OXIDAREA ANODICĂ A SULFIŢILOR ÎN MEDIU NEUTRU ŞI ALCALIN PE MATERIALE NENOBILE

Teză destinată obţinerii
titlului ştiinţific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timişoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Mihaela-Alexandra LĂBOŞEL

Conducător ştiinţific:	prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN
Referenţi ştiinţifici:	prof.univ.dr.ing.
	prof.univ.dr.ing.
	prof.univ.dr.ing.

Ziua susţinerii tezei: 16.03.2025

BUPT

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

Universitatea Politehnica Timişoara a iniţiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoştinţelor şi rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Şcolii doctorale a universităţii. Seriile conţin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susţinute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timişoara, 2024

Această publicaţie este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicaţii, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustraţiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare şi permisiunea pentru utilizare obţinută în scris din partea Universităţii Politehnica Timişoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

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

BUPT

Cuvânt înainte

Această lucrare a fost redactată pe parcursul activităţii mele în Laboratorul de Electrochimie, Coroziune și Inginerie Electrochimică de la Facultatea de Inginerie Chimică, Biotehnologii și Protecția Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara.

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 SO_3^{2-}/O_2, lucrarea prezentă tratează comportarea electrochimică a sulfitului, pe diverse materiale electrodice.

Încurajarea, îndrumarea și sprijinul profesorilor, colegilor, prietenilor și familiei au fost factorii esențiali care au dus la îndeplinirea acestei activități.

Prin urmare, mulţumiri deosebite se cuvin conducătorului științific prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN pentru îndrumarea, sprijinul, ajutorul nepreţuit 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. .....– președinte al comisiei, precum și domnului prof.univ.dr.ing..... .....prof.univ.dr.ing …… pentru că au răspuns solicitării de a face parte din această comisie, pentru timpul acordat lucrării și pentru observațiile făcute.

De asemena, doresc să mulțumesc și membrilor comisiei de îndrumare, doamnului ș.l.dr.ing. Mircea-Laurentiu DAN, doamnei prof.univ.dr.ing Rodica PODE și doamnului CS3 ing. Daniel URSU pentru îndrumarea și sfaturile constructive oferite.

Totodată, doresc să adresez mulțumiri laborantelor, colegilor de la doctorat, profesorilor din facultate 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.

Timişoara, decembrie 2024 Mihaela-Alexandra LĂBOȘEL

BUPT

Lăboșel, Mihaela-Alexandra

OXIDAREA ANODICĂ A SULFIȚILOR ÎN MEDIU NEUTRU ȘI ALCALIN PE MATERIALE NENOBILE

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2024, 129 pagini, 101 figuri, 14 tabele.

Cuvinte cheie:
……
……

Rezumat,
……
……
……
……
……
……
……
……
……
……

BUPT

CUPRINS

Notații, abrevieri, acronime 6

Listă de tabele 7

Listă de figuri 9

Introducere 144

PARTEA I 18

1. Oxidarea electrochimică a dioxidului de sulf şi a sulfiţilor în soluţii apoase 18

Partea II 35

2. Materiale și metode 35

2.1. Materiale utilizate în studiile experimentale 35

2.2. Celula de electroliză 37

2.3. Metode de cercetare 36

2.4. Aparatura utilizată în studiile experimentale 44

Partea III 45

3. Studii experimentale ale procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de grafit 45

4. Oxidarea anodica a sulfitului pe electrod de plumb în mediu neutru 54

5. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe oțel inox în medii neutre și alcaline 63

5.1. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe Incoloy 800 în mediu neutru 63

5.1.1. Voltametrie ciclică 63

5.1.2. Voltametrie liniară 64

5.1.3. Studii cronoamperometrice 66

5.1.4. Studii cronocoulometrice 67

5.1.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică 68

5.1.6. Concluzii 73

5.2. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe Incoloy 800 în mediu alcalin 74

5.2.1. Voltametrie ciclică 74

5.2.2. Voltametrie liniară 75

5.2.3. Studii cronoamperometrice 77

5.2.4. Studii cronocoulometrice 78

5.2.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică 79

5.2.6. Concluzii 84

BUPT

5.3. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe AISI 420 în mediu neutru 84
5.3.1. Voltametrie ciclică 84
5.3.2. Voltametrie liniară 86
5.3.3. Studii cronoamperometrice 87
5.3.4. Studii cronocoulometrice 88
5.3.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică 89
5.3.6. Concluzii 93
5.4. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe AISI 420 în mediu alcalin 93
5.4.1. Voltametrie ciclică 93
5.4.2. Voltametrie liniară 95
5.4.3. Studii cronoamperometrice 96
5.4.4. Studii cronocoulometrice 97
5.4.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică 98
5.4.6. Concluzii 100
6. Nichel lucios - un material anodic adecvat în pilele de combustie alcaline noi sulfit/oxigen 101
7. Concluzii finale 111
Bibliografie 116

BUPT

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

A = amper, A;
a = ordonata la origine din ecuația Tafel;
aq = soluție apoasă;
b = panta din ecuația Tafel;
b_a = panta Tafel anodică;
b_c = panta Tafel catodică;
C_{dl} = capacitatea dublului strat, μF cm^{-2};
Chi^2 = coeficient de corelare a datelor experimentale cu circuitul electric echivalent propus;
CV = voltametrie ciclică;
°C = grade celsius;
DPV = differential pulse voltametry;
E = potențial;
EEC = circuit electric echivalent;
EIS = spectroscopie de impedanța electrochimică;
E_a = energie de activare;
E_{corr} = potențial de coroziune;
F = numărul lui Faraday, C mol^{-1};
ΔG^o_{ads} = energia liberă de adsorbție Gibbs, kJ mol^{-1};
HER = reacția de degajare a hidrogenului;
i = densitate de curent, A m^{-2};
i_o = densitate de curent de schimb, A m^{-2};
K_{ads} = constanta de adsorbție, M^{-1};
LV = voltametrie liniară;
m = masă, kg;
OER = reacția de degajare a oxigenului;
OCP = potențial în circuit deschis;
R = constanta universală a gazelor, J mol^{-1} K^{-1};
R_{ct} = rezistența la transfer de sarcină, Ω cm^2;
R_d = rezistența la difuzie, Ω cm^2;
R_p = rezistența la polarizare, Ω cm^2;
R_s = rezistența soluției, Ω cm^2;
S = suprafața, m^2;
SWV = square wave voltametry;
T = temperatura termodinamică, K;
t = timp, s;
z = numărul de moli de electroni implicați în reacția de electrod;
(1-a) = coeficientul de transfer în sens catodic;
σ = sensibilitatea chimică , eV^{-1};
η = duritatea chimică absolută, eV;
μ = moment dipol, D;
χ = electronegativitatea absolută, eV
τ_d = constanta de timp de difuzie, s;
θ = gradul de acoperire al suprafeței cu moleculele organice.

BUPT

LISTĂ DE TABELE

Tabelul 1.1. Materiale anodice utilizate la oxidarea $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$. 34
Tabelul 3.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4. 57
Tabelul 4.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4.....63
Tabelul 5.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4 pe Incoloy 800.....70
Tabelul 5.2. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție neutră pe electrodul de Incoloy 800.....75
Tabelul 5.2.1 Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de NaOH pe Incoloy 800.....81
Tabelul 5.2.2. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de Incoloy 800.....85
Tabelul 5.3.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4 pe Incoloy AISI 420.....90
Tabelul 5.3.2 Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție neutră pe electrodul de AISI 420.....95
Tabelul 5.4.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de NaOH pe AISI 420.....
Tabelul 5.4.2. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de AISI 420 cu concentrația cea mai mare de sulfit adaugată la potențiale diferite.....103
Tabelul 5.4.3. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de AISI 420 potențial Eox = 0.60 V.....103
Tabelul 6.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții alcaline.....108
Tabelul 6.2. Valorile de impedanță calculate pentru oxidarea sulfitului pe electrodul Ni în soluție alcalină 113

BUPT

LISTĂ DE FIGURI

Fig. 1. Evoluţia conţinutului de dioxid de carbon în atmosferă.....15
Fig. 2. Activităţi necesare până în 2030 pentru atigerea obiectivului propus pentru anul 2050 (zero emisii decarbon).....17
Fig. 3. Diagrama Latimer pentru compuşii sulfului.....18
Fig. 1.1. Echilibrul dioxid de sulf/hidrogeno sulfit/sulfit în soluţie apoasă.....19
Fig. 1.2. Curbele potentiodinamice pe electrozi de Pt (A) şi pe Au (B) în absenţa (rosu) şi prezenţa (negru) dioxidului de sulf, în soluţie de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1}, la viteza de scanare de 0.1 V s^{-1}.....22
Fig. 1.3. Voltamogramă ciclică pe Pt, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2, viteza de polarizare 5 mV s^{-1} 24
Fig. 1.4. Voltamogramă ciclică pe Pt, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2, viteza de polarizare 1000 mV s^{-1}.....24
Fig. 1.5. Curbă cronoamperometrică pe Pt la +0,2 V/OCP, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2 25
Fig. 1.6. Mecanismul propus pentru SO_2OR pe electrozii de Pt.....26
Fig. 1.7. Mecanism SO_2-OR.....26
Fig. 1.8. Reprezentarea generală a structurilor moleculare ale complexelor metaloftalocianice. Complexe de tetrabenzil mercapto ftalocianină (MTBMPc) și tetradodecil mercapto ftalocianină (MTDMPc) cu M = Co(II) (1), Fe(II) (2), Mn(III) (3), Ni(II) (4).....29
Fig. 1.9. grupe oxigenate hidroxilice, carboxilice, carbonilice.....31
Fig. 1.10. A – procesul anodic de formare a grupei carbonil; B – interacţiunea sulfitului cu oxigenul carbonilic.....32
Fig.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).....40
Fig. 2.2. Voltamogramă liniară înregistrată pe ramura anodică.....41
Fig. 2.3. Metoda pantei Tafel.....42
Fig. 2.4. Reprezentarea schematică a potențialului în treaptă (a) și răspunsul cronoamperometric (b).....43
Fig.2.5. Reprezentare grafică a spectrelor de impedanță electrochimică Nyquist (a) și Bode (b).....44
Fig. 2.6. Voltametrie cu undă pătrată (SWV) Forma de undă cu un segment.....45
Fig. 2.7. Diagrama de eșantionare a pulsului direct și invers al voltametriei cu unde pătrate.....46
Fig. 2.8. Voltametrie a impulsurilor diferențiale (DPV) Formă de undă cu un segment.....47
Fig. 2.9. Figura pătrată 2. C.....47
Fig. 2.10. Voltametrie cu impulsuri diferențiale (DPV) Formă de undă cu trei segmente.....48

BUPT

Fig. 2.11. Potențiostat/galvanostat Biologics SP 150 a, Potențiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N b.....48
Fig.3.1. CV-uri înregistrate pe electrod de grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3, dE/dt = 5 mV s^{-1}.....50
Fig. 3.2. CV-uri înregistrate pe electrod de grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3, dE/dt = 50 mV s^{-1}.....50
Fig. 3.3. CV-uri înregistrate pe electrod de grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3, dE/dt = 500 mV s^{-1}.....51
Fig. 3.4. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 și 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu adaos de 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_4, dE/dt = 5 mV s^{-1}.....52
Fig. 3.5. DPV-uri înregistrate pe electrod de platină, în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3.....52
Fig. 3.6. DPV-uri înregistrate pe electrod de grafit, în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3.....53
Fig. 3.7. DPV-uri înregistrate pe electrod de platină și grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu adaos 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_3.....54
Fig. 3.8. Voltametrie cu unde pătrate pe Grafit (a) și Platină (b).....54
Fig. 3.9. SWV pe Pt vs Grafit in SB + SO_3^{2-} 0.1 M.....55
Fig. 3.10. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de grafit în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de sulfit, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.....56
Fig. 3.11. Reprezentarea dreptei Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de grafit în soluție de Na_2SO_4 cu diferite concentrații de sulfit.....56
Fig. 4.1. Voltometrie ciclică pe electrod de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.....58
Fig. 4.2. Voltometrie ciclică pentru electrodul de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, (a) la 50 mV s^{-1} și (b) la 5 mV s^{-1}.....59
Fig. 4.3. Voltametrie ciclică pentru electrodul de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 1M la viteze diferite (500 mV s^{-1}, 100 mV s^{-1}, 50 mV s^{-1}, 10 mV s^{-1} și 5 mV s^{-1}).....59
Fig. 4.4. Voltametrie ciclică pentru electrod de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M (a) cu adăugare de 10^{-1} M Na_2SO_3 și (b) cu adăugare de 10^{-3} M Na_2SO_3 la viteze diferite (500 mV s^{-1}, 100 mV s^{-1}, 50 mV s^{-1}, 10 mV s^{-1} și 5 mV s-1).....60
Fig. 4.5. Voltamograme ciclice individuale înregistrate pe un electrod metalic Pb cu o rată de scanare de 50 mV/s în: Na_2SO_4 0,5M (a), Na_2SO_4 0,5M + Na_2SO_3 10^{-3}M (b) și Na_2SO_4 0,5M + Na_2SO_3 10^{-3}M.....61
Fig. 4.6. Curbe de polarizare liniară pentru electrodul Pb în soluție 0,5M Na_2SO_4, în prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 1 mV s^{-1}.....62
Fig. 4.7. Metoda Tafel pentru procesul de oxidare a sulfatului la sulfat în soluție neutră.....63
Fig. 4.8. Curbe cronoamperometrice pe electrod metalic Pb în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 10^{-3}M (a), Na_2SO_3 0,5 M (b) și Na_2SO_3 1M (c) înregistrate la E = +1,50, E = +1,75 și E = +2,00 V.....64
Fig. 4.9. Date cronocoulometrice pe electrodul de plumb metalic în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 10^{-3}M (a), Na_2SO_3 0,5 M (b) și Na_2SO_3 1M (c) înregistrate la E = +1,50, E = +1,75 și E = +2,00 V.....65

BUPT

Fig. 5.1.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 500 mV s^{-1}.....68
Fig. 5.1.2. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.....69
Fig. 5.1.3. Dreapta Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul Incoloy 800 în soluție neutră cu 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.....69
Fig. 5.1.4. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul Incoloy 800 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,00 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 (b).....71
Fig. 5.1.5. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul Incoloy 800 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,00 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b).....72
Fig. 5.1.6. Spectrele de impedanță ale oxidării sulfiților pe Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 la diferite potențiale de oxidare (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 și 1,75 V) prezentate ca diagrame Nyquist și Bode pentru concentrațiile de sulfiți de: 1 mol L^{-1} (a,b); 0,5 mol L^{-1} (c,d); 10^{-1} mol L^{-1} (e,f); 10^{-2} mol L^{-1} (g,h) și 10^{-3} mol L^{-1} (I,j).....74
Fig. 5.1.7. Dependența rezistenței la transferul de sarcină Rct (a) și R1 (b) față de potențialul electrodului la diferite concentrații de sulfit. Variația capacității dublu strat Cdl în funcție de potențialul electrodului (c) și circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea datelor de impedanță (d).....77
Fig. 5.2.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 100 mV s^{-1}.....78
Fig. 5.2.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 500 mV s^{-1}.....79
Fig. 5.2.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} NaOH cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.....80
Fig. 5.2.4. Pantă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.....80
Fig. 5.2.5. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b).....81
Fig. 5.2.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b).....82
Fig. 5.2.7. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....83
Fig. 5.2.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 0.5 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....83
Fig. 5.2.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....84
Fig. 5.2.10. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-2} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....84
Fig. 5.2.11. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....84

BUPT

Fig. 5.2.12. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOY 800 in 1 mol L^{-1} NaOH, la potențiale diferite.....85
Fig. 5.2.13 Model CEE utilizat pentru cel mai mic adaos de sulfit 10^{-3}M și pentru restul concentrațiilor la potențiale mai mici E 0,40V si E 0,50 V.....87
Fig. 5.2.14 Model CEE utilizat pentru toate concentrațiile (10^{-2}M – 1M) la potențiale E 0,60V și E 0,70V.....87
Fig. 5.3.1. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.....88
Fig. 5.3.2. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 100 mV s^{-1}.....89
Fig. 5.3.3. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 10 mV s^{-1}.....89
Fig. 5.3.4. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul AISI 420 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.....90
Fig. 5.3.5. Pantă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul AISI 420 în soluție neutră cu 10^{-3} ,10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.....90
Fig. 5.3.6. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b).....91
Fig. 5.3.7. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul AISI 420 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,20 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b).....92
Fig. 5.3.8. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....93
Fig. 5.3.9. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-2} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....93
Fig. 5.3.10. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....93
Fig. 5.3.11. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 5 * 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....94
Fig. 5.3.12. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....94
Fig. 5.3.13. Diagrame Nyquist si Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420, la potențial E = 0.50 V, în soluții neutre cu diferite concentrații de sulfit.....94
Fig. 0.3.14 Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitului pe electrod AISI 420 în mediu neutru.....95
Fig. 5.4.1. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.....97
Fig. 5.4.2. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 100 mV s^{-1}.....98
Fig. 5.4.3. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 10 mV s^{-1}.....98
Fig. 5.4.4. Voltametrie liniară pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 1 mV s^{-1}.....99
Fig. 5.4.5. Dreaptă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul AISI 420 în soluție alcalină cu 10^{-3} ,10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.....99
Fig. 5.4.6. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b).....100

BUPT

Fig. 5.4.7. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b).....101
Fig. 5.4.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 în 1 mol L^{-1} NaOH și concentrații diferite de sulfiți, la potențial Eox = 0.60 V.....102
Fig. 5.4.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.....102
Fig. 0.4.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului în soluție alcalină pe electrod AISI 420.....103
Fig. 6. Figura 6.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod Ni în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu 10^{-3} și 10^{-2} mol L^{-1} (a), respectiv 10^{-1} mol L^{-1} (b) concentrație de sulfit, la 500 mV s^{-1}.....106
Fig. 6.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod Ni în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} cu și fără 10^{-3} (a), respectiv 10^{-2} și 10^{-1} mol L^{-1} (b) concentrație de sulfit, la 10 mV s^{-1}.....107
Fig. 6.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod Ni în soluție 10^{-1} mol L^{-1} NaOH cu concentrație diferită de sulfit, la 1 mV s^{-1}.....107
Fig. 6.4. Dreapta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod Ni în soluție alcalină cu concentrație diferită de sulfit.....108
Fig. 6.5. Curbe cronoamerometrice pentru electrodul Ni în 1 mol L^{-1} soluție de NaOH cu diferite concentrații de sulfit, la 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 soluție (b).....109
Fig. 6.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrod Ni în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH cu concentrații diferite de sulfit, la 0,6V (a) și în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 (b) 110
Fig. 6.7. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH, la diferite valori ale potențialului.....111
Fig. 6.8. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la diferite valori ale potențialului....111
Fig. 6.9. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la diferite valori ale potențialului....112
Fig. 6.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitului pe electrod Ni în mediu alcalin.....112

BUPT

INTRODUCERE

Schimbările climatice înregistrate în ultimele decenii au atras atenţia cercetătorilor asupra posibilelor consecinţe ireversibile asupra planetei noastre. Părerea larg împărtăşită în rândul acestora este faptul că, pe lângă cauzele naturale ale încălzirii globale (erupţii vulcanice, variaţii ale curenţilor oceanici, deplasarea polilor magnetici ai Pământului, furtunile solare, cutremure etc), o mare contribuţie o au şi activităţile antropice.

Cele mai recente date arată că ultimul deceniu (2011 – 2020) a fost cel mai calduros de când există înregistrări sistematice. În anul 2019, de exemplu, temperatura medie globală a fost cu 1,1°C mai mare decât în perioada preindustrială. Calculele arată că, în prezent, rata de creştere a încălzirii globale datorată activităţilor antropice este de 0,2°C/deceniu [1].

Comisia europeană, prin departamentul *Climate action*, a atras atenţia că o creștere a temperaturii medii cu 2°C față de perioada preindustrială va avea un impact grav asupra naturii, precum și asupra sănătății locuitorilor planetei. Totodată, va creşte probabilitatea de apariţie a unor fenomene climatice catastrofale [1]. Consecinţele dramatice ale schimbărilor climatice se referă la topirea gheţarilor şi a calotelor polare - urmată de inundarea unor mari suprafeţe de teren locuite, secetă şi ploi excesive, deşertificarea unor regiuni întinse de pe suprafaţa globului, inundaţii şi tsunami [2-5].

Principala cauză a schimbării accelerate a climei o reprezintă gazele cu efect de seră pronunţat, printre care se numără dioxidul de carbon, protoxidul de azot, metanul şi compuşii fluoruraţi. Se consideră că efectul cel mai pronunţat îl are dioxidul de carbon, a cărui concentraţie a crescut în prezent cu 48% faţă de perioada preindustrială (anul 1750) [6]. Conţinutul de dioxid de carbon din atmosferă este urmărit sistematic la *Mauna Loa Observatory* din Hawaii, care pentru luna octombrie 2023 indică o valoare de 418,82 ppm CO_2 în atmosferă [7]. În figura 1 este redată evoluţia conţinutului de dioxid de carbon în atmosferă [8].

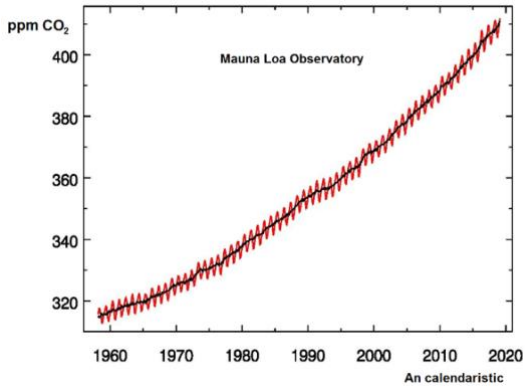


Figura 0. Evoluţia conţinutului de dioxid de carbon în atmosferă.

BUPT

Se poate constata că, începând din anul 1960, creşterea conţinutului de dioxid de carbon a crescut vertiginos, de la circa 300 ppm la peste 400 ppm, în prezent.

Creşterea conţinutului de dioxid de carbon în atmosferă se datorează în special arderii combustibililor fosili: cărbune, derivate din petrol şi gaze naturale. De asemenea, o contribuţie importantă la creşterea emisiilor de dioxid de carbon în atmosferă o are industria chimică, în special prin instalaţiile de producere a amoniacului şi a metanolului. De asemenea, cantităţi mari de dioxid de carbon sunt eliminate în atmosferă în procesul de obţinere a hidrogenului prin piroliza metanului sau gazeificarea cărbunilor. Tăierea copacilor are de asemenea un efect negativ prin reducerea cantităţilor de dioxid de carbon absorbit în procesul de fotosinteză. În aceste circumstanţe, naţiunile planetei s-au mobilizat într-o acţiune concertată pentru limitarea creşterii temperaturii medii, precum şi a efectelor acesteia asupra civilizaţiei umane. Semnificativ în acest sens este *Acordul de la Paris*, iniţiat în 2015, care are ca obiectiv principal menținerea actualei tendinţe de creştere a temperaturii medii sub 2°C peste nivelurile preindustriale și să continue eforturile de a o limita la 1,5°C. Acordul a intrat în vigoare în luna noiembrie 2016, atunci când a fost îndeplinită condiţia de a fi ratificat de cel puțin 55 de țări responsabile pentru cel puțin 55% din emisiile de gaze cu efect de seră. Toate ţarile Uniunii Europene au ratificat acordul şi şi-au luat angajamentul de a continua sprijinul financiar pentru reducerea emisiilor în ţarile în curs de dezvoltare [9].

Unul dintre dezideratele îndeplinirii obiectivului principal al *Acordului de la Paris* este implementarea, până la mijlocul secolului XXI, a conceptului *net zero greenhouse gas emissions*, care va solicita un efort financiar extraordinar [10]. Prima activitate în favoarea atingerii acestui obiectiv este înlocuirea combustibilor fosili cu surse regenerabile: energie solară, energia vântului, hidroenergie – inclusiv energia valurilor şi a mareelor, energia geo-termală, energia biomasei, la care se adaugă energia chimică stocată în elementele galvanice şi pilele de combustie alimentate cu combustibili fără conţinut de carbon.

Pentru ca la nivelul anului 2050 să se ajungă la zero emisii de dioxid de carbon, sunt necesare o serie de acţiuni care să fie finalizate până în 2030, printre care se numără: creşterea ponderii energiei solare şi eoliene de 3,5 ori; renunţarea la energia produsă prin arderea cărbunilor; menţinerea pentru siguranţa energetică a infrastructurii de exploatare şi transport a gazelor naturale; creşterea vânzărilor de autovehicule electrice la 50% din total; eficientizarea energetică a clădirilor; creşterea cu 50% a vânzărilor de pompe de căldură pentru clădiri; finanţarea activităţilor de cercetare-dezvoltare pentru captarea şi sechestrarea dioxidului de carbon; dezvoltarea şi optimizarea capacităţi de transport şi distribuţie a gazelor şi energiei electrice (figura 2) [11].

BUPT



Creşterea ponderii energiei solare şi eoliene de 3,5 ori



Renunţarea la energia produsă prin arderea cărbunilor



Menţinerea pentru siguranţă energetică a gazelor naturale



Creşterea vânzărilor de autovehicule electrice la 50%



Eficientizarea energetică a clădirilor



Creşterea cu 50% a vânzărilor de pompe de căldură pentru clădiri



Cercetare-dezvoltare pentru captarea şi sechestrarea CO_2



Dezvoltarea capacităţii de trans-port a gazelor şi energiei electrice

Figura 2. Activităţi necesare până în 2030 pentru atigerea obiectivului propus pentru anul 2050 (zero emisii decarbon).

Conform strategiei *Comisiei Europene*, până în anul 2030, hidrogenul va deveni un combustibil curent. Prioritatea UE este dezvoltarea hidrogenului curat, regenerabil, produs prin electroliza apei, folosind în principal energia eoliană şi solară, aceasta fiind cea mai compatibilă opțiune cu obiectivul de neutralitate climatică al UE pe termen lung [12].

Din păcate, în prezent, cea mai mare cantitate de hidrogen este obţinută din gaze naturale, hidrocarburi lichide şi cărbune, procese industriale în urma cărora rezultă concomitent şi mari cantităţi de dioxid de carbon - 5,5 t CO_2/ t H_2 în cazul pirolizei metanului, respectiv 11 t CO_2/ t H_2 - în cazul gazeificării cărbunilor. Doar 4% din hidrogenul produs pe plan mondial este obţinut prin electroliza apei, preţul hidrogenului electrolitic fiind de 3 - 4 ori mai mare decât cel obţinut prin piroliza metanului. Din această cauză, generarea energiei electrice în pile de combustie folosind hidrogen electrolitic este foarte costisitoare.

În aceste condiţii, atenţia cercetătorilor a fost orientată spre utilizarea în calitate de combustibil în pilele de combustie a unor compuşi cu sulf, cum sunt hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf şi sulfiţii. Această perspectivă este încurajatoare, dat fiind faptul că aceste combinaţii sunt disponibile în cantităţi mari. De altfel, dioxidul de sulf şi sulfiţii rezultă ca deşeuri într-o serie de procese industriale.

La evaluarea *ab initio* a forţei electromotoare a unei pile de combustie pe bază de compuşi ai sulfului, este utilă folosirea diagramelor Latimer (figura 3) [13].

BUPT

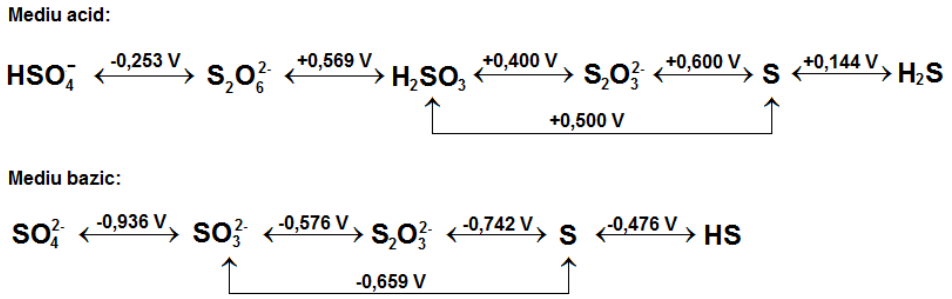


Figura 3. Diagrama Latimer pentru compuşii sulfului.

De exemplu, în mediu bazic, la pH = 14, potenţialul standard al cuplului redox sulfit/sulfat este -0,936 V, în timp ce potenţialul standard al cuplului O_2/HO^- este +0,401 V [14]. Prin urmare, forţa electromotoare standard a unei pile de combustie sulfit/oxigen este 1,337 V.

Analizând datele disponibile în literatura de specialitate, cercetările noastre au fost orientate spre evaluarea comportării electrochimice ale sulfiţilor în mediu neutru și alcalin, în vederea identificării posibilităţilor de utilizare a acestuia în calitate de combustibil în pile de combustie sulfit/oxigen (aer).

Obiectivul general al tezei de doctorat este cercetarea comportării electrochimice a sulfitului în mediu neutru și alcalin pe diferite materiale electrodice, în vederea identificării unui electrocatalizator eficient pentru o pilă de combustie sulfit/oxigen (aer).

Pentru îndeplinirea obiectivului general al tezei au fost desfăşurate următoarele activităţi:

- Analiza comportamentului electrochimic al sulfiților pe materiale nenobile.
- Determinarea parametrilor cinetici care caracterizează procesul anodic de oxidare a sulfiţilor prin metoda polarizarii potenţiodinamice.
- Determinarea rezistenţei de transfer de sarcină pentru procesul de oxidare anodică a sulfiţilor prin metoda spectroscopiei de impedanţă electrochimică.
- Studiul posibilităților de utilizare a diferitelor materiale cu proprietăți electrocatalitice pentru oxidarea anodică a sulfitului în soluții cu pH neutru și alcalin.
- Testarea unor anozi ieftini cu activitate catalitică ridicată pentru electrooxidarea SO_2 sau sulfitului.
- Studiul comportării electrochimice și a stabilității diferitelor materiale utilizate în teză, într-un domeniu larg de potențial, în diferite medii electrolitice neutre și alcaline.

Determinările experimentale au fost efectuate în *Laboratorul de Electrochimie, Coroziune şi Inginerie Electrochimică* al Facultăţii de Chimie Industrială şi Ingineria Mediului, precum şi la *Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile* din Universitatea Politehnica Timişoara.

BUPT

PARTEA I

1. OXIDAREA ELECTROCHIMICĂ A DIOXIDULUI DE SULF ŞI A SULFIŢILOR ÎN SOLUŢII APOASE

Dioxidul de sulf este foarte solubil în apă. De exemplu, la temperatura de 0°C, într-un volum de apă se dizolvă 68,6 volume SO_2 [17], ceea ce înseamnă aproape 20 g SO_2/100 g apă. La creşterea temperaturii, solubilitatea SO_2 scade. O mică parte din dioxidul de sulf dizolvat reacţionează cu apa, formând acidul sulfuros (1.1).

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \qquad (1.1)$$

Acidul format disociază în două trepte cu formarea ionilor hidrogenosulfit (1.2) şi sulfit (1.1).

$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^- + H^+ \qquad (1.2)$$
$K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ [16]

$$H_2SO_3 \rightleftarrows SO_3^{2} + H^+ \qquad (1.3)$$
$K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ [15]

Cu cât pH-ul soluţiei este mai mic, cu atât echilibrele reacţiilor (1.1 – 1.3) sunt deplasate mai spre stânga. Deplasarea pH-ului spre valori mai mari conduce la scăderea concentraţiei dioxidului de sulf dizolvat. În figura 1.1 este reliefată stabilitatea speciilor chimice ale sistemului dioxid de sulf/hidrogeno sulfit/sulfit funcţie de pH-ul soluţiei [17].

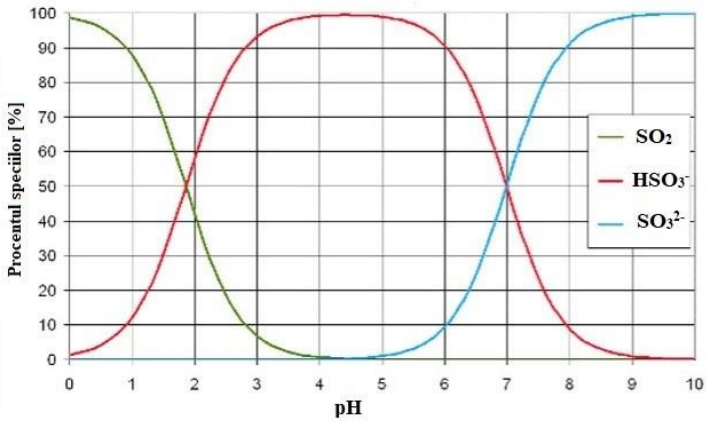


Figura 1.1. Echilibrul dioxid de sulf/hidrogeno sulfit/sulfit în soluţie apoasă.

BUPT

Din figura 1.1 se poate observa că la creşterea pH-ului soluţiei de la 0 spre valori mai mari, concentraţia hidrogeno-sulfitului creşte până la atingerea valorii maxime, la un pH de aproximativ 4,5. La această valoare a pH-ului, în soluţie se găseşte practic numai hidrogeno-sulfit. La creşterea în continuare a pH-ului, concentraţia hidrogeno-sulfitului începe să scadă, în timp ce concentraţia sulfitului creşte. La pH mai mare decât 10, în soluţie există numai ionii sulfit.

Evaluarea comportării electrochimice a soluţiilor de dioxid de sulf/sulfiţi trebuie să ţină cont de echilibrul care se stabileşte între speciile chimice prezente în soluţie, precum şi de faptul că aceste specii au caracter reducător. Aşa cum s-a arătat mai înainte, din diagramele Latimer, se poate constata că potenţialele redox în care sunt implicate speciile dioxid de sulf, hidrogeno sulfit şi sulfit sunt mai negative decât potenţialul redox al oxigenului O_2/H_2O, la aceeaşi valoare a pH-ului. Acesta este motivul pentru care dioxidul de sulf şi sulfiţii pot fi folosiţi ca depolarizanţi anodici la obţinerea hidrogenului prin electroliza apei.

Mecanismele propuse pentru procesele de oxidare anodică se clasifică în două categorii distincte: oxidare directă pe suprafaţă electrodului prin transfer de electroni de la substratul chimic la conductorul electronic sau oxidare indirectă printr-un intermediar generat la electrod. Un transfer de electroni anodic de la specia chimică $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ direct la metalul pur este puţin probabil întrucât la polarizare anodică, în soluţii apoase de electrolit, în general, suprafaţa metalelor se acoperă cu un strat de oxid sau oxigen adsorbit. Din această cauză, studiile iniţiale ale oxidării anodice a speciilor chimice $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ au fost efectuate pe platină, pe care stratul de oxid format la polarizare anodică este foarte subţire, asimilat cu un strat monomolecular de oxigen atomic adsorbit [18].

Încă de la început, cercetătorii au constatat că mecanismul oxidării SO_2 pe platină în soluţii de H_2SO_4 este de complexitate ridicată şi, cel mai probabil, SO_2 reacţionează cu oxidul de platină format conform reacţiilor (1.4) şi (1.5) [19].

$$Pt + H_2O \Leftrightarrow PtOH + H^+ + e^- \quad (1.4)$$

$$PtOH \rightarrow PtO + H^+ + e^- \quad (1.5)$$

Studiile pe disc rotitor de platină au relevat faptul că procesul de oxidare a SO_2 în soluţii de acid sulfuric are loc doar în domeniul de potenţial în care are loc formarea anodică a stratului de oxid pe suprafaţa platinei, procesul global decurgând conform ecuaţiei (1.6) [20].

$$H_2SO_3 + PtO \rightarrow H_2SO_4 + Pt \quad (1.6)$$

Tot pe electrod disc rotitor de platină au fost efectuate cercetări pentru oxidarea sulfitului în soluţii alcaline. Rezultatele obţinute au condus la propunerea a două mecanisme posibile [21]. Primul mecanism presupune oxidarea sulfitului la sulfat prin două etape de transfer de electroni (1.7) şi (1.8).

$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_3^{\bullet -} + e^- \quad (1.7)$$

$$SO_3^{\bullet -} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + e^- \quad (1.8)$$

A doua variantă de mecanism admite că radicalii sulfit format în reacţia de transfer (1.7) dimerizează cu formare de ditionat (1.9), care apoi disproporţionează la sulfat şi sulfit (1.10).

BUPT

$$2\ SO_3^{\bullet -} \rightarrow S_2O_6^{2-} \qquad (1.9)$$

$$S_2O_6^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_3^- + SO_4^{2-} + H_2O \qquad (1.10)$$

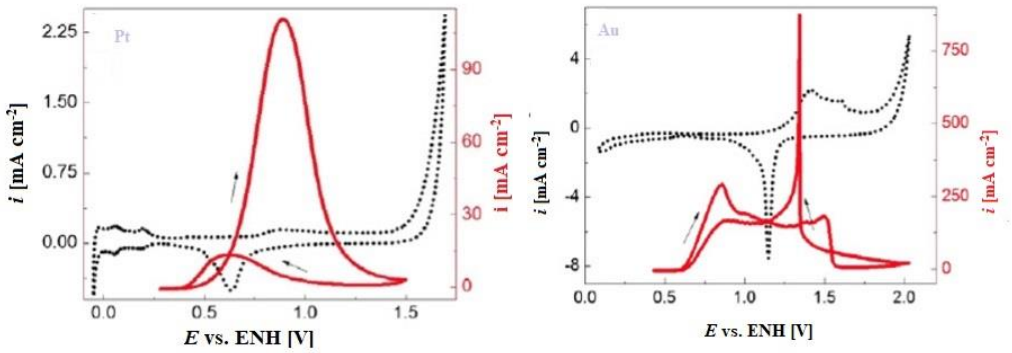
Oxidarea dioxidului de sulf la potenţiale anodice ridicate a fost considerată ca fiind un proces chimic dintre oxigenul adsorbit pe suprafaţa platinei şi combinaţia oxigenată a sulfului [22].

$$O_{(ads)} + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (1.11)$$

Un studiu meticulos a fost efectuat asupra oxidării sulfitului pe platină în mediu neutru, în soluţie pe bază de Na_2SO_4 1 M, la concentraţii diferite ale Na_2SO_3 (10^{-3}; 10^{-2}; 10^{-1}; $5{\cdot}10^{-1}$ şi 1 mol L^{-1}). Comportarea electrochimică a sulfitului în aceste soluţii a fost studiată prin voltametrie ciclcă şi liniară, iar pe baza metodei Tafel, au fost determinaţi parametrii cinetici (densitatea curentului de schimb i_o şi coeficientul de transfer anodic α). Aşa cu era de aşteptat, curentul de schimb i_o depinde de concentraţia sulfitului. De exemplu, la concentraţiile de 0,1 şi 0,5 mol L^{-1} Na_2SO_3, coeficientul de transfer α are valorile apropiate de 0,5 (0,48, respectiv 0,44), ceea ce sugerează faptul că etapa determinantă de viteză este oxidarea monoelectronică a sulfitului la radicalul sulfit. Pentru curenţii de schimb i_o au fost obţinute valori apreciabile (1 A m^{-2} la concentraţia sulfitului de 0,1 mol L^{-1}; 1,75 A m^{-2} la 0,5 mol L^{-1} şi 2,12 A m^{-2} la 1 mol L^{-1}), ceea ce demonstrează că procesul anodic este o reacţie rapidă. Această concluzie a fost confirmată şi prin spectroscopie de impedanţă electrochimcă, autorii obţinând valori scăzute ale rezistenţei la transfer.

Analiza diagramelor Nyquist a arătat că la potenţiale anodice avansate, cinetica oxidării anodice a sulfitului este influenţată şi de procesele de difuzie ale reactanţilor din soluţie la electrod şi ale produşilor de reacţie de la electrod în masa soluţiei de electrolit [23].

Pe baza curbelor potenţiodinamice (figura 1.2), Daurado A. H. B. et al. au arătat că oxidarea SO_2 pe platină şi pe aur decurge după mecanisme diferite [24].



(A) (B)

Figura 1.2. Curbele potentiodinamice pe electrozi de Pt (A) şi pe Au (B) în absenţa (rosu) şi prezenţa (negru) dioxidului de sulf, în soluţie de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1}, la viteza de scanare de 0.1 V s^{-1}

BUPT

Aşa cum rezultă din figura 1.2 A, pe platină activitatea catalitică maximă se manifestă în domeniul de potenţial în care se formează oxizii superficiali, ceea ce dovedeşte faptul că activitatea catalitică se datorează acestor combinaţii, mecanismul fiind redat de relaţiile (1.12 – 1.16) [24].

$$Pt + SO_2(aq) \rightarrow Pt\text{-}SO_2(ads) \quad (1.12)$$

$$Pt + H_2O(l) \rightarrow Pt\text{-}H_2O(ads) \quad (1.13)$$

$$Pt\text{-}H_2O(ads) \rightarrow Pt\text{-}OH(ads) + H^+(aq) + e^- \quad (1.14)$$

$$Pt\text{-}SO_2(ads) + Pt\text{-}OH(ads) \rightarrow Pt\text{-}HSO_3(ads) + Pt \quad (1.15)$$

$$Pt\text{-}HSO_3(ads) + Pt\text{-}OH(ads) \rightarrow 2Pt + H_2SO_4(aq) \quad (1.16)$$

Curbe voltametrice similare au fost obţinute şi de Tor Hemmingsen, în soluţie de NaCl 0,5 M şi Na_2SO_3 0,01 M, la diferite valori ale pH-ului [25].

