

Investește în oameni !

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

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”

Proiect: „Studii doctorale: prin știință spre societate”

Cod contract: **POSDRU/6/1.5/S/3/2008**

**Universitatea”Babeș-Bolyai” Cluj Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

Electrosinteza apei oxigenate pe materiale catodice activate prin tehnici electrochimice

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof. univ. dr. ing. Petru ILEA

Doctorand

Codruța Aurelia VLAIC

Cluj Napoca
2012



UNIUNEA
EUROPEANĂ



GUVERNUL
ROMÂNIEI
MINISTERUL
MUNCII,
FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI
SOCIALE
ANPOSDRU



Fondul
Social
European
POSDRU
2007-2013



Instrumente
Structurale
2007-2013



OIFOSDRU



UNIVERSITATEA
BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Cuprinsul tezei de doctorat

INTRODUCERE	1
Partea I	
STUDIUL DE LITERATURĂ	
1. IMPORTANȚA APEI OXIGENATE SI METODE GENERALE DE SINTEZĂ	3
1.1. Apa oxigenată – agent de depoluare	3
1.2. Metode de sinteză a apei oxigenate	4
2. ELECTROSINTEZA APEI OXIGENATE PRIN REDUCEREA CATODICĂ A OXIGENULUI	9
2.1. Materiale de electrod	9
2.1.1. Electrozi pe bază de carbon și carbon modificat	9
2.1.1.1. <i>Electrozi pe bază de carbon modificali cu chinone</i>	10
2.1.1.2. <i>Electrozi pe bază de carbon modificali cu polimeri conductori</i>	15
2.1.1.3. <i>Electrozi pe bază de carbon modificali cu complecși ai metalelor cu macrocicluri organice</i>	17
2.1.1.4. <i>Electrozi pe bază de carbon modificali și supuși ultrasonării</i>	18
2.1.2. Alte tipuri de materiale de electrod	19
2.2. Reducerea electrocatalitic mediată a oxigenului	22
2.3. Aplicațiile apei oxigenate electrogenerate	22
2.3.1. Procese avansate de oxidare (Fenton, electro-Fenton, foto/UV electro Fenton)	23
2.3.2. Aplicațiile apei oxigenate electrogenerate în sinteze organice	24
2.4. Creșterea eficienței electrosintezei apei oxigenate	27
2.5. Concluziile studiului de literatură privind electro-sinteza apei oxigenate	29
Anexa I	32
Partea a II-a	
CONTRIBUȚII PERSONALE	
3. METODE DE INVESTIGARE, APARATURĂ ȘI REACTIVI	38
3.1. Metodele electrochimice de investigare	38

3.1.1. Voltmetria	38
3.1.2. Voltmetria hidrodinamică	39
3.2. Aparatura utilizată	42
3.3. Echipamentul software utilizat	44
3.4. Reactivi	45
4. ELECTROACTIVAREA POTENȚIOSTATICĂ A GRAFITULUI	46
4.1. Teste de voltametrie hidrodinamică ciclică	46
4.1.1. Optimizarea potențialelor de anodizare a grafitului	48
4.1.2. Optimizarea potențialelor de reducere parțială	52
4.2. Teste multi-impuls cu semnal rectangular	53
4.2.1. Optimizarea parametrilor pentru etapa de anodizare	54
4.2.2. Optimizarea parametrilor pentru etapa de reducere parțială	56
4.3. Teste cu semnal multi-impuls sub formă de rampe și paliere	60
4.3.1. Rampe parcurse cu viteze mici de baleiaj	61
4.3.2. Rampe parcurse cu viteze mari de baleiaj	66
4.3.3. Alte încercări cu semnale formate din rampe și paliere	71
4.3.3.1. <i>Creșterea duratei pentru diferite etape</i>	71
4.3.3.2. <i>Utilizarea de viteze mici de baleiaj în diferite etape</i>	74
4.4. Concluzii privind electroactivarea potențiostatică	76
5. ELECTROACTIVAREA GALVANOSTATICĂ A GRAFITULUI	78
5.1. Experimente cu inversarea simetrică a curenților impuși	80
5.2. Teste bazate pe utilizarea de profile rectangulare asimetrice de curent	84
5.2.1. Optimizarea parametrilor etapelor de electroactivare galvanostatică	84
5.2.2. Optimizarea duratei etapei de producție	85
5.3. Electroactivarea galvanostatică autoadaptativă a grafitului	87
5.4. Optimizarea electrosintezei de apă oxigenată prin electroactivarea galvanostatică autoadaptativă a electrodului din grafit	92
5.5. Concluzii privind electroactivarea galvanostatică	94
6. SCHEMA TEHNOLOGICĂ A UNEI INSTALAȚII PILOT DE EAO BAZATĂ PE CERCETAREA DE LABORATOR	98
7. CONCLUZII GENERALE	101
Bibliografie	105

Cuvinte cheie: electrosinteză de apă oxigenată, electroactivarea grafitului, electrod disc inel wall-jet, tehnică autoadaptativă.

Abrevieri

I_d	curent (aplicat/înregistrat)pe electrodul disc
I_r	curent (aplicat/înregistrat)pe electrodul inel
EAO	electrosinteza apei oxigenate
rrO	reacția de reducere oxigenului
WJRDE	wall-jet ring-disk electrod (electrod disc inel wall-jet)
VOC	voltametrie ciclică
VH	voltametrie hidrodinamică
CSD	capacitatea stratului dublu electric
A	anodizare
RP	reducere parțială
P	producție
ε_d	potențialul pe electrodul disc

Introducere

Intensificarea activităților industriale a avut ca rezultat poluări severe ale mediului înconjurător cu consecințe dramatice asupra atmosferei, apelor și solului. În consecință, se constată o creștere continuă a interesului științific pentru dezvoltarea unor cercetări care să ofere soluții inovatoare de îndepărtare a poluanților [1].

O alternativă pentru tratarea apelor uzate ar putea fi aplicarea tehnologiilor electrochimice, care au drept avantaje versatilitatea, compatibilitatea cu mediul înconjurător și eficiența din punctul de vedere al costului [1]. Prin intermediul acestora este posibilă distrugerea sau modificarea unor compuși organici refractari precum și micșorarea toxicității și îndepărtarea unor pigmenți sau coloranți, prin oxidări parțiale ale compușilor organici [2].

În acest scop se poate apela la electrogenerarea agentului chimic oxidant (clorul, hipocloritul sau apa oxigenată) care să reacționeze cu poluanții [2]. Dintre acești agenți oxidanți apa oxigenată are proprietatea unică de a nu contribui ea însăși la poluare, dat fiind faptul că prin descompunere eliberează doar oxigen și apă ca produși secundari și nu duce la generarea de alte substanțe poluante sau incompatibile cu mediul înconjurător [3]. Multiplele sale aplicații includ folosirea sa: în cadrul așa numitei „chimii organice verzi” pentru oxidări înalt selective, epoxidări; la înălbirea celulozei și hârtiei și în aproape toate domeniile industriale, cu precădere în industria chimică și protecția mediului [4-43].

Partea I - Studiu de literatură

Datorită numeroaselor sale întrebuințări, există un interes sporit pentru obținerea apei oxigenate prin electrosinteză ca alternativă la modalitatea aproape exclusivă de obținere actuală, prin așa numitul proces antrachinonic. Acest proces necesită un important consum energetic și generează deșeuri. Obținerea apei oxigenate prin reducerea catodică a oxigenului întâmpină numeroase dificultăți precum: solubilitatea scăzută a oxigenului, reducerea ulterioară a apei oxigenate formate și viteza scăzută de reacție.

