

MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ELECTROCATALITICE PENTRU OXIDAREA ANODICĂ A SULFITULUI

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

autor ing. **Andreea – Floriana ENACHE**

conducător științific Prof.univ.dr.ing.Nicolae VASZILCSIN

luna martie anul 2022_

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

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

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

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

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

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

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

Dioxidul de sulf, un poluant gazos binecunoscut pentru efectele nocive pe care le are asupra mediului înconjurător și sănătății, atrage atenția cercetătorilor ca sursă potențială de energie datorită faptului că SO_2 poate fi electrooxidat pentru a produce protoni, care la rândul

lor pot fi reduși, rezultând hidrogen gazos. Emisiile gazoase de SO₂ pot fi, prin urmare, eliminate în paralel cu producția de hidrogen, gaz care poate fi folosit ulterior pentru a produce energie fără emisii nocive [6,7].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Lucrarea de față vizează obținerea de informații asupra caracteristicilor electrochimice ale sulfitului în mediu neutru și alcalin astfel încât să fie identificate cele mai potrivite materialele electrodice pentru a fi folosite într-o pilă de combustie Na₂SO_{3(aq)} / O₂ (aer).

Prezenta teză este structurată în trei părți.

Partea I cuprinde *capitolul 1* în care este discutat stadiul actual al cercetării procesului de oxidare a sulfitului, fiind descrise mecanismele de oxidare chimică, electrochimică și cu

bacterii, împreună cu aplicațiile acestui proces. De asemenea, au fost prezentate materialele cu efect catalitic testate până în prezent pentru oxidarea sulfitei. Acest capitol cuprinde și o scurtă prezentare a pilelor de combustie existente și a combustibililor utilizați pentru astfel de dispozitive, dar și principiul de funcționare a unei pile de combustie $\text{SO}_3^{2-}/\text{O}_2$.

Partea II constă din **capitolul 2** în care sunt descrise metodologia și echipamentele utilizate în programul experimental. Acest capitol oferă o vedere de ansamblu asupra metodelor de investigare și caracterizare aplicate în acest studiu, dar și o descriere a metodelor de preparare a unor anodi noi utilizați pentru oxidarea anodică a sulfitei.

Partea III este destinată studiilor experimentale efectuate pe 9 materiale anodice, grupate în 5 capitole. Așadar, în **capitolul 3** sunt prezentate rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitei pe electrod de platină în mediu alcalin și neutru.

Capitolul 4 cuprinde analize electrochimice și morfologice realizate pe trei anodi pe bază de nichel: nichel lucios, nichel spumă și nichel scheletat.

În **Capitolul 5** s-a urmărit efectul catalitic al aliajelor cu platină asupra oxidării sulfitei în mediu alcalin. Prin urmare, acest capitol include descrierea metodei de preparare a unui anod pe bază de aliaj platină – cobalt depus pe suport de cupru și prezentarea rezultatelor obținute în urma analizelor electrochimice și morfologice realizate pe acest tip de electrod. În plus, anodi pe bază de nanoparticule de platină depuse pe suport de nichel lucios, și nichel scheletat au fost testați în acest capitol.

În **capitolul 6** sunt prezentate rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitei pe electrod de grafit în mediu alcalin.

Capitolul 7 cuprinde analizele morfologice și rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitei pe perovskitul de tip YCa-114 în mediu alcalin și neutru.

Capitolul 8 încheie acest studiu prin sublinierea concluziilor și evidențierea contribuțiilor originale realizate în programul experimental.

Elementele de originalitate se referă la:

- realizarea unui anod pentru oxidarea sulfitei pe bază de aliaj platină – cobalt depus pe cale electrochimică prin curenți pulsatorii pe suport de cupru și utilizarea acestuia pentru oxidarea sulfitei în mediu bazic;
- testarea anozilor pe baza de nanoparticule de platină pe suport de nichel lucios, respectiv nichel scheletat în procesul de oxidare a sulfitei;
- utilizarea electrozilor de nichel scheletat și nichel spumă cu suprafață activă mare pentru oxidarea sulfitei în mediu bazic;
- utilizarea perovskitelor de tip YCa-114 ($\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$) în procesul de oxidare a sulfitei.

