Nghiên cứu điều chế và tính chất điện hóa của lớp phủ platin và compozit của nó trên nền chất dẫn điện

Nguyễn Lan Phương

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học
Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý; Mã số: 62 44 31
Người hướng dẫn: PGS.TS Nguyễn Thị Cẩm Hà
Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Giới thiệu tổng quan về Platin, khảo sát một số tính chất của vật liệu nền graphit: các bon, graphit-than chì, cấu trúc graphit. Nghiên cứu chế tạo điện cực Graphit xốp và tính chất điện hóa của nó. Chế tạo các điện cực Graphit xốp phủ Platin; Thiếc; Niken; Platin-Thiếc, Platin-Niken; Platin-Thiếc-Niken. Khảo sát tính chất điện hóa của điện cực chế tạo được.

Keywords. Hóa lý thuyết; Hóa lý; Tính chất điện hóa; Chất dẫn điện

Content

MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu chế tạo điện cực có hoạt tính xúc tác điện hóa đang thu hút được sự quan tâm của nhiều tác giả khoa học trên thế giới bởi những ứng dụng rất hiệu quả của chúng trong một số lĩnh vực công nghệ: xúc tác, chuyển hóa các hợp chất hữu cơ, chế tạo điện cực cho các nguồn điện, xử lí môi trường [8-13].

Platin vẫn được biết đến là kim loại có khả năng xúc tác tốt cho nhiều phản ứng hóa học, đặc biệt là phản ứng oxi hóa khử trong xử lí môi trường. Trong những năm trở lại đây thì có hướng nghiên cứu là phủ Platin lên bề mặt điện cực graphit đang được quan tâm. Tuy nhiên do Platin có giá thành cao cho nên người ta tìm cách thay thế Platin bằng các kim loại khác hoặc bằng hỗn hợp Platin và compozit của nó đã và đang được nghiên cứu rộng rãi [10]. Trong thời gian gần đây, việc nghiên cứu chế tạo màng mỏng Platin, Thiếc, Niken và compozit của nó trên nền dẫn điện Titan được sử dụng làm điện cực xúc tác cho quá trình oxi hóa metanol, etanol đã được nhiều tác giả quan tâm [16-25]. Đây là vật liệu có nhiều tính chất ưu việt hơn hẳn các vật liệu khác nhờ kích thước tinh thể nhỏ-cỡ nanomet, diện tích bề mặt vì thế lớn nên dẫn đến một số tính chất khác của vật liệu thay đổi, rất phù hợp với vật liệu xúc tác.

Nhằm đóng góp vào lĩnh vực này, chúng tôi tập trung nghiên cứu chế tạo màng phủ Platin; Thiếc; Niken; Platin-Thiếc, Platin-Niken; Platin-Thiếc-Niken bằng phương pháp sol-gel trên nền Graphit xốp với đề tài: ***Nghiên cứu điều chế và tính chất điện hóa của lớp phủ platin và compozit của nó trên nền chất dẫn điện.***

Luận văn bao gồm các nội dung chính sau:

1. Khảo sát một số tính chất của vật liệu nền graphit
2. Chế tạo điện cực Graphit xốp và tính chất điện hóa của nó.
3. Chế tạo các điện cực Graphit xốp phủ Platin; Thiếc; Niken; Platin-Thiếc, Platin-Niken; Platin-Thiếc-Niken
4. Khảo sát tính chất điện hóa của điện cực chế tạo được.

THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Hóa chất, thiết bị

1.1. Hóa chất

Tinh thể $SnCl_2.2H_2O$, $NiSO_4.6H_2O$; H_2PtCl_6; Ethylene glycol (EG); Citric Acid (CA); Iso propanol; Axit sunfuric đặc; C_2H_5OH; Axit Oxalic.$2H_2O$; Nền graphit xốp; Nước cất và các loại hóa chất khác; Điện cực Platin phẳng: diện tích 1 cm^2

1.2. Dụng cụ, thiết bị

Cân kỹ thuật; Cân kỹ thuật bốn số; Tủ sấy; Lò nung; Bình định mức và một số dụng cụ thí nghiệm khác.

2. Nội dung thực nghiệm

2.1. Chế tạo điện cực graphit xốp

Tấm graphit sau khi đã được gia công đến hình dáng và kích thước yêu cầu của điện cực (có diện tích làm việc 1cm^2) được mài nhẵn và bóng bằng giấy ráp mịn loại C1000 và C2000 (Nhật bản). Sau đó, điện cực Graphit tiếp tục được xử lý trong dung dịch H_2SO_4 98% để tạo xốp bề mặt điện cực [7].

2.2. Chế tạo các dung dịch chất mang (Polymeric Precursor)

Các dung dịch chất mang được tính toán theo tỷ lệ số mol như tài liệu tham khảo [3-9], cụ thể:

Dung dịch 1: sol-gel-Pt với tỉ lệ $n_{Pt}:n_{CA}:n_{EG}$=1:12:96.

Axit Citric (CA) = 1,535g

Etylen Glycol (EG) = 3,4 ml

H_2PtCl_6 1g/25ml = 1 ml

Dung dịch 2: sol-gel-Ni với tỉ lệ $n_{Ni}:n_{CA}:n_{EG}$=1:12:96.

Axit Citric (CA) = 1,535 g

Etylen Glycol (EG) = 3,4 ml

$NiCl_2.6H_2O$ = 0,145 g

Dung dịch 3: sol-gel-Sn với tỉ lệ $n_{Sn}:n_{CA}:n_{EG}=1:12:96$.

Axit Citric (CA) = 1,535g

Etylen Glycol (EG) = 3,4 ml

$SnCl_2.2H_2O$ = 0,14 g

Dung dịch 4: sol-gel-Pt-Ni với tỉ lệ $n_{Pt}:n_{Ni}=1:1$

Dung dịch 1 cho thêm vào 0,145 g $NiCl_2.6H_2O$

Dung dịch 5: sol-gel-Pt-Sn với tỉ lệ $n_{Pt}:n_{Sn}=1:1$

Dung dịch 1 cho thêm vào 0,14 g $SnCl_2.2H_2O$

Dung dịch 6: sol-gel-Pt-Ni-Sn với tỉ lệ $n_{Pt}:n_{Ni}:n_{Sn}=50:10:40$

Dung dịch 1 cho thêm vào 0,11 g $SnCl_2.2H_2O$ và 0,029g $NiCl_2.6H_2O$

Cách pha dung dịch: Hỗn hợp EG và CA được đun nóng ở nhiệt độ khoảng 70^oC cho đến khi CA tan hết. Sau khi có dung dịch EG:CA (dung dịch keo). Để có dung dịch 1 ta cho vào dung dịch keo 1 ml H_2PtCl_6 1g/25ml; Để có dung dịch 2 ta cho vào dung dịch keo 0,145g $NiCl_2.6H_2O$; Để có dung dịch 3 ta cho vào dung dịch keo 0,14g $SnCl_2.2H_2O$. Để có dung dịch 4 ta lấy toàn bộ dung dịch 1 thêm vào 0,145 g $NiCl_2.6H_2O$; Để có dung dịch 5 ta lấy toàn bộ dung dịch 1 thêm vào 0,14 g $SnCl_2.2H_2O$; Để có dung dịch 6 ta lấy toàn bộ dung dịch 1 thêm vào 0,11 g $SnCl_2.2H_2O$ và 0,029g $NiCl_2.6H_2O$. Hỗn hợp dung dịch thu được tiếp tục đem siêu âm trong 10 phút với mục đích thu được dung dịch đồng nhất

Như vậy, bằng cách làm trên đã thu được các dung dịch sau:

Dung dịch 1: sol-gel-Pt; Dung dịch 2: sol-gel-Ni; Dung dịch 3: sol-gel-Sn; Dung dịch 4: sol-gel-Pt-Ni ; Dung dịch 5: sol-gel-Pt-Sn; Dung dịch 6: sol-gel-Pt-Ni-Sn

2.3. Chế tạo điện cực

Điện cực graphit (sau khi xử lý trong axit) được tiến hành nhúng lần lượt trong dung dịch sol-gel có thành phần chứa Pt, Ni, Sn, Pt-Ni và Pt-Sn trong thời gian 30 giây, sau đó tiến hành sấy điện cực ở nhiệt độ 100^oC, thời gian sấy 120 phút, điện cực sau khi sấy được nhúng lại lần 2 và sấy lại điều kiện như trên. Sau quá trình sấy điện cực được tiến hành nung trong lò điện trở ở môi trường khí Ar (lưu lượng khí 10 ml/phút), thời gian nung 90 phút. Hạ nhiệt độ lò tới nhiệt độ phòng, lấy điện cực và bảo quản điện cực trong túi PE.

3. Phương pháp nghiên cứu

3.1. Phương pháp đo tỷ trọng và độ xốp

Mẫu đo tỷ trọng và độ xốp được xác định theo phương pháp cân thủy tĩnh. Nguyên lý của phương pháp và các công thức tính toán được giới thiệu trong tài liệu [7, 8].

Chuẩn bị mẫu đo: Mẫu đo tỷ trọng và độ xốp được gia công cơ học tạo hình chữ nhật, bốn mặt phẳng, kích thước 10x5x4 mm

Thiết bị khảo sát: bộ gá mẫu đo tỷ trọng và độ xốp (tự tạo), cân điện tử có độ chính xác 10^{-4}g.

3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét-Kỹ thuật phân tích EDX (SEM-EDX)

Hình ảnh cấu trúc bề mặt và thành phần hóa học bề mặt mẫu nghiên cứu được khảo sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (Scaning electron microscopy - SEM) và kỹ thuật phân tích EDX (Energy dispersive X-ray).

Chuẩn bị mẫu đo: mẫu chụp ảnh SEM-EDX là mẫu hình chữ nhật, bốn mặt phẳng, kích thước 10x5x5 mm.

