



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt alloys และ ไรแฟลทินัม บนตัวรองรับคาร์บอนท่อนาโน  
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยน  
โปรตอน

โดย ผศ.ดร. ฐปณีย์ สารศรี และคณะ

เดือน มิถุนายน ปี 2552

สัญญาเลขที่ MRG5080254

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt alloys และ ไรฟเลทินัม บนตัวรองรับคาร์บอนท่อนาโน  
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน  
(PEMFC)

ผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร. จุฬนีย์ สารศรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

2. ศ. ดร. ถิรพัฒน์ วิลัยทอง

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

**Project Code :** MRG5080254

**Project Title :** ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt alloys และ ไร้แพลทินัม บนตัวรองรับคาร์บอนท่อนาโน สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)

**Investigator :** ผศ.ดร. ฐปณีย์ สารศรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

**E-mail Address :** scchi017@chiangmai.ac.th

**Project Period :** 2 ปี

**Abstract:**

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดด้วยกันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr กับ Pt-Co-Fe บนตัวรองรับคาร์บอนทั้งชนิดที่ผ่านการบำบัดด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และชนิดที่ไม่ผ่านการบำบัด และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม ในตอนที่ 1 เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C ด้วย 3 วิธีด้วยกันคือ วิธีไมโครเวฟ วิธีโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และวิธีรีฟลักซ์ ผลการทดลองพบว่า ขนาดอนุภาคของโลหะที่ได้มีขนาดเล็กกว่าและมีการกระจายตัวดีกว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัดเนื่องจากการมีหมู่คาร์บอกซิลิกที่ผิวของคาร์บอน ส่วนปริมาณของโลหะที่พบนั้น แพลทินัมพบมากที่สุด รองลงมาคือโคบอลต์ โครเมียมกับเหล็ก ส่วนโคบอลต์ โครเมียมกับเหล็กนั้นพบว่ามีอยู่ในรูปของออกไซด์ ผลการทดสอบทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CoO-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการรีดิวส์โลหะด้วยNa(BH<sub>4</sub>) บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้ปรับปรุงพื้นผิวให้ผลดีที่สุดแต่ยังเป็นปฏิกิริยารีดักชันแบบ 2 อิเล็กตรอน ส่วนตอนที่ 2 เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม คือ FeTPP/C กับ CoTPP/C พบว่า เฟสที่เกิดขึ้นอยู่ในรูปของออกไซด์หลังจากที่ผ่านการเผาในบรรยากาศไนโตรเจนแล้ว และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมและเผาที่ 600 กับ 750 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ให้ผลการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีดีที่สุด

This research was the preparation of two types of catalyst, which were Pt-Co-Cr, Pt-Co-Fe on carbon supports both treated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and untreated, and non-platinum metal catalysts. In the first section, Pt-Co-Cr/C and Pt-Co-Fe/C were prepared by three methods, which were microwave, sodiumborohydride, and reflux. The results indicated that particles size of metals prepared by using treated carbon was smaller and more dispersed than particles size of metals prepared by using untreated carbon due to the present of carboxylic group on treated carbon surface. The amount of metals was determined and platinum appeared the highest followed by cobalt chromium and iron. Cobalt chromium and iron were examined to exist in oxide forms. The electrochemical testing of catalysts sample shown Pt-CoO-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on treated carbon to have higher activity than commercial catalyst

and highest activity among prepared catalysts and two electron pathways was observed as well. In the second section, non-platinum catalysts, which are FeTPP/C and CoTPP/C were prepared. Oxides form of both iron and cobalt were observed after heat treatment in nitrogen atmosphere. The catalysts that heat treated at 600 and 750<sup>o</sup>C for FeTPP/C and CoTPP/C were observed to have highest electrochemical performance among prepared catalysts.

**Keywords :**

**(คำหลัก)**

ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง PEMFC แพลทินัม โคบอลต์ โครเมียม และเหล็ก

Catalysts, PEMFC fuel cell, platinum, cobalt, chromium, and iron

## 2. Executive Summary

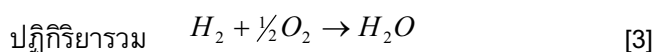
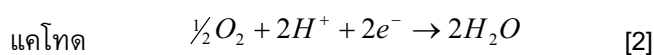
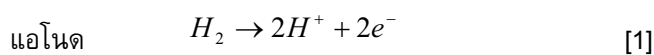
---

### 2.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

จากวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันปิโตรเลียมที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจากการคาดการณ์ว่าน้ำมันจะหมดไปจากโลกนี้ในอีกไม่กี่สิบปีข้างหน้า ทำให้มีการตื่นตัวเรื่องการหาแหล่งพลังงานทดแทน เช่น น้ำมันไบโอดีเซลล์ แก๊สโซฮอลล์ แก๊ส NGV และแก๊ส LPG ซึ่งการหันมาใช้แหล่งพลังงานใหม่เหล่านี้ก็เป็นจุดเริ่มต้นที่ดีในการลดการใช้้ำมันปิโตรเลียม ส่งผลให้มีการนำเข้าน้ำมันที่น้อยลง การเป็นหนี้ของคนไทยก็น้อยลงตามไปด้วย เพื่อเป็นการเตรียมตัวเข้าสู่ยุคไร้น้ำมันปิโตรเลียม การเพิ่มทางเลือกให้กับผู้ใช้พลังงานก็ควรจะมีความขึ้น การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ที่สามารถแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ที่ประเทศไทยได้รับตลอดทั้งปีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าก็มีเริ่มมีการวิจัยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์ให้ดีขึ้น ในอนาคตอาจจะมีเซลล์แสงอาทิตย์ติดหลังคาบ้านทุกหลัง ทุกบ้านก็จะมีแหล่งกำเนิดไฟฟ้าของตัวเอง สำหรับผู้ใช้งานพาหนะขับเคลื่อนของพลังงานนอกเหนือจากที่กล่าวไว้แล้วก็ยังมีเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) ที่มีการคิดค้นและพัฒนามาตั้งแต่ปี 1839 ซึ่งในขณะนี้ก็เริ่มมีการใช้งานจริงของเซลล์เชื้อเพลิงในรถยนต์ในต่างประเทศ เช่น สหรัฐอเมริกาและญี่ปุ่น เพื่อให้ก้าวทันเทคโนโลยีในต่างประเทศ ประเทศไทยที่นำโดย ศ.ดร. อภิวัฒน์ วัลย์ทอง ก็ได้ทำการศึกษาวิจัยพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาเป็นเวลากว่าสิบปี ผลงานที่ได้จนถึงปัจจุบันนี้ก็สามารถสร้างสถานีทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงและสามารถประกอบเซลล์เชื้อเพลิงได้ด้วยทุนสนับสนุนที่น้อยมากเมื่อเทียบกับต่างประเทศ การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันยังมีน้อยเนื่องจากราคาต้นทุนในการผลิตค่อนข้างสูง วัสดุส่วนใหญ่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโลหะแพลทินัมจะมีราคาสูงมาก การที่เราสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นเองในประเทศและเน้นการใช้วัสดุตั้งต้นในประเทศจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงได้เป็นอย่างมาก มากไปกว่านั้นการหาวัสดุอื่นมาทดแทนโลหะแพลทินัมสำหรับทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นเรื่องจำเป็นเช่นกัน เพราะนอกจากราคาที่แพงของโลหะแพลทินัมแล้ว ปริมาณของโลหะแพลทินัมก็มีจำนวนจำกัดด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงคือแหล่งของพลังงานไฟฟ้าเคมีที่ได้ข้อดีของทั้งการเผาไหม้เครื่องยนต์และแบตเตอรี่ ที่เหมือนการเผาไหม้เครื่องยนต์คือเครื่องยนต์จะทำงานตรงไปที่เชื้อเพลิงถูกป้อนเข้าไปอย่างต่อเนื่อง และที่เหมือนแบตเตอรี่คือสามารถแปรผันพลังงานเคมีโดยตรงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ตามทฤษฎี เซลล์เชื้อเพลิงให้ประสิทธิภาพสูงถึง 100% แต่ในทางปฏิบัติ ประสิทธิภาพจะอยู่ระหว่าง 50 – 90 % เปรียบเทียบกับการเผาไหม้ที่ใช้น้ำมันเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าที่ให้ประสิทธิภาพแค่ 40% และในทางปฏิบัติก็แค่ 25% เท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงประกอบไปด้วยสองขั้วอิเล็กโทรดที่ซึ่งอิเล็กโทรดแรกถูกเรียกว่าแอโนดเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน เชื้อเพลิงให้เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ขณะที่ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สองคือขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวออกซิแดนท์ (แก๊สออกซิเจน) กับโปรตอนที่เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนมาจากแอโนดและ

อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านวงจรรอบนอก และได้มาเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ทั้งสองปฏิกิริยาถูกเร่งโดยโลหะแพลทินัมที่กระจายตัวอยู่บนผงคาร์บอน และทั้งสองขั้วถูกกันด้วยตัวกลางอิเล็กโทรไลต์ซึ่งก็คือพลลิเมอร์ชนิด perfluorosulfonic acid polymer ในด้านการค้าเรียกว่า Nafion ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งได้ชื่อมาจากชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ไอออนที่ถูกผลิตขึ้นระหว่างกระบวนการออกซิเดชันหรือรีดักชันถูกถ่ายเทจากอิเล็กโทรดหนึ่งไปยังอีกอิเล็กโทรดผ่านอิเล็กโทรไลต์ที่นำไอออนแต่ไม่นำไฟฟ้า อิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นที่แอโนดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าข้างนอก (เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น) ไปยังแคโทดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เซลล์เชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนท์จะต้องไม่ผสมกันที่จุดใดจุดหนึ่งและจะไม่มีกระแสไหลจริง ๆ เกิดขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นดังต่อไปนี้



$$E_{\text{cell}} = 1.229 \text{ V ที่ } 25^\circ\text{C}$$

โดยหลักการแล้วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดจะเกิดขึ้นได้เร็วถ้าอนุภาคของแพลทินัมมีขนาดเล็กพอ และมีการกระจายตัวที่ดี ปริมาณของแพลทินัมก็สามารถลดลงได้ถึง  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  โดยประสิทธิภาพยังคงเท่าเดิม แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเกิดได้ช้าเนื่องจากการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่เกิน (overpotential) ไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน โดยประมาณ 80% ที่เป็นสาเหตุของการสูญเสียกระแสในเซลล์เชื้อเพลิง โดยปริมาณของแพลทินัมสามารถลดลงได้ถึงแค่  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  ที่ยังคงรักษาประสิทธิภาพให้เท่าเดิม ปริมาณของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้สำหรับขั้วแคโทดจึงมากกว่าที่ใช้ในขั้วแอโนด นอกเหนือจากการลดปริมาณแพลทินัมโดยตรงแล้ว การลดปริมาณแพลทินัมในขั้วแคโทดก็สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนมาใช้แพลทินัมอัลลอยด์บนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับขั้วแคโทดเป็นแนวทางหนึ่งเพื่อลดอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยปริมาณแพลทินัมต่ำได้ หรืออีกแนวทางหนึ่งคือการเคลือบตัวรองรับคาร์บอนด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กที่ไม่มีโลหะแพลทินัมที่มีการศึกษาแล้วว่าสามารถเพิ่มการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ โครงการวิจัยนี้ต้องการเสนอแนวทางในการพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแพลทินัมอัลลอยด์และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัมด้วยวิธีที่ง่าย ประหยัด และต้องการเน้นไปที่วัสดุที่มีประเภทย่อยให้มากที่สุด เพื่อลดต้นทุนการสังเคราะห์ และต่อเนื่องไปถึงต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง โดยที่ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องเทียบเท่ากับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้จะเป็นคาร์บอนท่อนาโนที่ผลิตโดย อ. ดร. พิสิฐ สิงห์ใจ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สมบัติที่ดีของคาร์บอนท่อนาโนคือมีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเทียบกับคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เป็นคาร์บอนทางการค้าที่ใช้เป็นตัวรองรับ คุณสมบัติการนำไฟฟ้าและ

ความคงทนต่อความร้อนก็ดีกว่า อีกทั้งราคาต่อหน่วยก็ถูกกว่าหลายเท่าตัว คาร์บอนท่อนาโนจึงเป็นทางเลือกของการใช้เป็นตัวรองรับ วิธีการเตรียมก็มีสำคัญอย่างมากต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากวัสดุที่ทำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรายงานว่าให้ประสิทธิภาพสูง บนตัวรองรับคาร์บอนชนิดท่อนาโน ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธีด้วยกัน แต่สิ่งต้องการเหมือนกันในทุกวิธีคือ ต้องการโลหะแพลทินัมที่ขนาดอนุภาคเล็กระดับ 2-5 นาโน กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีขนาดอนุภาคเล็กด้วย เพื่อให้เกิดบริเวณที่เกิดปฏิกิริยามากที่สุด

## 2.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

2.1 เพื่อพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์ซึ่งก็คือ Pt-Co, Pt-Cr และ Pt-Cr-M, Pt-Co-M บนตัวรองรับคาร์บอนท่อนาโนที่ผ่านการบำบัด โดยวิธีการรีดิวซ์ในสารละลายเบส ให้ได้การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมอัลลอยด์บนตัวรองรับคาร์บอนอย่างทั่วถึง และได้อนุภาคแพลทินัมอัลลอยด์ที่มีขนาดเล็กระดับ 2-5 นาโนเมตร โดยให้มีความแตกต่างของขนาดอนุภาคให้น้อยที่สุด เพราะประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวบริเวณสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้มากที่สุดซึ่งกำหนดโดยขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาตัวแปรและกลไกต่างๆที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคนาโนของแพลทินัมอัลลอยด์

2.2 พัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัมบนตัวรองรับท่อนาโนโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก เช่นสารประกอบ tetrakis(4-N-methylpyridyl)tetraphenylporphyriniron (II)

2.3 สามารถนำวิธีการเตรียมนี้ไปใช้ในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอุตสาหกรรม ทั้งในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงในอนาคต และในอุตสาหกรรมอื่นๆในปริมาณมากแต่ต้นทุนต่ำได้ และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของธาตุและสารประกอบอื่นๆในทางอุตสาหกรรมและในการเรียนการสอนได้

## 2.3 ระเบียบวิธีการวิจัย

จากผลงานที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัม 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อผลคาร์บอนจะให้การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมที่ดีและเมื่อนำไปเตรียมอิเล็กโทรดจะได้ประสิทธิภาพของเซลล์สูง แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมแต่ละวิธีจะให้การกระจายตัวที่แตกต่างกัน ส่งผลให้มีประสิทธิภาพของเซลล์ที่แตกต่างกันด้วย รวมไปถึงชนิดของตัวรองรับก็ส่งผลให้มีการกระจายที่แตกต่างเช่นเดียวกัน ซึ่งต่อไปนี้เป็นแนวทางวิจัยที่เราจะเสนอ

2.3.1 การเตรียมพื้นผิวของตัวรองรับให้มีบริเวณที่เหมาะสมต่อการเข้ามายึดเกาะของโลหะแพลทินัมและโลหะอื่นๆ ที่ศึกษา โดยการปรับสภาพผิวของคาร์บอนท่อนาโนให้มีหมู่ฟังก์ชัน เช่น คาร์บอนิล หรืออื่นๆ ซึ่งบริเวณที่มีหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะเป็นบริเวณที่ไอออนของโลหะเข้าเกาะและถูกรีดิวซ์ ส่งผลให้มีการกระจายตัวที่ดีเมื่อเทียบกับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับสภาพผิว

2.3.2 การเตรียมแพลทินัมอัลลอยด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (75:25 ของ Pt:M) ต่อคาร์บอนท่อนาโนที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้วโดยวิธีรีดิวซ์ในสารละลายเบส ในขั้นตอนนี้จะเป็นการศึกษาผลของตัวทำละลาย ตัวรีดิวซ์ และค่า pH ของสารละลายต่อขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของแพลทินัมอัลลอยด์ เนื่องจากสมบัติของตัวทำละลายและค่า pH จะมีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมอัลลอยด์ และศึกษาผลโลหะตัวที่สองที่จะใช้อัลลอยด์กับแพลทินัมซึ่งก็คือโคบอลต์ และโครเมียมต่อประสิทธิภาพของเซลล์

2.3.3 การเตรียมแพลทินัมอัลลอยด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (75:12.5:12.5 ของ Pt:Cr/Co:M) ต่อคาร์บอนท่อนาโนที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้วโดยวิธีรีดิวซ์ในสารละลายเบส เพื่อศึกษาผลของโลหะตัวที่สามต่อประสิทธิภาพของเซลล์

2.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก เช่นสารประกอบ tetrakis(4-N-methylpyridyl)tetraphenylporphyriniron (II) หรือสารประกอบเชิงซ้อนตัวอื่นที่มีสมบัติเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน แล้วนำไปเคลือบบนผิวของคาร์บอน

2.3.5 ศึกษา activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดเพื่อการใช้งานจริง เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สั่งซื้อจากต่างประเทศ เพื่อพัฒนาไปสู่การนำไปใช้จริงในเซลล์เชื้อเพลิง

## 2.4 แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

### เดือนที่ 1-6

การดำเนินการในขั้นตอนนี้คือ การเตรียมพร้อมสำหรับนักวิจัย การวางแผนการทดลอง การค้นคว้าเพิ่มเติมและการเตรียมการสั่งซื้ออุปกรณ์ที่ต้องใช้ในการทำวิจัยก่อนที่จะเริ่มดำเนินการ จากนั้นก็ทำการปรับสภาพผิวของคาร์บอน จะได้ผงคาร์บอนท่อนาโนที่ผ่านวิธีการปรับพื้นผิวของคาร์บอนท่อนาโนให้มีหมู่ฟังก์ชันตามที่ต้องการเพื่อให้เกิดเป็นบริเวณยึดเกาะของแพลทินัมอัลลอยด์

### เดือนที่ 7-12

ดำเนินการทดลองในส่วนแรกต่อจนถึงเดือนที่ 6 หลังจากนั้นในเดือนที่ 7 ถึงเดือนที่ 12 เป็นการเริ่มดำเนินการการวิจัยในส่วนที่ 2 ก็คือการเตรียมผงของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์บนตัวรองรับคาร์บอนท่อนาโนที่ผ่านการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ที่สภาวะต่างๆ พร้อมทั้งศึกษาผลของตัวทำละลาย และค่า pH ของสารละลาย ต่อขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของแพลทินัมอัลลอยด์ และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม จากการเคลือบคาร์บอนตัวรองรับด้วย สารประกอบเชิงซ้อนของ [Fe(TMPyP)] หรือ tetrakis(4-N-methylpyridyl)tetraphenylporphyriniron (II)

### เดือนที่ 13-18

การดำเนินการในขั้นตอนนี้คือการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดว่าได้เป็นแพลทินัมอัลลอยด์หรือไม่ตามสภาวะที่ทดลองต่างๆ เพื่อดูขนาดอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค และท้ายที่สุดได้พิจารณาถึงปริมาณของบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง



ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เตรียมได้เพื่อนำไปสู่การสรุปผลและเลือกวิธีที่เหมาะสมในการใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปใช้งานจริงในเซลล์เชื้อเพลิง

### **เดือนที่ 19-24**

การดำเนินการในส่วนสุดท้ายจะเป็นการสรุปและประเมินผลจากการทดลองที่ได้เพื่อการเลือกวิธีที่เหมาะสมในการใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปใช้งานจริงในเซลล์เชื้อเพลิงและสามารถนำเสนอผลงานในวารสาร ผลงานทั้งหมดคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติได้

### **2.5 ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี**

ปีที่ 1 ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Pt-alloys supported carbonnanotube for proton exchanged membrane fuel cells, by solution route methode ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Journal of Power Sources, impact factor: 2.77

ปีที่ 2 ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Non-Pt electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchanged membrane fuel cells ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Journal of Power Sources, impact factor: 2.77

### **2.6 งบประมาณโครงการ**

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
<b>1. หมวดค่าตอบแทน</b>			
-ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000 บาท	120,000 บาท	240,000 บาท
<b>2. หมวดค่าวัสดุ</b>			
-เครื่องแก้วและวัสดุวิทยาศาสตร์ อื่นๆ			
-สารเคมี			
-วัสดุสำนักงาน			
-อุปกรณ์ประมวลผลและบันทึกผล	รวม 76,000 บาท	รวม 76,000 บาท	160,000 บาท
<b>3. หมวดค่าใช้สอย</b>			
- ค่าจ้างพิมพ์ ค่าเช่าเล่ม ค่าทำปก	4,000 บาท	4,000 บาท	8,000 บาท
-ค่าใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ XRD, TEM, SEM	30,000 บาท	30,000 บาท	60,000 บาท
- ค่าอื่นๆ	10,000 บาท	10,000 บาท	20,000 บาท
<b>รวมงบประมาณโครงการ</b>	<b>240,000 บาท</b>	<b>240,000 บาท</b>	<b>480,000 บาท</b>

### 3. วิธีทดลอง

การทดลองประกอบไปด้วยสองตอนการทดลอง ตอนแรกคือการเตรียมพื้นผิวของคาร์บอนตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr กับ Pt-Co-Fe ด้วยวิธีทางสารละลาย 3 วิธีคือวิธีไมโครเวฟ การรีฟลักซ์ และการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรไรด์ ตอนที่สองเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม

#### 3.1 ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

##### 3.1.1 การเตรียมพื้นผิวของตัวรองรับ

การปรับปรุงพื้นผิวของของผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) โดยนำผงคาร์บอน 0.5000 กรัม เติม 2.0 โมลาร์กรดซัลฟิวริก 200 มิลลิลิตร คนที่อุณหภูมิ 60 องศา 2 ชั่วโมง จากนั้นเปลี่ยนสารละลายเป็น 1.0 โมลาร์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 200 มิลลิลิตร คนที่อุณหภูมิ 60 องศา 2 ชั่วโมง และเปลี่ยนสารละลายเป็น 8.0 นอโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 200 มิลลิลิตร คนที่อุณหภูมิห้อง 48 ชั่วโมง นำสารมากรองและล้างด้วยเมทานอล อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 1 คืน จากนั้นนำผงคาร์บอนที่ปรับสภาพผิวแล้วไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรด คาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้วนี้ถูกนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจะใช้ตัวรองรับคาร์บอนทั้งที่ไม่ผ่านการปรับสภาพผิวและที่ผ่านการปรับสภาพผิวเพื่อดูผลของหมู่ฟังก์ชันบนคาร์บอนต่อการเกาะตัวของโลหะ ขนาดอนุภาคของโลหะและการกระจายตัวของอนุภาคโลหะ

##### 3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C ด้วยวิธีไมโครเวฟ

การสังเคราะห์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์โครเมียม อัตราส่วน 2:1:1 บนตัวรองรับคาร์บอนทั้งที่ไม่ผ่านการปรับสภาพผิวและที่ผ่านการปรับสภาพผิว โดยการนำผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) 0.400 กรัม ในขวดก้นกลม เติมหาทิสีนไคคอลที่ pH เท่ากับ 9 50.0 มิลลิลิตร นำเข้าเครื่องอุตราโซนิก 15 นาที เติมสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 0.400 โมลาร์ ปริมาตร 0.62 มิลลิลิตร สารละลายโลหะโคบอลต์และโลหะโครเมียมความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ปริมาตร 4.20 และ 4.80 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารเข้าเครื่องไมโครเวฟ 800W 1 นาที พัก 3 นาที รวม 3 ครั้ง นำตะกอนที่ได้มากรองและล้างด้วยเมทานอล อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 1 คืน

การสังเคราะห์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์เหล็กอัตราส่วน 2:1:1 บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยการนำผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) 0.1500 กรัม ในขวดก้นกลม เติมหาทิสีนไคคอลที่ pH เท่ากับ 9 50.0 มิลลิลิตร นำเข้าเครื่องอุตราโซนิก 15 นาที เติมสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 0.1500 โมลาร์ ปริมาตร 0.57 มิลลิลิตร สารละลายโลหะโคบอลต์และโลหะเหล็กความเข้มข้น 0.1000 โมลาร์ปริมาตร 0.25 และ 0.18 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารเข้าเครื่องไมโครเวฟ 800W 1 นาที พัก 3 นาที รวม 3 ครั้ง นำตะกอนที่ได้มากรองและล้างด้วยเมทานอล อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 1 คืน

### 3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C ด้วยวิธีรีฟลักซ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมสารละลายได้เช่นเดียวกันกับวิธีไมโครเวฟ แต่ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนำสารไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้มากรองและล้างด้วยเมทานอล อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 1 คืน

### 3.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C ด้วยวิธีโซเดียมโบโรไฮไดรไร

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมสารละลายได้เช่นเดียวกันกับวิธีไมโครเวฟ แต่ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนำสารไปเติมโซเดียมโบโรไฮไดรไร 0.0398 กรัม แล้วคนสาร 1 คืน นำตะกอนที่ได้มากรองและล้างด้วยเมทานอล อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 1 คืน

สารตัวอย่างทุกตัวที่เตรียมได้ถูกนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิคอินฟราเรด (IR) เทคนิค atomic absorption spectroscopy (AAS) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) และเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS, Synchrotron Light Research Institute)

## 3.2 ตอนที่ 2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัมซึ่งได้แก่ FeTPP/C และ CoTPP/C แบ่งออกเป็นขั้นตอนการเตรียม tetraphenylporphyrin (TPP) การเตรียม Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP) การเตรียม Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) การเตรียม 2% Fe-tetraphenylporphyrin บนคาร์บอนรองรับ (FeTPP/C) และการเตรียม 2% Co-tetraphenylporphyrin บนคาร์บอนรองรับ (CoTPP/C) โดยคาร์บอนรองรับในการทดลองนี้ได้เลือกใช้คาร์บอนแบล็ค N115 ที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วยกรดซัลฟิวริก 24 ชั่วโมง และคาร์บอน Vulcan XC-72R ที่ไม่ผ่านปรับสภาพผิว

### 3.2.1 การเตรียม tetraphenylporphyrin (TPP)

การเตรียม TPP เริ่มจากผสม pyrrole 1.6 กรัม ที่ผ่านการกลั่น กับ benzaldehyde 2.55 กรัม และละลายใน 100 มิลลิลิตรของ propionic acid จากนั้นคนสารละลายพร้อมทั้งรีฟลักซ์ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง กรองตะกอนหลังปฏิกิริยาสิ้นสุดและล้างตะกอนด้วยเมทานอล ได้ตะกอนสีม่วงและเก็บให้แห้งในโถดูดความชื้น