Oxidarea electrochimică a compușilor de sulf tetravalent, S(IV), care conțin oxigen, precum $\text{SO}_{2(\text{aq})}$, HSO_3^- și SO_3^{2-} , a atras atenția în dezvoltarea tehnologiilor de producere a hidrogenului, desulfurarea gazelor de ardere, pile de combustie și industria alimentară [26]. Reacția are loc întotdeauna pe electrozi anodici la aplicarea unui anumit potențial, cei mai atractivi catalizatori fiind metalele prețioase datorită proprietăților electrocatalitice pe care acestea le dețin pentru oxidarea acestor compuși ai sulfului.

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

În soluții apoase, sulfita (SO_3^{2-}) este în echilibru cu bisulfita (HSO_3^-) și cu dioxidul de sulf ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$). Compoziția și concentrațiile acestora depind de *pH*, așa cum este prezentat în

figura 1. La $pH < 1,85$ predomină dioxidul de sulf, în timp ce în soluțiile cu $pH > 7,2$ sunt prezenți în principal ionii de sulfat, iar între aceste valori se găsește, în principal, bisulfid [27].

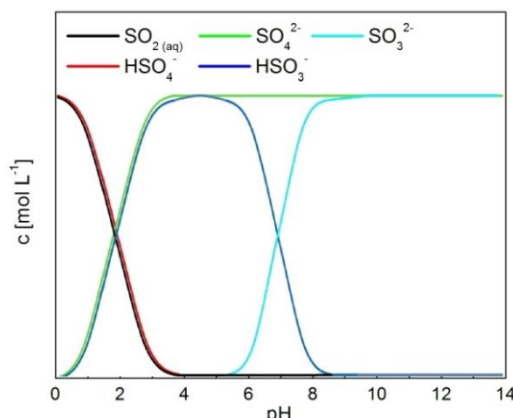
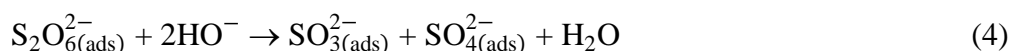
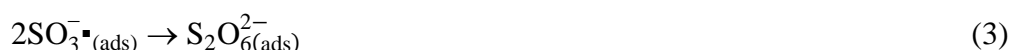


Figura Error! No text of specified style in document.. Efectul pH -ului asupra echilibrului speciilor active în soluții apoase.

Mecanismul de oxidare a sulfiților este foarte complicat, fiind realizat în mai multe etape. În literatura de specialitate există două mecanisme de reacție posibile pentru oxidarea sulfidului la sulfat în medii neutre și alcaline, în ambele mecanisme fiind implicați radicali sulfid.

Primul mecanism descrie oxidarea ionului sulfid la sulfat în patru etape. Inițial, ionul sulfid este slab adsorbit pe suprafața electrodului, urmând să fie oxidat la un radical sulfid în etapa următoare. Doi radicali sulfid se combină și formează ditionat, care disproporționează în sulfat și sulfid în etapa finală a mecanismului. În acest caz, etapa determinantă de viteză este reacția (2) [19].



Cel de-al doilea mecanism descrie oxidarea sulfidului la sulfat prin două etape de transfer cu câte un electron. Radicalul sulfid produs în prima etapă de transfer de electroni (reacția (2)) este oxidat la sulfat conform reacției (5) [19].



În partea experimentală a tezei este prezentat studiul procesului de oxidare a sulfidului pe nouă anodi diferiți.

Experimentele electrochimice au fost desfășurate într-o celulă termostată nedivizată cu trei electrozi (electrod de lucru, contraelectrozi de grafit și electrod de referință $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$), conectată la potențostat/galvanostat SP 150 Bio-Logic. Celula electrochimică a fost echipată cu un sistem de barbotare a azotului pentru a dezaera soluția de electrolit înainte de fiecare măsurătoare.

Măsurătorile electrochimice s-au efectuat în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, respectiv Na_2SO_4 în absența și prezența a diferite concentrații de sulfat (10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ și 1 mol L^{-1}).

