

從實驗室到產業：ARD 技術推動水電解製氫革新

陳軍互/中山大學化學系特聘教授

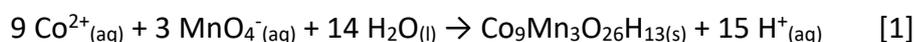
氫能作為未來潔淨能源的重要一環，已成為國際社會廣泛關注的焦點。本團隊深耕高效能金屬氧化物電解水催化劑研究已有十餘年，秉持創新精神，專注於降低催化成本與提升催化性能，並積極拓展其於海水電解應用中的可能性。相關研究不僅致力於技術進步，更期望為全球能源永續發展提供具實際價值的解決方案。

本團隊成功研發出酸性氧化還原輔助沉積法 (Acidic Redox-assisted Deposition; ARD)¹，為製備低成本高效能催化劑提供了全新途徑。ARD 技術的核心在於其能於酸性水相環境中，金屬離子自發地進行氧化還原反應，並在電極表面均勻沉積多元金屬氧化物催化劑。此種催化劑具有優異的附著力及高穩定性。由此可見，ARD 技術的產物具有兩大顯著優勢：其一，極高的附著力使催化劑能長時間穩定運行；其二，多元金屬摻雜能力可顯著提升催化劑的性能^{2,3}。

ARD 技術在酸性條件下的獨特製備過程，逐漸受到學術界的廣泛關注。經過十餘年的深入研究，團隊已發表多篇相關學術論文¹⁻¹²。以下將詳細介紹本團隊在 ARD 技術上的最新研究進展，尤其是其在催化劑性能提升與海水電解應用方面的突破，並展望該技術在推動氫能產業化進程中的潛在應用價值。

一般而言，金屬氧化物通常透過鹼性環境 (如 NaOH 或 NH₄OH) 進行沉澱反應 (Precipitation) 生成金屬氫氧化物 (Mⁿ⁺(OH)_n)，然後通過高溫鍛燒脫水來轉化為金屬氧化物。然而，酸性環境理論上並非理想的合成條件，通常不能用來生成金屬氧化物。

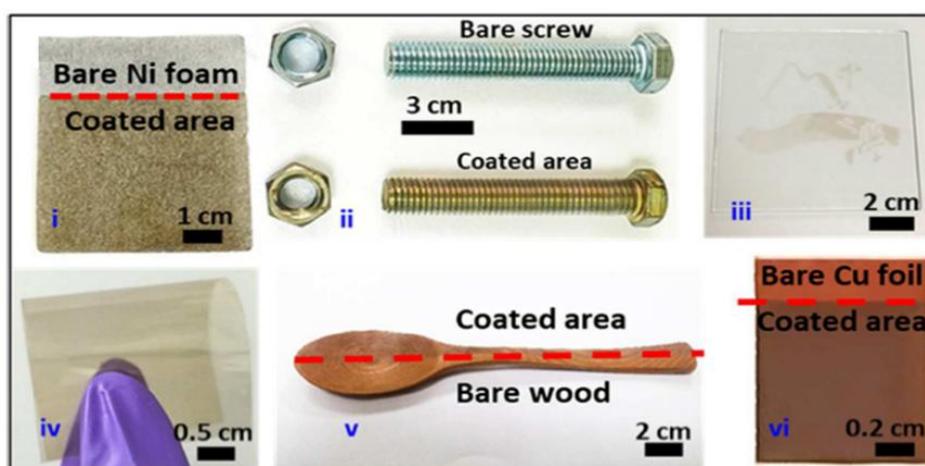
本研究挑戰這一傳統認知，發現當金屬元素與強氧化劑結合，在酸性條件下會產生獨特的反應現象，這一現象使得金屬氧化物能夠在酸性環境中成功合成，且具有高附著力和高活性。以鈷與錳的反應為例¹，以下將展示此技術的潛力與應用價值。



在低 pH 條件下，能促使 Co(II) 被氧化為 Co(III)，同時使 Mn(VII) 被還原為 Mn(IV)，從而生成金屬氫氧化物。基於此反應的環境條件和機制，團隊將此新技術命名為酸性氧化還原輔助沉積法 (ARD)。ARD 技術能在室溫下，於各類基材表面進行沉積，這些基材包括塑膠、木材、金屬、陶瓷等，甚至適用於複雜表面或不耐高溫的材料 (見圖一)。此技術所產生的薄膜具有極強的附著力，即便使用尖銳物品進行刮磨，薄膜仍能保持完好無損。更為關鍵的是，ARD 技術能有效地在薄膜內均勻摻入多種金屬。理論上，摻入更多種類的金屬可以提升材料的導電性，並且藉由改變電子結構來增強催化活性⁷。研究結果顯示，這些薄膜的水電解活性已接近貴金屬催化劑的水平。此研究成果已發表於《J. Mater. Chem. A》期刊¹。

