



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-Sen University

Master's Thesis

**策略性優化參數以實現高電流密度且提升元件效率之
水分解產氫**

**A Way to Strategically Optimize Water Splitting Technology
Achieving High Current Density and Increasing Efficiency**

研究生：林璟翔

Ching-Hsiang Lin

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 8 月

August 2024



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-Sen University

Master's Thesis

策略性優化參數以實現高電流密度且提升元件效率之
水分解產氫

**A Way to Strategically Optimize Water Splitting Technology
Achieving High Current Density and Increasing Efficiency**

研究生：林璟翔

Ching-Hsiang Lin

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 8 月

August 2024

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生林璟翔（學號：M112020021）所提論文

策略性優化參數以實現高電流密度且提升元件效率之水分解產氫
A Way to Strategically Optimize Water Splitting Technology Achieving High
Current Density and Increasing Efficiency

於中華民國 113 年 07 月 09 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 林煒淳

委員 陳軍互

委員 陳永松

委員

委員

委員

指導教授(陳軍互)

(簽名)

誌謝

光陰似箭，從原本於台北東吳大學輾轉至高雄就讀中山大學碩士班。每個親朋好友都跟我說：「你真的很喜歡趴趴走耶！最北端與最南端你都住過，待在中部不好嗎？」。當我回想起來高雄當遊子的兩年中，雖說一轉眼就過去。但實際上每一秒每一天彷彿度秒如年，但我知道這段時間收穫滿滿。從原本東吳大專生轉變為中山碩士生，對於解決問題能力、創意性、思考能力等等的進步，我深信不疑。這段非常坎坷的路途中，我一直持續相信著總有一天會化成甜美的果實與一張薄薄的紙，同時也成為算是實驗室元件系統化的老屁股，這些經歷不僅僅靠我一個人完成，而是這實驗室所有成員共同經歷與完成的創舉，所以以下是我一路走來想感謝的隊友與學弟妹們。

俗話說：「食果子拜樹頭」，不免俗要來感謝我這兩年來的指導教授，陳軍互教授。在這兩年中不厭其煩的指導我如何設計實驗與邏輯思考，尤其在開會之時，總會給予我建議及思考方向。而實驗方面總會願意讓我放手一搏地嘗試，明知道在水分解元件這方面最容易噴大錢。但還是答應買蠕動幫浦、溫度控制器等等儀器提供測試，雖然我還是沒提出我想為了數據自動化系統砸下 15 萬的想法哈哈哈。感謝有老師這些的諄諄教誨，才能讓我順利畢業，因此真的非常感謝老師兩年來的教導。

剛加入實驗室時，是由 CMOH 組的婉筠大學姐帶領我做實驗。從懵懂無知的碩零生一步一步帶領我慢慢更瞭解這組的研究方向是在幹嘛？並且知道自己該做哪些事情。你真的是我遇過最棒最耐斯的學姊(os：真的)，就算我搞砸或者是要蠢，你還是有耐心提醒我下次該如何改進。也很開心第一次參加校外研討會，有學姊一起同樂，感到非常開心。雖然僅有一學期的相處，但非常感謝婉筠學姐 aka 女強人。

接著在我人生中遇到一個對我非常重要的人，雖然他年紀與我相差甚大。他來自於菲律賓馬尼拉的博士後 Virgilio Ebajo Jr.。真的非常感謝他的到來，幫助我們那時候堪稱混沌的中鋼計畫與國海院計畫。有他的細心分工以及獨特的見解，對於我們第一次接計畫的碩一生來說，根本救世主。真的也很感謝那時候 Vir、Mariel、

Yanita 還有我，經常聚在一起玩樂且嗨到通霄。回想起那段過往，不知道還有沒有機會聚在一起 talking shit to each other。老實說還有很多感謝你的話說不完，留在未來的我們是否能再次相遇或者在線上一同玩遊戲。等我賺錢之後，我一定會去菲律賓找你的，別忘記我們的約定。See You Someday Soon ～

同個時期遇到的博班生 Yanita 雅妮塔與 Mariel 田柔情，我剛到實驗室的時候，其實雅妮塔就已經在了。老實說我其實根本不知道我們啥時變得這麼熟，可能也是托 Vir 的福。經過多次的熬夜相聚與聊心事，我還煮晚餐與宵夜給你們的時候吧。我一直都把你當作大學姐看待，我知道你不喜歡把自己懦弱的樣子讓學弟妹看到。一直堅強著但我還是希望你時常可以抒發自己的情緒，分享最近的心情或可以一起抱怨。也許你已經這麼做，但可能是我不在的時候。只要你開心就好，也非常感謝你每次在我有問題的時候，會盡可能幫助我，就算你再怎麼累。希望你未來有個好工作跟會體諒你的好男友。接著換這位常常跟我爭吵元件或儀器使用，甚至我時常念她該把小零件或很多儀器收好歸位。不過我相信我們還是好朋友吧嗎？同樣來自菲律賓馬尼拉的 Mariel。雖然在最後一學期她去了美國，但是我還是非常謝謝她。替我在這枯燥乏味又累到爆炸的實驗室，為人生增添一些調味料。謝謝她經常在我找不到人求救的時候，或者是遇到難題的時候，我可以找她詢問難解的實驗或數據。希望你去美國的實驗室可以順利並且玩得開心。

實驗室往往都會有無名英雄，幫我們寫計畫的昀佩與緊盯老師開會發言時間的 Joy 姐。感謝 Joy 姐在我遇到關於程式或電腦上不太會的事情，能夠第一時間請教她替我解答，也感謝有時候老師快要爆炸的時候會替我們解釋清楚。再來這位肯定要重量級感謝一下，我們的昀佩學姐兼上司。雖然有時候會覺得你作為一位上司，讓我們來說會有距離感且有可能會反感。但作為一位朋友你真的很棒又耐斯，雖然在實驗設計上可能你不太瞭解 CMOH 組的所有，但你還是盡可能地回答我的疑問。也經常幫我跟老師申冤以及在小事情上幫助我非常多，但我還是對我改時間沒有通知你，這件事非常懊悔不已哈哈。等我下次賺錢我有時間的時候，等你來找我，我肯定回饋你這兩年的幫助。

接著感謝和我同屆的同儕與隊友們，姍瑾、毛球映婷與彥廷。雖然映婷跟彥廷都是 GO 組的成員，但是很感謝他們可以一起分攤實驗室裡繁瑣的雜物，並且帶給實驗室創造許多精彩的回憶與話題。除了感謝映婷，要記得時常回我的訊息，不然要大家聚在一起吃飯都找不到妳。每次都找不到你又要一直打電話，難怪是我們這一屆的小公主，肯定要有特別待遇吧，希望我以後還能找到你。這邊也要感謝同組成員，姍瑾。總是可以幫助我很多跑行政流程上的事情，或者是很多實驗上表面看似不重要，但是少了它就不能進行的事情。並且也共同承擔過中鋼計畫與國海院計畫，我相信那段時期不會有人想要再體驗一次，真的超級痛苦又煩躁。所以真的非常感謝你，而不是只有一個人承擔計畫。

接著我升上碩二遇到這些學弟妹們，敬謙、書豪以及冠宏。首先，你們即將變成碩二大學長，要認真教導學弟妹們，不要再讓他們好的不學學壞的哈哈。然後感謝書豪加入實驗室，在我這兩年生涯裡面很開心遇到算是一位很安靜又真性情的宅男生。有問題隨時來找我，我有問必答(os：如果我有時間的話)。也很開心你剛到實驗室就被我跟冠宏逼著去做抗腐蝕測試時，聽你講一堆八卦分享你自己的經驗，才讓我瞭解到原來東海人都這麼會玩。接著同組學弟敬謙，當有些問題是比較偏向工程之類的難題，每次問他就會提出更多的想法給我。雖然有時候給予過多，我會有點不耐煩哈哈，但很感謝他給我許多靈感以及想法參考。雖然你跟我共事的時間不夠久，但是我瞭解到你對於實驗上是一個不馬虎的人，持續加油再過一年就要畢業了。最後一位肯定要再次感謝的冠宏學弟。真的是非常感謝你，只要學長我一聲令下，你就會立刻跑過來幫我。想當初你剛進來的時候，我還覺得你看似青銅，結果實則是強者啊。還認真陪我修改將近 12 個小時以上的碩論，陪我做元件效率測試。雖然這項任務也有包含你，但解釋曲線趨勢或原因時給予極大的幫助。最後還是希望如果你真的遇到實驗上或工作上想要抱怨的時候，我隨時為了你騰出時間以及大門，聽你抱怨或替你解惑啦。這算是一種報答吧！真心祝福你在接下來的一年中能順利從實驗室畢業，進入同公司再繼續當我的學弟。等你有時間或畢業，我肯定會請你吃個飯，前提是我要有補假或時間哈哈。非常感謝你冠宏老弟。

也要感謝剛進來的碩零學弟妹們，泓翰、芷宜、姝妤、品晴、研陵、冠廷以及志豪。雖然相處的時間僅僅短暫的兩至三個月，真正變得比較瞭解你們的時候，是在實驗室校外研討會的澎湖篇。那時候完全還認不清楚你們分別叫甚麼名字，甚至可能連臉都對不上吧哈哈。經過與你們一起熬夜、唱歌與打牌後，發覺你們就是一群年輕的新鮮碩一生。很驚訝才短暫的時間就可以瞭解你們每個人，最後也感謝你們為這實驗室帶來不同的色彩以及新的篇章。再之後的兩年來要持續加油，最後一定會順利畢業。

剩下感謝更年輕更有活力的大專生們，屁顛的靜為、成熟穩重的宗翰(os：有時候滿幼稚的)、宜諺與經常嗆我的孟澤。真的很開心這兩年能遇到你們，你們也為這兩年的實驗室增添不少歡笑與篇章。宜諺，我覺得你在做事情的態度以及針對你自己的研究都有獨特的一番見解。雖然有時候跟你的頻率真的對不太上來，但我知道你未來會有很大的成功。再來會變成一堆的抱怨哈哈，因為要感謝經常嗆我又愛跟我吵架的孟澤。這可能也是唯一跟我吵架然後現在就不理我的人，但非常感謝你有一段時間在你推甄的時候，會經常找我幫忙。甚至在推甄簡報做不好的時候，還會非常匆忙焦慮地跑來我家尋求協助。雖然有時候我覺得可能我講話太機車，害你好像對你的研究沒自信或生氣。但我知道你未來會再遇到願意幫你的人，雖然你好像有時不太懂人情世故哈哈。祝福你能在清大化學系嶄露頭角，順利畢業。有空記得打電話給我！再來宗翰對我來說，就是成熟穩重的學弟。我剛進入實驗室的時候，就看到你跟陳君豪很親密。但同時我會覺得你看起來很難聊天又不能夠接觸，所以我到很後面才真正瞭解你，甚至到現在還是會找你聊天。你也會跑來找我問水分解相關知識，你嘴巴有時候也是滿臭的啦。但很開心你現在還是會跑來找我，雖然不知道是出於甚麼心態哈。祝你在台大接續我水分解的衣鉢且能闖出一片天！

最後一位則是屁顛屁顛的靜為，雖然你剛進來就是我帶著你做各種實驗，過程中我們也聊許多對你好奇的事情。我真的覺得你剛進來的時候，很安靜又斯文看起來文靜又無聊的大專生。真不知道你到底是甚麼時候被帶壞的，變得又皮又愛嗆我的學弟。雖然你對於實驗真的非常謹慎做事認真，但有時候還愁眉苦臉，甚至焦慮。

我是想說如果真的有需要幫忙或給建議的，就儘管跑來問，。不要偷偷跑去找其他人。每次你做錯事的時候，幫你擦屁股的都是我，這就讓我想起 CHI 事件。想到你就突然有好多諸如此類的事件在你身上發生，你真的是一個很幼稚又學識淵博的學弟。希望你未來還會記得賴我或找我吃飯，雖然我覺得機會渺茫，畢竟你有喜歡的人。最後祝你推甄順利考上台大，如果碩士順利畢業，我等你再成為我工作上的學弟哈哈。

謝謝實驗室各位這兩年的照顧與包容，也非常感謝 CMOH 小組的隊友們，最後也謝謝我的家人們一直在背後默默為我加油且支撐我繼續走下去的動力。讓我完成得來不易的碩士學位證書。

璟翔 林

2024 年 9 月於國立中山大學 化學系

摘要

氫氣作為二次能源載體，在未來是一種廣泛被使用的潔淨、零碳排能源，也是解決現今氣候變遷與化石燃料耗盡的解決方案之一。氫氣被廣泛應用於不同工業領域的原料，例如：精煉廠、鋼鐵生產、化學肥料與半導體製造等。目前利用再生能源大規模製造氫氣的陰離子交換膜水分解技術 (Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE) 是最有前途的開發方案之一。同時發現眾多文獻中皆針對小面積催化劑進行優化和研究，但未來勢必會進入商業化，因此考慮成本與產量等因素，所以放大面積勢必是不可少的問題。

本研究目的為如何策略性改善元件性能、各種參數最佳化與穩定度，包含電解質濃度、幫浦流速、溫度、輸送方式、墊片厚度與離子聚合物含量。並透過酸性氧化還原沉積法 (Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD) 合成之鈷錳金屬氫氧化物 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH) 作為陽極標準催化劑，同時將催化劑面積從小尺寸改為 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 作為目標。優化參數前，也對於元件設置進行改良。其中發現導電線線徑、連接方式與量測效率方法證實對效率有大幅度提升。最終改善石墨元件系統後，從數據結果中得知，僅有電解質濃度、溫度、墊片厚度與離子聚合物含量(以下稱為離聚物含量)對元件效率具有明顯提升，對能最大優化的能源效率值分別為 1.78%、6.12%、9.91% 以及 2.36% 的表現。然後優化後參數組合成功達到 2.16 V 的電壓值下具有 400 mA/cm^2 的電流密度，並且與未優化參數比較後，發現經由優化流程能提升 15.92% 的能源效率。而穩定度測試中，成功將穩定度時間維持至 125 個小時。最後過程中也發現黃棕色電解液來自於對石墨元件當中的黏合劑因為加熱高溫而導致的現象。另外想具有策略性且快速的改善元件只需針對三大關鍵：電阻、離子電導率和反應動力學，即可快速達到目標值。

關鍵字：綠氫、零碳排能源、水分解技術、石墨元件、優化參數、效率

Abstract

Hydrogen as secondary energy carrier is clean, zero-carbon emission energy source that will be widely used in future, and it's also one of solutions to climate change and fossil fuel depletion, recently. Hydrogen is widely used as feedstock in a variety of industrial applications, such as refineries, steel production, chemical fertilizers and semiconductor manufacturing. Anion Exchange Membrane Water Electrolysis (AEMWE), which utilizes renewable energy to produce H_2 in large scale, currently one of the most promising development options. Many literatures are focusing on the optimization and study of small area catalysts, but commercialization will be inevitable in the future. So the enlargement of area is indispensable for consideration of cost and the production capacity.

The purpose of this study is to strategically improve performance of device efficiency, optimize various parameters, including electrolyte concentrations, flow rates, temperatures, feed ways, gasket thickness and ionic polymer contents. Cobalt Manganese Oxyhydroxide (CMOH) synthesized by Acidic Redox-Assisted Deposition (ARD) was used as the anode catalyst, and the area of catalyst was enlarge from small size of $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ to $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ as target. Before optimizing conditions, improvements were also made to device settings. It was found that have shown diameters of conducting wire, connection method, and the efficiency measurement to be significant improving

efficiency. After final improvement of graphite device system, the data showed that electrolyte concentrations, temperatures, gasket thickness and ionic polymer contents result in increase of voltage efficiency of 1.78%, 6.12%, 9.91%, and 2.36%, respectively. The combination of optimized parameter successfully achieved current density of 400 mA/cm² under the 2.16 V, and optimized process was found to improve voltage efficiency increase by 15.92% when compared to unoptimized conditions. In stability test, the duration was successfully maintained to be stable for 125 hours. In final, it was also found that yellow electrolyte came from the binder in graphite plates due to high operating temperature. In summary, the most critical guideline to optimize the alkaline electrolyte are ionic conductivity, reaction kinetics and resistance, those three factors can be promoted efficiency.

Keyword : Green hydrogen, Zero-carbon emission source, Water splitting technology,

Graphite device, Optimized parameters, Efficiency

目錄

論文審定書	i
誌謝	ii
摘要	vii
Abstract.....	viii
目錄	x
圖目錄	xiii
表目錄	xvi
第一章、緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	3
1.2.1 近代氫氣應用與製造技術	3
1.2.2 不同水分解技術結構與優劣介紹	7
1.2.3 陰離子交換膜水分解石墨元件	12
1.2.4 電解水分解反應	17
1.2.5 CMOH 的電化學行為與穩定性	19
1.2.6 評估水分解元件效率的方法	25
第二章、實驗樣品製備與鑑定方法	27
2.1 實驗藥品	27
2.2 樣品製備與元件組裝	29
2.2.1 配製不同濃度的電解溶液	29
2.2.2 鹼性海水預處理製程	29
2.2.3 陰離子交換膜預活化處理	30
2.2.4 清洗氣體擴散層基板—泡沫鎳	31
2.2.5 合成鈷錳氫氧化物薄膜催化劑 (CMOH)	33

2.2.6 製備含離子聚合物的催化劑	34
2.2.7 元件組裝步驟與技巧	34
2.3 實驗儀器	36
2.3.1 蠕動幫浦 (Peristaltic Pump)	36
2.3.2 溫度控制器 (Temperature Controller)	36
2.3.3 彈筒型電熱棒與電熱片 (Cartridge Heater & Rubber Heater)	36
2.3.4 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)	37
2.3.5 能量分散 X 射線光譜儀 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) ..	37
2.3.6 高解析感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)	38
2.4 電化學測量	38
2.4.1 直流電源供應器 (DC Power Supply)	38
第三章、研究數據結果	39
3.1 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑的結構鑑定	39
3.1.1 掃描式電子顯微鏡	39
3.1.2 X 光繞射分析儀	42
3.1.3 高解析感應耦合電漿質譜分析儀	43
3.1.4 能量分散 X 射線光譜儀	44
3.2 與中正大學合作元件效率的比較與改善	46
3.3 針對元件外之參數優化	52
3.3.1 不同電解質濃度對效率影響	52
3.3.2 不同蠕動幫浦之流速對效率影響	54
3.3.3 不同電解質溫度對效率影響	56
3.3.4 不同輸送電解質的方式	58
3.4 針對元件內之參數優化	60
3.4.1 陽極端墊片厚度對效率影響	60

3.4.2 陰極端墊片厚度對效率影響	63
3.4.3 不同離子聚合物含量對效率影響	66
3.5 探討石墨元件優化後之效率與穩定度	69
3.5.1 各項最佳化參數之元件效率	69
3.5.2 最佳化參數後之石墨元件穩定度	71
3.6 黃色電解質分析與檢測	74
第四章、數據結果與討論	79
4.1 探究石墨元件優化參數後對效率影響	79
4.2 評估石墨元件效率與穩定度是否與黃色電解質有關	82
4.3 探討提升元件效率之策略與方案	84
4.4 三種不同材質與結構之元件對效率影響	86
第五章、總結	88
參考文獻	89
附錄	105
附錄一 配製不同重量百分比之離子聚合物的計算	105
附錄二 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑之負載量計算與統計	108
附錄三 2.5 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討	111
附錄四 5.0 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討	112
附錄五 6.0 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討	113
附錄六 2.0 A 電流下在不銹鋼 304 元件下對長時間穩定度對效率探討	114
附錄七 透過紅外線光譜儀器鑑定黃色電解液	115
附錄八 單元件電壓效率對照表	116

圖目錄

圖 1-1 透過不同顏色定義的生產氫氣技術介紹.....	4
圖 1-2 不同水分解技術元件結構圖 (a) 傳統鹼性水電解技術(AWE) (b) 質子交換膜水分解技術(PEMWE) (c) 陰離子交換膜水分解技術(AEMWE).....	10
圖 1-3 石墨元件全結構分層解析圖	12
圖 1-4 酸性氧化還原輔助沉積流程 (a) 將 FTO 基板泡入鈷錳前驅物進行反應 (b) 15 分鐘反應時間 (c) 沉積過後的 FTO 基板樣貌	19
圖 1-5 CMOH 薄膜之 XRD 圖 (小圖中為將 CMOH 不同沉積時間於 SiO ₂ /Si 矽基板樣貌).....	20
圖 1-6 CMOH 沉積於任何不同材質上之樣貌.....	21
圖 1-7 不同覆蓋率的 CMOH 薄膜沉積於矽金字塔上之 SEM 圖 (a, g) 未覆蓋 (b, h) CMOH-py-S (c, i) CMOH-py-M (d, j) CMOH-py-L (e, k) CMOH-py-XL (f, i) CMOH-py-cont (m) CMOH 薄膜邊緣樣貌 (n) CMOH 薄膜與 Au/Si 層之介面 (o) CMOH 為非晶相材料	21
圖 1-8 不同 CMOH 薄膜覆蓋率的穩定性測試，圖標中指在金字塔結構上覆蓋..	22
圖 1-9 OER 催化劑的電化學表現與剝落現象 (a) 不同催化劑穩定度比較以及有無黏合劑差別 (b) AEMWE 元件穩定度於 1 A 條件下穩定 3 小時 (c) RuO ₂ 穩定度前後催化劑剝落現象之 SEM 圖	23
圖 1-10 在不同高電流環境下 CMOH 催化劑於元件內之穩定度.....	24
圖 2-1 天然西子灣海水之採樣點——位於台灣國立中山大學西子灣海水浴場.....	30
圖 2-2 合成催化劑用之鍍膜載台外觀.....	32
圖 2-3 石墨元件全結構分層解析圖介紹.....	35
圖 2-4 組裝後石墨元件栓螺絲順序.....	35
圖 2-5 彈筒型電熱棒.....	37
圖 3-1 未經處理的乾淨泡沫鎳具有三維不規則多孔結構相貌之 SEM 圖.....	39

圖 3-2 透過 SEM 進行表面鑑定與觀測 (a)–(b) 未經任何處理的泡沫鎳 (c)–(d) 單純蝕刻處理後 (e)–(f) 合成 CMOH 製程後的骨架與表面樣貌.....	41
圖 3-3 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑之 XRD 數據圖(該數據圖採用粉體催化劑進行量測).....	42
圖 3-4 合成後氣體擴散電極 CMOH 透過 SEM-EDXs 點分析之 SEM 圖	44
圖 3-5 氣體擴散電極 CMOH 催化劑之 EDXs 透過點分析圖譜選區(a-c 圖譜為三種不同	45
圖 3-6 氣體擴散電極上 CMOH 之 EDXs 元素分析結果	45
圖 3-7 石墨元件的量測與架設改善前的極化曲線圖	48
圖 3-8 石墨元件的量測與架設改善後的極化曲線圖	48
圖 3-9 石墨元件的量測與架設的標準極化曲線圖(中正大學測)	49
圖 3-10 石墨元件全儀器組裝架設示意圖(中山大學)	51
圖 3-11 石墨元件全儀器組裝架設示意圖(中正大學)	51
圖 3-12 不同石墨元件對不同電解質濃度的極化曲線	53
圖 3-13 不同石墨元件對不同幫浦流速的極化曲線	55
圖 3-14 不同石墨元件對不同電解質溫度的極化曲線	57
圖 3-15 三種電解質輸送系統示意圖 ²⁴	59
圖 3-16 不同石墨元件對電解質輸送方式的極化曲線	59
圖 3-17 不同陽極端墊片厚度的極化曲線	61
圖 3-18 陽極 CMOH 催化劑被不同墊片厚度 (a) 1.15 mm (b) 1.0 mm (c) 0.8 mm (d) 0.6 mm 的樣貌	62
圖 3-19 陽極 CMOH 催化劑被不同墊片厚度 (a) 1.15 mm (b) 1.0 mm (c) 0.8 mm (d) 0.6 mm 實驗後進行 cross section 截面分析之 SEM 圖	62
圖 3-20 不同石墨元件對陰極端墊片厚度的極化曲線	64
圖 3-21 不同陰極催化劑被不同墊片厚度 (a) 0.25 mm (b) 0.20 mm (c - d) 0.15 mm	65

圖 3-22 不同石墨元件對不同離聚物含量的極化曲線.....	67
圖 3-23 噴塗不同離聚物含量(a) 10 wt.% (b) 20 wt.% (c) 30 wt.% (d) 40 wt.%於陽極 催化劑樣貌.....	68
圖 3-24 在氣體擴散電極泡沫鎳上之 SEM 圖 (a)–(b) 噴塗離子聚合物前 (c)–(d) 噴塗離子聚合物後的表面樣貌.....	68
圖 3-25 各項參數最佳化後對元件效率影響的極化曲線圖.....	70
圖 3-26 各項參數最佳化後對元件穩定度的 v-t 圖.....	72
圖 3-27 量測元件穩定度標準催化劑的樣貌，穩定度前 (a) CMOH (b) Pt/CP	73
圖 3-28 量測元件穩定度後的電解質顏色變化 (a) 穩定度前 (b) 穩定度後的對比 圖.....	73
圖 3-29 陰離子交換膜對於溫度上升影響之探討 (a) 對照組 (b) RT (c) 30°C (d) 40°C (e).....	75
圖 3-30 陰離子交換膜對於溫度上升影響之探討 (g) 70°C (h) 80°C (i) 90°C (j) 100°C.....	75
圖 3-31 陰離子交換膜對於溫度上升與施加電流影響之探討 (a) RT (b) 60°C (c) 70°C (d) 80°C (e) 90°C (f) 100°C.....	77
圖 4-1 使用最佳化參數進行實驗去探討三種不同材質與結構之元件對效率影響	87

附錄：

圖 1 2.5 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖	111
圖 2 5.0 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖	112
圖 3 6.0 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖	113
圖 4 2.0 A 電流條件下於不銹鋼 304 元件進行長時間穩定度之計時電位圖	114
圖 5 黑色線為未添加任何樣品溶液進行空白測試，紅色線為氫氧化鉀，藍色為黃 色電解質之紅外線光譜.....	115

表目錄

表 1-1 不同水分解技術優缺點比較圖表.....	11
表 2-1 不同氫氧化鉀濃度所需的劑量.....	29
表 2-2 蝕刻不同基板尺寸製程所需的溶液量表.....	31
表 2-3 合成不同基板尺寸製程所需的藥劑量.....	33
表 3-1 ICP-MS 鑑定不同 CMOH 樣品之鈷錳比例含量	43
表 3-2 不同電解質濃度的電流密度對電壓的數據圖表.....	53
表 3-3 不同幫浦流速的電流密度對電壓的數據圖表.....	55
表 3-4 不同電解質溫度的電流密度對電壓的數據圖表.....	57
表 3-5 不同電解質輸送方式的電流密度對電壓的數據圖表.....	59
表 3-6 不同陽極墊片厚度的電流密度對電壓的數據圖表.....	61
表 3-7 不同陰極墊片厚度的電流密度對電壓的數據圖表.....	64
表 3-8 不同離聚物含量的電流密度對電壓的數據圖表.....	67
表 3-9 未優化與優化後的各項參數列表.....	70
表 3-10 ICP-MS 鑑定元件穩定度前後電解質的內容物變化	78
附錄：	
表 1 透過 ICP-MS 計算不同 CMOH 薄膜催化劑之負載量.....	108
表 2 單元件電壓效率對照表	116

第一章、緒論

1.1 研究動機

氫氣被用於重要工業中高附加價值的原料，包括：含氮基肥料¹⁻⁴、高溫下氫還原精煉²與化學製品。同時其對於儲能技術和交通運輸的發展佔有舉足輕重的地位，也是解決最終消除 CO₂ 排放問題的辦法之一^{1,5-7}。目前製造氫氣的技術有諸多種類，但主要 95% 的氫氣來源是由甲烷的蒸汽重整產生的^{8,9}。因此需要尋找可替代化石燃料產氫的技術來實現永續發展，所以透過間歇性再生電力（如：太陽能、潮汐發電與風力等）電解水產生氫氣（所謂的綠氫）提供其中一條路徑¹⁰⁻¹³。

現階段，有三種低溫（<100°C）水電解技術正在運行或用於大規模製氫：傳統鹼性水電解（Traditional Alkaline Water Electrolysis, AWE）^{2,4,5,14-16}、質子交換膜水電解（Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE）^{1,4,5,14,17-19} 以及陰離子交換膜水電解（Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE）^{2,4,5,10,12,14,20,21}。根據文獻描述，近年來已商業化的水電解技術主要為傳統鹼性水電解（AWE）與質子交換膜水電解（PEMWE）^{1,6,8,22}。然而，前者由於氣體產物純度低，如氫氣與氧氣；又因為使用的隔離膜有較大的孔隙導致氣體無法被有效分離，也無法直接地利用再生能源進行電解水^{17,23,24}。相較之下，後者可產生高純度氣體和高效率性能，但於酸性環境下，唯有鉑族金屬（Platinum Group Metal, PGM）催化劑可採用導致成本過高，而使用條件也過於嚴謹，並且酸性電解質環境下可能還有高風險會腐蝕元件零件^{5,25}。雖然與質子交換膜水電解（PEMWE）相比，陰離子交換膜水電解（AEMWE）目前主要可能缺乏高效率與長時間穩定性等問題，但 AEMWE 系統允許使用非鉑族金屬（Non-Platinum Group Metal）催化劑、廉價的電池組件（如：不鏽鋼、高緻密性石墨等）以及低純度的電解液運作，因此需要進一步改善與最佳化，以使其具有商業競爭力^{10,22,26}。

儘管上述陰離子交換膜水分解（AEMWE）直接與不同水分解技術比較時，具有強大的潛力。但須確定其具有適當的電極架構與操作條件才可獲得高效率與長

時間穩定性運作。同時也於近年來大量文獻中發現，極大部分相關研究人員皆對於小範圍電解水的催化劑面積進行最佳化參數與改善等研究^{27, 28}。然而面對電解水產生氫氣(綠氫)的技術未來勢必會轉型為商業經濟，由於會考慮生產成本以及產量是否能夠投資等原因，而將面臨到諸多課題，甚至有可能會被淘汰。因此放大電解水的催化劑面積為必不可少的趨勢。因此從氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)的製備到不同結構元件的最佳化條件對於放大催化面積同時也提升陰離子交換膜水分解(AEMWE)性能是至關重要的。

本研究目的最主要為如何策略性地改善元件性能、對各種參數最佳化與穩定性，包含：電解質濃度、幫浦流速、輸送方式、溫度、墊片厚度以及離子聚合物含量。並結合酸性氧化還原沉積法(Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD)合成之鈷錳金屬氫氧化物(Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH)²⁹⁻³¹。其具有優越的附著力^{32, 33}，並能於大電流下穩定 720 個小時以上^{34, 35}來作為陽極標準催化劑，而陰極標準催化劑則採用由 Fuel Cell Store 購買的鉑金屬氣體擴散電極(Pt on Carbon Paper, Pt/CP)。同時也會將催化劑面積從 1 cm × 1 cm 的尺寸改為 5 cm × 5 cm 作為目標進行優化。希望最終目標能將電流密度提升大約為 400 至 500 mA/cm² 的效能與能於更長時間下的水電解穩定度。另外，因為先前實驗室所發表的期刊與碩士論文並未記載完整有關於水分解技術或元件組裝的知識與相關實驗數據。因此想藉由在碩士生涯這兩年的元件認知以及技術經驗，將其紀錄成碩士論文，並詳細說明如何組裝、改善元件效率的過程與在設備選擇上之使用條件。一旦在組裝或改善元件上面臨困難，可讓未來學弟妹有資料作為參考或依據。

1.2 研究背景

1.2.1 近代氫氣應用與製造技術

由於隨著每年世界人口和經濟活動逐漸日益頻繁，加上各地快速都市化，造成能源需求大幅上升³⁶。而世界能源供應總量(TES)絕大部分取決於碳氫化合物，像是化石燃料(煤炭、石油)、天然氣或者是生物質能³⁷等。然而隨著需求量逐漸增加，地球上的能源資源已耗盡且受到地理位置與採集便利性所限制而缺乏³⁸。自 18 世紀工業革命以來，人們大量使用化石燃料做為科技發展的能源之一³⁹，如：第一次工業革命蒸汽機、內燃發動機(飛機、汽車)與火力發電廠。但燃燒過程中使大量的 CO₂ 與溫室氣體(Greenhouse Gas, GHG)的比例與日俱增^{2, 8, 36, 40}，導致全球暖化日益嚴重，因此能源轉型對永續發展作為降低全球 CO₂ 與 GHG 排放議題為至關重要的。

與電相似的氫氣作為二次能源載體，也可用於轉換、儲存與釋放能量^{1, 3, 5, 18, 41}。因而被認為在未來是一種廣泛被使用的潔淨、零碳排與永續發展的能源，也是解決現今氣候變遷與化石燃料耗盡最有潛力的解決方案之一。有鑑於風能與太陽能等再生能源的意識快速增長，已受到大量研究人員與各國政府的積極關注。因此帶動世界主要經濟國家，包括日本⁴²、德國⁴³、澳洲以及歐盟⁴⁴正在訂定專門的氫氣研發計畫與戰略圖，同時台灣也隨著各國不斷推廣與制定規範與時俱進，也將 2050 年訂為實施全面淨零排放的目標之一^{4, 14, 19, 37, 45}。如今氫氣被廣泛應用於不同工業領域的原料，例如：原油精煉廠^{3, 41}、鋼鐵生產、食品加工、化學肥料、甲醇製造^{14, 17, 46}與半導體製造。由於氫氣需求量持續穩定增長，截至現階段於 2024 年將達到約 9500 萬噸至 1 億噸(Mt)⁴¹。所以迄今為止，生產氫氣大多都採取成本最為低廉的製程進行生產，在沒有考慮對全球溫室效應與環境影響的前提下。隨著科技前進，科學家也研發多種氫氣生產技術，如：天然氣蒸汽重整^{36, 47}、核能製氫^{37, 47}等技術。但為了根據生產流程以及所用能源種類的不同，透過不同顏色來定義以反應其差異性，使人們方便地判斷氫氣來源。以下圖 1-1 中大約有九種不同顏色的

氫氣⁴⁷，將會解釋其生產差異性與是否會排放其餘產物於大氣中。

Hydrogen Color Code	Main Features
White	- Naturally occurring hydrogen - No CO₂ emitted during extraction
Green	- Produced through electrolysis of water using renewable energy - No CO₂ produced
Blue	- Produced through steam methane reforming process - CO₂ emitted is captured and stored
Grey	- Produced through steam methane reforming process - CO₂ emitted is released into the atmosphere
Pink	- Produced through electrolysis of water using nuclear energy - No CO₂ produced
Brown or Black	- Produced through conventional energy sources - CO₂ and other pollutants are produced

