

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงการพิเศษเรื่องการสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของอนุภาคโคบอลต์ออกไซด์ปรับแต่งขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนสำหรับตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผู้วิจัยศึกษาทฤษฎี วารสาร และบทความในประเทศและต่างประเทศ เพื่อเป็นแนวทางในการวิจัยดังกล่าวหัวข้อต่อไปนี้

- 2.1 โคบอลต์ (Cobalt)
- 2.2 โคบอลต์ออกไซด์ (Cobalt oxide)
- 2.3 ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนทินออกไซด์ (Fluorine tin oxide electrode)
- 2.4 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Carbon print screen electrode)
- 2.5 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)
- 2.6 หลักการทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป (Principles of electrochemistry)
- 2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)
- 2.8 เทคนิคการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrochemical deposition)
- 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โคบอลต์

โคบอลต์ [8,9] เป็นชื่อทางเคมีของธาตุหนึ่ง มีสัญลักษณ์เป็น “Co” น้ำหนักอะตอมเท่ากับ 59 กรัมต่อโมล จุดหลอมเหลวเท่ากับ 1,495 องศาเซลเซียส จุดเดือดเท่ากับ 2,927 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นเท่ากับ 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความต้านทานเท่ากับ 6.24 นาโนโอห์ม ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวเท่ากับ 259.4 จูลต่อกรัม และความร้อนที่ใช้ในการกลายเป็นไอเท่ากับ 6,276 จูลต่อกรัม

โคบอลต์ที่เกิดเป็นสารประกอบมีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3 แต่ +2 จะเสถียรมากที่สุดพบในสารประกอบและเกลือโคบอลต์เป็นส่วนใหญ่ สารประกอบโคบอลต์แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ สารประกอบโคบอลต์ส (Cobaltous) เตรียมได้จากการเผา $\text{Co}(\text{OH})_2$ หรือ CoCO_3 ให้สลายเมื่อมีน้ำในผลิตภัณฑ์ปราศจากน้ำในผลิตภัณฑ์จะเป็นสีน้ำเงิน ชนิดที่ 2 คือ สารประกอบโคบอลติก (Cobaltic) เช่น $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ การทำอิเล็กโทรไลซิสของสารละลาย CoSO_4 ในกรดซัลฟิวริกเจือจาง $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ตกผลึกสีน้ำเงินที่ขั้วแพลทินัม (Pt electrode)

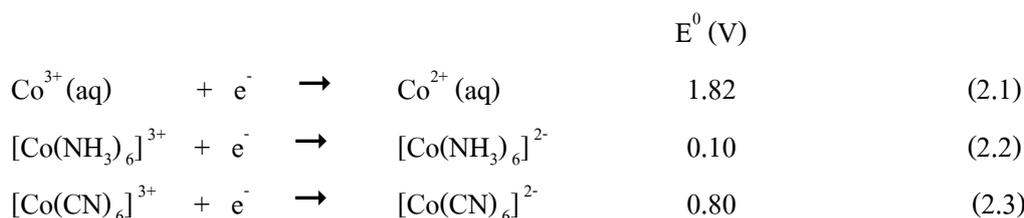
ตามปกติเราจะไม่ใช้โคบอลต์ในรูปสารบริสุทธิ์แต่จะผสมกับธาตุอื่นเพื่อทำเป็นโลหะผสม (Alloy) ประโยชน์ของโคบอลต์ คือ ใช้เป็นสารให้สีสำหรับทาหรือเขียนหมึกพิมพ์และสีย้อม

สำหรับผ้าฝ้าย (Cotton) ในอุตสาหกรรมจะใช้โคบอลต์ออกไซด์เติมลงไประหว่างกระบวนการทำเซรามิกส์เพื่อให้สีขาว นอกจากนี้ยังมีการใช้โคบอลต์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและใช้ทำเป็นแม่เหล็กถาวร

โคบอลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทางเคมีต่างๆ เช่น ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) ส่วนโคบอลต์-60 ยังใช้เป็นแหล่งรังสีแกมมาในการรักษาโรคมะเร็งและใช้ในการฆ่าเชื้อโรคในอาหาร

โคบอลต์เป็นโลหะสีขาวปนน้ำเงินเล็กน้อยเป็นสารประเภทเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) มีความแข็ง (Strength) และค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยา แต่ก็รวมตัวกับโลหะได้บ้างเมื่อได้รับความร้อน ตัวอย่างสารประกอบของโคบอลต์เช่น Co_3O_4 , CoF_2 , CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) เป็นต้น โลหะโคบอลต์ไม่ละลายในกรดเข้มข้นและเบส แต่ละลายช้าๆ ในกรดเจือจางได้ออกเป็น $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ซึ่งมีสีชมพู ถ้าเทียบกับธาตุอื่นแล้วโคบอลต์จัดว่ามีปริมาณค่อนข้างน้อยในโลก ส่วนใหญ่จะปนอยู่กับแร่ชนิดอื่น เช่น สารหนู นิกเกิล ทองแดงและตะกั่ว เป็นต้น การถลุงออกมาเป็นโลหะบริสุทธิ์ค่อนข้างยุ่งยากจึงทำให้มีราคาแพง โดยทั่วไปมักใช้วิธีนำสินแร่มาเผาอย่างในอากาศเพื่อให้ได้ออกไซด์ผสม Co_3O_4 (หรือ $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) แล้วนำไปรีดิวซ์โดยใช้ถ่านหรืออะลูมิเนียม

สมบัติทางเคมีส่วนใหญ่ของโคบอลต์จะเป็นสมบัติเนื่องมาจากการที่มีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3 ดังกล่าวข้างต้น เมื่อเติมสารละลายแอมโมเนียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายที่มี Co^{2+} จะได้ตะกอนสีน้ำเงิน $\text{Co}(\text{OH})_2$ ซึ่งละลายได้ในสารละลายเบสเข้มข้นกลายเป็น $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ นอกจากนี้ยังละลายในสารละลายแอมโมเนียมได้เป็น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\text{Co}(\text{II})$ มีความเสถียรมากในสภาวะปกติ แต่ถ้าอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เลขออกซิเดชัน +3 จะมีความเสถียรมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากการเปรียบเทียบค่า E^0 ดังสมการต่อไปนี้



สารประกอบ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ สามารถรีดิวซ์น้ำแล้วให้ไฮโดรเจนได้ แสดงว่าเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก แต่ถ้าเป็นสารละลายในรูปสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ จะเสถียรส่วน $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก (จากค่า E^0 ข้างบน, $E^0 = +1.82$ V)

เมื่อนำโคบอลต์เจือกับเหล็ก นิกเกิลและอะลูมิเนียม จะได้โลหะเจือ อลูมิเนียม-นิกเกิล-โคบอลต์โลหะ (Alnico) ซึ่งใช้ทำแม่เหล็กถาวร นอกจากนี้ยังใช้เจือกับโลหะอื่นเป็นโลหะเจือที่ให้ความแข็งแรงทนทาน เช่น Satellite เป็นโลหะเจือที่ประกอบด้วยโคบอลต์ 55% ทังสเตน 15% โครเมียม 25% และโมลิบดีนัม 5% มีความแข็งแรงมากแม้จะเผาจนร้อนแดง ทนต่อการผุกร่อน นอกจากนี้ สารประกอบของโคบอลต์ยังเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในดินที่อุดมสมบูรณ์

2.2 โคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์ คือ สารประกอบอนินทรีย์ที่มีโดยทั่วไปจะมีหลายสูตรโมเลกุลแต่สูตรโมเลกุลที่มีความเสถียรคือ Co_3O_4 สามารถสังเคราะห์ได้จาก CoO ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 ถึง 900 องศาเซลเซียส ดังสมการ



นาโนโคบอลต์ออกไซด์เป็นวัสดุในกลุ่มโลหะออกไซด์ ที่มีการนำมาใช้งานในรูปแบบของวัสดุนาโน ตัวอย่างการใช้โคบอลต์ออกไซด์ คือ การนำโคบอลต์ออกไซด์มาเป็นสารให้สีในเซรามิกส์และแก้วเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 850 ถึง 900 องศาเซลเซียส จะให้สีน้ำตาลเทา สลายตัวที่ 1,935 องศาเซลเซียสและไม่ละลายน้ำ โดยส่วนใหญ่ นาโนโคบอลต์ออกไซด์จะถูกนำไปใช้เป็นสีในน้ำหมึก น้ำยาเคลือบเงาและเป็นสารเติมแต่งในปุ๋ย [10]

นาโนโคบอลต์ออกไซด์สามารถนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเช่น การเปลี่ยนไซลีน (Xylene) เป็นกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid) โดยใช้นาโนโคบอลต์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้กำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide) จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ (Steam reforming) ซึ่งเป็นการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้นาโนโคบอลต์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [11] คุณสมบัติทั่วไปของโคบอลต์ออกไซด์แสดงดังตารางที่

2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทั่วไปของโคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์

<p>ลักษณะทางกายภาพ</p> <p>โครงสร้างผลึก</p> <p>ชื่อตามระบบไอยูแพค (IUPAC name)</p> <p>ชื่อสามัญ</p> <p>สูตรโมเลกุล</p> <p>น้ำหนักโมเลกุล</p> <p>ความหนาแน่น</p> <p>จุดหลอมเหลว</p> <p>อุณหภูมิที่สลายตัว</p> <p>ความสามารถในการละลายในน้ำ</p> <p>ความสามารถในการละลาย ในกรดและเบส</p>	<div data-bbox="853 369 1273 481" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="837 604 1220 929" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>โคบอลต์ ไดโคบอลต์ ออกไซด์ (cobalt(II) dicobalt(III) oxide)</p> <p>โคบอลต์ออกไซด์</p> <p>Co_3O_4</p> <p>$\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$</p> <p>240.80 กรัมต่อโมล</p> <p>6.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร</p> <p>895 องศาเซลเซียส</p> <p>900 องศาเซลเซียส</p> <p>ไม่ละลาย</p> <p>ละลาย</p>
---	--

2.3 ชั้นไฟฟ้าทึบออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine Tin Oxide)

2.3.1 สมบัติทั่วไปของทินออกไซด์ เจือฟลูออรีน [12]

ทินไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทน์ เตตระโกนัล เซลล์หน่วย (unit cell) มีอะตอมของทินอยู่ตรงกลาง และอยู่ที่มุมทั้ง 8 มุม และมีอะตอมของออกซิเจน อยู่ที่ กึ่งกลางด้านทั้งหน่วยที่เล็กที่สุดของผลึกจะเรียกว่าเซลล์ดั้งเดิม (primitive cell) เป็นปริมาตรรูปสี่เหลี่ยมสามารถประกอบขึ้นมาเป็นผลึกได้พอดี

ทินออกไซด์ เจือฟลูออรีนเกิดจากการเจือทินออกไซด์ด้วยฟลูออรีน โดยฟลูออรีนจะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของออกซิเจนทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และมีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำ เรียกสารประกอบออกไซด์ที่นำไฟฟ้านี้ว่า n-type transparent conducting oxide จากนั้นนำสารประกอบของทินออกไซด์ เจือฟลูออรีนมาเคลือบลงบนซับสเตรทที่เป็นกระจกเพื่อนำมาใช้เป็นชั้นไฟฟ้าทึบออกไซด์เจือฟลูออรีน

