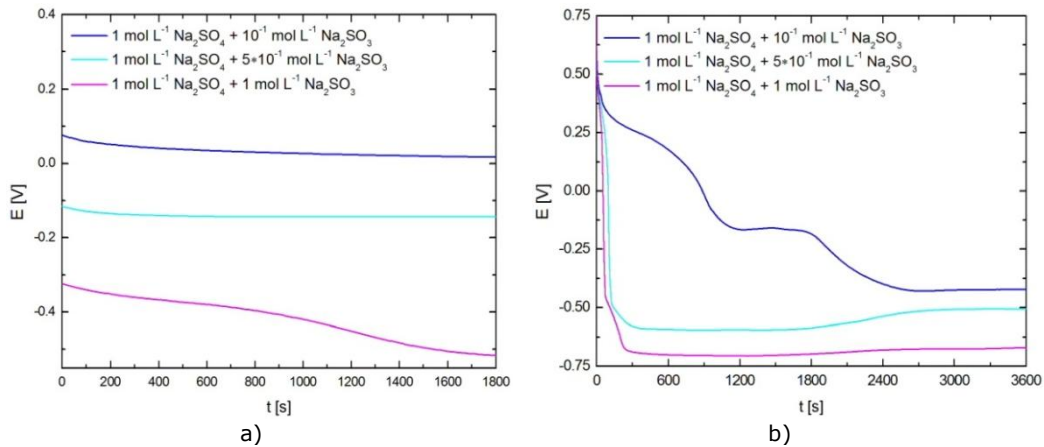


Figura 3.17. Curbe OCP pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ la diferite concentrații de sulfit, înainte (a) și după (b) oxidare.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru studiul mecanismului de oxidare a sulfitului în mediu neutru, s-au înregistrat spectre de impedanță electrochimică pe electrodul de Pt pentru toate concentrațiile de Na_2SO_3 menționate anterior, la 5 valori ale potențialului, între $+0,50$ și $+1,50 \text{ V}$, valori specifice intervalului de potențial în care singurul proces care se desfășoară pe electrodul de Pt este oxidarea ionilor sulfit. Reprezentarea spectrelor Nyquist și Bode, înregistrate pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ adăugat în electrolitul de bază ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$), sunt redată în Figura 3.18 și pentru $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ în Figura 3.19.

Diagramele Nyquist constau într-un semicerc care poate fi atribuit procesului de oxidare a sulfitului la interfața, urmat de componenta datorată difuziei ionilor sulfit din soluție la interfață. Primul proces este controlat de etapa de transfer de sarcină, iar cel de-al doilea de transferul de masă.

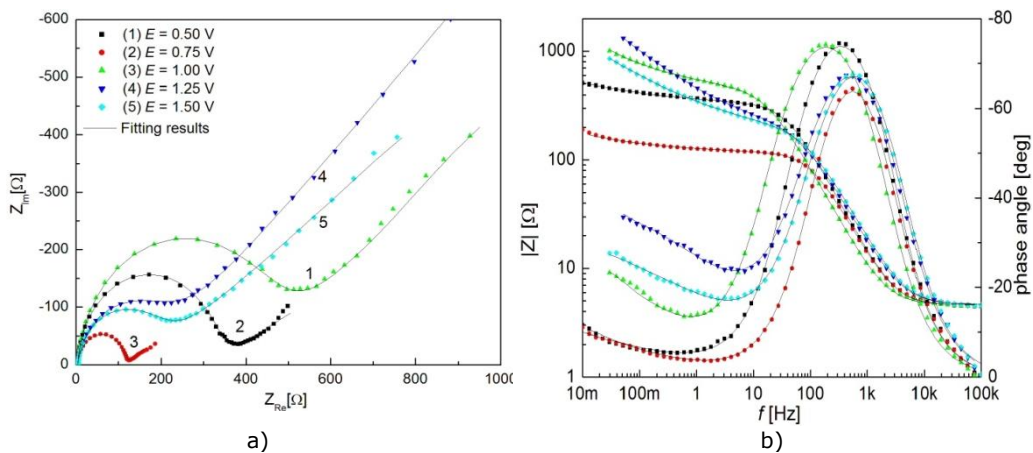


Figura 3.18. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

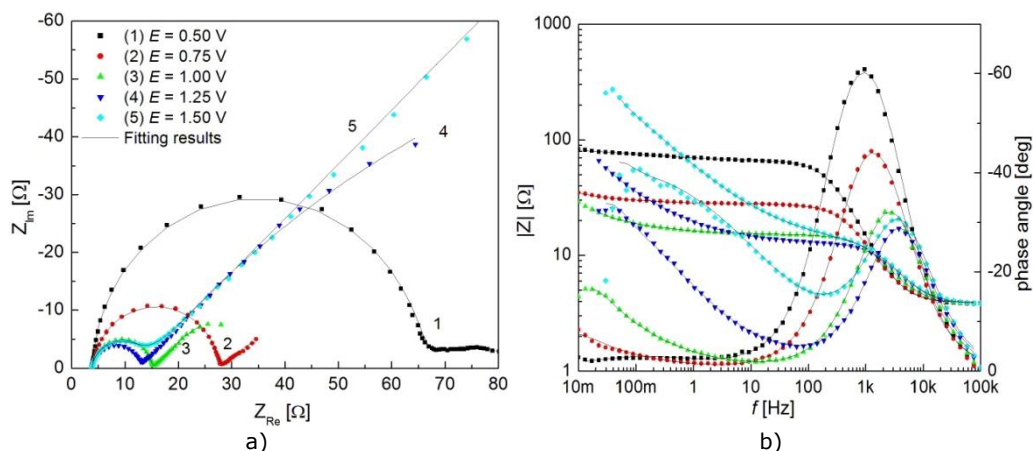


Figura 3.19. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfidului pe electrod de Pt în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe circuitul electric echivalent (CEE) prezentat în Figura 3.10, utilizând o procedură neliniară complexă a metodei celor mai mici pătrate (CNLS).

Elementul Warburg, tipic pentru descrierea procesului de difuzie, are o expresie similară pentru impedanță ca și CPE, dar cu trei componente: W_R - componentă rezistivă, W_T - componentă capacitivă și W_p - exponent [252].

Rezultatele de impedanță obținute sunt prezentate grafic ca linii continue, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfidului pe electrod de Pt în mediu neutru.

Conc. SO_3^{2-} (mol L^{-1})	E (V)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$7 \cdot 10^5$ ($\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	W_R ($\Omega \text{ cm}^2$)	W_T (H cm^2)	W_p	$C_{dl} \cdot 10^5$ (F cm^{-2})	$\chi^2 \cdot 10^3$
10^{-1}	0,50	4,61	1,50	0,97	496	881	278	0,28	1,29	0,69
	0,75	4,61	1,88	0,95	362	111	60,2	0,38	1,47	0,75
	1,00	4,63	2,70	0,94	126	1629	48,5	0,43	1,93	0,85
	1,25	4,64	1,81	0,93	198	2314	45,7	0,46	1,14	0,39
	1,50	4,66	1,47	0,94	175	4034	129	0,37	0,98	0,47
$5 \cdot 10^{-1}$	0,50	4,10	1,43	0,97	87,6	53,9	112	0,22	1,20	0,79
	0,75	4,04	2,68	0,94	32,4	36,5	96,4	0,41	1,47	0,47
	1,00	4,04	2,75	0,91	19,3	142	68,3	0,45	1,28	0,33
	1,25	4,06	1,87	0,92	19,6	1328	247	0,49	0,95	0,40
	1,50	4,06	1,82	0,94	21,2	3496	309	0,48	0,87	0,78
1	0,50	3,90	1,43	0,97	59,8	20,0	9,08	0,27	1,18	0,87
	0,75	3,86	2,61	0,94	23,8	14,9	80,1	0,42	1,42	0,64
	1,00	3,84	2,39	0,92	10,2	21,5	42,8	0,45	1,12	0,35
	1,25	3,86	1,73	0,93	8,6	100	29,3	0,47	0,88	0,25
	1,50	3,87	1,47	0,94	11,2	402	13,0	0,47	0,80	0,33

Analizând rezultatele din Tabelul 3.4, se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ cu creșterea concentrației de sulfid, ceea ce indică faptul că oxidarea

anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare, confirmând astfel datele voltametrice. De asemenea, au fost calculate valorile pentru capacitatea dublului strat (C_{dl}). Așa cum era de așteptat, capacitatea dublului strat scade odată cu creșterea polarizării.

De asemenea, pe baza variației valorilor componentelor rezistive ale elementului Warburg care descrie difuzia sulfitului de la electrolit la electrod, se poate observa că dacă procesul este condus la valori scăzute ale potențialului, din intervalul de potențial în care s-au realizat experimentele (care coincid cu o polarizare anodică scăzută și o densitate de curent mai scăzută), procesul este în mare parte controlat de etapa de transfer de sarcină și mai puțin de difuzia ionilor de sulfit la interfața electrod/ electrolit. Pentru cazul descris, se poate observa că la valorile ale potențialului de 1,00, 1,25 și 1,50 V pentru concentrația de 10^{-1} mol L⁻¹ sulfit, valoarea parametrului W_R este cu un ordin de mărime mai mare decât valorile obținute la celelalte valori ale potențialului.

Pentru aceeași concentrație de sulfit adăugată în electrolitul neutru, valoarea rezistenței transferului de sarcină scade odată cu creșterea polarizării până la o valoare minimă, după care crește ca rezultat al desfășurării reacției de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului simultan cu procesul studiat.

3.3. Concluzii

Rezultatele experimentale au arătat că, atât în mediu alcalin, cât și neutru, ionii SO_3^{2-} sunt oxidați ușor, fie direct pe electrod de platină, fie indirect cu oxigenul atomic sau oxigenul molecular format electrochimic. S-a observat că, la polarizare anodică redusă, ionii de sulfit sunt direct oxidați conform reacției (1.54) în mediu alcalin, respectiv reacției (3.2) sau (3.3) în mediu neutru. Participarea oxigenului atomic format conform reacției (3.1), respectiv (3.4) la procesul de oxidare a sulfitului descris de reacția (3.2) este indicată de intensificarea picurilor anodice odată cu creșterea concentrației de sulfit. În plus, absența picului de reducere a oxigenului molecular arată că ionii SO_3^{2-} reacționează cu întreaga cantitatea de oxigen molecular produs pe suprafața platinei.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel evidențiază o creștere semnificativă a densității de curent de schimb i_o în prezența sulfitului. În același timp, se observă scăderea coeficientului de transfer de sarcină α datorită adsorbției concomitentă a ionilor de sulfit la interfața metal / electrolit, echivalentă cu deplasarea planului de reacție (planul interior Helmholtz) spre soluția de electrolit. La o polarizare anodică moderată se desfășoară procesul de oxidare a sulfitului, având ca etapă determinantă de viteză formarea oxigenului atomic. În consecință, viteza de generare a oxigenului atomic este o măsură a vitezei de oxidare a sulfitului.

Datele cronoelectrochimice au arătat că potențialul la care se desfășoară procesele de electrod nu depinde de concentrația de sulfit și că la polarizare avansată, oxidarea sulfitului are loc atât direct, cât și indirect cu oxigenul atomic sau molecular generat la anod. Creșterea concentrației ionilor de sulfit stimulează reacțiile de formare a oxigenului atomic și molecular. După cum era de așteptat, gradul de transformare a sulfitului depinde de timpul de electroliză și concentrația de sulfit din soluția de electrolit. Pe de altă parte, evoluția E_{OCP} după un anumit timp de oxidare indică o diminuare importantă a concentrației de ioni de sulfit în apropierea anodului, motiv pentru care procesul global este de asemenea controlat prin etapa de difuzie a sulfitului din soluție la electrod.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a confirmat efectul concentrației sulfitului asupra vitezei procesului de oxidare dată de densitatea curentului anodic. Apariția componentei rezistive Warburg arată că, la polarizarea anodică avansată, procesul este influențat și de difuzia lentă a ionilor de sulfite.

4. STUDIUL ANOZILOR PE BAZA DE NI PENTRU OXIDAREA SULFITULUI ÎN MEDIU ALCALIN

Acest capitol cuprinde studii electrochimice și de caracterizare a suprafeței pentru diferiți electrozi pe bază de nichel, cu scopul de a evalua capacitatea de oxidare anodică a sulfitului pe aceste materiale.

Suprafața electrodului de Ni lucios este $0,8 \text{ cm}^2$. Suprafața activă a electrodului de Ni spumă a fost calculată pe baza cantității de electricitate asociată picului de oxidare a nichelului obținută prin voltametrie ciclică. Astfel s-a obținut factorul de rugozitate $R_{\text{Ni spumă}} = 170$. Pentru Ni scheletat s-a considerat $R_{\text{Ni scheletat}} = 444$ din literatura de specialitate.

4.1. Studii electrochimice efectuate pe electrod de Ni lucios

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate la diferite viteze de scanare, pentru a identifica procesele care au loc la interfața metal/soluție de electrolit, în 1 mol L^{-1} NaOH în absența și prezența sulfitului de sodiu la diferite concentrații: 10^{-3} , 10^{-2} , respectiv $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

În Figura 4.1 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate pe un electrod de nichel lucios, la o viteză de polarizare de 500 mV s^{-1} , în soluții alcaline fără și cu concentrații diferite de sulfit de sodiu.

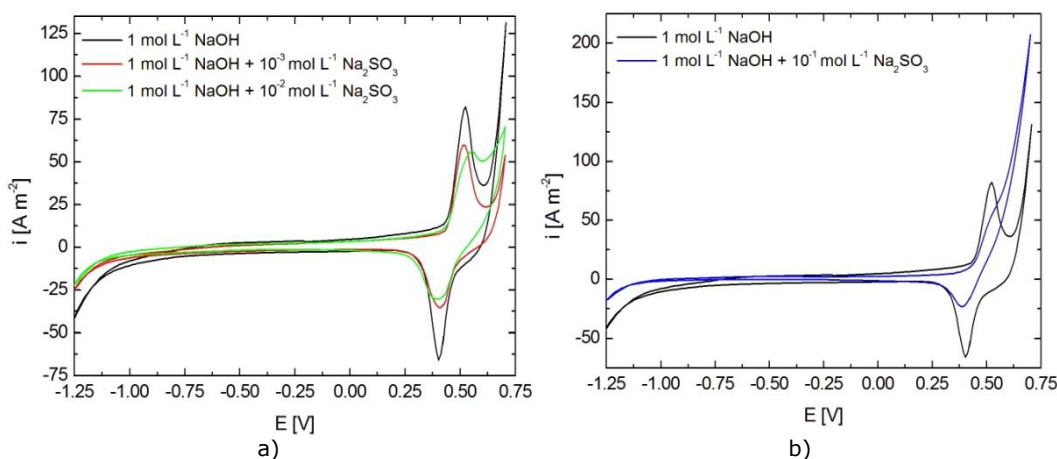
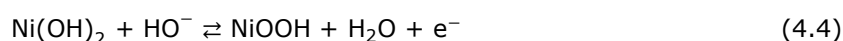
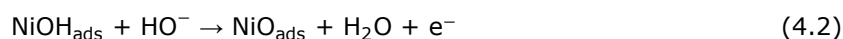


Figura 4.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni în 1 mol L^{-1} NaOH fără și cu 10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (a), respectiv $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sulfit (b), viteză de scanare 500 mV s^{-1} .

Pe voltamograma ciclică înregistrată în absența sulfitului se poate observa că, la polarizare anodică, are loc procesul de oxidare a nichelului între 0,45 - 0,60 V.

Inițial, nichelul metallic este oxidat la Ni(II) în două etape la densitate de curent anodic scăzut, în urma reacțiilor (4.1) și (4.2). NiOH_{ads} intermediar ar putea participa și la alte reacții de oxidare, așa cum este reacția (4.3). Oxidarea Ni(II)/Ni(III) are loc în timpul transformării reversibile Ni(OH)₂/NiOOH, care este etapa finală într-un mecanism complex caracteristic comportamentului electrochimic al nichelului în medii alcaline [253]:



În prezența ionilor sulfit, intensitatea picului anodic scade ușor, astfel încât la concentrație mare de sulfit ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) se poate observa un platou de curent limită corespunzător oxidării anodice a sulfitului, proces care este mediat de cuplu redox Ni(OH)₂/NiOOH sau NiOH_{ads}/NiO_{ads} format pe suprafața activă a electrodului de nichel. Oxidarea electrochimică a sulfitului la ionii sulfat în medii alcaline poate fi descrisă prin două mecanisme posibile, primul cu specii intermediare ca radical sulfit (reacțiile (1.41) și (1.44)) și al doilea cu ioni ditionat (reacțiile (1.42) și (1.43)) [19].

Concomitent cu procesul de oxidare a sulfitului, are loc reacția de degajare a oxigenului (OER), proces care este controlat de etapa de transfer de sarcină a formării speciilor hidroxil adsorbite pe centri activi de pe suprafața nichelului. Formarea moleculelor de oxigen are loc prin recombinația atomilor de oxigen de pe doi centri de adsorbție adiacenți, conform reacției (4.2).



Picul înregistrat pe ramura catodică este atribuit reducerii oxigenului rezidual pe suprafața electrodului de nichel sau reducerii NiOOH, intensitatea acestui pic scăzând odată cu creșterea concentrației de sulfit și scăderea vitezei de scanare. La potențial mai negativ are loc HER.

Figura 4.1b compară voltamogramele ciclice înregistrate în absența sulfitului și cu cea mai mare concentrație de sulfit, unde se observă o reducere semnificativă a intensității picurilor discutate mai sus.

Reducerea vitezei de scanare are ca efect doar scăderea densității de curent, așa cum se arată în Figura 4.2.

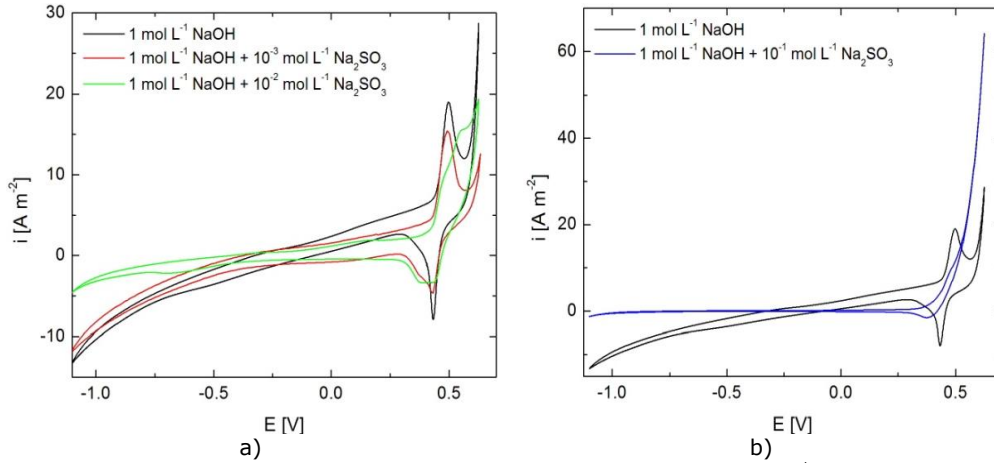


Figura 4.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu 10⁻³ și 10⁻² mol L⁻¹ (a), respectiv 10⁻¹ mol L⁻¹ sulfit (b), viteză de scanare 50 mV s⁻¹.

b) Voltametrie liniară

Intervalul de potențial în care are loc doar procesul de oxidare anodică a sulfitului a fost identificat pe baza voltamogramelor liniare prezentate în Figura 4.3, înregistrate în condiții cvasi-staționare (1 mV s⁻¹), în prezența diferitelor concentrații de ioni SO₃²⁻.

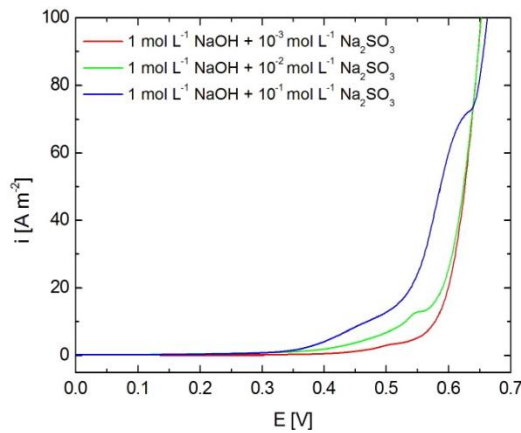


Figura 4.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de Ni în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 1 mV s⁻¹.

Se poate observa că la o concentrație de 10⁻³ mol L⁻¹ sulfit, cantitatea de ioni SO₃²⁻ ajunsă la interfața metal/ electrolit este prea mică pentru a distinge un curentul de oxidare. Însă, odată cu creșterea concentrației de sulfit, curentul anodic crește, demonstrând astfel că o reacție chimică între oxigenul atomic și sulfit se desfășoară concomitent cu reacțiile electrochimice directe.

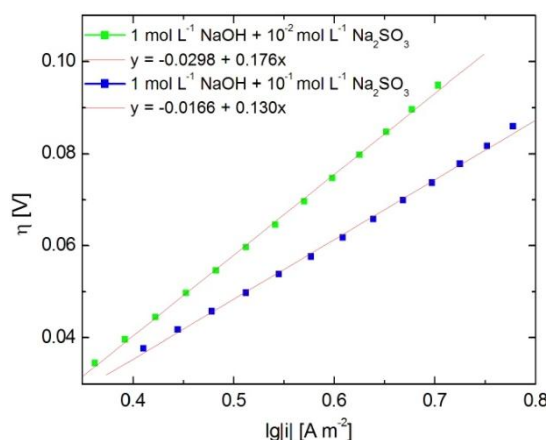


Figura 4.4. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de Ni în soluție de NaOH la diferite concentrații de sulfit.

Parametrii cinetici (coeficientul de transfer - α și densitatea curentului de schimb - i_0) pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrod de nichel au fost calculați pentru cele mai mari două concentrații de sulfit, aplicând metoda pantei Tafel. Pantele Tafel obținute sunt prezentate în Figura 4.4, iar valorile calculate pentru parametrii cinetici sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	b [mV dec ⁻¹]	α	i_0 [A m ⁻²]
10 ⁻²	176	0,34	1,19
10 ⁻¹	130	0,45	1,14

Valorile pantei Tafel sunt apropiate de valoarea teoretică pentru procesul de transfer de sarcină cu un singur electron și, prin urmare, coeficientul de transfer de sarcină anodică α este aproape de 0,5 [249,250]. Totodată, valori mari obținute pentru densitatea de curent de schimb sunt caracteristice proceselor rapide de transfer de sarcină. Așadar, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea oxigenului atomic este controlată de etapa de transfer de sarcină.

În mod similar, pentru oxidarea directă a sulfitului, etapa determinantă de viteză este transferul de sarcină dat de reacția (1.41) [19].

Având în vedere că două procese paralele (oxidarea directă a sulfitului și generarea oxigenului atomic) au loc în intervalul potențial de oxidare a sulfitului pe interfața metal/ electrolit, valorile obținute pentru α și i_0 sunt doar aparente.

c) Studii cronoamperometrice

Pornind de la intervalul de potențial de oxidare a sulfiților obținut prin voltametrie liniară, s-au ales șase valori de potențial (+0,45, +0,50, +0,55, +0,60, +0,65 și +0,70 V) corespunzătoare procesului de oxidare a sulfiților pentru a efectua măsurătorile cronoamperometrice. Primele patru valori alese sunt asociate platoului de oxidare a sulfiților în soluții alcaline, iar ultimele două valori corespund domeniului în care are loc și reacția de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului.

Rezultatele obținute pentru 60 de minute de oxidare a sulfitului în soluții alcaline cu diferite concentrații de ioni de sulfit la 0,60 V sunt prezentate în Figura 4.5a.

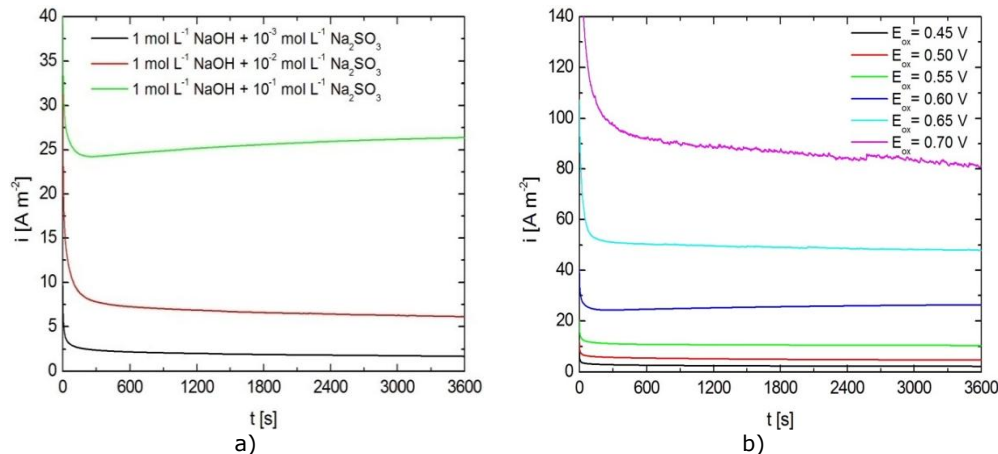


Figura 4.5. Curbe cronoamperometrice pentru electrod de Ni în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfit la +0.6 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

În Figura 4.5b, curbele cronoamperometrice înregistrate pentru cea mai mare concentrație de sulfit sunt prezentate pentru toate cele șase valori ale potențialului la care au fost efectuate experimentele.

Din curbele cronoamperometrice putem concluziona următoarele aspecte:

- intervalul de potențial în care are loc oxidarea anodică a sulfitului nu depinde de concentrația de sulfit;
- la valori mai pozitive, procesul de oxidare a sulfitului și OER au loc simultan pe suprafața electrodului. Forma curbei curent-timp înregistrată la $E_{ox} = 0,70$ V (Figura 4.5b) este specifică reacției de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de nichel;
- valorile densităților de curent caracteristice procesului de electrooxidare a sulfitului sunt influențate considerabil de concentrația de sulfit și de valoarea potențialului la care se desfășoară procesul;
- valorile densității de curent cresc odată cu creșterea concentrației de sulfit.

Pe baza acestor observații putem concluziona că, mărirea cantității de ioni sulfit adăugați electrolitului alcalin stimulează prima etapă a OER.

d) Studii cronocoulometrice

Cantitatea de energie electrică consumată pentru electrooxidarea ionilor sulfit în intervalul potențial caracteristic pentru fiecare concentrație de Na₂SO₃ adăugată în soluții alcaline a fost măsurată prin tehnica cronocoulometrică.

Variația gradului de transformare a sulfitului în timpul oxidării anodice în funcție de timp și concentrația ionilor de sulfit, atunci când procesul electrochimic este condus la o valoare a potențialului de +0,60 V, este prezentată în Figura 4.6a.

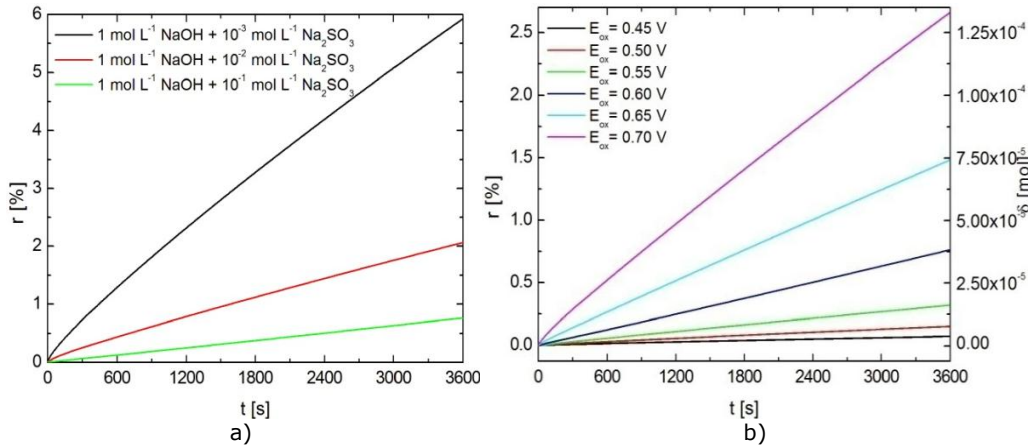


Figura 4.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrod de Ni în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfid la +0.6 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Cele mai mari valori ale gradului de transformare s-au obținut pentru soluția alcalină care conține cea mai mică concentrație de sulfid (10⁻³ mol L⁻¹).

Evaluarea numărului de moli de sulfid modificați în reacția anodică (δ) și a gradului de transformare electrochimică de sulfid în sulfat (r) a fost realizată folosind legile lui Faraday [254]. Rezultatele pentru cea mai mare concentrație utilizată în studiile experimentale sunt prezentate în Figura 4.6b.

e) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru studiul mecanismului de oxidare a sulfidului în mediu neutru, s-au înregistrat spectre de impedanță electrochimică pe electrodul de Ni lucios pentru toate concentrațiile de Na₂SO₃ menționate anterior, la 4 valori ale potențialului, între +0,50 și +0,65 V. Reprezentarea spectrelor Nyquist și Bode înregistrate în absența ionilor sulfid (1 mol L⁻¹ NaOH) sunt redată în Figura 4.7.

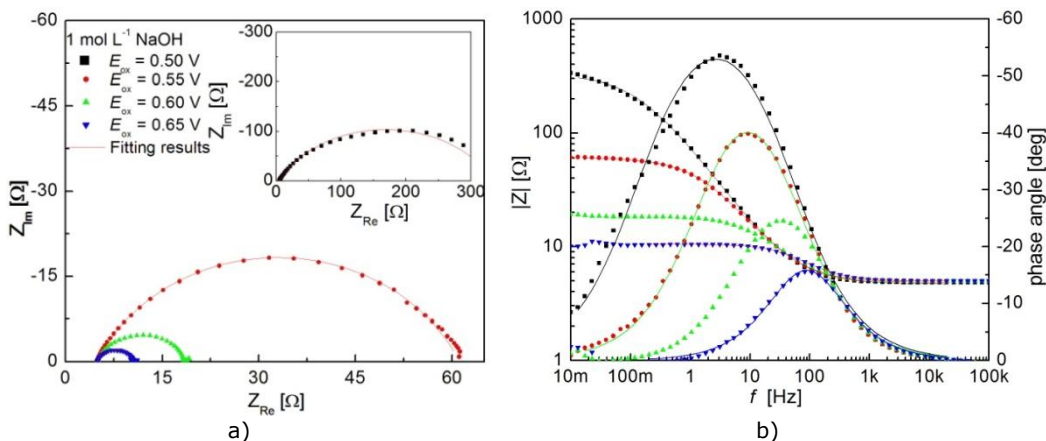


Figura 4.7. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfidului pe electrod de Ni, în 1 mol L⁻¹ NaOH, la diferite valori ale potențialului.

Diagramele Nyquist obținute în absența ionilor sulfit constau într-un semicerc atribuit procesului de oxidare a nichelului.

În Figura 4.8 și Figura 4.9 sunt prezentate Diagramele Nyquist și Bode înregistrate pentru diferite concentrații de sulfit adăugate în electrolitul de bază. Se poate observa că, în prezența unei concentrații mici de sulfit, apare încă un semicerc care este atribuit oxidării sulfitului pe electrodul de Ni. Ambele procese sunt controlate de etapa de transfer de sarcină.

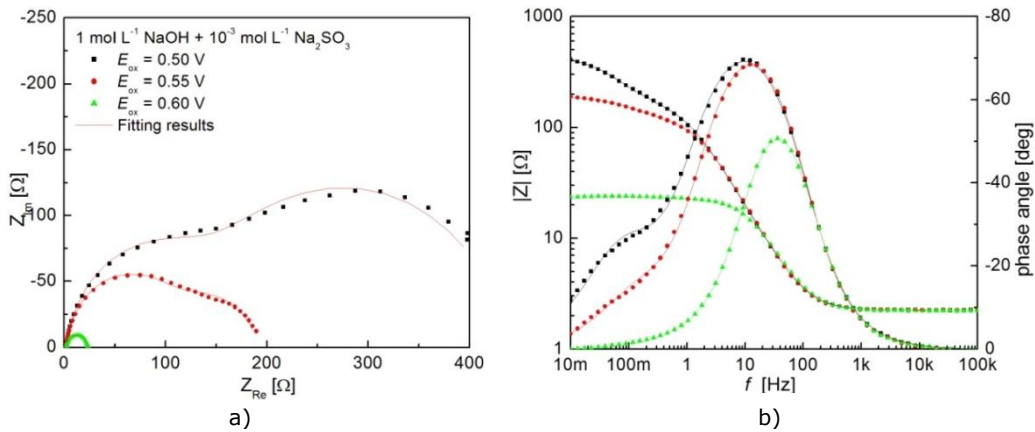


Figura 4.8. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni, în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

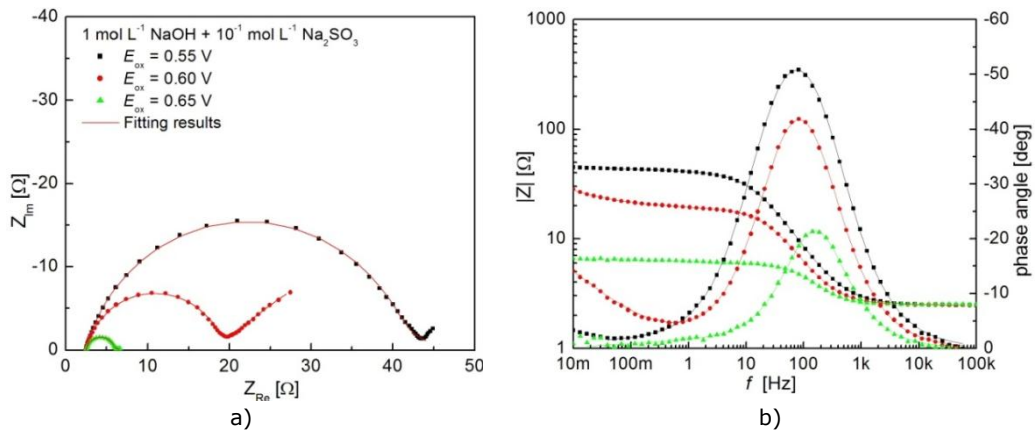


Figura 4.9. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni, în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe circuitul electric echivalent (CEE) prezentat în Figura 4.10, utilizând o procedură neliniară complexă a metodei celor mai mici pătrate (CNLS). Rezultatele de impedanță obținute sunt prezentate grafic ca linii continue, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 4.2.

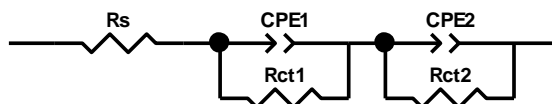


Figura 4.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului în soluție alcalină pe electrod de Ni.

CEE-ul folosit pentru analiza datelor de impedanță pentru oxidarea sulfitului pe electrodul de nichel în soluție alcalină constă într-o rezistență R_s care reprezintă rezistența necompensată a soluției, legată în serie cu două conexiuni în care un element de fază constantă (CPE) este conectat în paralel cu rezistența la transfer de sarcină R_{ct} . Prima conexiune este specifică oxidării nichelului, iar a doua este specifică procesului de oxidare a sulfitului.

