

บทที่ 2

ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกักตุนพลังงานซึ่งเปลี่ยนพลังงานศักย์เคมีให้เป็นพลังงานศักย์ไฟฟ้า รูปแบบพื้นฐานคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง โดยผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนดังสมการ



สมการนี้คือการเผาไหม้ของไฮโดรเจนแต่ใช้เพื่อการผลิตไฟฟ้าแทนความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว โดยที่แอโนดจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้โปรตอนและอิเล็กตรอน ดังนี้



ส่วนที่แคโทด ถ้าใช้ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโปรตอนและอิเล็กตรอนเกิดเป็นน้ำ ดังสมการ



จากสมการทั้งสอง อิเล็กตรอนและโปรตอนจะต้องถูกส่งจากแอโนดไปยังขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ อิเล็กตรอนจะต้องเดินทางผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์ ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเชื้อเพลิงโพลีเมอร์ภายในเซลล์

2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้เยื่อนำโปรตอนเป็นอิเล็กโตรไลต์ เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเหมือนกับในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน

ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด

PEMFC ทำงานในสภาวะกรด ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด คือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ปฏิกิริยานี้มีวิธีการที่เป็นไปได้ 2 รูปแบบ คือแบบออกซิไดซ์โดยตรง (direct) และโดยอ้อม (indirect) บนพื้นผิวแพลตตินัมปฏิกิริยานี้จะดำเนินผ่านกลไกแบบโดยตรง ยกเว้นส่วนน้อยที่อาจเกิดแบบโดยอ้อมที่บริเวณจุดบกพร่อง (defect) บนพื้นผิวแพลตตินัม

ปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือการรีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) โดยโปรตอนจากฝั่งแอโนดเพื่อเกิดเป็นน้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนจึงเป็นปฏิกิริยาที่จำกัดประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง

2.1.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงนี้ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงแทนไฮโดรเจน โดยที่ฝั่งแคโทดยังคงใช้ออกซิเจนเช่นเดิม ปฏิกิริยารวมของเซลล์เชื้อเพลิงเขียนได้ดังนี้

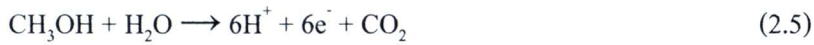


การใช้เมทานอลเพิ่มข้อได้เปรียบให้แก่เซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากสามารถจัดเก็บได้ง่ายกว่าก๊าซไฮโดรเจน แต่การใช้เมทานอลก็มีข้อจำกัดบางอย่าง เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลเกิดได้ช้ากว่าการออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนและเพิ่มข้อจำกัดประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถสร้างกำลังไฟฟ้าได้น้อยกว่า PEMFC ที่ขนาดเท่ากัน

ปัญหาอีกอย่างที่เกิดขึ้นได้เมื่อใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง คือการแพร่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรงของเชื้อเพลิง (fuel cross over) เนื่องจากเมทานอลสามารถละลายน้ำได้ดี จึงง่ายที่จะแพร่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังฝั่งแคโทดและนำไปสู่การลดลงของศักย์ไฟฟ้า นอกจากนี้การแพร่ข้ามไปของเมทานอลยังทำให้เกิดการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ปัญหานี้อาจแก้ไขได้โดยการเพิ่มความเร็วในการทำปฏิกิริยาที่ด้านแอโนดเอง

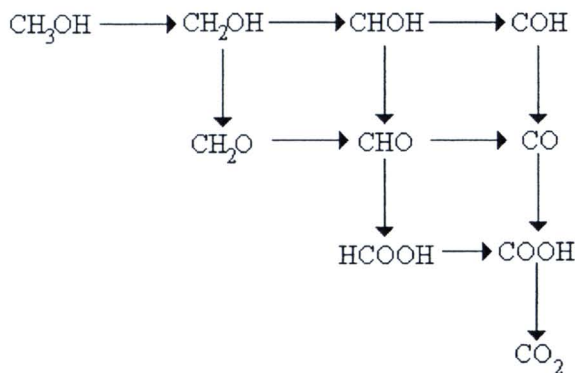
ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด

