NAMR-112-035 (委託研究報告)

海洋能源浮動平台與繫纜暨設計人才培育_鹼性電解 海水製氫技術前期研製研究

正式研究報告

中華民國 112年12月

「本研究報告僅供海洋委員會施政參考,並不代表該會政策,該 會保留採用與否之權利。」 NAMR-112-035 (委託研究報告)

海洋能源浮動平台與繫纜暨設計人才培育_鹼性電解 海水製氫技術前期研製研究

正式研究報告

受委託單位:國立中山大學

研究主持人:陳軍互

研究員:李姵瑾、劉彥廷、林璟翔

研究助理:劉昀佩

研究期程:中華民國112年2月至112年12月

研究經費:新臺幣 270 萬元

中華民國 112 年 12 月

「本研究報告僅供國家海洋研究院施政參考,並不代表該院政策, 該院保留採用與否之權利。」

「本研究報告絕無侵害他人智慧財產權之情事,如有違背願自負 民、刑事責任。」 NAMR-110-035 海洋能源浮動平台與繫纜暨設計人才培育_鹼性電解海水製氫技術前期研製研究 正式研究報告 國家海洋研究院

	目次	•••••		i
	表次	iii		
	圖次			iv
	提要	•••••		vi
	Abstract.	•••••		viii
第	一章、	前	言	1
	第一節、		研究緣起與背景	1
	第二節、		國際氫能政策及巨額資金投入	2
	第三節、		ESG 企業形象標準	5
	第四節、		綠色氫能的用途	6
	第五節、		綠氫簡介	9
第	二章、	計	·畫工作項目	15
	第一節、		計畫需求說明書	15
	第二節、		各工作項目的研究方法及過程	16
	第三節、		計畫工作進度甘特圖	21
第	三章、	重	要文獻回顧	23
	第一節、		水分解電催化劑	23
	第二節、		大電流水分解	
	第三節、		海水電解	
	第四節、		腐蝕理論	
第	四章、	研	究成果-研製電解海水催化劑	
	第一節、		催化劑的選擇	
	第二節、		大規模製作的可能性	
	第三節、		鹼性海水環境中的穩定性評估	
	第四節、		委外國防大學葛明德教授進行抗腐蝕分析	40
	第五節、		高電流密度下的穩定性評估	43
第	五章、	組	裝鹼性海水電解元件與測試	45

	第一節	•	能源轉換效率之計算	46
	第二節	•	循環升降電壓下及法拉第效率之計算	48
笄	「六章、	4	製作1瓩鹼性水電解產氫機	51
	第一節	•	初代鹼性水電解產氫機規格與部件	51
	第二節	•	研究結果	
	第三節	•	初代鹼性水電解產氫機的改良	55
笄	记章、	Ì	海國外技術對照	60
絴	门章、	-tut-	計畫總結	62
絴	江章、	1	主要建議事項	63
	參考資訊	料.		64
	附錄一.	••••		74
	附錄二.	••••		75
	附錄三.	••••		80
	附錄四.			93

+	-4
セ	ニン
1	\sim

表 1、工作預定進度甘特圖。21
表 2、催化劑 1 經過海水穩定性測試前、後之 ICP 數據。
表 3 、根據圖 19 的 H2 數據,計算得出在不同電壓下,鹼性海水電解的法拉第
效率。
表 4 、根據圖 19 的 O2 數據,計算得出於不同電壓下,鹼性海水電解的法拉第
效率。
表 5、Pt 及催化劑 1 動電位極化曲線所得之 Ecorr 與 Icorr 數值統整。
表 6、催化劑 1 經過大電流密度測試前、後 ICP 數據。44
表 7、催化劑 1 經過循環升降電壓測試前、後 ICP 數據。
表 8、循環升降電壓下的鹼性海水電解的法拉第效率。
表 9、初代鹼性水電解產氫機在 1 M KOH 溶液環境中,進行電解時的電壓、電
流及流量狀態。
表10、二代鹼性水電解產氫機在1MKOH溶液環境中,進行電解時的電壓、電
流及流量狀態。
表 11、二代鹼性水電解產氫機在 1 M KOH 海水系統,進行電解時的電壓、電流
及流量狀態。
表 12、 計畫成本支出表

圖次

圖 1、臺灣 2050 年淨零轉型規劃之路徑。(中華民國國家發展委員會, 2022)4
圖 2、歷年各部門直接排放及間接排放二氧化碳之排放量。(經濟部能源署,
2023)
圖 3、不同氫氣製造方式。(能源教育資源總中心, 2021)10
圖 4、不同製程所產生 1 kg H2 時,耗費的成本。(KPMG, 2020)11
圖 5、常見的四種電解水方式。(Tong, W. etc., 2020)12
圖6、鹼性水分解的電位-pH圖。顯示可能發生 OER 和氯化物氧化反應的電位-
pH 區域。(Tong, W. etc., 2020)14
圖 7、元件示意圖。(Liao, PC. etc., 2021)18
圖 8、臨場電化學-質譜儀的架設示意圖。
圖9、 ARD 操作過程。 (a) 將電極基板浸入反應液中, (b) 反應特定時間之過
程,以及 (c) 在電極基板完成催化劑沉積 (較暗的區域)。(Jhang, RH. etc., 2018)
圖 10、ARD 法可沉積薄膜催化劑在任意基板,如(i)多孔結構的金屬基材;(ii)螺
旋表面; (iii) 有機高分子 (PET),還可鍍複雜圖案; (iv),經過摺疊後,薄膜催化
劑無破損; (v)木質材料; (vi) 光滑金屬表面。(Jhang, RH. etc., 2018)
圖 11、(a) 無晶向薄膜催化劑 CMOH、具晶向薄膜催化劑 CMO和貴金屬 RuO ₂
的 OER 活性比較圖,縮圖為放大圖。(b) 利用 tafel 斜率比較(a) 中的材料。(c)
比較 (a) 中材料的穩定性, 無晶向薄膜催化劑具有優異穩定性, 能長時間運作。
(Jhang, RH. etc., 2018)25
圖 12、通過透明膠帶重複 100 次黏與撕的薄膜附著力測試。(Jhang, RH. etc.,
2018)27
圖 13、捲送製程進行試量產薄膜催化劑。27
圖 14、催化劑實際圖,基材為鎳泡沫,面積皆為 1 cm ² 。(a) 催化劑 1、(b) 催化
劑 2、(c) 催化劑 3。
圖 15、 分別使用三種催化劑於 1 M KOH 鹼性海水及 2 A 條件下,進行海水穩
定度測試。(a) 催化劑 1,(b) 催化劑 2,(c) 催化劑 3,插圖為放大 y 軸之倍率
圖。
圖 16、比較催化劑 1、催化劑 2、催化劑 3 的 LSV 曲線圖。
圖 17、(a) 利用 ARD 技術大規模製作 10 x10 cm ² 催化劑 1, (b) 將催化劑 1 的
A、B、C 與 D 位置經過 LSV 測試後的 OER 活性數據。
圖 18、(a) 在 1 M KOH 鹼性海水中進行水分解之電壓對時間的變化, (b) 穩定性
測試前、後的催化劑 SEM 圖。
圖 19、利用質譜分析,在不同電壓下,鹼性海水電解中的氣體產物。
圖 20、(a) Pt 與 (b) 催化劑 1 的動電位極化曲線。41
圖 21、經過鹽霧測試後,泡沫鎳與催化劑 1 之表面觀測。42

圖 22、經過鹽霧測試後,泡沫鎳與催化劑 1 之 SEM 圖,紅框處觀察到腐蝕現象
發生。
圖 23、(a) 在 5 A/cm ² 條件中進行 6 小時穩定度測試, (b) 催化劑 1 測試前、後的
實際照片與 SEM 圖。44
圖 24、最優效能時,電源供應器電壓電流的影像。46
圖 25、利用質譜儀分析於鹼性海水電解運作時的氣體產物。47
圖 26、(a) 循環升降電壓之電流密度隨時間的變化。(b) 催化劑 1 於循環電壓測
試前、後的 SEM 圖。49
圖 27、 即時偵測循環升降電壓下氫氣與氧氣的含量。虛線為實驗停止時。50
圖 28、初代鹼性水電解產氫原型機實際機組。51
圖 29、使用三用電表檢測各單電池的電動勢。53
圖 30、初代鹼性水電解產氫機面臨之問題。(a) 噴水、(b) 吐泡沫。(c) 原因為系
統中過多泡泡。
圖 31、使用溫度<35°C 的 0.25 M KOH 海水進行電解時,高解析質譜分析之訊
號。
圖 32、溫度 <30°C 的 1 M KOH 海水進行電解時,高解析質譜分析之訊號。T0:
開始測試質譜;T1:總電壓設定 16 V後,H2 分壓急遽上升,同時 Cl2 的訊號同
步上升,因此再將總電壓調降至14V;T2:觀察海水已經變黃;T3:測試終止。
圖 33、測試時,海水呈現黃色。
圖 34、運作 10 分鐘時的錄影截圖。(a) 氫氣分析儀。(b)人機介面。
圖 35、運作 30 分鐘時人機介面的錄影截圖。59
圖 36、酸性層 Cr2O3 改變催化劑表面之 pH 值,形成鹼性環境的示意圖,並抑
制氯反應。
圖 37、電源開關步驟示意圖。75
圖 38、人機主介面。
圖 39、運轉流程頁面。77
圖 40、電源供應器設定頁面。77
圖 41、手動控制設定頁面。
圖 42、警報狀態頁面。

關鍵詞: 鹼性海水、電解產氫、黑潮能的儲存載體、綠氫

1. 研究緣起

臺灣四面具有豐沛的海洋資源,而東部外海每秒流經 20~40 百萬頓黑潮。 雖然近年許多研究團隊逐步開發黑潮的潛能,也獲得不錯的結果,例如陳陽益 教授團隊成功進行 50 kW 洋流能單元發電機組之發電測試。看似黑潮成為臺灣 的黑金,但歸咎海域深度驟降,使得電纜建置及維護成本不符合經濟效益,導 致電力不易輸送到本島。因此本研究主要目標為探討利用海水進行鹼性電解製 氫的可能性,包含檢驗催化劑海水下的穩定性,以及架構鹼性電解原型機。期 望藉由本案奠定海水製氫的基礎,並持續往實現能源自主目標邁進。

2. 研究方法及過程

本研究方法分為三大項進行。

首先,本計畫利用酸性氧化還原輔助沉積技術 (Acidic Redox-assisted Deposition, ARD),研發出多元過渡金屬、抗海水腐蝕、大電流下無剝落之產氫催化劑。以用來解決目前面臨高成本、易剝落(耐用性差)、只適用淡水系統、 易被氯離子腐蝕等問題。

第二,透過上述開發之低成本抗海水催化劑與各式零件組裝成陰離子海水 單電池。並檢測單電池在鹼性海水環境下的能源轉換效率、法拉第效率,同時 進行氣體產物分析與評估,最後觀察及分析催化劑於運作後之耐用性。

最終,將上述單電池串聯組合為1 瓩鹼性水電解產氫機,並交付給國家海 洋研究院。

3. 重要發現

(一)成功大規模製造低成本薄膜水分解催化劑,且可運作於電流密度>4 A/cm²的條件下,催化劑無任何剝落之情況。藉由摻雜抗海水腐蝕金 屬於薄膜水分解催化劑中,能於鹼性海水環境下運作4小時以上,且 催化劑仍完好無缺。上述優勢,除了可大幅減少產氫所需成本,還能提升氫氣產量,使得更具有市場競爭力。

- (二)成功將抗海水腐蝕催化劑組裝成 25 cm² 的陰離子交換膜水分解元件, 並實際運行將鹼性海水電解轉換為氫氣,而法拉第效率約 100%,且能 源轉換效率接近淡水市售機組,顯示抗海水腐蝕催化劑對於水分解反 應有更好的選擇性。最後藉由高解析質譜即時分析,顯示並無任何氯 氣生成,顯示鹼性海水電解的可行性。
- (三)成功製作開發1 瓩鹼性水電解產氫機,並可以在特定條件下,不生成 氯氣。

Abstract

Keywords: Alkaline seawater, electrolytic hydrogen production, Storage carrier of Kuroshio energy, green hydrogen

I. Purpose

Taiwan is surrounded by rich marine resources. The Kuroshio Current is the second largest ocean current in the world and flows through the east coast of Taiwan with a considerable flow rate of about 20-40 million tons per second. The research and development of Kuroshio are also in full swing, and the power generation test of the 50 kW unit generator set has been successfully carried out. However, due to the sudden drop in the depth of the eastern sea area, it is impossible to transmit electricity to the island through cables. Therefore, this research plan explores the possibility of using seawater for alkaline electrolysis hydrogen production. This project aligns with the 2050 net zero emission policy, gradually establishing Taiwan independent marine green hydrogen energy technology.

II. Methods and Procedures

This research method is divided into three parts.

First, the catalysts used in this project, synthesized using ARD, are low-cost, can withstand seawater corrosion, and can operate under high current. These benefits solve the problems of commercially available catalysts suitable only for freshwater and easily corroded or peeled off by chlorine compounds.

Second, this plan uses the low-cost electrolytic seawater catalyst to assemble an AEM single cell. The single cell energy conversion efficiency and Faraday efficiency will be measured in alkaline seawater, with in situ gas product detection and evaluation using a mass spectrometer. The durability of the catalyst will be observed and analyzed after the operation.

Third, assemble several single cells to a 1 KW AEM hydrogen production prototype machine, and deliver the prototype to the National Academy of Marine Research.

III. Results

- Large-Scale Production of Low-Cost Thin-Film Water Splitting Catalysts: We have successfully manufactured low-cost thin-film water splitting catalysts that can operate under current density > 4 A/cm² conditions without any peeling. By incorporating anti-seawater corrosion metals into the thinfilm water splitting catalysts, they can operate in alkaline seawater environments for over 4 hours, with the catalysts remaining intact. These advantages not only significantly reduce the hydrogen production costs but also enhance hydrogen gas yield, making it more competitive in the market.
- Assembly of Corrosion-Resistant Catalysts into 25 cm² Anion Exchange Membrane Water Splitting Devices:

We have successfully assembled corrosion-resistant catalysts into 25 cm² anion exchange membrane water splitting devices. These devices have been operating and converting alkaline seawater into hydrogen gas with a Faraday efficiency of approximately 100%. The energy conversion efficiency is comparable to commercially available freshwater systems, demonstrating the superior selectivity of the corrosion-resistant catalysts for water splitting reactions. Additionally, real-time analysis using high-resolution mass spectrometry indicates no generation of chlorine gas, affirming the feasibility of alkaline seawater electrolysis.

 Development of a 1 Megawatt Alkaline Seawater Electrolysis Hydrogen Production System:

We have successfully developed a 1 megawatt alkaline seawater electrolysis hydrogen production system. Under specific conditions, this system can operate without generating chlorine gas, marking a significant achievement in the field of sustainable hydrogen production.

第一章、 前言

第一節、 研究緣起與背景

氫氣是全球重點資源,於半導體產業、農業、鋼鐵製造業及其他產業皆有 龐大的需求,而 2021 年氫氣需求量高達 9400 萬噸 (IRENA, 2021)。除此之外, 氫氣的取得相較化石燃料並無明顯的地域限制,能協助各國提升能源自主性與 安全性。

若是使用無碳排製程的緣氫,可搭配 CCUS (CO₂ Capture, Utilization, Storage) 中的 utilization,將綠氫與 CO₂ 化合產生新的有機化合物,像是合成烴 化物燃料 (Synthetic Hydrocarbon Fuel)、化學製品、高分子聚合物等具市場價值 的產品,藉此達到淨零碳排之目標 (International Energy Agency, 2020)。因此全 球極力推動淨零排放,已經超過 130 個國家將參與淨零能源轉型行動 (曾文生, 2022)。

全世界積極發展氫能、綠色經濟等相關產業,為追求碳中和的目標,降低 氣候危害的發生機率及造成的衝擊。然而目前氫能技術尚在發展初期,仍有諸 多難點需克服 (催化劑成本高、綠電昂貴、分隔膜耐用性低且價格不菲)。因此 誰先找出技術的突破口,就具有先行者優勢。

台灣不單四面環海,約有每秒 20~40 百萬頓黑潮通過,如此大量的水資源 及動力,再加上無排碳、無污染、不需燃料、電力永續供應的優勢(陳發林, 2013),黑潮可做為綠氫的電力來源。因此,投入鹼性海水電解產氫技術的開發 是必要關鍵,以利兼顧科技發展、能源安全與環境保護,並達到雙贏的局勢。

1

第二節、 國際氫能政策及巨額資金投入

全球為因應溫室氣體造成全球暖化的影響,共同簽署《巴黎協定》(United Nations, 2015),減少化石燃料的使用,進而降低 CO2等溫室氣體排放,將全球 升溫必須控制於 1.5°C,並於 2050 年達到淨零碳排。因此世界各國開始將目光 轉向再生能源及**錄色氫能**,欲藉由無碳製程的綠氫捕捉及轉換 CO2 為高價化學 品,藉此將碳恐慌的危機翻轉。目前已經超過 130 個國家宣布於 2050 年將達成 淨零碳排 (曾文生,2022),至 2022 年,已有 174 個國家策畫再生能源發電目標 (施沛宏,2023),另外全球 44 個國家推動氫能戰略圖,而逾 78 個國家發布氫能 相關的政策或專案計畫。其中潛在商機也促使政府及民間企業大量投入研發資 金,以促進發展與建設大規模氫能基礎設施與技術,搶佔氫能市場先機。以下 說明日本、美國、歐盟及台灣規劃氫能發展政策及行動。

