



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: „Studii doctorale moderne: internaționalizare și interdisciplinaritate ”

Cod Contract: POSDRU/107/1.5/S/76841

Beneficiar: Universitatea Babeș - Bolyai

UNIVERSITATEA BABEȘ - BOLYAI, CLUJ-NAPOCA, ROMÂNIA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Conversia dioxidului de carbon prin electroreducere cu formare de compuși utilizabili în pile de combustie

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:
Prof. dr. ing. ILEA PETRU

Doctorand:
ing. HANC-SCHERER FLORIN-ALIN

2013



Parteneri:



UNIVERSITATEA
„ALEXANDRU IOAN CUZA”
din IAȘI



universität
wien



Universität Regensburg

CUPRINS

Partea I

INTRODUCERE	1
STUDIU DE LITERATURĂ	
- POLUAREA CU DIOXID DE CARBON	4
1. Evoluția emisiilor de dioxid de carbon	4
2.1 Alternative de reciclare a dioxidului de carbon	6
2. ELECTROREDUCEREA DIOXIDULUI DE CARBON	7
1. Caracteristici generale ale reducerii catodice a CO ₂	7
2. Materiale electrodice	10
3. Clasificarea materialelor electrodice folosite in REDC	10
4. Electrocul de cupru	13
5. Electrocul de plumb	18
6. Soluții de electroliți folosite in REDC	20
7. Soluțiile apoase	20
8. Soluții neapoase. Metanol	20
9. Solvenți aprotici. Lichide ionice	20
10. Influența presiunii și temperaturii asupra REDC	23
11. Mecanisme de reducere a CO ₂	25
12. Formarea de hidrocarburi și alcooli pe electrocul de Cu	26
13. Formarea de hidrocarburi pornind de la CO _{ads}	27
14. Mecanismul de formare a HCOO ⁻	28
15. Formarea de CO	29
16. Compuși rezultați din REDC utilizabili în pile de combustie	30
17. Concluzii	31
Bibliografie	32
3. METODE DE INVESTIGAȚIE FOLOSITE	42
Voltametria ciclică	42
Microbalanța cu cristal de cuarț pentru măsurarea masei electrodice	45
Electroliza	47
Bibliografie	48

Partea a II-a

CONTRIBUȚII PERSONALE

4. REDUCEREA CATODICĂ A DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE CUPRU PRIN VOLTAMETRIE CICLICĂ	50
1. Motivația și scopul cercetărilor	50
2. Echipamente și condiții experimentale	50
3. Rezultate și discuții	52
Bibliografie	60
5. DETERMINAREA MASEI ELECTRODICE FOLOSIND MICROBALANȚA CU CRISTAL DE CUARȚ LA ELECTROREDUCEREA DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE CUPRU	62
9. Motivația și scopul cercetărilor	62
10. Echipamente și condiții experimentale	62
11. Rezultate și discuții	63
Bibliografie	69
6. REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ A CO₂ DIZOLVAT ÎN LICHIDE IONICE PE MONOCRISTAL DE PLATINĂ	71
1. Motivația și scopul cercetărilor	71
2. Echipamente și condiții experimentale	72
3. Rezultate și discuții	74
4. Voltamograme ciclice obținute pe monocristale de Pt (hkl) în [C ₂ mim][NTf ₂]	74
5. Voltamograme ciclice (VC) obținute pe monocristale de Pt (hkl) în [C ₂ mim][NTf ₂] în prezență de CO ₂	78
6.3.3 Voltamograme ciclice (VC) obținute pe monocristale de Pt (hkl) în [C ₂ mim][NTf ₂], H[NTf ₂] și CO ₂	80
Bibliografie	86
1. ELECTROOXIDAREA MONOXIDULUI DE CARBON ÎN PREZENTA LICHIDELOR IONICE	90
1.2 Motivația și scopul cercetărilor	90
1.3 Echipamente și condiții experimentale	91
1.4 Rezultate și discuții	91

Bibliografie	99
2. REDUCEREA CATODICĂ A DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE PLUMB PRIN VOLTAMETRIE CICLICĂ	101
2.2 Motivația și scopul cercetărilor	101
2.3 Echipamente și condiții experimentale	101
2.4 Rezultate și discuții	101
Bibliografie	106
3. ELECTROSINTEZĂ DE LUNGĂ DURATĂ A FORMIATULUI DE SODIU ÎNTR-UN REACTOR ELECTROCHIMIC FILTRU-PRESĂ CU CATOD DE PLUMB	108
3.2 Motivația și scopul cercetărilor	108
3.3 Echipamente și condiții experimentale	108
3.4 Rezultate și discuții	110
Bibliografie	113
4. BILANȚUL DE MASĂ AL REACTORULUI ELECTROCHIMIC PENTRU REDUCEREA CATODICA A DIOXIDULUI DE CARBON	116
3.1 Motivația și scopul studiului	116
3.2 Determinarea ecuațiilor și calculul bilanțului de materiale pe RE	117
3.2.1 Bilanțului de masă pe compartimentul catodic	118
3.2.2 Bilanțului de masă pe compartimentul anodic	119
3.2.3 Bilanț de masă pe reactorul electrochimic	121
Bibliografie	122
5. CONCLUZII GENERALE	123

Cuvinte cheie: reducerea electrochimică a CO₂, electrod de cupru, electrod de plumb, lichide ionice, electrosinteză.

Abrevieri

REDC	Reducerea electrochimică a dioxidului de carbon
RDH	Reacția de descărcare a H ₂
LI	Lichide ionice
PC	Pile de combustie
PCMA	Pile de combustie metanol - aer
PCAFA	Pile de combustie acid formic - aer
RE	Reactor electrochimic
VOC	Voltametrie ciclică
MCC	Microbalanța cu cristal de cuarț
CE	Conversie electrochimică
rdO	Reacția de degajare a O ₂

Numerotarea paginilor din cuprins, a figurilor, a ecuațiilor și a tabelor corespunde celei din teza de doctorat. De asemenea în rezumat s-a introdus bibliografia totală a tezei.

Partea I**STUDIU DE LITERATURĂ**

Dezvoltarea continuă a societății moderne caracterizată prin intensificarea activităților industriale, a avut ca rezultat, poluarea atmosferei. Dioxidul de carbon (CO_2) este considerat a fi cauza majoră a schimbărilor climatice, datorită proprietăților sale cu efect de seră și a acumulării continue în atmosferă. Concentrația atmosferică de CO_2 a crescut de la 278 ppm în timpul perioadei pre-industrial la un nivel actual de peste 395 ppm (397.23 ppm Iulie 2013) [1, 2].

Eforturile pentru a capta CO_2 și de al convertii în compuși chimici valoroși sunt de mare importanță [4,5]. De aceea se impune dezvoltarea de tehnologii de depozitare și / sau de reciclare a acestui gaz.

Reducerea electrochimică a CO_2 este atractivă atât din punct de vedere teoretic cât și aplicativ. Interesul pentru reducerea electrochimică a CO_2 este demonstrat de numărul de lucrări publicate în ultimul timp [5, 6, 11-15]. Această metodă este una promițătoare și eficientă, care permite reducerea și conversia CO_2 la produși valoroși.

Reducerea electrochimică a dioxidului de carbon (REDC) prezintă câteva avantaje importante :

- Compatibilitatea cu mediu (electronul este un reactant ecologic);
- Versatilitatea;
- Eficienta energetică;
- Monitorizarea și conducerea automata facilitată de controlul electric al procesului;
- Costuri rezonabile;
- REDC este selectivă în raport cu produșii de reacție și depinde de materialul catodic folosit;
- Echipamentele necesare sunt relativ simple iar procesul poate fi realizat și la temperatură și presiune moderate;
- Sursele regenerabile (solară, eoliană) de energie electrică pot fi folosite pentru a realiza REDC;
- În general, sistemele electrochimice au un design compact.

Selectivitatea și randamentul produșilor depind foarte mult de materialul de electrod și de soluția de electrolit.

În funcție de materialele electrodice folosite, în soluții apoase electrozii se pot clasifica în funcție de producții de reducere, după cum urmează [11, 16, 30]:

- Grupul metalelor Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl și Bi (**Grupul I**) care sunt caracterizate printr-un suprapotențial mare pentru reacția de descărcare a H₂ (RDH) și cu proprietăți de adsorbție a CO neglijabile, iar principalul produs final al electroreducerii CO₂ este acidul formic/ionul formiat (HCOO⁻).

- Grupul metalelor Au, Ag și Zn, etc. (**Grupul II**) care sunt caracterizate printr-un suprapotențial moderat pentru RDH și proprietăți slabe de adsorbție a CO. Din această cauză aceste metale pot cataliza ruperea legăturii CO în CO₂ și permit desorbția CO de pe electrod. Ca urmare a acestui fapt monoxidul de carbon CO este principalul produs.

- Grupul metalelor Ni, Fe, Pt, Ti (**Grupul III**) cunoscut pentru caracterul lor electrocatalitic față de RDH și care manifestă proprietăți de adsorbție față de CO.

Un comportament aparte îl are cuprul deoarece electroreducerea CO₂ pe acest metal duce la obținerea de hidrocarburi CH₄ și C₂H₄ în cantități semnificative.

În soluții neapoase se pot distinge trei clase de electrozi metalici care favorizează formarea de producții diferite [11, 16, 30]:

- electrozii de Pb, Tl, Hg duc la formarea de acidul oxalic ca produs principal;
- electrozii de Cu, Ag, Au, In, Zn și Sn pe care se formează monoxid de carbon și ioni carbonat;

electrozii din metalele grupei a VIII (Ni, Pd și Pt) ce permit formarea atât a CO cât și acid oxalic.

Reducerea electrochimică a CO₂ în lichide ionice (LI) este o extensie a reducerii CO₂ în solvenți neapoși și este un domeniu relativ nou. Avantajele folosirii lichidelor ionice o reprezintă solubilitatea mare a CO₂ și un domeniu larg de potențial catodic grație absenței speciilor capabile să genereze hidrogen.

Majoritatea experimentelor de reducere a CO₂ s-au realizat în LI având imidazolium ca și cation.

Dintre producții de reducere cu aplicabilitatea cea mai importantă o au metanolul și acidul formic. Metanolul și acidul formic sunt folosiți drept combustibili în pilele de combustie [84-89].

Pila de combustie (PC) spre deosebire de baterie, care este un sistem închis, consumă combustibili (reactanți) ce sunt alimentați continuu - pe durata funcționării pilei – la cei doi electrozi furnizând curent electric continuu. Avantajele utilizării generatoarelor de energie

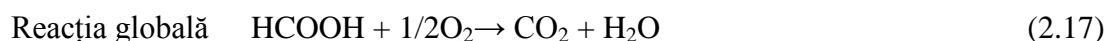
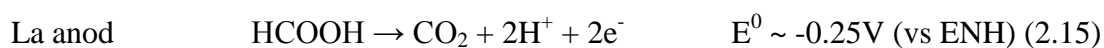
bazate pe PC consta în: absenta poluării; funcționează fără vibrații sau zgomote, neavând elemente în mișcare și au un design și o funcționare simplă [86-93].

Pila de combustie metanol-aer (PCMA) și pila de combustie acid formic-aer (PCAFA).

Acest tip de pile prezintă câteva particularități ce vor fi descrise pe scurt în continuare. Metanolul diluat este aplicat direct la anod, unde este descompus în protoni, electroni și dioxid de carbon conform reacției:



Studiile recente au arătat că PCAFA are performanțe mult mai bune decât PCMA [94-97], acest lucru datorându-se cineticii rapide de oxidare a acidului formic [98-100]. Reacțiile care stau la baza PCAFA sunt:



O altă caracteristică a PCAFA este aceea că are o forță electromotoare mai mare (FEM) (tensiune în circuit deschis (TCD) ~ 1,48 V) decât PCMA [101, 102].

Obiectivul tezei este acela de a studia reducerea electrochimică a CO₂ în soluții apoase și lichide ionice și obținerea de produși de reducere valorosi care pot fi folosiți drept combustibili.

Pentru a atinge obiectivul propus în teza au fost dezvoltate cercetări fundamentale și aplicative ce vizează reducerea electrochimică a CO₂.

Prima parte a studiului se axează pe studiul fundamental privind reducerea electrochimică a electrodului de cupru în medii alcaline de carbonat și bicarbonat de sodiu folosind voltametria ciclică cuplată cu experimente de măsurare a masei electrodeice (microbalanța cu cristal de cuarț).

În continuarea studiului fundamental privind reducerea CO₂ s-au realizat experimente de voltametrie ciclică în lichide ionice, pe monocristale de Pt analizând activitatea catalitică a electrozilor.

În studiul aplicativ s-a analizat reducerea electrochimică a CO₂ în soluții apoase pe electrod de Pb prin electroliză într-un reactor filtru presă. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic au permis elaborarea modelului de bilanț de materiale pe RE și compararea performanțelor acestuia cu datele din literatură.

