

INTENSIFICAREA REACȚIEI CATODICE DE DEGAJARE A HIDROGENULUI PRIN CATALIZĂ CU VECTORI DE PROTONI

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

Ing. Raluca Crețu

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin
prof.univ.dr.ing. Petru Ilea
prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel Văireanu
prof.univ.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 03.04.2015

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

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

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

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza cercetărilor efectuate în laboratorul de Electrochimie și Coroziune al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității *POLITEHNICA* Timișoara.

Lucrarea de față își îndreaptă atenția asupra posibilităților de intensificare a procesului catodic de degajare a hidrogenului prin utilizarea vectorilor de protoni în mediu puternic acid. Rezultatele experimentale prezentate aduc un aport esențial în acest domeniu intens studiat, contribuind totodată la dezvoltarea de noi metode și mecanisme de cataliză a reacției de obținere a hidrogenului prin procedee electrochimice.

Pe această cale doresc să aduc cele mai sincere mulțumiri domnului prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN care a avut încredere în mine și m-a îndrumat cu multă răbdare și competență atât în anii studenției cât și pe întreaga durată a stagiului doctoral, în structurarea și finalizarea tezei.

Îmi exprim recunoștința față de membrii comisiei de doctorat: domnul prof.univ.dr.ing. Francisc PETER - președinte al comisiei, domnul prof.univ.dr.ing. Petru ILEA, și prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU și doamna prof.univ.dr.ing. Florica MANEA, pentru timpul acordat analizei tezei de doctorat și observațiilor făcute cât și pentru că au răspuns la solicitarea de a face parte din această comisie.

De asemenea, doresc să adresez mulțumiri întregului colectiv al laboratorului de Electrochimie, în special doamnei conf.dr.ing. Andrea KELLENBERGER pentru ajutorul acordat, precum și colegului și prietenului, asist.dr.ing. Mircea Laurențiu DAN, pentru sprijinul moral acordat, discuțiile constructive și ideile împărtășite în toată această perioadă.

În mod deosebit mulțumesc familiei mele, care mi-a fost alături și m-a ajutat moral și financiar ori de câte ori a fost nevoie și fără de care pasul acesta important în formarea mea profesională nu s-ar fi putut realiza.

La finalul acestei etape, gândurile și recunoștința mea se îndreaptă către toți cei care mi-au fost alături în acești ani și m-au sprijinit la elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.

Timișoara, aprilie 2015

Raluca CREȚU

Crețu Raluca

INTENSIFICAREA REACȚIEI CATODICE DE DEGAJARE A HIDROGENULUI PRIN CATALIZA CU VECTORI DE PROTONI

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 80, Editura Politehnica, 2015, 102 pagini, 47 figuri, 17 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-934-0

Cuvinte cheie: reacția catodică de degajare a hidrogenului, baze organice, vectori de protoni, parametri cinetici, impedanță electrochimică, parametri moleculari, mecanisme electrochimice.

Rezumat,

Teza de doctorat tratează aspectele termodinamice și cinetice ale reacției de degajare a hidrogenului, în condițiile în care funcția de vector energetic a acestuia a devenit extrem de importantă în ultimele două decenii, acest lucru datorându-se creșterii prețului energiei, preocupărilor legate de încălzirea globală și schimbărilor climatice. Cu toate că metoda de obținere a hidrogenului prin electroliza apei este cunoscută de peste 200 de ani, aceasta continuă să aibă o pondere scăzută în producția mondială.

Vectorii de protoni sunt compuși organici sau anorganici capabili să accepte în molecula lor protoni, pe care să îi transporte prin masa electrolitului, sub influența câmpului electric, spre electrod și ulterior să se descarce la interfața metal/ soluție de electrolit, cedând protonul care va participa la reacția catodică. Specia chimică deprotonată rezultată va difuza în soluția de electrolit, unde va fi reprotoanată, participând astfel la un ciclu reversibil de reacții de protonare/deprotonare.

Din multitudinea de compuși care ar putea îndeplini rolul de vector de protoni, în studiile experimentale au fost utilizate amine organice, adăugate în electrolit acid (H_2SO_4), pentru a cataliza reacția de degajare a hidrogenului pe electrozii utilizați și anume: anilina și benzilamina - în cazul studiilor efectuate pe electrod de platină, respectiv anilina, metilamina, 4-cloroanilina, 3-cloroanilina, DL-1-feniletilamina, 2-bifenililamina și N-metilnilina - în cazul studiilor efectuate pe catod de aur.

Principalele contribuții originale se referă la: influența adaosurilor organice cu rol de vectori de protoni asupra procesului de degajare a hidrogenului, prin evidențierea efectului catalitic; determinarea corelațiilor între proprietățile moleculare și efectul catalitic obținut, modelarea moleculară a aminelor și calcularea gradului de acoperire, cu ajutorul software-urilor performante din domeniul chimiei organice; calculul parametrilor moleculari esențiali, care influențează activitatea catalitică: dipol momentul, respectiv cinetica procesului: secțiunea maximă a moleculei; evaluarea efectului catalitic al aminelor studiate prin intermediul rezistenței la transfer de sarcină, pe baza datelor de spectroscopie electrochimică de impedanță.

CUPRINS

Introducere.....	1
Capitolul 1. Hidrogenul - vector energetic al viitorului.....	3
1.1. Metode de obținere.	3
1.1.1 Reformarea cu abur a gazelor naturale.....	3
1.1.2. Oxidarea parțială a hidrocarburilor grele.....	4
1.1.3. Gazeificare cărbunilor.....	4
1.1.4. Procesul termochimic.....	4
1.1.5. Obținerea hidrogenului din biomasă.....	5
1.1.6. Producerea hidrogenului prin reacții biologice.....	6
1.1.7. Disocierea directă a apei.....	6
1.1.8. Electroliza apei.....	6
1.2. Stocarea hidrogenului.....	10
1.2.1 Hidrogenul gazos comprimat.....	11
1.2.2 Hidrogenul lichid.....	11
1.2.3 Stocarea hidrogenului sub formă solidă.....	12
1.3 Hidrogenul – combustibilul viitorului.....	13
1.3.1 Motoarele cu ardere internă alimentate cu hidrogen.....	15
1.3.2 Motoare hibride.....	16
1.3.3 Motoare cu pile de combustie.....	16
Capitolul 2. Reacția catodică de degajare a hidrogenului.....	18
2.1. Aspecte tehnologice.....	18
2.2. Aspecte termodinamice.....	18
2.3. Cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului.....	19
2.3.1 Mecanismul degajării catodice a hidrogenului.....	21
2.4. Stadiul actual al cercetărilor.....	27
Capitolul 3. Metode de caracterizare și analiză.....	35
3.1. Voltametria liniară.....	35
3.2. Voltametria ciclică.....	36
3.3. Voltametrie cu undă pătratică.....	37
3.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică.....	38
3.5. Metoda dreptei Tafel de determinarea parametrilor cinetici.....	39
3.6. Calculul energiei de activare.....	40
3.7. Aparatura de cercetare.....	41
3.8. Materiale și reactivi.....	41
Capitolul 4. Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de platină.....	43
4.1 Considerații și determinări preliminare.....	44
4.2. Reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în prezența vectorilor de protoni.....	47
4.3. Comportarea electrochimică a aminelor.....	48
4.4. Voltametria de undă pătratică.....	49
4.5. Determinarea parametrilor cinetici prin voltametrie liniară.....	50
4.6. Determinarea parametrilor cinetici prin spectroscopie de impedanță electrochimică.....	60
4.7. Calcule cuantice.....	66

Capitolul 5. Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de aur.....	68
5.1. Comportarea electrochimică a aminelor.....	68
5.2. Voltametria de undă pătratică	69
5.3. Studii de voltametrie liniară.....	70
5.4. Determinarea parametrilor cinetici.....	73
5.5. Studii de impedanță electrochimică.....	79
5.6. Calcule cuantice.....	89
Capitolul 6. Concluzii finale.....	91
Bibliografie.....	96

INTRODUCERE

Producția de energie la nivel mondial a crescut constant în ultimii ani, atât datorită dezvoltării economice, cât și a îmbunătățirii nivelului de trai. Creșteri semnificative au fost înregistrate de China, Africa, precum și America de Sud și Centrală. Structura producției de energie a fost diversificată în special datorită valorificării unor noi surse regenerabile (energie eoliană, solară, geotermală, energia valurilor și a mareelor) [1,2].

Dificultățile sincronizării producției și a consumului de energie au determinat necesitatea utilizării unor vectori de energie, care sunt sisteme fizice sau chimice care stochează energia într-o formă susceptibilă transformării într-o altă formă utilă de energie la locul și timpul solicitat. În această categorie intră: cărbunii, lemnele, gazul natural, combustibilii lichizi, diverși compuși chimici, bateriile și acumulatorii, capacitorii, acumulările de apă, gaze comprimate, sisteme mecanice (arcuri comprimate) [2].

Unul dintre cei mai importanți vectori energetici este hidrogenul, întrucât atât energia chimică a combustibililor fosili, cât și energia electrică pot fi ușor transformate în energia chimică a hidrogenului, care poate fi stocat și transportat.

În condițiile în care protecția mediului a devenit o componentă majoră a activităților umane, hidrogenul se afirmă tot mai mult ca vector energetic al viitorului, în special datorită impactului minor asupra mediului înconjurător. Generalizarea consacrării hidrogenului ca vector energetic major este întârziată în special datorită faptului că tehnologiile de obținere a acestuia din combustibili fosili sunt poluante. De exemplu, la obținerea hidrogenului prin reformarea metanului, pentru fiecare tonă de hidrogen obținut, se eliberează în atmosferă 5,5 tone de dioxid de carbon, iar în cazul metodei de obținere a hidrogenului prin gazeificarea cărbunilor, sunt eliberate în atmosferă 11 tone de dioxid de carbon, cu efectul de seră corespunzător. Pe de altă parte, tehnologiile de obținere a hidrogenului prietenoase mediului, conduc la costuri mai ridicate.

Având în vedere considerațiile de mai sus, este evidentă necesitatea dezvoltării unei tehnologii nepoluante de obținere a hidrogenului, dintre care șansele cele mai mari le deține procedeul electrochimic. În vederea reducerii consumului de energie electrică se fac în continuare cercetări de diminuare a suprapotențialului de degajare a oxigenului, respectiv a hidrogenului, concomitent cu reducerea căderilor de tensiune prin electrolit.

În cadrul prezentei teze, se urmărește intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului prin cataliză cu vectori de protoni. Ca și vectori de protoni s-au ales amine aromatice și alifactice, cum sunt: anilina, benzilamina, metilamina, 4-chloroanilina, etc. Aminele, în soluție apoasă acidă, sunt protonate formându-se ioni de amoniu. Ionul de amoniu difuzează la suprafața catodului și se orientează preferențial cu gruparea $^+NH_3$ spre suprafața metalică. În felul acesta, în dublul strat electric de la interfața metal/soluție de electrolit, crește practic concentrația protonilor. Efectul catalitic al aminelor a fost studiat prin voltametrie liniară, metoda

2 Introducere

pantei Tafel, metoda dreptelor Arrhenius și spectroscopie de impedanță electrochimică.

În cursul determinărilor experimentale s-au urmărit: determinarea parametrilor cinetici pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului (curentul de schimb i_0 și coeficientul de transfer $1-\alpha$), precum și energia de activare, precum și factorii care influențează procesul.

Obiectivele propuse au fost realizate prin următoarele activități:

- Studiul comportării electrochimice a aminelor aromatice în soluții apoase;
- Studiul parametrilor cinetici pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului, în soluția de acid sulfuric 0.5 M (determinarea parametrilor cinetici prin metoda pantei Tafel, determinarea parametrilor cinetici prin spectroscopie de impedanță electrochimică, determinarea energiei de activare în reacția catodică de degajare a hidrogenului);
- Corelații între proprietățile catalitice ale aminelor și caracteristicile moleculare ale aminelor (modelarea moleculară a aminelor, determinarea dipol-momentului molecular, calculul suprafeței de acoperire).

CAPITOLUL 1. Hidrogenul - vector energetic al viitorului

Economia hidrogenului are la bază producerea, transportul, stocarea și utilizarea acestuia (pile de combustie, motoare cu ardere internă, motoare cu hidrogen, etc.). Siguranța reprezintă o problemă esențială, fapt care duce la apariția unor provocări tehnologice considerabile în diverse domenii de activitate care stau la baza obținerii hidrogenului. Deși în cazul acestor tehnologii s-au înregistrat progrese constante, pe plan mondial nu poate fi implementată prea curând o economie a hidrogenului, datorită unor probleme majore care necesită rezolvare [3]:

- Obținerea hidrogenului în cantități suficiente, costul acestuia și efectele producerii acestuia asupra mediului înconjurător;
- Transportul hidrogenului sub formă gazoasă sau lichidă și impactul asupra economiei globale;
- Stocarea eficientă a hidrogenului la un cost scăzut, cu risc redus, cu o reducere a pierderilor de energie, astfel încât cererile de consum să fie ușor accesibile;
- Funcționarea mai eficientă a pilelor de combustie pe perioade de timp îndelungate și producerea acestora la costuri cât mai mici;
- Evitarea incidentelor grave datorate interacțiunii cu hidrogenul.

Producția și stocarea hidrogenului se confruntă cu o serie de probleme critice în momentul de față. La nivel mondial, economia hidrogenului nu va avea succes decât dacă aceste probleme vor fi rezolvate [3].

1.1 Metode de obținere

Principalele metode de obținere a hidrogenului utilizate în prezent la nivel industrial sunt:

1.1.1. Reformarea cu abur a gazelor naturale

Această metodă este una dintre cele mai dezvoltate și utilizate tehnologii, responsabilă pentru obținerea a aproximativ 50% din producția de hidrogen la nivel mondial [4,5]. Reformarea cu abur implică două etape: reformarea catalitică a gazelor naturale (reacția 1.1), la temperaturi și presiuni ridicate (de obicei 800 – 900°C și 15-30 bar). Acest proces este unul endoterm, căldura necesară desfășurării reacției fiind furnizată de arderea combustibililor fosili. Cea de-a doua etapă presupune procesul de reformare apă-gaz între CO și abur la o temperatură de 350 – 400°C, în urma căreia rezultă hidrogen suplimentar și CO₂ (reacția 1.2) [6,7].

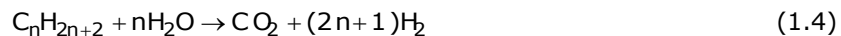
Acesta este un proces puternic dependent de natura combustibililor fosili. Pentru ca reacțiile să aibă loc, în interiorul reformatorului se introduce un catalizator care este supus unui proces de desulfurare, pentru a evita coroziunea acestuia. În cele din urmă, un amestec de dioxid de carbon și hidrogen este trimis către purificatorul de gaze, unde are loc separarea hidrogenului de dioxidul de carbon [8].





1.1.2. Oxidarea parțială a hidrocarburilor grele

Oxidarea parțială se referă la conversia hidrocarburilor grele, cum ar fi uleiul rezidual provenit din tratamentul petrolului brut, într-un amestec de H_2 , CO și CO_2 , folosind abur supraîncălzit și oxigen. Energia externă necesară desfășurării procesului se obține în urma combustiei materiei prime. Acest lucru necesită controlul cantității de oxigen și a vaporilor de apă utili reacțiilor. În vederea creșterii conținutului de hidrogen, amestecul de H_2 , CO și CO_2 este supus unei reacții de transformare pe baza căreia rezultă H_2 și CO_2 . În urma acestui proces se obține hidrogen cu o puritate de 96-98%. Reacțiile care stau la baza acestei metode sunt [8]:



1.1.3. Gazeificare cărbunilor

Cărbunii reprezintă combustibilul fosil cel mai des întâlnit. Gazeificarea cărbunilor prezintă o eficiență termică mai mare decât generatoarele convenționale de energie pe bază de cărbune și, de asemenea, are un impact mai mic asupra mediului.

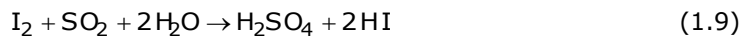
Exceptând faptul că procesul de gazeificare are loc la temperaturi ridicate (1100-1300°C), iar materiile prime utilizate sunt într-un număr mare (cărbuni, reziduuri provenite din rafinării, biomasă), putem spune că acest procedeu este similar cu procedeu de oxidare parțială a hidrocarburilor. Materia primă, sub formă uscată sau aflată în suspensie, este supusă unor condiții de temperatură și presiune ridicate într-un mediu privat de oxigen. Acest lucru duce la o transformare curată și eficientă a substanțelor carbonice într-un amestec de gaze care conține în principal monoxid de carbon și hidrogen. La sfârșitul procesului, materiile anorganice din flux sunt îndepărtate pe la partea inferioară a reactorului sub formă de zgură. Reacțiile care descriu acest procedeu sunt [8]:



1.1.4. Procesul termochimic

Atunci când energia este furnizată sub formă de căldură, la o temperatură ridicată (solară sau nucleară), aceasta poate fi utilizată într-un proces termochimic, cum ar fi ciclul iod-sulf, ciclul Westinghouse sau alte cicluri aferente. În cazul acestor procese, hidrogenul și oxigenul sunt produse din apă și căldură, fără a utiliza energie electrică, ceea ce este mult mai eficient comparativ cu electroliza apei. Principalele probleme în acest domeniu sunt cuplarea sursei de căldură (reactor nuclear sau turn solar) la proces și evaluarea problemelor de siguranță [3].

Procedeu iod-sulf este unul dintre cele mai promițătoare metode de obținere a hidrogenului prin folosirea energiei nucleare, mai exact prin utilizarea căldurii provenite de la reactoarele prevăzute cu sisteme de răcire cu gaz. Reacțiile care descriu acest proces sunt următoarele [9]:

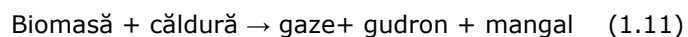


Comparativ cu alte metode, acest procedeu de obținere a hidrogenului prezintă numeroase avantaje, în principal ciclul iod-sulf care reprezintă un proces termic potrivit pentru producerea de hidrogen la scară industrială. Un alt avantaj ar fi acela al eficienței termice ridicate (50%). Nu în ultimul rând, acesta este un proces care se desfășoară în fază lichidă, caz în care acesta poate fi extins la nivel industrial și se poate asigura o funcționare continuă. Luând în considerare aceste avantaje, ciclul iod-sulf se evidențiază ca fiind cel mai bun ciclu termochimic pentru obținerea hidrogenului [9].

1.1.5. Obținerea hidrogenului din biomasă

Una dintre cele mai importante surse regenerabile de hidrogen este biomasă. Metodele de obținere a hidrogenului din biomasă se împart în metode termochimice și metode biologice. În timp ce procesele biologice se desfășoară la temperaturi sub 100°C și presiune normală, procesele termochimice au loc la temperaturi și presiuni ridicate [10].

Până în prezent, toate sistemele convenționale de procesare, necesare obținerii hidrogenului sunt bine stabilite în scopuri comerciale, cu excepția celor de gazeificare a biomasei. În general, procesele care au loc la gazeificarea biomasei, se referă la conversia termochimică a biomasei, folosind un agent de gazeificare, ca de exemplu: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , H_2O , dar și alte hidrocarburi gazoase. Procedeu de gazeificare are la bază mai multe etape: uscarea, piroliza, arderea și reducerea biomasei. Reacțiile chimice reprezentative sunt evidențiate de procesul global [11]:



În cazul procesului de piroliză, cantitatea de biomasă uscată, provenită de la procesul anterior, este descompusă în absența oxigenului, așa cum este prezentat în reacția (1.11). Aceste reacții sunt endoterme, ceea ce înseamnă că în această zonă căldura necesară provine de la arderea biomasei în zona adiacentă.

Combustia sau oxidarea se referă la producția rezultată în reacțiile de piroliză, care sunt parțial oxidați datorită oxigenului prezent în aerul furnizat, formându-se monoxid de carbon, dioxid de carbon și apă, conform reacțiilor (1.12-1.14) [10]:



În etapa de gazeificare sau de reducere, reacțiile chimice se desfășoară în absența oxigenului, care este consumat în reacțiile de ardere. Producția finală rezultată sunt în principal amestecuri de gaze: monoxidul de carbon, dioxidul de carbon,

6 Hidrogenul - vector energetic al viitorului - 1

hidrogenul, dar și metanul. Reacțiile de formare a acestor gaze se desfășoară după cum urmează [11]:



Obținerea hidrogenului din biomasă este din punct de vedere tehnologic o provocare majoră. Tocmai din această cauză pot fi luate în considerare trei strategii de conversie a biomasei în energie, respectiv în hidrogen: (i) utilizarea deșeurilor de biomasă din diverse activități, (ii) realizarea de culturi ca viitoare surse de energie și (iii) modificări la nivelul microorganismelor astfel încât, prin intermediul unor procese biologice de fotosinteză sau fermentare, să se producă în mod direct hidrogen.

Trebuie precizat că până în prezent nu există tehnologii complete din acest punct de vedere. În plus, producția de hidrogen din biomasă este foarte scăzută, la fel și conținutul de hidrogen în biomasă, iar datorită prezenței oxigenului conținutul energetic este de asemenea scăzut [12].

1.1.6. Obținerea biologică a hidrogenului

Cunoscută ca și producție microbiană de hidrogen din deșeuri organice regenerabile, această metodă ar putea constitui un domeniu important de obținere a hidrogenului, dacă raportul spațiu/timp al reacției ar putea fi mărit considerabil. Hidrogenul poate fi obținut cu ajutorul microorganismelor prin fotoliza apei, sau prin fermentare la întuneric a deșeurilor vegetale. Obținerea hidrogenului prin fermentarea la întuneric este mult mai simplă decât prin fotoliză, din motive tehnologice; procesul la întuneric permite producerea de hidrogen pornind de la un număr mare de carbohidrați frecvent întâlniți în deșeuri sau reziduuri [3].

1.1.7. Disocierea directă a apei

Procesul are loc cu ajutorul luminii solare și poate fi realizat folosind sisteme anorganice. Fotocatalizatorii actuali sunt în principal semiconductori oxidici (TiO_2 cu metale dopante) și perovskiți (SrTiO_3 , $\text{KNb}_6\text{O}_{17}$ sau NaTaO_3). Oxizii pot disocia apa în hidrogen și oxigen la randamente cuantice de sub 1%, dacă sunt iradiați de lumina solară. Pentru a îmbunătăți randamentul, este esențială o dispersie fină a materialului. Cu toate acestea dispersiile foarte fine pot provoca probleme de stabilitate în apă, căutându-se mijloace de a îmbunătăți stabilitatea pe termen lung, care reprezintă o problemă importantă. Mai mult, fotocatalizatorii menționați mai sus sunt eficienți doar în domeniul ultraviolet, datorită lărgimii benzii interzise care este în detrimentul eficienței procesului [3].

1.1.8. Electroliza apei

Procesul de obținere a hidrogenului prin electroliza apei reprezintă o tehnologie avansată și eficientă care se aplică în cazuri speciale, cum ar fi necesitatea unei cantități de hidrogen de puritate ridicată [13]. Deși este un proces

aflat în stadiul de cercetare, electroliza apei este deja o tehnologie viabilă și larg răspândită. Potențialul de creștere a eficienței energetice (în prezent >70%) este explorat prin investigarea proceselor de la suprafața electrozilor în vederea reducerii barierelor cinetice în reacția de disociere a apei. În plus, pregătirea optimă a suprafeței electrozilor reprezintă o problemă care implică elaborarea unor catalizatori, confecționați din metale prețioase, având o eficiență ridicată, într-un efort de a reduce costurile de producție a hidrogenului [3]. Pentru a menține neschimbate și izolate gazele obținute la anod (oxigenul) și la catod (hidrogenul), se utilizează o diafragmă sau membrană în vederea separării celor două compartimente electrodice. Reacția globală care descrie procesul de electroliză a apei este [8]:



La anod are loc reacția:



La catod are loc reacția:



La rândul său, procesul de electroliză este condus în mai multe variante: electroliză alcalină, electroliză în câmp magnetic, electroliza aburilor la temperatură mare, etc. [14-23].

În prezent, fabricarea electrolitică a hidrogenului, dar și a oxigenului, reprezintă una dintre provocările cele mai importante ale industriei electrochimice. Instalații pentru obținerea acestor gaze se găsesc în toate țările industriale, ele dezvoltându-se mai mult în țările care dispun de surse bogate de energie hidroelectrică și rezerve mici de combustibil [8,24].

Obținerea hidrogenului pe cale electrochimică din soluții apoase, este una dintre metodele cele mai simple, dar și cele mai eficiente. Deși este un procedeu frecvent utilizat la nivel industrial, acesta prezintă un mare dezavantaj și anume consumul mare de energie electrică, fapt care influențează negativ prețul de cost al hidrogenului. Acesta este motivul continuării cercetărilor în vederea reducerii consumului de electricitate, utilizând catalizatori specifici. Singurii produși rezultați în urma electrolizei sunt hidrogenul și oxigenul, clasând această metodă în topul metodelor „curate”.

Mai trebuie menționat și faptul că, hidrogen de înaltă puritate se mai obține și în instalațiile industriale de electroliză a clorurii de sodiu, unde se urmărește obținerea hidroxidului de sodiu și a clorului. Rafinările reprezintă, de asemenea, o altă sursă de hidrogen, dar cantitatea mică de hidrogen produsă nu reușește să asigure în totalitate necesarul propriu pentru instalațiile de hidrotratare [12].

Se consideră că hidrogenul reprezintă una dintre alternativele energetice cele mai sigure pentru omenire și o posibilă soluție pentru asigurarea carburanților pentru traficul rutier și aerian. Sursele de hidrogen sunt inepuizabile, iar problemele tehnice nerezolvate privind producerea și stocarea acestuia la costuri rezonabile vor fi rezolvate în scurt timp, având în vedere programele de cercetare și dezvoltare susținute în acest domeniu de mare perspectivă pentru viitor [12].

Electrolizoarele folosite pentru electroliza apei sunt de diverse tipuri, funcție de natura electrolitului, tipul separatorului interpolar, capacitatea de producție și

8 Hidrogenul - vector energetic al viitorului - 1

altele. Unul dintre tipurile uzuale de reactor electrochimic este electrolizorul cu electrolit alcalin.

Electrolizoarele alcaline sunt fabricate pentru o gamă largă de aplicații, în special pentru industria hidrogenului care este în creștere rapidă. Marile industrii consumatoare de gaz sunt: industria de fabricare a semiconducătorilor, laboratoarele chimice, industria sticlei etc. [10,25].

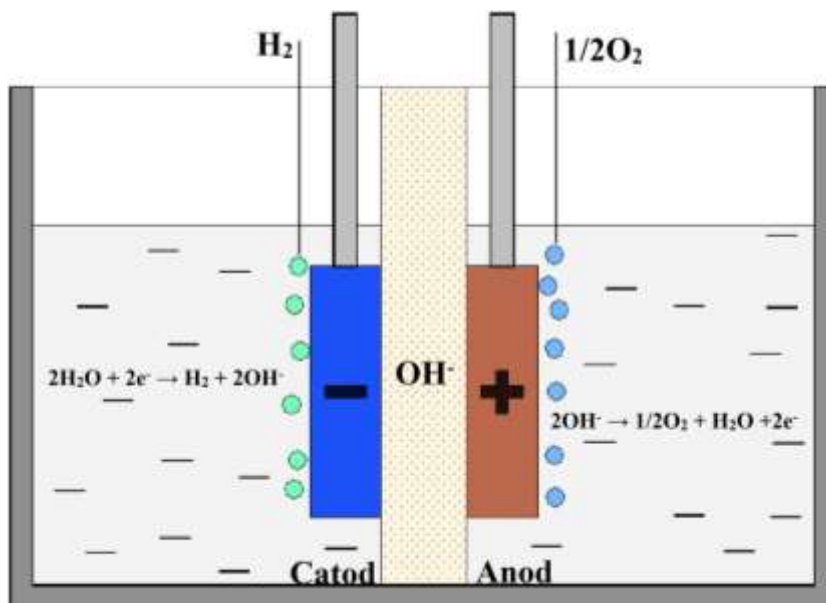


Fig.1.1. Reactor electrochimic de obținere a apei, în mediul alcalin.

Electroliza alcalină este cunoscută ca fiind procedeul de bază pentru reacția de disociere a apei. Primele instalații pentru electroliza apei grele au fost construite în Norvegia. În prezent există mai multe companii care se ocupă cu fabricarea electrolizoarelor alcaline. În figura 1.1 este redată schema unui reactor electrochimic de electroliză a apei, în mediul alcalin, prevăzut cu membrană schimbătoare de anioni [25].

În tabelul 1.1 sunt descrise caracteristicile principale pentru electrolizoare alcaline produse de Uralkhimmash. În cazul acestor electrolizoare, electrozii sunt confecționați din oțel profilat acoperit cu nichel iar diafragmele sunt confecționate din azbest [25].

Deși principiile electrolizei apei au fost descoperite la sfârșitul secolului al XIX, a durat aproximativ 100 de ani pentru ca electrolizoarele să fie dezvoltate la scară industrială în vederea producerii hidrogenului în țările în care energia hidroelectrică era ieftină și abundentă. La acea vreme, aplicații industriale vizau doar industria chimică. În 1902, mai mult de 400 de electrolizoare industriale au fost puse în funcțiune în întreaga lume. În 1927, compania norvegiană Electrolyzers Norsk Hydro a pus bazele primului electrolizor alcalin pentru sinteza amoniacului. În 1972 și 1978, a fost dezvoltat electrolizorul cu electrolit din oxizi solizi, acesta fiind momentul de început al electrolizei alcaline. În ultimele decenii, s-au descoperit noi aplicații ale hidrogenului ca vector energetic, de exemplu, în stocarea energiei obținută din surse regenerabile [25].

Tabelul 1.1. Caracteristici principale ale electrolizoarelor alcaline.

Parametri	Electrolizor				
	SEU-4M-10	SEU-3M-10	SEU-20	SEU-40	FV-250M
Presiune, MPa	1	1	1	1	0.1
Temperatura °C	80	85	85	90	85
Tensiune, V	70	78	100	200	180.4
Puritate H ₂ , %	99.0	99.0	99.7	99.7	99.5
Puritate O ₂ , %	98.0	98.0	99.5	99.5	98.5
Lungime, mm	1700	2050	2400	4100	7950
Lățime, mm	610	915	1060	1060	3640
Înălțime, mm	830	1080	1780	1785	6540
Greutate, kg	1290	3032	4720	7435	59420
Durata de viață, ani	10	10	10	10	10

Producția de hidrogen prin electroliză este potrivită pentru sistemele bazate pe energie regenerabilă (solară, eoliană, energia produsă de valuri) care nu sunt integrate în rețea. În astfel de cazuri, hidrogenul poate acumula energie chimică pentru a produce energie electrică și termică în perioadele de timp când sursele regenerabile nu produc electricitate. Electrolizoarele sunt, de asemenea, utilizate în diverse aplicații, cum ar fi instrumentele analitice (echipament pentru cromatograme de gaz), sisteme de corecție a reactoarelor nucleare, în metalurgie, unde se utilizează metale și aliaje de înaltă puritate, în producția de materiale de înaltă puritate pentru industria electronică [25].

Se poate afirma că există mai multe tipuri de tehnologii distincte de electroliză și implicit mai multe tipuri de electrolizoare. Electrolizoarele de obținere a hidrogenului au numeroase aplicații la scară mică, în timp ce la scară largă tind să fie aplicate împreună cu instalațiile hidro-electrice pentru generarea de hidrogen utilizat la sinteza amoniacului și îngrășămintelor chimice [12].

În ceea ce privește emisiile de dioxid de carbon, electroliza apei este diferită de alte tehnologii de obținere a hidrogenului. Acest fapt este relevant, având în vedere integrarea acestei tehnologii în sistemele de generare a electricității din surse regenerabile [26]. Această integrare trebuie să fie văzută în contextul general al eforturilor depuse de societatea modernă pentru a decarboniza sistemele de furnizare a electricității, lucru care va însemna printre altele, producerea hidrogenului cu emisii foarte scăzute de dioxid de carbon, sau cu emisii zero [12].

O clasificare a electrolizoarelor în funcție de cerințele actuale este următoarea: (i) electrolizoare la presiune joasă de generare a gazelor și (ii) electrolizoare la presiune ridicată. Un factor cheie al unui electrolizor este acela de a genera gaz la presiune ridicată cu un consum minim de electricitate, asta însemnând că este avantajoasă utilizarea unui electrolizor care are capacitatea de a reduce cerințele referitoare la compresia ulterioară a gazelor [12]. Implicațiile asupra emisiilor de dioxid de carbon de către sistemele electrolitice de obținere a hidrogenului au în vedere următoarele aspecte: tipul de combustibil utilizat pentru generarea electricității în cazul în care nu se utilizează o sursă de energie regenerabilă și amprenta de carbon a hidrogenului convențional sau a combustibilului fosil, care a fost înlocuit de către hidrogenul electrolitic. Însă atâta timp cât ponderea de electricitate generată în centralele termice cu cărbuni este ridicată, este evident că orice analiză va indica un rezultat negativ din punctul de vedere al protecției mediului, dar și al dezvoltării durabile [26-28].

R.J. Press *et al.* au clasificat electrolizoarele în funcție de tipul de electroliți folosiți [29]:

- Electrolizoare alcaline: soluția de electrolit utilizată este hidroxid de potasiu 25%;
- Electrolizoare cu membrană electrolit-polimer;
- Electrolizor cu oxid solid: în acest caz, materialele ceramice se utilizează atât ca electrolit, cât și ca membrană pentru separarea hidrogenului de oxigen;
- Electrolizor cu apă de mare: apa de mare, cea mai abundentă sursă de apă din natură, reprezintă mediul ideal pentru producerea de hidrogen prin electroliză. Totuși, deoarece conține un nivel ridicat de clorură de sodiu (NaCl), aproape toți anozii generează clor.
- Electrolizor pe bază de energie solară: energia solară (radiațiile solare), este folosită pentru a elimina nevoia de combustibili fosili. Radiația solară este colectată și convertită într-o formă mai utilă, de obicei sub formă de căldură sau electricitate și apoi este folosită pentru a alimenta un electrolizor.

1.2 Stocarea hidrogenului

Așa cum am precizat, stocarea hidrogenului prezintă o serie de probleme extrem de complicate. Stocarea hidrogenului sau a oricărui alt gaz se face printr-o metodă tradițională și anume în vase presurizate. Aceste vase sunt confecționate în special din oțel; recent, pentru aplicațiile din industria auto, acestea au început să fie confecționate din materiale compozite, avantajul acestora fiind faptul că sunt mult mai ușoare decât cele tradiționale, iar hidrogenul poate fi stocat la presiuni de 700 bar [30].

Există și metode neconvenționale de stocare a hidrogenului, dar acestea se află în imposibilitatea de a atinge obiectivele necesare referitoare la masă, volum, siguranță, costuri, durabilitate. De exemplu, depozitarea hidrogenului în rețele capilare subțiri de sticlă reprezintă o nouă metodă de stocare a hidrogenului. Aceasta asigură infuzia în condiții de siguranță, depozitarea și eliberarea controlată a hidrogenului sub o presiune de depozitare în interiorul capilarelor de peste 1200 bar. Un factor determinant al rezistenței la presiune a capilarelor din sticlă se referă la defecte de structură precum bule, caneluri sau crăpături. Avantajul acestora constă în faptul că sticla dispusă sub formă de capilar este mai puternică decât oțelul, și în același timp, prezintă o densitate mai mică [30].

Securitatea aprovizionării și stocarea hidrogenului are o importanță capitală; în momentul în care are loc o avarie într-un sistem de stocare, hidrogenul este foarte periculos și ar putea crea un mediu exploziv [30].

Există mai multe metode de stocare a hidrogenului [8]:

- Stocarea la presiune atmosferică în gazometre de capacitate mare în industria chimică;
- Stocarea la presiune atmosferică în gazometre de capacitate redusă în vederea utilizării acestuia de către familii sau comunități locale, care utilizează hidrogenul obținut din biomasă pentru nevoile gospodărești;
- Stocarea la presiune în recipiente metalice, care permite depozitarea unor cantități mici de hidrogen;
- Stocarea sub formă lichidă a hidrogenului în rezervoare criogenice la presiune atmosferică și temperatură de $-252,8^{\circ}\text{C}$; în acest caz, cantitatea de hidrogen lichid depozitată este mare, iar dezavantajul întâlnit este consumul ridicat de energie necesar pentru lichefierea hidrogenului;
- Stocarea în rețele sub formă de hidruri metalice.

1.2.1 Hidrogenul gazos comprimat (CGH₂)

Reprezintă metoda de depozitare cea mai ieftină și mai des utilizată, datorită simplității tehnice dar și rapidității de umplere și evacuare [31]. Deși este mai ușor de realizat, prezintă un mare dezavantaj: proprietățile energetice ale hidrogenului (cantitatea de energie disponibilă) sunt nesemnificative la presiuni sub 200-350 bar. În general, compresia hidrogenului se face aproximativ identic cu a gazului natural, materialele sunt aceleași, iar echipamentele sunt ușor de adaptat [30].

În cazul hidrogenului gazos, cantitatea de energie poate fi îmbunătățită prin stocarea acestuia la presiuni mai mari. Rezolvarea acestor probleme presupune îmbunătățirea designului, dar și înlocuirea materialelor, în vederea asigurării deplinei funcționări a rezervorului. În vederea creșterii eficienței, dar și reducerii costurilor de producție a hidrogenului la presiuni ridicate, este necesară o dezvoltare în continuare a acestei metode [32].

În ceea ce privește utilizarea hidrogenului la scară largă, siguranța reprezintă cea mai mare preocupare. Potențialele riscuri care apar în acest caz sunt explozia vaselor, scurgeri de gaze, creșterea temperaturii în procesul de umplere rapidă, și fragilizarea hidrogenului. În momentul de față, se fac cercetări cu privire la fragilizarea metalelor cu hidrogen la temperatura camerei, creșterea temperaturii în procesul de umplere rapidă și posibilele riscuri cum ar fi difuzia, deflagrația sau detonația în cazul scurgerii accidentale de hidrogen [31].

Procesul de umplere rapidă cu hidrogen la presiuni ridicate determină o creștere a temperaturii în interiorul vaselor datorită căldurii degajate în timpul comprimării, dar și efectului Joule-Thomson. În urma creșterii temperaturii, pot apărea probleme în ceea ce privește capacitatea materialelor plastice armate cu fibre de carbon, care cauzează o umplere insuficientă, ceea ce înseamnă că presiunea din interiorul vasului scade odată cu răcirea gazului. În vederea rezolvării acestei probleme, s-au făcut cercetări intense în domeniul care se ocupă cu producerea vaselor. Aceste cercetări au stabilit că maximul temperaturii atins în timpul procesului de umplere depinde de viteza de umplere, de presiunea inițială și de temperatura ambiantă. În prezent, presiunea maximă de alimentare cu hidrogen este, în principal de 35 MPa. Pentru a satisface cerința de vehicule alimentate cu hidrogen, ar trebui luate în considerare presiuni de până la 70 MPa, fapt care va duce la o creștere semnificativă a temperaturii în cazul umplerii rapide cu hidrogen. Datorită datelor experimentale insuficiente, este necesară o dezvoltare rapidă a unei metode pentru controlul temperaturii, cum ar fi optimizarea strategiei de umplere sau pre-răcirea, care ar putea asigura o temperatură de umplere de aproximativ 85°C [31].

1.2.2. Hidrogenul lichid (LH₂)

Este folosit în tehnologia spațială în calitate de combustibil de mai mulți ani. În ceea ce privește presiunea de depozitare, aceasta prezintă mai puține riscuri decât în cazul gazului comprimat, dar datorită faptului că hidrogenul se lichefiază la 20,25 K, vasele de depozitare necesită tehnici sofisticate de izolare [30].

Cantitatea de energie înmagazinată în hidrogen poate fi îmbunătățită prin stocarea acestuia în stare lichidă. Chiar și așa, problemele care apar în cazul depozitării LH₂ sunt multiple: fierberea hidrogenului, energia necesară pentru lichefierea hidrogenului, volumul, greutatea și prețul de cost al rezervorului. În sistemele criogenice de stocare a hidrogenului, există anumite mecanisme care

contribuie la pierderile din timpul fierberii: conversia orto-para, scurgeri de căldură (stratificare termică, supraîncărcare termică, izolație, conducție, radiație, răcire), mișcarea lichidului în interiorul vasului (sloshing). În general, aproximativ 30% din cantitatea de căldură provenită de la hidrogen este consumată în timpul procesului de lichefiere. Sunt necesare noi cercetări care pot reduce aceste cerințe de energie și, prin urmare, costul de lichefiere. Luând în considerare costul, eficiența, gama de vehicule dar și siguranța acestora, fierberea hidrogenului trebuie redusă sau eliminată [32]. Pierderile prin fierbere variază de la 0,06% pe zi, în cazul containerelor mari și 3% pe zi, în cazul celor mici. Aceste pierderi pot fi reduse prin izolare corespunzătoare [30]. Izolația este destul de importantă în cazul rezervoarelor pentru hidrogenul lichid, aceasta reducând sistemul gravimetric, dar și capacitatea volumetrică. Rezervoarele pentru hidrogen lichid pot stoca mai mult hidrogen într-un volum dat decât rezervoarele pentru hidrogen comprimat. Capacitatea volumetrică a hidrogenului lichid este de $0,070 \text{ kg L}^{-1}$, comparativ cu cea a hidrogenului comprimat care este de $0,030 \text{ kg L}^{-1}$ [32]. Sistemele de stocare criogenică combină de obicei diferite metode de izolare și anume izolarea în vid, scuturi de radiație de răcire a vaporilor și izolarea prin mai multe stratificări [30]. S-a demonstrat că rezervoarele pentru combustibil lichid se pot utiliza și în cazul vehiculelor pe bază de hidrogen. În prezent se studiază un concept de rezervor hibrid, care are rolul de a combina stocarea la presiune ridicată a gazelor dar și sub formă criogenică [32].