În ceea ce privește posibilitatea creșterii vitezei de reacție și a selectivității în obținerea apei oxigenate, prin stoparea reducerii ulterioare, un rol important revine sistemului electrocatalitic, alcătuit din materialul electrodic și electrolit.

Materialul electrodic influențează în mod semnificativ procesul. Există de asemenea o diversitate de metode de creștere a performanțelor electrocatalitice a materialelor de electrod prin modificarea acestora.

Deși nu există în momentul de față un mecanism general acceptat al reacțiilor care au loc la reducerea oxigenului [44-46], este acceptat că aceasta decurge fie prin reducerea directă cu 4 electroni, fie implicând procesul de reducere bielectronică prin care rezultă apă oxigenată.

Dintre materialele electrodice (catodice) se evidențiază grafitul [47] datorită proprietăților native speciale care îl recomandă pentru sinteza apei oxigenate. Proprietățile native, care fac din grafit un material electrodic eficient în reducerea bielectronică a oxigenului, se referă la prezența unor grupe funcționale pe suprafața acestuia.

Marea majoritate a cercetătorilor [48-64] sunt de acord că rolul cel mai important în reducerea oxigenului la apă oxigenată revine funcțiunilor de tip chinonă prezente pe suprafața electrozilor din grafit. Din acest motiv, încercarea de modificare a electrozilor din carbon cu chinone este un procedeu destul de folosit în prezent în scopul creșterii vitezei reducerii bielectronice a oxigenului, cele mai bune rezultate obținându-se în urma modificării cu fenantrenchinone [65-69].

Polimerii conductori [70,71] pot servi drept suport pentru electrocatalizori aplicați pe carbon, realizându-se o dispersie foarte eficientă a electrocatalizorului propriu zis.

Referitor la alte materiale electrodice pe care oxigenul se poate reduce la apă oxigenată, o importanță deosebită revine electrozilor din aur pe care reducerea la apă oxigenată este destul de selectivă. S-a mai evidențiat importanța folosirii ultrasunetelor, care se pare că ar îmbunătăți randamentul procesului de electrosinteză [40-43].

Data fiind complexitatea proceselor implicate în reacția de reducere a oxigenului la apă oxigenată este de dorit ca studiile ulterioare să vizeze o mai bună înțelegere a interacțiunilor care au loc între oxigen și diferitele materiale electrodice, precum și cu mediile de reacție, în vederea optimizării acestora. O atenție deosebită ar trebui acordată studiului materialelor electrodice din carbon, simple sau modificate, deoarece carbonul, pe lângă avantajele deja menționate, este un material ieftin și ușor disponibil.

Partea a II-a - Contribuții personale

3. METODE DE INVESTIGARE, APARATURĂ ȘI REACTIVI

Metodele electrochimice de investigare utilizate au fost voltametria ciclică (VOC) și voltametria hidrodinamică (VH) pe electrodul disc-inel fix și fluid ejectat pe electrodul de lucru (wall-jet at ring-disk electrode (WJRDE)).

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unei celule electrochimice ce conține un sistem WJRDE cu 4 electrozi (v. **Figura 1**): electrodul disc este electrodul de lucru, concentric acestuia se situează electrodul inel, menținut la un potențial constant în timpul măsurătorii, contraelectrodul și electrodul de referință. Ansamblul disc-inel este fix, iar jetul de electrolit este introdus perpendicular și axial pe suprafața electrodului disc.

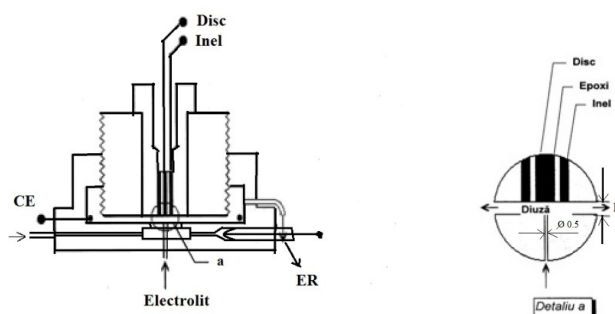


Figura 1. Schema celulei wall-jet echipată cu un electrod disc-inel

Polarizarea electrodului de lucru se realizează după un program prestabilit iar electrodul inel concentric electrodului de lucru este polarizat la un potențial constant astfel ales încât să permită decelarea speciei de interes generate pe disc. Cei patru electrozi sunt cuplați la un bipotențiostat care permite impunerea potențialelor / curenților și măsurarea curenților / potențialelor, independent, pe disc și pe inel.

4. ELECTROACTIVAREA POTENȚIOSTATICĂ A GRAFITULUI

Cercetările întreprinse au vizat obținerea unui electrod de grafit cu proprietăți electrocatalitice superioare pentru procesul de electrosinteză a apei oxigenate (EAO) prin reacția de reducere a oxigenului (rRO). Noul material electrodic s-a obținut în urma modificării pe cale electrochimică (electroactivare) a unui electrod de grafit pirolitic.

4.1. Teste de voltametrie hidrodinamică ciclică

Datele de literatură [60] indică faptul că o simplă anodizare a grafitului are ca rezultat electroactivarea acestuia, dar nu în sensul creșterii eficienței EAO. Rezultatul anodizării simple a grafitului este, în primă fază, creșterea cantității de apă oxigenată generată, dar și reducerea ulterioară a acesteia este rapidă probabil electrocatalizată de alți centri activi de pe suprafața electrodului

Primele teste care au fost efectuate, în legătură cu o posibilă electroactivare a grafitului cu scopul creșterii eficienței EAO, au constat în măsurători efectuate prin voltametrie hidrodinamică ciclică (VHC) între diferite limite de potențial anodic și catodic [72,73].

În timpul acestor încercări s-a observat că, dacă electrodul de grafit (disc) este oxidat inițial la valori pozitive de potențial și, ulterior, este redus la valori de potențial din domeniul catodic, se înregistrează o creștere importantă a valorii curentului pe electrodul înel atunci când electrodul disc este polarizat în zona de potențial, mai puțin negativ, la care are loc reducerea bielectronică a oxigenului. Acest fapt a fost explicat prin generarea, în domeniul anodic, a unor centri activi (funcțiuni sau radicali organici, cel mai probabil de tip chinonic) care, atunci când sunt supuși polarizării negative, trec într-o formă parțial redusă. Acești noi centri activi în forma lor parțial redusă sunt responsabili de creșterea eficienței EAO. Astfel, s-a observat că reducerea parțială a centrilor activi reprezintă o etapă cheie în procesul de electroactivare a grafitului, confirmat de faptul că acea creștere a curentului pe electrodul înel, menționată anterior, nu s-a observat doar la o simplă anodizare a grafitului.

Primele teste de voltametrie hidrodinamică ciclică au reprezentat un studiu fundamental în care s-au făcut aprecieri calitative. Deși rezultatele obținute au fost promițătoare, o astfel de modalitate de electroactivare este imposibil de transpus în variantă industrială, din cauza timpilor îndelungați pe care îi presupune baleiajul între valorile optime de potențial. Din acest motiv, în cadrul cercetărilor a apărut ideea de electroactivare printr-o tehnică nouă, de tip multi-impuls.

4.2. Teste multi-impuls cu semnal rectangular

Această tehnică constă [74, 75] în trecerea rapidă și bruscă de la o etapă la alta prin aplicarea, pe electrodul disc, a unui semnal programat sub formă de salturi de potențial, cu valori specifice pentru etapele de electroactivare și de electrosinteză a apei

oxigenate. În acest sens s-a dezvoltat o aplicație Labview cu ajutorul căreia pot fi aplicate pe electrodul disc secvențele de electroactivare dorite.

