

鎳鉬鎢合金微柱之 MAGE 製備及其在 1 M KOH 中之產氫功能研究

Ni-Mo-W alloy Micro columns Prepared by MAGE and their Evolution of Hydrogen in 1 M KOH

劉彥廷¹、曾耀田¹、林景崎*^{1,2}、鄭憲清^{1,2}

Yen-Ting Liu¹, Yao-Tien Tseng¹, Jing-Chie Lin*^{1,2}, Shian-Ching Jang^{1,2}

中文摘要

本研究是以微陽極導引電鍍法(Micro-anode guided electroplating, MAGE)製備鎳鉬鎢三元合金微柱，並探討其在 1.0 M KOH 中之產氫電化學性質。微柱的優點是在極小的面積上製造出三維的電極取代薄膜電極，增加產氫催化電極的活性表面積；另一方面，則藉由鎳與鉬、鎢等過渡元素的協同效應，來製作具有優越產氫活性之三元合金微柱。本 MAGE 電鍍係以玻璃管披護直徑 127 μm 之白金絲，露出其底面 0.1267 mm^2 為陽極，而以直徑 0.643 mm 之漆包銅線露出其橫截面 0.325 mm^2 為陰極。兩極間偏壓設在 6.5 V，間距則設定在 20、40、60、80 和 100 μm 等五個條件進行電鍍。電解液配方係由 0.38 M 氯化銨、0.36 M 焦磷酸鈉、0.15 M 六水硫酸鎳、0.064 M 二水鉬酸鈉、0.04 M 二水鎢酸鈉加水製成。電鍍分別經 1472、1780、2514、3083、3227 秒鍍出 1 mm 高度之微柱。所得微柱經 SEM 觀察其表面形貌、EDS 分析化學成分、XRD 測定晶體結構等。隨後，將合金微柱浸入 1.0 M KOH 中進行循環伏安法、塔弗極化曲線測試，觀察鎳鉬鎢合金電化學性質與析氫之效能。

關鍵詞：MAGE、鎳鉬鎢合金、析氫、塔弗極化。

Abstract

The nickel-molybdenum-tungsten ternary alloy microcolumns were prepared by a micro-anode guided electroplating (MAGE) method and their electrochemical characters to serve as a cathode of water electrolysis in

收到日期：110 年 01 月 14 日

修訂日期：110 年 02 月 10 日

接受日期：110 年 03 月 19 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：jclincom@cc.ncu.edu.tw

1.0 M KOH for hydrogen production was explored. An advantage of the microcolumns is to construct 3-dimensional array of electrodes on a tiny area to offer effectively catalytic hydrogen reduction as compared to a wide thin-film electrode. On the other hand, the synergistic effect among Ni, Mo and W benefits a superior reactivity in hydrogen reduction than the usual ternary Ni-alloys. In MAGE, a Pt-wire (in a diameter of 127 μm) mounted with glass capillary to expose a disc of the area at 0.1267 mm^2 was used as a micro anode; an enameled copper wire (0.643 mm in diameter) to expose one end in 0.325 mm^2 was the cathode. A bias of 6.5 V was set between the microanode and cathode and their separation was fixed at 20, 40, 60, 80 and 100 μm to perform the electroplating. The bath was formulated by 0.38 M ammonium chloride, 0.36 M sodium pyrophosphate, 0.15 M nickel sulfate hexahydrate, 0.064 M sodium molybdate dihydrate and 0.04 M sodium tungstate dihydrate. After 1472, 1780, 2514, 3083, and 3227 seconds of electroplating, microcolumns with a height of 1 mm are plated out. The surface morphology of microcolumns was examined through SEM, chemical composition was determined by means of EDS, and crystal structure analyzed with XRD. The effect of electric field on the morphology, chemical composition, crystal structure of the columns was of interest. Then, cyclic voltammetry (CV), Tafel polarization of the alloy microcolumns in 1.0 M KOH were explored to estimate the availability of the microcolumns to act the cathode in the alkaline electrolysis of water in production of hydrogen gas.

Keywords: MAGE, Nickel-molybdenum-tungsten alloy, Hydrogen evolution reaction (HER), Tafel polarization.

1. 前言

當前由於石化燃料的大量使用，導致全球暖化、氣候異常等問題。然而，人類文明的發展，對能源的依賴則與日俱增，一方面要減少石化能源的使用，一方面，新的替代能源開發也勢在必行。近年來，在諸多種替代能源中，氫能已經被認定是可以滿足全球未來能源需求，並且適合搭配太陽能發電，與風力發電等綠色能源共同發展^[1]，以彌補這些發電技術因自然條件不穩定所導致的劣勢。

目前產氫市場上，工業上的甲烷蒸氣重組與石化燃料氣化等技術雖然仍相當重要，然而這些技術仍無法避免二氧化碳與一氧化碳等污染物的產生，必須透過擴散薄膜擴散等製程來將氫氣純化，相較而言，水電解產氫則沒有產生這些污染物的疑慮，水電解產氫，可以在酸性水中或鹼性水電解，然而在酸性水中電解，常常無法避免電解液汽化或強酸氣體釋放^[2]，導致電解槽腐蝕，降低電解設備壽命，也造成氫氣遭受污染。比較之下，鹼性水電解所產生的氫氣純度遠比上述酸性水中電解高，然而鹼性水電解所需的過電

位較大，生產過程中耗電量較大，生產成本較高，導致工業上大規模產氫氣的障礙。已知鉑金屬為當前最佳析氫反應的電催化劑，然而鉑金屬單價昂貴，造成析氫成本的提高，因此工程師們正致力於開發非貴金屬析氫催化劑，期望能突破鹼性電解水大規模產氫的瓶頸。

根據Brewer-Engel價鍵理論^[3]，鎳金屬合金是重要的氫還原催化劑，由於元素週期表左半部的過渡金屬(d軌域電子數少)；而週期表中右半部過渡金屬(d軌域電子數多)，若將鎳金屬與其他過渡金屬形成合金，此合金的d軌域相互結合作用，會改變d軌域的電子組態，從而在產氫反應的電化學反應形成協同效應 (synergetic effect)，使此合金的析氫催化性能接近鉑族貴金屬之性能。茲考慮鎳 ($[\text{Ar}]3d^84s^2$)、鎢 ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$) 與鉬 ($[\text{Kr}]4d^55s^1$) 等金屬，其鎳鉬、鎳鎢等二元合金已證實是具有協同效應的材料^[4, 5]，本論文嘗試探討鎳鉬鎢三元合金的析氫催化的協同效應潛力。

