

Teză de doctorat:

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

Doctorand: **Ing. Raluca CREȚU**

Conducător științific: **Prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN**

REZUMAT

Teza de doctorat este structurată pe 6 capitole și abordează un domeniu de mare actualitate: economia hidrogenului, care are la bază producerea, transportul, stocarea și utilizarea acestuia, în condițiile în care hidrogenul este pe cale să devină un vector energetic major.

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

Din multitudinea de compuși care ar putea îndeplini rolul de vector de protoni, în studiile experimentale au fost utilizate amine organice, adăugate în electrolit acid H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pentru a cataliza reacția de degajare a hidrogenului pe electrozii utilizați. Compușii folosiți în determinările experimentale pentru intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului au fost anilina și benzilamina - în cazul studiilor efectuate pe electrod de platină, respectiv anilina, metilamina, 4-cloroanilina, 3-cloroanilina, DL-1-feniletilamina, 2-bifenililamina, N-metilanelina și sulfatul de amoniu - în cazul studiilor efectuate pe electrod de aur.

Capitolul I al tezei de doctorat tratează hidrogenul ca vector energetic, evidențiind metodele generale de obținere și posibilitățile de stocare și utilizare ale acestuia în calitate de combustibil.

Capitolul II ilustrează aspectele termodinamice și cinetice ale reacției de degajare a hidrogenului, în condițiile în care funcția de vector energetic a acestuia a devenit extrem de importantă în ultimele două decenii, acest lucru datorându-se creșterii prețului energiei, preocupărilor legate de încălzirea globală și schimbărilor climatice.

Capitolul III descrie tehnicile experimentale folosite în studiul reacției catodice de degajare a hidrogenului.

Capitolul IV conține studiile efectuate asupra efectului catalitic al vectorilor de protoni în reacția de degajare catodică a hidrogenului pe electrod de platină.

Capitolul V cuprinde determinările efectuate pe catod de aur.

Capitolul VI prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetărilor cu evidențierea elementelor de noutate.

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

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

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

În condițiile în care protecția mediului a devenit o componentă majoră a activităților umane, hidrogenul se afirmă tot mai mult ca vector energetic al viitorului, în special datorită impactului minor asupra mediului înconjurător. Este evidentă necesitatea dezvoltării unei tehnologii nepoluante de obținere a hidrogenului, dintre care șansele cele mai mari le deține procedeul electrochimic. În vederea reducerii consumului de energie electrică se fac în continuare cercetări de diminuare a suprapotențialului de degajare a oxigenului, respectiv a hidrogenului, concomitent cu reducerea căderilor de tensiune prin electrolit.

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

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

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

Reacția catodică de degajare a hidrogenului este una dintre cele mai frecvente reacții electrochimice, fiind prezentă în toate procesele de electroliză în mediu apos. Este reacția principală în producerea hidrogenului pe cale electrolitică, reacția auxiliară în producția numeroaselor substanțe care se formează la anod, cum ar fi clorul, și reacția secundară în multe procese catodice, în special în hidrometalurgie. Reacția inversă, care este ionizarea anodică a hidrogenului molecular, se utilizează în baterii și pile de combustie [4].

În mediu acid, descărcarea ionului de hidrogen (în realitate a ionului de hidroniu) cu degajare de hidrogen molecular are loc în conformitate cu reacția de electrod [5]:



iar expresia potențialului de echilibru este:

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

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

S-a constatat că acest proces constă dintr-un număr de etape consecutive, ceea ce dovedește că mecanismul de degajare a hidrogenului este de complicat. În procesul global de degajare catodică a hidrogenului se pot distinge următoarele etape [5]:

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

În general, oricare din etapele prezentate mai sus ar putea fi etapa determinantă la apariția suprapotențialului. În vederea determinării mecanismului probabil de degajare a hidrogenului este necesară alegerea uneia dintre etape, ca fiind etapă determinantă. Pe baza acestei presupuneri, se poate deduce relația dependenței suprapotențialului de densitatea de curent, se calculează parametrii $1-\alpha$, i_0 și se compară cu valorile obținute experimental. Informații asemănătoare cu cele furnizate prin determinarea lui i_0 se obțin prin calcularea coeficientului de transfer $1-\alpha$. Determinarea acestuia se poate face ușor din valoarea pantei Tafel, iar prin compararea cu valoarea calculată oferă o imagine asupra preciziei mecanismului propus.

