

## KAJIAN ELEKTROKINETIK ELEKTROD PEPEJAL UNTUK ELEKTROOKSIDASI ETANOL DALAM LARUTAN KALIUM HIDROKSIDA

Riyanto, Jumat Salimon, Mohd Rozali Othman

Makmal Elektrosintesis (Bilik B105),  
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan  
Fakulti Sains dan Teknologi,  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600, Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

**Abstrak.** Satu kajian elektrokinetik elektrod pepejal untuk elektrooksidasi etanol dalam larutan KOH telah dijalankan. Tujuan kajian ini ialah untuk menentukan parameter kinetik seperti kecerunan Tafel ( $b$ ), angkatap kecepatan tindak balas ( $a$ ) dan  $i_0$  pada elektrod pepejal seperti Ni, Cu, Co, Pt dan Ir. Kajian dilakukan menggunakan kaedah keupayaan linear,  $V$ . Dari data keupayaan linear,  $V$  satu garis lengkung antara  $\log i_0$  dengan keupayaan diplotkan, sesuai dengan persamaan Tafel, sehingga parameter kinetik setiap logam dapat ditentukan. Berdasarkan nilai  $i_0$ , menunjukkan bahawa pada kepekatan 0.1 M KOH urutan kemampuan elektrokatalitik pada keupayaan rendah iaitu  $Co > Cu > Ir > Ni$  dihasilkan dan pada keupayaan tinggi urutannya ialah  $Ir > Ni > Co > Cu > Pt$ , sedangkan pada kepekatan 1.0 M KOH urutan kemampuan elektrokatalitik pada keupayaan rendah ialah  $Co > Ni > Cu > Ir$  dan pada keupayaan tinggi ialah  $Ni > Co > Ir > Cu > Pt$ .

**Abstract.** Studies on the electrooxidation of ethanol using solid electrode (Ni, Cu, Co, Pt and Ir) in KOH as supporting electrolyte were performed to determine a few kinetic parameters like Tafel slope ( $b$ ), reaction rate constant ( $a$ ) and exchange current density ( $i_0$ ) using linear potential ( $V$ ) method. Value of several kinetic parameters for every elements (electrodes) were determined using a graph plots between  $\log i_0$  vs potential. Referring to  $i_0$  value in 0.1 M KOH the electrocatalytic capability sequences obtained were  $Co > Cu > Ir > Ni$  at lower potential and  $Ir > Ni > Co > Cu > Pt$  at higher potential, while in 1.0 M KOH its sequences were  $Co > Ni > Cu > Ir$  and  $Ni > Co > Ir > Cu > Pt$  and lower and at higher potential respectively.

Keywords: Elektrokinetik, solid electrode, electrocatalitic, ethanol, KOH

### Pendahuluan

Parameter kinetik adalah parameter yang berhubungkait dengan cepatnya sesuatu tindak balas berlaku. Beberapa parameter berkaitan antaranya ialah kecerunan Tafel ( $b$ ) mengandungi penerangan tentang mekanisme di permukaan elektrod, potongan ( $a$ ) berhubungan dengan angkatap kadar tindak balas dan perubahan ketumpatan arus ( $i_0$ ) berhubungan dengan perubahan ketumpatan arus. Nilai  $i_0$  dapat digunakan untuk membandingkan kemampuan elektrokatalitik antara satu logam dengan yang lain. Selain itu nilai  $i_0$  (perubahan ketumpatan arus) dapat digunakan untuk mempelajari dan membandingkan kemampuan elektrod [1]. Kecerunan Tafel ( $b$ ) adalah merupakan perkara penting dalam penentuan tahap kecepatan tindak balas [2]. Kecerunan Tafel memberi pengertian yang mendalam tentang tindak balas kimia atau elektrokimia untuk menentukan tahap kecepatan tindak balas dan banyaknya elektron yang terlibat dalam tindak balas. Untuk mengukur nilai  $b$ , keupayaan lebihan ( $\eta$ ), dibuat lengkung hubungan antara keupayaan lebihan dengan  $\log i_k$  melalui hubungan linear berikut:

$$\eta = a + b \log i_k$$

Dalam beberapa kes dimana ketumpatan arus katodik besar ( $i$ ) dari keupayaan lebihan ( $\eta$ ), maka dapat ditulis:

$$\ln i = \ln i_0 - anF\eta/RT$$

dengan mengeluarkan  $\eta$  dari persamaan dapat memberikan:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_o - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i$$

