

Perbandingan Hasil Pengoksidaan Elektrokimia Etanol dalam Larutan Alkali yang Menggunakan Elektrod Platinum-Polivinilklorida (Pt-PVC) dan Kepingan Logam Pt

(Comparison of Electrooxidation Yield of Ethanol in Alkaline Medium using Platinum –Polyvinyl chloride (Pt-PVC) and Pt Metal Foil Electrodes)

RIYANTO, JUMAT SALIMON & MOHAMED ROZALI OTHMAN

ABSTRAK

Elektrod platinum-polivinilklorida (Pt-PVC) untuk pengoksidaan elektrokimia etanol dalam larutan alkali telah direkabentuk. Elektrod Pt-PVC dibina dengan mencampurkan serbuk-serbuk logam platinum dengan PVC (95:5 w/w), diaduk untuk mendapatkan campuran yang homogen, ditambahkan dengan tetrahidrofuran (THF) untuk melarutkan PVC, dikeringkan, dimasukkan ke dalam acuan berdiameter 1 cm dan ditekan pada tekanan kira-kira 10 tan/cm². Kajian elektrokimia dilakukan menggunakan voltametri kitaran (CV) dan kronokoulometri (CC). CV untuk etanol yang menggunakan elektrod-kepingan logam Pt dan Pt-PVC masing-masing memberikan ketumpatan arus 0.25 mA/cm² dan 85 mA/cm² untuk puncak penjerapan hidroksida. Ini menunjukkan bahawa elektrod Pt-PVC mempunyai nilai konduktiviti dan perilaku elektrokimia yang lebih baik untuk pengoksidaan etanol dalam KOH berbanding elektrod kepingan logam Pt. Hasil kajian mendapati bahawa terdapat peningkatan peratus hasil elektrolisis dari 3.64% kepada 23.64% asid asetik apabila elektrod Pt-PVC digunakan untuk pengoksidaan elektrokimia 0.25 M etanol dalam larutan elektrolit 1.0 M KOH menggantikan elektrod kepingan logam Pt.

Kata kunci: Pt-PVC; pengoksidaan elektrokimia; etanol; asid asetik

ABSTRACT

A modification of platinum-polyvinyl chloride (Pt-PVC) electrode for the electrooxidation of ethanol in alkaline solution has been investigated. Pt-PVC electrode was prepared by mixed together platinum metal powder with PVC (95:5 w/w), homogenized, added with tetrahydrofuran to dissolved the dried, put into 1 cm diameter mould and press at 10 ton/cm². Studies on electrochemicals behavior for Pt-PVC electrode were carried out using cyclic voltammetry and chronocoulometry modes. The higher current density for hydroxide adsorption peak were recorded, 0.25 mA/cm² and 85 mA/cm² respectively when Pt-PVC electrode was used compared to Pt electrode. This indicates that Pt-PVC electrode gives better conductivity and electrochemical behavior to electrooxidation of ethanol in KOH compared to Pt electrode. Result obtained shows the used of Pt-PVC electrode for electrooxidation of 0.25 M ethanol in 1.0 M KOH supporting electrolyte increased the percentage of acetic acid produced compared to Pt electrode.

Keywords: Pt-PVC; electrooxidation; ethanol; acetic acid

PENGENALAN

Pengoksidaan elektrokimia merupakan satu tindak balas pengoksidaan melalui kaedah elektrokimia dan telah banyak digunakan dalam pembuatan sel bahan api dan sintesis bahan organik serta tak organik (Camara & Iwasita 2005; Xu et al. 2005). Hasil sampingan seperti asetaldehid, asid asetik dan etil asetat telah dihasilkan daripada sel bahan api yang menggunakan etanol (Camara & Iwasita 2005; Xu et al. 2005). Bahan-bahan kimia yang terhasil itu mempunyai nilai komersil yang tinggi, bahkan lebih besar manfaatnya jika bahan-bahan tersebut dapat dihasilkan dalam skala yang besar. Hasil utama daripada proses pengoksidaan elektrokimia etanol dalam sel bahan api adalah gas karbon dioksida (CO₂), tetapi dengan mengubah semua pembolehubah yang berkesan dalam

elektrolisis seperti jenis elektrod, keupayaan, elektrolit, masa elektrolisis dan pH larutan, maka sebatian yang diharapkan seperti asid asetik boleh dihasilkan dengan lebih optimum.

