



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODIFIKASI SIFAT ELEKTROKIMIA
KATALIS PADUAN Pt-Ni NANOKRISTALIN
UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA KATODA PEMFC**

DISERTASI

**Nenen Rusnaeni
840500203X**

**PROGRAM PASCASARJANA BIDANG ILMU TEKNIK
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JANUARI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODIFIKASI SIFAT ELEKTROKIMIA
KATALIS PADUAN Pt-Ni NANOKRISTALIN
UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA KATODA PEMFC**

DISERTASI

**DIAJUKAN SEBAGAI SALAH SATU SYARAT UNTUK
MEMPEROLEH GELAR DOKTOR BIDANG ILMU TEKNIK**

**Nenen Rusnaeni
840500203X**

**PROGRAM PASCASARJANA BIDANG ILMU TEKNIK
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JANUARI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS DISERTASI

Saya menyatakan bahwa Disertasi dengan judul :

MODIFIKASI SIFAT ELEKTROKIMIA KATALIS PADUAN Pt-Ni NANOKRISTALIN UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA KATODA PEMFC

Disusun untuk melengkapi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor Bidang Ilmu Teknik pada Program Pasca Sarjana Ilmu Teknik, Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Nenen Rusnaeni
NPM : 840500203X
Tanda Tangan :



Tanggal : 05 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi dengan judul :

MODIFIKASI SIFAT ELEKTROKIMIA KATALIS PADUAN Pt-Ni NANOKRISTALIN UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA KATODA PEMFC

Oleh : Nenen Rusnaeni
NPM : 840500203X
Program Studi : Pasca Sarjana Ilmu Teknik

Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada Program Studi Pasca Sarjana Ilmu Teknik, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Promotor : Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin M.Eng

Kopromotor: Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA

Prof. Ir. Lilik Hendrajaya M.Sc. Ph.D

Tim Penguji: Dr. Achiar Oemry, DEA.

Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo DEA.

Dr. Eng. Eniya Listiani Dewi B.Eng.,M.Eng

Prof. Dr. Ir. Slamet M.T.

(*M. Nasikin*)
(*W. Purwanto*)
(*Lilik Hendrajaya*)
(*Achiar Oemry*)
(*Setijo Bismo*)
(*Eniya Listiani Dewi*)
(*Slamet M.T.*)

Ditetapkan di : Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.
Tanggal : 05 Januari 2011

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan Disertasi ini. Penulisan Disertasi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Doktor dalam Bidang Studi Teknik pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, Disertasi Doktor ini dapat diselesaikan berkat dukungan, bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari mulai masa perkuliahan sampai dengan selesainya penyusunan Disertasi ini. Untuk itu selayaknya saya menghaturkan terima kasih, kepada :

1. **Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin M.Eng.** atas bimbingannya dalam perencanaan dan pelaksanaan penelitian, penulisan makalah serta pembuatan laporan Disertasi.
2. **Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA.** atas bimbingannya dalam perencanaan dan pelaksanaan penelitian, penulisan makalah, laporan Disertasi dan selaku Ketua Departemen Teknik Kimia.
3. **Prof. Ir. Lilik Hendrajaya M.Sc. Ph.D.** atas kesempatannya untuk meneruskan program Doktor, bimbingan, serta dorongan dan dukungan semangat.
4. Panitia Penguji Disertasi: **Dr. Achiar Oemry, DEA., APU., Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo DEA., Prof. Dr. Ir. Slamet M.T., Dr. Eng. Eniya Listiani Dewi B.Eng., M.Eng.**, yang telah memberikan berbagai masukan atas laporan Disertasi ini.
5. **Pimpinan Kementerian Negara Riset dan Teknologi - RI, Pimpinan Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) serta Pimpinan Pusat Penelitian Fisika - LIPI** atas kesempatan yang diberikan untuk menempuh program Doktor di Universitas Indonesia dan bantuan sebagian pendanaan selama menjalani studi Pasca Sarjana.
6. **Bapak-Bapak dan Ibu-Ibu Dosen serta Karyawan di Jurusan Teknik Kimia dan Fakultas Teknik - Universitas Indonesia**, yang telah banyak membantu dalam kelancaran penelitian dan pengurusan administrasi.

7. **Abah Tonny** selaku Imam keluarga, anak-anak ku tercinta **Umbara** dan **Utami** atas perhatian, pengorbanan waktu serta dukungan moril dan materil.
8. **Ayahanda H. Djauhari Sumitawihardja** dan (Alm) **Toto Sasmita**, **Ibunda Hj. Rumsih Djauhari** dan **Hj. Sumartini Sasmita** serta saudara-saudara ku atas dukungan do'anya.
9. **Kang Hilmi Panigoro** dan **Teh Deti**, **Mbak Melok Besari** dan **Kang Wawan G.A. Kadir** serta **Mas Bambang Setiawan (Mawan)** dan **Ceu Lela** atas segala bantuan dan dorongan moril serta persahabatan yang terjalin indah selama lebih dari 30 tahun.
10. **Amir Sambodo** atas segala dukungan dan bantuannya.
11. **Prof. (Emeritus) Jean Francois Pettrof**, dari **Laboratorium Kristalografi-Mineralogi Universitas Paris VI**, yang telah memberikan pandangan dan wawasan tentang ruang lingkup penelitian ilmu material untuk aplikasi katalis.
12. **Dr. Daniel Lincot**, **Directeur de Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique, Ecole Nationale Superieure de Chimie de Paris (ENSCP)**, yang telah memberikan referensi-rekomendasi untuk dapat berkonsultasi dengan Prof. **Claude Lamy** dari **Laboratorium Katalis di Poitier - Perancis**.
13. **Dr. Jean Francois Guillemolle**, **IRDEF-CNRS-EDF-ENSCP**, atas dukungan, bantuan dan perhatiannya selama penulis menempuh program Doktor serta persahabatan yang masih terjalin sejak masih sama sama studi di Perancis.
14. **Dr. Raul Ortega**, **Direktur Cideteq Mexico**, atas bantuannya memberikan informasi literatur-literatur terkait elektrokimia untuk aplikasi elektroda serta persahabatan yang masih terjalin sejak masih sama sama studi di Perancis
15. **Dr. Sadiyah Achmad, DEA (Alm)**, atas diskusi dan bantuannya menyiapkan proses sintesis, serta keyakinannya yang besar bahwa Disertasi ini pasti dapat diselesaikan. Sad, semoga mendapat tempat yang layak disisi-Nya, Amien YRA.
16. **Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN)**, yang telah bersedia mengkarakterisasi struktur dengan menggunakan XRD secara *customized*.
17. **Pak Jarnusi** dan **Pak Heddy** dari **Jurusan Kimia – FMIPA UI**, yang telah membantu dalam melaksanakan uji $\frac{1}{2}$ sel dengan menggunakan alat potensiostat.

18. Jurusan Teknik Metalurgi UI dan Jurusan Fisika UI yang telah bersedia mengkarakterisasi EDX dan XRF.
19. Puslitbang Geologi dan Puslit Tekmira DESDM, yang telah bersedia mengkarakterisasi XRD, SEM (SE dan BE), EDX kesemuanya secara *customized*, dan analisa AAS.
20. Rekan-rekan kerja di Puslit Fisika LIPI, atas diskusi, bantuan dan dukungannya.
21. Teman-teman selama menempuh S2 dan S3 di TK-UI, serta para sahabat dan kolega di KFCI (Konsorsium *Fuel Cell* Indonesia) dan METI (Masyarakat Energi Terbarukan Indonesia).

Akhir kata, saya berharap semoga Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu Saya dalam menyelesaikan Disertasi ini.

Semoga Disertasi ini memberikan manfaat tidak saja bagi pribadi penulis, namun juga bagi perkembangan ilmu bahan khususnya terkait *fuel cell* yang dapat dilakukan di Indonesia. Walaupun demikian, penulis sangat sadar bahwa kesempurnaan itu hanyalah milikNYA sehingga apabila terdapat kekurangan atas isi Disertasi ini, dengan segala kerendahan hati penulis mohon dimaafkan.

Wassalamu alai'kum Wr. Wbr.

Depok, 05 Januari 2011

Penulis

(Nenen Rusnaeni)

Abstrak

Komersialisasi *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) hingga kini masih menyisakan beberapa parameter sebagai pekerjaan rumah sehingga masih terus dilakukan investigasi, terutama yang terkait dengan penurunan harga, *life time*, *scale-up* dan peningkatan aktivitas katalitik. Dalam rangka memecahkan kedua permasalahan tersebut, penelitian ini dilakukan dengan tujuan turut berkontribusi dalam pengembangan katalis berbasis paduan platina (Pt) berpenyangga karbon aktif (C) untuk reduksi oksigen (O_2) dengan laju reaksi yang tinggi pada sisi katoda. Tujuan khusus pertama pada penelitian ini adalah melakukan studi pengaruh penambahan NaOH pada pembentukan katalis nanokristalin dari paduan Pt-Ni yang terdistribusi dengan baik pada penyangga C, dengan dispersi yang tinggi dan *loading* Pt maksimal. Tujuan khusus yang kedua adalah melakukan studi pengaruh rasio atomik Pt pada dispersi permukaan dan aktivitas katalitik dari katalis nanokristalin Pt-Ni.

Metode penelitian diawali dengan pembuatan katalis Pt-Ni/C, yang kemudian dilanjutkan dengan melakukan karakterisasi fisik dan uji aktivitas katalitik. Katalis Pt-Ni/C dibuat dengan menggunakan metode *polyol* yang terdiri atas tiga tahapan, yaitu: tahapan dispersi larutan *precursor* (material awal), tahapan reduksi dan yang terakhir adalah tahapan untuk menghasilkan serbuk katalis. Pt/C komersial buatan E-TEK dipakai sebagai pembanding pada penelitian ini. Ethylene glycol (EG) dipergunakan sebagai pelarut sekaligus agen reduksi dengan *loading* Pt-Ni sebesar 30 %-b. Sampel katalis kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-ray diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristalin dan ukuran kristalit; menggunakan *scanning electron microscopy* dan *energy dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi dan komposisi elemen; serta menggunakan khemisorpsi hidrogen untuk mengetahui dispersi platina pada permukaan katalis. Uji setengah sel dilakukan dengan menggunakan *cyclic voltametry* (CV) pada media $HClO_4$ untuk mengetahui aktivitas katalitik (*mass activity/MA* dan *specific activity/SA*). Aktivitas katalis Pt-Ni berpenyangga karbon terhadap reaksi reduksi oksigen (*Oxygen Reduction Reaction/ORR*) diuji pada potensial 900 mV vs RHE dengan 1M $HClO_4$ dan laju pemindaian sebesar 5 mV s^{-1} dan temperatur 25°C . Hasil analisis ketiga parameter tersebut memperlihatkan adanya hubungan antara kemampuan permukaan paduan Pt-Ni sebagai *site* aktif dengan adsorpsi oksigen (O_2).

Pola difraksi kristalit berubah sejalan dengan dilakukannya variasi pada volume NaOH. Pola XRD dari sampel PtNi1-5 menunjukkan struktur kubik berpusat sisi (*face center cubic/fcc*) *disorder* dengan ukuran partikel sekitar 5 nm. Hasil analisis EDX terhadap sampel tersebut juga memperlihatkan bahwa komposisi Pt-Ni pada karbon adalah 29%, sementara adsorpsi hidrogen pada atom Pt yang ditunjukkan diatas permukaan nanokatalis juga 29%. Parameter struktur kristalin, ukuran partikel serta dispersi Pt di permukaan dan *loading* Pt pada sampel PtNi1-5, menunjukkan kondisi reaksi yang memadai untuk dipergunakan dalam penelitian lebih lanjut.

Telah dibuat 3 (tiga) sampel nanokristalin paduan Pt-Ni/C dengan berbagai rasio atomik yang sama persis kondisinya seperti kepunyaan sampel PtNi11-5. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa semua sampel yang dipersiapkan dengan berbagai rasio atomik memperlihatkan struktur kristalin fcc dan memiliki parameter kisi yang lebih kecil dibandingkan dengan katalis Pt murni serta mempunyai ukuran partikel katalis berkisar antara 4,3-6,3 nm. Paduan Pt-Ni/C akan menjadi *order* ketika dilakukan proses pemanasan sehingga ukuran kristal untuk sampel PtNi11-5 membesar dari 5,7 nm menjadi 7,1 nm.

Dari voltamogram siklik hasil karakterisasi pada lingkungan N₂ menunjukkan bahwa nilai rentang luas permukaan elektrokimia (ESA) aktif dari sampel nanokatalis Pt-Ni/C yang dibuat berkisar antara 37-156 cm²/mgPt, *Mass Activity* (MA) nya antara 3,61–8.42 mA/mgPt dan *Specific Activity* (SA) nya antara 49-99 μA/cm². Sementara itu, dengan cara yang sama seperti perlakuan pada sampel dilakukan pula pengukuran ESA, MA dan SA terhadap Pt/C E-TEK komersial dan mendapatkan hasil 161 cm²/mgPt, 4,77 mA/mgPt, dan 30 μA/cm².

Hubungan antara luas permukaan elektrokimia (ESA) dengan struktur mikroskopis permukaan logam telah memainkan peran penting dalam laju kinetika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel PtNi11-5 memberikan SA tiga kali lebih tinggi bila dibandingkan dengan katalis komersial Pt/C E-TEK, meskipun MA nya masih sedikit lebih rendah. Hasil penelitian ini memberikan kontribusi nyata terhadap penurunan harga bahan elektro-katalis yang dipakai pada katoda PEMFC melalui pengurangan loading Pt setengahnya dengan SA tiga kali lebih besar.

Kata kunci: katalis paduan, Pt-Ni/C, nanokristalin, ORR, PEMFC, metode polyol.

Abstract

The commercialization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) are still leaving some parameters as homework, hence investigations on the subject are still underway, especially on those associated with reduced prices, life time, scale-up and increased catalytic activity. In order to solve both problems, this Dissertation research was conducted with the aim at developing a platinum (Pt) alloy-based catalyst supported by activated carbon (C) for the reduction of oxygen (O_2) with a high rate of reaction on the cathode side. The first specific objective of this research is to study the effect of the addition of NaOH to the formation of nanocrystalline catalyst from the Pt-Ni alloys that have been well-distributed on the C supporter, with high dispersion and maximum Pt loading. The second specific objective is to study the influence of atomic ratio of Pt on the surface dispersion and on the catalytic activity of the Pt-Ni nanocrystalline catalyst.

The research method was initiated with the fabrication of Pt-Ni/C catalysts, which was followed by the physical characterization and catalytic activity tests. The Pt-Ni/C catalyst was prepared by using the polyol method which consists of three stages: the stage of precursor solution dispersion (initial material), the reduction stage, and the final stage was the one that produced the powder catalysts. Commercial Pt/C E-TEK was used as comparison sample in this study. Ethylene glycol (EG) is used as solvent as well as reduction agent with Pt-Ni loading of 30%-wt. The prepared catalyst sample was then characterized by using X-ray diffraction (XRD) to determine the crystalline structure and crystallite size, by using scanning electron microscopy-and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) analysis to determine the morphology and composition of elements; and by using hydrogen chemisorptions to find out about the platinum dispersion on the catalyst surface. Tests on half cell was carried out by using cyclic voltammetry (CV) on the $HClO_4$ medium to find out about the catalytic activities that consist of mass activity/MA and specific activity/SA. The catalytic activity (mass activity / MA and the specific activity / SA) of the carbon-supported Pt-Ni catalyst against the oxygen reduction reaction was tested by cyclic voltammety (CV) at 900 mV vs. RHE with 1M $HClO_4$ solution, the scan rate of 5 mV/s and temperature of 25°C. The analysis results of the three above parameters showed a link between the ability of the surface of the Pt-Ni alloy as an active site with the adsorption of oxygen (O_2).

The results show that the diffraction pattern of the crystallites changes when the content of NaOH varies. The XRD patterns of the PtNi11-5 samples show disorder structure of face cubic centre (fcc) with particle size of around 5 nm. The result of EDX analysis against the sample also shows that the Pt-Ni compositions on carbon around 29 %-wt, whereas hydrogen adsorption on Pt atom that is shown on the PtNi11-5 nanoparticle surface is also approximately 29%. The crystalline structure, particle size, Pt loading and dispersion parameters of PtNi11-5 sample, show sufficient reaction conditions to be used in further research.

Three samples of the nanocrystalline Pt-Ni/C alloy with atomic with varied atomic ratios that are exactly similar to the condition of PtNi11-5 sample were made. The XRD analysis results show that the all samples that have been prepared with

various atomic ratios show disordered structures fcc with particle size that is smaller compared to pure Pt catalyst and have catalyst particle sizes of from 4.3 to 6.3 nm. The Pt-Ni/C alloys will become orderly when heating processes are applied; the result is that the particle size in the PtNi11-5 sample agglomerates from 5.7 nm to 7.1 nm. The lattices parameter of the above samples is smaller than that of Pt/C catalyst.

The cyclic voltamogram as a result of characterization on N_2 area indicates that the active electrochemical surface area (ESA) of the prepared Pt-Ni/C nanocatalyst sample ranged from 37 - 156 $cm^2/mgPt$, of which the Mass Activity (MA) was between 3.61–8.42 $mA/mgPt$, and the Specific Activity (SA) was between 49-99 $\mu A/cm^2$. While, in the same way that has been carried out on the sample, ESA, MA and SA measurements were also carried out on the commercial Pt / C E-TEK sample, of which the results were 161 $cm^2/mgPt$, 4.77 $mA/mgPt$, and 30 $\mu A/cm^2$.

The relationship between the electrochemical surface area (ESA) with the microscopic structure of the metal surface, and Pt loading has played an important role in the kinetics rate. The result shows that the PtNi11-5 sample provides SA that is three times higher in comparison to that of the commercial Pt/C E-TEK catalyst, although the MA is still slightly lower. The result of this research has given a real contribution in reducing the price of electro-catalyst on PEMVC cathode through the reduction of Pt loading by half while the SA value is three times larger than that of the commercial Pt/C E-TEK.

Keywords: alloy catalyst, Pt-Ni/C, nanocrystalline, ORR, PEMFC, polyol method

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS DISERTASI.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	x
DAFTAR ISI	xii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xvi
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1. LATAR BELAKANG	1
1.2. PERUMUSAN DAN BATASAN MASALAH	4
1.3. HIPOTESIS	4
1.4. TUJUAN.....	5
1.5. BATASAN MASALAH.....	6
1.6. LOKASI PENELITIAN	6
BAB 2. KAJIAN PUSTAKA	7
2.1. PRINSIP DASAR <i>FUEL CELL</i>	7
2.2. ELEKTRODA DAN ELEKTROKATALIS KATODA PEMFC	10
2.2.1. Lapisan Katoda/Gas Diffusion Electrode (GDE) PEMFC	11
2.2.2. Elektrokatalis Katoda PEMFC.....	12
2.2.3. Dispersi Katalis	18
2.2.4. Voltametri Siklik (CV)	19
2.3. SINTESIS NANOKATALIS BERPENYANGGA	22
2.3.1. Metode Polyol.....	23

BAB 3. METODE PENELITIAN	27
3.1. BAHAN DAN METODE PEMBUATAN NANOKATALIS Pt-Ni/C.....	29
3.2. KARAKTERISASI	31
3.2.1. <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	32
3.2.2. SEM dan <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)</i>	33
3.2.3. Uji Adsorpsi Hidrogen pada Elektrokatalis.....	34
3.2.4. Uji Aktivitas Elektrokatalis dengan Voltametri Siklik (CV).....	36
 BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	 38
4.1. EFEK pH PADA PEMBENTUKAN DAN UKURAN PARTIKEL DARI KATALIS Pt-Ni/C.....	38
4.2. PENGARUH %-b Pt PADA PEMBENTUKAN DAN UKURAN PARTIKEL KATALIS Pt-Ni/C.....	41
4.3. PENGARUH PENAMBAHAN NaOH dan %-b Pt PADA <i>LOADING</i> Pt-Ni PADA PENYANGGA KARBON.....	44
4.4. PENGARUH PENAMBAHAN Pt PADA DISPERSI KATALIS PADUAN Pt-Ni/C	47
4.5. HASIL PERFORMA AKTIVITAS KATALITIK	49
4.6. EFEK TEMPERATUR KALSINASI TERHADAP STRUKTUR DISORDER-ORDER	57
4.7. DISTRIBUSI PARTIKEL ELEKTROKATALIS PADUAN Pt-Ni DALAM PENYANGGA C.....	59
 BAB 5. KESIMPULAN	 62
 DAFTAR REFERENSI	 64
 LAMPIRAN	 70
DAFTAR RIWAYAT HIDUP.....	86
PUBLIKASI YANG DITERBITKAN DAN DIAJUKAN UNTUK PERSYARATAN UJIAN PROMOSI PROGRAM DOKTOR.....	92

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Skema <i>Fuel Cell</i>	7
Gambar 2.2. Karakteristik Ideal Tegangan/Arus dari <i>Fuel Cell</i>	9
Gambar 2.3. Penggabungan Sel Tunggal Secara Seri	10
Gambar 2.4. Reaksi pada Elektroda PEMFC; Hitam – Karbon Aktif; Kuning – Partikel Pt; Abu-abu – Elektrolit	13
Gambar 2.5. Voltamogram Siklik Dari Polikristalin Platinum	20
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian Disertasi	27
Gambar 3.2. Diagram Alir Sintesis, Karakterisasi dan Uji Pt-Ni/C	28
Gambar 3.3. Diagram Pembuatan Elektrokatalis Paduan Pt-Ni	29
Gambar 3.4. Sintesis Elektrokatalis Paduan Pt-Ni	31
Gambar 3.5. Proses Karakterisasi SEM-EDX	34
Gambar 3.6. Skema Alat Uji Adsorpsi Hidrogen.....	35
Gambar 3.7. Elektroda kerja, sistem elektroda, dan Potensiostat eDAC.....	36
Gambar 4.1. Efek dari variasi pH (Kandungan NaOH) pada struktur kristalin elektrokatalis Pt-Ni/C	39
Gambar 4.2. Kaitan antara pH dan ukuran partikel dari katalis Pt-Ni/C	40
Gambar 4.3. Efek dari variasi ratio atomik dari Pt dan Ni terhadap struktur polikristalin elektrokatalis PtNi/C).....	42
Gambar 4.4. Ilustrasi dari simetri <i>cube-octahedral</i> untuk memprediksi permukaan tipe PtNi ₃ pada bidang kristal (100) dan (111).	48
Gambar 4.5. Voltamogram siklik untuk Pt-Ni/C dan Pt/C komersial pada HClO ₄ saturasi N ₂ , dengan laju potensial 50 mV/s	49
Gambar 4.6. Kurva polarisasi untuk ORR diatas Pt/C komersial danPt-Ni/C pada HClO ₄ , dengan laju potensial 5 mV/s.....	51
Gambar 4.7. Kurva polarisasi untuk ORR diatas Pt/C komersial danPt-Ni/C pada HClO ₄ , dengan laju potensial 50 mV/s.	53
Gambar 4.8. Skema tempat terjadinya reaksi elektrokimia di sisi katoda	55

Gambar 4.9. Mekanisme reaksi reduksi pada katalis yang terendam air pada Pt/C (a) dan Pt-Ni/C (b)	56
Gambar 4.10. Pola Difraksi sinar-X dari Pt-Ni/C dengan pemanasan 200°C.....	57
Gambar 4.11. Pola Difraksi sinar-X dari Sampel PtNi11-5 tanpa pemanasan dan dengan pemanasan pada 160, 200, 300, 350°C.....	57
Gambar 4.12. Morfologi sampel PtNi11-5 dengan SE dan BE	60
Gambar 4.13. Peta Pt (M) dan Ni (K) dari PtNi11-5, PtNi31-5 dan Komersial	61



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Tipe, Karakteristik dan Aplikasi dari <i>Fuel Cell</i>	8
Tabel 3.1. Data Sampel yang dibuat	30
Table 4.1. Jarak antar bidang kristal (d_{hkl}) dan parameter kisi (a)	40
Tabel 4.2. Jarak antar bidang kristal (d_{hkl}) dan parameter kisi (a) dari Sampel Dengan Komposisi Atomik antara Pt dan Ni berbeda	43
Table 4.3. Efek dari volume NaOH pada komposisi elemen dari Pt-Ni/C	45
Table 4.4. Efek dari konsentrasi Pt pada komposisi elemen dari Pt-Ni/C	46
Table 4.5. Dispersi dan Adsorpsi H ₂ dari Pt-Ni/C dan Pt/C E-TEK	47
Table 4.6. Desorpsi H ₂ dan ESA katalis Pt/C and Pt-Ni, laju potensial 50mV/s.....	51
Tabel 4.7. <i>Electrochemical Activity</i> untuk katalis Pt/C dan Pt-Ni/C, Laju potensial 5 mV/s	52
Tabel 4.8. Tegangan reduksi ΔE (mV) dan arus katodik	54

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. LATAR BELAKANG

Fuel cell (sel bahan bakar) merupakan peralatan elektrokimia yang dapat mengubah secara langsung energi kimia yang tersimpan dalam bahan bakar (Hidrogen/H₂, Methanol, Gas Alam) dan oksigen (atau udara) menjadi energi listrik (Larminie dan Dick, 2000). Generator listrik ini mempunyai efisiensi yang tinggi pada temperatur cukup rendah, rapat daya tinggi, serta ramah lingkungan karena produk samping yang dihasilkan berupa panas dan air apabila menggunakan H₂ murni. Hingga saat ini *fuel cell* telah dan masih menjadi subjek yang menarik dan intensif untuk diteliti. Di antara berbagai jenis *fuel cell*, *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC) yang dapat beroperasi pada suhu rendah (<100°C), merupakan sumber energi yang menarik dan merupakan kandidat yang paling cocok untuk kendaraan listrik, pembangkit (*stationary*) serta aplikasi pada perumahan.

Permasalahan mendasar yang masih perlu diselesaikan agar *fuel cell* menuju komersialisasi dan menjadi produk massal adalah terkait dengan harga dan waktu pakai. Komponen utama yang perlu dan masih bisa diturunkan harganya (Carlson E.J., 2006; Ball S.C., 2005; Ralph T.R., 2002; Hoogers G., 2003) adalah komponen *membrane electrode assembly* (MEA), berupa membran yang diapit oleh lapisan anoda dan katoda (didalamnya mengandung elektrokatalis). Sedangkan komponen MEA dari PEMFC merupakan komponen inti atau utama dari sel elektrokimia.

Platina (Pt) berpenyangga karbon merupakan jenis elektrokatalis yang digunakan secara komersial pada industri MEA, meskipun katalis Pt sangat mahal dan ketersediannya di dunia terbatas, tetapi penggunaan Pt hingga kini masih belum tergantikan. Oleh karena itu masih terbuka lebar peluang untuk melakukan penelitian dalam hal menurunkan *loading* (kandungan) Pt agar dapat menurunkan harga MEA dengan performa dan ketahanan elektrokatalis yang masih signifikan dan terjaga. Departemen Energi USA (Carlson E.J., 2006) menginformasikan bahwa saat ini *loading* Pt total paling kecil adalah sebesar 0,64 mg/cm² yang

menghasilkan *specific activity* (SA) sebesar $0,55 \text{ mA/cm}^2$. *Loading* Pt pada lapisan katoda memerlukan dua kalinya dari *loading* Pt pada lapisan anoda. Sejarah pemakaian *loading* Pt untuk elektroda *fuel cell* telah mengalami penurunan secara signifikan dari sebelumnya sekitar 30 mgcm^{-2} dengan luas permukaan antara $10 - 30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pada tahun 1960-an (Ball S.C., 2005; Ralph T.R., 2002; Hoogers G., 2003).

Penggunaan katalis Pt secara efektif serta performa aktivitas katalitik yang tinggi telah menjadi isu penting sebagai bahan penelitian. Idealnya reaksi reduksi oksigen (*Oxygen reduction reaction/*ORR) di sisi elektrokatalis katoda, membutuhkan 4 (empat) elektron sekaligus untuk dapat mengadsorpsi dan memutuskan ikatan kuat O-O secara cepat, agar tercapai efisiensi elektrik yang maksimal. Namun, masih ada kendala dalam penggunaan elektrokatalis pada sisi katoda PEMFC untuk meningkatkan kecepatan ORR. Proses ORR berjalan cukup kompleks dan rumit serta dibatasi oleh reaksi kinetik yang lambat (Hoogers G., 2003), sehingga dibutuhkan tipikal elektrokatalis Pt yang lebih baik lagi agar dapat meningkatkan kinerja sel.

Dibawah kondisi operasi yang ideal, elektrokatalis katoda Pt berpenyangga karbon memperlihatkan penurunan performa yang signifikan terhadap waktu, terkait dengan terjadinya penurunan aktivitas katalitik. Beberapa parameter yang diduga menjadi penyebabnya adalah: a) terbentuknya produk platinum hidroksida (Pt-OH) pada potensial sel tinggi (Lyons K.S., 2006; Zhang J., 2005; Tseng C.J., 2005) akibat berinteraksi dengan air; b) memproduksi peroxide (H_2O_2) yang akan menurunkan tegangan *open circuit* (V_{oc}); c) partikel katalis yang dibuat ukurannya terlalu besar atau membesar akibat adanya mekanisme penggabungan partikel Pt (*sintering*) setelah terjadinya ORR. Mekanisme untuk meningkatkan aktivitas ORR dapat dilakukan dengan cara meningkatkan jumlah inti aktif dan laju proses reduksi pada permukaan katalis.

Untuk tercapainya kondisi ideal diatas, dibutuhkan suatu pengembangan bahan elektrokatalis baru untuk proses ORR antara lain salah satunya adalah melalui pengembangan elektrokatalis paduan Pt (Ralph T.R., 2002). Aktivitas katalitik di sisi katoda diharapkan naik pada paduan tersebut. Caranya adalah dengan melakukan modifikasi kekosongan d-orbital pada elektrokatalis Pt yang

mempunyai kekosongan d-orbital $9/5d^9$. Modifikasi dilakukan dengan memperhatikan pemilihan logam yang akan dipadukan (Ross P.N., 2006), komposisi atomik (Tada T., 2005), perubahan struktur fisis dari elektrokatalis Pt yang dipengaruhi oleh keteraturan kristal, jarak ikatan Pt – Pt serta bilangan koordinasi, dan kekasaran permukaan elektrokatalis orbital-d (Hoogers G., 2003). Sampai saat ini, elektrokatalis paduan Pt-Ni belum digunakan secara komersial dalam MEA PEMFC, karena sebagai elektrokatalis pilihan, masih banyak aspek dan parameter yang perlu diketahui lebih mendalam. Misalnya adalah dukungan aspek teoritis yang mengkaitkan antara struktur elektronik dengan reaktivitas pada mekanisme khemisorpsi dan reduksi oksigen di permukaan elektrokatalis pada kurun waktu tertentu.

Pada penelitian ini akan dibahas secara rinci tentang pengaruh penambahan NaOH dengan volume yang berbeda dan variasi atomik antara Pt dan Ni pada pembuatan paduan logam mulia Pt dan logam transisi Ni sebagai elektrokatalis Pt-Ni berpenyangga karbon. Proses pembuatan dilakukan menggunakan metode polyol dengan agen reduksi *ethylene glycol* (EG). Kondisi proses dan reaksi dikembangkan untuk mendapatkan paduan logam polikristalin Pt-Ni pada penyangga karbon. Dalam penelitian ini dilakukan pula karakterisasi dengan berbagai teknik. Karakterisasi difraksi sinar-X (*X-ray diffraction/XRD*) dari nanokatalis Pt-Ni/C yang dibuat, dilakukan untuk menentukan struktur kristal, ukuran kristal rata-rata dan parameter kisi. Hasil analisis *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX) digunakan untuk menyelidiki komposisi elemen. Uji voltametri siklik (*cyclic voltametry/CV*) juga dilakukan untuk menentukan *Electrochemical Surface Area* (ESA), *mass activity* (MA), dan *specific activity* (SA) sebagai aktivitas katalitik ORR. Pengembangan konsep, perancangan penelitian, pengembangan metode polyol, kegiatan interpretasi elektrokimia, pengembangan serta pengujian khemisorpsi pada permukaan logam paduan Pt-Ni, serta dilanjutkan diskusi permukaan nanopartikel Pt-Ni pada penyangga karbon yang dibuat telah dilaksanakan.

1.2. PERUMUSAN MASALAH

Parameter harga dan ketahanan masih merupakan permasalahan mendasar dalam PEMFC komersial, terkait dengan aktivitas katalitik dan *loading* Pt yang digunakan. Permasalahan yang terkait dengan aktivitas katalitik adalah masih tingginya *activation overpotential* akibat kinetika reaksi yang lambat pada sisi katoda. Meskipun demikian, katalis Pt hingga kini masih tetap dipergunakan secara komersial dan belum bisa tergantikan, walaupun sesungguhnya masih mempunyai kelemahan dalam hal ketahanan karena aktivitas katalitiknya yang cepat terkikis, sehingga menyebabkan inti aktif menjadi berkurang. Hal ini salah satunya terjadi sebagai akibat terbentuknya produk platinum hidroksida (Pt-OH) pada potensial diatas 0,8 V (Ross P.N., 2006). Untuk memecahkan permasalahan diatas, solusinya antara lain adalah suatu keharusan untuk mampu membuat alternatif katalis nanopartikel paduan logam Pt dengan dispersi tinggi.

1.3. HIPOTESIS

Penggunaan katalis alternatif sebagai penerus katalis Pt yang luas permukaan aktif dan aktivitas katalitiknya mudah menurun pada daerah potensial tinggi menjadi sangat diperlukan. Katalis yang dikembangkan tetap harus memenuhi persyaratan mendasar yaitu jumlah inti aktifnya harus maksimal atau dispersi tinggi, yang akan bisa dicapai apabila katalis itu merupakan bahan polikristalin berukuran dibawah 10 nm dan harus ditempatkan pada suatu penyangga. Katalis alternatif yang dibuat adalah elektrokatalis paduan logam mulia Pt dengan logam transisi nikel (Ni) yang mana penambahan Ni ke katalis Pt berpenyangga karbon (C) akan meningkatkan aktivitas katalitik (*mass activity/MA* dan *specific activity/SA*) katalis pada daerah *activation overpotential* ($> 0,8$ V).

Penambahan logam Ni dapat menghasilkan suatu paduan Pt-Ni dengan komposisi atomik baru pada permukaan partikel Pt-Ni, sehingga penggunaan *site* aktif akan menjadi lebih efektif. Penggantian atom Pt oleh atom Ni menyebabkan penurunan jarak ikatan Pt-Pt, bilangan koordinasi, dan keteraturan kristalin (*order-disorder*) (Hoogers G., 2003).

Logam Ni dipilih karena disamping mampu menghalangi penggabungan atom-atom Pt di permukaan dan mempunyai kekosongan pada *d-band* 2 ($3d^8$)

sehingga memungkinkan terjadinya modifikasi elektronik, juga akan menurunkan *loading* Pt. Pada penelitian ini Ni dipilih sebagai logam yang dipadukan dengan platina karena alasan berlimpah (*high abundance*) khususnya di Indonesia sehingga harganya murah, serta mempunyai tipikal sifat-sifat yang mudah untuk dipadukan dengan Pt menjadi paduan Pt-Ni. Kemudahan ini terjadi karena Ni mempunyai ukuran atom yang berdekatan dengan Pt (r_{Ni} (°A) adalah 1,246 sementara r_{Pt} (°A) adalah 1,386) dan mempunyai struktur kristal yang sama, yaitu kubik berpusat sisi (*face centre cubic /fcc*) yang dicirikan oleh a_{Ni} adalah 3,52 °A dan a_{Pt} adalah 3,92 °A sehingga dapat membentuk paduan Pt-Ni dalam struktur fcc yang sangat stabil.

Untuk menghasilkan partikel nano paduan kristalin Pt-Ni berpenyanga C dapat dipilih metode *bottom-up*, yang dimulai dari susunan atom-atom pada *precursor* sebagai material awal, kemudian disusun membentuk partikel melalui proses polyol. Dalam metode ini *precursor* dilarutkan dalam *ethylene glycol* (EG), kemudian di reduksi melalui proses *reflux* pada suhu cukup rendah ($< 200^{\circ}C$), dan akhirnya akan terbentuk partikel kristalin logam yang kemudian mengendap di dalam larutan. Metode polyol mampu membuat partikel Pt-Ni berukuran nano, dispersi katalisnya tinggi serta *loading* Pt yang optimal. Hasil yang diharapkan adalah didapatkannya paduan Pt-Ni yang mempunyai struktur kristalin fcc dengan partikel berbentuk *cubo-octahedral*.

1.4. TUJUAN

Tujuan yang ingin dicapai melalui penelitian ini adalah mensintesis katalis Paduan Pt dan logam transisi Ni untuk katoda PEMFC dengan ukuran partikel bersekala nano dan mendekati ukuran elektrokatalis Pt/C komersial, mempunyai struktur kubik permukaan sisi serta berupa paduan logam Pt-Ni yang terdistribusi dengan baik dalam vulcan XC72R. Tujuan lainnya adalah memahami hubungan antara ukuran partikel, *loading* Pt, ESA dan aktivitas elektrokimia di sisi katoda PEMFC. Oleh karena itu, pendekatan yang dilakukan pada penelitian ini adalah bagaimana caranya untuk memprediksi kondisi permukaan logam sebagai tempat terjadinya adsorpsi O_2 dan ORR.

1.5. BATASAN MASALAH

Agar tercapainya penelitian ini, permasalahan dibatasi dalam hal:

1. PEMFC khusus untuk H_2 dan O_2 .
2. Pendalaman pemahaman pada terjadinya efek pembentukan Pt-OH, sehingga mengharuskan dilakukannya perhitungan pada potensial reaksi 0.9 V versus RHE.

1.6. LOKASI PENELITIAN

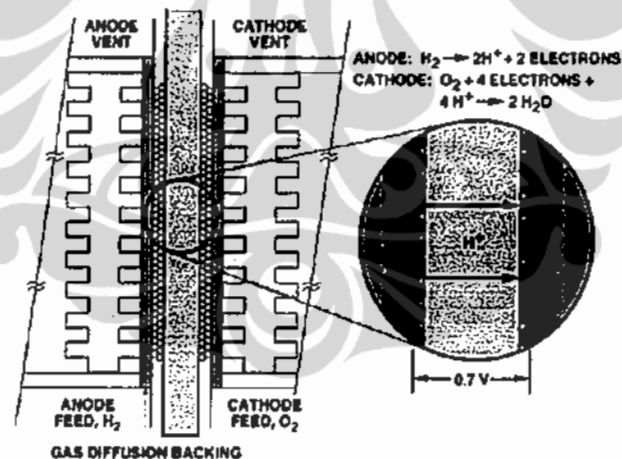
Pelaksanaan penelitian dilakukan seluruhnya di Indonesia, baik pada saat melakukan preparasi dan pembuatan sampel, maupun pada saat mempelajari berbagai karakter sampel melalui pelaksanaan karakterisasi menggunakan macam-macam peralatan hingga dilaksanakannya pengukuran yang bersifat uji. Rangkaian penelitian dan pengukuran dilakukan di Laboratorium *Fuel Cell* Puslit Fisika Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (P2F – LIPI) Serpong dan Bandung; di Laboratorium RPKAA Jurusan Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok; di Jurusan Kimia Universitas Indonesia, Depok; di Badan Reaktor Atom Nasional (BATAN), Puspipetek Serpong; serta di Pusat Pengembangan Teknologi Mineral – DESDM, Bandung.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2.1. PRINSIP DASAR *FUEL CELL*

Aliran terus menerus H_2 yang dimasukkan pada sisi anoda suatu *fuel cell* yang mengandung elektrokatalis platinum akan melakukan pemisahan molekul H_2 menjadi elektron dan proton (ion H). Ion H yang dihasilkan dapat lewat melalui membran sedangkan elektron tidak dapat bermigrasi melewati membran tetapi akan mengalir dari sisi anoda menuju sisi katoda melewati sirkuit eksternal (mirip dengan daya yang dikonsumsi oleh motor atau beban elektrik/*load*), dan dengan bantuan katalis platina (Pt) pada sisi katoda maka, elektron dan oksigen akan bergabung kembali dengan ion H untuk membentuk air (Gambar 2.1). Prinsip kerja diatas merupakan konversi secara langsung energi kimia yang tersimpan dalam *fuel* (H_2) menjadi energi listrik, yang menjadi dasar bekerjanya alat elektrokimia *fuel cell*.



Gambar 2.1. Skema *Fuel Cell* (Williams M.C., 2004)

Komponen kunci pembentuk unit dasar sel PEMFC adalah *Membrane Electrode Assembly* (MEA) yang terdiri atas 3 komponen, yaitu: dua elektroda (anoda dan katoda) ditambah elektrolit sebagai pemisah. MEA berada diantara sepasang *bipolar plate* membentuk suatu sel tunggal. *Plate* dibuat untuk mendistribusikan gas reaktan agar sampai ke muka MEA disamping juga berfungsi untuk mengumpulkan arus listrik dari MEA.

