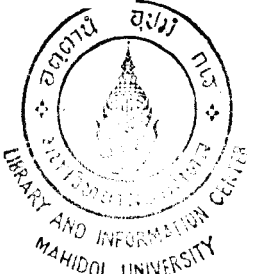
15 AUG 2002



THE ELECTROCATALYTIC EFFECT OF TIN AND RUTHENIUM ON MODIFIED PLATINUM ELECTRODES FOR ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL

PONGSATON AMORNPITOKSUK

คลังวิทยานิพนธ์
จาก
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2002

ISBN 974-04-2000-1

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

4236974 SCAI/M : MAJOR: APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY; M. Sc. (APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)
KEY WORDS : METHANOL ELECTRO-OXIDATION DMFC PLATINUM TIN RUTHENIUM SOLID POLYMER ELECTROLYTE.

PONGSATON AMORNPITOKSUK: THE ELECTROCATALYTIC EFFECT OF TIN AND RUTHENIUM ON MODIFIED PLATINUM ELECTRODES FOR ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL. THESIS ADVISOR: WARET VEERASAI, Dr. rer. nat., PRAPIN WILAIRAT, Ph. D. 144 p. ISBN 974-04-2000-1

The effect of tin (Sn) and ruthenium (Ru) on the electrocatalytic activities of electro-oxidation on methanol at platinum wire (w-Pt), platinized platinum (p-Pt) and platinum bonded to solid polymer electrolyte membrane (Pt-SPE) electrodes are being investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

Using underpotential deposition, w-PtSn, w-PtRu, p-PtSn and p-PtRu electrodes with various amounts of metal coverage were prepared. A chemical reduction method was employed for the preparation of Pt-SPE and modified Pt-SPE electrodes. The morphology and the characteristics of catalytic particles on the electrode surface were studied by SEM-EDX and XRD techniques. The metal contents on the electrodes were determined by ICP-MS.

The influence of roughness factor and the characteristics of tin or ruthenium modified platinum electrodes were clearly demonstrated by electro-oxidation of 0.5 M H_2SO_4 with and without methanol on w-Pt and p-Pt electrodes. All modified electrodes, with metal coverage about 0.5 provide the highest quasi-steady state current at E=0.25 V. The best condition for preparation of Pt-SPE electrode is 0.013 M Pt solution, 0.095M $NaBH_4$ and a reduction time at 60 min. The reproducibility of this Pt-SPE electrode was found at 0.156 ± 0.002 A/cm^2 (n=3) at 0.5 M CH_3OH and 1.419 ± 0.041 mg/cm^2 (n=3) platinum loading. The current density, i_p/R, values are in the order of: Pt-SPE > p-Pt > w-Pt . The highest quasi-steady state current at E=0.3 V was obtained at the optimum metal to platinum ratio of 0.052 and 0.027 for Ru and Sn, respectively. The 'micro cracked' multi-layers catalyst of non-uniform size distribution were observed on the SPE and partly in the membrane. The particle size on PtRu-SPE electrode depends on the Ru content. The particle size distributions of Pt and PtSn particles on SPE electrodes are similar, which can be confirmed by the XRD patterns of Pt- and PtSn-SPE electrodes.

For our study, Pt-SPE and modified Pt-SPE have been successfully prepared and characterized. The catalytic activity enhancement for methanol oxidation at E=0.3 V for PtSn- and PtRu-SPE electrodes are 3.3 and 12.5 times higher than the activity of Pt-SPE electrode, resulting from their bifuctional mechanism.

