

## 鎳鐵合金微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ 及 $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )之製作及其在 1 M KOH 及 0.5 M NaCl 混合溶液中之電化學行為 On the fabrication of nickel-iron alloy microcolumns ( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ , $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ , $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ , and $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) and their electrochemical behavior in a mixing solution of 1 M KOH and 0.5 M NaCl

曾耀田<sup>\*1</sup>、李昱<sup>2</sup>、林景崎<sup>\*1,2</sup>、黃衍任<sup>2</sup>、鄭憲清<sup>1,2</sup>、曹譯友<sup>1</sup>  
Yao-Tien Tseng<sup>\*1</sup>, Yu Lee<sup>2</sup>, Jing-Chie Lin<sup>\*1,2</sup>, Yean-Ren Hwang<sup>2</sup>, Jason Shian-Ching Jang<sup>1,2</sup>, I-Yu Tsao<sup>1</sup>

### 中文摘要

本研究以影像監控微陽極導引電鍍法(Micro anode-guided electroplating, MAGE)，電鍍出表面平滑緻密的鎳鐵合金微柱，並研究其在含 0.5 M NaCl 與 1 M KOH 鹼性溶液中之腐蝕特性。在 MAGE 製程中，微陽極為白金圓形電極，陰極為銅柱，浸泡在含鎳、鐵之硫酸鹽鍍浴中(其中離子濃度比設定在  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Fe}^{2+}] = 10$ )，陰極電位控制在 -1.10 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl)，兩極間距則分別為 45、60、75、90  $\mu\text{m}$  進行定電位析鍍。SEM 之結果顯示：當兩極間距在 45、60、75  $\mu\text{m}$  時，析鍍所得微柱之平均柱徑為 67 ~ 92  $\mu\text{m}$ ，所得微柱呈現圓柱形且柱徑均勻；當間距在 90  $\mu\text{m}$  時，所得微柱呈現圓錐體形貌。鎳鐵合金微柱之組成由 EDS 分析，當兩極間距增加(由 45 逐漸增至 90  $\mu\text{m}$ )，微柱中之鎳含量隨之增高(依序為 41、55、71 增至 86 at. %)，並將試片標示為： $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ 。XRD 分析顯示：兩極間距較大時(如在 75 及 90  $\mu\text{m}$ )電鍍所得之鎳鐵微柱( $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )為具有 fcc 結構之富鎳合金，在間距縮小時，合金中之鐵濃度逐漸上升，此時圖譜中之鎳主峰因合金化逐漸往低角度偏移，峰值強度也逐漸下降。鎳鐵合金微柱浸泡在含 0.5 M NaCl 之 1 M KOH 鹼性溶液中時，其電化學行為隨合金組成顯示如下：鐵含量由 14 at. % 增加至 59 at. %，開路電位由 0.18 V 下降至 -0.10 V (vs. Ag/AgCl, 3 M

收到日期：110 年 02 月 03 日

修訂日期：110 年 03 月 31 日

接受日期：110 年 05 月 15 日

<sup>1</sup> 國立中央大學材料科學工程研究所

<sup>1</sup> Insituite of Material Science & Engineering, National Central University

<sup>2</sup> 國立中央大學機械工程研究所

<sup>2</sup> Department of Mechanical Engineering, National Central University

\*聯絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

KCl)。塔弗曲線之結果：鐵含量在 14 at.%時具有最低的腐蝕電流密度  $9.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，當含鐵量增加至 59 at.%則表現出最高的腐蝕電流密度為  $497 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，結果顯示鹼性電解液中含氯離子及鎳鐵微柱中鐵含量增加將加劇鎳鐵合金之腐蝕速率。

**關鍵詞：**微電鍍、鎳鐵合金、異常共鍍、析氧反應。

## Abstract

Microanode-guided electroplating (MAGE) was used to fabricate Ni-Fe alloy microcolumns in this work. The corrosion behavior of the alloy microcolumns in the alkaline saline solutions (a mixture of 0.5 M NaCl and 1 M KOH) were then investigated. The MAGE process was conducted in a sulfate bath wherein  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  fixed at 10/1. A constant potential of -1.10 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) was applied and the gap between the Pt-micro anode and Cu-cathode was varied at 45, 60, 75, and 90  $\mu\text{m}$ . Cylindrical microcolumns in a uniform diameter of 67 ~ 92  $\mu\text{m}$  were fabricated while the electrode gap was controlled at 45, 60, and 75  $\mu\text{m}$ . On the other hand, conical ones were formed as the gap was fixed at 90  $\mu\text{m}$ . Through analysis of EDS, the chemical composition of microcolumns (i.e.,  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ , and  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) varies depending upon the change of electrode gaps. Evidently, the Ni-content (at. %) increases from 41, 55, 71 to 86 with increasing the gap from 45 to 90  $\mu\text{m}$ . XRD spectra of the columns revealed that Ni-enriched microcolumns ( $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  and  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) were in fcc structure. The position of the major Ni-peak shifts to lower angles and its intensity decreases as the Fe-content increases. The corrosion behavior of Ni-Fe microcolumns in an alkaline saline solution (1.0 M KOH + 0.5 M NaCl) was studied and the results are cited below: the OCP of the microcolumns moves more negatively from 0.18 V to -0.10 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) with increasing the Fe-content from 14 at. % to 59 at. %. Resulting of Tafel polarization, the  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$  microcolumn demonstrates the lowest corrosion current density (at  $9.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) as compared to  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$  (whose corrosion current density is at  $497 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Apparently, the Ni-enriched Ni-Fe microcolumn (containing less Fe-content) fabricated by MAGE is more resistant to corrosion in the alkaline saline solution.