Tabelul 4.2. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni în soluție alcalină.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	E [V]	R_s [Ωcm^2]	$T_1 \cdot 10^2$ [$\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-n-1}$]	n_1	R_{ct1} [Ωcm^2]	$T_2 \cdot 10^3$ [$\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-n-1}$]	n_2	R_{ct2} [Ωcm^2]	$C_{dl} \cdot 10^4$ [F cm^{-2}]	$\text{Chi}^2 \cdot 10^3$
-	0,50	4,65 (0,62%)	3,41 (1,09%)	0,72 (0,42%)	329 (1,12%)	-	-	-	1,55	1,91
	0,55	4,83 (0,23%)	3,21 (0,84%)	0,74 (0,26%)	56,3 (0,32%)	-	-	-	1,52	0,62
	0,60	4,92 (0,16%)	2,34 (1,45%)	0,78 (0,34%)	13,6 (0,26%)	-	-	-	1,74	0,82
	0,65	4,97 (0,16%)	1,45 (2,34%)	0,82 (0,46%)	5,54 (0,32%)	-	-	-	1,59	0,50
10^{-3}	0,50	2,23 (0,28%)	0,97 (5,58%)	0,81 (2,08%)	309 (2,96%)	1,38 (0,93%)	0,87 (0,76%)	130,8 (3,87%)	5,83	1,03
	0,55	2,23 (0,23%)	1,72 (4,85%)	0,83 (2,90%)	86,1 (4,90%)	1,15 (0,77%)	0,91 (0,61%)	103,8 (3,20%)	6,39	0,82
	0,60	2,23 (0,16%)	2,58 (2,11%)	0,94 (1,33%)	8,14 (1,94%)	0,97 (1,08%)	0,95 (0,23%)	20,58 (0,93%)	7,07	0,88
10^{-2}	0,50	2,17 (0,28%)	0,80 (0,63%)	0,73 (2,00%)	147 (1,28%)	0,81 (1,05%)	0,86 (0,77%)	101 (3,77%)	2,89	0,51
	0,55	2,18 (0,25%)	1,08 (1,43%)	0,84 (3,23%)	48,2 (2,02%)	0,84 (1,13%)	0,93 (0,82%)	80,4 (6,08%)	4,87	0,95
	0,60	2,21 (0,16%)	1,81 (1,84%)	0,88 (3,76%)	4,04 (2,23%)	0,88 (1,12%)	0,94 (0,28%)	12,6 (1,59%)	5,98	0,78
10^{-1}	0,55	2,46 (0,22%)	0,24 (1,69%)	0,49 (5,07%)	88,4 (0,92%)	0,56 (0,89%)	0,85 (0,25%)	38,5 (0,64%)	1,77	0,14
	0,60	2,47 (0,13%)	0,33 (2,08%)	0,49 (2,81%)	31,5 (1,19%)	0,71 (0,98%)	0,87 (0,21%)	16,2 (0,44%)	2,82	0,16
	0,65	2,50 (0,22%)	0,55 (2,87%)	0,51 (14,56%)	1,67 (1,55%)	0,76 (4,38%)	0,93 (0,93%)	3,39 (1,42%)	5,24	0,74

Analizând rezultatele din Tabelul 4.2, se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ cu creșterea concentrației de sulfat, ceea ce indică faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare. De asemenea, au fost calculate valorile pentru capacitatea dublului strat (C_{dl}) și s-a observat că valorile acestui parametru cresc odată cu creșterea polarizării.

4.2. Studii efectuate pe electrod de Ni spumă

Spectrul EDX pentru electrodul de Ni spumă utilizat în studii electrochimice este prezentat în Figura 4.11. Analiza EDX a arătat că electrodul de lucru conține în cea mai mare parte nichel.

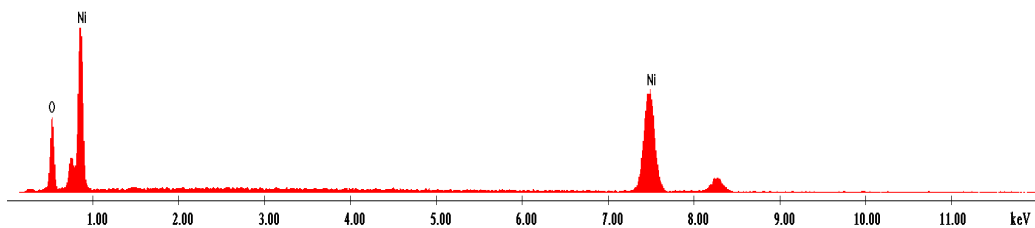
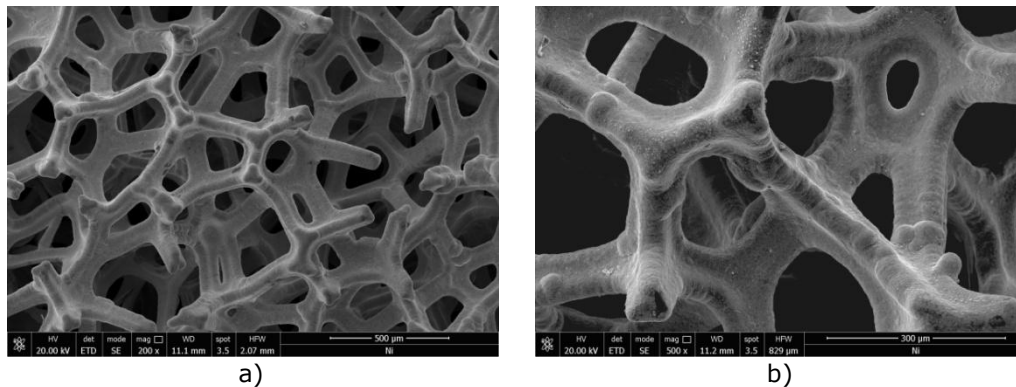
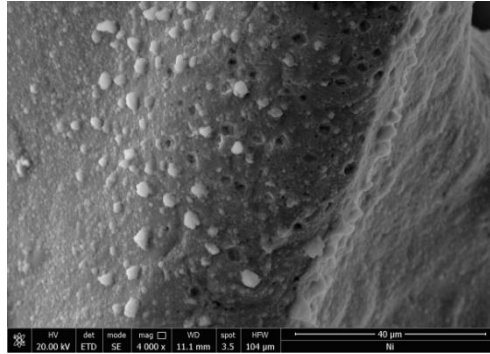


Figura 4.11. Spectrul EDX pentru electrodul de Ni spumă după desfășurarea studiilor voltametrice în mediu alcalin.

4.2.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

În Figura 4.12 sunt prezentate micrografiile de scanare electronică ale electrodului de Ni spumă obținute după efectuarea studiilor voltametrice.





c)

Figura 4.12. Micrografii SEM ale suprafeței electrodului de Ni spumă după studii voltametrice în mediu alcalin, mărire 200X (a), 500X (b), 4000X (c).

Electrodul prezintă o structură complexă de nichel, tridimensională, cu o suprafață activă mare, care mărește numărul centrilor activi pentru desfășurarea reacțiilor de electrod.

4.2.2. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Suprafața activă a electrodului de Ni spumă a fost calculată pe baza cantității de electricitate asociată picului de oxidare a nichelului obținută prin voltametrie ciclică. Astfel s-a obținut factorul de rugozitate $R_{Ni\ spumă} = 170$.

În Figura 4.13 sunt comparate voltamogramele ciclice înregistrate pe electrod de nichel lucios și electrod de nichel spumă. Analizând cele două curbe se constată că pe cei doi electrozi au loc aceleași procese, o diferență între cele două materiale fiind observată doar la valoarea densității de curent, valori mai mari obținându-se pentru electrodul de nichel lucios.

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate la diferite viteze de scanare, pentru a identifica procesele care au loc la interfața electrod/electrolit, în 1 mol L^{-1} NaOH în absența și prezența sulfidului de sodiu la diferite concentrații: 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$, respectiv 1 mol L^{-1} .

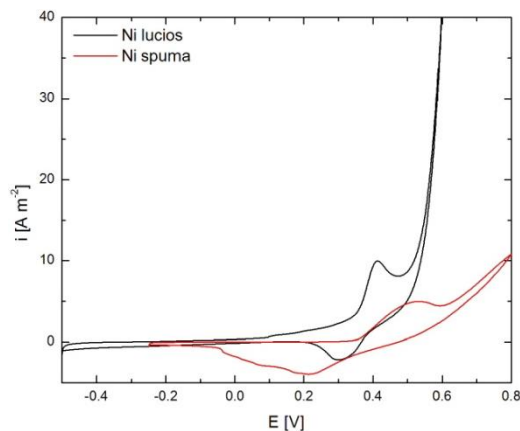


Figura 4.13. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni spumă și Ni Lucios în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, viteză de scanare 50 mV s^{-1} .

În Figura 4.14 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate pe un electrod de nichel spumă la o viteză de polarizare de 100 mV s^{-1} în soluții alcaline fără și cu concentrații diferite de sulfite de sodiu.

Picul anodic plasat între $0,45 - 0,75 \text{ V}$ observat în absența ionilor sulfite este asociat cu oxidarea nichelului descrisă mai sus.

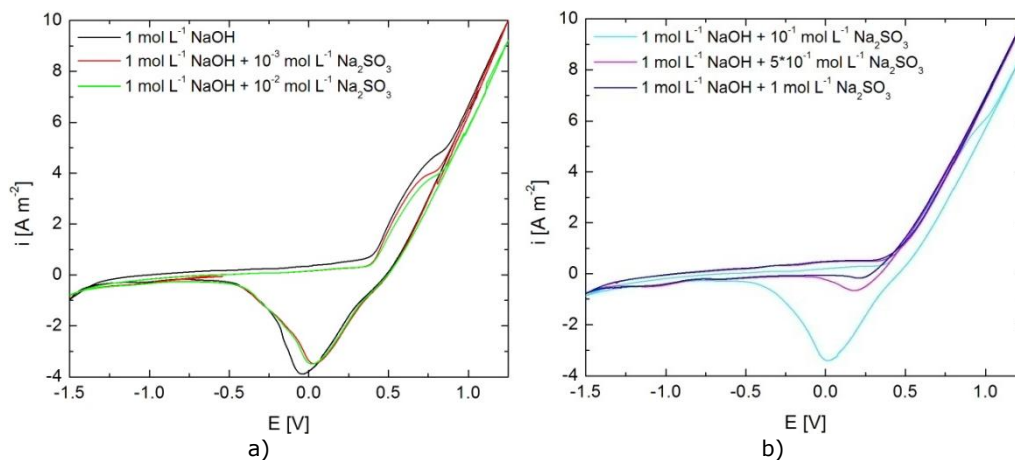


Figura 4.14. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni spumă în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 100 mV s^{-1} .

Figura 4.14b cuprinde voltamograme ciclice înregistrate în soluții alcaline cu conținut mai mare de sulfite. Odată cu creșterea concentrației de sulfite, intensitatea picului anodic scade, astfel încât la concentrații mari ($5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1} sulfite) nu se mai poate observa niciun platou de curent limită corespunzător oxidării anodice a sulfitului. Așa cum am menționat mai devreme, procesul de oxidare a sulfitului este mediat de cuplu redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ sau $\text{NiOH}_{\text{ads}}/\text{NiO}_{\text{ads}}$ format pe suprafața activă a electrodului de nichel.

Concomitent cu procesul de oxidare a sulfitului are loc OER, proces care este controlat prin etapa de transfer de sarcină a formării speciilor hidroxil adsorbite pe

centri activi de pe suprafața nichelului. Formarea moleculelor de oxigen are loc prin recombinarea a doi atomi de oxigen, conform reacției (4.5).

Picul înregistrat pe ramura catodică este atribuit reducerii oxigenului rezidual pe suprafața electrodului de nichel sau reducerii NiOOH. Se poate observa că intensitatea acestui pic scade odată cu creșterea concentrației de sulfite și scăderea vitezei de scanare, așa cum se arată în Figura 4.15.

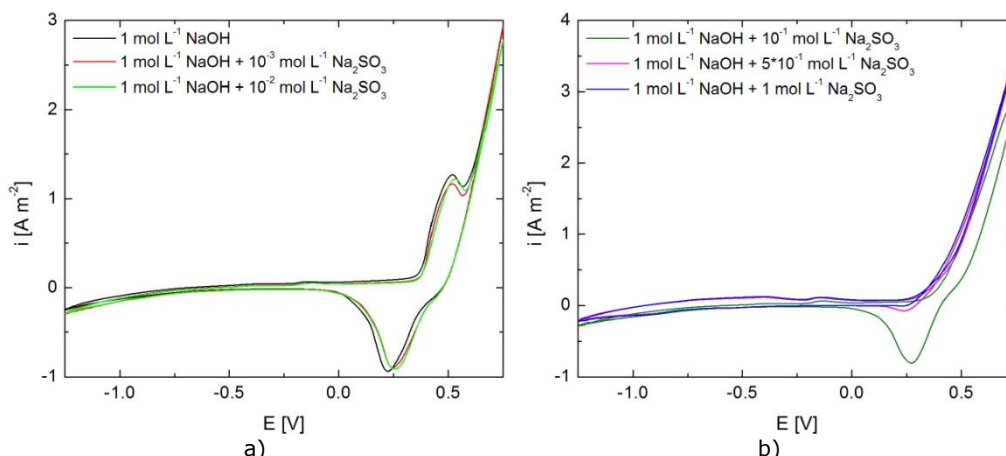


Figura 4.15. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni spumă în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 10 mV s⁻¹.

b) Voltametrie liniară

Intervalul de potențial corespunzător procesului de oxidare anodică a sulfitei a fost identificat pe baza voltamogramelor liniare prezentate în Figura 4.16, înregistrate în condiții cvasi-staționare (1 mV s⁻¹), în prezența diferitelor concentrații de ioni SO₃²⁻.

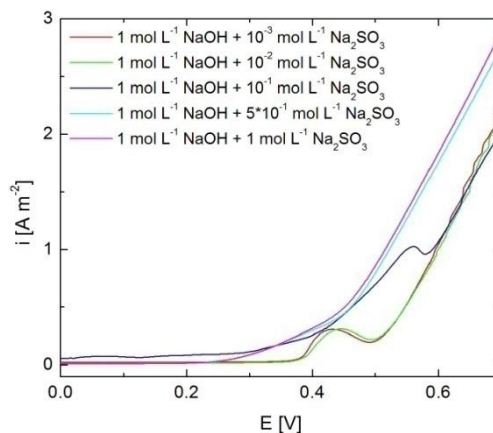


Figura 4.16. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de Ni spumă în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 1 mV s⁻¹.

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației de sulfite, curentul anodic crește, indicând faptul că o reacție chimică între oxigenul atomic și sulfite se desfășoară concomitent cu reacțiile electrochimice. În același timp, creșterea

concentrației de sulfit are ca efect deplasarea potențialului de oxidare a sulfitului la valori mai pozitive.

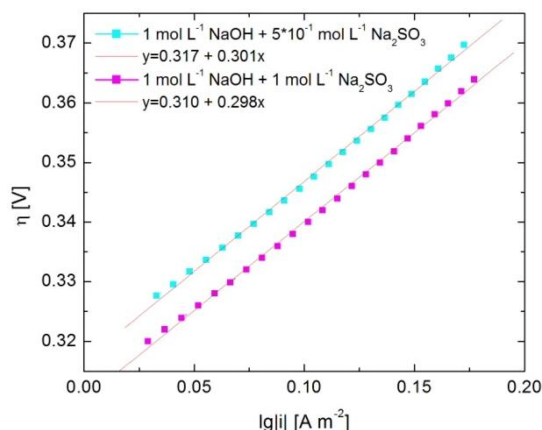


Figura 4.17. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de Ni spumă în soluție de NaOH la diferite concentrații de sulfit.

Parametrii cinetici (coeficientul de transfer - α și densitatea curentului de schimb - i_o) pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrod de nichel au fost calculați pentru cele mai mari două concentrații de sulfit, aplicând metoda pantei Tafel. Pantele Tafel obținute sunt prezentate în Figura 4.17, iar valorile calculate pentru parametrii cinetici sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
$5 \cdot 10^{-1}$	301	0,19	0,35
1	298	0,20	0,36

Se poate observa că, deși s-au adăugat cantități mai mari de sulfit pentru acest studiu, valorile obținute pentru densitatea de curent de schimb sunt mai mici comparativ cu cele obținute pe electrod de Ni lucios, întrucât planul de reacție se deplasează spre soluția de electrolit.

e) Studii cronoamperometrice

Pornind de la intervalul de potențial de oxidare a sulfiților, evidențiat prin voltametrie liniară, s-au ales șase valori de potențial (+0,40, +0,45, +0,50, +0,55, +0,60, +0,65 și +0,70 V) corespunzătoare procesului de oxidare a sulfiților pentru a efectua măsurătorile cronoamperometrice. Primele cinci valori alese sunt asociate cu oxidarea sulfiților în soluții alcaline, iar ultimele două valori corespund reacției de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului.

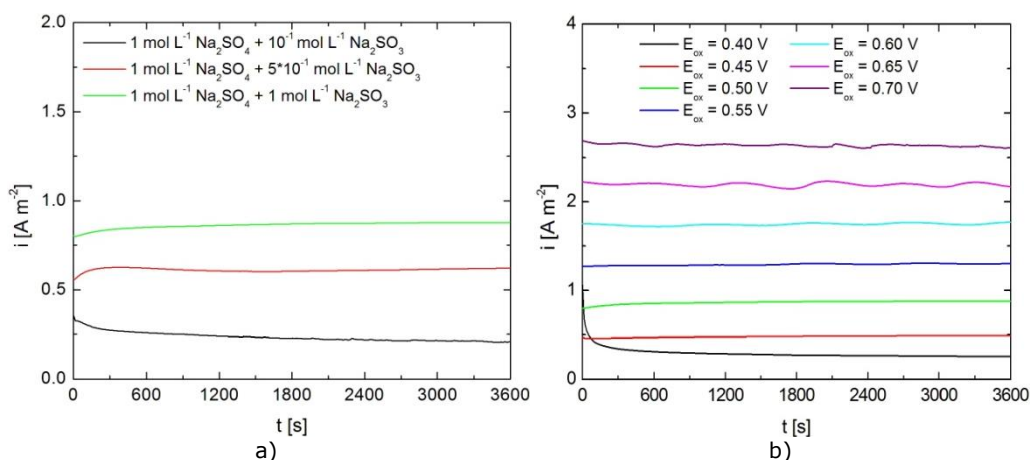


Figura 4.18. Curbe cronoamperometrice pentru electrod de Ni spumă în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfid la +0,5 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Curbele cronoamperometrice înregistrate pentru cea mai mare concentrație de sulfid sunt prezentate în Figura 4.18b, pentru toate cele șapte valori de potențial la care au fost efectuate experimentele.

Pe baza datelor obținute putem concluziona că intervalul de potențial în care are loc oxidarea anodică a sulfidului depinde de concentrația de sulfid. La valori mai pozitive ale potențialului, procesul de oxidare a sulfidului și OER au loc simultan pe suprafața electrodului. Forma curbei curent-timp înregistrată la 0,65 și 0,70 V (Figura 4.18b) indică desfășurarea reacției de degajare a gazului pe suprafața electrodului de nichel. Valorile densităților de curent caracteristice procesului de electrooxidare a sulfidului sunt influențate considerabil de concentrația de sulfid și de valoarea potențialului la care se desfășoară procesul. S-a observat că valorile densității de curent cresc odată cu creșterea concentrației de sulfid.

Prin urmare, putem concluziona că, cantitatea de ioni sulfid adăugată electrolitului alcalin stimulează prima etapă a OER.

f) Studii cronocoulometrice

Cantitatea de energie electrică consumată pentru electrooxidarea ionilor sulfid în intervalul potențialului caracteristic pentru fiecare concentrație de Na₂SO₃ adăugată în soluții alcaline a fost măsurată prin tehnica cronocoulometrică.

Variația gradului de transformare a sulfidului în timpul oxidării anodice în funcție de timp și concentrația ionilor de sulfid, atunci când procesul electrochimic este condus la o valoare a potențialului de +0,60 V, este prezentată în Figura 4.19a.

Cele mai mari valori ale gradului de transformare s-au obținut pentru soluția alcalină care conține cea mai mică concentrație de sulfid (10⁻³ mol L⁻¹).

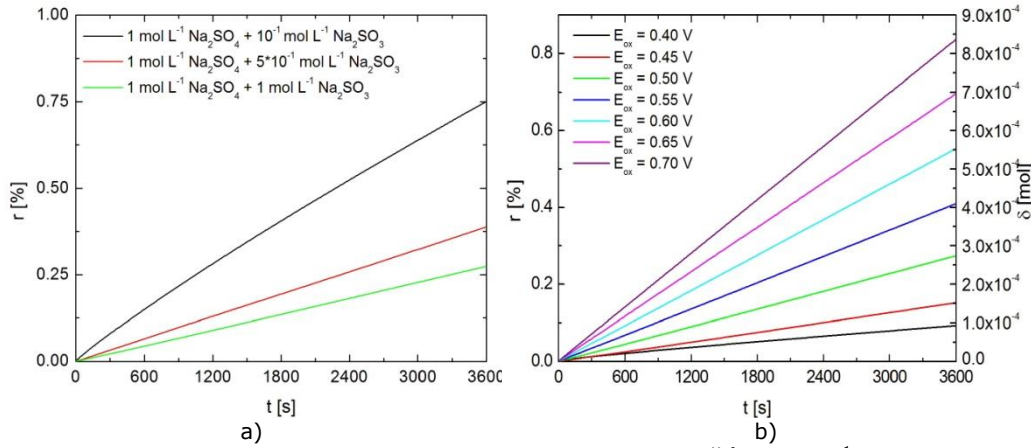


Figura 4.19. Curbe cronocoulometrice pentru electrod de Ni spumă în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfit la $+0,5 \text{ V}$ (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Evaluarea numărului de moli de sulfit modificați în reacția anodică (δ) și a gradului de transformare electrochimică de sulfit în sulfat (r) a fost realizată folosind legile lui Faraday [254]. Rezultatele pentru cea mai mare concentrație utilizată în studiile experimentale sunt prezentate în Figura 4.19b.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru studiul mecanismului de oxidare a sulfitului în mediu alcalin, s-au înregistrat spectre de impedanță electrochimică pe electrodul de Ni spumă pentru toate concentrațiile de Na_2SO_3 menționate anterior, la 6 valori ale potențialului, între $+0,50$ și $+1,50 \text{ V}$, valori specifice intervalului de potențial în care se desfășoară oxidarea ionilor sulfit. Reprezentarea spectrelor Nyquist și Bode, înregistrate pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ adăugat în electrolitul de bază ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$), sunt redată în Figura 4.20 și pentru $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ în Figura 3.19.

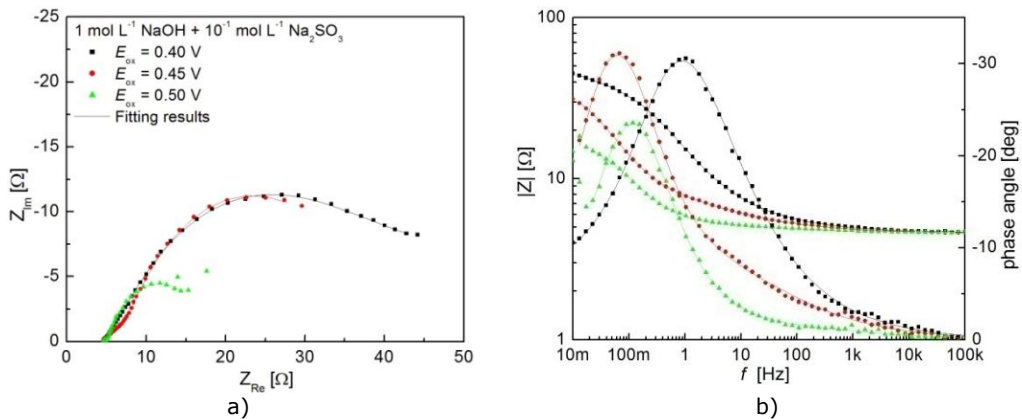


Figura 4.20. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni spumă, în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

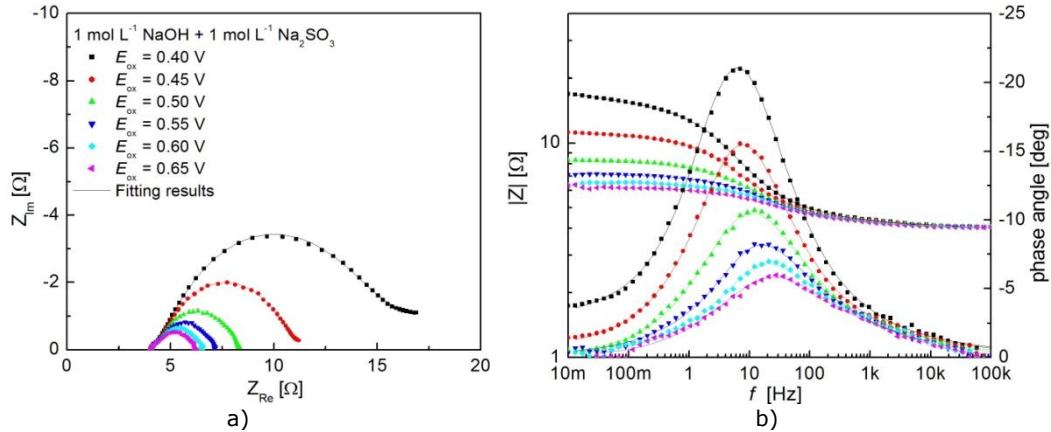


Figura 4.21. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni spumă, în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe circuitul electric echivalent (CEE) utilizat și pentru electrodul de Ni lucios, prezentat în Figura 4.10, utilizând o procedură neliniară complexă a metodei celor mai mici pătrate (CNLS).

Rezultatele de impedanță obținute sunt prezentate grafic ca linii continue, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni spumă în soluție alcalină.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	E [V]	R_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	$T_1 \cdot 10^4$ [$\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$]	n_1	R_{ct1} [$\Omega \text{ cm}^2$]	$T_2 \cdot 10^2$ [$\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$]	n_2	R_{ct2} [$\Omega \text{ cm}^2$]	$C_{dl} \cdot 10^5$ [F cm^{-2}]	$\text{Chi}^2 \cdot 10^3$
10^{-3}	0,45	4,27 (0,18%)	3,49 (2,96%)	0,91 (4,44%)	51,5 (2,98%)	5,76 (1,26%)	0,40 (3,95%)	11,9 (4,07%)	23,21	0,62
	0,50	4,35 (0,21%)	1,96 (2,76%)	0,83 (1,78%)	7,93 (3,06%)	2,29 (3,29%)	0,60 (1,77%)	1,66 (3,04%)	5,07	0,34
10^{-2}	0,45	4,10 (0,13%)	3,30 (1,68%)	0,88 (2,89%)	62,5 (1,76%)	5,42 (2,58%)	0,44 (2,37%)	13,1 (2,29%)	19,85	0,94
	0,50	4,18 (0,14%)	2,07 (4,02%)	0,82 (1,28%)	7,03 (2,67%)	2,65 (2,18%)	0,57 (2,97%)	1,68 (2,45%)	4,75	1,29
10^{-1}	0,40	4,61 (0,26%)	7,3239 (1,19%)	0,86 (3,53%)	40,2 (3,10%)	3,41 (2,98%)	0,39 (2,09%)	20,3 (2,55%)	40,90	0,23
	0,45	4,58 (0,22%)	8,1727 (2,94%)	0,79 (2,47%)	4,31 (2,66%)	1,66 (2,26%)	0,41 (0,95%)	30,4 (1,80%)	18,72	0,33
	0,50	4,59 (0,35%)	08,359 (3,13%)	0,71 (2,39%)	1,11 (1,61%)	1,947 (1,67%)	0,44 (0,87%)	12,6 (1,57%)	4,55	0,43
$5 \cdot 10^{-1}$	0,40	3,94 (0,58%)	2,39 (0,77%)	0,84 (0,78%)	19,3 (2,29%)	2,51 (1,69%)	0,25 (2,86%)	14,02 (2,26%)	8,48	0,11
	0,45	4,02 (0,51%)	2,87 (2,38%)	0,79 (2,49%)	7,95 (2,95%)	3,01 (1,27%)	0,54 (0,83%)	12,13 (0,75%)	5,58	0,77
	0,50	4,07 (0,19%)	4,23 (3,17%)	0,73 (1,74%)	4,62 (2,78%)	5,43 (1,49%)	0,60 (2,49%)	4,801 (1,77%)	4,19	0,54
	0,55	4,01	04,84	0,72	0,98	1,78	0,69	3,588	2,53	0,40

		(0,24%)	(1,72%)	(2,81%)	(2,19%)	(2,83%)	(1,50%)	(2,24%)		
1	0,40	3,93 (0,39%)	1,32 (1,04%)	0,82 (1,08%)	8,26 (3,10%)	1,92 (1,26%)	0,28 (1,77%)	8,37 (1,68%)	2,92	0,17
	0,45	3,95 (0,43%)	1,6 (1,47%)	0,77 (1,37%)	4,84 (2,81%)	1,63 (1,29%)	0,30 (2,19%)	2,89 (2,39%)	2,06	0,19
	0,50	3,99 (0,43%)	2,34 (2,47%)	0,73 (2,39%)	3,24 (2,09%)	1,12 (1,28%)	0,36 (2,42%)	2,17 (2,89%)	1,71	0,29
	0,55	4,01 (0,23%)	2,67 (5,95%)	0,71 (3,01%)	1,22 (1,79%)	0,66 (1,70%)	0,43 (2,74%)	2,03 (1,38%)	1,03	0,32
	0,60	4,01 (0,26%)	2,96 (8,69%)	0,68 (2,10%)	0,92 (2,69%)	0,58 (1,85%)	0,44 (2,13%)	1,70 (3,02%)	0,68	0,50
	0,65	4,03 (0,14%)	2,79 (2,53%)	0,65 (1,49%)	0,89 (2,04%)	0,05 (2,55%)	0,47 (2,77%)	0,30 (1,96%)	0,32	0,31

Analizând rezultatele din Tabelul 4.4, se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ cu creșterea concentrației de sulfat, ceea ce indică faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare, confirmând astfel datele voltametrice. De asemenea, au fost calculate valorile pentru capacitatea dublului strat (C_{dl}). Așa cum era de așteptat, capacitatea dublului strat scade odată cu creșterea polarizării.

4.3. Electrooxidarea sulfitului pe electrod de Ni scheletat

Electrodul de nichel scheletat (Ni_{sk}) preparat prin tehnica de pulverizare cu arc termic [255] are o suprafață specifică mai mare și o activitate catalitică crescută pentru procesele anodice desfășurate în mediu alcalin, cum ar fi oxidarea sulfitului și OER [256].

Spectrul EDX pentru electrodul de Ni_{sk} utilizat în studii electrochimice este prezentat în Figura 4.22. Analiza EDX a relevat că electrodul de lucru conține doar nichel (92,1%) și aluminiu (5,2%). Prezența sodiului (0,6%) și oxigenului (2,1%) este atribuită soluției reziduale de NaOH. Compoziția este dată în procente de greutate [245].

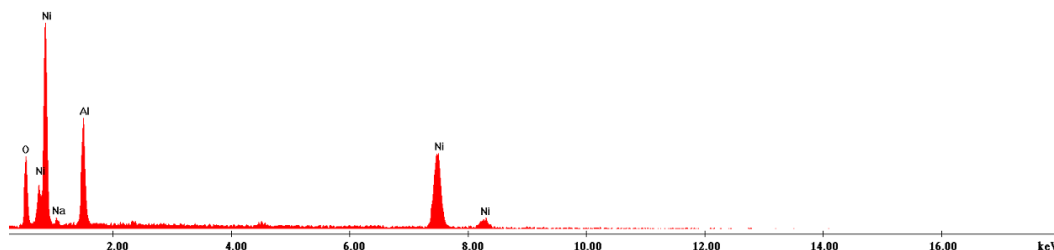


Figura 4.22. Spectrul EDX pentru electrodul de Ni_{sk} după desfășurarea studiilor voltametrice în mediu alcalin.

4.3.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

În Figura 4.23 sunt prezentate micrografiile de scanare electronică ale electrodului de Ni_{sk} utilizat în studiile electrochimice [245].

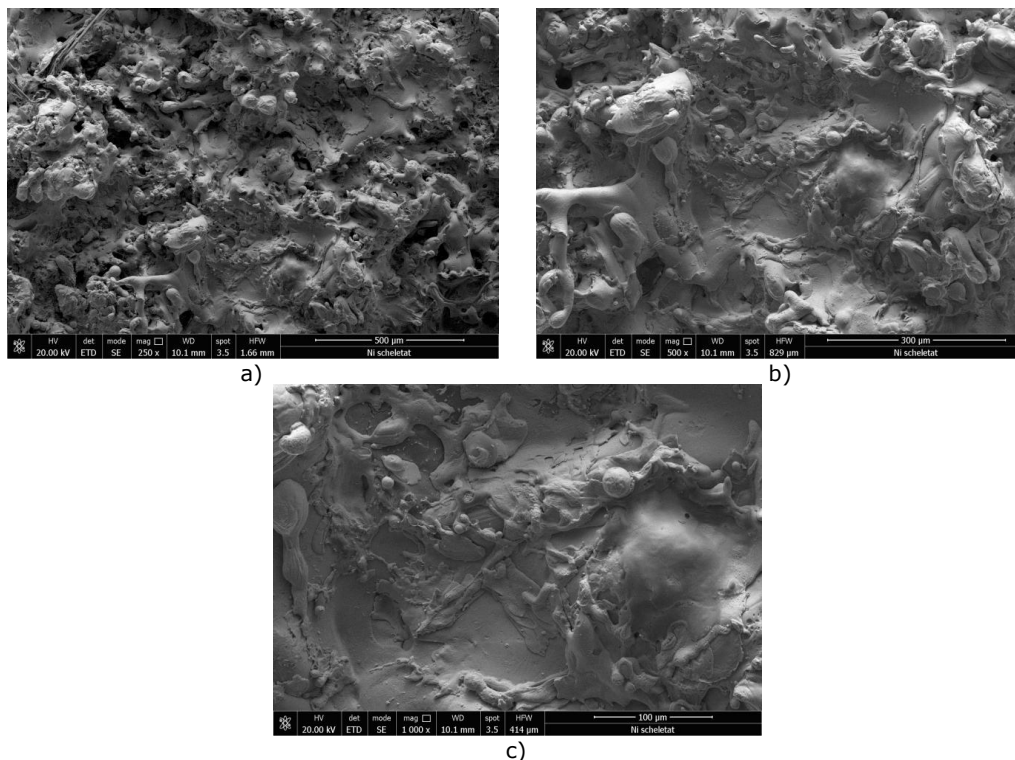


Figura 4.23. Micrografiile SEM ale suprafeței electrodului de Ni_{sk} după studii voltametrice în mediu alcalin, mărire 250X (a), 500X (b), 1000X (c).

Datele obținute prin microscopie electronică de scanare au arătat imagini relevante pentru structura tipică a electrodului de Ni_{sk} utilizat în studiul de față. Suprafața electrodului seamănă cu o matrice complexă de nichel tridimensională.

4.3.2. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Figura 4.24 ilustrează o voltamogramă ciclică tipică pe electrodul de Ni_{sk} în soluție alcalină, înregistrată cu diferite viteze de scanare, între $5 - 500 \text{ mV s}^{-1}$.

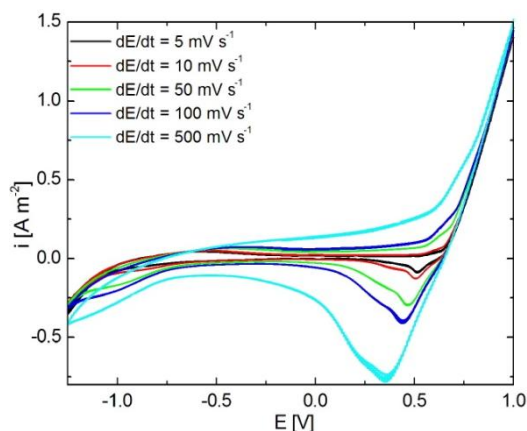


Figura 4.24. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, la viteze de scanare diferite.