Ada 6 tipe *fuel cell* dimana pencantuman nama tipe didasarkan pada elektrolitnya, yaitu: a) AFC (*Alkaline Fuel Cell*); b) PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*); c) PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*); d) DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*); e) MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*); f) SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Tipe-tipe *fuel cell* tersebut dibedakan berdasarkan temperatur operasi (dari 50°C sampai 1000°C), jenis elektrolit, *fuel* serta jenis aplikasinya. Dari keenam tipe tersebut, saat ini yang paling banyak dipelajari adalah PEMFC, karena alasan lingkup aplikasinya yang beragam seperti diperlihatkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Tipe, Karakteristik dan Aplikasi dari Fuel Cell (Larminie J., 2000)

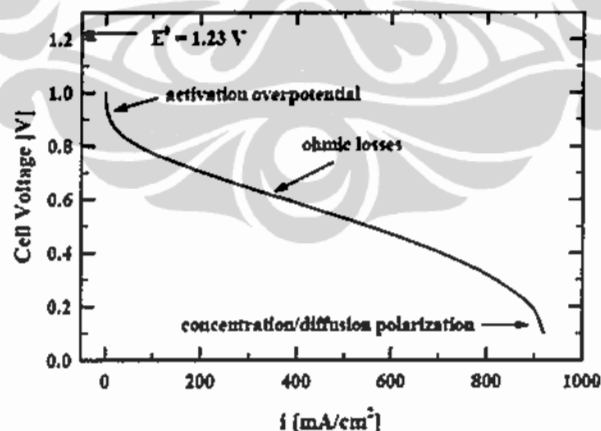
URAIAN	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC
Nama elektrolit	30% Potassium	<i>Concentrated Phosphoric Acid</i>	<i>Proton Conducting Membrane</i>	<i>Proton Conducting Membrane</i>	Molten Alkali Carbonate	Yttrium Stabilized Zirconium Oxide
Temperatur operasi (°C)	60 – 120	~ 220	50 – 100	60 - 120	~ 650	500 – 1000
Pembawa muatan elektrolit	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Bahan bakar	H ₂ murni dan Pure O ₂	H ₂ murni (tolerates CO ₂ approx. 1%CO) & O ₂ /Udara	H ₂ murni (tolerates CO ₂) & O ₂ /Udara	Methanol & O ₂ /Udara	Gas Alam (CH ₄), biogas, H ₂ (tolerates CO ₂) & O ₂ /Udara	Gas Alam (CH ₄), biogas, H ₂ (tolerates CO ₂) & O ₂ /Udara a
Efisiensi elektrik	35 - 55%	40%	35 – 45%		> 50%	> 50%
Daya	< 5 kW	200 kW	5W-250kW	5 kW	200 kW -MW	2 kW – MW
Aplikasi	Peralatan Militer	<i>PowerPlant (Combined Heat and Power/CHP)</i>	Transportasi Portable Small-disributed-generation Pengganti-baterai	<i>Portable Pengganti-baterai</i>	<i>PowerPlant CHP</i>	<i>PowerPlant CHP Transportasi Auxiliary-Power</i>

Aplikasi *fuel cell* cukup bervariasi, seperti pada pemakaian dalam peralatan *Portable* (DMFC, PEMFC); *Small Stationary* (SOFC); *Large Stationary* (MCFC, PAFC, SOFC); serta aplikasi untuk kendaraan bermotor. PEMFC merupakan kandidat yang paling banyak diteliti untuk aplikasi kendaraan bermotor karena kelebihanannya yang dapat dioperasikan pada temperatur cukup rendah, yaitu kurang

dari 100 °C dan efisiensi konversinya yang tinggi serta keuntungan lainnya yaitu nyaris tanpa menimbulkan polusi.

Tegangan sel keseluruhan dari suatu *fuel cell*, V_{cell} , adalah perbedaan antara tegangan katoda dan anoda dikurangi oleh polarisasi ohmik keseluruhan sel. Kerugian polarisasi biasanya dihubungkan dengan kurva arus-tegangan yang merupakan ciri karakteristik dari suatu *fuel cell*, seperti ditunjukkan pada gambar 2.2.

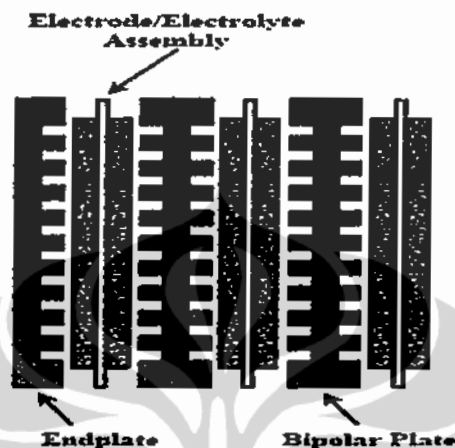
Berbagai penelitian dilakukan untuk meminimalkan kerugian polarisasi oleh pengembangan materi yang cocok, misalnya struktur elektroda yang berbeda, elektrolit dengan konduktivitas yang sempurna, atau katalis dengan aktivitas yang maksimal. Tegangan luaran sel (*output*) dari setiap sel tunggal (Gambar 2.2) adalah dibatasi oleh tegangan ideal sel dari 2 reaksi setengah sel dan untuk PEMFC adalah sebesar 1,23V pada pH = 0; $T = 298^{\circ} \text{K}$ serta $P_{\text{reaktan}} = 1 \text{ bar}$ (Williams M.C., 2004). Tegangan luaran sebaiknya mendekati nilai tegangan ideal, yang mana polarisasi/overpotential (*activation overpotential* + *ohmic losses* + *diffusion polarisation*) akan mengurangi tegangan sel.



Gambar 2.2. Karakteristik ideal Tegangan/Arus dari *fuel cell* (Williams M.C., 2004)

Activation overpotential merupakan kehilangan tegangan yang diakibatkan oleh kinerja di katoda khususnya apabila kinerja kinetika elektrokatalis katoda berjalan lambat. Aktivitas kimiawi akibat reaksi adsorpsi oksigen dan transfer elektron pada reaksi $\text{O} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{O}^{2-}$ berjalan lambat sehingga menyebabkan kehilangan arus (Hertz

J., 2006). Untuk mendapatkan keluaran daya sesuai yang diinginkan, beberapa sel tunggal digabungkan secara elektrik membentuk *stack* (Gambar 2.3). Interkoneksi antar sel dilakukan melalui pengumpul arus dan biasanya merangkap juga sebagai pendistribusi gas (*Endplate* dan *Bipolar Plate*) serta menempel pada elektroda.



Gambar 2.3. Penggabungan Sel Tunggal Secara Seri (Williams M.C., 2004).

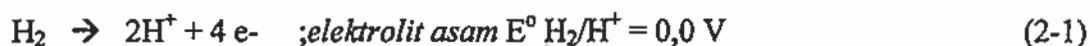
Stack yang digabungkan dengan komponen pendukung lainnya seperti penyimpan bahan bakar, kompresor udara, sistem pengatur panas, pengatur keluaran daya adalah merupakan suatu sistem aplikasi *fuel cell*. Komponen utama dari PEMFC adalah *stack* yang didalamnya berisi MEA, tersusun oleh dua lapisan elektrokatalis (lapisan elektrokatalis anoda dan katoda) yang melekat di kedua sisi elektrolit (*Proton-conducting-cation Exchange Membrane/PEM*). Jantung MEA PEMFC adalah berupa dua lapisan elektrokatalis yang merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia (Hoogers G., 2003) dimana lapisan ini memegang peranan penting pada performa sel PEMFC.

2.2. ELEKTRODA DAN ELEKTROKATALIS KATODA PEMFC

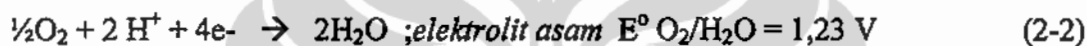
Proton Exchange Membran Fuel Cell (PEMFC) merupakan tipe *fuel cell* yang memakai polimer padat sebagai elektrolitnya. Sampai saat ini *fuel cell* jenis PEMFC telah mengalami perkembangan yang sangat cepat dalam menghasilkan *power density* yang semakin tinggi pada temperatur cukup rendah, beratnya yang semakin ringan, volume yang menjadi lebih kecil serta proses *start up* yang lebih cepat. Bahan bakar yang dikonsumsi oleh lapisan anoda merupakan bahan bakar

berbasis hidrogen. PEMFC mempunyai 3 katagori, yaitu: a) *Direct H₂-PEMFC*; b) *Indirect reformate PEMFC*; dan c) *Direct Methanol Fuel Cell-DMFC* (Hoogers G., 2003).

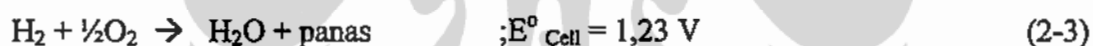
Dalam kasus PEMFC H₂ – O₂, reaksi oksidasi H₂ merupakan suatu reaksi ionisasi atom H₂ menjadi ion H dan dua elektron, yang mana reaksi ini terjadi pada sisi anoda, melalui proses:



Pada sisi katoda, terjadi reaksi reduksi O₂ dengan fasilitator katalis, mengikuti :



Reaksi total Reduksi – Oksidasi (Redoks) adalah:



Reaksi diatas terjadi secara eksotermik pada energi bebas Gibbs (ΔG) sebesar -237 kJ/mol (Larminie, 2000).

2.2.1. Lapisan Katoda/Gas Diffusion Electrode (GDE) PEMFC

Pada umumnya setiap GDE terdiri dari lapisan elektrokatalis dan *gas diffusion layer* (GDL), meskipun saat ini sudah mulai dikembangkan metoda penempelan lapisan elektrokatalis langsung diatas membran. Lapisan elektrokatalis menurut Ralph et al, (2002) mempunyai ketebalan sekitar 5 sampai 20 μm , sedangkan ketebalan keseluruhan MEA adalah sekitar 400 – 500 μm . GDE yang baik akan mempunyai koefisien pemanfaatan elektrokatalis yang tinggi. Reaksi elektrokimia (oksidasi hidrogen ataupun reduksi oksigen seperti pada Gambar 2.4) yang terjadi pada daerah ini secara normal berlangsung sangat lambat, namun reaksi elektrokimia ini dapat berjalan pada permukaan elektrokatalis Pt, yang cukup reaktif dalam mengikat unsur H ataupun O, serta mampu meneruskan secara efektif

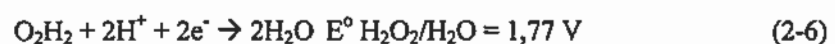
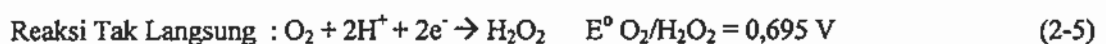
ke bentuk produk akhir (misal komponen aktif Pt menjadikan molekul O_2 menjadi dua atom Oksigen yang siap bereaksi dengan ion H dan kemudian membentuk air).

Disain yang baik dari suatu lapisan katoda merupakan suatu kompromi antara 3 faktor, yaitu: a) terjaminnya aliran fluida sampai di elektrokatalis, b) aktivitas elektrokatalis dan c) stabilitas elektrokatalis. Pada pengembangan elektrokatalis katoda, aktivitas merupakan suatu parameter kunci dalam mendisain, menyeleksi, dan mengoptimalkan elektrokatalis. Kedua reaksi reduksi-oksidasi terjadi pada daerah "*Contact Triple*", yang mana pada daerah ini terkandung elektrolit, elektrokatalis dan oksidator (O_2), sehingga selama reaksi elektrokimia berlangsung, peranan ion dan elektron menjadi terjaga atau terkontrol.

Stabilitas dari elektrokatalis berhubungan dengan lamanya waktu pakai yang berkaitan dengan ketahanan terhadap deaktivasi seperti kehilangan luas permukaan lewat pembesaran kristalit (*sintering*), keracunan, pengotor (*fouling*) serta blokade pori/permukaan oleh karbon. Hal lainnya yang juga perlu untuk diperhatikan adalah bahwa stabilitas sensitif terhadap kondisi aplikasi. Stabilitas dari elektrokatalis diuji dengan memonitor membran dan katoda pada MEA yang mengandung logam dasar sebelum dan sesudah operasi dalam sel tunggal untuk melihat apakah dalam jangka waktu tertentu ion logam dasar ditutupi group *sulfonic acid* dari elektrolit yang secara normal berfungsi sebagai konduksi proton.

2.2.2. Elektrokatalis Katoda PEMFC

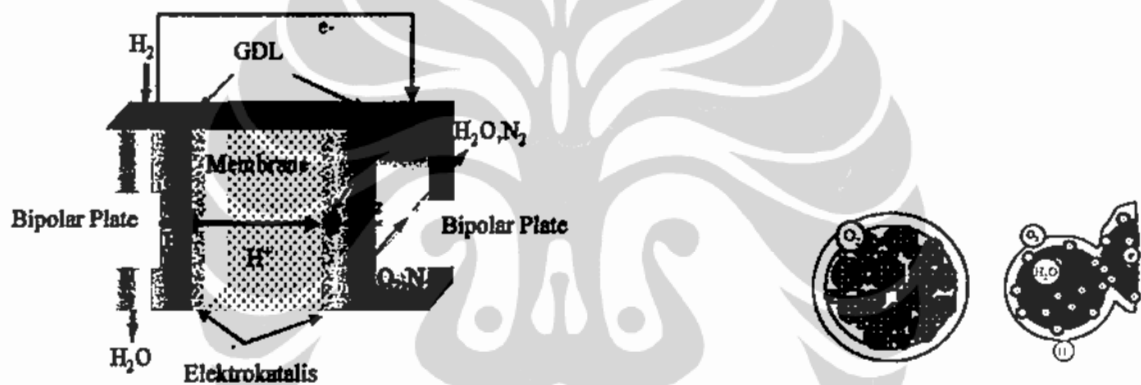
Saat ini, penelitian PEMFC yang beroperasi pada temperatur rendah difokuskan pada pencarian elektrokatalis (termasuk elektrokatalis katoda) yang sesuai untuk suatu aplikasi dengan aktivitas dan ketahanan yang tinggi. Elektrokatalis berfungsi membantu proses adsorpsi, transfer elektron dan reaksi elektrokimia di permukaan. Reduksi oksigen yang terjadi di sisi elektrokatalis katoda, dalam media asam, mempunyai beberapa kemungkinan jalan reaksi, seperti persamaan yang dikemukakan Hoogers G., (2003) :



Reduksi oksigen oleh empat elektron secara langsung dapat memutuskan ikatan O-O dengan mudah, sehingga bisa memberikan tegangan sel yang paling tinggi pada

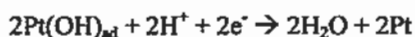
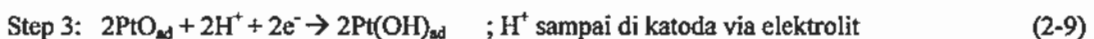
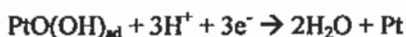
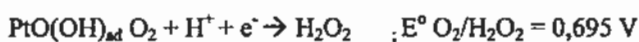
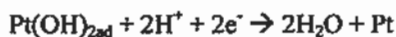
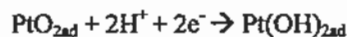
PEMFC H_2/O_2 (Ralph T.R., 2002), meskipun pada kenyataannya sampai saat ini masih susah untuk melaksanakan reaksi seperti diatas secara sempurna.

Reaksi reduksi Oksigen dalam larutan asam mempunyai beberapa kemungkinan produk yang dapat dihasilkan, seperti: H_2O ($E^0 = +1,229V$ vs NHE @ $25^\circ C$); H_2O_2 ($E^0 = +0,695V$); HO_2 ($E^0 = - 0,046V$); dan $Pt-O$ ($E^0 = +0,88V$). Reaksi reduksi oksigen dengan empat elektron pada elektrokatalis katoda sangat diharapkan terlaksana dengan baik, sehingga langkah antara adsorpsi molekul oksigen ($2O_{ad}$) (Ross P.N., 2006), dengan langkah pemisahan molekul-molekul oksigen di udara menjadi sepasang atom O dapat berjalan berturutan dan berlangsung dengan cepat.



Gambar 2.4. Reaksi pada Elektroda PEMFC; Hitam – Karbon Aktif; Kuning – Partikel Pt; Abu-abu – Elektrolit (Escribano, 2005)

Langkah lain pada reaksi reduksi oksigen dibawah dipelajari oleh Escribano (2005):



Lapisan elektrokatalis katoda PEMFC memainkan peranan yang kritis pada performa sel, karena tanpanya MEA-PEMFC tidak akan berfungsi. Oleh karena itu

dibutuhkan beberapa persyaratan mendasar untuk mendapatkan performa tinggi dari elektrokatalis katoda PEMFC, menurut Crabtree S. and Ellis P., (2010), adalah:

- Mempunyai jumlah inti aktif yang tinggi (melalui partikel katalis berukuran dibawah 10 nm dan berada pada suatu penyangga berukuran sekitar 50 nm) dimana partikel katalis tersebut terdistribusi dengan baik pada penyangga, serta atom-atom yang berada di permukaan partikel terdispersi secara merata.
- Mempunyai aktivitas katalitik yang tinggi pada saat terjadi reaksi reduksi molekul oksigen pada permukaan katalis katoda pada temperatur rendah.
- Mempunyai stabilitas yang tinggi di daerah *interface* antara reaktan, produk air, dan elektrolit.

Persyaratan tambahan lainnya adalah:

- Mempunyai konduktivitas elektrik yang baik sehingga kehilangan hambatan dalam lapisan katalis menurun.
- Aksesibilitas yang baik dari gas reaktan ke katalis.
- Dapat dibuat dengan murah.
- Dapat dibuat dengan volume yang banyak serta reproduisibilitas yang baik.

Memahami implikasi ukuran material nano sangat penting karena sifat fisik dan kimiawinya sangat tergantung pada ukuran tersebut. Partikel logam berukuran nano (bahan nanokristal) memainkan peranan penting pada perilaku elektrokimia (reaktivitas, *chemisorption* dan reaksi elektrokatalisis di permukaan). Perubahan *bulk* ke nano menyebabkan tingkat energi Fermi dan *density of state* pada antarmuka akan berubah. Tingkat Fermi dan *density of state* dapat dikaitkan dengan kemampuan reduksi-oksidasi dari suatu sistem, yang menyebabkan adanya perubahan besar dalam kecepatan proses reduksi-oksidasi. Material dalam skala nano memiliki beberapa sifat yang mampu menjalankan fungsi tertentu, yang mana sifat fisikokimia-nya sebagai fungsi dari dimensi. Efek dari pengurangan ukuran menyebabkan peningkatan luas permukaan (perbandingan luas permukaan terhadap volume menjadi besar) sehingga kemampuannya untuk mentransfer muatan menjadi efektif. Secara umum, penurunan ukuran partikel menyebabkan peningkatan banyaknya atom dan efektivitas *site* aktif pada permukaan dan bilangan koordinasi

menjadi rendah, sehingga meningkatkan adsorpsi molekul reaktan, dan pada akhirnya menghasilkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi.

Walaupun sampai saat ini, secara komersial, elektrokatalis logam Pt murni (kecuali Au karena tidak aktif untuk reduksi oksigen dalam asam) masih dipergunakan sebagai katalis untuk reaksi reduksi oksigen, namun karena harganya yang mahal dan performanya yang cepat menurun, maka dibutuhkan alternatif katalis pengganti Pt atau paling tidak bisa menurunkan *loading* Pt nya (Hoogers G., 2003). Elektrokatalis logam merupakan elektrokatalis yang potensial untuk reaksi elektrokimia pada *fuel cell*. Kecepatan reaksi per atom yang berada pada permukaan partikel logam (bilangan *turnover*) merefleksikan kecepatan relatif dari serangkaian reaksi yang disebabkan oleh banyak dan keteraturan inti aktif (*site*) dari logam (Mitchell W., 1963). Elektrokatalis Pt merupakan unsur yang unik dengan kondisi orbital $5d^9 6s^1$ sehingga akan mempengaruhi kondisi interaksi di permukaan partikelnya (Ross P.N., 2006).

Untuk reaksi yang relatif sederhana, khususnya untuk inti aktif dari suatu atom logam yang tersingkap tunggal, aktivitas bergantung pada ukuran partikel, tetapi tidak bergantung secara langsung pada struktur kristalin elektrokatalis, melainkan pada: a) Jarak antara atom logam yang berdekatan, seperti diperlihatkan melalui pengukuran perbedaan bidang kristalografik; b) Efek dari posisi atom-atom pada permukaan kristal (berada ditengah atau dipinggir), seperti diperlihatkan dengan perubahan yang sistematis dari ukuran partikel logam, serta; c) Memadukan logam aktif dengan yang kurang aktif/*inert* (*bimetallic catalysts*) yang mana akan mempengaruhi lingkungan dari logam aktif (Somorjai G.A., 1995; Masel R.I., 1996 and Satterfield C.N., 1991).

Penelitian tentang paduan logam untuk katalis telah dimulai sejak tahun 1950-an, yang kemudian telah memunculkan teori elektronik katalis tetapi kemudian lama terhenti, dan baru berkembang lagi pada tahun 1990-an terkait dengan desakan untuk memenuhi kebutuhan atas meningkatnya industri reformer. Sifat alamiah dari komposisi permukaan pada lapisan terluar menentukan sifat katalitik dari suatu paduan, antara lain karena adanya perbedaan dominasi penempatan setiap atom logam di permukaan atau yang dikenal sebagai Teori Segregasi. Pada elektrokatalis bimetalik, derajat kesuburan permukaan dapat pula

merupakan fungsi ukuran partikel dari paduan (Statterfield, C.N., 1991; Somorjai, G.A., 1994; Masel, R.I., 1996). Komposisi permukaan dari paduan ditentukan oleh beberapa faktor, seperti energi permukaan, sifat elektronik, dan keteraturan kristalin. Konsepsi geometri mempunyai anggapan bahwa posisi atom-atom yang bertetangga akan mempengaruhi sifat adsorptif katalis, yang disebut efek elektronik yang meliputi efek geometri (*ensemble*) dan efek *ligand*. Sifat atom-atom di permukaan tidak terdefinisi dengan jelas, sehingga dibutuhkan suatu penelitian yang lebih sistematis untuk dapat mengetahui lebih lanjut apakah fraksi atom logam yang tersingkap, dan pengaturannya dapat menghasilkan aktivitas pada suatu reaksi yang maksimal atau tidak.

Elektrokatalis katoda nanopartikel paduan Pt mulai ramai dipelajari secara intensif pada tahun 2000-an (Ralph T.R., 2002 and Ross P.N., 2006). Teknologi PEMFC muncul atas inisiatif Ballard Power System pada tahun 1980-an, namun penelitian mengenai pemanfaatan dan manufaktur elektrokatalis paduan Pt sebagai komponen katoda PEMFC belum banyak dilakukan di dunia, begitu juga di Indonesia. Penelitian elektrokatalis terbaru di dunia menunjukkan bahwa beberapa elektrokatalis paduan Pt memberikan daya aktivasi relatif lebih unggul dari elektrokatalis Pt murni, namun baru sedikit saja pihak-pihak (*research laboratories* ataupun pabrikan) yang mempelajarinya secara intensif dan komprehensif. Penelitian awal biasanya dilakukan melalui metode pemilihan elektrokatalis katoda melalui *Combinatorial Method* dari 50-100 sampel (Tada T., 2005; Chen G., 2001 and Atanassova P. et.al., 2006).

Untuk elektrolit asam seperti membran *Perfluoro Sulfonated Acid/Nafion*, elektrokatalis, Reaksi Reduksi Oksigen (ORR) dapat berjalan baik dengan menggunakan elektrokatalis yang cocok dan efektif (aktivitas dan stabilitas) salah satunya elektrokatalis berbasis logam Pt, Pd, Rh beserta paduannya, baik berpenyangga karbon ataupun tidak (Hoogers G., 2003). Sejumlah telaahan terdahulu menjelaskan bahwa penggunaan elektrokatalis katoda logam paduan berbasis Pt diharapkan mampu mempercepat reduksi oksigen, meningkatkan stabilitas Pt, serta menurunkan overpotensial pada arus rendah, sehingga pemakaian elektrokatalis Pt menjadi efektif. Disamping itu keuntungan lainnya adalah akan terjadinya penurunan *loading* logam mulia, sementara luas permukaan logam yang

dihasilkan meningkat. Dari beberapa prototipe elektrokatalis paduan logam berbasis Pt berpenyangga karbon grafit yang sudah diteliti dan diuji dalam suatu sel tunggal kecil PAFC serta dianggap mempunyai performa yang meningkat dan stabil untuk komersialisasi adalah Pt-Cr (Ralph T.R., 2002). Berdasarkan pengalaman dan pengetahuan yang diperoleh tersebut, kemudian ramai dibuat lagi elektrokatalis paduan Pt-Fe, Pt-Mn, Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Zr dan Pt-Ti untuk PEMFC mengandung 20 % Pt berpenyangga Vulcan XC72R. Elektrokatalis paduan yang menunjukkan performa yang meningkat adalah Pt-Fe, Pt-Mn, dan Pt-Cr, sedangkan yang stabil pada kondisi PEMFC adalah Pt-Cr, Pt-Zr dan Pt-Ti. Hasil telaah oleh Ralph T.R., (2002) tidak mencantumkan metode sintesis elektrokatalis, sehingga masih perlu pendekatan baru agar mempunyai data sintesis, serta karakterisasi dan uji yang lebih komplit. Meskipun tidak terlalu menggerakkan teknologi PEMFC kedepan, elektrokatalis yang lebih murah daripada Pt tetapi sedikit kurang aktif adalah lebih dibutuhkan untuk dikembangkan di Indonesia.

Tada T., (2005) telah meneliti perkembangan tentang aktivitas di lingkungan oksigen dari beberapa elektrokatalis katoda, dan menemukan berbagai keunggulan pada elektrokatalis katoda Pt-Cr, Pt-Fe, Pt-Co yang disintesis dengan metode *sputtering*, dan hasilnya mempunyai aktivitas jauh diatas aktivitas elektrokatalis Pt.

Literatur terbaru (Ross P.N., 2006; Adzic R. et. al., 2007 and Sasaki K., 2007) menyoroti tentang reaksi reduksi oksigen dari elektrokatalis katoda pada level atomik dan molekular. Elektrokatalis katoda Pt-Ti, Pt-V, Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Ni telah diteliti dan dibuat dengan menggunakan *sputtering* serta *Ultra High Vacuum*. *Energy d-band* relatif terhadap level Fermi yang dihasilkan adalah sebesar 3,03; 2,94; 2,89; 2,74; 2,69 eV dan untuk Pt polikristalin adalah sebesar 2,53 eV, sedangkan aktivitas Pt-Co berada diatas Pt-Ni dan Pt polikristalin. Rosss et.al, (2006) mengemukakan bahwa ukuran dan bentuk partikel mempengaruhi respon elektrokimia khususnya aktivitas reduksi oksigen. Adzic R. et.al., (2007) dan Sasaki K., (2007) mempelajari aktivitas reduksi oksigen untuk PEMFC dengan lapisan tunggal Pt (*thin film*) guna menurunkan secara drastis pemakaian logam mulia Pt dengan menggunakan *underpotential deposition* (UPD). Material yang dipelajari adalah Pt/Pd/C, PtIr/Pd/C, PtRu/Pd/C, Pt/AuNi, Pt/NbO₂/C. Tsou et.al., (2006) mempelajari elektrokatalis katoda Pt dan bahan paduannya yaitu Pt-Cr, Pt-Co, Pt-

Ag yang dilapiskan diatas membran dengan menggunakan *Dual Ion Beam Assisted Deposition* (IBAD). Material elektrokatalis katoda berbasis Pt lainnya yang banyak diteliti karena ketahannya terhadap lingkungan asam adalah Pt-SnO, Pt-FePO, Pt-TPO/VC, disamping mulai juga dilakukan penelitian untuk non Pt seperti Au-SnOx/VC dan Au-TiOx (Lyons K.S., et.al., 2006). Elektrokatalis katoda non Pt lainnya yang mulai diteliti antara lain adalah W_3O_{10} , CoSe, CoS₂, FeS₂ (Christian J.B., 2006 and Campbell J.B., 2006).

Penelitian yang intensif dan komprehensif untuk elektrokatalis katoda PEMFC masih terbuka lebar peluangnya, karena hingga saat ini baru dilakukan identifikasi dasar sebagai suatu mode material elektrokatalis yang dapat berfungsi untuk katoda PEMFC, berupa hubungan antara struktur permukaan dengan mekanisme reaksi dan kinetika reaksi. Karena itu peluang merealisasikan pemanfaatan elektrokatalis secara riil masih terus dilakukan, melalui pengembangan bahan elektrokatalis baru sampai mengetahui struktur, komposisi serta ukuran partikelnya dengan menggunakan metode preparasi yang tepat. Juga terbuka peluang untuk meneliti stabilitasnya, dibawah kondisi aplikasi teknis yang relevan agar supaya overpotensialnya tidak bertambah. Sedangkan elektrokatalis katoda Pt-Ni mempunyai aktivitas sedikit diatas elektrokatalis katoda Pt, dimana komposisi atomik paduan memegang peranan penting pada aktivasi di lingkungan oksigen.

2.2.3. Dispersi Katalis

Aktivitas yang tinggi mencerminkan permukaan aktif spesifik yang tinggi (Hoogers G., 2003) dan memberikan luas permukaan yang besar, sehingga elektrokatalis yang diperlukan untuk aplikasi harus mempunyai dispersi yang tinggi. Dispersi didefinisikan sebagai fraksi atom aktif pada posisi permukaan. Dispersi yang tinggi dapat terjadi dalam kondisi *monolayer* yang terdispersi per atom dan atau sebagai kristalit yang mempunyai ukuran sangat kecil.

Adsorpsi gas diatas permukaan elektrokatalis merupakan suatu dispersi atom logam yang didefinisikan sebagai perbandingan dari jumlah atom logam di permukaan dalam suatu katalis terhadap keseluruhan yang ada, nilainya dapat diartikan sebagai seluruh atom logam yang tersingkap terhadap reaktan. Fraksi rata-rata yang tersingkap diukur secara langsung dan ditentukan oleh khemisorpsi

selektif yang dikaitkan dengan adanya pertukaran elektron dan pembentukan ikatan kimia dari sejumlah atom pada permukaan serta total jumlah dalam logam tersebut, dimana hal ini cukup merefleksikan kondisi permukaan. Dispersi inti aktif dapat dihitung dengan persamaan (Richardson J.T., 1989) :

$$D = \frac{A \cdot U}{v \cdot W} 100\% \quad (2-10)$$

Dimana : D - dispersi inti aktif (%)

A - berat atom (gram/atom)

W - fraksi berat dari logam dalam katalis

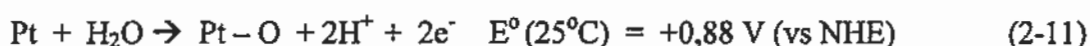
U - jumlah gas yang dikonsumsi (mol/gram katalis)

v - jumlah mol gas yang bereaksi per permukaan atom logam

2.4.4. Voltametri Siklik (CV)

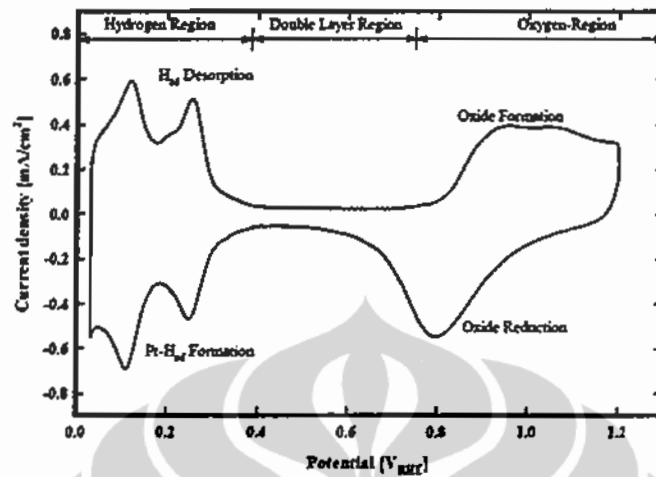
CV merupakan suatu metode analisis yang didasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung spasi aktif redoks untuk mendapatkan informasi kualitatif dari proses adsorpsi/desorpsi, serta luas permukaan elektrokimia. Voltametri siklik juga menggambarkan penerapan gelombang segitiga potensial-waktu (dilakukan bolak balik) pada elektroda kerja. Potensial elektroda kerja bervariasi secara berkala antara potensial ET1 dan potensial di atasnya ET2 dengan laju pemindaian konstan. Proses penyapuan potensial yang diatur dengan potensiometer dilakukan bolak balik, kemudian nilai arus-potensial yang diperoleh, dicatat dan ditampilkan sebagai voltamogram siklik. Didefinisikan bahwa arus anodik diplot dalam arah positif dan arus katodik dalam arah negatif yang menggambarkan informasi proses reaksi reduksi dan oksidasi.

Reaksi pembentukan Platinum Oksida (Pt-O) seperti dalam persamaan reaksi dibawah perlu dihindari karena akan meningkatkan overpotensial pada potensial yang lebih tinggi.



Pengamatan yang didapat dalam arah anodik berkisar antara 0,35 dan 0,8 V dan dalam arah katodik antara 0,65 dan 0,35 V dari voltamogram, aliran arus hanya

dibutuhkan untuk mengisi lapisan ganda (*double layer*) secara elektrokimia. Di atas 0,8 V akan diikuti oleh khemisorpsi oksida, seperti terlihat pada reaksi berikut :



Gambar 2.5. Voltamogram siklik dari polikristalin platinum (Markovic N., 1995)



Ketika membalikkan arah sapuan, digeser ke potensial yang lebih rendah, reduksi lapisan oksida diamati. Setelah *double layer* terisi, deposisi atom hidrogen terjadi (deposisi *underpotential*, Hupd) pada potensial keseimbangan 0 V pada permukaan katalis, menurut :



Wilayah Hupd menunjukkan puncak yang (terletak sekitar 120 mV dan 240 mV) berkaitan dengan proses adsorpsi/desorpsi hidrogen pada permukaan atom Pt berkoordinasi rendah (Markovic, 1995). Penentuan muatan dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan aktif elektroda. Prosedur ini banyak digunakan terutama untuk elektroda platinum dimana deposisi hidrogen satu *monolayer* secara tepat dapat diasumsikan (Nenen R. et.al., 2010). Pembentukan muatan untuk satu *monolayer* hidrogen (diperoleh dari integrasi wilayah hidrogen dikurangi dengan muatan dari *double layer*) sehingga sesuai dengan jumlah keseluruhan atom platina

permukaan. Q_m menggambarkan muatan spesifik yang ditentukan untuk adsorpsi hidrogen satu *monolayer* pada elektroda datar secara atom polikristalin Pt dan berjumlah $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Nenen R. et.al., 2010). Rapat arus yang diukur diperoleh dari voltamogram siklik yang tergantung pada laju peyapuan potensial. Jika reaksi elektroda ditentukan oleh difusi reaktan ke permukaan elektroda dan proses transfer elektron berikutnya di permukaan, maka arus meningkat dengan akar kuadrat dari laju penyapuan menurut persamaan Randles-Sevcik (Bard, 2001). Luas permukaan aktif secara elektrokimia (*Electrochemical Surface Area/ESA*) dari suatu katalis didapat dari persamaan berikut :

$$ESA \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{mgPt}} \right) = \frac{Q_H}{Q_m \cdot W} \quad (2-15)$$

Dimana : Q_H adalah nilai adsorpsi atom hidrogen (mC/cm^2);

Q_m adalah menggambarkan muatan spesifik yang ditentukan dari *monolayer* hidrogen pada suatu elektroda Pt polikristalin ($= 0,21 \text{ mC}/\text{cm}^2$),

W adalah *loading* (mgPt/cm^2)

Pada umumnya terdapat 2 (dua) parameter yang menunjukkan aktivitas katalitik, yaitu aktivitas katalitik spesifik (SA) dan aktivitas massa (MA). SA adalah besaran arus per satuan luas permukaan elektrokimia yang aktif dari katalis yang memberikan suatu ukuran aktivitas elektrokatalitik dari atom platinum dalam permukaan partikel. Sedangkan MA adalah besaran arus per satuan jumlah katalis, yang bergantung pada jumlah platinum yang digunakan dan mempunyai implikasi praktis pada harga elektroda *fuel cell*. Perhitungan kedua parameter (MA dan SA) diatas dapat diperoleh melalui persamaan di bawah :

$$MA \left(\frac{\text{mA}}{\text{mg}} \right) = \frac{i_{0,9V}}{W} \quad (2-16)$$

$$SA \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{i_{0,9V}}{ESA} \quad (2-17)$$

Dimana : W adalah massa Pt yang dihitung

ESA adalah luas permukaan elektrokimia aktif

$i_{0,9V}$ adalah arus yang diukur dari pengujian reduksi oksigen pada potensial 0,9V

Faktor kekasaran permukaan katalis r_f menggambarkan perbandingan antara permukaan elektroda yang aktif secara elektrokimia terhadap permukaan elektroda geometrik. Penelitian dibidang nanoteknologi, membutuhkan beberapa peralatan canggih untuk karakterisasinya. Tidak tersedianya peralatan yang memadai, tidak harus membatasi atau mengurangi keinginan kita untuk bekerja dalam penelitian nanoteknologi. Permasalahan ini justru merupakan suatu tantangan agar kita dapat menemukan cara lain untuk dapat mengkarakterisasi struktur nano, sehingga disamping dapat memprediksi parameter yang diperlukan juga tetap dapat melakukan penelitian nanoteknologi secara komprehensif.

2.3. SINTESIS NANOKATALIS BERPENYANGGA

Kenyataan menunjukkan adanya minat yang luar biasa dan sangat besar pada penelitian, pengembangan, pembuatan dan fabrikasi elektrokatalis berpenyangga karbon untuk aplikasi *fuel cell* (Carlson, E.J., 2006). Hal ini terjadi setelah diketahui bahwa kinerja katalis dapat ditingkatkan lewat pencapaian partikel berukuran nano, terdistribusi baik pada penyangganya dan *loading* katalis yang tinggi melebihi luas permukaan karbon (Ralph T.R., 2002; Hoogers G., 2003; Williams M.C., 2004; Adzic R., 2007;).

Pada awalnya pembuatan katalis berpenyangga menggunakan teknik konvensional yang didasarkan pada *wet impregnation* yang diikuti oleh reduksi pada suhu yang relatif tinggi. Ada pula yang menggunakan metode reduksi kimiawi dari prekursor logam dengan menggunakan agen reduksi. Namun, kedua metode diatas tidak dapat memberikan kepastian dalam hal mengontrol ukuran, distribusi partikel, serta kesulitan lain berupa sukarnya mempunyai *loading* logam yang tinggi tanpa terjadinya peningkatan yang signifikan dalam ukuran partikel (Phongsak K., 2005; Franco E.G., 2005).

Metode lainnya adalah melalui metode koloid yang menggunakan berbagai agen stabilisasi. Dalam upaya itu, bahan stabilisasi digunakan untuk pembesaran partikel logam selama pembentukan nukleus dan pertumbuhan. Boennemann et al., (2004), telah mengembangkan koloid yang distabilisasi oleh organoaluminium pada suhu ruang, dengan ukuran partikel sekitar 2 nm. Permasalahan mendasar pada proses ini adalah bahwa penstabil akan menetap pada permukaan koloid logam, dan

ini harus dihapus sebelum pemakaian partikel logam untuk elektrokatalis (Oliveira-Neto A., 2004; Kim H., 2003; Franco E.G., 2005). Secara umum, penghapusan penstabil ini melibatkan perlakuan panas, yang akan berpengaruh pada pemisahan fasa dan distribusi partikel logam serta akan menurunkan kinerja katalitik. Penghapusan bahan organik menjadi penting karena dia menghalangi akses bahan bakar ke situs katalis.

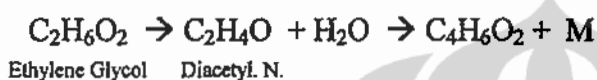
2.3.1. Metode Polyol

Pencarian dan penelitian yang intensif banyak dilakukan untuk mengembangkan metode alternatif agar dapat dibuat katalis Pt berpenyangga, yang mempunyai ukuran kristalit, loading Pt dan luas permukaan aktif per unit masa platinum optimal (Crabtree S., & Ellis P., 2010).

Proses polyol merupakan metode reduksi yang disukai karena mampu menghasilkan serbuk elektrokatalis dalam ukuran nanometer dan mempunyai beberapa keuntungan. Proses reduksi ini terjadi dalam suspensi bukan air tetapi pelarut polyol (*polyhydroxylic alcohol*) seperti Ethylene Glycol (EG), sekaligus sebagai agen reduksi (Kurihara L.K., 1995; Patel K., 2006; Oh H.S., 2007; Nenen Rusnaeni, 2010). Keuntungan dari proses polyol adalah bahwa metode ini tidak memerlukan semua jenis *stabilizer* polimer. Selain itu, pemindahan bahan organik ini di atas permukaan logam dilakukan melalui pemanasan yang cukup rendah dalam kasus ini adalah di bawah 200° C, sehingga dapat menghindari efek buruk akibat perlakuan panas. Oleh karena itu masih tersedia peluang penelitian yang cukup lebar untuk mendapatkan cara menghasilkan serbuk elektrokatalis berukuran nano, terdistribusi dengan baik di atas permukaan karbon dan mempunyai *loading* logam atau paduan logam elektrokatalis yang maksimal.

Metode polyol berlangsung melalui beberapa langkah, yaitu: mendistribusikan dan mengadsorpsikan partikel koloid kedua logam kedalam penyangga menggunakan pelarut dan agen reduksi (difusi koloid metalik dan harus menghindari pembentukan suatu koloid oksida metal); Mereduksi *precursor* metalik sehingga membentuk serbuk nanokristalit logam yang mengendap di dalam larutan (step adsorpsi dan reduksi berjalan secara simultan); dan bila perlu dapat dilakukan aktivasi panas (Hoogers, G., 2003). Dalam proses polyol yang menggunakan EG,

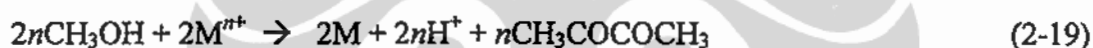
ion logam yang direduksi membentuk koloid logam dengan menerima elektron dari oksidasi EG ke asam glikolat. Asam glikolat hadir dalam bentuk deprotonasi nya sebagai anion glikolat dalam larutan alkali. Hal ini dilakukan karena yakin bahwa anion glikolat akan bertindak sebagai stabilisator dengan cara menyerap koloid logam (Oh, 2007). Reaksi dibawah adalah reaksi untuk produksi katalis logam.



