

逢甲大學學生報告 ePaper

以電化學沉積法結合酸蝕刻處理製備高效鎳電  
極於鹼性析氫反應

Facile fabrication of an enhanced electrodeposited  
nickel electrode for alkaline hydrogen evolution  
reaction

作者：鄭如茵

系級：材料三甲

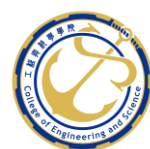
學號：D1163488

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年： 113 學年度 第二學期



## 中文摘要

為了滿足日益增加的氫氣需求，提升氫氣生產效率至關重要。本研究以兩步法優化鎳電極於鹼性析氫反應(Hydrogen evolution reaction, HER)中的表現。首先透過電化學沉積製備具五角錐結構的鎳電極，再經酸蝕刻處理調控表面結構與成分。結果顯示，酸蝕刻 60 min 後，其在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的 HER 過電位由 238 mV 降至 60 mV，並於  $100 \text{ mA/cm}^2$  下穩定運作超過 360 小時，展現極佳的耐久性與長期穩定性。進一步分析表明，酸蝕刻處理有效提升電極表面粗糙度、電化學活性表面積(Electrochemical active surface area, ECSA)，同時增強表面潤濕性並促進氫氣氣泡的快速脫附，降低了界面阻力，因而顯著提升催化效率。此外，此過程在電極表面形成 Ni/NiO 複合結構，能夠有效促進 HER 反應中的 Volmer 步驟，並透過金屬與氧化物之間的協同效應進一步強化催化活性。綜合上述結果，本研究不僅能顯著改善電極在鹼性 HER 中的性能，亦具備應用於大規模氫氣製備之潛力。

關鍵字：電沉積鎳電極、析氫反應、電催化、酸蝕刻、氧化物

## Abstract

Meeting the rapidly increasing demand for hydrogen requires significant improvements in production efficiency. Herein, we present a two-step strategy to enhance the catalytic performance of nickel electrodes for the alkaline hydrogen evolution reaction (HER). Nickel electrodes with a pentagonal pyramid structure were first prepared via electrochemical deposition, followed by surface modification through acid etching. After 60 minutes of etching, the overpotential at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  decreased from 238 mV to 60 mV, while the electrode exhibited stable operation at  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  for over 360 hours, demonstrating remarkable durability and long-term stability. Structural and electrochemical analyses reveal that acid etching increases surface roughness, enlarges the electrochemical active surface area (ECSA), improves wettability, and facilitates rapid hydrogen bubble detachment, thereby reducing interfacial resistance and boosting catalytic efficiency. In addition, the formation of a Ni/NiO composite structure promotes the Volmer step of HER and further enhances catalytic activity through a synergistic effect between the metal and oxide. Collectively, this work provides an effective approach to significantly improve nickel electrode performance in alkaline HER and highlights its potential for large-scale hydrogen production.

**Keywords:** Electrodeposited nickel electrode, Hydrogen evolution reaction, Electrocatalysis, Acid etching, Oxide

## 目 次

|                        |    |
|------------------------|----|
| 1.研究背景與現況.....         | 4  |
| 2. 研究構想.....           | 6  |
| 3. 基本理論.....           | 7  |
| 4. 實驗方法.....           | 9  |
| 5. 結果與討論.....          | 14 |
| 6. 本研究的應用潛力與未來發展 ..... | 23 |
| 7. 本篇論文的觀察與學習心得 .....  | 24 |
| 8. 結論.....             | 26 |
| 參考資料.....              | 28 |

## 1.研究背景與現況

隨著工業革命以來大量的使用化石燃料，所排放的二氧化碳已經使溫室效應日益嚴重，加上氣候變遷加劇與化石燃料資源逐漸枯竭，為了減少二氧化碳排放量，同時全球能源需求的持續增長，降低使用化石燃料、增加再生能源比率以及提升能源效率，是各國研究的目標與趨勢。為此，尋找潔淨及高效的替代能源已成為不可迴避的課題；其中，氫氣因其高能量密度、可再生性與零碳排特性，被視為一種有前途的環保可再生能源載體(Energy carrier)，世界能源會議(World energy council)更是強調氫氣除可作為能源載體外，亦可加速替換石油與其他化石燃料，有助降低大氣中的二氧化碳含量。圖 1 為各式製氫方法及其應用，由於氫氣可以從各種來源的原材料中生產，包括可再生和不可再生資源，並根據製氫技術、能源和環境影響可區分為不同種類氫氣。因為氫氣的生產方式對其環境效益至關重要，不同生產路徑帶來的碳足跡和經濟成本有明顯差異，為了實現真正的可持續發展，選擇合適的氫氣生產方式、解決相關技術所面臨的挑戰，成為當前研究重要方向之一。

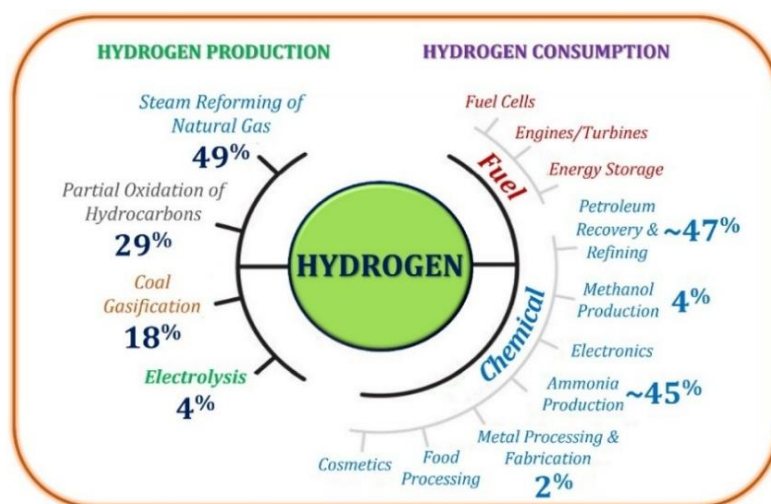


圖 1. 主要製氫方法及應用

目前，不同的製氫方式所產生的氫氣種類主要可依據技術、成本和二氧化碳排放分為灰氫、褐氫、藍氫和綠氫，如圖 2 所示。藍氫是由天然氣的蒸汽重整生產，在此過程中，天然氣被分解成氫氣和二氧化碳，產生的二氧化碳約 85~95%可使用工業碳捕獲與儲存技術進行捕獲並儲存在地下，但部分的二氧化碳則無法被捕獲。此外，透過儲存的方式，其所帶來的長期影響具有不穩定性，二氧化碳的洩漏仍然會對環境和氣候產生負面影響。灰氫是由不可再生的化石燃料通過蒸汽重整或自動熱重整過程生產，這個過程類似於藍氫生產過程，但產生的二氧化碳沒有被捕獲，而是直接釋放到大氣中對環境造成重大壓力。褐氫是當今使用最豐富的氫氣，它是由富含碳氫化合物的原料，如褐煤或甲烷，通過氣化過程生產。但結果是，每種褐氫都會釋放 10~12 噸二氧化碳到大氣中造成破壞。綠氫是利用電解水(Water electrolysis)技術，以可再生能源供電來生產，在此過程中，水被電解