Hubungan di atas sesuai dengan persamaan Tafel iaitu:

$$\eta = a + b \log i$$

di mana  $\eta$  adalah keupayaan lebihan,  $i$  ialah ketumpatan arus dan  $b$  adalah sifat angkatap sistem elektrod. Lengkuk graf antara keupayaan elektrod melawan ketumpatan arus dinamakan plot Tafel dan menghasilkan garis lurus. Kecerunan Tafel ( $b$ ) adalah menyediakan penerangan tentang mekanisme tindak balas dan  $a$  adalah menyediakan penerangan tentang pemalar kadar tindak balas. Persamaan di atas dapat ditulis dengan persamaan yang lebih umum iaitu:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (5)$$

Persamaan Tafel di atas boleh digunakan untuk mempelajari kinetik tindak balas di permukaan elektrod. Beberapa pengkaji telah menggunakan persamaan Tafel untuk mengetahui tindak balas di permukaan elektrod antaranya ialah menggunakan persamaan Tafel untuk menentukan tahap kadar tindak balas methanol dengan elektrod Pt [2] dan untuk menentukan parameter kinetik seperti perubahan ketumpatan arus ( $i_o$ ) dan kecerunan Tafel ( $b$ ) untuk mempelajari proses yang terjadi dipermukaan elektrod Co-Mn-B dalam elektrolit 6 M KOH [3].

Penggunaan kecerunan Tafel untuk mengetahui mekanisme tindak balas dan parameter kinetik elektrooksidasi etanol dalam KOH telah dilakukan oleh ramai penyelidik [4 – 7]. Beberapa penyelidik tersebut menggunakan elektrod yang berbeza seperti campuran Ni, Cu, Pt, Pd dan campuran diantara logam-logam tersebut. Dengan mengawal daerah Tafel, kecerunan Tafel yang diperoleh dari elektrooksidasi 1.0 M ethanol dalam 1.0 M KOH dengan cakra PT berputar permukaan hablur tunggal adalah 120 mVmVdec<sup>-1</sup> [6]. Sebelum ini belum ada kajian yang jelas tentang parameter kinetik elektrod Ni, Cu, Co Pt dan Ir untuk elektrooksidasi etanol dalam KOH, oleh itu dalam kajian ini dilakukan untuk menentukan kecerunan Tafel ( $b$ ), pemalar kadar tindak balas ( $a$ ) dan perubahan ketumpatan arus ( $i_o$ ).

