

Ti-Cu、Ti-Co 二元耦合薄膜觸媒在 0.5 M H₂SO₄ 中對氧還原之催化反應研究

朱恆慶、林景崎*、張書維、賴建銘

Catalytic Activities of Ti-Cu and Ti-Co Films for Oxygen Reduction Reaction in 0.5 M Sulfuric Acid Solutions

H. Q. Chu, J. C. Lin*, S. W. Chang, C. M. Lai

Received 20 July 2007; received in revised form 22 December 2008; accepted 9 January 2009

摘 要

本研究由磁控濺鍍法製備不同比例之鈦-銅(Ti-Cu)與鈦-鈷(Ti-Co)金屬二元薄膜觸媒。在 0.5 M 硫酸溶液中，以慢速極化掃描(SSV)、循環伏安法(CV)與鐵弗極化作圖法(Tafel-Plot)等電化學技術，研究其在 0.5M H₂SO₄ 對氧還原反應(ORR)之催化作用。此外以能量散佈光譜儀(EDS)來分析薄膜所含之元素，以 X 光光電子質譜儀(XSP)等來解析反應前後薄膜化學狀態之變化，綜合以上結果來探討不同薄膜對氧還原反應。

由 SSV 結果可知 Ti-Cu 與 Ti-Co 兩種二元薄膜觸媒均有良好催化作用。由 SSV 掃描圖中之可獲得 ORR 的氧還原之起始電位(E_{onset})及其還原電流。比較兩種二元系統之還原起始電位得知：Ti-Cu 系統之 E_{onset} (0.6 ~ 0.7 V)低於 Ti-Co 系統之 E_{onset} (1 V)。在 0 V 與 0.2 V 電位下之 ORR 反應之還原電流會隨 Cu、Co 濃度增加而增大。在同合金濃度下 Ti-Co 系統之還原電流大於 Ti-Cu 系統。CV 結果顯示在 0.5 M H₂SO₄ 中 Ti-Co 系統比 Ti-Cu 系統穩定。由鐵弗斜率與氧交換電流密度可知，對氧的還原作用主要發生在 Cu 與 Co 上，Ti-Cu 與 Ti-Co 系統提升觸媒活性的機制與 Ti 對氧還原作用無關。XPS 分析可知 Ti 在反應過程中，較易發生氧化。Ti-Cu 與 Ti-Co 系統對氧還原催化能力的提升機制，可能是因為 Ti 氧化物增加了吸附氧氣的能力並打斷其鍵結，因而提升 Co 與 Cu 還原能力。添加 Cu 或 Co 也會使得反應的電子轉移數增加，有利於氧還原的反應。

關鍵詞：鈦；銅；鈷；電化學觸媒；氧還原反應。

ABSTRACT

Catalytic activities of Ti-Cu and Ti-Co films for the oxygen reduction reaction (ORR) in a 0.5 M H₂SO₄ solution were investigated in this work. Ti-Cu and Ti-Co films of various

compositions were prepared by magnetron sputtering. Electrochemical techniques such as slow scan voltammetry (SSV), Tafel polarization (Tafel), and cyclic voltammetry (CV) were employed to study the electrochemical characteristics of the films. Energy dispersive spectrometry (EDS) and x-ray photoelectron spectrometer (XPS) were applied to analyze the composition of the films before and after the electrochemical tests.

The results of SSV indicated that both the Ti-Cu and Ti-Co films were catalytically active for the ORR. The Ti-Co films were more active than the Ti-Cu ones. The catalytic activity increased with increasing concentration of Co (from 40 ~ 60 at%) in the Ti-Co films and of Cu (from 50 to 90 at%) in the Ti-Cu films. With a higher catalytic activity, the Ti-Co film revealed a higher onset potential (i.e., at 1.0 V) than Ti-Cu (i.e., 0.6 ~ 0.7 V). At a constant potential of 0.2 V, the film of Ti-Co indicated a greater reduction current density (272.14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) than Ti-Cu (i.e., 28.57 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). According to the CV results, there was a strong broad oxidation peak at 0.5V and 0.3 V on the first scan cycle of the Ti-Cu films. The strong broad peak was attributed to the oxidation of Cu to Cu^+ and Cu^{2+} . The cyclic voltammogram depicted that the Ti-Co film resulted in only a symmetrical and smooth loop in the potential range from 0 to 1.2 V. No peaks were present on the loop. This phenomenon implied that Ti-Co was more stable than Ti-Cu. The instability of Ti-Cu film was due to the dissolution of Cu in the 0.5 M H_2SO_4 solution. The Tafel polarization plots showed that the ORR occurred predominantly on Cu and Co. According to XPS, the Ti-Cu and Ti-Co films were composed of titanium oxide, Cu and Co. The titanium oxide became TiO_2 after the SSV, indicating that titanium was oxidized during the ORR. The activities of the Ti-Cu and Ti-Co films increased probably because the titanium oxide enhanced the adsorption of oxygen and accordingly broke the bonds, which in turn promoted the reduction activities of Cu and Co. Adding Cu and Co would increase the number of electrons being transferred, promoting the ORR at the same time.

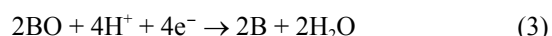
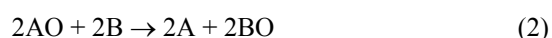
Keyword: Titania; Copper; Cobalt; Electrocatalyst; Oxygen reduction reaction.

