國立臺灣大學重點科技研究學院

奈米工程與科學學位學程

碩士論文

Program for Nanoengineering and Nanoscience

Graduate School of Advanced Technology

National Taiwan University

Master's Thesis

基板誘導之鎳鉬氧化物奈米線電子調控於陰離子交換膜水電解析氧反應之研究

Substrate-Induced Electronic Modulation of $NiMoO_4$ Nanowires for Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

邱立大

Li-Da Chiu

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 115 年 6 月

June 2026

doi:10.6342/NTU202601485

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

基板誘導之鎳鉬氧化物奈米線電子調控於陰離子交換膜水電解析氧反應之研究

Substrate-Induced Electronic Modulation of NiMoO4 Nanowires for Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

本論文係邱立大 R13K45020在國立臺灣大學重點科技研究學院奈米工程與科學碩士學位學程完成之碩士學位論文，於民國115年6月23日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Graduate School of Advanced Technology on 23 June 2026 have examined a Master's Thesis entitled above presented by Li-da Chiu R13K45020 candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

陳建光 （指導教授 Advisor）

陳奕君

陳彥源

李昭仁

系（所、學位學程）主管 Director: 邱雅萍

致謝

前路漫漫，學海無涯。回首求學歷程，最應感謝的是家人們尤其是媽媽與姐姐始終如一的支持與陪伴。無論在精神上或生活上，皆給予我堅實後盾，使我得以無後顧之憂地投入研究。今日能有所成果，實有賴於家人的全力支持與鼓勵。同時，我亦感謝一路堅持至今的自己。兩年碩士時光轉瞬即逝，光陰荏苒間，累積的不僅是研究成果，更是面對問題與突破困境的能力。在學術訓練上，特別感謝指導教授陳建彰老師與陳奕君老師的悉心指導與關懷。老師們不僅在研究上給予精確而關鍵的指引，更在關鍵時刻提供即時協助，使我能穩定前行。研究室中嚴謹而自由的學術氛圍，亦讓我得以充分發揮創造力與潛能。老師們所建立的學術環境，使學生能各展所長，真正落實因材施教。在此期間，我得以完成三篇第一作者期刊論文，並有一篇榮獲期刊封面，另參與多篇共同作者論文，遠超出當初對自身的期許，對此深感珍惜與感激。此外，也感謝研究室這個溫暖的大家庭。感謝碩恩與振宸學長的引導，以及智暉、奇松、柏彥學長們；感謝同屆好夥伴佳葳、律宏、睿妤、若涵、以德、幸真、芷嫣與品翰的相互扶持；亦感謝學弟妹怡馨、崇嶧、聿軒、培益、家馨、凱文、妤甄與正堯，使研究生活更加充實而多彩。同時亦感謝光電所的夥伴世鵬與謹安學長，以及奕彤、秉均、曾琦、翊桓、宣佑、書菲、子媛、翔筌、家粟、立帆與冠程，感謝與你們共同度過的點滴時光，讓實驗室生活充滿溫度與回憶。最後，感謝學程主任邱雅萍老師於重要抉擇時的鼓勵，以及陳志鴻老師和鄭憶中老師在實驗室合作上的鼎力相助；感謝友好實驗室戰友翔齡和孟霖給予的幫助。求學過程中，承蒙許多良師益友相助，在此一併致上最誠摯的感謝。

doi:10.6342/NTU202601485

摘要

陰離子交換膜水電解 (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE) 系統中，設計兼具高活性與長期穩定性的陽極材料仍為關鍵挑戰之一。其中，催化劑層 (catalyst layer, CL) 與多孔傳輸層 (porous transport layer, PTL) 的界面整合，對於電荷傳輸效率、界面電阻以及操作穩定性具決定性影響。因此，如何透過材料與結構設計優化 CL/PTL 界面耦合，成為提升 AEMWE 性能的重要研究方向。本研究採用水熱法於不同導電基板上原位成長 $NiMoO_4$ 奈米線，以碳紙 (carbon paper, CP)、不鏽鋼纖維紙 (stainless steel fiber paper, SSP) 及鎳纖維紙 (nickel fiber paper, NFP) 導電基板作為多孔傳輸層，製備無黏結劑之整合型 CL/PTL 電極。此結構不僅可避免傳統催化層中黏結劑引入之界面阻抗，同時提升電極導電性與機械穩定性。實驗結果表明，相較於 CP 與 NFP 基板，SSP 提供了更有利的界面化學與電子結構環境。在水熱成長過程中，SSP 中 Fe 元素的溶出與引入，促進 $NiMoO_4$ 奈米線的 Ni^{3+} 比例，並有效調控氧缺陷濃度，同時維持 Mo^{5+}/Mo^{6+} 之適當比例，進而提升析氧反應 (oxygen evolution reaction, OER) 之催化活性。在 AEMWE 模組測試中，於 70 °C 且陰極濕式操作條件下，$NiMoO_4$/SSP 電極在 2.0 V 下達 2.67 A cm^{-2} 之高電流密度；在陰極乾式 (Cathode-dry) 仍可維持 1.83 A cm^{-2}，顯著優於 $NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP 電極。60 小時長時間測試電壓僅輕微上升，展現良好的操作穩定性。進一步的結構與表面分析結果指出，在長時間模組操作過程中 Mo 發生部分浸出，並誘發 $NiMoO_4$ 表面自發重構為具有高 OER 活性的 γ-NiOOH 相，此轉變被認為是提升長期催化性能的重要機制之一。總而言之，本研究證實透過基板工程 (substrate engineering) 策略，結合界面耦合強化與基板衍生元素摻雜效應，能有效提升 AEMWE 陽極之電催化性能與耐久性，為未來高效且穩定之水電解系統設計提供具體方向。

關鍵字：析氧反應、陰離子交換膜水電解、奈米線、鎳鉬氧化物、電催化、薄膜

doi:10.6342/NTU202601485

Abstract

In anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE), developing anodic materials with both high activity and long-term durability remains a key challenge, where the catalyst layer/porous transport layer (CL/PTL) interface critically governs charge transfer and stability. Herein, $NiMoO_4$ nanowires were directly grown on carbon paper (CP), stainless steel fiber paper (SSP), and nickel fiber paper (NFP) via a hydrothermal method to construct binder-free integrated CL/PTL electrodes. This design eliminates binder-induced resistance and mechanical degradation, while enhancing conductivity and structural integrity. Among the substrates, SSP provides the most favorable interfacial environment. Fe species introduced during growth modulate the electronic structure of $NiMoO_4$, increasing Ni^{3+} content, regulating oxygen vacancies, and maintaining a balanced Mo^{5+}/Mo^{6+} ratio, thereby enhancing oxygen evolution reaction (OER) activity. In AEMWE testing, $NiMoO_4$/SSP achieves 2.67 A cm^{-2} at 2.0 V under wet cathode conditions at 70 °C and retains 1.83 A cm^{-2} under dry operation, outperforming CP and NFP counterparts. The system also exhibits stable operation over 60 h with minimal voltage increase. Post-analysis reveals partial Mo leaching and in situ reconstruction into an active γ-NiOOH phase, which contributes to sustained catalytic performance. Overall, this work highlights substrate engineering as an effective strategy to enhance both the activity and durability of AEMWE anodes by integrating interfacial coupling with substrate-induced modulation.

Keywords: Oxygen evolution reaction, Anion exchange membrane water electrolysis, Nanowires, $NiMoO_4$, Electrocatalysis, Thin film

doi:10.6342/NTU202601485

目次

致謝 i

摘要 ii

Abstract iii

目次 iv

圖次 vii

表次 xii

第一章 緒論 1

1.1 前言 1

1.2 研究動機 2

1.3 論文大綱 3

第二章 文獻回顧與理論介紹 4

2.1 氫能科技 4

2.1.1 電解水產氫 4

2.1.2 水電解技術路線 9

2.2 電化學分析 18

2.2.1 電化學活性與反應動力學 18

2.2.2 電化學阻抗圖譜 22

2.2.3 循環伏安法與電化學活性比表面積 25

2.3 多孔傳輸層與膜電極製備 26

2.4 催化層與催化材料 29

2.4.1 貴金屬催化材料 31

2.4.2 非貴金屬催化材料 32

2.5 電漿製程技術 34

doi:10.6342/NTU202601485

2.5.1 電漿原理 34
2.5.2 電漿之粒子碰撞 40
2.5.3 電漿放電方式 42
第三章 實驗流程與儀器設備 48
3.1 實驗化學藥品與設備清單 48
3.1.1 化學藥品與材料 48
3.1.2 實驗設備與分析儀器 50
3.2 製程設備 52
3.2.1 低壓電漿清洗機 52
3.3 材料分析儀器 53
3.3.1 水接觸角量測儀 53
3.3.2 X 射線繞射儀 55
3.3.3 場發射掃描式電子顯微鏡 57
3.3.4 X 射線光電子能譜儀 60
3.3.5 電化學工作站 63
3.3.6 陰離子交換膜水電解模組量測 64
3.4 實驗流程 65
3.4.1 基材之親水性預處理 65
3.4.2 基板上沉積 $NiMoO_4$ 奈米線製備 CL/PTL 整合型陽極 65
3.4.3 製備 Ru/SSP 陰極 66
3.4.4 陰離子交換膜水電解系統組裝與量測 66
第四章 結果與討論 68
4.1 水接觸角量測電極表面性質 68
4.2 材料晶體結構分析 69
4.3 表面形貌與元素組成分析 71

doi:10.6342/NTU202601485

4.4 表面氧化態分析 73
4.5 電極之電化學分析 79
4.5.1 線性掃描伏安法與塔弗斜率計算 79
4.5.2 電化學阻抗圖分析 81
4.5.3 循環伏安法與電雙層電容 81
4.6 陰離子交換膜水電解模組測試 83
4.6.1 極化曲線性能測試 84
4.6.2 長時間穩定性測試 88
第五章 結論 93
第六章 附錄：以薄帶成型法創新製備自催化鎳鐵泡沫應用於陰離子交換膜水電解之析氧反應 94
6.1 摘要 94
6.2 實驗步驟 94
6.3 結果與討論 96
6.3.1 材料分析 96
6.3.2 電化學分析 100
6.3.3 AEMWE 模組性能評估 101
6.4 結論 105
個人期刊發表 106
參考文獻 107

doi:10.6342/NTU202601485

圖次

圖 2.1-1 氫氣生產與運輸途徑及其終端應用[3] 5

圖 2.1-2 Power-to-Hydrogen-to-Power [7] 7

圖 2.1-3 氫氣種類及其生產方法[8] 8

圖 2.1-4 綠氫之生產途徑[8] 9

圖 2.1-5 四種水電解技術(a) AWE (b) PEMWE (c) SOEC (d) AEMWE 的示意圖[9] 10

圖 2.1-6 鹼性水電解槽[10] 11

圖 2.1-7 質子交換膜水電解槽[12] 13

圖 2.1-8 固態氧化物水電解槽[14] 14

圖 2.1-9 陰離子交換膜水電解槽 [15] 17

圖 2.1-10 鹼性環境下之析氫反應[16] 17

圖 2.1-11 鹼性環境下之析氧反應[16] 18

圖 2.2-1 (a) 二電極與 (b) 三電極電化學量測實驗設置[17] 19

圖 2.2-2 OER 與 HER 之線性掃描伏安法及其所相應的塔弗斜率圖[18] 21

圖 2.2-3 三極法與奈奎斯特圖[19] 22

圖 2.2-4 幾種常見 EIS 等效電路圖 [20] 23

圖 2.2-5 等效電路圖與奈奎斯特圖展示反應動力學控制和質傳控制區間[19] 24

圖 2.2-6 循環伏安法曲線及掃描視窗選擇示意圖[21] 26

圖 2.2-7 多掃速的 CV 圖於(a)法拉第區間和(b)非法拉第區間[22] 26

圖 2.3-1 AEMWE 之膜電極分層結構圖[23] 29

圖 2.3-2 不同電壓損失累積貢獻的 AEMWE 極化曲線示意圖[24] 29

圖 2.4-1 電催化材料與製備方法[25] 30

圖 2.4-2 Ru 基材料設計策略[26] 32

doi:10.6342/NTU202601485

圖 2.4-3 電催化材料設計策略[27] 34
圖 2.5-1 物質相態隨溫度與壓力變化之示意圖[28] 35
圖 2.5-2 各氣體之帕邢定律曲線[31] 38
圖 2.5-3 LTE 與 non-LTE 根據溫度與壓力分類示意圖[32] 39
圖 2.5-4 常見電漿裝置種類：(a) 電感耦合放電、(b) 介電質阻擋放電、(c) 電暈放電、(d) 火花放電、(e) 接觸式輝光放電、(f) 射頻放電、(g) 微波放電[33] 40
圖 2.5-5 (a) 電暈放電機制 (b) 不同形式電暈放電設置圖[37] 43
圖 2.5-6 火花放電裝置圖[38] 44
圖 2.5-7 輝光放電裝置圖[39] 44
圖 2.5-8 電弧放電裝置圖[40] 45
圖 2.5-9 介電質阻擋放電裝置圖[41] 46
圖 2.5-10 射頻放電裝置圖[42] 46
圖 2.5-11 微波放電裝置圖[43] 47
圖 3.2-1 低壓電漿裝置圖[44] 53
圖 3.2-2 低壓電漿清洗機 53
圖 3.3-1 水接觸角量測裝置[45] 54
圖 3.3-2 三相界面之接觸角示意圖[46] 55
圖 3.3-3 水接觸角與表面親疏水性[47] 55
圖 3.3-4 XRD 原理與布拉格方程[48] 57
圖 3.3-5 掃描式電子顯微鏡零件與結構圖[49] 58
圖 3.3-6 電子束與樣品交互作用所產生訊號[50] 59
圖 3.3-7 SE 和 BSE 示意圖[50] 59
圖 3.3-8 X 射線光電子能譜儀原理圖[51] 61
圖 3.3-9 光電子激發過程示意圖與樣品能階圖[52] 62

doi:10.6342/NTU202601485

圖 3.3-10 電化學工作站的(a)測試示意圖與(b)雙迴路系統和等效電路[53] 64

圖 3.4-1 基板上沉積 $NiMoO_4$ 奈米線製備 CL/PTL 一體化電極之製程[1] 66

圖 4.1-1 水接觸角量測結果 (a) $NiMoO_4$/CP, (b) $NiMoO_4$/SSP, (c) $NiMoO_4$/NFP, (d) CP, (e) SSP, and (f) NFP[1] 69

圖 4.2-1 多孔傳輸層與其上原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線在(a) CP、(b) SSP 及(c) NFP 上的 XRD 圖譜比較[1] 70

圖 4.3-1 (a)$NiMoO_4$/CP、(b)$NiMoO_4$/SSP 與(c)$NiMoO_4$/NFP 之掃描式電子顯微鏡影像，放大倍率分別為 100×、7000×、10,000×及 20,000×[1] 72

圖 4.3-2 (a) CP、(b) SSP 與(c) NFP 之掃描式電子顯微鏡影像，放大倍率分別為 100×、3000×、7000×、10,000×[1] 72

圖 4.4-1 $NiMoO_4$ 粉末之 (a) XPS 全譜圖；(b) Ni 2p HRXPS 光譜；(c) O 1s HRXPS 光譜；(d) Mo 3d HRXPS 光譜 74

圖 4.4-2 以一步水熱法合成之 $NiMoO_4$ 粉末之 XRD 圖譜 75

圖 4.4-3 (a) CP、(b) SSP 及(c) NFP 之 XPS 全譜圖。 75

圖 4.4-4 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP 與 (c) $NiMoO_4$/NFP 之 XPS 全譜圖；以及 (d) $NiMoO_4$/CP、(e) $NiMoO_4$/SSP 與 (f) $NiMoO_4$/NFP 之 Ni 2p HRXPS 光譜 76

圖 4.4-5 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP 及(c) $NiMoO_4$/NFP 之 Mo 3d HRXPS 光譜；(d) $NiMoO_4$/CP、(e) $NiMoO_4$/SSP 及(f) $NiMoO_4$/NFP 之 O 1s HRXPS 光譜 [1] 78

圖 4.5-1 析氧反應之 LSV 極化曲線：(a) CP 與 $NiMoO_4$/CP、(b) SSP 與 $NiMoO_4$/SSP、(c) NFP 與 $NiMoO_4$/NFP 在未進行 iR 補償條件下；以及(d) CP 與 $NiMoO_4$/CP、(e) SSP 與 $NiMoO_4$/SSP、(f) NFP 與 $NiMoO_4$/NFP 在 85% iR 補償條件下之 LSV 極化曲線[1] 80

圖 4.5-2 析氧反應之電化學特性。(a)線性掃描伏安法之極化曲線；(b) 在 10、50

doi:10.6342/NTU202601485

與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位；(c)塔弗斜率；(d)於 400 mV 過電位下之電化學阻抗頻譜奈奎斯特圖；(e)由循環伏安法量測所得之電雙層電容[1] 80

圖 4.5-3 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP、(c) $NiMoO_4$/NFP、(d) CP、(e) SSP 及 (f) NFP 循環伏安法之曲線[1] 82

圖 4.5-4 析氫反應之電化學特性：(a) 線性掃描伏安法之極化曲線；(b) 在 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位；(c) 塔弗斜率；(d) 電化學阻抗頻譜之奈奎斯特圖[1] 83

圖 4.6-1 (a)陰離子交換膜水電解模組；(b)陰離子交換膜水電解模組系統之陰極濕式(cathode-wet)與陰極乾式(cathode-dry)操作模式[1]..... 84

圖 4.6-2 單 AEMWE 之極化曲線：以 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 為陽極，於(a)陰極乾式與(b)陰極濕式操作條件下，在 25 °C、50 °C 及 70 °C 進行測試；(c)於陰極濕式操作 400 mA cm^{-2} 電流密度之定電流耐久性測試，比較 $NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 陽極搭配 Ru/SSP 陰極之表現[1] 85

圖 4.6-3 $NiMoO_4$/SSP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XPS 全譜圖比較[1] 89

圖 4.6-4 $NiMoO_4$/NFP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XPS 全譜圖比較[1]..... 90

圖 4.6-5 AEMWE 經 60 小時耐久性測試後 $NiMoO_4$/SSP 的 Ni 2p HRXPS 光譜[1] 90

圖 4.6-6 AEMWE 進行 60 小時耐久性測試後 $NiMoO_4$/SSP 的 O 1s HRXPS 光譜[1] 91

圖 4.6-7 $NiMoO_4$/SSP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XRD 繞射圖譜比較[1] 91

圖 4.6-8 $NiMoO_4$/NFP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XRD 繞射圖譜比較[1] 92

圖 6.2-1 自催化鎳鐵泡沫 MEA 用於陰離子交換膜水電解裝置陽極[2] 96

圖 6.3-1 鎳鐵泡沫於不同倍率下之掃描式電子顯微鏡影像：(a) 100 倍、(b) 1000 倍、(c) 5000 倍與 (d) 10000 倍；(e) 鎳鐵泡沫之水接觸角量測結果[2] 98

圖 6.3-2 (a) 原始鎳鐵泡沫之 XRD 圖譜；(b) 鎳鐵泡沫之 XPS 全譜掃描；高解

doi:10.6342/NTU202601485

析 XPS 光譜：(c) Ni 2p、(d) Fe 2p 與 (e) O 1s [2] 99

圖 6.3-3 (a) OER 線性掃描伏安極化曲線；(b) 於 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位比較；(c) Tafel 斜率分析；(d) 於 400 mV 過電位下量測之 EIS Nyquist 圖；(e) 由不同掃描速率 CV 量測所得之雙電層電容[2] 101

圖 6.3-4 AEMWE 之陰極乾式與陰極濕式操作模式及動態穩定性測試流程圖[2] 102

圖 6.3-5 (a) 陰極乾式操作下 NFF 與 SSP 之性能比較；(b) 陰極濕式操作下 NFF 與 SSP 之性能比較；(c) NFF 陽極之 60 h 穩定性測試；(d) 100 與 500 mA cm^{-2} 交替之 AST 測試示意圖；(e) 不同循環次數後之極化曲線；(f) AST 過程中高、低電流密度下之電壓變化[2] 104

doi:10.6342/NTU202601485

表次

表 3.1-1 實驗化學藥品及材料清單 48

表 3.1-2 製程設備及分析儀器清單 50

表 4.4-1 Ni 2p HRXPS 之 Ni^{2+}與 Ni^{3+}價態之相對面積比例 76

表 4.4-2 Mo 3d HRXPS 之 Mo^{5+}與 Mo^{6+}價態之相對面積比例 78

表 4.4-3 O 1s HRXPS 之 Lattice O、Defective O、Adsorbed H_2O 之相對面積比例 78

表 4.6-1 $NiMoO_4$/CP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率 86

表 4.6-2 $NiMoO_4$/SSP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率 86

表 4.6-3 $NiMoO_4$/NFP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率 87

doi:10.6342/NTU202601485

第一章 緒論

1.1 前言

隨全球氣候變遷問題日益嚴峻，實現碳中和已成各國能源政策之重要抉擇[1, 2]。為達成 2050 年淨零碳排，能源亟需從以化石燃料為主之結構轉型為以再生能源為核心之低碳體系。氫能因其高能量密度與零碳排之潛力，被視為未來能源轉型之關鍵媒介。其中，由再生能源驅動水電解所產之綠氫 (green hydrogen)，能有效實現電能儲存與跨時間與空間之能量調度，對提升再生能源利用效率極具重要意義。當前主流水電解技術囊括鹼性水電解 (alkaline water electrolysis, AWE)、質子交換膜水電解 (proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)與陰離子交換膜水電解 (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)。AWE 雖技術成熟但效率受限且需高濃度電解液；PEMWE 具高性能但仰仗貴金屬與高成本材料；相較之下，AEMWE 結合鹼性系統與膜電解技術之優勢，可結合非貴金屬催化劑並降低材料成本，被視為具發展潛力之新興技術。

然而，在 AEMWE 中陽極端的析氧反應 (oxygen evolution reaction, OER) 涉及反應動力學遲緩之四電子轉移，成為限制整體效率之主要瓶頸。此外，實際電解槽中催化層 (catalyst layer, CL) 與多孔傳輸層 (porous transport layer, PTL) 間界面特性，對電荷傳輸、質傳行為與操作穩定性具關鍵影響。界面接觸電阻、氣泡生成與脫附行為，與材料之潤濕性與孔隙結構，共同影響電極之整體表現與耐久性。近年來，過渡金屬基材料被廣泛應用於 AEMWE 陽極，而鎳基材料因其良好的氧化還原特性與穩定性備受關注。特別是 $NiMoO_4$ 奈米線具高比表面積與優異的質傳與電荷傳輸特性，有助於提升催化活性與反應效率。然而，如何將此類奈米結構有效整合至電極系統中，並在實際操作條件下維持其性能仍為當前重要課題。

doi:10.6342/NTU202601485

1.2 研究動機

儘管已有多種高活性 OER 催化材料被提出，傳統電極多透過塗佈方式將催化劑 (catalyst) 固定於多孔傳輸層表面，通常需依賴黏結劑 (binder) 以維持結構穩定。然而，黏結劑的引入不僅可能增加界面電阻 (interfacial resistance)，亦可能在長時間操作下造成催化層剝落進而影響電極導電性與耐久性，限制其於實際電解系統中之應用。此外，催化層與多孔傳輸層間的界面耦合影響對於電子傳輸效率與整體反應動力學具決定性影響。然而，目前多數研究著重於催化材料本身的組成與結構設計，對於基材如何影響催化層形成、界面結構以及最終電化學性能之系統性探討仍相對不足。特別於原位成長 (in situ growth) 系統中，多孔傳輸層不僅作為導電支撐體，更可能在水熱合成中釋放金屬離子，進一步調控催化劑之電子結構與活性位點分佈，此一效應尚未被充分理解。

基於上述問題，本研究提出透過基板工程 (substrate engineering) 結合原位成長策略，直接於不同導電基材上製備無黏結劑之一體化催化層/多孔傳輸層 (CL/PTL) 電極。透過碳紙 (carbon paper, CP) 、不鏽鋼纖維紙 (stainless-steel fiber paper, SSP) 與鎳纖維紙 (nickel fiber paper, NFP) 作為代表性基材，系統性探討其對 $NiMoO_4$ 奈米線成長行為、界面耦合特性以及電化學性能之影響。本研究特別關注不鏽鋼纖維紙在水熱成長過程中所引入之 Fe 元素，如何透過基材衍生摻雜效應調控 $NiMoO_4$ 之電子結構，包括 Ni^{3+}比例、氧缺陷 (oxygen vacancy) 濃度與 Mo 氧化態分佈，進而提升析氧反應活性與長期穩定性。透過建立基材特性、界面結構與電催化性能之關聯，本研究期望為高效且耐久之 AEMWE 陽極設計提供具體且可延伸之工程策略。

doi:10.6342/NTU202601485

1.3 論文大綱

第一章 緒論

本章節闡明氫能科技發展之相關背景，和電解水技術發展至今之挑戰和瓶頸，最後引出本研究之動機。

第二章 文獻回顧與理論介紹

本章節介紹水電解技術路線並針對本研究主軸介紹，即鹼性環境下的電化學機理、電極製備和電催化材料，同時延伸至電漿原理、粒子碰撞機制與概述電漿形式。

第三章 實驗流程與儀器設備

本章節說明本研究所使用的化學藥品、製程設備、分析儀器，著重介紹各分析儀器之工作與分析原理，並闡述用於陰離子交換膜水電解裝置的電極製備流程。

第四章 結果與討論

本章節呈現本研究所製備不同基板之電極的電化學性能和材料分析，及其應用於陰離子交換膜水電解模組中的性能和能耗表現，與系統下長時間的運作結果並展開相關討論。

第五章 結論

本章節總結基板引起的電子調控效應與其機制和相關性能表現，與揭示設計陰離子交換膜水電解的可行策略。

doi:10.6342/NTU202601485

第二章 文獻回顧與理論介紹

2.1 氫能科技

2.1.1 電解水產氫

在全球淨零碳排與能源結構重組的趨勢下，氫氣已由傳統化工與煉油產業中的基礎原料，逐漸轉變為連結再生能源、工業脫碳、長時儲能與高科技製造的重要能源載體。氫氣具高質量能量密度、終端零碳排與多元轉換路徑，可經燃料電池轉換為電能、直接燃燒與合成氨、甲醇或液態載體等形式應用於熱能供應、化學品製造與跨區域能源運輸 (**圖 2.1-1**) [3]。因此，氫氣的價值並非侷限於單一能源技術，而在於其可於電力、熱能與化學能之間建立可儲存、可運輸且可再利用的能量轉換平台。從能源系統角度而言，氫氣的核心功能在於將瞬時性電力轉換為長時可儲存的化學能。隨全球能源供給由可調度的化石燃料發電逐步轉向太陽能、風能與水力發電等低碳電源，電力系統也由集中式穩定供電轉變為受日照、風況、氣候與季節變化支配的波動型供電結構。此一轉變使能源系統的關鍵挑戰不再只是提高發電效率，而是如何建立跨時間與跨空間尺度的能量緩衝機制。相較於電池較適合短時、高頻率電力調節，氫氣更適合應用於大容量、長時間、季節性與跨區域能源儲存，可用以降低棄電、平衡尖離峰負載、提升電網韌性，並支撐高比例再生能源併網後的深度去碳化能源體系。

doi:10.6342/NTU202601485

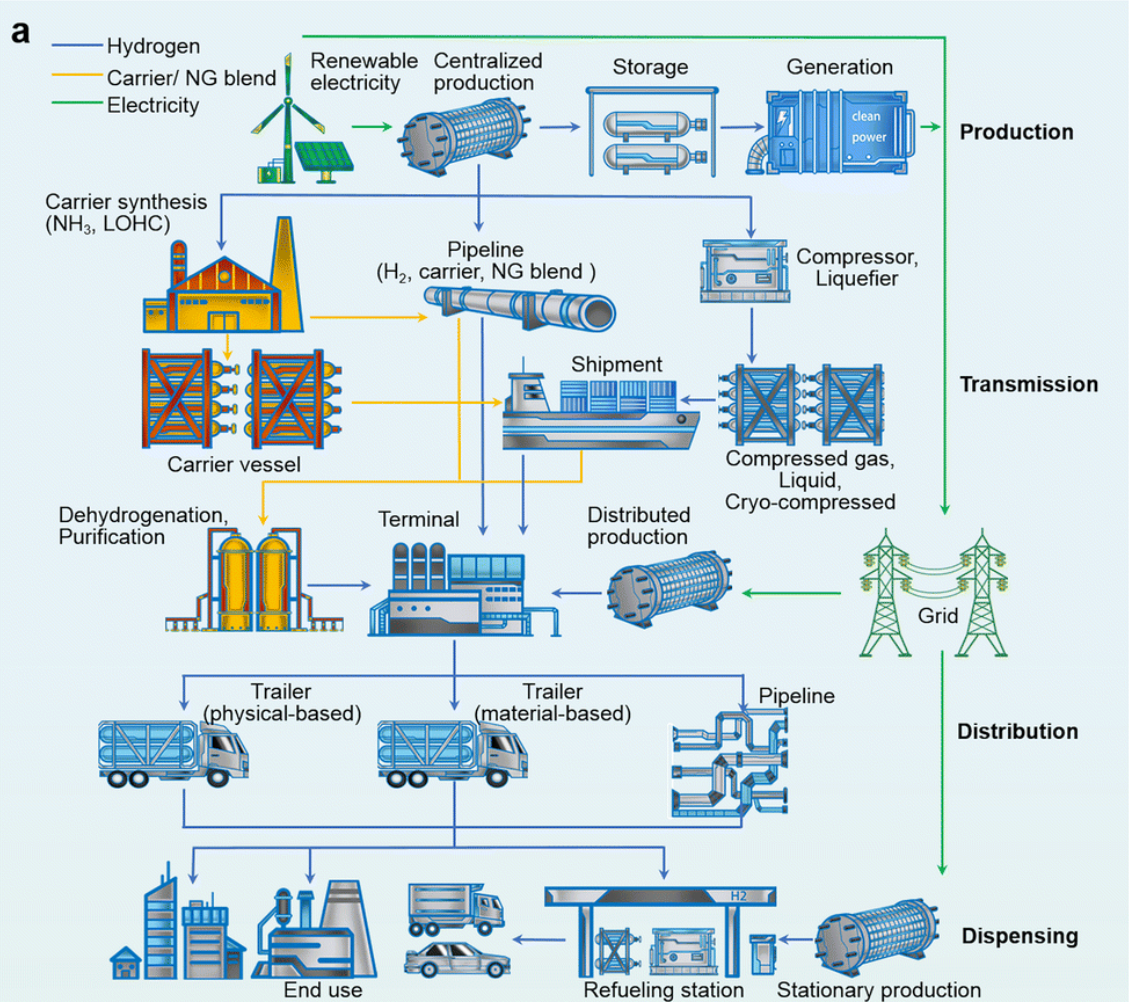


圖 2.1-1 氫氣生產與運輸途徑及其終端應用[3]

從產業脫碳角度而言，氫氣具有難以由直接電氣化完全取代的角色，特別適用於涉及高溫熱源、還原反應與分子合成的製程。在鋼鐵產業中，氫氣可作為直接還原鐵製程中的還原劑，以取代傳統焦炭或一氧化碳還原鐵礦所造成的大量碳排放；在化學工業中，氫氣是合成氨、甲醇、合成燃料與多種加氫反應的關鍵原料；在煉油產業中，氫氣則廣泛用於加氫脫硫、加氫裂化與燃料品質提升[4]。氫氣對半導體與高科技製造產業亦具有高度戰略價值。半導體製程對氣體純度、反應穩定性與污染控制要求極高，氫氣常作為還原氣氛、載氣、熱處理氣體與薄膜反應氣體，應用於外延成長、退火、化學氣相沉積、表面處理與氧化層去除等步驟。在先進製程中，微量雜質、金屬污染、水氧殘留或界面缺陷皆可能導致載子遷移率下降、漏電增加、薄膜品質劣化與良率損失。因此，高純度且穩定供應的氫氣對晶圓製造、薄膜沉積

doi:10.6342/NTU202601485

與界面工程有直接影響。隨著半導體產業朝向先進節點、異質整合與高效能運算晶片發展，其用電量與高純製程氣體需求將同步上升，使低碳氫供應不僅是能源議題，更關係到高科技供應鏈的碳管理與製程永續性[5]。

上述需求在生成式人工智慧 (Gen AI) 與 AI agent 快速發展下更加迫切。大型語言模型、生成式 AI 與自主型 AI agent 正大幅推升模型訓練、持續推論、資料儲存、雲端運算與冷卻系統的能源需求，使資料中心逐漸成為全球電力消耗成長的重要驅動因子[6]。尤其 AI agent 使人工智慧系統由單次查詢式運算轉向持續感知、規劃、執行與回饋的長時間運算型態，進一步提高伺服器使用率與電力基礎設施壓力。當數位化、電動化與智慧化同時推升用電需求時，若新增電力仍高度依賴化石燃料，將削弱 2050 年碳中和路徑的可行性[6]。因此，未來能源系統必須同時滿足高耗能產業成長與低碳轉型需求，並仰賴再生能源與長時儲能技術提升供電韌性。在此背景下，綠氫可作為再生能源與高耗能需求之間的能量緩衝媒介。其核心策略是利用太陽能、風能或水力發電等低碳電力，透過水電解將水分解為氫氣與氧氣，進而把不易長期儲存的電能轉換為可壓縮、可儲存、可運輸且可再利用的化學能。當再生能源發電量高於即時用電需求時，電解槽可吸收過剩電力並製備氫氣；當電力需求上升或再生能源輸出不足時，儲存的氫氣可經由燃料電池重新轉換為電能，或透過直接燃燒與工業製程提供熱能與反應物。此一電力至氫氣再至電力的轉換模式，即 Power-to-Hydrogen-to-Power (P2H2P)，形成電能與化學能之間可逆調度的閉環能源系統，可實現削峰填谷、長時備援、離網供能與跨區域能源調配，對高比例再生能源併網、工業園區供能、資料中心備援電力與半導體廠穩定供能具有重要意義 (**圖 2.1-2**) [7]。

doi:10.6342/NTU202601485

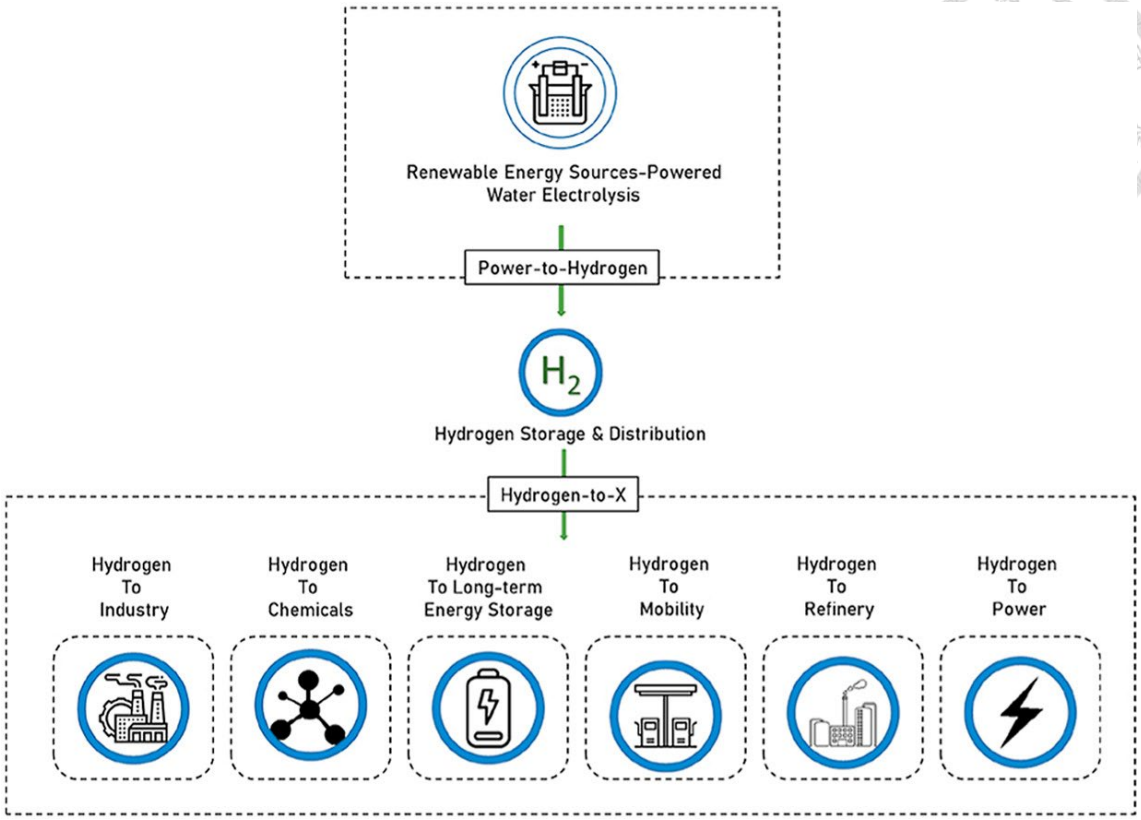
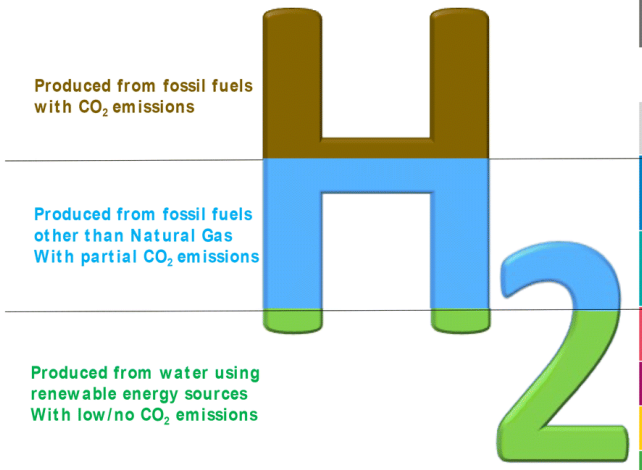


圖 2.1-2 Power-to-Hydrogen-to-Power [7]

依製氫來源與碳排放特性，氫氣常以不同顏色分類如**圖 2.1-3** 所示。棕氫或黑氫 (brown/black hydrogen) 源自煤炭或褐煤氣化，碳排放強度更高；白氫 (white hydrogen) 則為天然地質氫，目前仍受限於探勘、純化與規模化開採的不確定性；灰氫 (grey hydrogen) 由天然氣蒸氣重組製得，技術成熟且成本較低但伴隨大量二氧化碳排放；藍氫 (blue hydrogen) 則是在化石燃料製氫基礎上結合碳捕捉、利用與封存技術，但其減碳效果取決於捕碳效率、能源輸入與封存穩定性等；綠松石氫 (turquoise hydrogen) 透過甲烷熱裂解產生氫氣與固態碳，理論上可避免直接生成二氧化碳，但仍受熱源來源與甲烷供應鏈排放影響；粉紅氫 (pink hydrogen) 指以核能電力驅動水電解生產之氫氣，具低碳基供電優勢；黃氫多指以電網電力或太陽能電力驅動電解所得之氫氣，其碳足跡取決於電力結構；相較之下，綠氫 (green hydrogen) 以再生能源驅動水電解製氫，最具深度減碳潛力。製氫技術可概分為化石燃料轉化、生質轉化、熱化學循環與水電解。化石燃料轉化包括天然氣蒸氣重組、

doi:10.6342/NTU202601485

部分氧化、自熱重組與煤氣化，具技術成熟與大規模生產優勢，但受限於高碳排放與化石資源依賴。生質製氫可透過生質氣化、厭氧發酵、光發酵或生物光解進行，理論上可結合廢棄物處理與碳循環，但仍受原料分散、反應效率與氣體純化限制。熱化學循環可利用高溫熱源驅動水分解，具高效率潛力，但材料穩定性、反應器耐久性與高溫腐蝕仍是主要瓶頸。相較之下，水電解可直接利用電能將水分解為氫氣與氧氣，具備高產品純度、模組化設計、快速動態響應與易於耦合再生能源等特點，因此成為綠氫製備中最具代表性的技術平台，如**圖 2.1-4** 所示[8]。綜合而言，氫氣的重要性源於其在未來能源中的樞紐功能：向上乘載波動型再生能源，向下支撐半導體、化工、鋼鐵、交通與資料中心等高耗能產業，並在電力、熱能與化學能之間建立可轉換的低碳循環。隨 AI 驅動之電力需求增長與再生能源高比例併網同步發生，發展高效率、低成本、長壽命且可規模化的水電解技術，將成為綠氫經濟能否實現的核心關鍵。換言之，綠氫並非單一替代能源，而是支撐淨零能源體系、工業深度脫碳與高科技製造永續化的關鍵分子平台。