- 一. 日本 2017年制定「氫能基本策略」,第一階段著重推廣家用氫能車;第二階 段完善氫氣發電及供應系統;第三階段於 2040年前全面利用再生能源建立 氫氣供應鏈(林祥輝,2017),而經產省於 2023年4月5日公告修訂草案 (経済產業省,2023),導入「氫安全戰略」與「氫產業戰略」,並擬定7個 措施:擴大氫氣供給應量(2040年氫氣供應每年達1200萬噸)、創造氫能產 業需求(發展各樣氫能載具及產業應用)、建立氫能產業的供應鏈(建立氫能 基礎設施、給予氫能補助)、與地方合作、發展創新技術、國際技術交流整 合、促進日本民眾氫能知識(王婷虹,2023)。於 2023年8月23日舉辦GX 綠色轉型(GX Green Transformation)會議(西村康稔,2023),以轉型債券措 施促進綠色能源的投資,有利發展各式產業轉型及創新(林韋廷,2023)。
- 二. 歐盟 2020 宣布「潔淨氫能計畫」(邱虹儒等人,2020)並投入約 80-100 多億 美元,於 2020-2030 年間設立 40 GW 的再生氫能電解槽,以達到生產 1,000 萬噸的再生氫能,在 2050 年前提高總體能源供應比例中氫能的產量到 12-14%。此外從 2016 年正式實施的「碳邊境調整機制」 (Carbon Border Adjustment Mechanism, CBAM) (European Commission, 2022),藉由徵收碳 稅管制進口商品的產品週期碳排放量,確保歐盟會員國的經濟競爭性。委

員會成立「歐洲氫能銀行」(European Commission, 2023) 協助會員國加速再 生能源的投資,並幫助達成 REPower EU 目標,減少對俄羅斯化石燃料的 依賴 (施沛宏, 2023), (European Commission, 2023), (European Commission, 2022)。

- 三. 美國能源部 (DOE) 則是規劃「能源地球衝擊計劃」,預計 10 年內降低潔淨 氫能的 80% 成本至 1 美元/kg,且已花費 95 億美元建立氫能中心及打造國 內供應 (邱虹儒等人,2020)。於 2022 年 8 月,美國總統拜登簽署通過「降 低通貨膨脹法案」 (Inflation Reduction Act, IRA),目標為降低家庭成本與能 源成本、減少通貨膨脹、減緩碳排放與空氣污染、促進國內就業機會,以 此同時提升人民生活品質,並發展環境永續 (THE WHITE HOUSE, 2022)。 另外加州 2023 年 10 月 9 日 順利通過「企業氣候數據責任法案」 (Climate Corporate Data Accountability Act.),要求公司每年披露直接排放、間接能源 排放以及其他間接排放的溫室氣體排放量 (California Legislative, 2023)。
- 四.臺灣自 2022 年正式公布「臺灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明」(中華民國國家發展委員會,2022),從各面向規畫 4 個轉型:能源轉型、產業轉型、生活轉型與社會轉型,使台灣邁向淨零碳排之路,見圖 1。而於能源轉型方面,預計花費 9 千億台幣發展高效能、長周期、可量產及穩定之產 氫與儲氫技術,同時大幅推動已發展成熟的風能和太陽能(邱虹儒等人, 2020),(中華民國國家發展委員會,2022)。但是為達成 2050 年前總電力 60-70% 再生能源的規劃(中華民國國家發展委員會,2022),無法僅靠陽光及 風力而完成,所以政府及學界持續往海洋能技術布局。而台灣東岸的黑潮 蘊含每秒 20~40 百萬噸的流量及巨大能量,因此黑潮成為探究的焦點。

3



圖 1、臺灣 2050 年淨零轉型規劃之路徑。(中華民國國家發展委員會, 2022)

第三節、 ESG 企業形象標準

隨著氣候變遷、新冠疫情、俄鳥戰爭與全球通膨的發生,ESG (E: 永續環 境、S: 社會責任、G: 公司管理) 的標準成為企業投資人判斷是否要對公司進行 投資的依據,使得 ESG 指標與投資意願、企業市值、企業形象息息相關。當極 端氣候災害頻傳,全球溫度持續攀升,企業不能再袖手旁觀,需要對永續淨零 出一份力。因此業界逐漸將碳交易、碳足跡、節能減排等相關 E 指標考慮至公 司運作規劃中,進行各個層面的風險控管,以增加自身產品的競爭優勢。

國際品牌 Apple (Apple, 2022)、Microsoft (Microsoft, 2020)、Amazon (Amazon, 2021)等,則是謀略 2030 - 2050 年達成負碳排。除此之外,許多國際 知名上市公司為減少碳足跡,也逐漸要求上下游供應商往綠色製造技術邁進。 而我國經濟毛利主要以半導體晶圓為出口事業,為了維持全國經濟平衡,持續 承接國際企業的訂單,必須規劃除碳方針。

現今台灣各大中小企業透過與政府與研發單位的整合,加速低碳轉型。例: 台積電正積極採購綠電降低碳足跡 (廖禹婷,2022),並且成立 ESG 指導委員會 與 ESG 委員會,根據全球淨零政策及公司發展方向,訂定淨零中長期規劃,以 在此稳住國際地位。另外與台達、友達光電、台灣微軟、光寶科、宏碁、和碩 與華碩成立台灣氣候聯盟,目的為主要凝聚這 8 間頂尖半導體公司的力量,快 速接軌國際,也透過自身對其他產業的影響力,帶領台灣奠定淨零基礎(台灣氣 候聯盟,2022)。

第四節、 綠色氫能的用途

一、 可作為其他再生能源重要能源載體

淨零碳排的另一方面是能源轉型,目標為利用再生能源取代化石燃料的使 用型態。而再生能源為從大自然所產生的能源(例:太陽能、風能、潮汐能、地 熱能、生質能等),對於環境生態及生物的低衝擊性,且來源取之不盡,不需仰 賴進口,能使台灣能源自主(邱詠程,2017),避免戰爭引起的能源輸入不足危 機,也可降低各國政治影響及國際競爭,最重要是減少化石燃料的進口,減緩 溫室效應。

國際能源總署 (IEA) 發布的「Electricity Market Report 2023」顯示,經過新 冠疫情艱苦的時期,經濟開始復甦,導致電力需求持續上升,估算 2025 年會增 加約 2500 TWh,其中再生能源將提供 98% 電力。而再生能源在整體發電量也 將從 29% 增到 35%,成為全球主要電力供應 (International Energy Agency, 2023)。

然而再生能源的氣候依賴性、地域限制、間歇性、極端氣候頻率增加、接 入電網成本昂貴(周桂蘭,2016),導致能源調度的問題,因此未來使用的每一 度電,都須謹慎分配,用在刀口上。另外後續電網配置若不夠周到,也易造成 棄電的問題(周桂蘭,2016)。

因此當再生能源的比例提升時,就需要合適的儲能系統紓解特定時間的電 力供需。分析機構 InfoLink 預測臺灣 2023 年開始,儲能市場規模能逐漸提升至 100 億元,並於 2030 年更進一步增加到 2000 億元。若要使綠電最大程度地善 用,儲能配置需要達到 20% (胡華勝,2022)。而目前最主要的儲能系統為電 池,但電池相較氫氣負載較重,儲存的能量密度低於氫氣,大型載具難以電動 化,且若是全面透過電池,其製作過程排放的碳、設備建置與回收處理成本, 對於經濟及環境皆無法負荷。因此綠氫的潔淨性及可儲存再利用性,即可做為 日後再生能源系統的緩衝。

以台灣為例,台灣具有本土化產業優勢-海洋能,東部流經全球第二洋流黑 潮,而如此穩定且龐大的海洋能,能成為提升再生能源占比的希望(陳發林, 2013)。不僅如此,台灣成熟的黑潮研究技術領先國際,已成功進行 50 kW 單元 發電機組之發電測試(陳俊廷,2016)。然而地域之原因,發電機組往往遠離本 島,因此難將所產生的電運送至台灣,但是併入海底電纜的開發成本極具昂貴 (陳建宏,2020)。所以搭配輕型簡易的儲能載體氫能,可於黑潮發電機運作時,及時將電力儲存為氫氣,後續可搭配氫氣液化系統,就可大幅降低運送至本島地區的運輸成本。由於使用海水而非淡水資源,不會與民競爭,反而氫氣透過燃料電池,形成二次淡水,就可彌補台灣缺水的問題。

因此本案目標開發鹼性水電解產氫原型機,日後與國立中山大學海洋院教授合作取得黑潮能源(如:林俊宏教授團隊等),預期能在未來可將黑潮帶來的電力有效轉換成氫能。

二、 產業低碳化

台灣最主要排碳三大部門為工業、能源及運輸,而工業部門為最大宗, 2022年占48.90%;第二為能源部門14.22%;末位是運輸部門13.77%,見圖2 (經濟部能源署,2023)。所以為要因應減碳政策,產業必定要邁向低碳化型 態。



圖 2、歷年各部門直接排放及間接排放二氧化碳之排放量。(經濟部能源署, 2023)

運輸及電力的主要原料為石油與天然氣,因此若綠氫能源可以取代石化燃

料的使用,成為重型及飛行載具的燃料,或是利用燃料電池或氫氣引擎,提供 乾淨電力與熱能,即可大幅減低二氧化碳的排放,或是透過線電憑證交易系統 提供綠電給本國高碳排企業,減少碳足跡(經濟部能源局,2021)。另外氫氣混燒 的方式,可以提高製程的能源效率,同時減少排碳量。更甚於,綠氫可以用以 製造氨、甲醇與乙醇等工業化學品,進而達成低碳化的目標。

第五節、 綠氫簡介

氫氣以兩個 H 組成的無色氣體,自身並不含任何碳,但根據不同製程中會 衍生不同含量的排碳量,因此以顏色標示氫氣的製造方式(能源教育資源總中 心,2021),見圖 3,大致分為綠氫、灰氫、藍氫與棕氫(或褐氫)。

灰氫是由蒸氣重組法製造,是現今主要生產氫氣的方式,在 2020 年,全球 總產氫量 120 M 噸中的 98% 就來自蒸氣甲烷重組 (International Energy Agency, 2020)。此法是在高溫下,將水蒸氣與碳氫化合物反應形成氫氣,如方程式 (1-1)。圖 4 說明,當前灰氫的成本最為便宜約 1-3 USD/kg H₂ (KPMG, 2020),但製 作時,每 kg H₂ 同時會排放 12 kg CO₂,所以未來須面臨課徵碳稅及國際市場限 制。

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H_{2(g)} + CO_{2(g)}$$
 (1-1)

若在灰氫製程後端搭配 CCSU,將灰氫低碳化,則稱為藍氫。此法優勢為 可將 CO₂ 捕捉轉換成固體碳,有效降低碳排放以符合國際需求。也由於增加 CCSU 技術成本,所以藍氫提高至 1.5-4 USD/kg H₂ (KPMG, 2020)。

而煤經過氟化、熱裂解、水解所獲之氫為棕氫(褐氫),見方程式(1-2),從 式子中也反映出棕氫相較灰氫,所排放的二氧化碳高達三倍,因此較無法因應 未來趨勢。

$$3C_{(s)} + O_{2(g)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow 4H_{2(g)} + 3CO_{2(g)}$$
(1-2)

綠氫是指透過再生能源所提供之電力,將水電解產生氫氣,化學反應式(1-3)如下:

$$2H_2O_{(l)} \to 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$
(1-3)

由於從水轉換至氫,並不會排放 CO₂,只會排放乾淨且高純度(約 99.999%,可能含微量水氣)的 H₂ 及 O₂(IRENA, 2021),但也需考慮電解機台製 造排放的 CO₂,以風電將水電解產氫為例,所產生之碳排為 0.37 kg CO₂/kg H₂ (能源教育資源總中心,2021)。然而由於綠電、貴金屬催化劑與分隔膜之因 素,綠氫成本增加到 7 USD/kg H₂ (KPMG, 2020)。



圖 3、不同氫氣製造方式。(能源教育資源總中心, 2021)



圖 4、不同製程所產生 1 kg H2 時,耗費的成本。(KPMG, 2020)

若要大規模生產綠氫唯有倚賴水電解技術。水分解牽涉兩個半反應,其中 一個為析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER),另一個為析氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) (Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Muller, A. M., 2016)。

若在鹼性環境中進行水分解反應,如反應式(1-4)、(1-5)與(1-6):

Anode : $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- E^0_{OER} = 1.23 \text{ V vs. RHE}$ (1-4)

Cathode: $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- E^{\circ}_{HER} = 0 V \text{ vs. RHE}$ (1-5)

Overall reaction :
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 E^{o}_{OER} + E^{o}_{HER} = 1.23 V$$
 (1-6)

反應式(4)中 HER 產氫端涉及2個電子轉移,然而 OER 產氧端需要4個電子的轉移。相較 HER 反應, OER 反應在動力學過程中更緩慢,需要施加較大電壓才能驅動 OER 反應,導致 OER 反應為水分解中的速率決定步驟。

目前電解水產氫的技術分為四個系統 (Tong, W. etc., 2020), 如圖 5 所示: (a)

鹼性水電解槽 (Alkaline Water Electrolyzer, AWE) (Xu, D. etc., 2018)、(b) 固態氧化 物電解槽 (Solid Oxide Electrolyzer Cell, SOEC)、(c) 陽離子交換膜電解水系統 (Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer, PEMWE)、(d) 陰離子交換膜電解 水系統 (Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer, AEMWE)。



圖 5、常見的四種電解水方式。(Tong, W. etc., 2020)

AWE 是最早工業化的水電解系統,建置成本最低。使用高濃度(約6 M) 鹼 性電解液,透過多孔石棉傳導兩極的電解液。於陰極處水透過 HER 反應,電解 成 H2 與 OH⁻,再由石棉傳導電解液中 OH⁻ 至陽極,進行 OER 反應生成 O2。 然而該技術的高濃度鹼性環境常衍生許多問題,(1)造成催化劑、管線或反應器 過度腐蝕的問題,很多材料無法負荷,因此大多使用穩定的貴金屬。(2)易與空 氣中的 CO2 反應,生成的固態碳酸鹽會阻塞石棉與催化劑,因此效率逐漸下 降。(3)難以快速調控所施加電壓,因此,也不適合搭配綠電不穩定性。(4) 需 特別謹慎平衡兩極的壓力,以免 H2 通過石棉與 O2 混合,進而引起爆炸 (Newcomb, L. B.; Marucci, M. E.; Green, J. R., 2018)。(5)氣體產物需要經過脫鹼 霧處理,才能使用(Enapter), (Britton, B., 2022)。

SOEC 於 > 800 ℃ 的高溫下運作,輸送水蒸發到陰極反應生成 H₂,再使用 固態氧化物電解質 (陶瓷材料) 傳導氧離子 (O²⁻) 至陽極生成 O₂。雖然 SOEC 能 源轉換效率>85%,也可直接通過蒸汽轉化 CO₂。但此技術的環境極具高溫,因 此不論是兩極表面的催化劑或是陶瓷分隔膜,易於運作過程中,由於溫度波 動、操作失常或碰撞導致陶瓷材料的碎裂,進而衰減性能,甚至失去效用,因 此所有材料零件須具備耐高壓與熱穩定性。另外設備啟動及關閉的等待時間過 於冗長(約6-8 小時),並需要固定效率運作,不能隨意升降電壓。因此也較不適 合連結不連續供電的太陽能與風能。此外建置成本高,再加上更高的能源需 求,若要符合經濟效益就需長效運作,上述問題也限制運用至海上發電。

PEMWE 為酸性環境下的水電解系統。在陽極生成 O2 及 H⁺,並再經由陽離 子交換膜,傳導 H⁺ 至陰極並產生 H2,過程中陽離子交換膜兼具傳導陽離子及 分離氧氣與氫氣的功能。然而酸性系統主要適用稀有的貴金屬催化劑,導致材 料成本高,因此難將規模放大,否則會有成本急劇上升的問題。酸性環境也 易造成電池或催化劑的腐蝕剝落,影響使用壽命。PEMWE 相較 SOEC,操作溫 度較低約 60-80°C,因此材料及建置成本便宜許多,也減少熱機冷卻的時間。另 外考慮危安問題,酸性電解技術難以執行海水電解,因為會產生有毒的氯氣。

AEMWE 則結合 AWE 及 PEM 的優點,系統在低濃度鹼性環境中運行,並 使用陰離子交換膜作為傳導 OH⁻離子及避免氣體產物互相混合的角色。相較於 酸性條件而言,雖然鹼性電解有較低的電流密度 (Reier, T. etc., 2017),然而鹼性 環境減緩了催化劑被腐蝕的問題,可使用低成本過渡金屬催化劑取代貴金屬催 化劑,具有成本更低廉的優勢 (Liao, P.-C etc., 2021)。

與上述三者最大不同的核心優勢為, AEM 能承受上下起伏的施加電壓,因 此是再生能源後端接收者的不二選擇。

若要實施電解海水產氫的可能, 唯有 AEMWE 為合適的系統, 因為 AEM 技術於鹼性環境中運作,因此可以提高氯反應的氧化電位,使析氯反應更不會 發生,所以不會有氯氣生成的問題 (Tong, W. etc., 2020), (Dresp, S.; Dionigi, F.; Klingenhof, M.; Strasser, P., 2019), 如圖 6 所示。



圖 6、鹼性水分解的電位-pH 圖。顯示可能發生 OER 和氯化物氧化反應的電位pH 區域。(Tong, W. etc., 2020)

然而電解海水最大問題,歸咎於氯離子會與金屬反應形成金屬氯化物(Hsia, J.),因此極易造成腐蝕電極、催化劑與零組件的困擾。因此本研究團隊著重開 發抗氯離子衍生物腐蝕的催化劑,並努力持續推進至海水電解產氫原型機。