1. 前言

成本過高一直是燃料電池無法普遍的原因之一。質子交換膜燃料電池(PEMFC)成本主要集中在電極的部份，約佔在 40 ~ 50%左右^[1]。提升觸媒的催化效率及降低白金使用量，雖為降低成本之方法之一。目前相關研究都仍以白金為主體發展搭配過渡金屬元素之雙元或多元合金之觸媒，以提升其效能及降低用量。另有一方面，近幾年也有發展非白金之多元合金之觸媒作為取代白金的根本方法。

非白金陰極觸媒相關研究 1998 年，Deng 和 Dignam^[2]針對 Co 的氮化物進行氧還原的研究，發現 Co 氮化物的氧還原反應主要是以四個電子轉移為主，有利於氧還原的反應。2004 年，學者 Fernández^[3]

等人試著利用電化學、熱力學原理，訂定雙元觸媒材料挑選的法則，其著作中提及，白金觸媒的還原機制主要分為兩個過程，一為打斷 O_2 之鍵結，使 O 原子吸附至觸媒表面，另一為吸附在觸媒表面之 O 原子還原成 H_2O 之過程。為了促進 O-O 鍵之斷裂與 O 原子之還原，將容易打斷 O-O 鍵結的 A 金屬與容易還原 O 原子的 B 金屬形成雙元合金，此雙元合金與 O_2 之反應方程式如下：



在雙元觸媒中，一金屬用來打斷 O-O 的鍵結，另一金屬則用來使 O 原子還原生成水，如圖 1 所示。根據上述之想法，Fernández 等人利用電化學熱力學

原理，針對金屬元素之 Gibbs free energy 式(1)與其標準氧還原電位式(3)，將其製成圖 2，作為挑選雙元合金中各金屬材料之依據，依此原則發現所組合之雙元合金觸媒 M-Co (M=Ag、Au)，其氧還原活性均有不錯之表現，其中以 Pd-Co 的表現較為理想。再依此作延伸的相關研究 Pd-Co-Au 和 Pd-Ti^[4] 更好的氧還原活性。類似的如 Pd-Co-Mo 合金觸媒不但活性更勝 Pd-Co-Au 和 Pd-Ti，其穩定性也相當理想^[5]。

2. 實驗方法

本實驗薄膜觸媒試片製備以磁控濺鍍機進行單元素與雙元素之試片製作並調整元素比例。以雙靶同時濺鍍製備出雙元金屬薄膜觸媒。利用調整各靶材濺鍍功率製作出不同合金比例之試片。

電化學測試使用之恆電位儀為 EG&E model 263，工作電極為試片、參考電極為飽和甘汞電極 (SCE)，輔助電極為白金鈦網，電解液為 0.5 M 硫酸溶液。將試片塞入 PTFE 之套筒中並裝置於旋轉馬達之旋轉軸下方，實驗架設如圖 3。

慢速極化掃描(SSV)電位設定範圍為 0 ~ 1.2

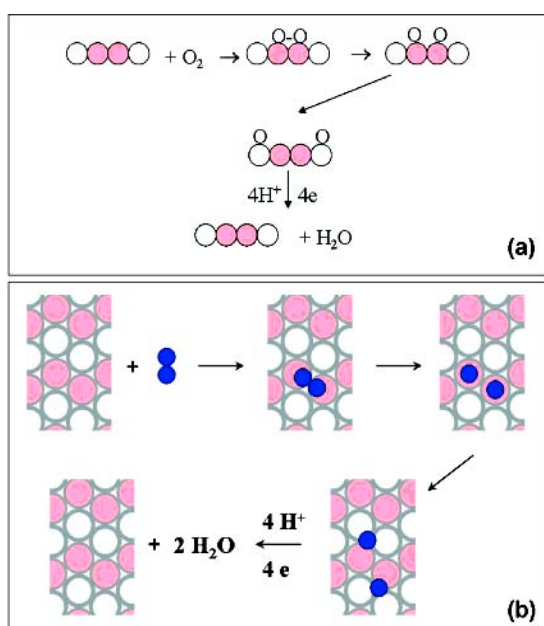


圖 1 雙元金屬觸媒反應機制^[3]。
Figure 1 Mechanism of the binary metal catalyst under O₂ atmosphere.

V(SHE)，掃描率為 5 mV/s。實驗前電解液需先通氣一小時，進行除氧或增加溶氧量。鐵弗極化作圖法 (Tafel-Plot) 以通氧環境下極化掃描所得之電位與電流結果。循環伏安法(CV)掃描電位設定範圍為 0 ~ 1.2 V(SHE)，掃描速率為 50 mV/s，掃描圈數為 30 圈。

試片的成分、成分比例、氧化態等鑑定，則利用能量散佈光譜儀(EDS)、X 光光電子質譜儀 (XPS) 等儀器進行分析。

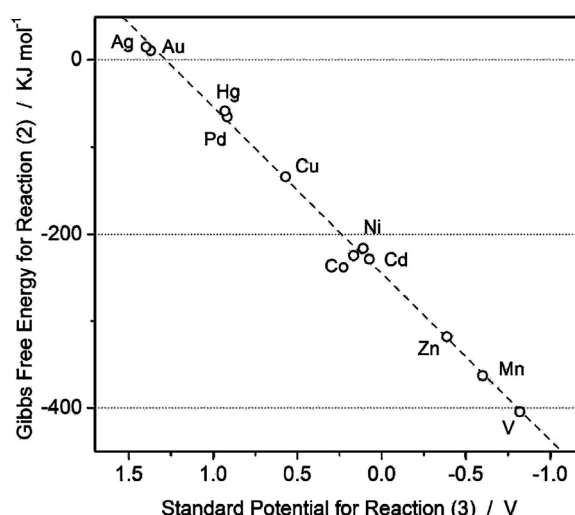


圖 2 Gibbs 自由能與標準還原電位之關係圖^[3]。
Figure 2 Graph of the Gibbs free energy versus the standard reduction potential.