Spre deosebire de platină, pe aur, procesul de oxidare începe la +0,6 V, cu obţinerea unui pic de +0,8 V, la potenţiale mai negative decât potenţialele la care are loc formarea oxizilor. La potenţiale mai pozitive, curentul se menţine la valori mari întrucât începe frormarea oxizilor. Este de remarcat faptul că, pe aur, curenţii de formare a oxizilor sunt mult mai mari decât pe platină, ceea sugerează posibilitatea oxidării indirecte a dioxidului de sulf, conform reacţiilor (1.17 – 1.22) [24].

$$Au + SO_2(aq) \rightarrow Au\text{-}SO_2(ads) \quad (1.17)$$

$$Au + H_2O(l) \rightarrow Au\text{-}H_2O\ (ads) \quad (1.18)$$

$$Au\text{-}H_2O(ads) \rightarrow Au\text{-}OH(ads) + H^+(aq) + e^- \quad (1.19)$$

$$Au\text{-}OH(ads) \rightarrow Au\text{-}O(ads) + H^+\ (aq) + e^- \quad (1.20)$$

$$Au\text{-}SO_2(ads) + Au\text{-}O(ads) \rightarrow Au\text{-}SO_3(ads) + Au \quad (1.21)$$

$$Au\text{-}SO_3(ads) + H_2O(l) \rightarrow Au + H_2SO_4(aq) \quad (1.22)$$

Procesul de oxidare anodică a sulfiţilor, în mediu foarte slab bazic (pH = 8), în soluţie de $LiClO_4$, KNO_3 sau Na_2SO_4 0,1 M, a fost studiat prin voltametrie ciclică şi liniară pe electrod compozit carbon – particule de aur (maximum 300 nm). Pe baza rezultatelor obţinute, autorii au ajuns la concluzia că etapa lentă, determinantă de viteză a procesului global (1.23 -1.26), este deelectronarea ionului sulfit (1.23) [26].

Etapă electrochimică lentă: $SO_3^{2-} \rightarrow \cdot SO_3^- + e^-$ (1.23)

Etapă chimică rapidă: $2\cdot SO_3^- \rightarrow S_2O_6^{2-}$ (1.24)

Etapă electrochimică rapidă: $Au + xHO^- \rightarrow Au(OH)_x + xe^-$ (1.25)

Etapă chimică rapidă: $xS_2O_6^{2-} + 2Au(OH)_x + 2xHO^- \rightarrow 2Au + 2xSO_4^{2-} + 2xH_2O$ (1.26)

BUPT

Este demn de remarcat faptul că transferul de electroni se face în două etape: etapa lentă de formare a radicalului $\cdot SO_3^-$ şi etapa rapidă de formare a combinaţiei oxidice a aurului (oxid, hidroxid sau oxihidroxid) [26]. Novgorodtseva şi Zelinskii au arătat că, pe electrod de aur, în mediu puternic bazic (pH = 14), oxidarea sulfitului la sulfat are loc într-o singură etapă, catalizată de site-urile Au-O de pe suprafaţa anodului [27].

Studiile efectuate de O'Brien et al. [28] şi Quijada et al. [29] au arătat că, în timp, performanţele obţinute la oxidarea SO_2 pe Au sunt superioare celor obţinute pe Pt lucioasă, fenomen explicat prin faptul că pe Au adsorbţia SO_2 se realizează prin legaturi labile, în timp ce pe platină adsorbţia SO_2 se realizează prin legaturi chimice tari.

Comportarea electrochimică a sistemului $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ depinde de pH-ul soluţiei de electrolit. Voltamogramele ciclice trasate pe platină au arătat că formarea oxizilor de platină este procesul cu impact major asupra cineticii procesului de oxidare anodică. Totodată, au fost înregistrate fenomene oscilatorii în domeniul de potenţial în care se desfăşoară oxidarea compusului cu sulf, puse în evidenţă prin ronoamperometrie [30]. Astfel de fenomene au fost studiate de O'Brien et al. pe elecrod de platină policristalină, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2, la valori ale potenţialului de peste +0,7 V şi la viteze de polarizare relativ mici, de circa 5 mV s^{-1} (figura 1.3) [31].

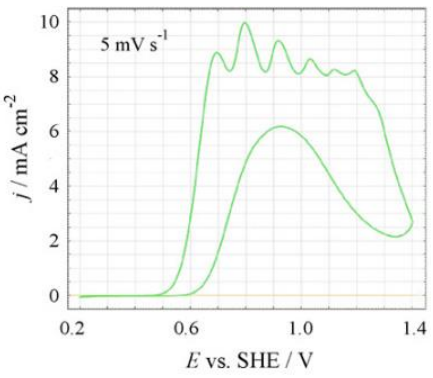


Figura 1.3. Voltamogramă ciclică pe Pt, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2, viteza de polarizare 5 mV s^{-1} [31].

La viteze de polarizare mari (1 V s^{-1}), oscilaţiile dispar (figura 1.4) [31].

BUPT

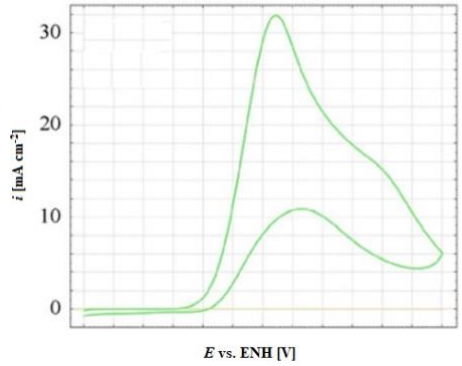


Figura 1.4. Voltamogramă ciclică pe Pt, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2, viteza de polarizare 1000 mV s^{-1} [31].

Oscilaţiile valorilor densităţii de curent au fost puse în evidenţă şi prin cronoamperometrie, la un potenţial de +0,2 V faţă de OCP (figura 1.5) [31].

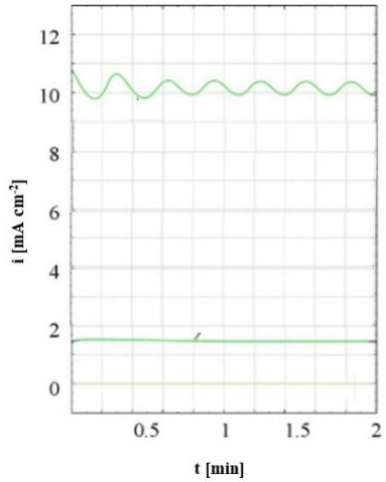


Figura 1.5. Curbă cronoamperometrică pe Pt la +0,2 V/OCP, în soluţie de H_2SO_4 1 M şi 0,1 M SO_2 [31].

La concentraţii mai reduse ale SO_2 (0,005 – 0,01 M) fenomenele oscilatorii dispar.

Autorii au arătat că ocilaţiile valorilor densităţii de curent se datorează formării, în mediul puternic acid, a hidrogenoditionatului $HS_2O_6^-$, care inactiv din punct de vedere electrochimic, disproporţionând lent cu formare de sulfat şi SO_2. Această reacţie conduce la mărirea instantanee a concentraţiei SO_2 la interfaţa platină – soluţie de electrolit şi implicit a densităţii de curent anodic. Mecanismul descris mai sus este redat de reacţiile (1.27 – 1.29) [31].

Etapă electrochimică lentă: $2SO_2\ (ads) + 2H_2O \rightarrow S_2O_6^{2-} + 4H+ 2e^-$ (1.27)

BUPT

Etapă chimică rapidă: $S_2O_6^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_6$ (1.28)

Etapă chimică lentă: $HS_2O_6^- \rightarrow SO_2 + HSO_4^-$ (1.29)

Condiţii perfect reproductibile pentru oxidarea SO_2 au fost realizate prin utilizarea în calitate de anod a platinei monocristaline. Autorii au constatat că există o strânsă corelaţie între cristalografia suprafeţei platinei şi mecanismul procesului de oxidare anodică, în soluţie de acid sulfuric sau acid percloric. Cea mai activă s-a dovedit a fi Pt (100), mai puţin active s-au dovedit a fi formele Pt(111) şi Pt (554). Mecanismul oxidării anodice, elaborat pe baza rezultatelor experimentale, depinde nu numai de starea cristalografică a suprafeţei, ci şi de electrolitul utilizat (figura 1.6). Este remarcabil faptul că activitatea platinei policristaline este apropiată de cea a Pt (100) [32].

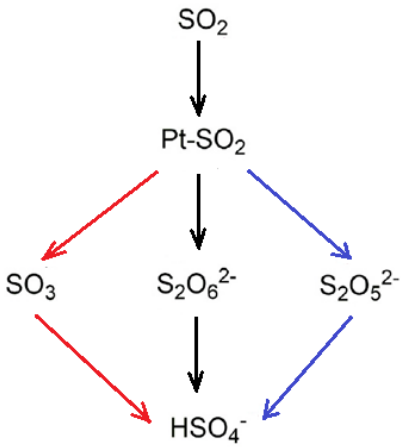


Figura 1.6. Mecanismul propus pentru SO_2OR pe electrozii de Pt

Studiile prin spectroscopie IR *in situ* au arătat că oxidarea anodică a SO_2 pe Pt în H_2SO_4 1 M, decurge, în general, pe suprafaţa metalică oxidată cu formarea directă a sulfatului (1.30).

$SO_2(ads) + Pt\text{-}O + 3H_2O \Leftrightarrow SO_4^{2-}(ads) + 2H_3O^+ + Pt$ (1.30)

Nu este exclusă însă reacţia pe platina metalică neoxidată, care ar conduce la formarea ditionatului, conform ecuaţiei (1.27), urmată de disproporţionarea ditionatului [33]. Analiza datelor de literatură arată însă că este extrem de dificilă realizarea condiţiilor pentru oxidarea anodică a SO_2 pe platină metalică "curată". Doar la potenţiale anodice sub cele la care se formează stratul de oxid, reacţia de oxidare a dioxidului se sulf se poate desfăşura direct pe suprafaţa curată a platinei. Aceeaşi comportare este întâlnită şi în cazul aurului [34].

O aplicaţie interesantă a oxidării anodice a sulfitului pe platină a fost realizată de Bing Cui et al., care au cuplat procesul anodic cu reducerea catodică a ionilor azotat la amoniu, într-un reactor electrochimic necompartimentat (celulă H), obţinând astfel o reducere consistentă a tensiunii de lucru [35].

BUPT

În prezenţa unui oxidant anodic, reacţia de oxidare a dioxidului de sulf este accelerată. În acest scop, în mediu puternic acid, se adaugă cantităţi mici de acid iodhidric, astfel încât, la polarizare anodică, pe electrod de platină, are loc reacţia de oxidare a acidului iodhidric la iod elementar (1.31). Iodul astfel format, printr-o reacţie rapidă în masa soluţiei, oxidează dioxidul de sulf la acid sulfuric (1.32) [36].

$$2HI \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad (1.31)$$

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI \qquad (1.32)$$

Reacţia anodică globală este dată de ecuaţia (1.33).

$$SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \qquad (1.33)$$

Această modalitate de accelerare a procesului anodic de oxidare dioxidului de sulf a fost cercetată în vederea depolarizării procesului anodic din reactoarele cu membrane schimbătoare de protoni folosite la obţinerea hidrogenului [36].

O serie de studii au analizat problema adsorbţiei compuşilor cu sulf pe electrod de platină, atât la polarizare anodică, cât şi la polarizare catodică [37]. Folosind metode radiochimice, M. Szklarczyk et al. au arătat că pe platină – platinată, cu factorul de rugozitate de 100 – 150, în soluţie de H_2SO_4 0,5 M, cu $5 \cdot 10^{-3}$ M SO_2, gradul de acoperire a fost de $3{,}7 \cdot 10^{14}$ mol cm^{-2} la +0,4 V şi $3{,}0 \cdot 10^{14}$ mol cm^{-2} la 0,5 V [38].

J. A. O'Brien et al. au analizat critic, pe baza datelor de literatură, oxidarea dioxidului de sulf în soluţii apoase, ca parte a ciclului "hybrid sulfur" utilizat la obţinerea hidrogenului. Autorii au arătat că procesul de oxidare este puternic influenţat de materialul electrodic, pH-ul soluţiei şi potenţialul anodic, la care se adaugă şi modalităţile de precondiţionare a electrozilor. În soluţii de H_2SO_4, pe Au şi Pt, cel mai probabil, oxidarea SO_2 la H_2SO_4 are loc pe oxizii formaţi superficial. Nu este exclusă însă adsorbţia directă a SO_2 pe suprafaţa metalică prin formarea legăturilor Pt – S şi Au – Pt [39].

Pe anod de aur, mecanismul de oxidare al speciilor chimice $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ depinde de pH. Voltamogramele ciclice trasate în soluţii care conţin $SO_2/HSO_3^-/SO_3^2$, la pH cuprins între 2 şi 11, sunt cvasi-identice, ceea ce înseamnă că viteza procesului anodic este practic constantă. În această regiune a pH-ului, procesul anodic constă în oxidarea sulfitului la ditionit. În soluţii alcaline (pH > 12,5), unda voltametrică este deplasată spre valori mai pozitive, la care procesul anodic preponderent este oxidarea directă a sulfitului la sulfat [40].

A. G. Zelinsky a demonstrat că cinetica procesului de oxidare anodică a sulfitului pe aur (soluţie 0,1 M Na_2SO_3 + 0,5 M Na_2SO_4) depinde de modul de condiţionare a suprafeţei metalului. Pe electrodul de pe care a fost îndepărtată pelicula de oxid de aur, s-a obţinut un maxim al curentului de 0,8 V, în timp ce pe anodul oxidat, curentul maxim a fost obţinut la +0,6 V. Autorul a arătat că, întrucât curentul de vârf de la +0,8 V este mai mare decât cel de la 0,6 V, pe electrodul de aur "curat"are loc adsorbţia sulfitului prin formarea directă a legăturii Au-S [41].

La potenţiale anodice avansate, procesul de oxidare a SO_2, în mediu puternic acid (H_2SO_4 sau $HClO_4$), este limitat de difuzia speciilor active, motiv pentru care este necesară agitarea intensă a soluţiei prin folosirea electrozilor rotitori [42].

Aplicaţiile practice ale proceselor electrochimice sunt condiţionate, de regulă, de costurile componentelor reactoarelor electrochimice. În această privinţă, un rol important îl are materialul electrozilor. Pe lângă activitate catalitică, electrozii trebuie

BUPT

să fie rezistenţi la condiţiile de funcţionare: soluţii de electrolit corozive, polarizare anodică sau catodică avansată, variaţii ale polarizării, temperatură ridicată etc.

Platina este metalul cu activitatea catalitică ridicată pentru o serie de procese electrochimice, atât anodice, cât şi catodice. Din păcate, preţul platinei este foarte mare (circa 37.600 USD/kg [43]), motiv pentru care utilizarea electrozilor de platină pune probleme economice insurmontabile. În plus, în cazul oxidării speciilor chimice $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$, datorită adsorbţiei acestora pe suprafaţa platinei prin formarea legăturilor Pt – S, activitatea catalitică este afectată în timp.

Pentru rezolvarea acestor impedimente, cercetările au fost orientate spre utilizarea unor materiale cu conţinut redus de metale nobile. A. F. Enache et al. au realizat oxidarea electrochimică a sulfitului la sulfat în mediu alcalin pe un electrod pe bază nichel lucios pe care a fost depus un strat de nanoparticulele de platină printr-o tehnică de pulverizare-piroliză folosind un nebulizator ultrasonic SONOTEK Corporation Exacta Coat. După depunere, electrozii au fost încălziți la 350°C timp de 30 de minute pentru a obține particulele de platină de dimensiuni nanometrice. Depunerea nanoparticulelor de platină a avut un efect semnificativ asupra vitezei procesului anodic de oxidare a SO_3^{2-} la SO_4^{2-} [44]. Depunerea unor straturi succesive de nanoparticule a avut un efect benefic asupra eficienţei procesului anodic [45]. Utilizarea unui suport de nichel scheletat a intensificat şi mai mult reacţia de oxidare a SO_3^{2-} la SO_4^{2-} [46-47].

Mai multe studii au fost dedicate performanţelor obţinute pe anozi din nichel scheletat pe care au fost depuse straturi succesive de nanoparticule de platină.

Rezultate promiţătoare pentru oxidarea anodică a SO_2 în soluţie diliată de acid sulfuric au fost obţinute cu pelicule de Pt, Au, Ir şi Pd de aproximativ 200 nm, depuse pe glassy carbon prin magnetron-sputtering. Performanţele obţinute au fost comparate cu cele realizate pe electrozi comerciali pe bază de nanoparticule depuse pe carbon: 20 wt% Au/Vulcan XC-72 (Premetek) cu diametrul mediu al particulelor de 2,3±0,6 nm şi 40 wt% Pt/Vulcan XC-72 (BASF) – 3,4±0,9 nm [48].

Pentru a rentabiliza procesul de oxidare anodică, Xiaosheng et al. au realizat electrozi pe bază de nanoparticule de aur depuse pe electrozi de diamant dopat cu bor dintr-o soluţie de 0,001 M HAuCl4 + 0,1 M H2SO4, prin nucleaţie pulsatorie la -0,7 V/Ag-AgCl timp de 2 s, potenţialul de bază fiind 0 V/Ag-AgCl, la diferite intervale de timp (0; 10; 50 şi 150 s). Dimensiunile medii ale particulelor au fost de ordinul 200 nm. Electrozii astfel realizaţi au fost testaţi la oxidarea SO_2 (0,01 – 2 mM), în 0,1 M H_2SO_4 (pH = 0,89). Rezultatele obţinute au fost comparabile cu cele raportate de aceeaşi autori pentru anozi din Au lucios [49].

În vederea dezvoltării unor anozi pentru oxidarea SO_2 au fost depuse nanoparticule de Au pe suport de TiO_2 prin precipitare cu uree dintr-o soluţie de $HAuCl_4$. Caracterizarea depunerilor prin microscopie electronică de transmisie a arătat că particulele de Au depuse au dimensiuni subnanometrice, iar analiza voltamogramemlor ciclice şi a spectrelor de impedanţă electrochimică au relevat faptul că anozii astfel realizaţi sunt activi pentru oxidarea SO_2 în soluţii de H_2SO_4 0,5 M şi $HClO_4$ 0,5 M. Întrucât nanoparticulele de Au nu se găsesc în contact direct între ele, autorii au arătat că, în aceste circumstanţe, este favorizat procesul de obţinere a ditionatului, aşa cum rezultă din figura 1.7 [50].

BUPT

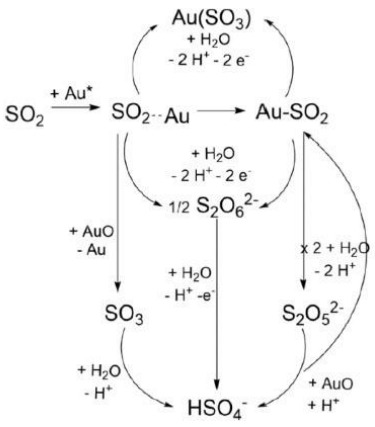


Figura 1.7. Mecanism SO_2-OR.

Pentru a evita dezactivarea suprafeţei aurului prin formarea ireversibilă a unor oxizi, Bolade Agboola şi Tebello Nyokong au modificat suprafaţa metalului cu complecşi ftalocianinici de Co(II), Fe(II), Mn(III) şi Ni(II) utilizând tehnica self-assembled monolayers (figura 1.8) [51].

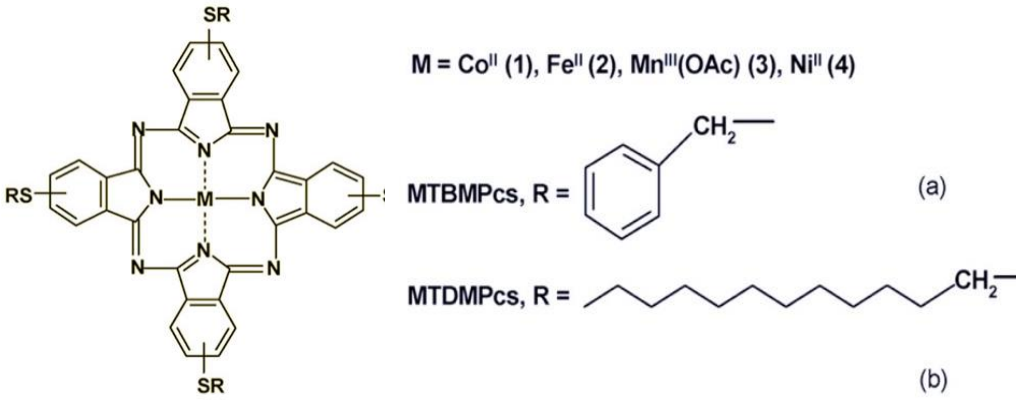


Figura 1.8. Reprezentarea generală a structurilor moleculare ale complexelor metaloftalocianice. Complexe de tetrabenzil mercapto ftalocianină (MTBMPc) și tetradodecil mercapto ftalocianină (MTDMPc) cu M = Co(II) (1), Fe(II) (2), Mn(III) (3), Ni(II) (4).

Autorii au arătat că activitatea catalitică a aurului modificat este superioară aurului lucios. Mecanismul propus pentru procesul anodic de oxidare a sulfitului la sulfat este redat de ecuaţiile (1.34 – 1.37) [51].

$$2M(II)Pc \rightarrow 2[M(III)Pc]^+ + 2e^- \quad (1.34)$$

$$2[M(III)Pc]^+ + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2M(II)Pc + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1.35)$$

Unde M este Co, Fe

BUPT

$$2Mn(III)Pc \rightarrow 2[Mn(IV)Pc]^{+} + 2e^{-} \quad (1.36)$$

$$2[Mn(IV)Pc^{+} + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2Mn(III)Pc + SO_4^{2-} + 2H^{+} \quad (1.37)$$

Faţă de platină policristalină, a fost evaluată activitatea catalitică a rodiului policristalin pentru oxidarea dioxidului de sulf în soluţie de H_2SO_4 0,5 M. S-a constatat că, în primul rând, activitatea catalitică a celor două metale depinde de modul de condiţionare prealabilă. Chiar şi potenţialul de start, la trasarea voltamogramelor liniare sau ciclice, are o influenţă semnificativă datorită naturii speciilor chimice ale sulfului adsorbite pe suprafaţa electrodului. În cazul platinei, la potenţiale de start sub +0,2 V, cantitatea de compuşi cu sulf adsorbiţi este relativ mare, ceea ce duce la inhibarea activităţii catalitice. Studiile efectuate pe electrod disc rotitor au arătat că, pe rodiu, activitatea catalitică pentru oxidarea SO_2 este de aproximativ 25 de ori mai mică. Mecanismul oxidării anodice a SO_2 pe Rh presupune formarea compuşilor hidroxilici ai acestui metal, conform reacţiilor (1.38 – 1.40) [52].

$$Rh + H_2O \rightarrow RhOH + H^{+} + e^{-} \quad 0.55\text{-}0.75\ V \quad (1.38)$$

$$RhOH + 2H_2O \rightarrow Rh(OH)_3 + 2H^{+} + 2e^{-} \quad 0.75\text{-}1.40\ V \quad (1.39)$$

$$Rh(OH)_3 \rightarrow RhO(OH) + ½\ O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \quad \geq 1.40\ V \quad (1.40)$$

Pe combinaţiile hidroxilice formate pe suprafaţa rodiului, adsorbţia compuşilor cu sulf este foarte puternică, motiv pentru care oxidarea anodică a SO_2 este încetinită [52].

Dezideratul reducerii costurilor pentru materialele catalitice folosite la oxidarea anodică a speciilor chimice $SO_2/HSO_3^{-}/SO_3^{2-}$ a orientat cercetările spre utilizarea grafitului.

Voroshilov et al. [53] au arătat că pe grafit poros într-o soluţie 1,5 M H_2SO_4 şi 1,5 M Na_2SO_4, la temperatura de 60°C, oxidarea anodică a dioxidului de sulf decurge direct pe electrod, conform reacţiei (1.41).

$$SO_2 + 2H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2H_2SO_4 + 2e^{-} \quad (1.41)$$

Mecanismul propus prevede mai multe etape: transportul substratului din soluţie în stratul dublu electric (SDL) de la interfaţa grafit - soluţie de electrolit (1.42), adsorbţia SO_2 pe grafit (1.43), formarea radicalilor $HO\cdot$ (1.44) şi reacţia dintre SO_2 adsorbit cu radicalii hidroxil (1.45).

$$SO_2(aq) \rightarrow SO_2(SDE) \quad (1.42)$$

$$SO_2(SDE) \rightarrow SO_2(ads) \quad (1.43)$$

$$H_2O \Leftrightarrow OH\cdot(ads) + H= + e^{-} \quad (1.44)$$

$$SO_2(ads) + OH\cdot(ads) \rightarrow H_2SO_4 \quad (1.45)$$

Chiar dacă reacţia de oxidare este lentă, autorii preferă utilizarea grafitului datorită costurilor reduse [54].

BUPT

Reacţia (1.41) se poate scrie sub forma (1.46), pe baza căreia poate deduce potenţialul reversibil corespunzător (1.47) [55].

$$SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \quad (1.46)$$

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{H_2SO_4} \cdot a_{H^+}^2}{a_{SO_2} \cdot a_{H_2O}^2} \quad (1.47)$$

în care potenţialul standard + 0,172 V [56].

Studiile efectuate pe anod de grafit au arătat că în mediu bazic, oxidarea sulfitului are loc preponderent cu formarea ionilor de sulfat, aşa cum s-a constatat şi pe alte materiale anodice. De altfel, în mediu bazic, pe grafit, la diferite temperaturi, se obţin pante foarte apropiate de cele teoretice, calculate pe baza ecuaţiei lui Nernst (1.48) [57].

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O}}{a_{SO_3^{2-}} \cdot a_{HO^-}^2} \quad (1.48)$$

Este cunoscut faptul că pe suprafaţa grafitului există, încă din faza de obţinere a acestuia la nivel industrial, grupe oxigenate hidroxilice, carboxilice sau carbonilice (figura 1.9) [58, 59].

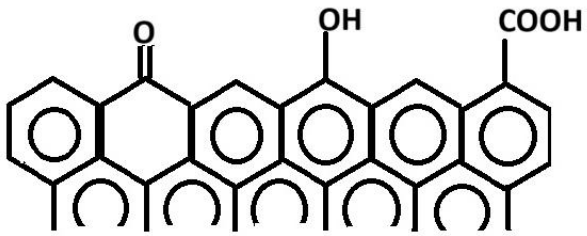


Figura 1.9. grupe oxigenate hidroxilice, carboxilice, carbonilice

Grupele oxigenate de pe suprafaţa grafitului se pot forma şi în condiţiile polarizării anodice a grafitului. De exemplu, formarea grupei carbonil poate fi reprezentată prin procesul redat în figura 1.10 A. În aceste circumstanţe, oxidarea sulfitului are loc datorită interacţiunii cu oxigenul carbonilic (figura 1.10 B).

BUPT

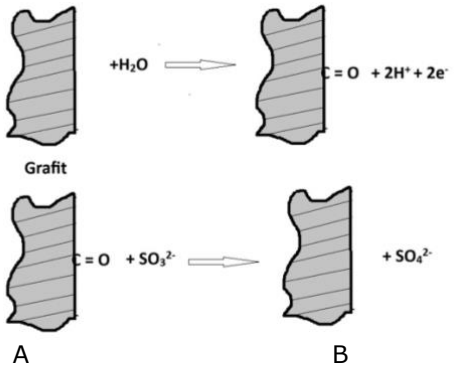


Figura 1.10. A – procesul anodic de formare a grupei carbonil; B – interacţiunea sulfitului cu oxigenul carbonilic.

K. Scott et al. au studiat procesul de oxidare anodică a sulfitului, în soluţie 0,1 M Na_2SO_4, pe dioxid de plumb depus pe platină. Studiile voltamogramelor liniare au relevat faptul că pe anod oxidarea sulfitului are loc prin intermediul dioxidului de plumb, conform reacţiilor (1.49 - 1.51) [60].

$$SO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_3^{2-}(ads) \quad (1.49)$$

$$SO_3^{2-}(ads) + PbO_2 + 2H^+ \rightarrow PbSO_4 + H_2O \quad (1.50)$$

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \quad (1.51)$$

În condiţii similare, pe platină procesul de oxidare a sulfitului are loc direct (1.52) [60].

$$SO_3^{2-}(ads) + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad (1.52)$$

În tabelul 1.1 sunt prezentate materialele anodice folosite la oxidarea $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$, precum şi caracteristicile soluţiilor de electrolit utilizate.

BUPT

Tabelul. 1.1. Materiale anodice utilizate la oxidarea $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$.

Nr. Crt.	Material anodic	Caracteristicile materialului anodic	Soluţia de electrolit	pH-ul soluţiei de electrolit	Bibliografie
1	Platină (Pt)	Foarte eficient pentru oxidarea catalitică datorită conductivității sale excelente și stabilității în medii acide. Folosit frecvent în celulele electrochimice pentru oxidarea speciilor de sulf. Activitate catalitică ridicată, rezistență excelentă la coroziune, stabil în diferite condiții.	Acid sulfuric (H_2SO_4); Acid formic (H-COOH)	Aprox. 0.3 (puternic acid)	[61-63]
2	Oxid de iridiu (IrO_2)	Cunoscut pentru activitatea sa ridicată și stabilitatea în medii acide, adesea folosit ca acoperire pe materialele electrozilor. Activitate ridicată pentru degajarea de oxigen, stabilitate bună în medii acide și suprapotenţial ridicat pentru degajarea de hidrogen.	Acid sulfuric (H_2SO_4); Acid percloric ($HClO_4$); Acid fosforic (H_3PO_4)	Aprox. 0.3-2 (puternic acid, acid)	[64]
3	Oxid de ruteniu (RuO_2)	Prezintă activitate electrocatalitică ridicată și stabilitate, potrivită atât pentru reacții anodice, cât și pentru reacții catodice în oxidarea sulfului. Suprafață mare, proprietăți electrocatalitice excelente și stabilitate în medii acide.	Acid sulfuric (H_2SO_4);	Aprox. 0.3 (puternic acid)	[65-66]
4	Grafen și materiale pe bază de carbon	Grafenul modificat și nanotuburile de carbon pot îmbunătăți conductivitatea și pot oferi locuri active pentru reacțiile de oxidare. Suprafață mare, proprietăți electronice reglabile și poate fi funcționalizat pentru a îmbunătăți activitatea catalitică.	Sulfat de sodiu (Na_2SO_4); Hidtroxid de potasiu (KOH); Sulfat de magneziu ($MgSO_4$); Trifluoro-metansulfonat de zinc ($Zn(CF_3SO_3)_2$	În general neutru 6-7; Neutru 10-13; În general 5.5 - 6.5; Peste 5.6	[67-70]
5	Oxizi de metal amestecați (MMO)	Combinațiile de oxizi, cum ar fi cele care conțin titan, sunt utilizate pentru a îmbunătăți stabilitatea și proprietățile catalitice.	Saruri (e.x., NaCl)	Neutru (aprox. 7)	[71]
6	Aur (Au)	Conductivitate bună, rezistență la oxidare și eficientă pentru anumite reacții electrochimice.	Sulfat de sodiu (Na_2SO_4)	Neutru (aprox. 7)	[72]
7	Dioxid de staniu (SnO2)	Proprietăți semiconductoare, conductivitate bună și pot fi dopate pentru a îmbunătăți activitatea catalitică.	Saruri (e.x., NaCl)	Neutru (aprox. 7)	[73]
8	Nichel (Ni)	Conductivitate bună, activitate catalitică moderată și cost-eficiente pentru aplicații la scară largă.	Hidroxid de potasiu (KOH)	Alcalin (aprox. 14)	[74]

BUPT

Oxidarea anodică a speciilor de sulf implică de obicei procese de transfer multi-electron. Căile specifice depind de forma sulfului și de condițiile de reacție. Oxidarea electrochimică poate duce la formarea de ioni de sulfat (SO_4^{2-}) ca produs final.

Mecanismul oxidării electrochimice a sulfitului este dependent de catalizator, de pH-ul și compoziția soluției și de densitatea curentului, conform cercetărilor făcute până acum asupra acestui proces de oxidare electrochimică a compușilor sulfului. Ca rezultat, o serie de mecanisme de oxidare au fost prezentate de-a lungul timpului și, deoarece aceste procese sunt atât de complicate, există chiar și unele dezbateri în literatură. Cercetările anterioare au examinat oxidarea electrochimică a compușilor de sulf tetravalent, S(IV), care includ oxigen în soluții acide.

Aceste materiale anodice sunt utilizate în pilele de combustie, procesele de tratare a deșeurilor și diverși senzori electrochimici pentru monitorizarea compușilor de sulf.

1.2. Electrocatalizatori anodici pentru pilele de combustie

Conținutul de monoxid de carbon în hidrogen peste 20 ppm reduce semnificativ curentul de lucru al pilei de combustie [81]. Acest lucru se datorează faptului că Pt de pe suportul de carbon este utilizat în mod obișnuit ca și catalizator. Pentru a rezolva această problemă, este necesar să se dezvolte noi materiale electrocatalitice care să fie tolerante la monoxidul de carbon. O modalitate de a rezolva această problemă este utilizarea suporturilor de oxid pentru platină.

Suportul electrocatalizatorului trebuie să îndeplinească următoarele cerințe: trebuie să fie uniform pe tot volumul său (cu o distribuție îngustă a dimensiunii particulelor) și să aibă o conductivitate electrică ridicată [82].

Diferiți oxizi metalici sunt utilizați ca suport pentru electrocatalizatori, de exemplu, SnO_2 [83], TiO_2 [84] și MoO_x [85]. Autorii [82-85] au descoperit că electrooxidarea CO a avut loc mai ușor în comparație cu catalizatorii Pt/C. Acest lucru a fost explicat prin efectul ligandului, atunci când legătura Pt-CO slăbește din cauza interacțiunii Pt cu suportul [86], sau prin mecanismul bifuncțional [87], ca pe catalizatorul PtRu.

În prezent, în multe lucrări publicate, oxidul de titan este utilizat ca suport pentru electrocatalizatori [88 – 90]. Acest material este ales datorită stabilității sale chimice și electrochimice ridicate în mediul acid, costului scăzut al oxidului de titan, posibilității de a-l utiliza sub formă de pulbere foarte dispersată. Când oxidul de titan a fost dopat cu oxid de ruteniu sau oxid de niobiu, conductivitatea suportului de oxid a crescut semnificativ: la aproximativ 1×10^{-4} S/cm la un conținut de dopant de 7 până la 8 % mol [85, 92].

Hidrogenul, un combustibil curat și o densitate ridicată de energie este o alternativă atractivă viitoare la combustibilii fosili ca sursă de energie atât pentru aplicații staționare, cât și mobile [93]. În prezent, hidrogenul este produs în principal din combustibili fosili folosind tehnologii precum reformarea metanului cu abur, gazeificarea petrolului și a cărbunelui, care are ca rezultat, de asemenea, generarea de CO_2, SO_2 și alți poluanți gazoși [94,95]. Pe de altă parte, electroliza apei cuplată cu surse de energie ecologice și regenerabile, cum ar fi energia solară, eoliană sau nucleară, oferă o alternativă atractivă pentru producția de hidrogen verde [96,97]. Electroliza apei este un proces consumator de energie limitat atât în ceea ce privește eficiența energetică, cât și debitul de către evoluția ineficientă și lentă a oxigenului la anod [98]. O cale alternativă eficientă energetic este înlocuirea reacției de evoluție a oxigenului (OER) la anod cu oxidarea electrochimică a SO_2 și a apei în H_2SO_4 [99,100]. Oxidarea anodică a SO_2 este o reacție importantă în ciclurile termochimice asistate de

BUPT

electroliză membranară, cum ar fi ciclul sulf-iod (S–I) și ciclul hibrid de sulf (HyS), care produce hidrogen prin divizare indirectă a apei [101,102]. În plus, reacția de oxidare a SO_2 găsește aplicații industriale extinse în desulfurarea gazelor de ardere și detectarea SO_2 [103,104].

O electro-oxidare rapidă și eficientă a SO_2 necesită un electro-catalizator și utilizarea unui electrocatalizator de metal nobil și anume Pt, Au și Pd a fost investigată pe larg în diferite medii electrolitice [105–106]. În plus, catalizatorul bimetalic pe bază de platină (Pt-M/M: Pd, Rh, Ru, Ir și Cr) este un alt electrocatalizator frecvent studiat pentru reacție [108,109]. Participarea oxizilor metalici de suprafață (cum ar fi M–O și M–OH) la electro-oxidarea SO_2 peste Pt și Au este bine documentată în literatură [110,111]. Audry şi colab. [112] a observat o creștere a electrooxidării SO_2 în soluția de acid sulfuric pe o suprafață de Pt moderat acoperită cu oxid și a raportat suprimarea reacției la acoperirea cu oxigen de suprafață peste 30% până la măsura inhibării complete la o acoperire cu oxigen de suprafață de 100%. Mai multe mecanisme de reacție pentru oxidarea fotocatalitică heterogenă a gazului SO_2 peste electrozii TiO_2 au sugerat un rol al oxigenului reticulat și al hidroxidului de suprafață [113]. În același timp, Dourado și colab. [114] au sugerat efecte electrocatalitice ale interacțiunilor SO_2–TiO_2 pentru oxidarea electrochimică a SO_2 pe catalizatorul Au/TiO_2 foarte dispersat. Cu toate acestea, metalele nobile sunt predispuse la otrăvirea cu catalizator și utilitatea lor este, de asemenea, limitată de costul mare [115], în special pentru producția la scară foarte mare. Prin urmare, este foarte atractiv să se dezvolte un material electrod cu cost redus, cu activitate ridicată pentru electro-oxidarea SO_2.

Carbonul este un material de electrod obișnuit, ieftin, cu stabilitate chimică și termică excelentă, dar nu este considerat activ pentru electro-oxidarea SO_2 și a fost folosit în principal ca substrat pentru materialele catalizatoare active [116,117]. Appleby și Pinchon [118] au raportat o activitate foarte scăzută pentru electrodul de grafit și au observat rezultate îmbunătățite/degradate pentru catalizatorul susținut pe materiale de carbon activ/inactiv. Cu toate acestea, rapoartele recente din literatura de specialitate au îmbunătățit activitatea electro-catalitică pentru grafitul dopat [119–121]. De asemenea, există rapoarte contradictorii din literatură cu privire la participarea oxizilor de suprafață de carbon la electro-oxidarea SO_2 apos. Weisner [123] nu a raportat niciun rol al oxizilor de suprafață ca agenți de transfer de oxigen în timpul oxidării SO_2. Pe de altă parte, Quijada și Vazquez [124] au raportat debutul electro-oxidării SO_2 la ~1,0 V (față de SHE) pentru electrodul de carbon sticlos lustruit (GC). Ei au arătat o diferență nesemnificativă în potențialul de debut pentru oxidul de grafit și electrodul GC lustruit și au observat o reducere a potențialului de debut la ~0,7 V față de electrodul GC modificat/redus electrochimic. În mod similar, Zelinsky și colab. [125] a obținut o cinetică de electro-oxidare a SO_2 lentă pentru electrozii de grafit în H_2SO_4, astfel încât să nu se obțină niciun vârf și doar o regiune de platou între 1,2–1,5 V este detectată după potențialul de debut (la ~1,0 V). Interesant este că potențialele de vârf și de debut pentru metalele nobile precum platina și aurul sunt raportate la ~0,50 și ~0,80 V (față de SHE) [126,127], iar potențialele se schimbă moderat la ~0,88 și ~0,63 V (față de SHE) pentru platină susținută pe carbon (comercial 60% Pt/C) [128].

1.3. Sisteme anodice diferite

1.3.1. Sistem anodic pe bază de Ni

Zhang şi colab. [75] au sintetizat un anod cu suport de NiO-YSZ şi cu catod compozit constant $(Pr_{0.5}\ Nd_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}\ MnO_3$ -d- YSZ (PNSM-YSZ). Materialul a fost sintetizat prin metode de inversare de fază indusă de imersie. La 600–800 °C, această

BUPT

celulă a fost examinată cu H_2 cu temperatură controlată ca și combustibil, iar oxigen ca și oxidant. S-a constatat că densitatea de putere este de 459, 325 și 172 $mWcm^{-2}$ la 800, 700 și 600 °C. Rezultatul arată că materialele sunt bune pentru dispozitivele portabile la temperaturi intermediare [76].

1.3.2. Sistem anodic pe bază de Cu

Raza și colab. [77] a preparat material $Cu_{0.2}Zn_{0.8}$ ca anod pentru SOFC la temperatură joasă, care lucrează la o temperatură de 400–600 °C. Rezultatul arată că puterea electrochimică a materialului a fost de 1000 $mWcm^{-2}$ la 550 °C. Materialul demonstrează, de asemenea, o compatibilitate chimică puternică cu electrolitul care este pe bază de oxid de ceriu.

1.3.3. Sistem anodic dopat Ru

Caillot et al. [78] a preparat $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.98}Ru_{0.02}O_3$ anod pentru SOFC. Ru este dopat în $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ (LSC) ca catalizator, precum și pentru prevenirea cocsării în condiții de deficit de apă și abur de metan. Ru nu prezintă nicio activitate catalitică în mediu cu deficit de apă, dar atunci când este utilizat sub abur de metan, prezintă performanțe excelente. Acest lucru s-a datorat speciilor de carbon necreative. Astfel de specii nu au fost găsite atunci când Ru este dopat cu cobaltită de lantan și stronțiu (LSC). Cu toate acestea, cermetul dopat cu Ru are o aplicație limitată datorită costului lor scump și a atributului unic de a se evapora peste 1200 °C pentru a forma specii explozive precum RuO_4.

1.3.4. Sistem anodic dopat cu La

Jeong şi colab. [79] a preparat $Ln_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d}$ (ln = la, Nd și Sm) (LSTM, NSTM și SSTM) ca anod pentru SOFCS. LCFNB și LCFNB/SDC arată o densitate maximă de putere de aproximativ 610, 823 $mWcm^{-2}$ prin utilizarea H_2 ca combustibil la 800 °C. Materialele sunt lipsite de contaminarea cu sulf și depunerile de carbon. Materialul preparat prezintă, de asemenea, o putere de ieșire și durabilitate excelente.