În **Figura 2** este prezentată o captură de ecran unde se pot vizualiza domeniile de variație a unor parametrii controlabili ai experimentului precum și graficele ce prezintă evoluția on-line a parametrilor studiați. Captura de ecran este realizată pentru cazul experimentelor de aplicare pe electrodul disc a secvențelor de electroactivare prin tehnica multi-impuls Creșterea eficienței EAO prin tehnica multi-impuls de electroactivare și electrosinteză a fost evidențiată prin aplicarea pe disc a unui semnal de potențiale de formă rectangulară. Acest semnal este constituit din trei trepte distincte de potențial, aplicate după cum urmează:

I. Etapa de anodizare - electrodul de grafit (disc) este polarizat la potențiale pozitive, un anumit interval de timp, pentru a se genera, pe suprafața sa, centri electroactivi în forma lor oxidată;

II. Etapa reducerii parțiale – în care are loc un salt de potențial la valori negative când, prin menținerea discului la aceste potențiale, are loc o reducere parțială a centrilor electroactivi generați în etapa anterioară;

III. Etapa de electrosinteză propriu-zisă a H_2O_2 – potențialul este schimbat și apoi menținut la valori mai puțin negative decât cele din etapa de reducere parțială a centrilor activi. În această etapă, pe baza curentului înregistrat pe inel se poate evalua efectul electroactivării pentru creșterea eficienței EAO.

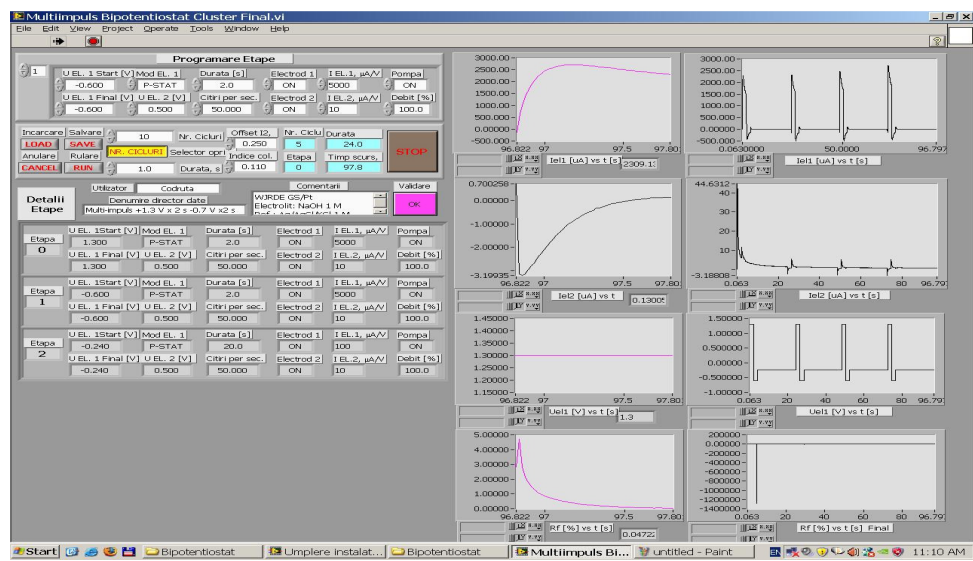


Figura 2. Captura de ecran pentru vizualizarea domeniilor de variație a unor parametrii experimentali și graficele evoluției lor în timp real.

Modalitatea de realizare practică a electroactivării a constat în experimente potențiostatice pentru optimizarea parametrilor fiecărei etape. Optimizarea valorii potențialului de anodizare este redată pentru trei valori diferite de potențial în **Figura 3**.

Pe baza curenților înregistrați pe electrodul inel pe parcursul acestor experimente s-a tras concluzia că stabilitatea centrilor activi generați este limitată, fiind necesară o reactivare periodică a suprafeței. Tehnica multi-impuls permite o astfel de reactivare periodică a suprafeței grafitului printr-o repetare, de o manieră programată, a celor trei etape, cu salturile de potențial aferente, descrise anterior.

În urma experimentelor de optimizare a parametrilor de electroactivare a electrocului de grafit prin tehnica multi-impuls rectangular potențiostatic s-a putut aprecia că acest tip de electroactivare conduce la creșterea eficienței EAO. Creșterea valorii potențialului de anodizare favorizează creșterea eficienței EAO, fără a se putea indica cu exactitate valoarea optimă în acest sens; iar o durată de circa 2 secunde pentru etapa de anodizare conduce la cele mai bune rezultate.

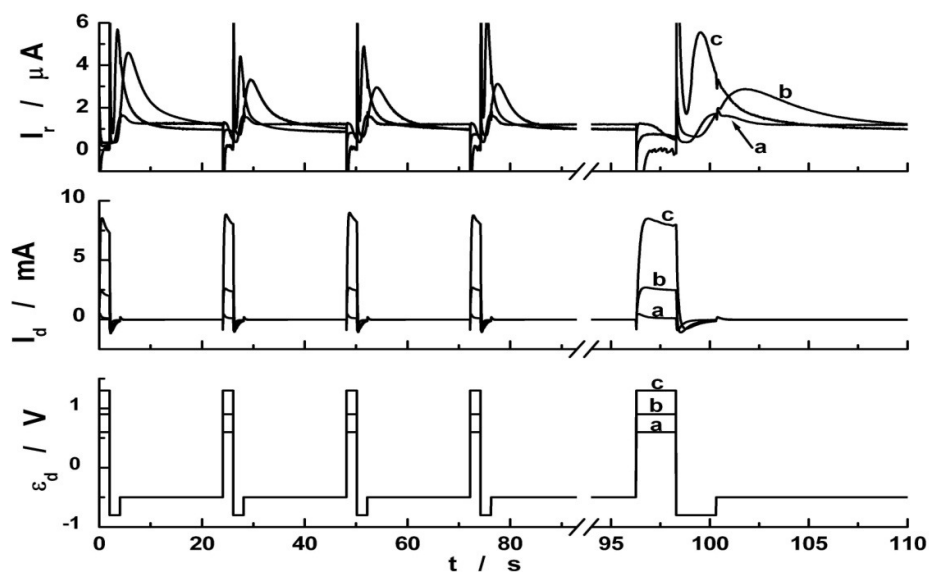


Figura 3. Evoluția în timp a potențialului (ϵ) aplicat pe electrocul disc și a curenților înregistrați pe disc (I_d) și, respectiv, pe inel (I_r), pe durata a 5 cicluri consecutive, pentru trei valori diferite de potențial (a) +0,6 V, (b) +1,0 V, (c) +1,3 V. Program utilizat: I: Anodizare timp de 2 s la + 0,6V, + 1,0 V sau + 1,3 V; II: Reducere parțială timp de 2 s la - 0,7 V; III. EAO timp de 20 s la - 0,26 V.

Negativarea potențialelor la care are loc reducerea parțială conduce la scăderea eficienței EAO, iar în condițiile unei durate impuse de 2 secunde pentru etapa de anodizare, durata etapei de reducere parțială optimă este tot de 2 secunde.

Curenții de amplitudini extreme care se înregistrează în etapele de electroactivare fac, însă, ca efectul pozitiv observat să fie mic, dacă luăm în considerare și consumul de energie pentru activare.

În contextul prezentat anterior, s-a încercat găsirea unor explicații pentru salturile enorme de curent înregistrate la comutarea potențialelor pe parcursul etapelor de electroactivare.

În **Tabelul 1** sunt trecute în revistă posibilele procese care contribuie la valoarea curentului înregistrat pe disc pentru fiecare din cele trei etape în parte.