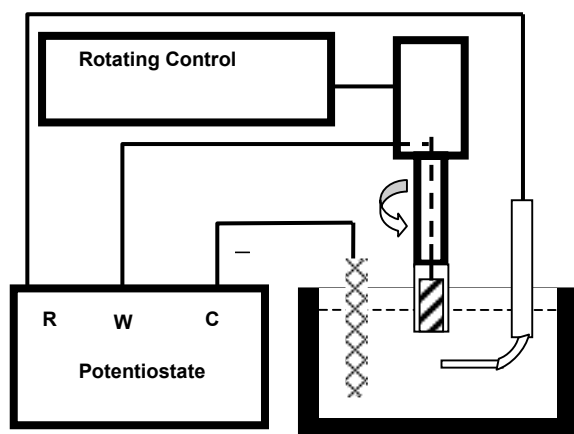


圖 3 實驗架設示意圖。
Figure 3 Schematic of the electrochemical experiment.

3. 結果

3.1 Ti-Cu 與 Ti-Co 二元觸媒薄膜製備與成分分析

試片以 EDS 鑑定其元素，半定量分析以確定各元素比例。Ti-Cu 與 Ti-Co 系統之 EDS 分析數據如表 1。

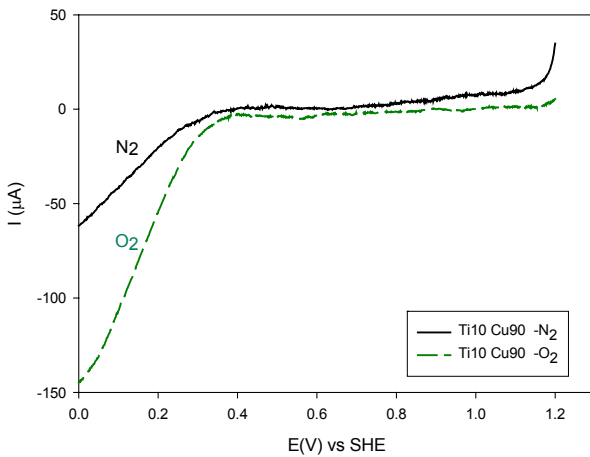


圖 4 Ti10Cu90 在 0.5 M 硫酸中 SSV 結果。
Figure 4 SSV results of Ti10Cu90 in the 0.5 M H₂SO₄ solution under N₂ and O₂ atmosphere.

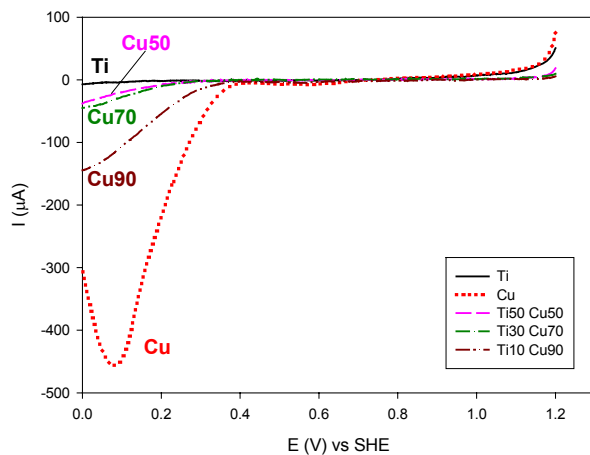


圖 5 Ti、Cu、Ti-Cu 系統在通氧之 0.5 M 硫酸中 SSV 結果。
Figure 5 SSV results of Ti, Cu and the Ti-Cu binary catalyst in the 0.5 M H₂SO₄ solution under O₂ atmosphere.

3.2 慢速極化掃描結果

Ti10Cu90 之 SSV 結果如圖 4 所示。氧還原之起始電位(E_{onset})定義為出現還原電流達 1 μA 之電位，還原電流則分別定義為電位在 0.2 V 與 0 V 的還原電流($I_{0.2\text{V}}$ 、 $I_{0\text{V}}$)。在通氧狀態下，Ti10Cu90 之還原電流均大於除氧之還原電流。Cu、Ti 與 Ti-Cu 系統在通氧環境下 SSV 之結果，如圖 5 所示。Ti、Cu、Ti-Cu 系統之 E_{onset} 、 $I_{0.2\text{V}}$ 、 $I_{0\text{V}}$ 之數據列於表 2。Ti-Cu 系統之還原電流介於 Ti 與 Cu 之間。由以上結果可知，Ti-Cu 系統對氧還原具有活性。

Ti40Co60 之 SSV 結果如圖 6 所示。在通氧狀態下，Ti40Co60 之還原電流均大於除氧之還原電流。Co、Ti 與 Ti-Co 系統在通氧環境下 SSV 之結果，如圖 7 所示。Ti、Co、Ti-Co 系統之 E_{onset} 、 $I_{0.2\text{V}}$ 、 $I_{0\text{V}}$ 之數據列於表 3。由以上結果可知，Ti-Co 系統對氧還原具有活性。

表 1. EDS 分析 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統之元素組成。
Table 1 Compositions of the Ti-Cu and Ti-Co binary catalysts by EDS analysis.

試片	原子百分比 (at.%)			相對原子百分比 (at.%)	
	Ti	Cu	O	Ti	Cu
Ti50Cu50	26.61	23.49	49.9	53.11	46.89
Ti30Cu70	15.64	43.21	41.15	26.58	73.42
Ti10Cu90	8.76	62.17	29.07	12.35	87.65
	Ti	Co	O	Ti	Co
Ti60Co40	30.94	19.98	49.08	60.76	39.24
Ti50Co50	25.53	28.43	46.04	47.31	52.69
Ti40Co60	23.89	33.41	42.7	41.69	58.31

表 2. Ti、Cu、Ti-Cu 系統在通氧環境下 SSV 之還原起始電位與電流。

Table 2 E_{onset} and reduction currents of Ti, Cu and the Ti-Cu binary catalysts under O₂ atmosphere.