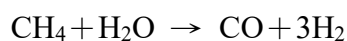
greentecho.com 

圖 1-1 透過不同顏色定義的生產氫氣技術介紹⁴⁷

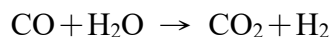
白氫：是由水力壓裂(Fracking)從地底岩層與沉積物中所產生的天然氣體，也能稱為地質氫。這種類型產生的氫氣能在不排放任何 CO₂ 的條件下完成提取，並與其他工業製氫技術相比，其價格非常具有競爭力⁴⁷。而現階段相關人員也於西澳洲北伯斯盆地、東歐與美國中部或大西洋沿岸平原發現有地質氫的存在並持續進行研究^{41, 48, 49}，因此目前還處於初步階段。

綠氫：現階段製造綠氫有諸多方式，如：水電解(Water Electrolysis)、生質氣蒸汽重整(Biogas Steam Reforming)、熱化學水分解(Thermochemical Water Splitting, TWS)、生質物汽化(Biomass Gasification)與生物質超臨界水汽化(Biomass Supercritical Water Gasification)^{19, 50, 51}。諸多技術當中最為成熟且能直接與風力、太陽能與水力等可再生能源(Renewable Energy Sources, RES)發電銜接的技術為水電解，因此眾多研究也朝水電解技術持續發展，本研究目的也朝此方向深入探討。

藍氫：被定義為利用化石燃料(主要是天然氣與煤炭)或生物質，透過甲烷蒸汽重整所產生出的氫氣^{3, 19, 50, 52}。其方程式為：



接著 CO 會再進行水煤氣反應，式子如下：



過程中會產生額外的氫氣以及二氧化碳(CO₂)，然而與灰氫最大的差異性則為 CO₂ 未被釋放於大氣中，而是更進一步採取碳捕捉與封存技術(Carbon Capture and Utilization/Storage, CCUS)^{3, 37, 50}，因此藍氫的 CO₂ 排放量僅為灰氫的一半⁴¹。近年來也被人們擔憂運送過程中甲烷大量洩漏，同時碳儲存地點也是一大挑戰，因此整體製程並非為完全零碳排^{3, 47}。

灰氫：正好與藍氫技術相反，同樣地使用化石燃料(主要是天然氣與煤炭)或生物質，透過甲烷蒸汽重整所產生出的氫氣^{36, 41, 52}。反應式也與藍氫皆相同，但過程中並不會將 CO₂ 透過 CCUS 技術捕捉，估計每年約 830 (Mt)萬噸的排放量³排放於大氣中。因此也被稱為汙染最嚴重的氫氣。

粉紅氫：其技術與綠氫相同，唯一差異在於水電解過程時所使用的電力來自於核能發電廠所剩餘的電力資源進行產氫³⁷。雖然在過程中並無直接地排放 CO₂ 於大氣中，且能再次利用於燃料電池進行發電後輸送到各區域電網內，但人們對於核能發電廠的放射線廢棄物與輻射外洩感到惶恐不安^{37, 47}。

黑氫與棕氫：是指煤炭透過煤氣化轉化所產生的氫氣，而煤氣化涉及在特定溫度與壓力下，將固態煤炭轉化為合成氣的技術，合成氣中包含 CO、氫氣、CO₂、甲烷等氣體成份。然後將其分離並純化氫氣以利於各種工業使用。而黑氫與棕氫所使用的煤炭分別為黑煤(煙煤)以及發育不完全的低熱質褐煤，然而製氫過程中所排放 CO₂ 含量分別為每一公斤黑氫，將會釋放約 20 公斤的 CO₂；棕氫則為每一公斤會排放出約 15 至 20 公斤的 CO₂。

對於上述介紹各種不同顏色的製造氫氣技術後，結論最終為不同製程中多多少少皆會排放出 CO₂ 於大氣中對於全球溫室效應與氣候變遷造成影響。但有些技

術中並未直接地排放，但由於人們對其擔憂而使技術未被積極發展，像是粉紅氫。
因此人們大多將研究方向轉為綠氫的開發技術研發，為了後續研究方便，本研究同樣針對綠氫進行更深入研究。

1.2.2 不同水分解技術結構與優劣介紹

接下來根據上一小段 1.2.1 小節中說明到，由於不同顏色的氫氣生產技術或多或少於過程中排放 CO_2 於大氣中，導致全球溫室效應與氣候變遷逐漸惡化。但並非所有氫氣生產技術皆釋放 CO_2 於環境中，反而某些製氫技術上為人們對核能發電廠的放射線廢棄物與輻射外洩感到擔憂。因此人們大多將研究方向轉為綠氫的生產技術，另外綠氫在諸多技術當中最為成熟且能直接使用風力、太陽能與水力等可再生能源(Renewable Energy Sources, RES)所生產的電力快速銜接的方案為水電解技術。一旦提及水分解技術的開發歷史，就能追遂回西元 1888 年到至今。而開發過程中有諸多類型的水分解系統正在被研發改良，甚至已被考慮用於大規模商業經濟中產氫。如今，已經開發出主要的三種低溫($<100^\circ\text{C}$)水分解技術且正在運行或用於大規模製氫當中，分別為傳統鹼性水分解 (Traditional Alkaline Water Electrolysis, AWE)^{2, 4, 5, 14-16} 與聚合物交換膜水分解。後者更進一步可細分為質子交換膜水分解 (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE)^{1, 4, 5, 14, 17-19} 以及陰離子交換膜水分解 (Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE)^{2, 4, 5, 10, 12, 14, 20, 21}。而以下圖 1-2 中有上述三種不同水分解技術元件結構圖，並且將會分門別類對其進行結構解析與列舉其運行條件。

傳統鹼性水分解(Traditional Alkaline Water Electrolysis, AWE)：此技術其實於 19 世紀就已經被發明，一直到 20 世紀中期才成功進入工業化，也是一個整體架構最為簡單且暴力的技術。而其優點為通常使用的陽極與陰極催化劑皆屬於較低成本的非貴金屬催化劑(Non-PGM Catalyst)^{18, 53, 54}，像是鎳鈷基與鎳鉬基氧化物^{5, 8, 16, 53}，而溶液大部分則採用高濃度 KOH 或 NaOH 作為電解質。並且操作溫度落在 $60^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ^{5, 19}，陽極側與陰極側之間由多孔隙隔離膜(也可稱為交換膜)進行隔離，其膜材質採用陶瓷氧化物(如：石棉、鈦酸鉀等)或聚合物(如：聚丙烯、聚苯硫醚與 Perl UTP 500 等)^{5, 8, 16, 19}。該隔離膜與電極距離必須約為 $>2\text{ mm}$ ⁵⁵ 且僅能傳遞氫氧根離

子(OH^-)而已，又因最早被研發出而具有非常成熟之技術已應用於工業化設備。因此其具備較長生命週期與穩定度，可維持 >90000 個小時^{16,18}。然而傳統鹼性水分解大多僅低於 500 mA/cm^2 的電流密度。對應於電壓效率多半則為 $60\% \sim 80\%$ ，由於電解質採用高濃度腐蝕鹼性電解液，容易有腐蝕問題存在且導致氣體產物純度較低^{8,19,20,53}。甚至高濃度鹼性液體(如： KOH)經常會與空氣中 CO_2 形成碳酸鉀鹽類(K_2CO_3)^{54,56-58}，導致隔離膜之多孔結構會被阻塞，使氫氧根離子無法透過其進行傳遞與導電。加上有較差的反應動力學，因而在電流密度表現上較差^{5,18}。該技術所使用之膜也無法在不同壓力下進行水分解，高機率會讓氫氣與氧氣跨越彼此艙室，導致燃燒爆炸的風險高出許多^{2,16}，另外使用該技術產生的氣體產物純度為大於 99.3% ^{5,19}。

質子交換膜水分解(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE)：世界上第一個開發此技術的時間於西元1960年被通用電氣公司(General Electric Company, GE)所引入，為了解決 AWE 所發現的缺點^{4,57} 而被開發，因此在其優點上成功提升電壓效率以及具有較好的電流密度、電化學表現⁵⁹。其使用之陽極催化劑與陰極催化劑大多皆為貴金屬材質(如：鉑、鈱與鈳等元素)^{2,14,36}，電解質則採為純水溶液作為循環系統的來源。由於其反應動力學透過幫浦和有規律地流道板設計達到循環效果，因此大大改善 AWE 動力學較差的問題。並且操作溫度通常在 $30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ^{5,19}。與傳統水分解技術的差異在於交換膜材質，該技術之交換膜普遍使用固態聚磺化物電解質交換膜，像是 Nafion®、Fumapem®與 DuPont¹⁷⁻¹⁹。用作為酸性交換膜，而其能將質子(H^+)由陽極端傳遞至陰極，並且有效地分離氫氣和氧氣端^{10,22,58,60}，使系統能於不同壓力下進行水分解且大幅度降低氣體滲透問題^{5,18}。將膜由氧化物或非導電聚合物改為導電聚合物具有多項優點，如：較低氣體滲透、高質子電導率($0.1 \pm 0.02 \text{ S/cm}$)等因素^{17,54}。膜組件與電極距離被改善成 $<125 \mu\text{m}$ ，因此電流密度能達到約 $1000 \sim 2500 \text{ mA/cm}^2$ 。此外使用該技術產生的氣體產物純度能大於 99.9999% ^{2,5}。一旦將焦點轉移至缺點上，很明顯地得知催化劑為了必須能符合

酸性條件下催化，必須選擇特定的金屬合金或化合物，像是鉑、銦或鈳等元素，使花費成本非常高^{13,36}。同時元件材質選用鈦板加上長時間於酸性環境下運作，高機率使元件遭受酸腐蝕，導致維護費用也是一大筆資金。此外電解質的限制要求極高，僅能採用高純度之純水進行水分解^{14,25}。

陰離子交換膜水分解(*Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE*)：最早於西元 1950 年代已有初步雛形，而該水分解技術是結合了已被商業化的傳統鹼性水分解(*Traditional Alkaline Water Electrolysis, AWE*)與質子交換膜水分解(*Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE*)技術的各項優點進行結合、研發與改良而開發^{8,21,24,61}，以克服前兩者技術上之缺點。其使用之陽極催化劑與陰極催化劑與 AWE 相同為非過渡金屬基化合物^{12,54,62-64}，同樣元件材質選擇也能從昂貴的鈦板轉換成便宜的材質（如：不鏽鋼、高緻密性石墨等）^{19,64,65}，而電解質採用則不像質子交換膜水分解技術一樣過於嚴苛，反而溶液的選用可使用鹼性水溶液（KOH、NaOH）、純水，甚至海水、低純度水資源都能進行水分解^{8,10,14,25,57}。操作溫度經常使用於 30°C~90°C^{5,19}。該交換膜為了解決 PEMWE 的缺點而改為使用含有活性官能基的固態鹼性聚合物膜，像是 QAPS、AEMion、Fumasep、TokuyamaA201、PiperION 以及 Sustainion^{18,19,61} 等交換膜。與質子交換膜具有相反的功能，其僅能將陰離子(OH⁻)或部份水由陽極端傳遞至陰極，並且有效地分離氫氣和氧氣端^{4,6,36}。其技術效率能達到約為 500~1500 mA/cm² 的電流密度，則產生之氣體純度能大於 99.99%^{5,19}。其中低濃度鹼性溶液並不容易與空氣中 CO₂ 反應，使交換膜不遭受堵塞而無法傳遞陰離子(OH⁻)或部份水⁶。再者不存在洩漏跡象，因此不會有腐蝕元件或催化劑等問題。此外，陰離子交換膜水分解技術能直接地使用風力、太陽能與水力等可再生能源(Renewable Energy Sources, RES)所生產的電力快速銜接，並不會因這些再生能源所產生的電力不穩定而影響其水分解進行²¹。然而其技術最大的缺點與擔憂，則是交換膜穩定性與離子電導率是否能與質子交換膜水分解相

抗衡^{4, 12, 21, 22, 54, 61}。由於上述提及的問題，導致該系統的電流密度與穩定度表現差，因此迄今為止 AEMWE 的研究還處於實驗室規模^{2, 5, 64}。雖然現階段 AEMWE 整體系統還有諸多尚未改善的地方，但同時它也確實解決當前兩種水分解技術的各項缺點並延續優點，造就該技術在未來具備強大的潛力且更進一步邁向大規模商業經濟化製氫產業。雖然該技術還處於研發與改善階段，但其低成本、能在不同壓力下進行水分解反應等條件，導致現階段被眾多研究人員青睞，將其研發方向投入此技術。

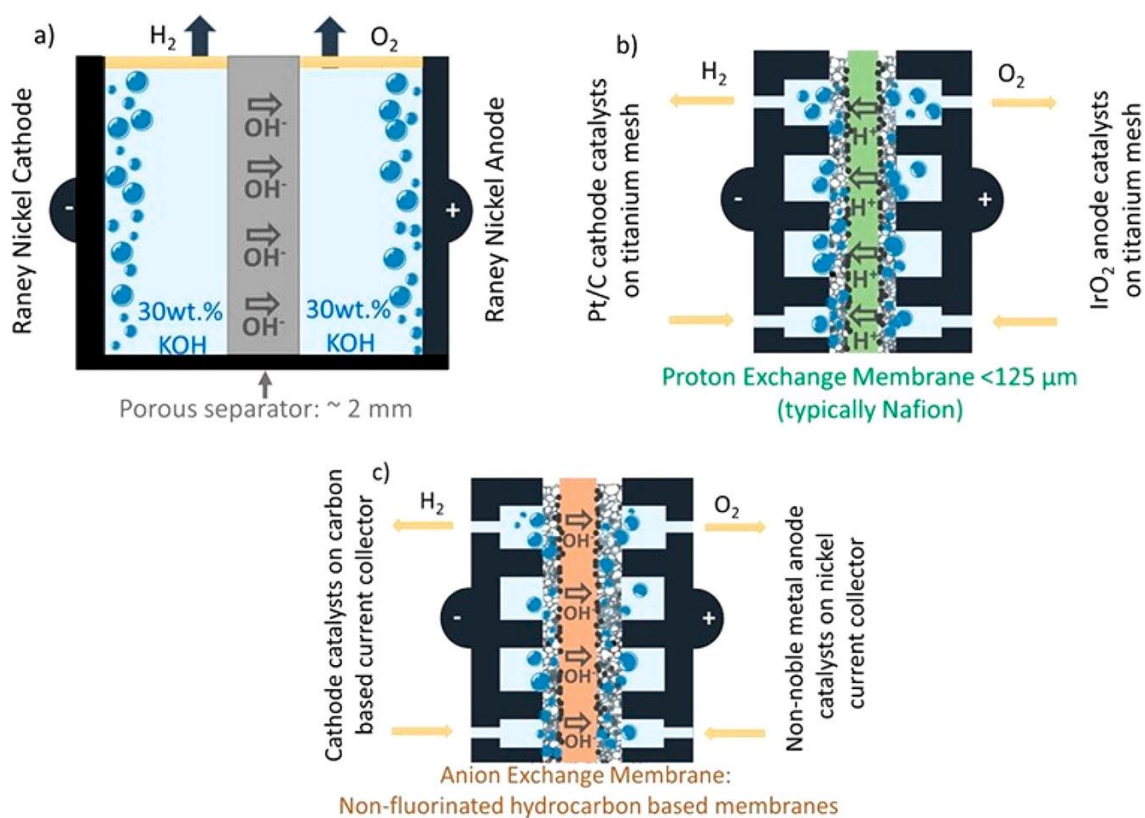


圖 1-2 不同水分解技術元件結構圖 (a) 傳統鹼性水電解技術(AWE) (b) 質子交換膜水分解技術 (PEMWE) (c) 陰離子交換膜水分解技術(AEMWE)⁵⁵

表 1-1 不同水分解技術優缺點比較圖表

	AWE	PEMWE	AEMWE
	Mature technology	Higher performance	Non-PGM catalyst
	Non-PGM catalyst	High voltage efficiency	Non-corrosive electrolyte
	Long-term stability	Good partial load	Compact cell design
	Low cost	Rapid system response	Low cost
	Megawatt range	Compact cell design	Absence of leaking
	Cost effective	Dynamic operation	High operation pressure
	Low current density	High cost device	Lab stage
	Crossover gas	Acidic corrosive device	Low current density
	Low dynamic	Possible low durability	Durability
	Low operating pressure	PGM catalyst	Membrane degradation
	Corrosive electrolyte	Stack below MW	Excess catalyst loading

1.2.3 陰離子交換膜水分解石墨元件

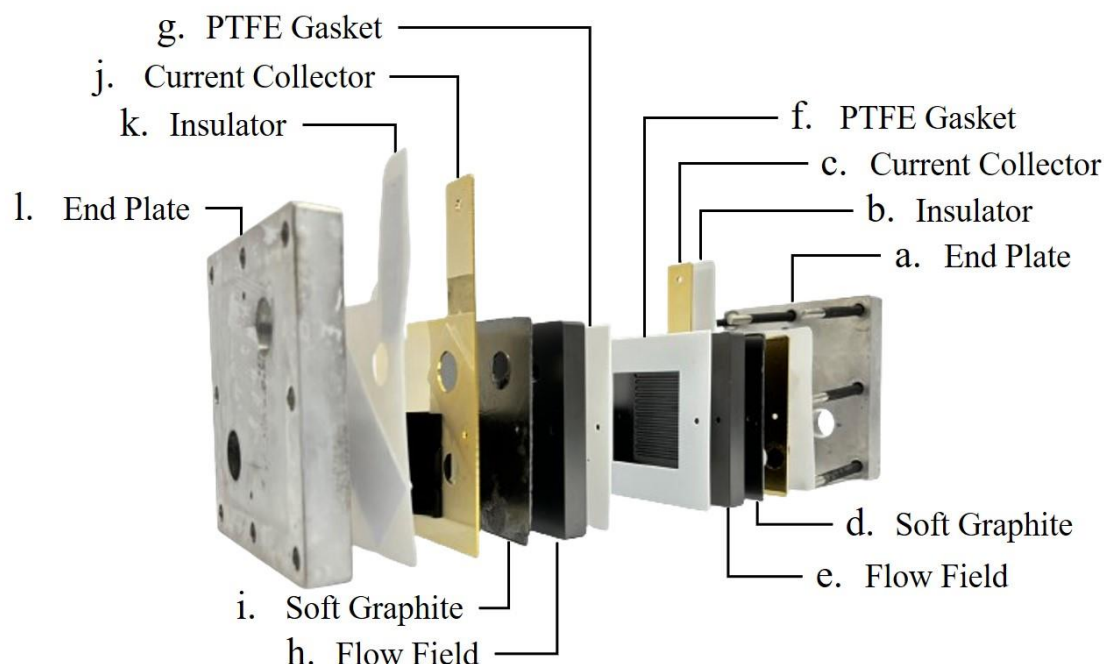


圖 1-3 石墨元件全結構分層解析圖

近兩個世紀以來，水電解是現在眾多人們公認最有效產生氫氣的技術之一，電解水當中涉及將水分解成為氫氣以及氧氣。此外，AEMWE 目前仍是一項正在發展的技術。但為了最終能實現商業經濟化，因此其需要更進一步研究和改善膜穩定性、離子電導率以及電化學表現。本節將說明 AEMWE 的石墨元件中各部零件的功能以及操作條件，作為後續優化研究更快方便理解其技術。

端板(End Plate)：端板功能主要在夾緊所有零件並施加壓力以確保系統的密封性，加上每次進行水分解過程中幫浦會將電解質持續輸送進流道板造成高壓環境，因此需要端板將剩餘零件夾緊並透過扭力板手給予內部元件機械壓力，才不會使流道板通電解質時洩漏或電阻表現差。通常端板的材質選用，採用不銹鋼板(304、316 或 904 等)或者是鋁合金，甚至價格昂貴的鈦板作為 AEMWE 元件的夾具。端板上會留有可放置內六角螺絲的孔洞，鑽孔的位置也有眾多不同的位置。另外端板是不會通任何的電力於上面，因此在組裝同時也要確保並不會造成短路或導電。

絕緣片(Insulator)：該零件最主要的功能，顧名思義來說絕緣片就是用來絕緣。最主要是放置於端板以及集電板之間，由於整體 AEMWE 系統為對稱性結構，因此會有陽極與陰極端兩位置需放絕緣片。絕緣片的材質可使用較便宜的橡膠片或價格稍貴且能避免與鹼性電解液反應的鐵氟龍，甚至高強度且耐久性強的電木(粉狀酚醛樹脂混合物)也能作為阻隔電子傳遞至端板上的材料之一。絕緣片尺寸需大於集電板尺寸以確保電子不會造成短路，絕緣片厚度也需要一定厚度才能達到絕緣效果。

集電板(Current Collector)：在 AEMWE 電解水過程中，電解質會被蠕動幫浦直接地越過端板、絕緣片以及集電板，才會被輸送至石墨流道板中。並且過程中為了確保陽極與陰極端不會短路，會確保集電板不與端板導電，因此需利用絕緣片進行絕緣。而集電板的材質通常使用銅或金等金屬板，但由於成本考量絕大部分研究人員則採用銅金屬板並且使用濺鍍的方式鍍上一層導電金屬⁶⁶。以確保進行水分解反應時，接觸電阻及自身電阻不會過高，而導致整體系統效率或電子傳遞上因電阻大幅下降。大多集電板的設計會與流道板尺寸皆相同，會有部分突出區域目的是為了連接導電線纜。此外，在突出區域會特定鑽孔使導電線纜上的端子可透過螺絲鎖緊於上方，使兩者接觸會更好使電阻下降。

柔性石墨(Soft Graphite)：柔性石墨在本研究所使用的石墨元件中，扮演舉足輕重的角色。通常被放置於鍍金集電板與石墨流道板之間作為媒介，原因是因為當較硬的材質透過高壓相互碰觸時，在微觀角度裡，或多或少都會有間隙存在導致電子無法順暢傳導至石墨流道板上，並給予催化劑進行水分解。因此需要較軟性材質去填滿兩者所造成的空隙，使兩者有更好的接觸讓接觸電阻有效地減少。柔性石墨由於其為軟性材料，因此在拿取或組裝時須慎重小心。

流道板(Flow Field)：此配件必須為導電材質，畢竟可再生能源所發的電力需透過集電板將電子傳遞至流道板，再給予催化劑進行催化以利於更進一步的水分解反應。材質選用多半為不銹鋼^{19, 65, 67}、價格便宜的高緻密石墨¹⁸或者鈦板^{2, 4, 13}等材料作為原料。此外，在流道板的設計上需花費更多時間去研究，由於該組件能探討

諸多影響效率的因素。例如：水道設計(單蛇、三蛇、圓形與直線平行模板)、流道板的厚度以及進出水口的位置，甚至能將集電板與流道板設計成為一體，以減少整體元件的接觸電阻與降低電解液洩漏等問題存在。然而在本研究中所使用之 AEMWE 元件材質為高緻密性石墨，石墨也是碳的一種型態，因此有高機率會在陽極端進行水分解時被氧化腐蝕，從而形成二氧化碳。也因為碳複合材料由於其高電導率和比表面積而被用作各種電催化劑或流道板等原料，但它們的用途受到限制，因為它們在水電解條件下，特別是在高電壓($>2.0\sim 2.1$ V)和水存在下容易氧化成二氧化碳^{61, 68-70}。

鐵氟龍墊片(PTFE Gasket)：此部件有兩種功能作為組裝元件時，影響最終元件效率最重要的東西之一。第一個原因是為了確保在組裝元件時，為了要給予適當的內部機械壓力，所以會透過扭力扳手施加壓力，由於大多 GDE 的基板採用泡沫鎳(Nickel Foam, NF)或者是具有三維的多孔結構材質，因此墊片是保護內部氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)不被壓力所損壞；另一個原因則是墊片的厚度能有效的改善石墨流道板、催化劑以及陰離子交換膜三者的接觸表現，使接觸電阻能被改善。其厚度因素將會影響整體元件效率，因此對其進行緊密的實驗設計與最佳化是至關重要的。此外，鐵氟龍墊片的規格也必須一致，才不會在進行堆疊與組裝後，透過幫浦通入電解質時會有洩漏等問題。而墊片的選用也與絕緣片所使用的材料相似，像是較便宜的橡膠片、價格稍貴且能避免與鹼性電解液反應的鐵氟龍材質。

陽極催化劑(Anode Catalyst)：大多數文獻研究中，陰離子交換膜水分解系統在陽極端皆會利用低成本的過渡金屬元素作為開發催化劑的原料^{12, 14, 20, 53}。通常會將其透過不同合成方式使催化劑以金屬氧化物或金屬氫氧化物去進行水分解反應，像是鎳基、鈷基、鐵基，甚至有時候是使用金屬合金基的氫氧化物(NiFe、NiCo、CoMn或NiMo)作為材料^{54, 62-64}。而在基板上的選用也是一大難題，為了有更好的反應動力學以及高導電度，因此有些文獻當中會採用良好的導電材料作為基板，如：碳紙、鈦纖維網¹²等；此外考量到當高電流密度下會產生大量氣體產物時，從而使催化劑與流道板之間的電阻因氣泡阻礙而提高，所以有人會將二維平面基板更換至三維多孔結構的氣體擴散層(Gas Diffusion Layer, GDL)以利於氣體快速地逸散至元件外部，舉例來說：泡沫鎳^{20, 71-73}、泡沫銅、泡沫鈷與雙層不同結構之不銹鋼網^{10, 67}，與催化劑結合作為氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)。然而在開發催化劑的種類對於水分解電化學表現也十分重要，因此現階段大量研究人員積極投入開發低成本且高效能的陽極催化劑^{14, 22, 53, 54, 70}。

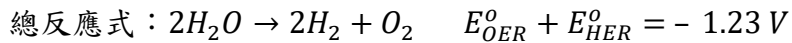
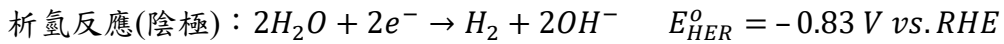
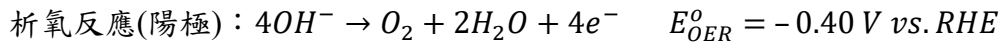
陰離子交換膜(Anion Exchange Membrane)：市面上離子交換膜大致上能分為三大類，分別為異質膜、半均質膜與均質膜^{45, 74-77}。同時也能根據其使用的聚合物上的活性基團進行分類，像是陽離子交換膜^{26, 74}、陰離子交換膜⁷⁴與特殊交換膜。本研究則採用陰離子交換膜作為具有選擇性地使陰離子或部分水分子由陽極傳遞至陰極進行水分解過程，同時也能有效地分離氫氣與氧氣，使其氣體產物品質達到乾淨且高純度。由於陰離子交換膜在市面上有諸多種類可供挑選以及應用，然而不同聚合物所製造出含有鹼性活性基團的聚合物薄膜⁷⁴，在穩定性、離子電導率、可承受溫度範圍以及聚合物種類等因素對於元件效率也同樣地非常重要。而在市面上的陰離子交換膜有 QAPS、AEMion、Fumasep、TokuyamaA201、PiperION 以及 Sustainion^{2, 54}等交換膜提供選擇，因此也能針對不同種類的交換膜元件表現進行優化和篩選。

陰極催化劑(Cathode Catalyst)：陰極催化劑也與陽極催化劑的工作原理相同，目的是為了將水分解反應之活化能降至最低，使其更快速地產生大量氫氣以利於工業或商業應用。至於基板上的選用也與陽極催化劑相同，可採用二維平面結構(碳紙、

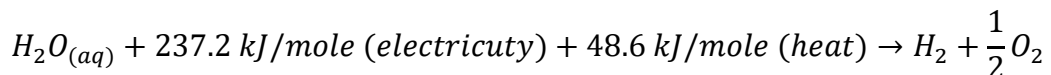
鈦纖維網等)或者是三維多孔結構的氣體擴散層(泡沫鎳、泡沫銅、泡沫鈷與雙層不同結構之不銹鋼網等)作為氣體擴散電極的基板。基板挑選基本上要能耐腐蝕、高強度、高導電度以及價格便宜作為挑選的依據，此外陰極催化劑開發，在文獻中部份研究依舊採用貴金屬當作標準催化劑，而陽極則採用過渡金屬化合物。而少部分研究會開發雙功能催化劑，那雙功能的好處在於能開發一種催化劑但能用作於陽極端進行水分解反應或於陰極。甚至近年來開發催化劑的研究方向逐漸轉變為使用鹼性海水或海水進行電解水所開發的電催化劑，因此開發電催化劑必須將耐久度、元件效率以及是否能夠抵抗海水中大量的氯離子析出或腐蝕催化劑列入考量。

1.2.4 電解水分解反應

前一小節剛介紹完陰離子交換膜水分解技術元件的結構解析後，一談及到水分解技術就不能不知道在進行電解過程中，電解水反應通常給予電力就會分離出氫氣以及氧氣^{5, 8}。通常能在大部分文獻中看到其反應由兩個半反應式組成，分別是陽極端的產氧反應(Oxygen Evolution Reaction, OER)以及陰極端的產氫反應(Hydrogen Evolution Reaction, HER)，其兩者必定會同時發生。以下為在鹼性電解水條件下的析氫與析氧兩個半反應式如下：



其實也能發現到水分解元件與燃料電池的反應相反，許多基於 PEMWE 和固態氧化物技術的燃料電池可以同時作為燃料電池或水分解元件⁷⁸。因此也針對水分解反應所消耗的能量，並考慮到所提供元件的電力與液態水吸熱所需的能量^{15, 19, 78, 79}，給出以下此反應式：



然而在標準條件下水分解的熱力學電壓值與燃料電池的理論總反應電位皆為 1.23 V，但過程中發現實際操作水分解元件或燃料電池組件所需要最低提供的電壓皆不在此範圍上。反而實際燃料電池需要的電壓值範圍介於 0.75~0.90 V⁷⁸ 之間而水分解元件實際操作電壓則介於 1.48~2.00 V⁷⁸ 之間。最終得知最大問題在於，計算電化學水分解反應所需的理論電壓值是需要同時考慮電力所消耗的能量，同時也需要顧慮到熱能的吸收或釋放^{15, 78}。在 25°C 下假設要分解一莫耳的液態水以產生出一莫耳的氫氣需要消耗約 285.8 kJ，分別為 237.2 kJ 的電力以及 48.6 kJ 的熱能才能使液態水分解。但是考量到水分解反應於元件內反應，導致所需要的熱量一部分是來自於多於產生的熱能。是由於當電力或離子電流流經過元件時，會因為元

件本身內部電阻而產生多餘的熱能，而這種熱能的釋放就會使電源供應器需要提供額外的電力給予液態水進行分解^{78,80}。換句話說，實際電力所消耗的最低能量為 285.8 kJ，而不是 237.2 kJ。意味著實際元件理論電壓為 1.48 V，而不在使用與燃料電池相同的理論電壓 1.23 V。因為這個電壓值是分離液態水所需的理論電壓，並且也是更接近於產生氫氣的高熱值(Higher Heating Value, HHV)，因此在未來計算單元件或電堆時的電壓效率採用 1.48 V 作為理論電壓更為合理，也同時代表其數值將以 100%的熱效率(即反應不產生多餘廢熱)進行反應去產生氫氣與氧氣⁷⁸⁻⁸⁰。以下為基於法拉第定律計算與產生氫氣的高熱值相接近的理論電壓值：

$$E_0 = \frac{\Delta_f H^0}{zF} = \frac{285840 \text{ J/mole}}{2 \times 96485 \text{ C/mole}} = 1.481 \text{ Volts/cell}$$

$\Delta_f H^0$ = 產生氫氣的高熱值(Higher Heating Value, HHV)

F = 法拉第常數(96485 C/mole)

Z = 生成一莫耳的氫氣所需要的電子數

因此上述水分解反應的理論電壓值由眾多研究人員被公認的理論電壓為 1.23 V 改成近年來少部分文獻中發現確切的理論電壓應該為 1.48 V。所以本研究後續實驗在計算單元件的效率時的理論電壓皆採用 1.48 V 作為理論電壓值。

1.2.5 CMOH 的電化學行為與穩定性

為了想瞭解鈷錳金屬氫氧化物 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH) 的電化學特性與優點，在此小節將會透過先前實驗室開發此催化劑的不同階段作為介紹。並且說明實驗室的學長姐們針對 CMOH 的各項研究中發掘出有哪些優點或特性將可以使用在廣泛的催化應用上，也代表該催化劑在未來具有巨大的潛力被運用在其餘技術方面裡。

首先，實驗室張仁懷學長在 2018 年時，原料同樣採用以過錳酸鉀作為強氧化劑，來氧化作為還原劑的醋酸鈷^{29,30}。並且不在使用藍文婕學姐開發的酸性氧化還原輔助沉澱法(Acidic Redox-Assisted Precipitation, ARP)⁸¹，而改為酸性氧化還原輔助沉積法(Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD)的方式，來直接地取得無晶相的鈷錳金屬氫氧化物薄膜催化劑用以催化。下方圖 1-4 為透過酸性氧化還原輔助沉積法製備 CMOH 催化劑的合成流程，只需要先準備鈷錳前驅物，並將預選好的基板種類浸泡至反應槽，大約 15 分鐘的時間就沉積好該催化劑。由此可知，透過該方式合成出的催化劑簡單方便又快速，只需要短短不到半小時的時間，即可獲得 CMOH 催化劑。

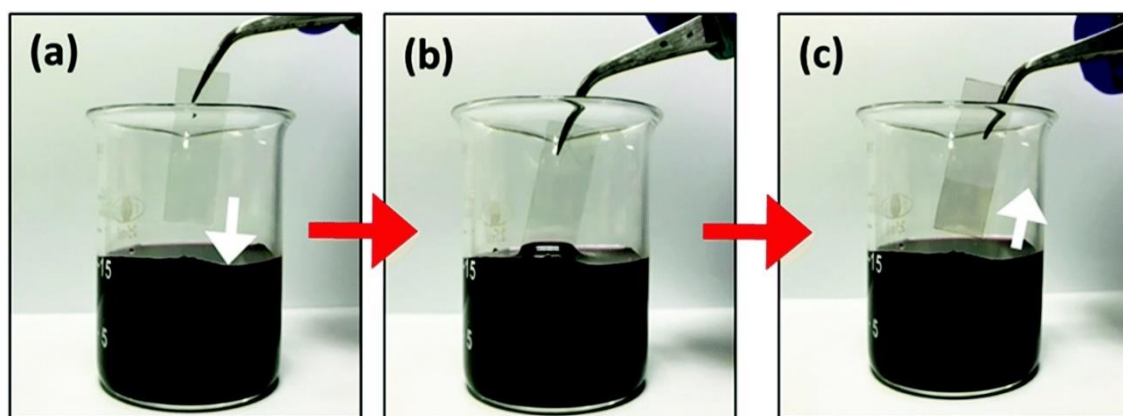


圖 1-4 酸性氧化還原輔助沉積流程 (a) 將 FTO 基板泡入鈷錳前驅物進行反應 (b) 15 分鐘反應時間 (c) 沉積過後的 FTO 基板樣貌²⁹

此外，從張仁懷學長的碩士論文中也可以得知，學長同時也利用低掠角 X 光繞射儀對於 CMOH 催化劑進行鑑定。由圖 1-5 中可以觀察到，透過改變反應的沉

積時間去探討是否在 X 光繞射圖譜中有晶相的轉變。從數據結果分析中，得知不論是沉積時間較長或短，CMOH 催化劑的晶相皆為無定形晶相。只有在外觀上的顏色差異，沉積時間較長的催化劑顏色偏深色，而沉積時間短的，則反之。成功證實 CMOH 薄膜催化劑是以非晶相的方式生長於基板上³⁰。