第二章、 計畫工作項目

第一節、 計畫需求說明書

一、 研製電解海水催化劑

- (一) 所研製之催化劑須能在鹼性環境下抗海水腐蝕(需提供運作4小時(含) 以上之證明文件)。
- (二) 催化劑應具大規模製作可能性
- (三) 貴金屬(含鉑、釘、銥)在催化劑電極組含量應不得超過50%(陰陽極合為一組計)。
- (四) 催化劑需在電流密度 > 4 A/cm² 的電解操作下不會從電極上剝落(以催 化劑面積計算)。

二、 實體機組驗證

- (一) 鹼性海水電解元件之組裝與測試:
 - 將工項(1)所產生之催化劑組裝成陰離子交換膜(anion exchange membrane, AEM)水分解元件,元件含陰極、陽極、與陰離子交換膜。
 此元件內含之催化劑有效面積不小於5cm²。
 - 需提供量測該元件之能源轉換效率、法拉第效率、並分析內部催化劑 於循環升降壓下的組成分穩定度等數據。
- (二) 即時分析海水電解之氣體產物:
 - 須規劃與建置海水電解過程中所產生氣體的即時分析,在升降電壓過 程中,以及不同操作電壓下,提供即時監控氯氣、氫氣、氧氣以及其 他氣體的生成與個別含量。每個採樣數據點間隔需於10秒(含)以內。
 - 2. 應利用上述分析技術評估海水電解所產的氫氣之純度。
- (三) 需研製出1組實際鹼性水電解產氫機(發電量至少為1瓩(含)以上),並需 進行相關測試驗証與撰寫相關測試結果報告。

第二節、 各工作項目的研究方法及過程

本計畫依前一節之需求說明書,詳細敘述各執行計畫方法,並完成開發一 台供電量1千瓦鹼性水電解產氫的原型機。

一. 工作項目1、研製電解海水催化劑:

本研究團隊首先搜索抗海水腐蝕方法之文獻,找出合適的金屬元素後,再 利用我方所開發之 ARD 技術,將此元素摻雜其他過渡金屬大規模合成 10 x 10 cm² 的催化劑,並藉由海水腐蝕檢測、大電流檢測及委外第三方認證,驗證催 化劑是否可進行鹼性海水電解。相關執行成果可見於第四章 (第 31 頁至第 44 頁)。

以下為研究方法

(一) 電極前處理:

將 10 × 10 cm² 的高表面積的鎳泡沫,分別使用水及有機溶劑以超聲波震盪 洗淨。後續經由高能氧氣電漿處理與酸洗步驟,最後再以水移除酸液。

(二) 催化劑合成:

配置所選定的多元金屬元素反應液,再藉由 ARD 方法,於特定反應時間 下,在鎳泡沫上沉積高活性、抗腐蝕、均勻連續的薄膜多元金屬催化劑。最後 經由水清洗多餘的反應液。合成完之催化劑經過鑑定分析,選定最優之配方 後,再應用於元件使用。

(三) 結構分析:

使用掃描電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) 觀察催化劑微結構 的變化,通過感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 鑑定催化劑元素組 成分。此外委託國防大學葛明德教授進行催化劑的抗腐蝕驗證分析。

(四) 電化學活性分析:

使用電化學儀 CH Instruments 搭配三電極系統比較各個配方之催化劑的反 應性。三電極分別為工作電極 (本計畫開發之催化劑)、輔助電極 (鉑片) 與校正 電位的參考電極 (Hg/HgO),並使用 100% (無含鐵)的 KOH 水溶液作為電解液。 首先使用線性掃描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV),掃速 5 mV/s,室溫 下,量化催化劑的 OER 反應活性,後續經由能斯特方程式 (2-1),再將電位轉換 成可逆氫電極 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE)。從 LSV 數據中,可得知欲 開始水分解反應的電位,因此可比較催化劑在哪種配方下,有效降低水分解的 活化能,更利於反應的發生。

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 + 0.059 \times pH$$
(2-1)

(五) 穩定度分析:

使用上述 CH Instruments 及三電極系統測量催化劑的穩定性。固定施加的 電壓,在一定的量測時間下,觀測產生的電流變化。若催化劑從電極上剝落, 亦是催化劑失效,電流即會衰退。

二. 工作項目2-1、鹼性海水電解元件之組裝與測試:

將上述新型抗海水催化劑(陽極)、陰極、陰離子交換膜及各式零件,組裝成大於 5 cm² 的陰離子海水單元件,並根據需求書,檢測單電池能源轉換效率 及法拉第效率、分析催化劑運作前後的穩定性。相關執行成果可見於第五章(第 45 頁至第 50頁)。

以下為研究方法

(一) 鹼性海水電解元件之組裝:

按照圖 7 順序裝設催化劑面積 25 cm² 而厚度約 6 cm 的水分解元件,其中元 件包含端版、極電板、單極板、流道板、陽極 (5 x 5 cm² 抗海水腐蝕催化劑)、 陰極 (鉑碳催化劑) 與陰離子交換膜。鎳泡沫作為電極傳導電子,同時視為氣體 擴散層 (Gas Diffusion Layer, GDL),將氣體產物快速排出,提升反應效率。當反 應進行時,元件外部兩端連結兩個馬達藉此循環運作時的電解液,並於室溫 下,使用電源供應器進行大電流參數測試,通過電化學儀 Auto-lab 檢測催化反 應活性,最後氣體產物分別從岐道出口離開。元件材質選用具有化學穩定性之 金屬,例如: SUS316 不鏽鋼,可於 Cl- 離子環境中穩定運作。



圖 7、元件示意圖。(Liao, P.-C. etc., 2021)

(二) 能源轉換效率:

依照方程式(2-2)計算理論氣體產量

$$\frac{1(A) \times 3600(s)}{96500(\text{farady constant}) \times 2(\text{number of electron transfer})} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \times 24.5(\frac{\text{L}}{\text{mol}}) \times 10^{-3}(\frac{\text{m}^3}{\text{L}}) = 4.5699 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)$$
(2-2)

考慮電力在內電阻產生的熱量,根據公式 (2-3) 計算理想水電解產生 1 m³ 的氫 氣需要耗多少的電能

$$\frac{\mathbb{E} \times \mathbb{E} \times \mathbb{E}}{\frac{1.48(V) \times 1(A)}{4.5699 \times 10^{-4} \left(\frac{M^3}{h}\right)}} = 3.238 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$$
(2-3)

將實際量測之電壓、電流值與氫氣產量,按照方程式 (2-3) 計算實際電解的能耗,再將實際與理論的耗能帶入下方公式 (2-4),就可知道與理想水電解的能耗相比,實際水電解的能源轉換效率為多少。

Efficiency (%) =
$$\frac{3.238 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}}{\text{實際電解之能耗}} \times 100\%$$
(2-4)

(三) 法拉第效率

首先將 H₂ 的實際壓力 (torr x 10⁻⁸) 進行校正換算, 如公式 (2-5)

$$H_2 \text{ mol} = \frac{H_2 \text{ partial pressure}}{0.0072} \times \frac{\text{standard gas } N_2 \text{ pressure}}{\text{real } N_2 \text{ pressure}}$$
(2-5)

註:將 O2 進行校正換算時,以 0.0048 替換 0.0072。

再带入H2之莫耳 (mol x 10⁻⁶) 於公式 (2-6),即可得法拉第效率。

Faraday Efficiency (%) =
$$\frac{H_2 \text{ real-time production}}{H_2 \text{ theoretical production}} \times 100\%$$
 (2-6)

三. 工作項目 2-2、即時分析海水電解之氣體產物:

為要即時分析元件及原型機進行鹼性海水電解過程中所產生之氣體,因此 會將高解析質譜儀連接元件或原型機的氣體出口,就可在電解時,將氣體導入 質譜儀中並即時檢測電解鹼性海水的氣體產物,同時分析各氣體之含量。在此 強調說明,元件或原型機本身並不會直接分析與顯示氣體產物的種類,需額外 連接高解析質譜儀。相關執行成果可見於第五章(第45頁至第50頁)與第六章 第三節(第55頁至第59頁)。

以下為研究方法

首先將電解水反應之裝置連結質譜儀 Hiden HPR-20 QIC R&D,再設定氫 氣、氧氣與氯氣相關的 m/z (荷質比),接著於特制的封閉系統開始進行水分解運 作,同時藉由載流氣體 (氮氣)將氣體產物輸送至質譜儀,進行及時氣體定性分 析,見圖 8。接著分別將氧氣與氫氣進行校準,根據方程式 (2-5)與 (2-6)計算法 拉第效率。



圖 8、臨場電化學-質譜儀的架設示意圖。

四. 工作項目 2-3、需研製出 1 組實際鹼性水電解產氫機:

由於計畫需求書中為研製出1組發電量至少為1 瓩(含)以上的實際鹼性水電 解產氫機,但此原型機是產生氫氣並不是生產電力,因此已向委託機關再次確 認發電量應改為輸入功率,所以之後原型機的研發條件會著重於輸入功率為1 瓩(含)以上。

整合所有研究成果,並與製作電解槽之廠商討論及設計完成製作供電量1 瓩鹼性水電解產氫機。使用廠商提供之氫氣分析儀,評估氫氣之純度,後續進 行參數優化分析,以達最高運作效能。相關執行成果可見於第六章(第 51 頁至 第 59 頁)。

將十個優化後的水分解元件串聯組裝成電堆,將兩個電堆分別結合兩個直 流電源。同時再外接一個水幫浦,以利啟動時將儲水桶內的水源打入電堆中。 氟體出口接有流量計以利計算氫氣產量,並且可以接上質譜儀或氫氣分析儀進 行氣體純度檢測。而原型機配備人機介面進行操控監測。最後設計成長 x 寬 x 高 為 700 * 600 * 740 ± 10 mm,且輸入功率 1 kw 的鹼性水電解產氫原型機。

此計畫所產生之一台鹼性水電解產氫機及數據(分析檢測催化劑變化與元件 運作參數等數據),智財權皆屬於國海院。並且所交付的鹼性水電解產氫機可實 際運作,催化劑品質會符合需求書中的項目(如:能在鹼性環境下抗海水腐蝕≥4 小時、電極組中貴金屬(含鉑、釘、銥)含量應不得超過 50%、在電流密度>4 A/cm²不會剝落)。

20

第三節、 計畫工作進度甘特圖

依據所擬定的契約,此計畫進度安排如表1甘特圖呈現。

工作項目 月份	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
工作計畫書與文 獻蒐集											
研發 10 x 10 cm ² 低成本抗海水產 氫催化劑			*								
產出鹼性海水電 解單電池					*						
期中報告初稿					*						
製作鹼性水電解 產氫原型機								*			
產氫原型機驗證 及優化											
期末報告初稿									*		
成果報告書											*
工作進度估計 百分比(累積數)	5	15	25	35	45	60	70	80	85	90	100

表1、工作預定進度甘特圖。

根據計畫需求書之工作期程與預定查核點如下說明:

(1) 從112年2月17日決標次日起15個日曆天內以公文提出執行工作報告書1 式10份及電子檔1份。

- (2)於112年6月30日前,完成文獻蒐集、製作低成本抗海水產氫催化劑、鹼 性海水電解單電池製造及提供相關檢測數據,並以公文提送期中報告初稿 1式10份及電子檔1份。
- (3)於112年10月31日,完成製作鹼性水電解產氫原型機,並以公文提送期 末報告初稿1式10份及電子檔1份。
- (4) 於 112 年 12 月根據委員們的建議進行修正,完成成果報告。

第三章、 重要文獻回顧

第一節、 水分解電催化劑

電解水解產氫氣是目前因應淨零政策最主要的方向之一。而使用含量豐富 的過渡金屬 (Co、Fe 和 Ni 等) 製成的催化劑,相比貴金屬粉末,更能實現高經 濟效益。先前文獻顯示,過渡金屬氧化物的非晶向結構比晶向結構,蘊含更高 的催化活性 (Gong, L.; Chng, X. Y. E.; Du, Y.; Xi, S.; Yeo, B. S., 2017)。但非晶向金 屬氧化物的電阻率較高,因此為了提高電導率,催化劑中需要摻雜不同價態金 屬,並且金屬必須均勻分佈。

先前實驗室結果,藉由酸性氧化還原輔助沉積技術 (Acidic Redox-assisted Deposition, ARD) (Jhang, R.-H. etc., 2018),如圖9。利用強氧化藥劑的高反應性,使第一週期含量豐富的過渡金屬間,進行氧化還原反應,見方程式 (3-1) (以Co與Mn為例)。ARD 能形成連續緻密金屬氧化物薄膜並沉積在任何形式的基板上 (圖 10)。當進行電解水時,不同金屬電子特性的差異及相互的作用力, 使催化劑具有原子級結構缺陷,展現卓越的反應活性。結果顯示,除了薄膜催 化劑優異 OER 活性,可媲美目前市售的貴金屬催化劑 (Jhang, R.-H. etc., 2018), 如圖 11 (a, b)。還可良好附著至基板,因此 18 小時後,仍呈現穩定電流密度, 如圖 11 (c)。上述結果顯示,相較稀少的貴金屬,此法成功降低電解水催化劑之 材料成本至千分之一,提供此領域新的選擇方向。

$$9 \operatorname{Co}^{2+}_{(aq)} + 3 \operatorname{MnO}^{4-}_{(aq)} + 14 \operatorname{H}_2O_{(l)} \to \operatorname{Co}_9\operatorname{Mn}_3O_{26}\operatorname{H}_{13(s)} + 15 \operatorname{H}^+_{(aq)}$$
(3-1)



圖9、ARD 操作過程。(a) 將電極基板浸入反應液中,(b) 反應特定時間之過程,以及(c) 在電極基板完成催化劑沉積(較暗的區域)。(Jhang, R.-H. etc., 2018)



圖 10、ARD 法可沉積薄膜催化劑在任意基板,如(i)多孔結構的金屬基材;(ii)螺 旋表面;(iii) 有機高分子 (PET),還可鍍複雜圖案;(iv),經過摺疊後,薄膜催化劑無破損;(v)木質材料;(vi) 光滑金屬表面。(Jhang, R.-H. etc., 2018)


圖 11、(a) 無晶向薄膜催化劑 CMOH、具晶向薄膜催化劑 CMO和貴金屬 RuO₂ 的 OER 活性比較圖,縮圖為放大圖。(b) 利用 tafel 斜率比較(a) 中的材料。(c) 比較(a) 中材料的穩定性, 無晶向薄膜催化劑具有優異穩定性, 能長時間運作。 (Jhang, R.-H. etc., 2018)

此外, ARD 技術能針對不同需優化的面相, 摻雜特定金屬元素, 例如: 增 加催化的反應面積 (Dong, C.; Han, L.; Zhang, C.; Zhang, Z., 2018), (Wu, Z.; Wang, X.; Huang, J.; Gao, F., 2018)、強化催化活性 (Feng, C. etc., 2020)、提升催化劑的 導電度 (Sun, Z. etc., 2021)、改變電子結構 (Bates, M. K. etc., 2015), 能同時促使 多種金屬元素進行氧化還原。本團隊成功將多種金屬的組合摻雜於薄膜催化劑 中, 例: Co、Mn、Fe、Ag、Ce、V、Zn、Cu。(Zegeye, T. A. etc., 2022), (Yeh, C. H. etc., 2021)。

另外還可藉由選取特定陰離子配位基,成功調控薄膜催化劑的厚度最大 值,若欲更精密控制,可改變反應時間及濃度,例如:減少時間及濃度即可下降 薄膜厚度。過去經驗式指出 coating 厚度範圍可控制在 1 nm - 400 um 之間。文獻 顯示當薄膜小於 100 nm 的條件下,會有量子穿隧效應 (Quantum tunneling effect) (Simmons, J. G., 1963),可幫助電子更快與催化劑表面上的水分子反應,因此有 效提升催化活性。

25

第二節、 大電流水分解

為了要因應未來再生能源的大規模生產,因此氫能供應產業也需擴大規 模,才能補足間段性供應之問題 (Seh, Z. W. etc., 2017)。氫能的規模化只能倚賴 大電流水分解技術,但是電解過程中大量的氫氣會積累在電極、水與催化劑的 三相界面處,且從水轉換成氫氣造成龐大密度差,會導致催化劑從電極上剝 落,所以大電流水分解技術仍無法應用 (Kou, T.; Wang, S.; Li, Y., 2021), (Shih, M. C. etc., 2019)。

現今市售的水分解催化劑是固體粉末,例: IrO2、RuO2和 Pt,需要藉由高分 子黏著劑的幫助,粉末催化劑才能黏附在電極上 (Liu, D. etc., 2019)。可是,若 提高電流下,同時也需大大提升高分子黏著劑的使用量,使催化劑能穩定黏附 在電極上,反之,伴隨著催化活性的顯著降低。所以需要發展在不需使用黏著 劑的情況下,可以承受高強度氣體壓力的催化劑。

目前相關薄膜催化劑研究已可達到 500 - 1500 mA/cm² (Qian, G. etc., 2020), (Sun, C. etc., 2021),但大多數催化劑的活性面積較小,實際應用下仍有極大挑戰。

而本實驗室所開發的 ARD 技術,強氧化力的高錳酸鉀提供優異的附著性, 使催化劑牢固黏於電極表面,即使經過 100 次的 3 M 膠帶的撕貼測試,薄膜催 化劑也無破損,如圖 12。由於完整且高附著力的薄膜催化劑,可以穩定運作 720 小時以上,展現此薄膜催化劑的長效經濟性,反之,市售粉體貴金屬催化 劑運作時,會慢慢脫落至電解液中。而此技術已達到高電流 5 A/cm² 穩定運轉 30 小時 (Devi, Y. etc.,2023)。