此外，本研究團隊透過選擇特定的陰離子配位基，成功地將薄膜催化劑的厚度控制在預定範圍內，達到精準控制膜厚的功效。為了進一步調整薄膜厚度，可以根據反應時間和濃度進行調整。例如縮短反應時間或降低濃度可以有效地減少薄膜的厚度¹。根據過往經驗，薄膜的厚度可以在 1 nm 至 400 nm 之間靈活調控。研究表明，當薄膜厚度低於 30 nm 時，使得電子能更迅速地與催化劑表面的水分子反應，從而顯著提升催化活性。

ARD 技術還可應用於沉澱物的合成。當專注於沉澱物的製備過程時，這一方法被稱為酸性氧化還原輔助沉澱法 (Acidic Redox-assisted Precipitation; ARP)⁸。



圖一、ARD 技術於各種基材的沉積測試，展現其高度應用靈活性。(i) 沉積於三維多孔鎳泡沫上；(ii) 沉積於螺絲的螺旋表面；(iii) 將 CMOH 複雜圖案轉印至 100 cm² 的玻璃基板上；(iv) CMOH 沉積於 PET 基材，經過 100 次彎曲和折疊後仍保持完整無損；(v) 沉積於彎曲的木質表面；(vi) 沉積於銅箔表面¹

早期研究顯示，其他低價金屬還原劑 (如 Fe(II) 和 Ce(III) 等) 可以取代二價鈷進行反應。關鍵在於淨氧化還原電位 (Net Redox Potential)，只要該電位達到足以驅動自發反應的條件，便可與 KMnO_4 進行 ARD/ARP。相較之下，其他低氧化力金屬氧化劑 (如 K_2CrO_4) 較難與低價態金屬還原劑發生反應，因為其淨氧化還原電位不足以驅動自發反應。因此，為了進一步探索 ARP 的反應性，後續研究引入了具有更強氧化力的金屬氧化劑 K_2FeO_4 ，具體反應式如下所示：⁸

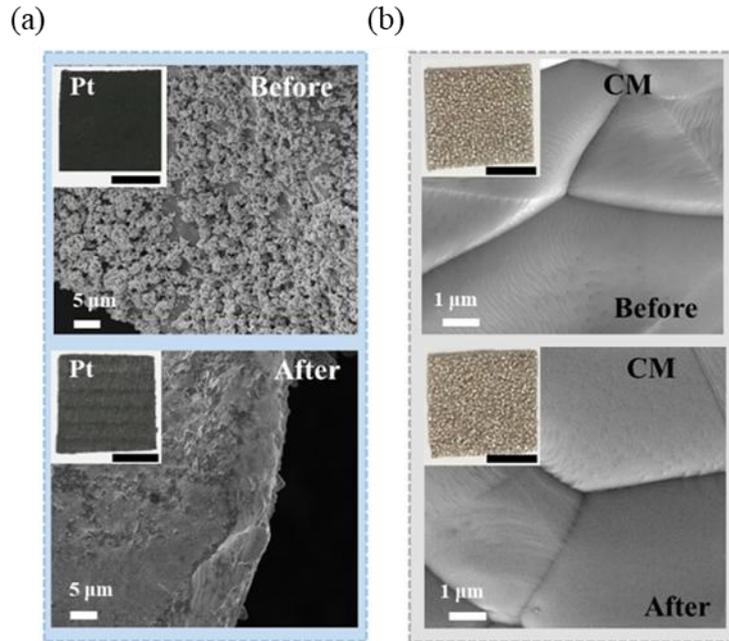


這一研究成果證實 ARD 和 ARP 理論的可行性，並推動各類金屬氧化劑在這些研究中的應用發展。通過磁性、拉曼光譜及紅外光譜分析，發現 ARP 過程能夠選擇性地將 Co(III) 嵌入尖晶石結構中的 Tetrahedral Hole，從而顯著提升磁性，並在產氧反應中表現出卓越的原子效率。結合理論計算，推導出可能的反應機制，團隊指出產物的結構組成是由鈷鐵的配位中間體受到靜電力的相吸和斥力作用所構成。由於先前對鈷錳體系的研究未觀察到顯著的磁性行為，初步認為 Co(II) 與 FeO_4^{2-} 之間透過氧架橋進行了一系列的 Inner Sphere Electron Transfer 過程。這一發現進一步深化團隊對 ARD/ARP 方法自發性及反應路徑的理解。該研究成果已發表於《ACS Applied Materials & Interfaces》。⁸