Prin aplicarea unui set de tehnici electrochimice de analiză a fost posibilă evidențierea proceselor care au loc la interfața electrod/ electrolit, identificarea intervalului de potențial caracteristic pentru oxidarea sulfatului, influența concentrației de sulfat adăugată în soluția de electrolit, influența vitezei de polarizare și determinarea gradului de transformare a ionilor sulfat. În acest sens, s-au înregistrat voltamograme ciclice la diferite viteze de scanare, între $5 - 500 \text{ mV s}^{-1}$, în timp ce curbele de polarizare liniară au fost înregistrate cu viteză de scanare scăzută (1 mV s^{-1}) pentru a asigura un regim cvasi-staționar. De asemenea, parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic - α și densitatea curentului de schimb - i_0) au fost determinați pentru procesul de oxidare a sulfatului pe fiecare electrod. Studiile de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au fost realizate utilizând modulul de impedanță SP-150, în domeniul de frecvență de la $0,1 \text{ Hz}$ la 100 kHz și amplitudine de tensiune alternativă de 10 mV . Pentru fiecare spectru, au fost colectate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte/decadă. Datele experimentale EIS au fost modelate pe un circuit electric echivalent (CEE) prin metoda CNLS Levenberg – Marquardt, folosind software-ul ZView - Scribner Associates Inc. Cronoamperometria, cronocoulometria și cronopotentiometria au fost aplicate pentru determinarea eficienței oxidării sulfatului la diferite valori ale potențialului.

Suprafața electrozilor a fost analizată prin microscopie electronică de scanare (SEM) combinată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX) și difracție de raze X (XRD) pentru majoritatea anozilor utilizați în experimentele electrochimice.

Materialele electrochimice testate atât în mediu alcalin, cât și neutru sunt platina și perovskitul $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, în timp ce anozii de nichel lucios, nichel spumă, nichel scheletat, nichel lucios modificat cu nanoparticule de platină, nichel scheletat modificat cu nanoparticule de platină, aliaj Pt-Co depus pe suport de cupru și grafit au fost testați doar în mediu alcalin. S-a pornit de la anodul de platină, având în vedere proprietățile catalitice ridicate ale acestuia, dovedite în repetate rânduri în diverse studii.

Rezultatele experimentale obținute pe electrodul de platină au arătat că, în mediu alcalin și neutru, la polarizare anodică redusă ionii sulfat sunt oxidați direct, în timp ce la polarizare anodică avansată ionii sulfat sunt oxidați indirect cu oxigenul atomic sau molecular format electrochimic. Participarea oxigenului atomic la procesul de oxidare a sulfatului este indicată de intensificarea picurilor anodice odată cu creșterea concentrației de sulfat (figura 2).