Platinum (Pt) adalah logam lengai, mempunyai kemampuan permangkinan yang kuat untuk menjalankan beberapa tindak balas elektrokimia. Beberapa sebatian organik boleh terjerap dipermukaan elektrod platinum melalui penjerapan hidrogen yang merupakan fenomena penting dalam elektroorganik. Penjerapan hidrogen dipermukaan elektrod platinum sebagai langkah awal terjadinya proses pemangkin elektrokimia. Iwasita (2002) melaporkan bahawa logam Pt merupakan bahan yang baik untuk menjerap molekul organik dan memecahkan ikatan intermolekulnya. Iwasita dan Pastor (1993) melaporkan

bahawa alkohol tepu boleh berinteraksi dengan logam mangkin ketika dioksidasi melalui dua tempat yang reaktif selama proses penjerapan berlaku iaitu kumpulan OH⁻ dan/ atau atom karbon α (C _{α}) seperti yang diringkaskan dalam tindak balas berikut:



Mekanisme di atas boleh dipertimbangkan sebagai tahap awal dalam penjerapan etanol pada permukaan Pt. Iwasita dan Pastor (1993) mendapati bahawa penjerapan etanol melalui pengikatan Pt-O-C iaitu melalui hibridisasi sp³ pada atom O daripada etanol dan Pt-O-C dapat membentuk sudut 109°.

Yu (1995) menyatakan bahawa platinum merupakan logam yang sangat reaktif untuk pengoksidaan metanol dalam medium berasid. Childers et al. (2002) telah mengkaji penggunaan elektrod kepingan logam Pt untuk menghasilkan formaldehid sebanyak 30% daripada pengoksidaan metanol pada keupayaan malar. Bilangan penyelidikan yang menggunakan elektrod kepingan logam Pt untuk pengoksidaan elektrokimia metanol dan etanol dalam larutan alkali amat terhad. Kebanyakan elektrod kepingan logam Pt digunakan untuk tujuan sel bahan api dalam larutan berasid seperti H₂SO₄ dan HClO₄ (Camara & Iwasita 2005; Hitmi et al. 1994; Iwasita 2002; Lamy et al. 2004; Xu et al. 2005). Chen dan Schell (2000) telah melakukan penyelidikan pengoksidaan elektrokimia etanol dengan elektrod kepingan logam Pt dalam larutan alkali. Sehingga kini, data voltammogram kitar etanol yang menggunakan elektrod kepingan logam Pt dalam larutan alkali adalah sangat terhad.

Reka bentuk ke atas elektrod platinum perlu dilakukan untuk meningkatkan kemampuan pemangkinan elektrokimianya. Xu et al. (2004) telah melakukan pengoksidaan elektrokimia metanol dengan menggunakan elektrod yang disokong oleh karbon (Pt, C, Pt/C, Pt-Fe/C, Pt-Co/C, Pt-Ni/C, Pt-Cu/C, Pt-Ru/C). Campuran mangkin Pt-Co/C didapati mempunyai sifat pemangkinan yang lebih baik untuk pengoksidaan elektrokimia metanol dalam larutan asid (0.5 M asid sulfurik) berbanding campuran (aloi) logam peralihan. Penggunaan karbon (C) sebagai penyokong dalam pembuatan elektrod berguna untuk membesarkan luas permukaan sentuhan antara elektrod dan larutan. Arias et al. (2004) menyatakan bahawa polimer pengalir merupakan penyokong yang sangat bermanfaat kerana penyebaran logam dalam elektrod lebih seragam untuk mencegah pengelompokan logam.

Struktur yang berliang dan luas permukaan yang besar dari beberapa polimer pengalir, menyebabkan ianya digunakan sebagai bahan penyokong untuk membina mangkin baru dan bahan pemangkin elektrokimia. Ini kerana beberapa polimer mempunyai nilai konduktiviti elektrik yang relatifnya tinggi, maka ianya

berkemungkinan dapat memindahkan elektron melalui rantai polimer dalam elektrod dan partikel logam yang terserak dimana tindak balas pemangkinan elektrokimia boleh terjadi. Salah satu bahan penyokong yang sering digunakan adalah polivinilklorida (PVC). Kaedah pembuatan elektrod dengan menggunakan PVC telah dilakukan oleh Pereira et al. (2004); Kim dan Park (1992); Davila et al. (1998; 2001) dan Gonzalez et al. (1999). Elektrod yang dihasilkan mempunyai keberkesanan dan ketahanan yang baik untuk pengoksidaan elektrokimia etanol dalam larutan alkali. Serbuk logam yang digunakan biasanya adalah Ni, Cu dan Co. Penggunaan logam platinum untuk pembuatan elektrod dengan penyokong PVC belum pernah dilakukan oleh penyelidik sebelum ini. Oleh itu perlu dilakukan penyelidikan rekabentuk elektrod kepingan logam Pt kepada Pt-PVC dan kualiti elektrod yang dibuat dikaji dengan menggunakan kaedah elektrokimia iaitu voltametri kitaran dan kronokoulometri.