### 3.2.2 การเตรียม Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP)

การเตรียม FeTPP เริ่มจาก การละลาย TPP 0.2 มิลลิโมล ใน DMF จำนวน 15 มิลลิลิตร แล้วเติม  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  จำนวน 2 มิลลิโมล คนสารละลายจนได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำการรีฟ

รักษไว้ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง ตะกอนถูกตกออกมาโดยการเติม 0.1 โมลาร์ของ HCl จำนวน 15 มิลลิลิตร แล้วทำการกรองตะกอนและเก็บตะกอนในโถดูดความชื้น

### 3.2.3 การเตรียม Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP)

การเตรียม CoTPP สามารถทำได้ด้วยขั้นตอนเดียวกับการเตรียม FeTPP ยกเว้นเติม  $\text{CoCl}_2$  แทน  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.4 การเตรียม 2% Fe-tetraphenylporphyrin บนคาร์บอนรองรับ (FeTPP/C)

2% FeTPP/C สามารถเตรียมได้โดยการละลาย FeTPP จำนวน 0.1 กรัม ใน DMF 60 มิลลิลิตร แล้วเติมคาร์บอนจำนวน 0.4 กรัม คนผสมและทำการรีฟลักซ์ในบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองตะกอนและล้างตะกอนด้วยเมทานอล จากนั้นนำไปที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอากาศ ได้ตัวอย่างดังนี้ FeTPP/C(ไม่ได้เผา) FeTPP/C 400 FeTPP/C 600 และ FeTPP/C 800 สำหรับตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนแบลค N115 ตัวอย่าง FeTPP/Vul(ไม่ได้เผา) FeTPP/Vul 400 FeTPP/Vul 600 และ FeTPP/Vul 800 สำหรับตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน Vulcan XC-72R

### 3.2.5 การเตรียม 2% Co-tetraphenylporphyrin บนคาร์บอนรองรับ (CoTPP/C)

2%CoTPP/C สามารถเตรียมด้วยวิธีเดียวกันกับการเตรียม 2%FeTPP/C ยกเว้นการใช้ CoTPP แทน FeTPP และการเผา ทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 550 และ 750 องศาเซลเซียส ได้ตัวอย่างดังนี้ CoTPP/C(ไม่ได้เผา) CoTPP/C 350 CoTPP/C 550 และ CoTPP/C 750 สำหรับตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนแบลค N115 ตัวอย่าง CoTPP/Vul(ไม่ได้เผา) CoTPP/Vul 350 CoTPP/Vul 550 และ CoTPP/Vul 750 สำหรับตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน Vulcan XC-72R

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัมสรุปไว้ในตาราง 1

สารตัวอย่างทุกตัวที่เตรียมได้ถูกนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิคอินฟราเรด (IR) เทคนิค atomic absorption spectroscopy (AAS) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) และเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS, Synchrotron Light Research Institute)

ตาราง 1 แสดงสรุปการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัมทั้งหมด

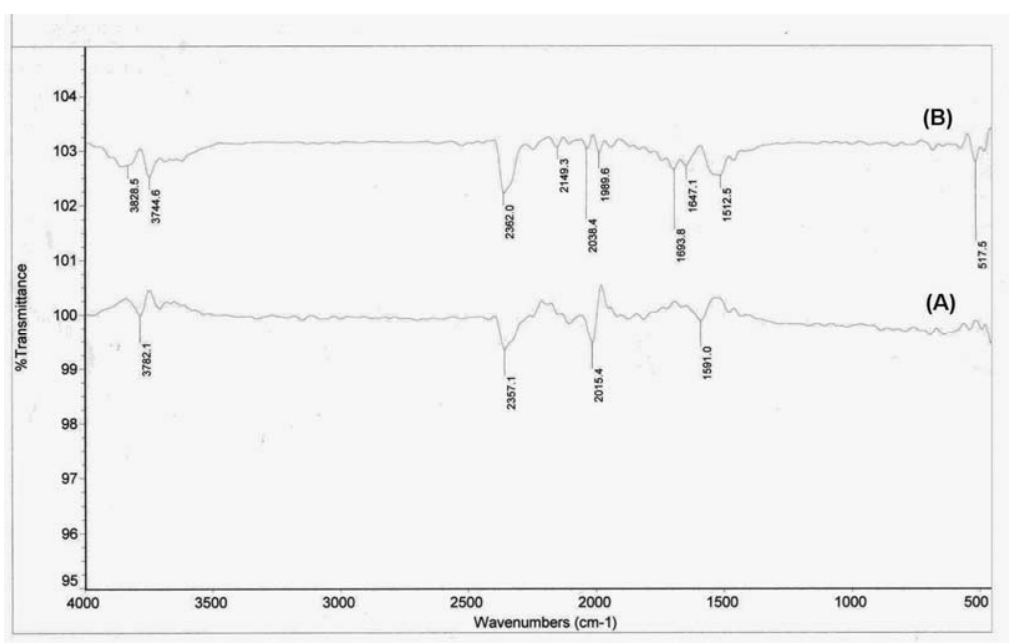
Catalyst	Carbon supporter	Temperature (°C)	Abbrev.
Fe-tetraphenylporphyrin	N115	-	FeTPP/C
		400	FeTPP/C 400
		600	FeTPP/C 600
		800	FeTPP/C 800
	Vulcan XC-72	-	FeTPP/vul
		400	FeTPP/vul 400
		600	FeTPP/vul 600
		800	FeTPP/vul 800
Co-tetraphenylporphyrin	N115	-	CoTPP/C
		350	CoTPP/C 350
		550	CoTPP/C 550
		750	CoTPP/C 750
	Vulcan XC-72	-	CoTPP/vul
		350	CoTPP/vul 350
		550	CoTPP/vul 550
		<b>750</b>	CoTPP/vul 750

## 4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

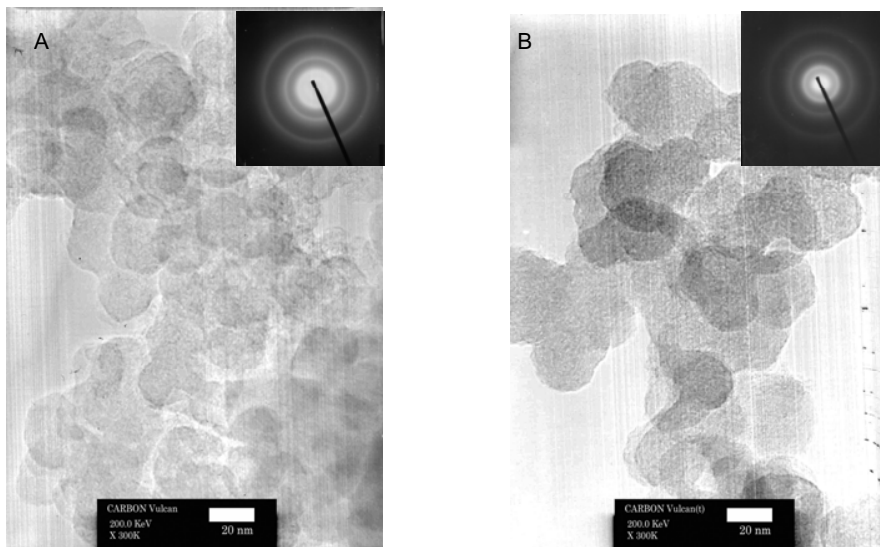
### 4.1 ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

#### 4.1.1 ผลการปรับสภาพผิวคาร์บอน

การปรับสภาพผิวคาร์บอนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น ได้มีรายงานว่า มีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน กลุ่ม carboxylic, hydroxyl และ lactone ที่ผิวของคาร์บอน [ ] เพื่อเป็นการยืนยันคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัดและที่ผ่านการบำบัดถูกนำไปตรวจวิเคราะห์เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค IR ผลการทดลองได้ดังแสดงในรูป 1 ผลการทดลองพบว่าคาร์บอนที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวจะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง  $2351\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ),  $2015\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C=C=C-}$ ) และ  $1591\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C=C-}$ ) ส่วนคาร์บอนที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวจะมีพีกปรากฏที่ตำแหน่งเหมือนกันคือ  $2362\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ),  $2038\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C=C=C-}$ ) และ  $1512\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C=C-}$ ) และมีพีกที่เพิ่มขึ้นมาคือ  $1693\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-C(=O)-O-}$ ) ที่สอดคล้องกับหมู่คาร์บอกซิลิก เมื่อทำการปรับปรุงผิวคาร์บอนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกที่เป็นประจุลบอาจทำให้โลหะเกิดการยึดเกาะได้ง่าย มากไปกว่านั้นได้มีการตรวจสอบสภาพผิวทางกายภาพของคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัดและผ่านการบำบัด ด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูป 2 พบว่าลักษณะของอนุภาคคล้ายกันไม่สามารถแยกความแตกต่างได้ หมายความว่า การบำบัดคาร์บอนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นไม่ได้ทำให้เกิดการทำลายสภาพผิวของคาร์บอนแต่อย่างใด ซึ่งเป็นผลดี



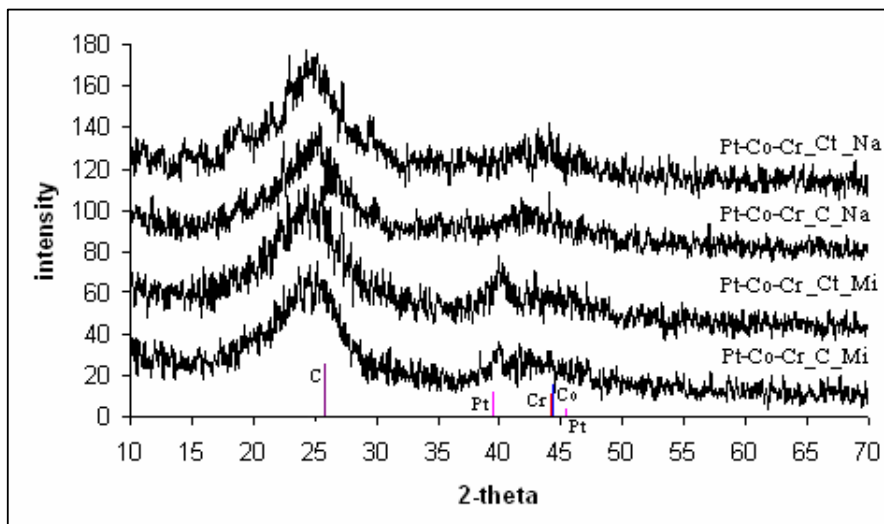
รูป 1 แสดง IR สเปกตรัมของคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว (A) และปรับปรุงพื้นผิว (B)



รูป 2 แสดงภาพถ่าย TEM ของคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว (A) และปรับปรุงพื้นผิว (B)

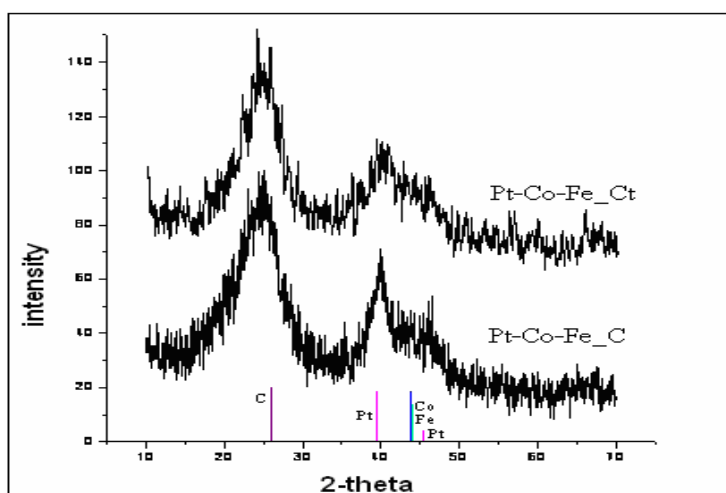
#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/c กับ Pt-Co-Fe/c

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นสารตัวอย่าง ผลการทดลองแสดงดังรูป 3 สำหรับ Pt-Co-Cr /C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟ และวิธีรีดิวซ์ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์



รูป 3 แสดง XRD patterns ของ Pt-Co-Cr บนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อ C = คาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว Ct = คาร์บอนที่ปรับปรุงพื้นผิว Mi = Microwave และ Na = Na(BH<sub>4</sub>)

จากการวิเคราะห์ XRD patterns พบว่าทุกการทดลองที่ตำแหน่งฟีกของโลหะโคบอลต์ โลหะโครเมียม และ โลหะเหล็กถูกบังด้วยฟีกของแพลทินัมทำให้ไม่สามารถบอกได้ว่ามีโลหะชนิดอื่นอยู่ในสารตัวอย่างหรือไม่ แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของพื้นที่ใต้ฟีกพบว่าที่คาร์บอนปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นที่ใต้ฟีกมากกว่าเล็กน้อยทำให้คาดว่าน่าจะมีปริมาณของโลหะที่เกาะบนผิวของคาร์บอนมากกว่าคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว สำหรับสารตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมโดยวิธีไมโครเวฟ ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ถูกแสดงในรูป 4

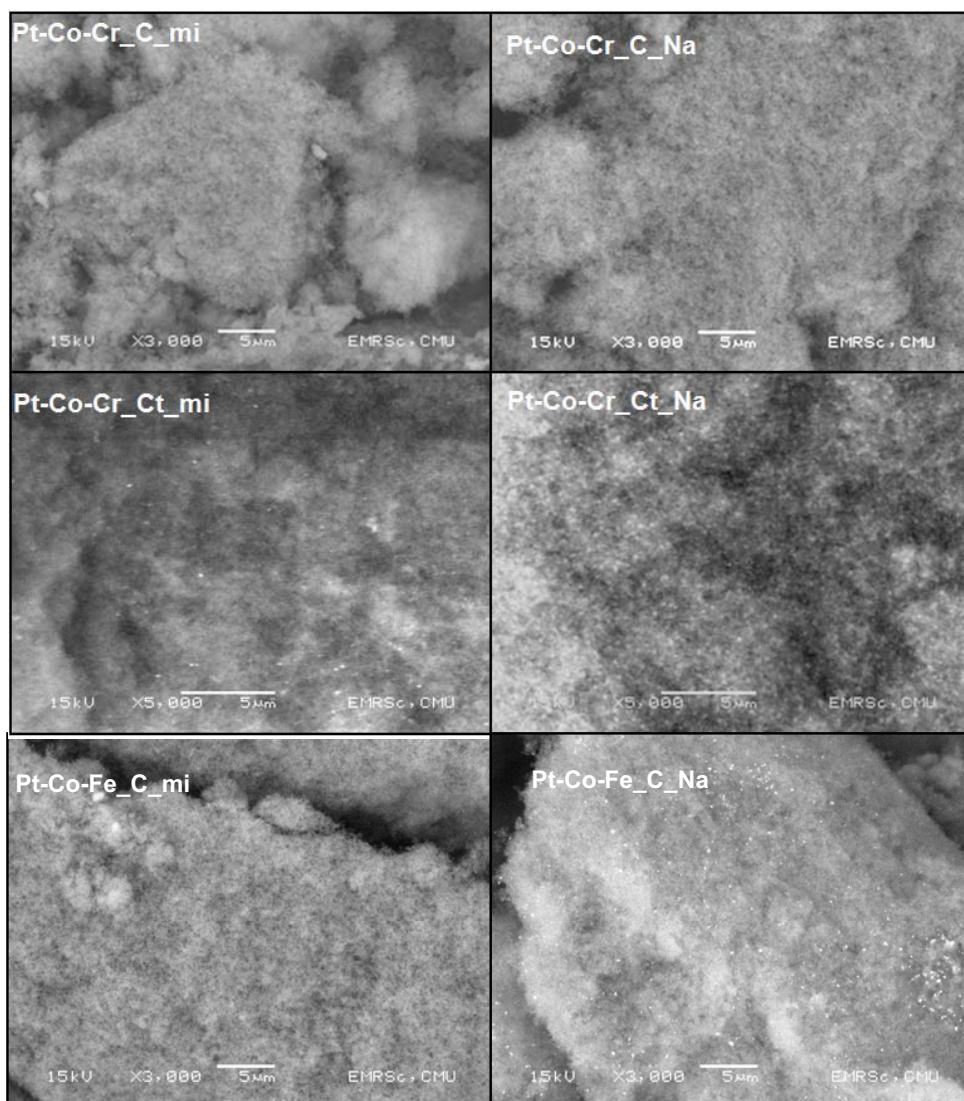


รูป 4 แสดง XRD patterns ของตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมโดยวิธีไมโครเวฟ

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/c กับ Pt-Co-Fe/c

การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ดูรูปร่างลักษณะ ขนาดอนุภาคแบบรวม และดูการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน สัญญาณที่ใช้เป็นสัญญาณของแบคสแคทเทอร์อิเล็กตรอนที่บอกความแตกต่างของธาตุที่มีมวลอะตอมต่างกันด้วยสีที่แตกต่าง โดยธาตุที่มีมวลอะตอมต่ำแสดงออกมาเป็นสีดำหรือมืด ส่วนธาตุที่มีมวลอะตอมสูงแสดงออกมาเป็นสีขาวหรือขาว ซึ่งเจดสีจะแปรผันตามมวลอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกแสดงในรูป 5 สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟและโซเดียมบอโรไฮไดรด์ สำหรับทั้งคาร์บอนรองรับที่ไม่ผ่านการบำบัดและคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด ส่วนสองรูปด้านล่างเป็นรูป SEM ของตัวอย่าง Pt-Co-Fe ที่เตรียมโดยวิธีไมโครเวฟและโซเดียมบอโรไฮไดรด์ สำหรับคาร์บอนรองรับที่ไม่ผ่านการบำบัด นอกจากนั้นยังได้มีการตรวจวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุที่ปรากฏในสารตัวอย่างด้วยเทคนิค EDS (energy dispersive spectroscopy) ที่ต่อกับกล้อง SEM ผลการทดลองแสดงในตาราง 2 และตาราง 3 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค SEM เทียบกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS





**รูป 5** แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C เมื่อ C = คาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว Ct = คาร์บอนที่ปรับปรุงพื้นผิว Mi = Microwave และ Na = Na(BH<sub>4</sub>)

ผลการทดลองพบโลหะแพลทินัม โลหะโคบอลต์ โลหะโครเมียม และโลหะเหล็ก อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน โดยปริมาณร้อยละที่พบได้น้อยกว่าที่ต้องการ และการสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr ไม่พบโลหะโคบอลต์ ซึ่งอาจเกิดจากไมโครเวฟในการทดลองที่มีค่าต่ำ (2.20 MHz) และในทุกการทดลองพบธาตุออกซิเจนอยู่ด้วยจึงอาจเป็นไปได้ว่าโลหะที่เกิดขึ้นนั้นเป็นโลหะออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะที่พบบนตัวรองรับทั้ง 2 ชนิดพบว่าปริมาณโลหะบนตัวรองรับที่ได้ปรับปรุงพื้นผิวแล้วมีปริมาณมากกว่า เมื่อนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS แล้วนำปริมาณที่พบของโลหะมาเปรียบเทียบกับผลของ EDS ได้ตาราง 3 พบว่าค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกันเพื่อเป็นการตรวจสอบว่าพบโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

**ตาราง 2** แสดงปริมาณโลหะที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C โดยเทคนิค EDS

<i>Methods (%wt)</i>	C	O	Pt	Co	Cr	Fe
Pt-Co-Cr_C_Mi	87.35	7.99	3.51	0.04	1.11	-
Pt-Co-Cr_C_Na	86.6	5.51	5.28	1.73	0.88	-
Pt-Co-Fe_C_Mi	87.58	7.36	5.29	0.32	-	0.17
Pt-Co-Fe_C_Reflux	89.92	4.23	5.14	0.77	-	0.22
Pt-Co-Fe_C_Na	84.63	11.31	2.64	0.92	-	0.91
Pt-Co-Cr_Ct_Mi	85.98	6.17	5.63	-	2.22	-
Pt-Co-Cr_Ct_Na	82.71	5.18	6.65	3.38	2.08	-
Pt-Co-Fe_Ct_Mi	82.58	11.36	5.41	0.49	-	0.16

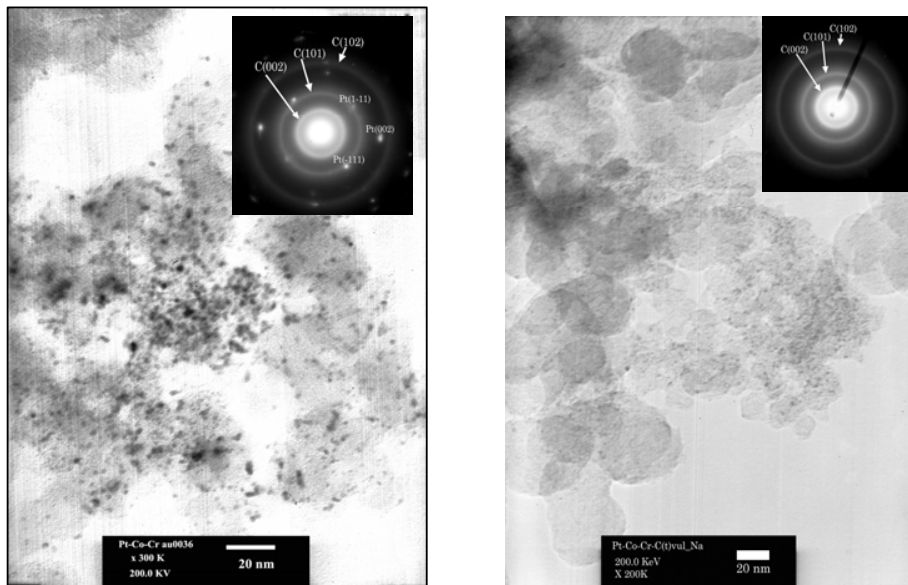
**ตาราง 3** แสดงปริมาณโลหะที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C โดยเทคนิค AAS เปรียบเทียบกับเทคนิค EDS

<i>Methods</i>	Co		Cr		Fe	
	EDS	AAS	EDS	AAS	EDS	AAS
PtCoCr_C_Mi	0.04	0.00	1.26	1.20	-	-
PtCoCr_Ct_Mi	0.00	0.00	2.22	1.45	-	-
PtCoCr_C_Na	1.73	1.55	0.88	0.90	-	-
PtCoCr_Ct_Na	3.38	2.25	2.08	1.47	-	-
PtCoFe_C_Re	0.49	0.11	-	-	0.16	0.14

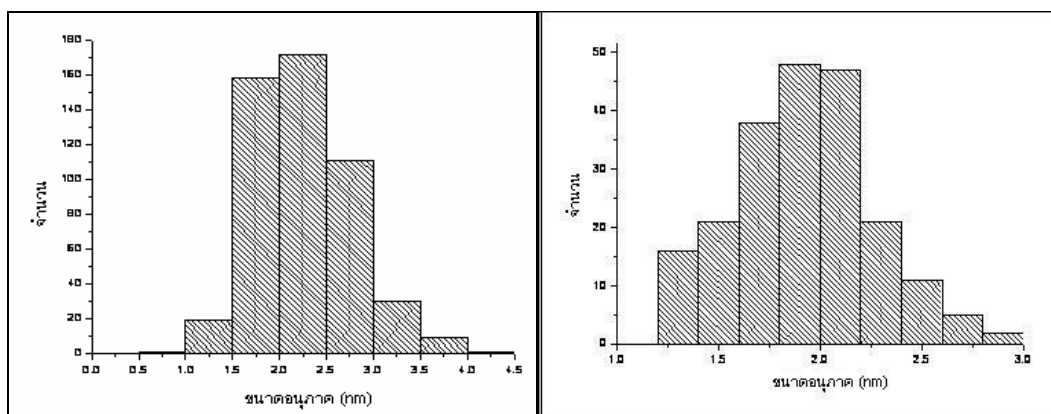
#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

การวิเคราะห์ในเทคนิคนี้เพื่อดูการกระจายตัวของอนุภาคโลหะและขนาดอนุภาคของโลหะที่เป็นคุณสมบัติที่สำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมได้ถูกแสดงในรูป 6 สำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟทั้งสำหรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด

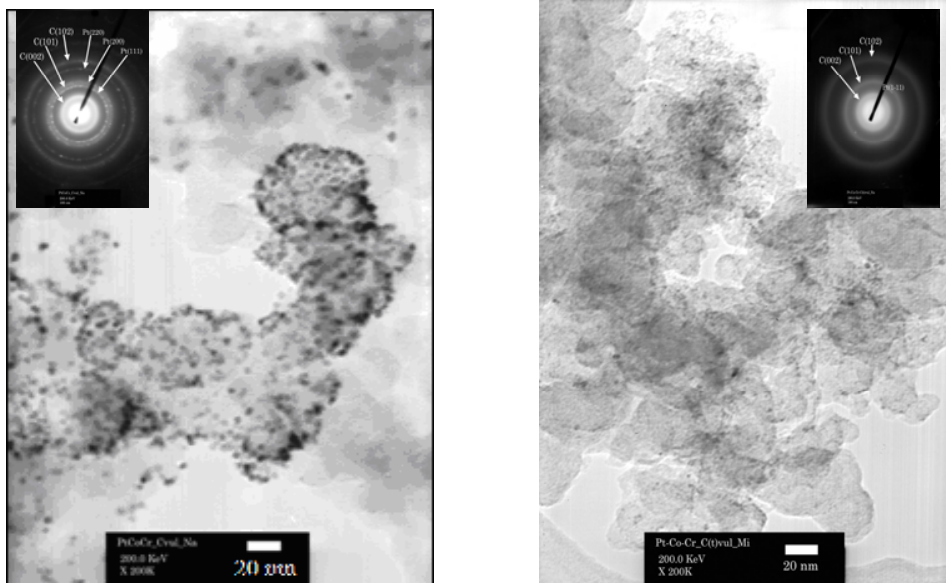
และคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด รูป 7 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM รูป 8 แสดงภาพถ่าย TEM และแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สำหรับสารตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีโซเดียมบอโรไฮไดรด์ทั้งสำหรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัดและคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด รูป 9 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM



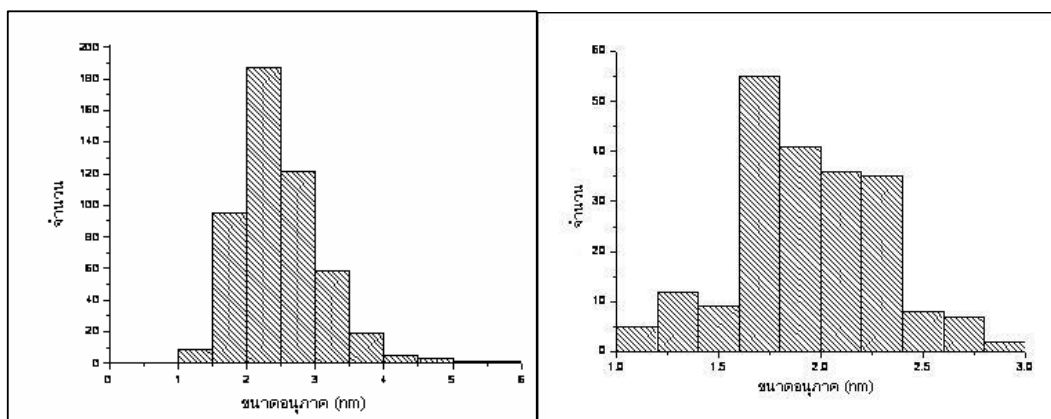
รูป 6 แสดงภาพถ่าย TEM สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)



รูป 7 แสดง histogram สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)



รูป 8 แสดงภาพถ่าย TEM สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีโซเดียมบอโรไฮไดรด์รับตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)

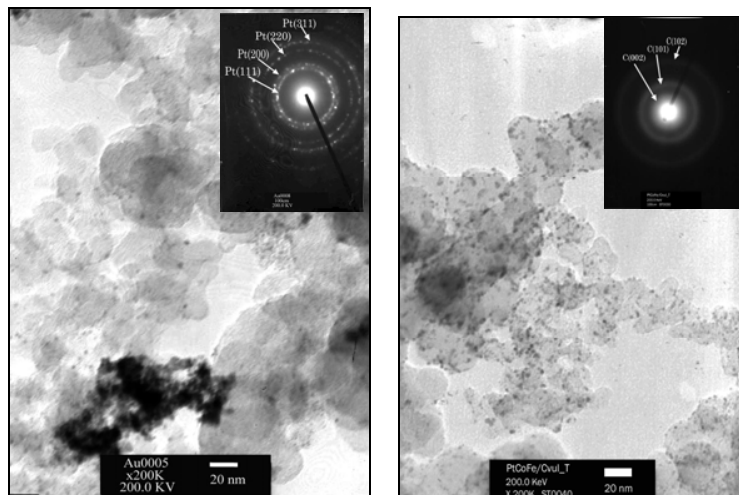


รูป 9 แสดง histogram สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Cr/C ที่เตรียมด้วยวิธีโซเดียมบอโรไฮไดรด์รับตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)

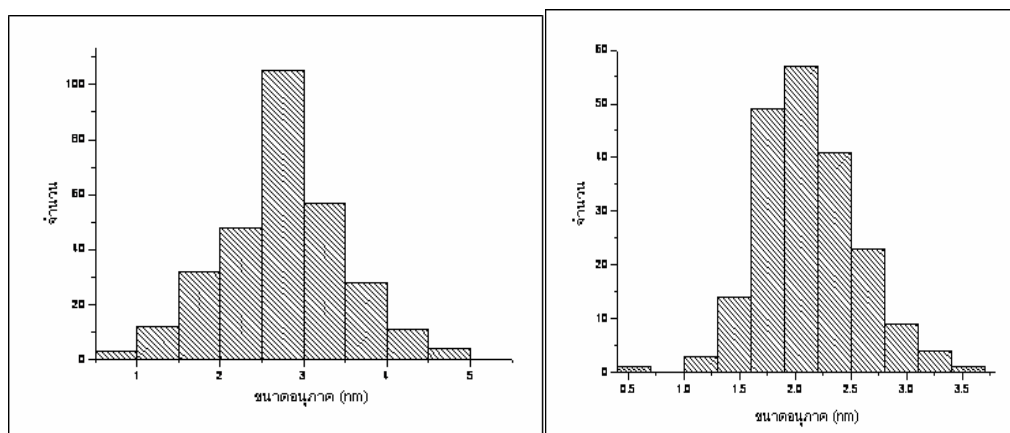
รูป 10 แสดงภาพถ่าย TEM และแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สำหรับสารตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟทั้งสำหรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัดและคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด

รูป 11 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM รูป 12 แสดง ภาพถ่าย TEM และแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การกระจายของขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM

สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมด้วยวิธีโซเดียมบอโรไฮไดรด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด



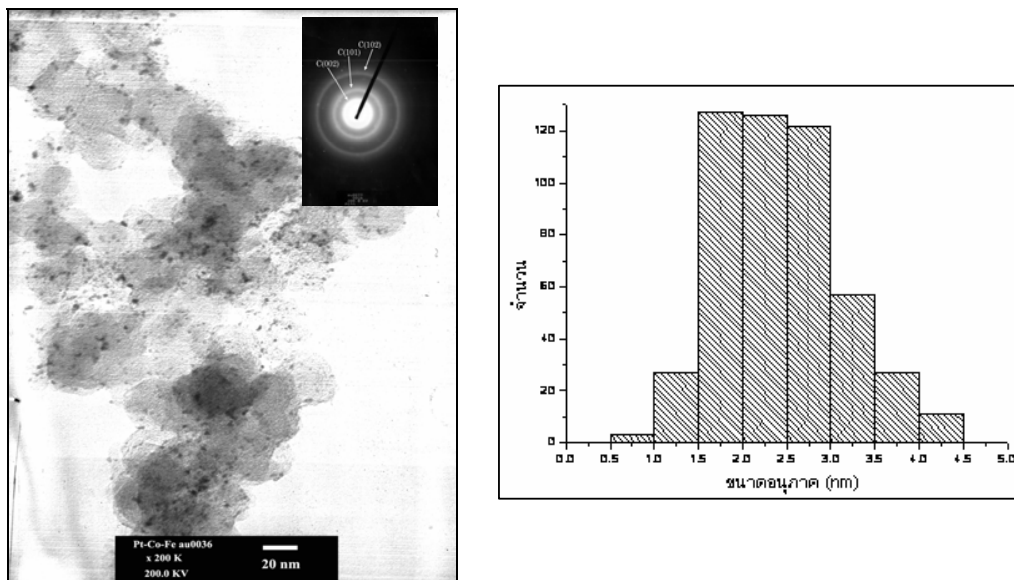
**รูป 10** แสดงภาพถ่าย TEM สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟบนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)



**รูป 11** แสดง histogram สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟบนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด (a) และตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด (b)

จากรูป 7 9 และ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัดผิว มีขนาดของอนุภาคดังตาราง 4 โดยเฉลี่ยของ Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C อยู่ระหว่าง  $2.22 \pm 0.53$  และ  $2.45 \pm 0.65$  นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C ทั้ง 2 วิธี และ Pt-Co-Fe/C บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัดผิว เท่ากับ  $1.93 \pm 0.35$  และ  $2.11 \pm 0.43$  นา

โนเมตร ตามลำดับ พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ได้ผ่านการบำบัดผิวมีขนาดเล็กกว่าและเมื่อดูการกระจายตัวพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคกระจายตัวดีกว่าบนตัวรองรับที่ผ่านการบำบัดผิว



**รูป 12** แสดง ภาพถ่าย TEM (a) และ histogram (b) สำหรับตัวอย่าง Pt-Co-Fe/C ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลไดรฟ์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด

**ตาราง 4** แสดงขนาดอนุภาคของ Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว

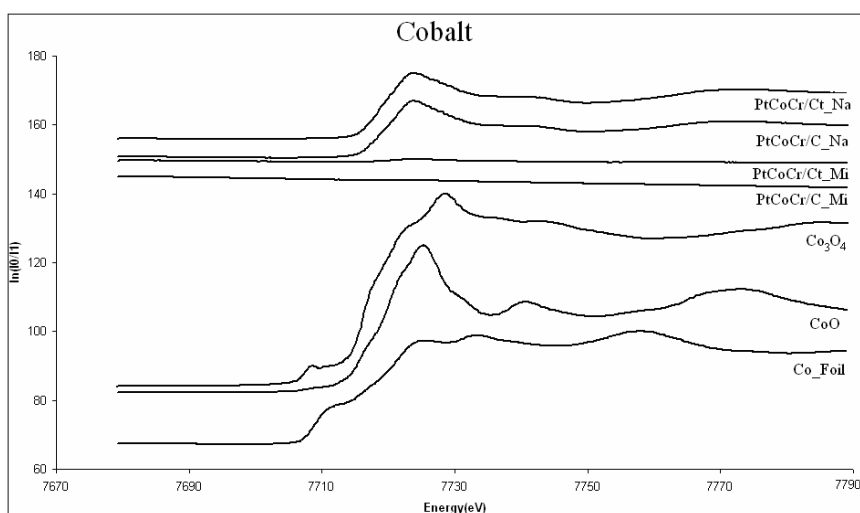
Methods	particle size(nm)	Methods	particle size(nm)
Pt-Co-Cr-Microwave	2.20±0.57	Pt-Co-Cr_Ct_Mi	1.93±0.35
Pt-Co-Cr-Na(BH <sub>4</sub> )	2.24±0.50	Pt-Co-Cr_Ct_Na	1.93±0.35
Pt-Co-Fe- Microwave	2.77±0.71	Pt-Co-Fe_Ct_Mi	2.11±0.43
Pt-Co-Fe-Reflux	2.17±0.57	-	-
Pt-Co-Fe- Na(BH <sub>4</sub> )	2.41±0.67	-	-

จากภาพถ่ายแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซของทุกตัวอย่างทั้ง Pt-Co-Cr/C และ Pt-Co-Fe/C พบว่า วงของคาร์บอนจะเห็นชัดเจนแฉ่งของแพลทินัมปรากฏชัดเจนเฉพาะตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัด เนื่องจากขนาดอนุภาคที่ใหญ่ ทำให้ปรากฏเป็นจุดที่สว่างมาก

ส่วนตัวอย่างที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด เนื่องจากขนาดอนุภาคที่ได้เล็กกว่า จึงปรากฏไม่ชัดเจนในแบบการเลี้ยวเบน พบมีลักษณะเป็นวงสว่าง ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับ XRD patterns ที่ปรากฏฟีกของแพลทินัมเป็นลักษณะฐานกว้างเนื่องจากผลของขนาดอนุภาคที่เล็กมากนั่นเอง และผลการทดลองนี้ยังสอดคล้องกับการวัดขนาดอนุภาคที่แสดงเป็น histogram เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่เตรียมด้วยคาร์บอนที่ไม่ผ่านการบำบัดที่ให้ขนาดอนุภาคโลหะที่ใหญ่กว่าขนาดอนุภาคโลหะที่เตรียมด้วยคาร์บอนที่ผ่านการบำบัด

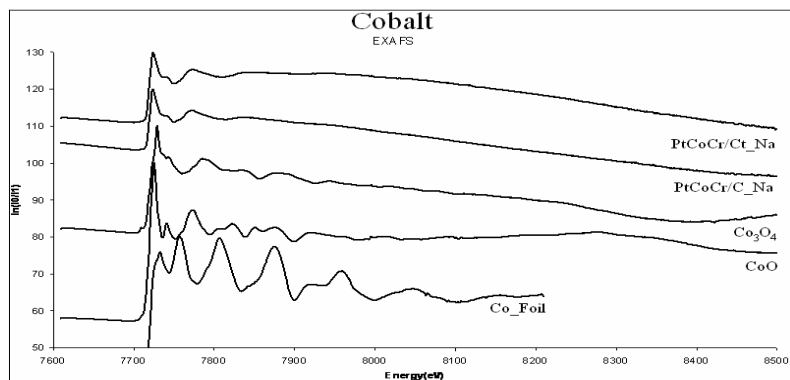
#### 4.1.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

จากการนำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาบริเวณรอบ ๆ ของโลหะว่าอยู่ใกล้กับธาตุใดและดูเลขออกซิเดชันของโลหะว่าเกิดขึ้นเป็นโลหะหรือเป็นสารประกอบ โดยนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ที่ศูนย์วิจัยแสงซินโครตรอน ผลการวิเคราะห์ XAS ของ Pt-Co-Cr และ Pt-Co-Fe บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและคาร์บอนที่ปรับปรุงพื้นผิว โดยรูป 13 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโคบอลต์ รูป 14 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโคบอลต์แบบ EXAFS รูป 15 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโครเมียม รูป 16 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโครเมียมแบบ EXAFS รูป 17 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะเหล็ก

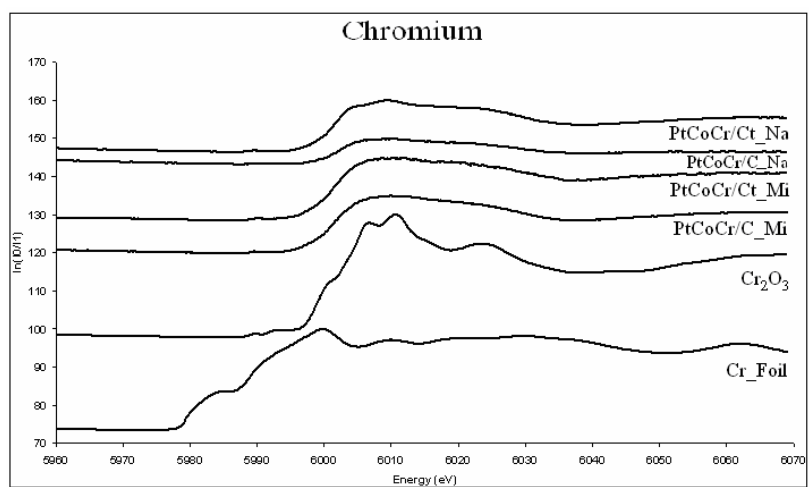


รูป 13 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโคบอลต์

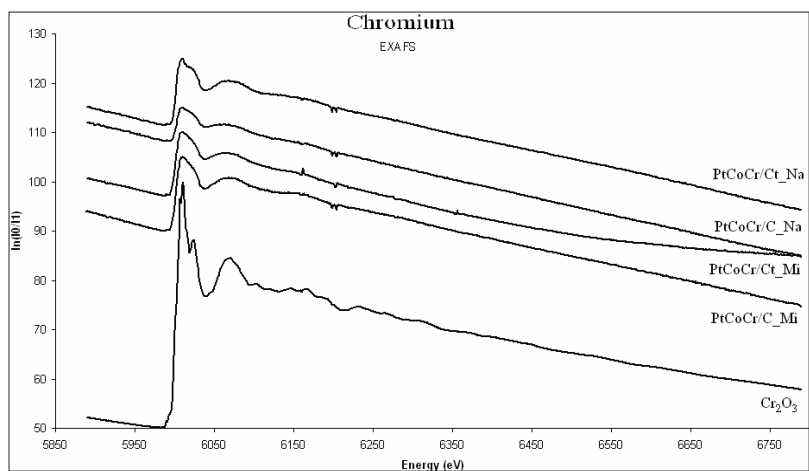




รูป 14 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโคบอลต์แบบ EXAFS

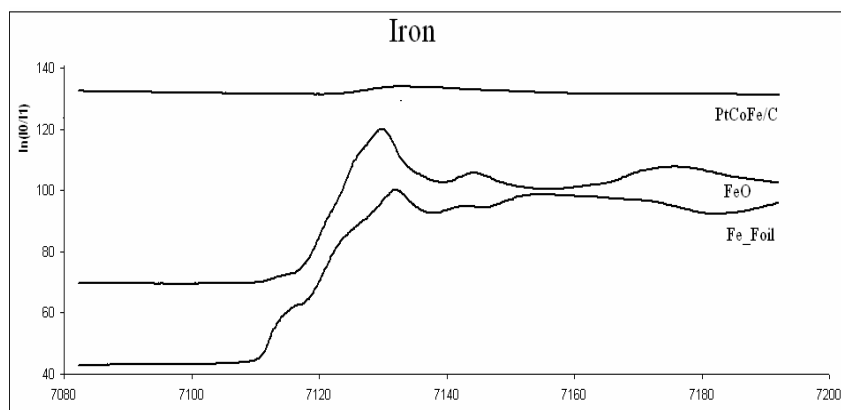


รูป 15 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโครเมียม



รูป 16 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะโครเมียมแบบ EXAFS



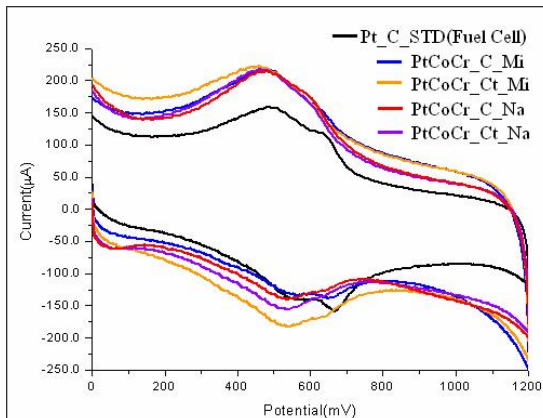


รูป 17 แสดงการวิเคราะห์สำหรับโลหะเหล็ก

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ได้ทำการวิเคราะห์โลหะ 3 ชนิดคือ โลหะโคบอลต์ โลหะโครเมียม และโลหะเหล็ก จากรูปที่ 13 นั้นได้แสดงผลการวิเคราะห์โลหะโคบอลต์ พบว่าโลหะโคบอลต์จากตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟของคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด ไม่พบสัญญาณเนื่องจากมีปริมาณของโลหะโคบอลต์น้อยซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค EDS ส่วนตัวอย่างที่เตรียมจากการรีดิวส์โลหะด้วย  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  พบว่าลักษณะของกราฟคล้ายกับกราฟมาตรฐาน  $\text{CoO}$  และเมื่อวิเคราะห์ที่ผลของ EXAFS จากรูปที่ 14 ก็พบว่าผลที่ได้สอดคล้องกัน ส่วนการวัดโลหะโครเมียมดังรูปที่ 15 และ 16 นั้นพบว่าโลหะโครเมียมทุกวิธีการสังเคราะห์และชนิดของตัวรองรับมีลักษณะคล้ายของกราฟคล้ายกับกราฟมาตรฐานของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ผลที่ได้จากเทคนิค XAS ของโลหะทั้ง 2 ชนิดมีผลที่สอดคล้องกับผลของเทคนิค EDS กล่าวคือในการสังเคราะห์ได้สารประกอบของโลหะออกไซด์สำหรับโลหะเหล็กดังรูปที่ 17 นั้นเนื่องมาจากมีปริมาณของเหล็กในทุกวิธีมีปริมาณน้อยทำให้กราฟขึ้นเพียงเล็กน้อย จึงไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นโลหะเหล็กรูปแบบใด จากผลการทดลองที่กล่าวมาทำให้สรุปได้ว่าวิธีไมโครเวฟสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt-Cr}_2\text{O}_3$  ได้ ส่วนการรีดิวส์โลหะด้วย  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt-CoO-Cr}_2\text{O}_3$  ได้

#### 4.1.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

ตัวเร่งปฏิกิริยามาวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV ได้ผลดังรูปที่ 18 และตาราง 5 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าทางไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % แพลทินัมในทางการค้า และที่ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt-CoO-Cr}_2\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการรีดิวส์โลหะด้วย  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้ปรับปรุงพื้นผิว แต่จากผลการทดลองยังพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังเป็นปฏิกิริยาแบบ 2 อิเล็กตรอน เนื่องจากค่าที่วัดได้อยู่ระหว่าง 0.52-0.56 V โดยมีขั้ว  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วอ้างอิงเมื่อเทียบกับขั้ว NHE ต้องบวกอีก 0.197 V ทำให้ค่าความต่างศักย์อยู่ที่ประมาณ 0.72-0.76 V ซึ่งใกล้เคียงกับปฏิกิริยา  $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  ที่  $E^\circ$  เท่ากับ +0.70 V



**รูป 18** แสดงผลการวิเคราะห์ค่าทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์-โครเมียมเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า

**ตาราง 5** แสดงค่าทางไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์-โครเมียมเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า

Methods	Oxidation		Reduction	
	Ep(mV)	Ip(A)	Ep(mV)	ip(A)
Pt/C(Fuel Cell)	492	$1.102 \times 10^{-4}$	564	$7.277 \times 10^{-5}$
Pt-Co-Cr-C_Mi	481	$9.970 \times 10^{-5}$	558	$5.422 \times 10^{-5}$
Pt-Co-Cr-Ct_Mi	460	$1.125 \times 10^{-4}$	521	$6.281 \times 10^{-5}$
Pt-Co-Cr-C_Na	481	$1.285 \times 10^{-4}$	539	$8.423 \times 10^{-5}$
Pt-Co-Cr-Ct_Na	460	$1.395 \times 10^{-4}$	534	$9.417 \times 10^{-5}$

#### เอกสารอ้างอิง

1. <http://th.wikipedia.org> (11/04/2009)
2. <http://www.il.mahidol.ac.th> (11/04/2009)
3. <http://www.dede.go.th> (14/04/2009)
4. <http://www.rmutphysics.com> (14/04/2009)
5. E. Antolini, *Appl Catal B-Environ* 74 (2007) 324-336
6. E. Antolini, *Appl Catal B-Environ* 74 (2007) 337-350
7. A.K. Shukla et al., *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111-119
8. A. Seo et al., *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 1603-1611

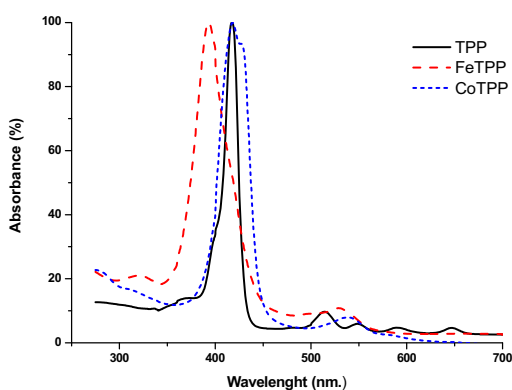
9. W.Roh, et al., *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 623-630
10. J. Luo et al., *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4821–4827
11. M. Neergat et al., *J. Appl Electrochem.* 31(2001) 373-378
12. H.-W. Wang et al., *Materials Letters* 61 (2007) 830–833
13. E. Antolini et al., *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 395–403
14. N.P. Subramaniac et al., *J. Power Sources* 157 (2006) 56-63
15. L. Gou et al., *Chem. Mater.* 19 (2007) 1755-1760
16. Moreno-Castilla C et al, *Carbon* Vol. 38 (2000) 1995–2001.

## 4.2 ตอนที่ 2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม

ในตอนที 2 การแสดงผลการทดลองจะประกอบไปด้วย ผลการทดสอบ UV-Visible spectroscopy NMR XRD TEM CV และ XAS

### 4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy

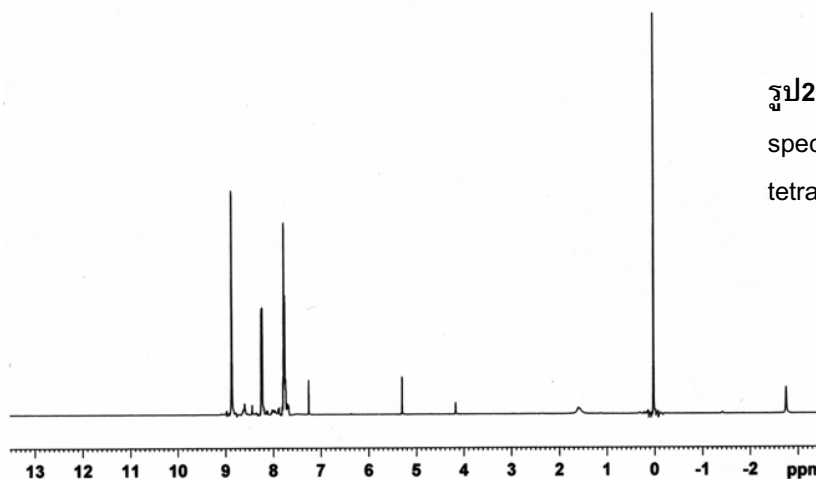
สารตัวอย่าง tetraphenylporphyrin (TPP), Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP), and Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ดังแสดง UV-Vis absorption spectra of TPP, FeTPP, and CoTPP in dimethylsulfoxide (DMSO) ในรูป 19 โดย TPP แสดง Soret band ที่ 416 nm และ Q band ที่ 514 nm ส่วน FeTPP แสดง Soret band ที่ 392 nm และ Q band ที่ 529 nm สำหรับ CoTPP แสดง Soret band ที่ใกล้เคียงกับของ TPP แต่กว้างกว่า ที่ 416 nm และ Q band ที่ 540 nm [1] การเกิดขึ้นของ Fe กับ Co ใน metal-TPP complexes มีผลต่อการเลื่อนของ Q band spectrum 15 nm สำหรับ FeTPP และ 36 nm สำหรับ CoTPP เปรียบเทียบกับ TPP spectrum.