Din acest motiv vor fi necesare date experimentale suplimentare asupra reacției globale. În mediul acid, mecanismele cele mai probabile pe diverse metale sunt [5]:

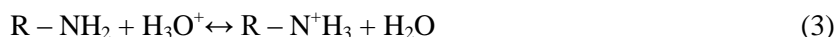
- Volmer-Tafel- etapa lentă fiind reacția Tafel (în cazul metalelor ca Pt sau Rh);

- Volmer-Heyrovsky- etapa lentă fiind reacția Heyrovsky (Ni, Au, Cu);
- Volmer-Heyrovsky-etapa lentă fiind reacția Volmer (Hg, Pb, Cd).

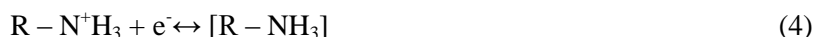
Metalele nobile, cum sunt platina, aurul sau argintul au fost utilizate la scară largă ca și substraturi pentru electrozi. Electrozii confecționați din metale nobile pot oferi o cinetică de transfer de electroni favorabilă. Datorită suprapotențialului scăzut al hidrogenului, intervalul de potențial catodic al acestor electrozi este limitat. Cu toate acestea, formarea oxizilor superficiali la suprafața electrodului, sau a straturilor de hidrogen adsorbit poate afecta puternic cinetica reacției de electrod [6].

Reacția de electrod poate fi influențată și prin utilizarea unor compuși cu efect catalitic care se găsesc în soluția de electrolit. O metodă de intensificare a reacției catodice de degajare a hidrogenului este cataliza cu vectori de protoni, metodă descoperită de Frumkin care a observat că în prezența aminelor, curbele polarografice sunt depolarizate [7]. Frumkin a fost primul care a furnizat o evidență strictă, referitoare la viteza finită a transferului de electroni. De atunci, cinetica transferului de sarcină a devenit importantă și a suferit o dezvoltare rapidă în domeniul electrochimiei [8]. Frumkin a explicat modul în care aminele protonate participă direct la reacția catodică, procesul de transfer de sarcină fiind reversibil [7].

Conform interpretărilor date de Frumkin în mediul puternic acid, bazele organice sunt protonate [8]:



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



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

Trebuie remarcat faptul că baza protonată, intermediarul de reacție și baza organică se găsesc temporar în stare adsorbită, la interfața metal-soluție, procesul decurgând printr-un mecanism de adsorbție – desorbție. Catalizatorul se comportă astfel ca un vector de protoni, aceștia fiind transportați din masa soluției în dublul strat electric de la interfață, mai exact în stratul Helmholtz interior. Pentru ca o specie chimică să îndeplinească un astfel de rol este necesar ca aceasta să posede în stratul de valență o pereche de electroni neparticipantă la care să se atașeze protonul provenit de la sursa din soluție [10,11].

Metodele de caracterizare și analiză utilizate în partea experimentală a acestei teze sunt clasificate în funcție de scopul urmărit și etapa când au fost utilizate. S-au utilizat următoarele tehnici electrochimice: voltametrie ciclică și liniară, voltametrie de undă pătratică, spectroscopie de impedanță electrochimică. Pentru elucidarea mecanismelor proceselor care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit în timpul degajării hidrogenului au fost determinați parametrii cinetici $1-\alpha$ și i_0 , folosind metoda dreptei Tafel și a fost calculată energia de activare a procesului catodic.

Determinările electrochimice au fost efectuate folosind un potențiostat-galvanostat PAR 2273, echipat cu modul pentru spectroscopie de impedanță electrochimică, utilizând programul PowerSuite. Electrozii de lucru utilizați la determinări au fost din platină și din aur cu suprafața activă de $0,02 \text{ cm}^2$.

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

Modelarea moleculară a fost efectuată pentru determinarea momentelor dipol și energiei orbitalilor de frontieră (HOMO - cel mai ocupat orbital molecular, LUMO - cel mai puțin ocupat orbital molecular) pentru protonare. Astfel pe baza densității funcționale s-a utilizat pachetul GAUSSIAN09 folosind varianta B3LYP/6-311 + G metoda (d, p) [13]. Parametrii moleculari van der Waals (volum, suprafața) au fost calculați [14].