1.3.5. Sistem anodic pe bază de perovskite

Materialul perovskit prezintă o conductivitate excelentă pentru materialele anodice, dar se poate aștepta ca $La_{1-x}Sr_xTiFeO_3$ și $Nd_{1-x}Sr_xTiFeO_3$ să aibă conductivitatea dorită, precum și temperatura de lucru și pot fi îmbunătățite mult mai mult prin variarea cantității de substanță. [80]

Cercetările anterioare au arătat că S^{2-} rezultat din electroliza FeS_2 ar putea reacționa cu Cu pentru a forma Cu_2S [130], $S_2O_3^{2-}$ sau SO_3^{2-} a reacționat și cu materialul electrodului pentru a forma sulfuri. Prin urmare, atâta timp cât acești ioni de sulf au existat în soluție, materialele electrozilor ar fi inevitabil corodate [129]. În plus, acești ioni de sulf aveau un potențial scăzut de oxidare în soluția de NaOH [131] și, astfel, conduc la producerea de SO_4^{2-}. Aceștia puteau fi oxidați sau reduși cu ușurință pe electrod, iar ionii de sulf cu valențe scăzute ar putea coroda cu ușurință electrodul [132], rezultând mai multe consumuri de anod. În mod evident, multe materiale folosite ca anod ar putea fi dizolvate direct în timpul procesului de electroliză, iar apoi intrate în electrolit [133]. În consecință, selecția materialelor pentru electrozi a fost semnificativă pentru a îmbunătăți eficiența desulfurării și a reduce costurile.

Pentru materialele electrozilor, activitatea catalitică a oxidului de metal a fost mai bună decât cea a metalului nobil [134,135]. Unele metale nobile și anozii săi au activități catalitice ridicate pentru oxidarea minereului sau a compușilor organici

BUPT

[136,137], dar au fost cu greu adoptați în desulfurarea prin electroliza bauxitei din cauza costului ridicat. Datorită rezistenței puternice la coroziune la Cl_2 și HClO, anodul de grafit a prezentat o eficiență ridicată a curentului de desulfurare în soluție de NaCl [138]. Nichelul și fierul sunt materiale bune pentru electrozi, care au o activitate catalitică ridicată și o rezistență bună la coroziune [139-141]. Oțelul inoxidabil a avut o rezistență mai bună la coroziune, deoarece stratul de $Cr(OH)_3$ s-a format și a suprimat continuu coroziunea oțelului inoxidabil în timpul procesului de electroliză [142,143]. În timp ce aliajul plumb-argint este un fel de anod de aliaj binar stabil [144,145], argintul ar putea reduce potențialul, iar oxidantul catalitic, cum ar fi PbO_2, ar putea fi produs din electroliză.

BUPT

PARTEA II

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1. Materiale utilizate în studiile experimentale

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

- un disc de **grafit** având o suprafață activă de 0,8 cm^2
- o tijă din **plumb** având o suprafață activă de 0,8 cm^2
- **oțeluri** (Incoloy 800, AISI 420); având o suprafață activă de 1 cm^2
- **nichel spumă**; nichel metalic cu suprafața activă de 0,8 cm^2

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 au fost:

Na_2SO_4 (99%, Merck); PA,99%
Na_2SO_3 (98%, Merck); PA,98%
NaOH (98%, Merck); PA,98%

Pentru curățarea anumitor electrozi s-au utilizat 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 – constând în două bare de grafit poziționate simetric față de electrodul de lucru;
- electrod de referință Ag/AgCl/KCl_{sat};

BUPT

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 contextul în care au fost utilizate pentru realizarea studiilor experimentale fiind descrise în continuare.

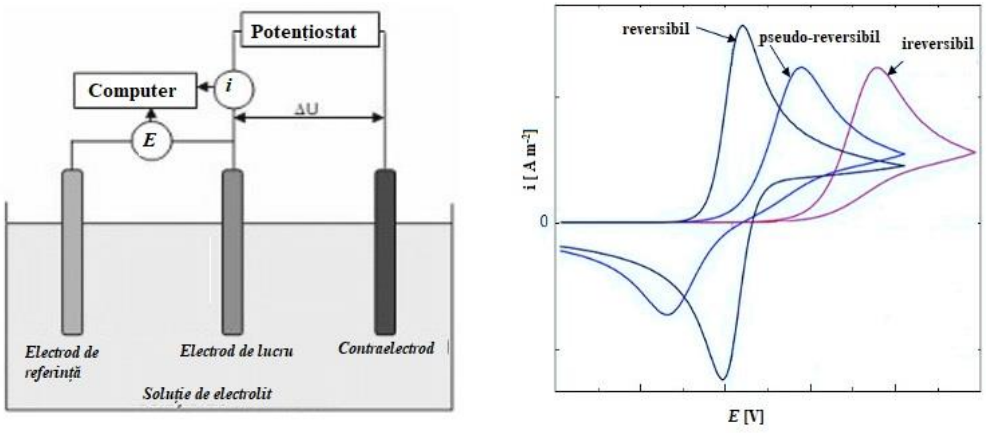
2.3.1. Metode electrochimice

Un set de metode electrochimice a fost aplicat pentru studiul procesului de oxidare anodică a sulfitului atât în mediu neutru, cât și în mediu alcalin. Electrodul de referință Ag/AgCl/KCl_{sat} fiind cel la care au fost raportate toate valorile de potențial din această lucrare.

a) Voltametrie ciclică (CV)

O tehnică electrochimică des utilizată este voltametria ciclică, aceasta oferă informații considerabile despre termodinamica proceselor redox, cinetica reacțiilor eterogene de transfer de electroni și reacțiile chimice cuplate sau procesele de adsorbție [146,147].

Pentru a investiga comportarea electrochimică a ionilor de sulfit în timpul polarizării anodice a materialelor electrodice enumerate mai sus a fost folosită voltametria ciclică.



a) b)

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).

Voltametria ciclică (CV) utilizată în configurația electrochimică cu trei electrozi implică modificarea potențialului aplicat pe electrodul de lucru atât în direcția anodică, cât și în cea catodică, la viteze de scanare ($v = dE/dt$) cuprinse între 5 și 500 mV s^{-1}, în timp ce se măsoară curentul I între electrozii de lucru și contraelectrozii. [148,149]

BUPT

Densitatea de curent în funcție de potențialul aplicat este reprezentată grafic de voltamograma ciclică conform figurii 2.1b. [150].

Picurile observate sunt specifice proceselor electrochimice care au loc la limita electrodului și electrolitului. Mărimea picurilor distincte oferă o perspectivă semnificativă asupra procesului electrochimic și este influențată de viteza de scanare, nivelurile de electroliți și compoziția electrozilor.

b) Voltametrie liniară (LV)

Voltametria liniară (LV) este o metodă folosită în electrochimie pentru a găsi substanțe neidentificate într-un lichid, pentru a măsura concentrațiile de soluție și pentru a înțelege căile reacțiilor electrochimice [151,152].

Pentru a înțelege mecanismele de reacție care au loc la interfața electrod/electrolit a fost folosită voltametria liniară.

LV utilizat în celula electrochimică se bazează pe modificarea potențialului electrodului de lucru, pornind de la E_{OCP} pe partea anodului, la o anumită viteză de scanare, în timp ce se monitorizează curentul. Așa cum se prezintă în Figura 2.2., până la atingerea valorii finale (E_f), potențialul electric se modifică în linie dreaptă în timp rezultând astfel o voltamogramă liniară.

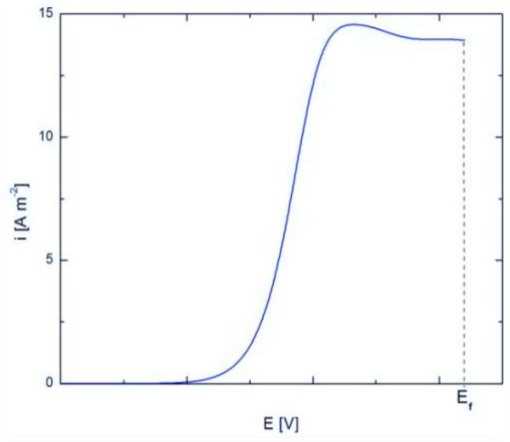


Figura 2.2. Voltamogramă liniară înregistrată pe ramura anodică.

Curbele de polarizare au fost măsurate la viteze mici de scanare (1 și 5 mV s^{-1}) pentru a menține o stare aproape constantă și apoi aplicate pentru a analiza parametrii cinetici utilizând tehnica pantei Tafel.

c) Metoda pantei Tafel

Această tehnică este utilizată pentru reacțiile lente ale electrodului pentru a aduna detalii suplimentare despre procesul care are loc la interfața dintre electrod și electrolit, precum și pentru a calcula parametrii cinetici (densitatea curentului de schimb - i_o și coeficientul de transfer anodic - α).

Prin efectuarea de experimente se poate determina relația dintre suprapotenţialul electrodului (notat cu η) și curentul care trece prin electrod (notat cu

BUPT

i). Pentru procesele anodice, se constată că această relație este o funcție de lg *i*, așa cum se arată în Figura 2.3. [153]

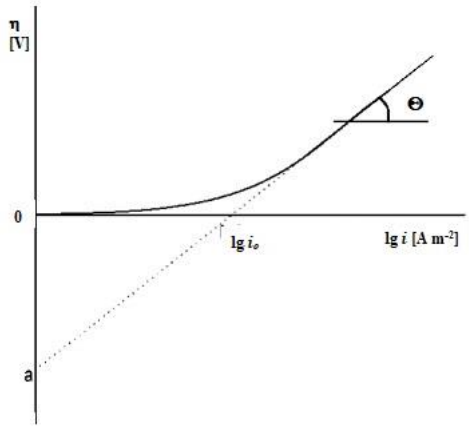


Figura 2.3. Metoda pantei Tafel

În intervalul de suprapotenţial ridicat ($\eta > 0$), există o relaţie directă între η şi lg *i*, în timpul polarizării anodice, aşa cum se arată în ecuaţia 2.1 cunoscută sub numele de relaţia Buttler-Volmer.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o + \frac{RT}{\alpha zF} \ln i \qquad (2.1)$$

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

Coeficientul de transfer α se determină prin găsirea pantei dreptei *b* (tangentei unghiului θ) în secțiunea liniară a curbei folosind relația (2.2):

$$B = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF} \qquad (2.2)$$

Cu ajutorul relației (2.3) se poate calcula curentul de schimb i_o, din ordonata la origine *a* [153]:

$$a = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o \qquad (2.3)$$

d) Cronoamperometrie (CA)

Cronoamperometria este folosită frecvent pentru a investiga mecanismele proceelor de electrod, pentru a determina coeficientul de difuzie al speciilor electroactive sau pentru a analiza suprafața electrodului de lucru [154,155].

În cronoamperometrie, curentul este înregistrat în timp în urma aplicării unei modificări de potențial în trepte. Acest curent care este produs este clasificat ca un

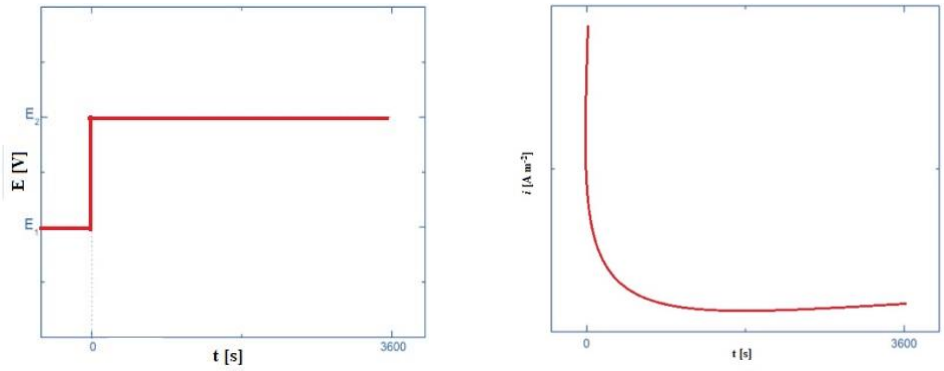
BUPT

curent faradaic, deoarece provine dintr-o reacție a electrodului faradaic care implică transferul de electroni. Ecuația Cottrell (2.4) exprimă curentul faradaic obținut în orice moment în urma pasului de potențial pentru un electrod plan [156].

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

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 demonstrează schimbarea treptată a potențialului de la E_1 (unde nu are loc reacția electrodului) la E_2, unde curentul este rezultatul reacției electrodului, care este limitată de difuzie. Curba curent-timp arată cum se modifică gradientul de concentrație lângă suprafața electrodului. Acest lucru sugerează că, pe măsură ce trece timpul, stratul de difuzie legat de reducerea reactivului crește lent, rezultând o scădere a curentului în timp, așa cum se arată în Figura 2.4b. [157]



a) b)

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

Cu toate acestea, modificarea potențialului duce la încărcarea dublului strat, determinând un curent capacitiv (i_c) să apară simultan cu curentul faradaic, ambele influențând curentul total. Acest curent, care este capacitiv, se diminuează foarte mult în timp și este semnificativ numai imediat după aplicarea semnalului treaptă. [155]

Acest studiu a utilizat tehnici crono-electrochimice precum cronoamperometria (CA), cronocoulometria (CC) și cronopotențiometria (CP) pentru a determina cei mai buni parametri de proces pentru electrooxidarea sulfitului, inclusiv densitatea curentului, intervalul de potențial și conversia ionilor sulfit, la diferite potențiale de oxidare.

e) Cronocoulometrie (CC)

Cronocoulometria măsoară variațiile cantității de electricitate (Q) în timp prin integrarea curentului, spre deosebire de cronoamperometria care monitorizează dependența de curent în timp, aplicând o valoare potențială constantă. Prin utilizarea

BUPT

acestei abordări, care se bazează pe principiile lui Faraday, se pot aduna informații despre cantitatea de sulfit transformată în sulfat (δ) și nivelul de transformare a sulfitului (r) în soluția de electrolit. Acest scenariu apare atunci când numai procesul de oxidare a sulfitului anodic are loc la potențialul aplicat.

f) Cronopotențiometrie (CP)

Cronopotențiometria presupune monitorizarea modificării potențialului în funcție de timp. Potențialul unui electrod se modifică datorită curentului, electronii fiind utilizați mai întâi pentru a încărca stratul dublu și mai târziu pentru reacții faradaice. Ignorând curentul capacitiv, potențialul unui electrod plan rămâne în mare parte stabil până la sfârșitul timpului de tranziție, indicând utilizarea completă a speciilor electroactive în apropierea electrodului.

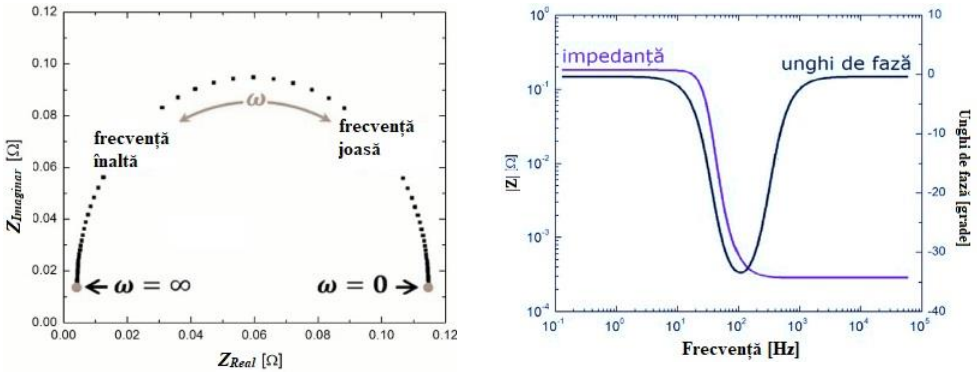
Această metodă a fost utilizată la curent zero pentru a monitoriza modificările potențialului și capacitatea sa de a reveni la valoarea inițială de echilibru în urma procedurii de oxidare anodică a sulfitului.

g) Spectroscopie electrochimică de impedanță (EIS)

Folosită inițial pentru evaluarea capacității dublu strat [158] și în polarografia de curent alternativ [159], spectroscopia de impedanță electrochimică este acum utilizată pentru caracterizarea proceselor electrozilor și a interfețelor complicate. EIS este o tehnică non-intruzivă care, prin menținerea în echilibru a sistemului electrochimic, furnizează date cantitative referitoare la acesta.

EIS investighează modul în care sistemul reacționează în timp atunci când un semnal alternativ de amplitudine mică este aplicat în domeniul frecvenței, conducând la spectrele de impedanță, care sunt reprezentate în diagramele Nyquist și Bode afișate în Figura 2.5 [160].

Modelarea datelor de impedanță într-un circuit echivalent electric oferă informații despre interfața electrod/electrolit, compoziția acesteia și reacțiile care au loc la acea interfață [161].



a) b)

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

BUPT

Studiile EIS detaliate în această lucrare au utilizat modulul de impedanță SP-150, acoperind un interval de frecvență de la 0,1 Hz la 100 kHz cu o amplitudine a tensiunii alternative de 10 mV.

Pentru fiecare spectru, au fost adunate 60 de puncte de date, folosind o distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă. Datele experimentale EIS au fost modelate pe un circuit electric echivalent folosind metoda CNLS Levenberg - Marquardt cu software-ul Zview de la Scribner Associates Inc.

Pentru a asigura măsurători precise, sistemul electrochimic trebuie să îndeplinească aceste condiții: liniaritate, stabilitate, cauzalitate și finitudine (componentele reale și imaginare ale impedanței trebuie să posede valori finite pe întregul spectru de frecvență $0 < \omega < \infty$) [161].

h) DPV și SWV (Differential pulse voltammetry and square wave voltammetry)

Voltametria cu undă pătrată (SWV) integrează caracteristici ale tehnicilor de voltametrie cu impulsuri multiple, cum ar fi suprimarea fondului și sensibilitatea găsite în voltametria cu impulsuri diferențiale (DPV), capacitatea de diagnosticare a voltametriei cu impulsuri normale (NPV) și sondarea directă a produselor în acest mod [162].

Într-un experiment SWV, potențialul electrodului de lucru este treptat printr-o secvență de impulsuri înainte și inversă, trecând de la un potențial inițial la un potențial final. Mișcarea înainte este definită de amplitudinea pătratului, în timp ce mișcarea inversă este definită prin îndepărtarea incrementului pătrat de amplitudinea pătratului. Voltametria ciclică cu undă pătrată (CSWV) este o tehnică în care potențialul electrodului de lucru alternează între un potențial ridicat și un potențial scăzut [162].

În scenariul cel mai simplu, când Segmentele (SN) = 1 (a se vedea figura 2.6), impulsurile potențialelor în direcția directă și inversă de-a lungul unei linii de bază cresc liniar de la un potențial de pornire la un potențial de sfârșit, măsurând curentul la intervale desemnate (vezi la Figura 2.7) [162].

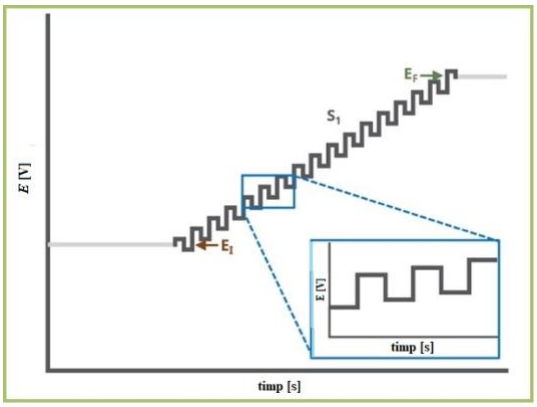


Figura 2.6. Voltametrie cu undă pătrată (SWV) Forma de undă cu un segment

În timpul fiecărui impuls înainte sau invers, curentul este eșantionat în aceeași perioadă în durata impulsului stabilită prin introducerea lățimii de eșantionare (TSW,

BUPT

W) în fila Basic (vezi mai jos). Perioada unui impuls (TSW, P) include atât impulsurile directe, cât și cele inverse [162]; astfel, curentul eșantionat în impulsul înainte este la,

$$\frac{1}{2}\,TSW,P\ -\ TSW,W \qquad (2.5)$$

iar curentul este eșantionat în impuls invers la,

$T_{SW,P} - T_{SW,W}$

$$TSW,P\ -\ TSW,W \qquad (2.5)$$

așa cum se arată în figura 2.7.

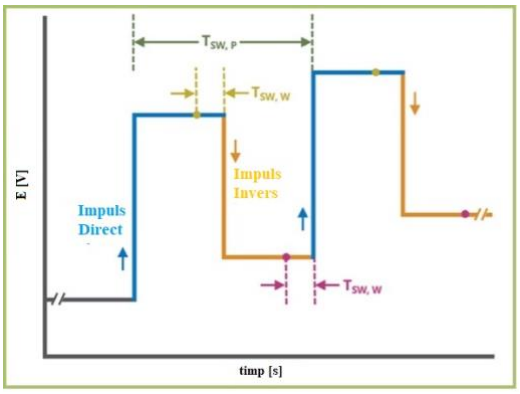


Figura 2.7. Diagrama de eșantionare a pulsului direct și invers al voltametriei cu unde pătrate

Voltametrie cu impulsuri diferențiale (DPV)

Voltametria cu impulsuri diferențiale (DPV) este o tehnică cu impulsuri care este concepută pentru a minimiza curenții de încărcare de fundal. Forma de undă în DPV este o secvență de impulsuri în care un potențial de bază este menținut pentru o perioadă specificată de timp înainte de aplicarea unui impuls potențial. Curentul este eșantionat, la momentul {\tau}', chiar înainte de aplicarea impulsului potențial. Potențialul este apoi treptat cu o cantitate mică (de obicei 100 mV) și curentul este eșantionat din nou, la momentul \tau la sfârșitul pulsului. Potențialul electrodului de lucru este apoi micșorat cu o valoare mai mică decât în timpul impulsului înainte, astfel încât potențialul de bază al fiecărui impuls este crescut pe parcursul secvenței [163].

Ca și în cazul multor alte metode, utilizatorii pot inițial deplaseze pozitiv (spre o limită anodică) sau negativ (spre o limită catodă) inițial. Mai jos, formele de undă DPV tipice sunt prezentate pentru ilustrare, folosind doar o secvență de impuls pozitivă crescândă [163].

În cel mai simplu caz, când Segmentele (SN) = 1 (vezi Figura 2.8), impulsurile de potențial trec de-a lungul unei linii de bază liniare de la un potențial inițial la cel final, eșantionând curent la intervale specificate (vezi Figura 2.9) [163].

BUPT

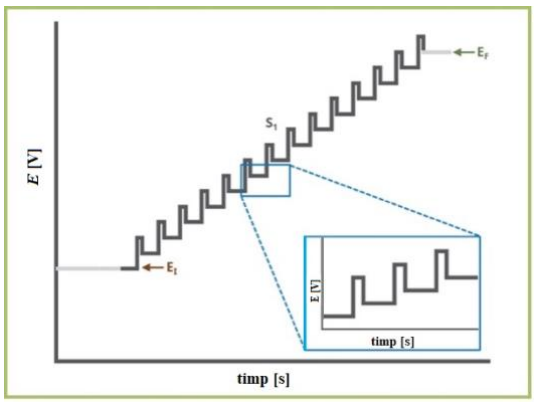


Figura 2.8. Voltametrie a impulsurilor diferențiale (DPV) Formă de undă cu un segment

Curentul este eșantionat, la momentul {\tau}' (TDP, PRE), chiar înainte de aplicarea impulsului potențial. Potențialul este apoi treptat cu o cantitate mică (de obicei 100 mV) și curentul este eșantionat din nou, la momentul \tau (TDP, POST) la sfârșitul pulsului. Aceste perioade de eșantionare sunt selectate pentru a permite timp suficient pentru ca curentul non-Faradaic (încărcare) să se degradeze, astfel încât să fie raportat în principal numai curentul care decurge din reacțiile Faradaice [163]. Diferența de curent la aceste două perioade pentru fiecare impuls este reprezentată grafic în funcție de potențialul rezultate într-o voltamogramă diferențială, conform ecuației:

$$\sigma i = i(\tau) - i(\tau') \qquad (2.6)$$

Când Segmentele (SN) = 2 (vezi Figura 2.9), impulsurile de potențial trec de-a lungul unei linii de bază liniare de la un potențial inițial la un potențial de vârf și apoi la potențialul final, eșantionând curentul la intervale specificate [163].

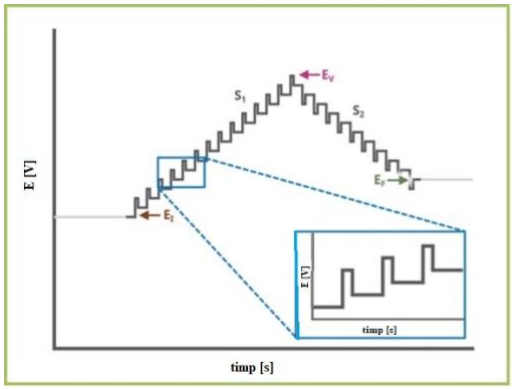


Figura 2.9. Figura pătrată 2. C

Când Segmente (SN) = 3 (vezi Figura 2.10.), impulsurile de potențial trec de-a lungul unei linii de bază liniare de la un potențial inițial la un potențial superior la

BUPT

un potențial inferior și apoi la potențialul final, eșantionând curentul la intervale specificate [163].

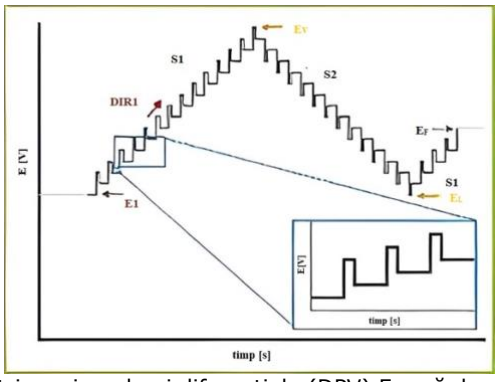


Figura 2.10. Voltametrie cu impulsuri diferențiale (DPV) Formă de undă cu trei segmente

2.4. Aparatura utilizată în studiile experimentale

Pentru studiile experimentale s-a utilizat echipamentul de lucru prezentat mai jos care constă în:
- potențiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N echipat cu modul de impedanță electrochimică;
- potențiostat/galvanostat Biologics SP 150 echipat cu modul de impedanță electrochimică și programator tehnici experimentale;
- baie cu ultrasunete Cole Parmer 8890 și Bandelin Sonorex;
- celulă electrochimică termostatată Radiometer Analytical CEC/TH;
- termostat Fisher;
- aparat de șlefuit și polișat LABOPOL.



a b

Figura 2.11. Potențiostat/galvanostat Biologics SP 150 a, Potențiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N b.

BUPT

PARTEA III

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

Intervalul potențialului de oxidare anodică a sulfitului depinde și de materialul anodic ales, de tipul de electrolit (acid, neutru sau alcalin) și de concentrația ionilor de sulfit adăugați în soluție.

Datorită metodei de eșantionare care minimizează curentul de încărcare (proces non-faradic), în chimia electroanalitică, se observă adesea că voltametria cu undă pătrată (SWV) și voltametria cu impuls diferențial (DPV) sunt tehnici mai sensibile în comparație cu voltametria cu scanare liniară (LSV). [164]

Tehnicile de voltametrie cu undă pătrată (SWV) și voltametrie cu impulsuri diferențiale (DPV) sunt mai sensibile decât voltametria liniară (LSV) sau voltametria ciclică (CV). În contextul electrochimiei, sensibilitatea ridicată înseamnă capacitatea unei metode de a detecta concentrații foarte mici de substanțe, iar aceste tehnici (SWV și DPV) permit detectarea concentrațiilor chiar și la nivel nanomolar. Aceste tehnici sunt utilizate frecvent în analiza electrochimică, în special în solvenți apoși. Astfel, SWV și DPV sunt preferate în situațiile care necesită detecție de înaltă precizie pentru concentrații foarte mici de analit [165].

Scopul general al studiilor prezentate este studiul comportării electrochimice a ionilor sulfit pe electrodul de grafit pentru a identifica condițiile favorabile pentru reciclarea sulfiților rezultați ca produse secundare în multe procese industriale. Această cercetare privind comportamentul electrochimic al ionilor sulfit va permite utilizarea acestuia într-o pilă de combustie Na_2SO_3/O_2 operabilă pentru a produce energie verde din deșeuri.

3.1. Oxidarea electrochimică a sulfitului în mediu neutru pe anod de grafit

3.1.1 Voltametrie Ciclică

Pentru identificarea proceselor care au loc la interfața electrod/electrolit, s-au înregistrat voltamograme ciclice în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 (BS) în absența și prezența diferitelor concentrații de sulfit de sodiu: 10^{-3}, 10^{-2} și 10^{-1} mol L^{-1}, respectiv 1 mol L^{-1}, la viteze de polarizare de 5 mV s^{-1} (Figura 3.1), 50 mV s^{-1} (Figugura 3.2) și 500 mV s^{-1} (Figura 3.3).

BUPT

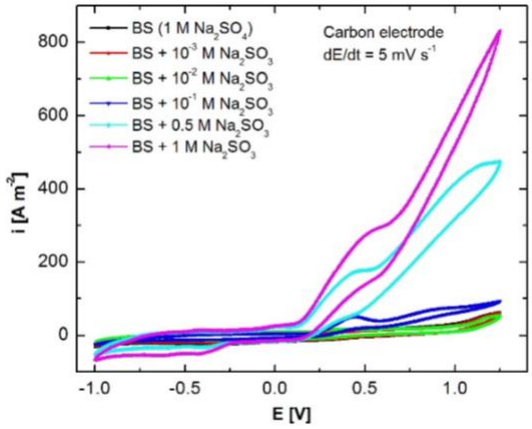


Figura 3.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în 1 mol L^{-1} soluție de Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de sulfit, viteza de scanare 5 mV s^{-1}.

Analizând curbele din Fig. 3.1, se poate afirma că reacția de degajare a oxigenului este un proces electrochimic care are loc în mai multe etape; putem spune că oxigenul atomic contribuie la oxidarea sulfitului în sulfat. Se observă la polarizare anodică că potențialul caracteristic degajării oxigenului este deplasat spre valori mai negative cu creșterea concentrației. Atomii de oxigen nu mai participă la etapa de dimerizare și sunt utilizați în procesul de oxidare a sulfitului în sulfat. La baleierea potențialului în sens invers, la valori ale potenţialelor mai negative are loc o reducere a oxigenului urmată de formarea hidrogenului molecular şi degajarea acestuia.

La viteză de polarizare mică (5 mV s^{-1}), așa cum era de așteptat, amplitudinea picurilor curentului anodic sunt mai mici. Pe curba de polarizare se observă un palier de oxidare în intervalul +0,25 ÷ +0,50 V atribuit oxidarii anodice directe a sulfitului. La valori ale potențialului mai pozitive, oxigenul molecular este produsul de reacție. Rata de oxidare a sulfitului cu oxigenul atomic sau molecular format pe anod devine apreciabilă, ținând cont de faptul că picul catodic de reducere a oxigenului nu este vizibil la baleierea inversă a potențialului electrodului.

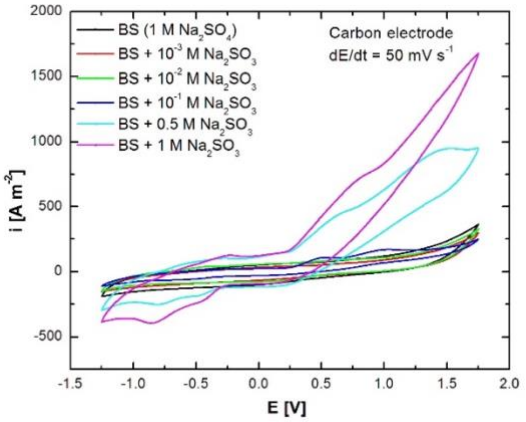


Figura 3.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu concentrații diferite de sulfit, viteza de scanare 50 mV s^{-1}.

BUPT

La viteză de polarizare mai mare (50 mV s-1) pe voltamogramele ciclice trasate în aceleași condiții (Figura 3.2), se observă că la adăugarea unor cantități mici de sulfit, curentul limită caracteristic procesului studiat crește proporțional cu concentrația de sulfit adaugată, ceea ce înseamnă că ionii de sulfit reacţionează cu oxigenul atomic adsorbit pe suprafaţa grafitului. Îndepărtarea continuă a oxigenului adsorbit de pe suprafața electrodului îmbunătățește reacția de formare a acestuia și, ca urmare, curentul limită crește. Se poate concluziona că la concentrații scăzute, oxidarea anodică a ionilor sulfit în soluție neutră este mediată de oxigenul adsorbit.

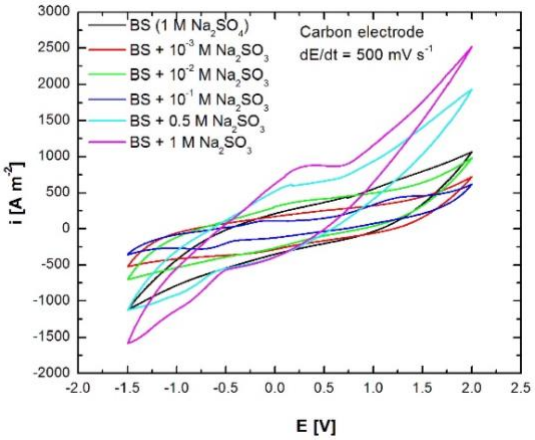


Figura 3.3. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu concentrații diferite de sulfit, viteza de scanare 500 mV s^{-1}.

Voltamogramele ciclice trasate cu viteză de polarizare mare (500 mV s-1) evidențiază aceleași procese de electrod. Cu creșterea vitezei de polarizare crește densitatea de curent caracteristică palierelor și picurilor asociate proceselor de oxidare și reducere înregistrate.

Pentru a evidenția mai bine reacțiile electrochimice care au loc la interfața electrod/ soluție de electrolit, se prezintă voltamogramele ciclice înregistrate cu o viteză de polarizare de 5 mV s^{-1}, la o rezoluție mai mare, comparativ pentru electrod de grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4, fără și cu adaos de 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, cea mai mică concentrație de sulfit utilizată în determinările experimentale (Figura 3.4).

BUPT

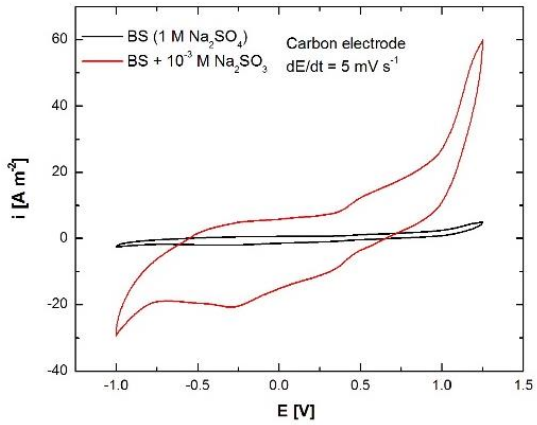


Figura 3.4. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de grafit în 1 mol L^{-1} soluție de $N_{a2}SO_4$ și 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu concentrație de sulfit 10^{-3}M, viteza de scanare 5 mV s^{-1}.

Pe baza voltamogramelor prezentate mai sus, se poate concluziona că la concentrații scăzute, oxidarea anodică a ionilor sulfit în soluție neutră este mediată de oxigenul adsorbit.

3.1.2 Voltametrie cu Impuls Diferential

Au fost trasate curbe de voltametrie cu impulsuri diferențiale pe electrod de platină și grafit, în soluții de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3, cuprinse între 10^{-3} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_4.

Figura 3.5 ilustrează curbele DPV înregistrate pe electrod de platină, în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3, cuprinse între 10^{-3} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_4.

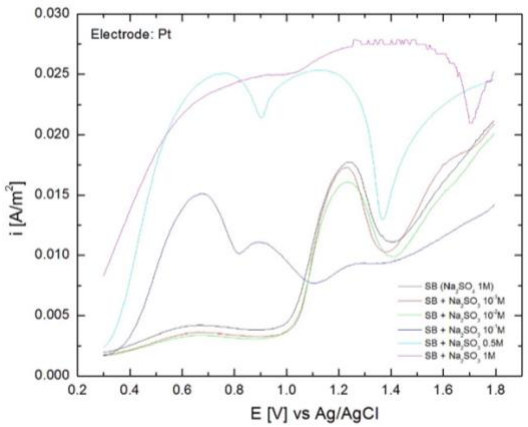


Figura 3.5. DPV-uri înregistrate pe electrod de platină, în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3

BUPT

Analizând curbele trasate în Figura 3.5, se observă în jurul valorii potențialului 1,2 V, în soluția de bază (SB) și SB cu adaos de SO_3^{2-} (10^{-3} M și 10^{-2} M), un pic pronunțat, corespunzător oxidării suprafeței platinei, concentrația 10^{-3} M SO_3^{2-} fiind prea scăzută pentru a influența dezvoltarea procesului de formare a oxidului de platină.

La concentrații mari de SO_3^{2-}, la potențiale mai mici decât potențialul de formare a oxidului de Pt, are loc un proces în două etape succesive, pe care le atribuim oxidării SO_3^{2-} în două etape monoelectronice (în jurul valorilor 0,6 V, respectiv 0,9 V). Prin creșterea concentrației de SO_3^{2-} adaugat (0,5 M), cele două picuri de oxidare sunt accentuate. La o concentrație mai mare de SO_3^{2-} adăugat (1 M) în SB, cele două etape sunt mai dificil de distins și se suprapun peste formarea oxidului de platină.

În Figura 3.6 sunt ilustrate curbele DPV trasate pe electrod de grafit, în aceleași soluții de electrolit.

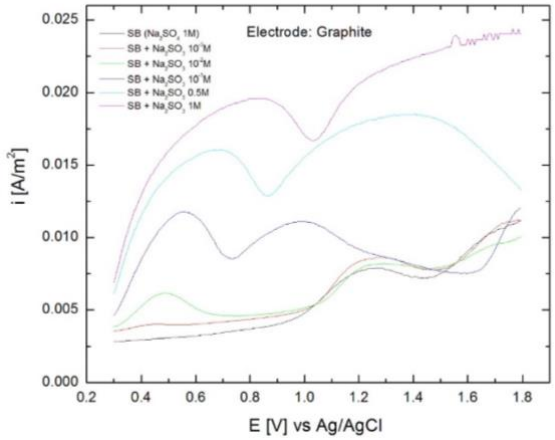


Figura 3.6. DPV-uri înregistrate pe electrod de grafit, în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 fără și cu diferite concentrații de Na_2SO_3.

Ca și în cazul electrodului de Pt, se poate observa oxidarea SO_3^{2-}, proces care are loc în două etape succesive, în cazul concentrațiilor de SO_3^{2-} adăugate în SB începând de la 0,1 M. Pe măsură ce concentrația de SO_3^{2-} crește, la fel și înălțimea picurilor.

În toate cazurile, la valori ale potențialului mai mari de + 1,7 V, are loc procesul de degajare a O_2.

BUPT

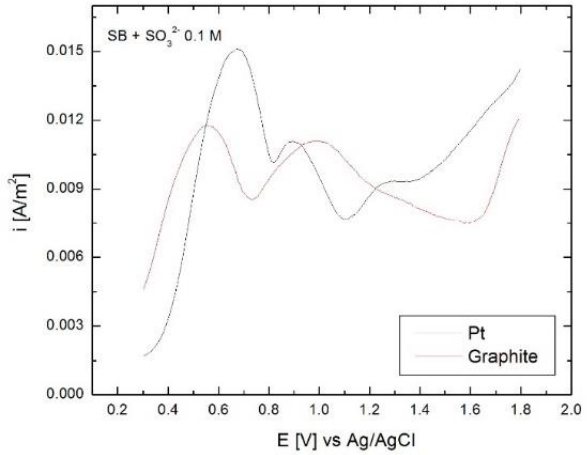
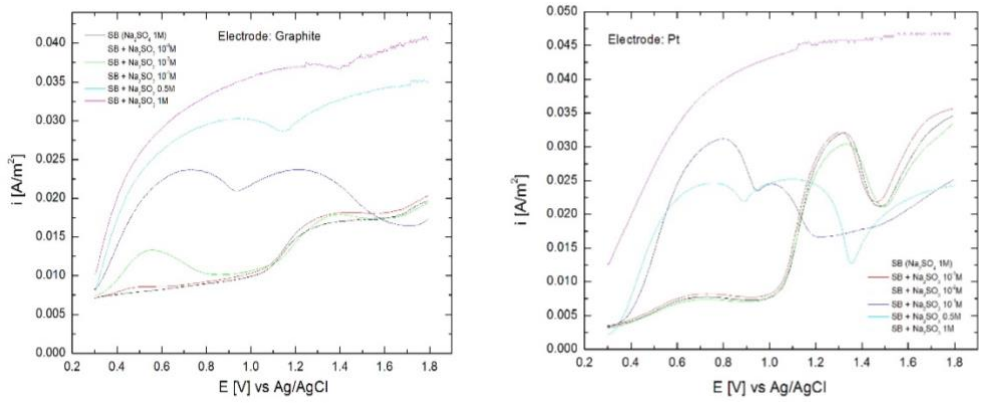


Figura 3.7. DPV-uri înregistrate pe electrod de platină și grafit în soluție 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu adaos 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_3



a) b)

Figura 3.8. Voltametrie cu unde pătrate pe Grafit (a) și Platină (b).

La cea mai mare concentrație de SO_3^{2-} (1 M), curenții sunt mari, drept urmare picurile corespunzătoare proceselor anodice nu pot fi distinse.

BUPT

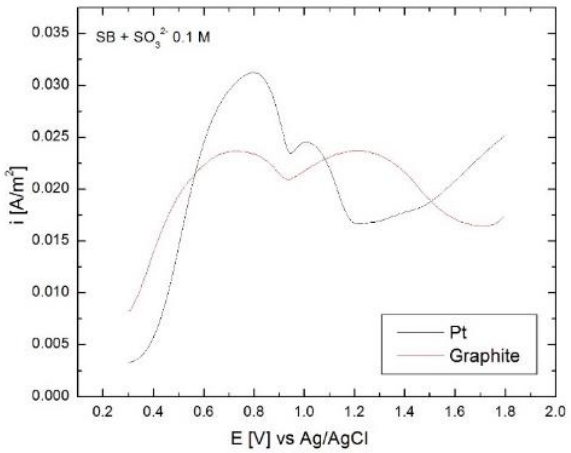


Figura 3.9. SWV pe Pt vs Grafit în SB + SO_3^{2-} 0.1 M.