Bibliografie

1. Mauna Loa Laboratory data, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
2. I. Omae, *Aspects of carbon dioxide utilization*, *Catalysis Today*, **2006**, 115, 33-52
3. M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**
4. C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes*, *Journal of Energy Chemistry*, **2013**, 22, 202–213
5. D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, *Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, 1, 3451-3458.
6. M. A. Scibioh, B. Viswanathan, *Electrochemical reduction of carbon dioxide: A status report*, *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, **2004**, 70, A, 3, 407-462
7. C.E. Bamberger, Paul R. Robinson, *Thermochemical splitting of water and carbon dioxide with cerium compounds*, *Inorganica Chimica Acta*, **1980**, 42, 133–137
8. Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*, *Catalysis Today*, **2009**, 148, 191-205
9. K. Kalyanasundaram and M. Graetzel, *Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage*, *Current Opinion in Biotechnology*, **2010**, 21, 298–310
10. Yang Lu, Zhong-yi Jiang, Song-wei Xu, Hong Wu, *Efficient conversion of CO₂ to formic acid by formate dehydrogenase immobilized in a novel alginate–silica hybrid gel*, *Catalysis Today*, **2006**, 115, 263-268
11. M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, L. Oniciu, *Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes*, *J. of Appl. Electrochem.*, **1997**, 27, 875-889
12. C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, D. A. Tryk, A. Aldaz, and A. Fujishima, *Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation*, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, Vol. 73, No. 12, 1917–1927
13. R.P.S. Chaplin, A.A. Wragg, *Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation*, *J. of Appl. Electrochem.*, **2003**, 33, 1107–1123

14. M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *Electrosorption of carbon dioxide on platinum group metals and alloys—a review*, J. Solid State Electrochem., **2009**, 13, 813–827
15. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **2006**, 594 1–19
16. Y. Hori, H. Wakebe, T., Tsukamoto, O, Koga, *Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metals electrodes in aqueous media*, Electrochimica Acta, **1994**, 39, 1833-1839
17. Chen YH, Kanan MW, *Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts*, J Am Chem Soc **2012**, 134, 1986-1989
18. Agarwal AS, Zhai YM, Hill D, Sridhar N, *The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility*, Chemsuschem **2011**, 4:1301-1310.
19. Furuya N, Yamazaki T, Shibata M, *High performance Ru–Pd catalysts for CO₂ reduction at gas-diffusion electrodes*, J Electroanal Chem **1997**, 431:39-41
20. Hinogami R, Yotsuhashi S, Deguchi M, Zenitani Y, Hashiba H, Yamada Y: *Electrochemical reduction of carbon dioxide using a copper rubeanate metal organic framework*, ECS Electrochem Lett **2012**, 1:H17-H19
21. Le M, Ren M, Zhang Z, Sprunger PT, Kurtz RL, Flake JC, *Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces*, J Electrochem Soc **2011**, 158:E45-E49
22. Barton Cole E, Lakkaraju PS, Rampulla DM, Morris AJ, Abelev E, Bocarsly AB, *Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO₂ to methanol: kinetic, mechanistic, and structural insights*, J Am Chem Soc **2010**, 132:11539-11551.
23. Barton EE, Rampulla DM, Bocarsly AB, *Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell*, J Am Chem Soc **2008**, 130:6342-6344.
24. Dean, A. J. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed.; McGraw-Hill: New York, **1985**; Vol. 6-2, 9-4–9-107
25. Hori, Y. *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. In Modern Aspects of Electrochemistry*; Springer: New York, **2008**; pp 89–189

26. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low -Temperature Aqueous KHCO_3 media*, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 137, 1772
27. H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, *Electrochemical reduction of carbon dioxide at various metal electrodes in aqueous potassium hydrogen carbonate solution*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2459
28. M. Watanabe, M. Shibata, A. Kato, M. Azuma, T. Shibata, *Design of Alloy Electrocatalysts for CO_2 Reduction III . The Selective and Reversible Reduction of CO_2 on Cu Alloy Electrodes* *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 3382
29. A. Bandi, J. Schwarz, G. U. Maier, *Adsorption of CO_2 on Transition Metals and Metal Oxides*, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1006
30. S. Ikeda, T. Takagi, K. Ito, *Selective Formation of Formic Acid, Oxalic Acid and Carbon Monoxide by Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 2517-2522
31. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution*, *Chemistry letters*, **1985**, pp. 1695-1698
32. Y. Hori, A. Murata, *Electrochemical evidence of intermediate formation of adsorbed CO in cathodic reduction of CO_2 , at a nickel electrode*, *Electrochimica Acta*, **1990**, 35, 1777-1780
33. K. Watanabe, U. Nagashima, H. Hosoya, *An ab initio study of interactions of carbon monoxide and metal electrodes*, *Chemical Physics Letters*, **1993**, 209, 109–110
34. K. Watanabe, U. Nagashima, H. Hosoya, *An ab initio study of adsorbed carbon monoxide on a metal electrode by cluster model*, *Applied Surface Science* , **1994**, 75, 121–124
35. H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Ito, *Potential Dependencies of the Products on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode*, *Chemistry Letters*, **1989**, 18, 289-292
36. Kyriacou, G.Z. , Anagnostopoulos, A.K, *Influence CO_2 partial pressure and the supporting electrolyte cation on the product distribution in CO_2 electroreduction*, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1993**, 23, 483-486
37. J. J. Kim, D. P. Summers, K. W. Frese, *Reduction of CO_2 and CO to methane on Cu foil electrodes* *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1988**, 245, 223-244

38. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, **1970**.
39. Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, *Deactivation of copper electrode in electrochemical reduction of CO₂* *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 5354-5369.
40. D. W. DeWulf, Tuo Jin, Allen J. Bard, *Electrochemical and Surface Studies of carbon dioxide reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions*, *Journal of Electrochemical Society*, **1989**, 136, 1686.
41. S. Wasmus, E. Cattaneo, *Reduction of carbon dioxide to methane and ethene-An on-line MS study with rotating electrodes*, *Electrochimica Acta*, **1990**, 35, 771-775.
42. G. Kyriacou, A. Anagnostopoulos, *Electroreduction of CO₂ on differently prepared copper electrodes. The influence of electrode treatment on the current efficiencies*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1992**, 322, 233-246.
43. B. Jermann, J. Augustynski, *Long-term activation of the copper cathode in the course of CO₂ reduction*, *Electrochimica Acta*, **1994**, 39, 1891-1896.
44. Jaeyoung Lee, Yongsug Tak, *Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂* *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3015-3022.
45. Y. Terunuma, A. Saitoh, Y. Momose, *Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 434, 69-75
46. Tin-Yu Chang, Ru-Meng Liang, Pu-Wei Wu, Jing-Yu Chen, Yu-Chi Hsieh, *Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes*, *Materials Letters*, **2009**, 63, 1001-1003
47. Karl W. Frese, Jr., *Electrochemical reduction of CO₂ at intentionally oxidized copper electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 3338-3344
48. M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P. T. Sprunger, R. L. Kurtz, and J. C. Flake, *Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper oxide surfaces*, *Journal of the electrochemical Society*, **2011**, 158, 45-49
49. K. Ogura, H. Yano, F. Shirai, *Catalytic reduction of CO₂ to ethylene by electrolysis at a three-phase interface*, *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**, 150, 163-168
50. K. Ogura, R. Oohara, Y. Kudo, *Reduction of CO₂ to ethylene at three-phase interface effects of electrode substrate and catalytic coating*, *Journal of the Electrochemical Society*, **2005**, 152, 213-219.

51. H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, K. Ogura, *Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 565, 287-290.
52. F. Koleli, T. Atilan, N. Palamut, A. M. Gizir, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33, 447-450
53. Fatih Koleli, Didem Balun, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 274, 1-2, 237-242
54. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO₃ solution*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, 394, 199-203
55. B. R. Eggins C. Ennis R. McConnell – *Journal of Applied Electrochemistry*. **27** (1997) 706
56. B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, *Applied Catalysis B: Environmental* **98** (2010) 65-71
57. S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, *Energy (Oxford)* **23** (1998) 1107
58. K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **58**, (1985) 3027-3028
59. K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **60**, (1987) 2517-2522
60. C. Amatore J.-M. Saveant – *Journal of American Chemical Society* **103** (1981) 5021
61. Hori Y, Murata A, Takahashi R, *Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon-dioxide at a copper electrode in aqueous-solution*. *J Chem. Soc Faraday Trans I* **1989**, 85, 2309-2326.
62. Murata A, Hori Y, *Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode*,. *Bull Chem Soc Jpn* **1991**, 64:123-127
63. Wu JJ, Risalvato FG, Ke FS, Pellechia PJ, Zhou XD, *Electrochemical reduction of carbon dioxide I. Effects of the electrolyte on the selectivity and activity with Sn electrode*. *J Electrochem Soc* **2012**, 159:F353-F359
64. Thorson MR, Siil SI, Kenis PJA, *Effect of cations on the electrochemical conversion of CO₂ to CO*,. *J Electrochem Soc* **2013**, 160:F69-F74
65. K. Ohta, K. Kawamoto, T. Mizuno, D.A. Lowy, *Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure*, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1998**, 28 717

66. S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno and A. Saji, *Electrochemical reduction of CO₂ on Au in KOH + methanol at low temperature*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **1998**, 441, 215-220
67. K. Tamura, S. Miyaguchi, K. Sakaue, Y. Nishihata, J. Mizuki, *Direct observation of Au(111) electrode surface structure in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based ionic liquids using surface X-ray scattering*, Electrochemistry Communications, **2011**, 13, 411–413
68. R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 6849–6857
69. Neil V. Rees, Richard G. Compton, *Electrochemical CO₂ sequestration in ionic liquids; a perspective*, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 403–408
70. H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley, **2011**, second edition
71. Husson-Borg, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure*. J. Chem. Eng. Data **2003**, 48, 480-485.
72. J. Blath, M. Christ, N. Deubler, T. Hirth, T. Schiestel - *Gas solubilities in room temperature ionic liquids – Correlation between RTiL-molar mass and Henry's law constant*, Chemical Engineering Journal **2011**, 172, 167–176
73. A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper and R. D. Noble, *Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity*, Ind. Eng. Chem. Res. **2008**, 47, 3453-3459.
74. C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, *Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?* J. AM. CHEM. SOC. **2004**, 126, 5300-5308
75. Y. Hou and R. E. Baltus, *Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO₂ in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method*, Ind. Eng. Chem. Res. **2007**, 46, 8166-8175
76. S. S. Moganty and R. E. Baltus, *Regular Solution Theory for Low Pressure Carbon Dioxide Solubility in Room Temperature Ionic Liquids: Ionic Liquid Solubility Parameter from Activation Energy of Viscosity*, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, 49, 5846–5853.

77. Benjamin C. M. Martindale, Richard G. Compton, *Formic acid electro-synthesis from carbon dioxide in a room temperature ionic liquid*, Chem. Commun., **2012**, 48, 6487–6489
78. G. Zhao, T. Jiang, B. Han, Z. Li, J. Zhang, Z. Liu, J. He, W. Wu - *Electrochemical reduction of supercritical carbon dioxide in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, J. of Supercritical Fluids, **2004**, 32, 287–291
79. L. L. Snuffin, Louis W. Whaley, and L. Yu - *Catalytic Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquid EMIMBF₃Cl*, Journal of The Electrochemical Society, **2011**, 158, 155-158
80. L. E. Barros-Antle and R. G. Compton - *Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate*, Chem. Commun., **2009**, 3744–3746
81. S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, T. Sakata, *Effect of pressure on the electrochemical reduction of CO, on Group VIII metal electrodes*, J. Electroanal. Chem., **1991**, 308, 339-343
82. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO₃ solution*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **1995**, 394, 199-203
83. S. Kaneco, N. H. Y. Xing, H. Katsumata, H. Ohnishi, T. Suzuki, K. Ohta, *Electrochemical conversion of carbon dioxide to methane in aqueous NaHCO₃ solution at less than 273 K*, Electrochimica Acta **2002**, 48, 51–55
84. Jong-Ho C., Kyoung-Jin J., Y. Dong, J. Hanb, Tae-Hoon L., Jae-Suk Lee, Yung-Eun Sung, *Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells*, Journal of Power Sources, **2006**, 163, 71–75
85. Su Ha, Cynthia A. Rice, Richard I. Masel, Andrzej Wieckowski, *Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells*, Journal of Power Sources, **2002**, 112, 655–659
86. S. Wasmus, A. Kucer, *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review*, Journal of Electroanalytical Chemistry **1999**, 461, 14 – 31
87. R. Chetty, K. Scott, *Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes*, Electrochimica Acta, **2007**, 52, 4073–4081
88. A. Oedegaard, C. Hentschel, *Characterisation of a portable DMFC stack and a methanol-feeding concept*, J. Power Sources, **2006**, 158, 177-187

89. S. Uhm, S.T. Chung, J. Lee, *Activity of Pt anode catalyst modified by underpotential deposited Pb in a direct formic acid fuel cell*, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 2027-2031
90. S.J. Kang, J. Lee, J.K. Lee, C.Y. Chung, Y. Tak, *Influence of Bi Modification of Pt Anode Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cells*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7270-7274
91. R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, *International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications*, *J. Power Sources*, **2004**, 127, 112-126
92. C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Catalysts for direct formic acid fuel cells*, *J. Power Sources*, **2003**, 115, 229-235
93. S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, *Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells*, *J. Power Sources*, **2005**, 144, 28-34
94. Y.F. Zhang, P. Zhang, H. He, B. Zhang, Z.Y. Yuan, X.W. Liu, *A self-breathing metallic micro-direct methanol fuel cell with the improved cathode current collector*, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36, 857–868
95. H.I. Joh, S.Y. Hwang, J.H. Cho, T.J. Ha, S.K. Kim, S.H. Moon, *Development and characteristics of a 400 W-class direct methanol fuel cell stack*, *Int J Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 7153–7162
96. L. Feng, W. Cai, C. Li, J. Zhang, C. Liu, W. Xing, *Fabrication and performance evaluation for a novel small planar passive direct methanol fuel cell stack*, *Fuel*, **2012**, 94, 401–408
97. L. Feng, J. Zhang, W. Cai, Liangliang, W. Xing, C. Liu *Single passive direct methanol fuel cell supplied with pure methanol*, *J Power Source*, **2011**, 196, 2750–2753
98. J. Shim, J. Lee, Y. Ye, J. Hwang, S.-K. Kim, T.-H. Lim, *One-pot synthesis of intermetallic electrocatalysts in ordered, large-pore mesoporous carbon/silica toward formic acid oxidation*, *ACS Nano*, **2012**, 6, 6870–6881
99. X. Zhao, J. Zhu, L. Liang, C. Liu, J. Liao, W. Xing, *Enhanced electroactivity of Pd nanocrystals supported on H₃PMo₁₂O₄₀/carbon for formic acid electrooxidation*, *J Power Source*, **2012**, 210, 392–396
100. S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *Electrostatic self-assembly of a Pt-around-Au nanocomposite with high activity towards formic acid oxidation*, *Angew Chem Int Ed*, **2010**, 49, 2211–2214

101. U.B. Demirci, *Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns J. Power Sources*, **2007**, 169, 239-246
102. C. Rice, R.I. Ha, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, *Direct formic acid fuel cells*, *J. Power Sources*, **2002**, 111, 83-89
103. Y. Hori, O. Koga, H. Yamazaki, T. Matsuo, Infrared spectroscopy of adsorbed CO and intermediate species in electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons on a Cu electrode, *Electrochimica Acta*, **1995**, 40, 2617-2622
104. I. Oda, H. Ogasawara, M. Ito, Carbon Monoxide Adsorption on Copper and Silver Electrodes during Carbon Dioxide Electroreduction Studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, **1996**, 12, 1094–1097
105. Paik W., Andersen T. N., Eyring, H., Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode, *Electrochimica Acta*, **1969**, 14, 1217-1232

3. METODE FOLOSITE

Voltametria ciclică (VOC) este cea mai folosită tehnică pentru a obține informații calitative despre reacțiile electrochimice. Voltametria ciclică este utilă pentru studiul speciilor electroactive sau al suprafeței unui electrod, deoarece permite observarea într-un timp scurt, pe un domeniu mare de potențial, proprietățile redox ale acestor specii (informații asupra cineticii reacțiilor eterogene cu transfer de electroni și informații despre procesele de adsorbție sau reacții chimice cuplate) [1-5].

Celulele electrochimice folosite în voltametria ciclică au trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință și electrodul auxiliar. Speciile electroactive reacționează la suprafața electrodului de lucru. Cel mai frecvent utilizați electrozi de referință sunt electrodul standard de calomel (ESC) și electrodul de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Un fir de platina este folosit de cele mai multe ori ca electrod auxiliar.