Tabelul 1 Inventarul proceselor posibile care pot contribui la valoarea globală a curentului înregistrat pe electrodul disc în diferite etape.

Secvența	Proces	Ecuția	Efect ^a
Anodizare	$\text{grafit} \rightarrow \text{C}_{\text{ox}}^* + z^b \text{e}^-$	(1)	+
	$4 \text{HO}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	(2)	+
	$\text{C}_{\text{SD,P}} \rightarrow \text{C}_{\text{SD,A}} + z \text{e}^-$	(3)	-
	$\text{C}_{\text{red}}^* \rightarrow \text{C}_{\text{ox}}^* + n \text{e}^-$	(4)	-
	$\text{HO}_2^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	(5)	-
Reducere parțială	$\text{C}_{\text{ox}}^* + z \text{e}^- \rightarrow \text{C}_{\text{red}}^*$	(6)	+
	$\text{C}_{\text{SD,A}} + z \text{e}^- \rightarrow \text{C}_{\text{SD,RP}}$	(7)	-
	$\text{C}_{\text{red}}^* + z \text{e}^- \rightarrow \text{grafit}$	(8)	-
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{HO}^-$	(9)	-
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{HO}^-$	(10)	-
	$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$	(11)	-
Producție	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{HO}^-$	(12)	+
	$\text{C}_{\text{red}}^* + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{HO}^- + \text{C}_{\text{ox}}^*$	(13)	+
	$\text{C}_{\text{SD,RP}} \rightarrow \text{C}_{\text{SD,P}} + n \text{e}^-$	(14)	-

^a Efectul procesului asupra eficienței EAO: (+) pozitiv; (-) negativ

^b z reprezintă un număr nedefinit de electroni

În primul rând, din cauza formei rectangulare a semnalului de polarizare, valorile extrem de mari ale curentului de pe electrodul disc de la începutul fiecărei etape poate fi atribuit proceselor de încărcare / descărcare a stratului dublu electric, simbolizate prin ecuațiile 3, 7 și 14. O mare parte din cantitatea de curent înregistrată în timpul secvenței de anodizare poate fi asociată cu anodizarea grafitului, proces care necesită un consum ridicat de energie pentru a genera centrii activi în forma lor oxidată (C_{ox}^*), Ec. 1). În plus, la potențiale pozitive ridicate, reacția de evoluție a oxigenului (Ec. 2) are o contribuție semnificativă la curentul foarte mare observat. În paralel cu procesele favorabile, în timpul anodizării, centrii activi parțial reduși (C_{red}^*) pot fi oxidați (Ec. 4), pierzându-și capacitatea electrocatalitică și crescând de asemenea consumul de energie. Un alt proces defavorabil care poate avea loc în timpul anodizării este oxidarea apei oxigenate generate (Ec. 5), proces care descrește la rândul său eficiența electrosintezei de H_2O_2 .

În timpul etapei de reducere parțială, considerăm că procesul cel mai favorabil unei creșteri a eficienței EAO constă în reducerea parțială (Ec. 6) a centrilor activi generați în etapa de anodizare (C_{ox}^*). Acești noi centrii activi parțial reduși sunt capabili să catalizeze sinteza apei oxigenate (Ec. 12). Procesele defavorabile care pot avea loc în această etapă sunt: reducerea totală a centrilor activi parțial reduși (Ec. 8), reducerea totală a oxigenului (Ec. 9), reducerea ulterioară a H_2O_2 generate (Ec. 10) și evoluția hidrogenului la valori excesiv de negative ale potențialului pe disc (Ec. 11).

În timpul etapei de producție care se desfășoară la potențiale mai puțin negative decât reducerea parțială, cele mai importante procese sunt EAO (Ec. 12) și sinteza de apă oxigenată (Ec. 13) catalizate de centrii activi parțial reduși generați în timpul secvențelor anterioare (anodizare și reducere parțială), ambele procese având un efect pozitiv asupra creșterii eficienței EAO.

Având în vedere rezultatele promițătoare obținute, cercetările au continuat în încercarea de a reduce valorile de curent, extrem de mari, înregistrate pe electrodul disc în etapele de electroactivare. În acest sens, s-a încercat optimizarea formei semnalului aplicat pe electrodul disc prin eliminarea variațiilor extrem de bruște ale potențialului.

4.3. Teste cu semnal multi-impuls sub formă de rampe și paliere

În această nouă variantă de semnal de comandă [76,77], salturile de potențial dintre etapele de electroactivare (necesare pentru atingerea potențialelor de anodizare,

respectiv de reducere parțială), au fost înlocuite cu rampe liniare de trecere de la o etapa la alta și palier pentru etapa de EAO.

Prin utilizarea unor rampe de potențial, rezultate ca urmare a aplicării unor viteze mici de baleiaj (10 mV/s), s-a vizat, în principal, reducerea curenților mari înregistrați pe disc ca urmare a încărcării/descărcării stratului dublu electric.

Deși curenții sunt mai mici decât în cazul aplicării unui semnal rectangular noul tip de semnal cu rampe și paliere conduce, din păcate, la valori încă mari ale curenților înregistrați pe disc în etapele de electroactivare.

La fel ca și în cazul testelor de voltametrie hidrodinamică ciclică, durata mare a etapelor de electroactivare pentru viteze mici de baleiaj este puțin eficientă din punct de vedere energetic și imposibil de transpus la nivel industrial. O soluție în acest sens ar putea consta în utilizarea unor viteze mai mari de baleiaj pentru parcurgerea etapelor de electroactivare.

Așa cum se poate vedea din **Figura 4.**, în toate cazurile în care s-au folosit viteze mari de baleiaj, valorile curenților de pe disc au crescut constant de la ciclu la ciclu.

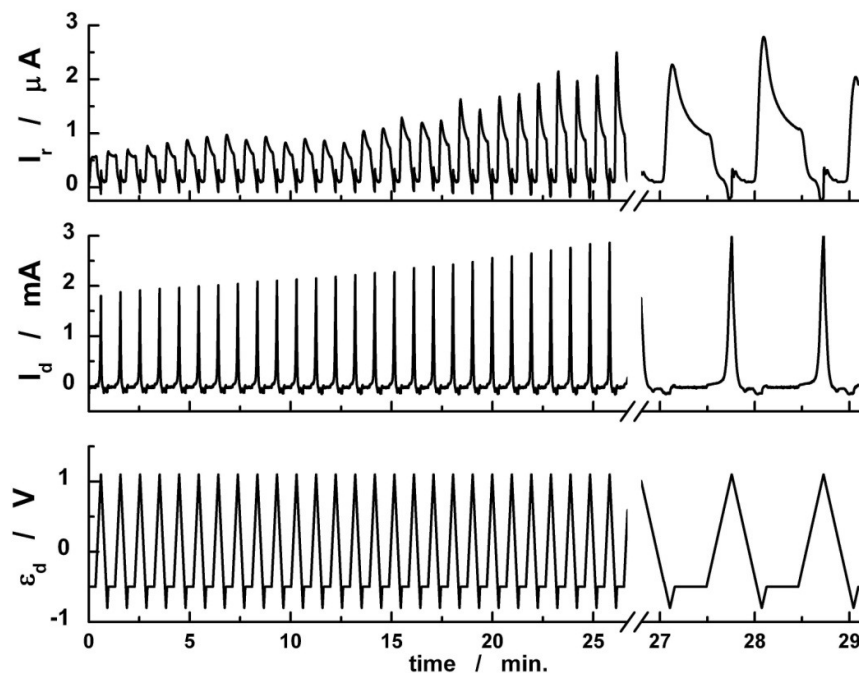


Figura 4. (A) Evoluția în timp a potențialului electrodic (ϵ_d), a curentului pe disc (I_d) și pe inel (I_r); (B) Evoluția, de la un ciclu la altul, a cantității totale de sarcină (pe întreg ciclul) înregistrate pe disc ($Q_{\text{disk total}}$) și a cantității de sarcină (pentru etapa de producție) înregistrate pe inel ($Q_{\text{ring Et0}}$). Structura unui ciclu: Et.0 (producție): 20 s la -0,5 V; Et.1; baleiaj -0,5 V la +1,1 V; Et.2; baleiaj +1,1 V la -0,8 V; Et.3; baleiaj -0,8 V la -0,5 V. Viteza de baleiaj: 100mV/s.