Color Code	Fuel	Process	Process Outputs
Brown/Black	Coal	Steam Reforming or Gasification	$H_2 + CO_2$ (released)
White	---	Naturally Occurring	H_2
Grey	Natural Gas	Steam Reforming	$H_2 + CO_2$ (released)
Blue	Natural Gas	Steam Reforming	$H_2 + CO_2$ (% captured and stored)
Turquoise	Natural Gas	Pyrolysis	$H_2 + C$ (solid)
Red	Nuclear Power	High Temperature Catalytic splitting	$H_2 + O_2$
Purple/Pink	Nuclear Power	Electrolysis	$H_2 + O_2$
Yellow	Solar Power	Electrolysis	$H_2 + O_2$
Green	Renewable Electricity	Electrolysis	$H_2 + O_2$

圖 2.1-3 氫氣種類及其生產方法[8]

doi:10.6342/NTU202601485

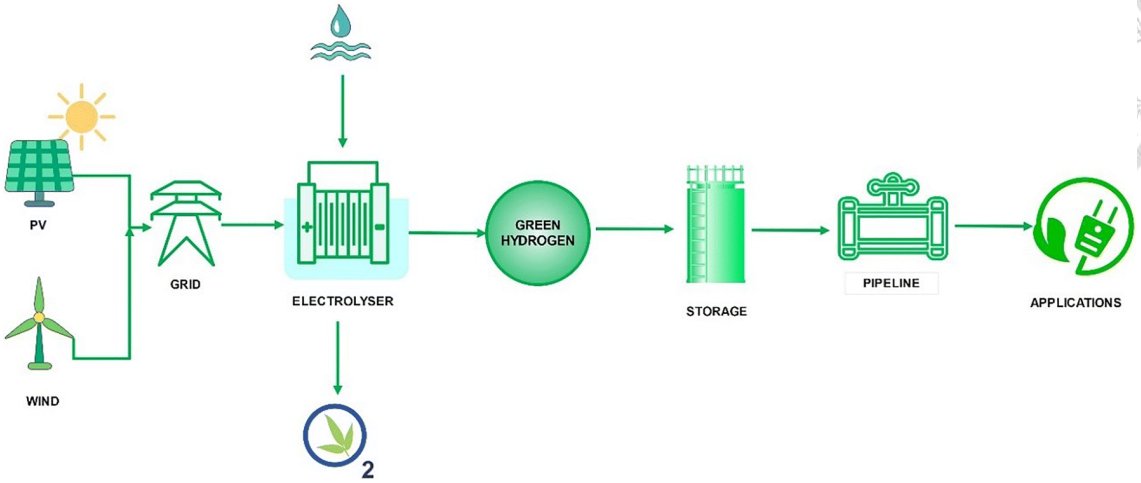


圖 2.1-4 綠氫之生產途徑[8]

2.1.2 水電解技術路線

當前水電解產氫技術依其電解質型態、離子傳導機制與操作溫度之不同，主要可分為四大技術路線，分別為鹼性水電解 (alkaline water electrolysis, AWE)、陰離子交換膜水電解 (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)、質子交換膜水電解 (proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)以及固態氧化物水電解 (solid oxide electrolysis cells, SOEC)。其中，AWE、PEMWE 與 AEMWE 皆屬於低溫水電解系統，其操作溫度多介於約 40 ℃ 至 100 ℃ 間，具備啟動迅速與系統整合彈性高之特性。相較之下，SOEC 則屬高溫操作技術，通常需在 700 ℃ 以上之環境中運行，其優勢在於可結合熱能以提升整體能量轉換效率，但亦伴隨材料穩定性與系統複雜度之挑戰[9]。由於低溫水電解系統無需額外高溫熱源支撐，且具備良好的啟停與負載調節能力，使其特別適合與風能與太陽能等具間歇性特徵之再生能源進行耦合應用。將多餘電力轉換為氫能，可實現能量的跨時間尺度儲存與再利用，進而提升整體能源系統之穩定性與靈活性。因此，近年研究多聚焦於低溫水電解技術之材料與系統優化，以因應再生能源驅動下之動態操作需求。基於此，以下將針對四種水電解技術進行系統性介紹，並比較其在性能與應用層面之優勢與限制。

doi:10.6342/NTU202601485

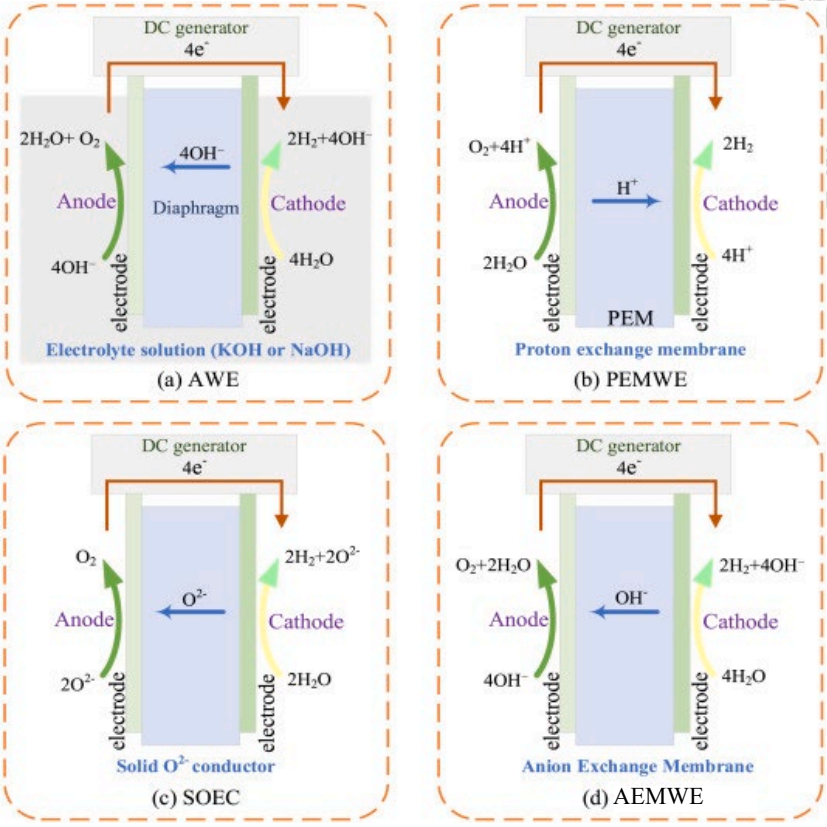


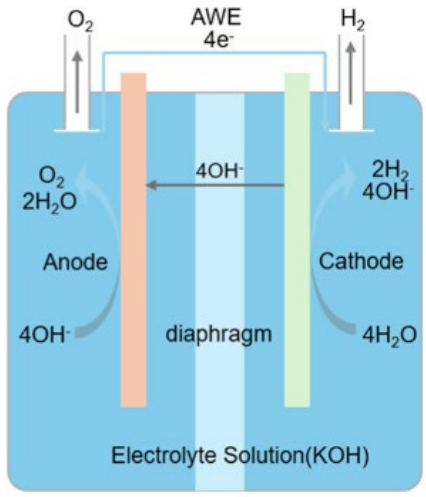
圖 2.1-5 四種水電解技術(a) AWE (b) PEMWE (c) SOEC (d) AEMWE 的示意圖[9]

2.1.2.1 鹼性水電解 (Alkaline water electrolysis, AWE)

鹼性水電解為最早實現工業化之電解水技術，以高濃度鹼性電解液 (typically 20-30 wt% KOH 或 NaOH) 作為離子導體，並透過多孔隔膜 (diaphragm) 實現氣體分隔與離子傳輸。反應機制基於氫氧根離子 (OH^-) 在電解液中的遷移：陰極水分子還原生成氫氣與 OH^-，而陽極則消耗 OH^-生成氧氣與水，形成封閉的離子循環。相較於酸性系統，AWE 允許使用 Ni、Fe、Co 等非貴金屬作為電極材料，顯著降低材料成本並提升資源可得性，構成其在大規模製氫中長期佔據主導地位的關鍵基礎。當前 AWE 之瓶頸主要源自陽極析氧反應之多步驟質子耦合電子轉移 (proton-coupled electron transfer, PCET)，其涉及*OH、O 與 OOH 等吸附中間體之連續轉換，對應較高之活化能障與顯著過電位[10]。雖鹼性環境可降低材料腐蝕並拓展催化劑選擇範圍，但 OH^-相較 H^+具較低之遷移率導致離子導電性受限並放大歐姆損失 (ohmic loss)。高電流密度操作時，氣泡生成與脫附行為亦會引入顯著的

doi:10.6342/NTU202601485

質傳阻抗 (mass transport resistance)，氣液兩相流所造成之局部遮蔽效應 (bubble coverage effect) 將降低有效反應面積並增加局部過電位。AWE 仰賴多孔隔膜抑制氫氧交叉滲透，其孔隙率與厚度須在離子傳導與氣體隔離間取得平衡。較厚或低孔隙率隔膜雖可降低氣體交叉風險，卻會延長離子傳輸路徑與增加內阻，進而限制高電流密度與高壓操作性能。因此，AWE 通常受限於較低的操作電流密度 (typically $< 0.5\,A\,cm^{-2}$) 與較緩慢的動態響應，不利於與高度波動特性之再生能源直接耦合。AWE 之總電壓損失可表示為熱力學電位與各類過電位之疊加，其中歐姆損失在高電流密度下呈線性放大，並成為主導因素。此一特性使電解液電導率、電極間距以及隔膜結構成為影響效率的關鍵設計參數。此外，高濃度鹼液所引發之材料腐蝕與密封問題，亦增加了系統維護與長期運行之複雜度，對於大規模部署形成潛在制約。總而言之，AWE 雖具備技術成熟與成本優勢，但其在高電流密度操作、動態負載適應性及系統整合方面仍存在結構性限制。這些限制本質上源於液態電解質系統中離子傳輸、氣液兩相流與隔膜結構之耦合效應，亦凸顯了後續膜電解技術(如 PEMWE 與 AEMWE) 在提升能量效率與系統緊湊化方面的發展動機。



$Anode: 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

$Cathode: 4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$

$Overall: 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

圖 2.1-6 鹼性水電解槽[10]

doi:10.6342/NTU202601485

2.1.2.2 質子交換膜水電解 (Proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)

質子交換膜水電解為典型之固態電解質電解系統，其以高分子質子交換膜(如 Nafion membrane)取代傳統液態電解質，實現陽極與陰極之間高效離子傳導與氣體隔離。其核心機制在於陽極端水分子氧化生成氧氣與質子 (H^+)，質子經由膜內連續的親水通道 (hydrophilic ionic channels) 遷移至陰極，於陰極接受電子還原生成氫氣。此種以 H^+ 為主要載流子之傳導機制，相較於 OH^- 系統具有更高的遷移率與更低的傳輸阻抗，使 PEMWE 能在高電流密度 ($>1–2\ A\ cm^{-2}$) 下穩定運行[11]。從動力學與傳輸角度分析，PEMWE 之顯著優勢源於其緊密結構與低歐姆阻抗。由於膜厚通常僅數十微米，離子傳輸距離大幅縮短，導致系統內阻 (area-specific resistance, ASR) 顯著降低。此外，固態膜可有效防止氣體交叉滲透，使系統能在高壓條件下直接產生高純度氫氣，並支援高差壓操作 (differential pressure operation)，大幅降低後端壓縮能耗。此特性使 PEMWE 在動態操作環境下展現出優異的瞬態響應能力與負載調節彈性。

然而，PEMWE 的關鍵限制主要源於其強酸性操作環境。於低 pH 條件下，僅有極少數材料能同時滿足高催化活性與長期穩定性之要求，因此系統高度依賴貴金屬催化劑。陰極析氫反應通常採用 Pt 基材料，而陽極析氧反應則依賴 Ir 或 Ru 氧化物，其中 IrO_2 被視為最具穩定性之陽極觸媒。然而，Ir 與 Pt 資源稀缺且成本高昂，限制了 PEMWE 之大規模商業化潛力。此外，在高電位與氧化性環境下，陽極側之鈦基多孔傳輸層 (Ti-PTL) 與雙極板亦需具備優異的抗腐蝕能力，進一步提高系統材料成本。在傳輸耦合行為方面，PEMWE 存在顯著的水管理 (water management) 與電滲拖曳 (electro-osmotic drag, EOD) 現象。質子在膜中遷移時會伴隨水分子由陽極拖曳至陰極，導致陽極可能出現局部乾化 (anode dehydration)，進而增加膜電阻並影響系統穩定性。同時，陰極端水積累可能影響氣體傳輸與催化層孔隙結構中的兩相流行為。因此，水輸運 (diffusion vs. electro-osmotic drag) 與

doi:10.6342/NTU202601485

熱管理之耦合，成為影響 PEMWE 長期運行性能的重要因素。從能量損失分解角度，PEMWE 之電壓組成可視為熱力學電位與活化過電位 (η_{act})、歐姆過電位 (η_{ohmic}) 及質傳過電位 (η_{mt}) 之總和。在高電流密度操作下，雖然歐姆損失因膜薄而受到抑制，但陽極 OER 之動力學限制仍為主要能量損失來源。此外，在極高電流區域，氣體生成速率增加將導致質傳限制與局部氣泡覆蓋，進一步影響反應均勻性與電極有效利用率。

綜上所述，PEMWE 透過固態電解質與高導電質子傳輸機制，實現高電流密度、高純度氫氣與快速動態響應之優勢，特別適用於再生能源驅動之分散式或高負載變動系統。然而，其對貴金屬與耐腐蝕材料的高度依賴，使其在成本與資源永續性方面面臨顯著挑戰。此一結構性矛盾亦成為後續發展陰離子交換膜水電解之重要動機，即在維持膜電解系統高性能的同時，引入鹼性環境以降低材料成本並拓展催化材料選擇空間。

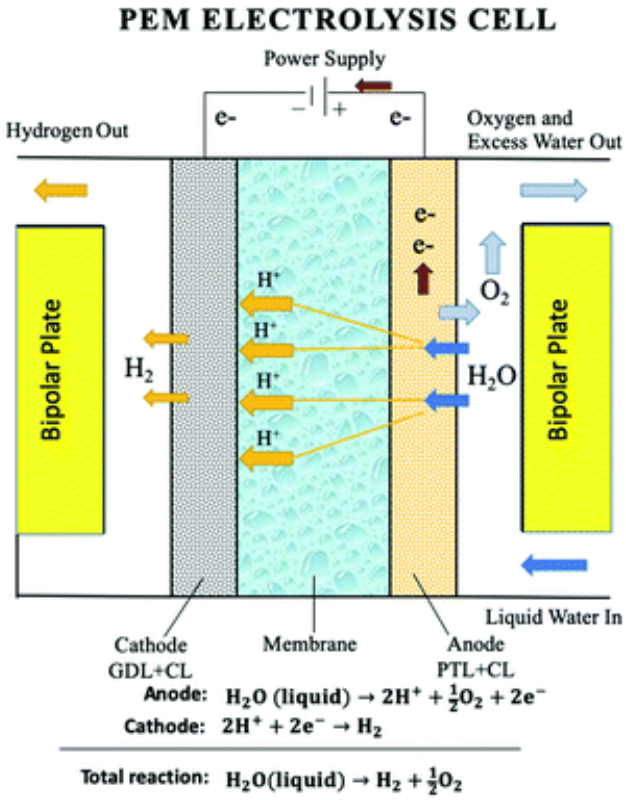


圖 2.1-7 質子交換膜水電解槽[12]

doi:10.6342/NTU202601485

2.1.2.3 固態氧化物水電解槽 (Solid oxide water electrolysis, SOEC)

固態氧化物水電解槽 (SOEC) 為高溫電解技術，其以致密陶瓷電解質 (commonly yttria-stabilized zirconia, YSZ) 作為氧離子 (O^{2-}) 導體，於 700–900 °C 條件下運行。與低溫電解系統不同，SOEC 以水蒸氣作為反應物，在陰極生成氫氣與氧離子，後者經電解質遷移至陽極形成氧氣，形成以 O^{2-} 為載流子的傳導機制[13]。高溫操作顯著降低水分解反應之吉布斯自由能，使部分能量需求可由熱能提供，從而降低所需電壓並提升整體能量效率。此外，高溫亦可加速電極反應動力學並提高電解質離子導電率，有效降低活化過電位與歐姆損失，使 SOEC 在理論上具備最高效率之電解水路徑。在材料與結構方面，SOEC 通常由陰極 (如 Ni-YSZ)、電解質 (YSZ) 與陽極 (如 LSM 或 LSCF) 組成，反應主要發生於三相邊界 (triple-phase boundary, TPB)，其結構與界面性質直接影響電化學性能。然而，高溫操作亦帶來顯著挑戰，包括熱膨脹不匹配導致之機械應力、電極材料粗化與界面劣化，進而影響長期穩定性與壽命。此外，SOEC 涉及熱、質與電傳輸之高度耦合，高溫下氣體擴散與反應均勻性需精確控制。儘管其具備高效率與可與工業熱源整合之潛力，但其啟動時間長與動態操作能力有限，使其較不適用於與間歇性再生能源直接耦合。綜合而言，SOEC 代表高溫高效率之電解技術，但受限於材料穩定性與操作彈性，其應用場景與低溫膜電解系統呈現互補關係。

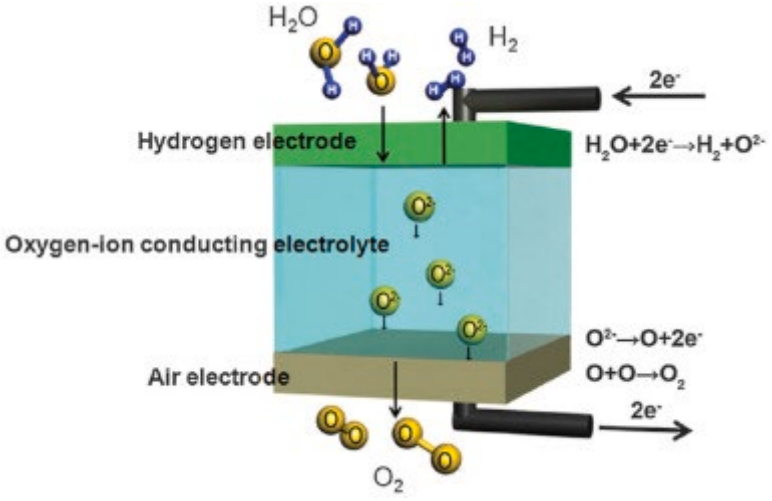


圖 2.1-8 固態氧化物水電解槽[14]

doi:10.6342/NTU202601485

2.1.2.4 陰離子交換膜水電解 (Anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)

陰離子交換膜水電解 (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE) 結合鹼性水電解之非貴金屬材料相容性與質子交換膜水電解之膜電極緊湊架構，其核心特徵在於以陰離子交換膜作為固態電解質，並以氫氧根離子 (OH^-) 作為主要載流子進行定向傳輸[15]。在 AEMWE 中，陰極端發生析氫反應，水分子經還原反應生成氫氣與 OH^-，而 OH^- 隨後經陰離子交換膜由陰極遷移至陽極，並於陽極端參與析氧反應：

$$\text{Anode: } 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (2.1\text{-}1)$$

整體水分解反應可表示為：

$$\text{Overall: } 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (2.1\text{-}2)$$

OH^- 傳導型架構使 AEMWE 能在維持膜電解系統短離子傳輸距離、低氣體交叉滲透與高系統緊湊性的同時，運行於鹼性環境，進而拓展催化劑與結構材料的選擇空間。從反應動力學角度而言，鹼性 HER 通常可由 Volmer 步驟生成吸附氫中間體 H*：

$$\text{Volmer: } H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^- \quad (2.1\text{-}3)$$

$$\text{Tafel: } H^* + H^* \rightarrow H_2 \quad (2.1\text{-}4)$$

$$\text{Heyrovsky: } H^* + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^- \quad (2.1\text{-}5)$$

因此，鹼性 HER 的反應速率不僅受氫吸附自由能影響，也高度依賴催化表面促進水分子解離、H* 生成、OH^- 脫附與氣泡排出的能力。換言之，HER 催化劑需同時平衡水解離能力與氫吸附強度，過強或過弱的 H* 吸附皆會降低氫氣生成效率。相較之下，陽極端 OER 涉及四電子轉移與多個含氧吸附中間體，通常是水電解反應中的主要動力學瓶頸[16]。在鹼性條件下，OER 可由吸附演化機制 (adsorbate evolution mechanism, AEM) 描述，其中 M 代表催化活性位點：

$$M + OH^- \rightarrow M - OH + e^- \quad (2.1\text{-}6)$$

doi:10.6342/NTU202601485

$$M - OH + OH^- \rightarrow M - O + H_2O + e^- \quad (2.1\text{-}7)$$

$$M - O + OH^- \rightarrow M - OOH + e^- \quad (2.1\text{-}8)$$

$$M - OOH + OH^- \rightarrow M + O_2 + H_2O + e^- \quad (2.1\text{-}9)$$

上述反應顯示，OER 需經歷 M–OH、M–O 與 M–OOH 等關鍵中間體之逐步轉化，並伴隨 O–O 鍵形成與 O_2 脫附。因此，OER 活性高度受催化劑金屬中心電子結構、氧中間體吸附能、表面氧化態調控與反應界面親水性影響。對 Ni、Fe、Co、Mo 等過渡金屬基催化劑而言，OER 過程中常伴隨表面重構，形成金屬氫氧化物或羥基氧化物活性相，例如 NiOOH 或 Fe/Ni oxyhydroxide，進而主導實際反應活性。從材料與成本角度，AEMWE 之核心優勢在於其鹼性環境可降低對貴金屬與耐酸結構材料之依賴。相較於 PEMWE 高度仰賴 Pt、Ir 等稀貴金屬催化劑與鈦基多孔傳輸層，AEMWE 可用 Ni、Fe、Co、Mo 等過渡金屬基催化材料，搭配碳基、不鏽鋼或鎳基多孔傳輸層以降低材料成本與關鍵金屬依賴。此外，鹼性下金屬結構件之腐蝕壓力相對較低，使雙極板、集流體與多孔傳輸層可採用成本較低且加工性較佳之材料，因此 AEMWE 在規模化綠氫製備上具備顯著經濟潛力。然而，AEMWE 之實際性能仍受限於膜材料、催化層與界面結構之耦合效應。首先，陰離子交換膜之 OH^- 導電率通常低於質子交換膜之 H^+ 導電率，且在強鹼、高溫與高電位環境下，膜內陽離子官能基可能發生親核取代、Hofmann elimination 或其他降解反應，造成離子交換容量下降、膜電阻上升與長期壽命衰退。其次，催化層通常需引入陰離子導電 ionomer 以建立 OH^- 傳輸網絡；然而，ionomer 含量過低會導致離子傳輸不足，含量過高則可能覆蓋活性位點、阻礙氣體排出並降低孔隙連通性，形成活性位點利用率、離子導通與氣體傳輸之間的結構性權衡。在高電流密度操作下，AEMWE 的限制進一步體現在反應動力學、離子傳輸與界面阻抗的耦合放大。電極內部同時發生電子傳導、OH^- 傳輸、水供應、氣泡脫附與兩相流排出，任一傳輸路徑受阻皆可能降低有效反應面積並提高局部過電位。綜合而言，AEMWE 並非單純將鹼性催化劑置入膜電解槽中，而是一種同時受 HER/OER 反

doi:10.6342/NTU202601485

應動力學、OH^- 膜傳輸、催化層離子網絡、CL/PTL 界面接觸與兩相流排出支配的多尺度電化學系統。其技術優勢在於兼具低成本材料相容性與膜電極架構之高效率潛力；其核心瓶頸則集中於陰離子交換膜導電性與穩定性、催化層傳輸結構與界面阻抗控制。因此，AEMWE 的發展重點正由單一催化材料活性提升，逐漸轉向膜、催化層、多孔傳輸層與界面結構的整合設計。特別是透過原位成長、自支撐電極或 CL/PTL 一體化架構降低界面複雜性，可有效縮短電子傳輸路徑、減少接觸阻抗並改善氣液傳輸，為提升高電流密度操作性能、長期穩定性與系統可擴展性提供關鍵途徑。

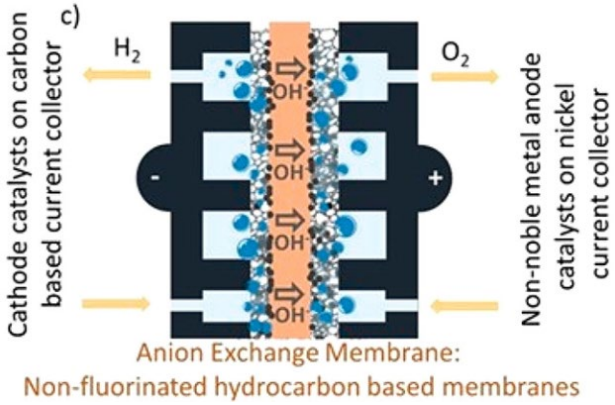


圖 2.1-9 陰離子交換膜水電解槽 [15]

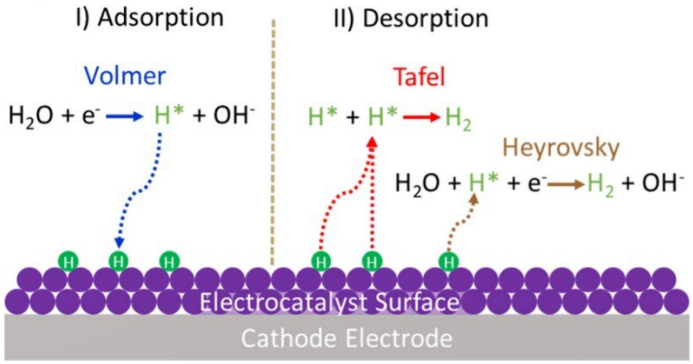


圖 2.1-10 鹼性環境下之析氫反應[16]

doi:10.6342/NTU202601485

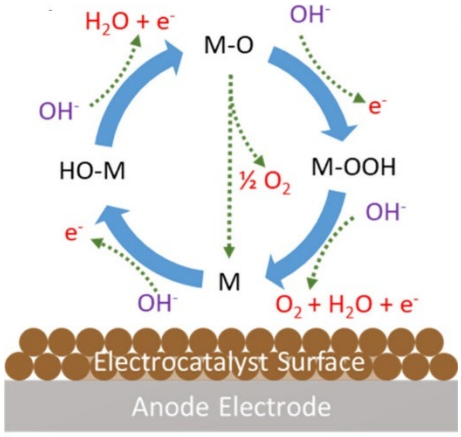


圖 2.1-11 鹼性環境下之析氧反應[16]

2.2 電化學分析

2.2.1 電化學活性與反應動力學

線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 指由電化學工作站固定掃描速率下連續改變施加電位 (potential, E_{apply}) 以量測電流密度 (current density, j) 之響應，所建立電極之電流與電位關係即極化曲線能用於分析電催化反應之活性與動力學。析氧反應與析氫反應中常以三電極法量測 LSV 曲線，其本質上反映了電極界面電荷轉移過程、反應中間體吸附與脫附行為，與質傳限制三者之綜合影響，故可視為描述整體電化學反應速率之綜合結果 (**圖 2.2-1**)。在低過電位區域，電流主要受電荷轉移控制 (charge-transfer-limited regime)，此時 LSV 曲線斜率反映界面反應速率常數與電子轉移效率；隨電位進一步增加，系統逐漸進入混合控制區 (mixed control regime)，其中電荷轉移與質傳 (mass transport) 共同影響反應速率；於高電流密度區域，則可能出現氣泡生成覆蓋 (bubble coverage)、濃度梯度建立及局部 pH 變化等效應，導致傳質受限 (mass-transport-limited behavior)，進而造成電流響應偏離理想動力學行為。因此，LSV 曲線之不同區域可對應不同控制機制，對於解析反應限制步驟具有關鍵解釋意義[17]。

doi:10.6342/NTU202601485

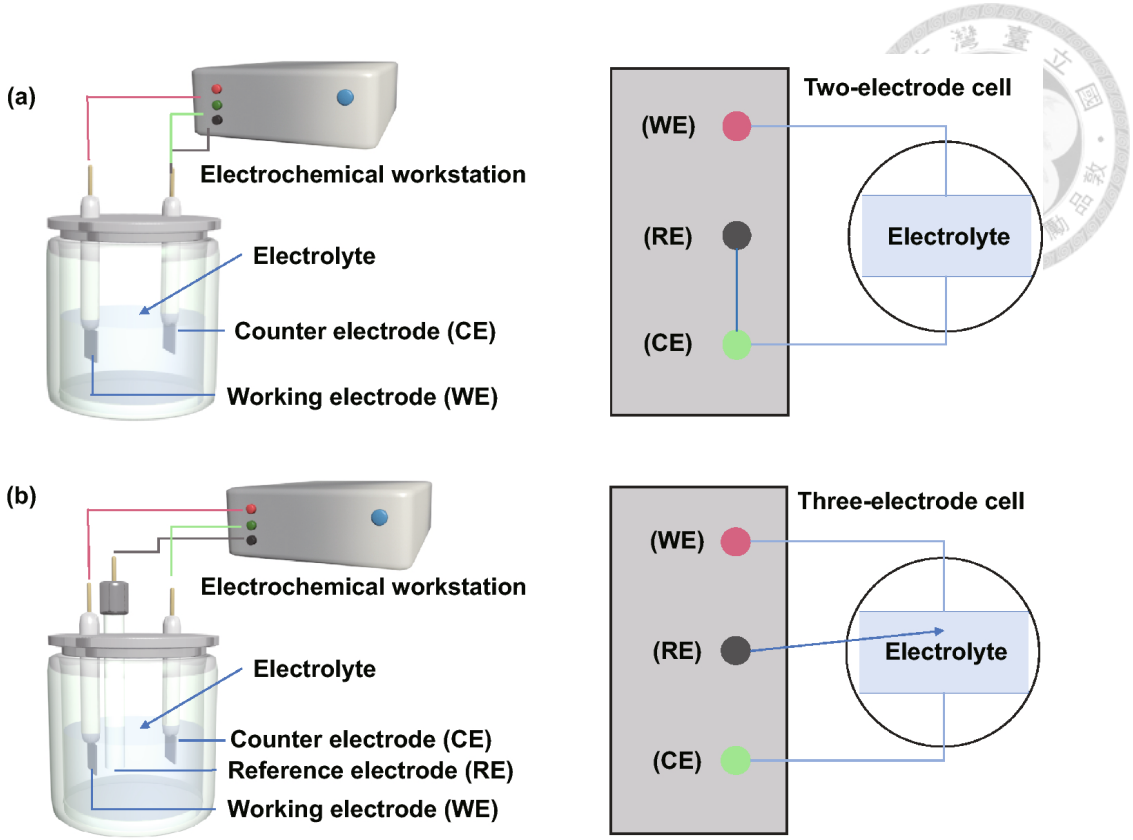


圖 2.2-1 (a) 二電極與 (b) 三電極電化學量測實驗設置[17]

定量分析常以固定電流密度 (如 10、50 與 100 mA cm^{-2}) 對應之過電位 (overpotential, η) 作為評估電催化活性之標準指標，其定義為

$$\eta = E_{apply} - E_{equilibrium} \quad (2.2\text{-}1)$$

其中 $E_{equilibrium}$ 對於析氧反應與析氫反應分別為 1.23 V 與 0 V (vs. RHE)。較低之過電位表明在相同反應速率下所需輸入之外部額外能量較少，顯示材料擁有較優異之本徵催化活性與較低之動力學能障。此外，LSV 曲線之起始電位 (E_{onset})可用以表徵反應啟動行為，其對應於電流密度明顯偏離非法拉第區域之臨界點，反映反應中間體開始穩定生成之電位條件。值得一提的是，LSV 量測結果會受到主要為溶液電阻 (R_s) 所導致之 iR 降 (ohmic drop) 影響，使實測電位高於實際電極界面電位，進而高估過電位。因此，iR 補償 (iR compensation) 常用以修正此偏差，以更準確反映材料之本徵電催化性能，其計算方式如下：

$$E_{iR\ compensation} = E_{apply} - \alpha \cdot iR_s \quad (2.2\text{-}2)$$

doi:10.6342/NTU202601485

其中 $E_{iR\ compensation}$ 為 iR 補償後之電位 (V)，α為補償率依研究類型定義，析氫反應和析氧反應研究中常見範圍是 85% 到 90%，i為量測電流，R_s 則反映溶液內阻和量測導線電阻等，亦有研究稱其為未補償電阻 (uncompensated resistance, R_u)。然而，實際電解槽或單電池系統中，未補償之極化曲線更能反映整體系統之真實能耗與操作行為。因此，LSV 分析需依研究目的選擇是否進行 iR 補償，以區分材料本徵活性與系統級效應。為進一步評估反應動力學之速度，使用塔弗斜率 (Tafel slope, b) 計算，該指標由經典的 Butler-Volmer 方程式推導而來，用以描述過電位與電流密度之間的對數關係：

$$j = j_0[exp(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}) - exp(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT})] \tag{2.2-3}$$

其中，j為電流密度，j_0為交換電流密度，α_a與α_c分別為陽極與陰極電荷轉移係數，n為轉移電子數，F為法拉第常數，R為氣體常數，T為絕對溫度，η為過電位。當過電位趨近於零時，Butler-Volmer 方程式可近似為線性關係：

$$j \approx j_0 exp(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}) \tag{2.2-4}$$

兩側取對數後可得：

$$\eta = \frac{2.303RT\log(j_0)}{anF} + \frac{2.303RT}{anF} \times \log(j) \tag{2.2-5}$$

可表達為：

$$\eta = a + b \times \log(j) \tag{2.2-6}$$

$$a = \frac{2.303RT\log(j_0)}{anF}, \qquad b = \frac{2.303RT}{anF} \tag{2.2-7}$$

其中，b為塔弗斜率 (Tafel slope)，j為電流密度，j_0為交換電流密度 (exchange current density)，R為氣體常數，T為絕對溫度，n為電子轉移數，F為法拉第常數，α為電荷轉移係數 (charge transfer coefficient)。在此關係中，較小的塔弗斜率代表在較小的過電位變化下即可實現較快速的電流密度提升，顯示該電催化反應具備較優異之動力學特性。總而言之，LSV 不僅提供電催化反應之活性指標，亦透過不同電流區域之行為揭示反應控制機制，為連結材料性質、界面行為與宏觀電解性能之關

doi:10.6342/NTU202601485

鍵分析工具。

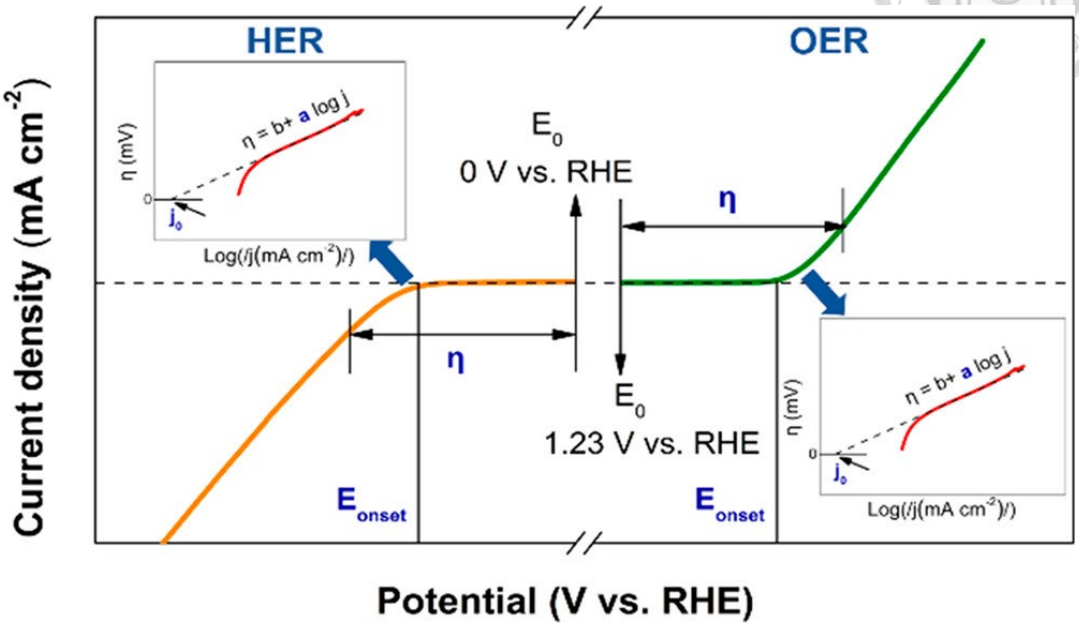


圖 2.2-2 OER 與 HER 之線性掃描伏安法及其所相應的塔弗斜率圖[18]

doi:10.6342/NTU202601485

2.2.2 電化學阻抗圖譜

電化學阻抗圖譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)為一種以小振幅交流訊號 (AC perturbation) 擾動系統，量測其頻率響應以解析電極和電解液界面電化學行為之分析方法。透過在廣泛頻率範圍內 (通常由 kHz 至 Hz 甚至 mHz) 施加微小正弦電壓，並量測對應之電流響應，可將系統之阻抗表示為複數形式：

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \tag{2.2-8}$$

Z'和Z''分別為實部與虛部阻抗，對應系統中不同物理過程之能量耗散與儲能行為，**圖 2.2-3** 展示 EIS 量測結果即奈奎斯特圖 (Nyquist plot)。在典型電催化系統中，高頻區之截距對應未補償電阻包含電解液、電極與接觸電阻之總和或簡化稱其為溶液電阻 (solution resistance, R_s)；中頻區所呈現之半圓弧則對應電荷轉移阻抗 (charge transfer resistance, R_{ct})，反映界面電子轉移反應之難易程度，其半徑大小與反應動力學速率成反比；於低頻區，則可能觀察到斜線或 Warburg 阻抗特徵，對應質傳限制 (mass transport limitation)，例如反應物擴散或氣泡阻塞效應。

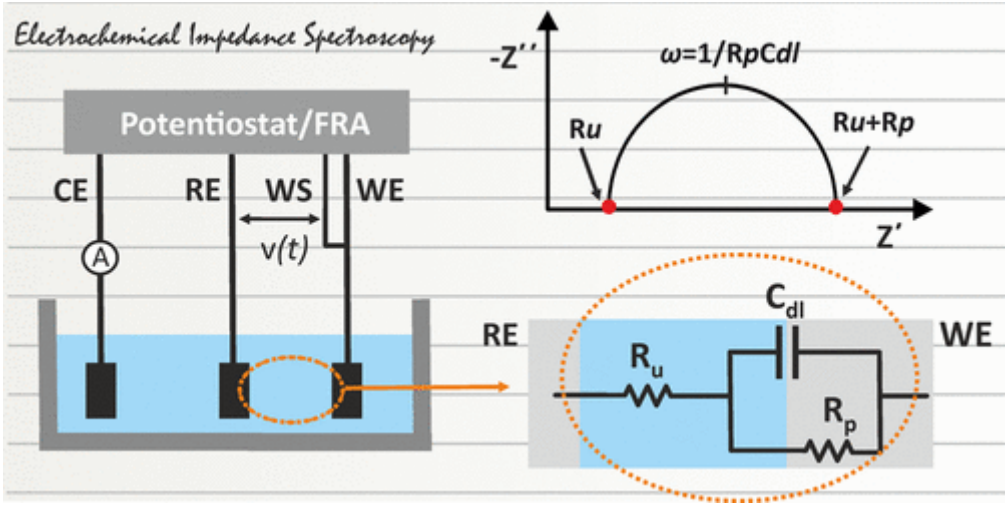


圖 2.2-3 三極法與奈奎斯特圖[19]

為進一步量化各項阻抗貢獻，常以等效電路模型 (equivalent circuit model) 進行擬合分析。典型模型包含串聯電阻、電荷轉移電阻 (R_{ct}) 以及雙電層電容 (double-layer capacitance, C_{dl}) 或常相位元件 (constant phase element, CPE)，用以描

doi:10.6342/NTU202601485

述實際界面之非理想電容行為，常見之等效電路模型如**圖 2.2-4** [20]。較低之 R_{ct} 代表界面電荷轉移更為迅速，對應較優異之催化活性。在陰離子交換膜水電解系統中，EIS 分析尤為關鍵，因其可區分多層結構所引入之不同阻抗來源，包括界面接觸電阻、離子傳導阻抗以及氣液傳輸限制等。透過比較不同電極材料或結構之 EIS 結果以釐清界面耦合與電子和離子傳輸效率對整體電解性能之影響。