เทคนิคที่ใช้ในการเคลือบทินออกไซด์เจือฟลูออรีนมีหลายเทคนิคด้วยกัน เช่น วิธีการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยระบบโพโรซอล การเคลือบด้วยวิธีการจุ่ม (dip-coating technique) หรือเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolyzed) เป็นต้น

คุณสมบัติสำคัญของชั้นไฟฟ้าทึบออกไซด์เจือฟลูออรีนมีดังนี้ [13]

- 1.สามารถส่องผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็น (380-700 nm) ได้สูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์
- 2.มีค่าความต้านทานต่ำที่สุดประมาณ 5×10^{-3} โอห์ม
- 3.มีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล มีระนาบการจัดเรียงตัว (2 1 1)
- 4.สามารถใส่ปริมาณฟลูออรีน:ติบุนมากที่สุดได้ประมาณ 3 % โดยโมล



รูปที่ 2.1 ลักษณะของชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์

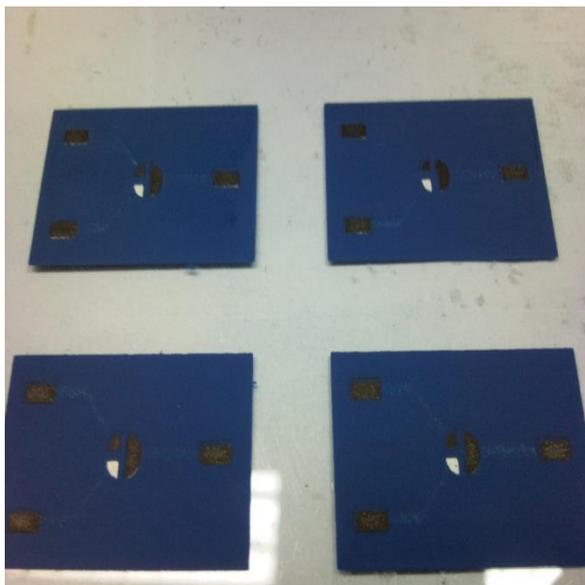
2.4 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน [14] พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์สาร โดยมีลักษณะคล้ายกับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทั่วไปคือประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสามขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้เทคนิคการพิมพ์สกรีนลงบนวัสดุรองรับที่มีลักษณะเป็นแผ่นผิวเรียบ เช่น กระจก เซรามิกส์ หรือแผ่นโพลิเมอร์ เป็นต้น ซึ่งเทคนิคการพิมพ์สกรีนทำให้สามารถผลิตขั้วไฟฟ้าได้ที่ละมากๆ พร้อมๆ กันได้

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนสามารถนำมาทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าเพื่อให้มีคุณสมบัติได้อย่างหลากหลาย เพื่อให้สามารถนำไปใช้ตรวจวัดสารต่างๆ ตามที่ต้องการได้ โดยปัจจุบันนี้ได้มีการศึกษาการใช้งานปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เพื่อใช้งานทางด้านต่างๆ กันอย่างแพร่หลาย โดยใช้การปรับแต่งขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยวิธีต่างๆ เช่น การผสมสารที่ต้องการปรับปรุงลงไปที่ยี่หมึกสกรีนโดยตรงหรือการใช้ โพลิเมอร์ตรึงสารที่ต้องการเคลือบไว้บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน จะถูกออกแบบมาให้มีขนาดเล็กและเพื่อให้ใช้แบบได้ครั้งเดียวแล้วทิ้งหรือใช้กับเครื่องมือแบบพกพาได้โดยการเสียบใช้งานได้ทันที

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

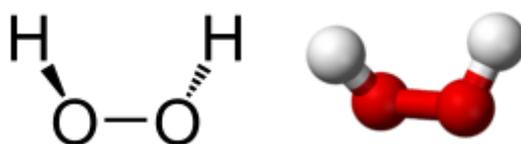
1. ใช้งานง่ายและให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว
2. ช่วยลดสัญญาณรบกวน (Background) เพราะขั้วไฟฟ้าทำงานสัมผัสกับสารโดยตรงไม่มีฉนวนมาบัง
3. ช่วยลดการปนเปื้อนเนื่องจากเป็นขั้วชนิดใช้แล้วทิ้ง
4. ราคาถูกเนื่องจากส่วนประกอบที่ใช้ทำขั้วราคาไม่แพง



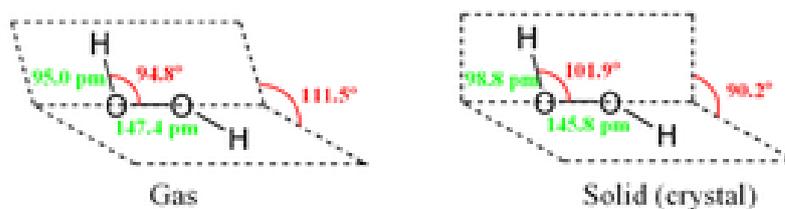
รูปที่ 2.2 ลักษณะโดยทั่วไปของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ใช้ในงานวิจัย

2.5 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) [15,16] มีชื่อตามระบบไอยูแพคว่า Dihydrogen dioxide มีลักษณะเป็นของเหลวสีฟ้าจาง มีความหนืดมากกว่าน้ำเพียงเล็กน้อย เมื่อเจือจางจะมีลักษณะใสไม่มีสีมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidize) ที่แรงมีประสิทธิภาพในการฟอกสีเป็นอย่างมาก ใช้เป็นยาฆ่าเชื้อโรค Disinfectant, Antiseptic, Oxidizer และใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนจรวด ในธรรมชาติไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดขึ้นเองในร่างกายซึ่งเป็นผลพลอยได้ที่ได้จากกระบวนการเมตาบอลิซึม (Metabolism) ภายในเซลล์ในสิ่งมีชีวิตเกือบทุกชนิด (โดยเฉพาะสิ่งมีชีวิตที่มีกระบวนการหายใจแบบใช้ออกซิเจน) กระบวนการที่เกิดจากเอนไซม์จำพวก Peroxidases ซึ่งมีความปลอดภัยไม่เป็นอันตรายและสลายตัวได้ง่ายเมื่อมีความเข้มข้นต่ำๆ

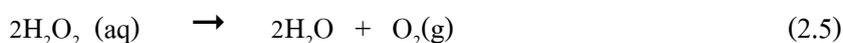


รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่สถานะแก๊สและของแข็ง

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างโดยทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 2.3 และ 2.4 สายละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีคุณสมบัติแตกต่างจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บริสุทธิ์ เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำกับโมเลกุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยทั่วไปไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะหาได้ในรูปของสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 3 และ 6 เปอร์เซ็นต์สามารถหาซื้อทั่วไปตามร้านขายยาใช้เป็นน้ำยาสำหรับล้างแผล หน่วยความเข้มข้นที่นิยมใช้อีกหน่วยสำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คือ หน่วยน้ำหนักต่อปริมาตร (w/v) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวได้เป็นน้ำและแก๊สออกซิเจน ดังสมการ (2.4)



2.5.1 การใช้งานของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ทางด้านอุตสาหกรรม [1]

- ใช้ในงานฟอกขาวกระดาษหรือฟอกผ้า
- ใช้ในการฆ่าเชื้อ โรคแทนคลอรีนซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าคลอรีน
- ใช้ในงานอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมอาหารเป็นต้น

การใช้งานทั่วไป [17]

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นระหว่าง 3-12% สามารถใช้ร่วมกับ

แอมโมเนียมในการฟอกสีผม

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 3% ใช้สำหรับล้างแผลทำความสะอาดล้าง

เนื้อเยื่อที่ตายแล้ว

อย่างไรก็ตามการศึกษาล่าสุดชี้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำลายเซลล์ผิวหนังที่เกิดใหม่ ถูกดูดซึมโดยผิวหนังและทำให้เกิดสถานะเส้นเลือดฝอยอุดตัน จะปรากฏเป็นสีขาวชั่วคราวที่ผิวหนังเมื่อ

สัมพันธ์กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่ำจะใช้สำหรับทำให้สุนัขอาเจียน แต่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก็ไม่เหมาะสำหรับกลืนกิน

2.6 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป

เคมีไฟฟ้า [18] เป็นความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เซลล์เคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วยสามองค์ประกอบหลักที่สำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งปริมาณทางไฟฟ้ามีการส่งผ่านจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่วนที่สองคืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ตรวจรับหรือให้สัญญาณปริมาณทางไฟฟ้าและส่วนที่สามคือสารละลายที่มีเกลืออิเล็กโทรไลต์ละลายอยู่เพื่อการนำไฟฟ้าในสารละลาย

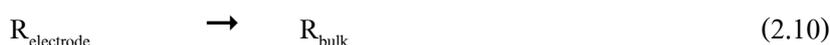
โดยทั่วไปหมวดเคมีไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าด้วยสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ตัวอย่างเช่น สมการต่อไปนี้



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์เกิดปฏิกิริยารีดักชัน และ R เป็นสารรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. ปฏิกิริยา Heterogeneous คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลและอิเล็กตรอน ดังสมการต่อไปนี้



3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว หรือกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

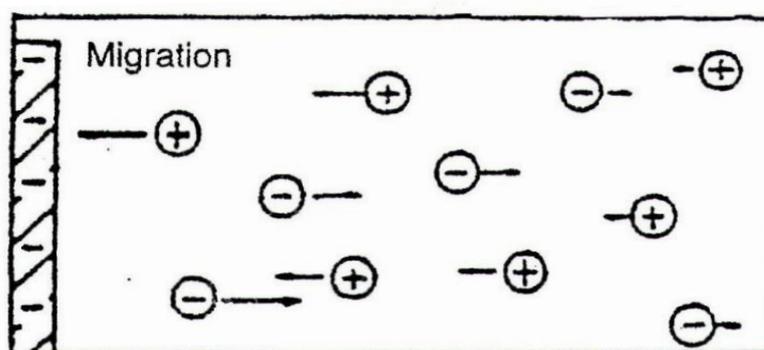
4. ปริมาณกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวล ซึ่งมีด้วยกัน 3 ลักษณะ คือ ไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) รวมถึง จลศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน

2.6.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (Mass transfer)

มวลในสารละลายซึ่งอาจจะเป็นไอออนหรือโมเลกุลถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วยทั้งสามลักษณะ คือ ไมเกรชัน การแพร่ และการพา กระบวนการถ่ายเทมวลทั้ง 3 กลไกนี้เกิดขึ้นกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตัวอย่างต่างๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วแอโนดเท่านั้น

2.6.1.1 ไมเกรชัน (Migration)

ไมเกรชัน เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่างๆ ที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้าตามแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตหรือภายใต้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากศักย์ไฟฟ้าภายนอกที่ให้กับขั้วไฟฟ้า คือพวกที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าลบและพวกที่มีประจุไฟฟ้าลบเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าบวก ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูป 2.5 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน

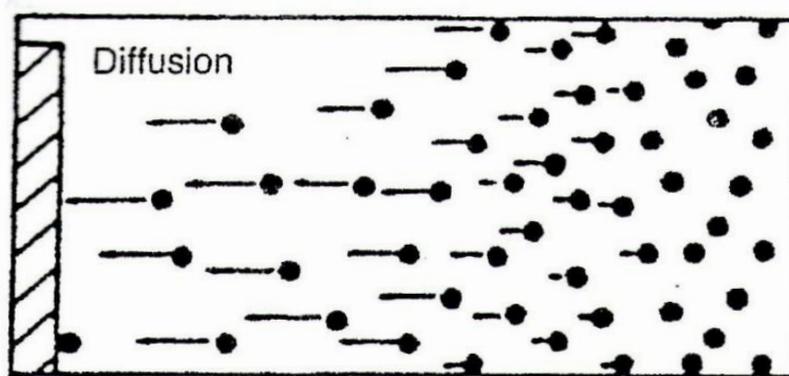
กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสไมเกรชัน ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า บางวิธีวิเคราะห์ต้องต้องมีการกำจัดการเคลื่อนที่แบบนี้นี้ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (Supporting electrolyte) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่และเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยต้องเติมในปริมาณที่เข้มข้นมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไปในวิธีวิเคราะห์ที่ต้องมีการลดกระแสไมเกรชัน

2.6.1.2 การแพร่ (Diffusion)

การแพร่ คือ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่างๆ ที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น โดยเคลื่อนที่จากบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นต่ำกว่าเพื่อลดความแตกต่างของความเข้มข้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดกระแสที่เรียกว่า กระแสแพร่ จัดเป็นกระแสฟาราเดิก (Faradaic current) กระแสการแพร่นี้ขึ้นกับอัตราการเคลื่อนที่ของไอออนและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า จัดเป็นกระแสที่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่ ได้แก่

1. ความเข้มข้นของสาร - สารที่เข้มข้นสูงจะแพร่ได้มาก
2. อุณหภูมิ - การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การแพร่เป็นไปได้เร็วขึ้น
3. ความดัน - การเพิ่มความดันช่วยให้โมเลกุลหรือไอออนของสารเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น
4. สิ่งเจือปนอื่นๆ - ที่ปนอยู่ในสารจะเป็นอุปสรรคขัดขวางทำให้การแพร่เกิดได้ช้าลง
5. การดูดติดของสารอื่น - ถ้าโมเลกุลหรือไอออนของสารที่แพร่ถูกดูดติดด้วยองค์ประกอบของสารต่างๆ จะทำให้ความสามารถในการแพร่ลดลง

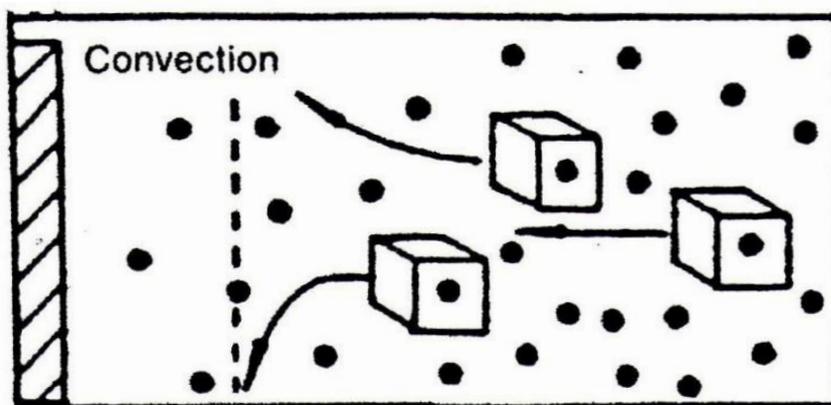


รูป 2.6 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่

2.6.1.3 การพา (Convection)

การพาเป็นการเคลื่อนที่เนื่องจากแรงทางกายภาพทำให้เกิดการไหลเวียนของสารละลายเช่นการคน หรือการกวนสารละลาย การหมุน หรือการสั่นของอิเล็กโทรด หรือเนื่องจาก

ความแตกต่างของความหนาแน่นของสาร ทำให้เกิดการเคลื่อนที่แบบการพาเรียกว่า การพาโดยธรรมชาติ (Natural convection) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูป 2.7 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา

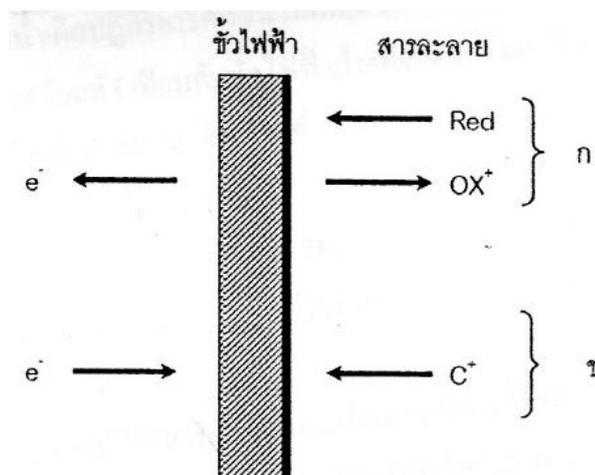
กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสการพาหรือกระแสคอนเวกชัน (Convection current) ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่ค่อยมีความสำคัญเท่าใดนักในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า บางวิธีวิเคราะห์อาจต้องมีการกำจัดกระแสดังกล่าวโดยการหยุดคนหรือกวนสารละลายขณะการวัด

2.6.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดแบ่งเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 2 ประเภทดังนี้

1. ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดหนึ่งและปฏิกิริยารีดักชันที่อีกอิเล็กโทรดหนึ่ง กระบวนการแบบนี้เรียกว่า กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic current process) และกระแสที่เกิดขึ้น เรียกว่า กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current, I_{far}) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า “ปริมาณของประจุ (อิเล็กตรอน) ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นสัดส่วนตรงกับกระแส”

เมื่อวัดกระแสฟาราเดย์ที่เกิดขึ้นจากสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งถูกรีดิวซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.8ก หรือถูกออกซิไดซ์ที่อิเล็กโทรดทำให้ทราบจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาและสามารถนำไปหาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ ดังนั้นกระแสฟาราเดย์จึงจัดเป็นสัญญาณการวิเคราะห์ (Analytical signal) ชนิดหนึ่งที่ถูกวัดในเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

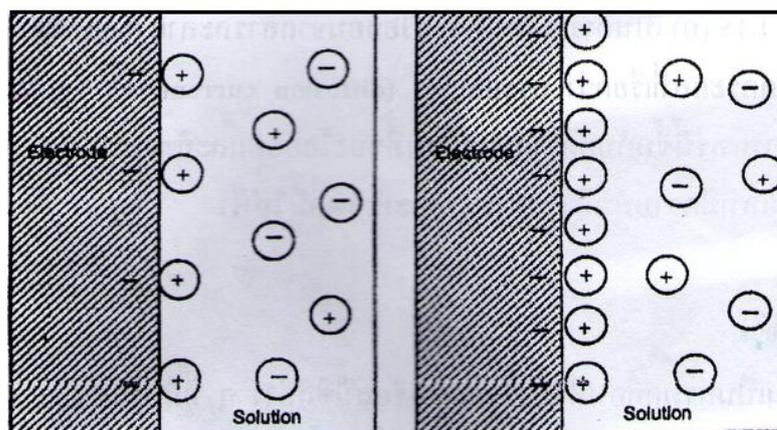


รูปที่ 2.8 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ก.กระบวนการฟาราเดอิก $\text{Red} \rightleftharpoons \text{OX}^+ + \text{e}^-$

ข.กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก)

2. กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ (Adsorption) ของไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับอิเล็กโทรดที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดแต่ไม่ข้ามรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายและไม่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8ข กระบวนการนี้ทำให้บริเวณรอยต่อเปรียบเหมือนตัวเก็บประจุ (Electric capacitor) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการอัดประจุ (Charging process) หรือ กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ



รูป 2.9 แสดงกระบวนการดูดซับหรือกระบวนการอัดประจุที่รอยต่อเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบกับอิเล็กโทรด

องค์ประกอบของสารละลายที่ไม่ใช่องค์ประกอบที่ต้องการวิเคราะห์มักเกิดกระบวนการอัดประจุ ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงเป็นสัญญาณรบกวนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี ดังนั้นต้องนำกระแสที่วัดได้ (I) มาหักลบด้วยกระแสอนฟาราเดอิก (I_{chg}) จึงจะได้กระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือกระแสฟาราเดอิก (I_{far}) ดังสมการต่อไปนี้

$$I_{\text{far}} = I - I_{\text{chg}} \quad (2.11)$$

2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

2.7.1 เซลล์โวลแทมเมตรี

เซลล์โวลแทมเมตรี [19] เป็นเทคนิคที่มักใช้เรียกเซลล์เคมีไฟฟ้าในกลุ่มการวิเคราะห์ โวลแทมเมตรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่แตกต่างกันจากการทำ โปเทนชิอเมตรีตรงที่ว่า ขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมตรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย หรือขั้วไฟฟาร่วม ที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมักเรียกว่าเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย หรือเกลือหนุน (Supporting electrolyte) โดยสาร อิเล็กโทรไลต์ช่วย มักใช้ในปริมาณที่มากเกินไป นอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

1. การกำจัดออกซิเจน

โดยปกติออกซิเจนมีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศในรูปแก๊สและละลายอยู่ในสารละลาย สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ออกซิเจนจะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายทุกชนิด เช่น น้ำ ออกซิเจนสามารถละลายในน้ำได้ดี (ประมาณ 10^{-3} โมลาร์) ออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายเป็นสารรบกวนต่อการวิเคราะห์เพราะจะเกิดกระแสเนื่องจากการแพร่ของสองส่วน ส่วนแรกออกซิเจนในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำเกิดปฏิกิริยารีดักชันโมเลกุลของน้ำไปเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเท่ากับ -0.14 โวลต์ (เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Saturated calomel electrode, SCE) และส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ได้น้ำเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.9 โวลต์ ดังสมการ



ผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนทั้งสองปฏิกิริยาดังกล่าว เกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1 โวลต์ โดยเฉพาะที่ศักย์ไฟฟ้า -0.14 โวลต์นั้นถือว่าต่ำมาก ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกได้ไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ในสารตัวอย่างได้ ดังนั้นในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจึงจำเป็นต้องกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายที่จะทำการตรวจวัดก่อน โดยการผ่านแก๊สเฉื่อยที่บริสุทธิ์ เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอาร์กอน ลงไปในสารละลายที่จะทำการวัดประมาณ 10 ถึง 15 นาที ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ และผ่านแก๊สปกคลุมบรรยากาศบริเวณเหนือสารตัวอย่างตลอดการวิเคราะห์ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการละลายของออกซิเจนลงไปในพื้นที่เหนือสารตัวอย่างขณะทำการวิเคราะห์

2. สารอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte)