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

Definim ca **vector de protoni** compușii organici sau anorganici capabili să accepte în molecula lor protoni (H^+) pe care să îi transporte prin masa electrolitului sub influența câmpului electric spre electrod și

ulterior să se descarce la interfața metal/electrolit, cedând protonul care va participa la reacția catodică. Specia chimică deprotonată rezultată va difuza în soluția de electrolit, unde va fi reprotonată, participând astfel la un ciclu reversibil de reacții de protonare/deprotonare.

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

Compușii organici utilizați ca vectori de protoni în studiile experimentale sunt insolubili sau foarte puțin solubili în apă. În soluții apoase acide, protonarea moleculelor acestor amine are ca efect creșterea solubilității, funcție de natura fiecărei amine.

Aminele în soluție apoasă acidă sunt protonate formându-se ioni de amoniu, care difuzează la suprafața catodului și se orientează preferențial cu gruparea $^+\text{NH}_3$ spre metal. Astfel, în dublul strat electric de la interfața metal/soluție de electrolit, crește practic concentrația protonilor.

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

Valorile experimentale obținute pentru potențialul reversibil sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile potențialul reversibil obținute experimental.

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

Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de platină

Mecanismul reacției de degajare a hidrogenului în prezența catalizatorilor de tip vectori de protoni a fost explicat de Frumkin [8]. Baza organică protonată participă direct la reacția de degajare a hidrogenului, procesul de transfer de electroni fiind reversibil.



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



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

Activitatea catalitică a aminelor studiate în reacția catodică de degajare a hidrogenului este reflectată sugestiv de curbele de polarizare liniare trasate pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferite concentrații ale compușilor studiați [15].

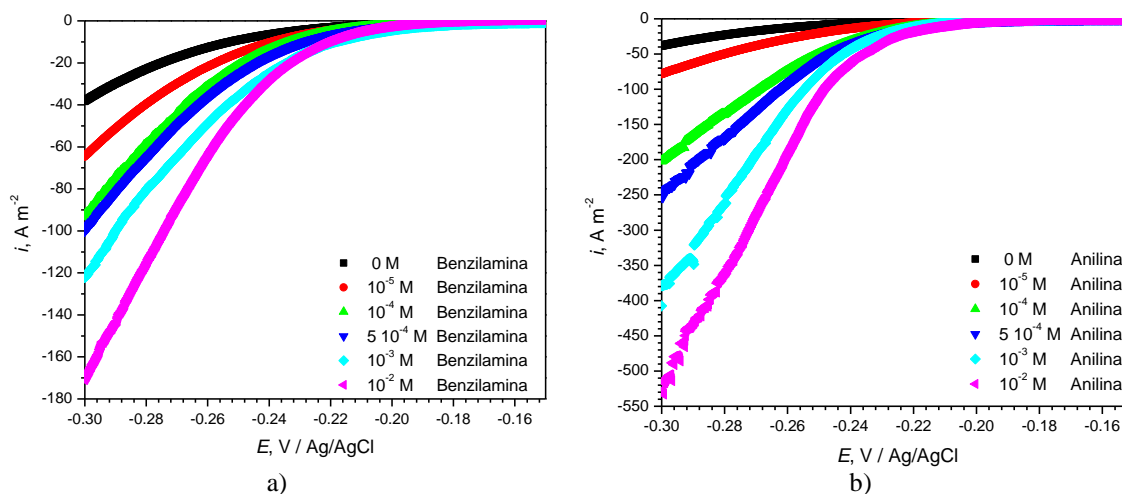


Fig.1. Voltamograme liniare pe electrod de Pt în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu o viteză de scanare de 5 mV s^{-1} la diferite concentrații ale: benzilaminei (a), respectiv anilinei (b)

Pentru a asigura condiții cvasi-staționare, voltamogramele liniare au fost trasate la viteză de scanare redusă. În figura 1a sunt prezentate curbele de polarizare trasate în soluție de acid sulfuric cu și fără adaos de benzilamină, la temperatura de 298 K. Experimentele au fost efectuate pornind de la soluția fără adaos, în ordinea crescătoare a concentrației de compus organic în vederea evitării contaminării cu amină în exces.

Rezultatele experimentale obținute corelate cu datele existente în literatura de specialitate referitoare la comportarea electrochimică a benzilaminei în soluție de H_2SO_4 arată că aceasta nu este electroactivă în domeniul catodic pe platină în soluție de acid sulfuric [9]. Prin urmare, curbele catodice obținute corespund procesului de degajare a hidrogenului.