Curenții pe electrodul inel au o tendință crescătoare, fapt confirmat de valorile obținute la integrarea curenților de pe inel în etapa de producție a fiecărui ciclu. Conform acestor valori s-a stabilit că viteza de baleiaj de 100mV/s este cea mai eficientă dintre cele trei valori testate.

Din păcate, problema curenților mari de pe disc nu este rezolvată satisfăcător nici prin vitezele mari de baleiaj aplicate în timpul etapelor de electroactivare.

5. ELECTROACTIVAREA GALVANOSTATICĂ A GRAFITULUI

Având în vedere că rezultatele obținute la electroactivarea potențiostatică a grafitului, indiferent de modalitatea de electroactivare aplicată, determină un consum mare de energie s-a trecut la o nouă abordare care a constat în electroactivarea galvanostatică a grafitului [78].

5.1. Experimente cu inversarea simetrică a curenților impuși

Având în vedere că principala deficiență a electroactivării potențiostatice a unui electrod de grafit cu scopul de a crește eficiența EAO constă în consumul exagerat de energie electrică specific etapelor de electroactivare, s-a născut ideea de a inversa periodic polaritatea electrozilor. În acest mod, se poate spera că atunci când pe un electrod are loc procesul de anodizare, pe celălalt să se deruleze procesul de reducere parțială a centrilor activi generați, urmat de procesul efectiv de EAO. Ulterior, la inversarea sensului curentului impus printr-o pereche de electrozi simetrici, procesele ar urma să se deruleze în sens invers, asigurând reactivarea periodică a suprafețelor electrodice fără risipă de energie.

Pornind de la ideea menționată anterior, primele experimente derulate în regim galvanostatic au constat în baleiaje ciclice, între valori de curent simetrice, negative și pozitive, făcute cu scopul de a observa evoluția potențialelor pe electrodul disc și efectul acestui baleiaj asupra valorilor de curent înregistrate pe electrodul inel.

S-a observat că potențialele ce iau naștere la interfața electrodului disc de grafit au o evoluție lentă, în consecință, se poate încerca aplicarea unui profil de curent rectangular, fără a exista riscul apariției unor salturi bruște și extreme de potențial.

Pe parcursul următorului set de experimente profilul rectangular de curent aplicat electrodului disc a constat în salturi între valorile pozitive și negative ale

curenților testați și menținerea acestor valori pe parcursul a câte 60 de secunde la valoarea negativă, urmată de o menținere similară, tot de 60 de secunde, la valoarea pozitivă și simetrică de curent. Experimentele s-au extins pe durata a 30 de cicluri, fiind testate, din nou, mai multe perechi de curenți simetrici: $\pm 10 \mu\text{A}$; $\pm 13 \mu\text{A}$; $\pm 15 \mu\text{A}$; $\pm 17 \mu\text{A}$ și $\pm 20 \mu\text{A}$. Răspunsurile comparative privind variația valorilor de potențial pe disc, precum și evoluția curentului înregistrat pe electrodul inel ca urmare a aplicării semnalului rectangular sunt prezentate în **Figura 5**.

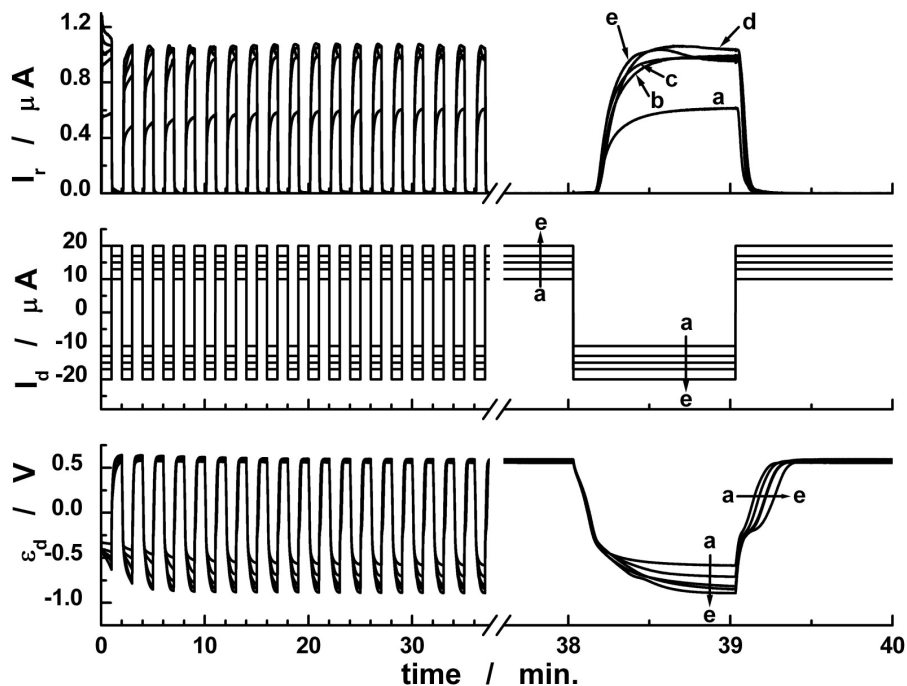


Figura 5. Evoluția în timp a potențialului pe disc (ϵ_d) și a curentului pe disc (I_d), respectiv pe inel (I_r), pentru impulsuri rectangulare de curenți aplicate pe disc între diferite valori simetrice, de curent: (a) $\pm 10 \mu\text{A}$, (b) $\pm 13 \mu\text{A}$, (c) $\pm 15 \mu\text{A}$ și (d) $\pm 17 \mu\text{A}$, (e) $\pm 20 \mu\text{A}$. Profilul de semnal: 60 s de reducere și 60 s anodizare, repetate de 30 de ori.

Scopul principal al cercetărilor bazate pe folosirea acestor tipuri de semnale simetrice (galvanostatic, triunghiular sau rectangular) a fost acela de a evalua posibilitatea de extindere a acestei aplicații la nivel industrial. Această aplicație ar presupune utilizarea unui reactor electrochimic bicompartimentat perfect simetric și injectarea, prin electrozii acestuia, de curenți constanți dar care își modifică periodic sensul (polaritatea). Rezultatele testelor în acest sens sunt promițătoare, cu mențiunea că este necesară rezolvarea unei probleme de ordin tehnic, prin care să fie posibilă eliminarea electrolitului din spațiul catodic înaintea inversării polarității electrozilor.