BAHAN DAN KAEDAH

PEMBUATAN ELEKTROD

Logam platinum berbentuk plat (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 ianya boleh melekat pada permukaan kepingan logam Pt. Selepas kering, gam epoksi disapukan di atas cat argentum bagi memastikan seluruh permukaan logam yang terdedah dengan cat argentum tertutup. Elektrod Pt-PVC dibina dengan menggunakan serbuk logam platinum (99.9+%, Aldrich Chemical Company) yang bersaiz partikel 0.5-1.2 micron. Sebanyak 95% serbuk logam platinum dicampur dengan 5% PVC dengan berat jumlah elektrod kira-kira 1.5 gram dan digaul sehingga homogen. Campuran seterusnya ditambahkan dengan 5 mL tetrahidrofuran (THF) untuk melarutkan PVC dalam campuran tersebut dan dikeringkan dengan memanaskannya dalam oven pada suhu 100°C selama 3 jam. Serbuk yang diperolehi dimasukkan ke dalam acuan untuk dibuat dalam bentuk cakera dan dikenakan tekanan 10 tan/cm². Cakra yang terhasil seterusnya direkabentuk seperti rekabentuk elektrod kepingan logam Pt.

LARUTAN

Larutan piawai KOH (Sigma) disediakan dengan melarutkan reagensinya yang bergred analisis dalam air suling nyahion. Gas nitrogen (Malaysian Oxygen Berhad) digunakan untuk nyahgas larutan tindak balas kira-kira selama 10 minit untuk menghilangkan oksigen terlarut dalam ruang reaktor. Etanol (BHD laboratory supplies) juga dilarutkan dengan air suling nyah ion.

PENGUKURAN VOLTAMMETRI KITARAN (CV)
DAN ELEKTROLISIS

Pengukuran voltammogram kitaran dan elektrolisis dilakukan dengan menggunakan Radiometer analytical dari Voltalab siri PGZ 402, Universal Pulsa Dynamic EIS, Voltammetry, yang dilengkapi dengan perisian Voltmaster 4. Kajian dilakukan dengan menggunakan sistem tiga elektrod iaitu elektrod kerja Pt atau Pt-PVC, elektrod rujukan Ag/AgCl (KCl tepu) atau SCE dan dawai platinum sebagai elektrod sekunder (elektrod lawan). Voltammetri kitaran dan elektrolisis dilakukan dengan mencampur etanol ke dalam 1.0 M KOH (kepekatan akhir etanol ialah 0.25 M) pada suhu bilik. Sebelum alat dihidupkan, sel elektrolisis dialiri dengan gas N₂ selama lebih kurang 10 minit untuk memastikan keadaan lengai dalam reaktor. Sel elektrolisis diperbuat dari kaca dan berisipadu 25 mL, tanpa menggunakan pemisah. Hasil elektrolisis dianalisis dengan menggunakan Kromatografi Cecair Berprestasi Tinggi (HPLC) yang dilengkapi dengan Waters 1515 Isocratis HPLC Pump, turus C 18, pengesan UL-nampak (Waters 2487, Duel (λ) absorbance detector). Acetonitril dalam 0.1% H₃PO₄ digunakan sebagai fasa bergerak.