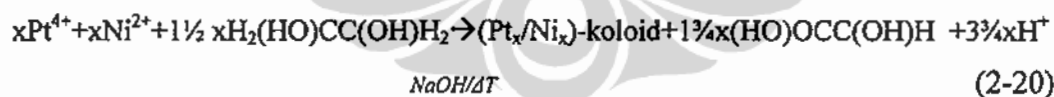
Reaksi untuk produksi katalis paduan PtNi :



atau



Dalam metode ini *precursor* seperti logam khlorida dicampur secara homogen dengan polyol (*ethylene glycol*) kemudian direflux pada suhu antara 180 – 196°C. Reduksi pada Metode Polyol melalui reaksi redoks yang didasarkan pada dekomposisi *Ethylene Glycol* menjadi *diacetyl.N* (Bock, C., 2004).



Seperti yang ditunjukkan oleh Bock C., (2004) dalam penyusunan nanocatalysts PtRu, mekanisme reaksi dari pembentukan partikel koloid melibatkan interaksi antara kelompok -OH dari EG dengan *site* ion Pt yang menghasilkan oksidasi kelompok alkohol ke aldehida. Aldehida ternyata tidak begitu stabil dan selanjutnya mengalami oksidasi untuk membentuk asam glikolat dan asam oksalat. Kedua asam karboksilat ini dapat teroksidasi menjadi media CO₂ atau karbonat dalam media alkali. Analisis kuantitatif menunjukkan bahwa asam glikolat adalah merupakan produk yang mendominasi pada larutan yang dihasilkan. Konstanta disosiasi asam glikolat dikenal 1,48 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ di 25 ° C (Tsou, Y.M., et.al.,

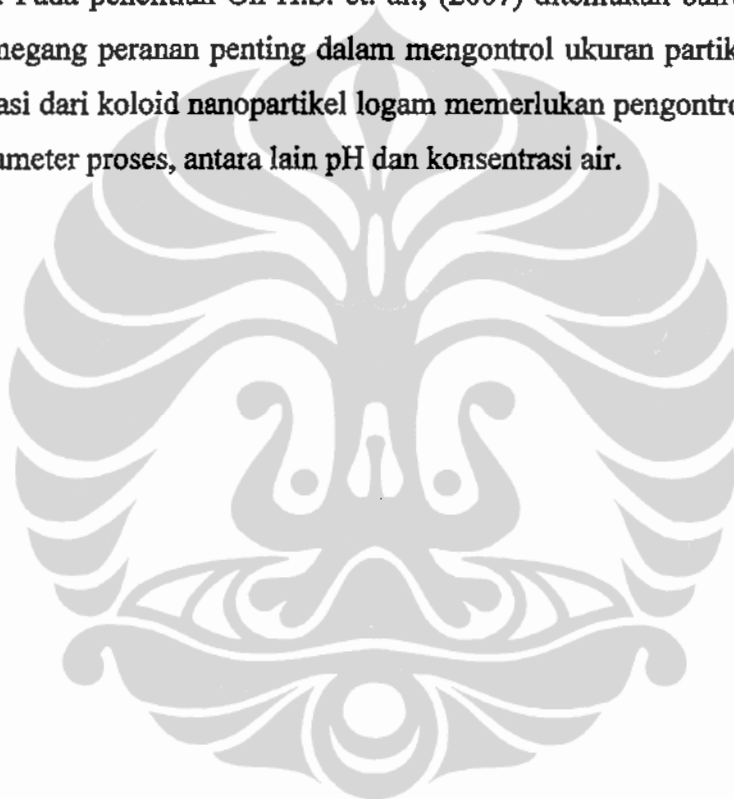
2006). Ini berarti bahwa asam glikolat hadir dalam bentuk terdeprotonasi sebagai anion glycolate dalam larutan basa. Ion glikolat bertindak sebagai stabilisator melalui kelompok karboksil nya (Bock C., 2004). Akibatnya, suatu hubungan yang kuat telah ditarik antara konsentrasi anion glikolat dan ukuran partikel logam dalam larutan. Perhitungan teoritis konsentrasi anion glikolat dalam larutan sebagai fungsi pH dilakukan dengan menggunakan pemilihan awal konsentrasi asam glikolat dan konstanta disosiasi (Lide D.R., 1990).

Dari penelitian Oh, et.al (2007), diketahui bahwa peningkatan yang tajam dari konsentrasi anion glikolat terjadi pada rentang pH antara 2-6. Sedangkan konsentrasi anion glikolat pada pH lebih tinggi dari 6 adalah konstan dan maksimal sementara pada pH lebih rendah dari 2 anion glikolat belum hadir pada larutan. Berdasarkan hasil penelitian di atas, sangat diperlukan suatu perlakuan pH pada larutan selama berlangsungnya reaksi. Untuk mengontrol pH larutan, membantu mempercepat reduksi *precursor* sehingga ketersediaan *precursor* dalam campuran menjadi cepat menurun, dan juga untuk menghindari penggumpalan partikel katalis selama proses reaksi, maka harus ditambahkan NaOH atau *dodecyldimethyl (3-sulfopropyl) - Ammonium hydroxide* (surfaktan alkali), NaAc, dan Na₃Cit (Wu F., 2010).

Pada metode polyol, pembuatan nanopartikel bimetal mencakup proses reduksi yang simultan/berturut-turut dari 2 (dua) ion metal (Mikrajuddin A., 2008 and Patel K., 2006). Mekanisme Transfer Elektron terjadi dari atom metal yang kurang mulia ke yang lebih mulia. Dari proses beranting ini, reduksi komplit berlangsung yang mana *cluster* monometalik terbentuk dahulu sebelum ion-ion lainnya dapat tereduksi pada permukaannya (Mikrajuddin A., 2008).

Performa elektrokatalis nanopartikel platinum berpenyangga yang dibuat dengan metoda polyol belakangan ini telah banyak dilaporkan. Dimulai dari pembuatan elektrokatalis PtRu menggunakan metode reduksi polyol dengan memakai stabilisator PVP (*Polyvinylpyrrolidone*) (Xiaoping Y., 2001). PVP merupakan modifikasi metode koloidal yang awalnya menggunakan LiBH₄ dengan pelarut THF (Campbell S., 2006), agen reduksi organometalik NO_{Cl4}[B_{Cl3}H], agen reduksi NaHSO₃ dan H₂O₂, *Formaldehyde*, dan agen reduksi alkohol (Tseng C.J., 2005). Tseng et al., (2005) membuat PtCu dengan menggunakan *ethylene glycol*

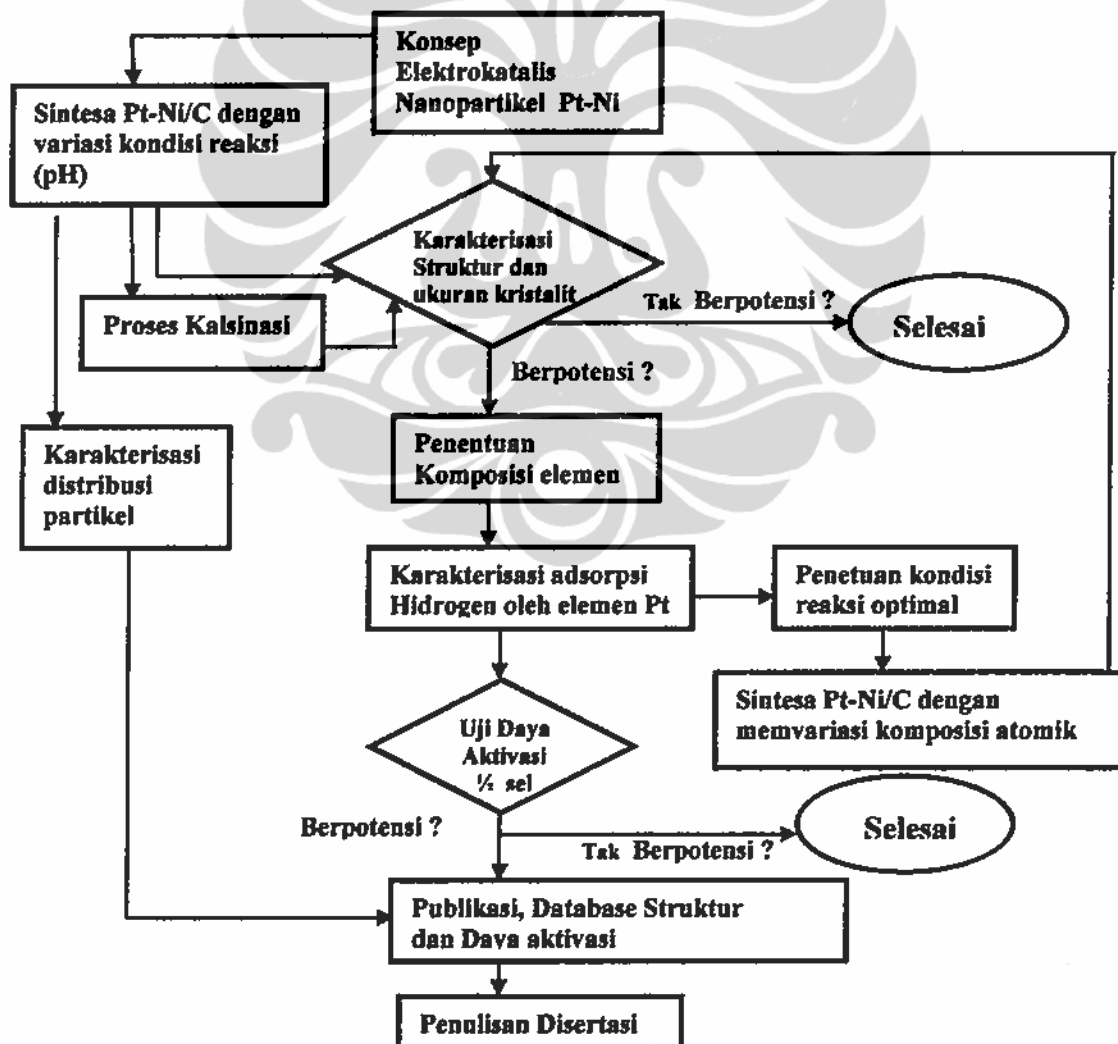
dan NaOH pada pH 11 dan bisa menghasilkan partikel berukuran 4,7 nm. Penggunaan sodium hydroxide yang dilarutkan pada ethylene glycol (EG) sebagai pelarut memperlihatkan kesesuaian untuk preparasi sejumlah nanopartikel logam, khususnya platinum, tanpa penggunaan agen proteksi (Hariyanto, 2008). Koloid nanopartikel logam terproteksi oleh glycol, yang mana berlaku sebagai pelarut dan agen proteksi. Glycol dapat dibuang oleh elektro-oksidasi selama dipakai sebagai anoda. Proses koloid glycol sangat atraktif untuk sintesis nanopartikel logam dalam skala besar. Pada penelitian Oh H.S. et. al., (2007) ditemukan bahwa konsentrasi glikolat memegang peranan penting dalam mengontrol ukuran partikel. Pemutusan atau presipitasi dari koloid nanopartikel logam memerlukan pengontrolan yang hati-hati dari parameter proses, antara lain pH dan konsentrasi air.



BAB 3

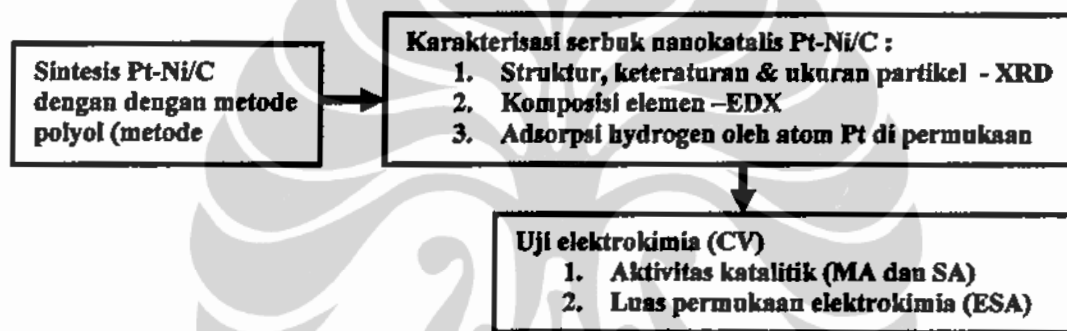
METODE PENELITIAN

Pada bagian ini akan dibahas diagram alir penelitian tentang pembuatan elektrokatalis Pt-Ni berukuran nano dalam penyangga karbon aktif, berbagai karakterisasi, uji performa dari elektrokatalis yang dibuat (sampel) dan elektrokatalis komersial buatan E-TEK sebagai pembanding. Uraian mengenai alur penelitian diperlihatkan pada Gambar 3.1. Dari skema penelitian di bawah, pertama-tama dilakukan penapisan (*screening*) dan analisis data literatur mengenai mekanisme kerja lapisan katoda PEMFC, daya kerja material elektrokatalis berbasis logam dan paduannya.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

Kemudian dilanjutkan dengan melakukan analisis karakter beberapa logam yang apabila dipadukan dengan Platina (dalam hal ini adalah logam Nikel/Ni) dapat menghasilkan suatu material nanokatalis paduan Pt-Ni yang ditempatkan pada penyangga karbon aktif. Selanjutnya dilakukan analisis bagaimana membuat elektrokatalis paduan logam berukuran nano (sekitar 5 nm), polikristal berstruktur kubik permukaan sisi (fcc), dan terdistribusi dengan baik pada penyangga karbon. Diagram alir sintesis, karakterisasi dan uji dari nanokatalis yang dilakukan pada penelitian ini digambarkan pada Gambar 3.2. Metoda polyol merupakan metoda reduksi dengan menggunakan ethylene glycol sebagai agen reduksinya telah



Gambar 3.2. Diagram alir sintesis, karakterisasi dan uji Pt-Ni/C yang dilakukan

dipilih, kemudian volume NaOH dan konsentrasi atom Pt divariasi untuk menghasilkan nanopartikel Pt-Ni berpenyangga karbon. Sintesis nanokatalis Pt-Ni/C dilakukan di Laboratorium RPKAA Teknik Kimia - Fakultas Teknik - UI dan di Puslit Fisika LIPI Bandung dan Serpong.

Struktur polikristalin dan ukuran kristalit rata-rata dari Pt-Ni berpenyangga VulcanXC75R (Pt-Ni/C) yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan XRD di BATAN Serpong. Komposisi elemen dari Pt-Ni/C dikarakterisasi dengan menggunakan EDX/ LEO420, sementara morfologi dan distribusi partikel dikarakterisasi dengan SEM/TEM yang ada di PPTM-DESDM. Hidrogen yang teradsorpsi oleh permukaan atom Pt dilakukan dengan menggunakan *Chemisorption Test* (CT) di Departemen Teknik Kimia - Universitas Indonesia. Uji aktivitas elektrokatalitik (aktivitas spesifik/SA dan aktivitas massa/MA) dari katalis diukur dengan menggunakan voltametri siklik

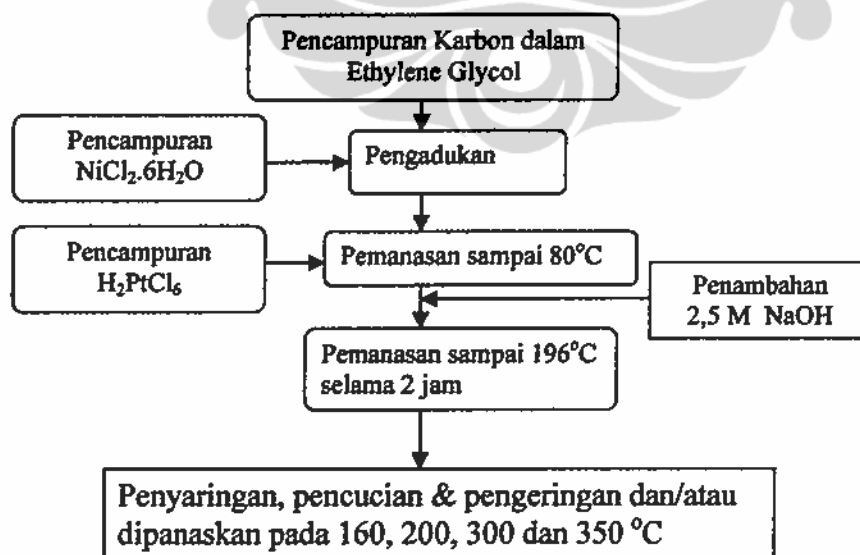
(CV). Uji setengah sel dilakukan dengan menggunakan CV di Jurusan Kimia FMIPA UI.

Korelasi di antara beberapa parameter seperti struktur kristalin, keteraturan atomik, ukuran kristalit, *loading* Pt, dispersi atom pada permukaan partikel nanokatalis, dan uji aktivitas katalitik dapat memberikan prediksi bahwa bahan katalis yang dibuat mampu digunakan sebagai komponen katoda untuk PEMFC.

3.1. BAHAN DAN METODE PEMBUATAN NANOKATALIS Pt-Ni/C

Bahan yang digunakan sebagai prekursor dalam penelitian ini adalah: *Hexachloroplatinic acid* (H_2PtCl_6) dari Aldrich dan garam kompleks Nikel Klorida ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dari Merck. Karbon aktif VulcanXC72R dari Cabot Corp Billerica Ma. USA dipergunakan sebagai penyangga. Bahan kimia lainnya yang dipergunakan adalah *Sodium Hidroksida* (NaOH) dari Merck dan 95 %-v larutan *Ethylene Glycol* (EG) dari Merck. Sebagai referensi atau pembanding, elektrokatalis 30 %-b Pt/C komersial yang digunakan berasal dari produk E-TEK.

Sintesis elektrokatalis 30 %-b Pt-Ni/C dilakukan dengan menggunakan prosedur koloidal yang merupakan metode reduksi dengan *ethylene glycol* (Metode Polyol), yang terdiri dari beberapa langkah utama, yaitu: dispersi larutan elektrokatalis pada penyangga, reduksi elektrokatalis, dan pengeringan.



Gambar 3.3. Diagram Pembuatan Elektrokatalis Paduan Pt-Ni

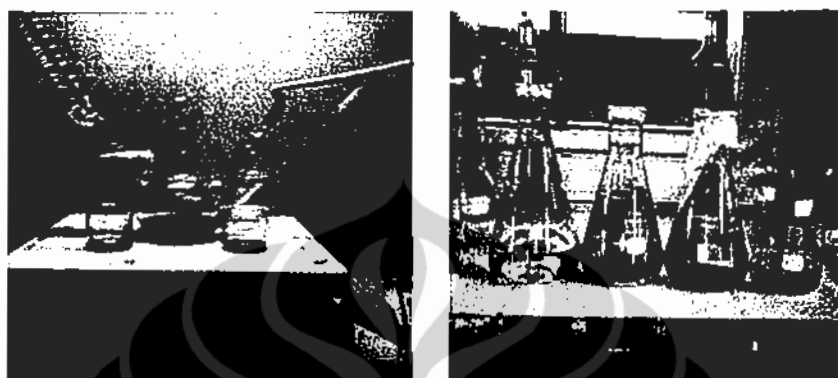
Sampel dibuat dari 1 gram karbon aktif yang ditambahkan ke dalam 100 ml EG dan kemudian diaduk. Bahan H_2PtCl_6 dilarutkan dalam 10 ml larutan EG dan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ juga dilarutkan dalam 10 ml larutan EG, dicampur dengan baik dan ditambahkan ke larutan karbon, proses pengadukan dilakukan pada lingkungan N_2 .

Tabel 3.1. Data pembuatan Sampel

No	Nama Sampel	Variasi Penambahan NaOH (ml)	%-b Ratio Pt : Ni
1	PtNi11-1	1	1 : 1
2	PtNi11-5	5	1 : 1
3	PtNi11-10	10	1 : 1
4	PtNi11-25	25	1 : 1
5	PtNi31-5	5	3 : 1
6	PtNi41-5	5	4 : 1
7	PtNi11-1-200	1	1 : 1
8	PtNi11- 5-200	5	1 : 1
9	PtNi11-10-200	10	1 : 1
10	PtNi11-25-200	25	1 : 1
11	PtNi11-5-160	5	1 : 1
12	PtNi11-5-300	5	1 : 1
13	PtNi11-5-350	5	1 : 1
14	Pt/C E-TEK	-	-

Selanjutnya 2.5M NaOH ditambahkan kedalam larutan gabungan sampai menghasilkan pH larutan yang diinginkan. Variasi volume NaOH yang ditambahkan adalah sebagai berikut: 1 ml NaOH sebagai sampel PtNi11-1, 5 ml NaOH sebagai sampel PtNi11-5, 10 ml NaOH sebagai sampel PtNi11-10, dan 25 ml NaOH sebagai sampel PtNi11-25. Variasi pH dipilih untuk mendapatkan serbuk paduan kristalin non oksida, dan rentang pilihan berdasarkan pada data perilaku elektrokimia Ni dari Pourbaix M., 1974 (lihat Lampiran 1). Kondisi tersebut ternyata identik dengan kondisi pH 7, 10, 12, dan 13. Larutan yang dihasilkan kemudian direfluks oleh air pada 196°C selama 2 jam. Kemudian sistem

didinginkan sampai suhu kamar, selanjutnya produk yang diperoleh dicuci dengan air suling, disaring pada kondisi vakum. Terakhir, endapan residu padat yang dihasilkan dikeringkan pada *vacum dryer* pada temperatur 80°C selama 18 jam, untuk mendapatkan serbuk nanokatalis Pt-Ni/C.



Gambar 3.4. Sintesis Elektrokatalis Paduan Pt-Ni

Loading logam paduan Pt-Ni dalam penyangga karbon adalah 30%-b dan perbandingan Pt : Ni = 1 : 1. Dilakukan pula sintesis lain dengan melakukan variasi kandungan Pt yaitu Pt : Ni = 3 : 1 dan Pt : Ni = 4 : 1 dengan memilih kondisi reaksi yang optimal. Langkah pembuatan elektrokatalis paduan Pt-Ni dijelaskan pada gambar 3.3 sementara data sampel diperlihatkan pada Tabel 3.1. Sedangkan peralatan sintesis diperlihatkan pada Gambar 3.4.

3.2. KARAKTERISASI

Karakterisasi yang akan dilakukan pada sampel elektrokatalis yang dibuat adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menentukan struktur dan ukuran kristalit rata-rata (*mean crystalline size*) paduan Pt-Ni/C serta menghitung parameter kisi kristal untuk menentukan derajat paduan. Karakterisasi lain yang harus dilakukan adalah melakukan penentuan komposisi unsur dengan menggunakan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX). Uji performa elektrokatalis dilakukan dengan menggunakan *Cyclic Voltametry* (CV). Karakterisasi dari serbuk elektrokatalis diperlukan untuk menentukan spesifikasi dan keefektifan selama beroperasi dengan cara menentukan struktur kristalit, ukuran partikel, morfologi serta komposisi unsur dengan menggunakan XRD, EDX, dan CV.

3.2.1. Difraksi Sinar-X (XRD)

Serbuk katalis Pt-Ni/C yang didisain dan dibuat berukuran nano, dikarakterisasi menggunakan XRD untuk menentukan struktur kristal, ukuran kristalit rata-rata, dan prediksi keteraturan atom di permukaan partikel. XRD dilakukan dengan menggunakan instrumentasi Phillips PW1710 di Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN) di Serpong. Data difraktogram didapat dari difraktometer sinar X yang menggunakan radiasi Cu K α dengan filter Ni dengan *scan step* 0,020 $^\circ$ /min, sedangkan arus dan tegangan sumber sinar X adalah 20 mA dan 40 kV. Sudut difraksi 2 θ (2 theta) yang dipilih adalah dari 35 $^\circ$ sampai 80 $^\circ$.

Sinar-X monokromatik direfleksikan oleh sampel dan garis difraksi dihasilkan sebagai perulangan bidang kristal. Untuk mengetahui apakah serbuk elektrokatalis sudah terbentuk dalam kerangka kristal, dapat dilihat melalui keberadaan puncak difraksi (pola difraksi) yang ditimbulkan oleh bidang kristal, sesuai dengan hukum *Bragg* berikut :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

Dimana: d_{hkl} adalah jarak antar bidang kristal

θ adalah sudut difraksi

n adalah fasa difraksi

λ adalah panjang gelombang berkas sinar-X, untuk $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$

Puncak difraksi merupakan hasil interferensi konstruktif sinar-X yang tercermin dari bidang kristal. Puncak difraksi sinar-X yang dihasilkan sering dipakai untuk mengestimasi secara kualitatif, misalnya memprediksi ukuran rata-rata kristalit dari bahan berukuran nano dengan memakai rumus/metode *Scherrer*. Ukuran kristalit (bukan ukuran partikel, meskipun pada kasus serbuk berukuran nano, biasanya satu partikel mengandung satu kristalit) ditentukan berdasarkan pelebaran puncak difraksi sinar-X (Mikrajuddin Abdullah dan Khairurrijal, 2008). Rumus *Scherer* ini didasarkan pada lebar puncak difraksi, dan apabila ukuran kristalinitnya sangat kecil, maka akan mempunyai puncak difraksi yang melebar. Dalam karakterisasi ini, apabila paduan yang dihasilkan mempunyai struktur kristalin, maka perhitungan akan didasarkan pada bidang difraksi orde rendah

seperti bidang (111). Pelebaran puncak difraksi sinar-X dari kristalit berukuran nano disebabkan karena celah interferensi sinar-X yang dipantulkan terbatas sehingga jumlah bidang refleksinya terbatas pula. Oleh karena itu, lebar puncak difraksi secara tidak langsung dapat memberikan informasi tentang ukuran kristal. Apabila ukuran paduan Pt-Ni yang dihasilkan cukup kecil, maka selanjutnya dapat dikatakan bahwa katalis yang dibuat adalah betul sebagai suatu nanopartikel Pt-Ni/C. Persamaan *Scherrer* yang dipergunakan untuk melihat hubungan antara diameter kristalit dan lebar puncak difraksi, diperlihatkan pada persamaan dibawah. Hasil perhitungan mempunyai akurasi yang tinggi untuk kristalit sampai sekitar 5 nm, untuk dimensi ukuran dibawah itu, kristalit terlalu kecil sehingga sensitivitasnya menurun (Richardson, J.T., 1989).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (3-2)$$

Dimana: D adalah diameter rata-rata kristalit

λ adalah panjang gelombang sinar-X ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$)

B adalah lebar puncak pada setengah tinggi (tinggi puncak dihitung dari *baseline*)

θ adalah sudut difraksi

K adalah konstanta yang besarnya sama dengan 0,94

3.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

Berkas elektron yang berinteraksi dengan permukaan bahan padat dan akan memantulkannya kembali. Ada 3 jenis sinyal emisi berkas elektron, yaitu : *Backscattered Electrons* (BE) pada 0,5 V_o, *Fluorescent X-rays*, dan *Secondary Electrons* (SE) pada 4 eV, dimana setiap sinyal yang dihasilkan datang dari volume sampel yang berbeda, semuanya akan bermanfaat pada teknologi *imaging*.

Fluorescent X-ray (pada *Energy Dispersive X-ray Spectrometry/EDX*) akan mendeteksi dan mengobservasi atom yang terionisasi, sehingga akan memberikan informasi berupa identifikasi elemen. *Fluorescent X-ray* merupakan hasil peluruhan kembali untuk tingkat yang paling dasar dari suatu atom yang telah

terionisasi oleh berkas elektron yang datang. Resolusi untuk EDX ada pada daerah 1 – 2 μm untuk energi dari berkas yang datang sebesar 20 keV. Analisis SEM dilakukan pada tegangan 20 kV untuk sinyal *secondary electron*. Pengamatan yang dilakukan meliputi pengamatan permukaan partikel elektrokatalis Pt-Ni serta komposisi elemennya.



Gambar 3.5. Proses Karakterisasi SEM-EDX

Alat yang digunakan adalah merek JEOL tipe JSM-6360 LA dengan alat pelapis *sputtering* jenis JFC-1100. Pengujian morfologi dilakukan pada sampel berukuran 0,5 x 0,5 cm^2 yang diletakkan pada *holder* berdiameter 0.8 cm. Setiap sampel diberi tanda untuk memudahkan identifikasi pada saat melakukan observasi. Untuk memberikan sifat konduktif pada sampel dilakukan pelapisan emas pada permukaan sampel menggunakan *sputtering* dengan ketebalan emas $\pm 10 \text{ \AA}$ (4 menit). Urutan pengerjaannya diperlihatkan pada Gambar 3.5.

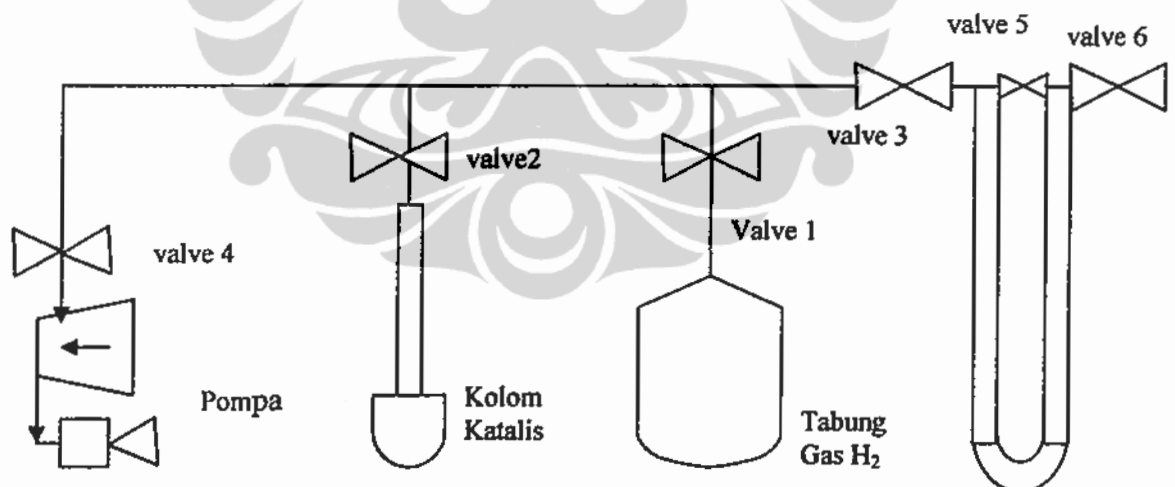
3.2.3. Uji Adsorpsi Hidrogen pada Elektrokatalis

Chemisorpsi selektif terhadap hidrogen digunakan untuk menentukan luas spesifik dari banyaknya platinum yang terekspos di permukaan sebagai dispersi pada katalis paduan Pt-Ni berpenyangga karbon. Adsorpsi hidrogen di atas

hampanan platinum akan menutupi secara *monolayer* permukaan nanostruktur dengan cepat (Richardson, 1989). Volume dari *monolayer* dapat terdeteksi setelah permukaan tertutup dengan adsorbat sehingga akan terjadi saturasi. Luas permukaan yang berhasil ditempati dicapai dengan cara mengukur gas yang di chemisorpsi. Untuk mengetahui dispersi inti aktif Pt pada elektrokatalis paduan Pt-Ni yang telah dibuat, dilakukan uji adsorpsi gas dengan pilihan gas hidrogen, dengan skema ditunjukkan seperti pada Gambar 3.6 dibawah. Dispersi dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$D = \frac{\sum dn \cdot Mr}{W \cdot L} \quad (3-3)$$

Dimana: D adalah dispersi logam Pt
 $\sum dn$ adalah jumlah mol hidrogen yang diadsorb
 Mr adalah fraksi dari massa atom Pt
 w adalah berat s elektrokatalis
 L adalah loading Pt



Gambar 3.6. Skema Alat Uji Adsorpsi Hidrogen

Untuk menghitung jumlah mol gas hidrogen yang teradsorpsi oleh katalis digunakan persamaan gas ideal :

$$PV = nRT$$

$$P_1V_1 + P_2V_2 = P_3(V_1+V_2)$$

$$V_1 = V_2 (P_3 - P_2) / (P_1 - P_3)$$

$$V_3 = V_1 + V_2$$

$$dn = dP \cdot V_3 / RT \quad (3-4)$$

Dimana : P_1 adalah tekanan sistem sebelum V_2 dibuka

P_2 adalah tekanan pada kolom katalis setelah V_2 dibuka V_3 dibuka

P_3 adalah tekanan sistem setelah V_2 dan V_3 dibuka

dP adalah perbedaan tekanan selama 3 menit

dn adalah perbedaan mol hidrogen yang teradsorpsi

T adalah temperatur = 55°C

R adalah tetapan gas ideal

V_1 adalah volume sebelum valve 2 dibuka

V_2 adalah kolom katalis = 28 ml

V_3 adalah volume setelah valve 2 dibuka

3.2.4. Uji Aktivitas Elektrokatalis dengan Voltametri Siklik (CV)

Uji performa aktivitas katalitik dilakukan dengan metode selusur linier/CV, memakai alat Potensiostat eDAQ buatan Australia di Jurusan Kimia FMIPA-UI yang dilengkapi perangkat komputer dengan sistem elektroda (elektroda kerja, elektroda acuan Ag/AgCl, dan elektroda pembantu/counter kawat platina). Sedangkan sebagai elektrolit pendukung adalah 1M HClO₄ yang merupakan asam lemah karena bisa mengadsorpsi anion dan dapat digunakan untuk mengevaluasi aktivitas massa. Uji dilakukan dalam beberapa tahapan, yaitu: persiapan elektroda kerja dari sampel dan Pt/C E-TEK komersial, penentuan karakter voltamogram siklis, dan terakhir berupa uji ORR.



Gambar 3.7. Elektroda kerja, sistem elektroda, dan Potensiostat eDAC

Lapisan nanokatalis pada elektroda kerja (elektroda karbon) dipersiapkan melalui pencampuran dengan ultrasonik serbuk nanokatalis Pt-Ni/C, etanol dan 5%-b Nafion selama 30 menit, untuk mendapatkan tinta yang homogen. Tinta tersebut disapukan pada permukaan elektroda kerja yang sudah dipoles seluas $3,14 \text{ cm}^2$, kemudian diteruskan dengan proses pengeringan pada temperatur 80°C selama 10 menit untuk mendapatkan lapisan katalis tipis yang aktif. Pemindaian potensial (*potential sweep*) dilakukan pada rentang $-0,2$ sampai $+1,2\text{V}$, temperatur kamar, kecepatan selusur (*scan rate*) untuk penentuan karakter voltamogram siklis 50 mV/detik . Kondisi pengukuran dilakukan dengan mengalirkan gas nitrogen dengan kemurnian yang tinggi selama 20 menit untuk membersihkan elektrolit. Voltamogram CV yang diperoleh selanjutnya dipakai untuk menghitung luas desorpsi hidrogen.

Uji ORR dikerjakan setelah mengalirkan gas oksigen selama 20 menit dengan kondisi pengoperasian sama seperti untuk menghitung desorpsi hidrogen, yaitu dengan menggunakan kecepatan selusur 5 mV/detik untuk penentuan karakter reduksi oksigen.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

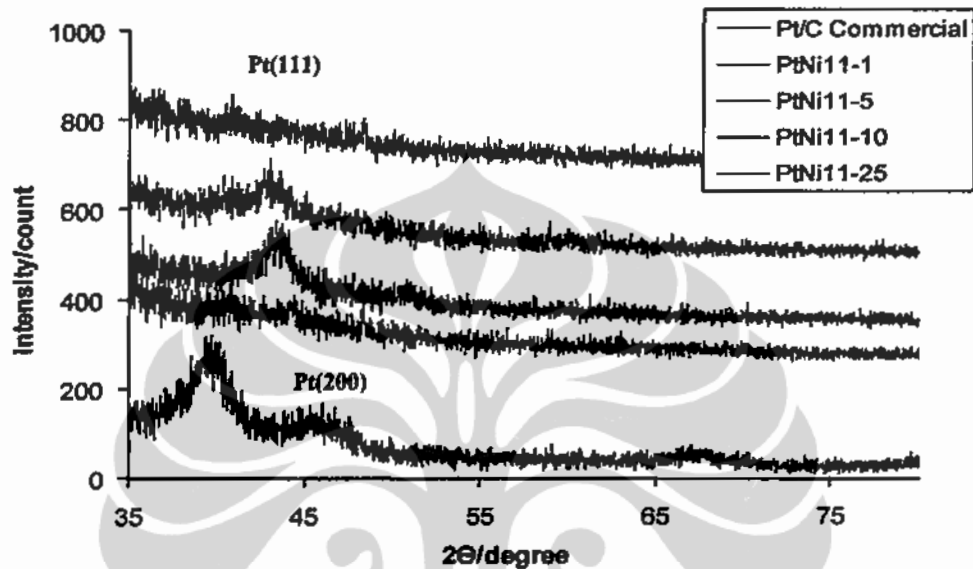
Hasil penelitian yang akan dikemukakan pada bab ini, merupakan pembahasan dari hasil karakterisasi sifat fisis dan uji aktivitas katalitik dari katalis Pt-Ni/C yang dibuat (sampel). Sifat fisis yang diteliti meliputi struktur dan ukuran kristalit, komposisi elemen dan loading Pt, distribusi partikel dan khemisorpsi hidrogen dari sampel katalis Pt-Ni/C dan Pt/C E-TEK komersial. Pada bab ini juga akan dikemukakan pembahasan yang meliputi: efek pH pada pembentukan dan ukuran partikel dari katalis Pt-Ni/C yang terkait dengan penambahan NaOH dalam berbagai volume; pengaruh %-b Pt pada pembentukan dan ukuran partikel katalis Pt-Ni/C; *Loading* Pt; dispersi katalis; serta performa aktivitas katalitik.

4.1. EFEK pH PADA PEMBENTUKAN DAN UKURAN PARTIKEL DARI KATALIS Pt-Ni/C

Data XRD yang diperoleh dari karakterisasi sampel PtNi11-5 dan PtNi11-10 menunjukkan bahwa paduan Pt-Ni nanokristalin terbentuk pada volume NaOH sekitar 5 ml dan 10 ml (Gambar 4.1). Puncak difraksi dari katalis Pt/C kristalin dengan fasa order adalah terletak di 2θ dari: $39,7^\circ$, $46,3^\circ$, dan 68° , sesuai dengan masing-masing bidang kristal (111), (200), dan (220) yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 4.1. Puncak difraksi dari sampel PtNi11-5 dan PtNi11-10 bergeser ke arah sudut yang lebih besar bila dibandingkan terhadap Pt/C. Oleh karena itu puncak-puncak XRD tersebut dapat dikategorikan sebagai sistem kristal fcc (Mitchell, 1963; Ross, 2008).

Sehubungan puncak di sekitar $2\theta = 68^\circ$ tidak muncul pada pola difraksi XRD, maka untuk sampel PtNi11-5 dan PtNi11-10 diinterpretasikan memiliki fase fcc yang *disorder* dimana atom Pt dan Ni terdistribusi secara acak. Hal ini jelas menunjukkan bahwa nanokristalin Pt-Ni/C berhasil dibentuk melalui metode reduksi EG. Sampel PtNi11-5 mempunyai fasa fcc yang lebih *order* dibandingkan dengan yang dipunyai oleh sampel PtNi11-10, yang terindikasi dari tidak adanya puncak difraksi di sekitar $2\theta = 50,4^\circ$.

Gambar 4.1. juga memperlihatkan bahwa *cluster* kristalit NaOH 1ml tidak menampilkan puncak difraksi karena kondisi dasar pembentukan tidak mencukupi. Penambahan NaOH pada katalis yang dbuat berpengaruh pada tampilan pola XRD.



Gambar 4.1. Efek dari variasi pH (Kandungan NaOH) pada struktur kristalin elektrokatalis Pt-Ni/C.

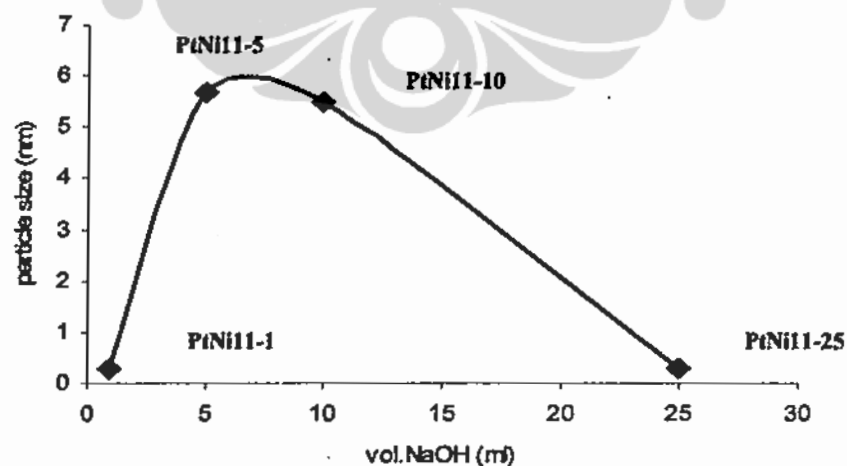
Ketika NaOH ditambahkan ke dalam larutan dari 1 ml hingga 5 ml, pH mulai berubah dari 7 dan bahkan mencapai 10. Puncak XRD meningkat pada 43.2° (bidang kristal 111) dan pada 50.4° (bidang kristal 200) yang disebabkan oleh pembentukan nukleasi dan diikuti oleh pertumbuhan. Pada waktu penambahan NaOH mencapai volume 10 ml, pH berubah menjadi 12, bidang kristal (200) pun kemudian menghilang.

Pada saat volume NaOH ditingkatkan dari 10 ml sampai 25 ml, semua bidang kristal tersebut menghilang, sebagai konsekuensi atas terjadinya kondisi reduksi yang tidak sempurna. Fenomena ini dikonfirmasi oleh penelitian Pourbaix (1974), bahwa elemen Ni memiliki domain korosi pada pH yang lebih tinggi dari 12. Song et al, (2007) juga telah meneliti bahwa terdapat kaitan antara *loading* Pt/C yang tinggi dengan ukuran partikel rata-rata yang sangat kecil (sekitar 2,7 nm) yang mereka buat melalui sintesis polyol dibantu pulsa-*microwave*.