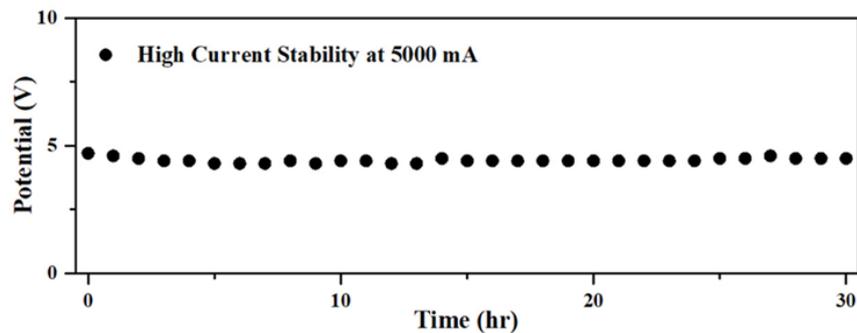
應對高電流密度水分解挑戰

為了連結再生能源並緩解其間歇性供應的問題，大規模產氫儲能成為必要。因此，為了有效捕捉再生能源的高電流輸出，高電流密度水分解是關鍵技術。在水分解過程中，由液體轉變為氣體時產生的顯著密度差異 (至少達 1/1,000)，會對附著於電極表面的催化劑產生推力，使其因氫氣與氧氣的大量瞬間生成而脫離表面。這使得目前的水分解技術多數僅能達到 500~1,000 mA/cm^2 的電流密度^{13,14}，並需依賴大量黏著劑 (Binder) 來確保電催化劑的附著力並防止其剝落。然而，OER (Oxygen Evolution Reaction) 端涉及氧化反應，導致許多由有機結構組成的黏著劑在高電位和大電流下容易被氧化分解。隨著黏著劑逐漸劣化，催化劑的脫落也難以避免。因此，增強催化劑在電極表面的附著力成為突破技術瓶頸、提升系統穩定性和效率的核心挑戰。

圖二顯示商用 Pt 粉體催化劑在此高電流下的測試結果。相比之下，薄膜型催化劑具有更強的附著性能，並能顯著減少催化劑與基板之間的界面電阻⁵。針對此挑戰，鈷錳雙元氧化物薄膜催化劑展現極高的附著力，成功解決了高電流運行下催化劑易剝離的問題，並能穩定運行於 5,000 mA/cm^2 的高電流密度 (圖



圖二、(a)使用黏著劑將 Pt 粉末催化劑固定於電極表面，並在 $3,000 \text{ mA/cm}^2$ 電流密度下進行水分解測。圖中展示了測試前及經過 150 分鐘測試後的 SEM 圖。(b) 鈷錳雙元氧化物薄膜催化劑在 $3,000 \text{ mA/cm}^2$ 電流密度下進行水分解測。圖中展示了測試前及經過 150 分鐘測試後的 SEM 圖⁵