Microbalanța cu cristal de cuarț (MCC) este un dispozitiv foarte sensibil, capabil să înregistreze *in situ*, adsorpția pe electrozi a unor cantități foarte mici de specii aflate în soluție [6]. Datorită sensibilității mari a MCC la modificările de masă aceasta poate fi folosită la studiul proceselor care au loc la interfață [6-10]. Principiul tehnicii constă în măsurarea schimbărilor de frecvență ale cristalului de cuarț. Sistemul format din metalul depus și cristalul de cuarț poate fi considerat un senzor electrochimic de masă.

Procesul de electroliză “electro”- current, “lisis”- descompunere, poate fi utilizat nu numai în scopul descompunerii unor substanțe ci și pentru obținerea de substanțe noi, într-o celulă electrochimică sau reactor electrochimic. Formarea de substanțe noi la electrod depinde de intensitatea curentului ce traversează interfața, și poate fi descrisă cantitativ de legile lui Faraday [1, 2].

Bibliografie

2. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2001**
3. A. Popescu, C. Tigae, *Metode electrochimice de analiza*, Reprografia universitatii din Craiova, **2000**
4. Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, WILEY-VCH, **2001**

5. A. M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons, Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, **2002**
6. D.K.Gosser(Ed) ,*Cyclic Voltammetry*,VCH,New York, **1994**
7. W. Visscher, J. F. E. Gootzen, A.P.Cox, J.A. R. van Veen, *Electrochemical quartz crystal microbalance measurements of CO adsorption and oxidation on Pt in various electrolytes*, *Electrochimica Acta*, **1998**, 43, 533-547.
8. J. Lee, Y. Tak, *Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂* *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 3015-3022.
9. V. S.J. Craig, M. Plunkett, *Determination of coupled solvent mass in quartz crystal microbalance measurements using deuterated solvents*, *J. of Colloid and Interf. Science* **2003**, 262, 126–129.
10. B. I. Lemon, J.T. Hupp, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of Electron Addition at Nanocrystalline Tin Oxide/Water and Zinc Oxide/Water Interfaces: Evidence for Band-Edge-Determining Proton Uptake*, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 2426-2429.
11. F. Deng, S. Chen, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of the Rectified Quantized Charging of Gold Nanoparticle Multilayers*, *Langmuir* **2007**, 23, 936-941.

4. STUDIUL REDUCERII CATODICE A DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE CUPRU – VOLTAMETRIE CICLICĂ [1]

Experimentele de voltametrie ciclică s-au realizat pe electrod de Cu în soluții de carbonat/bicarbonat, într-un domeniu de potențial cuprins între 0.0 și -0.7 V, la mai multe viteze de baleiaj. Rezultatele obținute în $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, pH=9.3, sunt prezentate în **Fig. 4.2**.

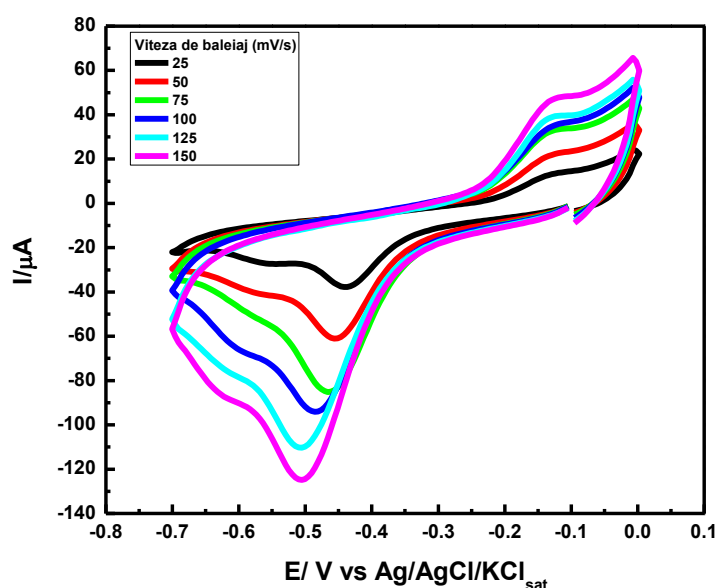


Fig. 4.2 Voltamograme ciclice pe electrod de Cu în soluții de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, (pH=9.3)

Voltamogramele din **Fig. 4.2** descriu un proces ireversibil (transferul de sarcină este etapa determinantă de viteză), întrucât forma picului de reducere observat la un potențial de $\sim -0.6\text{V}$ este diferită de forma picului de oxidare apărut la $\sim -0.2\text{V}$. De asemenea în procesele ireversibile, potențialul de pic E_p (V) depinde de viteza de baleiaj.

Conform literaturii [14], diferența între potențialul de pic (E_{pc}) și potențialul de semi-pic ($E_{p/2}$) are valoarea de $47.7/\alpha z_a$. S-au calculat valorile lui $\alpha \cdot z_a$ (coeficientul de tranfer de sarcină și „ z_a ” nr. de electroni transferați în etapa determinantă de viteză) și s-a putut aproxima o valoare a coeficientul de tranfer de sarcină la viteze mici de baleiaj (25mV/s și 50mV/s), ca fiind 0.9.

Obținerea curenților de pic a permis identificarea tipului de proces care are loc la suprafața electrodului. Pentru aceasta s-a studiat efectul vitezei de baleiaj asupra curentului de pic catodic I_{pc} .

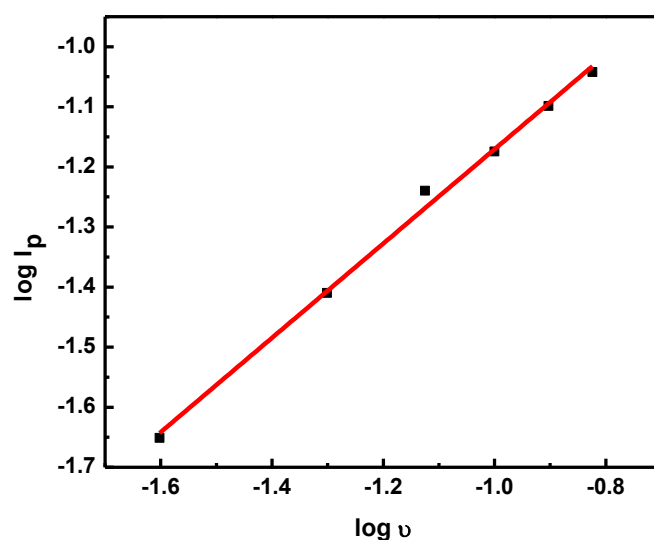


Fig. 4.3 Dependența logaritmului curentului de pic ($\log I_p$) cu logaritmul vitezei de baleiaj ($\log v$)

Dependența logaritmului curentului de pic ($\log I_p$) cu viteza de baleiaj ($\log v$) este liniară și crește cu creșterea vitezei de baleiaj în intervalul 25 - 150 mV/s. Acest lucru se poate observa în **Fig. 4.3**, corespunzător soluției cu $\text{pH}=9.3$. Panta dreptei obținute este 0.77 ($R^2=0.995$) acest lucru corespunzând unui control mixt difuzie-adsorbție [15].

Influența anionilor HCO_3^- și CO_3^{2-} este determinantă, întrucât modifică pH local și implicit natura și cantitatea de produs formată. Hori și colab. [8] au arătat că distribuția produșilor de reducere a CO_2 depinde de tipul de electrolit și pH.

O reprezentare grafică a potențialului de pic E_{pc} vs pH arată o deplasare clară a E_p spre valori mai negative odată cu creșterea pH **Fig. 4.4**. Acest comportament indică faptul că ionii de hidrogen au un efect puternic asupra comportamentului redox al sistemului studiat și cel puțin unul dintre reacții din procesul de transfer de sarcină este influențat de pH.

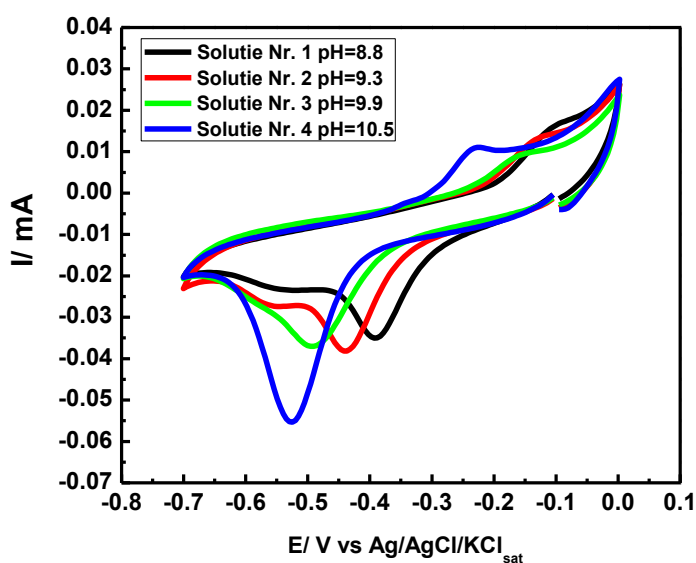


Fig.4.4 Influența pH asupra potențialului de electrod, la viteza de baleiaj de 25 mV/s

Dacă între I_p și viteza de baleiaj există o corelare liniară, care oferă informații despre tipul de proces, panta dreptei obținută prin reprezentarea dependenței E_p în funcție de viteza de baleiaj v (**Fig. 4.5**), ne poate da informații despre coeficientul de transfer de sarcină „ α ” și nr. de electroni transferați în etapa determinantă de viteză „ Z_a ”.

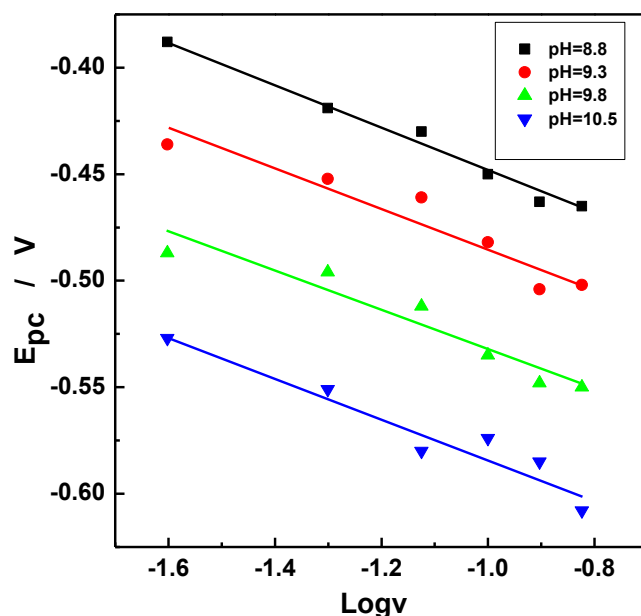


Fig. 4.5 Dependenta E_{pc} de logaritmul vitezei de baleiaj v ($\text{Log } v$) la diferite valori de pH

În urma reprezentării grafice a potențialul de pic în funcție de logaritmul vitezei de baleiaj **Fig.4.5** s-au obținut pantele și ordonatele dreptelor corespunzătoare celor 4 soluții de electrolit **Tabelul 4.3**.

Tabelul 4.3 Parametri dependenței E_p vs $\log v$ la diferite valori ale pH

pH	Panta, $d E_p/d \log v$ (V)	Ordonata, $E_{p v=1}$ (V)	R^2 / Nr. Puncte experimentale	αz_a
8.8	- 0.102	- 0.551	0.983/7	0.290
9.3	- 0.091	- 0.576	0.891/7	0.325
9.8	- 0.090	- 0.622	0.895/7	0.331
10.5	- 0.095	- 0.677	0.908/7	0.313

Prin reprezentarea grafică a ordonatei din **Tabelul 4.3** în funcție de valorile de pH (**Fig. 4.6**) s-a observat o dependență liniară a celor 2 parametrii, iar panta dreptei obținute a fost -0.076.

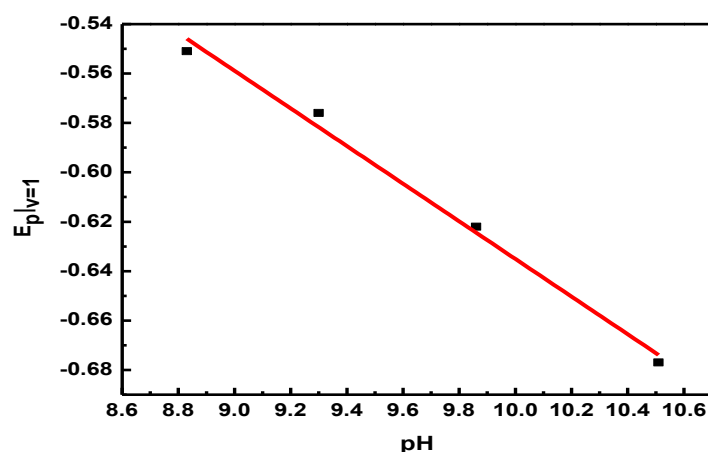


Fig. 4.6 Dependența ordonatei, $E_{p|v=1}$ vs. pH

Prin raportarea $n_H^+/n_e^- \cdot 0.059 = 0.076$, s-a sugerat transferul unui electron și a unui proton $1e^-/1H^+$ pentru etapa determinantă de viteză.