Table 4.1. Jarak antar bidang kristal (d_{hkl}) dan parameter kisi (a)

Nama Sampel	2θ	Parameter Kristal		
		d_{hkl} (Å)	a (Å)	Bidang kristal (hkl)
PtNi11-10	43,2°	2,10	3,64	(111)
PtNi11-5	43,2°	2,10	3,64	(111)
	50,4°	1,81		(200)
Pt/C:E-TEK Komersial	39,7°	2,27	3,93	(111)
	46,3°	1,96		(200)
	68°			(220)
	82°			(311)

Pergeseran ke arah sudut yang lebih tinggi menunjukkan adanya kontraksi kisi kristal yang ditimbulkan oleh substitusi dari atom Ni yang lebih kecil (0,125 nm) ke atom Pt yang lebih besar (0,139 nm). Dari data pada Tabel 4.1 tampak bahwa ketika atom Ni masuk, parameter kisi berkurang yang merepresentasikan bahwa jarak rata-rata Pt-Pt menjadi lebih pendek dan hal ini mencerminkan bahwa campuran Pt dan Ni merupakan suatu paduan, karena Pt dan Ni berada pada satu unit sel.



Gambar 4.2. Kaitan antara pH dan ukuran partikel dari katalis Pt-Ni/C.

Seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2., perubahan yang besar terutama terkait dengan peningkatan ukuran partikel dapat diamati pada kisaran pH 7-10. Hasil analisis memperlihatkan bahwa pada kondisi pH sekitar 7, konsentrasi anion glycolate rendah, sehingga pembentukan nukleasi tidak diikuti oleh langkah pertumbuhan kristalit dan menjadi sulit untuk diukur. Ukuran partikel baru dapat terdeteksi pada kisaran pH 10-12, dimana tahap nukleasi dan pertumbuhan dapat berkembang dengan baik. Ukuran partikel logam dalam larutan bergantung pada pH sebagai fungsi konsentrasi anion glycolate sebagaimana telah diteliti dan dijelaskan oleh Oh et al., (2007) bahwa konsentrasi anion glycolate jenuh pada pH lebih tinggi dari 6. Kondisi ini mendukung kenyataan bahwa paduan Pt-Ni murni logam yang dibuat baru bias terbentuk pada kisaran pH 10-12. Pada pH sekitar 13, ukuran partikel ternyata tidak lagi terdeteksi, kemungkinan karena pada kondisi tersebut nukleasi tidak dapat tumbuh.

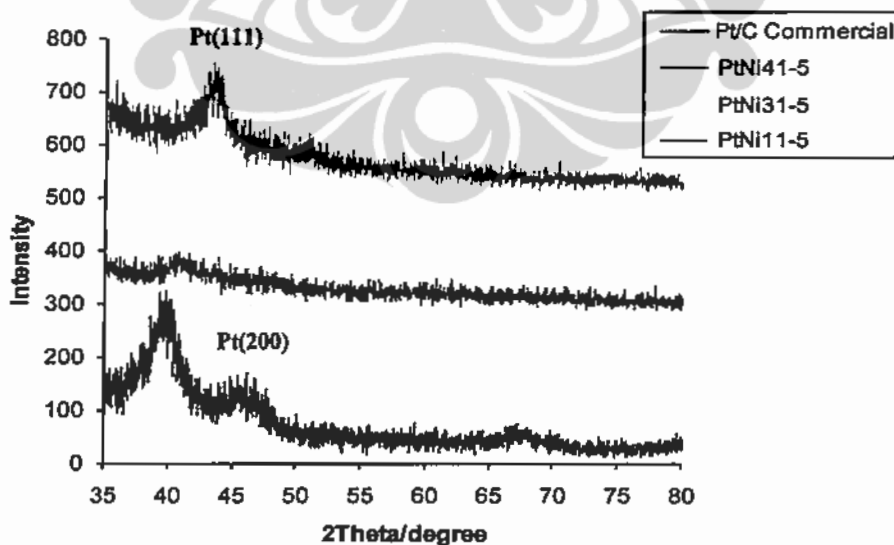
Ukuran partikel sampel PtNi11-5 adalah 5,71 nm sementara pada sampel PtNi11-10 adalah 5,49 nm. Keduanya ternyata memiliki ukuran hampir sama dengan ukuran nanopartikel Pt/C komersial E-TEK (5,89 nm), dimana hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.2. Dari hasil karakterisasi ini, didapat informasi bahwa kondisi preparasi dengan pH sekitar 10 sampai 12 mampu menghasilkan partikel berukuran cukup kecil yang sangat diperlukan untuk aplikasi elektrokatalis berukuran nano.

4.2. PENGARUH %-b Pt PADA PEMBENTUKAN DAN UKURAN PARTIKEL KATALIS Pt-Ni/C

Data pada gambar 4.3 memperlihatkan pola difraksi elektrokatalis Pt-Ni/C yang dibuat (sampel), dilakukan dengan variasi rasio atomik Pt dan Ni, sebagai berikut: Untuk Sampel PtNi11-5 dengan perbandingan Pt:Ni=1:1; Untuk Sampel PtNi31-5 dengan perbandingan Pt:Ni=3:1; dan untuk Sampel PtNi41-5 dengan perbandingan Pt:Ni=4:1. Pada sampel PtNi31-5 dan PtNi41-5, kristalit yang terbentuk cukup besar untuk dapat memunculkan puncak difraksi sama seperti yang terjadi pada PtNi11-5. Semakin banyak penambahan unsur Pt, puncak-puncak difraksi elektrokatalis Pt-Ni/C pada sampel PtNi31-5 (Pt:Ni = 3:1) dan PtNi41-5 (Pt:Ni = 4:1)

mengalami pergeseran ke arah kiri, seperti terlihat pada data yang ditampilkan pada Tabel 4.2.

Semakin tinggi persentase Pt, pergeseran puncak difraksi semakin mendekati ke puncak difraksi Pt/C komersial, yang dapat diartikan bahwa jumlah atom Ni dari paduan Pt-Ni/C berkurang (Gambar 4.3). Penambahan atom Pt dari satu bagian menjadi 3 bagian mempertinggi keteraturan kristalit, tetapi ukuran kristalitnya menjadi bertambah besar dimana ukuran kristalit sampel PtNi31-5 adalah 6,28 nm sementara pada sampel PtNi11-5 adalah 5,71 nm. Tetapi, apabila atom Pt ditambahkan satu bagian lagi seperti perlakuan pada sampel PtNi41-5, keteraturan kristalitnya menjadi menurun, sementara ukuran kristalitnya menjadi lebih kecil, yaitu menjadi sekitar 4,27 nm. Hal ini menunjukkan bahwa rasio atomik dari paduan ternyata berpengaruh sangat signifikan pada pembentukan besar kristalit paduan Pt-Ni. Untuk perbandingan atom Pt dan Ni yang sebanding atau sama, atom Ni masuk ke lapisan Pt secara random. Apabila konsentrasi Pt tiga atau empat kalinya dari Ni, maka atom Pt cenderung menempati posisi yang lebih beraturan (Hultgren, R.; Anderson, P.D.; and Kelley, K.K., 1963). Seluruh puncak XRD dapat diindeks sebagai kubik berpusat sisi (fcc).



Gambar 4.3. Efek dari variasi ratio atomik dari Pt dan Ni terhadap struktur polikristalin elektrokatalis Pt-Ni/C.

Tabel 4.2. Jarak antar bidang kristal (d_{hkl}) dan parameter kisi (a) dari Sampel dengan Komposisi Atomik antara Pt dan Ni berbeda.

Nama Sampel	2θ	Parameter Kristal		
		d_{hkl} (Å)	a (Å)	Bidang kristal (hkl)
PtNi11-5	43,2°	2,10	3,64	(111)
	50,4°	1,81	-	(200)
PtNi31-5	42,9°	2,11	3,66	(111)
	50,1°	-	-	(200)
PtNi41-5	40,9°	2,20	3,81	(111)
	47,3°	-	-	(200)
Pt/CE-TEK Komersial	39,7°	2,27	3,93	(111)
	46,3°	1,96	-	(200)
	68°	-	-	(220)
	82°	-	-	(311)
Ni Hanawalt	44,6°	2,03	-	-
	51,9°	1,76	-	-
	76,1°	1,25	-	-

Catatan : 2θ dari puncak difraksi Pt/C E-TEK komersial sama dengan kepunyaan Pt di Handbook Hanawalt

Dari data pada Tabel 4.2, tampak bahwa ketika atom Pt ditambah dari satu bagian menjadi 3 bagian, maka parameter kisi bertambah pula yang menunjukkan bahwa jarak rata-rata Pt-Pt membesar dan ini mencerminkan pula bahwa campuran Pt dan Ni masih merupakan suatu paduan, serta Pt dan Ni masih berada pada satu unit sel.

Ukuran partikel rata-rata dihitung dengan menggunakan rumus *Scherrer* yang mengacu kepada pelebaran puncak difraksi yang timbul. Tingkat keakuratan dengan menggunakan metode ini adalah sekitar 5 nm. Berdasarkan metode ini, semakin kecil ukuran kristalit maka akan dihasilkan puncak difraksi yang semakin lebar, karena kristalit yang kecil memiliki bidang pantul sinar-X yang terbatas sedangkan puncak difraksi dihasilkan oleh interferensi secara konstruktif dari cahaya sinar-X yang dipantulkan oleh bidang-bidang kristal. Hasilnya diperlihatkan pada Tabel 4.2. Ukuran kristalit elektrokatalis yang dihasilkan yang tidak dikalsinasi mempunyai ukuran yang hampir sama dengan ukuran kristalit elektrokatalis Pt/C komersial.

Disamping adanya perubahan ukuran kristalit, panjang kisi dari kubik berpusat sisi juga mengalami perubahan, semakin banyak Pt ditambahkan, panjang kisi mendekati harga dari Pt/C komersial (Pt/C E-TEK). Hal ini menunjukkan bahwa derajat paduan semakin kaya akan Pt. Adanya substitusi atom Ni yang lebih kecil ke atom Pt yang lebih besar ditandai dengan bertambah kecilnya parameter kisi, yang merupakan kontraksi dari unit sel dan juga memperpendek jarak atom Pt-Pt. Sistem Pt-Ni dari sampel PtNi11-5, PtNi31-5, dan PtNi41-5 dibawah kondisi ini memperlihatkan fasa tunggal. Sistem Pt-Ni mempunyai struktur kubik berpusat sisi yang mana atom-atom Pt menempati pojoknya sementara atom-atom Ni menempati posisi pusat sisi. Puncak di sekitar 68° tidak muncul, sehingga paduan Pt-Ni/C yang dibuat diperkirakan mempunyai susunan atom Pt dan Ni yang *disorder*, sehingga atom Pt dan Ni terdistribusi secara acak. Hasil karakterisasi XRD ini, memberikan informasi bahwa kondisi formula dengan perbandingan Pt : Ni = 1 : 1 dan Pt : Ni = 3 : 1 mampu menghasilkan ukuran partikel cukup kecil dan memenuhi syarat untuk menjadi elektrokatalis unggul.

4.3. PENGARUH PENAMBAHAN NaOH DAN %-b Pt PADA LOADING Pt/C

Komposisi elemen dari Pt-Ni/C yang dibuat dengan volume NaOH bervariasi selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan EDX, hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.3. Semakin tinggi volume NaOH diberikan, maka pH larutan semakin meningkat. Peningkatan pH larutan ternyata menurunkan *loading* Pt pada paduan Pt-Ni yang terbentuk. Sampel PtNi11-5 mempunyai *loading* logam paduan Pt-Ni yang optimal yaitu sekitar 29%-b dari seharusnya maksimum 30%-b, meskipun paduan logam hanya memiliki 23%-b atom Pt dibandingkan dengan Ni yang memiliki sisanya sebesar 77%-b. *Loading* paduan logam Pt-Ni dalam C sudah mendekati formula yaitu %-b logam katalis sebesar 30% dari penyangga karbon C (Vulcan X 72R), walaupun %-b atom Pt yang terukur lebih sedikit dibandingkan %-b atom Ni. Terdapat dua hal yang menarik untuk dikaji lebih lanjut dalam penelitian ini. Pertama adalah pembentukan paduan logam Pt-Ni dan yang kedua adalah penempatan Pt-Ni tersebut

Table 4.3. Efek dari volume NaOH pada komposisi elemen dari Pt-Ni/C

Nama Sampel	C : Pt-Ni	Pt : Ni
PtNi11-25	46 : 54	13 : 87
PtNi11-10	50 : 50	18 : 82
PtNi11-5	71 : 29	23 : 77
PtNi11-1	60 : 40	31 : 69
Pt/C E-TEK	70 : 30	-

pada permukaan karbon penyangga. Kehadiran NaOH dalam larutan mampu mengontrol ukuran partikel dan *loading* Pt. Loading Pt-Ni dari sampel PtNi11-5 terukur sekitar 29%-b, menunjukkan bahwa garam yang direduksi dan menempel pada karbon sepenuhnya sebagai akibat adsorpsi atau gaya elektrostatis antara paduan logam yang terbentuk dengan karbon. Seperti yang diperlihatkan pada Tabel 4.3, peningkatan pH dari kisaran 7 sampai 13 telah menyebabkan *loading* paduan Pt-Ni meningkat sementara *loading* Pt menjadi menurun. Dari hasil EDX, tampak pula bahwa atom Ni menggantikan atom Pt dalam struktur fcc, hal ini berhubungan dengan mekanisme transfer elektron.

Mengacu kepada data hasil XRD, ketika atom Pt pada *bulk* paduan berada di kisaran 23%-b, di sisi lain paduan Pt-Ni yang memiliki struktur kubik serta atom Pt menempati posisi sudut dan atom Ni menempati posisi pusat sisi, maka sistem Pt-Ni dari sampel PtNi11-5 menunjukkan tipe struktur PtNi₃/L1₂ (Hultgren, et.al., 1963). Hasil karakterisasi ini, memberikan informasi bahwa kondisi preparasi dengan pH sekitar 10 mampu menghasilkan katalis paduan Pt-Ni berpenyangga karbon dengan *loading* paduan Pt-Ni yang optimal, yaitu sekitar 29w%-b bersamaan dengan keberadaan *loading* Pt sekitar 23%-b.

Komposisi elemen logam Pt-Ni/C dengan konsentrasi Pt bervariasi ditunjukkan pada Tabel 4.4 Dari tabel ini, sampel PtNi31-5 ditemukan memiliki *loading* Pt yang

lebih tinggi daripada yang dipunyai oleh sampel PtNi11-5 dan PtNi41-5. *Loading* Pt dari semua sampel ternyata masih lebih rendah dari jumlah yang dimasukkan.

Table 4.4. Efek dari konsentrasi Pt pada komposisi elemen dari Pt-Ni/C

Nama Sampel	C : Pt-Ni %b	Pt : Ni %b
PtNi11-5	71:29	23:77
PtNi31-5	80:20	37:63
PtNi41-5	49:51	29:71
Pt/C E-TEK	70:30	-

Rangkuman data pengukuran komposisi *bulk* dari elektrokatalis Pt-Ni berpenyangga C diukur dengan menggunakan EDX. Data EDX pada tabel 4.1 untuk sampel PtNi11-5 memperlihatkan bahwa *loading* paduan logam Pt-Ni dalam C sudah mendekati formula yaitu %b logam katalis sebesar 29%b dari penyangga karbon C (Vulcan X 72R), walaupun %b atom Pt komposisinya ternyata lebih sedikit dibandingkan %b atom Ni.

Semakin tinggi rasio atomik Pt, *loading* Pt-Ni dalam C mengalami penurunan. Perbandingan %b atom Pt terhadap atom Ni pada paduan katalis Pt-Ni berpenyangga C untuk sampel PtNi31-5 dan PtNi41-5 mempunyai nilai yang belum sesuai dengan %b awal (30 %b Pt-Ni). *Loading* Pt dari ketiga sampel juga masih dibawah formula yaitu 23 %b; 37 %b; dan 29 %b dari *loading* Pt-Ni. Jumlah atom Pt pada paduan yang belum sesuai dengan formula diprediksi disebabkan oleh daya tarik atom Pt yang sangat kuat dengan kondisi reaksi yang diberikan untuk menarik atom Ni, karena atom Pt dimasukkan setelah Ni tersebar dalam penyangga. Selain itu, hal ini juga terkait dengan kemampuan unsur Pt untuk menangkap elektron sangat kuat karena harga ekekronegatif Pt adalah 2,28, yang lebih besar dari harga elektronegatif Nikel yaitu 1,91. Keadaan tersebut menyebabkan mekanisme transfer elektron dari Ni ke Pt menjadi berlebih. Alasan tambahan lainnya adalah bahwa metode uji EDX mempunyai keterbatasan dalam hal daya tembus (lebih rendah dari diameter partikel penyangga,

yang mempunyai ketebalan lapisan berkisar antara 164 – 924 μm) sehingga menyebabkan data komposisi elemen tidak dapat mencerminkan keseluruhan elemen yang dimasukkan.

Luas permukaan elektroda dari seluruh sampel adalah 3,14 cm^2 , dan pada nanokatalis akan dihubungkan dengan komposisi paduan di permukaan, yang mana kondisi di permukaan mempunyai sifat yang berbeda dari komposisi *bulk*.

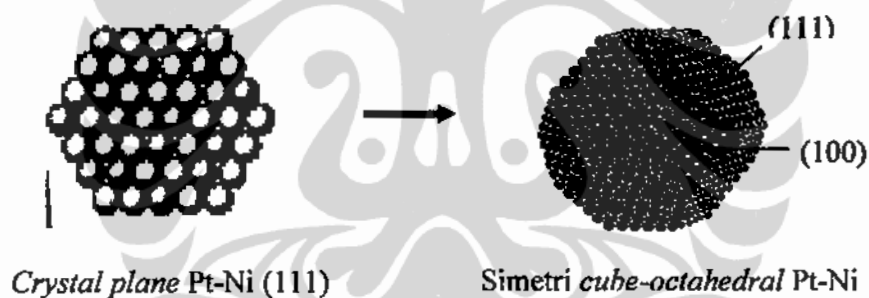
4.4. PENGARUH PENAMBAHAN Pt PADA DISPERSI KATALIS PADUAN Pt-Ni/C

Konsentrasi hidrogen yang dikhemisorpsi oleh permukaan platina dari katalis PtNi11-5, PtNi31-5 dan Pt/C komersial diperlihatkan pada Tabel 4.5. Hal ini sesuai dengan atom hidrogen yang teradsorp per gram atom Pt. Dispersi dari sampel PtNi11-5 adalah lebih kecil bila dibandingkan dengan kepunyaan Pt/C E-TEK komersial. Ini berarti bahwa permukaan sampel PtNi11-5 yang mengandung unsur Pt hanya terhampar sekitar 29%-b, meskipun ukuran partikelnya tidak berbeda jauh, yaitu 5,71 nm untuk PtNi11-5 dan 5,89 nm untuk katalis Pt/C komersial. Ini sekaligus juga menunjukkan bahwa pada permukaan sampel PtNi11-5, terhampar juga unsur Ni sebesar 71%. Dispersi dari sampel PtNi31-5 masih lebih kecil bila dibandingkan dengan kepunyaan Pt/C E-TEK komersial, tetapi masih lebih besar dibandingkan kepunyaan PtNi11-5. Sampel PtNi31-5 mengandung atom Pt yang terhampar di permukaan sekitar 42%-b dengan ukuran partikel 6,28 nm. Terdapat hubungan antara dispersi dengan jumlah atom dari ukuran partikel, yaitu pada dispersi partikel kurang lebih 50%-b maka jumlah atomnya akan sekitar 1.000 buah (Somorjai, 1994).

Table 4.5. Dispersi dan Adsorpsi H_2 dari Pt-Ni/C yang dibuat dibandingkan dengan Pt/C E-TEK

Nama Sampel	Chemisorpsi H_2 $\mu\text{mol}/\text{gram}$	Dispersi (%)
PtNi11-5	0.05049	15.2
PtNi31-5	0,05152	21,8
Pt/C E-TEK	0.05384	52.5

Meskipun antara sampel yang dibuat (PtNi11-5 dan PtNi31-5) dengan bahan komersial Pt/C E-TEK tidak dapat dibandingkan secara sama persis (*apel to apel*), tetapi paling tidak telah dicoba untuk mengemukakan beberapa pertimbangan empiris tentang terjadinya perbedaan ini. Pertama adalah, bahwa hidrogen hanya dikhemisorpsi oleh Pt. Kedua adalah, adanya perbedaan besar partikel yaitu 5,71 nm untuk sampel PtNi11-5 dan 6,28 nm untuk sampel PtNi31-5 dibandingkan 5,89 nm untuk sampel Pt/C komersial. Ketiga adalah, dengan anggapan bahwa atom-atom di permukaan untuk bidang kristal (111) terdiri dari atom Pt (jari-jari = 1,39 $^{\circ}$ A) dan atom Ni (jari-jari = 1,25 $^{\circ}$ A), telah menyebabkan terjadinya kontraksi, sehingga tidak dapat menjaga keteraturan atom-atom di permukaan dan kemudian menyebabkan kemungkinan terjadinya dislokasi atau cacat (*defect*) kehilangan barisan atom.



Gambar 4.4. Ilustrasi dari simetri *cube-octahedral* untuk memprediksi permukaan tipe PtNi₃ pada bidang kristal (100) dan (111).

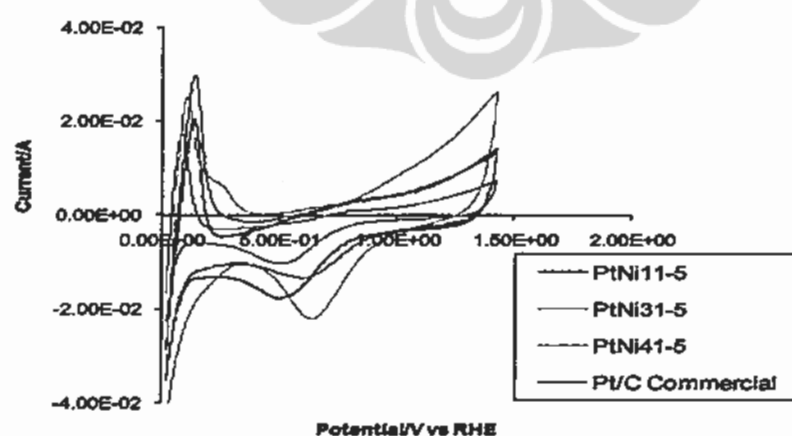
Dengan *loading* Ni (sampel PtNi11-5) yang lebih besar, dispersi yang diukur mengalami penurunan meskipun mempunyai ukuran kristalinit 5,71 nm.

Berdasarkan kepada struktur, komposisi elemen, dan data dispersi, maka pengaturan dan komposisi unsur-unsur paduan pada permukaan partikel dapat diprediksi. Katalis Pt-Ni/C yang disintesis membentuk gabungan struktur kristal kubik pemusatan sisi yang kompak, yaitu berupa cubo-oktahedral. Gambar 4.4. menunjukkan prediksi tentang konstruksi permukaan PtNi₃. Radillo-Diaz et.al (2009) telah menyelidiki dan menghitung dengan kerangka DFT (*Density Functional Theory*) dan mendapatkan hasil bahwa sifat struktural dan elektronik (PtNi₃)_s dengan $s = 4 - 6$

adalah stabil. Untuk nanopaduan $(PtNi_3)_s$, atom Pt terkonsentrasi dalam inti *cluster* sementara atom Ni terpisah ke permukaan. Takahashi, et.al (2005) dan Ross, (2008) telah pula mempelajari proses adsorpsi di permukaan katalis heterogen, di mana sifat permukaan memiliki karakter yang berbeda dari *bulk* nano cubo oktahedral. Menurut data hubungan dispersi dan ukuran partikel cubo oktahedral dari Somorjai (Somorojai, 1994), dapat diketahui bahwa apabila kita mempunyai partikel Pt berukuran 5,89 nm maka dispersinya akan sekitar 58%-b sementara untuk partikel berukuran 6,28 nm akan mempunyai dispersi sekitar 50%-b.

4.5. HASIL PERFORMA AKTIVITAS KATALITIK

Percobaan dengan pengukuran CV menunjukkan hasil tentang aktivitas katalitik yang dikaitkan dengan efek dari pembentukan Pt-OH pada potensial sekitar 900 mV vs RHE (Stamenkovic et.al., 2007 dan Ross, 2008). Pembentukan Pt-OH pada katalis Pt beserta paduannya perlu dihindari agar menghasilkan sebanyak mungkin *site* Pt yang siap untuk melakukan proses adsorpsi dan disosiasi molekul oksigen. Selanjutnya perhatian akan difokuskan pada pengujian aktivitas katalitik pada potensial 0.9V vs RHE untuk menghitung MA dan SA. Gambar 4.5. membandingkan antara perilaku voltametri dari sampel PtNi11-5, PtNi31-5, PtNi41-5 dengan Pt/C E-TEK komersial.



Gambar 4.5. Voltamogram siklik untuk Pt-Ni/C dan Pt/C komersial dalam 1M $HClO_4$, saturasi N_2 , dengan laju potensial 50 mV/s.

Dari Gambar 4.5, kemudian dapat dihitung Q_H dari sampel PtNi11-5, PtNi31-5, PtNi41-5 dan Pt/C E-TEK komersial sebagai nilai dari luas puncak desorpsi hidrogen pada kurva CV, sehingga dapat diestimasi komposisi permukaan yang dikaitkan dengan jumlah atom platinum di permukaan. Dari luas puncak desorpsi hidrogen dalam kurva CV, dan konstanta luas permukaan aktif *single* kristal Pt $Q_m = 0,21 \text{ mC/cm}^2\text{Pt}$, maka luas permukaan elektrokimia aktif (ESA) untuk katalis ini dapat dihitung melalui persamaan 2-15, dan hasilnya ditampilkan pada Tabel 4.6. Pt/C komersial memiliki luas permukaan elektrokimia (ESA) terbesar, diikuti oleh PtNi41-5 dan PtNi31-5. Semakin tinggi rasio atomic Pt pada sampel, ESA semakin mendekati nilai dari kepunyaan Pt/C komersial.

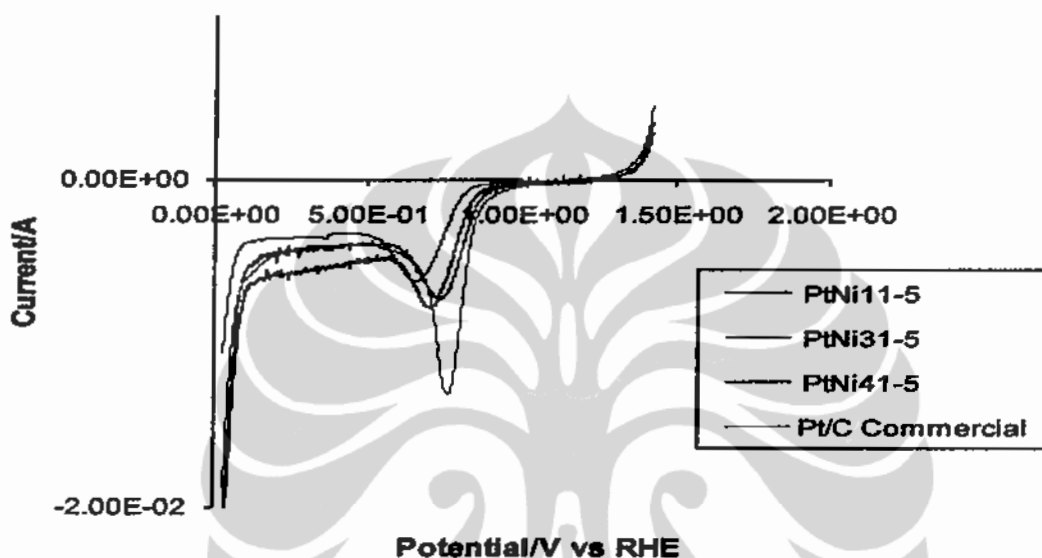
Table 4.6. Desorpsi H_2 dan ESA katalis Pt/C and Pt-Ni, laju potensial 50 mV/s

Nama Sampel	H_2 Desorption (Q_H) mC	Electrochemical Surface area (ESA)(cm^2/mg)
PtNi11-5	0,54	36.56
PtNi31-5	1.78	135.71
PtNi41-5	2,39	155.95
Pt/C E-TEK komersial	2,36	160.54

Ketika logam transisi ditambahkan, luas permukaan menjadi berkurang. Hal ini menunjukkan bahwa ada penggantian/substitusi platinum oleh nikel di permukaan. Dari data pengukuran dispersi, sampel PtNi11-5 mempunyai atom Pt di permukaan sebesar 29%-nya dari kepunyaan Pt/C, dimana hasil ini selaras dengan hasil ESA dari data CV yaitu kurang lebih 25%-nya dari kepunyaan Pt/C. Hasil ESA dari sampel PtNi31-5 dan PtNi41-5 mempunyai harga site aktif yang mendekati kepunyaan Pt/C.

Uji ORR dapat digunakan untuk mengevaluasi aktivitas katalitik (Rusnaeni N. et.al., 2010). Pada umumnya terdapat 2 (dua) cara untuk mengekspresikan aktivitas katalitik: Pertama adalah *mass activity* (MA), dan yang kedua adalah *specific activity* (SA). MA didefinisikan sebagai arus per satuan masa dari katalis Pt sementara MA

memiliki implikasi praktis dalam *fuel cell* karena harga elektroda menjadi murah atau mahal akan sangat tergantung pada banyaknya kandungan platina yang digunakan. SA didefinisikan sebagai arus per satuan luas permukaan katalis yang mencerminkan besarnya aktivitas elektrokatalitik atom platinum pada permukaan partikel.



Gambar 4.6. Kurva polarisasi untuk ORR diatas Pt/C komersial danPt-Ni/C pada 1M HClO₄, dengan laju potensial 5 mV/s.

Hasil uji ORR katalis ditunjukkan pada Gambar 4.6. Arus pada puncak ORR adalah negatif, dimana nilai absolutnya dipergunakan untuk perhitungan. Arus pada puncak ORR dari semua sampel ternyata lebih kecil dibandingkan dengan kepunyaan Pt/C komersial, meskipun potensial puncak untuk sampel PtNi11-5 dan PtNi41-5 lebih rendah dibandingkan dengan kepunyaan Pt/C 0.03V. Potensial puncak untuk sampel PtNi31-5 lebih rendah daripada kepunyaan Pt/C 0.12V, dengan loading Pt 0,07 mgPt/cm².

Hasil terkait aktivitas elektrokimia ditunjukkan pada Tabel 4.7. dimana faktor penghambat utama yang harus kita perhatikan adalah kemungkinan terjadinya pembentukan Pt-OH. Oleh karena itu, perhatian akan difokuskan pada daerah pembentukan Pt-OH dengan besaran potensial sekitar 0.9V vs RHE (Markovic N.M.,

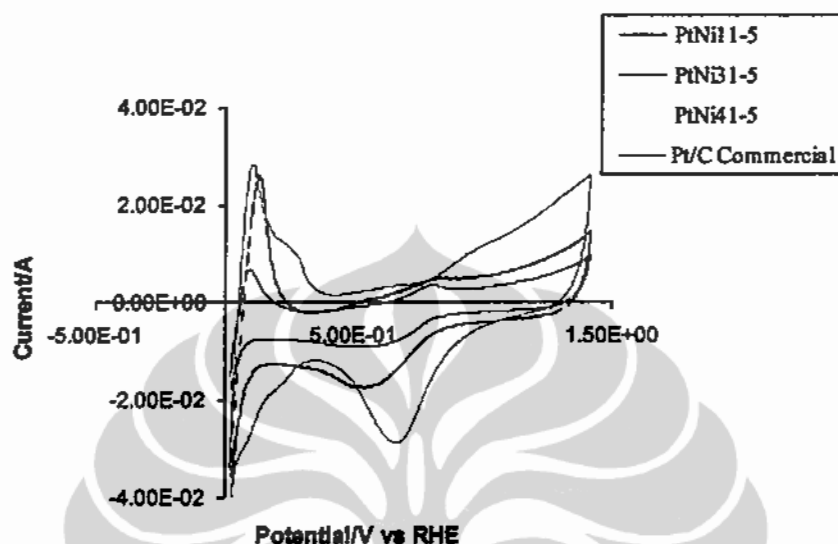
1995; Lyons, K.S.; Baturina, O.; Garsany, Y., 2006). Dari Gambar 4.6. dan Tabel 4.7. dapat diketahui bahwa MA yang dihasilkan adalah pada rentang 3,61 sampai 8,42 mA/mg_{Pt} dan SA yang dihasilkan adalah pada rentang 0,049 sampai 0,099 mA/cm². Sampel PtNi41-5 memiliki MA tertinggi, yaitu 8,42 mA/mg sedangkan sampel PtNi11-5 memiliki MA yang paling rendah yaitu 3,61 mA/cm², tetapi masih tidak berbeda jauh dari kepunyaan Pt/C. Disisi lain sampel PtNi11-5 mempunyai aktivitas katalitik SA sekitar 0,099 mA/cm² (99 μA/cm²).

Tabel 4.7. *Electrochemical Activity* untuk katalis Pt/C dan Pt-Ni, laju potensial 5 mV/s.

Nama Sampel	I _{0,9V} mA	pada 900 mV vs RHE)	
		Mass Activity (MA) (mA/mg _{Pt})	Specific Activity (SA) (mA/cm ²)
PtNi11-5	1.01	3.61	0.099
PtNi31-5	0.47	6.71	0.049
PtNi41-5	1.01	8.42	0.054
Pt/C E-TEK Komersial	1.05	4.77	0.030

Pt-Ni/C ternyata menunjukkan aktivitas ORR lebih tinggi daripada Pt/C E-TEK komersial. Hal ini disebabkan adanya penambahan Ni ke katalis Pt/C. Logam transisi Ni lebih bersifat elektropositif, dimana oksigen yang ditangkap, memberikan gaya elektrokimia sehingga jalur reduksi oksigen elektrokimia menjadi empat elektron dan sesuai dengan yang diinginkan, yang mana hal ini berakibat pada meningkatnya aktivitas ORR katalis (Zhang, J.; Vulmirovic, M.B.; Sasaki, K.; Uribe, F.; Adzic, C.C., 2005). Fenomena ini merupakan hasil dari sifat adsorpsi oksigen di permukaan Pt oleh *dual site mode*. Penambahan Ni ke katalis Pt /C tidak hanya mengurangi parameter kisi Pt (jarak tetangga terdekat Pt-Pt yang memainkan peranan penting dalam menentukan perilaku adsorpsi), namun juga akan meningkatkan aktivitas katalitik. Respon CV dapat dipergunakan untuk menganalisis mekanisme elektrokimia dan jumlah elektron yang terlibat dalam proses reduksi oksigen. Untuk dapat menghasilkan

kurva formasi oksida pada katalis (dapat terbaca), maka kecepatan pemindaian harus dinaikkan dari sebelumnya 5 mV/s menjadi 50 mV/s (Gambar 4.7).



Gambar 4.7. Kurva polarisasi untuk ORR diatas Pt/C komersial danPt-Ni/C pada 1M HClO₄, dengan laju potensial 50 mV/s.

Dari Gambar 4.7. dapat dihitung harga tegangan reduksi yang merupakan penjumlahan antara tegangan reduksi arah anodik (puncak formasi oksida) ditambah tegangan reduksi arah katodik dibagi 2 (dua), yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 4.8. Nilai-nilai tegangan reduksi pada Tabel 4.8. menunjukkan bahwa, tegangan reduksi untuk semua sampel mempunyai nilai diatas 58 mV. Oleh karena itu, reaksi yang terjadi dapat dikategorikan sebagai reaksi *irreversibel*, sehingga jumlah elektronnya bisa dihitung dengan menggunakan rumus Randles-Sevcik untuk CV (Wang J., 2000; Gosser D.K., 1993; Bard A.J., 2001), yaitu:

$$i_{pc} = (2.99 \times 10^5) (n)^{3/2} \alpha A C D^{1/2} v^{1/2}$$

dengan : $\alpha = 0,5$ adalah koefisien transfer muatan merupakan asumsi yang didasarkan pada rasio arus puncak i_{pc} dari reversible ke irreversible sebesar 1,27 (Wang J., 2000).

A adalah luas lapisan katalis = 3,14 cm²

C_{O2} konsentrasi = 1.61 x 10⁻⁶ mol/cm³

D_{O2} adalah koefisien difusi = 1.51 x 10⁻⁵ cm²/s (Castellanos, 2001).

Jumlah elektron (n) yang ditransfer dalam mekanisme elektrokimia pada sampel PtNi11-5 yang merupakan hasil perhitungan menggunakan rumus diatas adalah 3,96 elektron dan dibulatkan keatas menjadi 4 buah elektron.

Tabel 4.8. Tegangan reduksi ΔE (mV) dan arus katodik.

Nama Sampel	ΔE (V)	I _{pc} (A)
PtNi11-5	0,326	0,0166
PtNi31-5	0,302	0,0091
PtNi41-5	0,426	0,0172
Pt/C E-TEK	0,420	0,0280

Sementara itu prediksi mekanisme ORR yang meliputi urutan reaksi dikemukakan untuk mengetahui karakter elektrokatalis yang dibuat (sampel) sehingga kelebihan atau keunggulan dari elektrokatalis paduan logam dapat diketahui. Jumlah transfer elektron dan perubahan jarak Pt-Pt pada sampel katalis paduan mempengaruhi mekanisme ORR, diilustrasikan pada urutan reaksi sebagai berikut:

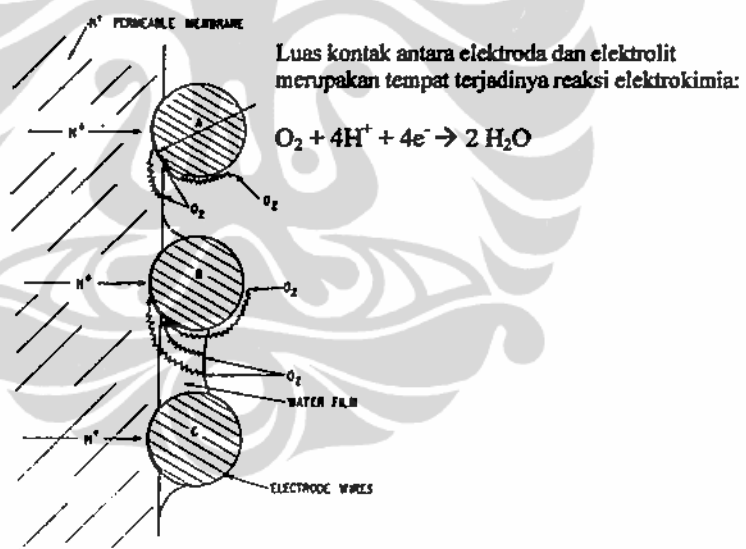
1. Molekul oksigen teradsorp oleh atom Pt: Pt-Ni + O₂ → Ni-PtO_{2ads},
dikarenakan keelektronegatifan (KE) Pt lebih besar dari Ni (KE_{Pt} = 2,28 eV dan KE_{Ni} = 1,98 eV) (Masel R.I., 1996)
2. Selanjutnya langkah produksi dua radikal yang diadsorpsi, mengikuti model jembatan, sehingga ikatan O-O menjadi lemah dan diikuti pemutusan ikatan :
Ni-PtO_{2ads} → 2 Ni-PtO_{ads}
3. Selanjutnya, terjadi reduksi oksigen langsung dengan empat elektron dan diikuti pembentukan molekul air : 2 Ni-PtO_{ads} + 4H⁺ + 4e⁻ → 2 Pt-Ni + 2 H₂O

Proses terjadinya reaksi elektrokimia di sisi katoda PEMFC diilustrasikan seperti Gambar 4.8. yang dimulai dengan difusi oksigen sehingga mencapai katalis, seterusnya oksigen akan diadsorpsi katalis, baru kemudian reaksi reduksi dapat

berlangsung. Kecepatan reaksi reduksi bergantung pada transfer muatan, dimana pada arus yang tinggi maka reaksi pembentukan air akan sangat cepat, tetapi penguapan air lebih lambat dari pembentukan air, sehingga sebagian air akan menutupi permukaan katoda (film air). Pada arus rendah dan tegangan sekitar 0,9 V seperti yang telah diteliti oleh Chen, S., (2010) dan Stamenkovic, V.R., (2007) diketahui bahwa reaksi elektrokimia (reduksi oksigen) terhalang oleh pembentukan Pt-OH pada katalis Pt/C. Pada kondisi tersebut, telah terjadi reaksi :



sehingga akan mengurangi luas permukaan aktif yang akan mengganggu aliran elektron, maka arus akan turun dengan tajam dan menyebabkan reaksi akan berhenti.