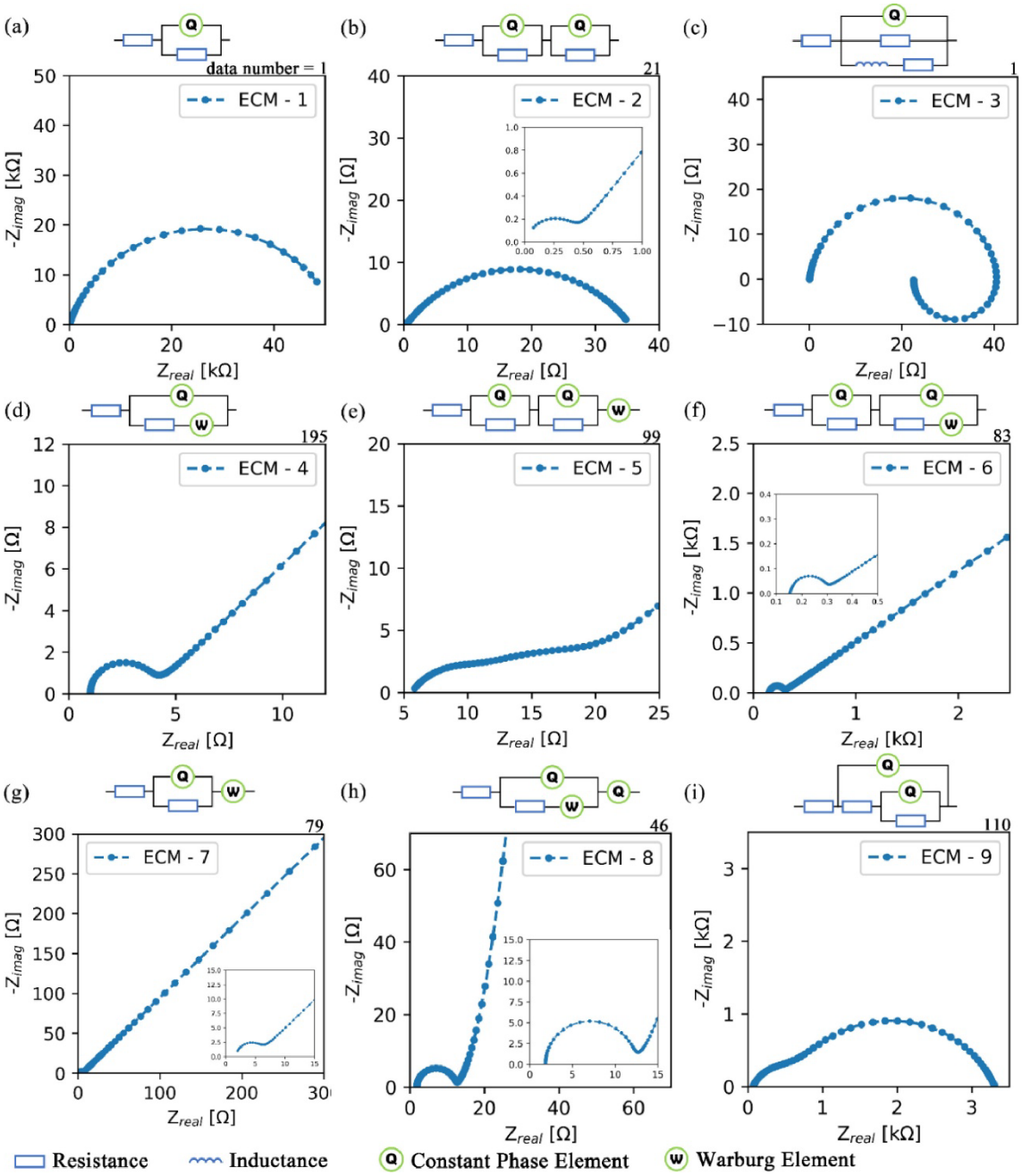


圖 2.2-4 幾種常見 EIS 等效電路圖 [20]

doi:10.6342/NTU202601485

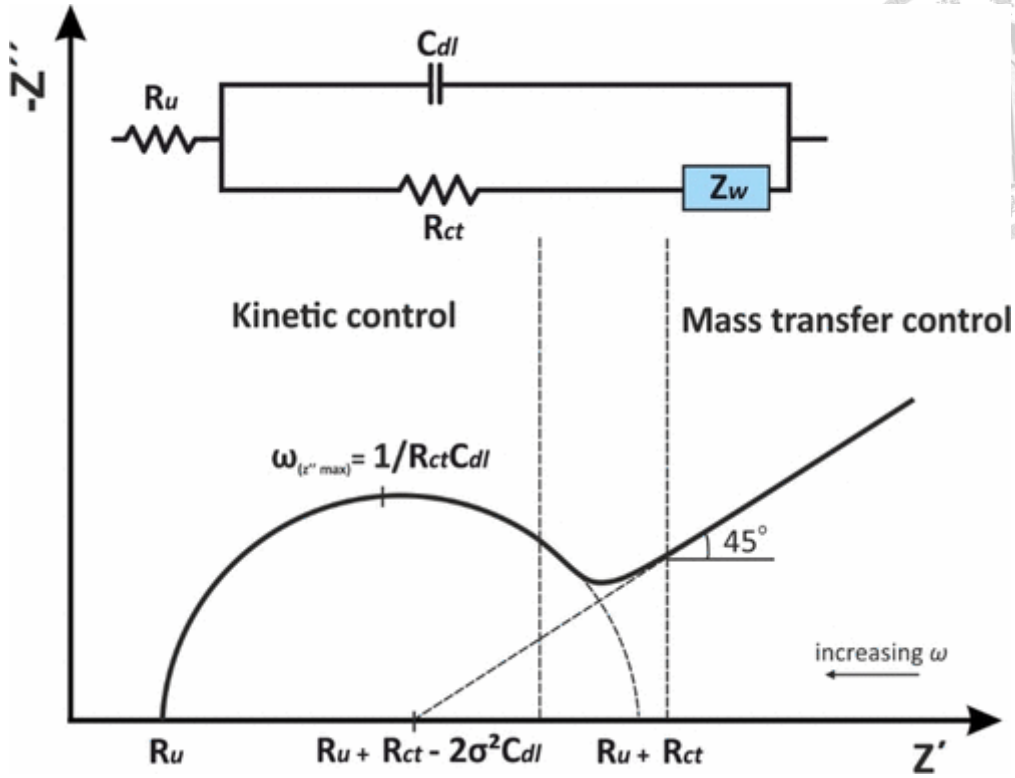


圖 2.2-5 等效電路圖與奈奎斯特圖展示反應動力學控制和質傳控制區間[19]

doi:10.6342/NTU202601485

2.2.3 循環伏安法與電化學活性比表面積

循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 透過在設定電位窗口內進行往復掃描量測電流對電位之響應，以解析電極界面之電荷儲存行為與非法拉第電容特性，如**圖 2.2-6** 所示[21]。**圖 2.2-7** 之非法拉第反應之電位區間 (non-faradaic region)，電流主要來自電雙層充放電，其關係可表示為：

$$i = C_{dl}\nu \tag{2.2-9}$$

其中C_{dl}為電雙層電容 (double-layer capacitance)，ν為掃描速率。本研究採用 20、50、100、150、200、250、300 mV s^{-1}，並取定一固定電位處之電流密度差 ($\Delta j = j_a - j_c$) 對掃描速率作線性擬合，可得：

$$\Delta j = 2C_{dl}\nu \tag{2.2-10}$$

其斜率對應$2C_{dl}$，進而求得C_{dl}。常作為電化學活性表面積 (electrochemically active surface area, ECSA) 之評估指標，兩者關係可表示為：

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \tag{2.2-11}$$

其中C_s為單位真實表面之比電容 (specific capacitance)，其數值取決於材料體系與電解質環境 (鹼性系統中常取 20 至 60 μF cm^{-2} 作估計範圍)。由於實際多孔電極表面存在粗糙度、孔隙結構與異質界面，C_{dl}可有效反映可被電解液潤濕並參與電荷交換之有效界面面積，而非僅為幾何面積。在奈米結構電催化材料中，ECSA 的提升通常源自於高比表面積形貌 (如奈米線、奈米片和奈米球)、缺陷結構 (如氧空缺) 及表面官能基之引入，這些因素可增加可接觸之活性位點數量並促進界面電荷累積。然而，ECSA 僅反映活性位點數量，並不直接等同於本徵活性 (intrinsic activity)。值得注意的是，CV 量測中所選擇之非法拉第區間需避免氧化反應或表面重構行為 (如 Ni^{2+}/Ni^{3+}轉換)，否則將導致C_{dl}被高估。此外，實際系統中之電雙層行為常偏離理想電容，呈現頻散特性，故在高粗糙度或多孔電極中，常以常相位元件 (CPE) 描述其非理想界面響應。於 AEMWE 多層結構中，C_{dl}亦受潤濕性與電解液滲透能力影響，較佳之親水性可提升有效界面接觸面積，進而提高 ECSA 並

doi:10.6342/NTU202601485

促進反應物傳輸與氣體釋放。因此，CV 分析可用以量化電極之有效活性面積並輔助解釋電催化反應之宏觀電流響應，對於奈米結構電極與界面工程之性能評估具有關鍵意義。

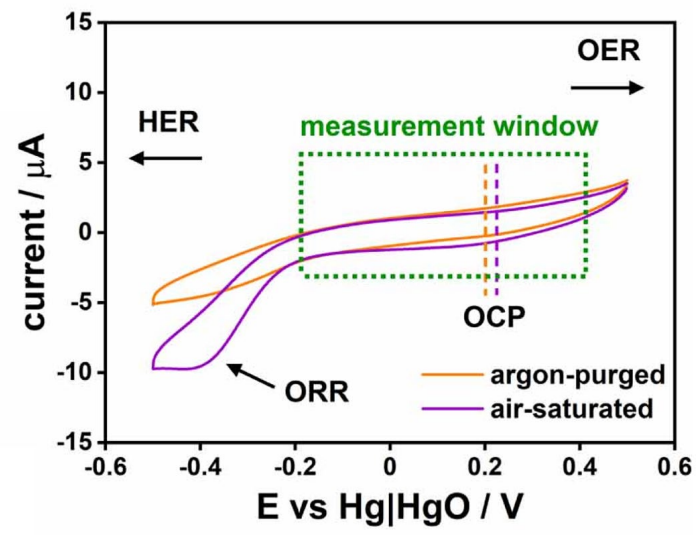


圖 2.2-6 循環伏安法曲線及掃描視窗選擇示意圖[21]

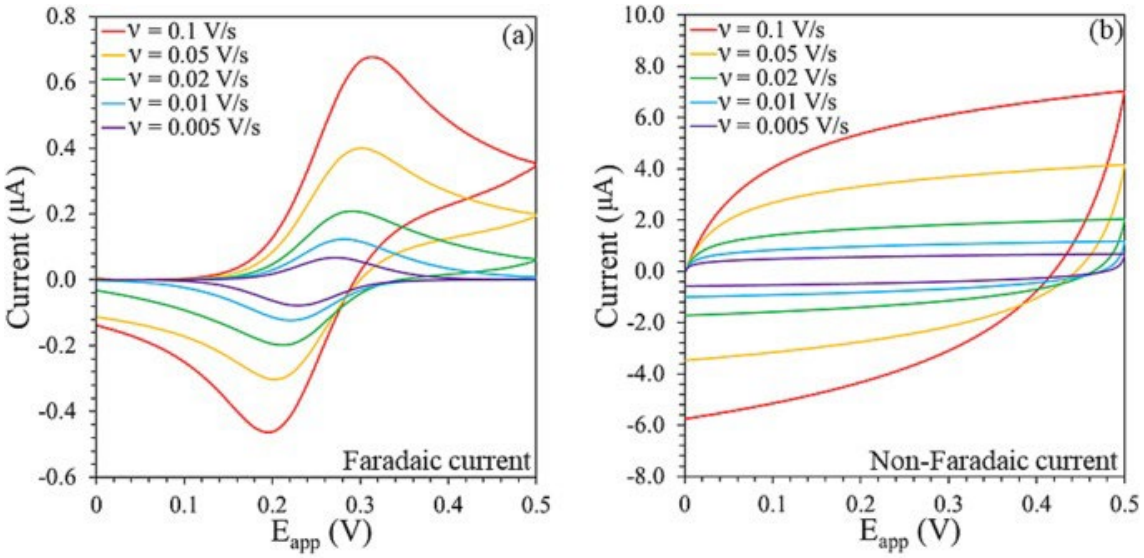


圖 2.2-7 多掃速的 CV 圖於(a)法拉第區間和(b)非法拉第區間[22]

2.3 多孔傳輸層與膜電極製備

多孔傳輸層於水電解系統中扮演電子傳導、反應物供應與氣體排出之多重功能，其本質為一跨尺度之多物理耦合介質 (**圖 2.3-1**)。多孔傳輸層需同時滿足高導

doi:10.6342/NTU202601485

電性以降低電子傳輸阻抗、適當孔隙結構以促進電解液滲透與反應物供應，以及有效氣體排出能力以避免氣泡阻塞所導致之質傳限制。在操作過程中，多孔傳輸層內部同時存在電子傳導、離子遷移與氣液兩相流動 (two-phase flow)，其傳輸行為可視為多場耦合問題。於低電流密度下，系統主要受電荷轉移控制；隨電流密度提升，氣泡生成速率增加，氣體於孔隙中累積並形成局部阻塞，進而提高質傳阻力與局部過電位。此類氣液傳輸行為與多孔傳輸層之孔徑分佈、孔隙率與表面潤濕性密切相關，其中較高之親水性有助於維持液相連續性並促進氣泡脫附，降低氣體滯留對反應界面的遮蔽效應。此外，多孔傳輸層亦直接影響界面接觸品質，其與催化層之接觸狀態決定電子傳輸路徑之連續性。若界面接觸不良，將導致顯著之接觸電阻 (contact resistance)，並於高電流操作下進一步放大其對整體系統之影響。依材料性質可將 PTL 概略分為碳基與金屬基兩類。碳基材料 (如 carbon paper) 具備良好化學穩定性與低密度特性，然而其導電性與機械強度相對有限，且表面多呈疏水性，不利於電解液滲透與氣液傳輸。相較之下，金屬基多孔傳輸層(如不鏽鋼纖維紙與鎳纖維紙) 具有較高之導電性與結構穩定性，能提供低電阻之電子傳輸通道，並於高電流密度下維持穩定操作。進一步而言，多孔傳輸層之微結構形式 (如纖維狀、泡沫狀或燒結結構) 將影響其滲透率與氣體傳輸行為。纖維型結構通常具備較高之孔隙連通性，有利於氣泡排出；而孔徑分佈則決定氣泡生成與脫附行為之動力學特性。材料本身之化學組成亦可能影響界面電子結構，特別是金屬基多孔傳輸層於操作過程中可能釋放金屬離子並參與界面反應，進而改變鄰近區域之電子性質與反應行為。於多層電極結構中，總體電壓損失可表示為熱力學電位與各類過電位之總和 (**圖 2.3-2**)：

$$E_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{mt} \tag{2.3-1}$$

其中E_{rev}為熱力學可逆電位 (reversible voltage)，與溫度和壓力相關，由 Gibbs 自由能變化決定，E_{rev} = 1.23 V (25°C, 1 atm)；η_{act}為活化過電位 (activation overpotential)；η_{mt}為質傳過電位 (mass transfer overpotential)，η_{ohmic}為歐姆損失 (ohmic loss)與電

doi:10.6342/NTU202601485

流密度呈線性關係，可表示為：

$$\eta_{ohmic} = iR_{total} = i(R_{ion} + R_e + R_{contact}) \quad (2.3\text{-}2)$$

R_{total}包含電解質電阻、電極內阻以及界面接觸電阻。相較於單一電極內部電阻，界面接觸電阻常為影響系統性能之關鍵因素，特別是在高電流密度或多電池串聯之電堆系統中，其影響會隨電流線性放大，導致顯著能量損失。界面電阻不僅與材料導電性相關，更與界面接觸面積、表面粗糙度及機械貼合程度密切相關。此外，氣泡於界面之生成與滯留亦會進一步破壞電子傳輸路徑，使局部接觸阻抗動態變化，形成傳輸不均勻現象。因此，界面工程之核心在於建立連續且穩定之電子傳輸網絡，同時維持有效之質傳通道。

傳統膜電極組 (membrane electrode assembly, MEA) 主要包含催化層、多孔傳輸層及離子傳導介質 (ionomer)，其製備方式常見為催化層塗佈於膜 (catalyst-coated membrane, CCM) 或塗佈於基材 (catalyst-coated substrate, CCS)。CCM 可提供較佳之離子傳導界面，但製程複雜且機械穩定性受限。上述多層結構普遍存在離散界面 (discrete interfaces)，導致電子與離子傳輸需跨越多重界面邊界，進一步增加系統阻抗並降低整體效率。此外，在長時間操作或高電流條件下，界面處可能因氣液剪切力或熱應力而發生剝離，影響電極穩定性。因此，近年研究逐漸朝向界面簡化 (interface minimization) 與結構整合之方向發展，透過減少界面數量與提升界面耦合強度，以降低接觸電阻並提升傳輸效率。此類設計策略可有效改善高電流操作下之能量損失問題，並為高效能水電解系統提供關鍵工程解決方案。

doi:10.6342/NTU202601485

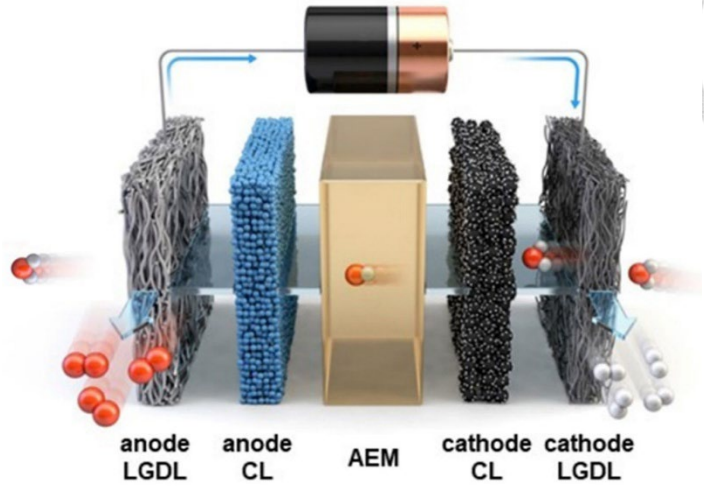


圖 2.3-1 AEMWE 之膜電極分層結構圖[23]

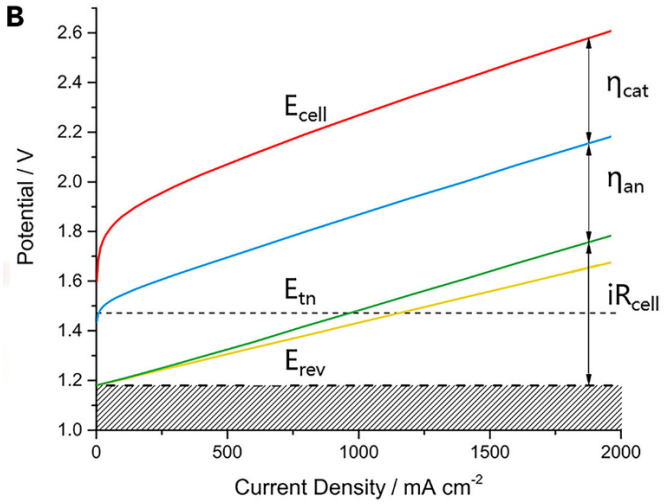


圖 2.3-2 不同電壓損失累積貢獻的 AEMWE 極化曲線示意圖[24]

2.4 催化層與催化材料

催化層 (catalyst layer, CL) 是水電解反應中實際發生電荷轉移與化學鍵重組的核心區域，其功能並非僅是承載催化劑，而是建立一個同時具備電子傳輸、離子傳導、反應物供應與產物排出能力的多相反應界面。理想催化層需滿足四項條件：高密度可接觸活性位點、連續電子傳導網絡、有效離子傳輸通道，以及適當孔隙結構以降低氣泡滯留與質傳極化。若催化劑顆粒團聚、導電網絡中斷或聚合

doi:10.6342/NTU202601485

物組分過量，皆可能造成活性位點遮蔽、局部電流分佈不均與界面阻抗增加，使材料本身的高活性無法完整轉化為實際電解槽性能。從反應機制而言，催化層需分別促進陰極析氫反應與陽極析氧反應。HER 主要涉及水分子解離、吸附氫中間體 (H*) 形成與氫氣脫附，其中鹼性環境下的水分子解離步驟通常較酸性條件更具動力學限制。OER 則更為複雜，需經歷 *OH、*O、*OOH 等含氧中間體之連續吸附、氧化與脫附，並伴隨四電子轉移，因此通常為水電解效率的主要瓶頸。高效催化材料的本質在於優化關鍵中間體吸附能：吸附過弱會抑制反應物活化，吸附過強則阻礙產物脫附或後續中間體轉化。因此，催化材料設計的核心並非單純提高表面積，而是調控活性中心電子結構，使其接近最佳吸附能區間。催化材料依組成大致可分為貴金屬與非貴金屬兩大類 (**圖 2.4-1**)。貴金屬材料具有優異本質活性與良好反應動力學，常作為水電解催化性能之基準；非貴金屬材料則具備低成本、元素豐富與鹼性環境相容性高等優勢，是大規模綠氫技術降低材料成本的重要發展方向。

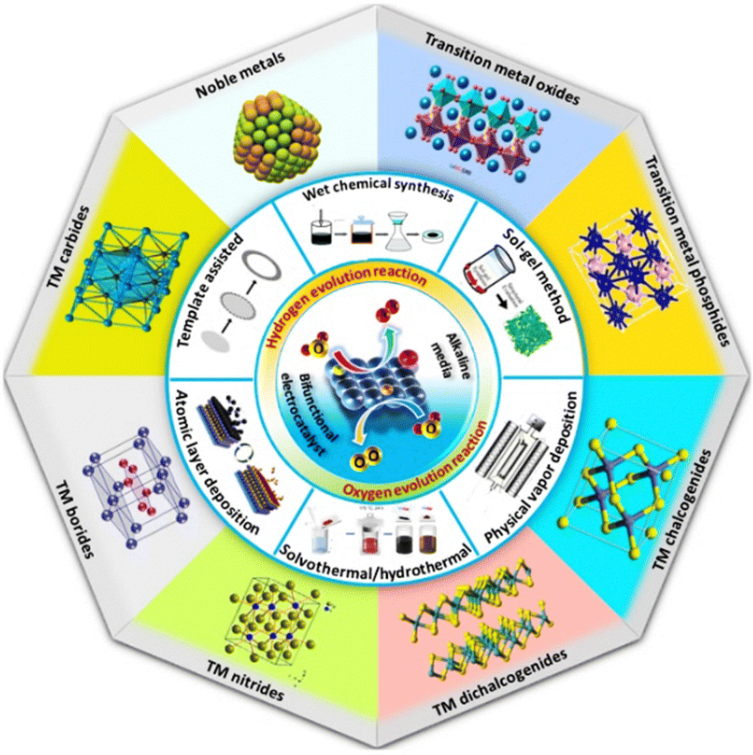


圖 2.4-1 電催化材料與製備方法[25]

doi:10.6342/NTU202601485

2.4.1 貴金屬催化材料

貴金屬催化材料因具備高度可調之 d 軌域電子結構、優異導電性與適中的反應中間體吸附能，長期被視為水電解反應中最具代表性的高活性觸媒。對 HER 而言，Pt 基材料仍是目前最接近理想催化行為的材料。Pt 表面之氫吸附自由能接近熱中性，使其能同時促進 Volmer 步驟中 H 生成與 Heyrovsky/Tafel 步驟中 H_2 形成，因而在酸性與鹼性環境皆展現極低過電位與快速反應動力學。然而，Pt 之高成本與低地殼豐度限制其大規模應用，因此研究多集中於降低 Pt 用量與提升原子利用率，例如奈米化、合金化、單原子分散與載體交互作用調控。透過改變 Pt 周圍電子環境，可調整其 d-band center，進一步優化 H 吸附能並降低反應能障。相較於 HER，OER 因涉及四電子轉移與多個含氧中間體，對催化材料之氧化穩定性與電子結構要求更高。在酸性條件下，RuO_2 與 IrO_2 為最具代表性之 OER 貴金屬氧化物。RuO_2 通常展現較高本質活性，能有效降低 OER 過電位，但在高陽極電位下容易形成可溶性高價 Ru 物種，導致活性衰退。IrO_2 雖活性略低，卻具備較佳抗氧化腐蝕能力，因此更適合長時間操作。此活性與穩定性之權衡反映 OER 催化材料的根本限制：較強的金屬與氧共價性有助於提升反應活性，但也可能加速晶格氧參與反應與金屬溶出，造成結構不穩定。為突破上述限制，貴金屬催化劑常透過元素摻雜、合金化、缺陷工程與複合氧化物設計調控電子結構。例如，Ru 或 Ir 與 Ni、Co、Fe、Mn 等過渡金屬形成複合氧化物，可改變金屬與氧鍵結強度、穩定高價活性物種，並降低貴金屬用量。此外，奈米結構化可提升表面原子暴露比例，但過高表面能亦可能促進溶解與團聚，因此需在活性表面積與結構穩定性之間取得平衡。整體而言，貴金屬材料雖具備優異性能，但其成本、資源稀缺性與長期供應限制，使其更適合作為高性能基準或低負載關鍵組分，而非大規模水電解系統的唯一解決方案。

doi:10.6342/NTU202601485

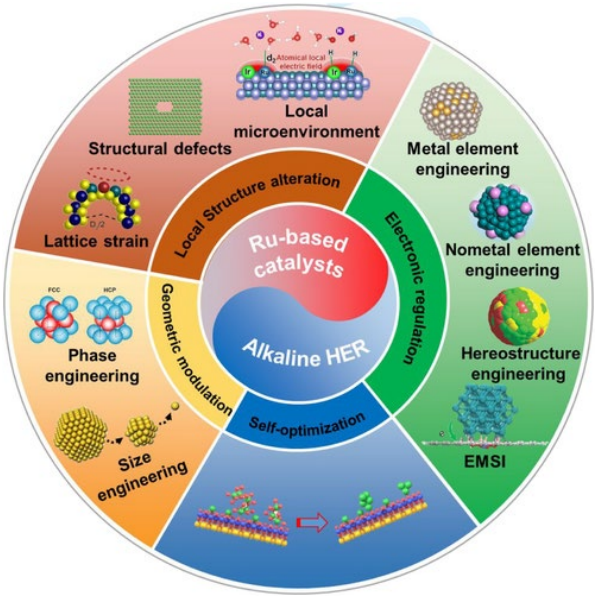


圖 2.4-2 Ru 基材料設計策略[26]

2.4.2 非貴金屬催化材料

非貴金屬催化材料主要包括過渡金屬氧化物、氫氧化物、硫化物、磷化物、氮化物、碳化物、硼化物與層狀雙氫氧化物 (layered double hydroxides, LDHs)。Ni、Fe、Co、Mo、Mn 等元素具有較高資源豐度與較低成本，並可在鹼性環境中維持相對穩定，因此被廣泛用於 AWE 與 AEMWE 系統。與貴金屬材料相比，非貴金屬材料的優勢不在於單一金屬中心的極高本質活性，而在於其多價態轉換能力、可設計缺陷結構與可透過多元素協同效應調控反應中間體吸附能。在 HER 方面，鹼性條件下反應不僅取決於 H 吸附自由能，也高度依賴水分子解離能力。因此，高效非貴金屬 HER 催化劑通常需同時具備親水解離位點與適中氫吸附位點。Ni、Mo、Co 及其合金或化合物常被用於促進此協同機制。例如，NiMo 合金與 NiMoOx 可透過 Ni 位點促進水分子吸附與解離，Mo 位點則調節 H 吸附與電子結構；過渡金屬磷化物與硫化物則可藉由金屬位點與陰離子位點之極化特性，同時促進 H_2O 活化與 H_2 生成。然而，部分非貴金屬 HER 材料存在導電性不足、表面氧化或活性相轉變問題，因此需透過奈米結構化、缺陷調控與導電網絡設計改善反應速率與穩定

doi:10.6342/NTU202601485

性。在 OER 方面，NiFe 基材料是鹼性條件下最具代表性的非貴金屬催化系統。Ni 位點在陽極偏壓下可由 Ni^{2+}氧化為 Ni^{3+}/Ni^{4+}，形成 NiOOH 類活性相；Fe 的導入則可顯著改變 Ni–O 鍵結與局部電子密度，提升 *OH、*O 與 *OOH 中間體之轉化效率。許多研究指出，Fe 不僅是電子結構調控元素，也可能直接參與 OER 活性中心形成，使 NiFeOOH 展現接近甚至超越部分貴金屬氧化物的鹼性 OER 活性。Co 基材料同樣具備多價態氧化還原能力，可在反應中形成 CoOOH 或高價 Co 物種以促進 OER，但其本質活性與長期穩定性通常需透過 Fe 摻雜、缺陷工程或複合結構進一步提升。過渡金屬複合氧化物則提供更大的電子結構調控空間。透過多金屬中心間的電荷重新分佈，可調整金屬氧化態、氧空缺濃度，進而改善反應中間體吸附能。$NiMoO_4$ 即屬於具代表性的鎳鉬氧化物材料，其 Ni 位點可在 OER 過程中轉化為 NiOOH 類活性相，而 Mo 物種則可調控局部電子結構、提升電荷傳輸並影響缺陷形成。此類材料的催化行為不應僅視為靜態表面反應，而應理解為前驅體到活性相轉換過程：在陽極偏壓與鹼性環境下，初始氧化物可能經由表面重構、金屬溶出與羥基化形成真正活性相。因此，非貴金屬催化材料的設計可歸納為幾個策略 (**圖 2.4-3**)。第一，透過元素摻雜與多金屬協同效應調控活性中心電子結構，使反應中間體吸附能接近最佳區間。第二，透過氧空缺、低配位金屬位點與低結晶結構增加反應活性位點並促進電荷轉移。第三，透過奈米結構化與多孔催化層設計縮短電子與離子傳輸距離，降低氣泡滯留與質傳限制。整體而言，非貴金屬催化材料雖在本質導電性與穩定性上仍面臨挑戰，但其低成本、可調電子結構與反應誘導重構特性，使其成為未來 AEMWE 陽極催化材料發展的核心方向。

doi:10.6342/NTU202601485

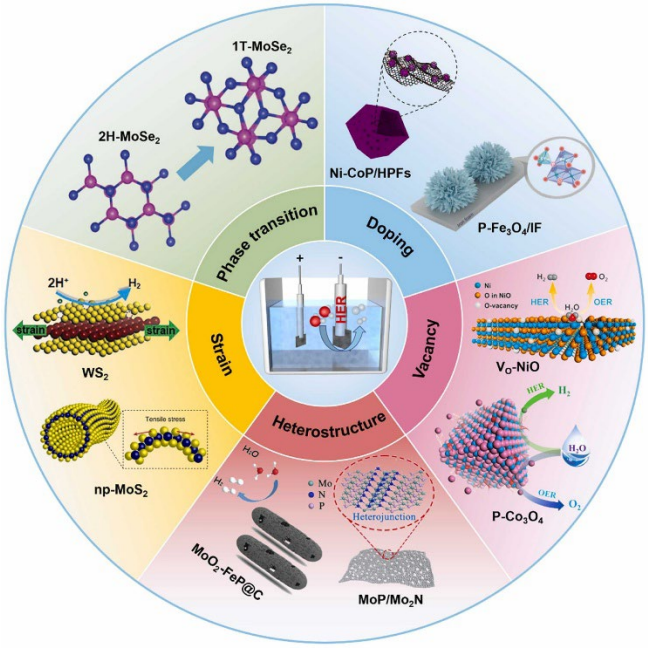


圖 2.4-3 電催化材料設計策略[27]

2.5 電漿製程技術

2.5.1 電漿原理

電漿 (plasma) 概念由 Irving Langmuir 於 1928 年提出，被視為固、液與氣體外之高度活化氣體相並被稱為第四態。發生於持續吸收外部能量之系統，當其內部分子或原子平均動能逐漸增加並依序跨越熔點與沸點與發生由固態至液態、再由液態至氣態之相轉變 (**圖 2.5-1**) [28]。氣體吸收足夠能量且其內部粒子不再僅表現為中性分子之熱運動，而因電子碰撞、熱激發或外加電磁場作用產生解離與電離並使部分中性原子或分子轉化為自由電子、正離子、激發態粒子、自由基與未電離中性粒子之混合系統。氣體雖在巨觀尺度上維持準電中性 (electrically neutral) 即正、負電荷總量近似相等，但在微觀上已具備大量可自由運動的帶電粒子，故能與外加電場、磁場及電磁波產生強烈耦合，展現出集體振盪、鞘層 (sheath) 形成、高導電性與非平衡反應活性特徵。由於自由帶電粒子可透過長程

doi:10.6342/NTU202601485

庫倫作用重新排列並屏蔽局部電位擾動，電漿在大於德拜長度 (Debye length, λ_D) 之尺度上通常滿足 $n_e \approx n_i$。德拜長度定義為電漿屏蔽靜電擾動之特徵距離：

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \tag{2.5-1}$$

其中，ε_0、k_B、T_e、n_e與e分別為真空介電常數、波茲曼常數、電子溫度、電子數密度與基本電荷[29]。由式中可知，較高電子溫度會增加電荷擾動可延伸之距離，而較高電子密度則強化電荷屏蔽能力並縮短德拜長度。因此，只有當系統尺寸L遠大於λ_D時，電漿體相 (plasma bulk) 才可近似為準電中性；在靠近電極、反應器壁面或材料表面之區域，因電子與離子遷移率差異導致局部電荷分離，會形成具有強電位梯度之電漿鞘層 (plasma sheath)。電漿非單純的高溫氣體，而為一種帶電粒子與中性活性物種共同組成且受電磁場支配之多體反應介質；而電漿生成與維持須同時考量外加能量施加、電子能量累積、碰撞游離、粒子復合與壁面損失 (wall loss) 等過程；其中，游離分率 (ionization rate)、平均自由徑 (mean free path)、崩潰電壓與電子溫度分布為描述電漿形成條件與反應之核心參數[30]。

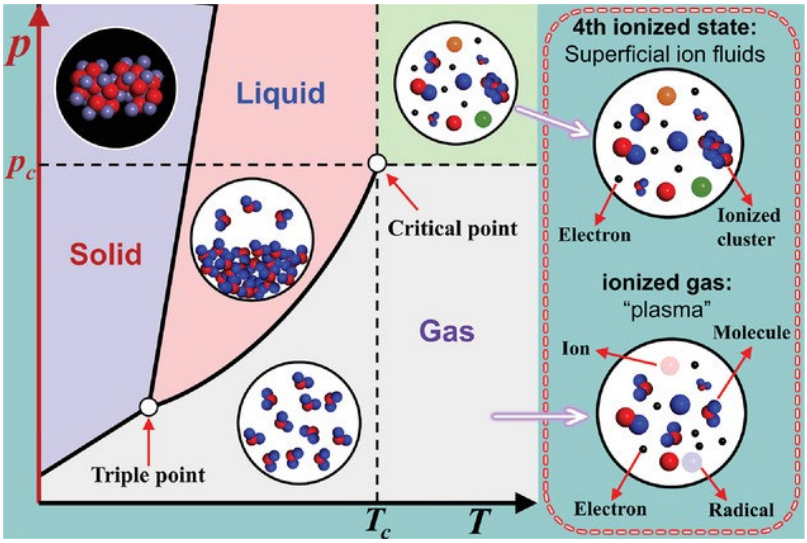


圖 2.5-1 物質相態隨溫度與壓力變化之示意圖[28]

電場驅動放電為產生電漿之常見方式，外加電場將能量施加至自由電子並使

doi:10.6342/NTU202601485

其於平均自由徑內獲得動能，並與中性原子或分子發生非彈性碰撞，進而誘發電子激發、分子解離與碰撞游離等反應。當電子能量超過氣體粒子之游離閾值時，單次碰撞可產生新的自由電子與正離子；新生成電子再度受電場加速並參與後續游離反應，使電子數量呈連鎖式倍增。當電子產生速率超過復合、擴散與壁面損失等消耗速率時，氣體導電性急遽上升並發生氣體崩潰，使原本近似絕緣之氣體轉變為可導電之電漿狀態。電漿中氣體被游離之程度可由游離分率 (ionization fraction, χ_i) 描述，其定義為帶電粒子數密度相對於總粒子數密度之比例：

$$\chi_i = \frac{n_e}{n_e + n_n} \tag{2.5-2}$$

χ_i為游離分率，n_e為電子數密度，n_n為中性粒子數密度。對於滿足準電中性之電漿，電子數密度通常近似等於正離子數密度，即 $n_e \approx n_i$。需注意的是，游離分率描述的是電漿中已游離粒子所占比例；若欲描述游離反應之動態生成速率，可表示為：

$$R_i = k_i n_e n_n \tag{2.5-3}$$

其中，R_i 為電子撞擊游離速率，k_i 為游離速率係數，其大小受電子能量分布函數、氣體種類與碰撞截面控制。電子於兩次碰撞間可累積之能量與平均自由徑密切相關：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \tag{2.5-4}$$

λ為平均自由徑，n為氣體粒子數密度，σ為碰撞截面。在外加電場E作用下，電子於平均自由徑內所獲得之能量可近似表示為$eE\lambda$。因此，氣體游離效率並非單純由外加電壓決定，而是取決於電子加速、碰撞頻率、游離能障與粒子損失機制之間的平衡。當壓力過低時，平均自由徑雖長，但碰撞頻率不足；當壓力過高時，碰撞過於頻繁，電子在單次碰撞前難以累積足夠游離能，皆不利於有效連鎖游離。在兩電極放電系統中，施加電壓V於間距為d之電極間，可形成平均電場：

$$E = \frac{V}{d} \tag{2.5-5}$$

氣體中少量初始電子在電場作用下向陽極漂移，並於遷移過程中與中性粒子發生

doi:10.6342/NTU202601485

碰撞游離。新生成之電子持續被電場加速，使電子數目沿電場方向呈指數式增長，此過程稱為湯森雪崩 (Townsend avalanche)。同時，正離子朝陰極遷移並撞擊陰極表面，可誘發二次電子發射，進一步補充放電所需之電子來源。當電子倍增與二次電子發射足以補償體相復合、擴散與壁面損失時，放電由非自持狀態轉變為自持放電，並形成穩定電漿。電漿點燃所需之最小電壓稱為崩潰電壓 (breakdown voltage, V_b)，由帕邢定律 (Paschen's law) 描述：

$$V_b = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1+\frac{1}{\gamma})]} \tag{2.5-6}$$

V_b為崩潰電壓，p為氣體壓力，d為電極間距，A與B為與氣體種類及撞擊游離特性相關之經驗常數，γ為二次電子發射係數。帕邢定律指出氣體崩潰主要受pd乘積控制，而非單獨由壓力或電極間距決定[31]。當pd過低時，電子雖可在較長平均自由徑內獲得較高能量，但碰撞機率不足，難以形成有效電子雪崩；當pd過高時，電子與氣體粒子碰撞過於頻繁，使電子於單次碰撞前無法累積足夠游離能。因此，崩潰電壓隨pd呈現具有最小值之帕邢曲線，反映電子加速距離、碰撞頻率、游離截面與二次電子發射之間的交互作用關係。整體而言，電場驅動電漿之生成可視為電子能量增益、碰撞游離、湯森雪崩、二次電子發射與粒子損失機制共同作用之結果。唯有當電離足以克服復合與壁面損失時，氣體崩潰才可發展為穩定自持放電 (self-sustained discharge)，形成具有高導電性、電磁場響應能力與高反應活性之電漿介質。電漿形成後，依電子、離子與中性氣體間能量交換程度，可進一步區分為熱平衡電漿與非熱平衡電漿。於局部熱力學平衡電漿中，粒子間碰撞頻繁且能量交換充分，電子溫度、離子溫度與氣體溫度可近似相等，即 $T_e \approx T_i \approx T_g$。此電漿通常具有高氣體溫度與高能量密度，常見於電弧放電、熱電漿炬與火花放電。相較之下，非局部熱平衡電漿中，電子因質量小且可由電場快速加速，其溫度通常遠高於離子與中性氣體，即 $T_e \gg T_i \approx T_g$。此種能量非平衡特性使系統可在低基材溫度下產生高能電子、自由基、激發態粒子與離子轟擊效應，因而適合應用於低溫表面改質

doi:10.6342/NTU202601485

(surface modification)、薄膜沉積 (film deposition)、蝕刻 (etching) 與催化材料活化。由於電漿狀態受電源形式、反應器結構、電極配置、操作壓力、氣體種類與放電參數共同影響，不同系統可產生差異顯著的電漿型態。電漿可放電型態包括電暈放電 (corona discharge)、火花放電 (spark discharge)、輝光放電 (glow discharge)、射頻放電 (radio-frequency discharge, RF discharge)、滑動電弧放電 (gliding arc discharge, GAD)、介電質阻擋放電 (dielectric barrier discharge, DBD)、微波放電 (microwave discharge, MW discharge) 及交流輝光放電 (alternating-current glow discharge, AC glow discharge) 等 (**圖 2.5-4**)。各類放電模式在電子密度、電子溫度、氣體溫度、活性物種組成、離子轟擊能量與電漿表面交互作用上具有不同特徵，因此需依材料耐熱性、目標反應、處理面積與能量效率選擇適當反應器。對材料表面工程與電化學電極改質而言，非熱平衡電漿尤其具有重要價值，因其能在不顯著提高整體基材溫度的情況下，透過高能電子、自由基與離子轟擊調控表面官能基、缺陷濃度、潤濕性、粗糙度與界面鍵結狀態，進而影響後續催化反應與電極與電解質界面行為。

