

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所



博士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

以化學與氣相去合金法製備多層次奈微米多孔銅

應用於電催化二氧化碳還原與機械性質分析

Electrochemical Carbon Dioxide Reduction

and Mechanical Behavior Analysis of

Hierarchically Micro-Nanoporous Copper Synthesized by

Chemical and Vapor Phase Dealloying Methods

蔡文瀚

Wen-Han Tsai

指導教授：鄭憶中 博士

Advisor : I-Chung Cheng, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July, 2023



口試委員會審定書

國立臺灣大學博士學位論文
口試委員會審定書

PHD DISSERTATION ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

(論文中文題目) (Chinese title of PhD dissertation)

以化學與氣相合金法製備多層次微米多孔銅應用於
電催化二氧化碳還原反應和機械性質分析

(論文英文題目) (English title of PhD dissertation)

Electrochemical Carbon Dioxide Reduction and Mechanical Behavior
Analysis of Hierarchically Micro-Nanoporous Copper Synthesized
by Chemical and Vapor-Phase Dealloying Methods

本論文係 蔡文瀚 (姓名) F09522733 (學號) 在國立臺灣大學 機械系製造組 (系/所/學位學程) 完成之博士學位論文，於民國 112 年 07 月 21 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Institute of Mechanical Engineering
on 21 (date) 07 (month) 2023 (year) have examined a PhD dissertation
entitled above presented by 蔡文瀚 Wen-Han Tsai (name) F09522733 (student ID)
candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

鄭德中
(指導教授 Advisor)
李昆平 傅志軒 周子勤
洪維松
系主任/所長 Director: 柯沂群



摘要

多層次奈微米多孔銅(Hierarchically micro-nanoporous copper, HM-NPC) 因具備高反應表面積與良好的質傳擴散性，使其具有極大的潛力應用於電化學二氧化碳還原(electrochemical CO₂ reduction reaction, eCO₂RR)。其中，以去合金法(dealloying method)製備 HM-NPC 不僅製程快速，同時也使材料具備豐富缺陷(defect)以利於 eCO₂RR。

本研究結合三種不同合金製程方式搭配對應三種不同去合金法製備 HM-NPC 材料，並探討不同製程對於 eCO₂RR 與電化學表現之影響。第一部分研究方式為透過 3D 列印之模板法設計出支架尺寸 120 μm 之週期性八角桁架晶格結構(periodical octet-truss lattice)，再利用磁控共濺鍍 Cu-Al 合金薄膜(~1 μm) 與隨後之去合金法合成支架尺寸為 16 至 28 nm 之奈米多孔銅薄膜。此結構與製程不僅能增強其機械性質表現，同時也增加其電化學反應表現。此製程製備之八角桁架晶格披覆奈米多孔銅(octet-truss lattice with nanoporous copper, L-NPC)之降伏強度 3 倍高於 Gibson-Ashby 公式預測低密度銅。同時，L-NPC 之電雙層電容值為純銅批覆之八隅體結構的 10 倍大。除了奈米支架效應外，L-NPC 的微米列印支架還提供了高捲曲的表面，使 NPC 薄膜附著在桁架上，這可能是造成不同力學和電化學行為的原因。

在了解 HM-NPC 之結構能增強電化學表面積與機械性質後，第二部分研究進一步利用銅管高捲曲表面特性，以熱浸鍍鋅法(hot-dip galvanization)擴散鋅使銅管產生多層成分之銅鋅合金層，再利用氣相去合金法(vapor phase dealloying, VPD)合成多層次多孔銅(hierarchical porous copper, HPC)。在調整 VPD 時間 0.5 ~ 30 分鐘後、溫度區間為 723 ~ 973 K，可以合成支架尺寸為 0.61 ~ 1.97 μm 且殘餘鋅含量為 29 ~ 2 at%的 HPC。其粗化指數(coarsening



exponent)為 4.099，代表支架的形成和粗化是由表面擴散引起的。同時，在此氣相合金體系中，0.29 eV 的活化能(activation energy)進一步證實了銅支架的粗化是由銅原子的表面擴散所主導。在電化學反應中，HPC 的雙層電容量是電拋光銅管的 34 倍。此外，HPC 的 eCO₂RR 的電流密度是電拋光銅管的 2 倍。通過銅 - 鋅的相互作用，eCO₂RR 的產物由甲酸(HCOOH)轉化為一氧化碳(CO)和乙醇(C₂H₅OH)。

為了進一步發揮多層次結構之效益，第三部分研究將反應系統更換為 flow cell 此外，材料選用共晶相 Cu₁₈Al₈₂ 與單相 Cu₃₃Al₆₇ 前驅物系統，經過 -0.7 V_{Ag/AgCl} 定電位化學脫合金(electrochemical dealloying)，分別開發了多層次奈米多孔銅(hierarchically nanoporous copper, Hi-NPC)和均質奈米多孔銅(homogeneously nanoporous copper, Ho-NPC)。在相似的過電位下，Hi-NPC 在 eCO₂RR 中的 C₂₊電流密度為 510 mA/cm²，顯著高於 Ho-NPC 的 72 mA/cm² C₂₊電流密度。在標準化電化學活性表面積的產物部分電流後，Hi-NPC 和 Ho-NPC 的 CO 電流密度呈現出相似的電化學行為趨勢。然而，兩者在 C₂H₄ 和 C₂H₅OH 的電流密度趨勢卻有顯著差異。這可能是由於多層次結構的擴散性促進了 C-C 耦合進而合成出 C₂ 產物。在 Tafel 斜率顯示三個電極具有相同的 eCO₂RR 動力學，但 eCO₂RR 實驗的線性掃描伏安法顯示 Hi-NPC 中電流變化的斜率具有最大的梯度。這一結果說明 Hi-NPC 的擴散率提供了最好的質傳效應，這使得 Hi-NPC 的電流上升最快。此外，利用不同 O₂/N₂ 流速的氧還原反應進一步證實了在電化學系統中，多層次奈米多孔結構可以增強擴散率。

關鍵詞：多層次奈米多孔銅、化學去合金、氣相去合金、電化學二氧化碳還原、壓應力測試、二氧化碳還原動力學、氣體擴散電極、擴散力。



Abstract

Hierarchically micro-nanoporous copper (HM-NPC) has excellent potential applied to the electrochemical CO₂ reduction reaction (eCO₂RR) because of its high reaction surface area and good mass transfer and diffusivity. Among all synthesized procedures, the preparation of HM-NPC by dealloying method is not only facile but also makes the material have abundant defects for the benefit of eCO₂RR.

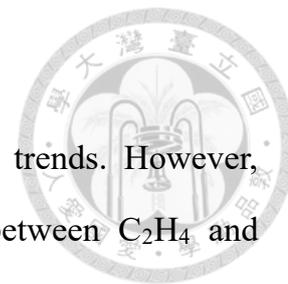
In this study combined three different alloying processes with three different dealloying methods to prepare HM-NPC electrodes and investigated the effects of different processes on eCO₂RR and electrochemical properties. In the first part, a periodical octet-truss lattice with a 120 μm truss size was designed using 3D printing. Subsequently, the nanoporous copper films with ligament sizes ranging from 16 nm to 28 nm were synthesized by chemically dealloyed Cu-Al (~1 μm) films coated by the magnetron co-sputtering method. This structure and process can enhance the mechanical properties and increase the electrochemical performance. The yielding strength of octet-truss lattice with nanoporous copper (L-NPC) is three times higher than that of low relative density copper predicted by the Gibson-Ashby equation. At the same time, the electrochemical double layer capacitance (C_{dl}) of L-NPC is ten times larger than that of a lattice coated with pure copper film. In addition to the nano-scale ligament effect, L-NPC's micro-printed truss provides a high curvature that allows NPC films to adhere to the truss, which may enhance the mechanical and electrochemical properties.

After understanding HM-NPC can enhance the C_{dl} and mechanical properties.



In the second part of the study, we further utilized the hot-dip galvanization method to diffuse Zn on the high curvature Cu tube to synthesize a multi-layer Cu-Zn alloy tube and subsequently synthesized the hierarchically porous copper (HPC) by vapor phase dealloying (VPD) method. After turning the VPD time for 0.5 to 30 min and the temperature ranging from 723-973 K, HPC with a ligament size of 0.61 to 1.97 μm and residual Zn content of 29 to 2 at% could be synthesized. The coarsening exponent is 4.099, indicating that the formation and coarsening of the ligament are caused by surface diffusion. In addition, the activation energy of 0.29 eV in this vapor system further confirmed that the coarsening of the copper ligament is dominated by the Cu atoms diffused on the Cu surface. In the electrochemical behavior, the C_{dl} of HPC is 34 times that of an electropolished Cu tube. In addition, the current density of HPC's eCO_2RR is twice that of electropolished Cu tubes. Through Cu-Zn interaction, the products of eCO_2RR are converted from formic acid (HCOOH) to carbon monoxide (CO) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

In order to further perform the benefit of hierarchically micro-nanoporous structure, the third part of the study alters the system to a flow cell configuration. The eutectic-phase $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ and single-phase $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ were selected as precursors. After $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ electrochemically dealloying, the hierarchically nanoporous copper (Hi-NPC) and homogeneously nanoporous copper (Ho-NPC) were synthesized, respectively. With a similar overpotential, the C_{2+} partial current density of Hi-NPC in eCO_2RR was $510 \text{ mA}/\text{cm}^2$, significantly higher than that of Ho-NPC, which was $72 \text{ mA}/\text{cm}^2$. After normalizing the partial current of productions by electrochemical active surface area, the CO current density of Hi-



NPC and Ho-NPC showed similar electrochemical behavior trends. However, there are significant differences in current density trends between C_2H_4 and C_2H_5OH . It might be explained that the diffusivity of the hierarchical structure promotes the C-C coupling to synthesize C_2 products. The Tafel slope showed that three electrodes had the same CO_2RR kinetics, but the linear sweep voltammetry of the eCO_2RR experiment showed that the slope of the current variation of Hi-NPC has the most significant slope. This result showed that the diffusivity of Hi-NPC provides the best mass transfer effect, which makes the current density of Hi-NPC rise the fastest. In addition, oxygen reduction reactions using different O_2/N_2 flow rates further demonstrated that hierarchical nanoporous structures can enhance diffusivity in electrochemical systems.

Keywords: Hierarchical micro-nanoporous copper, Chemical dealloying, Vapor phase dealloying, Electrochemical CO_2 reduction reaction, Compressive testing, CO_2 reduction reaction kinetics, Gas diffusion electrode, Diffusivity.



目錄

口試委員會審定書.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
第 1 章、緒論.....	1
1.1 研究背景.....	2
1.2 研究動機.....	11
第 2 章、文獻回顧.....	13
2.1 奈微米多孔銅之前驅合金製程.....	13
2.1.1 真空電弧熔煉法 (Vacuum Arc Remelting, VAR).....	13
2.1.2 熱浸鍍法 (Hot-dip galvanization).....	14
2.1.3 直流共濺鍍法 (DC Co-sputtering).....	18
2.2 奈米多孔結構之去合金製程.....	19
2.2.1 化學去合金法 (Chemical dealloying).....	20
2.2.2 電化學去合金法 (Electrochemical dealloying).....	25
2.2.3 氣相去合金法 (Vapor phase dealloying, VPD).....	27
第 3 章、實驗步驟.....	31
3.1 實驗流程.....	31



3.2 3D 列印之八隅體晶格結構與披覆之奈米多孔銅薄膜.....	32
3.2.1 3D 八隅體晶格結構之製備.....	32
3.2.2 材料特徵分析.....	34
3.2.3 機械性質分析.....	37
3.2.4 電化學分析.....	38
3.3 多層次奈微米多孔銅管.....	39
3.3.1 多層次奈微米多孔銅管製備.....	39
3.3.2 多層次奈微米多孔銅管之特徵分析.....	41
3.3.3 多層次奈微米多孔銅管之電化學分析.....	41
3.4 多層次奈米多孔銅.....	44
3.4.1 多層次奈米多孔銅電極製備.....	44
3.4.2 多層次奈米多孔銅特徵分析.....	47
3.4.3 多層次奈米多孔銅之電化學分析與 eCO ₂ RR 應用.....	48
3.4.4 多層次奈米多孔銅之氧氣還原分析.....	49
第 4 章、結果與討論.....	50
4.1 週期性微米級八隅體晶格結構披覆奈米多孔銅薄膜.....	50
4.1.1 奈米多孔銅薄膜之合成.....	50
4.1.2 機械性質.....	59



4.1.3 降伏強度之實務與理論預測模型比較.....	62
4.1.4 催化性質分析.....	65
4.1.5 小結.....	69
4.2 透過氣相去合金法製備多層次多孔銅.....	70
4.2.1 前驅銅-鋅合金層與多層次多孔銅管.....	70
4.2.2 VPD 之時間效應.....	74
4.2.3 VPD 之溫度效應與支架粗化之動力學分析.....	85
4.2.4 電化學應用分析：電催化二氧化碳還原.....	93
4.2.5 小結.....	98
4.3 透過電化學去合金法製備多層次奈米多孔銅.....	99
4.3.1 多層次奈米多孔銅與均質奈米多孔銅之合成與特徵分析.....	99
4.3.2 多層次奈米多孔銅應用於 eCO ₂ RR 之結構效應.....	106
4.3.3 多層次奈米多孔結構之 eCO ₂ RR 催化效應.....	116
第 5 章、總結.....	123
第 6 章、附錄.....	125
第 7 章、參考文獻.....	142



圖目錄

圖 1-1、熱化學、光化學、電化學之 CO ₂ 催化方式與對應還原產物 [1].....	2
圖 1-2、eCO ₂ RR 系統與各項參數 [2].....	3
圖 1-3、不同晶面之碳-碳耦合距離 [4].....	3
圖 1-4、不同方式改質之銅催化劑 [5].....	4
圖 1-5、不同銅-鋅比例之產物分布 [6].....	5
圖 1-6、銅-鋅產乙醇之交互作用流程圖 [6].....	5
圖 1-7、不同去合金時間之奈米多孔銅形貌 (a) 拋光銅、(b) np30、 (c) np60、(d) np120 [7]	6
圖 1-8、各材料之電雙層電容值 [7].....	6
圖 1-9、(a) 拋光銅、(b) np30、(c) np60、(d) np120 之各項產物 FE [7].....	7
圖 1-10、中空銅管之形貌圖 [8]	8
圖 1-11、中空銅管之電化學表現 [8].....	8
圖 1-12、H-cell 組態 [9].....	9
圖 1-13、flow cell 組態 [10]	9
圖 1-14、CO ₂ 擴散速率 [11].....	10
圖 1-15、氣體擴散層示意圖 [12].....	10



圖 2-1、VAR 裝置系統示意圖 [19]	14
圖 2-2、熱浸鍍鋅擴散銅基材 [20].....	16
圖 2-3、熱浸鍍銅-鋅之擴散深度 [21].....	16
圖 2-4、銅-鋅相圖 [21]	17
圖 2-5、銅-鋅擴散層形貌圖 [21].....	17
圖 2-6、濺鍍系統示意圖 [22]	18
圖 2-7、共濺鍍銅鋁薄膜之去合金後奈米多孔形貌圖 [23].....	19
圖 2-8、各項去合金方式製備多孔金屬之占比 [24]	20
圖 2-9、奈米多孔金 [26]	21
圖 2-10、化學去合金之奈米多孔金成形機制 [26]	22
圖 2-11、雙金屬燒結之奈微米多孔銅結構形貌圖 [28].....	23
圖 2-12、 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 之前驅物形貌圖 [17].....	24
圖 2-13、 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 去合金後之形貌圖 [17]	24
圖 2-14、Pourbaix diagram-銅 [29]	25
圖 2-15、Pourbaix diagram-鋁 [30]	26
圖 2-16、銅-鎳合金之 LSV 圖 [31].....	26
圖 2-17、奈米多孔鎳之形貌圖 [31].....	27
圖 2-18、VPD 原理與材料蒸氣壓示意圖 [32].....	28



圖 2-19、不同 VPD 時間之支架形貌與鋅殘留量 [32]	28
圖 2-20、不同 VPD 溫度之支架形貌圖 [32]	29
圖 2-21、不同 VPD 工作壓力下之動力學變化 [33]	30
圖 2-22、各項金屬之氣化之溫度與壓力關係圖 [32]	30
圖 3-1、實驗流程與目的	31
圖 3-2、實驗製程流程圖	31
圖 3-3、八隅體結構 3D 模擬圖	32
圖 3-4、DLP 投影機	33
圖 3-5、光固化樹脂	33
圖 3-6、共濺鍍系統	33
圖 3-7、FE-SEM 儀器圖	35
圖 3-8、FIB 儀器圖	35
圖 3-9、FE-TEM 儀器圖	36
圖 3-10、EDS 設備圖	36
圖 3-11、奈米支架量測示意圖	37
圖 3-12、低應力感應元	38
圖 3-13、波碳電極	39
圖 3-14、多層次奈微米多孔銅管之實驗製程流程圖	39



圖 3-15、銅管基材.....	40
圖 3-16、鋅錠.....	40
圖 3-17、VPD 真空設備.....	40
圖 3-18、XRD 儀器.....	41
圖 3-19、三極式 H-cell 反應槽.....	42
圖 3-20、CHI 恆電位儀.....	42
圖 3-21、氣相層析儀(GC).....	43
圖 3-22、核磁共振儀(NMR).....	43
圖 3-23、多層次奈米多孔銅製程.....	44
圖 3-24、銅錠.....	45
圖 3-25、鋁錠.....	46
圖 3-26、氣動式噴槍.....	46
圖 3-27、氣體擴散電極.....	47
圖 3-28、XPS 儀器.....	48
圖 3-29、Flow cell 拆解圖.....	48
圖 3-30、Flow cell 拆解圖.....	49
圖 4-1、(a) 八隅體晶格結構示意圖，(b-e)銅 - 鋁合金薄膜之表面與 截面形貌圖，(f-i) 奈米多孔銅薄膜之表面與截面形貌圖.....	51



圖 4-2、微米八隅體晶格披覆銅 - 鋁合金薄膜之截面	52
圖 4-3、共濺鍍之側向轉台示意圖	52
圖 4-4、EDS mapping 之化學去合金前(a-c) - 後(d-f)之薄膜成分分布 圖。此代表樣品為 L-NPC-31	53
圖 4-5、(a) L-NPC-20、(b) L-NPC-31、(c) L-NPC-44 之表面形貌圖 與各自去合金前 - 後之 EDS 成分原子比例與 EDS 圖譜	55
圖 4-6、高倍率表面形貌圖與奈米支架尺寸分布圖(a, d) L-NPC-20、 (b, e) L-NPC-31、(c, f) L-NPC-44	56
圖 4-7、化學去合金(a-b)前 - (c-e)後之 L-NPC-31 低、中、高倍率 TEM 形貌圖與晶格繞射圖	58
圖 4-8、(a) 應力應變圖。(b) 比應力應變圖	60
圖 4-9、L-NPCs and L-Cu film 的降伏強度與 Gibson-and-Ashby 理 論預測模型圖。以本研究之八隅體晶格(polymer)、與披覆氧化亞 銅薄膜(polymer-Cu ₂ O)、純銅箔膜(polymer-Cu ₂ O)，以不同相對 密度進行降伏強度的模型預測.....	64
圖 4-10、3D 八隅體晶格披覆相對密度(a) 20 at% (L-NPC-20)、(b) 31 at% (L-NPC-31)、(c) 44 at% (L-NPC-44)之銅薄膜與(d)實心銅薄 膜(L-Cu film)。(e) 2D 奈米多孔銅薄膜之電雙層表現。(f)	



eCO ₂ RR 之 LSV 圖	67
圖 4-11、L-NPC-44 之 CV 圖譜，電位掃瞄範圍為 0.3 V _{RHE} 至 0 V _{RHE}	68
圖 4-12、NPC-29 之(a-b)表面與(c)截面形貌圖。(d)支架尺寸分布圖 與(e)化學組成	68
圖 4-13、銅、鋅金屬之飽和蒸氣壓與溫度圖	70
圖 4-14、銅 - 鋅前驅合金層之截面光學顯微鏡圖	71
圖 4-15、(a) FE-SEM 影像圖與(b) Line scan 成分分布圖	71
圖 4-16、FE-SEM 之截面形貌圖與各分層之 EDS 成分比例。(a, b)為 前驅合金形貌與 EDS 成分，(c, d)為 VPD 後之多孔形貌與 EDS 成分。此 VPD 參數為 873 K 與 30 min	73
圖 4-17、銅 - 鋅相圖	73
圖 4-18、基材銅管與前驅銅 - 鋅合金銅管之 XRD 圖	74
圖 4-19、前驅銅 - 鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 723 K	76
圖 4-20、(a) SEM 之截面形貌圖與 EDS 成分分析。(b)表面放大倍率 圖。樣品製程為 VPD 溫度 723 K 與 VPD 持溫時間 30 min。EDS 成分單位為原子比例	76



- 圖 4-21、SEM 之表面形貌圖。銅 - 鋅前驅物經過 VPD 時間(a) 0.5 min、(b) 1 min、(c) 10 min、(d) 30 min 與固定溫度 873 K 形成之多孔銅結構。右下數字代表殘留鋅之原子比例 77
- 圖 4-22、SEM 之截面形貌圖。樣品參數為 VPD 之 873 K 與 0.5 min 78
- 圖 4-23、EDS 圖譜。VPD 參數為溫度 873 K、持溫時間依序為(a) 0.5 min、(b)1 min、(c) 10 min、(d) 30 min 78
- 圖 4-24、支架尺寸與殘留鋅含量隨 VPD 時間之趨勢圖。樣品製程為 VPD 溫度 873 K..... 79
- 圖 4-25、支架分布圖。VPD 參數為溫度 873 K、持溫時間依序為(a) 0.5 min、(b)1 min、(c) 10 min、(d) 30 min 80
- 圖 4-26、前驅銅 - 鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 873 K。右方為繞射角度 42° 至 44° 放大圖 81
- 圖 4-27、D-spacing 對於不同 VPD 時間之趨勢圖 82
- 圖 4-28、 α -Cu (111)之晶格常數隨 VPD 時間之變化圖。樣品製程為 VPD 溫度 873 K..... 83
- 圖 4-29、半波全寬(FWHM)對於不同 VPD 時間之趨勢圖 84



- 圖 4-30、前驅銅 - 鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 973 K。右方為繞射角度 42° 至 44° 放大圖 84
- 圖 4-31、SEM 之表面形貌圖。銅 - 鋅前驅物經過 VPD 溫度(a) 723 K、(b) 773 K、(c) 873 K、(d) 973 K 與固定時間 1 min 形成之多孔銅結構。右下數字代表殘留鋅之原子比例 86
- 圖 4-32、支架分布圖。VPD 參數為時間 1 min、持溫時間依序為(a) 773 K、(b) 873 K、(c) 973 K..... 86
- 圖 4-33、(a) 支架尺寸與殘留鋅含量隨 VPD 溫度之趨勢圖。樣品製程為 VPD 時間為 1 min。(B) 前驅銅 - 鋅合金與不同 VPD 溫度之 XRD 圖譜，VPD 溫度為 723 K 至 973 K、時間固定為 1 min。右方為繞射角度 41° 至 44° 放大圖。(c) $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ (111) 與 $\alpha\text{-Cu}$ (111) 之晶格常數隨 VPD 溫度之變化圖。樣品製程為 VPD 時間為 1 min..... 88
- 圖 4-34、(a) D-spacing 對於不同 VPD 溫度之趨勢圖與(b) 半波全寬 (FWHM) 對於不同 VPD 溫度之趨勢圖..... 88
- 圖 4-35、TEM 之截面形貌圖。(a) 在 VPD 溫度與時間為 773 K 與 1 min 的條件之支架形貌圖。(b) 放大圖(a) 中特定區域的支架形貌



圖。(c-e)圖(a)之 EDS 成分 mapping 圖。(f)圖(b)中間部分之較大
核心晶粒的 HR-TEM 形貌圖與選定區域之 SAED 圖。(g)圖(b)之
支架周圍小晶粒之 HR-TEM 影像圖 90

圖 4-36、(a) 近支架表層之 TEM 截面圖，其化學組成為 η -Zn 和 γ -
 Cu_5Zn_8 相。(b) η -Zn 層與(c) γ - Cu_5Zn_8 層的高倍率 TEM 影像
圖，右上圖為兩相所對應的 SAED 圖譜。(d, f)利用快速傅立葉變
換法 (Fast Fourier Transform) 計算反繞射半徑值(inverse
diffraction radius)。(e, g) η -Zn 和 γ - Cu_5Zn_8 晶粒的 D-spacing。
樣品之 VPD 參數為溫度 773 K 與持溫時間 1 min 90

圖 4-37、支架尺寸的自然對數 $\ln(d(t))$ 與 VPD 時間的自然對數 $\ln(t)$ 之
關係圖 92

圖 4-38、不同 VPD 條件計算支架粗化之活化能..... 93

圖 4-39、(a)線性掃描伏安法(LSV)分別對拋光純銅管(polished Cu
tube)、經過 VPD 時間 0.5 min 之多層次多孔銅 (HPC0.5)與經過
VPD 時間 30 min 之多層次多孔銅(HPC30)進行連續電位掃描。
(b) polished Cu tube、HPC0.5 與 HPC30 之電雙層電流值 94

圖 4-40、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為拋光銅管。掃描
速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE}



至 0.525 V_{RHE} 95

圖 4-41、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為 HPC0.5。掃描
速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE}
至 0.525 V_{RHE} 95

圖 4-42、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為 HPC30。掃描
速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE}
至 0.525 V_{RHE} 96

圖 4-43、拋光銅管、HPC0.5 和 HPC30 的 eCO₂RR 產物的分布圖。97

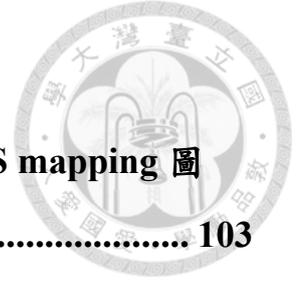
圖 4-44、Cu₁₈Al₈₂ 與 Cu₃₃Al₆₇ 前驅物與去合金後 Hi-NPC 與 Ho-NPC
之示意圖..... 100

圖 4-45、SEM 表面形貌圖。(a, d, h)為 Hi-NPC、(b, e, i)為 Ho-NPC
與(e, f, j)為 Cu powder 101

圖 4-46、支架測量分布圖。(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-NPC 與(c)為量
測支架之方法示意圖，此示範圖為樣品 Hi-NPC..... 101

圖 4-47、EDS 化學成分圖譜。(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-NPC 與(c)為
Cu powder..... 101

圖 4-48、FIB 切割之 SEM 截面圖。(a)為 Hi-NPC 形貌圖，(b)為銅之
EDS mapping 圖、(c)為碳之 EDS mapping 圖。(d)為 Ho-NPC 形



貌圖，(e)為銅之 EDS mapping 圖、(f)為碳之 EDS mapping 圖
..... 103

圖 4-49、前驅物 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ 之 XRD 圖譜..... 104

圖 4-50、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XRD 圖譜 104

圖 4-51、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XPS 圖譜 105

圖 4-52、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XPS 圖譜與銅價態比例
..... 106

圖 4-53、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 的 LSV 曲線。此曲線之
誤差值(error bar)為平均每次 eCO_2RR 實驗之數據 107

圖 4-54、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 電極的平均 iR 校正電阻
值 107

圖 4-55、三種電極於不同電位下的 jC_{2+} 曲線圖。此曲線之誤差值
(error bar)為平均每次 eCO_2RR 實驗之數據..... 108

圖 4-56、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 在定電流 600 mA/cm^2 下
所對應之 FE 數值 109

圖 4-57、Hi-NPC 電極之產物 C_1 、 C_2 之 FE 柱狀圖與對應之電流電
位圖 109

圖 4-58、Ho-NPC 電極之產物 C_1 、 C_2 之 FE 柱狀圖與對應之電流電
位圖 110



- 圖 4-59、Cu powder 電極之產物 C_1 、 C_2 之 FE 柱狀圖與對應之電流
電位圖110
- 圖 4-60、不同施加定電流之 NMR 圖譜(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-
NPC、(c)為 Cu powder 電極.....110
- 圖 4-61、三種不同結構電極於 eCO_2RR 中的總電流密度之 Tafel 斜率
圖114
- 圖 4-62、不同電位下三個電極中的 C_{2+} EE。(b) eCO_2RR 中 C_{2+} 產物
的產率與過電位的分布圖。(b)不同結構或製程的電極以不同圖例
做分類，如下所示：銅基奈米顆粒(nanoparticle)以藍色空心圓圈
列出；採用電鍍法(electrodeposition)和濺射法(sputtering)製備的
銅基催化劑列在綠色空心三角形中，奈米多孔(nanoporous)銅催
化劑列在橙色空心正方形中115
- 圖 4-63、(a) Hi-NPC、(b) Ho-NPC、(c) Cu powder 的 CV 曲線圖，
掃描速率範圍為 100 mV/s 至 10 mV/s，電位掃描範圍為 0 V_{RHE}
至 -0.05 V_{RHE} 。過電位 -0.25 V_{RHE} 之電流差值等於雙層電容值...117
- 圖 4-64、Hi-NPC、Ho-NPC、Cu powder 於不同掃描速率下的雙層
電容值118
- 圖 4-65、Hi-NPC 於 1M KOH 中，三種不同比例之 O_2/N_2 混合氣體



之 CV 曲線圖119

圖 4-66、ORR 電流密度與不同比例之 O₂/N₂ 之關係圖，使用三個電極為 Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder，且反應電位固定於-0.45 V_{RHE}、電解液為 1M KOH.....119

圖 4-67、eCO₂RR 不同產物之部分電流密度與電位之關係圖 121

圖 4-68、以 ECSA 線性化之三種電極的部分電流密度與電壓之關係圖。(a)為產物 CO、(b)為產物 C₂H₄、(c)為產物 C₂H₅OH 122

圖 6-1、VPD 參數為溫度 773 K，時間 0.5 min..... 131

圖 6-2、VPD 參數為溫度 773 K，時間 1 min..... 132

圖 6-3、VPD 參數為溫度 773 K，時間 10 min..... 132

圖 6-4、VPD 參數為溫度 773 K，時間 30 min..... 132

圖 6-5、VPD 參數為溫度 873 K，時間 0.5 min..... 133

圖 6-6、VPD 參數為溫度 873 K，時間 1 min..... 133

圖 6-7、VPD 參數為溫度 873 K，時間 10 min..... 133

圖 6-8、VPD 參數為溫度 873 K，時間 30 min..... 134

圖 6-9、VPD 參數為溫度 973 K，時間 0.5 min..... 134

圖 6-10、VPD 參數為溫度 973 K，時間 1 min..... 134

圖 6-11、VPD 參數為溫度 973 K，時間 10 min 135



圖 6-12、VPD 參數為溫度 973 K，時間 30 min.....	135
圖 6-13、以定電流-10 mA/cm ² ，40 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	136
圖 6-14、以定電流-50 mA/cm ² ，20 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	136
圖 6-15、以定電流-100 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	137
圖 6-16、以定電流-200 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	137
圖 6-17、以定電流-300 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	137
圖 6-18、以定電流-400 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	138
圖 6-19、以定電流-400 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 高 倍率表面形貌圖.....	138
圖 6-20、以定電流-600 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC 表 面形貌圖.....	138
圖 6-21、以定電流-600 mA/cm ² ，15 min 進行 eCO ₂ RR 之 Hi-NPC	



EDS Mapping 圖。藍色為氧，紅色為銅.....	139
圖 6-22、以 FIB 切割之 Hi-NPC 截面形貌圖	139
圖 6-23、以 FIB 切割之 Ho-NPC 截面形貌圖	140
圖 6-24、Hi-NPC 與 Ho-NPC 於 $-0.7 V_{Ag/AgCl}$ 定電位去合金之電流與反應速率圖.....	140
圖 6-25、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 於不同定電流 eCO ₂ RR 之真實電位圖.....	141
圖 6-26、不同氣相產物之 FE 與水接觸角之趨勢圖。實驗之測試液體為 1M KOH.....	141
圖 6-27、不同液相產物之 FE 與水接觸角之趨勢圖。實驗之測試液體為 1M KOH.....	141



表目錄

表 2.1、標準還原電位 [25].....	20
表 4.1、樣品之共濺鍍參數與性質。晶格密度(lattice density)等於泡沫 密度(foam density)，其計算方式為材料重量/材料體積+整體結構 體積(實心體積+空氣體積).....	61
表 4.2、各樣品計算值與預測值之機械強度與相對密度.....	61
表 4.3、樣品之機械性質.....	64
表 4.4、銅-鋅合金層於 VPD 前-後之厚度量測值.....	71
表 4.5、圖 4.36 之詳細晶格參數表.....	91
表 4.6、銅基電極應用於 H-cell 系統之 eCO ₂ RR 性能表現.....	98
表 4.7、Hi-NPC 電極於不同過電位之各項產物電流密度值.....	111
表 4.8、Ho-NPC 電極於不同過電位之各項產物電流密度值.....	111
表 4.9、Cu powder 電極於不同過電位之各項產物電流密度值.....	112
表 4.10、Hi-NPC 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值.....	112
表 4.11、Ho-NPC 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值.....	113
表 4.12、Cu powder 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值...	113
表 4.13、先前論文之純銅電極於 flow cell 系統進行 eCO ₂ RR 之產物 數據.....	116



表 4.14、Hi-NPC、Ho-NPC、Cu powder 之電雙層電容值與 ECSA

值。電拋光之多晶銅箔之電雙層電容值定義為 $29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [104]117

表 6.1、氣相產物於不同定電流之全實驗 FE 數據.....122

表 6.2、液相產物於不同定電流之全實驗 FE 數據.....124



第 1 章、緒論

隨著工業化帶來二氧化碳(CO₂)的濃度急遽增加，使得全球暖化效應日益加劇，根據 NASA 資料顯示，全球 CO₂ 濃度自工業化以來增加 150%，這使得全球平均溫度上升 1.1°C、全球平均海平面上升 4 公尺。因此，降低現行二氧化碳濃度為現今重要的議題。其中，利用電化學催化方式還原 CO₂(electrochemical carbon dioxide reduction reaction, eCO₂RR)不僅能有效降低 CO₂ 濃度，同時也能將其合成高附加價值之工業化原料以達永續之目的。

在 eCO₂RR 領域中，為了追求更加卓越的表現，許多研究著重於催化電極(catalytic electrode)的開發，其中，因多層次奈微米多孔結構(Hierarchically micro-nanoporous structure)因奈微米多孔具備極高的反應面積，使其不僅在還原產物之產率(yield rate)非常卓越；同時因微米多孔通道提供良好的質傳效應，使高價值產物，如：多碳產物(multi-carbonates)，的轉換效率高。

綜上所述，因永續減碳為全球未來發展之目標，eCO₂RR 為不可或缺之研究，因此，如何開發出高效且符合工業化標準之催化劑極其重要。



1.1 研究背景

在催化 CO₂ 領域中，根據不同的催化機制而產生不同的催化效益，如圖 1.1 所示：熱化學(thermochemical)催化透過高溫高壓方式將 CO₂ 催化成主要為碳氮(carbamates)產物；光化學(photochemical)催化方式則透過太陽能供應能量並激發價態的方式，將 CO₂ 進一步催化成碳氫(hydrocarbon)產物 [1]。其中，因電催化二氧化碳還原法(electrochemical carbon dioxide reduction reaction, eCO₂RR)對於產物具有高活性(activity)、選擇性(selectivity)與穩定性(stability)，使其在催化還原領域研究價值高。

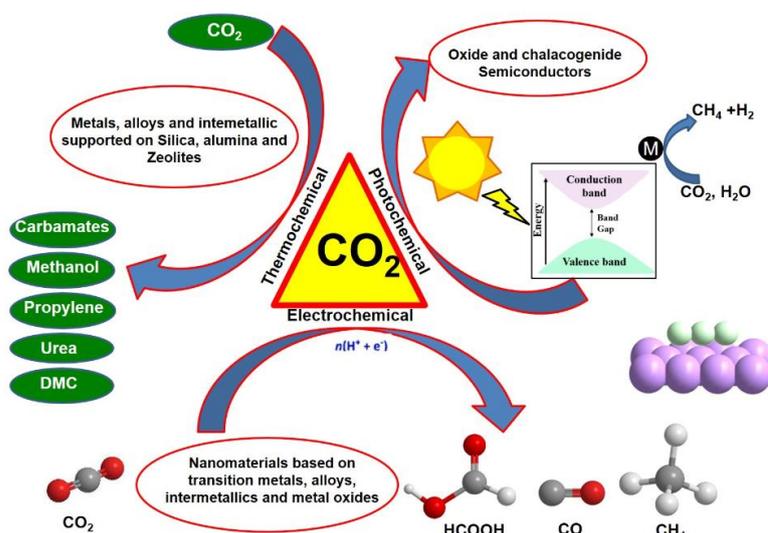


圖 1-1、熱化學、光化學、電化學之 CO₂ 催化方式與對應還原產物 [1]

然而，在 eCO₂RR 參數中，各項參數均會影響最終產物的趨勢變化，如圖 1.2 [2]，其中，因催化電極(catalytic electrode)為主要提供電化學介面進行催化反應，這使得在電極設計上尤為重要。早在 1969 年，金屬「銅」已被發現能作為電極催化 CO₂ 後獲得多樣性的產物，如：一氧化碳(CO)、甲酸(HCOOH)、乙稀(C₂H₄)、乙醇(C₂H₅OH)...等產物 [3]。然而，因銅元素在自然狀態下表面平整，使純銅狀態作為電極的情況下，其高碳(C₂₊)產物之產率低落。此外，純銅的還原產物過於發散，使產物選擇性較差。在電化學表現

方面，因上述原因再加上銅原子之間距離較遠，使碳-碳耦合(C-C coupling) 難度增加、如圖 1.3 所示 [4]，這也使合成多碳產物需要更高的能量，使過電位(overpotential)增加，同時，高碳產物的生成也較為不易，使多碳產物之法拉第轉換效率(Faradaic efficiency, FE)低落。

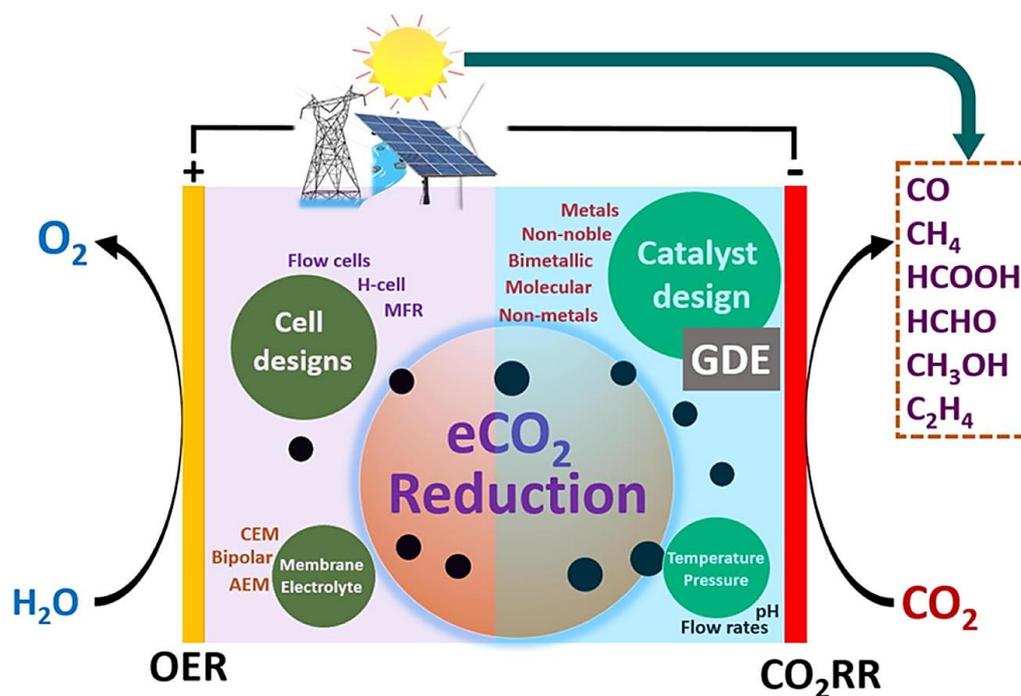


圖 1-2、eCO₂RR 系統與各項參數 [2]

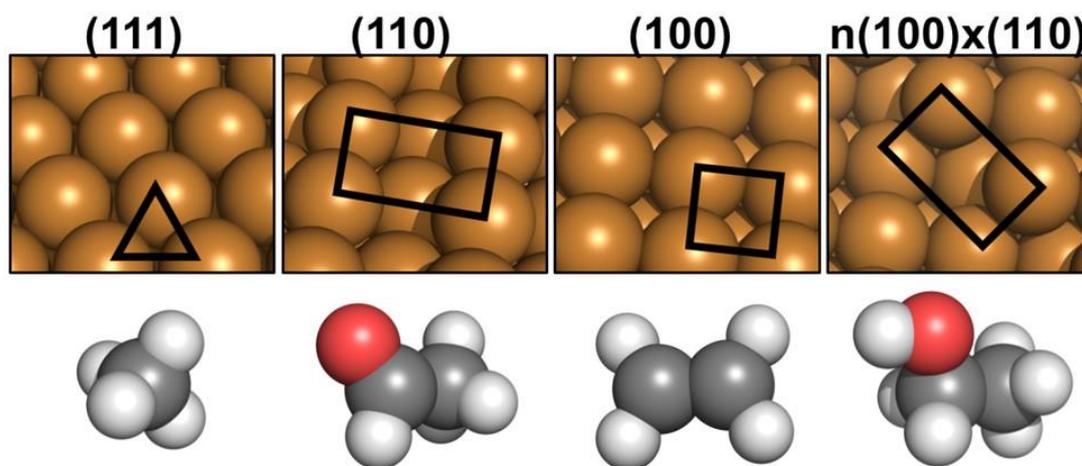


圖 1-3、不同晶面之碳-碳耦合距離 [4]



因此，許多研究著手於改變銅的性質，目的是提高多碳產物 FE，同時降低反應所需的電位。此外，也有許多研究朝著穩定度方向發展，目的為提高催化劑之壽命。圖 1.4 指出有數種方式可以改質銅的介面性質。針對不同之目的，如：產物選擇性，可以應用不同的改質方式改變催化劑之性質。

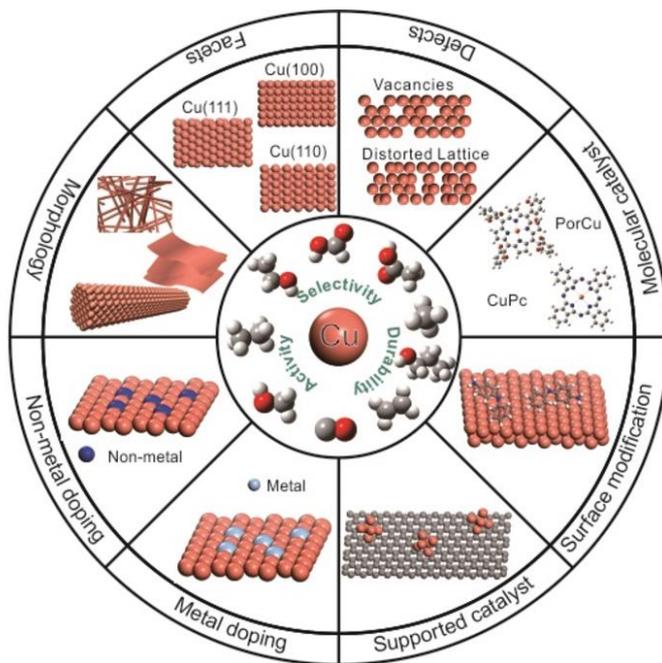


圖 1-4、不同方式改質之銅催化劑 [5]

如 Dan Ren 等人運用電鍍方式，將不同比例之銅-鋅元素沉積於催化劑表面並觀察不同比例之銅-鋅對於 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 之 FE 影響、如圖 1.5 所示 [6]。在比例為 Cu_4Zn 之合金比例下，施加 -1.05 V 的標準清還原電極(Reversible Hydrogen Electrode, V_{RHE})的電位，其二碳產物(乙稀、乙醇)之 FE 表現為最佳。而在臨場拉曼實驗中，發現在特定比例下之銅-鋅，鋅可負責 CO_2 轉換 CO 之步驟，隨後脫附 CO 至銅元素表面再進行碳-碳耦合，如圖 1.6。此催化路徑不僅能降低二碳產物合成之電位，同時也提高轉換效率。

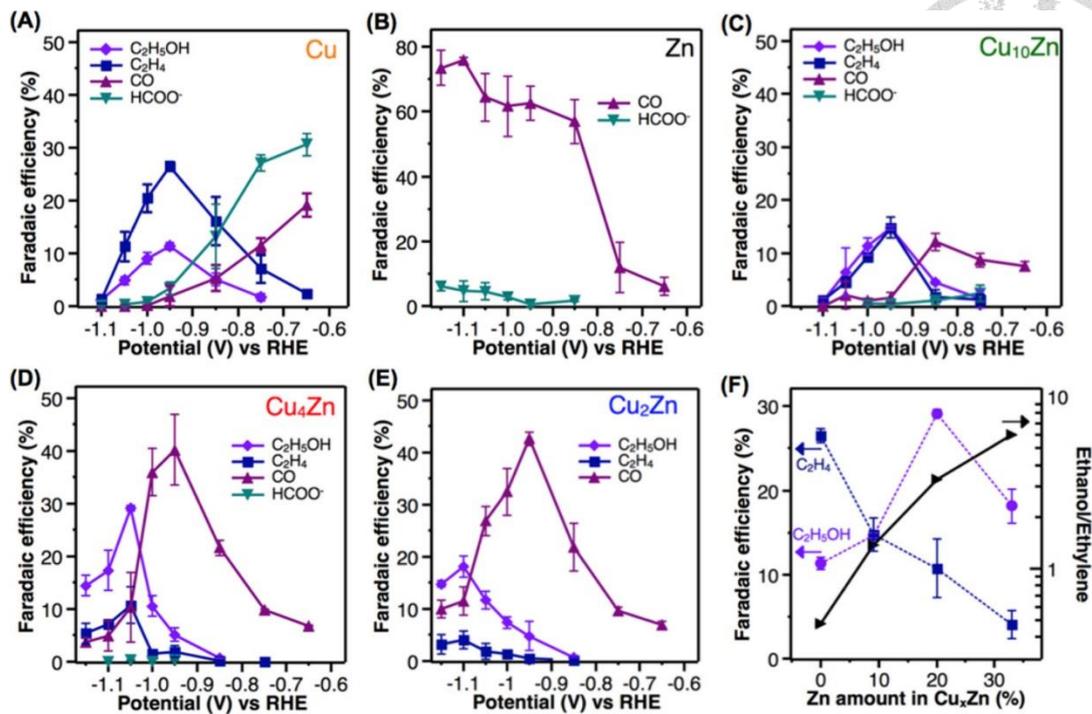


圖 1-5、不同銅-鋅比例之產物分布 [6]

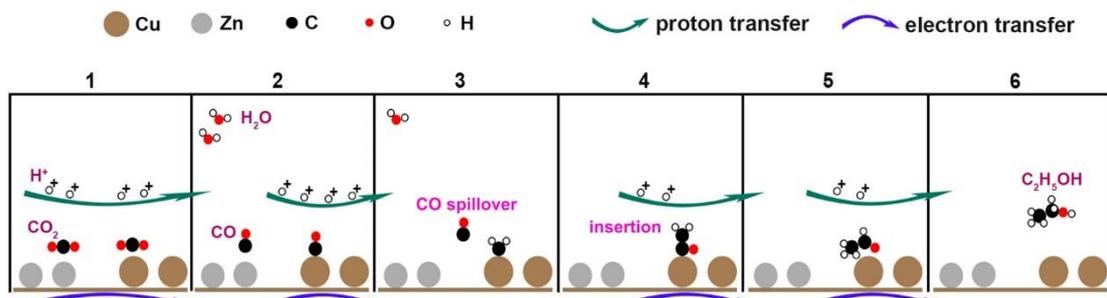


圖 1-6、銅-鋅產乙醇之交互作用流程圖 [6]

除了以合金方式促進二碳產物的產率以外，還可透過結構與形貌的改變達到大量提升目標產物之產率，如：奈米顆粒(nanoparticle)、奈米多孔結構(nanoporous structure)與多層次奈微米結構(hierarchically nanoporous structure)。如 Yuecheng Peng 等人利用不同去合金時間製備不同形貌之電極，如圖 1.7 所示 [7]。結果顯示，越小的奈米支架孔洞結構能提供更好的電化學反應面積，如圖 1.8。在 eCO_2RR 表現中，np60 乙稀產物則有較好的表現，如圖 1.9 所示。

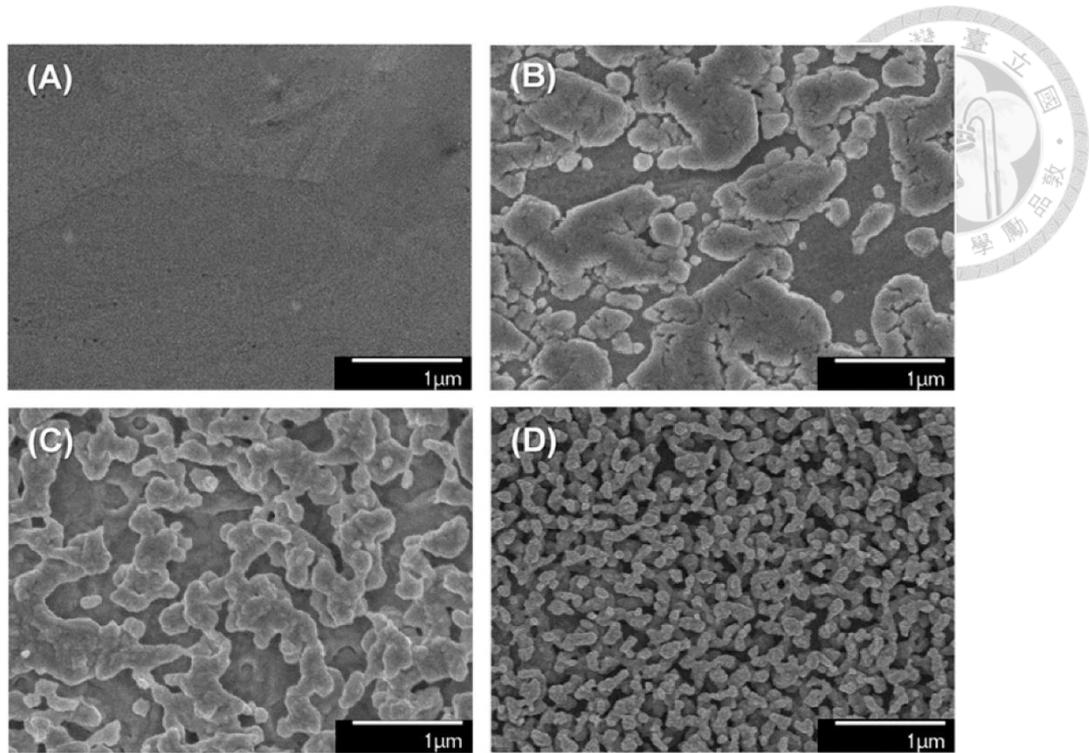


圖 1-7、不同去合金時間之奈米多孔銅形貌 (a) 拋光銅、(b) np30、(c) np60、(d) np120 [7]

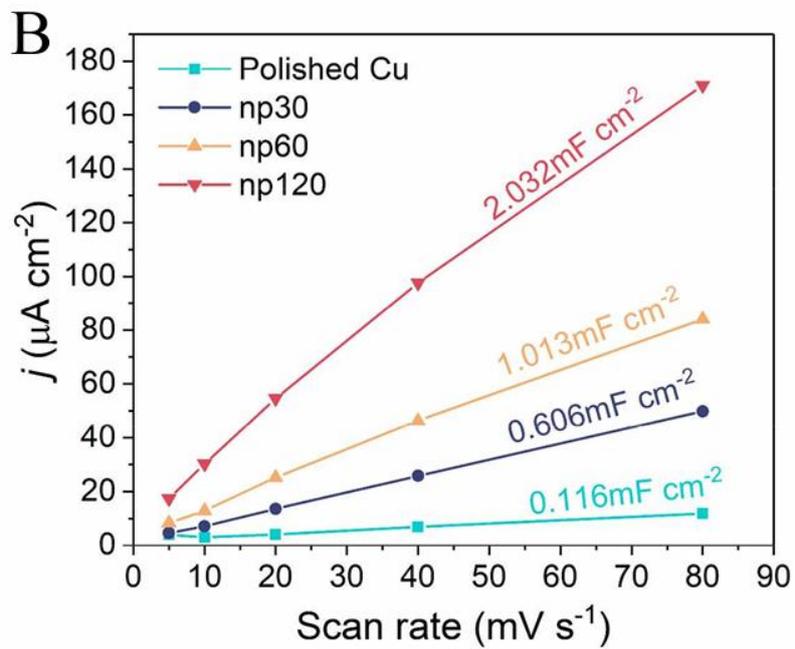


圖 1-8、各材料之電雙層電容值 [7]

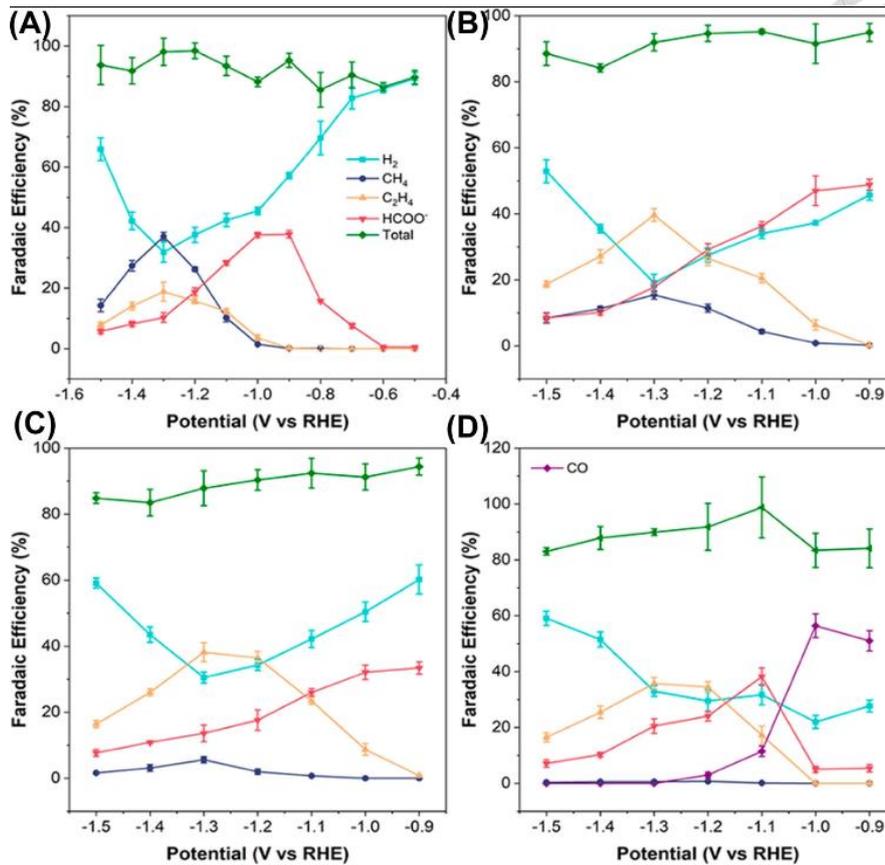


圖 1-9、(a) 拋光銅、(b) np30、(c) np60、(d) np120 之各項產物 FE [7]

Chang Zhu 等人以中空銅管 (hollow copper fiber)作為電極進行 eCO₂RR。此電極不僅結合上述曲面對於 eCO₂RR 帶來之正向影響，同時整體中空銅管遍布奈米多孔支架提供了良好的反應活性點位，如圖 1.10 所示 [8]。其電化學表現如圖 1.11 所示，在線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)中，中空銅管之電流密度相較於泡沫銅與銅箔均大於後兩者最少 4 倍。在產物選擇性上，中空銅管之甲酸產物選擇性也高於後兩者至少 2 倍。綜合兩結果，中空銅管之甲酸產率與銅箔與泡沫銅有著指數性的差異。

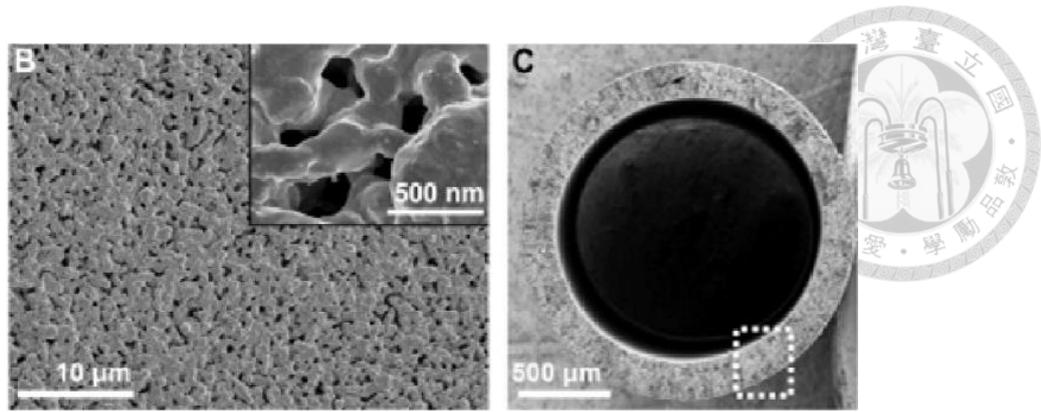


圖 1-10、中空銅管之形貌圖 [8]

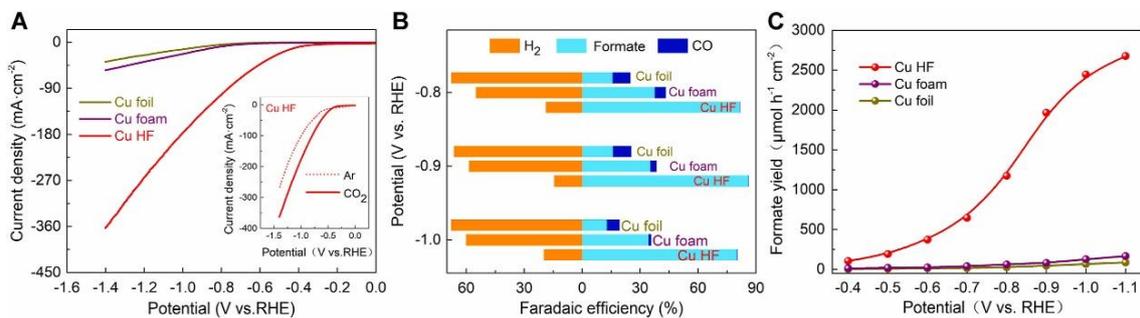


圖 1-11、中空銅管之電化學表現 [8]

除了奈米結構與曲面效應能提供更佳的活性點位進而促進碳-碳耦合發生，但在奈米尺度下經常伴隨著壓降效應，這迫使反應物無法有效的進入整體結構進行反應，因此，多層次奈微米多孔結構逐漸成為電化學系統中不可或缺的一項電極改善方式。其微米級通道提供良好的質傳效果，使反應物供給速率能以提升，進而加速整體反應速率。