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

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

Comparând voltamogramele din figurile 1a și 1b se poate constata faptul că efectul catalitic al celor două amine este comparabil doar la concentrații reduse ale aminelor.

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

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

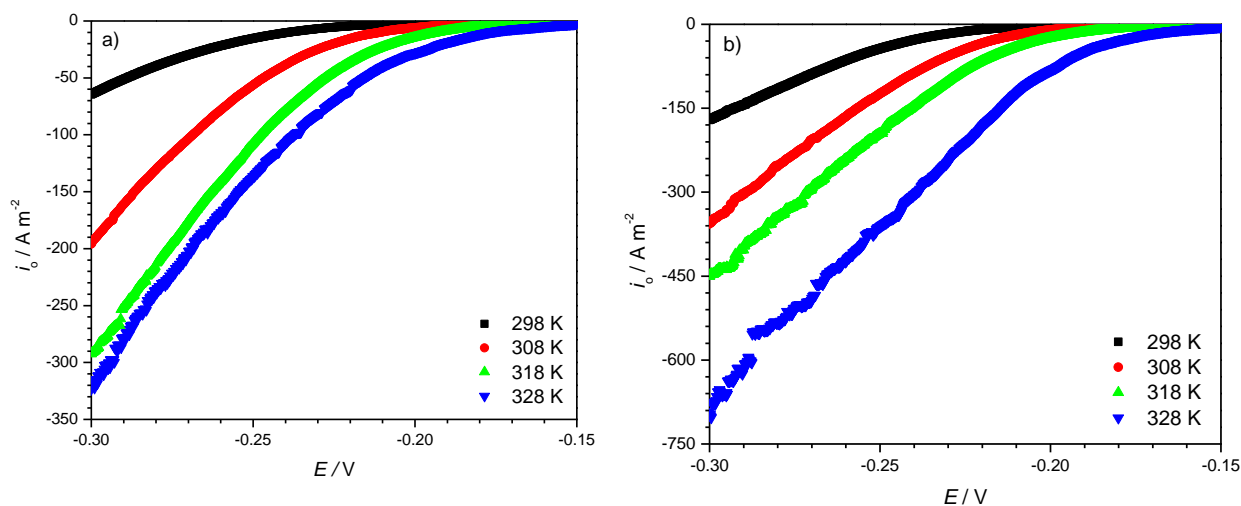


Fig. 2. Voltamograme liniare trasate pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu diferite concentrații de benzilamină: 10^{-5} (a) și de 10^{-2} (b) mol L^{-1} , viteză de scanare de 5 mV s^{-1} .

Prelucrarea voltamogramelor catodice liniare cu ajutorul metodei drepte Tafel pe domeniul de suprapotențial cuprins între -50 și -150 mV , a fost necesară pentru determinarea parametrilor cinetici corespunzători procesului de degajare a hidrogenului pe platină, din aceste soluții de electroliti.

Rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figurile 3a și 3b, pentru cele două concentrații ale benzilaminei (minimă și maximă) propuse în aceste studii. În tabelul 2 sunt redată valorile parametrilor cinetici calculați pe baza acestor determinări.

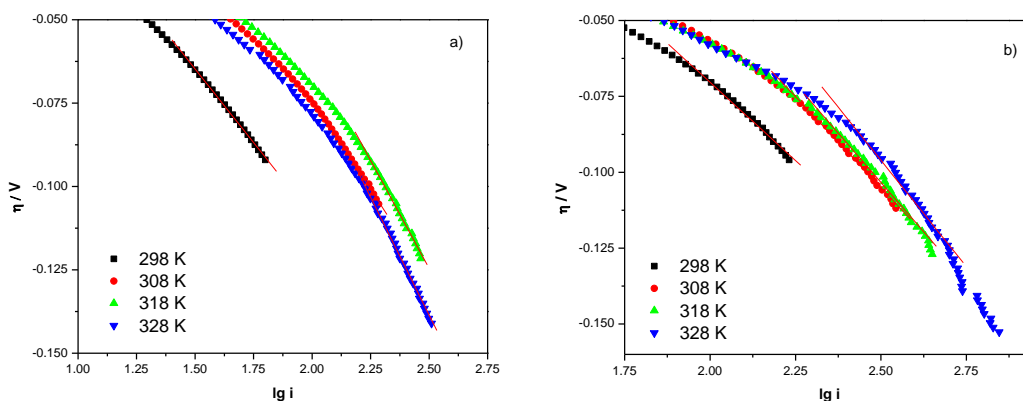


Fig. 3. Dreptele Tafel obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină, în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos benzilamină $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a) și de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (b)