สารละลายในเซลล์โวลแทมเมทรี นอกจากจะมีสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้ว ยังต้องมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า เพื่อที่จะให้เกิดกระบวนการแพร่ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุดและให้เกิดกระบวนการไมเกรชันของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยที่สุดหรือแทบจะไม่เกิดขึ้นเลย นั่นคืออัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน (I_m) ต่อกระแสของการแพร่ (I_d) มีค่าน้อยมากๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยควรเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ได้ง่ายความเข้มข้นของสารละลายที่อยู่ในช่วง 0.10 ถึง 1.00 โมลาร์

หน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย มีดังนี้

- ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
- ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
- ช่วยจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
- ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน
- ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ช่วยปรับหรือรักษาพีเอชของสารละลายให้คงที่)

2.7.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เป็นขั้วที่จำเป็นต้องมีเพื่อใช้ในการเทียบศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้จากวงจร เป็นค่าของความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว จึงเรียกได้ว่าเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (Relative potential) ในการใช้งานจะมีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าคงที่ตลอดการทดลอง และควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วย โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีใช้กันหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นต้น

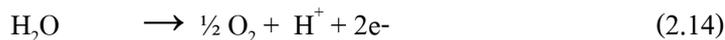
2. ขั้วไฟฟ้าร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)

ขั้วไฟฟ้าช่วย ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าร่วมนี้มักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี และลดการเกิดศักย์จากโอห์มของวงจร

3. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น คือขนาดของขั้วไฟฟ้าต้องเล็ก เพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดสถานะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์ โดยส่วนใหญ่จะนิยมที่ทำมาจากแพลทินัม (Pt) หรือคาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) เป็นต้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ดีควรจะให้ค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนที่สูง รวมทั้งมีการตอบสนองที่คงที่ เชื่อถือได้ตลอดอายุการใช้งาน และสิ่งที่ควรพิจารณาในการเลือกวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ลักษณะของปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และกระแสพื้นในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งาน โดยปัจจัยย่อยอื่นๆ ที่นำมาพิจารณาด้วย เช่น ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ ค่าการนำไฟฟ้า ราคา ความยากง่ายในการหา และความเป็นพิษ เป็นต้น

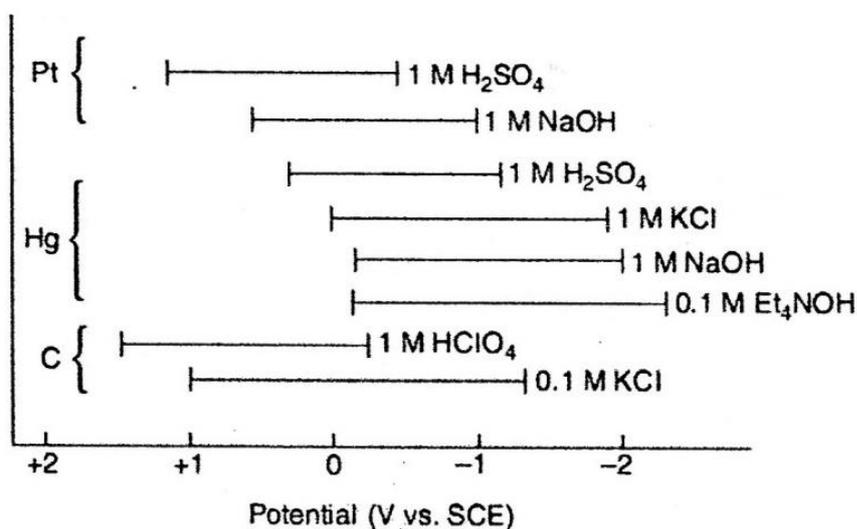
โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของแต่ละขั้วไฟฟ้า หาได้จากการใช้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก๊วเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก



ขณะเดียวกันชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำและได้โมเลกุลไฮโดรเจน



นอกจากชนิดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้าแล้ว ยังแตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย สรุปได้ในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอนและเมอร์คิวรี ในอิเล็กโทรไลต์เกี่ยวหนุชนิดต่างๆ

2.7.3 เทคนิคโวลแทมเมทรี

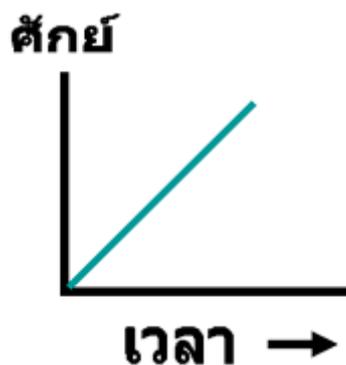
โวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมี ที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมทรีจัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้ จะแตกต่างจากเทคนิคโพเทนชิอเมทรี คือ มีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) ซึ่งส่วนมากมักเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตินัม (Platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้ มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและเทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยใช้โวลแทมเมทรี คือ

1. Chronoamperometry
2. Current-Sample Polarography
3. Pulse Voltammetry
 - Normal Pulse Voltammetry
 - Differential Pulse Voltammetry
 - Square-Wave Voltammetry
 - Staircase Voltammetry
4. AC Polarography
5. Linear Sweep Polarography
6. Cyclic Voltammetry
7. Stripping Voltammetry
 - Anodic Stripping Voltammetry
 - Cathodic Stripping Voltammetry
 - Potentiometric Stripping Analysis

2.7.3.1 เทคนิคการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมทรี [20]

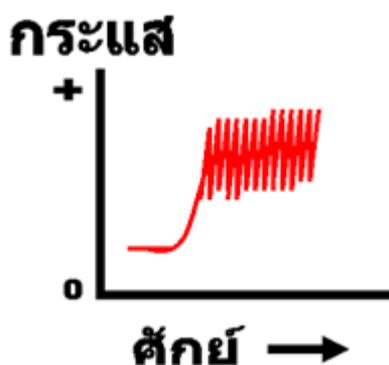
1. โพลาริกราฟี (Polarography)

โพลาริกราฟีเป็นเทคนิคของกลุ่มโวลแทมเมทรี (เป็นเทคนิคแรกของการวิเคราะห์โดยใช้โวลแทมเมทรี) ที่มีการใช้ขั้วไฟฟ้าแบบหยดปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน เทคนิคนี้เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายและเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด สำหรับการวิเคราะห์โดยโพลาริกราฟีนี้ศักย์ที่ให้กับขั้วไฟฟ้าจะเป็นแบบ Linear-scan นั่นคือ ให้ศักย์กับวงจรในอัตราเร็วที่คงที่หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นการเพิ่มศักย์อย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา



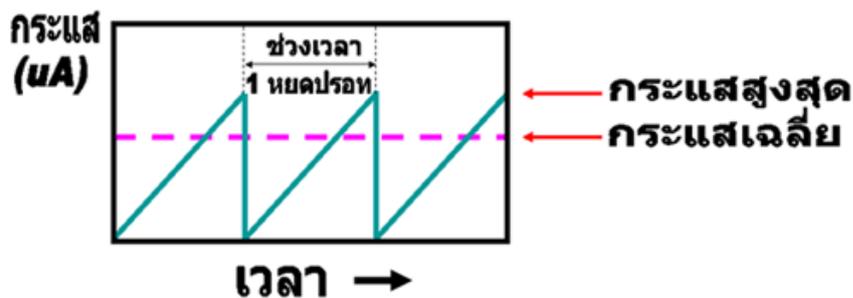
รูปที่ 2.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาแบบเทคนิคโพลารोगราฟิ

สำหรับศักย์ที่ให้กับวงจรจะต้องเลือกให้เหมาะสมโดยใช้ Voltammeter analyzer เป็นตัวควบคุมรวมถึงวัดกระแสที่เกิดขึ้นด้วย โพลารोगรามของวิธีโพลารोगราฟิแสดงดังรูปที่ 2.12



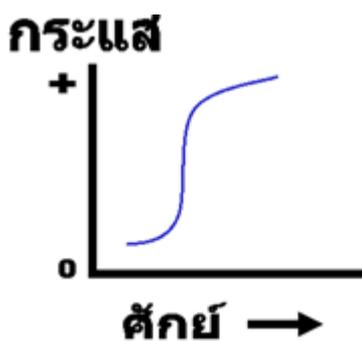
รูปที่ 2.12 โพลารोगรามของเทคนิคโพลารोगราฟิ

สาเหตุที่โพลารोगรามที่ได้เป็นแบบฟันเลื่อย ก็เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของกระแสระหว่างการหยุดปรอทเกิดการแกว่งของกระแสขึ้น โดยกระแสเริ่มเกิดเมื่อมีการปล่อยปรอทจากปลายหลอดรูเล็กและกระแสขึ้นสูงสุด เมื่อปรอทถูกปล่อยออกมาเต็มหยดพร้อมที่จะหยุดลงในสารละลาย



รูปที่ 2.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา เมื่อมีการหยดปรอท

เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีการพัฒนาวิธีโพลาโรกราฟีแบบใหม่ที่เรียกว่า การทำแทสต์โพลาโรกราฟี โดยการควบคุมบันทึกกระแสก่อนที่จะหยดออกมาจากปลายหลอดรูเล็กในแต่ละหยด ทำให้โพลาโรแกรมที่ได้ไม่เกิดสภาพพื้นเลื้อย



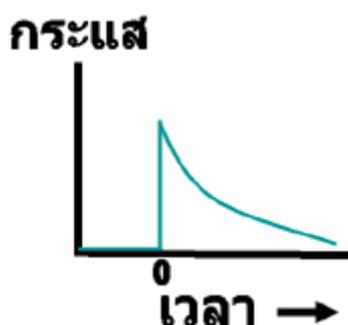
รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า โดยการทำให้แทสต์โพลาโรกราฟี

2. แอมเพอโรเมทรี (Amprometry)

เทคนิคแอมเพอโรเมทรี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์โดยให้ศักย์คงที่แก่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยค่าศักย์ที่ให้แก่วงจรนั้นต้องมีค่าที่เพียงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้



รูปที่ 2.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคแอมเพอโรเมทรี



รูปที่ 2.16 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี

จะเห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไปกระแสจะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง หรืออาจไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่เลยก็เป็นได้ ความสัมพันธ์ของค่ากระแสที่ลดลงต่อเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการ

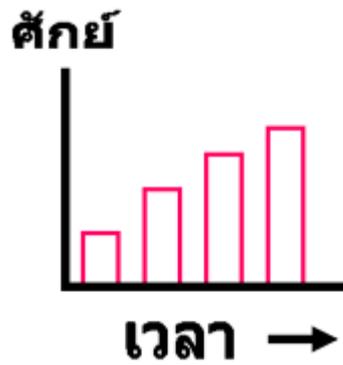
$$I(t) = kt^{-1/2} \quad (2.16)$$

i = กระแส t = เวลา k = ค่าคงที่

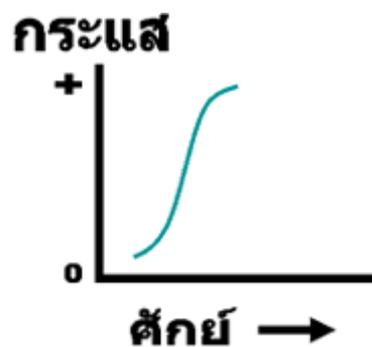
3. พัลส์โวลแทมเมทรี (Pulse Voltammetry)