1.2.3. Stocarea hidrogenului sub formă solidă

Hidrogenul stocat într-un material aflat în stare solidă prezintă numeroase avantaje față de hidrogenul gazos comprimat sau de hidrogenul lichid, în ceea ce privește densitatea volumetrică, siguranța tehnologiei și resursele disponibile. Principalii parametri pentru stocarea hidrogenului sub formă solidă care stau la baza sistemului sunt densitățile gravimetrice și volumetrice. În plus, absorbția și degajarea hidrogenului ar trebui să fie reversibile, iar în cele din urmă, cantitatea de energie se referă la energia necesară producerii și stocării hidrogenului [33].

Una dintre cerințele tehnice definitive pentru parcurgerea a 500 km cu o mașină standard constă în stocarea a 5 kg H_2 , ceea ce înseamnă că doar hidrurile care prezintă cele mai mari capacități gravimetrice posibile, de stocare a hidrogenului sunt viabile pentru anumite aplicații comerciale în domeniul automobilelor. Mai mult decât atât, temperatura și presiunea în timpul funcționării trebuie să fie cuprinse în intervalul 20-358 K și 0-6 bar pentru a se potrivi cu condițiile de funcționare a pilei de combustibil. Alte cerințe importante sunt [33]:

- Temperatură scăzută de desorbție compatibilă cu cea dintr-o pilă de combustie PEM;
- CINETICĂ relativ rapidă pentru desorbția hidrogenului;
- Limitarea timpului de umplere la 5 minute;
- Stabilitatea ciclului;
- Densitatea scăzută a hidrurilor;
- Preț scăzut pentru hidruri.

Deși în ultimii ani s-a investigat un număr mare de compuși, nu s-a găsit niciun sistem capabil să îndeplinească toate cerințele, prin urmare s-a decis cercetarea altor probleme. Una dintre acestea este modificarea proprietăților materialelor cunoscute, prin substituție atomică, adăugarea de dopanți, utilizarea materialelor nanometrice în loc de materialele în vrac (s-a stabilit că nanostructurarea are rolul de a îmbunătăți proprietățile cinetice ale materialului) [33].

Cercetările curente se concentrează pe îndeplinirea obiectivelor capacităților volumetrică și gravimetrică, cerințelor cu privire la energia și temperatura necesară degajării hidrogenului, a ratei corespunzătoare de încărcare și descărcare a hidrogenului (cinetică bună), dar și înțelegerea mecanismului fundamental al reacției de hidrogenare/dehidrogenare. Materialele supuse cercetării pot fi împărțite în sisteme de stocare reversibile și ireversibile. Ambele pot fi considerate sisteme de stocare la bord, diferența făcând-o sistemul ireversibil care se regenerează în afara bordului [33].

Sistemele de stocare reversibile se referă la faptul că materialul poate fi reumplut cu hidrogen gazos la bordul vehiculului. Pentru stocarea hidrogenului se iau în considerare două mecanisme de bază [33]:

- Adsorbția fizică, care implică adsorbția hidrogenului molecular de către material;
- Chemosorbția (adsorbția chimică) care presupune disocierea moleculelor de hidrogen și ulterior legăturilor chimice ale atomilor de hidrogen prin integrarea în rețeaua unui metal, aliaj sau prin formarea unui compus chimic nou.

Sistemele de stocare ireversibile pot oferi opțiuni cu densități mari de energie, dar și o ușurință de utilizare, în special în cazul în care mediul de stocare este sub formă lichidă, care va permite minimizarea nevoii de modificare a infrastructurii și eliminarea containerelor mari, speciale. În acest caz, mediul utilizat trebuie eliminat din vehicul și regenerat cu hidrogen, fie în stația de alimentare, fie la o unitate de procesare centralizată, întrucât majoritatea reacțiilor sunt ireversibile. Prin urmare, tehnologiile regenerative de stocare a hidrogenului în afara bordului pot fi luate în considerare numai în cazul realizării unei reciclări eficiente a produselor secundare [33].

Spre deosebire de electricitate, hidrogenul poate fi stocat pe perioade lungi de timp, fără pierderi semnificative. Cele trei opțiuni principale de depozitare sunt: depozitarea sub formă comprimată, depozitarea criogenică și depozitarea sub formă solidă. Primele două modalități (comprimarea și criogenizarea) sunt disponibile din punct de vedere tehnic, în timp ce cea de-a treia (sub formă solidă) este încă subiect de cercetare.

După cum se poate observa, niciunul dintre sistemele curente de depozitare a hidrogenului nu îndeplinește condiția unui raport optim masă-volum și costuri reduse. O soluție promițătoare ar fi aceea de combinare a modurilor de stocare. De exemplu, un rezervor de lucru sub presiune moderată (200 bari) și temperatură scăzută (azot lichid) permite atingerea unei densități de stocare apropiat rezervorului la 700 bar, fără inconveniente tehnologice la o asemenea presiune. O mare provocare pentru generațiile viitoare de vehicule pe bază de hidrogen este dezvoltarea unor sisteme de stocare simple, cu forme ale rezervorului flexibile, care se pot adapta la spațiul disponibil în diferite structuri ale vehiculului [33].

1.3. Hidrogenul – combustibilul viitorului

Prețul benzinei variază substanțial de la o țară la alta, principalul motiv pentru aceste variații constând în diferențele mari în ceea ce privesc taxele și subvențiile aplicate benzinei [32,34].

Tehnologiile care stau la baza arderii benzinei sau motorinei în mașinile echipate cu motor cu ardere internă au fost dezvoltate și stabilite în secolul XX pentru a garanta mobilitatea individuală la costuri relative scăzute în vederea utilizării acestora la nivel mondial [32].

Printre cele mai importante avantaje oferite de aceste mașini se numără [32]:

- Simplitatea în ceea ce privește depozitarea și alimentarea cu benzină sau motorină;
- Cost redus pentru un sistem complet de stocare în vederea alimentării motorului;
- Gama mare de vehicule proiectate să meargă până la 1000 km fără a realimenta, ca urmare a densităților volumetrice și gravimetrice mari ale benzinei sau motorinei;
- Realimentarea se poate face ușor de către client, într-un timp scurt;
- Sistemele de propulsie și de depozitare au o fiabilitate și o durabilitate ridicată și pot fi utilizate de către client cu cheltuieli minore de întreținere și fără a avea restricții tehnice pe toată durata de viață a unei mașini.

Cu toate acestea, previziunile în ceea ce privește procesul de încălzire globală în secolul 21, conduc la necesitatea reducerii, la nivel mondial, a emisiilor de CO₂ și alte gaze de sera. Investigații recente cu privire la încălzirea globală estimează o creștere semnificativă a temperaturii medii la nivel mondial, la sfârșitul secolului 21, dacă nu se iau măsuri pentru reducerea drastică a gazelor de sera [32].

Combustibilii alternativi actuali și capacitatea lor de înlocuire a benzinei și motorinei se împart în diferite clase, iar caracteristica lor principal este că nu au la bază petrolul. Din punctul de vedere al automobilelor, al impactului asupra tehnologiei motopropulsoarelor și impactului referitor la stocarea energiei la bord, apare următoarea clasificare a combustibililor alternativi:

- Combustibili alternativi lichizi, în special hidrocarburi precum combustibilii sintetici sau combustibilii bio (bio-alcoolii, esterii metilici ai acizilor grași);
- Combustibili alternativi gazoși (hidrogen, gaze naturale);
- Electricitatea.

Cu excepția energiei electrice, hidrogenul este singurul vector energetic care se poate obține fără emisii de carbon, prin urmare, prezintă un mare potențial de reducere a emisiilor de CO₂, plecând de la premise că acesta este produs din surse regenerabile sau cu emisii scăzute de carbon. În prezent, hidrogenul este obținut în mare parte din surse de energie epuizabile. În viitor, atunci când producția mondială de petrol va scădea, acesta va fi obținut fie din cărbune, fie din surse de energie regenerabile (gazeificarea biomasei, electroliză sau energie solară) [32].

Motivele pentru care în momentul de față hidrogenul este considerat cea mai bună alternativă la combustibilii de bază (benzină sau motorină) pe termen scurt mediu sau lung, au fost arătate mai înainte. În primul, rând acesta poate fi obținut atât din surse de energie regenerabile, cât și din surse fosile, iar în al doilea rând, acesta poate fi utilizat atât la motoare cu ardere internă, cât și în pilele de combustie din dotarea automobilelor, fără a exista emisii de dioxid de carbon [35].

Comparativ cu benzina sau motorina, hidrogenul prezintă o densitate volumetrică de stocare mult mai mică. Cu toate acestea, performanța, costurile și cerințele de confort ale sistemului de stocare sunt puternic influențate de binecunoscutele proprietăți ale benzinei și motorinei, cu privire la tehnologia de stocare în mașinile actuale.

Luând în considerare noile tehnologii, pe baza celor afirmate de Departamentul de Energie din SUA (DOE), putem spune că pentru o bună

comercializare și o bună pătrundere pe piață a vehiculelor care folosesc ca și combustibil hidrogenul, trebuie îndeplinite următoarele aspecte [36]:

- Sistemele pentru stocarea hidrogenului de la bordul vehiculelor trebuie să asigure deplasarea acestora până la 300 de mile, aceasta implicând costurile, performanțele dar și îndeplinirea criteriilor de siguranță;
- Obținerea hidrogenului trebuie să fie eficientă și să se realizeze în condiții sigure, iar costul trebuie să fie redus pentru a putea fi comparată cu obținerea benzinei/motorinei și toate acestea trebuie să îndeplinească criteriile legate de protecția mediului;
- În cazul combinării pilelor de combustie cu motoare electrice, ca de exemplu un motopropulsor, costurile pentru sistemul de pile de combustie trebuie să fie reduse; și în acest caz trebuie să se țină cont de criteriile de performanță și durabilitate.

Problema majoră la dezvoltarea mașinilor care au la bază hidrogenul o reprezintă siguranța. Din punctul de vedere al clienților, aceste mașini ar trebui să fie cel puțin la fel de sigure ca mașinile obișnuite, fără a avea restricții în ceea ce privește performanța și operabilitatea [37].

În ceea ce privește potențialul de înlocuire pe termen lung, dar și capacitatea de a satisface nevoile clienților, doar hidrogenul este considerat a fi o alternativă durabilă la combustibilii cu emisii reduse de carbon pentru viitor [35].

Primele informații referitoare la motoarele cu ardere internă alimentate cu hidrogen datează de peste 100 de ani [38].

Capacitatea de "ardere curată" a acestor motoare alimentate cu hidrogen, dar și buna lor funcționare, se datorează caracteristicilor unice de combustie a hidrogenului, care permite o ardere în urma căreia rezultă o cantitate mică de NO_x , iar operațiunea de încărcare a motorului este redusă eficient. Temperatura ridicată de autoaprindere a hidrogenului (858 K) face ca acesta să fie cel mai potrivit combustibil pentru motoarele cu aprindere prin scânteie. În ciuda temperaturii ridicate de autoaprindere, energiile de aprindere a amestecului de hidrogen-aer sunt mult mai scăzute decât cele ale amestecurilor hidrocarburi-aer [39].

În cazul motoarelor cu ardere internă alimentate cu hidrogen, energia de aprindere a amestecului hidrogen-aer presupune limitarea efectului de aprindere prematură. În acest caz, aprinderea prematură este definită ca arderea apărută înaintea scânteii electrice și în general apare în punctele fierbinți de la suprafața de contact a motorului cum ar fi bujiile, supapele [39-41].

1.3.1. Motoarele cu ardere internă alimentate cu hidrogen

Acest tip de motoare prezintă următoarele avantaje [39,42]:

- Reducerea locală a poluării;
- Reducerea emisiilor de CO_2 la nivel global;
- Eficiență sporită în comparație cu motoarele cu combustie internă alimentate cu carburanți, sau curentul (energia electrică).

În plus față de aceste avantaje care sunt comune cu cele ale pilelor de combustie, mai sunt și [42]:

- Capacitatea de adaptabilitate a combustibilului;
- Nu au la bază materiale rare, ele putând fi fabricate în cantități mari și la prețuri acceptabile;
- Prezintă toleranță pentru impuritățile conținute în combustibil și permit utilizarea hidrogenului provenit din diferite surse, fără a fi nevoie de purificări suplimentare;

- Pot fi integrate ușor, cu posibilitatea de re tehnologizare.

Deși până în prezent dezvoltarea motoarelor cu ardere internă alimentate cu hidrogen a făcut progrese mari, rămân destul de multe subiecte legate de această temă care necesită investigații suplimentare.

1.3.2. Motoare hibride

La nivel mondial există probleme legate de securitatea aprovizionării cu energie, de conservarea mediului, de creșterea permanentă a economiei. Referitor la primul punct, eliminarea treptată a petrolului, devine un subiect tot mai controversat, datorită fluctuațiilor de preț ale acestuia, existând o mulțime de argumente legate de producția de petrol pe viitor [43].

Metoda hibridă este o metodă eficientă de economisire a energiei [44]. Mașina hibrid benzină-electric este o combinație între o mașină cu motor pe benzină și o mașină electrică. Hibridul reprezintă un compromis făcut pentru a înlătura anumite deficite și anume: creșterea semnificativă a numărului de kilometri la bordul mașinii și reducerea gazelor de eșapament la o mașină pe benzină, dar și depășirea deficiențelor întâlnite la un automobil electric [44-48].

Motorul unui astfel de autoturism hibrid constă dintr-un motor pe benzină, un rezervor de combustibil care reprezintă dispozitivul de stocare a energiei pentru motorul care funcționează pe benzină, un motor electric, un generator, un set de baterii care reprezintă dispozitivul de stocare a energiei pentru motorul electric și transmisia. Prin combinarea a două surse de energie (în serie sau în paralel), rezultă o creștere a eficienței și performanței vehiculului. Prin legarea în paralel, motorul cu gaz și motorul electric sunt conectate la transmisie, oferind puterea de propulsie. La legarea în serie, prin contrast, motorul cu gaz se transformă în generator care poate încărca bateriile sau alimenta motorul electric care conduce transmisia [43].

Motoarele hibride reprezintă una din cele mai promițătoare tehnologii care răspunde preocupărilor cu privire la aspecte legate de energia utilizată la nivel mondial. Primul vehicul hibrid a fost produs de Toyota în 1997 (Prius). A doua generație Prius a fost lansată în 2003, aceasta realizând o economie de combustibil dar și o performanțe superioare. Din acel moment, numărul de vehicule hibride a cunoscut o creștere rapidă [43].

1.3.3. Motoare cu pile de combustie

Pilele de combustie reprezintă o tehnologie destul de importantă pentru economia hidrogenului, în special pentru propulsia vehiculului electric și, prin urmare, sunt intens investigate și dezvoltate în multe țări. Pila de combustie este un dispozitiv electrochimic care convertește energia chimică în energie electrică, din acest punct de vedere ea seamănă cu o baterie, cu diferența că într-o baterie toate substanțele chimice necesare funcționării sale sunt limitate în mod normal la un recipient închis, astfel capacitatea unei baterii măsurată în $A \cdot h^{-1}$ este determinată de cantitatea de substanțe chimice pe care le deține. Într-o pilă de combustie, substanțele chimice sunt alimentate din rezervoare externe, astfel încât capacitatea dispozitivului este limitată doar de reactanții disponibili pentru aprovizionare [49-53].

Construcția unei pile de combustie cu o putere redusă de energie este remarcabil de simplă și ieftină, putându-se realiza în orice laborator de știință. Dificultatea constă în proiectarea și dezvoltarea unui sistem de mare putere, la un cost acceptabil cu durată de viață mare [49].

Caracteristicile de combustie ale hidrogenului în motoarele cu ardere internă sunt destul de diferite de cele ale combustibililor lichizi convenționali, acest lucru

ducând la modificări în proiectarea motoarelor. În general motoarele cu hidrogen au tendința de aprindere prematură, care poate avea efecte inverse, fenomen care poate fi atribuit vitezei scăzute a energiei de aprindere și flăcării mari produse de hidrogen, comparativ cu benzina. În 1930, inginerul german Rudolf Erren a arătat că aceste defecțiuni pot fi depășite prin alimentarea cu hidrogen la o presiune puțin mai mare, direct în camera de ardere, decât prin introducerea acestuia împreună cu amestecul combustibil-aer prin carburator [49].

Aceste mașini vor fi în continuare produse la prețuri foarte ridicate în comparație cu cele prevăzute cu sisteme convenționale de propulsie. Cu toate acestea, divizarea costurilor pe baza volumului producției se presupune a fi într-un domeniu accesibil și, de asemenea, performanța și fiabilitatea acestor motoare vor trebui să fie competitive cu cele ale motoarelor cu ardere convențională [54].

Tendința constructorilor de automobile din ultimul deceniu al secolului XX de a înlocui motoarele cu ardere internă cu pilele de combustie pe bază de hidrogen, împreună cu estimările destul de optimiste din cadrul industriei auto cu privire la intervalul de timp în care această schimbare ar putea avea loc, au dus la investiții masive în domeniul de cercetare al pilelor de combustie și a generat un entuziasm politic considerabil. Au fost lansate inițiative guvernamentale de amploare cum ar fi "Hydrogen Highway" în California în care a fost implicat și Ministerul japonez de Economie, Comerț și Industrie și s-a plănuțit producerea a 50.000 de vehicule cu pile de combustie funcționale până în 2010. De asemenea, investiții mari s-au făcut și în Europa, atât în domeniile de cercetare a posibilității utilizării hidrogenului ca o alternativă la combustibilii actuali benzina și motorina, cât și în dezvoltarea infrastructurii necesară implementării noii tehnologii [53].

CAPITOLUL 2. Reacția catodică de degajare a hidrogenului

2.1. Aspecte tehnologice

Utilizarea hidrogenului ca vector energetic a devenit extrem de importantă în ultimele două decenii, acest lucru datorându-se creșterii prețului energiei, preocupărilor legate de încălzirea globală și schimbărilor climatice, care sunt puse pe seama emisiilor de CO₂ provocate de om și asociate cu utilizarea combustibililor fosili, în special a cărbunelui. În ciuda interesului ridicat cu privire la hidrogen ca vector energetic, principalele utilizări ale acestuia continuă să fie în industria petrolului, la obținerea amoniacului, a metanolului, precum și la purificarea metalelor. În prezent, tehnologiile care domină obținerea hidrogenului sunt: reformarea gazului natural, gazeificarea cărbunelui, dar și gazeificarea și reformarea uleiurilor minerale [55-62].

Se poate afirma că fenomenul de producere a energiei din hidrogen este destul de interesant din moment ce acesta poate rezolva problemele care țin atât de epuizarea combustibililor fosili, cât și de problemele legate de mediu; în plus, hidrogenul joacă un rol important în multe aplicații, cum ar fi pilele de combustie [63-68]. Acesta este motivul pentru care cercetările au fost orientate spre obținerea hidrogenului prin electroliza apei [53,69-76].

Cu toate că metoda de obținere a hidrogenului prin electroliza apei este cunoscută de peste 200 de ani, aceasta continuă să aibă o pondere scăzută în producția mondială. Comparativ cu celelalte metode de obținere, hidrogenul obținut prin electroliză prezintă o puritate de 99,9%, ideal pentru unele procese, cum ar fi fabricarea componentelor electronice, monitorizări meteorologice sau răcirea generatoarelor în centralele electrice. Într-un sistem energetic conceptual, care implică producerea, conversia, stocarea și utilizarea în comunități restrânse, electroliza apei poate juca un rol important [55,63,77].

2.2. Aspecte termodinamice

În condiții standard (298 K, 1 bar), reacția de disociere a apei este dată de ecuația [25]:



Presupunând că reacția chimică, în condiții izoterme, este reversibilă, atunci:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (2.2)$$

unde: $\Delta G(T)$ reprezintă entalpia, exprimată în kJ mol^{-1} , $\Delta H(T)$ – suma totală a energiilor, care trebuie furnizate celei de electroliză în vederea disocierii apei, T – temperatura termodinamică, în K, $\Delta S(T)$ – entropia, în $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

2.3. Cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului 19

În condiții standard (25 °C), $\Delta G^0 = 237,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2,94 kWh N⁻¹ m⁻³ H₂), $\Delta H^0 = 285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ (3,54 kWh N⁻¹ m⁻³ H₂), $\Delta S^0 = 163,09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

În cazul electrolizei vaporilor de apă ecuația globală se scrie sub forma [25]:



Pentru electroliza vaporilor de apă, $\Delta G^0 = 228,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2,84 kWh N⁻¹ m⁻³ H₂), $\Delta H^0 = 241,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ (3,00 kWh N⁻¹ m⁻³ H₂), $\Delta S^0 = 44,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Diferența entalpiilor între reacțiile (2.1) și (2.2) reprezintă entalpia de vaporizare.

Lucrul electric necesar pentru electroliza unui mol de apă, în condiții standard, este [25]:

$$\Delta G_T^0 = nFE^0 \quad (2.4)$$

unde: E^0 reprezintă potențialul standard, V.

2.3. Cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului

Reacția catodică de degajare a hidrogenului este una dintre cele mai frecvente reacții electrochimice fiind prezentă în toate procesele de electroliză în mediu apos. Este reacția principală în producerea hidrogenului pe cale electrolitică, reacția auxiliară în producția numeroaselor substanțe care se formează la anod, cum ar fi clorul, și reacția secundară în multe procese catodice, în special în hidrometalurgie. Reacția inversă, care este ionizarea anodică a hidrogenului molecular, se utilizează în baterii și pile de combustie [78].

În vederea disocierii apei în hidrogen și oxigen, celulei de electroliză i se aplică o tensiune E , semnificativ mai mare decât tensiunea termodinamică, pentru a permite trecerea curentului. Principalii factori care influențează trecerea curentului prin celula de electroliză sunt: suprapotențialele de transfer de sarcină atât la interfața anod – soluție de electrolit, cât și la interfața catod – soluție de electrolit și rezistența electrică a electrolitului. În timpul electrolizei, suprapotențialul anodic (η_a) apare datorită transferului de sarcină asociat reacției de degajare a oxigenului, iar suprapotențialul catodic (η_c) se datorează transferului de sarcină asociat reacției de degajare a hidrogenului. Conform teoriei Butler-Volmer atât suprapotențialul anodic, cât și cel catodic sunt funcție de densitatea de curent [77].

La o densitate de curent i , tensiunea $U(i)$ este dată de relația [25]:

$$U(i) = E + \eta_c(i) + \eta_a(i) + IR_{el}(i) \quad (2.5)$$

unde: I reprezintă curentul exprimat în A, iar R_{el} rezistența electrică a soluției de electrolit, Ω .

Atunci când există limitări în ceea ce privește transportul de masă valorile suprapotențialului anodic, respectiv catodic, sunt dependente de densitatea de curent, conform ecuației Tafel [79]:

$$\eta = a + b \cdot \ln i \quad (2.6)$$

20 Reacția catodică de degajare a hidrogenului - 2

unde: $a = RT / (\alpha \cdot n \cdot F) \ln i_0$, iar $b = 2,303 \times RT / (\alpha \cdot n \cdot F)$, α este coeficientul de transfer ($\alpha \approx 0,5$).

Din relația (2.6) se poate observa că odată cu creșterea temperaturii de lucru, valoarea suprapotențialului scade. Prin urmare, atunci când temperatura din interiorul celulei de electroliză crește, necesarul de energie electrică scade, cauzele fiind scăderea entalpiei libere ΔG și intensificarea procesului cinetic. Cu toate acestea, suprapotențialul de transfer de sarcină crește odată cu creșterea densității de curent. În cazul electrolizei, eficiența procesului la o densitate de curent i , temperatură T și o tensiune $U(T, i)$, poate fi descrisă astfel [25]:

$$\eta_{\Delta H}(T, i) = \frac{n F E_{TN}(T, i)}{n F U(T, i)} = \frac{E_{TN}(T, i)}{U(T, i)} \quad (2.7)$$

În literatura de specialitate, consumul de energie, exprimat atât în unități de masă (kWh kg^{-1}) cât și în unități de volum ($\text{kWh N}^{-1} \text{m}^{-3}$) este frecvent folosit pentru a compara eficiența diferitelor electrolizoare. O altă caracteristică importantă a electrolizoarelor este randamentul de curent. Acesta este definit ca fiind raportul dintre volumul de gaz produs într-un interval de timp dat și volumul teoretic, conform legii lui Faraday [25]:

$$\eta_F = \frac{V_r}{V_t} \quad (2.8)$$

De obicei $\eta_F \approx 1$, dar există cazuri când se obțin valori mai mici decât 1. Există mai multe motive pentru astfel de abateri, în principal: energia consumată pentru electroliza impurităților prezente în soluția de electrolit, recombinarea spontană a produșilor de reacție care nu sunt separați în mod corespunzător în timpul operației ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, în cazul electrolizei apei). În reactoarele cu electrolit alcalin și în cele cu membrană schimbătoare de ioni, eficiența globală a celulelor de electroliză este cuprinsă în intervalul 75–85%. În cazul electrolizoarelor cu oxizi solizi, la temperaturi ridicate, eficiența este și mai mare, lucru care conduce la intensificarea vitezei de reacție în cazul transferului de sarcină și la o conductivitate excelentă a electrolitului. În general, eficiența centralelor termice este mai mică de 50%, și prin urmare, randamentul total al procesului de obținere a hidrogenului este de aproximativ 40% [25].

În mediul acid, descărcarea ionului de hidrogen (în realitate a ionului de hidroniu) cu degajare de hidrogen molecular, are loc în conformitate cu reacția de electrod [79]:



iar expresia potențialului de echilibru este:

$$E_e = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} \quad (2.10)$$

unde, $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$ este convențional egal cu 0, dacă presiunea este egală cu 10^5 Nm^{-2} (1 atm) și a_{H^+} egal cu unitatea.

În soluții neutre sau alcaline, concentrația ionilor de hidrogen este redusă, iar viteza de disociere a moleculelor de apă nu este suficient de rapidă. De fapt, în cazul soluțiilor alcaline sau neutre, degajarea hidrogenului are loc direct prin disocierea moleculelor de apă [79]:



În acest caz, expresia potențialului de echilibru este:

$$E_e = E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HO}^-} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (2.12)$$

unde: $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ este potențialul normal standard al reacției de electrod, care este egal cu -0.828 V, la 25°C și la o presiune de 1 atm.

Atât expresia potențialului de echilibru corespunzătoare mediului acid, cât și cea corespunzătoare mediului alcalin, pot fi folosite în orice domeniu de pH.

Este importantă cunoașterea valorii suprapotențialului de degajare a hidrogenului, precum și diverși factori care o influențează. Astfel, la unele procese care au ca rezultat degajarea hidrogenului gazos, se constată apariția unui suprapotențial mult mai mare decât pentru alte procese de electronare. De exemplu, în cazul unui catod de mercur imersat într-o soluție de HCl 1 mol L^{-1} , la o densitate de curent de 1 A m^{-2} , potențialul de degajare a hidrogenului este cu 0.94 V mai negativ decât valoarea lui la echilibru. De aceea, în cazul anumitor procese de electroliză, suprapotențialul hidrogenului este de dorit să aibă o valoare cât mai mare (în cazul electrolizei clorurii de alcaline cu catod de mercur). Există însă cazuri, cum este electroliza apei pentru obținerea hidrogenului, când este de dorit ca suprapotențialul să fie mai mic, pentru a se reduce cât mai mult consumul de energie electrică [25].

2.3.1. Mecanismul degajării catodice a hidrogenului

S-a constatat că acest proces constă dintr-un număr de etape consecutive, ceea ce dovedește că mecanismul de degajare a hidrogenului este destul de complicat. În procesul global de degajare catodică a hidrogenului se pot distinge următoarele etape [79]:

1. transportul ionului H_3O^+ din soluție spre suprafața electrodului, prin migrare, difuzie și/sau convecție;
2. deshidratarea ionului hidroniu până la H^+ ;
3. etapa de transfer a electronului la ionul de hidrogen;
4. unirea a doi atomi de hidrogen cu formarea unei molecule de hidrogen;
5. degajarea hidrogenului de pe suprafața catodului.

În general, oricare din etapele prezentate mai sus ar putea fi etapa determinantă la apariția suprapotențialului. În cazul suprapotențialului de transport (1), se poate deduce, pe de o parte posibilitatea de a-l exprima prin relații cantitative și de a fi calculat, iar pe de altă parte, posibilitatea de a fi diminuat. Această etapă devine semnificativă în anumite condiții: soluții diluate și densități de curent foarte mari, când apare un curent limită, datorită faptului că etapa lentă este

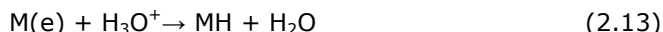
22 Reacția catodică de degajare a hidrogenului - 2

transportul ionilor de hidrogen. Totuși, din valorile calculate, nu poate fi explicat suprapotențialul mare la degajarea hidrogenului. Pentru cea de-a doua etapă (deshidratarea ionului de hidroniu) se pun în joc energii care pot fi calculate și care comparate cu valorile experimentale mari ale suprapotențialului (atunci când se elimină suprapotențialul de transport), nu pot explica diferența. Dacă se consideră etapa de transfer (3) ca etapă lentă a procesului, atunci sunt valabile considerațiile stabilite în legătură cu suprapotențialul de transfer de sarcină, obținându-se relații de tip Butler-Volmer între densitatea de curent și potențial. Mai mult, experimental se pune în evidență și o puternică influență a naturii materialului catodic asupra suprapotențialului la degajarea hidrogenului [79].

Dacă se ia în considerare reacția de dimerizare a atomilor de hidrogen, ca fiind etapă lentă a procesului, aceasta se datorează faptului că natura metalului din care este confecționat electrodul, modifică suprapotențialul la degajarea hidrogenului prin efectul catalitic al acestor asupra reacției de dimerizare. Oricât de mare ar fi influența naturii electrodului, nici aceasta nu dă informații satisfăcătoare și complete în desfășurarea procesului. Acesta este motivul pentru care o implicare în anumite proporții a etapelor 3, 4 și 5 sau numai a uneia, pare cea mai plauzibilă explicație referitoare la apariția suprapotențialului dar și a valorilor mari ale acestuia, în cazul degajării catodice a hidrogenului [79].

Având în vedere faptul că donorul de electroni este metalul, adică catodul pe care are loc procesul, reacțiile (2.9) și (2.11) mai pot fi scrise astfel:

În mediul acid:



În mediul alcalin:



O astfel de etapă de reacție cu formarea atomului de hidrogen adsorbit pe metalul catodului, a fost concepută de către Volmer și a servit ca o etapă tipică la fundamentarea teoriei transferului de sarcină [80].

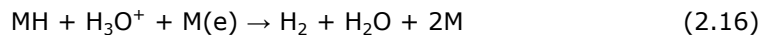
În vederea degajării hidrogenului gazos, este necesară unirea a doi atomi de hidrogen. Pentru desfășurarea etapei ce continuă un proces exprimat prin reacția (2.13) sau (2.14), Tafel a introdus așa numitul stadiu de desorbție chimică cunoscut și sub numele de recombinare catalitică, sau recombinare Tafel. Etapa Tafel poate fi scrisă astfel:



Reacția se desfășoară ca și cum atomii de hidrogen ar difuza printre moleculele și ionii adsorbiți pe suprafața metalului, ca apoi să se combine, formând molecula de hidrogen care se desoarbe. Susținerea ipotezei că aceasta ar fi etapa lentă în desfășurarea procesului global de degajare a hidrogenului a avut ca sprijin corelarea valorilor experimentale ale suprapotențialului pe diverse metale cu activitatea catalitică a acestora, manifestată asupra reacției (2.15). Etapa de unire a atomilor de hidrogen ca etapă lentă ar putea apărea în cazul metalelor cu activitate catalitică mică pentru această reacție, pe care s-a constatat un suprapotențial mare. Aceasta este însă o reacție pur chimică și i-ar corespunde un suprapotențial de reacție [79].

2.3. Cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului 23

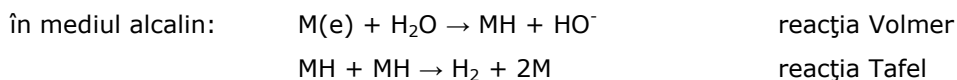
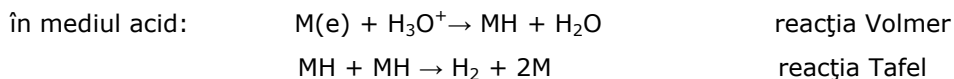
Un alt mod de desfășurare a procesului de electrod a fost propus de Heyrovsky. Spre deosebire de modelul Tafel, în acest caz după etapa Volmer de electronare, reacțiile (2.13) și (2.14), ar avea loc o reacție de transfer, care s-ar petrece concomitent cu cea de unire a atomilor de hidrogen. Acest proces de unire are loc numai pe porțiuni ale catodului deja acoperite cu atomi de hidrogen, acoperire care s-a desfășurat anterior după un mecanism Volmer [79]:



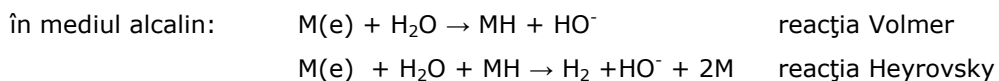
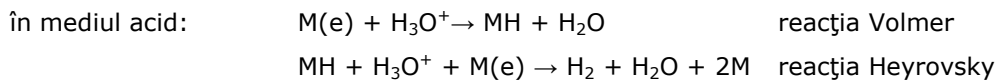
Această reacție este cunoscută sub numele de desorbție electrodică sau electrochimică.

Pe baza celor prezentate mai sus, se poate observa complexitatea desfășurării etapelor 3, 4 și 5 în procesul global de electronare a ionului de hidrogen și a degajării hidrogenului gazos. Dintre mecanismele propuse, au fost luate în considerare următoarele [81-89]:

- Descărcarea ionilor de hidrogen urmată de o desorbție chimică (mecanismul Volmer-Tafel):



- Descărcarea ionilor de hidrogen precedată de o desorbție electrodică (mecanismul Volmer-Heyrovsky):



În ceea ce privește etapa determinantă de viteză, se poate spune că în cadrul fiecărei variante, oricare dintre cele două etape consecutive poate deveni etapa lentă, cu rolul de a determina viteza procesului global și deci să fie cauza apariției unui suprapotențial. De asemenea, în funcție de condițiile de desfășurare, se poate lua în considerare un singur mecanism dintre cele două.

În vederea determinării mecanismului probabil de degajare a hidrogenului este necesară alegerea uneia dintre etape, ca fiind etapă determinantă. Pe baza acestei presupuneri, se poate deduce relația dependenței suprapotențialului de densitatea de curent, se calculează parametrii i_0 , $1-\alpha$ și se compară cu valorile obținute experimental.

Dacă se presupune inițial că reacția Volmer este etapa lentă, care este o reacție tipică de transfer, comună ambelor mecanisme, se poate aplica relația Butler-Volmer cu unele corecții. Trebuie să se țină cont că reacția de electronare se desfășoară conform mecanismului doar pe porțiunile suprafeței conductorului

24 Reacția catodică de degajare a hidrogenului - 2

electronic neacoperite cu hidrogen atomic. Atunci suprafața reală a electrodului, pe care decurge reacția de transfer, reprezintă doar o porțiune din cea totală și anume $1-\theta$, unde θ reprezintă gradul de acoperire ($0 < \theta < 1$). În acest caz, concentrația hidrogenului adsorbit pe suprafața electrodului va fi proporțională cu θ . Prin urmare, suprafața pe care va avea loc procesul catodic corespunzător și valoarea curentului parțial catodic, va fi proporțională cu $1-\theta$, adică cu partea neacoperită a electrodului [79].

Reacția Butler-Volmer pentru acest caz devine [90]:

$$i = k_+ \cdot \theta [H^+] \cdot \exp\left(\frac{aFE}{RT}\right) - k_- \cdot (1-\theta) [H^+] \cdot \exp\left[-\frac{(1-a)FE}{RT}\right] \quad (2.17)$$

dacă $i_o = i_a = i_c$ (la echilibru), atunci:

$$i_o = k_+ \cdot \theta_o [H] \cdot \exp\left(\frac{aFE_e}{RT}\right) = k_- \cdot (1-\theta_o) [H^+] \cdot \exp\left[-\frac{(1-a)FE_e}{RT}\right] \quad (2.18)$$

Dacă se împart termenii din relația (2.17) cu termenii corespunzători curentului de schimb i_o din relația (2.18) și se înlocuiește $\eta = E - E_e$, se obține relația:

$$i = i_o \left\{ \frac{\theta}{\theta_o} \exp\left(\frac{aF\eta}{RT}\right) - \frac{1-\theta}{1-\theta_o} \exp\left[-\frac{(1-a)F\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.19)$$

unde θ_o reprezintă gradul de acoperire la echilibru.

Pentru cazul în care $\eta \gg RT/(1-a)F$, iar electrodul este polarizat catodic, curentul parțial anodic poate fi neglijat în raport cu cel catodic și se obține relația de tip Tafel:

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-a)F} \lg i_o - 2.303 \frac{RT}{(1-a)F} \lg |i| \quad (2.20)$$

$$\eta = a + b \lg |i| \quad (2.21)$$

Dacă $1-a=0,5$ așa cum este cazul multor reacții catodice și ținând cont de valorile constantelor R ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) și F (96485 C mol^{-1}), din relația lui Tafel, se obține valoarea de $-0,118 \text{ V}$ pentru panta b (valoarea pantei se poate determina și experimental din dreptele Tafel).

În multe cazuri, concordanța între valorile experimentale ale lui b și cele deduse teoretic, arată că uneori etapa Volmer poate fi considerată drept etapă lentă în desfășurarea reacției.

Dacă se presupune o altă extremă, și anume cazul în care viteza globală a procesului de degajare catodică a hidrogenului să fie controlată de viteza mică a procesului de dimerizare a atomilor de hidrogen, după un mecanism Tafel, potențialul electrodului polarizat pentru o stare staționară, se poate scrie ca funcție de concentrația acceptorului și donorului de electron aflați la suprafața lui [90]:

2.3. Cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului 25

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} \quad (2.22)$$

La curent exterior nul, adică în condiții de echilibru, potențialul aceluiași electrod se scrie:

$$E_e = \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (2.23)$$

de unde rezultă:

$$\eta = E - E_e = -\frac{RT}{F} \ln [H] \quad (2.24)$$

$$[H] = \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad (2.25)$$

Dar reacția Tafel este una pur chimică, de ordinul doi, a cărei viteză e dată de relația:

$$\frac{d[H]}{dt} = K[H]^2 \quad (2.26)$$

Dacă se face referire la unitatea de suprafață și dacă se asociază variației concentrației sarcinile corespunzătoare prin modificarea lui K , viteza de reacție va deveni densitate de curent catodic:

$$i_c = K'[H]^2 \quad (2.27)$$

Prin înlocuirea valorii lui $[H]$ din relația (2.25) în relația (2.27) și apoi logaritmand, se obține:

$$i_c = H' \exp\left(-\frac{2F\eta}{RT}\right) \quad (2.28)$$

$$\ln i_c = \ln |K'| - \frac{2F\eta}{RT} \quad (2.29)$$

adică:

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln |K'| - \frac{RT}{2F} \ln |i_c| = a - b \log |i_c| \quad (2.30)$$

Din relația (2.30) se pot desprinde cel puțin două aspecte importante. În primul rând, se observă că ar trebui ca $(1-a)$ să fie egal cu 2, ceea ce nu are sens, dat fiind definiția coeficientului a ($0 < a < 1$).

În al doilea rând, dacă se va calcula valoarea constantei b cu relația (2.30), la 25°C se va obține valoarea 0,0296 V.

Dacă s-ar ține cont doar de aceste observații, ar trebui respinsă complet etapa Tafel ca etapă posibil determinantă de viteză. Pentru a lua în considerare

faptul că această etapă este o etapă ce contribuie de la caz la caz, mai mult sau mai puțin, la determinarea suprapotențialului de degajare a hidrogenului, sunt prezentate două argumente: primul argument se referă la faptul că ordinea în care crește suprapotențialul de degajare a hidrogenului, pe diferite metale (Pt, Pd, W, Fe, Ag, Cu, Pb, Hg), coincide cu scăderea acțiunii catalitice a metalelor asupra reacției $H + H \rightarrow H_2$. Dar conform acestui argument, acolo unde reacția de unire a atomilor de hidrogen ar fi catalizată după un mecanism Tafel (chimic) și se petrece cu viteză mare, etapa lentă ar trebui să fie etapa Volmer. Cel de-al doilea argument este necesitatea explicării unei participări într-o proporție oarecare și a unei reacții de tip Tafel la stabilirea suprapotențialului, aceasta însemnând că în unele cazuri viteza procesului de electronare este sensibil egală cu viteza procesului de unire a atomilor de hidrogen [79,90].