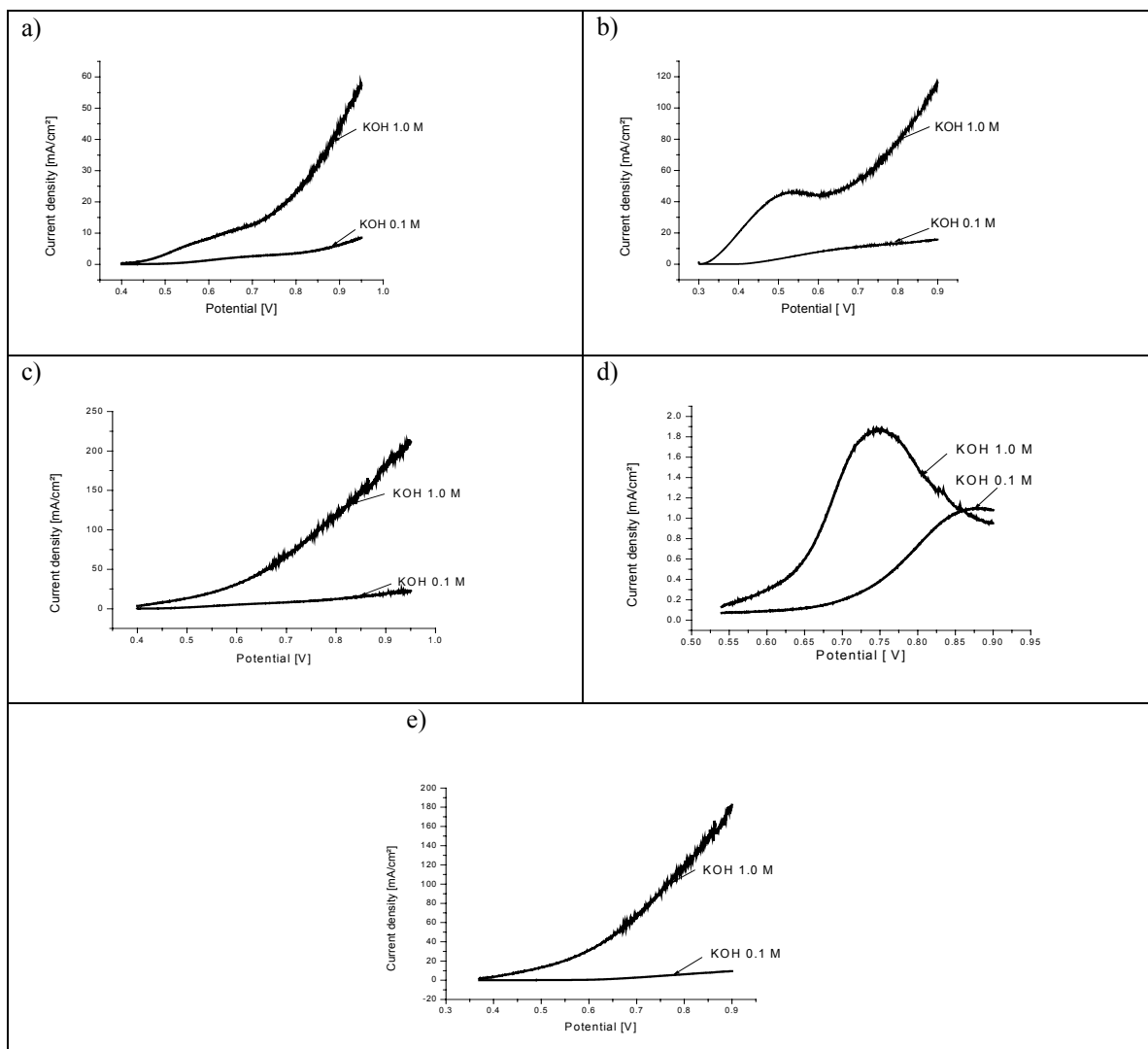
### Eksperimental

*Larutan:* Larutan piawai KOH disediakan dengan melarutkan reagenya yang bergred analisis dalam air suling nyah ion. Gas nitrogen digunakan untuk nyahgas larutan kira-kira selama 10 minit untuk menghilangkan oksigen dalam larutan dan ruang reaktor. Etanol (BDH laboratory supplies) juga dilarutkan dengan air suling nyah ion.

*Pembuatan elektrod (anod):* Semua logam (99.99%, Aldrich Chemical Company) dengan ketebalan 0.5 mm dipotong dengan panjang dan lebar masing-masing 1 cm. Logam dihubungkan dengan dawai argentum yang hujungnya dibengkokkan dan hujung yang satu lagi dimasukkan ke dalam tiub kaca. Cat pengalir perak disapukan pada hujung dawai yang telah dibengkokkan agar ia dapat melekat pada permukaan logam. Selepas kering, gam epoksi disapukan di atas cat argentum bagi memastikan seluruh permukaan logam tertutup

*Pengukuran elektrokinetik dengan Keupayaan Linear, V:* Universal Pulsa Dynamic EIS, Voltammetri, Voltalab potentiostat (Model PGZ 402) yang dilengkapi dengan perisian Voltmaster 4 digunakan untuk pengukuran elektrokimia. Kajian dilakukan dengan menggunakan system tiga elektroda iaitu elektroda kerja (Co, Ni, Cu, Pt dan Ir), Ag/AgCl (KCl tepu) atau SCE sebagai elektrod rujukan dan platinum sebagai elektrod sekunder.