Specimen	E_{onset} (V)	$I_{0.2\text{V}}$ (μA)	$I_{0\text{V}}$ (μA)
Ti	0.64	1.8	7.3
Co	1.02	34.7	112.2
Ti60Co40	1.01	68	185
Ti50Co50	1.09	76.2	236
Ti40Co60	1.08	106	273

3.3 鐵弗極化作圖法結果

所有實驗的陰極鐵弗斜率(b_c)與氧交換電流密度(i_0)結果如表 4 所示。陰極鐵弗斜率(b_c)的大小順序為 $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ti}$ 。氧交換電流密度 i_0 大小依序為 $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ti}$ 。Ti-Cu 系統在通氧環境作極化掃描之結果如圖 8 所示。陰極鐵弗斜率(b_c)的大小順序為 $\text{Cu} > \text{Ti10Cu90} > \text{Ti30Cu70} > \text{Ti50Cu50}$ 。氧交換電流密度 i_0 大小依序 $\text{Cu} > \text{Ti30Cu70} > \text{Ti50Cu50} > \text{Ti10Cu90}$ 。

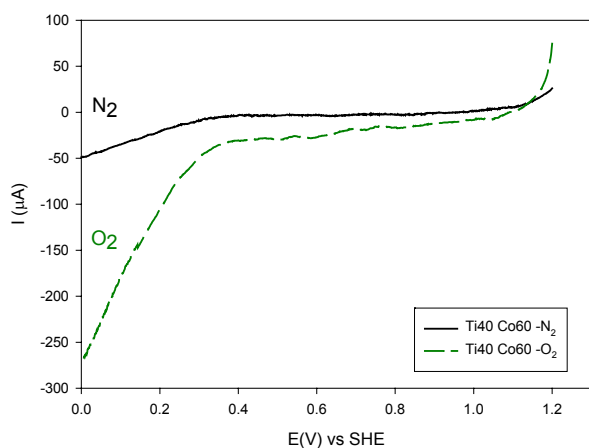


圖 6 Ti40Co60 在 0.5 M 硫酸中 SSV 結果。
Figure 6 SSV results of Ti40Cu60 in the 0.5 M H₂SO₄ solution under N₂ and O₂ atmosphere.

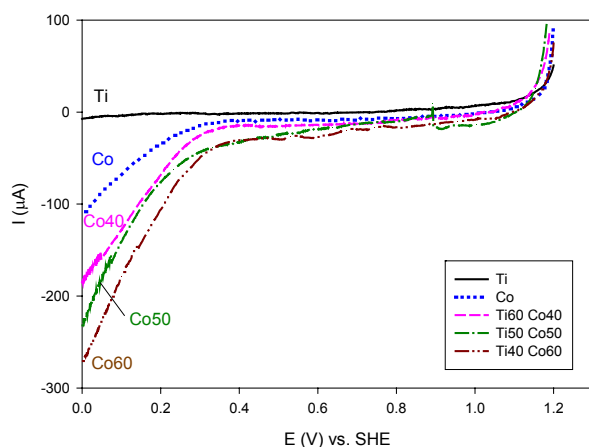


圖 7 Ti、Co、Ti-Co 系統在通氧之 0.5M 硫酸中 SSV 結果。
Figure 7 SSV results of Ti, Co and the Ti-Co binary catalysts in the 0.5M H₂SO₄ solution under O₂ atmosphere.

由以上結果可知，Ti-Cu 系統的陰極鐵弗斜率 b_c 隨 Cu 含量的增加接近 Cu 的 b_c 。氧交換電流密度 i_0 則小於 Cu 的 i_0 。Ti-Co 系統在通氧環境作極化掃描之結果如圖 9 所示。陰極鐵弗斜率(b_c)的大小順序為 $\text{Ti50Co50} > \text{Ti40Co60} > \text{Ti60Co40} > \text{Co}$ 。氧交換電流密度 i_0 大小依序 $\text{Ti50Co50} > \text{Ti40Co60} > \text{Ti60Co40} > \text{Co}$ 。由以上結果可知，Ti-Co 系統的陰極鐵弗斜率 b_c 隨 Co 含量的增加。

3.4 循環伏安法結果

圖 10 為 Ti、Ti50Cu50、Ti30Cu70 第 1 次的 CV 圖譜比較，圖 11 為 Cu、Ti10Cu90 第 1 次的 CV 圖譜比較。由此可以發現當 Cu 含量增加時，氧化反應上出現 Cu 的氧化峰，還原反應則也有些許的提升。當 Cu 含量超過 70 at.% 時，Ti-Cu 系統的表面反應已經趨向於 Cu 的反應。

表 3. Ti、Co、Ti-Co 系列在通氧環境下 SSV 之還原起始電位與電流。

Table 3 E_{onset} and reduction currents of Ti, Co and the Ti-Co binary catalysts under O₂ atmosphere.

Specimen	E _{onset} (V)	I _{0.2V} (μA)	I _{0V} (μA)
Ti	0.64	1.8	7.3
Cu	0.70	219	302
Ti50Cu50	0.60	8	38.1
Ti30Cu70	0.62	10.5	45
Ti10Cu90	0.68	54.5	144.7

表 4. Ti、Cu、Co、Ti-Cu 與 Ti-Co 系統之陰極鐵弗斜率 b_c 與交換電流密度 i_0 。

Table 4 Tafel slopes and exchange current densities of Ti, Cu, and the Ti-Cu and Ti-Co binary catalysts.