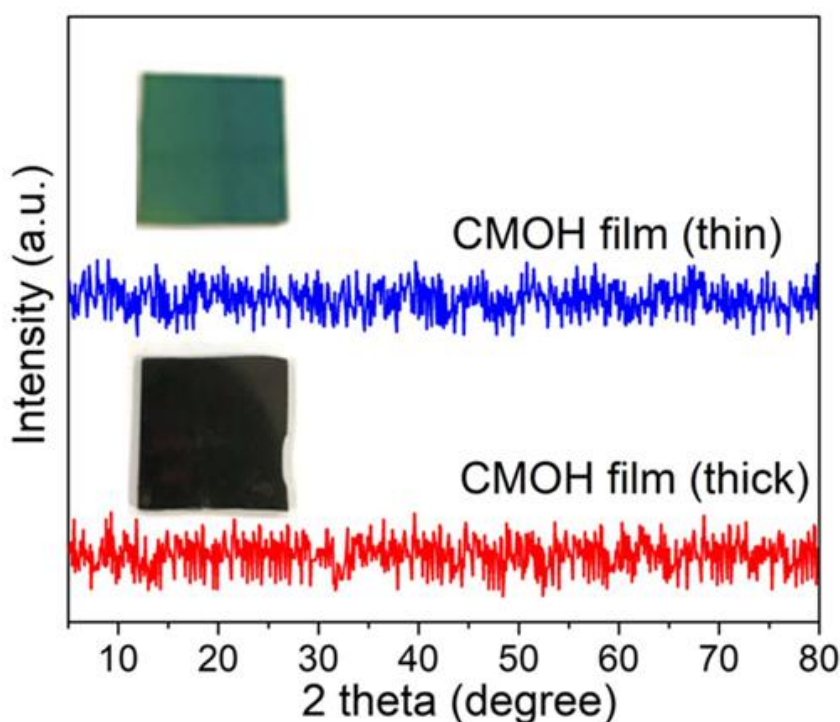


圖 1-5 CMOH 薄膜之 XRD 圖 (小圖中為將 CMOH 不同沉積時間於 SiO₂/Si 矽基板樣貌)³⁰

另外，張仁懷學長也有探討 CMOH 催化劑對於利用 ARD 合成方法沉積於任何不同的材質上進行觀察，例如：泡沫鎳、螺絲、木湯匙等等^{29,30}。下方圖 1-6 為 CMOH 薄膜催化劑沉積於任何材質上的樣貌，由圖片中可以得知該催化劑具有非常優越的附著力能附著於任何材質上，並且使用該方式合成也能夠獲得均勻的催化劑。同時下面的樣品相貌證實了，此酸性氧化還原輔助沉積法能在任何基材上合成出均勻的薄膜，並且 CMOH 薄膜催化劑能夠被 PET 塑膠板彎折，以上這些多個優點克服許多現階段鍍膜技術的限制，對於未來發展具有極大的潛力。

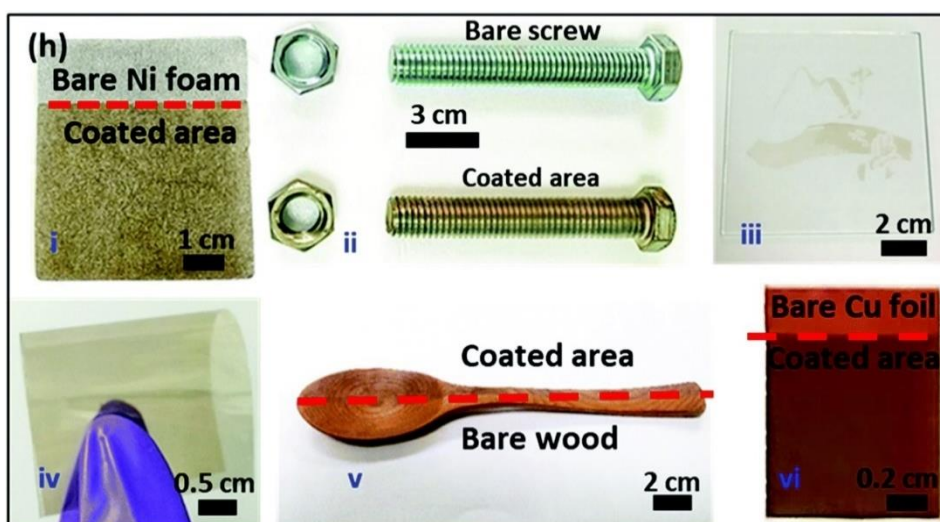


圖 1-6 CMOH 沉積於任何不同材質上之樣貌^{29, 30}

接下來先前實驗室的施銘奇學長於 2019 年時，同樣地也是利用 ARD 技術應用於研究中。學長將原本完整的薄膜製作成不連續的薄膜去探討電化學表現有無差別^{34, 35}，透過特殊製備含有金字塔形的矽基板沉積不同覆蓋量的 CMOH 催化劑量於表面上，故意製造缺陷，以便於進行薄膜觀察與活性比較。從圖 1-7 中透過 SEM 觀察到確實沉積上不同覆蓋率的 CMOH，並且將放大倍率往上增加，能更清楚看到 CMOH 以薄膜形式沉積於上面³⁴。

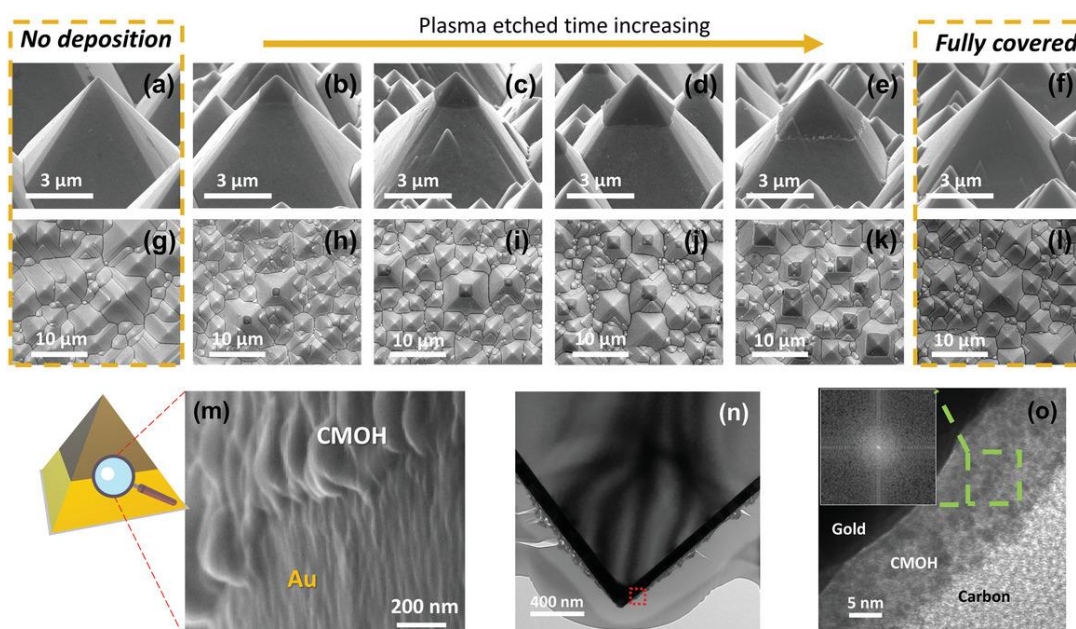


圖 1-7 不同覆蓋率的 CMOH 薄膜沉積於矽金字塔上之 SEM 圖 (a, g) 未覆蓋 (b, h) CMOH-py-S (c, i) CMOH-py-M (d, j) CMOH-py-L (e, k) CMOH-py-XL (f, l) CMOH-py-cont (m) CMOH 薄膜邊緣樣貌 (n) CMOH 薄膜與 Au/Si 層之介面 (o) CMOH 為非晶相材料³⁴

銘奇學長也有利用不連續薄膜測量穩定度實驗，能夠由圖 1-8 穩定圖中可以看到，選取了三種不同 CMOH 覆蓋率的樣品進行量測，分別為 20% 覆蓋率(CMOH-py-S)、80% 覆蓋率(CMOH-py-XL)以及全部皆覆蓋(CMOH-py-cont)。數據結果得知 CMOH-py-XL 和 CMOH-py-cont 只能穩定 24 個小時，但 20% 覆蓋率的 CMOH-py-S 能夠在約 300 mA/cm^2 的條件下，穩定將近 720 個小時以上，最終證實 CMOH 催化劑以膜的形式沉積，並且在穩定度測試下穩定超過 720 個小時^{34, 35}。

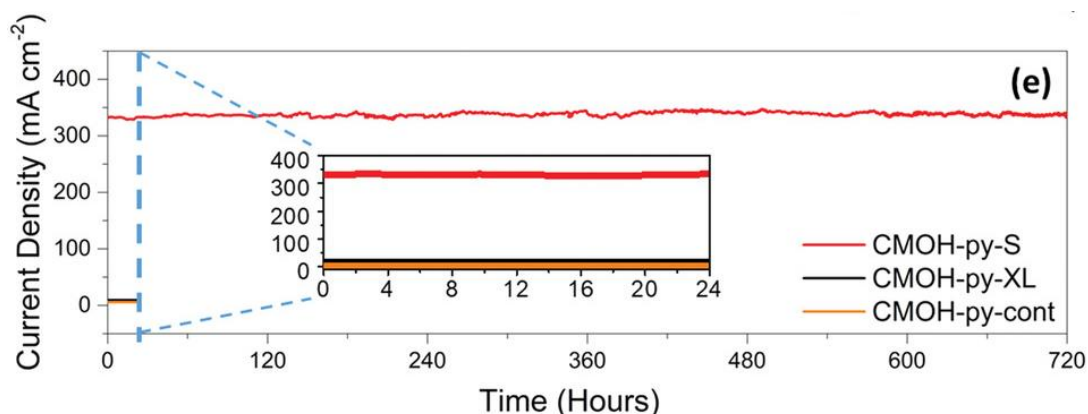


圖 1-8 不同 CMOH 薄膜覆蓋率的穩定性測試，圖標中指在金字塔結構上覆蓋不同大小的 CMOH 薄膜³⁵

最後一個則是實驗室的黃柏壬學長於 2021 年的研究，則是採用簡單且快速地 ARD 的概念進行大量製造氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)，而此想法是基於捲送製程(Roll to Roll)改良而來的^{32, 33}。圖 1-9 為不同 OER 催化劑的電化學表現與剝落現象比較，為了強調 CMOH 電催化劑的附著力，因此將催化劑在高電流環境下進行電解水實驗。由於需要有個基準催化劑作為比較，因此採用 RuO_2 作為對照組，並且同時探討有添加黏合劑與未添加黏合劑。圖 1-9 (a)將電流固定於 400 mA/cm^2 下進行測試，能看到在經過 3500 秒後，無黏合劑的 RuO_2 催化劑明顯地下降 20%，反而對比於添加黏合劑的僅小幅度下降 3%。另外 CMOH 催化劑皆無任何流失，能夠證實薄膜型態的 CMOH 催化劑無須任何黏合劑即可表現出於高電流條件下的電化學表現以及優越的附著力³³。此外，更進一步想瞭解如果放置於 AEM 元件中，其電化學表現與元件效率為何。從圖 1-9 (b)可以觀察到陽極端分別

使用 CMOH 催化劑與含有黏合劑的 RuO_2 ，陰極端則利用市售商業 Pt 催化劑。在 1000 mA/cm^2 條件下，CMOH 催化劑經過穩定度將近 140 分鐘以下，依舊持續進行水電解。但能觀察到當陽極催化劑為 RuO_2 時，經過相同時間下測試，整體電流大幅度下降超過 30%。此現象其實也能透過右邊圖 1-9(c) 看出 RuO_2 量測穩定度前後的 SEM 圖，明顯地在穩定度後的 RuO_2 粉體催化劑幾乎從泡沫鎳上脫落。這些結果也證實 CMOH 催化劑在陰極端有優越的附著力能在高電流條件下生存，並且薄膜型態的催化劑在穩定性下優過於含有黏合劑的粉體催化劑^{32, 33}。

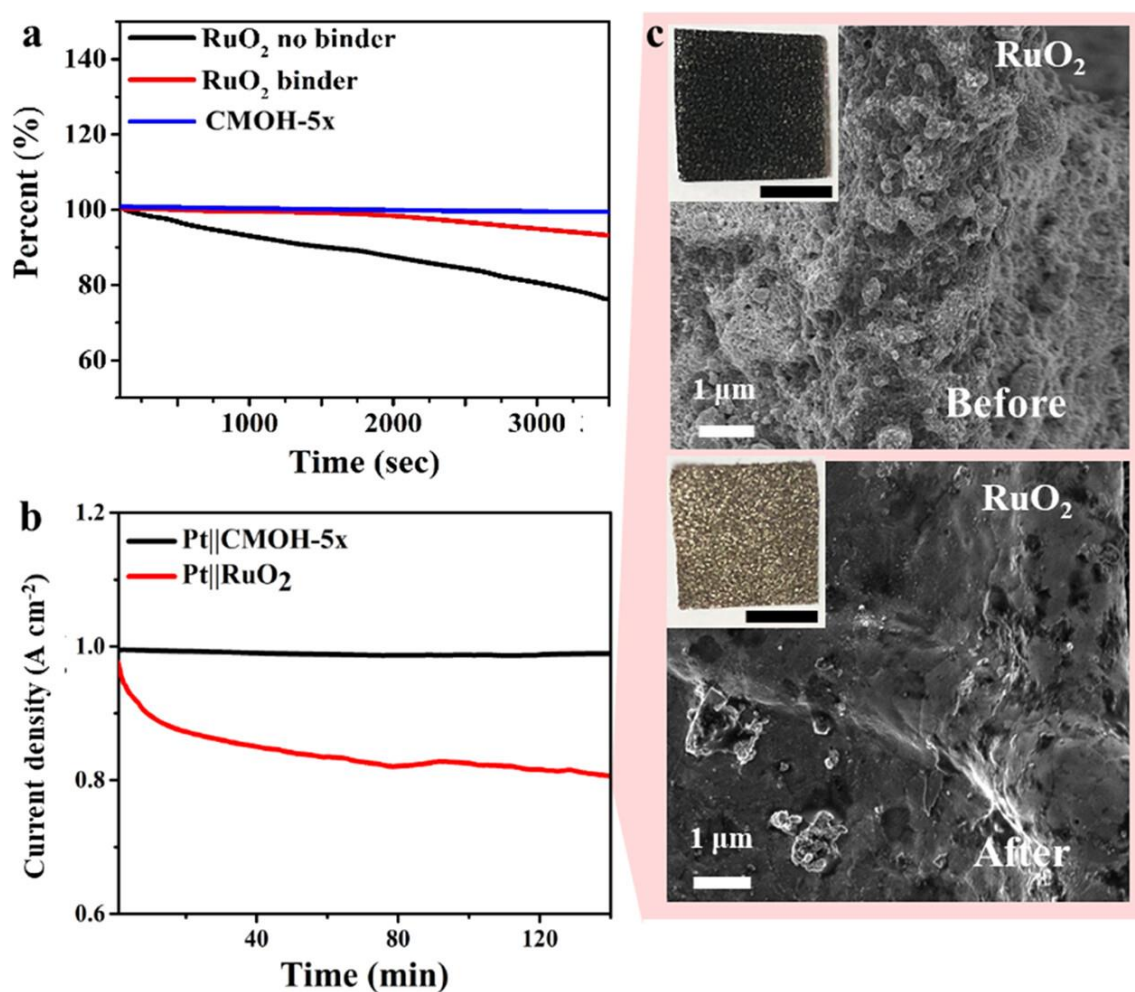


圖 1-9 OER 催化劑的電化學表現與剝落現象 (a) 不同催化劑穩定度比較以及有無黏合劑差別 (b) AEMWE 元件穩定度於 1 A 條件下穩定 3 小時 (c) RuO_2 穩定度前後催化劑剝落現象之 SEM 圖³²

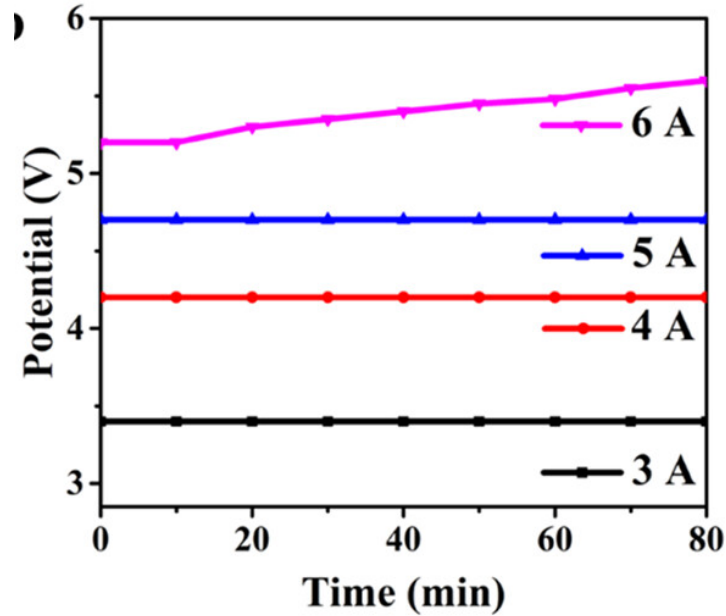


圖 1-10 在不同高電流環境下 CMOH 催化劑於元件內之穩定度^{32, 33}

最後在實驗室黃柏壬學長的碩士論文³³裡，也能看到為了想得知 CMOH 催化劑能在多少電流條件下持續存活，而設計以下之實驗。圖 1-10 為施加不同電流給予催化劑進行穩定度測試，得知當電流施加由 3 A 至 5 A 時，CMOH 催化劑皆穩定運作水分解。但將電流提升至 6 A 後，發現電壓會迅速隨著時間上升。代表元件效率愈來愈低，最後得知該催化劑無法承受 6 A 的電流下進行穩定度測試。最終透過黃柏壬學長的研究，證實了在陽極段的 CMOH 薄膜催化劑附著能力優於粉體催化劑，即使粉體催化劑添加了黏合劑。同時也得知 CMOH 催化能夠在不同高電流環境下穩定維持進行水分解反應，而最大承受電流為 6 A 電流條件下。

1.2.6 評估水分解元件效率的方法

如何評斷更換不同實驗參數對於水分解元件效率的好與壞是目前一大難題之一，有幸地現階段少部分的文獻中報導指出有兩種計算方式⁷⁸⁻⁸⁰能簡單地透過計算去評估每種不同實驗條件下的水分解元件效率為多少，再更進一步比較其性能好壞。

第一種最為簡單且方便地計算方式稱為電壓效率(Voltage Efficiency)，也有部分文獻稱為轉換效率(Conversion Efficiency)。其公式能評估不同水分解技術的單元件或電池堆效率的評估依據，像是質子交換膜水電解(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE)或陰離子交換膜水電解(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE)等。原理為基於水電解熱力學(Electrolysis Thermodynamic)去透過效率百分比衡量元件效率好壞^{78,79}。因此其方程式如下：

$$\begin{aligned}\text{Voltage Efficiency (\%)} &= \frac{\text{Theoretical voltage or thermal neutral voltage}(V)}{\text{Actual cell voltage (V)}} \times 100 \\ &= \frac{1.48 \text{ V}}{\text{Actual cell voltage (V)}} \times 100\end{aligned}$$

，方程式中指出 1.48 V 為理論電壓值或熱中性電壓值(Thermal Neutral Voltage)，其基於產生氫氣的高熱值(Higher Heating Value, HHV)去計算出電解液態水所需要的理論電壓^{78,79}。換句話說，其數值將以 100%的熱效率(即反應不產生多餘廢熱)進行反應去產生氫氣與氧氣。

第二種比較麻煩地計算方式稱為能源效率(Energy Efficiency)，原理為基於相對能量密度(Specific Energy Density)或者是能源消耗(Energy Consumption)去透過效率百分比衡量元件效率好壞^{78,79}。其公式能用於陰離子交換膜水電解技術的單元件或電池堆效率的評估依據，最常於文獻上或業界裡使用的能源效率指標為每立方米的氫氣所需要的度電，單位為 kWh/Nm³；另外則是每公斤氫氣所需要的度電，單位為 kWh/kg⁷⁸，在此小節將會介紹如何使用每公斤氫氣所需要的度電(kWh/kg)

去計算能源效率。

AEMWE 的能源消耗是根據每個小時產生氫氣所消耗的能量計算得出的，因此其計算公式如下：

$$\text{Energy Consumption (kWh/kg)} = \frac{\text{Amount of energy used for electrolysis unit (kW} \cdot \text{h)}}{\text{Amount of hydrogen produced in 1 hour (kg)}}$$

，透過上述的能源消耗公式能瞭解 AEMWE 在產生一公斤氫氣所需要花費的能源為多少，所以比較後可以得知水分解元件效率的好與壞。因此計算公式如下：

$$\text{Energy Efficiency (\%)} = \frac{\text{Theoretical energy consumption/1 kg H}_2\text{@STP (39.4 kWh/kg)}}{\text{Calculated energy consumption for electrolysis unit/1 kg of H}_2} \times 100$$

，其理論能源消耗值為透過產生氫氣的高熱值(Higher Heating Value, HHV)在標準溫度與壓力下計算產生一公斤的氫氣所消耗的能源數值。

本研究最終所採用評估水分解元件效率的方法為簡單且方便的電壓效率，針判斷對各項實驗參數優化後的元件效率為多少。經過效率比較後，能得知哪些實驗參數確實有大幅度改善石墨元件。

第二章、實驗樣品製備與鑑定方法

2.1 實驗藥品

1. 無水酒精，Ethanol， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $>99.5\%$ ，CAS：64-17-5，景明化工
2. 丙酮，Acetone， CH_3COCH_3 ，CAS：67-64-1，DUKSAN Pure Chemicals
3. 異丙醇，Isopropanol， $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ，CAS：67-63-0，DUKSAN Pure Chemicals
4. 冰醋酸，Acetic Acid， CH_3COOH ， $\geq 99.8\%$ ，CAS：64-19-7，Honeywell FLUKA
5. 磷酸，ortho-Phosphoric Acid， H_3PO_4 ， $\geq 85\%$ ，CAS：7664-38-2，Honeywell FLUKA
6. 硝酸，Nitric Acid， HNO_3 ， $\geq 65\%$ ，CAS：7697-37-2，Honeywell FLUKA
7. 硫酸，Sulfuric Acid， H_2SO_4 ，95-97%，CAS：7664-93-9，Honeywell FLUKA
8. 醋酸鈷四水合物，Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate， $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，98%，CAS：6147-53-1，Thermo Scientific
9. 過錳酸鉀，Potassium Permanganate， KMnO_4 ，99.3%，CAS：7722-64-7，SHOWA
10. 氯化鈉，Sodium Chloride， NaCl ，99%，CAS：7647-14-5，Seedchem
11. 氫氧化鉀，Potassium Hydroxide， KOH ，85%，CAS：1310-58-3，城乙化工原料有限公司
12. 氫氧化鉀，Potassium Hydroxide， KOH ，99.98%，CAS：1310-58-3，Acros
13. 過氧化氫，Hydrogen Peroxide， H_2O_2 ，35%，CAS：7722-84-1，SHOWA
14. 泡沫鎳，Nickel Foam，1.05 mm、110PPI，新材實業股份有限公司 Innovation Materials co.
15. 泡沫鎳，Nickel Foam，1.70 mm、94PPI，新材實業股份有限公司 Innovation Materials co.
16. 鉑黑，Platinum Black，Pt， $\geq 99.9\%$ ，CAS：7440-06-4，Sigma-Aldrich
17. 鉑黑碳紙，Platinum on Carbon Paper， 0.5 mg/cm^2 、60% Pt，Fuel Cell Store
18. 陰離子交換膜，Anion Exchange Membrane，AF3-HWK9-75-X，群翌能源股份有限公司

19. 端板，End Plate，中正大學陳永松教授實驗室
20. 鐵氟龍墊片，PTFE Gasket，中正大學陳永松教授實驗室
21. 集電板，Current Collector，中正大學陳永松教授實驗室
22. 石墨流道板，Graphite Flow Field，中正大學陳永松教授實驗室

2.2 樣品製備與元件組裝

2.2.1 配製不同濃度的電解溶液

首先準備玻璃棒、250 毫升燒杯與 500 毫升體積量瓶，並且使用去離子水潤洗 3 次。接著秤取 33.0036 克的氫氧化鉀以配製成濃度為 500 mL, 1 M KOH (配製表 2-1 如下)。再將秤取後的氫氧化鉀顆粒倒置於燒杯後，加入大約 200 毫升去離子水事先攪拌溶解。然後轉移至 500 毫升體積量瓶，並再加入去離子水至刻線。均勻搖晃混合，即可完成不同氫氧化鉀濃度的配製。

表 2-1 不同氫氧化鉀濃度所需的劑量

假設 1 公升溶液，1 M = 1 mol/L。因此公式如下：

$$\frac{1 \text{ mol/L} \times 56.106 \text{ g/mol}}{85\%} \times \frac{1}{2} = 33.0036 \text{ g}$$

氫氧化鉀濃度	溶液體積	所需的劑量
0.10 M	500 mL	3.3004 g
0.25 M	500 mL	8.2509 g
0.50 M	500 mL	16.5018 g
1.00 M	500 mL	33.0036 g
2.00 M	500 mL	66.0071 g

2.2.2 鹼性海水預處理製程

在結果與討論中所使用之鹼性海水皆取至於西子灣海水，由圖 2-1 所示，以下圖片為天然海水的採樣點，而座標位置為(22.6245167, 120.2614489)。取得海水後，事先準備玻璃棒、500 毫升體積量瓶、適當大小的燒杯兩個、過濾瓶以及陶瓷漏斗。首先將海水維持沸騰殺菌約 5 至 10 分鐘後，再使其靜置冷卻至室溫備用。接著秤取 33.0036 克的氫氧化鉀以配製成濃度為 500 mL, 1 M KOH 的鹼性海水電解液。把秤取完的氫氧化鉀顆粒倒入於燒杯中，加入大約 400 毫升煮沸後之海水並攪拌

溶解，然後轉移至體積量瓶中，將其補齊至刻線。均勻搖晃混合後，將電解液靜置至少一天。過程中會持續產生白色沉澱物緩慢沉降到底部後，只吸取澄清液進行抽氣過濾，即可完成製備鹼性海水電解液。

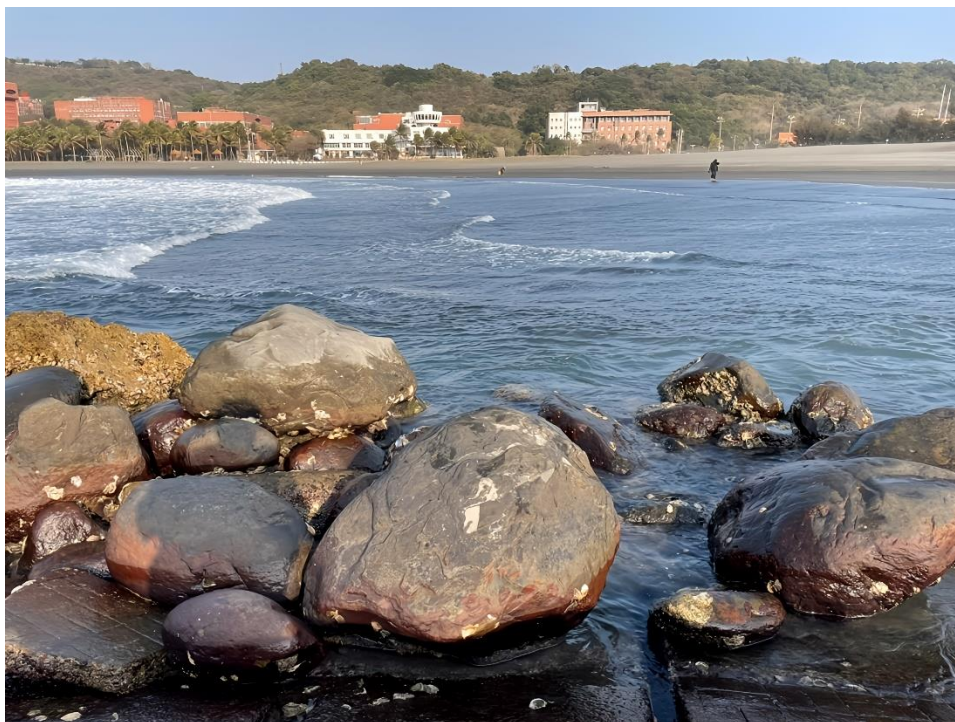


圖 2-1 天然西子灣海水之採樣點——位於台灣國立中山大學西子灣海水浴場

2.2.3 陰離子交換膜預活化處理

僅在需使用前一週進行預活化處理即可，量測前第一步需先將 $30\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 的陰離子交換膜與「Cover Sheet」分離並裁切成數片為 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 尺寸的膜(取決催化反應面積，因此每邊長會再多 1 cm)。準備一個黑色不透光的塑膠盒(PP 或 PE 材質)，再配製成濃度為 $1.2\text{ L}, 1\text{ M NaCl}$ 的電解液後(可替換成 1 M KCl)，將其倒入塑膠盒中。接著把裁切好的隔離膜背後的「Back Sheet」撕除，並立即浸泡於 1 M NaCl 中 48 小時，而每 24 小時需更換一次電解液。當 48 小時過後，直接轉移至 1 M KOH 再持續活化 48 小時(切記：再更換不同電解質時，不需要使用去離子水潤洗)。同樣地每 24 小時更換一次電解液，即可完成交換膜預活化處理。

2.2.4 清洗氣體擴散層基板—泡沫鎳

清洗前，需先準備鑷子一支、磁石、100 毫升量筒一支、錶玻璃一片、適當容量的燒杯兩個與結晶皿兩個後，並透過自來水與丙酮將其潤洗擦乾。接著拿取適量裁切好的 5 cm × 5 cm 尺寸的泡沫鎳(1.05 mm、110 PPI)放入 250 毫升燒杯內，依序分別利用去離子水、無水酒精、丙酮以及異丙醇，以超音波洗淨器震盪(溫度：室溫；頻率：80 kHz；功率：80%)。每更換溶液需震盪 10 至 15 分鐘。上述步驟完成後，蓋上保鮮膜戳洞並且寫上日期。再將其放入烘箱以 80°C 烘乾至少 24 小時以上。

乾燥完後，在合成催化劑前需要先把泡沫鎳外層的氧化層除去。因此要透過強酸蝕刻，首先配製混合酸需要依序加入 200 毫升醋酸、40 毫升磷酸、120 毫升硝酸以及 40 毫升硫酸。開啟加熱板攪拌大約 600~700 轉速，均勻地混合至少 40 分鐘以上。在混合過程中，可蓋上錶玻璃避免混酸隨意噴濺。等待蝕刻液混合完畢後，把乾淨的泡沫鎳從烘箱拿出，並且準備一杯去離子水備用。將其浸泡於混合酸約一分鐘後，迅速地轉移至準備好的去離子水中以停止反應。接著使用自來水分批沖洗乾淨，然後放入超音波洗淨器震盪五分鐘，此步驟需重複三次。再更換成去離子水，重複上述步驟兩次。最後將蝕刻完的基板插入於鍍膜載台(如圖 2-2)且放於裝滿去離子水的結晶皿中，保存不超過 20 至 30 分鐘。可透過 pH 廣用試紙測試溶液是否為中性，即可完成清洗氣體擴散層。

表 2-2 蝕刻不同基板尺寸製程所需的溶液量表

尺寸	混合酸配製				蝕刻時間	沖洗餘酸	
	醋酸	磷酸	硝酸	硫酸		自來水	去離子水
1 × 1	100 mL	20 mL	60 mL	20 mL	15 s	200 mL	200 mL
2 × 2	100 mL	20 mL	60 mL	20 mL	15 s	200 mL	200 mL
5 × 5	200 mL	40 mL	120 mL	40 mL	60 s	700 mL	700 mL
10 × 10	200 mL	40 mL	120 mL	40 mL	90 s	800 mL	800 mL



圖 2-2 合成催化劑用之鍍膜載台外觀

2.2.5 合成鈷錳氫氧化物薄膜催化劑 (CMOH)

以下製程方法稱為酸性氧化還原輔助沉積震盪法(Sonicated Acidic Redox-Assisted Deposition, sARD)，為了合成鈷錳氫氧化物薄膜催化劑，首先要配製鈷錳比例為 3：1 的催化劑前驅物。準備分別裝有 350 毫升去離子水的 500 毫升燒杯兩個，以保鮮膜封口避免其他雜質汙染。接著秤取 24 mmol, 5.9784 克的醋酸鈷四水合物與 8 mmol, 1.2644 克的過錳酸鉀後，分別將其倒置於燒杯中，並放入適當大小的磁石進行攪拌。時間約為 5 分鐘確認杯底未殘留任何固態藥劑即可，混合前驅物過程中，預先將鍍膜載台放入結晶皿中。接著將含有載台的結晶皿放入超音波洗淨器。

然後把兩杯鈷與錳之前驅物同時倒入於 1 公升燒杯以 600~700 RPM 的轉速攪拌 1 分鐘後，立即倒入至結晶皿中，在 50°C 下進行震盪 15 分鐘(頻率：80 kHz；功率：100%)。過程中，為了讓鈷錳氫氧化物薄膜催化劑均勻地沉積於基板上，因此需要透過手動旋轉鍍膜載台，使結晶皿內的前驅物質傳效果更好。經過 15 分鐘後，立刻將鍍膜載台取出並利用大量去離子水沖洗多餘的前驅物。接著使用高純氮氣槍吹乾後，再使用擦手紙再次確認已沖洗乾淨，寫上合成日期與催化劑名稱。即可完成鈷錳氫氧化物薄膜催化劑的合成。另外基於上述製程，本人也提出新製程方法，稱為酸性氧化還原輔助沉積曝氣法(Aerated Acidic Redox-Assisted Deposition, aARD)，並且由郭冠宏學弟執行實現該想法。

表 2-3 合成不同基板尺寸製程所需的藥劑量

尺寸	溶劑	溶質莫耳數		溶質克數		沖洗液
		醋酸鈷	過錳酸鉀	醋酸鈷	過錳酸鉀	
1 × 1	75 mL	6 mmol	2 mmol	1.4946 g	0.3161 g	200 mL
2 × 2	75 mL	6 mmol	2 mmol	1.4946 g	0.3161 g	200 mL
5 × 5	350 mL	24 mmol	8 mmol	5.9784 g	1.2644 g	500 mL
10 × 10	350 mL	30 mmol	10 mmol	7.4730 g	1.5805 g	800 mL