5.2. Teste bazate pe utilizarea de profile rectangulare asimetrice de curent

O alternativă la varianta tehnologică propusă anterior pentru EAO, bazată pe utilizarea unui reactor electrochimic bicompartimentat perfect simetric este reprezentată de exploatarea unui reactor electrochimic compartimentat, asimetric, în care catodul, confecționat din materiale carbonice, este electroactivat periodic și exploatat în regim galvanostatic. Pentru a evalua fezabilitatea și eficiența unei astfel de tehnologii, s-a demarat o serie de noi experimente pe parcursul cărora s-a încercat electroactivarea și exploatarea catodului de grafit prin impunerea prin acesta a unui semnal rectangular constând în trei trepte de curent. Aceste trepte de curent sunt menite să realizeze electroactivarea materialului electrodic în primele două etape (anodizare urmată de reducerea parțială a centrilor activi generați), astfel încât în a treia etapă galvanostatică să se producă apă oxigenată cu eficiență sporită. Această succesiune de etape este similară celei descrise în cadrul măsurărilor în regim potențiosstatic.

În urma experimentelor ce au vizat optimizarea parametrilor etapelor de electroactivare galvanostatică, s-a ajuns la concluzia că varianta de electroactivare: anodizarea la $+100 \mu\text{A}$ timp de 2 secunde și reducerea parțială la $-100 \mu\text{A}$ timp de 1,5 secunde reprezintă soluția optimă. Prin compararea evoluției curenților înregistrați pe inel în cele trei experimente întreprinse pentru a optimiza durata etapei de producție, dintre cele trei variante testate, rezultatele cele mai bune se obțin în cazul în care această etapă durează 60 de secunde. Din alt punct de vedere, de asemenea pozitiv, cantitatea de energie electrică folosită pe durata secvențelor de electroactivare s-a menținut la valori rezonabile, aceasta reprezentând aproximativ 30% din consumul global de energie. În plus, eficiența EAO a crescut cu aproximativ 35% comparativ cu cazul grafitului neelectroactivat.

5.3. Electroactivarea galvanostatică autoadaptativă a grafitului

Pe baza rezultatelor anterioare, obținute în cadrul experimentelor de electroactivare galvanostatică a grafitului, s-a concluzionat că prin folosirea unui semnal de electroactivare de tip rectangular nu se reușește obținerea unui control suficient de riguros și pentru o perioadă extinsă de timp a valorilor înregistrate de potențial pe electrodul disc pe durata etapelor de electroactivare: anodizare, respectiv reducere parțială. Acest fapt este cauzat de modificarea continuă a suprafeței electrodice și, în consecință, parametrii de electroactivare trebuie să fie reajustați în mod continuu [79].

Cu scopul de a îndeplini aceste noi cerințe și dat fiind faptul că aplicația Labview elaborată inițial ne-a permis doar programarea unei durate fixe a fiecărei secvențe în parte, aplicația a fost astfel modificată încât să permită un control autoadaptativ al secvențelor de electroactivare și a procesului de electrosinteză a apei oxigenate.

Pe baza noului set de măsurători, am concluzionat că limitarea în timp a electroactivării este determinată de atingerea unui potențial optim de +0,5 V pe electrodul disc. Pentru secvența de reducere parțială limitarea în timp este determinată de atingerea unui potențial optim de -0,8 V. În **Figura 6** se poate observa o creștere progresivă a eficienței procesului de electrosinteză a apei oxigenate.

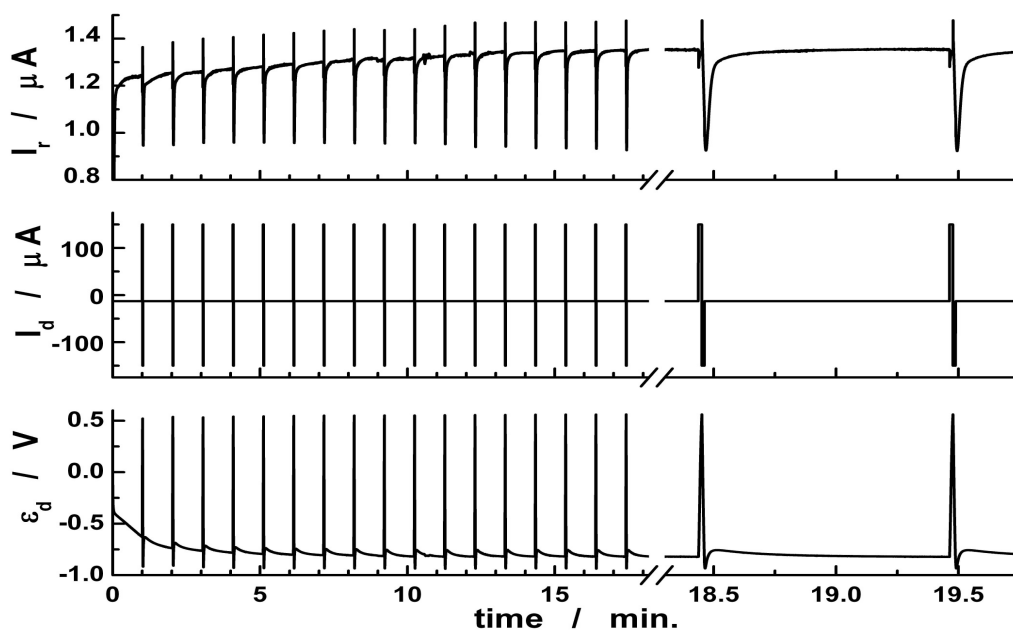


Figura 6 Evoluția potențialului pe disc (ϵ_d), a curentului aplicat pe disc (I_d) și a curentului pe inel (I_r) pe parcursul a 20 de cicluri de electroactivare galvanostatică autoadaptativă. Condiții experimentale: 60 s producție; $I_{d,A} = +150 \mu A$; $I_{d,RP} = -150 \mu A$; $I_{d,PS} = -13 \mu A$, $\epsilon_{A,PROG} = +0.5 V$; $\epsilon_{RP,PROG} = -0.8 V$

Merită menționat faptul că, în comparație cu experimentele de electroactivare galvanostatică în care s-a folosit un semnal de electroactivare rectangular cu timp fix de electroactivare, descrise în secțiunea anterioară, electroactivarea grafitului folosind tehnica autoadaptativă permite reducerea energiei electrice folosită în timpul

secvențelor de anodizare și de reducere parțială, noua valoare evaluată reprezentând în jur de 20% din consumul global.

5.4. Optimizarea electrosintezei de apă oxigenată prin electroactivarea galvanostatică autoadaptativă a electrodului din grafit

Având în vedere rezultatele favorabile s-au continuat cercetările cu scopul de a optimiza efectul pozitiv al electroactivării galvanostatice autoadaptative. Concret s-au efectuat experimente de lungă durată, în care s-a urmărit optimizarea duratei etapei de producție (60, 80, 100, 120 și respectiv 140 de secunde) pe parcursul a câte 100 de cicluri pentru fiecare experiment în parte. Experimentele au fost gândite de această manieră și cu intenția de a obține informații referitoare la exploatarea de lungă durată în regim galvanostatic a reactorului electrochimic. Pentru aceste experimente s-au folosit valorile limită de potențial deja identificate: +0,5 V pentru anodizare, respectiv -0,8 V pentru secvența de reducere parțială. Rezultatele obținute sunt redată grafic în **Figura 7**.

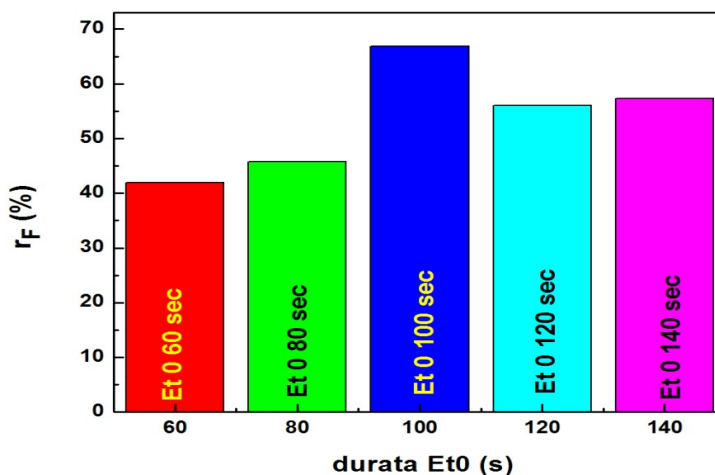


Figura 7 Randamentele faradaice obținute pentru experimentele de optimizare a duratei de producție (60, 80, 100, 120 și 140 de secunde) în electrosinteza apei oxigenate folosind electroactivarea autoadaptativă galvanostatică a grafitului.