Luând în considerare ca etapă determinantă de viteză o etapă de tip Heyrovsky, atunci viteza procesului va trebui să depindă de concentrația ionilor de hidrogen $[H^+]$ și de gradul de acoperire θ , deoarece conform acestui mecanism, electronarea ionului de hidrogen are loc numai pe porțiunile suprafeței deja acoperite cu hidrogen. Fiind vorba despre o reacție de transfer, viteza procesului ar fi dată de o relație Butler-Volmer, care pentru mediul acid va fi [91]:

$$i = k_+ \cdot [H_2] \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_H FE}{RT}\right) - k_- \cdot [H^+] \cdot \theta \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_H) FE}{RT}\right] \quad (2.31)$$

iar pentru mediul alcalin:

$$i = k_+ \cdot [H_2] \cdot [OH^-] \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_H FE}{RT}\right) - k_- \cdot [H_2O] \cdot \theta \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_H) FE}{RT}\right] \quad (2.32)$$

Se poate observa asemănarea cu relația (2.17), cu deosebirea că de data aceasta locul coeficientului θ și respectiv $1 - \theta$ este schimbat în expresia curenților parțiali, așa cum rezultă din mecanismele celor două reacții. Dacă se scriu relații analoge pentru situația de echilibru și raționând ca în cazul relațiilor (2.19) și (2.20) pentru $\theta = \theta_0$, după logaritmare și aranjarea termenilor se obține o relație identică cu relația (2.20), lucru care atrage după sine aceleași comentarii ca și cele referitoare la aceasta.

Concluzia care se poate desprinde din cercetarea separată a celor trei etape posibile a fi determinante de viteză, răspunzătoare pentru apariția suprapotențialului, este că, independent niciun argument nu duce la relații care să coincidă în toate cazurile cu determinările experimentale. O problemă la fel de dificilă este cea a găsirii mecanismului cel mai probabil în fiecare caz în parte. Acest lucru devine posibil prin utilizarea unor indicații suplimentare și prin urmărirea influenței diversilor factori asupra valorii potențialului.

În acest scop este interesant de determinat valoarea curentului de schimb i_0 , pentru reacția globală ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), deoarece se obține o imagine asupra vitezei de reacție în starea de echilibru. În cazul catalizatorilor slabi (Hg, Pb, etc.), curentul de schimb este foarte mic, de ordinul 10^{-9} A m^{-2} . Acesta este un prim criteriu dar nu suficient, pentru a presupune determinantă o etapă sau alta. De exemplu în cazul mercurului sau plumbului, în funcție de valoarea lui i_0 se poate presupune că etapa cu viteza cea mai mică ar putea fi o reacție de tip Tafel, în timp ce în cazul platinei alte etape sunt determinante de viteză [79].

Informații asemănătoare cu cele furnizate prin determinarea lui i_0 , se obțin prin calcularea coeficientului de transfer $1-\alpha$. Determinarea acestuia se poate face ușor din valoarea pantei Tafel, iar prin compararea cu valoarea calculată oferă o imagine asupra preciziei mecanismului propus. Din acest motiv vor fi necesare date experimentale suplimentare asupra reacției globale. În mediul acid, mecanismele cele mai probabile pe diverse metale sunt [79]:

- Volmer-Tafel- etapa lentă fiind reacția Tafel, (în cazul metalelor ca Pt sau Rh);
- Volmer-Heyrovsky- etapa lentă fiind reacția Heyrovsky, (Ni, Au, Cu);
- Volmer-Heyrovsky-etapa lentă fiind reacția Volmer, (Hg, Pb, Cd).

Metalele nobile, cum sunt platina, aurul sau argintul au fost utilizate la scară largă ca și substraturi pentru electrozi. Electrozii confecționați din metale nobile pot oferi o cinetică de transfer de electroni favorabilă. Datorită suprapotențialului scăzut al hidrogenului, intervalul de potențial catodic al acestor electrozi este limitat. Cu toate acestea, formarea oxizilor superficiali la suprafața electrodului, sau a straturilor de hidrogen adsorbit poate afecta puternic cinetica reacției de electrod [92].

Metalele aflate în grupa platinei prezintă cel mai mic suprapotențial de degajare a hidrogenului. Adsorbția hidrogenului atomic pe suprafața acestor metale are loc la concentrații considerabile; proprietățile termodinamice și cele cinetice putând fi studiate la valori ale potențialelor aflate în apropierea valorii potențialului reversibil al hidrogenului. Pe lângă posibilitatea de a studia atât procesul catodic de reducere cât și procesul anodic de ionizare a hidrogenului molecular, acest lucru a permis strângerea unor dovezi experimentale substanțiale referitoare la acțiunea factorilor care influențează adsorbția, în special în cazul electrodului de platină. Proprietățile electrochimice ale electrodului de platină depind în foarte mare măsură de pre-tratamentul aplicat, dar și de starea suprafeței sale [93]. Au fost realizați, de asemenea, catozi electroactivi pe bază de metale platinice prin depunerea unor pelicule subțiri pe metale comune, astfel încât costurile legate de fabricarea catozilor pentru electroliza apei au fost reduse substanțial [71,94-97]. Au fost realizați și catalizatori bifuncționali, care stimulează atât transferul de sarcină, cât și procesul de recombinare chimică sau electrochimică, iar scheletarea unor metale nenobile, cum este Ni, a condus de asemenea la obținerea unor materiale electrodice promițătoare [68,81,98-104].

2.4. Stadiul actual al cercetărilor

Reacția catodică de degajare a hidrogenului este în continuare intens studiată datorită posibilităților de reducere a potențialului de degajare a hidrogenului și implicit de diminuare a consumului de energie electrică utilizată în procesul de electroliză a apei. Întrucât metalele din grupa platinei, pe care suprapotențialul de degajare al hidrogenului este redus, sunt foarte scumpe, au fost cercetate o serie de materiale electrodice cu activitate catalitică pentru degajarea hidrogenului, care să permită micșorarea semnificativă a tensiunilor de lucru la electroliza apei. Metalele investigate în ultimele decenii sunt: Cu, Au, Mo, Pd, Fe [105-108], Ni [105,110,111], RuO₂ [121,122] și Ti [112]. Acestea s-au utilizat ca și catalizatori atât în stare pură, cât și sub formă de aliaje sau filme oxidice.

Guanshui Ma *et al*/ au urmărit depunerea pe cale electrochimică a unor filme subțiri de Cu, Ni și Co, atât într-un singur strat, cât și în mai multe straturi independente pe un catalizator compozit confecționat din spumă de nichel

comercială, în vederea utilizării acestuia în reacția catodică de degajare a hidrogenului în soluții alcaline. În vederea determinării activității catalitice a reacției catodice de degajare a hidrogenului autorii au utilizat ca metodă de cercetare voltametria ciclică, pe un domeniu de potențial de la -1,0 la -1,6 V, soluția de electrolit folosită a fost KOH 1 mol L⁻¹. Stabilitatea reacției catodice, a fost evaluată de asemenea prin cronoamperometrie. Ambele determinări s-au realizat la temperatură ambiantă (≈25°C). S-a constatat că depunerea unui singur strat de cupru, nu îmbunătățește activitatea catalitică a reacției de obținere a hidrogenului, așa cum se întâmplă în cazul în care sunt utilizate și cobaltul sau nichelul. Pe baza rezultatelor bune obținute în cazul activității catalitice, s-a ajuns la concluzia că modificarea catalizatorului prin electrodepunerea strat cu strat a metalelor (spumă de nichel + cupru + cobalt) duce la obținerea unui electrocatalizator promițător pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului [113].

Gupta și colaboratorii, au prezentat de curând compusul cobalt – borură, ca fiind bun electrocatalizator (nenobil, eficient și robust) pentru reacția de degajare a hidrogenului, activ în soluții apoase pe un interval mare de pH. S-au utilizat nanoparticule de cobalt – borură, sintetizate prin metoda reducerii chimice. În soluțiile apoase cu pH neutru, nanoparticulele amorfe de Co-B generează o densitate mare de curent (10 mA cm⁻²) la suprapotențiale scăzute (250 mV), cu o valoare a pantei Tafel de 75 mV dec⁻¹. Punctele foarte active de la suprafața cobaltului, create de transferul electronic de la B la Co (lucru dedus din analiza prin spectroscopie fotoelectronică de raze X și susținută de calculele teoretice) sunt responsabile pentru activitatea catalitică mare a acestui compus în reacția de degajare a hidrogenului, pe un interval așa larg de pH (4-9). În intervalul de valori, sub valoarea neutră a pH (în mediul acid), în timpul determinărilor experimentale, variația densității de curent a fost mică, menținând în același timp suprapotențialul de 250 mV, lucru aceasta dovedind stabilitatea catalizatorului [114].

Bazându-se pe faptul că principalii candidați la înlocuirea metalelor nobile în reacția de degajare a hidrogenului sunt catalizatorii din aliaj pe bază de nichel și că performanța sistemelor de aliaje necesită încă îmbunătățiri pentru a putea înlocui în mod eficient catalizatori precum platina, X. Wang și colaboratorii au studiat detaliat depunerea controlată a aliajului ternar NiMoZn și au investigat influența compoziției chimice în reacția de degajare a hidrogenului. S-a identificat rolul esențial al zincului pentru stimularea performanței electrocatalitice dar și concentrația optimă de zinc necesară în aliaj. În timp ce concentrația scăzută de zinc facilitează procesul de transfer de sarcină, o concentrație prea mare de zinc în aliaj duce la inhibarea adsorbției protonilor la suprafața electrocatalizatorului. Aliajul NiMoZn cu o concentrație de zinc de 1-3% prezintă o activitate catalitică mare, care este semnificativ mai mare decât cea a electrocatalizatorilor confecționați din metale nenobile. Mai mult de atât, aliajul cu un conținut de zinc de 2% oferă o activitate excelentă în electroliții acizi, ceea ce înseamnă că aliajul NiMoZn este un înlocuitor excelent al electrocatalizatorilor confecționați din metale nobile, utilizați la obținerea hidrogenului pe cale electrochimică. Optimizarea acestui proces de obținere a hidrogenului a fost atinsă la concentrații mici de zinc (1-3%), unde s-au înregistrat densități de curent de 20 mA cm⁻² și suprapotențiale de 46 mV [115].

Prin electrodepunere în câmp gravitațional, M. Wang *et al* au reușit să obțină o peliculă poroasă de NiMo folosită ca și electrocatalizator în reacția de degajare a hidrogenului. Aceste filme de NiMo prezintă o structură poroasă tridimensională având grosimea stratului poros cuprinsă între 180 – 240 μm. Autorii au demonstrat că filmele, care au o suprafață activă reală mare, prezintă o activitate catalitică mare pentru reacția de degajare a hidrogenului, la suprapotențiale de 47 mV și

densități de curent de 100 mA cm^{-2} . Activitatea catalitică a acestor pelicule poroase s-a demonstrat de asemenea și prin spectroscopie de impedanță electrochimică. De asemenea, pe baza unor cercetări în ceea ce privește degradarea accelerată, s-a ajuns la concluzia că aceste filme poroase de NiMo prezintă o stabilitate pe termen lung [116].

Luând în considerare, atât caracteristicile chimice, cât și parametrii electronici ai compușilor Fe_2O_3 și TiO_2 , Shibli împreună cu echipa de cercetători, au considerat că pot obține un efect catalitic dacă oxidul este mixt. În vederea creșterii eficienței catalitice a electrozilor de Ni poros, cunoscuți ca electrozi catalitici pentru reacția de degajare a hidrogenului în mediul alcalin, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ a fost obținut prin metoda descompunerii termice. Incorporarea oxidului mixt pe suportul de Ni poros a redus substanțial suprapotențialul în timpul reacției de obținere a hidrogenului, în soluție de NaOH 32%. O îmbunătățire semnificativă a activității catalitice a electrozilor de Ni poros pe care s-a depus $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ se poate observa din studiul dreptelor Tafel și al impedanței electrochimice. În cazul Ni poros valoarea pantei Tafel a fost de 147 mV dec^{-1} , iar valoarea curentului de schimb a fost $3,98 \cdot 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ în timp ce în cazul Ni poros + $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ valoarea pantei a fost de 121 mV dec^{-1} , iar cea a curentului de schimb de $6,02 \cdot 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$. Compozitul mixt utilizat prezintă valori mari ale curentului de schimb, valori mici ale pantei și ale suprapotențialului. Acest lucru înseamnă că din punct de vedere cinetic îmbunătățirea activității catalitice a fost posibilă [117].

Xia Cao *et al.* au demonstrat că nanostructurile trimetalice de PtNiCo pot fi utilizate ca și electrocatalizatori în reacția de degajare catodică a hidrogenului. În mediul acid aceste nano structuri produc o densitate de curent de 200 mA cm^{-2} la un suprapotențial de $0,075 \text{ V}$. Activitatea catalitică a acestor nano structuri este excelentă, lucru demonstrat prin valori mari ale curenților catodici dar și prin valorile pantei Tafel (28 mV dec^{-1}). Aceste nanolegături se așteaptă a fi de mare interes în vederea utilizării ca și catalizatori cu conținut scăzut de platină în reacția catodică de degajare a hidrogenului. În plus combinarea factorilor (compoziția și geometria) favorabili pentru reacția de degajare a hidrogenului, oferă o nouă cale în proiectarea unor electrocatalizatori "low-cost" și foarte eficienți [118].

C. Lupi și colaboratorii săi au studiat activarea aliajului Ni-Co în timpul obținerii hidrogenului pe cale electrochimică în electrolit alcalin. După dizolvarea unor concentrații diferite de molibdat de sodiu în soluția de electrolit (NaOH), aliajul de Ni-Co a fost utilizat ca și catod în reacția de degajare a hidrogenului, apoi s-a făcut o comparație între suprapotențialul hidrogenului măsurat pe aliajul de Ni-Co atât în prezența cât și în absența Mo. Odată cu adăugarea molibdatului de sodiu în soluție, s-a observat că, în mod clar, are loc o îmbunătățire a proprietăților catalitice ale aliajului. În funcție de aliaj, cele mai bune condiții au fost înregistrate la diferite concentrații de molibdat de sodiu în soluția de electrolit. Valorile curentului de schimb pentru aliajele de Ni-Co în absența Mo au fost în jurul valorii de $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, în timp ce în prezența Mo aceste valori au fost de aproximativ $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Prin urmare, curentul de schimb este mult mai mare în cazul în care în soluție sunt prezenți ioni de Mo. De asemenea s-a observat că prezența molibdenului în soluție oferă electrodului o stabilitate electrochimică, stabilitate care tinde să scadă în absența acestuia [119].

În vederea obținerii unor noi catalizatori pentru reacția de degajare a hidrogenului, Lili Zhu și colaboratorii au obținut nanoparticule de ruteniu pe nanofire de siliciu. În cazul compusului cu adaos de Ru, s-a obținut o excelentă activitate electrocatalitică (la suprapotențiale de 258 mV întâlnim o densitate de curent de 30 mA cm^{-2}), în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, fără oxigen. Tot în cazul acestui

compus, s-a obținut o pantă Tafel cu valoarea de 81 mV dec^{-1} , lucru care indică faptul că efectul catalitic a fost mai pronunțat decât în cazul particulelor pure de Ru. Nanofibrele de siliciu modificate cu un conținut adecvat de Ru, pot reprezenta un electrocatalizator promițător pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului [120].

De curând Qian Liu și colaboratorii au obținut nanotuburi de carbon dopate cu azot pe suport de material nanocompozit FeP (FeP/NCNT) în vederea utilizării acestora în reacția de obținere a hidrogenului. Nanocompozitele FeP/NCNT au fost obținute relativ ușor din $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCNT}$, la temperaturi scăzute, cu ajutorul reacției de fosfurare. Pe baza datelor experimentale s-a demonstrat că FeP/NCNT, deși este un electrocatalizator nou utilizat în reacția de obținere a hidrogenului, prezintă activitate catalitică bună, având un suprapotențial de început de 66 mV , o pantă Tafel de 59 mV dec^{-1} și o eficiență faradică de aproximativ 100% , în soluții acide. Pentru obținerea unor densități de curent de ordinul 10 mA cm^{-2} și 100 mA cm^{-2} este necesar un suprapotențial de 113 mV , respectiv 195 mV [121].

Prin metoda hidrotermală W. Cui și colaboratorii au obținut microsferă hibridă pe bază de $\text{Ni}_x\text{S}_y - \text{MoS}_2$ ce prezintă proprietăți electrocatalitice pentru reacția de degajare a hidrogenului. În vederea testării eficienței acestora, microsferăle au fost dispersate într-un amestec de 5% Nafion, etanol și apă și au fost depuse pe suprafața unui disc de carbon vitros. După uscare, electrodul obținut a fost testat în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Rezultatele prezentate în lucrare indică faptul că aceste microsferăle hibridă prezintă o activitate catalitică mărită în comparație cu MoS_2 sau Ni_xS_y , având o suprafață electrochimică activă de $2,5$ ori mai mare decât materialele de referință. Pentru a atinge densitatea de curent de 20 mA cm^{-2} a fost necesar un suprapotențial de $0,33 \text{ V}$. Panta Tafel pentru catalizatorii obținuți are o valoare de $55,6 \text{ mV dec}^{-1}$, intermediară între valorile obținute pentru MoS_2 sau Ni_xS_y . Activitatea catalitică mărită se poate atribui defectelor de suprafață ce se formează din cauza temperaturii scăzute din timpul procesului de obținere. Aceste defecte asigură situri active și o suprafață activă mai mare, dar pe de altă parte, diminuează conductivitatea electrică. O dată cu creșterea temperaturii din timpul procesului de sinteză, cristalinitatea microsferălor crește, iar o dată cu aceasta, conductivitatea electrică devine mai ridicată, fapt ce îmbunătățește considerabil activitatea catalizatorilor pentru reacția de degajare a hidrogenului [122].

Autorii au sintetizat diferite tipuri de aliaje Ni-Co/C cu forma nanostructurată, denumite în lucrare $\text{Ni}_x\text{Co}_{10-x}/\text{C}$, prin metoda microemulsiei - apă în ulei, iar materialele obținute au fost testate pentru reacția de degajare a hidrogenului. Pulberea obținută în urma procesului de sinteză a fost amestecată cu o soluție 5% Nafion și izopropanol, iar apoi a fost depusă pe suprafața unui disc de carbon sticlos. După evaporarea solventului, stratul de catalizator depus a avut o grosime de $1-1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Testarea electrozilor obținuți s-a realizat în soluție de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Comportamentul electrochimic al acestor materiale indică o puternică interacție între nichel și cobalt, precum și formarea de aliaje între aceste două metale. Activitatea catalitică se îmbunătățește o dată cu creșterea conținutului de cobalt din aliaj. Variația conținutului de cobalt nu modifică însă suprapotențialul de început, dar are o influență puternică asupra curentului de reducere, ce crește proporțional. Compararea pantelor Tafel pentru toate tipurile de aliaj testate scoate în evidență același comportament electrochimic, o valoare a pantei Tafel de aproximativ -240 mV dec^{-1} în domeniul suprapotențialelor mici, și de -120 mV dec^{-1} în regiunea suprapotențialelor mari. Catalizatorii obținuți dețin o activitate catalitică ridicată, suprafețe active ridicate, stabilitate și costuri accesibile [123].

Z. Grubac și echipa au studiat efectul electrocatalitic pentru reacția de degajare a hidrogenului al unor electrozi diferiți pe baza de nichel. În acest sens, s-au utilizat electrozi policristalini cu granulație grosieră, nichel pur, nichel obținut prin electrodepunere, un electrod poros de nichel (3D-Ni) și nichel nanocristalin. Pentru a evidenția comportamentul acestor electrozi, s-au trasat curbe de polarizare liniară în soluție de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ din care s-au determinat parametrii cinetici ai procesului pentru degajarea hidrogenului, panta Tafel și valorile densităților de curent de schimb. O valoare apropiată de cea teoretică a pantei Tafel s-a obținut pentru electrodul policristalin de nichel (aproximativ 118 mV dec^{-1}). Valori mai mari au fost obținute pentru electrozii de nichel ce prezintă un strat superficial de oxid. Cea mai mare densitate de curent de schimb a fost obținută pentru electrodul nanocristalin, acesta fiind cel mai activ din punct de vedere catalitic. Valori reduse ale suprapotențialului s-au determinat pentru electrodul de nichel poros (3D-Ni) și cel nanocristalin, acest comportament atribuindu-se proprietăților microstructurale ale acestora [124].

Un catalizator eficient pentru reacția de degajare a hidrogenului pe bază de MoS_2 , a fost dezvoltat prin metoda de activare mecanică de D. Wang și echipa. Pulberea cristalină Micro- MoS_2 a fost supusă unui proces de măcinare în moara cu bile, obținându-se astfel MA- MoS_2 . Aceasta a fost dispersată într-o soluție de 5% Nafion, apa și etanol și apoi a fost depusă pe un suport de carbon sticlos și uscată la temperatura camerei. Activitatea electrocatalitică a fost investigată într-o soluție de H_2SO_4 $0,5\text{M}$. Pentru electrozii pe bază de Micro- MoS_2 s-a putut remarca o valoare redusă a densității de curent, comparabilă cu cea obținută pentru electrodul de carbon din suport. După tratamentul prin activare mecanică al acestui material, s-a obținut o valoare a densității de curent mult mai ridicată, de aproximativ $0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ la un suprapotențial de 200 mV , valoare ce este de 45 de ori mai mare decât cea a Micro- MoS . Acest fapt se datorează schimbării de structură în urma procesului de activare mecanică, precum și datorită creșterii considerabile a suprafeței active a acestui material. Tot în urma procesului de activare mecanică s-a putut observa o creștere a pantei Tafel de la valoarea de 104 mV dec^{-1} pentru Micro- MoS_2 la 164 mV dec^{-1} pentru MA- MoS_2 și de asemenea, densitatea curentului de schimb a crescut de 20 de ori [125].

Nanostructuri amorfe de MoS_2 au fost obținute prin metoda hidrotermală de către D. Wang și colaboratorii. Pentru prepararea electrozilor, pulberile de MoS_2 obținute la diferite temperaturi au fost dispersate într-o soluție de 5% Nafion, apa și etanol, ultrasonate și apoi depuse pe suprafața unui disc de carbon sticlos. Comportamentul electrochimic al pulberilor nanostructurate de MoS_2 a fost studiat în comparație cu pulberea comercială CB- MoS_2 , în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Rezultatele evidențiază faptul că pulberile obținute prin metoda hidrotermală prezintă o mai bună activitate catalitică comparativ cu cea comercială, având valori mult mai pozitive ale potențialului de început. Acest fapt se poate atribui structurii speciale a pulberilor și mai precis, suprafeței active mărite. Dintre catalizatorii obținuți, o activitate mai ridicată s-a observat în cazul pulberii produse la temperatura de 220°C , ce a prezentat o densitate de curent de $13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ la un potențial de -300 mV , fiind de 77 de ori mai mare decât cea a pulberii de CB- MoS_2 . Chiar și în cazul pulberilor obținute la o temperatură mai redusă, de 160°C , activitatea catalitică este îmbunătățită față de pulberea CB- MoS_2 , datorită prezenței defectelor de suprafață [126].

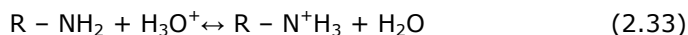
Co_2P , $\text{Co}_{1,33}\text{Ni}_{0,67}$ și Ni_2P nanostructurate au fost sintetizate de Y. Chen și echipa. Ca mediu de dispersie s-a folosit hexan, iar acestea au fost ulterior depuse pe un suport de Ti sau carbon vitros și uscate la temperatura camerei. Măsurătorile

32 Reacția catodică de degajare a hidrogenului - 2

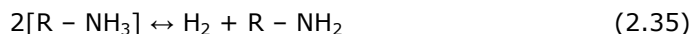
electrochimice au fost realizate în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Rezultatele arată că electrozii pe bază de Co_2P prezintă cea mai ridicată activitate catalitică, în comparație cu celelalte nanostructuri, atât pe suportul de Ti cât și pe cel de carbon. Co_2P pe suport de carbon prezintă cea mai scăzută panta Tafel, de 53 mV dec^{-1} , iar densitatea de curent a Co_2P pe suport de Ti e comparabilă cu cea a unui electrod de platină. În plus, toți catalizatorii obținuți prezintă o bună stabilitate în acizi, având o bună activitate catalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului și putând înlocui cu succes platina, la costuri avantajoase [127].

Reacția de electrod poate fi influențată și prin utilizarea unor compuși cu efect catalitic care se găsesc în soluția de electrolit. O metodă de intensificare a reacției catodice de degajare a hidrogenului este cataliza cu vectori de protoni, metodă descoperită cu mulți ani în urmă de către Frumkin care a observat că în prezența aminelor, curbele polarografice sunt depolarizate [93]. Frumkin a fost primul care a furnizat o evidență strictă, referitoare la viteza finită a transferului de electroni. De atunci, cinetica transferului de sarcină a devenit importantă și a suferit o dezvoltare rapidă în domeniul electrochimiei [128]. Luând în considerare faptul că o perioadă lungă de timp acest efect era vizibil doar în cazul metalelor cu suprapotențial mare pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului, ca de exemplu mercurul [93] și cuprul [129,130], această posibilitate de intensificare a procesului catodic în reactoarele electrochimice comerciale pentru electroliza apei nu a fost valorificată. Frumkin a explicat modul în care aminele protonate participă direct la reacția catodică de degajare a hidrogenului, procesul de transfer de sarcină fiind reversibil [93].

Conform interpretărilor date de către Frumkin în mediul puternic acid, bazele organice sunt protonate [138]:



Cationul de amoniu este în continuare redus la un intermediar care se descompune cu degajare de hidrogen și regenerarea bazei inițiale. Baza inițială este apoi din nou protonată în masa soluției de electrolit:



Conform interpretării lui Frumkin, baza organică protonată participă direct la reacția de degajare a hidrogenului, procesul de transfer de electroni fiind reversibil.

Trebuie remarcat faptul că baza protonată, intermediarul de reacție și baza organică se găsesc temporar în stare adsorbită, la interfața metal-soluție, procesul decurgând printr-un mecanism de adsorbție – desorbție. Catalizatorul se comportă astfel ca un vector de protoni, aceștia fiind transportați din masa soluției în dublul strat electric de la interfață, mai exact în stratul Helmholtz interior. Pentru ca o specie chimică să îndeplinească un astfel de rol este necesar ca aceasta să posede în stratul de valență o pereche de electroni neparticipantă la care să se atașeze protonul provenit de la sursa din soluție [133].

Pe baza parametrilor voltametrici și a spectroscopiei de impedanță electrochimică a fost evidențiat faptul că efectul catalitic se datorează vitezei mari a reacțiilor succesive. S-a observat că amina protonată și cea neutră sunt adsorbite temporar la interfața metal/soluție de electrolit, și în consecință procesul are loc prin intermediul unui mecanism de adsorbție-desorbție [131].

Stackelberg și colaboratorii au propus un mecanism în care procesul global se desfășoară în patru etape succesive, acest mecanism completând oarecum mecanismul propus de Frumkin [132-136]. Autorii presupun că, la densități de curent reduse, etapa lentă este transferul de electroni, în timp ce la densități de curent mari, etapa lentă este protonarea bazei organice.

Timp îndelungat, influența compușilor organici asupra reacției catodice de degajare a hidrogenului a fost studiată aproape exclusiv pe electrod picător de mercur, în primul rând datorită faptului că suprafața acestui tip de electrod este perfect reproductibilă, iar în al doilea rând datorită suprapotențialelor foarte mari de degajare a hidrogenului, la care efectul catalitic este mult mai ușor de pus în evidență [137,138].

Știut fiind faptul că metalele pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare nu prezintă interes practic ca materiale pentru confecționarea catodilor folosiți la obținerea hidrogenului prin electroliza apei, timp îndelungat nu au fost întrevăzute posibilități de aplicare practică a efectului catalitic al bazelor organice în reacția catodică de degajare a hidrogenului. Recent, efectul a fost studiat și pe metale pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este redus [131,139,140].

Pe aur, reacția catodică de degajare a hidrogenului are loc la suprapotențiale moderate, astfel încât poate fi ușor sesizată influența structurii aminelor asupra proprietăților catalitice. De asemenea, este posibilă folosirea aurului ca dopant al materialelor platinice în vederea realizării catodilor bifuncționali, cu activitate catalitică atât asupra reacției de transfer de sarcină, cât și asupra procesului de desorbție chimică sau electrochimică. Tăria legăturii metal – hidrogen în cazul aurului este foarte apropiată de cea a metalelor din grupa fierului, așa cum se poate observa din "volcavo -shaped curve" pentru degajarea hidrogenului [141] și, în consecință, este de așteptat ca aurul să prezinte un efect catalitic similar asupra reacției de recombinație a atomilor de hidrogen. În felul acesta, se deschide perspectiva de a realiza electrocatalizatori bifuncționali pentru degajarea hidrogenului, activi în mediu puternic acid.

Îmbunătățirea reacției catodice de degajare a hidrogenului cu ajutorul catalizatorilor a fost mai puțin abordată, deși depolarizarea curbelor polarografice a fost observată cu ani în urmă, pe electrod de mercur, în prezența compușilor organici [142,143]. Întrucât fenomenul a fost observat pe un metal pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este foarte mare, mult timp nu a fost sesizată această posibilitate de intensificare a reacției de degajare a hidrogenului în reactoarele electrochimice comerciale de electroliză a apei [131,132].

Pe baza determinărilor voltametrice și de spectroscopie de impedanță electrochimică s-a demonstrat că efectul catalitic constă în ușurința cu care se desfășoară reacțiile succesive [131, 132].

Se deschide astfel perspectiva utilizării vectorilor de protoni pentru intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului pe metale platinice în soluții acide [130].

Cu puțin timp în urmă s-a studiat efectul catalitic al benzilamini în reacția catodică de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru. Rezultatele obținute de autori prin tehnici voltametrice, au arătat că prezența aminei în soluție de acid sulfuric (1molL^{-1}), are rolul de a îmbunătăți reacția catodică de degajare a hidrogenului. Pe baza parametrilor cinetici calculați, s-a putut observa o creștere semnificativă a curentului de schimb dar și o scădere a coeficientului de transfer, în prezența aminei. Pe baza diagramelor Arrhenius s-a calculat energia de activare. În prezența benzilamini valoarea energiei de activare a fost de 33 kJ mol^{-1} iar în

absența benzilaminei valoarea a fost de $94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Efectul catalitic a fost confirmat cu ajutorul metodei de impedanță electrochimică [130].

Efectul catalitic al unor amine aromatice în reacția de degajare a hidrogenului, s-a studiat, pe electrod de cupru în soluție de acid sulfuric diluat. Efectul catalitic al următoarelor amine: anilină, N-metilanilină, N-etilanilina, N, N-dimetilanilina, N, N-dietilanilina, o-toluidină, m-toluidină și p-toluidină a fost evidențiat prin metoda voltametriei liniare. Pe baza dreptelor Tafel, s-au determinat parametrii cinetici în funcție de temperatură și de concentrație (coeficientul de transfer în sens catodic și densitatea de curent). Autorii au demonstrat că aminele prezintă efect catalitic chiar și în concentrații mici. Astfel, în soluția de bază folosită (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), densitatea de curent crește de la $2,01 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$, în absența anilinei, la $2,85 \cdot 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$ în prezența aminei ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Rezultatele obținute prin metoda voltametriei liniare, au fost comparate cu date obținute prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică [129,130].

Capitolul 3. Metode de caracterizare și analiză

Studiul procesului catodic de degajare a hidrogenului a necesitat utilizarea următoarelor tehnici experimentale:

- Voltametrie ciclică;
- Voltametrie liniară;
- Voltametrie de undă pătratică;
- Spectroscopie de impedanță electrochimică.

Pentru elucidarea mecanismelor proceselor care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit în timpul degajării hidrogenului au fost determinați parametrii cinetici $1-\alpha$ și i_0 , folosind metoda dreptei Tafel și a fost calculată energia de activare a procesului catodic.

Voltametria ciclică a fost utilizată pentru studiul comportării electrochimice a vectorilor de protoni folosiți ca adaosuri în soluția de acid sulfuric.

Voltametria liniară a fost aleasă ca metodă principală de caracterizare a procesului de degajare a hidrogenului și prin asociere cu metoda dreptei Tafel au fost determinați parametrii cinetici ai reacției studiate.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a fost utilizată pentru confirmarea mecanismelor care au loc la interfața metal/soluție de electrolit în timpul procesului de degajare a hidrogenului, în electrolitul de bază și cu adaosuri de substanțe organice cu rol de catalizatori.

În ceea ce urmează, se face o scurtă prezentare a metodelor experimentale utilizate.

3.1. Voltametria liniară (LV)

Voltametria este una dintre tehnicile experimentale, care s-a dezvoltat de-a lungul ultimelor decenii, în special datorită aplicabilității sale într-un domeniu vast de sisteme electrochimice [91].

Voltametria liniară reprezintă o tehnică electrochimică care urmărește măsurarea curentului în funcție de potențialul aplicat în timp, la viteză constantă. Aplicații ale voltametriei liniare se găsesc în domenii variate cum sunt: studiul materialelor de electrod, în investigarea cineticii chimice, incluzând determinarea comportamentului reversibil sau cvasi-reversibil al unui cuplu redox, determinarea numărului de electroni transferați într-o reacție de oxidare sau de reducere, potențialul standard de electrod, constante de viteză, constante de formare, mecanisme de reacție [91, 144-147].

La analiza teoretică a voltametriei liniare au contribuit numeroși cercetători [148-151], care au considerat că această metodă poate fi utilizată în reacțiile de transfer reversibile, ireversibile sau cvasi-reversibile care au loc pe suprafața unui electrod plan. În 1964, Nicholson și Shain [152] au prezentat pe baza voltamogramelor liniare procesele care au loc pe suprafața electrozilor lucioși. Prin analiza reprezentării grafice a voltamogramelor liniare, această tehnică a fost utilizată pentru demonstrarea reversibilității unei reacții și pentru identificarea

etapelor reacțiilor de transfer de sarcină inclusiv în sistemele multicomponente [146,147].

În tehnica voltametrică se utilizează un montaj potențiostatic prezentat în figura 3.1 [91]. Celula electrochimică este alcătuită, în general, dintr-un ansamblu de 3 electrozi: electrodul de lucru-L, electrodul de referință-R și contraelectrodul-C. Potențiostatul are rolul de a controla diferența de potențial dintre electrodul de lucru și electrodul de referință, astfel încât valoarea potențialului electrodului de lucru să fie întotdeauna bine determinată și controlabilă [161]. Cel mai simplu semnal de potențial aplicat electrodului de lucru este semnalul pantă caracterizat de potențialul de start, potențialul final și timpul de scanare. Ultimul parametru este determinat de viteza de scanare.

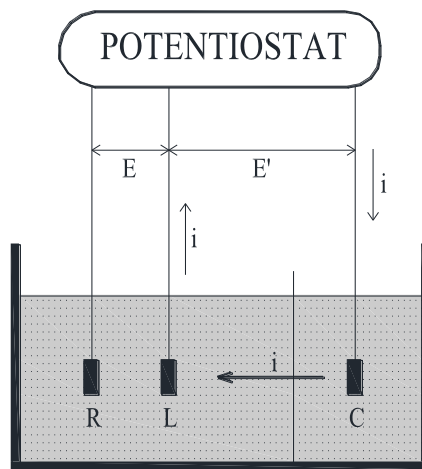


Fig. 3.1. Montaj galvanostatic.

Suprafețele electrozilor utilizați în voltametrie pot fi de diferite dimensiuni în funcție de procesul de electrod studiat: microelectrozi (mm^2), ultra-microelectrozi (μm^2), sau electrozi (cm^2). Electrolitul utilizat trebuie să prezinte o conductivitate suficientă pentru a permite trecerea curentului electric [161].

3.2. Voltametrie ciclică (CV)

Reprezintă o metodă de investigare a comportamentului electrochimic al unui sistem, fiind utilizată pentru prima dată în 1938 de către Randles [153,154].

În această tehnică, electrodului de lucru i se aplică un semnal triangular ciclic, de regulă cu pantele simetrice. Potențialul se deplasează de la valoarea inițială (E_i) spre valoarea finală (E_f), apoi se întoarce la valoarea potențialului inițial, având o viteză de polarizare constantă. Viteza de scanare aplicată poate varia într-un domeniu larg, în funcție de cerințele experimentale ale procesului studiat pornind de la $\mu\text{V s}^{-1}$ până la V s^{-1} . Curentul măsurat în timpul acestui proces este de cele mai multe ori raportat la suprafața electrodului. Densitatea de curent este reprezentată grafic funcție de potențialul aplicat, purtând numele de voltamogramă ciclică. Picurile care apar pe aceste voltamograme la diferite valori ale curentului sau potențialului sunt caracteristice anumitor reacții care au loc la interfața electrod/electrolit. Lățimea sau înălțimea picului, caracteristice unui anumit proces,

depind de viteza de scanare, concentrația electrolitului și materialul din care este confecționat electrodul [153,154].

Voltametria ciclică face posibilă elucidarea cineticii reacțiilor electrochimice pe suprafața electrodului. Pe o voltamograma ciclică pot apărea mai multe picuri pe baza cărora se pot evidenția procese caracteristice cum sunt: adsorbția/desorbția, difuzia, oxidarea/reducerea diferitelor specii ionice și de asemenea contribuie la elucidarea mecanismelor reacțiilor chimice omogene [153,154].

3.3. Voltametrie cu undă pătratică (SWV)

Această metodă a fost prezentată în 1952 de Barker, dar datorită dificultăților întâlnite la controlul componentelor electronice, s-a utilizat destul de puțin până în prezent. Aportul procesului tehnologic, în special la fabricarea echipamentelor de tip potențiostat/galvanostat au făcut ca această metodă să devină o importantă tehnică analitică.

Metoda constă în aplicarea unui semnal dreptunghiular simetric suprapus pe o scară de potențial [156]. Forma de undă a acestui tip de voltametrie este prezentată în figura 3.2 [155].

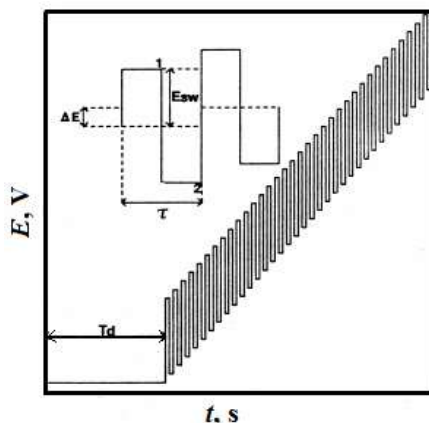


Fig. 3.2. Voltametrie cu undă pătratică.

Această tehnică poate fi aplicată în sistemele moderne de măsurare electrochimică. Utilizarea sa poate fi benefică atât în aplicațiile analitice cât și în studiile fundamentale ale mecanismelor proceselor de electrod. Pentru exploatarea optimă a potențialului este esențial să se cunoască modul cum este generat semnalul și influența proprietăților sale asupra cineticii și termodinamicii proceselor studiate. În cazul reacțiilor reversibile sau cvasi-reversibile, sunt accentuate picurile corespunzătoare proceselor respective [157].

Pentru aplicarea SWV se utilizează întotdeauna un sistem potențiostatic. Această tehnică de analiză electrochimică oferă un conținut ridicat de informații și oferă posibilitatea de a studia detaliat procesele de electrod într-un interval larg de potențial, într-un timp relativ scurt [158].

3.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)

Spectroscopia de impedanță electrochimică dar și metodele de impedanță în curent alternativ au cunoscut o evoluție deosebită în ultimii ani. Inițial aceste metode au fost aplicate doar în polarografie și în determinările capacitive ale dublului strat. În prezent, acestea sunt aplicate pentru caracterizarea interfețelor complexe și a proceselor de electrod.

Principiul de funcționare al acestei metode se bazează pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă amplitudine care să nu modifice sesizabil proprietățile interfeței, semnal care conține o frecvență de excitație, peste potențialul electrodului și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbație [91].

Împreună cu metodele experimentale descrise anterior, EIS este folosită în studiul reacției catodice de degajare a hidrogenului pe diferite metale pure (Pd, Pt, Ni, Au) sau aliaje [91,159].

Această tehnică prezintă următoarele avantaje [91, 158]:

- Sistemul electrochimic rămâne la echilibru;
- este o metodă nedistructivă;
- capacitatea de a face măsurători de înaltă precizie;
- capacitatea de a măsura pe un domeniu larg de timp sau frecvență.