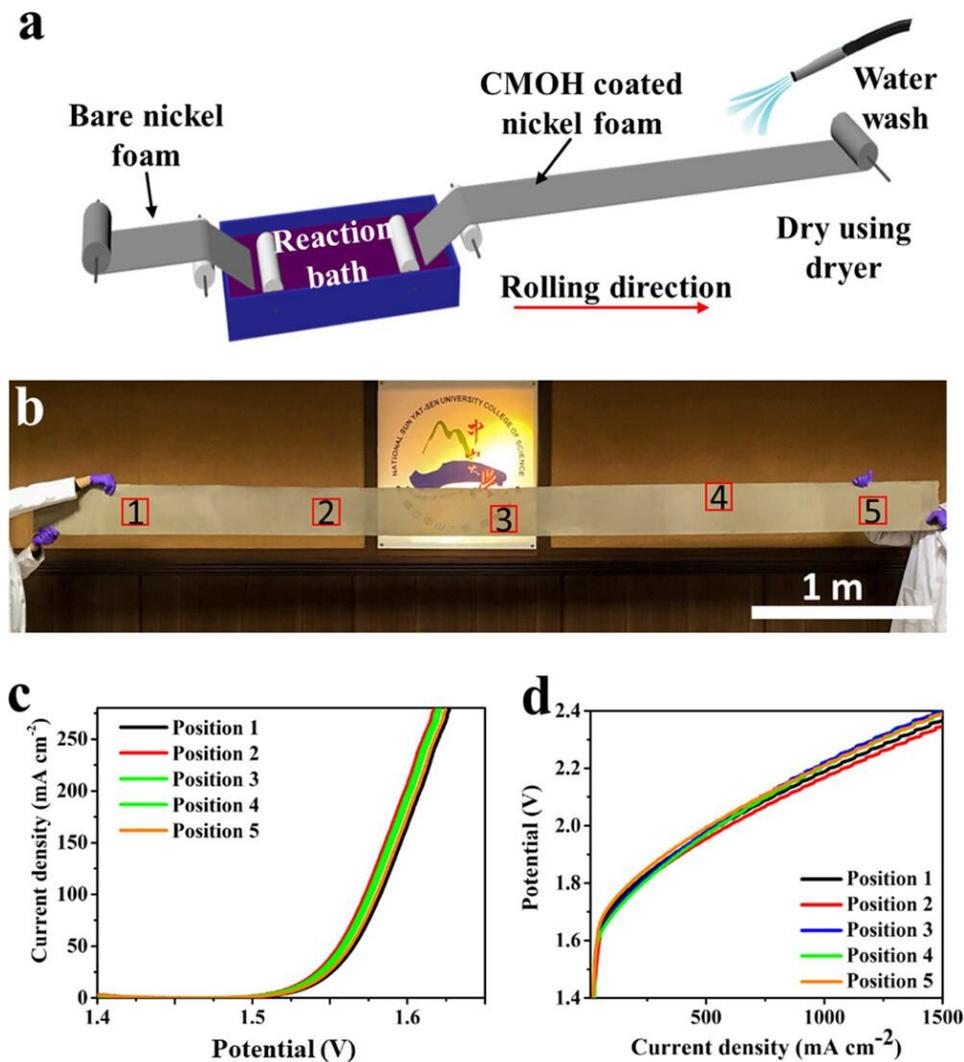


圖三、鈷錳雙元氧化物薄膜催化劑在 $5,000 \text{ mA/cm}^2$ 下 30 小時的長期穩定性測試⁵

三)⁵，實現了相較現有技術提升 5 至 10 倍的性能。基於研究經驗，高附著力的薄膜型催化劑是實現高電流水分解的理想材料，尤其在工業廢水處理中，小電流的實驗室條件難以滿足需求，更凸顯高附著力催化劑的重要性。為達成大規模有機廢水電解產氫，連續型高附著力薄膜催化劑是必不可少的。