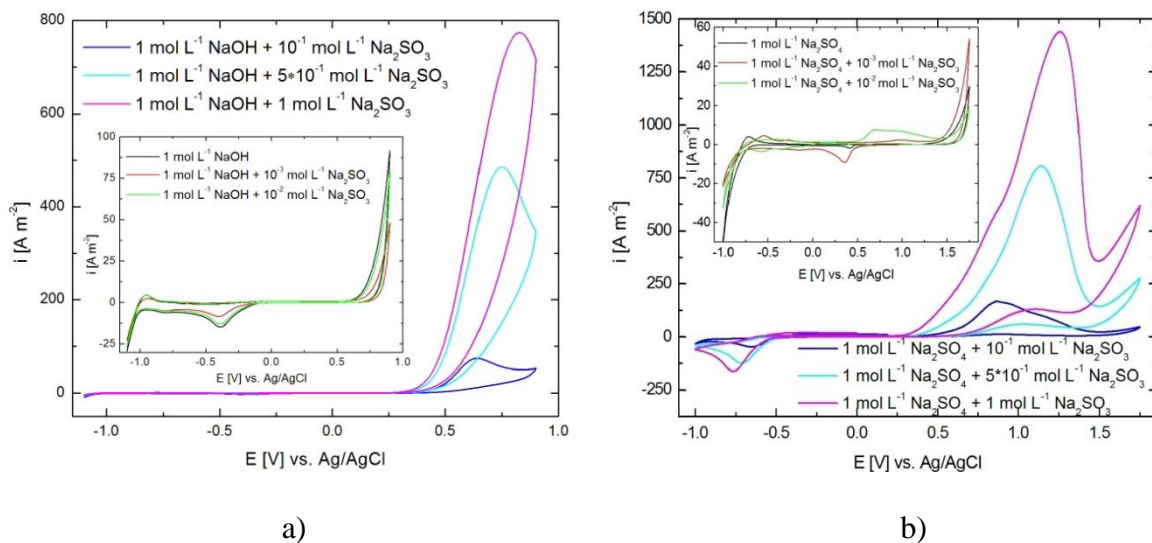


Figura 2. Voltamograme ciclice înregistrate pe electrod de Pt în soluții alcaline (a) și neutre (b) fără și cu diferite concentrații de sulfat, viteză de scanare 100 mV s^{-1} .

În plus, absența picului de reducere a oxigenului molecular arată că ionii SO_3^{2-} reacționează cu întreaga cantitate de oxigen molecular produs pe suprafața platinei. Potențialul optim pentru oxidarea sulfitului pe electrod de platină în mediu alcalin este de aproximativ 0,6 V, iar în mediu neutru este aproximativ 1 V.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel prezintă o creștere semnificativă a densității de curent de schimb i_0 în prezența sulfitului. În același timp, se observă scăderea coeficientului de transfer de sarcină α datorită adsorbției concomitente a ionilor de sulfid la interfața electrod/ electrolit, echivalentă cu deplasarea planului de reacție (planul interior Helmholtz) spre soluția de electrolit. La compararea parametrilor cinetici determinați în mediu alcalin și neutru s-a constatat că valorile obținute pentru curentul de schimb i_0 sunt de patru ori mai mari în mediu neutru față de cele obținute în mediu alcalin. La o polarizare anodică moderată, procesul de oxidare se produce având ca etapă determinantă de viteză formarea oxigenului atomic. În consecință, viteza de generare a oxigenului atomic este o măsură a oxidării sulfitului.

Datele cronoelectrochimice au arătat că potențialul la care se desfășoară procesele de electrod depinde de concentrația de sulfid și că la polarizare avansată, oxidarea sulfitului are loc atât direct, cât și indirect cu oxigenul atomic sau molecular generat la anod.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a confirmat efectul concentrației sulfitului asupra vitezei procesului de oxidare. Pentru modelarea datelor de impedanță s-a utilizat circuitul electric echivalent din figura 3. Apariția componentei rezistive Warburg arată că, la polarizarea anodică avansată, procesul este influențat și de difuzia lentă a ionilor de sulfid.

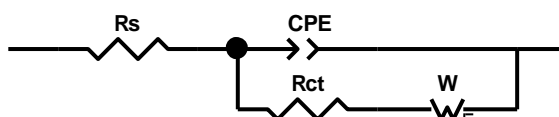


Figura 3. Circuit electric echivalent pentru modelarea oxidării anodice a sulfitului pe electrod de Pt.

Datorită prețului ridicat al platinei, s-a urmărit utilizarea unor anodi cu conținut redus de platină, sub formă de nanoparticule. Așadar, programul experimental include prepararea unui anod pe bază de aliaj platină – cobalt depus pe cale electrochimică prin curenți pulsatorii pe suport de cupru. Electrodepunerea aliajului catalitic de Pt-Co s-a realizat într-o soluție acidă, ionii de platină provenind din soluția de K_2PtCl_4 și ionii de cobalt din soluția de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Raportul molar dintre ionii Pt^{2+} și Co^{2+} în soluție de electrolit a fost 1:20. În soluție s-au adăugat $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ și $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pentru a obține o conductibilitate optimă și stabilizarea pH-ului. Parametrii de depunere a curentului pulsat au fost $t_{\text{on}} = 20 \text{ ms}$, $t_{\text{off}} = 100 \text{ ms}$, $i = 250 \text{ A m}^{-2}$ și 20000 cicluri. Acestea sunt valorile optime pentru a obține particule de catalizator din aliaj Pt-Co cu distribuție de dimensiuni în intervalul nanometric pe suportul de cupru. Un tip de puls aplicat în cazul depunerii aliajelor sau a metalelor pure, în special pentru multistraturi, este prezentat în figura 4.