在電催化系統中，除了電極主導著催化表現外，電化學反應槽也是影響反應至關重要的因素。以往 H-cell 作為電催化反應槽(圖 1.12) [9]。然而在此反應系統，二氧化碳必須溶於電解液中再進行擴散至電極表面進行反應，這意味著在 H-cell 系統中進行 eCO₂RR 之反應速率緩慢。此外，因電極需浸泡至電解液中，對於奈米多孔材料存在一定毛細現象，使電解液與二氧化碳不易進入內部奈米結構進行反應。

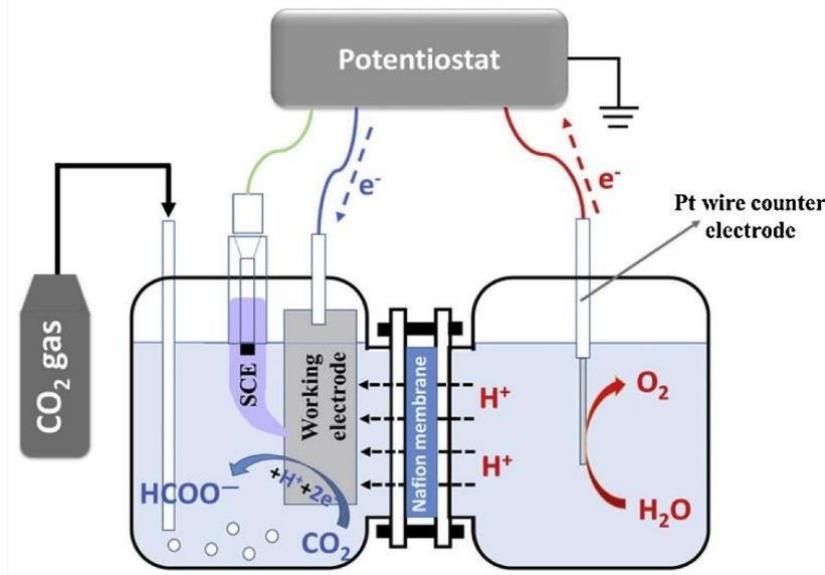


圖 1-12、H-cell 組態 [9]

有鑑於此，flow cell 系統於近十年內被開發以解決 eCO₂RR 中二氧化碳供給之問題。如圖 1.13 之 flow cell 系統 [10]，二氧化碳以氣體形式直接擴散於電極表面，並與電解液形成多個固-液-氣三相介面直接進行 eCO₂RR。根據先前論文指出(圖 1.14) [11]，在二氧化碳濃度相似情況下(即輸入流量固定)，flow cell 系統之二氧化碳擴散速率為 H-cell 系統中的 10000 倍，如圖 1.14 所示。

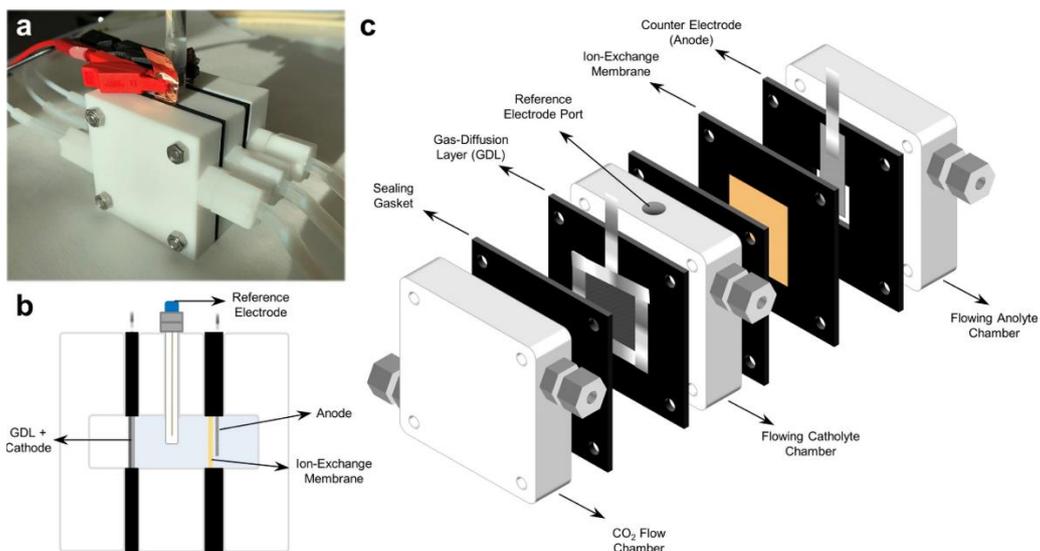


圖 1-13、flow cell 組態 [10]

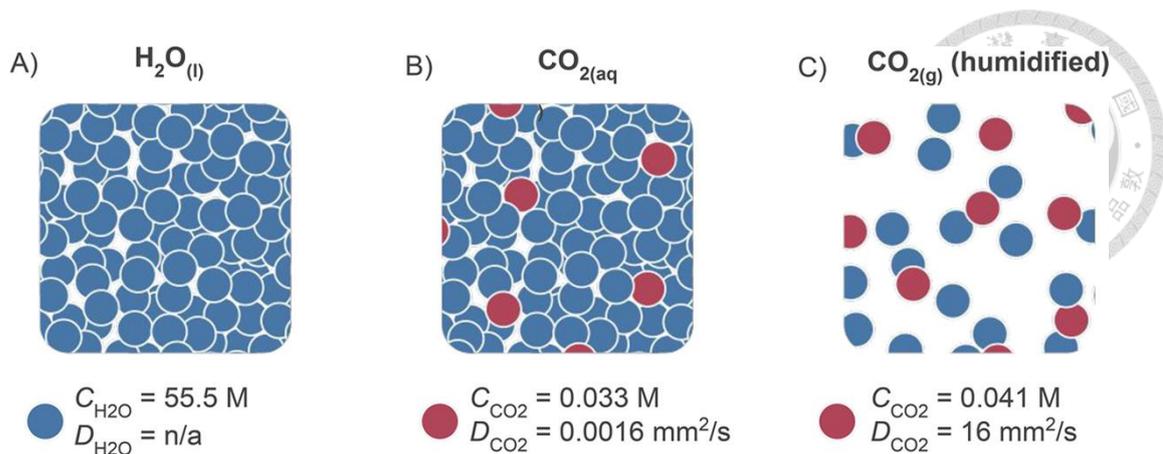


圖 1-14、 CO_2 擴散速率 [11]

而在 flow cell 系統中，氣體擴散電極(gas diffusion layer, GDL)的導入也至關重要(圖 1.15)，因特殊的多孔結構，使二氧化碳能夠以氣體的形式直接擴散至電極表面。此外 GDL 特殊的疏水性(hydrophobicity)使電解液能夠隔絕於電極表面而非淹沒整個電極，這使得電極表面能形成數量龐大的三相介面並有利於 eCO_2RR 進行。

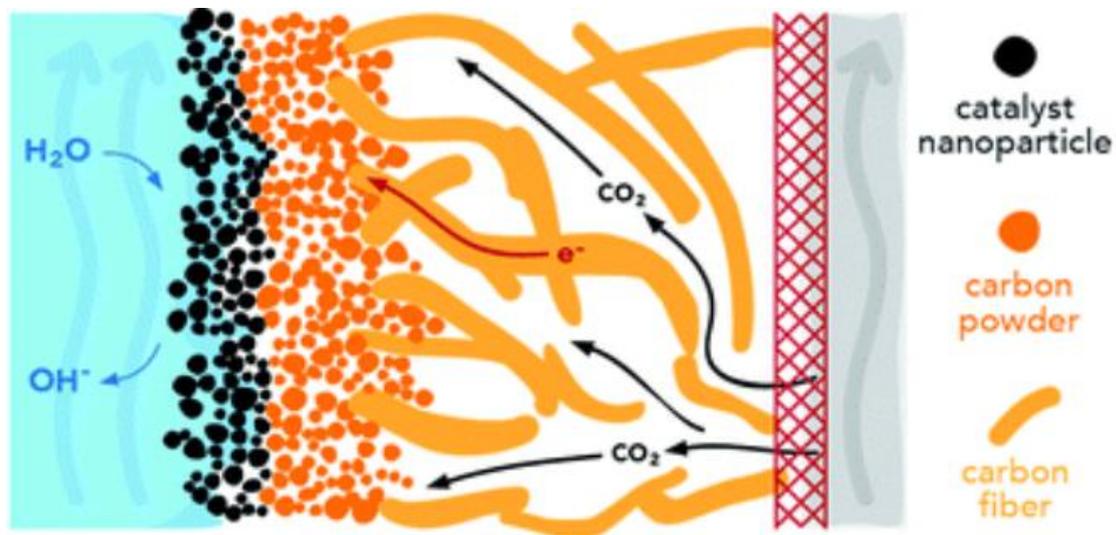


圖 1-15、氣體擴散層示意圖 [12]

隨著二氧化碳濃度不斷上升，減碳與碳利用為現今人類之重要議題，以 eCO_2RR 方式進行碳捕捉之未來可期，許多研究因此致力於開發高效且穩定之電極，期許達到工業化之目的(電流密度需大於 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$)。



1.2 研究動機

為了朝 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 工業化目的前進，多層次奈微米多孔銅(hierarchically micro-nanoporous copper, HM-NPC)電極因其高擴散性與高表面積，使其逐漸被應用於 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 之電極。其中，以去合金法(dealloying)製備 HM-NPC 不僅能提供電極獨特的表面缺陷使其在 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 中有良好的表現，同時，搭配不同形式的前驅物(precursor)，使其能自由的合成不同結構的催化電極。以下針對不同研究目的設計出不同製程：

於電極結構強度方面，催化劑也須有一定強度抵抗外力作用，使其在突發狀況也能維持催化效果。而在結構強度中，週期排列結構之強度高於隨機排列結構，因此本段研究選用光固化(digital light processing)3D 列印微米級八隅體支架(octet truss lattice)，再利用共濺鍍法(co-sputtering)將 Cu-Al 薄膜披覆於八隅體支架表面，最後利用化學去合金法(chemical dealloying)合成奈微米多孔銅。透過調整不同比例之 Cu-Al 前驅合金，經過化學去合金後獲得不同原子比例之奈微米多孔銅，觀察其機械強度之趨勢。此外，週期性結構支架作為模板並披覆電極材料於表面之催化性質是否影響其電化學表現仍未釐清。因此，後續電化學表現，如：電化學反應表面積(electrochemical active surface area)之測定尤其重要。

於雙金屬電極方面，銅-鋅合金已被證實能夠提升 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 中多碳產物，如：乙烯(ethylene)、乙醇(ethanol)的產出 [13-15]，但在製備 HM-NPC 之電極往往複雜且繁瑣。因此本段利用熱浸鍍鋅法(hot-dip galvanization)，將曲面中空銅管浸沒入鋅浴中進行熱擴散，此法可合成出多層不同比例之銅-鋅合金層，再利用近幾年崛起的氣相去合金法(vapor phase dealloying, VPD)，透過調整去合金時間與溫度合成出不同比例之多層奈微米多孔銅-鋅(hierarchical micro-nanoporous copper, HM-NPC)。因 VPD 技術尚為新穎，是否能將其合成之結果應用於 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 仍為未知，因此，本段也結合 ECSA 之分析與 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 之產物分析以探討 VPD 製備催化電極之可行性。此外，在



VPD 之銅-鋅系統中，其支架形成機制與觸發條件尚未釐清。因此，本段也針對其機制利用 X 光繞射技術(X-ray diffraction, XRD)進行非臨場(ex-situ)之晶相演化分析；與透過穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)分析支架形成之過程，最後在利用動力學分析支架擴散之關鍵反應要素。

於 flow cell 系統方面，先前論文幾乎將 HM-NPC 應用於 H-cell 系統中 [15-18]，這使得 HM-NPC 高擴散與高表面積的效益無法有效發揮。有鑑於此，本段將採用真空電弧熔煉(vacuum arc remelting)合成共晶相 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 之前驅物，利用電化學去合金法(electro-chemical dealloying)製備多層次奈米多孔銅電極(Hierarchically nanoporous copper, Hi-NPC)。將 Hi-NPC 應用於 flow cell 系統中分析其擴散效應如何提升多碳產物產率。此外，透過分析其 CO_2 動力學與 ECSA，證明電極因結構之差異影響電催化之表現。同時，透過氧氣還原(oxygen reduction reaction, ORR)診斷結構差異所帶來之質傳限制與擴散限制之差異。



第 2 章、文獻回顧

先前章節提及透過去合金法製備多層次奈微米多孔銅電極能有助於 eCO₂RR 多碳產物表現。因此，本章節針對多層次奈微米多孔銅之製程，從前驅合金系統製程至去合金法差異作介紹。

2.1 奈微米多孔銅之前驅合金製程

為了以去合金法製備多層次奈微米多孔銅，其前驅物必為二元或以上之合金，透過兩項材料之化學活性差或蒸氣壓差，將其中一方元素抽離，遺留下多孔結構材料。本節將針對三種常見的製備合金方式：真空電弧熔煉法 (Vacuum Arc Remelting, VAR)、熱浸鍍法 (Hot-dip galvanization)、直流共濺鍍法 (DC Co-sputtering) 作介紹。

2.1.1 真空電弧熔煉法 (Vacuum Arc Remelting, VAR)

VAR 其原理為在高真空環境下，透過電極上下位移，與材料產生的電弧達到融煉金屬之目的。而金屬凝固的速率可透過外圍的水冷卻系統控制，其目的可作為調整金屬之物理性質，如：晶粒大小、晶相，裝置系統如圖 2.1 所示 [19]。

VAR 製備合金具有以下之優勢：

1. 高真空環境下，材料純度高(氧化物僅停留於表層)
2. 製備之金屬種類多
3. 可針對合金需求調整其物理特性，如：晶粒大小、晶相
4. 可精準控制合金比例，如：共晶相之 Cu₁₈Al₈₂

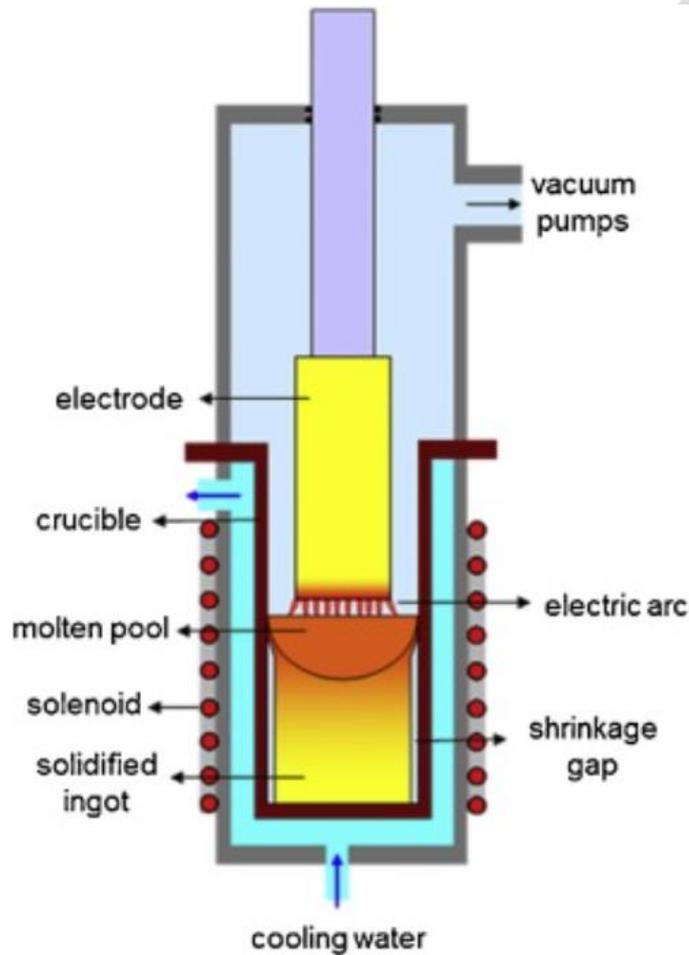


圖 2-1、VAR 裝置系統示意圖 [19]

本實驗室先前論文利用 VAR 熔煉 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 之前驅合金，透過 6 次在 VAR 腔體內翻面使其均勻融合。取出前驅合金後將其以 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的尺寸切割，再利用 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 與 140 hr 的均質化使材料釋放殘留應力 [17]。

2.1.2 熱浸鍍法 (Hot-dip galvanization)

熱浸鍍法原理為將液相元素擴散至固相元素使其成為合金相的一種製程。透過將兩元素中較低熔點的金屬(如：鋅)至於坩鍋並將其熔為液相金屬態，同時將較高熔點的金屬(如：銅)放入液相金屬浴進行原子熱擴散(thermal diffusion)。



熱浸鍍法之優點為：

1. 應用金屬種類繁多
2. 多層次擴散合金比例層
3. 合金層厚度可以時間控制
4. 可均勻披覆至結構基材上(如：曲面的銅管)

熱浸鍍鋅法作為工業上鋼材防腐製程之一。而先前許多研究發現利用熱浸鍍法能夠輕易地以多層雙金屬比例的方式形成於材料表面，如 Tang 等人於 2012 年以熱浸鍍鋅的方式將其擴散至銅表面形成 γ -Cu₅Zn₈ 與 β' -CuZn 兩相合金 [20]。此外，透過調整熱浸鍍擴散時間與溫度可合成不同相之合金，Eastman 等人透過調整熱浸鍍鋅之溫度條件從 100 °C 至 750 °C [21]。圖 2.2 (a) 為以 300 °C 熱浸鍍鋅擴散銅，可見銅鋅比例層由最外層至內層，其鋅的比例依序遞減依序為 η 、 ε 、 γ 相，可由銅-鋅相圖觀察得知。然而，當溫度提升至 580 °C 時，高溫相 δ 與 β 相逐漸生成於合金層中，如圖 2.3 (b) 所示。作者以紅點連成之虛線標示其生成相於銅-鋅相圖中，如圖 2.4 所示。值得一題的，銅鋅的比例不管升至多高的溫度，其排列依然是外層鋅含量最多，且依序往內層遞減。在形貌圖(圖 2.5)也可觀察到不同比例的合金層是有明顯分層的，高溫相 δ 相有固溶現象產生。

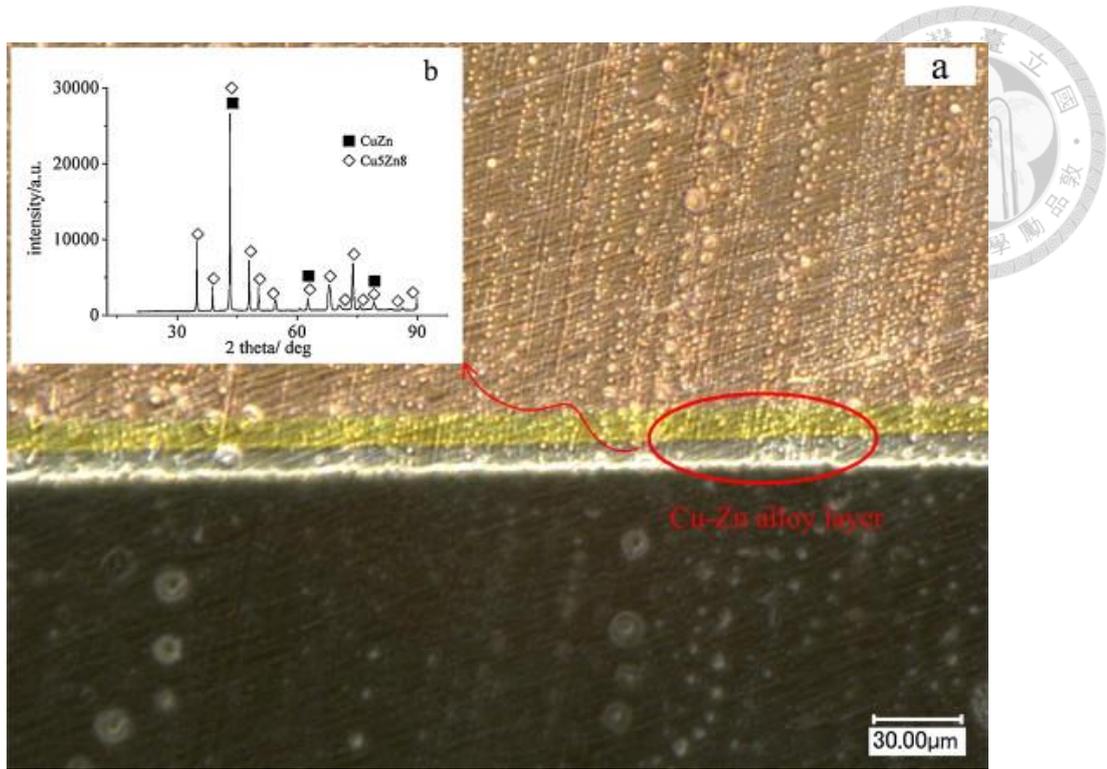


圖 2-2、熱浸鍍鋅擴散銅基材 [20]

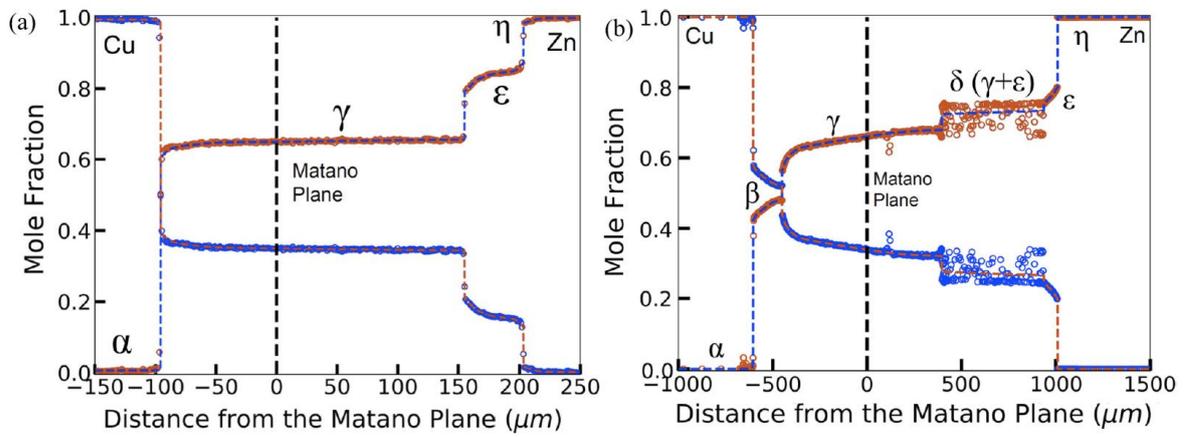


圖 2-3、熱浸鍍銅-鋅之擴散深度 [21]

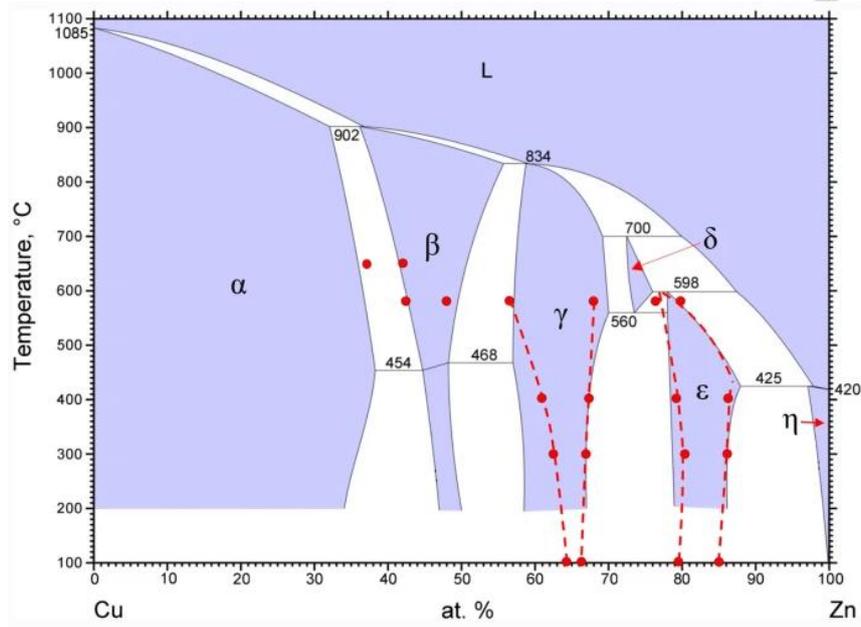
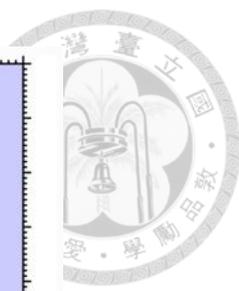


圖 2-4、銅-鋅相圖 [21]

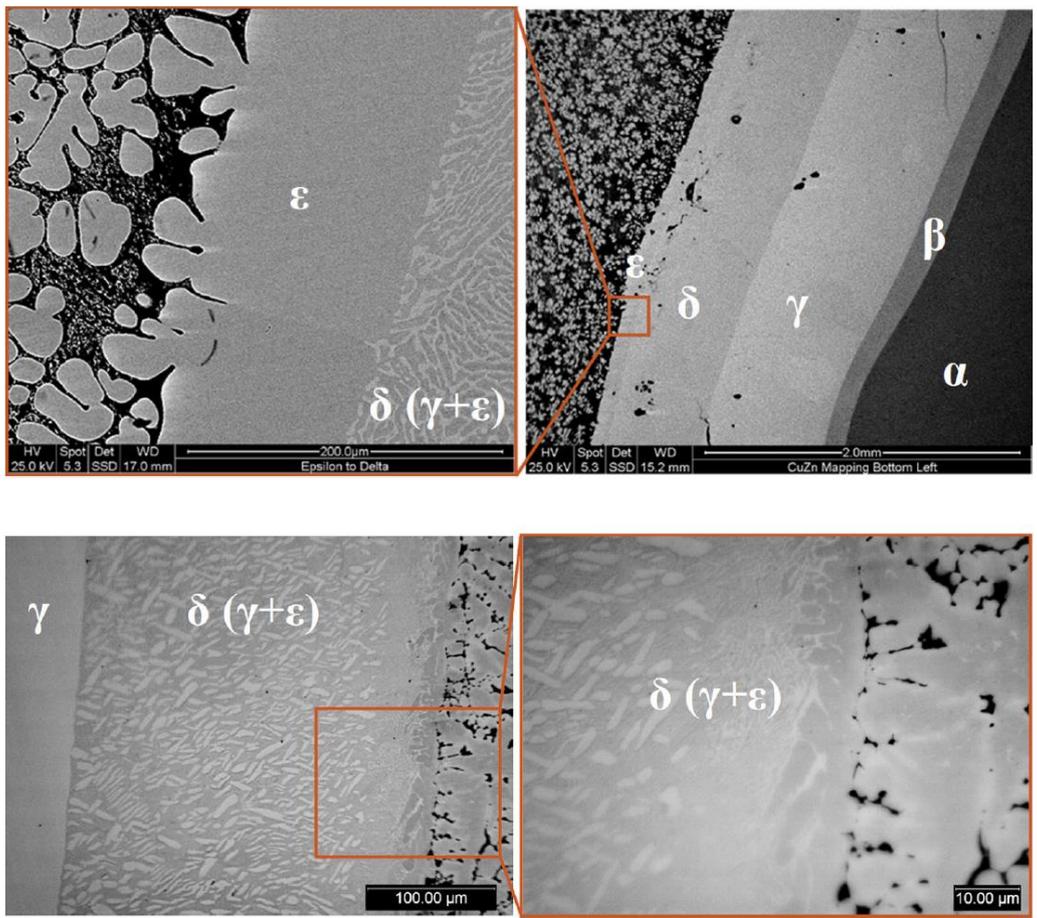


圖 2-5、銅-鋅擴散層形貌圖 [21]



2.1.3 直流共濺鍍法 (DC Co-sputtering)

直流共濺鍍法屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)的一種，利用電漿 (plasma) 對靶材進行離子撞擊，始靶材表面的原子以氣體分子形式激發游離，經過工作氣體：氬離子(Ar^+)攜帶遷徙至基板上成膜。在真空腔體內通入惰性氬氣，並於陰極靶材及與陽極基板間施加一高電壓，經高電壓解離之氬原子形成氬離子(Ar^+)，並加速撞擊至陰極靶材表面，靶材表面原子及二次電子被帶出，經由氣體方向轟擊至基板表面形成薄膜。共濺鍍系統如圖 2.6 所示。

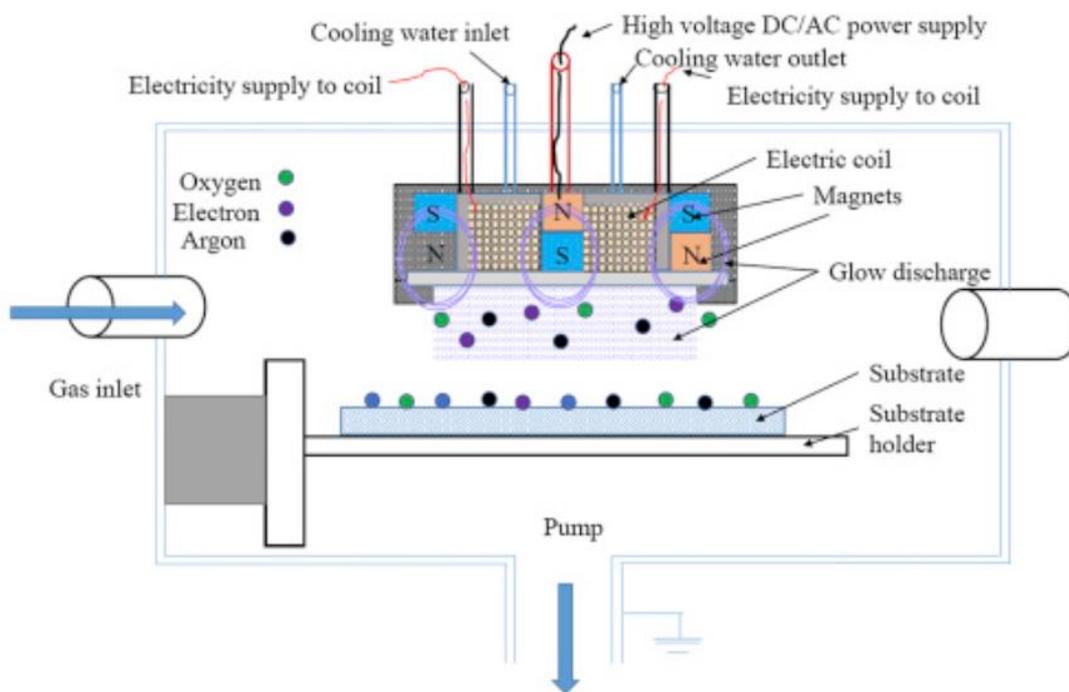


圖 2-6、濺鍍系統示意圖 [22]

直流共濺鍍的優點為：

1. 薄膜均勻且厚度精度高
2. 可均勻共濺鍍二、三元合金
3. 合金比例可精準控制
4. 可濺鍍基材多樣，如：3D 孔洞結構

本實驗室先前研究利用共濺鍍製程，將薄膜厚度控制在 750-800 nm 厚，且薄膜合金成分精準控制在原子比例： $\text{Cu}_{22}\text{Al}_{78}$ 、 $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 、 $\text{Cu}_{37}\text{Al}_{63}$ [23]。將不同比例之合金薄膜進行去合金製程後可以得到不同奈米支架尺寸 (ligament size) 之奈米多孔銅薄膜，如圖 2.7。

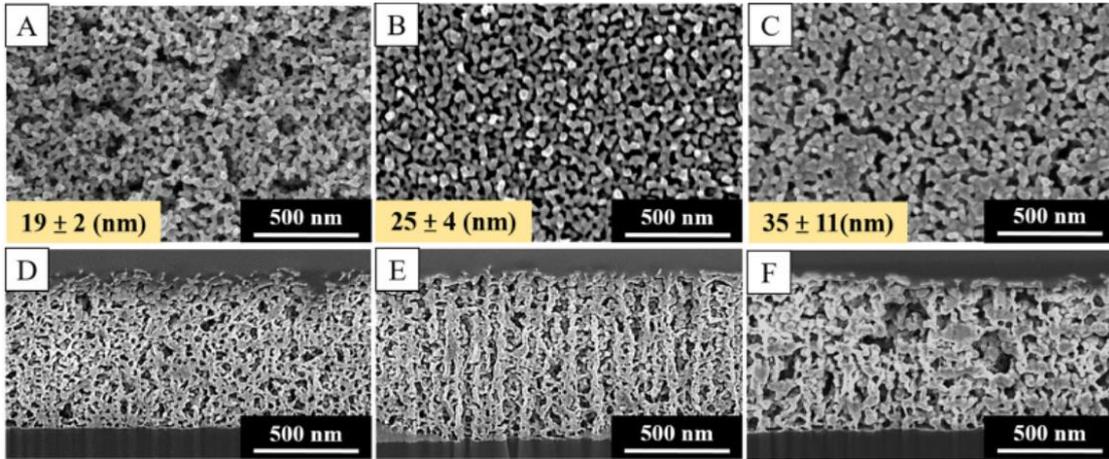


圖 2-7、共濺鍍銅鋁薄膜之去合金後奈米多孔形貌圖 [23]

2.2 奈米多孔結構之去合金製程

在了解前驅合金製備方式與其各自之優勢後，後續可用各種去合金方式將前驅物腐蝕為奈米多孔結構。去合金的方式可依照其原理與製程方式不同，可分為三種：化學去合金法 (chemical dealloying)、電化學去合金法 (electrochemical dealloying)、氣相去合金法 (vapor phase dealloying)，其在期刊中看比如圖 2.8。以下針對三種不同去合金法作介紹。

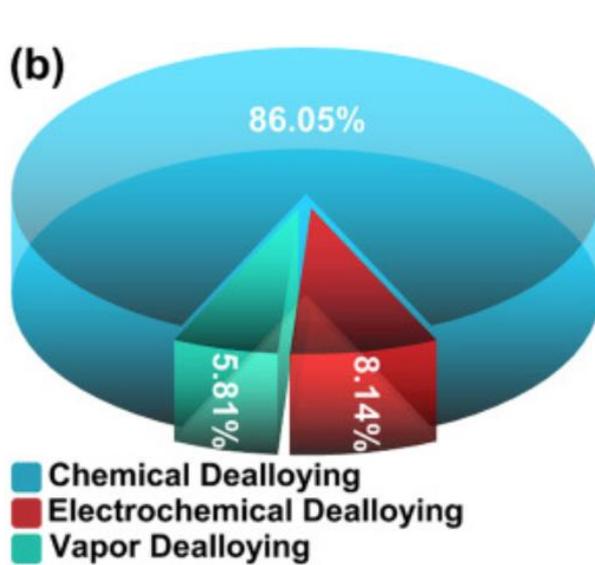


圖 2-8、各項去合金方式製備多孔金屬之占比 [24]

2.2.1 化學去合金法 (Chemical dealloying)

化學去合金法原理為透過二元合金，如：Cu-Al、Cu-Zn 等，將化學活性點位較高的元素(less noble element)選擇性腐蝕，會被選擇性解離至腐蝕液中並遺留下化學活性點位較低(noble element)的元素，如表 2.1 所示 [25]，兩項合金的還原電位差通常需要大於 0.5 V 才有機會以化學去合金的方式進行腐蝕。

表 2.1、標準還原電位 [25]

Half Reaction	Potential	Half Reaction	Potential
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.69 V	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 V
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1.67 V	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.04 V
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.40 V	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13 V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23 V	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23 V
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.20 V	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44 V
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0.915 V	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76 V
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92 V	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.91 V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80 V	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18 V
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.79 V	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66 V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77 V	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.36 V
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.40 V	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34 V	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 V	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05 V

在 2001 年，Erlebacher 等人利用化學去合金法將金-銀合金進行腐蝕，過程中將銀原子解離出來，遺留下金原子並聚集成為奈米多孔金，如圖 2.9 [26]。此外，作者也利用模擬計算，推論多孔結構成行機制(圖 2.10)。在化學去合金的過程中，在表面的銀原子優先被解離形成銀離子並溶於腐蝕液中，如圖 2.10 (a)，在此之後，下層的銀原子又將暴露在表面，又將被解離，如圖 2.10 (b)。在銀被解離的同時，金原子會藉由化學擴散作用進行聚集(aggregation)，並初步形成奈米尺度的聚集物，如圖 2.10 (c)。待去合金過程持續，更深的孔洞因銀原子游離而形成，同時，也因更多的金原子聚集而形成做後的奈米支架，如圖 2.10 (d)。

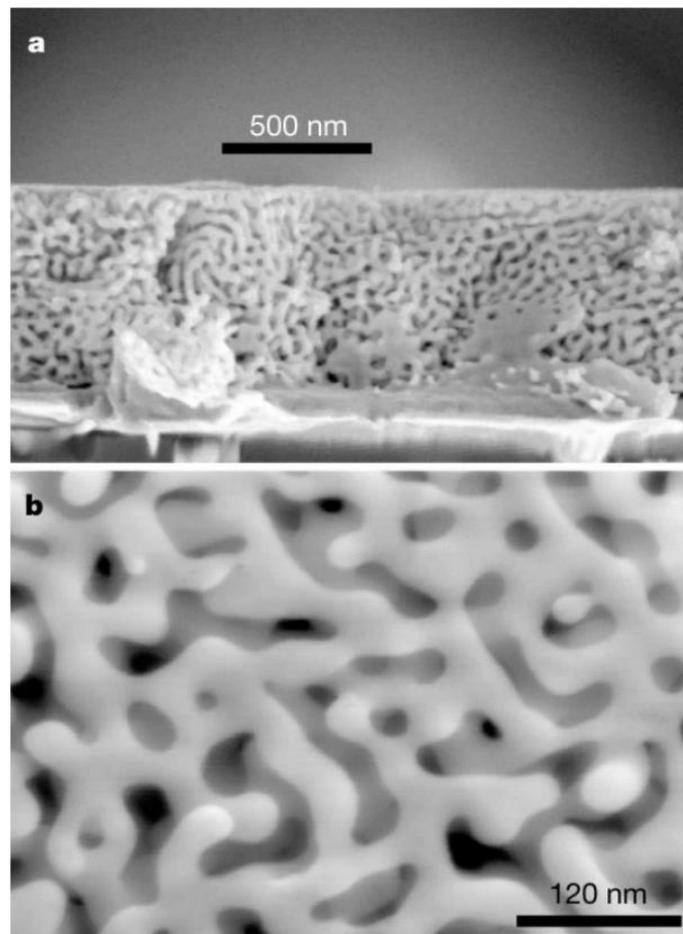


圖 2-9、奈米多孔金 [26]

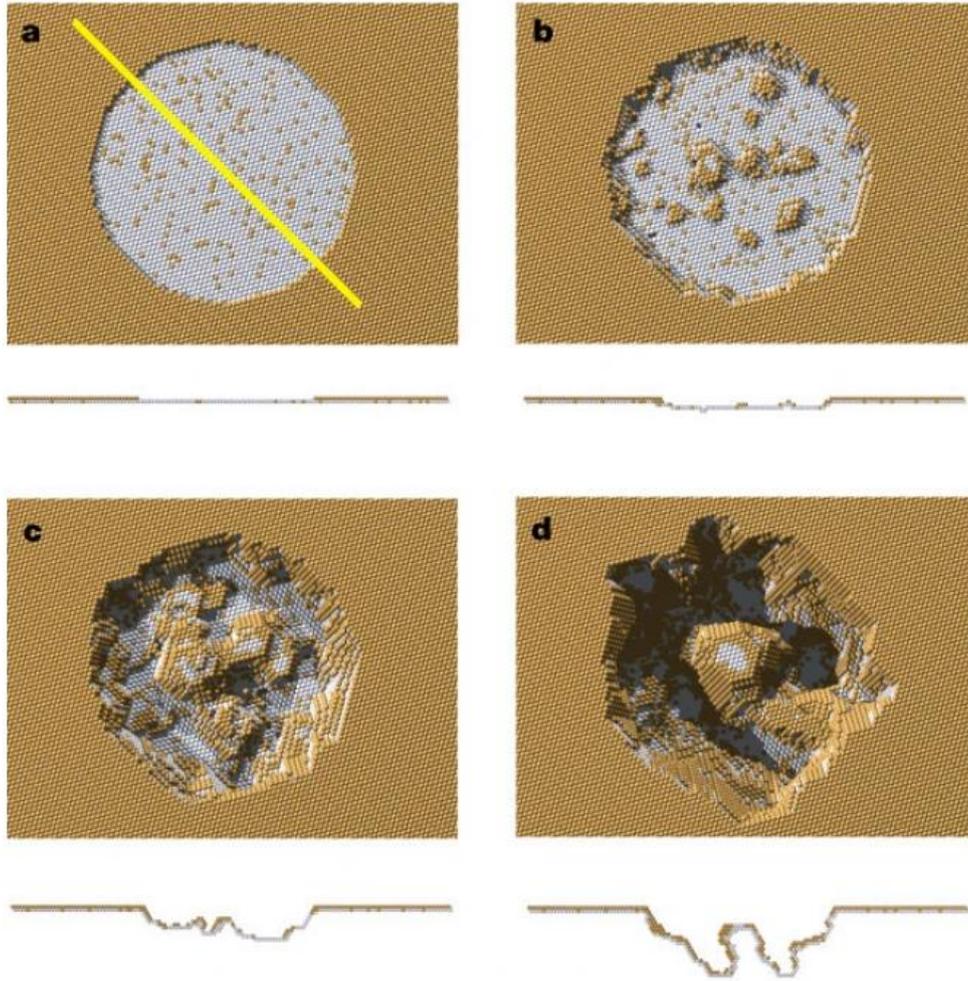


圖 2-10、化學去合金之奈米多孔金成形機制 [26]

在化學去合金系統中，因金屬的表面擴散速率(surface diffusivity, D_s)將與支架尺寸(ligament size, d)的相關度極高，其關係公式化為：

$$d \propto \left(\frac{D_s}{V_0}\right)^\mu \quad (2.1)$$

μ 為常數、 V_0 為原子在平坦表面之擴散速度。透過公式 2.1，Kim 等人將材料表面擴散速率與去合金參數結合，得到表面擴散係數值，如下 [27]：

$$D_s = \frac{[d(t)]^4 kT}{32\gamma t \alpha^4} \quad (2.2)$$

$d(t)$ 為在去合金時間為 t 時的支架尺寸、 k 為波茲曼常數(1.3806×10^{-23} J/K)、 T 為去合金過程的溫度、 γ 為表面能、 α 為晶格常數。此公式通常拿來量化不同材料間擴散速率之比較值。

以化學去合金法製備多層次奈微米多孔銅(HM-NPC)的方法如下：

1. 以模板法(templating)，如：雙金屬燒結(bi-metal sintering)，將微米尺寸結構先行列印，隨後可透過化學去合金法獲得 HM-NPC。如 Zhang 等人利用雙金屬燒結 Cu-Mn，以 3D 列印方式先行建立微米等級週期性結構，隨後再透過化學去合金法腐蝕進而形成奈米多孔銅結構，如圖 [28]。

2.

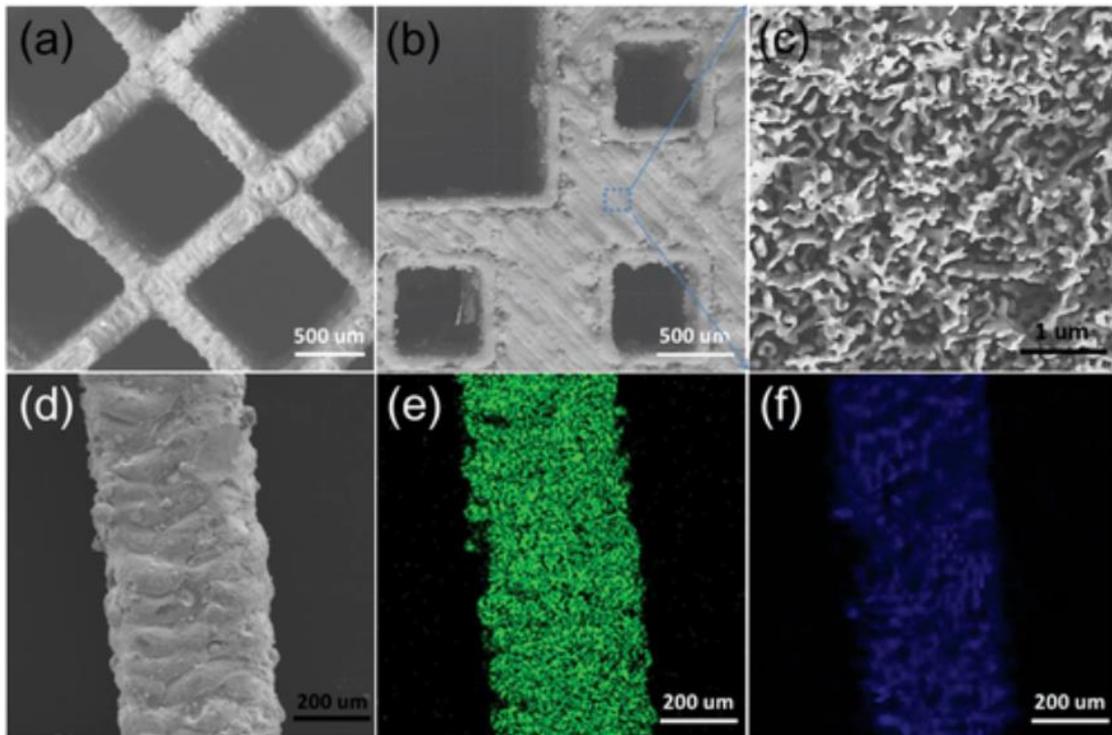


圖 2-11、雙金屬燒結之奈微米多孔銅結構形貌圖 [28]

3. 透過合金材料特性，如：Cu-Al 共晶相(eutectic phase)，將前驅物即分相的特性應用於製造 HM-NPC，如 Su 等人利用 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 之共晶特性，使前驅物即有微米級 $\theta\text{-CuAl}_2$ 與 $\eta\text{-Al}$ 之分相(圖 2.12) [17]。經過化學去合金法後， $\eta\text{-Al}$ 相會因解離於腐蝕液中，進而剩下原本之 $\theta\text{-CuAl}_2$ 相；而 $\theta\text{-CuAl}_2$ 相也因內部的鋁原子被游離化，使剩下的銅原子聚集形成奈米尺度的支架，如圖 2.13 所示。

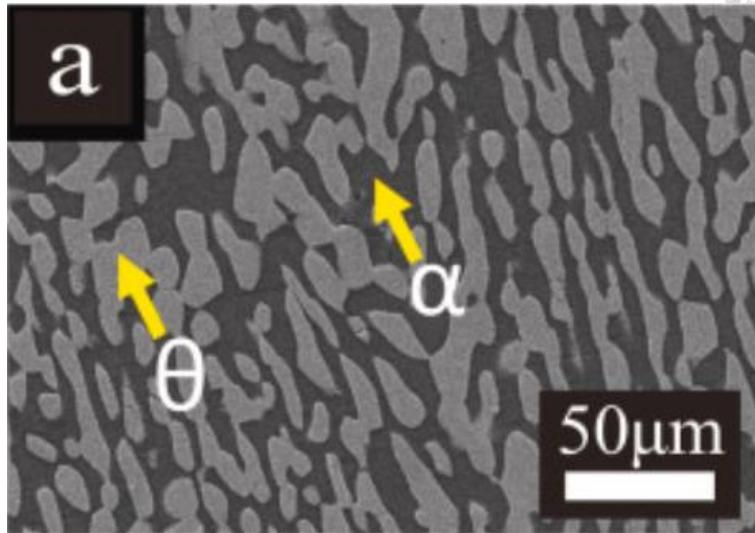


圖 2-12、 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 之前驅物形貌圖 [17]

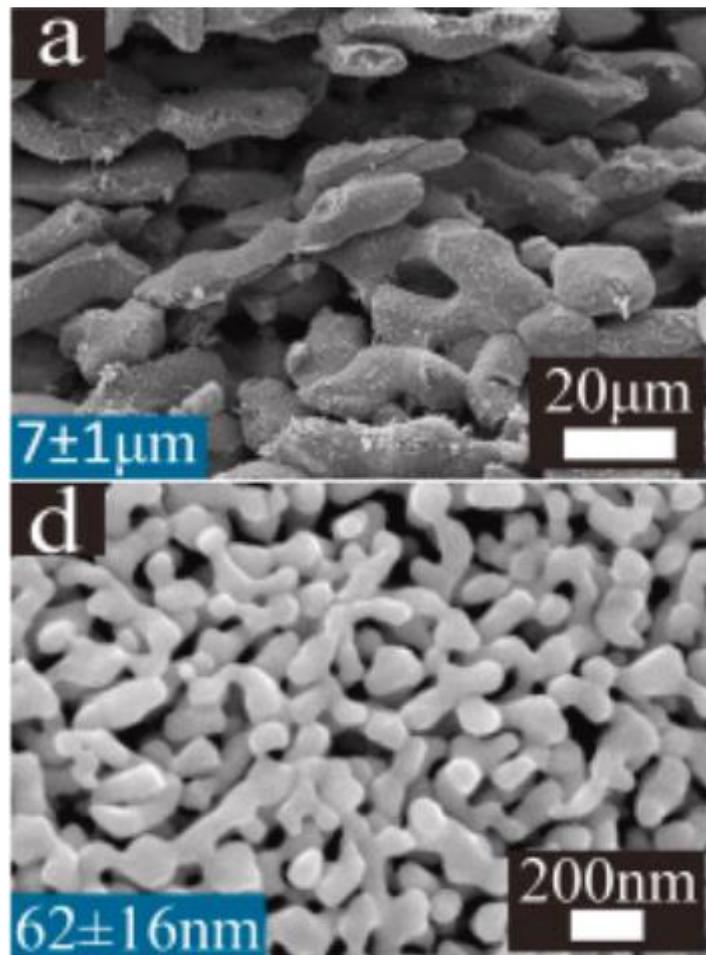


圖 2-13、 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 去合金後之形貌圖 [17]



2.2.2 電化學去合金法 (Electrochemical dealloying)

電化學去合金法是基於化學去合金法之原理，透過施加一電壓，使反應速率改變之腐蝕方法。其改變去合金時間有利於縮小奈米支架尺寸，使表面積上升，進而提升電化學表現。

在二元合金系統中，舉例銅-鋁系統而言，鹼性腐蝕環境下(pH=14)，根據銅的 Pourbaix diagram(圖 2.14)，須保持銅於零價態(即 Cu)，其電位需低於 -0.5 V。此外，因鋁必須盡可能快速腐蝕，根據鋁的 Pourbaix diagram(圖 2.15)，其電位選擇上須正於 -3 V，使鋁能持續游離成 AlO_2^- 。在電化學去合金之電位選擇上需藉於 -0.5 V 至 -3 V，因越往正電位，其還原速率越快，因此，電位選擇通常為化學活性點位較低的元素為主要考量，並選擇最接近其穩態的下方電位。

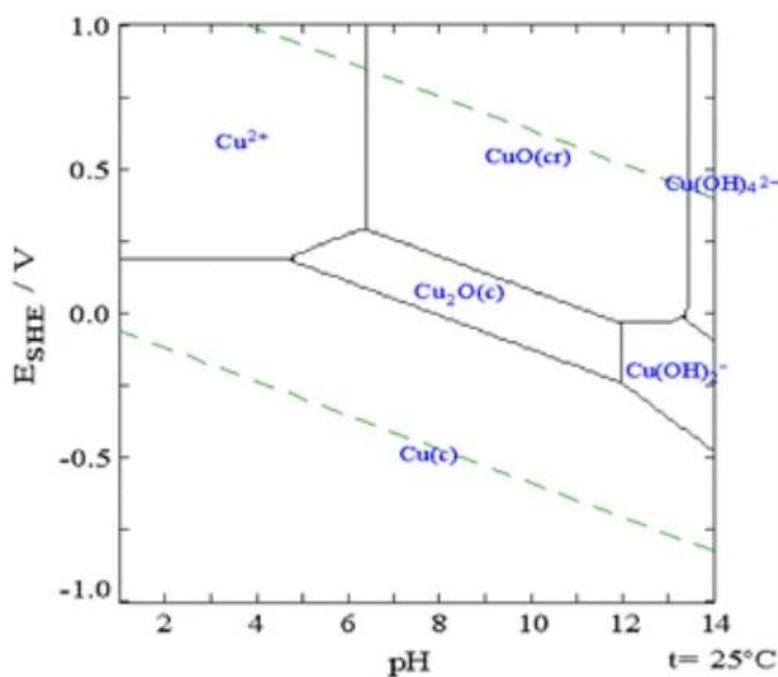


圖 2-14、Pourbaix diagram—銅 [29]

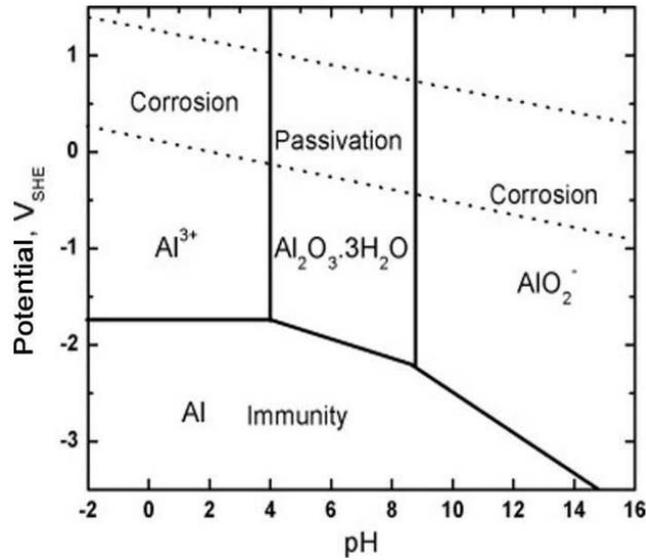


圖 2-15、Pourbaix diagram—鋁 [30]

以電化學去合金法製備多層次奈微米多孔銅(HM-NPC)的方法除了包括化學去合金之所有方式。此外，此製程因電位施壓的關係，使活性點位較高的元素，如：鎳(Nickel)，可以合成為奈米多孔鎳。Sun 等人於 2004 年利用銅-鎳合金作為前驅物，透過觀察其 LSV 圖可得知銅在-0.08 V 下有還原峰產生，鎳則在-0.45 V 有還原峰產生，如圖 2.16 [31]。然而透過電位的調整，作者發現在-0.6 V 時，銅會開始因靠近還原峰電位而逐漸剝離於母相前驅物，使鎳遺留下來逐漸形成奈米多孔結構，如圖 2.17 所示。

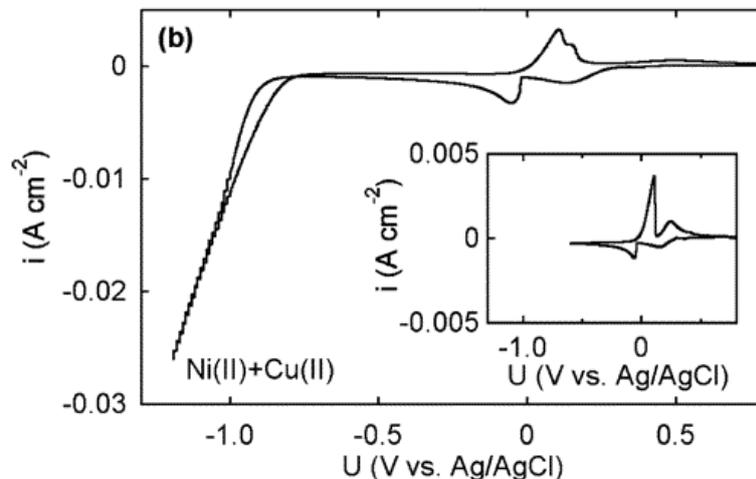


圖 2-16、銅-鎳合金之 LSV 圖 [31]

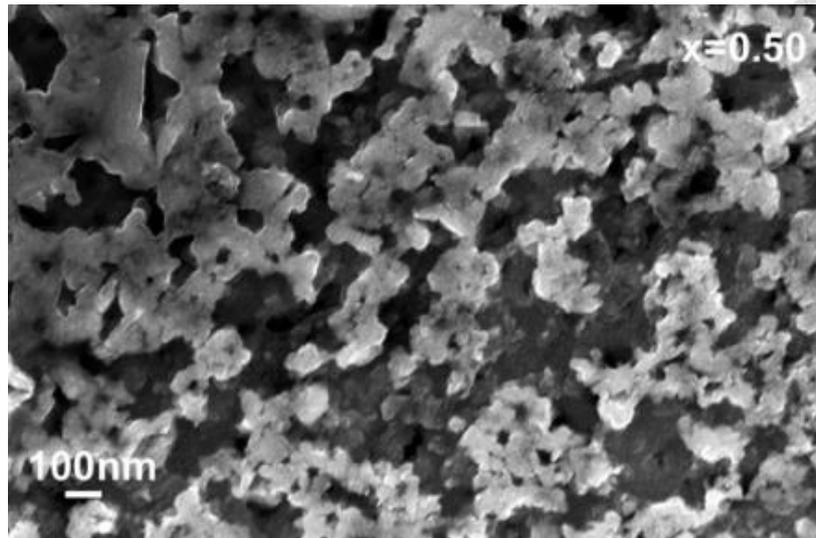


圖 2-17、奈米多孔鎳之形貌圖 [31]

2.2.3 氣相去合金法 (Vapor phase dealloying, VPD)

氣相去合金法為近期發表之去合金技術，其原理為透過二元合金之蒸氣壓差來控制元素的狀態，使低蒸氣壓的元素以氣相的形式蒸發，留下高蒸氣壓的元素形成奈米多孔結構。其優勢為在 VPD 過程中不需要化學腐蝕液，即代表透過此法合成奈米多孔材料永續。此外，被蒸發之鋅金屬飄離加熱區冷卻凝固後可再續利用。

在前驅合金不僅是混合物(雙金屬互不固溶之混合物)或是合金相，均可透過 VPD 製程使一方金屬被抽離，而另一方金屬形成多孔結構，如圖 2.18 示意 [32]。而在 VPD 中有兩項重要的參數影響支架成形過程：溫度、時間。透過調整 VPD 溫度和持續時間，可以獲得可控的金屬殘留量與支架尺寸。Li 等人研究發現隨 VPD 時間持續拉長，銅支架的尺寸也隨之變大(圖 2.19)。此外，殘留的鋅也會隨時間而下降。除了 VPD 時間，其溫度也至關重要，其支架尺寸也隨 VPD 溫度升高而成長。