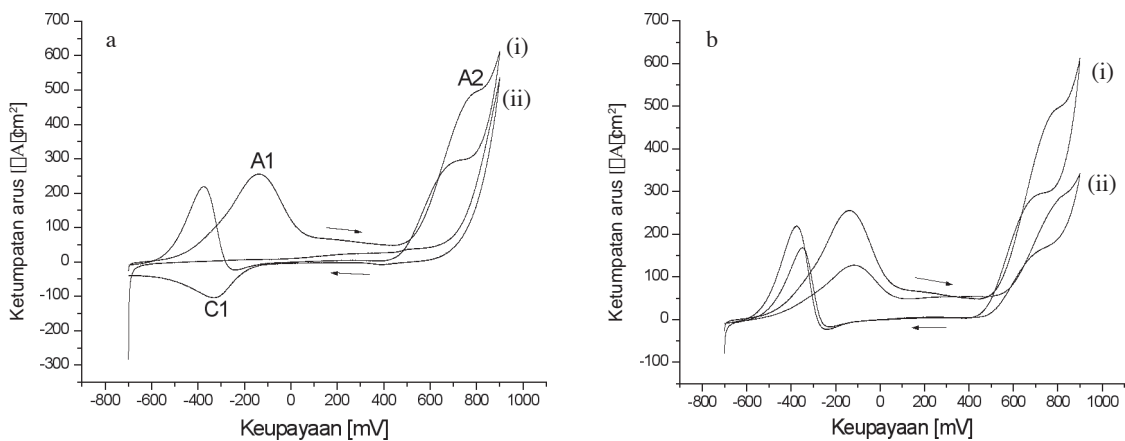
HASIL DAN PERBINCANGAN

VOLTAMMOGRAM KITARAN MENGGUNAKAN
ELEKTROD KEPINGAN LOGAM PT

Rajah 1 menunjukkan voltammogram kitaran etanol dalam larutan KOH menggunakan elektrod kepingan logam Pt. Pada imbasan ke arah keupayaan positif, terdapat dua puncak anodik iaitu puncak pertama (A1) pada keupayaan -100 mV dan puncak anodik kedua (A2) pada keupayaan 800 mV. Puncak-puncak anodik A1 dan A2 masing-masing mempunyai ketumpatan arus anodik sekitar 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dan 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Puncak A1 merupakan proses dimana terjadinya penyerapan hidroksida (OH) di permukaan elektrod. Manakala, puncak A2 merupakan puncak dimana terjadinya pengoksidaan elektrokimia etanol. Platinum merupakan logam yang lengai, kerana itu tidak terbentuk sebatian oksida dipermukaan elektrodnya. Penyerapan OH dipermukaan elektrod yang ditunjukkan oleh puncak pertama (A1) disokong oleh beberapa penyelidik lain seperti Chen & Schell (2000) dan Hitmi et al. (1993). Puncak A2 yang merupakan puncak pengoksidaan elektrokimia etanol disokong oleh Chen & Schell (2000). Tidak terdapat puncak A2 apabila etanol tidak ditambahkan ke dalam larutan tindak balas (Rajah 1a(ii)). Oleh itu, ini membuktikan bahawa puncak A2 mewakili puncak pengoksidaan elektrokimia etanol. Selain dari itu pendapat tersebut terbukti dalam voltammogram yang ditunjukkan dalam Rajah 1(b) di mana pertambahan kepekatan etanol meningkatkan nilai ketumpatan arus. Keupayaan minimum untuk pengoksidaan elektrokimia etanol dalam KOH dengan elektrod platinum boleh dilakukan pada 800 mV.

Menurut Iwasita & Pastor (1993), etanol dijerap di permukaan Pt pada keupayaan 0.35 V. Perbezaan keupayaan ini terjadi mungkin disebabkan oleh kepekatan elektrolit penyokong dan kadar imbasan yang digunakan berbeza. Hitmi et al. (1994) telah menggunakan voltammogram kitaran untuk memahami kinetik pemangkinan elektrokimia etanol di permukaan elektrod dan mencadangkan bahawa mekanisme pembentukan asid asetik adalah melalui pembentukan asetaldehid seperti diringkaskan dalam tindak balas berikut:



RAJAH 1. Voltammogram a menunjukkan voltammogram kitaran a) 0.25 M etanol dan b) tanpa etanol, manakala voltammogram b menunjukkan voltammogram kitaran (i) 0.25 M etanol dan (ii) 0.1 M etanol. Elektrolit penyokong 1.0 M KOH dan kepingan logam Pt digunakan sebagai elektrod kerja (anod). Kadar imbasan 10 mV/sec

Tindak balas (1) merupakan tindak balas terbentuknya asetaldehid, biasanya terjadi pada keupayaan rendah, seterusnya asetaldehid mengalami pengoksidaan bagi membentuk asid asetik (tindak balas 2) pada keupayaan yang lebih tinggi. Tindak balas (3) merupakan jumlah daripada tindak balas (1) dan (2).