În cazul reacției catodice de degajare a hidrogenului în studiile existente în literatura de specialitate sunt acceptate 3 tipuri de circuite electrice echivalente, prezentate în figura 3.3, pe baza cărora se modelează spectrele experimentale de impedanță electrochimică [160].

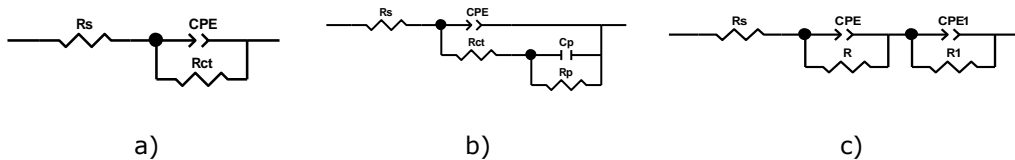


Fig.3.3. Circuite electrice echivalente pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului: a) model propus de Harrington și Conway, b) model dezvoltat de Armstrong și Henderson, c) model propus de L. Chen și A. Lasia [160].

Având în vedere că interpretarea spectrelor de impedanță în cazul sistemelor electrochimice presupune asimilarea lor cu un circuit electric echivalent, care să descrie procesele ce au loc, este necesară cunoașterea principalelor elemente ale unui circuit electric și a răspunsului acestora. Principalele elemente ale unui circuit sunt: rezistența, condensatorul și bobina [89].

Impedanța unei rezistențe este independentă de frecvență și are numai o componentă reală. Deoarece partea imaginară a impedanței nu există, curentul printr-o rezistență este tot timpul în fază cu tensiunea respectivă, adică un rezistor introduce un defazaj nul [89].

În cazul unui condensator, impedanța este dependentă de frecvență și scade odată cu creșterea acesteia. Impedanța unui condensator prezintă doar o parte imaginară negativă, prin urmare un condensator introduce un defazaj de -90° al curentului față de tensiune [89].

Comportarea unei bobine este inversă față de cea a unui condensator. Impedanța unei bobine prezintă doar parte imaginară pozitivă și crește cu creșterea frecvenței și introduce un defazaj de 90° al curentului față de tensiune.

Spectrele de impedanță electrochimică pot fi reprezentate fie sub formă de diagrame Nyquist fie sub formă de diagrame Bode (figura 3.4). Diagramele Nyquist se obțin prin reprezentarea părții imaginare a impedanței (Z_{Im}) în funcție de partea reală a impedanței (Z_{Re}). În cazul diagramelor Bode pe axa X este reprezentată frecvența iar pe axa Y sunt reprezentate atât valoarea absolută a impedanței sub formă logaritmică cât și defazajul (unghiul de fază) [89].

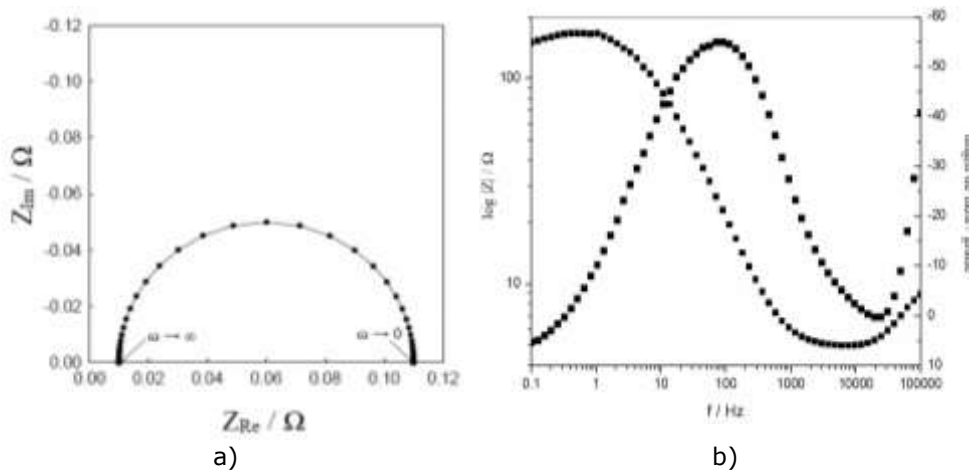


Fig. 3.4. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) caracteristice unui sistem electrochimic simplu [89].

3.5. Metoda dreptei Tafel de determinarea parametrilor cinetici

Reacția catodică de degajare a hidrogenului este o reacție intens studiată în determinările electrochimice atât datorită posibilității de obținere a hidrogenului pe cale electrochimică cât și a faptului că această reacție se regăsește ca reacție secundară în diferite procese de electrod studiate. Principalii factori care influențează cinetica desfășurării acestei reacții sunt: compoziția electrolitului, pH-ul, temperatura, presiunea, natura fizică și chimică a electrodului și valoarea potențialul aplicat. În studiile cinetice corespunzătoare reacției de degajare a hidrogenului, parametri experimentali sunt transformați în parametri cinetici prin intermediul unui model cinetic (ecuații constructive). Modelul cinetic se bazează pe 3 etape de reacție: Volmer, Heyrovsky și Tafel [161].

Ecuția de bază a cineticii proceselor de electrod controlate de etapa de transfer de sarcină este denumită relația Butler – Volmer, prezentată în forma generală în ecuația (3.1). Aceasta se poate particulariza pe două domenii ale suprapotențialului, și anume, în domeniul suprapotențialelor mici ($|\eta| < 10$ mV) și în domeniul suprapotențialelor mari ($|\eta| > 100$ mV) [162].

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (3.1)$$

unde: α și $1-\alpha$ - coeficienții de transfer ($0 < \alpha, 1-\alpha < 1$), η - suprapotențialul, i_0 - curentul de schimb, F - numărul lui Faraday (96485 C mol^{-1}), R - constanta universală a gazelor ($8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - temperatura termodinamică, K .

Relația 3.1 se simplifică pentru cazul particular al suprapotențialelor mari. Degajarea hidrogenului fiind un proces catodic, se va exemplifica simplificarea ecuației (3.1) pentru cazul suprapotențialelor catodice mari ($\eta < 0$) când $|\eta| \gg RT/F$. Explicarea relației Butler-Volmer este descrisă de ecuația (3.2):

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i| \quad (3.2)$$

$$\eta = a + b \lg |i| \quad (3.3)$$

Relația (3.3) denumită relația Tafel indică dependența liniară a suprapotențialului de logaritmul densității de curent (în valori absolute) [163].

Prin reprezentarea grafică a relației Tafel (η funcție de $\log |i|$, figura 3.5) [173], rezultă o dreaptă pe baza căreia se pot calcula cei doi parametri care caracterizează cinetica reacției de electrod:

- din panta dreptei b se calculează coeficientul de transfer $1-\alpha$;
- din ordonata la origine se calculează curentul de schimb i_0 ; acest parametru se mai poate calcula din grafic, prin extrapolarea dreptei la $\eta = 0$.

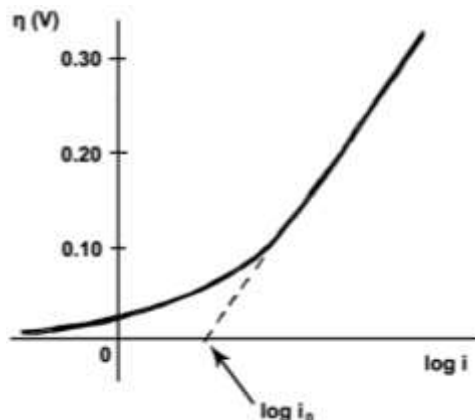


Fig.3.5 Metoda pantei Tafel

3.6. Calculul energiei de activare

S-a demonstrat experimental faptul că, în cazul reacțiilor în stare lichidă, majoritatea constantelor de viteză variază cu temperatura; în cazurile cele mai frecvente, $\ln k$ prezintă o variație liniară cu $1/T$. Arrhenius a descoperit generalizarea acestui comportament și a propus următoarea ecuație (3.4) care descrie această dependență [158]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.4)$$

unde:

k - constanta de viteză a procesului electrochimic;

- A – factor pre-exponențial;
- E_a – energia de activare, J;
- R – constanta universală a gazelor ($R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
- T – temperatura termodinamică, K.

În figura 3.6 este prezentată diagrama pentru o reacție generală. Din reprezentarea grafică se pot determina următoarele:

- din panta drepte se calculează raportul $-E_a/R$;
- din ordonata la origine, prin extrapolare se determină $\ln A$ [164].

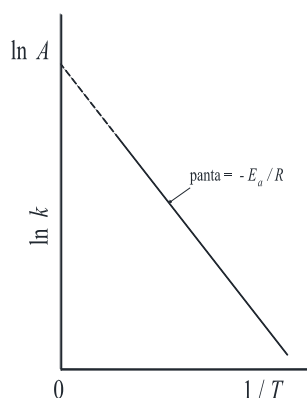


Fig. 3.6 Diagrama Arrhenius

3.7. Aparatura de cercetare

Echipamentul experimental utilizat în determinările a fost compus din:

- potențostat – galvanostat PAR 2273 (softul Power Suite Software);
- celulă electrochimică termostată;
- termostat Thermo Scientific DC 10;
- baie de ultrasonare.

Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul următoarelor programe:

- PowerCV – pentru trasarea voltamogramelor liniare și ciclice;
- PowerSine – pentru înregistrarea spectrelor de impedanță electrochimică,
- PowerPulse – pentru voltametria cu undă pătratică;
- Origin 7.5 și Microsoft Office – pentru prelucrare și de tehnoredactare.

Celula electrochimică utilizată a fost echipată cu: electrod de lucru cu o suprafață de $0,02 \text{ cm}^2$ din platină și aur, contraelectrod (sită de platină) și electrod de referință $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ ($E_{\text{ref}} = 0.197 \text{ V}$).

3.8. Materiale și reactivi

Pentru prepararea soluțiilor de electrolit utilizate în determinările experimentale s-au folosit următoarele substanțe:

- H_2SO_4 95-97% p.a. (MERCK);
- anilină > 99.5% p.a (MERCK);
- benzilamină > 99.5% p.a. (MERCK);

42 Metode de caracterizare și analiză - 3

- 3-cloroanilină $\geq 99\%$ (MERCK);
- 4-cloroanilină $\geq 99\%$ (MERCK);
- 2-bifenilamină $\geq 98\%$ (MERCK);
- DL-1-feniletilamină $\geq 98\%$ (MERCK);
- sulfat de amoniu $> 99.5\%$ p.a. (FULKA);
- metilamină $> 95\%$ (ALDRICH).

Eliminarea oxigenului dizolvat din soluția de electrolit s-a realizat prin barbotare de azot înainte de fiecare determinare, timp de 5 – 10 minute.

Capitolul 4. Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de platină

Obiectivul major al tezei de doctorat a fost studiul posibilităților de intensificare a procesului catodic de degajare a hidrogenului prin utilizarea vectorilor de protoni în mediul puternic acid.

Definim ca **vector de protoni** compușii organici sau anorganici capabili să accepte în molecula lor protoni (H^+) pe care să îi transporte prin masa electrolitului sub influența câmpului electric spre electrod și ulterior să se descarce la interfața metal/electrolit, cedând protonul care va participa la reacția catodică. Specia chimică deprotonată rezultată va difuza în soluția de electrolit, unde va fi reprotionată, participând astfel la un ciclu reversibil de reacții de protonare/deprotonare.

Din multitudinea de compuși care ar putea îndeplini rolul de vector de protoni în studiile experimentale s-au utilizat aminele organice și sulfatul de amoniu, adăugate în electrolit acid H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pentru a cataliza reacția de degajare a hidrogenului pe electrozi utilizați.

Compușii utilizați în determinările experimentale pentru intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului au fost:

- în cazul studiilor efectuate pe electrod de platină: anilina, benzilamina,
- în cazul studiilor efectuate pe electrod de aur: anilina, metilamina, 4-cloroanilina, 3-cloroanilina, DL-1-feniletilamina, 2-bifenililamina, N-metilanelina și sulfatul de amoniu.

Pentru atingerea dezideratelor propuse, s-au efectuat următoarele determinări specifice: voltametrie ciclică, voltametrie liniară, studii de spectroscopie de impedanță electrochimică. Pe baza rezultatelor obținute în aceste studii s-au determinat: parametrii cinetici ai procesului de degajare a hidrogenului, energia de activare corespunzătoare acestui proces.

Contribuțiile originale se referă la:

- influența adaosurilor cu rol de vectori de protoni asupra procesului de degajare a hidrogenului, prin evidențierea efectului catalitic;
- demonstrat efectul catalitic al compușilor utilizați pentru procesul studiat prin corelarea datelor obținute experimental și prin calcul;
- determinarea corelațiilor între proprietățile moleculare ale vectorilor de hidrogen și efectul catalitic obținut;
- modelarea moleculară a aminelor și calcularea gradului de acoperire cu ajutorul software-urilor performante din domeniul chimiei organice;
- calculul parametrilor moleculari esențiali, care influențează activitatea catalitică: dipol momentului, respectiv cinetica procesului: secțiunea maximă a moleculei;
- confirmarea datelor de cinetică electrochimică cu rezultatele obținute prin modelare moleculară pe baza gradului de acoperire și a momentului dipol;
- evaluarea efectului catalitic al aminelor studiate prin intermediul rezistenței la transfer de sarcină, pe baza datelor de spectroscopie electrochimică de impedanță.

Prin corelarea datelor obținute experimental și prin calcul s-a demonstrat efectul catalitic al compușilor utilizat pentru procesul studiat. Software-urile performante din domeniul chimiei organice au permis modelarea moleculară a aminelor și calcularea gradului de acoperire.

Prin însumarea concluziilor parțiale obținute în studiile electrochimice, cu datele obținute la modelarea moleculară s-a determinat dependența dintre structura chimică a aminelor și comportarea lor ca vectori de protoni cu rol de catalizator în procesul de degajare a hidrogenului.

4.1. Considerații și determinări preliminare

Compușii utilizați în determinările experimentale pentru intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului au fost:

- în cazul studiilor efectuate pe electrod de platină: anilina, benzilamina,
- în cazul studiilor efectuate pe electrod de aur: anilina, metilamina, 4-cloroanilina, 3-cloroanilina, DL-1-feniletilamina, 2-bifenililamina, N-metilnilina dar și sulfatul de amoniu.

În tabelul 4.1 sunt prezentate câteva caracteristici ale acestor compuși.

Tabelul 4.1. Caracteristici ale aminelor studiate [163, 164]:

Compus Organic	Formula Chimică	Masă moleculară, [g mol ⁻¹]	Densitate, [g cm ⁻³]	pK _a	Puritate, [%]
Anilină	C ₆ H ₅ NH ₂	93,12	1,02	4,65	99,5
Benzilamină	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	107,15	0,98	9,33	99,5
Metilamină	CH ₃ NH ₂	67,52	-	10,63	95
4-cloroanilină	C ₆ H ₆ ClN	127,57	1,43	4,15	99
3-cloroanilină	C ₆ H ₆ ClN	127,57	1,206	3,46	99
DL-1-feniletilamină	C ₈ H ₁₁ N	121,18	0,94	-	98
2-bifenililamină	C ₁₂ H ₁₁ N	169,23	-	-	98
N-metilnilină	C ₇ H ₉ N	107,15	0,99	4,84	98
Sulfat de amoniu	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	1,77	-	99,5

Compușii organici utilizați ca vectori de protoni în studiile experimentale sunt insolubili sau foarte puțin solubili în apă. În soluții apoase acide, protonarea moleculelor acestor amine are ca efect creșterea solubilității, funcție de natura fiecărei amine, așa cum se observă în figura 4.1. Reprezentările grafice au fost obținute pe baza dezvoltării relației pK_a funcție de valoare pH-ului soluției de electrolit (4.1).

Această comportare a fost detaliată pe întreg domeniul de pH.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[R-NH_2]}{[R-NH_3^+]}\right) \quad (4.1)$$

unde: R-NH₂- amina, R-NH₃⁺- amina protonată.

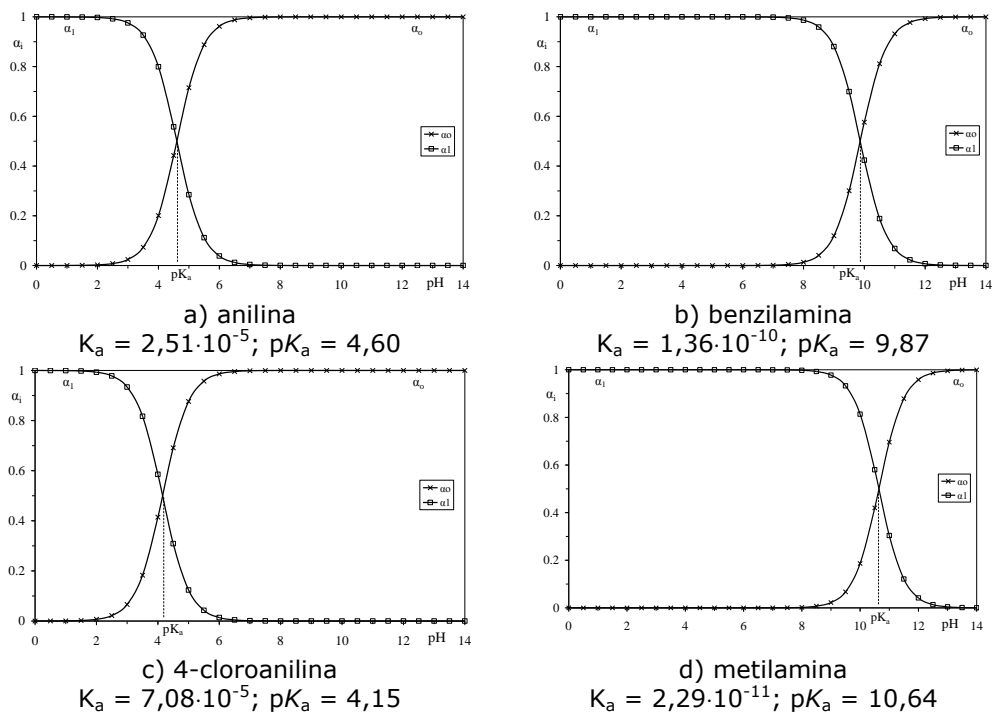


Fig.4.1. Caracterul acido-bazic al aminelor aromatice; determinarea gradului de protonare funcție de aciditatea soluției de electrolit.

Aminele în soluție apoasă acidă sunt protonate formându-se ioni de amoniu, care difuzează la suprafața catodului și se orientează preferențial cu gruparea $^+NH_3$ spre metal. Astfel, în dublul strat electric de la interfața metal/soluție de electrolit, crește practic concentrația protonilor.

Electrolitul suport utilizat a fost soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, în care au fost adăugați vectorii de protoni cu rol de catalizatori în procesul de degajare a hidrogenului. Determinările electrochimice au fost efectuate la diferite temperaturi, în intervalul 298-328 K, utilizând o celulă termostată necompartimentată, confecționată din sticlă și un termostat Thermo Scientific DC 10, cu o precizie de $0,1^\circ C$.

Voltamogramele liniare și spectrele de impedanță electrochimică au fost trasate cu ajutorul unui potențostat-galvanostat PAR 2273, echipat cu modul pentru spectroscopie de impedanță electrochimică, utilizând programul PowerSuite. Electrodele de lucru utilizate la determinări au fost din platină sau din aur cu suprafața activă de $0,02 \text{ cm}^2$.

Pregătirea electrozilor pentru determinările electrochimice s-a realizat prin șlefuire cu spray cu diamant policristalin, cu granulația de $3 \mu m$, apoi spălare cu apă distilată și ultrasonare timp de 10 minute în apă distilată. Atât în cazul electrodului de platină cât și în cazul electrodului de aur curățarea s-a efectuat după fiecare determinare. Contraelectrodul utilizat a fost o sită de platină, iar ca electrod de referință s-a folosit electrodul de $Ag/AgCl$, toate valorile potențialelor fiind raportate la acest electrod. Pentru eliminarea căderii ohmice prin soluția de electrolit a fost utilizată o capilară Luggin. Pentru eliminarea oxigenului dizolvat în electrolit, înainte

de fiecare determinare s-a barbotat azot timp de câteva minute, iar în timpul determinărilor a fost menținută o pernă de azot gazos deasupra soluției.

Pentru determinarea parametrilor cinetici caracteristici reacției catodice de degajare a hidrogenului, au fost trasate pantele Tafel $\eta = f(\log i)$, în care η este suprapotențialul de degajare a hidrogenului exprimat în V, iar i este densitatea de curent catodic în valoare absolută, exprimată în $A\ m^{-2}$. Suprapotențialul η a fost calculat ca diferența dintre potențialul la curent i și potențialul reversibil ($\eta = E_i - E_e$).

Întrucât, mai ales pe platină, suprapotențialul de degajare al hidrogenului este redus, pentru a evita erorile mari care apar la determinarea acestuia, potențialul reversibil al electrozilor în soluția de H_2SO_4 $0,5\ mol\ L^{-1}$, trebuie determinat cu precizie. A fost aleasă metoda experimentală prin care fiecărui tip de electrod i s-a aplicat mai întâi o treaptă galvanostatică, astfel încât pe suprafața acestuia să existe în stare adsorbită speciile chimice H și H_2 . Potențialul reversibil se asimilează cu valoarea potențialului la curent nul, după circa 30 de secunde de la întreruperea curentului, timp după care potențialul devine relativ stabil.

În figura 4.2 sunt prezentate treptele galvanostatice, atât pentru electrodul de platină (a), cât și pentru cazul electrodului de aur (b) în soluția de H_2SO_4 $0,5\ mol\ L^{-1}$, la cele 4 valori ale temperaturii la care se vor efectua studiile electrochimice.

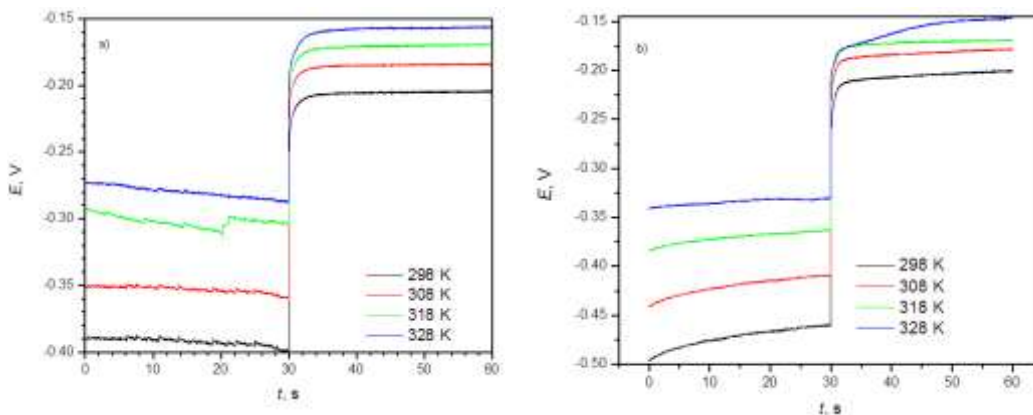


Fig. 4.2. Determinarea potențialului de echilibru prin metoda treptei galvanostatice timp de 30 s la $I=0,5\ mA$ urmată de stabilizare la OCP timp de 30 s, pentru electrodul de platină (a) și pentru electrodul de aur (b).

Valorile experimentale obținute pentru potențialul reversibil sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Valorile potențialului reversibil obținute experimental.

T, [K]	298	308	318	328
E_{rev} [V] - platină	-0,205	-0,184	-0,170	-0,157
E_{rev} [V] - aur	-0,203	-0,176	-0,169	-0,147

Energia de activare s-a calculat pe baza dependenței liniare $\log|i_0| = f(T^{-1})$, pe baza relației lui Arrhenius [128]:

$$E_a = -2.303 R \frac{\partial(\lg i_0)}{\partial(T^{-1})} \quad (4.2)$$

4.2. Degajarea hidrogenului pe platină în prezența vectorilor de protoni 47

Mai multe amine aromatice și alifatică au fost investigate cu rol de catalizatori în soluție pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului, pe baza capacității lor de a crește concentrația de protoni în stratul dublu electric la interfață.

Activitatea electrocatalitică cea mai intensă, exprimată prin energia de activarea reacției catodice de degajare a hidrogenului a fost obținută în cazul electrodului de aur de: metilamină, 4-cloroanilină și anilină, iar în cazul electrodului de platină, de benzilamină și anilină.

În această serie, activitatea catalitică este în primul rând influențată de suprafața moleculară de acoperire, definită de aria maximă a secțiunii moleculi perpendiculară pe moment dipol, care determină numărul de molecule protonate care se poate adsorbi pe suprafața catodului. Al doilea factor care afectează activitatea catalitică este magnitudinea momentului dipol, ceea ce determină o orientare preferențială a moleculi protonate la interfață. În consecință, metilamina posedă cea mai intensă activitate catalitică datorită ariei sale de acoperire redusă, iar 4-cloroanilină prezintă un efect mai puternic decât anilina datorită dipol momentului său mai mare, produs de efectul inductiv atrăgător de electroni al atomului de clor.

Modelarea moleculară a fost efectuată pentru determinarea momentelor dipol și energiei orbitalilor de frontieră (HOMO - cel mai ocupat orbital molecular, LUMO - cel mai puțin ocupat orbital molecular) pentru protonare. Astfel pe baza densității funcționale s-a utilizat pachetul GAUSSIAN09 folosind varianta B3LYP/6-311 + G metoda (d, p) [165]. Parametrii moleculari van der Waals (volum, suprafața) au fost calculați [166].

4.2. Reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în prezența vectorilor de protoni

Mecanismul reacției de degajare a hidrogenului în prezența catalizatorilor de tip vectori de protoni a fost explicat de Frumkin [128]. Conform interpretării lui Frumkin, baza organică protonată participă direct la reacția de degajare a hidrogenului, procesul de transfer de electroni fiind reversibil.

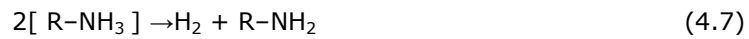
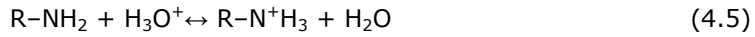


Dimpotrivă, reacția succesivă de formare a moleculi de hidrogen este ireversibilă.



În continuare, molecula organică CAT este protonată în soluția de electrolit, sursa de protoni fiind ionii de hidroniu.

Trebuie remarcat faptul că baza protonată, intermediarul de reacție și baza organică se găsesc temporar în stare electroadsorbită pe fața electronic conductoare a interfeței electrodice, procesul decurgând printr-un mecanism de adsorbție – desorbție. Catalizatorul se comportă astfel ca un vector de protoni, aceștia fiind transportați din masa soluției în dublul strat electric de la interfață, mai exact în stratul Helmholtz interior. Reacțiile (4.3) și (4.4) adaptate pentru cazul în care catalizatorii utilizați în procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină devin:



4.3. Comportarea electrochimică a aminelor

În vederea studierii comportării electrochimice a bezilaminei și anilinei, au fost trasate pe electrod de platină, în soluție de acid sulfuric, voltamograme ciclice pe un domeniu de potențial cuprins între -0,2 V și +1,6 V.

Figura 4.3 prezintă voltamogramele ciclice (5 cicluri) trasate pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} fără adaos organic (a) și în soluție de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} cu 10^{-2} mol L^{-1} benzilamină (b) și 10^{-2} mol L^{-1} anilină (c).

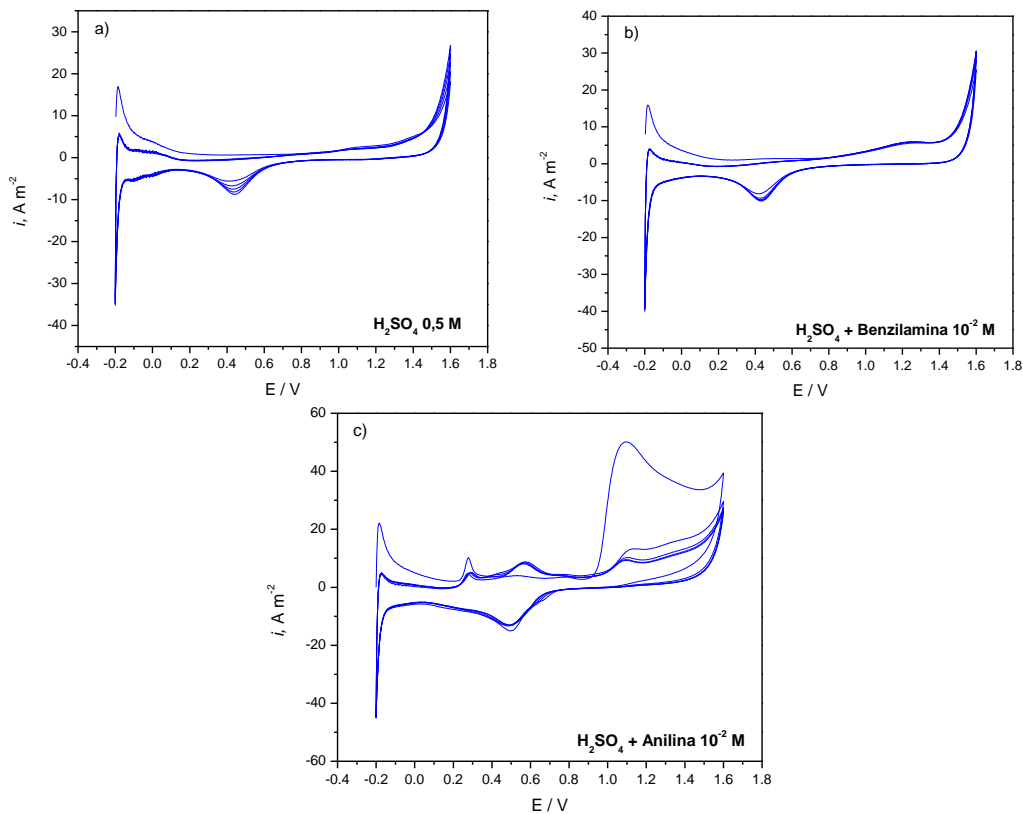


Fig. 4.3. Voltamograme ciclice (5 cicluri) trasate pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (a) și 10^{-2} mol L^{-1} benzilamină (b) respectiv 10^{-2} mol L^{-1} anilină (c). Viteza de polarizare 100 mV s^{-1} .

Comportarea electrochimică a platinei în soluție de acid sulfuric a fost intens studiată [163,167], picurile de pe voltamograma ciclică fiind corespunzătoare următoarelor procese: oxidarea superficială a platinei ($E=1,2$ V), degajarea oxigenului ($E=1,6$ V), reducerea formelor oxidate de la suprafața electrodului de platină ($E=0,5$ V), reducerea ionilor H^+ din soluție și adsorbția hidrogenului ($E=-0,2$ V), respectiv oxidarea hidrogenului adsorbit.

Datorită faptului că grupa amino nu este legată direct de inelul aromatic, comportarea electrochimică a benzilaminei este diferită față de cea a anilinei. La introducerea benzilaminei, se poate observa scăderea curentului de oxidare a hidrogenului adsorbit.

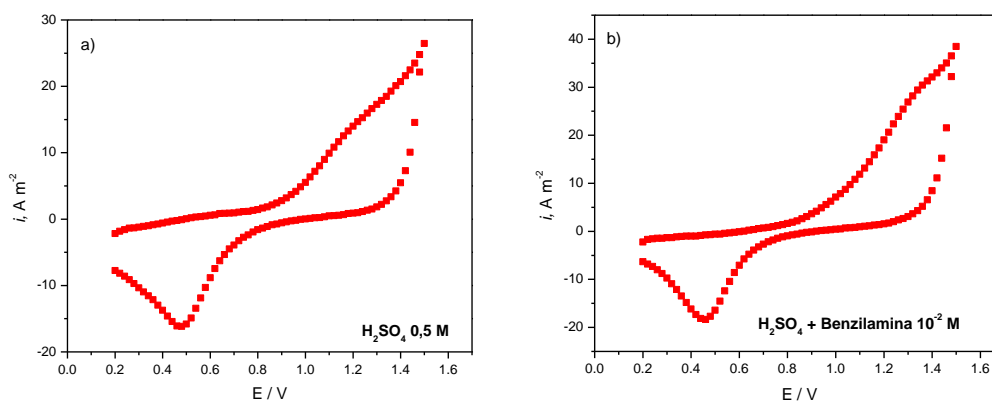
În prezența anilinei, la polarizarea anodică a electrodului de platină (c), se face simțită apariția unui pic anodic ($E=0,6$ V) datorat oxidării acesteia, urmat de un alt pic, mai pronunțat ($E=1,1$ V). Acesta din urmă va scădea odată cu creșterea numărului de cicluri, ca urmare a degradării filmului de polianilină [168].

La polarizare anodică avansată, se poate observa apariția curbei corespunzătoare procesului de degajare a oxigenului ($E=1,6$ V). Luând în considerare faptul că suprapotențialului de degajare a oxigenului pe platină este mare, se poate afirma că odată cu degajarea oxigenului este posibilă și degradarea anilinei protonate sau a radicalilor cationi prin scindarea ciclului aromatic [163,169,170].

În domeniul catodic, pe voltamogramă se poate observa, în jurul potențialului de $+0,5$ V, picul catodic corespunzător reducerii radicalilor cationi formați anodic. Spre potențiale mai negative începe degajarea hidrogenului ($E=-0,2$ V). La finalul polarizării ciclice se poate observa apariția picului de oxidare a hidrogenului adsorbit la suprafața electrodului ($E\approx-0,2$ V).

4.4. Voltametria de undă pătratică

Pentru a evidenția picurile proceselor electrochimice care au loc la interfața electrod/electrolit a fost aplicată voltametria de undă pătratică.



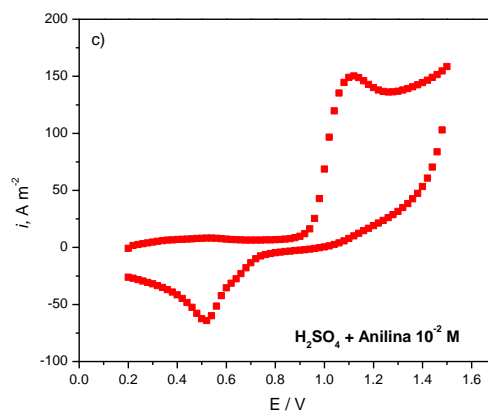


Fig. 4.4. Voltamogramele de undă pătratică pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină (b), anilină (c).

În figura 4.4 sunt reprezentate voltamogramele ciclice obținute utilizând metoda de undă pătratică pe electrod de platină. Acestea s-au trasat în soluție de bază (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ - a) și în soluții cu concentrații maxime de adaosuri din aminele studiate ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină - b, respectiv $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ anilină - c), la o viteză de scanare de 1000 mV s^{-1} și o frecvență de 50 Hz . În vederea obținerii acestor voltamograme, au fost utilizați următorii parametri specifici acestei metode voltametrice: înălțimea pasului ($\Delta E = 20 \text{ mV}$), potențialul inițial ($E_i = 0,2 \text{ V}$), potențialul de întoarcere ($E_v = 1,5 \text{ V}$), potențialul final ($E_f = 0,2 \text{ V}$). Valoarea perioadei $2PW = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, iar înălțimea pulsului (PH) a fost de $0,1 \text{ mV}$.

În figura 4.4 a, este accentuat curentul anodic de formare a oxizilor și de degajare a oxigenului. De asemenea, este evidențiat picul corespunzător reducerii catodice a oxigenului.

Adăugarea benzilaminei în soluția de bază (b) produce modificarea curbei de undă pătratică la potențiale de peste $1,1 \text{ V}$, dar nu sunt înregistrate modificări semnificative ale curbei catodice, ceea ce înseamnă că benzilamina nu este redusă catodic în domeniul de potențial studiat.

În momentul introducerii anilinei în soluția de bază, are loc o modificare în domeniul de potențial de peste $+0,9 \text{ V}$, ceea ce înseamnă că în acest domeniu de potențial anilina este oxidată anodic. Prin voltametria de undă pătratică este evidențiat picul de oxidare al anilinei, vizibil pe curbele de voltametrie ciclică doar în primul ciclu, probabil datorită adsorbției intermediarilor și produșilor de reacție.

4.5. Determinarea parametrilor cinetici prin voltametrie liniară

Activitatea catalitică a aminelor studiate în reacția catodică de degajare a hidrogenului este reflectată sugestiv de curbele de polarizare liniare trasate pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite concentrații ale compușilor studiați. Pentru a asigura condiții cvasi-staționare, voltamogramele liniare au fost trasate la viteză de scanare redusă, 5 mV s^{-1} . În figura 4.5 sunt prezentate curbele de polarizare trasate în soluție de acid sulfuric cu și fără adaos de benzilamină, la temperatura de 298 K . Experimentele au fost efectuate pornind de la soluția fără adaos, în ordinea crescătoare a concentrației benzilaminei în vederea evitării contaminării cu amină în exces.

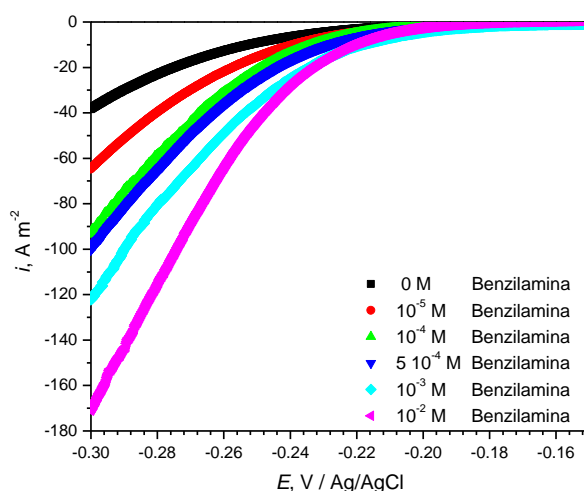


Fig. 4.5. Voltamograme liniare pe electrod de Pt în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ la diferite concentrații ale benzilaminei.

Rezultatele experimentale obținute corelate cu datele existente în literatura de specialitate referitoare la comportarea electrochimică a benzilaminei în soluție de H_2SO_4 arată că aceasta nu este electroactivă în domeniul catodic pe platină în soluție de acid sulfuric [129]. Prin urmare, curbele catodice obținute corespund procesului de degajare a hidrogenului.

Prezența benzilaminei în soluția de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ produce o depolarizare considerabilă a procesului catodic, evidențiind faptul că benzilamina are un efect catalitic în reacția de degajare catodică a hidrogenului. Se poate observa, de asemenea, că odată cu creșterea concentrației de benzilamină, depolarizarea procesului catodic este tot mai accentuată. De exemplu, la o valoare a potențialului de $-0,27 \text{ V/Ag/AgCl}$, în absența benzilaminei, densitatea de curent corespunzătoare reacției catodice de degajare a hidrogenului este de -20 A m^{-2} , aceasta crescând odată cu creșterea concentrației de benzilamină, ajungând la o valoare a densității de curent de -95 A m^{-2} , la o concentrație de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Deplasarea potențialului catodic poate fi observată chiar și la concentrații mici de adaos organic în electrolit. Astfel, la o valoare constantă a densității de curent de -40 A m^{-2} potențialul electrodului este deplasat față de valoarea inițială, $-0,30 \text{ V}$, când în soluție nu există benzilamină, cu 20 mV la o concentrație de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, depolarizarea ajungând până la 60 mV în cazul în care se adaugă cantitatea maximă de catalizator organic, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Al doilea vector de protoni propus pentru reacția de degajare a hidrogenului în mediul acid este anilina. Concentrațiile de anilină utilizate în studiile electrochimice sunt similare cu cele propuse în cazul benzilaminei, fiind cuprinse între $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Voltamogramele liniare înregistrate în domeniul catodic, în intervalul de potențial cuprins între $-0,15 \text{ V}$ și $-0,30 \text{ V}$, pe electrod de platină cu o viteză de polarizare de 5 mV s^{-1} , în electrolit H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu adaos de compus organic la o concentrație cuprinsă între 0 și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sunt prezentate în figura 4.6.

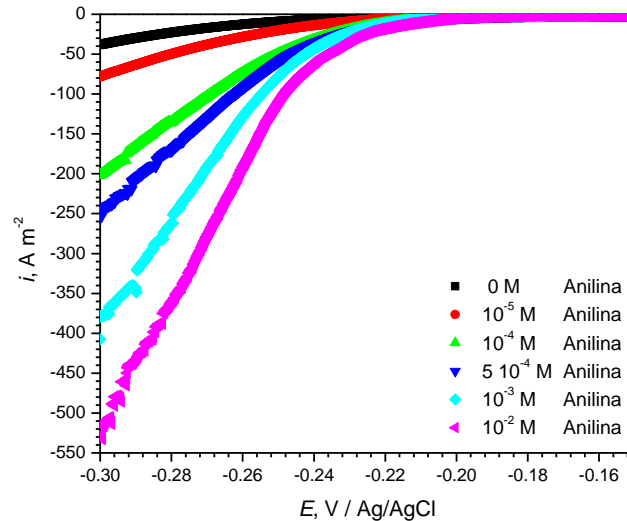


Fig. 4.6. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de platină, în H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ cu diferite concentrații de anilină cu o viteză de scanare de 5 mV s⁻¹.