Thiết bị khảo sát JEOL 6610LA (Nhật Bản)

3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray)

Cấu trúc mạng tinh thể của lớp phủ, thành phần pha của lớp phủ được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Chuẩn bị mẫu đo: mẫu chụp ảnh SEM-EDX là mẫu hình chữ nhật, bốn mặt phẳng, kích thước 10x5x5 mm.

Thiết bị sử dụng phân tích nhiễu xạ tia X là thiết vị SIMENS D5005,nguồn phát xạ Cu Kα, kính lọc tinh thể đơn sắc, đệm chuẩn bằng Al_2O_3, tốc độ quay 3,03^o/0,5 sec.

3.4. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai

Nhiệt độ phân hủy của các muối được khảo sát bằng thiết bị phân tích nhiệt vi sai.

Chuẩn bị mẫu: mẫu phân tích nhiệt vi sai là mẫu muối dạng tinh thể.

Thiết bị sử dụng: thiết bị phân tích nhiệt vi sai STA 409PC của hãng Netzch, Cộng hòa liên bang Đức.

3.5. Phương pháp đường cong phân cực [3-6]

Tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát bằng thiết bi đo điện hóa đa năng Autolab 3.0.

Chuẩn bị mẫu: mẫu đo đường cong phân cực là mẫu đã chế tạo ở các điều kiện khác nhau và có diện tích bề mặt đo là 1cm^2. Mẫu được nối trực tiếp với thiết bị đo.

Hệ đo gồm 3 điện cực:

- Điện cực đối là platin

- Điện cực làm việc là điện cực được biến tính, chế tạo theo các điều kiện khác nhau ở trên.

- Điện cực so sánh là điện cực Bạc clorua

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát một số tính chất của vật liệu chế tạo điện cực

1.1. Tính chất của vật liệu graphit

1.1.1. Kết quả đo tỷ trọng và độ xốp

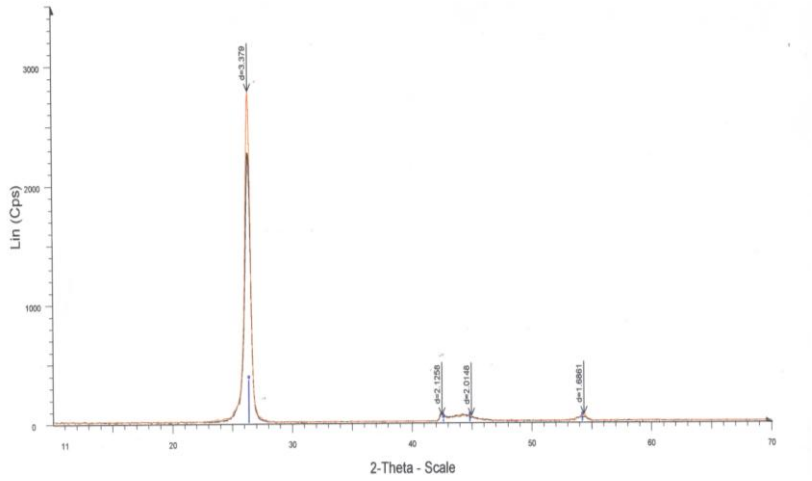
Mẫu graphit sau khi được gia công cơ học thành 3 phần, mài sơ bộ bằng giấy ráp C600 và C1000 rồi tiến hành xác định tỷ trọng của từng phần. Kết quả cho thấy tỷ trọng của mẫu graphit là 1,91 g/cm^3. Kết quả cho thấy vật liệu đo ở các vị trí khác nhau có tỉ trọng giống nhau điều đó chứng tỏ vật liệu chế tạo graphit có độ đồng đều rất cao, do đó sẽ làm tăng khả năng dẫn điện của điện cực. Vật liệu này có tỷ trọng tương đương với tỷ trọng của graphit mật độ cao.

1.1.2. Kết quả khảo sát thành phần pha của mẫu vật liệu graphit

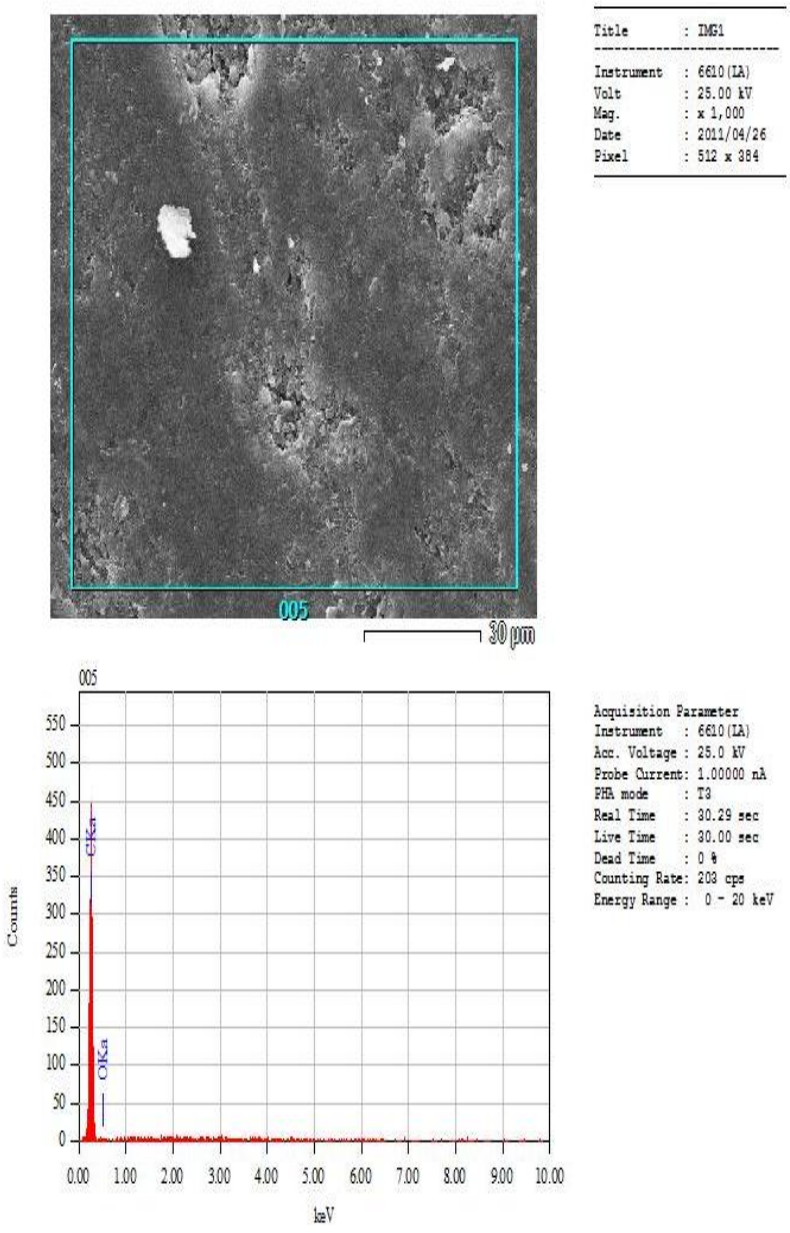
Hình 3.1. là kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu graphit. Kết quả cho thấy nền vật liệu là graphit với píc đặc trưng cho vật liệu này là d = 3,739 với cường độ rất mạnh, còn các pic có d = 2,1258; 2,0148; 1,686 có cường độ yếu hơn.

Để khảo sát thêm thành phần hóa học trên bề mặt của vật liệu nền graphit làm điện cực chúng tôi tiến hành phân tích chụp ảnh SEM-EDX. Kết quả phân tích SEM-EDX được trình bày trên hình 3.2.

Kết quả phân tích cho thấy trên giản đồ EDX chỉ xuất hiện pic duy nhất đặc trưng cho cacbon. Điều này chứng tỏ thành phần hóa học trên bề mặt của mẫu làm điện cực chỉ chứa cacbon, kết quả này cũng phù hợp với kết quả phân tích nhiễu xạ tia X.



Hình 3.1. Giản đồ phân tích nhiễu xạ tia X xác định thành phần pha của mẫu graphit

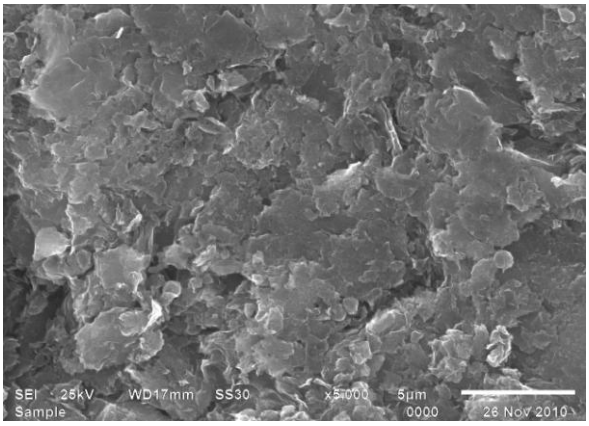


Hình 3.2. Giản đồ phân tích SEM-EDX của mẫu graphit

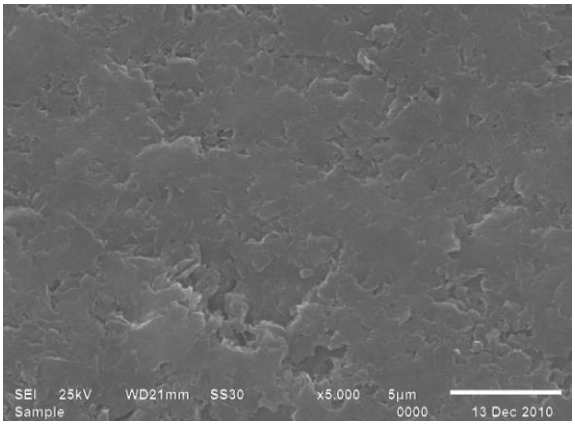
1.1.3. Kết quả phân tích SEM

Mẫu vật liệu được tiến hành xử lý sơ bộ bề mặt bằng giấy ráp loại C600 rồi chụp ảnh SEM độ phóng đại 5000 lần. Kết quả ảnh SEM được trình bày trên hình 3.3.

