

微電鍍法製備銅鋅合金微柱用於二氧化碳還原反應 Micro-Anode Guided Electroplating for the Preparation of Copper-Zinc Alloy Micropillars Applied to Carbon Dioxide Reduction

孫秉蔚¹、王俊堯²、曾耀田¹、林景崎^{*1,2}
Ping-Wei Sun¹, Chun-Yao Wang², Yao-Tien Tseng¹, Jing-Chie Lin^{*1,2}

中文摘要

本論文在利用微陽極導引電鍍法(Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)製備銅鋅合金微柱，及其在 0.1 M KHCO_3 中進行二氧化碳還原反應(CO_2 Electrochemical Reduction Reaction, CO_2RR)之產物探討。本研究使用白金絲作為微陽極，將析鍍偏壓設定為 4.6 V，並將析鍍間距控制在 40 μm 。鍍浴中固定磷酸二氫鉀在 0.2 M、焦磷酸鉀在 0.9 M 及五水合硫酸銅在 0.05 M，藉由改變七水合硫酸鋅濃度(M)在 0.15、0.16、0.17 及 0.18，鍍浴之代號分別為 CZ15、CZ16、CZ17 和 CZ18 進行析鍍。析鍍所得合金微柱進行能量散射光譜(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)和 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)分析確認其組成和結構。本製程所得微柱之優點具三維結構，可增大催化活性面積。隨後，利用氣相層析儀分析其還原產物，探討微柱中鋅和銅在二氧化碳還原的反應機制。利用循環伏安法在 0.1 M KHCO_3 下，分析計算其電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)可評估其電化學催化性能，結果顯示 CZ16 微柱(組成為 $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{32}$)具有最大之電化學活性表面積(ECSA)為 778.3 cm^2 。

關鍵詞：微陽極導引電鍍法、銅鋅合金、電化學活性表面積、二氧化碳還原反應。

Abstract

This study focuses on the preparation of copper-zinc alloy microcolumns using Micro-Anode Guided Electroplating (MAGE). It investigates their products in the electrochemical reduction reaction of carbon dioxide (CO_2RR) in 0.1 M KHCO_3 electrolyte. A platinum wire is employed as the micro-anode with a deposition bias

收到日期：112 年 09 月 22 日

修訂日期：112 年 10 月 30 日

接受日期：112 年 11 月 25 日

¹ 國立中央大學材料科學與工程研究所

¹ Institute of Material Science & Engineering, National Central University

² 國立中央大學機械工程學系

² Department of Mechanical Engineering, National Central University

*聯絡作者：jclincm@cc.ncu.edu.tw

set of 4.6 V, and the spacing between the electrodes is maintained at 40 μm . The plating bath consists of fixed concentrations of 0.2 M potassium dihydrogen phosphate, 0.9 M potassium pyrophosphate, and 0.05 M copper (II) sulfate pentahydrate. By varying the concentration of heptahydrate zinc sulfate (M) to 0.15, 0.16, 0.17, and 0.18, the plating baths are denoted as CZ15, CZ16, CZ17, and CZ18, respectively. The obtained alloy microcolumns conduct Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) analyses to verify their composition and structure. The produced microcolumns provide benefits due to their three-dimensional structure, which increases the catalytic active surface area. Gas chromatography analysis is performed to examine the reduction products and investigate the reaction mechanism of zinc and copper in CO_2 reduction. Electrochemical Active Surface Area (ECSA) is calculated using cyclic voltammetry in 0.1 M KHCO_3 to evaluate the electrochemical catalytic performance. The results reveal that CZ16 micro columns (comprising $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{32}$) exhibit the maximum ECSA of 778.3 cm^2 .

Keywords: Micro-Anode Guided Electroplating (MAGE); CuZn alloy; Electrochemical Active Surface Area (ECSA); Carbon Dioxide Reduction Reaction (CO_2RR).