2.2.6 製備含離子聚合物的催化劑

第一步，準備燒杯、微量吸量管、量筒、7 毫升樣品瓶與模型噴筆組。事先將陰離子交換膜裁切成數個細小片狀物並溶於裝有無水酒精的燒杯中。然後放進超音波洗淨器內至少震盪 2 個小時以上後，過濾除去燒杯內的支撐物(Woven PEEK)。接著利用微量吸量管從燒杯中取出 114.16 μL 的離子聚合物(以下稱為離聚物)溶液，並倒入於量筒中。再加入無水酒精使溶液體積至 2 毫升，將其轉移至樣品瓶內後，把它放進超音波洗淨器混合震盪 20 分鐘後，透過模型噴筆均勻地噴塗於已合成完畢的氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)上，即可完成含離子聚合物在催化劑上的製備。

2.2.7 元件組裝步驟與技巧

由於元件有許多不同部件，如圖 2-3 所示。因此組裝時的優先順序會先由陽極端板鑲入四根螺絲於端板的四個角。接著放置兩根導引柱於中間孔洞，再分別組裝鐵氟龍絕緣片、柔性石墨、石墨流道板之後，會將適當厚度的鐵氟龍墊片置於流道板(參數於第三章結果與討論中)。然後取出 5 cm $\times$ 5 cm 尺寸的陽極氣體擴散電極(GDE)，預先將其潤濕於 1 M KOH 中，再放置於中空位置的鐵氟龍墊片後，從不透明塑膠箱中取出已活化好的 6 cm $\times$ 6 cm 陰離子交換膜。把它瀝乾後疊於剛組裝好的陽極催化劑上，接著疊上另一端的鐵氟龍墊片，並且同樣地取 5 cm $\times$ 5 cm 尺寸的陰極氣體擴散電極(GDE)放置於中空位置的鐵氟龍墊片。由於元件為對稱性模組，因此後續部件皆以前述步驟組裝。組裝完畢後，再插入華司(又稱螺絲墊圈)於螺絲上。然後事先用手的力量將螺帽鎖於四個角的螺絲上，再者將元件豎立起來並插入剩餘的 4 根螺絲，用相同方式與力道鎖緊後。將元件翻面使陽極端板朝上，接著透過扭力扳手按照下方圖 2-4 的順序(① $\rightarrow$ ⑧)鎖緊 8 根螺絲。切記須以對角線方式操作並且每次施加力道必須相等(過程最少分兩次進行)。螺絲鎖緊完後，再利用扭力扳手再次確認每顆螺絲所承受的牛頓米(Nm)皆相同，即可完成元件組裝且

可直接上機測試。

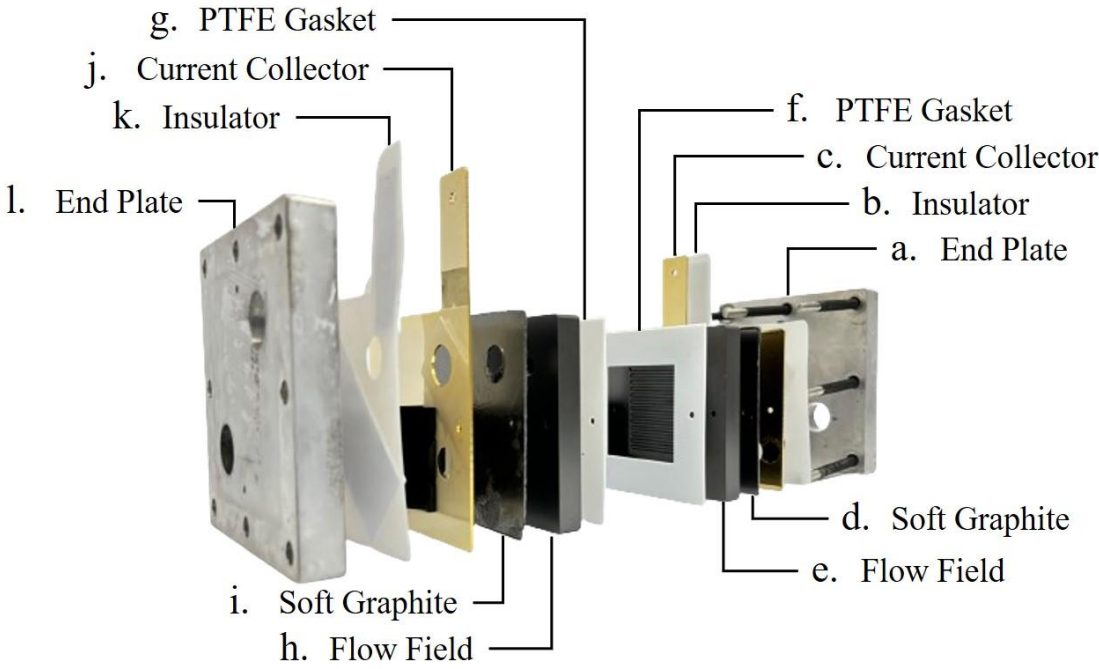


圖 2-3 石墨元件全結構分層解析圖介紹

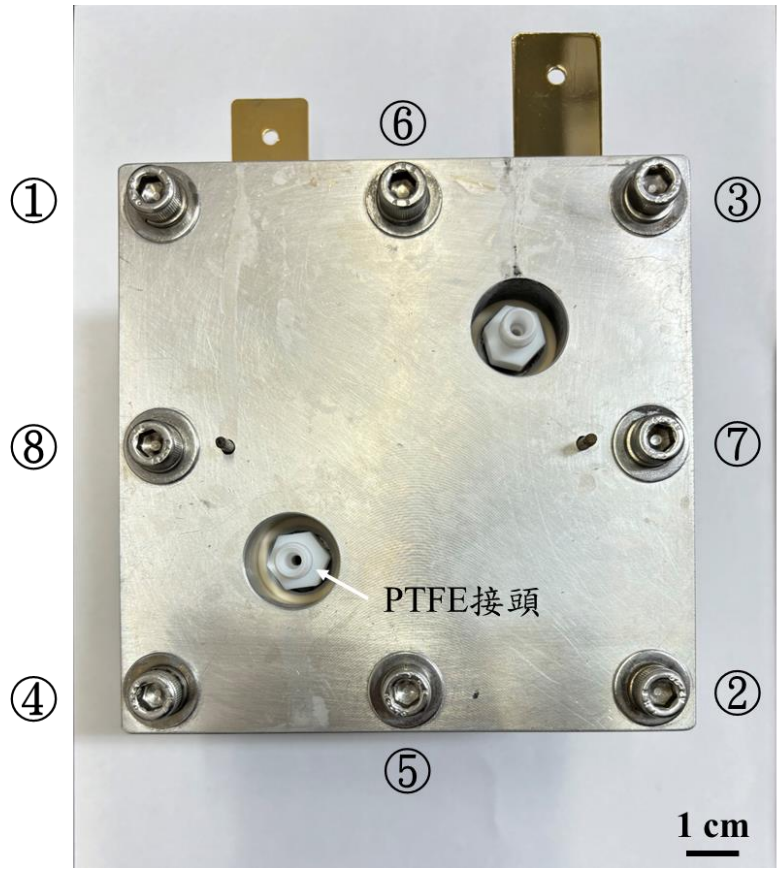


圖 2-4 組裝後石墨元件栓螺絲順序

2.3 實驗儀器

2.3.1 蠕動幫浦 (Peristaltic Pump)

儀器廠牌為德記儀器 DOGGER，幫浦型號為 DG300LN，而泵頭則為 YZ1515XB。使用前，首先將泵頭上的扳桿以 180°逆時鐘鬆開後，準備適當規格的矽膠軟管由管卡穿入並通過滾輪裝置，再由另一端管卡穿出，接著以 180°順時針扳動扳桿即可完成安裝軟管。一旦元件組裝完畢後，可將軟管與元件進出水端銜接。等整體系統架設完畢後，透過控制面板上的調速旋鈕，可調整每次實驗參數。按下啟停鍵，蠕動幫浦將以現階段設定值開始運行。再次按下將停止運作。

2.3.2 溫度控制器 (Temperature Controller)

儀器廠牌為詠欣有限公司 YOTEC，控制器型號為 GX-36LS。按照第二章樣品製備與元件組裝中的 2.2.1 配製電解溶液完畢後，將溫度控制器的配件(如：電源線、電熱偶與電熱元件)連接於儀器背面後，接著把電熱偶以及電熱元件放入於裝有電解質溶液的容器中。開啟儀器電源，確認是否正常運行後。按下 PID (Proportional-Integral-Derivative)控制面板上的「MODE」鍵約 2 秒，使設定值(PV 數值)閃爍，意味著進入調整參數模式。然後按下「«」鍵可調整位數，剩餘的按鍵則是調整數值大小。當參數調整完畢後，再次按下面板上的「MODE」鍵約 1 秒，面板上的模式將會跳回監控模式，即可完成溫度控制器的設定與操作。

2.3.3 彈筒型電熱棒與電熱片 (Cartridge Heater & Rubber Heater)

彈筒型電熱棒以及電熱片廠商分別為鴻橋實業有限公司 JIUCHUANG 和頂赫興業有限公司 GRANDHOLD。首先把兩條電線剝除外層絕緣層，接著分別扭緊兩條導線芯，使其更穩固並且纏繞於插頭(公)中的兩顆螺絲後，將所有零件組裝在一起。使用時，只需將彈型電熱棒放進剛配製好的電解質溶液，確認溫度控制器參數

設置完成，即可完成架設。而電熱片只需要撕掉上面的雙面膠，立即貼於元件端板上，即可開始進行操作與量測。

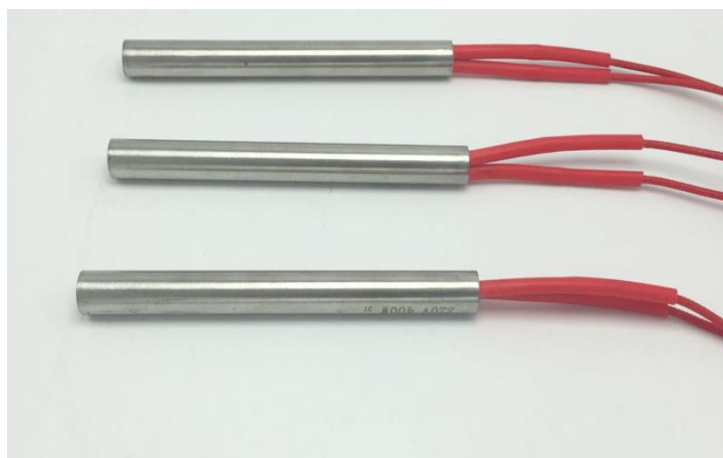


圖 2-5 彈筒型電熱棒

2.3.4 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

儀器廠牌為 FEI，儀器型號則為 Inspect F50 d。當量測樣品前，第一步會將加速電壓值設置為 5 - 10 kV、物鏡 spot size 為 3 以及放大倍率通常介於 1000 至 25000 倍。由於本研究所使用之催化劑尺寸皆為 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ，因此需事先裁切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的樣品。接著拿取 SEM 專用載台並透過雙面銅膠帶貼附於整個載台，然後把待測樣品緊貼於上方，確認是否穩固。最後置入於 SEM 真空腔體內再進行後續操作，另外如果慾拍攝截面分析(Cross Section)只需更換不同專用載台即可。

2.3.5 能量分散 X 射線光譜儀 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

高解析掃描電子顯微鏡廠牌型號為 HITACHI SU8000，而附加功能的能量分散 X 射線光譜儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)分別有傳統斜插式與高感度平插式。前者儀器型號為 BRUKER 5010，而後者為 BRUKER XFlash 5060FQ。樣品製備，由於本研究所使用之催化劑尺寸皆為 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ，為了符合直徑為 50 mm 圓形載台，因此需事先裁切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的樣品寄送。目前該儀器採取委託測試於國立成功大學基礎研究核心設施中心。

2.3.6 高解析感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)

儀器廠牌為 THERMO，型號則為 ELEMENT XR。樣品製備時，預先準備 250 毫升燒杯、100 毫升量筒與磁石並且使用去離子水潤洗乾淨，避免有雜質與其他重金屬影響分析結果。利用量筒裝取 20 毫升硝酸後，加進已裝有 30 毫升去離子水的燒杯內。接著再加進 10 毫升過氧化氫，並且將其攪拌約 15 分鐘，即可完成稀硝酸溶液的配製(溶液體積比為去離子水：濃硝酸：過氧化氫=3：2：1)。拿取適當大小的離心管後，透過高純氮氣槍把離心管內部之雜質異物吹除。然後使用吸量管吸取 10 毫升稀硝酸溶液於離心管中(每管 10 毫升)。而後拿取 1 cm × 1 cm 樣品放進離心管中進行溶解，一旦溶解完畢後即可寄送。目前該儀器採取委託測試於國立成功大學基礎研究核心設施中心。

2.4 電化學測量

2.4.1 直流電源供應器 (DC Power Supply)

儀器廠牌為海基國際有限公司 HILA，儀器型號則為 DPS-3030。使用方式為元件組裝完畢後，將電源供應器接上電源，透過鱷魚夾連接電源供應器與元件上的集電板(Current Collector)。當量測元件效率與穩定度前，皆必須要活化催化劑，使其催化表現趨近於穩定。通常採取固定電流方式，針對電壓數值變化紀錄當前電壓。因此活化參數為 1 安培，活化時間為 40 分鐘。當催化劑活化完畢後，前者數據將會從 0.1 安培提升至 0.5 安培，每階段以 0.1 安培上升為單位，並且每階段須等待 1 分鐘後再紀錄當前電壓值。接著再從 0.5 安培提升至 10 安培，每階段以 0.5 安培上升為單位，同樣地每階段須等待 1 分鐘後再紀錄當前電壓值。最後後者數據的採樣方式則為提供一固定電流值，對於電壓值隨著穩定度時間的表現與改變進行紀錄，即可完成量測。

第三章、研究數據結果

3.1 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑的結構鑑定

3.1.1 掃描式電子顯微鏡

將採取鈷錳氫氧化物薄膜催化劑 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH) 作為標準催化劑去優化石墨元件效率，因此需要透過鑑定去探究是否成功沉積於氣體擴散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) 上。而根據先前實驗室張仁懷學長與楊長穎學長合成 CMOH 於 FTO 導電玻璃上的研究²⁹⁻³¹，其催化劑能輕易地沉積於任何材質上。於是為了想確認是否與先前實驗室學長合成相同性質的催化劑，因而利用掃描式電子顯微鏡來觀察 CMOH 催化劑沉積在氣體擴散層前後有無明顯差異。

以下圖 3-1 中為使用未經處理的乾淨泡沫鎳透過 SEM 儀器進行觀察表面樣貌，能從圖中發現泡沫鎳具有三維不規則多孔結構。基板選用泡沫鎳是因該材料屬於氣體擴散層的一種，因此該結構功能是使氣體產物的擴散效果增加，避免氣體阻礙催化劑進行水分解反應，同時也能利用該結構增加催化劑分佈的表面積。

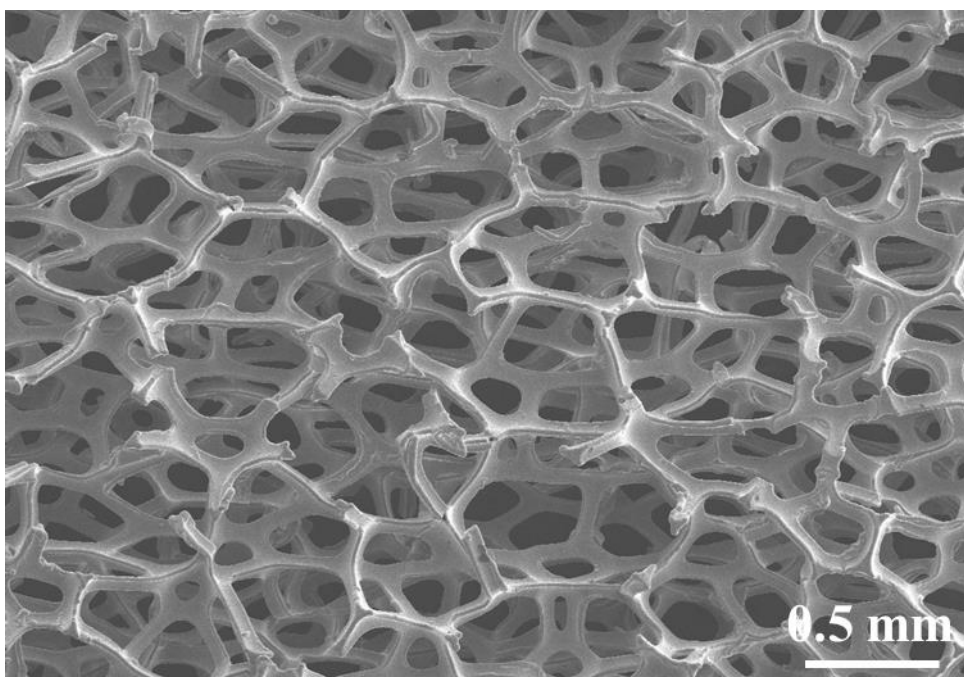


圖 3-1 未經處理的乾淨泡沫鎳具有三維不規則多孔結構相貌之 SEM 圖

從圖 3-2 (a)中能觀察骨架交錯排列造就出圖 3-1 的三維不規則多孔結構，並針對未經處理之泡沫鎳骨架表面洞悉。如圖 3-2 (b)可看到平坦表面同樣分佈不規則的形狀與凹陷痕跡，另外合成製程中須經由蝕刻基板去除氧化鎳再進行合成。因此為了證明孔洞的產生是來自於蝕刻過後造成的，因此僅將泡沫鎳蝕刻進行拍攝。由圖 3-2 (c)可以看出蝕刻後的孔洞隨機分佈於任一骨架上，進一步放大倍率觀察其表面特徵。如圖 3-2 (d)中每個孔洞大小約落在於 1-5 微米等級左右，蝕刻作用是因為將鎳表面的氧化物透過混合酸移除。另一方面能夠讓催化劑沉積至內部，更能提升催化劑的表面積。經過蝕刻過後的泡沫鎳，接下來將 CMOH 催化劑前驅物合成於材料上。並進行表面樣貌變化的鑑定。可以從圖 3-2 (e)所示，與合成前的氣體擴散層不同的是表面明顯具有蝕刻孔洞以及過量前驅物所殘留下來的催化劑顆粒沉積於 GDL 上的證據。最後更進一步想更清楚瞭解孔洞是否在合成過程中同時也會沉積催化劑顆粒於內部，因而針對孔洞內部再將放大倍率增加並進行拍攝。由圖 3-2 (f)可以看到確實有大量的催化劑顆粒沉積於蝕刻後的孔洞內部，甚至泡沫鎳骨架也有相同的現象。

然而根據先前研究 CMOH 薄膜催化劑會以非常平坦且薄的方式沉積於任何基板上，不幸的是 SEM 圖中無法清楚得知該催化劑是否成功均勻沉積，因此後面鑑定會透過 ICP-MS 與 SEM-EDXS 去做交叉比對，來證明催化劑成功均勻沉積於泡沫鎳上。

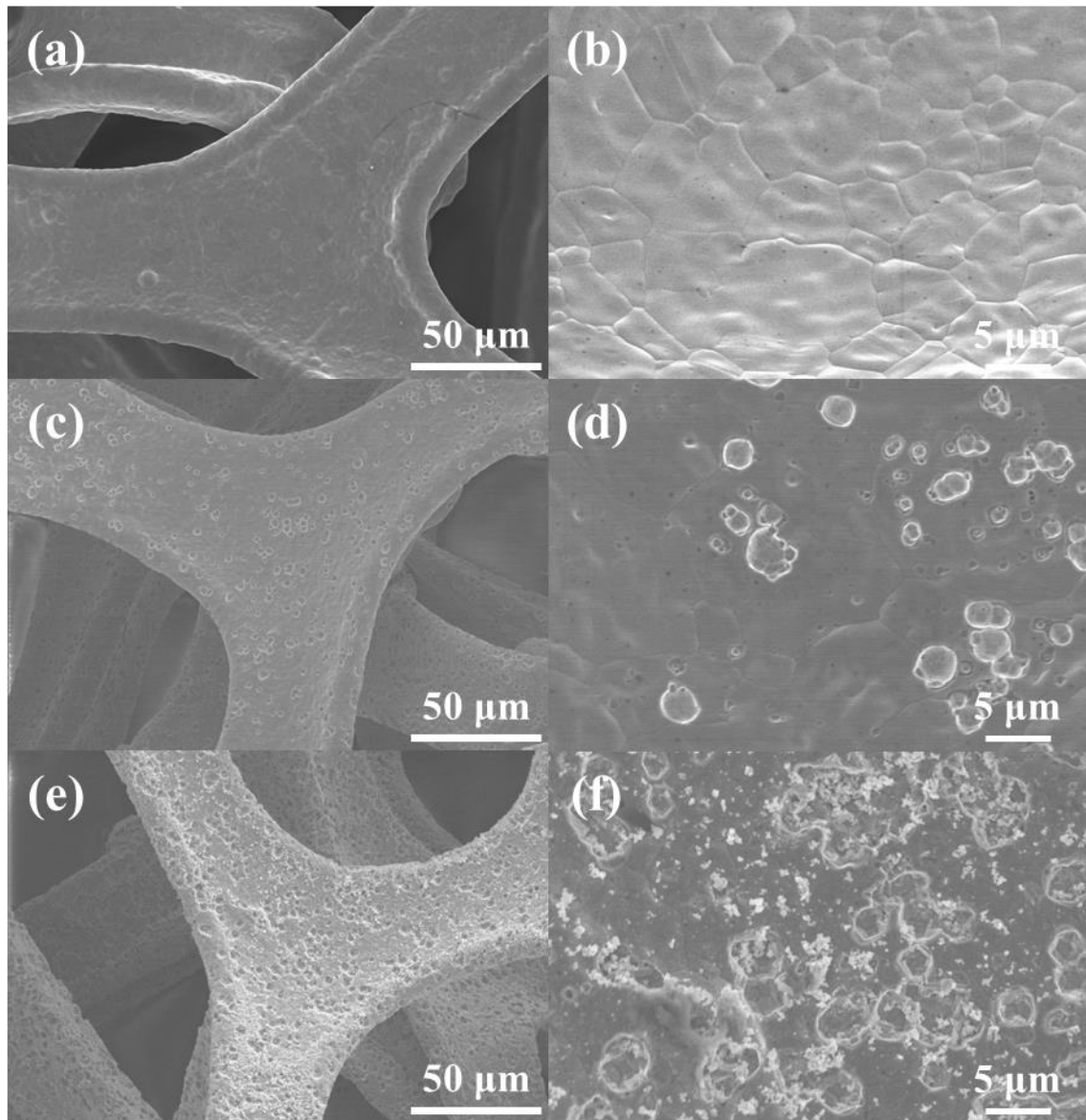


圖 3-2 透過 SEM 進行表面鑑定與觀測 (a)–(b) 未經任何處理的泡沫鎳 (c)–(d) 單純蝕刻處理後 (e)–(f) 合成 CMOH 製程後的骨架與表面樣貌

3.1.2 X 光繞射分析儀

根據先前實驗室張仁懷學長針對鈷錳氫氧化物薄膜催化劑 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH) 進行薄膜的催化劑結構鑑定，並利用低掠角 X 光繞射儀(GID) 對其鑑定取得數據結果³⁰。並且能從數據結果中發現不管如何控制薄膜催化劑沉積厚度，出來的結果皆顯示為非晶相結構的薄膜催化劑^{29,30}。因此想藉由低掠角 X 光繞射儀(GID)再次確認是否同樣合成出非晶相結構之鈷錳氫氧化物 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH)，可以由圖 3-3 中觀察到在 ARD 合成過程中所產生的酸性氧化還原輔助沉澱法(Acidic Redox-Assisted Precipitation, ARP)剩餘的 CMOH 催化劑沉積物去量測，數據結果表明為近似非晶相結構薄膜催化劑。另外也可以發現有些微的晶相訊號顯示出可能為 Co-OOH 的峰值⁸¹，最後成功證明了後續優化研究中所使用的標準催化劑 CMOH 與張仁懷學長合成的比對，確實為非晶相結構之薄膜催化劑。

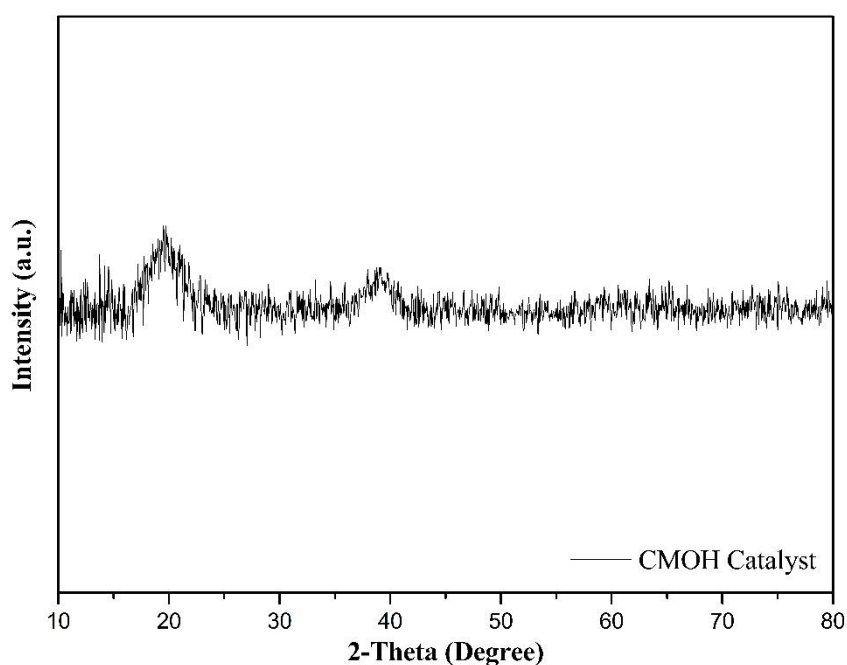


圖 3-3 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑之 XRD 數據圖(該數據圖採用粉體催化劑進行量測)

3.1.3 高解析感應耦合電漿質譜分析儀

根據 2.2.5 小節介紹合成以鈷錳元素比例為 3 : 1 的鈷錳氫氧化物薄膜催化劑 (Cobalt Manganese Oxyhydroxide, CMOH) 的製程, 但不確定是否合成過程中也是以同樣鈷錳比例沉積於氣體擴散層上。因此想藉由製備稀硝酸溶液去溶解不同 CMOH 催化劑樣品, 利用高解析感應耦合電漿質譜分析儀來分析鈷錳薄膜的元素成分以及含量, 同時確認鈷與錳元素是否以 3 : 1 的比例沉積於泡沫鎳基板上。由數據結果得知, 表 3-1 為 ICP-MS 鑑定不同 CMOH 樣品之鈷錳比例含量所示。

表格中可以觀察到含有四個待測樣品分別代表隨機裁剪四個不同位置不同 CMOH 催化劑之 1 cm × 1 cm 樣品, 而其代號分別命名為 CMOH-1 至 CMOH-4。去證實每次合成出的催化劑沉積比例都為 3 : 1。同時也能發現每個待測樣品鈷錳比例均為 3 : 1, 也為了精確性而多做了其他組測試。最後透過計算四組樣品鈷與錳元素的平均值與標準差, 結果得知比例還是一樣維持 3 : 1。因此成功驗證不管何時何地合成 CMOH 催化劑, 只要以 2.2.5 小節分享的流程合成樣品, 沉積於氣體擴散層的鈷錳元素比例全都為 3 : 1。同時也透過 ICP-MS 的鑑定結果, 推斷該催化劑在特定面積下的負載量, 該數據結果呈現於附錄二。

表 3-1 ICP-MS 鑑定不同 CMOH 樣品之鈷錳比例含量

Entry	Trials	Co (mmol/L)	Mn (mmol/L)	Ratio
1	CMOH-1	0.093	0.031	3.00 : 1
2	CMOH-2	0.105	0.034	3.09 : 1
3	CMOH-3	0.100	0.033	3.03 : 1
4	CMOH-4	0.091	0.031	2.94 : 1
Ave. ± SD		0.097 ± 0.006	0.032 ± 0.002	3.03 : 1

3.1.4 能量分散 X 射線光譜儀

本小節動機是確認鈷與錳元素是否以 3 : 1 的比例沉積於泡沫鎳基板上，因此希望更進一步使用能量分散 X 射線光譜(EDXs)再次交叉驗證比對高解析感應耦合電漿質譜分析數據。儘管前述 3.1.3 小節，將氣體擴散電極 CMOH 催化劑進行分析後，結果證明鈷錳比例為 3 : 1。最終藉由圖 3-4 可以觀察到合成後氣體擴散電極 CMOH 之樣貌。並且如圖 3-5 所示，透過 EDXs 的點分析圖譜能於此放大倍率下任意取三個點進行量測後，發現圖譜上同時存在鈷、錳、鎳以及氧元素的訊號，因此成功驗證確實有催化劑附著於基板上。另外同時利用點分析去定量其中的鈷與錳元素是否也具有比例為 3:1 的含量，由圖 3-6 為定量點分析圖譜中得知與 ICP-MS 的數據結果相吻合，因此證實成功合成出氣體擴散電極 CMOH，並且鈷錳比例為 3 : 1。

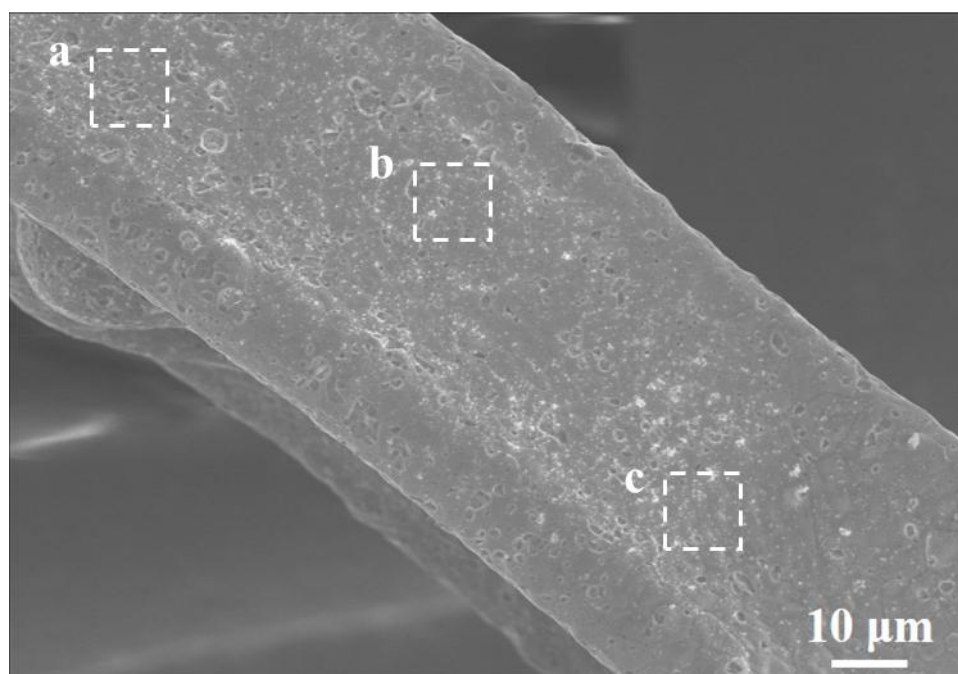


圖 3-4 合成後氣體擴散電極 CMOH 透過 SEM-EDXs 點分析之 SEM 圖

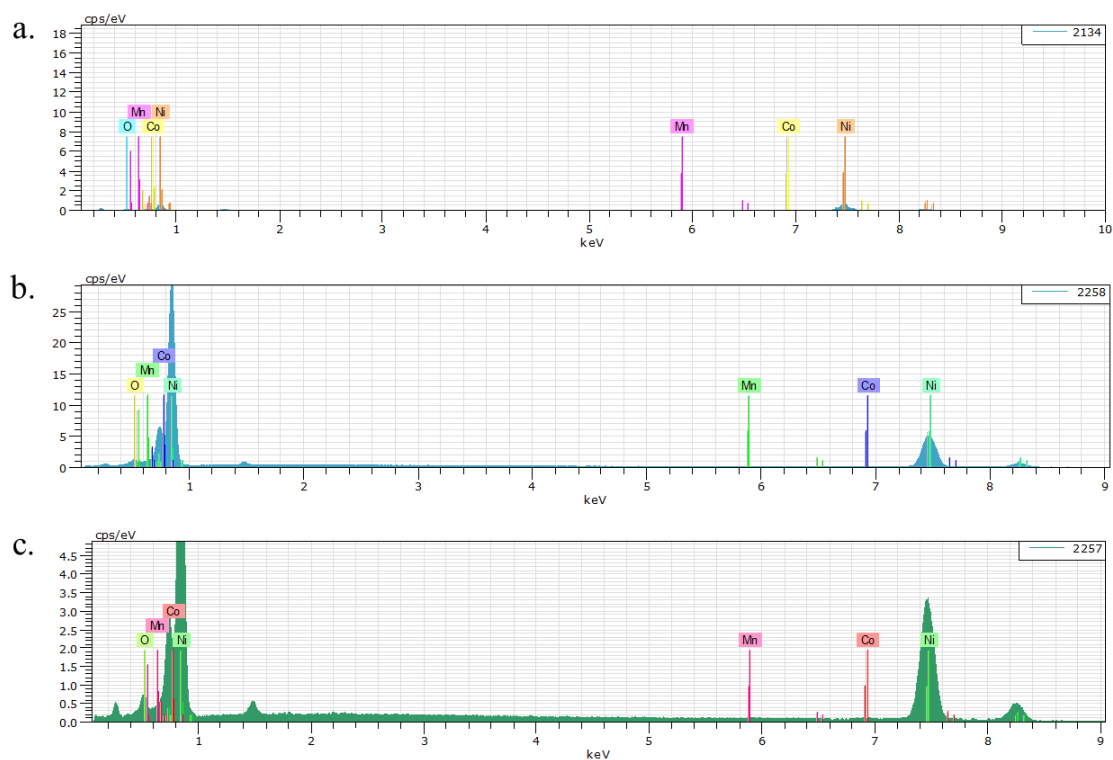


圖 3-5 氣體擴散電極 CMOH 催化劑之 EDXs 透過點分析圖譜選區(a-c 圖譜為三種不同點之元素分析)

Element	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Co	1.42	1.08	0.10
Mn	0.46	0.35	0.05
Ni	126.87	96.61	3.94
O	2.57	1.96	0.49

unn. : the unnormalised concentration in weight percent of the element; norm. : the normalised concentration in weight percent of the element