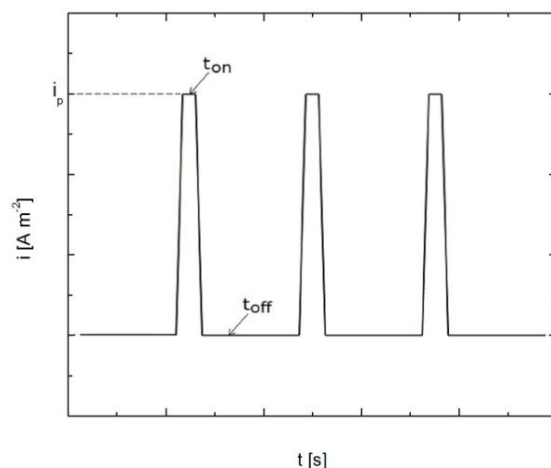


Figura 4. Forma tipică de pulsuri de curent

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

În figura 5 este prezentat spectrul XRD pentru aliajul Pt-Co, în care se pot observa picurile corespunzătoare cuprului (din stratul suport) și aliajului CoPt₃. Cobaltul pur nu a fost identificat în structura aliajului Pt-Co, ceea ce indică faptul că atomii de cobalt au fost încorporați în structura platinei, formând aliajul CoPt₃.

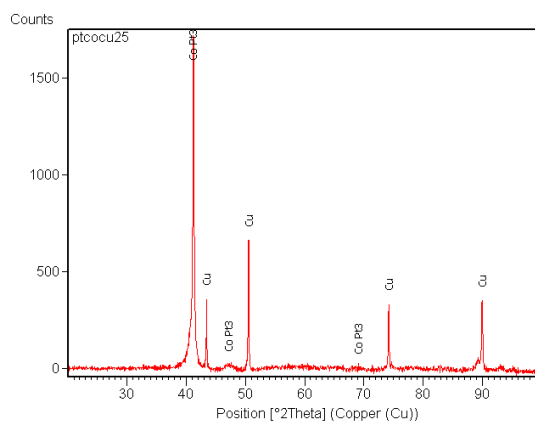


Figura 5. Spectru XRD al aliajului depus pe suport de cupru.

Rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitului în soluție alcalină pe noii electrozi cu conținut redus de platină sunt încurajatoare. S-a constatat că pe electrodul de Cu/PtCo potențialul optim pentru oxidarea sulfitului se situează între 0,35 - 0,65 V, iar la valori mai pozitive ale potențialului, oxidarea ionilor SO_3^{2-} și reacția de degajare a oxigenului se desfășoară simultan.

Oxidarea anodică a sulfitului a fost studiată și pe anodi pe bază de nanoparticule de platină depuse pe suport de nichel lucios, respectiv nichel scheletat. Pe electrozii de Ni-PtNPs și Ni_{sk}-PtNPs s-a observat că potențialul optim pentru oxidarea sulfitului variază în funcție de concentrația sulfitului. La polarizare anodică avansată, oxidarea indirectă a sulfitului are loc simultan cu oxidarea directă, urmată de reacția de degajare a oxigenului. S-a constatat că gradul de transformare a sulfitului este de aproape 7 ori mai mare pe electrod de Ni_{sk}-PtNPs comparativ cu Ni-PtNPs. Valorile semnificative ale curentului de schimb i_0 pe cei trei electrozi noi (Cu/PtCo, Ni-PtNPs și Ni_{sk}-PtNPs) evidențiază un efect catalitic important al electrozilor testați pentru oxidarea sulfitului.

