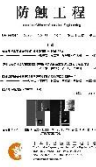




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202012_34(4).0002

自含檸檬酸鈉鍍浴中以微電鍍法製備銅鎳合金微柱並探討其對葡萄糖之感測特性

Fabrication of Cu-Ni alloying micropillar by Micro-Anode Guided Electroplating in sodium citrate bath and exploration of its sense on glucose

許王瀚¹、林景崎^{*1}、羅元成²、曾耀田¹

HSU, JEN-HAN¹、LIN, CHING-CHI¹、LO, YUAN-CHENG²、TSENG, YAO-TIEN¹

中文摘要

本論文採用微陽極導引電鍍法製備銅鎳合金微結構，分別控制銅鎳檸檬酸鹽鍍液之 pH 值自 4.5 至 6.5 以及改變電壓自 4.0 V 至 4.6 V，並探討不同 pH 值對鍍液螯合物(Cu₂Cit₂H₋₁)³⁻以及(Cu₂Cit₂H₋₂)⁴⁻轉變之影響及反應機制。並以 SEM 觀察表面形貌，EDS 分析化學組成、XRD 分析晶體結構，以所得之結果與機械性質做討論。並以陰極極化及 Comsol 電場模擬解釋其反應機制。使用恆電位觀察銅鎳合金作為葡萄糖感測器之可行性，研究葡萄糖濃度對電化學測試之線性區間，及其對葡萄糖的靈敏度。由實驗結果得知：高鎳合金對葡萄糖之濃度變化感測較應靈敏，但線性區間較小。而高銅合金的感測靈敏度稍差，但線性區間大。本製程所得之銅鎳合金微柱屬於奈米晶粒，表面電催化活性區域大，能促進氧化過程的電子轉移，提升葡萄糖感測靈敏度。

關鍵詞：微電鍍、銅鎳合金、銅鎳檸檬酸鈉鹽浴螯合物、葡萄糖感測器。

Abstract

Micro pillars of copper-nickel alloys were prepared by micro-anode guided electroplating (MAGE) process. The effect of pH value in the Cu-Ni citrate baths ranging from 4.5 to 6.5, and the voltage changing from 4.0 V to 4.6 V was investigated. The reaction mechanism was found to correlate to the pH-dependence of the transformation

收到日期：109 年 07 月 15 日

修訂日期：109 年 11 月 04 日

接受日期：109 年 12 月 09 日

¹ 國立中央大學材料科學與工程研究所

¹ Institute of Material Science and 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：jclincom@cc.ncu.edu.tw

between the chelates $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1})^{3-}$ and $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2})^{4-}$. The information from surface morphology observed by SEM, chemical composition analyzed by EDS, and crystal structure analyzed by XRD was useful to delineate the mechanical properties of the micro pillars. The mechanism of MAGE is explored through the cathodic polarization and a simulation of electric field in terms of a commercial software Comsol. The sensing of Cu-Ni alloying pillars to the glucose was potentiostatically studied. The linear range of the current in response to glucose concentration was found to vary depending on the alloy composition. The Ni-enriched alloy takes the advantage of higher sensitive; however, Cu-enriched alloy benefits the test in a wider concentration of glucose. Comparing to the conventional sensor, the Cu-Ni micro pillars demonstrate a superior sensitivity in glucose sense. The excellent sensitivity is ascribed to their nanocrystals which offers higher electrocatalytic area to enhance the charge-transfer in the sensing of glucose.

Keywords: Electrodeposition; copper-nickel alloy; copper-nickel citrate bath; Glucose sensor.

1. 前言

銅鎳合金是由銅與鎳構成的一種二元合金，可以在任意銅/鎳比例下，形成完全固溶之單一晶體，因此又稱異質同晶合金(isomorphous alloy)，常見銅鎳合金有康銅、七三合金、九一合金等^[1]。以良好之機械強度及耐腐蝕性聞名。傳統上，銅鎳合金都由火法冶金高溫熔煉製造，只有在製造銅鎳合金薄膜或微小合金元件時，才會考慮使用電鍍程序來進行。一般而言，銅鎳鍍液容易配製，原料成本便宜，電鍍程序操作簡單，十分符合商用考量。傳統的合金薄膜電鍍文獻上的報導很多，技術已經相當成熟，但是在微小金屬元件製造上，於二十世紀末發展出來的局部微電鍍技術(localized electrochemical deposition, LECD)，仍在開發之中，尚未工業化。本實驗室近來致力於開發 LECD 技術，採用微陽極導引電鍍法(micro-anode guided electroplating, MAGE)製備銅鎳合金微探針，藉由控制電壓、溫度、電極間距和電鍍浴組成等，以可配置出不同比例之銅鎳合金。然而，所得之微型銅鎳合金探針，表面形貌始終相當粗糙，探針中銅、鎳成分是否均勻分布也尚未了解。本論文企圖在理論上理解銅鎳合金局部微電鍍的反應機制，從而改善合金探針表面形貌粗糙之現象，製造出表面平滑之合金探針，並探討其結構與組成的分佈情形與實驗參數(如鍍浴的