Kết quả hình 3.3 cho thấy vật liệu có cấu trúc của graphit, đặc trưng là các lớp xếp chồng lên nhau. Ngoài ra, trên hình ảnh không xuất hiện những pha lạ đáng kể. Mẫu graphit sau khi được xử lý sơ bộ bằng giấy ráp C600 được tiến hành xử lý tiếp bằng giấy ráp C1000, C2000, rồi tiến hành chụp ảnh SEM. Kết quả hình ảnh SEM được trình bày trong hình 3.4.



Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu vật liệu nền sau khi xử lý bằng giấy ráp C600



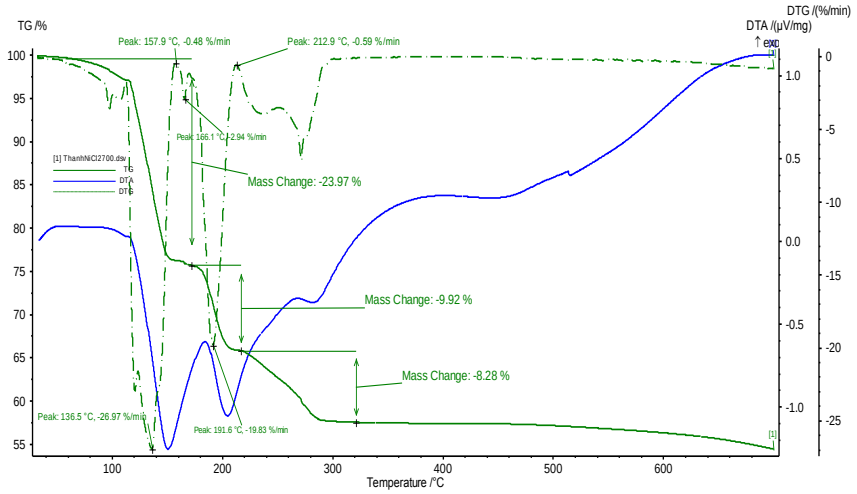
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu vật liệu nền sau khi xử lý bằng giấy ráp C2000

Kết quả hình ảnh 3.4 cho thấy các lớp vật liệu được sắp xếp chặt xít, có lỗ xốp rất nhỏ điều này minh chứng thêm cho khẳng định đây là graphit mật độ cao.

Có thể nói kết quả ảnh SEM này đã chứng minh cho kết quả đo tỷ trọng và độ xốp của vật liệu, phù hợp với kết quả phân tích thành phần pha của giản đồ tia X. Vậy có thể kết luận vật liệu nền dùng để chế tạo điện cực là graphit mật độ cao (tỉ trọng 1,91g/cm^3). Vật liệu có cấu trúc lớp, chặt xít và có thành phần hóa học chỉ chứa cacbon.

1.2. Khảo sát nhiệt độ phân hủy của $NiCl_2$, $SnCl_2$, H_2PtCl_6

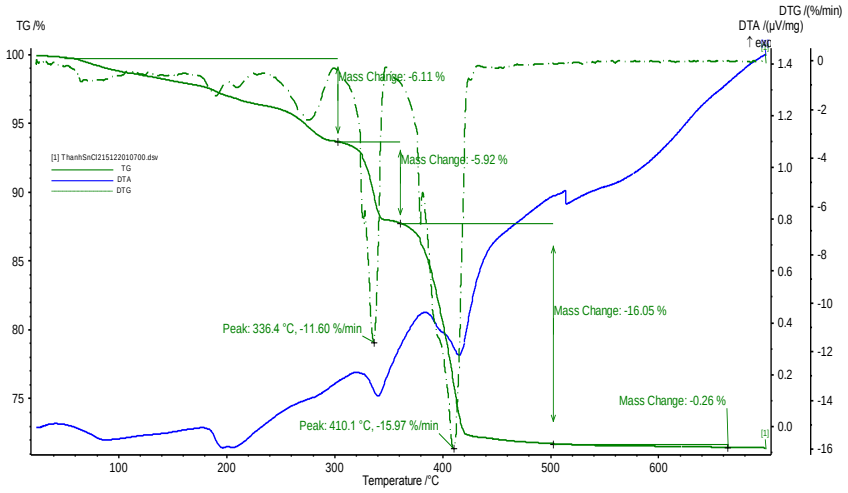
Nhiệt độ nung tối ưu chế tạo màng phủ platin và compozit của nó trên trên bề mặt graphit, được xác định thông qua việc tiến hành xác định nhiệt độ phân hủy của $NiCl_2$, $SnCl_2$, H_2PtCl_6 tạo thành kim loại Ni, Sn, Pt bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai trong môi trường khí trơ (Ar). Kết quả phân tích nhiệt $NiCl_2$ được trình bày trên hình 3.5.



Hình 3.5. Kết quả phân tích nhiệt $NiCl_2$ trong môi trường khí trơ

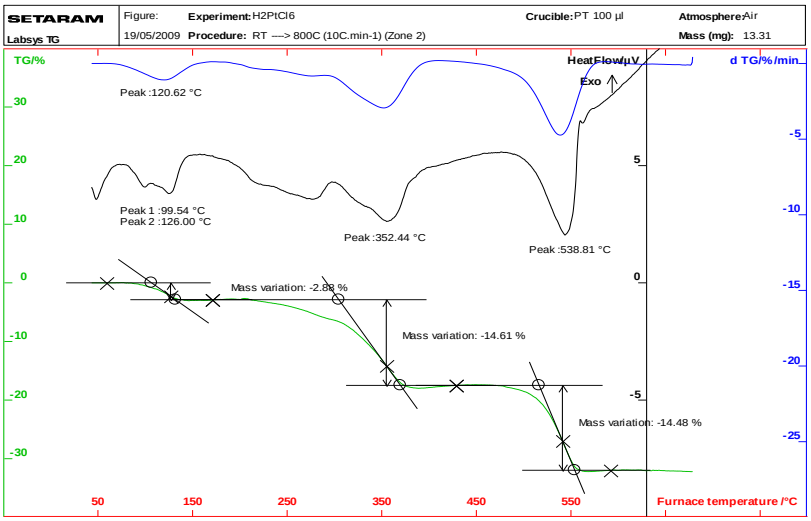
Kết quả phân tích nhiệt TG-DTA cho thấy mẫu khảo sát có sự giảm khối lượng ở nhiệt độ khá thấp. Cụ thể khi nhiệt độ tăng tới 180^oC đã có sự giảm khối lượng tương ứng là 23,97%. Giai đoạn này sự giảm khối lượng có thể là sự bay hơi của nước hấp phụ và nước cấu trúc. Tiếp tục tăng nhiệt độ tới 280^oC cho thấy khối lượng của mẫu giảm 18,2%, khi nhiệt độ lớn hơn 280^oC đường khối lượng đi vào ổn định. Vậy đối với $NiCl_2$ có thể nung ở nhiệt độ 300^oC là đảm bảo quá trình phân hủy muối tạo thành kim loại.

Kết quả phân tích nhiệt $SnCl_2$ được trình bày trên hình 3.6. Kết quả phân tích nhiệt TG-DTA cho thấy mẫu khảo sát có sự giảm khối lượng ở nhiệt độ cao hơn so với $NiCl_2$, quá trình giảm khối lượng diễn ra theo ba giai đoạn, giai đoạn đầu kết thúc ở nhiệt độ 300^oC, giai đoạn 2 kết thúc ở nhiệt độ 350^oC và tới 420 ^oC thì đi vào ổn định, tương ứng là khối lượng mẫu giảm 28,08%. Kết quả này cho thấy với mẫu chứa $SnCl_2$ phải tiến hành nung ở nhiệt độ lớn hơn 420^oC mới đảm bảo $SnCl_2$ phân hủy thành Sn.



Hình 3.6. Kết quả phân tích nhiệt $SnCl_2$ trong môi trường khí trơ

Kết quả phân tích nhiệt của H_2PtCl_6 [7] được trình bày trên hình 3.7.



Hình 3.7. Kết quả phân tích nhiệt $H_2PtCl_6.6H_2O$ trong môi trường khí trơ

Theo giản đồ phân tích nhiệt của $H_2PtCl_6.6H_2O$ thì nhiệt độ phân hủy tạo Pt là ở lớn hơn 500^oC. Nhưng theo một số tài liệu tham khảo [3, 11] thì quá trình phân hủy nhiệt của $H_2PtCl_6.6H_2O$ được mô tả bằng sơ đồ sau:

$$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \xrightarrow[\approx 100\ ^oC]{-6H_2O} H_2PtCl_6 \xrightarrow[\approx 160\ ^oC]{-2HCl} PtCl_4$$

$$\xrightarrow[\approx 300\ ^oC]{-Cl_2} PtCl_2 \xrightarrow[\geq 400\ ^oC]{-Cl_2} Pt$$

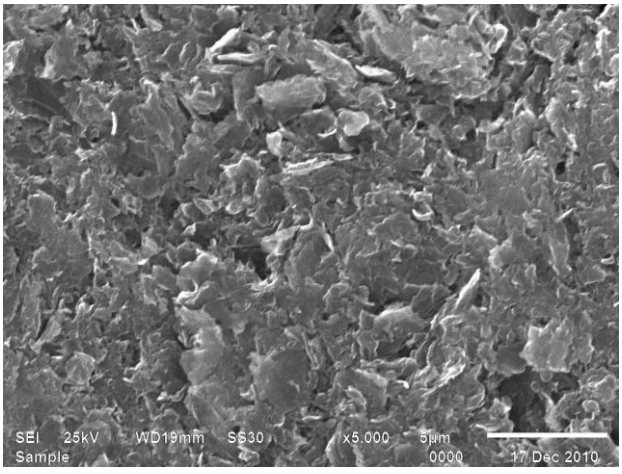
Từ sơ đồ trên ta nhận thấy rằng, quá trình phân hủy nhiệt của $H_2PtCl_6.6H_2O$ kết thúc ở nhiệt độ lớn hơn 400^oC. Vì vậy, dựa vào kết quả phân tích nhiệt này có thể tiến hành thực hiện nhiệt độ nung điện cực chứa $H_2PtCl_6.6H_2O$ ở nhiệt độ lớn hơn 400^oC.