Bibliografie

1. F. A. Hanc, P. Ilea, *Electrochemical reduction of CO₂ I. Cyclic voltammetry (CV) studies at a copper electrode*, **Poster**, „The International Conference ENVIRONMENT & PROGRESS Environment-Research, Protection and Management” , Cluj-Napoca, **2011**.
2. C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes*, *Journal of Energy Chemistry* **2013**, 22, 202–213
3. M.R. Goncalves, A. Gomes, J. Condeco, T.R.C. Fernandes, T. Pardal, C.A.C. Sequeira, J.B. Branco, *Electrochemical conversion of CO₂ to C₂ hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits*, *Electrochimica Acta*, **2013**, 102, 388– 392
4. H. Jhong, S. Ma, P. JA Kenis, *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities*, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2013**, 2, 191–199
5. H.Wang, D. Y.C. Leung, J. Xuan, *Modeling of a microfluidic electrochemical cell for CO₂ utilization and fuel production*, *Applied Energy* **2013**, 102, 1057–1062
6. P. Van Rysselberghe, G. J. Alkire, and J. M. McGee, *Polarographic reduction waves from carbon dioxide solutions*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2050
7. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, *The electrolytic reduction of carbon dioxide to formic acid*, *Electrochimica Acta*, **1971**, 16, 1593
8. Hori Y, Murata A, Takahashi R, *Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon-dioxide at a copper electrode in aqueous-solution*. *J Chem. Soc Faraday Trans I* **1989**, 85, 2309-2326.
9. Murata A, Hori Y, *Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode*.. *Bull Chem Soc Jpn* **1991**, 64:123-127
10. Wu JJ, Risalvato FG, Ke FS, Pellechia PJ, Zhou XD, *Electrochemical reduction of carbon dioxide I. Effects of the electrolyte on the selectivity and activity with Sn electrode*. *J Electrochem Soc* **2012**, 159:F353-F359
11. Thorson MR, Siil SI, Kenis PJA, *Effect of cations on the electrochemical conversion of CO₂ to CO*.. *J Electrochem Soc* **2013**, 160:F69-F74
12. Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, WILEY-VCH, **2001**
13. A. M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons, Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, **2002**

14. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2001**
15. D.K.Gosser(Ed) ,*Cyclic Voltammetry*, VCH, New York, **1994**

5. MĂSURAREA MASEI ELECTRODICE FOLOSIND MICROBALANȚA CU CRISTAL DE CUARȚ LA ELECTROREDUCEREA DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE CUPRU [1]

Experimentele de microbalanță cu cristal de cuarț în vederea măsurării masei electrodice a fost cuplată cu măsurători de voltametrie ciclică. Acestea au cuprins mai multe domenii de potențial: o scanare inițială de reducere, de la -0.1 la -0.65 V, urmată de una de oxidare cuprinsă între -0.65 V și 0 V, iar în final de la 0 V până la valoarea inițială de -0.1V, pentru a încheia un ciclu complet.

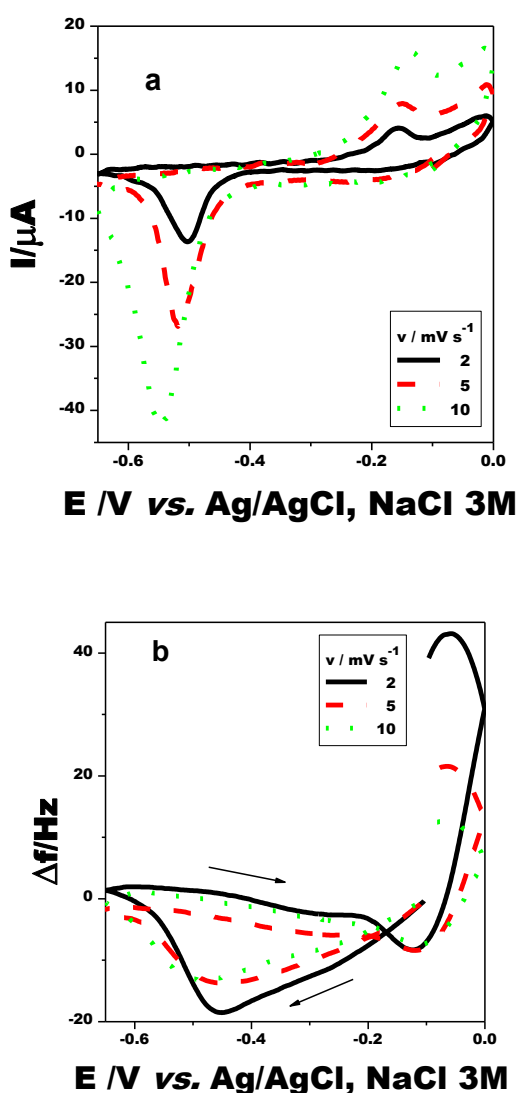


Fig. 5.2. Influența vitezei de baleiaj asupra curentului a) și asupra frecvenței b) pentru soluții de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ pH=10.5

După cum se poate observa în **Fig. 5.2** la pH=10.5, voltamogramele prezintă un singur pic catodic I_{pc} , într-un interval de potențial cuprins între -0.5 și -0.55 V, în timp ce în domeniul anodic se observă două picuri consecutive unul la -0.15 V și celălalt la -0.025 V. Graficele obținute în urma experimentelor cu microbalanța cu cristal de cuarț, prezintă la scanarea în direcția negativă o scădere a frecvenței chiar și în domeniul de potențial unde nu există nici un pic de reducere clar. Ecuația lui Sauerbrey (5.1) stabilește relația între frecvență și masă (o scădere a frecvenței duce la o creștere a masei electrodului).

În domeniul de potențial unde picul catodic este bine evidențiat (-0.5 și -0.55 V) **Fig. 5.2a** se observă o clară scădere a masei; în timp ce în direcția scanării pozitive se observă o ușoară creștere a masei în absența oricărui pic. În cazul primului pic anodic se observă o creștere importantă a masei, iar odată cu cel de-al doilea pic anodic, aceasta scade foarte mult.

Pentru a determina procesele care au loc la suprafața electrodului și care sunt sensibile la schimbările de frecvență, intervalul de potențial scanat a fost împărțit în 6 domenii de potențial în care un proces poate avea loc.

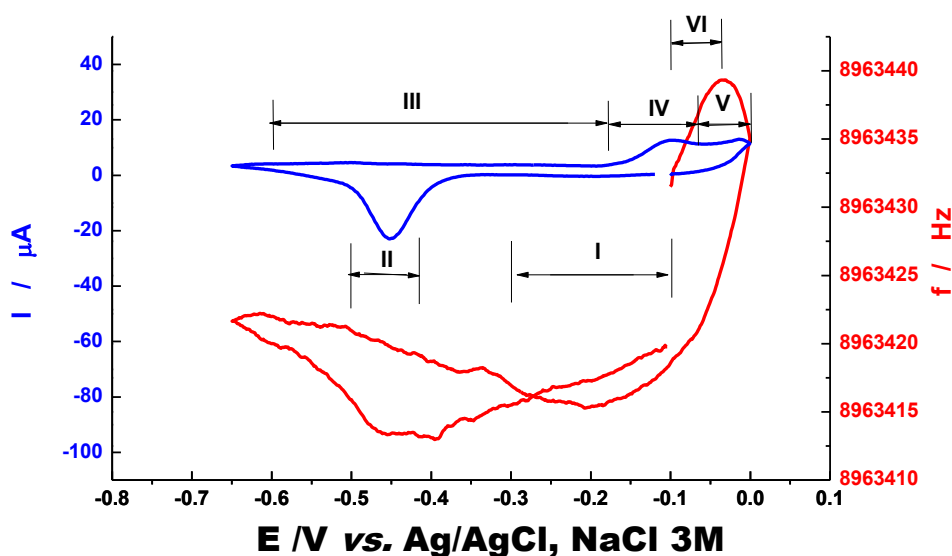


Fig. 5.4 Comportamentul electrodului de Cu pe diferite domenii de potențial

Tabelul 5.1 Parametrii gravimetrice pentru soluția de carbonat/bicarbonat pH=8.8 și viteza de baleiaj 2mV s^{-1} .

Zona	ΔQ	Δm	M/z
	(μC)	(μg)	(g/mol)
I	-340	9.73	2.7

II	-438	-3.72	-0.8
III	-767	14.9	1.9
IV	81.9	-4.09	-4.8
V	34.4	-22.70	-62.8
VI	-28.7	15.09	50.7

Zona **I** deși nu prezintă nici un pic are loc un transfer de sarcină și formarea de hidrogen adsorbit ca monostrat la interfață.

Zona **II** include un pic catodic, iar în această zonă are loc o scădere modestă a masei. Deoarece reacția de reducere a H₂ este puțin probabilă în această zonă, datorită cineticii complexe există 2 posibilități:

-reducerea oxigenului, sau

-reducerea oxigenului cu implicarea hidrogenului adsorbit obținut în zona **I**.

În zona **III** nu se observă nici un pic, dar are loc o creșterea semnificativă a masei. Valoarea sarcinii electrice implicată în zona **III** este de 2 ori mai mare decât cea din zona **I**. În zona **III** este posibil apariția unui alt proces de reducere cu o valoare a raportului M/z mare, dar datele experimentale obținute fac dificilă o identificare corectă a acestuia.

Zona **IV** unde apare primul pic anodic prezintă o scădere semnificativă a masei. Zona **V** include al 2-lea pic și arată o scădere și mai importantă a masei. O scădere a masei atât de importantă poate avea loc în cazul oxidării cuprului sau formarea unui complex solubil al cuprului.

În ultima zonă studiată, **VI**, are loc o creștere importantă a masei. Reacțiile care pot avea loc în acest interval de potențial pot fi:



Reacțiile (5.9) sau (5.10) au cea mai importantă contribuție.

Bibliografie

1. F. A. Hanc-Scherer, A. Nicoară, *Coupled voltammetric and electrogravimetric investigation of copper behavior in carbonate-bicarbonate solutions*, Studia UBB Chemia, **2013**, 4, 183-191.
2. M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, L. Oniciu, *Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes*, J. of Appl. Electrochem., **1997**, 27, 875-889.
3. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low -Temperature Aqueous $KHCO_3$ media*, J. Electroanal. Chem., **1990**, 137, 1772.
4. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution*, Chemistry letters, **1985**, pp. 1695-1698.
5. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution*, Chemistry letters, **1985**, pp. 1695-1698.
6. J. Lee, Y. Tak, *Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO_2* Electrochim. Acta, **2001**, 46, 3015-3022.
7. V. S.J. Craig, M. Plunkett, *Determination of coupled solvent mass in quartz crystal microbalance measurements using deuterated solvents*, J. of Colloid and Interf. Science **2003**, 262, 126–129.
8. B. I. Lemon, J.T. Hupp, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of Electron Addition at Nanocrystalline Tin Oxide/Water and Zinc Oxide/Water Interfaces: Evidence for Band-Edge-Determining Proton Uptake*, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101, 2426-2429.
9. F. Deng, S. Chen, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of the Rectified Quantized Charging of Gold Nanoparticle Multilayers*, Langmuir **2007**, 23, 936-941.
10. W. Visscher, J. F. E. Gootzen, A.P.Cox and J.A. R. van Veen, *Electrochemical quartz crystal microbalance measurements of CO adsorption and oxidation on Pt in various electrolytes*, Electrochim. Acta, **1998**, 43, 533-547.
11. A. Nicoara, *Electrochemical and electrogravimetric investigation of ZnS thin film electrodeposition*, Studia UBB Chemia, **2004**, 49, 65-76.
12. Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1989**, 185, 2309.

6. REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ A CO₂ ÎN SOLVENȚI APROTICI (LICHIDE IONICE) PE MONOCRISTALE DE PLATINĂ [1, 2]

Experimentele s-au realizat într-o celulă electrochimică (**Fig. 6.2**) cu trei electrozi. Electrozii de lucru au fost monocristale de Pt [Pt(100), Pt(110) și Pt(111)] (**Fig. 6.3**), contraelectrodul și electrodul de referință au fost 2 fire de Pt. Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui potențiosat controlat de calculator. Potențialele electrozilor de lucru au fost măsurate în raport cu firul de Pt. Experimentele s-au realizat la temperatura camerei și presiune atmosferică. În cadrul acestor experimente s-au folosit următoarele gaze: Ar și CO₂ ≥ 99,998 și un acid puternic bis(trifluorometan)-sulfonimidă - **H[NTf₂]**.



Fig. 6.2 Instalația folosită în cadrul experimentelor



Fig. 6.3 Monocristal de platină

Lichidul ionic 1-Etil-3-metilimidazoliu bis (trifluorometilsulfonil)-imida 98% de la Aldrich a fost ales deoarece CO₂ are cea mai bună solubilitate, motivul ar fi cele 2 grupări fluoroalchil care cresc solubilitatea CO₂ [11, 12, 13].

Înainte de fiecare experiment celula electrochimică (**Fig. 6.2**) a fost curățată iar electrozii de lucru, monocristale de Pt [Pt(100), Pt(110) și Pt(111)] s-au realizat prin metoda dezvoltată de Clavilier [14-16]. Pregătirea electrozilor de lucru pentru identificarea defectelor de suprafață și a gradul de curățare s-a realizat prin încălzire în flacără 20-30s și răcirea lor într-un balon cu apă ultrapură, în care se barbotează H₂ și Ar în raport 1:3 [14].

6.3.1 Voltamograme ciclice (VC) obținute pe monocristale de Pt (hkl) în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Pentru a identifica domeniul de stabilitate electrochimică a LI au fost efectuate experimente de voltametrie ciclică în atmosferă de Ar într-un domeniu de potențial cuprins între 0.0V și -3.1V **Fig. 6.6**.

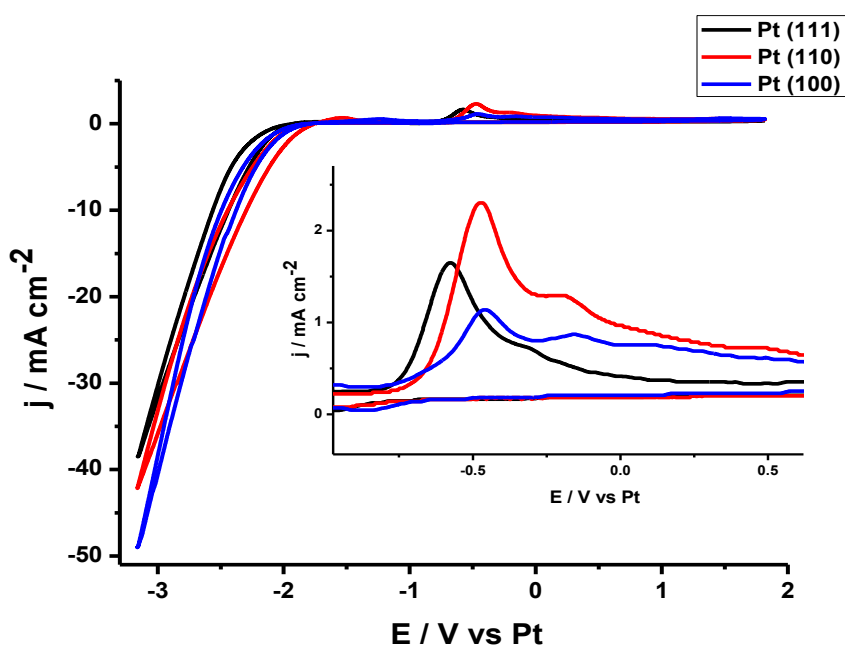


Fig. 6.6 Voltamograme ciclice pe monocristale de Pt (hkl) în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ în atmosferă de Ar, viteza de baleiaj 50 mV/s

Începând cu un potențial de -1.8V un curent catodic s-a observat și poate fi asociat cu reducerea cationului imidazoliu $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ (primirea unui electron de către LI) la carbene [32]. În domeniul anodic se observă de asemenea apariția unui pic (-0.5V) corespunzător oxidării speciilor chimice nou formate în regiunea catodică. Prezența picurilor de oxidare dovedesc formarea carbenelor în domeniul catodic, care fiind baze tari au tendința de a se oxida. Potrivit datelor de literatură carbene ce rezultă, în soluții apoase, pot fi precursori în obținerea de produși C_1 și C_2 [34].

