

鎳鉬鋅合金微柱之製備及其在 1 M KOH 中產氫之性能 On the Preparation of NiMoZn alloy micropillars and their character of H₂-generation in 1 M KOH solution

黃楚雯¹、曾耀田²、林景崎*^{1,2}、鄭憲清^{1,2}

Chu-Wen Huang¹、Yao-Tien Tseng²、Jing-Chie Lin*^{1,2}、Shian-Ching Jang^{1,2}

中文摘要

鎳基金屬為工業電解水產製氫氣的重要電極材料，近年來，新開發的鎳鋅、鎳鉬等二元合金，其陰極產氫性能更為優異。本論文目的是以微陽極導引製程(Micro-anode guided electroplating, MAGE)製備鎳鉬鋅三元合金，並探討其在鹼性溶液中的陰極產氫電化學行為。研究創意在：鎳鉬鋅合金中所含之金屬鋅，在鹼性溶液中溶蝕後，可增加合金電極產氫催化電極之表面積，增高產氫活性。另外，鎳與鉬具有協同效應，藉由改變 d 軌道的電子密度，從而降低金屬表面上的 ΔG_H ，增高氫的還原催化活性。因而預期鎳鉬鋅三元合金材料微柱，應具有優越產氫活性。本研究鍍浴以硫酸鎳、鉬酸鈉、氯化鋅、焦磷酸鈉、氯化銨進行配置，施加偏壓 4.2 V 與固定間距 35 μm ，透過調整不同濃度鉬酸鈉鍍浴製備微電鍍微柱，並探討合金微柱之表面形貌、化學組成、晶體結構受鍍浴組成之影響。所得鎳鉬鋅三元合金以 SEM 觀察表面形貌、EDS 分析化學組成及 XRD 分析晶體結構。將這些不同之鎳鉬鋅合金微柱，浸泡至 1 M KOH 溶液中，以循環伏安法、Tafel 極化曲線量測，探討其產氫性能之差異。當鍍浴中鉬酸鈉濃度為 0.10 M，所得之微柱為 Ni_{29.4}Mo_{66.9}Zn_{3.7}，在 Tafel 曲線中有最小的 Tafel 斜率(76 mV/dec)與最大的交換電流密度值(2.69 mA/cm²)，在循環伏安曲線中具有最大陰極電流峰值(606 mA/cm²)以及最小產氫起始電位(-0.197 V vs. RHE)。

關鍵詞：微電鍍、鎳鉬鋅合金、產氫反應。

收到日期：110 年 01 月 09 日

修訂日期：110 年 03 月 17 日

接受日期：110 年 04 月 16 日

¹ 國立中央大學機械工程學系

¹ Department of Mechanical Engineering, National Central University

² 國立中央大學材料科學與工程研究所

² Institute of Material Science & Engineering, National Central University

*聯絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

Abstract

Nickel-based metals are important materials of the electrode used in the industrial electrolysis of water to generate hydrogen gas. The purpose of this work is to prepare NiMoZn alloy microcolumns by means of micro-anode-guided electroplating (MAGE) process and to explore the electrochemical behavior of microcolumns in alkaline solutions to produce hydrogen gas. Facile dissolution of the Zn-component in the alkaline solution from the alloy microcolumns leads to the porous structure that enhances their catalytic reactivity to produce hydrogen. The synergistic effect of Ni and Mo on the interaction of d-orbital electrons may decrease the ΔG_H on the metal surface so that the reactivity of hydrogen reduction is further increased. Therefore, it is expected that the NiMoZn alloy material should have excellent hydrogen production activity. The plating bath in this study was configured with nickel sulfate, sodium molybdate, zinc chloride, sodium pyrophosphate, and ammonium chloride, with a bias voltage of 4.2 V and a fixed spacing of 35 μm . Micro-electroplating micro-pillars were prepared by adjusting different concentrations of sodium molybdate plating bath. The influence of the composition of the plating bath on the surface morphology, chemical composition, and crystal structure of the alloy microcolumns was discussed. The obtained NiMoZn alloy was observed by SEM for surface morphology, EDS for chemical composition, and XRD for crystal structure. These different NiMoZn alloys were immersed in 1 M KOH solution and measured by cyclic voltammetry and Tafel polarization curve to explore the difference in hydrogen production performance. When the content of sodium molybdate in the plating bath is 0.10 M, the resulting alloy is $\text{Ni}_{29.4}\text{Mo}_{66.9}\text{Zn}_{3.7}$. It has the smallest Tafel slope (76 mV/dec) and the largest exchange current density value (2.69 mA/cm²). The cyclic voltammetry curve has the largest cathodic current peak (606 mA/cm²) and the smallest hydrogen production onset potential (-0.197 V vs. RHE).