Se constată că efectul catalitic care se înregistrează în prezența anilinei este mult mai intens decât în prezența benzilaminei. De exemplu, la potențialul de -0,3 V/Ag/AgCl, densitatea de curent corespunzătoare degajării hidrogenului crește de la -35 A m⁻², în soluția fără adaos organic, la circa -500 A m⁻², în soluția cu 10⁻² mol L⁻¹ anilină.

Comparând voltamogramele din figurile 4.5 și 4.6 se poate constata faptul că efectul catalitic al celor două amine este comparabil doar la concentrații reduse ale aminelor, așa cum se poate observa și în figura 4.7 a unde sunt prezentate comparativ voltamogramele liniare caracteristice procesului de degajare a hidrogenului în soluții cu adaos minim de compus organic (10⁻⁵ mol L⁻¹).

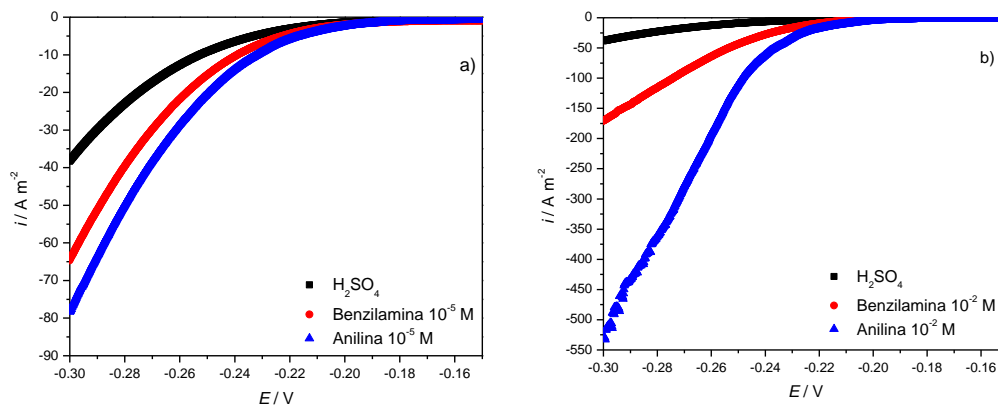


Fig. 4.7. Voltamograme liniare caracteristice procesului de degajare a hidrogenului înregistrate pe electrod de platină în soluții cu adaos minim de compus organic (a) și cu adaos maxim de compus organic (b).

La concentrații mai mari, anilina are un efect catalitic semnificativ mai pronunțat, acest fapt fiind evidențiat în figura 4.7 b unde sunt redată comparativ

voltamogramele liniare corespunzătoare degajării hidrogenului din electrolit acid (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) cu adaos maxim de compus organic ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

Pe baza voltamogramelor catodice liniare obținute s-au determinat parametrii cinetici caracteristici reacției catodice de degajare a hidrogenului (panta b , coeficientul de transfer în sens catodic $1-\alpha$ și curentul de schimb i_0), utilizând metoda dreptei Tafel, care descrie o dependență de tipul: $\eta = f(\log i)$, în care η este suprapotențialul catodic, calculat ca diferența dintre potențialul catodului polarizat și potențialul reversibil al electrodului de hidrogen. Potențialul reversibil al electrodului de hidrogen a fost determinat prin metoda treptei galvanostatice și prezentat în figura 4.2.

În figura 4.8 sunt prezentate curbele de polarizare trasate pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu o viteză de polarizare de 5 mV s^{-1} , la diferite valori ale temperaturii cuprinse între intervalul 298 - 328 K, utilizate în metoda pantei Tafel pentru calcularea parametrilor cinetici.

Din analiza voltamogramelor catodice liniare corespunzătoare procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, prezentate în figura 4.8, se observă că efectul creșterii temperaturii este unul catalitic pentru procesul studiat. Creșterea temperaturii electrolitului conduce la deplasarea valorii potențialului corespunzător reacției de degajare a hidrogenului spre valori mai pozitive, înregistrându-se o depolarizare de 10 mV la o creștere a temperaturii de 30°C . Se observă și o creștere semnificativă a densității de curent pentru aceeași valoare a potențialului catodic, de exemplu la $E = -0,30 \text{ V/Ag/AgCl}$ și la $T = 298 \text{ K}$, $i = -40 \text{ A m}^{-2}$, iar la $T = 328 \text{ K}$, $i = 330 \text{ A m}^{-2}$. Efectul catalitic obținut este favorabil procesului studiat.

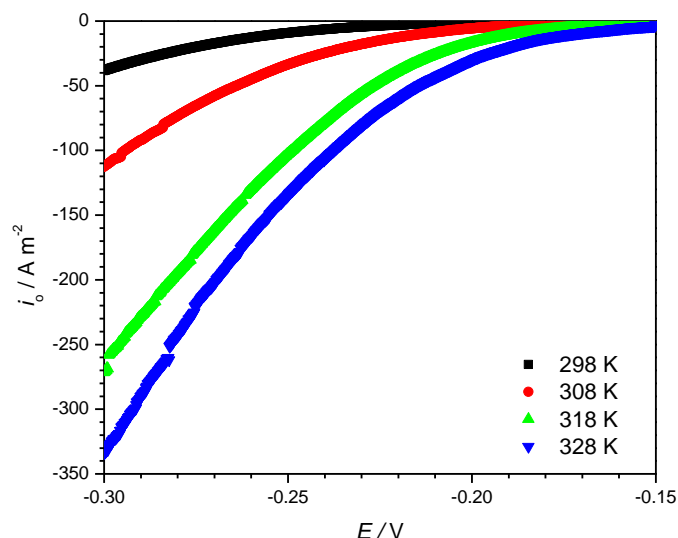


Fig.4.8. Voltamograme liniare înregistrate pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi, cu o viteză de polarizare de 5 mV s^{-1} .

Rezultatele experimentale obținute folosind metoda pantei Tafel sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.9, iar valorile parametrilor cinetici calculați pe baza acestora sunt prezentate în tabelul 4.3.

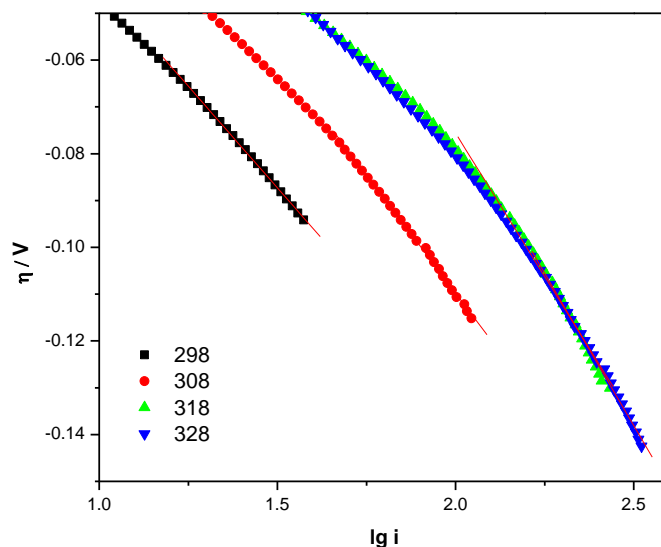


Fig. 4.9. Dreptele Tafel obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ la diferite temperaturi.

Tabelul 4.3. Parametrii cinetici corespunzători procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi, calculați prin metoda Tafel.

T , [K]	b , [mV/dec]	$1-\alpha$	i_0 , [A m^{-2}]
298	87	0,68	2,95
308	101	0,58	7,58
318	122	0,48	25,12
328	130	0,45	28,84

Din datele prezentate în tabelul 4.3 se observă că odată cu creșterea temperaturii are loc micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$. Această creștere influențează de asemenea și curentul de schimb i_0 .

Similar cu studiile efectuate la diferite temperaturi în intervalul 298 – 328 K, pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, fără adaos de compuși organici, a fost studiat efectul temperaturii asupra procesului de degajare a hidrogenului pe același electrod de lucru (platină), în electroliți care conțin diferite concentrații de compuși organici cu rol de vectori de hidrogen.

În figura 4.10 sunt redate curbele de polarizare catodice pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la temperaturile 298, 308, 318 și 328 K și concentrații diferite de benzilamină: $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (4.10 a) și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (4.10 b), trasate cu o viteză de polarizare de 5 mV s^{-1} , în intervalul de potențial cuprins între $-0,15$ și $-0,30 \text{ V/Ag/AgCl}$.

Din analiza reprezentărilor grafice a curbelor catodice se observă că efectul favorabil creșterii temperaturii este prezent și în cazul în care în electrolitul acid au fost adăugați vectori organici de protoni chiar și la concentrația minimă ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) propusă în aceste studii.

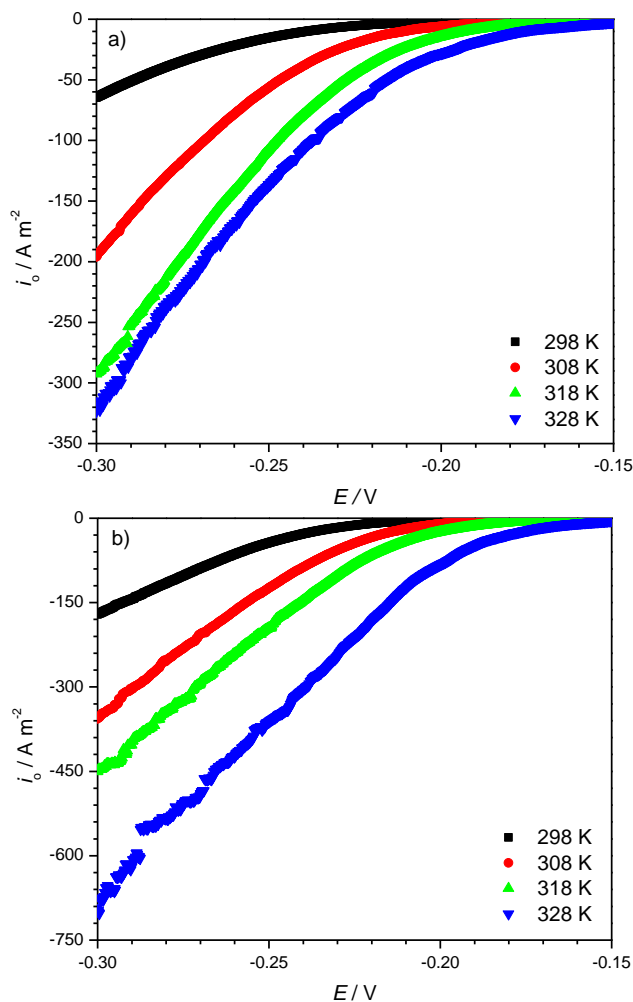


Fig. 4.10. Voltamograme liniare trasate pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu diferite concentrații de benzilamină: 10^{-5} (a) și de 10^{-2} (b) mol L^{-1} , viteză de scanare de 5 mV s^{-1} .

Prelucrarea voltamogramelor catodice liniare cu ajutorul metodei dreptei Tafel pe domeniul de suprapotențial cuprins între -50 și -150 mV , a fost necesară pentru determinarea parametrilor cinetici corespunzători procesului de degajare a hidrogenului pe platină, din aceste soluții de electroliți. Rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figurile 4.11 a și b, pentru cele două concentrații ale benzilaminei (minimă și maximă) propuse în aceste studii. În tabelul 4.4 sunt redată valorile parametrilor cinetici calculați pe baza acestor determinări.

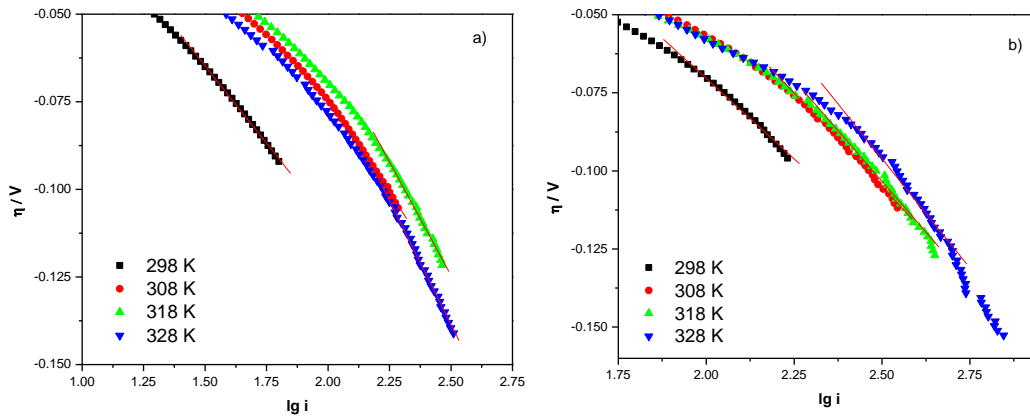


Fig. 4.11. Dreptele Tafel obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu benzilamină $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a) și de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.

Tabelul 4.4. Parametri cinetici caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de benzilamină, obținuți prin metoda pantei Tafel.

c , [mol L^{-1}]	T , [K]	b , [mV dec^{-1}]	$1-\alpha$	i_o , [A m^{-2}]
10^{-5}	298	88	0.66	5.75
	308	109	0.54	21.88
	318	129	0.46	32.36
	328	141	0.45	34.67
10^{-2}	298	103	0.57	22.91
	308	119	0.49	41.69
	318	129	0.45	51.29
	328	140	0.42	66.07

Pe baza datelor prezentate în tabelul 4.4 se poate observa, că odată cu creșterea temperaturii, coeficientul de transfer în sens catodic, $1-\alpha$, scade, în timp ce curentul de schimb i_o înregistrează o creștere semnificativă.

Similar s-au efectuat aceleași determinări și pentru cazul în care vectorul organic de hidrogen studiat a fost anilina.

În figura 4.12 sunt redată curbele de polarizare pe electrod de platină, în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de anilină de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a), respectiv $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.

4.5. Determinarea parametrilor cinetici prin voltametrie liniară 57

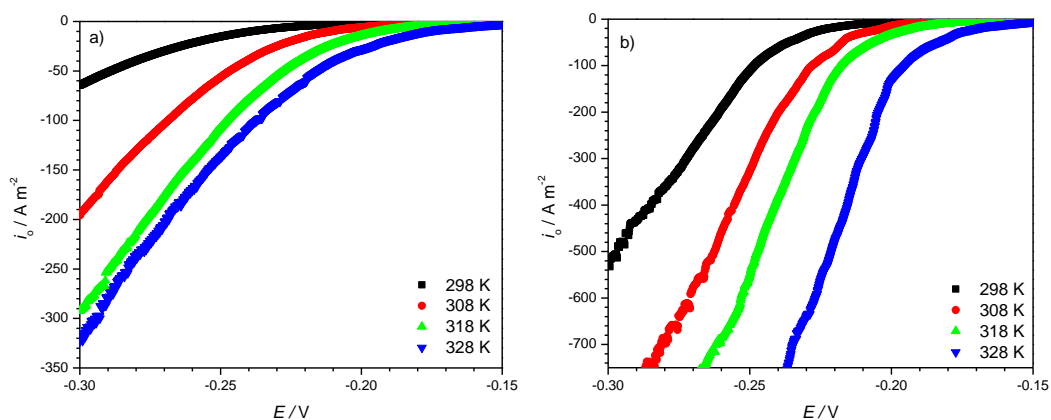


Fig. 4.12. Voltamograme liniare trasate pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu diferite concentrații de anilină: 10^{-5} (a) și de 10^{-2} (b) mol L^{-1} , viteză de scanare de 5 mV s^{-1} .

Din studiul reprezentărilor grafice a curbelor catodice se poate observa că efectul favorabil creșterii temperaturii este prezent și în cazul în care în electrolitul acid au fost adăugați vectori organici de protoni chiar și la concentrația minimă ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) stabilită în aceste studii.

Prelucrarea voltamogramelor catodice liniare cu ajutorul metodei dreptei Tafel pe domeniul de suprapotențial cuprins între -60 și -155 mV a fost necesară în vederea determinării parametrilor cinetici corespunzători procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină din aceste soluții de electroliti. Rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figurile 4.12 a și b pentru cele două concentrații ale anilinei (minimă și maximă) propuse în aceste studii. În tabelul 4.5 sunt redade valorile parametrilor cinetici calculați pe baza acestor determinări.

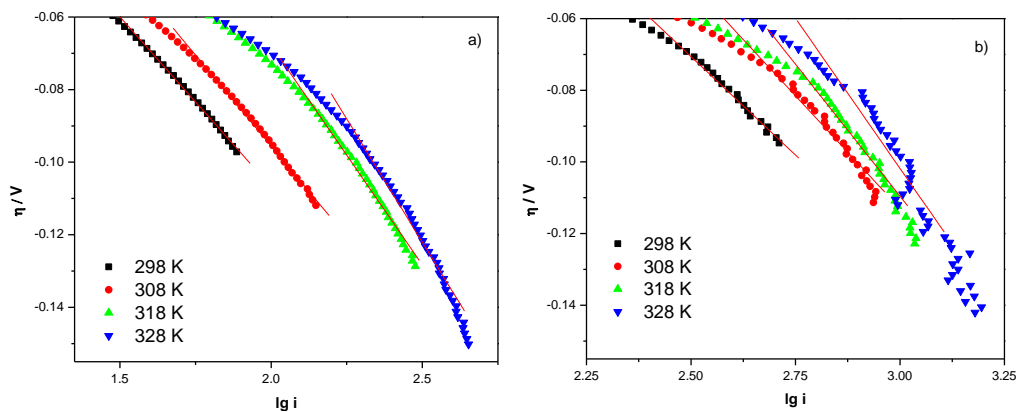


Fig.4.13. Dreptele Tafel obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu anilină $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a) și de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.

Tabelul 4.5. Parametri cinetici caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu adaos de anilină obținuți prin metoda pantei Tafel.

$c, [\text{mol L}^{-1}]$	$T, [\text{K}]$	$b, [\text{mV dec}^{-1}]$	$1-\alpha$	$i_o, [\text{A m}^{-2}]$
10^{-5}	298	94	0.63	6.92
	308	100	0.59	10.96
	318	121	0.45	28.18
	328	136	0.43	40.74
10^{-2}	298	110	0.54	67.61
	308	126	0.47	128.82
	318	147	0.40	169.82
	328	168	0.35	239.88

Coeficientul de transfer în sens catodic $1-\alpha$, cunoscut și sub numele de factor de simetrie (β), este considerat de J. O'M. Bockris centrul cineticii de electrod, ca recunoaștere a faptului că este unul dintre cei mai importanți parametri care caracterizează cinetica proceselor de electrod [68]. Majoritatea cercetătorilor acceptă definiția conform căreia $1-\alpha$ reprezintă fracțiunea din suprapotențialul de transfer de sarcină utilizată la accelerarea procesului de electrod [171-173]. Interpretarea geometrică a coeficientului de transfer a condus la ideea ca $1-\alpha$ este o măsură a poziției complexului activat în câmpul electric de la interfața metal-soluție de electrolit [174]. Din datele prezentate în tabelele 4.3-4.5 se constată că creșterea temperaturii determină micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$, atât în prezența aminelor în soluția de electrolit cât și în absența acestora. Acceptând interpretarea geometrică a coeficientului de transfer de sarcină, se poate afirma că prin creșterea temperaturii, datorită intensificării agitației moleculare (termice), particulele electroactive participante în reacția catodică de degajare a hidrogenului (H_3O^+ , $[\text{AH}]^+$ și $[\text{BAH}]^+$) sunt împiedicate să se apropie mai mult de suprafața electrodului. Cu alte cuvinte, odată cu creșterea temperaturii, planul de reacție în care particulele activate acceptă electroni de la electrodul metalic se îndepărtează din ce în ce mai mult de suprafața electrodului.

O micșorare semnificativă a coeficientului de transfer de sarcină se înregistrează și la creșterea concentrației ionilor aminelor în soluția de electrolit, efectul datorându-se interacțiunilor de respingere care se manifestă între cationii $[\text{AH}]^+$, respectiv $[\text{BAH}]^+$.

Examinând valorile curentului de schimb (tabelele 4.4 și 4.5) se poate constata că, așa cum era de așteptat, temperatura influențează sensibil curentul de schimb i_o , care este direct proporțional cu viteza de desfășurare a reacției catodice de degajare a hidrogenului, în limitele în care controlul cinetic este determinat de etapa de transfer de sarcină. Acest fapt este consecința micșorării semnificative a energiei de activare, așa cum se va vedea în continuare.

La concentrații foarte scăzute ale benzilaminei și anilinei ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) în soluția de electrolit, curenții de schimb i_o au valori relativ apropiate întrucât, gradul de acoperire fiind redus, interacțiunile dintre cationii de amoniu la interfață sunt practic neglijabile, asigurându-se concentrații similare ale vectorilor de protoni la interfață, în poziții favorabile transferului de sarcină.

Energia de activare pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pe electrod de platină, cu adaosuri organice de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ s-a calculat pe baza diagramelor Arrhenius utilizând dependența liniară $\log|i_o| = f(T^{-1})$ [128], conform relației (4.1).

În figura 4.14, sunt prezentate diagramele Arrhenius obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, în absența și în prezența benzilaminei la diferite concentrații, utilizată ca vector de hidrogen.

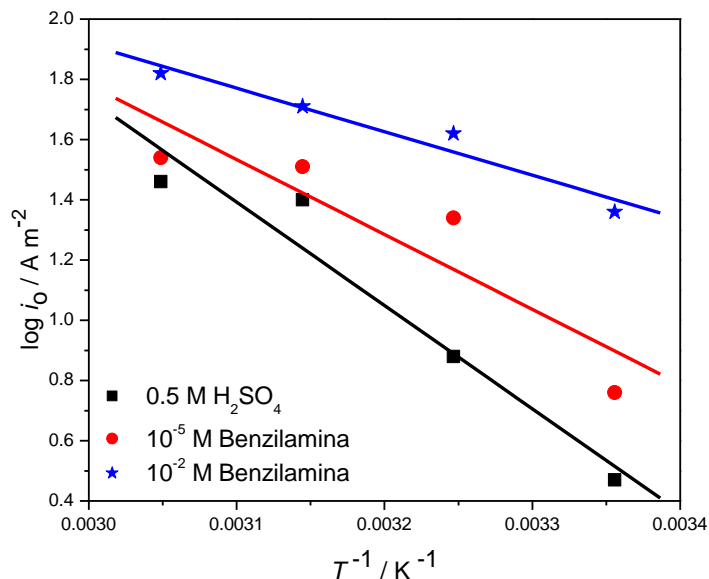


Fig. 4.14. Diagramele Arrhenius caracteristice reacției catodice de degajare a hidrogenului, în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, în prezența și în absența benzilaminei.

Din analiza graficului 4.14, se constată că la introducerea benzilaminei în soluția de H_2SO_4 , valoarea energiei de activare scade de la $65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (în cazul utilizării soluției de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), la $47,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru soluția cu adaos de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv la $27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, pentru soluția cu un adaos de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină, ca vector de hidrogen.

Determinări similare au fost efectuate și în cazul utilizării aniline ca vector de hidrogen.

În figura 4.15, sunt prezentate diagramele Arrhenius obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, în soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, în absența și în prezența anilinei la diferite concentrații, utilizată ca vector de protoni.

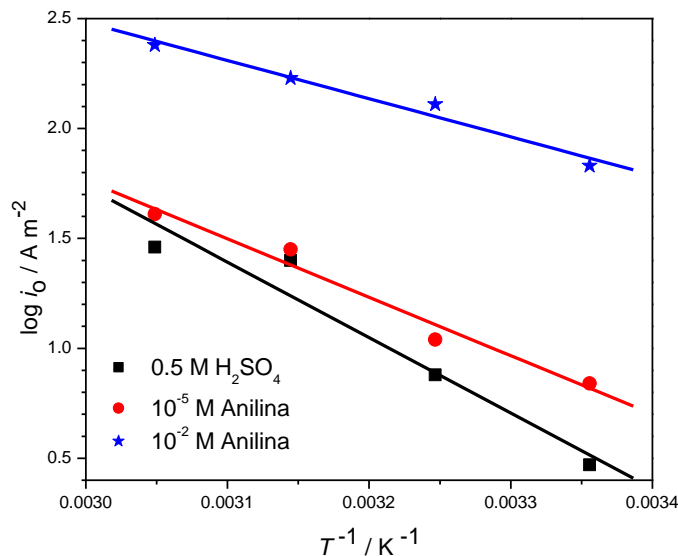


Fig. 4.15. Diagramele Arrhenius pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului, în H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , în prezența și în absența anilinei.

Valorile energiei de activare obținute pe baza graficelor din figura 8 au fost de 65,7 $kJ mol^{-1}$ în absența anilinei, respectiv 50,9 $kJ mol^{-1}$ în prezența a $10^{-5} mol L^{-1}$ anilină și 33,3 $kJ mol^{-1}$ la o concentrație de $10^{-2} mol L^{-1}$ anilină. Similar cu cazul utilizării benzilamini ca vector de protoni, se observă o scădere semnificativă a energiei de activare.

Corelând rezultatele obținute cu cele existente în literatura de specialitate, se observă că scăderea energiei de activare este proporțională cu concentrația aminei [130]. De asemenea, energia de activare depinde de suprafața de acoperire a celor două amine aromatice. Cu cât suprafața de acoperire a moleculei este mai mare, cu atât scăderea energiei de activare este mai redusă întrucât între suprafața de acoperire și concentrația cationilor amoniu la suprafață există o dependență de inversă proporționalitate.

Considerând valorile constantelor de aciditate ale aminelor studiate: ($K_a = 2,51 \times 10^{-5}$ pentru anilină [164], $K_a = 4,5 \times 10^{-10}$ pentru benzilamină [163]), putem spune că aceste amine sunt complet ionizate în soluția H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} în mediul puternic acid, utilizat ca soluție de electrolit în determinările experimentale.

4.6. Determinarea parametrilor cinetici prin spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectroscopia electrochimică de impedanță este o metodă utilizată pentru a obține informații asupra cineticii și mecanismului reacției catodice de degajare a hidrogenului. De asemenea, este cunoscut faptul că, această reacție are loc în trei etape: adsorbția electrochimică - reacția Volmer și două etape de desorbție caracterizate de reacția Heyrovsky urmată de reacția Tafel. Circuitul electric echivalent, propus de Armstrong și Henderson, reprezentat în figura 4.16 pentru modelarea datelor de impedanță electrochimică, este un model cu două constante de timp care implică apariția a două semicercuri în planul complex [175].

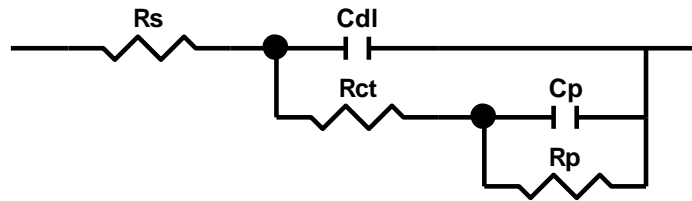


Fig. 4.16. Circuitul electric echivalent pentru modelarea reacției de degajare a hidrogenului pe platină în mediu acid.

Semicercul de înaltă frecvență (C_{dl} - R_{ct}) caracterizează cinetica transferului de sarcină, iar semicercul de frecvență joasă (C_p - R_p) este asociată cu adsorbția hidrogenului.

Când degajarea hidrogenului este însoțită de adsorbția acestuia, care poate decurge în două etape: indirect sau printr-un mecanism de adsorbție directă, circuitul electric echivalent este modificat prin adăugarea unei noi ramuri, în paralel cu C_p , constituită din (R_{ab} - W), care reprezintă rezistența la adsorbție și efectele de difuzie, conform modelului propus de Lasia, prezentat în figura 4.17 [176].

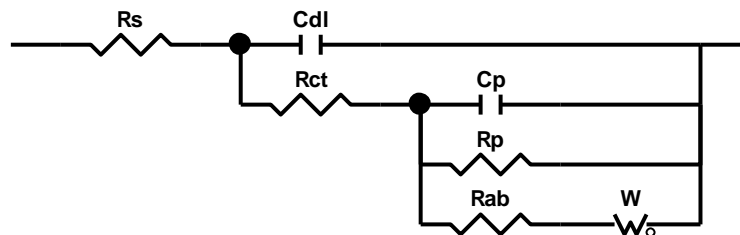


Fig. 4.17. Circuitul electric echivalent pentru modelarea reacției de degajare a hidrogenului pe platină în mediu acid.

În planul complex al impedanței se observă prezența a trei semicercuri corespunzătoare rezistenței de transfer de sarcină (R_{ct}) la frecvențe înalte, rezistenței de adsorbție (R_{ab}) la frecvențe intermediare și rezistenței de adsorbție (R_p) la frecvențe mici, precedate de efectul de difuzie al hidrogenului, reprezentat printr-o linie dreaptă la 45°. O descriere matematică completă a acestor modele a fost prezentată de Lasia [176,177], iar impedanța faradică caracteristică reacției catodice de degajare a hidrogenului pentru circuitele electrice prezentate în figura 4.16 și figura 4.17 este dată de ecuațiile (4.8) și (4.9):

$$\hat{Z} = R_{ct} + \frac{1}{j\omega\omega_p + \frac{1}{R_p}} \quad (4.8)$$

$$\hat{Z} = R_{ct} + \frac{1}{j\omega\omega_p + \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_{ab} + \hat{Z}_w}} \quad (4.9)$$

Elementul de difuzie Warburg, este definit conform relației (4.10):

$$Z_W = (R_d(j\omega\tau_d)^{-p}) \coth(j\omega\tau_d)^p \quad (4.10)$$

unde: R_d – rezistența la difuzie, iar τ_d – constanta de difuzie.

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică înregistrate atât în absența vectorilor de hidrogen, cât și în prezența acestora, au arătat că reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de platină are loc conform unui mecanism dependent de valoarea potențialului de electrod. Spectrele de impedanță obținute pe electrod de platină, în soluție de acid sulfuric în absența aminelor, pentru două valori diferite de suprapotențial, sunt prezentate în figura 4.18 sub forma diagramelor Nyquist.

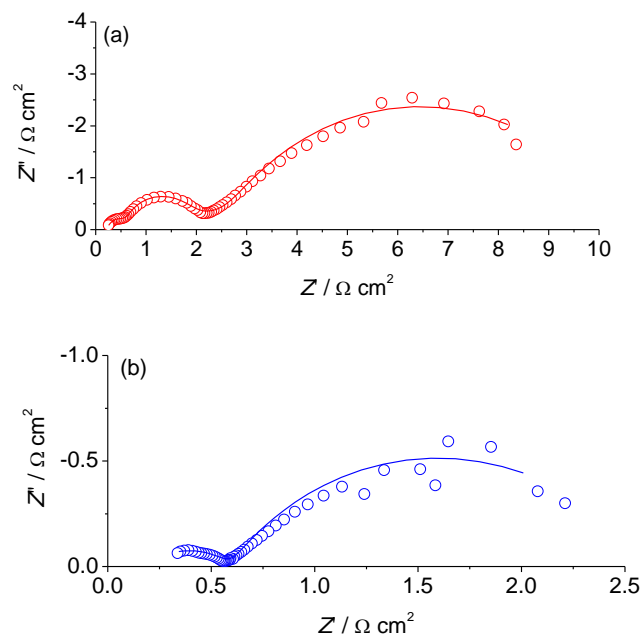


Fig. 4.18. Diagramele Nyquist pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la valori ale suprapotențialului de $\eta = -25 \text{ mV}$ (a) și $\eta = -45 \text{ mV}$ (b). Cercurile reprezintă datele experimentale iar linia continuă este simulată prin fitarea cu CNLS.

La suprapotențiale mici, degajarea hidrogenului împreună cu adsorbția hidrogenului este sesizabilă, iar reprezentarea grafică a planului complex arată existența a trei semicercuri. În cazul soluției de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, odată cu deplasarea suprapotențialului spre valori mai negative, semicercul corespunzător adsorbției hidrogenului se diminuează treptat, iar într-un final dispare în jurul valorii de: $\eta = -55 \text{ mV}$ ($E = -0,26 \text{ V}$), acest comportament indicând faptul că adsorbția decurge foarte repede. Diagrama planului complex se modifică, observându-se înregistrarea a doar două semicercuri corespunzătoare transferului de sarcină și adsorbției hidrogenului. Cu toate acestea, spectrele de impedanță înregistrate la valori mari ale suprapotențialului sunt destul de distorsionate, în special în zona frecvențelor joase, datorită degajării abundente de hidrogen. Raza semicercurilor este dependentă de potențial, ceea ce indică o corelație a acestora cu mecanismul reacției de degajare a hidrogenului.

4.6. Determinarea parametrilor cinetici prin impedanță electrochimică 63

În figura 4.19 sunt prezentate spectrele de impedanță măsurate în prezența celor doi vectori de protoni studiați (anilina și benzilamina), la cea mai mică concentrație (10^{-5} mol L $^{-1}$) și la cea mai mare concentrație (10^{-2} mol L $^{-1}$) utilizați în determinările experimentale. La concentrații mici ale benzilaminei și anilinei forma spectrelor este similară cu cea înregistrată în cazul soluției de acid sulfuric fără adaos organic, ceea ce înseamnă că reacția catodică de degajare a hidrogenului decurge conform aceluiași mecanismului. Se poate observa că, raza celor trei semicercuri scade comparativ cu semicercurile înregistrate pentru soluția fără adaosuri, confirmând efectul catalitic al benzilaminei și al anilinei pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului. Creșterea concentrația de amine conduce la o scădere continuă a razei semicercurilor, iar semicercul corespunzător absorbției dispăre la o anumită valoare a suprapotențialului.

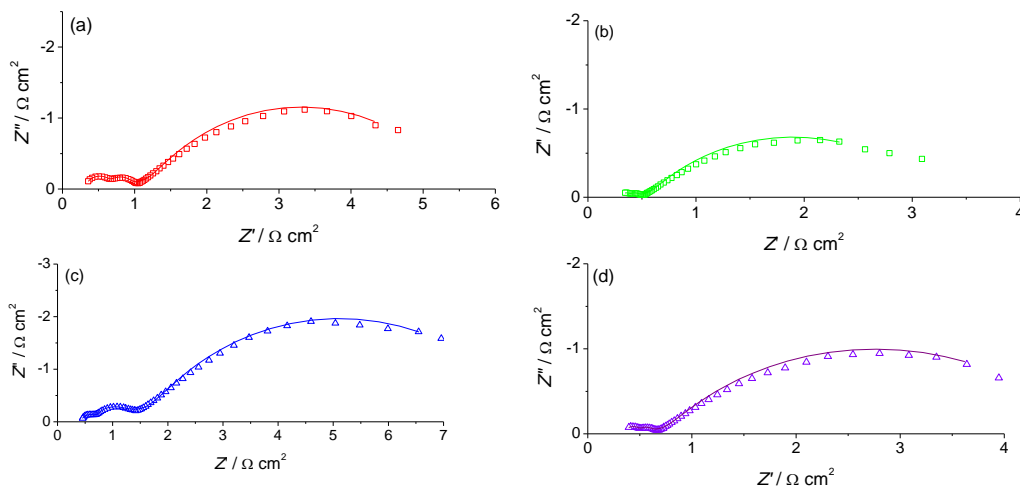


Fig. 4.19. Diagramele Nyquist trasate în soluție de H $_2$ SO $_4$ 0,5 mol L $^{-1}$, la $\eta = -25$ mV, cu 10^{-5} mol L $^{-1}$ benzilamină (a), 10^{-2} mol L $^{-1}$ benzilamină (b), 10^{-5} mol L $^{-1}$ anilină (c) și 10^{-2} mol L $^{-1}$ anilină (d).

Diagramele Bode, care redau reprezentarea grafică a unghiului de fază în funcție de frecvență, este mult mai sensibilă la detecția constantei de timp decât reprezentarea planelor complexe. Figurile 4.20 și 4.21 prezintă diagramele Bode pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului la diferite suprapotențiale pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric cu și fără adaos de benzilamină și anilină, la cele două concentrații minimă și maximă ale vectorilor de hidrogen adăugate în soluția de acid sulfuric. Cele trei maxime de pe diagramă reprezintă constantele de timp de relaxare. Constanta de timp întâlnită la frecvența mare corespunde încărcării/descărcării dublului strat electric, cea de la frecvențe constante corespunde absorbției/desorbției iar cea de la frecvențe mici adsorbției/desorbției hidrogenului la interfață.

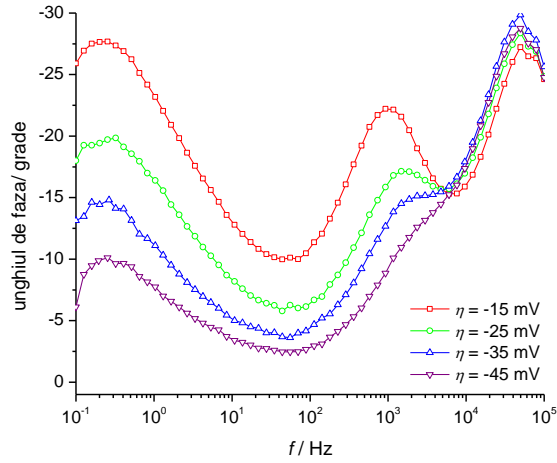


Fig. 4.20. Diagramele Bode pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului la valori ale suprapotențialelor ridicate în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

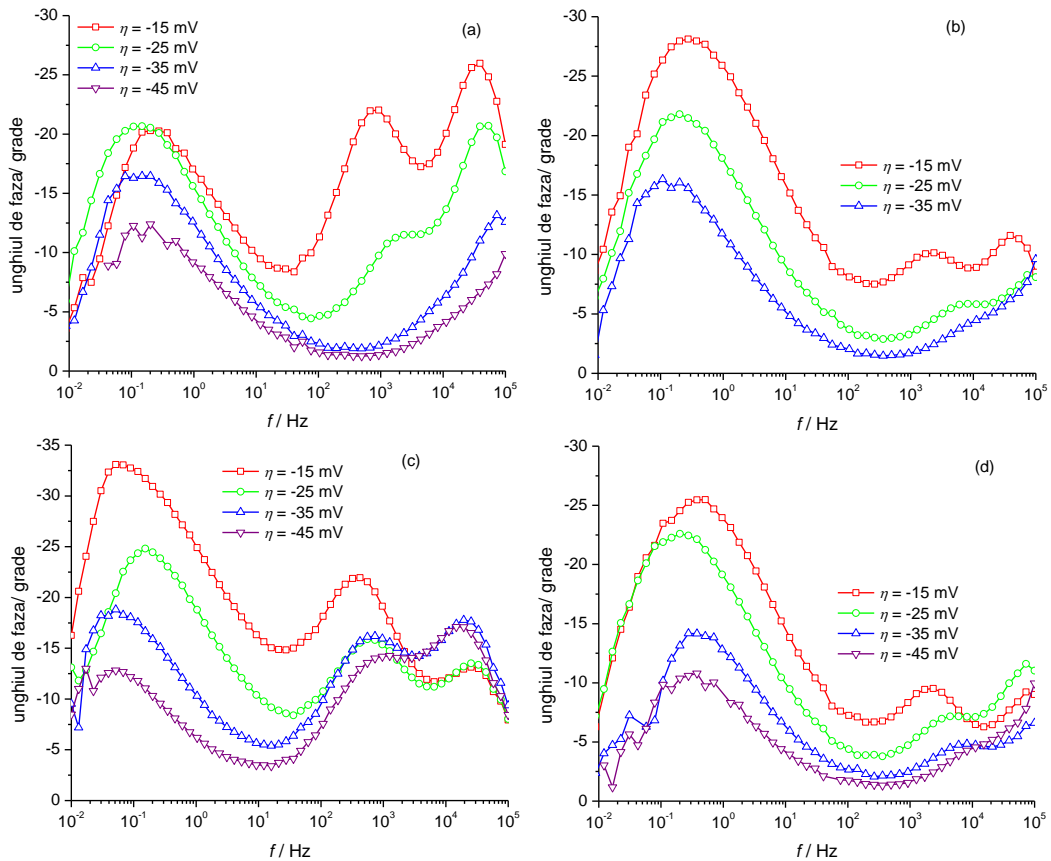


Fig. 4.21. Diagramele Bode pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului la valori ale suprapotențialelor ridicate în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu adaos de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ BA (a), $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ BA (b), $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ A (c) și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ A (d).

4.6. Determinarea parametrilor cinetici prin impedanță electrochimică 65

În cazul soluției de acid sulfuric fără adaos de compuși organici, valoarea frecvenței maxime corespunzătoare procesului de transfer este aproximativ 5×10^4 Hz. În prezența benzilamini, valoarea frecvenței este de 4×10^4 Hz, iar în prezența anilinei 2×10^4 Hz. Absorbția hidrogenului este dependentă de potențial, iar în acest caz frecvența crește în soluția de H_2SO_4 de la 7×10^2 Hz în cazul suprapotențialelor mici, la 2×10^3 Hz în cazul suprapotențialelor mari și dispare complet la suprapotențiale mai negative (peste -55 mV), indicând faptul că absorbția este foarte rapidă.