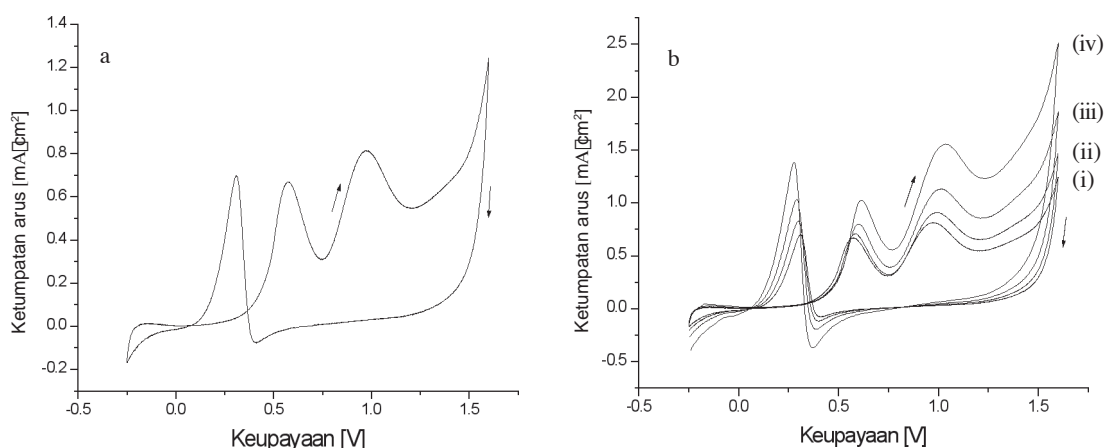
Rajah 2a dan b menunjukkan kereaktifan elektrod kepingan logam Pt dalam larutan berasid, dimana puncak-puncak anodik pada keupayaan masing-masingnya disekitar 0.6 V dan 1.0 V dapat dilihat dengan jelas. Puncak-puncak tersebut tidak berbalik sama dengan voltammogram kitaran dalam larutan alkali (Rajah 1). Hal ini disebabkan kerana logam platinum merupakan logam yang lengai dan tidak reaktif, sehingga tidak terbentuknya sebatian oksida/hidroksida pada permukaan elektrod kepingan logam Pt sebagai pemangkin elektrokimia dalam pengoksidaan etanol. Puncak-puncak tersebut hanya menunjukkan terjadinya penjerapan OH daripada etanol di permukaan elektrod kepingan logam Pt. Platinum adalah sangat stabil dalam larutan asid dan alkali. Dalam larutan asid, nilai keupayaannya adalah hampir tetap, tetapi ketumpatan arus meningkat dengan meningkatnya kadar imbasan (Rajah 2b). Rajah 2 menunjukkan bahawa keupayaan pengoksidaan etanol dengan elektrod kepingan logam Pt dalam elektrolit penyokong berasid adalah di sekitar 1000 mV atau lebih, iaitu lebih tinggi berbanding jika elektrolit penyokong beralkali digunakan.

VOLTAMMOGRAM KITARAN MENGGUNAKAN ELEKTROD PT-PVC

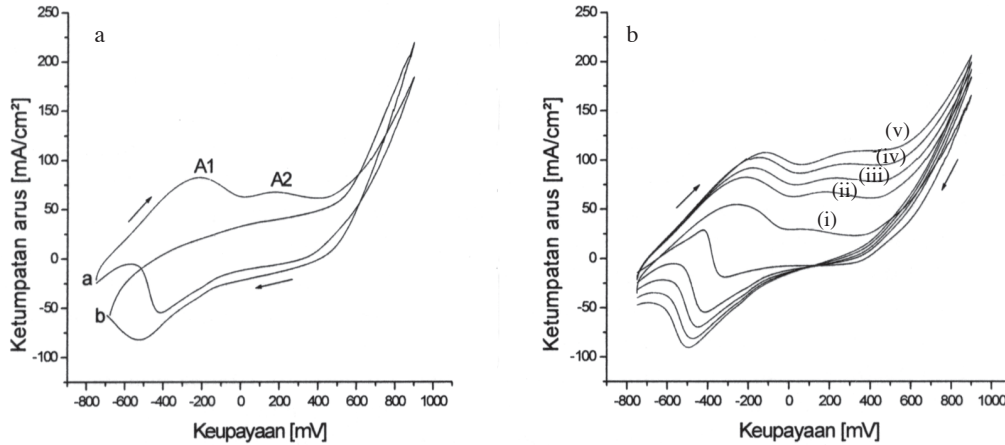
Rajah 3a dan b menunjukkan voltammogram kitaran 0.25 M etanol dalam 1.0 M KOH menggunakan elektrod Pt-PVC. Bentuk voltammogram kitaran etanol yang diperolehi menggunakan elektrod Pt-PVC adalah agak berbeza berbanding dengan sekiranya elektrod kepingan logam Pt digunakan (Rajah 1 dan Rajah 3). Perbezaannya adalah