Keywords: micro-electroplating; NiMoZn alloy; hydrogen production reaction.

1. 前言

全球的能源大部分來自化石燃料，隨著化石燃料的枯竭和溫室效應的日益嚴重，此議題逐漸被人們重視，促使清潔且可再生的能源需求度提升^[1]。氫氣具有高能量密度和高單位質量能量，在燃燒後其唯一成分為水。氫氣是目前備受關注的能源載體或燃料，可以替代化石燃料，具有廣大的應用前景。但其經濟、高效率且可持續的產生氫氣的方式是一種挑戰^[2]。

在製造氫氣的主要方法是將天然氣和水轉化為二氧化碳和氫氣，其轉化過程的能源效率較低且會產生含碳殘留物，導致純度低及成本高。為了解決此問題，以電化學分解水產生氫氣的方式，具備成本低、對環境友善、高效率和高安全性等優點。另外，水資源是無限的。

析氫反應(Hydrogen evolution reaction, HER)是水分解的陰極半反應。Nørskov 等人計算氫在

不同金屬對 ΔG_H 之關係^[3]。當實驗測量的 HER 交換電流密度作為計算的自由能(ΔG_H)的函數繪製時，鉑獲得最接近的峰值的位置。對於貴金屬 (Pt、Ir 等)具有很高的活性催化，具有高交換電流密度及低 Tafel 斜率。然而成本高且數量稀少，限制工業上的應用。因此尋找地球資源豐富、廉價且具有高 HER 性能的金屬替代貴金屬相關的研究日漸增加。Ni 為目前受關注之非貴金屬 HER 催化劑，它與 Fe、Mo 或 W 合金化可協同效應^[4]。關鍵方法是改變 d 軌道的電子密度狀態，從而改變金屬表面上的 ΔG_H ，進而降低 HER 的過電位，提高催化的活性。較多 d 軌域電子的金屬與較少 d 軌域電子的金屬共享電子，d 軌域形成混層，在電催化中有明顯的協同作用^[5]。根據 Solmaz. R 等人的研究^[6]，增大活性表面積也能提高材料的催化活性。另外；利用合金中的鋅、磷溶解有助於提高活性位點，顯著

地提高催化活性^[7]。在酸性環境中，催化劑會被快速的腐蝕而失去效力。因催化環境皆選擇鹼性環境，能符合工業應用。

本研究室以微陽極導引電鍍法(Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)製備具有許多研究成果，如銅、鎳、鋅等金屬和銅鋅、銅鎳、銅錫、鎳鋅合金微柱，並探討結構、性質與應用^[8-10]。本研究旨在探討微柱鎳鉬鋅合金的析氫功能，並結合鎳鉬的協同作用和金屬鋅溶蝕，研發一種新穎之三元鎳鉬鋅微柱來製備水電解產氫之陰極材料。

2. 實驗方法

2.1 藥品製備及實驗機台

在本實驗是用不同的鉬酸鈉濃度鍍浴，在常溫下進行微電鍍製成微柱合金。微陽極引導電鍍裝置如圖 1 所示。以三軸微步進機來操控定點電鍍。並藉由 CCD 攝影機裝置進行即時影像監控回饋，透過電腦電鍍程式控制步進機，使其陰陽極間距維持固定。當沉積之合金微柱往上生長時，兩極間距會縮小，藉由程式自動控制步進機間距，使間距獲得控制，達到連續電鍍效果。

所使用的陰極為直徑 500 μm 之銅線，經研磨、拋光後，將其固定於電鍍槽體內之載台上；陽極使用直徑 250 μm 之白金絲(ALDRICH, 99.99 %)所製備，將其一端與銅導線焊接，另一端使用玻璃管包覆住，經研磨、拋光後，只露出白金絲之橫截面。鍍浴組成為 0.15 M 的六水合硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、0.02/0.10/0.18/0.26 M 的二水合鉬酸鈉($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、0.002 M 氯化鋅(ZnCl_2)、0.38 M 氯化銨(NH_4Cl)、0.36 M 焦磷酸鈉($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。固定在常溫、電壓 4.2 V 及陰陽兩極間距 35 μm 下進行析鍍。