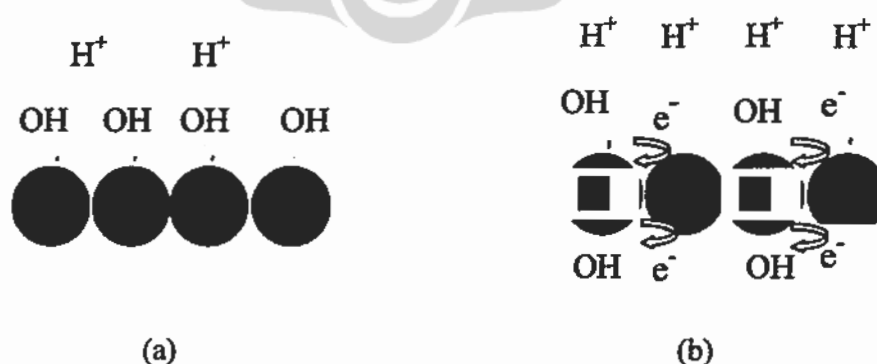


Gambar 4.8. Skema tempat terjadinya reaksi elektrokimia di sisi katoda

Untuk mengatasi masalah katalis yang terendam film air, dilakukan alternatif reaksi untuk menghilangkan penghambat OH melalui penggantian katalis Pt/C dengan katalis paduan Pt-Ni/C nanokristalin, yaitu :

1. $2 \text{ Pt-Ni} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Pt-Ni}(\text{OH})_{\text{ads}} + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$
2. $2 \text{ Pt-Ni}(\text{OH})_{\text{ads}} + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Pt-Ni} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

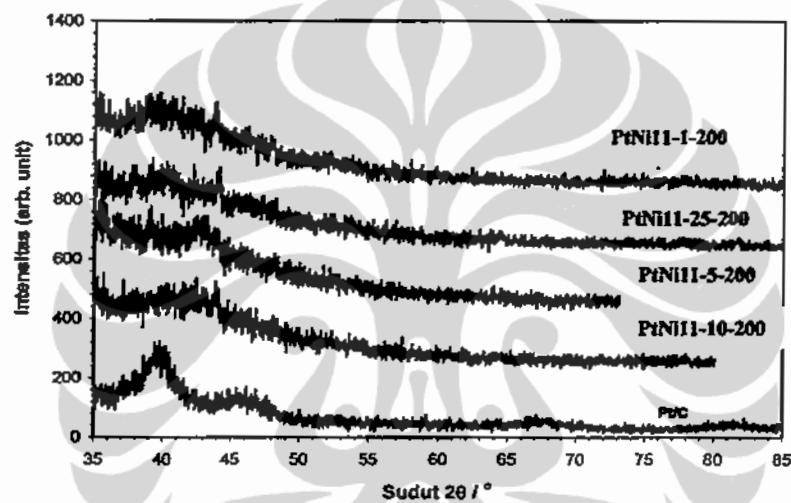
Sampel PtNi11-5 yang polikristalin fcc, disorder, berukuran 5,71 nm, mengandung dispersi sekitar 23%-b yang diperkuat dengan hasil ESA yang hampir sama yaitu sekitar 22%-b nya dari kepunyaan Pt/C. Aktivitas katalitik SA dari sampel PtNi11-5 mempunyai nilai tertinggi yaitu sekitar tigakali kepunyaan Pt/C komersial padahal ESA yang dipunyainya mempunyai nilai paling rendah ($36,56 \text{ cm}^2/\text{mg}$) yaitu sekitar seperempat kepunyaan Pt/C komersial. Penjelasan tentang hal ini yang pertama adalah mudah dan cepatnya jalan mekanisme ke-2 yaitu pembentukan radikal adsorpsi yang diakibatkan oleh pengurangan jarak Pt – Pt dari $2,771 \text{ \AA}$ ke $2,573 \text{ \AA}$. Menurut Masel, R.I., (1996), energi permukaan Ni terhadap Oksigen lebih besar daripada yang dipunyai Pt, maka kemampuan sorpsi Ni terhadap OH menjadi lebih kuat dibandingkan Pt. Ketika Ni bersebelahan dengan Pt dan katalis Pt-Ni/C terendam air, maka Ni akan menarik dan mengadsorp dua ion OH, kemudian mendapat dua elektron via atom konduktif Pt, sehingga akhirnya reaksi reduksi dapat berlangsung lebih cepat dan tidak terjadi pengeblokan. Mekanisme transfer muatan pada katalis Pt/C dan Pt-Ni/C diilustrasikan pada Gambar 4.9. dimana pada permukaan katalis Pt-Ni/C terjadi koordinasi antara Pt dan Ni, sehingga proses elektrokimia yang terjadi di permukaan akan bergantung pada kondisi valensi dari masing-masing unsur. Oleh karena itu penggunaan katalis Pt-Ni/C yang dibuat telah menunjukkan bahwa aliran elektron berjalan dengan baik melewati Pt sehingga berpengaruh besar terhadap peningkatan aktivitas katalitik (SA).



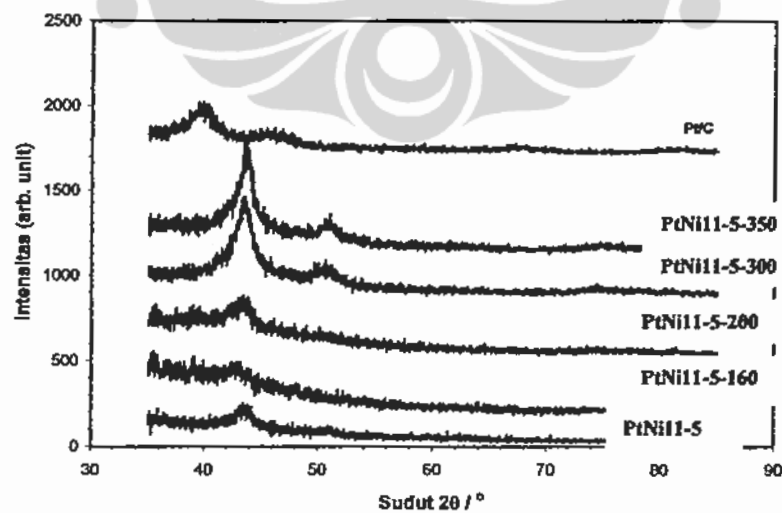
Gambar 4.9. Mekanisme reaksi reduksi pada katalis yang terendam air pada Pt/C (a) dan Pt-Ni/C (b).

4.6. EFEK TEMPERATUR KALSINASI TERHADAP STRUKTUR ORDER – DISORDER

Dalam rangka meningkatkan kristalinitas dan keteraturan, maka telah dilakukan proses pemanasan pada temperatur dan waktu tertentu. Pemanasan dapat memberikan jalan dan peluang pada atom-atom dalam kristalinit untuk melakukan pengaturan kembali sehingga membentuk susunan yang lebih teratur dan kristalinitasnya semakin baik.



Gambar 4.10. Pola Difraksi sinar-X dari Pt-Ni/C dengan pemanasan 200°C



Gambar 4.11. Pola Difraksi sinar-X dari Sampel PtNi11-5 tanpa pemanasan dan dengan pemanasan pada 160, 200, 300, 350°C.

Tetapi yang perlu diperhatikan pada kasus ini adalah bahwa terjadinya kontak antar partikel telah menyebabkan ukuran partikel menjadi membesar.

Sebelum dilakukan proses pemanasan, terlebih dahulu dilakukan karakterisasi *thermogravimetry* (TG/DTG), dimana diagramnya dapat dilihat pada lampiran 3, sementara sampel yang diuji adalah elektrokatalis PtNi11-5 dengan variasi pengamatan dari temperatur kamar sampai 500°C. Diagram TG/DTG tersebut menunjukkan adanya keterkaitan antara penurunan berat sampel sebagai fungsi dari variasi temperatur. Kehilangan berat berkaitan erat dengan kehilangan kandungan air dan/atau pengaturan atom yang menjadi lebih teratur. Dari data DTG didapat pula bahwa dekomposisi termal dengan kurva endotermik pada temperatur 350°C akan menyebabkan kehilangan berat sekitar 8%. Kondisi ini menunjukkan tidak terjadinya dekomposisi kristalin, melainkan lebih mengarah pada adanya suatu pengaturan kembali elemen-elemen pembentuk elektrokatalis.

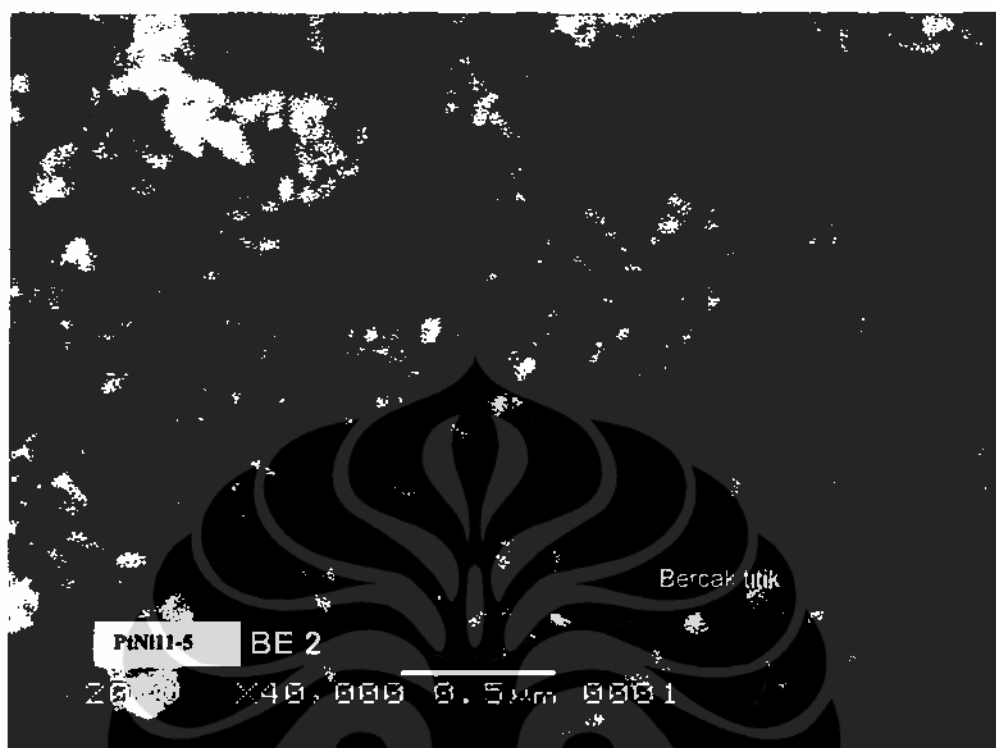
Selanjutnya dilakukan pemanasan pada temperatur 200°C pada sampel PtNi11-1, PtNi11-5, PtNi11-10 dan PtNi11-25. Pemanasan pada sampel PtNi11-5 dilakukan dengan variasi temperatur 160, 200, 300 dan 350°C. Dari pola XRD terlihat bahwa intensitas puncak difraksi naik dengan cepat setelah dipanaskan 300°C dan 350°C. Kondisi ini menunjukkan bahwa ukuran partikel rata-rata menjadi bertambah besar. Akan tetapi perlakuan panas pada temperatur yang sama dengan temperatur sintesis yaitu sekitar 200°C, telah mengakibatkan intensitas puncak difraksi mengalami penurunan, apalagi bila perlakuan panas dilakukan dibawah temperatur sintesis (160°C) seperti tampak pada gambar 4.7. dan 4.8. Ukuran kristalit dari Sampel PtNi11-5 meningkat dari 5,71 nm sebelum pemanasan menjadi 7,1 nm setelah pemanasan pada 300°C selama 30 menit dan semakin meningkat menjadi 10,2 nm setelah dilakukan pemanasan hingga temperatur 350°C. Elektrokatalis yang mengalami pemanasan disamping akan mempunyai intensitas difraksi yang meningkat seperti tercermin dengan munculnya sebuah puncak di 68°, tetapi juga mempunyai bentuk kurva semakin ramping, yang mengindikasikan telah terjadinya suatu perubahan fasa, yaitu dari sebelumnya *disorder* menjadi *order*.

4.7. DISTRIBUSI PARTIKEL ELEKTROKATALIS PADUAN Pt-Ni DALAM PENYANGGA C

Karakterisasi fisik SEM-BE yang berdasarkan pada *contrast* dengan penambahan sinyal *backscattered electrons* (BE) sebagai parameter kunci, dilakukan untuk memastikan bahwa partikel elektrokatalis yang dibuat telah terdistribusi dengan baik. Hasilnya adalah berupa *image* dari detektor yang menunjukkan perbedaan antara gelap dan terang sesuai dengan bilangan atomnya. Fraksi yang bisa keluar bervariasi dari 0,06 untuk elemen C sampai 0,5 untuk elemen Au, dimana hasilnya dapat terlihat pada gambar 4.9. Pada gambar 4.9 terlihat morfologi sampel PtNi11-5 yang dihasilkan dengan menggunakan pilihan SE dan BE. Daerah yang diberi bulatan merah pada SE dan BE dilakukan pada daerah sampel yang sama.

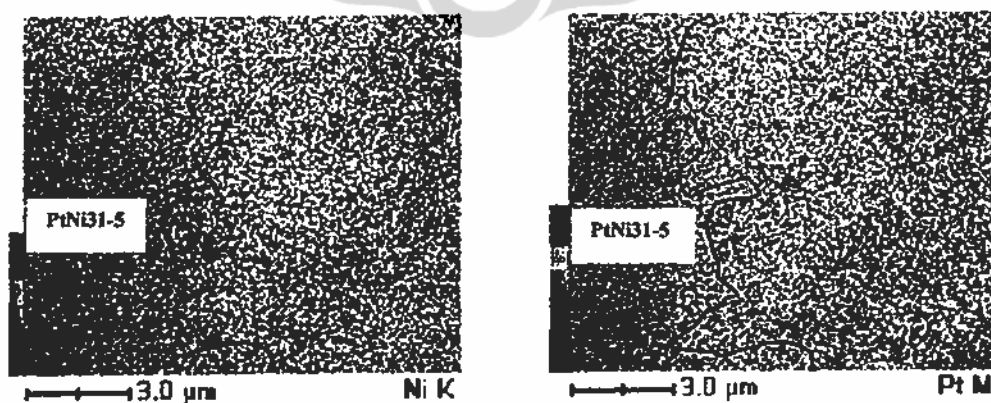
Perbedaan antara *image* sampel PtNi11-5 SE-2 dan BE-2 untuk daerah yang dipilih sama adalah, bahwa pada sampel PtNi11-5 BE-2 timbul bercak titik yang mengekspresikan unsur dengan massa atom yang lebih berat. Bercak titik menempati seluruh permukaan *image*, yang merepresentasikan bahwa partikel Pt-Ni telah terdistribusi pada penyangga C.

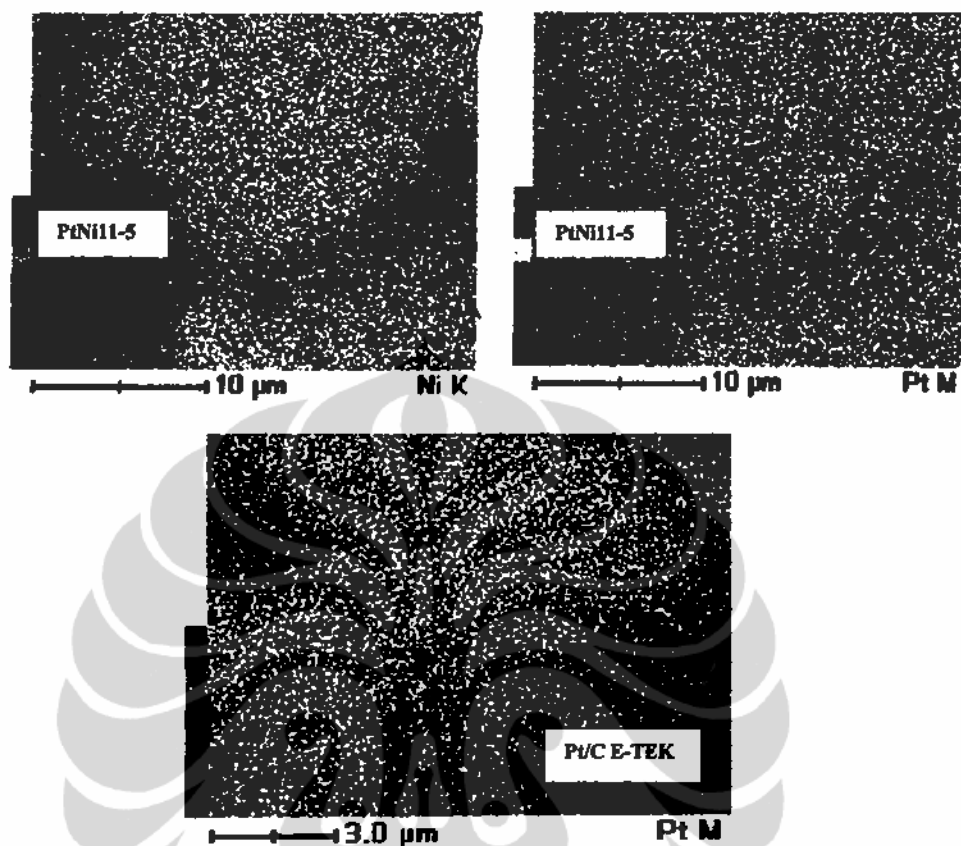




Gambar 4.12. Morfologi sampel PtNi11-5 dengan SE (SE 2) dan BE (BE 2)

Sementara itu Gambar 4.10 menunjukkan tentang spektrum dan peta konsentrasi dari elemen Ni dan Pt sebagai fungsi posisi dari suatu cuplikan, dihasilkan dari penyapuan berkas sinyal BE dengan daerah kerja energi yang spesifik dari elemen yang diminati, berkarakteristik sinar-X.





Gambar 4.13. Peta Konsentrasi Elemen Pt (M) dan Ni (K) dari Elektrokatalis PtNi11-5, PtNi31-5 dan Pt/C E-TEK komersial

Elemen yang terdeteksi secara kualitatif dalam sampel PtNi11-5 adalah karbon (C), Platina (Pt) dan Nikel (Ni). Warna yang lebih terang menunjukkan konsentrasi dari elemen yang diminati pada suatu posisi tertentu. Pada suatu area yang sama (yang berada pada lingkaran hitam pada gambar Ni K dan Pt M) dari sampel PtNi11-5 dan PtNi31-5 memperlihatkan adanya sekumpulan Ni dan Pt. Kondisi ini menunjukkan bahwa area tersebut mengandung paduan dari Pt dan Ni dan terdistribusi pada penyangga karbon, sehingga data ini dapat lebih memperkuat atas hasil yang didapat dari pola difraksi sinar-x.

BAB 5

KESIMPULAN

Katalis paduan Pt-Ni nanokristalin berpenyangga karbon aktif Vulcan XC72R (C) yang dapat menciptakan suatu kondisi aktivitas reduksi oksigen pada permukaan berjalan optimal pada aplikasi katoda PEMFC telah berhasil dibuat dengan menggunakan metode polyol tanpa kalsinasi. Pembuatan sampel dilakukan melalui variasi penambahan volume NaOH (pH) dengan metode reduksi, menggunakan ethylene glycol sebagai pelarut yang merangkap stabilisator. Hasil karakterisasi sifat fisis struktur dan ukuran kristalit menunjukkan kondisi lingkungan reaksi reduksi akan optimal pada penambahan NaOH sebanyak 5 ml yang memberikan pH sekitar 10. Peningkatan luas permukaan elektrokimia aktif selaras dengan semakin besarnya kandungan %-b platina.

Hasil karakterisasi sifat fisis khususnya terkait dengan struktur dan ukuran kristalit, komposisi elemen dan *loading* Pt serta distribusi partikel, ternyata menunjukkan bahwa sampel PtNi11-5 dan PtNi31-5 sesungguhnya memenuhi persyaratan untuk uji khemisorpsi hidrogen dan uji aktivitas katalitik $\frac{1}{2}$ sel namun yang terbaik adalah sampel PtNi11-5. Struktur kristal PtNi11-5 adalah kubik berpusat sisi (fcc) ditunjukkan oleh bidang refleksi pada $2\theta = 39,7^\circ$ (111) dan $2\theta = 46,3^\circ$ (200), dengan fase disorder. Partikel sampel PtNi11-5 mempunyai ukuran 5,71 nm, hampir sama dengan ukuran partikel dari sampel komersial Pt/C E-TEK yaitu 5,89 nm. Dari parameter kisi diketahui pula bahwa penggantian atom platinum yang lebih besar oleh atom Ni yang lebih kecil menunjukkan adanya kontraksi kisi, sehingga menyebabkan jarak antara atom Pt-Pt menjadi lebih pendek, berubah dari sebelumnya $2,77^\circ\text{A}$ menjadi $2,57^\circ\text{A}$. *Loading* paduan Pt-Ni11-5 terhadap penyangga C yang optimal berdasarkan hasil pengukuran EDX adalah 29 %-b dari yang seharusnya 30%-b, sementara banyaknya *loading* Pt terhadap Ni dan C adalah 8%-b dari yang seharusnya 15 %-b. *Loading* Pt yang merepresentasikan banyaknya atom Pt pada partikel Pt-Ni adalah 23%. Hasil karakterisasi khemisorpsi hidrogen menunjukkan bahwa atom platinum yang terhampar di permukaan partikel pada sampel PtNi11-5 dan

merepresentasikan parameter dispersi adalah 29 %-at. Katalis PtNi11-5 telah membentuk gabungan struktur kristal kubik berpusat sisi cubo-oktahedral yang kompak sehingga cukup stabil, dengan konstruksi permukaan berupa paduan PtNi₃.

Perhitungan yang dilakukan dengan mengacu kepada kurva-kurva hasil karakterisasi menunjukkan bahwa nilai rentang luas permukaan elektrokimia (ESA) aktif dari sampel nanokatalis PtNi11-5 adalah 36,56 cm²/mgPt, *Mass Activity* (MA) nya adalah 3,61 mA/mgPt dan *Specific Activity* (SA) nya adalah 99 μA/cm². Sementara itu, hasil pengukuran ESA, MA dan SA terhadap Pt/C E-TEK komersial mendapatkan hasil 161 cm²/mgPt, 4,77 mA/mgPt, dan 30 μA/cm². Hubungan antara luas permukaan elektrokimia (ESA) dengan struktur mikroskopis permukaan logam paduan Pt-Ni/C terbukti memainkan peran penting dalam peningkatan aktivitas elektrokimia (SA). Karena nilai SA sampel tinggi, maka mekanisme reaksi reduksi oksigen di daerah kering terjadi secara langsung dengan 4 (empat) elektron yang kemudian menghasilkan molekul air. Pada daerah ini reaktivitas katalis Pt adalah lebih tinggi daripada unsur Ni terhadap O₂. *Blocking* ion OH dapat dihindari karena kemampuan sorpsi Ni terhadap OH lebih tinggi daripada Pt, sehingga OH akan diadsorpsi oleh logam Ni bukannya oleh Pt.

Hasil penelitian ini memberikan kontribusi nyata terhadap penurunan harga bahan elektrokatalis katoda PEMFC, yaitu melalui pengurangan *loading* Pt setengahnya, tetapi dengan mendapatkan nilai SA tiga kali lebih besar dari katalis komersial Pt/C E-TEK. Selain itu, katalis Pt-Ni/C dipastikan bisa dibuat ulang dengan karakter sama persis seperti sampel terbaik PtNi11-5, untuk kemudian dipergunakan sebagai katoda PEMFC.

DAFTAR REFERENSI

- Atanassova, P. et al., 2006, Departement of Energy, Hydrogen Program, USA.
- Adzic R., J. Zhang, K. Sasaki, M. Vukmirovic, M. Shao, J. Wang, 2007, Departement of Energy, Hydrogen Program, USA.
- Ball S.C., 2005, Electrochemistry of Proton Conducting Membrane Fuel Cells, *Platinum Metals Rev.*, 49, (1), 27-32. DOI: 10.1595/147106705X25525
- Bard, A.J., L.R. Faulkner, 2001, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, second ed., John Willey & Sons. Inc.
- Bock C., C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, 2004), Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism *J. Am.Chem. Soc.* 126, 8028.
- Bonnemann H., K. Nagabhushana, 2004, Advantageous Fuel Cell Catalysts from Colloidal Nanometals, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 7, 93-108.
- Bonnemann H. et al., Nanostructured Transition Metals, 2004, *The Stream Chemiker*, XXI,1.
- Bruno G. Pollet, Hydrogen and Fuel Cells: For a Low Carbon Future, *Platinum Metals Rev.*, 2009, 53, (2). DOI: 10.1595/147106709X436309
- Buchi F.N., M. Inaba, T.J. Schmidt, 2009, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer, USA. ISBN 978-0-387-85536-3. DOI : 10.1007/978-0-387-85536-3
- Cahn R.W., P. Hansen, E.J. Kramer, 1992, *Material Science and Technology : A Comprehensive Treatment, Vol. 2 Characterization of Materials*, VCH.
- Campbell S., 2006 Departement of Energy, Hydrogen Program, USA.
- Carlson E.J., 2006, Departement of Energy, Hydrogen Program, USA.
- Castellanos R.H., A.L.Ocampo, J. Moreia-Acosta, P.J. Sebastian, 2001, Synthesis and Characterization of Osmium Carbonyl Cluster Compounds with Molecular Oxygen Electroreduction Capacity, *Int. J. of Hydrogen Energy* 26 (1301)
- Cavell K., S. Golunski and D. Miller, *Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis*, *Platinum Metals Rev.*, 2010, 54, (4), 233–238.
DOI:10.1595/147106710X527928; <http://www.platinummetalsreview.com/>

- Escribano, 2005, Optimiser les coeurs de pile, CLEFS CEA, No. 50-51.
- Chen G., D.A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk, 2001, Combinatorial Discovery of Bifunctional Oxygen Reduction Water Oxidation Electrocatalysts for Regenerative Fuel Cells, *Catalysis Today*, 67, 341-355.
- Chen, S., H.A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn, 2010. Platinum-alloy cathode catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells: Nanometer-scale compositional and morphological changes. *J. Electrochem. Soc.*, 157 : A82-A97.
- Christian J.B., S.P.E. Smith, 2006, Departement of Energy, Hydrogen Program, USA
- Crabtree S., Ellis P., 2010, Catalyst Preparation for the 21st Century : Controlled catalyst synthesis to match form to function, *Platinum Metals Rev.*, 54, (3), 162-165. doi:10.1595/147106710X509621;
<http://www.platinummetalsreview.com/>
- Franco E.G. et al., 2005, Synthesis and Characterization of PtRu/C Catalysts obtained by Colloidal and Deposition Methods for Fuel Cell Application, *Mat. Res.* 8, 2.
- Gosser D.K., 1993, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH.
- Hariyanto, 2008, Development of Pt-CeO₂/C and Pt-Rh-CeO₂/C Catalysts for Ethanol Electro-oxidation in Direct Methanol Fuel Cell, Dissertation.
- Hertz J., 2006, *Fuel cells fundamentals : The materials science of renewable energy*, MIT, unpublished.
- Hoogers G., 2003, *Fuel Cell Technology Handbook*, First edition, CRC Press.
<http://www.education.lanl.gov/resources/fuelcells>
<http://www.cea.fr/gb/publications>
- Hultgren R., R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley, 1963, *Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons.
- Kim H., J.N. Park, W.H. Lee, 2003, Preparation of Platinum-Based Electrode Catalysts for Low Temperature Fuel Cell, *Catalysis Today*, 87, 237-245
- Knupp S.L., W. Li, O. Paschos, T.M. Murray, J. Snyder, P. Haldar, 2008, The effect of

experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques, *CARBON* 46, 1276-1284. doi:10.1016/j.carbon.2008.05.007

- Kongkanand A., K. Vinodgopal, S. Kuwabata, and P.V. Kamat, 2006, Highly Dispersed Pt Catalysts on Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Role in Methanol Oxidation, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 33, 16185-16188.
- Koper M.T.M., 2009, *Fuel Cell Catalysis : A Surface Science Approach*, John Wiley and Sons, USA. ISBN 978-0-470-13116-9
- Kurihara L.K., G.M. Chow, P.E. Schoen, 1995, Nanocrystalline Metallic Powders And Films Produced By Polyol Method, *Nanostructure Materials*, 5, Issue 6, 607-613.
- Larminie J. and A. Dicks, 2000, *Fuel Cell Systems Explained*, First Edition, John Wiley & Sons.
- Lide D.R., 1990, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., CRC Press.
- Lyons K.S., O. Baturina, Y. Garsany, 2006 Departement of Energy, Hydrogen Program, USA
- Markovic, N.M., H.A. Gasteiger, and P.N. Ross Jr., 1995, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution; Rotating Ring – Pt(hkl) Disk Studies, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 3411.
- Masel R.I., 1996, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons.
- Matsutani K., K. Hayakawa, and T. Tada, 2010, Effect of Particle Size of Platinum and Platinum-Cobalt Catalysts on Stability Against Load Cycling : Towards the development of high performance, stable fuel cell catalysts with low platinum loadings, *Platinum Metals Rev.*, 54, (4), 223–232, doi:10.1595/147106710X523698; <http://www.platinummetalsreview.com/>
- Mikrajuddin A., Y. Virgus, Nirmin, Khairurrijal, 2008, Review : Sintesis Nanomaterial, *J. Nano Saintek*, vol. 1 No.2, 33-57
- Mitchell, W., *Fuel Cell*, 1963, Fuel Cell, Academic Press

- Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, 2010, The Effect of NaOH in The Formation PtNi/C Nanocatalyst for Cathode of PEMFC, *Journal of Applied Sciences* 10(22) : 2899-2904.
- Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, 2010, The Influence of Pt Atomic Ratio in The Activity PtNi/C Nanocatalysts for The PEMFC, *ITB Journal of Engineering Science*, accepted.
- Offer G.J., J. Zhang, 2009, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, *Platinum Metals Rev.*, 53, (4).
DOI: 10.1595/147106709X474361.
- Oh H.S., J.G. Oh, Y.G. Hong, N. Kim, 2007, Investigation Of Carbon-Supported Pt Nanocatalyst Preparation By The Polyol Process For Fuel Cell Application, *Electrochimica Acta*, 52, Issue 25, 7278-7285
- Oliveira-Neto A., E.G. Franco, E. Arico, M. Linardi, 2004, New Electrocatalysts for Electro-Oxidation of Methanol Prepared by Bonnemann's Method, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22, 93-101.
- Patel K., S. Kapoor, D. P. Dave, T. Mukherjee, 2006, Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag, Pd/Ag Nanoparticles By Microwave Polyol Method, *J. Chem.Sci.*, 117, 4, 311-316.
- Phongsak K., K. Pruksathorn, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, 2005, Preparation and Characterization of PtM/C Anode Electrocatalysts for CO Tolerance in PEM Fuel Cell, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress ang Exhibition IHEC, Turkey*.
- Potgieter J. H., 2010, The Platinum Development Initiative: Platinum-Based Alloys for High Temperature and Special Applications: Part IV, *Platinum Metals Rev.*, 54, (2), 112–119. doi:10.1595/147106710X492378
<http://www.platinummetalsreview.com/>
- Pourbaix M., 1974, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, 2^e.
- Ralph T.R., M.P. Hogarth, 2002, Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part I : The Cathode Challenges, *Platinum Met. Rev.* 46 (3), 117 – 135

- Ribeiro V.A., O.V. Correa, A.O. Neto, M. Linardi, E.V. Spinace, 2010, Preparation of PtRuNi/C electrocatalysts by an alcohol-reduction process for electro-oxidation of methanol, *Applied Catalysis A: General* 372, 162–166.
doi:10.1016/j.apcata.2009.10.028
- Richardson J.T., 1989, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press
- Ross P.N., 2006 *Departement of Energy, Hydrogen Program USA*
- Rusnaeni N, Hendrajaya L, Purwanto W.W., Nasikin M., 2009, Development of Pt-Ni/C Alloy Nanocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, The 11th International Conference on QiR : Nano Material for Energy, UI.
- Sasaki K., 2007, Development of Low Pt Content Electrocatalysts for PEFC, 3rd International Fuel Cell Expo.
- Satterfield C.N., 1991, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, second ed., McGraw-Hill, Inc.
- Sawyer L.C. and Grubb D. T., 1987, *Polymer Microscopy*, 1st Published, Chapman and Hall.
- Somorjai G.A., 1994, *Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley Interscience
- Stamenkovic, V.R., B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas and N.M. Markovic, 2007. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 315: 493-497.
DOI: 10.1126/science.1135941
- Tada T., 2005, The Current State of the Development of Electrocatalysts for Use in Fuel Cell, 1st International Fuel Cell Expo.
- Thomas J.M. and Thomas W.J., 1997, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Tseng C.J. and S.T. Lo, 2005, A Study on Pt-Cu binary alloy catalyst and its relevance to electro reduction of oxygen for fuel cell applications, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*, Turkey.
- Tsou Y.M., T. Zawodzinski, S. Mukerjee, M. Roelofs, M. Litt, N. Kalkhoran, O. Plevaya, 2006, *Departement of Energy, Hydrogen Program, USA*
- Wang J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH.

- Williams M.C., EG & G Technical Services, Inc., 2004, Fuel Cell Handbook, Seventh Edition, Departement of Energy, USA
- Wilkinson D.P., 2009, PEMFC : Materials Properties and Performance, Taylor and Francis.
- Wu F, Y. Liu, and C. Wu, 2010, Preparation of Pt/C Nanocatalysts by Ethylene Glycol Method in Weakly Acidic Solutions, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(8), 705-710.
- Xiaoping Y., L. Hanfan, and Y. L. Kong, 2001, Size Control Of Polymer-Stabilizrd Ruthenium Nanoparticles By Polyol Reduction, *J. Mater. Chem.* 11, 3387-3391.
- Yuan X.Z., C.Song, H. Wang, J. Zhang, 2010, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEMFC : Fundamental and Applications, Springer-Verlag, London. ISBN 978-1-84882-845-2; DOI : 10.1007/978-1-84882-846-9.
- Zhang J., 2008, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers : Fundamentals and Application, Springer-Verlag, London. ISBN 978-1-84800-935-6. DOI : 10.1007/978-1-84800-936-3.

Lampiran 1.

Data perilaku elektrokimia nikel (Ni) yang berkaitan dengan kondisi korosi (Pourbaix M., 1974).

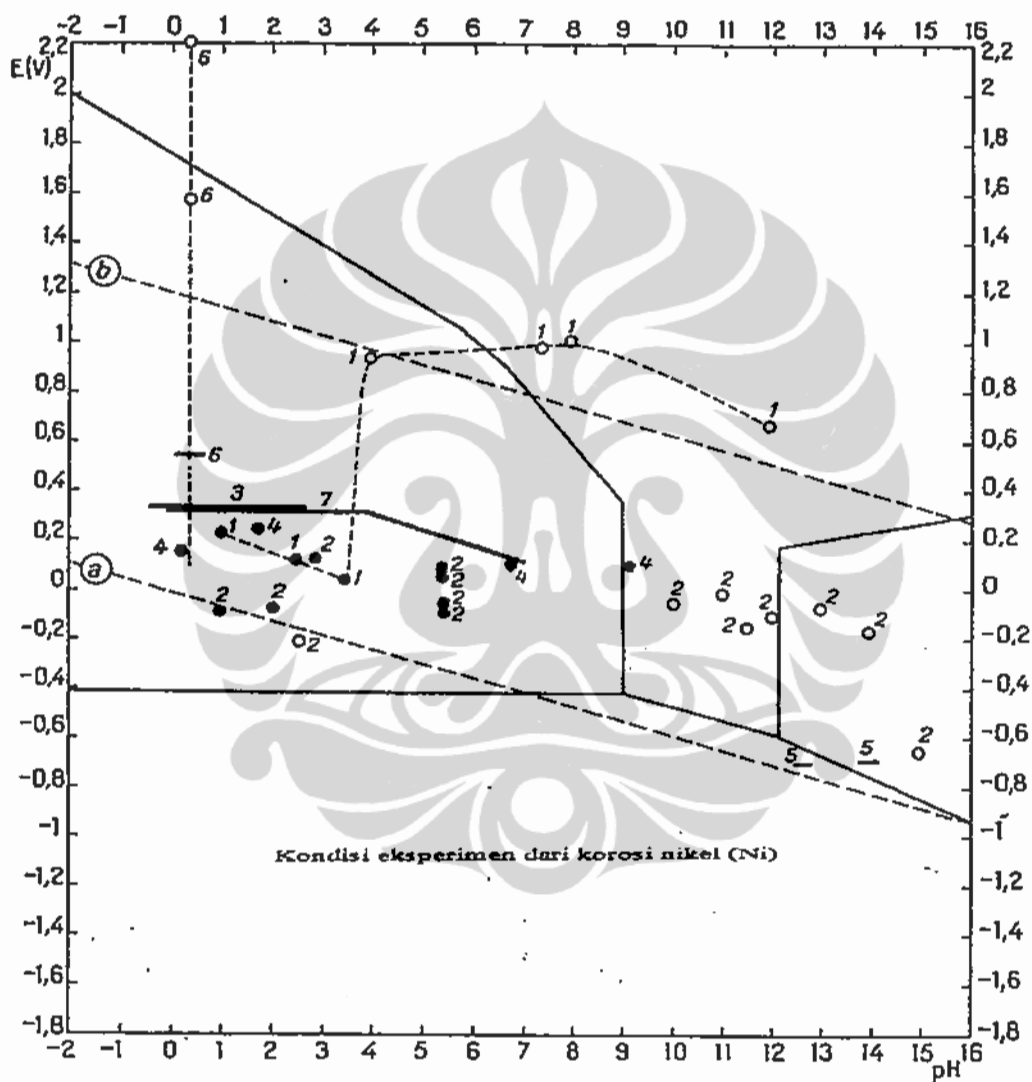
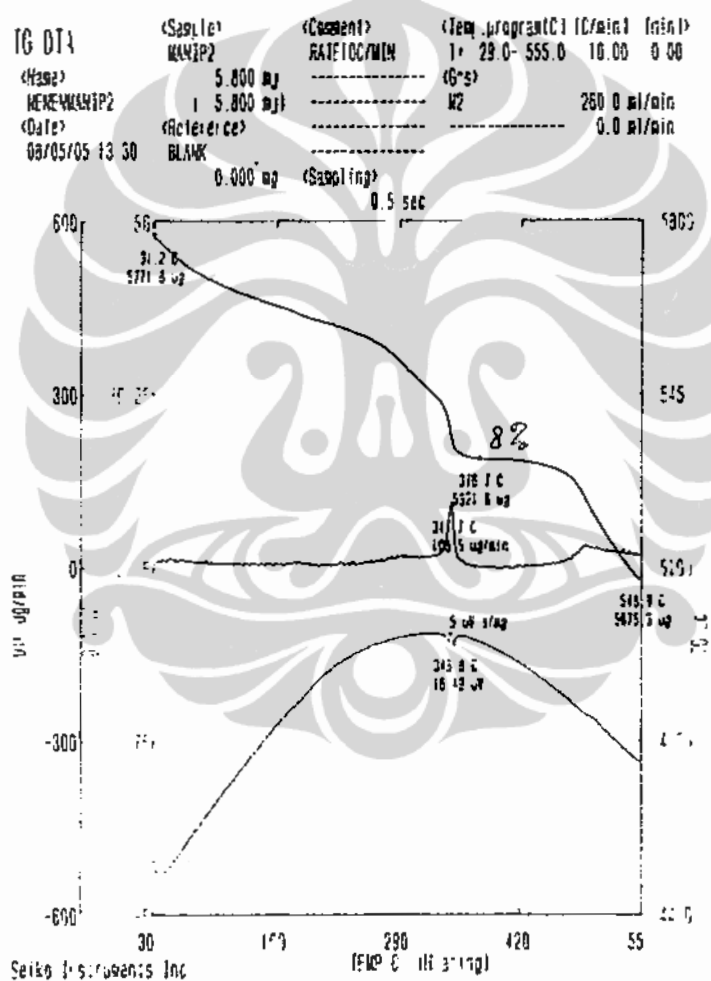


FIG. 3. Experimental conditions of corrosion and passivation of nickel.
 ○ no corrosion; ● generalised corrosion; — passivation.

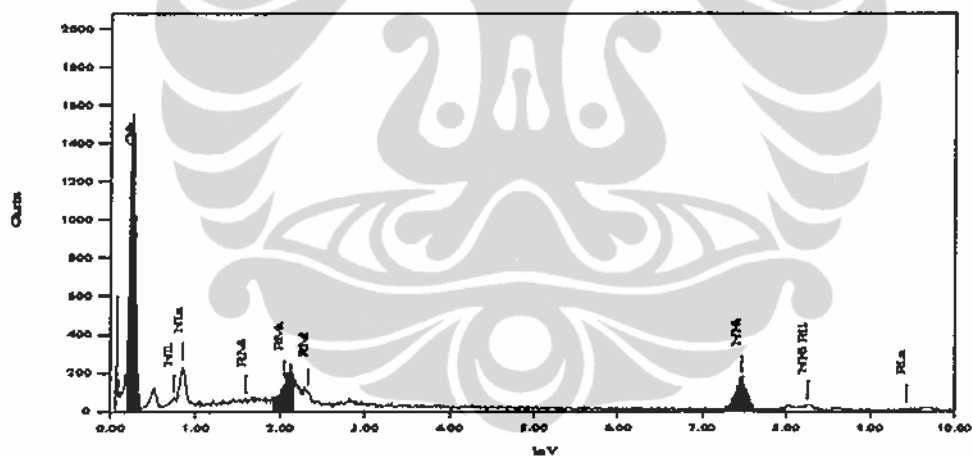
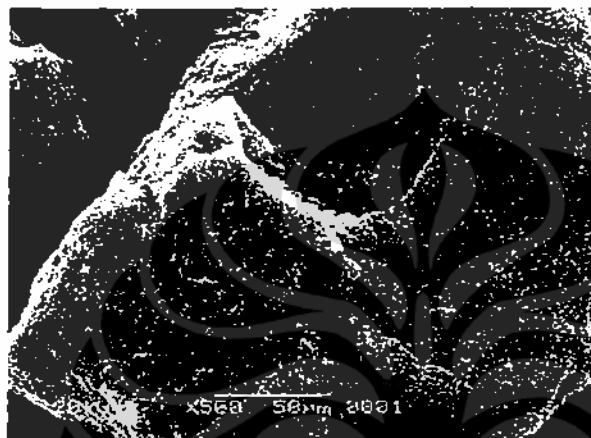
Lampiran 2.

Data TG/DTA Sampel PtNi11-5



Lampiran 3.