Kết quả khảo sát nhiệt độ phân hủy của các muối $NiCl_2$, $SnCl_2$ và H_2PtCl_6 cho thấy có thể tiến hành nung mẫu điện cực ở nhiệt độ 450^oC là đảm bảo sự phân hủy của các muối thành kim loại bám trên bề mặt điện cực.

2. Chế tạo điện cực

2.1. Chế tạo điện cực graphit xốp

Qua khảo sát nghiên cứu thực nghiệm, tài liệu tham khảo và kế thừa kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm nghiên cứu. Chúng tôi đã lựa chọn được điều kiện chế tạo điện cực graphit xốp cụ thể: Mẫu điện cực graphit được rửa sạch bằng nước cất, ngâm loại bỏ tạp chất trong dung dịch axit H_2SO_4 98%; nhiệt độ ngâm 60^oC; thời gian ngâm 72 giờ [3], tiếp tục rửa sạch axit bằng nước cất, sấy khô trong dòng khí nóng rồi tiến hành chụp ảnh SEM. Kết quả hình ảnh SEM được trình bày trong hình 3.8.



Hình 3.8. Ảnh SEM của mẫu vật liệu nền sau khi xử lý bằng axit H_2SO_4

Kết quả hình ảnh 3.8 cho thấy mẫu sau khi xử lý trong axit có bề mặt xốp hơn so với mẫu chưa xử lý (hình 3.4). Độ xốp trên bề mặt của vật liệu nền sẽ làm tăng diện tích bề mặt từ đó làm tăng khả năng hấp phụ và bám dính của màng phủ với vật liệu nền [3,6,7].

2.2. Chế tạo điện cực chứa Pt, Ni, Sn/graphit xốp.

Điện cực graphit (sau khi xử lý trong axit) được tiến hành nhúng lần lượt trong dung dịch sol-gel có thành phần chứa các nguyên tố Pt, Ni, Sn, Pt-Ni, Pt-Sn và Pt-Ni-Sn trong thời gian 30 giây, sau đó tiến hành sấy điện cực ở nhiệt độ 100^{o}C, thời gian sấy 120 phút, điện cực sau khi sấy được nhúng lại lần 2 và sấy lại điều kiện như trên. Sau quá trình sấy điện cực được nung trong lò điện trở dạng ống ở môi trường khí Ar (lưu lượng khí 10 ml/phút), nhiệt độ nung 450^{o}C, thời gian nung 90 phút. Hạ nhiệt độ lò tới nhiệt độ phòng, lấy điện cực và bảo quản điện cực trong túi PE.

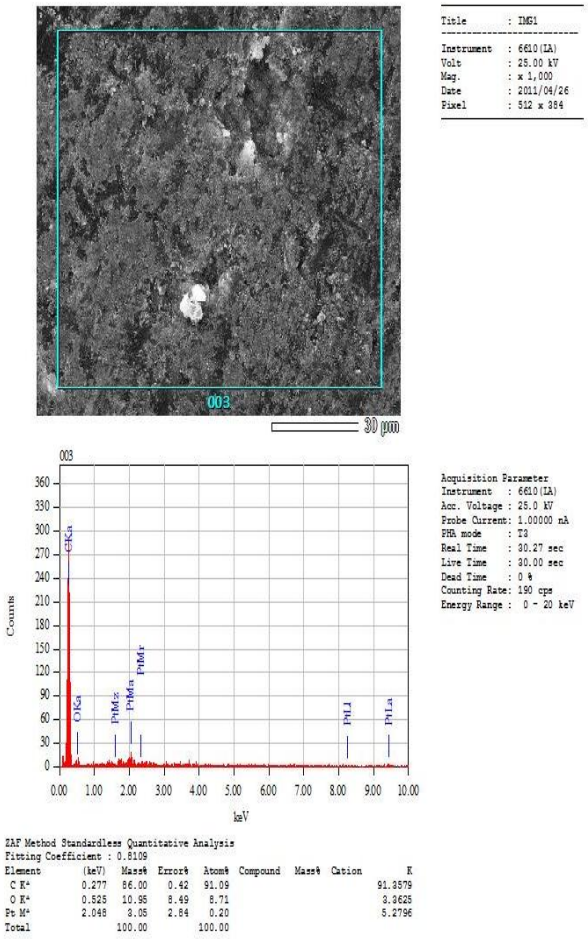
Sau khi chế tạo điện cực chúng tôi thu được các loại điện cực cụ thể như sau :

- Điện cực Pt/graphit xốp; Điện cực Ni/graphit xốp; Điện cực Sn/graphit xốp; Điện cực Pt-Ni/graphit xốp; Điện cực Pt-Sn/graphit xốp; Điện cực Pt-Ni-Sn/graphit xốp

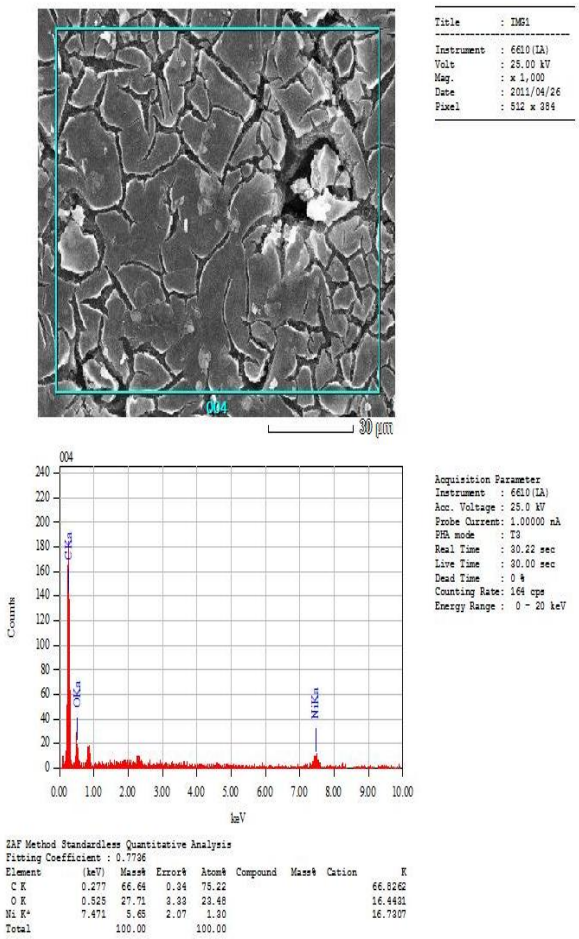
2.2.1. Điện cực Pt/graphit xốp, Ni/graphit xốp, Sn/grraphit xốp

Điện cực Pt/graphit xốp, Ni/graphit xốp, Sn/grraphit xốp sau khi chế tạo được tiến hành phân tích SEM-EDX. Kết quả được trình bày trên hình 3.9-3.14.

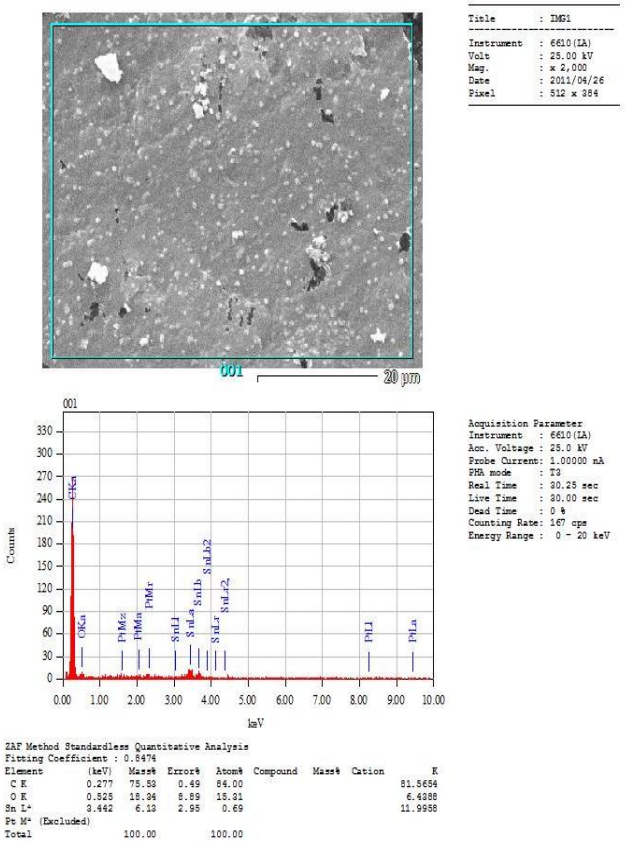
Hình 3.9, 3.10, 3.11 là kết quả SEM-EDX của bề mặt điện cực Pt/graphit xốp, Ni/graphit xốp và Sn/graphit xốp.