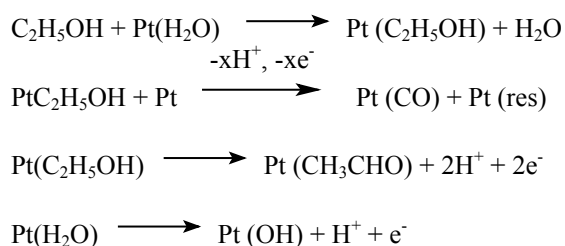
*Kaedah elektrolisis:* Elektrolisis dilakukan dengan mencampur 0.25 M ethanol ke dalam (0.1 dan 1.0) KOH pada suhu bilik. Sebelum alat dihidupkan, reaktor dialiri dengan gas N<sub>2</sub> selama lebih kurang 10 minit. Kajian elektrokinetik dilakukan menggunakan kaedah keupayaan linear V. Elektrolisis dilakukan dalam sel yang diperbuat dari kaca dan berisipadu 25 mL, tanpa menggunakan pemisah (membrane).

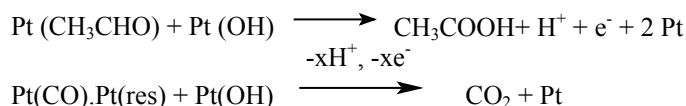


Rajah 1: Voltammogram kepupayaan linear, V dalam 0.25 M etanol, kadar sapuan 0.5 mV/sec untuk elektrod a) Cu; b) Ni; c) Co; d) Pt and e) Ir

### Hasil dan Perbincangan

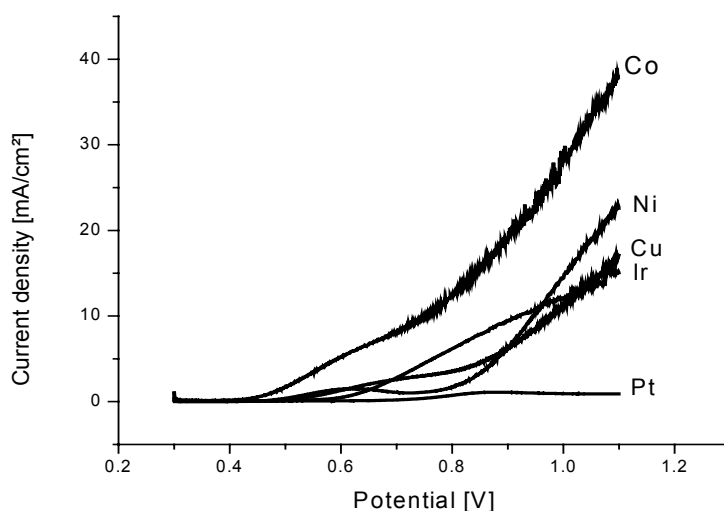
Rajah 1 memberikan voltammogram yang menunjukkan hubungan antara kepupayaan dengan ketumpatan arus untuk elektrod logam dan kepekatan elektrolit penyokong (0.1 M KOH dan 1.0 M KOH) yang berbeza. Dari lengkung ini dapat ditentukan mekanisme yang terjadi di permukaan elektrod. Rajah 1a. adalah kepupayaan linear V untuk logam Cu. Dari rajah tersebut terlihat adanya dua daerah kenaikan, ini kerana pada elektrod Cu terdapat dua proses pengoksidaan yang terjadi iaitu pengoksidaan Cu menjadi Cu (I), Cu (II) dan Cu (III). Pengoksidaan yang kedua adalah pengoksidaan etanol menjadi aldehyd dan kemudian menjadi asid asetik. Begitu juga terjadi pada Rajah 1b, 1c dan 1e. Pada Rajah 1d iaitu dengan menggunakan elektrod Pt terdapat puncak yang tinggi pada kepupayaan 750 mV, puncak ini berhubungan dengan jerapan etanol di permukaan elektrod, sehingga terjadi pengoksidaan etanol. Mekanisme tindak balas etanol dipermukaan elektrod Pt adalah seperti berikut [8]:





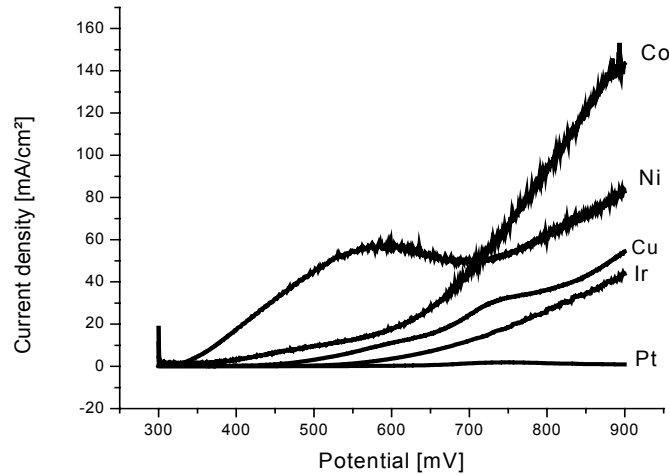
Dengan menaikkan kepekatan KOH, maka akan terjadi persaingan “limiting current density” dari keupayaan tinggi ke keupayaan rendah, sebagai contoh dapat dilihat pada Rajah 1b dengan elektrod Ni (Rajah 1a-e). Elektrod Ni pada 0.1 KOH “limiting current density” terdapat pada keupayaan 750 mV, sedangkan pada 1.0 KOH terdapat pada keupayaan 525 mV. Hal ini disebabkan kerana dengan menaikkan KOH maka kepekatan OH<sup>-</sup> dalam larutan juga akan naik. OH<sup>-</sup> sangat berperanan dalam pengoksidaan terutama pada logam Cu, Ni dan Co. Pada permukaan elektrod terlihat terbentuknya sebatian yang terjadi kerana tindak balas logam dengan KOH.

Rajah 2 dan 3 menunjukkan perbandingan lengkung logam berbeza dalam pengoksidaan etanol. Pada kepekatan 0.1 M KOH dengan keupayaan rendah atau tinggi dihasilkan urutan ketumpatan arusnya adalah Pt < Ir < Cu < Ni < Co, sedangkan pada kepekatan 1.0 M KOH dengan keupayaan rendah dihasilkan urutan ketumpatan arusnya adalah Pt < Ir < Cu < Co < Ni dan pada keupayaan tinggi adalah Pt < Ir < Cu < Ni < Co (Rajah 2). Elektrod Co, Ni dan Cu merupakan logam yang mempunyai reaktiviti yang baik dalam suasana alkali, terutamanya dalam kepekatan KOH yang tinggi. Ini adalah disebabkan kerana logam Co, Ni, dan Cu merupakan logam yang tidak lengai. Berdasarkan kepada fakta dan data yang diperolehi dapat disimpulkan bahawa, elektrooksidasi etanol akan menjadi lebih baik pada kepekatan KOH yang tinggi, selain itu elektrod Co, Ni dan Cu merupakan logam yang baik untuk elektrooksidasi etanol dalam larutan alkali.

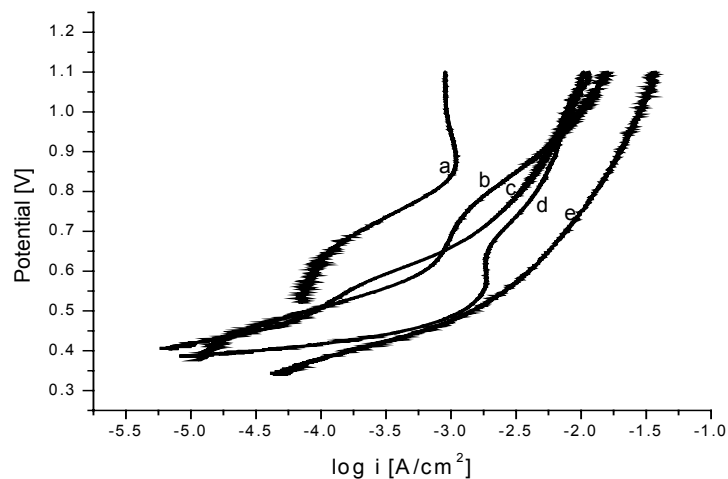


Rajah 2: Voltammogram keupayaan linear V dalam 0.25 M etanol + 0.1 M KOH. Kadar sapuan 0.5 mV/sec