รูป19 แสดง UV-Visible spectrum ของ TPP, FeTPP, และ CoTPP

### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

สาร tetraphenylporphyrin ที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูป 20 และการแปลผลแสดงดังตาราง 6

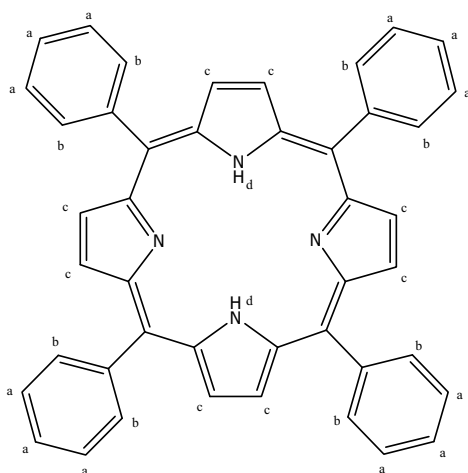


รูป20 แสดง  $^1\text{H}$ -NMR spectra ของ tetraphenylporphyrin

ตาราง 6 แสดงการแปลผลของ  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Tetraphenylporphyrin

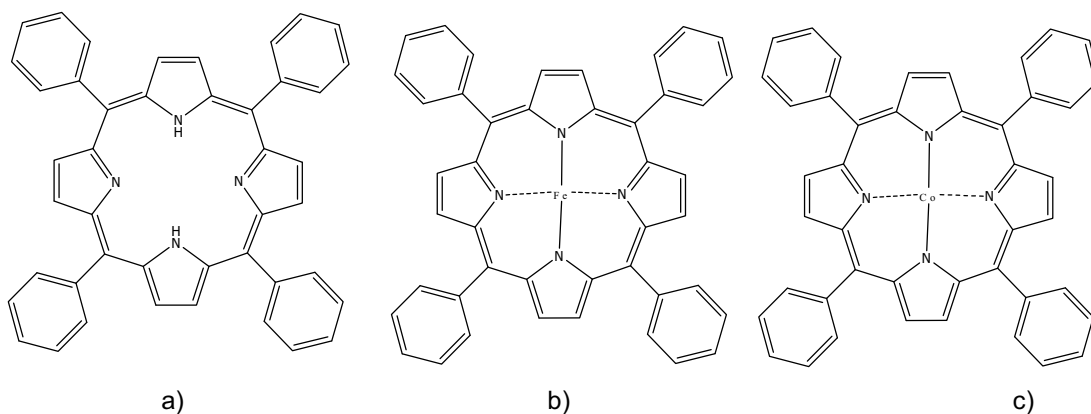
$\delta$ (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ )	Proton type
-2.90	s, 2H of $\text{H}_d$
7.75	d, 8H of $\text{H}_c$
8.25	d, 8H of $\text{H}_b$
8.86	s, 12H of $\text{H}_a$

ตามผลของ  $^1\text{H-NMR}$  โครงสร้างของ tetraphenylporphyrin ควรเป็นดังรูป 21



รูป 21 แสดงโครงสร้างของ tetraphenylporphyrin ที่สอดคล้องกับตาราง 1

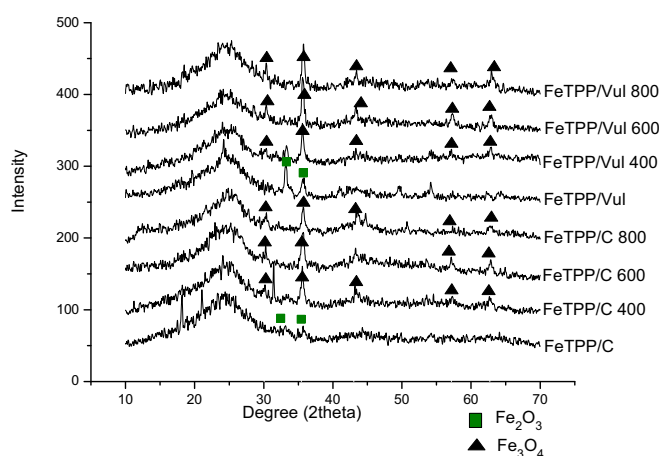
ผลของ UV-Vis spectrum กับ Nuclear Magnetic Resonance สนับสนุนโครงสร้างของ tetraphenylporphyrin (TPP), Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP), และ Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) ที่แสดงดังรูป 22



รูป 22 แสดงโครงสร้างของ a) tetraphenylporphyrin (TPP), b) Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP), และ c) Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP)

#### 4.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder X-ray Diffraction (XRD)

Powder X-ray Diffraction เพื่อวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นในตัวอย่างที่เตรียมได้ รูป 23 แสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา FeTPP ที่ไม่ผ่านการเผา (FeTPP/C and FeTPP/Vul) สอดคล้องกับโครงสร้างของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (104) และ (110) ที่  $2\theta = 33.28^\circ$  และ  $35.74^\circ$ , ตามลำดับ ตาม JCPDS หมายเลข 02-0915 ที่อาจเกิดมาจากระบวนการรีฟรักซ์ อย่างไรก็ตาม FeTPP ที่ผ่านการเผานั้น (FeTPP/C 400, FeTPP/C 600, FeTPP/C 800, FeTPP/Vul 400, FeTPP/Vul 600, and FeTPP/Vul 800) แสดงพีกของ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  อาจเกิดขึ้นจากขั้นตอนการเผาที่ออกซิเจนมาจากการปนเปื้อนหรือกำจัดออกจากเตาไม่หมด ส่วน CoTPP ไม่ถูกแสดงเนื่องจากไม่พบพีกของโคบอลต์

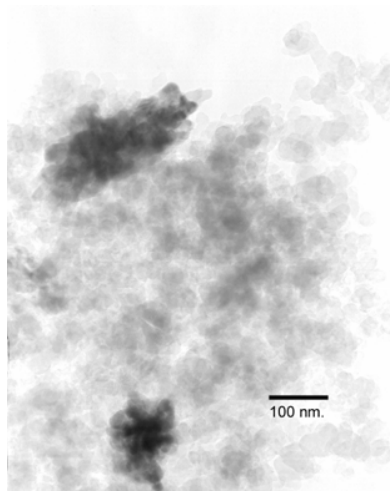


รูป 23 แสดง X-ray diffraction patterns ของตัวอย่าง FeTPP catalysts ทั้งที่ผ่านการเผาและไม่เผา

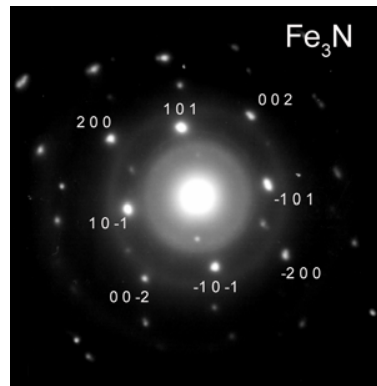
#### 4.2.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เพื่อดูรูปร่างลักษณะ ขนาด การกระจายตัวของอนุภาค และโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ ภาพ TEM ของ FeTPP/C บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่  $600^\circ\text{C}$  (FeTPP/C 600) แสดง  $\text{Fe}_3\text{N}$  ที่ยืนยันด้วย SAD pattern (รูป 24 a-b) แต่ pattern ของเหล็กออกไซด์ไม่ปรากฏ เนื่องจากเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์แค่บางบริเวณเท่านั้น ส่วน TEM ของ FeTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่  $600^\circ\text{C}$  (FeTPP/Vul 600) แสดง  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  เฟส ดังรูป 24c ที่ยืนยันด้วย SAD pattern (รูป 24d) และ XRD patterns (รูป 23)

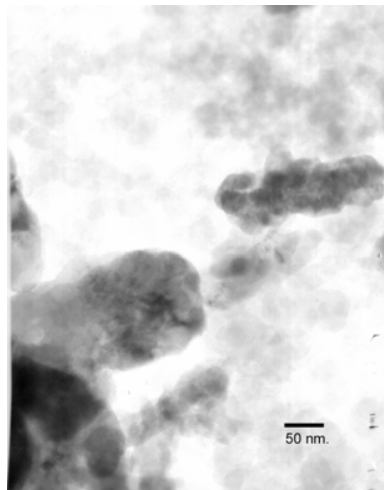
รูป 25a แสดงภาพ TEM ของ CoTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่  $750^\circ\text{C}$  (CoTPP/C 750) และ CoTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่  $350^\circ\text{C}$  (CoTPP/Vul 350) แสดงดังรูป 25c รูป 25b แสดง SAD pattern ของ CoTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่  $750^\circ\text{C}$  (CoTPP/C 750) แสดงเฟสของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  และ SAD pattern ของ CoTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่  $350^\circ\text{C}$  (CoTPP/Vul 350) ดังแสดงในรูป 25d แสดงคาร์บอนเฟสและ  $\text{Co}_3\text{C}$



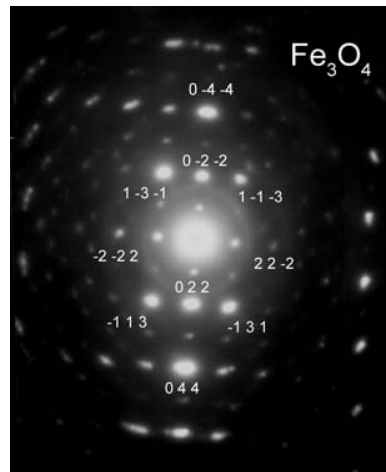
a)



b)

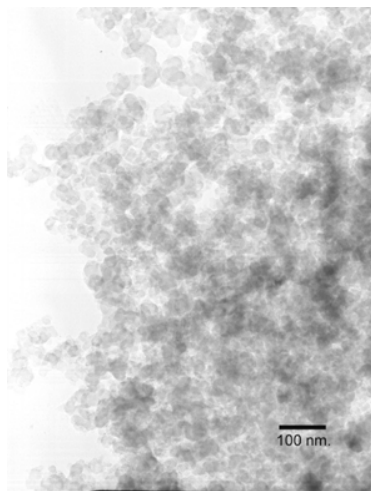


c)

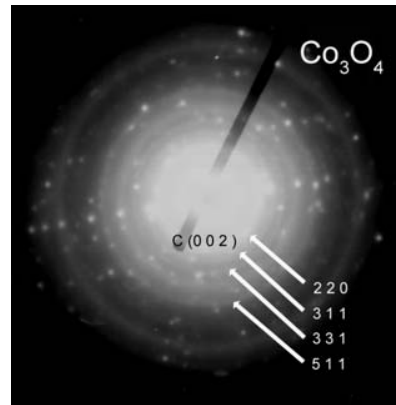


d)

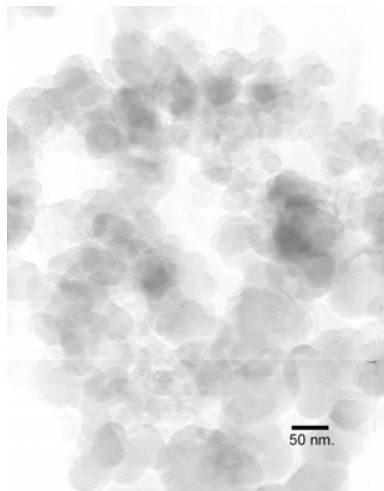
**รูป 24** แสดงภาพTEM ของ a) FeTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่ 600°C, b) SAD ของ FeTPP บน N115 ที่เผาที่ 600°C, c) FeTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 600°C, and d) SAD ของ FeTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 600°C



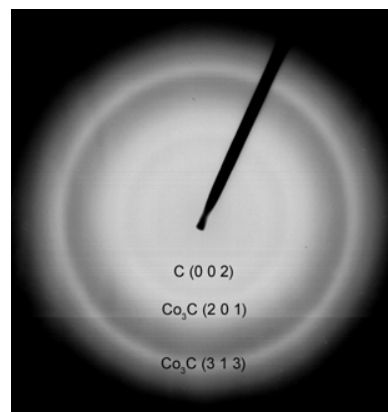
a)



b)



c)



d)

**รูป 25** แสดงภาพถ่าย TEM ของ CoTPP บน a) คาร์บอน N115 และ b) คาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 750°C และ SAD ของ FeTPP บน c) คาร์บอน N115 และ d) คาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 350°C

ผลการทดลองจากเทคนิค XRD และ SAD patterns จากเทคนิค TEM สามารถสรุปได้ดังตาราง 7

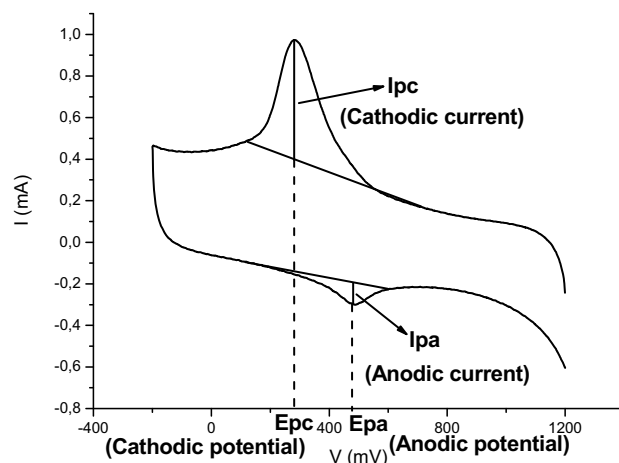


**ตาราง 7** แสดงผลสรุปของเทคนิค XRD และ SAD จากเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

Catalysts	Carbon supporter	Heat treatment temperature (°C)	Abbrev.	XRD results	SAD patterns
FeTPP	N115	-	FeTPP/C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		400	FeTPP/C 400	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
		600	FeTPP/C 600	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> N
		800	FeTPP/C 800	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
	Vulcan XC-72	-	FeTPP/Vul	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		400	FeTPP/Vul 400	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
		600	FeTPP/Vul 600	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		800	FeTPP/Vul 800	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
CoTPP	N115	-	FeTPP/C	-	-
		350	CoTPP/C 350	-	-
		550	CoTPP/C 550	-	-
		750	CoTPP/C 750	-	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Vulcan XC-72	-	CoTPP/C	-	-
		350	CoTPP/Vul 350	-	Co <sub>3</sub> C
		550	CoTPP/Vul 550	-	-
		750	CoTPP/Vul 750	-	-

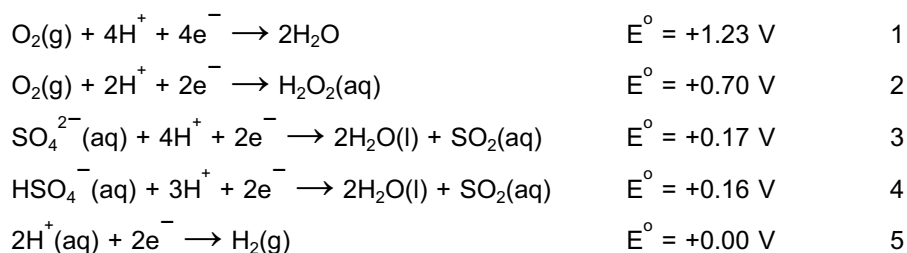
#### 4.2.5 ผลการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

Cyclic voltammetry (CV) คือเทคนิคที่ถูกใช้เพื่อดูประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวถูกทดสอบด้วยสภาวะเดียวกัน โดยที่ anodic potential (Epa) และ anodic current (Ipa) สอดคล้องกับศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ reducing species ถูกออกซิไดซ์ใน oxidation reaction ประกอบกับ cathodic potential (Epc) และ cathodic current (Ipc) สอดคล้องกับศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ reducing species ถูกรีดิวซ์ใน reduction reaction ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเปรียบเทียบโดยการใช้ cathodic current (Ipc) ใน reduction reaction ขณะที่ oxidation reaction ใช้ anodic current ดังแสดงในรูป 26



รูป 26 แสดง Cyclic voltammogram ที่แสดง  $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ ,  $E_{pc}$ , และ  $E_{pa}$

ตามสมภาวะที่ทดสอบของ cyclic voltammetry species ที่สามารถถูกรีดิวซ์หรือออกซิไดซ์ใน oxidation-reduction reaction แสดงได้ดังนี้ [2];



ปฏิกิริยาเหล่านี้และศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ถูกวิเคราะห์เทียบกับ  $E_{pa}$  และ  $E_{pc}$  ที่ได้จากเทคนิค cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวเพื่อแสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ ใน cyclic voltammogram แต่ปฏิกิริยาที่พิจารณาในที่นี้คือ oxygen reduction ที่เกิดขึ้นที่ 200-400mV ต้าน Ag/AgCl 3M KCl

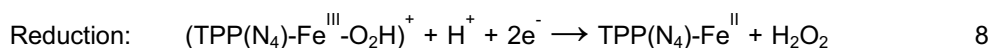
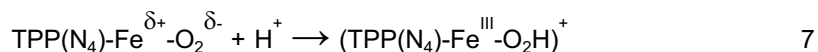
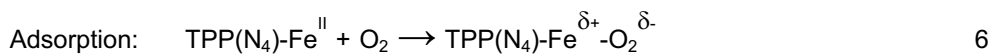
#### 4.2.6 ผลกระทบเนื่องจากการเผา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวถูกเผาในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อศึกษาผลกระทบเนื่องจากการเผาสัมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

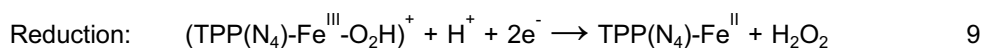
##### ○ ตัวเร่งปฏิกิริยา FeTPP/C

Cyclic voltammogram ของ FeTPP/C N115 ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ ถูกแสดงในรูป 27a แสดงความแตกต่างของ cathodic potential เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พีกของปฏิกิริยารีดักชันเลื่อนจาก

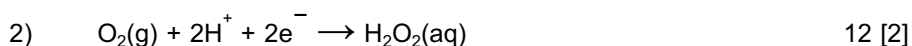
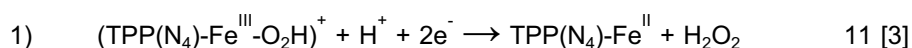
Epc ต่ำไปหาค่า Epc สูง โดยการเผาที่อุณหภูมิ 400°C, 600°C, and 800°C แสดงพีกที่ 186, 335, 484, and 398 mV ตามลำดับ การเผาทำให้เกิดการทำลายวงของ TPP และเหลือ N<sub>4</sub>-Fe บางส่วนที่สามารถเร่งปฏิกิริยา oxygen reduction ได้ ปฏิกิริยาของ FeTPP และ N<sub>4</sub>-Fe เกิดขึ้นผ่านการเกิด adsorption และ reduction ดังแสดงในสมการ [3];



พีกปฏิกิริยาออกซิเดชันของ FeTPP/C ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ แสดง anodic potential (Epa) ที่เหมือนกัน และคือปฏิกิริยาย้อนกลับของการผลิต H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ปฏิกิริยา oxidation-reduction ถูกแสดงดังสมการ [3];



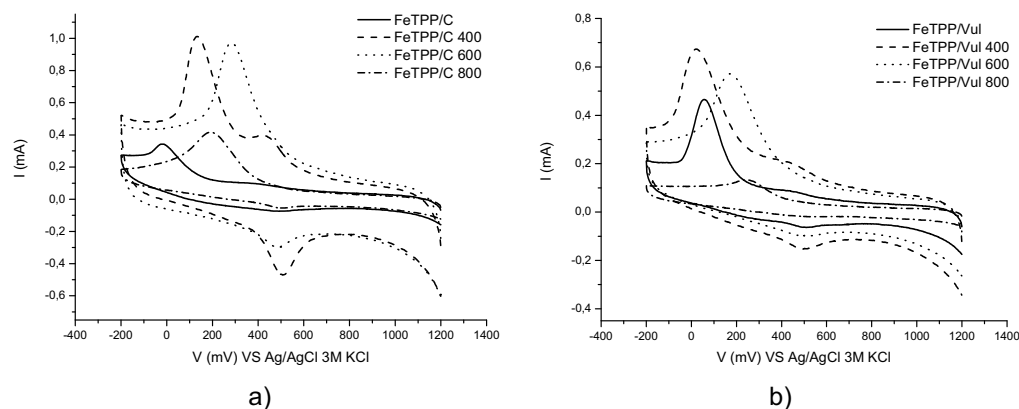
เป็นที่สังเกตว่า FeTPP/C ที่เผาที่ 400°C แสดงรีดักชันพีกสองตำแหน่ง คือ 335 mV against SHE ที่มีค่า I<sub>pc</sub> = 6.29 x 10<sup>-4</sup> A และที่ 628 mV ที่มีค่า I<sub>pc</sub> = 1.93 x 10<sup>-4</sup> A ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้คือ



ประสิทธิภาพสูงสุดในตัวอย่างกลุ่ม FeTPP/C คือ FeTPP/C 600°C เนื่องจากการเกิดขึ้นของหมู่ Fe<sub>3</sub>N ตามที่ยืนยันด้วยภาพ TEM และ SAD pattern ซึ่งเป็นแหล่งกักเก็บสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน มีรายงานว่า [4-6] การเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้เกิด metal-macrocylic ที่มี nitrogen containing complexes ได้ แต่ถ้าเผาเกิน 800°C ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงและมีความเสถียรมากขึ้น

Cyclic voltammograms ของ FeTPP/C Vulcan XC-72 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูป 27 คล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม FeTPP/C ปฏิกิริยา oxidation-reduction สามารถอธิบายในสมการ 6-10 ที่มีปฏิกิริยา adsorption reduction และ oxidation ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดคือ FeTPP/Vul 600°C.

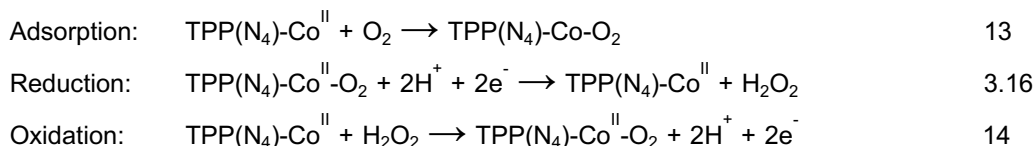
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดสำหรับกลุ่ม FeTPP/C and FeTPP/Vul คือการเผาที่ 600°C แสดงถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูป 27 แสดง Cyclic voltammograms ของ a) FeTPP/C N115 ที่เผาที่ 400, 600, และ 800 °C และ b) FeTPP/C Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 400, 600, and 800 °C

### ○ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoTPP

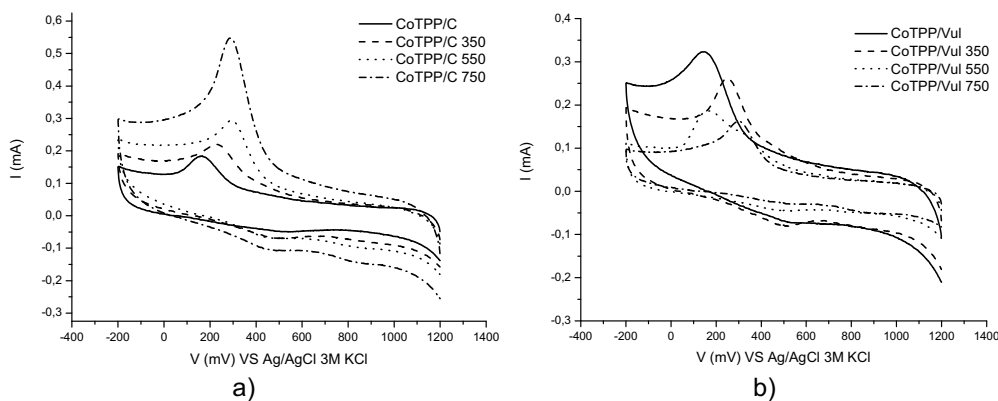
Cyclic voltammogram ของ CoTPP/C ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆแสดงดังรูป 28a ที่แสดง anodic และ cathodic potential เหมือนกัน แต่ต่างกันที่กระแส ฟิกของปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ 364-497 mV against SHE แต่มีค่า cathodic current แตกต่าง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน และการที่ฟิกของปฏิกิริยาออกซิเดชันแทบไม่ปรากฏหรือปรากฏที่ 636-686 mV against SHE ด้วย anodic current ที่ต่ำมาก กลไกการเกิดใน voltammogram คือปฏิกิริยา adsorption และ reduction ขณะที่ปฏิกิริยา oxidation คือปฏิกิริยาย้อนกลับ ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นทั้งหมดแสดงได้ดังนี้ [7];



กระแสในฟิกของ anodic และ cathodic แตกต่างกันขึ้นกับอุณหภูมิการเผา อุณหภูมิเผาสูงสุดทำให้ได้ฟิกที่มีกระแสสูงสุดด้วย ในกลุ่มของ CoTPP/C ซึ่งก็คือ CoTPP/C 750°C ตามที่มีในรายงาน [4-6] ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ metal-macrocyclic ที่มี nitrogen containing complexes สำหรับ CoTPP/C อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 750°C

Cyclic voltammograms ของ CoTPP/C Vulcan XC-72 ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูป 28b ที่แสดงแนวโน้มที่แตกต่าง ของ anodic-cathodic potential และกระแส จากกลุ่มของ CoTPP/C CoTPP /C Vulcan XC-72 ที่ไม่ผ่านการเผา (CoTPP/Vul) ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูงอาจทำลายโครงสร้างของคาร์บอน และไปทำลายหมู่  $\text{N}_4\text{-Co}$  ที่เป็นบริเวณกัมมันต์ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการกระจายตัวที่ดีของ  $\text{N}_4\text{-Co}$  คือที่ 350°C สำหรับ CoTPP/C Vulcan XC-72 อย่างไรก็ตามการ

เปลี่ยนแปลงโครงสร้างเนื่องจากการเผา ยังไม่มีผู้ใดศึกษา การอธิบายนี้จึงเป็นแค่การคาดเดาเท่านั้น



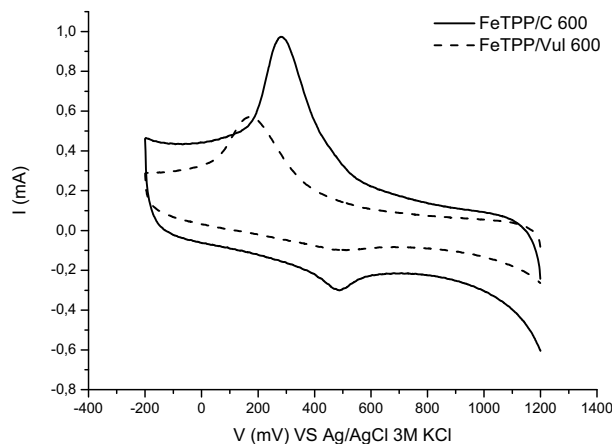
**รูป 28** แสดง Cyclic voltammograms ของ a) CoTPP/C N115 ที่เผาที่อุณหภูมิ 350, 550, and 750 °C และ b) CoTPP/C Vulcan XC-72 ที่เผาที่อุณหภูมิ 350, 550 ,และ 750 °C

#### 4.2.7 ผลกระทบเนื่องจากตัวรองรับ

ตัวรองรับคาร์บอนส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกันกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา การนำไฟฟ้า ขนาดของรูพรุน พื้นที่ผิว และโครงสร้างหลังการเผาของคาร์บอน มีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คาร์บอน N115 ที่ผลิตในประเทศไทย และ คาร์บอน Vulcan XC-72 ที่เป็นตัวรองรับทางการค้าที่ผลิตในประเทศญี่ปุ่นถูกนำมาพิจารณาเปรียบเทียบ