pH 值控制、電鍍電壓的變化)的關聯性。

近來由於新冠肺炎疫情之肆虐，醫療體系承載龐大的壓力，資源皆投入抗疫上，無暇顧及其他業務。同時也由於去醫院會面臨染病風險，使得許多非急迫性之慢性病患者之就醫意願降低，耽誤自身健康。在此情況，居家醫療變得十分重要，居家醫材於近期開始備受關注。其中，血糖感測是很重要的一項醫材，很多慢性病都能以血糖指數衡量。而血糖檢測涉及感測葡萄糖，不只在人體上，於生物反應槽內細胞活性評估、飲料工業、葡萄糖空氣燃料電池等領域等，皆有不同之應用。傳統的葡萄糖感測器使用生物酶作為試片，然而酶傳感器有諸多缺點。例如：穩定性差、高成本、對熱和化學不穩定性，所以關於葡萄糖感測研究近期都集中在探討非酶試片。鎳雖以其長期穩定性、耐腐蝕性著稱，但在高氧化環境中具不穩定性，所以鎳合金的發展受到青睞。銅加到鎳，形成銅鎳合金，除了增進鎳表面的穩定作用外，銅鎳合金還可以用做葡萄糖電催化氧化催化劑。葡萄糖感測器之開發為近年相當流行的研究之一。目前市售之血糖機皆為侵入式血糖機，意即須要使用血液才可量測，而現階段有相當多的研發在於非侵入式血糖機，不須採取血液，藉由量測唾液、淚液即可得知血糖濃度。然而，一般體液對於體內血糖濃度之變化並不像血液那麼

顯著，並且濃度相當低，開發此項技術之瓶頸就在於提高試葡萄糖感測之靈敏度。

2. 實驗方法

2.1 實驗機台及藥品製備

本實驗使用之陽極為線徑 $125\ \mu\text{m}$ 之白金絲，將一端先以焊錫連接白金絲與銅導線，另一端白金絲再包覆玻璃細管在外，使用高溫噴燈將玻璃細管融化緊貼住白金絲，達成密封。而白金絲端經研磨後露出一端為微小圓盤狀(截面積為 $12288\ \mu\text{m}^2$)。而陰極則由線徑 $500\ \mu\text{m}$ 之純銅線，經研磨、拋光露出截面積 $196349\ \mu\text{m}^2$ 之圓截面製得，而後固定於銅線載台。電鍍時由三軸微步徑操控定點電鍍的方式進行實驗，本實驗裝置特點在 CCD 攝影機裝置會即時進行影像監控回饋，透過電腦之程式分析再即時控制步徑機即時控制陰陽極間距。當擬鍍物在陰極尖端沉積並往上生長時，沉積物逐漸生長而使兩極間距縮小，此時程式會控制微步進機持續調整、修正間距，使電鍍過程析鍍物與陽極間距維持固定。電鍍液配方為檸檬酸鹽鍍液，主要使用昭和化學 (SHOWA CHEMICAL) 生產之 $0.006\ \text{M}$ 五水合硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、 $0.388\ \text{M}$ 六水合硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 並添加 $0.241\ \text{M}$ 檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 作為螯合劑^[2]以及 $0.00273\ \text{M}$ 糖精 (Saccharin) 作為表面改質劑^{[3][4]}，在室溫下添加去離子水至 500 毫升並以磁石攪拌均勻，經過濾後開始進行電鍍實驗。實驗架設機台如圖 1。

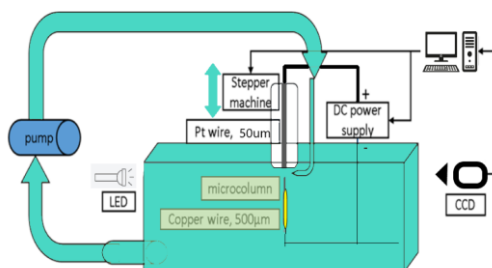


圖 1 影像監控連續式槽體與迴路裝置示意圖。

Figure 1 Schematic diagram of image monitoring continuous tank and circuit device.

2.2 儀器分析

藉由(1)調整電鍍浴之 pH 值自 4.5 至 6.5 以及 (2)改變電鍍電壓自 4.0 V 至 4.6 V，進行電鍍。以期望改變這些參數改善所得之銅鎳合金三維微結構之形貌、組成、構造與性質之影響。析鍍所得銅鎳合金三維微結構，先以 SEM 觀察表面形貌，並以 EDS 分析微柱組成，進而將微柱做橫剖面之分析觀察其組成。析鍍微結構以 XRD 檢測其晶體構造，選定 SiO_2 作為繞射角之基準，並進一步對 XRD 主繞射峰，採用 Sherrer equation 估計晶體結構之晶粒大小。析鍍物之機械性質，則使用奈米壓痕儀量測硬度，並估計其彈性係數以及楊式模數。微電鍍過程，實驗參數改變對微陽極與陰極之間的電場分布影響，甚至對微柱形貌、組成、構造的影響，則擬以商用軟體 Comsol 進行模擬分析，以理解實驗參數對電鍍電場分佈之影響。並計算析鍍使用之電量以及整體微柱重量進而得知析鍍效率。此外，利用直流電動態陰極極化曲線量測，可以推導並確認出銅鎳合金微電鍍之反應機理，並理解鍍浴中 pH 值、銅/鎳比、電鍍電壓等參數變化對電鍍電流密度之影響。並探討其作為葡萄糖感測器之可能性。