Perkiraan untuk memilih elektrod terbaik selain berdasarkan kepada Rajah 2 dan 3 adalah dengan menggunakan persamaan Tafel. Mengikut persamaan Tafel iaitu hubungan antara keupayaan dengan log i, maka dari Rajah 2 dan 3 dapat dibuat lengkung baru hubungan antara keupayaan (paksi y) dan log i (paksi x). Bentuk lengkung yang diperolehi ditunjukkan dalam Rajah 4 dan 5. Berdasarkan dari Rajah 4 dan 5, satu garis lurus iaitu garis yang menunjukkan kenaikan signifikan dapat dibuat. Dengan menggunakan persamaan Tafel iaitu hubungan hubungan antara log i dengan keupayaan, dapat ditentukan beberapa parameter kinetik seperti kecerunan tafel (b), pemalar keupayaan tindak balas (dari potongan pada paksi y) dan i<sub>0</sub> atau perubahan ketumpatan arus. Jadual 1 dan 2 menunjukkan hasil perkiraan data-data kinetik berkenaan.

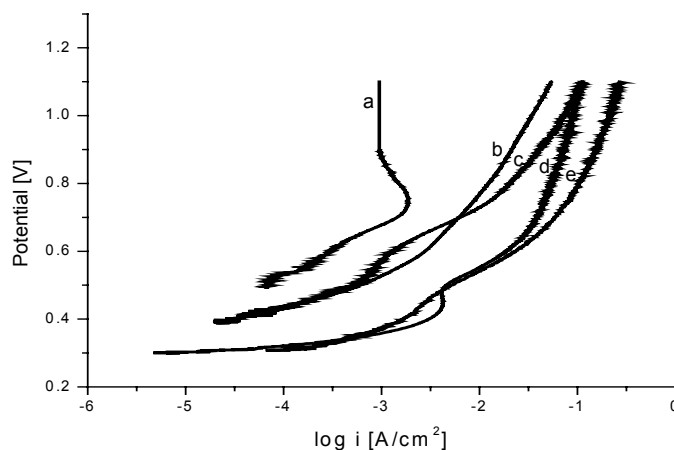


Rajah 3: Keupayaan linear V dalam 0.25 M etanol + 1.0 M KOH. Kadar sapuan 0.5 mV/sec



Rajah 4: Plot Tafel dalam 0.25 M etanol + 0.1 M KOH dengan elektrod:  
a) Pt; b) Cu; c) Ir; d) Ni dan e) Co. Kadar sapuan 0.5 mV/sec

Rajah 4 dan 5 dapat menunjukkan bahawa lengkung  $\log i$  melawan keupayaan yang mempunyai hubungan dengan persamaan Tafel iaitu  $\eta = b \log i + a$ , dimana  $\eta$  adalah kupayaan,  $b$  adalah kecerunan Tafel,  $\log i$  (nilai log ketumpatan arus) and  $a$  adalah potonganntya pada paksi y (pemalar kadar tindak balas). Elektrooksidasi etanol dalam elektrolit KOH mempunyai dua daerah Tafel yang berbeza iaitu kecerunan Tafel pada daerah rendah dan daerah tinggi (Rajah 4 dan 5). Dari garis Tafel didapatkan penerangan bahawa elektrod Ni mempunyai dua tahap pengoksidaan iaitu Ni (0) menjadi Ni (II) dan Ni (II) menjadi Ni (III). Daripada kajian yang telah dijalankan sebelum ini menunjukkan bahawa bahawa dengan menggunakan anod Ni-30%:Cu dua daerah tafel iaitu daerah tafel pada keupayaan rendah dan daerah tafel pada keupayaan tinggi dapat diperhatikan [7]. Garis lurus pada tafel memperlihatkan adanya dua perubahan valensi pada sisi aktif elektrod dan berpengaruh pada tingginya tingkat pengoksidaan.