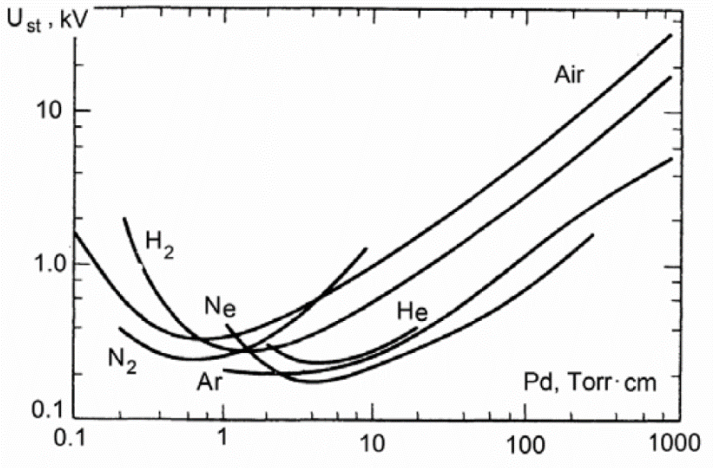


圖 2.5-2 各氣體之帕邢定律曲線[31]

doi:10.6342/NTU202601485

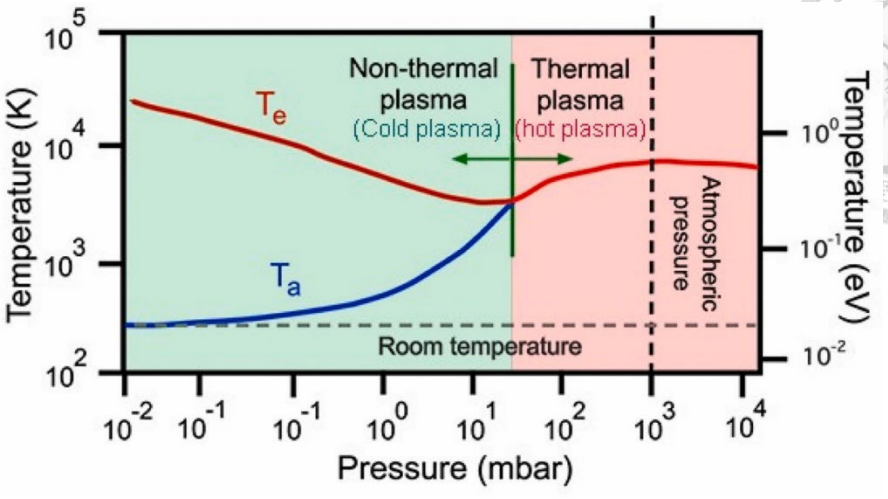


圖 2.5-3 LTE 與 non-LTE 根據溫度與壓力分類示意圖[32]

doi:10.6342/NTU202601485

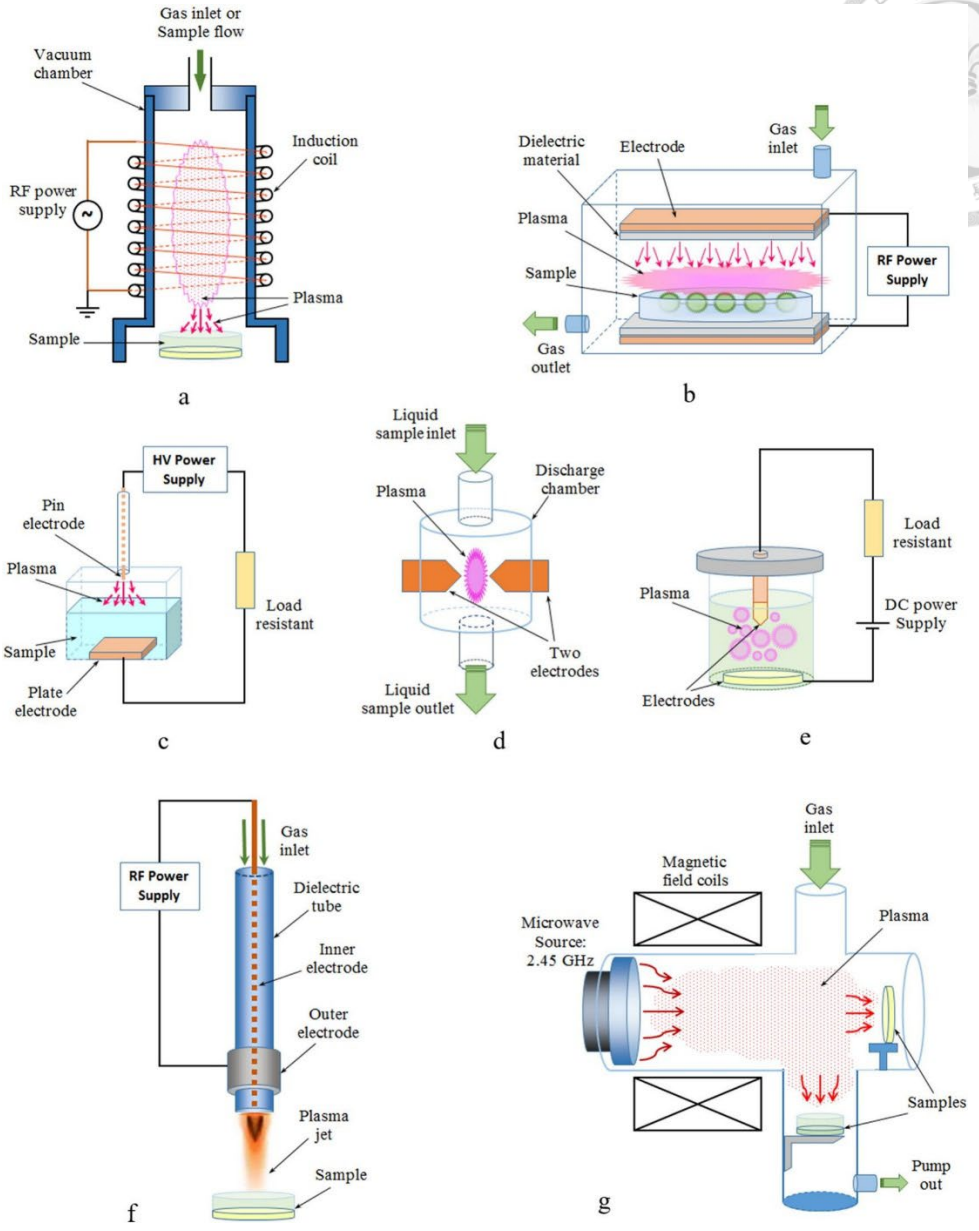


圖 2.5-4 常見電漿裝置種類：(a) 電感耦合放電、(b) 介電質阻擋放電、(c) 電暈放電、(d) 火花放電、(e) 接觸式輝光放電、(f) 射頻放電、(g) 微波放電[33]

2.5.2 電漿之粒子碰撞

電漿中粒子碰撞可分為彈性碰撞 (elastic collision) 與非彈性碰撞 (inelastic collision)。前者主要改變粒子動量與運動方向，總動能近似守恆；後者則將入射粒子動能轉換為目標粒子的內能、鍵結斷裂能、游離能或輻射能，使粒子能階、化學鍵結或電荷狀態發生改變。因此，非彈性碰撞是電漿中電子能量耗散、活性物種生

doi:10.6342/NTU202601485

成與放電維持的核心機制。由於電子質量遠小於離子與中性粒子，電子可在外加電場中快速獲得能量，並透過與中性原子或分子的碰撞誘發激發、解離、游離、附著與復合等反應。此特性使非熱平衡電漿即使在較低氣體溫度下，仍能透過高能電子驅動高能化學反應[34]。非彈性碰撞之發生機率主要受電子能量分布函數 (electron energy distribution function, EEDF)、碰撞截面 (collision cross section)、電子密度與氣體種類控制。當電子能量達到特定反應閾值時，才可誘發對應反應；低能電子多引發分子轉動或振動激發，高能電子則可造成電子激發、分子解離與碰撞游離。其反應速率可概括表示為：

$$R_j = k_j n_e n_m \tag{2.5-7}$$

其中，R_j為第j種碰撞反應速率，k_j為反應速率係數，n_e為電子數密度，n_m為目標中性粒子數密度。由於 k_j取決於 EEDF 與碰撞截面，不同放電條件即使使用相同氣體，仍可能產生不同的自由基、離子與激發態物種分布。常見非彈性碰撞有電子撞擊激發 (electron-impact excitation)、電子撞擊解離 (electron-impact dissociation)、電子撞擊游離 (electron-impact ionization)、電子附著 (electron attachment)、復合反應 (recombination)、輻射躍遷 (radiative transition)、潘寧游離 (Penning ionization) 與電荷交換反應 (charge exchange reaction)[35]。其中，電子撞擊激發使中性粒子由基態轉變為激發態，後續經輻射去激發釋放光子，形成電漿發光：

$$e + A \rightarrow e + A^* \tag{2.5-8}$$

$$A^* \rightarrow A + h\nu \tag{2.5-9}$$

電子撞擊解離會造成分子鍵結斷裂，生成原子、分子片段或自由基，是電漿化學與表面官能化的重要來源：

$$e + AB \rightarrow e + A^{\cdot} + B^{\cdot} \tag{2.5-10}$$

電子撞擊游離則是氣體崩潰與自持放電的關鍵反應，可同時增加電子與離子數密度，並促進電子雪崩形成：

$$e + A \rightarrow 2e + A^+ \tag{2.5-11}$$

doi:10.6342/NTU202601485

相對地，電子附著與復合反應多屬於電子損失途徑。電負性氣體可捕獲低能電子形成負離子，而電子與正離子復合則會降低游離度：

$$e + A \rightarrow A^- \tag{2.5-12}$$

$$e + A^+ \rightarrow A \tag{2.5-13}$$

此外，亞穩態粒子 (metastable species) 可透過能量轉移誘發潘寧游離，而離子與中性粒子間亦可發生電荷交換，進一步改變離子種類、能量分布與鞘層內離子轟擊行為：

$$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e \tag{2.5-14}$$

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ \tag{2.5-15}$$

非彈性碰撞決定電子能量如何轉化為激發態物種、自由基、離子與光子，並進一步控制電漿發光、活性物種生成、放電穩定性與電漿表面交互作用。對材料表面工程而言，這些反應可誘發表面鍵結斷裂、官能基導入、缺陷生成、氧化還原反應與潤濕性調控，是電漿輔助材料改質的基礎機制[36]。

2.5.3 電漿放電方式

電漿放電方式主要取決於外部能量與氣體介質，放電行為受電源型態、操作壓力、氣體組成、電極幾何、介電材料配置與反應器結構等共同控制。不同放電系統中電子能量分布函數、電子密度、氣體溫度、離子轟擊能量與活性物種生成途徑具有顯著差異，因此可產生不同物理與化學特性的電漿。根據能量輸入形式，電漿放電可大致分為直流放電 (direct-current discharge, DC discharge)、交流放電 (alternating-current discharge, AC discharge)、射頻放電 (radio-frequency discharge, RF discharge) 與微波放電 (microwave discharge, MW discharge)；根據放電型態與反應器結構，則可進一步分為電暈放電 (corona discharge)、火花放電 (spark discharge)、輝光放電 (glow discharge)、電弧放電 (arc discharge)、介電質阻擋放電 (dielectric

doi:10.6342/NTU202601485

barrier discharge, DBD) 等。

電暈放電通常發生於針狀、線狀或高曲率電極附近之非均勻強電場區域。由於局部電場強度遠高於周圍區域，氣體僅在電極尖端附近發生局部游離，而不一定形成整個電極間距的完全崩潰。此類放電具有低電流、高局部電場與非熱平衡特性，可有效產生活性氧物種、臭氧、自由基與激發態粒子，常用於氣體處理、表面活化與污染物降解。然而，由於放電區域侷限於高場區域，其處理均勻性與大面積放大能力相對受限[37]。

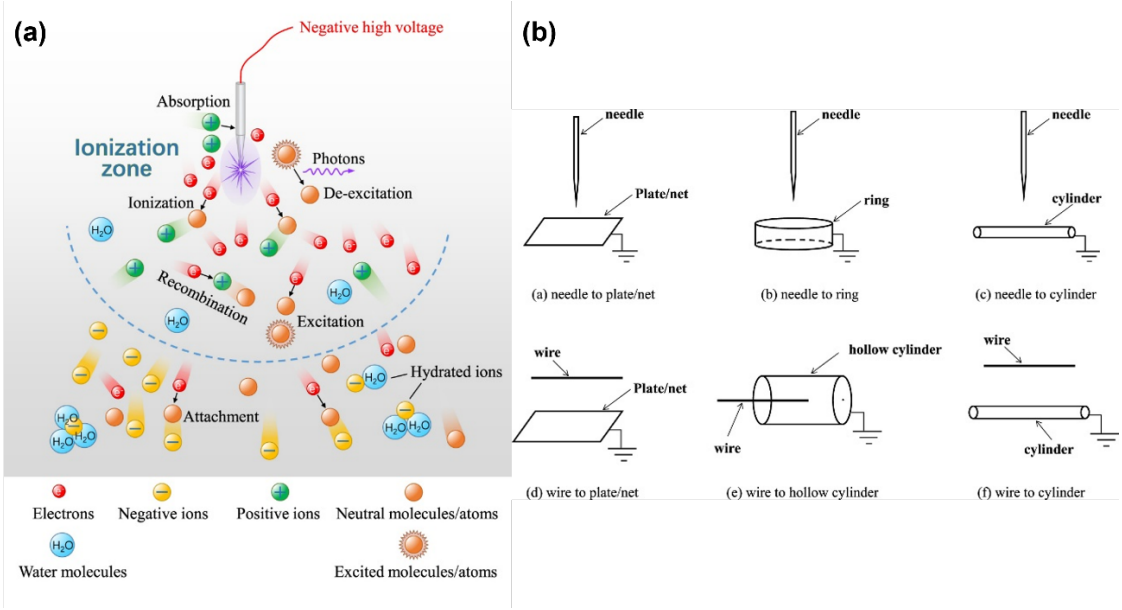


圖 2.5-5 (a) 電暈放電機制 (b) 不同形式電暈放電設置圖[37]

火花放電則為瞬態氣體崩潰現象。當電場強度快速超過崩潰閾值時，電子雪崩與空間電荷效應可在極短時間內形成高導電通道，使電流急遽上升並伴隨強烈發光、局部高溫與衝擊波 (**圖 2.5-6**)。火花放電具有高瞬時能量密度與非穩態特徵，常見於點火、脈衝放電、奈米粒子生成與高能表面處理，但其放電可控性與連續處理穩定性較低[38]。

doi:10.6342/NTU202601485

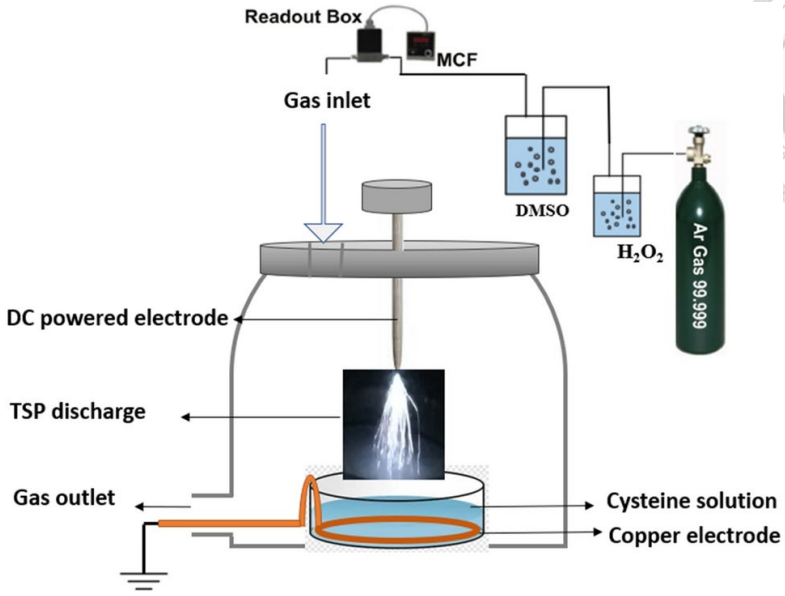


圖 2.5-6 火花放電裝置圖[38]

輝光放電是低壓電漿與部分大氣壓電漿中常見之穩定放電模式。其典型特徵為具有明顯的陰極鞘層、負輝區、正柱區與陽極區等空間結構。電子主要於鞘層與電漿體相中獲得能量，並透過激發、游離與解離反應產生活性物種。相較於火花與電弧放電，輝光放電具有較低氣體溫度、較高可控性與較佳均勻性，因此廣泛應用於薄膜沉積、反應性離子蝕刻、表面清潔與材料改質。若以交流電源操作，則可形成交流輝光放電 (alternating-current glow discharge, AC glow discharge)，其可降低電極極化與充電效應，並適用於特定大氣壓或低壓放電系統[39]。

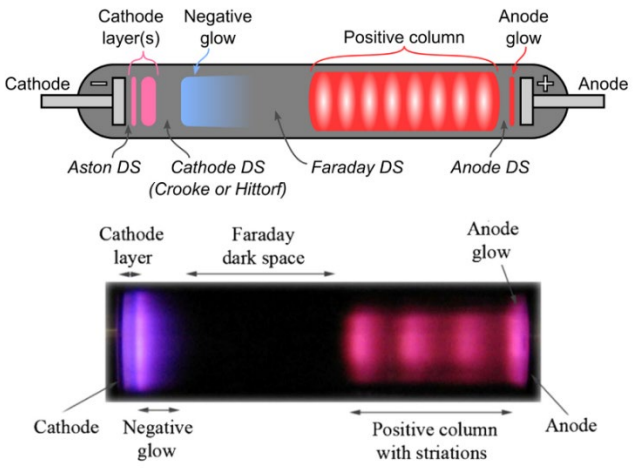


圖 2.5-7 輝光放電裝置圖[39]

doi:10.6342/NTU202601485

電弧放電屬於高電流密度、高氣體溫度之熱電漿型態。當放電通道穩定形成後，大量電流通過氣體介質，使電子、離子與中性粒子之間能量交換趨於充分，系統常接近局部熱力學平衡 (**圖 2.5-8**)。電弧電漿具有高焓值、高溫與強烈熱效應，適用於焊接、切割、熔融、熱噴塗與高溫材料處理。然而，對於熱敏感材料或低溫表面化學調控而言，電弧放電可能造成基材熱損傷，因此較少用於溫和條件下的表面官能化處理[40]。

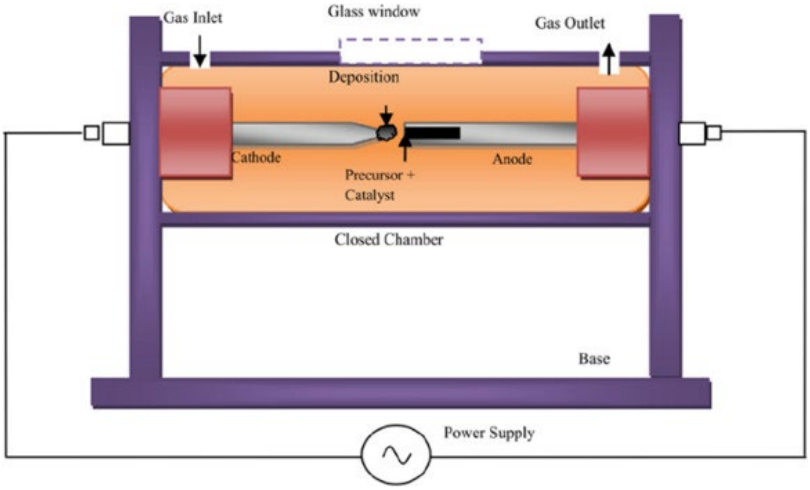


圖 2.5-8 電弧放電裝置圖[40]

介電質阻擋放電 (dielectric barrier discharge, DBD) 是大氣壓非熱平衡電漿中最常見的放電方式之一。其特徵是在至少一側電極表面覆蓋介電層，使放電過程中累積於介電表面的電荷可限制電流並抑制放電進一步轉變為電弧。DBD 通常由大量微放電 (microdischarges) 組成，兼具大氣壓操作、低氣體溫度與高活性物種產率等特性。由於不需低壓真空系統且可處理大面積材料，DBD 常用於聚合物表面活化、親水性調控、薄膜改質、臭氧生成、氣體轉化與環境污染物降解 (**圖 2.5-9**)[41]。

doi:10.6342/NTU202601485

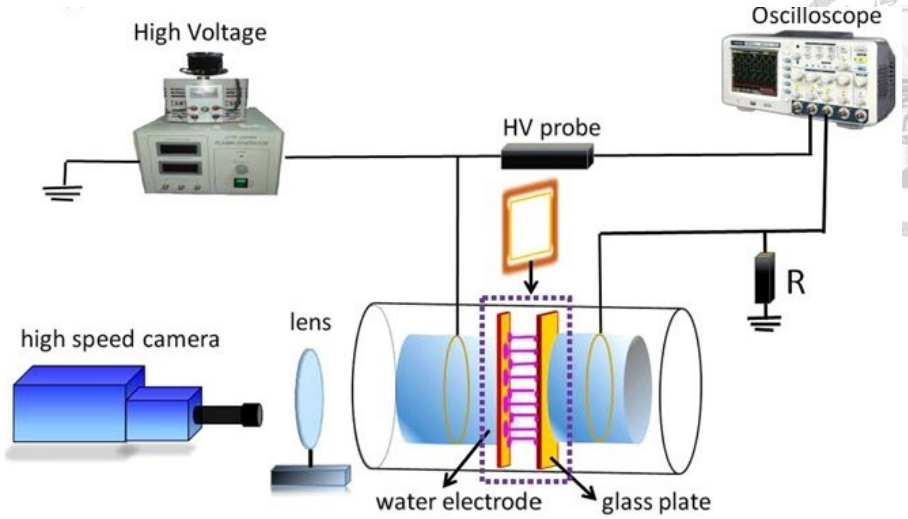


圖 2.5-9 介電質阻擋放電裝置圖[41]

射頻放電 (radio-frequency discharge, RF discharge) 通常使用 13.56 MHz 等射頻電源，透過電容耦合或感應耦合方式將能量傳遞至電子。電容耦合電漿 (capacitively coupled plasma, CCP) 主要依賴電極間射頻電場加速電子，常用於反應性離子蝕刻與表面處理；感應耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 則透過線圈產生交變磁場並感應電場，使電子獲得能量，通常可形成較高電子密度且離子能量可控之電漿。RF 電漿具備良好的反應可控性、低溫處理能力與半導體製程相容性，因此廣泛應用於 PECVD、RIE、乾式蝕刻與奈米材料表面工程[42]。

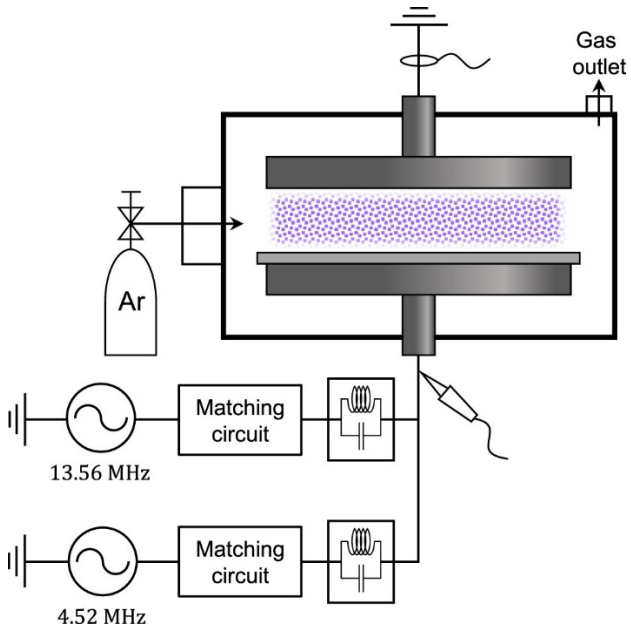


圖 2.5-10 射頻放電裝置圖[42]

doi:10.6342/NTU202601485

微波放電 (microwave discharge, MW discharge) 透過 GHz 頻段電磁波與電子耦合產生電漿，常見頻率為 2.45 GHz。由於微波能量可在無電極或遠端耦合條件下有效傳遞至電子，微波電漿通常具有高電子密度、低電極污染與高活性物種生成效率。其可用於薄膜沉積、鑽石成長、氣體重整、氫氣生成與電漿化學反應。相較於電極式放電，微波放電可避免電極侵蝕與污染，但其反應器設計、電磁場分布與阻抗匹配較為複雜[43]。

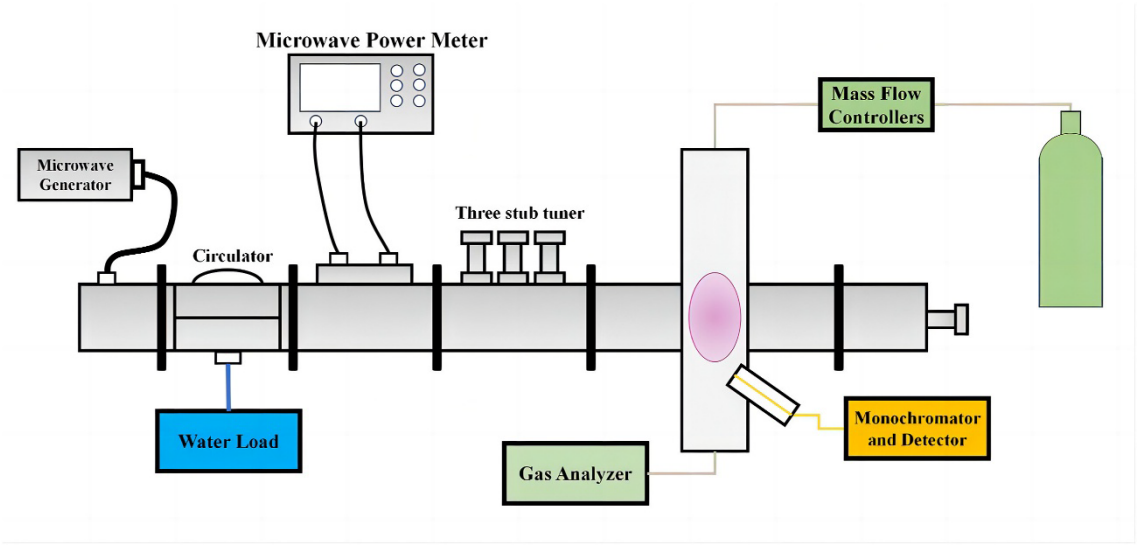


圖 2.5-11 微波放電裝置圖[43]

整體而言，不同放電方式之差異不僅在於電源形式，更關鍵在能量如何分配至電子、離子與中性氣體。若電子溫度高而氣體溫度低，系統通常表現為非熱平衡電漿，適合低溫表面改質、官能基導入與缺陷工程；若電子、離子與中性粒子溫度趨於一致，則屬於熱電漿，適合高溫熔融與材料加工。對材料表面工程與電催化電極改質而言，DBD、RF glow discharge 與 microwave plasma 由於可在低基材溫度下產生高能電子、自由基與離子轟擊效應，特別適合用於調控表面潤濕性、缺陷濃度、官能基組成、氧空缺與界面鍵結狀態。

doi:10.6342/NTU202601485

第三章 實驗流程與儀器設備

3.1 實驗化學藥品與設備清單

3.1.1 化學藥品與材料

表 3.1-1 實驗化學藥品及材料清單

化學藥品/材料	化學式或組成	廠商	備註
碳紙(碳纖維紙) Carbon paper, CP	C	CeTech	型號：GPP035 厚度：0.35 mm
不鏽鋼纖維紙 Stainless-steel fiber paper, SSP	Fe, Ni, Cr	Koolon Advanced Material Technology	型號：316L 厚度：0.27 mm 纖維直徑：12 μm 孔隙率：56%
鎳纖維紙 Nickel fiber paper	Ni	Koolon Advanced Material Technology	厚度：0.25-0.30 mm 纖維直徑：12 μm 孔隙率：56%
硝酸鎳六水合物 Nickel (II) nitrate hexahydrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Thermo Scientific	純度：98%
鉬酸鈉 Sodium molybdate	Na_2MoO_4	Thermo Scientific	純度：99%
對苯二甲酸 1,4-benzene dicarboxylic acid, BDC	$p\text{-}C_6H_4(COOH)_2$	Thermo Scientific	純度：99%

doi:10.6342/NTU202601485

三氯化釕 Ruthenium(III) chloride hydrate	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	Thermo Scientific	-
乙醇 Ethanol	C_2H_5OH	景明化工	純度：95%
乙二醇 Ethylene glycol	$C_2H_4(OH)_2$	昭和化工	純度：99%
氫氧化鉀 Potassium hydroxide	KOH	Thermo Scientific	純度：85%
陰離子交換膜 Anion exchange membrane, AEM	-	Fuel Cell Store	型號：Fumasep FAA-3-50
去離子水 Deionized water	H_2O	-	-
氮氣 Nitrogen	N_2	佑昇氣體	純度：99.999%

doi:10.6342/NTU202601485

3.1.2 實驗設備與分析儀器

表 3.1-2 製程設備及分析儀器清單

設備	廠商	備註
水熱高壓釜 (Teflon-lined stainless steel autoclave)	勢得科研	SMAST0031-200EA
精密電子天平 (Precision electronic balance)	Precisa	XS-125A
低壓電漿設備 (Low-pressure plasma equipment)	Harrick Plasma	PDC-32G
磁石加熱攪拌器 (Magnetic stirrer with heating)	DLAB	AWE-86143101
烘箱 (Oven)	YEONG SHIN	DK-30
超音波震洗機 (Ultrasonic cleaner)	LEO	D9NL-1502S
電化學工作站 (Electrochemical workstation)	Metrohm Autolab	PGSTAT204
溫度量測模組 (Thermocouple module)	National Instruments	NI-9211

doi:10.6342/NTU202601485

光譜分析儀 (Optical emission spectrometer, OES)	Ocean Optics	FLAME-S-XR1-ES
電源供應器 (DC power supply)	FLUKE	15B
桌上型萬用表 (Multimeter)	固緯電子	GDM-8351
蠕動幫浦 (Peristaltic pump)	Dogger Scientific Co., Ltd.	DG100LN
水接觸角量測儀 (Contact angle goniometer)	Sindatek Instruments Co., Ltd.,	Model 100SB
場發射式掃描式電子顯微鏡 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)	Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd.	JSM-6500F
X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer)	Thermo VG Scientific	Sigma probe X-ray source: Al Kα source 1486.6 eV
X 光繞射儀 (X-ray diffractometer)	Bruker	D2 phaser X-ray source: Cu Kα, λ= 0.154060 nm

doi:10.6342/NTU202601485

3.2 製程設備

3.2.1 低壓電漿清洗機

低壓電漿清洗機為一種於真空中進行之高效表面處理技術，廣泛應用於材料清潔、表面活化與界面改質 (**圖 3.2-1**)。藉由控制工作氣體種類及其混合比例於低壓條件下，可產生具特定反應特性的電漿環境以對應不同處理需求，例如去除有機污染物、引入表面官能基及進行微尺度蝕刻等。其作用機制主要來自電漿中高能離子與活性自由基的協同效應：前者透過動能轉移進行物理轟擊，有效剝離表面吸附雜質；後者則參與表面化學反應，將污染物轉化為揮發性產物並由真空系統抽離。此外，電漿處理亦可改變材料表面之化學組成與能態分佈，提升表面能並引入極性官能基，進而顯著改善材料之親水性與界面附著力。本研究所使用之低壓電漿清洗設備 (PDC-32G, Harrick Plasma) 是基於電感耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 放電原理 (**圖 3.2-2**)。其感應線圈纏繞於石英圓筒腔體外部，並採用螺旋型線圈結構。當射頻電源 (RF power) 輸入後，線圈中交變電流產生時間變化之環形磁場，進而在腔體內誘導電場，加速自由電子並促使其與氣體分子碰撞電離，形成穩定電漿放電。系統操作壓力由外接真空幫浦控制於 6×10^{-1} Torr，工作氣體為 95% 氬氣與 5%氧氣之混合氣體，其中氬氣主要提供放電穩定性與離子轟擊效應，氧氣則參與氧化反應以強化有機污染物去除及表面活化。該設備之射頻功率可分為 7 W、11 W 與 18 W 三段控制。本研究選用 11 W 之中等功率條件對碳基材進行前處理，在兼顧表面改質效果與材料結構完整性的前提下，有效提升其表面親水性，進而優化後續電催化材料之成長均勻性與界面結合特性。

doi:10.6342/NTU202601485

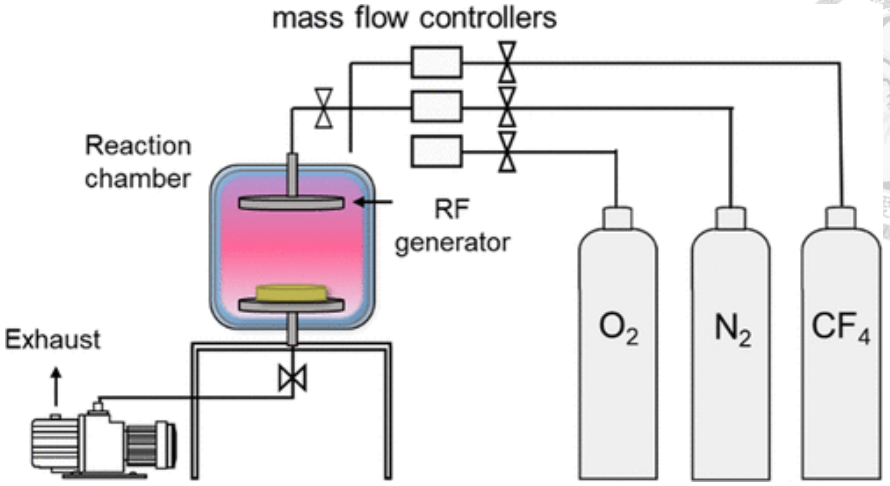


圖 3.2-1 低壓電漿裝置圖[44]



圖 3.2-2 低壓電漿清洗機

3.3 材料分析儀器

3.3.1 水接觸角量測儀

水接觸角量測儀 (contact angle goniometer) 是用於評估固體表面潤濕性、表面能與液體鋪展行為之分析設備 (**圖 3.3-1**) [45]。其原理為將固定體積之液滴滴附於材料表面，透過影像擷取與輪廓擬合計算液滴在固液氣三相接觸線處形成之夾角，即水接觸角 (water contact angle, WCA)，如**圖 3.3-2**。水接觸角大小揭示液體與固

doi:10.6342/NTU202601485

體表面間作用力強弱；接觸角越小，表示水與表面作用力較強，材料親水性越高；接觸角越大，則代表液滴傾向維持球狀，材料表面較疏水。水接觸角由固氣、固液與液氣三種界面張力共同決定，可由 Young's equation 描述：

$$\gamma SV = \gamma SL + \gamma LV\cos\theta \qquad (3.3\text{-}1)$$

γSV、γSL、γLV 分別為固氣、固液與液氣之界面張力，θ為平衡接觸角。當固體表面能較高或表面具有親水官能基時，γSV降低，使液滴更容易鋪展，接觸角下降。相反地，低表面能或非極性表面會提高水滴鋪展能障，使接觸角增加。實際多孔或粗糙電極之潤濕性不僅取決於表面化學，也受表面粗糙度與孔隙結構影響。對親水表面，粗糙結構可放大水與固體之接觸面積，促進液滴滲入並降低表觀接觸角；對疏水表面而言，粗糙結構可能困住空氣形成複合界面，使接觸角進一步增大。因此，水接觸角可反映表面化學組成、微奈米結構與孔隙滲透行為之綜合結果。對水電解電極而言，潤濕性會直接影響電解液浸潤、有效反應面積、離子傳輸與氣泡脫附。親水表面可促進電解液快速進入催化層與孔隙結構，降低局部乾區與濃度極化；同時有助於氣泡離開反應界面，減少 bubble coverage 所造成之活性位點遮蔽與傳輸阻抗。然而，過度親水且孔隙排氣不良時，也可能增加氣體排出阻力，因此電極表面需在液體補給與氣體釋放之間取得平衡。

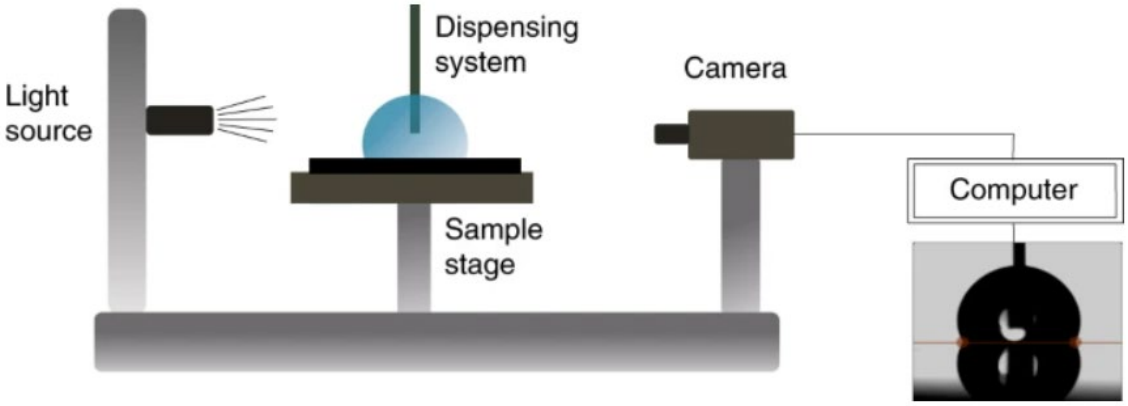


圖 3.3-1 水接觸角量測裝置[45]

doi:10.6342/NTU202601485

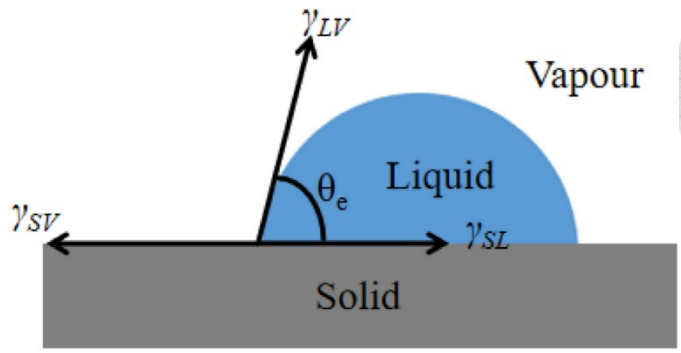


圖 3.3-2 三相界面之接觸角示意圖[46]

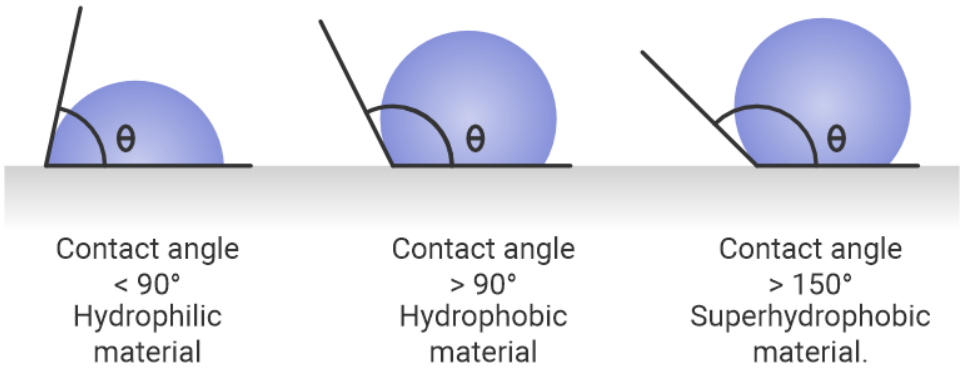


圖 3.3-3 水接觸角與表面親疏水性[47]