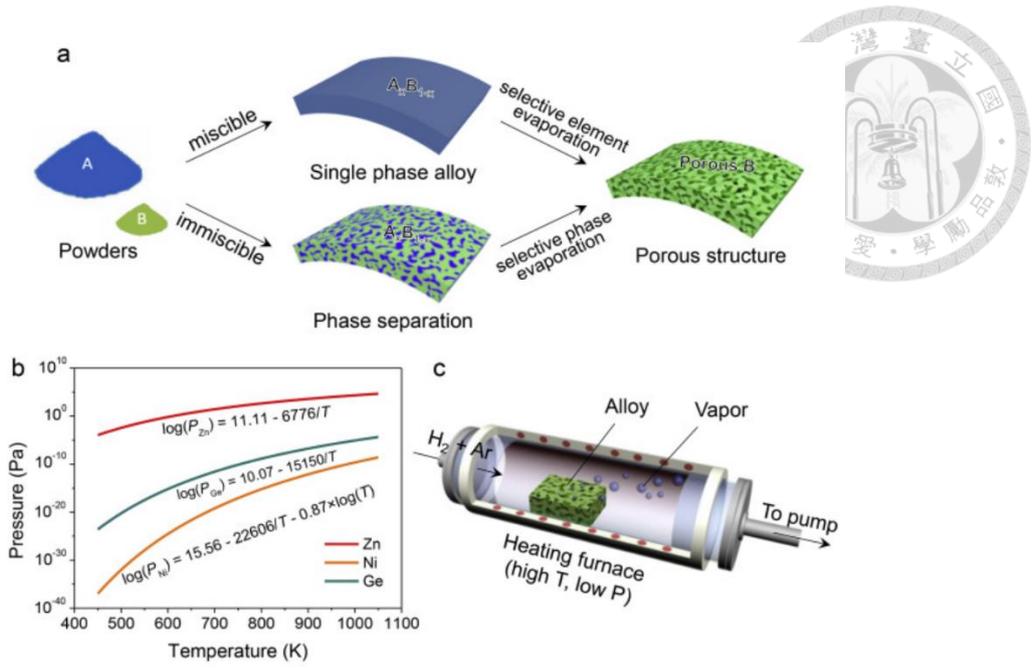


圖 2-18、VPD 原理與材料蒸氣壓示意圖 [32]

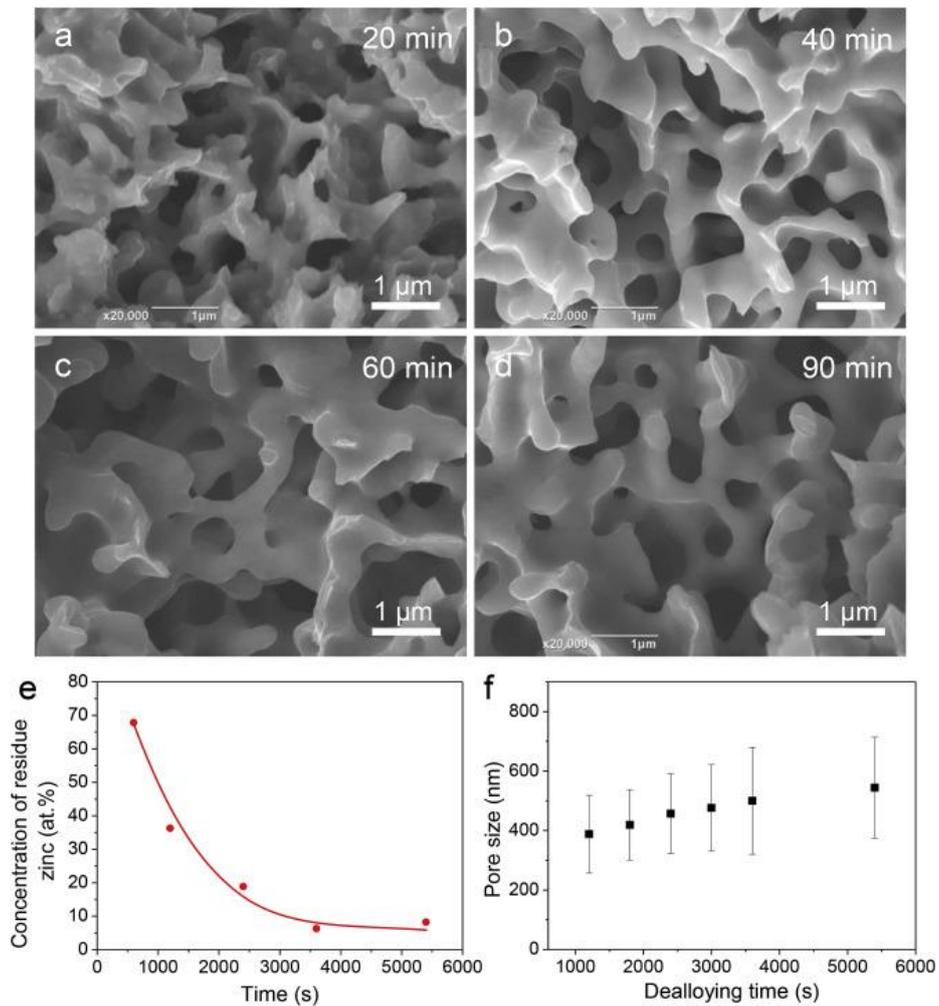


圖 2-19、不同 VPD 時間之支架形貌與鋅殘留量 [32]

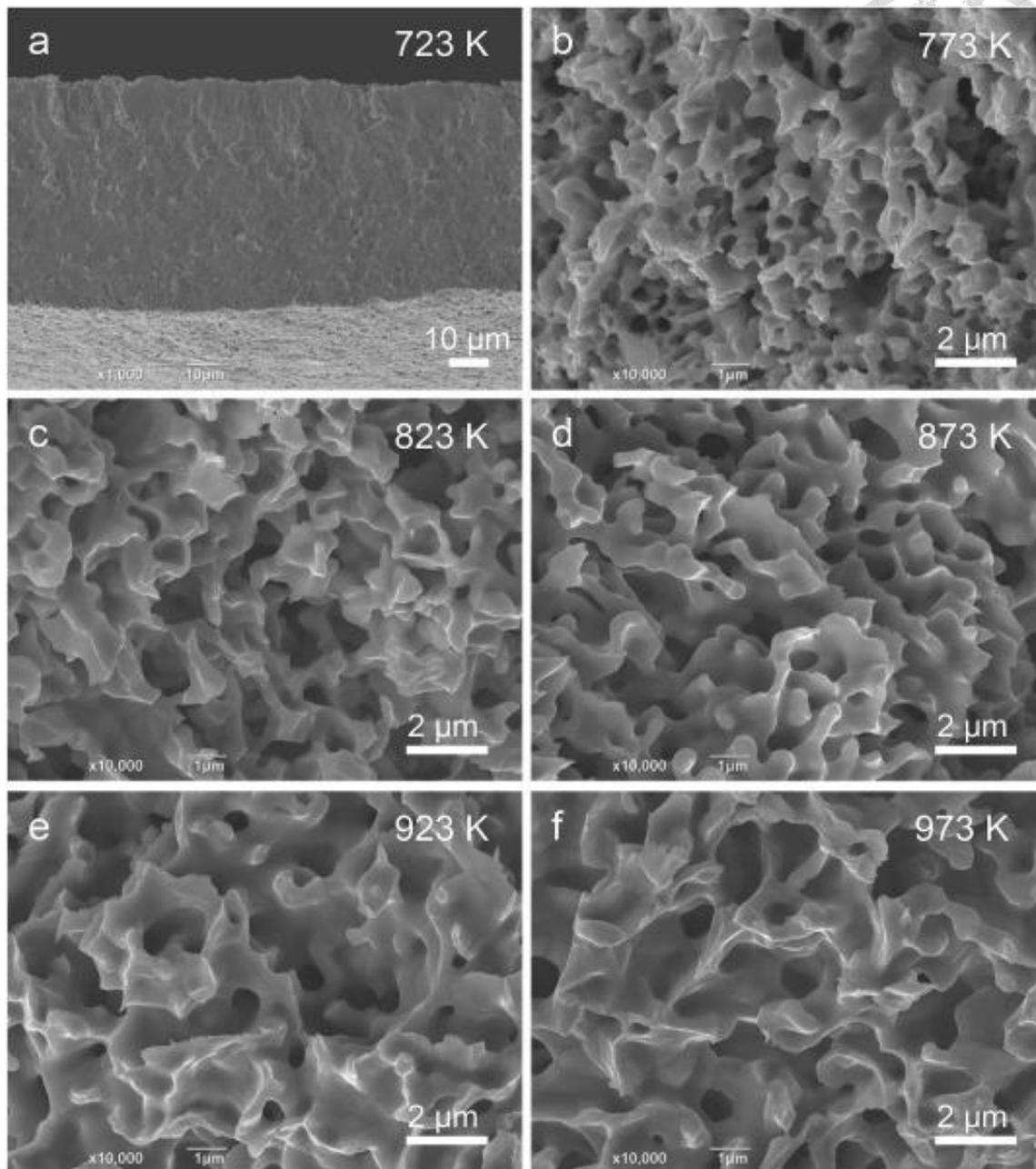


圖 2-20、不同 VPD 溫度之支架形貌圖 [32]

在 2018 年，Lu 等人利用 Co-Zn 合金作為前驅物，並透過調整 VPD 壓力值觀察其支架尺寸變化 [33]。作者發現，在低真空環境下(100 Pa)，支架粗化的動力學方式是透過整體鋅(bulk Zn diffusion)在鈷金屬中擴散；而在高真空環境下(6×10^{-3} Pa)，支架粗化的機制為鈷於表面擴散(surface diffusion)所致。

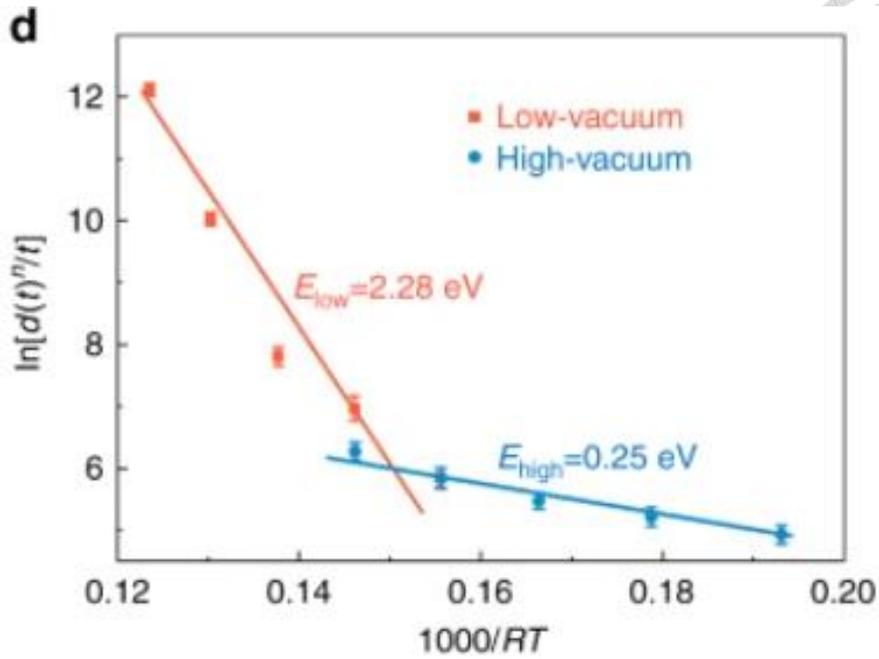


圖 2-21、不同 VPD 工作壓力下之動力學變化 [33]

在 VPD 系統中製備 HM-NPC，其唯一須考量的因素為在相同渣氣壓下，合金中兩項金屬的昇華溫度差須有一定差異，使其中一項能以氣相的形式抽離。因此，一般而言，蒸氣壓高之金屬(橘線)搭配蒸氣壓低(綠線)之金屬，在 VPD 環境下即可合成奈米多孔結構材料(圖 2.22)。

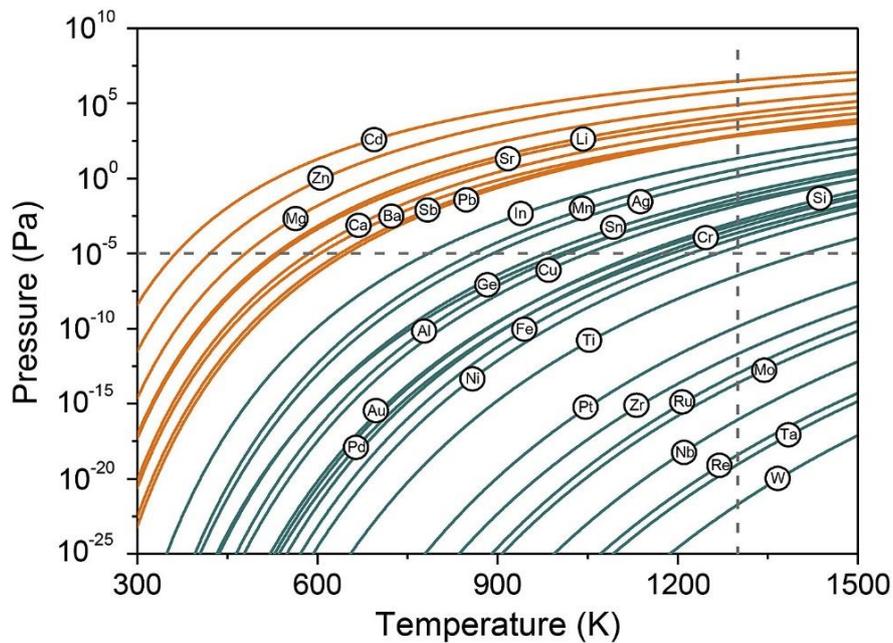


圖 2-22、各項金屬之氣化之溫度與壓力關係圖 [32]

第 3 章、實驗步驟



3.1 實驗流程

本研究結合多種前驅物製程方式與後續多種去合金法以合成多層次奈微米多孔銅催化劑，圖 3.1 為製程流程圖，並解釋其實驗目的，以下分為三個實驗部分說明：

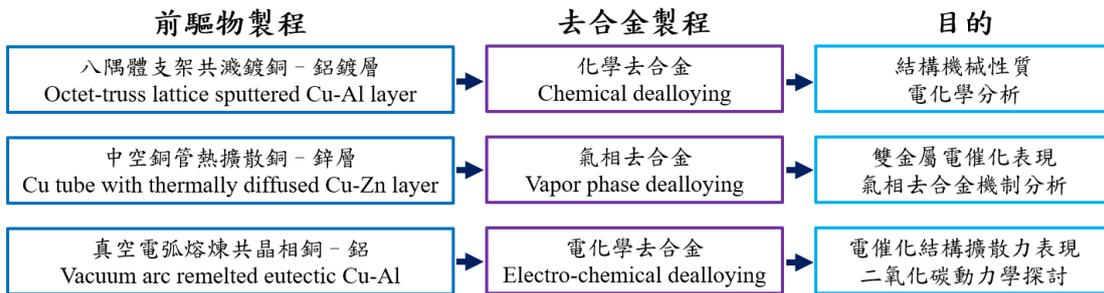


圖 3-1、實驗流程與目的

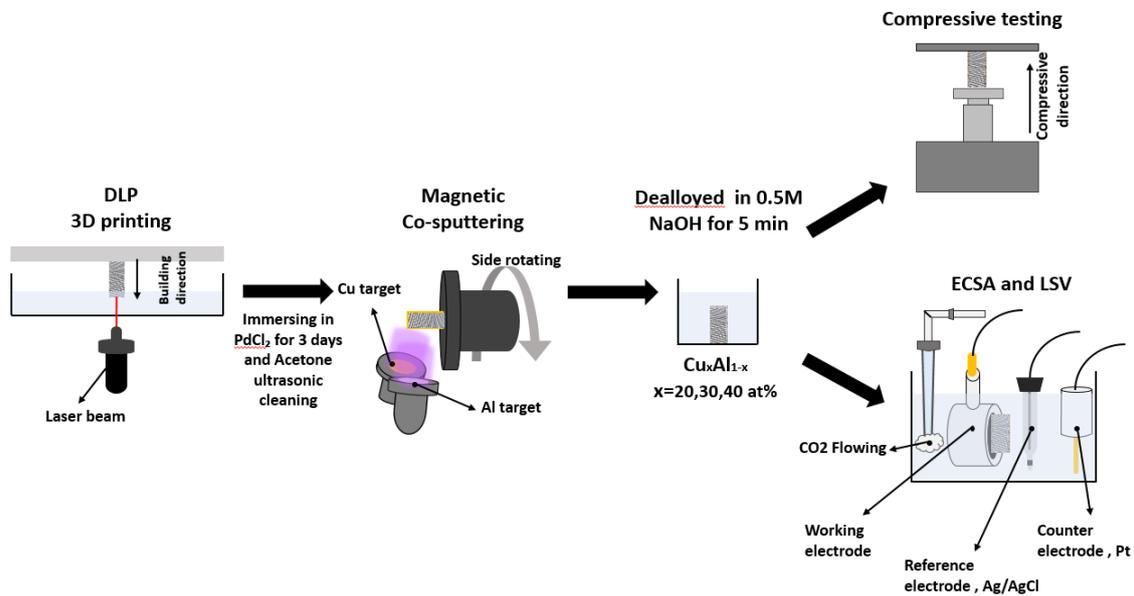


圖 3-2、實驗製程流程圖

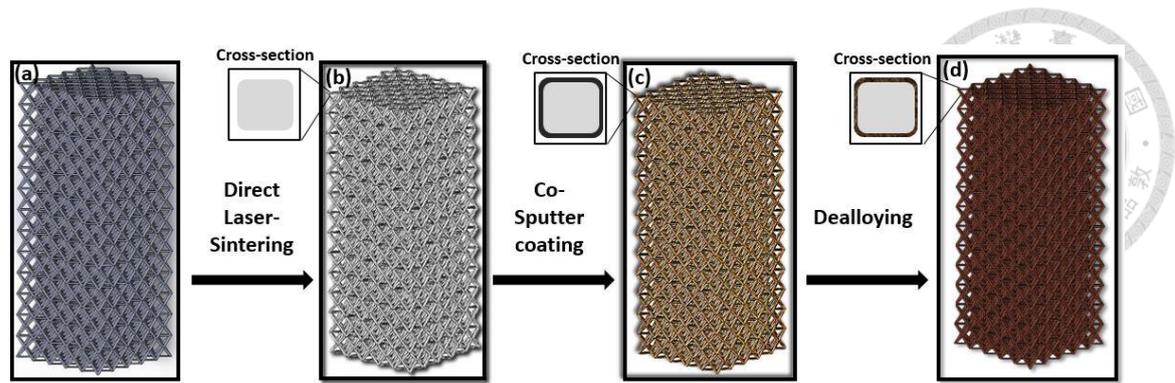


圖 3-3、八隅體結構 3D 模擬圖

3.2 3D 列印之八隅體晶格結構與披覆之奈米多孔銅薄膜

3.2.1 3D 八隅體晶格結構之製備

第一部分研究流程圖如圖 3.2 所示，透過 3D 軟體：Solidworks 將週期性八隅體晶格(periodical octet-truss lattice)建模(圖 3.3a)，再利用光固化 3D 列印(digital light processing, DLP)將週期性八隅體晶格印製。此結構的單元晶格大小為 $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ 。此 DLP 的精度為 $10\ \mu\text{m}$ 層厚，且以此厚度一層接一層向上列印。整體八隅體晶格結構大小為 $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m} \times 1560\ \mu\text{m}$ (圖 3.3b)。DLP 光源波段為可見光波段，利用光源投影機(ACER, P1500, Taiwan)(圖 3.4)加上顯微物鏡(Thorlabs, LMU-10X-NUV, US)以達到微米級 DLP 精度。此八隅體利用列印平台(MISUMI Group Inc., LX2001P-B1-F-200, Japan)列印。而此結構之列印材料為樹脂(Fun To Do, Deep black, Netherlands)(圖 3.5)。此樹脂可以在光線波段 $225\ \text{nm}$ 至 $415\ \text{nm}$ 被固化。列印製程之光曝時間為 500 微秒。在 3D 列印後，八隅體結構會泡入 PdCl_2 溶液中使其表面粗糙度增加以增加後續材料披覆覆蓋度，隨後再以丙酮(acetone)以超音波震洗將其表面洗淨。



圖 3-4、DLP 投影機



圖 3-5、光固化樹脂



圖 3-6、共濺鍍系統

八隅體結構隨固定於矽晶圓上，並將其至於側向式旋轉載台之圓心進行共濺鍍製程(JUN SUN, MGS-500, Taiwan)(圖 3.6)。轉台轉速為 30 rpm。2-inch 鋁靶材與銅靶材(99.99%, Ultimate Materials Technology Co., Ltd., Taiwan)與八隅體結構之距離為 5 cm。在共濺鍍銅-鋁合金薄膜前會先鍍約為 40 nm 的銅附著層隨後再接續鍍上銅-鋁合金層。鋁靶材工作瓦數為 80-85 W；銅靶材工作瓦數為 3-10 W。濺鍍工作壓力為 8×10^{-1} Pa、氬氣流速為 40 sccm。濺鍍時間均度為 3 小時，如圖 3.3c。

完成薄膜前驅物製程後，在將此八隅體銅-鋁薄膜結構泡入 0.5 M NaOH 腐蝕液維持 5 分鐘進行化學去合金以合成奈米多孔銅薄膜。隨後將其以去離子水、酒精與丙酮進行潤洗，如圖 3.3d。

3.2.2 材料特徵分析

八隅體披覆奈米多孔銅薄膜(Lattice-nanoporous copper, L-NPC)之形貌特徵分析透過場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) (JEOL JSM-7600F, Japan, 10 kV)，如圖 3.7 所示。此外，本研究使用雙離子共軛聚焦離子束(SEIKO SMI3050SE, Japan)(圖 3.8)製備穿透式電子顯微鏡(field-emission transmission electron microscope, FE-TEM) (JEOL JEM-2100F, 200 kV)之樣品，圖 3.9。材料成分鑑定則透過能量散佈光譜儀(energy dispersive spectroscopy, EDS) (Oxford AZtecOne, UK)，如圖 3.10。



圖 3-7、FE-SEM 儀器圖



圖 3-8、FIB 儀器圖



圖 3-9、FE-TEM 儀器圖



圖 3-10、EDS 設備圖



在 L-NPC 上的奈米多孔銅支架的量測如圖 3.11 所示，透過 FE-SEM 影像，針對支架中最短距離處進行量測，並量測最少 100 根支架進行平均。

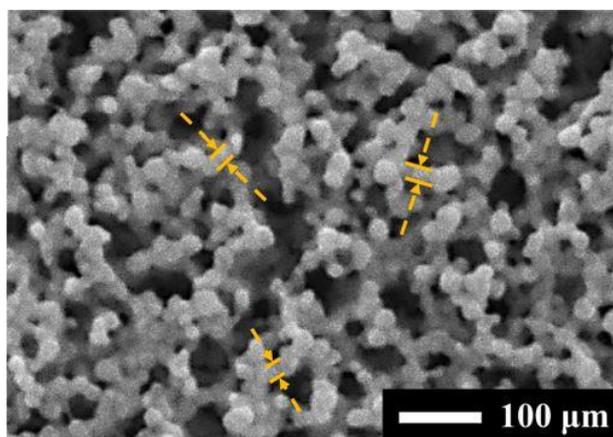


圖 3-11、奈米支架量測示意圖

L-NPC 的相對密度值則透過理論 3D 列印支架重量加上鍍層厚度重量與實心材料之比值。

3.2.3 機械性質分析

機械性質量測透過單軸壓應力測試結構強度。利用低應力感應元(TE Connectivity FS2050-0000-1500 G)，如圖 3.12，搭配微米單軸壓應力儀器進行機械性質測試。此壓應力儀器由步進馬達(VEXTA, PH266-01, TAIWAN)與 linear variable differential transformer displacement measurement sensor (Solartron Metrology, UK)組成。透過軟體 LabVIEW 將位移量控制在每步 20 μm ，並將此系統用於量測 L-NPC 相對密度為 20%、31%、44%與未鍍層之八隅體之機械性質。

三種不同相對密度之 L-NPC：20%、31%、44%，其平均薄膜厚度依序為 $925 \pm 6 \text{ nm}$ ， $1040 \pm 9 \text{ nm}$ ， $950 \pm 3 \text{ nm}$ 。八隅體結構披覆實心銅作為實驗對照組，其薄膜厚度為 $1240 \pm 10 \text{ nm}$ 。此機械性質測試中，位移速率為 10^{-5} 公尺/秒，且最大應力控制在 55%以內。所有的降伏強度和比降伏強度均與 Gibbs and Ashby 理論預測模型比較。

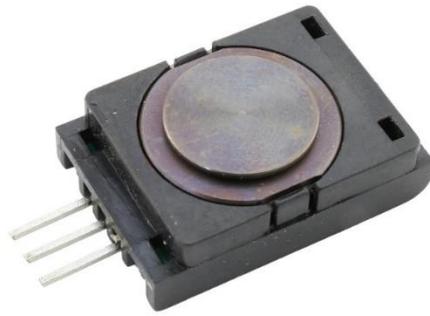


圖 3-12、低應力感應元

3.2.4 電化學分析

電化學量測採用三極式系統(CH Instrument 600E, CH Instrument Inc., U.S.)來量測循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)與 ECSA 分析。以白金(Pt)作為反向電極(counter electrode)、以 Ag/AgCl 作為參考電極(reference electrode)、工作電極(working electrode)則為 L-NPC。利用 20 μ l 異丙醇(isopropyl alcohol and, IPA)與 2 μ l Nafion 混合溶液將 L-NPC 固定於直徑為 3 mm 的波碳電極上(glassy carbon)(圖 3.13)。隨後將其置於室溫下乾燥 30 分鐘，並利用絕緣膠帶將多餘暴露的波碳電極表面覆蓋，使其不影響電化學分析結果。以 KHCO_3 ($\geq 99.995\%$, Sigma-Aldrich)和去離子水(18.2 M Ω) 配置成 0.1 M 的 KHCO_3 溶液作為電解液，並將二氧化碳($\geq 99.995\%$, FMI gas, Taiwan)以流速 20 sccm

注入至電解液中，且持續時間為 20 分鐘以確保二氧化碳飽和於電解液中，其 pH 值為 6.8。進行電化學量測前，先以 0.3 V_{RHE} 至 0.6 V_{RHE} 的電位範圍以 100 mV/s 的掃速(scan rate)進行 50 圈的 CV，以確保銅薄膜上的氧化層均被還原回純銅。本研究使用可逆氫電極(reversible hydrogen electrode, RHE)作為電位的表示方式，其公式為：

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 * \text{pH} \quad (3-1)$$

ECSA 量測以 CV 掃描電雙層電容電位區間而得。電位範圍：0.3 V_{RHE} 至 0 V_{RHE} 、掃速為 100、80、60、40、20 mV/s。eCO₂RR 的 LSV 曲線圖則使用 10 mV/s 的掃速完成。

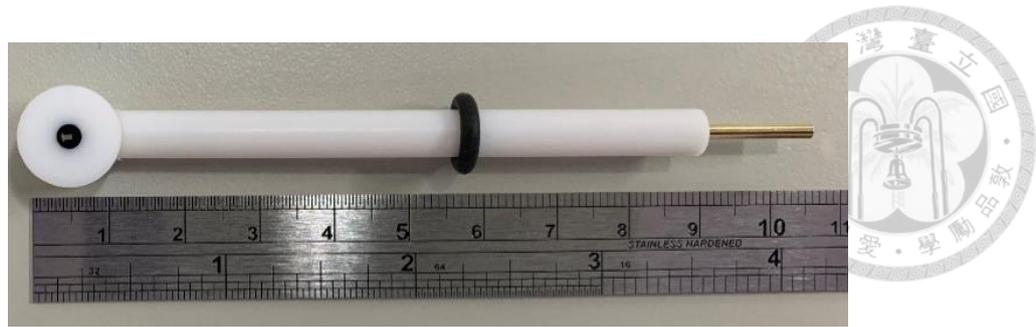


圖 3-13、波碳電極

3.3 多層次奈微米多孔銅管

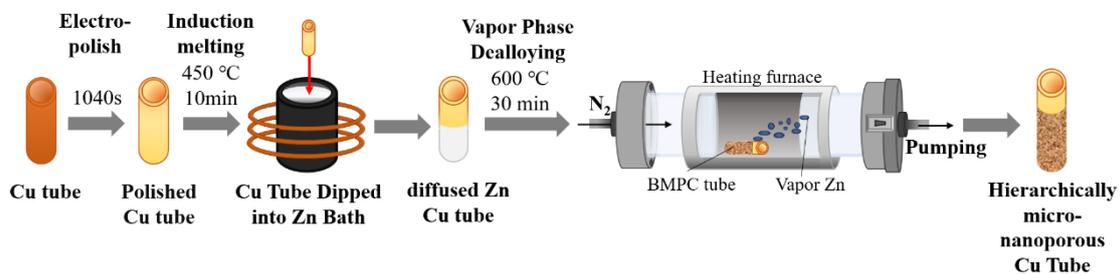


圖 3-14、多層次奈微米多孔銅管之實驗製程流程圖

多層次奈微米多孔銅管之實驗流程如圖 3.14，以下章節將詳細介紹各項製程與應用。

3.3.1 多層次奈微米多孔銅管製備

利用液相金屬熱擴散法(即熱浸鍍鋅法)，將銅管表層擴散鋅金屬，使其表面形成多層不同成分之銅-鋅合金層。在製程方面，利用外徑為 2.5 mm、內徑為 1.5 mm 的銅管(99.99% purity, Gredmann, Taiwan)(圖 3.15)浸泡進熔融鋅浴(99.99% purity, Gredmann, Taiwan) (圖 3.16)中，其鋅浴溫度為 723 K 並持續 10 分鐘，隨後將擴散完之銅-鋅合金管置於室溫自然冷卻。冷卻後之前驅合金管將送入 VPD 真空設備(圖 3.17)進行去合金製程，其 VPD 參數為壓力為 1.3×10^{-3} Pa，溫度為 723 K、773 K、873 K、973 K，升溫時間為 20 分鐘，持溫時間為 0.5 分鐘、1 分鐘、10 分鐘、30 分鐘。在進行完 VPD 製程後，樣品將置於爐管內自然冷卻置常溫後並取出。

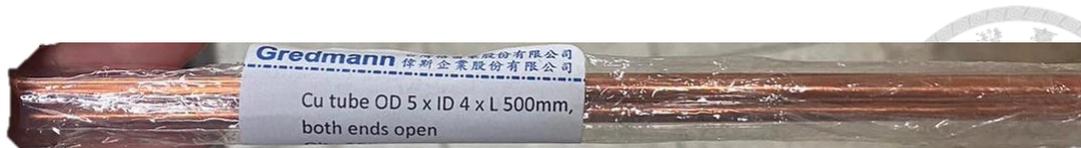


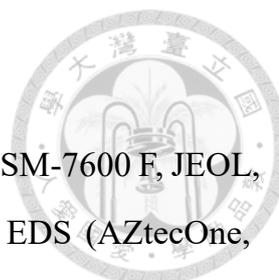
圖 3-15、銅管基材



圖 3-16、鋅錠



圖 3-17、VPD 真空設備



3.3.2 多層次奈微米多孔銅管之特徵分析

多層次奈微米多孔銅管之形貌透過 FE-SEM (FE-SEM; JSM-7600 F, JEOL, Japan; 15 kV) (圖 3.7) 進行拍攝，成分分析也經由設備上之 EDS (AZtecOne, Oxford, UK; 10 keV) (圖 3.10) 進行測量。平均奈米支架尺寸採用如先前論文之作法 [34]，透過最少 100 個量測點平均後得平均支架尺寸。材料的晶相與晶體結構則透過 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction, XRD; D2 Phaser, Bruker, USA) (圖 3.18) 進行分析，以 Cu K α 靶材作為輻射源 ($\lambda = 0.154$ nm)，量測角度 (2θ) 為 25–80°。此外，也利用用 HR-TEM (JEM-2100 F, JEOL, Japan; 200 kV) 觀察材料之晶體繞射晶格結構。

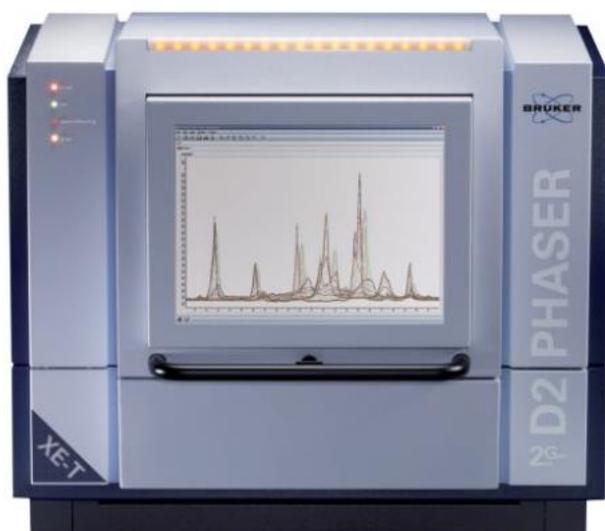


圖 3-18、XRD 儀器

3.3.3 多層次奈微米多孔銅管之電化學分析

以三極式 H-cell (圖 3.19) 系統作為電化學分析之工作平台，並以恆電位儀 (CH Instruments, Electrochemical Analyzer 6273D, USA) (圖 3.20) 調整電化學參數並蒐集圖譜資料。以白金作為反應電極；飽和 Ag/AgCl 作為參考電極。將 0.1M KHCO₃ 作為電解液，並持續吹入二氧化碳 20 分鐘使其達到飽和，其 pH 值為 6.8。在 ECSA 部分，電位選用 0.475 至 0.525 V_{RHE} 且掃速設定在 20 至 100 mV/s。在 eCO₂RR 部分，選用定電壓於 -1 V_{RHE} 並持續反應 1

小時，隨後將氣相產物通入氣相層析儀(gas chromatography, GC; 7890B, Agilent Technologies, USA)(圖 3.21)進行氣相產物分析。液相產物則透過核磁共振儀(nuclear magnetic resonance, NMR; Bruker, 400 MHz NMR spectrometer, USA)(圖 3.22)進行分析。在 eCO₂RR 的 LSV 曲線分析中，電位選擇範圍由 0.3 V_{RHE} 掃至 -1 V_{RHE}。



圖 3-19、三極式 H-cell 反應槽



圖 3-20、CHI 恆電位儀



圖 3-21、氣相層析儀(GC)



圖 3-22、核磁共振儀(NMR)



3.4 多層次奈米多孔銅

多層次奈米多孔銅之製備流程如圖 3.23，上半部分為材料製程，下半部分為粉末製備電催化電極過程，詳細流程與應用將於以下章節詳細說明。

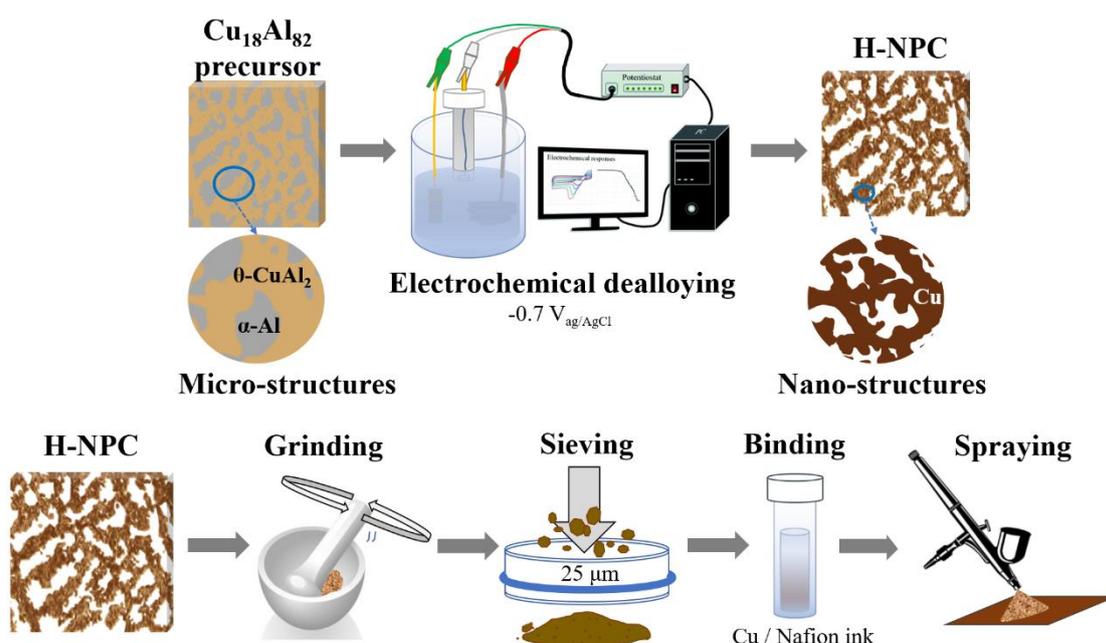


圖 3-23、多層次奈米多孔銅製程

3.4.1 多層次奈米多孔銅電極製備

利用純銅錠 (99.99%, Gredmann)(圖 3.24) 混合純鋁錠 (99.99%, Gredmann)(圖 3.25)，再透過真空熔煉設備(vacuum arc re-melting, VAR) (VAR300, Taiwan)製備共晶相前驅物 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與單相前驅物 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ ，真空熔煉的壓力為 2.67 Pa，並在熔煉時填充氬氣以防氧化。熔煉的工作電壓與電流為 200-260 V、3-4 A。隨後，將前驅物進行均質化使合金均勻混合，其持溫時間為 530 °C、持續時間為 144 小時。利用切割機(Buehler isomet1000 precision saw, USA)將材料切為厚度 1.5 mm 之片狀金屬並且進行拋光。利用定電位化學去合金法銅-鋁前驅合金進行腐蝕以獲得多層次奈米多孔銅。透過恆電位儀(CH instruments Electrochemical Analyzer 404, USA)工作站施加 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 進行定電位腐蝕，反向電極白金線、參考電極則使用飽和 Ag/AgCl 。

隨後將腐蝕後樣品以去離子水、丙酮進行清洗。

在完成製備多層次奈米多孔銅後，將此塊材研磨成粉狀，隨後將其以 25 μm 的篩網過篩。過篩後的銅粉與 5 wt% Nafion 以 1 : 10 的重量比混合後，再加入 4000 mL 的脫水酒精作為緩衝液以利後續噴塗作業。將混合之銅墨水 (Cu ink) 放入超音波震洗 1 小時取出，並利用氣動式噴槍 (air brush) (iwata, neo 0.35 μm , Japan) 以氮氣驅動將墨水噴塗至氣體擴散電極 (gas diffusion layer, GDL; Avcarb 2230, USA) (圖 3.27)。電極部分重量為 0.3 mg / cm^2 。

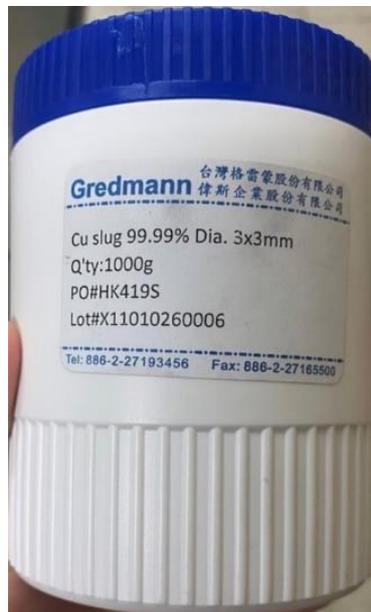


圖 3-24、銅錠



圖 3-25、鋁錠



圖 3-26、氣動式噴槍



圖 3-27、氣體擴散電極

3.4.2 多層次奈米多孔銅特徵分析

樣品之表面形貌特徵由 FE-SEM(JEOL, JSM-7600F, Japan) (圖 3.7)進行分析，成分分析也經由儀器上之 EDS (AZtecOne, Oxford, UK; 10 keV)(圖 3.10)進行測量。平均奈米支架尺寸採用如先前論文之作法 [34]，透過最少 100 個量測點平均後得平均支架尺寸。表面化合物分析透過 X 光射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Quantes, ULVAC-PHI, Japan)(圖 3.28)進行分析。晶格結構與化學組成則透過 XRD (D2 Phaser, Bruker, USA)(圖 3.18)進行分析，以 Cu K α 靶材作為輻射源($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)，量測角度(2θ)為 20–80°。



圖 3-28、XPS 儀器

3.4.3 多層次奈米多孔銅之電化學分析與 eCO₂RR 應用

電化學分析均使用 flow cell 式反應槽，其分解圖如圖 3.29。反應物為固定流速的 20 sccm 二氧化碳，電解液為 1M KOH 溶液，以蠕動式幫浦(圖 3.30)以流速 1 mm/s 持續注入反應槽內。最終氣相反應物使用氣相層析儀 (Agilent 7890A GC, USA)進行層析；液相產物則透過核磁共振儀(Bruker, AVIII-500, USA)分析。在進行 NMR 檢測液相產物前，須以 65 μ L 的 10 mM dimethyl sulfoxide (DMSO)混合 65 μ L 重水(deuterium oxide)，配出總體積為 520 μ L 的液態樣品，此外，還須超音波震盪 8 分鐘。

在 eCO₂RR 部分選用定電流法進行還原反應，其電流區間為-2.5 mA/cm² 至 1000 mA/cm²，持續反應時間為 15 分鐘。

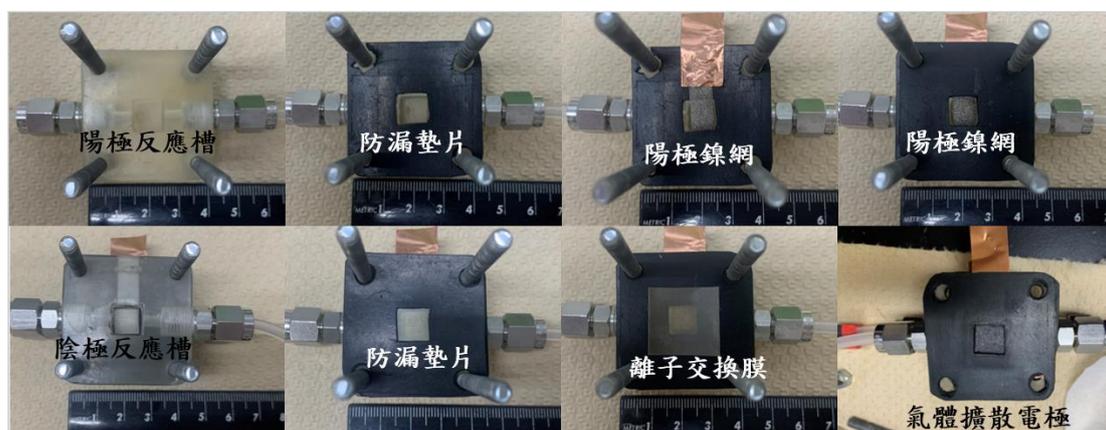


圖 3-29、Flow cell 拆解圖



圖 3-30、Flow cell 拆解圖

3.4.4 多層次奈米多孔銅之氧氣還原分析

為了探討催化劑之結構效益，利用氧氣還原(Oxygen reduction reation, ORR)分析觀察材料間的擴散力。以氧氣混合氮氣方式進行實驗，其總流速固定在 20 sccm，以確保反應環境中的擴散梯度一致。以 $-0.45 V_{RHE}$ 定電壓方式進行反應，以確保避免 ORR 以外的複雜反應，如 eCO_2RR 與產氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction ,HER)參入其中。

第 4 章、結果與討論



4.1 週期性微米級八隅體晶格結構披覆奈米多孔銅薄膜

4.1.1 奈米多孔銅薄膜之合成

在先前論文指出，以高分子材料上披覆金屬薄膜材料能有效提升性質，如：機械性質 [35-40]、能量吸收 [41]。然而，先前論文都是披覆實心薄膜。因此，本論文將採用共濺鍍銅、鋁金屬的方式濺鍍於 3D 列印之週期性八隅體結構上。圖 4.1 代表樣品為八隅體支架披覆 $\text{Cu}_{31}\text{Al}_{69}$ 合金薄膜。示意圖如圖 4.1a，此結構的尺度坐落在毫米等級。列印完 3D 之基材結構後，隨即以化學去合金法腐蝕鋁金屬，並合成出奈米多孔銅薄膜。圖 4.1b-e 為共濺鍍銅-鋁薄膜披覆於八隅體結構支架之形貌圖。圖 4.1b 可清楚觀察八隅體結構之單元尺寸約為 $100\ \mu\text{m}$ ，且因濺鍍法獨特的鍍膜方式，使薄膜可以均勻的披覆於支架表面。從圖 4.1c 的截面形貌圖也可以觀察表面粗糙度，其可達到奈米級的表面粗糙度。圖 4.1d 為薄膜截面，從圖中亦可觀察薄膜厚度約為 $1\ \mu\text{m}$ 。圖 4.1e 為前驅合金薄膜之奈米級表面形貌圖，因薄膜表面平整，使薄膜在進行去合金過程中，應力較不易被集中，使薄膜得以保持完整。圖 4.1f-i 為化學去合金後之奈米多孔銅薄膜形貌圖。可見其薄膜不管是表面或是截面均平整且均勻的附著於高分子支架表面。在截面形貌下也可觀察奈米多孔結構遍布整層薄膜。

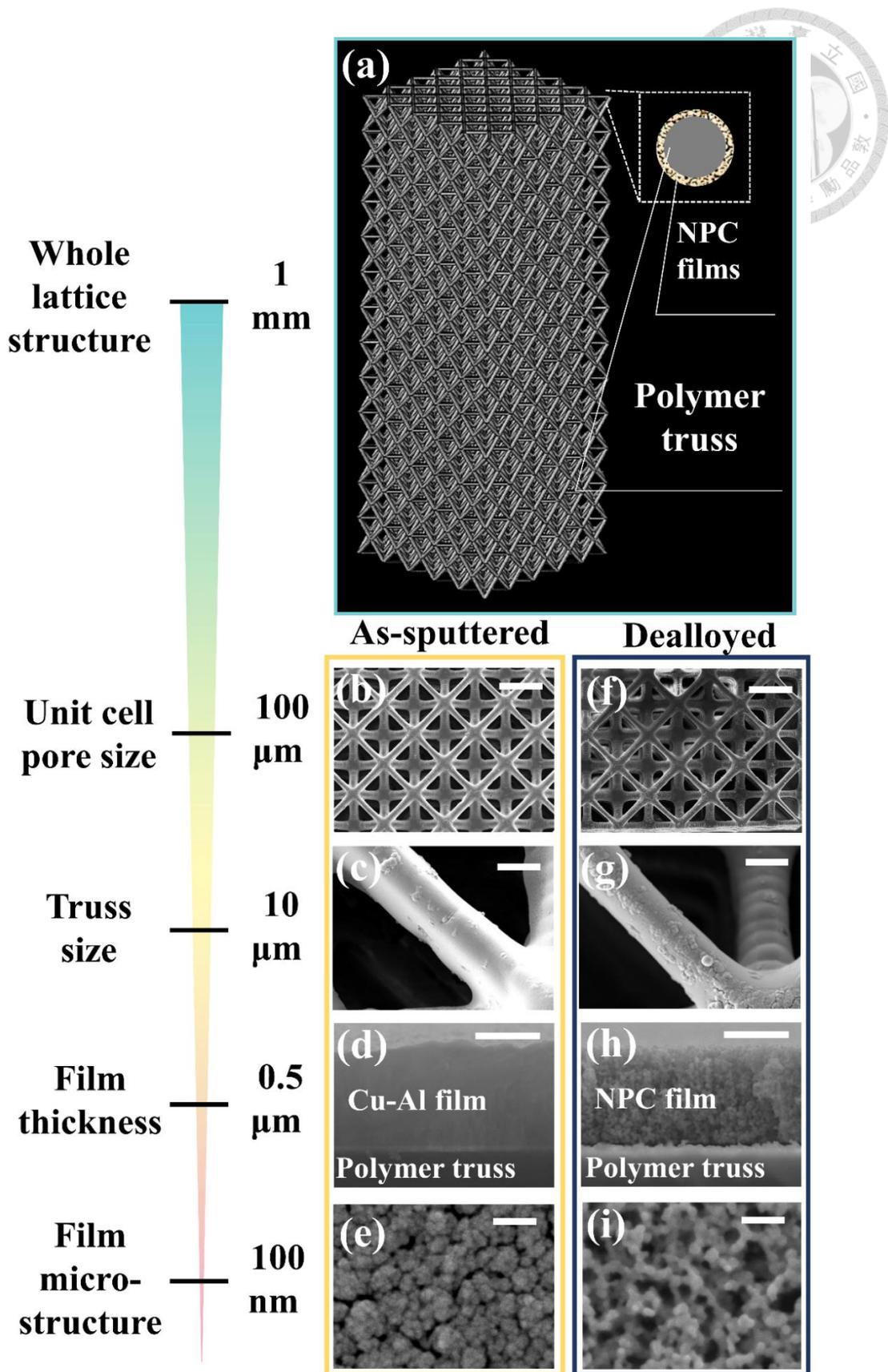


圖 4-1、(a) 八隅體晶格結構示意圖，(b-e) 銅-鋁合金薄膜之表面與截面形貌圖，(f-i) 奈米多孔銅薄膜之表面與截面形貌圖

由於基材為 3D 支架結構，因此我們更進一步的利用 FIB 揭露其合金鍍層之截面狀況，如圖 4.2。圖為八隅體支架披覆 $\text{Cu}_{31}\text{Al}_{69}$ 合金薄膜，比例尺為 $10\ \mu\text{m}$ 。可以觀測出八隅體支架由外層至內層均有被銅-鋁合金薄膜所披覆，這有可能是因共濺鍍設備中，側向轉台轉動所帶來之效益，如圖 4.3。

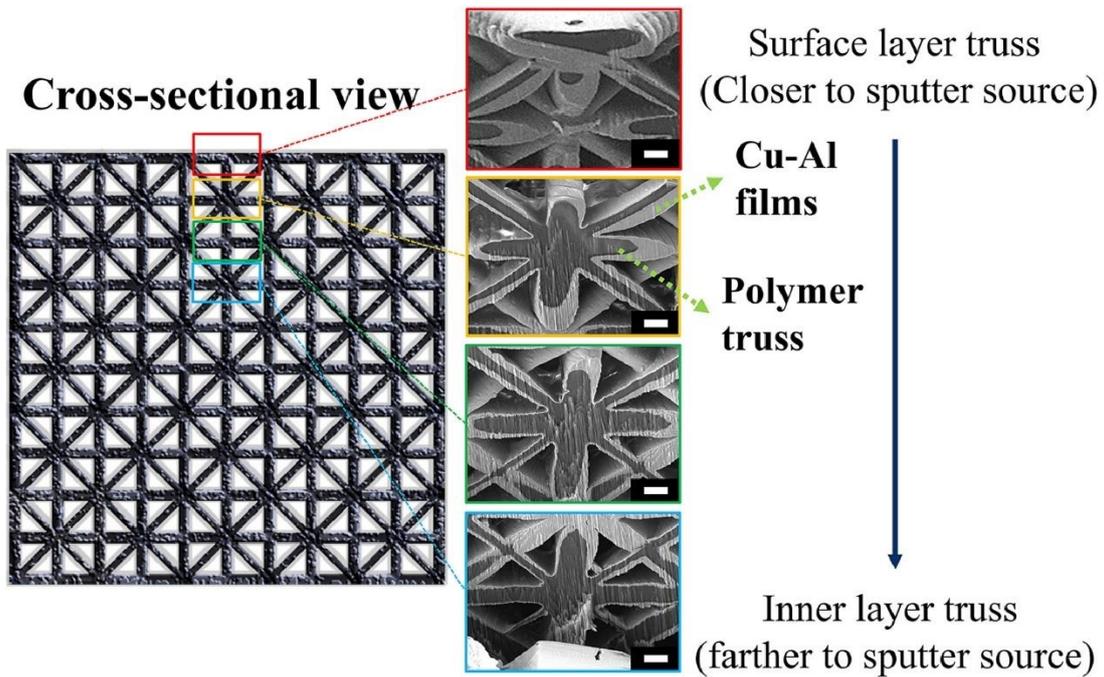


圖 4-2、微米八隅體晶格披覆銅-鋁合金薄膜之截面

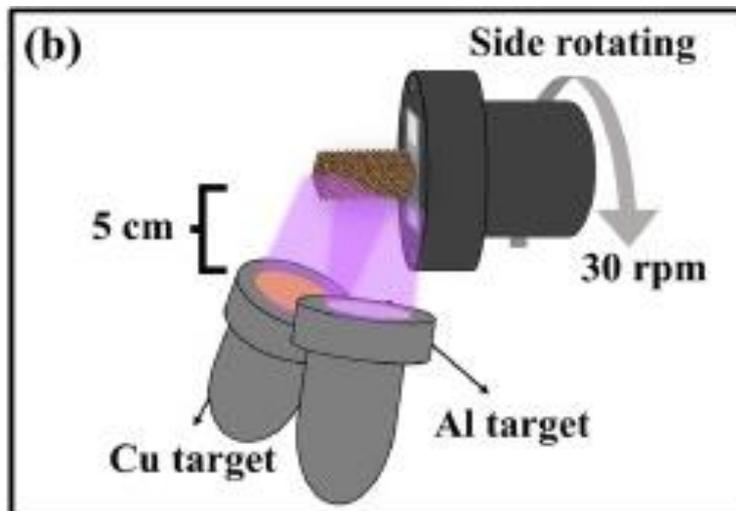


圖 4-3、共濺鍍之側向轉台示意圖

除了 SEM 表面與截面形貌的觀察，還進一步使用 EDS mapping 進行成分分析，如圖 4.4 所示。圖 4.4a-c 為銅-鋁合金腐蝕前的形貌圖與成分分布圖，可見在銅和鋁元素的分布非常均勻，這歸功於共濺鍍法能夠以原子為單位並均勻的披覆在目標物上所致。經過 NaOH 化學去合金製程後，圖 4.4d-f 為奈米多孔銅薄膜。由 mapping 之元素分布圖可知，鋁元素經過去合金後幾乎消失，薄膜留下的成分為純銅。

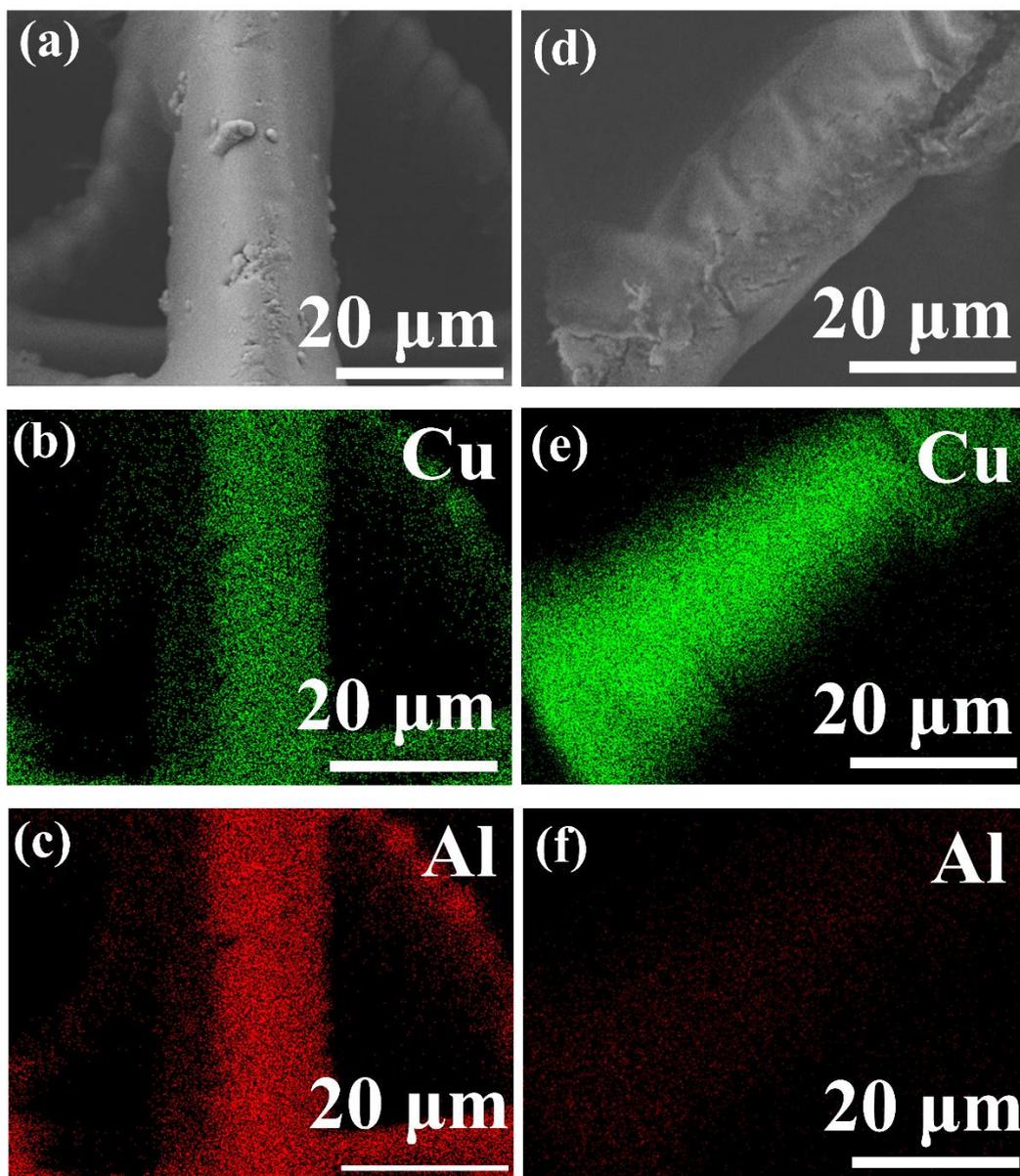
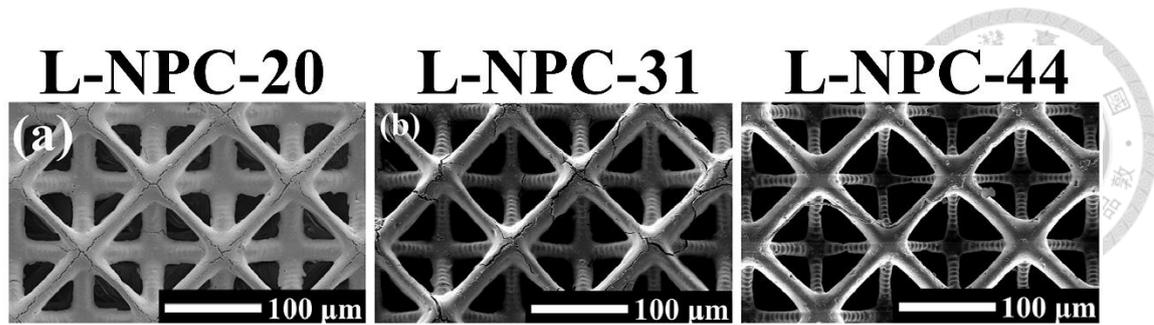