由上述可得知,若使用此種多元過度金屬氫氧化物薄膜作為本研究的鹼性 水分解催化劑,不須一直更換(根據文獻指出至少720小時內不需更換)。且更 換費用低廉,預估約新台幣1000元以內。相較貴金屬催化劑,成本降低至千分 之一以下。

26



圖 12、通過透明膠帶重複 100 次黏與撕的薄膜附著力測試。(Jhang, R.-H. etc., 2018)

更甚利用氧化還原鍍膜原理,搭配捲送製程(圖 13),只要運送電極基材至 金屬反應液中,浸泡特定時間,並不須額外嚴苛的參數設置,就可製作出大規 模催化劑,先前文獻指出約1小時可製作出長乘寬為5mx0.25m的催化劑 (Devi, Y. etc.,2023)。在此面積下,催化劑預估約新台幣2000元以內。捲送製程 減少人工花費,成功將催化劑試量產,持續往商業量產化加以推進。



圖 13、捲送製程進行試量產薄膜催化劑。

第三節、 海水電解

電解海水產氫是電解水技術最難以達成的目標。由於海水中富含氯離子及 微量的溴離子,但溴在海水中的含量非常低,因此可忽略,所以氯離子為研究 重點,未來可透過質譜技術探究鹽類的影響。電解液在酸性系統下,析氯反應 (Chlorine Evolution Reaction, CIER) 的起始電壓為 1.36 V,接近 OER 的反應電壓 1.23 V,因此當電解海水時, CIER 會與 OER 競爭,分別生產有毒氣體氯氣與氧 氣 (Tong, W. etc., 2020), (Dresp, S.; Dionigi, F.; Klingenhof, M.; Strasser, P., 2019), 如方程式 (3-2) 及 (3-3)。

OER:
$$H_2O \neq O_2 + 2H_2$$
 $E_0 = 1.23$ V in pH = 0 (3-2)

CIER:
$$2Cl^{-} \leq Cl_{2(g)} + 2e^{-} E_0 = 1.36 \text{ V in pH} = 0$$
 (3-3)

眾所皆知,氯氣對人體、環境具有危害性,人體在接觸氯氣後,刺激眼睛 及呼吸道系統,引發流淚、流鼻涕、咳嗽、頭痛;吸入高濃度氯氣時,則導致胸 悶痛、呼吸困難、肺水腫,嚴重甚而致死(國家環境毒物研究中心,2013)。而 根據勞工作業場所的標準,每天工作時程中限制為平均濃度0.5 ppm,因此在電 解海水的後續中,需額外謹慎過濾處理產生的高純度氯氣。

文獻顯示當提升電解液的 pH 值,能增加 ClER 的理論電位 (Tong, W. etc., 2020),即可避免競爭反應的發生,進而不生成氯氣。如方程式 (3-4),將電位差 大幅提升至 0.49 V,有效抑制 ClER,只選擇性將水電分解。

$$Cl^{-} + 2OH^{-} \leq OCl^{-} + H_2O + 2e^{-} E_0 = 1.72 \text{ V in pH} = 14$$
 (3-4)

然而當反應持續運作,電解液中的 ClO⁻ 離子濃度持續上升,因此催化劑重 點轉向需承受 ClO⁻ 離子的侵蝕,也要能阻隔 ClO⁻ 離子接觸電極,並且同時讓水 分子或 OH⁻ 能穿透進行水分解反應,才能真正安全且長效電解海水產氫。而先 前 Marc T. M. Koper 團隊於活性金屬催化劑上覆蓋錳或鈰等金屬氧化物層,除了 不與 ClO⁻ 離子進行反應外,還能遏止氯離子擴散至催化表面,同時倚賴著含水 無晶向的結構,可傳遞 OH⁻ 至反應位點,進行水分解反應,弱化 ClER。(Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiasse, A. W.; Koper, M. T. M., 2018)

本團隊研發的薄膜催化劑藉著無定型結構及加入抗腐蝕金屬 Mn 元素的方式,讓薄膜催化劑本身就具抗 ClO⁻ 離子腐蝕之特性,再加上緻密及完整無破損 覆蓋致電極上的薄膜,同時防止電極與 ClO⁻ 反應。催化及保護層的功能,使得 只要催化劑不耗損,電極就可持續使用,長久催化水分解反應發生(根據上述, 電極推估至少720小時不會耗損)。因此可藉由 ARD 技術開發出大面積、高產 量、低成本、強附著力、活性佳的抗海水腐蝕水分解催化劑。

第四節、 腐蝕理論

腐蝕是金屬在環境中進行化學反應後,本質遭受損害或變質。腐蝕可分為 以下幾類(楊聰仁,1992):

(一) 濕腐蝕與乾腐蝕:

濕腐蝕為金屬在液體中發生腐蝕現象,液體通常為水溶液;乾腐蝕為無 液體環境下,在蒸氣或氣體中發生腐蝕,常見在高溫環境中。

(二)結合腐蝕和電化學腐蝕:

結合腐蝕和電化學腐蝕皆為金屬和環境進行化學作用,導致金屬丟電子 被腐蝕,而環境獲得電子。不同之處在於腐蝕現象是否經由電流而產 生。結合腐蝕像是具有活性之金屬與氧氣接觸,就會開始進行電子傳 導,導致結構逐漸崩毀,現稱為氧化。而電化學腐蝕的例子為電池,當 兩種不同的金屬浸泡在電解液中並通電時,活性較大的金屬作為陽極, 會丟失電子,而金屬陽離子被析出,而活性較低的金屬作為陰極,溶液 中的較低活性金屬離子會得到電子還原成金屬態。

由於腐蝕造成經濟成本的耗損、增加運行的危險性及難以保存,因此開發 以下方法,達到抗腐蝕的效用。首先,根據電化學腐蝕的原理,開發犧牲陽極 的方法,例:因為鋅活性高於鋼鐵,因此通常用在作為被犧牲的陽極,進而保護 鋼鐵避免腐蝕。另一種方式為塗層保護,使用惰性金屬(例:Au)或金屬氧化物 (鈍化層,像是鋁或鈦)覆蓋保護高活性金屬(例:Cu)。

第四章、 研究成果-研製電解海水催化劑

第一節、 催化劑的選擇

根據第一章第五節反應式 (1-4)、(1-5) 與 (1-6),得知 OER 反應需要更大的 電壓才能驅動,因此若要提升電解水的整體效率,優先要增加 OER 的反應速 率。除此之外,本計畫研究鹼性海水電解的可能性,海水中不單只有 OH⁻ 會於 陽極氧化形成氧氣,氯化合物也可能與 OER 催化劑或陽極的電極基板進行氧化 反應 (HER 端因為還原反應,較無氯化合物影響)。

因此,綜上所述,OER 催化劑不僅要能有良好的催化活性,特別還需抗腐 蝕的能力,所以本計畫針對 OER 端,著重開發電解海水適用的多元過渡金屬催 化劑。而陽極使用 Pt/C 作為催化劑,Pt 含量僅使用 0.3 mg/cm²。

在鹼性系統下,雖避免氯氣生成反應與 OER 反應競爭。然而反應式 (4-1) (Dionigi, F.; Reier, T.; Pawolek, Z.; Gliech, M.; Strasser, P., 2016) 中的氯化合物 (Cl⁻ 與 OCl⁻) 仍可能攻擊金屬電極基板或催化劑,使其失活。因此催化劑需具有抵擋 氯化合物反應的能力,同時完全覆蓋金屬電極,才能於海水中進行電解。

$$Cl^{-} + 2OH^{-} \leq OCl^{-} + H_2O + 2e^{-} E^{0} = 1.72 V \text{ in } pH = 14$$
 (4-1)

而根據第三章 Marc T. M. Koper 團隊藉由 MnOx 同時催化 H₂O 及防止 Cl 擴 散及傳輸的概念 (Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiasse, A. W.; Koper, M. T. M., 2018)。因此本計畫選用含高氧化力的 Mn 金屬鹽類,透過 ARD 法 (Jhang, R.-H. etc., 2018),將 Mn 金屬與其他地殼豐富的第一週期過渡金屬,形成抗海水腐蝕 的連續緻密多元金屬氧化物薄膜催化劑。為了使薄膜具有良好的電解水催化效 率,因此第一週期過渡金屬選用過去文獻顯示具有催化活性之金屬: Co (Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z., 2014)、Fe (Gao, T. etc., 2015),及產生氧空缺 的 Ce (Yu, J. etc., 2019)與增加電子傳輸能力之金屬 Ag (Ma, Y. etc., 2021),將上 述金屬分別排列組合,製作了催化劑 1、催化劑 2、催化劑 3,如圖 14 所示。

基於高導電性、高表面積、可直接作為鎳源 (Yu, J. etc., 2019)、可做氣體擴 散層等優勢,選用泡沫鎳作為電極基材。



圖 14、催化劑實際圖,基材為鎳泡沫,面積皆為 1 cm²。(a) 催化劑 1、(b) 催化劑 2、(c) 催化劑 3。

將圖 14 的三種催化劑進行海水穩定性及 OER 反應活性分析的比較。而海 水則採用從西子灣撈取之真實海水。海水的預處理會先經過煮沸,靜置冷卻 後,並根據圖6 的原理,將海水調整為鹼性。是以加入 1 M KOH 固體,等待 OHF 與海水中的正二價陽離子完全反應。最後透過抽氣過濾移除白色沉澱物, 而濾液即是鹼化後之海水。

三種催化劑於添加1MKOH的海水系統下,首先進行穩定性測試,結果如圖 15。在一定的量測時間下,將施加電流從 0.2A逐步提升至2A,且每一個電流維持 5-10 分鐘,最後藉由電化學儀 Auto-lab 測量於2A下,所產生的電壓變化。若催化劑沒有任何結構損壞或腐蝕,產生平穩電壓;反之,腐蝕的情形會導致生成的電壓上升。在初步測試中,催化劑1於海水中的穩定性最好,於高電流2A下運作30分鐘後,電壓只些微上升 1.8%;催化劑2次之,電壓上升約2%;而催化劑3最不穩定,於2A下運作8分鐘後,電壓立即上升至20%。

32



圖 15、 分別使用三種催化劑於 1 M KOH 鹼性海水及 2 A 條件下,進行海水穩 定度測試。(a) 催化劑 1,(b) 催化劑 2,(c) 催化劑 3,插圖為放大 y 軸之倍率 圖。

再從 OER 反應活性探討,反應起始電位從小至大:催化劑 3 (1.51 V) < 催化劑 1 (1.54 V) < 催化劑 2 (1.55 V), 說明與其餘兩者相比,催化劑 3 的 OER 反應 活性優於催化劑 2 與催化劑 1,只要最低電壓 (1.51 V),即可進行水分解反應, 結果如

圖 16 可得。



圖 16、比較催化劑 1、催化劑 2、催化劑 3 的 LSV 曲線圖。

而本計畫目標為可電解海水的催化劑,因此,優先考慮於海水中的穩定性,所以選擇催化劑1作為OER端的催化劑。

第二節、 大規模製作的可能性

由於 ARD 技術利用氧化還原鍍膜,可直接將不同尺寸之電極基板浸泡於反應液中,即可大規模覆蓋催化劑於電極基板上。本團隊規劃鹼性水電解產氫原型機中,使用數個 10 x 10 cm² 的水分解元件。因此合成出的 10 x 10 cm² OER 催化劑於圖 17 (a)呈現,針對催化劑 1 各個位置進行 LSV 測量,可得 OER 反應活性無太大差異,顯示大規模合成下之催化劑 1 有不錯的品質。證明 ARD 技術具大規模製作催化劑的可能性。



圖 17、(a) 利用 ARD 技術大規模製作 10 x10 cm² 催化劑 1, (b) 將催化劑 1 的 A、 B、C 與 D 位置經過 LSV 測試後的 OER 活性數據。

第三節、 鹼性海水環境中的穩定性評估

催化劑 1 在添加 1 M KOH 的海水環境中,使用 2.3 V、0.4 A/cm² 進行長時 間穩定量測。由圖 18 (a) 得知,催化劑 1 可於 1 M KOH 鹼性海水中穩定運作 4 小時。此外,透過圖 18 (b) SEM 觀看催化劑電解鹼性海水的前、後之表面結 構。電解前,觀察到薄膜催化劑 1表面上,附著另一顆粒型態的催化劑 1,與先 前文獻結果相似 (Devi, Y. etc., 2023);電解後,薄膜催化劑及泡沫鎳基材結構仍 無損害,也有催化劑顆粒附著在表面。而催化劑 1 為金屬元素 Co 與 Mn 組合之 多元金屬氫氧化物,因此再藉由 ICP-MS 分析測試前後的金屬元素組成。表 2 的 ICP-MS 數據說明,雖然測試後的催化劑 1 之 Co 與 Mn 濃度稍微大於測試前之 平均值,但測試後之 Co 與 Mn 濃度其實很接近 blank 1、2及4的結果,說明這些 微的濃度差異,應為合成的手法導致,而且電解前後所有催化劑都顯示出類似 的 3:1 Co/Mn 比例,因此證實催化劑組成並未有明顯改變。顯示催化劑 1 藉由 特定抗腐蝕金屬元素 Mn (Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiasse, A. W.; Koper, M. T. M., 2018),能對抗海水中 CIO⁻腐蝕,因此並無隨時間失活。



圖 18、(a) 在 1 M KOH 鹼性海水中進行水分解之電壓對時間的變化, (b) 穩定性 測試前、後的催化劑 SEM 圖。

			· · · •
催化劑組成 濃度(mmol / L)	Co	Mn	Co/Mn ratio
測試前-blank 1	0.0495	0.0159	3.32:1
測試前- blank 2	0.0530	0.0142	3.33 : 1
測試前-blank 3	0.0436	0.0145	3.07 : 1
測試前- blank 4	0.0477	0.0150	3.29 : 1
測試前之平均	$\begin{array}{c} 0.0472 \pm \\ 0.00443 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.0148 \pm \\ 5.77639 x 10^{\text{-4}} \end{array}$	3.19 : 1
測試後	0.0574	0.0174	3.30 : 1

表 2、催化劑 1 經過海水穩定性測試前、後之 ICP 數據。

再者,透過質譜儀偵測電解鹼性海水時的氣體產物。圖 19 說明,電壓從 2.2 V上升至 3.6 V時,質譜僅檢測到 O₂、H₂,產生的 H₂ 與 O₂ 莫耳數比例為 2:1,而在整個電解的過程中均未有 Cl₂、CO₂ 生成。將不同施加電壓所得之氣 體壓力帶入方程式 (2-5) 與 (2-6),計算得法拉第效率,如表 4。逐漸升電壓的 1.5 小時中,不論以氫氣數據還是氧氣數據計算,法拉第效率皆維持 96-100%。 因此,說明就算於含有氯離子的海水環境中,催化劑 1 在進行水分解反應時, 對於 OER 反應具有高選擇性。



圖 19、利用質譜分析,在不同電壓下,鹼性海水電解中的氣體產物。

H₂之壓力校正換算莫耳公式

$$H_{2} \text{ mol} = \frac{H_{2} \text{ partial pressure}}{0.0072} \text{ x } \frac{\text{standard gas N}_{2} \text{ pressure}}{\text{real N}_{2} \text{ pressure}}$$
(2-5)

表 3 、根據圖 19 的 H₂ 數據,計算得出在不同電壓下,鹼性海水電解的法拉第 效率。

Potential (V)	H_2 real-time production (mol x 10 ⁻⁶)	H_2 theoretical production (mol x 10^{-6})	Faraday Efficiency (%)
2.2	1.63	1.60	102%
2.4	2.48	2.58	96%
2.6	4.11	4.20	98%
2.8	5.15	5.18	99%
3.2	8.25	8.29	100%

O2之壓力校正換算莫耳公式

$$O_2 \text{ mol} = \frac{O_2 \text{ partial pressure}}{0.0048} \text{ x } \frac{\text{standard gas N}_2 \text{ pressure}}{\text{real N}_2 \text{ pressure}}$$
(2-5')

表 4 、根據圖 19 的 O₂ 數據,計算得出於不同電壓下,鹼性海水電解的法拉第 效率。

Potential	O_2 real-time production	O ₂ theoretical	Faraday Efficiency
(V)	$(mol \ x \ 10^{-6})$	production (mol x 10^{-6})	(%)
2.2	0.75	0.77	97%
2.4	1.23	1.29	96%
2.6	2.09	2.10	100%
2.8	2.63	2.64	100%
3.2	4.22	4.20	100%

第四節、 委外國防大學葛明德教授進行抗腐蝕分析

本實驗室透過第四章第三節,證實薄膜催化劑1不受海水環境中的氯離子 影響。因此將薄膜催化劑1委外國防大學葛明德教授進行第三方抗腐蝕分析, 委測原因詳見附錄一。而葛明德教授協助進行兩種抗腐蝕分析方式,首先為學 術界常用之方式-動電位極化曲線,而其次為業界方式-鹽霧測試,以下內容詳 細說明結果。

動電位極化曲線:

使用具有三電極系統的 VersaSTAT 4 恆電位儀, 鉑為對電極而飽和甘汞電極 Hg/Hg₂Cl₂/KCl 作為參考電極, 待測樣品則為工作電極。將樣品浸入 5% NaCl 鹽 水 (加入 1 M KOH),溶液在室溫下放置 30 分鐘,以獲得穩定的開路電位,且在 量測前,待測樣品均在開路電位下測試幾十分鐘,以確保數據正確性,之後每 一樣品會進行 3 次動電位極化曲線量測,動電位極化曲線的掃描速率為 5 mV/s。上腐蝕電位和下腐蝕電位之間的 50 mV 間隔用於 Tafel 近似方法計算腐 蝕電流密度。