เมื่อใช้ร่วมกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดคือ



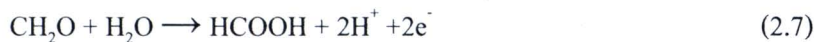
ปฏิกิริยานี้เกิดได้หลายวิธีทางดังแสดงในรูปที่ 2.1 ปฏิกิริยานี้เริ่มโดยเมทานอลที่ฝั่งซ้ายมือบนไปยังผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผ่านลูกศรทางขวามือคือปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากอะตอมคาร์บอนเกิดเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดผ่านลูกศรที่เคลื่อนลงทางด้านล่าง จะเป็นการดึงไฮโดรเจนออกจากอะตอมออกซิเจนและเกิดการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล

ทุกวิถีทางที่เกิดขึ้นจากมุมซ้ายบนไปยังมุมขวาล่างสามารถเกิดขึ้นได้ แต่วิถีทางที่เป็นไปได้มากที่สุดคือผ่านขอบทางด้านซ้ายเนื่องจากความเสถียรของสารมัธยันต์ โดยวิถีทางนี้การออกซิไดซ์ของเมทานอลจะเริ่มโดยเกิดเป็นเมทานาลดังสมการ



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง [1]

จากนั้นเมทานาลที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดซ์ต่อและเกิดเป็นกรดเมทาโนิก



ขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยาคือการเกิดออกซิเดชันของกรดเมทาโนิกเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

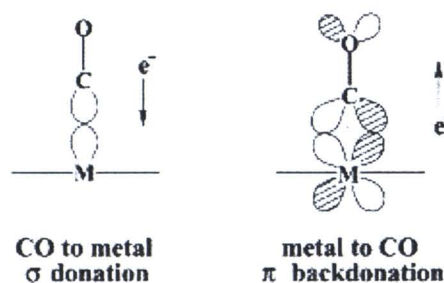


เมื่อนำปฏิกิริยาทั้ง 3 ข้างต้นมารวมกันจะได้ปฏิกิริยารวมของแอโนด อย่างไรก็ตามวิถีทางที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ก็ยังสามารถเกิดขึ้นได้และเป็นพืชต่อตัวเร่ง

2.1.2 การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะ

พันธะภายในของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นจาก sp_z -hybrid orbital ของอะตอมคาร์บอน กับ p_z orbital ของอะตอมออกซิเจนเพื่อสร้าง σ -bond ในขณะที่ p_x และ p_y orbitals ของคาร์บอนและออกซิเจนเพื่อสร้าง 2 π -bonds และเหลืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอะตอมละ 1 คู่ การสร้างพันธะแบบนี้ทำให้เกิดประจุฟอร์มัลแบบลบที่ปลายด้านคาร์บอน พันธะ C-O มีลำดับพันธะเท่ากับ 3 ด้วยความยาว 1.15 Å อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ปลายของอะตอมคาร์บอนสามารถใช้เพื่อสร้าง complex coordinate bond กับตัวรับที่เหมาะสมเช่น d-orbital ของโลหะได้

พันธะของคาร์บอนมอนอกไซด์กับพื้นผิวโลหะตาม Blyholder model [2] เกิดผ่าน donation and back donation mechanism ดังแสดงในรูปที่ 2 รูปแบบนี้สร้างขึ้นจากผลการสังเกตความถี่การสั่นของพันธะ C-O (V_{C-O}) ซึ่งเมื่อคาร์บอนมอนอกไซด์เกาะกับโลหะ ความถี่ของพันธะนี้จะลดลง แสดงว่ามีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโลหะมายังโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์ การสร้างพันธะจะเริ่มจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของคาร์บอนไปยัง unoccupied d-orbital จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก filled metal d-orbital ไปยัง empty antibonding π -orbital of carbon monoxide ($2\pi^*$) เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของคาร์บอนไม่เกี่ยวกับพันธะ C-O ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงใดๆที่เกิดขึ้นที่พันธะนี้จึงไม่ส่งผลต่อพันธะ C-O แต่การเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนที่พันธะ $2\pi^*$ จากกลไก back donation จะส่งผลให้พันธะ C-O อ่อนลงและเพิ่มความเป็นลบให้แก่ formal charge ที่อะตอมออกซิเจน ส่วนที่โลหะปริมาณอิเล็กตรอนที่ลดลงเนื่องจากการถ่ายเทให้กับโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้พันธะระหว่างโลหะและโลหะอ่อนลง