3.1.3 Voltametrie Liniară

Pentru a asigura condiții cvasi-staționare la electrod, voltametria liniară a fost aplicată la o viteză de scanare scăzută. Analiza voltamogramelor liniare, înregistrate la 1 mV s^{-1} în mediu neutru (Figura 3.10), a evidențiat domeniul specific de potențial al oxidării sulfitului pe grafit în prezența ionilor SO_3^{2-} la diferite concentrații în soluțiile de electroliți. Se poate observa că la concentrație scăzută de sulfit (10^{-3} și 10^{-2}), cantitatea de ioni SO_3^{2-} care ajunge la soluția de interfață metal-electrolit este nesemnificativă și, în consecință, curentul de oxidare nu se distinge. După cum s-a arătat mai înainte, picurile la aproximativ +1 V sunt atribuite formării atomice de oxigen, în timp ce undele aferente apar datorită oxidării anodice directe a sulfitului.

Cu cât este mai mare concentrația de sulfit, cu atât picul anodic este mai pronunțat. Asta dovedește că la anod are loc o reacție chimică între oxigenul atomic și sulfit concomitent cu cele electrochimice. În aceste circumstanțe, viteza de generare a oxigenului atomic este o măsură a oxidării sulfitului. Aceste considerații sunt valabile la polarizare anodică moderată, în timp ce la polarizare anodică scăzută reacția principală este oxidarea directă a sulfitului în sulfat.

BUPT

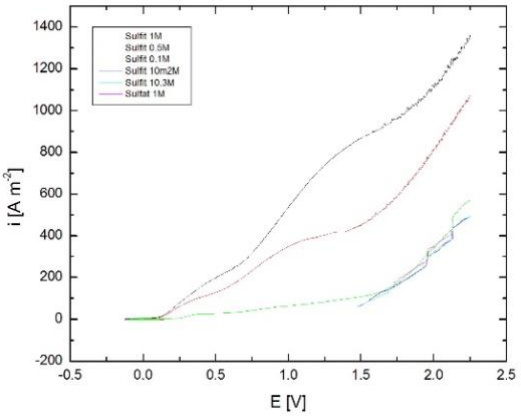


Figura 3.10. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de grafit în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de sulfit, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.

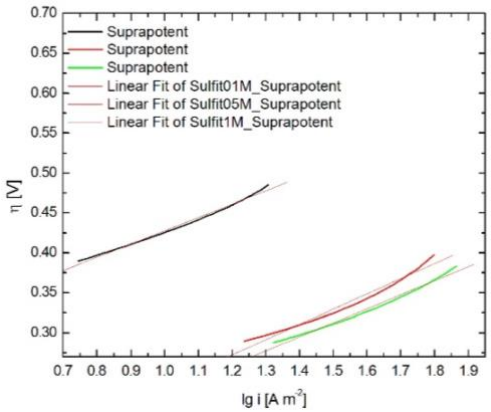


Figura 3.11. Reprezentarea dreptei Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de grafit în soluție de Na_2SO_4 cu diferite concentrații de sulfit.

În plus, parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic α și densitatea curentului de schimb i_0) pentru procesul electrochimic au fost determinați în soluții de sulfit de sodiu 0,1, 0,5 și 1 mol L^{-1}, folosind metoda diagramelor Tafel (Figura 3.11). Parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 3.1. Valorile pantei Tafel sunt apropiate de cea teoretică (+0,118 V) pentru procesul de transfer de sarcină cu un electron și, în consecință, coeficientul de transfer de sarcină anodic este aproape de 0,5 [166, 167]. Se obțin valori mari ale densității curentului de schimb, caracteristice proceselor de transfer rapid de încărcare. În aceste circumstanţe, se poate aprecia că etapa de determinare a vitezei pentru generarea de oxigen atomic este controlată prin 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 Helmholtz interior) către soluția de electrolit [168-170]. Acest efect se datorează adsorbției competitive a

BUPT

sulfiților pe suprafața electrodului, compensată de creșterea constantă a densității curentului de schimb i_o.

Tabelul 3.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	*b* [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
10^{-1}	167	0,35	0,21
$5 \cdot 10^{-1}$	191	0,31	0,80
1	175	0,34	0,75

Ținând cont de faptul că pe electrod, în domeniul potențial al oxidării sulfitului, au loc două procese paralele (oxidarea direct a sulfitului și generarea de oxigen atomic), valorile determinate pentru α și i_o sunt doar aparente. Pe de altă parte, pe electrodul cu disc rotativ din grafit, în soluție de NaOH 0.25 mol L^{-1}, J.Lu și colab. s-au obținut pante Tafel neașteptate foarte scăzute (0.59 – 0.066) pentru intervalul de potențial scăzut și valori normale (0.19 – 0.22) pentru intervalul de potențial ridicat [57].

3.1.4 Concluzii

Datele experimentale prezentate au confirmat posibilitatea oxidării SO_3^{2-} la SO_4^{2-} pe un electrod din grafit. Efectul electrocatalitic al acestui tip de electrod a fost studiat pentru oxidarea sulfitului în soluție neutră aplicând voltametrie ciclică și liniară, DPV, SWV.

Studiile de voltametrie ciclică au relevat că la densități scăzute de curent și la concentrații scăzute de sulfit în soluție neutră, oxidarea sulfitului este mediată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului de grafit. La concentratii mari de sulfit (>10^{-1} mol L^{-1}), datorită unui bun acces al ionilor de sulfit la suprafața electrodului, are loc oxidarea directă a sulfitului împreună cu oxidarea mediată.

Comportamentul electrochimic al ionilor de sulfit pe electrodul de grafit, în special facilitatea cu care aceștia pot fi oxidați în medii neutre, sugerează că acest tip de electrod ar putea fi utilizat într-o pilă de combustie Na_2SO_3 (aq)/O_2.

BUPT

4. OXIDAREA ANODICA A SULFITULUI PE ELECTROD DE PLUMB ÎN MEDIU NEUTRU

Comportamentul electrochimic al ionilor de sulfit din soluțiile de testare a fost studiat prin voltametrie ciclică și liniară. Metoda dreptei Tafel a fost aplicată pentru o caracterizare completă a procesului studiat la interfața electrod plumb / electrolit neutru și pentru determinarea parametrilor cinetici (densitatea curentului i_o și coeficientul de transfer anodic α) [171]. Pentru determinarea parametrilor optimi ai procesului de oxidare studiat (densitatea curentului, intervalul optim al potențialului specific de oxidare pentru electrooxidarea sulfului și gradul de transformare a ionilor sulfit în soluțiile de testare) au fost alese metodele crono-electrochimice (cronoamperometrie, cronopotențiometrie, cronocoulometrie) [172].

Studiile prezentate privind comportarea electrochimică a ionilor sulfit în mediu neutru pe electrozii de plumb, reprezintă punctul inițial pentru dezvoltarea unei pile de combustie Na_2SO_3 / O_2 care va produce atât energie electrică, cât și acid sulfuric. [172].

4.1. Oxidarea anodică a sulfitului pe electrod de plumb în mediu neutru

4.1.1 Voltametrie ciclică

Studiile electrochimice determinate prin voltametrie ciclică au fost efectuate la viteze de polarizare cuprinse între 5 - 500 mV s^{-1}, în mediu neutru care conține 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 M sulfit.

Din datele voltametriei ciclice înregistrate și prezentate în figura 4.1, la baleierea domeniului spre potențialul anodic s-a observat apariția unui pic la o valoare potențială de aproximativ 0,5 V.

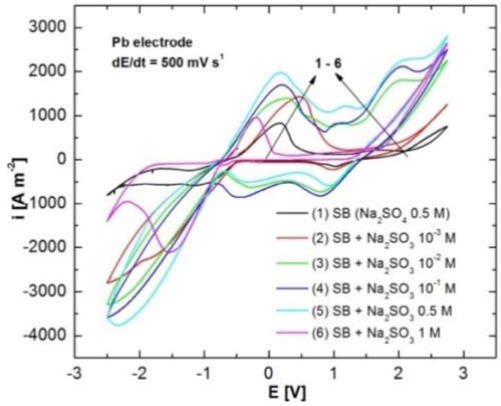
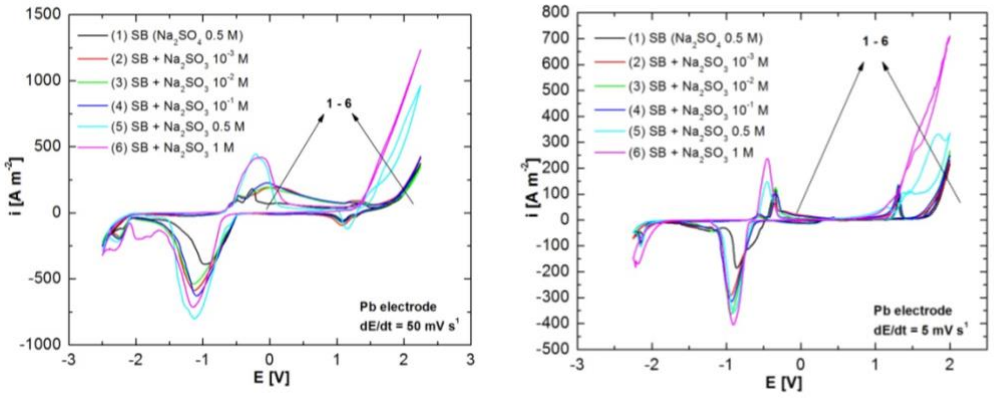


Figura 4.1. Voltometrie ciclică pe electrod de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.

BUPT

O privire de ansamblu asupra influenței vitezei de scanare la concentrația maximă de sulfat este reprezentată în Figura 4.3.

Curbele înregistrate la diferite viteze de scanare 500 (Figura 4.1), 50 (Figura 4.2. a) și 5 (Figura 4.2. b) mV s^{-1} pe electrodul plumb în soluție neutră fără și cu concentrații diferite de sulfit de sodiu, sunt prezentate în figuri. Se poate observa că în absența ionilor sulfit la polarizarea anodică, apare un pic distinctiv la aproximativ + 0,25 V valoare a potențialului, asociat cu procesul de oxidare în prima etapă a Pb la Pb(II), care are loc pe suprafața electrodului, cu posibilă formare de compuși PbO sau $PbSO_4$. La valori de potenţial mai pozitive, aproximativ + 1,25 V, se observă un pic de oxidare de intensitate scăzută, care poate fi atribuit celui de-al doilea pas de electrooxidare a plumbului, de la Pb(II) la Pb(IV), când pe suprafaţa electrodului se formează PbO_2.



a) b)

Figura 4.2. Voltometrie ciclică pentru electrodul de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, (a) la 50 mV s^{-1} și (b) la 5 mV s^{-1}

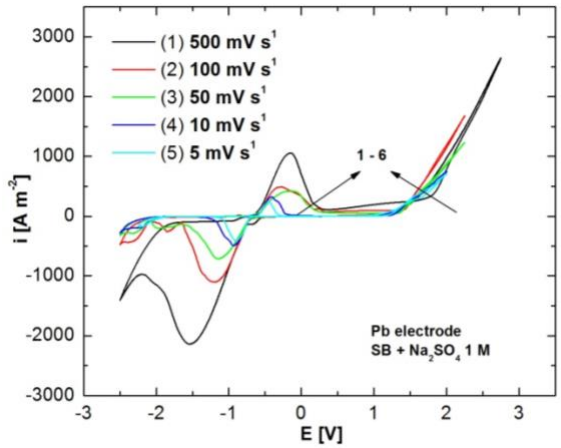
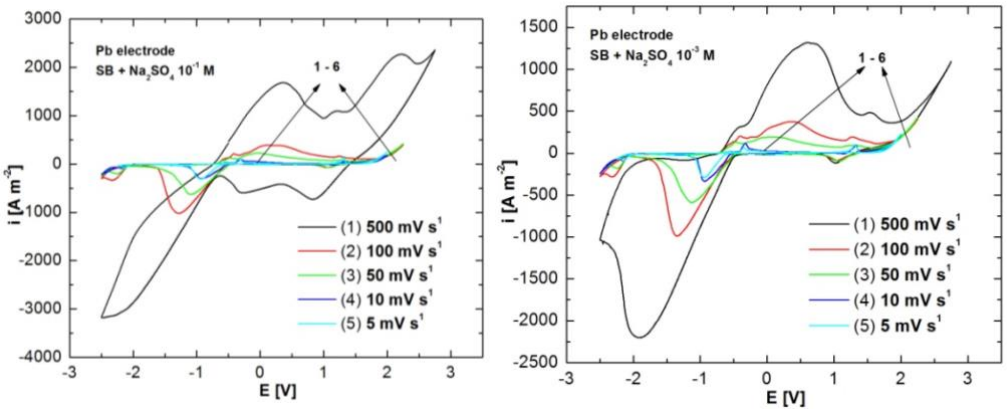


Figura 4.3. Voltametrie ciclică pentru electrodul de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 1M la viteze diferite (500 mV s^{-1}, 100 mV s^{-1}, 50 mV s^{-1}, 10 mV s^{-1} și 5 mV s^{-1})

BUPT

Prezența dioxidului de plumb stabil pe suprafața electrodului are probabil un rol catalitic în oxidarea ionilor sulfit. La valori mai mari ale potențialului anodic are loc reacția de degajare a oxigenului (OER) pe electrodul de suprafață metalică. În soluțiile neutre cu ioni sulfit pe ramura anodică la valori de potențial mai pozitive decât + 1,00 V se înregistrează două picuri de oxidare înainte de OER. Al doilea, vizibil la + 1,50 V, este asociat cu oxidarea ionilor de sulfit pe electrodul de plumb (acoperit cu peliculă subțire de dioxid de plumb).



a) b)

Figura 4.4. Voltametrie ciclică pentru electrod de plumb în soluție de Na_2SO_4 0,5M (a) cu adăugare de 10^{-1} M Na_2SO_3 și (b) cu adăugare de 10^{-3} M Na_2SO_3 la viteze diferite (500 mV s^{-1}, 100 mV s^{-1}, 50 mV s^{-1}, 10 mV s^{-1} și 5 mV s^{-1})

Datorită efectului catodic al PbO_2 în reacția de eliberare a oxigenului, ramura anodică corespunzătoare acestui proces se deplasează spre valori mai mici. Cu toate acestea, atomii de oxigen formați în prima etapă a OER reacționează cu ionii sulfit, pe care îi oxidează la sulfat. În acest fel, în prezența ionilor sulfit, se inhibă etapa de dimerizare a atomilor de oxigen, ceea ce ar duce la formarea oxigenului molecular.

La scanarea inversă pe polarizare catodică, în întregul interval de potențial utilizat în studiile voltametrice, se înregistrează 3 picuri la + 1,00, 0,50, 1,50 V, specifice pentru reducerea oxigenului atomic sau molecular – primul pic, Pb(IV) la Pb (II) – al doilea pic și ionii Pb(II) la plumbul metalic – al treilea. La o valoare a potențialelor negative mai mare de 2,50 V, la interfață apare procesul de degajare a hidrogenului.

În Figura 4.4, voltamogramele ciclice înregistrate la viteze de scanare diferite, între 500 și 5 mV s^{-1}, pe electrod de Pb, în soluție 0,5 M Na_2SO_4 cu adăugare de 10^{-1} M Na_2SO_3 (a) și 10^{-3} M Na_2SO_3 (b) sunt prezentate. Scăderea vitezei de scanare oferă posibilitatea de a identifica cu precizie picurile corespunzătoare proceselor de oxidare care au loc pe electrodul plumb.

Pentru a identifica cât mai precis procesele care au loc la interfața electrod Pb /electrolit din figura 4.5 a - c, sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate la viteza de polarizare de 50 mV/s pe plumb metalic în mediu neutru (soluție 0,5M Na_2SO_4) în absența celei mai mici concentrații (10^{-3} M) și a celei mai mari concentrații (1M) de Na_2SO_3 utilizate în studiile experimentale.

BUPT

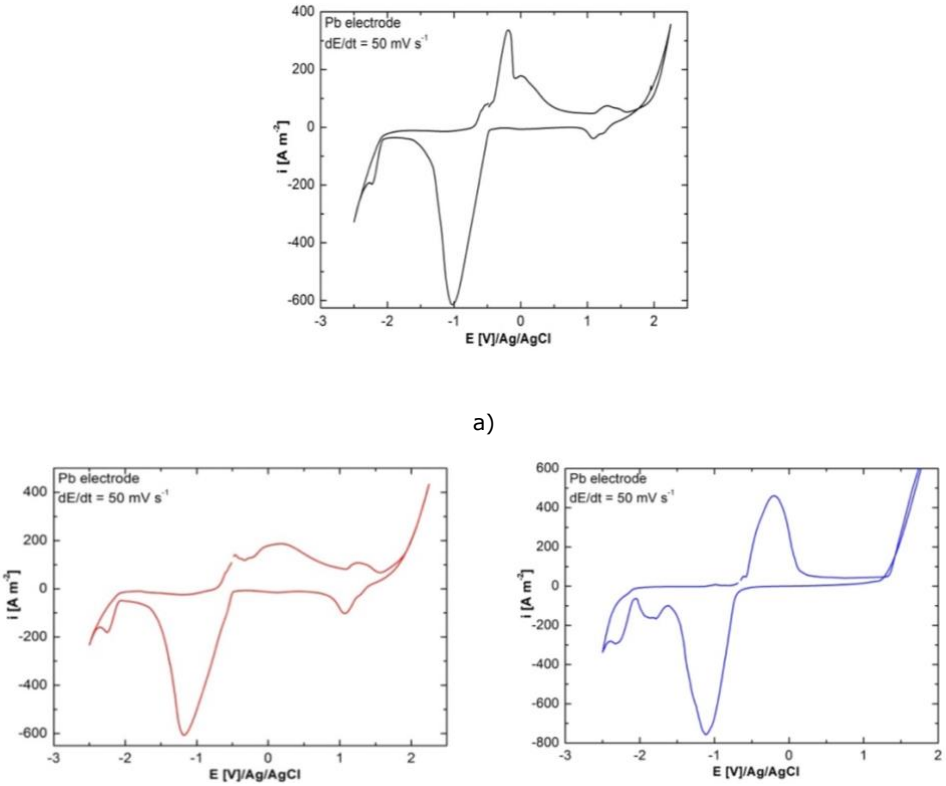


Figura 4.5. Voltamograme ciclice individuale înregistrate pe un electrod metalic Pb cu o rată de scanare de 50 mV/s în: Na_2SO_4 0,5M (a), Na_2SO_4 0,5M + Na_2SO_3 10^{-3}M (b) și Na_2SO_4 0,5M + Na_2SO_3 10^{-3}M

4.1.2. Voltametrie Liniară

Voltmetria liniară a fost utilizată pentru studierea procesului de oxidare a sulfitului pe electrod de Pb în soluții de electroliți neutri care conțin 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 respectiv 1 M sulfit în mediu neutru. Voltamogramele liniare reprezentate grafic în Figura 4.6, au fost înregistrate la o viteză de scanare scăzută (1 mV s^{-1}) pentru a oferi condiții cvasi-staționare la interfața electrodului. Picul observat la aproximativ -0,50 ÷ -0,25V este caracteristic procesului de pasivare a electrodului ca urmare a oxidării plumbului la Pb (II) - prima etapă și Pb (IV) - a doua etapă și a formării peliculei subțiri de oxid de plumb pe suprafața activă.

BUPT

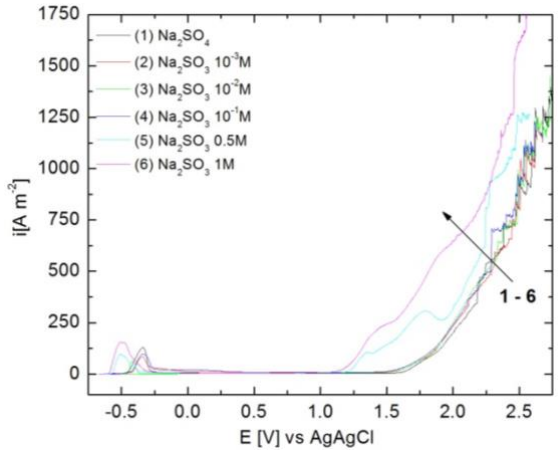


Figura 4.6. Curbe de polarizare liniară pentru electrodul Pb în soluție 0,5M Na_2SO_4, în prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 1 mV s^{-1}.

Pe baza datelor obținute prin această metodă a fost posibilă reprezentarea dependenței η = f (lg i). Din panta Tafel exprimată prin relația (4.1), s-au calculat parametrii cinetici:

$$\eta = \mathrm{a} + \mathrm{b} \cdot \lg \mathrm{i} \qquad (4.1)$$

Din panta porțiunii liniare rezultă relația (4.2):

$$\mathrm{tg}\,\theta = \frac{2{,}303RT}{\mathrm{azF}} \qquad (4.2)$$

Unde: R reprezintă constanta universală a gazului, J mol^{-1} K^{-1},

T – temperatura termodinamică, K;

a - coeficientul de transfer anodic;

z – numărul de moli de electroni;

F - constanta de Faraday.

din care se obține coeficientul de transfer α, iar de la ordonata la origine se calculează curentul de schimb i_o.

Suprapotențialul a fost calculat din relația (4.3):

$$\eta = E_i - E_e \qquad (4.3)$$

Figura 4.7 prezintă dependența η = f (lg |i|) corespunzătoare procesului de

BUPT

oxidare a sulfitului în sulfat în mediu alcalin. Din panta dreptei s-au calculat parametrii cinetici α și i_o.

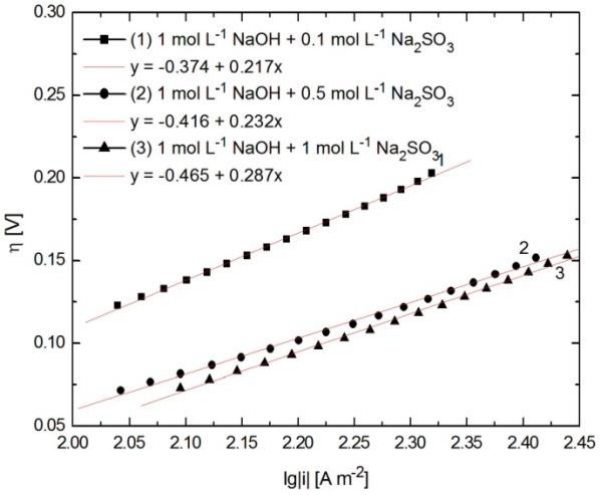


Figura 4.7. Metoda Tafel pentru procesul de oxidare a sulfatului la sulfat în soluție neutră.

În Tabelul 4.1 valorile parametrilor cinetici calculati sunt date. Valorile densității curentului de schimb sunt caracteristice pentru procese rapide de transfer de sarcină. În aceste circumstanțe, se poate aprecia că etapa de determinare a vitezei pentru oxigenul atomic generarea oxigenului este controlată prin pasul de transfer de sarcină.

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4

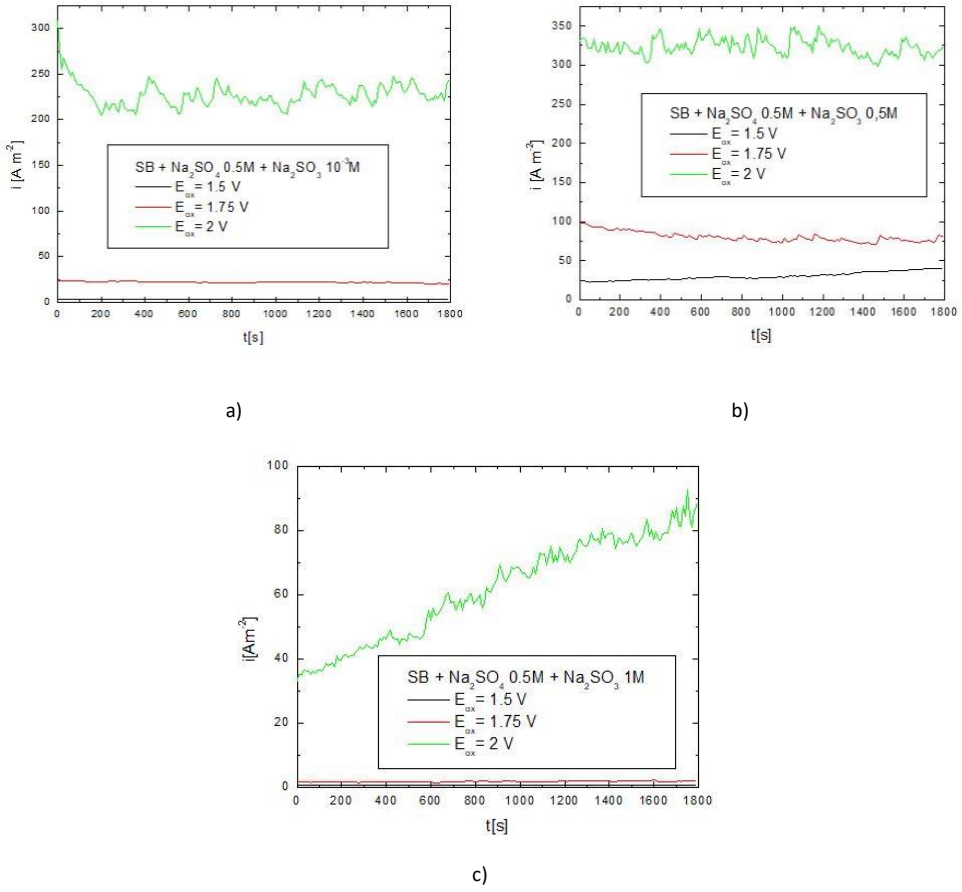
Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
10^{-1}	429	0,13	2,15
$5 \cdot 10^{-1}$	331	0,18	2,03
1	217	0,27	1,97

4.1.3. Studii cronametrometrice

Măsurătorile crono-electrochimice au avut ca punct de pornire curbele de polarizare prezentate în figura 4.6. Analizând aceste curbe s-au ales 3 valori de potențial (1,50, 1,75 și 2,00 V) pentru a evidenția procesele de oxidare anodică care au loc la interfață electrod / electrolit (oxidarea sulfitului anodic, respectiv reacția de eliberare a oxigenului).

BUPT

Figura 4.8 prezintă rezultatele pentru procesul de oxidare a sulfitului timp de 60 de minute pe un electrod de plumb metalic în soluție neutră în prezența diferitelor concentrații de sulfit adăugat în soluția neutră, la trei valori de potențial.



a) b)

c)

Figura 4.8. Curbe cronoamperometrice pe electrod metalic Pb în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 10^{-3}M (a), Na_2SO_3 0,5 M (b) și Na_2SO_3 1M (c) înregistrate la E = +1,50, E = +1,75 și E = +2,00 V.

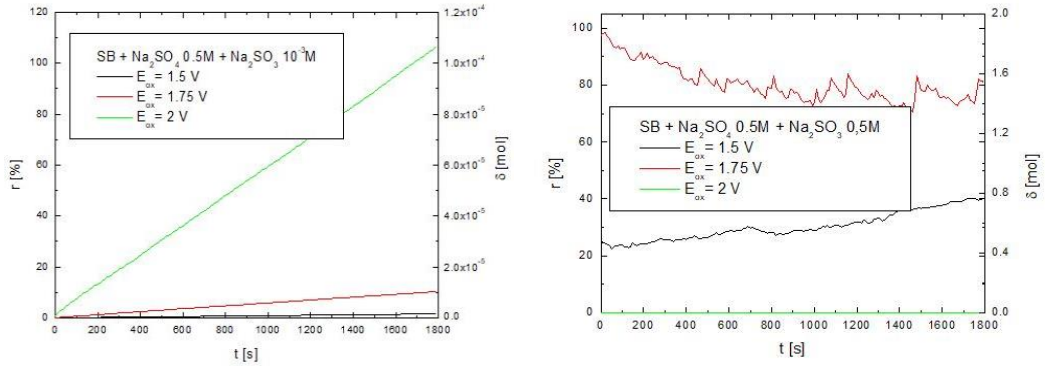
Pe baza datelor cronoamperometrice obținute putem concluziona următoarele aspecte:

- intervalul caracteristic de potențial pentru oxidarea ionilor SO_3^{2-} în mediu neutru este independent de concentrația de sulfit din soluția de electrolit, acest proces având loc între 1,50 ÷ 1,75 V;
- cu cât valorile potenţialului sunt mai pozitive, la interfaţa electrod/electrolit oxidarea sulfitului are loc concomitent cu reacţia de eliberare a oxigenului.
- valorile densității de curent înregistrate pentru toate soluțiile de electroliți cresc odată cu concentrația de sulfit adăugat în soluție.

BUPT

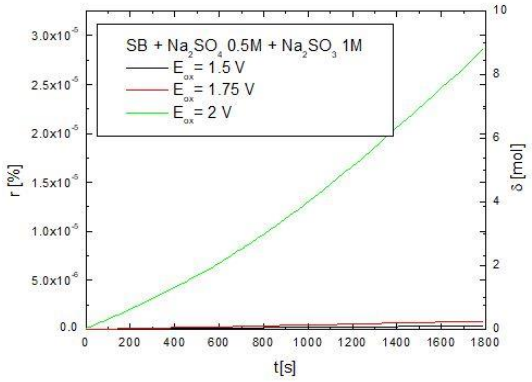
4.1.4. Studii cronocoulometrice

Concomitent cu studiile cronoamperometrice au fost efectuate studii cronocoulometrice pentru a determina cantitatea de energie electrică consumată de electrooxidarea sulfitului în intervalul de potențial caracteristic acestui proces. Figura 4.9.a și b arată gradul de transformare în timpul procesului de oxidare a sulfitului, cea mai mare valoare obținându-se pentru soluția de electrotit cu cel mai mic conținut de sulfit (0,1 mol L^{-1}).



a)

b)



c)

Fig. 9. Date cronocoulometrice pe electrodul de plumb metalic în soluție de Na_2SO_4 0,5M cu adăugare de Na_2SO_3 10^{-3}M (a), Na_2SO_3 0,5 M (b) și Na_2SO_3 1M (c) înregistrate la E = +1,50, E = +1,75 și E = +2,00 V.

Pe baza datelor cronocoulometrice obținute, evaluarea unui număr de moli de sulfit transformați în reacția anodică (δ) și a gradului de transformare electrochimică (r) a ionilor sulfit în sulfat a fost posibilă prin aplicarea legilor lui Faraday.

BUPT

4.1.5. Concluzii

Materialul anodic studiat propune o alternativă ieftină, ușor de obținut, stabilă chimic și electrochimic și cu efect electrocatalitic semnificativ în procesul de oxidare anodică a sulfitului. Posibilitatea dotarii pilelor de combustie cu anozi precum aliajele de plumb are ca efect o scădere considerabilă a costurilor de producție a pilelor de combustie cunoscând efectele electrocatalitice ale plumbului pentru procesele de oxidare în medii neutre. Efectul electrocatalitic al anodului metalic de plumb pentru procesul de oxidare a sulfitului în electroliți neutri prin diverse metode electrochimice: voltametrie ciclică și liniară, cronoamperometrie și cronapotențiometrie, rezultatele fiind încurajatoare.

Electrodul analizat propune o scădere considerabilă a costurilor de producție ale pilelor de combustie cunoscând efectele electrocatalitice ale plumbului pentru procesele de oxidare în medii neutre.

BUPT

5. STUDII PRIVIND COMPORTAMENTUL ELECTROCHIMIC AL SULFITULUI PE OȚEL INOX ÎN MEDII NEUTRE ȘI ALCALINE

Evitarea poluării atmosferice cu dioxid de sulf se realizează în general prin absorbția acestuia din gazele de ardere în soluții alcaline și transformarea în sulfiți. Ulterior, sulfiții pot fi transformați în substanțe chimice neutre și sigure pentru mediu prin oxidare la sulfați. Procesul de oxidare a sulfiților la sulfați poate fi efectuat și într-o pilă în care combustibilul va fi ionul sulfit. În acest fel, pe lângă efectul benefic de neutralizare a cantităților mari de deșeuri de sulf, se obține și energie electrică. Acesta este unul dintre motivele pentru care a fost necesar studiul procesului de oxidare anodică a sulfitului la sulfat pe diverse materiale ca electrozi. Având în vedere sensibilitatea electrozilor în prezența compușilor cu sulf, în cercetari s-a abordat studiul oxidării sulfiților pe un anozi precum Incoloy 800 și AISI 420 în soluții neuter și alcaline (1 mol L^{-1} Na_2SO_4, respectiv 1 mol L^{-1} NaOH). În această cercetare, sunt prezentate rezultatele obținute în studiul parametrilor cinetici ai procesului anodic în funcție de concentrația de sulfiți (10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 și 1 mol L^{-1}), folosind voltametria ciclică. Valorile apreciabile ale densității curentului de schimb arată că Incoloy 800 i AISI 420 prezintă un efect catalitic în reacția de oxidare anodică a sulfitului la sulfat. Pe de altă parte, tendința de pasivare a oțelurilor inoxidabile la polarizarea anodică le conferă o rezistență ridicată la coroziune, astfel încât Incoloy 800 cât și AISI 420 pot reprezenta o opțiune viabilă ca materiale anodice pentru pile de combustie cu sulfit/oxigen (aer).

5.1. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe Incoloy 800 în mediu neutru

5.1.1. Voltametrie ciclică

Pentru identificarea proceselor care au loc la anod, s-au înregistrat voltamograme ciclice pe Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 în absența și prezența diferitelor concentrații de sulfit de sodiu: 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} şi, respectiv, 1 mol L^{-1}. Pentru ca voltamogramele să fie cât mai evidente, experimentele au fost efectuate în condiții potențiodinamice, la o viteză de scanare crescută (500 mV s^{-1}). Graficele de polarizare ciclică obținute în aceste condiții sunt prezentate în figura 5.1.1.

BUPT

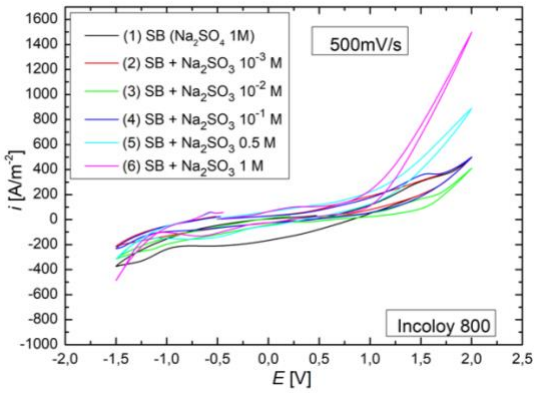


Figura 5.1.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de Na_2SO4 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 500 mV s^{-1}.

Se poate stabili cu ușurință că la concentrații mai mici de sulfit (10^{-2} și 10^{-3} mol L^{-1}), prezența acestuia nu modifică desfășurarea procesului electrodului, voltamograma la un potențial de aproximativ +1,5 V corespunde cu formarea oxigenului atomic, iar la potențiale mai pozitive are loc formarea și eliberarea oxigenului molecular [34]. În aceste condiții, oxidarea sulfitului are loc mediată de oxigenul generat anodic.

5.1.2. Voltametrie liniară

La concentrații mai mari de sulfiți (10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1}), are loc o depolarizare semnificativă a ramurilor anodice ale curbelor voltametrice, ceea ce arată că sulfitul este oxidat printr-un proces de electronare care are loc direct pe electrod. Având în vedere că nu sunt înregistrate voltamograme multiple, se poate aprecia că procesul se desfășoară într-o singură etapă monoelectronică cu formarea intermediară a ditionitului, în acord cu mecanismele propuse de alți autori [34]. Mai mult, în intervalele de potențial în care densitățile de curent nu sunt limitate de difuzia ionilor de sulfit pe suprafața anodului, cinetica procesului de oxidare este controlată de etapa de transfer de sarcină. Prin urmare, se pot determina parametrii cinetici care caracterizează procesul electrodului: coeficientul de transfer anodic α și densitatea curentului de schimb i_0. În acest scop, graficele de polarizare liniară au fost înregistrate la o viteză de scanare de polarizare mai mică (1 mV s^{-1}), ceea ce ar asigura condiții pseudo-potențiostatice pentru ca procesele electrodului să aibă loc. Voltamogramele liniare reprezentate grafic pe Incoloy 800, într-o soluție de bază de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4, cu 10^{-1}, 5 10^{-1} și respectiv 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, sunt prezentate în figura 5.1.2.

BUPT

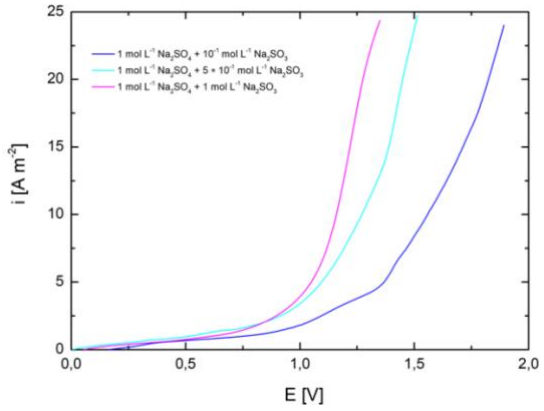


Figura 5.1.2. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.

Figura 5.1.2 arată că, așa cum era de așteptat, prezența sulfitului în soluția de bază produce o depolarizare semnificativă a procesului anodic proporțional cu concentrația acestuia. Parametrii cinetici α și i_o au fost determinați folosind metoda pantei Tafel, reprezentând grafic suprapotenţialul de proces anodic η (suprapotenţialul de transfer de sarcină) în funcţie de logaritmul zecimal al densităţii de curent i (figura 5.1.3).

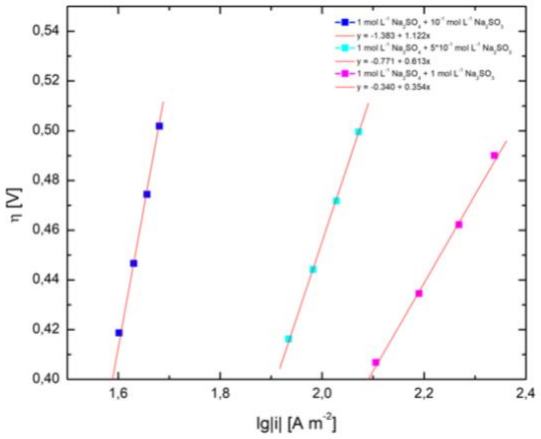


Figura 5.1.3. Dreapta Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul Incoloy 800 în soluție neutră cu 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.

Pentru procesele anodice, dependența suprapotențialului de transfer de sarcină η de densitatea netă de curent i care traversează electrodul este dată de relația (5.1.1).

BUPT

$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o + \frac{RT}{\alpha zF} \ln i \qquad (5.1.1)$$

unde: R – constanta universală a gazului (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), T – temperatura termodinamică, z – numărul de electroni, F – numărul Faraday (96.484,56 ~ 96.500 C mol^{-1}).

Ordonata la originea a și panta b în relația lui Tafel sunt date de relațiile (5.1.2) și respectiv (5.1.3).

$$a = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o \qquad (5.1.2)$$

$$b = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF} \qquad (5.1.3)$$

În tabelul 5.1 sunt prezentate valorile obţinute pentru parametrii cinetici, la temperatura standard (298 K) la care au fost efectuate măsurătorile voltametrice.

Tabelul 5.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4 pe Incoloy 800

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
10^{-1}	1122	0,05	3,40
$5 \cdot 10^{-1}$	613	0,10	3,00
1	354	0,17	2,60

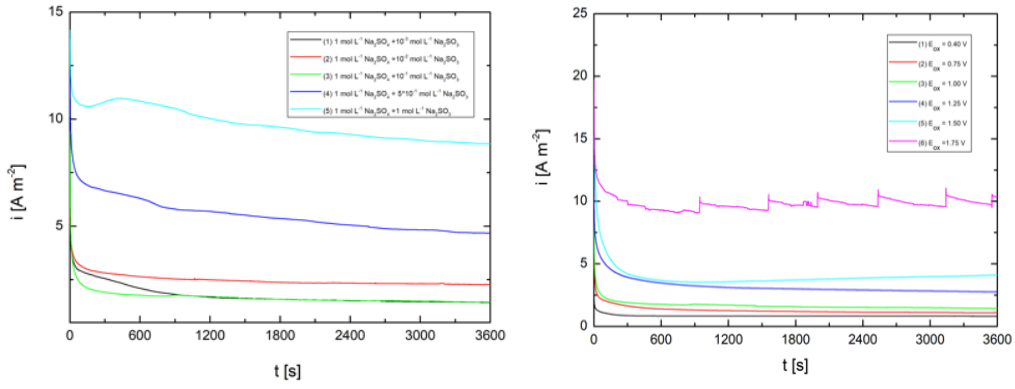
Valorile obţinute pentru coeficientul de transfer anodic α, pe electrodul Incoloy 800, sunt mai mici decât cele raportate în literatura de specialitate pentru electrodul Pt, care ajung la 0,36 – 0,48 A m^{-2}, în aceleaşi condiţii. Parțial, acest efect de scădere a activității catalitice este compensat de creșterea curentului de schimb i_o, care pe Incoloy 800 (2,6 – 3,4 A m^{-2}) [173] este semnificativ mai mare decât pe Pt. Întrucât Pt este mult mai scump decât Incoloy 800, utilizarea anozilor din acest aliaj este justificată, având în vedere și faptul că Incoloy 800 este foarte stabil din punct de vedere chimic în soluția de electrolit.