3.3.2 X 射線繞射儀

X 射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) 是用以解析材料晶體結構、相組成與結晶性之工具。其原理為利用特定波長之 X 射線入射至晶體材料，並同時改變入射角與偵測角進行2θ掃描，材料之晶格中週期性排列的原子會對 X 射線產生彈性散射。當不同晶面所散射之 X 射線滿足建設性干涉時，會於特定角度形成繞射峰 (**圖 3.3-4**) [48]。XRD 圖譜中峰值位置、強度與半高寬分別可提供晶面間距、晶相組成、晶體取向與結晶性等資訊。XRD 分析的理論基礎為布拉格定律 (Bragg's law)：

doi:10.6342/NTU202601485

$$n\lambda = 2d\sin\,\theta \tag{3.3-2}$$

其中，n為繞射階數，λ為入射 X 射線波長，d為晶面間距，θ為入射 X 射線與晶面之夾角。當 X 射線入射至相鄰晶面時，兩束反射波之光程差為 $2d\sin\,\theta$。若此光程差等於入射波長的整數倍，散射波將彼此相長干涉，形成可偵測之繞射訊號。由於不同晶體結構具有特定之晶面間距與對稱性，故可用於晶相鑑定與結構分析。繞射峰位置主要反映晶格間距與晶體相結構，若材料晶格發生膨脹或收縮，對應晶面間距d將改變並根據布拉格定律，繞射峰會產生低角度或高角度位移。因此，XRD 不僅可用於判斷材料是否成功合成，亦可分析元素摻雜、晶格畸變、殘留應力或固溶體形成所造成之結構變化。峰強度與晶相含量、晶體取向、原子散射因子及晶面多重性有關，可用於判斷主要晶相與可能的優選取向 (preferred orientation)。若某些晶面峰強度明顯高於標準粉末繞射圖譜，通常代表材料於該方向具有特定取向成長。峰寬則與晶粒尺寸、微應變與結晶缺陷密切相關。一般而言，晶粒尺寸越小或晶格缺陷越多，繞射峰越寬且強度降低，表示材料可能具有低結晶性、奈米晶結構或部分非晶特徵。晶粒尺寸可由 Scherrer equation 估算：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\,\theta} \tag{3.3-3}$$

其中，D為平均晶粒尺寸，K為形狀因子通常取 0.9，λ為 X 射線波長，β為扣除儀器展寬後之繞射峰半高寬 (full width at half maximum, FWHM，單位為弧度)，θ為布拉格角。高結晶性材料通常具有明確晶面與穩定結構，有助於判斷相純度；而低結晶性或部分非晶結構則可能具有較多低配位金屬位點、晶格缺陷與氧空缺，進而提升電催化活性。在過渡金屬氧化物與氫氧化物催化材料中，晶體結構、金屬配位環境與缺陷濃度會影響電子傳輸能力、氧化態穩定性與反應中間體吸附行為。本研究利用 XRD 分析不同導電基板及其上原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線的晶體結構與相組成。藉由比較不同基板沉積 $NiMoO_4$ 奈米線繞射圖譜，可確認 $NiMoO_4$ 是否成功生成，並進一步觀察基板差異對結晶性與晶體成長行為之影響。若 $NiMoO_4$ 特徵峰明顯出現，代表水熱反應已成功形成目標相；若峰形較寬或強度降低，則可能反映

doi:10.6342/NTU202601485

晶粒尺寸減小、結晶性下降或基材誘導之缺陷形成。此外，基材本身之繞射峰亦可作為對照，用以區分催化層與基材之結構訊號，避免錯誤歸因。

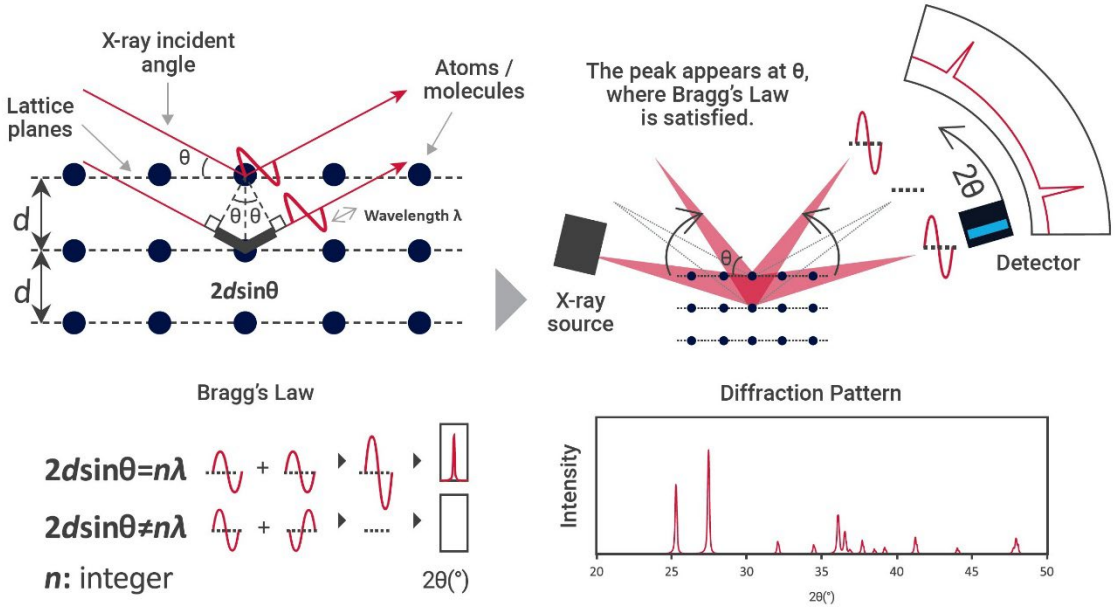


圖 3.3-4 XRD 原理與布拉格方程[48]

3.3.3 場發射掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 以電子束為探針，藉電子與材料表面交互作用所產生之訊號，解析材料表面形貌、微結構、組成分佈與催化層覆蓋狀態之分析技術 (**圖 3.3-5**) [49]。場發射電子槍利用尖端陰極在強電場下產生量子穿隧效應，使電子由金屬表面逸出。因場發射電子束具較小能量散佈、較高亮度與較低束斑直徑，可在低加速電壓下仍維持高解析度並特別適合觀察奈米線、奈米片、粗糙多孔表面與薄層催化材料。FESEM 之成像機制源自入射電子束與樣品原子之彈性與非彈性交互作用 (**圖 3.3-6**)。電子束經電磁透鏡聚焦後掃描樣品表面，入射電子進入材料後形成淚滴狀交互作用體積 (interaction volume)，其大小取決於加速電壓、材料密度與原子序。加速電壓越高，電子穿透深度越大，所獲得訊號越可能包含較深層或基材資訊；加速電壓越低，訊

doi:10.6342/NTU202601485

號更侷限於表面，有利於分析表層奈米結構與催化層形貌。因此，對薄層或奈米尺度催化材料而言，操作條件會直接影響影像所代表之實際結構深度。FESEM 之偵測訊號有二次電子 (secondary electron, SE)、背向散射電子 (backscattered electron, BSE) 與特徵 X 射線 (**圖 3.3-7**)。SE 為入射電子與樣品外層電子發生非彈性碰撞後產生，其能量較低且逃逸深度通常僅數奈米，故對表面起伏、邊緣效應與奈米形貌最敏感。奈米線、孔洞邊界與粗糙表面因局部電場與電子逃逸機率較高，會形成較強 SE 訊號，因此 SE 影像最常用於判斷催化層之覆蓋均勻性、奈米線排列、表面粗糙度與孔隙連通性。BSE 則來自入射電子與原子核之彈性散射，其訊號強度與平均原子序 (atomic number, Z) 呈正相關。高原子序區域因電子散射截面較大，通常呈現較亮對比；低原子序區域則較暗。因此，BSE 影像可用於辨識不同材料區域之組成差異。搭配能量散射 X 射線光譜儀 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 時，FESEM 可進一步提供元素組成資訊。EDS 之原理為入射電子激發樣品內層電子形成空穴，外層電子回填時釋放具元素特徵能量之 X 射線。因不同元素具特定電子能階差，所放出 X 射線能量可作為元素辨識依據。EDS 點分析可確認局部組成，線掃描可追蹤元素沿特定方向之分佈變化，元素映射 (elemental mapping) 則可判斷催化材料中 Ni、Mo、O 等元素是否均勻覆蓋於基材表面。

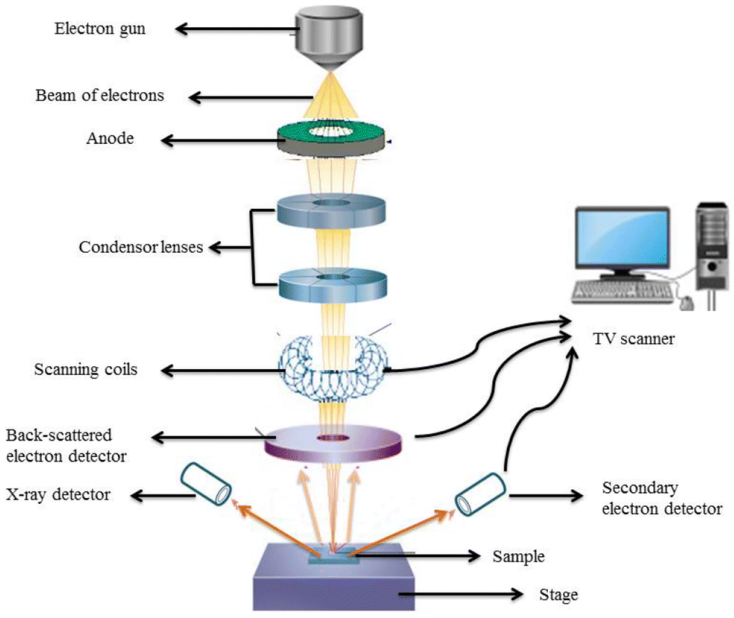


圖 3.3-5 掃描式電子顯微鏡零件與結構圖[49]

doi:10.6342/NTU202601485

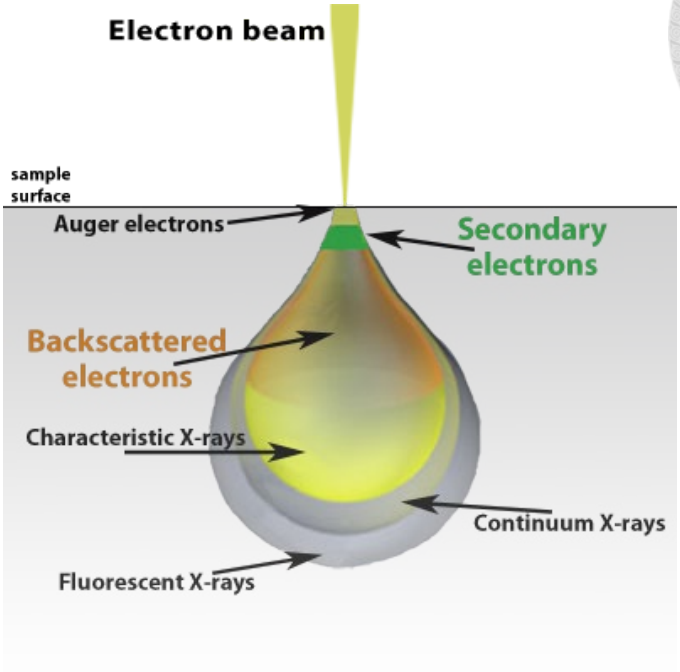


圖 3.3-6 電子束與樣品交互作用所產生訊號[50]

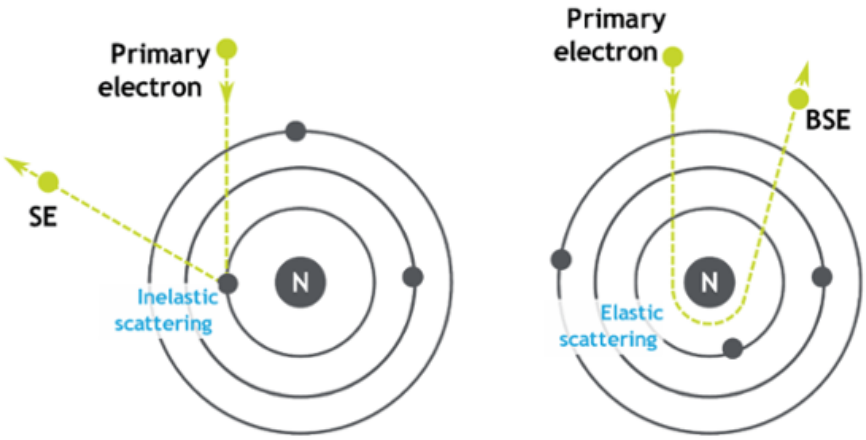


圖 3.3-7 SE 和 BSE 示意圖[50]

doi:10.6342/NTU202601485

3.3.4 X 射線光電子能譜儀

X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是基於光電效應之表面化學分析技術，可用於解析材料表面元素組成、化學鍵結、氧化態分佈與電子結構變化 (**圖 3.3-8**) [51]。XPS 分析深度約為表層數奈米，故適合研究電催化材料表層活性位點、表面缺陷、元素摻雜與反應後重構現象。當具固定能量之 X 射線射入樣品表面時，若光子能量高於原子內層電子之束縛能，電子將被激發並逸出材料表面，形成光電子。其能量關係可表示為：

$$E_B = h\nu - E_k - \phi \tag{3.3-4}$$

其中，E_B為電子結合能，$h\nu$為入射 X 射線光子能量，E_k為偵測到之光電子動能，ϕ為儀器功函數 (**圖 3.3-9**)。由於不同元素具特定結合能，故可由全譜掃描 (survey scan) 判斷樣品表面元素組成；並經高解析掃描 (high-resolution scan) 分析特定元素之峰位、峰形與面積比，以解析其 XPS 峰位之變化並反映原子周圍電子環境。當元素氧化態升高或周圍存在較強電負性原子時，核心電子受原子核束縛增強，結合能通常往高能方向位移；若電子密度增加或形成較還原態物種，結合能則可能向低能位移，故 XPS 可用於判斷過渡金屬之價態變化。此類價態分佈直接影響金屬中心之 d 軌域填充、金屬與氧鍵結強度與反應中間體吸附能，是理解 OER 之依據。峰面積比可提供不同化學態之相對含量，而高解析光譜通常需經 Shirley 或 Tougaard 背景修正與峰形擬合以分離重疊峰、衛星峰與多重氧化態訊號。對氧化物催化材料而言，O 1s 光譜具有高度機制意義。O 1s 通常可分解為晶格氧 (lattice oxygen)、缺陷氧(defective oxygen)、羥基/吸附氧物種與吸附水等成分。晶格氧反映金屬氧化物骨架；缺陷氧比例常與氧空缺、低配位氧或非化學計量氧有關；羥基物種則與表面水合、反應中間體吸附與 OER 預活化狀態相關。較高缺陷氧含量可能提升電子傳輸、調節金屬中心電荷分佈，並可能改變 *OH、*O、*OOH 之吸附能。XPS 亦可用於追蹤電催化材料在反應前後之表面重構。許多過渡金屬氧化物於鹼性 OER 條件下並非以初始晶相直接催化反應，而會在陽極偏壓下轉化為氫氧化物

doi:10.6342/NTU202601485

或羥基氧化物活性相。如 Ni 基氧化物可形成 NiOOH 類物種，表現為 Ni^{3+}比例增加、O 1s 中羥基/缺陷氧訊號增強，以及部分原始金屬物種訊號衰減。透過比較反應前後 survey scan 與高解析光譜，可判斷催化劑是否發生金屬溶出、氧化態轉變與活性相生成。本研究使用 XPS 分析表面元素組成與化學態，重點包含 Ni 2p、Mo 3d 與 O 1s 區域。藉光譜分析，可建立基材誘導之元素摻入、氧化態變化、缺陷濃度與 OER 性能之間的關聯，並作為解釋 AEMWE 操作後 $NiMoO_4$ 表面重構為 NiOOH 活性相的重要依據。

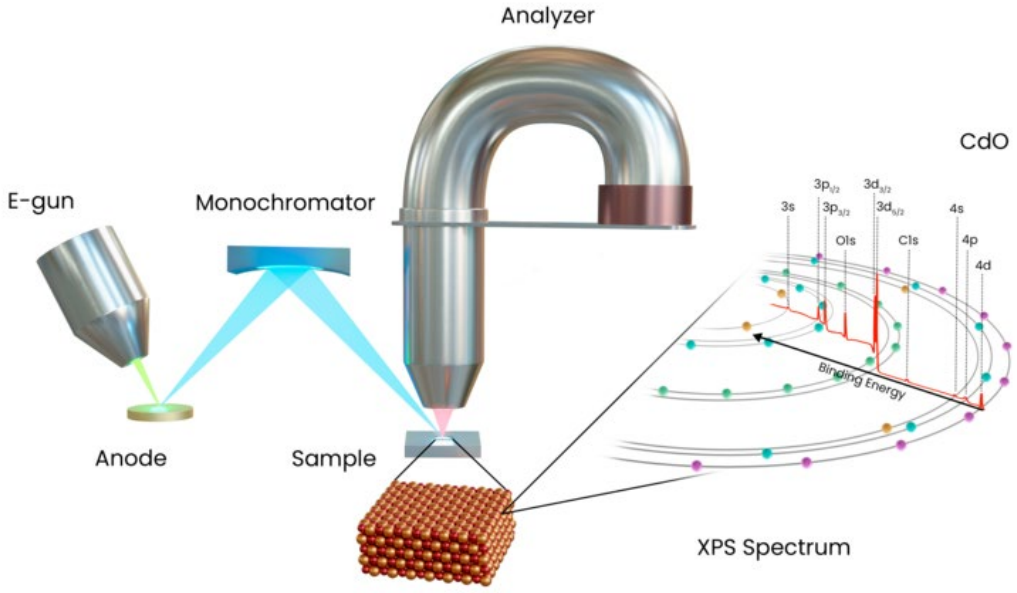


圖 3.3-8 X 射線光電子能譜儀原理圖[51]

doi:10.6342/NTU202601485

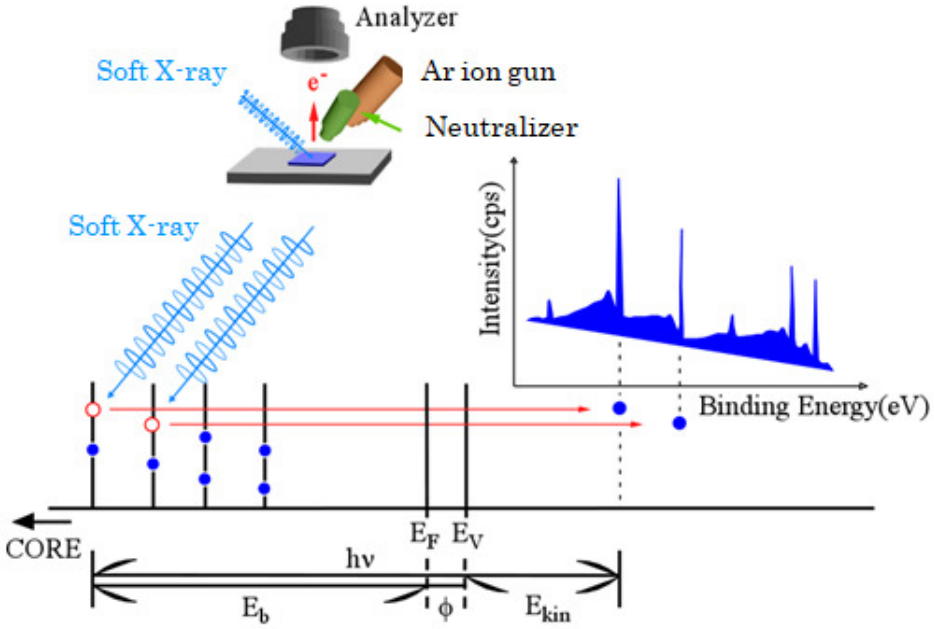


圖 3.3-9 光電子激發過程示意圖與樣品能階圖[52]

doi:10.6342/NTU202601485

3.3.5 電化學工作站

電化學工作站 (electrochemical workstation) 為精確控制電極電位或電流並同步量測電化學響應之分析系統，用於評估電催化材料之活性、界面阻抗、氧化還原行為與反應穩定性[53]。本研究採用三電極系統進行量測，其中工作電極 (working electrode, WE) 為待測電極，參考電極 (reference electrode, RE) 提供穩定電位基準，對電極 (counter electrode, CE) 則負責閉合電流迴路並承擔相對反應 (**圖 3.3-10**)。此架構可將工作電極電位獨立於對電極極化之外，使所得訊號主要反映待測材料與電解液界面之本質反應特性。電化學工作站之核心為電位控制器與電流控制器。在 potentiostatic 模式下，儀器透過回授控制維持工作電極與參考電極間之電位差，並量測工作電極與對電極間之電流響應；在 galvanostatic 模式下，則固定電極電流並記錄對應電位變化。由於界面電流直接對應氧化還原反應速率，而電位代表驅動反應所需能量，因此電位電流關係可用於解析材料之催化活性、反應阻抗與傳輸限制。電位校正為電催化量測中之關鍵步驟。由 Ag/AgCl 參考電極所得之電位需轉換至可逆氫電極 (reversible hydrogen electrode, RHE)，以消除 pH 與參考電極差異對結果比較之影響：

$$E_{\mathrm{RHE}} = E_{\mathrm{Ag/AgCl}} + E^{0}_{\mathrm{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \mathrm{pH} \qquad (3.3\text{-}5)$$

其中，$E_{\mathrm{Ag/AgCl}}$為相對 Ag/AgCl 之量測電位，$E^{0}_{\mathrm{Ag/AgCl}}$為 Ag/AgCl 相對標準氫電極之標準電位。本研究使用 Autolab PGSTAT204 電化學工作站，於 1 M KOH 中以 Ag/AgCl 作為參考電極與 Pt 作為對電極，分析製備 CL/PTL 一體化電極之電化學。量測包含線性掃描伏安法、電化學阻抗頻譜與循環伏安法，分別用於比較 OER 極化行為、界面電荷傳輸能力與電化學有效表面特徵。

doi:10.6342/NTU202601485

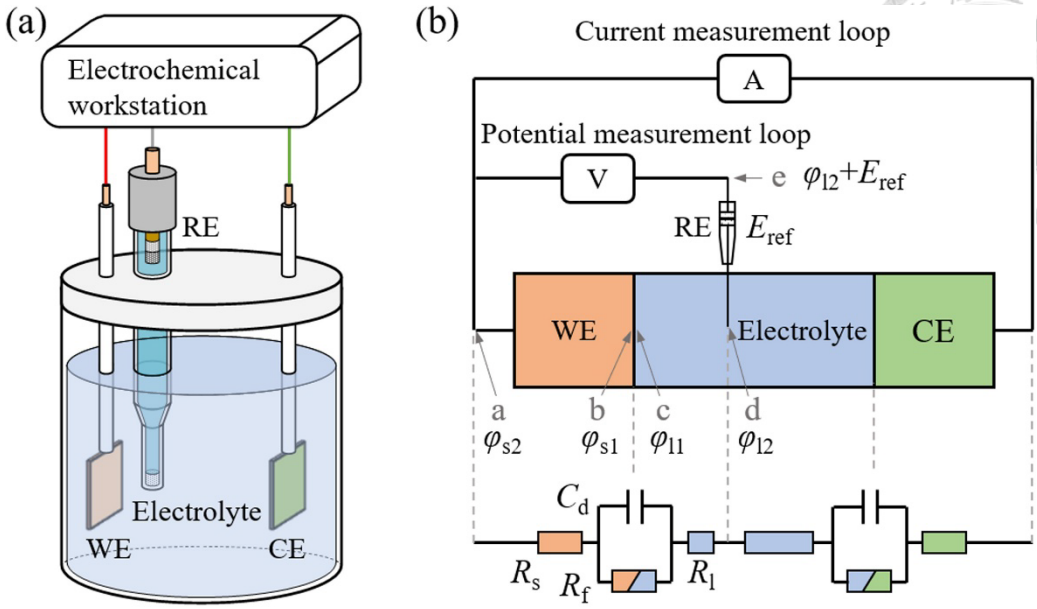


圖 3.3-10 電化學工作站的(a)測試示意圖與(b)雙迴路系統和等效電路[53]

3.3.6 陰離子交換膜水電解模組量測

為了探討 CL/PTL 一體化電極在電解電池中的實際應用，本研究對 AEMWE 單電池進行了性能測試、耐久性測試，以及升溫條件下的耐久性測試。本系統的溫控裝置由兩片加熱片 (60 × 70 mm, 24 V, 70 W) 黏附於鎳端板兩側，並透過熱電偶溫度計探棒測量石墨流道板的溫度，由 PID 控制器(DTA4848V1, Delta Electronics, Inc., Taipei City, Taiwan)來進行精確溫度控制。電解液供應則使用蠕動幫浦(DGS, DG100LN)，以 12.9 rpm 的轉速將 1 M KOH 電解液輸送至電解電池內。性能測試透過電源供應器提供電壓，並以 1.2 V 至 2 V，每次遞進 0.05 V 的方式進行測試。供給電壓後，利用桌上型萬用表測得電池電壓與電流，並依據其繪製性能極化曲線。性能曲線在 25°C 開始，逐步升溫至 70°C，獲取不同溫度下的性能曲線，並測量其產氫量。透過計算得到單位能耗與效率來進行性能比較。

doi:10.6342/NTU202601485

3.4 實驗流程

3.4.1 基材之親水性預處理

為提升碳紙表面親水性，依既有文獻方法，採用低壓電漿以功率 11 W 處理表面 1 分鐘，所使用電漿氣體組成為 95%氬氣與 5%氧氣。金屬型多孔傳輸層選用不鏽鋼纖維紙，其厚度為 0.27 mm，纖維直徑 12 μm，孔隙率 56%。另以鎳纖維紙作為對照，其厚度為 0.25 至 0.30 mm，纖維直徑 12 μm，孔隙率同為 56%。使用前，不鏽鋼纖維紙與鎳纖維紙依序於 1 M H_2SO_4、乙醇及去離子水中進行超音波清洗各 15 分鐘，以去除原生氧化層；其後所有多孔傳輸層於 70 °C 烘箱中乾燥 2 小時備用。

3.4.2 基板上沉積 $NiMoO_4$ 奈米線製備 CL/PTL 整合型陽極

以碳紙、不鏽鋼纖維紙及鎳纖維紙作為導電基板，進行 $NiMoO_4$ 之原位水熱法。水熱前驅溶液指將硝酸鎳六水合物 ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 98%)、鉬酸鈉 (Na_2MoO_4, 99%) 及對苯二甲酸 (1,4-benzenedicarboxylic acid, BDC, 99%) 溶解於 160 mL 去離子水中，配置成含 25 mmol Ni^{2+}、25 mmol MoO_4^{2-} 及 7 mmol BDC 之均勻溶液。其後，將尺寸為 5 cm × 5 cm 的碳紙、不鏽鋼纖維紙與鎳纖維紙置入含上述溶液之聚四氟乙烯 (Teflon) 內襯反應釜中，密封後於 160 °C 條件下反應 16 小時。反應完成後取出樣品，以去離子水充分沖洗並經超音波處理以去除殘留副產物，最後於 60 °C 乾燥 30 分鐘，獲得 $NiMoO_4$ 沉積之 CL/PTL 一體化電極，分別記為 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 及 $NiMoO_4$/NFP。

doi:10.6342/NTU202601485

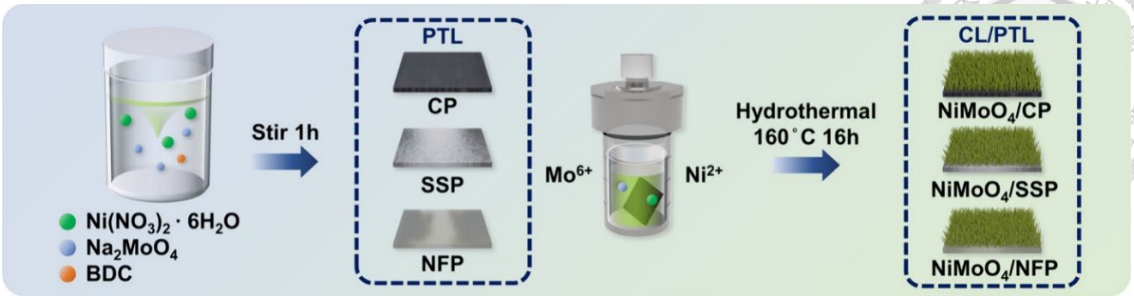


圖 3.4-1 基板上沉積 $NiMoO_4$ 奈米線製備 CL/PTL 一體化電極之製程[1]

3.4.3 製備 Ru/SSP 陰極

採用水熱法於不鏽鋼纖維紙上原位成長釕奈米粒子。於聚四氟乙烯內襯反應釜中，將 1.8 mmol 氯化釕三水合物 ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) 溶解於 20 mL 乙二醇與 20 mL 去離子水之混合溶液中，充分混合後，將不鏽鋼纖維紙浸入該前驅溶液中，密封並於 160 °C 條件下反應 16 小時。反應完成後取出樣品，於 60 °C 乾燥 30 分鐘，即得 Ru/SSP 電極，並作為 AEMWE 模組之陰極使用。

3.4.4 陰離子交換膜水電解系統組裝與量測

為評估電解槽之能耗、產氫效率及整體系統配置，本研究採用陰離子交換膜水電解模組進行測試。所使用之商用陰離子交換膜水電解模組購自 Dioxide Materials，其外部結構由鎳製流道板組成，內建單一蛇形流道設計，對應之有效電催化面積為 5 cm^2。催化層/多孔傳輸層分別配置於相對之流道板兩側，並以經 1 M KOH 溶液預處理 24 小時之陰離子交換膜 (Fumasep FAA-3-50) 作為隔膜進行分隔。陰極採用水熱法製備之 Ru/SSP 電極，作為析氫反應電極。系統操作以 1 M KOH 作為電解液，並透過蠕動幫浦以 10 mL min^{-1} 之流量進行循環。電力供應由穩壓電源 (SPS-1230, GWInstek, New Taipei, Taiwan) 提供，並以數位萬用電表 (15B, FLUKE, Everett, WA, USA) 即時監測模組之實際操作電壓。熱管理系統則採用 PID 溫度控制器 (DTA4848 V1, Delta Electronics, Inc., Taipei, Taiwan)，驅動一功率為 100 W (約

doi:10.6342/NTU202601485

6 cm × 6 cm) 之加熱板，並與鎳流道板直接接觸以維持穩定操作溫度；同時透過 K 型熱電偶持續監測流道板溫度。為確保操作安全並維持模組完整性，所有實驗過程中施加電壓皆嚴格控制於 2 V 以下。此外，所有 IV 極化曲線皆未進行 iR 補償處理。

doi:10.6342/NTU202601485

第四章 結果與討論

4.1 水接觸角量測電極表面性質

電極界面親水性的提升有助於促進氣體有效排出與電解液均勻分佈，進而降低局部濃度極化效應，並確保電催化反應之穩定性與一致性[54]。為進一步闡明上述影響，本研究透過水接觸角 (Water contact angle) 分析定量評估電極表面之潤濕性。**圖 4.1-1** 呈現了 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 電極，以及其對應未成長材料多孔傳輸層之靜態水接觸角量測結果。結果顯示，未經電漿處理之碳紙與未經酸洗之不鏽鋼纖維紙分別具有 105°與 114°之較大接觸角，顯示其表面具有顯著疏水性，可能抑制電解液之滲透與傳輸。相較之下，鎳纖維紙因其高度連通之多孔結構及表面氧化物與氫氧化物之存在，展現出優異的潤濕性，有利於電解液快速滲入。此外，$NiMoO_4$/CP 之接觸角顯著降低至 57.14°，顯示原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線可透過增加表面粗糙度與引入化學官能基，大幅提升電極表面之親水性。值得注意的是，對於 $NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 樣品，水滴於接觸瞬間即被完全吸收，無法測得明確接觸角，顯示其具備極佳之親水特性。此顯著提升之潤濕性預期可促進電解過程中電解液的快速補給與氣泡的有效脫附，進而改善界面質傳行為，並提升整體電化學反應效率與穩定性。

doi:10.6342/NTU202601485

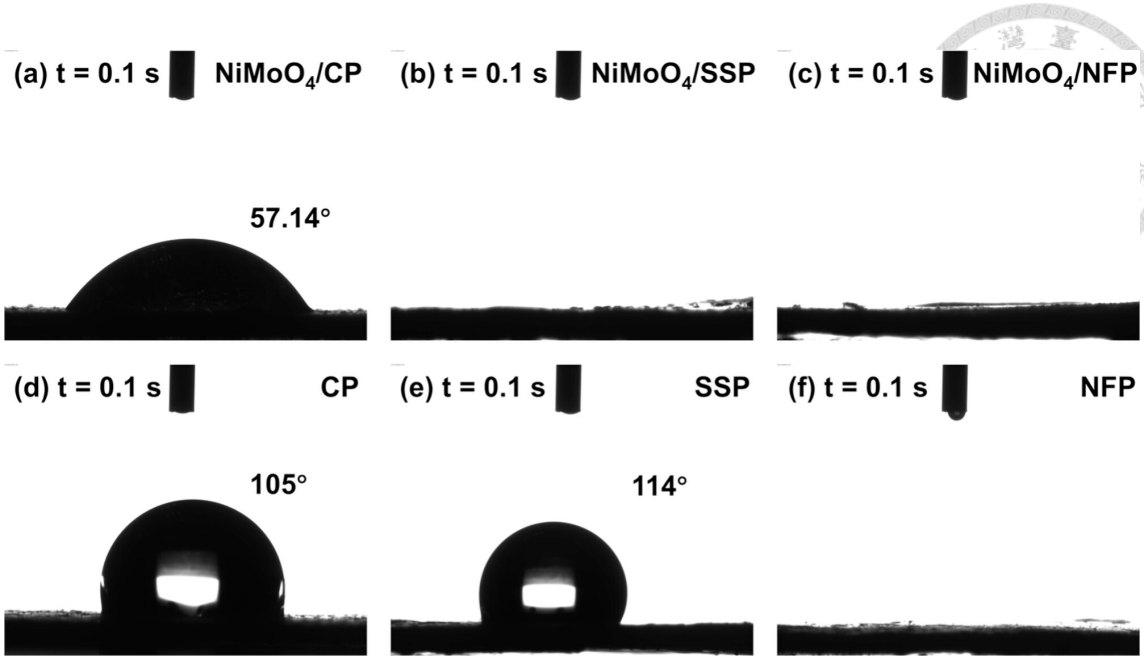


圖 4.1-1 水接觸角量測結果 (a) $NiMoO_4$/CP, (b) $NiMoO_4$/SSP, (c) $NiMoO_4$/NFP, (d) CP, (e) SSP, and (f) NFP[1]

4.2 材料晶體結構分析

圖 4.2-1 多孔傳輸層與其上原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線在(a) CP、(b) SSP 及(c) NFP 上的 XRD 圖譜比較[1]比較了催化層/多孔傳輸層 (CL/PTL) 其對應裸多孔傳輸層之 X 射線繞射 (XRD) 圖譜，藉以解析其晶體結構特性。對於 $NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP 樣品，在 2θ 為 9.83°、13.57°、26.85°及 29.78°處之繞射峰，分別可歸屬於三斜晶系 (triclinic, anorthic) $NiMoO_4$ 之(001)、(010)、(121) 與 (003) 晶面 (JCPDS No. 04-017-0338)，此結果明確證實 $NiMoO_4$ 奈米線已成功透過原位成長方式形成[55, 56]。於**圖 4.2-1(a)**中，2θ=26.4°之顯著繞射峰對應於碳紙中石墨結構之 (002)晶面 (JCPDS No. 41-1487)。**圖 4.2-1(b)**顯示不鏽鋼纖維紙之繞射峰與奧氏體不鏽鋼結構 (JCPDS No. 33-0397) 高度吻合，其中位於 43.5°與 50.7°之特徵峰分別對應於面心立方(face-centered cubic, fcc) 奧氏體相之 (111) 與 (200) 晶面。於**圖 4.2-1(c)**中，44.8°與 52.2°之繞射峰則可分別歸屬於鎳纖維紙中金屬鎳之 (111) 與 (200) 晶面 (JCPDS No. 00-003-1051)[57]。值得注意的是，$NiMoO_4$/SSP 之 XRD 圖

doi:10.6342/NTU202601485

譜呈現出較寬且強度較低之繞射峰，顯示其結晶性相對較差。此種結構無序性通常與電催化性能提升密切相關，因其可提供較高密度之配位不飽和金屬活性位點與氧缺陷，進而有效促進析氧反應之動力學行為。

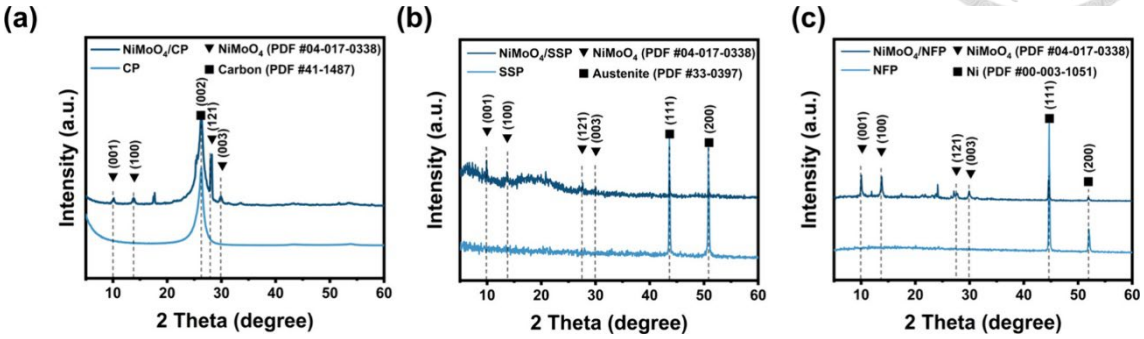


圖 4.2-1 多孔傳輸層與其上原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線在(a) CP、(b) SSP 及(c) NFP 上的 XRD 圖譜比較[1]

doi:10.6342/NTU202601485

4.3 表面形貌與元素組成分析

圖 4.3-1 呈現 $NiMoO_4$/CP 樣品中奈米線陣列之形貌比較，可觀察到其具有相對均勻且規整的結構分佈。相較於 SSP 與 NFP 基材上所成長之奈米線，$NiMoO_4$/CP 展現出更為均一且具各向異性之奈米線形貌，其奈米線直徑約為 90–100 nm。為進一步比較，**圖 4.3-2** 提供了 $NiMoO_4$ 成長前各裸多孔傳輸層之掃描式電子顯微鏡影像，顯示不同基材所具備之孔隙結構差異，並進一步影響奈米線之成核與成長行為。此一形貌差異可歸因於碳紙之化學惰性特性，使得水熱成長過程中不會引入外來金屬離子，進而促進晶格組裝之可控性，並有利於表面受限 (surface-limited) 之晶體成長機制，最終形成較為均勻之奈米線結構。相較之下，於不鏽鋼纖維紙上成長之 $NiMoO_4$ 結構呈現顯著較為粗糙之形貌。此現象主要源自於水熱過程中 SSP 基材部分釋放 Fe 離子，並進一步摻入 $NiMoO_4$ 晶格之中。Fe 元素之引入會干擾晶體正常成長行為，導致形成富含缺陷之非晶或低結晶區域，進而提升表面粗糙度[58]。因此，SSP 可視為一種原位 Fe 來源，在無需額外前驅物添加之情況下實現自發摻雜 (self-doping)，並提升材料之結構複雜性[59]。另一方面，$NiMoO_4$/NFP 樣品則呈現較大直徑之奈米線結構，其尺寸約為 150 至 200 nm，明顯大於其他基材上之奈米線。此差異主要歸因於水熱過程中鎳纖維紙釋放 Ni 離子，使成長界面附近之 Ni^{2+} 濃度上升，進而促進奈米線側向成長速率增加，最終形成較粗之奈米結構。此結果顯示，多孔傳輸層所誘導之元素組成調控，對於催化劑形貌演變具有關鍵影響，並凸顯多孔傳輸層化學性質在材料設計中的重要角色。為進一步確認 $NiMoO_4$ 層之元素組成與分佈，本研究進行能量散射光譜(EDS)分析。根據 SEM-EDS 元素分佈圖，Ni、Mo 與 O 元素於 CP、SSP 及 NFP 基材表面均勻分佈，顯示 $NiMoO_4$ 已成功且均勻地沉積於各多孔傳輸層表面[60]。此外，為區分基材本身之元素訊號，亦對原始多孔傳輸層進行分析。值得注意的是，在 $NiMoO_4$/SSP 樣品中偵測到 Fe 元素，進一步證實於水熱合成過程中確實存在來自基材之元素導入與摻雜效應。

doi:10.6342/NTU202601485

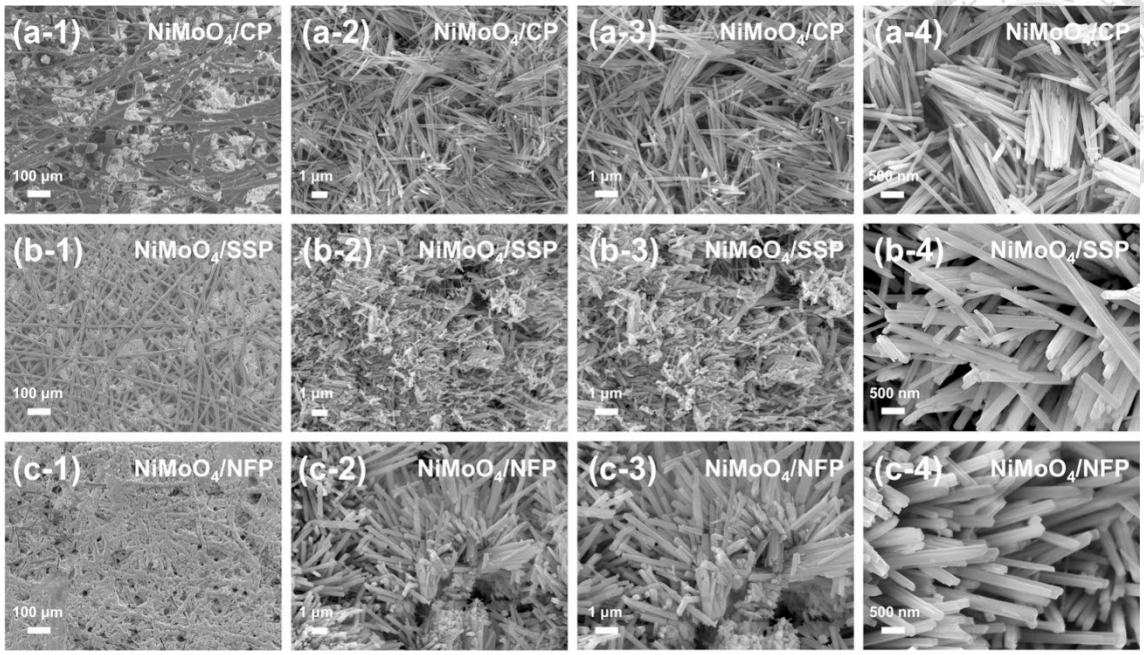


圖 4.3-1 (a)$NiMoO_4$/CP、(b)$NiMoO_4$/SSP 與(c)$NiMoO_4$/NFP 之掃描式電子顯微鏡影像，放大倍率分別為 100×、7000×、10,000×及 20,000×[1]