Hình 3.9. Kết quả SEM-EDX của điện cực Pt/graphit xốp



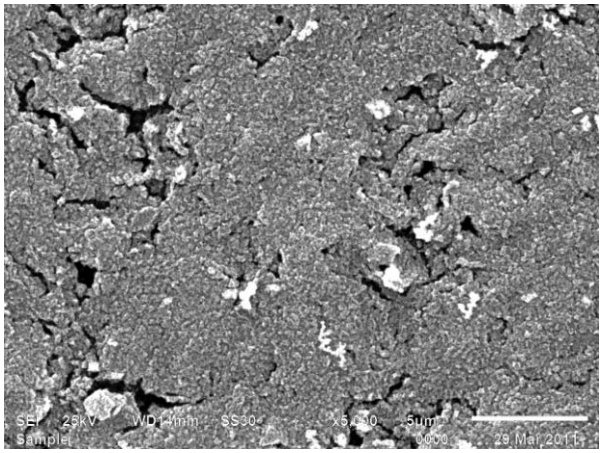
Hình 3.10. Kết quả SEM-EDX của điện cực Ni/graphit xốp



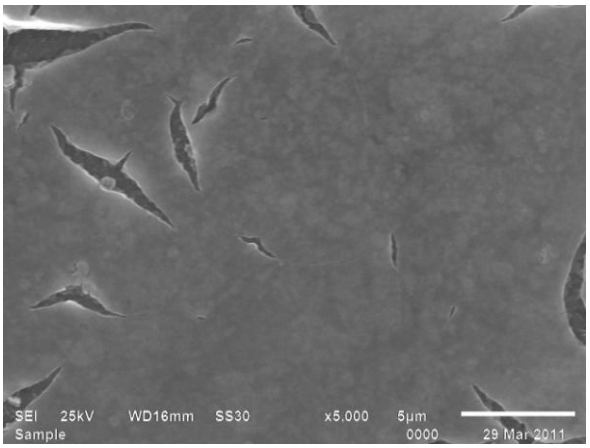
Hình 3.11. Kết quả SEM-EDX của điện cực Sn/graphit xốp

Kết quả SEM-EDX cho thấy trên đồ thị EDX của bề mặt điện cực đều xuất hiện các pic đặc trưng của cacbon, oxi và các nguyên tố kim loại Pt, Ni và Sn. Cụ thể điện cực Pt/graphit xốp chứa: 86% C, 10,95% O và 3,05% Pt; Ni/graphit xốp chứa: 66,64% C, 27,71% O và 5,65% Ni; Sn/graphit xốp chứa 75,53 C, 18,34% O và 6,13% Sn. Từ kết quả thành phần hóa học cho thấy trên màng phủ của cả ba điện cực đều tồn tại cacbon với hàm lượng lớn, trong đó bề mặt điện cực Pt có hàm lượng cacbon lớn nhất. Có thể do bề mặt màng phủ vẫn còn nhiều vị trí chưa được che phủ hoặc màng phủ mỏng dẫn đến kết quả phân tích xuất hiện cả nguyên tố của nền điện cực. Ngoài ra bề mặt màng cũng xuất hiện oxi với hàm lượng khá cao, trong đó đáng chú ý là điện cực phủ Ni có hàm lượng oxi cao nhất lên tới 27,71%. Điều này cho thấy mặc dù điện cực đã được nung trong môi trường khí trơ nhưng các kim loại vẫn bị oxi hóa một phần trong quá trình chế tạo điện cực.

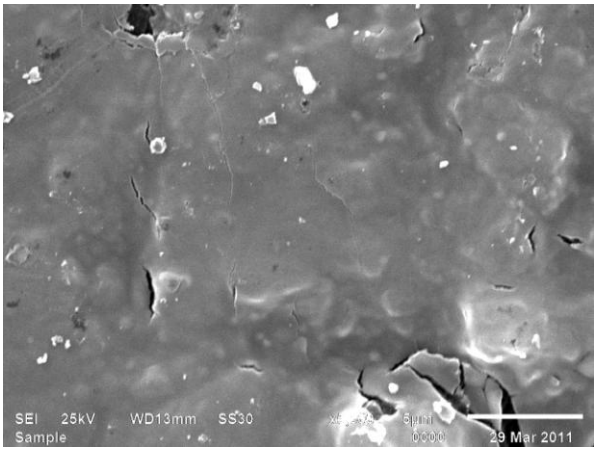
Các điện cực sau khi phân tích thành phần hóa học trên bề mặt tiến hành chụp ảnh SEM với độ phóng đại 5000 lần. Kết quả ảnh SEM được trình bày trên hình 3.12-3.14.



Hình 3.12. Ảnh SEM của điện cực Pt/graphit xốp



Hình 3.13. Ảnh SEM của điện cực Ni/graphit xốp



Hình 3.14. Ảnh SEM của điện cực Sn/graphit xốp

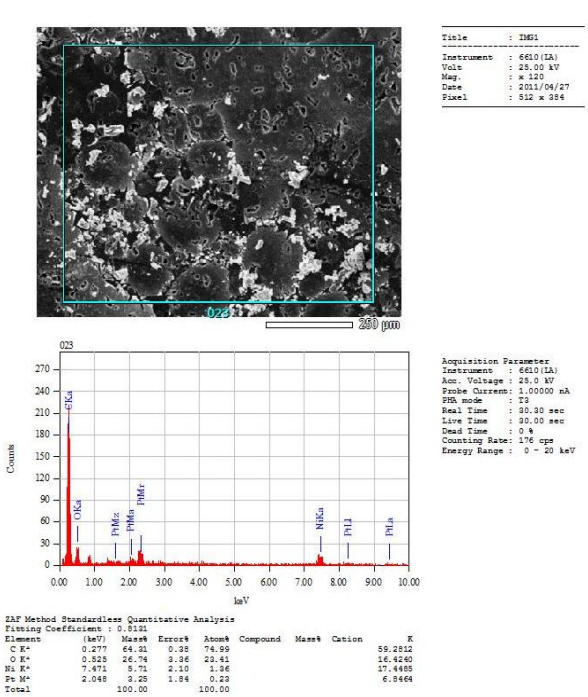
Kết quả hình ảnh cho thấy đã xuất hiện lớp màng phủ trên nền bề mặt graphit xốp. Trong đó bề mặt điện cực Pt/graphit xốp là tổ hợp của miền hạt tạo nên màng khá bằng phẳng và đồng đều, tuy nhiên trên bề mặt màng vẫn xuất hiện các vết nứt với chiều rộng vết nứt khoảng 1-1,5μm. Với điện cực Ni/graphit xốp và Sn/graphit xốp có lớp màng nhẵn, mịn nhưng bề mặt màng cũng vẫn xuất hiện vết nứt màng với chiều rộng vết nứt khoảng 1-2μm. Trong đó đáng chú ý bề mặt điện cực Sn/graphit xốp có số lượng vết nứt ít hơn và chiều rộng vết nứt cũng nhỏ nhất. Xảy ra hiện tượng này có thể do quá trình co, ngót bề mặt trong quá trình nung điện cực. Hiện tượng này có thể được khắc phục khi tiến hành nhúng-phủ-nung nhiều chu kỳ. Kết quả phân tích hình ảnh SEM cũng đã chứng minh cho kết quả phân tích thành phần hóa học trên bề mặt của điện cực.

2.2.2. Điện cực Pt-Ni/graphit xốp, Pt-Sn/graphit xốp, Pt-Ni-Sn/grraphit xốp

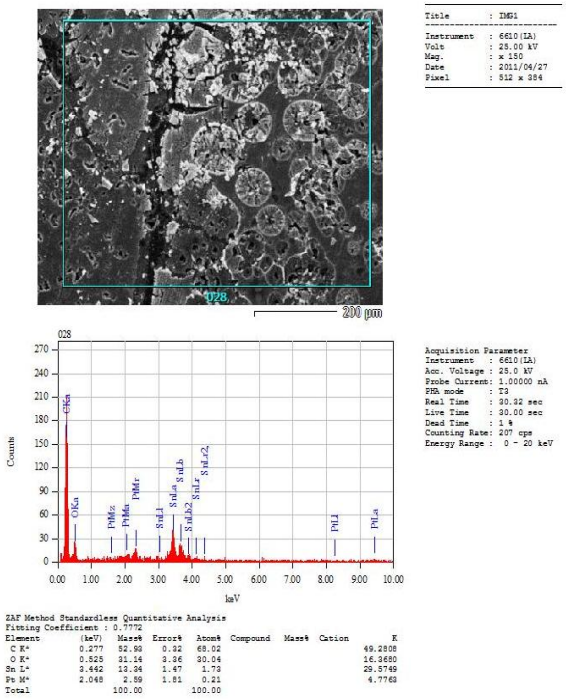
Điện cực Pt-Ni/graphit xốp, Pt-Sn/graphit xốp, Pt-Ni-Sn/grraphit xốp sau khi chế tạo được tiến hành phân tích SEM-EDX thu được kết quả ảnh SEM và phổ EDX được trình bày trên hình 3.15-3.20.

Hình 3.15-3.17 là kết quả SEM-EDX của bề mặt điện cực Pt-Ni/graphit xốp, Pt-Sn/graphit xốp, Pt-Ni-Sn/grraphit xốp.

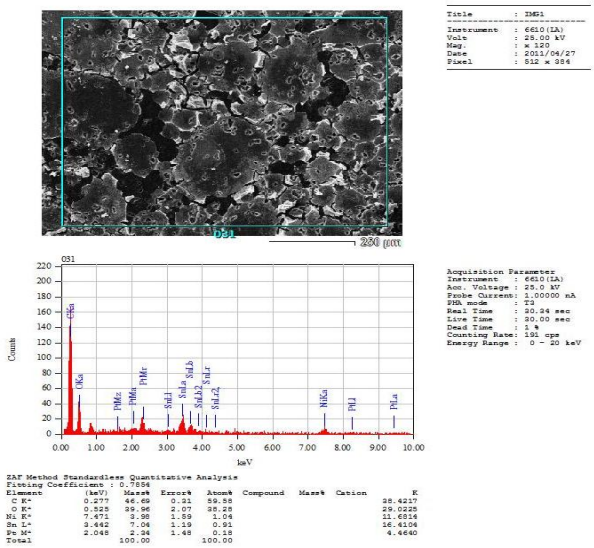
Kết quả SEM-EDX cho thấy trên đồ thị EDX của bề mặt điện cực đều xuất hiện các pic đặc trưng của các nguyên tố đưa lên điện cực như: Pt, Ni và Sn. Cụ thể điện cực Pt-Ni/graphit xốp chứa: 64,31% C, 26,74% O và 5,71% Ni và 3,25% Pt; Pt-Ni-Sn/graphit xốp chứa: 46,69% C, 39,96% O, 3,99% Ni, 7,04% Sn và 2,34% Pt. Từ kết quả thành phần hóa học cho thấy trên màng phủ của cả ba điện cực đều xuất hiện nguyên tố cacbon với hàm lượng lớn nhất. Tuy nhiên, hàm lượng cacbon đã giảm hơn so với điện cực chỉ chứa đơn nguyên tố Pt hoặc Ni hoặc Sn. Điều này có thể bề mặt màng phủ đã được che kín hơn hoặc ít vết nứt hơn so với màng chứa đơn kim loại. Cũng giống như trường hợp màng điện cực đơn kim loại, bề mặt màng cũng xuất hiện oxi với hàm lượng khá cao, trong đó đáng chú ý là điện cực compozit Pt-Ni-Sn/graphit xốp có hàm lượng oxi cao nhất (39,96%).