În tabelul 4.6 sunt prezentate valorile parametrilor corespunzătoare reacției catodice de degajare a hidrogenului la suprapotențial de -25 mV.

Tabelul 4.6. Valorile parametrilor corespunzătoare reacției catodice de degajare a hidrogenului la $\eta = -25$ mV ($E = -0,23$ V).

Parametri	H_2SO_4 , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	Benzilamină, $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Benzilamină, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	Anilină, $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Anilină, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
R_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	0,22	0,32	0,30	0,44	0,35
C_{dl} [$F \text{ cm}^{-2}$]	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-5}$	$1,84 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$
R_{ct} [$\Omega \text{ cm}^2$]	0,41	0,36	0,10	0,28	0,17
C_p [$F \text{ cm}^{-2}$]	$2,66 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$
R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	4,40	4,76	3,04	7,87	4,31
R_{ab} [$\Omega \text{ cm}^2$]	0,40	0,22	0,05	0,38	0,07
R_d [$\Omega \text{ cm}^2$]	1,05	0,98	0,43	1,86	0,44
τ_d [s]	0,129	0,253	0,121	0,296	0,065
p	0,32	0,32	0,31	0,33	0,29
χ^2	$7,65 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$8,60 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-3}$
τ_{ct} [ms]	$5,4 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$
τ_{abs} [ms]	0,106	0,063	0,011	0,168	0,018
τ_{ads} [ms]	1,17	1,38	0,72	3,49	1,11

La concentrații mici de benzilamină și anilină, absorbția hidrogenului este încă vizibilă la valori mici ale suprapotențialelor, ea dispărând în jurul valorii de -35 mV. La concentrații mari de amine, predomină procesul de adsorbție. Frecvența maximă corespunzătoare adsorbției este independentă de suprapotențial și de concentrația aminelor, având o valoare cuprinsă între 0,1 și 0,2 Hz.

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate la suprapotențiale mici au fost modelate utilizând circuitul electric echivalent prezentat în figura 4.16. Rezultatele obținute în urma fitării CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) sunt prezentate în tabelul 4.6, împreună cu valorile constantelor de timp calculate, corespunzătoare transferului de sarcină - τ_{ct} , adsorbției - τ_{abs} , și desorbției - τ_{ads} .

Pe baza datelor prezentate în tabelul 4.6, se poate observa că adaosul de benzilamină și de anilină în soluția de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ conduce la o scădere a rezistenței de transfer de sarcină. Acest efect este mult mai pronunțat odată cu creșterea concentrației de amine, confirmând că atât benzilamina, cât și anilina prezintă un efect catalitic în reacția catodică de degajare a hidrogenului. Pe lângă

rezistența de transfer de sarcină, rezistențele corespunzătoare absorbției, respectiv adsorbției prezintă o scădere în prezența aminelor ca urmare a concentrației mari de protoni de la interfață. Asocierea constantelor de timp cu procesul de transfer de sarcină prezintă valori de ordinul microsecundelor, indicând rapiditatea cu care se desfășoară reacția de transfer de sarcină. Valorile scăzute ale τ_{ct} , obținute în cazul benzilaminei și anilinei, ceea ce confirmă posibilitatea utilizării acestora ca vectori de hidrogen în mediul acid.

Măsurătorile de impedanță electrochimică realizate în prezența celor două amine aromatice au arătat că reacția catodică de degajare a hidrogenului este accelerată în prezența benzilaminei și a anilinei ca urmare a vitezei mari a procesului de transfer de sarcină.

4.7. Calcule cuantice

Efectul catalitic al aminelor depinde de caracteristicile moleculare ale acestora. Parametrii moleculari care determină caracterul de vectori de protoni al aminelor sunt dipolmomentul și suprafața de acoperire. În tabelul 4.7 sunt prezentate valorile câtorva parametrii moleculari.

Tabelul 4.7. Parametri moleculari ai aminelor protonate

Molecula	E-HOMO (eV)	E-LUMO (eV)	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	moment dipol (D)	E1	E2	Suprafața (Å ²)
Anilina	-5,618	-0,092	5,527	1,715	4,476	2,297	32,30
AnilinaH	-11,564	-5,087	6,476	7,125	4,486	2,190	30,86
Benzilamina	-6,446	-0,162	6,284	1,472	4,599	2,087	30,15
BenzilaminaH	-10,672	-4,743	5,929	8,893	4,703	2,202	32,53

În figurile 4.22 și 4.23 sunt reprezentate modelările moleculare ale aminelor aromatice utilizate ca vectori de protoni pentru studiul procesului de degajare catodică a hidrogenului în mediul acid. Acestea se bazează pe optimizarea geometriei moleculei, imaginile modelate, fiind funcție de caracteristicile moleculare proprii fiecărei amine și de modul în care aceasta poate exista în soluția de electrolit. Speciile prezentate sunt: anilina și benzilamina în formă protonată și neprotonată. Săgeata reprezintă direcția dipol momentului.

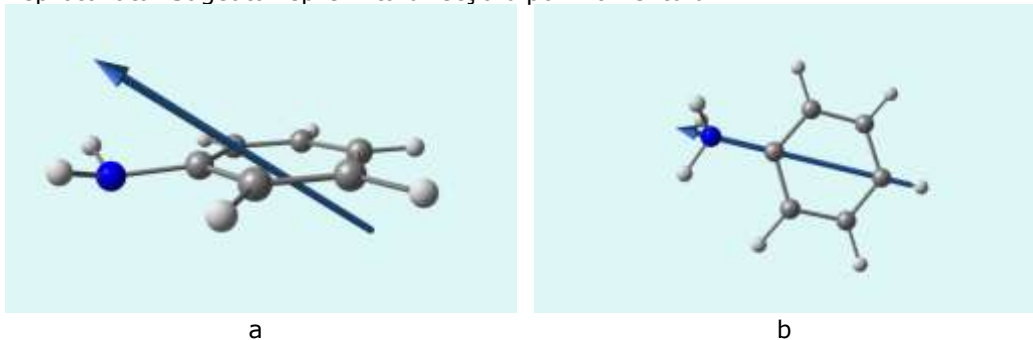


Fig. 4.22. Dipol momentul molecular al anilinei: a-neprotonată, b – protonată

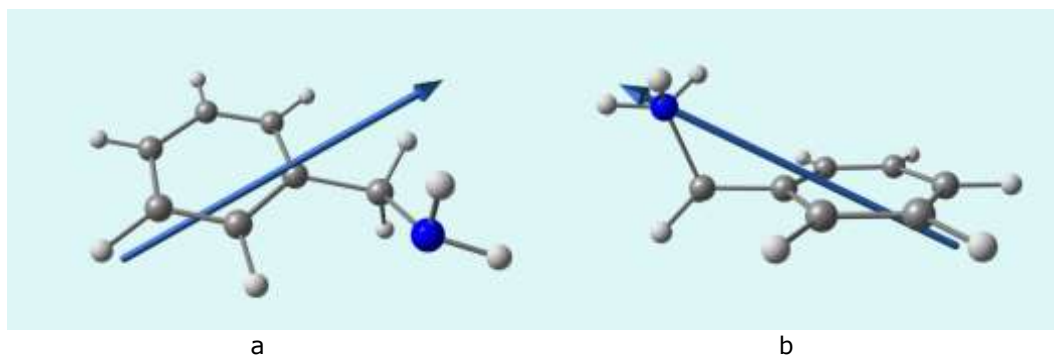


Fig. 4.23. Dipol momentul molecular al benzilaminei: a-neprotonată, b – protonată

Calculule cuantice au fost efectuate în vederea determinării momentului dipol, a energiei orbitalilor de frontieră (HOMO, LUMO) și a diferenței lor (LUMO-HOMO) pentru speciile protonate și neprotonate.

Pe baza aminelor studiate, suprafața de acoperire a AH^+ ($30,86 \text{ \AA}^2$) este mai mică decât cea a BAH^+ ($32,53 \text{ \AA}^2$), și prin urmare un număr mai mare de molecule de AH^+ poate fi adsorbit pe suprafața catodului, lucru care asigură o concentrație mai mare de ioni la interfață și de asemenea un curent de schimb mai mare, ceea ce confirmă datele obținute la calculul parametrilor cinetici.

Capitolul 5. Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de aur

5.1. Comportarea electrochimică a aminelor

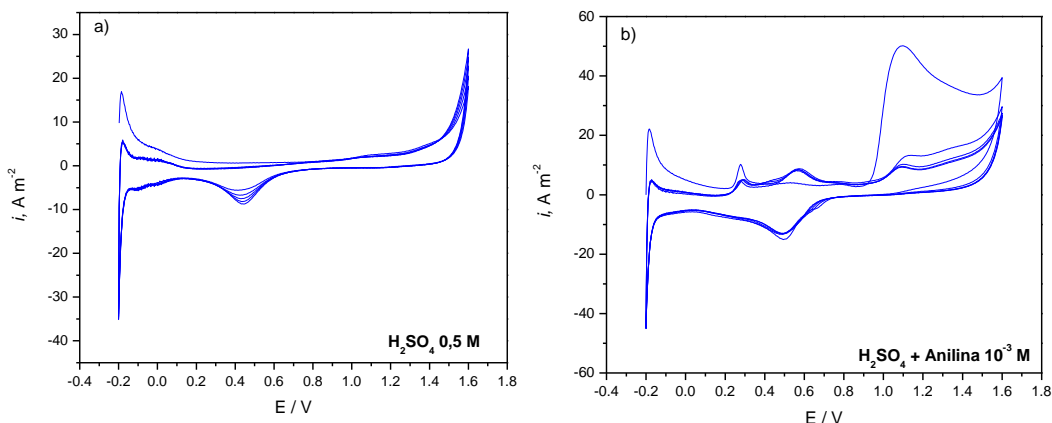
Aminele utilizate în studiile experimentale ca vectori de protoni pentru procesul de degajare catodică a hidrogenului pe electrod de aur au fost: anilina, 4-cloroanilina și metilamina.

Studiile inițiale au urmărit comportarea electrochimică a aminelor în electrolit acid, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pe electrod de aur, trasându-se voltamograme ciclice într-un interval larg de potențial cuprins între $-0,2 \text{ V}$ și $+1,6 \text{ V}$. Viteza de polarizare utilizată la trasarea voltamogramelor a fost de 50 mV s^{-1} , numărul de cicluri pentru fiecare determinare fiind 5. Electrocul de aur utilizat a avut o suprafață de $0,02 \text{ cm}^2$.

În figura 5.1. sunt prezentate grafic curbele ciclice trasate pe electrod de aur, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) și respectiv, în soluții de H_2SO_4 cu adaos de amine ca vectori de protoni: anilină - $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b), 4-cloroanilină $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c) și metilamina $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d).

Din analiza voltamogramelor din figura 5.1 se constată că în prezența adaosului de anilină (figura 5.1. b), la polarizare anodică, la o valoare a potențialului de aproximativ $+0,6 \text{ V}$, apare un pic care poate fi atribuit oxidării anilinei. La o valoare mai pozitivă a potențialului, $+1,10 \text{ V}$, se observă un pic anodic pronunțat corespunzător fazei inițiale de formare a polianilinei [163]. Intensitatea acestui pic scade cu creșterea numărului de cicluri parcurse datorită degradării filmului de anilină format pe suprafața electrodului de aur.

La introducerea 4-cloroanilinei, la fel ca în cazul anilinei, în domeniul anodic se poate observa apariția unui pic mai pronunțat, datorat oxidării anilinei, care odată cu creșterea numărului de cicluri se va reduce.



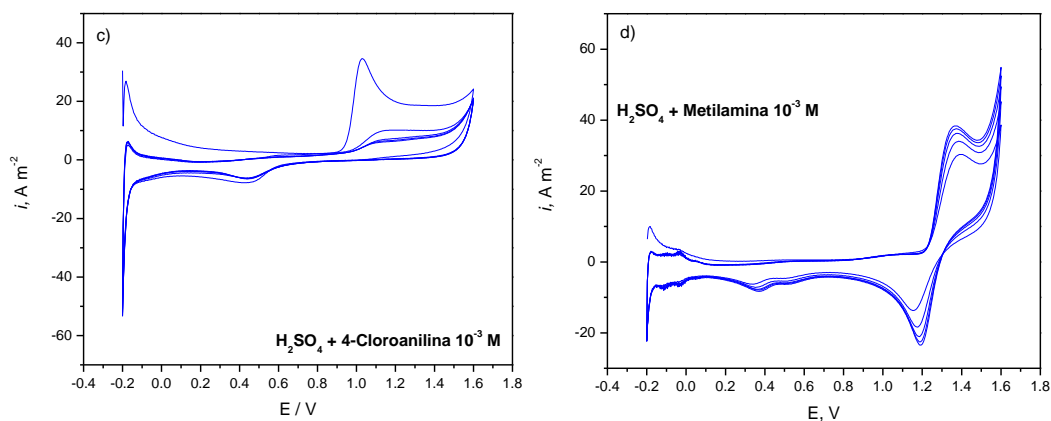


Fig. 5.1. Voltamograme ciclice (5 cicluri) trasate pe electrod de aur, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) și cu adaos de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ anilină (b), 4-cloroanilină (c) și metilamină (d), viteză de polarizare 50 mV s^{-1} .

În cazul utilizării metilaminei adsorbția acesteia pe suprafața electrodului nu este împiedicată steric de prezența inelului aromatic și prin urmare, la suprafața electrodului, datorită procesului de adsorbție, concentrația compusului organic crește. Gruparea metil are un efect donor de electroni la atomul de azot, care conduce la creșterea densității de electroni la acest atom, la care se produce transferul de electroni. Deoarece suprafața electrodului nu este blocată cu produși de reacție, picul anodic de oxidare a metilaminei este prezent în toate cele 5 cicluri înregistrate.

5.2. Voltmetria de undă pătratică

Pentru evidențierea picurilor caracteristice transformărilor electrochimice care au loc la interfața electrod de aur/electrolit, a fost utilizată ca tehnică de analiză voltmetria de undă pătratică. În figura 5.2 sunt reprezentate voltamogramele ciclice de undă pătratică pe electrod de aur, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) și H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ anilină (b), H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 4-cloroanilină (c) și respectiv H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ metilamină.

Din analiza voltamogramelor ciclice prezentate în figura 5.2 se observă că, adăugarea anilinei în soluție duce la modificări semnificative pe ramura anodică, față de voltamograma trasată în soluția de bază, ceea ce înseamnă că substratul organic este oxidat anodic în domeniul de potențial în care s-au efectuat determinările.

În cazul utilizării 4-cloroanilinei ca adaos organic în electrolitul acid, picul catodic este mai accentuat datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al atomului de clor care mărește sarcina parțială pozitivă la atomul de azot.

Condițiile de lucru au fost aceleași ca și în cazul determinărilor efectuate pe electrod de platină: $v=1000 \text{ mV s}^{-1}$, $f=50 \text{ Hz}$, $\Delta E=20 \text{ mV}$, $E_i=0,2 \text{ V}$, $E_v=1,5 \text{ V}$, $E_f=0,2 \text{ V}$, $2PW=2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, $PH=0,1 \text{ mV}$.

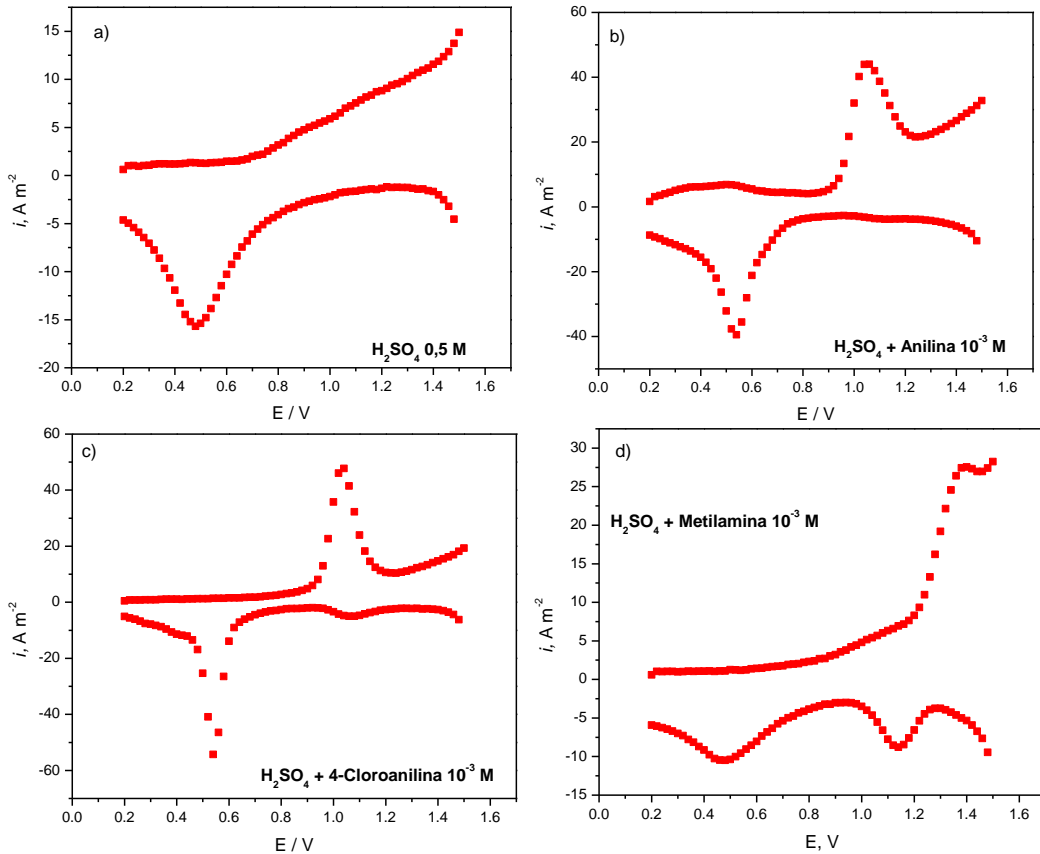


Fig. 5.2. Voltamogramele de undă pătratică pe electrod de aur din soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ anilină (b), 4-cloroanilină (c) și metilamină (d).

Datorită caracterului parțial reversibil al procesului de oxidare, în cazul voltamogramelor de undă pătratică înregistrate în prezența metilaminei, picul anodic corespunzător procesului de oxidare nu este atât de evidențiat. De asemenea, pe ramura anodică se pune în evidență picul corespunzător procesului de oxidare a metilaminei.

5.3. Studii de voltametrie liniară

Rezultatele preliminare au arătat că o serie de amine protonate, cum sunt metilamina, anilina, N-metilamină, 3-cloroanilina, 4-chloroanilina, 2-bifenilamina, 1-fenil-etilamina, precum și sulfatul de amoniu, au efect catalitic în HER pe electrod de aur. Din multitudinea compușilor organici care pot funcționa ca vectori de protoni cu rol de cataliză pentru procesul de degajare a hidrogenului, s-au ales metilamina, 4-cloroanilina și anilina. Curbele de polarizare liniare obținute sunt prezentate grafic în figura 5.3, în domeniul de potențial cuprins între $-0,15$ și $-0,6$ V. Alegerea celor 7 amine ca vectori de protoni pentru procesul de degajare catodică a hidrogenului se justifică prin efectul depolarizant semnificativ observat pe voltamogramele liniare în determinările preliminare. Concentrația aminelor în electrolitul acid a fost de

$10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, concentrația maximă utilizată în studiile individuale pe fiecare compus organic.

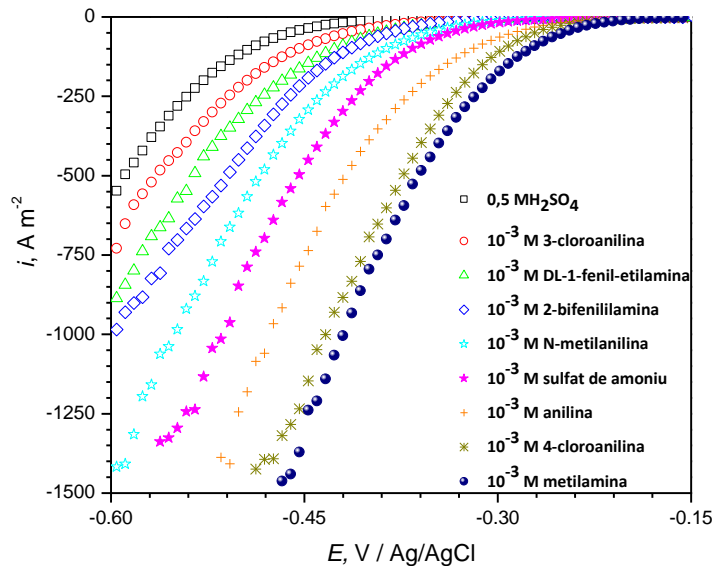


Fig. 5.3. Voltamograme liniare trasate pe electrod de aur lucios, în soluție H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la 298 K și soluții cu adaos de amine și sulfat de amoniu ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), viteză de polarizare 10 mV s^{-1} .

Din analiza voltamogramelor liniare se observă că micșorarea suprapotențialului de degajare a hidrogenului la adăugarea aminelor, la o concentrație de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ în soluție H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la 298 K , este semnificativ, ajungând la $0,23 \text{ V}$, $0,22 \text{ V}$ și $0,17 \text{ V}$, în cazul metilaminei, a 4-chloroanilinei, respectiv anilinei, la o densitate de curent de 500 A m^{-2} .

Diferențele structurale între cele trei amine sunt suficient de mari pentru a putea fi făcute corelații între proprietățile catalitice și parametrii moleculari.

Pornind de la rezultatele preliminare obținute, au fost efectuate studii de voltametrie liniară în soluții de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu adaos de compus organic cu o concentrație de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi în intervalul $298\text{-}328 \text{ K}$. Viteza de polarizare utilizată la aceste determinări a fost de 10 mV s^{-1} .

În figura 5.4 sunt prezentate voltamogramele liniare obținute în aceste studii, la adăugarea în electrolit a unei concentrații de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, iar în figura 5.5 se prezintă determinările obținute la o concentrație de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ amină în electrolitul acid.

72 Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de aur - 5

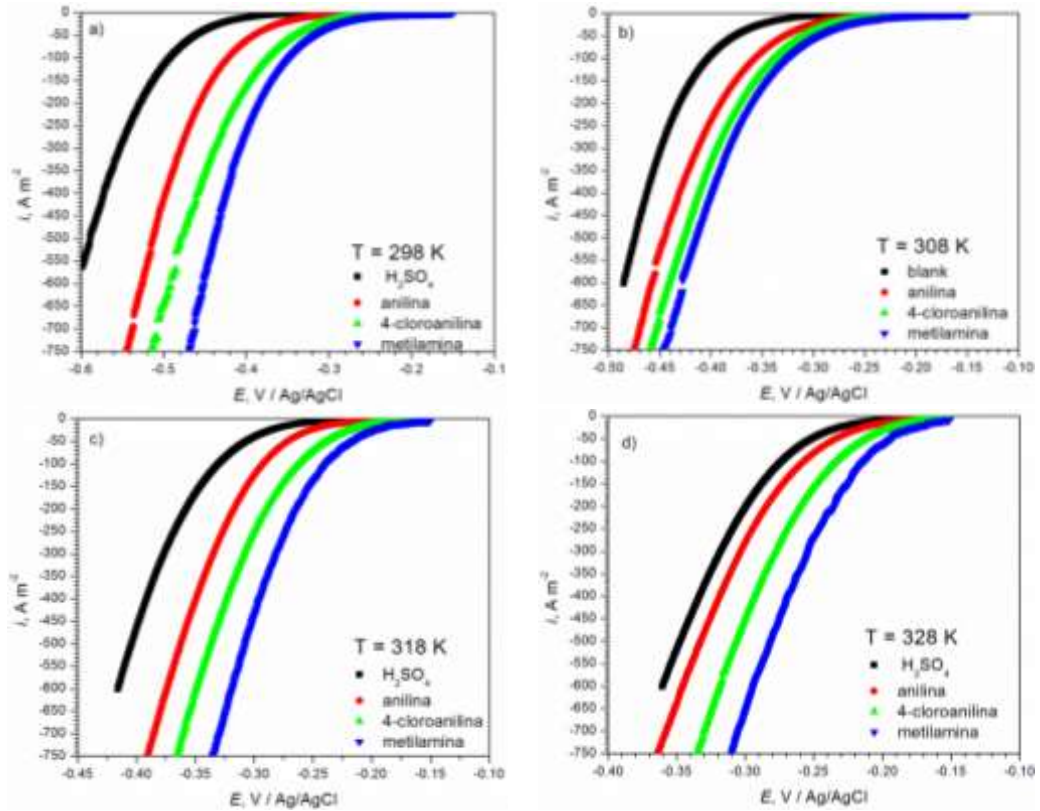
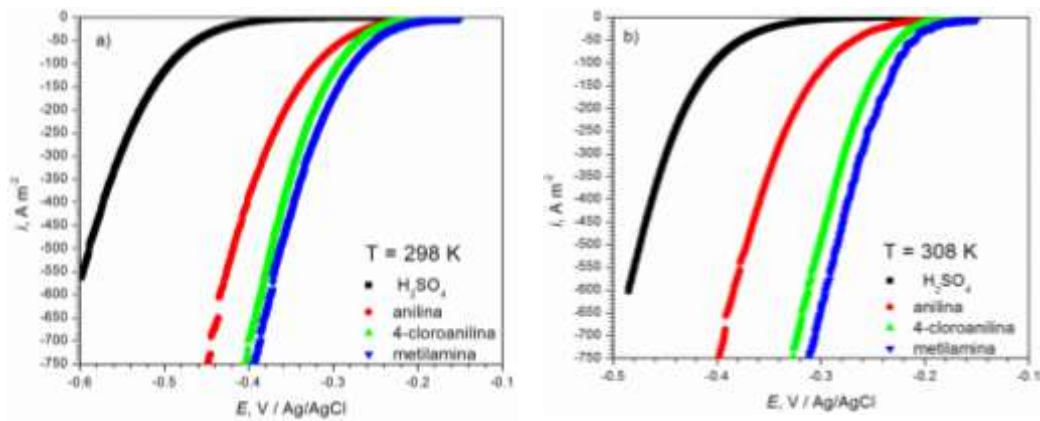


Fig. 5.4. Voltamograme liniare trasate pe electrod de aur lucios în soluție H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, la diferite temperaturi, concentrația aminelor: 10⁻⁶ mol L⁻¹.



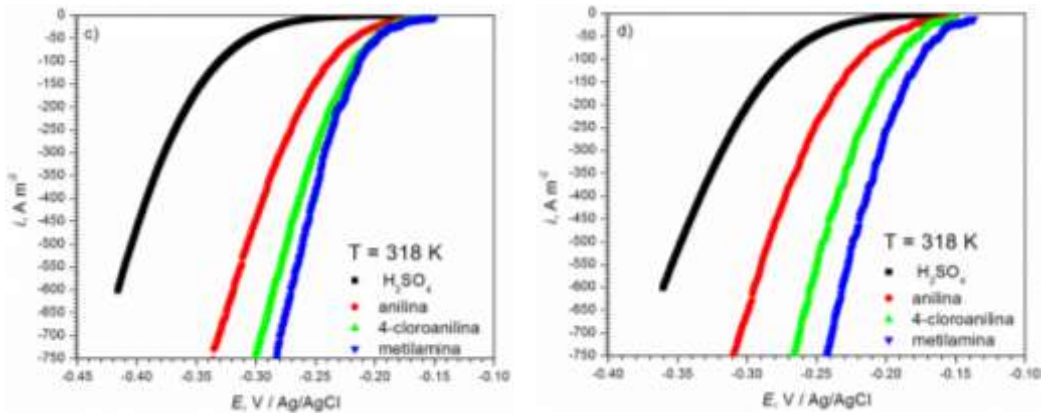


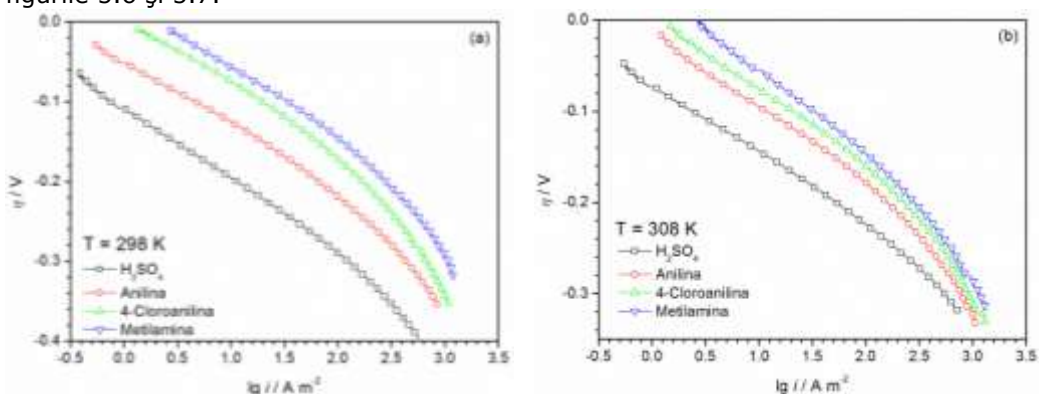
Fig. 5.5. Voltamograme liniare trasate pe electrod de aur lucios în soluție H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi, concentrația aminelor: $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Din reprezentările grafice prezentate în figurile 5.4 și 5.5 se poate observa că în soluția de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, că cele trei amine utilizate se găsesc sub forma protonată, cationii fiind specia chimică superficial activă. De asemenea, se poate remarca faptul că electrodul de aur prezintă depolarizări, lucru care evidențiază faptul că la polarizarea catodică a electrodului de aur există un singur proces și anume procesul formare și de degajare a hidrogenului.

5.4. Determinarea parametrilor cinetici

În vederea determinării parametrilor cinetici care caracterizează reacția catodică de degajare a hidrogenului, pe baza curbelor de polarizare înregistrate, au fost trasate dreptele Tafel, în prezența și în absența aminelor alese, la diferite temperaturi, pentru a permite evaluarea curenților de schimb i_0 și calcularea coeficienților de transfer în sens catodic $1 - \alpha$, și a energiei de activare E_a .

Dreptele Tafel obținute în soluție H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu și fără adaos de amine $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi, sunt redată în figurile 5.6 și 5.7.



74 Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de aur - 5

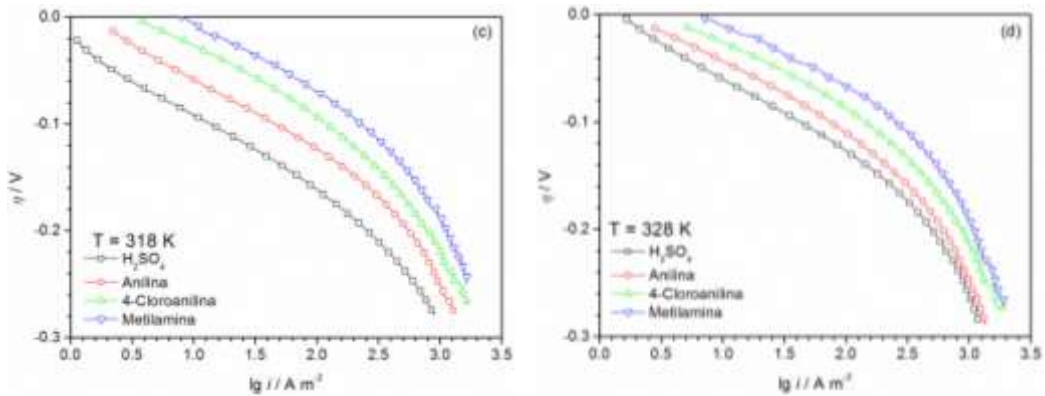


Fig. 5.6. Pantele Tafel în soluție H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ cu adaos de amine 10⁻⁶ mol L⁻¹, la diferite temperaturi: 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) și 328 K (d)

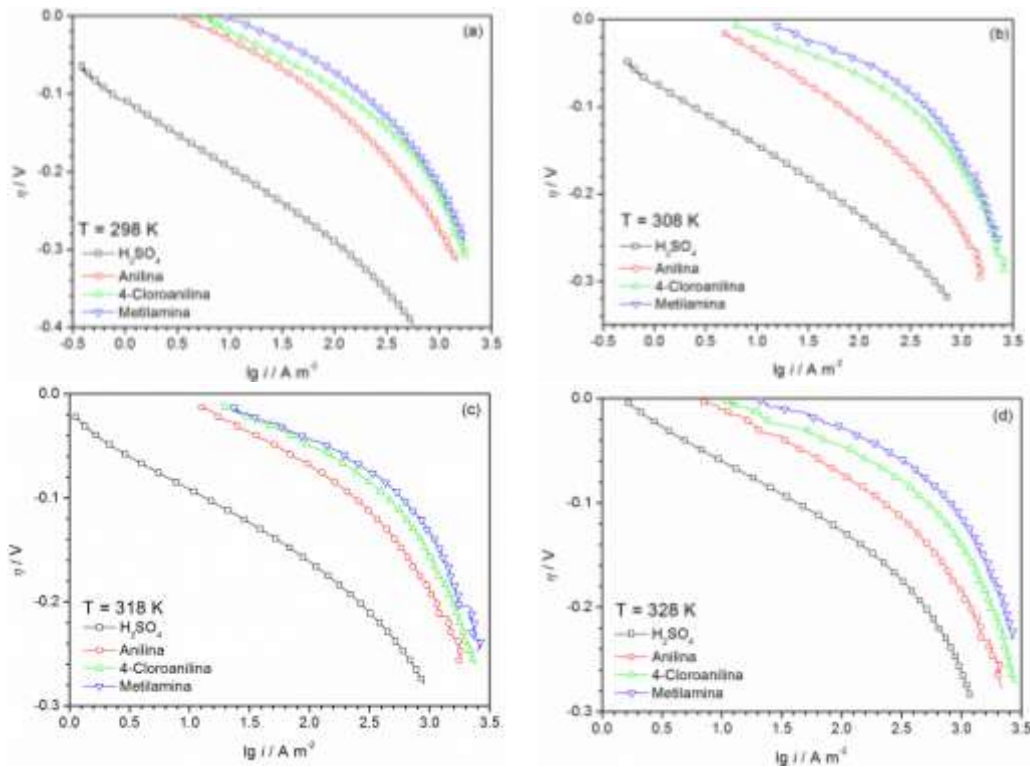


Fig.5.7. Pantele Tafel în soluție H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ cu adaos de amine 10⁻³ mol L⁻¹, la diferite temperaturi: 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) și 328 K (d).

Pe baza reprezentărilor grafice s-au calculat parametri cinetici ai reacției de degajare a hidrogenului în electroliții utilizați.

Coefficienții de transfer $1-\alpha$ au fost determinați din expresia pantei b pe baza relației Butler-Volmer, particularizată pentru domeniul suprapotențialelor mari:

5.4. Determinarea parametrilor cinetici 75

$$b = -\frac{2,303 RT}{F} \quad (5.1)$$

în care: R este constanta universală a gazelor ($8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T – temperatura termodinamică (K), F – numărului lui Faraday (96485 C mol^{-1}).

Curentul de schimb i_0 a fost evaluat din intersecția pantei Tafel cu abscisa ($\lg |i_0|$). Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Parametri cinetici caracteristici reacției de degajare a hidrogenului

c [mol L ⁻¹]	T [K]	$-b$ [mV dec ⁻¹]			$1-\alpha$			i_0 [A m ⁻²]		
		AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺
0	298	114			0,52			0,29		
	308	121			0,51			1,75		
	318	130			0,49			7,63		
	328	141			0,46			17,97		
10 ⁻⁶	298	123	135	141	0,48	0,44	0,42	1,71	5,27	10,84
	308	130	150	151	0,47	0,41	0,40	4,67	10,59	13,30
	318	154	161	164	0,41	0,39	0,38	26,50	43,74	71,45
	328	162	172	183	0,40	0,38	0,36	33,79	58,59	91,17
10 ⁻⁵	298	123	139	153	0,48	0,43	0,39	3,48	11,42	17,86
	308	134	144	163	0,46	0,42	0,39	6,54	29,03	54,37
	318	154	169	187	0,41	0,37	0,34	32,89	76,76	133,1
	328	180	185	201	0,36	0,35	0,32	50,12	94,95	146,1
10 ⁻⁴	298	133	145	159	0,44	0,41	0,37	8,00	20,53	33,31
	308	142	167	171	0,43	0,37	0,36	11,25	66,35	94,35
	318	161	184	199	0,39	0,34	0,32	51,30	116,70	160,9
	328	183	193	211	0,36	0,34	0,31	60,04	130,96	192,9
10 ⁻³	298	148	165	181	0,40	0,36	0,33	17,78	44,06	64,10
	308	155	173	185	0,39	0,35	0,33	27,74	98,22	141,3
	318	171	196	205	0,37	0,32	0,31	75,74	155,28	214,2
	328	186	210	216	0,35	0,31	0,30	94,41	207,13	296,7

Din datele prezentate în tabelul 5.1, rezultă că, în general, coeficientul de transfer în sens catodic $1-\alpha$ scade la adăugarea aminelor în soluție, în special la temperaturi reduse. Diferența valorilor $1-\alpha$ obținute în prezența aminelor față de cele obținute în soluția de acid sulfuric scade în seria MAH⁺ > AH⁺ > CIAH⁺, adică în sensul în care crește dipolmomentul molecular al aminelor protonate. Pentru a explica acest fenomen este necesar să luăm în considerare faptul că parametrul cinetic $1-\alpha$ reprezintă o măsură a coordonatelor complexului activat în câmpul electric de la interfața metal – soluție de electrolit. Cu cât $1-\alpha$ este mai mare, cu atât planul de reacție este mai apropiat de suprafața metalului. Deplasarea pronunțată a valorii $1-\alpha$ spre valori mai mici se poate datora faptului că în reacția de transfer de electroni participă particule mai mari decât ionii de hidroniu, cum sunt ionii de arilamoniu sau alchilamoniu, care nu se pot apropia atât de mult de suprafața metalului din motive sterice.

În câmpul electric de la interfața metal – soluție de electrolit, moleculele dipol ale aminelor protonate adoptă o orientare preferențială cu polul pozitiv al dipolului spre metal. Cu cât dipol momentul este mai mare, cu atât și planul apropierii maxime a aminelor protonate este deplasat spre suprafața metalului. Prin urmare, la temperaturi apropiate de temperatura camerei, pe lângă reacția de descărcare a ionilor de hidroniu (5.12), este posibilă desfășurarea în paralel a reacției de descărcare a ionilor de amoniu (5.9). La creșterea temperaturii, viteza reacției de hidroliză a ionilor de hidroniu crește (se mărește viteza procesului global: difuzia aminei protonate, hidroliză, difuzia aminei neutre în soluție și reprotonare),

astfel încât ponderea reacției de descărcare catodică a acestora începe să scadă (5.9).

Creșterea temperaturii, echivalentă cu intensificarea agitației termice, va conduce la mărirea distanței până la care ionii de amoniu sau H_3O^+ se pot apropia de suprafața metalului, ceea ce va determina micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$.

Conform relației Butler-Volmer, micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$ este nefavorabilă pentru cinetica reacției catodice de degajare a hidrogenului, dar acest efect, așa cum se va vedea în continuare, este compensat și chiar depășit de efectul măririi consistente a curentului de schimb i_0 .

O influență mult mai puternică o au aminele protonate asupra curentului de schimb i_0 . Adsorbția acestora pe suprafața catodului conduce la creșterea concentrației particulelor purtătoare de protoni care se pot descărca. De altfel, aminele protonate pot fi hidrolizate în dublul strat de la interfața metal – soluție, întrucât local, datorită desfășurării reacției de degajare a hidrogenului, pH-soluției crește la valori la care hidroliza devine posibilă. Este binecunoscută proporționalitatea directă între curentul de schimb i_0 și concentrația ionilor de particulelor electroactive de la interfață, în conformitate cu relația (5.2) [178].

$$i_0 = F \cdot c_{\text{Ox}} \cdot k_c \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

în care c_{Ox} concentrația particulelor electroactive, k_c – constanta de viteză a procesului catodic, E_a – energia de activare.

În absența aminelor protonate, curentul de schimb va fi determinat doar de concentrația ionilor de hidroniu de la interfața catod – soluție, în condițiile în care etapa determinantă de viteză este procesul de transfer de sarcină, aceasta este egală cu concentrația din soluția de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} :

$$i_{0(b)} = F \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)} \cdot k_{(b)} \exp\left(-\frac{E_{a(b)}}{RT}\right) \quad (5.3)$$

$i_{0(b)}$ – curentul de schimb, $c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)}$ – concentrația ionilor de hidroniu, $k_{(b)}$ – constanta de viteză a procesului catodic de reducere a ionilor de hidroniu, $E_{a(b)}$ – energia de activare a procesului catodic (toate în electrolitul acid).