6.3.2 Voltamograme ciclice (VC) obținute pe monocristale de Pt (hkl) în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ în prezență de CO_2

Voltamogramele ciclice realizate în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ saturat cu CO_2 au arătat prezența unui umăr în intervalul de potențial -2.75V -3V corespunzător reducerii CO_2 (**Fig. 6.8**). Potențialul asociat reducerii CO_2 este în conformitate cu datele de literatură [9, 10], unde reducerea CO_2 în lichide ionice necesită o polarizare foarte negativă. Cum era de așteptat lichidul $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ care a fost supus degazării prin barbotare de Ar nu prezintă un pic de reducere evident.

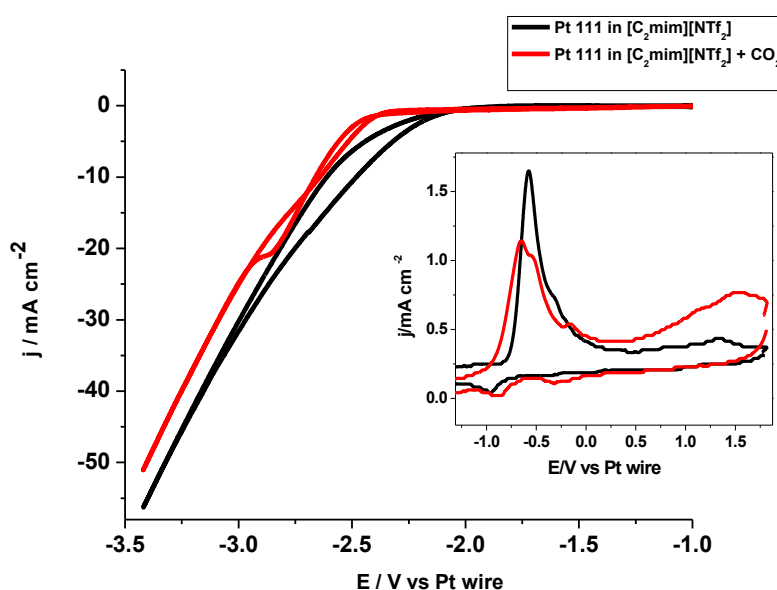
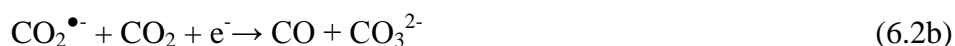


Fig. 6.8. Voltamograme ciclice pe cele 3 monocristale de Pt în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ saturat cu CO_2 , viteza de baleiaj 50mV/s domeniul catodic; în insert domeniul anodic.

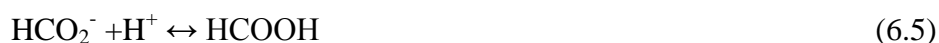
În domeniul anodic (vezi insert **Fig. 6.8**) două picuri de oxidare au fost identificate. Primul pic de oxidare la -0.5V a fost cel observat și în voltamogramele din **Fig. 6.6** asociate cu oxidarea speciilor chimice nou formate în regiunea catodică. Al doilea pic anodic (1.25V) nu este bine definit și poate fi asociat cu procesul de electrooxidare a CO. Acest pic este mai bine evidențiat în cazul electrodului Pt (111) acolo unde și reducerea electrochimică a CO_2 (umărul observat) este mai clar.

6.3.3 Voltamograme ciclice (VC) obținute pe monocristale de Pt (hkl) în [C₂mim][NTf₂], H[NTf₂] și CO₂

În soluții neapoase pe electrozi de Pt, CO₂ este redus electrochimic la CO conform reacție [35]:



Monoxidul de carbon nu este singurul produs de reducere pe electrodul de Pt în solvenți neapoși. Studiile recente au arătat că CO₂ poate fi redus electrochimic în lichide ionice la acid formic. Prezența protonului este necesară pentru obținerea acidului formic. Reacțiile ce stau la baza formării acidului formic sunt următoarele [9]:



Într-o primă etapă are loc formarea radicalului anionic CO₂^{•-} care în soluții apoase joacă un rol semnificativ și este considerată a fi etapa determinantă de viteză. Dacă în soluții apoase formarea CO₂^{•-} necesită un potențial foarte negativ (-1.90 V vs ENH) în cazul lichidelor ionice potențialul de formare a acestuia nu este încă bine cunoscut. După formarea radicalului (reacția 6.3) acesta reacționează cu un hidrogen atomic formând HCO₂⁻, care se cuplează cu un proton ducând la acidul formic.

Din observațiile de mai sus rezultă că formarea acidului formic în lichide ionice este condiționată de prezența unor specii capabile să furnizeze hidrogen (atomic și proton) pentru a asigura „reactanți” necesari sintezei acidului formic conform ecuațiilor (6.4) și (6.5). Folosirea soluțiilor apoase ca sursă de protoni este dezavantajoasă întrucât duce la contaminarea lichidului ionic. În experimentele întreprinse s-a folosit ca sursă de protoni un acid puternic bis(trifluorometan)-sulfonimidă (H[NTf₂]). Voltamogramele ciclice obținute pe cei trei electrozi de Pt (hkl) în prezența H[NTf₂] sunt prezentate în **Fig. 6.9**.

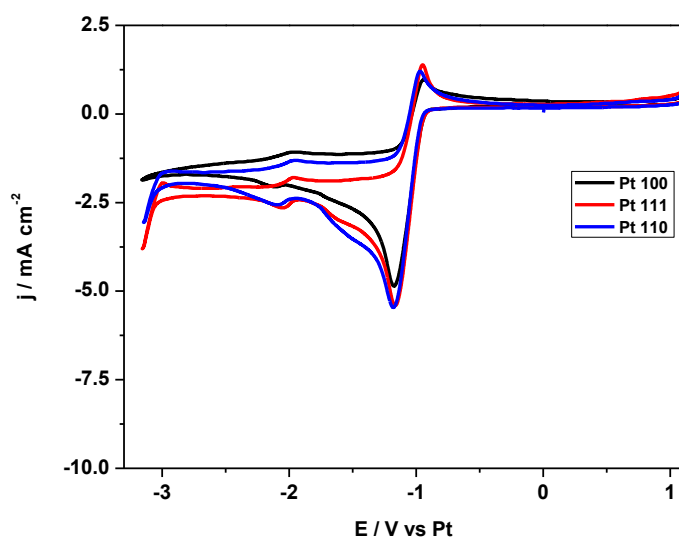


Fig. 6.9. Voltamograme ciclice pe monocristale de Pt în prezență de H[NTf₂], viteza de baleiaj 50 mV/s

Când în sistemul format din lichid ionic - acid se barbotează dioxid de carbon timp de 10 minute voltamogramele ciclice obținute sunt cele din **Fig. 6.10**.

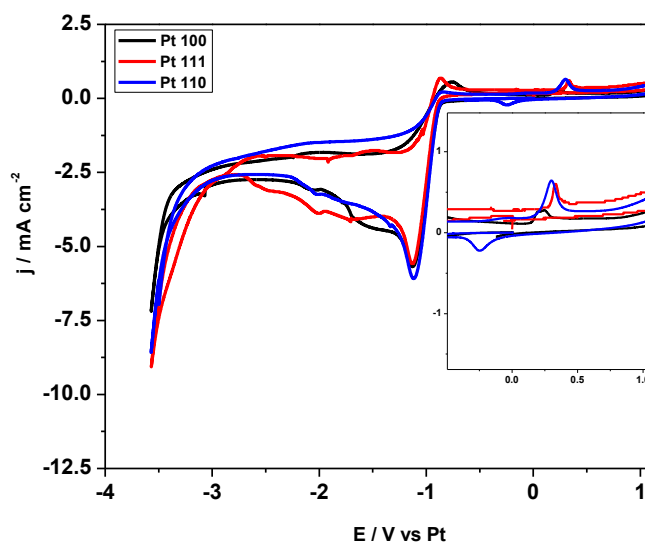
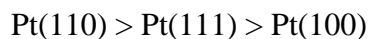


Fig. 6.10. Voltamogramele ciclice pe monocristale de Pt în [C₂mim][NTf₂] + H[NTf₂] + CO₂, viteza de baleiaj=50 mV/s (C) între -3.5V și 1.8V

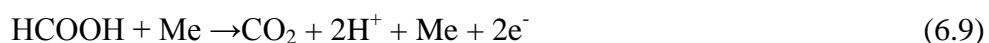
La potențiale mult mai negative (vezi insert **Fig. 6.10**) s-a observat un pic de oxidare (~ 0.3V) atribuit oxidării HCOOH [9]. Înălțimea picurilor de oxidare a acidului formic crește odată cu extinderea spre valori mai negative a potențialului de întoarcere. Acest fapt confirmă

formarea continuă de acid formic la baleajul catodic Activitatea catalitică a oxidării acidului formic pe monocristale de Pt în lichide ionice, urmează același trend ca și în cazul electrooxidării CO așa cum se va arăta și în cap.7 [2]. Activitatea monocristalelor de Pt urmează ordinea de mai jos:



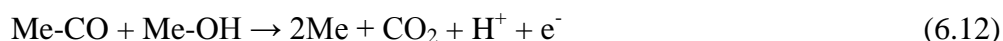
Motivul pentru care activitatea catalitică la oxidarea acidului formic este la fel cu cea din cazul oxidării CO poate fi explicat prin faptul că formarea de CO este o etapă intermediară în oxidarea HCOOH. Oxidarea acidului formic poate avea 2 căi.

O primă cale implică oxidarea directă a acidului formic la CO₂ [35]:



(Me=Pt, Pd etc)

A doua cale „calea indirectă” are loc atunci când monoxidul de carbon este adsorbit pe suprafața metalului, urmat de încă două etape:



Electrodul de Pt urmează această etapă indirectă de oxidare a acidului formic.

Bibliografie

2. F. A. Hanc-Scherer, C. M. Sánchez Sánchez, E. Herrero, P. Ilea, *Electrochemical CO₂ reduction in room temperature ionic liquids (RTILs) preliminary studies*, **Conference, RICCCE18**, September 4-7, **2013**, Sinaia, Romania, Oral presentation.
3. F. A. Hanc-Scherer, C. M. Sánchez-Sánchez, P. Ilea, E. Herrero, *Surface-Sensitive Electrooxidation of Carbon Monoxide in Room Temperature Ionic Liquids*, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2935–2938.
4. K. Tamura, S. Miyaguchi, K. Sakaue, Y. Nishihata, J. Mizuki, *Direct observation of Au(111) electrode surface structure in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based ionic liquids using surface X-ray scattering*, *Electrochemistry Communications*, **2011**, 13, 411–413.
5. R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 6849–6857
6. L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, P. Prioteasa, T. Visan, *Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior*, *Electrochimica Acta*, **2013**, 114, 868–877
7. W. Wang, Y. Ji, H. Xu, H. Li, T. Visan, F. Golgovic, *A high packing density micro-thermoelectric power generator based on film thermoelectric materials fabricated by electrodeposition technology*, *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 231, 583–589
8. R. A. Di Leo, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, *Battery electrolytes based on saturated ring ionic liquids: Physical and electrochemical properties*, *Electrochimica Acta* **2013**, 109, 27–32
9. X. Li, Y. Liu, L. Zheng, M. Dong, Z. Xue, X. Lu, X. Liu, *A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on silver nanoparticles and ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotube composite modified electrode*, *Electrochimica Acta*, 2013, 113, 170–175
10. B. C. M. Martindale, R. G. Compton, *Formic acid electro-synthesis from carbon dioxide in a room temperature ionic liquid*, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6487–6489

11. L. L. Snuffin, L. W. Whaley, L. Yu - *Catalytic Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquid EMIMBF₃Cl*, Journal of The Electrochemical Society, **2011**, 158, 155-158
12. Cesar Cadena, Jennifer L. Anthony, Jindal K. Shah, Timothy I. Morrow, Joan F. Brennecke, and Edward J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5300-5308
13. Ying Hou and Ruth E. Baltus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8166-8175
14. Surya S. Moganty and Ruth E. Baltus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 5846-5853
15. Clavilier, J., Flame-annealing and cleaning technique, in: *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*, A. Wieckowski (ed.), Marcel Dekker: New York, **1999**, p. 231.
16. Clavilier, J., R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *Preparation of monocrystalline platinum microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes*, J Electroanal Chem, **1980**, 107, 205.
17. Clavilier, J., *The role of anion on the electrochemical behavior of a {111} platinum surface: An unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region*, J Electroanal Chem, **1980**, 107, 211.
18. Funtikov A. M., U. Stimming, R. Vogel, *Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes*, J Electroanal Chem, **1997**, 428, 147.
19. Garcia-Araez N., V. Climent, P. Rodriguez, J. M. Feliu, *Thermodynamic analysis of (bi)sulphate adsorption on a Pt(111) electrode as a function of pH*, Electrochim Acta, **2008**, 53, 6793.
20. Saravanan, C., M. T. M. Koper, N. M. Markovic, M. Head-Gordon, P. N. Ross, *Modeling base voltammetry and CO electrooxidation at the Pt(111)-electrolyte interface: Monte Carlo simulations including anion adsorption*, Phys Chem Chem Phys, **2002**, 4, 2660.
21. Lebedeva, N. P., M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *CO oxidation on stepped Pt[n(111)x(111)] electrodes*, J Electroanal Chem, **2000**, 487, 37.
22. Climent et al., *Russ. J. Elec.*, Vol. 42, (2006): p. 1145
23. Kolb D. M., *Surface reconstruction at metal-electrolyte interfaces*, in: *Structure of Electrified Interfaces*, J. Lipkowski, and P. N. Ross, (eds.), VCH: New York, **1993**, 65.
24. Markovic N. M., B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross, *Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1) surfaces*, Surf Sci, **1997**, 384, 805.
25. Lopez-Cudero, A., A. Cuesta, C. Gutierrez, *Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 2: Pt (100)*, J Electroanal Chem, **2006**, 586, 204.

26. *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
27. H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley VCH Verlag, **2011**.
28. U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 1009–1015
29. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168–1178
30. Maaïke C. Kroon, Wim Buijs, Cor J. Peters and Geert-Jan Witkamp, *Green Chemistry*, **2006**, 8, 241-245
31. George H. Lane, *Electrochimica Acta* **2012**, 83, 513– 528
32. A. A. M. Beigi, M. Abdouss, M. Yousefi, S. M. P., A. Vahid, *J. Molecular Liquids*, 2013, 177, 361-368
33. B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, **2004**, 1972-1973
34. Adriana M. Navarro-Suarez, Jonnathan C. Hidalgo-Acosta, Luca Fadini, Juan M. Feliu and Marco F. Suarez-Herrera, *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 11147-11155
35. S. Wasmus, E. Cataneo , W. Vielstich, *Electrochimica Acta*, **1990**, 35, 771-775
36. K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.
37. D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *An Electrochemical Study of the Oxidation of Hydrogen at Platinum Electrodes in Several Room Temperature Ionic Liquids*, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 5000-5007.
38. R. V. Niquirilo, E. Teixeira-Neto, G. S. Buzzo, H. B. Suffredini, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2010**, 5, 344-354.