圖 3-6 氣體擴散電極上 CMOH 之 EDXs 元素分析結果

3.2 與中正大學合作元件效率的比較與改善

於這一小章節當中，即將分享如何更有策略性地改善元件效率。雖然本研究針對採用的元件材料為高壓壓製而成的石墨材質，但不管實驗中所使用的材質為石墨板、不鏽鋼板，甚至價格昂貴的鈦板材料，只要是有相同的概念與技巧方式都能在不同材質的元件當中運用的活靈活現、穿梭自如。同時也有幸能與中正大學陳永松教授的研究團隊合作，團隊中有林洋震與劉長信學生等人協助。並且請教如何量測與改善石墨元件以及跟先前實驗室操作流程比較是否哪些需要更進一步改善。順利地成功完成改善元件量測與架設之後，將會持續於後續的量測最佳化參數或操作方式作為標準流程，以確保後續實驗條件皆相同。由於為了比較雙方量測的方式與操作流程，因此所有實驗參數設定皆相同。而實驗參數如下：陽極標準催化劑(CMOH)、陰極標準催化劑(Pt/CP)、交換膜(AEMion membrane)、電解質濃度(1 M KOH)、電解質溫度(RT, 60°C)、扭力扳手壓力值(4 Nm)、陽極墊片厚度(1.0 mm)、陰極墊片厚度(0.25 mm)、蠕動幫浦流速(24 mL/min)與流道板分別使用的是單蛇以及三蛇之流道形狀。

第一個改善點為量測時，發現無法判斷催化劑以及元件是否有正常催化且進行水分解，如果有進行水分解，極化曲線將會呈現與文獻當中相同漂亮的弧線形狀。因此能由圖 3-7 與圖 3-9 相互比較，發現圖 3-7 中只呈現出斜直線，並無法判斷其曲線是否為正常進行水分解反應，而使電阻隨著催化劑逐漸活化而減少。還是為施加電流而給出相對應的電阻與電壓，意味著催化劑並未降低水分解的活化能，導致需要消耗的能量依舊相同卻未有下降的趨勢。因此需要量測小電流範圍的極化曲線。通常會將設定值設定於 0.1 A 至 1.0 A，並且透過計時電流法去固定電流觀察電壓的變化，才能加以評估整體系統的狀態(詳細操作流程於 2.4.1 小節)。所以能於圖 3-8 中觀察到，把前端部分的量測補齊後，並且再次對照圖 3-9 的曲線圖，得知此元件正常進行水分解反應並非單純施加電流給予電阻或電壓。

第二個改善點為每組實驗如果使用新鮮的催化劑都必須預先進行活化步驟，才能使催化劑催化時給予最大效率與穩定度。然而最原先實驗室的方式採取為使用 AutoLab 進行活化，活化方式利用計時電流法進行，數值設定從 0.1 A 至 1.0 A，每一固定電流以 0.1 A 為一個單位，每階段皆須維持三分鐘，然後再從 1.0 A 至 0.1 A 重複步驟才完成預活化流程，並同時量測該催化劑或元件效率也使用相同方式。最終發現採取此步驟不僅僅在活化時間要花費將近 1 小時的時間，數據結果也不如人意地好，活化給予的電流也不足夠使催化劑活化以及更加穩定。因此才改善活化步驟為單純施加 1.0 A 電流且維持 40 分鐘。而量測步驟則於 2.4.1 小節介紹整體量測流程。由數據結果能知道經由改善活化方式能有較好的結果，經驗上來推測催化劑受到高低電流的刺激本身就會使催化劑的壽命更快減少，並且即使電流施加至 1.0 A 時，也僅僅只維持 3 分鐘的穩定時間，無法使催化劑有足夠時間進行穩定。種種的經驗說明造成效率不好的可能原因，加上數據的輔佐，最後才能得知活化催化劑流程的重要性。

最後第三與四個改善地方則分別為導線線徑與銜接導線的方式，在過去實驗室的架設方式，並未考慮到線材本身會影響電阻的高低，從而影響元件效率的好壞。因此才研究多少電流條件下需要甚麼規格(AWG)的導線，才不會受導線截面積的影響使電子傳遞受限於線徑大小。以至於在往後實驗當中皆使用 8AWG 的導線規格進行水電解研究，另外考慮到整體元件的接觸電阻，也發現到實驗室的方式與中正大學不同的地方在於，其使用的為端子透過螺絲的方式鎖於集電板(Current Collector)上，而不像先前實驗室單純只使用鱷魚夾夾於元件。明顯地可以發掘整體的接觸面積差異很大，這也使得接觸電阻會隨之改變。因此最後也採取每次效率及穩定度實驗中皆利用端子的方式鎖緊於及墊板上，使接觸更好。

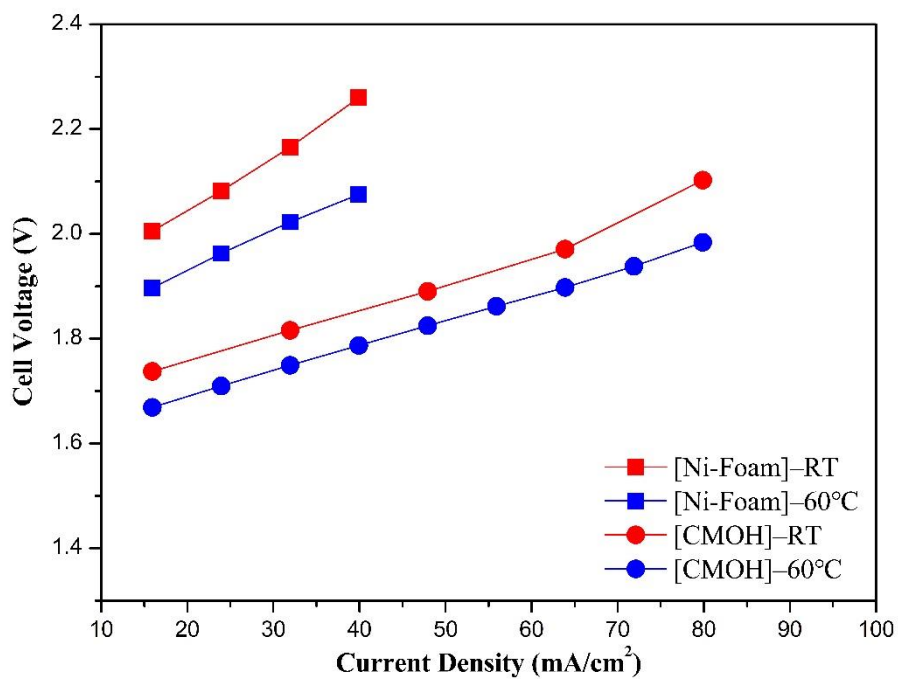


圖 3-7 石墨元件的量測與架設改善前的極化曲線圖

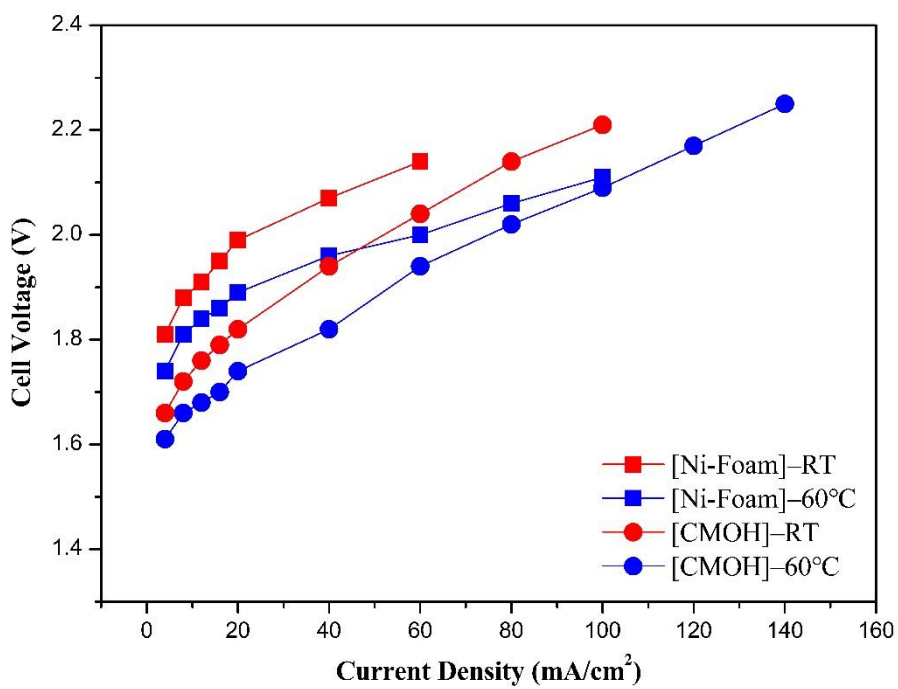


圖 3-8 石墨元件的量測與架設改善後的極化曲線圖

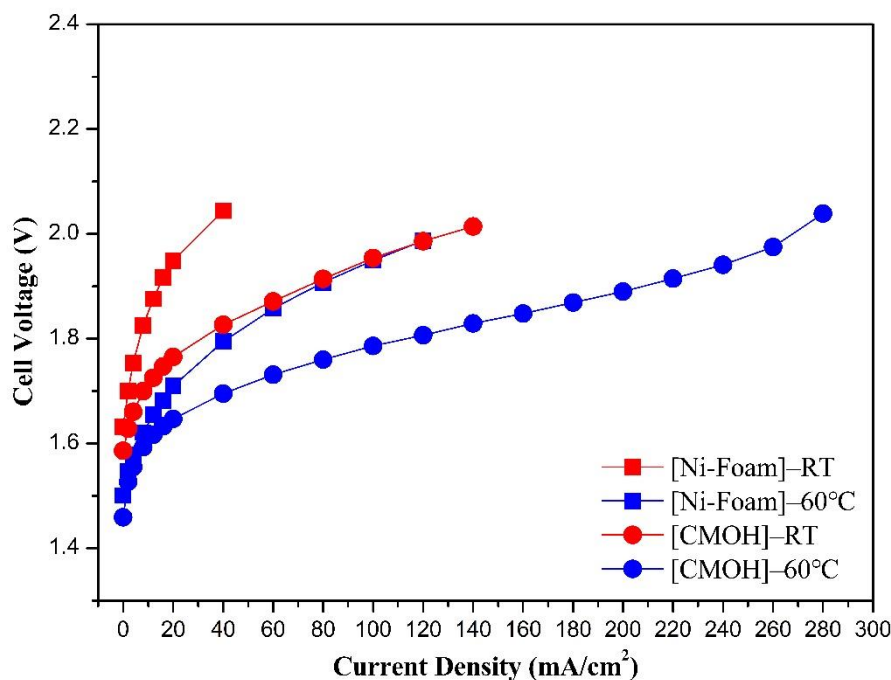


圖 3-9 石墨元件的量測與架設的標準極化曲線圖(中正大學測)

最後也同時請教中正大學關於元件儀器架設以及相關元件問題進行改善，能從圖 3-10 與圖 3-11 中觀察到，希望能透過合作將各項儀器與架設皆與中正大學研究團隊相同，更容易進行比較與尋找問題所在。因此在設備上從原本使用的逆滲透幫浦(俗稱 RO 幫浦, Reverse Osmosis Pump)改換成蠕動幫浦更好控制想要的流速以及可遠端進行監控，甚至在實驗過程中不會因漏水而造成短路或效率下降等原因影響，同時在文獻上也指出流速並非愈快愈好^{21,80}。另外加熱方式也從原本需要一直手動控制溫度的加熱板更換至(Proportional-Integral-Derivative, PID)PID 溫度控制器，能透過自動控制監控當前電解質溫度並適當調控數值，即可將溫度參數控制在範圍內，而使數據結果不受溫度起伏不定影響。雖然在加熱方式上有些許的不同，採用的方式為使用電熱棒針對電解質隔水加熱，能更直接的控制電解質溫度，而中正大學團隊則透過電熱片於元件端板進行加熱。雖然並未有數據證明指出加熱方式不同是否會導致效率受到影響，但操作實驗過程當中並不會因為加熱方式不同而窒礙難行。在未來也許能針對探究不同加熱方式進行效率比較，也是不錯的研究課題。

但對於加熱方式不同以及效率無法與圖 3-9 相同，就個人經驗分享來說。我們儀器架設的方式可能是效率低迷的最大主因，先拿加熱方式的層面來探討。我們針對電解質加熱，好處是在於能清楚得知電解質溫度是不是與設定值相同，優點在於可以排除溫差的問題或者是直接加熱元件可能導致溫度控制不當時，會使交換膜或元件長時間的損耗。但缺點在於能從圖 3-10 看到，當電解質加熱同時，電解質會透過蠕動幫浦輸送至元件內部，但明顯可以發現在輸送過程中，有絕大部分的管線暴露於外部，導致熱量容易散失。因此在做實驗時就必須經常提供更多的電力以及能耗去維持電解質的溫度在設定參數，這樣的缺點對於未來想要降低能源消耗的時代來說，是致命的缺點。

因此想解決此問題，就必須盡可能的將整體系統的熱保持一致，可能的辦法之一是其放進保溫系統中或者是將管線裹上一層隔熱層，防止輸送過程的熱散失。相較於直接對於加熱元件，能更有效的節省能源，並不會有大量的熱逸散與溫差問題。但唯一缺點就是使用加熱貼片會有黏性的問題，因此通常只要將加熱貼片貼於端板上，就無法重新撕下轉移至其他地方使用，因此唯一解決辦法是使用加熱棒嵌入於端板內部，並使用導熱膏使熱可以均勻傳遞。

此外，也能從兩張圖片中比較出使用的電源供應器不同，可程式控制的電源供應器能解決在長時間穩定度測試下的不便與時間成本，並且能遠端監控以及即時啟停儀器。在龐大的數據下同時也能直接進行作圖。再者使用傳統電源供應器最大問題是經常施加電流或電壓時會導致過電流與過電壓的問題，使催化劑效率以及穩定度大幅下降，並且手動調整固定電流也會花上不少時間。剩下的影響因素如同前述提及的那四個關鍵點，在這個議題上在未來需要再量測更多數據才能夠證實假設，並同時也持續將與中正大學合作改善元件效率。

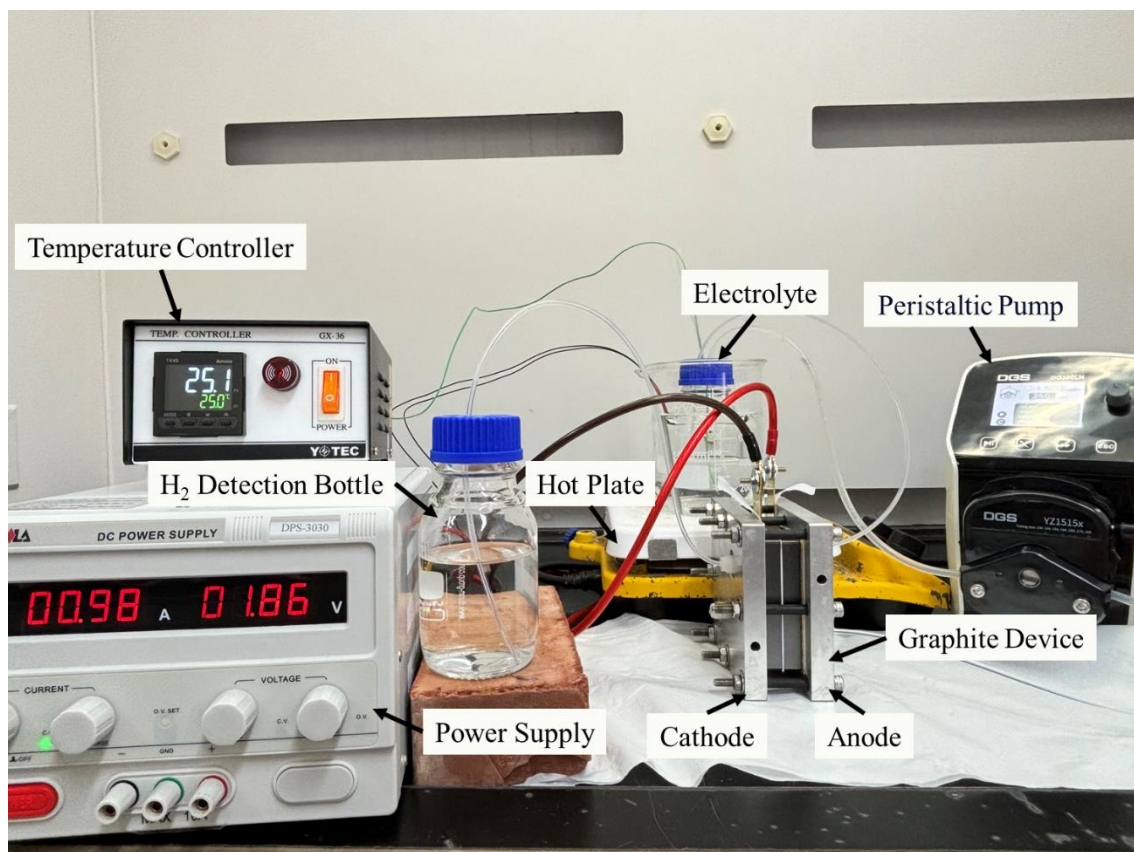


圖 3-10 石墨元件全儀器組裝架設示意圖(中山大學)

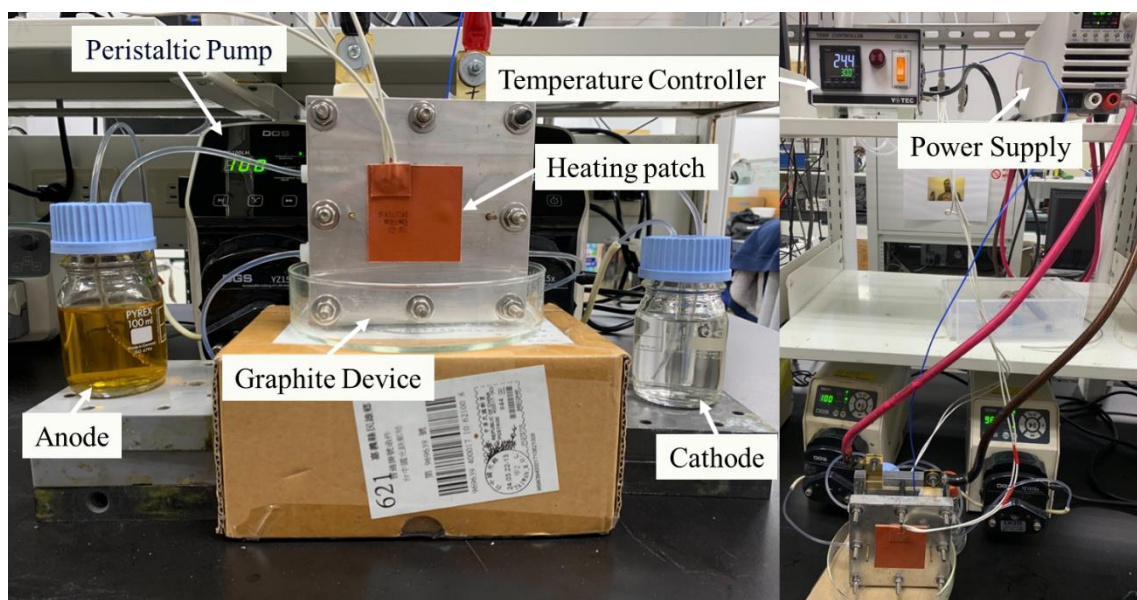


圖 3-11 石墨元件全儀器組裝架設示意圖(中正大學)

3.3 針對元件外之參數優化

3.3.1 不同電解質濃度對效率影響

首先想瞭解是否添加不同電解質濃度會使整體系統的導電度有所變化，以至於提高元件效率^{21,24,54,58,80}，而在後續的優化各項參數實驗中，會藉由 3.1 小節成功鑑定出的 CMOH 作為陽極標準催化劑，而 0.5 mg/cm², 60% 鉑黑在碳紙上(0.5 mg/cm², 60% Pt/CP)也將作為陰極標準催化劑用於元件優化使用。因此能夠由圖 3-12 為探究不同電解質濃度最佳化後之極化曲線圖得知，後續數據結果評估的方式可採用固定電流密度去瞭解不同參數相對應的電壓值大小，就能知道其效率的好壞。通常電壓愈高，就表示該參數所消耗的能量愈多，也就意味著元件效率不優。那電壓愈小，則反之。另外，也將每個記錄下的電壓值計算電壓效率，以利於進行評估比較。那由於優化參數是使用石墨材質的元件，然而石墨的缺點則是有施加電壓的限制，基本上會將上限設定於 2.10 V，如果電壓結果超過上限，將會終止此參數的優化實驗，目的為了避免被腐蝕氧化而形成 CO₂ 使元件使用年限變短。瞭解完上述背景知識後，由數據結果中可看到當實驗值從 0.1 M 至 1.0 M KOH 時，雖然電解質的體積莫耳濃度上升，但電壓趨勢幾乎沒有變化，甚至當濃度提升至 2.0 M 也沒變化。但是能夠看到電流密度的趨勢會隨著電解質的體積莫耳濃度增加而可施加的愈多，也說明了其實電解質濃度會提升系統中的 OH⁻ 離子，同時提升整體導電度^{21,24,54,58,80}，因此對於優化元件是一件重要的工程。雖然與眾多文獻中顯示應該會有明顯地差異，可能是文獻中使用 1 cm × 1 cm 催化劑、儀器架設與該實驗條件不同，造成不同現象。另外，可以注意到由於電解質濃度上升，電流密度能隨之上升的趨勢下，想瞭解 2.0 M KOH 的電化學表現。結果得知極化曲線略低於 1.0 M KOH，對於此現象也透過文獻瞭解，是因為在相同體積下加入更多的溶質，會使黏度提升。意味著參數為 2.0 M KOH 時黏度上升，使水分解過程中的氣體產物受到影響，阻隔催化三相點導致效率略低於 1.0 M KOH。最後實驗結果得知對於不同電解質濃度最佳化，於 1 M KOH 條件下能達到最佳化的效率。

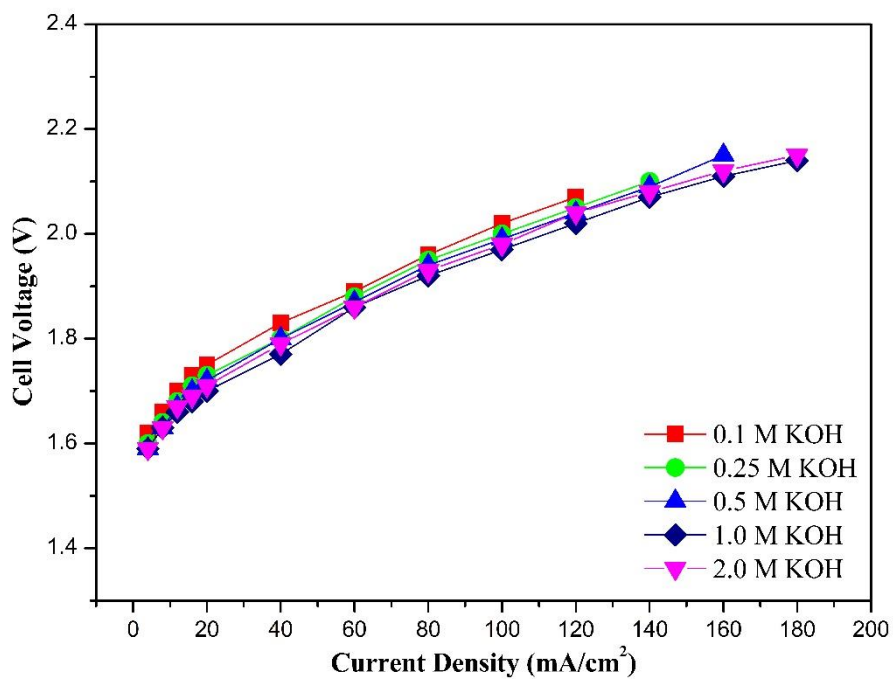


圖 3-12 不同石墨元件對不同電解質濃度的極化曲線

表 3-2 不同電解質濃度的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	0.1 M KOH	120 mA/cm ²	2.07 V	71.50%
2	0.25 M KOH	120 mA/cm ²	2.05 V	72.20%
3	0.5 M KOH	120 mA/cm ²	2.04 V	72.55%
4	1.0 M KOH	120 mA/cm ²	2.02 V	73.27%
5	2.0 M KOH	120 mA/cm ²	2.04 V	72.55%

3.3.2 不同蠕動幫浦之流速對效率影響

由於元件進行單邊電解水過程中，會於陽極端產生大量氣體產物，使其間接阻擋基質與催化劑的反應動力學，而導致電阻上升^{6, 21, 23, 80}。因此為了想知道是否能通過調整流速快慢，改變氣體產物從元件逸散的速度，從而增加基質與催化劑的接觸位點以及提供適量的基質以利水分解反應進行。從圖 3-13 最佳化後之極化曲線中針對調整蠕動幫浦之流速於石墨元件的效率探討，同樣地將 2.10 V 當作最大極限值。可看到即使參數設定由 10 mL/min 直至 50 mL/min 的幫浦流速，並且提供電流密度從 4 mA/cm² 到大約 140 mA/cm² 的電流範圍下，得到的極化曲線結果與元件效率也並未隨著改變流速參數而改變。在此原因推測為給予小電流時所產生的氣體量不足以阻擋基質與催化劑的反應動力學而降低從元件逸散的速率，既使透過逐漸增加幫浦流速使氣體逸散速率更快，在元件效率上也無任何明顯地改變。雖然施加小電流密度於元件上並未有顯著的效率提升，甚至近似一模一樣。但是另外從圖中可觀察到當施加電流密度超過 140 mA/cm² 時，不同幫浦流速的極化曲線效率差異些微地隨著給予的電流密度愈大而改變。尤其當電流密度提升至 180 mA/cm² 的條件下，流速為 24 mL/min 依舊對於元件效率是最佳狀態。甚至可達到 200 mA/cm² 的電流密度，但由數據結果得知流速還是並未對元件效率有顯著地改善。

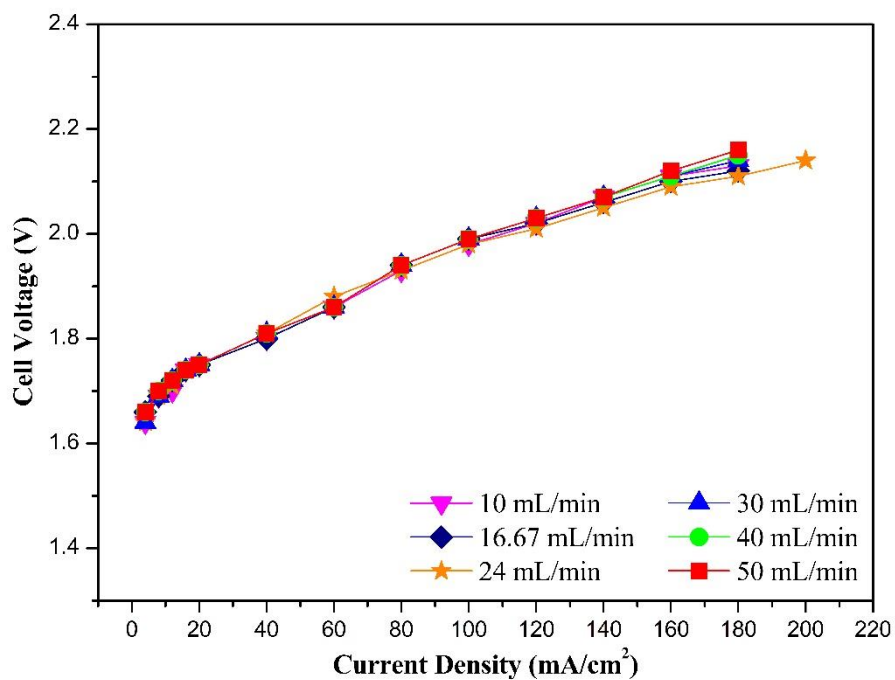


圖 3-13 不同石墨元件對不同幫浦流速的極化曲線

表 3-3 不同幫浦流速的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	10 mL/min	120 mA/cm ²	2.02 V	73.27%
2	16.67 mL/min	120 mA/cm ²	2.02 V	73.27%
3	24 mL/min	120 mA/cm ²	2.01 V	73.63%
4	30 mL/min	120 mA/cm ²	2.03 V	72.91%
5	40 mL/min	120 mA/cm ²	2.03 V	72.91%
6	50 mL/min	120 mA/cm ²	2.03 V	72.91%

3.3.3 不同電解質溫度對效率影響

根據先前文獻調查指出，當電解質溫度愈高，能觀察到元件效能則愈高^{5, 6, 8, 21, 24, 27, 40, 80}。而文獻中也明確說明原因，一旦元件溫度處於愈高的環境下，歐姆電阻會隨之降低，並且驅使整體系統內的氫氧根離子(OH^-)的反應動力學增加。另外由於溫度上升電子轉移速率快速，所以催化活性也會跟著上升，使元件效率顯著改善。因此想透過設計不同電解質溫度對元件效率之影響的實驗，來瞭解是否在石墨元件上也具有相同極化曲線趨勢。如圖 3-14 所示，以下為對石墨元件進行不同電解質溫度優化後之極化曲線。首先由於廠商所提供的陰離子交換膜最高溫度僅能承受 90°C ，因此參數設定僅此由室溫 30°C 至 90°C 。仍舊能觀察出當通入電解質的溫度愈高，元件效率以及能施予的電流密度愈高，並且電壓也隨著溫度提升而下降。另外實際上從極化曲線的趨勢能發現，每次對電解質增加 10°C 的溫度，皆能再施加約 20 mA/cm^2 至 40 mA/cm^2 的電流密度。所以量測中電解質的溫度達到 90°C 的時候，電流密度最高能被提升至 320 mA/cm^2 。同時可以注意到每次溫度上升相對應的電壓差值，會隨著溫度愈高，差值會愈小。在這樣的現象中，也從文獻中相同針對溫度優化元件效率的實驗數據中比較，能發現其他極化曲線圖也有相同的現象。最後從實驗數據得知對於不同電解質溫度做最佳化之後，溫度於 90°C 時具有最佳的效率。由於已經是陰離子交換膜能承受的溫度上限，加上顧慮到交換膜的使用年限。因此往後不僅僅在量測效率方面，還是長時間穩定度測試皆有安全上之疑慮。最後在後續的實驗設計裡，將優化後的參數設定於 80°C 。

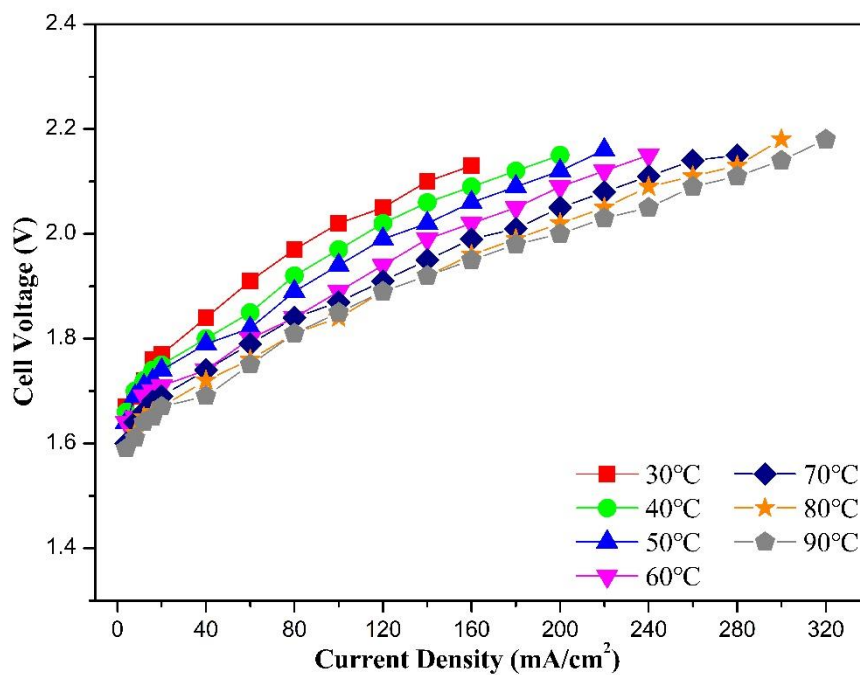


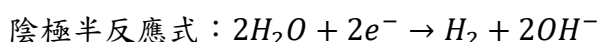
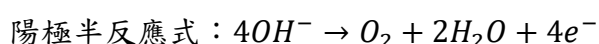
圖 3-14 不同石墨元件對不同電解質溫度的極化曲線

表 3-4 不同電解質溫度的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	30°C	120 mA/cm ²	2.05 V	72.19%
2	40°C	120 mA/cm ²	2.02 V	73.27%
3	50°C	120 mA/cm ²	1.99 V	74.37%
4	60°C	120 mA/cm ²	1.94 V	76.29%
5	70°C	120 mA/cm ²	1.91 V	77.49%
6	80°C	120 mA/cm ²	1.89 V	78.31%
7	90°C	120 mA/cm ²	1.89 V	78.31%

3.3.4 不同輸送電解質的方式

未來希望能藉由只輸送電解質於單邊流道板進行電解水反應，目的是由於電解質的選用為 1 M KOH，其屬於高濃度強鹼水溶液。因此通入雙邊流道板(Both-wet)時，可能導致產生氫氣產物中含有水蒸氣以及鹼液^{8, 65}。然而必須花費更高的資金、技術與成本於額外的製程去解決，像是純化氫氣和壓縮步驟⁶⁵ 才能在更高的輸出壓力下生產高純度的氣體。有鑒於上述缺點，所以想知道假設當電解質只輸送陽極端(Cathode-dry)或陰極端(Anode-dry)，導電率或元件效率是否也會隨著輸送方式而改變，因而設計以下實驗，同時也提供三種不同輸送系統的示意圖以方便理解，如圖 3-15 所示。接下來可以看到圖 3-16 為優化後石墨元件對三種電解質輸送方式²⁴ 的極化曲線。數據結果顯示，雙邊輸送(Both-wet)必然較單邊輸送效率好。另外從曲線圖中僅探討單邊輸送方式時，可看出 Cathode-dry 的效率優於 Anode-dry，而最後同時也針對數據查找有關於電解質輸送之文獻^{24, 56, 61} 並比對與推測。根據文獻中明確說明在電解質通雙邊時有最好的溶液電阻(R_s)和電子轉移電阻(R_{ct})，其次為 Cathode-dry，再者 Anode-dry。原因推測為當雙邊流道板(Both-wet)皆有電解質導入時，比起僅通單邊系統會增加導電率。至於不同單邊輸送效率，由於水分解