pada kedudukan puncak kedua (A2), iaitu pada voltammogram kitaran dengan elektrod kepingan logam Pt puncak pengoksidaannya adalah pada keupayaan 800 mV, manakala jika elektrod Pt-PVC digunakan, puncaknya berada pada keupayaan yang lebih kecil iaitu 200 mV dan ketumpatan arusnya juga adalah berbeza iaitu masing-masingnya 0.5 mA/cm² dan 60.0 mA/cm². Ini menunjukkan bahawa proses pengoksidaan elektrokimia etanol menggunakan elektrod Pt-PVC adalah lebih mudah berlaku dan lebih peka berbanding dengan elektrod Pt. Sebagai perbandingan, ketumpatan arus elektrod Pt dari data voltammogram kitaran puncak yang pertama (A1) (Pt-OH) adalah sekitar 0.25 mA/cm², sedangkan untuk elektrod Pt-PVC puncaknya mempunyai ketumpatan arus sebesar 85 mA/cm² (Rajah 1 dan Rajah 3).

Puncak A2 (Rajah 3) terjadi pada keupayaan yang rendah berbanding dengan penggunaan elektrod Pt. Ini menunjukkan bahawa proses pengoksidaan etanol mulai terjadi pada keupayaan tersebut. Pada elektrod Pt-PVC tindak balas pelepasan oksigen (oxygen evolution reaction, OER) mulai terjadi pada keupayaan 200 mV. Ketumpatan arus yang tinggi menunjukkan bahawa elektrod yang telah direkabentuk mempunyai nilai kekonduksian yang baik, di mana ini akan menyebabkan tindak balas pengoksidaan elektrokimia etanol mempunyai kecekapan yang tinggi. Daripada voltammogram kitaran yang dihasilkan, mendapati bahawa ketumpatan arus meningkat dengan kadar imbasan, tetapi bentuk voltammogram kitaran yang diperolehi tidak mengalami perubahan dengan naiknya kadar imbasan (Rajah 3). Hal ini menunjukkan bahawa elektrod Pt-PVC mempunyai kestabilan yang baik dalam larutan alkali. Voltammogram kitaran untuk larutan etanol dalam elektrolit penyokong KOH menggunakan elektrod Pt-PVC, mendapati bahawa puncak penjerapan OH dan pengoksidaan etanol terjadi masing-masing pada keupayaan -200 mV dan 200 mV (Rajah 3). Hasil seperti



RAJAH 2. Voltammogram a menunjukkan voltammogram kitaran 0.25 M etanol pada kadar imbasan 10 mV/sec, manakala voltammogram b menunjukkan voltammogram kitaran 0.25 M etanol pada kadar imbasan yang berbeza (i) 50 (ii) 100 (iii) 150 dan (iv) 250 mV/sec. Elektrolit penyokong 1.0 M HClO₄ dan elektrod kepingan logam Pt digunakan sebagai elektrod kerja (anod)



RAJAH 3. Voltammogram a menunjukkan voltammogram kitaran (a) 0.25 M etanol dan (b) tanpa etanol dalam 1.0 M KOH menggunakan elektrod Pt-PVC pada kadar imbasan 10 mV/sec. Manakala voltammogram b menunjukkan voltammogram kitaran 0.25 M etanol dalam 1.0 M KOH menggunakan elektrod Pt-PVC pada kadar imbasan yang berbeza (i) 5; (ii) 20; (iii) 30; (iv) 40 dan (v) 50 mV/sec

yang diperolehi ini mungkin disebabkan permukaan elektrod Pt-PVC adalah lebih berliang dan luas permukaan sentuhannya juga adalah lebih besar sehingga berupaya menambahkan kecekapan pengoksidaan elektrokimia etanol. Pergerakan elektron yang lebih aktif diantara dua butiran serbuk logam Pt juga mungkin turut memainkan peranannya dalam meningkatkan kekonduksian elektrik sehingga dapat meningkatkan proses pengoksidaan elektrokimia kumpulan OH pada etanol.