本研究室應用自己開發的微陽極導引電鍍法 (Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)，已

成功製造出鎳鋅合金微柱^[6]，試作為鹼性水電解產氫的陰極，研究結果顯示在產氫效能、析氫活性與陰極使用壽命等項目上比較，鎳鋅合金微柱比鎳鋅合金薄膜更具優異性。原因在於鎳鋅合金微柱比薄膜擁有較堅固結構，活性位點不易因氣泡阻塞，因此析氫活性較高。本研究則將微陽極導引電鍍法結合鎳鉬鎢合金，析鍍出之三維微米鎳鉬鎢三元合金微柱，並將合金微柱浸入 1.0 M KOH 中進行循環伏安法、塔弗極化曲線測試，觀察鎳鉬鎢合金電化學性質與產氫之效能。

2. 實驗方法

2.1 微陽極引導電鍍

本研究主要分成兩大部分，第一部分為以微陽極引導電鍍製備鎳鉬鎢合金微柱，實驗裝置示意圖如圖 1 所示。圖中(a) 電源供應器、(b) CCD 鏡頭、(c) 步進控制器、(d) 循環幫浦、(e) 微陽極、(f)陰極，詳細的實驗步驟，可參考本實驗室已發表之論文^[7-9]，本實驗在 0.38 M 氯化銨(NH₄Cl)和 0.36 M 焦磷酸鈉(Na₄O₇P₂·10 H₂O)、0.15 M 六水硫酸鎳(NiSO₄·6H₂O)、0.064 M 二水鉬酸鈉(Na₂MoO₄·2H₂O)、0.04 M 二水鎢酸鈉(Na₂WO₄·2H₂O)所組成的鍍浴中進行電鍍，其中微陽極係以直徑 127 μm 之白金絲(ALDRICH, 99.99 %)來製備，並放置玻璃滴管內燒熔使玻璃完整包覆白金絲，而陰極則是以直徑 0.643 mm 之銅線來製備，將兩極以 2000 號砂紙與 4000 號砂紙研磨拋光。兩極偏壓固定在 6.5 V 下，微陽極底部與陰極頂端之間距控制在 20、40、60、80 和 100 μm 等五個條件，並命名樣品代號分別為 A、B、C、D 與 E，進行電鍍。陰極架設在程式控制之步進馬達裝置來調控陰、陽極間距，並以影像監控析度微柱高度，於微柱高度達 1 mm 停止電鍍(電鍍時間約 30 分鐘至 1 小時)。CCD 會以影像即時回饋給電腦軟體，此時軟體會控制

步進機持續調整、修正間距，使電鍍過程陰極(微柱)與陽極的間距維持固定。

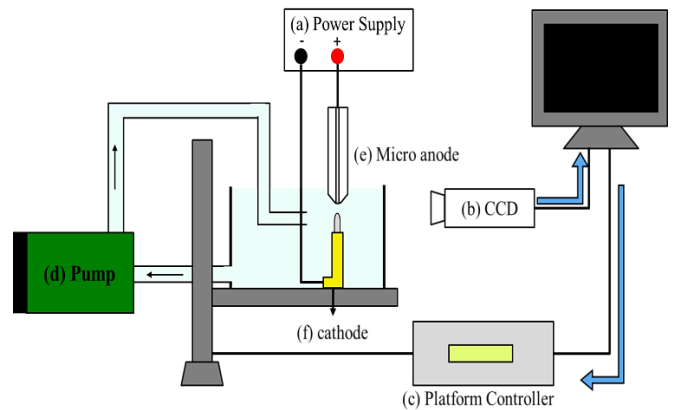


圖 1 微陽極引導電鍍示意圖。圖中(a) 電源供應器、(b) CCD 鏡頭、(c) 步進控制器、(d) 循環幫浦、(e) 微陽極 (f) 陰極。

Figure 1 Schematic diagram of micro-anode guided electroplating (MAGE). (a) Power supply, (b) CCD Lens, (c) Platform controller, (d) Pump, (e) Micro anode (f) cathode.

2.2 合金微柱性質測試

本研究是以微陽極引導電鍍製備鎳鉬鎢合金微柱，在相同的鍍浴中兩極偏壓在 6.5 V 下，改變陰陽極間距在 20、40、60、80 和 100 μm，分析因改變析鍍間距而對鎳鉬鎢合金所造成的影響，經 SEM (Field-emission Scanning Electron Microscopy, FEI Inspect F50) 與 EDS (Energy Dispersive Spectrometer, BRUKER)分析合金微柱之表面形貌與化學組成，並且使用 XRD (X-ray diffractometer, D8AXRD, BRUKER)並以銅靶(Cu K α radiation)作為 X 光源(波長 = 1.5406 Å)。本實驗設定繞射角度(2 θ)為 20 ~ 80°，掃描速率為 4.8°/min，分析合金微柱之晶體結構。

2.3 產氫電化學特性測試

本研究中循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)及塔弗極化曲線皆使用三極式量測裝置測

量。其工作電極為鎳鉬鎢合金微柱，輔助電極為白金片，參考電極使用 Hg/HgO 電極，在 1.0 M KOH 鹼性溶液中進行產氫反應，並使用恆電位電流儀 (Potentiostat/Galvanostat, Model 263A, EG&G) 進行量測。

循環伏安法以檢測鎳鉬鎢合金之產氫效能與其產氫壽命一種測試，循環電位範圍設定在 0.2 V 到 -1.6 V v.s. Hg/HgO，以 50 mV/s 的掃描速率進行 50 次的循環測試，並比較不同參數之還原峰值電流密度與起始電位 (Onset potential) 的差異。並將電化學測試電位轉化為可逆氫電極 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) 之電位的轉換公式如下所示：