Pe ramura anodică este vizibilă doar OER. Mecanismul OER pe electrodul de Ni_{sk} este similar cu cel pe electrozii Ni-Sn [257] sau Ni-Co [258]. Acest mecanism adaptat pentru mediu alcalin a fost descris în studiul efectuat pentru anodul de nichel prin reacțiile (4.1), (4.2) și (4.5).

Procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină a formării speciilor hidroxil adsorbite pe suprafața activă a nichelului scheletat. Formarea moleculelor de oxigen are loc prin recombinația atomilor de oxigen de pe două situri de adsorbție adiacente obținute în reacția (4.2).

Voltamogramele ciclice înregistrate cu viteză de scanare ridicată (500 mV s^{-1}) pe electrodul de Ni_{sk} în electrolit alcalin, în care s-au adăugat cantități diferite de sulfat de sodiu, sunt prezentate în Figura 4.25.

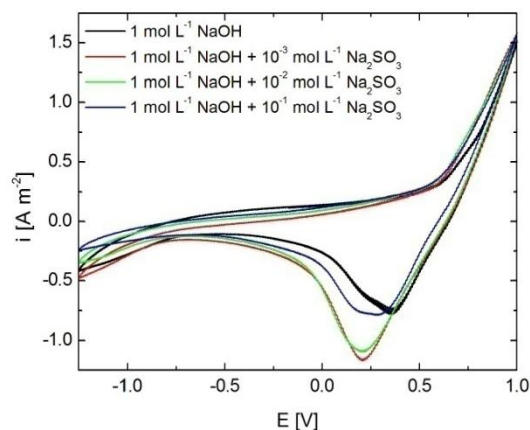


Figura 4.25. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3 , viteză de scanare 500 mV s^{-1} .

Pe curbele ciclice nu s-a observat o separare a picurilor caracteristice pentru oxidarea ionilor SO_3^{2-} la SO_4^{2-} . În soluțiile de electroliti care conțin sulfat de sodiu, potențialul de degajare anodică a oxigenului, respectiv potențialul de degajare

catodică a hidrogenului, pe suprafața electrodului de lucru sunt deplasate la valori mai negative.

Scăderea vitezei de scanare la 10 mV s^{-1} (Figura 4.26) oferă posibilitatea de a face o primă identificare a proceselor de oxidare a ionilor sulfid care au loc la interfața metal/ soluție de electrolit în intervalul de potențial cuprins între $+0,4$ și $+0,5 \text{ V}$.

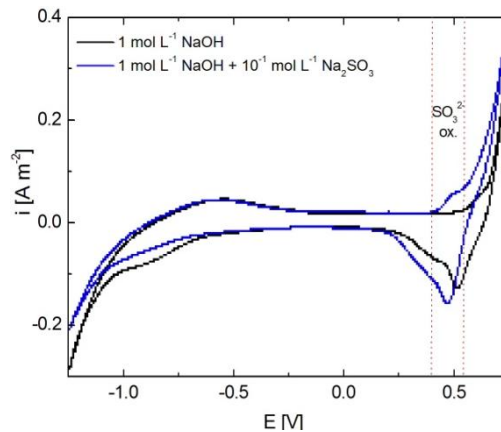


Figura 4.26. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, viteză de scanare 10 mV s^{-1} .

b) Voltametrie liniară

Tehnica experimentală care a confirmat rezultatele prezentate mai sus a fost voltametria liniară desfășurată cu viteză de scanare scăzută (1 mV s^{-1}), curbele obținute în mediu alcalin cu ioni SO_3^{2-} fiind prezentate în Figura 4.27.

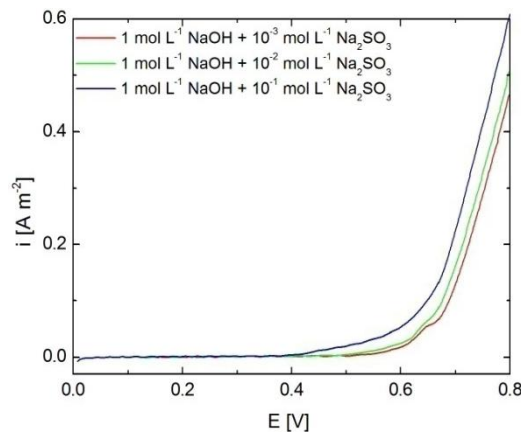


Figura 4.27. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfid, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Prin analiza voltamogramelor liniare, a fost evidențiat intervalul de potențial specific pentru cele două procese de oxidare care apar la interfața electrod/ electrolit, și anume oxidarea ionilor SO_3^{2-} și OER.

Oxidarea electrochimică a sulfitului la sulfat în medii alcaline, care corespund intervalului 0,4 – 0,55 V, poate fi descrisă folosind două mecanisme posibile, prezentate de Skavas [19]. Conform primului, anionul sulfit este oxidat la sulfat în două etape succesive, fiecare implicând un transfer de electroni, așa cum descriu reacțiile (4.1) și (4.4). Conform celui de-al doilea mecanism descris de reacțiile (4.1)-(4.3), anionul sulfit este oxidat la un radical sulfit, urmând ca doi radicali sulfit astfel rezultați să se combine formând ioni ditionat $S_2O_6^{2-}$. Acești ioni de ditionat disproporționează ulterior în ioni sulfit și sulfat.

La un potențial mai mare de 0,55 V are loc reacția de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de Ni_{sk} în urma reacțiilor (4.1), (4.2) și (4.5), iar oxidarea ionilor sulfit se realizează direct în electrolitul alcalin printr-un proces chimic ireversibil în care participă oxigenul molecular format pe suprafața electrodului în reacția anodică de degajare a oxigenului.



Așadar, putem afirma că, la valori mai mici de potențial, are loc oxidarea electrochimică a sulfitului, iar la potențiale mai mari se desfășoară oxidarea chimică.

Pe baza voltamogramelor liniare, parametrii cinetici (α și i_o) pentru oxidarea electrochimică a sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de Ni_{sk} au fost calculați pentru cea mai mare concentrație de sulfit adăugată în soluția de test, folosind metoda Tafel. Panta Tafel obținută este prezentată în Figura 4.28, iar parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 4.5.

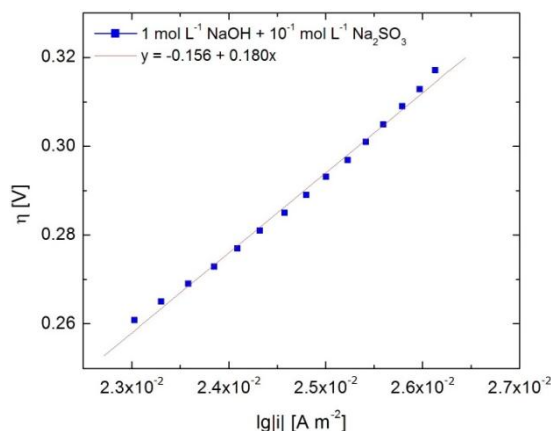


Figura 4.28. Panta Tafel pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$.

Valorile obținute pentru panta Tafel și coeficientul de transfer indică un proces de transfer de sarcină monoelectronic [19,96]. În aceste circumstanțe, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea oxigenului atomic este controlată prin etapa de transfer de sarcină.

Tabelul 4.5. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în mediu alcalin.

Conc. Na_2SO_3 [$mol L^{-1}$]	b [$mV dec^{-1}$]	α	i_o [$A m^{-2}$]
10^{-1}	180	0,33	0,02

c) Studii cronoamperometrice

Studiile crono-electrochimice au avut ca punct de plecare voltamogramele liniare prezentate în Figura 4.27. Analizând aceste curbe, au fost alese șase valori ale potențialului corespunzătoare platoului de oxidare a sulfidului pentru a efectua măsurătorile cronoamperometrice: 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70 și 0,75 V.

Rezultatele măsurătorilor cronoamperometrice în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ sunt prezentate în Figura 4.29.

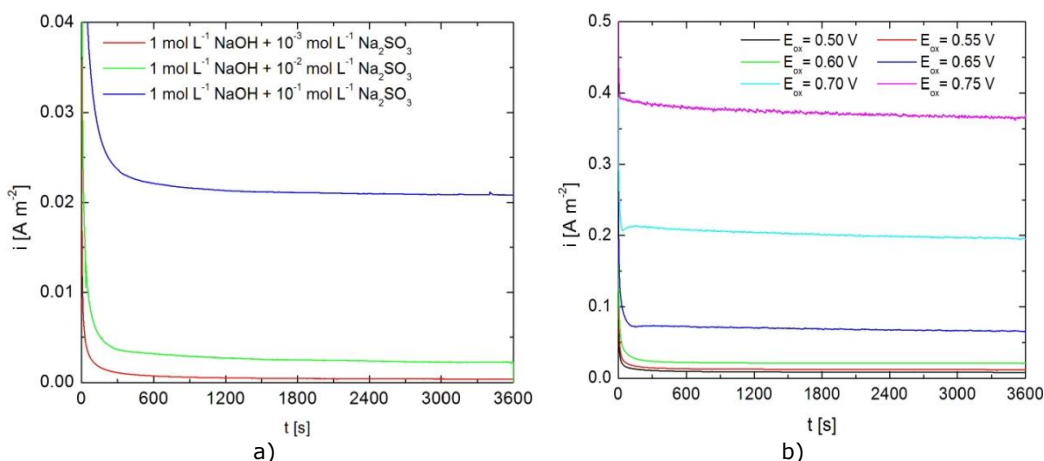


Figura 4.29. Curbe cronoamperometrice înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfid la +0,60 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Analizând datele grafice, putem concluziona următoarele aspecte:

- între +0,50 și +0,70 V singurul proces care are loc în sistem este oxidarea electrochimică a ionilor SO₃²⁻;
- dacă măsurătorile cronoamperometrice sunt efectuate la +0,75 V, pe suprafața electrodului de Ni_{sk} se desfășoară simultan ambele procese de oxidare: oxidarea SO₃²⁻ și OER;
- dacă concentrația de sulfid adăugat în electrolitul alcalin este de 10⁻³ mol L⁻¹, procesul de oxidare electrochimică are loc în intervalul +0,55 ÷ +0,70 V. La potențialul de +0,50 V, inițial se observă doar apariția unui curent anodic de intensitate mică;
- aproximativ +0,70 V este limita maximă a potențialului la care singurul proces care are loc pe electrod este oxidarea sulfidului, fapt confirmat prin spectroscopie de impedanță electrochimică;
- valorile densităților de curent caracteristice procesului de oxidare studiat sunt influențate semnificativ atât de valoarea potențialului la care este condus procesul, cât și de concentrația sulfidului în electrolit.
- compararea valorilor densităților de curent obținute pentru cele patru soluții utilizate în studiile experimentale a confirmat că acestea cresc odată cu creșterea cantității de sulfid adăugat în electrolitul alcalin.

Corelând aceste valori cu rezultatele obținute în studiile voltametrice atunci când a fost observată o deplasare a potențialului caracteristic pentru OER către valorile mai negative, putem concluziona că mărirea cantității de sulfid adăugată în electrolitul alcalin stimulează OER.

d) Studii cronocoulometrice

Simultan cu măsurătorile cronoamperometrice, datele cronocoulometrice au fost înregistrate, măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare anodică a sulfitului între +0,50 V și + 0,70 V, atunci când singurul proces care are loc în sistem este oxidarea ionilor SO_3^{2-} .

Pe baza acestor rezultate, folosind legile Faraday, a fost posibilă evaluarea numărului de moli transformați în reacția anodică (δ) și eficiența procesului de oxidare electrochimică a sulfitului.

Figura 4.30a prezintă variația gradului de transformare a sulfitului în mediu alcalin în funcție de timp și de concentrația de ioni sulfit adăugați, atunci când procesul electrochimic este condus la un potențial de 0,60 V. Valorile maxime ale eficienței pentru procesul de oxidare au fost obținute pentru soluția cu cea mai mică concentrație de sulfit adăugată în electrolit.

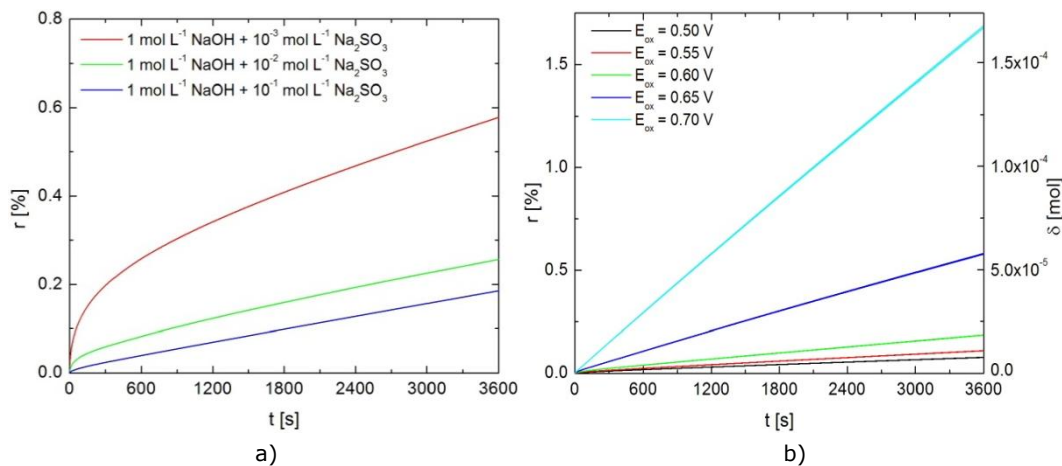


Figura 4.30. Curbe cronocoulometrice înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfit la +0,60 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Figura 4.30b prezintă variația numărului de moli de sulfit oxidați și eficiența procesului de oxidare a sulfitului la sulfat în funcție de timp și potențial pentru cazul în care în electrolit alcalin s-a adăugat $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sulfit de sodiu, concentrația maximă folosită în studii experimentale.

Se poate observa că eficiența de oxidare a sulfitului este influențată în mod semnificativ de potențialul la care este condus procesul de oxidare anodică.

e) Studii cronopotențiometrice

Procesul electrochimic de oxidare a sulfitului prin cronoamperometrie a fost urmat de cronopotențiometrie la curent zero. Scopul acestor studii a fost observarea variației potențialului OCP înainte și după procesul de oxidare.

Figura 4.31 prezintă date cronopotențiometrice înregistrate înainte și după desfășurarea procesului de degajare a oxigenului, respectiv oxidarea electrochimică a sulfitului.

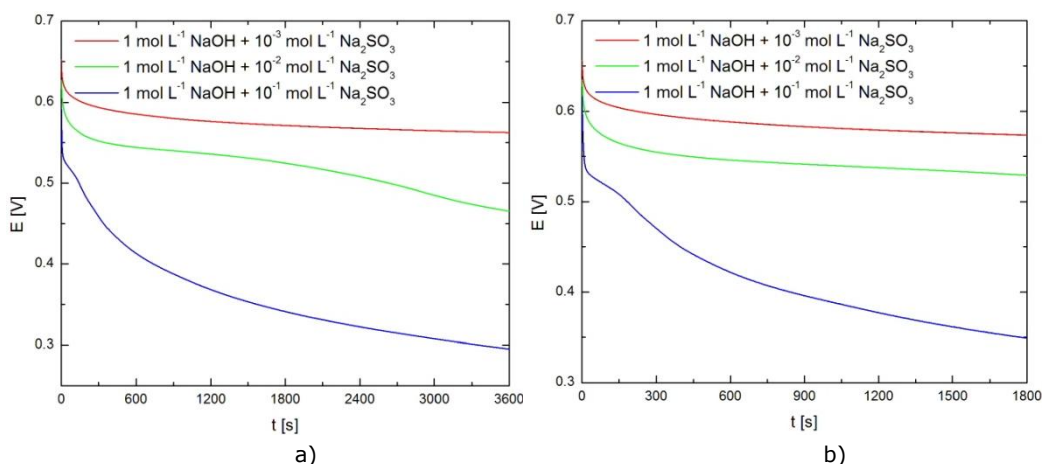


Figura 4.31. Curbe OCP înregistrate pe electrod de Ni_{sk} în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfid înainte (a) și după (b) oxidare.

Din analiza diagramelor prezentate în Figura 4.31 se observă că după etapa de oxidare, valoarea potențialului nu se modifică semnificativ în absența sulfidului. Forma curbelor înregistrate în soluția cu cel mai mare conținut de sulfid se explică prin scăderea conținutului de ioni SO_3^{2-} în vecinătatea electrodului datorită oxidării sulfidului.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele EIS pentru electrodul Ni_{sk} în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu concentrație diferită de SO_3^{2-} înregistrate succesiv în direcția potențialului în creștere sunt prezentate în Figura 4.32 și Figura 4.33. De asemenea, au fost reprezentate diagramele Bode pentru fiecare caz studiat. Măsurătorile de impedanță au fost efectuate în intervalul $0,50 - 0,75 \text{ V}$.

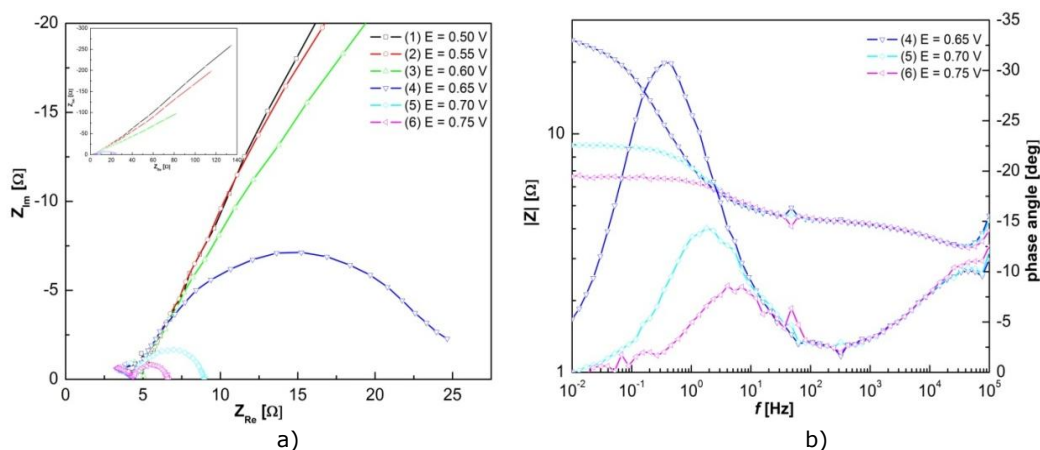


Figura 4.32. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru OER pe electrod de Ni_{sk} în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, la diferite valori ale potențialului.

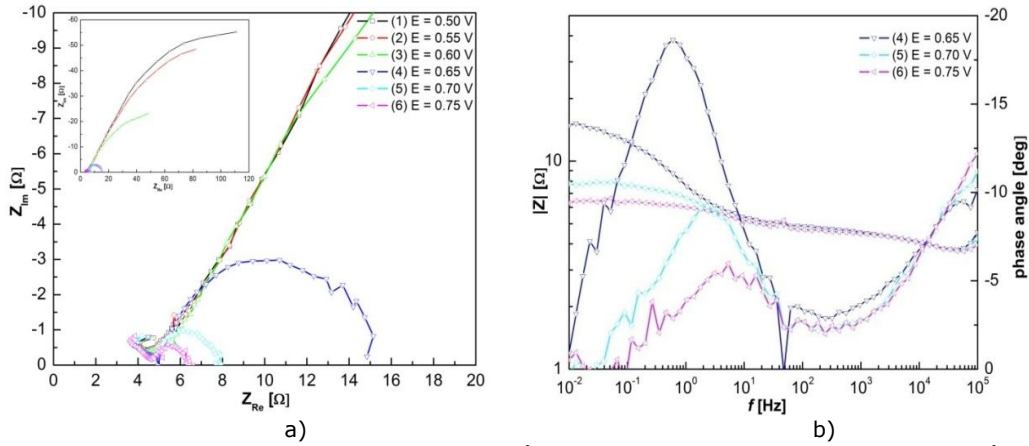


Figura 4.33. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru OER pe electrod de Ni_{sk} în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, la diferite valori ale potențialului.

Diagramele Nyquist constau din două semicercuri distorsionate. Diagramele experimentale Nyquist și Bode pentru datele EIS, înregistrate în mod similar în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu concentrație diferită de Na_2SO_3 la potențialele asociate cu densități semnificative de curent de oxidare SO_3^{2-} , arată o formă tipică pentru degajarea oxigenului pe electrodul de nichel [259,260].

Datorită formelor grafice ale spectrului de impedanță și asemănării oxidării anodice a sulfitului și a mecanismelor OER desfășurate pe Ni_{sk} , etapa determinantă de viteză fiind transferul de sarcină electrică, se recomandă utilizarea aceluiași circuit electric echivalent prezentat în Figura 4.34 pentru modelarea datelor de impedanță [254].

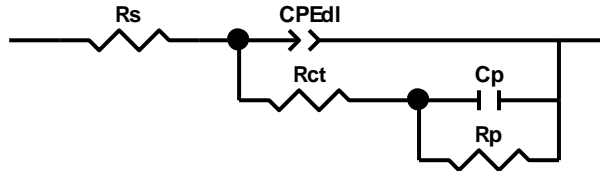


Figura 4.34. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitului pe electrodul de Ni_{sk} în mediu alcalin.

Acest model este adesea numit circuit echivalent Armstrong - Henderson [256] și a fost utilizat pentru caracterizarea OER în diferite sisteme.

Analizând circuitul prezentat în Figura 4.34 se poate prezice apariția a două bucle capacitive suprapuse: una dintre ele este necesară pentru caracterizarea interfeței capacității dublului strat - C_{dl} , în paralel cu procesul de oxidare (oxidarea ionilor SO_3^{2-} sau OER), reprezentând rezistența la transferul de sarcină - R_{ct} , iar cealaltă descrie C_p și R_p . R_{ct} reprezintă rezistența la transferul de sarcină al reacției de electrod și este singurul element de circuit care descrie cât de rapidă este viteza transferului de sarcină în timpul procesului de oxidare urmărit.

În Figura 4.35 sunt prezentate diagramele Nyquist înregistrate pe nichel scheletat în patru soluții de testare la trei valori ale potențialului semnificative.

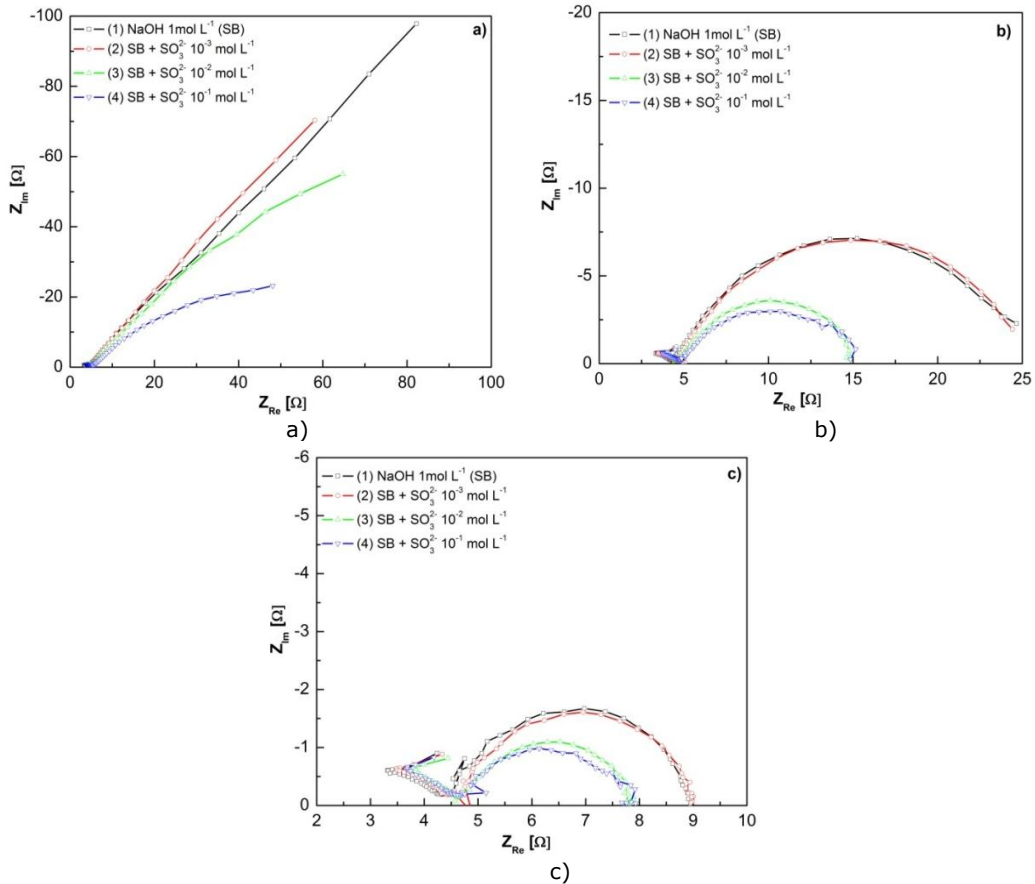


Figura 4.35. Diagrame Nyquist înregistrate pentru oxidarea anodică a sulfidului pe electrodul de Ni_{sk} în soluții alcaline la valori E_{ox} diferite: (a) 0,60V, (b) 0,65V și (c) 0,70V.

Din analiza diagramelor Nyquist reiese că oxidarea ionilor de sulfid depinde atât de potențialul electrodului, cât și de concentrația sulfidului în electrolitul alcalin. Așa cum a fost specificat mai sus, etapa determinantă de viteză este transferul de sarcină, care înseamnă valori scăzute ale R_{ct} . Valoarea acestui parametru este corelată cu dimensiunea celui de-al doilea semicerc din Figura 4.35. Se poate observa că valori mici ale R_{ct} sunt obținute pentru concentrații de sulfid peste 10^{-2} mol L⁻¹ la valori ale potențialului în intervalul 0,65 - 0,70 V.

4.4. Concluzii

Electrozii pe bază de nichel s-au dovedit a fi materiale foarte interesante pentru cataliza, atât a reacțiilor chimice, cât și a celor electrochimice.

Studiile voltametrice prezentate în acest capitol au confirmat posibilitatea oxidării electrochimice a sulfidului la sulfat pe electrozi de nichel, constatându-se că procesul de oxidare anodică a sulfidului este mediat de cuplul redox Ni(OH)₂/NiOOH sau NiOH_{ads}/NiO_{ads} format pe suprafața activă a electrodului de lucru.

S-a observat că potențialul optim pentru oxidarea sulfidului pe electrod de nichel lucios nu depinde de concentrația de sulfid adăugată în soluția alcalină. În

schimb, pe electrozii de nichel spumă și nichel scheletat s-a observat o variație a potențialului optim odată cu creșterea concentrației de sulfit.

De asemenea, s-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențialului la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfit din electrolit. Atât oxidarea ionilor sulfit, cât și OER au loc simultan pe electrod la potențiale mai mari, iar eficiența procesului de oxidare electrochimică a ionilor sulfit scade datorită oxidării lor chimice cu molecule de oxigen eliberate pe suprafața electrozilor de nichel.

Creșterea concentrației de sulfit determină creșterea densității de curent și stimulează reacțiile de formare a oxigenului atomic și molecular. Micșorarea picului de reducere a oxigenului molecular arată că ionii SO_3^{2-} reacționează cu întreaga cantitatea de oxigen molecular produs pe suprafața electrodului.

Electrozii metalici pe bază de nichel sunt considerați a fi catalizatori promițători și ieftini pentru oxidarea electrochimică a sulfitului.

5. EFECTUL CATALITIC AL ALIAJELOR CU Pt ASUPRA OXIDĂRII SULFITULUI ÎN MEDIU ALCALIN

În acest capitol s-a urmărit comportamentul electrochimic al ionilor sulfite adăugați în mediu alcalin și stabilitatea unor electrozi modificați cu conținut redus de Pt într-un interval larg de potențial, între reacția de degajare anodică a oxigenului și reacția de degajare catodică a hidrogenului.

Oxidarea anodică a sulfitei a fost studiată pe electrozi de Ni-PtNPs și Ni_{sk}-PtNPs cu suprafață de 0,5 cm² și Cu/PtCo cu suprafață de 0,8 cm².

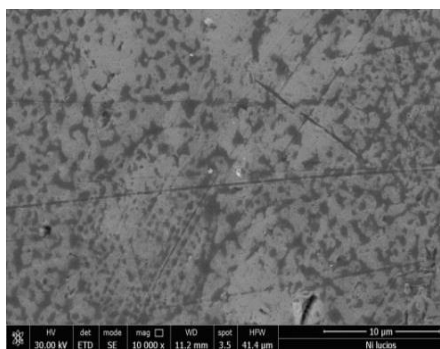
Depunerea nanoparticulelor de platină (PtNPs) pe un substrat de nichel lucios, respectiv nichel scheletat a fost realizată prin spray-piroliză, folosind un nebulizator cu ultrasunete SONO-TEK Corporation Exacta Coat [229].

Electrodepunerea aliajului catalitic de Pt-Co pe un disc de cupru neted a fost realizată prin metoda electrochimică de depunere cu pulsuri de curent.

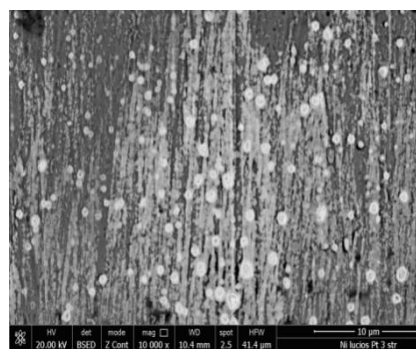
5.1. Studiul procesului de oxidare a sulfitei pe electrod de Ni-PtNPs

5.1.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

Morfologia suprafeței electrodului de lucru a fost studiată prin microscopie electronică de scanare. Figura 5.1 prezintă imaginile SEM ale electrodului de lucru înainte și după depunerea straturilor de platină.



a)



b)

Figura 5.1. Micrografii SEM pentru Ni (a) și Ni-PtNPs (b), mărire 10000X.

Analizând imaginile SEM putem observa că, înaintea procesului de depunere a platinei, suprafața electrodului de nichel este lipsită de rugozități. După depunerea

straturilor de platină pe suportul de nichel, se pot vedea nanoparticulele de platină distribuite pe suprafața suport, asigurând astfel o suprafață specifică mare.

5.1.2. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH în absența și prezența diferitelor concentrații de sulfite de sodiu (10^{-3} , 10^{-2} , respectiv $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) pentru a identifica procesele care au loc la interfața metal/ soluție de electrolit. Voltamogramele prezentate în Figura 5.2 indică faptul că, la polarizare anodică, procesul de oxidare a sulfitului are loc simultan cu formarea oxigenului atomic.

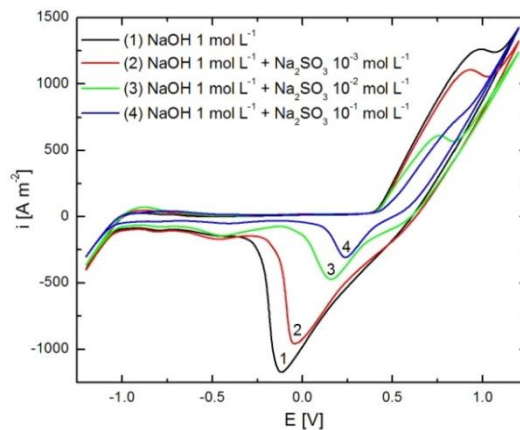


Figura 5.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L^{-1} NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 500 mV s^{-1} .

După cum se poate observa, la polarizare catodică avansată, are loc doar HER. Pe de altă parte, în domeniul anodic cuprins între $+0,5$ și $+0,8 \text{ V}$, în absența ionilor de sulfite (curba 1), se poate observa picul atribuit procesului de oxidare a nichelului.

În prezența unei cantități mici de sulfite, intensitatea picului scade proporțional cu concentrația ionilor de sulfite în soluțiile de testare ca urmare a adsorbției ionilor SO_3^{2-} pe suprafața electrodului. La concentrații mai mari de sulfite ($\geq 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), picul dispare datorită reacției de oxidare a sulfitului, efectuată probabil direct pe suprafața electrodului, așa cum este specificat de alți cercetători [19,96]. La polarizare anodică avansată, oxidarea mediată a sulfitului are loc simultan cu oxidarea directă în conformitate cu Skavas, E. și Hemmingsen, T. [96], urmată de OER, așa cum se evidențiază pe voltamogramele ciclice din Figura 5.3.

În Figura 5.3 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate pe electrodul de lucru în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de SO_3^{2-} , la 50 mV s^{-1} .

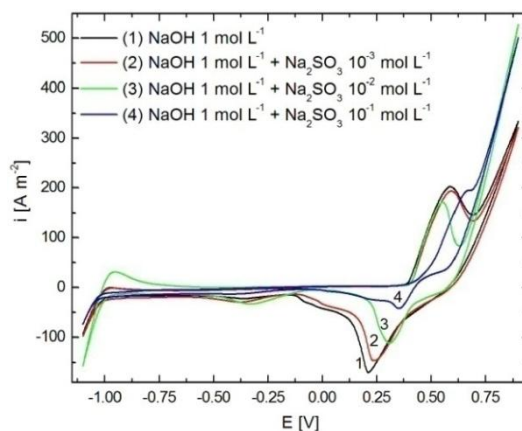


Figura 5.3. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L^{-1} NaOH fără și cu diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 50 mV s^{-1} .

Forma curbelor este caracteristică pentru electrodul de nichel lucios în mediu alcalin. Pornind de la OCP, la polarizarea anodică s-a observat un singur pic de oxidare la potențiale mai pozitive decât $+0,40 \text{ V}$. În prezența diferitelor concentrații de ioni SO_3^{2-} , picul de oxidare este caracteristic pentru oxidarea anodică a sulfitei, descris de reacția (1.54).

Picurile anodice înregistrate, caracteristice pentru oxidarea sulfitei, sunt mai proeminente pe Ni-PtNPs decât pe Ni lucios, datorită efectului catalitic al nanoparticulelor de platină depuse pe suprafața nichelului.

Este necesar să se țină cont de faptul că pe suprafața electrodului de lucru există porțiuni de nichel neacoperite cu particule de platină, deci la densități mai mari de curent sunt posibile alte procese.

Picul anodic înregistrat în absența ionilor de sulfite corespunde oxidării Ni(II) / Ni(III) în timpul transformării reversibile $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ conform reacției (4.4). NiOH_{ads} intermediar poate participa la alte reacții de oxidare, așa cum se arată în reacția (4.2) [253,261].

Procesul anodic de oxidare a sulfitei este mediat de cuplul redox $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ sau $\text{NiOH}_{\text{ads}} / \text{NiO}_{\text{ads}}$ format pe suprafața activă a electrodului de lucru. De asemenea, pe straturile de nanoparticule de platină, oxidarea sulfitei se desfășoară conform reacției (1.54) prin intermediul radicalilor sulfite sau ionilor de ditionat [262].

La un potențial mai pozitiv, concomitent cu procesul de oxidare a sulfitei, OER are loc pe suprafața electrodului.

Pe ramura catodică a voltamogramelor ciclice se înregistrează un pic pronunțat atribuit reducerii oxigenului rezidual superficial pe suprafața electrodului Ni-PtNPs sau reducerii NiOOH . Mai mult, la potențiale mai negative decât $-1,0 \text{ V}$, pe suprafața electrodului se desfășoară HER.

Pe voltamogramele ciclice trasate la 50 mV s^{-1} , prezentate în Figura 5.3, picul corespunzător electrooxidării sulfitei este mai accentuat decât pe curbele trasate în aceleași soluții la 500 mV s^{-1} .