HASIL PENGOKSIDAAN ELEKTROKIMIA ETANOL

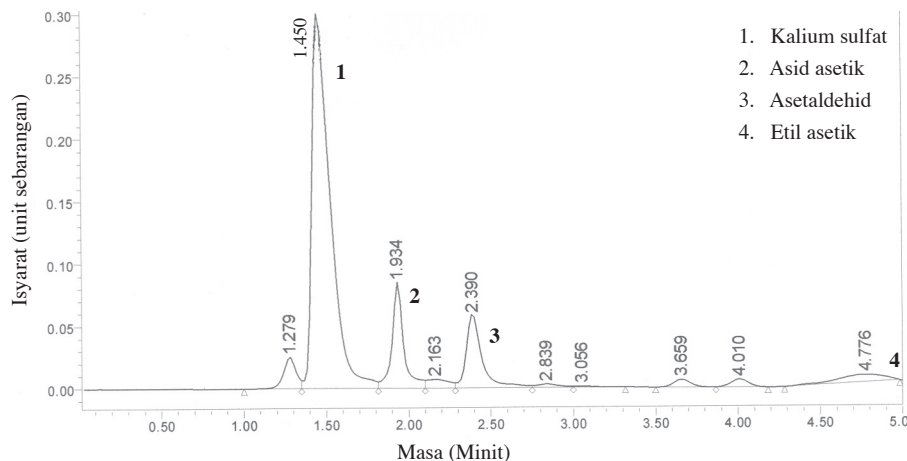
Jadual 1 meringkaskan peratus hasil pengoksidaan elektrokimia etanol dengan menggunakan elektrod Pt berbanding elektrod Pt-PVC. Peratusan hasil yang masih rendah disebabkan kerana proses pemangkin elektrokimia hanya terjadi melalui mekanisme penjerapan OH dari etanol di permukaan elektrod (Iwasita dan Pastor 1993). Mekanisme pengoksidaan elektrokimia yang berkesan biasanya melalui dua sistem mekanisme iaitu mekanisme pengoksidaan melalui penjerapan sebatian organik di permukaan elektrod dan mekanisme melalui terbentuknya sebatian aktif di permukaan elektrod yang dikenali sebagai

sponge. Platinum merupakan logam yang lengai, sehinggakan permukaannya tidak terbentuk “sponge”. Ini sangat berbeza jika menggunakan elektrod Ni dan Co di mana pada kedua-dua elektrod berkenaan terbentuk “sponge” sehingga hasil pengoksidaan etanol dalam larutan alkali lebih baik berbanding elektrod Pt dan Pt-PVC (Riyanto et al. 2007). Namun demikian elektrod Pt-PVC yang telah direkabentuk berupaya menaikkan peratus asid asetik yang terhasil dari proses pengoksidaan elektrokimia etanol. Rendahnya peratus asid asetik menunjukkan pengoksidaan elektrokimia dengan elektrod dari logam yang lengai seperti Pt kurang baik berbanding dengan elektrod yang dibina dengan logam yang lebih reaktif seperti Ni, Co dan Cu. Namun kelebihan elektrod jenis ini ialah kestabilannya, dimana elektrod berkenaan masih baik kerana tiada proses kakisan yang berlaku dalam larutan alkali. Kes lain yang menyebabkan rendahnya peratus asid asetik adalah kerana terbentuknya hasil sampingan lain seperti asetaldehid, dan etil asetat. Analisis hasil pengoksidaan 0.25 M etanol dalam 1.0 M KOH pada keupayaan malar, masa elektrolisis 6 jam menggunakan HPLC adalah seperti ditunjukkan dalam kromatogram dalam Rajah 4. Puncak untuk etanol tidak kelihatan kerana

JADUAL 1. Hasil pengoksidaan 0.25 M etanol, masa elektrolisis 6 jam, keupayaan malar 1050 mV

| Elektrod | Kepekatan KOH (M) | Hasil (%) | Ketumpatan arus (mA/cm ²) | Kecekapan Arus (%) | Penggunaan Tenaga (kWh/tan) |
|----------|-------------------|-----------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Pt | 0.1 | 0.00* | 0.08 | 0.00 | 0.000 |
| | 1.0 | 3.64 | 4.50 | 94.00 | 1998 |
| Pt-PVC | 0.1 | 15.00 | 18.08 | 23.23 | 1000 |
| | 1.0 | 23.64 | 19.50 | 94.00 | 2027 |

* Kepekatan asid asetik rendah (tidak dapat dikesan dengan HPLC)



RAJAH 4. Kromatogram hasil elektrolisis 0.25 M etanol dalam 1.0 M KOH pada keupayaan malar, masa elektrolisis 6 jam dengan menggunakan elektrod Pt-PVC. Turus: C18. Fasa bergerak: Asetonitril dalam 0.1% H_3PO_4 . Pengesan: UL-nampak pada jarak gelombang 210 nm

pengesan jenis UL-nampak pada jarak gelombang 210 nm digunakan. Oleh itu peratus etanol yang teroksidasi ditentukan dengan menentukan kepekatan asid asetik yang terhasil.