3. 結果與討論

3.1 電壓及鍍液 pH 值對微柱之組成、形貌的影響

單純銅離子下反應式為 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ ，本實驗將銅離子與檸檬酸鈉螯合形成各種銅檸檬酸螯合物。而動力學的原理是基於將所有銅螯合物聚集到一個單一的“偽物種”中^[5]，用“CuCit”表示，其反應式為 $\text{CuCit} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cit}^{3-}$ 。但有一特例為二聚體 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ ，此二聚體會阻礙整個沉積過程。 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ 吸收電子後變為 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{6-}$ ，會吸附在陰極上，再吸收電子沉積出銅。其反應式分為兩個步驟：其一為 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-} + 2\text{e}^{-} \rightarrow (\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{6-}_{(\text{ads})}$ ，其二為 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{6-}_{(\text{ads})} + 2\text{e}^{-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{Cit}^{3-} + 2\text{OH}^{-}$ 。在穩態條件下，此二步驟反映電流密度相等，且析鍍速率明顯較 CuCit 螯合物慢，此步驟可以非常顯著的影響到表面形貌。

由於銅離子主要是受到擴散控制影響，而鎳離子之沉積主要是受到電荷傳輸速率影響。導致銅離子沉積物會往垂直方向堆積，整體形貌不平滑，而鎳則是均勻析鍍出沉積物，有光滑的表面。本實驗加入檸檬酸鈉後，將 pH 範 4.5 至 6.5 之間^{[6][7]}，如圖 2，當 pH 在 4.5 時檸檬酸鈉與銅之螯合物為 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1)^{3-}$ ，提升至 5.5 時大多數螯合物轉變為 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ ， $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ 相對於 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1)^{3-}$ 之比例隨著 pH 提升。由實驗結果圖 3 及圖 4 可知， $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1)^{3-}$ 可使銅鎳合金同時析鍍出來，但表面形貌仍舊呈現許多瘤狀物。

而銅螯合物 $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ 由於其反應機制，使得沉積物表面明顯變得光滑平整。所以由本實驗結果可知，在眾多銅離子的檸檬酸鹽螯合物中， $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$ 有別於其他種的螯合物以及純銅離子，可析鍍出光滑的沉積物表面。當電壓增高時，析鍍速度越快，可能導致整體結構不穩定，並開始出現瘤狀物以及裂痕。鎳之比例提升由陰極極

化曲線解釋於圖 5 及圖 6 鎳在 pH 值為 4.5 到 6.5 之檸檬酸鈉溶液中幾乎維持鎳離子型態。主要變化為銅與檸檬酸螯合之情況。當 pH 提升，析鍍電流在同樣偏壓下變小，原因即是螯合物所需克服之活化能更高了。於圖 6，偏壓升高時，銅雖然也會提升析鍍之電流密度，但增加之速度小於鎳之析鍍電流密度。所以隨著析鍍偏壓越來越高，整體析鍍速率受到銅與鎳之析鍍電流皆增加之影響而提升。而隨著鎳之析鍍電流超越了銅，鎳佔整體合金微柱之比例也超越銅。

上述原理由 EDS 也可得出佐證於表 1。當 pH 值自 4.5 提升至 5.5，鎳含量組成由 33 at % 提升到 55 at %。pH 由 5.5 提升至 6.5，鎳含量提升並不顯著，自 52 at % 些微提升到 54 at %。因 pH 5.5 之情況下，負四價螯合物已經主宰了整個反應機制。而當電壓自 4.0 V 提升至 4.6 V，鎳含量由 33 at % 提升至 52 at %，此與上述陰極極化曲線理論一致。

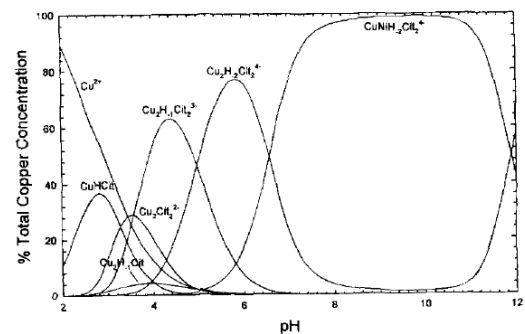


圖 2 檸檬酸鈉鹽浴中銅螯合物在不同 pH 下分布。

Figure 2 Distribution of copper chelate in sodium citrate bath at different pH.

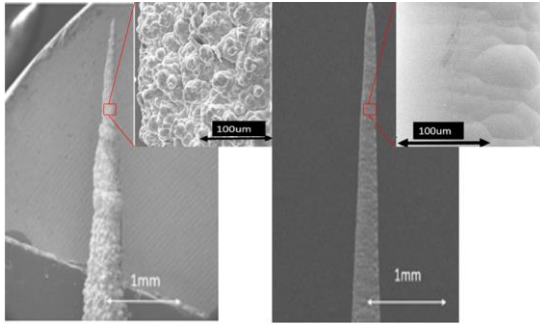


圖 3 固定在 4.0 V 下，改變 pH 值之表面形貌 100 倍以及 1200 倍(左)pH 4.5(右)pH 6.0。

Figure 3 Fixed at 4.0 V, changes the surface morphology of the pH value 100 times and 1200 times (left) pH 4.5 (right) pH 6.0.