7. TESTE PRIVIND ELECTROOXIDAREA MONOXIDULUI DE CARBON ÎN LICHIDE IONICE [1]

Experimentele de voltametrie ciclică s-au realizat în domeniul de potențial -1.0V 1.8V în absența și prezența CO_{ads} . **Fig. 7.3** corespunzând unei oxidări electrochimice a stratului de CO adsorbit (CO_{ads}) pe electrozi de Pt (hkl) și nu a CO din volumul de soluție.

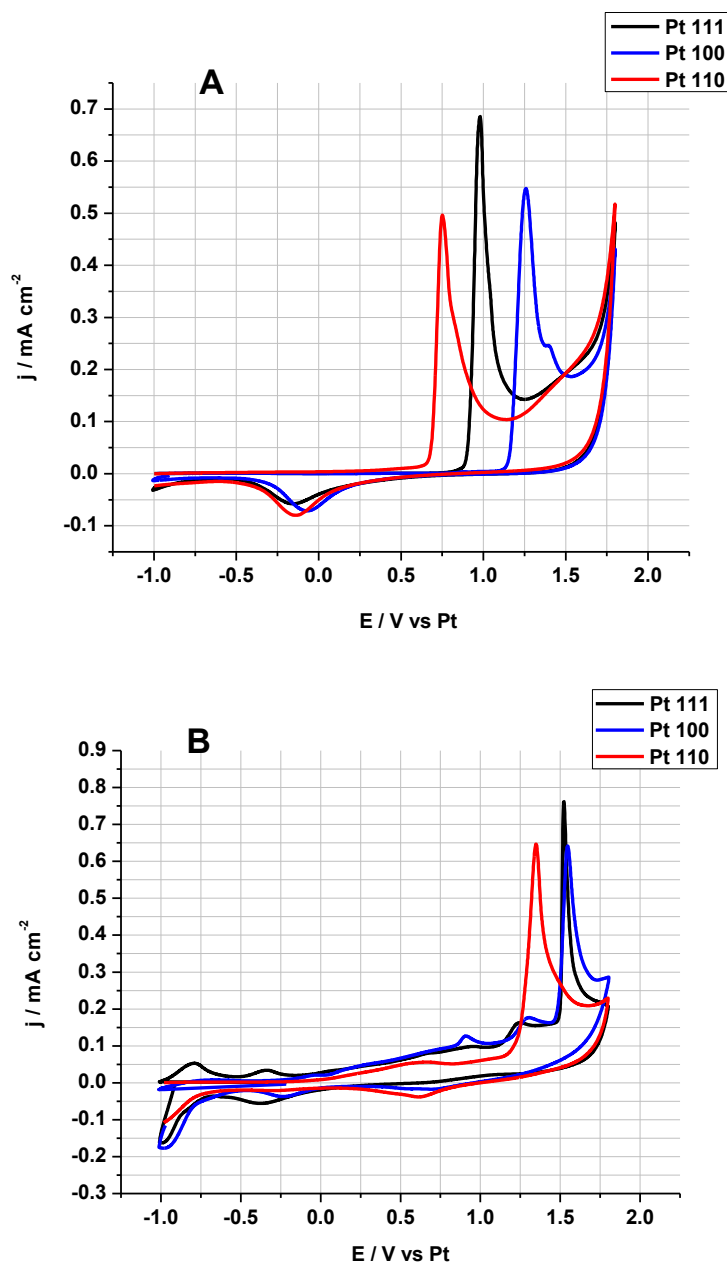


Fig. 7.3 Oxidarea CO pe monocristale de Pt în A) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ și B) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Viteza de baleiaj =50 mV/s

Voltamogramele din **Fig. 7.3** sunt o dovadă clară a faptului că reacția de electrooxidare a CO în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ și $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ este sensibilă la suprafața electrodului, potențialele de pic sunt diferite pentru fiecare din cei trei electrozi studiați.

Datorită caracterului hidrofob mare al $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, potențialul de oxidare a CO_{ads} a fost mult mai pozitiv în comparație cu $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ care inhibă adsorbția radicalilor hidroxil ($\text{OH}^{\bullet-}$) pe suprafața electrodului de Pt, lucru demonstrat în soluții apoase ca fiind etapa cheie pentru reacția completă de oxidare a CO conform reacției 7.1:



Prezența grupărilor hidroxil se datorează apei ce a impurificat lichidul ionic. Procesul de oxidare în lichidele ionice studiate are loc la potențiale mult mai pozitive decât în mediile apoase [6], pe de o parte datorită absenței reacției concurente de oxidare a apei iar pe de altă parte datorită stabilității la oxidare a anionului ce formează LI [7, 8].

Comportamentul celor 3 monocristale de Pt în lichidele ionice studiate a fost apropiat de comportamentul acestora în soluții apoase foarte acide, din moment ce în ambele cazuri există un deficit de radicali ($\text{OH}^{\bullet-}$) [6].

Pt (111) are picul cel mai pronunțat atât în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ cât și în soluțiile apoase urmat de Pt (100) și Pt (110), iar activitatea catalitică a oxidării CO crește în felul următor Pt (100) < Pt(111) < Pt(110) [9]. În $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ și $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ suprafața cea mai puțin activă pentru procesul studiat o are Pt (100) iar cea mai activă Pt (110), electrodul de Pt (111) are o activitate intermediară. Activitatea catalitică pentru oxidarea CO pe cei 3 electrozi depinde de structura suprafeței electrodului folosit și de proprietățile soluției de electrolit. Dacă în cazul $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ se observă o separație clară a celor 3 picuri de oxidare, în cazul lichidului ionic $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ activitatea electrodului Pt (111) este foarte apropiată de cea a Pt (100). Activitatea catalitică a electrooxidării CO urmează același trend ca și în cazul oxidării acidului formic (vezi **Cap. 6**).

Curentul înregistrat în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ pe cei 3 electrozi pentru electrooxidarea CO_{ads} este mult mai mare decât în $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ (**Fig. 7.3**) acest lucru datorându-se vâscozității reduse a $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (jumătate din valoarea vâscozității $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ [10]) care favorizează obținerea de curenți mai mari. Potențialul de pic și cantitatea de sarcină (calculată prin integrarea unui interval de 0.45V la stânga și dreapta potențialului de pic E_{pic}) sunt prezentate în **Tabelul 7.1**

Tabelul 7.1. Potențialul de pic și cantitatea de sarcină pentru electrooxidarea CO

Lichid ionic	Electrod	E_{pic}	Q
		(V vs Pt)	($\mu C/cm^2$)
[C ₂ mim][NTf ₂]	Pt (110)	0.75	1856
	Pt (111)	0.98	1968
	Pt (100)	1.26	2142
[C ₂ mim][BF ₄]	Pt (110)	1.35	4432
	Pt (111)	1.53	4590
	Pt (100)	1.55	5129

Prin compararea potențialelor de pic obținute în [C₂mim][BF₄] și [C₂mim][NTf₂] se observă o deplasare clară a picurilor de oxidare cu aproximativ 0.6V pentru Pt (110), 0.55V pentru Pt (111) și 0.29V pentru Pt (100) datorită celor 2 tipuri de anioni diferiți. Cantitatea de sarcină asociată electrooxidării CO în cele 2 lichide ionice (**Tabelul 7.1.**) prezintă valori mult mai mari decât cele obținute în mod normal în soluții apoase ($\sim 300 \mu C/cm^2$) [11], pentru cele 3 tipuri de monocristal. Valorile mari ale cantității de sarcină pot fi cauzate și de o oxidare concomitentă a anionului din lichidul ionic, care este încurajat de prezența CO_{ads} de pe electrod.

În ambele lichide ionice, electrodul de Pt(111) prezintă cea mai mare densitate de curent. Natura anionului din lichidul ionic afectează puternic reactivitatea Pt(hkl) în aceste medii. Electrodul de Pt(110) oxidează CO_{ads} în [C₂mim][BF₄] la un potențial de 0.75V (**Fig. 7.3.A**), în timp ce prezența anionului NTf₂⁻ duce la apariția unui fenomen de adsorbție care blochează centrii activi pentru oxidarea CO_{ads} (**Fig. 7.3.B**). Monocristalul de Pt (100) are activitatea cea mai scăzută dintre cei trei electrozi de Pt studiați în cele 2 lichide ionice. Acest lucru arată că în absența unui anion puternic adsorbit pe suprafața electrodului, moleculele de CO nu sunt oxidate ușor. Din cauza unor anioni mici de fluor cum ar fi [BF₄]⁻ care nu se oxidează ușor, curenții sunt mult mai mici decât în cazul anionilor [NTf₂]⁻. Trendul observat în **Tabelul 7.1** privind sarcina totală asociată procesului de electrooxidare a CO, împreună cu oxidarea anionului, arată clar o adsorbție mai slabă a anionului [BF₄]⁻ comparativ cu anionul [NTf₂]⁻ pe toate cele 3 monocristale de Pt(hkl) studiate; de asemenea cantitatea de sarcină obținută în [C₂mim][NTf₂] dublă față de cea obținută în [C₂mim][BF₄] accentuează și mai bine cele discutate mai sus. Electrodul de Pt(110) are cea mai mică contribuție pentru oxidarea

anionului, din acest motiv Pt(110) prezintă mai mulți centrii activi pentru adsorbția radicalilor ($\text{OH}^{\bullet-}$) pe suprafața lui permițând conversia CO_{ads} la CO_2 , în timp ce electrooxidarea CO are loc la suprapotențiale mult mai mici în ambele lichide ionice.

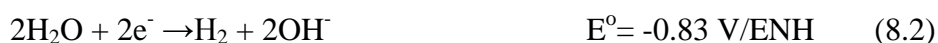
Bibliografie

1. F. A. Hanc-Scherer, C. M. Sánchez-Sánchez, P. Ilea, E. Herrero, *Surface-Sensitive Electrooxidation of Carbon Monoxide in Room Temperature Ionic Liquids*, ACS Catalysis, **2013**, 3, 2935–2938
2. E. O. Barnes, A. M. O'Mahony, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, The electrochemical oxidation of catechol and dopamine on platinum in 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C2mim][NTf2]) and 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C4mim][BF4]): Adsorption effects in ionic liquid voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 646, 11–17
3. A. M. Navarro-Suarez, J. C. Hidalgo-Acosta, L. Fadini, J. M. Feliu, M. F Suarez-Herrera, *Electrochemical Oxidation of Hydrogen on Basal Plane Platinum Electrodes in Imidazolium Ionic Liquids*, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 11147–11155
4. C. M. Sánchez-Sánchez, J. Souza-Garcia, E. Herrero, A. Aldaz, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on platinum single crystal electrodes modified with adsorbed adatoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 668, 51-59.
5. C.M. Sánchez-Sánchez, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J.M. Feliu, E. Herrero, Scanning electrochemical microscopy for studying electrocatalysis on shape-controlled gold nanoparticles and nanorods, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 8252-8257.
6. H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata, *Effects of adsorbed CO on hydrogen ionization and CO oxidation reactions at Pt single-crystal electrodes in acidic solution*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, 386, 197–206.
7. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168–1178.
8. M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G-Jan Witkamp, *Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing*, *Green Chem.*, **2006**, 8, 241–245.
9. R. Gisbert, G. Garcia, M. T. M. Koper, *Oxidation of carbon monoxide on poly-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH*, *Electrochimica Acta*, **2011**, 56, 2443-2449.
10. B. Kirchner, *Topics in Current Chemistry. Ionic Liquids vol. 290*, Springer, Heidelberg, **2010**.

11. E. Herrero, B. Alvarez, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *Temperature dependence of the CO_{ads} oxidation process on Pt(1 1 1), Pt(1 0 0), and Pt(1 1 0) electrodes*, J. Electroanal. Chem., **2004**, 567, 139-149.

8. TESTE DE VOLTAMETRIE CICLICĂ PRIVIND REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ A DIOXIDULUI DE CARBON PE ELECTROD DE Pb [1]

Pentru a evidenția reducerea catodică a CO_2 , s-au realizat studii de voltametrie ciclică pe electrodul de Pb. Reacțiile care au loc pe electrodul de Pb în medii alcaline la 25°C însoțite de potențialele lor raportate la electrodul normal de hidrogen (ENH) sunt [8]:



Pentru a evalua reducerea electrochimică a CO_2 primele experimente s-au realizat folosind soluție Na_2CO_3 0.5M (dezaerată prin barbotare de Ar) și saturată cu CO_2 (**Fig. 8.1**). În prezența ionilor carbonat o undă a fost observată la un potențial de cca. -1.45V datorită reducerii acestor ioni. La barbotarea de CO_2 în soluție un pic de reducere bine definit a fost observat la un potențial de -1.6V datorită reducerii CO_2 .

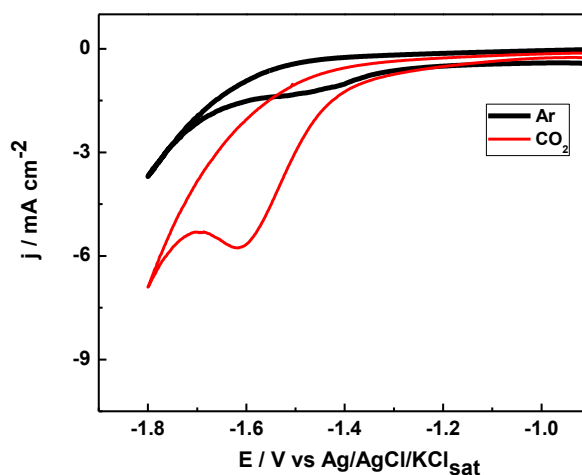


Fig. 8.1. Voltamograme ciclice pe electrod de Pb la o viteză de baleiaj de 50 mV s^{-1} în $0.5 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ cu și fără CO_2 .

Densitatea curentului de pic (-5.6 mA/cm^2) obținută pentru reducerea CO_2 la formiat este aproape de valorile din literatură [9, 10].