Voltamogramele ciclice trasate la 5 mV s^{-1} sunt prezentate în Figura 5.4, fiind evidențiat picul de oxidare a SO_3^{2-} pe ramura anodică și reducerea oxigenului rămas superficial sau procesele de reducere a NiOOH pe ramura catodică. Picul catodic înregistrat la concentrație mai mare ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) este mai puțin intens

deoarece ionii SO_3^{2-} prezenți la interfața electrod/ electrolit vor consuma cea mai mare parte a oxigenului generat pe ramura anodică, deci numărul de moleculele de oxigen rămase adsorbite pe suprafața electrodului este foarte mic.

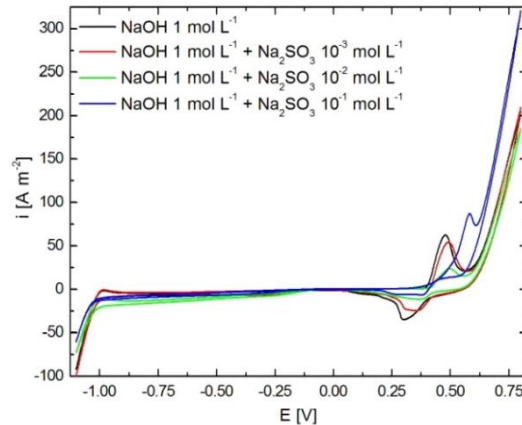


Figura 5.4. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni-PtNPs în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH fără și cu concentrații diferite de sulfit, viteză de scanare 5 mV s^{-1} .

b) Voltametrie liniară

Scopul inițial a fost identificarea intervalului de potențial în care are loc doar procesul studiat pentru a determina parametrii optimi caracteristici oxidării sulfitului. Voltametria liniară a fost aplicată pentru a obține variația densității de curent ca funcție a potențialului de electrod pe ramura anodică, la o viteză de scanare redusă. Curbele înregistrate la 1 mV s^{-1} în mediu alcalin în prezența a diferite concentrații de ioni SO_3^{2-} sunt prezentate în Figura 5.5.

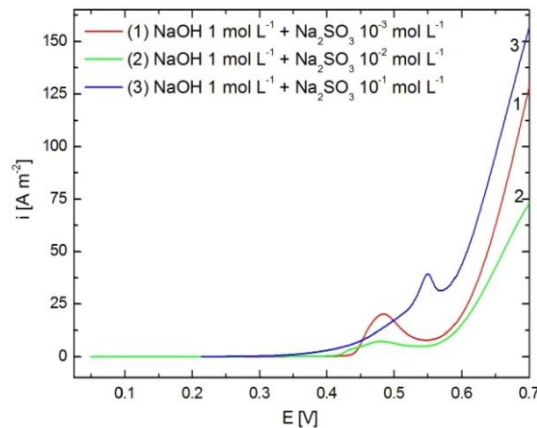


Figura 5.5. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L^{-1} NaOH la diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Pe baza voltamogramelor liniare au fost evidențiate intervalele de potențial specifice procesului de oxidare a sulfitului pe Ni-PtNPs funcție de concentrația de sulfit adăugată în electrolitul alcalin. Mai mult, parametrii cinetici (coeficientul de transfer α și densitatea curentului de schimb i_0) pentru oxidarea electrochimică a

ionilor SO_3^{2-} la SO_4^{2-} au fost calculați pentru cea mai mare concentrație de sulfid, folosind metoda pantei Tafel, prezentată în Figura 5.6.

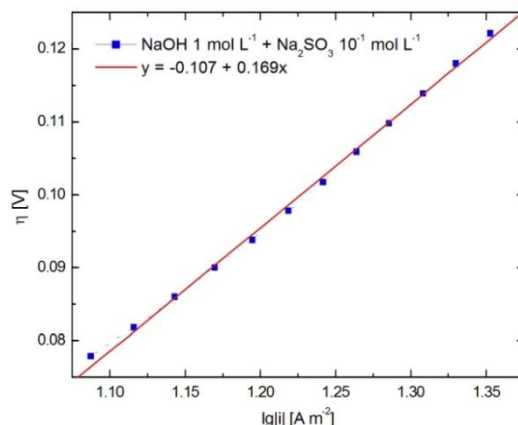


Figura 5.6. Panta Tafel pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni-PtNPs în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$.

Parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 5.1. Valorile obținute pentru coeficientul de transfer α și panta anodică b indică un proces de transfer de sarcină mono-electronic. Valoarea obținută pentru panta Tafel (+0,169 V) este apropiată de cea teoretică pentru procesul de transfer de sarcină cu un electron și coeficientul de transfer de sarcină anodic α este aproape de 0,5. O valoare mare a densității curentului de schimb este determinată ($1,88 \text{ A m}^{-2}$), care este caracteristică proceselor de transfer rapid de sarcină. În aceste condiții, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru formarea oxigenului atomic este procesul de transfer de sarcină care duce la formarea radicalului $\text{HO}\cdot$ adsorbit pe suprafața electrodului, conform reacției (5.1) [96]:



În mod similar, pentru oxidarea directă a sulfitului, etapa determinantă de viteză este transferul de sarcină dat de reacția (1.41).

Tabelul 5.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în mediu alcalin.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
10^{-1}	169	0,35	1,88

c) Studii cronoamperometrice

Măsurătorile crono-electrochimice au avut ca punct de pornire voltamogramele liniare prezentate în Figura 5.5. Pentru analiza acestor curbe, s-au ales șase trepte potențiale (0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60 și 0,65 V) pentru a evidenția procesele anodice care apar la interfața electrod/electrolit. Dintre aceste valori, primele patru corespund oxidării sulfitului în soluții alcaline, iar ultimele două (0,60 V și 0,65 V) sunt atribuite OER.

În Figura 5.7a sunt prezentate rezultatele oxidării sulfitului timp de 60 de minute în soluții alcaline cu concentrații diferite de ioni de sulfid la +0,55 V.

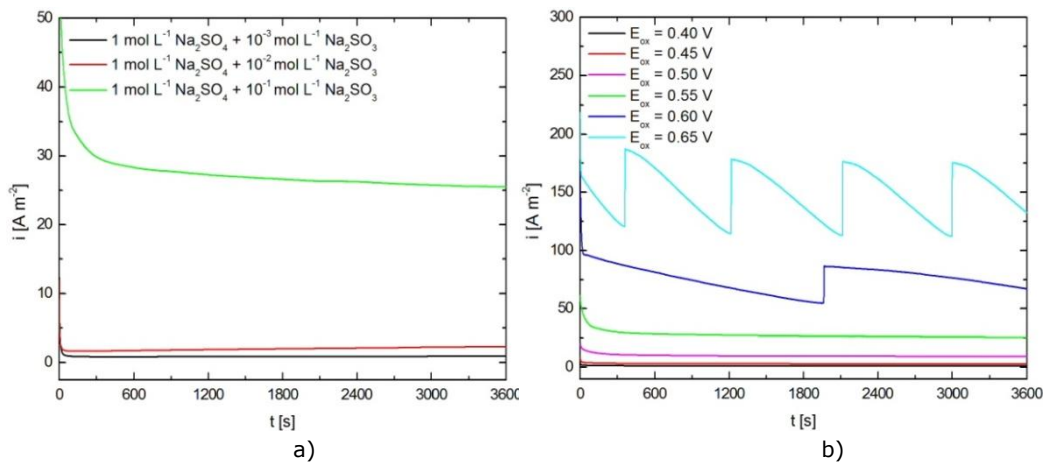


Figura 5.7. Curbe cronoamperometrice înregistrate pe electrod de Ni-PtNPs în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfit la $+0,55 \text{ V}$ (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

În Figura 5.7b, este prezentată variația densității curentului în timp înregistrată pe electrodul Ni-PtNPs în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ cu $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, pentru toate cele șase valori ale potențialului la care s-au efectuat experimente. Pe baza datelor cronoamperometrice putem concluziona următoarele aspecte:

- intervalul de potențial caracteristic procesului de oxidare SO_3^{2-} în soluție alcalină este dependent de concentrația de sulfit adăugată în electrolit, variind între $0,40$ și $0,55 \text{ V}$;
- la valori mai pozitive de potențial, oxidarea SO_3^{2-} și OER au loc simultan la interfața metal/ electrolit, acest fapt fiind demonstrat prin forma curbei curent-timp înregistrată la $E_{\text{ox}} = +0,65 \text{ V}$;
- densitățile de curent înregistrate pentru toate soluțiile de testare se intensifică odată cu creșterea concentrației de sulfit adăugată în electrolit.

Corelând aceste valori cu date voltammetrice ciclice și liniare, putem concluziona că, mărirea concentrației de sulfit în electrolitul alcalin stimulează prima etapă a OER, accentuată prin deplasarea potențialului caracteristic la valori mai negative.

d) Studii cronocoulometrice

Concomitent cu studiile cronoamperometrice, cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor sulfit în intervalul de potențial caracteristic pentru fiecare soluție de test a fost măsurată prin tehnica cronocoulometrică.

Pe baza formei curbelor cronoamperometrice 5 și 6 prezentate în Figura 5.7b, putem afirma că OER începe pe electrodul de lucru la $E_{\text{ox}} = +0,60 \text{ V}$ și decurge intens la $E_{\text{ox}} = +0,65 \text{ V}$.

Gradul de transformare a sulfitului în timpul oxidării anodice în funcție de timp și concentrația de ioni de sulfit adăugată în electrolit, atunci când procesul electrochimic se desfășoară la valoarea potențialului de $+0,55 \text{ V}$, este prezentată în Figura 5.8a. Cele mai mari valori ale gradului de transformare au fost obținute pentru soluția alcalină care conține cea mai mică concentrație de sulfit ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

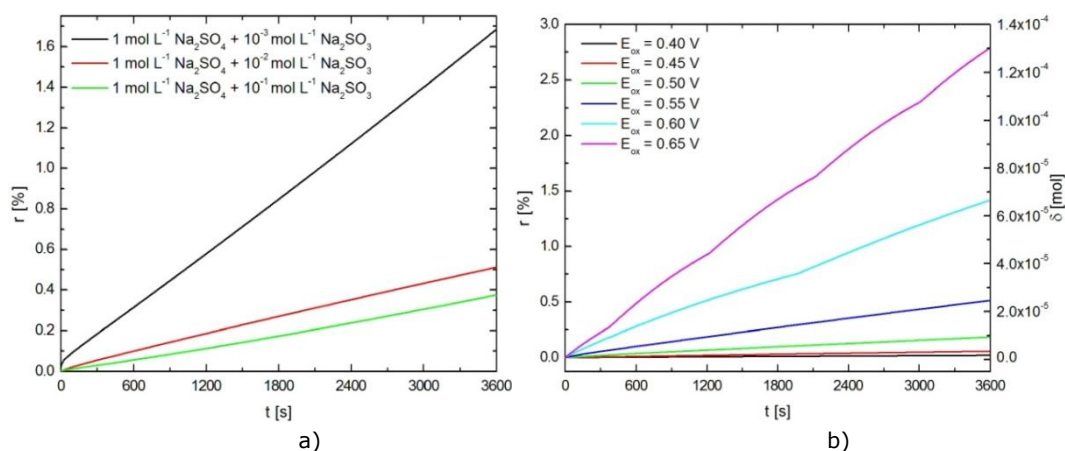


Figura 5.8. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfidului pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L^{-1} NaOH la diferite concentrații de sulfid la $+0,55 \text{ V}$ (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_3 (b).

Pe baza datelor cronocoulometrice, evaluarea unui număr de moli de sulfid schimbați în reacția anodică (δ) și gradul de transformare electrochimică (r) al sulfidului la sulfat a fost posibilă prin aplicarea legilor lui Faraday [263]. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.8b în funcție de timp și potențial pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ioni de sulfid în soluție alcalină.

e) Studii cronopotențiometrice

Măsurătorile cronopotențiometrice la curent zero au fost efectuate pe electrodul Ni-PtNPs în soluții alcaline în prezența tuturor concentrațiilor de Na_2SO_3 utilizate în soluțiile de testare înainte și după oxidarea electrochimică a sulfidului la valoarea maximă a potențialului ($E_{\text{ox}} = +0,55 \text{ V}$) timp de 30 minute. Scopul acestui studiu a fost de a urmări variația potențialului OCP în timp. În Figura 5.9, sunt prezentate curbele obținute pentru toate concentrațiile de sulfid adăugate în soluție alcalină.

Analiza rezultatelor grafice arată că OCP înregistrat înainte și după oxidare are aproximativ aceleași valori, ceea ce înseamnă că în soluțiile de testare a fost furnizată o concentrație suficient de mare de ioni sulfid, astfel încât procesele care au loc la interfața metal/ electrolit au fost evidențiate.

Forma curbelor potențial-timp trasate prin metoda cronopotențiometrică arată o scădere accentuată a valorii E_{OCP} în primele 600 s pentru 10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sulfid, respectiv 1200 s pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, cauzată în principal de deficitul ionilor sulfid în proximitatea interfeței electrod/electrolit. În timp ce soluția este omogenizată prin migrarea/difuzia ionilor de sulfid din masa soluției în vecinătatea electrodului unde există un deficit de ioni sulfid, valoarea potențialului se stabilizează foarte aproape de cea inițială.

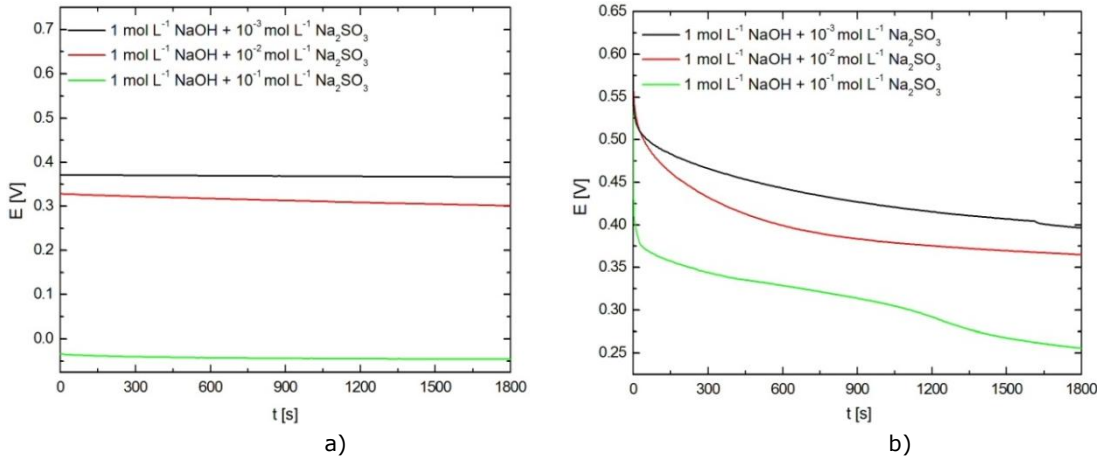


Figura 5.9. Curbe OCP pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L⁻¹ NaOH la diferite concentrații de sulfite înainte (a) și după (b) oxidare.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pe baza voltamogramelor ciclice și liniare, confirmate de datele cronoamperometrice, s-au înregistrat spectre de impedanță electrochimice pe electrodul Ni-PtNPs la valori ale potențialului specifice de oxidare pentru fiecare concentrație de sulfite adăugată în soluția de testare.

Pentru 10⁻³ și 10⁻² mol L⁻¹ Na₂SO₃, măsurătorile de impedanță sunt efectuate la 0,45, 0,50 și 0,55 V. Când concentrația de sulfite crește până la 10⁻¹ mol L⁻¹, valoarea potențialului 0,40 V este inclusă pentru testul EIS, deoarece intervalul de potențial specific acestei concentrații este mai larg. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 5.10.

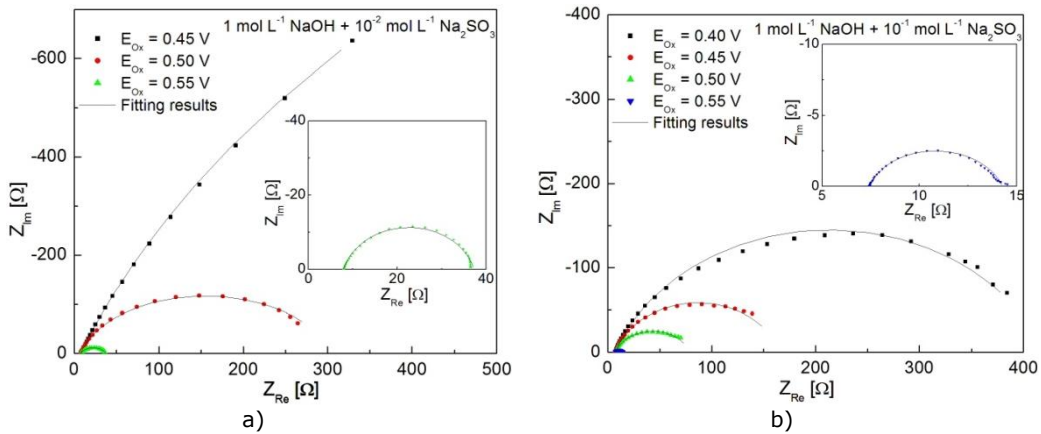


Figura 5.10. Diagrame Nyquist înregistrate pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Ni-PtNPs în 1 mol L⁻¹ NaOH cu: 10⁻² (a) și 10⁻¹ mol L⁻¹ (b), la diferite valori ale potențialului.

Diagramele Nyquist constau dintr-un semicerc care confirmă faptul că procesul de oxidare a sulfitului este controlat prin etapa de transfer de sarcină. Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe circuitul electric echivalent (CEE) prezentat în Figura 5.11, folosind metoda neliniară complexă a celor mai mici

pătrate (CNLS). CEE constă într-o rezistență de soluție R_s , care reprezintă rezistența necompensată a soluției, legată în serie cu o conexiune paralelă între o rezistență de transfer de sarcină R_{ct} și un element de fază constantă (CPE). În sistemele electrochimice reale, elementul CPE caracterizează mai precis capacitatea dublului strat (C_{dl}), înlocuind astfel condensatorul ideal (C). Rezultatele de modelare sunt prezentate ca linie continuă în datele grafice EIS, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 5.2.

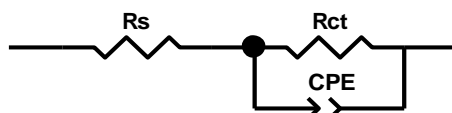


Figura 5.11. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitei pe electrod de Ni-PtNPs în mediu alcalin.

Analizând rezultatele din Tabelul 5.2, se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ odată cu creșterea potențialului și a concentrației de sulfite. Acest lucru indică faptul că electrooxidarea sulfitei are loc cu o viteză mai mare, confirmând astfel datele voltametrice.

Tabelul 5.2. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitei pe electrod de Ni-PtNPs în mediu alcalin.

Na_2SO_3 conc. [mol L ⁻¹]	E [V]	R_s [Ω cm ²]	$T \cdot 10^5$ [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n	R_{ct} [Ω cm ²]	$C_{dl} \cdot 10^5$ [F cm ⁻²]	$\text{Chi}^2 \cdot 10^3$
10 ⁻³	0,45	7,57 (0,32 %)	8,15 (0,45 %)	0,85 (0,27 %)	5800 (3,71%)	7,17	12,3
	0,50	7,56 (0,28 %)	12,5 (0,50 %)	0,86 (0,27 %)	338 (0,92%)	7,46	7,37
	0,55	7,59 (0,15 %)	18,8 (0,67 %)	0,87 (0,28 %)	37,6 (0,32%)	9,11	2,20
10 ⁻²	0,45	7,56 (0,19 %)	12,0 (0,37 %)	0,82 (0,16 %)	3640 (2,30 %)	10,0	3,23
	0,50	7,56 (0,16 %)	20,5 (0,31 %)	0,85 (0,17 %)	295 (0,50 %)	12,5	2,16
	0,55	7,91 (0,11 %)	51,9 (0,64 %)	0,87 (0,24 %)	29,4 (0,24 %)	28,5	1,23
10 ⁻¹	0,40	7,16 (0,77 %)	35,4 (2,33 %)	0,78 (0,54 %)	412 (1,48 %)	20,6	4,81
	0,45	7,28 (0,45 %)	42,0 (1,96 %)	0,81 (0,43 %)	158 (0,01 %)	22,2	2,25
	0,50	7,26 (0,40 %)	63,3 (2,28 %)	0,86 (0,52 %)	71,5 (0,91 %)	38,2	2,13
	0,55	7,42 (0,13 %)	96,4 (2,28 %)	0,88 (0,64 %)	6,85 (0,44 %)	49,6	1,86

De asemenea, au fost calculate valorile capacității dublului strat (C_{dl}). Așa cum era de așteptat, capacitatea dublului strat crește odată cu creșterea valorii

potențialului anodic. De asemenea, acumularea unei cantități mai mari de sulfit în soluția din imediata vecinătate a electrodului crește capacitatea dublului strat.

5.2. Oxidarea electrochimică a sulfitului pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs

a) Voltametrie ciclică

În Figura 5.12 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate pe electrodul de lucru în 1 mol L⁻¹ NaOH în absența și în prezența sulfitului. Pornind de la OCP, la polarizare anodică, s-a observat doar un platou de oxidare la valori de potențial mai pozitive de +0,80 V. În prezența ionilor sulfit, platoul de oxidare care apare este caracteristic oxidării anodice cu sulfit, descris de reacția (1.54).

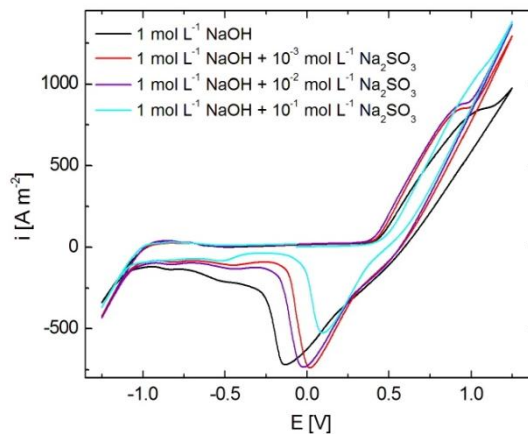


Figura 5.12. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de Na₂SO₃, viteză de scanare 500 mV s⁻¹.

În absența sulfitului, curentul limită înregistrat corespunde oxidării Ni(II)/Ni(III) în timpul transformării reversibile Ni(OH)₂/NiOOH conform reacției (4.4) [261].

Procesul de oxidare a sulfitului este mediat de cuplul redox Ni(OH)₂/NiOOH sau de compuși NiOH_{ads} sau NiO_{ads} formați pe suprafața electrodului de nichel scheletat. Totodată, oxidarea ionilor SO₃²⁻ are loc pe nanoparticulele de platină conform reacției (1.54) prin intermediul radicalul sulfit sau ionilor ditionat (S₂O₆²⁻) [19].

La un potențial mai avansat, are loc reacția de degajare a oxigenului.

Pe ramura catodică a voltamogramelor ciclice se înregistrează un pic pronunțat care este atribuit reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului Ni_{sk}-PtNPs sau reducerii NiOOH. De asemenea, la potențiale negative mai mari decât -1,0 V, are loc reacția de degajare a hidrogenului. Pe voltamogramele ciclice trasate la 50 mV s⁻¹, prezentate în Figura 5.13, picul corespunzător electrooxidării sulfitului este mai intens.

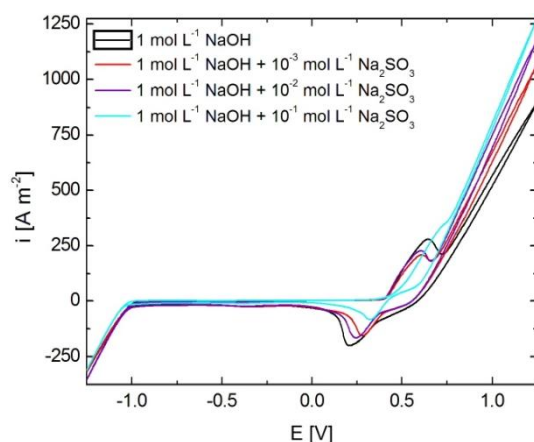


Figura 5.13. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de Na₂SO₃, viteză de scanare 50 mV s⁻¹.

Pe voltamogramele ciclice înregistrate cu 5 mV s⁻¹, prezentate în Figura 5.14, se observă doar picul de oxidare a ionilor SO₃²⁻ pe ramura anodică și procesele de reducere a oxigenului remanent sau NiOOH pe ramura catodică. Intensitatea mult mai mică a picului catodic înregistrat pe curba corespunzătoare soluției cu cel mai mare conținut de sulfid se explică prin prezența unei concentrații mari a ionilor SO₃²⁻ la interfață, ioni care vor consuma cea mai mare parte a oxigenului generat anodic. Prin urmare, un număr foarte mic de molecule de oxigen rămân adsorbite pe suprafața electrodului.

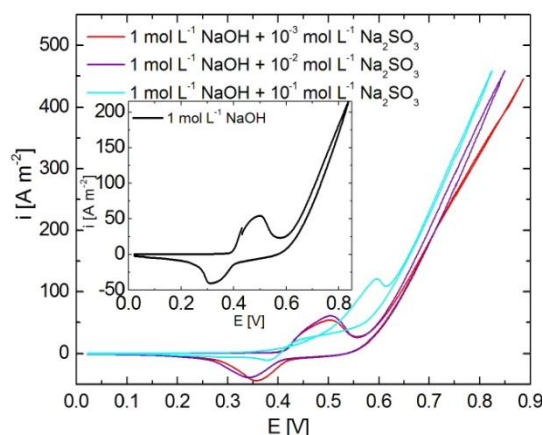


Figura 5.14. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de Na₂SO₃, viteză de scanare 5 mV s⁻¹.

b) Voltametrie liniară

Voltametria liniară a fost aplicată pentru a obține dependența densității de curent funcție de potențialul electrodului în domeniul anodic, la o viteză de scanare scăzută. Curbele înregistrate în condiții cvasi-staționare, în soluție alcalină și în prezența diferitelor concentrații de ioni SO₃²⁻, sunt prezentate în Figura 5.15.

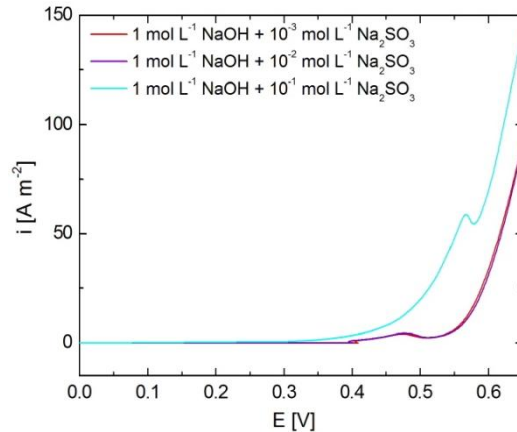


Figura 5.15. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în soluție alcalină cu diferite concentrații de Na_2SO_3 , viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Analiza acestor voltamograme liniare a relevat intervalul de potențial specific procesului de oxidare a ionilor SO_3^{2-} pe electrodul $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în funcție de concentrația sulfitului. Parametrii cinetici (coeficientul de transfer α și densitatea curentului de schimb i_0) pentru oxidarea electrochimică a ionilor sulfit la sulfat în soluție alcalină pe electrodul testat au fost calculați pentru electrolitul cu cea mai mare concentrație de sulfit, folosind metoda Tafel. Panta Tafel obținută este prezentată în Figura 5.16, iar parametrii cinetici determinați sunt prezentați în Tabelul 5.3.

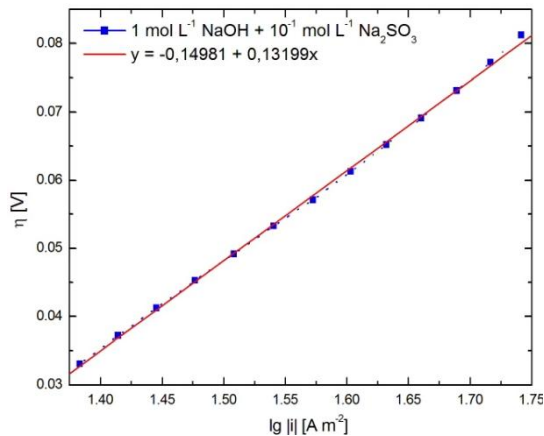


Figura 5.16. Panta Tafel pentru oxidarea sulfitului pe electrod de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în soluție alcalină cu concentrații diferite de Na_2SO_3 .

Valorile coeficientului de transfer α și pantei anodice b indică un proces de transfer de sarcină cu un electron. Valoarea ridicată obținută pentru densitatea curentului de schimb este caracteristică proceselor rapide de transfer de sarcină. Prin urmare, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea de oxigen atomic este controlată prin etapa de transfer de sarcină.

Tabelul 5.3. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	<i>b</i> [mV dec ⁻¹]	<i>α</i>	<i>i</i> ₀ [A m ⁻²]
10 ⁻¹	132	0,45	3,11

c) Studii cronoamperometrice

Măsurătorile cronoamperometrice și cronocoulometrice au avut ca punct de plecare curbele prezentate în Figura 5.15. Astfel, s-au ales cinci valori de potențial corespunzătoare platoului de oxidare a sulfitilor pentru măsurătorile cronoamperometrice: 0,45, 0,50, 0,55, 0,60 și 0,65 V. Primele patru valori corespund oxidării sulfitului în soluții alcaline, iar ultima este atribuită reacției de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului. În Figura 5.17a sunt prezentate comparativ rezultatele obținute pentru 60 de minute de oxidare a sulfitului pe electrodul de lucru în soluții alcaline cu diferite concentrații de ioni de sulfit la +0,55 V.

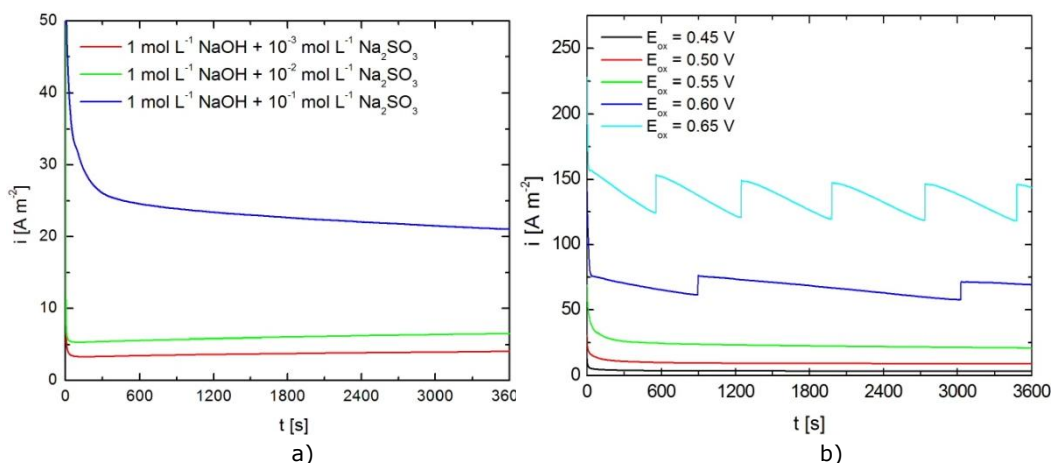


Figura 5.17. Curbele cronoamperometrice pentru electrod de Ni_{sk}-PtNPs în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la +0,55 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

În Figura 5.17b sunt prezentate cronoamperogramele înregistrate pe electrodul Ni_{sk}-PtNPs în soluția cu cel mai mare conținut de sulfit, la toate cele cinci valori de potențial la care au fost efectuate experimentele.

Pe baza graficelor obținute, putem concluziona că intervalul de potențial în care are loc doar oxidarea anodică a ionilor SO₃²⁻ depinde de concentrația de Na₂SO₃ adăugată în soluție. Pentru concentrații reduse de sulfit (10⁻³ și 10⁻² mol L⁻¹), potențialul maxim pentru oxidarea sulfitului este de aproximativ + 0,55 V. La concentrații mai mari de sulfit (10⁻¹ mol L⁻¹), valoarea potențialului limită crește la +0,60 V.

Având în vedere forma curbelor curent-timp înregistrate la potențiale mai pozitive, putem spune că în acest caz pe suprafața electrodului au loc simultan ambele procese de oxidare, oxidarea ionilor SO₃²⁻ și OER. Curba trasată la +0,65 V (Figura 5.17b) este specifică reacției de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de lucru.

Valorile densităților de curent caracteristice procesului de electrooxidare a sulfitului în soluții alcaline pe acest tip de electrozi sunt influențate semnificativ, atât de valoarea potențialului la care este condus procesul, cât și de concentrația de sulfit în electrolit. Se poate observa că valorile densităților de curent înregistrate pentru toate soluțiile de testare utilizate în studiile experimentale cresc odată cu creșterea cantității de sulfit adăugat în electrolit.

Corelând aceste valori cu datele voltametrice ciclice și liniare când potențialul caracteristic OER este deplasat la valori negative, concluzionăm că o creștere a concentrației ionilor de sulfit în soluția alcalină are ca efect accelerarea primei etape din mecanismul OER.

d) Studii cronocoulometrice

Datele cronocoulometrice au fost înregistrate pe electrozodul $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în soluții alcaline cu conținut de Na_2SO_3 , măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor sulfit în intervalul de potențial caracteristic pentru fiecare concentrație de Na_2SO_3 adăugată, când singurul proces care are loc la interfață este oxidarea ionilor de SO_3^{2-} .

Pe baza rezultatelor cronocoulometrice, folosind legile lui Faraday, a fost posibil să se evalueze numărul de moli de sulfit modificați în reacția anodică (δ) și gradul de transformare electrochimică sulfit în sulfat (r) [264]. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.18b în funcție de timp și de valorile de potențial, pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sulfit adăugat în soluție alcalină, cea mai mare concentrație utilizată în acest studiu. Figura 5.18a prezintă variația gradului de transformare a sulfitului în oxidarea anodică în funcție de timp și concentrația ionilor sulfit adăugat, procesul electrochimic a fost efectuat la + 0,55 V. Cel mai mare grad de transformare s-au obținut pentru soluția cu cel mai mic conținut de sulfit.

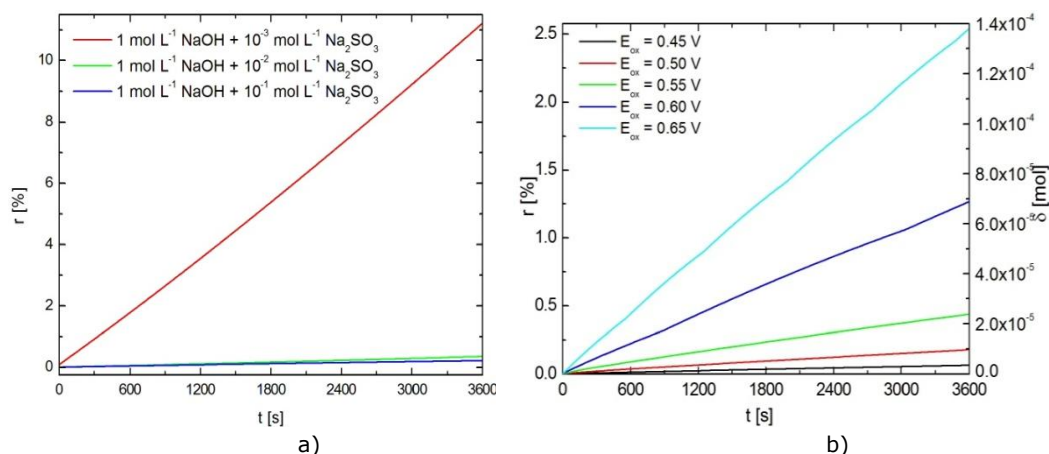


Figura 5.18. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrod de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la +0,55 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

e) Studii cronopotentiometrice

Măsurătorile cronopotentiometrice la curent zero au fost efectuate pe electrozodul de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNPs}$ în soluții cu conținut de Na_2SO_3 înainte și după oxidarea electrochimică a sulfitului prin cronoamperometrie la valoarea potențialului maxim

timp de 60 de minute. În măsurătorile cronopotențimetrice, s-au ales intervale de timp de 30 și 120 de minute pentru a urmări variația OCP înainte și după efectuarea experimentelor de oxidare. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 5.19 pentru toate concentrațiile de sulfid adăugate în soluție alcalină.