**Keywords:** Micro-electroplating; Nickel-iron Alloy; Anomalous co-deposition; Oxygen evolution reaction.

## 1. 前言

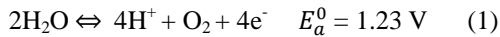
由於全球能源的主要型需求態隨溫室效應及氣候重大變遷而改變，綠色能源將逐步取代化石燃料。以再生能源如太陽能、風能等產生電力電解水製氫為目前最低碳排之氢能產製技術。目前電解水製氫之技術，主要是以質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)與陰離子交換膜水電解(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE)<sup>[1]</sup>。傳統酸性條件之 PEMFC 因電極催化劑含鉍及鉑，以 100 MW 的機組而言，2 ~ 3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 的負載量預計需要150公斤鉍元素，催化劑成本至少2億台幣，建構成本遠高於 AEMWE。對比之下，

AEMWE 主要是使用產量豐富之非鉑族過渡金屬(鐵、鈷、鎳)之合金觸媒進行水電解，並且在鹼性條件下可減少電解機組的腐蝕問題，其中多孔傳輸層與雙極板中由鈦組成之零組件可由廉價的鋼鐵取代。但 AEMWE 的電解效率仍有相當大之進步空間。關於 AEMWE 的電極催化劑，依用途可分為 hydrogen evolution reaction (HER)及 oxygen evolution reaction (OER)。

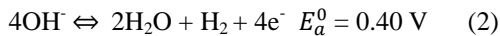
水電解性能有很大的程度取決於 OER 反應，正是由於 OER 中氧氣的產生涉及4個電子轉移<sup>[2]</sup>，在動力學上，OER 過程通常通過多步反應發生，每一步只有一個電子轉移，每一步都需要一定的活化能。因此，這些步驟中能量累積使得

OER 動力學非常緩慢並導致相當大的過電位。

在酸性溶液中：



在鹼性溶液中：



鎳鐵羰基氧化物是鹼性電解液中最活躍的候選 OER 電催化劑<sup>[3]</sup>，並且已投入商業電解槽中。目前已知鎳鐵層狀雙氫氧化物(Ni-Fe Layered Double hydroxide)可大幅降低析氧反應之過電位。在電極材料的設計上，若能大幅降低鎳鐵氫氧化物的尺寸，不僅可提高電化學活性面積，也可降低歐姆損失及提高與氫氧根離子之反應數量。關於製造極小的鎳鐵奈米晶之製程技術，電鍍法因可沉積大面積及奈米晶之沉積物，已受到多數工作採用<sup>[4-6]</sup>。而微電鍍法是一種將陽極與陰極之間距接近至100 μm 以下，結合自動化控制與電化學製造之跨領域技術，其特色為在極強的電場下高速沉積金屬微結構，近年已成功開發出銅鎳<sup>[7]</sup>、鎳鋅<sup>[8]</sup>、鎳鉻<sup>[9]</sup>、鐵鈷鎳<sup>[10]</sup>等合金，經微觀結構分析上述合金皆屬於奈米晶結構，具有相當良好的機械強度與平整之表面形貌。奈米晶結構所提供之優勢：可單獨用於微機電感測器之支撐結構以及微小熱電偶、加熱器<sup>[9]</sup>等等。本研究嘗試使用微電鍍技術製作鎳鐵合金之微柱狀結構，並嘗試在鹼性電解液中進行析氧反應。

在實際應用中，需考量台灣為海島型國家，倘若進行大規模工業化製氫及製氧，勢必要考慮鹽分微量累積及電解液之汙染對電極壽命之影響<sup>[11, 12]</sup>。因此，本工作也嘗試探討不同鎳鐵比例之鎳鐵二元合金在1 M KOH 濃度之鹼性電解液及含0.5 M 氯化鈉與1 M KOH 電解液中之電化學表現及腐蝕行為。