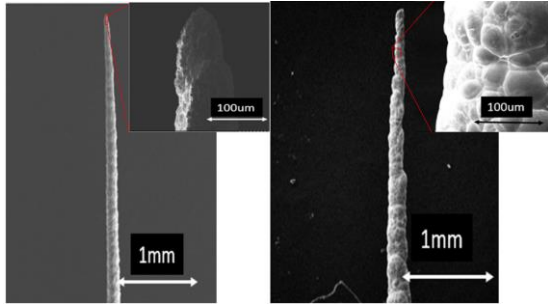


圖 4 固定在 4.6 V 下，改變 pH 值之表面形貌 100 倍以及 1200 倍(左)pH 4.5(右)pH 6.0。

Figure 4 Fixed at 4.6 V, changes the surface morphology of the pH value 100 times and 1200 times (left) pH 4.5 (right) pH 6.0.

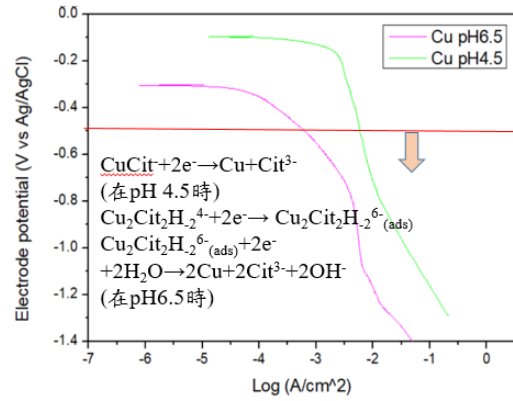


圖 5 含銅檸檬酸鈉鍍浴在不同 pH 值之陰極極化曲線。

Figure 5 Cathodic polarization curve of copper citrate bath at different pH values.

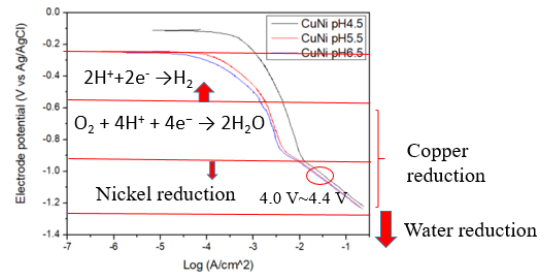


圖 6 含銅、鎳檸檬酸鈉鍍浴在不同 pH 值之陰極極化曲線。

Figure 6 Cathodic polarization curve of copper and nickel citrate bath at different pH values.

表 1 銅鎳微柱表面之鎳含樣比例之 EDS。

Table1 EDS of the nickel sample ratio on the surface of the copper-nickel micropillar.

電壓 \ pH 值	pH 值				
	4.5	5	5.5	6	6.5
4.0	33.5±0.7	39.5±1.2	52.1±1.5	53.2±1.7	54.8±1.4
4.2	38.0±0.8	45.7±1.3	54.5±1.4	56.8±1.9	58.4±1.5
4.4	45.1±1.4	49.1±0.9	59.6±1.8	61.4±2.1	62.6±1.6
4.6	52.6±0.9	58.8±1.8	67.1±2.0	68.2±2.3	70.7±1.9

3.2 電壓及鍍液 pH 值對晶粒大小以及機械性值之探討

金屬被析鍍需要經過成核以及成長，當提升電壓時，由於更易克服活化能，成核速率提升，是故晶粒大小變小。而提升 pH 值由於銅與檸檬酸根螯合物的改變使得銅的沉積速度變慢(成核

速率變慢)，使得整體晶粒尺寸略微提升。銅鎳合金為完全固溶合金，在 50/50 at % 之比例下理應會有最佳之機械性值結構，即為較佳之硬度與楊式模數，此為固溶強化。但同時也必須將晶粒大小以及銅、鎳金屬各自之機械性值考慮進去^[8]如表 2。一般商用電鍍銅之硬度約在 150-180 Hv(1.47-1.72

GPa) 鎳之硬度為 270-330 Hv(2.58-3.16 GPa)。先探討固定電壓 4.0 V 變動 pH 值下之結果。pH 值在 4.5 至 5.5 間，硬度由 3.1 提升至 6.1GPa，楊式模數由 54.72 提升到 85.28GPa。推估主因是因為銅鎳比例往 50/50 接近，且鎳之硬度較銅來的高，雖然晶粒尺寸有些微的上升但對整體機械性值影響不大。而 pH 在 5.5 到 6.5 之間沒有明顯提升，硬度由 6.1 提升至 6.35GPa，楊式模數由 85.28 提升到 89.36GPa。是因為組成比例僅有些微改變，且晶粒尺寸些微的提升，不利整體硬度，所以在這區間改變不大。表 3 中，我們探討固定 pH 值 4.5 下，變動電壓下之結果。很明顯的看出隨著電壓自 4.0 V 增加到 4.6 V 硬度由 3.1 提升至 6.9GPa，楊式模數由 54.72 提升到 110.21GPa。主要是受到提升電壓時鎳比例之上升，且成分往 50/50 靠近。本製程硬度高出一般商用電鍍銅、鎳許多，是因