1. 前言

在現今的社會中，能源的產生和消耗，大多依賴於化石燃料。由於化石燃料儲量有限，加上燃燒副產物二氧化碳的濃度提高對氣候造成劇烈影響，因此致力於尋找可替代的再生能源。利用再生能源驅動電化學二氧化碳還原反應，將其轉換為高附加價值的化學品，因為它可能在未來有助於更好的碳循環技術。另一方面，化學燃料像是氫氣可以透過電化學方式重新轉換成電力^[1]。

近年來許多學者發現催化劑可用來破壞高強度的碳氧雙鍵，如硫化物^[2]、磷化物^[3]、氧化物^[4]。然而，二氧化碳還原的性能不盡理想，表現出低活性、產物選擇性差等問題^[5]。因此，開發具有良好選擇性和穩定性的高活性催化劑對於能源轉換技術至關重要^[6]。

從 Grätzel 等人^[7]之研究結果顯示，調整鋅/銅原子比可提高鋅銅雙金屬電催化劑之選擇性，尤以轉換乙醇之法拉第效率較高(31%)，但其碳氫化物轉換效率較低導致回收能力下降。

本研究室改良局部電化學沉積(Localized Electrochemical Deposition, LECD)後成功開發出微陽極導引電鍍法(Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)，此製程目前已成功製備二元、三元合金微柱^[8, 9]，在製程上已有顯著的

成果。如前文所述，為了提升電催化性能，使用微陽極導引電鍍法，析鍍銅鋅合金微柱，並專注於二氧化碳還原反應，隨後將其浸入 0.1 M KHCO_3 進行計時電流法和循環伏安法之測試，以評估其電催化性能。

2. 實驗方法

2.1 實驗流程

本實驗分為三個部分。首先，使用微陽極導引電鍍法(Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)製備銅鋅合金微柱，藉由鍍浴中硫酸鋅濃度，自 0.15 M 增加到 0.18 M，以改變鋅離子和銅離子之比例，並製備不同銅鋅合金組成之微柱。其次，進行能量散射光譜(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)和 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)，探討其化學組成和晶體結構對其性能的影響。最後，將所製備之合金微柱置於 0.1 M KHCO_3 溶液中，進行循環伏安法測試，計算分析其電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)以評估其電化學催化性能。

2.2 製備合金微柱

第一部分，以 MAGE 製備銅鋅合金微柱，使用 250 μm 之白金絲作為陽極，直徑 0.5 mm 之純銅線作為陰極，析鍍偏壓設為 4.6 V，固定兩極間距在 40 μm 下。鍍浴中含有 0.2 M 磷酸二氫鉀(KH_2PO_4)、0.9 M 焦磷酸鉀($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、0.05 M 五水合硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，組成均維持固定，僅改變七水合硫酸鋅($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)在 0.15 M、0.16 M、0.17 M、0.18 M 四種不同濃度。

2.3 微柱特性分析

第二部分，將所得之微柱，以場發式掃描電子顯微鏡(Field-emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)內含有能量發散式光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析樣品之化學組成，並使用 X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)探討微柱之晶體結構，而 X 光之光源(波長 0.154 nm)為銅靶所產生之 $\text{K}\alpha$ 射線，設定繞射角度(2θ)為 20 ~ 80°，固定掃描速率為 2 s/step。

2.4 電化學催化性能測試

第三部分採用三極式電化學量測系統，進行電化學催化性能測試。將銅鋅合金微柱作為工作電極，白金片為輔助電極，Ag/AgCl 為參考電極，浸泡在 pH 值為 8.5 的 0.1 M KHCO_3 溶液中，並使用恆電位儀(EC-Lab SP-150e)進行計時電流法(Chronoamperometry, CA)和循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)及電化學交流阻抗頻譜(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)，並使用氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)及核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)，分別進行氣相及液相產物之分析。

本實驗所量測之電位均轉換為可逆氫電極(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)之電位，其

中 E_{RHE} 為可逆氫電極電位、 $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 為銀/氯化銀參考電極電位，轉換公式(1)如下所示：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.197 \quad (1)$$

計時電流法是對電化學系統施加一定電壓，測量工作電極的電流隨時間變化的曲線，藉此得知微柱之穩定性。

循環伏安法固定電位範圍為 -1.15 V 至 -1.45 V (vs. Ag/AgCl)，改變掃描速率為 25 mV/s、50 mV/s、75 mV/s、100 mV/s、125 mV/s 計算電化學活性表面積(ECSA)。