Tabelul 2. Parametri cinetici caracteristici procesului de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, cu adaos de benzilamină, obținuți prin metoda pantei Tafel.

c , [mol L^{-1}]	T , [K]	b , [mV dec^{-1}]	$1-\alpha$	i_0 [A m^{-2}]
10^{-5}	298	88	0.66	5.75
	308	109	0.54	21.88
	318	129	0.46	32.36
	328	141	0.45	34.67
10^{-2}	298	103	0.57	22.91
	308	119	0.49	41.69
	318	129	0.45	51.29
	328	140	0.42	66.07

Pe baza datelor prezentate în tabelul 2 se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii, coeficientul de transfer în sens catodic, $1-\alpha$ scade, în timp ce curentul de schimb i_0 înregistrează o creștere semnificativă [15].

Energia de activare pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului în soluție de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pe electrod de platină, cu adaosuri organice de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ și $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ s-a calculat pe baza diagramelor Arrhenius utilizând dependența liniară $\log|i_0| = f(T^{-1})$, conform relației (8).

$$E_a = -2.303 R \frac{\partial(\lg i_0)}{\partial(T^{-1})} \quad (8)$$

În figura 4, sunt prezentate diagramele Arrhenius obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de platină în soluția de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, în absența și în prezența benzilaminei la diferite concentrații, utilizată ca vector de hidrogen.

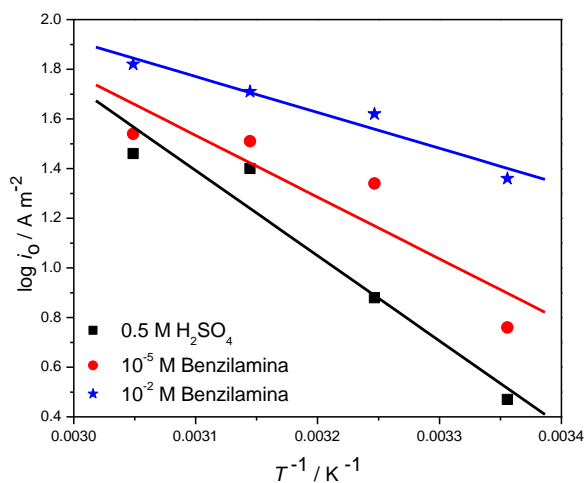


Fig. 4. Diagramele Arrhenius caracteristice reacției catodice de degajare a hidrogenului.

Se constată că la introducerea benzilamnei în soluția de H_2SO_4 , valoarea energiei de activare scade de la $65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (în cazul utilizării soluției de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), la $47,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru soluția cu adaos de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv la $27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, pentru soluția cu un adaos de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină, ca vector de hidrogen. Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică înregistrate atât în absența vectorilor de hidrogen, cât și în prezența acestora, au arătat că reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de platină are loc conform unui mecanism dependent de valoarea potențialului de electrod [15].

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

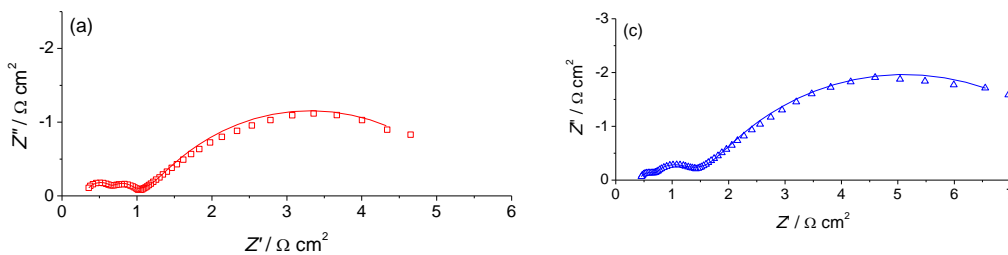


Fig.5. Diagramele Nyquist trasate în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, la $\eta = -25 \text{ mV}$, cu $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină (a) și anilină (c).