##### ○ ตัวเร่งปฏิกิริยา *FeTPP/C*

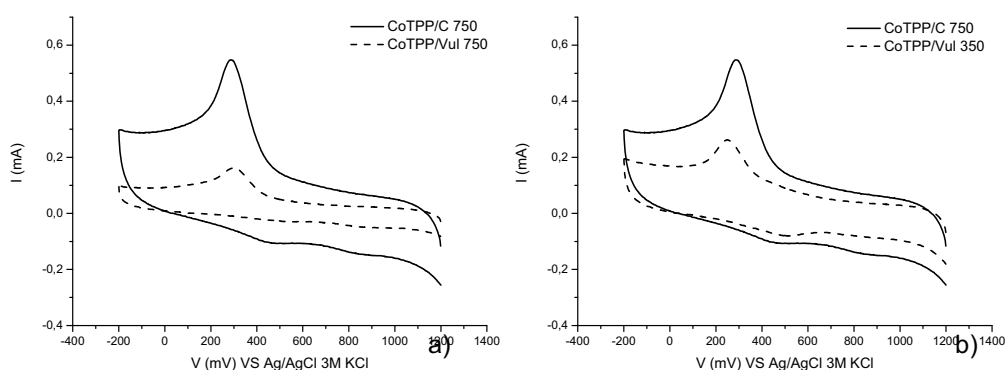
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับ *FeTPP/C* N115 และ Vulcan XC-72 ถูกนำมาพิจารณาผลของตัวรองรับคาร์บอน Cyclic voltammograms ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งคู่ แสดงดังรูป 29 ที่แสดงประสิทธิภาพที่สูงของ *FeTPP/C* 600 °C มากกว่า *FeTPP/Vul* 600 °C ซึ่งแสดงว่าอุณหภูมิที่เผามีผลต่อโครงสร้างของตัวรองรับ จึงส่งผลให้เกิดขึ้นของ  $N_4$ -Fe ในคาร์บอน Vulcan มีน้อยกว่าในคาร์บอน N115 ปรากฏการณ์นี้สนับสนุนโดยงานวิจัยของ Antonucci et al. [8] ที่รายงานว่า อุณหภูมิการเผาสูงทำให้เพิ่มจำนวนของ oxygenated species บนคาร์บอนรองรับทำให้พื้นที่ผิวของคาร์บอนลดลง แต่ผลของอุณหภูมิมิมีความแตกต่างกันเมื่อชนิดของคาร์บอนแตกต่างกัน จึงควรมีการศึกษาต่อเพื่อยืนยันข้อสรุปนี้



**รูป 29** แสดง Cyclic voltammogram ของ FeTPP/C N115 และ Vulcan XC-72 ที่เผาที่อุณหภูมิ 600 °C

#### ○ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoTPP/C

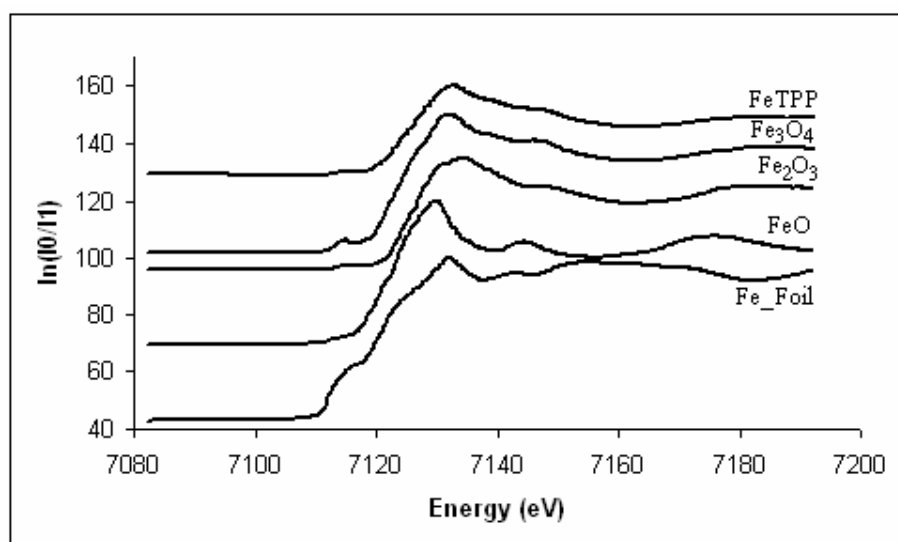
ตามที่ได้กล่าวมาว่าอุณหภูมิในการเผาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของคาร์บอนรองรับและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่ใช่สำหรับ CoTPP ในกรณีนี้จะแบ่งพิจารณาออกเป็นสองส่วน คือหนึ่ง CoTPP ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน Cyclic voltammograms ของ CoTPP/C N115 และ Vulcan XC-72 ที่อุณหภูมิ 750 °C แสดงดังรูป 30a พบว่าพีกของ CoTPP/C 750 สูงกว่า CoTPP/Vul 750 °C ซึ่งอาจจะเป็นผลเนื่องอุณหภูมิการเผาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวรองรับดังที่ได้อภิปรายไปแล้ว สองคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดของทั้งคู่ถูกนำมาเปรียบเทียบ ดังแสดงในรูป 30b ที่แสดง cyclic voltammograms ของ CoTPP/C 750 และ CoTPP/Vul 350 และตัวที่ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าคือ CoTPP/C 750.



**รูป 30** แสดง Cyclic voltammogram ของ a) CoTPP บนคาร์บอน N115 และ Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 750 °C และ b) CoTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่ 750 °C และ Vulcan XC-72 ที่เผาที่ 350 °C

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าได้ถูกนำมาทดสอบเปรียบเทียบ แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของแพลทินัมไม่สอดคล้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำลังศึกษา เพราะแพลทินัมเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันมากกว่าออกซิเจนรีดักชัน ตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นก็แตกต่าง จึงไม่ได้นำมาแสดงเปรียบเทียบ อย่างไรก็ตาม anodic-cathodic potential และ กระแสของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมถูกนำมาแสดงเป็นตัวเลขเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ ดังแสดงในตาราง 8 ค่าของ  $E_{pa}$  และ  $E_{pc}$  which เทียบกับ Ag/AgCl 3M KCl reference electrode ถูกแปลงไปเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เทียบกับ Standard Hydrogen Electrode (SHE).

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ถูกทดสอบเพื่อยืนยันบริเวณกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ผลการทดสอบแสดงดังรูป 31 และ 32 สำหรับ FeTPP/C และ CoTPP/C ที่สอดคล้องเป็นอย่างดีกับ  $Fe_3O_4$  และ  $Co_3O_4$  standard spectrum

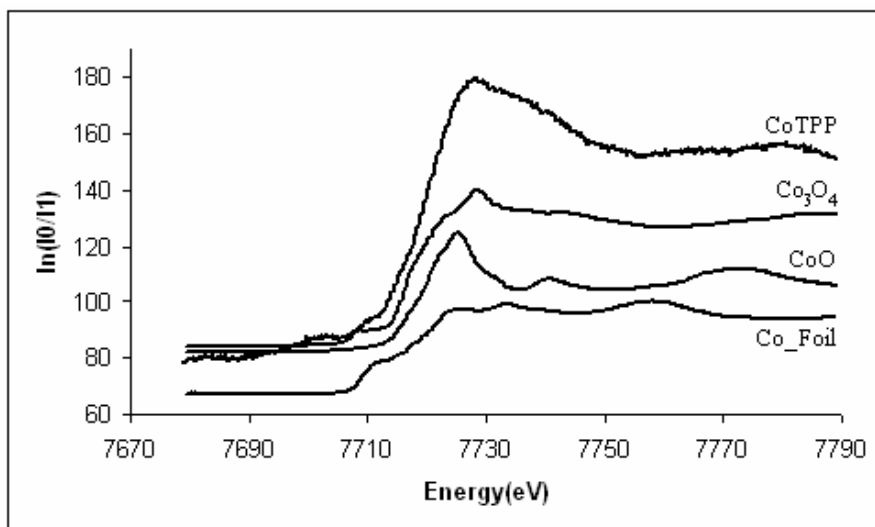


**รูป 31** แสดง XAS spectrum ของ FeTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่อุณหภูมิ 800 °C เทียบกับสเปกตรัมมาตรฐานของโลหะเหล็ก FeO  $Fe_2O_3$  และ  $Fe_3O_4$

ตาราง 8 แสดง anodic potential (Epa) cathodic potential (Epc) anodic current (Ipa) และ cathodic current (Ipc) จาก cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Epc Ag/AgCl (mV)	Epc SHE (mV)	Ipc ( $\times 10^{-5}$ A)	Epa Ag/AgCl (mV)	Epa SHE (mV)	Ipa ( $\times 10^{-5}$ A)
FeTPP/C	-14	186	20.6	-	-	-
FeTPP/C 400	428	628	19.3	497	697	22.9
	135	335	62.9	-	-	-
FeTPP/C 600	284	484	66.7	484	684	10.6
FeTPP/C 800	198	398	32.7	486	686	1.99
FeTPP/Vul	57	257	34.4	494	694	1.33
FeTPP/Vul 400	25	225	39.4	481	681	2.16
FeTPP/Vul 600	178	378	40.2	465	665	2.49
FeTPP/Vul 800	247	447	9.58	497	697	0.14
CoTPP/C	164	364	11.8	486	686	2.50
CoTPP/C 350	233	433	14.6	465	665	3.31
CoTPP/C 550	297	497	21.1	441	641	3.01
CoTPP/C 750	289	489	39.5	436	636	2.84
CoTPP/Vul	151	351	18.3	-	-	-
CoTPP/Vul 350	252	452	18.4	494	694	4.15
CoTPP/Vul 550	164	364	15.0	494	694	2.48
CoTPP/Vul 750	305	505	12.0	513	713	1.99
Commercial Pt	534	734	40.7	899	1099	30.1
Commercial Pt	534	734	40.7	899	1099	30.1





รูป 32 แสดง XAS spectrum ของ CoTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่อุณหภูมิ 750 °C เทียบกับสเปกตรัมของโลหะโคบอลต์ CoO และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### References

- [1] J. Maestrin, A. C. Tedesco, C. R. Neri, F. Gandini, A. Serra, Y. Iamamoto, J. of the Brazilian Chemical Society. 15 (2004) 1590.
- [2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Table\\_of\\_standard\\_electrode\\_potentials](http://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_standard_electrode_potentials) (4 Jan. 2008)
- [3] F. Beck, J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 239.
- [4] H. Jahnke, M. Schonbron, G. Zimmerman, Top. Curr. Chem. 61 (1976) 133.
- [5] M. Ladouceur, G. Ladande, D. Guay, J.P. Dodelet, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 1974.
- [6] G.Q. Sun, J.T. Wang, R.F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 1087.
- [7] H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B. W. Downing, E. Whittemore, J. Power Sources 161 (2006) 743–752
- [8] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 58–65.

## 5. สรุปผลการทดลอง

### 5.1 ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co-Cr/C กับ Pt-Co-Fe/C

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามวัฏภาคที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบบนตัวรองรับคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีไมโครเวฟสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ได้ ส่วนการรีดิวส์โลหะด้วย Na(BH<sub>4</sub>) สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CoO-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ได้ ส่วน แพลทินัม-โคบอลต์-เหล็กยังสามารถหาค่าองค์ประกอบที่ชัดเจนได้ และพบว่าอนุภาคที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้ปรับปรุงพื้นผิวมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวดีกว่าและเมื่อวัดค่าทางไฟฟ้าแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CoO-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการรีดิวส์โลหะด้วย Na(BH<sub>4</sub>) บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้ปรับปรุงพื้นผิวให้ผลดีที่สุดแต่ยังเป็นปฏิกิริยารีดักชันแบบ 2 อิเล็กตรอน

### 5.2 ตอนที่ 2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลทินัม

การทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ชนิดของคาร์บอนรองรับ และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม FeTPP คือ 600°C ขณะที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม CoTPP คือ 750°C อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา CoTPP บนคาร์บอน Vulcan XC-72 คือ 350°C เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงอาจทำลายโครงสร้างของคาร์บอน Vulcan XC-72 และลดพื้นที่ผิวสำหรับการเกาะของอนุภาค CoTPP ตัวรองรับเป็นคาร์บอนต่างชนิดกันและชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา FeTPP บนคาร์บอน N115 ที่เผาที่อุณหภูมิ 600°C (FeTPP/C 600) ให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมด

## ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

งานวิจัยทางเซลล์เชื้อเพลิงยังมีโอกาสพัฒนาได้อีกมากมาย โดยเฉพาะในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงบนเมมเบรนก็น่าสนใจ เนื่องจากทำให้ลดขั้นตอนในการเตรียมอิเล็กโทรดและลดความต้านทานที่เกิดขึ้นจากการประกอบเซลล์ได้ การเตรียมโดยวิธีอื่นๆ จากโลหะอื่นๆ ก็น่าสนใจ โดยมีเป้าหมายเดียวกันคือให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของอนุภาคบนตัวรองรับสูง การบำบัดตัวรองรับหรือการใช้ตัวรองรับตัวอื่นที่มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้า มีรูพรุนที่เหมาะสม และทนทานต่อการกัดกร่อน ก็เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่สามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นได้

## **6. ภาคผนวก**

### **6.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ**

- 6.1.1 S. Thungprasert, T. Sarakonsri<sup>\*</sup> and T. Vilaithong, Microwave assisted Pt-Co-Cr/C ternary compound preparation applied as cathode catalyst for PEMFC, to be published in Journals Materials Research Bulletin (SCI) by ISFM 2009 conference, Korea, June 2009.
- 6.1.2 S. Suthirakun, T. Sarakonsri<sup>\*</sup>, S. Charojrochkul, and T. Vilaithong, Preparation of Non-Noble Metal Based Catalysts, CoTPP Supported on Carbon for PEMFC Cathodes, to be published in Functional Materials Letter by ISFM 2009 conference, Korea, June 2009.
- 6.1.3 S. Suthirakun<sup>\*</sup>, T. Sarakonsri<sup>\*\*</sup>, S. Charojrochkul, and T. Vilaithong, Preparation of Non-Noble Metal Based Catalysts Supported on Carbon for PEMFC Cathodes, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 10, No.6 (2009-12-30).

### **6.2 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ**

- 6.2.1 เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุม SMARTMAT'08 และ IWOFC-2 conference ในระหว่างวันที่ 22-25 เมษายน 2551 ณ จังหวัดเชียงใหม่ ในหัวข้อเรื่อง Preparation and characterization of Pt-Co-Cr catalysts supported on carbon black for PEMFC.
- 6.2.2 เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุม ISFM 2009 conference ในระหว่างวันที่ 15-18 มิถุนายน 2552 ณ เมืองจินจู ประเทศเกาหลีใต้ ในหัวข้อเรื่อง Preparation of Non-Noble Metal Based Catalysts Supported on Carbon for PEMFC Cathodes และ The preparation of Pt-based ternary catalysts support on both treated and untreated carbon for PEMFC.

Manuscript No:

**Title: Preparation of Non-Noble Metal Based Catalysts, CoTPP  
Supported on Carbon for PEMFC Cathodes**

**S. Suthirakun<sup>1</sup>, T. Sarakonsri<sup>1\*</sup>, S. Charojrochkul<sup>2</sup>, and T. Vilaithong<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

<sup>2</sup>National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

<sup>3</sup>Plasma and Beam Physics Research Facility, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

**Abstract**

Complex of cobalt and tetraphenylprophyrin (TPP) supported on two types of carbon was prepared in this research for use as cathode catalyst in PEM fuel cell. Co-complex was synthesized by refluxing cobalt solution with TPP in nitrogen gas atmosphere, followed by precipitation process by hydrochloric solution. Co-complex supporting on carbon black N115 and carbon vulcanXC-72R was performed by refluxing complex solution with carbon in nitrogen gas atmosphere. The received product was heat treated in argon gas atmosphere at various temperatures. Co-complex on carbon N115 heated at 750°C and Co-complex on carbon Vulcan XC-72R heated at 350°C shown highest catalytic activities among the prepared catalysts.

**Keywords:** Cobalt; tetraphenylprophyrin; PEM; catalyst

---

\* Corresponding author

E-mail: [scchi017@chiangmai.ac.th](mailto:scchi017@chiangmai.ac.th), Tel: 66-53-941907, Fax: 66-53-892277

## 1. Introduction

Nowadays, because of the innovation of many types of vehicles, the greater of the development the higher energy consumption. Therefore, there are many researches have been developed and found out how to solve the energy shortage problem. Renewable energy technologies range from solar power, wind power, hydroelectricity, energy from biomass and biofuels, and alternative energy. Alternative energy including many high development technologies that provide the high efficiency with low consumption of fuel sources is introduced to solve this problem. Alternative energy refers to energy sources which are not based on the burning of fossil fuels or the splitting of atoms. The interest in this field of study comes from the undesirable effects of pollution both from burning fossil fuels and from nuclear waste. Fortunately there are many kinds of energy which have less damaging impacts on our environment for example solar cells, wind turbine, geothermal heat, hydroelectricity, and the attractive one is the energy from the electrochemical reaction, fuel cell. Since the efficiency of the cell depends on many aspects. The catalysts at both electrodes play an important role to activate the hydrogen oxidation at anode and oxygen reduction at cathode. The precious metal such as platinum is preferred to use as catalyst on both electrodes [1]. By supporting nanoparticle of Pt on the high surface area carbon supporter contributed to the high surface area of catalysts and reducing Pt metal used. However, at cathode will need 10 times more amount of catalysts to activate the oxygen reduction reaction than anode [2]. Therefore, Pt alloy and non-precious metal based catalyst was introduced to fix this problem [3-6]. A series of metalloporphyrin complexes have been investigated for a non-precious metal based catalysts for an oxygen reduction reaction at cathode [7-11]. Metalloporphyrin complexes exhibited comparable activity and also higher

Manuscript No:

tolerance to contamination in comparison with Pt-based electrocatalysts. The metalloporphyrin based catalysts can only reduce oxygen to water via two electron oxygen reduction pathway and also produce hydrogen peroxide that its resulting hydrogen peroxide could poison the catalysts and caused the degradation in catalysts activity and reduction in the lifetime of cathode. In these processes, heat treatment was a way to improve four electron catalysts activity and catalyst stability [12-15].

This research was aimed to prepare metalloporphyrin based catalysts by Co metal coordinated with porphyrin ligand and supported on two carbon supporter: carbon black N115 and carbon Vulcan XC-72R. Heat treatment at various temperatures under Ar gas atmosphere was applied. The catalysts sample was physically characterized by TEM and XAS techniques and chemically tested by CV analysis.

## 2. Experiment

### ○ *Synthesis of tetraphenylporphyrin [16]*

To obtain tetraphenylporphyrin (TPP), freshly distilled pyrrole (assay 97.0%, Fluka ) 1.61 g was mixed with benzaldehyde (assay 98%, Aldrich) 2.55 g and dissolved in 100 ml propionic acid (assay 99%, Fluka). Then, the solution was stirred mechanically in 250 ml round bottle flask and refluxed in nitrogen atmosphere for 18 hours. After that, the solution was filtered and washed with methanol (assay 100.0%, J.T. Baker) and water until the purple product was obtained. Finally, TPP was kept dried in the dessicator.

### ○ *Preparation of Co-tetraphenylporphyrin*

Co-Tetraphenylporphyrin (CoTPP) was prepared by dissolving 0.2 mmol of tetraphenylporphyrin in 15 ml of dimethylformamide (DMF, assay 99.8%, Carlo Erba)

Manuscript No:

and added 2 mmol of  $\text{CoCl}_2$  (assay 98-102%, AJAX). Then it was stirred until the solution was homogeneous. After that, it was refluxed in nitrogen atmosphere for 3 hours. Then the solution was left to cool down to room temperature. The product was precipitated out by adding 15 ml of 0.1 M HCl (assay 98%, Lab Scan). Then, it was centrifuged and washed with 0.1 M HCl. The CoTPP product was deep blue color. The product was kept dried in dessicator.

○ *Preparation of 2% Co-tetraphenylporphyrin supported on carbon supporter.*

2% Co-tetraphenylporphyrin supported on carbon (CoTPP/C) was obtained by dissolved 0.1 g CoTPP in 60 ml DMF. Then carbon 0.4 g (carbon N115, (Thai carbon black public CO., LTD.) or carbon Vulcan XC-72R, Japan) was added in the solution and stirred mechanically. The mixture was refluxed in nitrogen atmosphere for 18 hours then the mixture was left to cool down to room temperature. The product was recovered by centrifuged and washed with methanol then the product was kept drying in dessicator. Finally, it was heat treated at 350, 550, and 750 °C in argon gas atmosphere. The final catalysts for CoTPP supported on carbon were; CoTPP supported on carbon N115 without heat treatment (CoTPP/C), CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 350°C (CoTPP/C 350), CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 550°C (CoTPP/C 550), CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 750°C (CoTPP/C 750), CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 without heat treatment (CoTPP/Vul), CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 350°C (CoTPP/Vul 350), CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 550°C (CoTPP/Vul 550), and CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 750°C (CoTPP/Vul 750). Tetraphenylporphyrin (TPP) was



Manuscript No:

characterized by UV-Vis spectroscopy (Lambda 25) to identify the conjugate double bond of the compound.  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR, Bruker DRX400 and 500 MHz) was used to identify the structure of TPP. Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) was characterized by UV-Vis spectroscopy by determining the maximum wavelength. The dispersion of particles on carbon supporter and their sizes were checked using Transmission Electron Microscope (TEM, JEOL JEM-2010). The local structure of CoTPP/C catalysts was examined by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS, beamline, BL-8, at the Synchrotron Light Research Institute). All of the prepared catalysts were electrochemically characterized by cyclic voltammetry technique (BAS CV-50W Voltammetric analyzer) which performed in single cell with three different electrodes. A 5 mm dimension glassy carbon disk electrode was used as the working electrode. Pt wire was used as the counter electrode. A standard Ag/AgCl 3M KCl electrode was used as reference electrode. The prepared catalyst was applied to the surface of glassy carbon disk electrode in form of a constant drop of ink. The ink was prepared by mixing 10 mg of catalyst with 100 mg of Nafion solution and 0.5 ml of deionized water. Then, the mixture was ultrasonically blended for 15 minutes to obtain ink catalyst. Fifty microlitres of ink catalysts was dropped on the surface of glassy carbon disk electrode by micropipette and then dried in oven at 60 °C for 30 minutes. The 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  purged with  $\text{O}_2$  was used as electrolyte and the cyclic voltammogram was recorded by scanning the potential from 1.20 V to -0.20 V versus Ag/AgCl at a scan rate of 50  $\text{mV s}^{-1}$ . The tenth cycle of each catalyst was recorded.

### 3. Results and discussion

The synthesized tetraphenylporphyrin (TPP) and Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) were characterized by UV-Vis spectroscopy. UV-Vis absorption spectra of

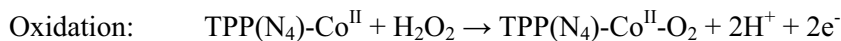
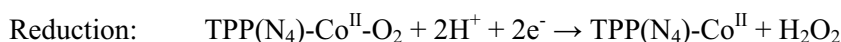
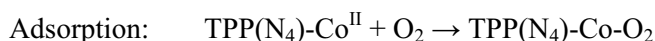
Manuscript No:

TPP and CoTPP in dimethylsulfoxide (DMSO) are shown in Figure 1. The synthesized TPP displayed an intense Soret band at 416 nm and a Q band at 514 nm. The absorption spectra of prepared CoTPP presented a similar Soret band to TPP but broader at 416 nm and a Q band at 540 nm.[16] The presence of Co in metal-TPP complexes affected the shifts in Q band spectrum 36 nm for CoTPP according to TPP spectrum. The synthesized tetraphenylporphyrin were structurally identified by NMR spectroscopy technique. The spectrum is shown in Figure 2 and the interpretation is in Table 1. According to  $^1\text{H}$ -NMR results, the structure of prepared tetraphenylporphyrin should be the identified as shown in Figure 3. UV-Vis spectrum and Nuclear Magnetic Resonance results confirmed that the synthesized product was Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP) which was presented in structural formula according to Figure 4. However, there was no evidence of any catalyst particle supported on carbon from sample CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 750°C (CoTPP/C 750) as shown in Figure 5a and CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 350°C (CoTPP/Vul 350) as shown in Figure 5b. However, SAD pattern of CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 750°C (CoTPP/C 750) as shown in Figure 5c indicated the pattern of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  structure and SAD pattern of CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 350°C (CoTPP/Vul 350) as shown in Figure 5d indicated the pattern of carbon graphite and the presence of  $\text{Co}_3\text{C}$  in catalysts

The XAS analysis was performed to confirm the local structure of the catalysts product. It was indicated in the spectrum in Figure 6 that CoTPP/C was well agreement with the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  standard spectrum. Therefore, oxidation state of Co in the sample was +2.67 in the form of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase.

Manuscript No:

Cyclic voltammogram of CoTPP/C with various heat treatment temperatures as shown in Figure 7a presented the similar in anodic and cathodic potential but difference in current. The reduction reaction peak was around 364-497 mV against SHE with difference in cathodic current due to the heat treatment temperature and there was almost absence of oxidation reaction peak but presented around 636-686 mV against SHE with very low anodic current. The reduction mechanism took place in voltammogram was adsorption and reduction reaction while oxidation reaction was reverse reaction of reduction reaction. All of the relevant reactions were shown in the following equations [17];



The current in anodic and cathodic peaks were varied depended on the heat treatment temperature. The higher heat treatment temperature, the greater peak current and the highest electrochemical activity of CoTPP/C series was CoTPP/C with heat treatment at 750°C. According to many researchers [18-19] that reported the improvement of electrochemical activity of metal-macrocylic with nitrogen containing complexes based catalysts. In this case, for CoTPP/C the appropriate heat treatment temperature could be 750°C as presented in cyclic voltammograms.

Cyclic voltammograms of CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with different heat treatment temperature as shown in Figure 7b displayed the different tendency of anodic-cathodic potential and current to those were in CoTPP/C series. The

Manuscript No:

almost inverse in tendency of results in cyclic voltammograms excepted CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 without heat treatment (CoTPP/Vul) was that the higher in heat treatment temperature; the lower of peak current. This tendency could be explained with an assumption that heat treatment at high temperature might affect to the formation of carbon Vulcan XC-72 supporter. The change in structural formation of carbon supporter affected to the dispersion of  $N_4$ -Co active sites that caused the lower in electrochemical activity. The optimum temperature that provided the high surface area carbon supporter and well dispersion of  $N_4$ -Co active sites was the heat treatment at 350°C for CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72. However, the structural change of carbon N115 and carbon XC-72 after heat treatment has never been studied yet. Therefore, this assumption has to be clarified further. According to the effect of heat treatment to the change in structural formation of different types of carbon supporter, the highest activity of CoTPP based catalysts was not the same heat treatment temperature. In this case, the compared results of electrochemical activity were separated into two cases. First, the CoTPP based catalysts at the same heat treatment temperature was investigated. Cyclic voltammograms of CoTPP supported on carbon N115 and Vulcan XC-72 with heat treatment at 750°C as shown in Figure 8a presented the significant different peak current that CoTPP/C 750 was higher than CoTPP/Vul 750°C. This was because of the effect of heat treatment to the change in structural formation of carbon supporter as discussed above. Second, the highest activity of each catalysts were compared as shown in Figure 8b which presented the cyclic voltammograms of CoTPP/C 750 and CoTPP/Vul 350 and the higher activity was CoTPP/C 750.

#### **4. Conclusions**

Manuscript No:

The results could be summarized that the electrochemical activity of prepared catalysts was depending on heat treatment temperature, type of carbon supporters, and type of catalysts. The suitable heat treatment temperature that for CoTPP based catalysts was 750°C. However, suitable heat treatment temperature for CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 was 350°C because higher heat treatment temperature might change the structure of carbon Vulcan XC-72 which could reduce the area for deposition of CoTPP particles. Difference in carbon supporter and type of catalysts also affected the activity of catalysts; metal-TPP based catalysts had more activity in oxygen reduction than metal oxide based catalyst.