Specimen	b_c (mV/decade)	i_0 (A/cm ²)
Ti	169	1.21×10^{-10}
Cu	198	8.54×10^{-9}
Ti50Cu50	190	1.37×10^{-10}
Ti30Cu70	193	1.98×10^{-10}
Ti10Cu90	194	1.27×10^{-9}
Co	250	1.26×10^{-8}
Ti60Co40	236	1.31×10^{-8}
Ti50Co50	311	2.12×10^{-7}
Ti40Co60	331	2.53×10^{-7}

圖 12 為 Ti、Co 與 Ti-Co 系統第 1 次的 CV 圖譜比較，由此可發現當 Co 含量增加時，氧化峰與還原峰隨之提升。當 Co 含量超過 50 at.%時，Ti-Co 系統的表面反應已經趨向於 Co 的反應。還原峰的電流而言，Co 含量增加時還原峰的電流隨之增加。Ti-Co 系統在 0.5 M 硫酸中均為穩定的狀態。

3.5 X 光光電子質譜儀(XPS)分析

圖 13 分別為 Ti50Cu50 試片於活性測試(SSV)前與活性測試(SSV)後，XPS 分析結果。對氧 O(1s) 的其組成分別為 TiO₂ (529.9 eV)、Cu₂O (530.3 eV)與

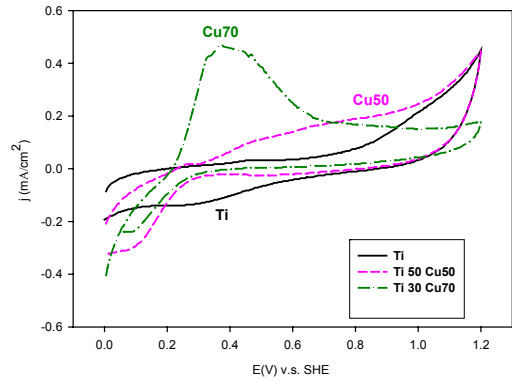


圖 10 Ti、Ti50Cu50、Ti30Cu70 在通氮氣 0.5 M 硫酸環境下之 CV 曲線。

Figure 10 CV curves of Ti, Ti50Cu50 and Ti30Cu70 in the 0.5 M H₂SO₄ solution under N₂ atmosphere.

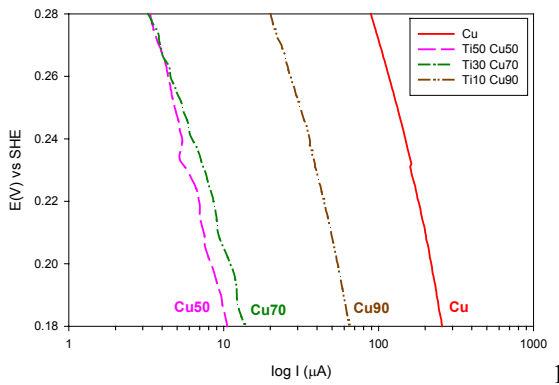


圖 8 Cu、Ti-Cu 系統在通氧下鐵弗極化曲線之陰極線性區域。

Figure 8 Cathodic Tafel plots of Cu and the Ti-Cu binary catalysts under O₂ atmosphere.

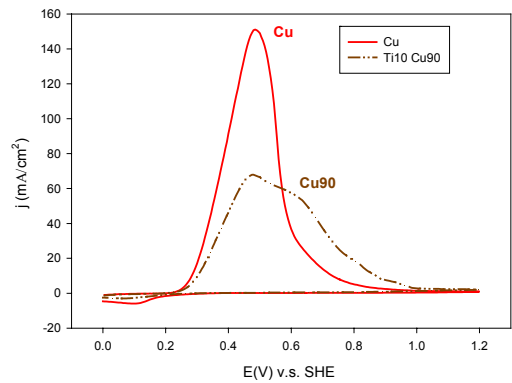


圖 11 Cu 與 Ti10Cu90 在通氮氣 0.5 M 硫酸環境下之 CV 曲線。

Figure 11 CV curves of Cu and Ti10Cu90 in the 0.5M H₂SO₄ solution under N₂ atmosphere.

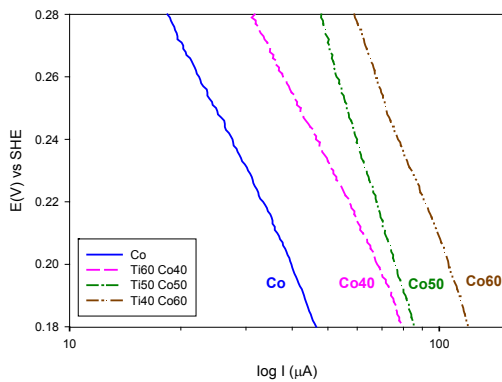


圖 9 Co、Ti-Co 系統在通氧下鐵弗極化曲線之陰極線性區域。

Figure 9 Cathodic Tafel plots of Co and the Ti-Co binary catalysts under O₂ atmosphere.

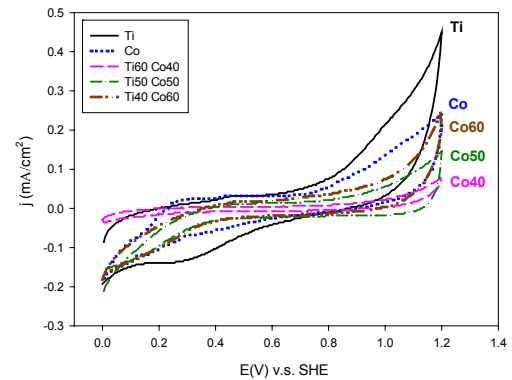


圖 12 Ti、Co 與 Ti-Co 系統在通氮氣 0.5 M 硫酸環境下之 CV 曲線。

Figure 12 CV curves of Ti, Co and the Ti-Co binary catalysts in the 0.5 M H₂SO₄ under N₂ atmosphere.