3.1 พัลส์ปกติ (Normal pulse)

เป็นการให้ศักย์กับวงจรไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ ต่อทุกปรอทหยด โดยศักย์ที่ให้นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอกับเวลา สำหรับการวัดกระแสต้องวัดในช่วงเวลาที่หยดปรอทใกล้จะหยดออกจากปลายแก้ว



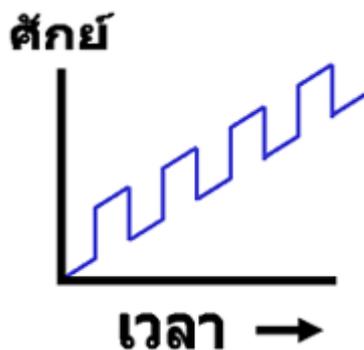
รูปที่ 2.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบพัลส์ปกติ



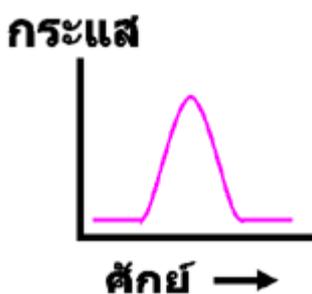
รูป 2.18 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบพัลส์ปกติ

3.2 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential-pulse Voltammetry)

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการตรวจวัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่มีปริมาณน้อยๆ สำหรับสัญญาณกระตุ้นในลักษณะของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปลิเนียร์ – สแกนอยู่แล้ว



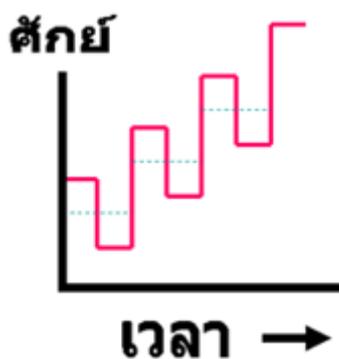
รูปที่ 2.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลเทจเมทรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์



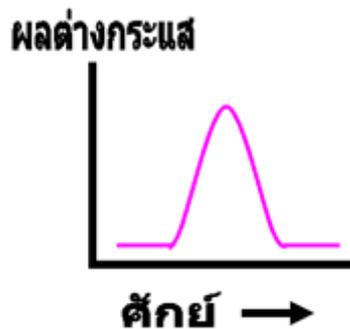
รูปที่ 2.20 กราฟแสดงโวลเทจโมแกรมของพัลส์โวลเทจเมทรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์

3.3 สแควร์-เวฟ (Square-wave)

สแควร์-เวฟโวลเทจเมทรี จะให้สัญญาณกระตุ้น (ศักย์ที่ต่างจากพัลส์ทั้งสองแบบที่กล่าวมาคือ ให้สัญญาณกระตุ้นกับวงจรไฟฟ้าเป็นช่วงๆ) สำหรับวิธีนี้จะให้หยุดปรอทแค่หนึ่งหยุดเป็นชั่วไฟฟ้าใช้งานและเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็นช่วงเวลาสั้นๆ รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์สแควร์ - เวฟแสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลเทจเมทรีแบบสแควร์ - เวฟ



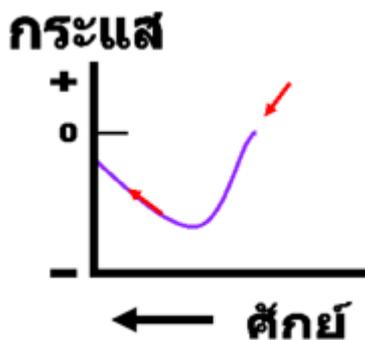
รูปที่ 2.22 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีสแควร์ – เวฟ

4 สทริปปิงโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่มีความสามารถในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสูงมากนั่นคือ สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะปริมาณน้อยๆได้ โดยเทคนิคนี้จะเพิ่มขึ้นตอนที่ทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นก่อนที่จะทำการวิเคราะห์โดยวิธีโวลแทมเมทรีต่อไป รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบ สทริปปิงแสดงดังรูปที่ 2.23



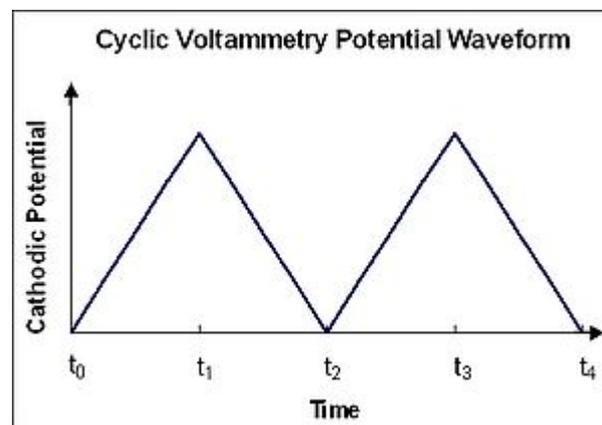
รูปที่ 2.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี



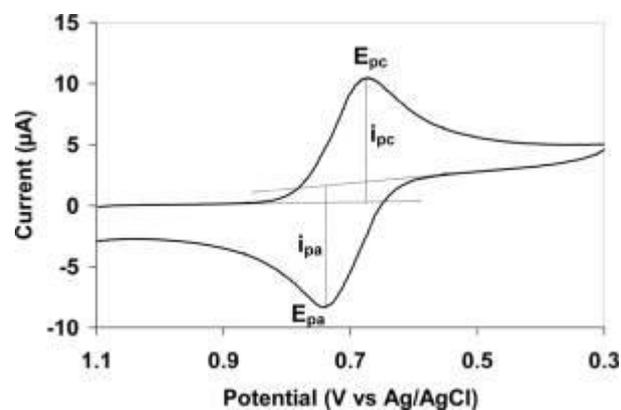
รูปที่ 2.24 โวลแทมโมแกรมที่ได้ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี

5. ไชคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

ไชคลิกโวลแทมเมตรี [18] เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะสามเหลี่ยมหน้าจั่วแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพื่อใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน ตลอดจนใช้ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่นๆต่อไป การบันทึกกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วทำงานโดยจะทำการพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) การให้ศักย์ไฟฟ้าในไชคลิกโวลแทมเมตรีจะเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าตามค่า Scan rate เมื่อเทียบกับเวลาจนถึงจุดสูงสุดและลดศักย์ไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามด้วย Scan rate เดียวกัน



รูปที่ 2.25 โวลเทจโปรแกรมของไชคลิกโวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.26 แสดงไชคลิกโวลแทมโมแกรม

ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ที่ได้สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.26 อธิบายกระแสที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นค่าลบเพิ่มขึ้นจากเวลา t_0 ไปถึง t_1 ตัวออกซิไดส์ (Ox) หรือสารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกรีดิวซ์ (Red) ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ดังปฏิกิริยา 2.17

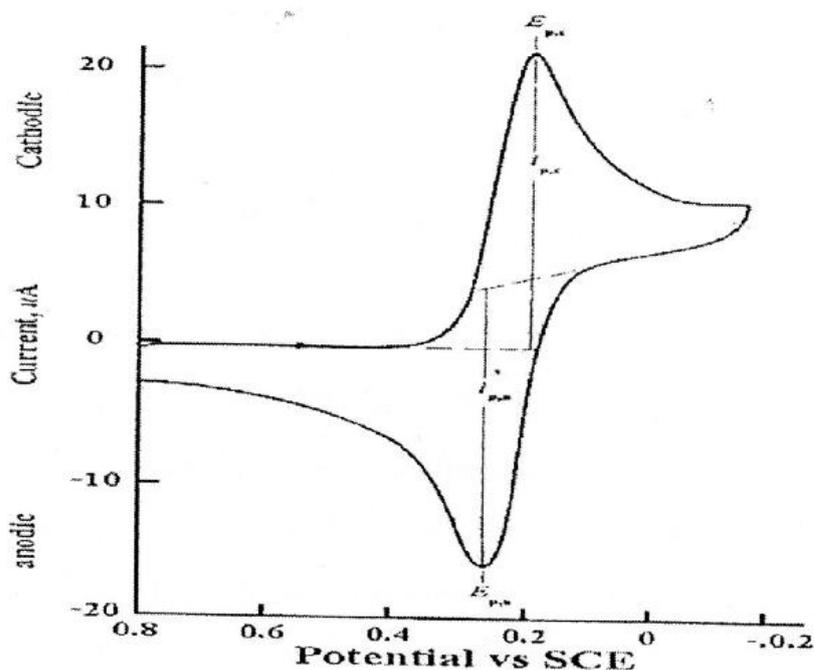


กระแสที่เกิดขึ้นเป็นกระแสแคโทดิก (Cathodic current) จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุด ณ จุดนี้ตัวออกซิไดส์จะถูกรีดิวซ์ทั้งหมด ทำให้ปริมาณตัวออกซิไดส์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานลดน้อยลง กระแสจะลดลงถึงค่าต่ำสุดเมื่อเวลา t_1 โวลแทมโมแกรมจึงมีลักษณะเป็นพีก เรียกว่าแคโทดิกพีก (Cathodic peak) กระแสแคโทดิกที่วัดจากเส้นฐานพีกของจุดเริ่มต้น ไปถึงจุดสูงสุดของพีก เรียกว่า กระแสแคโทดิกพีก (Peak cathodic current, I_{pc}) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแคโทดิกมีค่าเท่ากับ I_{pc} คือ E_{pc} (Peak cathodic potential) พิจารณาได้จากรูปที่ 2.26

หลังจากเวลา t_1 จะลดศักย์ไฟฟ้าที่ให้ไปในทิศทางที่เป็นบวก (หรือเป็นศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับกับตอนแรก) ดังแสดงในไซคลิกโวลแทมโมแกรมรูปที่ 2.26 แต่ก็ยังมีกระแสแคโทดิกเกิดขึ้นอยู่ เพราะศักย์ไฟฟ้ายังเป็นค่าลบเพียงพอที่จะเกิดรีดักชัน จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเริ่มเข้าสู่ค่าที่เป็นบวก ตัวรีดิวซ์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดักชันที่อยู่ใกล้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเริ่มถูกออกซิไดส์ ดังปฏิกิริยา



กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสแอโนดิก (Anodic current) กระแสนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งความเข้มข้นรอบๆ ขั้วไฟฟ้าของตัวรีดิวซ์ลดลงเป็นศูนย์ ขณะนี้กระแสแอโนดิกจะมีค่าสูงสุด และจะลดลงไปเรื่อยๆ จนถึงเวลา t_2 โวลแทมโมแกรมมีลักษณะเป็นพีก เรียกว่า แอโนดิกพีก (Anodic peak) กระแสแอโนดิกที่วัดได้จากเส้นฐานพีกที่ลากจากเวลา t_1 ไปถึงจุดสูงสุดของพีก เรียกว่า กระแสแอโนดิกพีก (Peak anodic current, I_{pa}) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแอโนดิกมีค่าเท่ากับ I_{pa} คือ E_{pa} (Peak anodic potential)