În prezența aminelor protonate, concentrația ionilor de hidroniu crește datorită hidrolizei ionilor amoniu cu $c_{\text{H}_3\text{O}^+(a)}$, de asemenea, trebuie luat în considerare faptul că la catod se descarcă direct și ionii de amoniu. În această situație, curentul de schimb global este:

$$i_0 = F \cdot [c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)} + c_{\text{H}_3\text{O}^+(a)}] \cdot k_{(b)} \exp\left(-\frac{E_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}}{RT}\right) + F \cdot c_{\text{RH}^+} \cdot k_{\text{RH}^+} \exp\left(-\frac{E_{a(\text{RH}^+)}}{RT}\right) \quad (5.4)$$

unde: RH^+ reprezintă forma protonată a aminelor studiate (AH^+ , CIA^+ și MAH^+).

5.4. Determinarea parametrilor cinetici 77

Conform datelor din literatură, gradul de acoperire a suprafeței catodului cu asemenea compuși este mare, chiar la concentrații reduse, motiv pentru care curentul de schimb crește semnificativ în prezența aminelor. Întrucât este dificilă separarea contribuției aminelor la creșterea concentrației ionilor de hidroniu, se poate folosi o relație globală:

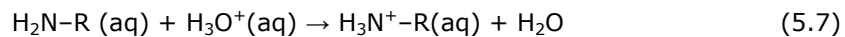
$$i_o = F \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^* \cdot k_c^* \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) \quad (5.5)$$

în care: $c_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$, k_c^* și E_a^* reprezintă valori aparente.

Relația (5.5) permite calcularea energiei de activare aparente, reprezentând grafic $\lg i_o = f(T^{-1})$, conform relației (5.6) [179, 180]:

$$E_a^* = -2.303R \frac{\partial(\lg i_o)}{\partial(T^{-1})} \quad (5.6)$$

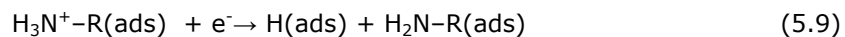
Pe baza rezultatelor prezentate, se poate prezenta detaliat un mecanism de reacție derivat de la cel propus de Stackelberg și colaboratorii [132-134], după cum urmează:



În câmpul electric dintre electrozi, ionii de amoniu migrează către catod, unde sunt adsorbiți pe suprafața electrodului de aur, cu atomii de azot orientați înspre suprafața metalului; pe baza dipol momentului, această poziție este favorabilă procesului de transfer de sarcină.



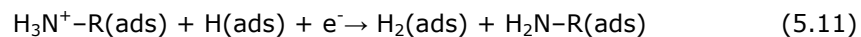
Datorită faptului că energia legăturii H-N din ionii amoniu este mai mare decât cea a legăturii H-O din ionul de hidroniu, se poate aprecia că, la densități de curent reduse, la care suprapotențialul de degajare a hidrogenului nu are o valoare mare, procesul de transfer de sarcină se desfășoară conform reacției:



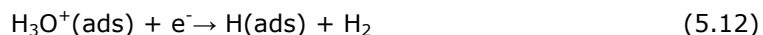
Etapa de recombinare a reacției catodice de degajare a hidrogenului se poate desfășura chimic (etapa Tafel):



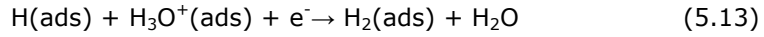
Sau electrochimic (etapa Heyrovsky):



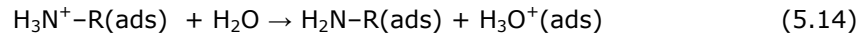
La densități de curent mari, când valoarea potențialului devine apreciabilă, devine posibilă și descărcarea ionilor de hidroniu:



Aceasta este urmată de etapa de desorbție chimică-Tafel (5.10) sau electrochimică-Heyovsky:



Descărcarea ionilor de hidroniu are ca efect mărirea locală a pH-ului soluției din imediata vecinătate a suprafeței electrodului de aur, la valori la care ionii de amoniu hidrolizează:



Această reacție are rolul de a menține concentrația ionilor de hidroniu la valori ridicate. Amina neutră formată difuzează în masa soluției unde este reptonată conform reacție 5.7.

Trasarea voltamogramelor liniare la diferite temperaturi ale soluției de electrolit, s-a realizat atât pentru determinarea dependenței parametrilor cinetici de temperatură și a energiei de activare a reacției de degajare a hidrogenului pe electrodul de aur.

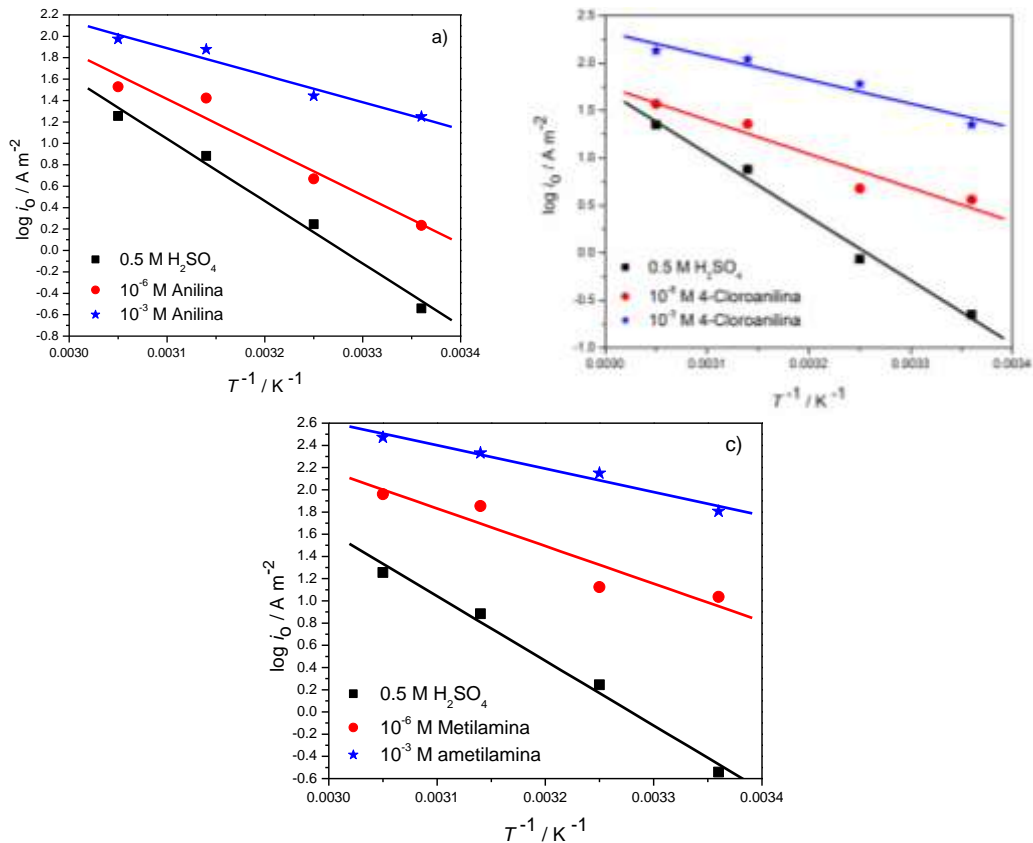


Fig. 5.8. Diagramele Arrhenius corespunzătoare reacției catodice de degajare a hidrogenului în H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} în absența și în prezența aminelor (anilina –a, 4-cloroanilină-b și metilamină-c), la concentrații de 10^{-6} mol L^{-1} și de 10^{-3} mol L^{-1} .

În figura 5.8 sunt prezentate diagramele Arrhenius atât în soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cât și în prezența aminelor, la concentrația de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Din analiza reprezentărilor grafice se observă că adaosul anilinei în soluția de H_2SO_4 conduce la scăderea energiei de activare de la valoarea de 112 kJ mol^{-1} (valoare obținută în soluția de acid sulfuric), la 86 kJ mol^{-1} și 48 kJ mol^{-1} , pentru soluția cu concentrație de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ anilină. De asemenea, și în cazul celorlalte două amine se observă o scădere a valorii energiei de activare la 70 kJ mol^{-1} și 41 kJ mol^{-1} în soluțiile cu adaos de 4-cloroanilină ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) și la 65 kJ mol^{-1} și 41 kJ mol^{-1} pentru soluțiile cu adaos de metilamină ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Considerând valorile constantelor de aciditate ale aminelor studiate: ($K_a = 2,51 \cdot 10^{-5}$ pentru anilină [164], $K_a = 7,08 \cdot 10^{-5}$ pentru 4-chloroanilină [165] și $K_a = 2,29 \cdot 10^{-11}$ pentru metilamină [164]), putem afirma că aceste amine sunt complet ionizate în soluția H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ în mediul puternic acid, utilizat ca electrolit în determinările experimentale.

5.5. Studii de impedanță electrochimică

Influența efectului catalitic al aminelor asupra reacției de degajare a hidrogenului pe electrod de aur a fost studiată și prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

În acest scop au fost înregistrate spectrele de impedanță în absența și în prezența diferitelor amine, la o valoare a suprapotențialului de $-0,2 \text{ V}$. Această valoare a suprapotențialului a fost aleasă pe baza dreptelor Tafel, astfel încât să corespundă domeniului pantelor dreptelor Tafel mari, domeniul în care etapa lentă determinantă de viteză este transferul de sarcină. S-a studiat, de asemenea, și influența temperaturii asupra reacției de degajare a hidrogenului, prin înregistrarea diagramelor de impedanță la patru valori diferite ale temperaturii: 298, 308, 318 și 328 K.

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost realizate utilizând modulul PowerSine cu care este echipat potențiostatul PAR 2273, în intervalul de frecvențe cuprins între 0,01 Hz și 100 kHz, iar amplitudinea tensiunii alternative a fost de 10 mV. Pentru fiecare spectru au fost înregistrate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă. Datele experimentale au fost modelate cu ajutorul unui circuit electric echivalent prin metoda Levenberg – Marquardt de fitare neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate, utilizând programul ZView – Scribner Associates Inc.

Prima etapă a studiilor de impedanță electrochimică a constat din determinări efectuate pe electrod de aur în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ fără adaosuri de compuși organici.

Specetrele de impedanță electrochimică obținute pentru procesul catodic de degajare a hidrogenului pe electrod de aur la o valoare a suprapotențialului de $\eta = -0,2 \text{ V}$, la diferite valori ale temperaturii sunt prezentate sub forma diagramelor Nyquist și Bode în figura 5.9. Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise (cercuri) iar rezultatele fitării cu ajutorul circuitului electric echivalent printr-o linie continuă.

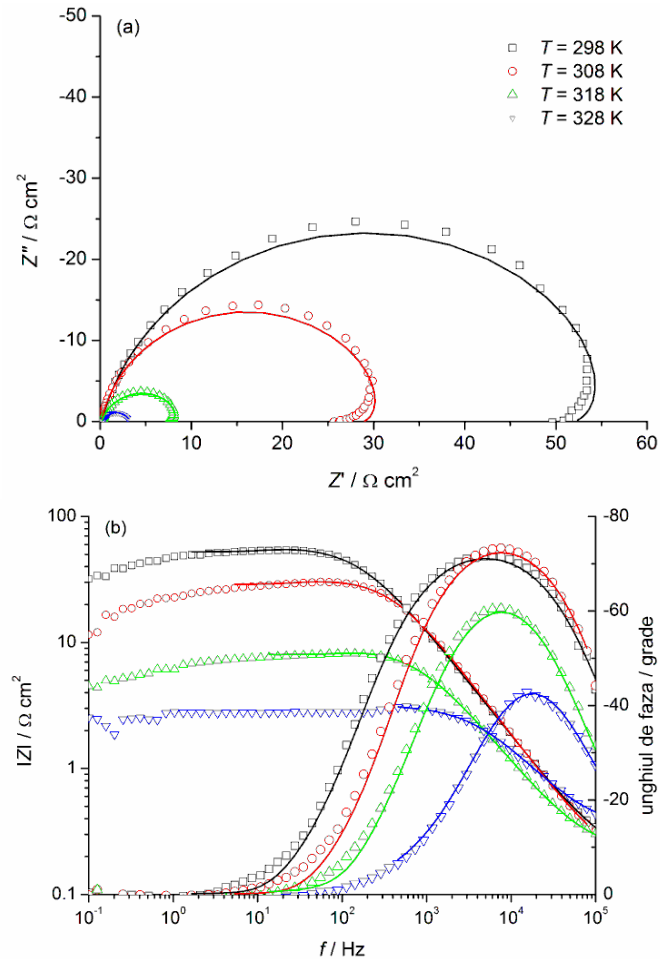


Fig. 5.9. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru degajarea hidrogenului pe electrod de aur la $\eta = -0,2 \text{ V}$ în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite temperaturi.

Se observă că, diagramele Nyquist se prezintă sub forma unui semicerc la valori mari ale frecvenței, atribuit transferului de sarcină, urmat de o buclă inductivă la valori mici ale frecvenței caracteristică proceselor de absorbție/desorbție. Pe baza rezultatelor obținute prin metoda dreptei Tafel prezentate anterior în figura 5.6, se poate observa că în cazul soluției fără adaos de amine, valoarea suprapotențialului de $-0,2 \text{ V}$ se găsește în domeniul pantelor Tafel mici, domeniu în care cinetica procesului de degajare a hidrogenului este controlată de etapa de desorbție a hidrogenului atomic. La valori ridicate ale temperaturii (328 K) aceeași valoare a suprapotențialului corespunde domeniului controlat de transferul de sarcină, astfel încât forma diagramei Nyquist devine un semicerc simplu.

Pentru modelarea datelor de impedanță s-a utilizat circuitul electric echivalent prezentat în figura 5.10 acesta fiind compus din: rezistența soluției R_S legată în serie cu o conexiune în paralel între capacitatea dublului strat, reprezentată prin elementul cu fază constantă CPE_{dl} și rezistența la transfer de sarcină R_{ct} . Circuitul electric conține, de asemenea, și un ansamblu compus dintr-un

inductor și o rezistență legate în paralel ce descriu comportarea la frecvențe mici, caracterizată prin procesul de desorbție a hidrogenului. Elementul cu fază constantă CPE este utilizat pentru a reda cu acuratețe ridicată comportarea electrozilor metalici, ce prezintă abateri de la idealitate datorită rugozității suprafeței. Impedanța unui element CPE este descrisă de ecuația:

$$Z_{CPE} = 1/T(j\omega)^n \quad 5.15$$

în care T este un parametru caracteristic de capacitatea dublului strat, n este un exponent între 0 și 1 care descrie unghiul de fază constant caracteristic pentru CPE iar ω este frecvența unghiulară.

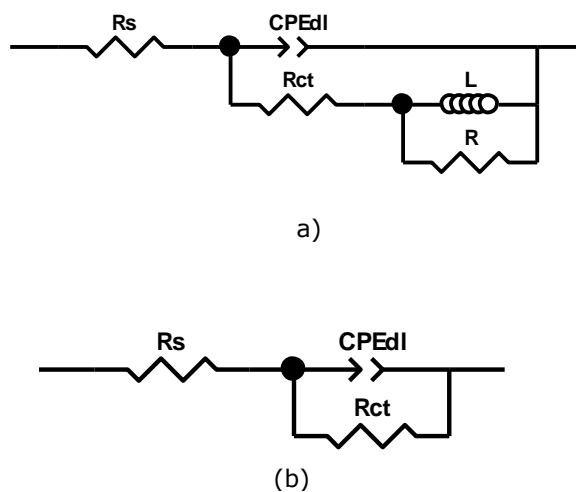


Fig. 5.10. Circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea reacției de degajare a hidrogenului pe aur în mediu acid, în absența (a), respectiv în prezența aminelor adsorbite (b).

Rezultatele modelării datelor experimentale cu ajutorul acestui circuit echivalent, împreună cu erorile relative, sunt redată în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Parametri determinați pentru circuitul electric echivalent caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur în mediul acid, la diferite temperaturi.

Parametrul	$T_1 = 298 \text{ K}$	$T_2 = 308 \text{ K}$	$T_3 = 318 \text{ K}$	$T_4 = 328 \text{ K}$
$R_s [\Omega \text{ cm}^2]$	0,2 (2,5 %)	0,2 (3,3 %)	0,2 (1,9 %)	0,3 (1,5 %)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}]$	$4,25 \times 10^{-5}$ (2,5 %)	$2,73 \times 10^{-5}$ (4,2 %)	$7,7 \times 10^{-5}$ (5,0 %)	$8,07 \times 10^{-5}$ (5,7 %)
n	0,86 (0,3 %)	0,90 (0,4 %)	0,85 (0,6 %)	0,82 (0,6 %)
$R_{ct} [\Omega \text{ cm}^2]$	52,3 (0,9 %)	28,4 (1,2 %)	7,8 (0,9 %)	2,9 (0,9 %)
$L [\text{H cm}^2]$	0,066 (20,6 %)	0,017 (28,6 %)	0,002 (17,5 %)	0
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	6,1 (10,4 %)	3,4 (13,8 %)	1,1 (11,0 %)	0
χ^2	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$

Din analiza rezultatelor prezentate sub formă tabelată se observă că există o bună corelare între datele experimentale și modelul propus, având în vedere că erorile relative sunt mici, în general sub 10%, iar abaterea medie pătratică a datelor experimentale față de spectrul calculat, exprimată prin parametrul χ^2 , are de asemenea valori scăzute.

Analiza diagramei Nyquist și a parametrilor obținuți în urma modelării relevă faptul că diametrul semicercului corespunzător transferului de sarcină scade cu creșterea temperaturii. Scăderea valorii rezistenței la transfer de sarcină R_{ct} semnifică o accelerare a reacției de degajare a hidrogenului la creșterea temperaturii, fapt observat și pe baza analizei valorilor curenților de schimb i_0 obținuți prin metoda dreptelor Tafel.

Aminele selectate pentru a studia influența efectului catalitic asupra reacției de degajare a hidrogenului au fost: anilina (A), 4-cloroanilina (CIA) și metil amina (MA). Pentru confirmarea rezultatelor obținute în studiile voltametrice și din calculele parametrilor cinetici caracteristici procesului catodic de degajare a hidrogenului s-au efectuat determinări de spectroscopie electrochimică de impedanță.

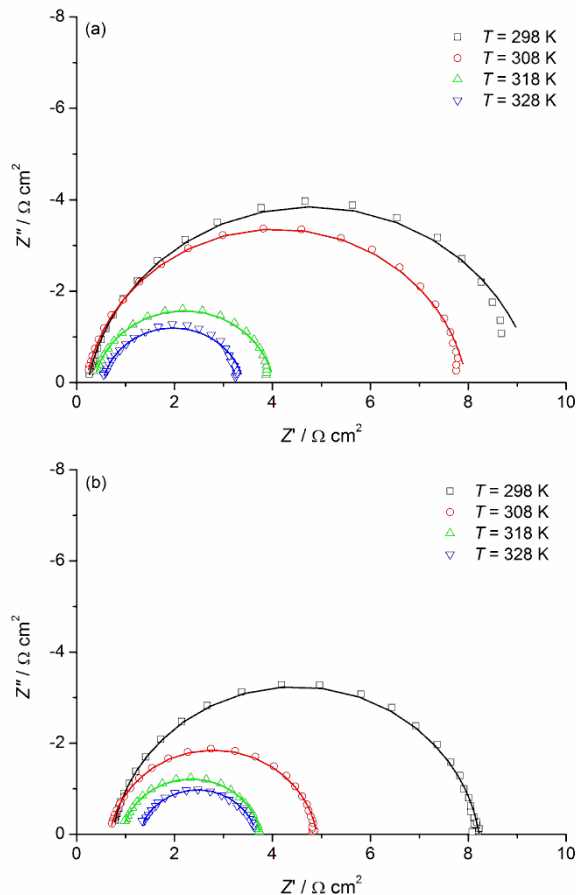


Fig. 5.11. Diagramele Nyquist înregistrate pentru procesul de degajarea a hidrogenului pe electrod de aur la $\eta = -0,2$ V în H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} , cu adaos de anilină 10^{-6} mol L^{-1} (a), respectiv 10^{-3} mol L^{-1} (b), la diferite temperaturi.

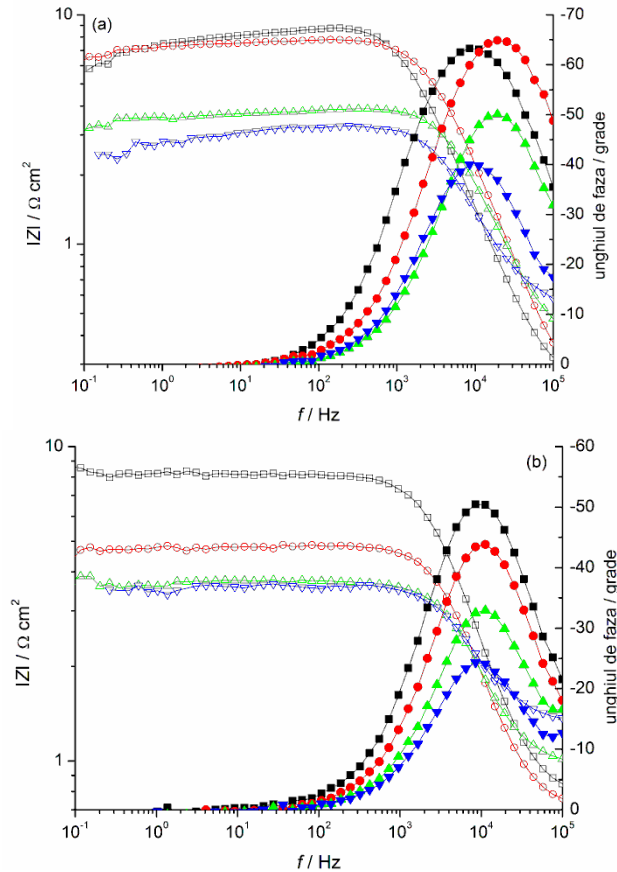


Fig. 5.12. Diagramele Bode pentru degajarea hidrogenului pe electrod de aur, la $\eta = -0,2$ V în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de anilină $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (a), respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.

S-a urmărit influența concentrației și a temperaturii asupra efectului catalitic, prin înregistrarea spectrelor de impedanță la două concentrații diferite, 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv la diferite temperaturi în intervalul 298-328 K.

În figurile 5.11 și 5.12 sunt prezentate în formă grafică rezultatele obținute sub forma diagramei Nyquist și Bode pentru cazul utilizării anilinei ca vector de protoni în mediul acid, pe electrod de aur.

Similar sunt prezentate spectrele de impedanță obținute pentru cazul în care adaosul organic utilizat a fost 4-cloroanilina, figurile 5.13-diagramele Nyquist și 5.14-diagramele Bode.

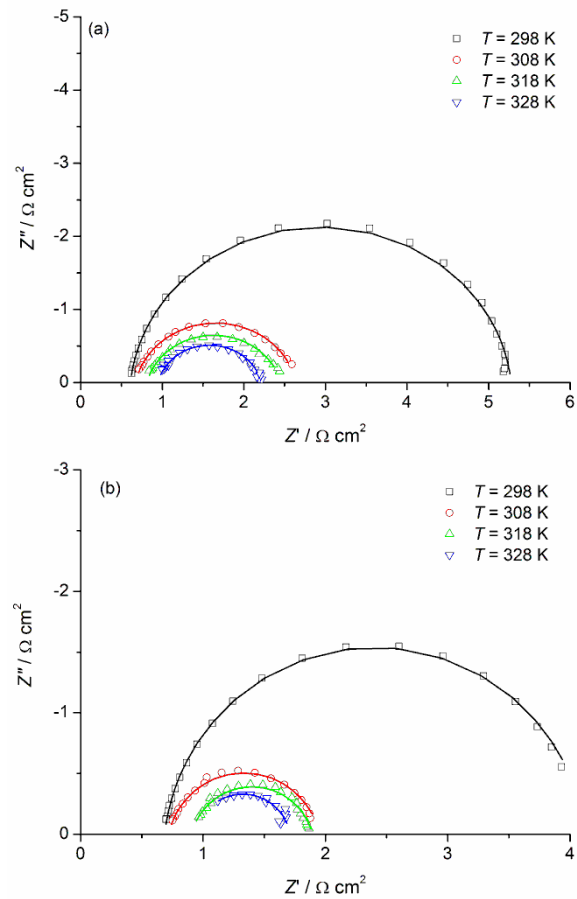
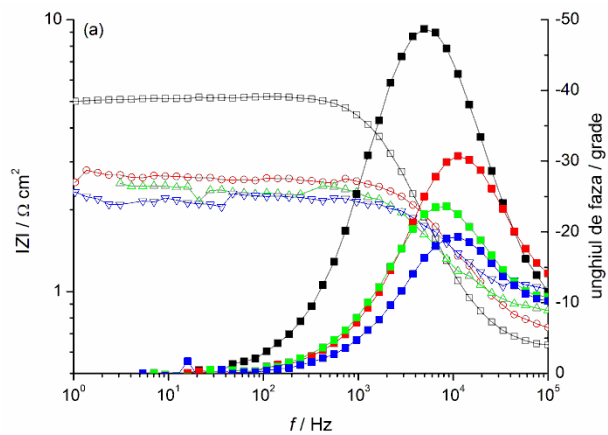


Fig. 5.13. Diagrame Nyquist înregistrate pentru procesul de degajarea hidrogenului pe electrod de aur, la $\eta = -0,2$ V, în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de 4-cloroanilină $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (a), respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.



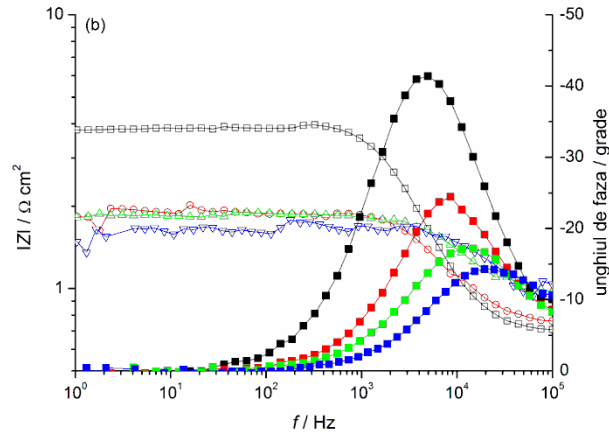


Fig. 5.14. Diagrame Bode înregistrate pentru procesul de degajarea hidrogenului pe electrod de aur, la $\eta = -0,2$ V, în soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de 4-cloranilină $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (a), respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b), la diferite temperaturi.

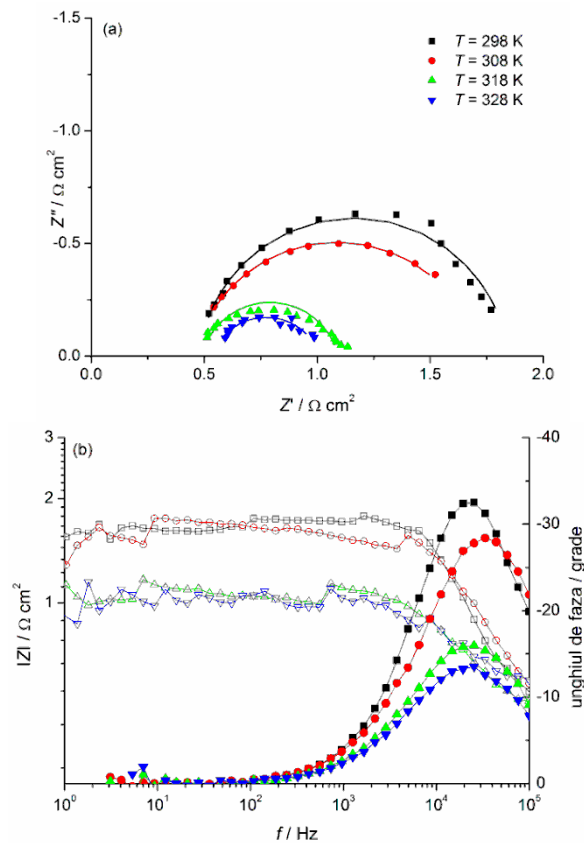


Fig. 5.15. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru procesul de degajarea hidrogenului pe electrod de aur, la $\eta = -0,2$ V în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de metilamină la concentrația de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ și diferite temperaturi.

Spectrele de impedanță electrochimică obținute în cazul în care metilamina a fost utilizată ca adaos organic cu rol de vector de protoni sunt prezentate în formă grafică în figura 5.15 a-diagramele Nyquist și 5.15 b-diagramele Bode.

Din analiza comparativă a diagramei Nyquist, se observă că, în prezența aminelor propuse ca vectori de protoni, în reprezentarea grafică apare un semicerc a cărui rază scade cu creșterea concentrației și a temperaturii și care poate fi atribuit reacției de transfer de sarcină. Diferită față de cazul rezultatelor obținute în soluția de acid sulfuric fără adaosuri organice este bucla inductivă la frecvențe joase, datorită faptului că, în prezența aminelor, reacția de degajare a hidrogenului este accelerată, iar valoarea suprapotențialului de -0,2 V, utilizată în determinările de spectroscopie de impedanță electrochimică, corespunde domeniului pantelor Tafel mari, în care etapa lentă determinantă de viteză este transferul de sarcină.

Pe baza considerațiilor prezentate, s-a ales pentru modelarea datelor experimentale circuitul electric echivalent simplificat, prezentat în figura 5.10 b, alcătuit din rezistența soluției R_s , legată în serie cu o conexiune în paralel între capacitatea dublului strat, reprezentată prin elementul cu fază constantă CPE_{dl} și rezistența la transfer de sarcină R_{ct} .

Rezultatele modelării datelor experimentale cu ajutorul acestui circuit echivalent sunt prezentate în tabelele 5.3-5.8 pentru cele 3 amine utilizate la diferite temperaturi. În general, se constată o bună concordanță între valorile experimentale și modelul propus, indicată de valorile scăzute ale erorilor relative asociate fiecărui parametru, precum și de valoarea scăzută a abaterii medii pătratice. De remarcat este faptul că, în prezența metilaminei, efectul catalitic asupra reacției de degajare a hidrogenului este deosebit de intens, forma diagramei fiind distorsionată, iar erorile relative au valori mari, în principal datorită degajării intense a hidrogenului.

Tabelul 5.3. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența anilinei, concentrația de 10^{-6} mol L^{-1} , la diferite temperaturi.

Parametrul	$T_1 = 298$ K	$T_2 = 308$ K	$T_3 = 318$ K	$T_4 = 328$ K
R_s [Ω cm^2]	0,2 (1,8 %)	0,2 (1,1 %)	0,4 (1,0 %)	0,5 (1,2 %)
T [F cm^{-2} s^{n-1}]	$3,56 \times 10^{-5}$ (2,6 %)	$1,91 \times 10^{-5}$ (1,8 %)	$2,41 \times 10^{-5}$ (3,7 %)	$4,79 \times 10^{-5}$ (7,0 %)
n	0,90 (0,3 %)	0,91 (0,2 %)	0,90 (0,4 %)	0,88 (0,7 %)
R_{ct} [Ω cm^2]	9,1 (0,5 %)	7,8 (0,3 %)	3,7 (0,4 %)	2,9 (0,9 %)
χ^2	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$

Tabelul 5.4. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența anilinei, concentrația de 10^{-3} mol L^{-1} , la diferite temperaturi.

Parametrul	$T_1 = 298$ K	$T_2 = 308$ K	$T_3 = 318$ K	$T_4 = 328$ K
R_s [Ω cm^2]	0,7 (0,8 %)	0,7 (0,7 %)	0,9 (1,2 %)	1,3 (1,1 %)
T [F cm^{-2} s^{n-1}]	$2,01 \times 10^{-5}$ (3,3 %)	$2,24 \times 10^{-5}$ (3,2 %)	$3,36 \times 10^{-5}$ (9,1 %)	$4,92 \times 10^{-5}$ (11,1 %)
n	0,91 (0,3 %)	0,92 (0,3 %)	0,89 (1,0 %)	0,87 (1,3 %)
R_{ct} [Ω cm^2]	7,5 (0,4 %)	4,2 (0,3 %)	2,9 (0,8 %)	2,4 (1,3 %)
χ^2	$6,6 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-4}$

Tabelul 5.5. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența 4-cloroanilinei, concentrația de 10^{-6} mol L⁻¹, la diferite temperaturi.

Parametrul	T ₁ = 298 K	T ₂ = 308 K	T ₃ = 318 K	T ₄ = 328 K
R _S [Ω cm ²]	0,6 (0,6 %)	0,7 (1,0 %)	0,8 (1,5 %)	0,9 (1,7 %)
T [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	3,40 × 10 ⁻⁵ (3,7 %)	4,45 × 10 ⁻⁵ (8,0 %)	1,07 × 10 ⁻⁴ (17,5 %)	8,07 × 10 ⁻⁵ (26,1 %)
n	0,94 (0,4 %)	0,89 (0,8 %)	0,85 (2,0 %)	0,87 (2,9 %)
R _{ct} [Ω cm ²]	4,7 (0,4 %)	1,9 (0,8 %)	1,6 (2,3 %)	1,3 (3,2 %)
χ ²	8,6 × 10 ⁻⁴	1,1 × 10 ⁻³	2,6 × 10 ⁻³	3,4 × 10 ⁻³

Tabelul 5.6. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența 4-cloroanilinei, concentrația de 10⁻³ mol L⁻¹, la diferite temperaturi.

Parametrul	T ₁ = 298 K	T ₂ = 308 K	T ₃ = 318 K	T ₄ = 328 K
R _S [Ω cm ²]	0,7 (0,6 %)	0,7 (1,1 %)	0,9 (1,1 %)	0,9 (2,9 %)
T [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	4,76 × 10 ⁻⁵ (4,6 %)	9,70 × 10 ⁻⁵ (14,6 %)	9,67 × 10 ⁻⁵ (17,1 %)	4,25 × 10 ⁻⁵ (29,5%)
n	0,93 (0,5 %)	0,88 (1,6 %)	0,85 (1,9 %)	0,90 (3,4 %)
R _{ct} [Ω cm ²]	3,4 (0,8 %)	1,2 (1,9 %)	1,0 (1,9 %)	0,8 (4,6 %)
χ ²	4,4 × 10 ⁻⁴	1,5 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻³	1,3 × 10 ⁻³

Tabelul 5.7. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența metilamnei, concentrația de 10⁻⁶ mol L⁻¹, la diferite temperaturi.

Parametrul	T ₁ = 298 K	T ₂ = 308 K	T ₃ = 318 K	T ₄ = 328 K
R _S [Ω cm ²]	0,5 (1,5 %)	0,5 (1,2 %)	0,5 (2,2 %)	0,5 (2,4 %)
T [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	2,26 × 10 ⁻⁵ (11,8 %)	4,28 × 10 ⁻⁵ (9,1 %)	1,00 × 10 ⁻⁴ (30,1 %)	2,25 × 10 ⁻⁴ (44,0 %)
n	0,93 (1,2 %)	0,86 (0,9 %)	0,86 (3,3 %)	0,80 (5,1 %)
R _{ct} [Ω cm ²]	1,4 (1,4 %)	1,3 (1,3 %)	0,6 (3,4 %)	0,5 (5,9 %)
χ ²	8,4 × 10 ⁻⁴	1,7 × 10 ⁻³	3,5 × 10 ⁻³	2,4 × 10 ⁻³

Tabelul 5.8. Parametrii determinați pentru circuitul electric echivalent, caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de aur, în mediul acid, în prezența metilamnei, concentrația de 10⁻³ mol L⁻¹, la diferite temperaturi.

Parametrul	T ₁ = 298 K	T ₂ = 308 K	T ₃ = 318 K
R _S [Ω cm ²]	0,4 (2,2 %)	0,4 (4,3 %)	0,6 (1,5 %)
T [F cm ⁻² s ⁿ⁻¹]	1,36 × 10 ⁻⁴ (25,0 %)	2,63 × 10 ⁻⁵ (68,8 %)	6,86 × 10 ⁻⁵ (42,9 %)
n	0,85 (2,8 %)	1,00 (6,3 %)	0,95 (4,3 %)
R _{ct} [Ω cm ²]	0,6 (3,0 %)	0,4 (8,5 %)	0,4 (5,8 %)
χ ²	2,7 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻²	1,8 × 10 ⁻³

Parametrul care descrie efectul catalitic al aminelor studiate asupra reacției de degajare a hidrogenului este rezistența la transfer de sarcină. Figura 5.16 prezintă evoluția acestui parametru în funcție de temperatură și natura, respectiv concentrația aminelor adsorbite.

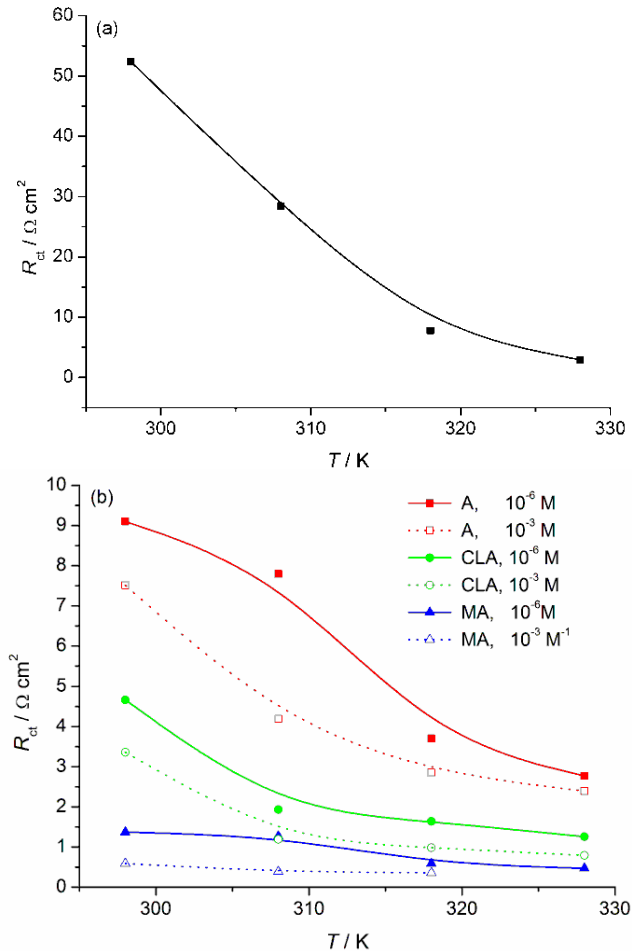


Fig. 5.16. Influența temperaturii asupra rezistenței la transfer de sarcină R_{ct} pentru reacția de degajare a hidrogenului pe aur în mediu acid în absența (a) și în prezența aminelor la diferite concentrații (b).

Atât în absența, cât și în prezența aminelor, se constată o scădere accentuată a rezistenței la transfer de sarcină odată cu creșterea temperaturii, fapt confirmat și prin trasarea dreptelor Tafel și determinarea curenților de schimb i_0 . Efectul catalitic cel mai pregnant se manifestă la temperatură ambiantă, unde adaosul aminelor are ca rezultat scăderea rezistenței la transfer de sarcină de până la 100 de ori în cazul metilaminei.

În ceea ce privește influența naturii aminelor asupra reacției de degajare a hidrogenului, se observă că efectul catalitic crește în ordinea: anilină < 4-cloroanilină < metilamină. Acest rezultat este în concordanță cu valorile curenților de schimb determinați prin metoda dreptelor Tafel și poate fi explicat prin modelare moleculară pe baza gradului de acoperire și a momentului dipol. Astfel, putem spune că datele de spectroscopie electrochimică de impedanță au permis evaluarea efectului catalitic al aminelor studiate prin intermediul rezistenței la transfer de sarcină.

5.6. Calcule cuantice

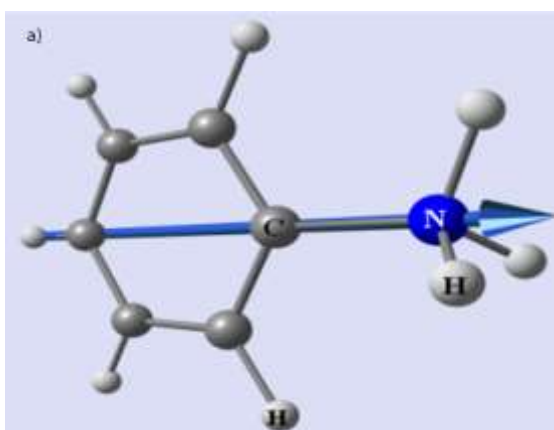
Efectul catalitic al aminelor depinde de caracteristicile moleculare ale acestora. Parametrii moleculari care determină caracterul de vectori de protoni al aminelor sunt momentul dipol și suprafața de acoperire. În tabelul 5.9 sunt prezentate valorile câtorva parametrii moleculari. Luând în considerare faptul că moleculele sunt orientate preferențial cu dipol momentul normal la suprafața metalului, ultimul parametru poate fi asimilat cu aria secțiunii maxime moleculare perpendiculară pe dipol moment. Orientarea momentului dipol în molecula de amină este prezentată în tabelul 5.9:

Tabelul 5.9. Parametrii moleculari ai aminelor protonate

Compus	Nr de atomi	Volumul molecular [Å ³]	Dipol moment [D]	Suprafață de acoperire [Å ²]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
Anilinium, AH ⁺	15	95,3	7,12	30,9	-11,6	-5,3
4-Cloranilinium, CIAH ⁺	15	108,6	12,31	30,9	-11,1	-5,4
Metil-ammonium, MAH ⁺	8	36,1	2,22	21,5	-17,2	-5,9

Pe baza datelor prezentate în tabelul 5.9 se poate aprecia că suprafața de acoperire a MAH⁺ (21.5 Å²) este mai mică decât cea a AH⁺ (30.9 Å²) sau CIAH⁺ (30.9 Å²), și prin urmare un număr mai mare de molecule de MAH⁺ poate fi adsorbit pe suprafața catodului, lucru care asigură o concentrație mai mare de ioni de hidroniu la interfață și de asemenea un curent de schimb mai mare.