大規模催化劑量產— Roll to Roll 製程

更進一步地，ARD-氧化還原鍍膜技術的原理結合捲送製程 (見圖四)，可在無需嚴苛參數設定的條件下，來實現大面積催化劑的快速製備。其製程僅需將

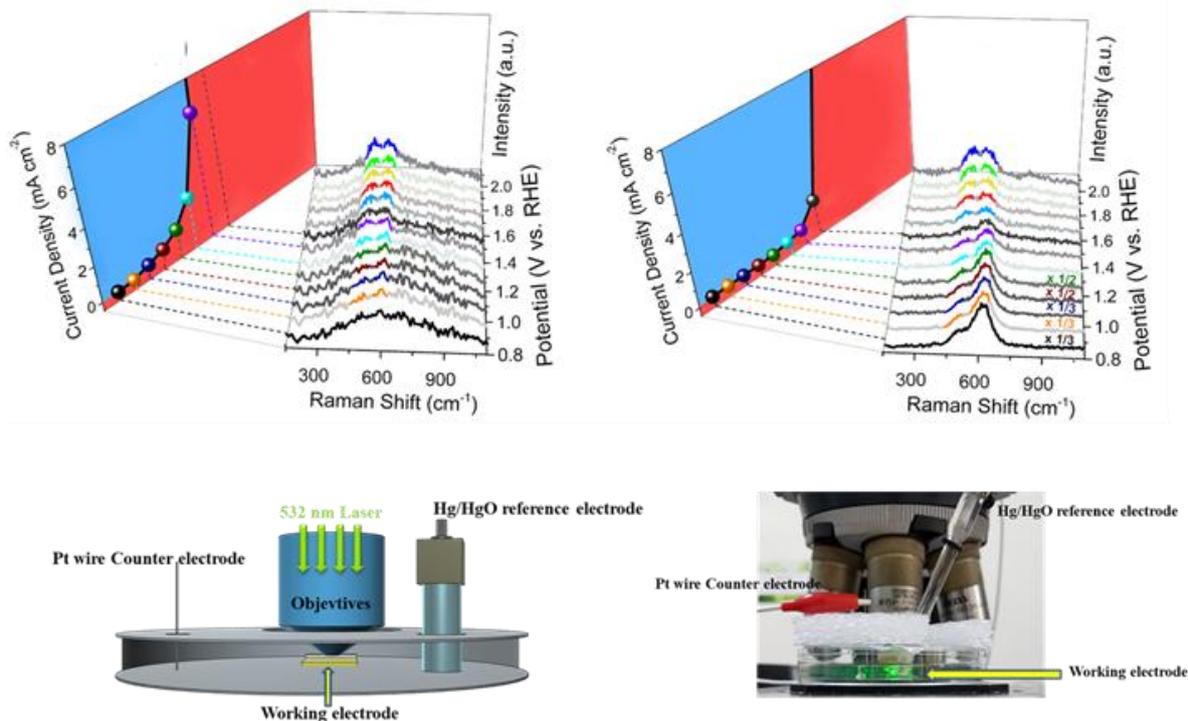


圖四、(a) 捲對捲大規模生產鈷錳雙元氧化物的示意圖；(b) 實際捲對捲製程生產的 $5 \times 0.25 \text{ m}^2$ 鈷錳雙元氧化物薄膜催化劑照片，照片中標記了 1 至 5 的位置，並於這些區域進行產氧反應 (OER) 性能測試；(c) 針對 1 至 5 位置的 OER 催化性能測試；(d) 選取 1 至 5 位置的樣品於 AEM 元件中進行水分解的效能圖⁵

電極基材輸送至金屬反應液中，經特定時間浸泡即可完成。實驗證明，約 1 小時即可製作出 $5 \text{ m} \times 0.25 \text{ m}$ 的催化劑⁵。捲送製程顯著降低了人工成本和廢液處理壓力，並已成功完成催化劑的試量產，為商業化量產做好準備。

催化劑的結構不連續性提升電催化性能

研究顯示不連續的鈷錳雙元氧化物薄膜能將電化學產氧反應的效能大幅提升超過 58 倍 (以轉換頻率 TOF 計算)，且所需質量僅為連續膜質量的 2% 以下，就能達到相同的電催化效果⁶。這一突破主要歸因於薄膜邊界的催化活性高於中心反應區域。雖然已有文獻提出此概念，但缺乏直接數據支持¹⁵。通過原位電



圖五、陳軍互教授團隊運用原位拉曼光譜分析技術，成功解析了催化劑的活化機制⁶

化學耦合拉曼光譜技術，成功觀察到不連續薄膜催化劑在不同電壓下的結構重組，證實不連續界面在提升催化活性中的關鍵作用。研究成果已發表於《Small》(2019)⁶。並首次強調邊界催化活性對水電解效率的重要性，挑戰了傳統認為連續薄膜具有更高催化活性的觀點，為未來催化劑設計開闢了新方向。

ARD 技術能調控各種金屬元素的摻雜含量，達到最低的反應活化能。團隊運用原位光譜技術(見圖五)探討如何減少所需的電力，進而降低電力成本⁶。更令人興奮的是，已成功將鈷、錳、鐵、銀、鉻、鈇、鋅及銅等多種金屬組合摻雜於薄膜催化劑中。^{3,8}

抗腐蝕多元金屬氧化物催化劑在海水電解中的應用

初步實驗結果表明，團隊開發的多元金屬氧化物催化劑能有效防止海水中氯離子對電極的腐蝕。更重要的是，該催化層兼具保護功能，由於薄膜的緻密性及完整覆蓋特性，能有效阻止電極與次氯酸根 (ClO^-) 的反應，確保在催化劑未耗損的情況下，電極可持續運行，從而實現長期穩定的水分解反應。實驗已顯示在 300 小時以上無顯著衰退，相較之下，未塗覆催化劑的電極在 1 小時內即出現明顯損耗。

此技術已榮獲多項國際獎項，包括 2023 年未來科技獎、2021 年 ASIE 美國科技暨發明展金牌獎、2021 年 IWIS 國際華沙發明展金牌獎及加拿大特別獎。這一突破性成果展示將台灣海水資源轉化為綠氫的可行性及儲備技術。