5.1.3. Studii cronoamperometrice

Măsurătorile cronoamperometrice au avut ca punct de plecare studiile voltametriei liniare. Pe baza acestor studii, au fost alese șase valori ale treptelor potențiale (0,40, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50 și 1,75 V) pentru a evidenția procesele anodice care au loc la suprafața electrodului de lucru. Când procesul anodic este efectuat la primele 5 valori ale potențialului alese, singurul proces care are loc pe suprafața electrodului Incoloy 800 este oxidarea anodică a sulfitului. La valoarea de 1,75 V, eliberarea de oxigen are loc pe anod concomitent cu procesul principal. Acest fapt este justificat de panta diferită a diagramei cronoamperometrice din figura 5.1.4 b. Din datele cronoamperometrice se poate observa că atunci când potențialul se deplasează spre valori mai pozitive, valorile densității curentului cresc în mod corespunzător, ceea ce are implicit ca efect o intensificare a procesului util de oxidare a ionilor sulfit la sulfat. Forma ușor diferită a graficelor cronoamperometrice specifice

BUPT

pentru concentrațiile 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} atunci când măsurătorile sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului este justificată de existența în imediata apropiere a interfeței a unui număr foarte mare de anioni sulfiți (figura 5.1.4 a), corelat cu înregistrarea unor valori de densități de curent mai mari, valori care scad ca urmare a apariției necesității de a aduce ionii sulfit de la masa electrolitului la interfața electrod-electrolit.



a) b)

Figura 5.1.4. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul Incoloy 800 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,00 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 (b)

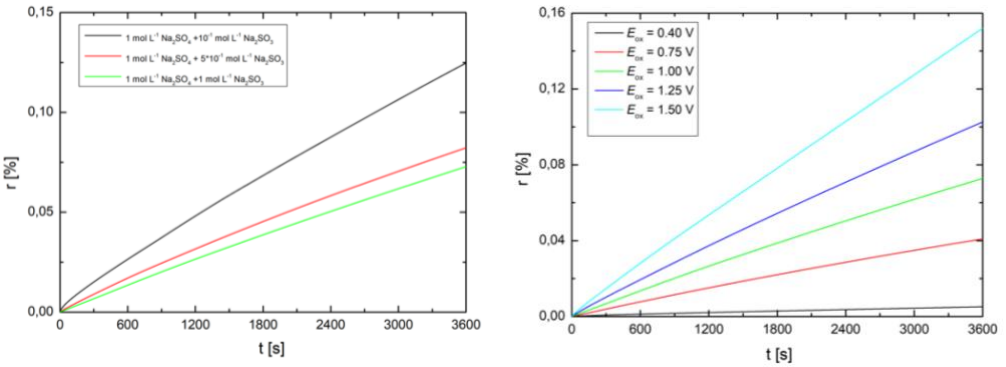
Se poate afirma că pentru cele două valori ale concentrației de sulfit adăugate în soluția de bază (5 10^{-1} și 1 mol L^{-1}), în primele 900 de secunde și ceva, din studiile cronoamperometrice, procesul de oxidare anodică a sulfitului are transferul de sarcină ca pas care determină viteza, iar în acest interval mecanismul procesului util este controlat de transferul de masă al ionilor de sulf către electrodul de oțel.

5.1.4. Studii cronocoulometrice

Având ca punct de plecare studiile cronoamperometrice, din datele înregistrate, la care se adaugă certitudinea că singurul proces care are loc pe electrodul Incoloy 800 în intervalul de potențial 0,4 - 1,5 V este oxidarea sulfiților, s-au putut extrage date cronocoulometrice. Cu ajutorul acestor date, folosind legile electrolizei, s-a putut calcula cu o precizie destul de bună, cantitatea de anioni sulfiți (exprimați în grame sau moli) oxidați în timpul studiilor cronoamperometrice. Această cantitate, raportată la cantitatea inițială de ioni sulfit existent în volumul exact de soluție utilizat în teste, a făcut posibilă determinarea gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului în sulfat prin oxidare electrochimică. Volumul ales, 250 ml, este suficient de mare pentru ca erorile care apar ca urmare a variației concentrației ionilor sulfit ca urmare a procesului de oxidare, să fie cât mai mici și să nu influențeze calculul gradului de transfer. Tocmai pe baza acestor considerații, experimentele de calcule cronocoulometrice au fost efectuate numai pentru cazurile în care concentrația ionilor de sulfit în soluția de testat a fost peste 10^{-1} mol L^{-1}.

Datele cronocoulometrice sunt prezentate grafic în figura 5.1.5 a pentru aceeași valoare a potențialului și concentrații diferite, respectiv figura 5.1.5 b pentru aceeași concentrație atunci când determinările au fost efectuate la valori diferite ale potențialului de oxidare.

BUPT



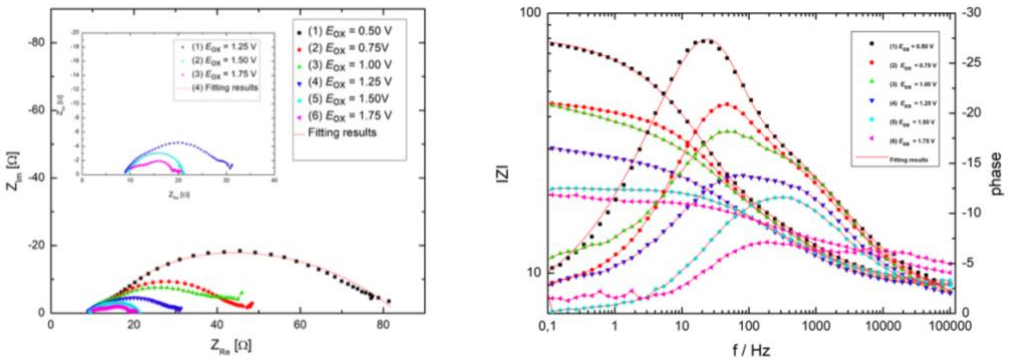
a) b)

Figura 5.1.5. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul Incoloy 800 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,00 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b)

Conform analizei curbelor, gradul de transfer este mai mic dacă determinările sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului la diferite concentrații și pentru aceeași concentrație gradul de transfer crește odată cu creșterea potențialului de oxidare.

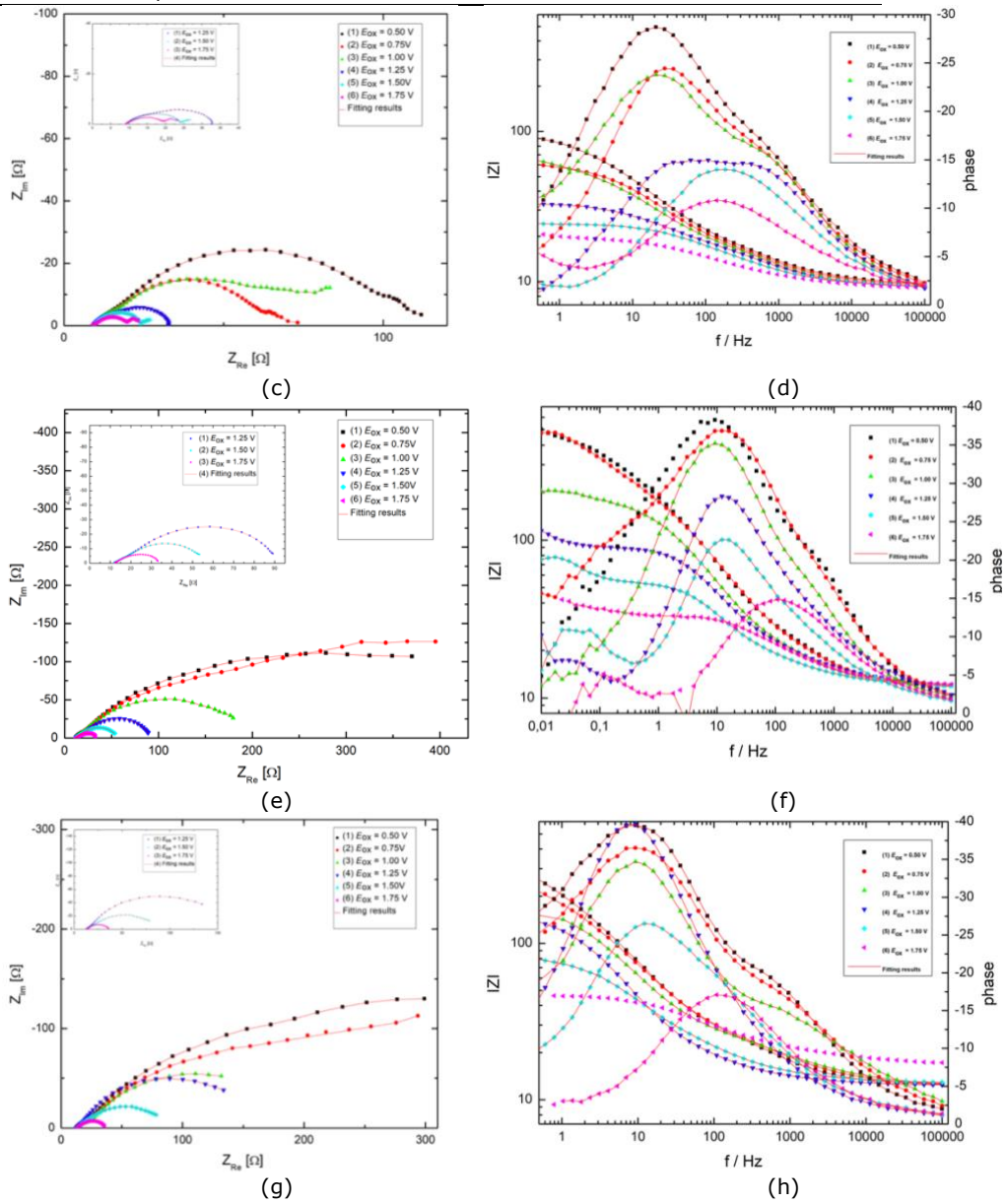
5.1.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele de impedanță obținute pentru oxidarea sulfitului pe Incoloy 800 în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4, la diferite potențiale ale electrodului și concentrații de sulfiți sunt reprezentate în figura 5.1.6 ca diagrame plane complexe (Nyquist) și diagrame de impedanță absolută și unghiul de fază în funcție de frecvență (Bode). Diagramele Nyquist arată două semicercuri suprapuse corespunzând la două constante de timp, semicercul cu diametrul cel mai mare scăzând pe măsură ce potențialul și concentrația de sulfit crește. O caracteristică suplimentară este observată la frecvențe joase, care este legată de fenomenele de difuzie. Graficele unghiului de fază indică, de asemenea, trei maxime, una bine definită în jurul frecvenței de 10 Hz cu un umăr la frecvență mai mare de aproximativ 103 Hz și o intensitate maximă mai mică sub 1 Hz.

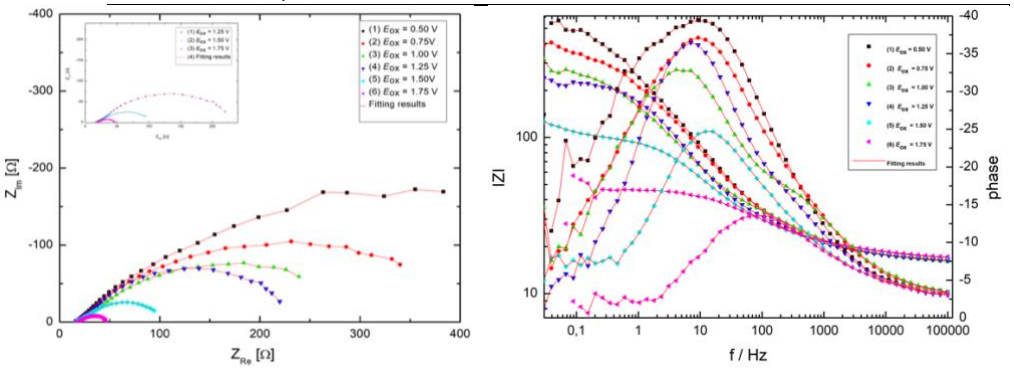


(a) (b)

BUPT


(1) Eox = 0.50 V
(2) Eox = 0.75V
(3) Eox = 1.00 V
(4) Eox = 1.25 V
(5) Eox = 1.50V
(6) Eox = 1.75 V
Fitting results
Z_Re [Ω]
Z_Im [Ω]
|Z|
phase
f / Hz
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)

BUPT



(i) (j)

Figura 5.1.6. Spectrele de impedanță ale oxidării sulfiților pe Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 la diferite potențiale de oxidare (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 și 1,75 V) prezentate ca diagrame Nyquist și Bode pentru concentrațiile de sulfiți de: 1 mol L^{-1} (a,b); 0,5 mol L^{-1} (c,d); 10^{-1} mol L^{-1} (e,f); 10^{-2} mol L^{-1} (g,h) și 10^{-3} mol L^{-1} (i,j).

Datele experimentale au fost modelate folosind circuitul echivalent prezentat în Figura 5.1.7 a. În acest circuit echivalent, R_s este utilizat pentru rezistența soluției, elementul de fază constantă CPE_{dl} este utilizat pentru capacitatea dublului strat și R_{ct} pentru rezistența de transfer de sarcină a oxidării sulfitului. Procesul de transport de masă asociat electrooxidării sulfitului este modelat cu un element Warburg de difuzie cu lungime finită, W. O ramură paralelă la R_{ct}, care conține rezistența R_1 și elementul de fază constantă CPE_1, a fost inclusă în circuitul echivalent, pentru a ține seama de pseudocapacitanța datorată unei reacții de oxidare paralelă.

Deoarece comportamentul capacitiv al sistemelor electrochimice reale se abate frecvent de la situația ideală, capacitatea este de obicei înlocuită cu un element de fază constantă (CPE) a cărui impedanță este furnizată de ecuația (5.1.4):

$$Z_{CPE} = 1 / T\,(j\omega)^n \qquad (5.1.4)$$

unde T este un parametru conectat la capacitate, j este unitatea imaginară, ω frecvența unghiulară în radiani și n un exponent între 0 și 1 care descrie unghiul de fază constant al CPE, egal cu –(n*90). Valorile adevărate capacității pot fi determinate pe baza modelului lui Brug, folosind ecuația (5.1.5) [174]:

$$C_{dl} = T^{1/n}\,(R_S^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(n-1)/n} \qquad (5.1.5)$$

Ecuația (5.1.6) dă impedanța elementului Warburg de lungime finită generalizată cu capăt de scurtcircuit, care reflectă situația unei regiuni finite de difuzie cu limite transmisive sau permeabile pentru speciile care difuzează:

$$Z_W = [R_d / (j\omega\tau_d)^p]\tanh\,(j\omega\tau_d)^p \qquad (5.1.6)$$

unde R_d este rezistența de difuzie (Ω cm^2); τ_d este constanta de timp de difuzie (s) dată ca raport dintre grosimea stratului de difuzie pătrat și coeficientul de difuzie și p este un exponent între 0 și 1.

BUPT

Modelul de circuit echivalent propus descrie cu acuratețe procesele electrochimice de la interfață, fapt dovedit de buna corelare a liniilor simulate cu datele experimentale și valorile scăzute de χ^2.

Tabelul 5.2 oferă valorile parametrilor ajustați în funcție de concentrația de sulfit și potențialul electrodului.

Tabelul 5.2. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție neutră pe electrodul de Incoloy 800

E [V]	*R*s (Ω cm^2)	*R*ct (Ω cm^2)	*C*dl (μF cm^{-2})	*R*d (Ω cm^2)	*R*1 (Ω cm^2)	CPE1-*T* (F s^{n-1} cm^{-2})	CPE1-*n*	χ^2
c = 1 mol L^{-1}								
0.5	8.8	70.9	35.1	5.0	25.8	1.92×10^{-4}	0.83	1.83×10^{-4}
0.75	8.8	35.9	38.9	3.3	36.0	7.41×10^{-5}	0.92	7.41×10^{-5}
1.0	8.7	21.0	33.3	30.4	39.8	1.13×10^{-4}	0.87	4.70×10^{-5}
1.25	8.7	18.8	43.6	4.4	36.7	2.73×10^{-4}	0.77	6.42×10^{-5}
1.50	8.9	12.4	34.9	3.0	20.0	7.47×10^{-4}	0.62	2.89×10^{-3}
c = 0.5 mol L^{-1}								
0.5	9.4	97.2	34.5	7.2	41.5	1.59×10^{-4}	0.81	1.90×10^{-4}
0.75	9.3	54.2	34.9	6.5	37.3	1.27×10^{-4}	0.87	5.99×10^{-5}
1.0	9.3	36.2	31.2	72.9	23.0	3.78×10^{-4}	0.78	1.02×10^{-4}
1.25	9.1	21.8	34.1	2.3	38.8	1.29×10^{-4}	0.91	1.51×10^{-4}
1.50	9.2	15.0	33.9	4.1	15.7	1.47×10^{-4}	0.79	3.95×10^{-4}
c = 10^{-1} mol L^{-1}								
0.5	11.7	181.1	26.6	339.6	35.4	3.11×10^{-4}	0.75	3.55×10^{-4}
0.75	11.6	119.5	30.7	605.7	66.8	5.21×10^{-5}	0.89	4.80×10^{-4}
1.0	11.7	109.7	57.5	93.7	93.3	1.64×10^{-5}	1.00	3.66×10^{-4}
1.25	12.1	80.3	34.8	20.1	17.1	4.00×10^{-4}	0.80	1.24×10^{-3}
1.50	12.0	42.3	67.5	26.9	15.2	3.87×10^{-4}	0.86	9.62×10^{-4}
c = 10^{-2} mol L^{-1}								
0.5	12.0	356.0	28.7	354.7	78.3	5.41×10^{-5}	0.95	7.03×10^{-4}
0.75	12.0	213.0	21.2	395.4	56.5	9.70×10^{-5}	0.88	3.11×10^{-4}
1.0	11.9	134.6	16.4	78.5	40.3	1.50×10^{-4}	0.88	2.21×10^{-5}
1.25	12.5	127.3	95.9	107.1	13.5	3.81×10^{-4}	0.83	7.30×10^{-4}
1.50	13.0	71.1	92.5	34.0	54.5	1.21×10^{-4}	0.92	4.84×10^{-4}
c = 10^{-3} mol L^{-1}								
0.5	15.1	733.3	8.8	137.2	6.2	4.26E-04	0.65	4.14×10^{-4}
0.75	15.8	420.0	29.1	88.4	48.0	1.22E-04	0.78	1.56×10^{-3}
1.0	15.6	298.9	27.0	15.8	50.9	3.71E-04	0.76	3.54×10^{-4}

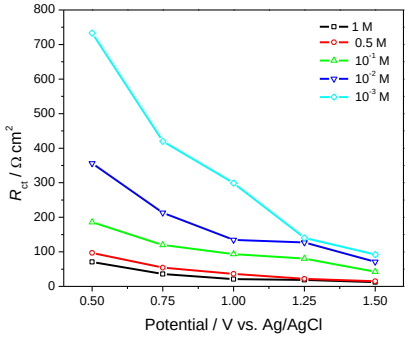
BUPT

1.25	16.4	140.4	29.7	82.9	23.8	4.09E-04	0.77	1.36×10^{-3}
1.50	16.7	92.0	21.3	22.3	13.5	5.58E-04	0.70	2.27×10^{-3}

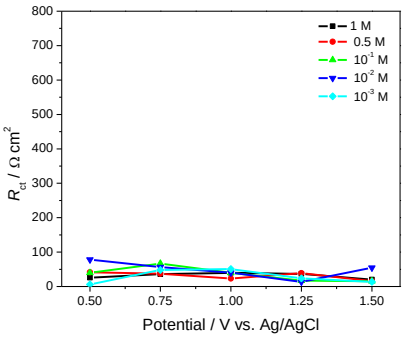
Valorile parametrilor din Tabelul 5.2 indică o rezistență scăzută la transferul de sarcină (R_{ct}) pentru cea mai mare concentrație de sulfit. Scăderea concentrației de sulfit determină creșterea progresivă a valorilor R_{ct}; la cea mai mică concentrație de 10^{-3} M sulfit, această creștere poate ajunge la un factor de 10,5. Mai mult, R_{ct} este, de asemenea, dependentă de potențial, descrezând pe măsură ce potențialul crește.

Figura 5.1.7 a oferă o privire de ansamblu asupra dependenței R_{ct} de potențialul la diferite concentrații de sulfit, iar figura 5.1.7 b arată variația R_1 la aceleași potențiale și concentrații.

Este evident că R_{ct} depinde în mare măsură atât de concentrație, cât și de potențialul electrodului, în timp ce valorile R_1 se modifică într-o măsură mai mică și într-un interval îngust. Acesta este un indiciu că R_1 nu este conectat direct la procesul de oxidare a sulfitului, ci la o reacție paralelă din mecanismul general, cum ar fi reacția oxigenului adsorbit. Capacitatea efectivă a dublului strat (C_{dl}) determinată din datele de impedanță folosind ecuația (5.1.5) este prezentată în figura 5.1.7 c. Valorile C_{dl} obținute se încadrează în general în intervalul așteptat al capacității unui metal neted în contact cu o soluție de electrolit, pentru care datele din literatură sugerează o valoare teoretică de 20 μF cm^{-2} [175]. Valorile C_{dl} mai mari se obțin la concentrație de sulfit mai mare, datorită acumulării ionilor sulfit încărcați în stratul dublu. Deoarece capacitatea dublului strat este invers proporțională cu grosimea stratului dublu, care scade cu rădăcina pătrată a forței ionice, rezultă că C_{dl} ar trebui să crească proporțional cu rădăcina pătrată a concentrației de electrolit. Această tendință este respectată pentru toate concentrațiile, cu unele abateri la concentrații intermediare.

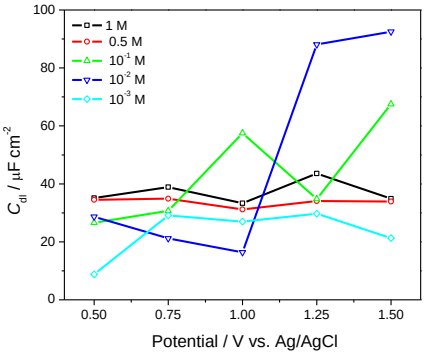


(a)

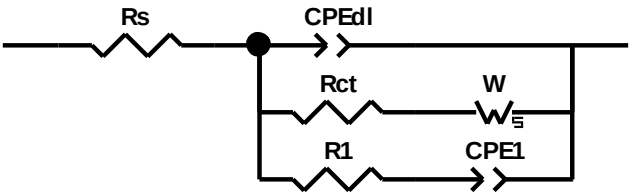


(b)

BUPT



(c)



(d)

Figura 5.1.7. Dependența rezistenței la transferul de sarcină R_{ct} (a) și R_1 (b) față de potențialul electrodului la diferite concentrații de sulfit. Variația capacității dublu strat C_{dl} în funcție de potențialul electrodului (c) și circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea datelor de impedanță (d).

5.1.6. Concluzii

Aplicațiile practice ale sulfitului rezidual ca depolarizator anodic în electrolizoarele de apă pentru producția de hidrogen sau în celulele de combustie SO_3^{2-}/O_2 (aer) sunt limitate de costurile materialelor electrozilor, în special pentru anozi, care sunt mai expuși la coroziune decât catozii. Deoarece metalele nobile din grupa platinei sunt foarte scumpe, iar utilizarea lor este adesea limitată din motive strategice, ne-am concentrat cercetările pe utilizarea oțelului inoxidabil, Incoloy 800, având în vedere rezistența sa semnificativă la coroziune. Voltamogramele ciclice, înregistrate pe Incoloy 800, în soluție de bază 1M Na_2SO_4 fără și cu concentrații diferite de Na_2SO_3 (10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 mol L^{-1}) au arătat că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină, care are loc conform unui mecanism monoelectronic, cu formare intermediară de ditionit $S_2O_6^{2-}$. Parametrii cinetici care caracterizează procesul de transfer de sarcină, adică coeficientul de transfer anodic α, și densitatea curentului de schimb i_o, au fost determinați prin metoda extrapolării Tafel. Deși coeficientul de transfer α este relativ scăzut, viteza generală de procesare a electrodului este acceptabilă deoarece densitatea curentului de schimb i_o este relativ mare.

Pentru a evidenția procesele care au loc la anod, s-au efectuat studii cronoamperometrice pe un electrod Incoloy 800, la valori potențiale de 0,40, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50 și 1,75 V în soluții 1M Na_2SO_4 cu 10^{-1} și 1 mol/L Na_2SO_3. Pe baza diagramelor cronopotențiometrice, se poate aprecia că la potențialele electrodului de până la 1,50V, procesul care are loc este oxidarea sulfitului, iar la potențiale mai

BUPT

pozitive are loc și eliberarea de oxigen. Diagramele cronocoulometrice ne-au permis să analizăm gradul de transformare a ionilor sulfiti în timpul electrolizei folosind legile electrolizei, începând cu premisa că oxidarea sulfiților este singurul proces anodic până la 1,75V. Rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică arată că la concentrații mari de sulfiți, valorile rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} sunt reduse, ceea ce înseamnă că reacția de oxidare a sulfiților, la potențiale suficient de pozitive, este rapidă.

Pe baza celor de mai sus, rezultă că aliajul Incoloy 800 poate fi considerat ca un anod pentru oxidarea sulfitului în electrolizoarele de apă pentru a obține hidrogen sau în pilele de combustie SO_3^{2-}/O_2 (aer).

5.2. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe Incoloy 800 în mediu alcalin

5.2.1. Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice pe Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} NaOH în absența și prezența diferitelor concentrații de sulfit de sodiu: 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} şi, respectiv, 1 mol L^{-1} s-au înregistrat pentru a identifica procesele care au loc la anod. Curbele înregistrate la diferite viteze de scanare 100 (Figura 5.2.1), 500 (Figura 5.2.2) mV s^{-1} pe electrod în soluție alcalină fără și cu concentrații diferite de sulfit de sodiu, sunt prezentate în figuri.

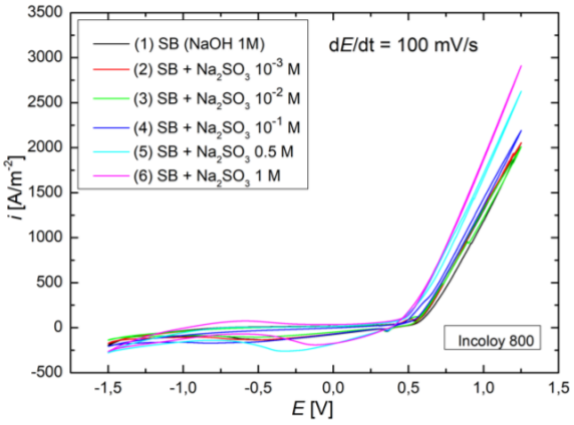


Figura 5.2.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 100 mV s^{-1}.

BUPT

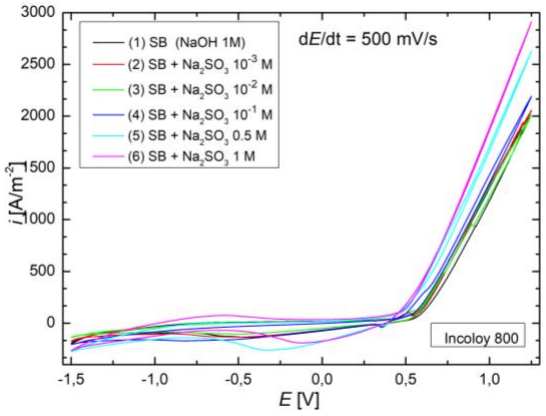


Figura 5.2.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu concentrații diferite de sulfiți, viteza de scanare 500 mV s^{-1}.

La concentrații mai mici de sulfit (10^{-2} și 10^{-3} mol L^{-1}), desfășurarea procesului electrodului nu este modificată de acesta, voltamograma la un potențial de aproximativ +0,75 V corespunde cu formarea oxigenului atomic, iar la potențiale mai pozitive are loc formarea și eliberarea oxigenului molecular [34]. În aceste condiții, oxidarea sulfitului are loc mediată de oxigenul generat anodic.

5.2.2. Voltametrie liniară

La concentrații mai mari de sulfiți (10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1}), are loc o depolarizare semnificativă a ramurilor anodice ale curbelor voltametrice, ceea ce arată că sulfitul este oxidat printr-un proces de electronare care are loc direct pe electrod. Având în vedere că nu sunt înregistrate voltamograme multiple, se poate aprecia că procesul se desfășoară într-o singură etapă monoelectronică cu formarea intermediară a ditionitului, în acord cu mecanismele propuse de alți autori [34]. Mai mult, în intervalele de potențial în care densitățile de curent nu sunt limitate de difuzia ionilor de sulfit pe suprafața anodului, cinetica procesului de oxidare este controlată de etapa de transfer de sarcină. Prin urmare, se pot determina parametrii cinetici care caracterizează procesul electrodului: coeficientul de transfer anodic α și densitatea curentului de schimb i_0. În acest scop, graficele de polarizare liniară au fost înregistrate la o viteză de scanare de polarizare mai mică (1 mV s^{-1}), ceea ce ar asigura condiții pseudo-potențiostatice pentru ca procesele electrodului să aibă loc. Voltamogramele liniare reprezentate grafic pe Incoloy 800, într-o soluție de bază de 1 mol L^{-1} NaOH, cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și respectiv 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, sunt prezentate în figura 5.2.3.

BUPT

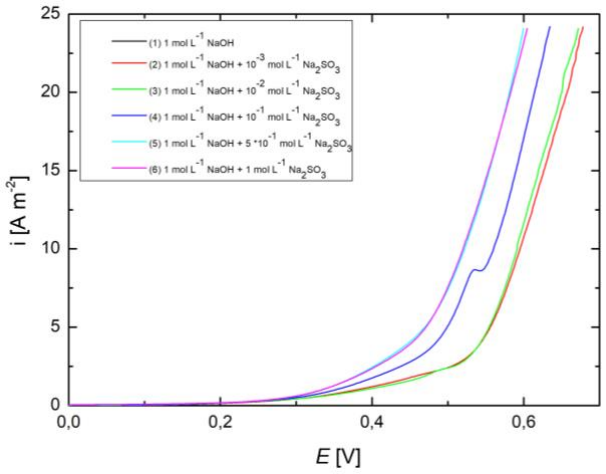


Figura 5.2.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul Incoloy 800 în 1 mol L^{-1} NaOH cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}

Figura 5.2.3 arată că, așa cum era de așteptat, prezența sulfitului în soluția de bază produce o depolarizare semnificativă a procesului anodic proporțional cu concentrația acestuia. Parametrii cinetici α și i_0 au fost determinați folosind metoda pantei Tafel, reprezentând grafic suprapotenţialul de proces anodic η (suprapotenţialul de transfer de sarcină) în funcţie de logaritmul zecimal al densităţii de curent i (figura 5.2.4).

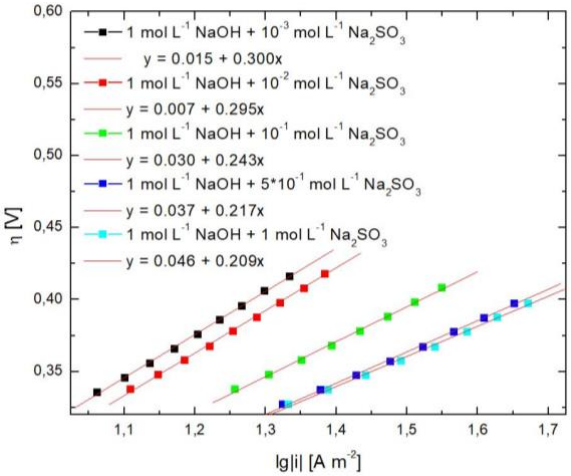


Figura 5.2.4. Pantă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.

BUPT

În tabelul 5.2 sunt prezentate valorile obţinute pentru parametrii cinetici, la temperatura standard (298 K) la care au fost efectuate măsurătorile voltametrice.

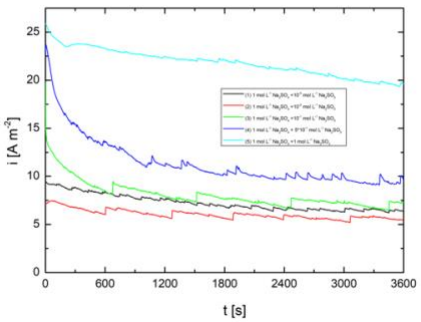
Tabelul 5.2. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de NaOH pe Incoloy 800

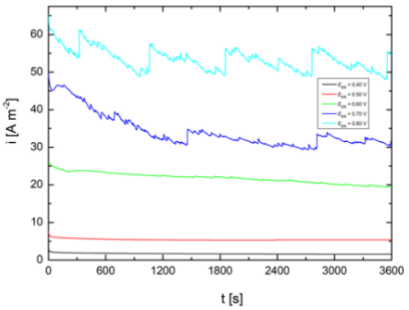
Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
0.001	300	0.19	0.94
0.01	295	0.20	0.97
0.1	243	0.24	0.88
0.5	217	0.27	0.84
1	209	0.28	0.80

Valorile obţinute pentru coeficientul de transfer anodic α, pe electrodul Incoloy 800, sunt mai mici decât cele raportate în literatura de specialitate pentru electrodul Pt, care ajung la 0,36 – 0,48 A m^{-2}, în aceleaşi condiţii. Parțial, acest efect de scădere a activității catalitice este compensat de creșterea curentului de schimb i_o, care pe Incoloy 800 (0,8 – 0,94 A m^{-2}) [41] este semnificativ mai mare decât pe Pt. Întrucât Pt este mult mai scump decât Incoloy 800, utilizarea anozilor din acest aliaj este justificată, având în vedere și faptul că Incoloy 800 este foarte stabil din punct de vedere chimic în soluția de electrolit.

5.2.3. Studii cronoamperometrice

Măsurătorile cronoamperometrice au avut ca punct de plecare studiile voltametriei liniare. Pe baza acestor studii, au fost alese cinci valori ale treptelor potențiale (0,40, 0,50, 0,60, 0,70, și 0,80 V) pentru a evidenția procesele anodice care au loc la suprafața electrodului de lucru. Din datele cronoamperometrice se poate observa că atunci când potențialul se deplasează spre valori mai pozitive, valorile densității curentului cresc în mod corespunzător, ceea ce are implicit ca efect o intensificare a procesului util de oxidare a ionilor sulfit la sulfat. Forma ușor diferită a graficelor cronoamperometrice specifice pentru concentrațiile 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} atunci când măsurătorile sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului este justificată de existența în imediata apropiere a interfeței a unui număr foarte mare de anioni sulfiți (figura 5.2.5 a), corelat cu înregistrarea unor valori de densități de curent mai mari, valori care scad ca urmare a apariției necesității de a aduce ionii sulfit de la masa electrolitului la interfața electrod-electrolit.





BUPT

a) b)

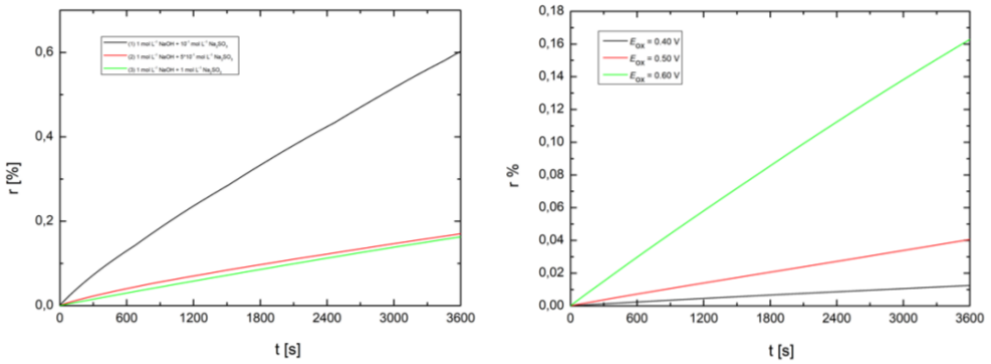
Figura 5.2.5. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b)

Pentru cele două valori ale concentrației de sulfit adăugate în soluția de bază (5 10^{-1} și 1 mol L^{-1}), se poate afirma că în primele 900 de secunde și ceva, din studiile cronoamperometrice, transferul de sarcină reprezintă pas care determină viteza, iar în acest interval mecanismul procesului util de oxidare anodică a sulfitului este controlat de transferul de masă al ionilor de sulf către electrodul de oțel.

5.2.4. Studii cronocoulometrice

Având ca punct de plecare studiile cronoamperometrice, din datele înregistrate, la care se adaugă certitudinea că singurul proces care are loc pe electrodul Incoloy 800 în intervalul de potențial 0,4 – 0,8 V este oxidarea sulfiților, s-au putut extrage date cronocoulometrice. Cu ajutorul acestor date, folosind legile electrolizei, s-a putut calcula cu o precizie destul de bună, cantitatea de anioni sulfiți (exprimați în grame sau moli) oxidați în timpul studiilor cronoamperometrice. Această cantitate, raportată la cantitatea inițială de ioni sulfit existent în volumul exact de soluție utilizat în teste, a făcut posibilă determinarea gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului în sulfat prin oxidare electrochimică.

Datele cronocoulometrice sunt prezentate grafic în figura 5.2.6 a pentru aceeași valoare a potențialului și concentrații diferite, respectiv figura 5.2.6 b pentru aceeași concentrație atunci când determinările au fost efectuate la valori diferite ale potențialului de oxidare.



a) b)

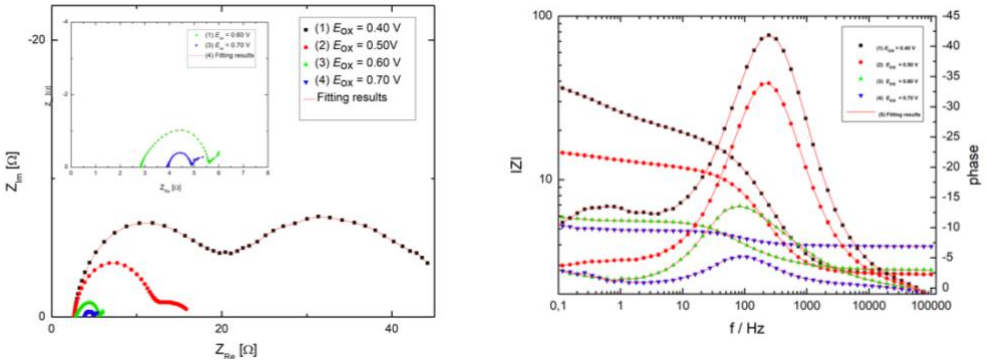
Figura 5.2.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul Incoloy 800 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b)

Conform analizei curbelor, gradul de transfer este mai mic dacă determinările sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului la diferite concentrații și pentru aceeași concentrație gradul de transfer crește odată cu creșterea potențialului de oxidare.

BUPT

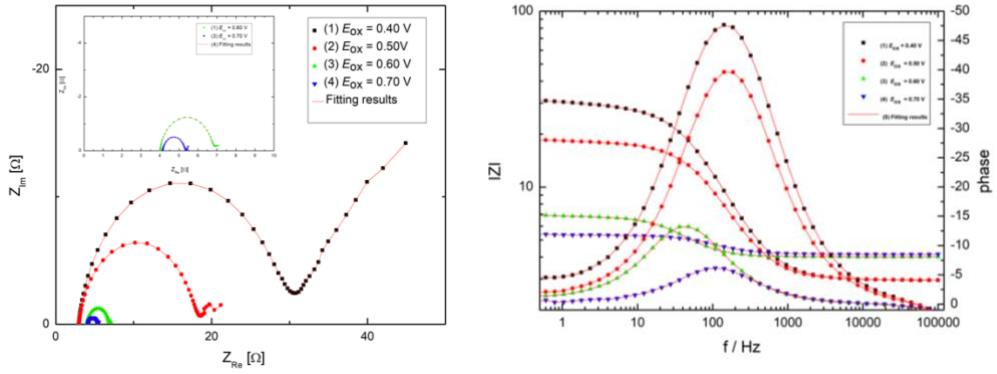
5.2.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele de impedanță obținute pentru oxidarea sulfitului pe Incoloy 800 în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH, în domeniul +0,40 ÷ +0,70 V, de potențial al electrodului și concentrații de sulfiți sunt reprezentate în figura 5.2.7 ca diagrame plane complexe (Nyquist) și diagrame de impedanță absolută și unghiul de fază în funcție de frecvență (Bode).



a) b)

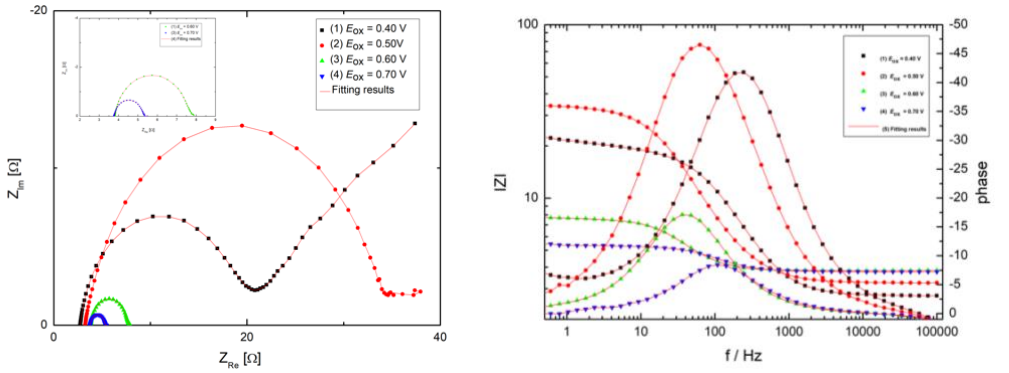
Figura 5.2.7. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



a) b)

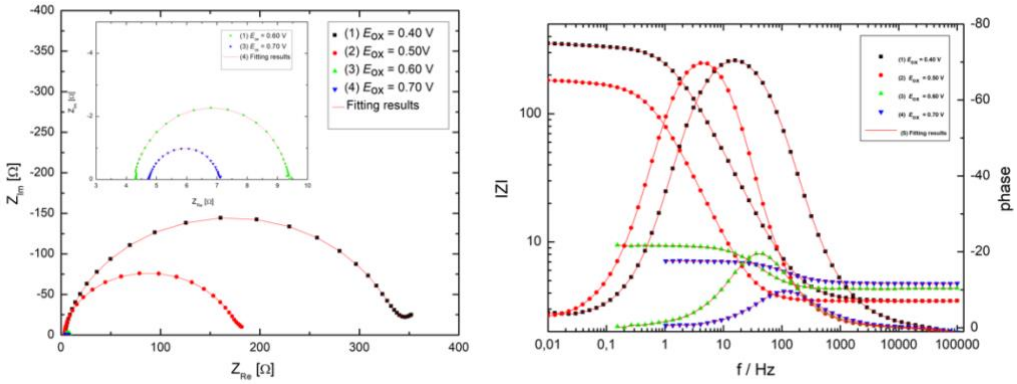
Figura 5.2.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 0.5 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.