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.0591 \times \text{pH} + E_{Hg/HgO}^0 \quad (1)$$

塔弗極化曲線 (Tafel polarization curve) 為控制恆電位儀以 0.5 mV/s 的掃描速率從開路電位 (Open Circuit Potential) -300 mV 的地方掃描至開路電位 +300 mV，並計算其交換電流密度與塔弗斜率，而其關係可由下列公式表示。

$$\eta = a + b \log j \quad (2)$$

上式中的 η 為過電位， b 為在每十進位時所要改變的電位差值 (V/dec) 又稱為塔弗斜率， j 則是交換電流密度。

從圖 2 可得知金屬在鹼性溶液中產氫主要分成三種不同步驟^[10, 11]，分別為 Volmer step, Heyrovsky step, Tafel step 其方程式如下所示：

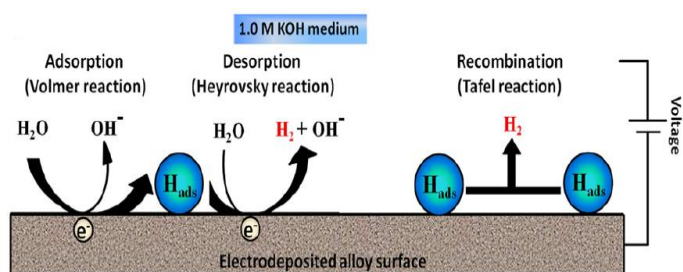
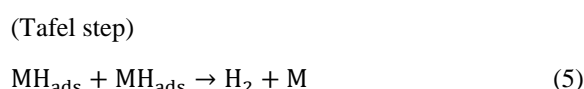
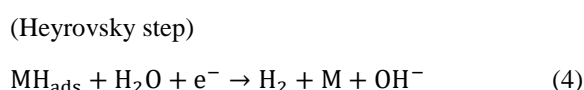
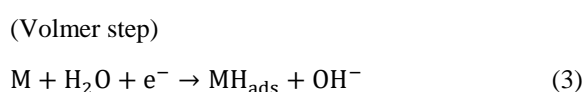


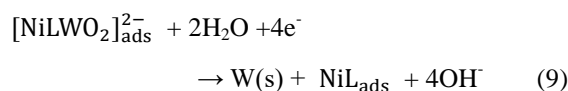
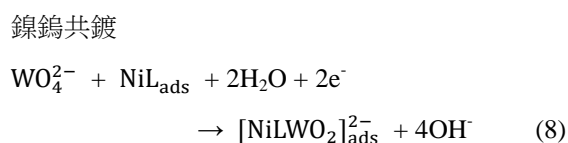
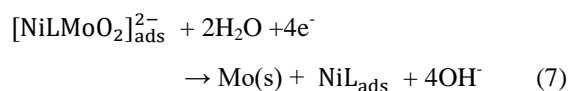
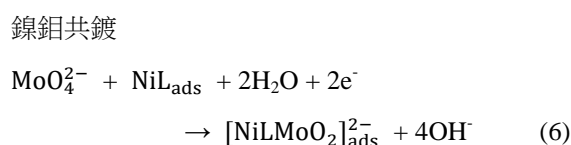
圖 2 在鹼性環境中產氫步驟示意圖^[5]。
Figure 2 Schematic diagram of hydrogen evolution steps in alkaline environment^[5].

Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 步驟，分別觀察到 120、40 和 30 mV/dec 的塔弗斜率，故我們可以透過塔弗極化曲線的塔弗斜率來判斷金屬產氫時的產氫機制以及速率決定步驟。

3. 結果與討論

3.1 陰陽極間距對析鍍鎳鉬鎢合金微柱之影響

有關鎳鉬與鎳鎢共鍍之機制依然尚無定論。其中 Podlaha 和 Landolt^[12, 13]所提出的理論提出了一個兩步機制來描述鉬和鎢的誘導共沉積，其中，螯合的鎳離子被視為催化劑，通過形成吸附中間體來促進鉬和鎢的還原，其反應是如下式所示，其中 L 為螯合物：



從表 1 與圖 3 可以得知析鍍間距從 20 μm 增加至 100 μm 時，微柱中的鎳含量從 26.81 at.% 降到 18.92 at.%，鉬含量從 63.93 at.% 上升至 69.09 at.%，鎢含量則是從 9.26 at.% 小幅上升至 11.99 at.%，由此可知析鍍間距越小對鎳的析鍍越有利，與此同時也會影響其他兩種元素，使其他兩元素降低原子百分比。根據 S. Sun^[14] 與 Mahdi Allam 的文獻^[15] 指出在鉬與鎢同時誘導共鍍時，鉬與鎢相比鉬會優先的誘導共鍍，這也導致了本實驗的 EDS 結果鉬含量遠大於鎢含量，且鎢含量的變化幅度較小。

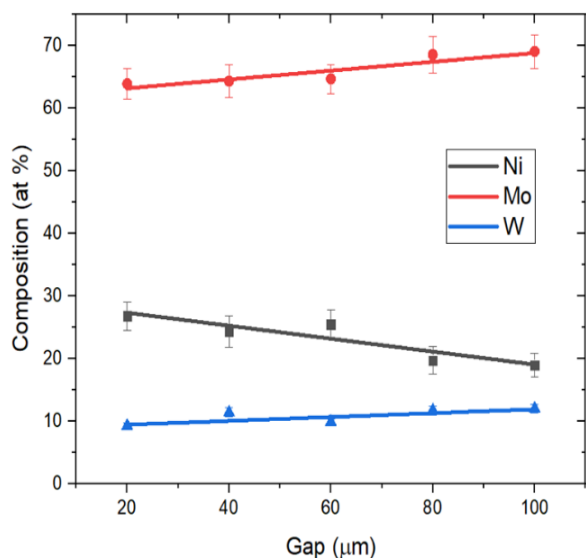


圖 3 固定析鍍電壓 6.5 V，析鍍間距分別以 20、40、60、80、100 μm 所析鍍出的微柱之 EDS 成分分析關係圖。

Figure 3 EDS composition analysis diagram of microcolumn deposited with deposition voltage of 6.5 V and deposition gap of 20, 40, 60, 80, and 100 μm .