## 2. 實驗方法

### 2.1 微陽極導引電鍍之實驗設置

本研究使用為影像導引微電鍍法製作鎳鐵合金微柱。影像導引微電鍍是使用 127 μm 之白金絲以硼矽酸玻璃熔融後包覆成柱狀，再以不同號數之砂紙由 400 號遞增至 4000 號研磨，將碟狀白金表面之刮痕消除，最後以 0.25 μm 之氧化鋁粉進行拋光，再以超音波震盪依序在丙酮、異丙醇、去離子水中進行移除雜質。陰極是使用純度 99.99%、直徑為 0.5 mm 之純銅柱，側面以耐化良好之絕緣聚氯乙稀包覆，橫截面以砂紙由 600 號增加至 4000 號移除刮痕並以氧化鋁粉拋光，最後依次以丙酮、異丙醇、去離子水中進行震盪移除氧化鋁顆粒。參考電極使用銀/氯化銀電極(3.5 M KCl)進行量測。本研究使用 Autolab PGSTAT30 恆電位儀以三極式電化學法在定電位 -1.10 V 電沉積鎳鐵合金微柱。陰極所沉積出之鎳鐵析鍍物與陽極之間距為 45、60、75、90 μm，由本實驗室所開發之影像導引為電鍍程式擷取電極間距並對步進馬達進行控制。由陰陽極界面之所產生之氫氣與氧氣氣泡則由外部增加一耐酸鹼幫浦施以循環對流。

鎳鐵合金之電鍍液組成主要由 0.2 M 硫酸鎳、0.02 M 硫酸亞鐵、0.5 M 硼酸所組成，並添加 0.1 M 硫酸調整 pH 值至 2.0，再添加去離子水至 500 ml 並劇烈攪拌均勻，每種鍍液均在 24 小時內進行電鍍。

### 2.2 鎳鐵合金之材料分析

鎳鐵合金微柱之表面形貌以場發射式電子顯微鏡(FEI Versa 3D)進行觀察，鎳鐵微柱之晶體結構則是以 XRD 結晶繞射儀(Bruker D8-Advance)進行晶體繞射分析(Cu K<sub>α1</sub> = 1.540598 Å)。鎳鐵微柱放置在零背景之矽載台避免背景訊號干擾，2θ 掃描範圍為 30° ~ 80°，掃描速率為 5°/min。

奈米晶晶粒尺寸之分析透過 Scherrer equation 進行計算晶粒尺寸小於 100 nm 之晶粒：Grain size =  $(K \times \lambda) / (FWHM \cos\theta)$ 。K 值為 0.9，FWHM=結晶峰值半高寬， $\theta$  為繞射角。

## 2.3 鎳鐵合金於 1 M KOH 及含 0.5 M 氯化鈉溶液之腐蝕測試

本實驗鎳鐵合金微柱在腐蝕試驗之三極式電化學系統中作為工作電極，對電極為面積 1 cm<sup>2</sup> 之白金電極，參考電極為汞/氧化汞電極(1 M KOH)，將所有電極浸泡在兩種電解液中，第一種是濃度為 1 M KOH (pH 14)之電解液，第二種是含有 0.5 M NaCl 與 1 M KOH 之電解液。電極皆連接到恆電位進行以下腐蝕測試，包含量測開路電位、線性極化與塔弗極化曲線。開路電位量測之時間為 2 小時，再進行線性極化與塔弗曲線分析，線性極化及塔弗曲線掃描速率皆為 0.5 mV/s，塔弗曲線掃描之範圍為開路電位 ± 250 mV，並觀察塔弗斜率，所得電位轉換為可逆氫電極電位，轉換公式如下：

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059 \times pH + E_{Hg/HgO}^0 \quad (3)$$

其中方程式(3)之  $E_{Hg/HgO}^0$  為 98 mV，pH 則在 1 M KOH 中為 14。作為工作電極的鎳鐵合金微柱以環氧樹脂進行鑲埋，再以砂紙依序以 600、800、1200、2000、2500 與 4000 號依序研磨露出微柱截面積，再以氧化鋁粉拋光露出截面積進行量測。

## 3. 結果與討論

### 3.1 鎳鐵合金之表面形貌分析

圖 1 為在不同微電鍍析鍍間距下(45、60、75 及 90  $\mu\text{m}$ )所沉積出之鎳鐵合金微柱，微柱由左至右經 EDX 半定量元素分析，微柱之鎳鐵成份，依間距由 45 增加 60、75、90  $\mu\text{m}$  時，其中微柱中之鐵含量由 59 at. % 下降至 14 at. %，而鎳