晶粒尺寸明顯縮小，有利於整體硬度以及楊式模數之提升。於圖 7，雖然改變 Ni 之比例對硬度以及楊式模數有非常大的影響，但同時也必須考慮晶粒大小之影響。圖中鎳含量在 50% 附近，硬度以及楊式模數突然下降即是因為晶粒大小上升之緣故。

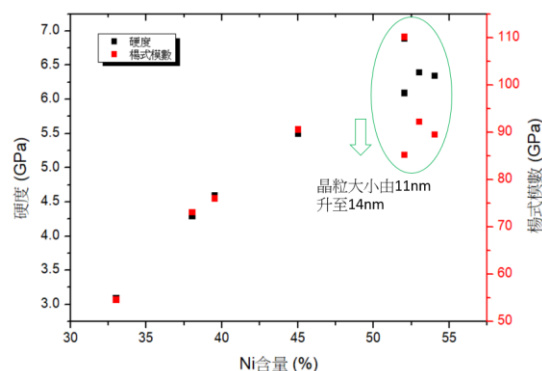


圖 7 不同鎳含量下的硬度與楊式模數。
Figure 7 Hardness and Young's modulus at different nickel content.

表 2 固定電壓 4.0 變動 pH 值下之機械性值以及晶粒大小之比較。

Table2 Comparison of mechanical value and grain size under fixed voltage 4.0 and variable pH.

pH	硬度 GPa	楊式模數 GPa	微柱鎳含量(%)	晶粒大小(nm)
4.5	3.1	54.72	33	13.05
5.0	4.6	69.55	39.5	13.72
5.5	6.1	85.28	52	14.23
6.0	6.4	92.32	53	14.31
6.5	6.35	89.63	54	14.35

表 3 固定 pH 值 4.5 變動電壓下之機械性值以及晶粒大小之比較。

Table3 Comparison of mechanical value and grain size under fixed pH 4.5 and variable voltage.

V	硬度 GPa	楊式模數 GPa	微柱鎳含量(%)	晶粒大小(nm)
4.0	3.1	54.72	33	13.05
4.2	4.3	73.17	38	12.32
4.4	5.5	90.68	45	11.73
4.6	6.9	110.21	52	11.25

3.3 電場以及鍍液 pH 值對微柱之柱徑及內部成分影響

圖 8 中，定電壓 4.0 V 下，柱徑隨著 pH 值之提升(4.5 至 6.5)而稍有變小的情況，自 255nm 降低為 257nm，降低但不顯著。其原因在於銅與檸檬酸鈉螯合物。由於負 4 價螯合物的沉積物較負

3 價螯合物不易析鍍出，故在微柱外圍電場較弱之地方反應明顯。於 Comsol 模擬中可看出微柱之外圍電場較弱，當溶液的銅螯合物改變，在此處的沉積速率下降明顯，使得微柱側面稍微向內縮，導致整體柱徑稍微向下降。而隨著電壓的提升電場變大，固定 pH 4.5，微柱柱徑明顯變小。於圖

9, 在電壓為 4.0 V 時柱徑為 255nm, 而當電壓提升到 4.6 V, 柱徑下降到 172nm。圖 10 中, 因電場增大, 整體電鍍電流也明顯增大, 於 Comsol 模擬中也可看出微柱整體電場隨著電壓增高明顯增大, 所以同樣高度之微柱析鍍時間較短, 整體向上生長之速度較快。導致計步機向下移動的速度較快、柱徑變細。於圖 11 及圖 12, 將微柱做橫切面時發現在 pH 4.5 時, 微柱外圍的銅含量較高, 而當提升 pH 至 6.5 整體微柱銅鎳分布較為平均。此結果可與微柱柱徑綜合討論, 前述提及 Comsol 模擬電場下, 微柱外圍電場較弱, 析鍍電流同時也較弱。我們由陰極極化結果得知, 當電流較弱時鎳會較難被析鍍出。所以整體微柱呈現了中間鎳多, 旁邊鎳少之狀況, 主因是受到鎳之析鍍影響。而當 pH 提升至 6.5, 整體微柱內外銅鎳含量較為平均則是因 $(Cu_2Cit_2H_2)^{4-}$ 之出現使得銅更難以被析鍍出來, 與 $(Cu_2Cit_2H_1)^{3-}$ 比較下, 負 4 價之銅螯合物需要更大電位差才能有同樣的析鍍速率。使得鎳相對於銅的析鍍速率接近, 析鍍物產物鎳隨之提升。而在外側, 銅鎳接難以被析鍍出, 因電場之降低, 是故微柱隨著 pH 值提升變細。

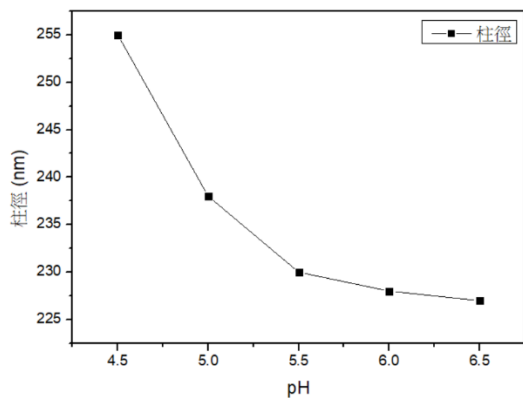


圖 8 固定電壓下變動 pH 值之柱徑。
Figure 8 Column diameter with variable pH value under fixed voltage.