電化學交流阻抗頻譜在 0.1 M KHCO_3 下，施加不同電位為 -1.2 V、-1.3 V、-1.4 V、-1.5 V、-1.6 V、-1.7 V (vs. Ag/AgCl)，掃描頻率設定為 1 MHz 掃至 100 Hz，經等效電路進行擬合分析得出其各項數值，包含溶液電阻(R_s)、電荷轉移電阻(R_{ct})、常相位元件(CPE)、經驗常數(α)。

利用氣相層析儀及核磁共振儀，探討不同電壓下之產物分佈，分別為 -1.3 V、-1.4 V、-1.5 V、-1.6 V (vs. Ag/AgCl)，計算產物之法拉第效率(FE)。

3. 結果與討論

3.1 改變鍍浴中鋅離子濃度對其微柱之特性分析

本實驗固定析鍍偏壓及兩極間距並改變鍍浴中七水合硫酸鋅($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)濃度分別為 0.15 M、0.16 M、0.17 M、0.18 M 四種濃度進行析鍍。從表 1 及圖 1 可以得知，鍍液中之硫酸鋅濃度從 0.15 M 增加到 0.18 M，所得之鋅組成從 25.6 at.% 增加到 49.5 at.%。由於銅之還原電位為 0.337 V，鋅之還原電位為 -0.763 V，因此還原電位較高之金屬優勢沉積於基材，屬規則共鍍^[10]。

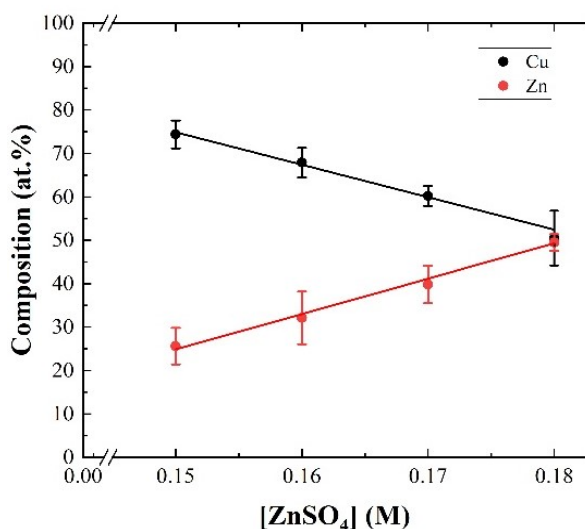


圖 1 固定析鍍偏壓在 4.6 V，改變鍍浴中硫酸鋅的濃度為 0.15 M、0.16 M、0.17 M 和 0.18 M 時，所析鍍出微柱之 EDS 成分分析關係圖。

Figure 1 EDS composition analysis diagram of micro columns were deposited with the bias of 4.6 V under various concentrations of baths.

表 1 銅鋅合金微柱之元素成分。

Table 1 The Elemental composition in Cu-Zn alloy micro columns.

硫酸鋅濃度 [ZnSO ₄] (M)	銅含量 Cu (at.%)	鋅含量 Zn (at.%)
0.15	74.4 ± 3.2	25.6 ± 4.2
0.16	67.9 ± 3.4	32.1 ± 6.1
0.17	60.2 ± 2.3	39.8 ± 4.3
0.18	50.5 ± 6.3	49.5 ± 1.9

圖 2 可以發現，本實驗所製備之銅鋅微柱，以零背景值矽基板承載，根據 JCPDS Card No. 50-133 比對後為 α 黃銅。由表 2 可以得知，Cu 之(111)晶面從 43.37°移動至 42.75°，Cu 之(200)晶面從 50.24°移動至 49.86°，Cu 之(220)晶面從 73.67°移動至 72.42°。由於鋅原子半徑(0.139 nm)大於銅原子半徑(0.128 nm)，因此插入鋅原子傾