，可得知陽極端需要提供氫氧根離子(OH^-)才會產生 4 個電子給陰極端產生氫氣。假如僅於陰極端通入電解質，依然可進行電解水反應，但整體反應的效率會有所下降^{4, 8, 25}，因此效率上 Cathode-dry 優於 Anode-dry 與引用之文獻中的數據結果具有相似趨勢。然而最佳化條件雖然為輸送電解質於雙邊流道板(Both-wet)，但為了直接取得高純度氫氣並且不需要花費多餘資金成本的前提下，因此退而求其次在未來實驗中則採用 Cathode-dry 系統進行元件效率量測與長時間穩定性測試。

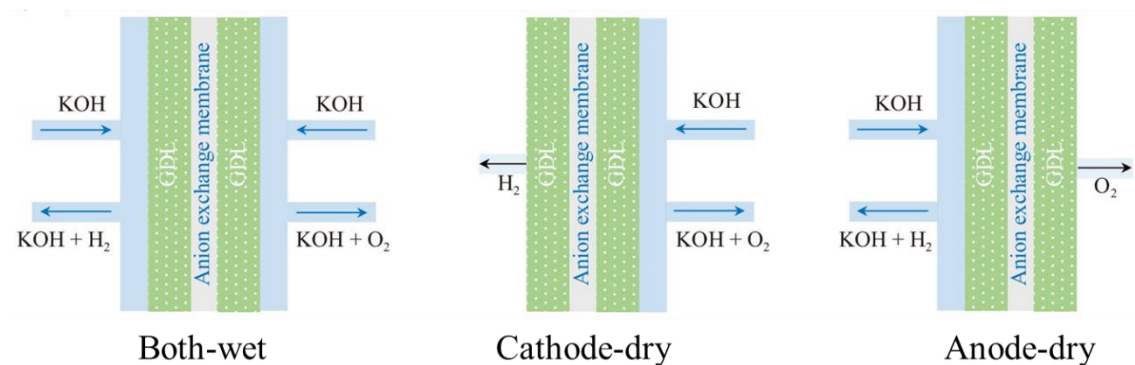


圖 3-15 三種電解質輸送系統示意圖²⁴

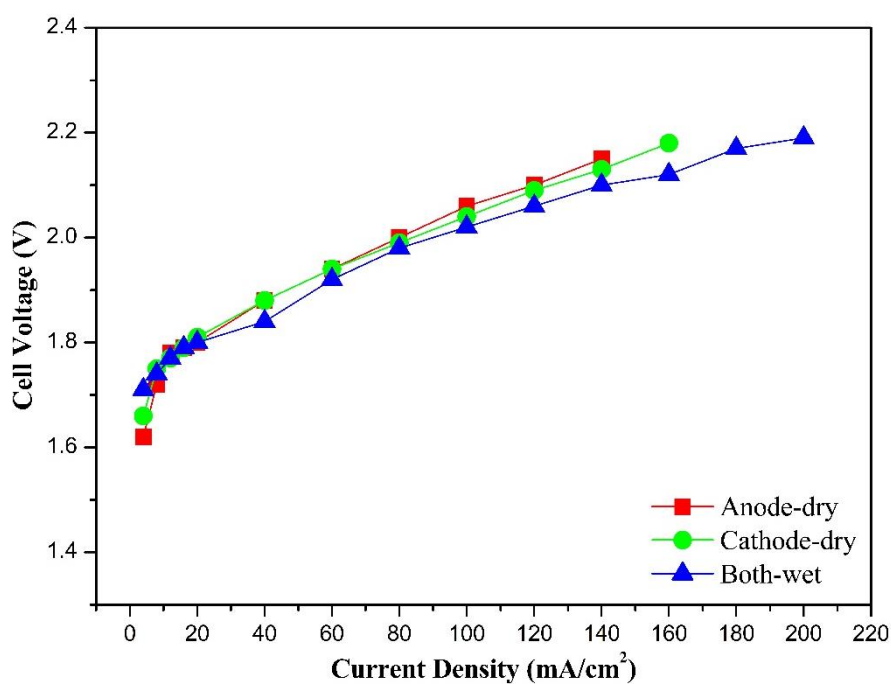


圖 3-16 不同石墨元件對電解質輸送方式的極化曲線

表 3-5 不同電解質輸送方式的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	Anode-dry	120 mA/cm ²	2.10 V	70.47%
2	Cathode-fry	120 mA/cm ²	2.09 V	70.81%
3	Both-wet	120 mA/cm ²	2.06 V	71.84%

3.4 針對元件內之參數優化

3.4.1 陽極端墊片厚度對效率影響

研究人員積極追求市面上大部份不同材質與結構的元件效率，但如何提高效率為一大難題，其中能解決辦法之一是盡可能降低元件內部電阻。所謂接觸電阻是由於電流流經兩者不同材質碰觸的接觸面，或者其接觸表面上含有較高電阻的物質，如：氧化層或薄膜，而產生的電流阻力^{82,83}。現階段須改善元件自身器件組裝時的接觸問題，以降低接觸電阻所導致的影響。因此想瞭解石墨流道板、氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)以及陰離子交換膜三者之間的相互接觸表現^{6,10,84}，而設計以下實驗。利用扭力扳手施加固定的牛頓米(Nm)，並組裝元件過程中放置不同厚度的陽極墊片以及規格為 1.05 mm, 110 PPI 的陽極 GDE。目的為探究三者所承受的內部機械壓力與接觸表現是否隨著墊片厚度改變而有所改善，最後挑選最佳化的墊片厚度條件。

圖 3-17 為優化不同陽極墊片厚度的極化曲線圖，從圖中可觀察到。當墊片厚度為 1.15 mm 時，元件效率具有最低的電化學表現。原因推測為組裝時墊片厚度大於 GDE，而導致 GDE 與流道板的接觸或 GDE 與交換膜的接觸產生間距，使電子無法順利傳遞。接著再將厚度減少 0.15 mm 時，元件效率則達到最佳化狀態。有鑑於此，厚度持續減少至 0.8 mm 與 0.6 mm 時，反而圖中發現隨著墊片厚度下降，效率也隨之降低。為了解釋此現象，也透過與相關文獻對比數據以及解釋其原因作為參考⁸⁴。得出以下論點，假如內部機械壓力過大，氣體擴散層原有的多孔結構和逸散氣體的功能遭破壞，而使氣體產物從元件逸散的速率逐漸變差而造成電化學表現下降。此現象我們也能從圖 3-18 中發現，圖(a - b)分別利用墊片厚度為 1.15 mm 和 1.0 mm 量測後的陽極催化劑樣貌，發現兩者並無形變(指產生壓痕的跡象)。意味著厚度為 1.0 mm 時，有最佳的接觸表現與極化曲線圖結果相符合。但厚度下降至 0.8 mm 以及 0.6 mm 時，如圖(c - d)所示。圖(c)只有些微的壓擠變形，所以結果顯示效率略低於最佳條件。然而圖(d)與其他三者相比多孔結構損壞最為嚴重。

另外值得驕傲的是，能針對壓痕跡象進行量化表現與鑑定。圖 3-19 為透過 SEM 儀器進行截面分析(Cross Section)來觀察陽極 CMOH 催化劑被不同墊片厚度組裝後的壓痕程度以及樣貌。由圖 3-19 (a)與 3-19 (b)中利用截面分析發現，分別使用墊片厚度 1.15 mm 與 1.0 mm 時，內部機械壓力未對泡沫鎳施加壓力而導致形變。相反地當厚度達 0.8 mm 時，明顯地可從圖 3-19 (c)看到與前兩者相比，具有些微擠壓程度的痕跡現象。最後當厚度下降至 0.6 mm 時，由圖 3-19 (d)中更可以明顯感受到整體泡沫鎳所承受的內部機械壓力過大，導致泡沫鎳坍塌，並且原有的三維不規則多孔結構直接被破壞，使氣體逸散的路徑與速率減少且效率下降。

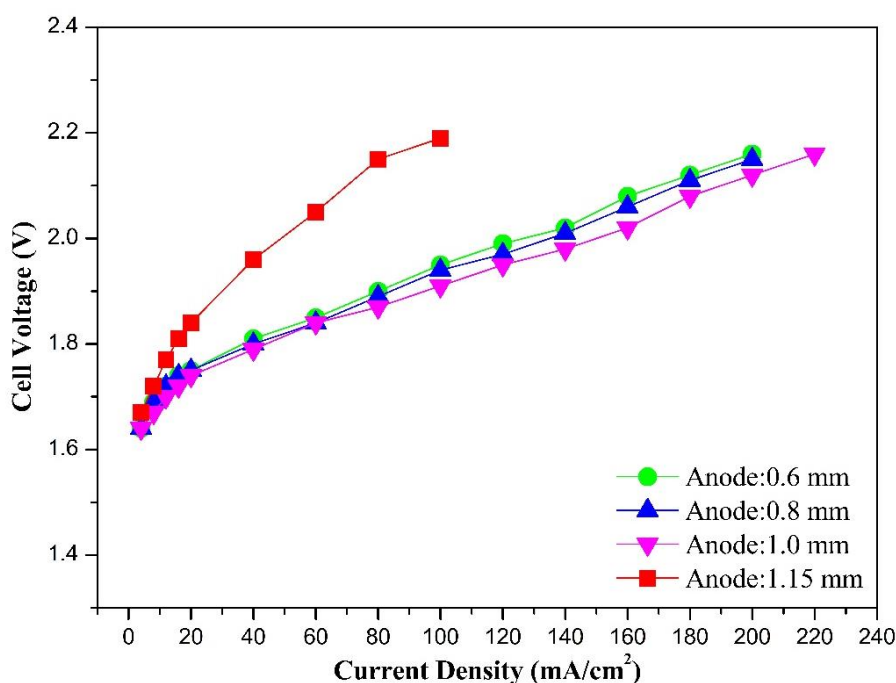


圖 3-17 不同陽極端墊片厚度的極化曲線

表 3-6 不同陽極墊片厚度的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	0.6 mm	120 mA/cm ²	1.99 V	74.37%
2	0.8 mm	120 mA/cm ²	1.97 V	75.13%
3	1.0 mm	120 mA/cm ²	1.91 V	77.49%
4	1.15 mm	120 mA/cm ²	>2.19 V	<67.58%

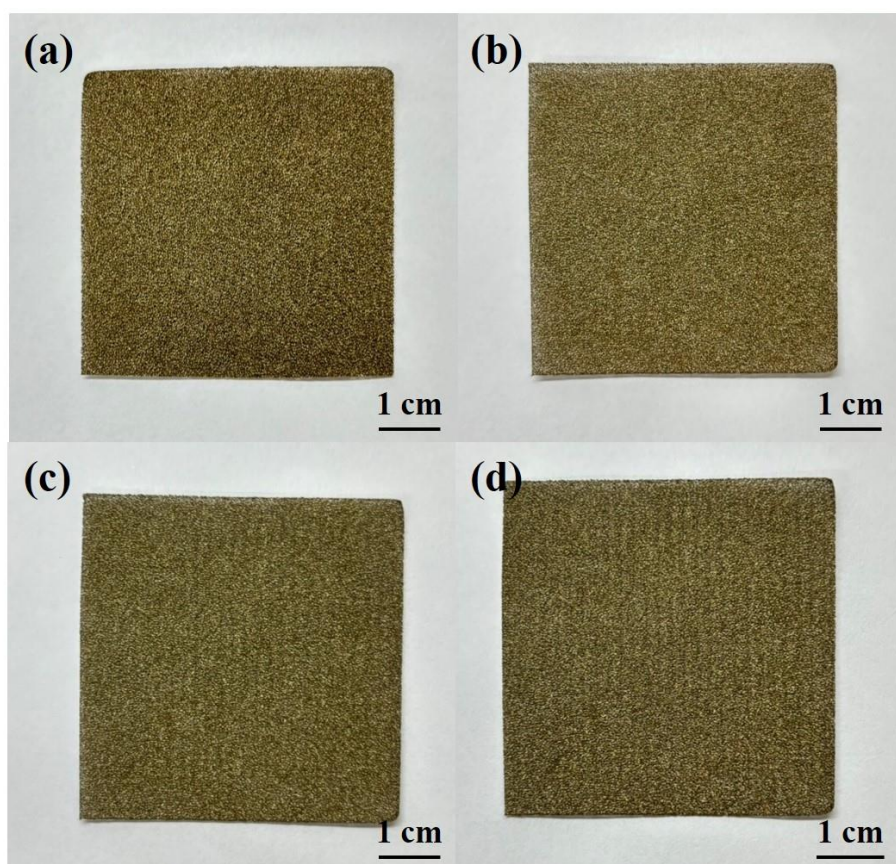


圖 3-18 陽極 CMOH 催化劑被不同墊片厚度 (a) 1.15 mm (b) 1.0 mm (c) 0.8 mm (d) 0.6 mm 的樣貌

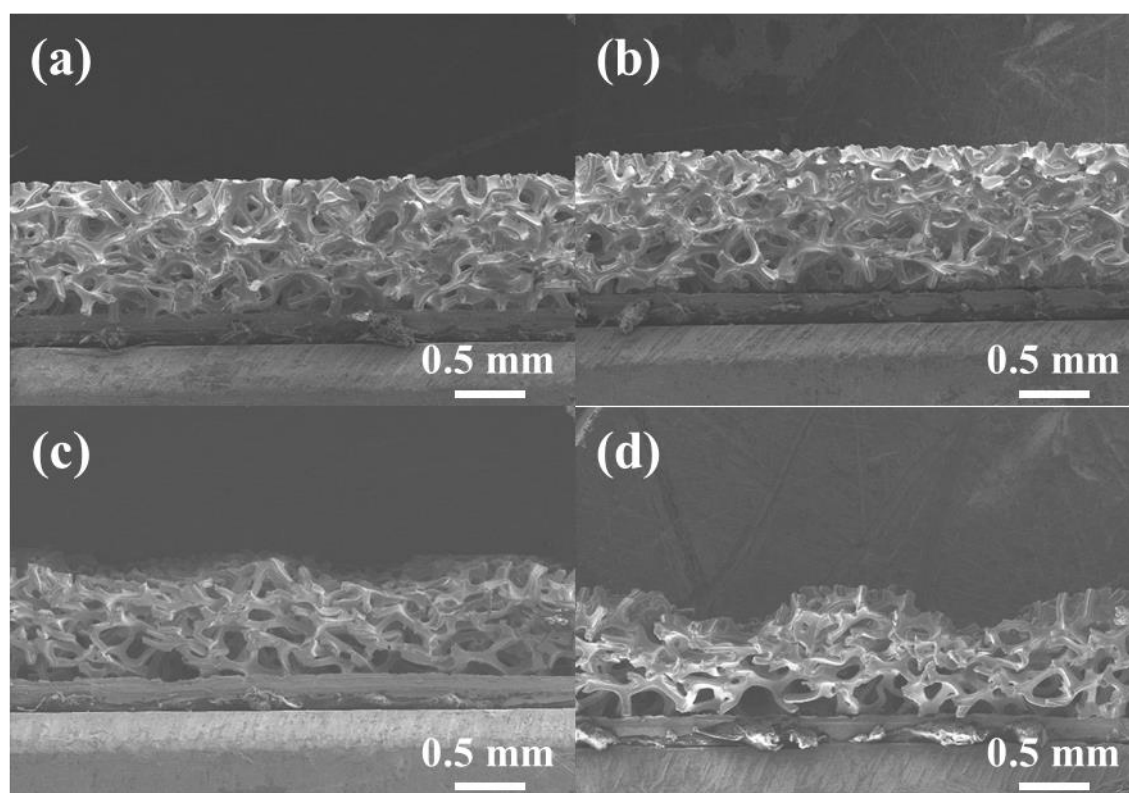


圖 3-19 陽極 CMOH 催化劑被不同墊片厚度 (a) 1.15 mm (b) 1.0 mm (c) 0.8 mm (d) 0.6 mm 實驗後進行 cross section 截面分析之 SEM 圖

3.4.2 陰極端墊片厚度對效率影響

根據上一小節的數據結果顯示，已針對陽極墊片厚度最佳化後。瞭解到墊片厚度的探討對於效率是一項重要的工程，因此想試著透過相同概念設計實驗去探究陰極端的墊片厚度對三者的影響是否也有相同趨勢。而使用的陰極標準催化劑則是 0.5 mg/cm^2 , 60% 鉑黑在碳紙上 (0.5 mg/cm^2 , 60% Pt/CP)，同時其電極材料的基板碳紙屬於氣體擴散層 (Gas Diffusion Layer, GDL)⁸⁴。

下方圖 3-20 為最佳化後不同陰極墊片厚度的極化曲線圖，可以由曲線圖中觀察出，實驗參數設置採用三種不同厚度之墊片，分別為 0.25 mm、0.20 mm 與 0.15 mm 的尺寸。當墊片厚度為 0.25 mm 時，元件效率與其他兩者相較之下有著最差的電化學表現。原因推測與陽極端墊片厚度對效率影響的實驗結果相似，是由於使用的陰極 GDE 厚度為 $215 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ (此數據是由 Fuel Cell Store 提供的物質安全資料表中查詢)⁸⁵，所以組裝時墊片厚度大於 GDE，而導致 GDE 與流道板的接觸或 GDE 與交換膜的接觸產生間距，從而使電流無法順利藉由三者傳遞。再將厚度減少至 0.20 mm 時，此時發現效率相較於 0.25 mm 還較佳，並且能多施加 20 mA/cm^2 的電流密度。由於在數據中看到此現象，因而想知道當墊片厚度再持續降低時，極化曲線是否還會隨著墊片厚度下降而變好的趨勢。最後將厚度下降為 0.15 mm 時，可由圖中看到元件效率則達到最佳化狀態。總而言之，想要達到最佳的接觸表現，選用的墊片厚度必須略低於 GDE 的厚度，但前提條件為不能使 GDE 本身的結構與功能遭受擠壓、毀損而變形，才能得到最佳化的結果。

此現象我們也能從圖 3-21 中發現，圖(a - b)分別利用墊片厚度為 0.25 mm 和 0.2 mm 量測優化數據後的陰極催化劑樣貌，可發現兩者並無損壞。意味著雖然 GDE 並未遭受擠壓變形，但與數據結果結合探討時，會發現兩者在厚度挑選上的接觸表現還未達到最佳化條件。當厚度為 0.15 mm 時，如圖 3-21 (c)所示。可以觀察到有些微的流道板壓痕出現，代表此時的接觸表現比其他兩者還要來的不錯。雖然發現換成側拍的方式能清楚看到更多壓痕，如 3-21 (d)所示，但並無造成整體 GDE 的

損壞或破裂的狀況發生，並且整體效率上還是維持最佳化的狀態。

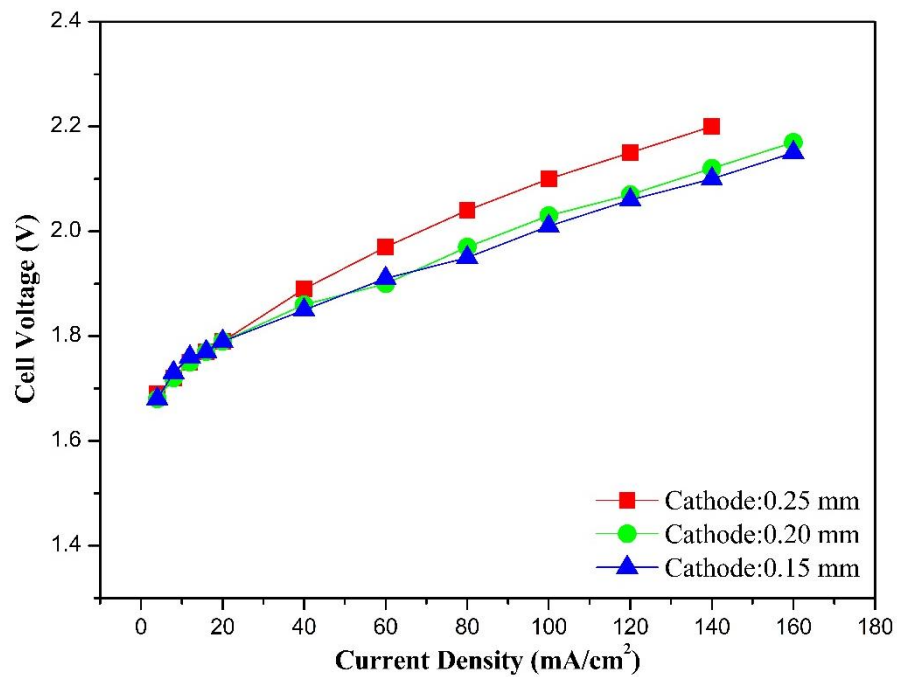


圖 3-20 不同石墨元件對陰極端墊片厚度的極化曲線

表 3-7 不同陰極墊片厚度的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	0.25 mm	120 mA/cm ²	2.15 V	68.84%
2	0.20 mm	120 mA/cm ²	2.07 V	71.50%
3	0.15 mm	120 mA/cm ²	2.06 V	71.84%

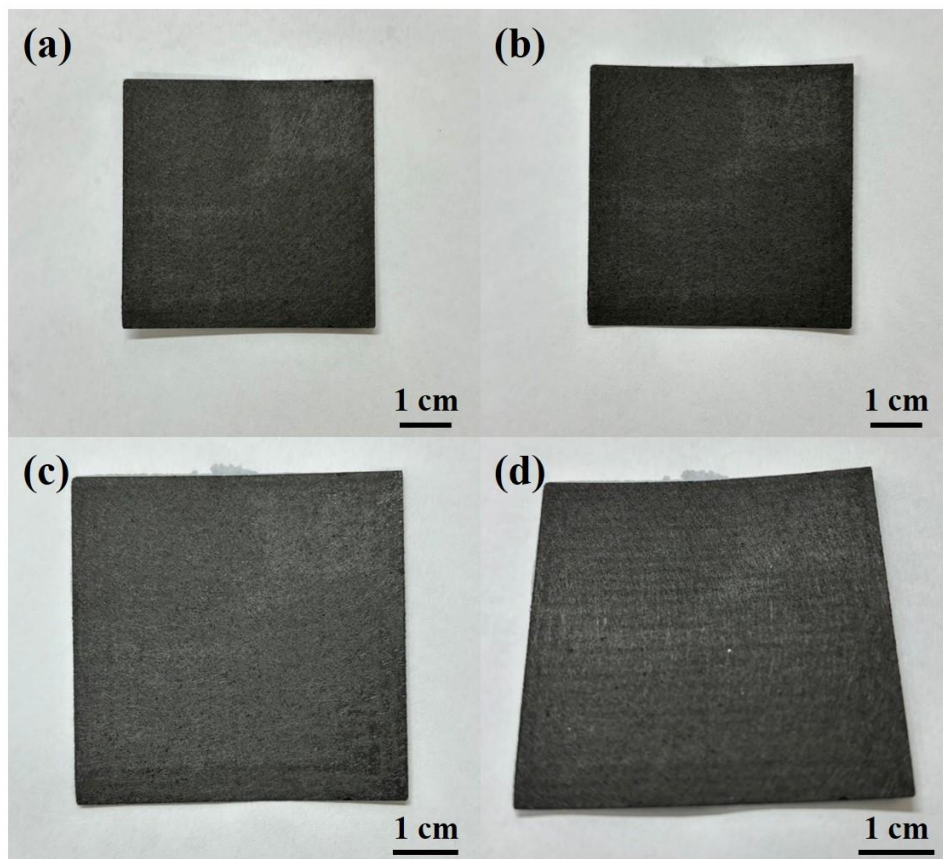


圖 3-21 不同陰極催化劑被不同墊片厚度 (a) 0.25 mm (b) 0.20 mm (c - d) 0.15 mm
俯視與側拍的損壞樣貌

3.4.3 不同離子聚合物含量對效率影響

透過查詢先前文獻的報導中指出，可以利用噴塗不同離子聚合物含量與催化劑的負載量來達到調整最適當比例的方式去提升整體系統中氫氧根離子(OH^-)的濃度^{6, 8, 24, 59, 61}。其能給予相當不錯的元件效率以及提供相對穩定的氫氧根離子(OH^-)的濃度，並於陽極端以利於陽極半反應式的反應進行。從圖 3-22 最佳化後之極化曲線中針對更改噴塗不同離子聚合物含量，固定催化劑負載量之比例於石墨元件的效率探討，可以觀察出參數設定從 10 wt.% 上升至 40 wt.% 的離子聚合物含量，並且隨著噴塗離子聚合物含量愈多，元件效率表現愈差。在此原因推測是使用溶於無水酒精的陰離子交換膜聚合物為非導電聚合物，因此其導電率以及電阻相對催化劑還要來的高。因而將一種非導電物質覆蓋於氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)上的方式，會有造成電子在兩端相互傳遞被阻礙的因素影響，導致整體系統的電阻被放大^{6, 8, 24, 59, 61}。然而這種現象可在極化曲線上發現，當離子聚合物含量過量時，如離子聚合物含量為 40 wt.% 時。大部分的導電物質被非導電物質覆蓋住使元件效率下降，並且也可能使催化劑表面的大多數活性位點被覆蓋，從而使反應物無法與催化劑進行電解水分解反應，相同地也會減少更多活性位點進行催化^{6, 8, 24, 59, 61}。所以依數據結果而言，目前數據得知最佳的催化劑負載量與離子聚合物含量的比例為其含量控制在 10 wt.% 時。在未來也能更進一步研究，基於當離子聚合物含量愈低時，效率愈好，因此也想得知如果噴塗離子聚合物的含量為 5 wt.% 時，元件效率是否會有更好的結果。

由圖 3-23 (a)–(d) 為優化前被噴塗不同離子聚合物含量的陽極標準催化劑 CMOH 顏色的變化，含量分別為 10 wt.% 至 40 wt.%。當離子聚合物含量越高時，催化劑的顏色就越偏向白色且霧狀的狀態。另外圖 3-24 (a)–(b) 為未噴塗離子聚合物前的氣體擴散電極泡沫鎳，而圖 3-24 (c)–(d) 則是噴塗後的表面樣貌，發現有一層毛絨狀的聚合物覆蓋於表面上。

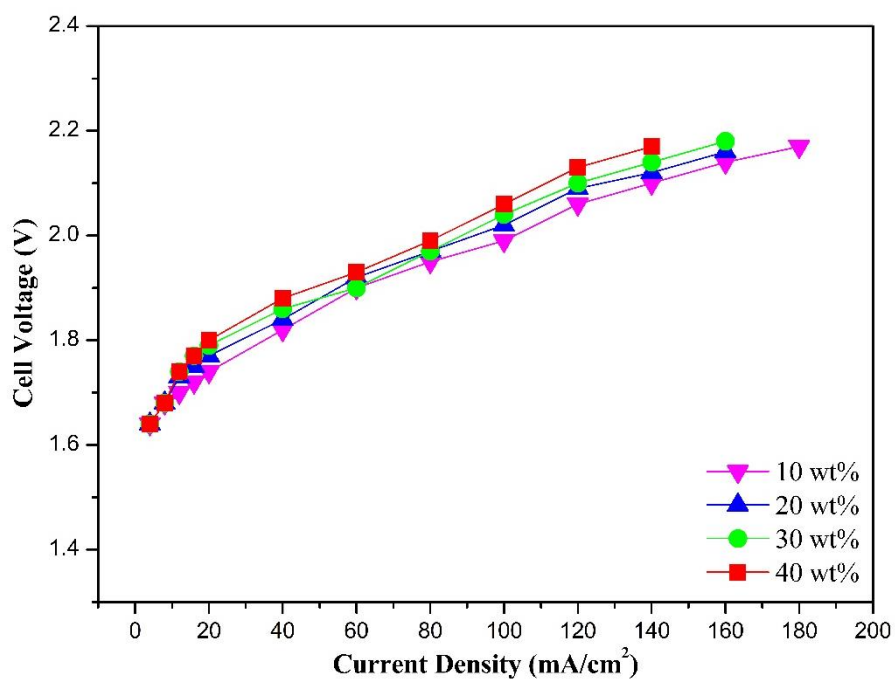


圖 3-22 不同石墨元件對不同離聚物含量的極化曲線

表 3-8 不同離聚物含量的電流密度對電壓的數據圖表

Entry	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency
1	10 wt. %	120 mA/cm ²	2.06 V	71.84%
2	20 wt. %	120 mA/cm ²	2.09 V	70.81%
3	30 wt. %	120 mA/cm ²	2.10 V	70.47%
4	40 wt. %	120 mA/cm ²	2.13 V	69.48%

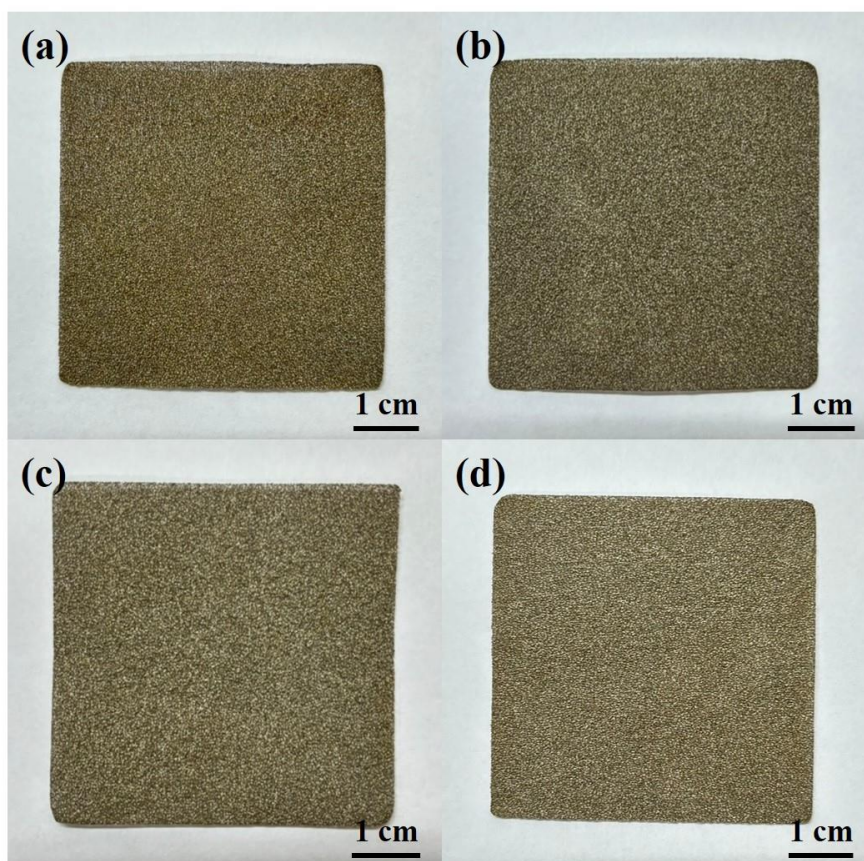


圖 3-23 噴塗不同離聚物含量(a) 10 wt.%(b) 20 wt.%(c) 30 wt.%(d) 40 wt.%於陽極催化劑樣貌

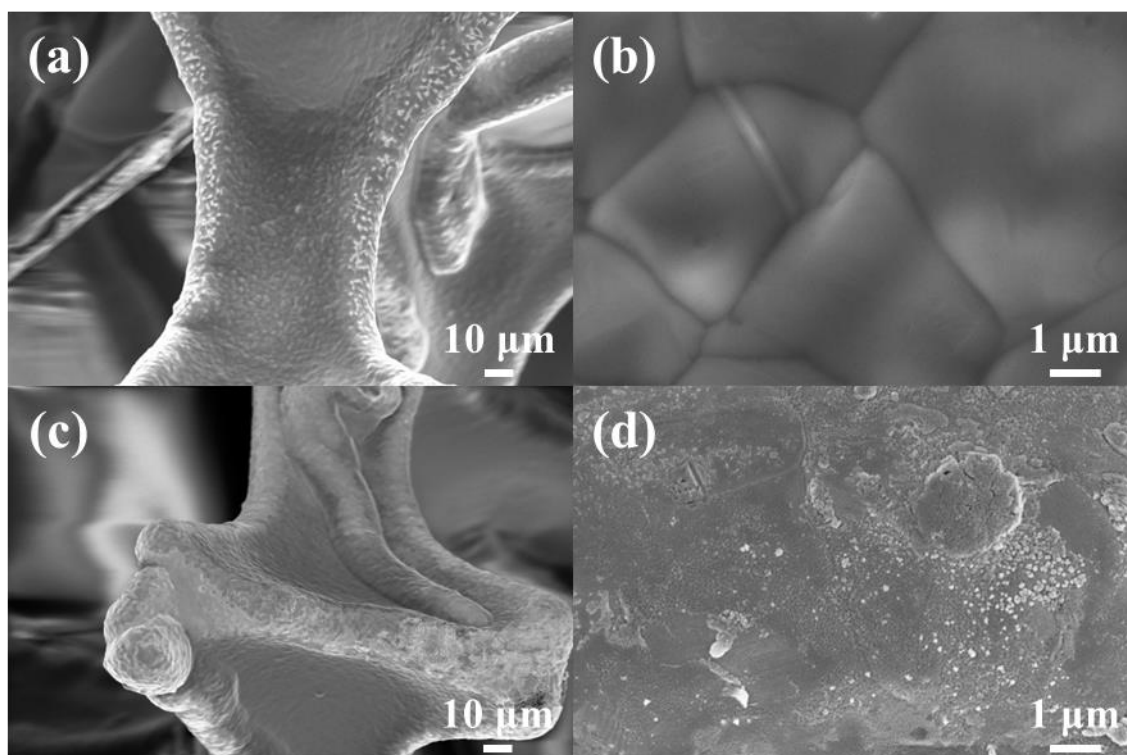


圖 3-24 在氣體擴散電極泡沫鎳上之 SEM 圖 (a)–(b) 噴塗離子聚合物前 (c)–(d) 噴塗離子聚合物後的表面樣貌

3.5 探討石墨元件優化後之效率與穩定度

3.5.1 各項最佳化參數之元件效率

本小節想瞭解將各項參數優化後的組合結果是否與未優化比較過後，有相對應的效率提升或電化學未有變化。依據 3.3 與 3.4 小節針對優化參數的最佳結果，以透過表格化呈現於表 3-9 當中。表 3-9 為元件未優化以及優化後的各項參數值，可以由表格觀察出，經過優化後的參數有所改變的是電解質溫度、墊片厚度、離子聚合物含量。更值得注意的地方為整體系統的架設，同樣在 3.2 小節裡有詳細地說明影響來源。像是硬體層面上更改導電線直徑、鱷魚夾置換成使用螺絲將導電線直接地鎖於集電板上，這些改變都會影響元件的接觸電阻，也可視為內部電阻。而在量測方式上，從催化劑活化流程一路到電化學量測方式皆有改善，實施則為利用 1.0 A 活化 40 分鐘再者使用計時電流法量測催化劑之效率。圖 3-25 為各項參數最佳化後對元件效率影響的極化曲線圖，從結果中觀察到成功對元件施加兩倍的電流密度，與未優化參數比對後能達成 400 mA/cm^2 之電流密度與電壓值為 2.16 V，電壓效率值經計算後為 68.52%。