Totodată, s-a avut în vedere excluderea platinei. Prin urmare au fost testate și metale neprețioase, mult mai ieftine decât platina. Pe electrozii pe bază de nichel (nichel lucios, nichel spumă și nichel scheletat) s-a observat că procesul de oxidare anodică a sulfidului este mediat de cuplul redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ sau $\text{NiOH}_{\text{ads}}/\text{NiO}_{\text{ads}}$ format pe suprafața activă a electrodului de lucru. S-a constatat că potențialul optim pentru oxidarea sulfidului pe cei trei electrozi pe bază de nichel este situat între 0,4 – 0,7 V, variind odată cu modificarea concentrației de sulfid. Cel mai mare grad de transformare a sulfidului a fost obținut pe electrodul de nichel spumă, de 10 ori mai mare față de nichel lucios.

În cazul electrodului de grafit s-a observat o degradare a suprafeței electrodului în timp (figura 6). Modificările care apar pe suprafața electrodului după efectuarea experimentelor electrochimice sunt probabil datorate formării ionilor carbonat la potențiale anodice avansate.

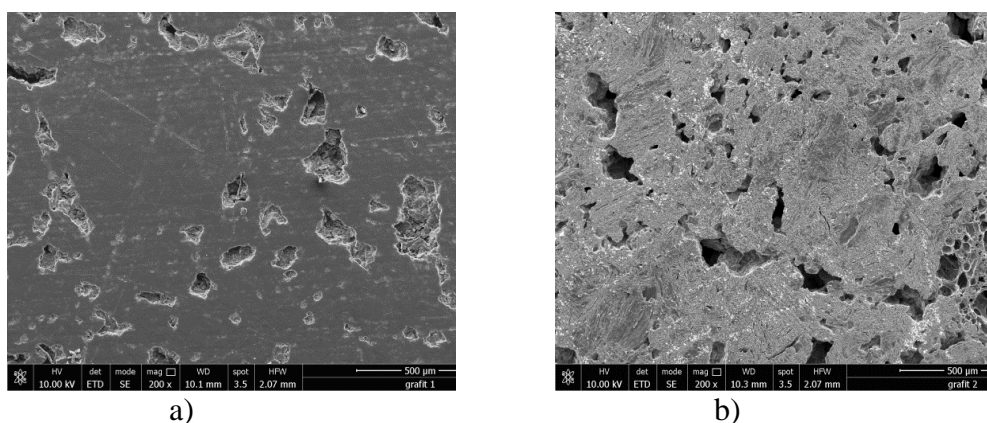


Figura 6. Imagini SEM înainte (a) și după (b) oxidarea sulfidului, mărire 200X.

S-a constatat că la concentrații mici de sulfid, oxidarea sulfidului este mediată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului de lucru, iar la concentrații mari ($>10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), oxidarea directă a sulfidului are loc simultan cu oxidarea indirectă. În plus, reacția de degajare a oxigenului are loc în paralel cu procesele menționate mai sus, la densități de curent ridicate.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel indică un proces de transfer cu un singur electron. Densitatea curentului de schimb are o valoare destul de ridicată, specifică pentru reacțiile rapide de transfer de sarcină.

Deoarece curbele cronocoulometrice sunt dependente cvasi-liniare, se poate afirma că randamentul pentru oxidarea sulfidului este aproape de 1. Deși viteza de formare a grupărilor funcționale oxigenate pe suprafața grafitului și a degajării dioxidului de carbon este redusă, efectul asupra morfologiei electrodului de grafit este semnificativ. În timp, creșterea suprafeței specifice este favorabilă oxidării sulfidului, însă, după o electroliză mai îndelungată, electrodul de grafit ar trebui înlocuit.

Conform datelor obținute pe perovskitul de tip YCa-114 ($\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$), intervalul optim de potențial pentru procesul de oxidare a sulfidului în mediu alcalin se situează între 1,0 - 1,75 V, în timp ce în mediu neutru procesul urmărit se desfășoară între 0,5 - 0,75 V, fiind mediat de cuplul redox $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$. Valorile semnificative ale densității de curent de schimb confirmă un efect catalitic ridicat al electrodului de lucru pentru procesul studiat.