Diagramele Bode, care redau reprezentarea grafică a unghiului de fază în funcție de frecvență, este mult mai sensibilă la detecția constantei de timp decât reprezentarea planelor complexe. Figura 6 prezintă diagramele Bode pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului la diferite suprapotențiale pe electrod de platină în soluție de acid sulfuric cu și fără adaos de benzilamină și anilină, la concentrația minimă a vectorilor de hidrogen adăugate în soluția de acid sulfuric. Cele trei maxime de pe diagramă reprezintă constantele de timp de relaxare. Constanta de timp întâlnită la frecvența mare corespunde încărcării/descărcării dublului strat electric, cea de la frecvențe constante corespunde absorbției/desorbției iar cea de la frecvențe mici adsorbției/desorbției hidrogenului la interfață [15].

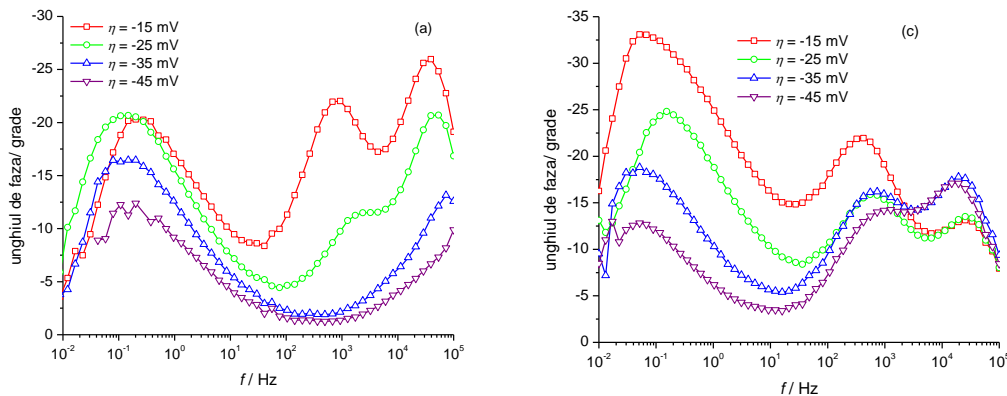


Fig. 6. Diagramele Bode pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului la diferite valori ale suprapotențialului în H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cu adaos de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ benzilamină (a) și anilină (c).

Efectul catalitic al vectorilor de protoni pe electrod de aur

Rezultatele preliminare au arătat că o serie de amine protonate, cum sunt metilamina, anilina, N-metilanelina, 3-cloroanilina, 4-cloroanilina, 2-bifenilamina, 1-fenil-etilamina, precum și sulfatul de amoniu, au efect catalitic în HER pe electrod de aur. Din multitudinea compușilor organici care pot funcționa ca vectori de protoni cu rol de cataliză pentru procesul de degajare a hidrogenului, s-au ales metilamina, 4-cloroanilina și

anilina. Curbele de polarizare liniare obținute sunt prezentate grafic în figura 7, în domeniul de potențial cuprins între -0,15 și -0,6 V. Alegerea celor 7 amine ca vectori de protoni pentru procesul de degajare catodică a hidrogenului se justifică prin efectul depolarizant semnificativ observat pe voltamogramele liniare în determinările preliminare. Concentrația aminelor în electrolitul acid a fost de 10^{-3} mol L⁻¹, concentrația maximă utilizată în studiile individuale pe fiecare compus organic [16].

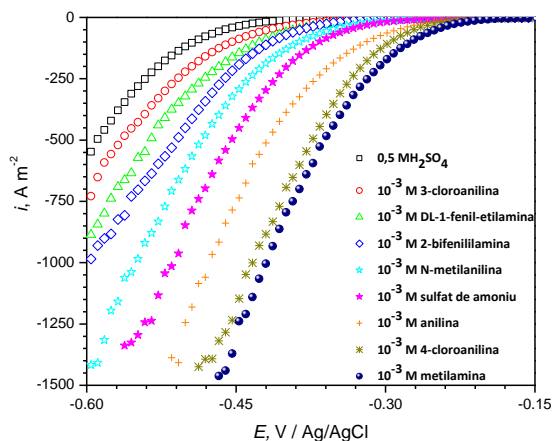


Fig.7. Voltamograme liniare trasate pe electrod de aur lucios, în soluție H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, la 298 K și soluții cu adaos de amine și sulfat de amoniu (10^{-3} mol L⁻¹), viteza de polarizare 10 mV s⁻¹.