含量由 41 at. % 增加至 55 at. %、71 at. % 及 86 at. %。微柱試片依序編號為 Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> 及 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>。由圖 1 之 SEM 影像可知當間距增加，陰陽極間的電場受間距增長而強度下降，使鎳鐵共鍍時鎳離子的還原量增加，進而改變鎳鐵微柱中合金之比例。由圖 1 鎳鐵微柱還可觀察到當鐵含量與鎳相當時，如微柱 Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub> 則具有均勻的柱徑，經 SEM 影像量測約為 67  $\mu\text{m}$ ，而 Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> 及 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub> 之柱徑則分別增加至 75、92 及 106  $\mu\text{m}$ 。當鎳離子的還原量增加，使柱徑上升，微柱表面也逐漸產生裂痕。由圖 1 SEM 影像可觀察到富鎳之微柱 Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> 及 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub> 之表面含有裂痕，而 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub> 之形貌具有更多裂痕及輕微的瘤狀物生成。推測上述情況可能是在析鍍過程中由於鎳鍍層之活性較高，且鍍液中氫離子濃度增加使 pH 值逐漸下降，使析鍍表面因氫氣還原而產生裂痕，這在一般平面電鍍鎳之文獻中也可觀察到此龜裂現象。

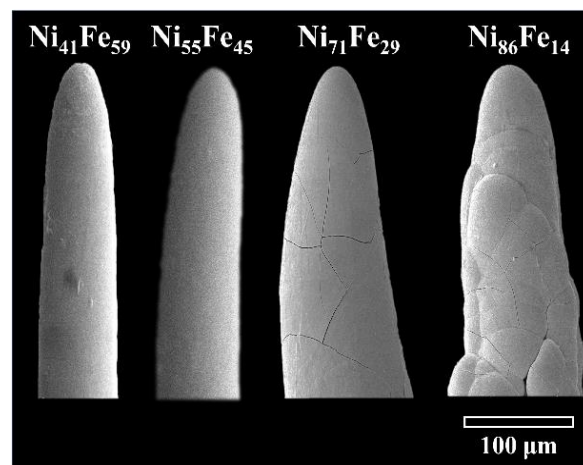


圖 1 由微電鍍法製作之鎳鐵合金微柱，由左至右依序為 Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>、Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>。

Figure 1 The Ni-Fe alloy microcolumns produced by the micro-electroplating are in order from left to right Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>、Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>.



圖 2 為鎳鐵合金微柱橫截面之 EDS-mapping 影像，由富鎳之微柱由左至右排列，依序為  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$  與  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 。由電子 mapping 成像技術可看見微柱中鎳、鐵原子之局部濃度及分佈，由影像色差可見鎳原子主要分佈在圓柱之中心，濃度由內至外逐漸下降。鐵原子主要分佈在圓柱之邊緣，鐵之濃度由外向內遞減。造成鎳、鐵組成在橫截面之濃度差異主要是來自濃度極化以及鎳鐵異常共鍍的影響。鎳鐵合金電鍍機制為異常共鍍，其原因來自吸附的  $\text{NiOH}_{ads}^+$  離子與  $\text{FeOH}_{ads}^+$  的解離常數不同所導致， $\text{FeOH}_{ads}^+$  的  $pK_a$  值較  $\text{NiOH}_{ads}^+$  小 1000 倍<sup>[13]</sup>，

因此大量的一價氫氧化鐵離子受電場影響累積在陰極表面。在速率決定步驟的情況下， $\text{FeOH}_{ads}^+$  快速地還原成鐵原子。我們觀察到當電極間距為  $45\mu\text{m}$  時，電場強度是最高的( $6 \times 10^4 \text{ V/m}$ )，因此可吸引更多鐵原子進行沉積。即使鍍液的濃度  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  達到 10，但因鎳鐵異常共鍍之現象，鐵的濃度仍可高達至 59 at. %。圖 2(d1)顯示微柱  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$  之截面中間也因電鍍速率過高在電鍍時產生大量之氣泡，導致微柱中心形成氣孔並被析鍍出之金屬鍍層包覆，因此對於沉積間距過近( $< 45 \mu\text{m}$ )可能不利於析鍍出內部無裂痕結構之鎳鐵金屬微柱。