BUPT



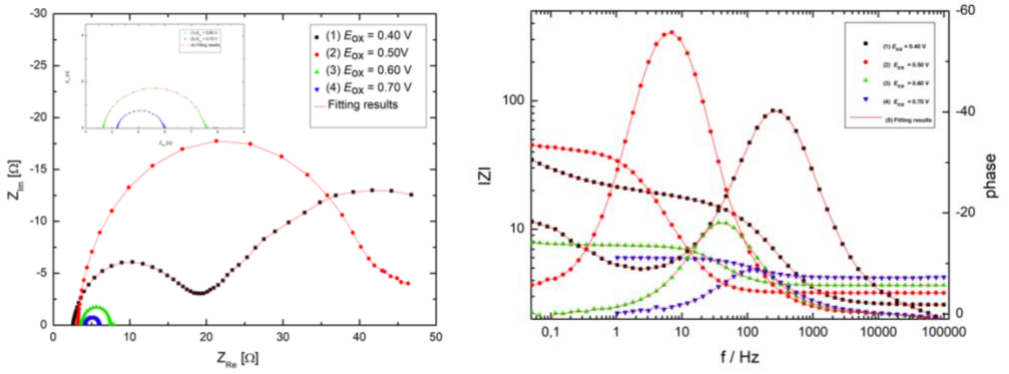
a) b)

Figura 5.2.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



a) b)

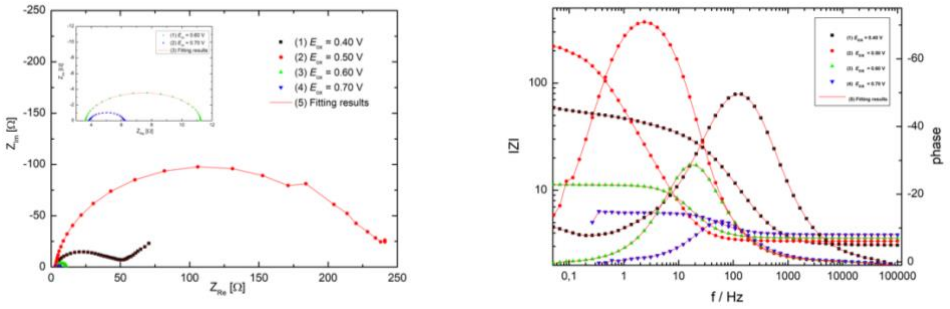
Figura 5.2.10. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-2} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



BUPT

a) b)

Figura 5.2.11. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



a) b)

Figura 5.2.12. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod INCOLOy 800 in 1 mol L^{-1} NaOH, la potențiale diferite.

În absența sulfitului și în prezența concentrațiilor scăzute de sulfit, forma diagramelor în plan complexe se caracterizează prin apariția unui semicerc la valori mari ale frecvenţei caracteristic procesului de transfer de sarcină, urmat de difuzie la frecvențe joase, corespunzătoare formării oxigenului atomic adsorbit. În prezența unor concentrații mici de sulfit (10^{-3} mol L^{-1}), diametrul semicercului de transfer de sarcină începe să scadă la potențiale mai mari datorită debutului procesului de oxidare a sulfitului. La o concentrație mare de sulfit (10^{-1} 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 sulfitului 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 5.3.

Tabelul 5.3. Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de Incoloy 800

E [V]	Rs (Ω cm^2)	Rct (Ω cm^2)	Cdl (μF cm^{-2})	Rd (Ω cm^2)	R1e (Ω cm^2)	CPE1-T (F s^{n-1} cm^{-2})	CPE1-n	χ^2
c = 1 mol L^{-1}								
0.4	2.65	12.4	12.0	32.08	-	1.95×10^{-4}	0.91	1.78×10^{-4}
0.5	2.64	8.18	14.2	5.72	-	3.16×10^{-4}	0.90	1.75×10^{-4}
0.6	2.81	0.56	6.1	-	2.8	1.65×10^{-3}	0.90	3.48×10^{-5}
0.7	3.91	0.03	0.9	-	0.98	3.83×10^{-3}	0.88	6.34×10^{-5}
c = 0.5 mol L^{-1}								
0.4	2.95	25.9	13.0	41.13	-	2.56×10^{-4}	0.89	2.48×10^{-4}
0.5	2.96	14.18	14.8	30.99	-	3.18×10^{-4}	0.90	4.15×10^{-4}

BUPT

0.6	3.3	0.87	8.5	-	3.59	1.95×10^{-3}	0.89	2.37×10^{-3}
0.7	3.55	0.87	9.4	-	1.77	1.21×10^{-3}	0.89	1.22×10^{-4}
$c = 10^{-1}$ mol L^{-1}								
0.4	2.73	16.03	11.6	45.44	-	2.49×10^{-4}	0.89	2.17×10^{-4}
0.5	3.25	30.75	12.3	12.18	-	5.67×10^{-4}	0.86	2.08×10^{-3}
0.6	3.40	0.45	5.7	-	4.30	1.92×10^{-3}	0.91	5.71×10^{-4}
0.7	3.73	0.03	0.7	-	1.53	1.83×10^{-3}	0.91	6.78×10^{-6}
$c = 10^{-2}$ mol L^{-1}								
0.4	3.47	10.11	8.2	326.3	-	4.64×10^{-4}	0.89	1.05×10^{-4}
0.5	3.46	118.2	7.3	74.59	-	1.76×10^{-3}	0.96	3.77×10^{-4}
0.6	4.11	0.18	0.3	-	5.28	1.57×10^{-3}	0.92	4.25×10^{-5}
0.7	4.13	0.80	33.1	-	2.96	8.28×10^{-4}	0.90	7.49×10^{-5}
$c = 10^{-3}$ mol L^{-1}								
0.4	2.58	13.55	1.3	46.22	-	2.36×10^{-4}	0.88	2.8×10^{-4}
0.5	3.31	9.25	6.2	50.25	-	2.39×10^{-3}	0.98	1.69×10^{-5}
0.6	3.66	3.81	4.1	0.02	-	2.03×10^{-3}	0.93	8.84×10^{-6}
0.7	4.19	1.73	7.6	0.08	-	1.44×10^{-3}	0.92	1.2×10^{-4}

Datorită formelor grafice ale spectrului de impedanță și asemănării oxidării anodice a sulfitului și a mecanismelor OER desfășurate pe oțel inoxidabil, etapa determinantă de viteză fiind transferul de sarcină electrică, se recomandă utilizarea a două circuite electrice echivalente.

Datele experimentale au fost modelate folosind circuitul echivalent prezentat în Figura 5.2.13. pentru cel mai mic adaos de sulfit 10^{-3}M și pentru restul concentrațiilor la potențiale mai mici E 0,40V și E 0,50 V, iar modelul CEE utilizat pentru toate concentrațiile (10^{-2}M – 1M) la potențiale *E* 0,60V și E 0,70V.

În acest circuit echivalent, R_s este utilizat pentru rezistența soluției, elementul de fază constantă CPEdl este utilizat pentru capacitatea dublului strat și R_{ct} pentru rezistența de transfer de sarcină a oxidării sulfitului. Procesul de transport de masă asociat electrooxidării sulfitului este modelat cu un element Warburg de difuzie cu lungime finită, W. O ramură paralelă la Rct, care conține rezistența R_1(sau R_e) și elementul de fază constantă CPE1, a fost inclusă în circuitul echivalent, pentru a ține seama de pseudocapacitanța datorată unei reacții de oxidare paralelă.

Deoarece comportamentul capacitiv al sistemelor electrochimice reale se abate frecvent de la situația ideală, capacitatea este de obicei înlocuită cu un element de fază constantă (CPE) a cărui impedanță este furnizată de ecuația (5.2.1):

$$Z_{CPE} = 1 / T\,(j\omega)^n \qquad (5.2.1)$$

unde T este un parametru conectat la capacitate, j este unitatea imaginară, ω frecvența unghiulară în radiani și n un exponent între 0 și 1 care descrie unghiul de fază constant al CPE, egal cu –(n*90). Valorile adevărate capacității pot fi determinate pe baza modelului lui Brug, folosind ecuația (5.1.5) [174]:

BUPT

$$C_{dl} = T^{1/n} (R_S^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(n-1)/n} \quad (5.2.2)$$

Ecuația (5.1.6) dă impedanța elementului Warburg de lungime finită generalizată cu capăt de scurtcircuit, care reflectă situația unei regiuni finite de difuzie cu limite transmisive sau permeabile pentru speciile care difuzează:

$$Z_W = [R_d / (j\omega\tau_d)^p]\tanh (j\omega\tau_d)^p \quad (5.2.3)$$

unde R_d este rezistența de difuzie (Ω cm^2); τ_d este constanta de timp de difuzie (s) dată ca raport dintre grosimea stratului de difuzie pătrat și coeficientul de difuzie și p este un exponent între 0 și 1.

Modelul de circuit echivalent propus descrie cu acuratețe procesele electrochimice de la interfață, fapt dovedit de buna corelare a liniilor simulate cu datele experimentale și valorile scăzute de χ^2.

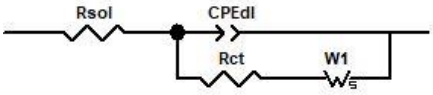


Figura 5.2.13 Model CEE utilizat pentru cel mai mic adaos de sulfit 10^{-3}M și pentru restul concentrațiilor la potențiale mai mici *E* 0,40V si *E* 0,50 V

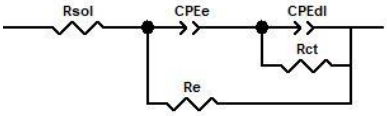


Figura 5.2.14 Model CEE utilizat pentru toate concentrațiile (10^{-2}M – 1M) la potențiale *E* 0,60V si *E* 0,70V

CEE-ul prezentat în Figura 5.2.14 folosit pentru analiza datelor de impedanță pentru oxidarea sulfitului pe electrodul de oțel inoxidabil în soluție alcalină constă într-o rezistență R_{sol} 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}. Conexiunea din interior este specifică procesului de oxidare a sulfitului, iar a doua, ansamblul care include prima conexiune, este specifică oxidării externe a oțelului inoxidabil.

5.2.6. Concluzii

Analizele voltametriei ciclice au indicat că, la densități reduse de curent și niveluri de sulfiți, oxidarea sulfitului este facilitată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului din oțel inoxidabil. La concentrații ridicate de sulfit (>10^{-1} mol L^{-1}), accesul efectiv al ionilor de sulfit la suprafața electrodului duce la oxidarea directă a sulfitului, care are loc concomitent cu oxidarea mediată. În schimb, la densități de curent mult mai mari, alături de procesele menționate anterior, are loc OER.

BUPT

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel indică un proces de transfer cu un singur electron. Este important de menționat că densitatea curentului de schimb deține o valoare relativ mare, caracteristică reacțiilor rapide de transfer de electroni.

Curbele cromoamperometrice au confirmat că, la polarizare anodică avansată, oxidarea sulfitului în sulfat este însoțită de OER.

S-au observat modele distincte ale spectrelor de impedanță electrochimică pentru oxidarea concentrațiilor scăzute și mari de sulfiți, pe baza celor două mecanisme de oxidare propuse: oxidarea mediată și oxidarea directă a sulfitului.

5.3. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe AISI 420 în mediu neutru

5.3.1. Voltametrie ciclică

Studiile electrochimice determinate prin voltametrie ciclică au fost efectuate la viteze de polarizare cuprinse între 5 - 500 mV s^{-1}, în mediu neutru care conține 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 M sulfit.

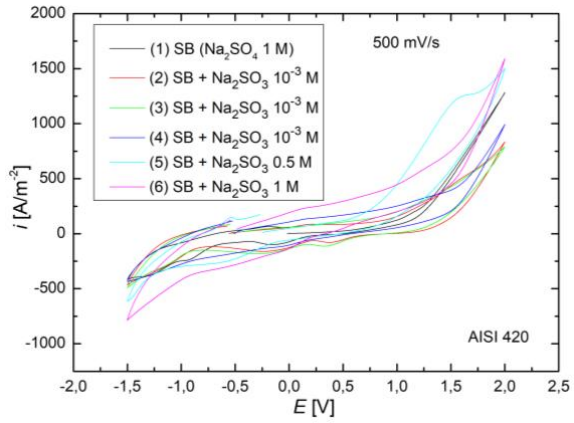


Figura 5.3.1. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.

O privire de ansamblu asupra influenței vitezei de scanare la concentrația maximă de sulfat este reprezentată în Figura 5.3.1.

Curbele înregistrate la diferite viteze de scanare 100 (Figura 5.3.2) și 10 (Figura 5.3.3) mV s^{-1} pe electrodul AISI 420 în soluție neutră fără și cu concentrații diferite de sulfit de sodiu, sunt prezentate în figuri.

BUPT

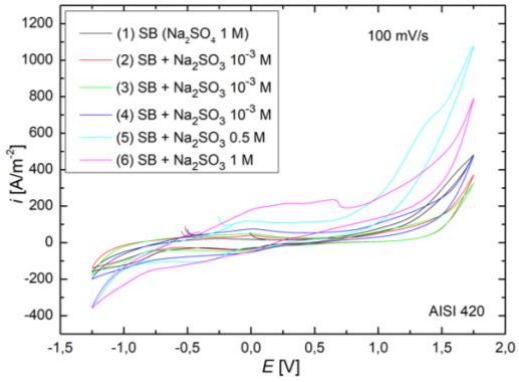


Figura 5.3.2. Voltametrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 100 mV s^{-1}.

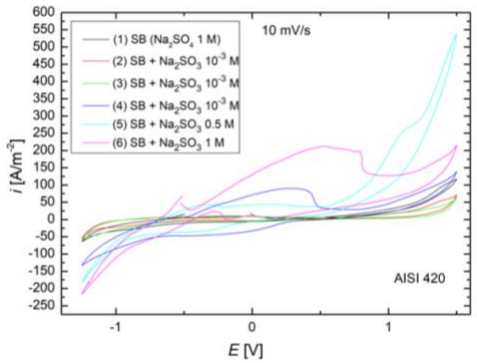


Figura 5.3.3. Voltometrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de Na_2SO_4 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 10 mV s^{-1}.

5.3.2. Voltametrie liniară

Graficele de polarizare liniară au fost înregistrate la o viteză de scanare de polarizare mai mică (1 mV s^{-1}), ceea ce ar asigura condiții pseudo-potențiostatice pentru ca procesele electrodului să aibă loc. Voltamogramele liniare reprezentate grafic pe AISI 420, într-o soluție de bază de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4, cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și respectiv 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, sunt prezentate în figura 5.3.4.

BUPT

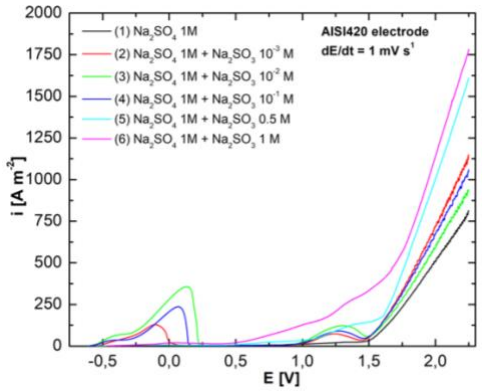


Figura 5.3.4. Voltamograme liniare înregistrate pe electrodul AISI 420 în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 cu diferite concentrații de Na_2SO_3, viteza de scanare 1 mV s^{-1}.

Figura 5.3.4 arată că, așa cum era de așteptat, prezența sulfitului în soluția de bază produce o depolarizare semnificativă a procesului anodic proporțional cu concentrația acestuia. Parametrii cinetici α și i_o au fost determinați folosind metoda pantei Tafel, reprezentând grafic suprapotenţialul de proces anodic η (suprapotenţialul de transfer de sarcină) în funcţie de logaritmul zecimal al densităţii de curent i (figura 5.3.5).

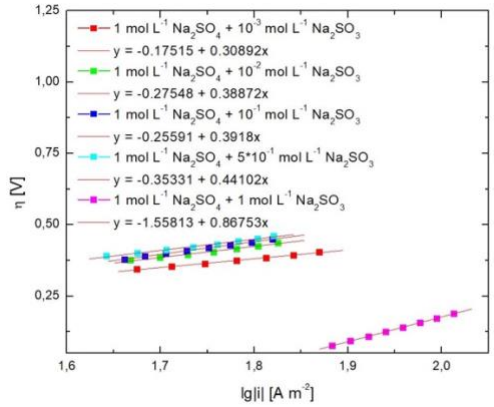


Figura 5.3.5. Pantă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul AISI 420 în soluție neutră cu 10^{-3} ,10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.

În tabelul 5.3.1 sunt prezentate valorile obţinute pentru parametrii cinetici, la temperatura standard (298 K) la care au fost efectuate măsurătorile voltametrice.

Tabelul 5.3.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de Na_2SO_4 pe Incoloy AISI 420

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
0.001	308	0.19	1.70
0.01	388	0.15	1.90

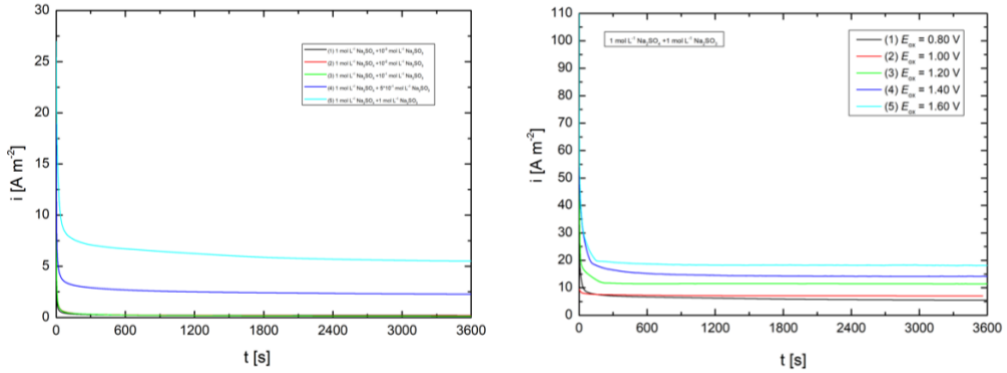
BUPT

0.1	391	0.14	2.00
0.5	441	0.13	2.20
1	867	0.06	6.00

Valorile densității curentului de schimb sunt caracteristice pentru procese rapide de transfer de încărcare. În aceste circumstanțe, se poate aprecia că etapa de determinare a vitezei pentru oxigenul atomic generarea oxigenului este controlată prin pasul de transfer de sarcină.

5.3.3. Studii cronoamperometrice

Măsurătorile cronoamperometrice au avut ca punct de plecare studiile voltametriei liniare. Pe baza acestor studii, au fost alese cinci valori ale treptelor potențiale (0,80, 1,00, 1,20, 1,40, și 1,60 V) pentru a evidenția procesele anodice care au loc la suprafața electrodului de lucru. Din datele cronoamperometrice se poate observa că atunci când potențialul se deplasează spre valori mai pozitive, valorile densității curentului cresc în mod corespunzător, ceea ce are implicit ca efect o intensificare a procesului util de oxidare a ionilor sulfit la sulfat. Forma ușor diferită a graficelor cronoamperometrice specifice pentru concentrațiile 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} atunci când măsurătorile sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului este justificată de existența în imediata apropiere a interfeței a unui număr foarte mare de anioni sulfiți (figura 5.3.6 a), corelat cu înregistrarea unor valori de densități de curent mai mari, valori care scad ca urmare a apariției necesității de a aduce ionii sulfit de la masa electrolitului la interfața electrod-electrolit.



a) b)

Figura 5.3.6. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b)

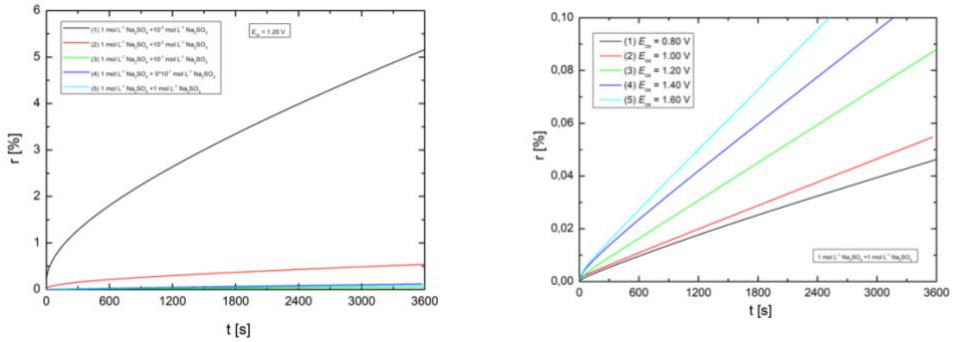
Pentru cele două valori ale concentrației de sulfit adăugate în soluția de bază (5 10^{-1} și 1 mol L^{-1}), se poate afirma că în primele 900 de secunde și ceva, din studiile cronoamperometrice, transferul de sarcină reprezintă pas care determină viteza, iar în acest interval mecanismul procesului util de oxidare anodică a sulfitului este controlat de transferul de masă al ionilor de sulf către electrodul de oțel.

BUPT

5.3.4. Studii cronocoulometrice

Având ca punct de plecare studiile cronoamperometrice, din datele înregistrate, la care se adaugă certitudinea că singurul proces care are loc pe electrodul AISI 420 în intervalul de potențial 0,8 – 1,6 V este oxidarea sulfiților, s-au putut extrage date cronocoulometrice. Cu ajutorul acestor date, folosind legile electrolizei, s-a putut calcula cu o precizie destul de bună, cantitatea de anioni sulfiți (exprimați în grame sau moli) oxidați în timpul studiilor cronoamperometrice. Această cantitate, raportată la cantitatea inițială de ioni sulfit existent în volumul exact de soluție utilizat în teste, a făcut posibilă determinarea gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului în sulfat prin oxidare electrochimică.

Datele cronocoulometrice sunt prezentate grafic în figura 5.3.7 a pentru aceeași valoare a potențialului și concentrații diferite, respectiv figura 5.3.7 b pentru aceeași concentrație atunci când determinările au fost efectuate la valori diferite ale potențialului de oxidare.



a) b)

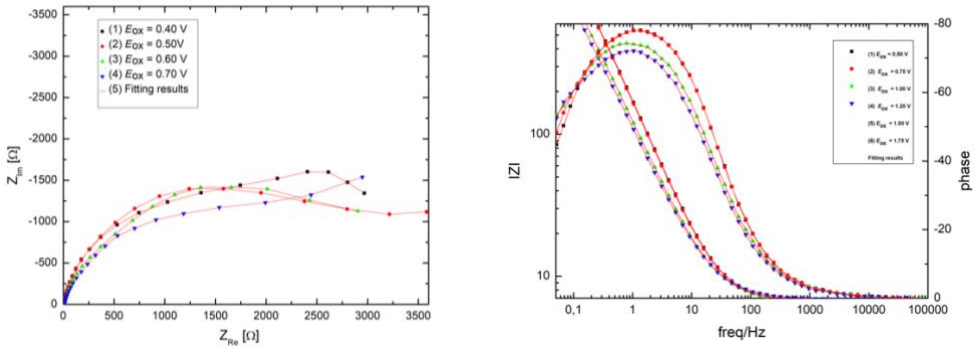
Figura 5.3.7. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul AISI 420 în soluție neutră la diferite concentrații de sulfit la + 1,20 V (a) și în 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b)

Conform analizei curbelor, gradul de transfer este mai mic dacă determinările sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului la diferite concentrații și pentru aceeași concentrație gradul de transfer crește odată cu creșterea potențialului de oxidare.

5.3.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică

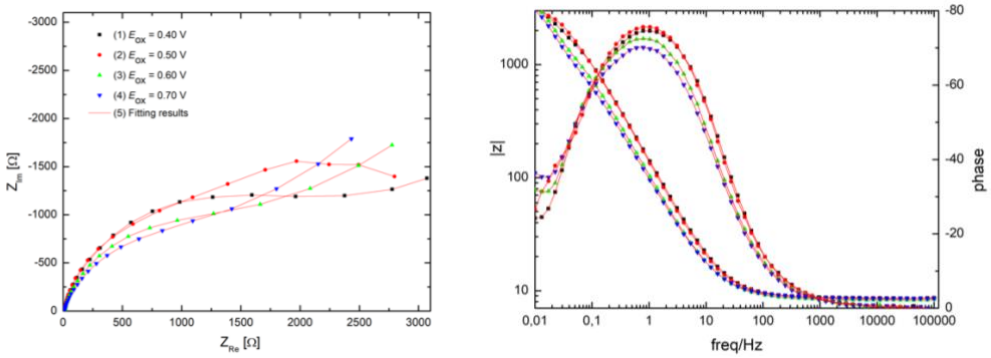
Spectrele de impedanță obținute pentru oxidarea sulfitului pe AISI 420 în soluție de 1 mol L^{-1} Na_2SO_4, în domeniul $+0,40 \div +0,70$ V, de potențial al electrodului și concentrații de sulfiți sunt reprezentate în figura 5.3.7 ca diagrame plane complexe (Nyquist) și diagrame de impedanță absolută și unghiul de fază în funcție de frecvență (Bode).

BUPT



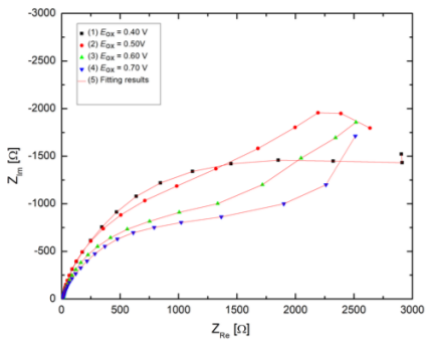
a) b)

Figura 5.3.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



a) b)

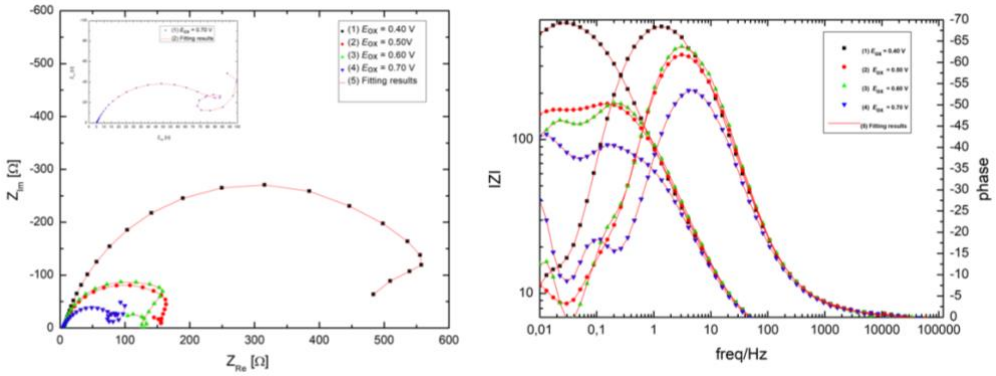
Figura 5.3.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-2} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.



a)

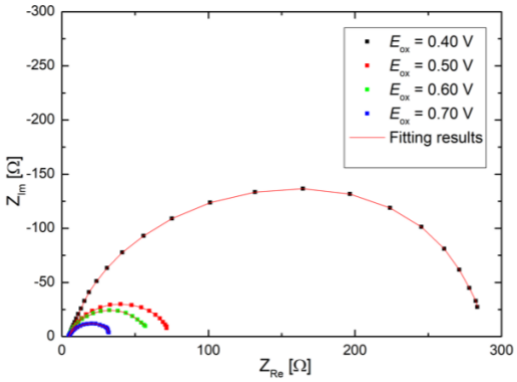
Figura 5.3.10. Diagrama Nyquist pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite

BUPT



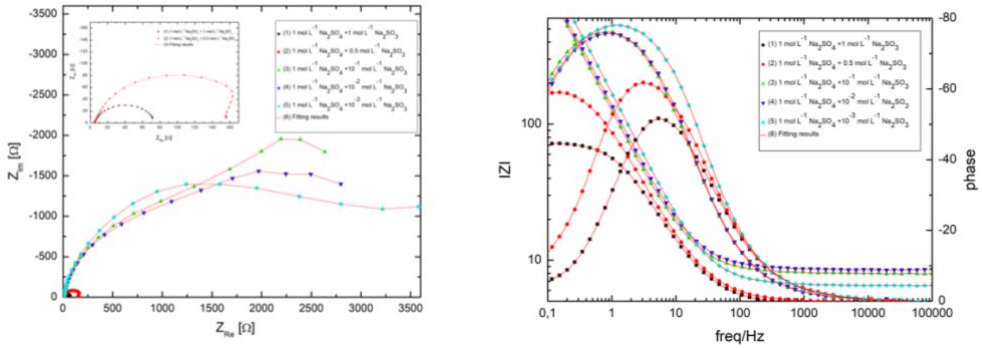
a) b)

Figura 5.3.11. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 5 * 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite



a)

Figura 5.3.12. Diagrame Nyquist pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 in 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite



BUPT

a) b)

Figura 5.3.13. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420, la potențial E = 0.50 V, în soluții neutre cu diferite concentrații de sulfit.

Diagramele Nyquist constau dintr-un semicerc care confirmă faptul că procesul de oxidare a sulfitului este controlat prin etapa de transfer de sarcină. Circuitul electric echivalent (CEE) din figura 5.3.13 s-a utilizat pentru modelarea datele experimentale de impedanță, 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).

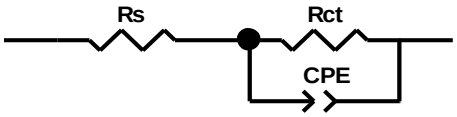


Figura 5.3.14 Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitului pe electrod AISI 420 în mediu neutru.

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

Tabelul 5.3.2 Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție neutră pe electrodul de AISI 420

E [V]	Rs (Ω cm^2)	Rct (Ω cm^2)	Cdl (μF cm^{-2})	CPE1-T (F s^{n-1} cm^{-2})	CPE1-n	χ^2
c = 1 mol L^{-1}						
0.5	8.738	24.99	29.9	1.71×10^{-4}	0.94	4.98×10^{-4}
0.75	8.763	20.09	34.6	2.26×10^{-4}	0.96	5.44×10^{-5}
1.0	8.379	30.7	34.8	9.13×10^{-6}	0.93	1.23×10^{-3}
1.25	8.615	0.047089	1.3	1.26×10^{-3}	0.56	4.18×10^{-4}
1.5	9.007	0.23564	5.5	1.37×10^{-3}	0.59	3.77×10^{-3}
1.75	7.039	10.42	35.0	3.01×10^{-4}	0.98	1.14×10^{-3}
c = 0.5 mol L^{-1}						
0.5	9.311	42.4	31.4	1.82×10^{-3}	0.51	4.45×10^{-4}
0.75	9.205	34.91	32.7	1.79×10^{-3}	0.52	1.28×10^{-3}
1.0	8.631	61.23	31.6	3.75×10^{-3}	0.44	2.92×10^{-3}
1.25	9.13	13.54	31.0	7.38×10^{-4}	0.63	2.13×10^{-4}
1.5	9.153	8.319	29.6	8.10×10^{-4}	0.63	1.58×10^{-4}

BUPT

1.75	8.78	4.137	20.9	2.40×10^{-3}	0.51	1.45×10^{-4}
$c = 10^{-1}$ mol L^{-1}						
0.5	11.65	48.67	24.4	1.12×10^{-4}	0.96	4.31×10^{-4}
0.75	8.45	13.98	18.7	1.01×10^{-3}	0.57	1.17×10^{-3}
1.0	11.65	48.67	30.4	1.12×10^{-4}	0.96	4.31×10^{-4}
1.25	12.07	14.44	26.8	5.86×10^{-4}	0.79	8.03×10^{-4}
1.5	11.88	13.88	24.0	5.88×10^{-4}	0.86	5.15×10^{-4}
1.75	12.16	7.909	22.8	5.64×10^{-4}	0.74	1.40×10^{-3}
$c = 10^{-2}$ mol L^{-1}						
0.5	11.81	105.6	26.7	1.48×10^{-3}	0.51	4.89×10^{-4}
0.75	11.81	74.3	19.3	1.57×10^{-3}	0.49	1.57×10^{-4}
1.0	11.99	28.45	12.7	9.95×10^{-4}	0.52	2.67×10^{-5}
1.25	12.45	24.94	78.9	1.21×10^{-3}	0.65	8.79×10^{-4}
1.5	12.87	49.81	88.9	1.78×10^{-3}	0.58	4.70×10^{-4}
1.75	12.82	4.954	60.7	6.23×10^{-4}	0.65	2.59×10^{-4}
$c = 10^{-3}$ mol L^{-1}						
0.5	15.42	9.337	3.5	2.41×10^{-4}	0.70	1.53×10^{-3}
0.75	15.86	52.63	24.1	1.14×10^{-4}	0.82	4.50×10^{-4}
1.0	15.69	42.87	21.4	5.28×10^{-4}	0.75	4.37×10^{-4}
1.25	16.53	25.39	24.1	4.05×10^{-4}	0.80	1.10×10^{-3}
1.5	16.76	12.34	13.2	7.39×10^{-4}	0.69	4.60×10^{-4}
1.75	16.66	6.603	3.5	7.26×10^{-4}	0.66	3.49×10^{-4}

5.3.6. Concluzii

Parametrii cinetici care caracterizează procesul de transfer de sarcină, adică coeficientul de transfer anodic α, și densitatea curentului de schimb i_o, au fost determinați prin metoda extrapolării Tafel. Deși coeficientul de transfer α este relativ scăzut, viteza generală de procesare a electrodului este acceptabilă deoarece densitatea curentului de schimb i_o este relativ mare.

Pentru a evidenția procesele care au loc la anod, s-au efectuat studii cronoamperometrice pe un electrod AISI 420, la valori potențiale de 0,80, 1,00, 1,20, 1,40, și 1,60 V în soluții 1M Na_2SO_4 cu adaos de Na_2SO_3.

Rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică arată că la concentrații mari de sulfiți, valorile rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} sunt reduse, ceea ce înseamnă că reacția de oxidare a sulfiților, la potențiale suficient de pozitive, este rapidă.

BUPT

5.4. Studii privind comportamentul electrochimic al sulfitului pe AISI 420 în mediu alcalin

5.4.1. Voltametrie ciclică

Studiile electrochimice determinate prin voltametrie ciclică au fost efectuate la viteze de polarizare cuprinse între 5 - 500 mV s^{-1}, în mediu alcalin care conține 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 M sulfit.

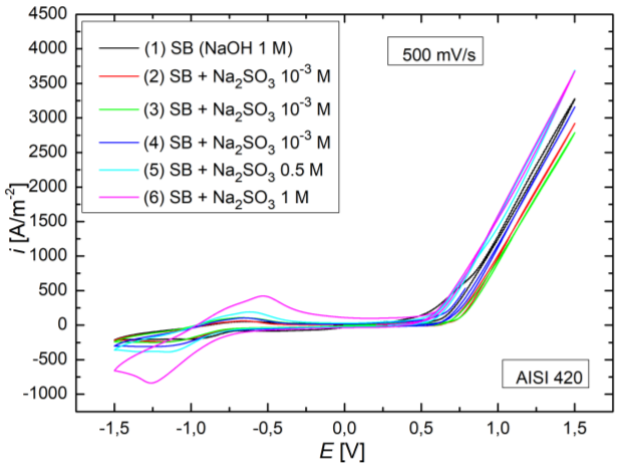


Figura 5.4.1. Voltometrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 500 mV s^{-1}.

O privire de ansamblu asupra influenței vitezei de scanare la concentrația maximă de sulfat este reprezentată în Figura 5.4.1.

Curbele înregistrate la diferite viteze de scanare 100 (Figura 5.4.2) și 10 (Figura 5.4.3) mV s^{-1} pe electrodul AISI 420 în soluție alcalină fără și cu concentrații diferite de sulfit de sodiu, sunt prezentate în figuri.

BUPT

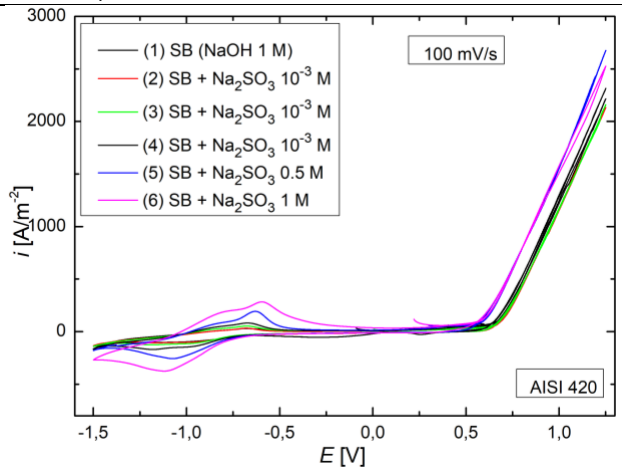


Figura 5.4.2. Voltometrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 100 mV s^{-1}.

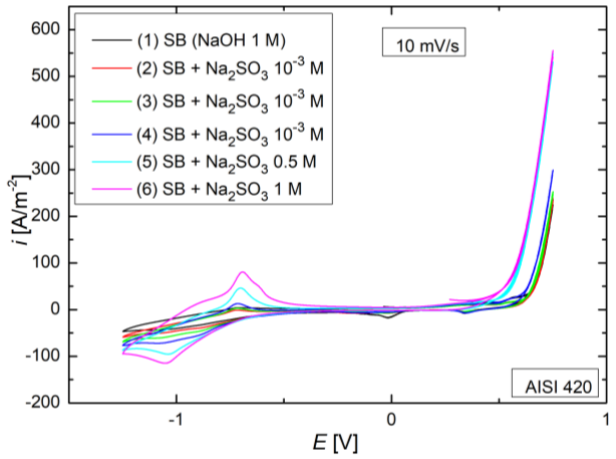


Figura 5.4.3. Voltometrie ciclică pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 10 mV s^{-1}.

5.4.2. Voltametrie liniară

Graficele de polarizare liniară au fost înregistrate la o viteză de scanare de polarizare mai mică (1 mV s^{-1}), ceea ce ar asigura condiții pseudo-potențiostatice pentru ca procesele electrodului să aibă loc. Voltamogramele liniare reprezentate grafic pe AISI 420, într-o soluție alcalină de 1 mol L^{-1} NaOH, cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și respectiv 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, sunt prezentate în figura 5.4.4.

BUPT

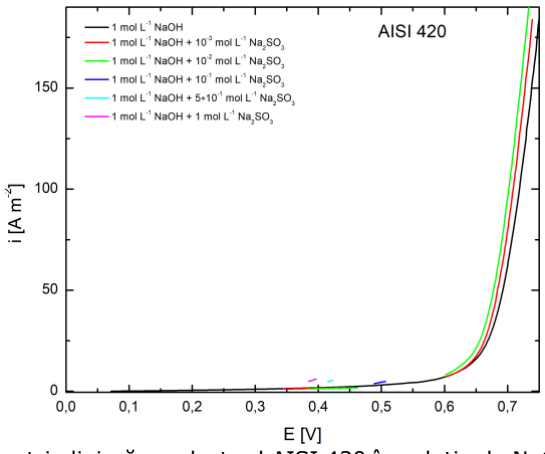


Figura 5.4.4. Voltometrie liniară pe electrod AISI 420 în soluție de NaOH 1M în absența și prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3, la 1 mV s^{-1}.

Figura 5.4.5 arată că, prezența sulfitului în soluția de bază produce o depolarizare semnificativă a procesului anodic proporțional cu concentrația acestuia. Parametrii cinetici α și i_0 au fost determinați folosind metoda pantei Tafel, reprezentând grafic suprapotenţialul de proces anodic η (suprapotenţialul de transfer de sarcină) în funcţie de logaritmul zecimal al densităţii de curent i (figura 5.4.5).

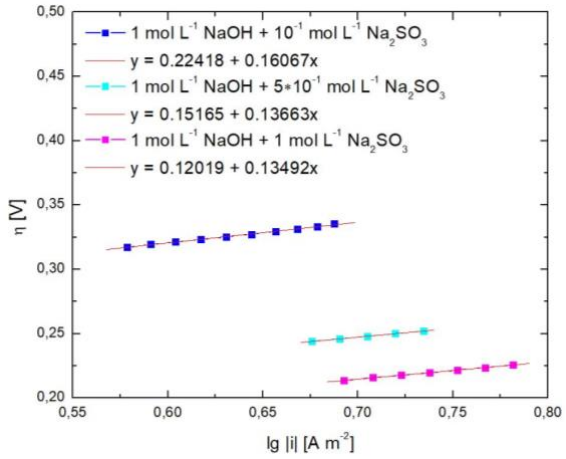


Figura 5.4.5. Dreaptă Tafel pentru oxidarea sulfatului pe electrodul AISI 420 în soluție alcalină cu 10^{-3} ,10^{-2}, 10^{-1}, 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 adăugat.

În tabelul 5.3.1 sunt prezentate valorile obţinute pentru parametrii cinetici, la temperatura standard (298 K) la care au fost efectuate măsurătorile voltametrice.

Tabelul 5.4.1. Parametrii cinetici pentru oxidarea sulfitului în soluții de NaOH pe AISI 420

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	b [mV dec^{-1}]	α	i_o [A m^{-2}]
0.1	160	0.37	0.25

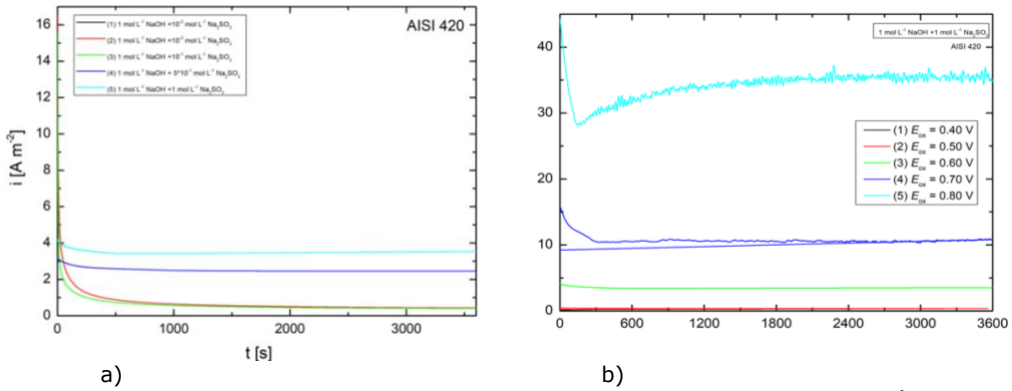
BUPT

0.5	137	0.43	0.33
1	134	0.44	0.41

Valorile densității curentului de schimb sunt caracteristice pentru procese rapide de transfer de încărcare. În aceste circumstanțe, se poate aprecia că etapa de determinare a vitezei pentru oxigenul atomic generarea oxigenului este controlată prin pasul de transfer de sarcină.