Hình 3.15. Kết quả SEM-EDX của điện cực Pt-Ni/graphit xốp

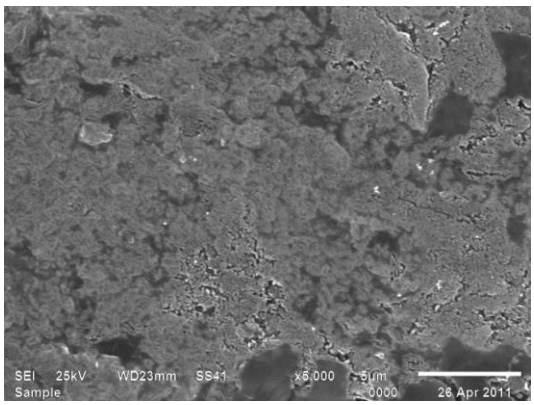


Hình 3.16. Kết quả SEM-EDX của điện cực Pt-Sn/graphit xốp

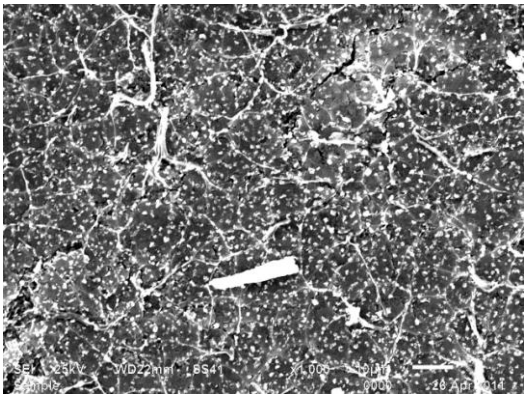


Hình 3.17. Kết quả SEM-EDX của điện cực Pt-Ni-Sn/graphit xốp

Các điện cực sau khi phân tích thành phần hóa học trên bề mặt tiến hành chụp ảnh SEM với độ phóng đại 5000 lần. Kết quả ảnh SEM được trình bày trên hình 3.18-3.20.



Hình 3.18. Ảnh SEM của điện cực Pt-Ni/graphit xốp



Hình 3.19. Ảnh SEM của điện cực Pt-Sn/graphit xốp

Hình 3.20. Ảnh SEM của điện cực Pt-Ni-Sn/graphit xốp

Kết quả hình ảnh cho thấy đã xuất hiện lớp màng phủ trên nền bề mặt graphit xốp. Bề mặt màng phủ đã có sự khác biệt so với màng phủ đơn kim loại. Đối với màng phủ Pt-Ni/graphit xốp, màng phủ không xuất hiện những miền hạt của Pt hoặc màng nhẵn mịn của Ni mà thay vào đó là tổ hợp màng mới. Màng mới này có độ đồng đều và độ che phủ tốt hơn. Với màng phủ Pt-Sn/graphit xốp, màng phủ xuất hiện những miền hạt Pt xen kẽ với Sn tạo thành một màng mới. Màng mới này có độ đồng đều và độ che phủ tốt, không thấy xuất hiện những vết nứt lớn trên bề mặt màng. Với màng phủ Pt-Ni-Sn/graphit xốp bề mặt màng có độ mịn khá cao, độ đồng đều và độ che phủ tương đối tốt. Tuy nhiên bề mặt màng lại xuất hiện những vết nứt dài, chiều rộng vết nứt khoảng 1-1,5µm.

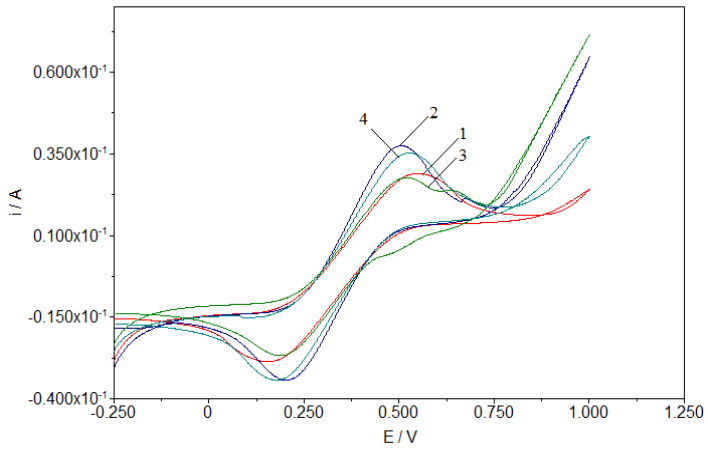
Vậy bằng phương pháp sol-gel đã tiến hành chế tạo được các điện cực chứa Pt, Ni, Sn, Pt-Ni, Pt-Sn và Pt-Ni-Sn trên nền graphit xốp. Điều kiện chế tạo: Thời gian nhúng của điện cực: 30 giây, nhiệt độ sấy điện cực: 100^{o}C, thời gian sấy: 120 phút (điện cực sau khi sấy được nhúng lại lần 2 và sấy lại điều kiện như trên), nhiệt độ nung: 450^{o}C, thời gian nung: 90 phút. Điện cực chế tạo được có bề mặt tương đối đồng đều và có độ che phủ tốt. Tuy nhiên, bề mặt điện cực vẫn bị nứt và một phần bề mặt vẫn bị oxi hóa tạo thành oxit của các kim loại chế tạo điện cực.

3. Khảo sát tính chất điện hoá của các điện cực đã chế tạo được trong các dung dịch khác nhau

3.1. Khảo sát khả năng trao đổi electron của màng.

Để khảo sát khả năng trao đổi electron của màng chúng tôi tiến hành đo đường phân cực vòng của các điện cực đã chế tạo được trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 0,1M với điều kiện đo cụ thể: khoảng thế quét từ -0,25÷1,25V; tốc độ quét 25mV/s; độ nhạy 2 mA.

Hình 3.21 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch KOH 2M.



Hình 3.21. Đường cong phân cực các điện cực trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 0,1M: 1 – Graphit xốp; 2 – Graphit xốp phủ Pt; 3 – Graphit xốp phủ Ni ; 4 – Graphit xốp phủ Sn

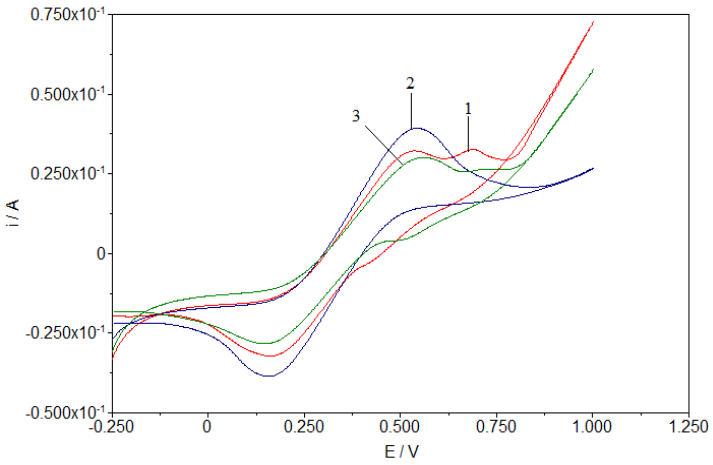
Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng trao đổi, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 1M

Điện cực	C xốp	Phủ Pt	Phủ Ni	Phủ Sn
ΔE_1 (V)	0,392	0,304	0,326	0,347
I_{pa1} (mA)	28,95	37,44	27,71	35,21
I_{pc} (A)	-28,62	-34,35	-26,73	-34,23

Kết quả đường cong phân cực hình 3.21 và bảng 3.2 cho thấy mẫu phủ Pt có giá trị ΔE_1 nhỏ nhất, điều này chứng tỏ điện cực hoạt động thuận nghịch nhất. Đồng thời giá trị mật độ dòng anot và catot đều cao hơn các điện cực phủ các nguyên tố Ni hoặc Sn. Điện cực phủ Ni có mật độ dòng anot và catot nhỏ hơn mật độ dòng của điện cực graphit xốp. Tuy nhiên, giá trị ΔE_1 lại giảm đáng kể, tức là khả năng hoạt động thuận nghịch của điện cực phủ Ni đã được cải thiện đáng kể. Đối với điện cực phủ Sn vừa có mật độ dòng cao hơn và có khoảng thế ΔE_1 nhỏ hơn so với điện cực graphit xốp, có nghĩa khả năng hoạt động của điện cực graphit xốp phủ Sn cũng đã tăng hơn so với điện cực graphit xốp. Xét về khả năng hoạt động thuận nghịch (ΔE_1 nhỏ) thì thứ tự các điện cực phủ như sau: Pt > Ni > Sn, còn xét về khả năng hoạt động mạnh hay yếu của các điện cực phủ thì thứ tự là (dựa vào mật độ dòng pic anot và catot): Pt > Sn > Ni.

Hình 3.22 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp phủ Pt-Ni, Pt-Sn, Pt-Ni-Sn trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 1M.