### **Acknowledgements**

This work was supported in part by Thailand Research Fund (contract number MRG5080254), National Metal and Materials Technology Center, Thailand (MTEC), and Synchrotron Light Research Institute (SLRI). Finally, the Electron Microscopy Research and Service Center is thanked for the electron microscopy facilities.

### **References**

- [1] Ysmael Verde, Gabriel Alonso-Nun˜ez, Mario Miki-Yoshida, M. Jose´-Yacama´n, Victor H. Ramos, Arturo Keer: Catalysis Today, Vol. 107–108 (2005) 826–830.
- [2] Chunzhi He, Sanket Desai, Garth Brown, and Srinivas Bollepalli: The Electrochemical Society Interface, Fall (2005) 41-44
- [3] Murthi, V. S. Urian, R. C. Mukerjee: S. J. Phys. Chem. B, Vol. 108 (2004) 11011-.

Manuscript No:

- [4] Xiong, L. Kannan, A. M. Manthiram: A. Electrochem. Commun, Vol. 4 (2002) 898.
- [5] Mukerjee, S. Srinivasan, S. Soriaga, M. P. McBreen: J. J. Electrochem. Soc., Vol. 142(1995)1409.
- [6] Toda, T. Igarashi, H. Watanabe: J. Electroanal. Chem., Vol. 460(1999) 258.
- [7] J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. Anson: J. Am. Chem. Soc., Vol. 102 (1980) 6027.
- [8] E. Yeager: J. Mol. Catal., Vol. 38 (1986) 5.
- [9] K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke: Mater. Chem. Phys., Vol. 22 (1989) 457–475.
- [10] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi: Trans. Met. Chem., Vol. 15 (1990) 81.
- [11] H. Jahnke, M. Schonbron, G. Zimmerman: Top. Curr. Chem., Vol. 61 (1976) 133.
- [12] M. Ladouceur, G. Ladande, D. Guay, J.P. Dodelet: J. Electrochem. Soc., Vol. 140 (7) (1993) 1974.
- [13] G.Q. Sun, J.T. Wang, R.F. Savinell: J. Appl. Electrochem., Vol. 28 (1998) 1087.
- [14] Hansan Liu, Lei Zhang, Jiujun Zhang, Dave Ghosh, Joey Jung, Bruce W. Downing, and Earl Whittemore: J. Power Sources, Vol. 161 (2006) 743-752
- [15] P. Ehrburger, A. Mongilardi, J.J. Lahaye: J. Colloid Interface Sci., Vol. 91(1983) 151–159.

Manuscript No:

- [16] C. Tongsook. Synthesis and Characterization of Ethenyl-linked Porphyrins. A Special Problem Report submitted for the Bachelor of Science (Chemistry) Degree, Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University.
- [17] H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B. W. Downing, E. Whittemore, J. Power Sources 161 (2006) 743–752
- [18] H. Jahnke, M. Schonbron, G. Zimmerman, Top. Curr. Chem. 61 (1976) 133.
- [19] M. Ladouceur, G. Ladande, D. Guay, J.P. Dodelet, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 1974.

### **Caption of Figures**

Fig. 1 UV-Visible spectrum of TPP, FeTPP, and CoTPP

Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of tetraphenylporphyrin

Fig. 3 The structure of tetraphenylporphyrin which corresponds to Table 1

Fig. 4 Structural formula of Co-tetraphenylporphyrin (CoTPP)

Fig. 5 TEM images of CoTPP supported on a) carbon N115 and b) carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 750°C and SAD of CoTPP supported on c) carbon N115 and d) carbon Vulcan XC-72 with heat treatment at 350°C

Fig. 6 XAS spectrum of CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment temperature at 750 °C

Manuscript No:

Fig 7 Cyclic voltammograms of a) CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment temperature at 350, 550, and 750 °C and b) CoTPP supported on carbon Vulcan XC-72 with heat treatment temperature at 350, 550, and 750 °C

Fig 8 Cyclic voltammogram of a) compared CoTPP supported on carbon N115 and Vulcan XC-72 with heat treatment at 750°C and b) compared CoTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 750°C and Vulcan XC-72 with heat treatment at 350°C

**Table 3.1** Chemical shifts and proton types obtained from  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of Tetraphenylporphyrin

$\delta$ (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ )	Proton type
-2.90	s, 2H of $\text{H}_d$
7.75	d, 8H of $\text{H}_c$
8.25	d, 8H of $\text{H}_b$
8.86	s, 12H of $\text{H}_a$



Manuscript No:

Figure 1

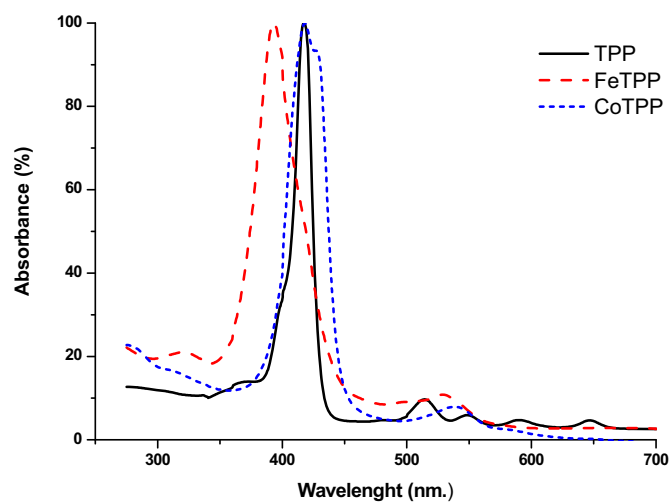
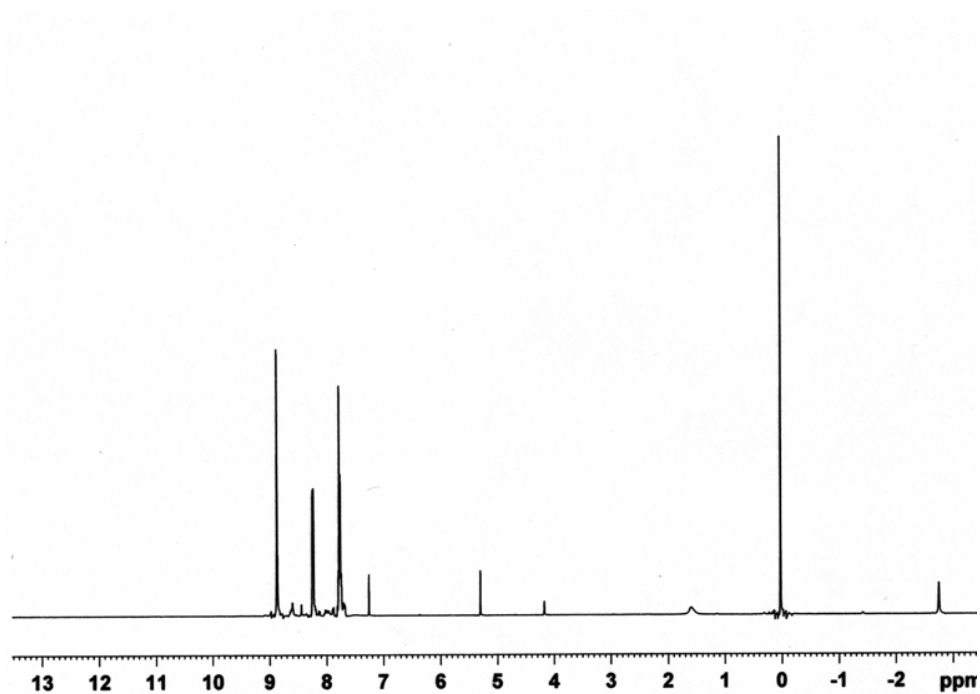


Figure 2



Manuscript No:

Figure 3

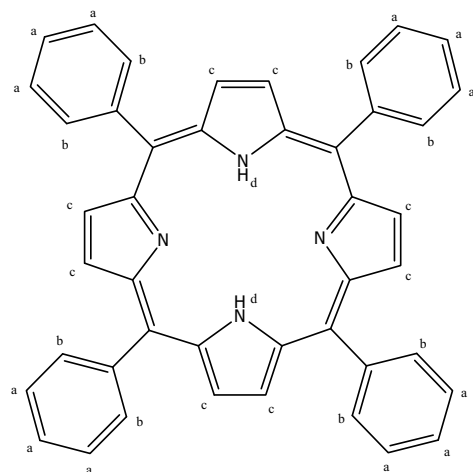
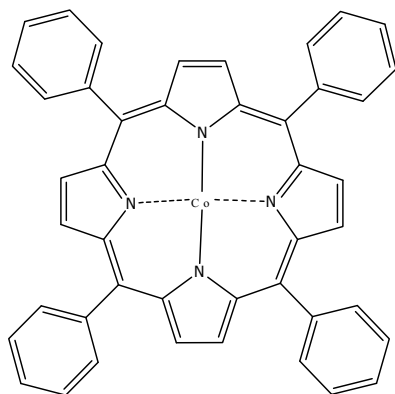
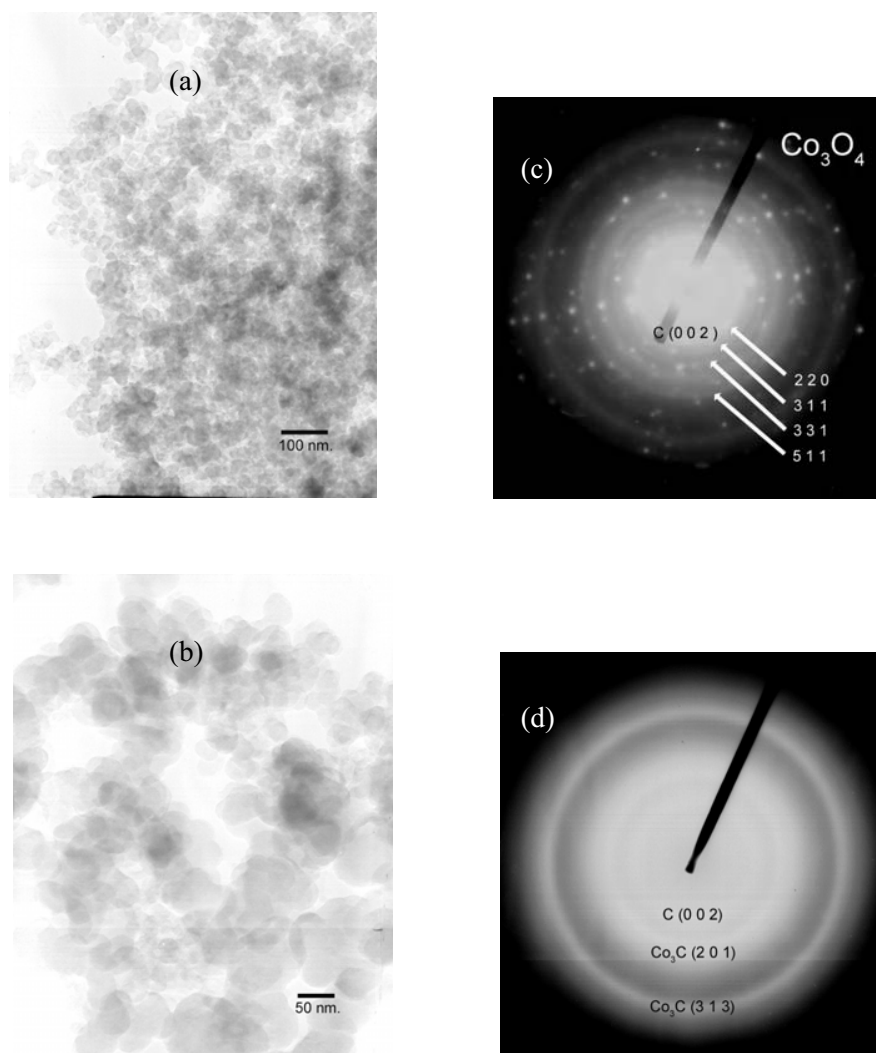


Figure 4



Manuscript No:

Figure 5



Manuscript No:

Figure 6

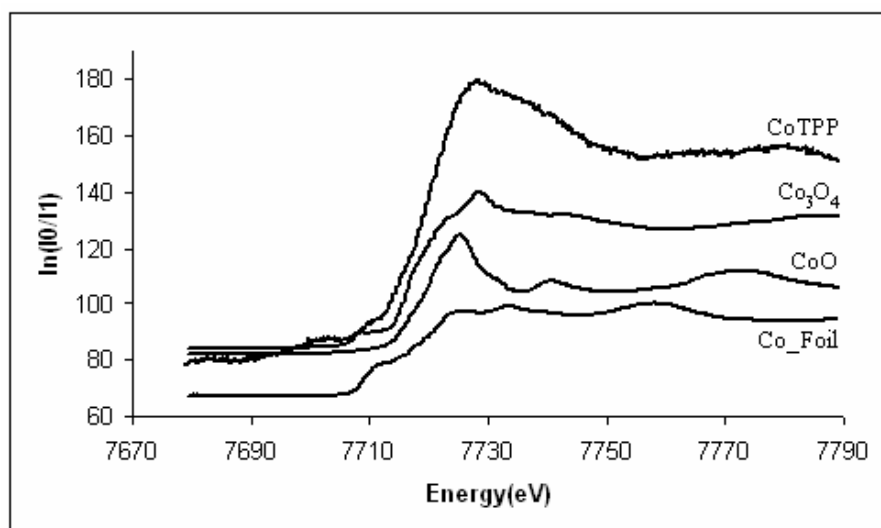
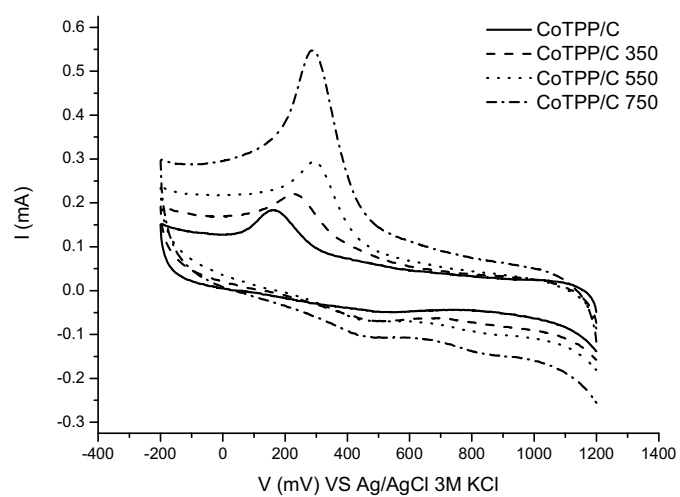
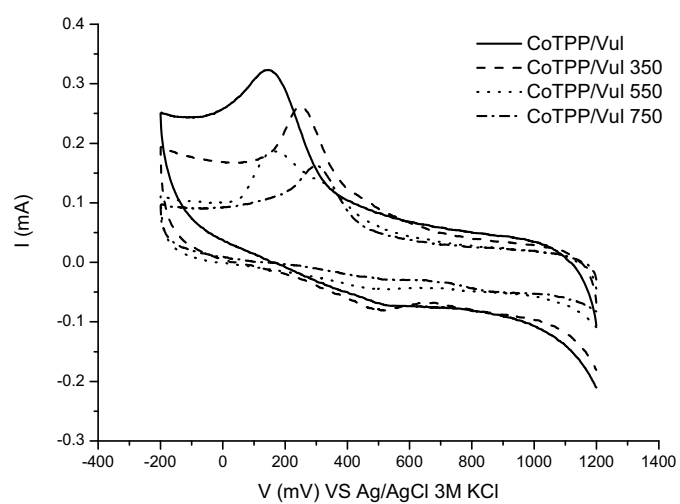


Figure 7



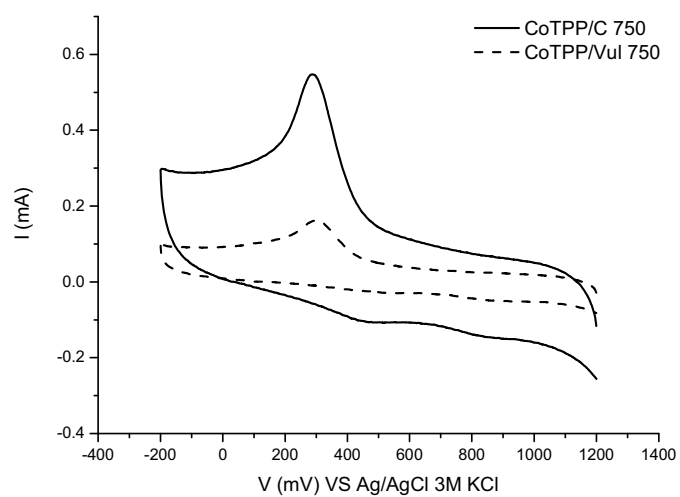
(a)



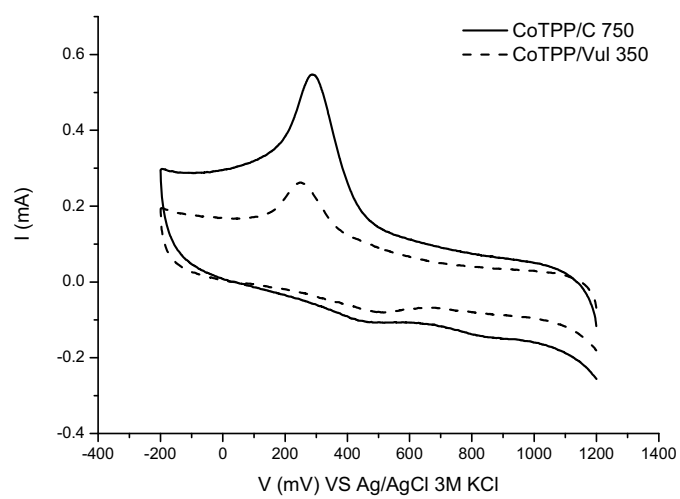
(b)

Manuscript No:

Figure 8



(a)



(b)

Manuscript No:

**Title: Microwave assisted Pt-Co-Cr/C ternary compound preparation  
applied as cathode catalyst for PEMFC**

S. Thungprasert<sup>1</sup>, T. Sarakonsri<sup>1\*</sup> and T. Vilaithong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inorganic Materials research unit, Faculty of Science, Chiang Mai University,  
Chiang Mai, 50200, Thailand

<sup>2</sup> Plasma and Beam Physics Research Facility, Department of Physics, Faculty of  
Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

**Abstract**

This work was the preparation of Pt-Co-Cr on both chemically treated carbon Vulcan Xc-72R and untreated carbon, by applying microwave radiation in ethylene glycol media. The EDS analysis shown 4.9% of Pt, 1.2% of Cr, and 0% of Co in sample prepared by untreated carbon. For sample prepared from treated carbon, 5.6% Pt and 2.2%Cr without Co were detected. Chromium was appeared as Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in both samples confirmed by XAS spectrum. The TEM results indicated the measured particles size with an average of 2.22±0.41nm and average of 1.93±0.34nm for untreated carbon and treated carbon samples, respectively. Catalytic activity of treated carbon catalyst was higher than untreated carbon catalyst and standard platinum catalyst confirmed by CV spectrum.

**Keywords:** PEMFC, catalyst; microwave; platinum; cobalt; chromium

\* Corresponding author

E-mail: [scchi017@chiangmai.ac.th](mailto:scchi017@chiangmai.ac.th) Tel: 66-53941907 Fax: 66-53892277

## 1. Introduction

Renewable energies have come into our attention since the awareness of the future petroleum shortage and more importantly, a global warming situation. Polymer exchange membrane fuel cells (PEMFC) are technology developed as a source of continuous clean energy to replace the usage of fossil oil and to save the world from toxic gases. The power is endlessly generated as long as hydrogen and oxygen gases are supplied in to the electrochemical cell. Among the important components of fuel cell, catalyst is one of the key factors determining the cell performance. It has long been known that platinum metal is the most effective catalyst for PEMFC with its low chemical adsorption energy for hydrogen and oxygen dissociation [1-5]. However, platinum metal is expensive and over potential was observed in the cell because of breaking double bond of oxygen gas is more difficult than breaking single bond of hydrogen gas. Moreover, the oxygen reduction reaction (ORR) was reported to be two electrons mechanism, which produce hydrogen peroxide as an intermediate [6]. Highly oxidizing power reagent, hydrogen peroxide, can damage electrode and finally causing cell failure. A coordination compound between Fe and N-chelating ligands was reported to catalyze the ORR four electrons path way [7-8]. Especially, the complex composing of Fe and porphyrin macrocyclic molecule is effectively for oxygen dissociation reaction, function similarly to the hemoglobin structure in human body. A group shown the key point was Fe need to bond with N, any molecule with N donor atom. However, the challenging is that the Fe-N should stay after heat treatment for the active catalysts. One approach to overcome the ORR was replacing some Pt with other metals such as Cu, Ni, Co, Cr, and Pd, by alloying with Pt as binary and ternary compounds with different ratio of metals. Platinum alloys are 1.5-2 times more active



Manuscript No:

than Pt in term of current per mass of Pt [9]. It was reported that the ORR was improved with Pt-Co-Cr [10] and Pt-V-Fe [11] compounds. Moreover, the usage of Pt is decrease which, favor the low cost catalyst. Pure Pt catalysts were observed to loss in active area with time due to Pt particles agglomeration. However, the most important of using Pt alloys was that four electrons ORR path way was obtained by these types of catalyst [12]. Therefore, Ternary compound, Pt-M-M is attractive for cathode reaction.

The preparation of Pt ternary compounds can be done by several methods. Ultrasonic assisted in aqueous and organic media were commonly used, followed by heat treatment in  $H_2$  and  $N_2$  atmosphere [13]. Small particles with high performance catalyst were obtained from this method. Reducing by formic acid was as well used [14]. In this research, microwave radiation was applied as a homogeneous heating source to initiate the reduction reaction to occur in ethylene glycol solvent. Ternary compound, Pt-Co-Cr supported on carbon Vulcan XC-72R was prepared.

## 2. Experiment

A 20% by weight of Pt-Co-Cr, with 2:1:1 mole ratio, supports on carbon was synthesized by firstly cleaning carbon Vulcan XC-72R with 2M  $H_2SO_4$  (J.T. Baker 96.3%) at 60°C for 2 hours follows by cleaning with 2M KOH (BDH 85.0%) at 60°C for 2 hours. After washing out the alkaline solution, cleaned carbon was treated in 8N  $H_2O_2$  (NCG 50%) for 48 hours at room temperature. Then it was filtered, washed with deionized water, and dried in an oven. Secondly, treated carbon was add into ethylene glycol and pH was adjusted to be 9 by sodium hydroxide ( $Na(BH_4)$  MERCK 96%). Then, it was sonicated for 15 minutes. After that, stoichiometric amount of  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$  (Sigma, purum 38%),  $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (AJAX 98%), and

Manuscript No:

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (MERCK 98%) were added. Finally, the mixture was put in microwave oven (2.45Hz, sharp R-26PS) at 800W for 1 minute, stop 3 minutes, for 3 times. The received powder then was filtered and dried in oven for overnight. The prepared catalyst was further physically characterized by X-ray diffraction (XRD, Siemen D500/D501,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{1.54}$ ) Ni filter,  $2\theta = 10-80^\circ$ , step:  $0.02^\circ$ , step time: 1s) , Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JSM-5910LV), and Transmission Electron Microscopy (TEM) (JEOL JEM-2010) techniques. Electrochemically analyzed by XAS (beamline, BL-8, at the Synchrotron Light Research Institute) and AAS (AA-680PR-5 Shimadzu) were carried out afterward. Chemically tested by cyclic voltammetry technique (BAS CV-50W Voltammetric analyzer) was performed the last step. In comparison, the same procedure for catalyst preparation was applied on the untreated carbon Vulcan XC-72R.

### 3. Results and discussion

Powder XRD patterns of the Pt-Co-Cr supported on both treated and untreated carbon were shown in Figure 1. Platinum metal phase according to JCPDS file no. 4-802 was observed in both patterns along with peaks of carbon. Cobalt and Chromium however were not clearly observed as it may appear under the broad peak of platinum. The broadening peak is the indication of small Pt particles size effect. There were no obvious differences between catalysts prepared from treated and untreated carbon observed by XRD analysis. However, it was found that peak area, which corresponds to amount of metals, of treated carbon catalyst was larger than those from untreated carbon. To confirm the existence of Co and Cr metals, SEM-EDS and AAS analyses were performed as shown in Figure 2a-b for SEM back scattered images and Table 1 for the EDS and AAS data. It was observed that particle dispersion of catalyst prepared from

Manuscript No:

treated carbon was better than those from untreated carbon as large bright areas were observed in the untreated carbon catalyst indicating particle agglomeration. The EDS and AAS data confirmed the occurrence of Cr metal but no or trace amount of Co metal was observed. The reason for no Co metal formation can be explained as the possibility of insufficient microwave energy for the reduction of Co ion into Co metal to occur [15]. It also confirmed the higher amount of metals in the treated carbon catalyst than those untreated carbon catalyst in accordance with XRD peak area measurement. Atomic absorption spectroscopy was also gave similar results to the EDS data as indicated in Table 1. For TEM analysis, Figure 3a shows TEM image of untreated carbon catalyst presenting particles agglomeration and these particles correspond to carbon and platinum phases confirmed by SAD ring pattern in Figure 3b. It was noticed that spot pattern of platinum corresponds to large particles size which in accordance with SEM result. The histogram in Figure 4 indicated the measured particles size from TEM images to have an average of  $2.22 \pm 0.41 \text{ nm}$ . For treated carbon catalyst, TEM image is shown in Figure 5a showing relative highly particle dispersion and smaller particles size than those from untreated carbon catalyst. The SAD ring pattern in Figure 5b confirmed the obtained phase was carbon with diffuse scattering of platinum ring. Correspond to a small particle size affecting the broadening in XRD pattern, particles size of this material was measuring from TEM image to have average of  $1.93 \pm 0.34 \text{ nm}$  (histogram in Figure 6). The XAS analysis was carried out to identify the local structure of catalyst active site. With the limitation of synchrotron light in Thailand, only Co and Cr local structure were determined. The XAS spectrum of Co and Cr in both catalysts was plot in comparison with standard spectrum of cobalt oxide, cobalt metal, chromium oxide and chromium metal, separately for each kind of metals as presented in Figure 7 and 8, respectively. There was no signal from cobalt metal in both catalysts (Figure 6), in

Manuscript No:

agreement with EDS and AAS analyses. However the spectrum of chromium in both samples matches the standard spectrum of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with Cr oxidation state of 3. This observation indicates the existence of oxide phase in the samples. The existence of oxide phase might be explained as because chromium ion (+3) is the most stable oxidation state and chromium has negative standard reduction potential (trend to occur as oxidation reaction more than reduction reaction), high possibility to occur as oxide. The oxide formation was difficult to be detected by XRD technique as a consequence of peak overlapping. Therefore, XAS is a powerful tool for local structure determination. Finally, the prepared catalysts were tested by CV technique. The CV spectrum of both samples compared with Pt/C standard catalyst from Fuel Cell Scientific. It was observed that the catalytic activity of the treated carbon sample was relatively higher than untreated carbon sample and standard catalyst. Hydrogen peroxide treatment has introduced oxygenated groups such as carboxylic, hydroxyl, and lactone in the carbon surface [15]. These functional groups was claimed to fill carbon micropore and block metal to be deposited in [16]. High distribution of metal catalyst was therefore obtained without inactive metal in the micropore sites. Catalytic performance of treated carbon Pt- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalyst was therefore better than those from untreated carbon Pt- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalyst.