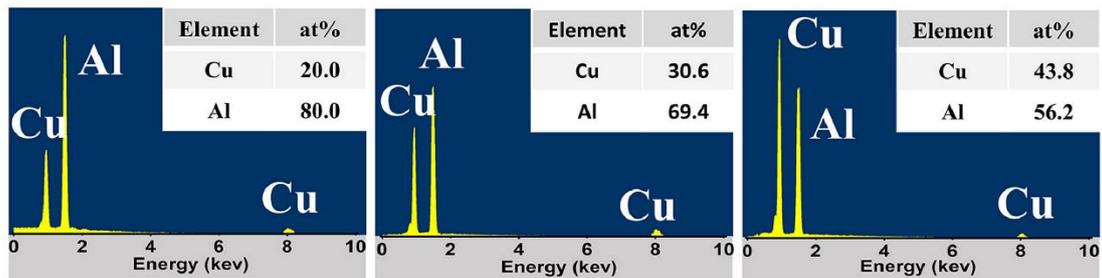
圖 4-4、EDS mapping 之化學去合金前(a-c) - 後(d-f)之薄膜成分分布圖。此代表樣品為 L-NPC-31

為了觀察不同相對密度之奈米多孔銅薄膜對於機械與電催化性質之影響，在樣品成分的選擇上，本研究選擇前驅物比例分別為： $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{80}$ 、 $\text{Cu}_{31}\text{Al}_{69}$ 、 $\text{Cu}_{44}\text{Al}_{54}$ 的比例分別對照與比較，經由相同去合金條件：腐蝕時間 5 分鐘、10 wt% NaOH 腐蝕液進行反應，在反應後依照剩餘銅的相對密度比例依序命名為 L-NPC-20、(b) L-NPC-31、(c) L-NPC-44，如圖 4.5 所示。此外，可於圖 4.5(a-b)中發現有些許裂痕存在於薄膜表面，這可能因去合金製程後，遺留之銅原子數量過少(20 at%與 31 at%)，導致薄膜無法維持既有形狀而出現裂痕，然而當銅比例提升至 44 at%，在去合金過後，薄膜將不再出現裂痕。

值得一題的是銅 - 鋁合金薄膜的成分被控制在 $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{80}$ 、 $\text{Cu}_{31}\text{Al}_{69}$ 、 $\text{Cu}_{44}\text{Al}_{54}$ ，其原因為在去合金機制中有合金比例的限制(dealloying threshold)，此限制通常為被腐蝕的金屬占總原子百分比 50%以上 [42]。此外，先前論文也指出薄膜的厚度通常須為支架尺寸的兩倍以上，其薄膜才有機會形成多孔結構 [43]。



As-sputtered EDS



Dealloyed EDS

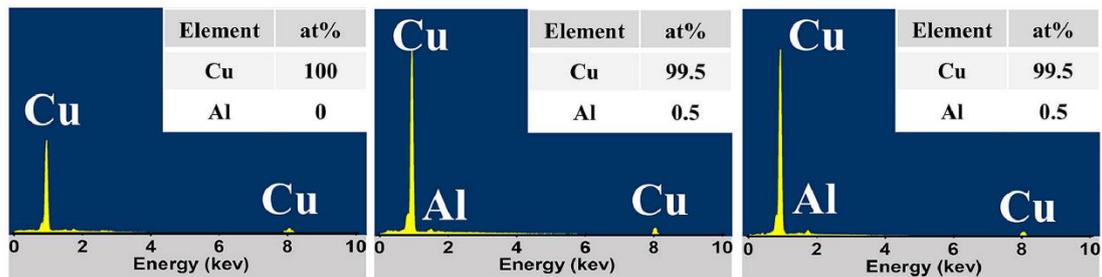
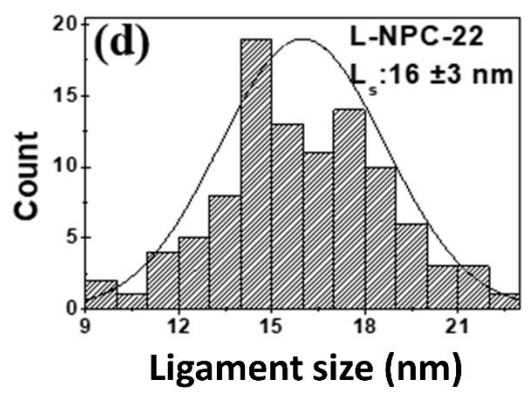
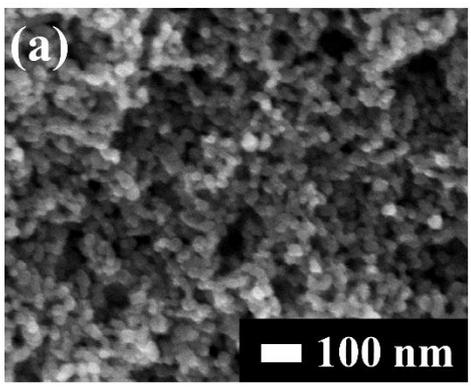


圖 4-5、(a) L-NPC-20、(b) L-NPC-31、(c) L-NPC-44 之表面形貌圖與各自去合金前 - 後之 EDS 成分原子比例與 EDS 圖譜

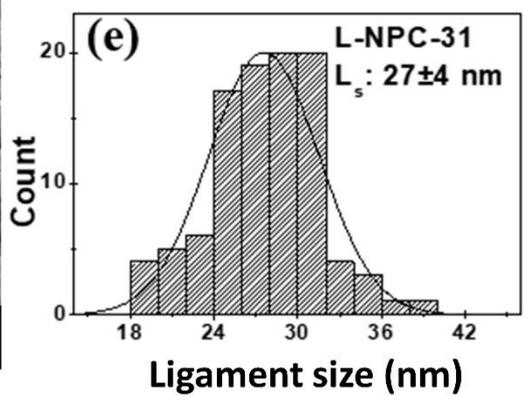
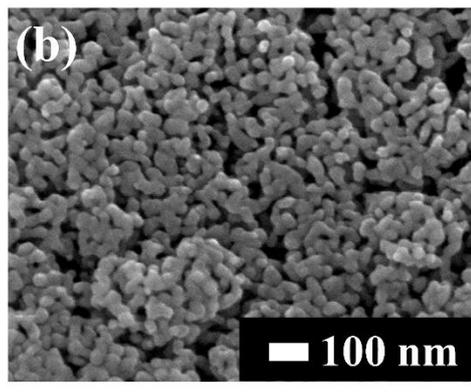
為了分析奈米支架尺寸是否受前驅物之成分相對密度影響，特別使用高倍率的 SEM 觀察奈米尺度的形貌，如圖 4.6。可以發現，三種比例的薄膜因符合上述之形成奈米多孔支架之條件，故三種比例的前驅物經過化學去合金後均有形成奈米多孔結構，如圖 4.6a-c 所示。在支架尺寸部分，也有發現薄膜形式的奈米多孔支架大小會以成分低至高依序變大，如圖 4.5d-f 中，L-NPC-20、L-NPC-31、L-NPC-44 的奈米支架尺寸依序為 16 ± 3 nm、 27 ± 4 nm、 28 ± 5 nm。此外，因 L-NPC-44 之殘留銅比例最多，在去合金的過程中，銅原子的聚合力最大，導致在支架形貌上呈現球狀結構(spherical-like)。



L-NPC-20



L-NPC-31



L-NPC-44

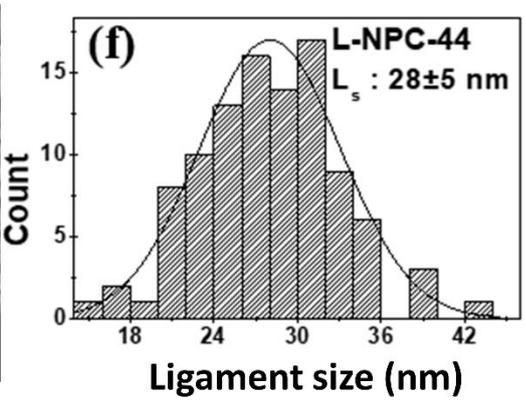
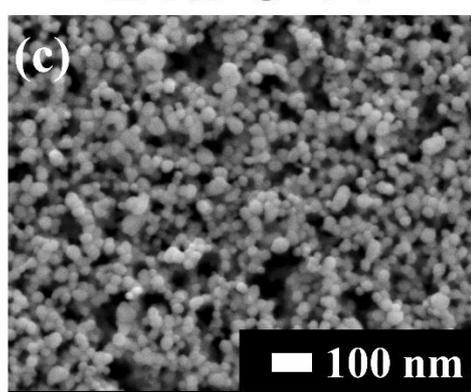


圖 4-6、高倍率表面形貌圖與奈米支架尺寸分布圖(a, d) L-NPC-20、(b, e) L-NPC-31、(c, f) L-NPC-44

為了瞭解目前化學去合金條件是否有完全腐蝕完畢，使奈米結構貫穿至底部的銅薄膜，我們使用 FIB 將整個銅薄膜切穿至底部高分子支架並觀察，如圖 4.7。在進行 FIB 切割前，樣品被鑲埋至樹脂(epoxy resin)中 [44]以防支架在離子切割時崩壞。在圖銅-鋁合金薄膜(圖 4.7a)中，其形貌與圖 4.1d 相似，薄膜均能完整的附著與支架表面。由共濺鍍法濺鍍的銅-鋁薄膜，其選區電子繞射圖(selected area electron diffraction, SAED)為因非晶體結構(amorphous)(圖 4.7a)。圖 4.7b 為奈米多孔銅薄膜的 TEM 形貌圖，在圖中可以觀察多孔結構遍布整層銅薄膜，在 SAED 中也可發現多孔銅薄膜的晶格結構從非晶結構變為具有晶體結構之薄膜。在高倍率 TEM 照片中觀察到多孔銅支架尺寸與上述圖 4.6 所測之尺寸相同(圖 4.7c)。

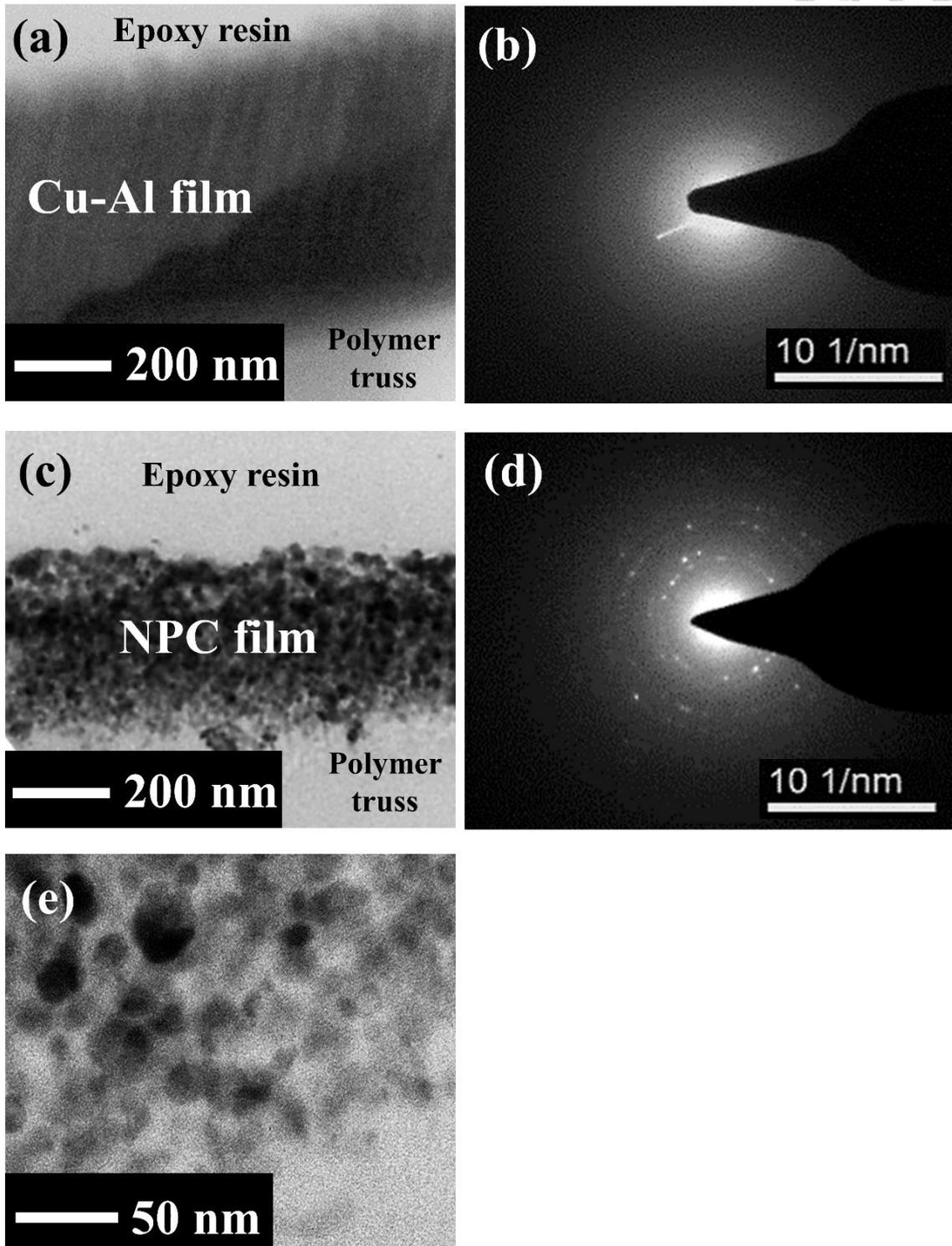


圖 4-7、化學去合金(a-b)前 - (c-e)後之 L-NPC-31 低、中、高倍率 TEM 形貌圖與晶格繞射圖



4.1.2 機械性質

週期性結構或隨機排列結構之機械性質已經被廣泛的研究 [39, 45]。例如：Juarez 等人將高分子八隅體晶格結構披覆高熵合金，使其與純高分子或其他披覆金屬的八隅體結構進行機械性質比較 [36]。Huber 等人則利用模擬計算，發現隨機排列結構，如：多孔性結構，的楊氏係數比 Ashby-Gibson 的模型預測數值高 [46]。此外，A. Hodge 等人發現在奈米尺度下，多孔性結構的機械強度會隨支架尺寸越小而越強 [47]。因此，本研究針對週期性八隅體晶格結構披覆奈米多孔銅薄膜進行機械性質的探討。

應力(stress)應變(strain)圖如圖 4.8a 所示，實驗組選用三種不同相對密度之奈米銅薄膜：L-NPC-20、L-NPC-31、L-NPC-44，而對照組則為：實心銅薄膜(L-Cu film)與純高分子基材(polymer)。如圖所示，高分子基材由於沒有金屬薄膜支撐，故機械強度最低，其降伏應力約為 0.8 MPa。在三種奈米多孔銅薄膜的降伏強度由強至弱依序為：L-NPC-31、L-NPC-44、L-NPC-20。因 L-NPC-31 之薄膜厚度最厚(1090 ± 9 nm)(表 4.1)，故降伏強度比 L-NPC-44 高(薄膜厚度為 925 ± 3 nm)。從表 4.1 中也可發現，即使相對密度較高的 L-NPC-44(降伏強度為 7.44 MPa)，其降伏強度仍然低於 L-NPC-31(降伏強度為 8.19 MPa)，這可被解釋為薄膜厚度差所致。而 L-NPC-20 的降伏強度為三者最低，其值為 7.08 MPa。即使 L-NPC-20 的膜厚(950 ± 6 nm)比 L-NPC-44 高，但因薄膜的相對密度低於後者將近一半，故降伏強度還是低於 L-NPC-44。而在所有組別中，L-Cu film 的降伏強度最大，其值為 9.32 MPa，原因為銅薄膜的實心材料能夠以數量最多的銅原子提供最佳的支撐性。

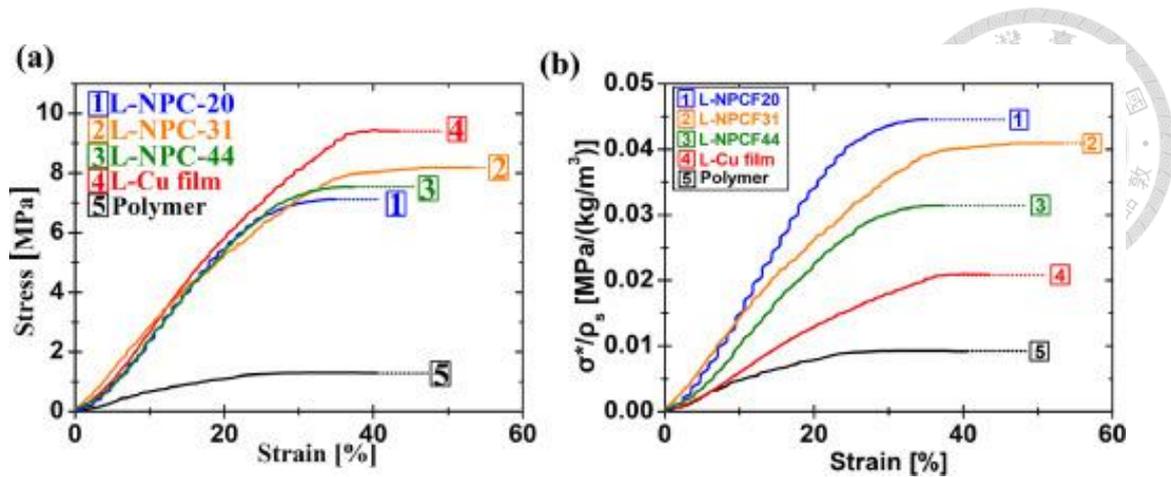


圖 4-8、(a) 應力應變圖。(b) 比應力應變圖

然而，在考慮薄膜厚度與薄膜多孔銅之相對密度的影響下，進一步的將上述兩者的影響換算成晶格密度(lattice density)並將其標準化(normalized)後得到如圖 4.8b 之結果。晶格密度之計算方式如公式 4.1：

$$\rho_{lattice} = \frac{\rho_p v_p + \rho_{Cu} v_{Cu}}{v_{lattice}} \quad (4.1)$$

$\rho_{lattice}$ 代表晶格密度、 $v_{lattice}$ 代表晶格整體體積，此數值為 $600 \times 600 \times 1560 \mu\text{m}^3$ 、 ρ_p 與 v_p 分別代表高分子基材的密度與體積、 ρ_{Cu} 與 v_{Cu} 分別代表銅金屬的密度與體積。補充說明 v_{Cu} 為透過濺鍍薄膜厚度換算成體積得知。由公式 4.1 可以計算不同薄膜條件的晶格體積。圖為經過晶格密度標準化之比強度 (specific stress) 與應變之關係圖。有披覆金屬薄膜的高分子晶格結構，其比強度範圍從 $0.020 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ 至 $0.040 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ ，均大於未披覆金屬薄膜之高分子基材，其比強度為 0.008 MPa 。雖然 L-Cu film 的實心薄膜的絕對降伏強度最高，但經過密度標準化後，其值為 $0.020 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ ，均低於三種不同相對密度之 L-NPC，如表 4.2 所示。在三種不同相對密的 L-NPC 中，以 L-NPC-22 的比強度最大，其值為 $0.040 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ 。其原因可能歸功於金屬薄膜的相對密度最低，此外，因 L-NPC-22 銅薄膜的奈米支架尺寸最小，使其在支架的奈米尺度效益最大，此結果也與先前論文觀點一致 [47]。在其餘兩種 L-NPC 樣品中，比強度依序為 L-NPC-30 與 L-NPC-44，其值依序為 $0.037 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ 與 $0.029 \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ ，如表 4.2 所示。

表 4.1、樣品之共濺鍍參數與性質。晶格密度(lattice density)等於泡沫密度(foam density)，其計算方式為材料重量/材料體積+整體結構體積(實心體積+空氣體積)

Sample	Sputter power (W)	Coating Thickness (nm)	Lattice density (kg/m ³)	Composite density (kg/m ³)	Relative density (%)
Polymer	--	--	160	1050	14.9
L-NPC-20	Cu:3 Al:80	950 ± 6	180	1160	15.4
L-NPC-31	Cu:5 Al:80	1090 ± 9	220	1370	15.7
L-NPC-44	Cu:11 Al:80	925 ± 3	260	1620	16.0
L-Cu film	Cu:40 --	1240 ± 10	460	2540	18.3

表 4.2、各樣品計算值與預測值之機械強度與相對密度

Sample	Polymer / Metal volume ratio	Yield strength of composite [MPa]	Lattice density [kg/m ³]	Yield strength [MPa]	Specific strength [MPa/(kg/m ³)]
Polymer	--	30.50	160	1.29 ± 0.10	0.008 ± 0.001
950 nm NPC-20	28.41	40.60	180	7.08 ± 0.05	0.040 ± 0.003
1090 nm NPC-31	15.86	48.06	220	8.04 ± 0.20	0.037 ± 0.005
925 nm NPC-44	13.29	51.26	260	7.44 ± 0.15	0.029 ± 0.005
1240 nm Cu film	4.31	86.49	460	9.32 ± 0.15	0.020 ± 0.004

值得一提的是，所有樣品的比強度均為保守估計值，其原因為所有標準材料的強度，如：純銅強度，在計算中均取最小值。此外，金屬薄膜在濺鍍時外層支架的金屬薄膜厚度可能比內層厚上許多，然而，在薄膜厚度的計算上，均取最外層最厚的薄膜進行計算，這會導致晶格密度被高估，使標準化後之比強度降低。

4.1.3 降伏強度之實務與理論預測模型比較

在了解完奈米多孔薄膜之差異對於機械性質之影響後，本研究更進一步將應力結果與 Gibson-and-Ashby 理論預測模型進行比較，此公式主要預測不同相對密度之多孔性材料理論強度值。然而，在比較之前，須先計算材料整體的相對密度值(relative density)。由於結構為複合式材料(高分子+金屬)，因此在計算上須先探討複合材料密度 $\rho_{com.}$ (composite density)，如公式 4.2：

$$\rho_{com.} = \frac{\rho_p v_p + \rho_{Cu} v_{Cu}}{v_p + v_{Cu}} \quad (4.2)$$

公式中 ρ 與 v 分別代表材料的密度與體積、下標 p 與 Cu 分別代表高分子材料與金屬銅薄膜。 ρ_p 與 $\rho_{lattice}$ 數值分別為 1050 kg/m^3 與 160 kg/m^3 。依公式 4.3 得知高分子的相對密度 $\rho_{relative}$ 為 14.9 %。

$$\rho_{relative} = \frac{\rho_{lattice}}{\rho_{com.}} \quad (4.3)$$

其餘相對密度 $\rho_{relative}$ 如表 4.1 所示，L-Cu film 的相對密度為 18.3 %、L-NPC-20、L-NPC-31、L-NPC-44 的相對密度依序為 15.4 %、15.7 %、16.0 %。

在 Gibson-and-Ashby 理論預測模型方面，因其模型專門預測多孔泡沫材料的降伏強度分布，故運用與本研究之八隅體披覆奈米多孔材料進行比較。此模型如公式 4.4：

$$\sigma^* = C_2 \sigma_s (\rho^* / \rho_s)^{3/2} \quad (4.4)$$

σ^* 為預測降伏應力、 C_2 為 Gibson-and-Ashby 常數值、 ρ^* / ρ_s 為相對密度、 σ_s 為標準材料之降伏強度。高分子的降伏強度為 30.50 MPa，由壓應力實驗得知。

值得一題的是，由於八隅體結構在降伏強度上高於原始 Gibson-and-Ashby 預測之隨機泡沫結構之強度。為了達到更精準的預測降伏強度，本研究在 C_2 的設定上為 0.8，此數值與先前研究八隅體結構之論文相符 [48]。

圖 4.9 為 Gibson-and-Ashby 理論預測模型圖。以高分子八隅體晶格披覆不同厚度的金屬銅將會改變材料的相對密度，此外，不同厚度的金屬銅薄膜也同時影響著整體的降伏強度。模型中虛線為預測強度值，因濺鍍材料為銅金屬，故預測模型的批覆材料選擇塊材銅(bulk Cu)其降伏強度為 327 MPa。因純銅在常溫常壓下以於表面產生氧化亞銅(Cu_2O)，故也將其納入模型中探討，其數值為 670 MPa [49]。此外，濺鍍的薄膜，其機械性質會因薄膜效應而有所提升，故將濺鍍銅(sputtered Cu)之降伏強度納入探討，其數值為 660 MPa [50]。圖 4.9 中，高分子的強度預測已透過調整幾何常數 C_2 後，與本研究之八隅體晶格結構之降伏強度一致，其值在相對密度 14.9% 時為 1.5 MPa。建立在校正後的預測模型下探討與 L-NPC-20 相同相對密度的降伏強度，其結果顯示，塊材銅、氧化亞銅、銅薄膜的預測降伏強度依序為 1.96 MPa、2.52 MPa、2.50 MPa；在與 L-NPC-31 相同相對密度的預測降伏強度分別為：2.41 MPa 的塊材銅、3.43 MPa 的氧化亞銅、3.40 MPa 的銅薄膜；當相對密度與 L-NPC-44 相同時，其預測降伏強度分別為：2.61 MPa 的塊材銅、3.84 MPa 的氧化亞銅、3.80 MPa 的銅薄膜。而 L-NPC-20、L-NPC-31、L-NPC-44 的降伏強度依序為 7.08 MPa、8.19 MPa、7.44 MPa。上述結果與詳細計算參數統整於表 4.3。此三種不同相對密度的 L-NPC，其降伏強度均大於對應相對密度的降伏強度預測值。此結果可以歸咎於奈米多孔銅薄膜的奈米支架尺度效應，因奈米結構材料之支架能提供之單位強度較佳，使理論強度能高於一般毫米或微米多孔材料，最終高於其計算之預測強度 [23]。

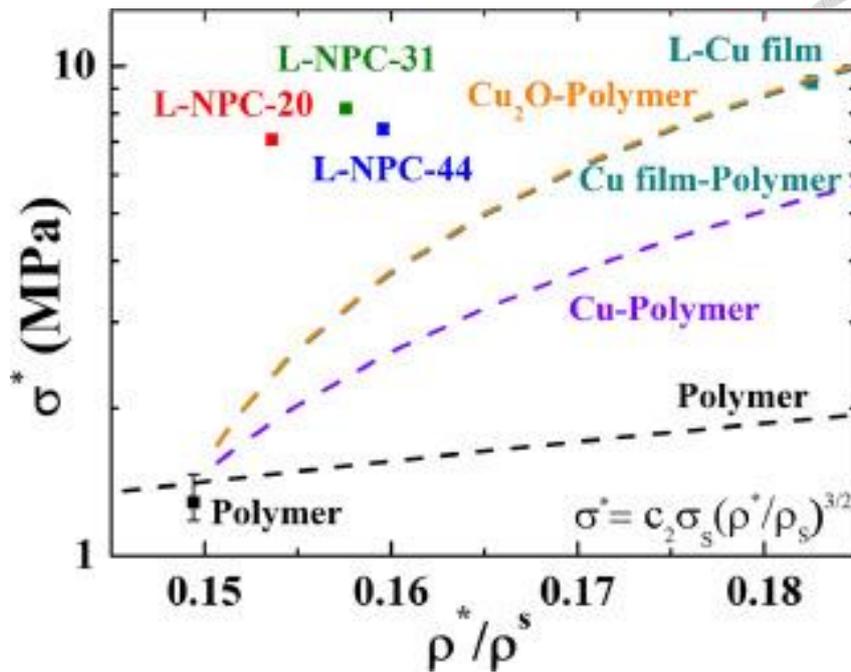


圖 4-9、L-NPCs and L-Cu film 的降伏強度與 Gibson-and-Ashby 理論預測模型圖。以本研究之八隅體晶格(polymer)、與披覆氧化亞銅薄膜(polymer-Cu₂O)、純銅箔膜(polymer-Cu₂O)，以不同相對密度進行降伏強度的模型預測

表 4.3、樣品之機械性質

Sample	Relative density (%)	Nanoporous Ligament size (nm)	Yield strength (MPa)	Predictions from bulk Cu (MPa)	Specific yield strength [MPa/(kg/m ³)]
Polymer	14.9	--	1.29	--	0.008 ± 0.001
L-NPC-20	15.4	16 ± 3	7.08	1.96	0.040 ± 0.003
L-NPC-31	15.7	27 ± 4	8.19	2.41	0.037 ± 0.005
L-NPC-44	16.0	28 ± 5	7.44	2.61	0.029 ± 0.005
L-Cu film	18.3	--	9.32	5.40	0.020 ± 0.004



4.1.4 催化性質分析

上述基於催化過程中，可能造成因應力而使催化劑失效，故探討其機械性質。因奈米多孔結構能夠提供大量的雙連續(bi-continue)表面積供應介面進行電催化反應。此外，因微米級的八隅體孔洞加速直傳效應，使此多層次結構擁有良好的反應速率。先前論文指出多層次的奈微米結構能有效提高質傳效應 [28, 51]。因此，本章節將探討微米級八隅體晶格結構披覆奈米多孔銅薄膜對於 eCO₂RR 之影響。

圖 4.10 為電雙層電容(double-layer capacitance, C_{dl})之斜率圖，此數值也可代表電化學反應面積(ECSA)。為了避免其他反應，如：HER 或 eCO₂RR，影響其電雙層充、放電過程 [52]，故各樣品之 C_{dl} 均取自 CV 圖譜(如圖 4.11)中 -0.15 V_{RHE} 之差值，再以不同掃速獲得不同差值，進而形成斜率值。三種不同相對密度的多孔薄膜(L-NPCs)，其 C_{dl} 最少也高於實心薄膜(L-Cu film)的兩倍，其值為 0.15 F/kg(圖 4.10d)。隨著薄膜相對密度高至低的 L-NPC-44、L-NPC-31、L-NPC-20，C_{dl} 的數值呈現反比趨勢，其對應的數值依序為 0.29 F/kg、0.53 F/kg、1.5 F/kg(圖 4.10a-c)。從數值分佈可以發現，C_{dl} 的大小與薄膜的相對密度息息相關，L-NPC-20 的薄膜相對密度為 20 at%，其 C_{dl} 卻是 44 at% 的 L-NPC-44 的兩倍左右。此外，再更進一步將 L-NPC-20 與 L-Cu film 的 C_{dl} 比較，前者的數值將近 10 倍高於後者，這意味著奈米多孔薄膜結構能有效提供更多的 ECSA 進行電化學反應，此外，L-NPC-20 更小的奈米支架尺寸也貢獻更大的反應面積。

圖 4.10f 為在 eCO₂RR 環境下之 LSV 圖。約在 -0.6 V_{RHE} 後，電流急速向下的原因為 HER 與 eCO₂RR 作用所致 [53]。LSV 掃描電位範圍為 0.3 V_{RHE} 至 -1 V_{RHE}。在電位 -1 V_{RHE} 時，L-NPC-20 的電流密度為 8083 A/kg，其值為 L-Cu film 的 10 倍。此倍數與上述之 C_{dl} 相同。L-NPC-31 與 L-NPC-44 之電流密度分別為 7250 A/kg 與 5792 A/kg，分別為 L-Cu film 電流密度的 9 倍與 7 倍。此結果可被解釋為奈米多孔結構能有效提高 ECSA 進而提高反應電流。

3D 多層次結構披覆奈米多孔銅薄膜作為電催化電極能有效提升電極的電化學性能。然而，為了證明 3D 結構的大孔洞效應能更進一步提升質子傳遞效率，本研究再加入相似的相對密度與支架尺寸的 2D 奈米多孔銅薄膜作為比較組。相較於 3D 之八隅提結構，2D 材料為濺鍍於矽基板上。如圖 4.12 所示，利用相同化學去合金製程製備相對密度為 29 % 的奈米多孔銅薄膜 (NPC-29)，其支架尺寸為 25 ± 4 nm。與之相似的 3D 結構多孔銅薄膜為相對密度 31 % 的(L-NPC-31)，其支架尺寸為 27 ± 4 nm。在相似的條件下，如圖 4.10e，NPC-29 的 C_{dl} 為 0.48 F/kg，與 L-NPC-31 的 C_{dl} 相差不大(0.53 F/kg)。此結果說明，在相似相對密度與支架尺寸的條件下，3D 結構對於 ECSA 的影響不大，因真正進行電雙層充、放電的主體為金屬薄膜。然而，在 eCO₂RR 環境下，3D 結構就展現出良好的直傳提升效果。在 -1 V_{RHE} 電位下進行 eCO₂RR，NPC-29 的電流密度為 2060 A/kg (圖 4.10f)，其值遠小於 L-NPC-31 的 7250 A/kg。這也直接說明多層次多孔結構對於提升電化學質傳效應之重要性。

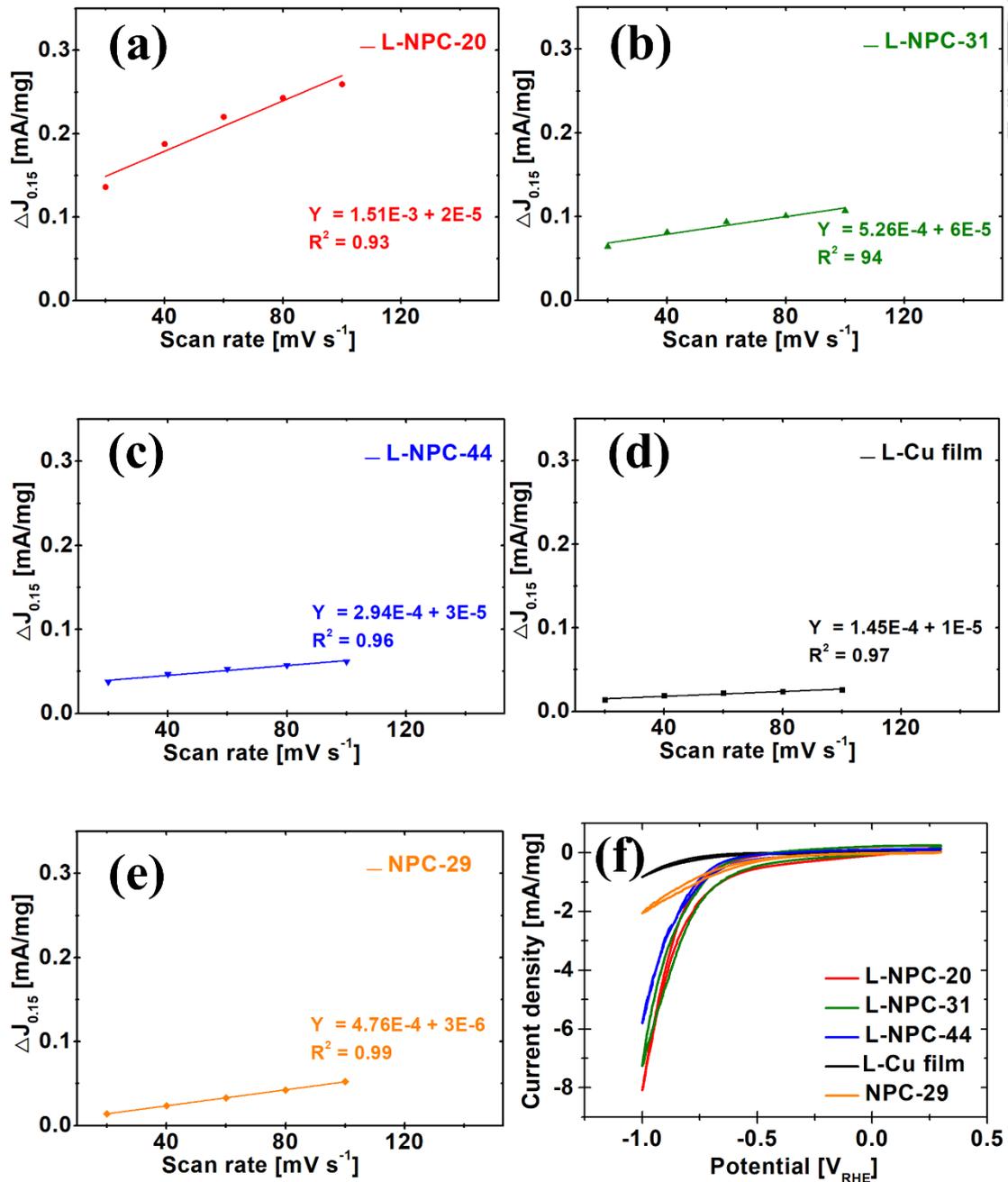


圖 4-10、3D 八隅體晶格披覆相對密度(a) 20 at% (L-NPC-20)、(b) 31 at% (L-NPC-31)、(c) 44 at% (L-NPC-44)之銅薄膜與(d)實心銅薄膜(L-Cu film)。(e) 2D 奈米多孔銅薄膜之電雙層表現。(f) eCO₂RR 之 LSV 圖

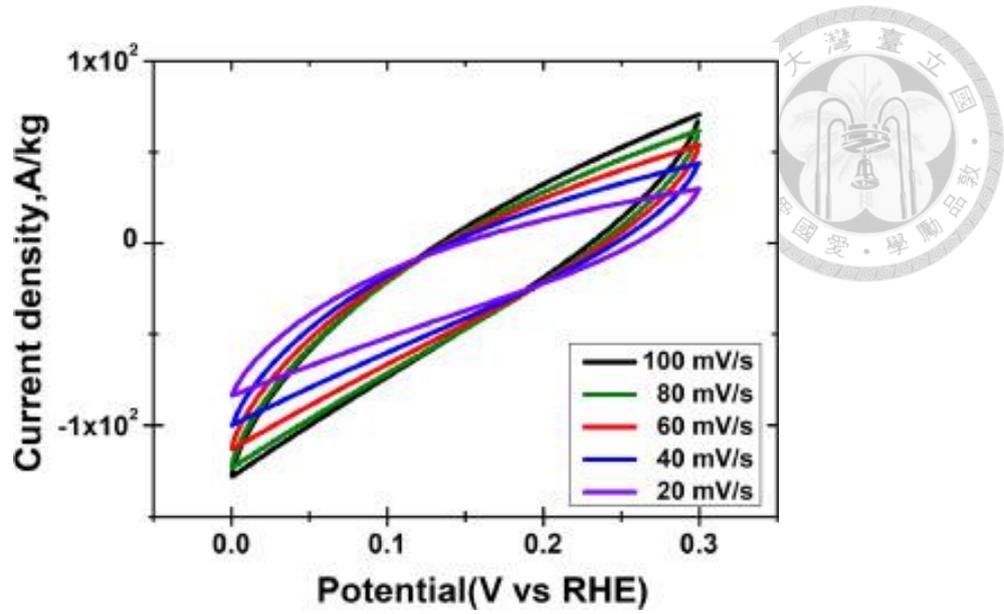


圖 4-11、L-NPC-44 之 CV 圖譜，電位掃瞄範圍為 0.3 V_{RHE} 至 0 V_{RHE}

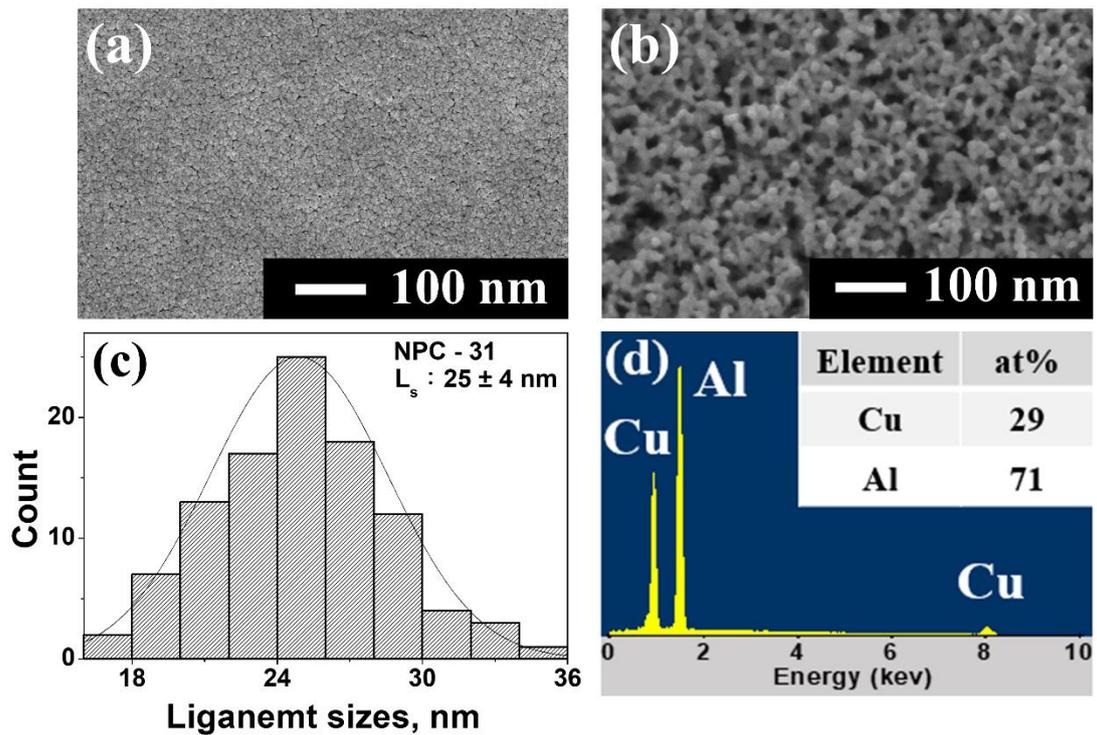


圖 4-12、NPC-29 之(a-b)表面與(c)截面形貌圖。(d)支架尺寸分布圖與(e)化學組成



4.1.5 小結

結合光固化 3D 列印技術列印微米級八隅體晶格結構再披覆化學去合金之奈米多孔銅薄膜作為良好的電催化電極。利用共濺鍍法搭配側向轉台沉積平整且附著度高前驅銅 - 鋁合金薄膜。利用 0.5 M 的 NaOH 作為腐蝕液合成出奈米支架尺寸 16 nm 至 28 nm 的多孔銅薄膜。為了避免催化過程中，材料因應力破壞而失效，本研究測試樣品的降伏強度。以單軸壓應力測量披覆不同相對密薄膜的八隅體晶格結構，其強度範圍為 1.29 MPa 至 9.32 MPa。透過標準化相對密度之比降伏強度探討，發現相對密度最低的薄膜(L-NPC-20)，其降伏強度最高，其值為 0.04 MPa/(kg/m³)。此結果可被解釋為 L-NPC-20 擁有最小的支架尺寸所帶來的尺寸效應所致。

在電化學部分，透過測量 C_{dl} 與 LSV 分析不同相對密度的薄膜銅之間的差異。結果顯示，L-NPC-20 擁有最高的 C_{dl} 與電流密度，其值分別為 1.5 F/kg 與 8083 A/kg，兩者約為 L-NPC-44 的 2 倍。這說明多孔薄膜的 C_{dl} 與薄膜相對密度息息相關。

為了證明 3D 結構能有效提升質傳效應，將相似的薄膜相對密度(29 %) 與支架尺寸(25 ± 4 nm)的 2D 奈米多孔銅薄膜(NPC-29)與 L-NPC-31 進行比較。結果發現，在 C_{dl} 數值兩者接近，前者為 0.48 F/kg；後者為 0.53 F/kg。說明 C_{dl} 跟薄膜反應面積有關。然而，在 LSV 的電流密度，NPC-29 的電流密度為 2060 A/kg，而 L-NPC-31 的電流密度為 7250 A/kg，為前者的三倍，說明 3D 結構提升電催化性能之重要性。



4.2 透過氣相去合金法製備多層次多孔銅

4.2.1 前驅銅 - 鋅合金層與多層次多孔銅管

多層次多孔銅(hierarchical porous copper, HPC)之製備方式為透過氣相去合金法(VPD)，利用兩金屬之蒸氣壓不同 (圖 4.13)，將前驅銅 - 鋅合金層以蒸發(sublimation)的方式使鋅金屬被抽離，遺留下銅金屬形成多孔結構。前驅銅 - 鋅合金層之製備方式為熱浸鍍鋅法，其參數為透過將基材銅管浸泡至 450°C 之鋅浴中 10 min，過程中以碳棒持續攪拌使鋅浴之熱對流暢通使液相鋅能均勻擴散至銅管表面形成銅 - 鋅合金層。圖 4.14 為銅 - 鋅合金層之光學顯微鏡影像，由圖可見銅管內層有明顯的 4 層分相合金層，其依序為： η -Zn、 ϵ -CuZn₅、 γ -Cu₅Zn₈ 與 α -Cu 相。更進一步以 FE-SEM 外加 EDS line scan (圖 4.15)加以確認合金成分，並觀察合金層於銅管之內、外壁厚度。影像顯示內、外壁之銅 - 鋅合金層之厚度分布幾乎相同，其厚度依序 η -Zn、 ϵ -CuZn₅、 γ -Cu₅Zn₈ 分別為 226.6 μm 、50.6 μm 與 16.9 μm ，如表 4.4 所示。

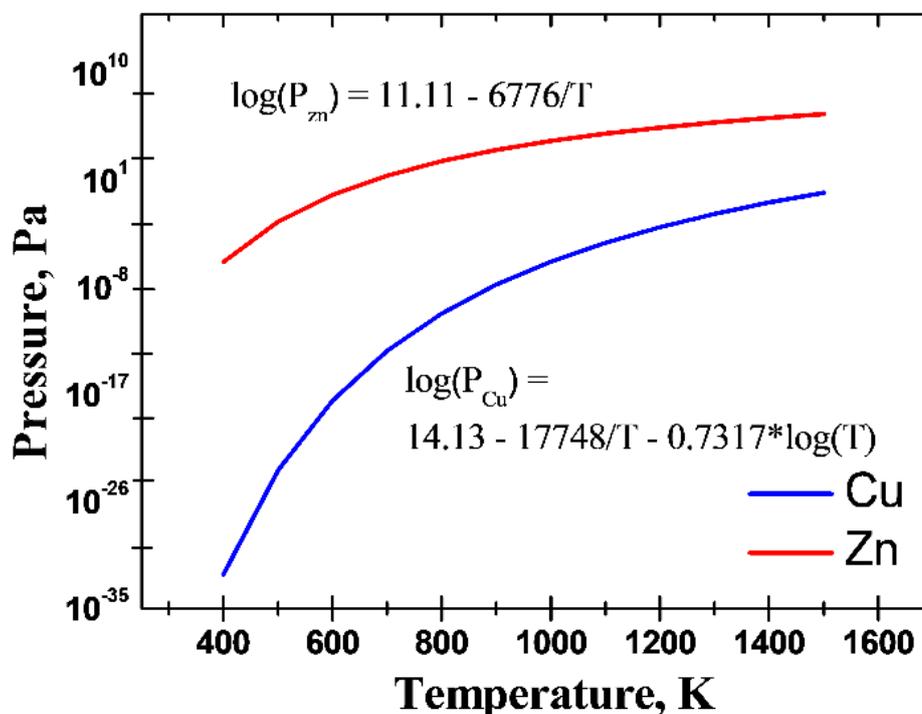


圖 4-13、銅、鋅金屬之飽和蒸氣壓與溫度圖

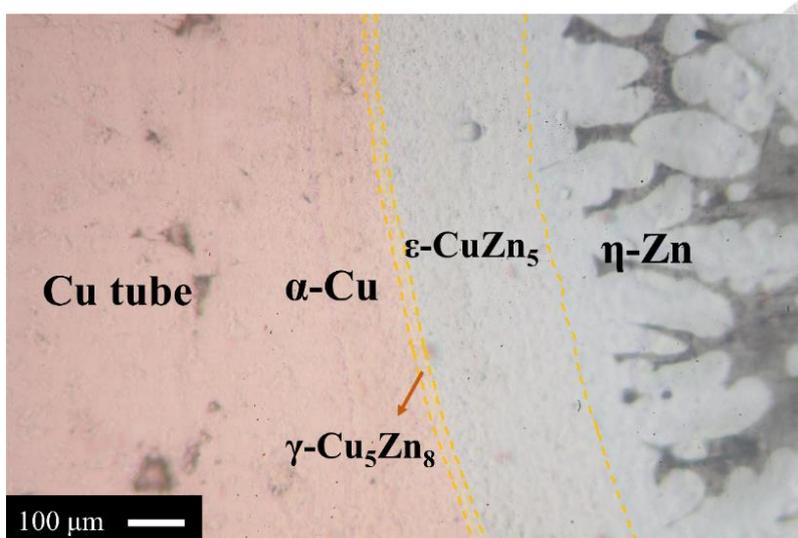


圖 4-14、銅 - 鋅前驅合金層之截面光學顯微鏡圖

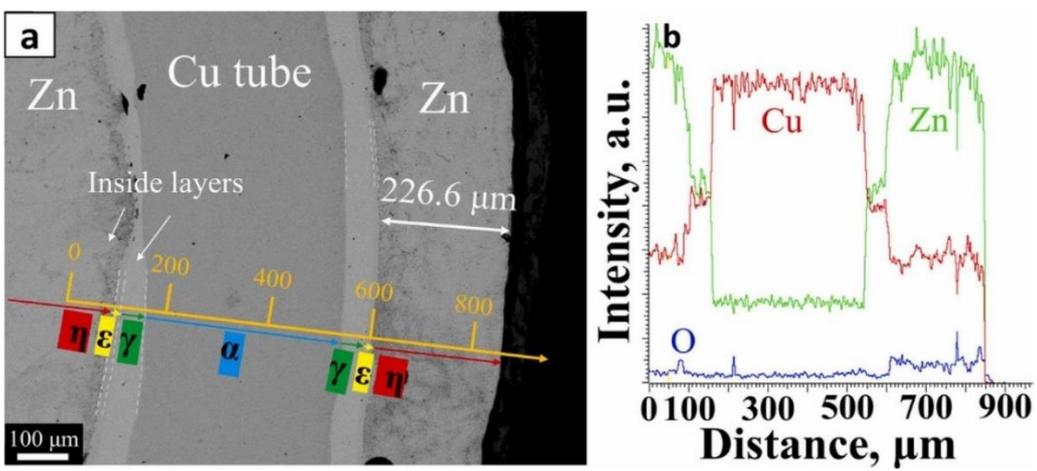


圖 4-15、(a) FE-SEM 影像圖與(b) Line scan 成分分布圖

表 4.4、銅 - 鋅合金層於 VPD 前 - 後之厚度量測值

Alloy phase	γ	ε	η
Precursor Zn content, at%	66	86	97
Precursor thickness, μm	50.6	16.9	226.6
VPD thickness, μm	45.5	13.5	36.9
Thickness shrinkage rate, %	10.1%	21.2%	83.7%

研究進一步利用 EDS 量測 VPD 前 - 後之各分層之銅 - 鋅合金比例，如圖 4.16 所示。圖 4.16 (a, b) 為前驅物之銅管截面形貌圖，由於不同成分比例在 FE-SEM 成像中，二次電子反射後造成各層顏色不同，因此可利用成像的顏色差得知材料合金層之邊界，其成分鑑定之原子比例分別為： $\text{Cu}_3\text{Zn}_{97}$ 、 $\text{Cu}_{14}\text{Zn}_{86}$ 、 $\text{Cu}_{34}\text{Zn}_{66}$ 、 $\text{Cu}_{94}\text{Zn}_6$ 。上述成分對應於銅 - 鋅相圖依序為 $\eta\text{-Zn}$ 、 $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ 、 $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ 與 $\alpha\text{-Cu}$ 相，如圖 4.17 黃線所示。圖 4.16 (c, d) 為 VPD 製程後之截面形貌圖與各層 EDS 成分測量結果。由形貌可知，在 VPD 後，各層合金依然保有原母相之合金層之邊界。然而，在合金層厚度變化量上卻有著明顯的差別， $\eta\text{-Zn}$ 、 $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ 、 $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ 在 VPD 製程後，各層的厚度依序變為： $45.5\ \mu\text{m}$ 、 $13.5\ \mu\text{m}$ 、 $36.9\ \mu\text{m}$ ，其厚度收縮率依序為： 83.7% 、 21.2% 、 10.1% ，如表 4.4 顯示。由此可知，薄膜收縮的厚度與本身合金層鋅含量有關，即母相越多鋅的合金層，在 VPD 後的厚度收縮率越大。圖 4.16d 的高倍率下可以觀察到雖然各分層均變成多孔結構，但各層的孔隙率卻不盡相同，造成此差異可能與合金收縮率有關。此外，各層間存在銅成分的差異，故銅原子在去合金過程中，能量提供銅聚集(aggregation)的程度也不同。在 VPD 後，各層的殘留鋅含量在 1 至 2 at% 不等，足以證明鋅已經幾乎被抽離，遺留下銅聚集形成多孔結構。在圖 4.16d 中發現 $\alpha\text{-Cu}$ 層中即使在 VPD 製程後依然保持實心結構，其可由化學去合金理論「臨界去合金門檻(Critical dealloying threshold)」進行解釋：犧牲相(鋅)之原子比例需占整體合金比例 50% 以上 [54]。另外值得一提的是，在合金相中沒有出現比例約為 $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ 的共晶 β 相，其原因為此相為高溫相，本研究結果也與先前論文一致：在自然冷卻下， $\beta\text{-CuZn}$ 相不會析出，轉而分相為 γ 與 α 相 [21]。

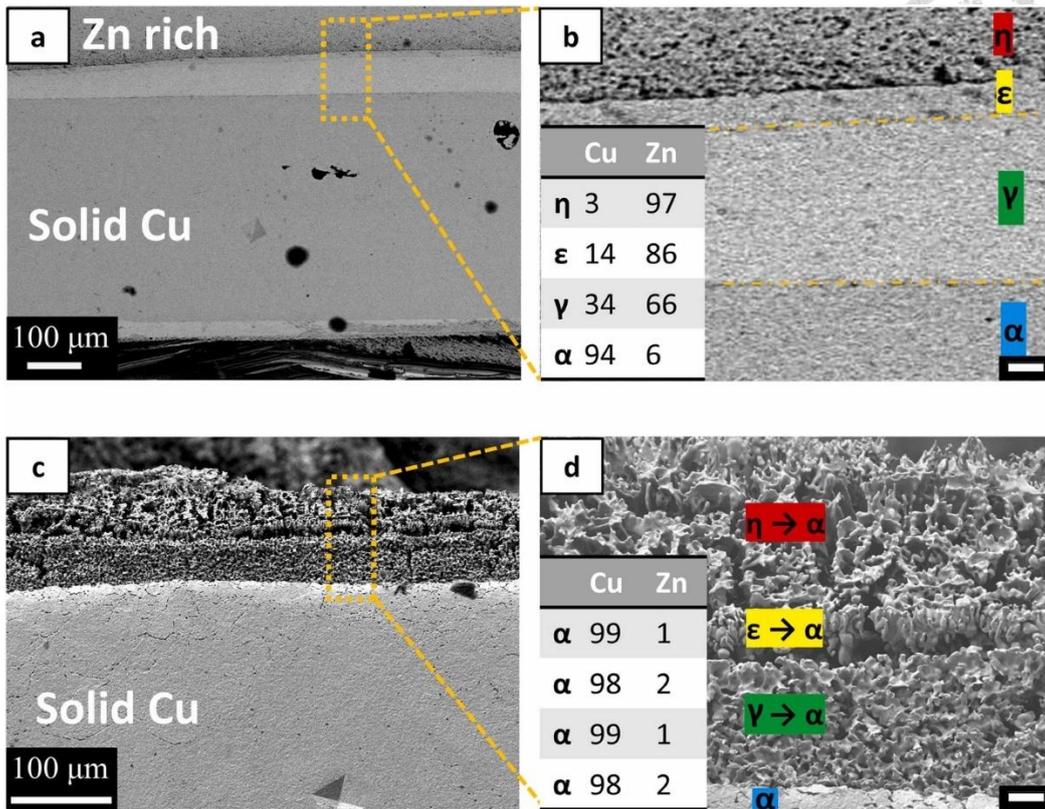


圖 4-16、FE-SEM 之截面形貌圖與各分層之 EDS 成分比例。(a, b) 為前驅合金形貌與 EDS 成分，(c, d) 為 VPD 後之多孔形貌與 EDS 成分。此 VPD 參數為 873 K 與 30 min

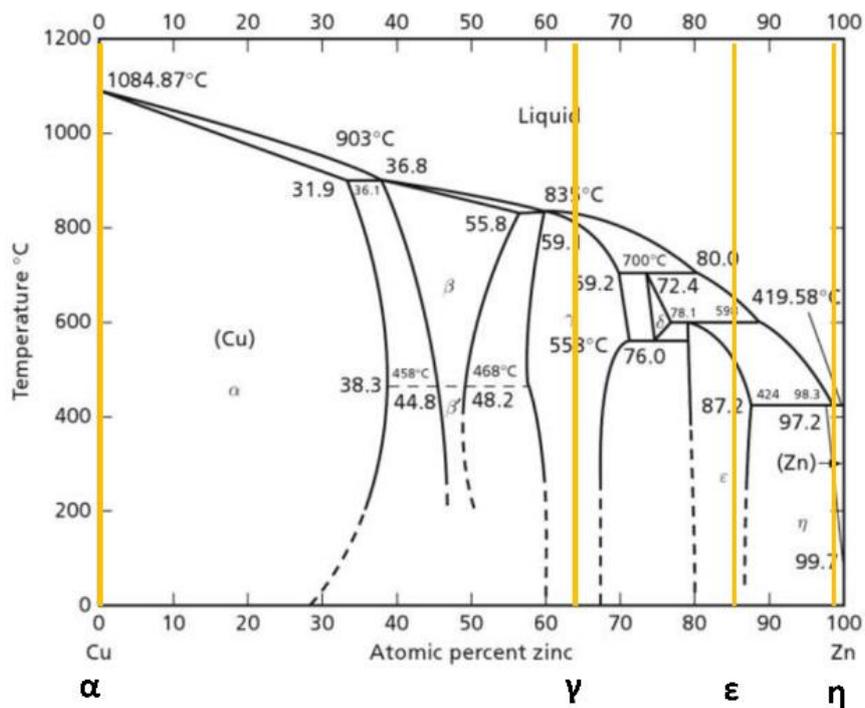


圖 4-17、銅 - 鋅相圖

透過 XRD 分析材料晶格結構，如圖 4.18 所示，經過電拋光之基材銅管以純銅之面心立方結構(Face Centered Cubic, FCC)為主，晶格也無產生偏晶現象。在熱浸鍍鋅後之銅 - 鋅合金管之 XRD 結果以銅 - 鋅合金為主要晶格結構，此結果再次確認不同比例之合金層存在於銅管表層。另外，在銅 - 鋅合金層中沒有偵測純銅的晶格結構的原因為合金層厚度超過 XRD 的 X 光繞射極限，值得一提的是，因 XRD 量測直接以曲面的銅管進行分析，因此波寬與波形可能因曲面而有所失真，故以 XRD 判斷其晶格繞射結構為主。