向於將 Cu 之(111)晶面和 Cu 之(200)及 Cu 之(220)晶面之特徵峰往較低角度偏移^[11]。另外，由表 3 根據式(2) Scherrer equation^[12]計算，其中 τ 為晶體尺寸、K 為無綱量形狀因子(0.89)、 λ 為 X 光波長、 β 為最大強度的半高寬、 θ 為布拉格繞射角，從 CZ15 改變至 CZ18，晶體尺寸由 18.658 nm 降低至 14.464 nm。

$$\tau = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (2)$$

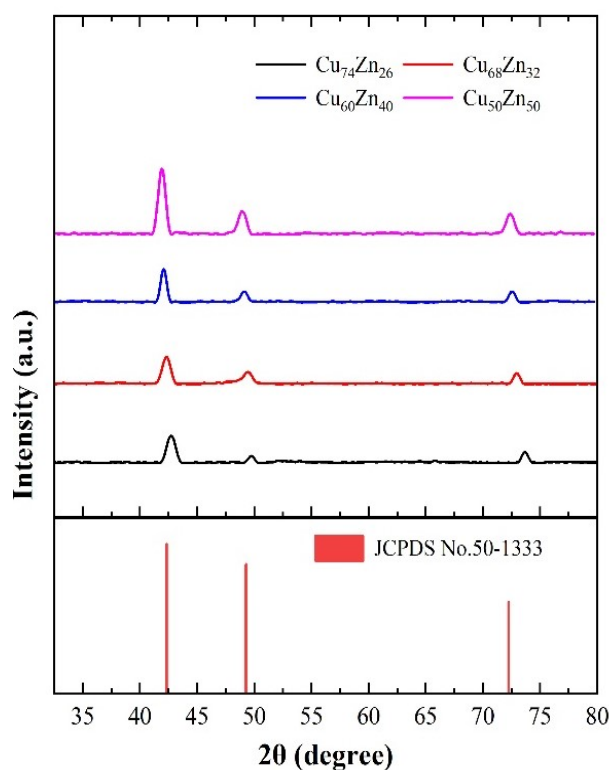


圖 2 銅鋅合金微柱(CZ15、CZ16、CZ17、CZ18)之 XRD 繞射圖。

Figure 2 XRD diffraction patterns of Cu-Zn micro columns. (CZ15、CZ16、CZ17、CZ18).

表 2 銅鋅合金微柱之不同晶面之繞射角。

Table 2 The diffraction angles of different crystal planes in copper-zinc alloy micro columns.

鍍浴代號 Symbol	銅 111 平面繞射角 Cu (111) (degree)	銅 200 平面繞射角 Cu (200) (degree)	銅 220 平面繞射角 Cu (220) (degree)
CZ15	42.71	49.74	73.67
CZ16	42.39	49.45	72.98
CZ17	42.09	49.12	75.56
CZ18	41.92	48.97	72.42

表 3 銅鋅合金微柱之晶體尺寸。

Table 3 The crystal dimensions of copper-zinc alloy micro columns.

鍍浴代號 Symbol	無綱量形狀因子 Dimensionless Quantity	波長 Wavelength (nm)	半高寬 Full Width at Half Maximum	布拉格繞射角 Bragg's Angle	晶體尺寸 Crystal Size (nm)
CZ15	0.890	0.154	0.392	0.931	18.658
CZ16			0.408	0.932	17.946
CZ17			0.464	0.933	15.796
CZ18			0.507	0.934	14.464

3.2 改變鍍浴中鋅離子濃度對其電催化性能之影響

圖 3 為在 0.1 M KHCO₃ 下，施加固定電壓分別為 -1.3 V、-1.4 V、-1.5 V、-1.6V 進行 30 分鐘電催化還原反應量測其電流隨時間變化關係圖，電流穩定維持 1800 秒。隨著電壓提高，電流密度愈大。

圖 4 為在 0.1 M KHCO₃ 下，固定電位範圍為 -0.45 V 至 -0.75 V vs. RHE，改變掃描速率為 25 mV/s、50 mV/s、75 mV/s、100 mV/s、125 mV/s，計算其電化學活性表面積(ECSA)依序為 198.3 cm²、778.3 cm²、760.0 cm²、486.6 cm²。從表 4 得知，其中以 CZ16 微柱(組成為 Cu₆₈Zn₃₂)之 ECSA 可高達 778.3 cm²，遠大於文獻^[13]之相同組成(2.31 cm²)，因此證明以 MAGE 法製備出之銅鋅合金微柱具有良好之催化活性。