另外圖中兩條極化曲線結果能得知，經由改善過後的效率差值。可以透過將電流固定於 80 mA/cm^2 ，得出的電壓值結果分別為未優化元件為 2.11 V，優化後則為 1.72 V。經過計算電壓效率後的改善差值為 15.91%，最後成功透過優化各項參數且改善架設條件來實現高電流密度。

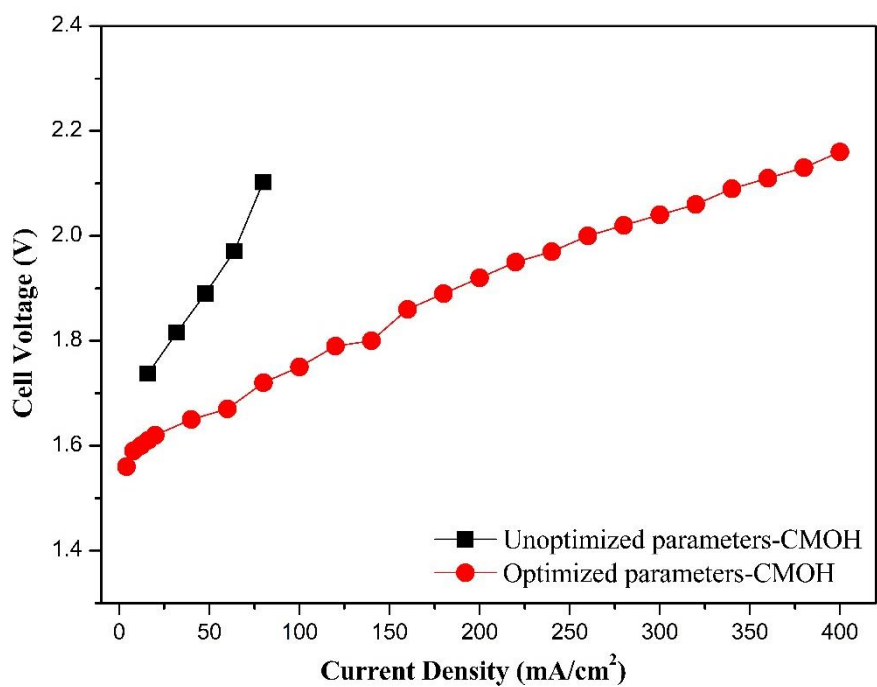


圖 3-25 各項參數最佳化後對元件效率影響的極化曲線圖

表 3-9 未優化與優化後的各項參數列表

Unoptimized Parameters		Optimized Parameters
KOH Conc.	1.0 M KOH	1.0 M KOH
Flow Rate	24 mL/min	24 mL/min
Temperature	RT	80°C
Feed Way	Cathode-dry	Cathode-dry
Anode Gasket	1.0 mm	1.0 mm
Cathode Gasket	0.25 mm	0.15 mm
Ionomer Content	0 wt.%	10 wt.%
Set-Up	Unimproved	Improved

3.5.2 最佳化參數後之石墨元件穩定度

由於前一節將各項優化參數整合成一組最佳化數值進行元件效率實驗，從數據結果得知，元件效率已成功實現達成高電流密度將近 400 mA/cm^2 ，且電壓值為 2.16 V 與能源效率為 68.52% 。最後對於實現高電流密度而訂定的目標成功已達成，因此也同時想瞭解元件的穩定度表現如何。而設計以下之實驗，可以從圖 3-26 為各項參數最佳化後對元件穩定度的 v-t 圖探討中觀察到。當實驗數值將電流密度固定於 80 mA/cm^2 時，穩定度在一開始的電壓原先為 1.76 V ，計算成元件轉換效率為 84.1% 。並且在量測穩定度實驗過程中，於兩個時間點發現電解質的顏色由透明無色變成棕黃色的電解質。其分別在第 52 個小時以及 75.5 個小時後轉變，因此將整體系統中的電解質溶液更換成新鮮的 1 M KOH 。然而能從數據圖中發現在更換新鮮電解質後，整體元件電壓皆下降至 1.81 V 。推測有可能為電解質變成棕黃色所導致的，大方向推測可能為石墨流道板於高壓壓製時所添加的黏合劑聚合物溶解出，第二點為所使用的陽極與陰極標準催化劑剝落氧化，使電解質造成黃色現象；最後一點推測則是，元件溫度過高導致離子交換膜降解而發生此跡象。然而無法藉由因為單純更換電解質而使電壓大幅度下降，就斷定說明黃色電解質溶解出而導致的。最後再次由穩定度數據圖中看到，經過總共 125 個小時穩定度後，最終電壓上升至 1.89 V ，計算成元件轉換效率為 78.31% 。因此整體在 125 個小時後，電壓上升 0.13 V ，轉換效率跌落至 5.79% 。

量測穩定度後為了想瞭解是否能用肉眼觀察陽極與陰極標準催化劑有明顯地剝落或表面顏色退化，而紀錄陰陽極標準催化劑的前後樣貌，由圖 3-27 (a)與(c)中可以觀察到。對於陽極標準催化劑的穩定度前後對比，並未有大幅度的顏色改變與氣體擴散電極(GDE)受內部機械壓力所導致的損壞。而對比於圖 3-27 (b)與(d)中陰極標準催化劑可以觀察到，雖然同樣地結構以及氣體擴散電極(GDE)並未受損與破碎，但是其在穩定度後的顏色變成有些微的黃色物質沉積於表面上。在此推測為電解質由透明無色轉變為黃色所導致的，可能由於離子交換膜的功能使陽極端之電

解質些許部份透過滲透於陰極端所造成此現象。上述所提及的黃色電解質也能從圖 3-28 (a)和(b)中看到，其電解質變色是經由 125 個小時穩定度過後的樣貌。總而言之，成功地改善石墨元件能承受之穩定度的時間被拉長，但穩定度還是並非如預期所想的穩定，所以後續可能還需要針對穩定度的穩定程度加以改善。

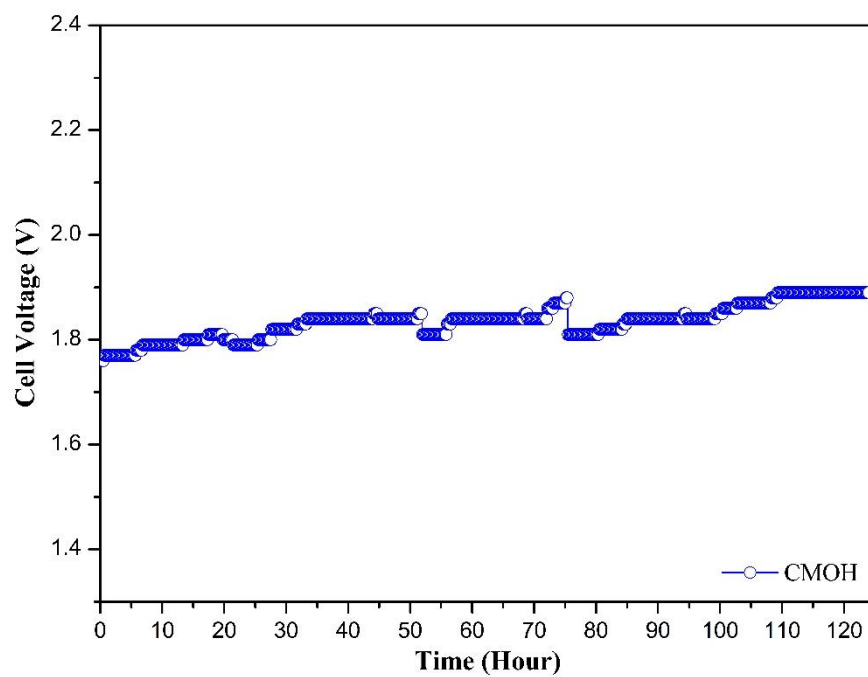


圖 3-26 各項參數最佳化後對元件穩定度的 v-t 圖

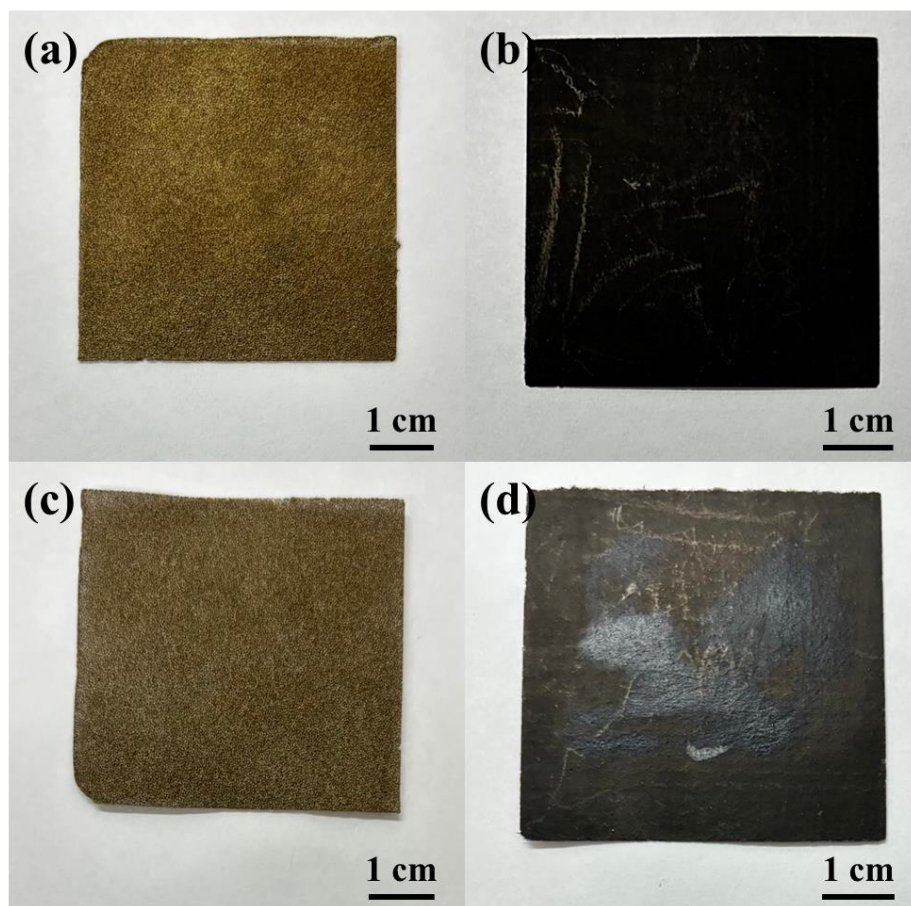


圖 3-27 量測元件穩定度標準催化劑的樣貌，穩定度前 (a) CMOH (b) Pt/CP；穩定度後的 (c) CMOH (d) Pt/CP 的對比圖

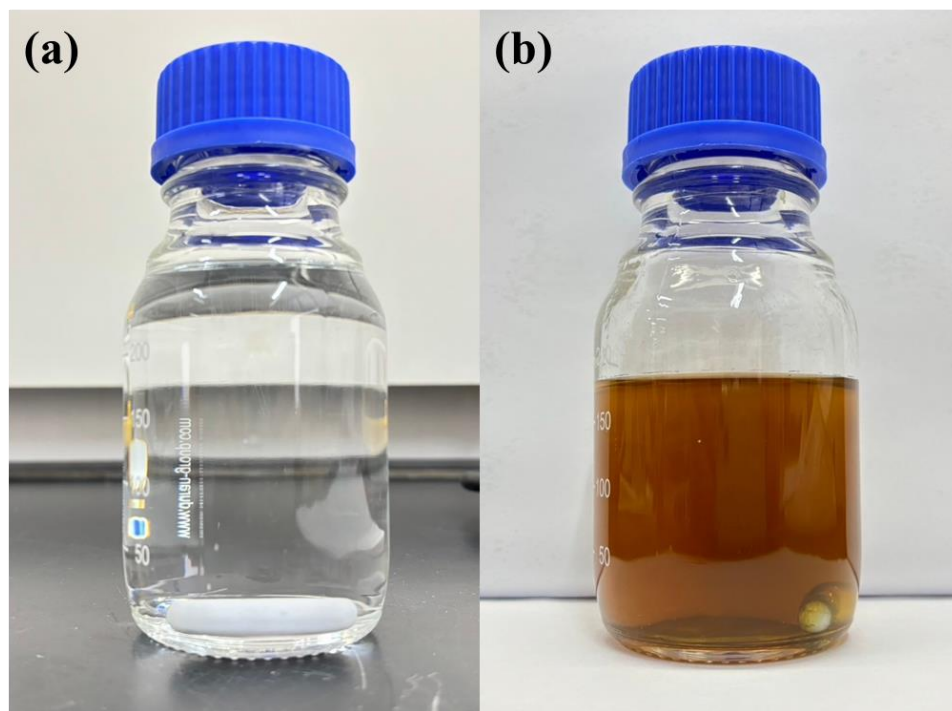


圖 3-28 量測元件穩定度後的電解質顏色變化 (a) 穩定度前 (b) 穩定度後的對比圖

3.6 黃色電解質分析與檢測

在這一小節裡面，想探究採用石墨水分解元件進行電解水的穩定度實驗過程中，為甚麼於陽極端輸送電解質會導致黃色電解質的產生。並且想透過一系列的實驗設計和數據證據去一一排除任何的可能性後，最後推測黃色電解質的來源與如何避免其現象發生或導致任何影響。來自於根據 3.2 小節數據結果中，與中正大學合作進行石墨元件效率的比較與改善時，過程中發現中正大學那邊的儀器架設圖中，採用 Cathode-dry 輸送系統時，陽極端產生黃色電解質的現象。當時推測可能為催化劑脫落、元件溫度太高導致離子交換膜降解或石墨流道板中的黏合劑析出等等。因此設計了以下一系列之實驗去排除每個推測可能會發生的原因，而分別有以下三組數據結果當作證據。

證據一，可以從圖 3-29 (a)-(f)與圖 3-30 (g)-(j)中觀察到，透過單純控制上升溫度來探討溫度對於陰離子交換膜的影響，是否會使交換膜降解導致電解質變色。而實驗量測方式為準備一杯 1 M KOH 電解質溶液放置於加熱板上且進行隔水加熱，接著放入一片尺寸大小為 6 cm × 6 cm 已活化完成的陰離子交換膜於燒杯中。每次溫度上升 10°C 且將加熱時間維持 15 分鐘，然後拍照記錄每次上升後電解質的變化。由數據結果顯示，溫度參數從室溫 25°C (RT)一直升溫至 100°C，皆未有任何電解質變色的跡象。能與圖 3-29 (a)的對照組比較，既使升溫至 100°C 電解質依舊還是透明無色。意味著溫度提升並非為黃色電解質的來源。

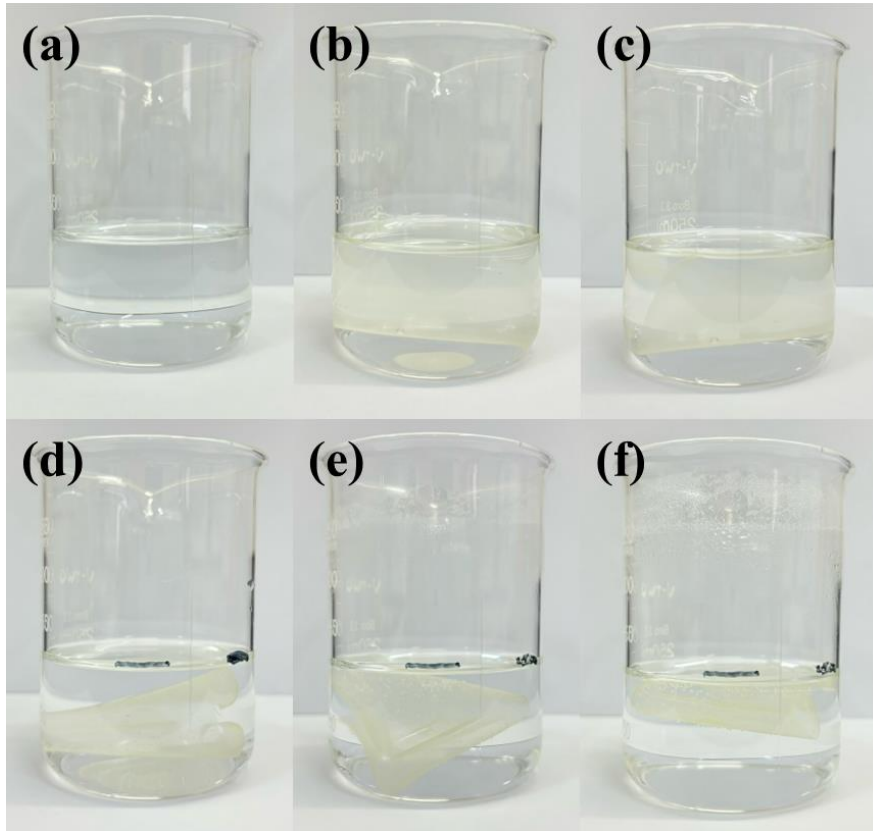


圖 3-29 陰離子交換膜對於溫度上升影響之探討 (a) 對照組 (b) RT (c) 30°C (d) 40°C (e) 50°C (f) 60°C

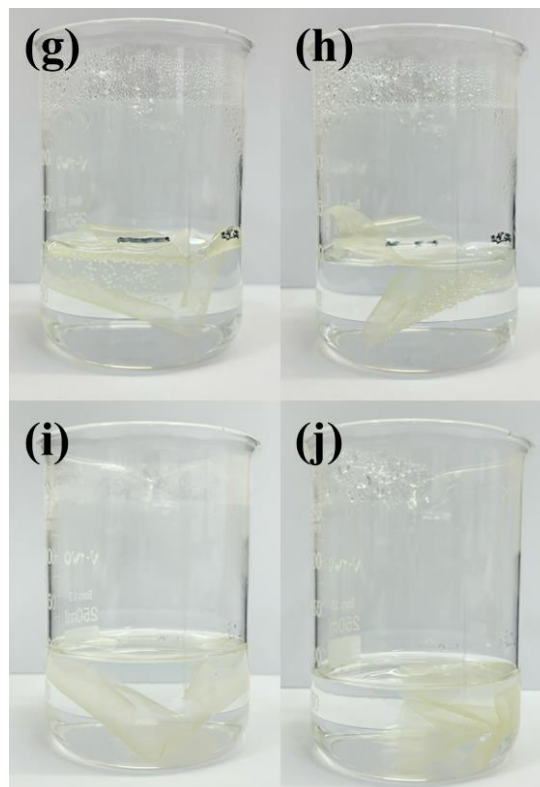


圖 3-30 陰離子交換膜對於溫度上升影響之探討 (g) 70°C (h) 80°C (i) 90°C (j) 100°C

接下來第二組證據，然而單純只對於上升溫度對陰離子交換膜的影響進行探討，並未發生任何變化。所以思考過後猜測黃色電解質產生的時候，為正在高溫的條件下且施加高電流密度進行電解水反應。因此又追加另一項實驗，假設陰離子交換膜於石墨元件當中正在進行水分解反應，同時對其施加溫度與電流是否會產生出黃色電解質，而設計以下之實驗。同樣地可以從圖 3-31 (a)-(f) 中觀察到，實驗量測方式為。將陰離子交換膜組裝於石墨元件內部，可以根據第 2.2.7 小節的步驟進行組裝與架設。架設完畢後，每次量測皆把溫度上升 10°C，並且量測方式同樣也根據 2.4.1 小節進行實驗。由數據結果發現，溫度從室溫 RT、60°C 一直到 100°C。在室溫 RT 時，與單純只有溫度對陰離子交換膜的影響結果相同，並無任何變化。而直到溫度升高至 100°C 時，可以看到相較於其他溫度下的電解質，其溶液有些許的變成淡黃色溶液，能明顯地得知只有當電解質升溫至 100°C 時，交換膜才會降解導致電解質變色。但是在穩定度與效率實驗之溫度參數的挑選皆採用 80°C(含以下)，因此可以直接排除為元件溫度太高導致離子交換膜降解的因素。

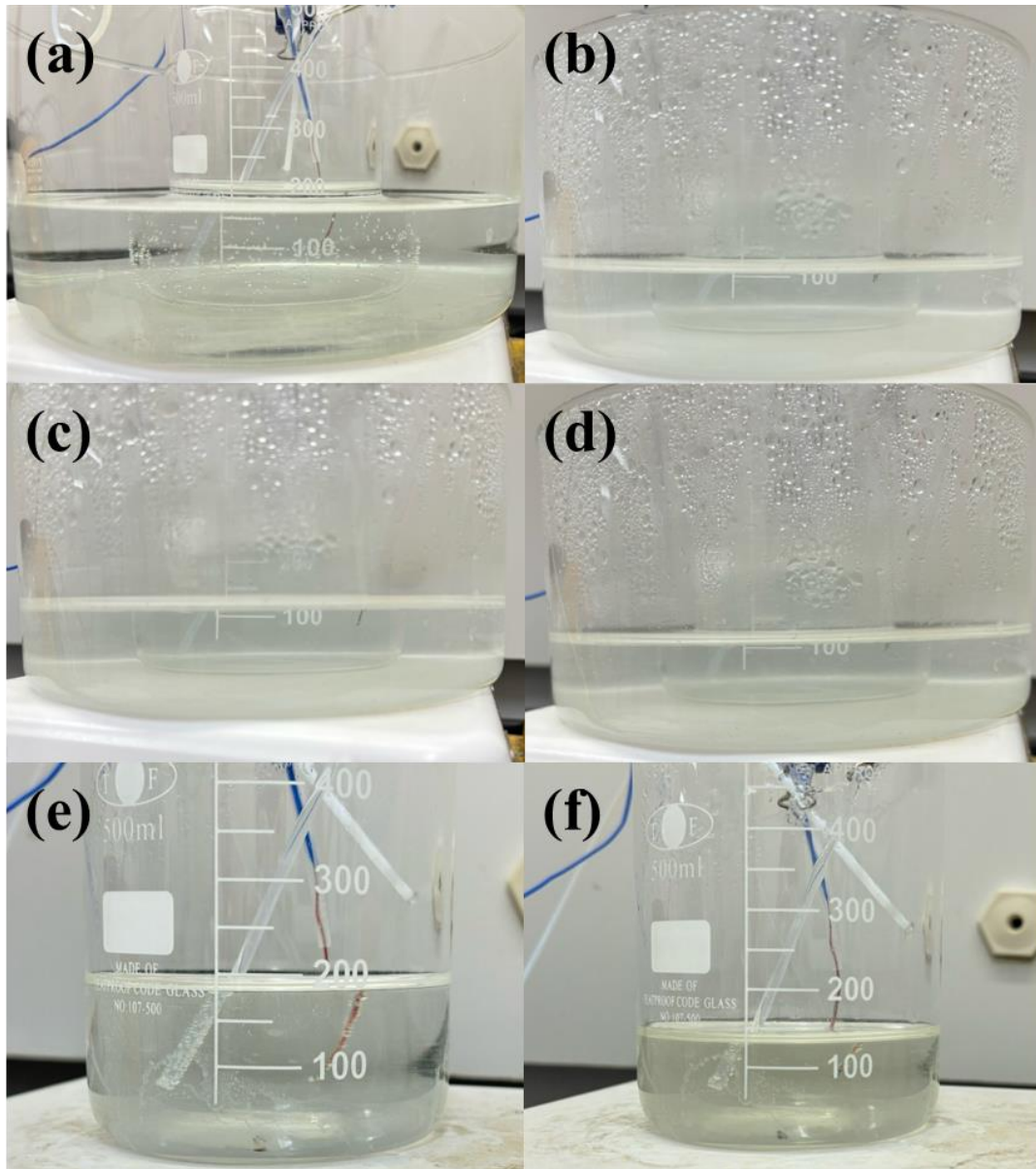


圖 3-31 陰離子交換膜對於溫度上升與施加電流影響之探討 (a) RT (b) 60°C (c) 70°C (d) 80°C (e) 90°C (f) 100°C

證據三，針對推測 CMOH 催化劑可能脫落氧化而造成電解質變成黃色或棕黃色的假設，因而設計以下實驗。將 3.5.2 小節中穩定度實驗後的黃色電解質與穩定度前的新鮮電解液，透過高解析感應耦合電漿質譜分析儀量測鈷、錳、鐵與鎳元素前後含量的變化，觀察在實驗過程中整體系統內的可能性元素是否有增加或減少，意味著 CMOH 催化劑有脫落的情況且溶解於電解質中。由表 3-10 為 ICP-MS 鑑定穩定度前後的電解質元素成分變化之數據結果中，可看到量測數據結果中的鈷、錳、鐵元素都未被儀器偵測到訊號，代表三種元素都低於該儀器的偵測極限(LOD)。而鎳元素的減少，推測原因為過程中催化劑與鎳元素作用而些微流失。因此最終透過證據三排除 CMOH 陽極標準催化劑脫落且溶解於電解質中，導致電解質變成黃色或棕黃色的假設。

表 3-10 ICP-MS 鑑定元件穩定度前後電解質的內容物變化

Trials	Co (mmol/L)	Mn (mmol/L)	Fe (mmol/L)	Ni (mmol/L)
Before stability solution	ND (<0.03 ppm)	ND (<0.03 ppm)	ND (<0.15 ppm)	0.061
After stability solution	ND (<0.03 ppm)	ND (<0.03 ppm)	ND (<0.15 ppm)	0.037

ND : not detected, because of below limit of detection(LOD)

最後成功透過多個實驗數據結果，作為去排除可能會發生電解質變色的因素。因此經過三個證據的撇除能夠得知來源為石墨流道板中的黏合劑析出所造成，根據最近相關消息指出，由中正大學陳永松教授的研究團隊說明，經由與廠商討論後得知確切棕黃色電解液析出，是由於石墨元件當中的黏合劑因為加熱高溫而導致的現象。所以有幾個想法能避免其影響數據結果的評估。第一，可以透過更換黏合劑以防止黏合劑無法抗高濃度鹼溶液，另外也能將材質從石墨更換成不銹鋼或者更堅硬耐久性更好的鈦板，進行鹼性電解液甚至鹼性海水的實驗。另外也嘗試不同儀器進行鑑定，最終數據結果請見於附錄七。

第四章、數據結果與討論

4.1 探究石墨元件優化參數後對效率影響

本節想討論與統整經過 3.3 與 3.4 小節的優化實驗結果後，針對石墨元件各項參數進行最佳化研究。將其數據結果統整成以下表格，包含：實驗數值、電壓、電流密度、能源效率和最終影響因素，如表 4-1 所示，經由分門別類進行各項參數分析是否對效率有所明顯的改善，就能得知要如何策略性且快速的提升元件效率，以達到高電流密度與穩定度的數據結果。

根據上述實驗所採用的參數，有以下這些：電解質濃度、幫浦流速、電解質溫度、輸送系統、陽極墊片厚度、陰極墊片厚度與離聚物含量，下面將會一一透過條列式的方式進行分析與探討最終影響因素：

1. 電解質濃度最佳化之數據為 1 M KOH，並且能得知其趨勢為隨電解質濃度提升，元件能施加電流密度也隨之上升。同時根據文獻^{21, 24, 58, 80}中也提及改變電解質濃度可使整體系統的導電性以及離子電導率增加，以至於提高元件效率。
2. 幫浦流速優化方面，雖然流速於結果中沒有明顯改善，但最終最佳化參數設定為 24 mL/min。此原因推測給予小電流時所產生的氣體量不足以阻擋基質與催化劑的反應動力學，而降低從元件逸散的速率，即使透過逐漸增加幫浦流速使氣體逸散速率更快^{21, 80, 86}，在元件效率上也無任何明顯地改變。
3. 溫度愈高，歐姆電阻會隨之降低，且驅使系統內的氫氧根離子(OH⁻)的反應動力學也會增加^{5, 6, 21, 40, 58, 61, 80}。因此最佳化參數採取 80°C，另外由於溫度上升電子轉移速率快速，所以催化活性也跟著上升，使元件效率顯著改善。
4. 輸送系統優化完，最佳數據為 Both-wet。為了直接取得高純度氫氣且不需花費多餘資金的前提下，因此退而求其次在未來則採用 Cathode-dry 進行。此趨勢的原因是根據文獻中說明在電解質通雙邊時有最好的溶液電阻(Rs)和電子轉移電阻(R_{ct})^{24, 61}。

5. 陽極墊片厚度優化後，最佳化參數為 1.0 mm。數據中得知陽極端的墊片厚度趨勢為當使用的氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)厚度大於所組裝的鐵氟龍墊片厚度，會導致在高內部機械壓力的影響下，受損其原本的多孔結構，造成逸散的速率逐漸變差^{6, 10, 84}，同時也會影響電阻變化。
6. 換成陰極墊片最佳化後，數據顯示最佳參數為 0.15 mm。由於陰極標準催化劑是使用市售商業 Pt 催化劑在碳紙上，而其厚度也僅 $215\ \mu\text{m} \pm 20\ \mu\text{m}$ (此數據是由 Fuel Cell Store 提供的物質安全資料表中查詢)⁸⁵。因此陰極墊片厚度越低，其效率隨之愈好，也代表電阻愈低。
7. 探討離子聚合物含量的結果，現階段最佳化數值為 10 wt.%。隨著噴塗離子聚合物含量愈多，元件效率表現愈差。陰離子交換膜聚合物為非導電，因此過量的離聚物會使導電率以及電阻，相對於催化劑還要來的高。因而將一種非導電物質覆蓋於氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)上的方式，會造成電子在兩端相互傳遞被阻礙的因素影響，導致整體系統的電阻被放大^{6, 8, 24, 59, 61}。因此需要探究催化劑負載量與適當的離聚物的比例，能夠有效提升元件中的離子電導率。

最終藉由文獻與影響原因統整出三大影響因素的類型，分別為電阻、離子電導率與反應動力學。而這些參數也透過這三大類型進行分類：第一大類，電阻(電解質輸送系統、陽極墊片厚度與陰極墊片厚度)；第二類，離子電導率(電解質濃度與離聚物含量)；最後一類則是會影響反應動力學(電解質溫度和幫浦流速)。然後透過得出相對應的電壓數據結果，計算各項參數最大可改善的能源效率值。經由計算後發現元件效率能快速且有策略性提升的參數，僅有電解質濃度、電解質溫度、墊片厚度與離聚物含量。效率差值分別能提升大約為 1.78%、6.12%、9.91%與 2.36%的結果。最後經驗分享其實想要快速提升元件效率，只需要有效的調整這三大關鍵影響因素(電阻、離子電導率與反應動力學)，即可有效的提升元件效率。

表 4-1 各項參數優化後之數據統整表

Parameters	Trials	Current Density	Voltage	Efficiency	Effects
KOH Conc.	0.1 M	120 mA/cm ²	2.07 V	71.50%	1.
	0.25 M		2.05 V	72.20%	
	0.5 M		2.04 V	72.55%	
	1.0 M		2.02 V	73.27%	
	2.0 M		2.04 V	72.55%	
Flow Rate	10 mL/min	120 mA/cm ²	2.02 V	73.27%	2.
	16.67 mL/min		2.02 V	73.27%	
	24 mL/min		2.01 V	73.63%	
	30 mL/min		2.03 V	72.91%	
	40 mL/min		2.03 V	72.91%	
	50 mL/min		2.03 V	72.91%	
Temperature	30°C	120 mA/cm ²	2.05 V	72.19%	3.
	40°C		2.02 V	73.27%	
	50°C		1.99 V	74.37%	
	60°C		1.94 V	76.29%	
	70°C		1.91 V	77.49%	
	80°C		1.89 V	78.31%	
	90°C		1.89 V	78.31%	
Feed Way	Anode-dry	120 mA/cm ²	2.10 V	70.47%	4.
	Cathode-dry		2.09 V	70.81%	
	Both-wet		2.06 V	71.84%	
Anode Gasket Thickness	0.6 mm	120 mA/cm ²	1.99 V	74.37%	5.
	0.8 mm		1.97 V	75.13%	
	1.0 mm		1.91 V	77.49%	
	1.15 mm		>2.19 V	<67.58%	
Cathode Gasket Thickness	0.25 mm	120 mA/cm ²	2.15 V	68.84%	6.
	0.20 mm		2.07 V	71.50%	
	0.15 mm		2.06 V	71.84%	
Ionomer Content	10 wt. %	120 mA/cm ²	2.06 V	71.84%	7.
	20 wt. %		2.09 V	70.81%	
	30 wt. %		2.10 V	70.47%	
	40 wt. %		2.13 V	69.48%	

4.2 評估石墨元件效率與穩定度是否與黃色電解質有關

這小節裡將評估優化後的各項參數組合是否對石墨元件效率有所改善，根據 3.3 和 3.4 小節優化後的數據顯示最佳參數組合，並將其組合去量測元件效率，數據顯示出元件電壓於 2.16 V 時，可以施加 400 mA/cm^2 的電流密度進行水分解，經由計算能源效率為 68.52%。與未優化效率相比，成功證明經過一系列優化實驗後，能將整體效率改善且提升大約 15.91%。

另外，根據 4.1 小節統整分析得知元件效率之所以有所大幅提升，明顯的影響參數為電解質濃度、溫度、墊片厚度以及離聚物含量，同時改善儀器架設與量測流程也是造成效率提升的原因。此外，穩定度測試實驗當中，由數據呈現在 80 mA/cm^2 的電流密度下，催化劑與元件能夠穩定維持 125 個小時。初始電壓為 1.76 V，但經過 125 個小時後，降至為 1.89 V。將其前後兩者電壓計算能源效率效率，得出在 125 個小時後，能源效率從 84.1% 流失大約 5.79%。雖然穩定度並非如預期所想的穩定，但是最終結果確實將元件穩定度拉長至 125 個小時，所以後續可能還需要針對穩定性加以改善。

尤其穩定度實驗中，發現兩個時間點的電解質顏色會由透明無色變為棕黃色。其分別在第 52 個小時和 75.5 個小時後轉變，因此將電解質溶液更換成新鮮的 1 M KOH。然而能從圖中發現更換新鮮電解質後，元件電壓下降至 1.81 V。由於穩定度測試中發現電解液變色，因此想追溯黃色電解液的來源以及因素。因此將設計一系列實驗來排除所有推測可能因素，而分別有以下三組數據結果作為證據。

證據一，由圖 3-29 與圖 3-30 中得知，透過單純控制上升溫度來探討溫度對於陰離子交換膜的影響是否會使交換膜降解，導致電解質變色。根據實驗結果儘管溫度參數從 25°C 升溫至 100°C ，電解質顏色皆未有任何變色的跡象。因此基於在圖 3-25 的穩定度量測中溫度參數設為 80°C 。所以意味著可能溫度提升對於交換膜的影響並非為黃色電解質的來源。

接下來證據二，由圖 3-31 中看到，猜測黃色電解質產生時，正在高溫條件下

且施加高電流密度進行電解水反應。因此又追加另一項實驗，假設陰離子交換膜於石墨元件內正在進行水分解反應，同時對其施加溫度與電流是否會產生出黃色電解質。最後數據結果能夠觀察到，在室溫 RT 時，並無任何變化。而直到溫度升高至 100°C 時，可觀察到相較於其他溫度下的電解質，其溶液些許的變成淡黃色溶液，明顯地得知只有當電解質升溫至 100°C 時，交換膜才會降解或損壞導致電解質變色。加上證據一的實驗，更加確定黃色電解質的來源不來自於元件溫度太高導致離子交換膜降解，由於不管與中正大學的研究團隊合作，或者是穩定度實驗當中，溫度參數的設定皆挑選 80°C(含以下)。