Hình 3.22. Đường cong phân cực các điện cực trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 0,1M: 1 – Graphit xốp phủ Pt-Ni; 2 – Graphit xốp phủ Pt-Sn;3 – Graphit xốp phủ Pt-Ni-Sn

Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng trao đổi, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực graphit xốp phủ Pt- Ni, Pt-Sn, Pt-Ni-Sn trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 1M

Điện cực	Pt – Ni	Pt – Sn	Pt – Ni – Sn
ΔE_1 (V)	0,363	0,387	0,390
I_{pa} (mA)	32,16	39,26	30,14
I_{pc} (A)	-31,95	-38,53	-27,99

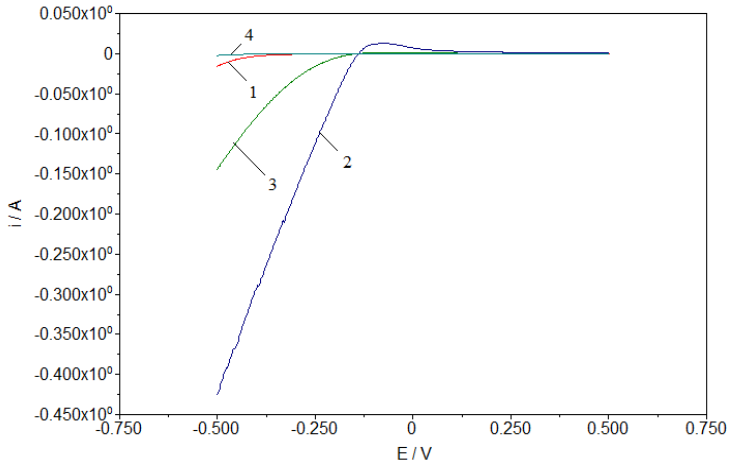
Kết quả đường cong phân cực hình 3.22 và bảng 3.3 cho thấy khi phủ hỗn hợp các nguyên tố Pt-Ni, Pt-Sn, Pt-Ni-Sn lên bề mặt điện cực graphit xốp thì khoảng thế ΔE_1 đều tăng so với khi phủ từng nguyên tố, tức là các điện cực hoạt động kém thuận nghịch hơn, tuy nhiên mật độ dòng anot và catot đều tăng, tức là điện cực hoạt động mạnh hơn.

Xét về khả năng hoạt động thuận nghịch (ΔE_1 nhỏ) thì thứ tự các điện cực phủ như sau: Pt – Ni > Pt – Sn > Pt – Ni – Sn, còn xét về khả năng hoạt động mạnh hay yếu của các điện cực phủ thì thứ tự là (dựa vào mật độ dòng pic anot và catot): Pt – Sn > Pt – Ni > Pt – Ni – Sn.

3.2. Đánh giá vai trò xúc tác điều chế Hidro

Để khảo sát khả năng khử điều chế hidro chúng tôi tiến hành đo đường cong phân cực của các điện cực đã chế tạo được trong dung dịch H_2SO_4 1M với điều kiện đo cụ thể: khoảng thế quét từ -0,75÷0,75V; tốc độ quét 25mV/s; độ nhạy 2 mA.

Hình 3.23 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch H_2SO_4 1M.



Hình 3.23. Đường cong phân cực các điện cực trong dung dịch H_2SO_4 1M: 1 – Graphit xốp; 2 – Graphit xốp phủ Pt; 3 – Graphit xốp phủ Ni ; 4 – Graphit xốp phủ Sn

Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng ổn định, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.4.

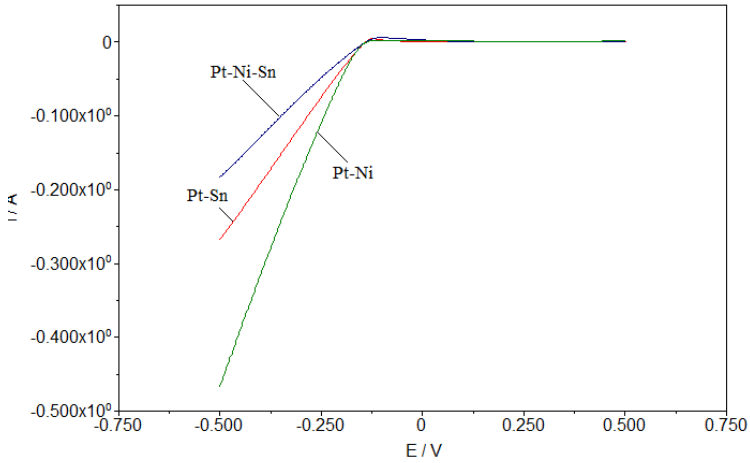
Bảng 3.4. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch H_2SO_4 1M.

Điện cực	Graphit xốp	Phủ Pt	Phủ Ni	Phủ Sn
E_{cb} (V)	0,069	-0,141	-0,139	-0,044
i_o (mA/cm^2)	0,024	20,890	1,339	0,167

Kết đồ thị 3.23 và bảng 3.4 cho thấy khi phủ lên bề mặt điện cực graphit xốp các nguyên tố Pt hoặc Ni thì quá thế thoát Hidro giảm mạnh, đặc biệt là khi phủ Pt. Ngoài ra mật độ dòng ổn định i_o của tất cả các điện cực được phủ đều lớn hơn điện cực ban đầu theo thứ tự điện cực phủ Pt > Ni > Sn.

Như chúng ta đã biết điện cực phủ Pt có khả năng xúc tác lớn hơn các điện cực phủ các kim loại khác. Tuy nhiên do giá thành Pt rất cao, nên để vừa nâng cao khả năng xúc tác của điện cực, vừa giảm giá thành sản phẩm, thì cách tốt nhất là kết hợp Pt với Ni hay Sn để được lớp phủ mới hiệu quả hơn. Xuất phát từ yêu cầu đó chúng tôi đã tiến hành phủ kết hợp các nguyên tố khác cùng với Pt trên bề mặt điện cực graphit xốp.

Hình 3.24 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp phủ Pt-Ni, Pt-Sn, Pt-Ni-Sn trong dung dịch H_2SO_4 1M.



Hình 3.24. Đường cong phân cực các điện cực trong dung dịch H_2SO_4 1M

Graphit xốp phủ Pt-Ni; Graphit xốp phủ Pt-Sn; Graphit xốp phủ Pt-Ni-Sn

Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng ổn định, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực

Graphit xốp phủ Pt-Ni; Pt-Sn; Pt-Ni-Sn trong dung dịch H_2SO_4 1M

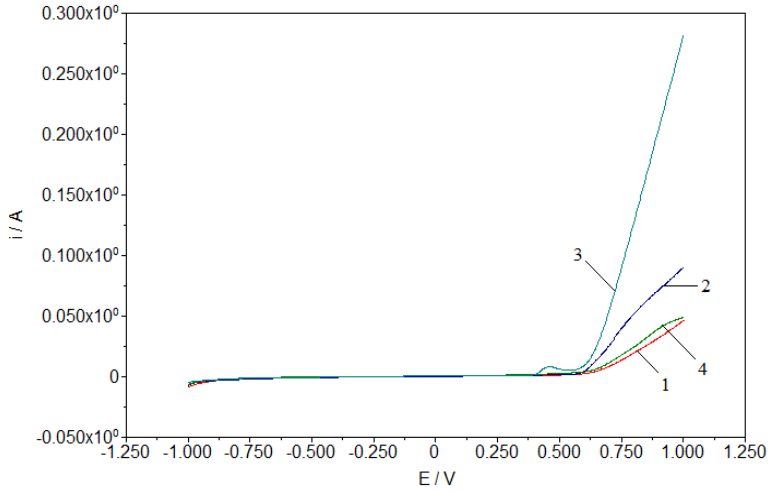
Điện cực	Phủ Pt-Ni	Phủ Pt-Sn	Phủ Pt-Ni-Sn
E_{cb} (V)	-0,141	-0,140	-0,138
i_0 (mA/cm^2)	10,790	8,028	4,081

Kết đồ thị 3.24 và bảng 3.5 cho thấy khi phủ đồng thời Pt-Ni, Pt-Sn và Pt-Ni-Sn lên bề mặt điện cực thì có thể nhận thấy giá trị E_{cb} của các điện cực này không thay đổi đáng kể so với điện cực chỉ phủ Pt hay Ni. Tuy nhiên mật độ dòng ổn định i_o thì thay đổi đáng kể giữa các điện cực phủ theo chiều như sau: điện cực phủ Sn < Ni < Pt-Ni-Sn < Pt-Sn < Pt-Ni < Pt. Bên cạnh đó quá thế thoát hidro cũng có chiều biến thiên: điện cực phủ Sn > Ni > Pt-Ni-Sn > Pt-Sn > Pt-Ni >Pt.

3.3. Khảo sát khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa tạo oxi

Để khảo sát khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa tạo oxi chúng tôi tiến hành đo đường cong phân cực của các điện cực đã chế tạo được trong dung dịch KOH 2M với điều kiện đo cụ thể: khoảng thế quét từ -1,25÷1,25V; tốc độ quét 25mV/s; độ nhạy 2 mA.

Hình 3.25 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch KOH 2M.



Hình 3.25. Đường cong phân cực các điện cực trong dung dịch KOH 2M: 1 – Graphit xốp; 2 – Graphit xốp phủ Pt; 3 – Graphit xốp phủ Ni ; 4 – Graphit xốp phủ Sn

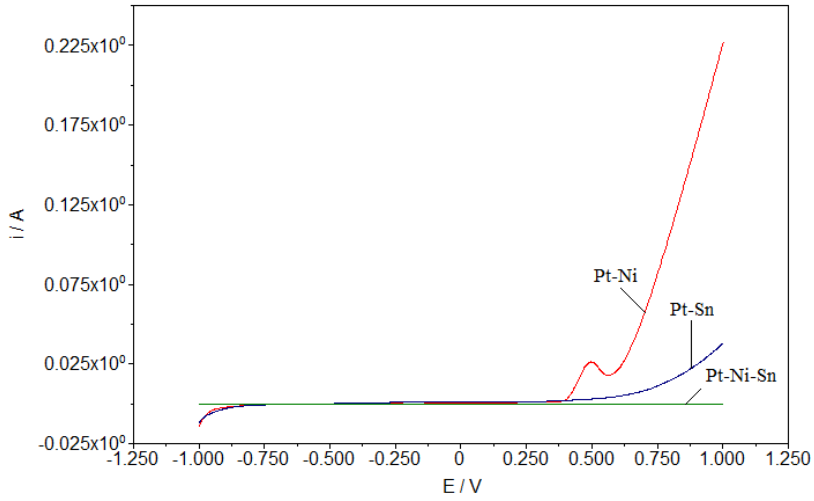
Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng ổn định, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực graphit xốp, graphit xốp phủ Pt, Ni, Sn trong dung dịch KOH 2M

Điện cực	Graphit xốp	Phủ Pt	Phủ Ni	Phủ Sn
E_{cb} (V)	-0,413	-0,187	-0,189	-0,230
i_0 (mA/cm^2)	0,245	0,419	0,360	0,274

Kết quả đồ thị 3.25 và bảng 3.6 cho thấy khi phủ lên bề mặt điện cực graphit xốp các nguyên tố Pt, Ni hoặc Sn thì rõ ràng quá thế thoát oxi giảm mạnh, đặc biệt là khi phủ Pt, theo thứ tự quá thế thoát oxi như sau : Ni < Pt < Sn < graphit xốp. Ngoài ra thì mật độ dòng ổn định i_o của tất cả các điện cực được phủ đều lớn hơn điện cực ban đầu theo thứ tự điện cực phủ Pt > Ni > Sn > graphit xốp.