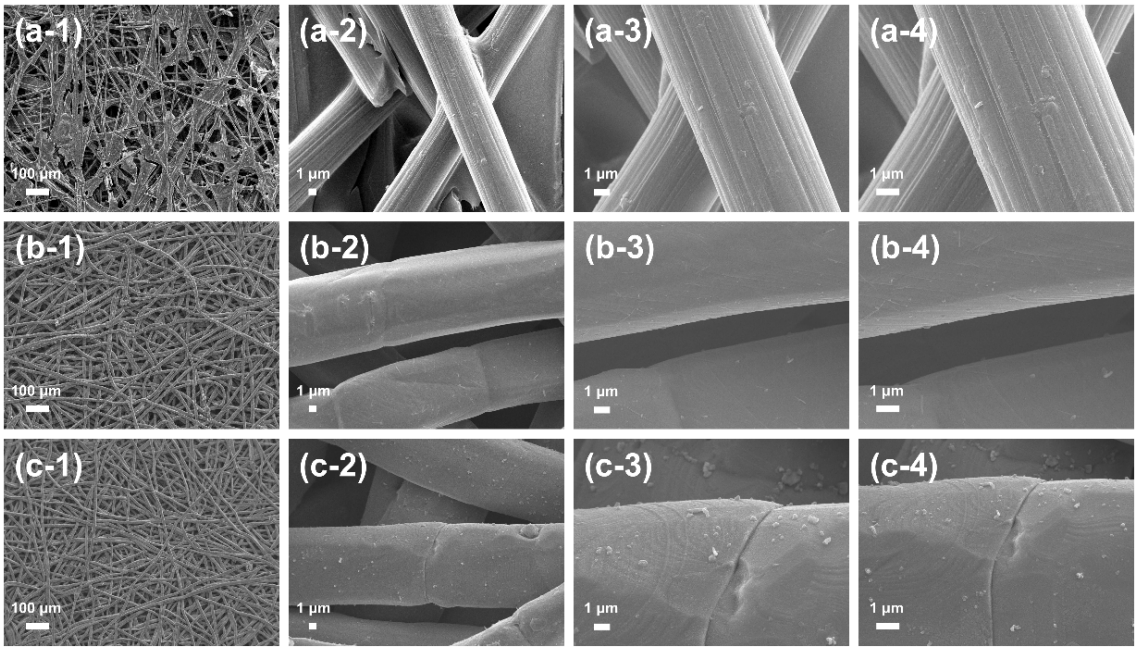


圖 4.3-2 (a) CP、(b) SSP 與(c) NFP 之掃描式電子顯微鏡影像，放大倍率分別為 100×、3000×、7000×、10,000×[1]

doi:10.6342/NTU202601485

4.4 表面氧化態分析

為進一步釐清多孔傳輸層對催化劑電子結構所造成之調控效應，本研究針對負載於多孔傳輸層之 $NiMoO_4$ 與在相同條件下、未使用任何基板所合成之 $NiMoO_4$ 粉末進行比較性 X 射線光電子能譜分析。粉末樣品之 XPS 結果如**圖 4.4-1** 所示，其相組成已透過 X 射線繞射確認如**圖 4.4-2**，並與 $NiMoO_4$ 標準繞射圖譜 (JCPDS No. 04–017–0338) 高度一致。**圖 4.4-4** 呈現不同多孔傳輸層(碳紙、不鏽鋼纖維紙及鎳纖維紙)上所合成 $NiMoO_4$ 之 XPS 全光譜。所有 CL/PTL 樣品皆顯示出 Ni 2p、Mo 3d、O 1s 與 C 1s 之特徵訊號，證實 $NiMoO_4$ 已成功生成於各基材表面。作為對照，多孔傳輸層之 XPS 光譜如**圖 4.4-3** 所示。對於**圖 4.4-4(a)**之 $NiMoO_4$/CP 樣品，可觀察到 Ni 2p、Mo 3d 與 C 1s 之特徵峰，並伴隨一微弱之 N 1s 訊號，推測其來源為前驅物中殘留之硝酸根或吸附於表面之含氮官能基。在**圖 4.4-4(b)**之 $NiMoO_4$/SSP 中，除上述元素訊號外，尚可觀察到 Fe 2p 與 Cr 2p 之額外訊號，顯示於水熱合成過程中 SSP 基材部分釋放 Fe 與 Cr 離子並導入催化層中。類似地，在**圖 4.4-4(c)**之 $NiMoO_4$/NFP 中，顯著之 Ni 2p 訊號部分可能來自於 NFP 基材本身，顯示水熱過程中存在 Ni 離子釋放現象，並可能參與 $NiMoO_4$ 結構之成核與成長。為深入探討 Ni 物種於電催化反應中的角色，本研究進一步針對不同多孔傳輸層上成長之 $NiMoO_4$ 奈米線進行 Ni 2p 區域之高解析 XPS 分析，如**圖 4.4-4 (d–f)**所示。其高解析光譜於 855.1 eV 與 872.9 eV 處之特徵峰分別對應於 Ni^{2+}之 $2p_{3/2}$ 與 $2p_{1/2}$ 軌域，而位於 856.7 eV 與 874.5 eV 之訊號則歸屬於 Ni^{3+}物種，顯示樣品中同時存在多價態鎳[61, 62]。另於約 861.4 eV 與 879.6 eV 位置可觀察到 Ni^{2+}之衛星峰[63, 64]。相較於 $NiMoO_4$ 粉末與 $NiMoO_4$/CP 樣品，Ni 2p 峰位約出現 0.3 eV 之位移，反映 Ni 中心電子密度降低。對於 $NiMoO_4$/SSP，此現象主要歸因於 Fe 元素自發摻入 $NiMoO_4$ 晶格所造成之電子結構調變；而於 $NiMoO_4$/NFP 中，則可能源於金屬基材與催化層之界面電子交互作用，使高價態 Ni 物種得以穩定存在[65]。如**表 4.4-1** 所示，$NiMoO_4$/SSP 具有最高之 Ni^{3+}/Ni^{2+}比例 (1.093)，顯示多孔傳輸層確實

doi:10.6342/NTU202601485

可誘導表面氧化態之變化。較高比例之 Ni^{3+}被認為有助於提升析氧反應之催化活性，因高價態 Ni 物種可促進含氧中間體之吸附與轉化，並加速電荷轉移過程，進而提升反應動力學。$NiMoO_4$/SSP 中所觀察到之高氧化態特性，主要源自於基材中 Fe 元素之導入，或水熱過程中 SSP 化學特性對晶體成長路徑之影響。上述結果顯示，多孔傳輸層之材料組成與離子釋放行為對於 Ni 表面氧化態具有顯著影響，進而調控其 OER 電催化性能。為進一步全面理解材料之電子結構，本研究亦對 Mo 3d 與 O 1s 區域進行分析，以釐清整體電子環境之變化。

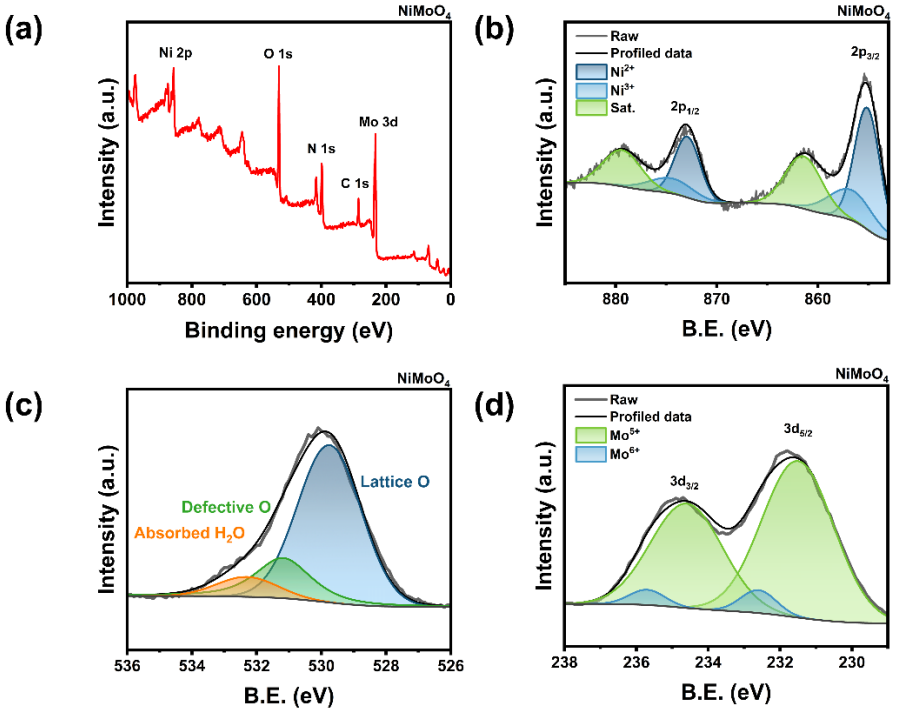


圖 4.4-1 $NiMoO_4$ 粉末之 (a) XPS 全譜圖；(b) Ni 2p HRXPS 光譜；(c) O 1s HRXPS 光譜；(d) Mo 3d HRXPS 光譜

doi:10.6342/NTU202601485

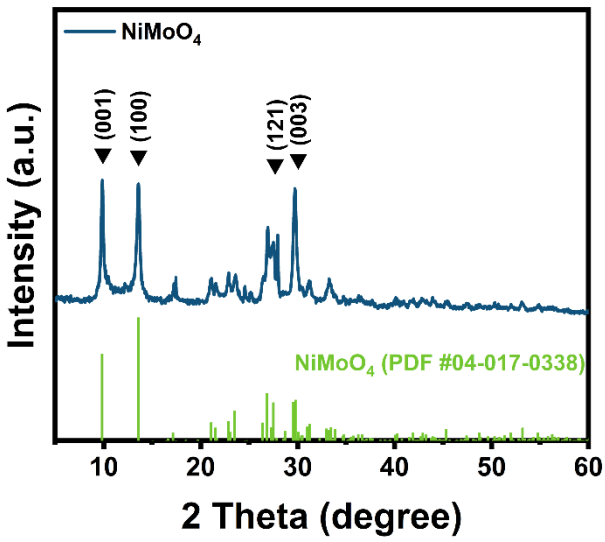


圖 4.4-2 以一步水熱法合成之 $NiMoO_4$ 粉末之 XRD 圖譜

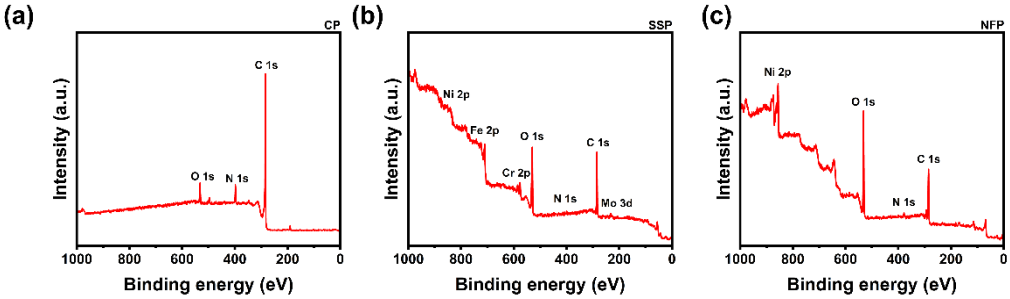


圖 4.4-3 (a) CP、(b) SSP 及(c) NFP 之 XPS 全譜圖。

doi:10.6342/NTU202601485

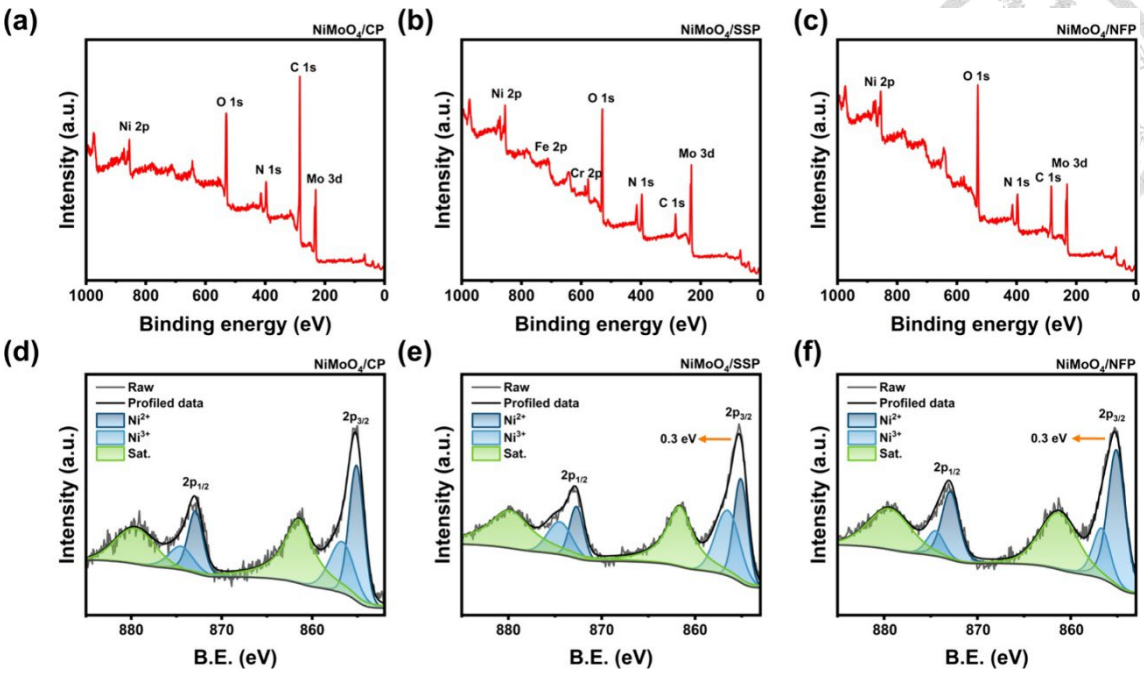


圖 4.4-4 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP 與 (c) $NiMoO_4$/NFP 之 XPS 全譜圖；以及 (d) $NiMoO_4$/CP、(e) $NiMoO_4$/SSP 與 (f) $NiMoO_4$/NFP 之 Ni 2p HRXPS 光譜

表 4.4-1 Ni 2p HRXPS 之 Ni^{2+}與 Ni^{3+}價態之相對面積比例

Area (%)	Ni^{3+}	Ni^{2+}	Sat.	Ni^{3+}/Ni^{2+}
$NiMoO_4$	20.43	46.53	33.04	0.439
$NiMoO_4$/CP	24.9	40	35.1	0.622
$NiMoO_4$/SSP	25.39	23.22	51.39	1.093
$NiMoO_4$/NFP	15	40.67	44.33	0.369

本研究針對不同多孔傳輸層上成長之 $NiMoO_4$ 材料，進行 Mo 3d 區域之高解析 X 射線光電子能譜 (HRXPS) 分析。如**圖 4.4-5** 與**表 4.4-2** 所示，Mo 3d 光譜可分解為兩組自旋軌域分裂峰 (spin-orbit doublets)。其中，位於 232.6 eV 與 235.7 eV 之峰分別對應於 Mo^{6+}之 $3d_{5/2}$ 與 $3d_{3/2}$ 軌域，而 231.5 eV 與 234.6 eV 之峰則歸屬於 Mo^{5+} [66-69]。Mo^{5+}/Mo^{6+}比例之變化顯示在合成過程中存在部分 Mo 還原現象。在

doi:10.6342/NTU202601485

電催化反應中，而 Mo^{5+}則可提升材料導電性並引入有利之缺陷結構，以促進催化反應。然而，Mo^{5+}與 Mo^{6+}之比例需維持適當平衡，因其決定了催化活性與結構穩定性之間的權衡關係。如**表 4.4-2** 所示，$NiMoO_4$/SSP 具有適中之 Mo^{5+}/Mo^{6+}比例 (3.39)，顯示其具備較為平衡之氧化還原環境，有利於維持穩定且高效之電催化表現。此平衡之氧化態分佈可提供優異之電子結構基礎，進一步突顯 SSP 基材所支撐催化劑之結構與電子優勢。上述由多孔傳輸層誘導之 Mo 氧化態變化，說明基材化學性質對於缺陷生成與表面電子結構具有顯著影響，並可能進一步調控 OER 反應機制，此部分將於後續 O 1s 分析中進一步探討。**圖 4.4-5(d–f)**呈現 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 之 O 1s 區域 HRXPS 光譜。經峰形分解後，可區分為晶格氧 (lattice oxygen, Lattice O)、缺陷氧 (defective oxygen, Defective O) 以及表面吸附氧物種，如氫氧基與水分子 (adsorbed H_2O) 等[70]。如**表 4.4-3** 所示，$NiMoO_4$/SSP 具有最高之缺陷氧比例，顯示其表面具有較高之缺陷密度。O 1s 光譜可進一步分解為三個主要組成：位於 529.8 eV 之晶格氧 (Lattice O)、約 531.0 eV 之氧空缺或缺陷相關氧物種 (Defective O)，以及 532.3 eV 之表面吸附物種 (Adsorbed H_2O) [71, 72]。各樣品之 Defective O 相對強度差異顯著，通常可作為氧空缺或缺陷位點之指標。其中，$NiMoO_4$/SSP 之 Defective O 比例最高 (0.285)，其次為 NFP，而 CP 則呈現最低之缺陷氧含量，此結果與其較為均一且結晶性較佳之奈米線形貌相符。相較之下，SSP 基材所呈現之趨勢顯示，其於原位成長過程中可能透過 Fe 元素導入或改變晶體成長機制，促進適度之缺陷生成。氧空缺可作為重要之電子調控因子，藉由提升電荷傳輸效率並強化催化劑表面對關鍵含氧中間體之吸附與轉化能力，進而降低 OER 反應之動力學能障[73]。$NiMoO_4$/SSP 中適中之缺陷氧比例，結合其較高之 Ni^{3+}含量與平衡之 Mo^{5+}/Mo^{6+}氧化態，三者共同產生協同效應，最終促成其優異之電催化性能表現。

doi:10.6342/NTU202601485

表 **4.4-2** Mo 3d HRXPS 之 Mo^{5+}與 Mo^{6+}價態之相對面積比例

Area (%)	Mo^{5+}	Mo^{6+}	Mo^{5+}/Mo^{6+}
$NiMoO_4$	93.3	6.7	13.8
$NiMoO_4$/CP	88.82	11.18	7.94
$NiMoO_4$/SSP	77.22	22.78	3.39
$NiMoO_4$/NFP	82.62	17.38	4.75

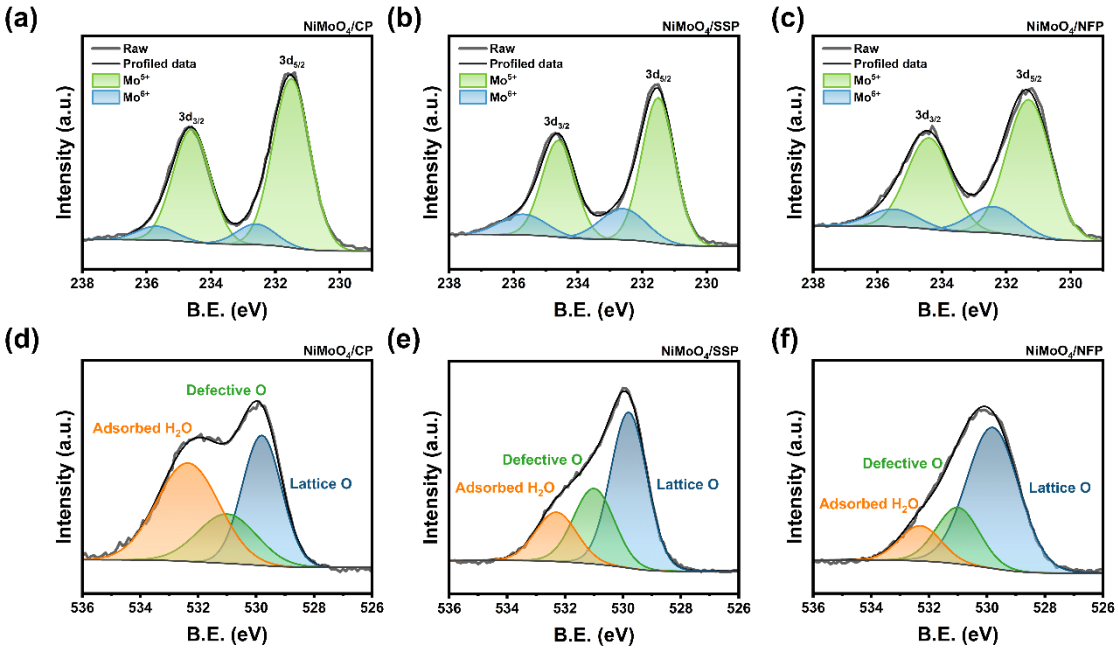


圖 4.4-5 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP 及(c) $NiMoO_4$/NFP 之 Mo 3d HRXPS 光譜；(d) $NiMoO_4$/CP、(e) $NiMoO_4$/SSP 及(f) $NiMoO_4$/NFP 之 O 1s HRXPS 光譜[1]

表 **4.4-3** O 1s HRXPS 之 Lattice O、Defective O、Adsorbed H_2O 之相對面積比例

Area (%)	Lattice O	Defective O	Adsorbed H_2O
$NiMoO_4$	71	20.4	8.6
$NiMoO_4$/CP	36.11	20.59	43.30
$NiMoO_4$/SSP	52.71	28.50	18.79
$NiMoO_4$/NFP	65.45	21.54	13.01

doi:10.6342/NTU202601485

4.5 電極之電化學分析

本研究採用 Autolab 電化學工作站，並以傳統三電極系統對基材及電催化材料進行電化學特性分析，以評估其析氧反應性能。所有量測皆於 1 M KOH 之室溫鹼性電解液中進行，涵蓋線性掃描伏安法、電化學阻抗譜以及循環伏安法等測試項目。其中，LSV 用於評估電催化活性，並進一步藉由塔弗分析探討其反應動力學行為；EIS 則用以解析電極與電解液界面之電荷轉移阻抗與傳輸特性；而 CV 量測所得之電雙層電容可用於估算電化學活性表面積，以反映催化劑之有效活性位點數量。

4.5.1 線性掃描伏安法與塔弗斜率計算

電化學分析進一步揭示了多孔傳輸層與催化劑層/多孔傳輸層 (CL/PTL) 之本質電催化性能差異。**圖 4.5-1** 透過比較多孔傳輸層與 CL/PTL 之線性掃描伏安極化曲線，顯示 $NiMoO_4$ 之析氧反應活性。在 1 M KOH 電解液中，$NiMoO_4$ 會於反應過程中發生原位表面氧化，轉變為 NiOOH，而該相被視為 OER 之實際活性相[74]。同時，Mo^{6+}可調控 Ni 活性位點之局部電子結構，優化含氧中間體之吸附行為；此外，鹼性環境誘導之表面重構與氧缺陷生成，亦可進一步提升電荷傳輸效率與活性位點暴露度，協同增強整體 OER 活性。**圖 4.5-2(a)** 呈現 $NiMoO_4$/SSP、$NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP 電極之 LSV 曲線比較。由**圖 4.5-2(b)**可見，$NiMoO_4$/SSP 展現顯著優異之電催化活性，其在 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位分別為 230、290 與 322 mV，均明顯低於 $NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP。此結果顯示，$NiMoO_4$/SSP 於廣泛電流密度範圍內具有較低之反應能障，代表其具備更優異之反應啟動能力與動態操作穩定性[75]。進一步由**圖 4.5-2 (c)**可知，$NiMoO_4$/SSP 具有最低之 Tafel 斜率，顯示其 OER 反應動力學最為迅速，且具備較高效率之四電子轉移途徑。此動力學優勢反映出其對關鍵中間體之吸附能具有更佳之調控能力，並有效降低反應過程中的動力學過電位[76]。

doi:10.6342/NTU202601485

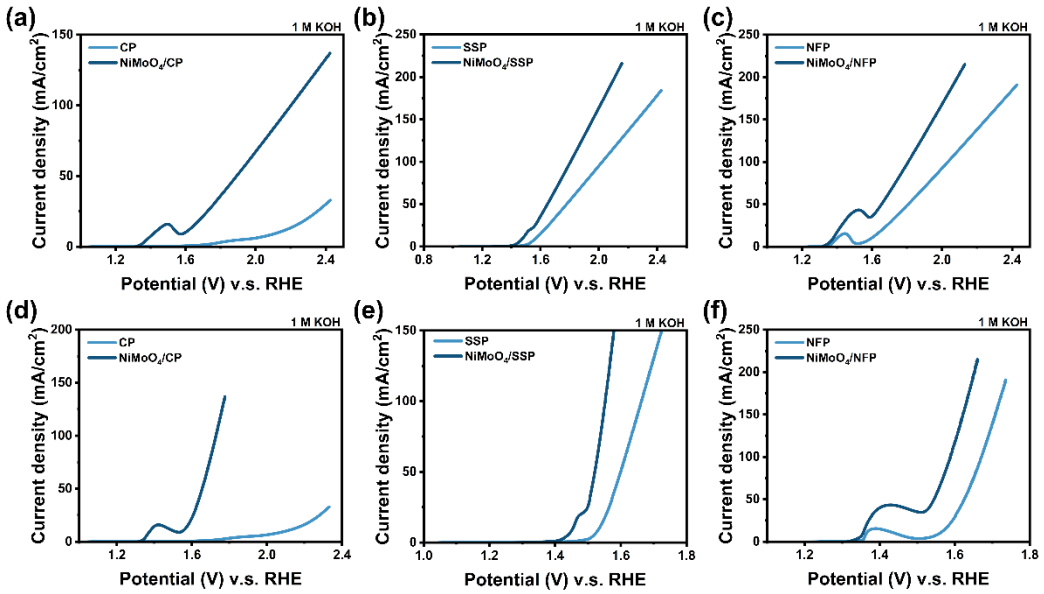


圖 4.5-1 析氧反應之 LSV 極化曲線：(a) CP 與 $NiMoO_4$/CP、(b) SSP 與 $NiMoO_4$/SSP、(c) NFP 與 $NiMoO_4$/NFP 在未進行 iR 補償條件下；以及(d) CP 與 $NiMoO_4$/CP、(e) SSP 與 $NiMoO_4$/SSP、(f) NFP 與 $NiMoO_4$/NFP 在 85% iR 補償條件下之 LSV 極化曲線[1]

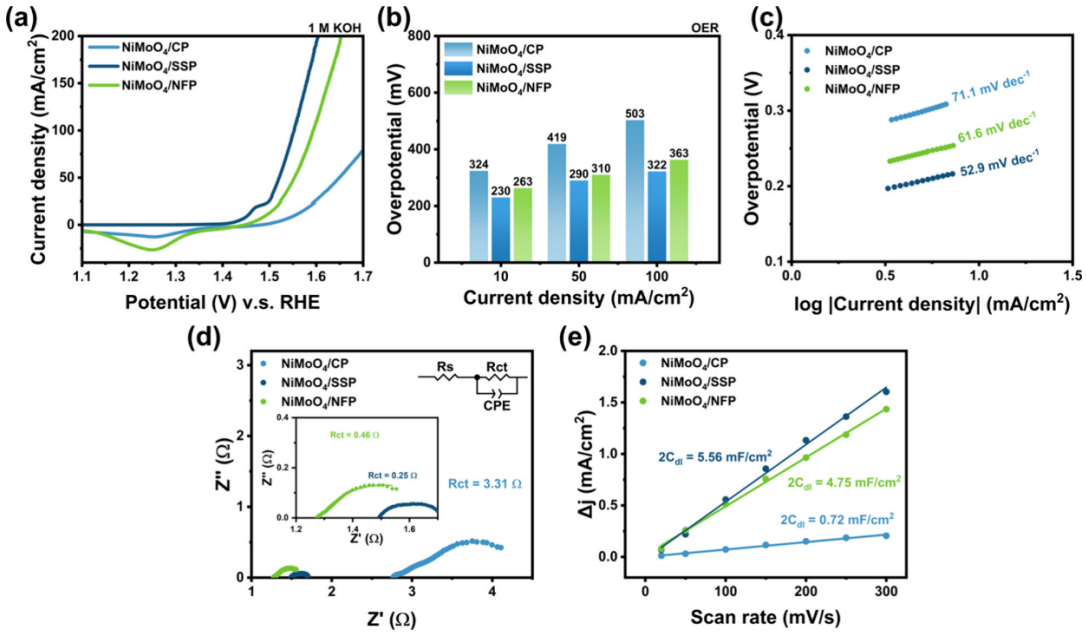


圖 4.5-2 析氧反應之電化學特性。(a)線性掃描伏安法之極化曲線；(b) 在 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位；(c)塔弗斜率；(d)於 400 mV 過電位下之電化學阻抗頻譜奈奎斯特圖；(e)由循環伏安法量測所得之電雙層電容[1]

doi:10.6342/NTU202601485

4.5.2 電化學阻抗圖分析

如**圖 4.5-2(d)**之電化學阻抗頻譜分析所示，$NiMoO_4$/SSP 亦展現最低之電荷轉移阻抗 (Rct = 0.25 Ω)，進一步驗證其優異之界面電子傳輸能力。較低之電荷轉移阻抗意味催化層與多孔傳輸層之間具有更高效率之電子耦合，對於降低能量損失並維持高催化反應速率至關重要。相較之下，$NiMoO_4$/CP 因導電性與潤濕性較差而呈現最高之溶液電阻 (R_s)，$NiMoO_4$/NFP 則因其優異之導電性與孔隙結構而具有最低之 R_s，而 $NiMoO_4$/SSP 則透過導電性、潤濕性與界面結合強度之平衡，展現最佳之整體電化學表現。

4.5.3 循環伏安法與電雙層電容

此外，如**圖 4.5-2(e)**所示，透過循環伏安曲線**圖 4.5-3** 計算所得之電雙層電容，可用以評估電化學活性表面積。$NiMoO_4$/SSP 具有最高之 2Cdl 值 (5.56 mF cm^{-2})，顯示其具備較多可參與反應之電化學活性位點，進而有助於其優異之 OER 性能[77]。此結果結合其有利之電子結構與缺陷化學特性，進一步證實其卓越之電催化表現。上述結果強調，活性位點之數量與品質對於提升催化效率具有協同效應。在原位水熱成長過程中，來自 SSP 基板之 Fe 物種可透過界面擴散進入 $NiMoO_4$ 晶格，形成 Fe 自發摻雜 (self-doping) 現象[78]。此由多孔傳輸層誘導之摻雜效應可調控鄰近 Ni 活性中心之局部電子結構，進而改變 d-band 中心位置，優化關鍵含氧中間體之吸附能[79]。此外，Fe–Ni 協同活性位點之形成，有助於促進質子耦合電子轉移 (proton-coupled electron transfer, PCET) 過程，進而加速多步驟 OER 反應路徑並降低 O–O 鍵生成之能障。此類電子與幾何結構之協同調控，使催化劑在實際操作條件下展現更高之本質活性。

綜合而言，上述結果顯示原位成長之 $NiMoO_4$ 奈米線與 SSP 基材之間存在顯著之協同效應，突顯 CL/PTL 界面優化在提升 OER 性能中的關鍵角色。為補充 OER

doi:10.6342/NTU202601485

分析，本研究亦評估 CL/PTL 於 1 M KOH 中的析氫反應(HER)性能如**圖 4.5-4** 所示。三種樣品中，$NiMoO_4$/NFP 展現最佳 HER 活性，其於 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位分別為 239、321 與 375 mV，並同時具有最低之 Tafel 斜率 (98.5 mV dec^{-1}) 與最低之電荷轉移阻抗 (R_{ct} = 0.57 Ω)，顯示其具備優異之反應動力學與快速之界面電子傳輸能力。此結果顯示，儘管本研究之催化設計主要針對 OER 進行優化，$NiMoO_4$/NFP 仍因其優異之導電性與界面接觸特性，在 HER 反應中展現相對較佳之性能。

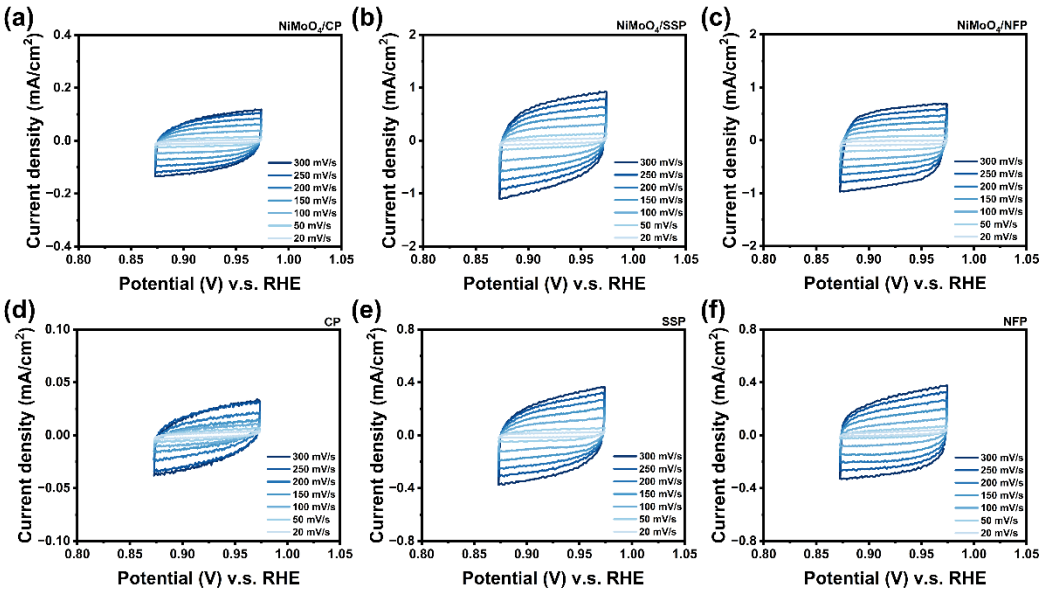


圖 4.5-3 (a) $NiMoO_4$/CP、(b) $NiMoO_4$/SSP、(c) $NiMoO_4$/NFP、(d) CP、(e) SSP 及 (f) NFP 循環伏安法之曲線[1]

doi:10.6342/NTU202601485

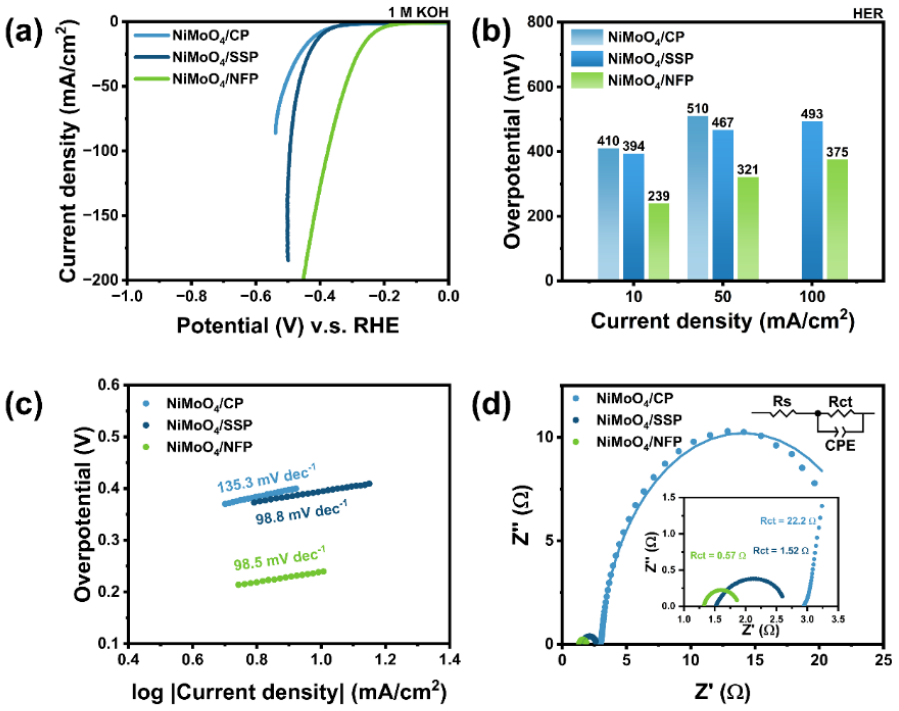


圖 4.5-4 析氫反應之電化學特性：(a) 線性掃描伏安法之極化曲線；(b) 在 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位；(c) 塔弗斜率；(d) 電化學阻抗頻譜之奈奎斯特圖[1]

4.6 陰離子交換膜水電解模組測試

儘管三電極量測系統可提供電催化材料本質催化活性之重要資訊，然而唯有單電池陰離子交換膜水電解測試，方能完整反映催化層、多孔傳輸層、膜以及流場配置之間的系統層級交互作用[80]。此類交互作用涵蓋界面電阻、質傳行為以及膜水合程度等關鍵因素，並最終決定電解槽之實際操作性能。為於接近實際操作條件下評估上述影響，本研究將 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 製備為陽極，並與 Ru/SSP 陰極組裝成單電池 AEMWE 系統。其裝置架構與操作模式如**圖 4.6-1** 所示，主要由雙極板 (bipolar flow plates)、密封墊片 (gaskets)、CL/PTL 電極以及陰離子交換膜 (AEM) 所組成，並於 1 M KOH 電解液循環條件下進行操作，同時比較陰極濕式 (cathode-wet) 與陰極乾式 (cathode-dry) 兩種操作模式。在陰

doi:10.6342/NTU202601485

極濕式操作條件下，可有效提升膜之水合程度，並促進氫氧根離子 (OH^-) 之傳導，進而改善整體電化學反應效率；然而，此操作模式可能導致產氫氣體被稀釋，並增加後端氣體純化之複雜度[81]。相對而言，陰極乾式操作可獲得較高純度之氫氣，並簡化氣體處理流程，但同時對於維持膜水合與系統水分平衡提出更高挑戰[82]。