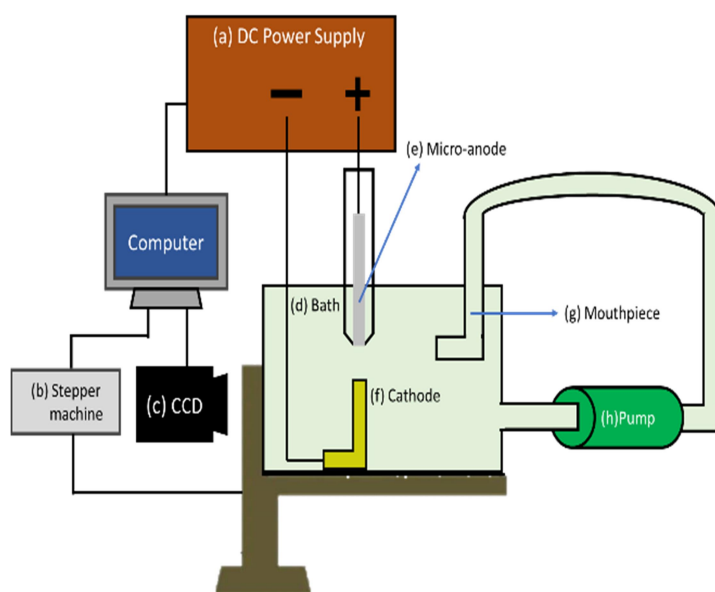


圖 1 微陽極導引電鍍示意圖：(a) 電源供應器、(b) 步徑機、(c) 監控鏡頭、(d) 電鍍槽、(e) 微陽極-Pt、(f) 陰極-銅、(g) 吹嘴、(h) 幫浦。

Figure 1 Schematic of the micro-anode guided electroplating, MAGE): (a) power supply, (b) stepper machine, (c) mouthpiece, (d) electroplating bath, (e) micro-anode, (f) cathode, (g) mouthpiece, (h) Pump.

2.2 顯微組織及相分析

所鍍得微柱進行 SEM/EDS 及 XRD 分析。其中 SEM (Ultrahigh resolution cold field emission scanning electron, HITACHI SEM SU8200)、EDS (Energy Dispersive Spectrometer, HORIBA) 分析其鎳鉬鋅合金之表面形貌與成分組成；並以銅靶所產生的 $K\alpha$ 射線(波長 0.154 nm)進行 XRD (X-ray diffractometer, D8AXRD, BRUKER)結構分析。本實驗設定繞射角度(2θ)為 20 ~ 80°，掃描速率為 1 °/min。

2.3 析氫反應測試

本文中是使用恆電位電流儀(Potentiostat/Galvanostat, Model 263A, EG&G)，於 1 M KOH 鹼性溶液進行析氫反應測試。分別為 Tafel 極化曲線及循環伏安法。其測試是以三極式量測裝置，分別為工作電極(Working electrode, WE)為鎳

鉬鋅合金微柱，對應電極(Counter electrode, CE)為白金片，參考電極(Reference electrode, RE)為飽和甘汞電極(Hg/HgO/SCE)，將其所量測之電位轉換為 RHE 電極電位，轉換公式如下：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + E^0_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH}$$

$$= E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

其 Tafel 斜率是判斷電極材料析氫反應性能的重要指標，可藉由極化曲線得到過電位(η)、Tafel 斜率(b)與交換電流密度(j_0)，來判斷其析氫反應性能^[11]。Tafel 方程式(2)如下：

$$\eta = a + b \log j_0 \quad (2)$$

交換電流密度 j_0 可由以下公式獲得：

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \times \log j_0 \quad (3)$$

Tafel 斜率可由以下公式獲得：

$$b = - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (4)$$

其中 η 為過電位(mV)、 a 為截距(mV)、 b 為 Tafel 斜率 (mV/dec)、 j_0 為交換電流密度 (mA/cm^2)、 R 為理想氣體常數($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)、 α 為電荷轉移常數、 F 為法拉第常數($96500 \text{ C}/\text{mol}$)。

Tafel 曲線從開路電位下-0.3 V 處掃描至開路電位上 0.10 V 處，掃描速率 1 mV/s，並觀察其電流密度與過電位之關係；由循環伏安法檢測析氫反應效能，藉由可逆電位掃描方式，掃描範圍設定在 0.2 到-1.5 V vs. RHE，並以 50 mV/s 的速率進行循環掃描 50 次，觀察其電流變化情形。透過起始電位及陰極峰電流密度判定其鎳鉬鋅合金微柱之產氫性能。