Rajah 5: Plot Tafel dalam 0.25 M etanol + 1.0 M KOH dengan elektrod: a) Pt; b) Ir; c) Cu; d) Ni dan e) Co. Kadar sapuan 0.5 mV/sec

Jadual 1: Parameter kinetik elektrooksidasi 0.25 M etanol dalam 0.1 M KOH. Kadar sapuan 0.5 mV/sec

Jenis elektrod	Daerah Tafel (mV)	R <sup>2</sup>	Kecerunan Tafel, b (mV/dec)	a (pemalar kadar tindak balas)	i <sub>0</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )
Co	Rendah (400-450)	0.9950	90	0.73	5.999 x 10 <sup>-6</sup>
	Tinggi (800-1100)	0.9911	648	2.00	8.013 x 10 <sup>-1</sup>
Cu	Rendah (400-450)	0.9991	95	0.89	4.465 x 10 <sup>-7</sup>
	Tinggi (800-1100)	0.9805	326	1.66	8.227 x 10 <sup>-3</sup>
Ni	Rendah (400-450)	0.9855	44	0.59	2.493 x 10 <sup>-11</sup>
	Tinggi (800-1100)	0.9935	763	2.57	4.187 x 10 <sup>-1</sup>
Pt	Satu julat Tafel (660-830)	0.9982	182	1.38	3.006 x 10 <sup>-5</sup>
Ir	Rendah (400-475)	0.9878	69	0.76	8.894 x 10 <sup>-9</sup>
	Tinggi (800-1100)	0.9836	634	2.33	2.076 x 10 <sup>-1</sup>

Jadual 2: Parameter kinetik elektrooksidasi 0.25 M etanol dalam 1.0 M KOH. Kadar sapuan 0.5 mV/sec.

Jenis elektrod	Daerah Tafel (mV)	R <sup>2</sup>	Kecerunan Tafel, b (mV/dec)	a (pemalar kadar tindak balas)	i <sub>0</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )
Co	Rendah (325-400)	0.9713	88	0.63	5.000 x 10 <sup>-3</sup>
	Tinggi (750-1100)	0.9852	665	1.44	1.385 x 10 <sup>0</sup>
Cu	Rendah (425-500)	0.9752	93	0.80	2.215 x 10 <sup>-5</sup>
	Tinggi (750-1100)	0.9881	376	1.43	1.230 x 10 <sup>0</sup>
Ni	Rendah (350-400)	0.9793	77	0.58	3.011 x 10 <sup>-3</sup>
	Tinggi (700-1100)	0.9859	892	1.93	6.551 x 10 <sup>0</sup>
Pt	Satu julat Tafel (540-725)	0.9937	156	1.14	4.432 x 10 <sup>-5</sup>
Ir	Rendah (425-500)	0.9931	74	0.73	6.418 x 10 <sup>-5</sup>
	Tinggi (750-1100)	0.9965	454	1.66	1.523 x 10 <sup>-1</sup>

Masalah yang paling sukar adalah bagaimana untuk menentukan elektrod yang mempunyai sifat elektrokatalitik yang baik berdasarkan data parameter kinetik [9]. Cara yang paling mudah iaitu dengan membandingkan secara langsung nilai perubahan ketumpatan arus (i<sub>0</sub>) Jika i<sub>1</sub> and i<sub>2</sub> adalah ketumpatan arus electrokatalisis 1 dan 2, maka η = Δφ - Δφ<sub>e</sub>, oleh itu,

$$i_1 = (i_0)_1 e^{-\alpha_1 F(\Delta\phi - \Delta\phi_e) / RT} \quad \text{dan} \quad i_2 = (i_0)_2 e^{-\alpha_2 F(\Delta\phi - \Delta\phi_e) / RT}$$

Jika tindak balas elektrodik mempunyai mekanisme tindak balas yang sama sehingga dapat dirumuskan  $\alpha_1 = \alpha_2$ , dan terminologi yang bersifat eksponen dalam ungkapan keduanya adalah sama, maka persamaan tersebut menjadi:

$$\frac{i_1}{i_2} \approx \frac{(i_0)_1}{(i_0)_2}$$

Ketika membandingkan ketumpatan arus diantara dua elektrokatalitik memberikan keupayaan elektrod relatif (pada keupayaan lebihan yang sama), sehingga cara yang paling mudah adalah dengan membandingkan perubahan ketumpatan arus ( $i_0$ ) kedua-dua mungkin berkenaan. Berdasarkan Jadual 1 dan 2 dengan membandingkan nilai  $i_0$  dapat dilihat elektrod yang mempunyai sifat katalitik yang baik untuk pengoksidaan ethanol dalam larutan alkali (Jadual 3).