Din analiza voltamogramelor liniare se observă că micșorarea suprapotențialului de degajare a hidrogenului la adăugarea aminelor, la o concentrație de 10^{-3} mol L⁻¹ în soluție H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, la 298 K, este semnificativ, ajungând la 0,23 V, 0,22 V și 0,17 V, în cazul metilaminei, a 4-chloroanilinei, respectiv anilinei, la o densitate de curent de 500 A m⁻². Diferențele structurale între cele trei amine sunt suficient de mari pentru a putea fi făcute corelații între proprietățile catalitice și parametrii moleculari [16-20].

În vederea determinării parametrilor cinetici care caracterizează reacția catodică de degajare a hidrogenului, pe baza curbelor de polarizare înregistrate, au fost trasate dreptele Tafel, în prezența și în absența aminelor alese, la diferite temperaturi, pentru a permite, evaluarea curenților de schimb i_0 și calcularea coeficienților de transfer în sens catodic $1 - \alpha$ și a energiei de activare E_a . Din reprezentările grafice s-au calculat parametri cinetici ai reacției de degajare a hidrogenului în electroliții utilizați. Coeficienții de transfer $1 - \alpha$ au fost determinați din expresia pantei b pe baza relației Butler-Volmer, particularizată pentru domeniul suprapotențialelor mari. Curentul de schimb i_0 a fost evaluat din intersecția pantei Tafel cu abscisa ($\lg |i_0|$). Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Parametri cinetici caracteristici reacției de degajare a hidrogenului

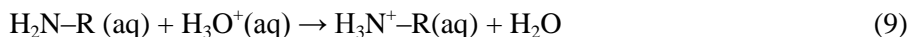
c [mol L ⁻¹]	T [K]	$-b$ [mV dec ⁻¹]			$1 - \alpha$			i_0 [A m ⁻²]		
		AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺
0	298		114		0,52			0,29		
	308		121		0,51			1,75		
	318		130		0,49			7,63		
	328		141		0,46			17,97		
10^{-6}	298	123	135	141	0,48	0,44	0,42	1,71	5,27	10,84
	308	130	150	151	0,47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

Din datele prezentate în tabelul 3, rezultă că, în general, coeficientul de transfer în sens catodic $1-\alpha$ scade la adăugarea aminelor în soluție, în special la temperaturi reduse. Diferența valorilor $1-\alpha$ obținute în prezența aminelor față de cele obținute în soluția de acid sulfuric scade în seria $MAH^+ > AH^+ > CIAH^+$, adică în sensul în care crește dipolul momentului molecular al aminelor protonate. Pentru a explica acest fenomen este necesar să luăm în considerare faptul că parametrul cinetic $1-\alpha$ reprezintă o măsură a coordonatelor complexului activat în câmpul electric de la interfața metal – soluție de electrolit. Cu cât $1-\alpha$ este mai mare, cu atât planul de reacție este mai apropiat de suprafața metalului. Deplasarea pronunțată a valorii $1-\alpha$ spre valori mai mici se poate datora faptului că în reacția de transfer de electroni participă particule mai mari decât ionii de hidroniu, cum sunt ionii de arilamoniu sau alchilamoniu, care nu se pot apropia atât de mult de suprafața metalului din motive sterice.

În câmpul electric de la interfața metal – soluție de electrolit, moleculele dipol ale aminelor protonate adoptă o orientare preferențială cu polul pozitiv al dipolului spre metal. Cu cât dipolul momentului este mai mare, cu atât și planul apropierei maxime a aminelor protonate este deplasat spre suprafața metalului. Prin urmare, la temperaturi apropiate de temperatura camerei, pe lângă reacția de descărcare a ionilor de hidroniu, este posibilă desfășurarea în paralel a reacției de descărcare a ionilor de amoniu. La creșterea temperaturii, viteza reacției de hidroliză a ionilor de hidroniu crește (se mărește viteza procesului global: difuzia aminei protonate, hidroliză, difuzia aminei neutre în soluție și reprotonare), astfel încât ponderea reacției de descărcare catodică a acestora începe să scadă [16-20].