รูปที่ 2.27 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ แสดงวิธีการหาความสูงพีค เมื่อ i_p , E_p คือ ความสูงและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน i_{pa} , E_{pa} คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตามลำดับ

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2} \quad (2.19)$$

- เมื่อ i_p = กระแสพีค (A)
 n = จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา
 C = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol/cm³)
 D = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm²/s)
 V = อัตราการสแกน (V/s)
 A = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm²)

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^o}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.20)$$

- เมื่อ α = สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ
 n_a = จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ

k^0 = ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

$$\text{และ } i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a) A C D^{1/2} V^{1/2} \quad (2.21)$$

เมื่อนำค่า i_p มาเขียนพลอตกับค่า $V^{1/2}$ ซึ่งถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการนี้เป็นแบบ Diffusion-control คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยา ซึ่งเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เร็ว จนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา แต่ไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species เคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะแพร่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่าการแพร่เข้ามาของไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ดังกล่าว ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Diffusion-control

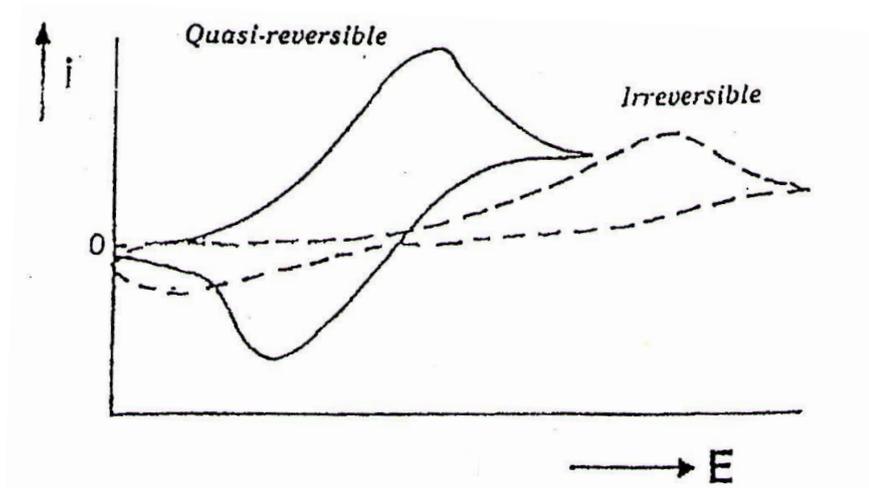
ในกรณีที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์ หรือมี Electroactive species ติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสฟิคที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 2.22 [22]

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (2.22)$$

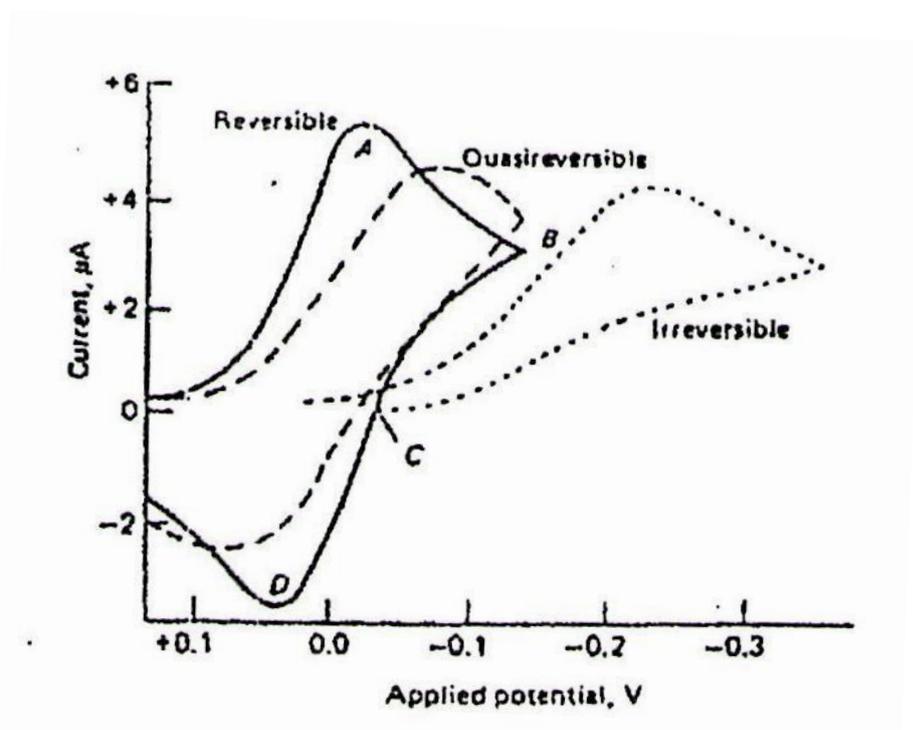
$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } i_p &= \text{กระแสฟิค (A)} \\ \Gamma &= \text{ปริมาณฟิล์มเชิงเส้นพื้นที่ผิว (mol/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

เมื่อนำค่า i_p มาเขียนพลอตกับค่า V ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบ Surface-control หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นจนกลายเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา เพราะว่าไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ที่เคลื่อนที่ได้เร็วพอๆ กับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่า เป็นแบบ Surface-control

การแยกฟิคว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion-control หรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control ทำได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง $\log i_p$ กับ $\log V$ ซึ่งจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแล้วพิจารณาจากความชันของเส้นกราฟ ซึ่งถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Diffusion-control ส่วนถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Surface-control แล้วถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำและมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูงหมายความว่าปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่าง Surface-control กับ Diffusion-control



รูปที่ 2.28 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์



รูปที่ 2.29 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ กับที่ผันกลับไม่ได้และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์

แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อลักษณะโวลแทมโมแกรมดังนั้นนอกจากจะใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพแล้ว ยังสามารถใช้ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และจลศาสตร์ของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยเฉพาะปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบระหว่างโลหะกับสารอินทรีย์

ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ได้ดีกับวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี คือ อิเล็กโทรดจุลภาค (micro electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตรอาจทำจาก แพลทินัม ทอง หรือ คาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber microelectrode) ที่เคลือบด้วยเมมเบรนที่ แลกเปลี่ยนไอออนได้ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไฟเบอร์อิเล็กโทรดที่เคลือบด้วยเมมเบรนที่แลกเปลี่ยน ไอออนได้ที่มีชื่อว่า Nafion เป็นต้น การใช้ขั้วจุลภาคนี้ทำให้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีไม่จำเป็นต้อง มีการไล่แก๊สออกซิเจนออกก่อนการวิเคราะห์ทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย

2.8 เทคนิคการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrochemical deposition)

การพอกพูนด้วยไฟฟ้า [21] เป็นเทคนิคที่ใช้สารละลายคอลลอยด์ในกระบวนการผลิต เซรามิกส์มีข้อดีหลากหลาย เช่น ใช้เวลาในการขึ้นรูปน้อยไม่มีข้อจำกัดในด้านรูปร่างของชั้นสเตรท เหมาะสมกับการทำงานในปริมาณมากๆ โดยหลักการทำงานคือ ให้ประจุบนอนุภาคของสารตั้งต้น ในคอลลอยด์ เพื่อที่จะให้อนุภาคเดินทางไปเคลือบบนผิวของขั้วอิเล็กโทรดที่เป็นโลหะหรือวัสดุที่ สามารถนำไฟฟ้าได้ ด้วยกระแสไฟฟ้าตรงที่ให้เข้าไป เนื่องจากในคอลลอยด์จะไม่มีองค์ประกอบ ของสารอินทรีย์จึงทำให้อนุภาคสามารถเดินทางไปยังขั้วอิเล็กโทรดได้ อัตราเร็วในการเกิดฟิล์มมี ค่าประมาณ 1 มิลลิเมตรต่อนาที การเคลือบผิวจะเกิดได้ทุกตำแหน่งของขั้วอิเล็กโทรด สารละลาย สามารถใช้ได้หลายชนิดเช่น แอซิทิลแอซีโทน (Acetylacetone) แอลกอฮอล์ (Alcohol) และ แอซีโทน (Acetone) เป็นต้น

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นที่นิยมมากในกระบวนการทางอุตสาหกรรม ซึ่งรวมถึง Electrocoating, E-coating, Cathodic electrodeposition และ Electrophoretic coating หรือ Electrophoretic painting โดยคุณสมบัติลักษณะของกระบวนการนี้ก็คือ คอลลอยด์ ซึ่งเป็นอนุภาคแขวนลอยในของเหลว สามารถโยกย้ายภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า (Electrophoresis) และฝาก ไปยังอนุภาคเพื่อเดินทางไปเคลือบบนผิวของขั้วอิเล็กโทรดที่เป็นโลหะหรือวัสดุ ซึ่งตัวอย่างของ คอลลอยด์ได้แก่ เม็ด เม็ดสี สี เซรามิกส์ และ โลหะ เป็นต้น

กระบวนการการพอกพูนด้วยไฟฟ้านี้ จะใช้สำหรับการใช้เคลือบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์โลหะ ซึ่งได้รับการใช้อย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับการเคลือบหุ้มตัวถังรถยนต์และ ชิ้นส่วนรถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนัก สวิตช์เกียร์ไฟฟ้า เครื่องใช้เฟอร์นิเจอร์โลหะภาชนะ บรรจุเครื่องดื่มและหลายผลิตภัณฑ์ อุตสาหกรรมอื่น ๆ ซึ่งกระบวนการนี้มีจำนวนของข้อได้เปรียบ กว่ากระบวนการอื่น ๆ ที่มีใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่

1. สามารถควบคุมความหนาของการเคลือบได้
2. สามารถเคลือบวัตถุที่มีรูปร่างที่ซับซ้อน ได้ง่าย
3. มีการเคลือบที่รวดเร็ว

4. ความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง
5. ใช้กับวัสดุอื่นๆ ได้ เช่น โลหะ เซรามิกส์ พอลิเมอร์และอื่น ๆ
6. สามารถควบคุมการเคลือบได้
7. กระบวนการเป็นไปโดยอัตโนมัติและต้องใช้แรงงานคนน้อยกว่ากระบวนการอื่นๆ
8. ประสิทธิภาพสูงในการเคลือบผิววัสดุและใช้ต้นทุนลดลงเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Abdollah Salimi, Rahman Hallaj และคณะ ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนโดยอนุภาคนาโนของโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งเตรียมจากสารละลายโคบอลต์คลอไรด์โดยการทำการพอกพูนทางไฟฟ้า จะอยู่ในรูปของฟิล์มโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอน ตรวจสอบชั้นฟิล์มด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่ามีความเสถียรต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ และเมื่อนำไปตรวจสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรีได้กระแสเท่ากับ 0.75 โวลต์ เมื่อใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิงในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.5 มีขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 0.4 นาโนเมตร ความไวเท่ากับ 4.86 ไมโครแอมแปร์ต่อไมโครต่อตารางเซนติเมตรและเวลาการตอบสนองดีขึ้น 95 เปอร์เซ็นต์ [22]