圖 4 為不同析鍍間距析鍍出 1 mm 的鎳鉬鎢合金微柱利用 SEM 觀察之表面形貌，從圖中顯示析鍍間距增加時，微柱表面之瘤狀物數量與大小會明顯地降低，其中又以析鍍間距 100 μm 之微柱表面最為平滑，此外通過 SEM 表面形貌圖

可以發現所有合金微柱的表面皆含有微裂紋，這是由於在析鍍的過程中氫原子進入合金中產生拉伸應力，這是當電鍍鉬含量高於 30 wt% 的鎳鉬合金時常出現的現象^[16]。

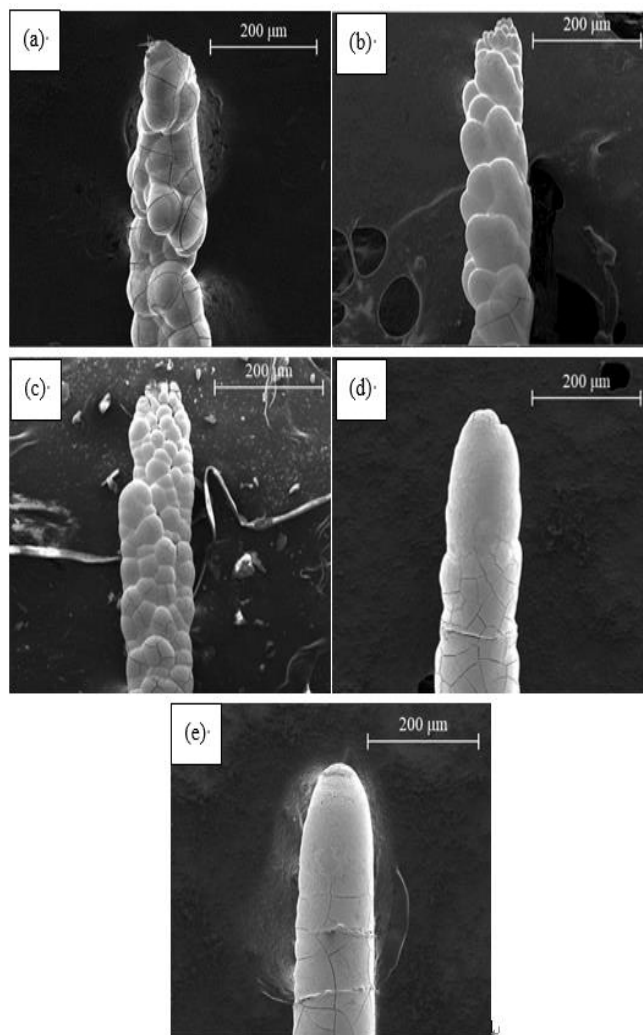


圖 4 析鍍間距(a) 20 μm (b) 40 μm (c) 60 μm (d) 80 μm (e) 100 μm 所製備之微柱以 SEM 在放大倍率 500 倍所觀察到的表面形貌。

Figure 4 Deposition gap (a) 20 μm (b) 40 μm (c) 60 μm (d) 80 μm (e) 100 μm The surface morphology of the prepared microcolumn as observed by SEM at 500 times magnification.

表 1 間距代號 A、B、C、D 和 E 中的析鍍間距 20、40、60、80 和 100 μm 且析鍍電壓為 6.5 V 所析鍍之鎳鉬鎢合金微柱下以 EDS 半定量分析元素成分表。

Table 1 The electroplating voltage is 6.5 V, and the electroplating distance is 20, 40, 60, 80, and 100 μm of the nickel-molybdenum-tungsten alloy microcolumn. EDS quantitative analysis of elemental composition.

間距代號	析鍍間距(μm)	鎳含量(at.%)	鉬含量(at.%)	鎢含量(at.%)
A	20	26.81 ± 2.25	63.93 ± 2.48	9.26 ± 0.50
B	40	24.27 ± 2.50	64.35 ± 2.64	11.38 ± 0.73
C	60	25.44 ± 2.32	64.70 ± 2.33	9.87 ± 0.52
D	80	19.69 ± 2.19	68.59 ± 2.94	11.72 ± 0.74
E	100	18.92 ± 1.90	69.09 ± 2.71	11.99 ± 0.66

圖 5 為利用 XRD 分析微柱所得到的結晶繞射圖，由圖 5 可得知不同析鍍間距製備的微柱皆不會出現明顯的繞射峰信號，只有呈現出非晶特徵的包絡峰。而包絡峰繞射角約在 $2\theta = 50^\circ$ ，主要是因為當鎳與鉬、鎢等元素電鍍時，三種元素形成的晶系不同，造成鎳鉬鎢合金會在晶格中形成缺陷，從而阻止結晶和形成非晶結構^[17, 18]，而 Mikołaj Donten 的文獻^[19]也表明當電鍍時鉬超過 20 at.% 的鎳鉬合金之晶體結構將會轉變成非晶態或是奈米晶，從圖 1 以得知本實驗所有樣品鉬含量皆超過 20 at.%，故皆是以非晶態結構呈現。

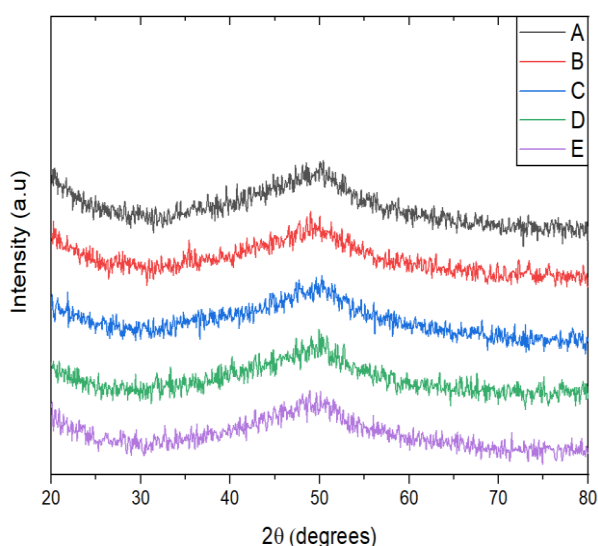


圖 5 自 A、B、C、D 和 E 不同間距所析鍍出 1 mm 鎳鉬鎢合金微柱之 XRD 分析圖。
Figure 5 XRD analysis chart of 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from different gaps of A, B, C, D and E.