結果如圖 20,並統整於表 5 中。表格中的 Ecorr 是腐蝕電位,代表催化劑開 始發生腐蝕的電位。在腐蝕電位下,電極上淨電流為零,但仍以一定速率進行 腐蝕反應,而陽極電流和陰極電流的電流值相同,此電流稱為腐蝕電流 Icorr。腐 蝕電流數值大小代表腐蝕速率的快慢。因此 icorr 量測出的數值越小,說明催化 劑的耐蝕性越好。

將 Pt 與催化劑 1 不同批次之催化劑進行量測。而 Pt 的腐蝕電流皆約為 10⁻⁶,顯示具有優異的耐蝕性。則催化劑 1 之腐蝕電流為 10⁻⁴-10⁻⁵,數值雖稍微高,但由於腐蝕電流跟表面積有關,然而當時實驗的參數設定為表面積 1x1 cm²,但是泡沫鎳本身表面積較大 (Chen, J. etc., 2020),所以真實的 Icorr 數值會再 小於 1-2 個數量級,因此仍顯示薄膜催化劑 1 具有優異耐蝕性。

40



圖 20、(a) Pt 與 (b) 催化劑 1 的動電位極化曲線。

表 5、Pt 及催化劑 1 動電位極化曲線所得之 Ecorr 與 Icorr 數值統整。

Pt	E _{corr}	I _{corr}	催化劑1	E _{corr}	I _{corr}
1	-0.02	3.02 x 10 ⁻⁶	1	-0.38	1.23 x 10 ⁻⁴
2	0.00	5.45 x 10 ⁻⁶	2	-0.31	9.61 x 10 ⁻⁵
3	0.02	9.24 x 10 ⁻⁶	3	-0.31	6.97 x 10 ⁻⁵

SST 鹽霧試驗:

鹽水溶液噴霧試驗,又稱鹽霧試驗 (Salt Spray Test, SST),量測方式及參數 根據美國材料標準協會 ASTM B-117。在測驗容器中噴灑 5 wt.% NaCl 鹽水溶液 (環境 pH 值為 6.5 至 7.2),恆溫室溫度維持在 35°C。將材料、零件或設備暴露 於鹽霧中,經由長時間放置檢驗催化劑腐蝕性能。此法相對自然環境下,透過 更高濃度的鹽水,加速腐蝕速率,因此可大幅減緩檢驗時間。

圖 21 及圖 22 結果顯示,催化劑 1 經過 408 h (約 17 天)的鹽霧測試,肉眼 觀察及 SEM 無明顯腐蝕。雖然 17 天的試驗時間看似很短暫,但根據以下的測 試時間換算說明,仍顯示催化劑 1 展現良好耐蝕性。

測試時間換算(天聖金屬科技, 2014):

此天數換算並非定值,表面處理、鍍層型態、金屬種類仍會造成影響。

1小時鹽霧測試約等於5天海岸天數,15天自然暴露環境天數

• 24小時鹽霧測試約等於120天海岸天數,一年自然暴露環境天數



圖 21、經過鹽霧測試後,泡沫鎳與催化劑1之表面觀測。



圖 22、經過鹽霧測試後,泡沫鎳與催化劑 1 之 SEM 圖,紅框處觀察到腐蝕現象發生。

第五節、 高電流密度下的穩定性評估

由於 AEM 水分解系統具有較低的電流密度 (Reier, T. etc., 2017),因此為了 使 AEM 水分解系統更具經濟效益,因此需要大電流水分解。而在高電流水分解 下,大量氣泡的生成對於催化劑與基材具有極大的壓迫,可能因此引發催化劑 剝落的難題。所以於此節探討薄膜催化劑 1 在大電流下運作的情形。

施加固定電流 5 A,並設計催化劑面積為 1 cm²,藉此控制電流密度為 5 A/ cm²下進行穩定度測試,如圖 23 (a)中所示,催化劑 1 在 5 A/cm² 的大電流密度 及氣泡的衝擊下,仍可持續穩定 6 小時,並且電壓逐漸降低,推測催化劑在運 作過程中表面結構轉換,所以更進一步針對催化劑表面結構進行觀測。而從圖 23 (b) 催化劑測試前及後的影像中,未看到明顯的變化,因此再透過 SEM 進行 細部結構探討。圖 23 (c) 左側為催化劑 1 測試前的顯微影像,顯示初始的催化 劑表面光滑平整且連續,而右側為經過大電流測試的表面結構,並已觀測到從 光滑平整表面轉變為些微粗糙狀態,證實本團隊開發的催化劑在 5 A/cm² 大電流 密度的衝擊使表面結構重組,且持續穩定運作至少 6 小時。表 6 也顯示催化劑 組成無太大下降,仍維持 Co/Mn 比例為 3。



圖 23、(a) 在 5 A/cm² 條件中進行 6 小時穩定度測試, (b) 催化劑 1 測試前、後的 實際照片與 SEM 圖。

_	濃度(mmol/L)	Co/Mn ratio
測試前 Co	0.0607	2 25.1
測試前 Mn	0.0181	5.55.1
測試後 Co	0.0448	2 00.1
測試後 Mn	0.0145	5.09.1

表 6、催化劑 1 經過大電流密度測試前、後 ICP 數據。

第五章、 組裝鹼性海水電解元件與測試

本章將研發之催化劑 1 鍍於 5×5 cm² 的陽極鎳泡沫上,並依序按端版、極 電板、單極板、流道板、金屬電極 (陰陽極) 與陰離子交換膜組裝成催化劑面積 25 cm²,厚度約 6 cm 的陰離子海水單電池。進行量測時,使用電源供應器供應 所需電力,而 OER 進水端連結一個馬達,讓鹼性海水能於產氧端中循環流動, HER 端則不連通電解液,以利產生高純度氫氣。最後利用電化學儀 Auto-lab 檢 測鹼性海水電解元件反應活性。

第一節、 能源轉換效率之計算

能源轉換效率按照第二章第二節的方程式 (2-2)~(2-4) 計算。也已得知理想 水電解的耗能為 3.238 kWh/m³,因此接續計算實際水電解的耗能。

將圖 24 顯示的電壓 2.1 V 及換算的電流密度 (0.2 A/ cm²) 帶入方程式 (2-2) 與 (2-3),計算可得可得一小時產生 9.139 × 10⁻⁵ m³ 的氫氣,而所耗 4.595 度電 (kWh)才能產生每一立方米的氫氣。最後將 3.283 kWh/m³ 及 4.595 kWh/m³分別 帶入式 (2-4),顯明能源轉換率約為 71.4%。



圖 24、最優效能時,電源供應器電壓電流的影像。

影響效率的參數有以下幾點,因此後續會實驗參數於原型機,以此提高轉換效能。

- 電解液溫度的影響:由於水分解反應為吸熱反應,所以將溫度提高時,能促 進水分解反應的進行,因而提升元件的轉換效率。
- 電解液流速的作用:合適的流速能加快氣泡離開催化劑表面的速率,使電極 表面的活性位點能繼續進行反應,另一方面使電解液與催化劑能有一定的 反應時間。
- 元件面積的效用:由於元件面積的大小會影響電阻的高低、氣泡累積量、產 氫量,進而展現在產氫效率上

將陰離子海水單電池的出氣孔與質譜儀相接,即時監測鹼性海水分解運作 所產生之氣體產物。圖 25 顯示 Cl₂ 氣體的壓力為零,O₂為 3.03x10⁻⁷ torr,而 H₂ 則產生8.825 x10⁻⁷ torr。驗證儘管將鹼性海水導入陰離子海水單電池此種複雜的 運作系統中,也並未偵測 Cl₂之訊號。



圖 25、利用質譜儀分析於鹼性海水電解運作時的氣體產物。

第二節、 循環升降電壓下及法拉第效率之計算

再生能源受氣候影響,導致發電量不穩定,輸出的電流可能呈現高低起伏 (台灣電力公司,2023),因此本節將瞬間調整施加的電壓,並再重複進行2個循 環,觀察電流的變化。

首先施加 1.6 V (1.54 V 為催化劑 1 開始進行水分解反應時之電壓),運作 30 分鐘後,瞬間調高至 1.8 V (1.72 V_{vs RHE} 為次氯酸鹽的形成電位),維持 30 分鐘, 立即再更改為 1.6 V,總共重複先前步驟 2 次。從圖 26 (a)發現,不論從 1.6 V 提 升至 1.8 V,或是由 1.8 V 下降至 1.6 V,所產生至電流密度皆未衰退,因此顯示 突然更換施加電壓及生成的 CIO⁻,未對催化劑 1 的結構有任何損害或影響 (圖 26 (b)),所以產生平穩的電流密度。也為了減少影響誤差,因此新增 ICP 測試的 樣品量,然而,見表 7,數據顯示催化劑 1 經過循環升降電壓後,金屬元素組 成濃度些微下降。

更進一步,使用高靈敏質譜儀即時觀測,控制升降壓對於氣體產物的影響。圖 27 發現 1.8 V與 1.6 V相比,因為具有更大的電能,大大地驅動水分解反應,使得氣體產量提升三倍。而虛線處為實驗停止時間,因此當未持續通入載 流氣體後,氫氣及氧氣緩慢排出,而氫氣含量大於氧氣,因此氧氣完全排出 後,仍有殘餘的氫氣被質譜儀偵測到。法拉第效率計算的結果接近 100%,也說 明電壓即使高於次氯酸鹽的形成電位 1.72 V,電能依然 100% 皆進行水分解反 應,顯示催化劑 1 對於水分解有極高的選擇性。

48



圖 26、(a) 循環升降電壓之電流密度隨時間的變化。(b) 催化劑 1 於循環電壓測 試前、後的 SEM 圖。

催化劑組成 濃度(mmol/L)	Со	Mn	Co/Mn ratio
測試前-blank 1	0.0608	0.0222	2.75 : 1
測試前-blank 2	0.0546	0.0198	2.76 : 1
測試前-blank 3	0.0592	0.0226	2.62 : 1
測試前- blank 4	0.0521	0.0207	2.52 : 1
測試前-blank 5	0.0593	0.0225	2.64 : 1
測試後-test 1	0.0403	0.0118	3.42 : 1
測試後- test 2	0.0437	0.0124	3.52 : 1
測試後- test 3	0.0395	0.0115	3.43 : 1
測試前之平均	$\begin{array}{c} 0.0572 \pm \\ 0.00368 \end{array}$	0.02156 ±0.00125	2.65 : 1
測試後之平均	0.04117 ±0.00223	0.0119± 4.58258E ⁻⁴	3.46 : 1

表 7、催化劑 1 經過循環升降電壓測試前、後 ICP 數據。



圖 27、 即時偵測循環升降電壓下氫氣與氧氣的含量。虛線為實驗停止時。

Potential (V)	O_2 real-time production (mol x 10 ⁻⁶)	O_2 theoretical production (mol x 10^{-6})	Faraday Efficiency (%)
1.8	3.96	3.89	$100\%\pm2\%$
1.6	1.31	1.30	99% ± 2%

表 8、循環升降電壓下的鹼性海水電解的法拉第效率。

第六章、 製作1 瓩鹼性水電解產氫機

第一節、 初代鹼性水電解產氫機規格與部件

按照設計,廠商將一個水幫浦連接兩電堆的產氧端,因此電解液不會通過 產氫端,以利提升氫氣純度。並且把兩個電堆分別結合直流電源,就可自由選 擇運作水分解的電堆,氣體出口皆有連結流量計可以計算氣體產量,還可延長 出口管,接至質譜儀或氫氣分析儀進行氣體純度檢測。最後再將儲水桶、電控 系統、人機操作系統與散熱風扇等等建置鹼性水電解產氫機,尺寸為長x寬x高 700*600*740±10 mm,且輸入功率1 kw,如圖 28。詳細操作說明見附錄二。



圖 28、初代鹼性水電解產氫原型機實際機組。

第二節、 研究結果

首先使用初代鹼性水電解產氫機測試在1MKOH環境中電解的效能,結果 如表9。而表9內的電壓1及2分別為電源供應器1與2設定給予原型機的電壓 值,同時可得反應之耗損電流1與2。功率為2個電源供應器加總給予原型機的 總功率。流量 LPM 為流量計每分鐘偵測到多少 L 的 H₂,並單位換算成流量 CMH (意指 m³/hr)。純度為氫氣分析儀 (型號: EN-610) 所量測。而耗能是將上述 所得電壓、電流、功率、氫氣流量 (先乘於純度,才是實際的氫氣流量) 帶入方 程式 (2-3) 計算。效率是將所計算出之耗能帶入方程式 (2-4) 計算。

首先可以得知初代鹼性水電解產氫機的功率 W (1610 W),已達成計畫需求 書中所標示的1 瓩。氫氣流量最大可高達 2.54 L/min,但氫氣流量起伏不定,同 時使用廠商所提供的氫氣分析儀量測到氫氣純度為 96.24 %,說明初代鹼性水電 解產氫機可以成功運行,但能源轉換效率 29.89% 須待改進。

在第二章第二節中的工作項目 2-3 說明,電堆由十個水分解元件串連而成, 因此每個水分解元件都會承受相同的施加電流。所以施加電流 1 為例,電堆 1 中的十個水分解元件皆會通過 41.20 A,在催化劑面積為 100 cm² 條件下,每個 水分解元件承受約 0.41 A/cm² (41.20 A/100 cm²),低於第四章第五節的高電流穩 定測試 5 A/cm²,因此原型機可以在 40 A - 48 A 穩定運作 (電源供應器上限為 50 A),催化劑並不會由於電流而受損。

表 9、初代鹼性水電解產氫機在 1 M KOH 溶液環境中,進行電解時的電壓、電 流及流量狀態。

參數	數值
電壓 1 V	20.17
電流1A	41.20
電壓 2 V	20.20
電流 2 A	38.60
功率 W	1610.72
流量 LPM	2.54

流量 CMH	0.15
純度 %	96.24
耗能 kwh/m ³	10.98
效率 %	29.89

產氫機運作過程中,我方會使用三用電表量測單電池的分電壓(如圖 29), 進而判斷是否每個電池有在運作。利用此法也可得知,量測海水時,電池是否 有穩定運作。(運作之電壓電流極大,所以此步驟需穿戴好防護裝置,謹慎小心 操作)。原型機運作過程中,發現電堆中央的幾顆單電池,電壓有些低於水分解 反應之電壓 1.48 V,而供給的能量或許皆以熱的形式耗損掉,這可能為能源轉 換效率不高之原因。



圖 29、使用三用電表檢測各單電池的電動勢。

然而運作時面臨噴水、吐泡沫異常情況,如圖 30 (a, b) 所示。原因為圖 30 (c),由於產氫機運作過程,產生大量的氣泡,而氣液分離緩衝管之氣體出口與 液體迴流口的距離太近,導致只有些許氣體沿著出氣口離去,大部分氣體隨電 解液再次累積在機組內,因此形成龐大的內壓,當機組無法承受時,大量電解 液與氣泡就被噴出。



圖 30、初代鹼性水電解產氫機面臨之問題。(a) 噴水、(b) 吐泡沫。(c) 原因為系統中過多泡泡。

第三節、 初代鹼性水電解產氫機的改良

跟據第六章第二節的運作上之問題,改裝初代鹼性水電解產氫機,去除兩 個分子篩、氧氣偵測器與原氧氣偵測器下方的氣液分離緩衝管,並外加更大體 積氣液分離緩衝儲存桶於機組外側,並將改裝後的機組稱為二代鹼性水電解產 氫機。

將二代鹼性水電解產氫機通入1MKOH溶液進行水電解測試,結果如表10。 結果顯示,二代鹼性水電解產氫機的功率為1695W,氫氣流量穩定1.3L/min上 下,而量測之氫氣純度為96.00%,能源轉換效率為15.06較初代的效率29.89% 差。

表10、二代鹼性水電解產氫機在1MKOH溶液環境中,進行電解時的電壓、電流及流量狀態。

1 M KOH 測試		
電壓1(V)	18.55	
電流1(A)	45.80	
電壓2(V)	18.54	
電流2(A)	45.60	
功率 (W)	1695.01	
流量 (LPM)	1.35	
流量 (CMH)	0.08	
純度 %	96.00	
耗能 (kwh/m ³)	21.80	
效率 %	15.06	

接續,再以1MKOH海水系統替換鹼性淡水溶液,並進行海水電解測試。 結果如表 11。發現海水電解測試時,電堆一直蓄熱,導致系統溫度持續提升, 而電流也隨之增加,最後達到電源供應器的電流極限,所以電壓只在 16 V,電 流卻已飆升至 45 A。另外也觀察到氫氣濃度低於氫氣分析儀的偵測極限 90%, 且 OER 端有明顯的刺激性味道。上述種種問題,後續實驗會使用低溫海水、調 整 KOH 於海水中比例與高解析質譜進行分析,著重觀察電壓提升後電流的變 化。 表11、二代鹼性水電解產氫機在1MKOH海水系統,進行電解時的電壓、電流 及流量狀態。

1 M KOH 海水測試			
電壓1 V	16.02		
電流1A	46.50		
電壓2 V	16.51		
電流2 A	46.00		
功率W	1504.39		
流量 LPM	0.45		
流量 CMH	0.027		
純度%	96.24		
耗能 kwh/m ³	55.72		
效率%	5.89		
溫度1(℃)	52		
溫度2(℃)	53		

將 0.25 M KOH 海水放置於冰箱中一整夜,再進行海水電解測試。結果如圖 31。發現在低濃度的 KOH 進行電解時,同時偵測到 H2與 Cl2 的訊號,顯示降低 KOH 濃度還衍生氯氣生成的問題。