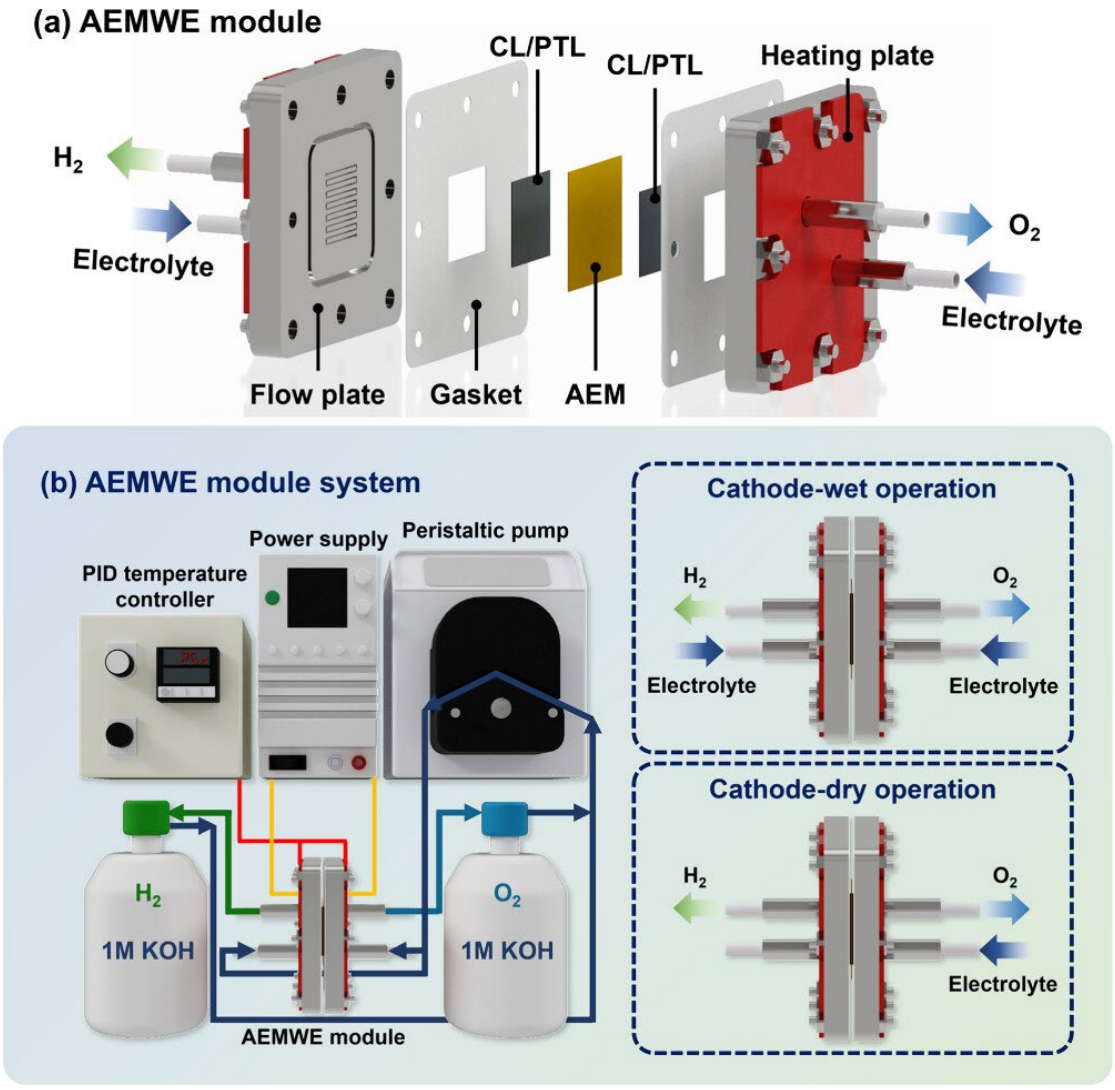


圖 4.6-1 (a)陰離子交換膜水電解模組；(b)陰離子交換膜水電解模組系統之陰極濕式(cathode-wet)與陰極乾式(cathode-dry)操作模式[1]

4.6.1 極化曲線性能測試

圖 4.6-2(a)呈現單電池 AEMWE 於陰極乾式操作條件下之極化曲線 (未進行

doi:10.6342/NTU202601485

iR 補償)，而**圖 4.6-2(b)**則對應陰極濕式操作結果。對於 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 三種電極而言，隨著操作溫度上升，其電流密度皆顯著提升，此現象可歸因於反應動力學加速以及離子導電性提高所致。此外，於所有基材中，陰極濕式操作均優於乾式模式，主要源自於膜水合程度提升與離子傳輸效率改善。在兩種操作模式下，$NiMoO_4$/SSP 陽極皆展現出明顯優於 $NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP 之電催化活性。在 70 °C 陰極濕式操作條件下，$NiMoO_4$/SSP 於 1.8 V 可達 1441.2 mA cm^{-2} 之電流密度，並於 2.0 V 進一步提升至 2670.0 mA cm^{-2}，顯著高於 $NiMoO_4$/CP (280.4 與 557.6 mA cm^{-2}) 及 $NiMoO_4$/NFP (537.6 與 1049.7 mA cm^{-2})。即使在條件更為嚴苛之陰極乾式操作下，$NiMoO_4$/SSP 仍可於 1.8 V 與 2.0 V 分別達到 1033.8 mA cm^{-2} 與 1831.6 mA cm^{-2}，遠高於 CP (215.8 與 427.5 mA cm^{-2}) 與 NFP (467.0 與 843.3 mA cm^{-2})。上述結果顯示，$NiMoO_4$ 奈米線與 SSP 基材之間之緊密結合與優異電子耦合，可有效促進電荷快速傳輸與界面質傳行為，進而在陰極濕式與乾式操作條件下皆實現遠高於其他多孔傳輸層配置之電流密度。此卓越表現亦與材料分析結果相一致，即 SSP 基材所引入之 Fe 元素、較高之 Ni^{3+}/Ni^{2+}比例以及平衡之 Mo^{5+}/Mo^{6+}氧化態，共同優化了材料之電子結構並提供有利之活性位點，進而提升析氧反應之催化性能。能耗與效率之評估結果彙整於**表 4.6-1**、**表 4.6-2** 和**表 4.6-3** 中，$NiMoO_4$/SSP 展現最低之單位產氫能耗與最高之系統效率，明顯優於 $NiMoO_4$/NFP 與 $NiMoO_4$/CP。

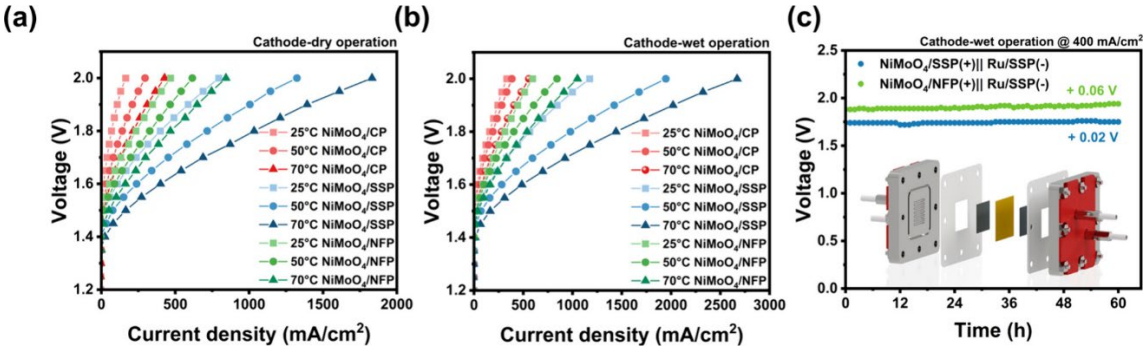


圖 4.6-2 單 AEMWE 之極化曲線：以 $NiMoO_4$/CP、$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 為陽極，於(a)陰極乾式與(b)陰極濕式操作條件下，在 25 °C、50 °C 及 70 °C 進行測試；(c)於陰極濕式操作 400 mA cm^{-2} 電流密度之定電流耐久性測試，比較

doi:10.6342/NTU202601485

NiMoO4/SSP 與 NiMoO4/NFP 陽極搭配 Ru/SSP 陰極之表現[1]

表 4.6-1 NiMoO4/CP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率

NiMoO4/CP(+) ||Ru/SSP(-)	Temperature (°C)	Voltage (V)	Current density (mA cm^{-2})	H_2 production rate (mL min^{-1})	Specific energy consumption (kWh/m^{3}H$_2$)	Specific energy consumption (kWh/kgH$_2$)	Energy efficiency (VTN) (%)
Cathode dry	25	1.88	100	3.2	4.9	54.83	78.72
	50	1.69	100	3.1	4.54	50.88	87.57
	70	1.66	100	3.1	4.46	49.98	89.16
		1.89	300	10.5	4.5	50.4	78.31
Cathode wet	25	1.72	100	3.1	4.62	51.78	86.05
		1.97	300	10.5	4.69	52.23	75.13
	50	1.69	100	3.2	4.4	49.29	87.57
		1.92	300	10.4	4.62	51.69	77.08
	70	1.63	100	3.1	4.38	49.08	90.8
		1.82	300	10.6	4.29	48.08	81.32
		1.93	500	18.3	4.46	49.98	75.51

表 4.6-2 NiMoO4/SSP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率

NiMoO4/SSP(+) ||Ru/SSP(-)	Temperature (°C)	Voltage (V)	Current density (mA cm^{-2})	H_2 production rate (mL min^{-1})	Specific energy consumption (kWh/m^{3}H$_2$)	Specific energy consumption (kWh/kgH$_2$)	Energy efficiency (VTN) (%)
Cathode dry	25	1.85	500	18.1	4.26	47.70	80.00

doi:10.6342/NTU202601485

	50	1.73	500	18.2	3.96	44.36	85.55
		1.9	1000	37.6	4.21	47.16	77.89
	70	1.65	500	18	3.82	42.78	89.70
		1.8	1000	37.3	4.02	45.04	82.22
		1.92	1500	56.5	4.25	47.58	77.08
Cathode wet	25	1.77	500	18	4.10	45.89	83.62
		1.95	1000	36.5	4.45	49.86	75.90
	50	1.67	500	18.2	3.82	42.82	88.62
		1.8	1000	36	4.17	46.67	82.22
		1.91	1500	56	4.26	47.75	77.49
	70	1.6	500	18	3.70	41.48	92.50
		1.72	1000	36	3.98	44.59	86.05
		1.81	1500	56	4.04	45.25	81.77

表 4.6-3 $NiMoO_4$/NFP(+)||Ru/SSP(-)的陰離子交換膜水電解模組能耗和效率

$NiMoO_4$/NFP(+) ||Ru/SSP(-)	**Temperature (°C)**	**Voltage (V)**	**Current density ($mA\ cm^{-2}$)**	**H_2 production rate ($mL\ min^{-1}$)**	**Specific energy consumption (kWh/m^3H_2)**	**Specific energy consumption (kWh/kgH_2)**	**Energy efficiency (VTN) (%)**
Cathode dry	25	1.86	300	10.5	4.43	49.6	79.57
	50	1.78	300	10.5	4.24	47.47	83.15
		1.92	500	18	4.43	49.78	77.08
	70	1.7	300	10.8	3.94	44.07	87.06
		1.82	500	18.5	4.1	45.91	81.32

doi:10.6342/NTU202601485

Cathode wet	25	1.79	300	10.3	4.34	48.66	82.68
		1.94	500	18.4	4.39	49.20	76.29
	50	1.74	300	10.5	4.14	46.40	85.06
		1.85	500	18.1	4.26	47.70	80.00
	70	1.68	300	10.6	3.96	44.38	88.10
		1.78	500	18.5	4.01	44.90	83.15

4.6.2 長時間穩定性測試

此結果與極化曲線中所觀察到之高電流密度與低過電位趨勢相互呼應。**圖 4.6-2(c)**進一步呈現於陰極濕式操作條件下，400 mA cm^{-2} 電流密度之定電流穩定性測試結果。為模擬實際再生能源供電之間歇性特性，本測試採用 12 小時操作與停止之循環方式，總測試時間達 60 小時。值得注意的是，$NiMoO_4$/SSP 陽極於 60 小時後僅出現 0.02 V 之電壓上升，相較之下，$NiMoO_4$/NFP 則為 0.04 V。此優異之間歇操作穩定性顯示 $NiMoO_4$ 奈米線與 SSP 基材之間具有強健之電子耦合與機械結構完整性，可有效抑制催化層剝落並維持導電通道之連續性，即使在反覆操作應力下亦能保持穩定性能。上述結果證實 $NiMoO_4$/SSP 不僅可實現高電流密度輸出，亦能在實際動態操作條件下維持可靠之長期穩定性，顯示其於 AEMWE 系統實際應用中具備高度潛力。針對 $NiMoO_4$/SSP 於耐久性測試後之材料結構進行進一步分析。由**圖 4.6-3** 和**圖 4.6-4** 可觀察到，經長時間操作後，Mo 3d 與 Mo 3p 訊號明顯減弱，證實在電解過程中發生鉬之浸出現象，而 Ni 與 O 之訊號則仍為主要成分；此趨勢亦同樣出現在 $NiMoO_4$/NFP 樣品中。**圖 4.6-5** 所示之高解析 Ni 2p 光譜顯示，$NiMoO_4$/SSP 之 Ni^{3+}/Ni^{2+}比例顯著提升，顯示 $NiMoO_4$於反應過程中發生自發重構 (self-reconstruction)，轉變為 NiOOH 相，而該相被認為是析氧反應之主要活性物種。同時，由 O 1s 光譜分析**圖 4.6-6** 可發現缺陷氧與氫氧物種之比例增加，

doi:10.6342/NTU202601485

顯示在操作過程中生成更多活性位點，有助於維持長時間之 OER 催化性能。如**圖 4.6-7** 和**圖 4.6-8** 所示，經耐久性測試後，$NiMoO_4$/SSP 與 $NiMoO_4$/NFP 之 XRD 圖譜中皆不再觀察到 $NiMoO_4$ 之特徵繞射峰，進一步證實材料表面已發生結構重構。對於 $NiMoO_4$/SSP 樣品，尚可觀察到低角度區域出現與 γ-NiOOH 相相關之新繞射峰，此結果與 XPS 分析結果相一致[83]。綜合上述結果可知，$NiMoO_4$/SSP 之優異電催化活性與長期穩定性，主要源自於基材誘導之電子結構調控與穩固之 CL/PTL 界面耦合效應。此類效應不僅促進材料於操作過程中自發轉變為高活性 NiOOH 相，同時亦能維持電極結構完整性。此兼具高電流密度、低能耗與結構穩定性之協同優勢，突顯 $NiMoO_4$/SSP 陽極於實際 AEMWE 系統應用中的潛力。

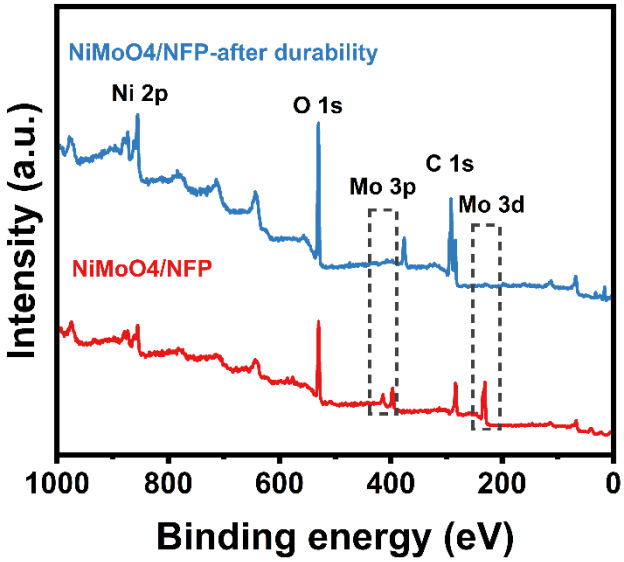


圖 4.6-3 $NiMoO_4$/SSP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XPS 全譜圖比較[1]

doi:10.6342/NTU202601485

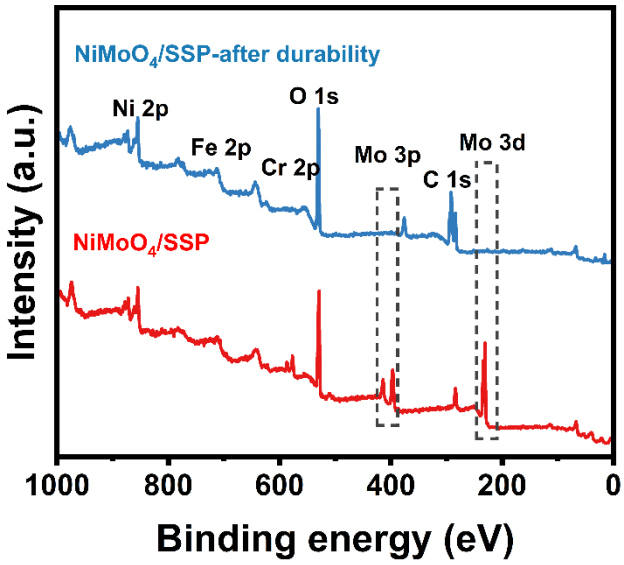


圖 4.6-4 NiMoO4/NFP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XPS 全譜圖比較[1]

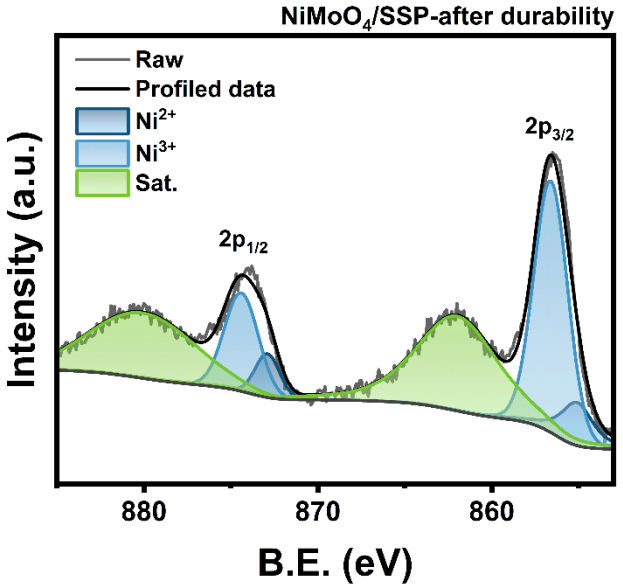


圖 4.6-5 AEMWE 經 60 小時耐久性測試後 NiMoO4/SSP 的 Ni 2p HRXPS 光譜[1]

doi:10.6342/NTU202601485

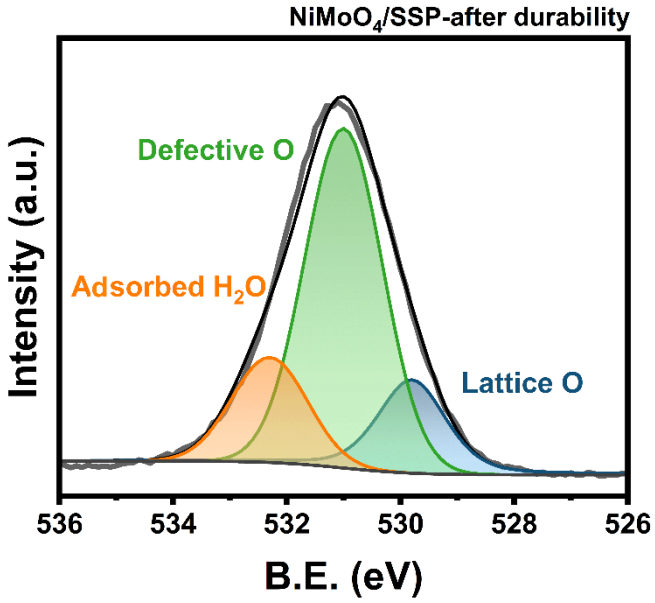


圖 **4.6-6** AEMWE 進行 60 小時耐久性測試後 NiMoO4/SSP 的 O 1s HRXPS 光譜[1]

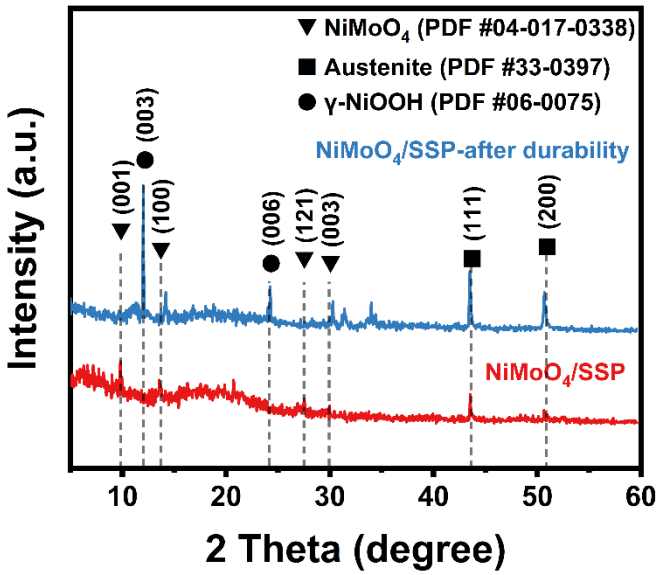


圖 **4.6-7** NiMoO4/SSP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XRD 繞射圖譜比較[1]

doi:10.6342/NTU202601485

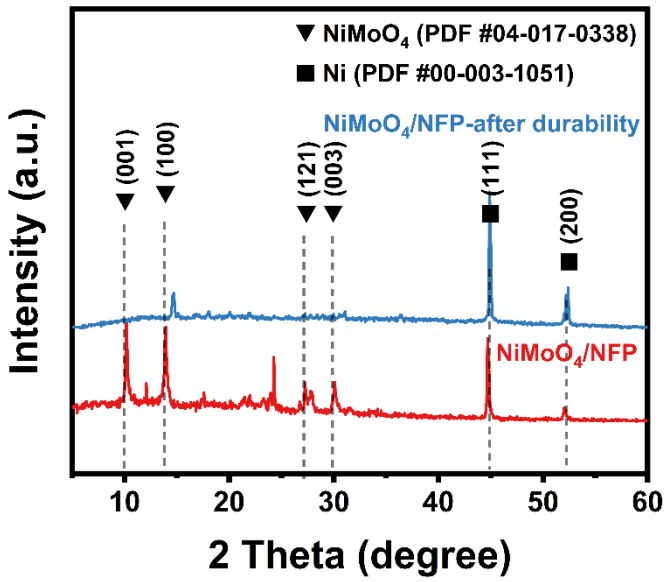


圖 4.6-8 NiMoO4/NFP 於 AEMWE 耐久性測試前後之 XRD 繞射圖譜比較[1]

doi:10.6342/NTU202601485

第五章 結論

本研究透過水熱法於碳紙、不鏽鋼纖維紙及鎳纖維紙基材上原位成長 $NiMoO_4$ 奈米線，成功構築無黏結劑之 CL/PTL 整合型電極，並首次實現 $NiMoO_4$/SSP 於單電池陰離子交換膜水電解中的應用整合。在水熱成長過程中，來自 SSP 基材之 Fe 元素導入促進 Ni^{3+}物種之生成並增加缺陷氧含量，而適當平衡之 Mo^{5+}/Mo^{6+}氧化態則進一步優化材料之電子結構。受上述結構與電子調控效應之影響，$NiMoO_4$/SSP 於 70 °C 陰極濕式操作條件下，在 2.0 V 可達 2.67 A cm^{-2} 之高電流密度，且於陰極乾式條件下仍可維持 1.83 A cm^{-2} 之優異表現，顯著優於 $NiMoO_4$/CP 與 $NiMoO_4$/NFP。耐久性測試結果顯示，該電極於 60 小時操作期間僅出現輕微之電壓上升，展現良好之操作穩定性。進一步之測試後分析指出，反應過程中伴隨 Mo 之部分浸出，並誘發 $NiMoO_4$ 發生自發重構，轉變為 γ-NiOOH 相，而該相為析氧反應之主要活性物種。綜合而言，本研究證實基板工程策略，透過界面耦合強化與基板誘導摻雜效應之協同作用，可有效實現高性能且具長期穩定性之 AEMWE 陽極設計，為未來高效水電解系統之開發提供具體且可行之技術路徑。

doi:10.6342/NTU202601485

第六章 附錄：以薄帶成型法創新製備自催化鎳鐵泡沫應用於陰離子交換膜水電解之析氧反應

6.1 摘要

本研究開發以薄帶成型法製備之自催化鎳鐵泡沫陽極應用於陰離子交換膜水電解之析氧反應。相較於傳統多層式膜電極組架構，本研究所提出之單體式電極設計將催化層與多孔傳輸層整合於同一導電骨架中，可消除離散之多孔傳輸層與催化層界面，降低界面電阻，並實現無黏結劑之電極操作。於三電極電化學測試中，鎳鐵泡沫在 10 mA cm^{-2} 下僅需 249 mV 過電位，Tafel 斜率為 33.4 mV dec^{-1}，表現優於傳統鎳泡沫與不鏽鋼纖維紙。當其整合至陰離子交換膜水電解模組中時，在 25 °C、2.0 V 下可達 927.9 mA cm^{-2}；於 70 °C 陰極乾式操作條件下，電流密度進一步提升至 1.857 A cm^{-2}。穩定性測試顯示，該電極於 600 mA cm^{-2} 下經歷 60 小時日夜間歇循環後僅呈現極低電壓衰退，並可承受 5000 次介於 500 與 100 mA cm^{-2} 之方波加速應力循環，展現其在模擬再生能源波動輸入條件下之操作穩定性。整體而言，薄帶成型鎳鐵泡沫可作為具可擴展性、高活性與高穩定性之自支撐陽極平台，並為陰離子交換膜水電解之膜電極架構設計提供新的發展方向。

6.2 實驗步驟

本研究使用碳紙、不鏽鋼纖維紙、鎳泡沫與鎳鐵泡沫作為多孔傳輸層或自支撐電極基材。碳紙採用 GPP035 碳紙，其厚度為 0.35 mm。為提升其表面親水性，碳紙先經功率 11 W 低壓電漿處理 1 分鐘，工作氣體為 95% Ar 與 5% O_2 混合氣體。不鏽鋼纖維紙為 316L 材質，厚度為 0.27 mm，纖維直徑為 12 μm，孔隙率為 56%。鎳泡沫厚度為 1.7 mm；鎳鐵泡沫厚度為 0.3 mm，孔隙率為 73%。在使用前，不鏽鋼纖維紙、鎳泡沫與鎳鐵泡沫依序置於 1 M H_2SO_4、乙醇與去離子水中超音波震盪清洗，每一步驟各 15 分鐘，以去除表面原生氧化層與污染物。所有多孔傳輸層完

doi:10.6342/NTU202601485

成清洗後，均置於 70 °C 烘箱中乾燥 2 小時。

本研究以水熱法將釕沉積於碳紙表面，作為陰離子交換膜水電解模組之析氫反應陰極。首先，將 1.8 mmol $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 溶解於 20 mL 乙二醇與 20 mL 去離子水之混合溶液中，並充分攪拌使前驅物均勻分散。隨後，將經前處理之碳紙浸入上述前驅物溶液中，並密封於聚四氟乙烯內襯之水熱反應釜內，於 160 °C 下反應 16 小時。反應完成後，所得 Ru 修飾碳紙電極置於 60 °C 下乾燥 30 分鐘，並命名為 Ru/CP，後續作為 AEMWE 模組之陰極使用。

樣品之表面親水性以水接觸角量測儀進行評估，使用儀器為 Sindatek Model 100SB。晶體結構則以 X 光繞射儀分析，儀器型號為 Bruker D2 PHASER，掃描範圍為 2θ = 5°-75°。樣品表面形貌與元素分布使用場發射式掃描式電子顯微鏡觀察，並搭配能量散射 X 射線光譜儀進行元素分析，儀器分別 JEOL JSM-6500F 與 Oxford Instruments EDS。表面元素組成與化學價態則利用 X 射線光電子能譜儀分析，儀器為 HAXPES ULVAC-PHI Quantes。

電化學性質以 Autolab PGSTAT204 電化學工作站進行量測，並採用標準三電極系統於室溫 1 M KOH 電解液中測試。工作電極為 2 cm × 1 cm 之待測樣品，對電極為鉑電極，參考電極為 Ag/AgCl 電極。線性掃描伏安法之掃描速率為 5 mV s^{-1}，並採用 90% iR 補償，以獲得析氫反應與析氧反應之極化曲線。電化學阻抗頻譜量測頻率範圍為 0.1 Hz 至 10 kHz，並於 400 mV 過電位下進行，用以評估電荷轉移電阻。為估算雙電層電容，循環伏安法於-0.05 至-0.15 V vs. Ag/AgCl 之非法拉第區間內進行，掃描速率設定為 20-300 mV s^{-1}。除特別說明外，所有電位均換算至可逆氫電極基準。

陰離子交換膜水電解測試採用商用 AEMWE 模組，其流場板為鎳材質，並具單蛇形流道設計，有效反應面積為 5 cm^2。陽極與陰極分別置於兩側流場板上，中間以 Fumasep FAA-3-50 陰離子交換膜隔開。該膜於組裝前先浸泡於 1 M KOH 中 24 小時，以完成離子交換與活化。陰極採用水熱法製備之 Ru/CP 電極作為析氫反

doi:10.6342/NTU202601485

應電極。系統使用 1 M KOH 作為循環電解液，並以蠕動幫浦維持 10 mL min^{-1} 之流速。電流輸出由 GW Instek SPS-1230 穩壓電源供應，可依實驗需求提供恆定電流或脈衝電流模式。電池電壓以 FLUKE 15B 數位萬用電表連續監測。溫度控制則由 Delta DTA4848 V1 PID 控制器調控與鎳流場板接觸之 100 W 加熱板，並使用 K 型熱電偶即時監測流場板溫度。AEMWE 模組中所得之所有極化曲線皆未進行 iR 補償，以呈現實際裝置操作條件下之整體性能。

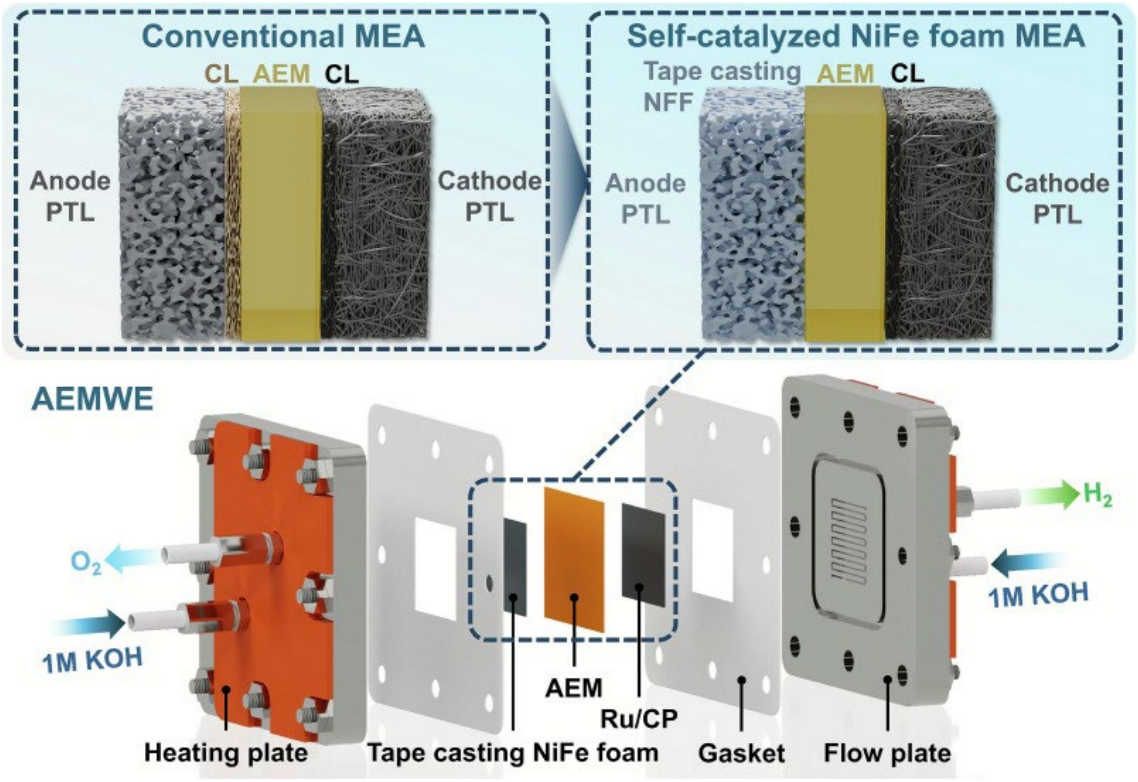


圖 6.2-1 自催化鎳鐵泡沫 MEA 用於陰離子交換膜水電解裝置陽極[2]

6.3 結果與討論

6.3.1 材料分析

傳統陰離子交換膜水電解系統通常由兩側多孔傳輸層、催化層與陰離子交換膜組成，並共同夾置於流場板之間形成膜電極組。然而，傳統架構需將催化劑額外塗佈於獨立多孔傳輸層上，不僅增加製程步驟與電極製備複雜度，也會在催化層與

doi:10.6342/NTU202601485

多孔傳輸層之間形成額外界面。此界面可能導致接觸電阻增加、電荷傳輸受阻，並在長時間操作或氣體析出過程中降低電極結構穩定性。因此，本研究採用自催化鎳鐵泡沫作為陽極材料，使其同時具備多孔傳輸層與析氧催化劑之功能，藉此建立較簡化之膜電極組架構，降低界面損失並提升整體結構穩定性。由掃描式電子顯微鏡觀察可知，鎳鐵泡沫具有高度連通之微米級多孔骨架，其孔徑分布約為數十至數百微米。此開放式三維導電網絡有助於電解液快速滲入電極內部，並促進析氧反應過程中氧氣氣泡之排出。連續且完整之泡沫骨架亦顯示，經薄帶成型與熱處理後，鎳鐵泡沫仍維持良好機械強度與均勻微結構。進一步放大觀察可發現，泡沫表面覆蓋大量彼此連接之奈米片狀結構 (**圖 6.3-1**)。此類奈米尺度表面紋理可增加電化學活性表面積，暴露更多 Ni/Fe 活性位點，並縮短電荷於電極與電解液界面間之傳輸距離，因此有助於提升析氧反應動力學。此鎳鐵泡沫呈現由微米級孔道與奈米級表面結構共同組成之多尺度階層式架構。微米級孔道可提供電解液傳輸與氣泡釋放路徑，奈米級表面結構則可提升活性位點密度與界面反應面積。兩者協同作用可改善質傳、氣體擴散與催化位點可及性，對高電流密度與長時間鹼性水電解操作具有重要意義。此外，鎳鐵泡沫展現優異表面潤濕性，水滴可於 0.1 s 內完全被吸收，顯示其具備超親水特性。此現象主要源自階層式多孔結構與表面富含氧化物或氫氧化物物種，兩者可共同促進毛細作用驅動之電解液滲透。在 AEMWE 操作中，尤其於高溫或高電流密度條件下，陽極側可能因電解液蒸發與氧氣快速生成而產生局部乾涸現象。鎳鐵泡沫之高親水性可促進電解液快速補充，維持離子傳導路徑與膜電極界面接觸，進而降低因乾濕循環造成之界面電阻波動。在模擬再生能源間歇輸入之操作條件下，電解槽需承受負載變化所造成之電流密度波動。鎳鐵泡沫快速濕潤與補液能力可減緩乾濕循環造成的界面不穩定，使活性位點持續與電解液接觸，並維持穩定反應環境。因此，此種兼具三維多孔導電骨架、奈米片狀活性表面與超親水特性之鎳鐵泡沫，有助於提升 AEMWE 陽極在實際負載波動條件下之操作穩定性與耐久性。由能量散射 X 射線光譜分析可確認，薄帶成型鎳鐵泡沫中

doi:10.6342/NTU202601485

Ni 與 Fe 均勻分布於多孔骨架表面，其元素比例約為 Ni:Fe＝44:56。此組成落於 Fe-Ni 相圖中 γ 相區域，表示該材料主要形成富鐵之 Ni-Fe 面心立方固溶體。X 光繞射分析顯示如**圖 6.3-2(a)**，鎳鐵泡沫 43.5°與 50.7°出現兩個主要繞射峰，分別可對應至 γ-(Fe,Ni) 固溶相之 (111) 與 (200) 晶面。此結果說明薄帶成型與熱處理後，鎳鐵泡沫仍維持穩定之面心立方金屬骨架，可提供良好電子傳導路徑與機械支撐能力。

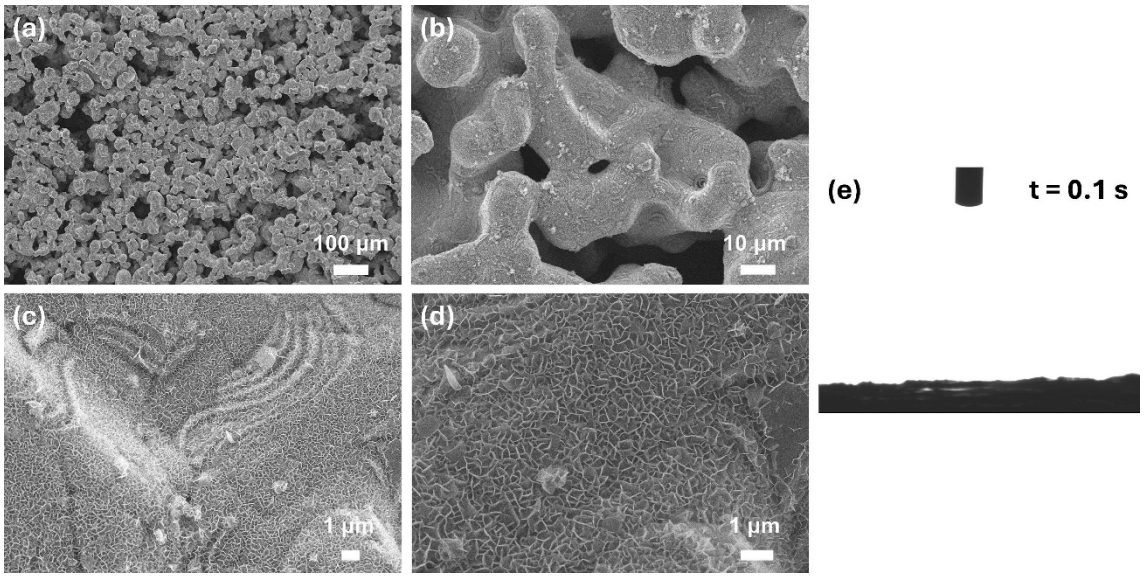


圖 6.3-1 鎳鐵泡沫於不同倍率下之掃描式電子顯微鏡影像：(a) 100 倍、(b) 1000 倍、(c) 5000 倍與 (d) 10000 倍；(e) 鎳鐵泡沫之水接觸角量測結果[2]

為進一步分析表面氧化態與可能之析氧活性物種，本研究利用 X 射線光電子能譜進行表面化學組成分析 (**圖 6.3-2**)。全譜掃描結果可觀察到明顯之 Ni 2p、Fe 2p 與 O 1s 訊號，顯示鎳鐵泡沫表面存在 Ni-Fe 氧化物或氫氧化物組成。此類 Ni-Fe 表面氧化/氫氧化物結構對鹼性析氧反應具有重要意義，因為 Ni 與 Fe 之間可透過電子結構調控與氧化還原耦合作用，促進高價態 NiFeOOH 類活性相之形成。Ni 2p 高解析光譜顯示，位於 855.0 eV 與 872.4 eV 之峰可分別歸屬於 Ni^{2+} $2p_{3/2}$ 與 Ni^{2+} $2p_{1/2}$；而 856.8 eV 與 873.8 eV 之訊號則對應於 Ni^{3+}，顯示表面已存在類 NiOOH 結構。除此之外，860.9 eV 與 879.0 eV 處之衛星峰亦進一步證實 Ni 物種處於氧化態。Ni^{2+}/Ni^{3+}共存代表材料表面具有可逆氧化還原特性，有助於在陽極偏壓下轉化

doi:10.6342/NTU202601485

為高活性 NiOOH 或 NiFeOOH 中間相。Fe 2p 高解析光譜則顯示，709.2 eV 與 722.3 eV 可分別歸屬於 Fe^{2+} $2p_{3/2}$ 與 Fe^{3+} $2p_{1/2}$，而 711.1 eV 與 724.2 eV 之峰則對應 Fe^{3+}。位於 717.6 eV 與 733.0 eV 之衛星峰進一步支持表面存在 FeOOH 類高價鐵環境。Fe^{2+}/Fe^{3+} 混合價態代表表面具有良好氧化還原緩衝能力，可促進電子轉移與反應中間物吸附調控。於 Ni-Fe 系析氧催化劑中，Fe 物種通常被認為可調整 Ni 位點之電子結構，降低含氧中間物吸附能障，進而提升 OER 動力學。O 1s 高解析光譜可分峰為三個主要成分，分別位於 529.8、531.4 與 532.9 eV，對應於晶格氧、缺陷氧物種或氧空缺相關訊號，以及表面吸附水。值得注意的是，缺陷氧訊號占比明顯，說明鎳鐵泡沫表面具有較高密度之氧空缺或非化學計量氧環境。氧空缺可提升表面電子傳輸能力，增加活性位點附近之電荷不均勻性，並促進 NiFeOOH 活性相生成；同時，其亦有助於改善電解液中 OH^- 於界面附近之吸附與傳輸。因此，鎳鐵泡沫表面之混合價態 Ni/Fe 物種、豐富氧缺陷與 Ni-Fe 氧化/氫氧化物環境，可共同提升鹼性析氧反應所需之電荷轉移、反應中間物吸附與界面離子傳輸能力。