Xingpin Cui, Li Hong, Xiangqin Lin นำไฮบริดคอปเปอร์ โคบอลต์ เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (hybrid copper-cobalt hexacyanoferrate) ฟิล์มมาใช้เทคนิคการพอกพูนทางไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าแพลทินัมหรือขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนโดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีและศึกษาคุณลักษณะโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า พบว่าไฮบริดคอปเปอร์ โคบอลต์ เฮกซะไซยาโนเฟอเรตฟิล์มเป็นการแทนที่ของไฮบริดเฮกซะไซยาโนเฟอเรต กับการเพิ่มปริมาณของ Cu ไอออน ในสารละลายพอกพูน การเพิ่มปริมาณของ Cu ไอออน ในฟิล์มเหมือนกัน ปริมาณของแพลทินัมในฟิล์มค่อย ๆ ลดลง ขั้วไฟฟ้าที่ทำการปรับแต่งแล้วแสดงการตอบรับทางเคมีไฟฟ้าในช่วงพีเอช 4 ถึง 10 แสดงการตอบรับทั้งปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ค่าความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงระหว่าง 2.3×10^{-3} ถึง 8.1×10^{-7} โมลาร์ และขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 6.6×10^{-8} โมลาร์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เซ็นเซอร์แสดงความเสถียรและต่อต้านการแทรกแซงออกซิเจนและการออกซิไดซ์สารประกอบอื่นๆ ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าต่ำ 0.02 โวลต์ [23]

Rasa Garjonyte และ Albertas Malinauskas ทำการเคลือบขั้วไฟฟ้าคาร์บอนด้วย เหล็ก คิวปริก คิวปรัส โคบอลต์ และ นิกเกิล เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Nickel hexacyanoferrates) โดยเตรียม

จากสารละลายผสมของ เหล็ก คิวปริก คิวปรัส โคบอลต์และนิกเกิลเฮกซะไซยาโนเฟอร์รัสและนำไปตรวจวัด ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าตรวจวัดได้ดีเมื่อสารละลายมีพีเอช 3.05 ถึง 7.3 การตอบสนองต่อกระแส แคลโทดิกคือ 0.2 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่ยังไม่ได้ทำการปรับปรุงพบว่าความว่องไวในการตรวจวัดไฮโดรเจนดีขึ้นเมื่อทำการปรับปรุง และการตอบสนองต่อกระแสแคลโทดิกดีขึ้น [24]

Li Li, Jing Ge และคณะ ในงานวิจัยนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการไฮโดรเมทัลโลยีเจิล (Hydrometallurgical) ที่ถูกนำมาใช้ในการกลับคืนของลิเทียมและโคบอลต์จากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (LIBs) กรดซัลฟริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะนำมาละลายรีเอเจนต์และชะล้างโคบอลต์และลิเทียมกับสารละลายที่มี $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกใช้ในการกลับคืนที่มีประสิทธิภาพของลิเทียมและโคบอลต์ ขั้นตอนการแยกของโลหะที่มีอนุภาคและกระบวนการการชะล้างเคมีได้การกลับคืนมาของโคบอลต์ 90 เปอร์เซ็นต์ ลิเทียม 100 เปอร์เซ็นต์ กระบวนการไฮโดรเมทัลโลยีเจิลเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทำง่าย และเพียงพอต่อการฟื้นตัวของโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [25]

A. Malinauskas, R. Araminaite และคณะ ความเสถียรของพราสเซียน บลู (Prussian blue) ในการตรวจวัดโดยโครโนแอมเพอโรเมทรีสำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แสดงให้เห็นการยับยั้งความเร็วของการตรวจวัดที่พีเอช 7.3 ค่าเนินการทดลองที่ศักย์ไฟฟ้า 0.0 โวลต์กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เริ่มอัตราขึ้นแรกที่ 1.2×10^{-2} และ 2.8×10^{-29} ต่อนาที สำหรับ ตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.20 และ 0.74 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ แต่ในสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 จะยับยั้งการดำเนินงานขึ้นที่สองให้ช้าลง โคบอลต์เฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาอิเล็กโทรคะตะไลติก (Electrocatalytic reduction) ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.74 มิลลิโมลาร์ ของการยับยั้งการดำเนินการขึ้นแรกในช่วง 3.3×10^{-3} ต่อนาที ในสารละลาย พีเอช 7.3 ที่ 0.0 โวลต์ เป็นเวลา 8.5 วินาที ซึ่งช้ากว่าพราสเซียน บลู สำหรับความเสถียรทั้ง 2 ขั้วตรวจวัดจึงเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นไบโอเซนเซอร์ [26]

L.mentar, M.R. Khelladi และ A.Aziz ทำการเปรียบเทียบอิเล็กโทรดที่ทำการปรับปรุงด้วยโคบอลต์โดยใช้ขั้วสเตรทที่แตกต่างกันคือทินออกไซด์เจือฟลูออรีนและซิลิกา โดยทำการพอกพูนทางไฟฟ้าจากสารละลายโคบอลต์ซัลเฟต ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และกรดบอริก (H_3BO_3) เช่นเดียวกัน จากนั้นทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าโคบอลต์

สามารถเคลือบเกาะบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ได้ดีกว่าซิลิกาและกราฟที่ได้จากการตรวจวัดไฮโดรเจน เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนจะได้กราฟที่ชัดเจนกว่าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงจากซิลิกา [27]

D. Ramirez, D. Silva และคณะ ศึกษาการทำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide thin film) โดยทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเคมีจากสารละลายผสมระหว่างซิงค์คลอไรด์กับลิเทียมคลอไรด์ ใช้สารตั้งต้นของออกซิเจนที่แตกต่างกันคือ จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และจากโมเลกุลของไฮโดรเจน พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างขนานกับแนวแกน (0 0 2) เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่ามีสัมประสิทธิ์การจัดเรียงตัวระหว่าง 5 ถึง 7 พลังงานในการเปลี่ยนชั้นพลังงานอยู่ระหว่าง 3.41 ± 0.03 อิเล็กตรอนโวลต์ [28]

L.mentar, M.R. Khelladi และ A.Aziz ทำการศึกษาและนำเสนอการก่อกำเนิดทางเคมีไฟฟ้าและการคุณลักษณะการเติบโตของผลึกของโคบอลต์ โดยศึกษาจากแผ่นฟิล์มบางของโคบอลต์ที่ได้มาจากการพอกพูนทางไฟฟ้าจากสารละลายโคบอลต์ซัลเฟต โซเดียมซัลเฟต และกรดบอริกพีเอช 4 ลงบนขั้วไฟฟ้า ที่นำทินออกไซด์เจือฟลูออรีนมาเคลือบลงบนขั้วสเตรทที่เป็นแก้ว ทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี และการตรวจวัดทางคลอโรโนโครโมแอมเพอโรเมทรี โดยความหนาแน่นของผลึกโคบอลต์ที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ [29]

Wei Li, Hyuck Jung, Ngyen Duc Hoa และคณะ ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าโดยการเคลือบพอลิเมอร์อะซิเตส (polymer-assisted) จากนาโนโคบอลต์ และ ซิงเกิลวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (SWCNT) ในขั้นตอนแรกจะนำซิลิกา มาทำการพอกพูนทางไฟฟ้ากับซิงเกิลวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ และนำไปทำการพอกพูนทางไฟฟ้ากับโคบอลต์ออกไซด์ โดยเตรียมจากสารละลายโคบอลต์ซัลเฟต และ พอลิเอททิทาไมด์(PEI) ที่ละลายอยู่ในน้ำกลั่น นำไปทำอัลตราโซนิเคชัน (Ultrasonication) เพื่อแยกโคบอลต์ออกจากพอลิเอททิทาไมด์ ซึ่งจะอยู่ในรูปของสารประกอบโลหะ-พอลิเมอร์ $xCo.(C_2H_5N)_n$ จากนั้นนำไป สป็นโค้ทกับ ซิลิกาที่เคลือบด้วยซิงเกิลวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ และเผาเพื่อไล่พอลิเอททิทาไมด์จะได้ xCo_3O_4 นำขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์/ซิงเกิลวอลล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ไปตรวจวัดกับ NO_x เพื่อทดสอบการตอบสนองต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และตรวจวัดไฮโดรเจนเพื่อทดสอบการตอบสนองต่อปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองดีขึ้นเมื่อเทียบกับคาร์บอนนาโนทิวบ์หรือโคบอลต์ออกไซด์ บริสุทธิ์ [30]

Chia-Yu Lin, Yi-Hsuan Lai และคณะ ทำการปรับปรุงชีวไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยใช้ ซิงค์ออกไซด์จากนั้นนำไปทำการสังเคราะห์ด้วยแสง (Photosynthesized) กับอนุภาคนาโนของเงิน (Silver nanoparticles) โดยจะอยู่ในรูปของชีวไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนของเงินและซิงค์ออกไซด์ โดยเตรียมได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าของอนุภาคนาโนของเงินบนทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่ทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าด้วยอนุภาคของซิงค์ออกไซด์แล้ว เพื่อนำไปใช้ตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อนุภาคนาโนซิงค์ที่ปกคลุมบนทินออกไซด์เจือฟลูออรีนจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สามารถตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ดีขึ้น ชีวไฟฟ้าที่ทำการปรับปรุงแล้วมีความไวเท่ากับ 152.1 มิลลิแอมต่อตารางเซนติเมตรต่อโมลาร์ ขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 0.9 ไมโครโมลาร์ [31]

Peng Wang, Shengqi Li, Jinqing Kan ชีวตรวจวัดไฟฟ้าทางชีวภาพไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สร้างได้จากการเชื่อมโยงระหว่างฮอร์เซอร์ราดิส เพอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase) และพอลิอะนิลีน โดยใช้กลูตาโรลดีไฮด์เป็นสารก่อกำเนิดเชื่อมโยบนชีวไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยพอลิอะนิลีนสังเคราะห์ได้จากสารละลายออกแกนิก หนึ่ง-เอทิล-สาม-เมททาลินดาโซเลียม เอทิล ซัลเฟต (1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate) และตอบสนองได้ไวที่พีเอชมากกว่า 6 การตอบสนองเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นถึง 20 มิลลิโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร กระแสตอบสนองสูงสุดคือ 1.189 ไมโครแอมแปร์ กระแสการตอบสนองเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส พลังงานก่อกำมันต์ (E_a) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase) เท่ากับ 39.1 กิโลจูลต่อโมล [32]

Kenneth I. Ozoemena, Zhixin Zhao และคณะทำการปรับปรุงชีวไฟฟ้ากลาสคาร์บอน โดยใช้ พัททาโลไซยามิน-โคบอลต์ โฟฟิริน (Phthalocyanine-cobalt porphyrin) เพื่อใช้ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและการเป็นตัวเร่งทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับ การควบคุม ซึ่งเชื่อมโยงกับผลของพัทธาโลไซยามิน-โคบอลต์ โฟฟิริน ชีวไฟฟ้าที่ทำการปรับปรุงแล้วมีขีดจำกัดในการตรวจวัดดีขึ้น (ระดับไมโครโมลาร์) และมีความเสถียรมากขึ้นถึง 8 สัปดาห์ [33]