圖 6 為以析鍍電壓 6.5 V 在析鍍間距 A-E 之 COMSOL 電場模擬，其鍍浴電導率為 8.18 S/m，微柱模型設定底部寬 160 μm，頂部寬 100 μm，頂端半圓設定半徑 55 μm，從圖 6 可以得知間距 A 具有最大的電場強度，其強度達到 3.08×10^5 V/m，而間距 E 其電場強度最小，僅有 7.93×10^4 V/m，故可觀察到隨著間距增加，電場強度會大幅下降。

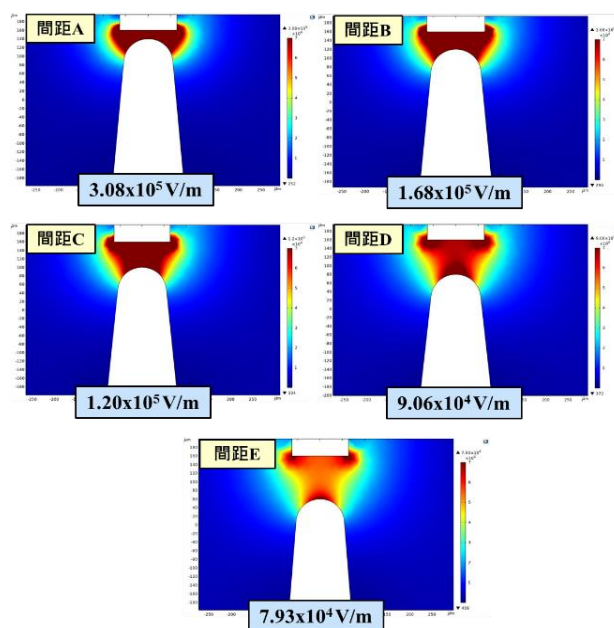


圖 6 自析鍍間距 A、B、C、D 與 E 之 COMSOL 電場模擬，微柱模型設定底部寬 160 μm，頂部寬 100 μm，頂端半圓設定半徑 55 μm。
Figure 6 COMSOL electric field simulations of gaps A, B, C, D and E. The microcolumns model is set to have a bottom width of 160 μm, a top width of 100 μm, and a top semicircle with a radius of 55 μm.

3.2 鎳鉬鎢合金微柱之產氫效能影響

由表 2、圖 7 與圖 8 之極化曲線圖可以觀察到析鍍間距 A、B、C、D 和 E 在 1.0 M KOH 中微柱析氫反應的塔弗斜率、交換電流密度等特性，其比較如下：

圖 7 可以得知當析鍍間距從 20 μm 上升至 100 μm ，塔弗斜率則是從 71.3 mV/dec 下降至 64.8 mV/dec，隨後上升至 87.0 mV/dec，若將陰極極化曲線線性外插至氫的平衡電位，即獲得析氫反應的交換電流密度。而當析鍍間距從 20 μm 上升至 100 μm ，交換電流密度會先從 1.77 mA/cm² 提高到 2.21 mA/cm²，隨後下降至 1.83 mA/cm²，電極上的交換電流密度越大即表示電極越容易自身交換電子產生析氫反應。

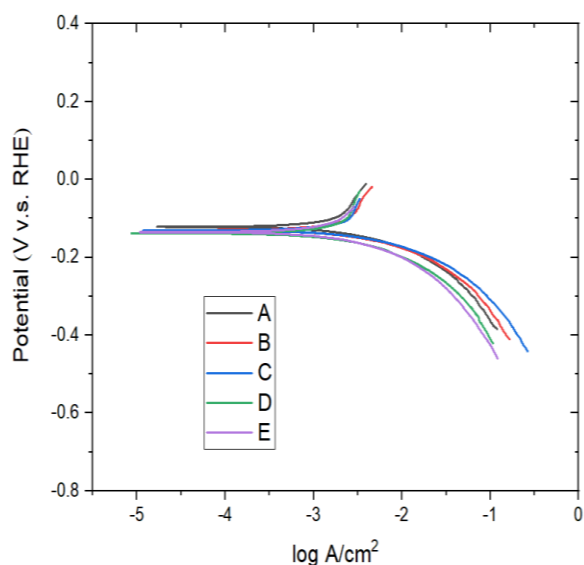


圖 7 自 A、B、C、D 和 E 等不同間距所析鍍出的 1 mm 鎳鉬鎢微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中之極化曲線圖（掃描速率 0.5 mV/s）。

Figure 7 Polarization curves of 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from A, B, C, D and E at different gaps in a 1.0 M KOH aqueous solution (scanning rate 0.5 mV/s).

由此可見在析鍍電壓 6.5 V 時，間距 C 所製備的微柱具有最佳的產氫性能，同時如表 1 所示，可以得知在鎢含量變動不大的情況下，鉬含量約在 65 at.% 具有最好的產氫效率，如同第一節所述因鎳鉬鎢合金中鉬和鎢原子可以提供自身的半滿 d 軌域給鎳原子，使合金產生協同效應，故產氫效能會因此增加。

如 2-2 節所述在鹼性溶液中電解水產氫反應主要可以分成三個步驟 Volmer step、Heyrovsky step、Tafel step 其塔弗斜率為分別 120、40 和 30 mV/dec，本研究結果中的鎳鉬鎢合金產氫反應的塔弗斜率(64.8 mV/dec)介於 40 mV/dec 與 120 mV/dec 之間，由此可以推論本實驗中的鎳鉬鎢合金產氫反應主要是由 Heyrovsky step 和 Volmer step 兩種機制共同主導。