生成氫氣和氧氣，全程不產生二氧化碳，得以實現零碳排放，為目前致力於能源轉型中起到重要的作用。

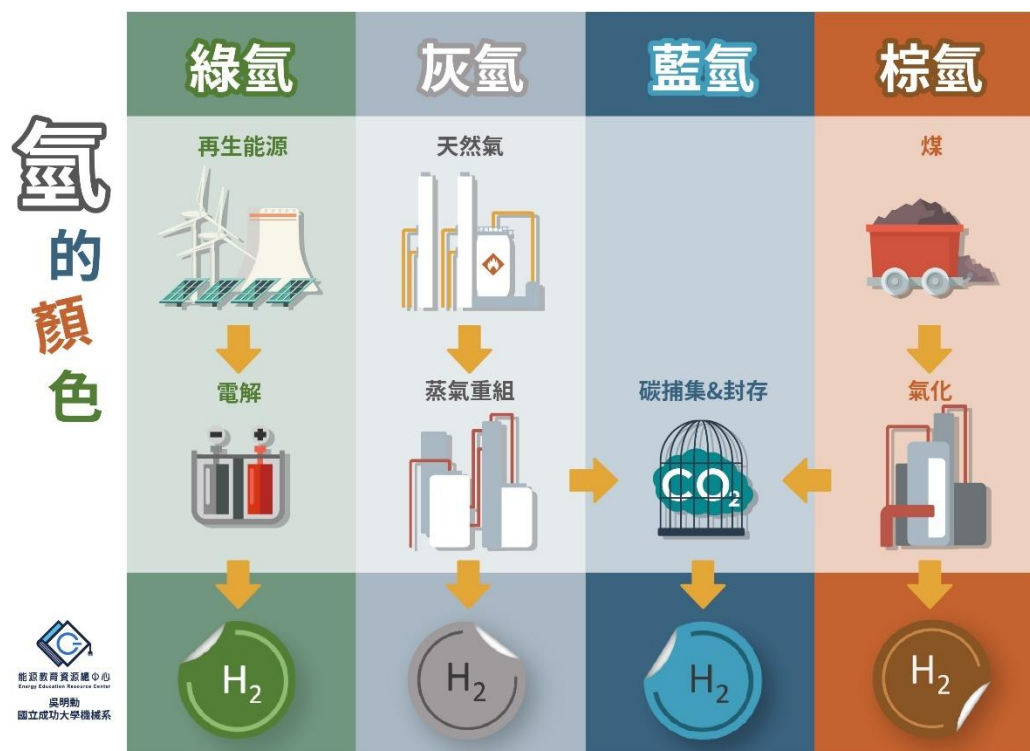


圖 2. 不同的製氫方式所得之氫氣種類

## 2. 研究構想

基於「結構設計」與「表面化學調控」的雙重策略，首先透過電化學沉積法在銅基底上製備出具有五角錐奈米結構的鎳電極，以提高比表面積與活性位點；接著進行酸蝕刻處理，使電極表面的更粗糙並促使其部分的金屬 Ni 氧化為 NiO，藉此建立 Ni/NiO 協同催化界面，以此優化 HER 中的 Volmer 與 Heyrovsky 步驟。整體實驗著重於提升電化學活性表面積、改善潤濕性與加快氫氣脫附，同時調控表面

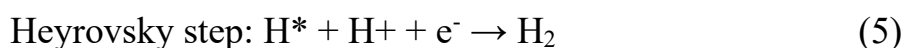
Ni/NiO 比例以發揮協同效應，最終實現高活性與長期穩定兼具的 HER 電極。

### 3. 基本理論

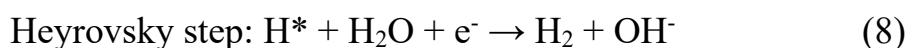
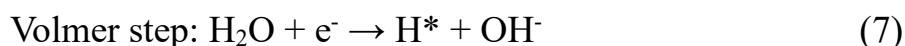
#### ➤ 析氫反應 HER

HER 為發生在水分解的電化學陰極反應過程，其反應涉及中間氫 ( $H^*$ ) 吸附和  $H_2$  從電極表面的脫附，且吸附能量取決於所使用的電極材料的性質及 HER 的動力學。HER 的反應機制主要可分為 Volmer-Heyrovsky 機制和 Volmer-Tafel 機制，這兩種機制涉及氫離子的還原和氫分子的形成，並依據酸性或鹼性介質進行而有不同的步驟，如圖 3 所示。

(1) 在酸性介質中的 HER 機制：



(2) 在鹼性介質中的 HER 機制：



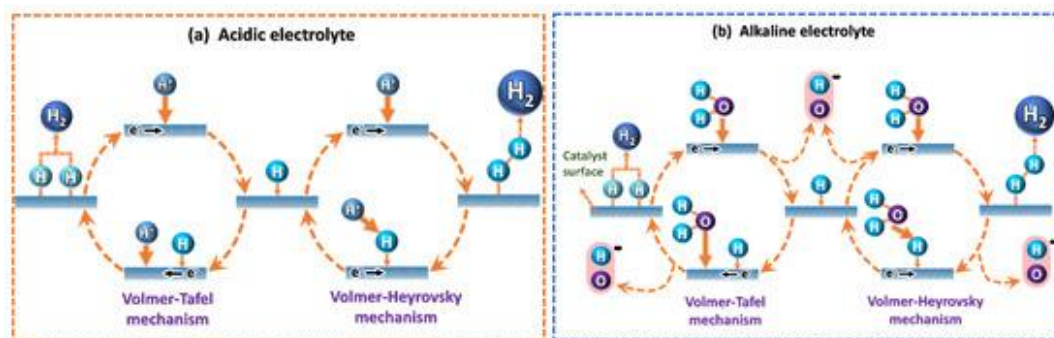


圖 3. (a) 酸性和 (b) 鹼性介質中的析氫反應機理示意圖

### ➤ 協同效應(Synergistic effect)

指兩種或多種因素、物質或行為共同作用時，產生的總效應大於各自單獨作用效果的總和。在析氫反應中，協同效應是提升催化性能的關鍵策略。透過不同材料間的互補與增強作用，催化劑能展現出超越單一成分總和的活性，可分為電子協同（改善電荷轉移與調整電子結構）、結構協同（增加活性位點與傳質通道）、功能協同（分工處理 HER 的不同反應步驟）、穩定性協同（提升催化劑的耐久性）與導電性協同（強化整體導電性）。其不僅能加速反應動力學，還有助於降低對貴金屬的依賴、提升催化穩定性，是開發高效、低成本 HER 催化劑的重要方向。