6. SCHEMA TEHNOLOGICA A UNEI INSTALAȚII PILOT DE EAO BAZATĂ PE CERCETAREA DE LABORATOR

Pe baza rezultatelor cercetărilor din cadrul tezei, se propune o schemă tehnologică pentru electrosinteza apei oxigenate.

Schema tehnologică cuprinde reactorul electrochimic (RE) cu două rezervoare tampon: un rezervor tampon (RT) pentru soluția apoasă de 1 M NaOH cu care se alimentează inițial instalația, care servește pentru recirculări în anumite etape ale procesului și un rezervor tampon (RT_{AO}) ce servește pentru recircularea soluției ce conține apa oxigenată electrogenerată.

Reactorul electrochimic, tip filtru presă, este compartimentat prin intermediul unei membrane schimbătoare de cationi (MSC) ce împiedică scurtcircuitul electrochimic (descompunerea electrochimică a apei oxigenate la anod).

Electrozii utilizați, atât anodul (A) cât și catodul (C), sunt din grafit și au aceeași suprafață.

Reactorul electrochimic este operat galvanostatic aplicând tehnica autoadaptativă ce realizează activarea periodică a catodului.

7. CONCLUZII GENERALE

Principalele **contribuții personale** sunt:

Proiectarea și realizarea unei tehnici de investigare a reacției de reducere a oxigenului bazată pe sistemul WJRDE. Cu ajutorul acestei tehnici au fost elaborate protocoale experimentale bazate pe tehnici de control potențiostatic și galvanostatic al proceselor de electrod.

Software-ul elaborat special pentru aceste studii permite programarea facilă a parametrilor experimentali și astfel stabilirea parametrilor optimi ai procesului bazat pe utilizarea noi tehnici propusă în cadrul tezei, tehnica multi-impuls.

Măsurătorile experimentelor potențiostatice au demonstrat că:

✓ Anodizarea electrodului din grafit are ca efect generarea unor centri activi pe suprafața electrodului.

✓ Centrii activi (cel mai probabil, de tip chinonic) se găsesc într-o formă oxidată, incapabilă să electrocatalizeze electrosinteza apei oxigenate.

✓ Prin reducerea parțială a centrilor activi se obține o creștere semnificativă a producției de apă oxigenată.

✓ Centrii activi parțial reduși sunt capabili să genereze apă oxigenată inclusiv printr-un mecanism chimic pur, fapt confirmat de detectarea apei oxigenate produse în condițiile în care curentul pe disc este foarte mic (și negativ) sau chiar mic și pozitiv.

✓ Stabilitatea centrilor activi este limitată în timp, necesitând reactivarea periodică a suprafeței electrodoice.

✓ Deși activarea descrisă anterior determină o creștere netă a producției de apă oxigenată, consumul de energie electrică, în etapele de electroactivare, este foarte mare și se impune a fi diminuat;

✓ Pentru diminuarea consumului de energie s-au testat diferite semnale (rampe și paliere parcurse cu diferite viteze) aplicate electrozilor de grafit;

✓ Utilizarea unor rampe cu viteze mici de baleiaj (2 – 10 mV/s) menține un consum de energie electrică mare pentru electroactivare;

✓ Prin aplicarea unor viteze mari de baleiaj (100 mV/s) consum de energie electrică scade ușor.

Măsurătorile experimentelor galvanostatice au arătat că:

✓ În această variantă de electroactivare este posibil controlul potențialelor prin alegerea judicioasă a densităților de curent aplicate;

✓ Electroactivarea se impune ca o necesitate deoarece, fără electroactivare, electrosinteza H_2O_2 în regim galvanostatic duce la o dezactivare graduală a electrozilor.

✓ Experimentele galvanostatice cu *inversarea periodică a polarității electrozilor*, au indicat următoarele:

➤ potențialele ce iau naștere la interfața electrozilor disc de grafit au o evoluție lentă;

➤ se poate aplica un profil de curent rectangular, fără a exista riscul apariției unor salturi bruște și extreme de potențial.

✓ Concluziile experimentelor folosind un *profil rectangular de curent* aplicat electrozilor disc:

➤ este posibil controlul limitelor între care evoluează potențialul de pe disc prin alegerea judicioasă a cantității de sarcină consumată.

✓ Evaluarea eficienței procesului de electrosinteză a H_2O_2 prin control galvanostatic, prin aplicarea unui curent *rectangular în trei trepte* (anodizare, reducere parțială și producție), arată că:

- curentul optim de anodizare este +100 μA iar durata aplicării acestuia este de 2 secunde;
 - curentul optim de reducere parțială este -100 μA timp de 1,5 secunde;
 - durata optimă a etapei de producție a fost stabilită la 60 secunde;
 - cantitatea de energie electrică folosită pentru electroactivare reprezintă aproximativ 30% din consumul global de energie;
 - eficiența EAO prin acesta tehnică galvanostatică este cu 35% mai mare decât cea obținută pe un electrod de grafit neactivat;
 - folosirea unui curent de polarizare de tip rectangular, pentru intervale de timp fixe, poate conduce în timp la atingerea unor potențiale din ce în ce mai negative, defavorabile EAO;
 - pentru evitarea acestui neajuns s-a modificat aplicația inițială Labview astfel încât să permită un control autoadaptativ al secvențelor de electroactivare și a procesului de electrosinteză a H_2O_2 .
- ✓ Control autoadaptativ al secvențelor de electroactivare a permis optimizarea valorilor limită de potențial pentru secvențele de electroactivare: +0,5 V pentru secvența de anodizare și respectiv -0,8 V pentru secvența de reducere parțială, valori pentru care se observă o creștere progresivă a eficienței procesului de EAO.
- ✓ Folosind tehnica autoadaptativă este posibilă reducerea suplimentară a energiei electrice pentru electroactivare, aceasta reprezentând aproximativ 20% din consumul global.
- ✓ Experimentele ce au vizat optimizarea duratei etapei de producție, pe parcursul a 100 de cicluri, au demonstrat că, pentru o durată a etapei de producție de 100 de secunde, eficiența procesului de electrosinteză a H_2O_2 este maximă.
- ✓ Pe baza rezultatelor tezei s-a propus o schemă tehnologică pentru electrosinteza apei oxigenate.
- ✓ Față de parametrii optimi determinați în cadrul experimentelor realizate la scară de laborator, cu ajutorul sistemului WJRDE, instalația pilot prezentată mai sus va putea fi operată și la parametri mai performanți prin aplicarea unui transport de masă intensificat, în regim de curgere turbulent.