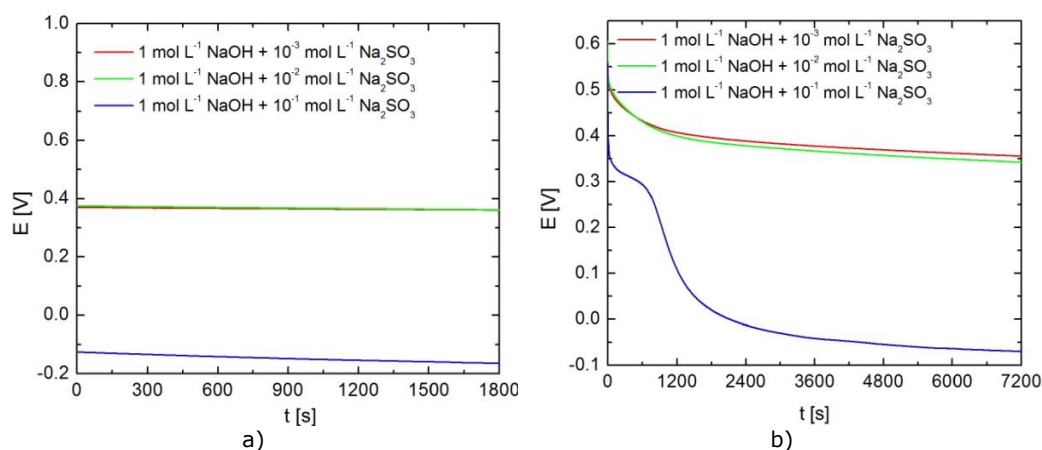


Figura 5.19. Curbe cronopotențimetrice pentru electrooxidarea sulfidului pe electrod de Ni_{sk}-PtNP_s în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfid înainte (a) și după oxidare (b).

Se poate observa că valorile E_{OCP} înainte și după oxidare nu prezintă modificări semnificative, ceea ce înseamnă că în soluțiile de testare a fost furnizată o concentrație de ioni sulfid suficient de mare pentru a evidenția procesele care au loc la interfața electrod/ electrolit. Forma curbelor potențial-timp înregistrate după oxidarea sulfidului arată o scădere constantă a potențialului în primele 1800 s, cauzată în principal de absența ionilor de sulfid în imediata apropiere a interfeței. În timp ce soluția este omogenizată prin migrarea/ difuzia ionilor de sulfid din cea mai mare parte a soluției la electrod, valoarea potențialului se stabilizează.

f) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pe baza voltamogramelor liniare și a rezultatelor cronoamperometrice, spectrele de impedanță electrochimică au fost înregistrate pe electrodul de Ni_{sk}-PtNPs la valori de potențial specifice pentru oxidarea ionilor sulfid în soluție alcalină. La alegerea valorilor potențialului s-a ținut cont de concentrația de sulfid din soluție. Pentru concentrații mai mici (10^{-3} și 10^{-2} mol L⁻¹) se efectuează patru măsurători EIS la patru valori ale potențialului: 0,40, 0,45, 0,50 și 0,55 V, iar pentru soluția cu conținut mai mare de sulfid (10^{-1} mol L⁻¹), s-a inclus și valoarea de potențial de 0,60 V. Rezultatele obținute sunt redată sub forma reprezentărilor în plan complex a impedanței (diagramele Nyquist) din Figura 5.20.

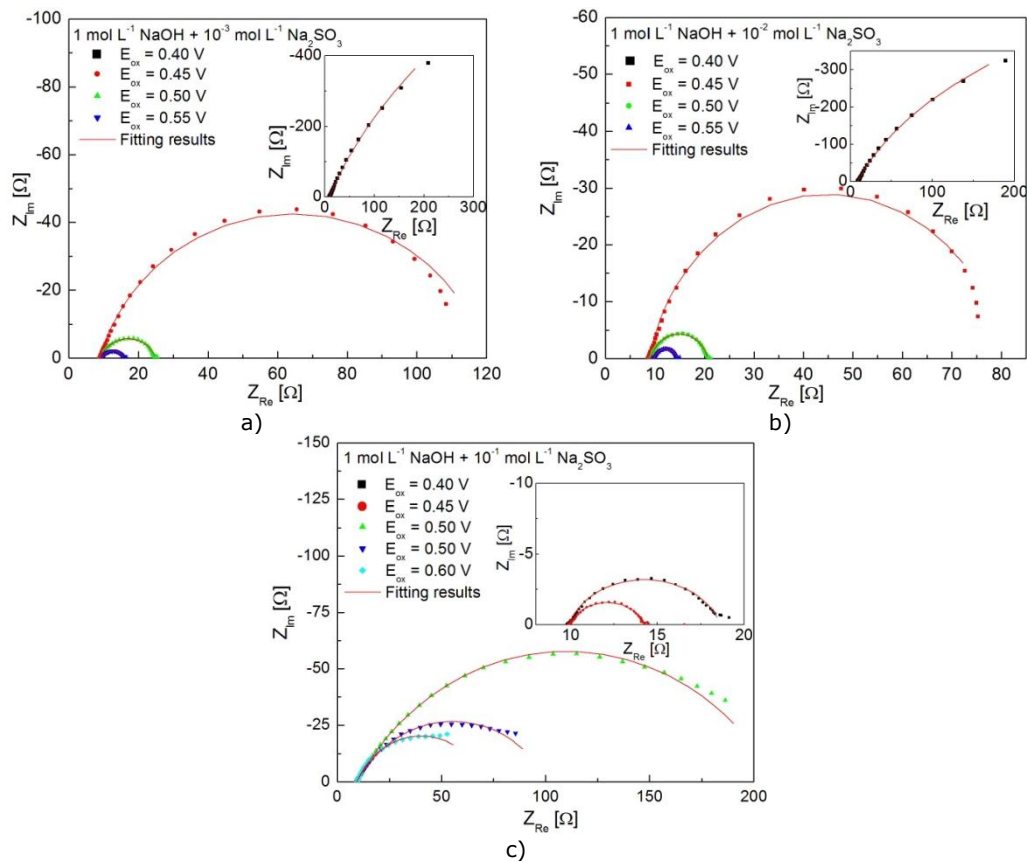


Figura 5.20. Diagrame Nyquist înregistrate pentru electrooxidarea sulfitei pe electrod de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNP}_s$ în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ cu: 10^{-3} (a), 10^{-2} (b) și 10^{-1} (c), la diferite valori ale potențialului.

Diagramele Nyquist constau dintr-un semicerc care confirmă faptul că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină.

Pentru a descrie procesul de oxidare a ionilor SO_3^{2-} , datele experimentale de impedanță au fost modelate pe baza circuitului electric echivalent prezentat în Figura 5.21, utilizând o procedură de regresie neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate (CNLS).

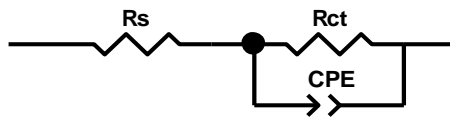


Figura 5.21. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitei în soluție alcalină pe electrod de $\text{Ni}_{\text{sk}}\text{-PtNP}_s$.

Rezultatele modelării sunt prezentate ca linie continuă în Figura 5.20, iar valorile corespunzătoare ale elementelor circuitului sunt date în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitei pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs în mediu alcalin.

Na ₂ SO ₃ conc. [mol L ⁻¹]	E [V]	R _s [Ω cm ²]	T · 10 ² [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n	R _{ct} [Ω cm ²]	C _{dl} · 10 ² [F cm ⁻²]	Chi ² · 10 ²
10 ⁻³	0,40	8,75	2,75	0,85	2488	5,54	2,01
	0,45	8,72	2,13	0,86	111	2,13	0,72
	0,50	9,03	1,97	0,82	15,7	1,23	0,11
	0,55	9,66	1,65	0,79	6,1	0,73	0,14
10 ⁻²	0,40	8,93	2,24	0,82	1443	5,18	1,25
	0,45	8,89	1,85	0,83	72,2	2,29	0,61
	0,50	9,10	1,69	0,81	11,6	1,41	0,11
	0,55	9,58	1,41	0,79	4,9	0,83	0,06
10 ⁻¹	0,40	9,26	1,42	0,80	201	5,17	1,06
	0,45	9,34	0,95	0,78	92	3,70	0,95
	0,50	9,41	0,85	0,74	61,3	1,35	0,71
	0,55	9,88	0,32	0,68	8,8	0,15	0,14
	0,60	9,96	0,23	0,66	4,3	0,17	0,09

Analizând rezultatele din Tabelul 5.4, se poate observa că valorile R_{ct} scad odată cu creșterea potențialului și a concentrației de sulfite, indicând faptul că electrooxidarea sulfitei are loc cu o viteză mai mare. De asemenea, au fost calculate valorile pentru capacitatea dublu strat (C_{dl}).

Valorile C_{dl} sunt cu aproape 4 ordine de mărime mai mari decât cele pentru Ni-PtNPs, întrucât gradul de acoperire a suprafeței Ni_{sk}-PtNPs cu ioni sulfite adsorbiți este mai mare decât pe Ni-PtNPs.

5.3. Efectul catalitic al aliajului Pt-Co asupra oxidării sulfitei în mediu alcalin

5.3.1. Prepararea electrodului de lucru Cu/Pt-Co

Electrodul de lucru a fost obținut prin electrodepunerea Pt-Co pe un disc de cupru neted cu suprafață de 1,2 cm². Electrodepunerea aliajului catalitic de Pt-Co prin metoda electrochimică de depunere cu pulsuri de curent s-a realizat într-o soluție acidă, ionii de platină provenind din soluția de K₂PtCl₄ și ionii de cobalt din CoCl₂·6H₂O. Raportul molar dintre ionii Pt²⁺ și Co²⁺ în soluție de electrolit a fost 1:20. În soluție s-au adăugat 1 mol L⁻¹ KCl și 5·10⁻¹ mol L⁻¹ H₃BO₃ pentru a obține o conductibilitate optimă și stabilizarea pH-ului. Parametrii de depunere a curentului pulsat au fost t_{on} = 20 ms, t_{off} = 100 ms, i = 250 A m⁻² și 20000 cicluri. Acestea sunt valorile optime pentru a obține particule de catalizator din aliaj Pt-Co cu distribuție de dimensiuni în intervalul nanometric pe suportul de cupru.

Caracteristicile structurale, compoziția aliajului depus pe discul de cupru și mărimea medie a cristalitelor aliajului au fost verificate prin difracție de raze X.

În Figura 5.22 este prezentat spectrul XRD pentru aliajul Pt-Co, în care se pot observa picurile corespunzătoare cuprului (din stratul suport) și aliajului CoPt₃. Cobaltul pur nu a fost identificat în structura aliajului Pt-Co, ceea ce indică faptul că atomii de cobalt au fost încorporați în structura platinei, formând aliajul CoPt₃.

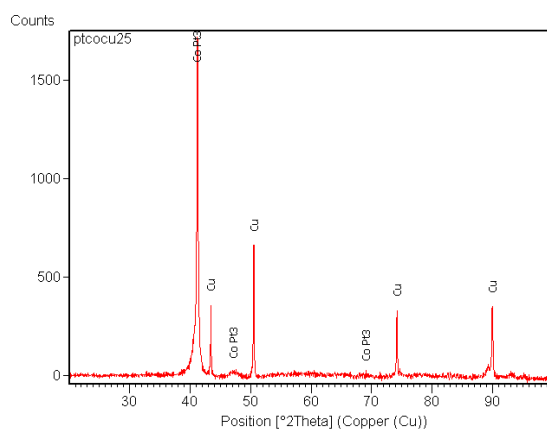


Figura 5.22. Spectru XRD al aliajului depus pe suport de cupru.

5.3.2. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

Morfologia suprafeței electrodului de lucru a fost studiată prin microscopie electronică de scanare. Figura 5.23 prezintă imaginile SEM ale electrodului Cu/ Pt-Co utilizat în studiile electrochimice.

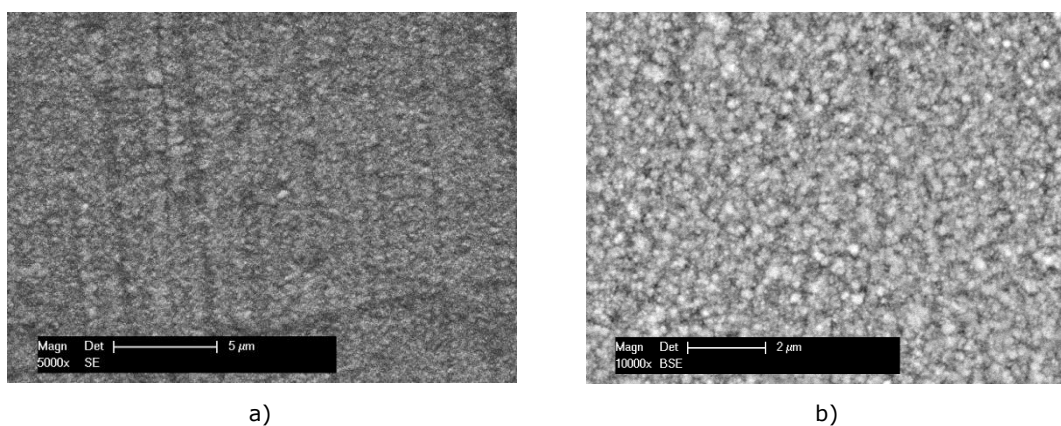


Figura 5.23. Micrografiile SEM pentru aliajul Pt-Co care a fost depus pe suport de Cu, la o densitate de curent de 25 mA cm^{-2} , 20000 cicluri.

Pe baza acestor micrografii se poate observa că pe suprafața electrodului sunt prezente aglomerări de cristalite, asigurând astfel o suprafață specifică mare.

5.3.3. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate în soluție alcalină pentru a identifica procesele care au loc la interfața metal/electrolit.

În Figura 5.24 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate pentru trei tipuri de electrozi (Pt, Cu, Cu/ Pt-Co) în prezența a 10^{-1} mol L $^{-1}$ sulfid. Voltamogramele ciclice înregistrate pe electrodul de Pt sunt prezentate și la o rezoluție mai mare decât cele pentru electrozii de Cu și Cu/ Pt-Co pentru a evidenția reacțiile electrochimice care au loc la interfața metal/ electrolit.

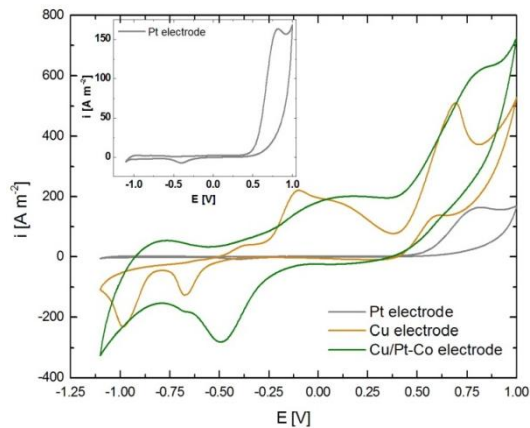


Figura 5.24. Voltamograme ciclice înregistrate pe diferiți electrozi în soluție alcalină în prezență de 10^{-1} mol L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_3$, viteză de scanare 500 mV s $^{-1}$.

Pe curbele înregistrate pentru electrozii care conțin cupru (Cu și Cu/ Pt-Co) se poate observa apariția unui pic la aproximativ $-0,25 \div +0,25$ V corespunzând procesului de oxidare a cuprului. La polarizare anodică avansată, pe cei trei electrozi, picul specific oxidării ionilor de sulfid apare la $+0,50 \div +0,75$ V. La polarizarea catodică avansată, se poate observa că are loc doar reacția de degajare a hidrogenului (HER).

În Figura 5.25 sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate pe electrod de Cu/ Pt-Co în soluție alcalină cu și fără sulfid.

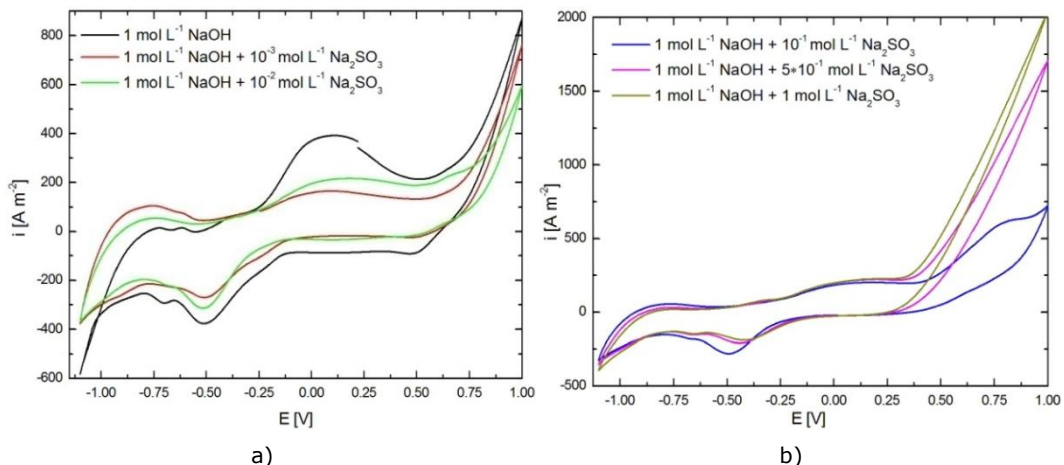


Figura 5.25. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Cu/ Pt-Co în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de Na $_2$ SO $_3$, viteză de scanare 500 mV s $^{-1}$.

Se constată că, la polarizare catodică, picul atribuit reacției de reducere a oxigenului apare doar în absența ionilor de sulfid. Acest lucru înseamnă că oxigenul format anodic a fost consumat pentru oxidarea ionilor de sulfid într-o reacție chimică.

De asemenea, la polarizare anodică, putem considera că oxidarea sulfitului are loc simultan cu formarea oxigenului atomic [246].

b) Voltametrie liniară

În Figura 5.26 sunt prezentate voltamogramele liniare pentru 3 electrozi diferiți (Pt, Cu, Cu / Pt-Co) în prezența a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$. Procesele electrochimice care au loc pe toți cei 3 electrozi au fost evidențiate prin apariția picurilor la valori diferite ale potențialului. Astfel, la aproximativ $-0,30 \text{ V}$ apare un pic ca rezultat al oxidării cuprului, iar la aproximativ $+0,40 \text{ V}$ are loc oxidarea sulfitului urmată de reacția de degajare a oxigenului (OER).

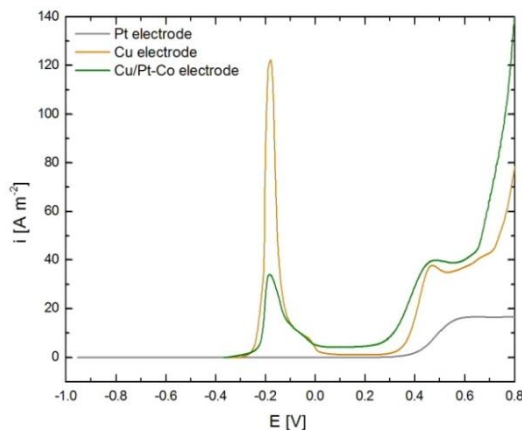


Figura 5.26. Voltamograme liniare înregistrate pe diferiți electrozi în soluție alcalină în prezență de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Analizând voltamogramele liniare înregistrate în mediu alcalin în prezența diferitelor concentrații de sulfid (Figura 5.27), se poate observa că intensitatea curentului de oxidare a sulfitului crește odată cu concentrația de sulfid adăugată în electrolit.

Acest lucru dovedește că între oxigenul atomic și sulfid are loc o reacție chimică simultan cu reacțiile electrochimice la anod. Curentul de oxidare pentru concentrații reduse de sulfid (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) este aproape inobservabil datorită unei cantități nesemnificative de ioni SO_3^{2-} la interfața metal/ electrolit.

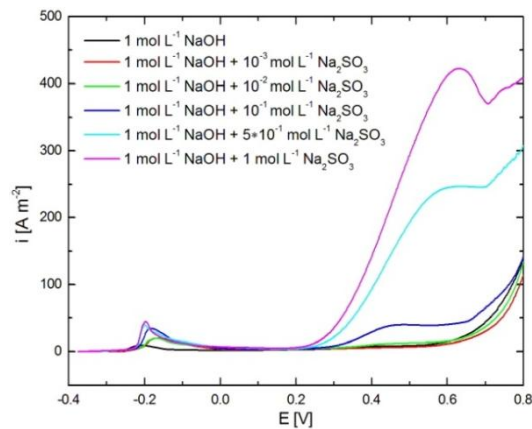


Figura 5.27. Voltomograme liniare înregistrate pe Cu/ Pt-Co în soluție alcalină fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3 , viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Pentru a determina parametrii cinetici (coeficientul de transfer α și densitatea de schimb i_0) pentru oxidarea anodică a sulfitei, a fost aplicată metoda Tafel prezentată în Figura 5.28.

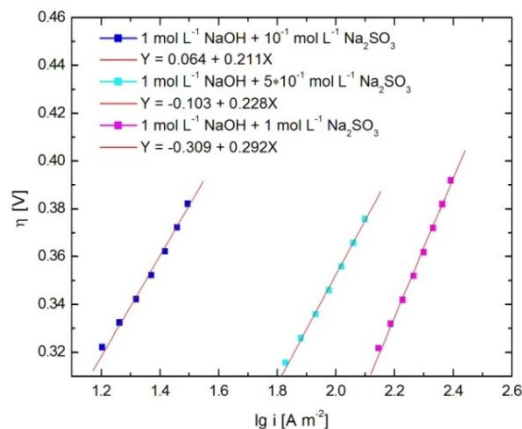


Figura 5.28. Panta Tafel pentru oxidarea sulfitei pe electrodul Cu/ Pt-Co în soluție alcalină cu concentrații diferite de Na_2SO_3 .

Parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 5.5. Valorile ridicate obținute pentru densitatea curentului de schimb sunt caracteristice proceselor rapide de transfer de sarcină. În aceste condiții, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru generarea de oxigen atomic (reacția (3.1)) controlată de etapa de transfer de sarcină. În mod similar, etapa determinantă de viteză pentru oxidarea directă a sulfitei este transferul de sarcină dat de reacția (1.41) [19,246].

În cazul concentrațiilor mai mici de sulfite (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), etapa determinantă devine difuzia ionilor de sulfite din masa soluției către electrod.

Trebuie totuși luat în considerare că valorile obținute în acest caz pentru α și i_0 sunt aparente întrucât se referă la un proces neunitar.

Tabelul 5.5. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_0 [A m^{-2}]
10^{-1}	221	0,28	0,74
$5 \cdot 10^{-1}$	228	0,26	1,57
1	292	0,20	2,88

c) Studii cronoamperometrice

Analizând voltamograme liniare din Figura 5.27, au fost alese cinci valori ale potențialului (+0,35, +0,45, +0,55, +0,65 și +0,75 V) pentru a evidenția procesele anodice care apar la interfața electrod / electrolit. Primele patru valori corespund oxidării directe / indirecte a sulfitului în soluțiile de testare, iar ultima este atribuită OER.

În Figura 5.29a sunt prezentate curbele cronoamperometrice, referitoare la oxidarea sulfitului, timp de 60 de minute, pe electrodul de lucru în soluții alcaline la diferite concentrații de sulfit, la o valoare potențială de +0,55 V.

În Figura 5.29b, variația densității de curent în timp înregistrată pe electrodul Cu/ Pt-Co în soluție alcalină care conține $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ este prezentată pentru toate cele cinci valori ale potențialului la care au fost efectuate experimentele.

Pe baza datelor cronoamperometrice, se poate observa că intervalul de potențial caracteristic pentru oxidarea SO_3^{2-} în soluție alcalină, între +0,35 și +0,65 V, nu depinde de concentrația de sulfit, iar densitatea de curent crește odată cu creșterea concentrației de sulfit. La valori mai pozitive ale potențialului, oxidarea SO_3^{2-} și OER se desfășoară simultan.

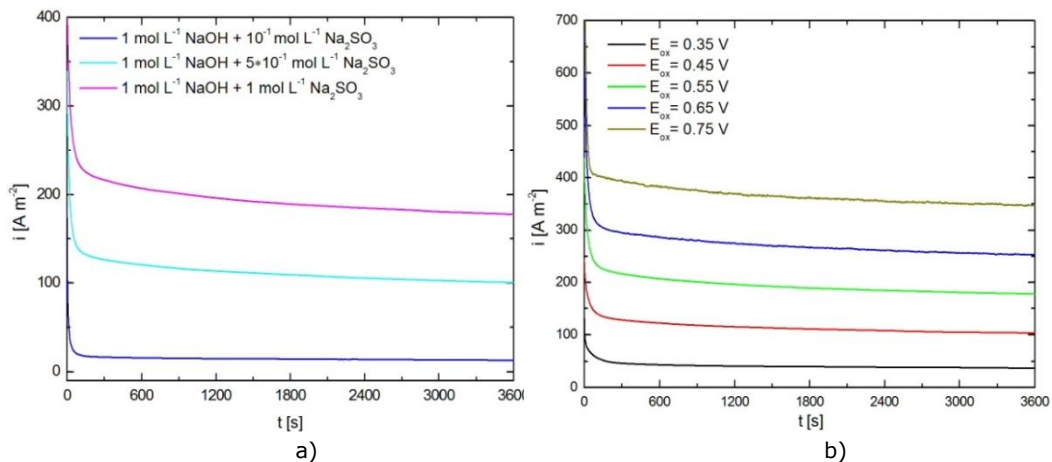


Figura 5.29. Curbele cronoamperometrice pentru electrod de Cu/ Pt-Co în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la +0,55 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Corelând aceste valori cu datele de voltametrie ciclică și liniară, se poate stabili că cantitatea de sulfit adăugată în soluții alcaline stimulează prima etapă a OER.

d) Studii cronocoulometrici

Metoda cronocoulometrică a fost aplicată pentru a determina cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor de sulfit în intervalul de potențial caracteristic pentru fiecare soluție de testare.

Figura 5.30a prezintă gradul de transformare a sulfitului de-a lungul oxidării anodice funcție de timp și de concentrația de sulfit, când procesul electrochimic se desfășoară la +0,55 V. Concentrația de sulfit este invers proporțională cu gradul de transformare, deci valoarea cea mai mare a gradului de transformare a fost obținută pentru soluția de electrolit cu cel mai mic conținut de sulfit (10^{-1} mol L⁻¹).

Pe baza datelor cronocoulometrice, evaluarea numărului de moli de sulfit schimbat în reacția anodică (δ) și gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului la sulfat a fost posibilă aplicând legile lui Faraday [5]. În Figura 5.30b sunt prezentate rezultatele pentru 1 mol de sulfit adăugat în soluție alcalină la toate cele cinci valori ale potențialului.

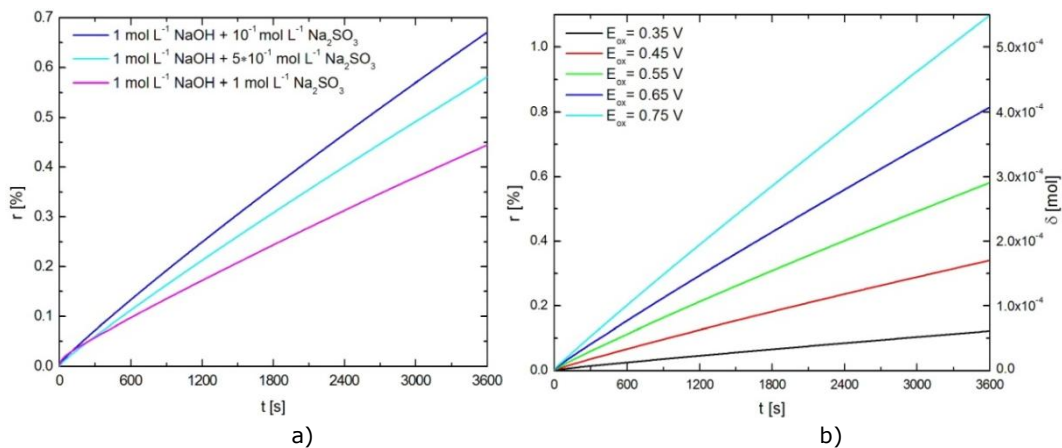


Figura 5.30. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrod de Cu/ Pt-Co în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la +0,55 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

e) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pe baza voltametriei ciclice și liniare confirmate de datele cronoamperometrice, metoda experimentală nedistructivă de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) s-a utilizat pentru a obține informații specifice oxidării sulfitului în medii alcaline pe electrozi de Cu/ Pt-Co. Datele EIS au fost înregistrate în soluții de electrolit cu concentrații de sulfit între 10^{-3} și 1 mol L⁻¹, la 4 valori ale potențialului de oxidare în intervalul +0,35 ÷ +0,65 V. Reprezentarea în plan complex a impedanței, sub forma diagramelor Nyquist și Bode (Figura 5.31) arată rezultatele obținute pentru $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L⁻¹ Na₂SO₃ adăugat în soluție alcalină și în Figura 5.32 pentru toate soluțiile de testare la aceeași valoare a potențialului de oxidare (+0,45 V).

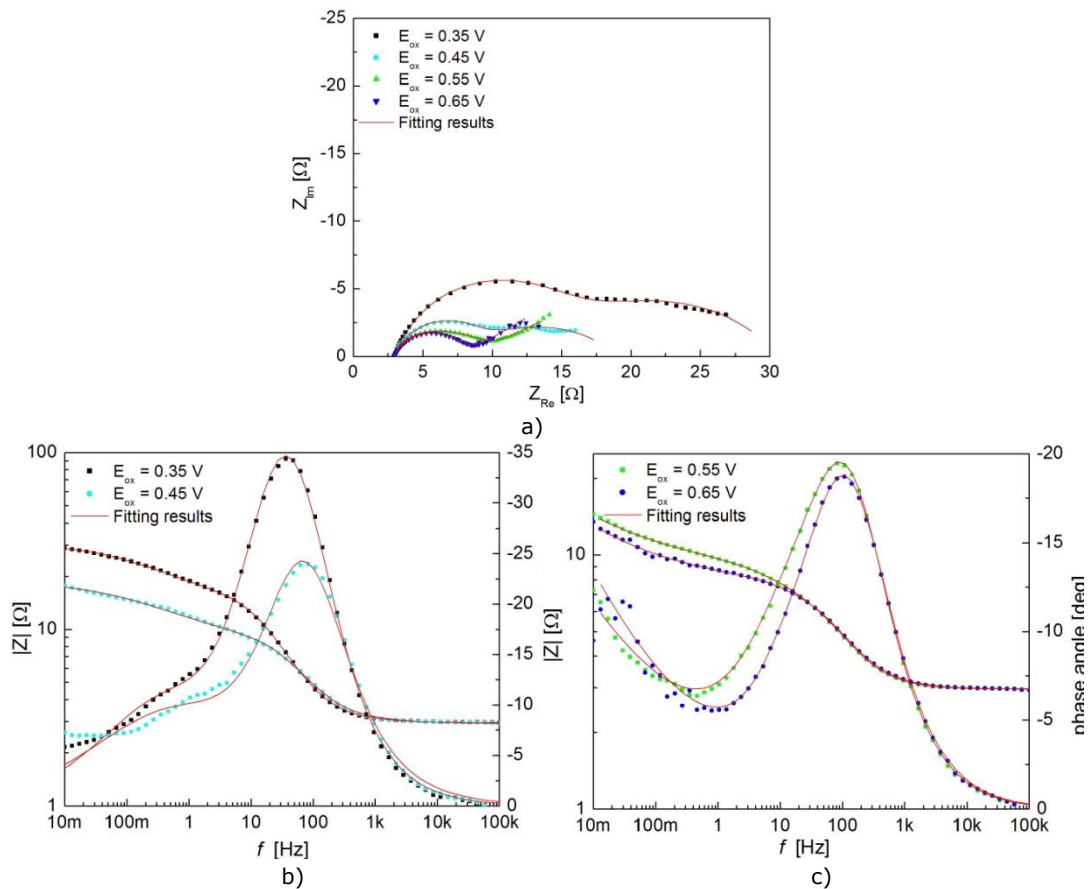


Figura 5.31. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b, c) înregistrate pentru electrooxidarea sulfitei pe electrod de Cu/ Pt-Co în 1 mol L⁻¹ NaOH + 5 · 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ la diferite valori ale potențialului.

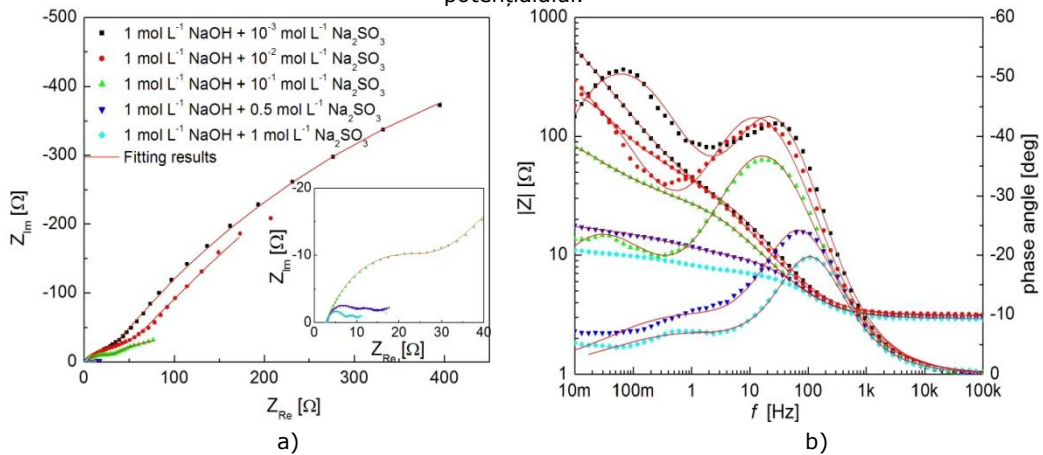


Figura 5.32. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b, c) înregistrate pentru electrooxidarea sulfitei pe electrod de Cu / Pt-Co în soluție alcalină cu diferite concentrații de Na₂SO₃, la 0,45 V.

Circuitul electric echivalent prezentat în Figura 5.33a a fost utilizat pentru a modela datele de impedanță obținute pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină cu concentrație de sulfit între 10^{-3} și 10^{-1} mol L⁻¹, în intervalul de potențial +0,35 ÷ +0,65 V. De asemenea, același CEE a fost utilizat în cazul soluțiilor mai concentrate de sulfit, $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L⁻¹, la valori ale potențialului de oxidare până la +0,45 V. Acest CEE constă într-o rezistență a soluției R_s legată în serie cu două componente paralele de tipul $CPE-R$. În primul, a fost necesar un element cu fază constantă CPE_e și rezistență R_e pentru a încadra datele de impedanță înregistrate la valorile de înaltă frecvență, care sunt atribuite unui proces de transfer de sarcină la suprafața exterioară a electrodului Cu/ Pt-Co [262,265]. În a doua conexiune, CPE_{dl} este capacitatea electrică a dublului strat folosită în locul unui condensator ideal pentru a caracteriza comportamentul catalizatorilor din aliaje cu Pt în procesul de electrooxidare, iar rezistența R_{ct} este rezistența la transfer de sarcină [262,265].