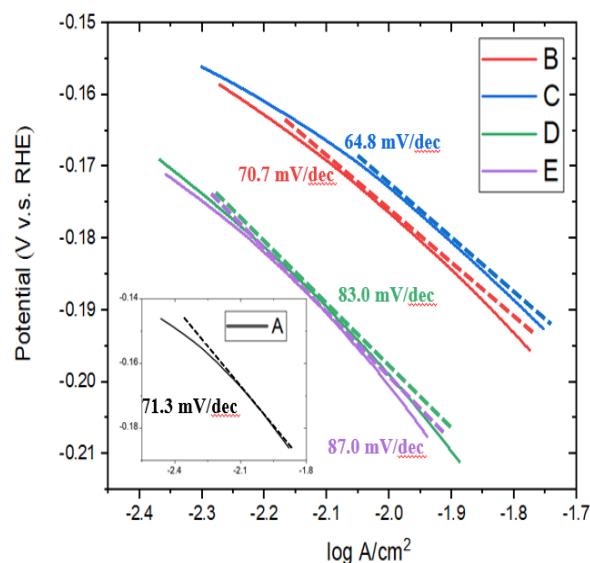


圖 8 自 A、B、C、D 和 E 等不同間距所析鍍出的 1 mm 鎳鉬鎢微柱在 1.0 M KOH 中進行產氫反應之掃描速率在 0.5 mV/s 之 Tafel 極化作圖。

Figure 8 The 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from different gaps of A, B, C, D, and E are subjected to hydrogen production reaction in 1.0 M KOH. The scan rate is 0.5 mV/s Tafel polarization plot.

表 2 得自 A、B、C、D 和 E 等不同析鍍間距之鎳鉬鎢合金微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中進行產氫電化學反應時所求出的平衡電位、交換電流密度、塔弗斜率與在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 定電流密度下對應之過電位等數據列表。

Table 2 The exchange current density, the Tafel slope and overpotential obtained when nickel-molybdenum-tungsten alloy microcolumn with different deposition gap undergo hydrogen evolution reaction in a 1.0 M KOH solution.

析鍍間距	E_{eq} (V v.s. RHE)	Exchange current density (mA/cm ²)	Tafel slope (-mV/dec)	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)
A	-0.122	1.77	71.3	54	238
B	-0.130	2.16	70.6	46	206
C	-0.132	2.21	64.8	43	184
D	-0.139	2.00	83.0	61	272
E	-0.136	1.83	87.0	65	290

另一方面，圖 9 與表 2 為比較間距 A、B、C、D 和 E 之鎳鉬鎢合金微柱在外加 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 定電流密度下之過電位，可以觀察在達到 10 mA/cm² 與 100 mA/cm² 的電流密度 (η_{10} 、 η_{100}) 下，間距 C 之微柱具有最低的過電位 ($\eta_{10} = 43$ mV、 $\eta_{100} = 184$ mV)，意指只須較小的過電位，就可達到相同產氫速率的電流密度的，表示此一微柱最容易發生析氫反應。

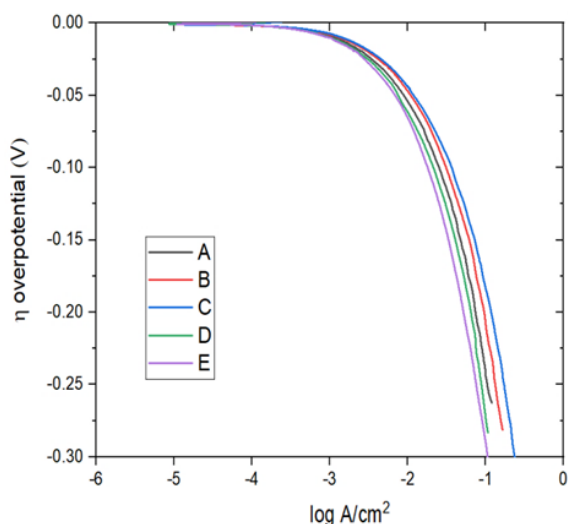


圖 9 自 A、B、C、D 和 E 等不同間距所析鍍出 1 mm 鎳鉬鎢合金微柱在 1.0 M KOH 水溶液中進行產氫反應之過電位。

Figure 9 The 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from A, B, C, D, and E at different gaps are overpotential or hydrogen production reaction in 1.0 M KOH aqueous solution.

綜合表 2 之數據可以很快評估不同微柱之析氫性能。舉例來說，當間距 C 時所析鍍之微柱，鉬含量為 64.7 at.%，擁有最小的塔弗斜率 (64.8 mV/dec)，交換電流密度值最大 (2.21 mA/cm²)，在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 定電流密度下析氫反應的對應過電位 ($\eta_{10} = 43$ mV、 $\eta_{100} = 184$ mV) 都比其他間距來的微柱小，因此此一鎳鉬鎢合金微柱，屬於最佳的電解水觸媒材料，具有最佳產氫效能。

圖 10 與表 3 為鎳鉬鎢微柱之循環伏安法電流圖，可以發現當析鍍間距從 20 μ m 提高至 60 μ m，陰極峰值電流密度會先從 446.41 mA/cm² 上升至 581.95 mA/cm²，而起始電位 (Onset potential) 則是從 -0.1501 V v.s. RHE 移相至 -0.1368 V v.s. RHE，當繼續提高析鍍間距至 100 μ m 電流密度會再從 581.95 mA/cm² 下降至 425.43 mA/cm²，起始電位則是從 -0.1368 V v.s. RHE 移相至 -0.1767 V v.s. RHE，此外圖 11 顯示微柱在經過 50 次循環後，所測量出的陰極峰值電流密度並無明顯衰退 (575.15 mA/cm²)，因此可以推論鎳鉬鎢合金微柱具有一定產氫壽命。

表 3 得自 A、B、C、D 和 E 等不同析鍍間距之鎳鉬鎢合金微柱在 1.0 M KOH 的水溶液，以 50 mV/s 速率進行循環伏安法其陰極還原電流峰值與產氫反應之起始電位。

Table 3 Cyclic voltammetry was performed on nickel-molybdenum-tungsten alloy microcolumn with different deposition gaps in 1.0 M KOH solution at a rate of 50 mV/s. The peak value of the cathode reduction current and the onset potential of the hydrogen evolution reaction were show.