圖 31、使用溫度<35℃ 的 0.25 M KOH 海水進行電解時,高解析質譜分析之訊號。

因為降低 KOH 於海水中比例並無益處,所以使用低溫1M KOH 海水進行 測試。將1M KOH 海水先放置於冰箱中一整夜,再進行海水電解測試。結果如 圖 32。發現提升總電壓為 16 V,H2與 Cl2 的訊號同時上升,且海水慢慢變黃色 (圖 33),而再調降至 14 V時,Cl2 的訊號消失,H2 訊號逐漸攀升。因此使用低 溫海水,並於電壓 14 V狀態時,無明顯觀測到 Cl2 的訊號,也與H2 的訊號並沒 有明顯的正相關性,因此推測無氯氣產出。實際運作畫面如圖 34及圖 35所示。



圖 32、溫度 <30°C 的1M KOH 海水進行電解時,高解析質譜分析之訊號。TO: 開始測試質譜;T1:總電壓設定 16V後,H2分壓急遽上升,同時 Cl2 的訊號同 步上升,因此再將總電壓調降至 14V;T2:觀察海水已經變黃;T3:測試終止。



圖 33、測試時,海水呈現黃色。

推測氯氣可能生成的原因,若要使 Cl⁻不進行反應,催化劑表面需要過量 的 OH⁻ (Guo, J. etc., 2023),因此當催化劑表面的 OH⁻ 濃度降低時, Cl⁻ 就有可 能突破羥基陰離子層,與催化劑接觸,進而產生氯氣。



圖 34、運作 10 分鐘時的錄影截圖。(a) 氫氣分析儀。(b)人機介面。



圖 35、運作 30 分鐘時人機介面的錄影截圖。

第七章、 與國外技術對照

目前AEM 鹼性電解技術仍未大規模普及,只有少數團隊的研究成果被世人 所知。

-. 意大利的 Enapter 公司是目前唯一的販售 AEM 電解槽廠商,也已達到小批量生產的程度 (Collins, L., 2022)。此系統採用 AEM 技術,並將電解液通入陽極端,而陰極為乾燥狀態,可使氫氣純度為 99.9% (Enapter)。AEM 機器適用低濃度鹼液 (1% 的氫氧化鉀鹼性溶液)或純水 (Collins, L., 2022)。此外,能耗為 4.8 kWh/Nm³,能源轉換效率為 67.45% (Efficiency (%)=(3.238 kWh/m³/4.8 kWh/Nm³)×100%)。

我方單電池的能源轉換效率結果為 71.4%,顯示優於商用機組的能源轉換 效率,然而從單電池放大尺寸至成熟機組,能源效率本來就會下降,因此 我方未來會繼續改良鹼性水電解產氫機,希望機組可再次提升能源轉換效 率。商用機組只適用淡水系統,而我方可於海水中運作,因此有望日後勝 過商用機組,使產氫更具經濟性。

二. 澳洲、中國以及美國學院合作開發的海水製氫技術 (Guo, J. etc., 2023),透 過簡易移除固體和微生物,就可直接電解海水。此團隊透過在氧化鈷催化 劑上,添加路易斯酸性層 Cr2O3,此酸層的增加能有效捕捉海水中的羥基陰 離子,調控催化劑表面形成鹼性 pH值14,抑制 CI 靠近催化劑表面,如圖 36,以近100%的效率分解出氧氣和氫氣。



圖 36、酸性層 Cr₂O₃ 改變催化劑表面之 pH 值,形成鹼性環境的示意圖,並抑 制氯反應。
與我方最大差異為,我方催化劑因有抗氯腐蝕金屬 Mn,本身就可抵擋氯離 子攻擊。而此案例本身並不具有抗氯腐蝕的特性,是藉由額外覆蓋 Cr2O3 吸引羥基陰離子聚集於催化劑表面,阻擋氯離子接近催化劑。而且作者為 了長期測試,將碳纖維基材鍍金,保護其碳基材氧化,若不考慮金的協 助,CoOx/Cr2O3 是否能於海水中長期電解,仍有疑慮。

三. Nasir Mahmood 的團隊 (Loomba, S. etc., 2023)使用氮掺雜磷化鎳鉬 (NiMo₃P) 催化劑,透過氮的掺雜,使其具有較高的電負性,進而穩定活性位點,同 時降低了氯離子在催化劑表面的擴散速率,而且表面上聚集的陰離子能阻 擋氯離子,避免催化劑與氯離子反應。與我方相似之處為,使用雙元過渡 金屬作為催化劑、泡沫鎳作為基材、催化劑的起始電位。但此團隊能只針 對小面積 (0.25 cm²)與小規模催化劑的研究,此催化劑無展示能源轉換及法 拉第效率,因此並不確定電能轉換成化學能的比例。另外無於大電流下運 行下之結果,所以在下一個建構元件的階段,仍需要更進一步研究。

第八章、 計畫總結

我們成功開發了具有以下特點的薄膜水分解催化劑:能夠大規模製造,並 在電流密度大於4A/cm²的高強度條件下運作,而催化劑不會出現剝落情況。透 過添加抗海水腐蝕金屬,我們的催化劑可以在鹼性海水環境下穩定運行超過4 小時,且催化劑仍然保持完好無損。這些特點不僅可以大幅降低氫氣生產的成 本,還能提高氫氣產量,使其在市場上更具競爭力。

其次,我們成功將這種抗海水腐蝕催化劑組裝成了面積為 25 cm² 的陰離子 交換膜水分解單電池,並實際運行將鹼性海水進行電解轉換為氫氣。在這個過 程中,法拉第效率約為 100%,能源轉換效率接近市售淡水水分解機組,顯示了 抗海水腐蝕催化劑在水分解反應中的優越性。最後,通過高解析質譜的即時分 析,我們證實在這過程中並未生成任何氯氣,這顯示了鹼性海水電解的可行 性。

最後,我們還成功開發了一組鹼性水電解產氫機,並且在1MKOH的環境 下運行,每小時的發電量為1.610瓩(大於1瓩),並且氫氣純度為96.237%(含有 水氣)。另外在低溫海水與電壓14V條件下,可以實現氫氣生產,然而不生成氣 氣。雖然機組仍需改善,但這樣的成果仍顯示,我們的技術已經具備了應用於 實際生產的潛力。

第九章、 主要建議事項

- 一、 在本次研究過程中發現,目前市場對於鹼性海水電解仍沒有相關知識及 討論,因此在從單電池規劃至產氫原型機台時,零件材質仍需探究是否 能抵抗海水腐蝕。所以仍需有合格能力、相關抗腐蝕經驗且會製造電池 元件的廠商,並建議與此廠商合作,否則產氫原型機台難以持續製造及 發展。
- 二、另外本次研究針對此具有導電性的海水系統,特別於流道板的反應區域 下方增加水流路徑,以利提升水流的電阻,避免電子不通過反應區,而 是走水道。但原型機在運作時,發現增加水流路徑的方式並沒有任何幫助,導致電堆中央的單電池,電壓仍過低(可能低於水分解反應之電壓 1.48 V),所以促使產氫效率不高,推測供給的能量皆浪費,因此仍需具 有相關電池水路設計背景的合作夥伴參與,並且可以嘗試增大單電池反 應面積,使電堆中的單電池數量可以減少,產氫原型機才能更有效進行 分解海水。
- 三、產氫原型機有明顯產廢熱之問題,導致測試海水時,會觸碰到電流上限,使停機頻率增加,因此後續產氫原型機須加裝冷水系統,或是將電源供應器規格再提高,使產氫原型機更安全及長久運作進行海水分解。
- 四、由於海水會進行鹼化處理,因此電解後的海水含有 K⁺、Na⁺ 與 CIO- 離子,因此此種具有導電度的廢水需先處理才能放流。因此建議日後放流前可以進行電透析技術,利用離子交換膜將所蘊含之陰與陽離子移除。 或是經由高鹽溶液轉化酸鹼技術 (R2A) 形成含有 10 wt% 的 HCl、H₂SO₂ 或 NaOH 的再生酸或鹼液,能夠回收再利用 (林冠佑, 2021)。
- 五、 若鹼性水電解產氫原型機日後要應用海水,目前機器需要於低溫及室壓 運作。並環境的選擇根據先前研究的數據,需於海水中額外添加1M的 KOH水溶液,使電解液保持為鹼性pH=14,藉此避免任何 Cl2 生成的機 會。另外空間需有良好的通風及抽氣設備,避免氫氣累積。儲存及運送 方面建議尋找可專業進行液態氫運送之專業廠商。

參考資料

依中英文分列,中文列於前,依作者姓名筆劃順序排列。英文列於後,依姓氏 字母順序排列每條文獻書目。

- (1) 中華民國國家發展委員會(2022)。臺灣2050淨零排放路徑及策略總說明。 中華民國國家發展委員會。
- (2) 王婷虹(2023年4月7日)。日本經產省於2023/4/5公布《氫能基本戰略》
 修訂草案,以2040年氫氣供應每年達1200萬噸為目標。經濟部能源
 署,能源知識庫。檢自
 https://km.twenergy.org.tw/Data/db more?id=7141
- (3) 天聖金屬科技(2014年10月22日)。ASTM B-117 鹽霧測試與實際天數換 算。檢自 https://www.zenda.com.tw/faq/content/9/130/tw/astm-b_117-%E9%B9%BD%E9%9C%A7%E6%B8%AC%E8%A9%A6%E8%88%8 7%E5%AF%A6%E9%9A%9B%E5%A4%A9%E6%95%B8%E6%8F%9 B%E7%AE%97.html
- (4) 台灣積體電路製造股份有限公司。ESG 管理平台。台灣積體電路製造股份有限公司。檢自 https://esg.tsmc.com/ch/ESG/ESGManagement.html
- (5) 台灣氣候聯盟(2022年8月4日)。攜手ICT 產業落實淨零轉型!台灣氣候
 聯 盟 成 立 。 台 灣 氣 候 聯 盟 。 檢 自 https://www.tcp.org.tw/news/c20ad4d76fe97759aa27a0c99bff6710
- (6) 台灣電力公司(2023年11月20日)。再生能源發電概況。台灣電力公司。
 檢
 https://www.taipower.com.tw/tc/page.aspx?mid=204&cid=155&cchk=8a
 752cb2-e02c-418d-ba42-43a78aec1d51
- (7) 西村康稔(令和5年8月23日)。我が国のグリーントランスフォーメーション実現に向けて。內閣官房
- (8) 邱虹儒、王穎達、謝雯凱、林綉娟、闕棟鴻、劉家豪、林韋廷。綠能所 國際氫能發展概述。工業技術研究院綠能與環境研究所

- (9) 周桂蘭(2016年4月5日)。再生能源廠商力拼儲能新技術,2025年大型蓄
 電池的全球市場規模將達43.53億美元。經濟部能源局,能源知識庫。
 檢自 https://km.twenergy.org.tw/Data/db more?id=1235
- (10) 胡華勝(2022年10月26日)。台灣躍升2050再生能源大國,「這一步」很
 關鍵。ESG 遠見。檢自 https://www.gvm.com.tw/article/95591
- (11) 林全(2016年8月31日)。不是夢洋流黑潮發電取代核電廠。中央通訊社。
 檢自 https://www.cna.com.tw/news/aipl/201608310367.aspx
- (12) 林韋廷(2023年8月25日)。日本第7次綠色轉型(GX)實行會議於2023/8/23
 辦理,主軸為討論GX,經濟轉型債券相關推動內容。經濟部能源局, 能源知識庫。檢自 https://km.twenergy.org.tw/Data/db more?id=7176
- (13) 林祥輝(2017年12月26日)。日本政府公布「氫能基本戰略」,提出2030 年家庭用燃料電池530萬台、燃料電池汽車80萬輛、加氫站900座、 氫氣成本30日元/Nm³等目標。經濟部能源局,能源知識庫。檢自 https://km.twenergy.org.tw/Data/db_more?id=2468
- (14) 林冠佑(2021年11月30日)。廢水離子處理與酸鹼廢液純化回收技術。工 業技術研究院
- (15) 施沛宏(2023年8月9日)。2023 年全球再生能源現況報告。工業技術研究院緣能與環境研究所
- (16) 能源教育資源總中心(2021年7月30日)。 *氫的顏色 綠氫、藍氫、灰氫、褐 氫 怎 麼 區 分*?。 能 源 教 育 資 源 總 中 心 。 檢 自 https://learnenergy.tw/index.php?inter=knowledge&caid=5&id=666
- (17) 陳建宏(2020年5月18日)。海洋能源開發所面臨的挑戰。能源教育資源
 總 中 心 。 檢 自
 https://learnenergy.tw/index.php?inter=knowledge&caid=4&id=516
- (18) 陳發林(2013年8月30日)。臺灣黑潮電廠-世紀大工程。國家科學及技術
 委員會科技大觀園。檢自
 https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/C000009/detail?ID=3a5db67d-

76f5-46a1-a81e-e219acc540dd

- (19) 國家環境毒物研究中心 (2013年8月1日)。 Chlorine。國家環境毒物研究 中心。
- (20) 曾文生(2022)。2022經濟論衡_20-3_3-1.專題報導_淨零能源轉型與綠色 成長商機。中華民國國家發展委員會
- (21) 經濟部能源局(2021年6月2日)。國際再生能源發展趨勢與政策。經濟部
 能源局。檢自
 https://www.re.org.tw/knowledge/more.aspx?cid=201&id=3966
- (22) 經濟部能源署(2023年8月10日)。2022年燃料燃燒之二氧化碳排放統計 與分析。經濟部能源署
- (23) 経済産業省 (令和5年4月5日)。水素基本戦略 骨子案。経済産業省
- (24) 廖禹婷(2022年8月23日)。【綠電的荒與慌】九成綠電被台積電掃貨? 業界直指自由市場兩大困境。環境資訊中心。檢自 https://einfo.org.tw/node/234837
- (25) 楊聰仁 (1992)。腐蝕概論. 防蝕工程, 6, 57-65。
- (26) Apple (2022, October 25). Apple calls on global supply chain to decarbonize by 2030. Apple Inc. Retrieved form https://www.apple.com/newsroom/2022/10/apple-calls-on-global-supplychain-to-decarbonize-by-2030/
- (27) Amazon (2021). 2021 Sustainability Report. Amazon. Retrieved form https://sustainability.aboutamazon.com/environment/carbon-footprint
- (28) Bates, M. K.; Jia, Q.; Doan, H.; Liang, W.; Mukerjee, S. (2015) Charge-Transfer Effects in Ni–Fe and Ni–Fe–Co Mixed-Metal Oxides for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. ACS Catalysis, 6, 155-161. DOI: 10.1021/acscatal.5b01481.
- (29) Britton, B. (2022, March 31). Alkaline AEM water electrolysis with Ionomr Innovations' Aemion+®. Hydrogen Tech World. Retrieved form

https://hydrogentechworld.com/alkaline-aem-water-electrolysis-withionomr-innovations-aemion

- (30) Chen, J.; Zhang, X.; Li, C.; Zhang, X.; Ren, Y.; He, J.; Chen, J. (2020).
 Calculation Method of Specific Surface Area of Foam Metal Based on an Ideal Tetradecahedron Model for Lithium Ion Battery. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 1-7. DOI: 10.1155/2020/2478579.
- (31) Collins, L. (2022, July 13). Enapter eyes 83% cost reduction for its unique AEM hydrogen electrolysers by 2025. Recharge. Retrieved form https://www.rechargenews.com/energy-transition/exclusive-enapter-eyes-83-cost-reduction-for-its-unique-aem-hydrogen-electrolysers-by-2025/2-1-1256489
- (32) Dresp, S.; Dionigi, F.; Klingenhof, M.; Strasser, P. (2019). Direct
 Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges. ACS
 Energy Lett, 4, 933-942. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00220.
- (33) Dong, C.; Han, L.; Zhang, C.; Zhang, Z. (2018) . Scalable Dealloying Route to Mesoporous Ternary CoNiFe Layered Double Hydroxides for Efficient Oxygen Evolution. ACS Sustain. Chem. Eng, 6, 16096-16104. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02656.
- (34) Devi, Y.; Huang, P. J.; Chen, W. T.; Jhang, R. H.; Chen, C. H. (2023). Roll-to-Roll Production of Electrocatalysts Achieving High-Current Alkaline Water Splitting. ACS. Appl. Mater. Interfaces., 15, 9231-9239. DOI: 10.1021/acsami.2c19710 From NLM Publisher.
- (35) Dionigi, F.; Reier, T.; Pawolek, Z.; Gliech, M.; Strasser, P. (2016). Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel-Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater Electrolysis. *ChemSusChem*, 9, 962-972. DOI: 10.1002/cssc.201501581 From NLM Medline.
- (36) Enapter. What is the difference between the traditional alkaline and AEM technology, and what are the advantages of AEM? Enapter. Retrieved form

https://www.enapter.com/newsroom/kb_post/what-is-the-differencebetween-the-traditional-alkaline-and-aem-technology-and-what-are-theadvantages-of-aem

- (37) Enapter_Datasheet_EL40_EN. Enapter, chromeextension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://handbook.enapter.co m/electrolyser/el40/downloads/Enapter_Datasheet_EL40_EN.pdf
- (38) European Commission (2022, December 13). Carbon Border Adjustment Mechanism. Retrieved form https://taxation-customs.ec.europa.eu/greentaxation-0/carbon-border-adjustment-mechanism_en
- (39) European Commission (2022, May 18) . *REPowerEU: A plan to rapidly* reduce dependence on Russian fossil fuels and fast forward the green transition. European Commission: Brussels.
- (40) European Commission (2023, March 16). Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions. European Commission: Brussels.
- (41) European Commission (2023, March 16). Commission outlines European Hydrogen Bank to boost renewable hydrogen. European Commission: Brussels.
- (42) Feng, C.; Faheem, M. B.; Fu, J.; Xiao, Y.; Li, C.; Li, Y. (2020) . Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives. *ACS Catalysis*, 10, 4019-4047. DOI: 10.1021/acscatal.9b05445.
- (43) Gong, L.; Chng, X. Y. E.; Du, Y.; Xi, S.; Yeo, B. S. (2017). Enhanced Catalysis of the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction by Iron(III) Ions Adsorbed on Amorphous Cobalt Oxide. *ACS Catalysis*, *8*, 807-814. DOI: 10.1021/acscatal.7b03509.
- (44) Gao, T.; Jin, Z.; Liao, M.; Xiao, J.; Yuan, H.; Xiao, D. (2015). A trimetallic

V–Co–Fe oxide nanoparticle as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*, 17763-17770. DOI: 10.1039/c5ta04058b.