Bibliografie selectivă

1. C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35, 1324.
2. T. Harrington, D. Pletcher, *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, 146, 2983.
3. [<http://electrosynthesis.com/pdfs/Watts-new-hydrogen-peroxide.pdf>], accesat în : 11/12/2011
4. J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process", *Angewandte Chemie*, **2006**, 45, 6962.
5. J. M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, M. I. Maldonado, L. A. Godínez, *Dyes and Pigments*, **2008**, 76, 656.
6. C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 87, 105.
7. C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 36, 1324.
8. A. Da Pozzo, L. Di Palma, C. Merli, E. Petrucci, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, 35, 413.
9. W. Xu, P. Li, B. Dong, *Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 22(2), 204.
10. A. Özcan, Y. I Şahin, A. S. Koparal, M.A. Oturan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 616, 71.
11. Y. Flores, R. Flores, A. Alvarez Gallegos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 281, 184.
12. G. R. Agladze, G. S. Tsursumia, B. I. Jung, J. S. Kim, G. Gorelishvili, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2007**, 37, 985.
13. K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J. L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, J. M. Peralta-Hernández, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 160, 199.
14. S. Figueroa, L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, *Water Research*, **2009**, 43, 283.
15. J. M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, M. I. Maldonado, L. A. Godínez, *Water Research*, **2006**, 40, 1754.
16. M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **2008**, 54, 876.
17. A. Alvarez Gallegos, D. Pletcher, *Electrochimica Acta*, **1998**, 44, 853.
18. M. Giomo, A. Busoa, P. Fier, G. Sandonà, B. Boye, G. Farnia, *Electrochimica Acta*, **2008**, 54, 808.
19. G. R. Agladze, G. S. Tsursumia, B.-I. Jung B.-I., J.-S. Kim J.-S., G. Gorelishvili G., *Journal of Applied Electrochemistry*, **2007**, 37, 375.
20. H. Wang, J. Li, X. Quan, Y. Wu, G. Li, F. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 141, 336.
21. A. Da Pozzo, P. Ferrantelli, C. Merli, E. Petrucci, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, 35, 391.
22. S. Meinero, O. Zerbinati, *Chemosphere*, **2006**, 64, 386.
21. E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, J. Casado, *Journal of Electrochemical Society*, **1995**, 142, 1733.
22. C. Ponce de Leon, D. Pletcher, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1995**, 25, 307.
23. Y. L. Hsiao, K. Nobe, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1993**, 23, 943.
24. M. S. Saha, Y. Nishiki, T. Furuta, T. Ohsaka, *Journal of The Electrochemical Society*, **2004**, 151 (9), D93.
25. M. Chi-Yung Tang, Kwok-Yin Wong, T. H. Chan, *Chemistry Communications*, **2005**, 1345.
26. Kam-Piu Ho, Kwok-Yin Wong, Tak Hang Chan, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 6650.

27. V. L. Kornienko, *Chemistry for Sustainable Development*, **2002**, 10, 371.
28. C. A. P. Arellano, S. S. Martínez, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 3163.
29. C. Badellino, C.A. Rodrigues, R. Bertazzoli, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2007**, 37, 451.
30. C. Badellino, C. A. Rodrigues, R. Bertazzoli, *Journal of Hazardous Materials B*, **2006**, 137, 856.
31. W. S. Chen, J. S. Liang, *Chemosphere*, **2008**, 72, 601.
32. A. Da Pozzo, E. Petrucci, C. Merli, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2008**, 38: 997.
33. M. A. Oturan *Journal of Applied Electrochemistry*, **2000**, 30, 475.
34. M. Panizza, G. Cerisola, *Water Research*, **2009**, 43, 339.
35. M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, *Separation and Purification Technology*, **2007**, 57, 380.
36. P. Tatapudi, J.M. Fenton, *Journal of The Electrochemical Society*, **1994**, 141, 1174.
37. E.E Kalu, C. Oloman, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1990**, 20, 932.
38. P. Ilea, S. Dorneanu, A. Nicoară, *Revue Roumaine de Chimie*, **1999**, 44 (6), 555.
39. P. Ilea, S. Dorneanu, I. C. Popescu, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2000**, 30, 187.
40. B. Šljukić, C.E. Banks, S. Mentus, R.G. Compton, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6, 992.
41. B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6, 4034.
42. J. González-García, L. Drouin, C.E. Banks, B. Šljukić, R.G. Compton, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14, 113.
43. J. Gonzalez-Garcia , C.E. Banks, B. Šljukić, R.G. Compton, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14, 405.
44. K. Kinoshita, J. Wiley&Sons, New York, **1992**, pp. 32.
45. B. Šljukić, C. E. Banks, R. G. Compton, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2005**, 2, 1.
46. E. Yeager, *Electrochimica Acta*, **1984**, 29, No 11, 1527.
47. P. Ilea, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **2005**.
48. E. Lobytseva, T. Kallio, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, K. Kontturi, **2007**, *Electrochimica Acta* 52, 7262.
49. E. Brillas, F. Alcaide, P.L. Cabot, *Electrochimica Acta*, 2002 48, 331.
50. K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 515, 101.
51. G. Zhang, F. Yang, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 6595.
52. T. Wilson, J. Zhang, C.C. Oloman, D.D.M. Wayner, *International Journal of Electrochemical Society*, **2006**, 1, 99
53. Xu W., Zhou X., Liu C., W. Xing, Lu T., *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9, 1002.
54. M.H.M.T. Assumpção, R.F.B. De Souza, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, M.L. Calegario, I. Gaubeur, T.R.L.C. Paixão, P. Hammer, M.R.V. Lanza, M.C. Santos, *Carbon*, **2011**, 49, 2842.
55. R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, *Carbon*, **2009**, 47, 1018.
56. P. Ilea, S. Dorneanu, I.C. Popescu, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2000**, 30, 187.
57. R.C. Engstrom, V.A. Strasser, *Analytical Chemistry*, **1984**, 56, 136.
58. A.L. Beilby, T.A. Sasaki, H.M. Stern, *Analytical Chemistry*, **1995**, 67, 976.

59. R.C. Engstrom, *Analytical Chemistry*, **1982**, *54*, 2310.
60. C. Paliteiro, A. Hamnet, J.B. Goodenough, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1987**, *233*, 147
61. T. Nagaoka, T. Yoshino, *Analytical Chemistry*, **1986**, *58*, 1037.
62. T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshino, *Analytical Chemistry*, **1986**, *58*, 1953.
63. M.S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, *Electrochimica Acta*, **1989**, *34*, 1733.
64. M.L. Bowers, *Analytica Chimica Acta*, **1991**, *243*, 43.
65. K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, *515*, 101.
66. M. Kullapere, G. Jürmann, T. T. Tenno, J. J. Papotrný, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, *599*, 183.
67. G. Jürmann, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, **2007**, *53*, 390.
68. K. Vaik, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochemistry Communications*, **2004**, *6*, 1.
69. K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, *564*, 159.
70. G. Zhang, F. Yang, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 6595.
71. G. Zhang, W. Yang, F. Yang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, *602*, 163.
72. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Studia Universitatis "Babeş-Bolyai", Seria Chemia*, **2009**, *54*, Sp. Iss. 1, 135.
73. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Studia Universitatis "Babeş-Bolyai", Seria Chemia*, **2011**, *56*, June, 2, 167.
74. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, poster at the *International Conference Journées d'Electrochimie*, Sinaia, România, 2009.
75. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, lecture at the *Conferința de Corozivitate și Protecție Anticorozivă*, Cluj Napoca, România, 2009.
76. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, poster, *ISE meeting*, Nisa, Franța, 2010.
77. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, poster at the *International Conference Journées d'Electrochimie*, Grenoble, Franța, 2011.
78. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, lecture at the "Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering", *RICCCEXVII*, 2011, Sinaia, România, 2011.
79. C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, manuscript

Autoarea dorește sa mulțumească pentru suportul financiar din Programul co-finanțat de Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013, Contract **POSDRU 6/1.5/S/3** – „STUDII DOCTORALE: PRIN ȘTIINȚĂ SPRE SOCIETATE”.