Cu(OH)₂ (531.2 eV)^[7]。對 Ti(2p_{3/2}) 的分析結果，其組成分別為 TiO (455.1 eV)、Ti₂O₃ (456.9 eV)與 TiO₂ (458.8 eV)。對 Cu(2p_{3/2})的分析結果，其組成分別為 Cu (788.2 eV)、Cu₂O (779.5 eV)與 Cu(OH)₂ (935.1 eV)。

圖 14 分別為 Ti50Co50 於活性測試(SSV)前與活性測試(SSV)後。對 O(1s)的分析結果，其組成分別為 TiO₂ (529.9 eV)、Co₃O₄ (529.9 eV)與 Co(OH)₂ (530.2 eV)。對 Ti(2p_{3/2})的分析結果，其組成分別為 TiO (455.1 eV)、Ti₂O₃ (456.9 eV)與 TiO₂ (458.8 eV)。

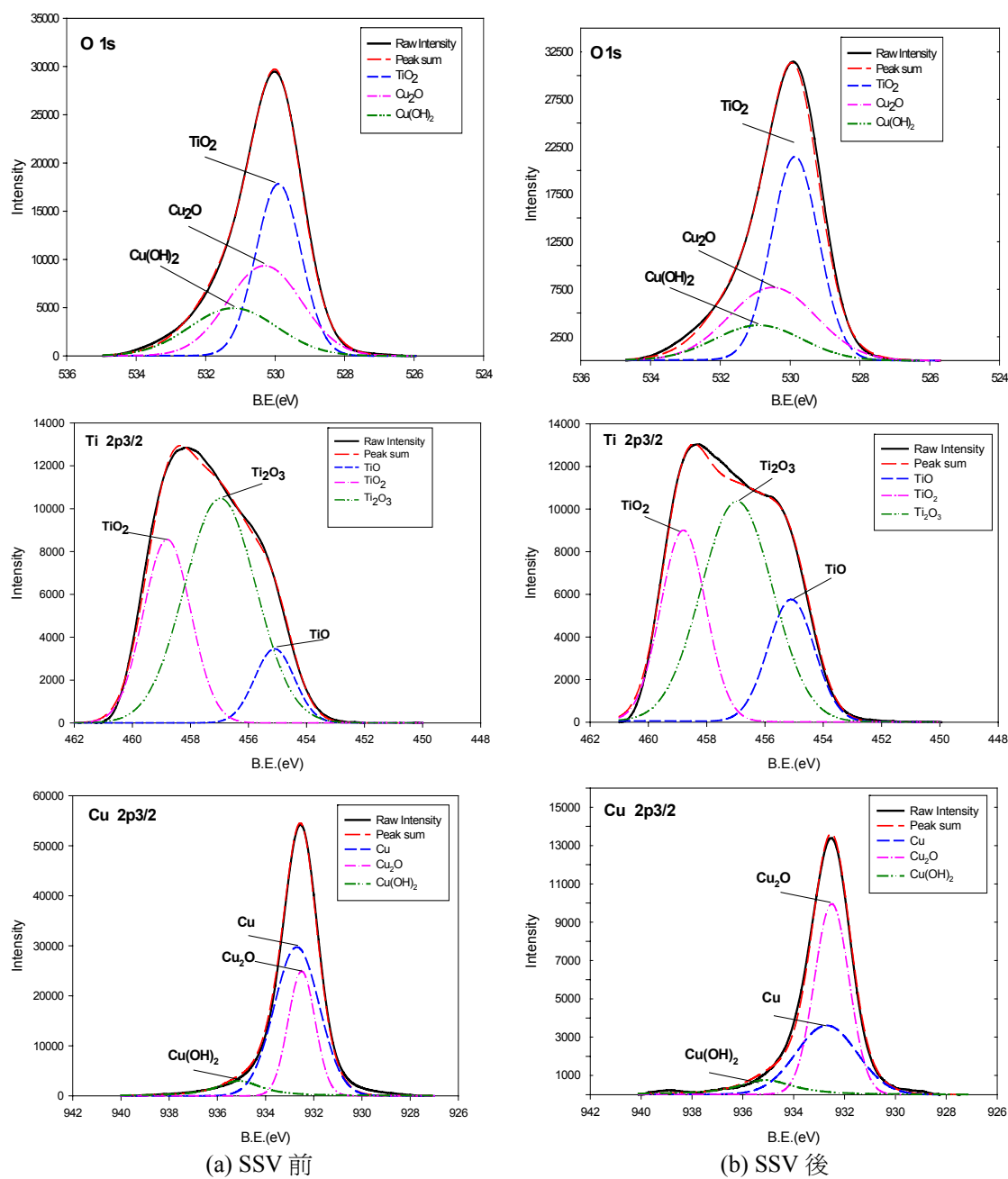


圖 13 Ti50Cu50 在(a) SSV 前與 (b)SSV 後之 XPS 圖譜。

Figure 13 XPS spectra of the Ti50Cu50 film (a) before and (b) after the SSV experiment.

對 $\text{Co}(2p_{3/2})$ 的分析結果，其組成分別為 Co (788.2 eV)、 Co_3O_4 (779.5 eV) 與 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (780 eV)。

4. 討論

4.1 成分比例與觸媒活性之關係

由表 1 可知，Ti-Cu 系統之還原起始電位 E_{onset}

則介於 0.6 ~ 0.7 V 之間。還原電流 $I_{0.2V}$ 與 I_0 隨 Cu 之原子百分比增加而增加。由表 2 可知，Ti-Co 系統之還原起始電位 E_{onset} 則介於 1.01 ~ 1.09 V 之間。還原電流 $I_{0.2V}$ 與 I_{0V} 隨 Co 之原子百分比增加而增加。因為還原起始電位與 Cu 及 Co 相近，可得知氧還原反應是由 Cu 及 Co 所主導。當 Cu 或 Co 含量增加時，還原電流也因此提升。