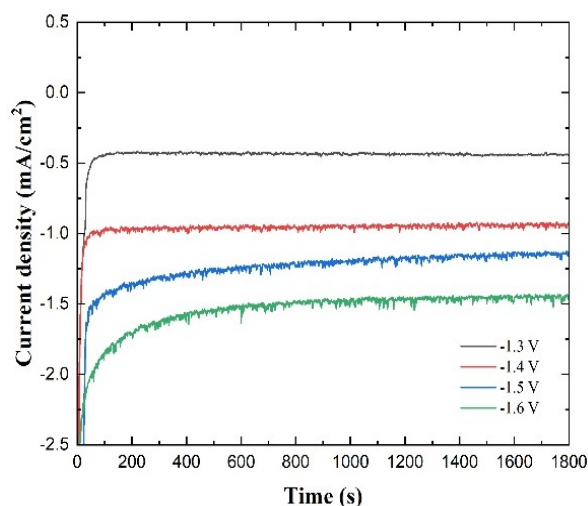


圖 3 鍍浴中不同硫酸鋅濃度下析鍍之微柱 CZ16 在 0.1 M KHCO₃ 的水溶液中進行計時電流法量測。

Figure 3 The chronoamperometry was performed on micro columns CZ16 which were deposited under various concentrations of plating baths in a 0.1 M KHCO₃ aqueous solution.