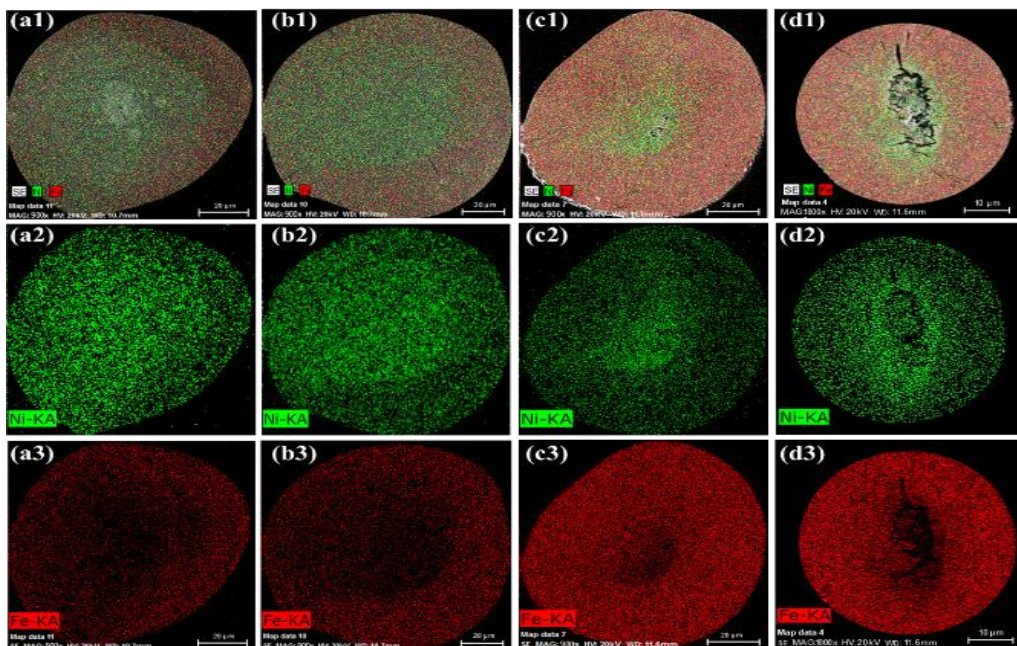


圖 2 鎳鐵合金微柱之橫截面經 EDX 分析所獲得之鎳、鐵元素分佈。由左至右為：(a)  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ，(b)  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ，(c)  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ，(d)  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 。  
Figure 2 The EDX elemental mappings of Ni and Fe were taken from the cross-section of the Ni-Fe alloy microcolumns obtained by EDX analysis. From left to right: (a)  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ , (b)  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ , (c)  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ , (d)  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ .

圖 3 之 XRD 圖譜可得知鎳鐵合金微柱的結晶結構，鎳鐵微柱皆以零背景值矽基板承載。觀察各微柱之繞射訊號，在  $2\theta$  由  $40^\circ \sim 60^\circ$  之間出現寬廣繞射峰，其主峰訊號並不明顯，顯示其結構可能包含非晶相。富鐵之鎳鐵合金微柱  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$  經 XRD 分析無明顯繞射峰出現，顯示其

可能在高濃度鐵原子的成份中，已轉變為非晶結構。在微電鍍高速沉積下(沉積速率  $> 5 \mu\text{m/s}$ )金屬形成非晶結構並不罕見。當鎳鐵微柱中鎳含量增加至 55 at. %，鎳鐵微柱  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$  所出現之主峰為  $44.336^\circ$ ，顯示為 NiFe 之(111)晶面，對照 JCPDS 卡號為 No.12-0736。隨電鍍間距增加至

75  $\mu\text{m}$ ，鍍層中鎳成份增加至 71 at.%，此時  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  之主峰位於  $44.418^\circ$ ，可能為  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  之 (111)晶面，對照 JCPDS 卡號為 38-0419。當微柱中鐵濃度增加至 86 at.%時，鎳鐵微柱之主峰位於  $44.445^\circ$ 之強度增加，對照 JCPDS 卡號 No.04-0850 為鎳之(111)晶面，晶粒經計算約 35 nm。純鎳之(111)晶面主峰為  $44.507^\circ$ ，而電鍍之鎳鐵合金之主峰(111)隨鐵原子濃度增加而向低角度偏移。推測可能的原因為鐵的原子半徑(126 pm) > 鎳之原子半徑(124 pm)。鐵的濃度上升，使鎳鐵合金之晶面間距增加，根據布拉格定律(111)平面向低角度偏移。

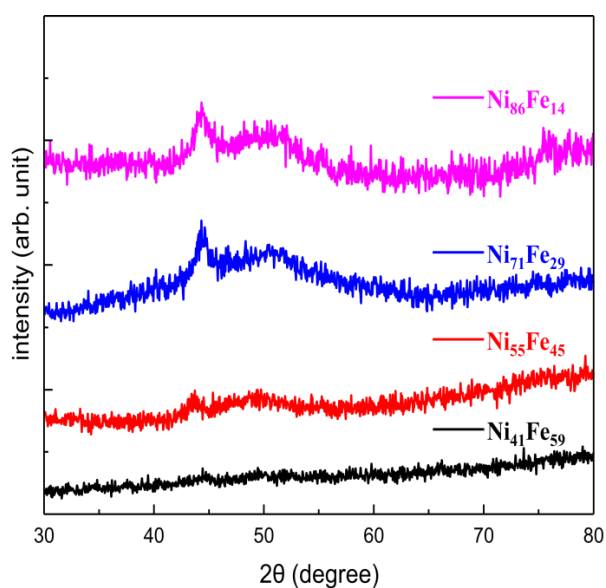


圖 3 鎳鐵微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )之 XRD 繞射圖。  
Figure 3 XRD diffraction patterns of Ni-Fe microcolumns ( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ,  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ).