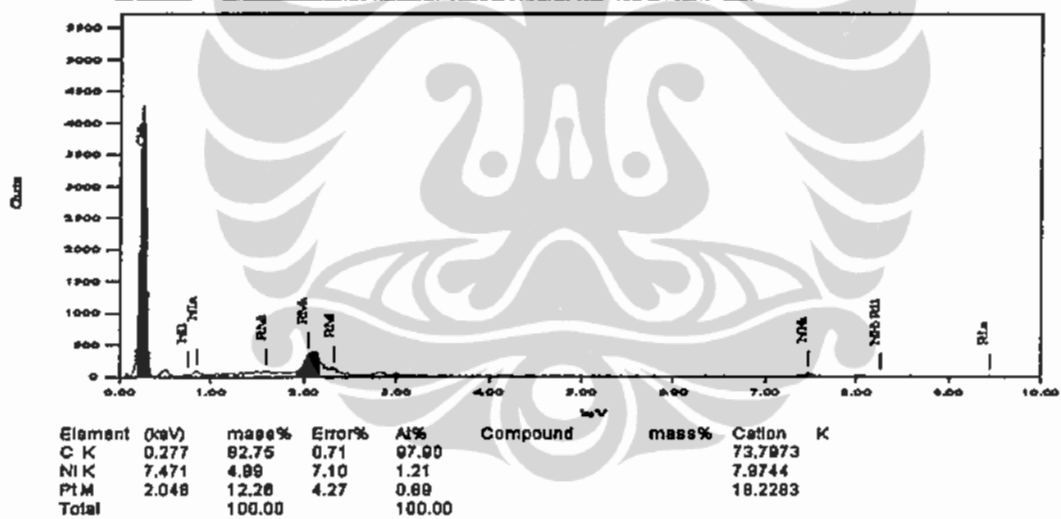
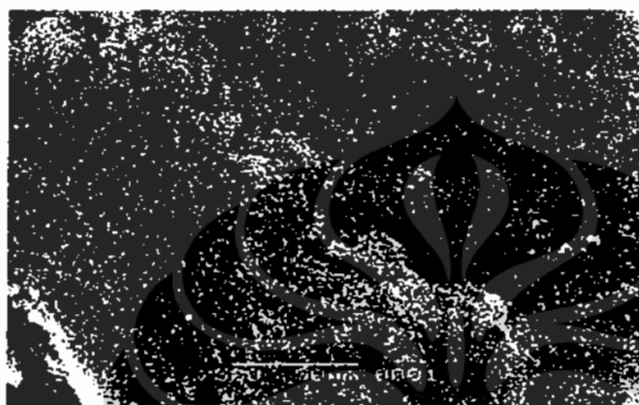
Data EDX sampel PtNi11-5



Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Calcn	K
C K	0.277	70.89	0.47	83.42			48.4400	
NIK	7.471	22.50	3.24	8.08			40.8442	
PtM	2.048	6.52	2.24	0.53			9.8158	
Total		100.00		100.00				

Lampiran 4.

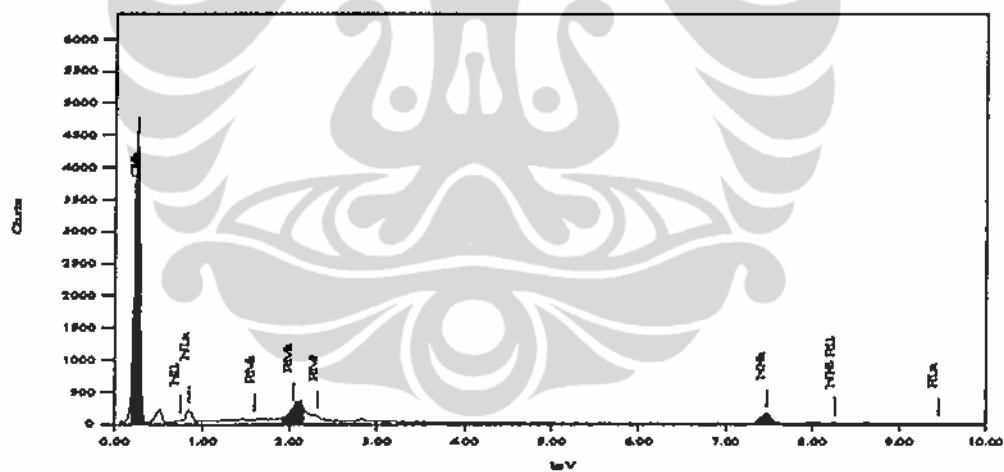
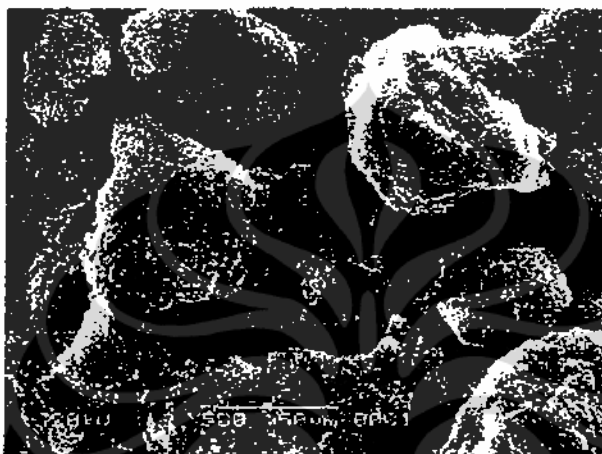
Data EDX sampel PtNi41-5



Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	92.75	0.71	97.90			73.7973	
NIK	7.471	4.99	7.10	1.21			7.9744	
PTM	2.048	12.26	4.27	0.89			18.2283	
Total		100.00		100.00				

Lampiran 5.

Data EDX sampel PtNi31-5



Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	80.55	0.66	88.48			68.7454	
Ni K	7.471	12.27	8.01	3.01			20.8088	
Pt M	2.048	7.17	3.81	0.53			10.8450	
Total		100.00		100.00				

Lampiran 6.

Hasil Pengukuran dan Perhitungan Adsorpsi Hidrogen

Sampel PtNi11-5

t (menit)	P1 (mmHg)	P2 (mmHg)	P3 (mmHg)	dP (mmHg)	V1 (ml)	dn (mol/ 0,3 gr)	dn (mol/ 1 gr)	Σn (mol/gr)
3	8,7	0	5,3	3,4	43,7	0,00118	0,00392	0,00392
6	13,6	5,3	10,4	3,2	44,6	0,00069	0,00229	0,00621
9	16,5	10,4	14,1	2,4	43,2	0,00050	0,00167	0,00788
12	19,4	14,1	17,6	1,8		0,00047	0,00158	0,00946
15	22,2	17,6	20,7	1,5		0,00042	0,00140	0,01086
18	24,4	20,7	23,6	0,8		0,00039	0,00130	0,01217
Dispersi = 15,2%								0,05049

Sampel PtNi31-5

t (menit)	P1 (mmHg)	P2 (mmHg)	P3 (mmHg)	dP (mmHg)	V1 (ml)	dn (mol/ 0,3 gr)	dn (mol/ 1 gr)	Σn (mol/gr)
3	6,7	0	3,1	3,6	24,1	0,00090	0,00301	0,00301
6	9,3	3,1	6,9	2,4	44,3	0,00060	0,00201	0,00502
9	12,7	6,9	10,5	2,2	45,8	0,00077	0,00255	0,00757
12	15,5	10,5	13,8	1,7	54,4	0,00067	0,00225	0,00982
15	18,5	13,8	16,8	1,7	49,4	0,00067	0,00224	0,01206
18	21,2	16,8	19,7	1,5	54,1	0,00059	0,00198	0,01404
Dispersi = 21,2%								0,05152

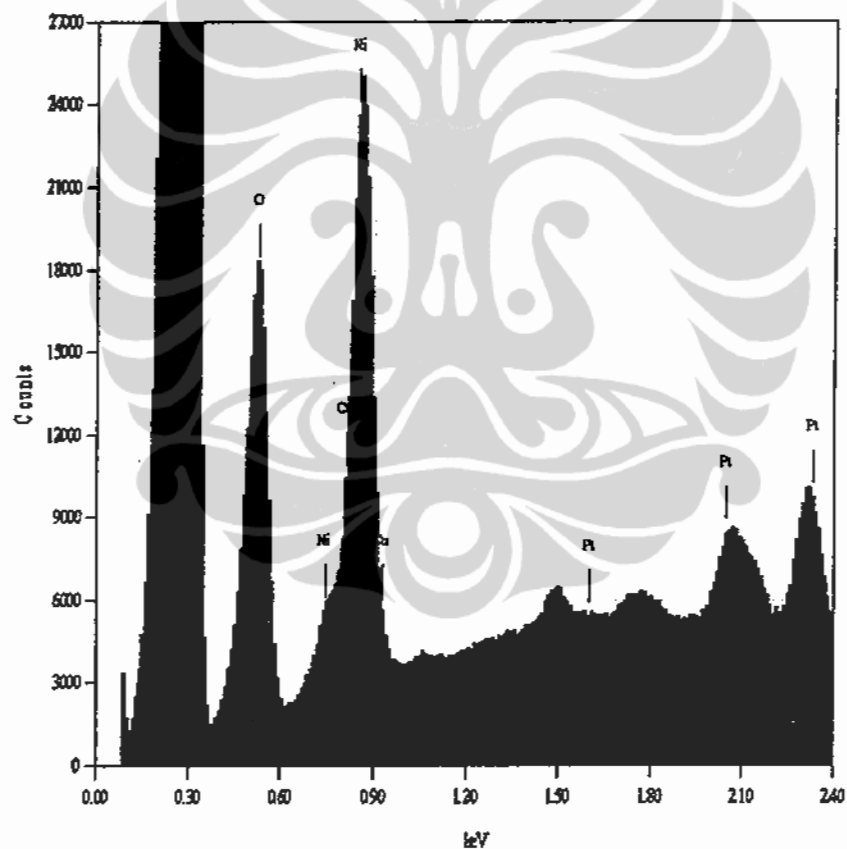
Sampel Pt/C Komersial

t (menit)	P1 (mmHg)	P2 (mmHg)	P3 (mmHg)	dP (mmHg)	V1 (ml)	dn (mol/ 0,3 gr)	dn (mol/ 1 gr)	Σn (mol/gr)
3	6,4	0	2,2	4,2	14,7	0,00086	0,00288	0,00288
6	8,2	2,2	4,0	4,2	12,1	0,00081	0,00269	0,00557
9	9,3	4,0	6,0	3,3	16,9	0,00071	0,00238	0,00795
12	11,4	6,0	9,2	2,2	40,7	0,00073	0,00243	0,01038
15	14,2	9,2	12,4	1,8	49,8	0,00064	0,00214	0,01252
18	16,9	12,4	15,2	1,7	46,1	0,00061	0,00202	0,01454
Dispersi = 52,5%								0,05384

Lampiran 7.

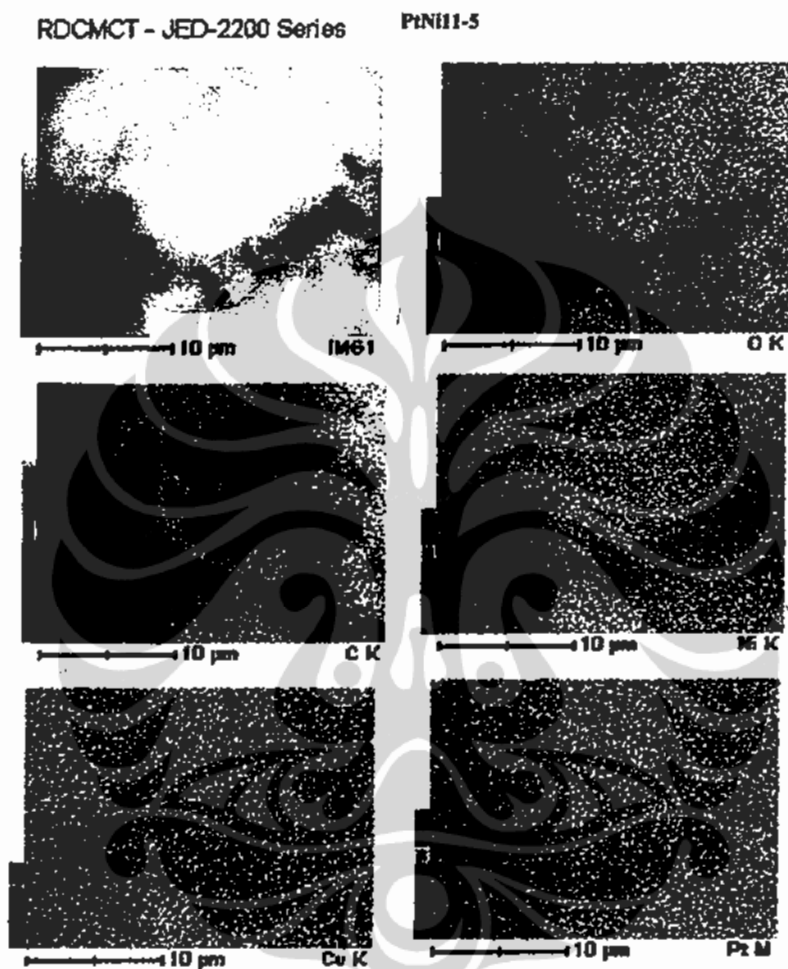
SEM-BE dari sampel PtNi11-5, PtNi31-5, Pt/C E-TEK

Spektrum daerah kerja energi pada karakteristik sinar-x dari elemen C, Ni dan Pt pada suatu daerah energi yang spesifik terhadap intersitas modulasi pada CRT sebagai penyapuan berkas dengan daerah kerja energi berkarakteristik sinar-x dari elemen yang diminati.



Lampiran 8.

Peta Konsentrasi Elemen Pt dan Ni dari Elektrokatalis PtNi1-5



JEOL

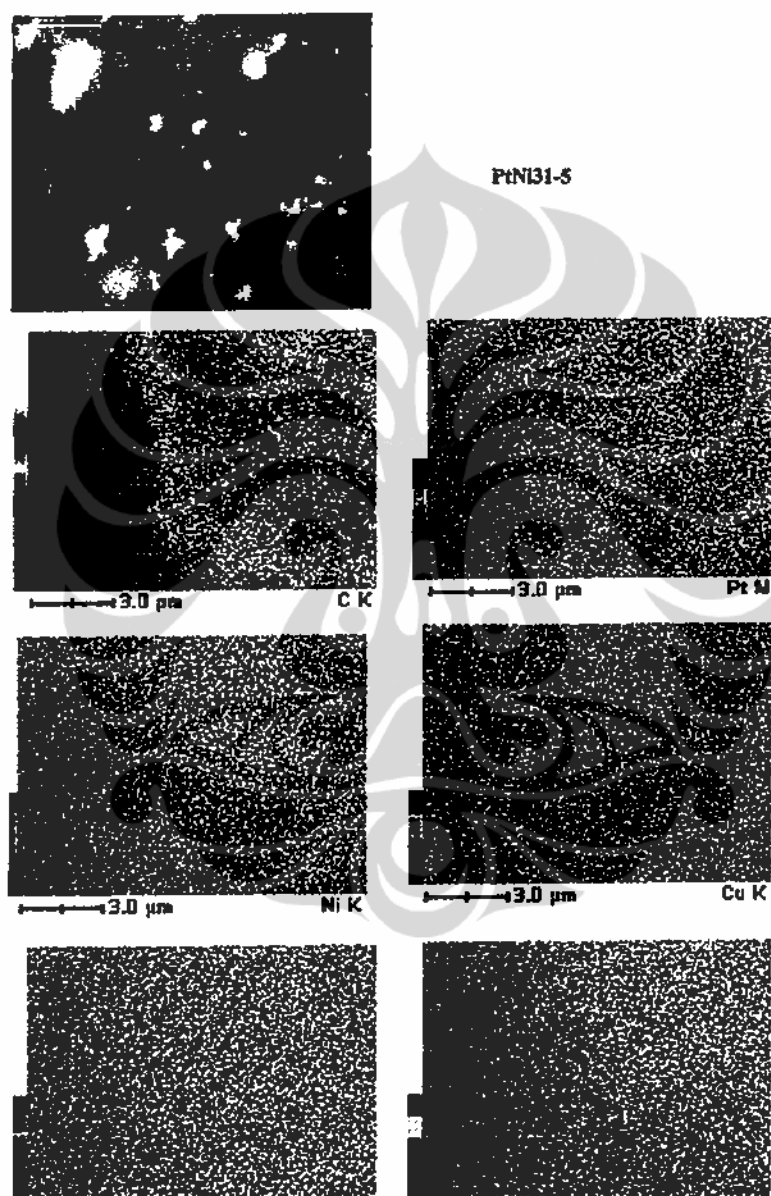
Element (keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K	
C K	0.277	87.08	0.57	97.82	C	87.08	0.00	82.0844
O		2.67						
Ni K	7.471	8.22	2.81	1.89	NiO	10.48	20.18	10.8504
Cu K	8.040	1.04	3.53	0.22	CuO	1.30	2.35	1.2938
Pt L	2.048	1.00	2.48	0.07	PtO2	1.18	0.74	1.3474
Total		100.00		100.00		100.00		23.26

Sample code: CS; Mag.: 5,000 X; Acc. volt.: 30 kV; Vac. mode: HV; Signal: BEC

Universitas Indonesia

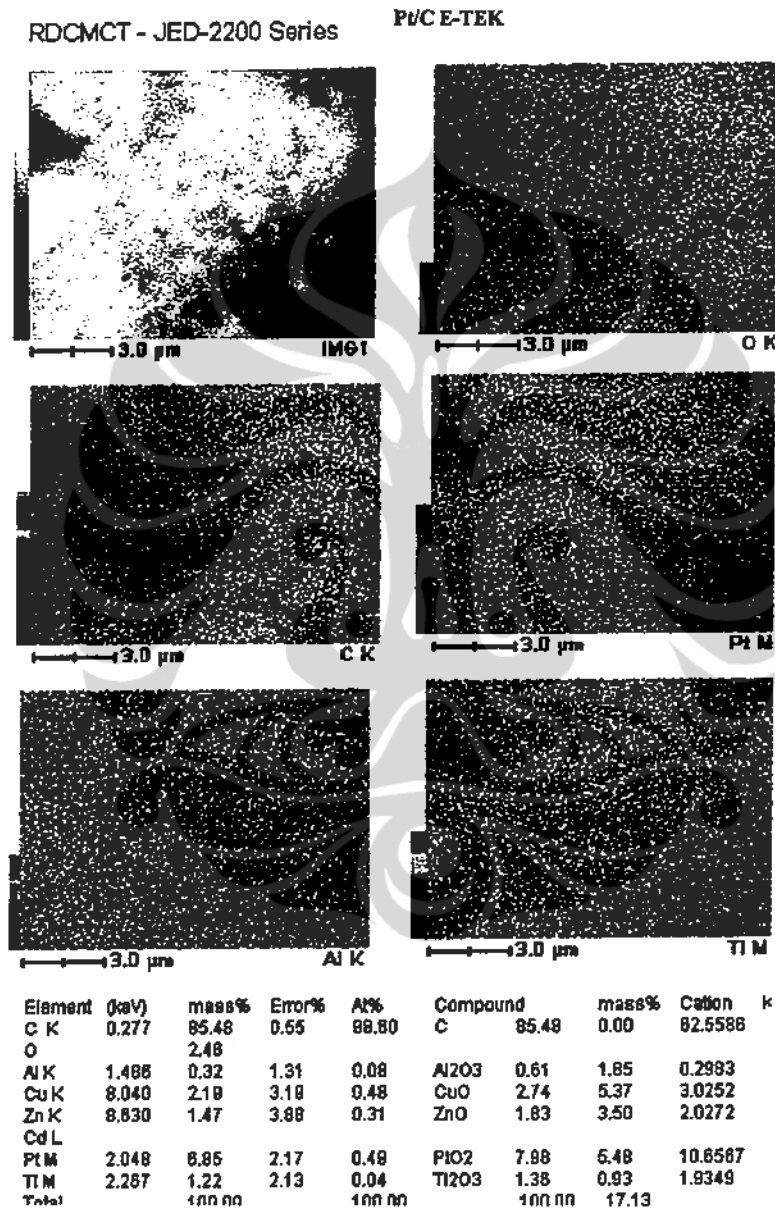
Lampiran 9.

Peta Konsentrasi Elemen Pt dan Ni dari Elektrokatalis PtNi31-5



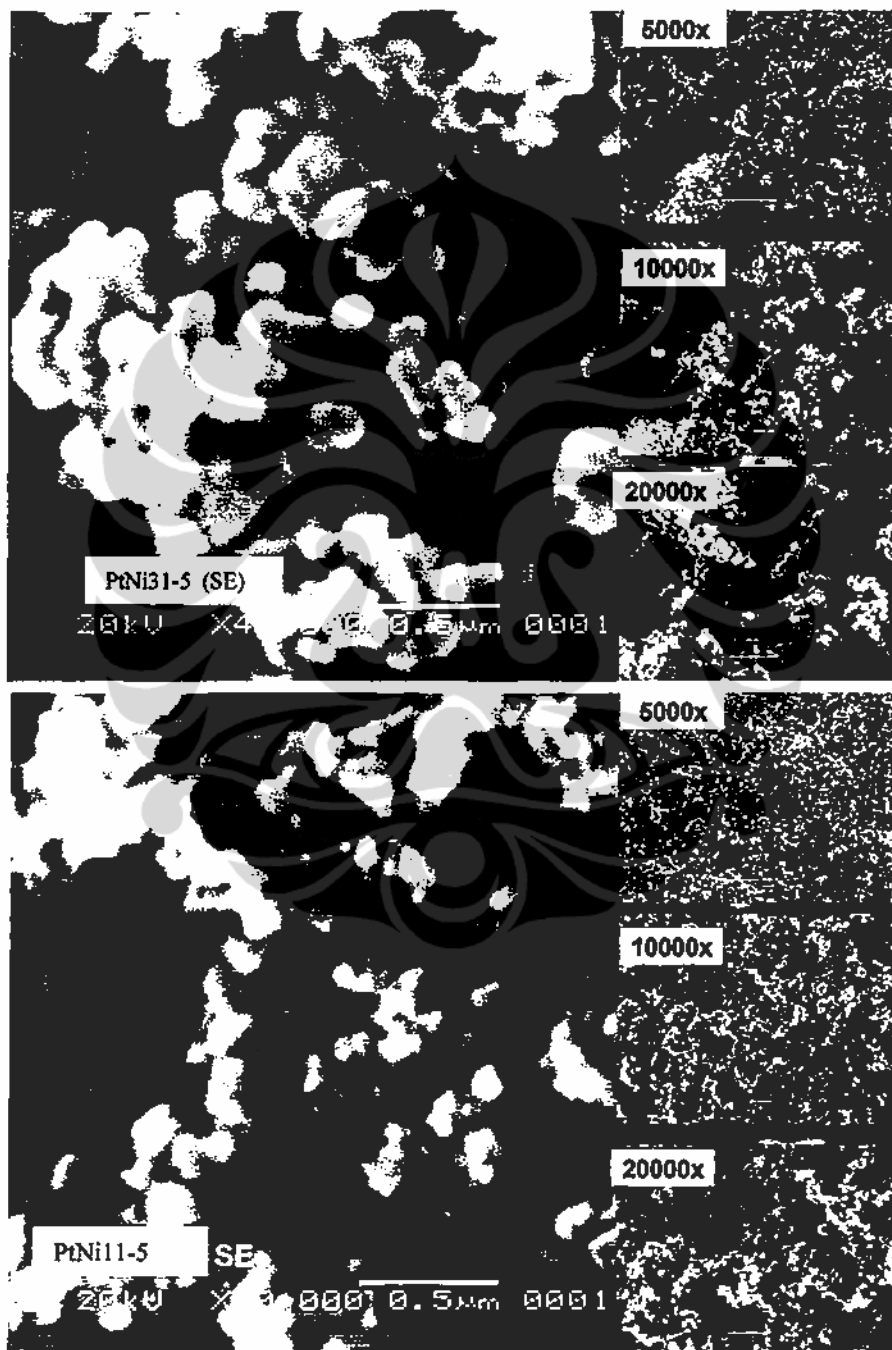
Lampiran 10.

Peta Konsentrasi Elemen Pt dan Ni dari Elektrokatalis Pt/C E-TEK Komersial



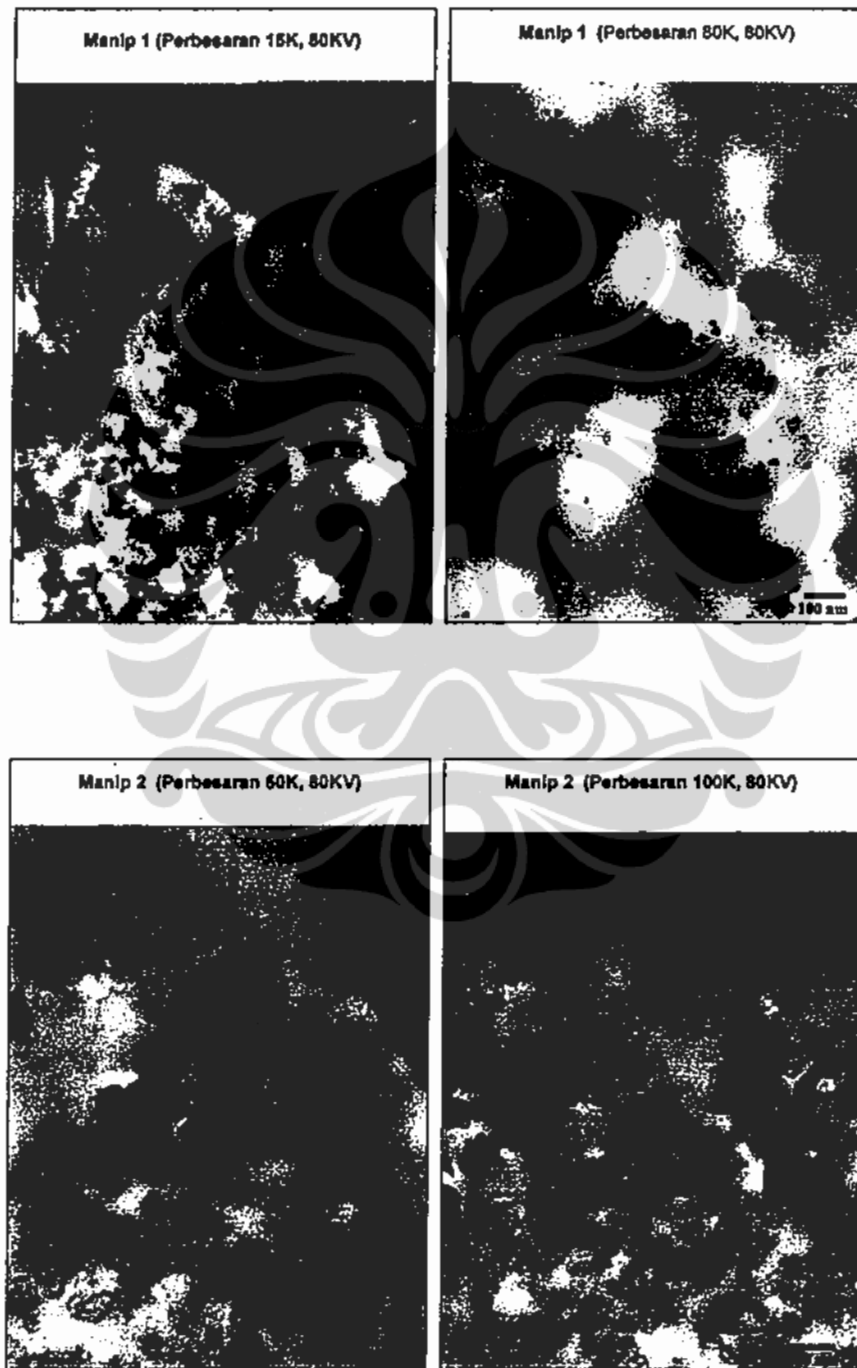
Lampiran 11.

Data SEM sampel PtNi11-5 dan PtNi31 perbesaran 5.000X ,
10.000X , 20.000X , 40.000X (Morfologi serbuk Elektrokatalis Pt-Ni/C)



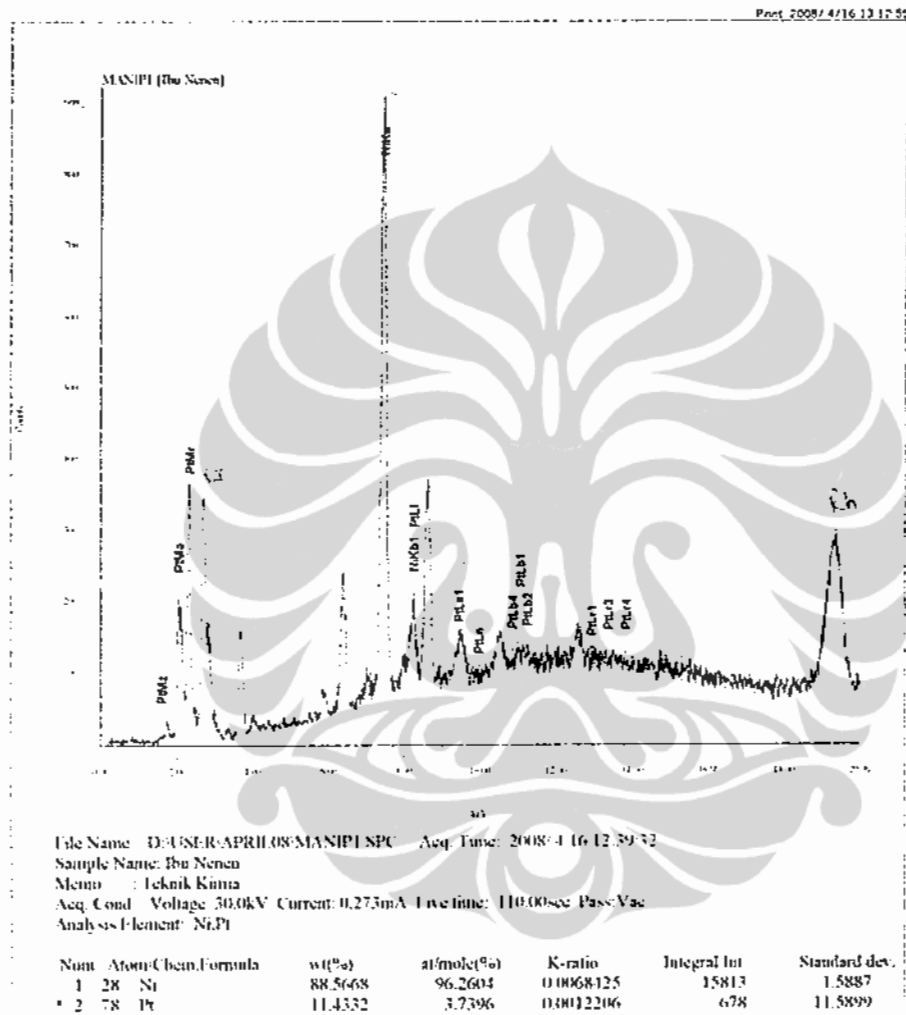
Lampiran 12.

TEM dari sampel PtNi11-10 (Manip 1) dan PtNi11-5 (Manip 2)



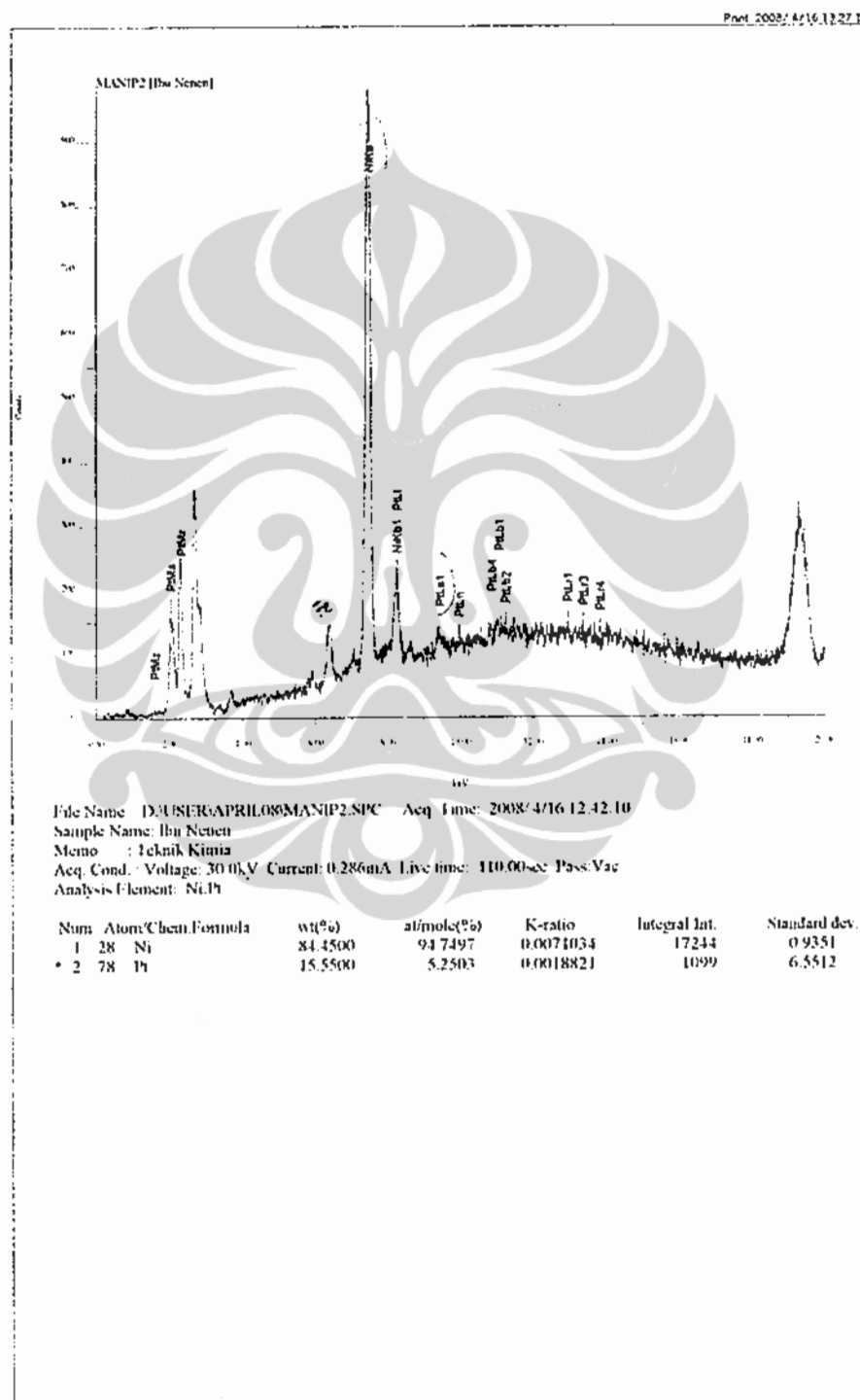
Lampiran 13.

Data XRF untuk Sampel PtNi11-10



Lampiran 14.

Data XRF untuk Sampel PtNi11-5



Lampiran 15.

Tabel Evaluasi Hasil Sintesis Elektrokatalis Pt-Ni/C

Uraian	Disain Elektrokatalis Pt-Ni/C	Hasil Elektrokatalis Pt-Ni/C	Diskusi	Kesimpulan	Saran
Struktur Kristalit	fcc	fcc	Pelarutan Ni dalam kristal Pt : mengganti atom Pt dan/atau larut (substitusi) pada unit sel Pt	<u>Sementara bisa disimpulkan bahwa Pt lebih banyak berada di permukaan untuk PtNi41-5 dan PtNi31-5</u>	Lebih detail menggunakan XPS atau pengukuran konduktivitas elektronik
Fasa Kristalit	order	Sampel PtNi11-5 dan PtNi41-5 = Disorder kristalin Sampel 13 = order	Sulit mendapatkan fasa order tanpa proses lanjutan	<u>Melihat kecenderungan tegasnya puncak (111), maka PtNi11-5 dan PtNi31-5 memenuhi salah satu persyaratan elektrokatalis katoda fuel cell</u>	Kalau dikalsinasi, ukuran kristalit membesar dengan cepat, <u>Diusulkan dikalsinasi pada kondisi vakum</u>
Ukuran partikel Kristalit	3 – 5 nm	PtNi11-5 = 5,70 nm PtNi31-5 = 6,30 nm PtNi41-5 = 4,30 nm Pt/C = 5,89 nm	Pada sampel PtNi41-5, Pt terlalu banyak, sehingga kristal menjadi rusak.	<u>Ukuran partikel sudah mendekati ukuran elektrokatalis komersial</u>	Keakurasian rendah untuk ukuran kristalit dibawah 5 nm <u>Alternatif uji dengan HR-TEM</u>
Jarak antar bidang Kristal d_{hkl} (Å)		PtNi11-5 = 2,10 PtNi31-5 = 2,11 PtNi41-5 = 2,20 Pt/C = 2,27	Sudut difraksi pada (111): PtNi11-5 = 43,2° PtNi31-5 = 42,9° PtNi41-5 = 40,9° Pt/C = 39,7°		
Lattice Constant = a (Å)		PtNi11-5 = 3,64 PtNi31-5 = 3,66 PtNi41-5 = 3,81 Pt/C = 3,93	Semakin banyak atom Pt dimasukkan, maka semakin besar nilai a, Pt yang tergantikan semakin sedikit dan Ni yang larut semakin sedikit.	Derajat paduan sebagai fungsi dari konsentrasi elemen yang dipadukan	<u>Sebaiknya diukur pula level energi Fermi dengan XPS</u>
Komposisi atomik (Pt : Ni)	Ratio atomik Pt:Ni = 1:1; 3:1	Ratio atomik Pt:Ni PtNi11-5 = 1 : 1 PtNi41-5 = 4 : 1 PtNi31-5 = 3 : 1 Hasil XRF Pt:Ni = PtNi11-5 : 30:70 PtNi31-5 : 35:65 PtNi41-5 : 54:46	Untuk polikristalin order, Pt berada pada posisi pojok kubik dan Ni ada pada permukaan bidang kubik, maka setiap unit sel akan mengandung 1 atom Pt dan 3 atom Ni	<u>Belum menemukan metode uji dengan akurasi yang cukup tinggi</u> Bila ingin mempunyai data komposisi di	<u>Saran: Mengukur dispersi dengan metode adsorpsi CO atau H₂</u>

		<p>Hasil AAS C : Pt : Ni = PtNi31-5 = 86,37 : 4,82 : 8,81 PtNi41-5 = 87,73 : 6,58 : 5,69</p> <p>Hasil EDS PtNi11-5 = 70,99 : 6,52 : 22,5 (Pt : Ni = 23 : 77) PtNi31-5 = 80,55 : 7,17 : 12,27 (Pt : Ni = 37 : 73) PtNi41-5 = 82,75 : 12,26 : 4,99 (Pt : Ni = 37 : 63)</p>	(Pt:Ni=25:75). Faktor tumpukan dalam logam fcc 0,74 (setiap atom dikelilingi oleh 12 atom tetangga)	permukaan dan <i>bulk</i> yang sama Dari hasil pengujian <i>loading</i> paduan dalam karbon dengan menggunakan XRF, AAS dan EDS. Hasil dari EDS sudah mencukupi	
Morfologi/topografi permukaan katalis dengan TEM, Sinyal SE, Sinyal BE & mapping	Partikel terdistribusi	Partikel terlihat terdistribusi meskipun perbesaran masih belum max Hasil mapping lebih dapat menampilkan distribusi partikel	Preparasi sampel TEM kurang sempurna sehingga distribusi tidak maksimal	<u>Tegangan dan perbesaran TEM yang terbatas belum mampu menampilkan dengan jelas perbedaan fasa paduan</u>	<u>Pengujian perlu dilakukan dengan daya 200 kV (HR-TEM) dengan perbesaran minimal 500.000x</u>
Uji adsorpsi hidrogen	Dispersi permukaan atom dalam partikel	$D_{Pt/C\ kom} = 52,5\%$ $D_{sam\ 13} = 21,8\%$	Dilihat dari preparasi yang sederhana hasil sdh cukup bagus, kekurangannya disebabkan partikel yg masih lebih besar sbg sebuah paduan, mungkin karena banyak cacat kristal.		



DAFTAR RIWAYAT HIDUP

Nama : Dra. Nenen Rusnaeni Djauhari MT
NIM : 840500203
Program Studi : Teknik Kimia
Program : Pasca Sarjana Bidang Teknik
Universitas : Universitas Indonesia



B. RIWAYAT PENDIDIKAN

1. SD Nagarasari Tasikmalaya Lulus 1969
2. SMP Negeri I Tasikmalaya Lulus 1972
3. SMA Negeri I Tasikmalaya Lulus 1975
4. Institut Teknologi Bandung, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jurusan Fisika
Tugas Akhir berjudul "Pembuatan Lapisan Tipis SnO₂ dengan CVD" Lulus 1982
5. Universitas Indonesia, Fakultas Teknik, Departemen Teknik Kimia, Tesis berjudul "Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Anoda Berbasis Pt untuk PEMFC H₂/O₂" Lulus 2005

C. PUBLIKASI YANG DITERBITKAN DAN DIAJUKAN UNTUK PERSYARATAN UJIAN PROMOSI PROGRAM DOKTOR

Publikasi Internasional

Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, 2010, The Effect of NaOH in The Formation Nanocatalyst for Cathode of PEMFC, Journal of Applied Sciences 10 (22) : 2899-2904,

Publikasi Nasional (Terakreditasi Internasional)

Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, 2011, The Influence of Pt Atomic Ratio in The Activity PtNi/C Nanocatalysts for The PEMFC, ITB Journal of Engineering Science, Vol.43, No. 1, hal 1-10.

Presentasi Simposium Internasional

Rusnaeni N, Hendrajaya L, Purwanto W.W. and Nasikin M., 2009, Development of Pt-Ni/C Alloy Nanocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, The 11th International Conference on QiR : Nano Material for Energy, UI.