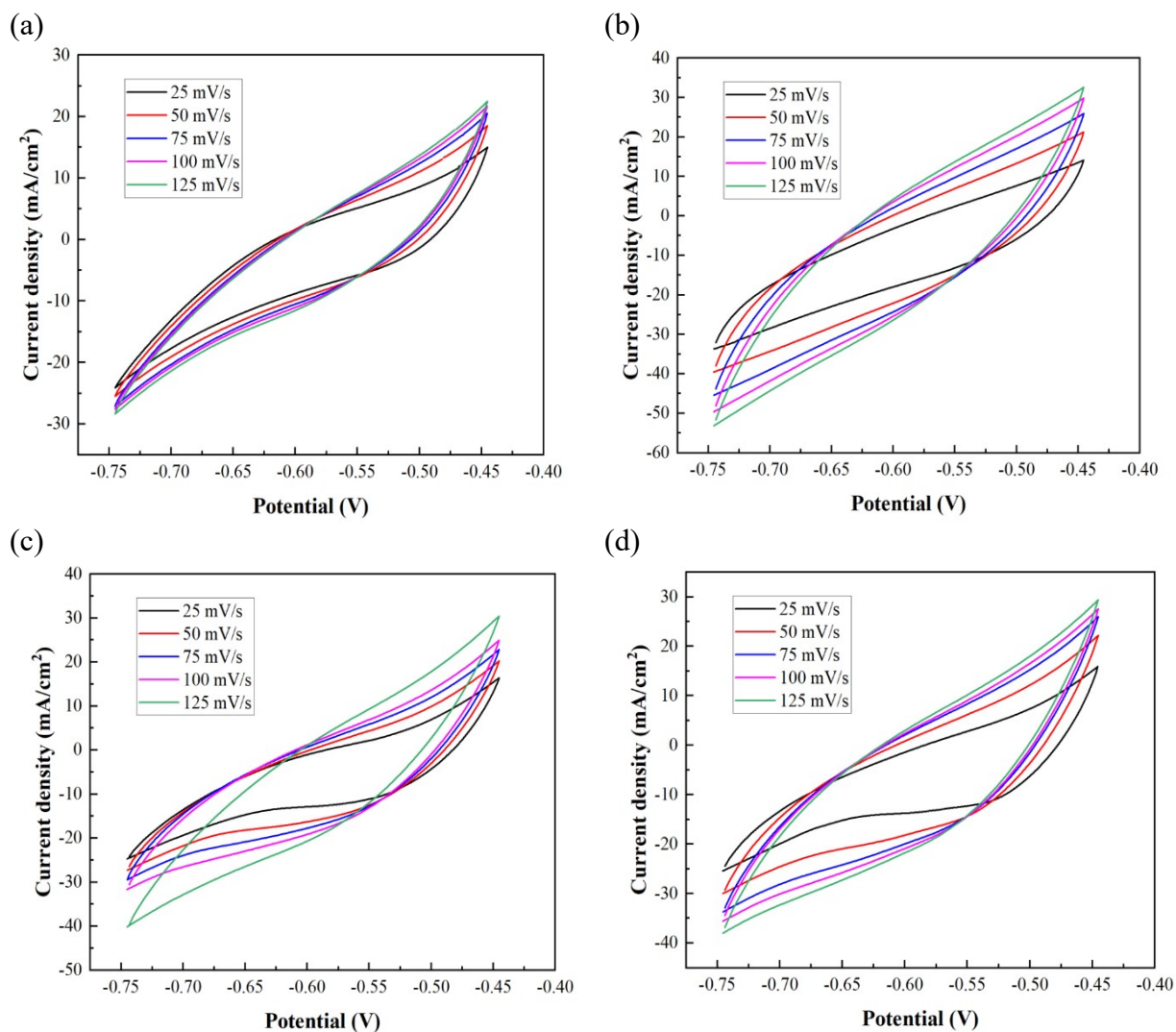


圖 4 (a) CZ15 (b) CZ16 (c) CZ17 (d) CZ18 在不同掃描速率下之循環伏安圖之電化學活性表面積。
 Figure 4 (a) CZ15 (b) CZ16 (c) CZ17 (d) CZ18 cyclic voltammetry plots showing electrochemical active surface areas at different scan rates.

表 4 改變不同鋅離子濃度之電化學活性表面積。

Table 4 Modulation of electrochemical active surface area by varying zinc ion concentrations.

鍍浴代號 Symbol	CZ15	CZ16	CZ17	CZ18
電雙層電容 C_{dl} (mF/cm ²)	11.9	46.7	45.6	29.2
比電容 C_s (mF/mg)	0.04			
電化學活性 表面積 ECSA (cm ²)	198.3	778.3	760.0	486.6

圖 5 為在 0.1 M KHCO₃ 下，施加不同電位為 -0.5 V、-0.6 V、-0.7 V、-0.8 V、-0.9 V、-1.0 V vs. RHE，掃描頻率為 1 MHz 掃至 100 Hz，由表 5 得知，其中以 -0.9 V 具最小電荷轉移阻抗，表示其電荷轉移能力愈好，催化效果愈好^[14]。

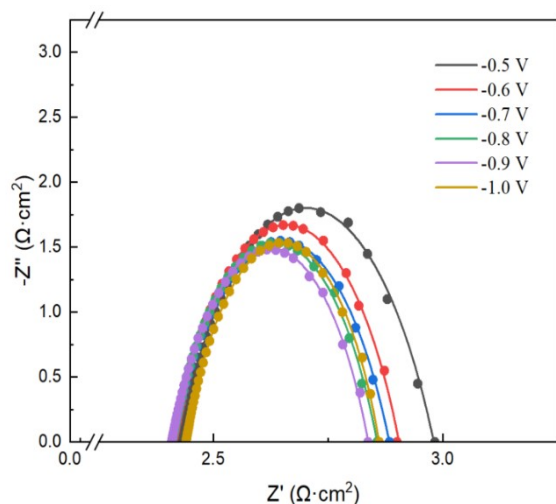


圖 5 銅鋅合金微柱 CZ16 在不同施加電位下之奈奎斯特圖。
Figure 5 Nyquist plots of copper-zinc alloy micro columns CZ16 with varying applied potentials.