รูปที่ 2.2 Blyholder model ของการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวโลหะ
ทรานสิชัน [3]

พันธะทั้งสองนี้ขึ้นต่อกันเนื่องจาก π -back donation ไม่สามารถเกิดขึ้นได้หาก σ -interaction เกิดขึ้นได้ไม่ดี แม้ว่า π -back donation จะเป็นพันธะหลักที่มีผลต่อความแข็งแรงของการดูดซับ ต่อมา Glassy และคณะ [3] ได้ศึกษาการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิว Pd(111) และพบว่า inner orbital มีผลต่อการสร้างพันธะของระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเช่นกัน

เนื่องจากการสร้างพันธะของคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเกิดขึ้นผ่านพันธะ $2\pi^*$ orbitals ของคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเป็นหลัก การดูดซับจึงมักเป็นแบบ linear geometry ใน 2 ลักษณะคือแบบ on-top และแบบ three-fold hollow site

2.1.3 อิทธิพลของตัวรองรับต่อคุณสมบัติของการเร่งปฏิกิริยา

ตามปกติการเลือกชนิดของตัวรองรับมักเลือกจากพื้นที่ผิว ความเสถียรและความแข็งแรงทางกายภาพของมันเป็นหลัก แต่ในความเป็นจริงในหลายๆ กรณีตัวรองรับมีผลต่อคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมากทั้งในทางตรงและทางอ้อม ตัวอย่างของการช่วยปฏิกิริยาทางตรงได้แก่การทำให้เกิด bifunctional mechanism ซึ่งโลหะไวทำหน้าที่หลักในการเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับทำให้เกิดกลไกเสริม ส่วนตัวอย่างของการช่วยปฏิกิริยาโดยอ้อมเช่น การทำให้คุณสมบัติทางด้าน ขนาด, morphology, electronic structure และลักษณะของพื้นผิวเปลี่ยนไป

2.1.3.1 ผลทางด้าน electronic ของโลหะและตัวรองรับ

ในระบบของโลหะและตัวรองรับมีอันตรกิริยาทางด้าน electronic อยู่ 2 รูปแบบคือ

1. แบบที่ส่งผลต่อคุณลักษณะโดยรวมทั้งอนุภาคของโลหะ
2. แบบที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างคลัสเตอร์ของโลหะและบริเวณเฉพาะบนพื้นผิวตัวรองรับ

ทำให้เกิดผลเฉพาะบางอย่างที่บริเวณที่เกิดการสัมผัส

หลักการที่ใช้อธิบายอันตรกิริยานี้คือทฤษฎี metal-semiconductor boundary layer theory ซึ่งมีพื้นฐานมาจากหลักของสมดุลด้านทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งเกิดขึ้นที่รอยต่อของสารกึ่งตัวนำและโลหะไว ซึ่งที่สมดุล Fermi energy level ของอิเล็กตรอนของวัตถุทั้งสองจะต้องเท่ากัน เพื่อให้สมดุลนี้เกิดขึ้นได้จะต้องมีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนระหว่างวัตถุหนึ่งไปยังวัตถุอีกชนิดหนึ่ง คุณสมบัติที่เป็นตัวตัดสินทิศทางการถ่ายเทของอิเล็กตรอนคือ work function ของวัตถุนั้น ซึ่ง work function คือพลังงานที่ต่ำที่สุดที่จะต้องใช้เพื่อย้ายอิเล็กตรอนออกจากวัตถุ โดยอิเล็กตรอนจะถ่ายเทจากวัตถุที่มี work function ต่ำไปยังวัตถุที่มี work function สูง

2.1.3.2 Metal-Semiconductor Contact Theory

จากสมดุลของ electrochemical potential ที่รอยต่อของวัตถุดังกล่าวมาข้างต้น ในกรณีที่วัตถุทั้งสองมีประจุรวมเป็นกลาง ค่า electrochemical potential ของวัตถุจะเท่ากับ work function ของมัน

ในสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ค่า work function ของสารกึ่งตัวนำจะต่ำกว่าของโลหะดังนั้นอิเล็กตรอนจะถ่ายเทจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ในกรณีของระบบ $\text{Pt/TiO}_2/\text{TiO}_2$ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type จึงเป็นฝ่ายที่จะต้องสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โลหะแพลตตินัม