KESIMPULAN

Mekanisme penting dalam proses pengoksidaan elektrokimia etanol dalam larutan alkali dengan elektrod Pt dan Pt-PVC adalah melalui penjerapan OH di permukaan elektrod dan diteruskan dengan pengoksidaan kumpulan OH tersebut kepada kumpulan karboksilik. Elektrod Pt-PVC yang direkabentuk mempunyai ketumpatan arus yang tinggi berbanding dengan elektrod Pt, hal ini menunjukkan elektrod Pt-PVC mempunyai nilai konduktiviti dan perilaku elektrokimia yang baik untuk pengoksidaan etanol dalam KOH berbanding dengan elektrod Pt. Ini ditunjukkan dengan meningkatnya peratus asid asetik yang terhasil sebagai hasil pengoksidaan etanol dalam larutan KOH jika elektrod Pt-PVC digunakan berbanding elektrod Pt.

PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan ribuan terima kasih kepada Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta atas bantuan yang diberikan dalam penyelidikan ini. Terima kasih juga kepada Universiti Kebangsaan Malaysia kerana membiayai sebahagian daripada penyelidikan ini melalui Geran ST-005-2005.

RUJUKAN

Arias, J., Morallon, E. & Vazquez, J.L. 2004. *Electrooxidation of methanol on electrodes modified by platinum micro particles on aniline derivatives polymers*. Spain: Departamento de Quimica Fisica, Universidad de Alicante.
Camara, G.A. & Iwasita, T. 2005. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.* 578: 315-321.

Childers, C.L., Huang, H. & Korzeniewski, C. 2002. *Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on carbon supported platinum catalysts*. USA: Dept. of Chemistry and Biochemistry. Texas Tech. Univ. Lubbock.
Chen, S. & Schell, M. 2000. Excitability and multistability in the electrochemical oxidation of primary alcohols. *Electrochim. Acta.* 45: 3069-3080.
Davila, M.M., Elizalde, M.P., Mattusch, J. & Wennrich, R. 2001. Study of the composite electrodes carbon-polyvinyl chloride and carbon-polyvinyl chloride/nafion by ex situ and in situ methods. *Electrochim. Acta.* 46: 3189-3197.
Davila, M., Elizalde, M.P., Gonzalez, M., Perez, M.A. & Silva, R. 1998. Morphological and electrochemical characterization of Ni-polyvinyl chloride composites. *Electrochim. Acta.* 44: 1307-1316.
Gonzalez, M., Elizalde, M.P., Banos, L., Poillerat, G. & Davila M.M. 1999. Surface characterization of $\text{LaNiO}_3/\text{Ni-PVC}$ composite. *Electrochim. Acta.* 45: 741-750.
Hitmi, H., Belgsir, E.M., Leger, J.M., Lamy, C. & Lezna, R.O. 1994. A kinetic analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochim. Acta.* 39: 407-415.
Iwasita, I. & Pastor, E. 1993. A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta.* 39: 551-537.
Iwasita, I. 2002. The electrocatalysis of ethanol oxidation. Brazil: *Workshop Proceedings, 3rd LAMNET Workshop*: 76-83.
Kim, J.W. & Park, S.M. 1999. Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO_2 -modified electrodes in alkaline media. *J. Electrochem. Soc.* 146: 1075-1080.
Lamy, C., Rousseau, S., Belgsir, E.M., Countanceau, J.M. & Leger. 2004. Recent progress in the direct ethanol fuel cell development of new platinum-tin electrocatalysts. *Electrochim. Acta.* 49: 3901-3908.
Pereira, M.G., Jimenez, M.D., Elizalde, M.P., Robledo, A.M. & Vante, N.A. 2004. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. *Electrochim. Acta.* 49: 3917-3925.
Riyanto, Mohamed Rozali Othman, Salimon, J. 2007. Electrooxidation of ethanol using nickel metal (Ni), nickel-

polyvinyl chloride (Ni-PVC) and nickel-cobalt-polyvinyl chloride (Ni-Co-PVC) electrodes in alkaline solution, (*submitted to J. Electrochim. Acta*).

- 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.
- Xu, Y., Page, T., Shamona, L., Noding, S., Modrow, J.H., Satyanayarana, N & Rambabu, B. 2004. A study of electrochemical and structural properties of carbon supported electrodes, new catalysts and ion conducting membranes, *38th Proceeding of Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Germany: 1254-1259.
- Yu, M. 1995. *Electrochemical oxidation of methanol on platinum electrode*, Doctor of Philosophy. Chemical Engineering. Case Western Reserve University.

Makmal Elektrosintesis
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

Diserahkan: 6 Februari 2007
Diterima : 20 Mac 2007