3. 結果與討論

3.1 不同鉬酸鈉濃度鍍浴的影響

表 1 為不同鉬酸鈉濃度所獲得微柱的 EDS

成分。當鍍浴中鉬酸鈉濃度從 0.02 M 增加到 0.26 M，所得的微柱鎳含量由 $38.9 \pm 2.5 \text{ at.}\%$ 下降至 $24.3 \pm 1.8 \text{ at.}\%$ ，鉬含量由 $56.9 \pm 3.0 \text{ at.}\%$ 增加到 $72.7 \pm 2.4 \text{ at.}\%$ ，鋅含量由 $4.2 \pm 1.1 \text{ at.}\%$ 輕微下降至 $3.0 \pm 1.8 \text{ at.}\%$ 。當鍍浴中鉬酸鈉濃度增加，會使微柱中鉬含量升高，鎳含量下降，及 Zn 含量則少量下降。與^[12-14]文獻的結果相似。可見隨著鍍浴中鉬酸鈉濃度的增加，能有效地提高合金中鉬含量。

圖 2 和圖 3 為調整不同鉬酸鈉濃度所獲得微柱的 SEM 圖。由圖中可以觀察到調整鉬酸鈉濃度下微柱表面均有裂紋的產生，且表面皆為平整光滑。Kim, H 等人的研究^[12]也提到高鉬含量的合金會出現裂紋。其原因是析鍍過程只有部分的電能會用於還原金屬，而部分電能則是電解水而產生氫氣，隨著鉬的增加，會產生高 HER 活性，而氫氣的生成造成內部應力，促使沉積物形成裂紋^[15-17]。

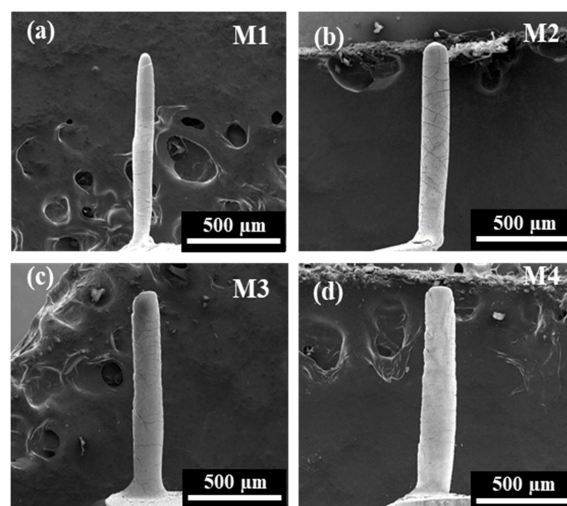


圖 2 不同鉬酸鈉濃度，所獲得微柱鎳鉬鋅合金的 200 倍 SEM 圖；(a) M1、(b) M2、(c) M3、(d) M4。

Figure 2 200x SEM images of the obtained micropillar NiMoZn alloy with different sodium molybdate concentrations; (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4.

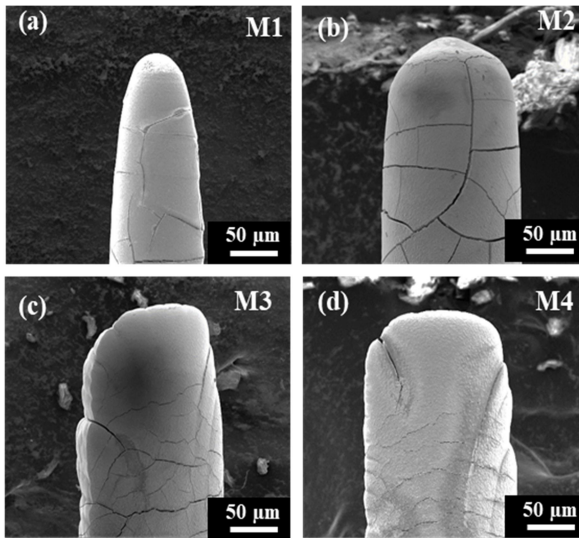


圖 3 不同鉬酸鈉含量，所獲得微柱鎳鉬鋅合金的 1000 倍 SEM 圖；(a) M1、(b) M2、(c) M3、(d) M4。

Figure 3 1000x SEM images of the obtained micropillar NiMoZn alloy with different sodium molybdate concentrations; (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4.