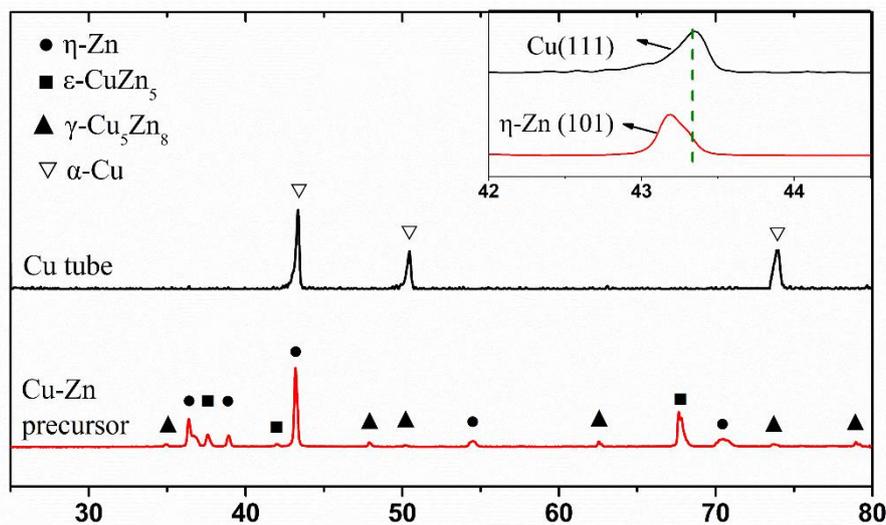


圖 4-18、基材銅管與前驅銅 - 鋅合金銅管之 XRD 圖

4.2.2 VPD 之時間效應

在 VPD 中參數中，「持溫時間」影響著許多實驗結果，因此本研究針對「持溫時間」作為變量參數，觀察各項性質之變化。根據先前論文指出，VPD 的過程中往往伴隨著相變態 [32]，因此本段研究著重探討晶體結構之相變化隨 VPD 時間拉長之變化。在參考圖 4.13 的銅、鋅的蒸氣壓圖後，以 723 K 作為 VPD 溫度變化的起始選擇溫度，並觀察逐步提升溫度後，銅 - 鋅合金層的相變化。圖 4.19 為在固定溫度 723 K 時，逐步從 0.5 min 至 30 min 增加 VPD 持溫時間之 XRD 圖譜。從圖譜中可以發現，前驅物中鋅最多的兩種相：



η -Zn 與 ε -CuZn₅ 在經過最短的 0.5 min 後就消失不見；而原本就存於前驅物的 γ -Cu₅Zn₈ 則是繞射峰強度增加。造成上述現象可能為 η -Zn 與 ε -CuZn₅ 相之鋅含量最多，進而導致鋅優先被蒸發後發生相變態轉變為 γ -Cu₅Zn₈ 相。另外還發現原本不存在於前驅物的 α -Cu，在經過 0.5 min 的 VPD 時間後也出現，此結果也符合上述相變態之過程：鋅在 VPD 過程中持續被抽離，使材料的相逐漸由富鋅相，如： η -Zn、 ε -CuZn₅，轉變為富銅相，如： α -Cu。當 VPD 時間逐漸拉長至 30 min 後，發現 XRD 圖譜依然只存在 γ -Cu₅Zn₈ 與 α -Cu 相，此結果說明在 VPD 溫度 723 K 時，不管持溫時間多久，殘留的鋅，如： γ -Cu₅Zn₈，並不會隨時間拉長而蒸發，使合金變回純銅。我們進一步觀察其合金截面圖(圖 4.20)，發現在 VPD 時間 30 min 後，依稀可以看見合金層保持原有的分層狀態，但整體依然保持實心結構，只有在表層形成零星的非連續獨立孔洞，如圖 4.20(b)。值得一提的是，在截面形貌後，發現原本最厚的 η -Zn 層(圖標 1)，在經過 VPD 製程後，其厚度大幅下降，對應 EDS 成分分析後可見其已由 η -Zn 轉變為 γ -Cu₅Zn₈。而原本的 γ -Cu₅Zn₈(圖標 2)，則保持與母相相同，這也間接說明在 XRD 圖譜中， γ -Cu₅Zn₈ 的峰值強度會增強。在對照 EDS 結果後，發現進行 30 min 的 VPD 製程後，殘留的鋅原子比例分別為 61、59、4 at%，對照相圖的相為 γ 、 γ + α 、 α 相，此結果與 EDS 結果一致。

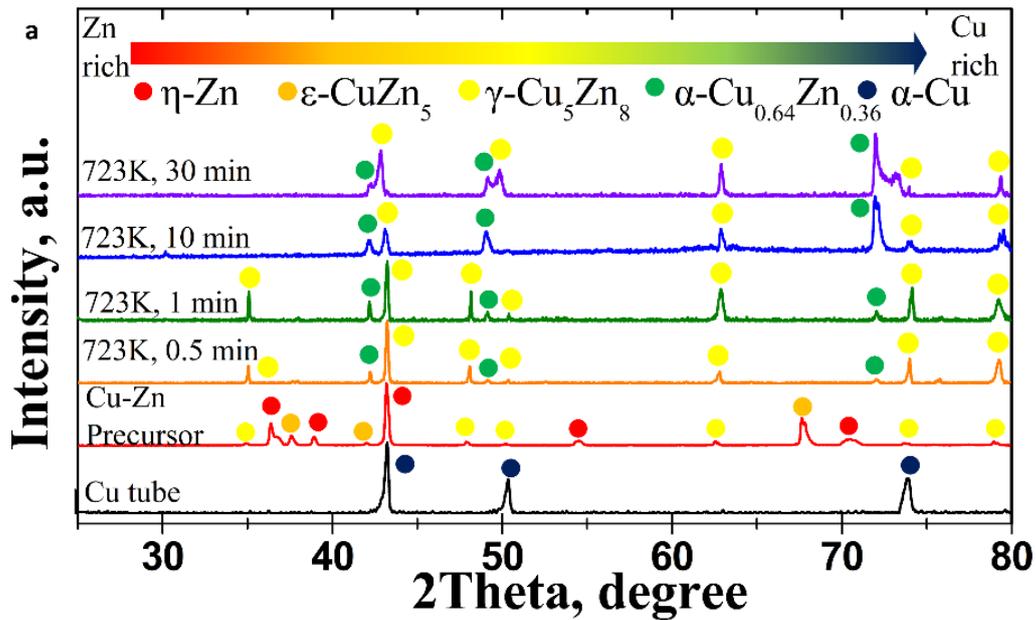


圖 4-19、前驅銅 - 鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 723 K

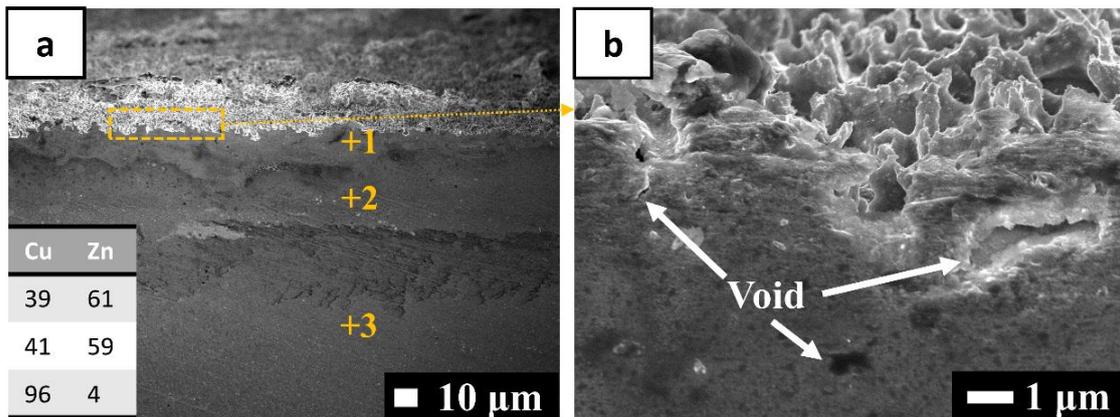


圖 4-20、(a) SEM 之截面形貌圖與 EDS 成分分析。(b)表面放大倍率圖。樣品製程為 VPD 溫度 723 K 與 VPD 持溫時間 30 min。EDS 成分單位為原子比例

研究進一步將 VPD 溫度提升並固定於 873 K 後觀察其對於材料性質的影響。在形貌方面，可見在 0.5 min 時，前驅物合金已由實心結構轉變為多孔結構，如圖 4.21(a)。我們進一步觀察其截面形貌，如圖 4.22 所示，不僅表面合金層轉變為多孔結構，其餘原本為合金層的部分也轉變為多孔結構。而在表層 EDS 成分分析顯示鋅殘留量為 27 at%。由此說明，在溫度 873 K 時，

即使持溫時間只有 0.5 min，大量的鋅因蒸氣壓使其被蒸發並以氣相形式離開母相；而遺留下的銅原子則會聚集形成奈米尺度的支架結構。當持溫時間拉長為 1 min、10 min、30 min，鋅的殘留量也依序變為 18 at%、4 at%、2 at%，如圖 4.21(b-d)，EDS 圖譜如圖 4.23 所示。而殘留鋅含量可以持續降低的關鍵因素與材料擴散速率有關，當形成奈米支架後，殘留在支架內的鋅因擴散速率較快而擴散至支架表面並繼續蒸發。在鋅擴散的同時，銅原子也會因溫度而持續擴散，使整體支架尺寸持續變大。

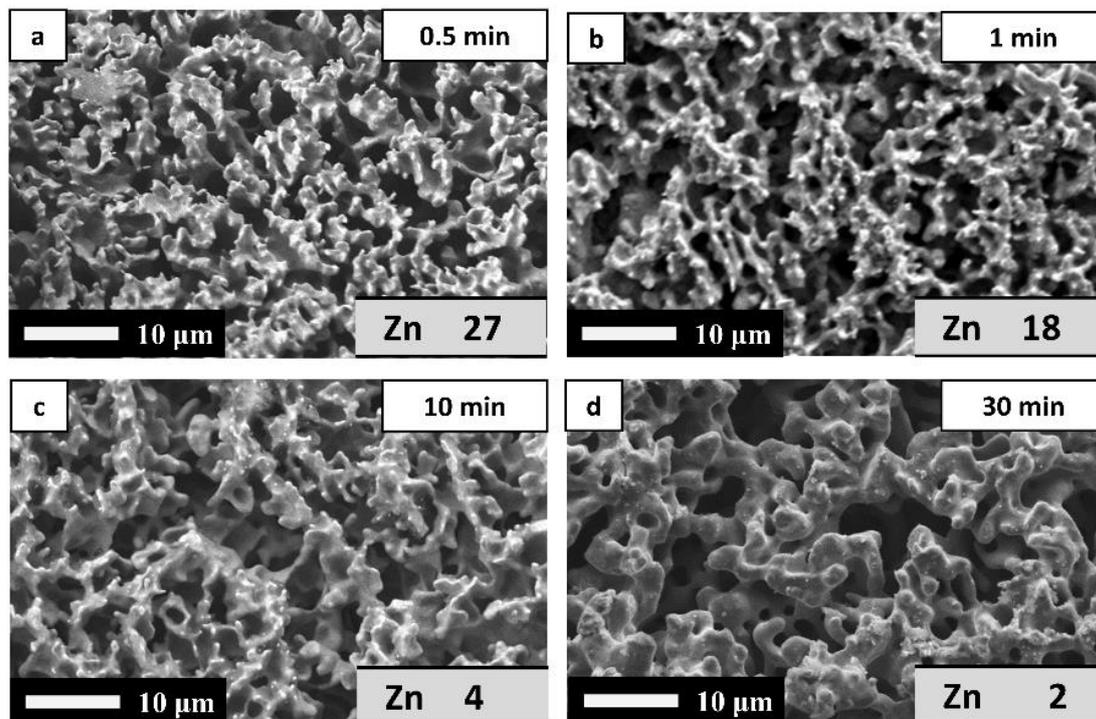


圖 4-21、SEM 之表面形貌圖。銅 - 鋅前驅物經過 VPD 時間(a) 0.5 min、(b) 1 min、(c) 10 min、(d) 30 min 與固定溫度 873 K 形成之多孔銅結構。右下數字代表殘留鋅之原子比例

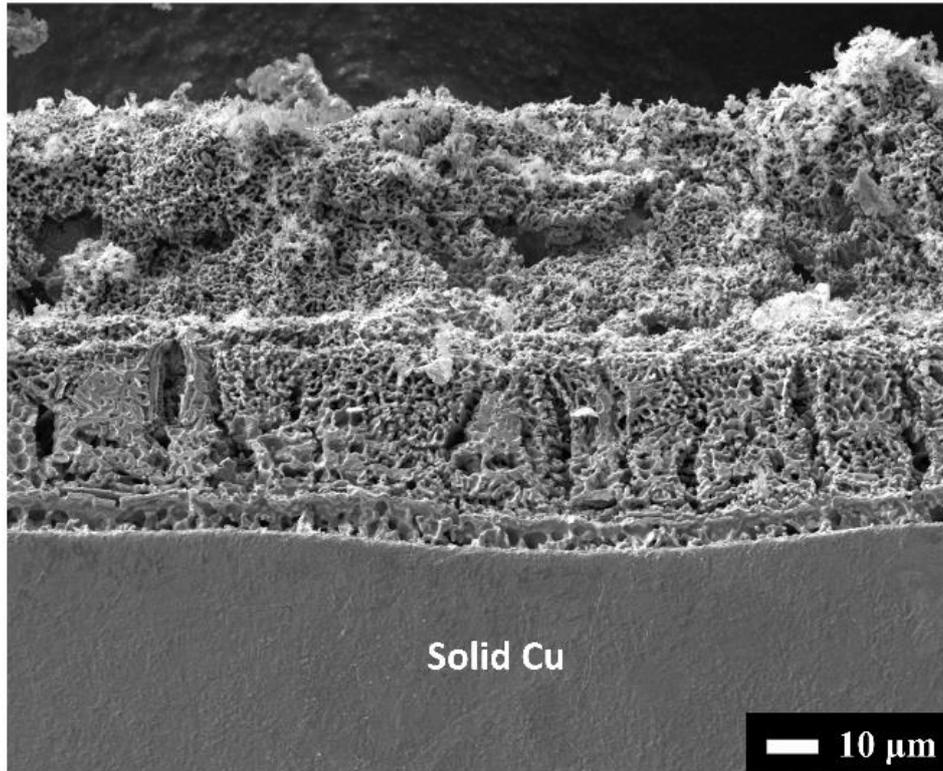


圖 4-22、SEM 之截面形貌圖。樣品參數為 VPD 之 873 K 與 0.5 min

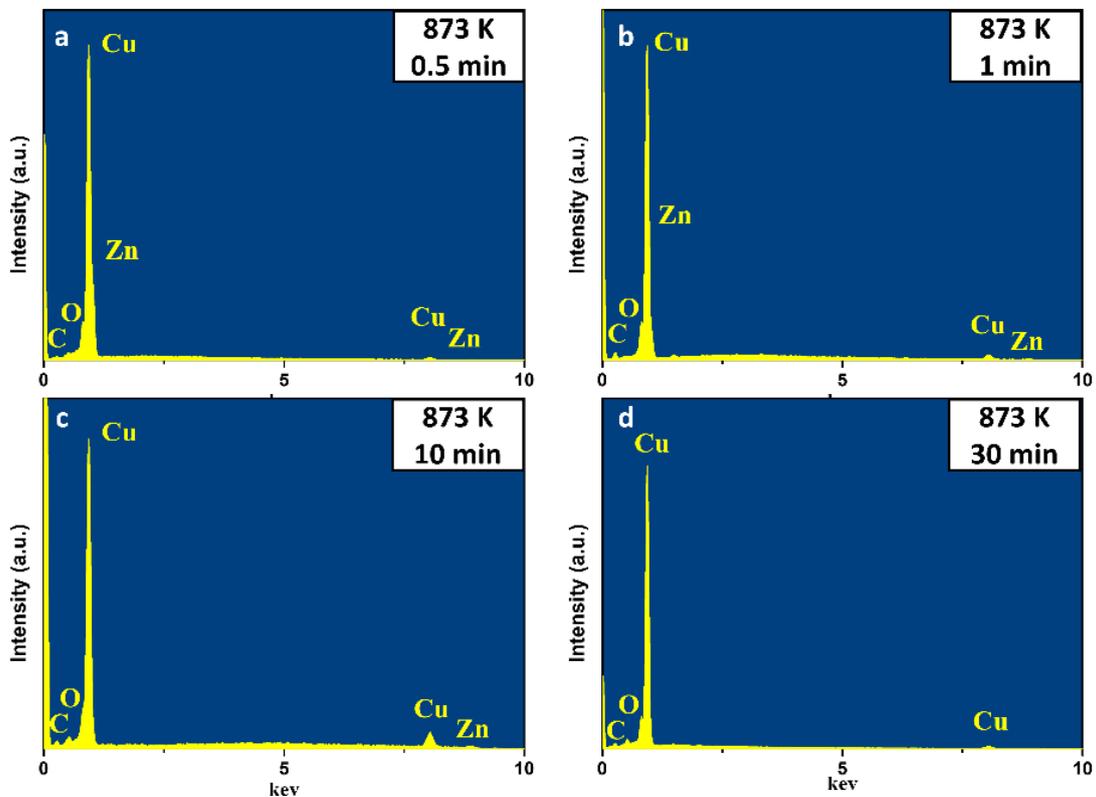


圖 4-23、EDS 圖譜。VPD 參數為溫度 873 K、持溫時間依序為(a) 0.5 min、(b)1 min、(c) 10 min、(d) 30 min

圖 4.24 為支架尺寸、殘留鋅含量與 VPD 時間之趨勢圖，隨 VPD 時間拉長，支架的尺寸也隨之變大。支架尺寸依序時間 0.5 min、1 min、10 min、30 min 分別為 $0.65 \pm 0.12 \mu\text{m}$ 、 $0.82 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 、 $1.41 \pm 0.38 \mu\text{m}$ 、 1.83 ± 0.36 ，其支架量測分布如圖 4.25 所示。而殘留鋅含量則與支架尺寸呈現倒數關係，隨著 VPD 時間拉長，鋅含量則逐漸下降。此外，在 VPD 時間 10 min 後，鋅的殘留量基本上為持相同，但支架的尺寸卻持續上升，此趨勢與先前論文一致：支架在鋅殘留量極少的狀況下，銅為主的支架持續粗化的可能原因為銅的表面擴散所致 [32, 55, 56]。

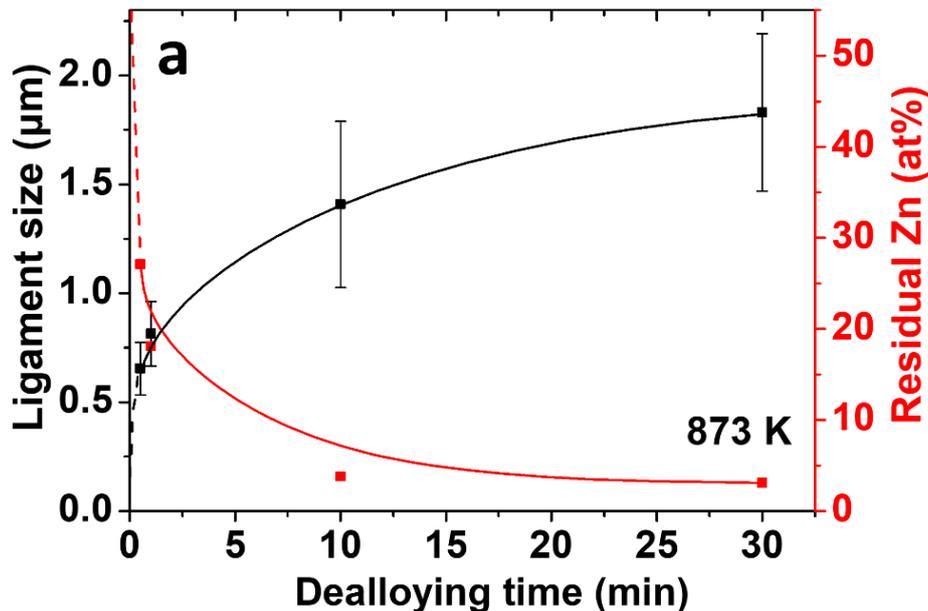


圖 4-24、支架尺寸與殘留鋅含量隨 VPD 時間之趨勢圖。樣品製程為 VPD 溫度 873 K

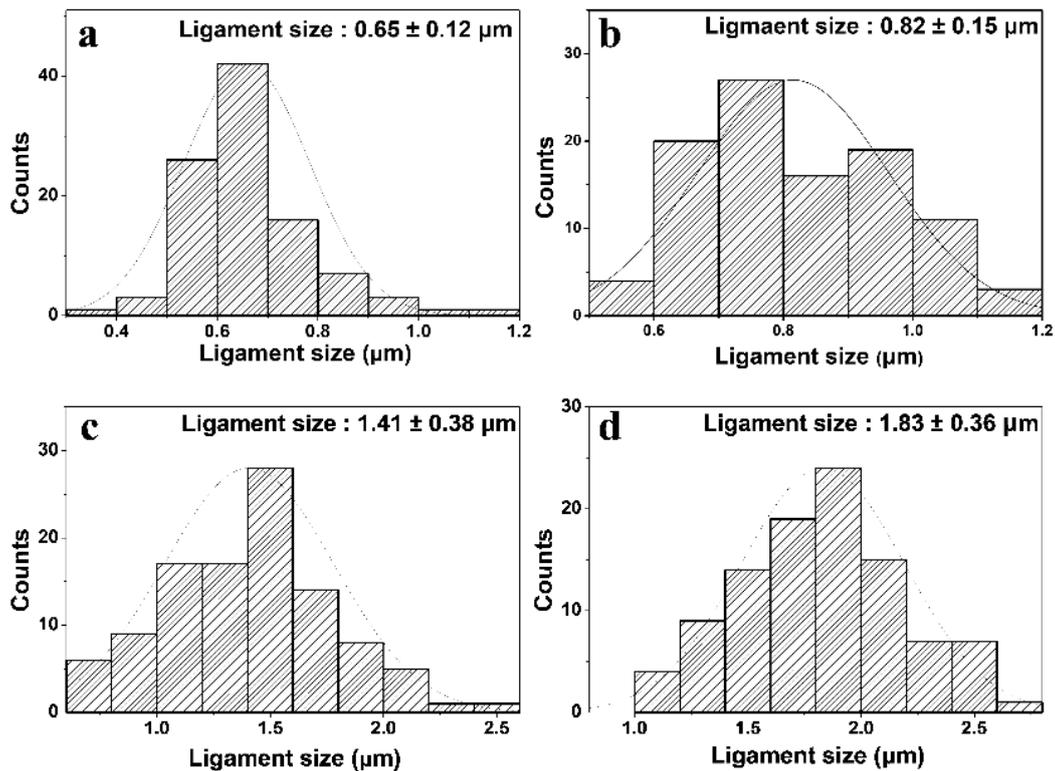


圖 4-25、支架分布圖。VPD 參數為溫度 873 K、持溫時間依序為(a) 0.5 min、(b)1 min、(c) 10 min、(d) 30 min

為了了解殘留鋅的比例變化是否也影響晶格結構的轉變，研究利用 XRD 分析材料於 VPD 固定溫度 873 K 與不同持溫時間之晶格結構，如圖 4.26 所示。在前驅銅 - 鋅合金層中可見富鋅比例的 $\eta\text{-Zn}$ 、 $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ 、 $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ 相為主。然而，在進行 VPD 時間 0.5 min 後，發現上述前驅物富鋅相的圖譜完全消失，取而代之的是富銅相的 $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 與 $\alpha\text{-Cu}$ 相，此結果與 EDS 量測殘留鋅的原子比例(27 at%)相呼應，因 α 相的鋅含量範圍約為 0 at% 至 38 at%。值得注意的是， $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 為 α 相中，鋅固溶至銅金屬之銅 - 鋅固溶相，因研究須觀察鋅隨 VPD 時間或溫度於 α 相中之性質變化，如：晶格常數隨鋅抽離銅晶格而縮小、繞射角度隨鋅抽離銅結構而變大，因此特別分成不同標準之繞射圖譜以利分析。隨著持溫時間上升至 1 min 後， $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 相依然存在。當持溫時間拉長至 10 min 與 30 min， $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 相的繞射峰消失，遺留下的繞射峰為純銅的 $\alpha\text{-Cu}$ 相。我們在放大 Cu(111) 的繞射峰(圖 4.26

右側)可以發現，隨著持溫時間增加，原本固溶於銅晶格中的鋅原子持續被抽離後，銅晶格逐漸縮小，使 α -Cu (111) 峰逐漸趨近於標準純銅之 α -Cu (111) 峰，此結果也呼應 EDS 成分分析殘留鋅隨持溫時間上升而不斷下降。我們進一步利用此 XRD 結果探討 Bragg's law 延伸的 D-spacing 與晶格常數(lattice constant) [57]。

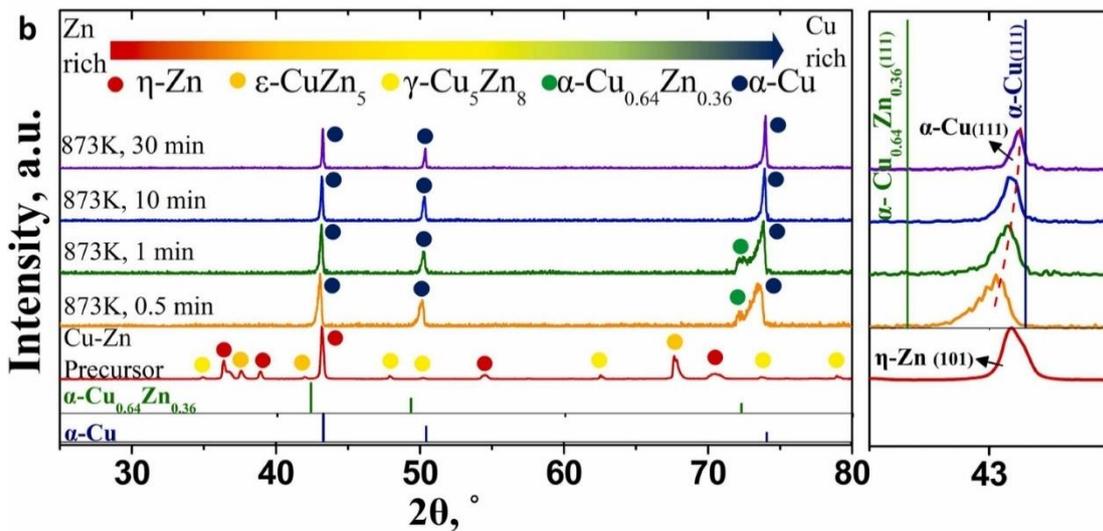


圖 4-26、前驅銅-鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 873 K。右方為繞射角度 42° 至 44° 放大圖

在前驅物合金中有許多不同晶體結構的相，如六方晶格結構(Hexagonal-close packed, HCP)的 η -Zn、HCP 的 ϵ -CuZn₅、體心立方(Body-centered cubic)的 γ -Cu₅Zn₈，在經過 873 K 的 VPD 製程後均變為面心立方(Face-centered cubic, FCC)的 α 相。而我們可以以主繞射峰： α -Cu (111) 的 D-spacing 的位移進一步驗證鋅原子抽離銅結構時對於銅 D-spacing 的影響，其計算方式如公式 4.5：

$$D - spacing = \frac{\lambda \times \sin(2\theta/2) \times \pi}{360} \quad (4.5)$$

λ 為 X-ray 光源波長(陽極銅靶 $k\alpha = 0.154060$ nm)、 θ 為繞射主峰角度。如圖

4.27，在所有母相轉變為 α 相後，隨著 VPD 時間持續拉長，Cu (111) 的 D-spacing 也逐漸趨向標準 Cu (111) 的 D-spacing，這意味著 α -Cu 相中殘留的鋅原子被抽離後，使銅原子逐漸變回純銅結構。圖 4.28 為 Cu (111) 的晶格常數對於 VPD 時間的趨勢圖。在晶格常數也可見與 D-spacing 相同之趨勢，隨著 VPD 時間從 0.5 min 至 30 min，晶格常數大約下降 0.4%，其數值(3.62 Å)也趨近於標準銅之晶格常數值(3.61 Å)。此結果也與先前論文相似，當鋅原子持續從固溶的銅原子結構中抽離後，銅的晶格常數逐漸回歸至標準 FCC 純銅原子之晶格常數 [58]。

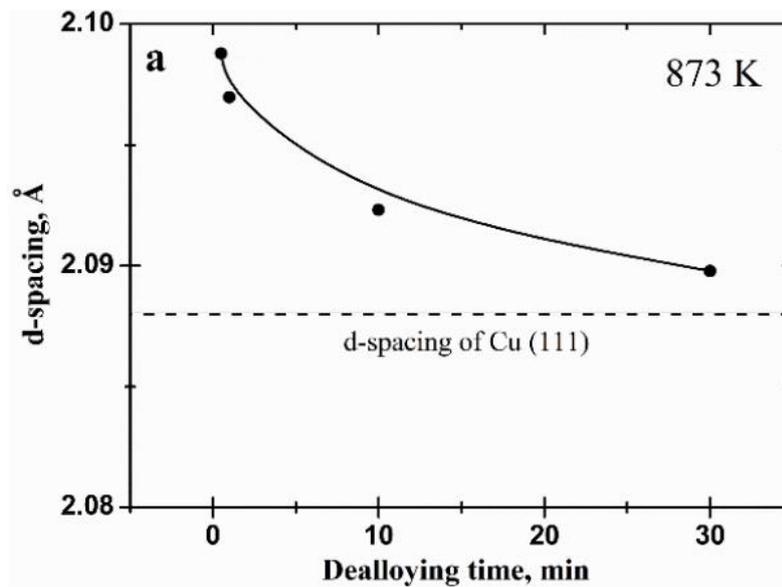


圖 4-27、D-spacing 對於不同 VPD 時間之趨勢圖

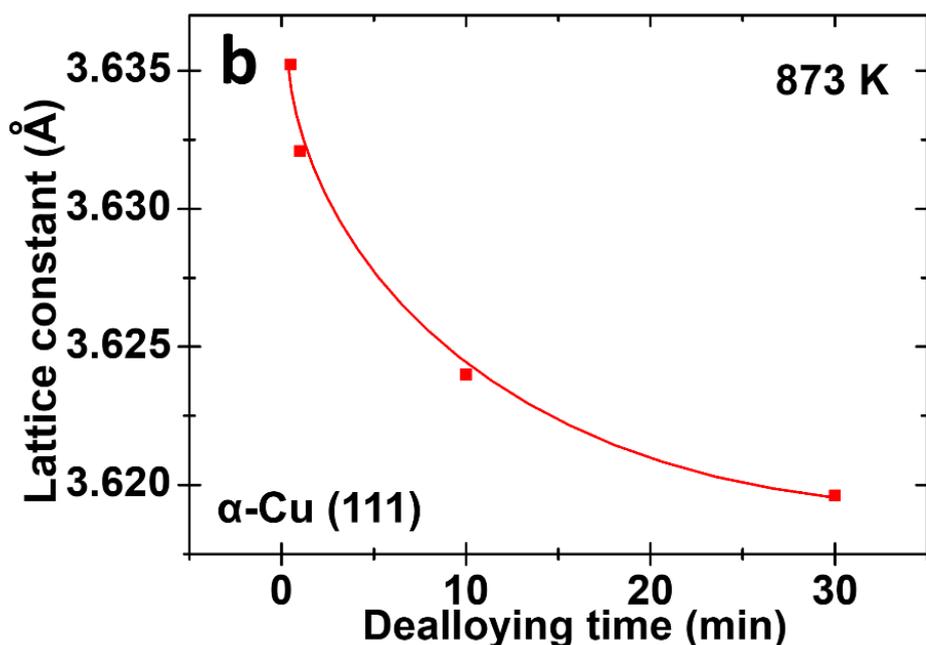


圖 4-28、 α -Cu (111)之晶格常數隨 VPD 時間之變化圖。樣品製程為 VPD 溫度 873 K

根據上述 XRD 分析中得知，在 VPD 過程中往往伴隨相變化，因此本研究針對最後相變態： α -Cu 之主峰(111)之晶粒演化過程進行探討。根據 Scherrer equation，我們可以探討不同 VPD 時間對於晶粒大小的演變。透過半波全寬(Full width at half maximum, FWHM)的計算可以了解不同 VPD 時間的晶粒大小。在計算上因考慮實際晶粒大小可能大於 FWHM 可以計算之晶粒大小範圍，故以下計算之 FWHM 用於比較不同 VPD 時間晶粒演化的相對值。圖 4.29 為針對 α -Cu (111)繞射鋒的 FWHM 隨時間之演化圖。在 VPD 時間 0.5 min 時， α 相之晶粒已成核，在 FWHM 測量值為 0.234° 。隨 VPD 時間拉長從 1 min 至 30 min，FWHM 值也從 0.209° 變為 0.121° ，由此說明， α 相的晶粒大小隨時間而不斷增長。綜合上述 XRD 與後續晶粒分析，說明 VPD 過程會造成晶粒的相變化，由原始富鋅相之 η -Zn、 ϵ -CuZn₅、 γ -Cu₅Zn₈ 相逐漸因鋅持續被抽離後轉變為 α -Cu 相，使晶粒將再次經歷「晶粒成核」、「晶粒再結晶」與「晶粒成長」。此現象有別於化學去合金法，其法在去合金後之晶相通常保持與母相相同 [59, 60]。

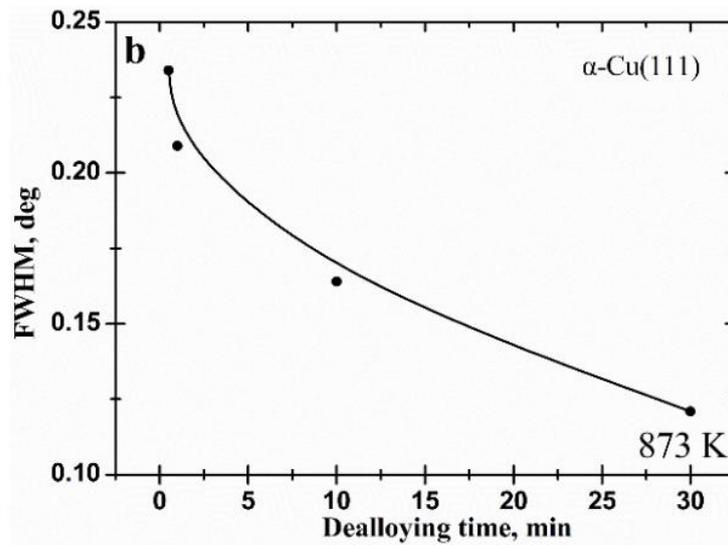


圖 4-29、半波全寬(FWHM)對於不同 VPD 時間之趨勢圖

而再進一步將 VPD 溫度固定於 973 K，並觀察不同時間之繞射晶格結構，如圖 4.30 所示。在 0.5 min 時，母相所有的相包含 η -Zn、 ϵ -CuZn₅、 γ -Cu₅Zn₈ 相均變為 α -Cu 相。在放大 α -Cu (111) 繞射峰可見其大致保持在標準 Cu (111) 繞射峰之位置，此結果說明因 973 K 之溫度使大量的鋅在 0.5 min 時幾乎被蒸發完畢，使同基本已回到原本晶格結構之繞射角度。

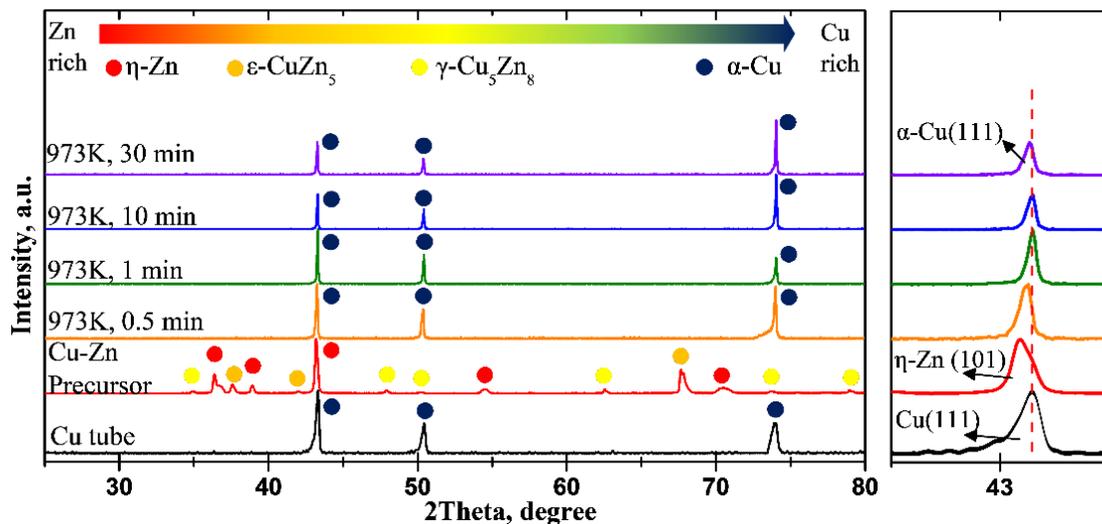


圖 4-30、前驅銅 - 鋅合金與不同持溫時間之 XRD 圖，VPD 時間為 0.5 至 30 min、溫度固定為 973 K。右方為繞射角度 42° 至 44° 放大圖

在探討完固定 VPD 溫度對於不同時間之材料相變化、晶粒演化、殘留鋅與支架尺寸後，本研究將進一步討論「溫度效益」對於材料之影響。



4.2.3 VPD 之溫度效應與支架粗化之動力學分析

本節研究將探討 VPD 溫度效應對於材料之形貌與成分之影響。圖 4.31 為固定持溫時間 1 min 的條件下，觀察四種不同 VPD 溫度：723 K、773 K、873 K、973 K 之 SEM 形貌圖。在溫度 723 K 之條件下(圖 4.31(a))，表面只有些許獨立孔洞生成，此現象可被解釋為銅、鋅兩種原子在高溫下之擴散速率不同所致，此又被稱為 Kirkendall 效應(Kirkendall effect) [61]。此外，EDS 成分分析其殘留鋅比例為 52 at%，說明還有大量的鋅還沒被蒸發，這可被解釋為此階段的 VPD 機制尚以塊材擴散(bulk diffusion)為主。當溫度提升至 773 K 後，如圖 4.31(b))，在結構上可以清楚看見雙連續多孔結構已經生成，其支架尺寸為 $0.61 \pm 0.11 \mu\text{m}$ (圖 4.32(a))，且殘量鋅含量也下降至 29 at%，此含量於銅 - 鋅相圖中為 $\alpha\text{-Cu}$ 相之範圍。複雜的質傳過程，如：固態傳輸(solid-state transport)或表面擴散(surface diffusion)，可能是生成雙連續多孔結構的主要機制，而不是塊材擴散。這也是為甚麼在較高的 VPD 溫度下更容易形成雙連續多孔結構的原因 [62]。隨著溫度提升至 873 K 與 973 K 時，殘留的鋅分別剩餘 18 at%與 4 at%，如圖 4.31(c-d)。此外，支架尺寸也隨 VPD 溫度的提升而粗化分別變成 $0.82 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 與 $0.97 \pm 0.18 \mu\text{m}$ ，如圖 4.32(b-c)。

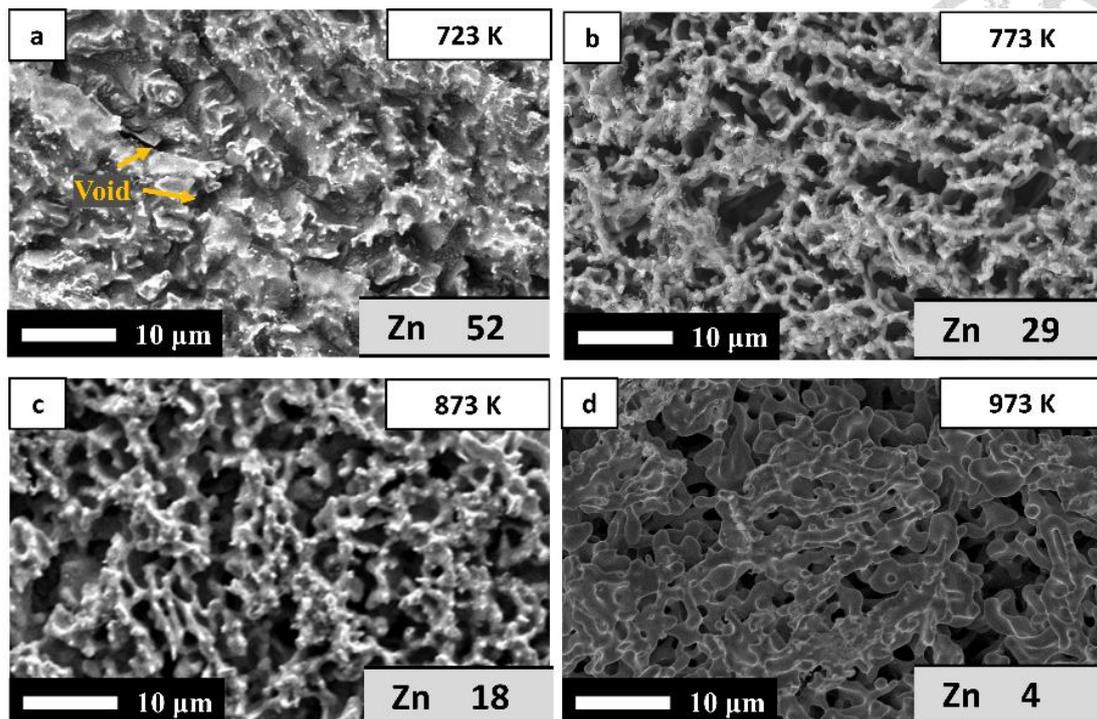


圖 4-31、SEM 之表面形貌圖。銅 - 鋅前驅物經過 VPD 溫度(a) 723 K、(b) 773 K、(c) 873 K、(d) 973 K 與固定時間 1 min 形成之多孔銅結構。右下數字代表殘留鋅之原子比例

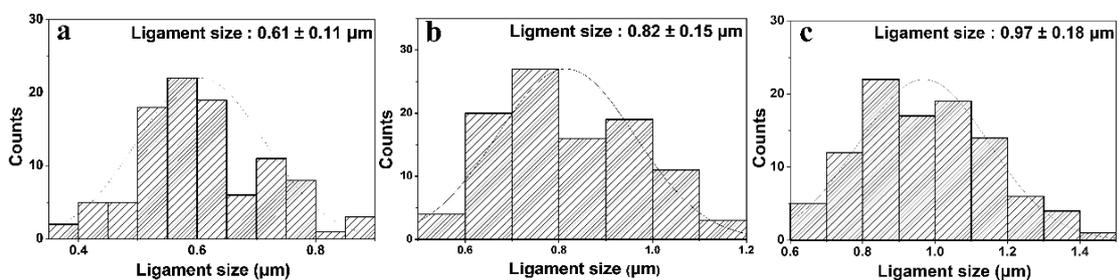


圖 4-32、支架分布圖。VPD 參數為時間 1 min、持溫時間依序為(a) 773 K、(b) 873 K、(c) 973 K

圖 4.33(a) 為支架尺寸和殘留鋅含量隨 VPD 溫度的變化。支架尺寸以「溫度相關」或「時間相關」的方式粗化可以通過晶粒生長方程來解釋 [63]。以下章節將進一步討論支架粗化之動力學機制。圖 4.33(b) 為不同 VPD 溫度條件下對於結晶性與相變化之 XRD 圖譜分析。在相對較低的 VPD 溫度 (723 K) 持續 VPD 時間 1 min 後，前驅合金層中的 η -Zn 和 ε -CuZn₅ 相消失，並被新的 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} 相取代。儘管在 723 K 中，鋅昇華後使銅 - 鋅合金相

產生改變，但在 SEM 形貌圖中並沒有觀察到雙連多孔結構的形成。隨著脫合金溫度從 773 K 升高到 973 K，所有相都轉變為 FCC 的 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} 或 α -Cu 相，在 SEM 形貌中也可以清楚發現在 773 K 至 973 K 的條件下，形貌均已變成雙連續多孔結構。在 41°至 44°的放大的 XRD 圖譜中可以觀察到主繞射峰的相變化，尤其是 α 相的演變。在 723 K 時， γ -Cu₅Zn₈ (330) 仍然存在，並且可以觀察到低強度的 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} (111) 繞射峰。隨著溫度從 723 K 升高至 973 K， γ -Cu₅Zn₈ (330) 繞射峰在 773 K 處消失，同時 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} (111) 逐漸向更高的繞射角度移動，並逐漸成為 α -Cu (111) 峰。此現象歸因於鋅原子從銅晶格結構昇華。繞射角位移反映了材料中原子尺度的變化，例如 D-spacing 和晶格常數的變化。因繞射角度與晶格大小成反比關係，故繞射角度越大，D-spacing 與晶格常數越小；反之則越大。在晶格常數部分，利用 XRD 之繞射角度變化可觀察主峰 α (111) 隨 VPD 溫度的變化，如圖 4.33(c) 所示。隨溫度 773 K 至 973 K，晶格常數分別從 3.69 Å 降低至 3.62 Å，約降低了約 2.3%，這可以透過不同溫度下銅晶體中鋅含量的變化來解釋。研究進一步使用 α -Cu (111) 或 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} (111) 之繞射峰計算 D-spacing，從 723 K 到 973 K 逐漸轉向標準的 α -Cu (111)，其值為 2.09 Å，如下如圖 4.34(a) 所示。 α -Cu (111) 或 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} (111) 的 FWHM 說明了各溫度下晶粒尺寸的關係圖，如圖 4.34(b) 所示。 α -Cu (111) 的 FWHM 在 773 K 至 973 K 的範圍內呈現出從 0.395° 到 0.101° 明顯下降的趨勢，表明隨著 VPD 溫度的升高， α 相中的晶粒尺寸增大。

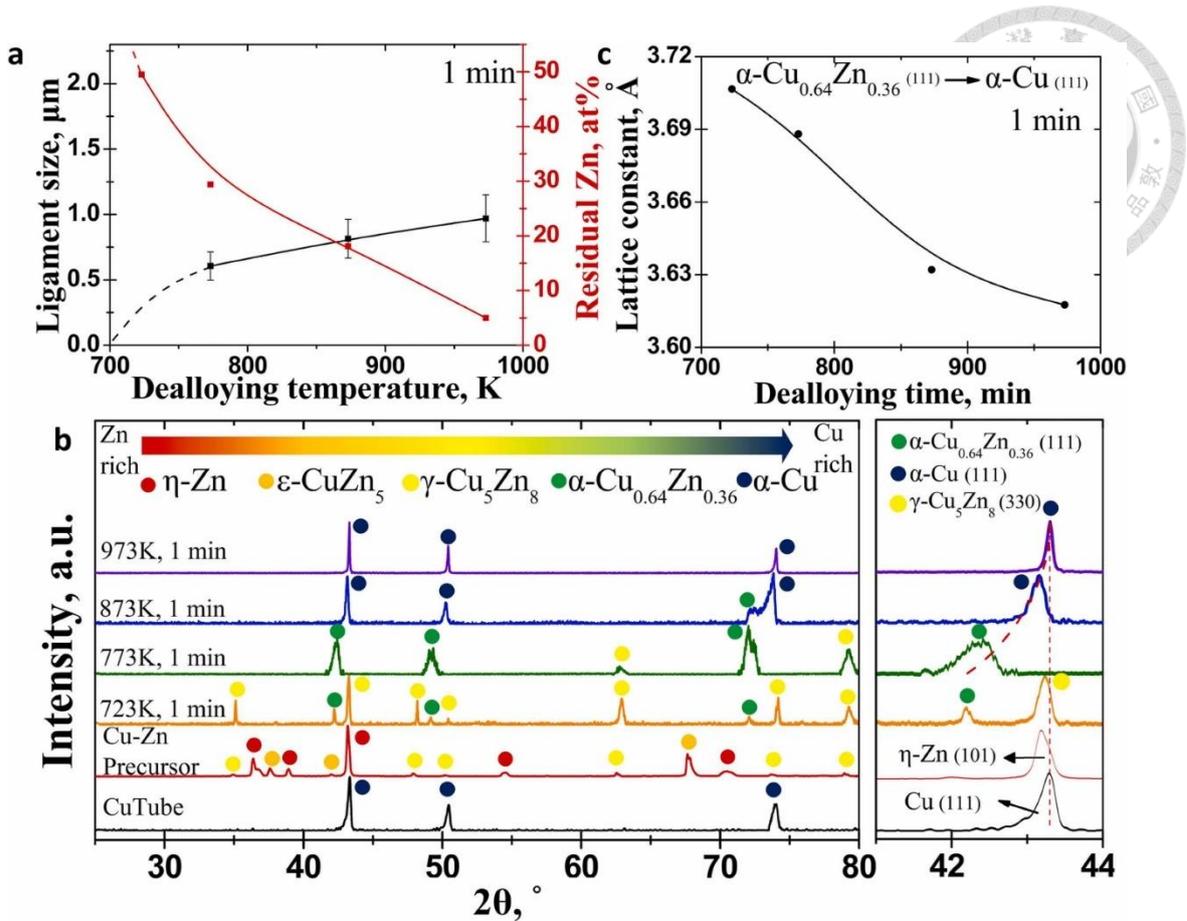


圖 4-33、(a) 支架尺寸與殘留鋅含量隨 VPD 溫度之趨勢圖。樣品製程為 VPD 時間為 1 min。(B) 前驅銅 - 鋅合金與不同 VPD 溫度之 XRD 圖譜，VPD 溫度為 723 K 至 973 K、時間固定為 1 min。右方為繞射角度 41° 至 44° 放大圖。(c) $\alpha\text{-Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ (111) 與 $\alpha\text{-Cu}$ (111) 之晶格常數隨 VPD 溫度之變化圖。樣品製程為 VPD 時間為 1 min

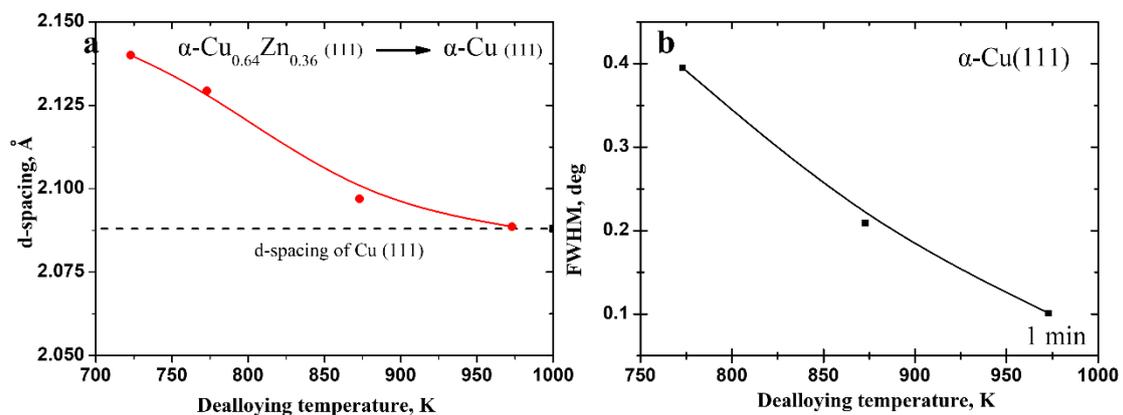


圖 4-34、(a) D-spacing 對於不同 VPD 溫度之趨勢圖與 (b) 半波全寬 (FWHM) 對於不同 VPD 溫度之趨勢圖

為了進一步評估銅 - 鋅系統於 VPD 製程之支架變化，本研究利用配備 EDS 成分分析的 TEM 進行分析鋅昇華和支架形成機制。圖 4.35 為在 VPD 條件 773 K 與 1 min 後樣品的 TEM 橫截面影像圖，圖 4.35(a) 可以觀察到幾個支架和孔洞結構。透過 HR-TEM 放大支架可清楚地觀測到支架由兩種不同形態的晶粒所組成，一為由 (core grain) 組成整個支架；另外為圍繞核心大晶粒的數個小晶粒，如圖 4.35(b) 所示。在支架大晶粒的部分可清楚觀測到大晶粒間的晶界 (grain boundary)，此晶界幾乎延伸至整個支架的寬度，其尺寸最小處約為 300 nm，這也約略等於最小之支架尺寸。這一說法與之前的一項研究一致，該研究發現 VPD 過程後晶粒尺寸與支架尺寸相似 [32]。圖 4.35(c-e) 中的 EDS mapping 圖顯示銅和鋅元素均勻的分佈在支架中。同時，通過測量 HR-TEM 圖像的 D-spacing 和 SAED 後，進一步證實了核心大晶粒主要為 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} 相所組成，如圖 4.35(f)。在量測核心大晶粒的 SAED 圖之光束方向為 [011]。測量 α -Cu_{0.64}Zn_{0.36} 相 (200) 晶面的 D-spacing 值為 1.85 Å、(111) 晶面測量的兩點 D-spacing 分別為 2.13 Å 與 2.15 Å。兩個 D-spacing (111)/(200) 之比值為 1.151 和 1.162，相當接近於標準 D-spacing (111)/(200) 之比值，其值為 1.155。

圖 4.35(g) 為支架核心周圍的數個較小的晶粒，在經過 D-spacing 與 SAED 的分析後證實為 γ -Cu₅Zn₈ 與 η -Zn 相，而此二晶體繞射結構也在 XRD 結果中觀察到 (圖 4.33(b))。這些階段可歸因於 Kirkendall 效應，在 VPD 製程中，銅與鋅因擴散速率的不同，導致鋅以較快的擴散速率擴散至表面，進而形成鋅較靠近外層而銅於支架中心。然而，在 VPD 條件為 773 K 與 1 min 下，鋅原子沒有足夠的驅動力與時間完全昇華，而是以 η -Zn 和 γ -Cu₅Zn₈ 相的形式隨溫度下降而凝華，如圖 4.35(g) 所示。圖 4.36(a) 顯示了支架上 η -Zn 和 γ -Cu₅Zn₈ 相之間的清晰邊界 (如橘虛線所示)。圖 4.36(b-g) 和表 4.4 為 η -Zn 和 γ -Cu₅Zn₈ 相之晶粒的 D-spacing 和 SAED 半徑詳細量測數據。

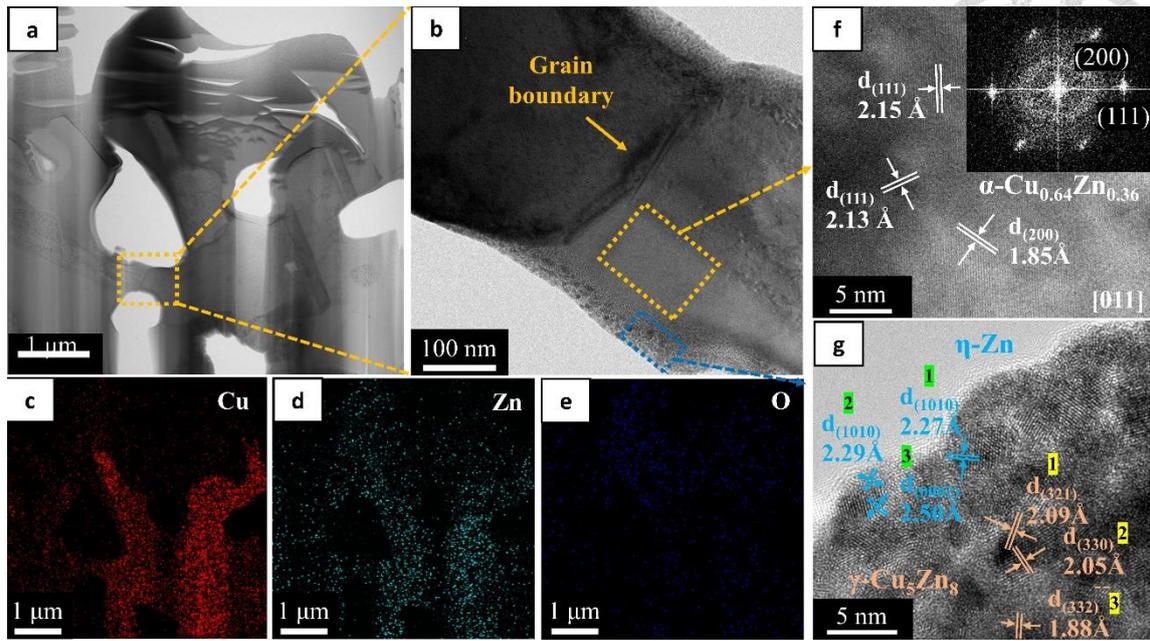


圖 4-35、TEM 之截面形貌圖。(a)在 VPD 溫度與時間為 773 K 與 1 min 的條件之支架形貌圖。(b)放大圖(a)中特定區域的支架形貌圖。(c-e)圖(a)之 EDS 成分 mapping 圖。(f)圖(b)中間部分之較大核心晶粒的 HR-TEM 形貌圖與選定區域之 SAED 圖。(g)圖(b)之支架周圍小晶粒之 HR-TEM 影像圖

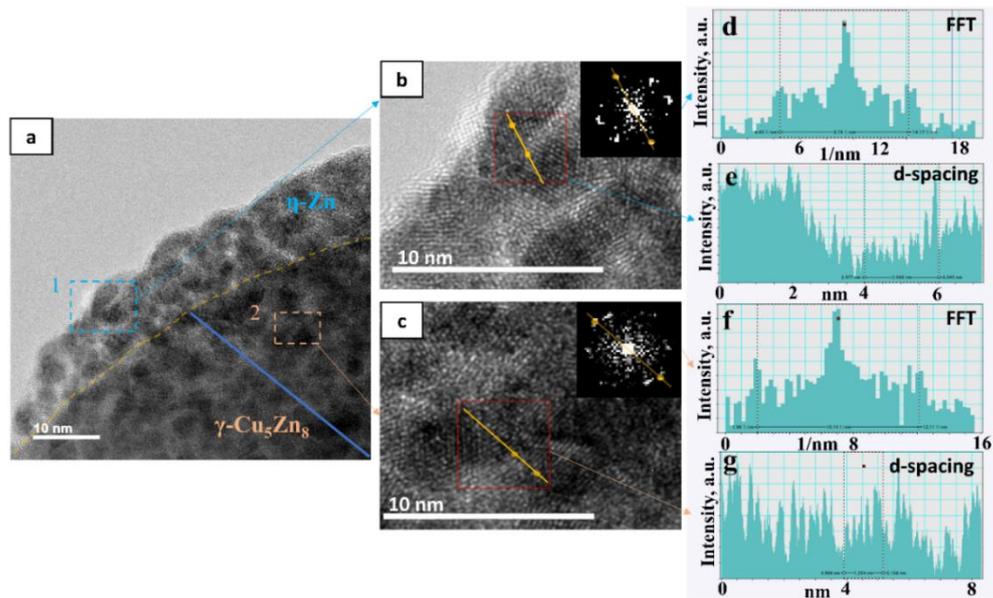


圖 4-36、(a) 近支架表層之 TEM 截面圖，其化學組成為 η -Zn 和 γ -Cu₅Zn₈ 相。(b) η -Zn 層與(c) γ -Cu₅Zn₈ 層的高倍率 TEM 影像圖，右上圖為兩相所對應的 SAED 圖譜。(d, f)利用快速傅立葉變換法 (Fast Fourier Transform) 計算反繞射半徑值(inverse diffraction radius)。(e, g) η -Zn 和 γ -Cu₅Zn₈ 晶粒的 D-spacing。樣品之 VPD 參數為溫度 773 K 與持溫時間 1 min

表 4.5、圖 4.36 之詳細晶格參數表。參數對應於圖 4.35(g)

Selected area, element	Diffraction radius, Å	d-spacing, Å
Axis-1, η-Zn	2.05	2.27
Axis-2, η-Zn	2.27	2.29
Axis-3, η-Zn	2.43	2.50
Axis-1, γ-Cu ₅ Zn ₈	1.97	2.09
Axis-2, γ-Cu ₅ Zn ₈	2.09	2.05
Axis-3, γ-Cu ₅ Zn ₈	1.88	1.88