Pe de altă parte, suprafețele de acoperire ale AH⁺ și CIAH⁺ sunt foarte apropiate, dar valorile dipol momentului diferă (7.12 D, respectiv 12.31 D), deoarece Cl are efect inductiv atrăgător de electroni, ceea ce face ca separarea de sarcini electrice în cazul CIAH⁺ să fie mai mare decât în cazul AH⁺, iar dipolmomentul CIAH⁺ să fie mai mare decât cel al AH⁺. Înseamnă că orientarea CIAH⁺ perpendicular pe suprafața electrodului va fi mult mai netă decât în cazul AH⁺, iar un număr mai mare de molecule CIAH⁺ se va putea adsorbi pe suprafața electrodului, asigurând o concentrație mai mare a particulelor electroactive și implicit un curent de schimb mai mare.



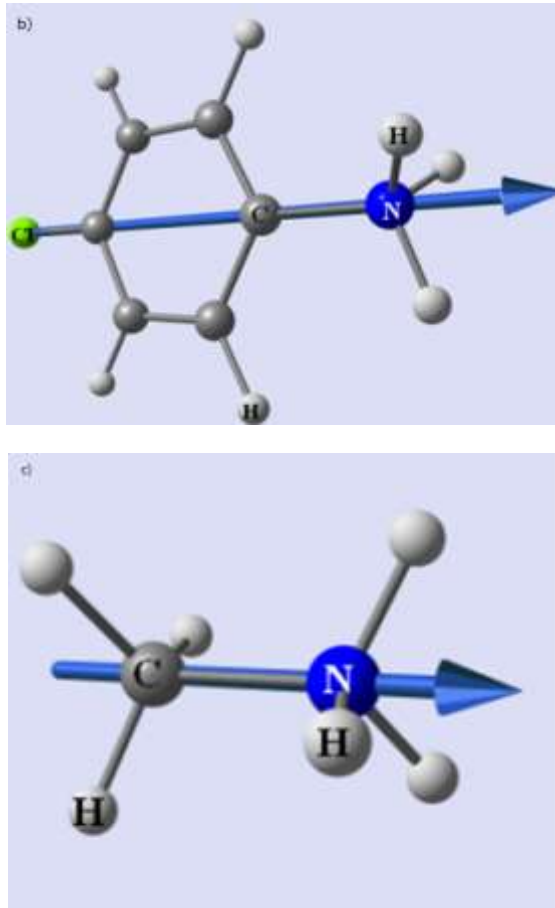


Fig. 5.17. Dipol moment molecular al aminelor protonate:
a - AH^+ , b - CIAH^+ , c - MAH^+ .

Nivelul energetic al HOMO (highest occupied molecular orbital) caracterizează capacitatea speciilor chimice de a interacționa ca donori de electroni, în timp ce nivelul energetic al LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) este un descriptor al proprietăților de acceptor de electroni. În consecință, în cazul ionilor de amoniu nivelul LUMO va fi o măsură a capacității de adsorbție pe suprafața metalului. Întrucât valorile energiei LUMO ale speciilor protonate AH^+ , CIAH^+ și MAH^+ sunt foarte apropiate, acest descriptor nu poate fi utilizat pentru a caracteriza în mod riguros proprietățile de adsorbție a aminelor protonate.

Capitolul 6. Concluzii finale

Lucrarea elaborată abordează un domeniu de mare interes la nivel global: economia hidrogenului, care are la bază producerea, transportul, stocarea și utilizarea acestuia, în condițiile în care hidrogenul este pe cale să devină un vector energetic major.

Tematica tezei își menține actualitatea datorită unor probleme majore ale economiei hidrogenului care necesită rezolvare. Acestea se referă la următoarele aspecte:

- obținerea hidrogenului în cantități suficiente, la costuri de producție reduse și cu efecte minore asupra mediului înconjurător;
- transportul sub formă gazoasă sau lichidă și impactul asupra economiei globale;
- stocarea eficientă la un cost scăzut, cu risc redus, cu o minimizare a pierderilor de energie, astfel încât cererile de consum să fie ușor accesibile;
- funcționarea mai eficientă a pilelor de combustie pe perioade de timp îndelungate și producerea acestora la costuri cât mai mici;
- evitarea incidentelor grave datorate interacțiunii cu hidrogenul.

Teza de doctorat tratează aspectele termodinamice și cinetice ale reacției de degajare a hidrogenului, în condițiile în care funcția de vector energetic al acestuia a devenit extrem de importantă în ultimele două decenii, acest lucru datorându-se creșterii prețului energiei, preocupărilor legate de încălzirea globală și schimbările climatice, care sunt puse pe seama emisiilor de CO₂ provocate de om și asociate cu utilizarea combustibililor fosili, în special a cărbunelui.

Obiectivul major al tezei de doctorat a fost studiul posibilităților de intensificare a procesului catodic de degajare a hidrogenului prin utilizarea vectorilor de protoni în mediul puternic acid. Partea experimentală a tezei este structurată pe 2 capitole și conține studiile efectuate pe electrod de platină și pe catod de aur.

Spre deosebire de alte lucrări din literatura de specialitate, care se referă exclusiv la îmbunătățirea activității catalitice a catodului metalic, în cadrul tezei de doctorat am abordat problema stimulării pe partea electrolitică a reacției catodice de degajare a hidrogenului prin folosirea unor vectori de protoni.

Contribuțiile originale se referă la:

- influența adaosurilor cu rol de vectori de protoni asupra procesului de degajare a hidrogenului, prin evidențierea efectului catalitic;
- demonstrarea efectului catalitic al compușilor utilizați pentru procesul studiat prin corelarea datelor obținute experimental și prin calcul;
- determinarea corelațiilor între proprietățile moleculare ale vectorilor de hidrogen și efectul catalitic obținut;
- modelarea moleculară a aminelor și calcularea gradului de acoperire, cu ajutorul software-urilor performante din domeniul chimiei organice;
- calculul parametrilor moleculari esențiali, care influențează activitatea catalitică: dipol momentului, respectiv cinetica procesului: secțiunea maximă a moleculei;

- confirmarea datelor de cinetică electrochimică cu rezultatele obținute prin modelare moleculară pe baza gradului de acoperire și a momentului dipol;
- evaluarea efectului catalitic al aminelor studiate prin intermediul rezistenței la transfer de sarcină, pe baza datelor de spectroscopie electrochimică de impedanță.

Din multitudinea de compuși care ar putea îndeplini rolul de vector de protoni în studiile experimentale s-au utilizat aminele organice și sulfatul de amoniu, adăugate în electrolit acid H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pentru a cataliza reacția de degajare a hidrogenului pe electrozii utilizați.

Compușii utilizați în determinările experimentale pentru intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului au fost [181,182]:

- în cazul studiilor efectuate pe electrod de platină: anilina și benzilamina;
- în cazul studiilor efectuate pe electrod de aur: anilina, metilamina, 4-cloroanilina, 3-cloroanilina, DL-1-feniletilamina, 2-bifenililamina, N-metilanelina și sulfatul de amoniu.

Pentru atingerea dezideratelor propuse, au fost efectuate următoarele determinări specifice: voltametrie ciclică, voltametrie liniară, studii de spectroscopie de impedanță electrochimică. Pe baza rezultatelor obținute în aceste studii s-au determinat: parametrii cinetici ai procesului de degajare a hidrogenului, energia de activare corespunzătoare acestui proces.

Aminele aromatice și alifatică au o influență semnificativă asupra parametrilor cinetici, reducând suprapotențialul de degajare a hidrogenului. Unul dintre factorii care influențează pregnant acțiunea vectorilor de protoni este structura chimică. În cazul determinărilor efectuate pe electrodul de platină, cele mai bune rezultate s-au obținut în prezența anilinei, iar în cazul determinărilor realizate pe electrod de aur cele mai bune rezultate s-au obținut pe metilamină.

Din datele obținute se constată că creșterea temperaturii determină micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$, atât în prezența aminelor în soluția de electrolit cât și în absența acestora. Acceptând interpretarea geometrică a coeficientului de transfer de sarcină, se poate afirma că prin creșterea temperaturii, datorită intensificării agitației moleculare, particulele electroactive participante în reacția catodică de degajare a hidrogenului sunt împiedicate să se apropie mai mult de suprafața electrodului. Cu alte cuvinte, odată cu creșterea temperaturii, planul de reacție în care particulele activate acceptă electroni de la electrodul metalic se îndepărtează din ce în ce mai mult de suprafața electrodului.

O micșorare semnificativă a coeficientului de transfer de sarcină se înregistrează și la creșterea concentrației ionilor aminelor în soluția de electrolit, efectul datorându-se interacțiunilor de respingere care se manifestă între cationi.

Analizând valorile curentului de schimb se poate constata că temperatura influențează sensibil curentul de schimb i_0 care este direct proporțional cu viteza de desfășurare a reacției catodice de degajare a hidrogenului, în limitele în care controlul cinetic este determinat de etapa de transfer de sarcină. Acest fapt este consecința micșorării semnificative a energiei de activare, așa cum se va vedea în continuare [181,183,184].

La concentrații foarte scăzute ale aminelor în soluția de electrolit, curenții de schimb i_0 au valori relativ apropiate întrucât, gradul de acoperire fiind redus, interacțiunile dintre cationii de amoniu la interfață sunt practic neglijabile, asigurându-se concentrații similare ale vectorilor de protoni la interfață, în poziții favorabile transferului de sarcină.

În absența bazelor organice (benzilamină și anilină), valoarea curentului de schimb obținută la temperatura de 298 K, pe electrod de platină a fost de

2,95 A m⁻², acesta crescând și ajungând să fie 28,8 A m⁻² la temperatura de 328 K. În prezența unei concentrații de benzilamină de 10⁻⁵ mol L⁻¹ valoarea lui i_0 a fost de 5,75 A m⁻² la 298 K, crescând până la valoarea 66.1 A m⁻² la aceeași temperatură, dar concentrație diferită de benzilamină (10⁻² mol L⁻¹). Prezența anilinei în soluție, la o concentrație de 10⁻⁵ mol L⁻¹ a condus la obținerea unui curent de schimb de 6,9 A m⁻² la 298 K, iar la adaosul unei concentrații de 10⁻² mol L⁻¹ valoarea i_0 a devenit 239,9 A m⁻², la temperatura de 328 K [181,183,184].

Absența bazelor organice (anilină, 4-cloroanilină și metilamină) din soluția de acid sulfuric a dus la obținerea unui curent de schimb $i_0 = 0,29$ A m⁻², la temperatura de 298 K, pe electrod de aur, acesta crescând și ajungând la valoarea de 18 A m⁻² la temperatura de 328 K. În prezența unei concentrații de anilină de 10⁻⁶ mol L⁻¹ valoarea lui i_0 a fost de 1,71 A m⁻² la 298 K, crescând până la valoarea de 33,8 A m⁻² la aceeași temperatură, dar concentrație diferită de benzilamină (10⁻³ mol L⁻¹). Introducerea unei concentrații de 10⁻⁶ mol L⁻¹ 4-cloroanilină în soluție, a condus la obținerea unui curent de schimb de 5,27 A m⁻² la 298 K, iar la introducerea unei concentrații de 10⁻³ mol L⁻¹ valoarea i_0 a devenit 58,6 A m⁻², la temperatura de 328 K. În cazul utilizării unei concentrații de 10⁻⁶ mol L⁻¹ metilamină, valoarea curentului de schimb a fost 10,8 A m⁻², la T=298 K și 296,7 A m⁻² la concentrație de 10⁻³ mol L⁻¹ metilamină și o temperatură de 328 K [182,185,186].

În privința coeficientului de transfer în sens catodic $1-\alpha$, la creșterea temperaturii s-a constatat o ușoară scădere a valorii, întrucât datorită agitației termice, planul de reacție din dublul strat electric s-a deplasat spre masa soluției de electrolit.

Efectul inhibitor al scăderii coeficientului de transfer în sens catodic $1-\alpha$, este compensat de creșterea semnificativă a curentului de schimb i_0 . Pentru a obține un efect global al celor 2 parametrii cinetici $1-\alpha$ și i_0 asupra cineticii reacției catodice de degajare a hidrogenului, a fost determinată energia de activare asociată reacției de electrod.

Energia de activare, obținută pe baza dreptelor Arrhenius, prezintă o scădere de la 65,7 kJ mol⁻¹ în absența aminelor, pe electrod de platină, la 47,6 și 27,7 kJ mol⁻¹ pentru soluția cu conținut de 10⁻⁵ mol L⁻¹ respectiv 10⁻² mol L⁻¹ benzilamină. La fel, în cazul adaosului de anilină, scade de la valoarea obținută în soluția de bază, la 50,9 kJ mol⁻¹ pentru soluția cu 10⁻⁵ mol L⁻¹ anilină, respectiv 33,3 kJ mol⁻¹ în cazul soluției cu 10⁻² mol L⁻¹ anilină [181,183,184].

Și în cazul în care determinările s-au realizat pe electrod de aur, valoarea energiei de activare a scăzut de la 112 kJ mol⁻¹, valoare obținută în soluția fără adaos organic, la 86 kJ mol⁻¹ și 48 kJ mol⁻¹, pentru soluția cu concentrație de 10⁻⁶ mol L⁻¹, respectiv 10⁻³ mol L⁻¹ anilină. De asemenea, și în cazul 4-cloroanilinei și metilaminei valoarea energiei de activare scade de la valoarea obținută în soluția fără bază organică la 70 kJ mol⁻¹ și 41 kJ mol⁻¹ în soluțiile cu diferite concentrații de 4-cloroanilină (10⁻⁶ mol L⁻¹, respectiv 10⁻³ mol L⁻¹) respectiv la 65 kJ mol⁻¹ și 41 kJ mol⁻¹ pentru soluțiile cu adaos de metilamină la concentrația inferioară 10⁻⁶ mol L⁻¹, respectiv la cea superioară 10⁻³ mol L⁻¹ [182,185,186].

Rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică au confirmat rezultatele obținute prin voltametrie. Astfel, în cazul determinărilor efectuate pe platină s-a putut observa că introducerea benzilaminei și anilinei în soluția de bază, a condus la o scădere a rezistenței la transfer de sarcină. Odată cu creșterea concentrației de amine, acest efect este mai evidențiat, confirmând faptul că ambii compuși organici prezintă efect catalitic. De asemenea, rezistențele

corespunzătoare adsorbției, respectiv absorbției prezintă o scădere în prezența anilinei și benzilaminei, ca urmare a concentrației mari de la interfață.

Putem afirma că măsurătorile de impedanță electrochimică realizate în prezența celor două amine aromatice au arătat că reacția catodică de degajare a hidrogenului este accelerată în prezența benzilaminei și a anilinei.

În ceea ce privește influența naturii aminelor asupra reacției catodice de degajare a hidrogenului, se observă că efectul catalitic crește în ordinea: anilină < 4-cloroanilină < metilamină. Acest rezultat este în concordanță cu valorile curenților de schimb determinați prin metoda dreptelor Tafel și este explicat prin modelare moleculară pe baza gradului de acoperire și a momentului dipol. Datele de spectroscopie electrochimică de impedanță au permis evaluarea efectului catalitic al aminelor studiate prin intermediul rezistenței la transfer de sarcină.

Calcululele mecano-cuantice au arătat că unul dintre parametrii moleculari esențiali, care influențează activitatea catalitică este dipol momentul. Cu cât acesta este mai mare, cu atât orientarea ionilor de amoniu e mai netă cu atomul de azot protonat spre suprafața metalică, adică în cea mai favorabilă poziție pentru realizarea transferului de sarcină.

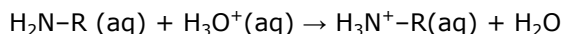
Un alt parametru molecular care influențează cinetica procesului este secțiunea maximă a moleculei care este perpendiculară pe dipol momentul. Cu cât această valoare este mai mică cu atât numărul de molecule de amine protonate adsorbite pe suprafața metalului este mai mare.

În cazul determinărilor efectuate pe electrod de platină, din analiza aminelor studiate, se poate observa că suprafața de acoperire a AH^+ ($30,86 \text{ \AA}^2$) este mai mică decât cea a BAH^+ ($32,53 \text{ \AA}^2$), și prin urmare un număr mai mare de molecule de AH^+ poate fi adsorbit pe suprafața catodului, lucru care asigură o concentrație mai mare de ioni la interfață și de asemenea un curent de schimb mai mare, ceea ce confirmă datele obținute la calculul parametrilor cinetici [181,183,184].

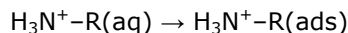
Pe baza datelor obținute în cazul determinărilor realizate pe electrod de aur, se poate aprecia că suprafața de acoperire a MAH^+ ($21,5 \text{ \AA}^2$) este mai mică decât cea a AH^+ ($30,9 \text{ \AA}^2$) sau $CIAH^+$ ($30,9 \text{ \AA}^2$), și prin urmare un număr mai mare de molecule de MAH^+ poate fi adsorbit pe suprafața catodului, lucru care asigură o concentrație mai mare de ioni de hidroniu la interfață și de asemenea un curent de schimb mai mare. Suprafețele de acoperire ale AH^+ și $CIAH^+$ sunt foarte apropiate, dar valorile dipol momentului diferă ($7,12 \text{ D}$, respectiv $12,3 \text{ D}$), deoarece Cl are efect inductiv atrăgător de electroni, ceea ce face ca separarea de sarcini electrice în cazul $CIAH^+$ să fie mai mare decât în cazul AH^+ , iar dipol momentul $CIAH^+$ să fie mai mare decât cel al AH^+ . Înseamnă că orientarea $CIAH^+$ perpendicular pe suprafața electrodului va fi mult mai netă decât în cazul AH^+ , iar un număr mai mare de molecule $CIAH^+$ se va putea adsorbi pe suprafața electrodului, asigurând o concentrație mai mare a particulelor electroactive și implicit un curent de schimb mai mare [182,185,186].

Studiul cineticii procesului catodic de degajare a hidrogenului a condus la elaborarea mecanismului catalizei prin intermediul vectorilor de protoni.

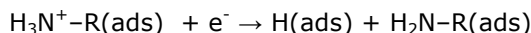
În mediul puternic acid, vectorii de protoni sunt în întregime protonați:



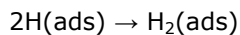
În câmpul electric dintre electrozi, ionii de amoniu migrează către catod, unde sunt adsorbiți pe suprafața electrodului de platină sau aur, cu atomii de azot orientați înspre suprafața metalului; pe baza dipol momentului, această poziție este favorabilă procesului de transfer de sarcină.



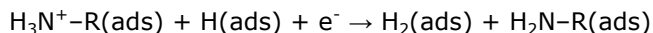
Datorită faptului că energia legăturii H-N din ionii amoniu este mai mare decât cea a legăturii H-O din ionul de hidroniu, se poate aprecia că, la densități de curent reduse, la care suprapotențialul de degajare a hidrogenului nu are o valoare mare, procesul de transfer de sarcină se desfășoară conform reacției:



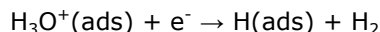
Etapa de recombinaire a reacției catodice de degajare a hidrogenului se poate desfășura chimic (etapa Tafel):



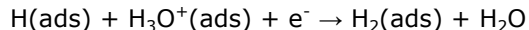
sau electrochimic (etapa Heyrovsky):



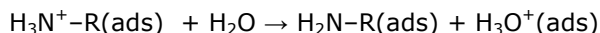
La densități de curent mari, când valoarea potențialului devine apreciabilă, devine posibilă și descărcarea ionilor de hidroniu:



Aceasta este urmată de etapa de desorbție chimică-Tafel sau electrochimică- Heyrovsky:



Descărcarea ionilor de hidroniu are ca efect mărirea locală a pH-ului soluției din imediata vecinătate a suprafeței electrodului de aur, la valori la care ionii de amoniu hidrolizează:



Această reacție are rolul de a menține concentrația ionilor de hidroniu la valori ridicate. Amina neutră formată difuzează în masa soluției unde este reprotonată conform reacției.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat arată că efectul catalitic al vectorilor de protoni în reacția de degajare a hidrogenului este semnificativ, astfel încât se poate pune problema aplicării practice în reactoarele utilizate la electroliza apei. În acest scop trebuie rezolvate în principiu următoarele probleme:

- i) identificarea unor membrane schimbătoare de protoni care să nu fie denaturate prin adsorbția ireversibilă a ionilor de amoniu $\text{R}-\text{N}^+\text{H}_3$;
- ii) cercetarea unor metale/aliaje nenobile în calitate de catozi;
- iii) utilizarea unor materii prime necesare pentru realizarea reactoarelor electrochimice și a utilajelor anexe din materiale rezistente la mediu puternic acid.

BIBLIOGRAFIE

- [1] http://Energy_development#mediaviewer/File:World_total_primary_energy_production_chart_only.png.
- [2] <http://energy.gov/articles/us-energy-production-through-years>.
- [3] M. Fichter, Hydrogen Technology, Chapter 18, Scientific Scope, (2009).
- [4] IEA Energy technology analysis. CO₂ capture and storage – a key carbon abatement option (2008).
- [5] J.C. Meerman, E.S. Hamborg, T. Keulen, A. Ramirez, Int J Greenhouse Gas Control, 9 (2012), 160–171.
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, Catalysis Today, 18 (1993), 305–324.
- [7] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov, Advances in Catalysis, 47 (2002), 65–139.
- [8] E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, S. S. Srinivasan, J. T. Wolan, Alternative Energy Production, Hydrogen Energy.Clean Energy Research Center University of South Florida Tampa, Florida.
- [9] P. Zhang, S.Z. Chen, L.J. Wang, T.Y. Yao, J.M. Xu, Intern. J. Hydrogen Energy, 35 (2010), 10166-10172.
- [10] X. Fua, J. Longa, X. Wanga, D. Y.C. Leungb, Z. Dinga, Int J Hydrogen Energy, 33 (2008), 6484–6491.
- [11] J. Udomsirichakorn, P.AbdulSalam, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30, (2014), 565-579.
- [12] I. Iordache, I. Stefănescu, Obținerea hidrogenului. Metode și procese. Ed AGIR, București 2011.
- [13] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29 (2014), 573–588
- [14] P.H. Floch, S. Gabriel, , C. Mansilla, F. Werkoff, Int J Hydrogen Energy, 32, (2007), 4641–4647.
- [15] S. H. Ahn, H.Y. Park, I. Choi, S. J. Yoo, et. al, Int J Hydrogen Energy, 38, (2013), 13493–13501.
- [16] S. Tuomi, A. Santasalo-Aarnio, P. Kanninen, T. Kallio, J Power Sources, 229, (2013), 32–35.
- [17] K. Zeng, D. Zhang, Progress in Energy and Combustion Science, 36, (2010), 307–326.
- [18] Y. Lu, H.F. Ji, Electrochemistry Communications, 10, (2008), 222–224.
- [19] L. Zhongxing, W. Liangliang, W. Yongfu, W. Xiaoqing, Energy Procedia, 14,(2012), 418–423.
- [20] S. Chen, K. Xie, D. Dong, et al, Journal of Power Sources, 274, (2015), 718–729.
- [21] W. Qi, C. Ruan, G. Wu, Int J Hydrogen Energy, 39, (2014), 5485–5496.
- [22] X. Wang, L. Zhang, G. Li, et al, Electrochimica Acta, 158, (2015), 253–257.
- [23] Y. Kobayashi, K. Kosaka, T. Yamamoto, Int J Hydrogen Energy, 39, 2014, 16263–16274.
- [24] V.G.Homiakov, Tehnologia industriilor electrochimice, Ed Tehnica, 1953.
- [25] L.M. Gandia, G. Arzamendi, P.M. Dieguez, Elsevier 2013.
- [26] C.E. Thomas, J.P. Reardon, F.D. Lomax, J. Pinyan, I.F. Kuhn, Proceed. DOE Hydrogen Program Rev., NREL/CP-570-30535, 2001.

- [27] D.B. Myers, G.D. Ariff, B.D. James, J.S. Lettow, C.E Thomas, R.C. Kuhn, DOE Hydrogen Program, 2002.
- [28] L. Lao, C. Ramshaw, H. Yeung, J. Appl. Electrochem, 41, (2011), 645-656.
- [29] R.J. Press, K.S.V. Santhanam, M.J. Miri et. al, John Wiley & sons, Inc., Publication, 2009.
- [30] I. Iordache, I. Ștefănescu, Tehnici avansate de tratare a apei și de separare a hidrogenului, Ed. Agir, București, 2010.
- [31] J. Zheng, X. Liu, P Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, Int. J. Hydrogen Energy, 37, (2012), 1048-1057.
- [32] O. Kircher, H. Braess, A. L'eon, Chapter 6, Hydrogen Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008),
- [33] P.J. Burke, S. Nishitaten, Energy Economics, 36, (2013), 363-370.
- [34] K.R. Scott, Energy, 79, (2015), 40-49.
- [35] <http://eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>
- [36] F. Barbir, Energy Partners 1501 Northpoint Pkwy, 102 West Palm Beach, FL 33407, U.S.A.
- [37] W. Cecil, Trans Cambridge Philosophical Society, 1, (1822), 217-40.
- [38] C.M. White, R.R. Steeper, A.E. Lutz, Int. J. Hydrogen Energy, 31, (2006), 1292 - 1305.
- [39] S. Verhelst, T. Wallner, Progress in Energy and Combustion Science, 35(6), (2009), 490-527.
- [40] A. Mariani, B. Morrone, A. Unich, Int. J. Hydrogen Energy, 37, (2012), 2644-2654.
- [41] H. Yanagihara, H. Kusumi, Chapter 7b, Hybrid is a Key Technology for Future Automobile Ken Tanoue.
- [42] W. Wu, J. Hu, C. Jing, Z. Jiang, S. Yuan, Energy, (2014), 1-9.
- [43] M.Ouyang, W.Zhang, E.Wang, Applied Energy, 22, (2015), doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.086.
- [44] Q. Jiang, Z. Liu, T. Li et. al, Procedia CIRP, 15, (2014), 496-501.
- [45] Q. Jiang, T. Li, Z. Liu et. al, J. Cleaner Production, 78, (2014), 131-138.
- [46] W. Jiang, L. Cai, J. Wang et. al, Int. J. Refrigeration, 50, (2015), 114-126.
- [47] R.M. Dell, P.T. Moseley, D.A.J. Rand, Chapter 8, Academic Press, Towards Sustainable Road Transport, (2014), 260-295.
- [48] D. Wang, N. Zamel, K. Jiao et. al, Energy, 59, (2013), 402-412.
- [49] X. Zhang, Y. Wang, J. Guo et. al, Int. J. Hydrogen Energy, 39, (2014), 1811-1825.
- [50] L. Bollini Braga, J. Luz Silveira et. al, Applied Thermal Engineering, 63, (2014), 354-361.
- [51] L. Chen, H. Zhang et. Al, Energy, 64, (2014), 923-930.
- [52] R. von Helmolt, U. Eberle, Chapter 7c, Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, System Efficiencies, Technology Development, and Demonstration Projects, 2008.
- [53] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo, Quím. Nova, 36, (2013).
- [54] T.N. Veziroglu, F. Barbir, Int. J. Hydrogen Energy, 17, (1992), 391.
- [55] A.M. Tamidi, K.Z.K. Shaari, T. Ganesan, Advanced Structured Materials, 44, (2015), 1-16.
- [56] S. Dunn, Int. J. Hydrogen Energy, 27, (2002), 235-264.
- [57] H. Kindermann, M. Kornberger, J. Hierzer, J.O. Besenhard, V. Hacker, J. Power Sources, 14 (2005), 697-701.
- [58] A. Belghit, S. El Issami, Energy Conversion and Management, 42, (2001), 81-99.
- [59] Y. Zhang, T.R. Brown et. al., Biomass and Bioenergy, 51, (2013), 99-108.

- [60] S. Wang, F. Zhang et. al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, (2014), 2018–2025.
- [61] N. Lutfi, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991),169-200.
- [62] J. Garus, A. Polak, *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 317, (2015), 31-39.
- [63] B.G. Pollet, I. Staffell, J.L. Shang, V. Molkov, *Fuel-cell (hydrogen) electric hybrid vehicles*, (2014), 685–735.
- [64] K. Jiao, S. Huo, M. Zu et. al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, (2015), 3300–3312.
- [65] P.E. Dodds, I. Staffell, A.D. Hawkes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, (2015), 2065–2083.
- [66] O. Barron, H. Su et. al, *J. Power Sources*, 278, (2015), 718–724.
- [67] J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, *Nat. Mater.*, 5 (2006), 909-913.
- [68] N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon, *Electrochem. Soc.*, 104, (1957), 182-194.
- [69] O.A. Osmanbas, A. Koca, I. Ozcesmeci, A.I. Okur, A. Gul, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 4969–4980.
- [70] N. Krstajic, *Hydrogen Evolution Reaction Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, (2014), 1039-1044.
- [71] O. Pantani, E. Anxolabehere-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), 54–58.
- [72] B.S. Kwak, J. Chae, M. Kang, *Applied Energy*, 125, (2014), 189–196.
- [73] N.A. Kelly, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 2014.
- [74] H. He, A. Chen, *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 19, (2013), 1112–1116.
- [75] R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochemistry Communications*, 10, (2008), 1909–1911.
- [76] V.S. Bagotsky, *Publication Hoboken, New Jersey*, (2006).
- [77] I. Radoi, F. Golumbioschi, M. Nemes, N. Vaszilcsin, *Electrochimie si corozieune, Universitatea Tehnica Timisoara*, 2, (1993).
- [78] L. I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow, (1970).
- [79] G. E. Badea, I. Maior, A. Cojocar, I. Corbu, *Revue Roumaine de Chimie*, 52, (2007), 1123–1130.
- [80] A. Ruderman, M.F. Juarez, L.B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, E. Santos, *Electrochemistry Communications*, 34, (2013), 235-238.
- [81] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duteanu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 3258-3265.
- [82] G. Picq, P. Vennereau, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 96 (1979), 131-148.
- [83] H. Bala, K. Giza, I. Kukula, *J. Appl Electrochem*, 40, (2010), 791-797.
- [84] J. Tamm, L. Tamm, J. Arol'd, *Russian J. Electrochemistry*, 40(11), (2004), 1152-1155.
- [85] A.C.D. Angelo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 542-547.
- [86] J. Gustavsson, G. Lindbergh, A. Cornell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, (2012), 9496-9503.
- [87] C. A. Marozzi, M.R. Canto, V. Costanza, A.C. Chialvo, *Electrochimica Acta*, 51, (2005), 731-738.
- [88] J.O.M Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, New-York Plenum Press, (1978).
- [89] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, *Micro si Nanomateriale - Electrochimia starii solide*, Ed. Politehnica, (2013).
- [90] D.C. Johnson, W.R. Lacourse, *Anal. Chem.*, 62, (1990), A589–A597.
- [91] A.N. Frumkin, *New York: Interscience Publishers Inc.*, 3, (1963).

- [92] T. Abe, F. Taguchi, S. Tokita, M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 126, (1997), L89-92.
- [93] B.E. Conway, B.V. Tilak et. al, *Adv. Catal.*, 38, (1992), 1-147.
- [94] T. Abe, G. Toda, M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, 510, (2001), 35-42.
- [95] A. Koca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (2009), 2107-12.
- [96] M. Mech, P. Zabinski, R. Kowalik, T. Tokarski, *J. Appl. Electrochem.*, 44, (2014), 97-103.
- [97] R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik et. al, *Science*, 334 (2011), 1256-1260.
- [98] S. Martinez, M. Metikoš-Huković, L. Valek, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 245, (2006), 114-121.
- [99] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S. Thongtem, J.S. Lee, *Electrochem. Commun.* 11, (2009), 1740-1743.
- [100] P. Los, A. Rami, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 23, (1993), 135-40.
- [101] H. Wendt, G. Imarisio, *J. Appl. Electrochem.*, 18, (1988), 1-14.
- [102] M.P.M. Kaninski, D.P. Saponjic, V.M. Nikolic et. al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, (2011), 8864-8868.
- [103] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, A.J. Garcia, V.Perez-Herranz, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, (2011), 9428-9438.
- [104] J.M. Jaksic, M.V. Vojnovic, N.V. Krstajic, *Electrochim. Acta*, 45 (2000), 4151-4158.
- [105] W.A. Badawy, H.E. Feky, N.H. Helal, H.H. Mohammed, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, (2013), 9625-9632.
- [106] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, (2015), 256-274.
- [107] S. Meyer, A.V. Nikiforov, I.M. Petrushina, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015), 2905-2911.
- [108] A. Lasia, A. Rami, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 294, (1990), 123-141.
- [109] B.E. Conway, L. Bai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 81, (1985), 1841-1862.
- [110] M. Jaccaud, F. Leroux, J.C. Millet, *Mater. Chem. Phys.*, 22, (1989), 105-119.
- [111] E.R. Kotz, S. Stucki, *J. Appl. Electrochem.*, 17, (1987), 1190-1197.
- [112] B. Liu, J.B. He, Y.J. Chen, Y. Wang, N., *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, (2013), 3130-3136.
- [113] G. Ma, Y. He, M. Wang, F. Zhu, B. Tang, X. Wang, *Applied Surface Science*, 313, (2014), 512-523.
- [114] S. Gupta, N. Patel, A. Miotello, D.C. Kothari, *J. Power Sources*, 279, (2015), 620-625.
- [115] X. Wang, R. Su, H. Aslanb, J. Kibsgaard et. al, *J. Power Sources*, 279, (2015), 620-625.
- [116] M. Wang, Z. Wang, X. Yu, Z. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, (2015), 2173-2181.
- [117] S.M.A. Shibli, J.N. Sebeelamol, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, (2013), 2271-2282.
- [118] X. Cao, Y. Han, C. Gao, Y. Xu et. al, *Nano Energy*, 9, (2014), 301-308.
- [119] C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, (2014), 1932-1940.
- [120] L. Zhu, Q. Cai, F. Liao, M. Sheng, Shao, *Electrochem. Communications*, 52, (2015), 29-33.
- [121] Q. Liu, Z. Pu, A.M. Asiri, X. Sun, *Electrochimica Acta*, 149, (2014), 324-329.

- [122] W. Cui, C. Ge, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun, *Electrochimica Acta*, 137, (2014), 504-510.
- [123] S. Baranton, C. Coutanceau, *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137, (2013), 1-8.
- [124] Z. Grubac, M. Metikos-Hukovic, R. Babic, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, (2013), 4437-4444.
- [125] D. Wang, Z. Wang, C. Wang, P. Zhou, *Electrochemistry Communications*, 34, (2013), 219-222.
- [126] D. Wang, Z. Pan, Z. Wu, Z. Wang, Z. Liu, *J. Power Sources*, 264, (2014), 229-234.
- [127] A. Lu, Y. Chen, H. Li, A. Dowd et. al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, (2014), 18919-18928.
- [128] A.N. Frumkin, *Electrochimica Acta*, 48, (2002), 181-190.
- [129] C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Medeleanu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, (2011), 6994-7001.
- [130] C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, (2012), 12089-12096.
- [131] M. Heyrovsky, *Electroanalysis*, 16, (2004), 1067-73.
- [132] M. Stackelberg, Z. Fassbender, *Elektrochem.*, 62, (1958), 834.
- [133] M. Stackelberg, W. Hans, W. Jensk, *Elektrochem.*, 62, (1958), 839.
- [134] S.G. Mairanovskii, *Russ. Chem. Rev.*, 33, (1964), 38.
- [135] Y.M. Temerk, B. Nygard, *Monatshefte fur Chemie*, 109, (1978), 73-81.
- [136] G.A. Tedoradze, D.I. Dzhaparidze, *Physical Chemistry*, 3, (1963), 402-407.
- [137] A. Koca, *Electrochemistry Communications*, 11, (2009), 838-841.
- [188] M. Smiljanica, Z. Rakocevic, A. Maksica, S. Strbac, *Electrochimica Acta*, 117, (2014), 336-343.
- [139] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 39, (1972), 163.
- [140] S.G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, 6, (1963), 77-118.
- [141] M. Heyrovsky, *Croat Chem. Acta*, 79 (2006), 1-4.
- [142] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Society*, 144, (1997), 1591.
- [143] V. Climent, R. Gomez, J.M. Orts, J.M. Feliu, *J. Physical Chemistry B*, 110, (2006), 11344.
- [144] G. Bontempelli, R. Toniolo et. al, *Encyclopedia of Analytical Science*, Second edition, Elsevier, Oxford, U.K, (2005), 188.
- [145] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley, New York, (1980).
- [146] X.J. Huang, L. Aldous, A.M. O'Mahony, F.J. Campo, R.G. Compton, *Analytical Chemistry*, 82, (2010), 5238.
- [147] J.E.B. Randles, *Transactions of the Faraday Society*, 44, (1948), 327.
- [148] A. Sevcik, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 13, (1948), 349.
- [149] P. Delahay, *J. American Chemical Society*, 75, (1953), 1190.
- [150] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59, (1955), 494.
- [151] R.S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry*, 36, (1964), 706.
- [152] R. Compton, C. Banks, Imperial College Press, London, (2011).
- [153] J. Wang, New York, Second Edition, (2001), 72.
- [154] C. M. A. Brett, A.M.O. Brett, Oxford University Press, New York, (1994), 219.
- [155] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Springer, (2007).
- [156] A. J. Bard și L.R. Faulkner, New York, (2001), 294.

- [157] C.C. Mayorga-Martinez, A. Chamorro-Garcia, A. Merkoci, *Biosensors and Bioelectronics*, 67 (2014), 53-58.
- [158] A. Kellenberger, *Electrozi Scheletați - Obținere, caracterizare și aplicații*, Ed. Politehnica, (2007), Timișoara.
- [159] M. Bhardwaj, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (2009), 1655-1663.
- [160] N. Vaszilcsin, *Introducere în Electrochimie*, Ed. Politehnica, Timișoara, (2009).
- [161] M. Nemeș, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *Electrochimie Principii și Experiențe*, Ed. Politehnica, Timișoara, (2009), 94.
- [162] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences*, Oxford University Press, Oxford (2006).
- [163] C.C. Vaduva, *Influența unor amine aromatice asupra cineticii procesului de depunere a cuprului și degajării hidrogenului din soluții pe bază de acid sulfuric*, Teză de doctorat, Ed. Politehnica, Timișoara, 2013.
- [164] www.zirchrom.com/organic.htm
- [165] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, et al, *Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc, Wallingford CT, (2010)*.
- [166] D. Ciubotariu, M. Medeleanu, I. Iorga, E. Deretey, C. Bologa and S. Mureșan, *Chem Bull Tech Univ Timișoara*, 38 (1993) 83.
- [167] M.M. Baitzer: *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker Inc., New York, p. 72-74, 1973
- [168] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, A. Regis, G. Sagon, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6, 2002, 522-527.
- [169] P.J. Smith, C.K. Mann: *Electrochemical dealkylation of aliphatic amines*, 34, 1969, 1821-1826.
- [170] L.C. Portis, V.V. Bhat, C.K. Mann, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, 2175-2178.
- [171] M. Bonnemay, G. Bronoel, M. Savy, *Electrochim Acta*, 13, 1968, 659-661.
- [172] J. Brenet, *Electrochim Acta* 13, (1968), 457-467.
- [173] H.H.Bauer, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 16, (1968), 419-432.
- [174] H.H.Bauer, *Electrodics. Modern ideas concerning electrode reactions*, Stuttgart: Georg Thieme Publishers, 1972.
- [175] R.D. Armstrong, M. Henderson, *J Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 39, 1972 81-90.
- [176] A. Lasia, *Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals. Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer/Plenum, New York, 2002.
- [177] A. Lasia, *J Electroanal Chem* 593, (2006), 159-166.
- [178] C.H. Hamann, A. Hammett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, 2007.
- [179] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2A, Second edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- [180] D. Dobos, *Electrochemical data*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1975.
- [181] **R. Crețu**, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, (2013), 11685-11694.
- [182] **R. Crețu**, A. Kellenberger, M. Medeleanu, N. Vaszilcsin, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, (2014), 4465-4477.
- [183] **R. Crețu**, C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, *Third Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe*, București, Romania, 2012.
- [184] **R. Crețu**, C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, *Interntional Conference Environmental Research and Technology, ECOIMPULS*, Timișoara, Romania, 2012.

[185] **R. Crețu**, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Liubliana, Slovenia, 2013.

[186] **R. Crețu**, A. Kellenberger, M. Medeleanu, N. Vaszilcsin, The seventh edition of the symposium - New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, Timisoara, Romania 2014.