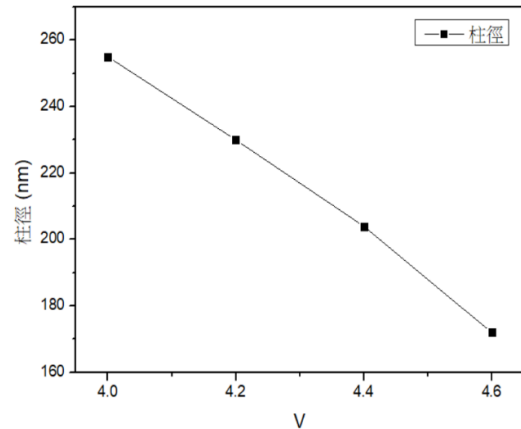


圖 9 固定 pH 值變動電壓下之柱徑。
Figure 9 Column diameter under fixed pH and variable voltage.

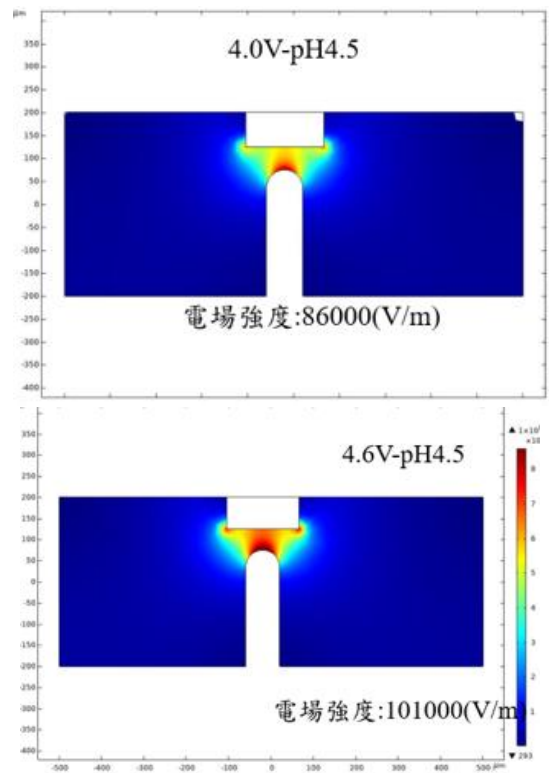


圖 10 固定 pH 4.5 變動電壓之 comsol 電場強度模擬。
Figure 10 Simulation of electric field by comsol with pH 4.5 and different voltage.

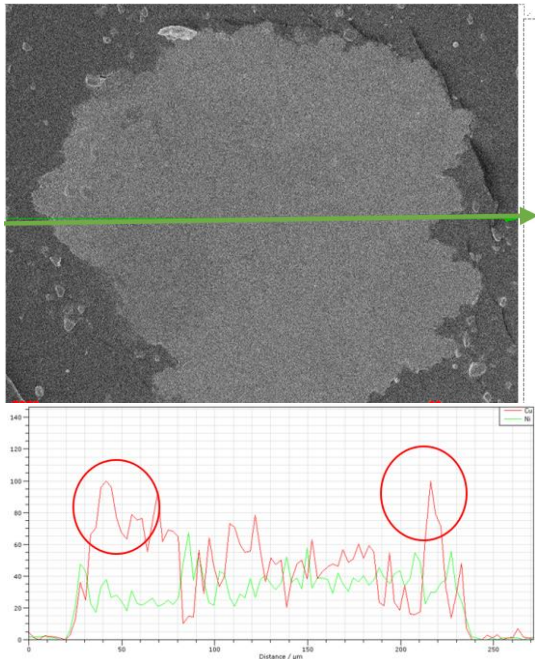


圖 11 電壓 4.0 V、pH 值 4.5 之橫切面 LineScan(紅線-銅，綠線-鎳)。

Figure 11 Cross section lineScan of voltage 4.0 V and pH 4.5 (Red line-Copper、Green line-Nickel).

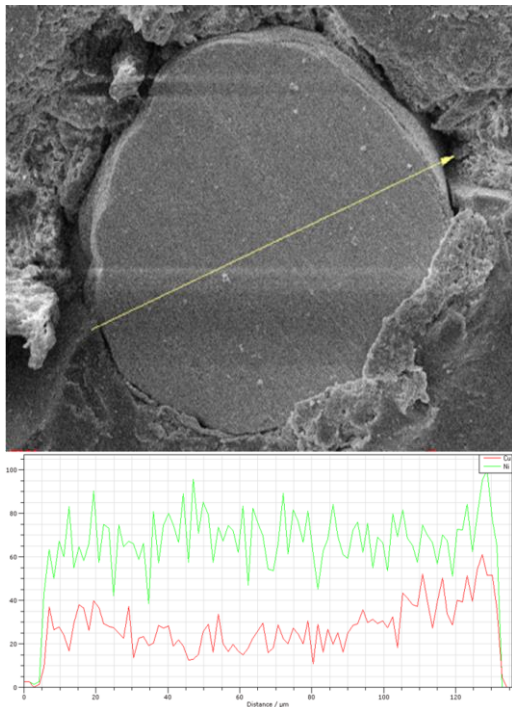


圖 12 電壓 4.0 V、pH 值 6.5 之橫切面 LineScan(紅線-銅、綠線-鎳)。

Figure 12 Cross section lineScan of voltage 4.0 V and pH 6.5 (Red line-Copper、Green line-Nickel).