Au fost observate și câteva caracteristici generale referitoare la oxidarea sulfidului pe toți anozii testați. De exemplu, parametrii cinetici calculați arată că procesul general este controlat prin etapa de transfer de sarcină. Din datele cronoelectrochimice s-a observat că o creștere a concentrației de sulfid stimulează reacțiile de formare a oxigenului atomic și

molecular. După cum era de așteptat, gradul de transformare a sulfitului depinde de timpul de electroliză și concentrația de sulfit din soluția de electrolit. S-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențialului la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfit din electrolit. Pe de altă parte, evoluția potențialului în circuit deschis după un anumit timp de oxidare indică o diminuare importantă a concentrației de ioni de sulfit în apropierea anodului, motiv pentru care procesul global este de asemenea controlat prin etapa de difuzie a sulfitului din soluție la electrod.

Comportarea electrochimică a SO_3^{2-} sugerează că această specie chimică poate fi utilizată drept combustibil într-o pilă de combustie $\text{SO}_3^{2-}/\text{O}_2$ (aer), iar anozii testați s-au dovedit a fi materiale interesante, cu proprietăți catalitice atât pentru reacțiile chimice, cât și pentru cele electrochimice.

Bibliografie selectivă

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2021, 2021.
- [2] Eurostat, Primary Energy Consumption Rose Most in Estonia, Fell Most in Belgium Final Energy Consumption Increased Most in Malta, Decreased Most in Greece, 2020.
- [3] Global Alliance Powerfuels, Powerfuels: Missing Link to a Successful Global Energy Transition, Berlin, 2019.
- [4] A. Sapkota, Microbe Notes (2020) 9.
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_supply_and_consumption
- [6] R.J. Kriek, J. Rossmeisl, S. Siahrostami, M.E. Björketun, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 9572–9579.
- [7] R.J. Kriek, J.P. Van Ravenswaay, M. Potgieter, A. Calitz, V. Lates, M.E. Björketun, S. Siahrostami, J. Rossmeisl, J. South. African Inst. Min. Metall. 113 (2013) 593–604.
- [8] E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, V. Beshkov, S. Stefanov, N. Dermendzhieva, J. Int. Sci. Publ. 9 (2015) 442–455.
- [9] A.N. Ermakov, G.A. Poskrebyshv, A.P. Pural', Kinet. Catal. 38 (1997) 295–308.
- [10] C. Brandt, R. van Eldik, Chem. Rev. 95 (1995) 119–190.
- [11] J.D. Zupanovich, Analyst (2002) 8.
- [12] J.L. Hudson, J. Erwin, N.M. Catipovic, Kinetics of Sulfur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution, 1979.
- [13] M. Salasi, T. Pojtanabuntoeng, S. Wong, M. Lehmann, Soc. Pet. Eng. J. 22 (2017) 1467–1477.
- [14] D.A. Fike, A.S. Bradley, W.D. Leavitt, in: Ehrlich's Geomicrobiol., 6th ed., Boca Raton London CRC Press, 2016, pp. 479–515.
- [15] J. Wei, Y. Gu, X. Wu, Sustain. Energy Fuels 5 (2021) 3666–3675.
- [16] M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, S. Stefanov, J. Int. Sci. Publ. 11 (2017) 55–61.
- [17] S. Stefanov, M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, Bulg. Chem. Commun. 50 (2018) 77–81.
- [18] G. Pchelarov, D. Uzun, E. Rikazova Velkova, K. Petrov, Biomed. J. Sci. Tech. Res. 26 (2020) 20137–20140.
- [19] E. Skavås, T. Hemmingsen, Electrochim. Acta 52 (2007) 3510–3517.
- [20] C.A.S. Brevett, D.C. Johnson, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1314.
- [21] S.I. Zhdanov, in: A.J. Bard (Ed.), Encycl. Electrochem. Elem., Marcel Dekker, New York, 1975, p. 330±335.
- [22] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) F111.
- [23] K. Scott, W.M. Taama, Electrochim. Acta 44 (1999) 3421–3427.
- [24] V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Science (80-.). 315 (2007) 493–497.
- [25] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, J. Power Sources 139 (2005) 73–78.
- [26] O.N. Novgorodtseva, A. Zelinsky, J. Solid State Electrochem. 23 (2019) 2301–2306.
- [27] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S.E. Lindquist, Electrochim. Acta 55 (2010) 573–591.