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

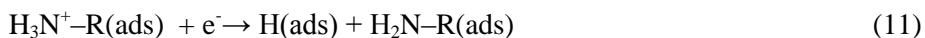
Pe baza rezultatelor obținute, se poate prezenta detaliat un mecanism de reacție derivat de la cel propus de Stackelberg și colaboratorii [10-12], după cum urmează:



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



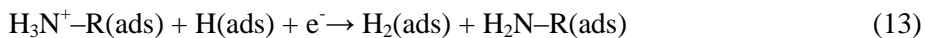
Datorită faptului că energia legăturii H-N din ionii de amoniu este mai mică decât cea a legăturii H-O din ionul de hidroniu, se poate aprecia că, la densități de curent reduse, la care suprapotențialul de degajare a hidrogenului nu are o valoare mare, procesul de transfer de sarcină se desfășoară conform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



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



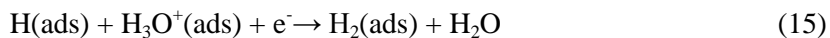
sau electrochimic (etapa Heyrovsky):



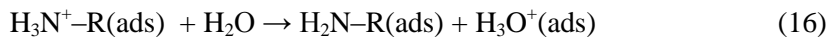
La densități de curent mari, devine posibilă și descărcarea ionilor de hidroniu:



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



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



Această reacție are rolul de a menține concentrația ionilor de hidroniu la valori ridicate. Amina neutră formată difuzează în masa soluției unde este reprotonată conform reacției 9 [16-20].

Efectul catalitic al aminelor depinde de caracteristicile moleculare ale acestora. Parametrii moleculari care determină caracterul de vectori de protoni al aminelor sunt momentul dipol și suprafața de acoperire. În tabelul 4 sunt prezentate valorile câtorva parametrii moleculari. Luând în considerare faptul că moleculele sunt orientate preferențial cu dipolul momentului normal la suprafața metalului, ultimul parametru poate fi asimilat cu

aria secțiunii maxime moleculare perpendiculară pe dipol moment. Orientarea momentului dipol în molecula de amină este prezentată în tabelul 4:

Tabelul 4. Parametrii moleculari ai aminelor protonate

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

Pe baza datelor prezentate în tabelul 4 se poate aprecia că suprafața de acoperire a MAH⁺ (21.5 Å²) este mai mică decât cea a AH⁺ (30.9 Å²) sau CIAH⁺ (30.9 Å²), și prin urmare un număr mai mare de molecule de MAH⁺ poate fi adsorbit pe suprafața catodului, lucru care asigură o concentrație mai mare de ioni de hidroniu la interfață și de asemenea un curent de schimb mai mare [16-20].

Contribuțiile originale se referă la:

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

BIBLIOGRAFIE

- [1] http://Energy_development#mediaviewer/File:World_total_primary_energy_production_chart_only.png.
- [2] <http://energy.gov/articles/us-energy-production-through-years>.
- [3] M. Fichter, Hydrogen Technology, Chapter 18, Scientific Scope, (2009).
- [4] L. I. Antropov, Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow, (1970).
- [5] G. E. Badea, I. Maior, A. Cojocaru, I. Corbu, Revue Roumaine de Chimie, 52, (2007), 1123–1130.
- [6] T. Abe, F. Taguchi, S. Tokita, M. Kaneko, J. Mol. Cat. A: Chem, 126, (1997), L89-92.
- [7] B.E. Conway, B.V. Tilak et. al, Adv. Catal., 38, (1992), 1-147.
- [8] A.N. Frumkin, Electrochimica Acta, 48, (2002), 181-190.
- [9] C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Medeleanu, Int. J. Hydrogen Energy, 36, (2011), 6994-7001.
- [10] M. Stackelberg, Z. Fassbender, Elektrochem., 62, (1958), 834.
- [11] M. Stackelberg, W. Hans, W. Jensk, Elektrochem., 62, (1958), 839.
- [12] S.G. Mairanovskii, Russ. Chem. Rev., 33, (1964), 38.
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al, Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc, Wallingford CT, (2010).
- [14] D. Ciubotariu, M. Medeleanu, I. Iorga, et al, Chem Bull Tech Univ Timișoara, 38 (1993) 83.
- [15] R. Crețu, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, International Journal of Hydrogen Energy, 38, (2013), 11685-11694.
- [16] R. Crețu, A. Kellenberger, M. Medeleanu, N. Vaszilcsin, Int. J. of Electrochemical Science, 9, (2014), 4465-4477.
- [17] R. Crețu, C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, Third Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Bucuresti, Romania, 2012.
- [18] R. Crețu, C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, International Conference Environmental Research and Technology, ECOIMPULS, Timisoara, Romania, 2012.
- [19] R. Crețu, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Ljubliana, Slovenia, 2013.
- [20] R. Crețu, A. Kellenberger, M. Medeleanu, N. Vaszilcsin, The seventh edition of the symposium - New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, Timisoara, Romania 2014.