從圖 4 的 XRD 圖可發現，所有微柱合金均有非晶相特徵的出現。Sun, S 等人^[13]研究鎳鉬合金，隨著 Mo 含量的增加，會造成繞射峰變寬，當超過 20 at.% Mo 時，也會發現非晶結構的鎳鉬合金。當金屬與元素(例如 Mo、W、P)進行電沉積時，會在晶格中形成缺陷，進而阻止結

晶，形成非晶之結構^[12]。本文的鉬含量於 56.9 at.% ~ 72.7 at.%，析鍍之微柱均是非晶結構。

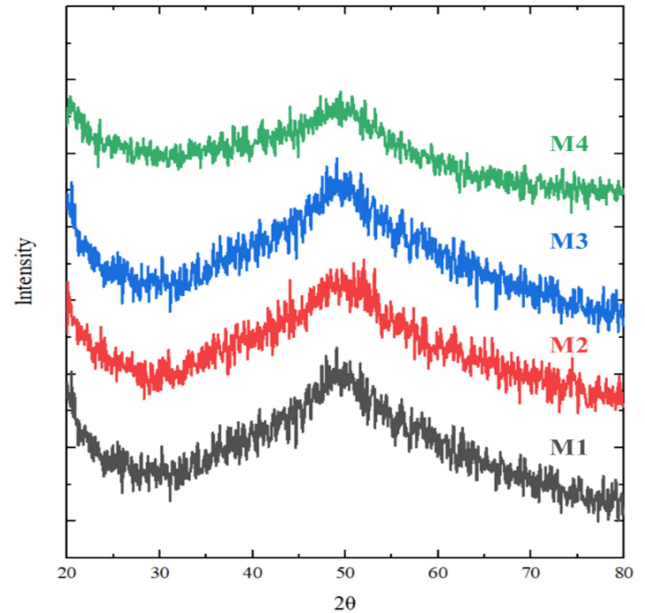


圖 4 微柱鎳鉬鋅合金之 XRD 結構分析；(a) M1、(b) M2、(c) M3、(d) M4。

Figure 4 XRD structure analysis of micropillar NiMoZn alloy; (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4.

表 1 不同鉬酸鈉的濃度進行微陽極引導電鍍。其微柱鎳鉬鋅合金的 EDS 成分分析。

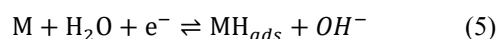
Table 1 MAGE was performed with different sodium molybdate contents. EDS composition analysis of its micropillar NiMoZn alloy.

Symbol of specimen	Na ₂ MoO ₄ content in plating bath (M)	Alloy composition (at.%)		
		Ni	Mo	Zn
M1	0.02	38.9 ± 2.5	56.9 ± 3.0	4.2 ± 1.1
M2	0.10	29.4 ± 2.7	66.9 ± 1.7	3.7 ± 1.7
M3	0.18	27.4 ± 2.5	69.0 ± 1.8	3.6 ± 1.3
M4	0.26	24.3 ± 1.8	72.7 ± 2.4	3.0 ± 1.8

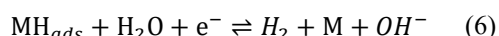
3.2 鎳鉬鎢合金微柱之產氫效能影響

鹼性溶液的析氫反應(HER)被認為是三個基本步驟的合併進行^[18]。

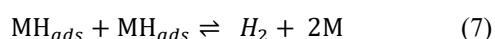
Volmer reaction



Heyrovsky reaction



Tafel reaction



步驟 I 是水分子的電化學還原，得到氫吸附在電極表面(稱為 Volmer 反應)，如方程式(5)，此步驟是屬於強制性。是透過兩個相互競爭的反應路徑產生氫氣，原子吸附的氫通過電化學析出(稱為 Heyrovsky 反應，方程式(6))或化學重組析出(稱為 Tafel 反應，方程式(7))。Alobaid, A 等人的研究指出^[19]，用 Tafel 斜率的值對應到 HER 的不同步驟。另文獻^[20]中普遍認為接近 120、40 或 30 mV/dec 的 Tafel 斜率，分別由 HER 機制的 Volmer、Heyrovsky 或 Tafel 步驟控制。如解吸附動力學較緩慢，則 Volmer 反應是決定析氫反應的速率。若解吸附過程速率足夠快，則 Heyrovsky 反應或 Tafel 反應是決定析氫反應的速率步驟。