DAFTAR RIWAYAT HIDUP

A. IDENTITAS DIRI

Nama : Dra. Nenen Rusnaeni Djauhari, MT
 Tempat dan Tanggal Lahir : Tasikmalaya, 09 April 1958
 Pekerjaan : Peneliti di Bidang Material dan Hidrogen/*Fuel Cell*,
 Pusat Penelitian Fisika - LIPI
 NIP : 195804091983032001
 Alamat Kantor : Komplek LIPI Gedung 60
 Jl. Cisitua Sangkuriang 21/154 – Bandung 40135
 Tel. (022)2504826 Faks. (022)2503050
 Alamat Rumah : Komplek Dosen ITB, Villa Bukit Mas Estate B1
 Bojongkoneng, Bandung 40191
 Tel. (022) 7108176 Faks. (022) 7213994

B. RIWAYAT PENDIDIKAN

- | | |
|---|------------|
| 1. SD Nagarasari Tasikmalaya | Lulus 1969 |
| 2. SMP Negeri I Tasikmalaya | Lulus 1972 |
| 3. SMA Negeri I Tasikmalaya | Lulus 1975 |
| 4. Institut Teknologi Bandung, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jurusan Fisika; Tugas Akhir berjudul " Pembuatan Lapisan Tipis SnO₂ dengan CVD " | Lulus 1982 |
| 5. Universitas Indonesia, Fakultas Teknik, Departemen Teknik Kimia; Tesis berjudul " Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Anoda Berbasis Pt untuk PEMFC H₂/O₂ " | Lulus 2005 |

C. SERTIFIKAT KURSUS PENDIDIKAN PROFESI

1. Diklat Pengetahuan Informatika, Bandung, 1982
2. Kursus Penelusuran Literatur, PDII, Jakarta, 1983
3. Kursus Teknologi Vakum dan Aplikasinya, Bandung, 1983
4. Kursus Teknologi Energi Terbarukan, Bandung, 1984
5. Kursus *VLSI Circuit Design*, Bandung, 1985
6. Kursus *Integrated Circuit Semiconductor Sensor*, Bandung, 1986
7. AEA Sciences des Materiaux (7 Bulan), Universite Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 1988 – 1989.

Universitas Indonesia

8. AEA Science des Materiaux (13 Bulan), Universite Pierre et Marie Curie (Paris VI) dan Ecole Nationale Superieure de Chimie de Paris (ENSCP) – France, tentang: “Pembuatan Sensor Kimia SnO_2 dengan Metoda Pirolisa Aerosol”, 1989 – 1990.
9. Penataran Metodologi Penelitian, Bandung, 1991
10. Kursus Bahasa Komputer Pascal, Bandung, 1993
11. Diklatpim 3, LIPI, Bogor, 2003

D. PENGALAMAN KERJA

1. Koordinator pada program DIP “Pemurnian SiO_2 dari Sekam Padi” 1983-1985.
2. Peneliti pada program DIP “Pembuatan Sel Fotovoltaik $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$.”
3. Koordinator pada program DIP “Polimer Piezoelektrik”, 1992.
4. Koordinator pada program DIP “Polimer Piezoelektrik untuk Transduser”, 1993.
5. Peneliti pada program RUT “Pembuatan Kristal Tunggal Silikon”, 1993-1996.
6. Peneliti pada program RUT “Modifikasi Polimer untuk Bahan Isolasi Kabel”, 1993-1996.
7. Koordinator pada program DIP “Polimer Piezoelektrik PVDF”, 1994.
8. Peneliti pada program RUT “Pengembangan Material untuk Baterai Padat dengan Elektrolit berbasis Senyawa Perak dan Tembaga”, 1994.
9. Koordinator pada program DIP “Teknik-Teknik Pembuatan Film Polimer Piezoelektrik (Rolling-Casting) dengan Variasi Dimensi untuk Sensor, 1995, 1997, 2000.
10. Peneliti pada program RUT “Pembuatan Alumina sebagai Substrat”, 1995.
11. Peneliti pada program RUT “Modeling kristalisasi Silikon” 1997 dan 1998.
12. Manager Lapangan pada program RUK “Pembangkit Uap dengan Batubara Lignit”, 1997 dan 1998.
13. Koordinator pada program DIP “Pembuatan Transduser PVDF untuk Memanggil Ikan”, 2001-2003.
14. Peneliti pada program DIP PPF – LIPI “Solid Polymer Fuel Cell” 2000 – 2003
15. Peneliti pada Program Pra-RUSNAS, 2001 dan 2002.
16. Koordinator pada program Tematik PPF-LIPI “Elektroda PEMFC”, 2003, 2005, 2006.
17. Peneliti pada Program “Teknologi Masa Depan Fuel Cell”, Ristek, 2003.
18. Pengoperasian alat Karakterisasi X-Ray dan Viscoelastometer.
19. Anggota Tim penyusun Buku Putih Litbangrap Iptek EBT, KNRT, 2006.
20. Koordinator Sinergi Kegiatan Penelitian *Fuel Cell*, Kedeputan IPT – LIPI, 2010.

E. PUBLIKASI

1. Nenen Rusnaeni, Suparno S., A. Suwandi, Bukhari, “Karakterisasi Lapisan Tipis SnO_2 Antirefleksi pada sel Fotovoltaik”, Prosiding Seminar Sel Fotovoltaik Indonesia, ITB, 15-16 Nov. 1982.

2. **Nenen Rusnaeni**, M. Ginting, A. Oemry, "Pembuatan Sel Surya $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ dengan metoda Spray, TELAAH Jilid VIII, No.2, 1985.
3. **Nenen Rusnaeni**, Rike Yudianti, Kreshna Amurwabumi, Nilyardi Kahar "Polimer Piezoelektrik untuk Tranduser", Prosiding Seminar Ilmiah Hasil-Hasil Penelitian P3FT – LIPI, 1993.
4. Wiwik S. Subowo, **Nenen Rusnaeni**, Rahmat S., "Perubahan Sifat Fisik LDPE Setelah Diiradiasi Berkas Elektron", Prosiding Seminar Sain dan Teknologi Nuklir, Bandung, 1994.
5. **Nenen Rusnaeni**, Wiwik S.Subowo, "Pengaruh Konsentrasi *Carbon Black* dan Dosis Iradiasi Berkas Elektron terhadap Sifat Dielektrik LDPE", TELAAH, Jilid XVI, No.2, 1995.
6. **Nenen Rusnaeni**, Wiwik S. Subowo, Rahmat S., Mirzan T. Razzak, "Sifat Listrik Kompon LDPE yang Diiradiasi Berkas Elektron untuk Bahan Isolasi Kabel", Prosiding Simposium Polimer Nasional, Jakarta, 1995.
7. **Nenen Rusnaeni**, Rike Yudianti, Nilyardi Kahar, Kreshna Amurwabumi, "Pengaruh Proses Penarikan dan Poling terhadap Konstanta Piezoelektrik d_{31} PVDF, TELAAH, Jilid XVI, No.1, 1995.
8. Achiar Oemry, **Nenen R**, Masno G, Muchiar, M.Rosyid, Hadiyanto, Asmar R.S., "Pemakaian Teknik Czochralski untuk Penumbuhan Kristal Tunggal Silikon bagi Keperluan Piranti Elektronika", Prosiding Seminar Nasional, UGM, 1995.
9. **Nenen Rusnaeni**, Rike Yudianti, Kreshna Amurwabumi "Transformasi Fasa $\alpha - \beta$ dari Film PVDF yang ditarik pada Ratio dan Temperatur yang Berbeda", Buletin IPT, No. 1, Vol. II, 1996.
10. **Nenen Rusnaeni**, Kreshna Amurwabumi, Rike Yudianti, "Teknik-teknik Pembuatan Film Polimer Piezoelektrik (Rolling-Casting) dengan Variasi Dimensi untuk Sensor", Seminar Hasil Litbang Material – LIPI, Serpong, Maret, 1996.
11. Rike Yudianti, **Nenen Rusnaeni**, Kreshna Amurwabumi, "Pengaruh Tegangan dan Waktu Poling terhadap Konstanta Piezoelektrik dari Film PVDF yang Ditarik", Buletin IPT, No.1, Vol.II, 1996.
12. Holia Onggo, **Nenen Rusnaeni**, "Sintesis, Karakterisasi dan Uji Mutu Cordierit Sintetis dari Campuran Kaolin-Talk-Alumina-Magnesia, Prosiding Seminar Nasional Hasil Litbang Fisika Terapan dan Lingkungan, 1996.
13. Rike Yudianti, **Nenen Rusnaeni**, Kreshna Amurwabumi, "Pengaruh Variasi Konsentrasi Pelarut Terhadap Konstanta Piezoelektrik", XVI National Symposium on Physics, Bandung, 1996.
14. A. Mustavan, R.Adi, **Nenen R**, F.Guastavino, "Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Tipis CdS dengan Metoda Sublimasi Jarak Dekat", XVI National Symposium on Physics, Bandung, 1996.
15. A. Mustavan, R.Adi, **Nenen R**, Hans, K.S., F.Guastavino, "Deposisi Lapisan Tipis InSe, dan Ga₂Se₃ dengan Metoda Sublimasi Jarak Dekat dan Transpor Uap Jarak Dekat", XVI National Symposium on Physics, Bandung, 1996.
16. Kreshna A, **Nenen R**, Lydiana, Ayun, "Probe Ultrasonik dengan Bahan PVDF sebagai Tranduser dengan Campuran Resin dan PbO sebagai Backing Material", TELAAH, No. 1-2, 1998.

17. Rike Yudianti, Nenen Rusnaeni, Kreshna Amurwabumi, "Karakterisasi Elektrolit Sel Bahan Bakar Berbasis Polimer", TELAAH, Vol.23, No. 204, 2002.
18. Haifa Wahyu, Nenen Rusnaeni, Achiar Oemry, "Prospek Penggunaan Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Dibandingkan dengan Hydrogen Solid Polymer Fuel Cell (H₂ SPFC), Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses ISSN: 1411 - 4216, 2004.
19. Rusnaeni N, Hendrajaya L, Purwanto W.W. and Nasikin M., "Development of Pt-Ni/C Alloy Nanocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", The 11th International Conference on QiR : Nano Material for Energy, UI, 3-6 Agustus 2009.
20. Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, "The Effect of NaOH in The Formation Nanocatalyst for Cathode of PEMFC", Journal of Applied Sciences 10 (22) : 2899-2904, 2010.
21. Nenen Rusnaeni, W. Widodo Purwanto, Mohammad Nasikin and Lilik Hendrajaya, "The Influence of Pt Atomic Ratio in The Activity PtNi/C Nanocatalysts for The PEMFC", ITB Journal of Engineering Science, Vol. 43, No. 1, pp: 1-10, 2011, (accepted by November 2010).

F. EDITING

1. Editor Proceedings First ASEAN – JAPAN Symposium On Polymer (Third Indonesia JICA Polymer Symposium Cum Workshop), Bandung, 1991.
2. Editor Proceedings Second ASEAN – JAPAN Symposium On Polymer (Fourth Indonesia - JICA Polymer Symposium Cum Workshop), Bandung, 1992.
3. Editor Proceedings Asia Pacific Workshop On The Evaluation of Materials Performance in Various Environments, Bandung, 1993.
4. Editor Prosiding Simposium Himpunan Polimer Indonesia I, Jakarta, 1995.
5. Editor Prosiding Simposium Himpunan Polimer Indonesia II, Bogor, 1998.

G. BIMBINGAN MAHASISWA

1. Pembimbing Laboratorium dari Mahasiswa S-1 Jurusan Teknik Fisika – ITB berjudul "Pembuatan Lapisan Tipis CdS Menggunakan Teknik Chemical Bath Deposition", 1997.
2. Pembimbing Laboratorium dari Mahasiswa S-1 Jurusan Teknik Fisika – ITB berjudul "Studi Pembuatan Lapisan Tipis CdS Metoda Sublimasi Jarak Dekat", 1997.
3. Pembimbing Laboratorium dari Mahasiswa S-1 Jurusan Teknik Fisika – ITB berjudul "Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Tipis Pt/C untuk Elektroda SPFC dengan Metoda Spray Deposisi ", 1998.
4. Pembimbing Laboratorium Mahasiswa S-2 Jurusan Kimia Universitas Sriwijaya berjudul "Modifikasi pada Sistem Elektroda dalam Upaya Meningkatkan Kinerja Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)", 2002.

5. Penanggung Jawab Program dari Bimbingan :
- Mahasiswa S-1 Jurusan Fisika – ITB berjudul “Pengaruh Proses Penarikan dan Poling terhadap Efek Piezoelektrik dari Film PVDF“, 1994.
 - Mahasiswa S-1 Jurusan Fisika – Universitas Brawijaya “Pembuatan Hidrofon dari Membran PVDF“, 1998.
 - Mahasiswa S-1 Jurusan Fisika – Universitas Brawijaya berjudul “Pembuatan Film Tipis PVDF dengan Metoda Langmuir-Blodgett (LB) dan Karakterisasinya“, 1998.

H. KEANGGOTAAN DALAM ORGANISASI

1. Anggota Himpunan Fisika Indonesia Bandung sejak tahun 1982.
2. Anggota Himpunan Polimer Indonesia Pusat sejak tahun 1992.
3. Sekjen Konsorsium Fuel Cell Indonesia (KFCI), 2003 – sekarang.
4. Anggota Dewan Pakar Bidang Fuel Cell/Hidrogen Masyarakat Energi Terbarukan Indonesia (METI), 2005 – sekarang.
5. Deklarator Ikatan Ahli Teknik Energi Hidrogen/Fuel Cell, 2 November 2010.

Serpong, November 2010

Dra. Nenen Rusnaeni, AEA, MT

Universitas Indonesia

The Effect of NaOH in The Formation PtNi/C Nanocatalyst for Cathode of PEMFC

¹Nenen Rusnaeni, ¹W. Widodo Purwanto, ¹Mohammad Nasikin and ²Lilik Hendrajaya
¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Indonesia,
Kampus UI Depok-16424, Indonesia
²Institute of Technology Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132, Indonesia

Abstract: PtNi/C alloy nanocatalysts were successfully synthesized by refluxing a polyol solution with platinum (Pt) and nickel (Ni) salt with different NaOH volumes. The strategy of the enhancement of cathode performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the use of custom nanocatalysts that could improve the macroscopic kinetics rate of the Oxygen Reduction Reaction (ORR). In this study, development of polyol reduction method of depositing simultaneously Pt and Ni in carbon surface while hindering the agglomerations of alloy particles was carried out. The prepared catalyst was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis and selective chemisorptions. The results show that the diffraction pattern of crystallites changes when the content of NaOH varies. XRD patterns show disorder structure of face cubic centre (fcc) with particle size around 5 nm. From EDS analyses, PtNi compositions on carbon from the sample are around 29% and hydrogen adsorption on Pt atom that is showed on the nanocatalyst surface is approximately also 29%. Activity of the carbon-supported PtNi catalyst for oxygen reduction reaction was tested by Cyclic Voltammetry (CV) at 900 mV vs. RHE in 1M HClO₄. The resulted ESA is around 37 cm²/mgPt and specific activity (SA) is 99 μA cm⁻². The result shows that PtNi/C of NaOH 5 mL sample provides SA that is three times as high in comparison to commercial Pt/C catalyst.

Key words: PEM fuel cell, cathode catalyst, Pt-alloy nanoparticle, polyol process

INTRODUCTION

Fuel cell is an electrochemical device that directly converts chemical energy stored in the fuel to electrical energy without taking the loop of heat production, which is a highly efficient electrochemical power generation. The fuel (hydrogen, methanol, natural gas) is electrochemically oxidized water (Larminie and Dicks, 2000). However, there are some problems in the utilization of the electrocatalysts that can improve Oxygen Reduction Reaction (ORR) rates in the PEMFC cathodes, because of its complex kinetics and the need for better electro catalysts, for enhancing PEMFC performances.

The carbon supported platinum (Pt/C) is an electro catalyst that is still commercially used, although not only that is it easily eroded, but it is also expensive and has a limited availability. The investigation of alternative electro catalyst for reducing Pt loading is the focus of PEMFC researchers around the world. The metal alloy electro catalyst especially the alloy of Pt with 3d-transition metals is potential to be used as ORR (Stamenkovic *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2010). Beside the fact that it is cheaper and more durable, the Pt based transition metal alloys have the best prospect for use as a cathode catalyst and will

improve catalytic activity and voltage output. The cathode side ideally requires mainly the four electrons to break O-O strong bond quickly, forms water while avoiding Pt-OH production (Lyons *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2005; Mitchell, 1963).

The electronic theory that supports the use of alloy for catalyst has been promoted since the 1990s, but it had only been developed in the 1990s due to the industrial need to push the technology of reformer. In bimetallic alloy electrocatalysts, atoms are not individually free, but form a combination of individual atoms. The bulk of the nanostructure for the ORR is closely related with particle sizes, crystallite structures and atomic arrangements in the surface.

Greeley *et al.* (2007) studied the modeling of ORR rate as a function of particle size with different crystal facets of various metals. Particle size effect, which is linked to the structure sensitivity of the ORR, can lead to significant changes in catalytic activity as a function of particle size. Geometric concept of atomic position will influence the characters of the catalyst adsorption. The surface composition of alloy will determine the surface energy that is caused by electronic effect (a vacancy in orbital 5d) including geometric effect (ensemble) and

ligand effect. The interaction between particle size, electronic and morphological properties is not fully uncovered yet, so it needs more specific research to investigate catalytic activity.

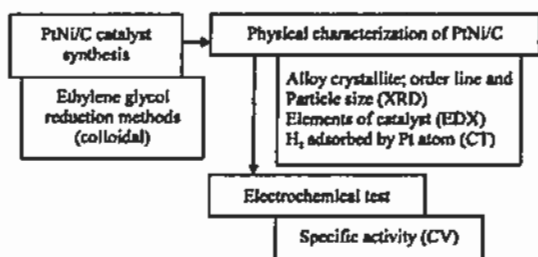
A polyol process that has been used to prepare bimetallic nanoparticles on the size control mechanism with ethylene glycol (EG) as the reaction media, has been successfully prepared for the Ru nanoparticle via conventional refluxing (Yan *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2007). Oh *et al.*, 2007), synthesized Pt/C nano particle sized 3 nm in pH around 11 by adding NaOH. The particle dimensions and alloy quality vary against prepared conditions.

In this present study, a polyol process with reduction agent of ethylene glycol additional different NaOH volumes is utilized to produce carbon-supported PtNi. The process and reaction condition were developed to obtain the crystalline structure of pure PtNi metal alloys. The objective of this study is to understand the relationship between particle size, crystalline quality, Pt loading and specific activity in the PEMFC cathode. Hence, this study is being approached toward interrelationships between the surface metal ability to provide sites for adsorption of O₂ and the macroscopic activity of the ORR. N.R., W.P.W., M.N., L.H., developed the concept and designed research experiments. N.R., M.N. and W.P.W. developed the polyol method and the electrochemical interpretation. N.R. and M.N. developed and performed the Chemisorptions Test of PtNi surface. N.R. and L.H. discussed the nanoparticle surface.

MATERIALS AND METHODS

Research experiment: In the scheme below, the synthesis of PtNi nanosize particle will be described. Structural characterization of the carbon supported PtNi (PtNi/C) was performed by X-Ray Diffraction (XRD).

The element compositions were measured by using Energy Dispersive X-Ray analysis (SEM-EDX/LEO420), the adsorbed hydrogen by Pt was carried out by using Chemisorption Test (CT). The PtNi/C catalyst synthesis



Scheme 1: Flow diagram of research experiment

and chemisorption test were conducted at Department of Chemical Engineering, University of Indonesia. The electro catalytic activity (Specific activity/SA) of the catalysts was measured by Cyclic Voltametry (CV).

Materials and Preparation Method of PtNi/C nanocatalyst samples: The used materials as precursors in the experimental research were: Hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆) from Aldrich and Nickel Chloride (NiCl₂ · 6H₂O) from Merck. Activated Carbon Vulcan XC72R from Cabot was utilized as carbon support. The other chemical materials were Sodium Hydroxide (NaOH) from Merck and 95 vol. % Ethylene Glycol (EG) aqueous solution from Merck. For reference, the Pt/C commercial electrocatalyst used was from E-TEK's product. The PtNi nanocatalyst is generally obtained from complex salt of H₂PtCl₆ and NiCl₂ · 6H₂O with carbon Vulcan XC72R as a supporting media.

The PtNi/C samples are prepared by polyol method with EG as reduction agent. One gram Vulcan XC72R was added to 100 mL EG and the solution were stirred. The H₂PtCl₆ solution in 10 mL EG and the NiCl₂ · 6H₂O solution in 10 mL EG were mixed well and added to Vulcan XC72R solution in ethylene glycol under constant stirring process in N₂ environment. 2.5 M NaOH was added to the resultant solution to adjust the pH of the solution. NaOH's variations were as follows; 1 mL NaOH as NaOH 1 mL sample, 5 mL NaOH as NaOH 5 mL sample, 10 mL NaOH as NaOH 10 mL sample and 25 mL NaOH as NaOH 25 mL sample. They are identical with pH 7, 10, 12 and 13.

The resultant solution was then refluxed by water at 190°C for 2 h. The system was cooled to room temperature, the obtained products were washed with distilled water and was filtered under vacuum. Finally, the solid residu was dried at 80°C overnight to yield PtNi/C powder. PtNi/C alloy has metal loading of 30 wt% and atomic ratio of Pt:Ni = 1:1.

Characterization: The prepared PtNi/C Nanocatalyst powder was characterized by XRD to determine the crystalline structure and particle size. The XRD was performed using Phillips PW1710 instrumentation at National Nuclear Energy Agency. The diffraction angles 2θ (2 theta) were selected from 35 to 80° with scan step of 0.02°. The size of PtNi/C catalysts can be calculated using the Scherer's formula, based on PtNi (111) peak. The Scherer's formula is based on the width of XRD peak patterns. Large particles might contain several crystallites. However, it is common that the nanometer-sized particles contain only one crystallite. Smaller crystallite size produces wider diffraction peak due to a restricted number of reflection planes. The accuracy of this method is around 5 nm.

The CV measurement uses an Ag/AgCl electrode as the reference electrode and a platinum wire for the counter electrode. It was performed using Potentiostat eDAQ instrumentation. The electrolyte used is 1M HClO₄ solution (which is a weak anion adsorption acid and can be used to evaluate the mass activity). The scan rate is 50 mV sec⁻² and the ORR test is started after the oxygen bubbling for 20 min. The scan range is from 1.2V to -0.2 (Ag/AgCl). The ORR tests can be used to evaluate the catalytic activity i.e., Specific Activity (SA), the current per unit surface area of catalyst. The SA provides a measure of the electrocatalytic activity of platinum atoms over the particle surface, which can be obtained through Eq. 1 below:

$$SA = i_{a,rv} / w \cdot ESA \quad (1)$$

Where:

- SA : Specific activity (mA cm⁻²)
- i_{a,rv} : Current at the potential of 0.9V (μA)
- w : Pt catalyst weight (mg)
- ESA : Electrochemical surface area (cm² mg⁻¹)

RESULTS

The XRD characterization: The XRD data obtained from the experiment shows alloy formation for PtNi nanoparticle (Fig. 1). The diffraction pattern shows that the peaks of Pt/C located at 2θ of: 39,7°; 46,3° and 68°, those of which are corresponding to (111); (200) and (220) crystal plane, respectively (Table 1). The diffraction peaks of the NaOH 5 mL and NaOH 10 mL samples shift to higher angles as compared to that of Pt/C, indicating a lattice contraction arising from the substitution of the smaller Ni atoms to the larger Pt atoms. The XRD peaks are constrained to the face centered cubic (fcc) crystal system (Mitchell, 1963; Ross, 2008).

From the data in Table 1, the lattice parameter shows that the average Pt-Pt distance decreases when Ni atom gets in; it reflects the alloy characteristics. The NaOH 5 mL, NaOH 10 mL and Pt/C samples do not have additional peaks.

Since, the shoulder around 2θ = 68° does not appear in the XRD results, the NaOH 5 mL and NaOH 10 mL sample have a disordered phase of face-centered cubic structure in which the Pt and Ni atoms are randomly distributed. This clearly indicates that the PtNi/C nanocrystalline is successfully prepared by ethylene glycol reduction method. The NaOH 5 mL sample is more ordered than that of the NaOH 10 mL crystalline, as shown by absence shoulder around 2θ = 50,4°.

The EDX characterization: The element compositions were measured with EDX of which the comparison as shown in Table 2. The increasing pH of the solution decreases consequently with Pt loading. The data of NaOH 5 mL sample shows that the metal alloy loading is around 29% and the metal alloy has 23% Pt atoms.

The chemisorption test: Selective chemisorptions with hydrogen were utilized to determine specific area of the exposed platinum area as dispersion in carbon supported PtNi alloy catalyst. Following Richardson (1989), adsorption hydrogen in platinum exposed on the nanostructure surface can give monolayer coverage quickly. The surface area occupied was achieved by measuring the uptake of chemisorbed gas. The dispersion was calculated through Eq. 2 below:

$$D = \Sigma dn \cdot Mr / w \cdot L \quad (2)$$

Where:

- D : Dispersion of Pt
- Σdn : Adsorbed hydrogen concentration
- Mr : Fraction of Pt atom mass
- w : Catalyst weight
- L : Pt loading

DISCUSSION

pH effect on formation and particles size of PtNVC catalysts: Figure 1 shows that NaOH 1 mL crystallite clusters do not display diffraction peak due to insufficient basic environment. The Adding of NaOH influences XRD pattern of the synthesized electrocatalysts. When NaOH was added to the solution from 1 to 5 mL, the pH changed from 7 to 10. XRD peak increased at 43.2° (111 crystal plane) and at 50.4° (200 crystal plane) caused by the formation of nucleation and was followed by a growth. At the time with the addition of NaOH up to 10 mL, the pH is change to become 12, then (200) crystal plane disappeared. At the time when NaOH increase from 10 mL to 25 mL, all of crystal plane was disappeared, as a consequence of the imperfect reduction condition. This phenomena was confirmed by Pourbaix (1974), that the Ni element has the domains of corrosion at pH higher that is than 12. The high loading Pt/C with a mean particle size of about 2.7 nm was successfully formed by Song *et al.* (2007) through pulse-microwave assisted polyol synthesis.

Particle size of NaOH 5 mL sample is 5.71 nm and NaOH 10 mL sample is 5.49 nm. Both have similar size with the size of commercial Pt/C nanoparticle (5.89 nm) and the result is shown in Fig. 2.

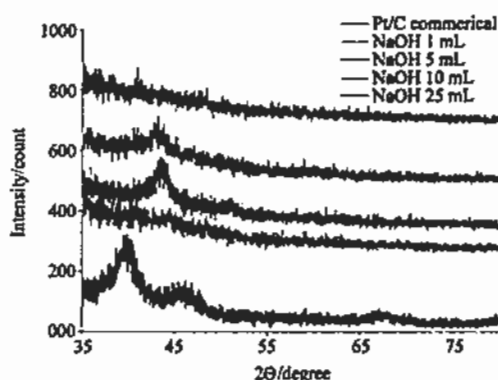


Fig. 1: Variation of pH (NaOH content) effect in crystal structure electrocatalyst PtNi/C

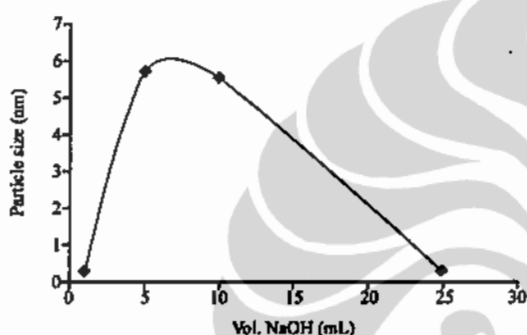


Fig. 2: Dependence pH on particles size of prepared PtNi/C catalysts

As shown in Fig. 2, the major change in the improvement of particle size was observed within the pH range of 7-10. It was expected that at pH around 7, the glycolate anion concentration was low and then the formation of nucleation did not follow the growth step. A constant particle size occurred at the pH range of 10-12 and the nucleation and growth step were well developed. The particle size of metal in solution depended on pH as a function of glycolate anion concentration as elucidated by Oh *et al.* (2007) that glycolate anion concentration saturated at pH higher than 6. This condition supports the production of pure PtNi nano-metal alloy made at the pH range of 10-12. At pH around 13, the particle size was not detected, probably because the nucleation did not grow.

Pt loading on carbon: There are two interesting steps in this work, the first is the production of PtNi alloy and the second its is placement on the carbon surface. The presence of NaOH in the solution was able to control the particle size and the Pt loading. The carbon supported PtNi of NaOH 5 mL sample was measured to 29 wt%, indicating that the salt was reduced and loaded on carbon

Table 1: Plane spacing (d_{hkl}) and lattice parameter (a)

Name of catalysts	Crystal parameter			Crystal plane
	2θ	d_{hkl} (Å)	a (Å)	
NaOH 10 mL	43,2°	2,10	3,64	(111)
NaOH 5 mL	43,2°	2,10	3,64	(111)
Commercial	50,4°	1,81		(200)
Pt/C E-TEK	39,7°	2,27	3,93	(111)
	46,3°	1,96		(200)
	68°			(220)
	82°			(311)

Table 2: Effect of NaOH volumes on resulting element compositions

Name of catalysts	C : PtNi	Pt : Ni
NaOH 25 mL	46 : 54	13 : 87
NaOH 10 mL	50 : 50	18 : 82
NaOH 5 mL	71 : 29	23 : 77
NaOH 1 mL	60 : 40	31 : 69

Table 3: Dispersion and H₂ adsorption of prepared PtNi/C and commercial Pt/C

Name of catalysts	H ₂ Chemisorbed (μmol/gram)	Dispersion (%)
NaOH 5 mL	0.05049	15.2
Commercial Pt/C E-TEK	0.05384	52.5

completely due to adsorpsi or electrostatic force between metal alloy and carbon. As shown in Table 2, in the increasing pH range of 7-13 the PtNi alloy loading increases while the Pt loading decreases. From the EDX results, the Ni atom replaces Pt atom in the fcc structure, in relation to electron transfer mechanism. Referring the XRD data, when the Pt atoms are at the range of 23%, the PtNi has a cubic structure, in which Pt atoms occupy corner positions and the Ni atoms occupy the face centered positions. The PtNi system of the NaOH 5 mL sample exhibit a PtNi₂ type structures/L1₂ (Hultgren *et al.*, 1963). Further characterization like dispersion, electrochemical surface area and specific activity use NaOH 5 mL sample only.

Hydrogen adsorption on Pt surface and catalytic activity of PtNi/C catalysts: The chemisorbed hydrogen concentration by platinum surface was similar between NaOH 5 mL and commercial Pt/C catalyst (Table 3). This corresponds to adsorbed hydrogen per gram Pt's atoms. The dispersion from NaOH 5 mL is smaller than that of the commercial Pt/C E-TEK. It means that the surface of NaOH 5 mL sample which contains Pt element exposed was around of 29%, although particle size was not significantly different (5.71 nm for NaOH 5 mL and 5.89 nm for commercial Pt/C catalyst). Table 1 shows the lattice parameter of PtNi/C was reduced to 3.64 Å, while the lattice parameter of commercial Pt/C is 3.93 Å. Somorjai (1994), has concluded that there was a connection between dispersion and number of atoms (particle size), i.e., for dispersion around 50% the number of atoms was around 1000.

Table 4: Comparison of electrochemical surface area (ESA) from prepared PtNi/C and commercial Pt/C

Name of catalysts	ESA (cm ² /mg)
NaOH 5 mL	36.56
Commercial Pt/C E-TEK	160.54

Table 5: Specific activity of prepared PtNi/C and commercial Pt/C

Name of catalysts	SA (μA cm ⁻²)
NaOH 5 mL	99
Commercial Pt/C E-TEK	30

Table 4, 5 and Fig. 4 show the comparison of voltametric behavior between the NaOH 5 mL and commercial Pt/C E-TEK sample. From hydrogen desorption peak areas in the CV curve and the Pt single crystalline activity surface area transition constant of $Q_{\text{H}} = 0.21 \text{ mC/cm}^2\text{Pt}$, the Electrochemical Surface Area (ESA) for these catalysts can be calculated. From Table 4, the NaOH 5 mL sample has Pt element exposed around $36.56 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ Pt}$ and has smaller ESA (around of 25%) than that of Pt/C commercial sample. When the transition metal is added, the surface area becomes smaller, because the platinum in the surface is replaced by nickel. The NaOH 5 mL sample surface contains Pt element exposed around 25%, which corresponds with the dispersion measurement or hydrogen adsorption. Therefore, the Pt atoms can be predicted of exposing particle surface around 25-29%.

From the crystal structure, composition and dispersion data the arrangement and composition of alloy elements on the particle surface can be predicted. The synthesized PtNi/C catalyst produce close-packed face cubic center microstructure forming cubo octahedral. Figure 3 shows the prediction of PtNi_s surface construction. Radillo-Diaz *et al.* (2009) has investigated with the DFT framework that the structural and electronic properties of (PtNi_s), with $s = 4-6$ are stable. For the (PtNi_s), nanoalloys, the Pt atoms concentrate in the cluster core and the Ni atoms are segregated to the surface.

Takahashi *et al.* (2005) and Ross (2008) have studied the adsorption process in heterogeneous surface catalyst, where the surface properties have the different characters from cubo octahedral bulk. The experiment with CV measurement shows that the activity results are concerned with the formation Pt-OH effect. Inhibition of the formation of Pt-OH at potentials around 900 mV vs. RHE on Pt alloys, resulting in greater number of available Pt sites for dissociative adsorption of molecular oxygen has been shown by Stamenkovic *et al.* (2007) and Ross (2008). Attention will be focused on the region where the potential exceeds 0.9V vs RHE, is resulted in SA as can be in Fig. 4 and Table 5.

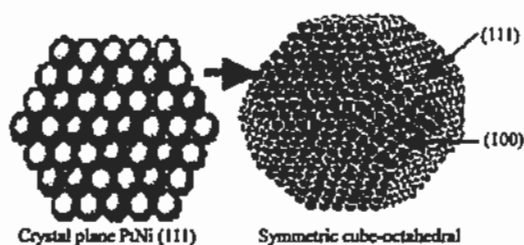


Fig. 3: Illustration of Symmetric cube-octahedral to predict of PtNi, surface on (100) and (111) crystal plane

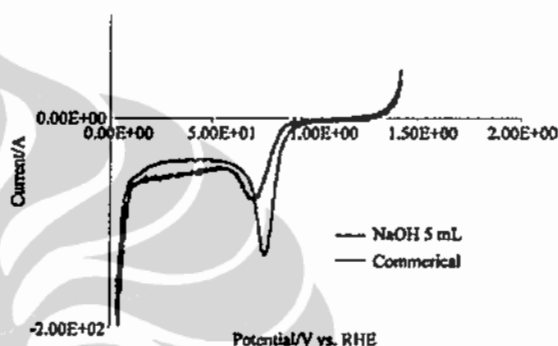


Fig. 4: The polarization curves for ORR on PtNi/C and Pt/C commercial. The potential scan speed is 5 mV sec^{-2}

The SA is a fundamental measure of intrinsic activity used in heterogeneous catalysis. It is shown that NaOH 5 mL Sample has SA of $99 \mu\text{A cm}^{-2}$ and commercial Pt/C has SA $30 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Moreover, PtNi/C shows a higher ORR activity than that of commercial Pt/C E-TEK. This may be attributed to the addition of Ni to Pt/C catalyst. The more electropositive transition metal Ni that is pulled by oxygen provides electrochemical force which accelerates the four electron oxygen reduction pathways and then consequently improves the activity of the catalyst. The addition of Ni to Pt/C catalyst does not only reduce the Pt lattice parameter (the Pt-Pt nearest-neighbor distance plays an important role in determining the adsorption behavior), but also enhances the catalytic activity. Therefore the alloying effect is an important factor affecting the catalytic activity toward ORR. The most recent PEMFC studies showed threefold SA gains for PtCo/C catalyst compared to Pt/C as stated by Chen *et al.*, 2010. The above result was in close agreement with Stamenkovic *et al.* (2007) investigation that the pure single crystal of Pt₃Ni (111) configuration synthesized through a range of atomic lattice structures in an Ultra-High Vacuum (UHV) chamber has the ORR activity around 90 times better than that of Pt/C. The next step, to

increase the ORR activity, still required an additional process that could increase the greater number of available Pt sites on the surface.

CONCLUSION

The characteristics of the prepared PtNi/C from this experiment are : Crystal structure with face-cubic centre (fcc), reflection plane in $2\theta = 39.7^\circ$ (111) and $2\theta = 46.3^\circ$ (200) and disordered crystalline. The replacement of larger platinum atom by the smaller Ni atom indicates a lattice contraction. The particle size of synthesized nanoalloy has almost the same size as the size of the commercial Pt/C particle. The PtNi alloy loading on carbon support for NaOH 5 mL sample is around of 29% and %wt Pt atom measured by EDX in the particle surface is 23%. The exposed platinum atom shown by the dispersion for NaOH 10 mL sample is around 29%.

In this research, the prepared PtNi / C has three times enhancement in SA compared to commercial Pt/C, but has almost the same particle size. The fact revealed that PtNi/C has disordered structure while the Pt/C has ordered structure. Whereas the electrochemical surface area of the synthesized PtNi/C is 25% of the commercial Pt/C sample, but changes in Pt d-band vacancy and lattice parameter are some of the reasons attributed for the enhanced performance. The above conditions fulfill the requirement for PtNi/C to be used as a cathode PEMFC.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank The Department of Chemistry of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences of The University of Indonesia for the utilization of cyclic voltametric apparatus and The Department of Metallurgy of The Faculty of Engineering of The University of Indonesia for EDX characterization. The Assistance and support rendered by Mr. Ortega Raul from Cideteq Mexico and Mr Guillemoles Jean Francois from IRDEF-CNRS-EDF-ENSCP Paris, also highly appreciated.

REFERENCES

Chen, S., H.A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn, 2010. Platinum-alloy cathode catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells: Nanometer-scale compositional and morphological changes. *J. Electrochem. Soc.*, 157: A82-A97.

- Greeley, J., J. Rossmeisl, A. Hellman and J.K. Norskov, 2007. Theoretical trends in particle size effect for the oxygen reduction reaction. *Z. Phys. Chem.*, 221: 1209-1220.
- Hultgren, R., L.O. Raymond, D.A. Philip and K.K. Kenneth, 1963. *Selected Value of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. John Wiley and Sons, New York.
- Larminie, J. and A. Dicks, 2000. *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd Edn., John Wiley and Sons, New York, USA.
- Lyons, K.S., O. Baturina and Y.F.Y. Garsany, 2006. Department of Energy. Hydrogen Program, USA.
- Mitchell, W., 1963. *Fuel Cell*. Academic Press, USA.
- Oh, H.S., J.G. Oh, Y.G. Hong and N. Kim, 2007. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 52: 7278-7285.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers. 2nd Edn., National Association of Corrosion Engineers, Houston.
- Radillo-Diaz, A., Y. Coronado, L.A. Perez and I.L. Garzon, 2009. Structural and electronic properties of PtPd and PtNi nanoalloys. *Eur. Phys. J.*, D52: 127-130.
- Richardson, J.T., 1989. *Principle Catalyst Development*. Springer, USA. ISBN-10: 0306431629 pp:308.
- Ross, P.N.F.Y., 2008. Department of Energy. Hydrogen Program, USA.
- Somorjai, G.A., 1994. *Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley Interscience, New York, ISBN: 0-471-03192-5.
- Song, S., Y. Wang and P.K. Shen, 2007. Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Source*, 170: 46-49.
- Stamenkovic, V.R., B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas and N.M. Markovic, 2007. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 315: 493-497.
- Takahashi, M., T. Ogawa, D. Hasegawa and B. Jeyadevan, 2005. Direct synthesis of pt based 110 structured nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 97: 10J306-10J307.
- Yan, X., H. Liu and K.Y. Liew, 2001. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. *J. Mater. Chem.*, 11: 3387-3391.
- Zhang, J., M.B. Vulmirovic, K.Sasaki F. Uribe and R.R. Adzic, 2005. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction: Effect of substrates and long-term stability. *J. Serb. Chem. Soc.*, 70: 513-525.





SURAT KETERANGAN

Nomor: 362/K01.13/Proc.ITB/S.KET/XII/2010

Dengan ini Dewan Redaksi ITB Journal menerangkan bahwa makalah berjudul:

The Influence of Pt Atomic Ratio in The Activity PtNi/C Nanocatalysts for The PEMFC

atas nama:

Nenen Rusnaeni
NPM: 840500203X

Mahasiswa Program S3 Universitas Indonesia, akan segera dimuat pada ITB Journal of Engineering Science, Vol. 43, No. 1, 2011, hal. 1-10, pada bulan Mei 2011.

Demikian Surat Keterangan ini dibuat, untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Bandung, 3 Desember 2010

Ketua Dewan Redaksi




Prof. Dr. Ir. Bambang Riyanto T.



The Influence of Pt Atomic Ratio in The Activity PtNi/C Nanocatalysts for The PEMFC

¹Nenen Rusnaeni, ¹Widodo Purwanto W., ¹Mohammad Nasikin,
Lilik Hendrajaya ²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Indonesia, Kampus UI Depok – 16424 Indonesia

²Institute of Technology Bandung

Author for Correspondence (mnasikin@che.ui.ac.id)

Abstract. Pt-Ni/C alloy nanocatalysts synthesized by polyol method with different atomic ratio are investigated to enhance activity of the oxygen reduction reaction (ORR) for fuel cell applications. Prepared catalysts are characterized by various techniques, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDX), and cyclic voltammetry (CV). XRD analysis shows that all prepared catalysts with different atomic ratio exhibit face centered cubic and have smaller lattice parameters than pure Pt catalyst. The mean particle size of the catalysts are between 4.3 to 6.3 nm. Cyclic voltammograms with scan rate 5 mV s^{-1} at 25°C obtain range the electrochemical active surface (EAS) between 40 to $164 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$, mass activity (MA) and specific activity (SA) of nanocatalysts PtNi/C in the potential range 900 mV versus RHE between 3.61 to $8.42 \text{ mA}/\text{mgPt}$, and 0.05 to 0.09.