VPD 製程背後去合金步驟的基本機制可能是支架表面/真空界面遷移，這與先前研究的觀點一致 [32]。根據 EDS 成分分析和 XRD 晶體結構之結果，鋅的體擴散(bulk diffusion)有助於整體 VPD 初始階段的相變態和多孔結構形成。而在支架形成後，支架持續進行脫鋅作用(dezincification)中，鋅的體擴散也發揮作用。以 XRD 相變態的演變與支架成分的分布可以推測支架的粗化機制可能是由鋅的體擴散和銅原子擴散至銅表面演化而來。可以驗證支架形成和粗化擴散類型的動力學分析如下公式 4.6 與公式 4.7 所示 [69]：

$$d(t)^n = k_0 t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = K t D_s \quad (4.6)$$

$$n \propto \frac{\ln(d(t))}{\ln(t)} \quad (4.7)$$

$d(t)$ 為 VPD 時間為 t 時，樣品之支架尺寸、 n 為粗化指數(coarsening exponent)、 E 為支架形成和粗化的活化能(activation energy)、 R 為氣體常數(gas constant)、 T 為 VPD 溫度、 D_s 為材料的擴散係數、 k_0 與 K 為常數。

公式 4.6 與公式 4.7 為等溫系統條件(isothermal system)下，熱擴散控制(thermal-diffusion-controlled)的多晶材料(polycrystalline materials)之晶粒生長速率 [64-69]。圖 4.37 為在 VPD 溫度為 773 K 至 973 K 時之支架尺寸的自然對數(natural logarithm)： $\ln(d(t))$ 與 VPD 時間的自然對數： $\ln(t)$ 之關係圖。如圖所示，兩參數呈現極高度的線性相關，說明該方程式能普遍應用於 VPD 系統中，這與之前的研究一致 [32, 33]。此外，透過公式亦可證明，透過 VPD

製程所合成的支架尺寸與晶粒大小有密切相關。圖 4.37 可進一步計算出粗化指數 n ，其為線性斜率的倒數，值為 4.099。當 n 值接近 4 時表示該 VPD 系統中控制支架粗化的機制主要為表面擴散 [56, 70]。

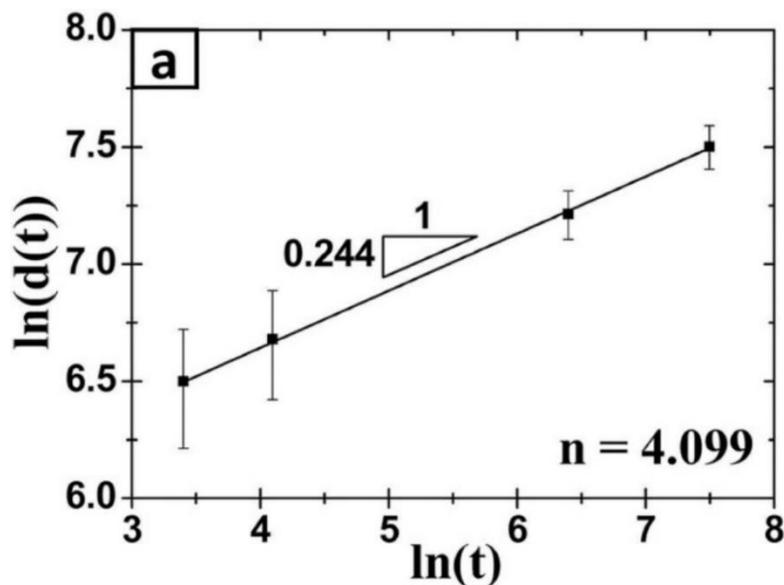


圖 4-37、支架尺寸的自然對數 $\ln(d(t))$ 與 VPD 時間的自然對數 $\ln(t)$ 之關係圖

根據公式 4.6，活化能可利用支架尺寸與 VPD 溫度之間的比值獲得，其值可表示為 $\ln((d(t))^n/t)$ 與 $(1000/RT)^{-1}$ 之斜率值，如下公式 4.8 所示：

$$E \propto \frac{\ln(d(t)^n)}{RT} \quad (4.8)$$

在圖 4.38 中，活化能值為 0.29 ± 0.05 eV，其值非常接近於銅原子擴散至銅表面的活化能 (0.28 ± 0.06 eV) [71, 72]。此結果顯示在 VPD 系統中，銅的表面擴散主導了銅支架表面/真空界面處的支架粗化。此外，此材料表面擴散的機制與之前的研究一致，其利用 VPD 系統在 723 K 至 923 K 與類似真空條件下，將鋅從鈷(Co)鋅合金抽離，使銅原子在支架表面發生了表面擴散 [33]。

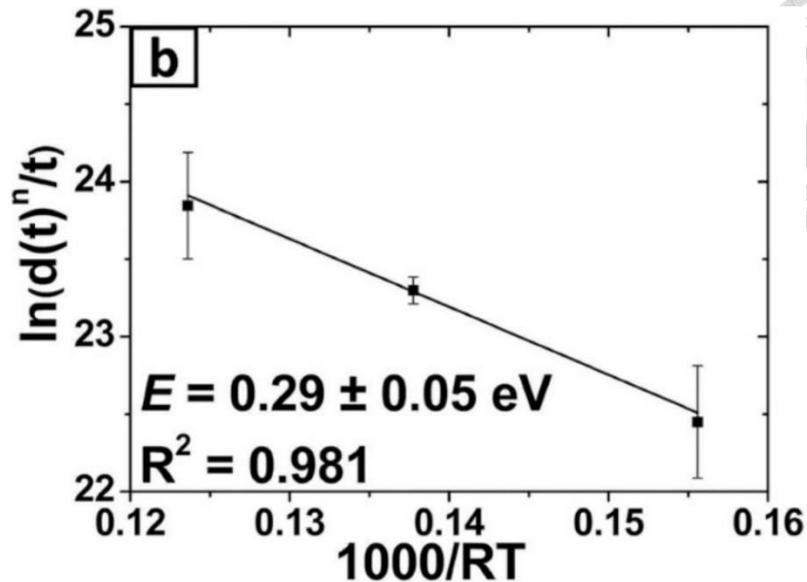


圖 4-38、不同 VPD 條件計算支架粗化之活化能

4.2.4 電化學應用分析：電催化二氧化碳還原

先前的研究提出，二元金屬銅-鋅在不同的合金成分比例下具有不同的 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 產物分佈 [6, 15]。此銅-鋅合金比例所影響是原子級距間，兩種不同的原子間的交互作用，如先前圖 1.6 所示。因此，本研究將選擇分別在 VPD 條件為 873 K 與 0.5 min 且殘留鋅含量為 27 at% 的多層次多孔銅(Hierarchical porous copper, HPC0.5)與用 VPD 條件為 873 K 與 30 min 且殘留鋅含量為 2 at% 的銅管(HPC30)作為電催化電極。圖 4.39(a)為上述三種不同製程之 LSV 曲線圖，曲線相對的電位為 $0.3 V_{\text{RHE}}$ 至 $-1 V_{\text{RHE}}$ ，且電解液環境為飽和二氧化碳之碳酸氫鉀(KHCO_3)。HPC30 和 HPC0.5 在 $-1V_{\text{RHE}}$ 的電位下的電流密度均約為 -6.5 mA/cm^2 ，兩者之電流密度均高於拋光銅管的兩倍(-2.5 mA/cm^2)。相較於 HPC30，HPC0.5 的 LSV 曲線在電位 $-0.2 V_{\text{RHE}}$ 時有一峰值，推測應與較高的殘留鋅含量相關，因較易自然氧化。因此，為了不影響後續電化學性質與二氧化碳還原之量測，故預先進行電化學材料還原反應以確保無氧化因素干擾後續實驗結果。

電雙層電容值(C_{dl})之量測則是透過計算電流密度與掃描速率(scan rate)

之斜率值。透過掃描全域之掃描循環伏安法(CV)了解電雙層電容之電位範圍後再進行特定範圍之 CV 掃描。拋光銅管、HPC0.5 與 HPC30 的電位掃描範圍為 $0.47 V_{RHE}$ 至 $0.52 V_{RHE}$ ，如圖 4.39(b)與圖 4.40-4.42 所示。將 C_{dl} 換算至 ECSA 後，結果顯示，殘留鋅含量 27 at% 的 HPC0.5 電極與殘留鋅含量 2 at% 之 HPC0.5 電極，兩者之 ECSA 分別為 31.94 cm^2 與 132.5 cm^2 ，均高於拋光銅管之 ECSA 至少 8 倍，其值為 3.76 cm^2 。

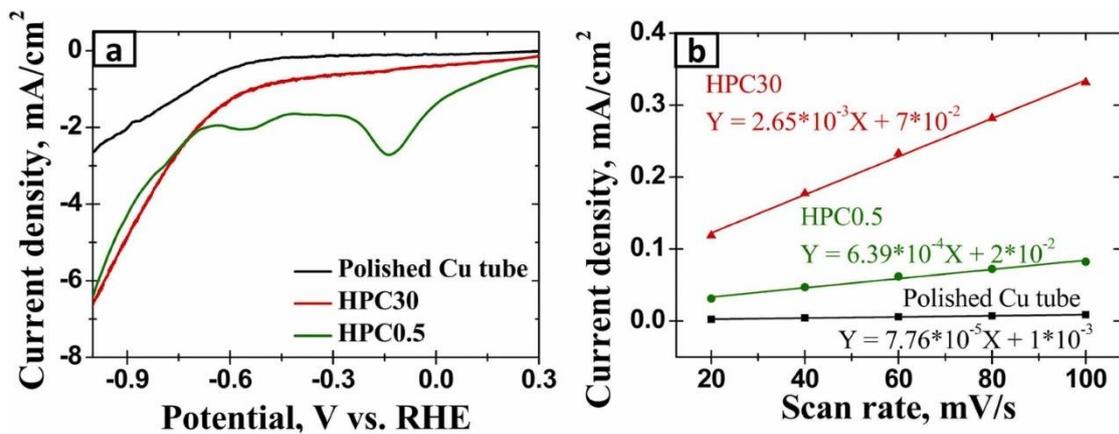


圖 4-39、(a)線性掃描伏安法(LSV)分別對拋光純銅管(polished Cu tube)、經過 VPD 時間 0.5 min 之多層次多孔銅 (HPC0.5)與經過 VPD 時間 30 min 之多層次多孔銅(HPC30)進行連續電位掃描。(b) polished Cu tube、HPC0.5 與 HPC30 之電雙層電流值

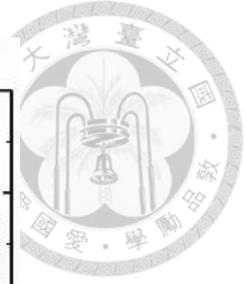
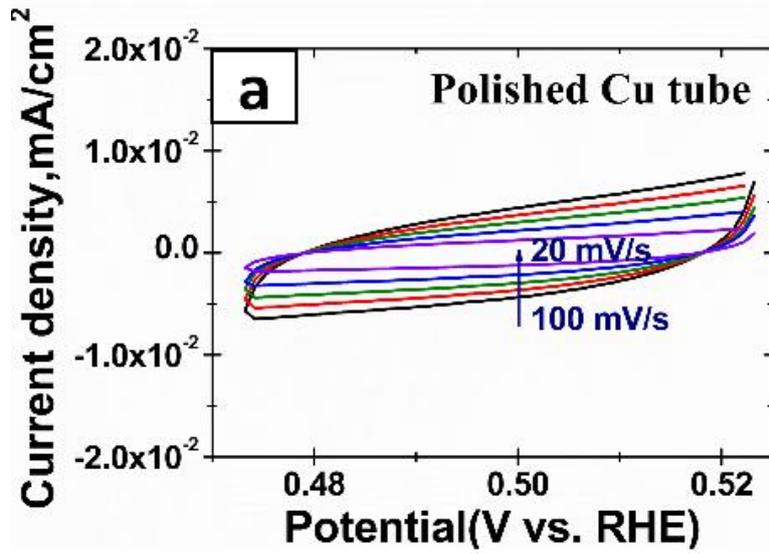


圖 4-40、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為拋光銅管。掃描速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE} 至 0.525 V_{RHE}

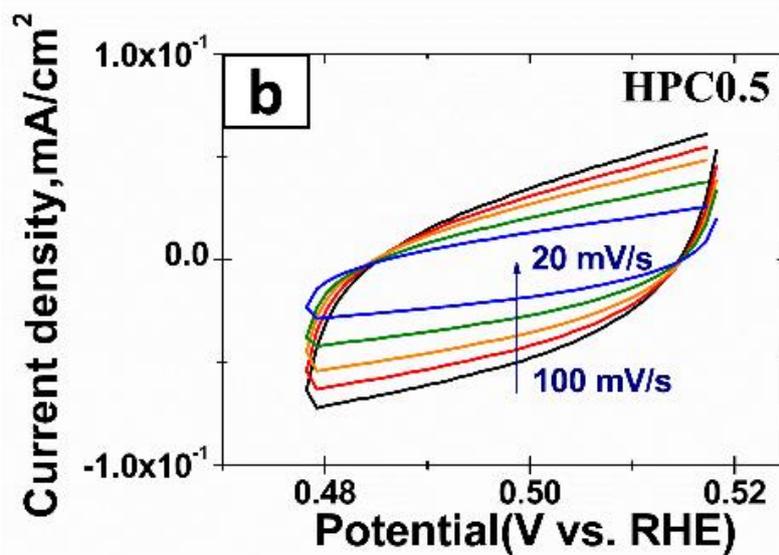


圖 4-41、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為 HPC0.5。掃描速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE} 至 0.525 V_{RHE}

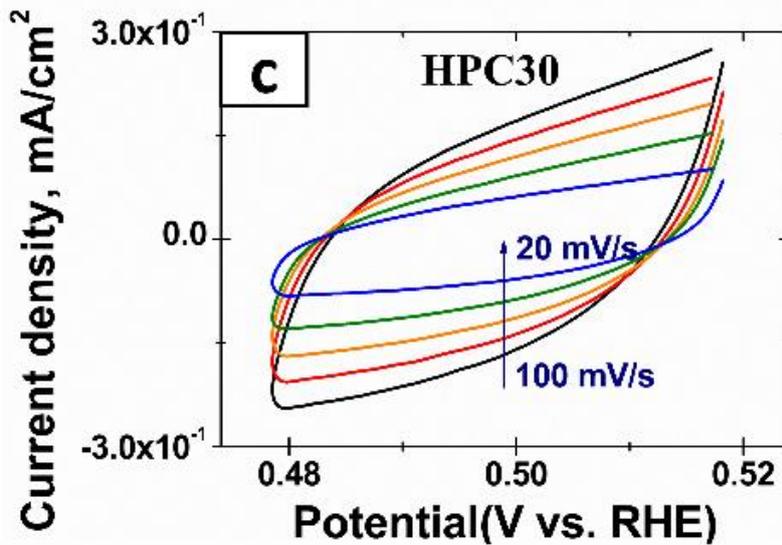


圖 4-42、量測電雙層電容值之循環伏安法，此樣品為 HPC30。掃描速率範圍為 100 mV/s 至 20 mV/s，且掃描電位區間為 0.475 V_{RHE} 至 0.525 V_{RHE}

在了解多層次多孔結構能有效提升催化劑之 ECSA 後，研究進一步將其應用於 eCO₂RR。在已知銅可以將二氧化碳以電催形式轉化為各種有價值的工業化學品，例如：一氧化碳(CO)和甲酸(HCOOH)。此外，鋅對二氧化碳轉化成一氧化碳具有高選擇性。兩元素的交互作用能有效的提升多碳產物的催化生成，如：乙醇(C₂H₅OH) [15]。圖 4.43 為使用拋光銅管、HPC30 和 HPC0.5 作為電極所催化之 eCO₂RR 產物。拋光銅管電極之產物主要 HCOOH 和少量的 CO 產物，其法拉第效率(FE)分別約為 26%與 4%。此結果與先前論文結果相似 [73]。由於 HPC0.5 電極之殘留鋅含量較大，故主要 eCO₂RR 產物為 34%的 CO 和 3%的 C₂H₅OH。而在 HPC30 電極的部分，隨著 VPD 時間增加到 30 min，鋅昇華量增加使多孔結構上殘留的鋅含量降低。在 eCO₂RR 產物中，C₂H₅OH 的 FE 上升約至 10%，而 CO 的 FE 下降至 15%。

當 VPD 時間為 0.5 min (HPC0.5)時，支架與電解液之界面存在大量鋅原子，表面化學組成如圖 4.35(b)所示。這使鋅原子能較輕易的與反應物發生鍵結而產生 CO，此 VPD 條件下的電極，其 eCO₂RR 產物特性與純鋅電極之產物相似 [74]。當 VPD 時間拉長至 30 min 後，鋅含量降低至 2 at%，C₂的還原產物有所提升，這也說明更多的銅-鋅協同作用促進了更多碳-碳耦合

(C-C coupling)的機率。在了解 EDS 與 XRD 分析後，推測在 HPC30 電極之銅支架表層可能分散著少量的鋅，使表面的銅 - 鋅交互作用類似二元材料之參雜(doped)效果。此電極特性的改變與先前的研究結果一致相符 [75]。值得一提的是，C₂ 產物均為液相的 C₂H₅OH，說明經過 VPD 製程之電極極有可能為銅 - 鋅固溶體於電極表面，使碳 - 碳耦合路徑極度偏向合成 C₂H₅OH。在研究最後羅列出近期使用銅基材料作為 H-cell 的電極並應用於 eCO₂RR 之各項數據表現(表 4.5)。

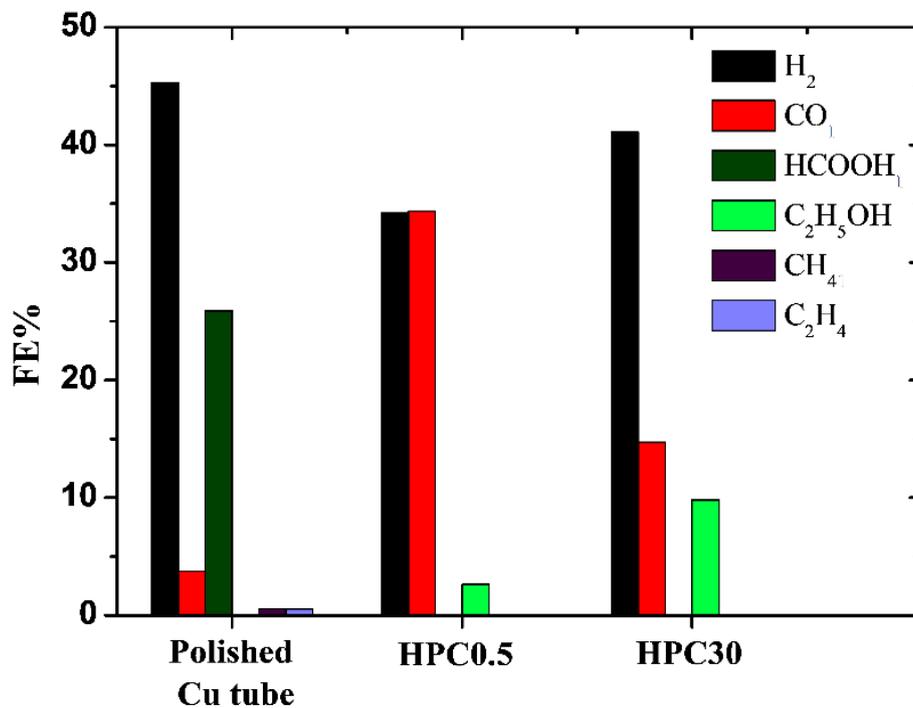


圖 4-43、拋光銅管、HPC0.5 和 HPC30 的 eCO₂RR 產物的分布圖

表 4.6、銅基電極應用於 H-cell 系統之 eCO₂RR 性能表現

Catalyst	Electrolyte	Potential (V _{RHE})	FE (%)	Ref.
HPC30	0.1M KHCO ₃	-1 V	10% (C ₂ H ₅ OH)	This work
Cu-Zn mixture	0.1M KHCO ₃	-1.2 V	2.2% (C ₂ H ₅ OH)	[76]
Cu-Zn alloy	0.1M KHCO ₃	-1.1 V	0.8% (C ₂ H ₅ OH) 33% (C ₂ H ₄)	[13]
Np Cu-Zn	0.5M KHCO ₃	-1.0 V	45% (CO) 30% (HCOOH)	[77]
Cu ₅ Zn ₈	0.1M KHCO ₃	-0.4 V	79% (HCOOH)	[78]
Cu/ZnO	0.1M KHCO ₃	-1.4 V	10.2 % (C ₂ H ₅ OH)	[79]
Zn-Cu	0.1M KHCO ₃	-1 V	95% (CO)	[80]

4.2.5 小結

在本研究中，透過熱浸鍍鋅法將鋅擴散至銅管並合成具有 η -Zn、 ε -CuZn₅ 與 γ -Cu₅Zn₈ 相不同成分比例的銅 - 鋅合金管。再利用 VPD 製程合成多層次多孔銅管(HPC)。結果顯示，HPC 的支架尺寸大小和殘留鋅含量比例可透過調整 VPD 持溫時間與溫度來控制。在本 VPD 系統中，HPC 的活化能為 0.29 ± 0.05 eV，接近於銅原子在銅表面擴散的活化能，其值為 0.28 ± 0.06 eV。此外，本研究進一步計算支架粗化指數 n 後，發現值計算值 4.099 非常接近先前研究之理論計算值 4，說明此 VPD 系統中支架和孔隙的粗化機制主要由材料表面擴散所主導。而 XRD 與 TEM 結果顯示，VPD 過程中，前驅物多個銅 - 鋅相會先進行相變化至 α 相後才開始形成支架結構。而在微觀支架下，鋅原子為動態遷移至支架表面後再進行昇華。此特性在 eCO₂RR 中具有巨大的應用潛力。殘留鋅含量可以透過 VPD 參數控制，鋅含量將影響

eCO₂RR 中銅 - 鋅的相互作用，進而促進二氧化碳轉化為多碳產物。HPC30 的 ECSA 比拋光銅管最多高出 34 倍，並且作為電催化劑可以進一步將 CO 轉化為 C₂H₅OH。透過 VPD 製程製備之 HPC 具有多層且分級的多孔結構，使其在 eCO₂RR 中具有潛在的應用。

4.3 透過電化學去合金法製備多層次奈米多孔銅

在了解多層次奈米多孔銅作為電催化電極並應用於 eCO₂RR 之優勢後，為了更進一步發揮其奈米多孔結構效益以達商業化產率之標準，本章節將利用 flow cell 系統分析不同結構之電極性質。

4.3.1 多層次奈米多孔銅與均質奈米多孔銅之合成與特徵分析

為了評估不同奈米結構特徵之催化劑在 eCO₂RR 中的結構效應(structural effect)，本章節合成了多層次奈米多孔銅(hierarchically nanoporous copper, Hi-NPC)、均質奈米多孔銅(homogeneously nanoporous copper, Ho-NPC)並以市售實心固體銅粉末(Cu powder)作為比較電催化劑。根據先前本實驗室的研究，前驅合金的成分組成(alloy composition)和相態(phase)對於去合金之奈米多孔銅的表面形貌有顯著的影響 [17]。而在本研究中，我們將選擇具有微米尺度分相的 θ -CuAl₂ 和 α -Al 共晶相:Cu₁₈Al₈₂;與具有單一 θ -CuAl₂ 相的 Cu₃₃Al₆₇ 作為合成 Hi-NPC 與 Ho-NPC 的前體合金，如圖 4.44 所示 [81]。利用定電位化學去合金法(Potentiostatic chemical dealloying)於腐蝕電位-0.7 V_{Ag/AgCl}，使去合金時長縮短進而獲得更小尺寸的奈米多孔銅支架。因其在先前論文指出，更小的支架尺寸能有效貢獻更多的表面積並提升 eCO₂RR 中的催化性能 [82]。在經過定電位化學去合金法後合成出 Hi-NPC 與 Ho-NPC，其平均支架尺寸分別為 34 ± 8 nm 與 36 ± 8 nm，如圖 4.45 所示。上述兩種透過電化學去合金法合成的 Hi-NPC 與 Ho-NPC，其支架尺寸均小於先前研究透過自由去合金法(free dealloying)合成的奈米多孔銅，約為 60 nm [17]，這可能是由於額外的化學驅動力與較短的去合金時間進而抑制支架粗化。值得注意的是，支架尺寸的定義為每根支架上的橫向最短距離，且為了減少量測誤差，平均

支架尺寸的計算方式為量測 SEM 支架形貌圖中至少 100 個支架點，如圖 4.46 所示。在高倍率之 SEM 形貌圖中，Hi-NPC 與 Ho-NPC 的平均支架尺寸與形貌結構幾乎是相同的，如圖 4.45(e, i)所示。在此奈米尺度有相同的特徵的原因為 Hi-NPC 和 Ho-NPC 的奈米支架均由前驅 θ 相去合金後而生成。然而，在低倍率 SEM 影像中，Hi-NPC 與 Ho-NPC 的形貌卻展現出明顯不同的形態：Hi-NPC 結構具有微米級雙連續多孔結構，如圖 4.45(a)所示；而 Ho-NPC 在圖 4.35(b)中顯示出均於且光滑的表面。此結果與之前的研究一致，前驅合金的相分布形態在去合金後依然得到保留 [17]。這也說明 Hi-NPC 具有多層次奈微米多孔結構，而 Ho-NPC 則為均勻奈米多孔結構。除了上述以「有、無多層次結構之奈米多孔銅」作為兩相對照實驗組，本研究另外將「微米級實心顆粒銅」作為另一對照組，預期與 Hi-NPC 比較「有、無奈米多孔結構之微米顆粒銅」對於 $e\text{CO}_2\text{RR}$ 之性質差異，如圖 1c、f、j 所示。此外，對 Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 進行 EDS 化學組成分析，如圖 4.47。結果顯示，Hi-NPC、Ho-NPC 在去合金後，殘留鋁的比例均低於 3 at%，說明鋁幾乎被腐蝕完畢。而三種材料之化學組成以銅為主，而氧的比例也基本相同。

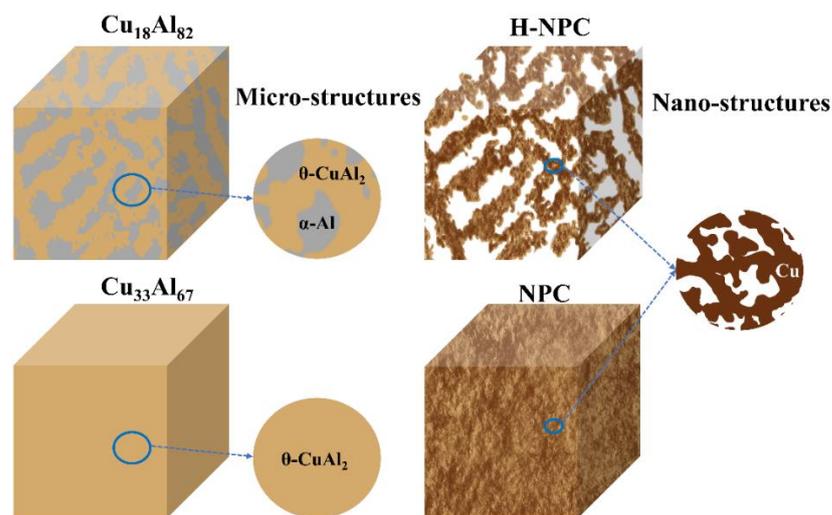


圖 4-44、 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ 前驅物與去合金後 Hi-NPC 與 Ho-NPC 之示意圖

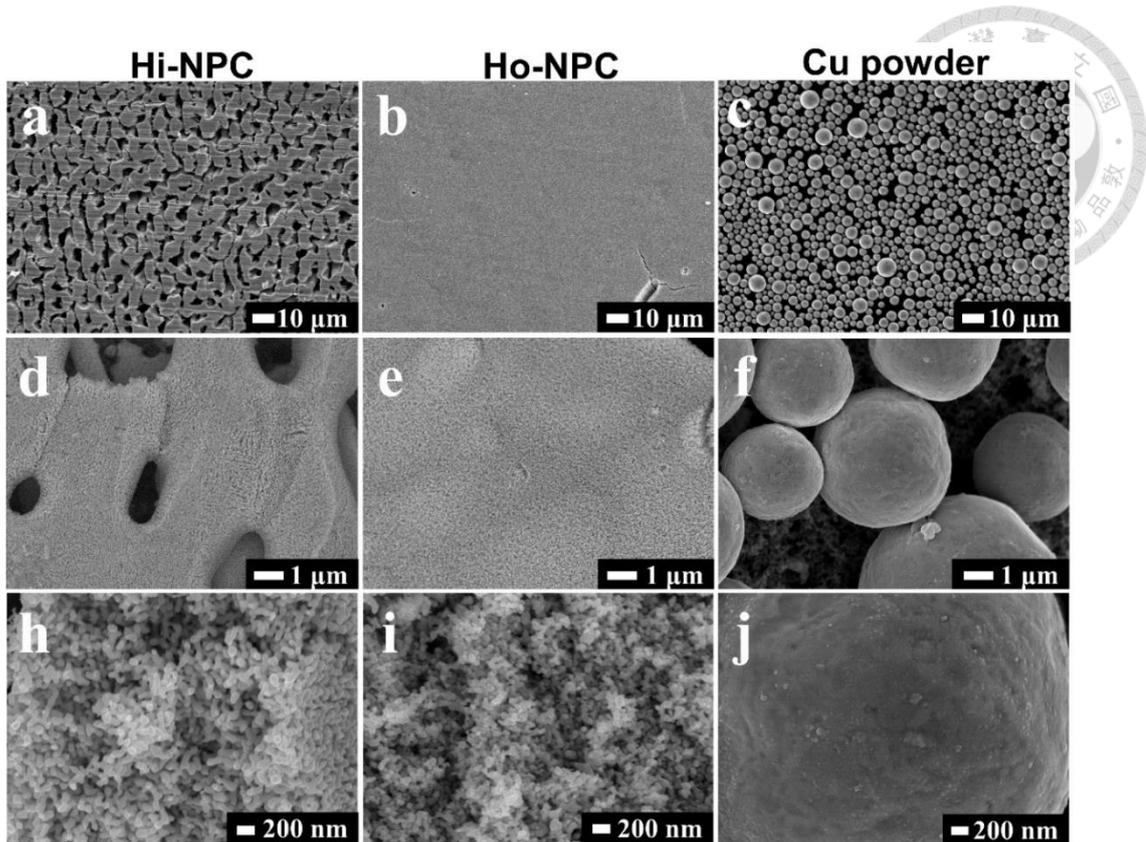


圖 4-45、SEM 表面形貌圖。(a, d, h)為 Hi-NPC、(b, e, i)為 Ho-NPC 與(e, f, j)為 Cu powder

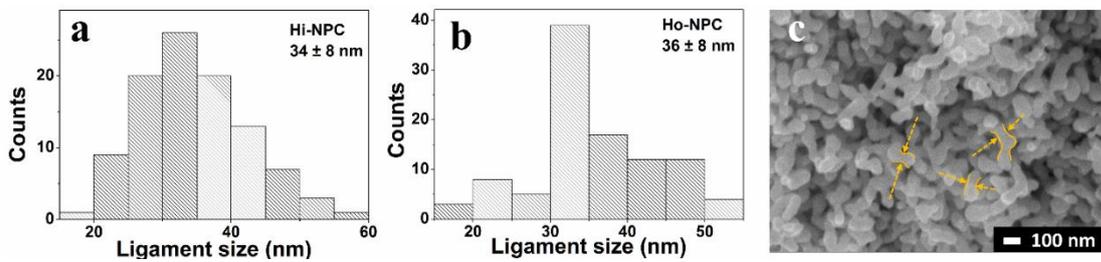


圖 4-46、支架測量分布圖。(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-NPC 與(c)為量測支架之方法示意圖，此示範圖為樣品 Hi-NPC

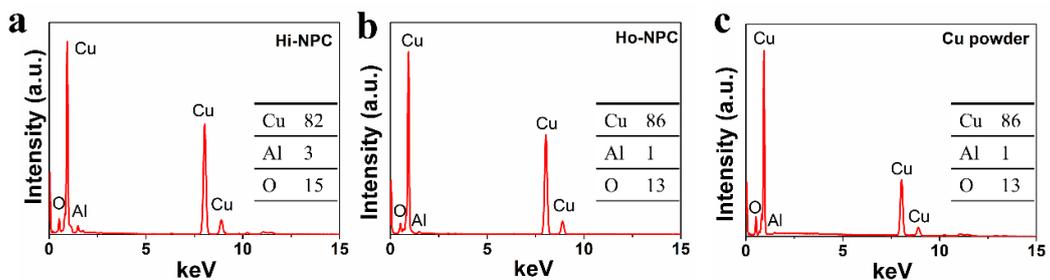


圖 4-47、EDS 化學成分圖譜。(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-NPC 與(c)為 Cu powder

除了分析 Hi-NPC 與 Ho-NPC 之表面形貌外，我們再利用 FIB 技術進行離子束切割並觀察其內部結構，如圖 4.48 所示。圖 4.48(a-b)分別為 Hi-NPC 與 Ho-NPC 披覆於氣體擴散層(GDL)之截面形貌圖。圖 4.48(b-c, e-f)分別為各自銅、碳之 EDS mapping 圖。兩材料披覆於 GDL 的 loading 量均約為 0.3 mg/cm^2 ，然而，相較於 Ho-NPC，發現 Hi-NPC 依然保留微米顆粒結構，使整體結構較偏向三維結構體。反觀 Ho-NPC，其結構較偏向二維結構層。而兩者於奈米支架結構則與上述 SEM 表面形貌之觀測相同，說明 Hi-NPC 與 Ho-NPC 之形貌差異僅在微米結構中有不同的堆疊方式。

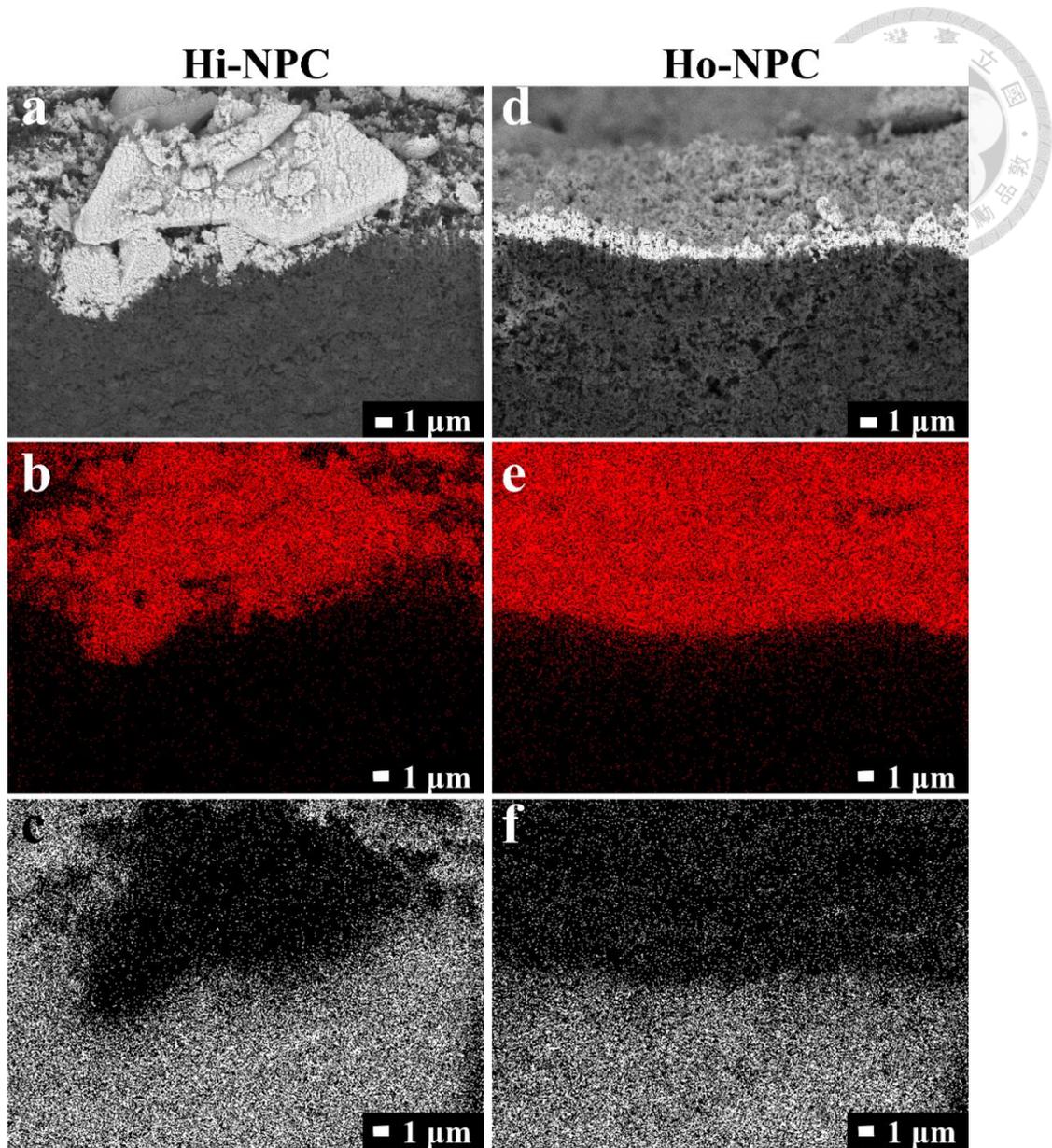


圖 4-48、FIB 切割之 SEM 截面圖。(a)為 Hi-NPC 形貌圖，(b)為銅之 EDS mapping 圖、(c)為碳之 EDS mapping 圖。(d)為 Ho-NPC 形貌圖，(e)為銅之 EDS mapping 圖、(f)為碳之 EDS mapping 圖

透過 XRD 分析 Hi-NPC 之前驅物 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與 Ho-NPC 之前驅物 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ ，如圖 4.49，說明兩者之前驅物均具有結晶性。而在電化學去合金後，Hi-NPC 與 Ho-NPC 的化學組成與晶體結構只剩下純銅，進一步證實去合金的完成，如圖 4.50 所示。此外，Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 的 XRD 圖譜均與標準 FCC 銅金屬相同(銅：PDF #040836)，且三者晶體方向(crystal orientation)均無偏晶(monotectic)現象。

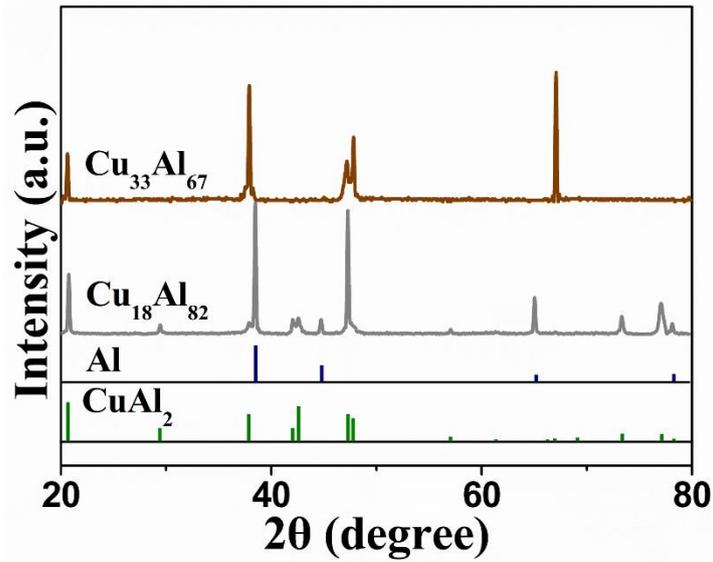


圖 4-49、前驅物 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ 之 XRD 圖譜

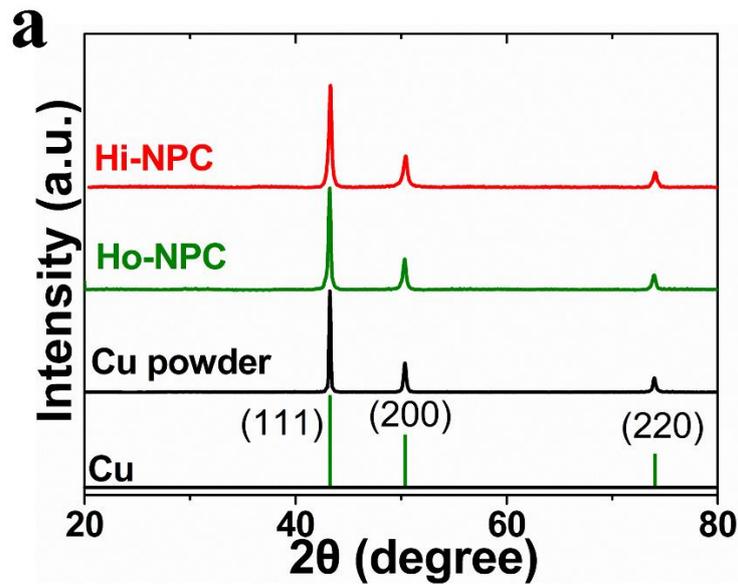


圖 4-50、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XRD 圖譜

在了解整體化學組成後，本研究進一步利用 XPS 進行極表面化學組成分析，三種不同結構的電極表面化學成分相同，催化表面主要由金屬銅組成，且三者均存在些許氧化銅(CuO)之訊號，如圖 4.51、圖 4.52 所示。由於 XRD

圖譜中不存在氧化銅之繞射峰，因此可推斷奈米尺度下，氧化銅極易自然生成於支架表層 [83]。雖然 SEM 形貌圖中，三種電極的形貌和結構不同，但 XRD 和 XPS 之結果均表明三種電極的化學成分相似，並且沒有觀察到晶體取向差異。

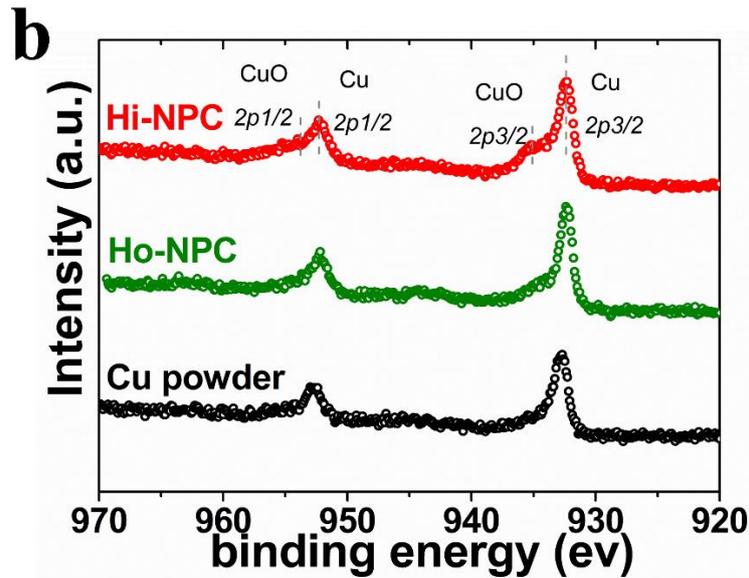


圖 4-51、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XPS 圖譜

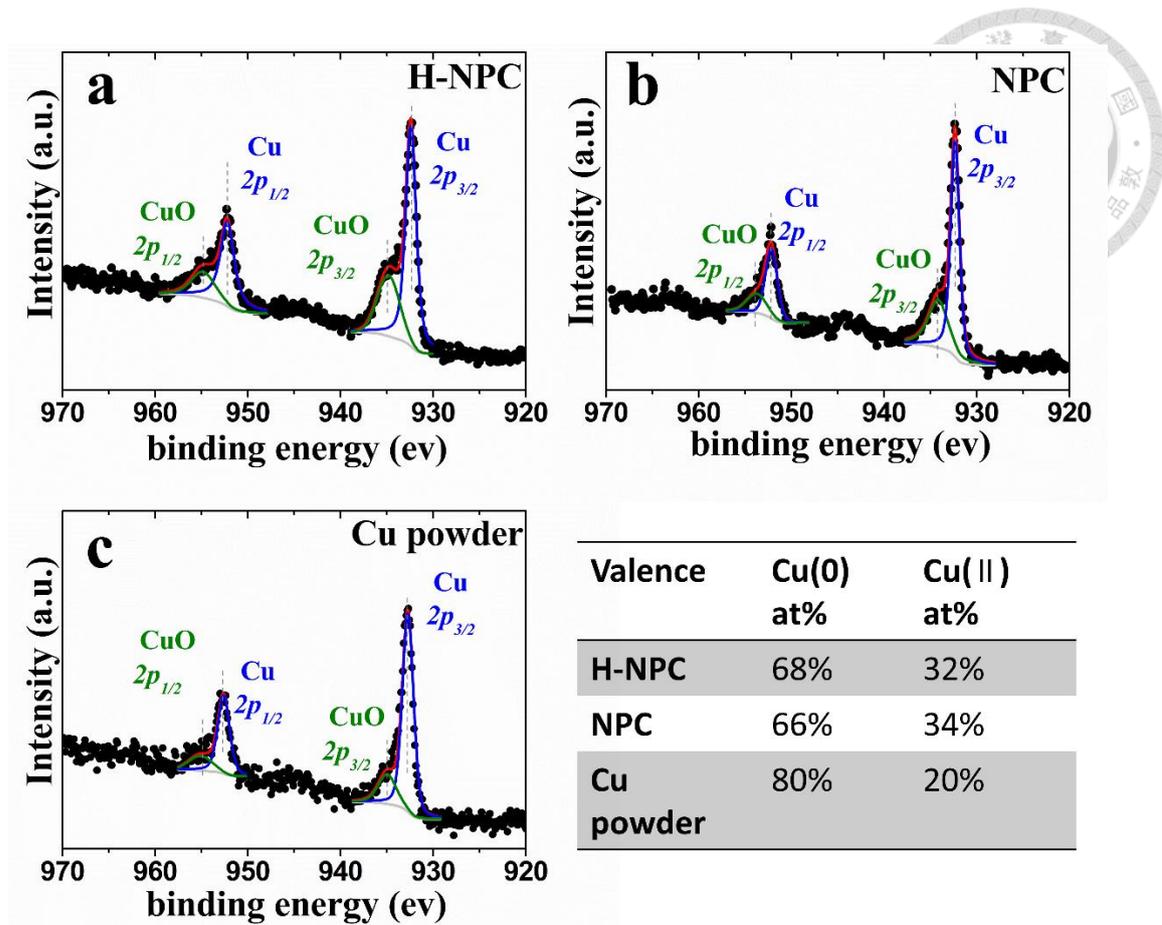


圖 4-52、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 之 XPS 圖譜與銅價態比例

4.3.2 多層次奈米多孔銅應用於 eCO₂RR 之結構效應

在上述章節了解三種電極在結構的本質上有明顯的不同之處，在本章節，我們將此三種不同結構的銅催化劑散佈於 GDL 上並製備成氣體擴散電極 (gas diffusion electrode, GDE)。使用 1 M 之氫氧化鉀(KOH)作為 flow cell 系統中的流動式電解液，並分析三種材料的 eCO₂RR 之產物特性。先前研究指出，在鹼性環境下進行 eCO₂RR 能有效抑制 HER，同時能降低還原產物所需之過電位 [84, 85]。使用 Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 電極進行 eCO₂RR 的 LSV 曲線掃描，如圖 4.53 所示。在起始電位(onset potential)中，三種電極的電位幾乎相同，但在較高電流密度下的過電位(over potential)卻展現出明顯的差異。Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 三者施加定電流 600 mA/cm² 下的過電位依序為 -0.70 V_{RHE}、-0.99 V_{RHE}、-1.11 V_{RHE}。說明三種材料在電極的

本質上存在差異。值得注意的是，三者過電位的差異並非由 iR 校正(iR correction)造成的。圖 4.54 為 Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 電極於反應槽之電阻平均值。

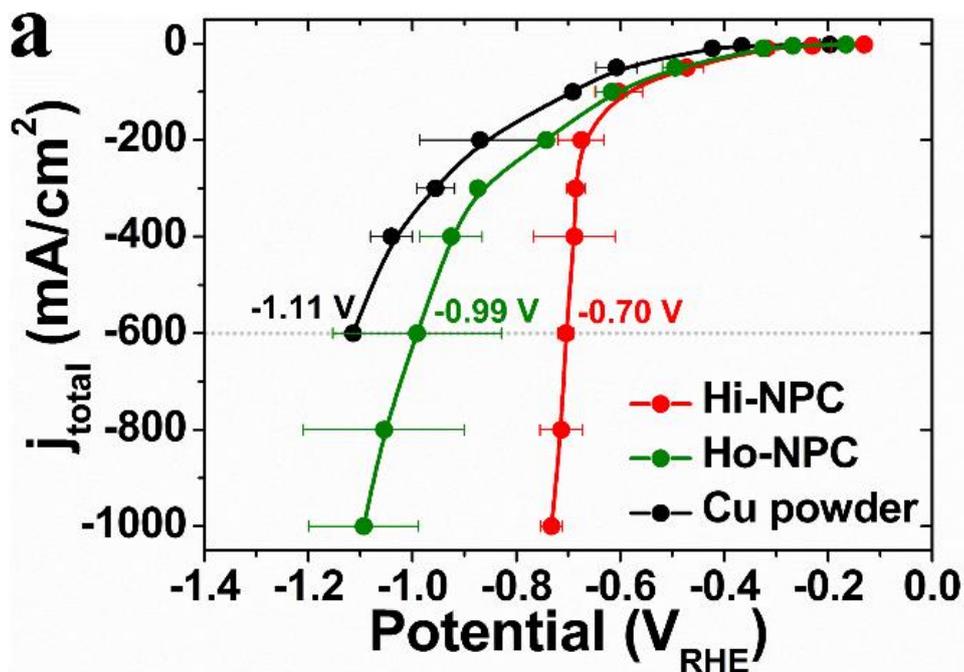


圖 4-53、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 的 LSV 曲線。此曲線之誤差值 (error bar) 為平均每次 eCO_2RR 實驗之數據

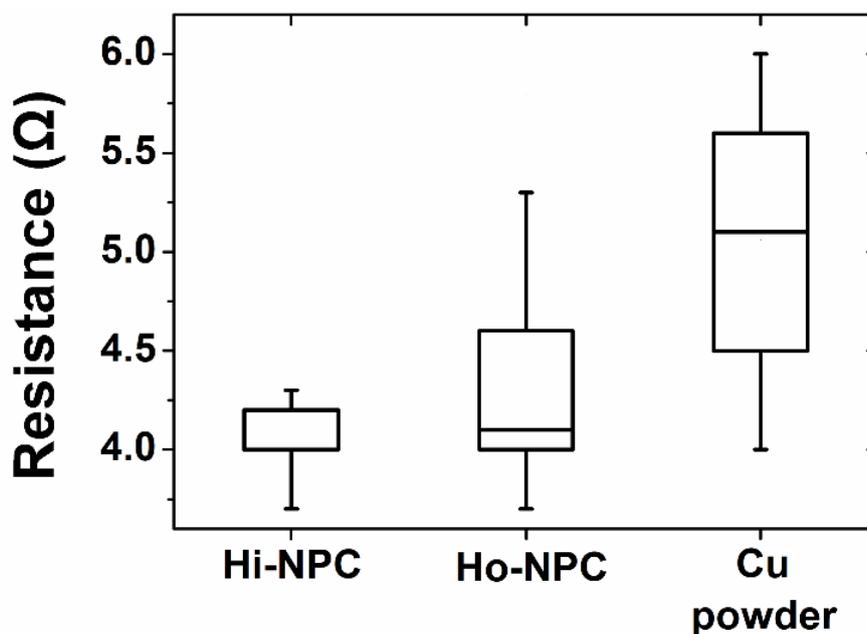


圖 4-54、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 電極的平均 iR 校正電阻值

Hi-NPC 電極的平均電阻值為 4.1 ohm，均低於 Ho-NPC(4.4 歐姆)與 Cu powder(5.1 歐姆)之平均電阻值。因此，造成 LSV 曲線在較大的電流密度時存在過電位差異並不是由於 iR 校正所致，而是由於優異的電化學動力學 (electrochemical kinetics) 和質傳效應 (mass transport)。此理論也與先前研究相同，多層次多孔結構有利於電化學反應中的質傳行為 [86]，因此在 Hi-NPC 電極的 LSV 曲線中觀察到的較為垂直的斜率可能是由於質傳行為增強所致。研究進一步探討 C_{2+} 的部分電流密度 (C_{2+} partial current density, $j_{C_{2+}}$)，Hi-NPC 電極於過電位 $-0.704 V_{RHE}$ 時， $j_{C_{2+}}$ 高達 362 mA/cm^2 ， C_{2+} 的 FE 達到 60%。然而，在相似的施加電位下，使用 Ho-NPC 和 Cu powder 電極的 $j_{C_{2+}}$ 僅分別為 72 mA/cm^2 和 23 mA/cm^2 ，如圖 4.55 所示。值得注意的是，在電流密度為 600 mA/cm^2 時，使用 Hi-NPC 和 Ho-NPC 電極的 C_{2+} 的 FE 分別為 60% 和 64%；而 Cu powder 電極僅有 37%，如圖 4.56 所示。

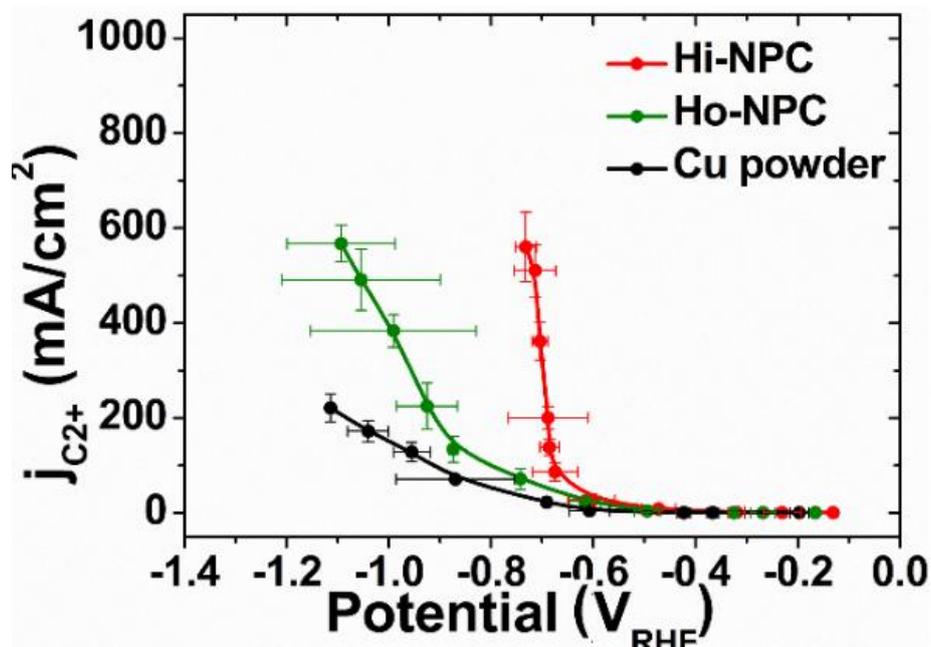


圖 4-55、三種電極於不同電位下的 $j_{C_{2+}}$ 曲線圖。此曲線之誤差值 (error bar) 為平均每次 eCO_2RR 實驗之數據

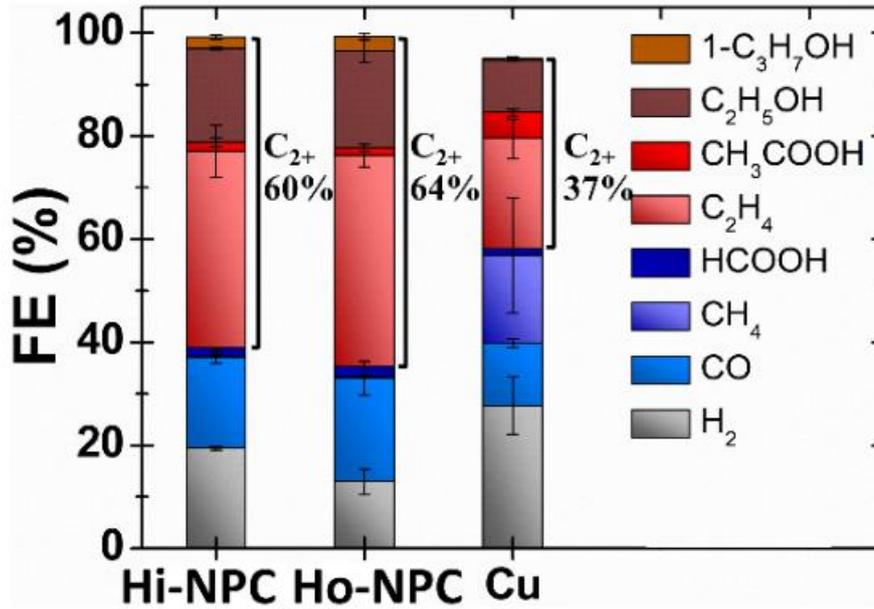


圖 4-56、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 在定電流 600 mA/cm^2 下所對應之 FE 數值