從表 2 與圖 5、6 所示，隨著合金中鉬含量由 56.9 ± 3.0 at.% 提升到 66.9 ± 1.7 at.% 時，Tafel 斜率從 142 mV/dec 降低到 76 mV/dec，產氫反應越容易進行。合金中鉬含量從 66.9 ± 1.7 at.% 提升到 69.0 ± 1.8 at.% 時，Tafel 斜率由 76 mV/dec 提升到 84 mV/dec。當合金中鉬含量由 69.0 ± 1.8 at.% 提升到 72.7 ± 2.4 at.% 時，Tafel 斜率由 84 mV/dec 提升到 105 mV/dec。Tafel 斜率越小即表示僅需較小的過電位，即可獲得較大的

交換電流密度，產氫反應越容易發生。在合金中鉬含量超過 66.9 ± 1.7 at.% 後，Tafel 斜率反而變大，析氫反應變得較不易發生，鉬在合金中的效益則下降。在鉬含量 66.9 ± 1.7 at.% 的鎳鉬鋅合金時，具有最低之 Tafel 斜率(76 mV/dec)，及擁有最大的交換電流密度值(2.69 mA/cm^2)，能獲得最佳的產氫效能。

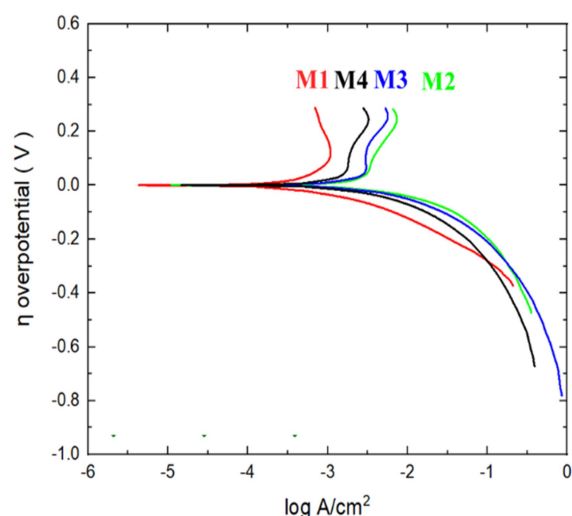


圖 5 微柱鎳鉬鋅合金在 1.0 M KOH 的水溶液中之極化曲線圖。

Figure 5 Polarization curves of micropillared NiMoZn alloy in 1.0 M KOH.

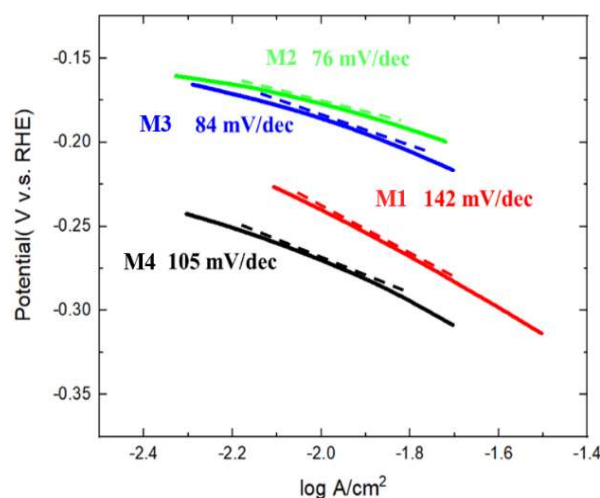


圖 6 微柱鎳鉬鋅合金在 1.0 M KOH 的水溶液中之 Tafel 斜率圖。

Figure 6 Tafel slope plot of micropillars NiMoZn alloy in 1.0 M KOH.

表 2 微柱鎳鉬鋅合金在 1 M KOH 鹼性水溶液中進行析氫反應的電化學數據。

Table 2 Electrochemical data for the hydrogen evolution reaction of a micropillar NiMoZn alloy in 1 M KOH alkaline aqueous solution.