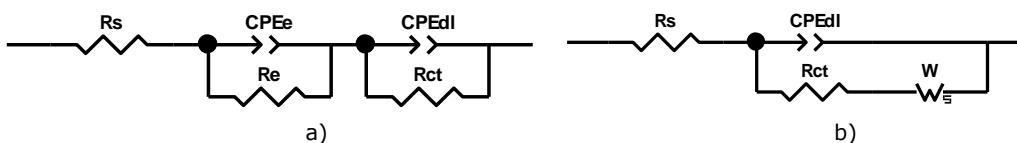


Figura 5.33. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului în soluție alcalină pe electrod de Cu/ Pt-Co.

CEE din Figura 5.33b are o singură conexiune paralelă ($CPE_{dl} (R_{ct}W_s)$) în care rezistența la transfer de sarcină R_{ct} este în serie cu un element Warburg (W_s) caracteristic difuziei ionilor de sulfit din electrolitul alcalin la suprafața electrodului Cu/ Pt-Co. Un CEE similar a fost utilizat pentru a modela datele EIS obținute pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Pt în soluție neutră [249].

Forma diagramelor Bode confirmă alegerea celor două CEE pentru procesul de oxidare a sulfitului pe acest tip de electrod, în funcție de concentrația de ioni SO_3^{2-} adăugată în electrolitul alcalin și valoarea potențialului de oxidare.

Rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Cu/ Pt-Co sunt prezentate grafic cu linie continuă în Figura 5.32 și Figura 5.33, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 5.6 și Tabelul 5.7. De asemenea, valorile capacității dublului strat (C_{dl}) au fost calculate pentru fiecare interfață electrod/electrolit studiată.

Analizând rezultatele din Tabelul 5.6 și Tabelul 5.7, se poate observa că valorile rezistenței la transfer (R_{ct}) scad semnificativ odată cu creșterea concentrației de sulfit adăugată în soluție alcalină, ceea ce indică faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare, confirmând datele voltametrice și cinetice. Pentru aceeași concentrație de sulfit folosită în studiile experimentale, valoarea rezistenței la transferul de sarcină scade odată cu creșterea polarizării, valorile minime fiind înregistrate pentru valoarea potențialului de oxidare de +0,65 V. De asemenea, s-a calculat capacitatea dublului strat (C_{dl}) și, așa cum era de așteptat, valorile acestui parametru cresc odată cu creșterea valorii potențialului anodic la care se desfășoară procesul de oxidare a ionilor de sulfit. Ordinul de mărime 10^{-3} pentru χ^2 indică o corelație foarte bună între datele experimentale EIS și valorile modelelor de CEE alese.

Tabelul 5.6. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Cu/PtCo în mediu alcalin [249].

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	E [V]	R _s [Ω cm ²]	CPE _e		R _e [Ω cm ²]	CPE _{dl}		R _{ct} [Ω cm ²]	C _{dl} ·10 ⁶ [F cm ⁻²]	Chi ² · 10 ³
			T·10 ⁵ [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n		T·10 ⁴ [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n			
10 ⁻³	0,35	3,09	3,17	0,77	24,8	1,05	0,65	1300	1,30	1,81
	0,45	3,09	2,75	0,78	22,7	0,91	0,67	1164	1,77	1,38
	0,55	3,10	2,46	0,78	21,3	0,90	0,71	837	3,16	1,59
	0,65	3,15	1,93	0,88	20,4	0,86	0,72	56,4	3,80	1,76
10 ⁻²	0,35	3,11	4,46	0,70	45,4	0,74	0,61	1179	2,88	1,76
	0,45	3,10	4,05	0,72	37,2	2,42	0,62	997	3,02	1,72
	0,55	3,13	3,27	0,74	32,7	2,39	0,63	480	3,60	1,83
	0,65	3,18	1,19	0,84	28,5	2,16	0,65	26,5	4,37	1,33
10 ⁻¹	0,35	2,94	5,50	0,69	38,3	2,00	0,66	209	5,97	0,59
	0,45	2,92	4,66	0,70	24,3	6,93	0,58	124	7,92	0,51
	0,55	2,94	3,15	0,72	21,6	6,70	0,60	85,3	1,08	0,35
	0,65	3,00	2,20	0,77	15,2	6,64	0,61	19,5	15,1	2,53
5·10 ⁻¹	0,35	2,94	2,41	0,80	12,0	9,88	0,48	15,7	2,36	0,61
	0,45	2,91	2,05	0,83	5,43	9,21	0,56	10,7	10,8	1,72
1	0,35	2,88	1,80	0,85	8,05	15,5	0,47	8,28	5,13	0,21
	0,45	2,88	1,43	0,87	3,52	13,0	0,54	5,23	23,4	0,35

Tabelul 5.7. Valori calculate ale impedanței pentru oxidarea sulfitului pe electrod de Cu/PtCo în mediu alcalin [249].

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	E [V]	R _s [Ω cm ²]	CPE _{dl}		R _{ct} [Ω cm ²]	W _R [Ω cm ²]	W _T [H cm ²]	W _p	C _{dl} ·10 ⁵ [F cm ⁻²]	Chi ² · 10 ³
			T·10 ⁴ [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	n						
5·10 ⁻¹	0,55	2,93	3,05	0,73	5,44	24,1	186	0,17	3,16	0,47
	0,65	2,95	2,68	0,75	5,06	8,58	48,9	0,37	3,44	0,67
1	0,55	2,88	3,46	0,76	3,29	22,2	245	0,26	7,84	0,70
	0,65	2,85	3,03	0,78	2,97	5,19	89,8	0,37	9,64	0,55

5.4. Concluzii

Electrozii studiați conțin o cantitate mică de platină depusă sub formă de nanoparticule și, prin urmare, au un cost redus considerabil. Efectul catalitic al noilor electrozi modificați cu nanoparticule de platină a fost studiat pentru oxidarea sulfitului în soluție alcalină, rezultatele obținute fiind încurajatoare.

Pe electrozii de Ni-PtNPs și Ni_{sk}-PtNPs s-a observat că potențialul optim pentru oxidarea sulfitului variază în funcție de concentrația sulfitului, iar procesele care au loc la interfața electrod electrolit sunt similare cu cele desfășurate pe electrodul de nichel.

Pe de altă parte, s-a constatat că pe electrodul de Cu/PtCo potențialul optim pentru oxidarea sulfitului se situează între 0,35 - 0,65 V și nu depinde de concentrația sulfitului. La polarizarea anodică avansată, procesul este influențat și de difuzia lentă a ionilor de sulfit, fapt dovedit prin apariția componentei rezistive Warburg.

Mecanismul de oxidare a sulfiților este foarte complicat, fiind realizat în mai multe etape. În intervalul de potențial studiat, procesul general este controlat prin etapa de transfer de sarcină, așa cum este confirmat de datele EIS. Se observă că valorile obținute pentru α și i_0 sunt semnificative, în timp ce oxidarea directă a sulfitului la sulfat poate avea loc concomitent cu formarea oxigenului atomic adsorbit. Valoarea semnificativă a curentului de schimb i_0 evidențiază un efect catalitic ridicat al celor trei electrozi testați pentru oxidarea sulfitului.

6. STUDIUL OXIDĂRII ELECTROCHIMICE A SULFITULUI PE GRAFIT ÎN MEDIU ALCALIN

6.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

Morfologia suprafeței electrodului de grafit a fost investigată prin microscopie electronică de scanare. În Figura 6.1 sunt prezentate imaginile SEM obținute pentru electrodul de lucru înainte și după efectuarea oxidării electrochimice avansate în soluție alcalină.

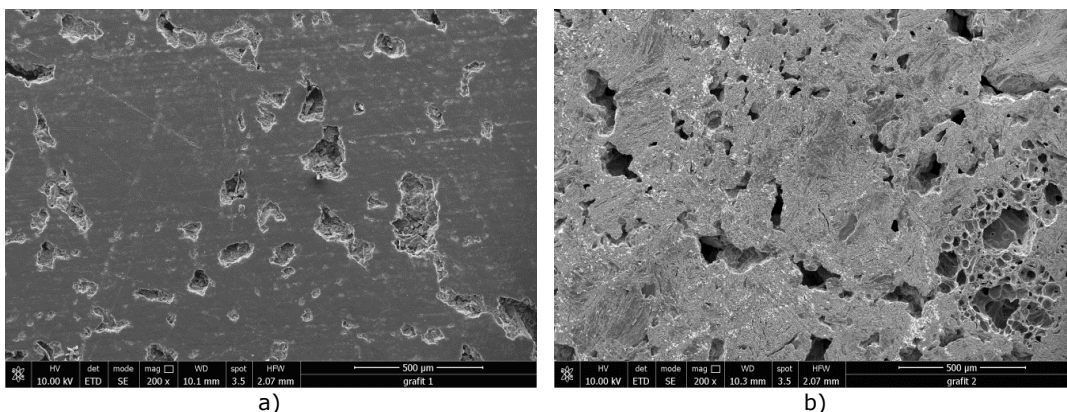


Figura 6.1. Imagini SEM ale electrodului de grafit înainte (a) și după (b) oxidarea sulfidului, mărire 200X [250].

După cum se poate observa, suprafața inițială a electrodului de grafit prezintă doar mici defecte provenite din procesul de finisare. Modificările care apar pe suprafața electrodului după efectuarea experimentelor electrochimice sunt probabil datorate formării ionilor carbonat la potențiale anodice avansate. Chiar dacă viteza de formare a ionilor carbonat este redusă, efectul asupra morfologiei electrodului de grafit este semnificativ. În timp, creșterea suprafeței specifice este favorabilă oxidării sulfidului, însă, după o electroliză mai îndelungată, electrodul de grafit ar trebui înlocuit.

6.2. Studii electrochimice

Experimentele electrochimice au fost efectuate pe electrod de grafit cu suprafață activă de $0,8 \text{ cm}^2$, în soluție alcalină ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$), în absența și prezența diferitelor concentrații de sulfid (10^{-3} , 10^{-2} și $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).

a) Voltametrie ciclică

Procesele care au loc la interfața electrod/electrolit au fost identificate prin voltametrie ciclică. Curbele ciclice au fost înregistrate la diferite viteze de scanare, în 1 mol L^{-1} NaOH, în absența și prezența sulfitului de sodiu, la următoarele concentrații: 10^{-3} , 10^{-2} , respectiv $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Primul ciclu a fost înregistrat după 5 minute de condiționare a electrodului de lucru la potențialul de circuit deschis.

Voltamogramele prezentate în Figura 6.2 indică faptul că, la polarizare anodică a electrodului de lucru, oxidarea ionilor sulfit are loc concomitent cu formarea oxigenului. Aceste procese sunt însoțite și de transformarea anodică pe care o suferă suprafața grafitului.

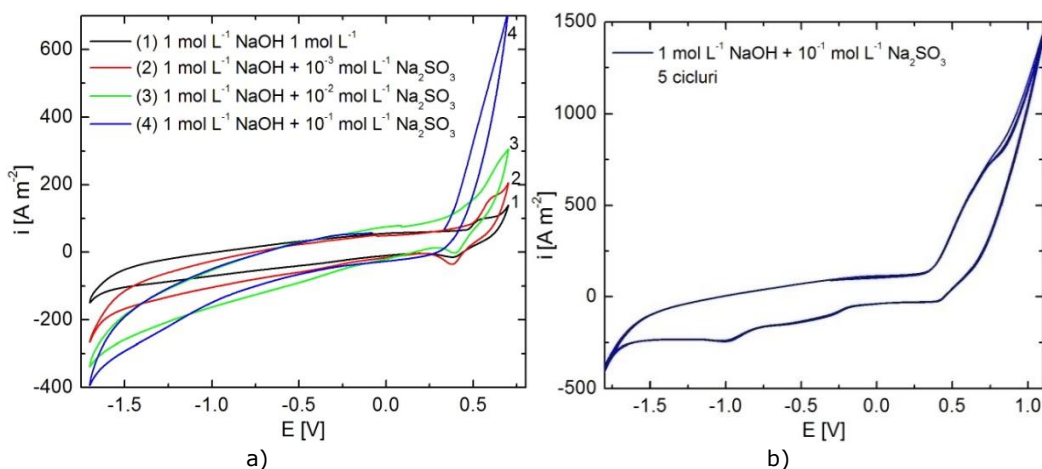


Figura 6.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în 1 mol L^{-1} NaOH fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3 , viteză de scanare 500 mV s^{-1} .

La baleierea potențialului în sens invers apare un pic catodic independent de prezența sulfitului, în intervalul $+0,38 \div +0,4 \text{ V}$. Ținând cont de faptul că acest efect nu este prezent pe platină, acest pic este atribuit reducerii grupelor funcționale oxigenate de pe suprafața electrodului de grafit [19,266]. Pe baza formei și înălțimii relativ neschimbată în prezența sulfitului, se poate concluziona că oxidarea sulfitului este un proces ireversibil. La polarizare catodică avansată are loc HER.

Pe ramura anodică, în absența sulfitului apare un curent limită la aproximativ $+0,5 \text{ V}$, care este atribuit formării oxigenului atomic adsorbit.

La adăugarea unor concentrații mici de sulfit, curentul anodic limită crește proporțional cu concentrația de sulfit (curbele 2 și 3), ceea ce înseamnă că sulfitul reacționează cu oxigenul atomic adsorbit pe suprafața grafitului. Îndepărtarea continuă a oxigenului adsorbit de pe suprafața electrodului stimulează reacția de formare a acestuia, și ca urmare crește curentul limită. Așadar, se poate concluziona că, la concentrații scăzute (10^{-3} și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), oxidarea anodică a ionilor sulfit în soluție alcalină este mediată de oxigenul adsorbit, contrar rezultatelor din literatura de specialitate [93]. În schimb, la concentrații mai mari de sulfit ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), picul anodic corespunzător formării oxigenului atomic adsorbit nu mai este observat. În acest caz, datorită accesului facil al ionilor de sulfit la suprafața electrodului, oxidarea mediată de oxigen are loc concomitent cu oxidarea directă a sulfitului, în conformitate cu mecanismul propus de Lu și colaboratorii săi [93]. În Figura 6.2b este evidențiat faptul că la potențiale anodice mai mari are loc OER.

Un număr mare de scanări (25 scanări) au fost trasate pentru regiunea anodică cu scopul de a obține mai multe informații despre oxidarea anodică a sulfitului în timp. Pe baza voltamogramelor ciclice prezentate în Figura 6.3 se poate observa o reducere semnificativă a densității de curent limită pe măsură ce numărul de cicluri crește.

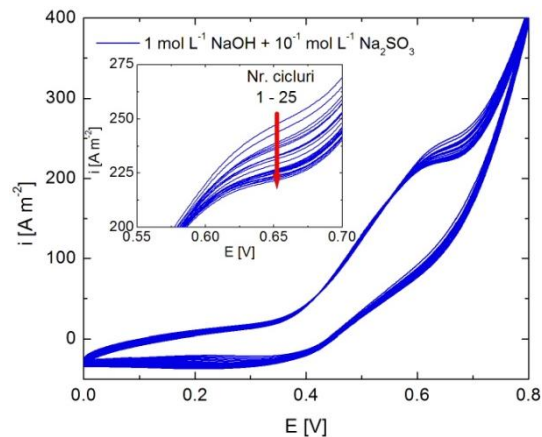


Figura 6.3. Voltamograme ciclice (25 scanări pe ramura anodică) înregistrate pe electrod de grafit în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, viteză de scanare 100 mV s^{-1} .
Inserție: evoluția densității de curent limită funcție de numărul de cicluri.

Conform datelor obținute, densitatea de curent limită scade cu aproximativ 13% de la 245 A m^{-2} (scanarea 1) la 215 A m^{-2} (scanarea 25). Acest comportament poate fi explicat prin degradarea continuă a suprafeței de grafit în timp și umplerea porilor de pe suprafața anodului cu oxigen, ceea ce conduce la reducerea suprafeței active a electrodului.

b) Voltametrie liniară

Voltamograme liniare obținute la viteză de polarizare scăzută (1 mV s^{-1}), prezentate în Figura 6.4, au fost folosite pentru releva intervalul de potențial caracteristic oxidării sulfitului și pentru a calcula parametrii cinetici.

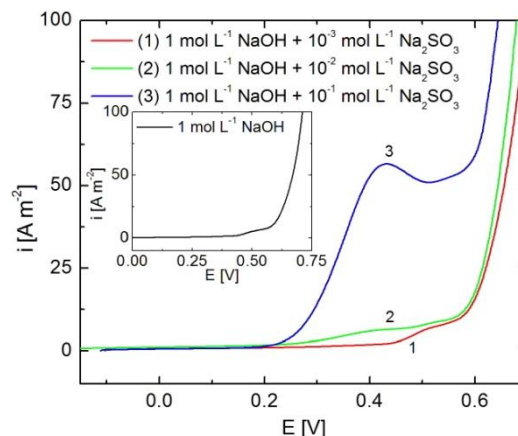


Figura 6.4. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de grafit în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$

fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3 , viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Datele obținute până acum au indicat că, la concentrații mari de sulfid, oxidarea directă a sulfidului are loc concomitent cu formarea oxigenului atomic adsorbit pe suprafața electrodului de grafit. Întrucât oxigenul atomic format pe grafit este consumat în întregime pentru oxidarea sulfidului, se poate considera că, curentul care traversează anodul este utilizat doar pentru oxidarea sulfidului la sulfat [250].

Dependența suprapotențialului anodic η de logaritmul curentului $\lg i$ (panta Tafel) pentru soluția alcalină cu $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ este redată în Figura 6.5, iar parametrii cinetici determinați sunt prezentați în Tabelul 6.1.

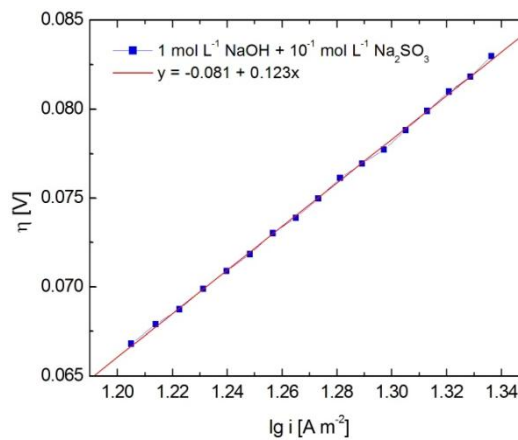


Figura 6.5. Panta Tafel pentru oxidarea sulfidului pe electrod de grafit în soluție alcalină cu $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$.

Parametrii cinetici pentru procesul de oxidare a sulfidului au fost determinați prin metoda pantei Tafel pe domeniul de potențial în care procesul de electrod este controlat de etapa de transfer de sarcină.

Valoarea calculată a pantei Tafel este apropiată de valoarea teoretică pentru un proces monoelectronic, iar coeficientul de transfer anodic α este aproape de 0,5. Valoarea mare a densității curentului de schimb este caracteristică proceselor rapide de transfer de sarcină.

Tabelul 6.1. Parametrii cinetici pentru $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sulfid în soluție alcalină.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_0 [A m^{-2}]
10^{-1}	123	0,48	1,9

În aceste condiții, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru formarea oxigenului atomic este procesul de transfer de sarcină care conduce la formarea radicalului HO^\cdot adsorbit pe grafit, conform reacției (5.1) [19].

Etapa determinantă de viteză a oxidării directe a sulfidului este transferul de sarcină dat de ecuația (1.41).

c) Studii cronoamperometrice

Pornind de la datele obținute prin voltametrie liniară, au fost alese șase valori ale treptelor de potențial (0,25, 0,35, 0,45, 0,55, 0,65 și 0,75 V) pentru trasarea curbelor cronoamperometrice, prezentate în Figura 6.6.

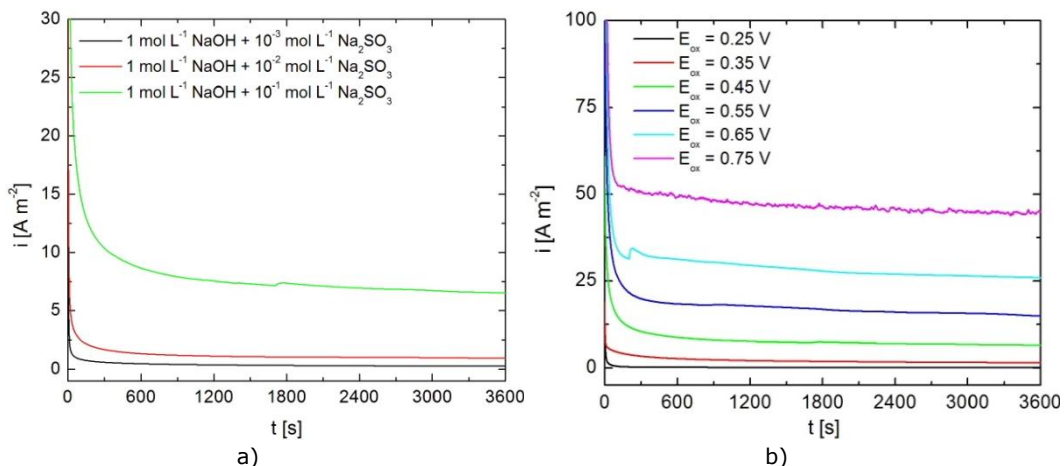


Figura 6.6. Curbele cronoamperometrice pentru electrod de grafit în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfite la +0,45 V (a) și în 1 mol L⁻¹ NaOH + 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Pe curbele cronoamperometrice obținute pentru primele 5 valori de potențial nu se observă variații majore a rezistenței soluției, însă ultima curbă (trasată la 0,75 V) prezintă asperități evidente, ceea ce indică desfășurarea reacției de degajare a oxigenului. Deci, numai pentru primele cinci valori ale potențialului de electrod se poate admite că întreaga cantitate de electricitate care traversează electrodul este utilizată exclusiv pentru oxidarea sulfitei la sulfat.

Curbele cronoamperometrice pentru concentrații de sulfite de 10⁻² și 10⁻³ mol L⁻¹ arată faptul că potențialul la care începe să se desfășoare reacția de degajare a oxigenului scade odată cu reducerea concentrației de sulfite.

d) Studii cronocoulometrice

Curbele cronoamperometrice obținute pentru concentrații diferite de sulfite, la potențialele la care doar procesul studiat are loc, au fost integrate pentru a obține cantitatea de curent care trece prin anod.

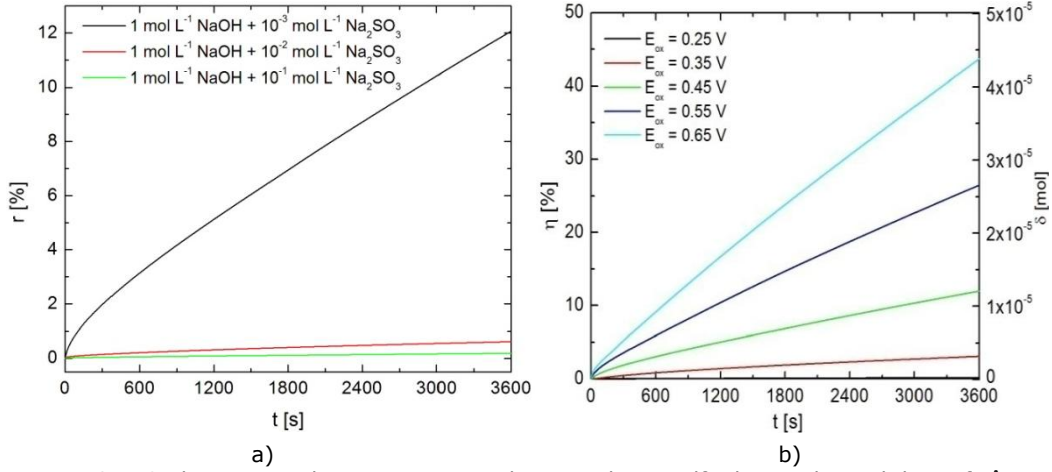
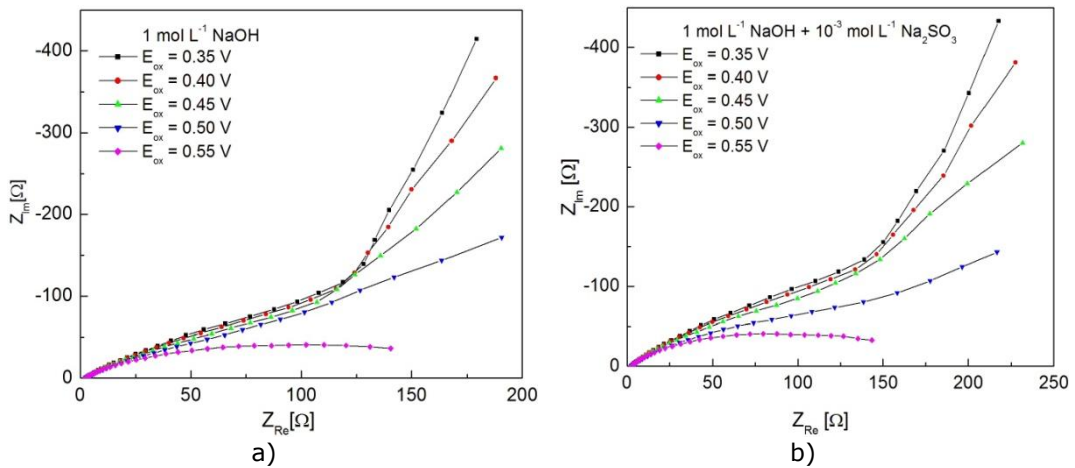


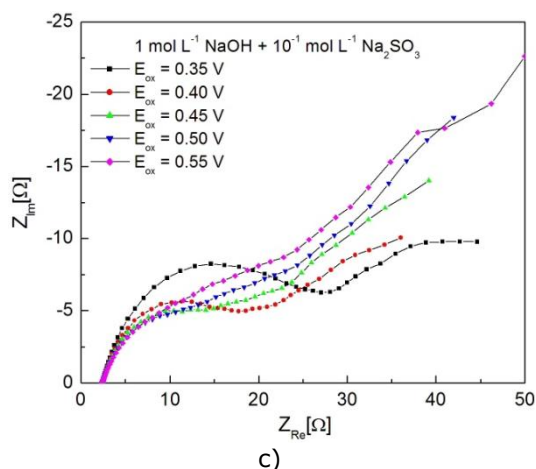
Figura 6.7. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrod de grafit în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfite, la +0,45 V (a) și în soluție de 1 mol L⁻¹ NaOH + 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃ (b).

Pe baza legilor lui Faraday, s-a calculat cantitatea de sulfite oxidată (δ) și gradul de transformare (r) a sulfitului prezent în soluție. Aceste două mărimi au fost reprezentate funcție de timpul de electroliză, Figura 6.7 prezentând curbele cronocoulometrice pentru soluția cu cel mai mare conținut de sulfite.

e) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele de impedanță electrochimică au fost înregistrate la mai multe potențiale de electrod, în domeniul +0,35 ÷ +0,50 V, pentru soluția de bază în absența și în prezența diferitelor concentrații de sulfite. Diagramele Nyquist tipice sunt prezentate în Figura 6.8.





c)
Figura 6.8. Diagrame Nyquist pentru oxidarea sulfitei pe grafit în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3 .

În absența sulfitei și în prezența concentrațiilor scăzute de sulfite, forma diagramelor în plan complex se caracterizează prin apariția unui semicerc la valori mari ale frecvenței caracteristic procesului de transfer de sarcină, urmat de difuzie la frecvențe joase, corespunzătoare formării oxigenului atomic adsorbit. În prezența unor concentrații mici de sulfite ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), diametrul semicercului de transfer de sarcină începe să scadă la potențiale mai mari datorită debutului procesului de oxidare a sulfitei. La o concentrație mare de sulfite ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), semicercul de înaltă frecvență este bine evidențiat, iar raza sa este dependentă de potențial, deci poate fi atribuit transferului de sarcină al procesului de oxidare directă. Oxidarea sulfitei pornește de la potențiale joase. Spectrele de impedanță au fost modelate pe un circuit echivalent Randles, iar impedanța reacției faradice a fost exprimată printr-o rezistență la transferul de sarcină R_{ct} și un element de difuzie Warburg. Rezultatele modelării sunt prezentate în Tabelul 6.2 [250].

Tabelul 6.2. Valori experimentale și erori standard pentru parametrii de circuit echivalent privind oxidarea sulfitei pe grafit în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ în prezența a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$.

	$E = 0,35 \text{ V}$	$E = 0,40 \text{ V}$	$E = 0,45 \text{ V}$	$E = 0,50 \text{ V}$
$R_s [\Omega \text{ cm}^2]$	2,4 (0,2%)	2,4 (0,2%)	2,4 (0,2%)	2,4 (0,2%)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}]$	0,00305 (1,4%)	0,00311 (2,0%)	0,00350 (3,0%)	0,00384 (3,7%)
n	0,78 (0,3%)	0,78 (0,4%)	0,77 (0,6%)	0,75 (0,8%)
$C_{dl} [\text{F cm}^{-2}]$	$9,13 \times 10^{-4}$	$8,56 \times 10^{-4}$	$8,26 \times 10^{-4}$	$7,81 \times 10^{-4}$
$R_{ct} [\Omega \text{ cm}^2]$	20,6 (1,4%)	12,6 (2,1%)	10,0 (3,2%)	8,7 (4,2%)
$R_d [\Omega \text{ cm}^2]$	34,4 (3,3%)	43,0 (4,4%)	69,8 (7,4%)	118,5 (30,1%)
$\tau_d [\text{s}]$	41,1 (9,6%)	107,7 (15,5%)	246,6 (25,1%)	703,8 (> 30%)
p	0,36 (2,2%)	0,32 (2,0%)	0,31 (1,8%)	0,32 (1,6%)

6.3. Concluzii

Studiile de voltametrie ciclică au arătat că, la densități de curent și concentrații de sulfit scăzute, oxidarea sulfitului este mediată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului de grafit. La concentrații mari de sulfit ($>10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), datorită accesului bun al ionilor de sulfit la suprafața electrodului, are loc oxidarea directă a sulfitului, concomitent cu oxidarea mediată. Pe de altă parte, la densități de curent semnificativ mai ridicate, în paralel cu procesele menționate mai sus, are loc OER.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel indică un proces de transfer cu un singur electron. Este de remarcat faptul că densitatea curentului de schimb are o valoare destul de ridicată, specifică pentru reacțiile rapide de transfer de electroni.

Curbele cromoamperometrice au confirmat că, la polarizare anodică avansată, oxidarea sulfitului în sulfat este însoțită de OER. Deoarece curbele cronocoulometrice, care arată dependența cantității de sulfit transformat și gradul de transformare a sulfitului în sulfat ca funcție de timpul de electroliză, sunt dependențe cvasi-liniare, se poate afirma că randamentul pentru oxidarea sulfitului este aproape 1. Ca urmare, viteza de formare a grupărilor funcționale oxigenate pe suprafața grafitului și a degajării dioxidului de carbon este redusă.

Diferite forme ale spectrelor de impedanță electrochimică au fost obținute pentru oxidarea concentrațiilor scăzute și ridicate de sulfit, în conformitate cu cele două căi de oxidare diferite propuse, oxidarea mediată și oxidarea directă a sulfitului.

7. UTILIZAREA PEROVSKIȚILOR DE TIP YCa-114 ÎN PROCESUL DE OXIDARE A SULFITULUI

7.1. Oxidarea sulfitului pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în mediu alcalin

Experimentele electrochimice au fost efectuate folosind ca electrod de lucru $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, cu suprafață activă de $0,2 \text{ cm}^2$.

7.1.1. Analiză morfologică prin microscopie electronică de scanare

Morfologia suprafeței electrodului perovskitic $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ a fost studiată prin microscopie electronică de scanare. Figura 7.1 prezintă imaginile SEM ale electrodului de lucru obținute înainte și după efectuarea studiilor electrochimice în soluție alcalină [267].

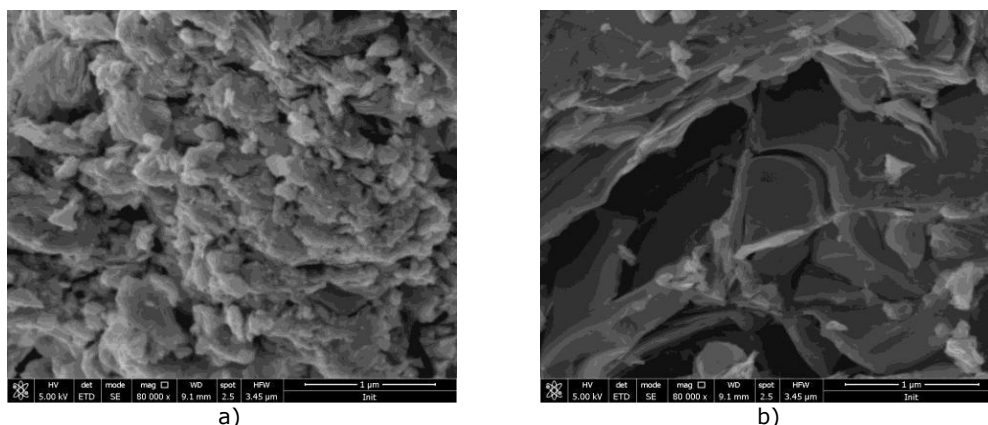


Figura 7.1. Imagini SEM înainte (a) și după (b) oxidarea sulfitului, mărire 80000X.

Dacă perovskitul este supus unei oxidări electrochimice avansate, suprafața sa este compactată. Poate ar mai trebui niște comentarii din teza lui Mircea Dan.

7.1.2. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele înregistrate pe electrodul de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ au arătat că perovskitul de cobalt stratificat acționează ca material suport inert în soluții alcaline, pentru un interval larg de potențial, unde pot fi observate doar picuri asociate cu OER, respectiv HER. Figura 7.2 arată voltamogramele ciclice înregistrate în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, pornind de la OCP.

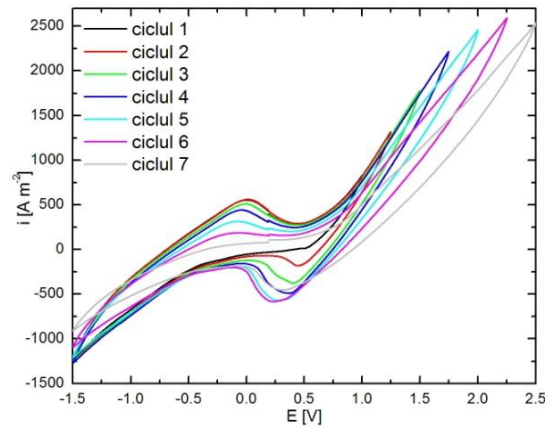


Figura 7.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, viteză de scanare 100 mV s^{-1} .

Voltamogramele ciclice înregistrate cu viteză de scanare mare pe electrodul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, în prezența diferitelor concentrații de sulfit, sunt prezentate în Figura 7.3. Analizând aceste voltamograme nu putem observa o separare a picurilor caracteristice pentru oxidarea ionilor de Co(II) din structura perovskitului, respectiv oxidarea sulfitului. În prezența sulfitului de sodiu, potențialul asociat procesului OER pe suprafața electrodului de lucru este deplasat la valori mai pozitive, iar potențialul caracteristic pentru HER este deplasat la valori mai negative.

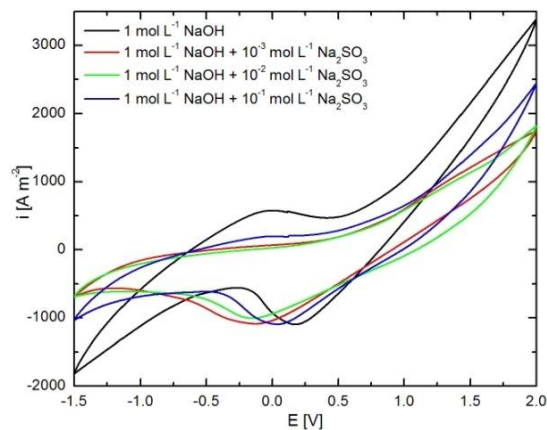


Figura 7.3. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrozii $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 500 mV s^{-1} .