三種電極的 eCO₂RR 詳細圖表如下圖 4.57-圖 4.60 與表 4.6-表 4.12 所示。

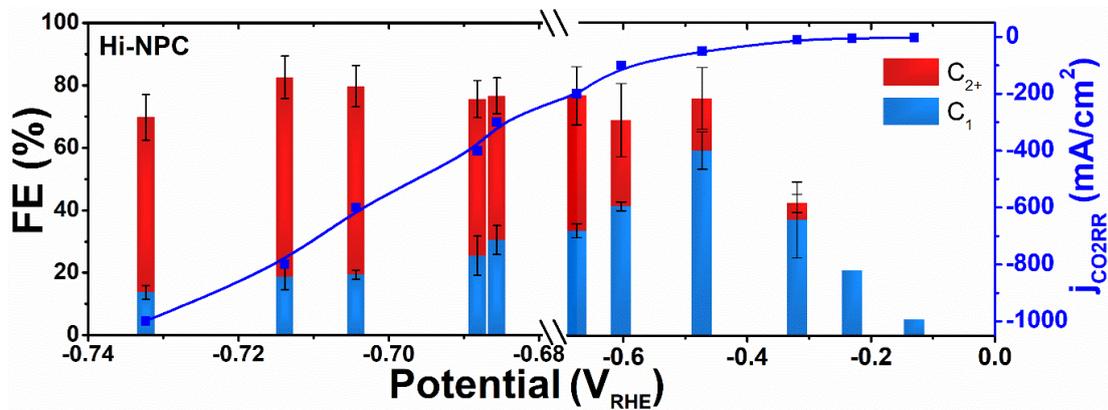


圖 4-57、Hi-NPC 電極之產物 C₁、C₂ 之 FE 柱狀圖與對應之電流電位圖

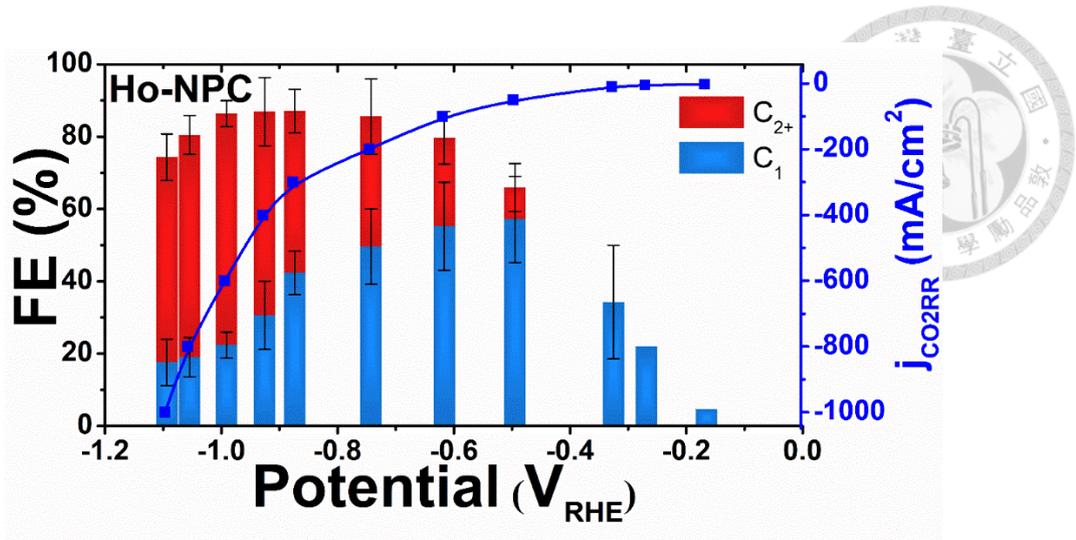


圖 4-58、Ho-NPC 電極之產物 C_1 、 C_2 之 FE 柱狀圖與對應之電流電位圖

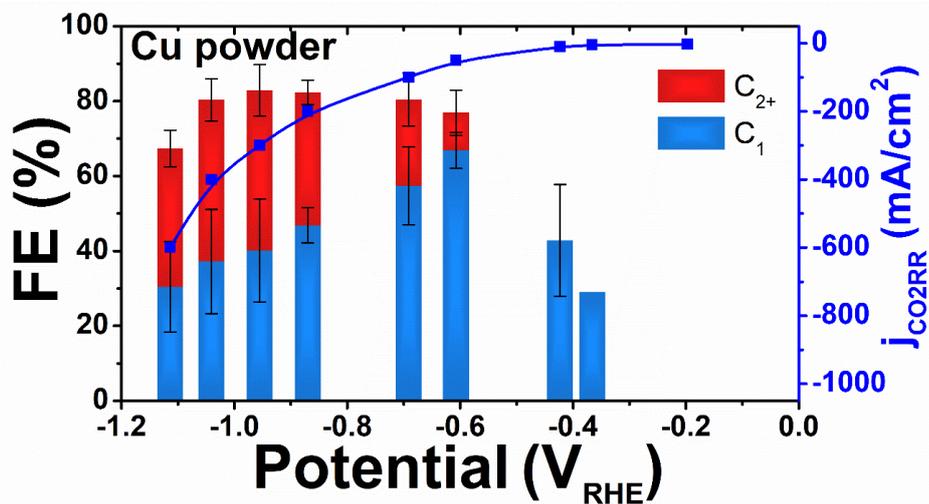


圖 4-59、Cu powder 電極之產物 C_1 、 C_2 之 FE 柱狀圖與對應之電流電位圖

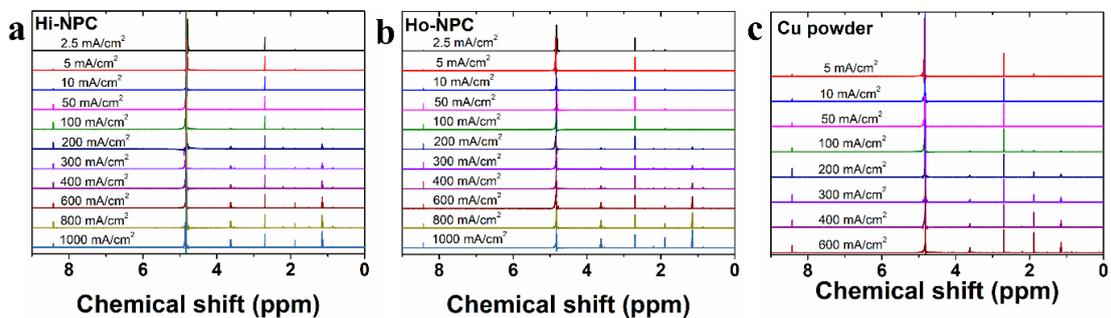


圖 4-60、不同施加定電流之 NMR 圖譜(a)為 Hi-NPC、(b)為 Ho-NPC、(c)為 Cu powder 電極

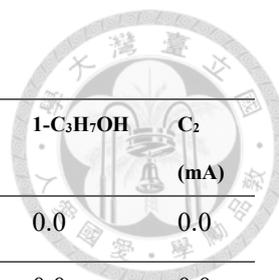


表 4.7、Hi-NPC 電極於不同過電位之各項產物電流密度值

j_{total} (mA)	Potential (V _{RHE})	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH	C ₂ (mA)
2.5	-0.131	3.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
5	-0.231	4.6	1.2	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
10	-0.320	4.6	2.3	0.0	0.2	1.4	0.0	0.4	0.0	0.5
50	-0.473	10.9	23.5	0.0	5.0	6.1	1.4	1.9	0.0	8.3
100	-0.603	17.9	33.5	0.0	16.9	7.7	1.5	8.5	0.8	27.6
200	-0.675	34.1	58.3	0.0	51.0	8.6	1.9	26.2	7.2	86.3
300	-0.686	63.6	86.3	0.2	86.7	5.0	4.1	38.7	9.0	138.5
400	-0.688	75.5	92.4	1.2	130.3	8.3	2.6	56.7	11.2	200.7
600	-0.704	116.6	105.8	1.6	229.0	8.9	10.8	109.0	13.3	362.1
800	-0.714	142.5	136.0	3.3	334.0	10.6	17.7	143.4	15.3	510.4
1000	-0.732	211.4	119.6	9.8	334.4	7.9	31.9	185.4	8.8	560.5

表 4.8、Ho-NPC 電極於不同過電位之各項產物電流密度值

j_{total} (mA)	Potential (V _{RHE})	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH	C ₂ (mA)
2.5	-0.166	0.8	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
5	-0.268	1.8	0.6	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
10	-0.325	3.8	1.6	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0
50	-0.495	11.4	21.0	0.1	2.1	7.5	1.1	1.3	0.0	4.4
100	-0.616	15.2	48.5	0.0	13.7	7.9	1.6	7.4	1.7	24.4
200	-0.742	22.2	84.7	0.1	45.1	14.3	1.7	19.7	5.4	71.9
300	-0.874	26.5	114.3	0.3	81.8	12.3	2.9	39.4	10.0	134.2
400	-0.925	47.2	111.5	0.7	136.9	10.3	4.4	72.1	11.7	225.0
600	-0.991	77.5	120.6	1.9	245.9	11.6	9.0	112.6	16.5	384.0
800	-1.054	142.0	134.4	6.2	309.0	11.8	19.2	149.2	14.1	491.4
1000	-1.094	183.0	157.3	4.5	363.5	13.8	28.0	160.3	15.5	567.3

表 4.9、Cu powder 電極於不同過電位之各項產物電流密度值

j_{total} (mA)	Potential (V _{RHE})	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1- C ₃ H ₇ OH	C ₂ (mA)
2.5	-0.197	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	-0.366	1.4	0.7	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
10	-0.423	4.6	2.8	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0
50	-0.607	11.4	28.7	0.5	3.8	4.3	1.1	0.1	0.0	5.0
100	-0.691	16.1	49.6	3.1	14.9	4.7	2.6	5.4	0.0	23.0
200	-0.870	36.5	70.0	16.6	41.9	7.0	7.3	20.4	1.3	70.9
300	-0.955	51.9	85.9	27.0	77.7	7.6	11.5	36.7	2.4	128.2
400	-1.041	86.8	92.3	47.1	102.6	9.5	20.9	46.3	2.8	172.6
600	-1.114	166.1	72.5	102.2	128.0	8.0	30.8	60.4	2.2	221.5

表 4.10、Hi-NPC 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值

j_{total} (mA)	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH	C ₂ +FE (%)	Total
2.5	30.0	0	0	0	5.1	0	0	0	0.0	35.0
5	45.9	12.1	0	0	8.7	0	0	0	0.0	66.7
10	46.1	22.6	0	1.6	14.2	0	3.7	0	5.3	88.4
50	21.8	46.9	0	10.1	12.2	2.8	3.9	0	16.7	97.6
100	17.9	33.5	0	16.9	7.7	1.5	8.5	0.8	27.6	86.8
200	17.1	29.2	0	25.5	4.3	1.0	13.1	3.6	43.1	93.7
300	21.2	28.8	0.1	28.9	1.7	1.4	12.9	3.0	46.2	97.9
400	18.9	23.1	0.3	32.6	2.1	0.6	14.1	2.8	50.2	94.5
600	19.4	17.6	0.3	38.2	1.5	1.8	18.2	2.2	60.3	99.2
800	17.8	17.0	0.4	41.7	1.3	2.2	17.9	1.9	63.8	100.3
1000	21.1	12.0	1.0	33.4	0.8	3.2	18.5	0.9	56.0	90.9

表 4.11、Ho-NPC 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值

j_{total} (mA)	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH	C ₂ -FE (%)	Total
2.5	31.5	0.0	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0	36.1
5	35.6	11.4	0.0	0.0	10.5	0.0	0.0	0.0	0.0	57.5
10	37.9	15.8	0.0	0.0	18.5	0.0	0.0	0.0	0.0	72.2
50	22.7	42.0	0.2	4.1	15.0	2.1	2.6	0.0	8.8	90.4
100	15.2	47.3	0.0	15.4	7.9	1.6	7.4	1.7	26.2	96.0
200	11.1	42.3	0.1	22.6	7.2	0.8	9.9	2.7	35.9	96.6
300	8.8	38.1	0.1	27.3	4.1	1.0	13.1	3.3	44.7	95.9
400	11.8	27.9	0.2	34.2	2.6	1.1	18.0	2.9	56.3	98.7
600	12.9	20.1	0.3	41.0	1.9	1.5	18.8	2.8	64.0	99.3
800	17.7	16.8	0.8	38.6	1.5	2.4	18.7	1.8	61.4	98.2
1000	18.3	15.7	0.5	36.4	1.4	2.8	16.0	1.5	56.7	92.6

表 4.12、Cu powder 電極於不同施加電流之各項產物平均 FE 值

j_{total} (mA)	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH	C ₂ -FE (%)	Total
2.5	29.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29.6
5	29.0	14.8	0.0	0.0	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	58.1
10	45.9	28.1	0.0	0.0	14.7	0.0	0.0	0.0	0.0	88.7
50	22.8	57.4	0.9	7.6	8.6	2.3	0.2	0.0	10.1	99.7
100	16.1	49.6	3.1	14.9	4.7	2.6	5.4	0.0	23.0	96.5
200	18.3	35.0	8.3	21.0	3.5	3.7	10.2	0.6	35.5	100.6
300	17.3	28.6	9.0	25.9	2.5	3.8	12.2	0.8	42.7	100.2
400	21.7	23.1	11.8	25.7	2.4	5.2	11.6	0.7	43.1	102.0
600	27.7	12.1	17.0	21.3	1.3	5.1	10.1	0.4	36.9	95.0

根據先前論文指出，多層次奈米多孔結構有利於在 eCO₂RR 環境中，壓力梯度驅動(pressure gradient-driven)的質傳效應 [21, 87]。Zhuang 等人進一步以模擬與實驗證明奈米銅殼(nanocavities)能有效把合成 C₃ 醇類的中間產物(intermediates)限制在結構中，以利 C₃ 產物的合成，同時，作者聲稱內部多孔結構不僅有利於提升區域中間體的濃度(local concentration)，並且有利於降低碳-碳耦合(C-C coupling)反應的能量障礙(energy barrier) [88]。綜上所述，奈米多孔結構提供了更多的活性位點，使碳-碳耦合的發生機率提高。此外，多層次多孔結構有利於反應中產物的質傳與擴散行為，使反應過電位降低。因此，在 C₂₊產物的中，Hi-NPC 與 Ho-NPC 電極在相同施加電流時的 FE 幾乎相同，但 Hi-NPC 電極特殊的多層次結構使進行 eCO₂RR 時所需過電位急劇降低。此外，研究利用 Tafel 斜率分析 eCO₂RR 之動力學，如圖 4.61 所示 [86]。Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 電極的 Tafel 斜率分別為 231、230 與 231 mV/dec。結果顯示，三種電極對於 eCO₂RR 的動力學是相同的，這說明造成過電位之壓力梯度的不同並非在於晶體結構和表面電子態。其原因可能源自於材料結構本身質傳效應與擴散能力的不同所致。

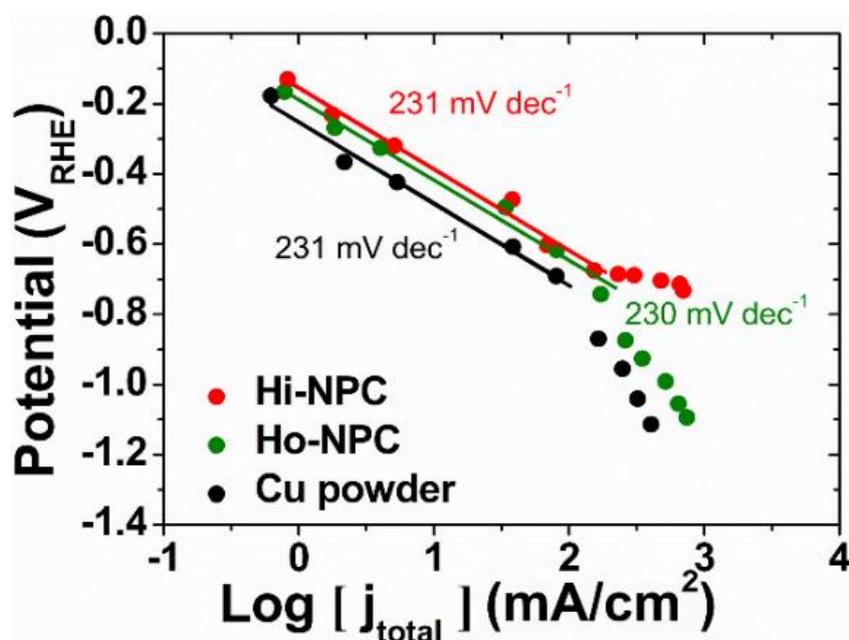


圖 4-61、三種不同結構電極於 eCO₂RR 中的總電流密度之 Tafel 斜率圖

為了評估不同結構電極的整體 eCO₂RR 性能，我們利用半電池能源轉換效率(half-cell energy efficiency, EE)和產率(yield rate)來評斷 Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 電極生產 C₂₊產物的能耗比。圖 4.62 為 C₂₊產物的 EE 與施加電位之關係圖。Hi-NPC 電極在電位為-0.714 V_{RHE} 時產生最大的 C₂₊產物 EE 值為 38 %，而 Ho-NPC 和 Cu powder 電極 C₂₊產物的最大 EE 分別發生在電位為-0.991 V_{RHE}，其值為 33%；與發生在電位-0.955 V_{RHE}，其值為 22 %。此外，本研究將與先前文獻之銅基電催化劑的性能相比，使用 Hi-NPC 電極對 C₂₊產物的優化產率為 4975 μmol / (hr*mg)，優於使用 1 M KOH 作為電解質的流動池中的研究。使用 Hi-NPC 進行的優化生產率至少比文獻中發表的銅基催化劑高出兩倍 [83, 89-100]。值得注意的是，本研究中使用 Ho-NPC 電極生產 C₂₊產物的產率為 3731 μmol / (hr*mg)，也高於先前研究之銅基催化劑，如表 4.13 所示。簡而言之，多層次奈米多孔結構以出色的材料擴散性來增強 eCO₂RR 催化性能(EE 和產率)。

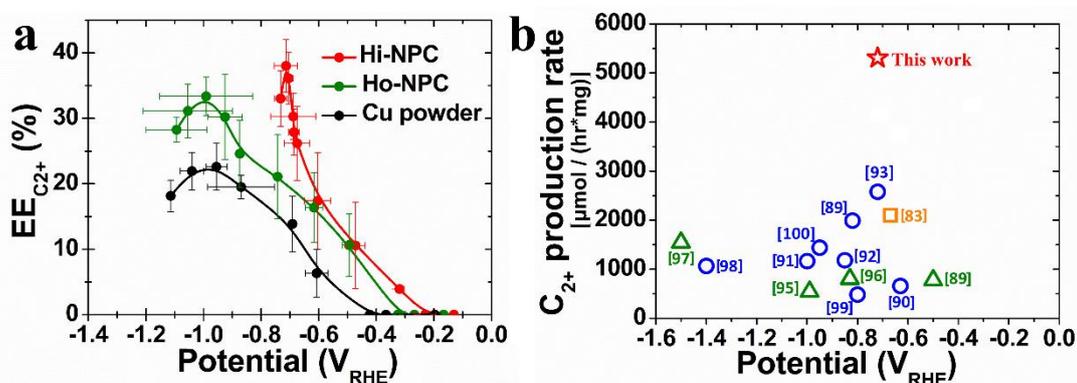


圖 4-62、不同電位下三個電極中的 C₂₊ EE。(b) eCO₂RR 中 C₂₊產物的產率與過電位的分布圖。(b)不同結構或製程的電極以不同圖例做分類，如下所示：銅基奈米顆粒(nanoparticle)以藍色空心圓圈列出；採用電鍍法(electrodeposition)和濺射法(sputtering)製備的銅基催化劑列在綠色空心三角形中，奈米多孔(nanoporous)銅催化劑列在橙色空心正方形中

表 4.13、先前論文之純銅電極於 flow cell 系統進行 eCO₂RR 之產物數據

Name, No.	Electrolyte (M)	Potential (V _{RHE})	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₅ OH (%)	C ₂₊ FE%	jC ₂₊	Production rate umol/(hr*g)	Ref.
Hi-NPC	1M KOH	-0.72	42	18	64	510	5307	This work
Cu(OH)	1M KOH	-0.82	25	10	40	160	1990	[89]
porous Cu	1M KOH	-0.67	39	17	62	411	2098	[83]
Cu-3	1M KOH	-0.63	37	10	53	212	659	[90]
ERD-Cu	0.1 M KHCO ₃	-1.00	36	8	54	243	1162	[91]
OD-Cu	1 M KHCO ₃	-0.85	35	15	76	228	1182	[92]
OD-Cu (CORR)	1M KOH	-0.72	44	20	79	830	2579	[93]
Cu-DAT	1M KOH	-0.50	40	20	60	75	777	[94]
Cu-P1	1M KOH	-0.99	72	0	72	312	541	[95]
Cu-12	1 M KHCO ₃	-0.83	72	11	86	277	801	[96]
Dealloyed NPC	1M KOH	-1.50	80	0	80	320	1542	[97]
Cu	1 M KHCO ₃	-1.40	28	10	40	360	1066	[98]
Cu nanocubes	10M KOH	-0.80	51	0	60	144	483	[99]

4.3.3 多層次奈米多孔結構之 eCO₂RR 催化效應

電化學反應表面積(ECSA)一直被用來衡量催化領域中，材料之電化學性能的重要參數之一 [100-103]。透過掃描電雙層電容區間的 CV 曲線後可計算 Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 電極的 ECSA，其電雙層電容區間為 -0.05 V_{RHE} 至 0 V_{RHE}。不同掃速之 CV 曲線圖如圖 4.62 所示，其 C_{dl} 分別為 3.36、1.82、1.03 mF/cm²，分別如圖 4.63 所示。經計算後，Hi-NPC、Ho-NPC 和

Cu powder 電極的 ECSA 依序為 115.8 cm²/g、62.8 cm²/g、35.5 cm²/g，如表 4.14 所示。結果表明，多層次奈米多孔結構增強了電解質的液相傳導能力，這與先前文獻看法一致 [87]。然而，多層次奈米多孔結構的氣體反應物(gas reactant)的傳導行為則與 ECSA 沒有直接關係。

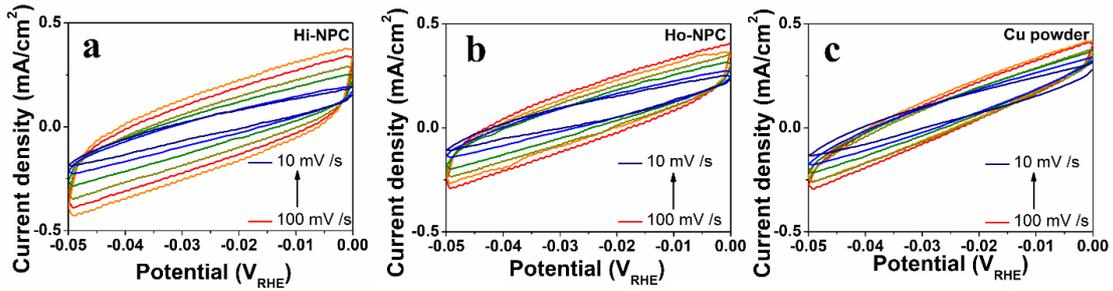


圖 4-63、(a) Hi-NPC、(b) Ho-NPC、(c) Cu powder 的 CV 曲線圖，掃描速率範圍為 100 mV/s 至 10 mV/s，電位掃描範圍為 0 V_{RHE} 至 -0.05 V_{RHE}。過電位 -0.25 V_{RHE} 之電流差值等於雙層電容值

表 4.14、Hi-NPC、Ho-NPC、Cu powder 之電雙層電容值與 ECSA 值。電拋光之多晶銅箔之電雙層電容值定義為 29 μF/cm² [104]

	Double-layer capacitance (mF/cm ²)	ECSA (cm ² /g)
Hi-NPC	3.36	115.8
Ho-NPC	1.82	62.8
Cu powder	1.03	35.5

為了驗證多層次奈米多孔結構對於氣體反應物的傳輸影響，研究進一步利用氧還原反應(Oxygen Reduction Reaction, ORR)分析複雜多孔電極系統的質傳與擴散效應 [105]。透過調整 O₂/N₂ 氣體流量比值模擬不同濃度之氣體反應物對於反應電流之影響。此外，O₂/N₂ 的總流速保持在 20 sccm 以確保擴散梯度壓力不變。圖 4.64 為不同比例之 O₂/N₂ 之 CV 曲線圖，以 Hi-NPC 電極顯示其中電流的差異，根據 0 % O₂ 之 CV 曲線(黑線)得知，Hi-NPC 電極發生 HER 的電位約在 -0.5 V_{RHE}，而 ORR 的電位約在 0.2 V_{RHE} 後產生。因

此，本研究選用施加 $-0.45 V_{RHE}$ 的定電壓以確保足夠的 ORR 驅動力與避免 HER 競爭性反應。圖 4.65 為 Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 電極於 $-0.45 V_{RHE}$ 定電壓條件下，其 ORR 電流密度與不同 O_2/N_2 比例之關係圖。Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 的 ORR 電流密度隨著 O_2/N_2 比值的增加而提升。然而，當 O_2/N_2 比值大於 0.4 時，電流密度達到飽和，如圖 4.65 所示。根據文獻，電流密度的趨勢轉變主要以質傳主導狀態(mass transport dominated regime)變為動力學主導狀態(kinetically dominated regime) [105]。在 O_2/N_2 比值為 0.4 時，Hi-NPC 電極的 ORR 電流密度達到 -248 mA/cm^2 ，而 Ho-NPC 和 Cu powder 電極在相同 O_2/N_2 比值時，其 ORR 電流密度分別為 -218 mA/cm^2 和 -153 mA/cm^2 。綜上所述，多層次奈米多孔結構能有效提升材料的氣體傳輸性能。

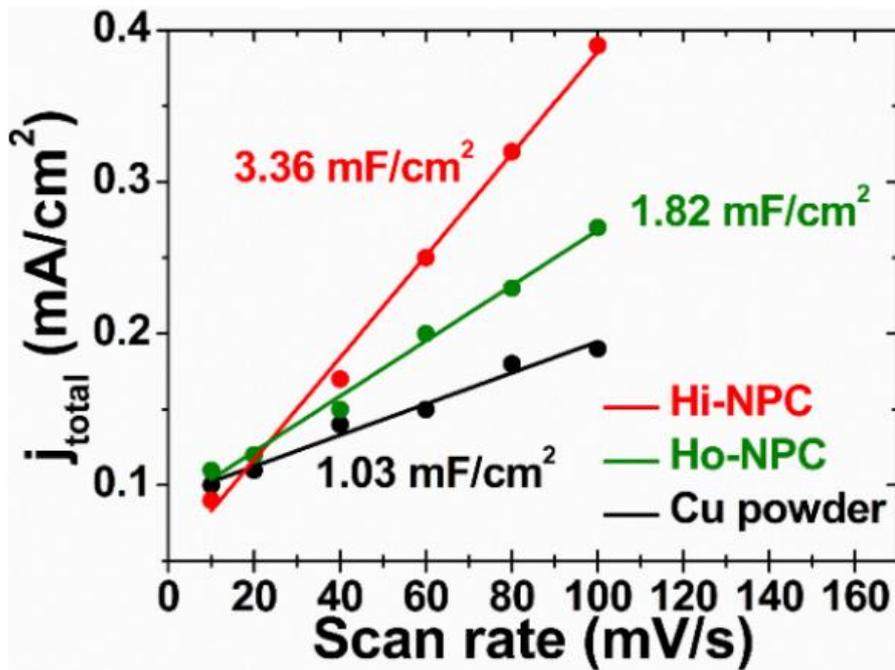


圖 4-64、Hi-NPC、Ho-NPC、Cu powder 於不同掃描速率下的雙層電容值

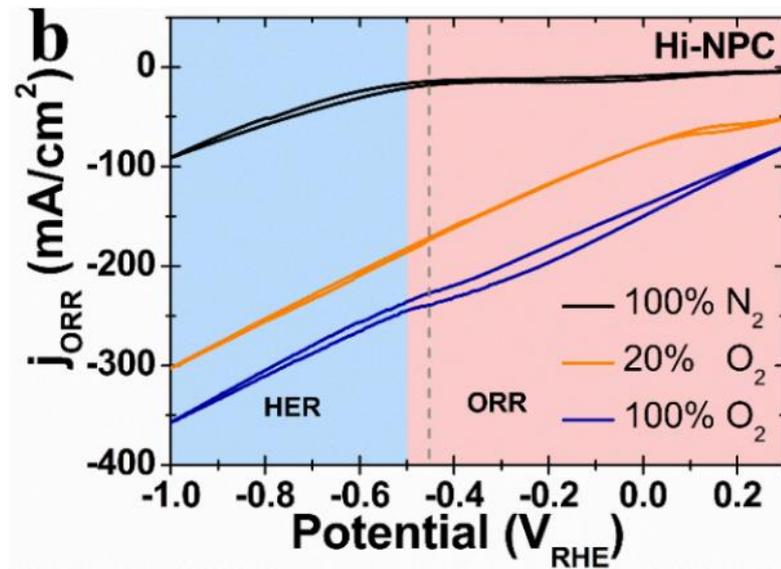


圖 4-65、Hi-NPC 於 1M KOH 中，三種不同比例之 O_2/N_2 混合氣體之 CV 曲線圖

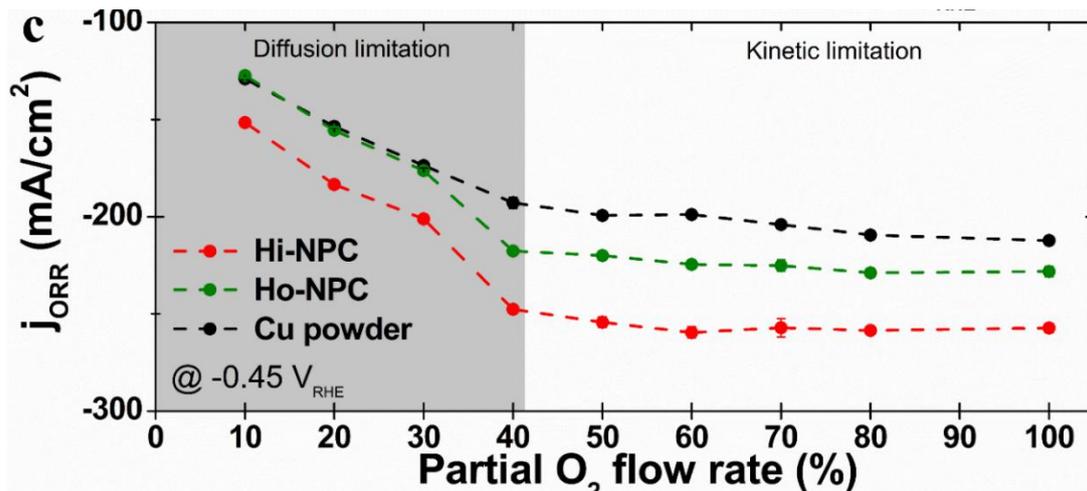


圖 4-66、ORR 電流密度與不同比例之 O_2/N_2 之關係圖，使用三個電極為 Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder，且反應電位固定於 $-0.45 V_{RHE}$ 、電解液為 1M KOH

圖 4.66 為三種銅電極所有產物之電流密度與電位之關係圖。其反應條件為 1 M KOH 的 flow cell 系統中進行 eCO_2RR 。為了了解結構效應對產物選擇性的影響，我們將以 ECSA 數值對產物： CO 、 C_2H_4 與 C_2H_5OH 之電流密度作標準化校正，如圖 4.67 所示。在標準化之 CO 電流密度圖中顯示，Hi-NPC 的標準化 CO 電流密度基本趨勢與 Ho-NPC 及 Cu powder 電極相同，如



圖 4.67(a)所示。說明 CO 形成的反應速率和選擇性與材料結構無關。然而，在圖 4.67(b-c)中， C_2H_4 和 C_2H_5OH 的趨勢在三者電極中存在顯著的差異。在低施加電位下，三種電極在 C_2 電流密度趨勢間尚未觀察到明顯的差異。然而，當過電位持續提升後，Hi-NPC 電極依然能以較低的過電位進行 C_2H_4 與 C_2H_5OH 的催化反應。這些結果表明，ECSA 之差異並未對於 eCO₂RR 中 C_2 產物的影響，而是多層次奈米多孔結構提供的擴散效應影響著多碳產物的生成，這主要歸因於 Hi-NPC 提供了微米級網絡(network)和雙連續奈米級支架，使電極的擴散性有所提升並有助於更多碳-碳耦合的發生。相較之下，儘管 Ho-NPC 電極的奈米多孔結構提供了高表面積，但與 Hi-NPC 電極相比，其中間產物的質傳效應可能會阻礙並降低碳-碳耦合的可能性。我們的研究結果與先前文獻觀點非常一致，文中介紹了銅奈米腔(nanocavities)的模擬和實驗驗證，利用觀測不同結構對於中間產物之濃度變化，直接證明電極結構有利於 C_2/C_3 產物合成的可能性 [106]。綜上所述，電極結構之間的 eCO₂RR 性能存在差異，其主要原因為不同電極結構的擴散率所致。

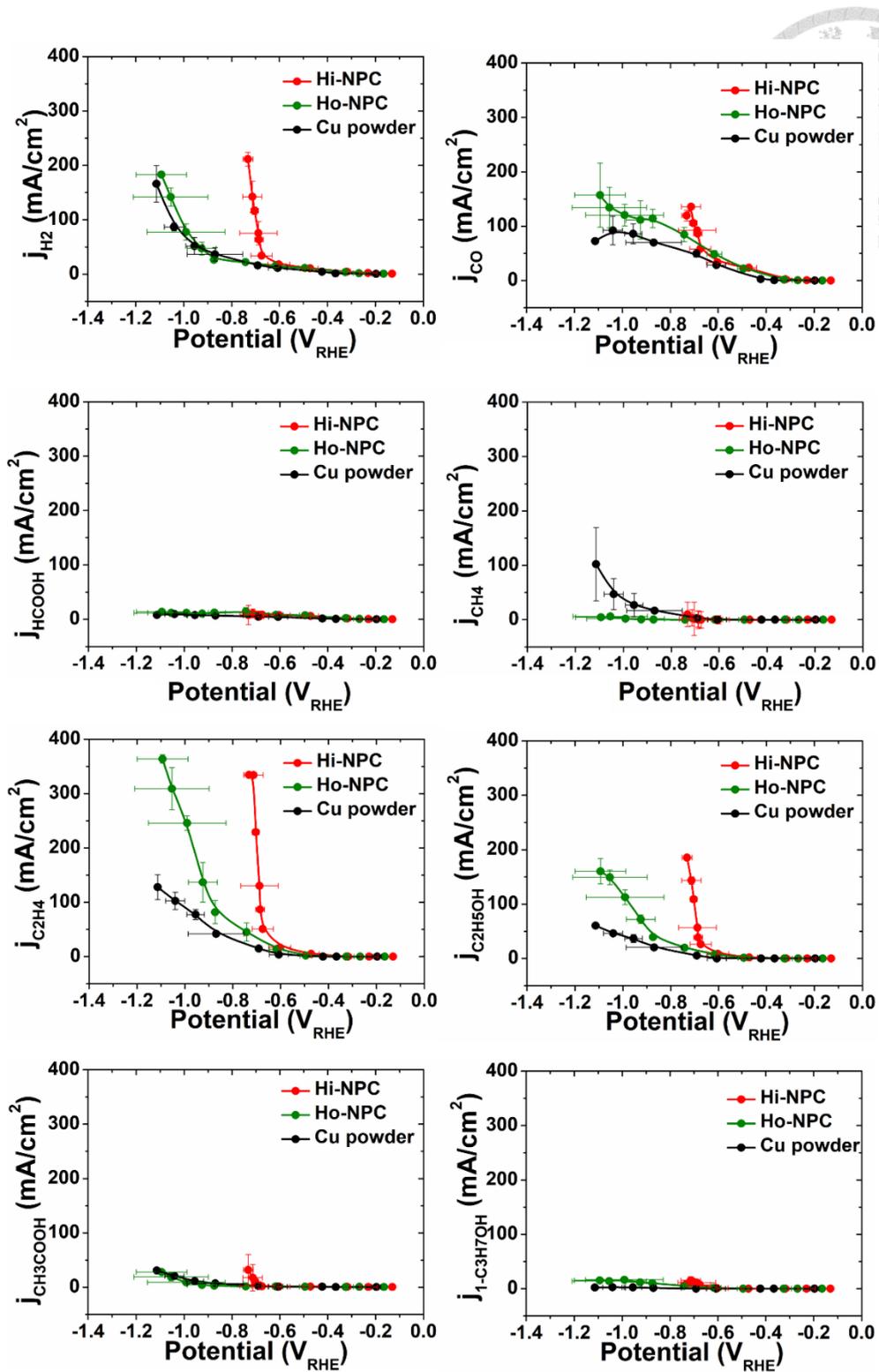


圖 4-67、eCO₂RR 不同產物之部分電流密度與電位之關係圖

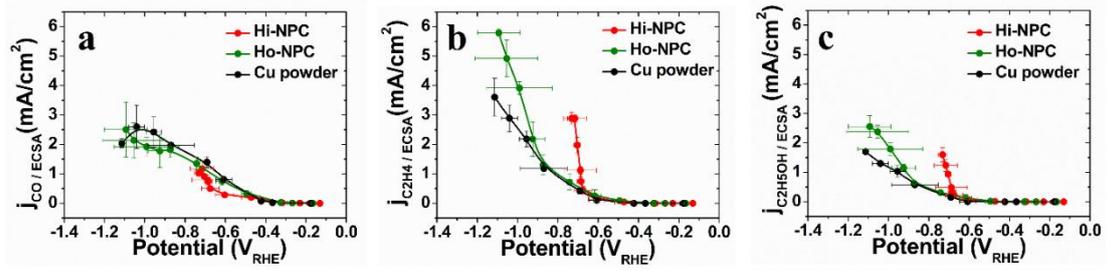


圖 4-68、以 ECSA 線性化之三種電極的部分電流密度與電壓之關係圖。(a) 為產物 CO、(b)為產物 C₂H₄、(c)為產物 C₂H₅OH

第 5 章、總結

多層次奈微米多孔銅以優秀的質傳效應與材料擴散性，使其廣泛應用於電化學系統中，如：電催化二氧化還原。本研究利用三種不同前驅合金製程並結合不同模板法製備前驅物，再加上三種不同去合金法製備多層次奈微米多孔銅催化劑。第一部分研究以週期性微米級八隅體晶格結構批覆奈米多孔銅薄膜作為實驗樣品以測試多層次奈微米多孔銅對於機械性質與電化學性質之增強作用。在機械性質方面，週期性微米級八隅體晶格結構批覆奈米多孔銅薄膜之比降伏強度為最高 0.040 ± 0.003 (MPa/(kg/m³))，兩倍高於純銅薄膜之八隅體晶格結構之比強度 0.020 ± 0.004 (MPa/(kg/m³))。在 Gibson-and-Ashby 應力預測公式中，週期性微米級八隅體晶格結構批覆奈米多孔銅薄膜之降伏強度為 7.08 MPa-8.04 MPa，相較於預測值 1.96 MPa-3.84 MPa 高。在電化學方面，週期性微米級八隅體晶格結構批覆奈米多孔銅薄膜之電化學反應面積(ECSA)為 10.14 cm²/g-52.07 cm²/g，均高於純銅薄膜之八隅體結構的 5 cm²/g。

第二部分利用熱浸鍍鋅法製備具有 η -Zn、 ϵ -CuZn₅ 和 γ -Cu₅Zn₈ 相的前驅合金，再利用氣相去合金法製備多層次多孔銅管。研究結果顯示，透過調整 VPD 「加熱溫度」和「持溫時間」來控制多層次多孔銅管的支架大小和殘留鋅含量。多層次多孔銅管的支架活化能為 0.29 ± 0.05 eV，此數值與銅表面擴散的銅原子之活化能數值： 0.28 ± 0.06 eV 非常接近，說明支架形成的機制為銅原子於銅表面擴散。而粗化指數 n 為 4.099，說明該 VPD 系統中支架的粗化機制表面擴散為主。此外，透過 TEM 影像與晶格繞射圖分析支架形成機制，發現原子鋅為動態擴散至支架表面並昇華。這一特性在 eCO₂RR 中具有很好的應用潛力。殘留鋅含量可通過 VPD 參數加以控制，其含量和不同形態影響將 eCO₂RR 中銅-鋅的相互作用，進而影響 CO₂ 轉化為多碳產物的機率。多層次多孔銅管的 ECSA 比拋光銅管高 34 倍，多層次多孔銅管在 VPD 條件為 873 K 與 30 min (HPC30)下，能進一步將 HCOOH 轉化為 C₂H₅OH。

對 VPD 製程和成的多層次多孔銅管具有多層次多孔結構並且在 eCO₂RR 中具有極大的潛力應用。

在了解多層次多孔銅管能提升 eCO₂RR 中，合成 C₂ 產物的機率後，第三部分研究進一步希望提升其產率。因此，在反應槽系統上選擇以 flow cell 組態代替 H-cell。在合成多層次奈微米多孔銅方面之製程則以 Cu₁₈Al₈₂ 和 Cu₃₃Al₆₇ 為前驅物，在 -0.7 V_{Ag/AgCl} 的定電位化學去合金下，分別製備了多層次奈微米多孔銅(Hi-NPC)和均質化奈微米多孔銅(Ho-NPC)之電極。在 -0.704 V_{RHE} 的過電位下，Hi-NPC 電極的 C₂₊ 電流密度達到 510 mA/cm²，C₂₊ 產品的最大半電池能量效率為 38 %，是 Hi-NPC、Ho-NPC 和 Cu powder 電極中電流密度和能量效率最高的。Hi-NPC 電極的 C₂₊ 產物產率達到 5307 μmol/(hr*mg)，是文獻報導中最高銅基催化劑 C₂₊ 產率的 2 倍以上。為了分析不同電極於不同過電位下，產物選擇性的差異，我們以 ECSA 對 CO、C₂H₄ 和 C₂H₅OH 的電流密度進行標準化。結果表示，ECSA 之差異不是影響 C₂ 產物生產的主要參數。此外，透過氧氣還原實驗分析材料於電化學系統中之擴散性差異，發現電極的質傳特性是獲得多碳產物的關鍵。在 O₂/N₂ 比值為 0.4 時，Hi-NPC 電極顯示出最高的氧氣還原之電流密度，其值為 -248 mA/cm²，此結果顯示，在多層次奈微米多孔結構具有優異的氣體擴散性能。此研究主要說明了多層次奈微米多孔結構作為 eCO₂RR 電催化劑的巨大潛力，並搭配 flow cell 之應用，以提供高 C₂₊ 產物之合成速率與降低所需之過電位，最後，本研究寄望於以多層次奈微米多孔銅能作為商業化電極之使用，積極優化電極使 C₂ 產物產能最大化，然而，商業化電極最終須面對其穩定性測試以符合實際效益，因此也期望本研究能為後續研究帶來正向幫助。

第 6 章、附錄

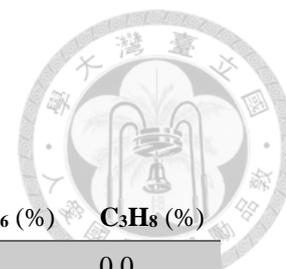


表 6.1、氣相產物於不同定電流之全實驗 FE 數據

Current	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)
50mA-1	39.0	23.9	0.1	14.9	0.1	0.0
50mA-2	42.0	25.0	0.1	19.4	0.0	0.0
100mA-1	36.6	16.0	0.7	21.9	0.6	0.0
100mA-2	34.6	14.6	0.8	24.1	0.7	0.0
200mA-1	32.0	12.2	3.3	26.5	2.9	0.0
200mA-2	37.0	10.2	3.7	27.2	3.3	0.0
50mA-1	72.2	10.0	0.1	4.6	0.1	0.0
50mA-2	64.7	11.2	0.1	4.4	0.1	0.0
100mA-1	48.1	21.1	0.2	11.2	0.1	0.0
100mA-2	50.2	20.4	0.2	11.9	0.1	0.0
200mA-1	50.8	19.3	0.6	15.5	0.1	0.0
200mA-2	85.0	4.2	1.4	9.4	0.0	0.0
50mA-1	58.6	13.4	0.1	9.9	0.2	0.0
50mA-2	58.3	14.0	0.1	9.9	0.2	0.0
100mA-1	54.3	14.1	0.1	12.6	0.1	0.0
100mA-2	52.3	15.0	0.2	13.2	0.1	0.0
200mA-1	51.7	20.8	1.4	15.0	0.1	0.0
200mA-2	53.3	19.3	3.0	17.3	0.0	0.0
50mA-1	36.3	17.1	2.8	19.5	0.0	0.0
50mA-2	37.6	16.7	2.9	18.9	0.0	0.0
100mA-1	37.6	9.2	9.3	21.3	0.0	0.0
100mA-2	40.8	8.3	9.5	21.8	0.0	0.0
200mA-1	41.5	8.2	21.4	16.0	0.0	0.0
200mA-2	47.7	6.7	21.7	14.0	0.0	0.0
50mA-1	50.0	22.8	2.6	2.9	0.0	0.0
50mA-2	53.7	20.6	0.6	9.9	0.0	0.0
100mA-1	55.6	18.3	2.5	10.4	0.0	0.0
100mA-2	55.0	18.1	2.4	10.4	0.0	0.0
200mA-1	47.4	23.9	5.8	12.3	0.0	0.0
200mA-2	52.9	23.1	5.0	11.4	0.0	0.0
50mA	27.0	17.8	4.6	23.0	0.0	0.0
100mA	41.6	8.1	13.3	16.7	0.0	0.0
200mA	26.1	16.9	3.7	26.9	0.0	0.0

300mA	42.1	11.5	12.0	16.3	0.0	0.0
100mA-2	17.7	22.9	1.3	31.2	0.0	0.0
10mA	46.7	17.8	0.0	17.0	0.0	0.0
50mA	21.2	45.7	0.1	14.2	0.0	0.0
100mA	19.4	33.3	0.0	22.2	0.0	0.0
200mA	19.9	28.6	0.0	30.9	0.1	0.0
300mA	26.3	26.6	0.0	32.7	0.2	0.0
400mA	26.8	25.3	0.0	34.6	0.2	0.0
500mA	38.9	21.2	0.0	22.6	0.1	0.0
450mA	34.7	21.7	0.1	29.1	0.0	0.0
400 mA	47.3	1.6	0.9	8.0	0.0	0.2
400 mA	46.7	2.4	0.3	8.5	0.0	0.0
400 mA	33.3	10.5	0.1	20.6	0.0	0.2
400 mA	40.0	4.5	1.9	15.5	0.0	0.2
400 mA	36.8	5.2	1.1	16.0	0.0	0.3
400 mA	47.0	2.4	1.4	7.0	0.0	0.0
400 mA	32.9	4.8	0.5	23.7	0.0	0.3
400 mA	31.8	5.7	0.3	26.9	0.0	0.3
400 mA	18.8	13.6	0.6	30.3	0.0	0.3
400 mA	27.8	11.1	1.1	31.7	0.0	0.4
400 mA	23.6	13.9	0.7	30.0	0.0	0.2
500 mA	21.1	12.8	1.3	29.7	0.0	0.3
400 mA	15.5	26.8	0.3	35.9	0.0	0.5
500 mA	16.3	23.0	0.2	39.9	0.0	0.5
600 mA	19.7	16.8	0.4	41.7	0.0	0.6
700 mA	19.3	16.3	0.6	40.4	0.0	0.5
400 mA	22.0	24.2	0.2	34.8	0.0	0.4
600 mA	19.2	18.4	0.1	34.6	0.0	0.4
800 mA	19.7	13.9	0.4	33.8	0.0	0.4
1000 mA	18.8	12.8	0.3	35.0	0.0	0.6
400 mA	45.6	3.0	8.9	1.9	0.0	0.0
400 mA	35.4	6.2	2.9	18.8	0.0	0.2
400 mA	34.2	8.3	2.4	18.2	0.0	0.0
500 mA	33.8	5.7	5.1	13.7	0.0	0.1
300 mA	27.1	9.4	1.0	22.2	0.0	0.1
400 mA	35.8	5.6	5.5	15.5	0.0	0.0
400 mA	41.8	4.7	16.3	6.0	0.0	0.0
400 mA	40.5	1.1	4.2	3.4	0.0	0.1

400 mA	39.3	4.0	28.0	8.3	0.0	0.2
300 mA	33.6	5.1	23.9	20.6	0.0	0.2
200 mA	26.2	7.0	13.9	30.6	0.0	0.0
100 mA	21.5	9.9	5.7	26.4	0.0	0.0

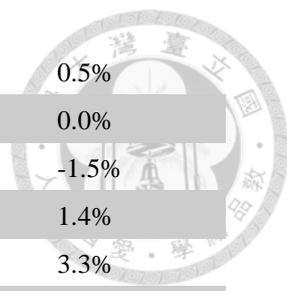
注意：紅字標示為濃度超過 GC 之偵測極限。

表 6.2、液相產物於不同定電流之全實驗 FE 數據

Name (Date, Name, current)	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1-C ₃ H ₇ OH
1222 NPC 18-14 400 mA	2.0%	0.6%	15.5%	2.4%
1222 NPC 18-14 600 mA	1.4%	1.2%	18.0%	2.5%
1222 NPC 18-14 800 mA	0.8%	1.9%	14.3%	1.1%
1222 NPC 18-14 1000 mA	0.8%	1.9%	16.5%	1.2%
0108 NPC 18-16 400 mA	2.4%	0.6%	14.5%	3.1%
0108 NPC 18-16 500 mA	2.0%	1.5%	16.6%	2.6%
0108 NPC 18-16 600 mA	1.6%	2.4%	18.4%	1.9%
0108 NPC 18-16 700 mA	1.7%	3.3%	20.1%	1.9%
1208 NPC 18-8 100mA	7.0%	0.0%	9.2%	0.0%
1208 NPC 18-8 200mA	3.3%	0.0%	13.1%	3.8%
1208 NPC 18-8 300mA	2.1%	1.5%	13.0%	3.0%
1208 NPC 18-8 400mA	1.2%	0.0%	12.5%	2.4%
1208 NPC 18-8 10mA	9.8%	0.0%		
1208 NPC 18-8 50mA	10.4%	0.0%	4.5%	0.0%
1208 NPC 18-8 450mA	1.1%	0.0%	11.0%	1.4%
1208 NPC 18-8 500mA	1.6%	0.3%	9.5%	1.5%
0223 NPC 33-21 400mA	1.7%	2.6%	9.8%	0.0%
0223 NPC 33-21 300mA	2.1%	3.6%	16.3%	0.0%
0223 NPC 33-21 200mA	2.5%	3.3%	21.6%	0.0%
0223 NPC 33-21 100mA	3.3%	0.0%	16.3%	0.0%
0309 NPC 33-25 400mA	2.7%	0.0%	16.1%	3.4%
0309 NPC 33-25 600mA	1.2%	2.0%	23.0%	1.9%
0309 NPC 33-25 800mA	0.9%	2.9%	22.5%	0.8%
0309 NPC 33-24 400mA	2.6%	0.5%	17.0%	3.2%
0309 NPC 33-24 600mA	1.3%	1.1%	19.8%	2.8%
0309 NPC 33-24 800mA	1.1%	1.7%	19.1%	2.1%
0309 NPC 33-27 400mA	1.3%	2.4%	19.9%	1.6%
0309 NPC 33-27 600mA	3.0%	1.9%	23.0%	1.0%
0309 NPC 33-27 800mA	0.8%	4.0%	17.4%	0.0%

0323NPC 33-29 (2230) 200mA	1.9%	0.2%	23.1%	2.4%
0323 NPC 18-31 400mA	1.1%	2.7%	19.1%	0.0%
0323 NPC 18-31 300mA	1.5%	1.9%	22.7%	1.3%
0323 NPC 18-31 200mA	1.8%	1.1%	24.4%	1.5%
0323 NPC 18-31 100mA	6.5%	0.2%	14.4%	4.4%
0323 NPC33-27 (2230) 200mA	3.4%	0.4%	14.9%	2.8%
0323 NPC33-24 (2230) 200mA	5.6%	0.2%	12.7%	3.5%
0323 NPC33-25 (2230) 100mA	9.8%	0.1%	10.3%	3.3%
0323 NPC33-29 (2230) 100mA	3.1%	0.0%	15.7%	0.3%
0323 NPC33-29 (2230) 300mA	1.1%	0.9%	21.8%	2.2%
0323 NPC33-29 (2230) 50mA	7.4%	0.0%	19.8%	4.4%
0504 NPC33-40 (2230)400mA	1.0%	2.2%	14.7%	0.0%
0504 NPC33-39 (2230)10mA	9.6%	4.4%	11.5%	0.0%
0504 NPC33-39-2 (2230) 10 mA	6.1%	0.0%	0.0%	0.0%
0504 NPC33-40 (2230) 300mA	1.1%	1.6%	15.7%	0.0%
0504 NPC33-40 (2230) 600mA	0.6%	1.4%	7.1%	0.0%
0504 NPC33-40 (2230) 200mA	1.7%	0.0%	14.4%	0.0%
0607NPC43@2230 -300 mA	2.8%	0.6%	15.7%	1.8%
0607NPC44@2230 -300 mA	3.0%	0.9%	8.0%	0.0%
0609 Cu Powder @ 400mA	2.4%	7.8%	10.2%	0.4%
0609 NPC33-41 @ 400mA	1.2%	3.5%	22.6%	0.7%
0609 NPC33-42 @400mA	1.5%	1.8%	19.6%	1.8%
0609 NPC33-43 @ 400mA	1.1%	1.5%	12.3%	0.6%
0609 NPC33-44 @400mA	3.6%	0.4%	13.3%	3.2%
0609 NPC18-45 @ 400mA	1.4%	0.5%	18.8%	2.9%
0610NPC46@2230 100 mA	10.1%	0.0%	4.7%	0.0%
0610NPC46@2230 200 mA	6.1%	0.0%	12.0%	3.1%
0610NPC46@2230 -300 mA	4.1%	0.8%	14.9%	0.0%
0610NPC46@2230 400 mA	3.1%	1.2%	12.6%	0.0%
0615NPC46- @2230	5.6%	0.0%	6.6%	0.0%
0615NPC46	5.0%	0.0%	10.9%	0.0%
0615NPC46	3.2%	0.9%	9.7%	0.0%
0615NPC46	2.7%	1.7%	6.3%	0.0%
0622 Cu-46@ 400mA	2.1%	6.3%	11.0%	0.5%
0622 Cu-46@ 600mA	1.3%	5.6%	10.0%	0.1%
0622 Cu-46@ 300mA	2.3%	4.6%	10.5%	0.1%
0622 Cu-46@ 200mA	2.4%	4.1%	9.5%	0.4%
0622 Cu-46@ 100mA	4.5%	1.2%	5.1%	0.1%

0622 Cu-46@ 50mA	6.4%	0.2%	0.4%	0.0%
0622 Cu-46@ 10mA	13.6%	1.2%	0.0%	0.0%
0622NPC46-景明@2230 -300mA	2.9%	0.0%	14.7%	0.0%
0622NPC46-景明@2230 -400mA	2.0%	1.7%	14.4%	0.0%
0622 NPC33-41-1 400mA	1.0%	1.9%	14.3%	0.1%
0622 NPC33-42 400mA	1.0%	1.8%	9.5%	0.0%
0622 NPC33-41-2 400mA	0.7%	1.3%	10.1%	0.0%
0622 NPC33-43 400mA	0.9%	1.1%	11.2%	0.3%
0622 NPC33-44 400mA	3.7%	0.6%	14.0%	3.9%
0622 NPC33-44 1000mA	1.0%	3.0%	17.7%	1.2%
0622 NPC33-44 50mA	10.4%	-0.1%	5.1%	0.0%
0622 NPC33-44 300mA	4.4%	0.4%	13.7%	3.8%
0712 NPC33-44 10 mA	21.7%	0.0%	0.0%	0.0%
0712 NPC33-44 1400mA(800*)	1.1%	3.5%	21.1%	1.3%
0712 NPC33-44 686mA	1.3%	6.1%	20.6%	0.5%
0712 NPC33-49 400mA	4.1%	0.5%	12.4%	3.7%
0712 NPC33-50 400mA	1.0%	2.1%	21.8%	1.8%
0712 NPC33-51 400mA	1.1%	2.2%	23.4%	2.1%
0712 NPC33-52 400mA	0.9%	3.8%	24.1%	1.0%
0712 NPC33-53 400mA	1.4%	1.7%	19.4%	2.1%
0712 NPC33-53 600mA	1.0%	5.0%	20.8%	0.8%
0712 NPC33-53 800mA	0.9%	5.6%	18.9%	0.4%
0712 NPC33-44 686mA	1.3%	5.6%	17.5%	0.5%
0714 NPC33-49 50mA	6.4%	0.2%	0.0%	0.0%
0714 NPC33-49 100mA	6.1%	0.0%	3.9%	0.2%
0714 NPC33-49 200mA	4.5%	-0.1%	8.6%	2.1%
0714 NPC33-49 400mA	3.2%	0.2%	12.0%	3.6%
0714 NPC33-49 600mA	2.0%	0.4%	13.4%	3.7%
0714 NPC33-49 800mA	1.7%	1.3%	15.0%	2.5%
0714 NPC33-49 1000mA	0.8%	0.8%	11.1%	1.6%
0714 NPC33-49 686mA	1.0%	3.6%	20.4%	1.4%
0714 NPC33-49 490mA	1.2%	2.2%	22.4%	2.5%
0714 NPC33-49 450mA	0.9%	7.3%	27.0%	0.5%
0714 NPC33-50 600mA	0.7%	4.4%	21.3%	0.7%
0714 NPC33-51 600mA	0.8%	4.0%	21.3%	0.8%
0714 NPC33-52 600mA	0.6%	6.4%	19.9%	0.5%
0728 NPC33-54 -400mA	4.7%	1.9%	13.7%	4.3%
0728 NPC33-54 400mA	3.9%	1.2%	12.1%	3.6%



0728 NPC33-55 400mA	0.9%	5.7%	23.1%	0.5%
0728 NPC33-54 50mA 3M KOH	7.9%	6.5%	2.3%	0.0%
0728 NPC33-54 100mA 3M KOH	7.0%	4.3%	5.1%	-1.5%
0728 NPC33-54 200mA 3M KOH	7.1%	2.3%	8.3%	1.4%
0728 NPC33-54 300mA 3M KOH	4.5%	1.8%	11.3%	3.3%
0728 NPC33-54 600mA 3M KOH	3.2%	1.7%	13.1%	4.1%
0728 NPC33-54 800mA 3M KOH	1.6%	3.2%	17.0%	2.5%
0728 NPC33-54 1000mA 3M KOH	1.4%	3.8%	18.7%	2.3%
0728 NPC33-54 686mA 3M KOH	1.3%	8.7%	17.6%	0.3%
0728 NPC33-54 450mA 3M KOH	1.0%	6.5%	14.4%	0.3%
0804 NPC 18-56 400mA	2.7%	1.3%	14.2%	3.3%
0804 NPC33-57 400mA	3.1%	1.5%	12.8%	3.8%
0804 NPC18-56 300mA	4.0%	1.3%	12.8%	3.1%
0804 NPC18-56 10mA	18.8%	0.0%	6.3%	0.3%
0804 NPC18-56 50mA	14.1%	4.0%	7.1%	0.0%
0804 NPC18-56 100mA	8.4%	3.0%	7.7%	1.5%
0804 NPC18-56 200mA	5.3%	1.9%	13.1%	3.3%
0804 NPC 33-58 400mA	3.4%	1.2%	12.5%	3.3%
0804 NPC 18-56 10mA	16.3%	0.0%	1.1%	0.0%
0804 NPC 33-57 200mA	4.6%	1.6%	9.4%	2.1%
0804 NPC 33-57 300mA	3.8%	1.5%	12.6%	2.9%
0817 NPC33-57 10mA	15.3%	12.2%	0.0%	0.0%
0817 NPC33-57 50mA	19.6%	4.2%	0.0%	0.0%
0817 NPC33-57 100mA	10.2%	2.9%	2.1%	0.0%
0817 NPC33-57 600mA	3.2%	1.4%	13.5%	3.6%
0817 NPC33-57 800mA	2.8%	1.5%	11.9%	2.8%
0817 NPC33-57 1000mA	1.7%	2.6%	14.4%	1.9%
0817 NPC18-56 1000mA	0.8%	4.5%	20.6%	0.6%
0825 NPC18-56@-5 mA	8.7%	14.4%	0.0%	0.0%
0825 NPC18-59@-2.5 mA	5.1%	28.1%	0.0%	0.0%
0825 Cu60@-10 mA	16.3%	10.7%	0.0%	0.0%
0825 NPC18-59@-50 mA	12.1%	4.3%	0.0%	0.0%
0825 Cu60@-50 mA	10.7%	4.4%	0.0%	0.0%
0825Cu60@-100 mA	6.2%	2.9%	3.5%	0.0%
0825 Cu60@-200 mA	5.0%	3.8%	9.6%	0.6%
0825 Cu60@-300 mA	3.0%	3.7%	11.2%	1.1%
0825 Cu60@-400 mA	2.7%	4.4%	11.7%	0.9%
0914 NPC 33-58 5mA	10.5%	15.0%	0.0%	0.0%