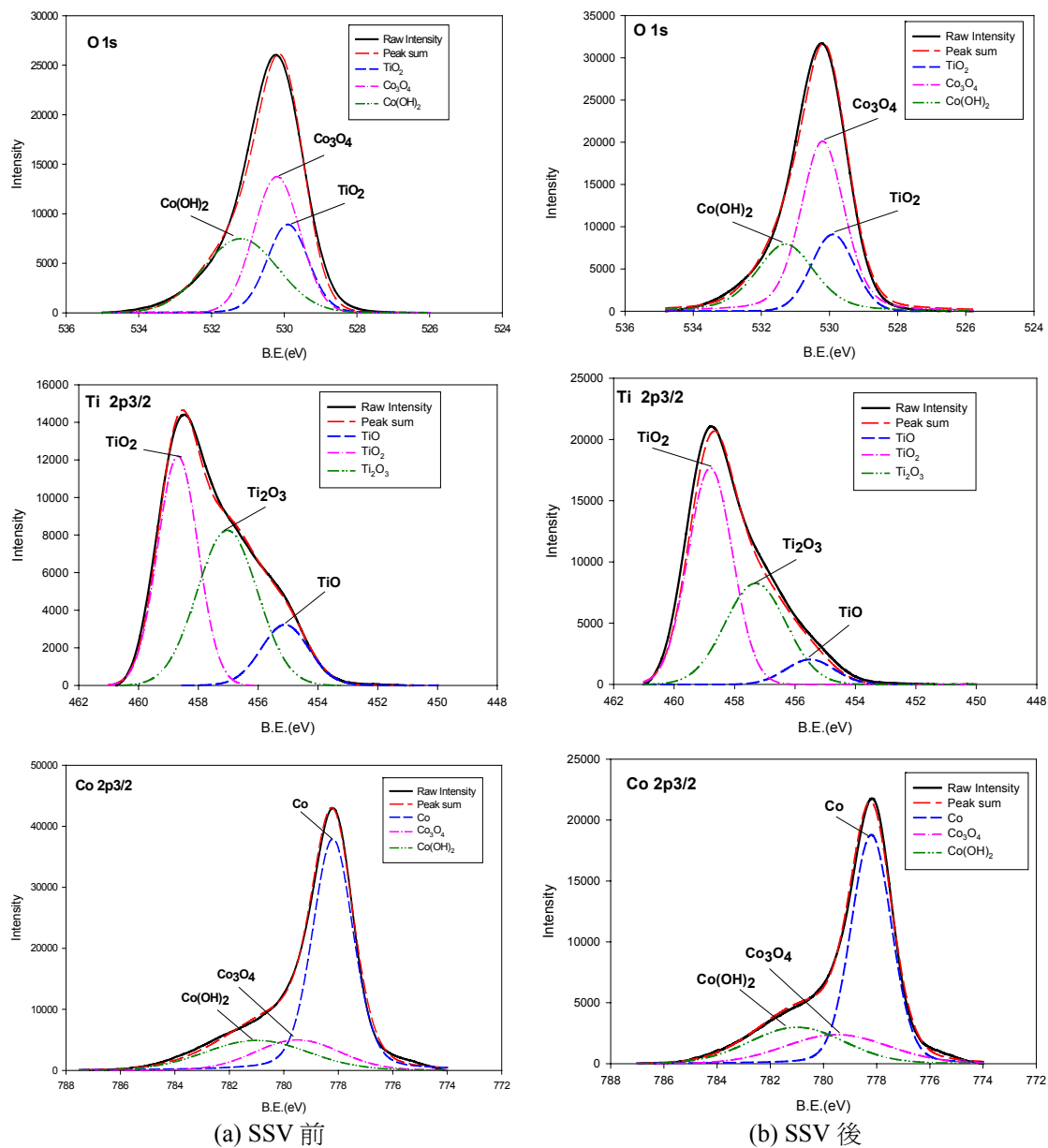


圖 14 Ti50Co50 在 SSV 前(a)後(b)之 XPS 圖譜。

Figure 14 XPS spectra of the Ti50Co50 film (a) before and (b) after the SSV experiment.

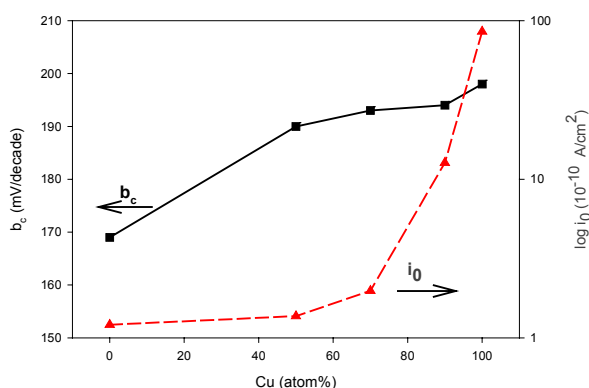


圖 15 Cu 含量與鐵弗斜率、氧交換電流密度之關係圖。

Figure 15 Relationship between the Cu content in the Ti-Cu binary catalysts and the Tafel slope and between that and the exchange current density.

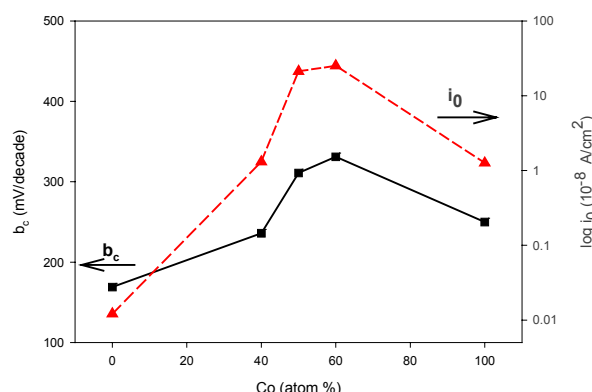


圖 16 Co 含量與鐵弗斜率、氧交換電流密度之關係圖。

Figure 16 Relationship between the Co content in the Ti-Co binary catalysts and the Tafel slope and between that and the exchange current density.