2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Shim และคณะ [4] ได้ทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Pt-TiO}_2/\text{C}$ และ $\text{Pt-WO}_3/\text{C}$ ซึ่งเตรียมโดยการ deposit WO_3 หรือ TiO_2 ลงบน 10%Pt บนคาร์บอน การทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงให้ผลว่า $\text{Pt-3\%-5\%WO}_3/\text{C}$ และ $\text{Pt-10\%-20\%TiO}_2/\text{C}$ มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีแต่โลหะแพลตตินัมบนคาร์บอน และผลจาก cyclic voltammogram แสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะออกไซด์ผสมอยู่ ด้วยผลที่ได้นี้พวกเขาเสนอว่าโลหะออกไซด์ทำให้ความแรงของการดูดซับของไฮโดรเจนและออกซิเจนบนพื้นผิวแพลตตินัมอ่อนลง และสรุปว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อของโลหะออกไซด์และแพลตตินัม

Xiong และ Mantiram [5] ได้ทดลองใช้ TiO_x เป็นตัวรองรับสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt/TiO}_x/\text{C}$ โดยเตรียมขึ้นจากวิธีที่แตกต่างกัน 3 วิธี เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในสถานะที่มีเมทานอลละลายอยู่ด้วย พบว่าตัวเร่งที่เตรียมมีคุณลักษณะต่างกันตามวิธีที่ใช้เตรียมและตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนให้ประสิทธิภาพดีกว่า Pt/C ซึ่งพวกเขาพบว่าการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพมีที่มาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ของแพลตตินัมและความสามารถในการทนต่อพิษของเมทานอลที่เพิ่มขึ้น

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาอีกรูปแบบที่มีการนำมาศึกษาคือระบบของโลหะอัลลอยด์บนโลหะออกไซด์ Jusys และคณะ [6] ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด PtRuMO_x (เมื่อ M คือ W Mo และ V) ซึ่งเตรียมโดยวิธีของ Adam (Adam's method) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด PtRu (E-TEK) ต่อปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชัน พวกเขาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ทุกชนิดให้ปริมาณความหนาแน่นกระแสต่อพื้นที่ผิวของโลหะมีตระกูลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า แต่ให้ปริมาณของปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าจากผลการทดลองนี้ทำให้พวกเขาสรุปว่า โลหะออกไซด์สามารถเพิ่มความสามารถในการปฏิกิริยาของ PtRu แต่โลหะออกไซด์บางส่วนอาจไปบดบังพื้นที่ผิวของโลหะอัลลอย พวกเขายังได้เสนอว่าพื้นผิวที่มีออกไซด์จะไม่ถูกปกคลุมด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ และยังสามารถสร้างสารประกอบออกไซด์จากน้ำซึ่งโลหะมีตระกูลสามารถนำไปใช้เพื่อออกซิไดส์คาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์

การเพิ่มความทนต่อพิษของคาร์บอนไดออกไซด์ของแพลตตินัมอาจมาจากการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ซึ่งเกิดจากการสัมผัสกับโลหะออกไซด์ ดังที่สามารถพบได้ในงานวิจัยใน

หลายกรณีพบว่าโลหะไวมีคุณสมบัติในการเร่งเปลี่ยนไปเมื่อรองรับด้วยโลหะออกไซด์ เช่นในงานวิจัยของ Abbet และคณะ [7-9] ซึ่งพวกเขาศึกษาปฏิกิริยา cyclotrimerization ของอะเซทิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_n/MgO ซึ่งพวกเขาพบว่าแม้แต่อะตอมเดียวของโลหะพาเลเดียมบน $\text{Mg}(001)$ ก็สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้และได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ในขณะที่พาเลเดียมอะตอมในสภาวะก๊าซไม่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้ เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว พวกเขาได้ใช้ทฤษฎี Density Functional Theory (DFT) เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยา cyclotrimerization และพบว่าแม้เพียงพาเลเดียมอะตอมซึ่งได้รับผลจากอิเล็กตรอนบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์เท่านั้นที่จะสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นได้ และนำไปสู่ข้อสรุปที่ว่า การถ่ายเทอิเล็กตรอนจากพื้นผิวของตัวรองรับเป็นปัจจัยสำคัญที่ปรับปรุงคุณลักษณะการเร่งปฏิกิริยาของคลัสเตอร์ของโลหะขนาดเล็ก