Jadual 3: Hasil perbandingan masing-masing logam berdasarkan nilai  $i_0$

Kepekatan KOH	Daerah Tafel	Hasil elektrokatalitik dari data $i_0$
0.1 M	Keupayaan rendah	Co > Cu > Ir > Ni
	Keupayaan tinggi	Ir > Ni > Co > Cu > Pt
1.0 M	Keupayaan rendah	Co > Ni > Cu > Ir
	Keupayaan tinggi	Ni > Co > Ir > Cu > Pt

\* Pt mempunyai satu julat Tafel dan berada pada keupayaan tinggi

Berdasarkan data yang diringkaskan dalam Jadual 3, dapat dilihat bahawa pada kepekatan 0.1 M KOH dan 1.0 M KOH elektrod Co, Ni dan Cu merupakan elektrod yang mempunyai kemampuan elektrokatalitik yang baik. Elektrod Pt kurang baik digunakan untuk elektrod dalam larutan KOH, hal ini disebabkan kerana Pt sukar bertindak balas dengan KOH. Data di atas hanyalah dapat digunakan untuk membuat anggaran kemampuan elektrokatalitik berdasarkan parameter kinetik. Untuk mendapatkan hasil yang sebenar perlu dilakukan elektrolisis dengan menggunakan elektrod-elektrod tersebut.

### Kesimpulan

Parameter kinetik dapat ditentukan dengan menggunakan kaedah keupayaan linear V, seperti kecerunan Tafel (b), a dan  $i_0$ . Data parameter kinetik terutama  $i_0$  dapat digunakan untuk mengira atau menganggar kemampuan sifat elektrokatalitik sesuatu unsur (elektrod) iaitu dengan membandingkan nilai  $i_0$ -nya. Berdasarkan nilai  $i_0$ , elektrod-elektrod Cu, Ni dan Co mempunyai kemampuan elektrokatalitik yang baik jika dibandingkan elektrod Pt dan Ir.

### Rujukan

1. Conway, B.E.1965. *Theory and principles of electrode processes*. New York. The Ronald Press Company.
2. Tapan, N.A., Mustain, W.E., & Prakash, J. 2005. Determination of anode electrokinetic mechanism in a direct methanol fuel cell by asymmetric electrode technique. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*. Istanbul, Turkey.
3. Petrov, Y., Mitov, M., Rashkov, R., Popov, A. & Atanassov, N. 2004. Methods for characterization of hydrogen absorbing alloys behavior in stabilized alkaline borohydride solutions. *Proceedings of the International Workshop "Advanced techniques for energy sources Investigation and Testing"*. Sofia, Bulgaria.
4. Shen, P.K. & Xu, C. 2006. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. Commun.* 8:184-188.
5. Tarasevich, M.R., Karichev, Z.R., Bogdanovskaya, V.A., Lubnin, E.N. & Kapustin, A.V. 2005. Kinetics of ethanol electrooxidation at RuNi catalysts. *Electrochem. Commun.* 7: 141-146.
6. Xu, C., Shen, P.K., Ji, X., Zeng, R. & Liu, Y. 2005. Enhance activity for ethanol electrooxidation on Pt-MgO/C catalysts. *Electrochem. Commun.* 7: 1305-1308.

7. Kibria, A.K.M., & Taradfar, S.A. 2002. Electrochemical studies of nickel-copper electrode for the oxygen evolution reaction (EOR). *Int J Hydrogen Energy*. **27**: 879-884.
8. Xia, X.H., Liess, H.D. & Iwasita, T. 1997. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **437**: 233-240.
9. Bockris, J.O.M & Reddy, A.K.N. 1973. *Modern electrochemistry*. Vol. 2. New York: Plenum Press. ↵