## 4. 實驗方法

### 4.1 基材前處理

首先將直徑 12 mm、厚度 3 mm 的銅圓盤依次用 400#至 3000#的砂紙打磨，然後用酒精超聲清洗 10 min。接著，將其浸泡在體積濃度為 20%的鹽酸中活化 20 秒，最後用去離子水沖洗乾淨。

### 4.2 鎳電極製程

使用直流電化學沉積法將鎳沉積在銅圓盤上，其中金屬鎳作為陽極，銅圓盤作為陰極，如圖 4 所示。電解液的組成為：

- mol/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，
- 0.5 mol/L 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )，
- 1.5 mol/L 乙二胺二鹽酸鹽 ( $\text{EDA} \cdot 2\text{HCl}$ )，

溶液的 pH 值使用氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )調至 4。在電化學沉積過程中，溶液的溫度保持在  $60 \pm 5$  °C，電流密度為  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ ，沉積時間為 660 秒。

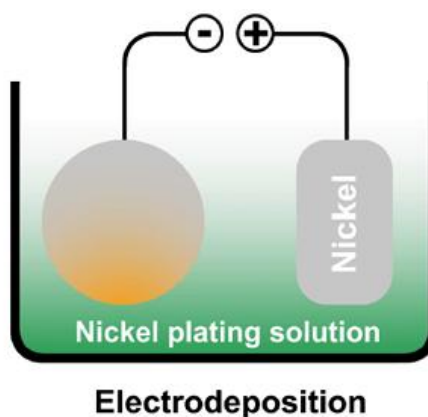


圖 4. 鎳電極製備之示意圖

### 4.3 製備氮自摻雜多孔碳

將樣品放置在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中進行蝕刻（時間為 30 – 90 min），然後用去離子水沖洗，最後在空氣中晾乾，如圖 5 所示。



圖 5. 酸蝕刻處理之示意圖

### 4.4 結構和形貌特徵分析

#### 4.4.1 晶體結構鑑定

利用 PANalytical Empyrean Series 2 Cu X 光繞射儀(Multipurpose thin-film X-ray diffractometer, XRD 對經電化學沉積後的鎳電極晶體結構進行鑑定與分析。

#### 4.4.2 微觀形貌觀察

使用 Zeiss  $\Sigma$ IGMA HD 冷場發射掃描式電子顯微鏡(Cold field emission scanning electron microscope, FESEM)與 FEI Tecnai F20 掃描穿透式電子顯微鏡(Field emission scanning transmission electron microscope, FETEM)觀察電極表面微觀形貌(如五角錐結構)與蝕刻後的形貌變化,並進一步透過聚焦離子束(Focused ion beam, FIB)製備電極的橫截面樣品。在切割過程中,先用 PMMA 塗覆電極,再沉積一層 Pt 以避免高能離子束造成的損傷。為減少切割/提升過程中的熱效應影響,使用 5 kV 的小加速電壓,最後於 FETEM 下觀察。

#### 4.4.3 元素成分分析

使用 Thermofisher ESCALAB 250Xi X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)進行元素成分分析,以確定電極表面的化學組成。

#### 4.5 水滴接觸角量(Contact angles, CA)測與氣泡脫附觀

水滴接觸角測量在室溫下使用 4  $\mu$ L 水滴,通過光學接觸角測量儀(Theta lite, Biolin)進行。為了測定氫氣氣泡的脫附速度與氣泡大小的分布,拍攝電極在 10 mA/cm<sup>2</sup> 條件下氫氣氣泡的脫附圖像。

#### 4.6 電化學性能測試

電化學測試在室溫下進行,使用 IVIUM Vertex.C 恆電位儀

(Potentiostat)，搭配三電極電化學系統進行電化學分析，其中其中 Ag/AgCl 作為參考電極，為監測電極電位之使用；石墨片為輔助電極，為提供對應的迴路電流；金屬鎳則作為工作電極，且所有測試均在 1 mol/L KOH 溶液中進行。

#### 4.6.1 催化活性測試

通過線性掃描伏安(Linear sweep voltammetry, LSV)測試評估電極的 HER 催化性能。在測試之前，先使用循環伏安(Cyclic voltammetry, CV)活化鎳電極，電位範圍為 -0.5 ~ -1 V (相對 Ag/AgCl)，掃描速率為 50 mV/s，直到電流曲線重疊。接著進行 LSV 測試，電位範圍為 -0.5 ~ -1.4 V (相對 Ag/AgCl)，掃描速率為 1 mV/s。所得的過電位數據透過 pH 值與電位之間的公式轉換算為可逆氫電極(Reversible hydrogen electrode, RHE)電位，並藉由阻抗測定確定溶液電阻(Solution resistance,  $R_s$ )，並對因溶液電阻所造成的電阻降(Ohmic drop, IR)進行 95%的補償。

#### 4.6.2 反應動力學分析

HER 動力學分析包括 Tafel 斜率擬合與電化學阻抗(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)量測。Tafel 曲線由 LSV 所得的電流密度與過電位數據擬合而得，用以判斷速率控制步驟。EIS 測試電位於 -0.2 V (相對 RHE) 下進行，頻率範圍為  $10^5$  至  $10^{-2}$  Hz，

振幅為  $\pm 10$  mV，用以測量界面之電荷轉移阻抗(Charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )及分析電極反應機制。

#### 4.6.3 電化學活性表面積計算

利用循環伏安法於非法拉第反應區域 ( $-0.55$  至  $-0.65$  V 相對 Ag/AgCl) 下於不同掃描速率 ( $50$  至  $300$  mV/s) 進行測試，透過電流密度與掃描速率之線性關係，計算出電雙層電容(Double layer capacitance,  $C_{dl}$ )後除以比電容( $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )以推算電極之活性表面積(Electrochemical active surface area, ECSA)。

#### 4.6.4 穩定性與耐久性測試

為評估鎳電極的定性，分別進行使用三種方法評估穩定性：

1. CV 循環穩定性測試：在  $-1$  V 到  $-1.25$  V (相對 Ag/AgCl)，掃描速率為  $50$  mV/s，重複  $5000$  圈。
2. 逐步計時電位法(Chronopotentiometry, CP)：在電流密度  $-10$  至  $-100$  mA/cm<sup>2</sup> 範圍進行分段逐步遞增，每段  $6000$  秒。
3. 長期穩定性測試：利用計時電位法於固定電流密度  $-100$  mA/cm<sup>2</sup> 條件下，連續測試  $360$  小時，以模擬長時間操作環境。