อีกตัวอย่างหนึ่งคือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะทอง ซึ่งโดยทั่วไปโลหะทองจะไม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้บนตัวรองรับทั่วไป ยกเว้นในกรณีที่โลหะทองมีขนาดเล็กกว่า 4nm Sanchez และคณะ [10] ได้ศึกษาปฏิกิริยานี้บนคลัสเตอร์ทองที่ถูกเลือกขนาดบนตัวรองรับ $\text{MgO}(001)$ พวกเขาพบว่าคุณสมบัติการเร่งของปฏิกิริยานี้ขึ้นกับขนาดของคลัสเตอร์โลหะและขนาดของคลัสเตอร์ที่เล็กที่สุดที่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้คือ Au_8 ผลจากการคำนวณด้วยทฤษฎีทางกลศาสตร์ควอนตัมแสดงว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากผลของการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโลหะออกไซด์ไปยังโลหะทอง

แม้จะไม่มีคำอธิบายและการศึกษาที่ชัดเจนสำหรับการอธิบายความสามารถในการทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ของโลหะแพลตตินัม แต่คำอธิบายที่เป็นไปได้อาจเป็นในทำนองเดียวกับที่เกิดขึ้นในกรณีของโลหะอัลลอย ซึ่งโลหะอัลลอยที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงคือ PtRu ซึ่งเป็นระบบที่ได้รับการศึกษาในรายละเอียดอย่างกว้างขวาง Rolison และคณะ [11] ได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ด้วยเทคนิค x-ray ผลการทดสอบแสดงว่าส่วนของโลหะรูทีเนียมส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของออกไซด์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้จึงไม่ใช่ระบบอัลลอยของโลหะสองชนิด (bimetallic alloy) จากการค้นพบนี้พวกเขาจึงสรุปว่าหน้าที่หลักของ Ru ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลคือการผลิตสารประกอบออกไซด์ (Ru-OH) ขึ้น ในอีกการศึกษาของ Lin [12] และคณะ ซึ่งศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/C ซึ่งเตรียมขึ้นจากสถานะสารละลาย โดยเทคนิค Extended X-ray Adsorption Fine Structural spectroscopy (EXAFS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นแบบโลหะอัลลอย โดยมีออกไซด์ของรูทีเนียมปนอยู่เพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามในการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พวกเขายังคงพบว่าตัวเร่งที่เตรียมขึ้นให้ผลเช่นเดียวกับตัวเร่งในทางการค้า และสรุปว่าลักษณะอัลลอยของ Pt-Ru เป็นตัวเพิ่มความต้านทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากทำให้แรงดูดซับกับคาร์บอนมอนอกไซด์อ่อนลง

คำอธิบายต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพของระบบ Pt-Ru อัดลดยูกเสนอขึ้นครั้งแรกโดย Wanatabe และ Motoo [13] ซึ่งพวกเขาเสนอสมมุติฐานที่เรียกว่า Bifunctional mechanism โดยคำอธิบายนี้อัดลยจะประกอบด้วยโลหะ 2 ชนิด คือ A และ B ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับและการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน โลหะชนิด A คือโลหะดูดซับและเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้นได้ดี เช่น Pt Pd Ir และ Rh ส่วนโลหะ B คือโลหะซึ่งเฉื่อยต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันแต่ดูดซับสารประกอบที่มีออกซิเจนได้ดี เช่น Ru Os Re Au และ Ag ในปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นขั้นของการสร้างสารประกอบออกไซด์ขึ้นที่โลหะ B หรืออาจเป็นขั้นที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบออกไซด์ที่โลหะ B และสารมัธยันต์ที่โลหะ A ซึ่งขึ้นกำหนดปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นอาจถูกกระตุ้นได้โดยปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างโลหะ A และ B ที่อยู่ติดกัน