5.4.3. Studii cronoamperometrice

Măsurătorile cronoamperometrice au avut ca punct de plecare studiile voltametriei liniare. Pe baza acestor studii, au fost alese cinci valori ale treptelor potențiale (0,40, 0,50, 0,60, 0,70, și 0,80 V) pentru a evidenția procesele anodice care au loc la suprafața electrodului de lucru. Din datele cronoamperometrice se poate observa că atunci când potențialul se deplasează spre valori mai pozitive, valorile densității curentului cresc în mod corespunzător, ceea ce are implicit ca efect o intensificare a procesului util de oxidare a ionilor sulfit la sulfat. Forma ușor diferită a graficelor cronoamperometrice specifice pentru concentrațiile 5 10^{-1} și 1 mol L^{-1} atunci când măsurătorile sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului este justificată de existența în imediata apropiere a interfeței a unui număr foarte mare de anioni sulfiți (figura 5.4.6 a), corelat cu înregistrarea unor valori de densități de curent mai mari, valori care scad ca urmare a apariției necesității de a aduce ionii sulfit de la masa electrolitului la interfața electrod-electrolit.



a) b)

Figura 5.4.6. Curbe cronoamperometrice pentru electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 (b)

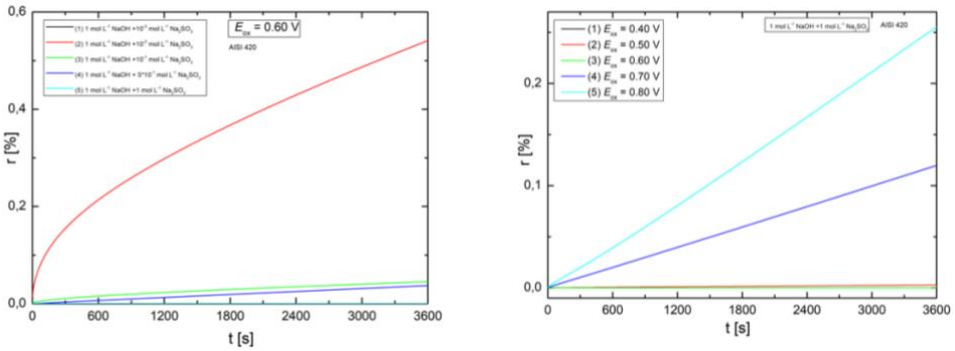
5.4.4. Studii cronocoulometrice

Având ca punct de plecare studiile cronoamperometrice, din datele înregistrate, la care se adaugă certitudinea că singurul proces care are loc pe electrodul AISI 420 în intervalul de potențial 0,4 – 0,8 V este oxidarea sulfiților, s-au putut extrage date cronocoulometrice. Cu ajutorul acestor date, folosind legile electrolizei, s-a putut calcula cu o precizie destul de bună, cantitatea de anioni sulfiți

BUPT

(exprimați în grame sau moli) oxidați în timpul studiilor cronoamperometrice. Această cantitate, raportată la cantitatea inițială de ioni sulfit existent în volumul exact de soluție utilizat în teste, a făcut posibilă determinarea gradului de transformare electrochimică (r) a sulfitului în sulfat prin oxidare electrochimică.

Datele cronocoulometrice sunt prezentate grafic în figura 5.4.7 a pentru aceeași valoare a potențialului și concentrații diferite, respectiv figura 5.4.7 b pentru aceeași concentrație atunci când determinările au fost efectuate la valori diferite ale potențialului de oxidare.



a) b)

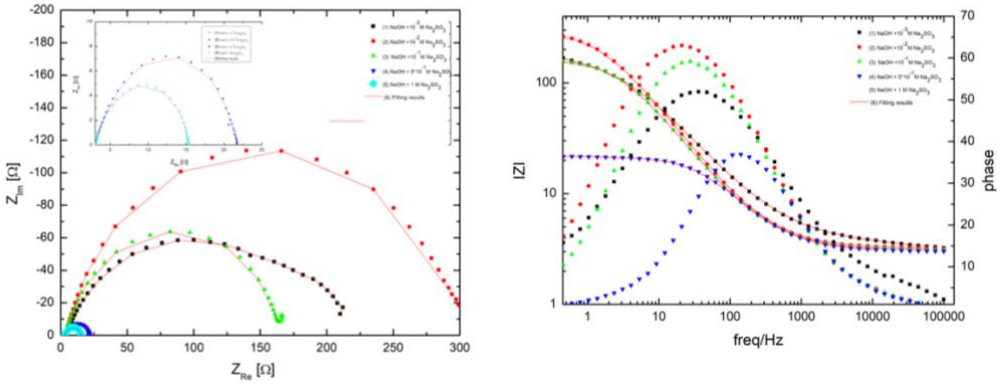
Figura 5.4.7. Curbe cronocoulometrice pentru electrooxidarea sulfitului pe electrodul AISI 420 în soluție alcalină la diferite concentrații de sulfit la + 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 la diferite valori de potențial (b)

Conform analizei curbelor, gradul de transfer este mai mic dacă determinările sunt efectuate la aceeași valoare a potențialului la diferite concentrații și pentru aceeași concentrație gradul de transfer crește odată cu creșterea potențialului de oxidare.

5.4.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică

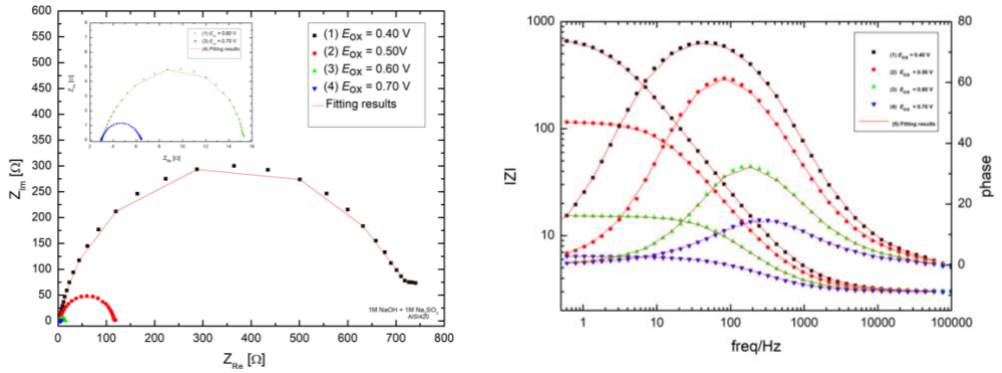
Spectrele de impedanță obținute pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH, la un potențial al electrodului de +0,60 V, și concentrații diferite de sulfiți sunt reprezentate în figura 5.4.7 ca diagrame plane complexe (Nyquist) și diagrame de impedanță absolută și unghiul de fază în funcție de frecvență (Bode).

BUPT



a) b)

Figura 5.4.8. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 în 1 mol L^{-1} NaOH și concentrații diferite de sulfiți, la potențial E_{ox} = 0.60 V.



a) b)

Figura 5.4.9. Diagrame Nyquist și Bode pentru oxidarea sulfitului pe electrod AISI 420 în 1 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} Na_2SO_3, la potențiale diferite.

Rezultatele obţinute redate sub forma reprezentărilor în plan complex a impedanţei (diagramele Nyquist) și diagrame de impedanță absolută și unghiul de fază în funcție de frecvență (Bode) pentru concentrația cea mai mare de sulfit adăugat la potențiale diferite sunt prezentate în Figura 5.4.9.

Semicercul din care constau diagramele Nyquist ne care confirmă faptul că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină.

Datele experimentale de impedanță au fost modelate pe baza circuitului electric echivalent prezentat conform figurii 5.4.10, pentru a descrie procesul de oxidare a ionilor SO_3^{2-}, utilizând o procedură de regresie neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate (CNLS).

BUPT

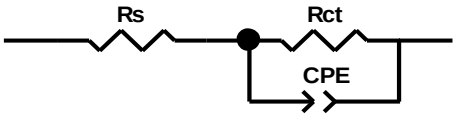


Figura 5.4.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului în soluție alcalină pe electrod AISI 420.

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

Tabelul 5.3.2 Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de AISI 420 cu concentrația cea mai mare de sulfit adaugată la potențiale diferite

E [V]	Rs (Ω cm^2)	Rct (Ω cm^2)	Cdl (μF cm^{-2})	CPE1-T (F s^{n-1} cm^{-2})	CPE1-n	χ^2
c = 1 mol L^{-1}						
0.4	164.35	4.96	1025	1.02×10^{-2}	1	1.45×10^{-3}
0.5	80.43	1.98×10^{-2}	347.7	3.47×10^{-4}	1	4.64×10^{-8}
0.6	4.83	4.6×10^{-4}	485.3	4.85×10^{-4}	1	5.92×10^{-14}
0.7	4.62	3.93×10^{-5}	941.7	9.42×10^{-4}	1	1.55×10^{-8}

Tabelul 5.3.3 Parametrii calculați ai elementelor CEE pentru electrooxidarea sulfitului în soluție alcalină pe electrodul de AISI 420 potențial E_{ox} = 0.60 V

E [V]	Rs (Ω cm^2)	Rct (Ω cm^2)	Cdl (μF cm^{-2})	CPE1-T (F s^{n-1} cm^{-2})	CPE1-n	χ^2
c = 1 mol L^{-1}						
0.6	4.83	4.6×10^{-4}	485.3	4.85×10^{-4}	1	5.92×10^{-14}
c = 0.5 mol L^{-1}						
0.6	4.27	15.54	180.3	1.80×10^{-4}	1	1.45×10^{-2}
c = 10^{-1} mol L^{-1}						
0.6	9.59	135.9	294.1	2.94×10^{-4}	1	2.30×10^{-2}
c = 10^{-2} mol L^{-1}						
0.6	10.45	233.6	269.6	2.69×10^{-4}	1	3.39×10^{-2}
c = 10^{-3} mol L^{-1}						
0.6	14.72	120.4	253.9	2.53×10^{-4}	1	4.20×10^{-3}

Analizând rezultatele din tabele, 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

BUPT

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 +0,70 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^{-8} pentru Chi^2 indică o corelație foarte bună între datele experimentale EIS și valorile modelelor de CEE alese.

5.4.6. Concluzii

Voltamogramele ciclice, înregistrate pe AISI 420, în soluție de alcalină 1M NaOH fără și cu concentrații diferite de Na_2SO_3 (10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 mol L^{-1}) au arătat că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină.

Pentru a evidenția procesele care au loc la anod, s-au efectuat studii cronoamperometrice pe un electrod AISI 420, la valori potențiale de 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, și 0,80 V în soluții 1M Na_2SO_4 cu adaos de Na_2SO_3.

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 obţinute pentru α şi i_o sunt semnificative, în timp ce oxidarea directă a sulfitului la sulfat poate avea loc concomitent cu formarea oxigenului atomic adsorbit.

BUPT

6. NICHEL LUCIOS - UN MATERIAL ANODIC ADECVAT ÎN PILELE DE COMBUSTIE ALCALINE NOI SULFIT/OXIGEN

Electrozii de nichel sunt folosiți pe scară largă datorită costurilor scăzute și rezistenței la coroziune în mediile alcaline, jucând un rol semnificativ în mai multe sisteme electrochimice, cum ar fi bateriile reîncărcabile [177,178], pile de combustie [179-180], supercapacitori [182-184], electrolizoare de apă [185–187], dispozitive electrocromice [188–190] sau oxidarea compușilor organici [191,192]. Deși, de-a lungul timpului, comportamentul electrochimic al electrozilor metalici de nichel în diferite medii a fost studiat intens [193], există încă îndoieli cu privire la multe procese observate pe electrozi.

Majoritatea autorilor acceptă că în soluțiile alcaline electrodul metalic de nichel este oxidat la $Ni(OH)_2$, dar unele rapoarte sugerează că și NiO ar putea fi generat în timpul proceselor care au loc la E< -500 mV vs. SCE [194].

Utilizarea SO_3^{2-} sau SO_2 ca sursă de energie este o mare provocare din cauza cercetărilor limitate asupra catalizatorilor lor de oxidare [176], mecanismul procesului de oxidare fiind de asemenea incert.

Prin urmare, sunt încă necesare studii suplimentare pentru a înțelege electrooxidarea sulfitului pe nichel metalic. Lucrarea de față își propune să definească parametrii cinetici și mecanismul electrooxidării sulfitului pe un anod de nichel în soluții alcaline. Scopul principal al acestei cercetări este de a identifica condițiile optime de recuperare a sulfiților, permițând astfel obținerea unei pile de combustie alcalină sulfit/aer cu care să se producă atât energie, cât și acid sulfuric.

6.1. Voltametrie ciclică

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate la rate diferite de scanare pentru a sublinia procesele care au loc la interfața electrod/electrolit. Astfel, Figura 6.1 prezintă voltamogramele ciclice înregistrate pe electrodul de nichel la o rată de polarizare de 500 mV s^{-1}, în soluții alcaline, fără și cu sulfit de sodiu la diferite concentrații. Pentru a discerne și atribui mai bine picurile și curbele voltametrice, voltamogramele pentru soluția fără adaos de sulfit și pentru cea care are cea mai mare concentrație de sulfit (10^{-1} M) au fost reprezentate separat de cele pentru soluțiile mai diluate (10^{-2} și 10^{-3} M).

$$Ni + HO^- \rightarrow NiOH_{ads} + e^- \qquad (6.1.1)$$

$$NiOH_{ads} + HO^- \rightarrow NiO_{ads} + H_2O + e^- \qquad (6.1.2)$$

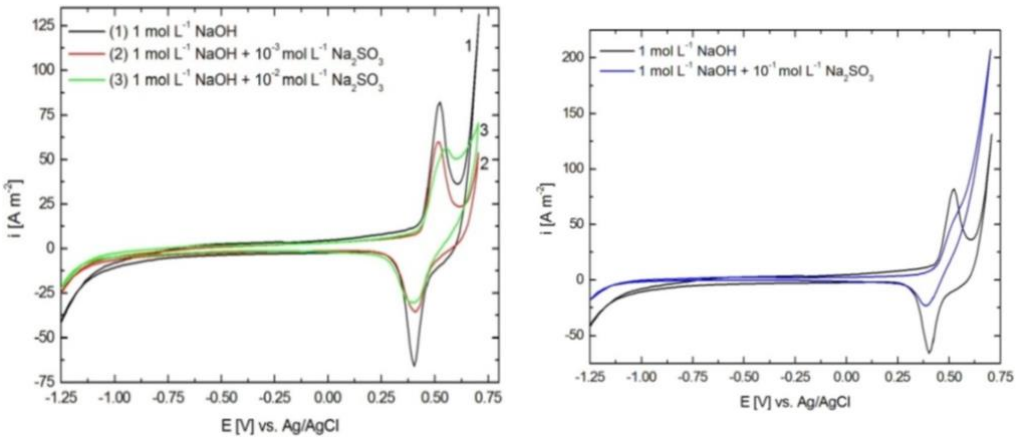
$$NiOH_{ads} + HO^- \rightarrow Ni(OH)_2 + e^- \qquad (6.1.3)$$

$$Ni(OH)_2 + HO^- \rightleftarrows NiOOH + H_2O + e^- \qquad (6.1.4)$$

În figura 6.1. (a), un pic anodic plasat între 0,5 și 0,6 V poate fi distins în absența ionilor de sulfit. Este atribuit oxidării nichelului. M. E. G. Lyons et al. s-a

BUPT

demonstrat că, inițial, nichelul metalic este oxidat la Ni(II) în două etape la curent anodic scăzut, în urma reacțiilor (6.1.1) și (6.1.2).



a) b)

Figura 6.1. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod Ni în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} fără și cu 10^{-3} și 10^{-2} mol L^{-1} (a), respectiv 10^{-1} mol L^{-1} (b) concentrație de sulfit, la 500 mV s^{-1}.

$NiOH_{ads}$ intermediar ar putea participa și la alte reacții de oxidare, așa cum se arată în reacția (6.1.3). Oxidarea Ni(II)/Ni(III) are loc în timpul transformării reversibile $Ni(OH)_2$/NiOOH conform reacției (6.1.4), care este o etapă finală a unui mecanism complex caracteristic comportamentului electrochimic al nichelului în medii alcaline [195]. În prezența ionilor de sulfit, intensitatea picului anodic, corespunzător oxidării nichelului, scade ușor deoarece adsorbția ionilor de sulfit pe suprafața metalului inhibă ionizarea anodică a nichelului. Pe de altă parte, la concentrație mare de sulfit (figura 6.1. b), un platou de curent limitator corespunzător oxidării anodice a sulfitului, proces care este mediat de cuplul redox $Ni(OH)_2$/NiOOH sau $NiOH_{ads}/NiO_{ads}$, format pe locul de suprafață activă a electrodului de nichel [195]. Oxidarea electrochimică a sulfitului la ionii sulfat în medii alcaline poate fi descrisă prin două mecanisme posibile, primul implicând specii intermediare ca radical sulfit (reacțiile 6.1.5 și 6.1.6), iar al doilea generarea ionilor ditionat (reacțiile 6.1.7 și 6.1.8) [21]:

$$SO_3^{2-} \rightleftarrows SO_3^{\bullet-} + e^- \quad (6.1.5)$$

$$SO_3^{\bullet-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + e^- \quad (6.1.6)$$

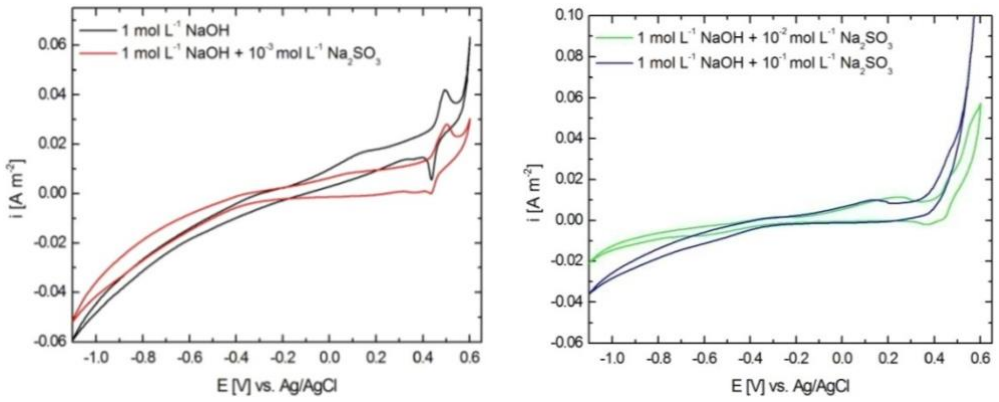
$$2SO_3^{\bullet-} \rightarrow S_2O_6^{2-} \quad (6.1.7)$$

$$S_2O_6^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (6.1.8)$$

Concomitent cu procesul de oxidare a sulfitului, are loc reacția de evoluție a oxigenului (OER), proces care este controlat prin etapa de transfer de sarcină a speciilor de hidroxil adsorbite pe locul activ de suprafață de nichel.

BUPT

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, așa cum se arată în Figura 6.2.



a) b)

Figura 6.2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod Ni în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} cu și fără 10^{-3} (a), respectiv 10^{-2} și 10^{-1} mol L^{-1} (b) concentrație de sulfit, la 10 mV s^{-1}.

6.2. Voltametrie liniară

Voltamogramele liniare au fost trasate în condiții cvasi-staționare (1 mV s^{-1}) pentru a identifica intervalul de potențial în care are loc procesul studiat. În Figura 6.3 sunt prezentate voltamogramele liniare obţinute în prezenţa diferitelor concentraţii de ioni de sulfit.

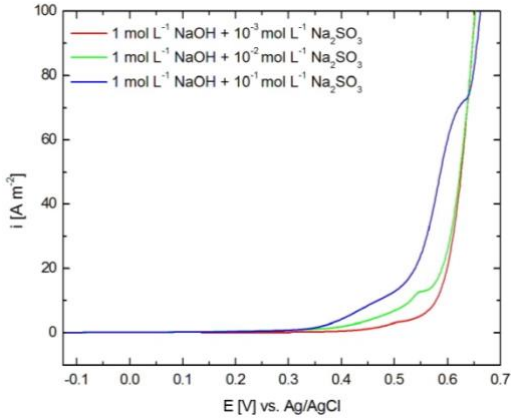


Figura 6.3. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod Ni în soluție 10^{-1} mol L^{-1} NaOH cu concentrație diferită de sulfit, la 1 mV s^{-1}.

BUPT

Pe baza voltamogramelor liniare, se poate observa că picurile de oxidare a sulfitului cresc odată cu creșterea concentrației ionilor sulfit. Un interval de potențial distinct și clar în care procesul anodic este controlat prin transferul de sarcină poate fi identificat numai în soluții care au cel puțin 10^{-2} M 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, folosind metoda dreptei Tafel. Graficele Tafel obținute sunt prezentate în Figura 6.4, iar parametrii cinetici calculați sunt prezentați în Tabelul 6.1.

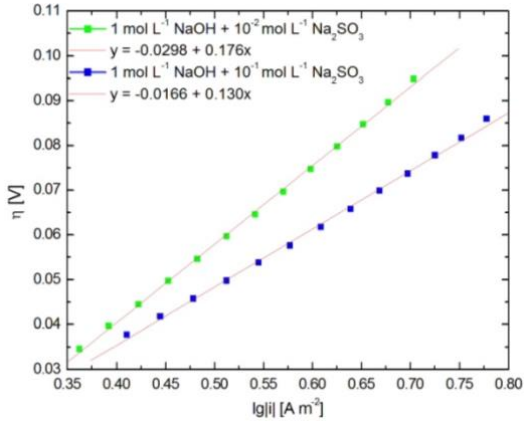


Figura 6.4. Dreapta Tafel pentru oxidarea anodică a sulfitului pe electrod Ni în soluție alcalină cu concentrație diferită de sulfit.

Tabelul 6.1. 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}]
10^{-1}	176	0,34	1,19
10^{-2}	130	0,45	1,14

E. Skavas și T. Hemmingsen au arătat că pentru oxidarea directă a sulfitului, etapa care determină viteza este transferul de sarcină dat de reacția (6.1.5) [21].

Având în vedere că două procese paralele (oxidarea directă a sulfitului și generarea atomică de oxigen) pot avea loc în intervalul potențial de oxidare a sulfitului pe interfața electrod/electrolit, valorile obținute pentru α și i_o sunt doar aparente.

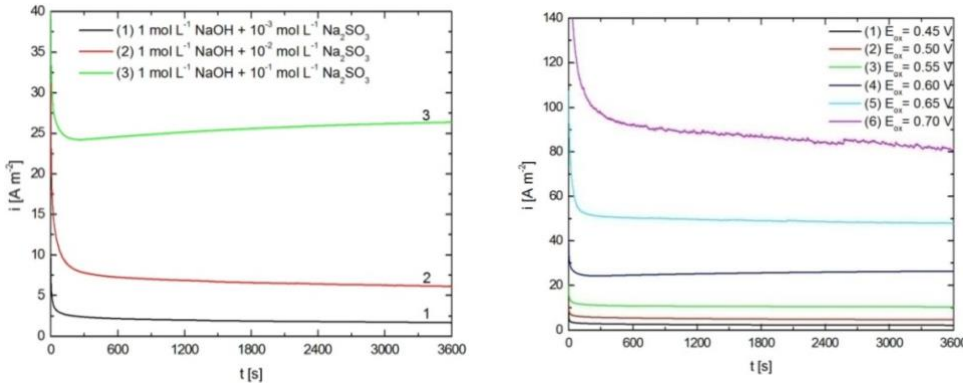
6.3. Studii cronoamperometrice

Pornind de la intervalul de potențial de oxidare al 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 și cronocoulometrice. Primele patru valori sunt

BUPT

asociate palierului de oxidare a sulfitului în soluții alcaline, iar ultimele două valori (0,65 și 0,70 V) corespund reacției OER pe suprafața electrodului.

Rezultatele obţinute pentru 60 de minute de oxidare a sulfitului în soluţii alcaline, la diferite concentraţii de ioni de sulfit, la 0,60 V, sunt prezentate în Figura 6.5 a. În Figura 6.5 b, curbele densitate de curent - timp înregistrate pentru cea mai mare concentrație de sulfit sunt date pentru toate cele șase valori potențiale la care au fost efectuate experimentele.



a) b)

Figura 6.5. Curbe cronoamerometrice pentru electrodul Ni în 1 mol L^{-1} soluție de NaOH cu diferite concentrații de sulfit, la 0,60 V (a) și în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 soluție (b).

Din curbele cronoamperometrice putem concluziona următoarele aspecte:

- intervalul de potențial în care are loc oxidarea anodică a sulfitului depinde de concentrația de sulfit, astfel încât la cea mai mică concentrație potențialul maxim pentru procesul studiat este de aproximativ 0,50 V, în timp ce la cea mai mare concentrație valoarea potențialului limită crește la 0,60 V.

- procesul de oxidare a sulfitului și OER apar simultan pe suprafața electrodului la valori pozitive crescute. Forma curbei cronoamperometrice înregistrată la E_{ox} = 0,70 V (Figura 6.5b) este specifică reacției de degajare a gazului pe suprafața electrodului de nichel;

- valorile densităţilor de curent caracteristice procesului de electrooxidare a sulfitului sunt influenţate considerabil de concentraţia de sulfit şi de valoarea potenţială la care se desfăşoară procesul;

- valorile densităţii de curent cresc odată cu creşterea concentraţiei de sulfit.

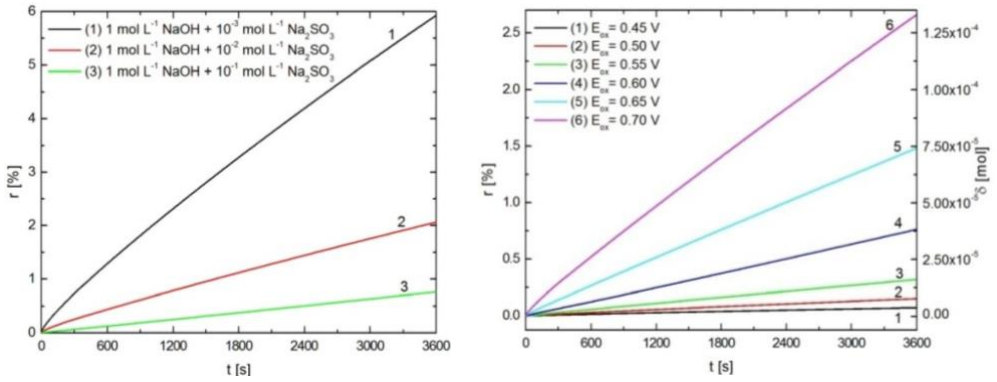
Pe baza acestor observații putem afirma că cantitatea de ioni sulfit adăugată electrolitului alcalin stimulează prima etapă a OER.

BUPT

6.4. Studii cronocoulometrice

S-au efectuat măsurători cronocoulometrice pe electrod de nichel în soluții alcaline în prezența diferitelor concentrații de Na_2SO_3 înainte și după oxidarea electrochimică a sulfitului la valoarea potențială maximă, măsurându-se cantitatea de energie electrică consumată pentru electrooxidarea ionilor sulfit în intervalul potențial caracteristic pentru fiecare concentrație de Na_2SO_3 adăugată.

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 potențială de +0,60 V, este prezentată în Figura 6.6 a.



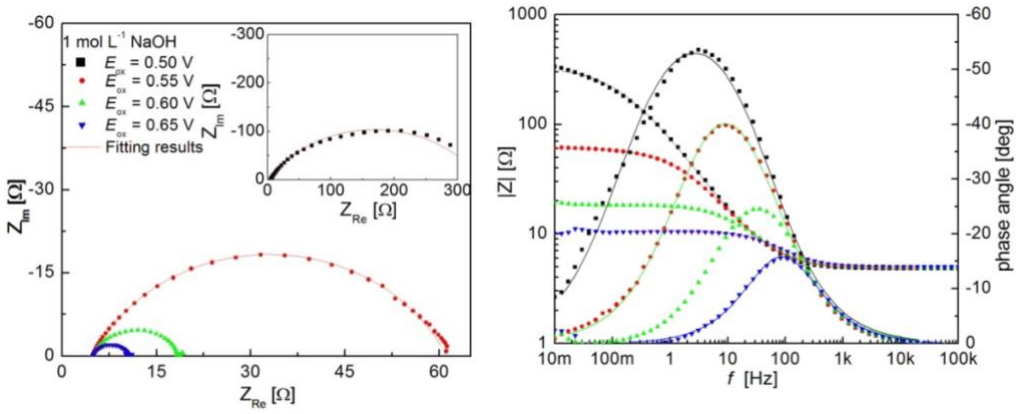
a) b)

Figura 6.6. Curbe cronocoulometrice pentru electrod Ni în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH cu concentrații diferite de sulfit, la 0,6V (a) și în soluție de 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3 (b) .

6.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Pentru a investiga mecanismul de oxidare a sulfitului în mediu neutru, graficele spectroscopiei de impedanță electrochimică au fost înregistrate pe electrodul neted de nichel într-un interval de concentrație de Na_2SO_3 menționat anterior, la patru valori potențiale între +0,50 și +0,65 V. Figura 6.7 prezintă reprezentarea grafică a spectrelor Nyquist și Bode, în absența ionilor sulfit (1 mol L^{-1}).

BUPT

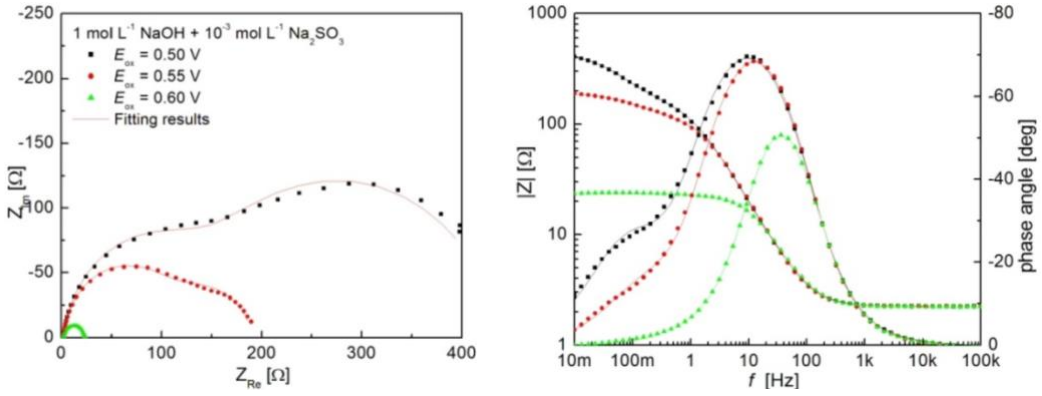


a) b)

Figura 6.7. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH, la diferite valori ale potențialului

Diagramele Nyquist obținute în absența ionilor sulfit au constat într-un semicerc atribuind procesul de oxidare a nichelului.

În Figura 6.8 și Figura 6.9, sunt prezentate diagramele Nyquist și Bode pentru diferite concentrații de sulfit adăugate în suportul de electroliți în soluție.

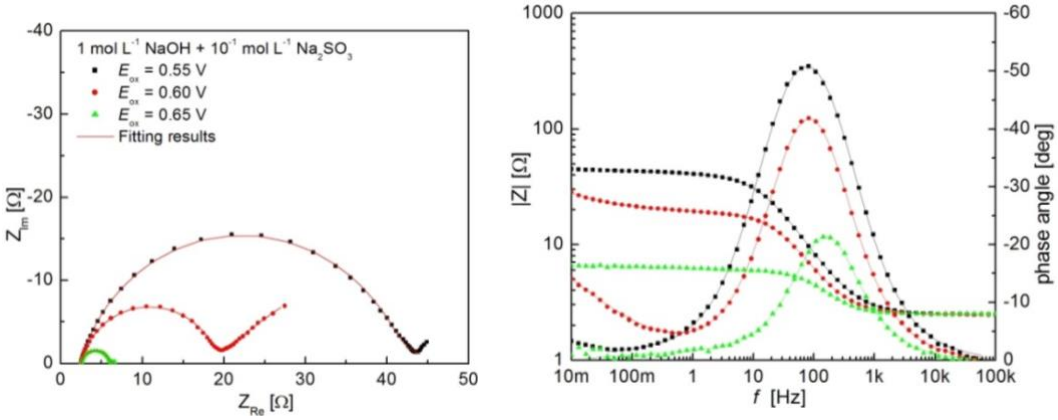


a) b)

Figura 6.8. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-3} mol L^{-1} Na_2SO_3, la diferite valori ale potențialului

Un alt semicerc atribuit oxidării sulfitului pe electrodul de nichel apare în prezența unei concentrații scăzute de sulfit. Ambele procese sunt controlate prin transfer de sarcina.

BUPT



a) b)

Figura 6.9. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel în 1 mol L^{-1} NaOH + 10^{-1} mol L^{-1} Na_2SO_3, la diferite valori ale potențialului

Datele experimentale de impedanță au fost modelate folosind o procedură complicată de tehnică pătrată neliniară pe circuitul electric echivalent (EEC) prezentat în Figura 6.10. Rezultatele impedanței rezultate sunt reprezentate grafic ca linii continue, iar valorile corespunzătoare ale elementelor EEC sunt prezentate în tabelul 6.2.

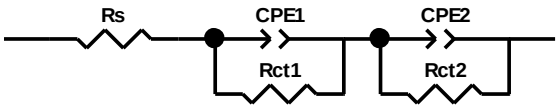


Figura 6.10. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării sulfitului pe electrod Ni în mediu alcalin.

EEC utilizat pentru analiza datelor de impedanță pentru oxidarea sulfitului pe electrodul de nichel în soluție alcalină constă dintr-o rezistență R_s reprezentând rezistența necompensată a soluției conectate în serie cu două conexiuni unde 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 sulfiților.

BUPT

Tabelul 6.2. Valorile de impedanță calculate pentru oxidarea sulfitului pe electrodul Ni în soluție alcalină.

Conc. Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	E [V]	R_s [Ω cm^2]	$T_1 \cdot 10^2$ [F cm^{-2} s^{n-1}]	n_1	R_{ct1} [Ωcm^2]	$T_2 \cdot 10^3$ [F cm^{-2} s^{n-1}]	n_2	R_{ct2} [Ωcm^2]	$C_{dl} \cdot 10^4$ [F cm^{-2}]	$Chi^2 \cdot 10^3$
-	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 6.2, se poate observa că valorile R_{ct} scad semnificativ odată cu creșterea concentrației de sulfit, indicând faptul că oxidarea anodică a sulfitului are loc cu o viteză mai mare. Au fost calculate și valorile capacității dublu strat (C_{dl}) și s-a observat că valorile acestui parametru cresc odată cu creșterea polarizării.

6.6. Concluzii

Pe baza metodelor electrochimice aplicate în acest studiu, a fost identificat intervalul caracteristic al potențialului optim pentru fiecare concentrație de sulfit adăugată în soluția de electrolit alcalin. Au fost determinate de asemenea densitățile de curent specifice oxidării sulfitului și gradul de transformare în funcție de timpul de electroliză. Parametrii cinetici (α si i_o) au fost calculati, arătând că procesul general este controlat de etapa de transfer de sarcină.

BUPT

S-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențială la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfit din electrolit. Potențialul optim este de 0,60 V pentru concentrații de sulfit mai mari de 10^{-2} mol L^{-1} adăugate în medii alcaline. Concluzionăm că oxidarea sulfitului anodic are loc într-un ritm mai rapid, deoarece valorile R_{ct} scad odată cu creșterea conținutului de sulfiți. Odată cu creșterea polarizării, valorile capacității dublului strat (C_{dl}) cresc.

Luând în considerare concluziile de mai sus, se poate spune că electrodul metalic de nichel ar trebui să fie considerat un catalizator promițător și ieftin pentru oxidarea electrochimică a sulfitului, în special într-o pilă de combustibil alcalină sulfit/aer.

BUPT

7. CONCLUZII FINALE

Obiectivul principal al acestei cercetări este de a determina materiale cu proprietăți catalitice și condițiile care sunt propice refacerii și reutilizarii sulfitului rezultat ca produs secundar în diferite procese chimice industriale, pentru utilizarea acestuia ca și combustibil într-o pilă de combustie SO_3^{2-}/O_2.

Aspectele de originalitate se referă la:

- utilizarea unui electrod pe bază de grafit pentru oxidarea sulfitului în mediu neutru;
- testarea unui electrod pe bază de plumb pentru oxidarea sulfitului în mediu neutru;
- utilizarea electrozilor formați din oțel inox pentru oxidarea sulfitului în mediu neutru și bazic;
- utilizarea unui electrod pe bază de nichel neted în procesul de oxidare a sulfitului în mediu alcalin.

Partea experimentală a lucrării prezintă studiul procesului de oxidare a sulfitului pe cinci anozi diferiți. Materialele electrodice testate atât în mediu neutru, cât și alcalin sunt oțelurile inox Incoloy 800 și AISI 420, în timp ce anozii de plumb și grafit au fost testați doar în mediu neutru, iar electrodul de nichel neted doar în mediu alcalin. S-a pornit de la anodul de grafit, 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 anozi cu proprietăți catalitice ridicate ca și alternative mai puțin costisitoare.

Folosind o serie de metode de analiză electrochimice, a fost fezabil să se sublinieze evenimentele care au loc la interfața electrod/electrolit, să se identifice domeniul de potențial specific pentru oxidarea sulfitului, să se evalueze impactul concentrației de sulfit în soluția de electrolit, să se evalueze efectele vitezei de polarizare, și să se constate gradul de transformare a ionilor sulfit. De asemenea, parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic - α și densitatea curentului de schimb - i_o) au fost determinați pentru procesul de oxidare a sulfitului pe fiecare electrod.

Mecanismul de oxidare a sulfiților este foarte complicat, fiind realizat în mai multe etape. Rezultatele experimentale obținute pe electrodul de grafit au confirmat posibilitatea oxidării SO_3^{2-} la SO_4^{2-} . Efectul electrocatalitic al acestui tip de electrod a fost studiat pentru oxidarea sulfitului în soluție neutră aplicând voltametrie ciclică și liniară, DPV, SWV.

Studiile de voltametrie ciclică au relevat că la densități scăzute de curent și la concentrații scăzute de sulfit în soluție neutră, oxidarea sulfitului este mediată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului de grafit. La concentratii mari de sulfit ($>10^{-1}$ mol L^{-1}), datorită unui bun acces al ionilor de sulfit la suprafața electrodului, are loc oxidarea directă a sulfitului împreună cu oxidarea mediată.

Comportamentul electrochimic al ionilor de sulfit pe electrodul de grafit, în special facilitatea cu care aceștia pot fi oxidați în medii neutre, sugerează că acest tip de electrod ar putea fi utilizat într-o pilă de combustie Na_2SO_3 (aq)/O_2.

BUPT

Materialul anodic, electrodul de plumb studiat propune o alternativă ieftină, ușor de obținut, stabilă chimic și electrochimic și cu efect electrocatalitic semnificativ în procesul de oxidare anodică a sulfitului. Posibilitatea dotarii pilelor de combustie cu anozi precum aliajele de plumb are ca efect o scădere considerabilă a costurilor de producție a pilelor de combustie cunoscând efectele electrocatalitice ale plumbului pentru procesele de oxidare în medii neutre. Efectul electrocatalitic al anodului metalic de plumb pentru procesul de oxidare a sulfitului în electroliți neutri prin diverse metode electrochimice: voltametrie ciclică și liniară, cronoamperometrie și cronapotențiometrie, rezultatele fiind încurajatoare.

Electrodul analizat propune o scădere considerabilă a costurilor de producție ale pilelor de combustie cunoscând efectele electrocatalitice ale plumbului pentru procesele de oxidare în medii neutre.

Aplicațiile practice ale sulfitului rezidual ca depolarizator anodic în electrolizoarele de apă pentru producția de hidrogen sau în celulele de combustie SO_3^{2-}/O_2 (aer) sunt limitate de costurile materialelor electrozilor, în special pentru anozi, care sunt mai expuși la coroziune decât catozii. Deoarece metalele nobile din grupa platinei sunt foarte scumpe, iar utilizarea lor este adesea limitată din motive strategice, ne-am concentrat cercetările pe utilizarea oțelului inoxidabil, Incoloy 800, având în vedere rezistența sa semnificativă la coroziune. Voltamogramele ciclice, înregistrate pe Incoloy 800, în soluție de bază 1M Na_2SO_4 fără și cu concentrații diferite de Na_2SO_3 (10^{-1}, 0,5 și respectiv 1 mol L^{-1}) au arătat că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină, care are loc conform unui mecanism monoelectronic, cu formare intermediară de ditionit $S_2O_6^{2-}$. Parametrii cinetici care caracterizează procesul de transfer de sarcină, adică coeficientul de transfer anodic α, și densitatea curentului de schimb i_o, au fost determinați prin metoda extrapolării Tafel. Deși coeficientul de transfer α este relativ scăzut, viteza generală de procesare a electrodului este acceptabilă deoarece densitatea curentului de schimb i_o este relativ mare.

Pentru a evidenția procesele care au loc la anod, s-au efectuat studii cronoamperometrice pe un electrod Incoloy 800, la valori potențiale de 0,40, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50 și 1,75 V în soluții 1M Na_2SO_4 cu 10^{-1} și 1 mol/L Na_2SO_3. Pe baza diagramelor cronopotențiometrice, se poate aprecia că la potențialele electrodului de până la 1,50V, procesul care are loc este oxidarea sulfitului, iar la potențiale mai pozitive are loc și eliberarea de oxigen. Diagramele cronocoulometrice ne-au permis să analizăm gradul de transformare a ionilor sulfiti în timpul electrolizei folosind legile electrolizei, începând cu premisa că oxidarea sulfiților este singurul proces anodic până la 1,75V. Rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică arată că la concentrații mari de sulfiți, valorile rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} sunt reduse, ceea ce înseamnă că reacția de oxidare a sulfiților, la potențiale suficient de pozitive, este rapidă.

Pe baza celor de mai sus, rezultă că aliajul Incoloy 800 poate fi considerat ca un anod pentru oxidarea sulfitului în electrolizoarele de apă pentru a obține hidrogen sau în pilele de combustie SO_3^{2-}/O_2 (aer).