4.2 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統觸媒活性比較

為比較 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統的觸媒活性，故選擇相同元素比例之 Ti50Cu50 與 Ti50Co50。就還原起始電位而言，Ti50Co50 (1.09 V) 高於 Ti50Cu50 (0.6 V)，由此可知 Ti50Co50 對氧還原的活性高於 Ti50Cu50。以 0.2V 之還原電流 ($I_{0.2V}$) 而言，Ti50Co50 的還原電流 ($I_{0.2V}=76.2 \mu\text{A}$) 大於 Ti50Cu50 之還原電流 ($I_{0.2V}=38.1 \mu\text{A}$)，由此可知 Ti50Co50 之還原反應速率高於 Ti50Cu50。若比較相同元素比例之 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統之還原起始電位與還原電流亦有相同結果。由以上討論可知，觸媒活性與還原反應速率上，Ti-Co 系統優於 Ti-Cu 系統。

4.3 觸媒表面穩定性

由 Ti-Cu 系統 CV 結果可知，其氧化峰由 Pourbaix 圖^[8]中可知為 Cu 氧化為 Cu⁺(約 0.5 V) 與 Cu²⁺(約 0.3 V) 的氧化峰。Ti-Cu 系統中的 Cu 會在 0.3 ~ 0.5 V 時會氧化並溶解於溶液中，Cu 的氧化與溶解也造成了 Ti-Cu 系統的效能衰退與穩定性不佳。Ti60Co40 的 CV 結果，其呈現與 Ti 與 Co 類似的 CV 圖譜。由此結果可知，因為 Ti 與 Co 在 0.5M 硫酸中均為穩定狀態，所以 Ti-Co 系列的 CV 圖譜也呈現對稱的情形。故 Ti-Co 系列在 0.5M 硫酸中為穩定狀態，且還原反應穩定。由穩定性來看，Ti-Co 系統優於 Ti-Cu 系統。

4.4 陰極鐵弗斜率 b_c 、氧交換電流密度 i_0 與觸媒活性之關係

Ti-Cu 系統中 Cu 含量與鐵弗斜率、氧交換電流密度之關係圖如圖 15 所示。Co 含量與鐵弗斜率、氧交換電流密度之關係圖，如圖 16 所示。Ti-Cu 與 Ti-Co 系統的鐵弗斜率與氧交換電流密度分別趨向於 Cu 與 Co。由此可知氧還原的反應與 Cu 及 Co 有關，故兩系統的還原電流提升應該與 Ti 對氧還原作用無關。由雙元觸媒作用機制^[3]來分析 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統，Ti 的作用應為提升對氧吸附能力，Cu 與 Co 的作用為進行氧的還原。因此，Ti-Co 系統的還原電流增加，可能與 Ti 增加觸媒的對氧吸附能力有關。

4.5 SSV 對觸媒元素狀態之影響

由 Ti-Cu 與 Ti-Co 系統表面價態分析得知，在反應過程中 Ti 氧化物 TiO 與 Ti₂O₃ 有繼續氧化成為更穩定的 TiO₂，而 TiO₂ 則在保持穩定狀態。Cu 會氧化並溶解於電解液中。Co 則少量氧化為 Co₃O₄。由此可知在反應過程中，Ti-Cu 與 Ti-Co 系統中的 Ti 趨向於氧化，Cu 與 Co 趨向於保持為原來 Cu 與 Co。這樣的現象與學者 Fernández 所提出的以雙元觸媒的反應機制相同。Ti 因為比 Cu 或 Co 更具有吸附氧的能力式(1)，因而易打斷氧的鍵結。Cu 與 Co 則因本身的 E₀ 較低較易還原式(3)，兩者的配合促進了氧還原的反應。

5. 結論

1. Ti 系雙元觸媒添加 Co 對氧還原活性及反應速率均有先顯著的提升，Ti-Co 系統，且在 0.5M H₂SO₄ 中良好的穩定性。Ti40Co60 為本研究中之最佳之觸媒，其還原起始電位(E_{onset})為 1.08V，還原電流($I_{0.2V}$)為 378.57 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在觸媒活性上，Ti-Co 優於 Ti-Cu 系統。
2. 由 CV、ICP 與 XPS 可知，Ti-Cu 系統中因 Cu 會溶解於 H₂SO₄ 中，使得其催化效能降低。在觸媒穩定性上，Ti-Co 系統優於 Ti-Cu 系統。
3. 由鐵弗斜率與氧交換電流密度可知，對氧的還原作用主要發生在 Cu 與 Co 由 XPS 分析可知，Ti-Cu 與 Ti-Co 系統組成物為 Ti 氧化物、Cu 與 Co，且經 SSV 後 Ti 氧化物會增加，由此可知 Ti 在反應過程中，較易發生氧化。
4. Ti-Cu 與 Ti-Co 系統對氧還原催化能力的提升機制，可能是因為 Ti 氧化物增加了吸附氧氣的能力並打斷其鍵結，因而提升 Co 與 Cu 還原能力。

致謝

本研究之完成，得感謝國科會之補助(NCS-95-2221-E-008-023)，使得研究順利完成。

參考文獻

1. Isa Bar-On, Randy Kirchin, and Richard Roth, *Journal of Power Sources*, 109 (2002) pp. 71 ~ 75.
2. C. Z. Deng and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (10) (1998) pp. 3507 ~ 3512.
3. J. L. Fernandez, D. A. Walsh, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (1) (2005) pp. 357 ~ 365.
4. J. L. Fernandez, V. Raghuvier, A. Manthiram, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (38) (2005) pp. 13100 ~ 13101.
5. E. Gileadi (鮮祺振譯)，「電極動力學」，徐氏基金會，1996 年。
6. 黃鎮江，「燃料電池」，全華科技圖書股份有限公司，2004 年。
7. J. F. Moulder and W. F. Stickle, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., 1995.
8. M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd., 1966.

收到日期：2007 年 7 月 20 日
修訂日期：2008 年 12 月 22 日
接受日期：2009 年 1 月 9 日