## 5. 結果與討論

### 5.1 表面形貌與化學組成

#### 5.1.1 顯微結構

由圖 6 (a)、(b)及(c)可知，電極的表面覆蓋著大量五角錐結構且方向隨機生長，尺寸約 10 到 300 nm。五角錐結構的形成與尖端放電螺旋成長機制有關，該機制受到晶體修飾劑 EDA·2HCl 的促進，使晶體三維成長，並抑制二維生長。而由低倍率影像且在不同蝕刻時間的圖 6 (d)到(l)可發現，在圖 6 (d)、(g)及(j)中的低倍率影像圖中，微觀形貌未見顯著變化，但在高倍率影像下則明顯觀察到五角錐的形貌變化，如：

- 蝕刻 30 min 後（圖 6 e、f），五角錐的臺階結構被明顯溶解，臺階間隙也開始溶解
- 蝕刻 60 min 後（圖 6 h、i），臺階結構幾乎看不見，表面變得起伏不平
- 蝕刻 90 min 後（圖 6 k、l），臺階結構再次出現，但整體表面較未蝕刻樣品更為光滑

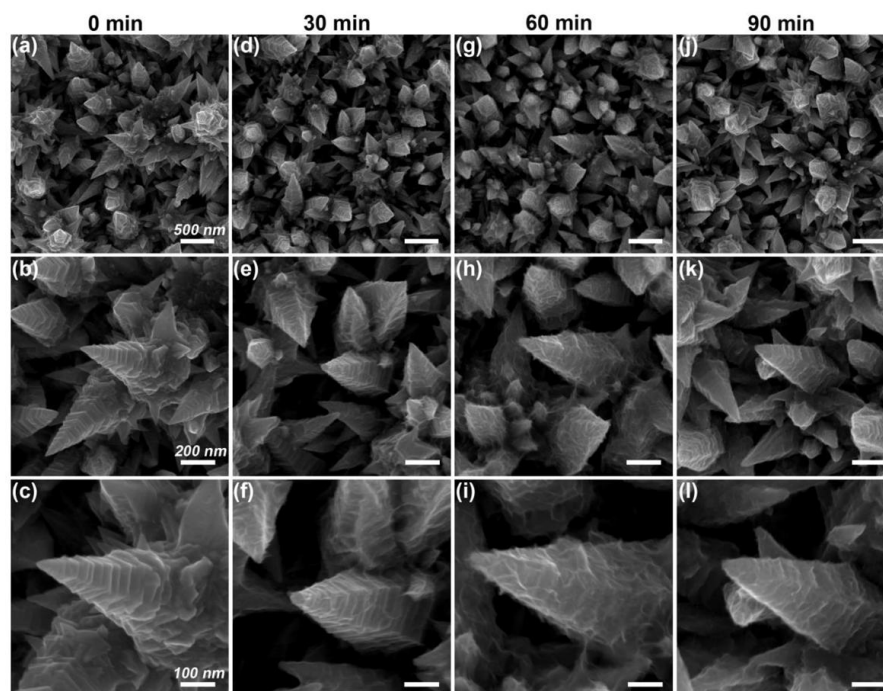


圖 6. 顯示經過不同酸蝕刻時間的鎳奈米結構電極之 SEM 圖

### 5.1.2 晶體結構

圖 7 顯示出鎳電極在酸蝕刻 60 min 前後的 XRD 圖譜。在酸蝕刻前，有三個明顯峰值位於  $44.6^\circ$ 、 $52.0^\circ$  與  $76.6^\circ$ ，對應為面心立方結構的金屬鎳晶體，且以(111)晶面為主。在經過酸蝕刻後，XRD 圖譜無顯著變化，表示酸蝕刻並未改變電極的晶體結構，金屬鎳仍為主要晶相。

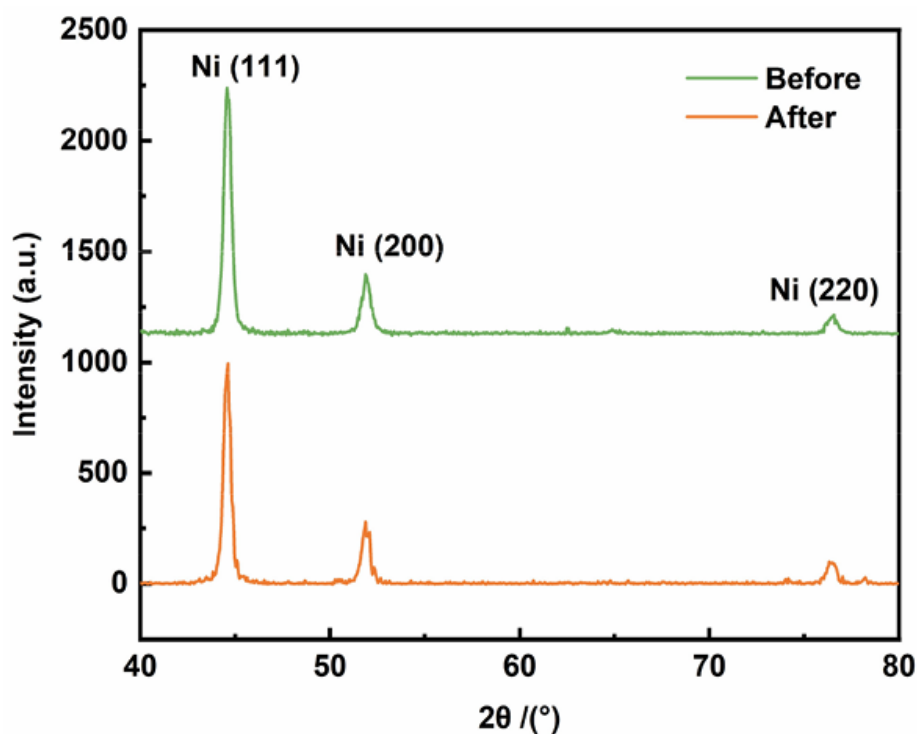


圖 7. 鎳奈米結構電極經酸蝕刻 60 min 前後之 XRD 圖

### 5.1.3 表面化學組成

由圖 8(a) 的全領域圖譜可知，所有電極上均有 C、O、Ni 元素，其中 C 的存在由於在圖 8 (b)到(e)的不同蝕刻時間 Ni 2p 的高解析圖譜中並未顯示，故推測可能是由空氣中的  $\text{CO}_2$  吸附所致。由圖 8 (b)到(e)的擬合結果表明，所有電極表面均由金屬 Ni 與 NiO 組成，且 NiO 含量隨蝕刻時間增加而上升，Ni/NiO 比例逐漸下降，如圖 8 (f)所示。