ผลการทดลองของ Kabbabi และคณะ [14] ให้ผลซึ่งยืนยันสมมุติฐาน Bifunctional mechanism ในการทดลองของพวกเขา เขาได้สังเกตปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอลบน Pt-Ru โดยเทคนิค Fourier-Transform Infrared (FTIR) และพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นกับความเข้มข้นของ Ru เนื่องจาก Ru ลดศักย์ของปฏิกิริยานี้ลงเหลือ 0.2V ที่ 50%Ru เมื่อเทียบกับศักย์ที่ 0.7V ในกรณี Pt บริสุทธิ์ การวิเคราะห์พื้นผิวดั้วเร่งพบว่าคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกาะบนโลหะ Pt ดังนั้นจึงได้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับกลไกแบบ bifunctional ดังนี้



และพบว่าปฏิกิริยา (2.10) เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าอาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์และกรดฟอร์มิกด้วยขึ้นกับความเข้มข้นของ Ru และเมื่อมี Ru ในปริมาณมากความสามารถสั่นของพันธะ C-O จะสั่นลงด้วย

อีกคำอธิบายที่เป็นไปได้สำหรับการทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของ PtRu คือปัจจัยจากการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ของโลหะ โดย Lin และคณะ [15] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยการ electrodeposite Ru ลงบน Pt(111) ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้เทคนิค x-ray FTIR และ cyclic voltammetry พวกเขาพบว่า โครงสร้างของ Ru เปลี่ยนไปตามปริมาณที่มันปกคลุมอยู่ (Coverage) เช่นเมื่อมี Ru ในปริมาณน้อยจะพบ Ru ในลักษณะของชั้นเดี่ยว (monolayer) ในขณะที่เมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้นจะมีโครงสร้างเป็นแบบเกาะเล็กๆ (island) การทดสอบด้วย FTIR ให้ผลว่าความถี่ในการสั่นของพันธะ C-O จะเลื่อนไปทางด้านสีน้ำเงิน (blue shift) เมื่อ CO เกาะอยู่บน Ru-Pt(111) เมื่อเทียบกับ Pt บริสุทธิ์ และในทางกลับกันพบว่าความถี่ของพันธะ

เลื่อนไปทางด้านสีแดงเมื่อ CO เกาะบนชั้นของ Ru เมื่อเทียบกับ Ru บริสุทธิ์ จากผลการทดลองทำให้พวกเขาคิดความว่า บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ความแข็งแรงของพันธะ Ru-CO จะอ่อนลงในขณะที่ความแข็งแรงของพันธะ Pt-CO จะเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับโลหะบริสุทธิ์ ในที่สุดพวกเขาสรุปว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu น่าจะเกิดจากการที่ CO พบพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) ดีกว่าบนโลหะบริสุทธิ์และทำให้การเกิดออกซิเดชันของ CO ผ่าน bifunctional mechanism เกิดได้เร็วขึ้น

Koper และคณะ [16] ได้ศึกษาผลของ electronic effect เช่นที่พบในการทดลองข้างต้นด้วยโปรแกรมทางด้านกลศาสตร์ควอนตัม โดยใช้ทฤษฎี DFT-GGA (Vosko-Wilk-Nusair ร่วมกับ PW91 functional) เพื่อศึกษาการดูดซับของ CO และ OH บนพื้นผิว PtRu อัลลอย โดยจำลองพื้นผิวออกมา 6 ลักษณะ ได้แก่ $Ru_{ML}/Pt(111)$, $Ru_{ML}/Pt_2Ru(111)$, $Ru_{ML}/PtRu_2(0001)$, $Pt_{ML}/Pt_2Ru(111)$, $Pt_{ML}/PtRu_2(0001)$ และ $Pt_{ML}/Ru(0001)$. ผลการคำนวณชี้ว่าพันธะระหว่าง Pt-CO อ่อนลงเมื่อพื้นผิวมี Ru อยู่ในปริมาณมาก ในขณะที่พันธะระหว่าง Ru-CO จะแข็งแรงขึ้นเมื่อมี Pt อยู่ทีพื้นผิวในปริมาณมาก และการทดลองนี้ในโมเลกุล OH ให้ผลซึ่งไปในทิศทางเดียวกัน สำหรับผลที่ได้ พวกเขาอธิบายว่าในระบบ Pt-Ru อัลลอย อิเล็กตรอนในชั้น d (d-electron) ของ Pt บางส่วนจะถูกถ่ายโอนไปยัง Ru ดังนั้นเพื่อให้ระดับของ d-band electron ใน Pt อยู่ในสมดุล ระดับพลังงานงานที่ center of Pt-d-band จะต้องเลื่อนต่ำลง ทำให้การสร้างพันธะกับ CO เกิดได้ไม่ดีและทำให้พันธะอ่อนลง ซึ่งสิ่งนี้ทำให้การเคลื่อนที่ของทั้ง CO และ OH บนพื้นผิวเกิดขึ้นได้ดีขึ้น และส่งผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยรวม

ผลของ mobility ของ CO และ OH ได้รับการยืนยันโดยเทคนิค Dynamic Monte Carlo (DMC) โดยกลุ่มของ Koper [17] ในการทดลองนี้พวกเขาจำลองพื้นผิวของ Pt-Ru เป็นแลตทิซสี่เหลี่ยมซึ่งถูกปกคลุมด้วย CO หรือ OH หรือว่างเปล่า ซึ่งวัตถุประสงค์หลักของการทดลองนี้คือการทดสอบสมมุติฐานของ bifunctional mechanism ซึ่งก็คือทำให้ CO ที่เกิดขึ้นบน Pt เคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยากับ OH ซึ่งเกิดขึ้นบนพื้นผิวของ Ru โดยปัจจัยหลักซึ่งคำนึงถึงคือ mobility ของ CO ผลการทดลองที่ได้ได้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของอัตราของการแพร่ของสารทั้งสองอย่างชัดเจน คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการแพร่เพิ่มขึ้น

เมื่อนำสิ่งที่เกิดขึ้นในกรณีของ Pt-Ru มาเทียบเคียงกับกรณีของ Pt-TiO₂ ก็พบว่าสามารถเกิดขึ้นได้ในทำนองเดียวกันเนื่องจากมีหลักฐานซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่า TiO₂ สามารถแตกโมเลกุลของน้ำเพื่อสร้าง oxygen adatom ได้ ดังที่พบในการทดลองของ Epling และคณะ [18] ซึ่งใช้เทคนิค TPD (Temperature Program Desorption) เพื่อศึกษาการ desorption ของน้ำบนพื้นผิว TiO₂(110) โดยเมื่อนำ TiO₂ ไปให้ความร้อนที่ 850K จะทำให้เกิดช่องว่างที่เกิดจากการหายไปของออกซิเจน (oxygen vacancy) เมื่อนำ TiO₂ ที่เกิดจากการอบนี้ไปดูดซับ ¹⁸O₂ และ H₂¹⁶O จะพบว่า TPD spectra ของ H₂¹⁶O (AMU=18) หายไปบางส่วนเมื่อเทียบกับปริมาณของ H₂¹⁸O (AMU=20) พวกเขาจึงได้เสนอว่าน้ำใน

ระบบสูญเสียไปเนื่องจากการแตกตัวของออกซิเจนที่ตำแหน่ง oxygen vacancy ซึ่งการแตกตัวของออกซิเจนสามารถสร้าง oxygen adatom ได้โดยการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



เมื่อ vac แทน oxygen vacancy, O_{br} แทน filled vacancy site, O_{a} แทน ออกซิเจนซึ่งถูกดูดซับบน Ti^{4+} (oxygen adatom) และ X แทน oxygen adatom หรือ โมเลกุลอื่นๆ ที่มีองค์ประกอบของออกซิเจน ซึ่ง oxygen adatom ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็น OH ดังสมการ



จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีหลักฐานที่เห็นได้ชัดว่าตัวรองรับชนิดออกไซด์ของโลหะเช่น TiO_2 , WO_3 และ IrO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์และทนต่อความเป็นพิษของ เมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้น ซึ่งผู้ทดลองได้เสนอว่าการพัฒนาขึ้นของคุณลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก adlineation mechanism, spillover mechanism และ electronic structure effect นอกจากนี้ ยังอาจเกิดขึ้นจาก bifunctional mechnism เหมือนที่เกิดขึ้นในกรณีของ PtRu แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีพื้นฐานการทดลองทางทฤษฎีที่จะช่วยให้เราสามารถอธิบายและให้ข้อสรุปถึงกลไกที่ได้รับการเสนอขึ้นมา ซึ่งการใช้การคำนวณทางด้านกลศาสตร์ควอนตัมอาจทำให้เราได้คำอธิบายที่ชัดเจนทางทฤษฎีถึงกลไกที่เกิดขึ้น