### 3.2 鎳鐵合金微柱在不同鹼性腐蝕液之電化學表現

圖 4 為不同鎳鐵微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ 及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )在 1 M KOH 下之塔弗曲線，相關數據如腐蝕電位、腐蝕電流及塔弗斜率整理至表 1。由當鐵含量由 14 at. %增加至 59 at. %時，腐蝕電位下降，由 455 mV 下降至 280 mV、212 mV 及 13 mV；而腐蝕電流，則由  $4.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  增加至  $22.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $66.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  及  $466 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。顯示鎳鐵微柱中，當鐵含量增加時，無論是在腐蝕電位及腐蝕電流之比較，皆表示可能會增加鎳鐵合金的腐蝕速率。

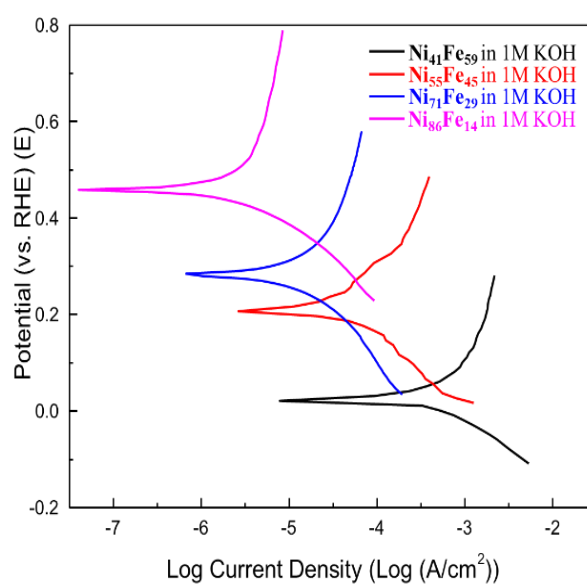


圖 4 鎳鐵微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ 、 $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )在 1 M KOH 下之塔弗曲線。  
Figure 4 Tafel plots obtained from Ni-Fe microcolumns ( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ,  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) in 1 M KOH solution.

表 1 不同鎳鐵微柱  $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$  在 1 M KOH 之 Tafel 極化資料。  
Table 1 Tafel polarization data of various Ni-Fe microcolumns ( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ,  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) in 1 M KOH alkaline solution.

試片編號	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\text{Acm}^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV/decade)	$\beta_c$ (mV/decade)
$\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$	455	$4.02\text{E}-06$	928	112
$\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$	280	$2.24\text{E}-05$	550	188
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$	212	$6.62\text{E}-05$	307	198
$\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$	13	$4.66\text{E}-04$	286	100

圖 5 為鎳鐵微柱 (Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>及Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>)在 1 M KOH 及 0.5 M 氯化鈉混合腐蝕液中之塔弗曲線，而腐蝕電位、腐蝕電流及塔弗斜率等整理至表 2 中進行比較。當鎳鐵微柱中之鐵濃度增加由 14 at. % 增加至 59 at. %，腐蝕電位依次由 387 mV 下降至 215 mV、127 mV 及 104 mV；而腐蝕電流則由 9.9 μA/cm<sup>2</sup>，增加到 40.7 μA/cm<sup>2</sup>、127 μA/cm<sup>2</sup> 及 497 μA/cm<sup>2</sup>。由腐蝕電位判斷當含鐵量增加，腐蝕電位往負電位方向移動，可以判斷傾向於失去電子，與此同時腐蝕電流也增加，結果顯示鎳鐵合金微柱中，鐵含量上升傾向易於腐蝕。圖 6 為不同成分之鎳鐵合金微柱在 1 M KOH 之鹼性電解液及 1 M KOH 與 0.5 M NaCl 之混合電解液經塔弗極化後之橫截面光學顯微鏡(OM)影像。由橫截面影像可觀察到截面積受到鎳鐵微柱柱徑之影響，柱徑大小與圖 1 之 SEM 影像有關連性，微柱因受到沉積間距之影響而產生不同的柱寬。截面由左至右排列依序為 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub> 及 Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>。當以上微柱浸泡在 1 M KOH 中進行塔弗實驗後，微柱截面產生些許裂紋，以含鎳量高之鎳鐵微柱具有較多的裂痕密度，有可能是在沉積大量鎳的過程中所產生之裂縫，經強鹼輕微蝕刻後使裂紋更為明顯。然而在富鐵的鎳鐵合金中則較不明顯。當鎳鐵合金微柱浸泡在含 0.5 M

NaCl 及 1 M KOH 中時，鎳鐵合金微柱表面逐漸產生較為明顯之孔蝕現象。富鎳的 Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub> 在截面表面產生均勻的孔蝕(pitting)。Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> 之表面也可見到類似的孔蝕特徵，隨著鐵含量上升至 45 及 59 at. %，孔蝕的孔徑逐漸擴大，顯示在含氯離子之環境下，當微柱中鐵含量增加將傾向於發生腐蝕反應，並促進腐蝕電流增加及形成更大的蝕孔。