Kuei-Sheng Tseng, Lin-Chi Chen, Kuo-Chuan Ho ในงานวิจัยนี้ศึกษาการใช้พราสเซียนบลูเพื่อปรับปรุงชีวไฟฟ้าสำหรับการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยทำการพอกพูนพราสเซียนบลูด้วยกัลวานอสแตติก (Galvanostatically) บนทินออกไซด์เจือฟลูออรีน เมื่อนำไปทำการตรวจวัดต้องพยายามควบคุมให้ศักย์ไฟฟ้าอยู่ที่ -0.2 โวลต์ในขณะที่ชีวไฟฟ้าทินออกไซด์เจือ

ฟลูออรีนที่ปรับปรุงด้วยพลาสมาเซียม บลูเชออยู่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จัดจำกัดการตรวจวัดอยู่ระหว่าง 50.00 ไมโครโมลาร์ ถึง 50.00 โมลาร์ ความว่องไวในการตรวจวัดคือ 58.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรต่อโมลาร์ แต่จะพบการละลายของไฮโดรเจนซึ่งรบกวนการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จึงต้องทำการล้างด้วยไฮโดรเจนก่อนนำไปตรวจวัด เพื่อให้ผลการตรวจวัดดียิ่งขึ้น [34]

P.S. Patil, L.D. Kadam และ C.D. Lokhande ทำการปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ด้วยฟิล์มของโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolyzed) โดยพ่นละอองของสารละลายโคบอลต์คลอไรด์กับน้ำกลั่นลงบนทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มีอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 นาที ชั้นฟิล์มที่ได้จะแสดงความเป็นแอนอติกอิเล็กโตรโครมิก (anodic electrochromism) โดยเปลี่ยนจะสีเทาเป็นสีเหลืองซีดโดยใช้เวลาในการเปลี่ยนสีประมาณ 2-4 วินาที ซึ่งไม่มีความสำคัญ เพราะจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) จะพบว่าโครงสร้างของชั้นฟิล์มไม่ได้เปลี่ยนไปแม้ว่าสีจะเปลี่ยนไปก็ตาม [35]

E.Gomez , A Labarta และคณะ องค์กรประกอบที่หลากหลายของฟิล์มบางโคบอลต์กับคอปเปอร์ เห็นได้จากขั้วไฟฟ้าที่ทำจากเคลือบทินออกไซด์เจืออินเดียมลงบนแผ่นแก้ว (ITO) โดยใช้เทคนิคการพอกพูนทางไฟฟ้าโดยใช้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตและโคบอลต์ซัลเฟต ซึ่งจะทำให้การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของทั้งคอปเปอร์ไอออนและโคบอลต์ไอออนในสารละลายที่จะนำไปทำการพอกพูนทางไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจืออินเดียมจะต้องเพียงพอที่จะทำการพอกพูนทางไฟฟ้าได้โดยตรงและสามารถตรวจวัดความต้านทานแม่เหล็กได้โดยปราศจากแยกของชั้นฟิล์มพบว่าเปอร์เซ็นต์การเคลือบเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์ ไอออนเพิ่มขึ้น เมื่อให้กระแสไปทางลบมากขึ้น [36]

Ana P.Baioni, Marcio Vidotti และคณะ ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Copper hexacyanoferrate) ซึ่งเตรียมได้จากเทคนิค โซโนเคมีคัล เรดิเอชัน (sonochemical irradiation) ของสารละลายของโพแทสเซียมเพอริกไซยาไนด์ (Potassium ferricyanide) กับน้ำ และ สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ และใช้เทคนิคการพอกพูนทางไฟฟ้าแบบชั้นต่อชั้น (Electrostatic deposition layer-by-layer) และนำไปตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งแสดงให้เห็นความว่องไวในการตรวจวัดที่สูง [37]

Rasa Garjonyte, Albertas Malinauskas ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเฟดด้วยโลหะ Hexacyanoferrates ซึ่งเตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง เหล็ก คอปเปอร์ โคบอลต์ หรือ นิกเกิล ซัลเฟต เพื่อใช้ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงแล้วแสดงให้เห็นถึงการตอบสนองที่ไวต่อกระแสแคโทดิกกับเปอร์ออกไซด์ แต่ความไวจะลดลงอย่างมากเมื่อพีเอชของสารละลายเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 3.05 ถึง 7.3 แต่ตอบสนองกับตัวออกซิไดซ์ได้ไม่ดีนัก [38]

Abdollah Salimi, Hussein Mamkhezri และคณะทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน โดยใช้ออนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ เพื่อใช้ในการตรวจวัดสารหนู โดยทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเคมีกับโคบอลต์คลอไรด์ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.1 ถึง +1.2 โวลต์ ซึ่งมีการตอบสนองต่อสารพิษอนินทรีย์พีเอช 11 ถึง 5 ได้ดี เมื่อใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรีตรวจวัดสารหนูที่ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7 ซึ่งมีขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 11.00 นาโนโมลาร์ ความไวเท่ากับ 11.30 นาโนแอมแปร์ต่อไมโครโมลาร์ และเวลาการตอบสนองดีขึ้น 95 เปอร์เซ็นต์ [39]

Abdollah Salimi, Rahman hallaj และ Saied Soltanian ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยอนุภาคโคบอลต์ออกไซด์เพื่อใช้ในการตรวจวัดฮีโมโกลบิน โดยทำการพอกพูนทางด้วยไฟฟ้าเคมีจากสารละลายโคบอลต์คลอไรด์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์พีเอช 7 ใช้ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.5 ถึง -1.1 โวลต์ ซึ่งสามารถตอบสนองต่อแอมเพอโรเมทรีได้ต่ำกว่า 5 วินาที การตอบสนองต่อความเข้มข้นอยู่ในช่วงระหว่าง 5.00 ถึง 700.00 ไมโครโมลาร์ และมีขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำถึง 0.50 ไมโครโมลาร์ [40]

Li Tian, Jiangyu Bian และคณะศึกษาสารที่เกิดปฏิกิริยากับไฟฟ้าเคมี (electroactive material) จากการคำนวณกรดแอสคอร์บิก สามารถปรับปรุงได้สำเร็จโดยวิธีเพตติง/โพเทนเชียลไซคลิง (plating/potential cycling) โดยทำการศึกษาจากฟิล์มของโคบอลต์ที่ได้จากการพอกพูนสารละลายโคบอลต์ซัลเฟตลงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนโดยโพเทนเชียลไซคลิงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.10 โมลาร์ เพื่อใช้ในการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก โดยทำการพอกพูนทางไฟฟ้ากับสารละลายโคบอลต์ฟอสเฟต โดยฟิล์มบนขั้วไฟฟ้าที่การปรับปรุงแล้วแสดงความเป็นตัวเร่งทางไฟฟ้าที่ดีกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิก และตอบสนองได้เร็วใช้เวลาน้อยกว่า 3 วินาที และมีความสัมพันธ์ทางเส้นตรงที่ดีซึ่งจะเห็นได้จากอัตราความเข้มข้นของ 3.00×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ขีดจำกัดในการตอบสนองเท่ากับ 0.2 ไมโครโมลาร์ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุด [41]

Abdollah Salimi, Rahman Hallaj และคณะศึกษาการตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมีของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนของโคบอลต์ออกไซด์ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7 ทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.1 ถึง 1.1 โวลต์ สารละลายโคบอลต์คลอไรด์จะเป็นตัวกำหนดอนุภาคนาโนของโคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกพอกพูนลงบนพื้นผิวของกลาสคาร์บอน ศึกษาคุณลักษณะของพื้นผิวขั้วโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตรวจสอบชั้นฟิล์มของโคบอลต์ออกไซด์จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายเบสและสารละลายในน้ำ พบว่าขั้วที่ทำการปรับปรุงแล้วมีความสามารถในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดีขึ้น การตอบสนองต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและ โครโนแอมเพอโรเมทรี การตรวจวัดทางโครโนแอมเพอโรเมทรีใช้ที่ 0.75 โวลต์ เปรียบเทียบกับขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่ใช้เป็นขั้วอ้างอิงในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.4 จิตจำกัดการตรวจวัดคือ 0.4 นาโนโมลาร์กับเส้นตรงที่ขึ้นไป 6 ชั้นที่สำคัญ ความว่องไวเท่ากับ 4.86 ไมโครแอมแปร์ต่อไมโครต่อตารางเซนติเมตร เวลาการตอบสนองดีขึ้น 95% ที่กระแสสภาวะมาตรฐานคือน้อยกว่า 2 วินาที อายุการใช้งานประมาณ 20 วัน แต่ขั้วที่ทำการปรับปรุงจะมีคุณสมบัติบางประการที่แย่ง เช่น ความเสถียรของสัญญาณการตอบสนองต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเป็นต้น อย่างไรก็ตามการพัฒนาพื้นผิวขั้วไฟฟ้า กลาสคาร์บอนโดยใช้การพอกพูนอนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดีขึ้น [42]

L.D. Kadam, S.H. Pawar, P.S. Patil ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเคลือบลงไปบนซับสเตรทที่เป็นแก้ว ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายโคบอลต์คลอไรด์ ตรวจสอบคุณลักษณะได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โครโนแอมเพอโรเมทรี และ สเปกโทรโฟโตเมทรี ชั้นฟิล์มแสดงให้เห็นถึงอิเล็กโตรโครมิก แอนโอดิก โดยเปลี่ยนจากสีเทาเป็นสีเหลือง ให้สีในช่วงความยาวคลื่น 633 นาโนเมตร เวลาการตอบสนองในการเกิดสีประมาณ 3 วินาที และจางหายภายใน 2.55 วินาที ได้ความหนาของชั้นฟิล์มประมาณ 0.7 ไมโครเมตร [43]

Lokhande V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D ศึกษารูปแบบและการยึดติดของฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกพอกพูนลงไปบนซับสเตรทที่เป็นแก้ว โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสจากสารละลายโคบอลต์คลอไรด์ ตรวจสอบโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกโทเมทรี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การดูดซับ และวัดความต้านทานทางไฟฟ้า ตรวจสอบความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์เก็บพลังงานของโคบอลต์ออกไซด์

คุณสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุทางไฟฟ้าเคมีทำการศึกษาในสารละลายเกลือหนูน โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ จากเทคนิคอิเล็กโทรเคมีพบว่าการสร้างของโพลีเมอร์โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์เป็นแบบกึ่งวិบัติจากการศึกษาคุณลักษณะทางไฟฟ้าโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะพบผลึกของอนุภาคนาโนโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์กระจายอยู่ทั่ว จากการศึกษารูปร่างทางตรงและทางอ้อมของช่องว่างระหว่างแถบ (band gap) ของ 2.10 และ 1.60 อิเล็กตรอน โวลต์ จากการตรวจวัดความต้านทานทางไฟฟ้าพบว่าโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์มีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิห้อง ค่าความต้านทานเท่ากับ 1.5×10^3 โอห์มเซนติเมตร [44]