Bazat pe datele de VOC randamentul de curent (RC) poate fi stabilit pentru fiecare tip de electrolit folosit prin împărțirea cantității de sarcină consumată pentru REDC (Q_{REDC}) la cantitatea de sarcină total consumată (Q_{total}) după cum este prezentat în Tabelul 8.1

Tabel 8.1. Randamentul de curent evaluat prin măsurători de VOC pentru diferite tipuri de electroliți

Tip de electrolit	pH	Q_{total}	Q_{REDC}	RC
		(mAs)		(%)
$Na_2CO_3(0.5M) + CO_2$	10.6	10.4	4.0	38
$Na_2SO_4 (0.6M)+ CO_2$	6.3	12.8	7.9	62
$Na_2SO_4(0.6M)+Na_2CO_3(0.1M) + CO_2$	7.5	8.7	5.0	58

Din valorile prezentate în Tabelul 8.1 se poate observa că saturarea soluției de electrolit cu CO_2 este benefică pentru proces indiferent de tipul de electrolit.

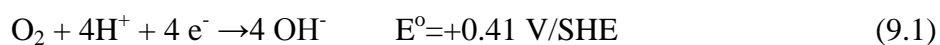
Bibliografie

2. F. A. Hanc-Scherer, P. Ilea, *Electrochemical Reduction of CO₂ on lead Electrode. I. Cyclic Voltammetry and Long Time Electrosynthesis Studies*, Studia UBB Chemia, **2013**, 3, 75-84.
3. M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, L. Oniciu, *Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes*, Journal of Applied Electrochemistry, **1997**, 27, 875-889.
4. C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, D. A. Tryk, A. Aldaz, and A. Fujishima, *Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation*, Pure and Applied Chemistry, **2001**, Vol. 73, No. 12, 1917–1927.
5. R.P.S. Chaplin, A.A. Wragg, *Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation*, Journal of Applied Electrochemistry, **2003**, 33, 1107–1123.
6. B. Eneau-Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, J.-M. Léger, K.B. Kokoh, *Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: A spectroscopic study*, Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 98, 65–71.
7. Y. Hori, "*Electrochemical CO₂ reduction on Metal Electrodes*". *Modern Aspects of Electrochemistry*, Number 42, Springer, New York, **2008**.
8. Allen J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, **1973**, Volume IX, Part A.
9. H. Li, C. Oloman, *Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 1: Process variables*, Journal of Applied Electrochemistry, **2006** 36, 1105–1115.
10. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution*, Chemistry letters, **1985**, 1695-1698.
11. Y. Hori, H. Wakebe, T., Tsukamoto, O, Koga, *Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media*, Electrochimica Acta, **1994**, 39, 1833-1839.
12. Y. Hori, S. Suzuki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1982**, 55, 660.

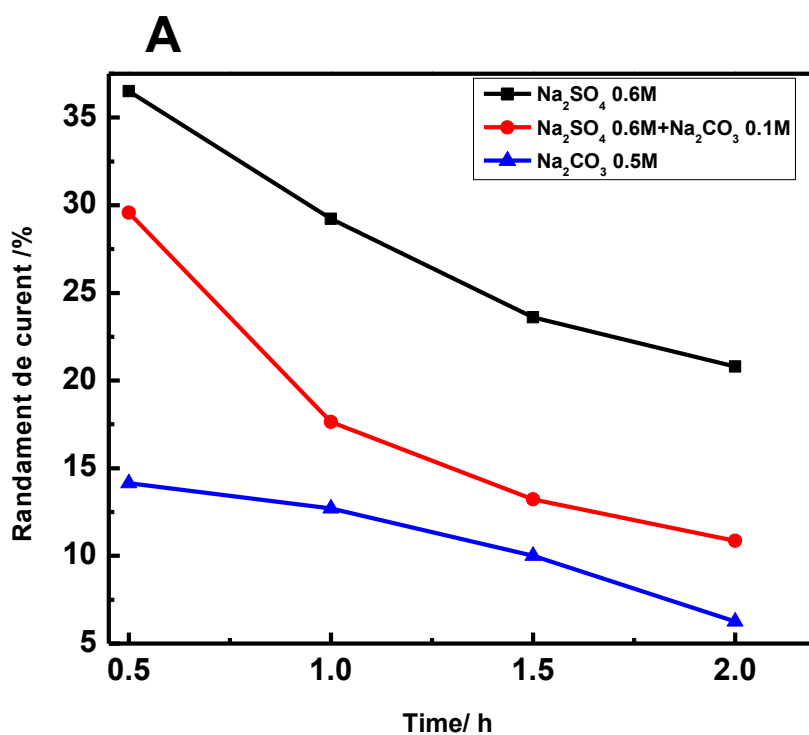
13. B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J.-M. Leger, K.B. Kokoh, FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 94, 219–224.

10. ELECTROSINTEZĂ DE LUNGĂ DURATĂ CU FORMARE DE FORMIAT ÎNTR-UN REACTOR ELECTROCHIMIC FILTRU-PRESĂ CU CATOD DE Pb [1]

În compartimentul catodic al reactorului, $\text{CO}_2(\text{aq})$ este redus la formiat conform ecuației (8.1) în paralel cu reacția de descărcare a H_2 ecuația (7.2). La anod are loc reacția descrisă în ecuația (9.1):



Randamentele de curent (RC) obținute pentru formiat în timpul electrolizei sunt prezentate în Fig.9.2 A



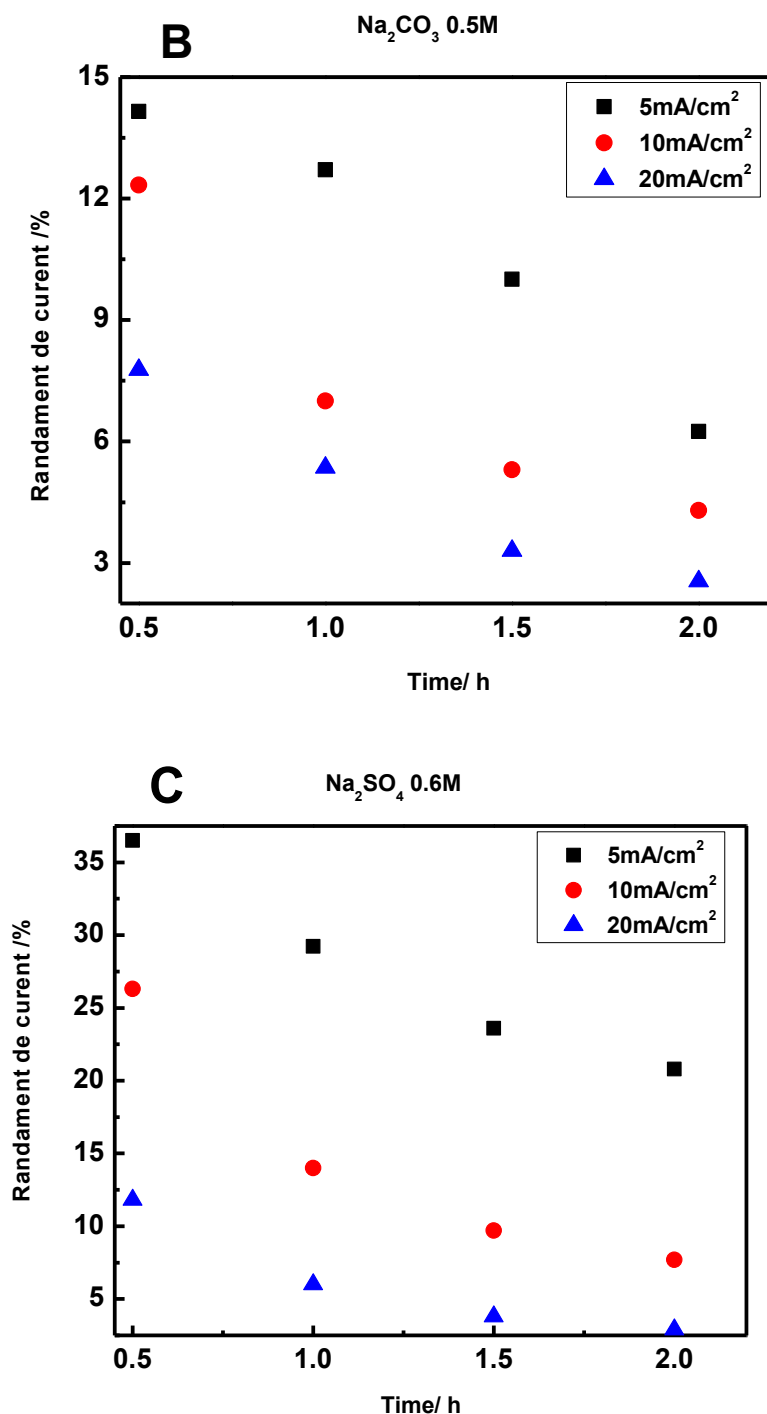


Fig. 9.2 A) Randamentele de curent (RC) obținute pentru formiat în timpul electrolizei în diferiți electroliți saturați cu CO_2 la densitatea de current de 5 mA/cm^2 , **B)** în $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ saturat cu CO_2 la diferite densități de current, **C)** în $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ saturat cu CO_2 la diferite densități de current,

Schimbarea anionilor sulfat cu anioni carbonat sau adăugarea de carbonat la soluția deja existentă de sulfat duce la o scădere a randamentului de curent **Fig. 9.2 A**. Modificările RC sunt influențate de modificările de pH (ceea ce a fost observat în experimentele de

voltametrie ciclică). Soluțiile Na_2CO_3 și Na_2SO_4 0,6 M + Na_2CO_3 0,1 M au o valoare a pH mai mare de 10, ceea ce face ca reacția (7.1), să fie mai puțin favorabil. În acest caz, CO_2 adsorbit în soluție va reacționa cu carbonat formând bicarbonatul, conform reacției (8.3).

Randamentele scăzute în experimentele ce conțin carbonat se datorează speciilor CO_3^{2-} care reacționează cu CO_2 , (vezi ecuația 8.3) aceasta din urmă fiind o reacție concurentă reacției (8.1), ceea ce duce la o inhibare a formării de formiat.

În cadrul acestor experimente s-a urmărit și influența pe care o are asupra RF operarea la diferite densități de curent **Fig. 9.2 B și C**.

După cum se poate observa în **Fig. 9.2 B și C** creșterea densității de curent duce la o scădere a RC pentru produsul util în domeniul de timp studiat. Acest comportament a fost observat și de Udupa și colab. [7] și poate fi atribuit în principal polarizării de concentrație a CO_2 [8]. Experimentele realizate de Koleli și colab. [9] pe electrod de Pb au arătat o dependență a randamentului de formiat cu densitatea de curent, în timp ce rezultatele obținute pe Sn [10] arată o creștere a RC cu scăderea curentului. Noi am observat o tendință similară (descreștere a RC cu creșterea curentului) pentru soluțiile de carbonat/sulfat.

Datorită reacției de descărcare a H_2 , randamentele de curent pentru HCOO^- scad cu creșterea timpului de electroliză. După 30-45 minute de electroliză a fost observată o dezactivare a catodului (RC descresc cu 15% în cazul Na_2SO_4 **Fig. 9.2 A**).

„Dezactivarea” catodului în timp a fost observat pentru electroreducerea CO_2 pe electrozi de cupru [11-15], iar unele efecte ale acestei dezactivări au fost indicate și pe electrozii din grupul *sp* (In, Pb, Sn). Koleli și colab. [16] arată că randamentul de curent a scăzut în timp pe parcursul electrolizei astfel că cel mai mare RC pentru HCOOH a fost 39% după 30 minute de electroliză, iar după 120 minute acesta a scăzut la 10%. Kapusta și colab. [17] au arătat că eficiența scăzută a fost determinată de formarea de complexi organometalici, pe electrodul de Sn, această situație favorizând descarcarea de H_2 .

Bibliografie

7. F. A. Hanc-Scherer, P. Ilea, *Electrochemical Reduction of CO₂ on lead Electrode. I. Cyclic Voltammetry and Long Time Electrosynthesis Studies*, *Studia UBB Chemia*, **2013**, 3, 75-84
8. S. Ha, C. A. Rice, R. I. Masel, A. Wieckowski, Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2002**, 112, 655–659
9. X Wang, J. Hu, I-M. Hsing, Electrochemical investigation of formic acid electro-oxidation and its crossover through a Nafion® membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 562, 73–80
10. J-H. Choi, K-J. Jeong, Y. Dong, J. Hanb, T-H. Limb, J-S. Lee, Y.-E. Sung, Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 163, 71–75
11. X. Yu, P. G. Pickup, *Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)*, *Journal of Power Sources*, **2008**, 182,124–132.
12. F. Albert, N. Barbulescu, C. Holszky, C. Greff, “Analiză chimică organic”, Ed. Tehnica, București, **1970**
13. K.S. Udupa, G.S. Subramanian and H.V.K. Udupa, [The electrolytic reduction of carbon dioxide to formic acid](#), *Electrochimica. Acta*, 1971, 16, 1593-1598
14. H. Li, Colin Oloman, *Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part I: Process variables*, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2006** 36,1105–1115
15. F. Koleli, D. Balun, Reduction of CO₂ under high pressure and high temperature on Pb-granule electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous medium, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 274, 237-242
16. Hui Li, Colin Oloman, *The Electro-Reduction of Carbon Dioxide in a Continuous Reactor*, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, 35, 955-965
17. D. W. DeWulf, T. Jin, A. J. Bard, *Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions* *Journal of Electrochemical Society* **1989**, 136, 1686-1691
18. S. Wasmus, E. Cattaneo, Reduction of carbon dioxide to methane and ethene—an on-line MS study with rotating electrodes, *Electrochimica Acta*, **1990**, 35, 771-775

19. G. Kyriacou, A. Anagnostopoulos, Electroreduction of CO₂ on differently prepared copper electrodes: The influence of electrode treatment on the current efficiencies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1992**, 322, 233-246.
20. B. Jermann, J. Augustynski, Long-term activation of the copper cathode in the course of CO₂ reduction, *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1891-1896.
21. J. Lee, Y. Tak, Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂ *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3015-3022.
22. F. Koleli, T. Atilan, N. Palamut, *Electrochemical Reduction of CO₂ at Pb-and Sn-Electrodes in a Fixed-Bed Reactor in Aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ Media*, *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 33, 447-450.
23. S. Kapusta, N. Hackerman, *The Electroreduction of Carbon Dioxide and Formic Acid on Tin and Indium Electrodes*, *Journal of the Electrochemical Society*, **1983**, 130, 3, 607-613.

11. BILANȚUL DE MASĂ AL REACTORUL ELECTROCHIMIC PENTRU REDUCERE CATODICA A DIOXIDULUI DE CARBON

În urma cercetărilor experimentale proprii în soluții apoase s-a demonstrat că o alternativă viabilă și compatibilă cu mediul înconjurător prin care trebuie realizată reciclarea dioxidului de carbon este conversia electrochimică (CE) prin reducere catodică.