圖 6 為根據 GC 所分析之氣相產物，計算其法拉第效率，在 -0.6 V 乙烯具有較佳之選擇性。
圖 7 為根據 NMR 頻譜分析^[15]，其還原之產物為

乙醇。隨著電壓愈高，由 -0.6 V、-0.7 V、-0.8 V、-0.9 V vs. RHE，訊號強度愈明顯，其中以 -0.9 V 最佳。

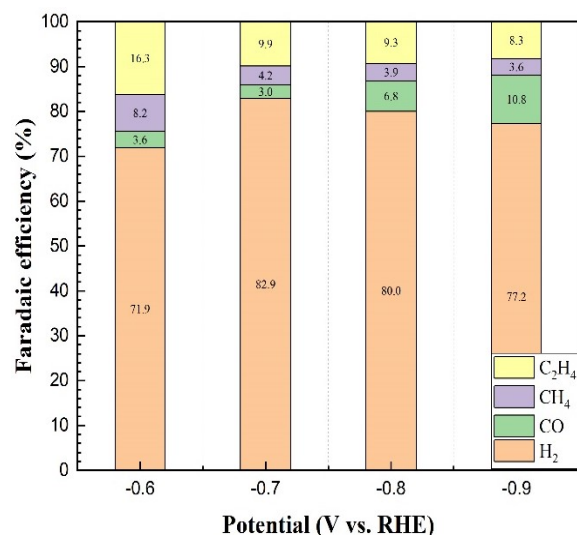


圖 6 在 0.1 M KHCO₃ 下，施加固定電壓分別為 -0.6 V、-0.7 V、-0.8 V、-0.9 V 進行 30 分鐘電催化還原反應量測其產物之法拉第效率。
Figure 6 Applying voltages of -0.6 V, -0.7 V, -0.8 V, and -0.9 V for 30 minutes to measure the Faradaic efficiency of the electrocatalytic reduction reaction in a 0.1 M KHCO₃ aqueous solution.

表 5 施加不同電位所得之電化學交流阻抗頻譜之各項數值。

Table 5 Values of electrochemical impedance spectroscopy obtained at various applied potentials.

電位 Potential (V)	溶液電阻 R _s (Ω·cm ²)	電荷轉移阻抗 R _{ct} (Ω·cm ²)	恆相位角元件 CPE (10 ⁻² F·s ^(s-1) ·cm ⁻²)	時間常數 α
-0.5 V	2.42	0.56	0.34	0.68
-0.6 V	2.41	0.49	0.26	0.71
-0.7 V	2.41	0.47	0.29	0.69
-0.8 V	2.41	0.45	0.24	0.71
-0.9 V	2.41	0.43	0.23	0.72
-1.0 V	2.41	0.45	0.19	0.74

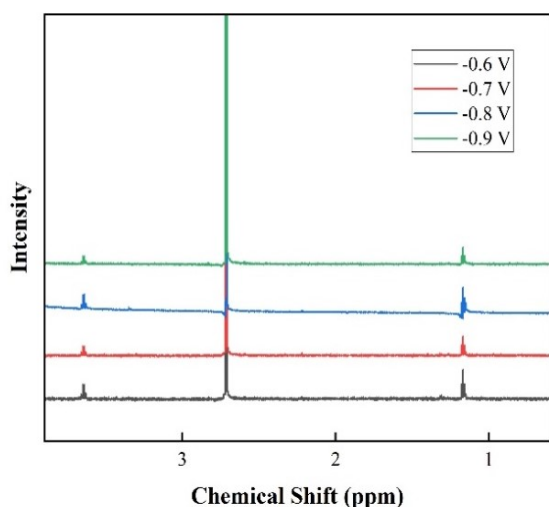


圖 7 銅鋅合金微柱 CZ16 在不同施加電位下之核磁共振頻譜。

Figure 7 NMR spectroscopy of copper-zinc alloy micro columns CZ16 with different applied potentials.

4. 結論

1. 本研究成功利用微陽極導引電鍍法製備出三維立體結構之銅鋅合金微柱。
2. 由於銅鋅合金電鍍機制為規則共鍍，因此當鍍浴中硫酸鋅的濃度增加至 0.18 M 時，微柱內的鋅含量約增加 17.4 at.%。
3. 對於晶體結構分析，隨著鋅含量增加，其特徵峰在 Cu (111)、Cu (200)、Cu (220)，都往低角度位移以及晶體尺寸減少，與薄膜相比較小。
4. 透過電化學分析，其 CZ16 具有最大之電化學活性表面積為 778.3 cm²，具有較佳之催化性能，遠優於薄膜。藉由電化學交流阻抗頻譜得知，在 -0.9 V 催化效果最好。根據計時電流法，其具有良好之穩定性。
5. 利用氣相層析儀在 -0.6 V 計算乙烯之法拉第效率為 16.3 %，利用核磁共振儀分析其頻譜得知在 -0.9 V 易於還原出乙醇。