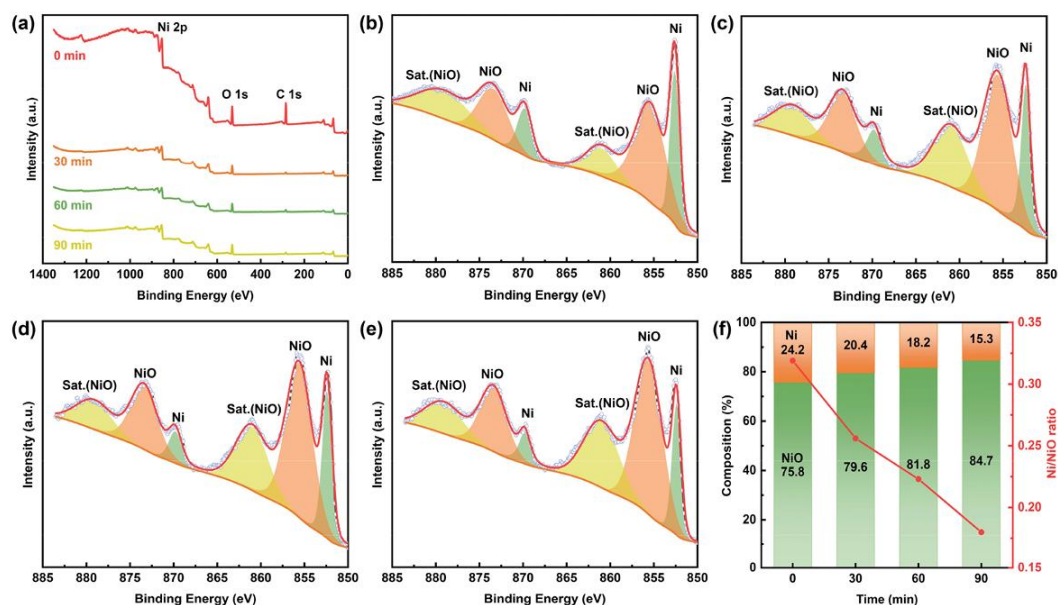


圖 8. (a)鎳奈米結構電極的 XPS 全領域圖譜；不同蝕刻時間 Ni 2p 的 XPS 高解析圖譜、(b) 0 min、(c) 30 min、(d) 60 min、(e) 90 min、(f) Ni 和 NiO 成分的莫耳百分比及 Ni/NiO 比率

## 5.2 析氫反應的催化性能

由圖 9 (a)及(b)可知，相較於鎳金屬網(200 目)及泡沫鎳(110 ppi)，鎳奈米結構電極均表現出比鎳金屬網及泡沫鎳具有更好的催化性能，且隨著蝕刻時間增加，過電位先增加後減少，並於蝕刻時間 60 min 時具有最佳催化性能，其過電位已接近 Pt/C 電極的表現。

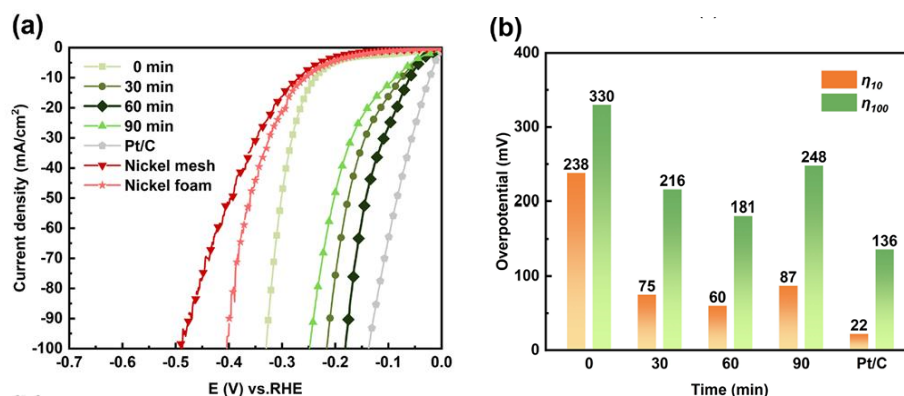


圖 9. 不同蝕刻時間所得鎳奈米結構電極之(a)線性掃描伏安曲線、

(b) 電流密度 10 和 100 mA cm<sup>-2</sup> 之過電位

### 5.3 析氫反應的催化動力學

以塔弗理論擬合 HER 極化曲線了解電極上的 HER 動力學，如圖 10 所示。可以發現蝕刻處理顯著降低鎳奈米結構電極之塔弗斜率，代表其提升 HER 的動力學表現。於蝕刻時間 60 min 所得鎳奈米結構電極表現出最低的斜率，最接近 Pt/C 電極，證明其最佳之 HER 催化性能。

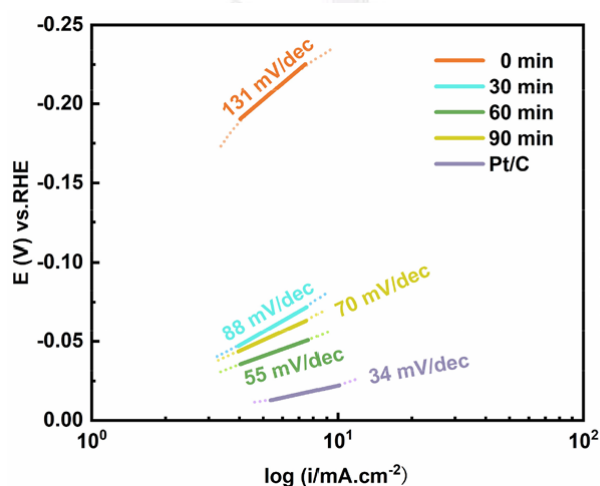


圖 10. 不同蝕刻時間所得鎳奈米結構電極之塔弗斜率

透過 EIS 測試繪製不同蝕刻時間電極的奈奎斯特圖，如圖 11 (a)。圖中可見於蝕刻 60 min 在低頻區所對應的半圓直徑最小，代表其 R<sub>ct</sub> 最低，顯示在 HER 中電子傳輸最為迅速。並且針對蝕刻 60 min 在不同過電位下的時間常數變化(圖 11(b))中亦展現出一致的低阻抗特性，說明即使在較高的過電位下，仍具有穩定且優異的電子傳輸效率。再