析鍍間距	A	B	C	D	E
Cathodic peak (mA/cm ²)	446.41	462.54	581.95	431.51	425.43
E _{onset} for H ₂ evolution (V v.s RHE)	-0.1501	-0.1368	-0.1230	-0.1633	-0.1767

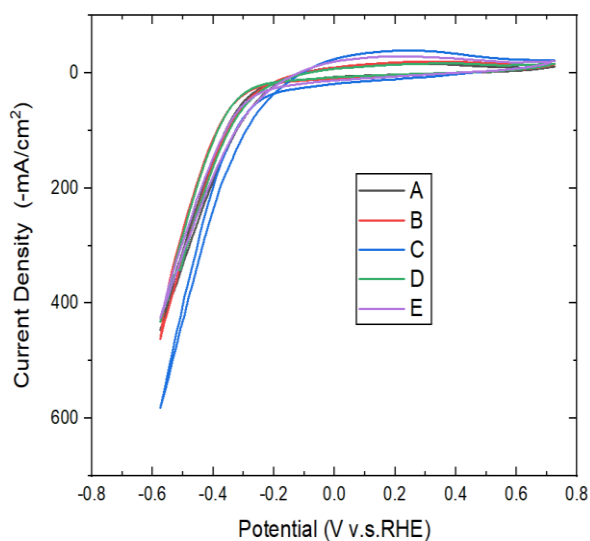


圖 10 自 A、B、C、D 和 E 等不同間距所析鍍出的 1 mm 鎳鉬鎢微柱在 1.0 M KOH 水溶液中，以 50 mV/s 進行之循環伏安法電流圖。

Figure 10 Cyclic voltammetry current diagram of 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from A, B, C, D and E at different gaps in 1.0 M KOH aqueous solution at 50 mV/s.

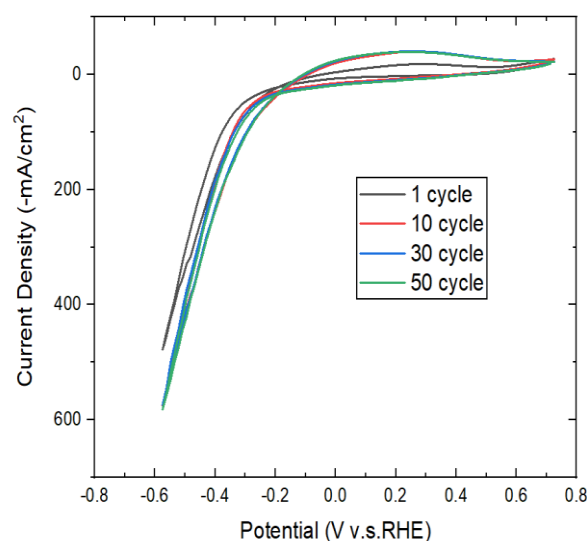


圖 11 自間距 C 所析鍍出的 1 mm 鎳鉬鎢微柱在 1.0 M KOH 水溶液中，以 50 mV/s 進行 50 次循環伏安法電流圖。

Figure 11 The 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumns deposited from the gaps C were subjected to 50 cycles of cyclic voltammetry in a 1.0 M KOH aqueous solution at 50 mV/s.

在經過產氫反應後，使用 SEM 與 EDS 進行檢測，分析微柱產氫前與產氫後之差異。圖 12 為間距 C 在經過產氫前與產氫後的 SEM 表面形貌圖，可以得知在經過產氫反應後微柱表面不無太大差異，且經過 EDS 分析後可發現成分也無太大變化，並不會發生金屬溶解或是如金屬鋅發生溶蝕等現象，最終 SEM 與 EDS 證明循環伏安之壽命測試之結果，鎳鉬鎢合金微柱具備一定的產氫效能與產氫壽命。

表 5 為本實驗之鎳鉬鎢合金微柱與鎳鉬、鎳

鎢、鎳金屬之產氫效能比較，主要比較的參數為塔弗斜率與起始電位，其中電解水產氫之電解液皆為 1.0 M KOH，可以發現純鎳金屬因沒有鉬、鎢等過渡金屬無法產生協同效應，故其塔弗斜率僅有 225 mV/dec，為所有樣品中產氫效能最差之金屬，而本實驗最佳之合金微柱相較其他文獻之鎳鉬合金與鎳鎢合金塔弗斜率與起始電位皆具有較好的產氫效能，產氫效能與鎳鉬合金相比增加 43%，與鎳鎢合金相比增加 50%。

表 4 得自間距 C 所析鍍之鎳鉬鎢合金微柱在 1.0 M KOH 中進行產氫反應前與後以 EDS 半定量分析元素成分表。

Table 4 The nickel-molybdenum-tungsten alloy microcolumn obtained from the separation and plating of gap C was semi-quantitatively analyzed by EDS before and after the hydrogen production reaction in 1.0 M KOH.

化學成分	鎳含量(at.%)	鉬含量(at.%)	鎢含量(at.%)
析氫反應前	25.44 ± 2.32	64.70 ± 2.33	9.87 ± 0.52
析氫反應後	25.10 ± 2.27	64.20 ± 2.01	10.70 ± 0.64

表 5 本實驗鎳鉬鎢合金微柱與鎳金屬、鎳鉬、鎳鎢合金產氫反應之塔弗斜率與起始電位比較。

Table 5 In this experiment, the nickel-molybdenum-tungsten alloy which plating of gap C microcolumn was compared with the Tafel slope and the onset potential of the hydrogen production reaction of nickel, nickel-molybdenum and nickel-tungsten alloy.