Keywords: alloy nanocatalyst; PtNi; oxygen reduction reaction (ORR); fuel cell

1 Introduction

Fuel cells are becoming a subject of intense applied research for portable, stationary, and electric vehicle applications due to their highly efficient conversion, high power density and low pollution. Among the various types of fuel cell, the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is an attractive power source and the most suitable candidate for electric vehicle and residential application. PEMFC can be operated at a low temperature of $<100^\circ\text{C}$. Each hydrogen atom is split into a proton and an electron with the aid of a catalyst.

Part of the results were presented in the 11th Int. Conf. on QIR : Nano Material for Energy at University of Indonesia, Depok.

Received _____, Revised _____, Accepted for publication _____
(Makalah diterima redaksi tanggal _____, revisi diterima tanggal _____, diterbitkan tanggal _____)

The electrons must go around the membrane through a circuit, doing work along the way. Finally, the protons that pass through an electrolyte membrane and electrons recombine with oxygen to form water and heat.

Carbon supported platinum (Pt/C) is widely used as the commercial electrocatalyst in PEMFC. However, since platinum is expensive and the world's supply of Pt is limited there is a need to promote alternatives to reduce the use of Pt.

Therefore, how to improve the electrocatalytic activity is a very important issue [1,2,3]. The search for oxygen reduction reaction (ORR) catalysts that are more active, less expensive and with greater stability than Pt has resulted in the development of Pt-based transition metal alloys [4, 5]. Some platinum-based binary alloys have the best prospect to be used as a cathode catalyst such as PtCr, PtZr, PtTi, that exhibit a higher catalytic activity for ORR in acid electrolytes than pure platinum [3]. However to improve the performance of the Pt-based metal alloys, it is necessary to tailor the electrocatalyst layer to achieve the optimum membrane electrode assembly water balance under the selected PEMFC operating conditions. Such alloy catalysts could improve the activity against oxygen reduction by a direct four-electrons reaction without involving the intermediate hydrogen peroxide step. The mechanisms for the enhanced activity of platinum alloy catalysts against oxygen reduction have been studied extensively in recent years [4]. Mukerjee S. [5] has explained the improvement in the PtCo catalytic activity based on an increase in the d-orbital vacancy promoting a stronger metal-oxygen interaction, particle size, and the inhibition of formation of Pt-OH at potentials above 800 mV vs RHE [5]. A stronger Pt-O₂ bond can cause a weakening and lengthening of the O-O bond and an easier scission of the O-O bond, resulting in an increase in the reaction rate. On the other side, an increase in the d-band vacancy in Pt makes it difficult to free an electron for oxygen reduction. The enhanced electrocatalytic activity of the PtCr, PtCo, PtCu and PtNi can be explained by an electronic factor, i.e. the change of the d-band vacancy in Pt upon alloying and/or by geometric effects (Pt coordination number and based on the decrease in the Pt-Pt distance) [6]. In the present research, nickel (Ni) transition metal was used. This transition metal has received little attention in synthesizing the Pt alloying catalyst, although Ni has almost similar atomic radius to Co and Fe. Ni had been studied before in anode PEMFC, but the more critical issue is a study of Ni in improving ORR activity, which has not been fully analyzed.

In this research PtNi/XC-72R was prepared and characterized by various techniques. XRD characterization was carried out to determine the crystalline structure, the mean crystalline size and the lattice parameter of these prepared PtNi/C nanocatalysts. EDX result was used to investigate the bulk composition.

CV tests are also conducted to determine EAS, MA, and SA as the ORR activity.

2. Materials And Methods

2.1. Preparation

The carbon supported PtNi catalysts are prepared by the ethylene glycol method. H_2PtCl_6 and transition metal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor solution is mixed well and added to carbon ethylene glycol solution, under mechanically stirred conditions. 2.5M NaOH is added to adjust the pH of the solution to about 10. The temperature is then refluxed at 190°C for 2 hours. The system was cooled to room temperature, the obtained products were washed with distilled water, and was filtered under vacuum. Finally, the solid residu was dried to yield PtNi/C powder.

The used materials in the experimental work were: hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6) from Aldrich, nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from Merck, and activated carbon VulcanX72R from Cabot, sodium hydroxide (NaOH) from Merck and ethylene glycol (EG) aqueous solution from Merck. For reference, the Pt/C commercial electrocatalyst used was from E-TEK's product. PtNi/C alloy has metal loading of 30 wt% and atomic ratio variations were follows : Pt:Ni = 1:1 as PtNi11 sample; 3:1 as PtNi31 sample; 4:1 as PtNi41 sample.

2.2. Characterization

All prepared catalysts are characterized by powder XRD pattern on an X-ray diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation with a Ni filter and step scanning. The tube current is 30 mA and tube voltage is 40 kV. The diffraction angles 2Θ (2 theta) were selected from 35° to 80° . The Pt diffraction peaks are used to calculate the mean size of the Pt particles according to Scherrer's formula :

$$D = 0.9\lambda_{\text{K}\alpha 1} / B_{2\theta} \cos \theta$$

D is mean size of Pt particles, λ is the X-ray wavelength, B is the half-peak width for the peak in radians, θ is the maximum angle of the peak. The accuracy of this method is around 5 nm.

The metal composition of these PtNi/C catalysts is determined by EDX and The position of Pt atom is exposed by SEM mapping. The CV measurement uses an Ag/AgCl electrode as the reference electrode and a platinum wire for the counter electrode. It was performed using Potensiostat eDAQ instrumentation.

The nanocatalyst layer of the working electrode is prepared as follows : a mixture containing PtNi/C catalysts, ethanol and 5 wt% Nafion are ultrasonically blended in a glass vessel for half an hour to obtain a homogeneous ink. The ink is brushed onto the surface of carbon electrode and dried in an oven at 80°C for 10 minute to obtain a thin active catalytic layer. The electrolyte is 1 M HClO₄ solution (which is a weak anion adsorption acid and can be used to evaluate the mass activity well). CV is obtained after using high purity nitrogen to clean the electrolyte solution for 20 min. The scan rate is 50 mV/s and scan range is from -0.2 to 1.2V (Ag/AgCl). The ORR tests are started after the oxygen bubbling for 20 min. The ORR tests can be used to evaluate the catalytic activity i.e. mass activity (MA) and specific activity (SA).

3. Result And Discussion

The metal bulk composition of these PtNi/C catalysts determined by EDX are shown in Table 1. From this table, PtNi31 sample is found to have higher Pt loading than PtNi11 and PtNi41 sample. The Pt loading of all samples are lower than the setting value. The nanocatalysts are strongly related to the alloy composition on the surface. The properties will be different from those of the bulk.

Table 1. Metal composition, lattice parameters, and particle size of Pt-Ni/C

Sample	C: Metal wt%	Pt: Ni wt% (°A)	Lattice parameters	Particle size (nm)
PtNi11	71:29	23:77	3.64	5.7
PtNi31	80:20	37:63	3.66	6.3
PtNi41	49:51	29:71	3.81	4.3
Pt/C E-TEK Commercial	70:30	-	3.93	5.9

Figure 1 compares the X-ray diffraction patterns of the Pt/C and PtNi/C catalysts. The diffraction peaks of the PtNi/C alloy catalysts shift to higher angles as compared to that of Pt/C, indicating a lattice contraction arising from the substitution of the smaller Ni atoms for the larger Pt atoms. All the XRD peaks can be indexed as face-centered cubic (fcc) structure [7, 8]. The lattice parameters and the mean PtNi/C particle sizes were calculated with Scherrer's formula based on Pt(111) peak and listed in Table 1.

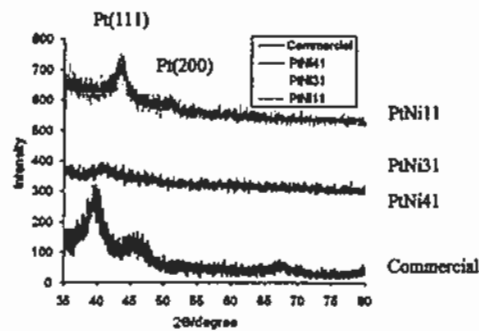


Figure 1 . XRD patterns of Pt/C and PtNi/C prepared by EG method

With the data given in Table 1, the lattice parameter and hence the average Pt-Pt distance is decreased as the ratio of atomic Pt increased. The PtNi system of PtNi11, PtNi31 and PtNi41 samples under this composition exhibit a single phase with the PtNi₃ type structures as evident in the phase diagram [9]. The PtNi₃ has a cubic structure in which the Pt atoms occupy corner positions and the Ni atoms occupy the face-centered positions [10,11,12]. Because the shoulder of around $2\theta = 70^\circ$ does not appear in the XRD results, it is determined that the PtNi has a disordered phase of face-centered cubic structure in which the Pt and Ni atoms are randomly distributed at the corner and face-centered positions. Figure 2 compares the voltammetric behavior of PtNi11, PtNi31, PtNi41 and Pt/C E-TEK commercial sample. From hydrogen desorption peak areas in the CV curve, and the Pt single crystalline activity surface area transition constant $Q_m = 0.21 \text{ mC/cm}^2\text{Pt}$, the electrochemical active surface (EAS) for these catalysts is calculated, of which the results are shown in Table 2 and 3.

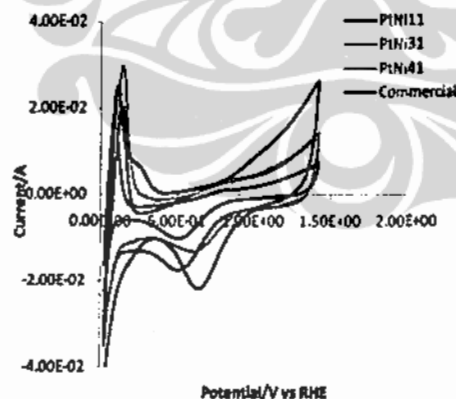


Figure 2 . Cyclic voltammograms for Pt/C commercial and PtNi/C in 1M HClO₄, saturated N₂, The potential scan is 50 mV/s

Table 2. H₂ Desorption and EAS for Pt/C and PtNi catalysts, scan speed 50 mV/s

Sample	H ₂ Desorption (Q _H) mC	Electrochemical Surface area (EAS)(cm ² /mg)
PtNi11	2.38	36.56
PtNi31	1.78	135.71
PtNi41	4.10	155.95
Pt/C E-TEK Commercial	7.40	160.54

Pt/C commercial has the largest electrochemical surface area (EAS), followed by PtNi11 and PtNi31. When the transition metal is added, the surface area becomes smaller. It can be seen that the platinum in the surface is replaced by nickel. The cyclic voltammograms results was evaluated by SEM mapping characterization.

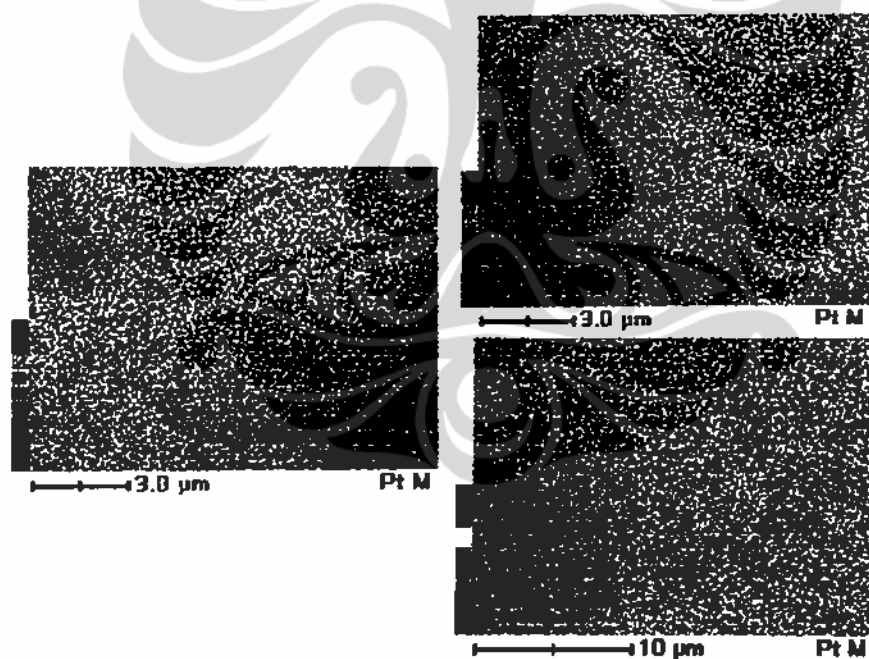


Figure 3. SEM Mapping of PtNi11, PtNi31, and Pt/C ETEK Commercial samples

Figure 3 shows SEM mapping image of the Pt particle distribution of PtNi31, PtNi11, and Pt/C commercial samples. The detected element qualitatively is platinum (Pt). The map is a result of the sweeping of the backscattered electrons (BE) signal with specific energy. The lighter color shows the Pt particle at surface position. Pt/C commercial has the most exposed Pt atoms than PtNi31 and PtNi11. It was found that the exposed Pt atoms on PtNi/C have the good distribution. The influence of the Pt ratio on the exposed Pt atoms affects the catalytic activity.

Table 3. Electrochemical Activity for Pt/C and PtNi catalysts, scan speed 5 mV/s

Sample	At 900 mV vs RHE)		
	$i_{0.9V}$ mA	Mass Activity (MA) (mA/mg _{Pt})	Specific Activity (SA) (mA/cm ²)
PtNi11	1.01	3.61	0.099
PtNi31	0.47	6.71	0.049
PtNi41	1.01	8.42	0.054
Pt/C E-TEK Commercial	1.05	4.77	0.030

The ORR tests can be used to evaluate the catalytic activity [13]; there are generally two ways to express the catalytic activity : first is mass activity (MA), and the second is specific activity (SA). MA is the current per unit amount of catalyst and MA has practical implications in fuel cells because the cost of the electrode is largely dependent on the amount of platinum used. SA is the current per unit surface area of catalyst and the specific activity provides a measure of the electrocatalytic activity of platinum atoms in the particle surface. The MA and SA can be obtained through the following equations :

$$MA \text{ (mA/mg)} = i_{0.9V} / W,$$

$$SA \text{ (mA/cm}^2\text{)} = i_{0.9V} / EAS,$$

Where : W is the mass of Pt calculated
EAS is the electrochemical surface area

The ORR test results of the catalysts are shown in Figure 4. The ORR current is negative, the absolute values of ORR for these catalysts are used. The ORR current of all sample is smaller than that of Pt/C commercial, even though the reaction potential for the PtNi11 and PtNi41 samples is lower by 0.03V than that of Pt/C. The reaction potential for PtNi31 sample is lower by 0.12V than that of Pt/C. The activity results are shown in Table 3. Since the main concern is with the effects of formation Pt-OH, the attention will be focused on the region where the potential exceeds 0.9V vs RHE [5]. In Figure 4 and Table 3, it is found that PtNi41 Sample has the highest MA of 8.42 mA/mg and the highest EAS of 164.16 cm^2/mg , but PtNi11 sample has the highest SA of 0.09 mA/cm^2 .

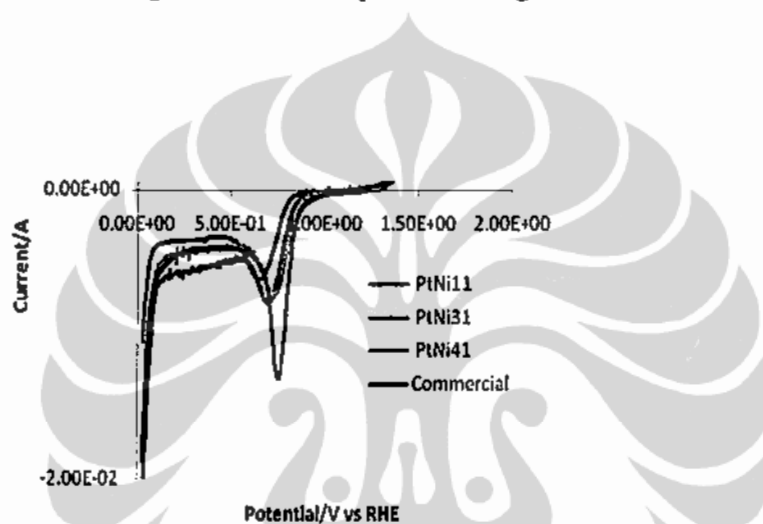


Figure 4. The polarization curves for ORR on Pt/C commercial and Pt-Ni in 1M HClO_4 , The potential scan is 5 mV/s

Moreover PtNi/C shows a higher ORR activity than that of Pt/C commercial. This may be attributed to the addition of Ni to Pt/C catalyst. The more electropositive Ni transition metal, to which the oxygen species is attached, provides an electrochemical force that favors the four electron oxygen reduction electrochemical pathways, and consequently improves the ORR activity of the catalyst [6]. This phenomenon is results of the adsorption property of oxygen on Pt surface by dual site mode. The addition of Ni to Pt/C catalyst not only reduces the Pt lattice parameter (the Pt-Pt nearest-neighbor distance plays an important role in determining the adsorption behavior), but also enhances the catalytic activity. Therefore the alloying effect is an important factor affecting the catalytic activity towards ORR.

4. Conclusion

In this study, the Ni transition metal was used to synthesize Pt alloy nanocatalysts. XRD and EDX characterizations are carried out to determine the structure of crystalline fcc and the Pt element composition that predicts a nanocatalysts surface of the single phase of PtNi₃ type structure. The mean crystalline size of these PtNi/C nanocatalysts ranges from 4.3 to 6.3 nm. The replacement platinum indicate a lattice contraction arising from the substitution of the smaller Ni atoms for the larger Pt atoms. Electrochemical experiments cyclic voltammetry (CV) is also conducted to obtain the range of the electrochemical active area of alloy Pt nanocatalysts between 40 to 164 cm²/mg. Cyclic voltammograms with scan rate 5 mV s⁻¹ at 25°C determines MA in the potential range 900 mV versus RHE with the result between 3.61 and 8.42 mA/mgPt, while SA is between 0.05 and 0.09. PtNi11, PtNi31, and PtNi41 Samples produced by polyol method have a more competitively mean size particle, EAS, MA, and with more SA values than that of Pt/C commercial.

Acknowledgements

The financial support of The State Ministry of Research and Technology is gratefully acknowledged. The authors would like to thank The Department of Chemistry of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences of The University of Indonesia for the utilization of cyclic voltametric apparatus, and The Department of Metallurgy of The Faculty of Engineering of The University of Indonesia for EDX characterization. The Support to attend a doctoral program and Assistance rendered by Research Center For Physics, Indonesian Institute of Sciences also highly appreciated.

References

- [1] Tsou Y.M, Zawodzinski T, Mukerjee S, Roelofs M, Litt M, Kalkhoran N, et. al., Progress Report FY Departement of Energy, Hydrogen Programme, USA, 2006.
- [2] Huerta-Gonzales R.G, Carvayar-Chavez J.A, Feria-Solorza O, Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Carbon Supported Ru-Based Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cell, J. Power Source, 2006, 153, 11-17
- [3] Ralph T.R, Hogarth M.P, Platinum Met. Rev., 2002, 46 (3), 117 – 135
- [4] Tada T, The Current State of the Development of Electrocatalysts for Use in Fuel Cell, 1st International Fuel Cell Expo, 2005.

- [5] Mukerjee S, Reducing Overpotensial Losses for Oxygen Reduction Reaction with Pt Based Alloys : a RRDE and in situ synchrotron XAS Investigation, Unpublish.
- [6] Ross P.N, Progress Report, Departement of Energy, Hydrogen Program USA, 2006
- [7] Patel K, Kapoor S, Dave D. P, Mukherjee T, Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag, Pd/Ag Nanoparticles By Microwave Polyol Method, *J. Chem.Sci.*, 2006, 117, 4, 311-316
- [8] Oh H.S, Oh J.G, Hong Y.G, Kim N, Investigation Of Carbon-Supported Pt Nanocatalyst Preparation By The Polyol Process For Fuel Cell Application, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, Issue 25, 7278-7285
- [9] Hultgren R, Raymond L.O, Philip D.A, Kenneth K.K, Selected Value of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons, 1960.
- [10] Radillo-Diaz A, Coronado Y, Perez L.A, Garzon I.L, Structural and electronic properties of PtPd and PtNi nanoalloys, *Eur. Phys. J.*, 2009, D 52, 127-130.
- [11] Schmid M, Stadler H, Varga P, Direct Observation of Surface Chemical Order by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 70, No. 10.
- [12] Gauthier Y, Dolle P, Baudoing-Savois R, Platzgummer E, Schmid M, Varga P, Chemical Ordering and Reconstruction of Pt₂₅Co₇₅(100): an LEED/STM Study, *Surface Science*, 1998, 396, 137-155.
- [13] Pazio A, De Francesco M, Cemmi A, Cardellini F, Giorgi L, Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltametry, *J. of Power Source*, 2002, 105, 13-19.



Development of Pt-Ni/C Alloy Nanocatalysts For The Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Rusnaeni N.¹⁾, Hendrajaya L.²⁾, Purwanto W.W.³⁾ and Nasikin M.³⁾

1) Indonesia Institute of Sciences

2) Institute of Technology Bandung

3) University of Indonesia

ABSTRACT

Pt-Ni/C alloy nanocatalysts synthesized by polyol method with different atomic ratio, are investigated to enhance activity of the oxygen reduction reaction (ORR) for fuel cell applications. Prepared catalysts are characterized by various techniques, such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), and Cyclic Voltammetry (CV). XRD analysis shows that all prepared catalysts with different atomic ratio exhibit face centered cubic and have smaller lattice parameters than pure Pt catalyst. The mean particle size of the catalysts are between 4.3 to 6.3 nm. Cyclic voltammograms with scan rate 5 mV s^{-1} at 25°C obtain range the Electrochemical Active Surface (EAS) between 40 to $164 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$, Mass Activity (MA) and Specific Activity (SA) of nanocatalysts PtNi/C in the potential range 900 mV versus RHE between 3.61 to $8.42 \text{ mA}/\text{mgPt}$, and 0.05 to 0.09.

Keywords : alloy nanocatalyst; oxygen reduction reaction (ORR); fuel cell

1. INTRODUCTION

Fuel cells are becoming a subject of intense applied research for portable, stationary and electric vehicle applications due to their high conversion efficiencies, high power density and low pollution. Among the various types of fuel cell, the proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are attractive power sources and the most suitable candidates for electric vehicles and residential applications as they can be

operated at a low temperature of $<100^{\circ}\text{C}$. Platinum supported on a carbon is widely used as the electrocatalyst in PEMFC. However, platinum is expensive and the world's supply of Pt is limited and to promote alternatives for reducing the use of Pt.

Therefore, how to improve the electrocatalytic activity is a very important issue [1,2,3]. The search for oxygen reduction reaction (ORR) catalysts that are more active, less expensive and with greater stability than Pt has resulted in the development of Pt based transition metal alloys [4, 5]. Some platinum-based binary alloys have the best prospect for use as a cathode catalyst such as PtCr, PtZr, PtTi exhibit a higher catalytic activity for ORR in acid electrolytes than pure platinum [3]. Although for improved performance from the Pt-based metal alloys, it is necessary to tailor the electrocatalyst layer to achieve the optimum Membrane Electrode Assembly water balance under the selected PEMFC operating conditions. Such alloy catalysts could improve the activity toward oxygen reduction by a direct four-electrons reaction without involving the intermediate hydrogen peroxide step. The mechanisms for the enhanced activity of platinum alloy catalysts toward oxygen reduction have been studied extensively in recent years [4]. Mukerjee S. have explained the improvement in the PtCo catalytic activity based on an increase in the d-orbital vacancy promoting a stronger metal-oxygen interaction, particle size, and the inhibition of formation of Pt-OH at potentials above 800 mV vs RHE [5]. The stronger Pt-O₂ bond can cause a weakening and lengthening of the O-O bond and an easier scission of the O-O bond resulting in an increase in the reaction rate. But the other side, an increase the d-band vacancy in Pt makes it difficult to lose an electron for oxygen reduction. The enhanced electrocatalytic activity of the PtCr, PtCo, PtCu and PtNi can be explained by an electronic factor, i.e. the change of the d-band

vacancy in Pt upon alloying and/or by geometric effects (Pt coordination number and based on the decrease in the Pt-Pt distance) [6]. In the present research, we use transition metal nickel, which has received little attention, to synthesize the Pt alloying catalyst because nickel has similar atomic radius to Co, Fe. Ni had been studied in anode PEMFC but the critical issues of improving the ORR activity, which is not analyzed completely.

In this research we prepare PtNi/XC-72R and characterize by various techniques. XRD characterization is carried out to determine The crystalline structure, the mean crystalline size and the lattice parameter of these PtNi/C nanocatalysts. EDX result is used to investigated the bulk composition. CV tests are also conducted to determine EAS, MA, and SA as the ORR activity.

2. EXPERIMENT

2.1. Preparation

The carbon supported Pt-Ni catalysts are prepared by the Ethylene Glycol Method. H_2PtCl_6 and transition metal precursor solution is mixed well and added to carbon ethylene glycol solution (PtNi metal loading : 30 wt%, Pt:Ni = 1:1; 3:1 ; 4:1 in atomic ratio) under mechanically stirred conditions. 2.5M NaOH is added to adjust the pH of the solution to about 10. The temperatur is then increased to 190°C for 2 hours.

2.2. Characterization

All catalysts are characterized by recording their powder XRD pattern on an X-ray diffractometer using $CuK\alpha$ radiation with a Ni filter and step scanning. The tube current is 30 mA and tube voltage is 40 kV. The Pt diffraction peaks are used to calculate the mean size of the Pt particles according to Scherrer's formula :

$$D = 0.9\lambda_{K\alpha 1} / B_{2\theta} \cos \theta$$

D is mean size of Pt particles, λ is the X-ray wavelength, B is the half-peak width for the peak in radians, θ is the maximum angle of the peak. The metal composition of these PtNi/C catalysts determined by EDX. CV measurements use an Ag/AgCl electrode as the reference electrode and a platinum wire for the counter electrode. The nanocatalysts layer of the working electrode is prepared as follows : a mixture containing PtNi/C catalysts, ethanol and 5 wt% Nafion are ultrasonically blended in a glass vessel for half an hour to obtain a homogeneous ink. The ink is deeped on the surface of Carbon electrode and dried in an oven at 80°C for 10 min to obtain a thin active catalytic layer. The electrolyte is 1 M HClO₄ solution (which is a weak anion adsorption acid and can be used to evaluate the mass activity well). CV is obtained after using high purity nitrogen to clean the electrolyte solution for 20 min. The scan rate is 50 mV/s and scan range is from -0.2 to 1.2V (Ag/AgCl). ORR tests are obtained after oxygen bubbling for 20 min. The scan range is from 1.2V to -0.2V (Ag/AgCl)

3. RESULT AND DISCUSSION

The metal bulk composition of these PtNi/C catalysts determined by EDX are shown in Table 1. From this table, the sample 2 can be found to have higher Pt loading than sample 1 and 3. The Pt loading of all samples are lower than the setting value. The nanocatalysis is strongly related to the alloy composition at a surface. The properties will be different from those of the bulk.

Table 1. Metal composition of Pt-Ni/C

Sample	Pt:Ni atomic ratio	Lattice parameters (°Å)	Particle size (nm)
Sample 1 Pt : Ni = 1 : 1	23 : 77	3.64	5.7
Sample 2 Pt : Ni = 3 : 1	37 : 63	3.66	6.3
Sample 3 Pt : Ni = 4 : 1	29 : 71	3.81	4.3
Pt/C E-TEK (Commercial)	-	3.93	5.9

Figure 1 compare the X-ray diffraction patterns of the Pt/C and PtNi/C catalysts. The diffraction peaks of the PtNi/C alloy catalysts shift to higher angles as compared to that of Pt/C, indicating a lattice contraction arising from the substitution of the smaller Ni atoms for the larger Pt atoms. All the XRD peaks can be indexed as face centered cubic (FCC) structure [7, 8]. The lattice parameters and the mean PtNi/C particle sizes were calculated from Scherrer's formula based on Pt(111) peak and listed in Table 1.

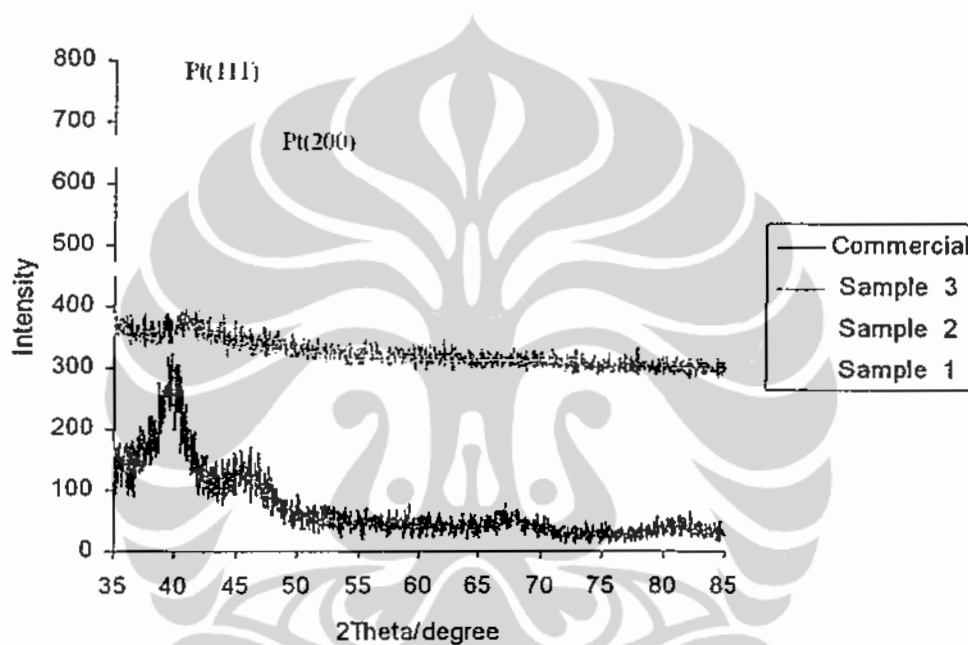


Figure 1 : XRD patterns of Pt/C and Pt-Ni/C prepared by EG method

With the data given in Table 1, the lattice parameter and hence the average Pt-Pt distance is decrease as the ratio atomic Pt is increased. The PtNi system of the sample 1, 2 and 3 under this composition exhibit a single phase with the PtNi₃ type structures as evident from the phase diagram [9]. The PtNi₃ has a cubic structure in which the Pt atoms occupy corner positions and the Ni atoms occupy the face centered positions [10,11,12]. Because the shoulder around $2\theta = 70^\circ$ do not appear in the XRD results, we speculate that the PtNi has a disordered phase of face centered cubic structure in which the Pt and Ni atoms

are randomly distributed at the corner and face centered positions. Figure 2 compare the voltammetric behavior of the sample 1, 2, 3, and Pt/C E-TEK commercial. From hydrogen desorption peak areas in the CV curve and the Pt single crystalline activity surface area transition constant $Q_m = 0.21 \text{ mC/cm}^2\text{Pt}$, so the electrochemical surface area (EAS) for these catalysts can be calculated, the results are shown in Table 2.

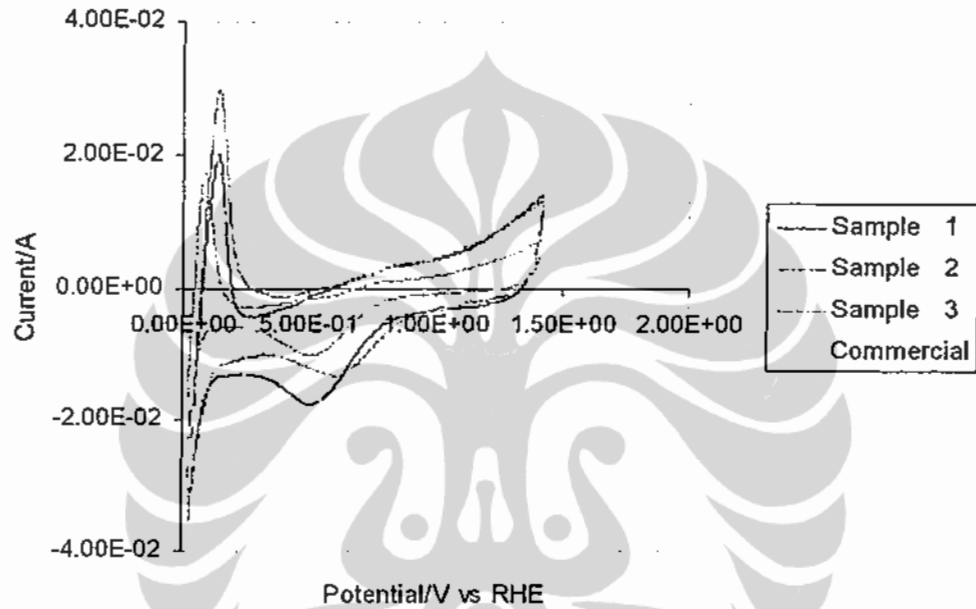


Figure 2 : Cyclic voltammograms for Pt/C commercial and Pt-Ni in 1M HClO₄, saturated N₂, The potential scan is 50 mV/s

Table 2. Electrochemical characterization for Pt/C and PtNi catalysts, scan speed 5 mV/s

Catalysts	H ₂ desorption (Q _H) mC	Electrochemical Surface area (EAS)(cm ² /mg)	I _c pd 0,9V mA	At 900 mV vs RHE)	
				Mass Activity (MA) (mA/mg Pt)	Specific Activity (SA) (mA/cm ²)
Sample 1	2.38	36.56	1.01	3.61	0.099
Sample 2	1.78	135.71	0.47	6.71	0.049
Sample 3	4.1	155.95	1.01	8.42	0.054
Pt/C E-TEK (Commercial)	7.4	160.54	1.05	4.77	0.030

Pt/C commercial has the largest electrochemical surface area (EAS), but when the transition metal is added, the surface area becomes smaller. It can be seen that the Platinum in the surface replaced by nickel.

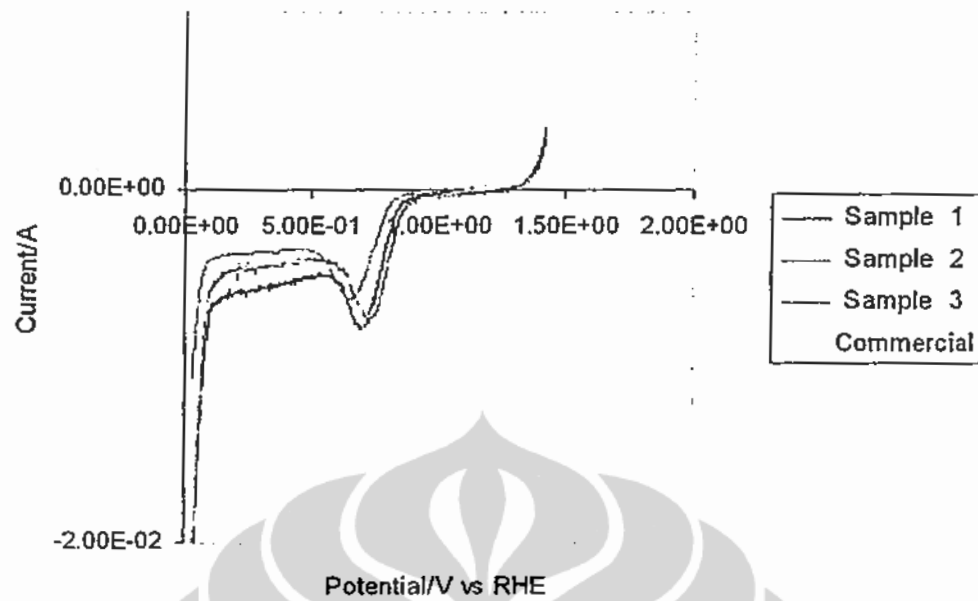


Figure 3 : The polarization curves for ORR on Pt/C commercial and Pt-Ni in 1M HClO₄, The potential scan is 5 mV/s

The ORR tests can be used to evaluate the catalytic activity [13], generally two ways to express the catalytic activity : One is mass activity (MA), and the other is specific activity (SA). MA is the current per unit amount of catalyst and MA has practical implications in fuel cells because the cost of the electrode is largely dependent on the amount of platinum used. SA is the current per unit surface area of catalyst and the specific activity provides a measure of the electrocatalytic activity of platinum atoms in the particle surface. The MA and SA can be obtained through equation below :

$$MA \text{ (mA/mg)} = i_{0.9V} / W, \quad W \text{ is the mass of Pt calculated}$$

$$SA \text{ (mA/cm}^2\text{)} = i_{0.9V} / EAS, \quad EAS \text{ is the electrochemical surface area}$$

The ORR test results of the catalysts are shown in Figure 3. The ORR current is negative, the absolute values of ORR for these catalysts are used. The ORR current of all sample is smaller than Pt/C commercial, even though the reaction potential for the sample 1 and 3

is lower by 0.03V than Pt/C. The reaction potential for the sample 2 is lower by 0.12V than Pt/C. The activity results are shown in Table 2. Since we are concerned with the formation Pt-OH effects, the attention will be focused on the region where the potential exceeds 0.9V vs RHE [5]. From Figure 3 and Table 2, it is found that Sample 3 has the highest MA of 8.42 mA/mg and the highest EAS of 164.16 cm²/mg, but Sample 1 has the highest SA of 0.09 mA/cm². Moreover PtNi/C show a higher ORR activity than Pt/C E-TEK commercial, this may be attributed to the addition of Ni to Pt/C catalyst. The more electropositive transition metal Ni, to which the oxygen species is attached, provides an electrochemical force that favor the four electron oxygen reduction electrochemical pathway, and consequently improves the ORR activity of the catalyst [6]. This phenomenon results from the adsorption property of oxygen on Pt surface by dual site mode. The addition of Ni to Pt/C catalyst not only reduces the Pt lattice parameter (the Pt-Pt nearest-neighbor distance plays an important role in determining the adsorption behavior), but also enhances the catalytic activity. Therefore the alloying effect is an important factor affecting the catalytic activity toward ORR.

4. CONCLUSIONS

In this study, we use the transition metal nickel to synthesize Pt alloy nanocatalysts. XRD and EDX characterization is carried out to determine the structure crystalline FCC and the single phase of PtNi₃ type structure compared to exhibit a nanocatalysts surface. The mean crystalline size of these PtNi/C nanocatalysts is range between 4.3 to 6.3 nm. The replacement platinum indicate a lattice contraction arising from the substitution of the smaller Ni atoms for the larger Pt atoms. Electrochemical experiments including cyclic voltammetry (CV) are also conducted to obtain range the electrochemical active area of

the alloy Pt nanocatalysts between 40 to 164 cm²/mg and. Cyclic voltammograms with scan rate 5 mV s⁻¹ at 25°C determine MA in the potential range 900 mV versus RHE have the result between 3.61 to 8.42 mA/mgPt, while SA are between 0.05 to 0.09. Samples 1; 2 and 3 produced by polyol method, has a competitively mean size particle, EAS, MA and SA value than that of Pt/C commercial.

REFERENCES

- [1] Tsou Y.M., T. Zawodzinski, S. Mukerjee, M. Roelofs, M. Litt, N. Kalkhoran, O. Plevaya, Progress Report FY Departement of Energy, Hydrogen Programme , USA (2006).
- [2] Huerta-Gonzales R.G., Carvayar-Chavez J.A., Feria-Solorza O., Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Carbon Supported Ru-Based Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Power Source* 153, 11-17 (2006)
- [3] Ralph T.R., M.P. Hogarth, *Platinum Met. Rev.* 46 (3), (2002) 117 – 135
- [4] Tada T., The Current State of the Development of Electrocatalysts for Use in Fuel Cell, 1st International Fuel Cell Expo (2005).
- [5] Mukerjee S., Reducing Overpotential Losses for Oxygen Reduction Reaction with Pt Based Alloys : a RRDE and in situ synchrotron XAS Investigation, Unpublish.
- [6] Ross P.N., Progress Report FY 2006 Departement of Energy, Hydrogen Program USA
- [7] Patel K., S. Kapoor, D. P. Dave, T. Mukherjee, Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag, Pd/Ag Nanoparticles By Microwave Polyol Method, *J. Chem.Sci.*, 117, 4, 311-316 (2006)
- [8] Oh H.S., J.G. Oh, Y.G. Hong, N. Kim, Investigation Of Carbon-Supported Pt Nanocatalyst Preparation By The Polyol Process For Fuel Cell Application, *Electrochimica Acta*, 52, Issue 25, (2007) 7278-7285
- [9] Hultgren R., Raymond L.O., Philip D.A., Kenneth K.K., Selected Value of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons (1960)

- [10] Radillo-Diaz A., Coronado Y., Perez L.A., Garzon I.L., Structural and electronic properties of PtPd and PtNi nanoalloys, *Eur. Phys. J. D* 52, 127-130 (2009)
- [11] Schmid M., Stadler H., Varga P., Direct Observation of Surface Chemical Order by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, No. 10. (1993).
- [12] Gauthier Y, Dolle P, Baudoing-Savois R., Hebenstreit W., Platzgummer E., Schmid M., Varga P., Chemical Ordering and Reconstruction of Pt₂₅Co₇₅(100): an LEED/STM Study, *Surface Science* 396, 137-155 (1998).
- [13] Pazio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltametry, *J. of Power Source* 105, 13-19 (2002)