配合所建立的等效電路模型(圖 11(c))進行數據擬合,其結果如圖 11(d)所示,於不同蝕刻時間下, $R_{ct}$  均遠大於電極孔隙所造成的電阻( $R_{po}$ )說明 HER 反應主要受限於電化學電荷轉移步驟,而非孔隙或擴散阻力,與極化曲線結果一致。再次證實蝕刻 60 min 能夠最佳降低界面之電荷轉移阻抗,進而提升整體催化動力學表現。

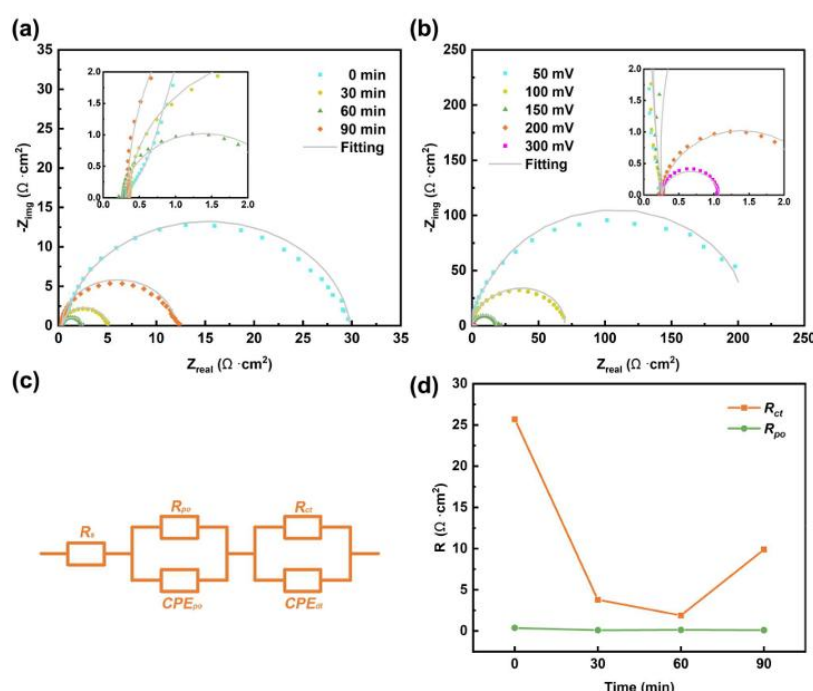


圖 11. 以 EIS 探討鎳奈米結構電極於不同蝕刻時間與操作電位下的電荷轉移行為與動力學特性：(a) 在不同蝕刻時間且 -200 mV (相對 RHE) 之奈奎斯特圖 (b) 在蝕刻 60 min 且不同過電位(50-300mV) 之奈奎斯特圖 (c) 用於擬合 EIS 數據的等效電路模型 (d) 不同蝕刻時間下的  $R_{ct}$  與  $R_{po}$  變化趨勢圖

## 5.4 電化學活性表面積量測

由圖 12 可知,首先透過循環伏安測量不同掃描速率下的雙電層電容,進而估算其 ECSA,其結果顯示蝕刻處理可顯著提升電極的活

性表面積。其中，ECSA 由未蝕刻的  $8.45 \text{ cm}^2$  提高至蝕刻 60 min 時的最大值  $48.25 \text{ cm}^2$ ，隨後蝕刻 90 min 反而略有下降，與 SEM 觀察到的粗糙度變化趨勢一致。此變化反映出蝕刻時間可控制表面活性位點數量，進而影響催化效率。

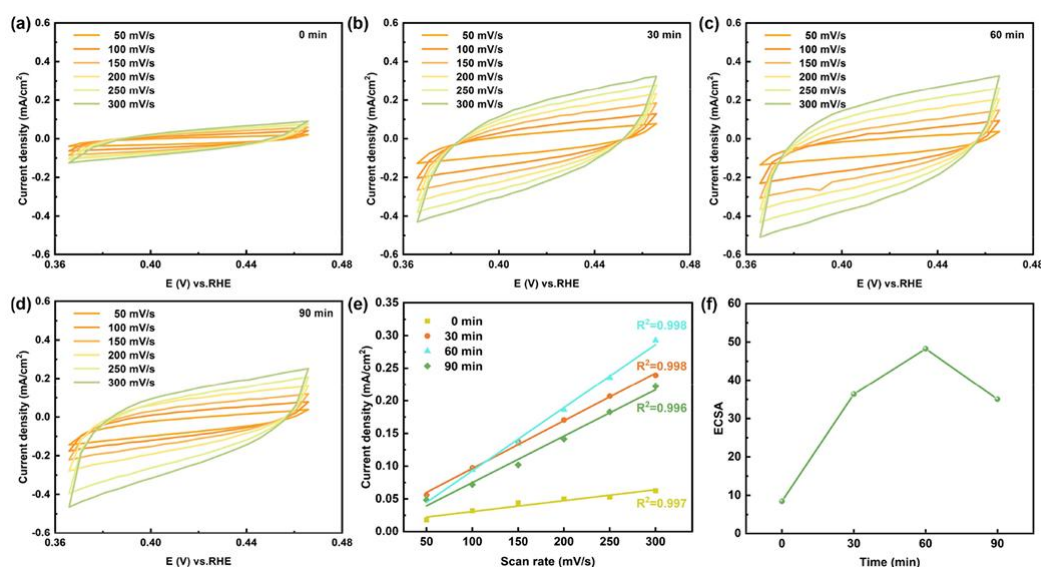


圖 12. 在不同掃描速率下於不同刻蝕時間的電極上繪製的 CV 曲線：(a) 0 min、(b) 30 min、(c) 60 min、(d) 90 min、(e)  $C_{dl}$  的擬合曲線和 (f) 不同蝕刻時間之電極計算出的 ECSA。

## 5.5 表面濕潤性與氫氣氣泡脫附測試

圖 13 顯示金屬鎳與經不同蝕刻時間的鎳電極之水滴接觸角測試結果，可發現金屬鎳的水滴接觸角大於  $90^\circ$ ，為疏水性表面；而經電沉積製備的鎳電極接觸明顯降低，表現出良好的親水性，顯示其表面已由疏水性轉變為親水性。再進行酸蝕刻處理後，鎳電極的接觸角進一步下降，濕潤性再度提升，證實蝕刻可有效改善電極表面的親水性。