- (45) Guo, J.; Zheng, Y.; Hu, Z.; Zheng, C.; Mao, J.; Du, K.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z.; Ling, T. (2023). Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst. *Nature Energy*, *8*, 264-272. DOI: 10.1038/s41560-023-01195-x.
- (46) Hsia, J. Chemistry of Chlorine (Z=17). LibreTexts. Retrieved from https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental _Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/El ements_Organized_by_Block/2_p-Block_Elements/Group_17%3A_The_Halogens/Z017_Chemistry_of_Chlor ine_(Z17)
- (47) The White House (2022, August 15). BY THE NUMBERS: The Inflation Reduction Act. The White House.
- (48) Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Muller, A. M. (2016). Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chem. Rev.*, *116*, 14120-14136. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00398.
- (49) International Energy Agency (2020, September). Energy Technology Perspectives 2020: Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage; International Energy Agency.
- (50) International Energy Agency (2023, February). *Electricity Market Report* 2023; International Energy Agency, Paris.
- (51) IRENA (2021) . *Making the breakthrough: Green hydrogen policies and technology costs*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- (52) Jhang, R.-H.; Yang, C.-Y.; Shih, M.-C.; Ho, J.-Q.; Tsai, Y.-T.; Chen, C.-H.
 (2018) 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*, *6*, 17915-17928. DOI: 10.1039/c8ta05629c.

- (53) KPMG (2020, November 25). The hydrogen trajectory. KPMG Central Services. Retrieved from https://home.kpmg/be/en/home/insights/2021/03/eng-the-hydrogentrajectory.html
- Kou, T.; Wang, S.; Li, Y. (2021). Perspective on High-Rate Alkaline Water
 Splitting. ACS Materials Letters, 3, 224-234. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00536.
- (55) Liu, D.; Li, X.; Chen, S.; Yan, H.; Wang, C.; Wu, C.; Haleem, Y. A.; Duan, S.;
 Lu, J.; Ge, B.; et al. (2019). Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nature Energy*, *4*, 512-518. DOI: 10.1038/s41560-019-0402-6.
- (56) California Legislative (2023, October 9). SB-253 Climate Corporate Data Accountability Act. California Legislative.
- 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. (2021). Rock Salt Oxide Hollow Spheres Achieving Durable Performance in Bifunctional Oxygen Energy Cells. ACS Appl. Energy Mater., 4, 3448-3459. DOI: 10.1021/acsaem.0c03209.
- Loomba, S.; Khan, M. W.; Haris, M.; Mousavi, S. M.; Zavabeti, A.; Xu, K.;
 Tadich, A.; Thomsen, L.; McConville, C. F.; Li, Y.; et al. (2023). Nitrogen-Doped Porous Nickel Molybdenum Phosphide Sheets for Efficient Seawater Splitting. *Small*, 19, e2207310. DOI: 10.1002/smll.202207310 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- Microsoft (2020, January 6). Microsoft will be carbon negative by 2030.
 Microsoft. Retrieved from https://blogs.microsoft.com/blog/2020/01/16/microsoft-will-be-carbon-

negative-by-2030/

- (60) Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. (2014). Metal-organic framework derived hybrid Co3O4-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, *136*, 13925-13931. DOI: 10.1021/ja5082553 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (61) Ma, Y.; Liu, D.; Wu, H.; Li, M.; Ding, S.; Hall, A. S.; Xiao, C. (2021).
 Promoting Bifunctional Water Splitting by Modification of the Electronic Structure at the Interface of NiFe Layered Double Hydroxide and Ag. ACS. Appl. Mater. Interfaces, 13, 26055-26063. DOI: 10.1021/acsami.1c05123
 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (62) Newcomb, L. B.; Marucci, M. E.; Green, J. R. (2018). Explosion limits of hydrogen-oxygen mixtures from nonequilibrium critical points. *Physical chemistry chemical physics : PCCP, 20,* 15746-15752. DOI: 10.1039/c8cp00905h From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (63) Qian, G.; Chen, J.; Luo, L.; Yu, T.; Wang, Y.; Jiang, W.; Xu, Q.; Feng, S.; Yin,
 S. (2020) . Industrially Promising Nanowire Heterostructure Catalyst for Enhancing Overall Water Splitting at Large Current Density. *ACS Sustainable Chemistry* & *Engineering*, 8, 12063-12071. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03263.
- (64) Reier, T.; Nong, H. N.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Strasser, P. (2017).
 Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments -Reaction Mechanisms and Catalysts. *Adv. Energy Mater.*, 7. 1601275. DOI: 10.1002/aenm.201601275.
- (65) Simmons, J. G. (1963). Electric Tunnel Effect between Dissimilar
 Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. J. Appl. Phys., 34, 2581-2590.
 DOI: 10.1063/1.1729774.
- (66) Sun, C.; Wang, H.; Ji, S.; Wang, X.; Linkov, V.; Tian, X.; Yao, L.; Zhao, J.; Wang,
 R. (2021). Layer-structured FeCo bihydroxide as an ultra-stable

bifunctional electrocatalyst for water splitting at high current densities. Sustainable Energy & Fuels, 5, 2747-2752. DOI: 10.1039/d1se00380a.

- (67) Sun, Z.; Cao, X.; Tian, M.; Zeng, K.; Jiang, Y.; Rummeli, M. H.; Strasser, P.;
 Yang, R. (2021). Synergized Multimetal Oxides with Amorphous/Crystalline Heterostructure as Efficient Electrocatalysts for Lithium–Oxygen Batteries. *Adv. Energy Mater.*, *11*, 2100110. DOI: 10.1002/aenm.202100110.
- (68) Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K.;
 Jaramillo, T. F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, *355*, eaad4998. DOI: 10.1126/science.aad4998 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (69) Shih, M. C.; Jhang, R. H.; Tsai, Y. T.; Huang, C. W.; Hung, Y. J.; Liao, M. Y.;
 Huang, J.; Chen, C. H. (2019). Discontinuity-Enhanced Thin Film Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small*, 15, e1903363. DOI: 10.1002/smll.201903363 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (70) Tong, W.; Forster, M.; Dionigi, F.; Dresp, S.; Sadeghi Erami, R.; Strasser, P.;
 Cowan, A. J.; Farràs, P. (2020). Electrolysis of low-grade and saline surface water. *Nature Energy*, *5*, 367-377. DOI: 10.1038/s41560-020-0550-8.
- (71) United Nations (2015) . *paris agreement*. United Nations.
- (72) Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiasse, A. W.; Koper, M. T. M. (2018).
 MnO(x)/IrO(x) as Selective Oxygen Evolution Electrocatalyst in Acidic Chloride Solution. J. Am. Chem. Soc., 140, 10270-10281. DOI: 10.1021/jacs.8b05382.
- Wu, Z.; Wang, X.; Huang, J.; Gao, F. (2018). A Co-doped Ni–Fe mixed oxide mesoporous nanosheet array with low overpotential and high stability towards overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, *6*, 167-178. DOI: 10.1039/c7ta07956g.

- (74) Xu, D.; Stevens, M. B.; Cosby, M. R.; Oener, S. Z.; Smith, A. M.; Enman, L. J.; Ayers, K. E.; Capuano, C. B.; Renner, J. N.; Danilovic, N.; et al. (2018). Earth-Abundant Oxygen Electrocatalysts for Alkaline Anion-Exchange-Membrane Water Electrolysis: Effects of Catalyst Conductivity and Comparison with Performance in Three-Electrode Cells. *ACS Catal.*, *9*, 7-15. DOI: 10.1021/acscatal.8b04001.
- (75) Yeh, C. H.; Hsu, W. Y.; Hsu, C. C.; Valinton, J. A. A.; Yang, C. I.; Chiu, C. C.; Chen, C. H. (2021). Cobalt Iron Oxides Prepared by Acidic Redox-Assisted Precipitation: Characterization, Applications, and New Opportunities. ACS. Appl. Mater. Interfaces, 13, 52181–52192. DOI: 10.1021/acsami.1c11217.
- (76) Yu, J.; Cao, Q.; Li, Y.; Long, X.; Yang, S.; Clark, J. K.; Nakabayashi, M.;
 Shibata, N.; Delaunay, J.-J. (2019). Defect-Rich NiCeOx Electrocatalyst with Ultrahigh Stability and Low Overpotential for Water Oxidation. ACS Catalysis, 9, 1605-1611. DOI: 10.1021/acscatal.9b00191.
- (77) Zegeye, T. A.; Chen, W.-T.; Hsu, C.-C.; Valinton, J. A. A.; Chen, C.-H.
 (2022) . Activation Energy Assessing Potential-Dependent Activities and Site Reconstruction for Oxygen Evolution. *ACS Energy Letters*, 7, 2236-2243. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c01103.

附錄一

在第四章第四節會委託國防大學葛明德教授,是由於以下因素:

- 一、從 2008 年研究至今,在電化學、表面處理技術、防蝕材料領域為專家。
- 二、材料腐蝕相關文獻發表在許多高影響力期刊: Journal of Power Sources (Impact Factor: 9.794) 2 篇、Materials and Design (Impact Factor: 9.417) 1 篇、 Applied Surface Science (Impact Factor: 7.392) 2 篇、Journal of Materials Research and Technology (Impact Factor: 6.4) 4 篇、Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (Impact Factor: 5.7) 5 篇、Nanomaterials (Impact Factor: 5.7196) 1 篇。
- 三、擔任過許多重要的職務,例: 中華民國防蝕工程學會理事、中華民國火藥學 會常務監事、台灣鎂合金協會第三屆理事、中華電漿工程學會常務理事、 中華民國國防科技學術研究學會秘書長、中華民國火藥技術主任編輯 (Editor-in-Chief)
- 四、獲選美國史丹佛大學公布的「全球前2%頂尖科學家」殊榮
- 五、優異研究結果,獲多家媒體採訪。例:青年日報 https://tw.news.yahoo.com/%E7%90%86%E5%B7%A5%E5%AD%B8%E9%99%A2%E7%A0 %94%E7%99%BC%E6%A7%8D%E6%9E%9D%E9%8D%8D%E8%86%9C%E8%BC%95%E 5%85%B5%E5%99%A8%E9%87%8D%E5%A4%A7%E9%9D%A9%E6%96%B0-160000739.html、 中時新聞網 https://www.chinatimes.com/newspapers/20171117001469-中 華 民. 社 260107?chdtv 丶 或 或 防 部 青 年 日 報 https://www.ydn.com.tw/news/newsInsidePage?chapterID=1505601

六、擁有 129 項化學研究專利。

附錄二

操作說明

(一) 設備電源開關 (圖 37):

- 1. 將設備電源線接至交流 220 V 電源插座或端子
- 2. 開啟無熔線斷路器A
- 3. 開啟無熔線斷路器 B
- 4. 設備關機則依相反步驟進行



圖 37、電源開關步驟示意圖。

- (二) 人機介面說明 (圖 38):
- 1. 燈號

運轉狀態:綠燈(正常)、紅燈(Alarm)、黃燈(Stand by)

2. AUTO 為自動模式按鈕, MANUAL 為手動模式按鈕, 兩種模式只能二擇一,

當手動模式按鈕按下時,系統是無法自動啟動。手動模式主要作為各部件 單動測試使用,正常操作時請選擇自動模式按鈕。

- 當按下 AUTO 自動模式按鈕後,才可以接續按下啟動按鈕及停機按鈕,而 復歸按鈕是當異常狀況排除後,按下可讓系統回歸正常待機狀態。
- 當按下 MANUAL 手動模式按鈕後,接續按下子分頁手動控制,即可進行 部件單動控制測試。
- 主畫面共有四個子分頁,分別為運轉流程、電源供應器控制、手動控制及 警報狀態。



圖 38、人機主介面。

(三) 運轉流程頁面

- 進入運轉流程頁面時,可看到系統水幫浦運轉狀態、鹼性海水儲存桶液位 狀態、流量開關 FS1 及 FS2 狀態、T1 及 T2 流體溫度數值、氫氣及氧氣產 氣量數值 (L/min)。
- 每只電堆皆有裝設熱電偶,可量測每只電堆內液體的溫度,當 T1 與 T2 溫 度達到設定值時,散熱風扇會啟動,若 T1 與 T2 溫度持續上升達保護值時, 系統會停機保護。



圖 39、運轉流程頁面。

(四) 電源供應器設定頁面

• 可手動輸入設定電壓及電流值,並會顯示輸出的功率。

Top ⁺ energy Toplus Crercy Corporation		回主畫面
設定電壓 0.00 ∨	PS1 0.00v 0.00 _A 0.00w	
設定電壓 0.00 v	PS2 0.00v 0.0A 0.00w	

圖 40、電源供應器設定頁面。

(五) 手動控制設定頁面

- MC1:為控制直流電源供應器電源之開關按鈕
- WP1:為控制水幫浦之關關按鈕
- Fan1:為控制散熱風扇1之開關按鈕
- Fan2:為控制散熱風扇2之開關按鈕
- BZ:為控制蜂鳴器之開關按鈕
- 紅燈:為控制紅色燈號之開關按鈕
- 黄色:為控制黃色燈號之開關按鈕
- 綠色:為控制綠色燈號之開關按鈕

•

Top ⁺ energy Topla Energy Copuration	回主畫面
AUTO MANUAL	MC1WP1Fan1Fan2BZ紅燈黃燈綠燈

圖 41、手動控制設定頁面。

(六) 警報狀態頁面

• 顯示歷史警報訊息及原因

(Top ⁺ en	ergy gy Corporation				回主畫面
	序號	觸發日期	觸發時間	訊息	已恢復時間	< <u>(</u>)

圖 42、警報狀態頁面。

(七)防止無水下機器空轉之安全裝置

- 此設備裝設有流量開闢,當液體管路中偵測到無流體流過,流量開闢會觸發訊號給控制 PLC (Programmable Logic Controller),會判定為無水狀態,系統會停機。
- 諸水桶裝設有浮球液位計,當液位低於設定值時,液位計會觸發訊號給控制PLC,會判定為液位過低,系統會停機。

(八) 操作注意事項

- 1. 於設備電源開啟時,應戴絕緣手套謹慎操作,注意觸電危險。
- 諸水桶設有液位明視管,可輔助確認儲水桶內液體液位,當發現液位過低時,應立即補充。

附錄三

執行工作報告書審查及第一次工作會議紀錄

壹、日期:112年3月15日09時00分

貳、地點:本院第二會議室

參、主持人:廖主任建明 紀錄:鄭明宏

肆、出列席單位及人員:本院(廖主任建明、鄭副研究員明宏、李助理研究員傳 宗、余助理研究員采倫、陳助理研究員沛宏)、國立中山大學(陳軍互教授、劉 昀佩研究助理)

伍、主席致詞:(略)

陸、國立中山大學簡報: (略)

柒、委員及各單位意見:

一、孫委員嘉良

(一)請在內文補充目前技術與國內外其他廠商的差異。

謝謝委員建議,已新增國外技術對照第60頁至第61頁第七章。

(二)為推廣本會及所屬科研成果,建請將本案成果以科普方式呈現製作相關文件,並以國海院名義上傳國海院獲國科會科技大觀園等相關網站。

謝謝委員建議,會將本案成果按照便宜、耐用的主題,製作簡易明瞭的海報,並與國海院綜合規畫暨人力培訓中心連絡討論,最後將科普海報上傳國海院中海洋教育推廣的頁面。

(三)P.25 預期成果(二)即時監測催化劑在進行鹼性海水分解時所產生的氣體產物,避免氯氣等產生。此是否遺屬預期成果,請再酌。

▶ 謝謝委員建議,會於工作計畫書內移除此項。

(四)工作計畫書之付件含投標時之所附相關證明文件是否尚有必要,若無必要,則請刪除。

谢謝委員建議,會於工作計畫書內移除含投標時之所附相關證明文件。

(五)錯、漏請修正,並在檢視是否有其他錯字,如:第V頁項次16"智財"之權利 及義務、第VII頁計"畫"書摘要、第IX頁計"畫"書摘要、第7、8、9頁之階層符 號請再檢視(應為一、(一)、1、(1)...方式)、第27頁主持人簽章及填表日期請補 入。

谢謝委員建議,會仔細檢查工作計畫書錯字或漏字,而階層符號皆改為 一、(一)、1、(1)的方式。

二、余助理研究員采倫

(一)請再補充說明催化劑的成份組合,並說明如何檢驗損耗。

> 報告中的催化劑 1 為金屬元素 Co 與 Mn 組合之多元金屬氫氧化物。而檢驗 損耗則藉由穩定度測試,量測在海水環境下,電壓是否穩定不上下起伏, 並利用 ICP 鑑定電解前與後的催化劑元素組成分,比較催化劑中的元素含 量是否有減少。最後以 SEM 進行雙重證明觀察催化劑有無剝落。操作方法 見第 16 頁至第 20 頁第二章第二節。