Hình 3.26 là kết quả đo đường cong phân cực khảo sát tính chất điện hóa của điện cực graphit xốp phủ Pt-Ni, Pt-Sn, Pt-Ni-Sn trong dung dịch KOH 2M.



Hình 3.26. Đường cong phân cực các điện cực Graphit xốp phủ Pt-Ni; Graphit xốp phủ Pt-Sn; Graphit xốp phủ Pt-Ni-Sn trong dung dịch KOH 2M

Từ đồ thị ta thu được các giá trị mật độ dòng ổn định, thế cân bằng được trình bày trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Giá trị dòng và thế cân bằng của điện cực

Graphit xốp phủ Pt-Ni; Pt-Sn;Pt-Ni-Sn trong dung dịch KOH 2M

Điện cực	Phủ Pt-Ni	Phủ Pt-Sn	Phủ Pt-Ni-Sn
E_{cb} (V)	-0,190	-0,202	-0,215
i_o (mA/cm^2)	0,401	0,357	0,284

Kết quả đồ thị 3.26 và bảng 3.7 cho thấy khi phủ đồng thời Pt-Ni, Pt-Sn và Pt-Ni-Sn lên bề mặt điện cực thì điện cực phủ Pt-Ni và Pt-Sn có quá thế thoát oxi nhỏ nhất và mật độ dòng ổn định cũng lớn hơn so với quá thế thoát oxi của điện cực graphit xốp và điện cực phủ Pt-Ni-Sn.

So sánh hoạt tính điện hóa của các điện cực trong dung dịch H_2SO_4 1M và dung dịch KOH 2M cho thấy hoạt tính điện hóa của các điện cực đo trong hai dung dịch tương đối tương đồng.

KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp sol-gel đã tiến hành chế tạo được các điện cực chứa Pt, Ni, Sn, Pt-Ni, Pt-Sn và Pt-Ni-Sn trên nền graphit xốp. Điện cực chế tạo được có bề mặt tương đối đồng đều và có độ che phủ tốt. Tuy nhiên, bề mặt điện cực vẫn bị nứt và một phần bề mặt vẫn bị oxi hóa tạo thành oxit của các kim loại chế tạo điện cực.

2. Khảo sát các hệ điện cực trong dung dịch ferro-ferri xyanuakali 0,01M trong dung dịch KOH 1M cho thấy: Các điện cực phủ Pt, Ni, Sn, Pt – Ni, Pt – Sn hoạt động thuận nghịch và có khả năng trao đổi elcectron đối với hệ oxi hóa khử hơn điện cực không được phủ các nguyên tố này trên bề mặt.

3. Khảo sát tính chất điện hóa của các điện cực trong dung dịch H_2SO_4 1M và dung dịch KOH 2M cho thấy khả năng trao đổi electron của các điện cực đo trong hai dung dịch tương đối tương đồng, cụ thể :

- Khi phủ lên bề mặt điện cực các nguyên tố Pt, Ni hay Sn thì làm giảm quá thế thoát hidro và quá thế thoát oxi của điện cực.

- Khi phủ lên bề mặt điện cực đồng thời các nguyên tố Pt và Ni hay Sn tuy có khả năng xúc tác không bằng điện cực phủ Pt, nhưng tốt hơn các điện cực chỉ phủ Ni hay Sn.

- Điện cực hoạt động thuận nghịch nhất là điện cực phủ Pt, điện cực có khả năng trao đổi electron nhất là Pt – Sn.

References

Tài Liệu Tham Khảo Tiếng Việt

1. Hoàng Nhâm, (2002), *Hóa học vô cơ, tập 2*, NXB Giáo Dục.
2. Hoàng Nhâm, (2002), *Hóa học vô cơ, tập 3*, NXB Giáo Dục.
3. Nguyễn Thọ Khiêm, (2007), Khóa luận tốt nghiệp: *Nghiên cứu xác định Platin bằng phương pháp Von-Ampe hấp phụ*.
4. Trương Ngọc Liên, (2007), *Điện hóa lý thuyết*, NXB Khoa học và kĩ thuật.
5. Trịnh Xuân Sén, (2004), *Điện hóa học*, NXB Đại Học Quốc Gia.
6. Lê Quốc Hùng, *Hướng dẫn sử dụng thiết bị PGS-HH8*.
7. Trương Thị Thảo, (2005), Luận văn Thạc sĩ, *Nghiên cứu chế tạo màng mỏng Niken Oxit bằng phương pháp Sol-Gel và khảo sát tính chất điện hóa của điện cực*.

8. Vũ Đăng Độ, (2004), *Các phương pháp Vật lý trong hóa học vô cơ*, NXB Giáo Dục.

Tài Liệu Tham Khảo Tiếng Anh

9. C.Jeffer Brinker, George W. Scherer, (1996), *Sol-Gel Science. The physic and chemistry of SolGel processing*, Academic Pres, Sang Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo. Bkc.Inc.Tokyo Japan.
10. Eileen Hao Yu, Kei Scott, (2004), Direct ethanol alkaline fuel cells with catalysed metal mesh anodes, *School of chemical Engineering & Advanced Materials*, Newcastle University, Electrochemistry Communication, pp 361-365.
11. Estevam V. Spinace, Luciana A. Farias, Marcelo Linardi, Almir Oliveira Neto, (2007), Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalyst using the alcohol-reduction process, *Material Letters*, 62 pp 2099-2102.
12. F.C.Simoses, D.M. dos Ạnos, F. Vigier, (2007), Electroactivity of tin modified platium electrodes for etanol electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 167 pp 1-10.
13. F.L.S Purtago, P. Olivi, J.M. Leger, A.R. de Andrade, G.Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B.Kokoh, (2009), Activity of Platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for electrooxxidation of ethanol, *Jounal of Electroanalytical Chemistry*, 628 pp 81-89.
14. G.T. Burstein, C.J. Barnet, A.R. Kucernak, K.R.Williams, (1997), Aspects of the anodic oxidation of methanol, *Catalyst Today*, pp 425-437.
15. H. Schmidt, M. Mennig, (2004), *Wet coating tecnologies for glass*, http://solgel.com.
16. Jean Phalippou, (2000), *Sol-Gel: A low temperature process for material of the new millenium*, http://solgel.com.
17. P.A. Christensen and A. Hamnett, (1994), *Examples of the Application of Electrochemical Method*, http://www.springerlink.com/content/g67204l104 v81220/.
18. H. Wang, Z.Jusys, R.J. Behm, (2006), *J. Power Sources*, p 154.
19. Raghuram Chetty, Keith Scott, (2007), Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anode, *Electrochimica Acta*, Vol 52, pp 4073-4081.
20. Richard D Gonzalez, Tessie Lopez, Ricardo Gomez, (2004), Sol-Gel preparation of supported metal catalyst, *Catalysis Today* 35 pp 293-317.
21. Yan Zhuo LU1, Tian Hong LU1,2, Chang Peng LIU1, Ya Wen TANG2, Wei XING1*, (2005), Methanol Tolerant PWA-Pt/C Catalyst with Excellent Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cell, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 16, No. 9, pp 1252-1254.
22. B. Tesche, H. Schulenburg, B. Spliethoff and M.T. Reetz, (2005), Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Correlation of Carbon Support Morphology and Catalytic Activity, *Microsc Microanal* 11(Suppl 2).
23. A. Bonesi, W.E. Triaca, AM. Castro Luna, (2009), Nanocatalysts for ethanol Oxidation. Synthesis and Characterisation, *Poturgaliae Electrochimica Acta*, 27(3) pp193-201.

24. W.J.S.Q.Song, W.Z.Li, Z.H.Zou, G.Q.Sun,Q.Xin, S.Dou-vatzides, P.Tsiakaras, (2005), *J.Power Sources* 140, pp 50-54.
25. L.Jiang, G.Sun, S.Sun, J.Liu, Q.Xin, (2005), *Electrochim. Acta 50* pp 5389.
26. W.Jzhou,Z.H.Zhou,S.Q.Song,W.Z.Li,G.Q.Sun,P.Tsiakaras,Q.Xin, (2003), Appl.Catal.B Environ. 46, pp 285.
27. Jae-Woo Kim, Su-moon Park, (1999), Electrochemical Oxidation of Ethanol at Thermal Prepared RuO_2-Modified Electrodes in Alkaline Media, *J. Electrochem.Soc*, Vol 146(3), 1075-1080.
28. P.M.Atkin, *Physical Chemistry*, Oxford Uiversity Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
29. Liliane, G.Hubert-Pfalzgraf, (2000), *Toward molecular desgin of oxide precursors for advanced materials*, http://www.solgel.com.
30. N.P. Cheremisinoff Ed. Gulg, (1989), *Handbook of Heat a Mass transfer*, Vol3: Catalyis, Kinetics and Reactor Engineering.