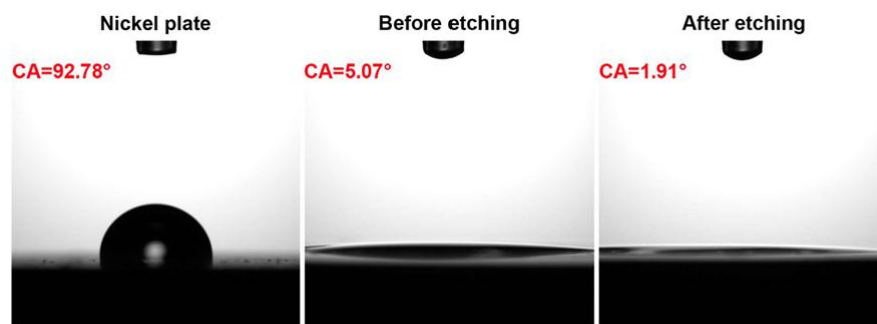


圖 13. 刻蝕處理前後金屬鎳和電沉積鎳電極的接觸角量測圖

再進一步觀察氫氣氣泡脫附行為如圖 14，發現經蝕刻後的鎳奈米結構電極具有較快的氣泡脫附速度且附著的氣泡尺寸較小，有助於避免氣泡遮蔽活性位點，再結合改善表面濕潤性，可進一步提升電極在 HER 的表現。

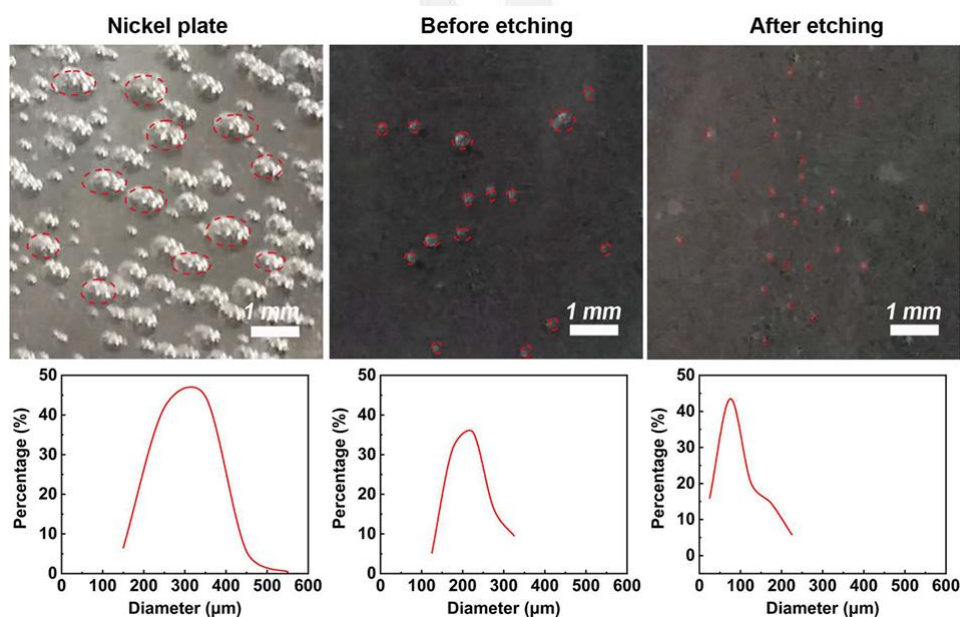


圖 14. 氫氣氣泡大小在金屬鎳和電沉積鎳電極上的分佈及蝕刻處理前後的狀態

## 5.6 催化穩定性測試

研究進一步評估鎳奈米結構電極之催化穩定性，如圖 15 所示。首先，由循環伏安 5000 次後之線性掃描伏安曲線可知(圖 15 (a))，於電流密度  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  之過電位僅升高了 16 mV。接著採用逐步計時電位法，於電流密度  $10\sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$  條件進行長期穩定性測試，其結果亦呈現在不同電流密度下之穩定 HER 催化性能(圖 15 (b))。利用計時電位法於電流密度  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  進行長期穩定性測試中(圖 15 (c))，雖然發現於前 600 s 內之電位有略微下降現象，但隨後即恢復並於 6000 s 趨於穩定，且電位一直保持穩定直至 360 h 測試結束。此初期電位有略微下降現象，推測乃因氫氣氣泡於電極表面累積所致。此外，鎳奈米結構電極經長時間計時電位法試驗後，其微觀形貌亦未見明顯變化。

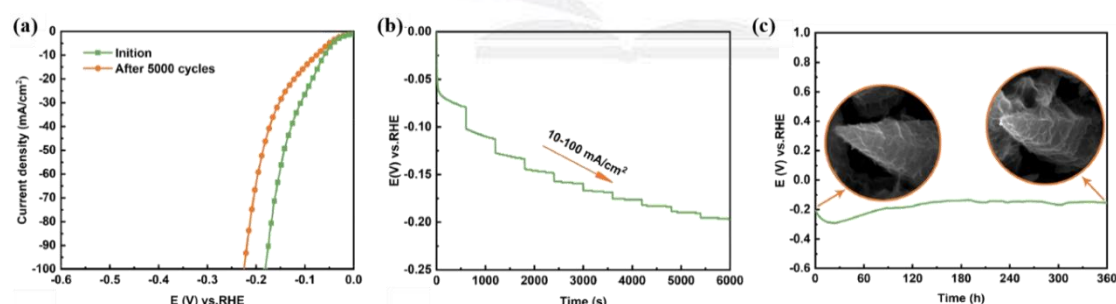


圖 15. 鎳奈米結構電極之催化穩定性試驗結果：(a) 5000 次循環伏安前後之線性掃描伏安曲線，(b)電流密度  $10\sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$  條件下之多步驟計時電位法，及(c)電流密度  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  條件下之計時電位曲線及其電極之微觀形貌

## 6. 本研究的應用潛力與未來發展

本研究提出利用電化學沉積法製備高效鎳電極，其具備製程簡便、成本低廉與優異的電催化性能等多重優勢，在鹼性水電解製氫技術中展現出極高的應用潛力。其透過簡單酸蝕刻步驟，即可有效構建高比表面積的奈米結構並引入 Ni/NiO 協同界面，實現近似 Pt/C 催化效果的 HER 性能，且在高電流密度下長時間穩定運行超過 360 小時，顯示出良好的工業化穩定性。在結構與組成雙重強化策略可直接應用於鹼性電解水系統中的電極材料設計，進一步降低綠氫製備的能耗與成本，推動氫能產業的規模化發展。在未來相關研究也可朝以下幾個方向發展：

1. 進一步優化酸蝕條件與 Ni/NiO 比例，以實現協同效應的最大化
2. 將此方法擴展至鎳基合金或其他過渡金屬材料上，探討其在雙功能電催化（如 HER/OER）或可逆燃料電池中的應用潛能
3. 結合模擬計算與原位特徵分析，深入揭示 Ni/NiO 界面的電子結構變化與反應機制
4. 推動此製程向連續化、大面積製備方向發展，促進其實際應用商業化