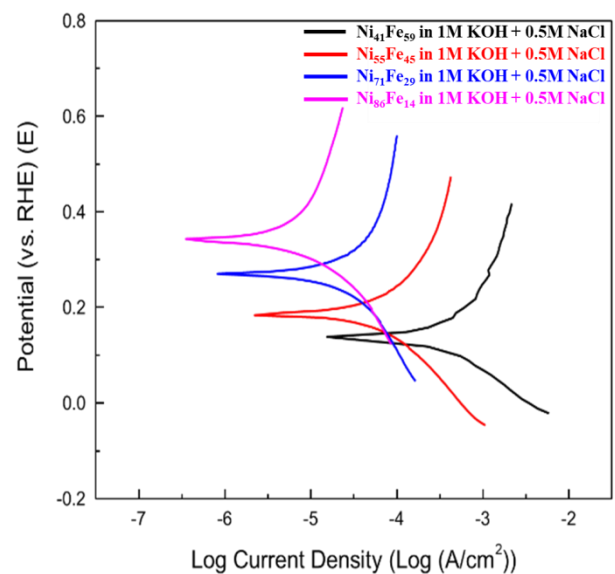


圖 5 鎳鐵微柱(Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>及Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>)在 1M KOH 及 0.5 M 氯化鈉混合腐蝕液中之塔弗曲線。

Figure 5 Tafel plots obtained from Ni-Fe microcolumns (Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>, Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>, Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>, Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>) in 1 M KOH & 0.5 M NaCl mixed alkaline- saline solution.

表 2 不同鎳鐵微柱 Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>、Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>、Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>及Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>在 1 M KOH 與 0.5 M NaCl 之 Tafel 極化資料。

Table2 Tafel polarization data of various Ni-Fe microcolumns (Ni<sub>41</sub>Fe<sub>59</sub>, Ni<sub>55</sub>Fe<sub>45</sub>, Ni<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub>, Ni<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub>) in 1 M KOH & 0.5 M NaCl mixed alkaline- saline solution.

試片編號	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (Acm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/decade)	$\beta_c$ (mV/decade)
Ni <sub>86</sub> Fe <sub>14</sub>	387	9.86E-06	683	196
Ni <sub>71</sub> Fe <sub>29</sub>	215	4.07E-05	595	180
Ni <sub>55</sub> Fe <sub>45</sub>	127	1.27E-04	516	167
Ni <sub>41</sub> Fe <sub>59</sub>	104	4.97E-04	432	120



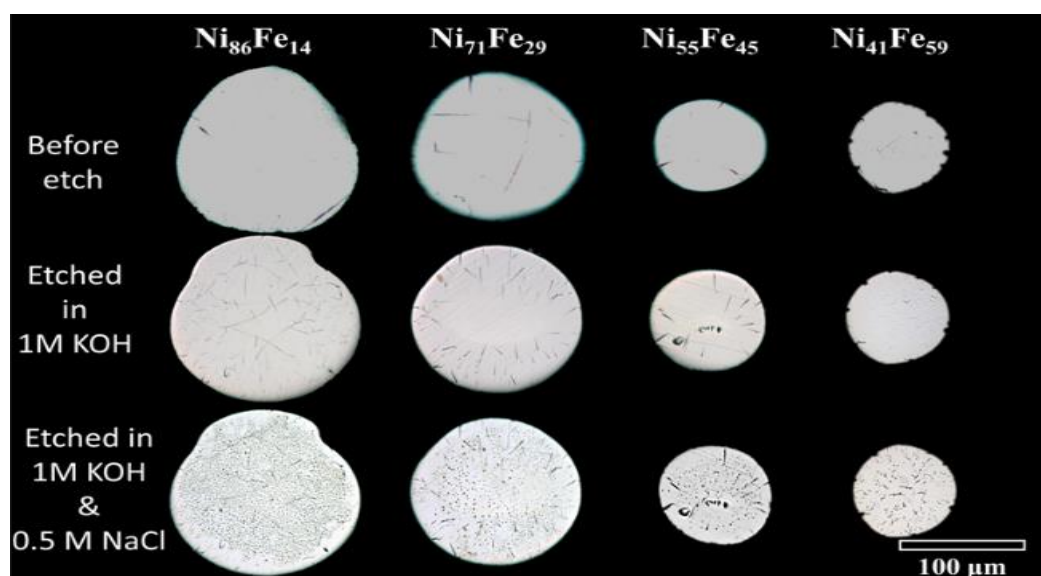


圖 6 鎳鐵合金微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ,  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ )之橫截面光學顯微影像，分別為蝕刻前、在 1 M KOH 溶液以及含 0.5 M NaCl 及 1 M KOH 之混合腐蝕液。

Figure 6 The cross-sectional optical microscopic images of the nickel-iron alloy microcolumns ( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ ,  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$ ,  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) were obtained before etching and after Tafel polarization in 1 M KOH solution and a mixed etching solution containing 0.5 M NaCl and 1 M KOH.