(二)請再補充說明有關產生的氣體監測設備及相關檢測方式。

各工作項目的研究方法及過程(包含氣體監測設備)已新增至第16頁至第20 頁第二章第二節。

三、李助理研究員傳宗

(一)請補充所建置出來的製氫機的驗證內容及標準,並說明如何檢驗以符合需求書的規定。

▶ 驗證內容及標準已新增至第20頁,而如何檢驗已新增至第二章第二節。

四、陳助理研究員沛宏

(一)團隊於工作計畫書內,已有回覆及補充說明評選時審查委員問題,肯定團隊的認真。

(二)、計畫書第3頁,最後一段有關"灰氫"及"綠氫"說明方式容易產生誤會,請再調整文字說明。

▶ 謝謝委員建議,已重新修正如第9頁至第10頁第一章第五節。

(三)計畫書第16頁,請團隊提供有關未來應用於海水(原型機)製氫時,所需注意 原則、規範等,作為本院未來在應用上的參考(環境選擇、修求、機器設備、材 質等)

▶ 已新增至第63頁第九章。

(四)非常期待團隊階段性成果:

 第4月及6月預定完成之催化劑及電池,是否可提供相關實驗影像檔或是要 請本院參觀實驗成果。

▶ 謝謝委員建議,歡迎貴院參觀實驗成果。

2. 計畫書第24頁,未規劃產氫原型機驗證及優化之進度。

謝謝委員建議,已規劃產氫原型機驗證及優化之進度,並完成測試優化條件電解質溫度及 KOH 濃度調控。

五、鄭副研究員明宏

- (一)本案報告請依照需求書的工項以各章節表示,以利後續檢驗之用。
- 依國海院格式編寫,已補充研究方法、相關文獻、結論及建議等等,並按照需求書中的主要工項(一)與(二)用專章的方式來編寫報告。
- (二)請團隊依據所規劃方式進行,本院將視情況召開後續工作會議。
- ▶ 謝謝委員建議,會按照契約中的計畫進度辦理。

六、廖主任建明

- (一)催化劑的組成為何?此催化劑是否有取得專利或發表?
- 催化劑1為金屬元素Co與Mn組合之多元金屬氫氧化物。而本團隊開發之 ARD技術與催化劑1已發表文獻,也取得專利。

捌、結論

一、執行工作計畫書經本會議審查後原則通過。

二、請執行單位依據各委員審查意見修正,納入期中報告中,並回覆辦理情 形,另請團隊注意後續工作檢核時程。

玖、散會(時間):上午10時15分

期中報告書審查會議紀錄

壹、日期:112年7月18日10時30分

貳、地點:本院第二會議室

參、主持人:翁主任秘書健二 紀錄:鄭明宏

肆、出列席單位及人員:賴委員振立、孫委員嘉良、本院(翁主任秘書健二、廖 主任建明、鄭副研究員明宏、李助理研究員傳宗)、國立中山大學(陳教授軍 互、劉昀佩助理)

伍、主席致詞:(略)

陸、國立中山大學簡報: (略)

柒、委員及各單位意見:

一、賴委員振立

(一)添加1MKOH於實際使用之可行性極可能遭遇之難處?

實際運行海水電解一定要用1MKOH,否則會產生氯氣,詳見於第28頁至 第29頁第三章第三節與第55頁至第69頁第六章第三節。另外海水鹼化技 術已運用在產業,所以添加1MKOH應為可行。

(二)未詳述抗腐蝕分析之 KOH 之濃度,SST 鹽霧試驗,未加 KOH 未載明溫度。另"肉眼觀察"並非科學化方式,建議使用AFM重量變化,ICP比較證明。

已於第40頁至第42頁第四章第四節新增實驗之參數(包含添加KOH之濃度、環境溫度及量測的標準),另外有SEM更詳細觀測,SST鹽霧試驗後的催化劑表面,單非肉眼觀察。

(三)催化劑是否有安排進行長時間試驗?請說明

▶ 於期中審查會議中說明催化劑能運行於 KOH 溶液 100 h。

(四)能源轉換效率與國外技術之比較?有無法超過73.79%?

已於第60頁第七章說明與 Enapter 公司比較能源轉換效率。日後可研發改 良單電池的效能,藉此提升機組的能源轉換效率。

(五)在電解過程中是否有升溫問題?有無量測?請補充

不論單電池測試或產氫機測試皆有量測溫度,而產氫機具有升溫的問題, 於第55頁。

二、孫委員嘉良

(一)抗腐蝕分析、SST 鹽霧試驗所找實驗室是否具有相關認證?或是其他原因?請 補充

- 由於葛教授的專長為防蝕材料領域,且許多相關文獻發表在高影響力期 刊,詳見於附錄一第74頁。
- (二)圖 12 與圖 14 看起來不像 H₂: O₂ 為 2:1,請檢視圖片並說補充說明。
- 見於第 38 頁至第 39 頁,圖中偵測的為氫與氧壓力,藉由換算公式可得莫 耳,而所得的莫耳比 H₂:O₂為 2:1,換算公式已新增於第 19 頁方程式 2-5 與 2-6。
- (三) P.21 提及表6 數據並表示不採信此數據之情形,請再行補充說明。
- 已於期中審查會議中說明由於 ICP 量測樣品數為 1,不確定人為合成造成的誤差是否會影響數值,因此增加送測樣品數量,藉此提升數值準確度, 於第48頁至第49頁。
- (四)圖 14 右側 2.8 hr 之氣體分壓 O2 已降至 0 為何 H2 上有分壓殘存,請再說明。
- 由於 2.8 h 時,實驗已經停止,也停止輸送載流氣體,因此系統內殘餘的氫 氣與氧氣緩慢通過質譜,且氫氣量比氧氣量還多,所以氧氣完全離開時, 還有些微氫氣,見第 50頁。

三、李助理研究員傳宗

(一)簡報第17頁及報告19頁溫度的影響為何?實驗優化的進度為何,是否可以 在今年完成,另是否可以做出一個趨勢比較,俾利後續理解。

- ▶ 在單電池系統中,溫度會影響效率;而在原型機中,溫度比較反映系統電流高低。而原型機先藉有機組改良、電解質溫度及KOH濃度調控來優化。
- (二)依需求書之要求,以專章的方式來編寫報告,以利後續驗收。

▶ 依需求書中的主要工項(一)與(二)以專章的方式來編寫報告。

四、鄭副研究員明宏

(一)請再補充相關文獻,並強化說明國內外當前發展並用一些圖表方式進行清 楚比較。

已補充文獻於於第23頁至第30頁第三章,而國外技術對照於新增第60頁 至第61頁第七章。

(二)相關圖示解析度和大小建議調整,讓讀者較易閱讀。

▶ 已將圖放大,且選擇最優異的解析度,使更易閱讀

(三)依據甘梯圖,原型機設計預計在8~9月完成,若有完成在煩請通知承辦,已 安排至現場檢視。

(四)請補充委外進行分析的方法與條件,以便可清楚理解整體驗證過程。

已於第40頁至第42頁第四章第四節新增實驗之參數(包含添加 KOH之濃度、環境溫度及量測的標準),另外有 SEM 更詳細觀測,SST 鹽霧試驗後的催化劑表面,單非肉眼觀察。

五、廖主任建明

(一)請增加結論與建議章節。

▶ 已新增結論第62頁第八章,而建議章節至第63頁第九章。

(二)雖文獻收集非工作項目,但仍請團隊以文獻收集或現況分析等章節說明國內外發展歷史與現況。

已補充文獻於於第23頁至第30頁第三章,而國外技術對照於新增第60頁 至第61頁第七章。

(三)機組製作的成本,請於期末報告中列出,以利後續計畫執行。

▶ 已新增至附錄四第93頁。

六、翁主任秘書健二

- (一)期中報告過於簡略,請依國海院格式要求撰寫。
- 依國海院格式編寫,以補充研究方法、相關文獻、結論及建議等等 (二)工作項目文獻收集未詳述於報告中。
- ▶ 已補充文獻於第23頁至第30頁第三章。
- (三)催化劑在海水下5小時可製造多少氫。
- ▶ 25 cm²催化劑 5 小時可製造 5.4834 × 10⁻⁴ m³ 的氫。
- (四)自製氫的濃(純)度?
- ▶ 原型機海水電解製氫濃度為 96.24% 於第 56 頁。

捌、結論

- 一、本案期中報告書原則審查通過。
- 二、請執行單位將各委員審查意見納入後續執行參考;須修正部分,請納入期 末報告書一併修正,亦請團隊注意後續工作時程。
- **玖、**散會(時間):上午12時00分

期末報告書審查會議紀錄

壹、日期:112年11月8日14時00分

貳、地點:本院貴賓室

參、主持人:翁副院長健二 紀錄:鄭明宏

肆、出列席單位及人員:林委員柏亨、邱委員永芳、孫委員嘉良、本院(翁副院 長健二、鄭副研究員明宏)、國立中山大學(陳教授軍互、劉昀佩助理);廖主任 建明[書面]

- 伍、主席致詞:(略)
- 陸、國立中山大學簡報:(略)

柒、委員及各單位意見:

一、林委員柏亨

(一)未來如實際用在海上,鹼性海洋水是否有放流問題?多久需補充海水與KOH?

- ▶ 放流問題請見第63頁第九章。
- 由於陰離子交換膜可承受的鹼度為2M,因此在原型機中,運作的電解液 快要剩於原先的一半時,需立即補充鹼性海水。另外在無水運轉的安全裝 置保護下,電解液須高於最低水位限制(人機介面-運轉流程中所標示的 H)。

(二)清華周教授的研究指出,Na 對催化有很大的影響,本系統是是否有此問題?

b 由於在清華周教授的系統中,聚合物光催化劑上富含電子之處會吸引 Na⁺,使電子無法傳遞給 Pt 進行 HER 反應,顯示光催化劑的活性位置會被 陽離子阻隔。然而我方的電催化劑為多元金屬氫氧化物,表面無電子吸引 Na⁺,且兩電極間是靠 H₂O 與 OH⁻ 傳遞,然而 Na⁺ 也不會與環境中的 OH⁻ 形成 NaOH 固體。因此多年研究並無發現 Na⁺ 對我方系統的影響。

(三)如果要放大此設備,電極形式是否有列入考慮?放大電極V.S多台儀器串聯 是否有辦法評估?

- 目前電極採用方型的市售泡沫鎳,然而電極的面積、形狀及厚度,還有電 堆是以並聯或是串聯的形式皆會影響能源效率,因此正與國立中正大學的 陳永松教授合作研究電極的各樣參數條件。
- 若未來要實際運作於海上,考慮運作空間有限,不建議多台原型機串聯, 而應當先提升催化劑的電解效率,進而增加單一台原型機的能源效率後, 再增加電堆數量或電極大小。

二、邱委員永芳

(一)應考量在海中直接製氫的可行性及儲存氫的方式。

- 先前規劃原型機為海上運作,考慮到原型機面臨海上空氣及內部鹼性海水的腐蝕問題,製作原型機前就有請廠商要注意並加強相關防鏽設計。另外海水先行經過鹼化處理,所以氯以 CIO 存在與海水中,而 CIO 可以殺菌消毒,避免機組生苔長藤壺等等。
- 谢謝委員建議,氫氣液化確實是很好的運送方式,未來會尋找國內氣體廠 商合作進行氫氣液化運送之研究。

(二)主系統在安全防護上的考量,如過熱、爆炸等工安情勢的應變。

- 當氫氣濃度大於 5% 時才會可能爆炸,然而由於氫氣容易擴散,因此若氫 氣洩漏時,很容易就擴散,較不會積累大於 5%,因此安全性會比鋰電池 高。而本計畫研究時,都有使用抽氣設備,因此並不會於研究室內累積氫 氣。
- 原型機有加裝安全裝置,例如電解液水量限制,防止機組內部無電解液時 電堆仍在運行。其二為電解液溫度限制,若溫度大於最大上限溫度,機組 會自動停機。還有電壓及電流最高上限設定,避免設備耗損過快。在所有 會通電的設備與電線上,也有進行絕緣處理。

(三)效能定義請再詳細說明。

已於第18頁與第19頁第二章第二節能源轉換效率說明。

(四)作業化下應進一步的研究方向和期程預估。

▶ 由於鹼性水電解原型機,仍有許多待解決的問題,因此未來偕同其他專家

學者,研究電堆設計、氣體儲存設備、電堆組裝與原型機建置,以利提升並改良鹼性水電解原型機的能源轉換效率。

(五)發電量的穩定性對製氫的影響性請詳加說明

由於考慮再生能源發電量的不穩定性,已在電解中嘗試增降壓,結果顯示 沒有太大的問題,見第四章第五節第43頁。

(六)模型系統未來擴展成實際最優化的機型大小,會有何困難的推估。

 電解水分解系統進行到模型化,會有操作電流太大、人員安全問題、空間 規劃問題與加裝抽氣設備之位置數量規劃。

(七)本次技術的專利是否有申請?著作權屬於國海院嗎?

本次原型機技術並未申請專利,而按照契約規定此計畫所產生之一台鹼性 水電解產氫機及數據(分析檢測催化劑變化與元件運作參數等數據),智財 權皆屬於國海院。

(八)運作時需要冷卻系統嗎?或空氣冷卻就OK嗎?

若原型機能源轉換效率提升,即可減少廢熱生成,因此應優先改良原型機設計與研究更高活性之催化劑。未改良前可以使用冷卻系統進行輔助。

(九)製氫後的儲存系統和運送安全性有規劃嗎?

目前先利用抽氣設備將氫氣排放至建築物外部,未來會尋找國內氣體廠商 規劃儲存系統及進行氫氣液化運送之研究。

(+) Q&A 應列入報告內。

▶ 謝謝委員建議,已放置於第80頁至第92頁附錄三。

三、孫委員嘉良

(一)成果科普展現,可強調便宜、耐用。

謝謝委員建議,會將本案成果按照便宜、耐用的主題,製作簡易明瞭的海報,並與國海院綜合規畫暨人力培訓中心連絡討論,最後將科普海報上傳國海院中海洋教育推廣的頁面。

(二) P.2 25公分交換膜水分解元件,厚度可再補充,另特定條件可明確敍述。

▶ 請見第17頁第二章第二節與第45頁第五章。

(三) P.63 表11 再修正。

▶ 謝謝委員建議,已修正完成,請見第56頁第六章第三節。

(四)表 10 相關數值意義,可再補充,細緻化,ex:電數電壓1V數值20.17...等可 於備註加強說明以利明瞭, "發電量"於產氫機之意義可再釐清補充清楚。

▶ 請見第52頁第六章第二節。

四、廖主任建明

(一)是否能估計本研究之產氫技術於產出每公斤氫氣所需要成本?大規模生產 之後之預估成本?

- 目前產生 1 m³ 的 H₂ 需要耗費耗能 21.80 度電,而氫氣體積密度為 0.09 kg/m³,因此產生 1 kg 的 H₂ 需要耗費耗能 242 度電,所以總電費為 242 度 電*綠電附加費 2.64元/度=638 元。研發原型機的價格大約 400 萬,以 10 年 攤還並 365 天皆開工的情形下,成本約為 4450元。因此產出每公斤氫氣所 需要成本約為 4,450 + 638 = 5,088 元
- 而若提升原型機能源轉換效率及大規模生產之後的預估成本為,產生1m³的H₂需要耗費耗能約6.84度電(能源轉換效率約47.99%),因此產生1kg的H₂需要耗費耗能76度電,所以總電費為76度電*線電附加費2.64元/度=200元。而研發原型機的價格可望降至100-200萬,以10年攤還並365天皆開工的情形下,成本約為1,112-2,225元。因此產出每公斤氫氣所需要成本約為2,225+200=2,425元

五、翁副院長健二

(一)在期末報告書中提到高電流穩定測試部分是在 5 A/cm²,但研究成果表十是約在 40 A電力是否有辦法忍受?

- ▶ 請見第52頁第六章第二節。
- (二)針對需求書(二)(2)提到的即時分析海水電解之氣體產物,請補充說明。
- ▶ 請見第19頁如上第二章第二節的工作項目2-2。

(三)針對需求書(二)(3)提及發電量,請確認是指和部分。

▶ 請見第20頁如上第二章第二節的工作項目2-3。

捌、結論

一、本案期末報告書原則審查通過。

二、 請執行單位將各委員審查意見進行修正,並於112年11月23日前將修正版 期末報告(3本)含公文提送至本院檢視確認。

附錄四

本次計畫經費得標為新臺幣 270 萬元,而實際支出,請見下表 12。

					1			
項次	工作項目	單位	數量	單價(元)	複價(元)			
人事費								
	計畫主持人	月	11	24,000	264,000			
	專任助理費	月	11	44,000	484,000			
	兼任助理費(3人)	月	33	3,000	99,000			
其他經費								
	分隔膜	張	25	11,000	275,000			
	電極板	片	70	745	52,150			
	耗材(手套、實驗器具、線材等 等)	個	30	10,000	10,000			
	電源供應器	台	2	20,500	41,000			
	幫浦	台	2	50,000	100,000			
	合成藥劑	罐	40	5,000	200,000			
	儀器檢測費	式	1	137,350	137,350			
	25 cm ² 單電池海水系統	組	2	125,000	250,000			
	原型機	台	1	1,900,000	1,900,000			
	原型機運送費	次	1	10,000	10,000			
行政管理費								
	管理費 10%				245,455			
	總計				4,067,955			

表 12、計畫成本支出表