#### **4. Conclusions**

The PEMFC catalysts, Pt-Cr/C can be prepared by microwave radiation assisted method with the occurrence of Cr as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  phase. However, Cobalt was unable to be reduced by this technique into Co metal. The catalytic activity of the treated carbon catalyst was proved be relatively higher than those from the untreated carbon catalyst due to the disappeared of micropore structure in the  $\text{H}_2\text{O}_2$  treated carbon.

Manuscript No:

### **Acknowledgements**

Support for this work from Thailand Research Fund (TRF) with contract no. MRG5080254 is gratefully acknowledged. Partially supported from Synchrotron Light Research Institute (SLRI) with contract no. Grant 2-2550/PS03 and financial support from the Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education are gratefully acknowledged. The Chiang Mai University electron microscopy research and service center is thanked for sample testing.

### **References**

- [1] Z.W. Zhao, Z.P. Guo, J. Ding, D. Wexler, Z.F. Ma, D.Y. Zhang, H.K. Liu, *Electrochemistry Communications*, Vol. 8(2) (2006) 245-250.
- [2] Y. Xing, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19255-19259.
- [3] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, A. Vasiliev, N. Sammes, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 30 (2005) 149 – 158.
- [4] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, *Physical B: Condensed Matter*, Vol. 323(1-4) (2002) 124-126.
- [5] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Z. Siroma, *Chem. Phys.*, Vol. 8 (2006) 746–752.
- [6] C. Chena, T. F. Fuller, *Electrochimica Acta* Vol. 54 (2009) 3984–3995
- [7] C. M´edard, M. Lef`evre, J.P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta* Vol. 51 (2006) 3202–3213.

Manuscript No:

- [8] K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, Mater. Chem. Phys. Vol. 22 (1989) 457–475.
- [9] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, V.3, Wolf Vielstich, Arnold Lamm, and Hubert A. Gasteiger, Wiley, 2003.
- [10] A. Seo, J. Lee, K. Han, H. Kim, Electrochimica Acta Vol. 52 (2006) 1603–1611.
- [11] Bin Fang, Jin Luo, Peter N. Njoki, Rameshwori Loukrakpam, Derrick Mott, Bridgid Wanjala, Xiang Hu, Chuan-Jian Zhong, Electrochemistry Communications (2009) in press.
- [12] N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, H. Kimc, B.N. Popov, T. Black, and D. A. Chen, Journal of Power Sources Vol. 157 (2006) 56–63.
- [13] J. Luo et al., Electrochimica Acta Vol. 51 (2006) 4821-4827.
- [14] M. Neergat et al., J. Appl Electrochem. Vol. 31 (2001) 830-833.
- [15] Moreno-Castilla C, Lo'pez-Ramo'n MV, Carrasco-Mari'n F., Carbon Vol. 38 (2000) 1995–2001.
- [16] M. Carmo, M. Linardi, J. Guilherme Rocha Poco, Internation Journal of hydrogen energy Vol. 33(2008) 6289-6297.

Manuscript No:

### **Caption of Figures**

Fig. 1 Powder XRD patterns from a) treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and b) untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample.

Fig. 2 Black scattered SEM images from a) untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and b) treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample.

Fig. 3 a) TEM image of untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and b) corresponding SAD ring pattern.

Fig. 4 Size distribution histogram of untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample.

Fig. 5 TEM image of treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and b) corresponding SAD ring pattern.

Fig. 6 Size distribution histogram of treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample.

Fig. 7 Cobalt XAS spectrum of (A) untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and (B) treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample compared with the standard spectrum of  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , and Co foil.

Fig. 8 Chromium XAS spectrum of (A) untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and (B) treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample compared with the standard spectrum of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and Cr foil.

Fig. 9 Cyclic voltammetry spectrum of untreated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample and treated carbon Pt-Co-Cr catalyst sample compared with the standard spectrum of platinum catalyst from Fuel Cells Scientific.

Manuscript No:

**Table 1.** The EDS and AAS results indicating cobalt, chromium, and platinum content in the untreated and treated carbon Pt-Co-Cr catalyst samples.

Types of carbon	Co		Cr		Pt
	EDS	AAS	EDS	AAS	EDS
Untreated carbon	0.04	0.00	1.26	1.20	4.90
Treated carbon	0.00	0.00	2.22	1.45	5.63



Manuscript No:

Figure 1

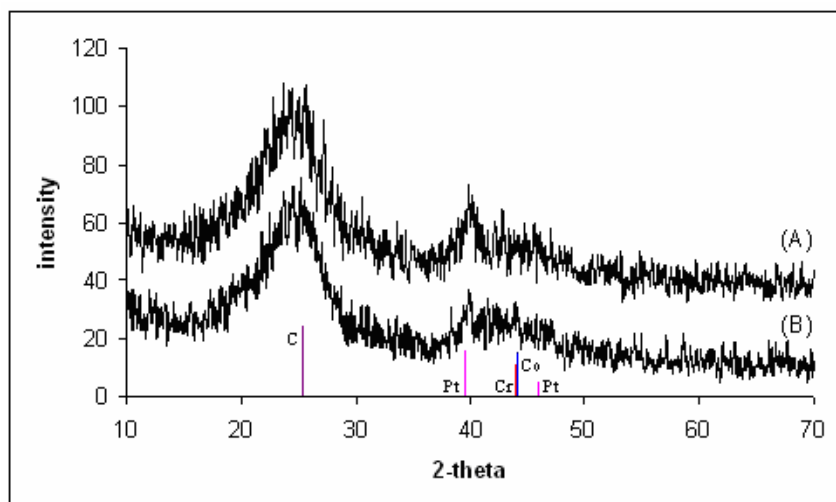
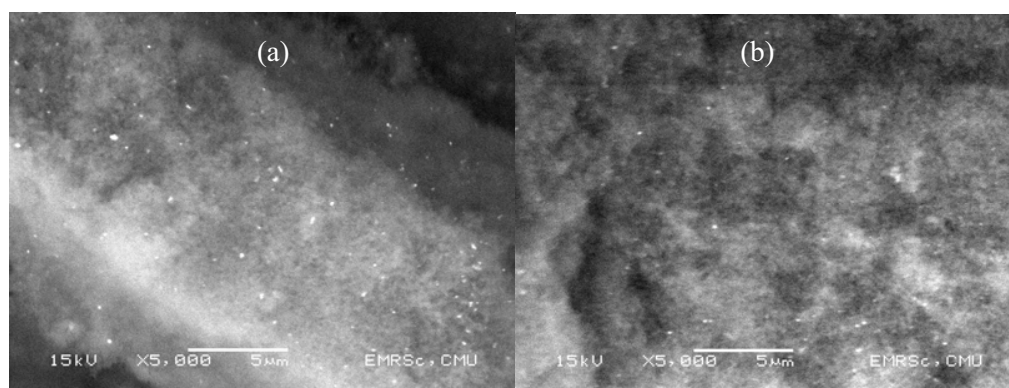


Figure 2



Manuscript No:

Figure 3

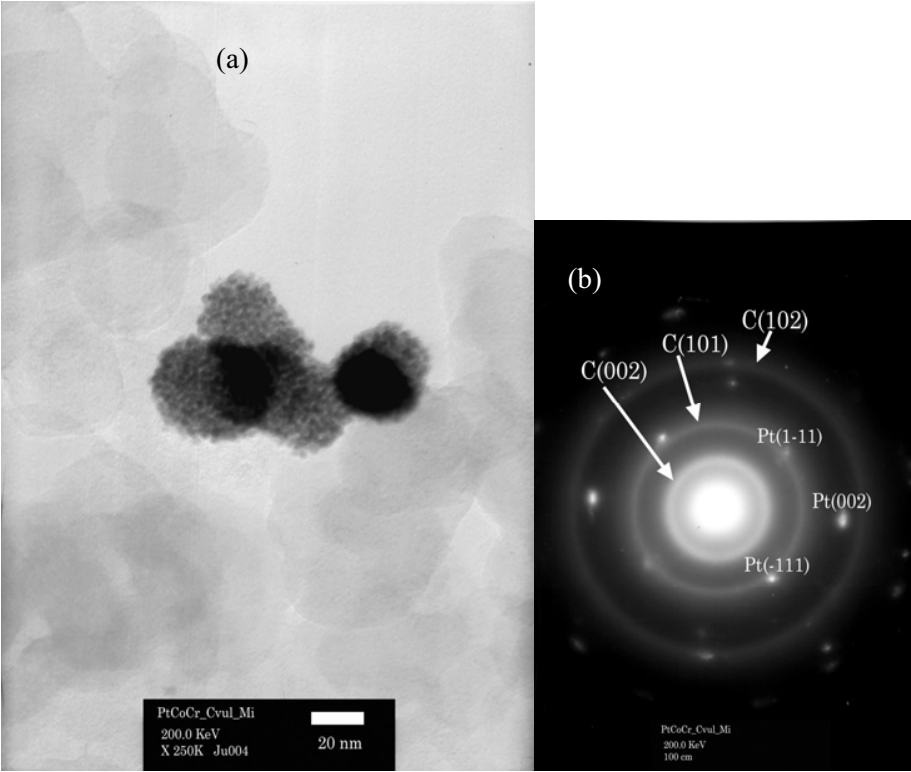


Figure 4

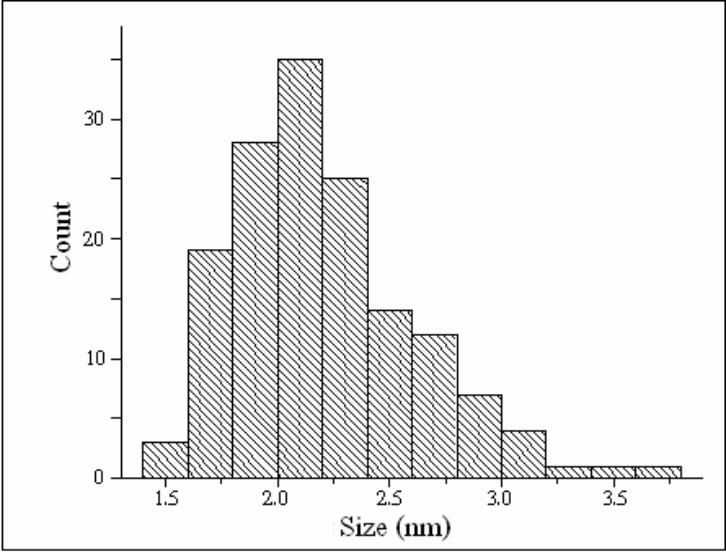


Figure 5

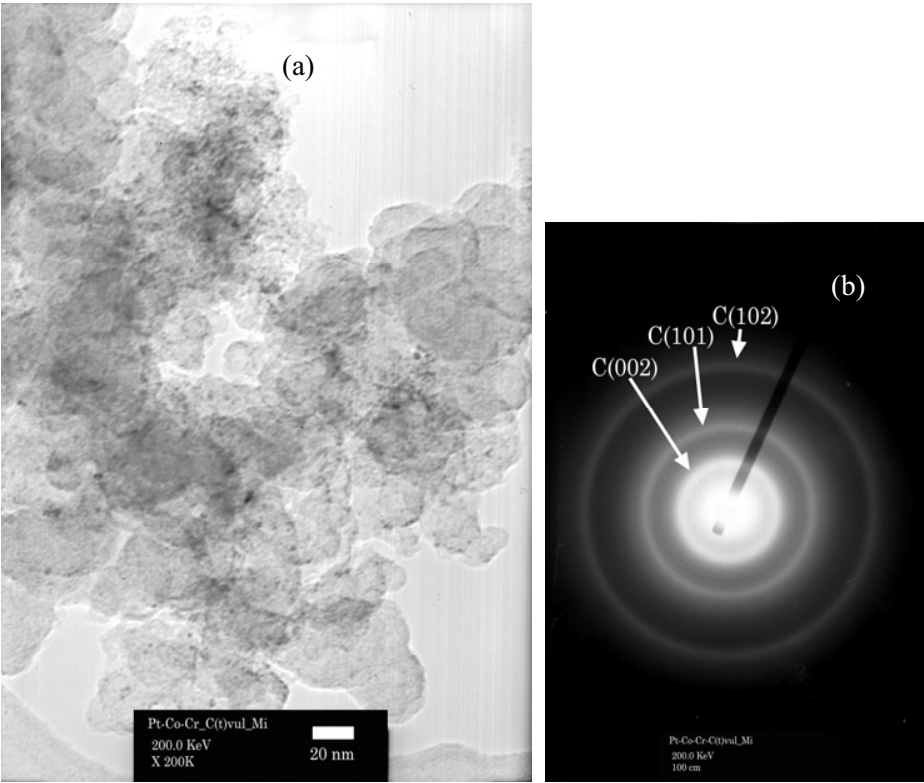


Figure 6

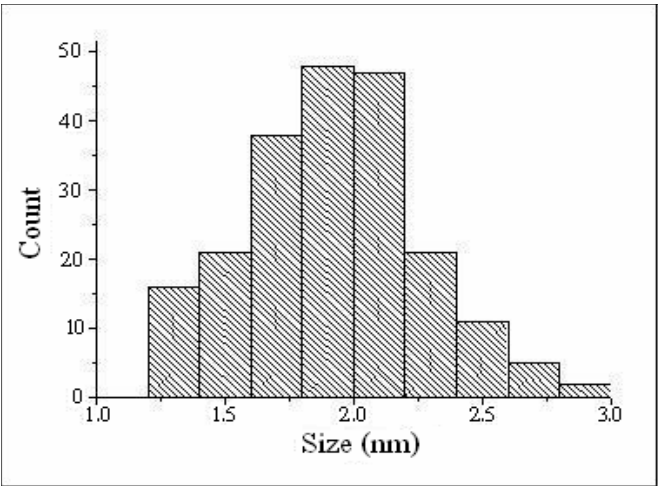


Figure 7

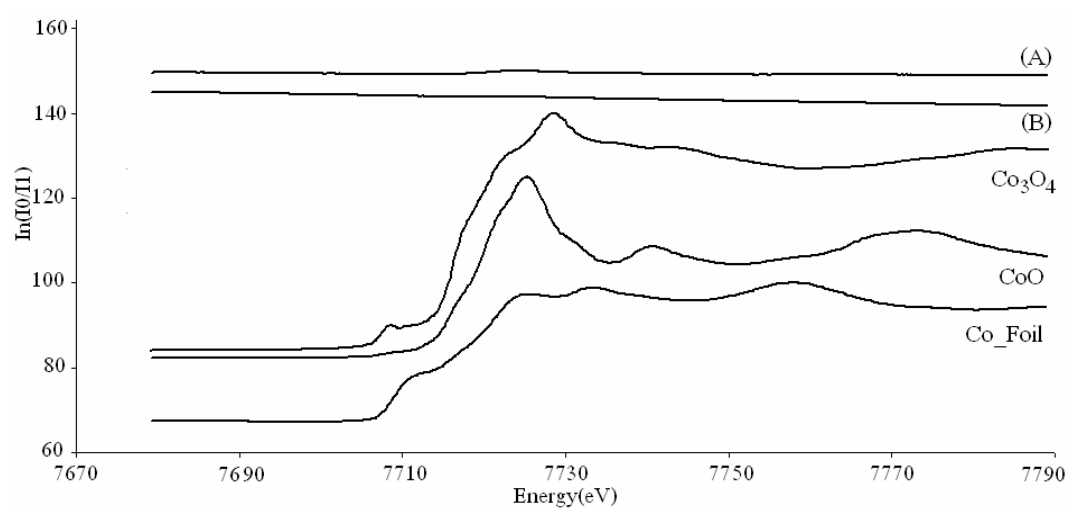
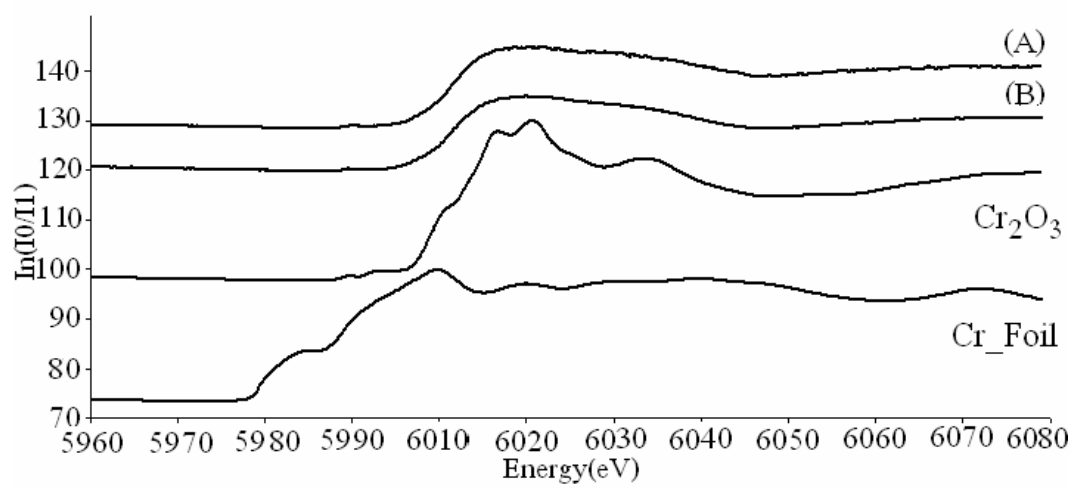
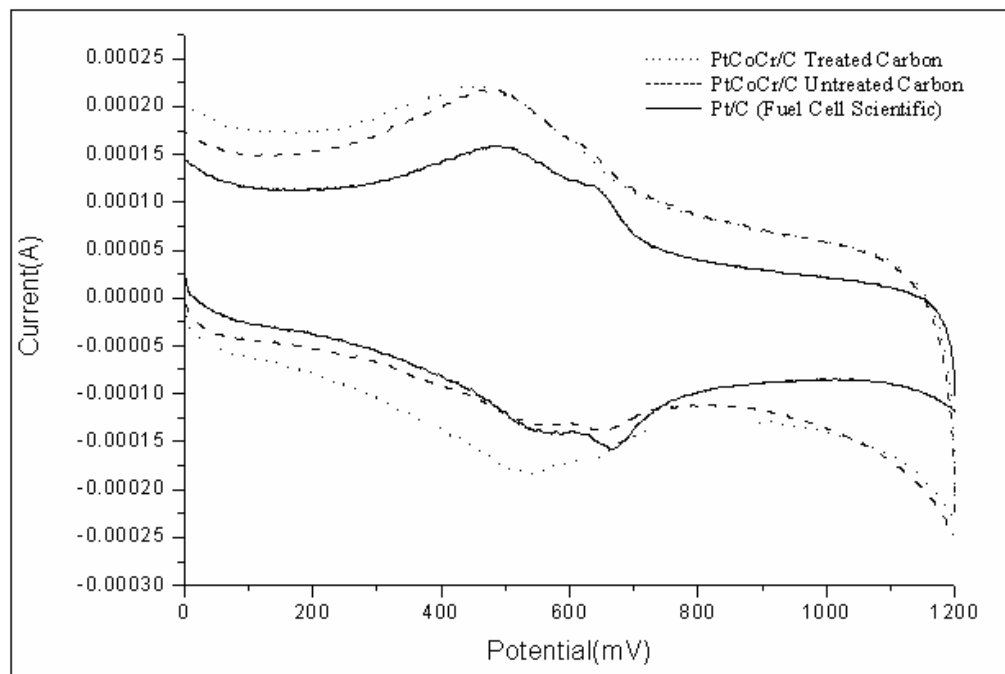


Figure 8



Manuscript No:

Figure 9



# Preparation of Non-Noble Metal Based Catalysts Supported on Carbon for PEMFC Cathodes

S. Suthirakun<sup>a,\*</sup>, T. Sarakonsri<sup>a,\*\*</sup>, S. Charojrochkul<sup>b</sup>, and T. Vilaithong<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

<sup>b</sup>National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

<sup>c</sup>Plasma and Beam Physics Research Facility, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

## Abstract

*Since non-noble metal-based catalysts have more activity and selectivity in four electron oxygen reduction than platinum-based catalysts for PEMFC cathodes, the development of non-noble metal-based catalysts has been of interest. Iron-based non-noble metal catalysts were prepared by supporting various oxides and tetraphenylporphyrin complexes of iron on carbon supports by a chemical process followed by heat treatment at various temperatures. Depending on these procedures, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe-tetraphenylporphyrin catalysts supported on carbon were obtained. X-ray diffraction patterns of both Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe-tetraphenylporphyrin based catalysts indicated the crystallographic structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; however, selected area diffraction patterns obtained from the TEM technique showed the Fe<sub>3</sub>N phase in Fe-tetraphenylporphyrin catalysts supported on carbon. Moreover, TEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts showed a smaller particle size and more uniform distribution than Fe-tetraphenylporphyrin-based catalysts. Among the catalysts prepared, Fe-tetraphenylporphyrin catalyst*

*supported on carbon with a heat treatment at 600°C showed the highest electrochemical activity in an oxygen reduction reaction.*

**Key words:** non-noble metal based catalysts, PEMFC, cathode

\*Corresponding author:

\*\*Co-author:

Tel: 66-53-941907

Email: [scchi017@chiangmai.ac.th](mailto:scchi017@chiangmai.ac.th)

Fax: 66-53-892277

Email: [niwwa\\_suwit@hotmail.com](mailto:niwwa_suwit@hotmail.com)

## **Introduction**

There is now considerable interest in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) as energy producing devices. PEMFCs have unproved a great deal in both performance and applications [1-2]. For application in the field as energy sources for vehicles, stationary electric sources, or even portable devices, and micro fuel cells [3], PEMFCs have advantages over other energy sources due to their high efficiency, high energy density, operation at low temperature, and zero or low emission. However, in the commercialization of fuel cells, a reduction of fuel cell production cost is very important. Due to the high cost of materials, the platinum-based catalyst was one of the major contributors to the high costs of PEMFCs. In particular, in cathodes, the amount of Pt-based catalyst at the cathode for an activate oxygen reduction reaction is ten times more than at the anode. Moreover, a platinum-based catalyst has many drawbacks beside its high cost. Firstly, a platinum based catalyst in the cathode catalyst oxygen reduction is not a complete four-electron oxygen reduction. The oxygen reduction reaction is a complex process [4] as shown in Fig. 1. There are two pathways for the oxygen reduction reaction. A direct four electron oxygen reduction

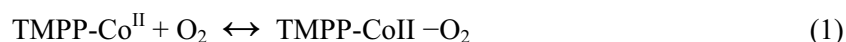
( $k_1$ ) produces  $H_2O$ , while a two-electron oxygen reduction ( $k_2$ ) produces  $H_2O_2$  as an intermediate which reduces the performance of the fuel cell and poisons the catalyst itself [5-8]. Therefore, it is necessary to find an effective catalyst that can promote the direct four-electron reduction of oxygen to give  $H_2O$ , in order to improve the efficiency of a PEM fuel cell. Secondly, platinum catalysts are very sensitive to contaminants in the feeding system. The impurities in the feed stream such as CO, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>x</sub> can easily poison platinum catalysts, resulting in performance and stability degradation [9-10]. Therefore, some solutions for catalyst cost reduction and improvements in cathode catalysis activity were developed.

The exploration of non-noble catalysts has made breakthroughs in the areas of materials and technology in order to replace the high cost platinum catalyst. There have been many researches attempting to prepare and characterize the non-noble based catalysts. Most of them used first row transition metals in N-containing macrocyclic complexes such as Co-tetramethoxyphenyl porphyrin (CoTMPP) [11], Fe-phthalocyanine (FePC) [12], and Co-tetraazaanulene (CoTAA) [13]. Some researchers have used a combination of oxides or compounds of the first row transition metals and N-containing macrocyclic compounds such as  $Co_3O_4$  + tetramethoxyphenyl porphyrin and  $CoCO_3$  + tetramethoxyphenyl porphyrin [14].

According to the electrocatalytic activity of the metalloporphyrin series, most of them can reduce oxygen to water in the oxygen reduction reaction by a two electron pathway and the byproduct of this reaction is hydrogen peroxide that can corrode the catalyst. Based on the electrochemical characterization by the cyclic voltammetry technique [11] and from the literature [15], the reaction mechanism of the oxygen reduction reaction catalyzed by CoTMPP can be as follows:

In acidic solution





However, many researches have reported that a heat treatment was an efficient way to improve the four-electron catalyst activity and catalyst stability [16-18].

There are several preparation techniques for the heat treatment of metalloporphyrin catalyst. Faubert et al. have reported that the preparation of CoTPP/C and FeTPP/C can be done by refluxing FeTPP with a carbon support in anhydrous pyridine and heat treating under an argon atmosphere at temperatures ranging from 100-1100°C. The results showed that the best performing catalysts were obtained after pyrolysis of the precursor molecules between 500 and 700°C. With this range of temperatures, the catalytic site is either the N-metal moiety or a fragment of the starting molecule containing the metal bound to nitrogen. The later one is not stable when used as a catalyst in a fuel cell. On the other hand, the most active and more stable catalysts are obtained by pyrolyzing CoTPP/C or FeTPP/C at 900°C or above. At these temperatures, molecular fragments comprising the metal bound to nitrogen were not detected anymore. Most of the Co and Fe were found as metal clusters surrounded by a graphitic envelope [19]. Mocchi and Trasatti [20] introduced the mechanical mixing of CoCO<sub>3</sub> with TMPP before heat treatment instead of using the refluxing technique [21]. The results showed that using CoCO<sub>3</sub> and TMPP instead of the CoTMPP precursor in the carbon-containing mixture exhibited an increase in activity.