Copyright by Mahidol University

4236974 SCAI/M : สาขาวิชา : เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์;
วท.ม. (เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์)

พงศธร อมรพิทักษ์สุข : ผลของการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมีของเมทานอลที่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมดัดแปลงด้วยดีบุกและรูทีเนียม (THE ELECTRO-CATALYTIC EFFECT OF TIN AND RUTHENIUM ON MODIFIED PLATINUM ELECTRODES FOR ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL): คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : วเรศ วีระสัย, Dr. rer. nat., ประพิณ วิไลรัตน์, Ph. D. 144 หน้า. ISBN 974-04-2000-1

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของดีบุกและรูทีเนียมต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมีที่ขั้วไฟฟ้าลวดแพลทินัม (w-Pt) แพลทินัมที่ถูกแพลทไนส์ (p-Pt) และ แพลทินัมบนพอลิเมอร์เยื่อบางอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (Pt-SPE) โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและโครโนแอมเพอโรเมตรี ได้ใช้กระบวนการยึดเกาะภายใต้ศักย์ไฟฟ้า (UPD) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า w-PtSn, w-PtRu, p-PtSn และ p-PtRu ที่มีโลหะเคลือบผิวต่างกันและใช้วิธีรีดักชันทางเคมีในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Pt-SPE และ Pt-SPE ดัดแปลง ศึกษารูปแบบโครงสร้างและลักษณะเฉพาะของอนุภาคตัวเร่งบนผิวขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค SEM-EDX และ XRD และหาปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าโดยใช้เครื่องมือ ICP-MS

อิทธิพลของความหยาบของผิวและลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าลวดแพลทินัมและแพลทินัมที่ถูกแพลทไนส์ดัดแปลงด้วยดีบุกและรูทีเนียมปรากฏอย่างชัดเจนในสารละลาย 0.5 M H_2SO_4 ที่มีและไม่มีเมทานอล สำหรับทุกขั้วไฟฟ้าดัดแปลง พบว่าที่ปริมาณโลหะเคลือบผิวประมาณ 0.5 ให้กระแสสูงสุดที่ศักย์ไฟฟ้า 0.25 โวลต์ สภาวะดีที่สุดในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Pt-SPE คือ ใช้สารละลายแพลทินัม 0.013 M สารละลาย $NaBH_4$ 0.095 M และเวลาในการรีดักชัน 60 นาที การทดลองซ้ำ 3 ครั้งของขั้วไฟฟ้า Pt-SPE นี้ พบว่าให้กระแส 0.156 ± 0.002 A/cm^2 ในสารละลายเมทานอล 0.5 M และมีปริมาณแพลทินัม 1.419 ± 0.041 mg/cm^2 ค่าความหนาแน่นกระแส (i_p/R) มีลำดับดังนี้ Pt-SPE > p-Pt > w-Pt กระแสเสมือนสภาพมั่นคงสูงสุดที่ศักย์ไฟฟ้า 0.3 โวลต์ พบได้ที่อัตราส่วนของโลหะกับแพลทินัมที่เหมาะสมคือ 0.052 และ 0.027 สำหรับรูทีเนียมและดีบุกตามลำดับ การแตกกระดับจุลภาคในตัวเร่งแบบหลายชั้นที่มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอพบบนพื้นผิวและบางส่วนในเยื่อบาง ขนาดของอนุภาคบนขั้วไฟฟ้า PtRu-SPE ขึ้นกับปริมาณ Ru การกระจายตัวของขนาดอนุภาคสำหรับแพลทินัมและแพลทินัมดีบุกบนขั้วไฟฟ้า SPE มีลักษณะเหมือนกัน ซึ่งสามารถยืนยันได้จากข้อมูล XRD ของขั้วไฟฟ้า Pt- และ PtSn-SPE

จากผลการศึกษาพบว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Pt-SPE และ Pt-SPE ดัดแปลงและศึกษาลักษณะเฉพาะ การเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ศักย์ไฟฟ้า 0.3 โวลต์สำหรับขั้วไฟฟ้า PtSn- และ PtRu-SPE มีค่าสูงกว่าประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า Pt-SPE 3.3 และ 12.5 เท่า ตามลำดับ เป็นผลมาจากกลไกคู่บทบาทของโลหะเหล่านี้

Copyright by Mahidol University