Symbol of specimen	E_{eq} (V V.S. RHE)	Exchange current density (mA/cm ²)	Tafel slope (mV/dec)	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)
M1	-0.120	1.45	142	121	280
M2	-0.136	2.69	76	41	196
M3	-0.135	2.53	84	51	208
M4	-0.147	2.09	105	71	281

3.3 不同元素含量鎳鉬鋅合金的循環伏安測試分析

由圖 7 與表 3 可得知，合金中鉬含量在 66.9 at.%時，起始電位最低(-0.197 V VS. RHE)，陰極峰值電流密度最大約(606 mA/cm²)。起始過電位越低的情況下，表示在外加的電壓很低，可以發生析氫反應。陰極峰值電流密度越大，電荷轉移越快，析氫反應越佳。由圖 8 及圖 9 為不同鎳鉬鋅含量合金之微柱，經過 50 次循環後，測量出的陰極峰值電流密度值的變化的趨勢，可以推測是合金中鋅溶解所致成，促使微柱具有較大表面積，能增微柱鎳鉬鋅合金的析氫性能。綜合上述分析，可得出合金中鉬含量在 66.9 at.%時，具有最佳析氫性能。

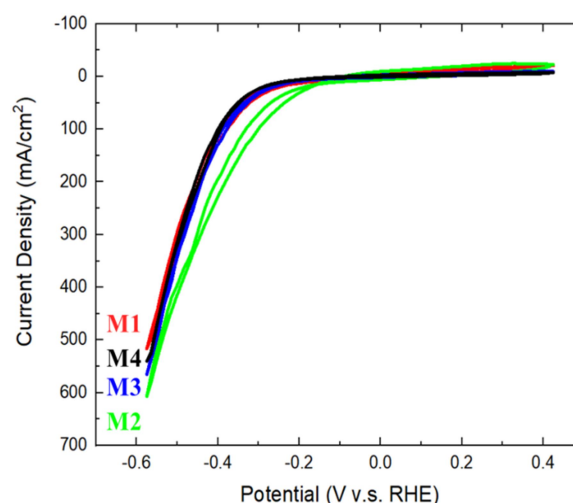


圖 7 微柱鎳鉬鋅合金在 1.0 M KOH 的鹼性水溶液中之循環伏安圖。

Figure 7 Cyclic voltammogram of micropillars NiMoZn alloy in 1.0 M KOH.

表 3 微柱鎳鉬鋅合金在 1M KOH 鹼性水溶液中進行析氫反應的數據。

Table 3 Data for the hydrogen evolution reaction of a micropillared NiMoZn alloy in 1 M KOH alkaline aqueous solution.

Symbol of specimen	Onset potential for H ₂ evaluation (V vs. RHE)	Cathodic peak c. d. (mA/cm ²)
M1	- 0.237	517
M2	- 0.197	606
M3	- 0.217	565
M4	- 0.227	540

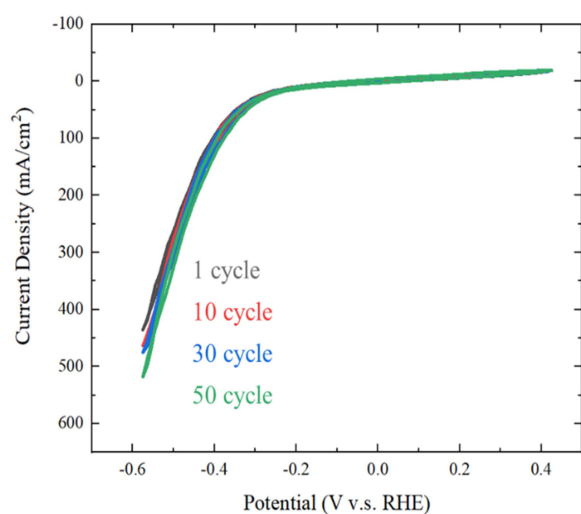


圖 8 微柱鎳鉬鋅合金 M1 在 1.0 M KOH 的鹼性水溶液中之 50 次循環伏安圖。

Figure 8 50 cyclic voltammograms of micropillars NiMoZn alloy M1 in 1.0 M KOH.

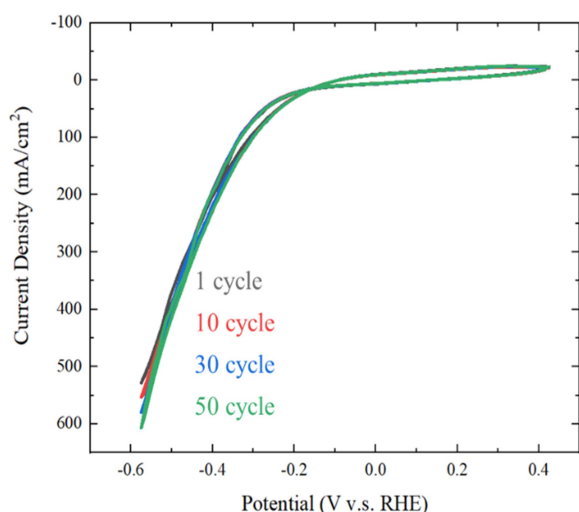


圖 9 微柱鎳鉬鋅合金 M2 在 1.0 M KOH 的鹼性水溶液中之 50 次循環伏安圖。

Figure 9 50 cyclic voltammograms of micropillars NiMoZn alloy M2 in 1.0 M KOH.