電極材料	Tafel slope (mV/dec)	E_{onset} (V v.s. RHE)	Solution	Ref.
NiMoW	64.8	-0.123	1.0 M KOH	This study
Ni _{61.7} Mo _{38.3}	115	-0.180	1.0 M KOH	[20]
Ni ₈₁ W ₁₉	-	-0.138	1.0 M KOH	[21]
Ni ₅₉ W ₄₁	130	-	1.0 M KOH	[22]
Ni	225	-	1.0 M KOH	[23]

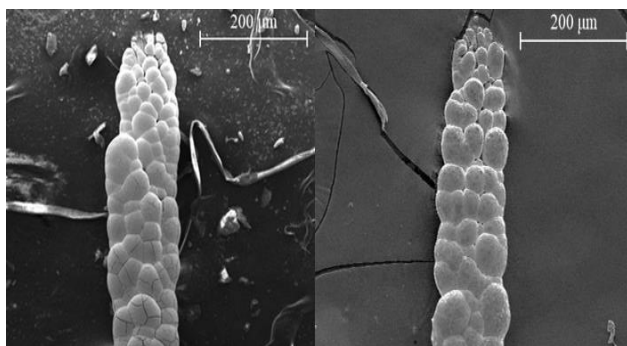


圖 12 自間距 C 所析鍍出的 1 mm 鎳鉬鎢微柱在 1.0 M KOH 水溶液中產氫反應前(左)與產氫反應後(右)以 SEM 在放大倍率 500 倍所觀察到的表面形貌。

Figure 12 The surface morphology of the 1 mm nickel-molybdenum-tungsten microcolumn deposited from the gap C before the hydrogen production reaction (left) and after the hydrogen production reaction (right) in a 1.0 M KOH aqueous solution, as observed by SEM at a magnification of 500 times.

4. 結論

1. 本研究中以微陽極導引電鍍法成功製備出鎳鉬鎢合金微柱，創造出三維之立體結構催化劑，突破過往薄膜式電鍍的二維結構。
2. 析鍍間距的縮小導致表面形成大量瘤狀物，且鎳含量會隨之提升。而鉬、鎢會在晶格中形成缺陷，從而阻止結晶和形成非晶結構。
3. 從塔弗曲線可判斷出間距 C 具有最好的塔弗斜率 (64.8 mV/dec) 與交換電流密度 (2.21 mA/cm²)，其成本僅為鉑族金屬千分之一。
4. 鎳鉬鎢合金微柱在產氫前後的表面形貌與化學成分並無太大的差異，可推斷微柱具有長效的產氫壽命。

致謝

感謝科技部計畫 MOST-109-2221-E-008-039、MOST 110-2221-E-008-027 補助本研究。

參考文獻

- [1] M. F. Horddeski, in: *Alternative fuels: the future of hydrogen* (CRC Press).
- [2] "Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide", M. Cabán-Acevedo, M. L. Stone, J. Schmidt, J. G. Thomas, Q. Ding, H. C. Chang, M. L. Tsai, J. H. He, and S. Jin, *Nature materials*, 14 (2015) pp. 1245-1251.
- [3] "Erratum to: Transition metal alloys of extraordinary stability; An example of generalized Lewis-acid-base interactions in metallic systems", L. Brewer and P. R. Wengert, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) pp. 83-104.
- [4] "Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions", M. M. Jaksic, *International journal of hydrogen energy*, 26 (2001) pp. 559-578.
- [5] "Hydrogen evolution activity of Ni-Mo coating electrodeposited under magnetic field control", O. Aaboubi, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) pp. 4702-4709.
- [6] 拉維雅, "On the Fabrication of Three-Dimensional Nickel-Zinc alloys by electroplating and Their Performance of Hydrogen evolution in Alkaline Water Electrolysis", 國立中央大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2020。
- [7] 李盈家, "以微電鍍法析鍍鎳鎢合金微結構並研究其在鹼性溶液電解產氫行為", 國立中央大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2020。
- [8] 曾耀田, "以微陽極導引電鍍法製作鎳鉬合金微螺旋及感測一氧化碳用氧化鋅/銅微感測器", 國立中央大學材料科學與工程研究所博士論文, 2021。
- [9] "On the structure of micrometer copper features fabricated by intermittent micro-anode guided electroplating", J. Lin, J. Yang, T. Chang, and S. Jiang, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) pp. 5703-5708.
- [10] "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion", T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanebe, *Scientific reports*, 5 (2015) pp. 1-21.
- [11] "Electrolytic synthesis and characterization of electrocatalytic Ni-W alloy", L. Elias, K. Scott, and A. C. Hegde, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2015) pp. 4182-4191.
- [12] "Induced Codeposition: II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys", E. Podlaha and D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) p. 893.
- [13] "Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron", E. Podlaha and D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) p. 1672.
- [14] "Induced codeposition behavior of electrodeposited NiMoW alloys", S. Sun, T. Bairachna, and E. Podlaha, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2013) p. D434.
- [15] "Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis", M. Allam, M. Benaicha, and A.

- Dakhouché, International journal of hydrogen energy, 43 (2018) pp. 3394-3405.
- [16] "Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo alloys", E. Chassaing, N. Portail, A. f. Levy, and G. Wang, Journal of applied electrochemistry, 34 (2004) pp. 1085-1091.
- [17] "Facile fabrication of amorphous NiMo catalysts for alkaline hydrogen oxidation reaction", H. Kim, H. Park, D. S. Tran, and S. K. Kim, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 94 (2021) pp. 309-316.
- [18] "Corrosion resistance of the Ni-Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters", P. C. Huang, K. H. Hou, G. L. Wang, M. L. Chen, and J. R. Wang, International Journal of Electrochemical Science, 10 (2015) pp. 4972-4984.
- [19] "Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths", M. Donten, H. Cesiulis, and Z. Stojek, Electrochimica Acta, 50 (2005) pp. 1405-1412.
- [20] "Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis", S. Shetty, M. M. J. Sadiq, D. K. Bhat, and A. C. Hegde, Journal of Electroanalytical Chemistry, 796 (2017) pp. 57-65.
- [21] "Development of Ni-W alloy coatings and their electrocatalytic activity for water splitting reaction", R. M. Neethu and A. C. Hegde, Physica B: Condensed Matter, 597 (2020) p. 412359.
- [22] "Ni-W nanostructure well-marked by Ni selective etching for enhanced hydrogen evolution reaction", P. J. Rad, M. Aliofkhaezai, and G. B. Darband, International journal of hydrogen energy, 44 (2019) pp. 880-894.
- [23] "Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction", R. Solmaz, A. Döner, and G. Kardaş, Electrochemistry communications, 10 (2008) pp. 1909-1911.