3.4 電壓及鍍液 pH 值對析鍍電流與時間以及效率之討論

當 pH 值由 4.5 上升至 6.5，析鍍電流由 $4.83 \times 10^{-1} \text{mA}$ 降低到 $4.73 \times 10^{-1} \text{mA}$ ，略為減小。是因為銅與檸檬酸的螯合物改變，使得銅沉積速率變低。而固定析鍍微柱長度為 3mm 時，析鍍時間也略為增加。固定 pH4.5 之情況下，當電壓由 4.0 V 升高至 4.6 V 時，電流密度由 $4.83 \times 10^{-1} \text{mA}$ 上升至 $6.86 \times 10^{-1} \text{mA}$ 。調整電壓電鍍之電流密度大幅上升，時間大幅縮短。因電壓的增高讓晶粒更容易克服活化能障礙成核，這也就是為什麼增高電壓晶粒之大小大幅的下降。

固定電壓為 4V 時 pH 值由 4.5 提升至 6.5，微柱重量分別為 1.65、1.5、1.39、1.37、1.35 mg。隨著 pH 值提升，微柱之重量下降。尤其在 pH5.5 前特別明顯。固定 pH 在 4.5，電壓由 4.0 提升至 4.6 V。微柱重量分別為 1.65、1.38、1.15、0.95 mg。將微柱重量與總電量相比，依法拉帝定律換算析鍍效率如圖 13 及 14。在電壓小(4.0 V)以及 pH 值 4.5 下，有最佳析鍍效率 76%。

隨著 pH 值提升，微柱之重量下降。尤其在 pH5.5 前特別明顯。推估是由於螯合物之變化導致銅的沉積物更難析出，所以整體重量下降，所以提升 pH 值效率下降是因銅螯合物影響，鎳析鍍速率不變但銅下降使得整體析鍍效率降低。當電壓提升時，微柱之計步器下降迅速，而微柱直徑也變得更細，整體微柱之重量下降。所以計算出的析鍍效率也跟著下降，推測提升電壓將耗損能量在水的電解以及其他能量耗損，因此效率降低。

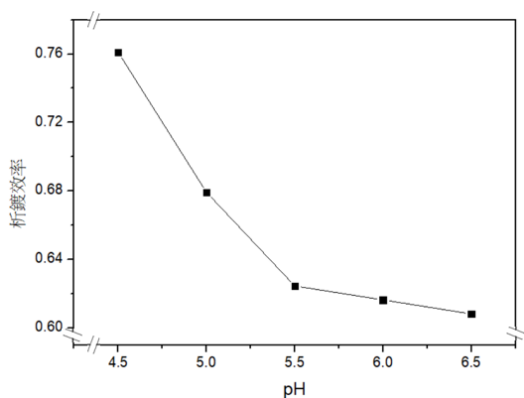


圖 13 固定電壓為 4V 變動 pH 值之析鍍效率。
Figure 13 Electroplating efficiency with voltage 4V and different pH.

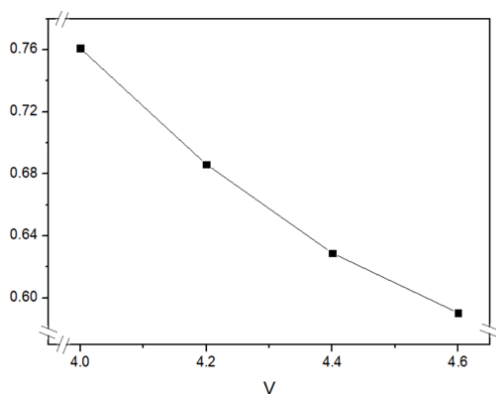


圖 14 固定 pH 值在 4.5 變電壓之析鍍效率。
Figure 14 Electroplating efficiency with pH 4.5 and different voltage.

3.5 葡萄糖靈敏度測試討論

在鍍浴條件 4.2V pH4.5 下的微柱其銅含量為 60%，較 4.2V pH6.5 的銅含量 40% 多。而由圖 15 可知，銅含量為 60% 之微柱其線性範圍大概在 0mM 至 3mM，斜率為 $y=1.1x+0.087$ ，隨著葡萄糖

濃度之提升，靈敏度略為下降。而銅含量為 40% 之微柱其線性範圍大約在 0mM 至 2.5mM，斜率為 $y=1.13x+0.067$ ，隨著葡萄糖濃度提升，靈敏度略為下降。當銅含量較高時，可偵測之葡萄糖濃度範圍較大。而當鎳含量較高時，雖然可偵測範圍較銅小，但斜率較大，代表鎳含量較高時對葡萄糖之偵測較為靈敏^{[9][10]}，但相對來說可偵測範圍較小一點。銅鎳合金之靈敏度相當好，可能與表面微結構有關。本製程產生的銅鎳微柱晶粒相當小，可能會增加表面上的電催化活性區域數量，促進氧化過程的電子轉移。比較本研究與其他研究於表 4^{[11][12][13]}可發現本研究之靈敏度特別的高，而區間範圍較低是因為在計算線性範圍時標準相當高，靈敏度稍微降低就不計入線性。即使提升到 10mM 都能維持相當好的葡萄糖靈敏度感測。