Curbele obținute la viteză de scanare mai mică (Figura 7.4) nu arată modificări majore comparativ cu voltamogramele ciclice trasate la 500 mV s^{-1} .

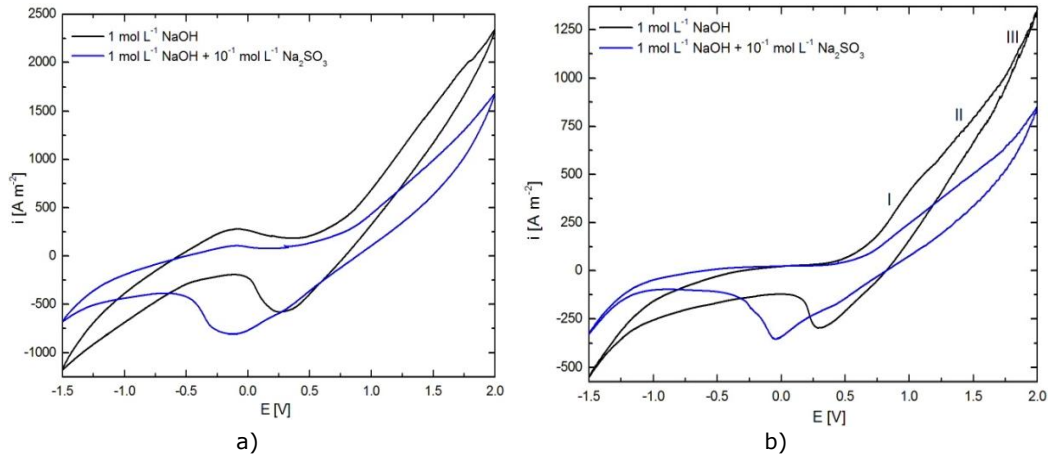


Figura 7.4. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în 1 mol L⁻¹ NaOH fără și cu 10⁻¹ mol L⁻¹ Na₂SO₃, viteză de scanare: a) 100 mV s⁻¹ și b) 10 mV s⁻¹.

Însă, scăderea vitezei de scanare până la 10 mV s⁻¹ oferă posibilitatea de a face o primă identificare a proceselor care au loc la interfața perovskit/ electrolit. Astfel, în absența sulfitei se observă un proces de oxidare, până la o valoare de aproximativ +1,0 V, urmată de OER pe suprafața electrodului de lucru. Deși, inițial, electrodul a acționat ca un sprijin pentru procesele electrochimice care apar în sistem (OER și HER), fără o contribuție eficientă la reacțiile electrodului, suprafața electrodului este activată datorită ciclurilor de oxido-reducere la care a fost supusă. Procesul de oxidare care are loc în intervalul de potențial de 0,5-1,0 V este asociat cu oxidarea Co(II)/Co(III) în structura perovskitului, ceea ce confirmă datele existente în literatura de specialitate [268]. Adăugarea unor concentrații mai mari de sulfite de sodiu în soluția de test (10⁻¹ mol L⁻¹) determină modificări asupra formei voltamogramelor ciclice în domeniul anodic, iar identificarea proceselor care apar în intervalul de potențial +0,5 ÷ +1,75 V nu este posibilă. Deși, în acest interval de potențial are loc oxidarea ionilor Co(II) și SO₃²⁻, cantitatea de electricitate care traversează interfața perovskit/ electrolit nu este suficientă pentru a se oxida ionii Co(II) și ioni SO₃²⁻ ajunși la interfață prin difuzie, prin urmare există un singur platou de oxidare comun, vizibil pe voltamogramele obținute.

Pentru identificarea intervalelor de potențial specifice celor două procese de oxidare care se desfășoară în sistemul studiat, au fost reprezentate voltamograme ciclice la diferite valori ale potențialului, între +1,0 și +2,5 V, așa cum se arată în Figura 7.5. Din analiza lor putem distinge trei regiuni:

- I - intervalul +0,5 ÷ +1,0 V este caracteristic oxidării Co(II);
- II - intervalul +1,0 și +1,75 V este specific oxidării ionilor SO₃²⁻;
- III - la valori mai mari de +1,75 V, OER începe pe electrod.

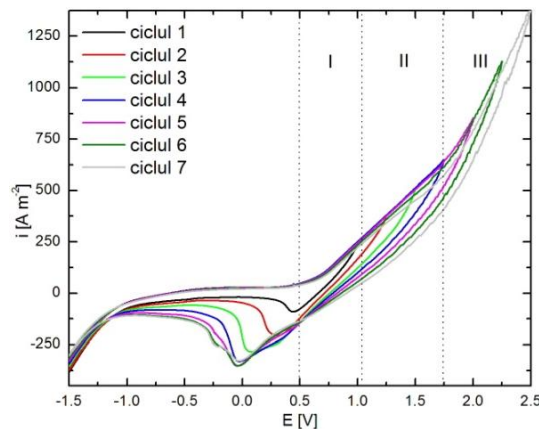


Figura 7.5. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrozii $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, viteză de scanare 10 mV s^{-1} .

b) Voltametrie liniară

Rezultatele prezentate mai sus a fost confirmate prin voltametrie liniară, în condiții cvasi-staționare (1 mV s^{-1}), curbele obținute fiind prezentate în Figura 7.6.

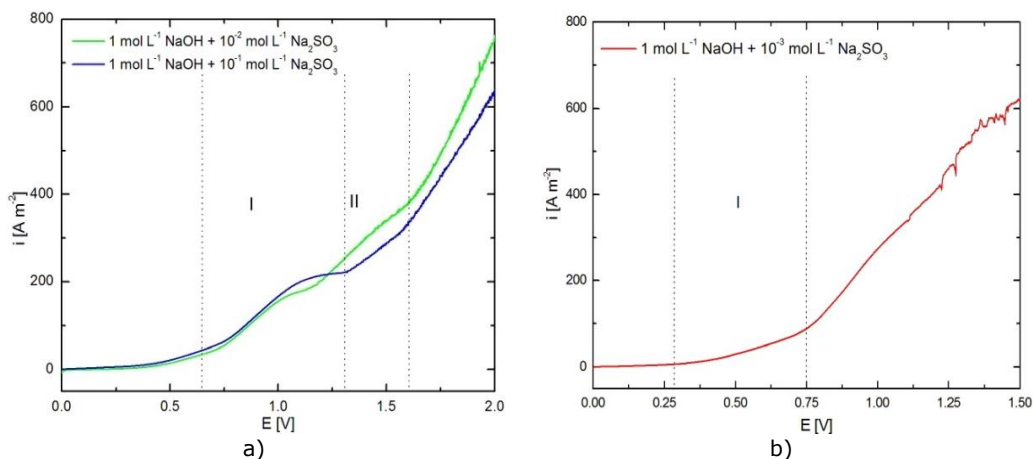


Figura 7.6. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ la diferite concentrații de sulfid, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Voltamogramele liniare au relevat intervalele de potențial specifice ambelor procese de oxidare care au loc la interfața electrod/ electrolit.

Pentru soluția cu cel mai mic conținut de sulfid nu a fost posibilă identificarea procesului de oxidare a sulfidului, singurul proces evidențiat în acest caz fiind oxidarea Co(II) la o valoare de aproximativ $+0,75 \text{ V}$. La un potențial anodic mai avansat nu este posibilă o separare între intervalul la care are loc oxidarea ionilor SO_3^{2-} și valoarea potențialului la care începe degajarea oxigenului.

Pe baza voltamogramelor liniare s-au calculat parametrii cinetici (coeficientul de transfer - α și curentul de schimb - i_0) pentru oxidarea electrochimică a sulfidului la sulfat în soluție alcalină pe electrodul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ folosind metoda pantei Tafel. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 7.1.

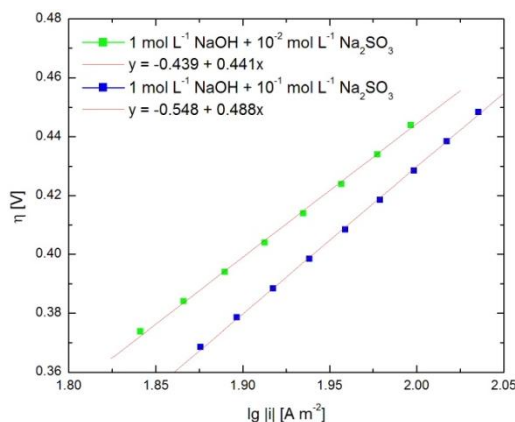


Figura 7.7. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitei pe electrod de $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ în soluție de NaOH la diferite concentrații de sulfite.

Tabelul 7.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitei în soluții alcaline.

Conc. Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	b [mV dec ⁻¹]	α	i_o [A m ⁻²]
10 ⁻²	441	0,13	2,71
10 ⁻¹	488	0,12	3,07

Corelând datele obținute până acum, putem concluda că procesul de oxidare Co(II)/Co(III) se produce în structura perovskitului în domeniul de potențial I, iar domeniul II este asociat oxidării sulfitei la sulfat pe suprafața electrodului.

7.2. Oxidarea sulfitei pe electrod de $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ în mediu neutru

7.2.1. Studii electrochimice

a) Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice înregistrate la viteza de scanare 100 mV s⁻¹, pe $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ în soluție neutră, fără și cu diferite concentrații de sulfite de sodiu, sunt prezentate în Figura 7.8. În absența ionilor de sulfite, se observă un pic anodic la o valoare a potențialului de +1 V, care este asociat cu oxidarea Co(II) la Co(III) în interiorul structurii perovskite, iar la potențiale mai avansate se desfășoară OER. În soluțiile cu conținut diferit de ioni sulfite, potențialul caracteristic pentru OER pe suprafața electrodului este deplasat la valori mai pozitive, respectiv potențialul de caracteristic pentru HER este deplasat la valori mai negative.

De asemenea, pe ramura anodică, la potențiale mai pozitive decât OCP nu se înregistrează nici un pic de oxidare suplimentar. Intensitatea picului anodic care apare în intervalul +0,50 ÷ +1,25 V scade tot mai mult cu creșterea concentrației de sulfite.

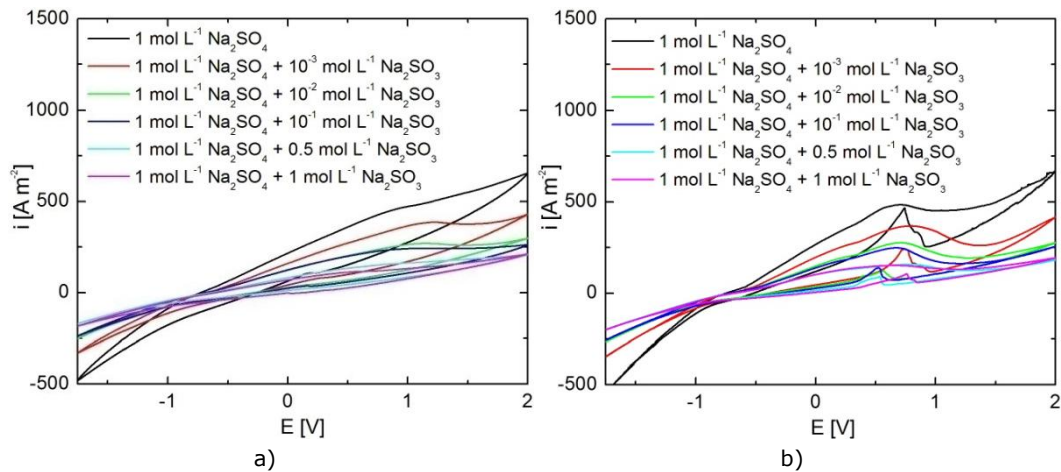
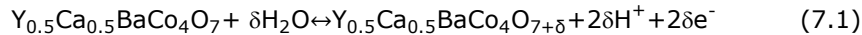


Figura 7.8. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteză de scanare 100 mV s⁻¹ (a) și 5 mV s⁻¹ (b).

Scăderea vitezei de scanare (Figura 7.8b) oferă posibilitatea de a identifica cu acuratețe intervalele de potențial corespunzătoare proceselor de oxidare care au loc pe electrod $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, Co(II) la Co(III) în interiorul perovskitului și SO₃²⁻ la SO₄²⁻ pe suprafața electrodului.

În mediul neutru, comportamentul electrochimic al perovskitului $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ poate fi descris prin reacția reversibilă (7.1).



Datorită flexibilității structurii, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ poate realiza un exces sau un deficit de ioni de oxigen (δ) în structura sa, proprietatea comună a familiei de perovskiti de cobalt stratificat 114 [268]. După etapa de preparare a electrodului, în structura electrodului $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ valoarea δ este 0 și numărul mediu de oxidare a cobaltului este +2.375, fiind prezenți atât ionii Co(II), cât și Co(III) [269].

Procesul de oxidare a sulfitului este mediat de cuplul redox Co(II)/Co(III), diminuarea conținutului de oxigen prin reducerea electrochimică în mediul neutru favorizând procesele care au loc la interfața electrod/electrolit prin scăderea numărului mediu de oxidare al cobaltului.

b) Voltametrie liniară

Voltamogramele liniare au fost înregistrate în condiții cvasi-staționare, la o viteză de scanare de 1 mV s⁻¹ (Figura 7.9).

Intervalele de potențial specifice celor două procese de oxidare care apar la interfața electrod/electrolit au fost evidențiate, distingându-se două regiuni de oxidare:

I - între -0,5 și +0,75 V are loc oxidarea Co(II) la Co(III) în interiorul structurii perovskitice și oxidarea sulfitului la sulfat pe suprafața electrodului;

II - la valori mai mari de +0,75 V se desfășoară OER pe suprafața electrodului.

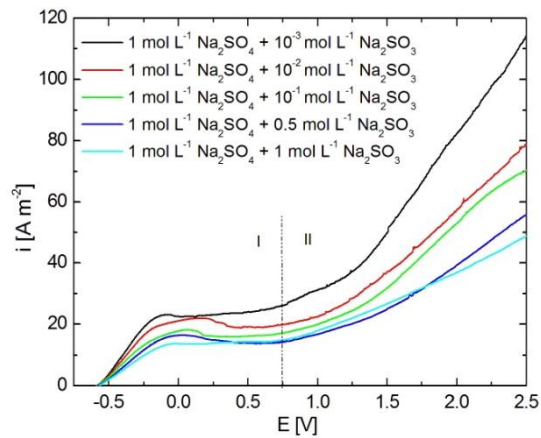


Figura 7.9. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în $1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ la diferite concentrații de sulfite, viteză de scanare 1 mV s^{-1} .

Parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic α și densitatea de schimb i_0) pentru oxidarea electrochimică a sulfitei în sulfat în soluție neutră au fost calculați pentru cele mai mari concentrații adăugate în soluție, folosind metoda pantei Tafel (Figura 7.10). Valorile parametrilor cinetici sunt prezentate în Tabelul 7.2.

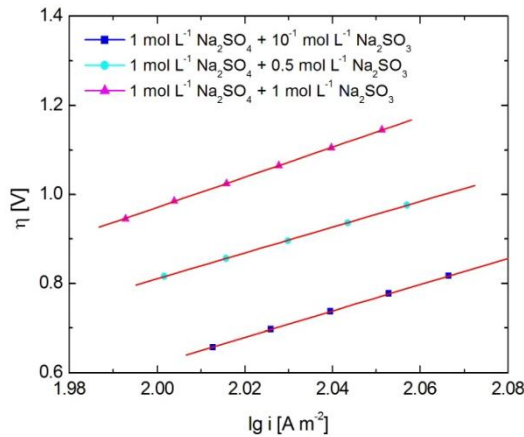


Figura 7.10. Panta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitei pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în soluție de Na_2SO_4 cu concentrații diferite de sulfite.

Tabelul 7.2. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitei în soluții neutre.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	α	i_0 [A m^{-2}]
10^{-1}	0,020	5,99
$5 \cdot 10^{-1}$	0,020	5,58
1	0,017	5,55

Valorile coeficientului de transfer confirmă complexitatea mecanismelor anodice pentru ionii de sulfite în soluție neutră pe acest electrod.

Valorile ridicate obținute pentru i_0 sunt caracteristice proceselor rapide de transfer de sarcină. Prin urmare, se poate aprecia că etapa determinantă de viteză pentru oxidarea directă a sulfitului este transferul de sarcină dat de reacția (1.41) [19].

Ținând cont de faptul că pe suprafața electrodului au loc două procese paralele (oxidarea directă a sulfitului și formarea oxigenului atomic sau molecular), valorile obținute pentru parametrii cinetici α și i_0 sunt doar aparente.

c) Studii cronoamperometrice

Pe baza voltamogramelor liniare din Figura 7.9, s-au ales șase valori de potențial (-0,25, 0,00, +0,25, +0,50, +0,75 și +1,00 V) pentru efectuarea studiilor crono-electrochimice.

În Figura 7.11a este reprezentată grafic variația densității de curent în timp, la o valoare potențială de +0,75 V, la care are loc oxidarea sulfitului pe electrodul de lucru în soluții neutre, cu concentrații diferite de sulfit.

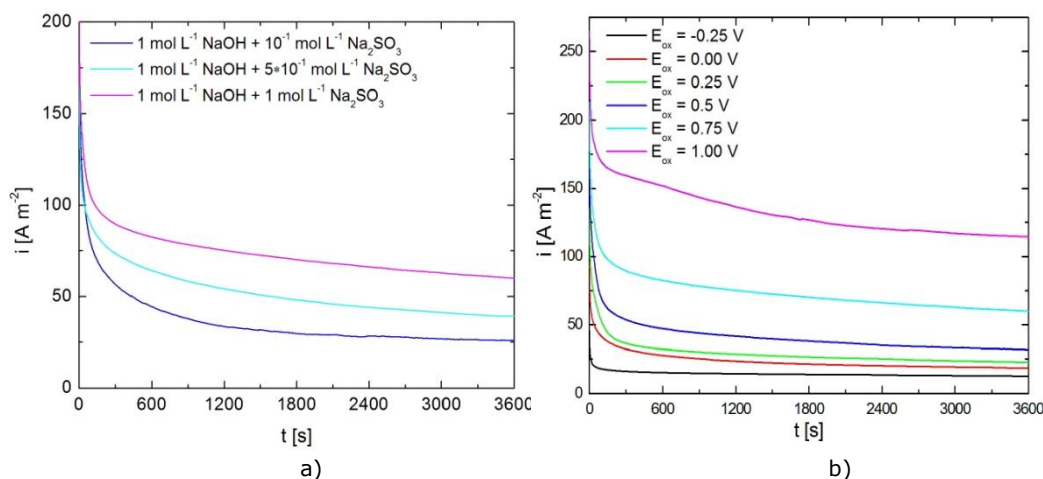


Figura 7.11. Curbele timpului curent pentru electrodul de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ la concentrații diferite de sulfit la +0,75 V (a) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Analizând Figura 7.11b, se poate observa că, în intervalul de potențial caracteristic electrooxidării sulfitului în soluția neutră, densitățile de curent sunt puternic dependente de potențialul și de concentrația de sulfit. Valoarea aproximativ constantă a densităților de curent, în timpul testelor cronoamperometrice în soluție neutră pe $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, confirmă faptul că nivelul concentrației de ioni de sulfit utilizat în studiile experimentale este suficient de mare. Scăderea ușoară a concentrației de ioni de SO_3^{2-} în apropierea interfeței determină reducerea densității de curent.

d) Studii cronocoulometrice

Cantitatea de electricitate consumată pentru electrooxidarea ionilor de sulfit, în intervalul de potențial caracteristic, a fost determinată prin cronocoulometrie.

În Figura 7.12 este prezentat gradul de transformare a sulfitului în timpul oxidării anodice în funcție de timp pentru diferite concentrații de sulfit, atunci când

procesul electrochimic este condus la cele șase valori de potențial alese anterior. Așa cum era de așteptat, cea mai mare valoare a gradului de transformare a fost obținută pentru soluția cu cel mai mic conținut de sulfid ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).

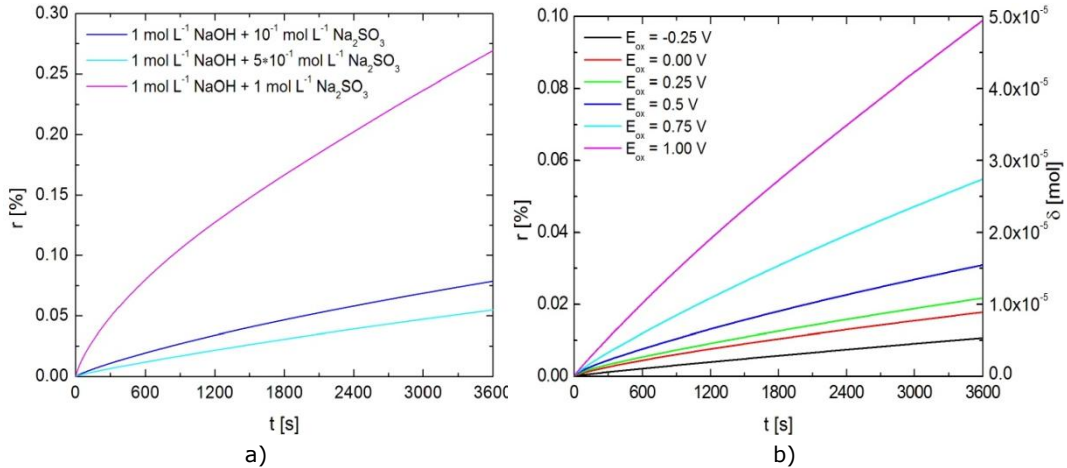


Figura 7.12. Curbele cronocoulometrice pentru electrodul de $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ la concentrații diferite de sulfid la $+0.75 \text{ V}$ (a) și în soluție de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (b).

Pe baza datelor cronocoulometrice, s-a făcut evaluarea numărului de moli de sulfid schimbați în reacția anodică (δ) și gradul de transformare electrochimică (r) a sulfidului la sulfat. Rezultatele obținute pentru cea mai mare concentrație de sulfid la toate cele șase potențiale sunt prezentate în Figura 7.12b.

e) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pe baza studiilor prezentate mai sus, EIS a fost aplicată pentru a obține informații specifice electrooxidării ionilor sulfid pe electrod de $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ în soluție neutră.

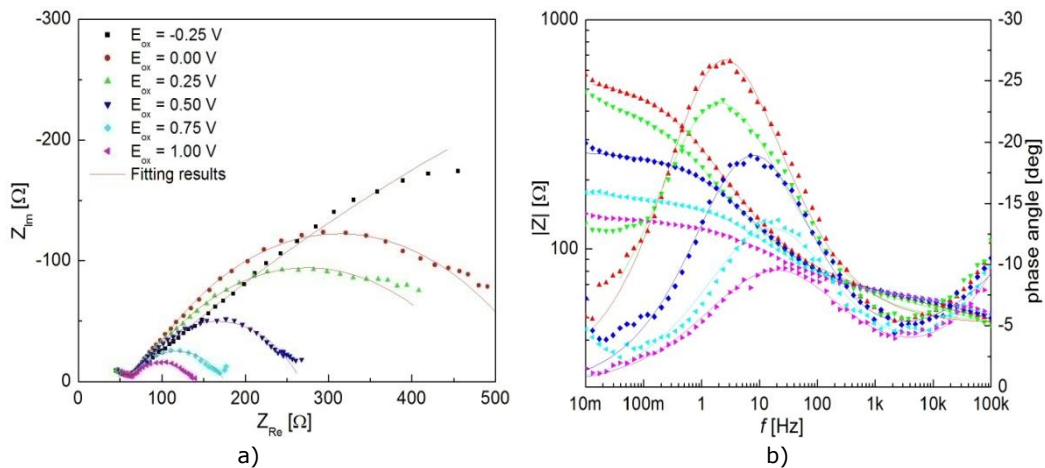


Figura 7.13. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfidului pe electrod de $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ în soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ la diferite valori potențiale.

Rezultatele obținute redate sub forma reprezentărilor în plan complex (Nyquist) și a variației modulului impedanței, respectiv unghiului de fază în funcție de frecvență (Bode) sunt prezentate în Figura 7.13 pentru cea mai mare concentrație de sulfit adăugată în soluție.

Circuitul electric echivalent (CEE) din Figura 7.14 a fost utilizat pentru modelarea datelor de impedanță obținute pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul perovskit de cobalt stratificat în soluție neutră cu conținut diferit de Na_2SO_3 . CEE constă dintr-o rezistență a soluției R_s în serie cu două conexiuni paralele cu un element de fază constantă și un rezistor ($CPE-R$). Prima metodă ($CPE_{el} - R_{el}$) a fost utilizată pentru modelarea datelor de impedanță înregistrate la valori mari ale frecvenței, care sunt atribuite unui proces de transfer de sarcină la suprafața electrodului. Cea de-a doua conexiune a fost necesară pentru modelarea datelor EIS specifice frecvențelor inferioare, fiind compusă din elementul CPE_{ox} pentru caracterizarea capacității dublului strat în procesul de oxidare a sulfitului și rezistența transferului de sarcină (R_{ct}).

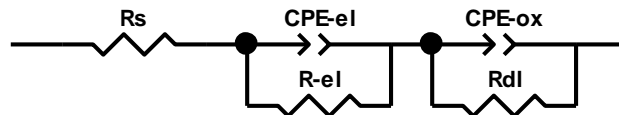


Figura 7.14. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului în soluție neutră pe electrod de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$.

Forma diagramei Bode confirmă alegerea CEE pentru modelarea datelor EIS obținute pentru procesul de electrooxidare a sulfitului pe electrodul de $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ în soluție neutră. Rezultatele pentru oxidarea sulfitului pe acest tip de electrod sunt reprezentate grafic în Figura 7.13, iar valorile corespunzătoare elementelor CEE sunt prezentate în Tabelul 7.3.

Analizând rezultatele obținute, se poate observa că valorile rezistenței de transfer (R_{ct}) scad semnificativ odată cu creșterea concentrației de sulfit, mai ales dacă procesul este condus la valori ale potențialului mai mari de + 0,50 V, indicând faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare, confirmând datele cronoamperometrice și coulometrice. Pentru aceeași concentrație de sulfit utilizat în studiile experimentale, R_{ct} scade odată cu creșterea polarizării, valorile minime fiind înregistrate pentru un potențial de oxidare de +1,00 V. De asemenea, a fost calculată capacitatea dublului strat (C_{dl}) și, valorile acestui parametru cresc cu potențialul de oxidare la care se efectuează procesul de electroliză. Valori de ordinul $10^{-3} - 10^{-4}$ pentru parametrul Chi^2 parametrul Chi^2 care exprimă calitatea fitării, indică o corelație excelentă între datele impedanței experimentale electrochimice și modelul CEE ales [269].

Tabelul 7.3. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfidului în soluție neutră pe electrodul de cobalt stratificat de tip perovskit [269].

SO ₃ ²⁻ conc (mol L ⁻¹)	E (V)	R _s (Ω cm ²)	CPE _{el}		R _e (Ω cm ²)	CPE _{ox}		R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} ·10 ⁵ (F cm ⁻²)	Chi ² · 10 ³
			T·10 ⁴ (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n		T·10 ⁴ (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n			
10 ⁻³	-0,25	3,78	6,90	0,25	44,7	1,37	0,52	1609	3,48	1,18
	0,00	3,88	5,38	0,27	46,5	1,58	0,54	1170	3,69	0,84
	0,25	3,50	4,02	0,30	49,3	1,88	0,56	680	3,75	0,50
	0,50	3,48	1,81	0,32	55,9	2,32	0,57	393	3,81	0,88
	0,75	4,09	1,00	0,34	59,9	2,57	0,59	286	4,19	0,53
	1,00	4,44	0,75	0,36	61,6	2,66	0,60	252	4,40	0,28
10 ⁻²	-0,25	3,19	8,33	0,26	61,9	1,44	0,54	1488	3,89	4,50
	0,00	3,23	6,26	0,29	64,5	1,64	0,55	1094	4,07	0,42
	0,25	3,59	6,44	0,31	65,6	1,96	0,57	654	4,24	1,70
	0,50	3,75	4,47	0,34	67,9	2,35	0,59	376	4,47	1,06
	0,75	3,87	2,49	0,37	74,4	2,67	0,60	269	4,54	0,32
	1,00	3,62	2,25	0,41	81,2	2,87	0,61	228	4,91	1,42
10 ⁻¹	-0,25	3,59	9,42	0,34	85,3	1,61	0,54	1336	4,26	0,66
	0,00	4,26	9,10	0,36	94,5	1,83	0,55	956	4,48	0,63
	0,25	4,30	8,36	0,39	101	2,04	0,58	635	4,74	1,00
	0,50	4,01	6,47	0,40	105	2,76	0,59	305	4,97	4,50
	0,75	4,01	4,84	0,43	108	3,00	0,61	235	5,43	3,56
	1,00	3,78	4,01	0,47	112	3,15	0,63	183	5,70	4,63
0.5	-0,25	3,10	11,32	0,37	104	1,63	0,55	1250	4,48	1,48
	0,00	3,52	10,91	0,38	107	1,99	0,56	817	4,69	2,15
	0,25	3,48	10,38	0,41	113	2,24	0,58	582	5,14	4,97
	0,50	3,91	8,63	0,43	117	3,28	0,59	243	5,55	2,80
	0,75	3,58	6,53	0,47	120	3,24	0,62	181	5,85	3,61
	1,00	3,79	5,99	0,50	124	3,28	0,65	140	6,20	2,81
1	-0,25	3,64	11,63	0,40	107	1,78	0,56	1085	4,86	0,49
	0,00	3,82	11,16	0,42	111	2,08	0,57	747	5,17	0,22
	0,25	4,22	10,26	0,44	114	2,34	0,59	521	5,41	0,43
	0,50	3,88	9,64	0,47	117	3,26	0,61	200	5,85	2,78
	0,75	4,28	7,51	0,51	122	3,72	0,64	115	6,14	1,94
	1,00	4,16	7,05	0,54	130	3,21	0,69	89	6,52	0,45

7.3. Concluzii

Datele experimentale prezentate au confirmat posibilitatea oxidării sulfidului pe un electrod perovskitic de tip 114 de cobalt stratificat.

Intervalul potențialului optim caracteristic oxidării sulfidului fost identificat și densitățile de curent și gradul de transformare în funcție de timpul de electroliză au fost determinate prin metode electrochimice pentru mai multe concentrații de sulfid. Parametrii cinetici obținuți (α și i_0) arată că procesul global este controlat de etapa de transfer de sarcină, lucru confirmat de studiile EIS, pe baza cărora s-a

determinat rezistența la transferul de sarcină (R_{ct}) și capacitatea dublă strat (C_{dl}) pentru valori de potențial diferite și pentru fiecare concentrație de sulfit adăugată în soluția de testat. Valoarea semnificativă a densității de curent de schimb ($3,30 \text{ A m}^{-2}$) confirmă un efect catalitic ridicat al electrodului de lucru pentru procesul studiat.

8. CONCLUZII FINALE

Scopul general al acestui studiu este de a identifica materialele catalitice și condițiile favorabile reutilizării și valorificării sulfitului rezultat ca produs secundar în numeroase procese chimice industriale, pentru a-l folosi pe post de combustibil într-o pilă de combustie $\text{SO}_3^{2-}/\text{O}_2$.

Elementele de originalitate se referă la:

- realizarea unui anod pentru oxidarea sulfitului pe bază de aliaj platină – cobalt depus pe cale electrochimică prin curenți pulsatorii pe suport de cupru și utilizarea acestuia pentru oxidarea sulfitului în mediu bazic;
- testarea anozilor pe bază de nanoparticule de platină pe suport de nichel lucios, respectiv nichel scheletat în procesul de oxidare a sulfitului;
- utilizarea electrozilor de nichel scheletat și nichel spumă cu suprafață activă mare pentru oxidarea sulfitului în mediu bazic;
- utilizarea perovskiților de tip YCa-114 ($\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$) în procesul de oxidare a sulfitului.

În partea experimentală a tezei este prezentat studiul procesului de oxidare a sulfitului pe nouă anozii diferiți. Materialele electrode testate atât în mediu alcalin, cât și neutru sunt platina și perovskitul $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, în timp ce anozii de nichel lucios, nichel spumă, nichel scheletat, nichel lucios modificat cu nanoparticule de platină, nichel scheletat modificat cu nanoparticule de platină, aliaj Pt-Co depus pe suport de cupru și grafit au fost testați doar în mediu alcalin. S-a pornit de la anodul de platină, având în vedere proprietățile catalitice ridicate ale acestuia, dovedite în repetate rânduri în diverse studii. Deoarece prețul platinei este ridicat, s-a urmărit utilizarea unor anozii cu conținut redus de platină, sub formă de nanoparticule. Totodată, s-a avut în vedere excluderea platinei, prin urmare au fost testate și metale neprețioase, mult mai ieftine decât platina.

Prin aplicarea unui set de tehnici electrochimice de analiză a fost posibilă evidențierea proceselor care au loc la interfața electrod/ electrolit, identificarea intervalului de potențial caracteristic pentru oxidarea sulfitului, influența concentrației de sulfit adăugată în soluția de electrolit, influența vitezei de polarizare și determinarea gradului de transformare a ionilor sulfit. De asemenea, parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic - α și densitatea curentului de schimb - i_0) au fost determinați pentru procesul de oxidare a sulfitului pe fiecare electrod.

Suprafața electrozilor a fost analizată prin SEM, difracție de raze X și EDAX pentru majoritatea anozilor utilizați în experimentele electrochimice.

Mecanismul de oxidare a sulfiților este foarte complicat, fiind realizat în mai multe etape. Rezultatele experimentale obținute pe electrodul de platină au arătat că, în mediu alcalin și neutru, la polarizare anodică redusă ionii sulfit sunt oxidați direct, în timp ce la polarizare anodică avansată ionii sulfit sunt oxidați indirect cu oxigenul atomic sau molecular format electrochimic. Participarea oxigenului atomic la procesul de oxidare a sulfitului este indicată de intensificarea picurilor anodice

odată cu creșterea concentrației de sulfit. În plus, absența picului de reducere a oxigenului molecular arată că ionii SO_3^{2-} reacționează cu întreaga cantitatea de oxigen molecular produs pe suprafața platinei. Potențialul optim pentru oxidarea sulfitului pe electrod de platină în mediu alcalin este de aproximativ 0,6 V, iar în mediu neutru este aproximativ 1 V.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel prezintă o creștere semnificativă a densității de curent de schimb i_0 în prezența sulfitului. În același timp, se observă scăderea coeficientului de transfer de sarcină α datorită adsorbției concomitente a ionilor de sulfit la interfața electrod/ electrolit, echivalentă cu schimbarea planului de reacție (planul interior Helmholtz) spre soluția electrochimică. La compararea parametrilor cinetici determinați în mediu alcalin și neutru s-a constatat că valorile obținute pentru curentul de schimb i_0 sunt de patru ori mai mari în mediu neutru față de cele obținute în mediu alcalin. La o polarizare anodică moderată, procesul de oxidare se produce având ca etapă determinantă de viteză formarea oxigenului atomic (reacția (3.4)). În consecință, viteza de generare a oxigenului atomic este o măsură a oxidării sulfitului.

Datele cronoelectrochimice au arătat că potențialul la care se desfășoară procesele de electrod nu depinde de concentrația de sulfit și că la polarizare avansată, oxidarea sulfitului are loc atât direct, cât și indirect cu oxigenul atomic sau molecular generat la anod.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a confirmat efectul concentrației sulfitului asupra vitezei procesului de oxidare. Apariția componentei rezistive Warburg arată că, la polarizarea anodică avansată, procesul este influențat și de difuzia lentă a ionilor de sulfit.