參考文獻

- (1) Jhang, R.-H.; Yang, C.-Y.; Shih, M.-C.; Ho, J.-Q.; Tsai, Y.-T.; Chen, C.-H. Redox-assisted multicomponent deposition of ultrathin amorphous metal oxides on arbitrary substrates: highly durable cobalt manganese oxyhydroxide for efficient oxygen evolution. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17915-17928.
- (2) Valinton, J. A. A.; Kurniawan, A.; Jhang, R. H.; Pangilinan, C. R.; Lee, C. H.; Chen, C. H. Invisible Bactericidal Coatings on Generic Surfaces through a Convenient Hand Spray. *Langmuir* **2022**, *38*, 14909-14917.
- (3) Zegeye, T. A.; Chen, W.-T.; Hsu, C.-C.; Valinton, J. A. A.; Chen, C.-H. Activation Energy Assessing Potential-Dependent Activities and Site Reconstruction for Oxygen Evolution. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 2236-2243.
- (4) Valinton, J. A. A.; Lin, M. Y.; Tsai, C. H.; Tsai, C. T.; Chiu, M. J.; Chiu, C. C.; Chen, C. H. A robust inorganic binder against corrosion and peel-off stress in electrocatalysis. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 16966-16976.
- (5) Devi, Y.; Huang, P. J.; Chen, W. T.; Jhang, R. H.; Chen, C. H. Roll-to-Roll Production of Electrocatalysts Achieving High-Current Alkaline Water Splitting. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2023**, *15*, 9231-9239.
- (6) Shih, M. C.; Jhang, R. H.; Tsai, Y. T.; Huang, C. W.; Hung, Y. J.; Liao, M. Y.; Huang, J.; Chen, C. H. Discontinuity-Enhanced Thin Film Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small* **2019**, *15*, e1903363.
- (7) Kuo, C. C.; Lan, W. J.; Chen, C. H. Redox preparation of mixed-valence cobalt manganese oxide nanostructured materials: highly efficient noble metal-free electrocatalysts for sensing hydrogen peroxide. *Nanoscale* **2014**, *6*, 334-341.
- (8) Yeh, C. H.; Hsu, W. Y.; Hsu, C. C.; Valinton, J. A. A.; Yang, C. I.; Chiu, C. C.; Chen, C. H. Cobalt Iron Oxides Prepared by Acidic Redox-Assisted Precipitation: Characterization, Applications, and New Opportunities. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 52181-52192.
- (9) Lan, W. J.; Kuo, C. C.; Chen, C. H. Hierarchical nanostructures with unique Y-shaped interconnection networks in manganese substituted cobalt oxides: the enhancement effect on electrochemical sensing performance. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3025-3027.
- (10) Huang, H.; Barber, O. W.; Yu, Z.; Park, H.; Hu, X.; Chen, X.; Chen, C. H.; Hartmann, E. M.; Huang, J. Rub-Resistant Antibacterial Surface Conversion Layer on Stainless Steel. *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200251

- (11) Liao, P.-C.; Jhang, R.-H.; Chiu, Y.-H.; Valinton, J. A. A.; Yeh, C.-H.; Ebajo, V. D.; Wang, C.-H.; Chen, C.-H. Rock Salt Oxide Hollow Spheres Achieving Durable Performance in Bifunctional Oxygen Energy Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 3448-3459.
- (12) Lan, W.-J.; Chen, C.-H. Hybridization of Graphene in 3D Complex Nanovoids: Synergistic Nanocomposites for Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 1014-1022.
- (13) Zhao, T.; Wang, S.; Li, Y.; Jia, C.; Su, Z.; Hao, D.; Ni, B. J.; Zhang, Q.; Zhao, C. Heterostructured V-Doped Ni₂P/Ni₁₂P₅ Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Small* **2022**, *18*, e2204758.
- (14) Yan, P.; Hu, Y.; Shoko, E.; Isimjan, T. T.; Tian, J.; Yang, X. Hierarchical Core-Shell N-Doped Carbon@FeP₄-CoP Arrays as Robust Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting at High Current Density. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100065.
- (15) Kauffman, D. R. D., X. ; Sorescu, D. C.; Nguyen-Phan, T.-D.; Wang, C.; Marin, C. M.; Stavitski, E. ; Waluyo, I.; Hunt, A. Edge-Enhanced Oxygen Evolution Reactivity at Ultrathin, Au-Supported Fe₂O₃ Electrocatalysts. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5375–5382.