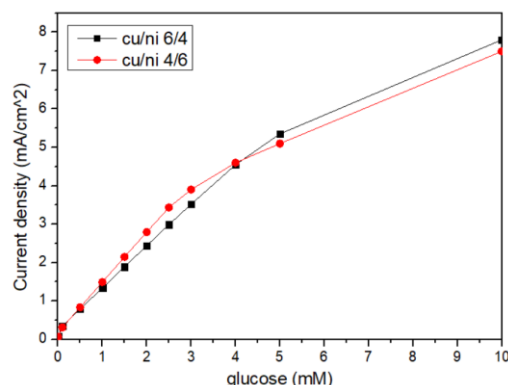


圖 15 在 0.1M NaOH 中，銅鎳合金微柱對葡萄糖濃度之電流密度大小。
Figure 15 Current density vs. glucose concentration of copper-nickel alloy at 0.1M NaOH.

表 4 其他材料對比本研究之葡萄糖感測靈敏性。

Table4 Compare the sensitivity of glucose sensing in this study with other materials.

Sensor	Linear range /mM	Sensitivity/ $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$	reference
Cu-Ni thin film alloy	0-10	240.1	[10]
CuNi/fMWCNTs/GCE	0-5	1470.2	[12]
Ni-MWNTs	2-10	11.8	[13]
Cu/MWCNT	up to 3.5×10^{-3}	251.4	[14]
Cu-Ni wire(this work)	0-3	1100	This work

4. 結論

- i. 因檸檬酸鈉螯合物之緣故，可藉由控制 pH 值調整整體組成以及表面形貌，並讓整體析鍍物成分均勻。
- ii. 因本製程產生的晶粒為奈米晶大小，能讓結構強化。而銅鎳合金在 50/50 at % 下固溶強化，能達到非常好的機械性質強化效果。硬度 6.9GPa，楊氏模數 110.21Gpa。
- iii. 提升電壓將會縮短析鍍時間，但會使得析鍍效率降低。而提升 pH 值則會略為使析鍍效率降低，但能大幅改變組成。
- iv. 本製程作為葡萄糖感測器具有相當高的靈敏度，因析鍍物為奈米晶等級，增加表面上的電催化活性區域數量，促進氧化過程的電子轉移。而鎳含量越高之析鍍物對葡萄糖之靈敏度越高，但線性區間範圍較窄。銅含量對葡萄糖之靈敏度稍微低，線性區間範圍較寬。可針對應用端所需之測定範圍調整成分比例。

參考文獻

- [1] "Coherent microradiology directly observes a critical cathode-anode distance effect in localized electrochemical deposition.", Seol, S. K., et al., *Electrochemical and Solid State Letters* 7.9 (2004): C95.
- [2] 羅元成，「微米尺寸銅鎳合金電阻材料之電鍍與特性研究」，國立中央大學機械工程學系碩士論文，2019。
- [3] "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings.", Rashidi, A. M., and A. Amadeh., *Surface and Coatings Technology* 204.3 (2009) pp.353-358.
- [4] "Effect of Saccharin on the process and

properties of nickel electrodeposition from sulfate electrolyte.", Li, Yanwei, Jinhuan Yao, and Xiaoxi Huang., *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering* 2016 (2016).

- [5] "Electrodeposition of Copper - Nickel Alloys from Citrate Solutions on a Rotating Disk Electrode: I. Experimental Results.", Ying, Ramona Y., *Journal of the Electrochemical Society* 135.12 (1988) pp.2957.
- [6] "The Development of a Stable Citrate Electrolyte for the Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys.", Green, T. A., A. E. Russell, and S. Roy., *Journal of the Electrochemical Society* 145.3 (1998) pp.875.
- [7] "Complexation chemistry in copper plating from citrate baths.", Rode, Sabine, et al., *Journal of the Electrochemical Society* 151.6 (2004) pp.C405.
- [8] 「奈米壓痕量測系統簡介」，丁志華、管正平、黃新言、戴寶通，奈米通訊期刊，第九卷，第三期，第1~10頁。
- [9] "CuNi dendritic material: synthesis, mechanism discussion, and application as glucose sensor.", Qiu, Ri, et al., *Chemistry of materials* 19.17 (2007) pp.4174-4180.
- [10] "A CuNi/C nanosheet array based on a metal-organic framework derivative as a supersensitive non-enzymatic glucose sensor.", Zhang, Li, et al., *Nano-micro letters* 10.2 (2018) pp.28.
- [11] "Copper/nickel nanoparticle decorated carbon nanotubes for nonenzymatic glucose biosensor.", Yi, Wei, et al., *Journal of Solid State Electrochemistry* 19.5 (2015) pp.1511-1521.

[12] "A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on nickel and multi-walled carbon nanotubes nanohybrid films fabricated by one-step co-electrodeposition in ionic liquids.", Sun, Aili, Jianbin Zheng, and Qinglin Sheng., *Electrochimica Acta* 65 (2012) pp.64-69.

[13] "A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode.", Kang, Xinhuang, et al., *Analytical biochemistry* 363.1 (2007) pp.143-150.