#### 4. 結論

本研究利用影像監控導引微電鍍法製作鎳鐵合金微柱並研究不同鎳鐵成份之微柱在 1 M KOH 之鹼性電解液及含 0.5 M NaCl 之 1 M KOH 混合鹼性電解液中進行塔弗極化分析。由鎳鐵微柱( $\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{59}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ 、 $\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{29}$  及  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ ) 之 SEM 影像結果與 EDS 元素分析歸納後得知，微電鍍之間距大小影響鎳鐵合金之形貌與組成。在固定電位(-1.10 V)、間距參數由 45 至 75  $\mu\text{m}$  可得到柱徑由上至下均勻之鎳鐵合金微柱，當間距為 90  $\mu\text{m}$  則獲得上細下粗、平均柱徑為 106  $\mu\text{m}$  之圓錐狀微柱。微柱中鐵之濃度隨間距增加及電場強度下降，由 59 at. % 逐漸下降至 45、29 及 14 at. %。

當鎳含量為 86 at.% 時在 1 M KOH 與含 0.5 M NaCl 之 1 M KOH 電解液中均具有較高之腐蝕電位 455 mV 及 387mV，與最低之腐蝕電流 4.0 及 10.0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。隨著微柱中的鐵含量上升，腐蝕電位下降，腐蝕電流增加。實驗結果顯示在鹼性電解液中含有氯離子也會造成鎳鐵合金之腐蝕

速率加速，使孔蝕現象更加嚴重。

#### 致謝

感謝中華民國科技部專題計畫幫助，計畫編號為：109-2221-E-008-039 (物聯網移動冷鏈解決方案-1/2)，MOST 109-2221-E-008-039 (以局部電鍍法製作高活性鎳基合金微柱用於電化學分解水之研究)與 MOST 110-2221-E-008-027 (以微電鍍法製備非晶鎳基三元合金(鎳鎢鎂、鎳鎢鎂、鎳鎢鎂和鎳鎢鎂)及其電化學行為)。以及感謝國立中央大學共同儀器中心與精密儀器中心的實驗分析與幫助。

#### 參考文獻

- [1] "Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review", I. Vincent and D. Bessarabov, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81 (2018) pp. 1690-1704.
- [2] "Moderate oxophilic CoFe in carbon nanofiber



- for the oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis", S. Kang, K. Ham, and J. Lee, *Electrochimica Acta*, 353 (2020) p. 136521.
- [3] "Porous Nickel-Iron Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction", J. Qi, W. Zhang, R. Xiang, K. Liu, H. Y. Wang, M. Chen, Y. Han, and R. Cao, *Advanced Science*, 2 (2015) p. 1500199.
- [4] "Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium", F. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M. Peña, and J. Fierro, *international journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) pp. 5204-5212.
- [5] "Pulse-electrodeposited Ni-Fe (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts with high geometric and intrinsic activities at large mass loadings", A. S. Batchellor and S. W. Boettcher, *ACS Catalysis*, 5 (2015) pp. 6680-6689.
- [6] "Electrodeposition of self-supported Ni-Fe-Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction", Y. Wu, Y. Gao, H. He, and P. Zhang, *Electrochimica Acta*, 301 (2019) pp. 39-46.
- [7] "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"，許王瀚、林景崎、羅元成、曾耀田，*防蝕工程*，第 34 卷第 4 期，2020，第 11-21 頁。
- [8] Clemente, L. R., "On the Fabrication of Three-Dimensional Nickel-Zinc alloys by electroplating and Their Performance of Hydrogen evolution in Alkaline Water Electrolysis", master dissertation, National Central University, 2020.
- [9] "Three-Dimensional Amorphous Ni-Cr Alloy Printing by Electrochemical Additive Manufacturing", Y. T. Tseng, J. C. Lin, J. Shian-Ching Jang, P. H. Tsai, Y. J. Ciou, and Y. R. Hwang, *ACS Applied Electronic Materials*, 2 (2020) pp. 3538-3548.
- [10] "Preparation of Co-Fe-Ni alloy micropillar by microanode-guided electroplating", Y. T. Tseng, G. X. Wu, J. C. Lin, Y. R. Hwang, D. H. Wei, S. Y. Chang, and K. C. Peng, *Journal of Alloys and Compounds*, 885 (2021) p. 160873.
- [11] "台灣地區大氣腐蝕環境分類"，羅俊雄、王珮文、翁榮洲，*防蝕工程*，第 19 卷第 2 期，2005，第 137-146 頁。
- [12] "台灣地區大氣腐蝕季節性之比較"，羅俊雄、劉益雄、陳新北、邱永芳、陳桂清、柯正龍，*防蝕工程*，第 25 卷第 2 期，2011，第 55-67 頁。
- [13] "Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5-55% Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties", O. Dragos, H. Chiriac, N. Lupu, M. Grigoras, and I. Tabakovic, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) pp. D83-D94.