Conversia electrochimică a CO_2 la formiat (cu generare concomitentă de hidrogen) este soluția pe care o propunem. Astfel cei doi produși de reducere - formiatul și hidrogenul - vor putea fi folosiți drept reactanți anodici pentru pile de combustie.

În continuarea studiului de inginerie s-a calculat bilanțul de masă al reactorului electrochimic. În domeniul catodic s-a păstrat soluția de Na_2SO_4 iar anolitul ales a fost o soluție apoasă de NaOH ; astfel procesul anodic poate fi optimizat potrivit celor mai bune performanțe cunoscute pentru reacția de degajare a oxigenului (rdO).

Soluția apoasă de electrolit care alimentează compartimentele catodice ale RE conține 1 M Na_2SO_4 . Soluția apoasă de electrolit care alimentează compartimentele anodice ale RE conține 3 M NaOH iar la ieșire 1 M NaOH .

Separatorul interpolar este o membrană schimbătoare de cationi tip Nafion 324, ca cea din studiile de electroliză ce permite traversarea ionilor Na^+ din compartimentul anodic în cel catodic transportând tot odată cu fiecare ion 4 molecule de apă (potrivit datelor producătorului).

Pentru calculul bilanțului de materiale se consideră cazul în care RE cu o producție de 68 kg NaCOOH / h substanță pură, sub forma unei soluții 1M.

Pe baza datelor experimentale și a celor din literatură se consideră că la catod are loc reducerea CO_2 la formiat cu un randament de curent de 25 %, concomitant cu RDH cu un randament de curent de 75%. În procesul anodic are loc reacția de degajare a oxigenului cu un randament de 100%. Tensiunea la bornele reactorului electrochimic este de 2 V.

Modelul se bazează pe ecuațiile de bilanț de masă corespunzătoare celor două compartimente ale RE.

Prin rezolvarea ecuațiilor de bilanț (în care s-a luat în calcul debitele de intrare și de ieșire pentru componenți fie ei lichizi, gazoși), s-a putut prezenta un bilanț de masă pentru compartimentul catodic și anodic.

Tabelul 10.1 Bilanțului de masă pe compartimentul catodic

Intrare		Ieșire	
Substanța	kg/h	Substanța	kg/h
CO ₂	132	CO ₂	88
H ₂ O	177	NaCOOH	68
Na ₂ SO ₄	29	NaOH	280
Na ⁺	184	H ₂	6
H ₂ O cu Na ⁺	576	H ₂ O ieșită	623
		H ₂ O cu gazele catodice	5
		Na ₂ SO ₄	29
TOTAL	1099	TOTAL	1099

Tabelul 10.2 Bilanțului de masă pe compartimentul anodic

Intrare		Ieșire	
Substanța	kg/h	Substanța	kg/h
NaOH	345	O ₂	64
H ₂ O	806	NaOH	25
		H ₂ O generata	72
		H ₂ O cu oxigenul	2
		H ₂ O ieșită	228
		Na ⁺	184
		H ₂ O cu Na ⁺	576
Total	1151	Total	1151

Și bilanțul de masă global pe cele 2 compartimente

Tabelul 10.3 Bilanțului de masă pe reactorul electrochimic

Intrare		Ieșire	
Substanța	kg/h	Substanța	kg/h
CO ₂	132	CO ₂	88
H ₂ O	983	NaCOOH	68
Na ₂ SO ₄	29	NaOH	305
NaOH	345	H ₂	6

		H ₂ O ieșită	929
		Na ₂ SO ₄	29
		O ₂	64
Total	1490	Total	1490

Pe baza bilanțului de masă s-a calculat consumul orar de energie electrică pe RE în condițiile în care tensiunea la bornele este evaluată la 2 V.

Astfel consumul este:

$$E_b \cdot I \cdot t = 429 \text{ kWh}$$

Consumul specific de energie pentru NaHCOO = 1.6 kWh/kg

Datele de literatură indică valori de cca. 3.8 kWh/ Kg [1].

Consumul specific de energie pentru H₂ = 53.6 kWh/kg respectiv 4.8 kWh/ Nm³ H₂

Consumul specific de energie pentru O₂ = 6.7 kWh/kg

Desigur de interes sunt hidrogenul și formiatul de sodiu ce pot fi folosiți drept combustibili în pile de combustie sau, în cazul hidrogenului drept depolarizant anodic în diferite procese electrochimice electrogenerative.

12. CONCLUZII GENERALE

13. CONCLUZII GENERALE

Reducerea electrochimică a CO₂ este atractivă atât din punct de vedere teoretic cât și aplicativ permițând reducerea și conversia CO₂ la produși valoroși.

Pentru ca reducerea electrochimică a CO₂ să devină o alternativă competitivă trebuie depășite următoarele probleme: solubilitatea scăzută a CO₂, reacția de descărcare a H₂ ca reacție concurentă, viteza scăzută de reacție.

În urma studiului de literatură s-au analizat aspectele legate de materialul de electrod (în special electrodul de cupru și plumb) și modul cum acesta influențează selectivitatea produșilor de reducere. Distribuția și randamentul produșilor depind de potențial, temperatură, presiune și soluția de electrolit.

Dintre materialele electrodice se evidențiază cuprul deoarece este singurul pe care se pot obține hidrocarburile și alcoolii cu randamente semnificative. Obținerea hidrocarburilor

pe Cu este precedată de formarea intermediarului CO adsorbit pe suprafața electrodului. Dezactivarea electrodului de Cu derivă din electrodepunerea pe suprafața acestuia a impurităților. Pe electrozii de Pb se poate obține HCOOH care este folosit în pilele de combustie.

Studiul reducerii electrochimice a CO₂ pe electrodului de cupru în medii alcaline de carbonat și bicarbonat de sodiu (pH=8.8-10.5) (**Cap. 4**) s-a realizat prin studii de voltametrie ciclică. În urma măsurătorilor s-a evidențiat un proces ireversibil.

Reducerea electrochimică a CO₂ este un proces mixt difuzie-adsorbție demonstrat prin corelarea $\log I_p$ vs $\log v$.

Investigațiile de voltametrie ciclică au permis identificarea unor parametrii cinetici cum ar fi transferul unui electron și a unui proton în etapa determinantă de viteză și a unui coeficient de transfer de sarcină de 0.9.

Folosirea microbalanței cu cristal de cuarț pentru măsurarea masei electrodice (**Cap. 5**) ne-a permis să identificăm posibilele procese care au loc la electrod. Reducerea electrochimică a CO₂ pe electrod de Cu este un proces complex în care au loc procese de adsorbție desorbție și formare de specii insolubile care duc la blocarea suprafeței electrodului.

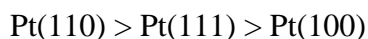
În domeniul de potențial în care s-au realizat experimentele (-0.1 ÷ -0.65V) nu s-a găsit nici o dovadă clară a reducerii directe a CO₂. Prin operarea la potențiale mult mai negative reducerea electrochimică a CO₂ poate avea loc acest lucru fiind încurajat și de prezența pe suprafața electrodului de cupru a unui monostrat de hidrogen, care datorită reactivității sale poate participa la reducerea acestuia.

Întrucât soluția de electrolit poate influența obținerea produșilor de reducere, după cum s-a arătat în partea de literatură, s-a analizat conversia CO₂ în lichide ionice pe monocristale de Pt (**Cap. 6**).

Testele de voltametrie ciclică au arătat că [C₂mim][NTf₂] are un domeniu de stabilitate la reducere mare. Prezența CO₂ în sistem modifică alura voltamogramei, care depinde și de tipul de monocristal. Produsul de reducere al CO₂ în lichide ionice este monoxidul de carbon.

Experimentele realizate în prezența concomitentă a CO₂ și a unui acid în LI duc la modificarea alurei voltamogramei și la observarea unui pic de oxidare în domeniul anodic.

Acest pic corespunde oxidării HCOOH (format la baleajul catodic). Funcție de tipul de monocristal acest proces este diferit astfel încât activitatea electrocatalitică crește în ordine:



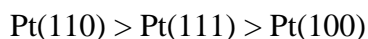
Prezența acidului formic a putut fi detectată la potențiale mai negative de -2.5V, iar formarea de CO pare să fie o etapă intermediară în obținerea de HCOOH.

Selectivitatea produsului depinde de tipul de specii implicate în procesul de reducere a CO₂ în lichide ionice. Prezența singulară a CO₂ în lichidul ionic duce la obținerea de CO, în timp ce prezența protonilor (dată de acidul H[NTf₂]) permite obținerea de HCOOH.

Prin folosirea lichidelor ionice se pot evita neajunsurile cauzate de solvenții apoși, ba mai mult LI putând fi reutilizate fără probleme. Obținerea de HCOOH, demonstrat în studiul de față face ca lichidele ionice să fie un bun candidat în generarea de produși utili folosiți în pilele de combustie.

Studiile privind electrooxidarea CO în lichide ionice (**Cap. 7**), au avut două motivații: prima dintre ele este legată de faptul că CO este produs de reducere/ sau intermediar în reducerea CO₂, iar a doua se referă la faptul că adsorbția CO reprezintă etapa critică (otrăvirea suprafeței active) în multe reacții de oxidare întâlnite în sinteză și în pilele de combustie.

S-a demonstrat că electrooxidarea CO reprezintă un proces sensibil la suprafața electrodului, iar activitatea electrocatalitică a electrozilor studiați urmează ordinea de mai jos:



Natura anionului din lichidul ionic are un efect important asupra procesului, deoarece oxidarea acestuia concurează reacția de electrooxidare a CO la suprafața activă a catalizatorului, controlând suprapotențialul necesare pentru finalizarea procesului de electrooxidare a CO_{ad}.

Diferențele potențialului de pic observate în electrooxidarea CO_{ad} pe cele 2 lichide ionice studiate pot fi atribuite unei slabe adsorbții a anionului din LI, afinității mai mari a radicalului (OH•⁻), a puterii de adsorbție diferită a CO pe locuri disponibile pe monocristalele de Pt (hkl) studiate, sau o combinație a tuturor acestor efecte.

Pentru reducerea electrochimică a CO_2 într-un reactor filtru presa, s-au realizat mai întâi experimente de voltametrie ciclică analizând comportamentul electrodului de Pb în medii alcaline de carbonat și sulfat de sodiu (**Cap. 8**).

Experimentele realizate în soluții de Na_2CO_3 în prezență de CO_2 dizolvat prezintă un pic de reducere la un potențial de -1.6V ce este atribuit procesului studiat.

Folosirea unui electrolit puțin reactiv cum este Na_2SO_4 a permis evaluarea influenței CO_2 asupra procesului. În soluția de Na_2SO_4 dezaerată cu Ar doar reacția de descărcare de H_2 a fost identificată.

Influența pH este deosebit de importantă în REDC pe electrod de Pb. Folosirea carbonatului de sodiu ca electrolit a dus la creșterea pH soluției. Randamentele de curent cele mai bune s-au obținut pentru soluții de electrolit care au un pH apropiat de 7 și anume Na_2SO_4 (62%), $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{CO}_3$ (58%).

În urma electrolizei de lungă durată în reactor electrochimic (**Cap. 9**) reducerea electrochimică a CO_2 pe electrod de Pb s-a realizat la diferite densități de curent și diferite soluții de electrolit. Produsul de reducere obținut a fost HCOO^- .

Măsurătorile au arătat că REDC la produs util depinde de tipul de electrolit și de valoarea pH. Cel mai mare randament de curent pentru HCOO^- a fost 39% și s-a obținut în soluția de sulfat de sodiu. Electrosinteza de lungă durată a arătat că un randament de curent superior este favorizat de operarea la densități de curent mici, în acest caz $5\text{mA}/\text{cm}^2$. Randamentul de curent a scăzut în timp pe parcursul electrolizei astfel că cel mai mare randament de curent pentru HCOOH a fost 39% după 30 minute de electroliză, iar după 120 minute acesta a scăzut la 10%. „Dezactivarea” catodului în timp se poate datora formării de complexi organometalici pe electrod.

Bazat de datele, prezentate în **Cap.9**, precum și pe cele din literatură s-a evaluat bilanțul de masă pe RE (vezi **Cap.10**). Calculele efectuate pe baza ecuațiilor de bilanț de masă au fost realizate pentru o producție orară de 68 kg de formiat de sodiu.

Relativ la consumurile specifice obținute se poate afirma că ele sunt comparabile cu cele raportate de literatura de specialitate. Valoare superioară față de datele de literatură în ce privește consumul de energie specifică pentru formiatul de sodiu poate fi explicată prin performanța superioară realizată de RE utilizat de noi, respectiv o distanță interpolară mică (cădere ohmică redusă) dar și prin conductivitatea electrică bună a soluției de sulfat de sodiu raportată la soluțiile de carbonați folosite în alte studii.

Pentru viitor vor trebui efectuate măsurători suplimentare la scară de instalație pilot pentru a se verifica: (i) posibilitatea obținerii practice de soluții de formiat de sodiu mai concentrate, (ii) posibilitatea de a se opera cu densități de curent pe unitatea de volum de reactor mai mari, prin utilizarea de electrozi poroși sau volumici. Elaborarea unui protocol de urmărire a concentrație pentru formiatul de sodiu este de asemenea deosebit de necesar.

LISTĂ DE LUCRĂRI PUBLICATE

39. **F. A. Hanc-Scherer**, C. M. Sánchez-Sánchez, P. Ilea, E. Herrero, *Surface-Sensitive Electrooxidation of Carbon Monoxide in Room Temperature Ionic Liquids*, ACS Catalysis, **2013**, 3, 2935–2938.
40. **F. A. Hanc-Scherer**, P. Ilea, *Electrochemical Reduction of CO₂ on lead Electrode. I. Cyclic Voltammetry and Long Time Electrosynthesis Studies*, Studia UBB Chemia, **2013**, 3, 75-84.
41. **F. A. Hanc-Scherer**, A. Nicoară, *Coupled voltammetric and electrogravimetric investigation of copper behavior in carbonate-bicarbonate solutions*, Studia UBB Chemia, **2013**, 4, 183-191.

LISTA CONFERINȚE

- F. A. Hanc**, P. Ilea, *Electrochemical reduction of CO₂ I. Cyclic voltammetry (CV) studies at a copper electrode*, **Poster**, „The International Conference ENVIRONMENT & PROGRESS Environment-Research, Protection and Management, Cluj-Napoca, **2011**.
- F. A. Hanc**, A. Nicoară, P. Ilea, *Electrochemical investigation of reduction CO₂ kinetics on copper electrode*, **Poster**, Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe RSE-SEE3, Bucharest, **2012**.
- F. A. Hanc-scherer**, C. M. Sánchez sánchez, E. Herrero rodríguez, P. Ilea, *Electrochemical CO₂ reduction in room temperature ionic liquids (RTILs) Preliminary studies*, **Prezentare orală**, 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, **2013**.