0914 Cu-62 5mA	14.3%	14.4%	0.0%	0.0%
0914 Cu-62 10mA	14.3%	10.5%	0.0%	0.0%
0914 Cu-62 100mA	3.5%	3.8%	7.6%	0.0%
0914 Cu-62 200mA	3.2%	3.1%	11.5%	1.0%
0914 Cu-62 300mA	2.4%	3.2%	15.0%	1.2%
0914 Cu-62 400mA	2.3%	5.0%	12.0%	0.8%
0914 Cu-62 600mA	1.4%	4.7%	10.1%	0.6%
0922 13 NPC33-58 2.5mA	4.6%	26.9%	0.0%	0.0%
0922 14 NPC33-58 700 mA	2.5%	1.6%	14.1%	3.1%
0922 15 NPC33-58 700 mA	2.2%	1.7%	15.2%	3.0%
0922 16 NPC18-59 700 mA	2.0%	1.3%	14.4%	3.1%
0922 17 NPC18-59 800 mA	1.6%	1.5%	15.8%	2.8%

針對第二部分研究中，以熱浸鍍鋅法製備前驅物，再以氣相去合金法合成多層次多孔銅電極。其中於圖 4.24、圖 4.33、圖 4.37、圖 4.38 因數據所需計算誤差值，因此，以下 SEM 形貌圖提供給讀者參考。

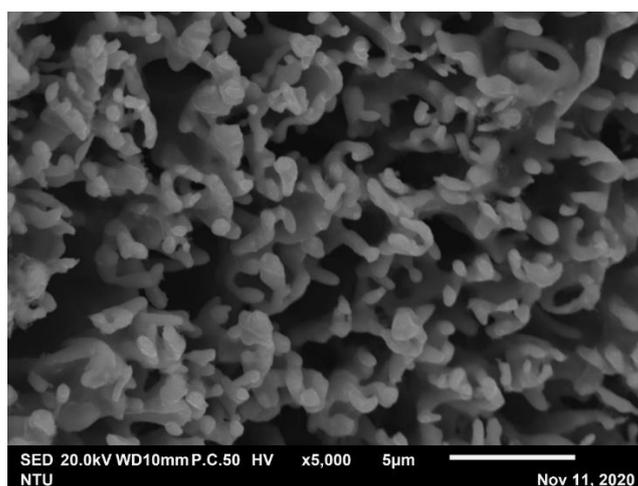


圖 6-1、VPD 參數為溫度 773 K，時間 0.5 min

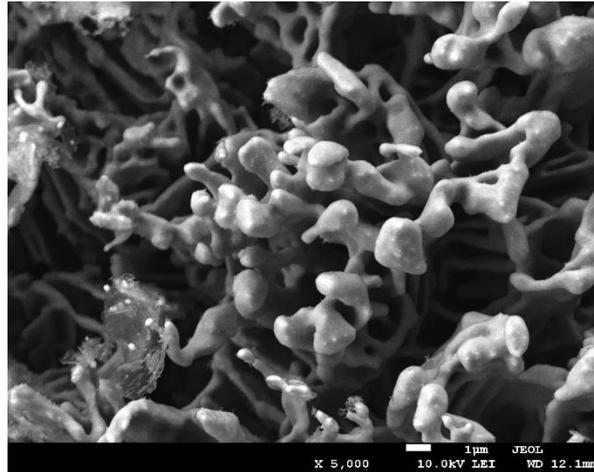


圖 6-2、VPD 參數為溫度 773 K，時間 1 min

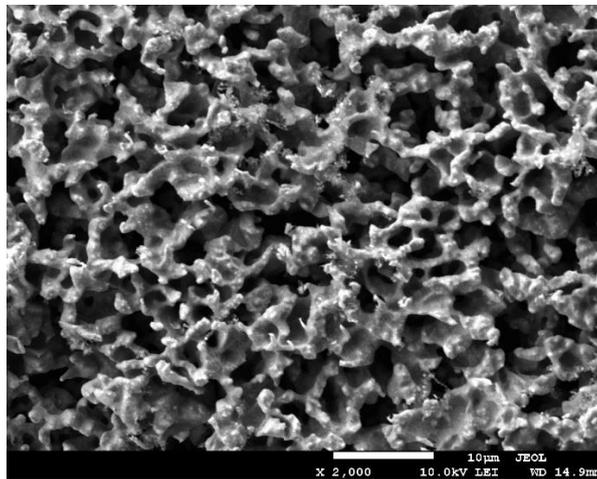


圖 6-3、VPD 參數為溫度 773 K，時間 10 min

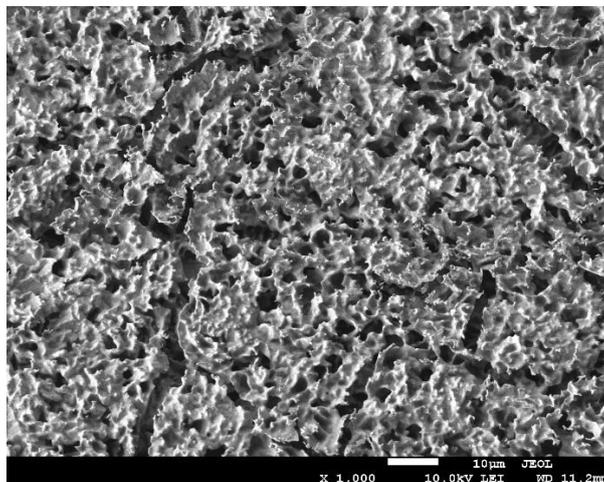


圖 6-4、VPD 參數為溫度 773 K，時間 30 min

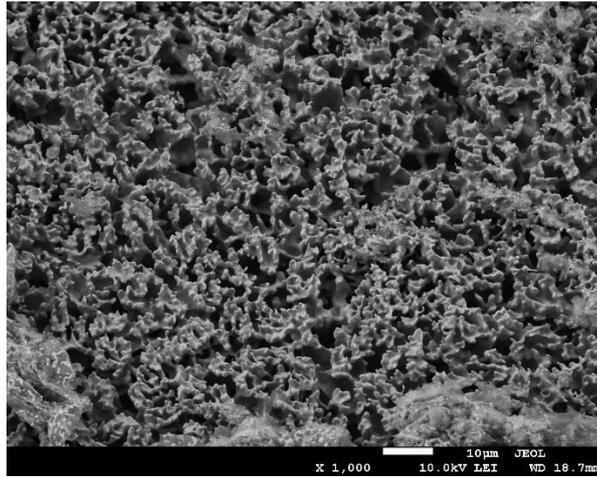


圖 6-5、VPD 參數為溫度 873 K，時間 0.5 min

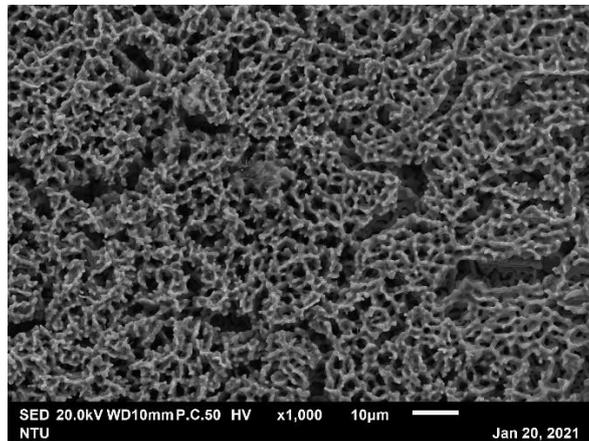


圖 6-6、VPD 參數為溫度 873 K，時間 1 min

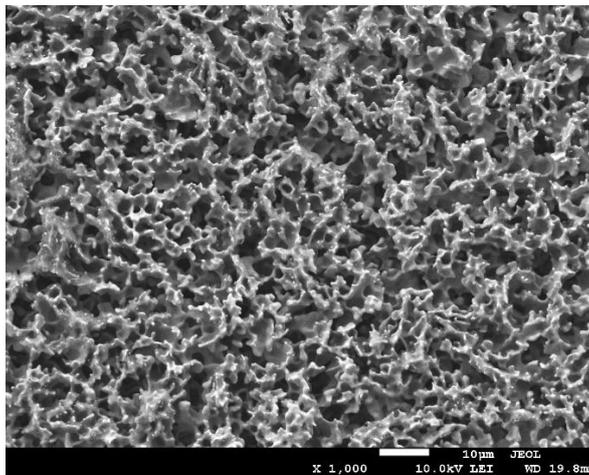


圖 6-7、VPD 參數為溫度 873 K，時間 10 min

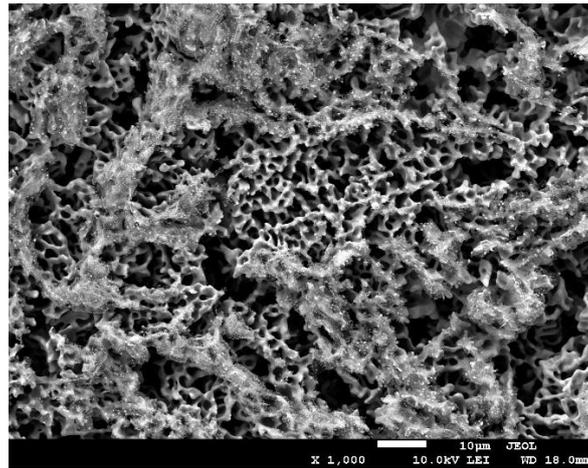


圖 6-8、VPD 參數為溫度 873 K，時間 30 min

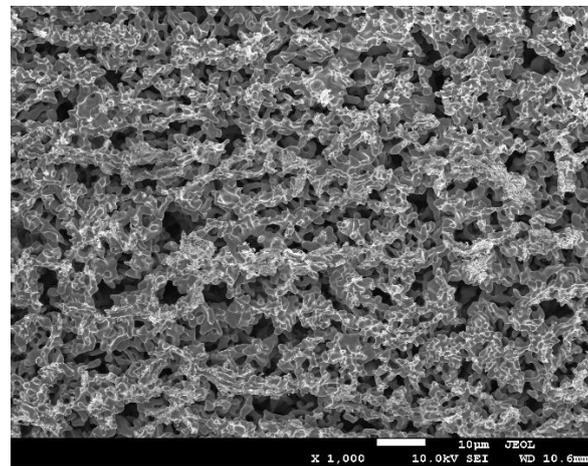


圖 6-9、VPD 參數為溫度 973 K，時間 0.5 min

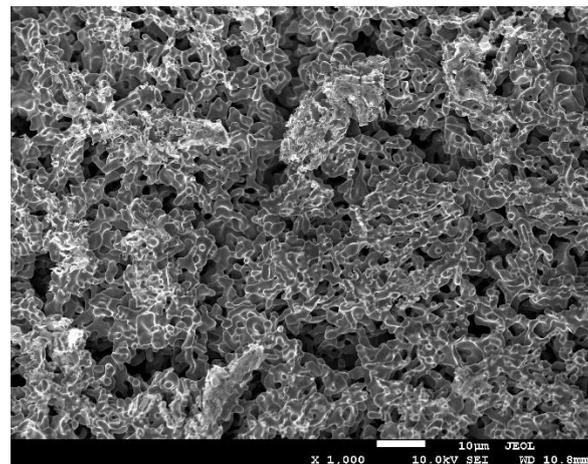


圖 6-10、VPD 參數為溫度 973 K，時間 1 min

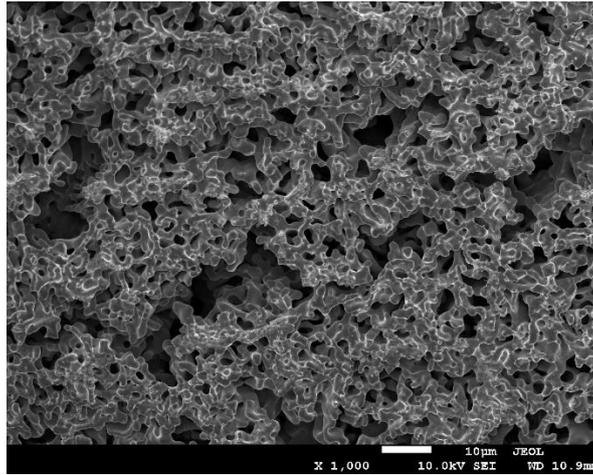


圖 6-11、VPD 參數為溫度 973 K，時間 10 min

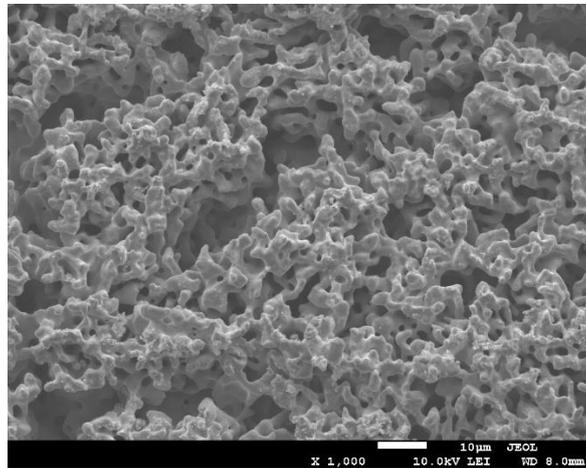


圖 6-12、VPD 參數為溫度 973 K，時間 30 min

第三部分研究以定電位化學去合金法，將共晶相 $\text{Cu}_{18}\text{Al}_{82}$ 與均質相 $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ 之前驅物加以腐蝕並生成出多層次奈米多孔銅(Hi-NPC)與均質奈米多孔銅(Ho-NPC)，並以此作為電化學二氧化碳還原之電極。以下為不同定電流之電極形貌圖。

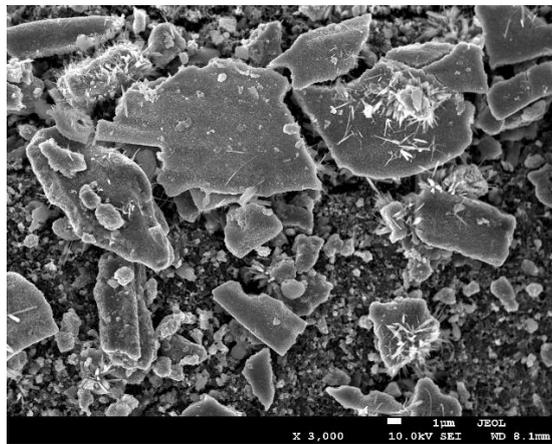


圖 6-13、以定電流-10 mA/cm²，40 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

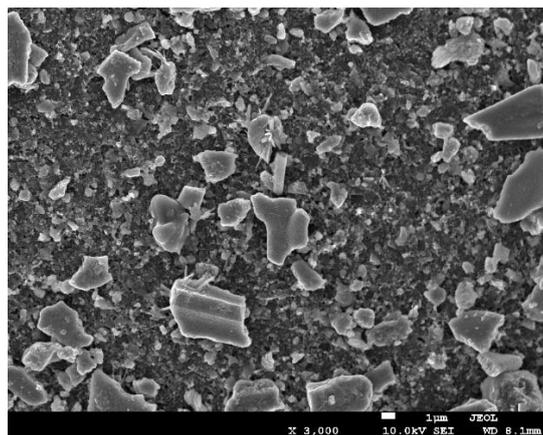


圖 6-14、以定電流-50 mA/cm²，20 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

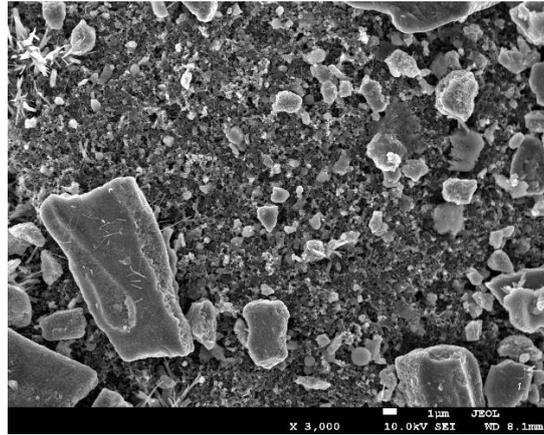


圖 6-15、以定電流-100 mA/cm²，15 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

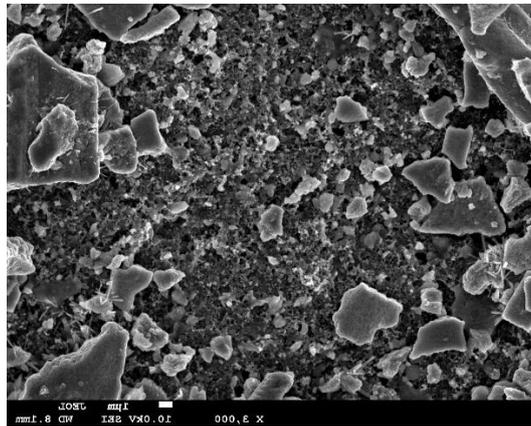


圖 6-16、以定電流-200 mA/cm²，15 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

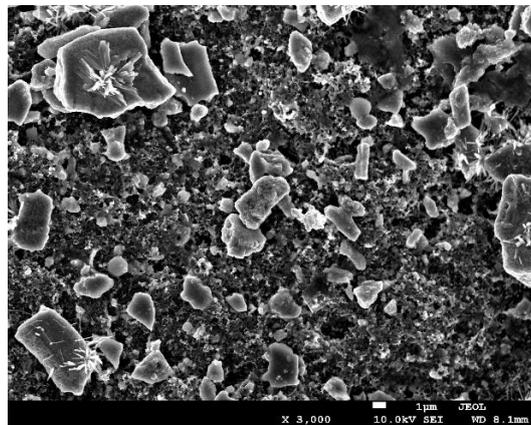


圖 6-17、以定電流-300 mA/cm²，15 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

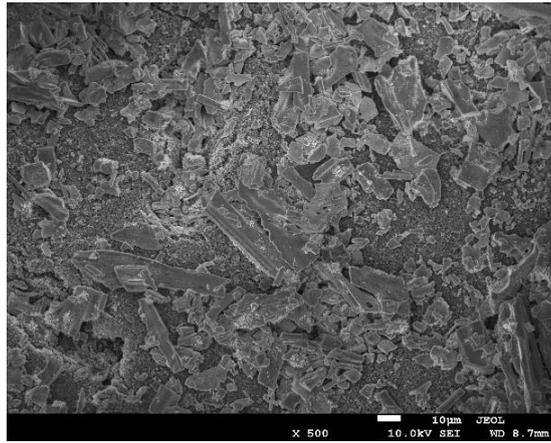


圖 6-18、以定電流 -400 mA/cm^2 ，15 min 進行 eCO_2RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

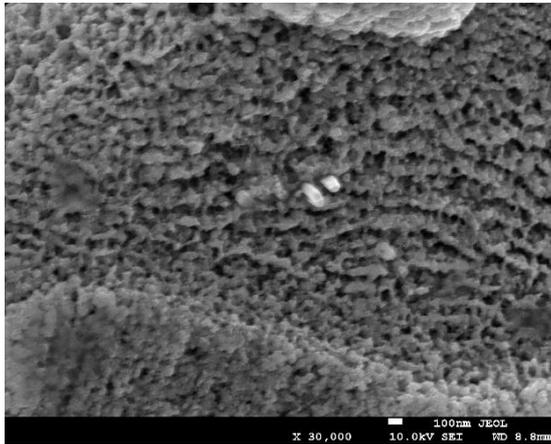


圖 6-19、以定電流 -400 mA/cm^2 ，15 min 進行 eCO_2RR 之 Hi-NPC 高倍率表面形貌圖

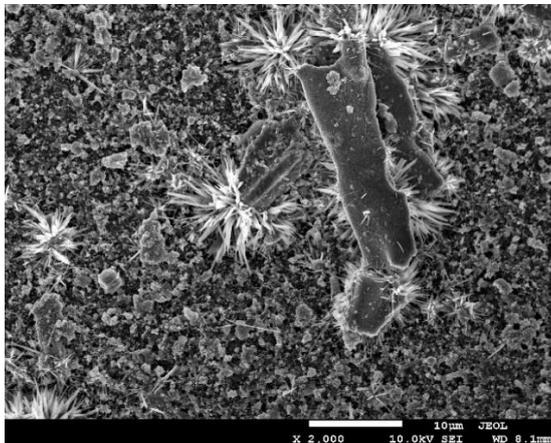


圖 6-20、以定電流 -600 mA/cm^2 ，15 min 進行 eCO_2RR 之 Hi-NPC 表面形貌圖

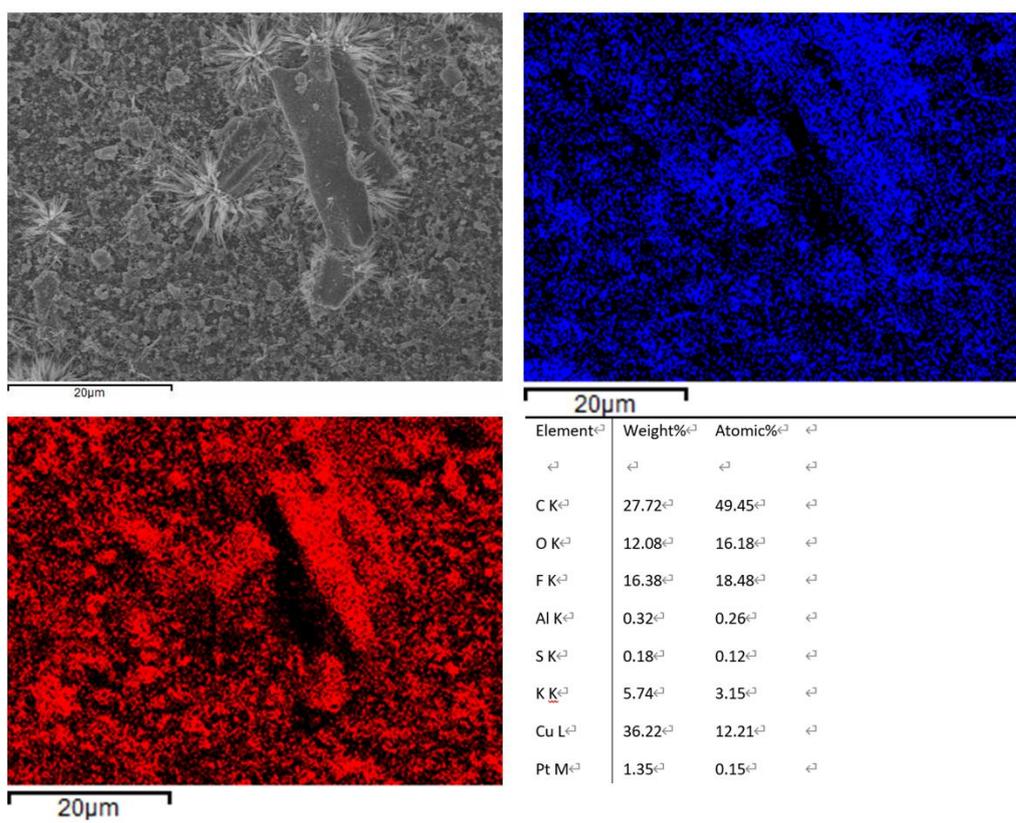
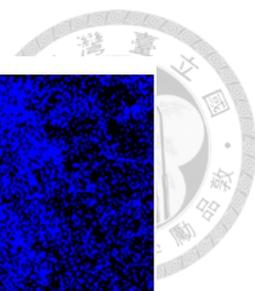


圖 6-21、以定電流-600 mA/cm²，15 min 進行 eCO₂RR 之 Hi-NPC EDS Mapping 圖。藍色為氧，紅色為銅

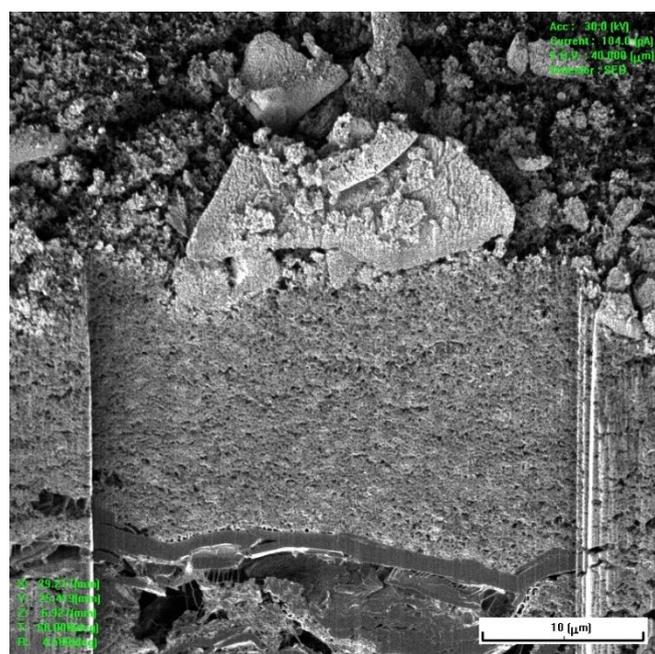


圖 6-22、以 FIB 切割之 Hi-NPC 截面形貌圖

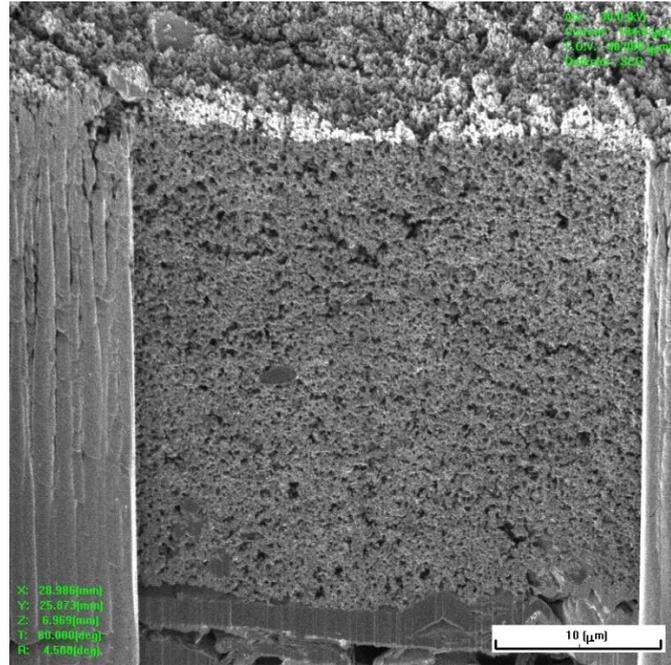


圖 6-23、以 FIB 切割之 Ho-NPC 截面形貌圖

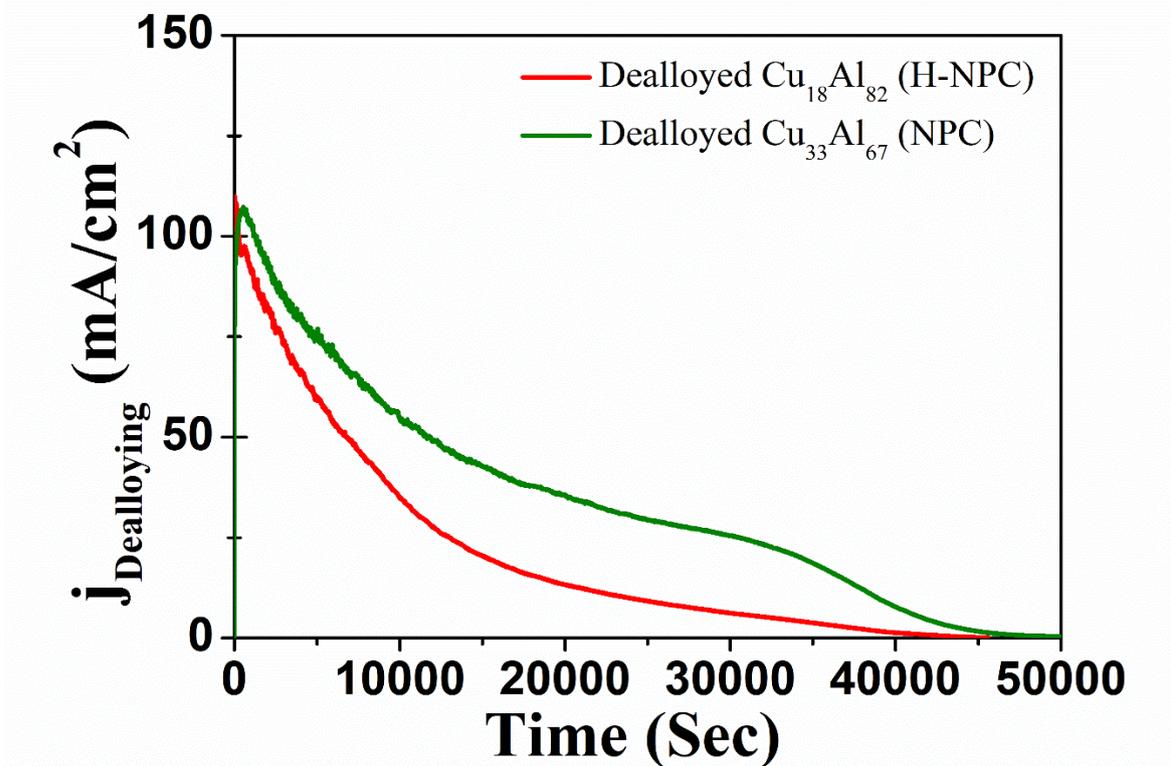


圖 6-24、Hi-NPC 與 Ho-NPC 於 $-0.7 V_{Ag/AgCl}$ 定電位去合金之電流與反應速率圖

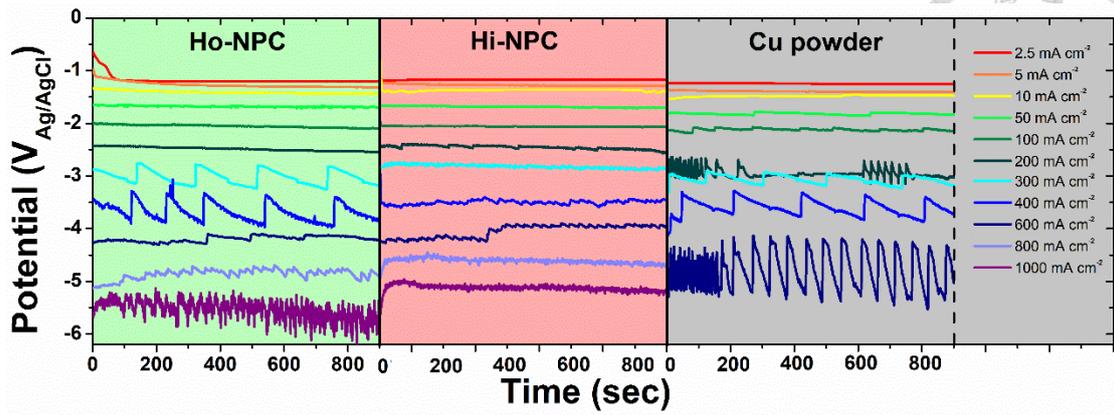


圖 6-25、Hi-NPC、Ho-NPC 與 Cu powder 於不同定電流 eCO₂RR 之真實電位圖

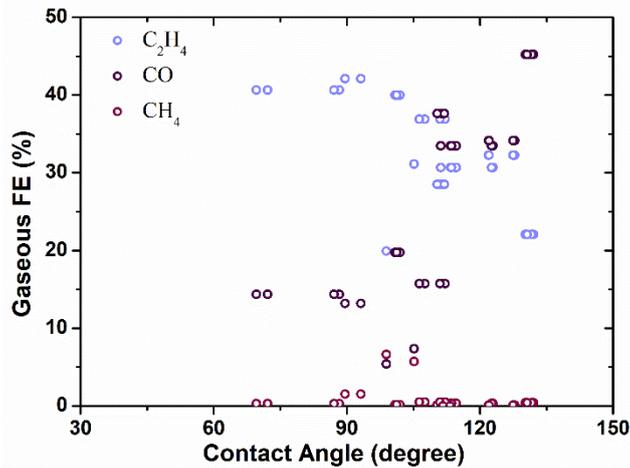


圖 6-26、不同氣相產物之 FE 與水接觸角之趨勢圖。實驗之測試液體為 1M KOH

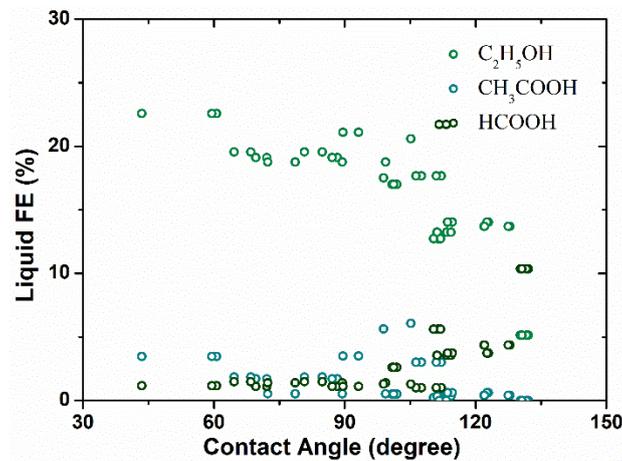


圖 6-27、不同液相產物之 FE 與水接觸角之趨勢圖。實驗之測試液體為 1M KOH

第 7 章、參考文獻



- [1] Carbon dioxide reduction, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research. <https://www.jncasr.ac.in/faculty/sebastiancp/research-area/carbon-dioxide-reduction>.
- [2] R.A. Tufa, D. Chanda, M. Ma, D. Aili, T.B. Demissie, J. Vaes, Q. Li, S. Liu, D. Pant, Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts, *Applied Energy*, 277 (2020) 115557. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115557>.
- [3] W. Paik, T. Andersen, H. Eyring, Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode, *Electrochimica Acta*, 14 (1969) 1217. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(69\)87019-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(69)87019-2).
- [4] A. Bagger, W. Ju, A.S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeisl, Electrochemical CO₂ reduction: classifying Cu facets, *Acs Catalysis*, 9 (2019) 7894. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01899>.
- [5] C. Liu, J. Gong, Z. Gao, L. Xiao, G. Wang, J. Lu, L. Zhuang, Regulation of the activity, selectivity, and durability of Cu-based electrocatalysts for CO₂ reduction, *Science China Chemistry*, (2021) 1. <https://doi.org/10.1007/s11426-021-1120-3>.
- [6] D. Ren, B.S.-H. Ang, B.S. Yeo, Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu Zn catalysts, *Acs Catalysis*, 6 (2016) 8239. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02162>.
- [7] Y. Peng, T. Wu, L. Sun, J.M. Nsanzimana, A.C. Fisher, X. Wang, Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene on nanopores-modified copper electrodes in aqueous solution, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 32782. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10421>.
- [8] C. Zhu, G. Shen, W. Chen, X. Dong, G. Li, Y. Song, W. Wei, Y. Sun, Copper hollow fiber electrode for efficient CO₂ electroreduction, *Journal of Power Sources*, 495 (2021) 229814. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229814>.
- [9] A.P. Ferreira, R.C. Oliveira, M.M. Mateus, D.M. Santos, A Review of the use of electrolytic cells for energy and environmental applications, *Energies*, 16 (2023) 1593. <https://doi.org/10.3390/en16041593>.
- [10] K. Liu, W.A. Smith, T. Burdyny, Introductory guide to assembling and operating gas diffusion electrodes for electrochemical CO₂ reduction, *ACS Energy Letters*, 4 (2019) 639. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00137>.
- [11] D.M. Weekes, D.A. Salvatore, A. Reyes, A. Huang, C.P. Berlinguette, Electrolytic CO₂ reduction in a flow cell, *Accounts of Chemical Research*, 51 (2018) 910. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00010>.
- [12] L.-C. Weng, A.T. Bell, A.Z. Weber, Modeling gas-diffusion electrodes for CO₂



reduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 16973.

<http://doi.10.1039/C8CP01319E>.

[13] Y. Feng, Z. Li, H. Liu, C. Dong, J. Wang, S.A. Kulinich, X. Du, Laser-prepared CuZn alloy catalyst for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene, *Langmuir*, 34 (2018) 13544. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02837>.

[14] Y. Song, J.R.C. Junqueira, N. Sikdar, D. Öhl, S. Dieckhöfer, T. Quast, S. Seisel, J. Masa, C. Andronesu, W. Schuhmann, B-Cu-Zn gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction to C₂+ products at high current densities, *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 9135. <https://doi.org/10.1002/anie.202016898>.

[15] X. Su, Y. Sun, L. Jin, L. Zhang, Y. Yang, P. Kerns, B. Liu, S. Li, J. He, Hierarchically porous Cu/Zn bimetallic catalysts for highly selective CO₂ electroreduction to liquid C₂ products, *Applied Catalysis B: Environmental*, 269 (2020) 118800.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118800>.

[16] Q. Yang, X. Liu, W. Peng, Y. Zhao, Z. Liu, M. Peng, Y.-R. Lu, T.-S. Chan, X. Xu, Y. Tan, Vanadium oxide integrated on hierarchically nanoporous copper for efficient electroreduction of CO₂ to ethanol, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 3044.

<http://doi.10.1039/D0TA09522B>.

[17] Y.-R. Su, T.-H. Wu, I.-C. Cheng, Synthesis and catalytical properties of hierarchical nanoporous copper from θ and η phases in CuAl alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 151 (2021) 109915. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109915>.

[18] W.-B. Wan, T.-Y. Dai, H. Shi, S.-P. Zeng, Z. Wen, W. Zhang, X.-Y. Lang, Q. Jiang, Intermetallic Cu₁₁In₉ in situ formed on hierarchical nanoporous Cu for highly selective CO₂ electroreduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 4333.

<http://doi.10.1039/D1TA10163C>.

[19] P.-O. Delzant, P. Chapelle, A. Jardy, J. Jourdan, Y. Millet, Investigation of arc dynamics during vacuum arc remelting of a Ti64 alloy using a photodiode based instrumentation, *Journal of Materials Processing Technology*, 266 (2019) 10.

<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.031>.

[20] Y. Tang, B. Tang, J. Qing, Q. Li, L. Lu, Nanoporous metallic surface: Facile fabrication and enhancement of boiling heat transfer, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8747.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.085>.

[21] C.M. Eastman, Q. Zhang, J.-C. Zhao, Diffusion coefficients and phase equilibria of the Cu-Zn binary system studied using diffusion couples, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 41 (2020) 642. <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00831-3>.

[22] A. Tiwari, *Handbook of antimicrobial coatings*, Elsevier, 2017.

[23] Y.-Z. Lee, W.-Y. Zeng, I.-C. Cheng, Synthesis and characterization of nanoporous copper thin films by magnetron sputtering and subsequent dealloying, *Thin Solid Films*, 699 (2020) 137913. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137913>.



- [24] Y. An, Y. Tian, C. Wei, Y. Tao, B. Xi, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, Dealloying: An effective method for scalable fabrication of 0D, 1D, 2D, 3D materials and its application in energy storage, *Nano Today*, 37 (2021) 101094.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101094>.
- [25] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, W.R. Robinson, *Chemistry (OpenStax)*, in, OpenStax, 2015.
- [26] J. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, Evolution of nanoporosity in dealloying, *Nature*, 410 (2001) 450.
<https://doi.org/10.1038/35068529>.
- [27] S. Kim, B. Aksak, M. Sitti, Enhanced friction of elastomer microfiber adhesives with spatulate tips, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 221913.
<https://doi.org/10.1063/1.2820755>.
- [28] Y. Zhang, X. Sun, N. Nomura, T. Fujita, Hierarchical nanoporous copper architectures via 3D printing technique for highly efficient catalysts, *Small*, 15 (2019) 1805432. <https://doi.org/10.1002/smll.201805432>.
- [29] V. Celante, M. Freitas, Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 233. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9996-x>.
- [30] M. Fousova, V. Valesova, D. Vojtech, Corrosion of 3D-Printed AlSi9Cu3Fe Alloy, *Manufacturing Technology*, 19 (2019) 29.
<http://doi.10.21062/ujep/240.2019/a/1213-2489/MT/19/1/29>.
- [31] L. Sun, C.-L. Chien, P.C. Searson, Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 3125.
<https://doi.org/10.1021/cm0497881>.
- [32] J. Han, C. Li, Z. Lu, H. Wang, Z. Wang, K. Watanabe, M. Chen, Vapor phase dealloying: A versatile approach for fabricating 3D porous materials, *Acta Materialia*, 163 (2019) 161. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.012>.
- [33] Z. Lu, C. Li, J. Han, F. Zhang, P. Liu, H. Wang, Z. Wang, C. Cheng, L. Chen, A. Hirata, Three-dimensional bicontinuous nanoporous materials by vapor phase dealloying, *Nature communications*, 9 (2018) 276. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02167-y>.
- [34] A.M. Hodge, J.R. Hayes, J.A. Caro, J. Biener, A.V. Hamza, Characterization and mechanical behavior of nanoporous gold, *Advanced Engineering Materials*, 8 (2006) 853. <https://doi.org/10.1002/adem.200600079>.
- [35] T.A. Schaedler, A.J. Jacobsen, A. Torrents, A.E. Sorensen, J. Lian, J.R. Greer, L. Valdevit, W.B. Carter, Ultralight metallic microlattices, *Science*, 334 (2011) 962.
<http://doi.10.1126/science.1211649>.
- [36] T. Juarez, A. Schroer, R. Schwaiger, A.M. Hodge, Evaluating sputter deposited metal

coatings on 3D printed polymer micro-truss structures, *Materials & Design*, 140 (2018) 442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.005>.

[37] Y. Fu, G. Xu, Z. Chen, D. Wang, C. Lao, Multiple metals doped polymer-derived SiOC ceramics for 3D printing, *Ceramics International*, 44 (2018) 11030.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.075>.

[38] M. Kaur, T.G. Yun, S.M. Han, E.L. Thomas, W.S. Kim, 3D printed stretching-dominated micro-trusses, *Materials & Design*, 134 (2017) 272.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.061>.

[39] C. Ling, A. Cernicchi, M.D. Gilchrist, P. Cardiff, Mechanical behaviour of additively-manufactured polymeric octet-truss lattice structures under quasi-static and dynamic compressive loading, *Materials & Design*, 162 (2019) 106.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.035>.

[40] R. Lontas, J.R. Greer, 3D nano-architected metallic glass: Size effect suppresses catastrophic failure, *Acta Materialia*, 133 (2017) 393.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.019>.

[41] A.G. Evans, M. He, V.S. Deshpande, J.W. Hutchinson, A.J. Jacobsen, W.B. Carter, Concepts for enhanced energy absorption using hollow micro-lattices, *International Journal of Impact Engineering*, 37 (2010) 947.

<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2010.03.007>.

[42] D. Artymowicz, J. Erlebacher, R. Newman, Relationship between the parting limit for de-alloying and a particular geometric high-density site percolation threshold, *Philosophical Magazine*, 89 (2009) 1663.

<https://doi.org/10.1080/14786430903025708>.

[43] Y. Sun, K.P. Kucera, S.A. Burger, T.J. Balk, Microstructure, stability and thermomechanical behavior of crack-free thin films of nanoporous gold, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 1018. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.036>.

[44] C.A. Volkert, A.M. Minor, Focused ion beam microscopy and micromachining, *MRS bulletin*, 32 (2007) 389. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.62>.

[45] H.J. Jin, J. Weissmüller, D. Farkas, Mechanical response of nanoporous metals: A story of size, surface stress, and severed struts, *Mrs Bulletin*, 43 (2018) 35.

<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.302>.

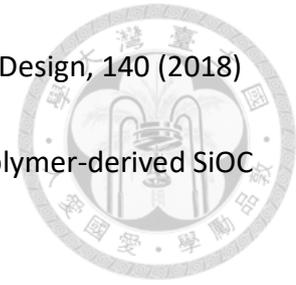
[46] N. Huber, R. Viswanath, N. Mameka, J.r. Markmann, J. Weißmüller, Scaling laws of nanoporous metals under uniaxial compression, *Acta Materialia*, 67 (2014) 252.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.003>.

[47] A. Hodge, J. Biener, J. Hayes, P. Bythrow, C. Volkert, A. Hamza, Scaling equation for yield strength of nanoporous open-cell foams, *Acta Materialia*, 55 (2007) 1343-1349.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.038>.

[48] V.S. Deshpande, N.A. Fleck, M.F. Ashby, Effective properties of the octet-truss



lattice material, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49 (2001) 1747.

[https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(01\)00010-2](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(01)00010-2).

[49] G.V. Samsonov, *The oxide handbook*, Springer Science & Business Media, 2013.

[50] S. Russell, S. Rafalski, R. Spreitzer, J. Li, M. Moinpour, F. Moghadam, T. Alford, Enhanced adhesion of copper to dielectrics via titanium and chromium additions and sacrificial reactions, *Thin Solid Films*, 262 (1995) 154. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)05812-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)05812-1).

[51] C. Zhu, Z. Qi, V.A. Beck, M. Luneau, J. Lattimer, W. Chen, M.A. Worsley, J. Ye, E.B. Duoss, C.M. Spadaccini, Toward digitally controlled catalyst architectures: Hierarchical nanoporous gold via 3D printing, *Science advances*, 4 (2018) eaas9459. <http://doi.10.1126/sciadv.aas9459>.

[52] B. Lu, D. Cao, P. Wang, G. Wang, Y. Gao, Oxygen evolution reaction on Ni-substituted Co₃O₄ nanowire array electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.056>.

[53] Y.-J. Zhang, V. Sethuraman, R. Michalsky, A.A. Peterson, Competition between CO₂ reduction and H₂ evolution on transition-metal electrocatalysts, *Acs Catalysis*, 4 (2014) 3742. <https://doi.org/10.1021/cs5012298>.

[54] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid, *The Journal of Chemical Physics*, 31 (1959) 688. <https://doi.org/10.1063/1.1730447>.

[55] J. Erlebacher, Mechanism of coarsening and bubble formation in high-genus nanoporous metals, *Physical Review Letters*, 106 (2011) 225504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.225504>.

[56] Y.-c.K. Chen-Wiegart, S. Wang, Y.S. Chu, W. Liu, I. McNulty, P.W. Voorhees, D.C. Dunand, Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening, *Acta Materialia*, 60 (2012) 4972. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.012>.

[57] G. Jauncey, The scattering of x-rays and Bragg's law, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 10 (1924) 57. <https://doi.org/10.1073/pnas.10.2.57>.

[58] H. Hong, Q. Wang, C. Dong, P.K. Liaw, Understanding the Cu-Zn brass alloys using a short-range-order cluster model: Significance of specific compositions of industrial alloys, *Scientific Reports*, 4 (2014) 7065. <https://doi.org/10.1038/srep07065>.

[59] S. Van Petegem, S. Brandstetter, R. Maass, A.M. Hodge, B.S. El-Dasher, J. Biener, B. Schmitt, C. Borca, H. Van Swygenhoven, On the microstructure of nanoporous gold: An X-ray diffraction study, *Nano Letters*, 9 (2009) 1158. <https://doi.org/10.1021/nl803799q>.

[60] Z. Qi, Z. Zhang, H. Jia, Y. Qu, G. Liu, X. Bian, Alloy composition dependence of formation of porous Ni prepared by rapid solidification and chemical dealloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 71.



<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.017>.

[61] R. Balluffi, B. Alexander, Development of porosity during diffusion in substitutional solid solutions, *Journal of Applied Physics*, 23 (1952) 1237.

<https://doi.org/10.1063/1.1702040>.

[62] Q. Chen, K. Sieradzki, Spontaneous evolution of bicontinuous nanostructures in dealloyed Li-based systems, *Nature Materials*, 12 (2013) 1102.

<https://doi.org/10.1038/nmat3741>.

[63] L. Qian, M. Chen, Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation, *Applied Physics Letters*, 91 (2007).

<https://doi.org/10.1063/1.2773757>.

[64] F. Liu, F. Sommer, E. Mittemeijer, An analytical model for isothermal and isochronal transformation kinetics, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 1621.

<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000016161.79365.69>.

[65] A. Kempen, F. Sommer, E. Mittemeijer, Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth, *Journal of Materials Science*, 37 (2002) 1321. <https://doi.org/10.1023/A:1014556109351>.

[66] Y. Liu, D. Wang, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, Isothermal austenite–ferrite transformation of Fe–0.04 at.% C alloy: Dilatometric measurement and kinetic analysis, *Acta Materialia*, 56 (2008) 3833. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.015>.

[67] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E. Mittemeijer, Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes, *International Materials Reviews*, 52 (2007) 193. <https://doi.org/10.1179/174328007X160308>.

[68] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*, 2 (1970) 301. <https://doi.org/10.1007/BF01911411>.

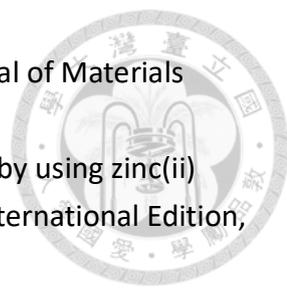
[69] J. Burke, Some factors affecting the rate of grain growth in metals, *Aime Trans*, 180 (1949) 73.

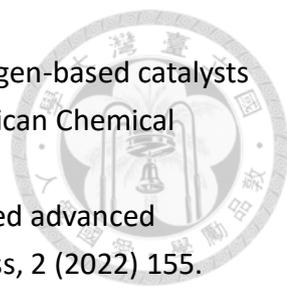
[70] J.G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, C. Laurent, A. Peigney, Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1400. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.002>.

[71] H.-J. Ernst, F.o. Fabre, J. Lapujoulade, Nucleation and diffusion of Cu adatoms on Cu (100): A helium-atom-beam scattering study, *Physical Review B*, 46 (1992) 1929. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.1929>.

[72] M. Karimi, T. Tomkowski, G. Vidali, O. Biham, Diffusion of Cu on Cu surfaces, *Physical Review B*, 52 (1995) 5364. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.5364>.

[73] J. Zhao, L. Sun, S. Canepa, H. Sun, M.N. Yesibolati, M. Sherburne, R. Xu, T. Sritharan, J.S. Loo, J.W. Ager III, Phosphate tuned copper electrodeposition and

- 
- promoted formic acid selectivity for carbon dioxide reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 11905. <http://doi.10.1039/C7TA01871A>.
- [74] R. Dobrovetsky, D.W. Stephan, Catalytic reduction of CO₂ to CO by using zinc(ii) and in situ generated carbodiphosphoranes, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 2516. <https://doi.org/10.1002/anie.201208817>.
- [75] Y. Zhang, Y. Zhao, C. Wang, Z. Wei, J. Yang, J. Ma, Zn-Doped Cu(100) facet with efficient catalytic ability for the CO₂ electroreduction to ethylene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019) 21341. <http://doi.10.1039/C9CP03692J>.
- [76] G.G. Chan, C.M. Koch, L.H. Connors, Blood proteomic profiling in inherited (ATTRm) and acquired (ATTRwt) forms of transthyretin-associated cardiac amyloidosis, *Journal of Proteome Research*, 16 (2017) 1659. <https://doi.org/10.1021/acs.jproteome.6b00998>.
- [77] H. Hu, Y. Tang, Q. Hu, P. Wan, L. Dai, X.J. Yang, In-situ grown nanoporous Zn-Cu catalysts on brass foils for enhanced electrochemical reduction of carbon dioxide, *Applied Surface Science*, 445 (2018) 281. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.146>.
- [78] G. Yin, H. Abe, R. Kodiyath, S. Ueda, N. Srinivasan, A. Yamaguchi, M. Miyauchi, Selective electro- or photo-reduction of carbon dioxide to formic acid using a Cu-Zn alloy catalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 12113. <https://doi.org/10.1039/C7TA00353F>.
- [79] E. Andrews, M. Ren, F. Wang, Z. Zhang, P. Sprunger, R. Kurtz, J. Flake, Electrochemical reduction of CO₂ at Cu nanocluster/(100) ZnO electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2013) H841. <https://doi.org/10.1149/2.105311jes>.
- [80] L. Wang, H. Peng, S. Lamaison, Z. Qi, D.M. Koshy, M.B. Stevens, D. Wakerley, J.A.Z. Zeledón, L.A. King, L. Zhou, Bimetallic effects on Zn-Cu electrocatalysts enhance activity and selectivity for the conversion of CO₂ to CO, *Chem Catalysis*, 1 (2021) 663. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.05.006>.
- [81] J.L. Murray, The aluminium-copper system, *International Metals Reviews*, 30 (1985) 211. <https://doi.org/10.1179/imtr.1985.30.1.211>.
- [82] W. Yang, W. Ma, Z. Zhang, C. Zhao, Ligament size-dependent electrocatalytic activity of nanoporous Ag network for CO₂ reduction, *Faraday Discussions*, 210 (2018) 289. <https://doi.org/10.1039/C8FD00056E>.
- [83] J.-J. Lv, M. Jouny, W. Luc, W. Zhu, J.-J. Zhu, F. Jiao, A highly porous copper electrocatalyst for carbon dioxide reduction, *Adv. Mater.*, 30 (2018) 1803111. <https://doi.org/10.1002/adma.201803111>.
- [84] S. Ma, Y. Lan, G.M. Perez, S. Moniri, P.J. Kenis, Silver supported on titania as an active catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction, *ChemSusChem*, 7 (2014) 866. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300934>.

- 
- [85] C.E. Tornow, M.R. Thorson, S. Ma, A.A. Gewirth, P.J. Kenis, Nitrogen-based catalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 19520. <https://doi.org/10.1021/ja308217w>.
- [86] S. Das, S. Ghosh, T. Kuila, N.C. Murmu, A. Kundu, Biomass-derived advanced carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Biomass*, 2 (2022) 155. <https://doi.org/10.3390/biomass2030010>.
- [87] G. Hyun, J.T. Song, C. Ahn, Y. Ham, D. Cho, J. Oh, S. Jeon, Hierarchically porous Au nanostructures with interconnected channels for efficient mass transport in electrocatalytic CO₂ reduction, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117 (2020) 5680. <https://doi.org/10.1073/pnas.1918837117>.
- [88] T.-T. Zhuang, Y. Pang, Z.-Q. Liang, Z. Wang, Y. Li, C.-S. Tan, J. Li, C.T. Dinh, P. De Luna, P.-L. Hsieh, Copper nanocavities confine intermediates for efficient electrosynthesis of C₃ alcohol fuels from carbon monoxide, *Nature Catalysis*, 1 (2018) 946. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0168-4>.
- [89] W. Ma, S. Xie, T. Liu, Q. Fan, J. Ye, F. Sun, Z. Jiang, Q. Zhang, J. Cheng, Y. Wang, Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C–C coupling over fluorine-modified copper, *Nature Catalysis*, 3 (2020) 478. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0450-0>.
- [90] S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P.J. Kenis, One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer, *Journal of Power Sources*, 301 (2016) 219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.124>.
- [91] P. De Luna, R. Quintero-Bermudez, C.-T. Dinh, M.B. Ross, O.S. Bushuyev, P. Todorović, T. Regier, S.O. Kelley, P. Yang, E.H. Sargent, Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction, *Nature Catalysis*, 1 (2018) 103. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0018-9>.
- [92] Y.C. Tan, K.B. Lee, H. Song, J. Oh, Modulating local CO₂ concentration as a general strategy for enhancing C–C coupling in CO₂ electroreduction, *Joule*, 4 (2020) 1104. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.013>.
- [93] M. Jouny, W. Luc, F. Jiao, High-rate electroreduction of carbon monoxide to multi-carbon products, *Nature Catalysis*, 1 (2018) 748. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0133-2>.
- [94] T.T. Hoang, S. Ma, J.I. Gold, P.J. Kenis, A.A. Gewirth, Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO₂ reduction catalysis, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 3313. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03613>.
- [95] X. Chen, J. Chen, N.M. Alghoraibi, D.A. Henckel, R. Zhang, U.O. Nwabara, K.E. Madsen, P.J. Kenis, S.C. Zimmerman, A.A. Gewirth, Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes, *Nature Catalysis*, 4 (2021) 20. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00547-0>.

- 
- [96] F. Li, A. Thevenon, R.-H. Alonso, Z. Wang, Y. Li, C.M. Gabardo, A. Ozden, C.T. Dinh, J. Li, Y. Wang, Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion, *Nature*, 577 (2020) 509. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1782-2>.
- [97] M. Zhong, K. Tran, Y. Min, C. Wang, Z. Wang, C.-T. Dinh, P. De Luna, Z. Yu, A.S. Rasouli, P. Brodersen, Accelerated discovery of CO₂ electrocatalysts using active machine learning, *Nature*, 581 (2020) 178. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2242-8>.
- [98] M. Tim, T.N. Thanh, X. Wang, W. Ju, Z. Jovanov, P. Strasser, The product selectivity zones in gas diffusion electrodes during the electrocatalytic reduction of CO₂, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021) 5995. <https://doi.org/10.1039/D1EE01696B>.
- [99] Y. Wang, H. Shen, K.J. Livi, D. Raciti, H. Zong, J. Gregg, M. Onadeko, Y. Wan, A. Watson, C. Wang, Copper nanocubes for CO₂ reduction in gas diffusion electrodes, *Nano Letter*, 19 (2019) 8461. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02748>.
- [100] F. Rocha, R. Delmelle, C. Georgiadis, J. Proost, Electrochemical performance enhancement of 3D printed electrodes tailored for enhanced gas evacuation during alkaline water electrolysis, *Advanced Energy Materials*, 13 (2023) 2203087. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203087>.
- [101] B. Zhang, Y. Zheng, T. Ma, C. Yang, Y. Peng, Z. Zhou, M. Zhou, S. Li, Y. Wang, C. Cheng, Designing MOF nanoarchitectures for electrochemical water splitting, *Advanced Materials*, 33 (2021) 2006042. <https://doi.org/10.1002/adma.202006042>.
- [102] C. Kim, F. Dionigi, V. Beermann, X. Wang, T. Möller, P. Strasser, Alloy nanocatalysts for the electrochemical oxygen reduction (ORR) and the direct electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR), *Advanced Materials*, 31 (2019) 1805617. <https://doi.org/10.1002/adma.201805617>.
- [103] D. Zhao, H. Liu, X. Wu, Bi-interface induced multi-active MCo₂O₄@ MCo₂S₄@ PPy (M= Ni, Zn) sandwich structure for energy storage and electrocatalysis, *Nano Energy*, 57 (2019) 363. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.066>.
- [104] A. Verdager-Casadevall, C.W. Li, T.P. Johansson, S.B. Scott, J.T. McKeown, M. Kumar, I.E. Stephens, M.W. Kanan, I. Chorkendorff, Probing the active surface sites for CO reduction on oxide-derived copper electrocatalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 9808. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06227>.
- [105] T. Müller, T.N. Thanh, X. Wang, W. Ju, Z. Jovanov, P. Strasser, The product selectivity zones in gas diffusion electrodes during the electrocatalytic reduction of CO₂, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021) 5995. <https://doi.org/10.1039/D1EE01696B>.
- [106] P.-P. Yang, X.-L. Zhang, F.-Y. Gao, Y.-R. Zheng, Z.-Z. Niu, X. Yu, R. Liu, Z.-Z. Wu, S. Qin, L.-P. Chi, Protecting copper oxidation state via intermediate confinement for selective CO₂ electroreduction to C₂+ fuels, *Journal of the American Chemical Society*, 142

(2020) 6400. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01699>.