綜上所述，本研究不僅提出了一種高效、可擴展的非貴金屬 HER 電極設計策略，也為綠色氫能技術的發展提供了新思路與基礎。

## 7. 本篇論文的觀察與學習心得

在閱讀本篇針對電沉積鎳電極用於鹼性析氫反應性能提升的研究後，我對非貴金屬催化劑的材料設計策略有了更深入的理解。傳統上，析氫反應往往依賴鉑等貴金屬催化劑，而本研究提出透過「電沉積結構設計」與「酸蝕刻表面調控」兩步法，成功製備出具備高比表面積與 Ni/NiO 協同界面的鎳電極，不僅在 HER 表現上接近 Pt/C，還展現出極佳的長期穩定性，令人印象深刻。同時，我也學習到在電極設計中，微觀形貌的構建（如五角錐臺階結構）與表面化學組成（Ni 與 NiO 的比例）對催化效率影響甚鉅，尤其兩者之間的協同效應可直接改變反應機制與速率控制步驟，從 Volmer 轉變為 Heyrovsky，這種設計上的細節對電化學性能的影響不亞於貴金屬摻雜，卻更具成本效益。此外，透過多項特徵分析如 XPS 與電化學測試，系統性地闡明材料結構、化學組成與反應性能間的關聯，展現了嚴謹且多層次的科學思考模式，讓我體會到材料科學研究中「成分－結構－製程－性質－應用」之間相互關聯的重要性，如圖 16 所示。

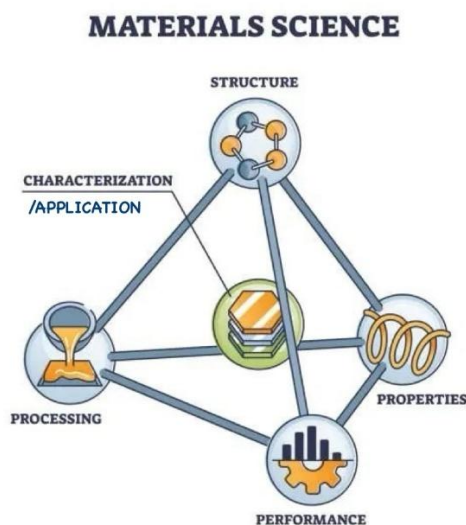


圖 16. 材料科學架構圖

此外，本研究所採用的製備方法與後處理步驟簡便易行、具有良好可擴展性，對我未來從事能源材料或電化學應用研究提供了實質參考。我也意識到，從材料本身出發進行表面改質與結構優化，往往能在不依賴昂貴元素或高端設備的前提下，達到性能與實用性的兼顧，這正是綠色能源發展的核心精神。整體而言，這篇論文不僅提升了我對 HER 電極設計與催化機制的理解，也啟發我在未來研究中更注重材料表面結構與反應介面的設計邏輯。它同時也提醒我，在創新研究中，解決實際應用問題與保持製程簡便同樣重要，這是一項值得持續追求的平衡。

## 8. 結論

本研究成功製備出一種兼具高活性與高穩定性的鎳電極，其製備方法簡單、成本低廉，且無需摻雜任何貴金屬或採用複雜製程。結合電化學沉積與酸蝕刻處理兩步驟，不僅能在電極表面構建出具高比表面積的五角錐奈米結構，還可進一步調控表面粗糙度與電化學活性面積。在蝕刻過程中，不僅使五角錐的臺階結構優先溶解，導致表面起伏加劇，ECSA 大幅提升，進而增加反應活性位點數量，更增強了表面濕潤性與提高氫氣氣泡脫附速率，使催化效率提升。另一方面，蝕刻處理亦促使鎳電極表面產生選擇性氧化，使金屬 Ni 與 NiO 於奈米尺度下交錯分佈，形成協同催化界面。此界面結構有助於 Volmer 步驟中水分子的活化與 Heyrovsky 步驟中氫的快速釋放，最終使速率控制步驟由 Volmer 轉變為 Heyrovsky，明顯改善 HER 動力學效率。

在電化學測試結果顯示，蝕刻 60 min 的電極在  $10 \text{ mA/cm}^2$  與  $100 \text{ mA/cm}^2$  電流密度下所需過電位僅為 60 mV 與 181 mV，遠低於未蝕刻電極，HER 表現接近商用 Pt/C 催化劑；同時，其 Tafel 斜率低至  $55 \text{ mV/dec}$ ，顯示優異的反應動力學。此外，經 5000 圈 CV 循環測試與 360 小時長期穩定性測試後，電極依然維持穩定催化性能，表面形貌亦無明顯劣化，證明其具備優異的長期操作耐久性與結構穩定性。

綜上所述，本研究展示了一種高效、穩定且具產業應用潛力的鎳基 HER 電極製備策略，在無需使用貴金屬與高端設備的情況下，即可達成接近貴金屬催化劑的性能，展現出推動低成本、可規模化綠氫製備應用的潛力。此成果不僅為非貴金屬電催化劑的設計提供了可行方案，也為鹼性水電解系統中陰極材料的開發與優化奠定了實證基礎。



## 參考資料

- [1] S. Dunn, “Hydrogen futures: toward a sustainable energy system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264.
- [2] S.S. Kumar, and H. Lim, “An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production”, *Energy Reports*, 8 (2022)13793-13813.
- [3] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, and T.F. Jaramillo, “Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design”, *Science*, 355 (2017) eaad4998.
- [4] N. Rösemann, K. Ortner, J. Petersen, M. Bäker, G. Bräuer, and J. Rösler, “Microstructure of gas flow sputtered thermal barrier coatings: Influence of bias voltage”, *Surface and Coatings Technology*, 332 (2017) 22-29.
- [5] H. Sakuma, H. Aoshima, and K. Ishii, “Size-controlled growth of Fe nanoparticles in gas flow sputtering process”, *Journal of Magnetism*, 11 (2006) 103-107.
- [6] Z. Angeles-Olvera, A. Crespo-Yapur, O. Rodriguez, J.L. Cholula-Diaz, L.M. Martinez, and M. Vide, “Nickel-based electrocatalysts for water electrolysis.”, *Energies*, 15 (2022) 1609.
- [7] N. Lotfi, G.B. Darband, “A review on electrodeposited metallic Ni-based alloy nanostructure for electrochemical hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 70 (2024) 301-314.
- [8] N. Lotfi, G.B. Darband, “2D MXene Nanomaterials as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction (HER): A Review”, *Micromachines*, 2022, 13, 1499.