Pe baza metodelor electrochimice aplicate în acest studiu, a fost identificat intervalul caracteristic al potențialului optim pentru fiecare concentrație de sulfit adăugată în soluția de electrolit alcalin. Au fost determinate de asemenea densitățile de curent specifice oxidării sulfitului și gradul de transformare în funcție de timpul de electroliză. Parametrii cinetici (α si i_o) au fost calculati, arătând că procesul general este controlat de etapa de transfer de sarcină.

S-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențială la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfit din

BUPT

electrolit. Potențialul optim este de 0,60 V pentru concentrații de sulfit mai mari de 10^{-2} mol L^{-1} adăugate în medii alcaline. Concluzionăm că oxidarea sulfitului anodic are loc într-un ritm mai rapid, deoarece valorile R_{ct} scad odată cu creșterea conținutului de sulfiți. Odată cu creșterea polarizării, valorile capacității dublului strat (C_{dl}) cresc.

Luând în considerare concluziile de mai sus, se poate spune că electrodul metalic de nichel ar trebui să fie considerat un catalizator promițător și ieftin pentru oxidarea electrochimică a sulfitului, în special într-o pilă de combustibil alcalină sulfit/aer.

Mai multe caracteristici comune legate de oxidarea sulfitului au fost, de asemenea, notate pe fiecare anod testat. De exemplu, parametrii cinetici determinați indică faptul că întregul proces este guvernat de etapa de transfer de sarcină. Datele cronoelectrochimice au indicat că odată cu creșterea concentrației de sulfit se intensifică formarea reacțiilor 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 determinat că eficacitatea procesului de oxidare este afectată de valoarea potențiului la care are loc și de concentrația ionilor sulfit prezenți în electrolit. În schimb, modificarea potențialului după o anumită perioadă de oxidare arată o reducere semnificativă a concentrației ionilor de sulfit în jurul anodului, motiv pentru care procesul general este influențat și de difuzia 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.

BUPT

BIBLIOGRAFIE

[1] https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_ro (accesat 22.11.2024).
[2] Diaz-Abad S., Millan M., Rodrigo M.A. and Lobato J. (2019), Review of Anodic Catalysts for SO2 Depolarized Electrolysis for "Green Hydrogen" Production, *Catalysts*, **9**, 63.
[3] Lin C, Mengyue L, Xueliang Y, Qingsong W, Qiao M, Peng W, Jinglan H, Hongwei Liu, Environmental and economic impact assessment of three sintering flue gas treatment technologies in the iron and steel industry, Journal of Cleaner Production 311 (2021) 127703
[4] De Angelis Leonardo D, Córdoba de Torresi Susana I.,Dourado André H. B, Mass Transport Influence in the SO2 Oxidation Reaction on Au Electrodes, ChemElectroChem, Volume10, Issue5, 2023.
[5] Srivastava R., Jozewicz, W. (2002). Flue Gas Desulfurization: The State of the Art [J], Journal of the Air & Waste Management Association (1995). 51. 1676-88. 10.1080/10473289.2001.10464387
[6] https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide (accessed 17.11.2024).
[7] https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/ (accesat 17.11.2024)
[8] https://www.google.com/search?client=firefox-bb-e&sca_esv=583292559&q=carbon+dioxide+in+atmosphere&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwjH7rHg4sqCAxWZhP0HHYkXD4UQ0pQJegQIDRAB&biw=1920&bih=936&dpr=1#imgrc=ketQfmWUPqKboM (accesat 17.11.2024).
[9] https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement (accesat 20.11.2024).
[10] Haas C., Jahns H., Kempa K., Moslener U., Deep uncertainty and the transition to a low-carbon economy, Energy Research & Social Science, 100, 2023, 103060.
[11] https://www.google.com/search?client=firefox-b-e&sca_esv=583778028&q=getting+to+net+zero+carbon+emissions+by+2050&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwixy6aPi9CCAxVGX_EDHXrpDYUQ0pQJegQIEBAB&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgrc=TY1BgZ0HKnK6eM (accesat 20.11.2024).
[12] Espegren K, Damman S., Pisciella P., Graabak I., Tomasgard A, The role of hydrogen in the transition from a petroleum economy to a low-carbon society, International Journal of Hydrogen Energy, 46, 2021, 23125-23138.
[13] https://www.google.com/search?client=firefox-b-e&q=Latimer+diagram+sulphur#vhid=vOg-UG4BojRPjM&vssid=l (accesat 21.11.2024).
[14] Nemeş M., Vaszilcsin N., Kellenberger A., Electrochimie – Principii şi experienţ, Editura Politehnica, Timişoara, 2009, 131.
[15] Negoiu D., Tratat de chimie Anorganica, vol II, Bucuresti, 1972.
[16] Shriver D. F., Atkins P. W., Inorganic Chemistry, University Press, Oxford, 1999.
[17] Cojocaru G., Antoce O., Chemical and biochemical mechanisms of preservatives used in wine: A review. Sci. Pap. Ser. B: Hortic., 2015, 56. 457-466.

[18] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, ISBN: 978-0-471-04372-0, December 2000, 864 pages, Cap 1.
[19] A.J. Appleby, B. Pichon, The Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Sulfur Dioxide in Sulfuric Acid Solutions, J. Electroanal. Chem., 95 (1979) 59-71.
[20] R. M. Spotnitz,J. A. Colucci And S. H. Langer, The Activated Electro-Oxidation Of Sulphur Dioxide On Smooth Platinum, Electrochimica Acta, 1983, 28, 1053-1062.
[21] E. Skavås, T. Hemmingsen, Kinetics and mechanism of sulphite oxidation on a rotating platinum disc electrode in an alkaline solution, Electrochimica Acta 52 (2007) 3510–3517
[22] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S-E. Lindquist, The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle, Electrochimica Acta 55 (2010) 573–591
[23] A.F. Enache, M. L. Dan, N. Vaszilcsin,Electrochemical Oxidation of Sulphite in Neutral Media on Platinum Anode, Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 4466 – 4478.
[24] André H. B. Dourado, Renan L. Munhos, Hamilton Varela, Susana I. Córdoba de Torresi, Matthias Arenz, On the influence of the electrode and chaotropicity of the electrolyte on the oscillatory behavior of the electrocatalytic oxidation of SO2, December 2017, The Journal of Physical Chemistry C 122(2), DOI:10.1021/acs.jpcc.7b11460
[25] Tor Hemmingsen, The Electrochemical Reaction of Sulphur-Oxygen Compounds-Part Ii. Voltammetric Investigation Performed on Platinum, Electrochimica Acta, Vol. 37, No. I5, pp. 2785-2790, 1992
[26] S. V. Kovaleva, O. S. Aksinenko, and A. V. Korshunov, Electrooxidation of Sulfite Ions on a Composite Carbon-Containing Electrode Modified with Submicron Gold Particles, Journal of Analytical Chemistry, 2020, Vol. 75, No. 10, pp. 1348–1357.
[27] O. N. Novgorodtseva, A. G. Zelinskii, Effects of solution pH on sulfite oxidation at a gold electrode, Journal of Solid State Electrochemistry (2019) 23:2301–2306
[28] O'Brien JA, Hinkley JT, Donne SW. Electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide II. Comparative studies on platinum and gold electrodes. J Electrochem Soc., 2012;159:F585e93
[29] Quijada C, Rodes A, Vazquez JL, Perez JM, Aldaz A., Electrochemical-behavior of aqueous sulfur-dioxide at polycrystalline Pt electrodes in acidic medium – a voltammetric and in-situ FT-IR study .2. promoted oxidation of sulfur-dioxide - reduction of sulfur-dioxide. J Electroanal Chem 1995;398:105e15
[30] Jeffrey G. Bell, Michelle Dao, Jichang Wang, Qualitative dependence of the electro-oxidation behavior of sulfite on solution pH, Journal of Electroanalytical Chemistry, 816, 2018, 1-6
[31] Jessica A. O'Brien, James T. Hinkley, Scott W. Donne, Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode, Electrochimica Acta 56 (2011) 4224–4230.
[32] André H.B Dourado, Vinicius Del Colle, Renan L. Munhos, Juan M. Feliu, Hamilton Varela, Susana I.Córdoba de Torresi, SO2 electrooxidation reaction on Pt single crystal surfaces in acidic media: Electrochemical and in situ FTIR studies, Electrochimica Acta 403 (2022) 139601
[33] C. Korzeniewski, W. Mckenna, S. Pons, An In Situ Infrared Study Of The Oxidation Of Sulfur Dioxide On Platinum Electrodes, J. Electroanal. Chem., 235 (1987) 361-368.
[34] E. T. Seo And D. T. Sawyer, Electrochemical Oxidation Of Dissolved Sulphur Dioxide At Platinum And Gold Electrodes, Electrochimica Acta, 1965. Vol. 10, Pp. 239 10 252

BUPT

[35] Bing Cui, Shizhao Wang, Xiaofu Guo, Yingying Zhao, Sohrab Rohani, An Integrated Electrochemical System for Synergistic Cathodic Nitrate Reduction and Anodic Sulfite Oxidation, Molecules 2023, 28, 4666.
[36] Zhi Ying, Jingyang Yang, Xiaoyuan Zheng, Binlin Dou, Guomin Cui, Boosting SO2-depolarized electrolysis with anodic HI for efficient and energy-saving hydrogen production, Journal of Power Sources 491 (2021) 229589.
[37] T. Loucka, Adsorption and Oxidation of Sulphur and of Sulphur Dioxide at the Platinum Electrode, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1971, 31, 319.
[38] M. Szklarczyk, A. Czerwlnski, J. Sobkowski, The Study Of Electrode Processes Of Sulphur Dioxide On Platenized Electrode By The Radiochemical Method, Journal of Electroanalytical Chemistry, 132 (1982) 263-271.
[39] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S-E. Lindquist, The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle, Electrochimica Acta 55 (2010) 573–591.
[40] A. G. Zelinskiia, O. N. Novgorodtseva, The Effect of Solution pH on the Oxidation of Sulfite Ions and the Formation of Oxides on the Gold Electrode, Russian Journal of Electrochemistry, 2019, Vol. 55, No. 12, pp. 1171–1185.
[41] A. G. Zelinsky, Features of Sulfite Oxidation on Gold Anode, Electrochimica Acta, 188, 2016, 727-733.
[42] D. De Angelis, Susana I. Córdoba de Torresi, André H. B. Dourado, Mass Transport Influence in the SO2 Oxidation Reaction on Au Electrodes, Leonardo ChemElectroChem 2023, 10, e202201032 (1 of 8).
[43] https://markets.businessinsider.com/commodities/platinum-price (accesat 16.05.2024)
[44] Meekins B. H.; Thompson A. B.; Gopal V.; Tavakoli Mehrabadi B. A.; Elvington M. C.; Ganesan P.; Newhouse-Illige T. A.; Shepard A. W.; Scipioni L. E.; Greer J. A.; Weiss J. C.; Weidner J. W.; Colon-Mercado H. R. In-situ and ex-situ comparison of the electrochemical oxidation of SO_2 on carbon supported Pt and Au catalysts, *IJHE* **2020** 45, 2020, 1940-1947.
[45] Enache A.F; Dan M.L.; Vaszilcsin N. Anodic Oxidation Of Sulphite Ions On Smooth Nickel Based 1 Layer Platinum Nanoparticles In Alkaline Solution, 2016 In Proceedings of 22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 10.10.2016.
[46] Enache, A.F.; Dan M.L.; Vaszilcsin N. Voltammetric Studies On Anodic Oxidation Of Sulphite In Alkaline Solutions On Smooth Nickel Based 3 Layers Platinum Nanoparticles Electrode. Proceedings Of The Georgian National Academy Of Sciences, Chemical Series. **2016**, 42, 345-349.
[47] Enache, A.F.; Dan M.L.; Vaszilcsin N. Sulphite Electrooxidation in Alkaline Media on Skeletal Nickel Based 6 Layers Platinum Nanoparticles Electrode. *Adv. Eng. Forum.* **2018,** 27. 176-187.
[48] Benjamin H. Meekins, Anthony B. Thompson, Varsha Gopal, Bahareh A.Tavakoli Mehrabadi, Mark C. Elvington, Prabhu Ganesan, Ty A. Newhouse-Illige, Adam W. Shepard, Lawrence E. Scipioni, James A. Greer, John C. Weiss, John W. Weidner, Hector R. Colon-Mercado, In-situ and ex-situ comparison of the electrochemical oxidation of SO2 on carbon supported Pt and Au catalysts, , IJHE, 45, 2020, 1940-1947.
[49] Xiaosheng Cai, Chuhong Lin, John S. Foord, Richard G. Compton, The Electrochemical Oxidation of Sulphite on Gold Electrodes, Electroanalysis, Volume 31, Issue 9, September 2019, Pages 1783-1796.

BUPT

[50] Andre H.B. Dourado, Norberto A. Silva-Jr, Tomaz Neves-Garcia, Adriano H. Braga, Liane M. Rossi a, Susana I. Cordoba deTorresi, Boosting SO2 electrocatalytic oxidation reaction on highly dispersed subnanometric Au/TiO2 catalyst, Electrochimica Acta 434 (2022) 141339.
[51] Bolade Agboola, Tebello Nyokong, Comparative electrooxidation of sulphite by self-assembled monolayers (SAMs) of Co(II), Fe(II), Ni(II) and Mn(III) tetrakis benzylmercapto and dodecylmercapto metallophthalocyanines complexes on gold electrodes, Talanta 72 (2007) 691–698.
[52] M. Potgieter, J. Parrondo, V. K. Ramani, R. J. Kriek, Evaluation of Polycrystalline Platinum and Rhodium Surfaces for the Electro-Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide, Electrocatalysis (2016) 7:50–59.
[53] Voroshilov I. P., Nechiporenko N. N., Voroshilova E. P., Electrooxidarea dioxidului de sulf pe anozi din grafit poros, Electrokhimiya, 10, 1974, 1378.
[54] Tarasevich M. R., Khrusheva E. I., 1989, Electrocatalytic properties of carbon materials, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Edited by B. E. Conway et al.), Vol. 19, pp. 295-358. Plenum Press, New York.
[55] M. Aurousseau, T. Hunger, A. Storck And F. Lapicque, Electrochemical Scrubbing Of SO2 Containing Gas: Coupling Absorption To Electrochemical Reaction, *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, No. 3, pp. 54-549, 1993
[56] A.M. Suhotina, Spravotchinnik po elektrokhimiiye, p. 174, 1981. - 488 c.
[57] J. Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, Anodic oxidation of sulphite ions on graphite anodes in alkaline solution, Journal of Applied Electrochemistry 29: 1161±1170, 1999.
[58] Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R., Angewandte Chemie, 79, 1964, 42.
[59] Rădoi I., Daminescu C., Musca G., Vaszilcsin N., Popa Z., Sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei, Revista de Chimie, 40, 1989, 202.
[60] K. Scott, H. Cheng, W. Taama , Zirconium and Ebonex as cathodes for sulphite ion oxidation in sulphuric acid, Journal of Applied Electrochemistry, 29: 1329±1338, 1999.
[61] Jeffrey G. Bell, Michelle Dao, Jichang Wang, Qualitative dependence of the electro-oxidation behavior of sulfite on solution pH, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 816, 2018, Pages 1-6, ISSN 1572-6657, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.025.
[62] Jiang, Junhua & Kucernak, Anthony. (2002). Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. Journal of Electroanalytical Chemistry. 520. 64-70. 10.1016/S0022-0728(01)00739-2.
[63] Guerrini, Edoardo & Trasatti, Stefano. (2006). Recent developments in understanding factors of electrocatalysis. Russian Journal of Electrochemistry. 42. 1017-1025. 10.1134/S1023193506100053.
[64] Wang C, Schechter A, Feng L. Iridium-based catalysts for oxygen evolution reaction in acidic media: Mechanism, catalytic promotion effects and recent progress. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120056. https://doi.org/10.26599/NRE.2023.9120056, Volume2, Issue2;
[65] Zhiani M., Balali Dehkordi H., Xiao J., Yan C.F., Tan H.Y, Optimized $Irruo_x$ Mixed Oxide Nanocatalyst for Enhanced Oxygen Evolution Electrocatalysis in Acidic Water Splitting: A Comparative Study with Iro_2 and Ruo_2 Nanoparticles. Available at SSRN: https://ssrn.com/abstract=4791663 or http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4791663
[66] Petrii, Oleg. (2008). Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: A representative review. Journal of Solid State Electrochemistry. 12. 609-642. 10.1007/s10008-007-0500-4.

BUPT

[67] Ma, Z.; Wang, L.; Li, G.; Song, T. Recent Advances in Electrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid by Heterogeneous Catalysts. *Catalysts* **2024**, *14*, 157. https://doi.org/10.3390/catal14020157
[68] Chaohe, Xu & Xu, Binghui & Gu, Yi & Xiong, Zhigang & Sun, Jing & Zhao, XS. (2013). Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. Energy & Environmental Science. 6. 1388-1414. 10.1039/C3EE23870A.
[69] Na Wu, Xue Zhang, Ruihong Guo, Mingming Ma, Yujuan Zhang, Tuoping Hu, Nickel nanocrystal/sulfur-doped carbon composites as efficient and stable electrocatalysts for urea oxidation reaction, Journal of Alloys and Compounds, Volume 903, 2022, 163916, ISSN 0925-8388, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163916.
[70] Xuan Gao, Haoyu Wu, Chang Su, Chuanming Lu, Yuhang Dai, Siyu Zhao, Xueying Hu, Fangjia Zhao, Wei Zhang, Ivan P. Parkin, Claire J. Carmalt and Guanjie He, Recent advances in carbon-based nanomaterials for multivalent-ion hybrid capacitors: a review, Energy Environ. Sci., 2023, 16, 1364.
[71] Elganzoury, Mohamed & Ghasemian, Saloumeh & Zhang, Nan & Yagar, Matt & de Lannoy, Charles. (2021). Mixed metal oxide anodes used for the electrochemical degradation of a real mixed industrial wastewater. Chemosphere. 286. 131600. 10.1016/j.chemosphere.2021.131600.
[72] Quijada, C. and Morallon, E. and Vazquez, J.L. and Berlouis, L.E.A. (2001) Electrochemical behaviour of aqueous SO2 at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO2 on bare and sulphur-modified electrodes. Electrochimica Acta, 46 (5). pp. 651-659. ISSN 0013-4686 (http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00642-3)
[73] Smirnova, Nina & Kuriganova, Alexandra & Faddeev, N.A. & Pudova, L.S. & Ulyankina, A.A.. (2017). TIN DIOXIDE-BASED ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS. Фундаментальные исследования (Fundamental research). 2. 323-327. 10.17513/fr.42023.
[74] Angeles-Olvera, Zuraya-Elisa & Crespo-Yapur, Alfonso & Rodriguez, Oliver & Cholula-Díaz, Jorge & Martínez-Calderón, Luz. (2022). Nickel Based Electrocatalysts for Water Electrolysis. 10.20944/preprints202201.0233.v2.
[75] X. Zhang, B. Lin, Y. Ling, Y. Dong, G. Menga, X. Liu, An anode-supported hollow fiber solid oxide fuel cell with (Pr0. 5Nd0. 5) 0.7 Sr0. 3MnO3- d–YSZ composite cathode. J. Alloy. Compd, 497(1–2) 386–389 (2010)
[76] X Zhang, B Lin, Y Ling, Y Dong, G Meng and X Liu J. Alloys Compd. 497 386 (2010)
[77] R Raza, X Wang, Y Ma and B Zhu J. Power Sources 195 8067 (2010)
[78] Jihoon J., Abul K. A., Harald S., Byungjun K., Seung-Wook B., Keunsoo K., Hyunil K., Jung Hyun K., Structural, thermal and electrical conductivity characteristics of Ln0.5Sr0.5Ti0.5Mn0.5O3±d (Ln: La, Nd and Sm) complex perovskites as anode materials for solid oxide fuel cell, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 226, 2015, Pag. 154-163, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.001.
[79] Naiem A., Sangeeta D., Mohd A. D., S Kaleel M. I., Amit S., Neha S., Surinder P., S. Rafi A., Anode material for solid exide fuel cell: a review, Indian Journal of Physics, Vol.98, pag. 877-888, (2024), https://doi.org/10.1007/s12648-023-02860-3
[80] Lee,S.J.,Mukerjee,S.,Ticianelli,E.A.,andMcBreen,J., Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, Electrochim. Acta, 1999, vol. 44, p. 3283.
[81] Mukerjee, S., Lee, S.J., Ticianelli, E.A., McBreen, J., Grgur, B.N., Markovic, N.M., Ross, P.N., Giallom- bardo, J.R., and De Castro, E.S., Investigation of enhanced CO

BUPT

tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyse, Electrochem. Solid-State Lett., 1999, vol. 2, no. 1, p. 12.
[82] Frolova,L.,Lyskov,N.,andDobrovolsky,Yu.,Nano- structured Pt/SnO2–SbOx–RuO2 electrocatalysts for direct alcohol fuel cells, Solid State Ionics, 2012, vol. 225, p. 92.
[83] Lo, C.-P. and Kumar, A., RuxTi1 – xO2 as catalyst sup- port for PEM fuel cell, ECS Transactions, 2010, vol. 33, no. 1, p.493.
[84] Gutz, M. and Wendt, H., Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformate gas, Electrochim. Acta, 1998, vol. 43, p. 3637.
[85] Frolova, L.A. and Dobrovolsky, Y.A., Platinum elec- trocatalysts based on oxide supports for hydrogen and methanol fuel cells, Russ. Chem. Bull., 2011, vol. 60, no. 6, p. 1101.
[86] Hammer, B. and Norskov, J.K., Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, Surf. Sci., 1995, vol. 343, p. 211.
[87] Matsui, T., Fujiwara, K., Okanishi, T., Kikuchi, R., Takeguchi, T., and Eguchi, T., Electrochemical oxida- tion of CO over tin oxide supported platinum catalysts, J. Power Sources, 2006, vol. 155, p. 152.
[88] Liu,X.,Chena,J.,Liu,G.,Zhang,L.,Zhang,H.,and Yi, B., Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO2/C catalysts, J. Power Sources, 2010, vol. 195, p. 4098.
[89] Ruiz-Camacho, B., Martinez-Alvarez, O., Rodriguez- Santoyo, H.H., and Granados-Alejo, V., Pt/C and Pt/TiO2–C electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition with high tolerance to alcohols in oxy- gen reduction reaction, J. Electroanal. Chem., 2014, vol. 725, p. 19.
[90] Ruiz-Camacho, B., Martinez-Gonzalez, H., Gonza- lez-Huerta, R.G., and Tufino-Velazquez, M., Kinetic study of oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance of Pt/TiO2—C electrocatalyst, Int. J. Hydrogen Energy, 2014, vol. 39, p. 16731.
[91] Colomer, M.T. and Jurado, J.R., Structural, micro- structural, and electrical transport properties of TiO2– RuO2 ceramic materials obtained by polymeric sol gel route, Chem. Mater., 2000, vol. 12, p. 923.
[92] ISSN 1023-1935, Russian Journal of Electrochemistry, 2018, Vol. 54, No. 6, pp. 493–499. © Pleiades Publishing, Ltd., 2018. Original Russian Text © A.A. Belmesov, A.A. Baranov, A.V. Levchenko, 2018, published in Elektrokhimiya, 2018, Vol. 54, No. 6, pp. 570–576.
[93] R. Raghuwanshi, A. Shukla, A carbon fiber paper based electrode of high activity for electro-oxidation of aqueous sulfur dioxide, Materials Chemistry and Physics, Vol. 307, 2023, 128185,
https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128185
[94] E. Taibi, R. Miranda, W. Vanhoudt, T. Winkel, J.C. Lanoix, F. Barth, Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition, IRENA (2018) 1–50.
[95] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, Renew. Sustain. Energy Rev. 67 (2017) 597–611.
[96] H. Ishaq, I. Dincer, Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods, Renew. Sustain. Energy Rev. 135 (2021) 110192.
[97] K. Christopher, R. Dimitrios, A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources, Energy Environ. Sci. 5 (5) (2012) 6640–6651.

BUPT

[98] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J. Mayrhofer, Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, Angew. Chem., Int. Ed. 53 (1) (2014) 102–121.
[99] R.J. Kriek, J. Rossmeisl, S. Siahrostami, M.E. Björketun, H2 production through electro-oxidation of SO2: identifying the fundamental limitations, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (20) (2014) 9572–9579.
[100] M.B. Gorensek, J.A. Staser, T.G. Stanford, J.W. Weidner, A thermodynamic analysis of the SO2 /H2 SO4 system in SO2 -depolarized electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy 34 (15) (2009) 6089–6095.
[101] V. Immanuel, A. Shukla, Effect of operating variables on the performance of membrane electrolysis cell for carrying out bunsen reaction of I–S cycle, Int. J. Hydrogen Energy 37 (6) (2012) 4829–4842.
[102] J.A. Allen, G. Rowe, J.T. Hinkley, S.W. Donne, Electrochemical aspects of the hybrid sulfur cycle for large scale hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy 39 (22) (2014) 11376–11389.
[103] Y. Yu, G. Qu, J. Li, Q. Zhao, Remove sulfur dioxide from flue gases to obtain sulfuric acid through electrodialysis enrichment, J. Electrochem. Soc. 162 (9) (2015) E141.
[104] D.R. Shankaran, S.S. Narayanan, Chemically modified sensor for amperometric determination of sulphur dioxide, Sensors Actuators B 55 (2–3) (1999) 191–194.
[105] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S.-E. Lindquist, The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: a critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle, Electrochim. Acta 55 (3) (2010) 573–591.
[106] L. Zhao, Y. Zhang, M. Kang, Recent advances in heighten sulfur resistance of SCR catalysts: A review, Environ. Eng. Res. 2022; 27(1): 200642, pISSN 1226-1025 https://doi.org/10.4491/eer.2020.642
[107] P.W.T. Lu, R.L. Ammon, An investigation of electrode materials for the anodic oxidation of sulfur dioxide in concentrated sulfuric acid, J. Electrochem. Soc. 127 (12) (1980) 2610.
[108] B. Huang, Y. He, Y. Zhu, Z. Wang, K. Cen, SO2 electrocatalytic oxidation properties of Pt–Ru/C bimetallic catalysts with different nanostructures, Langmuir 36 (12) (2020) 3111–3118.
[109] L. Xue, P. Zhang, S. Chen, L. Wang, Pt-based bimetallic catalysts for SO2–depolarized electrolysis reaction in the hybrid sulfur process, Int. J. Hydrogen Energy 39 (26) (2014) 14196–14203.
[110] A.H. Dourado, V. Del Colle, R.L. Munhos, J.M. Feliu, H. Varela, S.I.C. de Torresi, SO2 electrooxidation reaction on Pt single crystal surfaces in acidic media: Electrochemical and in situ FTIR studies, Electrochim. Acta 403 (2022) 139601.
[111] A.H. Dourado, R.L. Munhos, N.A. Silva Jr., V.D. Colle, G.G. Carvalho, P.V. Oliveira, M. Arenz, H. Varela, S.I. Cordoba de Torresi, Opportunities and knowl- edge gaps of SO2 electrocatalytic oxidation for H2 electrochemical generation, ACS Catal. 9 (9) (2019) 8136–8143.
[112] C. Audry, M. Vionov, Inhibitions of the SO2 electrochemical oxidation reactions on platinum in sulfuric acid solution, Electrochim. Acta 25 (3) (1980) 299–301.
[113] C.E. Nanayakkara, J. Pettibone, V.H. Grassian, Sulfur dioxide adsorption and photooxidation on isotopically-labeled titanium dioxide nanoparticle surfaces: roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed sulfite and sulfate, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (19) (2012) 6957–6966.
[114] A.H. Dourado, N.A. Silva-Jr, T. Neves-Garcia, A.H. Braga, L.M. Rossi, S.I.C. de Torresi, Boosting SO2 electrocatalytic oxidation reaction on highly dispersed subnanometric Au/TiO2 catalyst, Electrochim. Acta 434 (2022) 141339.

BUPT

[115] R.J. Kriek, J. Rossmeisl, S. Siahrostami, M.E. Björketun, H2 production through electro-oxidation of SO2: identifying the fundamental limitations, Phys. Chem.Chem. Phys. 16 (20) (2014) 9572–9579.
[116] K. Scott, W. Taama, An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions, Electrochim. Acta 44 (19) (1999) 3421–3427.
[117] B. Huang, Y. He, Z. Wang, Y. Zhu, Y. Zhang, K. Cen, High-performance Pt catalyst with graphene/carbon black as a hybrid support for SO2 electrocatalytic oxidation, Langmuir 36 (1) (2019) 20–27.
[118] A. Appleby, B. Pinchon, Electrochemical aspects of the H2SO4 SO2 thermoelectrochemical cycle for hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy 5 (3) (1980) 253–267.
[119] Q. Zhao, M. Hou, S. Jiang, S. Wang, J. Ai, L. Zheng, Z. Shao, Investigation of a Fe–N–C catalyst for sulfur dioxide electrooxidation, RSC Adv. 6 (83) (2016) 80024–80028.
[120] Q. Zhao, M. Hou, S. Jiang, J. Ai, L. Zheng, Z. Shao, Increased SO2 electrooxidation activity on a copper–nitrogen doped catalyst and its active sites analysis, Int. J. Hydrogen Energy 43 (5) (2018) 2794–2802.
[121] C. Mu, M. Hou, Y. Xiao, H. Zhang, S. Hong, Z. Shao, Electrochemical oxidation of sulfur dioxide on nitrogen-doped graphite in acidic media, Electrochim. Acta 171 (2015) 29–34.
[123] K. Wiesener, The electrochemical oxidation of sulphur dioxide at porous catalysed carbon electrodes in sulphuric acid, Electrochim. Acta 18 (2) (1973) 185–189.
[124] C. Quijada, J. Vazquez, Electrochemical reactivity of aqueous SO2 on glassy carbon electrodes in acidic media, Electrochim. Acta 50 (27) (2005) 5449–5457.
[125] A. Zelinsky, B.Y. Pirogov, Electrochemical oxidation of sulfite and sulfur dioxide at a renewable graphite electrode, Electrochim. Acta 231 (2017) 371–378.
[126] C. Quijada, A. Rodes, J. Vazquez, J. Perez, A. Aldaz, Electrochemical behaviour of aqueous sulphur dioxide at polycrystalline Pt electrodes in acidic medium. A voltammetric and in-situ FT-IR study Part II. Promoted oxidation of sulphur dioxide. Reduction of sulphur dioxide, J. Electroanal. Soc. 398 (1–2) (1995) 105–115.
[127] C. Quijada, E. Morallon, J. Vázquez, L. Berlouis, Electrochemical behaviour of aqueous SO2 at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltam- metric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO2 on bare and sulphur-modified electrodes, Electrochim. Acta 46 (5) (2001) 651–659.
[128] B. Huang, Y. He, Z. Wang, Y. Zhu, Y. Zhang, K. Cen, High-performance Pt catalyst with graphene/carbon black as a hybrid support for SO2 electrocatalytic oxidation, Langmuir 36 (1) (2019) 20–27.
[129] Yingnan H., Aijing L., Mingyong W., Dong W., Junhao L., Zhi W., Xuzhong G., Electrochemical behaviors of anode materials and their performance for bauxite desulfurization, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 27, Issue 4, 2019, Pag. 802-810, https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.04.028
[130] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal, Electrochemical reduction of the corrosion products formed on copper surface in alkaline-sulphide solutions, J. Alloys Compd. 432 (2007) 205–210.
[131] S.A. Awe, J.E. Sundkvist, Å. Sandström, Formation of sulphur oxyanions and their influence on antimony electrowinning from sulphide electrolytes, Miner. Eng. 53 (2013) 39–47.
[132] S.M. Sayed, E.A. Ashour, G.I. Youssef, Effect of sulfide ions on the corrosion behaviour of Al–brass and Cu10Ni alloys in salt water, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 825–834.

BUPT

[133] M. Srinivas, S.K. Adapaka, L. Neelakantan, Solubility effects of Sn and Ga on the microstructure and corrosion behavior of Al–Mg–Sn–Ga alloy anodes, J. Alloys Compd. 683 (2016) 647–653.
[134] P. Patil, Y.D. Abreu, G.G. Botte, Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials, J. Power Sources 158 (2006) 368–377.
[135] R.H. Yin, Y.G. Zhao, S.Y. Lu, H.M. Wang, W.M. Cao, Q.B. Fan, Electrocatalytic oxidation of coal on Ti-supported metal oxides coupled with liquid catalysts for H2 production, Electrochim. Acta 55 (2009) 46–51.
[136] P. Yu, G.G. Botte, Bimetallic platinum–iron electrocatalyst supported on carbon fibers for coal electrolysis, J. Power Sources 274 (2015) 165–169.
[137] S. Liu, W. Zhou, F. Tang, B.F. Guo, Y.T. Zhang, R.H. Yin, Pretreatment of coal by ionic liquids towards coal electrolysis liquefaction, Fuel 160 (2015) 495–501.
[138] X.Z. Gong, M.Y. Wang, Z. Wang, Z.C. Guo, Desulfurization of electrolyzed coal water slurry in HCl system with ionic liquids addition, Fuel Process. Technol. 99 (2012) 6–12.
[139] J.N. Al-Hajji, M.R. Reda, The corrosion of copper–nickel alloys in sulfide-polluted seawater: The effect of sulfide concentration, Corros. Sci. 34 (1) (1993) 163–177.
[140] T. Xingying, W. Shuzhong, X. Donghai, G. Yanmeng, Z. Jie, W. Yuzhen, Corrosion behavior of Ni-based alloys in supercritical water containing high concentrations of salt and oxygen, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 18241–18250.
[141] A. Frank, C. Christodoulos, B.M. Mogens, Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250 °C and 42 bar, J. Power Sources 229 (2013) 22–31.
[142] S. Fajardo, D.M. Bastidas, M.P. Ryan, M. Criado, D.S. Mcphail, R.J.H. Morris, J.M. Bastidas, Low energy SIMS characterization of passive oxide films formed on a low-nickel stainless steel in alkaline media, Appl. Surf. Sci. 288 (2014) 423–429.
[143] L. Choudhary, W. Wang, A. Alfantazi, Electrochemical corrosion of stainless steel in thiosulfate solutions relevant to gold leaching, Metall. Mater. Trans. A 47 (1) (2016) 314–325.
[144] M. Maysam, A. Akram, Evaluation of manganese dioxide deposition on lead-based electrowinning anodes, Hydrometallurgy 159 (2016) 28–39.
[145] J.J. Mcginnity, M.J. Nicol, The role of silver in enhancing the electrochemical activity of lead and lead–silver alloy anodes, Hydrometallurgy 144 (2014) 133–139.
D.B.Hibbert, Introduction to Electrochemistry, Macmillan, London Eds, 1993.
[146] D.B.Hibbert, Introduction to Electrochemistry, Macmillan, London Eds, 1993.
[147] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons Eds, 2001.
[148] C.B. Braungardt, Anal. Methods 7 (2015) 1249–1260.
[149] P.S. Joshi, D.S. Sutrave, Int. J. ChemTech Res. 11 (2018) 77–88.
[150] J. Lee, Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes, Curtin University, 2014.
[151] D. Macdonald, in: Transient Tech. Electrochem., Plenum, New York, 1977, pp. 185–228.
[152] K.B. Oldham, C.G. Zoski, in: Compr. Chem. Kinet., Elsevier, 1986, pp. 79–143.
[153] N. Vaszilcsin, Introducere in Electrochimie, Politehnica, Timisoara, 2009.
[154] P. H. Rieger, Electrochemistry, Second Edi, Prentice-Hall International, New Jersey, 1987.
[155] G. Denuault, M. Sosna, K.-J. Williams, Classical Experiments, First Edit, Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
[156] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods and

BUPT

Applications, Oxford University Press, Oxford, 1993.
[157] 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.

[158] D.M. Mohilner, in: A.J. Bard (Ed.), Electroanal. Chem., Marcel Dekker, Inc., New York, 1966, p. 241.
[159] A.M. Bond, R.D. Braun, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, MARCEL DEKKER, INC, New York, Basel, 1980.
[160] S. Associates - Tutorial, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost-Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics, n.d.
[161] A. Lasia, in: Mod. Asp. Electrochem., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 143–248.
[162] https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/voltammetric-methods/square-wave-voltammetry/
[163] https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/voltammetric-methods/differential-pulse-voltammetry-dpv/
[164] Ghulam Hussain, Debbie S, Silvester, 07 November 2017, https://doi.org/10.1002/elan.201700555.
[165] Ghulam Hussain, Debbie S, Silvester, PRiME 2016/230th ECS Meeting,At: Honolulu, Hawaii, United State of America.
[166] Mortimer RJ 1997 Chem. Soc. Rev. 26 147-56
[167] Dan ML, Pralong V, Vaszilcsin N, Kellenberger A and Duteanu N 2011 J. Solid State Electrochem. 15 1227-33
[168] Enache A, Vaszilcsin N and Dan ML 2015 Annals Univ.Oradea, Fascicle Environ. Prot. 25 186-92
[169] Grenier JC, A. Wattiaux A, Doumerc JP, Dordor P, Fournes L, Chaminade JP and Pouchard M 1992 J. Solid State Chem. 96 20-30
[170] Grenier JC, Bassat JM, Doumerc JP, Etourneau J, Fang Z, Fournes L, Petit S, Pouchard M and Wattiaux A 1999 J. Mater. Chem. 9 25-33
[171] A.F. Enache, M.L. Dan, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Anodic oxidation of sulphite in alkaline aqueous solution on graphite electrode, Bulg. Chem. Commun. 49 (C) (2017) 139–146.
[172] A.F. Enache, M.L. Dan, R. Muntean, N. Vaszilcsin, New Electrodes Based on Pt-Co Alloys Used as Anodic Materials for Sulphite Oxidation in Alkaline Fuel Cells, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 416 (2018).
[173] Enache A. F., Dan M. L., Vaszilcsin N., Electrochemical Oxidation of Sulphite in Neutral Media on Platinum Anode, Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 4466 – 4478, doi: 10.20964/2018.05.07.
[174] Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehabach M., Sluyters J.H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1]
[175] Gerischer H., Principles of Electrochemistry in The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester (Editors), CRC Press, Boca Raton, New York, 1997.].
[176] Diaz-Abad S., Millan M., Rodrigo M.A. and Lobato J. (2019), Review of Anodic Catalysts for SO2 Depolarized Electrolysis for "Green Hydrogen" Production, Catalysts, 9, 63.

BUPT

[177] Pinkwart K. and Tubke J. (2011), Fundamentals and General Aspects of Electrochemical Energy Storage, In: Handbook of Battery Materials, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
[178] Sullivan J. L. and Gaines L. (2012), Status of life cycle inventories for batteries, Energy Conversion and Management, 58, 134–148.
[179] McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S. and Djilali N. (2002), International Journal of Hydrogen Energy, 27, 507–526.
[180] Al-Saleh M.A., Gultekin S., Al-Zakri A.S. and Celiker H. (1994), Performance of porous nickel electrode for alkaline H2/O2 fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 19, 713–718.
[181] Schulze M., Gülzow E. and Steinhilber G. (2001), Activation of nickel-anodes for alkaline fuel cells, Applied Surface Science, 179, 251–256.
[182] Salleh N.A., Kheawhom S. and Mohamad A.A. (2020), Characterizations of nickel mesh and nickel foam current collectors for supercapacitor application, Arabian Journal of Chemistry, 13, 6838–6846.
[183] Xiao H., Yao S., Liu H., Qu F., Zhang X. and Wu X. (2016), NiO nanosheet assembles for supercapacitor electrode materials, Progress in Natural Science: Materials International, 26, 271–275.
[184] Zhang L., Shi D., Liu T., Jaroniec M. and Yu J. (2019), Nickel-based materials for supercapacitors, Materials Today, 25, 35–65.
[185] Cossar E., Barnett A.O., Seland F. and Baranova E.A. (2019), The Performance of Nickel and Nickel-Iron Catalysts Evaluated As Anodes in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, Catalysts, 9, 814.
[186] Zayat B., Mitra D. and Narayanan S.R. (2020), Inexpensive and Efficient Alkaline Water Electrolyzer with Robust Steel-Based Electrodes, Journal of the Electrochemical Society, 167, 114513.
[187] Seetharaman S., Balaji R., Ramya K., Dhathathreyan K.S. and Velan M. (2014), Electrochemical behaviour of nickel-based electrodes for oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis, Ionics (Kiel), 20, 713–720.
[188] Kotok V. and Kovalenko V. (2018), A study of multilayered electrochromic platings based on nickel and cobalt hydroxides, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 91, 29–35.
[189] Granqvist C.G. (2015), Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices, in: Electrochromic Materials and Devices, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
[190] Chen P.W., Te Chang C., Ko T.F., Hsu S.C., Li K.D. and Wu J.Y. (2020), Fast response of complementary electrochromic device based on WO3/NiO electrodes, Scientific Reports, 10, 1–12.
[191] Wala M. and Simka W. (2021), Effect of Anode Material on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols—A Review, Molecules, 26, 1–37.
[192] Lyalin B. V. and Petrosyan V.A. (2010), Oxidation of organic compounds on NiOOH electrode, Russian Journal of Electrochemistry, 46, 1199–1214.
[193] Juodkazis K., Juodkazytė J., Vilkauskaitė R. and Jasulaitienė V. (2008), Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution, Journal of Solid State Electrochemistry, 12, 1469–1479.
[194] Grdeń M. and Klimek K. (2005), EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 581, 122–131.
[195] Lyons M.E.G., Doyle R.L., Godwin I., O'Brien M. and Russell L. (2012), Hydrous Nickel Oxide: Redox Switching and the Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Alkaline Solution, Journal of The Electrochemical Society, 159, H932–H944.

BUPT

[196] Enache A.F, Dan M.L., Vaszilcsin N. (2017), Anodic Oxidation of Sulphite in Alkaline Media on P Platinum Nanoparticles Modified Nickel Electrode, *Chemistry Journal of Moldova*, **12**, 102-109.

* DORIN LELEA *
DORIN.LELEA@UPT.RO
(L) LOCAL 26.05.2025 11:17
20+01.2025 20:28 - 20.01.2028 20:28
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN TIMISOARA
Angajat UPT
20110420940401bd89332de2924a2697

BUPT