誌謝

本研究承蒙國科會研究計畫編號 NSTC-111-2221-E-008-086、NSTC-112-2221-E-008-016 補助得以順利完成，以及國立中央大學貴重儀器使用中心，特此感謝。

參考文獻

- [1] “Alloy nanocatalysts for the electrochemical oxygen reduction (ORR) and the direct electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR)”, C. Kim, F. Dionigi, V. Beermann, X. Wang, T. Möller, and P. Strasser, *Advanced materials*, 31 (2019) p. 1805617.
- [2] “Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO₂ reduction”, Y. Chen, K. Chen, J. Fu, A. Yamaguchi, H. Li, H. Pan, J. Hu, M. Miyauchi, and M. Liu, *Nano Materials Science*, 2 (2020) pp. 235-247.
- [3] “Single-atom catalysts for CO₂ electroreduction with significant activity and selectivity improvements”, S. Back, J. Lim, N. Y. Kim, Y. H. Kim, and Y. Jung, *Chemical science*, 8 (2017) pp. 1090-1096.
- [4] “Pure pedot: Pss hydrogels”, B. Lu, H. Yuk, S. Lin, N. Jian, K. Qu, J. Xu, and X. Zhao, *Nature communications*, 10 (2019) p. 1043.
- [5] “Three-dimensional phthalocyanine metal-catecholates for high electrochemical carbon dioxide reduction”, R. Matheu, E. Gutierrez-Puebla, M. Á. Monge, C. S. Diercks, J. Kang, M. S. Prévot, X. Pei, N. Hanikel, B. Zhang, P. Yang, and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 141 (2019) pp. 17081-17085.

- [6] “Recent advances in single atom catalysts for the electrochemical carbon dioxide reduction reaction”, J. Zhang, W. Cai, F. X. Hu, H. Yang, and B. Liu, *Chemical Science*, 12 (2021) pp. 6800-6819.
- [7] “Atomic layer deposition of ZnO on CuO enables selective and efficient electroreduction of carbon dioxide to liquid fuels”, D. Ren, J. Gao, L. Pan, Z. Wang, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) pp. 15036-15040.
- [8] “鋅銅合金微柱之製備與其腐蝕行為”，李盈毅，王俊堯，曾耀田，林景崎，*防蝕工程*，第34卷第3期，2020，第19-25頁。
- [9] “Effect of $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ ratio of the bath on the composition and property of Cu–Zn alloy micropillars prepared using microanode-guided electroplating”, C. Y. Wang, Y. T. Tseng, J. C. Lin, Y. J. Ciou, and Y. R. Hwang, *Electrochimica Acta*, 375 (2021) p. 137969.
- [10] “New cyanide-free ammonia bath for brass alloy coatings on steel substrate by electrodeposition”, M. A. Ibrahim and R. S. Bakdash, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) pp. 9666-9677.
- [11] “Hierarchically porous Cu/Zn bimetallic catalysts for highly selective CO₂ electroreduction to liquid C₂ products”, X. Su, Y. Sun, L. Jin, L. Zhang, Y. Yang, P. Kerns, B. Liu, S. Li, and J. He, *Applied Catalysis B: Environmental*, 269 (2020) p. 118800.
- [12] L. Rajeshkumar, R. Suriyanarayanan, K. S. Hari, S. V. Babu, V. Bhuvaneshwari, and M. P. J. Karunan, “Influence of boron carbide addition on particle size of copper zinc alloys synthesized by powder metallurgy”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, Vol. 954, p. 012008.
- [13] “Selective electrochemical reduction of CO₂ on compositionally variant bimetallic Cu–Zn electrocatalysts derived from scrap brass alloys”, I. M. Badawy, A. M. Ismail, G. E. Khedr, M. M. Taha, and N. K. Allam, *Scientific reports*, 12 (2022) p. 13456.
- [14] “Investigation of electrochemical CO₂ Reduction on cost effective copper zinc oxide electrocatalyst”, A. Pandiarajan and S. Ravichandran, *Journal of The Electrochemical Society*, 169 (2022) p. 106505.
- [15] “Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts”, D. Ren, B. S. H. Ang, and B. S. Yeo, *ACS Catalysis*, 6 (2016) pp. 8239-8247.