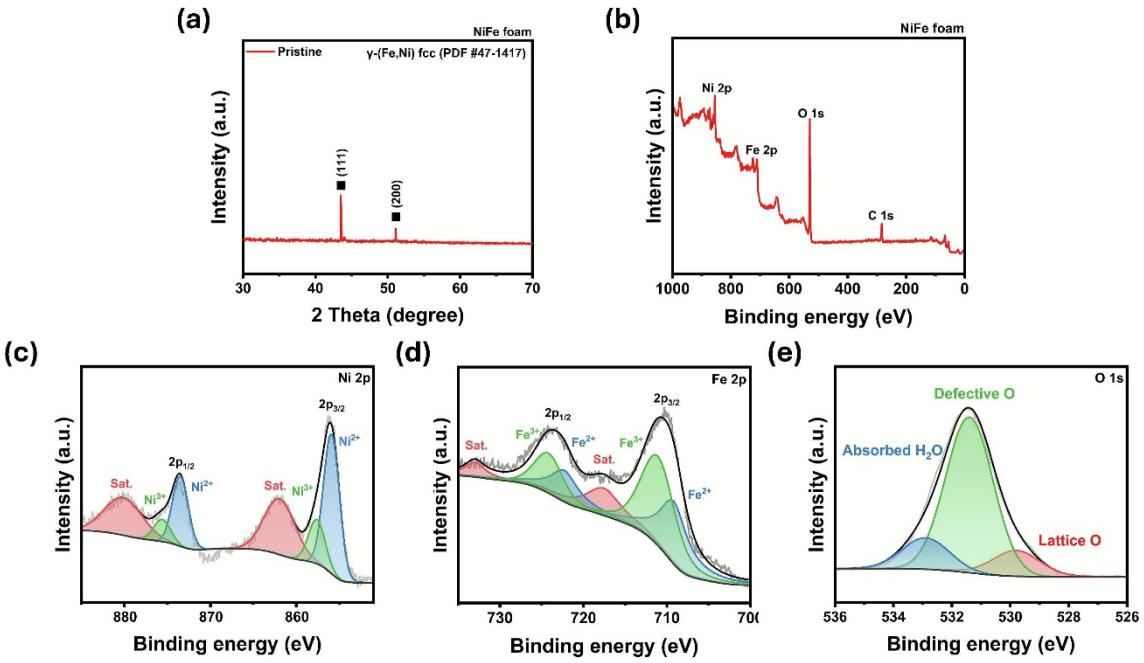


圖 6.3-2 (a) 原始鎳鐵泡沫之 XRD 圖譜；(b) 鎳鐵泡沫之 XPS 全譜掃描；高解析 XPS 光譜：(c) Ni 2p、(d) Fe 2p 與 (e) O 1s [2]

doi:10.6342/NTU202601485

6.3.2 電化學分析

為評估薄帶成型鎳鐵泡沫之析氧反應電催化性能，本研究於 1 M KOH 電解液中進行三電極量測，並與不鏽鋼纖維紙及未處理鎳泡沫進行比較 (**圖 6.3-3**)。由線性掃描伏安結果可知，鎳鐵泡沫於整體電位區間內呈現較低起始電位與較高電流密度，顯示其具有較佳之 OER 活性。在 100 mA cm^{-2} 電流密度下，鎳鐵泡沫所需過電位為 343 mV，明顯低於不鏽鋼纖維紙之 401 mV 與鎳泡沫之 439 mV，說明其能以較低能量損失驅動析氧反應。Tafel 分析進一步顯示，鎳鐵泡沫之 Tafel 斜率為 33.4 mV dec^{-1}，為三種樣品中最低者，代表其反應電流對過電位變化較為敏感，且具備較快速之 OER 動力學。此結果與前述 XPS 分析相互呼應。鎳鐵泡沫表面同時存在 Fe^{2+}/Fe^{3+}混合價態與豐富氧缺陷，可提升表面氧化還原活性，並在陽極極化下促進 NiFeOOH 類活性相之原位生成。NiFeOOH 通常被視為鹼性 OER 中具高活性之實際反應相，其形成有助於改善 OH^- 吸附、含氧中間物轉化與電子轉移過程，因此可降低反應能障並提升析氧效率。電化學阻抗頻譜結果顯示，鎳鐵泡沫具有最低之電荷轉移電阻，R_{ct} 僅為 0.271 Ω。此低阻抗特性主要來自其單體式導電骨架設計。相較於傳統多層式電極中催化層與多孔傳輸層之間可能形成接觸電阻與界面阻礙，鎳鐵泡沫將催化功能與傳輸功能整合於同一導電結構中，可縮短電子傳輸路徑並降低界面電阻。此特性對高電流密度操作尤其重要，因為在大電流條件下，界面電阻會被放大並顯著影響整體電解槽效率。此外，藉由不同掃描速率下之循環伏安曲線估算雙電層電容可知，鎳鐵泡沫之 C_{dl} 為 2.76 mF cm^{-2}，為所有樣品中最高。較高之 C_{dl} 通常對應較大的電化學活性表面積，表示鎳鐵泡沫可提供更多可參與反應之活性位點。此結果與 SEM 觀察到之三維多孔骨架及奈米片狀表面結構一致，也與 O 1s 光譜中明顯之缺陷氧訊號相符。多孔結構可提高電解液滲透與氣泡排出效率，奈米尺度表面則可提升活性位點密度，而氧缺陷有助於調控界面電子結構與離子吸附行為。整體而言，鎳鐵泡沫優異之 OER 性能可歸因於三項因素之協同作用：其一，Ni/Fe 混合價態與氧缺陷提供良好氧化還原活性並促進 NiFeOOH

doi:10.6342/NTU202601485

活性相形成；其二，三維多孔與奈米片狀階層式結構提高電化學活性表面積與氣液傳輸效率；其三，單體式導電骨架降低傳統催化層與多孔傳輸層之界面阻抗。上述特性使鎳鐵泡沫能在室溫與間歇式操作條件下維持高電流密度與良好反應穩定性，具備應用於 AEMWE 陽極之潛力。

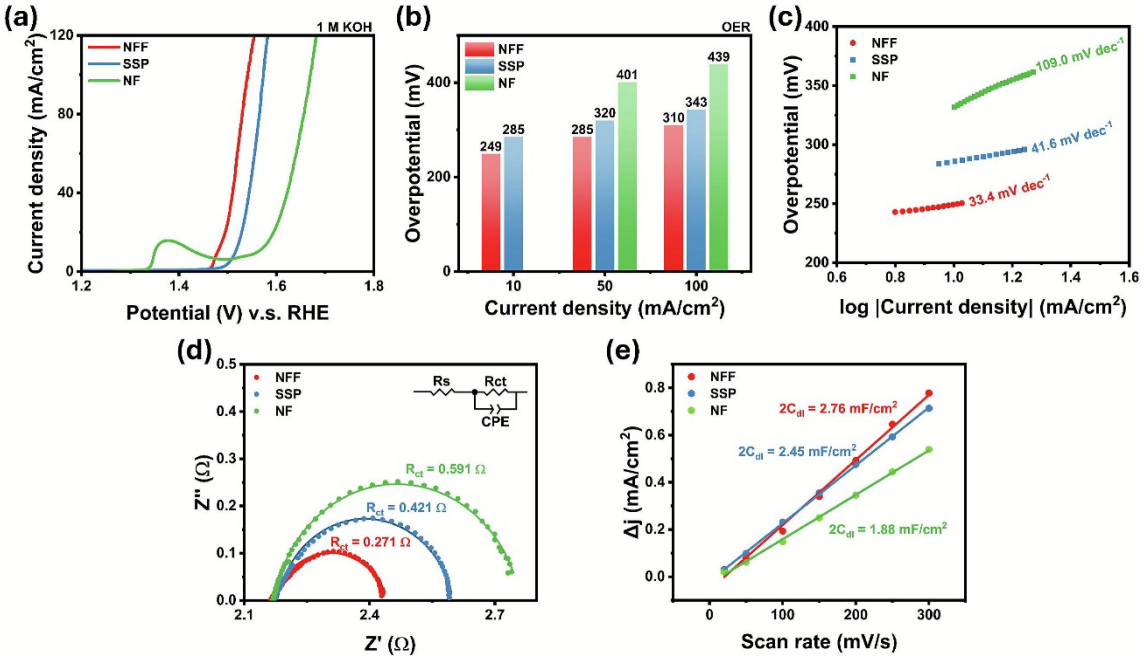


圖 6.3-3 (a) OER 線性掃描伏安極化曲線；(b) 於 10、50 與 100 mA cm^{-2} 電流密度下之過電位比較；(c) Tafel 斜率分析；(d) 於 400 mV 過電位下量測之 EIS Nyquist 圖；(e) 由不同掃描速率 CV 量測所得之雙電層電容[2]

6.3.3 AEMWE 模組性能評估

為評估薄帶成型法鎳鐵泡沫陽極於陰離子交換膜水電解模組中之適用性，本研究設計不同操作模式與耐久性測試流程，以模擬再生能源供電情境下可能出現之操作條件（**圖 6.3-4**）。AEMWE 模組分別於陰極乾式與陰極濕式兩種條件下操作。陰極乾式操作係指電解液僅由陽極側供應，陰極側不額外通入電解液；此模式可降低系統對陰極加濕與循環供液之需求，有助於簡化系統架構。陰極濕式操作則於兩側維持較充分之水分與離子傳輸環境，可作為高濕潤條件下之性能比較基準。此外，為驗證電極在間歇式再生能源輸入下之穩定性，本研究進一步進行兩類動態耐久

doi:10.6342/NTU202601485

性測試。第一類為模擬日夜循環之穩定性測試，用以評估電解槽在長時間運轉與停機交替條件下之性能衰退行為。第二類為加速應力測試，透過快速方波電流切換模擬太陽能或風能輸出於短時間內產生之負載波動。此測試可用於檢驗電極在高低電流密度反覆切換時，是否能維持穩定之界面接觸、電荷傳輸與氣液管理能力。上述測試設計可更接近實際再生能源驅動 AEMWE 系統之操作條件，並用以評估鎳鐵泡沫陽極在動態負載下之耐久性與實用潛力。

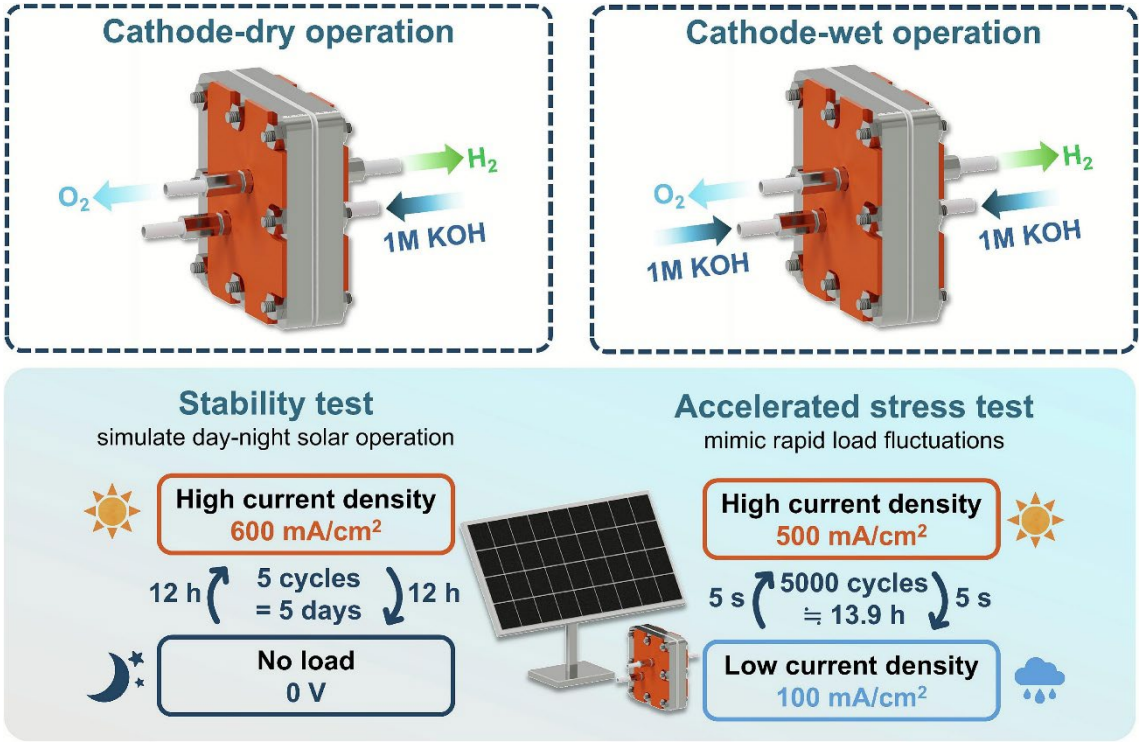


圖 6.3-4 AEMWE 之陰極乾式與陰極濕式操作模式及動態穩定性測試流程圖[2]

陰極乾式操作為近年陰離子交換膜水電解系統中具發展潛力之操作模式，其特徵為電解液僅由陽極側供應，陰極側不額外通入電解液。此設計可降低外部加濕器與陰極供液系統之需求，減少輔助能耗，並有助於簡化電解槽與電堆架構。此外，由於陰極側水分供應受限，可降低水分跨越至陰極造成之氣液混合問題，進而有助於提升產氫純度，對後續氫氣儲存與利用具有實際應用價值。在陰極乾式操作條件下，鎳鐵泡沫陽極展現良好之模組性能。於 70 °C、1.8 V 下，鎳鐵泡沫模組可達約 1 A cm^{-2}；當電壓提高至 2.0 V 時，電流密度進一步提升至 1.857 A cm^{-2} (**圖 6.3-5**)。

doi:10.6342/NTU202601485

值得注意的是，在 25 °C、2.0 V 之室溫條件下，鎳鐵泡沫仍可達 927.9 mA cm^{-2}，較不鏽鋼纖維紙陽極之 807.1 mA cm^{-2} 提升約 15%。此性能優勢與三電極量測中鎳鐵泡沫較低之過電位、Tafel 斜率與電荷轉移電阻相符，說明其具備較佳之本質析氧反應動力學。此結果亦顯示，鎳鐵泡沫在低濕度與低溫環境下仍能有效維持界面離子傳輸與催化活性。對陰極乾式 AEMWE 而言，膜含水量與離子傳導能力容易受限，因此陽極材料若具備良好親水性、快速補液能力與低界面阻抗，即可在較嚴苛之水管理條件下維持穩定輸出。鎳鐵泡沫於室溫且無額外陰極加濕條件下仍可達高電流密度，代表其適合應用於離網式、間歇式或可攜式氫氣製備系統。其潛在優勢包括系統結構簡化、輔助設備需求降低、冷啟動速度提升與產氫純度改善。相較之下，陰極濕式操作可提高膜含水量，強化 OH^- 傳輸並降低電池歐姆阻抗，因此通常有助於提升高電流密度輸出。在 70 °C、1.8 V 條件下，鎳鐵泡沫模組之電流密度為 978.2 mA cm^{-2}，略高於不鏽鋼纖維紙陽極之 968.1 mA cm^{-2}，顯示兩者在充分濕潤條件下具有相近性能。當電壓提升至 2.0 V 時，鎳鐵泡沫模組電流密度可達 1.8 A cm^{-2}，證明其可承受高溫與高電流密度操作。整體而言，升高溫度可降低電池電壓並提升能量效率，主要來自電解液離子導電度提高、膜阻抗降低與反應動力學加速。因此，鎳鐵泡沫不僅適用於室溫乾式操作，也能在高溫濕式條件下維持良好輸出能力。為進一步評估鎳鐵泡沫在再生能源波動輸入下之穩定性，本研究進行模擬太陽能日夜循環之耐久性測試。電解槽於 25 °C、陰極濕式條件下，以 600 mA cm^{-2} 操作，並採用 12 h 運轉與 12 h 停機之循環模式，共進行五個日夜循環，累積操作時間為 60 h。測試後，電池電壓僅上升約 0.07 V，顯示鎳鐵泡沫陽極與膜電極組在長時間間歇運轉下具有低衰退特性。此結果代表該電極可承受水合狀態改變、氣泡生成與停啟循環造成之界面應力，並維持穩定之電荷傳輸與反應界面。除長週期日夜循環外，本研究亦進行加速應力測試，以模擬太陽光照或風速快速變化造成之秒級負載波動。測試條件為 25 °C、陰極濕式操作，電流密度於 500 與 100 mA cm^{-2} 之間以方波形式每 5 s 交替，共進行 5000 次循環，約對應 13.9 h 之動態操作。

doi:10.6342/NTU202601485

經此高頻負載切換後，極化曲線幾乎未出現明顯變化，高低電流密度下之操作電壓亦僅呈現極小波動，顯示鎳鐵泡沫陽極具有良好動態電化學穩定性。此穩定性可歸因於鎳鐵泡沫之三維開放多孔結構與薄帶成型製程所賦予之機械完整性。三維多孔骨架可提供連續電子傳輸、電解液滲透與氧氣排出路徑；薄帶成型則有助於形成厚度均勻、連續且不易龜裂之電極結構，並提升顆粒間與骨架間之結合穩定性。當電流密度快速切換時，電極需承受反覆氣體析出、局部壓力變化與潤濕狀態改變所造成之膨脹收縮應力。鎳鐵泡沫之結構完整性可降低界面剝離與接觸電阻上升的風險，使電極在動態負載下仍能維持穩定之膜電極接觸與離子傳輸通道。綜合上述結果，薄帶成型鎳鐵泡沫陽極同時具備高室溫乾式操作性能、高溫濕式輸出能力，以及對長週期與高頻動態負載之穩定性。此特性使其適合應用於再生能源驅動之 AEMWE 系統，特別是在供電不穩定、需降低系統輔助設備，或需快速啟停之分散式製氫情境中。

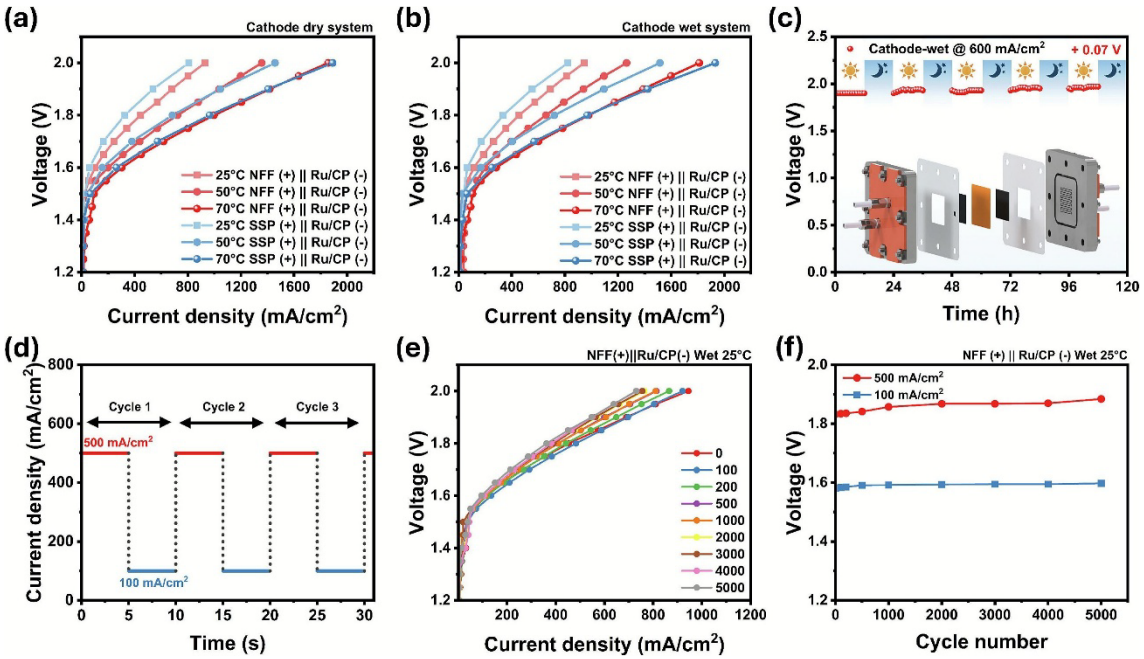


圖 6.3-5 (a) 陰極乾式操作下 NFF 與 SSP 之性能比較；(b) 陰極濕式操作下 NFF 與 SSP 之性能比較；(c) NFF 陽極之 60 h 穩定性測試；(d) 100 與 500 mA cm^{-2} 交替之 AST 測試示意圖；(e) 不同循環次數後之極化曲線；(f) AST 過程中高、低電流密度下之電壓變化[2]

doi:10.6342/NTU202601485

6.4 結論

本研究首次將薄帶成型鎳鐵泡沫作為自支撐陽極應用於陰離子交換膜水電解系統。此單體式電極架構將催化功能與多孔傳輸功能整合於同一 NiFe 導電骨架中，可有效消除傳統膜電極組中多孔傳輸層與催化層之離散界面，進而降低界面電阻並簡化膜電極組製備流程。相較於傳統多層式陽極設計，鎳鐵泡沫不需額外催化劑塗佈與黏結劑添加，因此具備較佳結構完整性與製程簡化優勢。電化學分析結果顯示，薄帶成型鎳鐵泡沫相較於傳統多孔傳輸層材料具有較低析氧反應過電位、較小 Tafel 斜率與較低電荷轉移電阻，說明其具備較快之析氧反應動力學與更有效率之界面電荷傳輸能力。其優異性能主要來自三維多孔導電骨架、富含缺陷之表面化學結構，以及可於陽極操作條件下形成之 NiFeOOH 類活性相。於 AEMWE 裝置層級中，鎳鐵泡沫陽極可在室溫陰極乾式操作條件下達到高電流密度，顯示其在低濕度與低溫條件下仍可維持良好離子傳輸與催化活性。此外，該電極於長時間穩定性測試與加速應力測試中皆展現良好耐久性，代表其可承受再生能源供電情境下常見之啟停循環與快速負載波動。此特性使其具備應用於離網式、分散式與再生能源驅動製氫系統之潛力。結構與表面化學分析進一步證實，鎳鐵泡沫於操作後仍可維持整體 γ-NiFe 面心立方金屬骨架，而表面則重構形成富含 Ni^{3+}與 Fe^{3+}之缺陷氧羥化物層，作為實際析氧反應之活性相。綜合而言，薄帶成型鎳鐵泡沫具備無黏結劑、可擴展製程、高活性與高結構穩定性等優勢，可作為兼具基礎催化設計與實際 AEMWE 裝置應用價值之陽極平台，並為低成本與具產業化潛力之高效率製氫技術提供新的設計方向。

doi:10.6342/NTU202601485

個人期刊發表

本篇研究「基板誘導之鎳鉬氧化物奈米線電子調控於陰離子交換膜水電解析氧反應之研究」之實驗成果皆來自本人第一作者之期刊論文發表“$NiMoO_4$ Nanowires Supported on Stainless-Steel, Carbon, and Nickel Fiber Papers as Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis”，此期刊論文已於 2025 年發表在 ACS Applied Nano Materials [1]。

附錄研究「以薄帶成型法創新製備自催化鎳鐵泡沫應用於陰離子交換膜水電解之析氧反應」之實驗成果皆來自本人第一作者之期刊論文發表“Self-catalyzed NiFe foam anode fabricated via tape-casting for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis”，此期刊論文已於 2026 年發表在 Fuel [2]。

doi:10.6342/NTU202601485

參考文獻

[1] Chiu L-D, Yu S-E, Chueh C-C, Ni IC, Wu C-I, Cheng IC, et al. NiMoO4 Nanowires Supported on Stainless-Steel, Carbon, and Nickel Fiber Papers as Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. ACS Applied Nano Materials 2025;8(38):18446-57.

[2] Chiu L-D, Putra CL, Yu S-E, Cheng IC, Ni IC, Wu C-I, et al. Self-catalyzed NiFe foam anode fabricated via tape-casting for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis. Fuel 2026;411:138060.

[3] Guan D, Wang B, Zhang J, Shi R, Jiao K, Li L, et al. Hydrogen society: from present to future. Energy & Environmental Science 2023;16(11):4926-43.

[4] Jordan KH, Jaramillo P, Karplus VJ, Adams PJ, Muller NZ. The Role of Hydrogen in Decarbonizing U.S. Iron and Steel Production. Environmental Science & Technology 2025;59(10):4915-25.

[5] Stolten D, Emonts B. Hydrogen science and engineering, 2 volume set: materials, processes, systems, and technology. John Wiley & Sons; 2016.

[6] Benblidia MA, Brik B, Esseghir M, Merghem-Boulahia L. Power Allocation and Energy Cost Minimization in Cloud Data Centers Microgrids: A Two-Stage Optimization Approach. IEEE Access 2022;10:66213-26.

[7] Genovese M, Schlüter A, Scionti E, Piraino F, Corigliano O, Fragiacomo P. Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe. International Journal of Hydrogen Energy 2023;48(44):16545-68.

[8] Balasubramanian V, Butti SK, Choudary NV, Parthasarathy R, Bhargava SK. Color-coded nomenclature of colorless hydrogen: which one is better? Chemical Communications 2025;61(80):15494-509.

[9] Wang J, Wen J, Wang J, Yang B, Jiang L. Water electrolyzer operation scheduling for green hydrogen production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2024;203:114779.

[10] Zhang Y, Chen J, Han Y, Gong Z, Chen L, Wang X, et al. Electrolysis of Seawater and Salt-Lake Water for Hydrogen Production: A Review on Technical Challenges, Material Design, and Future Directions. Energy & Fuels 2026;40(8):4076-99.

[11] Finger S, Fritsch B, Wu M, Lahn L, Hoffmeister D, Will J, et al. Degradation phenomena in PEMWE revealed by correlative electrochemical and nanostructure analysis. Energy & Environmental Science 2025;18(22):9877-94.

[12] Wang Y, Pang Y, Xu H, Martinez A, Chen KS. PEM Fuel cell and electrolysis

doi:10.6342/NTU202601485

cell technologies and hydrogen infrastructure development – a review. Energy & Environmental Science 2022;15(6):2288-328.

[13] Li Q, Kuang K, Sun Y, Zheng Y, Liu Q, Chan SH, et al. Deficiency of hydrogen production in commercialized planar Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ steam electrolysis cells. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47(56):23514-9.

[14] Bi L, Boulfrad S, Traversa E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. Chemical Society Reviews 2014;43(24):8255-70.

[15] Du N, Roy C, Peach R, Turnbull M, Thiele S, Bock C. Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers. Chemical Reviews 2022;122(13):11830-95.

[16] Tüysüz H. Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production. Accounts of Chemical Research 2024;57(4):558-67.

[17] Lv H, Pan Q, Song Y, Liu X-X, Liu T. A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors. Nano-Micro Letters 2020;12(1):118.

[18] Yu J, He Q, Yang G, Zhou W, Shao Z, Ni M. Recent advances and prospective in ruthenium-based materials for electrochemical water splitting. Acs Catalysis 2019;9(11):9973-10011.

[19] Lazanas AC, Prodromidis MI. Electrochemical Impedance Spectroscopy─A Tutorial. ACS Measurement Science Au 2023;3(3):162-93.

[20] Zhao Z, Zou Y, Liu P, Lai Z, Wen L, Jin Y. EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms. Electrochimica Acta 2022;418:140350.

[21] Morales DM, Risch M. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. Journal of Physics: Energy 2021;3(3):034013.

[22] Kiniman V, Kanokwhale C, Boonto P, Pholauyphon W, Nantasaksiri K, Charoen-amornkitt P, et al. Modeling cyclic voltammetry responses of porous electrodes: An approach incorporating faradaic and non-faradaic contributions through porous model and constant phase element. Journal of Energy Storage 2024;83:110804.

[23] Kang SY, Park JE, Jang GY, Kim O-H, Kwon OJ, Cho Y-H, et al. High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47(15):9115-26.

[24] Kraglund MR. Alkaline membrane water electrolysis with non-noble catalysts. 2017.

[25] Lakhan MN, Hanan A, Hussain A, Ali Soomro I, Wang Y, Ahmed M, et al.

doi:10.6342/NTU202601485

Transition metal-based electrocatalysts for alkaline overall water splitting: advancements, challenges, and perspectives. Chemical Communications 2024;60(39):5104-35.

[26] Hou L, Jang H, Gu X, Cui X, Tang J, Cho J, et al. Design strategies of ruthenium-based materials toward alkaline hydrogen evolution reaction. EcoEnergy 2023;1(1):16-44.

[27] Xiong L, Qiu Y, Peng X, Liu Z, Chu PK. Electronic structural engineering of transition metal-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Nano Energy 2022;104:107882.

[28] Feng J, Sun X, Li Z, Hao X, Fan M, Ning P, et al. Plasma-Assisted Reforming of Methane. Advanced Science 2022;9(34):2203221.

[29] Stenson EV, Horn-Stanja J, Stoneking MR, Pedersen TS. Debye length and plasma skin depth: two length scales of interest in the creation and diagnosis of laboratory pair plasmas. Journal of Plasma Physics 2017;83(1):595830106.

[30] Fu Y, Zhang P, Verboncoeur JP, Wang X. Electrical breakdown from macro to micro/nano scales: a tutorial and a review of the state of the art. Plasma Research Express 2020;2(1):013001.

[31] Babich L, Tat'yana VL. Generalized Paschen's law for overvoltage conditions. IEEE Transactions on Plasma Science 2016;44(12):3243-8.

[32] Ramos A, Rouboa A. Life cycle thinking of plasma gasification as a waste-to-energy tool: Review on environmental, economic and social aspects. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2022;153:111762.

[33] El-Sheekh MM, Abd Al-Halim MA, Mohammed SA. Algae processing by plasma discharge technology: A review. Algal Research 2023;70:102983.

[34] Plasma Science and Technology. London: IntechOpen; 2016.

[35] Wang Z, Chen J, Sun S, Huang Z, Zhang X, Li X, et al. Plasma-enabled synthesis and modification of advanced materials for electrochemical energy storage. Energy Storage Materials 2022;50:161-85.

[36] Bertin M, Leitao EM, Bickerton S, Verbeek CJR. A review of polymer surface modification by cold plasmas toward bulk functionalization. Plasma Processes and Polymers 2024;21(5):2300208.

[37] Qu J, Zeng M, Zhang D, Yang D, Wu X, Ren Q, et al. A review on recent advances and challenges of ionic wind produced by corona discharges with practical applications. Journal of Physics D: Applied Physics 2022;55(15):153002.

[38] Farhadi M, Sohbatzadeh F. Influence of a transient spark plasma discharge on producing high molecular masses of chemical products from l-cysteine. Scientific Reports 2023;13(1):2059.

doi:10.6342/NTU202601485

[39] Gudmundsson JT, Hecimovic A. Foundations of DC plasma sources. Plasma Sources Science and Technology 2017;26(12):123001.
[40] Chen F, Yan T-H, Bashir S, Liu JL. Chapter 2 - Synthesis of nanomaterials using top-down methods. In: Liu JL, Yan T-H, Bashir S, editors. Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy (Second Edition). Elsevier; 2022, p. 37-60.
[41] Fan W, Sheng Z, Dong L, Liu F, Zhong X, Cui Y, et al. Formation of side discharges in dielectric barrier discharge. Scientific Reports 2017;7(1):8368.
[42] Park S, Choe W, Moon SY, Shi JJ. Electron Information in Single- and Dual-Frequency Capacitive Discharges at Atmospheric Pressure. Scientific Reports 2018;8(1):7516.
[43] Zhu H, Huang Y, Yin S, Zhang W. Microwave plasma setups for CO2 conversion: A mini-review. Green Energy and Resources 2024;2(1):100061.
[44] Kawano T, Wang M-J, Andou Y. Surface Modification of a Regenerated Cellulose Film Using Low-Pressure Plasma Treatment with Various Reactive Gases. ACS Omega 2022;7(48):44085-92.
[45] Huhtamäki T, Tian X, Korhonen JT, Ras RHA. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. Nature Protocols 2018;13(7):1521-38.
[46] Deng Y, Peng C, Dai M, Lin D, Ali I, Alhewairini SS, et al. Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation. Journal of Cleaner Production 2020;266:121624.
[47] Measurlabs, Contact angle measurement; Available from: https://measurlabs.com/methods/contact-angle-measurement/.
[48] What Is X-ray Diffraction?; Available from: https://rigaku.com/products/x-ray-diffraction-and-scattering/xrd/learning/what-is-xrd.
[49] Munir N, Hanif M, Dias DA, Abideen Z. The role of halophytic nanoparticles towards the remediation of degraded and saline agricultural lands. Environmental Science and Pollution Research 2021;28(43):60383-405.
[50] Field Emission Scanning Electron Microscope; Available from: https://photon-center.com/en/service/chemical-fesem.
[51] PHYSICAL ELECTRONICS, XPS Available from: https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html.
[52] TORAY, X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS; Available from: https://www.toray-research.co.jp/en/technical-info/analysis/XPS.html.
[53] Shen C, Zhou P, Guo D. Potential profile of electrolytic cell and influence of electrolyte resistance in three-electrode electrochemical testing. Electrochimica Acta 2025;530:146428.
[54] Yu S-E, Wang Y-C, Tseng C-Y, Cheng IC, Chen J-Z. Characteristics of low-

doi:10.6342/NTU202601485

pressure-plasma-processed NiRu-MOFs/nickel foam for Hydrogen evolution reaction. Physica Scripta 2024;99(4):045605.

[55] Al-Salihy A, Zhu Q, Hu J, Liang C, Radwan AB, Salah A, et al. Synergistic Effect of NiMoO4 Nanorods with Polyaniline for Efficient Electrochemical Water Splitting. ACS Applied Materials & Interfaces 2025;17(19):28199-210.

[56] Qiao S, Rao C, Chen H, Xiong M, Xu Q, Ci S. Enhanced hydrogen production via catalytic water and urea oxidation in a hybrid acid-base electrolytic cell with NiFe-LDH/NiMoO4/NF. Journal of Alloys and Compounds 2024;1004:175823.

[57] Silva VD, Raimundo RA, Simões TA, Loureiro FJA, Fagg DP, Morales MA, et al. Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation. International Journal of Hydrogen Energy 2021;46(5):3798-810.

[58] Meng X, Yuan B, Liu Y, Zhao Z, Li K, Lin Y. Amorphous Fe–Mo–O Nanostructures for Catalytic Water Oxidation. ACS Applied Nano Materials 2022;5(7):9427-34.

[59] Li M-X, Xiao B, Zhao Z-Y, Ma Y, Zhou Y-N, Zhang X-Y, et al. Morphology evolution regulation of dual-doped S, Fe-NiMoO4 microrods based on precipitation-dissolution equilibrium for oxygen evolution. Fuel 2023;336:126769.

[60] Kumbhar VS, Lee W, Lee K. Self-assembly of NiMoO4 nanoparticles on the ordered NiCo2O4 ultra-thin nanoflakes core-shell electrode for high energy density supercapacitors and efficient oxygen evolution reaction. Ceramics International 2020;46(14):22837-45.

[61] Chen C, Wang S, Luo X, Gao W, Huang G, Zeng Y, et al. Reduced ZnCo2O4@NiMoO4·H2O heterostructure electrodes with modulating oxygen vacancies for enhanced aqueous asymmetric supercapacitors. Journal of Power Sources 2019;409:112-22.

[62] Ye C, Pan Z, Zhang Q, Yin F, Wang Y, Li Y, et al. Heterostructured metal oxides realized by quenching-induced structural transformation. Energy & Environmental Science 2024;17(1):332-43.

[63] Yang Y, Ma Y, Sun C, Bu C, Yan Y, Li X. Porous NiMoO4@NiMn-LDH Core–Shell Nanocomposites Anchored on Nickel Foam: Application in Asymmetric Supercapacitors with a High Specific Capacitance. ACS Applied Energy Materials 2025;8(8):5110-22.

[64] Zhou L, Zeng S, Zheng D, Zeng Y, Wang F, Xu W, et al. NiMoO4 nanowires supported on Ni/C nanosheets as high-performance cathode for stable aqueous rechargeable nickel-zinc battery. Chemical Engineering Journal 2020;400:125832.

[65] Jiang T, Jiang X, Hnát J, Michalcova A, Biswas I, Reissner R, et al. One step

doi:10.6342/NTU202601485

electrochemical fabrication of high performance Ni@Fe-doped Ni(oxy)hydroxide anode for practical alkaline water electrolysis. Journal of Materials Chemistry A 2022;10(44):23863-73.

[66] Wan L, Liu J, Li X, Zhang Y, Chen J, Du C, et al. Fabrication of core-shell NiMoO4@MoS2 nanorods for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors. International Journal of Hydrogen Energy 2020;45(7):4521-33.

[67] Hu Q, Kang C, Cao S, Zhou C, Liu Q. NiMoO4 nanosheets grown on MOF-derived leaf-like Co3O4 nanosheet arrays for high-performance supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds 2021;883:160867.

[68] Davidrichetson A, Thiruvengadam D, Nithiasri R, Santhosh Kumar K, Jayabharathi J. Highly Efficient Oxygen Vacancy-Enriched MD-NiMoO4: A Surface Reactivity Descriptor for Energy-Saving Green Hydrogen Generation. ACS Applied Energy Materials 2025;8(1):503-17.

[69] Sadeghi E, Chamani S, Erdem E, Peighambardoust NS, Aydemir U. NiMo/CoMoO4 Heterostructure with Confined Oxygen Vacancy for Active and Durable Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. ACS Applied Energy Materials 2023;6(14):7658-71.

[70] Ma L, Zhang M, Wei Z, Meng X, Chen R, Qin M, et al. Cobalt oxide/cerium oxide/carbon heterostructure nanoflowers derived from CoCe-ZIF-67 as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. Ceramics International 2025;51(5):6244-52.

[71] Panneerselvam P, Singh C, Jayaraj SK, Doulassiramane T, Padmanaban R, Samal AK, et al. Unveiling the impact of oxygen vacancies in engineered bimetallic oxides for enhanced oxygen evolution reaction: insights from experimental and theoretical approaches. Journal of Materials Chemistry A 2024;12(30):19149-67.

[72] Yi T-F, Qiu L-Y, Mei J, Qi S-Y, Cui P, Luo S, et al. Porous spherical NiO@NiMoO4@PPy nanoarchitectures as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. Science Bulletin 2020;65(7):546-56.

[73] Zhang W, Shi Y, Li C, Jiang Y, Xiao W, Zhu S, et al. Composite-induced FeO(OH) phase transition as a highly efficient electrocatalyst for robust overall water splitting. Ceramics International 2024;50(11, Part B):20624-31.

[74] Rajput A, Adak MK, Chakraborty B. Intrinsic Lability of NiMoO4 to Excel the Oxygen Evolution Reaction. Inorganic Chemistry 2022;61(29):11189-206.

[75] Yu T, Xu Q, Chen J, Qian G, Zhuo X, Yang H, et al. Boosting urea-assisted water splitting by constructing sphere-flower-like NiSe2-NiMoO4 heterostructure. Chemical Engineering Journal 2022;449:137791.

[76] Wang Z, Sun Y, Zhang Y, Wang X, Bai Q, Wang Y. Intrinsic electronegativity-

doi:10.6342/NTU202601485

driven design of high entropy perovskite oxide for efficient water splitting. Ceramics International 2025;51(14):19293-301.

[77] Jeon SS, Kang PW, Klingenhof M, Lee H, Dionigi F, Strasser P. Active Surface Area and Intrinsic Catalytic Oxygen Evolution Reactivity of NiFe LDH at Reactive Electrode Potentials Using Capacitances. ACS Catalysis 2023;13(2):1186-96.

[78] Yu X, Zhang M, Tong Y, Li C, Shi G. A Large-Scale Graphene–Bimetal Film Electrode with an Ultrahigh Mass Catalytic Activity for Durable Water Splitting. Advanced Energy Materials 2018;8(21):1800403.

[79] Jiang J, Sun F, Zhou S, Hu W, Zhang H, Dong J, et al. Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium co-doped nickel (oxy)hydroxide. Nature Communications 2018;9(1):2885.

[80] Jiang T, Jiang X, Kyriakou V, Bouzek K, Liao H. Deep reconstruction of Ni–Al-based pre-catalysts for a highly efficient and durable anion-exchange membrane (AEM) electrolyzer. Journal of Materials Chemistry A 2023;11(47):26011-22.

[81] Wang R, Ohashi M, Ishida M, Ito H. Water transport analysis during cathode dry operation of anion exchange membrane water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47(97):40835-48.

[82] Cho MK, Park H-Y, Lee HJ, Kim H-J, Lim A, Henkensmeier D, et al. Alkaline anion exchange membrane water electrolysis: Effects of electrolyte feed method and electrode binder content. Journal of Power Sources 2018;382:22-9.

[83] Dürr RN, Maltoni P, Tian H, Jousselme B, Hammarström L, Edvinsson T. From NiMoO4 to γ-NiOOH: Detecting the Active Catalyst Phase by Time Resolved in Situ and Operando Raman Spectroscopy. ACS Nano 2021;15(8):13504-15.

doi:10.6342/NTU202601485