The aim of this study is to prepare various non-noble metal-based catalysts for the cathodes of PEMFCs using oxide or N-containing macrocyclic complexes of the first row transition metals such as iron (Fe). The catalysts prepared were expected to have a similar electrocatalytic activity to platinum-based catalyst and can replace it in

the cathodes of PEMFCs to solve the commercialized problem. In order to obtain these catalysts, a chemical method was used to obtain the catalysts supported on high surface area carbon. Then, heat treatment at various temperatures was introduced to obtain the higher active and more stable catalysts. The physical properties of the catalysts were characterized. Powder X-ray diffraction (XRD) was used for the determination of polycrystalline compounds and lattice structures. Transmission electron microscopy (TEM) was used for the determination of the particle size and the dispersion of the catalysts. Moreover, cyclic voltammetry was used for the determination of the electrocatalytic activity of the catalysts prepared compared with platinum-based catalyst.

## Experiments

- **Catalysts preparation**

- *Preparation of carbon support*

In order to obtain cleane carbon black N115, carbon black N115 (Thai carbon black public CO., LTD.) was pre-washed with 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lab Scan, 98% purity) for 24 hours to dematerialize the carbon impurities and washed in distilled water to remove sulfuric acid and other impurities.

- *Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on carbon support*

The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on carbon catalysts were prepared by dispersing 0.4 g cleaned carbon in 50 ml deionized water. Then 0.2531 g of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (RPE, 98-101% purity) and 1.5 g of glycine (Ultrapure Bioreagent, 101.2% purity) were added to the solution and stirred vigorously until a homogeneous solution was obtained. 1.0 ml of 25% NH<sub>3</sub> solution (BDH, 25%v/v) was dropped into the solution gradually. After that, the solution was put into a microwave oven (SHARP Model: R-26 PS

800W) for 50 s and the resulting mixture was left to cool down to room temperature gradually. The product particles were collected by centrifugation which were then washed with methanol and dried in an oven at 80°C for 24 hours. The product was pyrolyzed at 400, 600, and 800°C in an argon atmosphere for 1 hour. The final catalysts were Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on carbon N115 with a heat treatment at 400°C (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 400), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on carbon N115 with a heat treatment at 600°C (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 600), and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on carbon N115 with a heat treatment at 800°C (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 800)

○ ***Preparation of Fe-tetraphenylporphyrin supported on carbon catalysts***

*Synthesis of tetraphenylporphyrin [22]*

To obtain tetraphenylporphyrin (TPP), 1.61 g of freshly distilled pyrrole (Fluka, 97% purity) was mixed with 2.55 g of benzaldehyde (Aldrich, 98% purity) and dissolved in 100 ml propionic acid (Fluka, 99% purity). Then, the solution was stirred mechanically in a 250 ml round bottom flask and refluxed in a nitrogen atmosphere for 18 hours. After that, the solution was filtered and washed with methanol and water until a purple product was obtained. Finally, the TPP was kept dried in the dessicator.

*Preparation of Fe-tetraphenylporphyrin*

Fe-tetraphenylporphyrin (FeTPP) was prepared by dissolving 0.2 mmol of tetraphenylporphyrin in 15 ml of dimethylformamide (DMF, Carlo Erba, 99.8% purity) to which was added 2 mmol of FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (GPR, 99% purity). Then it was stirred until the solution was homogeneous. After that, it was refluxed in a nitrogen atmosphere for 3 hours. Then the solution was left to cool down to room temperature. The product was precipitated out by adding 15 ml of 0.1 M HCl. Then, it was

centrifuged and washed with 0.1 M HCl (Merck, 37%v/v). The FeTPP product was a red color and kept dried in a dessicator.

*Preparation of 2% Fe-tetraphenylporphyrin supported on carbon*

2% Fe-tetraphenylporphyrin supported on carbon (FeTPP/C) was obtained by dissolving 0.1 g FeTPP in 60 ml DMF. Then 0.4 g carbon was added to the solution and stirred mechanically. The mixture was refluxed in a nitrogen atmosphere for 18 hours and then the mixture was left to cool down to room temperature. The product was recovered by centrifuging and washed with methanol, then the product was kept dry in dessicator. Finally, the FeTPP/C products were pyrolyzed at 400, 600, and 800 °C. The final catalysts for FeTPP supported on carbon were; FeTPP supported on carbon N115 without a heat treatment (FeTPP/C), FeTPP supported on carbon N115 with heat treatment at 400°C (FeTPP/C 400), FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment at 600°C (FeTPP/C 600), FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment at 800°C (FeTPP/C 800).

- **Physical characterization of catalysts**

The phases and elemental composition of the prepared catalysts were determined by powder X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance, Cu K $\alpha$  line (1.54 Å) Ni filter, 2 $\theta$  = 10-70°). The dispersion of particles on the carbon support and their sizes were checked using a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010).

- **Electrochemical characterization of catalysts**

All of the prepared catalysts were electrochemically characterized by the cyclic voltammetry (CV) technique which was performed in a single cell with three

different electrodes. A 5 mm dimension glassy carbon disk electrode was used as the working electrode (CH Instruments, Inc.), Pt wire was used as the counter electrode, and a standard Ag/AgCl 3M KCl electrode was used as the reference electrode. The prepared catalyst was applied to the surface of the glassy carbon disk electrode in the form of a constant drop of ink. The ink was prepared by mixing 10 mg of catalyst with 100 mg of Nafion solution and 0.5 ml of deionized water. Then, the mixture was ultrasonically blended for 15 minutes to obtain the ink catalyst. Fifty microlitres of ink catalysts was dropped on the surface of the glassy carbon disk electrode by a micropipette and dried in an oven at 60 °C for 30 minutes. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> purged with O<sub>2</sub> was used as the electrolyte and the cyclic voltammogram was recorded by scanning the potential from 1.20 V to -0.20 V versus Ag/AgCl at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. The tenth cycle of each catalyst was recorded.

## Results and Discussions

- **Physical characterization of catalysts**

- ***Powder X-ray Diffraction (XRD) Results***

Powder X-ray Diffraction was first introduced to analyze the prepared catalysts in order to identify the elemental composition and their structural type. X-ray diffraction patterns of iron oxide based catalysts are shown in Fig. 2a which indicates a typical crystallographic structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (220) at  $2\theta = 30.064^\circ$ , (311) at  $2\theta = 35.452^\circ$ , (400) at  $2\theta = 43.038^\circ$ , (511) at  $2\theta = 57.168^\circ$ , and (440) at  $2\theta = 62.728^\circ$  according to JCPDS number 01-1111. It was observed that the prepared catalysts without heat treatment, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C gave no evidence of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structure. The sharper peak at the higher heat treatment temperature as shown in the XRD pattern of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 800 shows a crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structure, because heat treatment at the high

temperature provided sufficient energy that the iron and oxygen ions can slowly arrange themselves to form the crystalline structure on the topmost layer.

Diffraction patterns of FeTPP based catalysts are shown in Fig. 2b. The FeTPP based catalysts without heat treatment (FeTPP/C) presented the crystallographic structure of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (104) and (110) at  $2\theta = 33.28^\circ$  and  $35.74^\circ$ , respectively, according to JCPDS number 02-0915. The heat treated FeTPP based catalysts (FeTPP/C 600, and FeTPP/C 800) displayed the peaks of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase according to JCPDS number 01-1111. However, the pattern from FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment at  $400^\circ\text{C}$  (FeTPP/C 400) corresponded to the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure with JCPDS number 02-1053. The typical structure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presented in the FeTPP-based catalysts without heat treatment could have occurred between the preparation processes when the reaction was refluxed, and the presence of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure in the heat treated FeTPP might be due to the reduction of the oxidation state of Fe when heat treated in an Ar atmosphere.

#### ○ *Transmission Electron Microscopy (TEM) Results*

The prepared catalysts were characterized by TEM in order to determine the morphology, particle size, distribution, and crystallographic and composition obtained from diffraction patterns of catalysts.

TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 with a heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  600) as shown in Fig. 3a gave the particle size and distribution of catalyst particles on carbon supporters.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supports on carbon N115 with a heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  600) showed a small particle size and a uniform distribution; while FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  (FeTPP/C 600) did not give an observable the distribution of catalysts particle. The agglomerated particles of FeTPP are shown in Fig. 3b. The selected area diffraction

(SAD) patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  based catalysts displayed the crystallographic structure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 3a) which corresponded to their XRD patterns (Fig. 2a). However, the SAD pattern of FeTPP/C 600 indicated the crystallographic structure of  $\text{Fe}_3\text{N}$  (Fig. 3b) which did not correspond to the XRD pattern showing the crystallographic structure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 2b). Since XRD is a technique that analyses the composition of matter by detection at a large scale, while TEM with the selected area diffraction technique uses electron beam to analyze the matter at a specific point; therefore, it is possible that the diffraction pattern of some crystallographic structures by the SAD technique may not be present in the pattern obtained from the XRD technique.

- **Electrochemical characterization of catalysts**

All of the catalysts were tested by CV under the same conditions. The results were compared and discussed in terms of the effects of heat treatment, and types of non-noble catalysts by using the results from the physical characterization to support the results from electrochemical characterization. The reaction that was emphasized was the oxygen reduction reaction which took place around 200-400mV against Ag/AgCl 3M KCl. The results and discussions of the effects of the parameters are presented below.

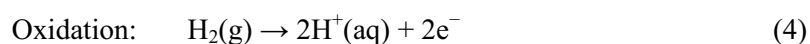
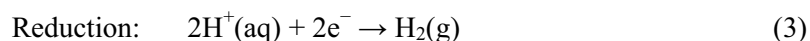
- *Effects of heat treatment*

All of the catalysts were pyrolyzed in an argon atmosphere at different temperatures in order to study the effects of heat treatment on the physical properties that affected the electrochemical activity of catalyst. The optimum heat treatment temperature of each catalyst is reported and discussed in the following sections.

*$\text{Fe}_3\text{O}_4$  based catalysts*

Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 catalysts ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) with different heat treatment temperatures are shown in Fig. 4. This figure

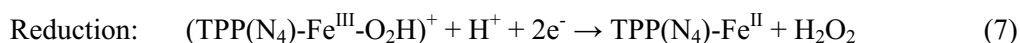
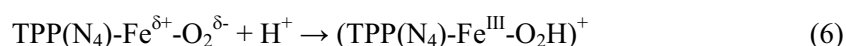
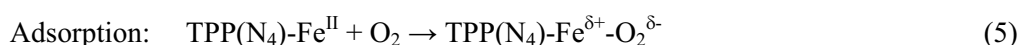
presents a reduction reaction peak around 0 mV against Ag/AgCl 3M KCl and 200 mV against SHE. An oxidation reaction peak was around 97-169 mV against Ag/AgCl 3M KCl and 297-369 mV against SHE. The various cathodic and anodic currents of the redox peak depended on the heat treatment temperature. The reaction which took place in the oxidation-reduction reaction could be considered to be the following equation [23]:



The results from cyclic voltammograms of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts showed that the heat treatment temperature played an important role on the electrochemical activity of catalysts. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts with a heat treatment at 600°C displayed the highest electrochemical activity in the hydrogen oxidation reaction. However, there was no presence of the oxygen reduction reaction in the cyclic voltammograms, which means Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts did not catalyze the desired reaction.

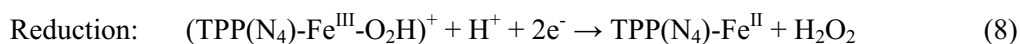
#### *FeTPP based catalysts*

Cyclic voltammograms of FeTPP supported on carbon N115 at different heat treatment temperatures are shown in Figure 5. This shows the difference in cathodic potential. It is suggested that heat provided to the FeTPP complexes destroyed the structure of the TPP ring and left partial N<sub>4</sub>-Fe moieties which can catalyze the oxygen reduction reaction. The reduction reaction of FeTPP and N<sub>4</sub>-Fe moieties was taken via an adsorption and reduction scheme as shown in the following equations [24]:





The oxidation reaction peak of FeTPP/C at different heat treatment temperatures presented a similar anodic potential (Epa) which was the reverse reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production, the oxidation-reduction reaction are shown in the following equations [24]:



The highest electrochemical activity among the FeTPP/C series was FeTPP/C with a heat treatment at 600°C, because of the presence of Fe<sub>3</sub>N according to the TEM image and SAD pattern (Fig. 3b) which gave the evidence that nitrogen bonded with a metal provided an active site for the oxygen reduction reaction. Thus, the presence of Fe<sub>3</sub>N provided information that there are nitrogen and iron atoms which can form some active sites for the oxygen reduction reaction. Some researchers [16-18] have reported that heat treatment at an appropriate temperature can improve the electrochemical activity of a metal-macrocyclic with nitrogen-containing complexes based catalysts. However, a heat treatment temperature higher than 800°C lowered the electrochemical activity but raised the stability of catalysts.

#### ○ *Effects of types of catalysts*

Two types of catalysts have been investigated in term of their electrochemical activity. Metal oxide based catalyst including Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts and metal-TPP based catalysts including FeTPP based catalysts were examined. Cyclic voltammograms of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 600°C catalysts and FeTPP/C 600°C catalysts which gave the highest activity of each type of catalyst are shown in Fig. 6. This figure contrasts the reaction that took place in each cyclic voltammogram. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 600°C displayed a major oxidation reaction peak and a reduction reaction peak which corresponded to equations 3 and 4. The FeTPP/C 600°C catalysts presented an oxygen

reduction peak via adsorption and the reduction reaction and a minor peak of oxidation that was the reverse reaction of reduction reaction which are presented in equations 5-9. The electrochemical characterization results of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts and FeTPP based catalysts can be summarized in that FeTPP based catalysts can catalyze the oxygen reduction reaction via an adsorption and reduction mechanism.

FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment at 600°C provided the highest activity with  $E_{pc} = 484$  mV,  $I_{pc} = 6.67 \times 10^{-4}$  A,  $E_{pa} = 684$  mV, and  $I_{pa} = 1.06 \times 10^{-4}$  A against SHE.

## Conclusions

The results can be summarized that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeTPP based catalysts can be prepared by a chemical method and a heat treatment process. The electrochemical activity of the prepared catalysts depends on the heat treatment temperature and type of catalyst. A suitable heat treatment temperature for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeTPP based catalysts was 600°C. Metal-TPP based catalysts had more activity in oxygen reduction than metal oxide based catalysts. Moreover, FeTPP supported on carbon N115 with a heat treatment temperature at 600°C (FeTPP/C 600) showed the highest electrochemical activity among all of the catalysts prepared.

## Acknowledgements

This work was supported in part by Thailand Research Fund (contract number MRG5080254), National Metal and Materials Technology Center, Thailand (MTEC), and **Synchrotron Light Research Institute (SLRI)**. Finally, the Electron Microscopy Research and Service Center is thanked for the electron microscopy facilities.

## References

1. S.Lj. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, J. Electroanal. Chem. 462 (1999) 63–72.
2. G. Faubert, R. Cote, D. Guay, J.-P. Dodelet, G. Denes, P. Bertrand, Electrochim. Acta 43 (1998) 341–353.
3. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, J. Power Sources 156 (2006) 171-182
4. W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, “Handbook of Fuel Cells—Fundamentals Technology and Applications” (John Wiley & Sons Ltd, 2003) vol. 2, p.444-446.
5. P. Gouerec, M. Savy, J. Riga, Electrochim. Acta 43 (7) (1998) 743-753.
6. S. Gupta, D. Tryk, S.K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R.F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 673-681.
7. G.Q. Sun, J.T. Wang, S. Gupta, R.F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 31 (9) (2001) 1025-1031.
8. Nalini P. Subramanian, Swaminatha P. Kumaraguru, Hector Colon-Mercado, Hansung Kimc, Branko N. Popov, T.Black, and D. A. Chen, J. Power Sources 157 (2006) 56–63
9. P.R. Hayter, P. Mitchell, R.A.J. Dams, C. Dudfield, N. Gladding, Contract report (ETSU F/02/00126/REP) (Wellman CJB Limited, 1997).
10. J.J. Zhang, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, J. Shen, Z. Liu, J. Power Sources, 147[1-2] (2005) 58-71.
11. H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B. W. Downing, and E. Whitemore, J. Power Sources 161 (2006) 743-752

12. P. Ehrburger, A. Mongilardi, J.J. Lahaye, J. Colloid Interface Sci. 91(1983) 151–159.
13. P. Gou'erec, M. Savy, J. Riga, Electrochim. Acta 43 (1998) 743–753.
14. M. Manzoli, F. Boccuzzi, J. Power Sources 145 (2005) 161–168.
15. R. Durand, F. Anson, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 273-289.
16. H. Jahnke, M. Schonbron, G. Zimmerman, Top. Curr. Chem. 61 (1976) 133-181.
17. M. Ladouceur, G. Ladande, D. Guay, J.P. Dodelet, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 1974-1981.
18. G.Q. Sun, J.T. Wang, R.F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 1087-1093.
19. G. Faubert, G. Lalande, R. Cote, D.Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, and G. Denes, Electrochimica Acta 41 (1995)1689-1701
20. C. Mocchi, S. Trasatti, J. Mol. Catal. A: Chem. 204–205 (2003) 713–720.
21. M. Manzoli, F. Boccuzzi, J. Power Sources 145 (2005) 161–168
22. C. Tongsook, A Special Problem Report (Silpakorn University, 2006).
22. A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical methods fundamentals and applications”, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2001, Appendix C.
23. F. Beck, J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 239-245.

### **Figure Caption**

**Fig. 1:** Oxygen reduction reaction scheme [8]

**Fig. 2:** XRD patterns of a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 with different heat treatment temperatures and b) FeTPP supported on carbon N115 with different heat treatment temperatures

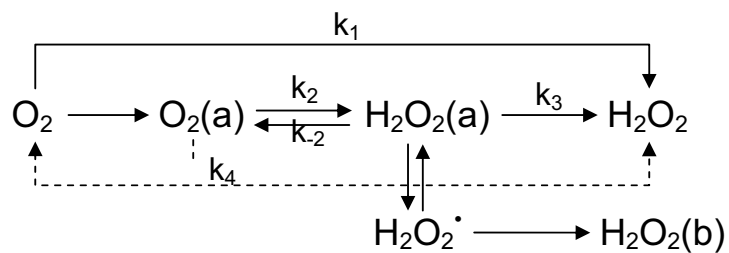
**Fig. 3:** TEM images and SAD patterns of a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 with heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  and b) FeTPP supported on carbon N115 with heat treatment at  $600^\circ\text{C}$

**Fig. 4:** Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 with different heat treatment temperatures.

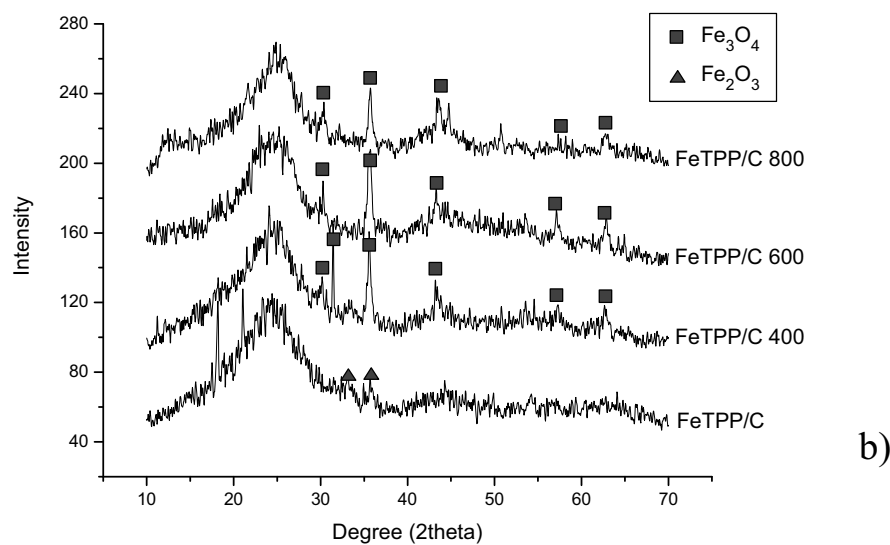
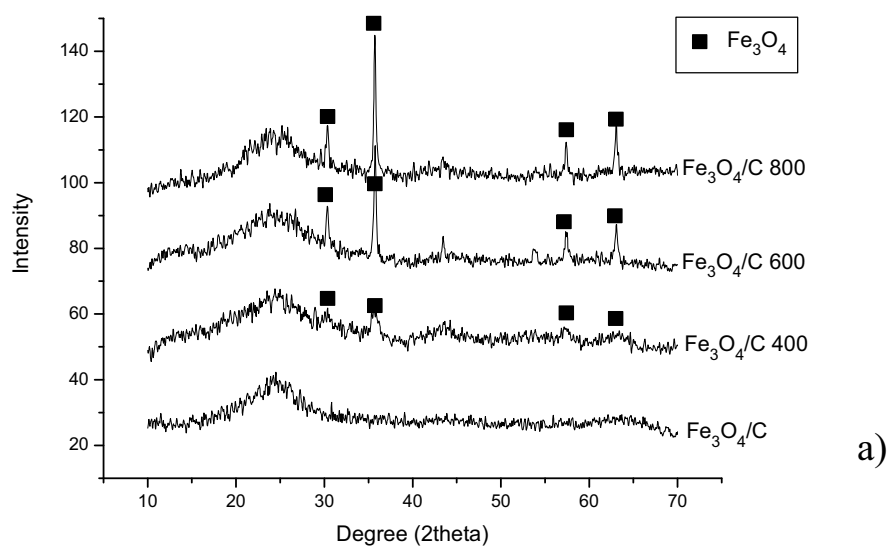
**Fig. 5:** Cyclic voltammograms of FeTPP supported on carbon N115 with different heat treatment temperatures.

**Fig. 6:** Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported on carbon N115 and FeTPP supported on carbon N115 with heat treatment at  $600^\circ\text{C}$

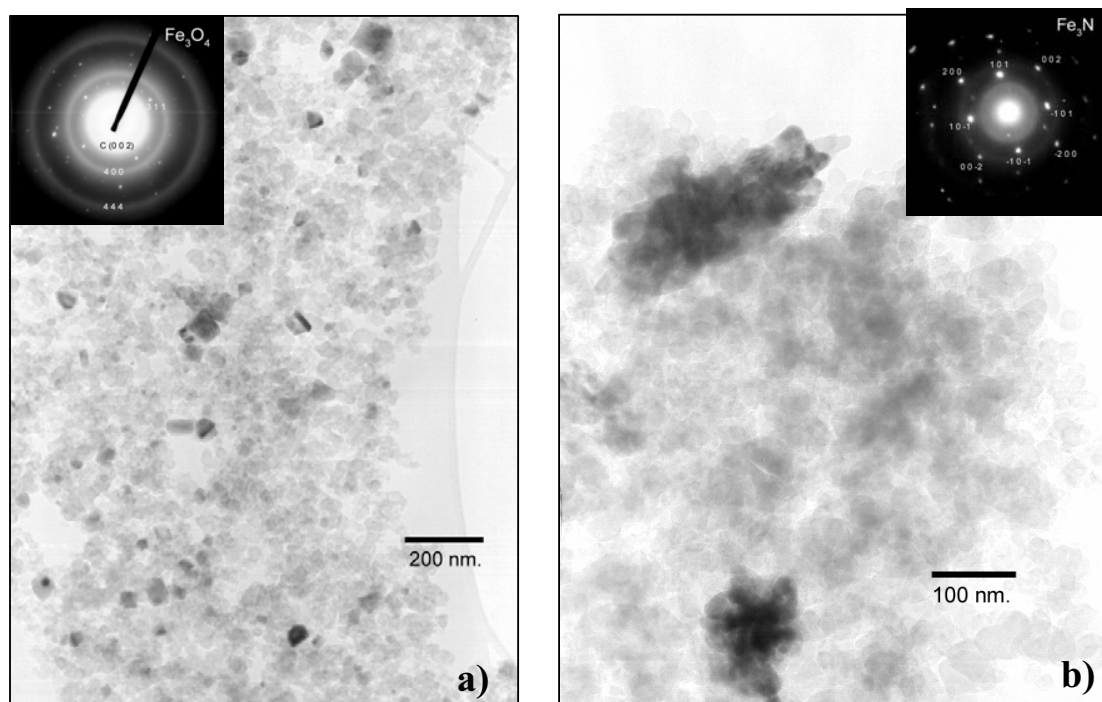
**Fig. 1:**



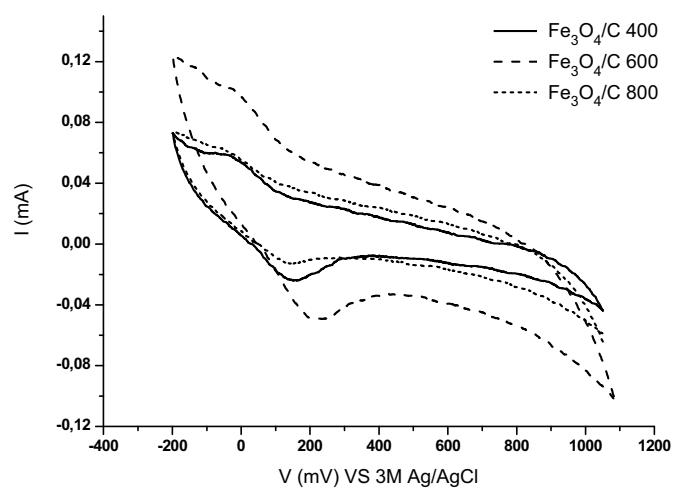
**Fig. 2:**



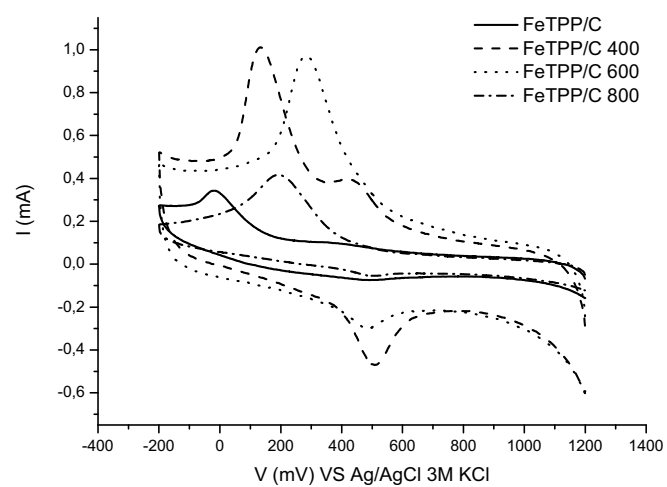
**Fig. 3:**



**Fig. 4:**



**Fig. 5:**



**Fig. 6:**