Pe electrozii pe bază de nichel (nichel lucios, nichel spumă și nichel scheletat) s-a observat că procesul de oxidare anodică a sulfitului este mediat de cuplul redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ sau $\text{NiOH}_{\text{ads}}/\text{NiO}_{\text{ads}}$ format pe suprafața activă a electrodului de lucru. S-a constatat că potențialul optim pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel lucios este de aproximativ 0,55 V fără să depindă de concentrația de sulfit adăugată în soluția alcalină. În schimb, pe electrozii de nichel spumă și nichel scheletat s-a observat o variație a potențialului optim odată cu creșterea concentrației de sulfit.

Rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitului în soluție alcalină pe noii electrozi cu conținut redus de platină sunt încurajatoare. Pe electrozii de Ni-PtNPs și Ni_{sk} -PtNPs s-a observat că potențialul optim pentru oxidarea sulfitului variază în funcție de concentrația sulfitului, iar procesele care au loc la interfața electrod electrolit sunt similare cu cele desfășurate pe electrodul de nichel.

Pe de altă parte, s-a constatat că pe electrodul de Cu/PtCo potențialul optim pentru oxidarea sulfitului se situează între 0,35 - 0,65 V și nu depinde de concentrația sulfitului. La polarizarea anodică avansată, procesul este influențat și de difuzia lentă a ionilor de sulfit, fapt dovedit prin apariția componentei rezistive Warburg.

Valorile semnificative ale curentului de schimb i_0 pe cei trei electrozi noi evidențiază un efect catalitic important al electrozilor testați pentru oxidarea sulfitului.

În cazul electrodului de grafit s-a observat o degradare a suprafeței electrodului în timp. S-a constatat că la concentrații mici de sulfit, oxidarea sulfitului este mediată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului de lucru, iar la concentrații mari ($>10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), oxidarea directă a sulfitului are loc simultan cu

oxidarea indirectă. În plus, OER are loc în paralel cu procesele menționate mai sus, la densități de curent ridicate.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel indică un proces de transfer cu un singur electron. Este de remarcat faptul că densitatea curentului de schimb are o valoare destul de ridicată, specifică pentru reacțiile rapide de transfer de sarcină.

Deoarece curbele cronocoulometrice sunt dependente cvasi-liniare, se poate afirma că randamentul pentru oxidarea sulfitului este aproape de 1. Deși viteza de formare a grupărilor funcționale oxigenate pe suprafața grafitului și a degajării dioxidului de carbon este redusă, efectul asupra morfologiei electrodului de grafit este semnificativ. În timp, creșterea suprafeței specifice este favorabilă oxidării sulfitului, însă, după o electroliză mai îndelungată, electrodul de grafit ar trebui înlocuit.

Conform datelor obținute pe perovskitul de tip YCa-114 ($Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$), intervalul optim de potențial pentru procesul de oxidare a sulfitului în mediu alcalin se situează între 1,0 - 1,75 V, în timp ce în mediu neutru procesul urmărit se desfășoară între 0,5 - 0,75 V, fiind mediat de cuplul redox Co(II)/Co(III). Valorile semnificative ale densității de curent de schimb confirmă un efect catalitic ridicat al electrodului de lucru pentru procesul studiat.

Au fost observate și câteva caracteristici generale referitoare la oxidarea sulfitului pe toți anozii testați. De exemplu, parametrii cinetici calculați arată că procesul general este controlat prin etapa de transfer de sarcină. Din datele cronoelectrochimice s-a observat că o creștere a concentrației de sulfit stimulează reacțiile de formare a oxigenului atomic și molecular. După cum era de așteptat, gradul de transformare a sulfitului depinde de timpul de electroliză și concentrația de sulfit din soluția de electrolit. S-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențialului la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfit din electrolit. Pe de altă parte, evoluția potențialului după un anumit timp de oxidare indică o diminuare importantă a concentrației de ioni de sulfit în apropierea anodului, motiv pentru care procesul global este de asemenea controlat prin etapa de difuzie a sulfitului din soluție la electrod.

Comportarea electrochimică a SO_3^{2-} sugerează că această specie chimică poate fi utilizată drept combustibil într-o pilă de combustie SO_3^{2-}/O_2 (aer), iar anozii testați s-au dovedit a fi materiale interesante, cu proprietăți catalitice atât pentru reacțiile chimice, cât și pentru cele electrochimice.

BIBLIOGRAFIE

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2021, 2021.
- [2] Eurostat, Primary Energy Consumption Rose Most in Estonia, Fell Most in Belgium Final Energy Consumption Increased Most in Malta, Decreased Most in Greece, 2020.
- [3] Global Alliance Powerfuels, Powerfuels: Missing Link to a Successful Global Energy Transition, Berlin, 2019.
- [4] A. Sapkota, Microbe Notes (2020) 9.
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_supply_and_consumption, (n.d.).
- [6] R.J. Kriek, J. Rossmeisl, S. Siahrostami, M.E. Björketun, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 9572–9579.
- [7] R.J. Kriek, J.P. Van Ravenswaay, M. Potgieter, A. Calitz, V. Lates, M.E. Björketun, S. Siahrostami, J. Rossmeisl, J. South. African Inst. Min. Metall. 113 (2013) 593–604.
- [8] E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, V. Beshkov, S. Stefanov, N. Dermendzhieva, J. Int. Sci. Publ. 9 (2015) 442–455.
- [9] A.N. Ermakov, G.A. Poskrebyshchev, A.P. Purmal', Kinet. Catal. 38 (1997) 295–308.
- [10] C. Brandt, R. van Eldik, Chem. Rev. 95 (1995) 119–190.
- [11] J.D. Zupanovich, Analyst (2002) 8.
- [12] J.L. Hudson, J. Erwin, N.M. Catipovic, Kinetics of Sulfur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution, 1979.
- [13] M. Salasi, T. Pojtanabuntoeng, S. Wong, M. Lehmann, Soc. Pet. Eng. J. 22 (2017) 1467–1477.
- [14] D.A. Fike, A.S. Bradley, W.D. Leavitt, in: Ehrlich's Geomicrobiol., 6th ed., Boca Raton London CRC Press, 2016, pp. 479–515.
- [15] J. Wei, Y. Gu, X. Wu, Sustain. Energy Fuels 5 (2021) 3666–3675.
- [16] M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, S. Stefanov, J. Int. Sci. Publ. 11 (2017) 55–61.
- [17] S. Stefanov, M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, Bulg. Chem. Commun. 50 (2018) 77–81.
- [18] G. Pchelarov, D. Uzun, E. Rikazova Velkova, K. Petrov, Biomed. J. Sci. Tech. Res. 26 (2020) 20137–20140.
- [19] E. Skavås, T. Hemmingsen, Electrochim. Acta 52 (2007) 3510–3517.
- [20] C.A.S. Brevett, D.C. Johnson, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1314.
- [21] S.I. Zhdanov, in: A.J. Bard (Ed.), Encycl. Electrochem. Elem., Marcel Dekker, New York, 1975, p. 330±335.
- [22] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) F111.
- [23] K. Scott, W.M. Taama, Electrochim. Acta 44 (1999) 3421–3427.
- [24] V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Science (80-.). 315 (2007) 493–497.
- [25] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, J. Power Sources 139 (2005) 73–78.
- [26] G. V. Buxton, G.A. Salmon, Prog. React. Kinet. Mech. 28 (2003) 257–297.
- [27] H.L.J. Bäckström, Zeitschrift Für Phys. Chemie 25B (1934) 122–138.

- [28] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 47–57.
- [29] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S.E. Lindquist, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 573–591.
- [30] L. Hindiyarti, P. Glarborg, P. Marshall, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 3984–3991.
- [31] D. Karatza, M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 285–289.
- [32] J.Z. Zhang, F.J. Millero, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 677–685.
- [33] A.A. Shaikh, S.M.J. Zaidi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 343–349.
- [34] A.N. Ermakov, A.P. Purmal', *Kinet. Catal.* 43 (2002) 273–284.
- [35] D.T.F. Kuo, D.W. Kirk, C.Q. Jia, *J. Sulfur Chem.* 27 (2006) 461–530.
- [36] Z. Bo, L. Yan, Z. Yuqun, T. Huiling, Z. Xiaowen, C. Changhe, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 471–476.
- [37] D. Karatza, M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60 (2010) 675–680.
- [38] W.D. Zhang, C.Q. Kong, C.F. Zhang, Z.W. Shen, P.F. He, (2015) 2–5.
- [39] Y. Li, K. Shang, N. Lu, J. Li, Y. Wu, *J. Phys. Conf. Ser.* 418 (2013) 0–6.
- [40] Y. Dhayal, C.P.S. Chandel, K.S. Gupta, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3474–3483.
- [41] J. Ziajka, K.J. Rudzinski, J. Ziajka, K.J. Rudzinski, *Environ. Chem.* 4 (2007) 355–363.
- [42] R.E. Huie, C.L. Clifton, N. Altstein, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 33* (1989) 361–370.
- [43] P. Neta, R.E. Huie, *Environ. Health Perspect. VOL.* 64 (1985) 209–217.
- [44] P.K. Hui, H.J. Palmer, *Biotechnol. Bioeng.* 37 (1991) 392–396.
- [45] C.F. Botha, J. Hahn, J.J. Pienaar, R. Van Eldik, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 3207–3212.
- [46] M.R. Hoffmann, J.O. Edwards, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2096–2098.
- [47] A. Bianco, M. Passananti, M. Brigante, G. Mailhot, *Molecules* 25 (2020) 1–23.
- [48] Z. Zhang, J. Wan, B. Liu, H. Jiang, 138 (2017) 163–166.
- [49] N. V. Živković, P.L. Stefanović, S.P. Šerbanović, E.M. Živković, M.L. Kijevčanin, *Hem. Ind.* 68 (2014) 491–500.
- [50] J. Wang, P. Yang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1969–1978.
- [51] P. Ning, *Prog. Petrochemical Sci.* 2 (2018) 129–134.
- [52] P. Warneck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 4020–4037.
- [53] I. Grgic, G. Bercic, *J. Of Atmospheric Chem.* 39 (2001) 155–170.
- [54] S. Fronaeus, J. Berglund, L.I. Elding, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4939–4944.
- [55] F.F. Prinsloo, C. Brandt, V. Lepentsiotis, J.J. Pienaar, R. Van Eldik, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 119–121.
- [56] S.D. Boyce, M.R. Hoffman, P.A. Hong, L.M. Moberly, in: *SO₂, NO, NO₂ Oxid. Mech. Atmos. Considerations. Acid Precip. Ser.*, Butterworth, Boston, 1984, pp. 163–211.
- [57] W.Q. Ye, Y.J. Li, L. Kong, M.M. Ren, Q. Han, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 3089–3094.
- [58] W. Zhang, D.M. Muir, P. Singh, *Hydrometallurgy* 58 (2000) 117–125.
- [59] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 1555–1560.
- [60] J. Ourdar, *Catal. Rev.* 22 (1980) 171–195.
- [61] J.H. Harrhy, A. Wang, J.S. Jarvis, P. He, S. Meng, M. Yung, L. Liu, H. Song, *Commun. Chem.* 2 (2019) 1–13.
- [62] H.N. Sharma, V. Sharma, A.B. Mhadeshwar, R. Ramprasad, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1140–1148.

- [63] J.P. Dunn, P.R. Koppula, H.G. Stenger, I.E. Wachs, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1998) 103–117.
- [64] H. Müller, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2012).
- [65] Y.F. Qu, J.X. Guo, Y.H. Chu, M.C. Sun, H.Q. Yin, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 425–431.
- [66] Y. Sun, E. Zwolińska, A.G. Chmielewski, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 119–142.
- [67] N. Karatepe, I. Orbak, R. Yavuz, A. Özyüçüran, *Fuel* 87 (2008) 3207–3215.
- [68] Y. Zuo, J. Zhan, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 27–37.
- [69] A. Wolf, F. Deutsch, P. Hoffmann, H.M. Ortner, *J. Atmos. Chem.* 37 (2000) 125–135.
- [70] G. V. Buxton, S. McGowan, G.A. Salmon, J.E. Williams, N.D. Wood, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 2483–2493.
- [71] D.W. Carlyle, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4525–4529.
- [72] J. Ziajka, W. Pasiuk-Bronikowska, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 3913–3922.
- [73] J. Ziajka, W. Pasiuk-Bronikowska, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 1431–1438.
- [74] G. V. Buxton, J. Wang, G.A. Salmon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2618–2621.
- [75] J.W. Munger, D.J. Jacob, M.R. Hoffmann, *J. Atmos. Chem.* 1984 14 1 (1984) 335–350.
- [76] W. Pasiuk-Bronikowska, T. Bronikowski, M. Ulejczyk, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1742–1748.
- [77] W. Pasiuk-Bronikowska, T. Bronikowski, M. Ulejczyk, *J. Atmos. Chem.* 44 (2003) 97–111.
- [78] B.L. Tiwari, J. Kolbe, H.W. Hayden, *Metall. Trans. B* 10 (1979) 607–612.
- [79] M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, W.G. Davenport, *Capture and Fixation of Sulfur*, 2011.
- [80] E.A. Devuyt, B.R. Conard, R. Vergunst, B. Tandi, *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 41 (1989) 43–45.
- [81] P.K. Gbor, S. Hoque, C.Q. Jia, *Hydrometallurgy* 81 (2006) 130–141.
- [82] Z. Liu, S. Yang, Y. Yuan, J. Xu, Y. Zhu, J. Li, F. Wu, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 583–592.
- [83] Y. Wang, T. Qi, M. Hu, Y. Yang, L. Xing, L. Wang, *Catalysts* 10 (2020).
- [84] R. Jamil, L. Ming, I. Jamil, and Rizwan Jamil, *Int. J. Innov. Appl. Stud.* 4 (2013) 286–297.
- [85] D.B. Dzhonova-Atanasova, L.A. Razkazova-Velkova, ElenaN. Ljutzkanov, *J. Int. Sci. Publ. Mater. , Methods Technol.* 5 (2010) 74–103.
- [86] M.Y. Nie, C. Gu, K.L. Zhong, Y.J. Fang, *Energy and Fuels* 26 (2012) 5590–5595.
- [87] S. Cui, L. Wang, S. Hao, L. Du, *Energy Procedia* 16 (2012) 2060–2066.
- [88] O.N. Novgorodtseva, A. Zelinsky, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 2301–2306.
- [89] A.G. Zelinsky, *Electrochim. Acta* 188 (2016) 727–733.
- [90] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F585–F593.
- [91] R.M. Spotnitz, J.A. Colucci, S.H. Langer, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1053–1062.
- [92] M.R. Tarasevich, E.I. Khrushcheva, in: *Mod. Asp. Electrochem.*, Plenum Press, New York, 1989, pp. 295–358.
- [93] J. Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1161–1170.

- [94] T. Hunger, F. Lopicque, A. Storck, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 588–596.
- [95] S. Cheon, K. Kim, H.C. Yoon, J.I. Han, *Chem. Eng. J.* 375 (2019) 122008.
- [96] E. Skavås, A. Adriaens, T. Hemmingsen, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 414–424.
- [97] P.W.T. Lu, R.L. Ammon, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2610–2616.
- [98] B. Huang, Y. He, Z. Wang, Y. Zhu, Y. Zhang, K. Cen, (2019).
- [99] X. Cai, C. Lin, J.S. Foord, R.G. Compton, *Electroanalysis* 31 (2019) 1783–1796.
- [100] C. Mu, M. Hou, Y. Xiao, H. Zhang, S. Hong, Z. Shao, *Electrochim. Acta* 171 (2015) 29–34.
- [101] A.G. Zelinsky, B.Y. Pirogov, *Electrochim. Acta* 231 (2017) 371–378.
- [102] Q. Zhao, M. Hou, S. Jiang, J. Ai, L. Zheng, Z. Shao, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H456–H462.
- [103] B.W. Cho, K.S. Yun, I.J. Chung, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1664–1667.
- [104] E.T. Seo, D.T. Sawyer, *Electrochim. Acta* 10 (1965) 239–252.
- [105] A.J. Appleby, B. Pinchon, *Int. J. Hydrogen Energy* 5 (1980) 253–267.
- [106] S. Díaz-Abad, M. Millán, M.A. Rodrigo, J. Lobato, *Catalysts* 9 (2019) 63.
- [107] A. Falch, V. Lates, R.J. Kriek, *Electrocatal.* 2015 63 6 (2015) 322–330.
- [108] J. Lobato, S. Díaz-Abad, M.C. Peláez, M. Millán, M.A. Rodrigo, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 25672–25680.
- [109] L. Xue, P. Zhang, S. Chen, L. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14196–14203.
- [110] J. Wei, Y. Gu, X. Wu, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 064520.
- [111] D. Pillay, M.D. Johannes, Y. Garsany, K.E. Swider-Lyons, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7822–7830.
- [112] R.A. Márquez-Montes, K. Kawashima, K.M. Vo, D. Chávez-Flores, V.H. Collins-Martínez, C.B. Mullins, V.H. Ramos-Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 12511–12520.
- [113] Q. Zhao, M. Hou, S. Jiang, S. Wang, J. Ai, L. Zheng, Z. Shao, *RCS Adv.* 6 (2016) 80024.
- [114] T. Zeng, D. Pankratov, M. Falk, S. Leimkühler, S. Shleev, U. Wollenberger, *Biosens. Bioelectron.* 66 (2015) 39–42.
- [115] J.C. Card, M.J. Forai, S.H. Langer, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1499–1505.
- [116] P. Berge, V. Jovancevic, D. Noel, P. Saint-Paul, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2194–2200.
- [117] R. Arce, M.J. Aguirre, J. Romero, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7916–7924.
- [118] A.Q. Contractor, H. Lal, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 93 (1978) 99–107.
- [119] E. Lamy-Pitara, Y. Tainon, B. Beden, J. Barbier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 279 (1990) 291–303.
- [120] J. Zhai, M. Hou, H. Zhang, Z. Zhou, J. Fu, Z. Shao, B. Yi, *J. Power Sources* 196 (2011) 3172–3177.
- [121] X. Liu, H. Wang, S. Chen, X. Qi, H. Gao, Y. Hui, Y. Bai, L. Guo, W. Ding, Z. Wei, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 358–362.
- [122] F. le Naour, S. Poitou, C. Mansilla, C. Sattler, M. Roeb, D. Graf, G. Kolb, A. Giaconia, R. Liberatore, P. Tarquini, A. Meier, D. Gstoehl, R. Allen, G. Karagiannakis, C. Agrafiotis, R. Moliner, I. Suelves, M. Gasik, A. Lökkiluoto, S. Ebbesen, U. Vogt, J. Hinkley, *HIGH TEMPERATURE HYDROGEN PRODUCTION PROCESS, Hybrid Sulfur Cycle*, 2010.

- [123] J.A. Allen, G. Rowe, J.T. Hinkley, S.W. Donne, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 11376–11389.
- [124] K. Rana, N. Rana, B. Singh, in: *Physiol. Biotechnol. Asp. Extrem.*, Academic Press, London, 2020, pp. 131–136.
- [125] D.C. Brune, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 975 (1989) 189–221.
- [126] D.Y. Sorokin, A.M. Lysenko, L.L. Mityushina, T.P. Tourova, B.E. Jones, F.A. Rainey, L.A. Robertson, G.J. Kuenen, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 51 (2001) 565–580.
- [127] J.M. González, R.P. Kiene, M.A. Moran, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (1999) 3810–3819.
- [128] C.G. Friedrich, *Adv. Microb. Physiol.* 39 (1997) 235–289.
- [129] H.G. Trüper, U. Fischer, *Philos. Trans. R. Soc. London. B, Biol. Sci.* 298 (1982) 529–542.
- [130] C. Dahl, B. Franz, D. Hensen, A. Kesselheim, R. Ziggann, *Microbiology* 159 (2013) 2626–2638.
- [131] W. Guo, H. Zhang, W. Zhou, Y. Wang, H. Zhou, X. Chen, *Front. Microbiol.* 7 (2016) 1861.
- [132] P. Zimmermann, S. Laska, A. Kletzin, *Arch. Microbiol.* 172 (1999) 76–82.
- [133] U. Kappler, C. Dahl, *FEMS Microbiol. Lett.* 203 (2001) 1–9.
- [134] D.C. Nelson, K.D. Hagen, *Am. Zool.* 35 (1995) 91–101.
- [135] K.D. Hagen, D.C. Nelson, *Appl. Environ. Microbiol.* 63 (1997) 3957–3964.
- [136] R. Wang, J.Q. Lin, X.M. Liu, X. Pang, C.J. Zhang, C.L. Yang, X.Y. Gao, C.M. Lin, Y.Q. Li, Y. Li, J.Q. Lin, L.X. Chen, *Front. Microbiol.* 9 (2019) 3290.
- [137] U. Kappler, B. Bennett, J. Rethmeier, G. Schwarz, R. Deutzmann, A.G. McEwan, C. Dahl, *J. Biol. Chem.* 275 (2000) 13202–13212.
- [138] C. Pagella, D.M. De Faveri, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2185–2194.
- [139] T.M. Frederiksen, K. Finster, *Biodegradation* 14 (2003) 189–198.
- [140] R.S. Byrne, R. Hänsch, R.R. Mendel, R. Hille, *J. Biol. Chem.* 284 (2009) 35479–35484.
- [141] U. Kappler, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1807 (2011) 1–10.
- [142] I. Suzuki, *Methods Enzymol.* 243 (1994) 447–454.
- [143] H.D.J. Peck, *Annu. Rev. Microbiol.* (1968) 489–519.
- [144] A.M. Charles, I. Suzuki, *BBA - Enzymol. Biol. Oxid.* 128 (1966) 510–521.
- [145] A.B. Roy, P.A. Trudinger, *The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur*, Cambridge University Press, New York, 1970.
- [146] M. Dixon, E.C. Webb, *Enzymes*, 3th ed., Longman Group Limited, London, 1979.
- [147] T.L. Takeuchi, I. Suzuki, *J. Bacteriol.* 176 (1994) 913.
- [148] J.J. Wilson, U. Kappler, *Biochim. Biophys. Acta* 1787 (2009) 1516–1525.
- [149] H.R. Watling, D.W. Shiers, D.M. Collinson, *Microorg. 2015*, Vol. 3, Pages 364–390 3 (2015) 364–390.
- [150] G. Maini, A.K. Sharman, G. Sunderland, C.J. Knowles, S.A. Jackman, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1081–1087.
- [151] E. Valdebenito-Rolack, N. Ruiz-Tagle, L. Abarzúa, G. Aroca, H. Urrutia, *Electron. J. Biotechnol.* 25 (2017) 58–63.
- [152] S. Priyanka, M. Sivaji, R. Sridar, *Int. Sci. J.* 1 (2014) 28–34.
- [153] K. Bredberg, *Sulphur-Utilizing Microorganisms in Biotechnological Applications - Rubber Recycling and Vanadium Reduction*, Lund University, 2003.
- [154] A. Gurung, W.C. Kang, B.S. Shin, J.S. Cho, S.E. Oh, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2014 1747 174 (2014) 2585–2593.

- [155] B.L. Wedzicha, *Food Addit. Contam.* 9 (1992) 449–459.
- [156] A. Garcia-Fuentes, S. Wirtz, E. Vos, H. Verhagen, *Eur. J. Nutr. Food Saf.* 5 (2015) 113–120.
- [157] Interreg, *Fuel Cell Fact Sheet - Fuel Cell Propulsion*, 2020.
- [158] N.K. Shrivastava, T.A.L. Harris, *Encycl. Sustain. Technol.* (2017) 343–357.
- [159] <http://www.fuelcelltoday.com/history>, (n.d.).
- [160] A. Kumar, T. Singh, S. Singh, *Int. J. Res. Mech. Eng. Technol.* 5762 (2013) 13–21.
- [161] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A.G. Olabi, *Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide*, Elsevier Ltd., 2016.
- [162] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 981–989.
- [163] F. Xu, R. Xu, S. Mu, *Electrochim. Acta* 112 (2013) 304–309.
- [164] E. Jannelli, M. Minutillo, E. Galloni, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 4 (2007) 435–440.
- [165] M.Z. Rahaman, M.M. Islam, *Asian J. Contemp. Sci. Technol.* 01 (2019) 29–32.
- [166] U. Lucia, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 164–169.
- [167] G. Loreti, A.L. Facci, S. Ubertini, *Sustain.* 13 (2021) 1–24.
- [168] D. Hart, S. Jones, J. Lewis, *The Fuel Cell Industry Review 2020*, 2021.
- [169] Y. Luo, Y. Shi, N. Cai, in: *Hybrid Syst. Multi-Energy Networks Futur. Energy Internet*, Academic Press, 2021, pp. 41–84.
- [170] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *J. Power Sources* 184 (2008) 104–119.
- [171] K. Sjölin, E. Holmgren, *A Proton Exchange Membrane & Solid Oxide Fuel Cell Comparison. Possible Fuel Cells and Fuel Costs*, Chalmers University of Technology, 2019.
- [172] M.M. Tellez-Cruz, J. Escorihuela, O. Solorza-Feria, V. Compañ, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–54.
- [173] *Fuel Cell Technologies Office Multiyear Research, Development and Demonstration Plan*, 2016.
- [174] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6902–6916.
- [175] A.S. Moura, J.L.C. Fajín, M. Mandado, M.N.D.S. Cordeiro, *Catalysts* 7 (2017) 47.
- [176] M. Sajgure, B. Kachare, P. Gawhale, S. Waghmare, G. Jagadale, *Int. J. Curr. Eng. Technol. INPRESSCO IJCET Spec. Issue* 6 (2016) 2277–4106.
- [177] F.M. Guangul, G.T. Chala, *Appl. Sci. Eng. Prog.* 13 (2020) 185–194.
- [178] B.S. Pivovar, G. Bender, J. Davey, P. Zelenay, *J. Power Sources* 86 (2000) 111–116.
- [179] S. Almheiri, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 10969–10978.
- [180] *Fuel Cell Handbook*, EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, 2004.
- [181] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 360–399.
- [182] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35.
- [183] T. Bednarek, J. Davies, T. Malkow, E. Weidner, *Historical Analysis of FCH 2 JU Stationary Fuel Cell Projects: Progress of Key Performance Indicators against the State of the Art*, Luxembourg, 2021.
- [184] *Proactive, AFC Energy's KORE System in Germany on Track*, 2015.
- [185] S. Curtin, *Ind. Miner.* (2011) 7.
- [186] Battelle Memorial Institute, *Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 KW*

- Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications, Columbus, 2016.
- [187] R.R. Contreras, J. Almarza, L. Rincón, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* (2021) 1–15.
- [188] K. Ahmed, O. Farrok, M.M. Rahman, M.S. Ali, M.M. Haque, A.K. Azad, *Energies* 13 (2020) 1–20.
- [189] A. Mehmeti, F. Santoni, M. Della Pietra, S.J. McPhail, *J. Power Sources* 308 (2016) 97–108.
- [190] A. Hilmi, C. Yuh, M. Farooque, in: *Encycl. Electrochem. Power Sources*, Elsevier B.V., 2009, pp. 454–461.
- [191] S.J. McPhail, L. Leto, M. Della Pietra, V. Cigolotti, A. Moreno, *International Status of Molten Carbonate Fuel Cells*, 2015.
- [192] S. Campanari, L. Mastropasqua, M. Gazzani, P. Chiesa, M.C. Romano, *J. Power Sources* 324 (2016) 598–614.
- [193] S.C. Singhal, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (2014) 179–194.
- [194] M. Singh, D. Zappa, E. Comini, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 27643–27674.
- [195] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (n.d.).
- [196] O. Hodjati-Pugh, A. Dhir, R. Steinberger-Wilckens, *Appl. Sci.* 11 (2021) 1077.
- [197] Y. Liu, H. Pan, in: S.L. Suib (Ed.), *New Futur. Dev. Catal.*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2013, pp. 377–405.
- [198] A. Züttel, *Mater. Today* 6 (2003) 24–33.
- [199] E. Rivard, M. Trudeau, K. Zaghbi, *Materials (Basel)*. 12 (2019).
- [200] A.J. Colozza, L. Kohout, *Hydrogen Storage for Aircraft Applications Overview*, Washington, 2002.
- [201] M. Gardiner, *Energy Requirements for Hydrogen Gas Compression and Liquefaction as Related to Vehicle Storage Needs*, 2009.
- [202] <https://www.statista.com/statistics/1026719/number-of-hydrogen-fuel-stations-by-country/>, (n.d.).
- [203] https://afdc.energy.gov/fuels/emerging_methanol.html, (n.d.).
- [204] R.A. Márquez-Montes, R.E. Orozco-Mena, D. Lardizábal-Gutiérrez, D. Chávez-Flores, A. López-Ortíz, V.H. Ramos-Sánchez, *Electrochem. Commun.* 104 (2019) 106481.
- [205] H.R. Colón-Mercado, D.T. Hobbs, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2649–2653.
- [206] J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, *J. Power Sources* 286 (2015) 232–238.
- [207] J. Wang, *Energy* 80 (2015) 509–521.
- [208] T.B. Ferriday, P.H. Middleton, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 18489–18510.
- [209] H.A. Firouzjaie, W.E. Mustain, *ACS Catal.* 10 (2020) 225–234.
- [210] D.B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, Macmillan, London Eds, 1993.
- [211] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons Eds, 2001.
- [212] C.B. Braungardt, *Anal. Methods* 7 (2015) 1249–1260.
- [213] P.S. Joshi, D.S. Sutrave, *Int. J. ChemTech Res.* 11 (2018) 77–88.
- [214] J. Lee, *Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes*, Curtin University, 2014.
- [215] D. Macdonald, in: *Transient Tech. Electrochem.*, Plenum, New York, 1977, pp. 185–228.
- [216] K.B. Oldham, C.G. Zoski, in: *Compr. Chem. Kinet.*, Elsevier, 1986, pp. 79–143.

- [217] N. Vaszilcsin, *Introducere in Electrochimie*, Politehnica, Timisoara, 2009.
- [218] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Second Edi, Prentice-Hall International, New Jersey, 1987.
- [219] G. Denuault, M. Sosna, K.-J. Williams, *Classical Experiments*, First Edit, Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
- [220] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [221] S.A. Mamuru, *Electrochemical and Electrocatalytic Properties of Iron(II) and Cobalt(II) Phthalocyanine Complexes Integrated with Multi-Walled Carbon Nanotubes*, University of Pretoria, 2010.
- [222] D.M. Mohilner, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanal. Chem.*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966, p. 241.
- [223] A.M. Bond, R.D. Braun, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, MARCEL DEKKER, INC, New York, Basel, 1980.
- [224] S. Associates - Tutorial, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost-Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics*, n.d.
- [225] A. Lasia, in: *Mod. Asp. Electrochem.*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 143–248.
- [226] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3313–3322.
- [227] G. Devaraj, S. Guruviah, S.K. Seshadri, *Mater. Chem. Phys.* 25 (1990) 439–461.
- [228] <https://www.sono-tek.com/industry/alternative-energy-nanomaterials/cnt-nanowires-and-other-nanomaterials/>, (n.d.).
- [229] A. Iacob, M. Dan, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara, Rom. Ser. Chem. Environ. Eng.* 59 (2014) 42–45.
- [230] L. Filipovic, *Topography Simulation of Novel Processing Techniques*, Technischen Universität Wien, 2012.
- [231] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, in: *Synth. Inorg. Nanomater.*, 1st editio, Elsevier Ltd., Cambridge, 2018, pp. 121–139.
- [232] J.B. Mooney, S.B. Radding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 12 (1982) 81–101.
- [233] S. Milton, *Corros. Manag.* (2013) 20–23.
- [234] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duteanu, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3258–3265.
- [235] M.H.A. Malek, N.H. Saad, S.K. Abas, N.M. Shah, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 46 (2013) 1–10.
- [236] T. V. Gavrilović, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, in: *Nanomater. Green Energy*, Elsevier Inc., 2018, pp. 55–81.
- [237] M.L. Dan, *Comportarea Electrochimică a Perovskitelor Cobaltului Cu Structură Stratificată de Tip 112 Și 114*, Universitatea Politehnica Timisoara, 2014.
- [238] M. Kannan, in: K.S. Subramanian (Ed.), *A Textb. Fundam. Appl. Nanotechnol.*, Daya Publishing House, New Delhi, 2018, pp. 81–92.
- [239] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd editio, Springer Science + Business Media, New York, 2003.
- [240] M. Joshi, A. Bhattacharyya, S.W. Ali, *Indian J. Fibre Text. Res.* 33 (2008) 304–317.
- [241] https://ro.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_de_raz_e_X, (n.d.).
- [242] J. Heath, ed., in: *Essent. Knowl. Briefings*, 2nd Editio, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2015.
- [243] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH Verlag

- GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [244] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, 2015.
- [245] A.F. Enache, N. Vaszilcsin, M.L. Dan, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara) 61 (2016) 12–16.
- [246] A.F. Enache, M.L. Dan, R. Muntean, N. Vaszilcsin, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 416 (2018).
- [247] M. Bonnemay, G. Bronoel, M. Savy, Electrochim. Acta 13 (1968) 659–661.
- [248] H.H. Bauer, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 16 (1968) 419–432.
- [249] A.F. Enache, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 4466–4478.
- [250] A. Enache, M. Dan, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Bulg. Chem. Commun. 49 (2017) 139–146.
- [251] R. Crețu, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 11685–11694.
- [252] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy - Transfer Functions, ER@SE/LEPMI, Hosted by Bio-Logic, 2013.
- [253] M.E.G. Lyons, R.L. Doyle, I. Godwin, M. O'Brien, L. Russell, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) H932–H944.
- [254] M.L. Dan, N. Vaszilcsin, A.F. Enache, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara, Rom. Ser. Chem. Environ. Eng. 61 (2016) 58–65.
- [255] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duteanu, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2009) 3258–3265.
- [256] N. Duteanu, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Dan, M. Barbatei, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. Timisoara 60 (2015) 1–4.
- [257] B.M. Jović, U. Lačnjevac, V.D. Jović, N. V. Krstajić, J. Electroanal. Chem. 754 (2015) 100–108.
- [258] G. Wu, N. Li, D.R. Zhou, K. Mitsuo, B.Q. Xu, J. Solid State Chem. 177 (2004) 3682–3692.
- [259] A.M.I. Trefilov, A. Cucu, S. Iordache, E.C. Serban, N. Banu, A. Marinescu, A. Andronie, C. Ceaus, S. Stamatina, M. Ceaus, A. Emandi, G. Nan, I. Stamatina, Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun. 4 (2010) 1733–1735.
- [260] S.P.S. Badwal, S.S. Giddey, C. Munnings, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp, Front. Chem. 2 (2014) 79.
- [261] J.M. Skowroński, A. Wazny, J. New Mater. Electrochem. Syst. 9 (2006) 345–351.
- [262] A.M. Pisoschi, Biochem. Anal. Biochem. 3 (2014) 3.
- [263] A.-F. Enache, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Chem. J. Mold. Gen. Ind. Ecol. Chem. 12 (2017) 102–109.
- [264] A.F. Enache, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Adv. Eng. Forum 27 (2018) 176–187.
- [265] W. Zhou, Y. Du, F. Ren, C. Wang, J. Xu, P. Yang, Int. J. Hydrog. Energy 35 (2010) 3270–9.
- [266] I. Radoi, C. Daminescu, G. Musca, Z. Popa, Rev. Chim. 40 (1989).
- [267] A.F. Enache, N. Vaszilcsin, M.L. Dan, Analele Univ. Din Oradea, Fasc. Protecția Mediu. 25 (2015) 185–192.
- [268] M. Dan, V. Pralong, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1227–1233.
- [269] A.F. Enache, M.L. Dan, M.A. Läboel, N. Vaszilcsin, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 416 (2018) 0–9.