4. 結論

1. 以微陽極導引電鍍法(MAGE)製備的微柱鎳鉬鋅合金時，當鍍浴中鉬酸鈉濃度的增加，會使微柱的鉬含量升高、鎳含量下降，及少量 Zn 含量下降。
2. 從 0.02 M 到 0.26 M 的鉬酸鈉濃度，所得鎳鉬鋅微柱均得非晶質的合金。

3. 在鎳鉬鋅之鉬含量 56.9 at.%增加到 66.9 at.% 時，鎳鉬的協同作用促使 Tafel 斜率降低；而超過 66.9 at.%，Tafel 斜率反而增大，其析氫反應變得較不易進行，降低效益。
4. 在微柱鎳鉬鋅合金之 66.9 at.%鉬含量時，Tafel 斜率最小與交換電流密度值最大，50 次循環伏安分析後具有最大陰極電流峰值以及最小產氫起始電位，分析後是鋅的溶解，增加表面積，可獲得伏安循環分析之最佳產氫參數。

致謝

感謝科技部計畫 MOST109-2221-E-008-039、MOST110-2221-E-008-027 提供經費。

參考文獻

- [1] “Highly active and durable self-standing WS₂/graphene hybrid catalysts for the hydrogen evolution reaction”, H. Zhou, F. Yu, J. Sun, R. He, Y. Wang, C. F. Guo, F. Wang, Y. Lan, Z. Ren, and S. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) pp. 9472-9476.
- [2] “High-efficiency electrochemical hydrogen evolution based on the intermetallic Pt₂Si compound prepared by magnetron-sputtering”, Y. Zhu, M. Yuan, L. Deng, R. Ming, A. Zhang, M. Yang, B. Chai, and Z. Ren, *RSC advances*, 7 (2017) pp. 1553-1560.
- [3] “Trends in the exchange current for hydrogen evolution”, J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, and U. Stimming, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) p. J23.
- [4] “Facile one-step electrodeposition preparation of porous NiMo film as electrocatalyst for

- hydrogen evolution reaction”, M. Wang, Z. Wang, X. Yu, and Z. Guo, *international journal of hydrogen energy*, 40 (2015) pp. 2173-2181.
- [5] “Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer—engel theory for bonding in metals and intermetallic phases”, M. Jakšić, *Electrochimica Acta*, 29 (1984) pp. 1539-1550.
- [6] “Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings”, R. Solmaz and G. Kardaş, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) pp. 583-591.
- [7] “Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes”, R. K. Shervedani and A. Lasia, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) p. 511.
- [8] “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.
- [9] “Fabrication of Cu-Zn Alloy Micropillars by Potentiostatic Localized Electrochemical Deposition”, C. Y. Wang, J. C. Lin, Y. C. Chang, Y. T. Tseng, Y. J. Ciou, and Y. R. Hwang, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (2019) p. E252.
- [10] “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.
- [11] “Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis”, C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, and V. Pérez-Herranz, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46 (2016) pp. 791-803.
- [12] “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.
- [13] “Electrodeposition of Mo-Rich, MoNi alloys from an aqueous electrolyte”, S. Sun and E. Podlaha, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2011) p. D97.
- [14] “Influence of bath concentration and pH on electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings”, B. Szczygiel and A. Laszczynska, *Transactions of the IMF*, 92 (2014) pp. 196-202.
- [15] “Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits”, I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen, and M. A. Somers, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) pp. 888-896.
- [16] “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.
- [17] “A study on the corrosion and wear behavior of nanocrystalline NiMo electrodeposited coatings”, L. Chun Ying, M. Wei Ti, G. Ming Der, and L. Hung Bin, *Surface and Coatings Technology*, 366 (2019) pp. 286-295.
- [18] “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.

[19] “Mechanism and kinetics of HER and OER on NiFe LDH films in an alkaline electrolyte”, A. Alobaid, C. Wang, and R. A. Adomaitis, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2018) p. J3395.

[20] R. L. Doyle and M. E. Lyons, in: *The oxygen evolution reaction: mechanistic concepts and catalyst design*, (Photoelectrochemical solar fuel production: Springer, Germany, 2016) pp. 41-104.