最後一個證據則針對推測 CMOH 催化劑可能脫落氧化而造成電解質變色的因素。透過高解析感應耦合電漿質譜分析儀量測鈷、錳、鐵與鎳元素前後含量的變化，觀察在實驗過程中整體系統內的可能性元素是否有增加或減少，意味著 CMOH 催化劑有脫落的情況且溶解於電解質中。由表 3-10 為 ICP-MS 鑑定穩定度前後的電解質元素成分變化之數據結果中，可看到量測數據結果中的鈷、錳、鐵元素都未被儀器偵測到訊號，代表三種元素都低於該儀器的偵測極限(LOD)。而鎳元素的減少，推測原因為過程中催化劑與鎳元素作用而些微流失。因此最終透過證據三排除 CMOH 陽極標準催化劑脫落且溶解於電解質中，導致電解質變成黃色或棕黃色的假設。

經過三個證據的排除，得知來源為石墨流道板中的黏合劑析出所造成，根據最近相關消息指出，由中正大學陳永松教授的研究團隊說明，經由與廠商討論後得知確切棕黃色電解液析出，是由於石墨元件當中的黏合劑因為加熱高溫而導致的現象。並且結合 3.5.2 的數據結果，由於更換電解質造成電壓下降至初始狀態。加上催化劑剝落是不可逆的結果，綜合以上結論得知黃色電解質的來源為石墨元件中黏合劑並且會影響元件效率。

4.3 探討提升元件效率之策略與方案

根據上述第三章研究數據結果顯示出，過程中只要能夠掌握如何快速且有策略性地提升元件效率的關鍵因素，就可以更有效地看到陰離子交換膜系統的效率大幅度改善。並且結合我在碩士生涯兩年內所學習到的元件知識以及經驗想法，將其統整且分享在此小節。此外，只要瞭解以下這三個關鍵因素，相信能夠更快提升陰離子交換膜元件的效率以及可給予更高的電流密度。而剛提及的關鍵因素，分別為電阻降低、離子電導率提升以及增加反應動力學。

迄今以來，根據眾多文獻報導指出有許多因素皆會對元件效率有所影響，因此研究人員會對於這些參數進行優化與改善。所以與上述提及的三點關鍵因素結合，在未來可以對其他影響因素進行討論，而以下這些想法與方案為如何提升陰離子交換膜元件效率，皆來自於相關文獻與碩士兩年的 AEM 系統元件經驗與知識：

1. 不同陰離子交換膜種類的效率比較^{1,8,59,74}(如：AEMion、Fumasep、Sustainion 與 PiperION)，根據文獻顯示 PiperION 的效率優於 Sustainion，而經驗上效率與穩定度為 AEMion>Fumasep，原因是不同種類的交換膜與不同聚合物會影響離子電導率與膜穩定度，同時對於膜厚度也會有影響。
2. 不同催化劑基板材質探討，將 CMOH 催化劑沉積於不同泡沫金屬上，像是泡沫鎳^{8,71,72}、鈷、鐵、銅⁷³或鈦^{20,56}等材質；或者能夠探討不同種類的氣體擴散層(Gas Diffusion Layer, GDL)，例如：鈦纖維網^{4,12,13,20}、有規則之雙結構不銹鋼網^{10,20,67}、碳紙¹⁰與碳纖維紙等。經驗上由於不同元素具有不同導電度，因此對於不同泡沫金屬材質是必須的。對於 GDL 材質與孔隙率的不同也會造成氣體逸散速率以及親水性的不同，而使催化三相點有所改變。
3. 不同流道板上的水道設計²³，如：單蛇、三蛇、圓形或與燃料電池相同的直線平行的形狀。水道形狀將會影響氣泡阻礙程度，直角或角度會影響氣體擴散速率。同時也會間接影響催化劑的表現。
4. 不同流道板的種類(不銹鋼、鈦板、高壓石墨¹⁸等)。能探討不同材質的耐久性

以及不同材質所帶來的導電度影響，能決定整體元件自身的內部電阻。

5. 能針對在陽極與陰極端輸送不同幫浦流速的比較作為研究，由於氫氣與氧氣的產量不同，因此需要不同的電解質流速幫助氣泡逸散出元件⁸⁷。
6. 膜組件技術(Membrane-Electrode Assembly, MEA)的探討，能夠針對催化劑噴塗於薄膜(Catalyst Coating Membrane, CCM)或催化劑噴塗於基板(Catalyst Coating Membrane, CCS)對於效率影響^{1, 2, 5, 6, 24, 52, 65, 88}；或者採用 CCM 技術的話，是否要使用熱壓^{1, 5, 6, 24, 52, 88}；催化劑薄膜以完整或製造缺陷的不連續薄膜進行水分解反應。
7. 元件結構的改善，例如是否能夠開發集電板與流道板結合；如何改善石墨元件中的黏合劑能夠抗鹼且高電壓；後續能採用不銹鋼與石墨元件的優點進行研發和改良，像是進出水孔能直接地由石墨板正面輸送，這樣能減少原料使用。並且也能將集電板上留有銜接導電線纜的孔洞，再來也能針對流道內的進出水口需設計破壞氣泡與避免 GDE 被高壓水流破壞之結構進行改善，最後將原本的快速接頭更換至更高強度與耐久的 PFA 接頭，能避免快速接頭的密閉性不足以容易與電解質反應，加速零件損壞。另外在集電板與石墨流道板之間需要插入一柔性物質，以改善接觸效果是很好的優點以及概念。
8. 儀器架設方面，例如能使用電流範圍更高，且能夠透過程式規劃與記錄的電源供應器，以避免手動調整所帶來的電流不穩定，甚至在量測穩定度時更便利與快速。另外也可能導致催化劑在不穩定的高電流環境下，效率與壽命都會有一定程度的降低。能夠深入研究哪一種加熱方式對於元件效率有顯著提升，例如針對電解質加熱還是直接加熱元件，並且溫度設定值與實際溫度是否才是符合內部運作的溫度。

4.4 三種不同材質與結構之元件對效率影響

根據第四章 4.1 小節中，討論到針對石墨元件的各項參數進行最佳化對效率之影響。發現調整參數對於電壓效率至關重要，在圖 3-25 中可見達成 400 mA/cm^2 之電流密度與電壓值為 2.16 V ，電壓效率值經計算後為 68.52% 。並且將極化曲線電流固定於 80 mA/cm^2 ，未優化之電壓為 2.11 V ，優化後為 1.72 V 。經過計算電壓效率後的改善差值為 15.91% 。

經過策略性的優化實驗得出最佳化參數，在此進一步深入探究，此參數是否適用於任何材質或結構的單元件中，且同樣能得到最佳結果。然後探討不同之處對效率的影響與優缺點，而設計以下實驗。透過使用相同參數進行實驗，在這未噴塗離子聚合物。圖 4-1 為使用最佳化參數進行實驗去探討三種不同材質與結構之元件對效率的影響，從圖中看到有三條不同顏色之元件極化曲線，材質分別為鈦板、石墨板與不銹鋼 304。數據中顯示不管在低電流密度或者高電流密度範圍下。元件材質為鈦板時，極化曲線與效率結果皆低於石墨板與不銹鋼 304 材質。其電流密度能達到 400 mA/cm^2 條件下，電壓數值於 2.42 V 且效率為 61.16% 。另外對石墨板與不銹鋼 304 進行疊圖後，發現原先在低電流密度下不銹鋼 304 的效率與電壓整體略優於石墨板。然而相反地，在高電流密度範圍下則是石墨板優於不銹鋼 304，同樣固定於 400 mA/cm^2 條件下。不銹鋼 304 材質的元件電壓為 2.24 V 且電壓效率為 66.07% ，而石墨板電壓則為 2.17 V 且效率是 68.20% ，同時也能證明該組最佳化參數具有再現性，雖然未將離聚物列入參考，因此效率略低於圖 3-25 的極化曲線。針對自身元件材質的物性探討，發現不同材質的電阻係數(Electrical Resistivity)對於溫度會有線性變化⁸⁹⁻⁹³。本實驗溫度設置於 80°C ，因此能透過觀察電阻係數對溫度的變化曲線來解釋圖 4-1 之現象。首先對於鈦材質來說，電阻係數對溫度的變化為溫度愈高，電阻係數愈高代表電阻愈差^{89,92}。並且再加上鈦自身會於大氣中形成一層薄而緻密的氧化鈦，同樣地文獻中也提及到有關於不銹鋼 304 的電阻係數關係式，電阻係數的趨勢與鈦板類似。但只是觀察發現在高溫環境下不銹鋼 304 的

電阻係數還是低於鈦板⁹¹，造就鈦板具有較差的電壓效率與極化曲線。最後石墨板的電阻係數對溫度的變化，則是溫度愈高，電阻係數就愈低^{90,93}，因此是三種元件材質內具有最好的元件效率。

另外也能從圖中的低電流區與高電流區，發現三者有不同趨勢。推測是元件在執行水分解反應過程中，會給予電流驅動反應進行，而電流大小直接地反應氣體產物產生的量有多寡。因此氣泡的產生會間接影響效率以及電阻，在低電流區時主要影響效率的元件結構設計。之所以不銹鋼 304 會脫穎而出可能為雙流道板的水道面積大於實際氣體擴散電極的反應面積，使得在低電流密度有較佳的表現，再加上陽極水道形狀為三蛇，使氣體擴散更快且有多餘的水道區域不會阻礙催化劑進行反應。而其他材質之陽極水道為單蛇，因此鈦板與石墨的效率表現會相似。

然而在高電流區則變為大量氣泡所導致質傳的影響，因此本身鈦板電阻就低於其他兩者加上在高電流下的氣泡影響，所以電化學表現差。石墨在高電流下略優於不銹鋼 304，推測不銹鋼 304 水道為三蛇狀，因此導致過多的直角與轉彎，使氣泡滯留時間較石墨水道久，所以才有如圖 4-1 之趨勢。

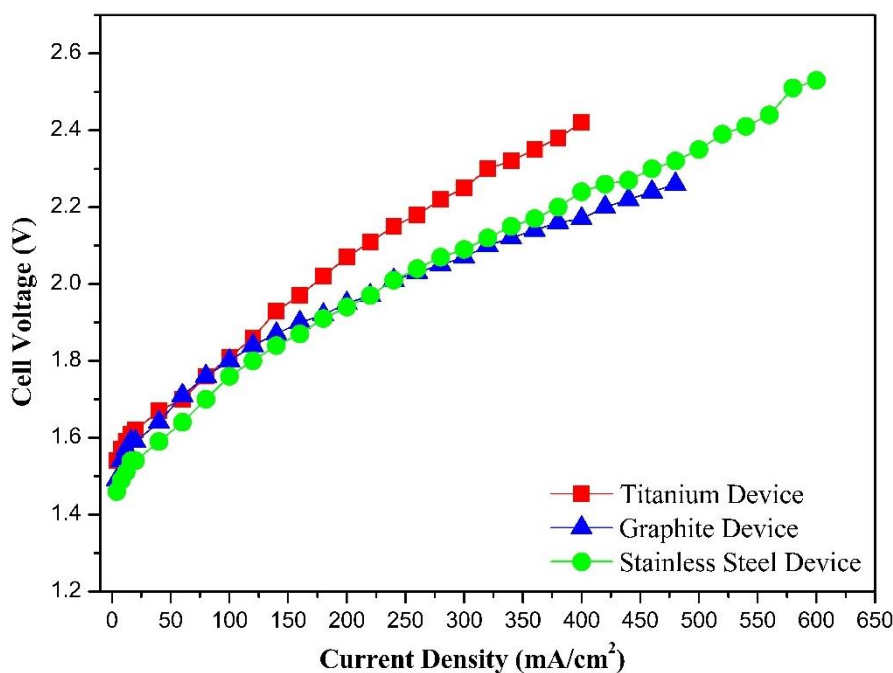


圖 4-1 使用最佳化參數進行實驗去探討三種不同材質與結構之元件對效率影響

第五章、總結

本研究先透過改善元件架設與電化學量測流程得知，判斷極化曲線是否正常進行水分解，需利用計時電位法測量元件效率，並觀測曲線趨勢是否以對數函數形式表現。同時發現改善導電線線徑(AWG)與電纜需鎖緊於集電板上，可使接觸電阻有效降低。

經由優化各項石墨元件參數後，發現對於能源效率有大幅度改善的參數為電解質濃度、電解質溫度、墊片厚度以及離子聚合物含量。並計算最大可改善的能源效率值分別為 1.78%、6.12%、9.91%與 2.36%，最佳化後將各項參數組合進行量測元件效率。數據結果得知，經由優化參數後效率能達到 400 mA/cm^2 的電流密度，其相對應之電壓為 2.16 V 且能源效率為 68.52%。並且與未優化參數之元件效率比較後瞭解，透過策略性優化能夠將元件提升 15.92%之能源效率。我們也更進一步探究其穩定度，發現成功使穩定度維持 125 個小時，而效率僅流失 5.79%。另外過程中也確切得知棕黃色電解液析出，是由於石墨元件當中的黏合劑因為加熱高溫而導致析出現象。最終想要策略性優化元件且提高效率，我們發現僅需針對電阻、反應動力學與離子電導率這三大影響因素提升即可有效改善。

參考文獻

1. Lindquist, G. A.; Oener, S. Z.; Krivina, R.; Motz, A. R.; Keane, A.; Capuano, C.; Ayers, K. E.; Boettcher, S. W. Performance and Durability of Pure-Water-Fed Anion Exchange Membrane Electrolyzers Using Baseline Materials and Operation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 51917-51924.
2. Miller, H. A.; Bouzek, K.; Hnat, J.; Loos, S.; Bernäecker, C. I.; Weissgärber, T.; Röntzsch, L.; Meier-Haack, J. Green Hydrogen From Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: A Review of Recent Developments in Critical Materials and Operating Conditions. *Sustain. Energ. Fuels*, **2020**, *4*, 2114-2133.
3. Ajanovic, A.; Sayer, M.; Haas, R. The Economics and The Environmental Benignity of Different Colors of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 24136-24154.
4. Ayers, K.; Danilovic, N.; Ouimet, R.; Carmo, M.; Pivovar, B.; Bornstein, M. Perspectives on Low-Temperature Electrolysis and Potential for Renewable Hydrogen at Scale. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2019**, *10*, 219-239.
5. Vincent, I.; Bessarabov, D. Low Cost Hydrogen Production by Anion Exchange Membrane Electrolysis: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *81*, 1690-1704.
6. Park, J. E.; Kang, S. Y.; Oh, S. H.; Kim, J. K.; Lim, M. S.; Ahn, C. Y.; Cho, Y. H.; Sung, Y. E. High-Performance Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis.

- Electrochim. Acta*, **2019**, 295, 99-106.
7. van Renssen, S. The Hydrogen Solution? *Nature Climate Change*, **2020**, 10, 799-801.
 8. Vincent, I.; Kruger, A.; Bessarabov, D. Development of Efficient Membrane Electrode Assembly for Low Cost Hydrogen Production by Anion Exchange Membrane Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 10752-10761.
 9. Ahmed, S.; Krumpelt, M. Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 291-301.
 10. Xu, Q. C.; Oener, S. Z.; Lindquist, G.; Jiang, H.; Li, C. Z.; Boettcher, S. W. Integrated Reference Electrodes in Anion-Exchange-Membrane Electrolyzers: Impact of Stainless-Steel Gas-Diffusion Layers and Internal Mechanical Pressure. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 305-312.
 11. Faid, A. Y.; Xie, L.; Barnett, A. O.; Seland, F.; Kirk, D.; Sunde, S. Effect of Anion Exchange Ionomer Content on Electrode Performance in AEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 28272-28284.
 12. Park, S.; Park, J. E.; Na, G.; Choi, C.; Cho, Y. H.; Sung, Y. E. Low-Cost and High-Performance Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis Stack Using Non-Noble Metal-Based Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 8738-8748.
 13. Lettenmeier, P.; Kolb, S.; Sata, N.; Fallisch, A.; Zielke, L.; Thiele, S.; Gago, A. S.;

- Friedrich, K. A. Comprehensive Investigation of Novel Pore-Graded Gas Diffusion Layers for High-Performance and Cost-Effective Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2521-2533.
14. Jin, H. Y.; Xu, J.; Liu, H.; Shen, H. F.; Yu, H. M.; Jaroniec, M.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. Emerging Materials and Technologies for Electrocatalytic Seawater Splitting. *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadi7755.
 15. Marini, S.; Salvi, P.; Nelli, P.; Pesenti, R.; Villa, M.; Berrettoni, M.; Zangari, G.; Kiros, Y. Advanced Alkaline Water Electrolysis. *Electrochim. Acta*, **2012**, *82*, 384-391.
 16. Manabe, A.; Kashiwase, M.; Hashimoto, T.; Hayashida, T.; Kato, A.; Hirao, K.; Shimomura, I.; Nagashima, I. Basic Study of Alkaline Water Electrolysis. *Electrochim. Acta*, **2013**, *100*, 249-256.
 17. Carmo, M.; Fritz, D. L.; Merge, J.; Stolten, D. A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogy Energy*, **2013**, *38*, 4901-4934.
 18. Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, **2019**, *2*, 442-454.
 19. Kumar, S. S.; Lim, H. An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production. *Energy Rep.* **2022**, *8*, 13793-13813.
 20. Park, J. E.; Choi, H. J.; Kang, S. Y.; Jang, G. Y.; Kim, O. H.; Karuppannan, M.; Sung,

- Y. E.; Kwon, O. J.; Cho, Y. H. Effect of Pore Structures in Nickel-Based Porous Transport Layers for High-Performance and Durable Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 16670-16678.
21. Vincent, I.; Lee, E. C.; Kim, H. M. Comprehensive Impedance Investigation of Low-Cost Anion Exchange Membrane Electrolysis for Large-Scale Hydrogen Production. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 293.
 22. Xu, D. Y.; 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. 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.* **2019**, *9*, 7-15.
 23. Xu, Q.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, J.; Hu, Y.; Jiang, H.; Li, C. Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer: Electrode Design, Lab-Scaled Testing System and Performance Evaluation. *EnergyChem*, **2022**, *4*, 100087.
 24. Zhang, X.; Li, Y. K.; Zhao, W.; Guo, J. X.; Yin, P. F.; Ling, T. Technical Factors Affecting The Performance of Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2023**, *30*, 2259-2269.
 25. Lindquist, G. A.; Xu, Q. C.; Oener, S. Z.; Boettcher, S. W. Membrane Electrolyzers for Impure-Water Splitting. *Joule*, **2020**, *4*, 2549-2561.

26. Lim, A.; Cho, M. K.; Lee, S. Y.; Kim, H. J.; Yoo, S. J.; Sung, Y. E.; Jang, J. H.; Park, H. S. A Review of Industrially Developed Components and Operation Conditions for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2017**, *8*, 265-273.
27. Titheridge, L. J.; Marshall, A. T. The Rationale for a Standardized Testing Protocol for Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9*, 1288-1294.
28. Marquez, R. A.; Espinosa, M.; Kalokowski, E.; Son, Y. J.; Kawashima, K.; Le, T. V.; Chukwuneke, C. E.; Mullins, C. B. A Guide to Electrocatalyst Stability Using Lab-Scale Alkaline Water Electrolyzers. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9*, 547-555.
29. 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.
30. 張仁懷(2018)。氧化還原反應法沉積非晶形鈷錳金屬氧化物薄膜於析氧反應上之應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自於 <https://hdl.handle.net/11296/crtm3e>.
31. 楊長穎(2016)。大面積石墨烯-鈷錳氧化物薄膜在產氧反應上之應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自於 <https://hdl.handle.net/11296/kahj59>.

32. 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.
33. 黃柏壬(2021)。以捲送製程生產鈷錳氫氧化物達到高電流水分解。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自於 <https://hdl.handle.net/11296/wfbzn5>.
34. Shih, M. C.; Jhang, R. H.; Tsai, Y. T.; Huang, C. W.; Hung, Y. J.; Liao, M. Y.; Huang, J. X.; Chen, C. H. Discontinuity-Enhanced Thin Film Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small*, **2019**, *15*, 1903363.
35. 施銘奇(2019)。合成多元金屬氧化物薄膜與不連續鈷錳氧化物薄膜提升電催化析氧反應之效率。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自於 <https://hdl.handle.net/11296/zh8w5d>.
36. Cho, M. K.; Park, H. Y.; Lee, H. J.; Kim, H. J.; Lim, A.; Henkensmeier, D.; Yoo, S. J.; Kim, J. Y.; Lee, S. Y.; Park, H. S.; et al. Alkaline Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: Effects of Electrolyte Feed Method and Electrode Binder Content. *J. Power Sources*, **2018**, *382*, 22-29.
37. Incer-Valverde, J.; Korayem, A.; Tsatsaronis, G.; Morosuk, T. "Colors" of Hydrogen: Definitions and Carbon Intensity. *Energy Convers. Manag.* **2023**, *291*, 117294.
38. Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen From Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature*, **2002**, *418*, 964-967.

39. Zou, Z. G.; Ye, J. H.; Sayama, K.; Arakawa, H. Direct Splitting of Water Under Visible Light Irradiation With An Oxide Semiconductor Photocatalyst. *Nature*, **2001**, *414*, 625-627.
40. Lim, A.; Kim, H. J.; Henkensmeier, D.; Yoo, S. J.; Kim, J. Y.; Lee, S. Y.; Sung, Y. E.; Jang, J. H.; Park, H. S. A Study on Electrode Fabrication and Operation Variables Affecting The Performance of Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *76*, 410-418.
41. Singla, M. K.; Gupta, J.; Beryozkina, S.; Safaraliev, M.; Singh, M. The Colorful Economics of Hydrogen: Assessing The Costs and Viability of Different Hydrogen Production Methods- A Review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *61*, 664-677.
42. Chaube, A.; Chapman, A.; Shigetomi, Y.; Huff, K.; Stubbins, J. The Role of Hydrogen in Achieving Long Term Japanese Energy System Goals. *Energies*, **2020**, *13*, 4539.
43. Government, G. F. *Federal Ministry for Economic Affairs and Energy. The National Hydrogen Strategy*. Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, 2020.
<https://www.bmwi.de/Redaktion/EN/Publikationen/Energie/the-national-hydrogen-strategy.pdf> (accessed 2020 18 December).
44. Commission, E. *A Hydrogen Strategy for a Climate Neutral Europe*. . 2020.
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/FS_20_1296 (accessed 2020

18 December).

45. Xu, T. W. Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective. *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 1-29.
46. Noussan, M.; Raimondi, P. P.; Scita, R.; Hafner, M. The Role of Green and Blue Hydrogen in The Energy Transition-A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustainability*, **2021**, *13*, 298.
47. Chan, C. What Do The Colors of Hydrogen Mean? Green TechOnline. <https://greentecho.com/what-do-the-colors-of-hydrogen-mean/>
48. Zgonnik, V. The Occurrence and Geoscience of Natural Hydrogen: A Comprehensive Review. *Earth-Sci. Rev.* **2020**, *203*, 103140.
49. Truche, L.; Donzé, F. V.; Goskolli, E.; Muceku, B.; Loisy, C.; Monnin, C.; Dutoit, H.; Cerepi, A. A Deep Reservoir for Hydrogen Drives Intense Degassing in The Bulqizë Ophiolite. *Science*, **2024**, *383*, 618-621.
50. Yu, M. L.; Wang, K.; Vredenburg, H. Insights Into Low-Carbon Hydrogen Production Methods: Green, Blue and Aqua Hydrogen. *Int. J. Hydrogy Energy*, **2021**, *46*, 21261-21273.
51. Yilmaz, F.; Selbas, R. Thermodynamic Performance Assessment of Solar Based Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle for Hydrogen Generation. *Energy*, **2017**, *140*, 520-529.

52. Faqeeh, A. H.; Symes, M. D. A Standard Electrolyzer Test Cell Design for Evaluating Catalysts and Cell Components for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Electrochim. Acta*, **2023**, *444*, 142030.
53. Xiao, J. W.; Oliveira, A. M.; Wang, L.; Zhao, Y.; Wang, T.; Wang, J. H.; Setzler, B. P.; Yan, Y. S. Water-Fed Hydroxide Exchange Membrane Electrolyzer Enabled by A Fluoride-Incorporated Nickel-Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Electrode. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 264-270.
54. Zignani, S. C.; Lo Faro, M.; Carbone, A.; Italiano, C.; Trocino, S.; Monforte, G.; Aricò, A. S. Performance and Stability of A Critical Raw Materials-Free Anion Exchange Membrane Electrolysis Cell. *Electrochim. Acta*, **2022**, *413*, 140078.
55. Du, N. Y.; Roy, C.; Peach, R.; Turnbull, M.; Thiele, S.; Bock, C. Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 11830-11895.
56. Leng, Y. J.; Chen, G.; Mendoza, A. J.; Tighe, T. B.; Hickner, M. A.; Wang, C. Y. Solid-State Water Electrolysis With An Alkaline Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9054-9057.
57. Parrondo, J.; Arges, C. G.; Niedzwiecki, M.; Anderson, E. B.; Ayers, K. E.; Ramani, V. Degradation of Anion Exchange Membranes Used for Hydrogen Production by Ultrapure Water Electrolysis. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9875-9879.
58. Fortin, P.; Khoza, T.; Cao, X. Z.; Martinsen, S. Y.; Barnett, A. O.; Holdcroft, S. High-

- Performance Alkaline Water Electrolysis Using Aemion™ Anion Exchange Membranes. *J. Power Sources*, **2020**, *451*, 227814.
59. Chen, N.; Paek, S. Y.; Lee, J. Y.; Park, J. H.; Lee, S. Y.; Lee, Y. M. High-Performance Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers With A Current Density of 7.68 A cm⁻² and A Durability of 1000 Hours. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 6338-6348.
 60. Koshikawa, H.; Murase, H.; Hayashi, T.; Nakajima, K.; Mashiko, H.; Shiraishi, S.; Tsuji, Y. Single Nanometer-Sized NiFe-Layered Double Hydroxides As Anode Catalyst in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Cell with Energy Conversion Efficiency of 74.7% At 1.0 A cm⁻². *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1886-1893.
 61. Kang, S. Y.; Park, J. E.; Jang, G. Y.; Kim, O. H.; Kwon, O. J.; Cho, Y. H.; Sung, Y. E. High-Performance and Durable Water Electrolysis Using A Highly Conductive and Stable Anion-Exchange Membrane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 9115-9126.
 62. Zhang, X.; Xu, H. M.; Li, X. X.; Li, Y. Y.; Yang, T. B.; Liang, Y. Y. Facile Synthesis of Nickel-Iron/Nanocarbon Hybrids as Advanced Electrocatalysts for Efficient Water Splitting. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 580-588.
 63. Ghouri, Z. K.; Badreldin, A.; Elsaid, K.; Kumar, D.; Youssef, K.; Abdel-Wahab, A. Theoretical and Experimental Investigations of Co-Cu Bimetallic Alloys-Incorporated Carbon Nanowires As An Efficient Bi-functional Electrocatalyst for

- Water Splitting. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *96*, 243-253.
64. Zhang, J.; Baró, M. D.; Pellicer, E.; Sort, J. Electrodeposition of Magnetic, Superhydrophobic, Non-Stick, Two-Phase Cu-Ni Foam Films and Their Enhanced Performance for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Water Media. *Nanoscale*, **2014**, *6*, 12490-12499.
 65. Wang, R. X.; Ohashi, M.; Ishida, M.; Ito, H. Water Transport Analysis During Cathode Dry Operation of Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogy Energy*, **2022**, *47*, 40835-40848.
 66. Lettenmeier, P.; Wang, R.; Abouatallah, R.; Saruhan, B.; Freitag, O.; Gazdzicki, P.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A. Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Sci Rep.* **2017**, *7*, 44035.
 67. Razmjooei, F.; Morawietz, T.; Taghizadeh, E.; Hadjixenophontos, E.; Mues, L.; Gerle, M.; Wood, B. D.; Harms, C.; Gago, A. S.; Ansar, S. A.; et al. Increasing The Performance of An Anion-Exchange Membrane Electrolyzer Operating in Pure Water With A Nickel-Based Microporous Layer. *Joule*, **2021**, *5*, 1776-1799.
 68. Jong, Y. S. Study Findings May Dramatically Lower The Cost of Producing Green Hydrogen. Korea Institute of Science and Technology, 2023.
<https://techxplore.com/news/2023-10-green-hydrogen.html> (accessed 2023 October

4).

69. Kim, M. G.; Lee, T. K.; Lee, E.; Park, S.; Lee, H. J.; Jin, H. E.; Lee, D. W.; Jeong, M. G.; Jung, H. G.; Im, K.; et al. Realizing The Potential of Hydrophobic Crystalline Carbon As A Support for Oxygen Evolution Electrocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 5019-5028.
70. Kang, S.; Ham, K.; Lee, J. Moderate Oxophilic CoFe in Carbon Nanofiber for The Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Electrochim. Acta*, **2020**, *353*, 136521.
71. Xiao, L.; Zhang, S.; Pan, J.; Yang, C. X.; He, M. L.; Zhuang, L.; Lu, J. T. First Implementation of Alkaline Polymer Electrolyte Water Electrolysis Working Only With Pure Water. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7869-7871.
72. Park, Y. S.; Jang, M. J.; Jeong, J.; Park, S. M.; Wang, X.; Seo, M. H.; Choi, S. M.; Yang, J. Hierarchical Chestnut-Burr Like Structure of Copper Cobalt Oxide Electrocatalyst Directly Grown on Ni Foam for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 2344-2349.
73. Liu, T. T.; Sun, X. P.; Asiri, A. M.; He, Y. Q. One-Step Electrodeposition of Ni-Co-S Nanosheets Film As A Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 7264-7269.
74. Yu, R. J.; Yang, H. T.; Yu, X. H.; Cheng, J. X.; Tan, Y. H.; Wang, X. Preparation and

- Research Progress of Anion Exchange Membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *50*, 582-604.
75. Zhang, Z. H.; Xu, T. W. Proton-Conductive Polyimides Consisting of Naphthalenediimide and Sulfonated Units Alternately Segmented by Long Aliphatic Spacers. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 11583-11585.
 76. Zhang, Z. H.; Wu, L.; Varcoe, J.; Li, C. R.; Ong, A. L.; Poynton, S.; Xu, T. W. Aromatic Polyelectrolytes Via Polyacylation of Pre-Quaternized Monomers for Alkaline Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2595-2601.
 77. Yang, Z. J.; Zhou, J. H.; Wang, S. W.; Hou, J. Q.; Wu, L.; Xu, T. W. A Strategy to Construct Alkali-Stable Anion Exchange Membranes Bearing Ammonium Groups Via Flexible Spacers. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15015-15019.
 78. Harrison, K. W., Remick, R, Hoskin, A, & Martin, G D. Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries. In 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen, Germany; 2010.
 79. Azam, A.; Li, N. K.; Zulkefli, N. N.; Masdar, M. S.; Majlan, E. H.; Baharuddin, N. A.; Zainoodin, A. M.; Yunus, R. M.; Shamsul, N. S.; Husaini, T.; et al. Parametric Study and Electrocatalyst of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Electrolysis Performance. *Polymers*, **2023**, *15*, 560.
 80. Azam, A.; Ragunathan, T.; Zulkefli, N. N.; Masdar, M. S.; Majlan, E. H.; Yunus, R.

- M.; Shamsul, N. S.; Husaini, T.; Shaffee, S. N. A. Investigation of Performance of Anion Exchange Membrane (AEM) Electrolysis with Different Operating Conditions. *Polymers*, **2023**, *15*, 1301.
81. 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.
 82. Berger, H. H. Contact Resistance and Contact Resistivity. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 507.
 83. Cumberbatch, E.; Mahinthakumar, G. Contact Resistance for Small Contacts. *IEEE Trans. Electron Devices*, **1991**, *38*, 2669-2672.
 84. Xia, L.; Holtwerth, S.; Rodenbücher, C.; Lehnert, W.; Shviro, M.; Müller, M. Effects of Mechanical Pressure on Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: A Non-Negligible Yet Neglected Factor. *J. Power Sources*, **2024**, *590*, 233802.
 85. *0.5 mg/cm² 60% Platinum on Vulcan - Carbon Paper Electrode*. Fuel Cell Store, <https://www.fuelcellstore.com/05-ptc-paper-electrode?search=Platinum>
 86. Iwata, R.; Zhang, L.; Wilke, K. L.; Gong, S.; He, M.; Gallant, B. M.; Wang, E. N. Bubble Growth and Departure Modes on Wettable/Non-Wettable Porous Foams in Alkaline Water Splitting. *Joule*, **2021**, *5*, 887-900.

87. Zhang, J. F.; Zhu, W. K.; Huang, T.; Zheng, C. Y.; Pei, Y. B. A.; Shen, G. Q.; Nie, Z. X.; Xiao, D.; Yin, Y.; Guiver, M. D. Recent Insights on Catalyst Layers for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2100284.
88. Ito, H.; Miyazaki, N.; Sugiyama, S.; Ishida, M.; Nakamura, Y.; Iwasaki, S.; Hasegawa, Y.; Nakano, A. Investigations on Electrode Configurations for Anion Exchange Membrane Electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **2018**, *48*, 305-316.
89. Haraguchi, R.; Yoshimatsu, Y.; Nagaoka, T.; Arita, M.; Edalati, K.; Horita, Z. Electrical Resistivity Mapping of Titanium and Zirconium Discs Processed by High-Pressure Torsion for Homogeneity and Phase Transformation Evaluation. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 6778-6788.
90. Okada, M.; Ohta, N.; Yoshimoto, O.; Tatsumi, M.; Inagaki, M. Review on The High-Temperature Resistance of Graphite in Inert Atmospheres. *Carbon*, **2017**, *116*, 737-743.
91. Standard Reference Materials : Update of Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Electrolytic Iron, Tungsten, and Stainless Steel. NBS/SP-260/90, 1984.
92. Xu, B. Q.; Sohn, H. Y.; Mohassab, Y.; Lan, Y. P. Structures, Preparation and Applications of Titanium Suboxides. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 79706-79722.
93. Lutcov, A. I.; Volga, V. I.; Dymov, B. K. Thermal Conductivity, Electric Resistivity and Specific Heat of Dense Graphites. *Carbon*, **1970**, *8*, 753-760.

94. Colthup, N. B. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. *J. Opt. Soc.*

Am. **1950**, *40*, 397-400.

附錄

附錄一 配製不同重量百分比之離子聚合物的計算

準備 4 片 5 cm × 5 cm 尺寸的空白泡沫鎳(1.05 mm、110 PPI)進行秤重，秤重次數約為 20 至 30 次。再取同樣 4 片 5 cm × 5 cm 尺寸 CMOH 催化劑的 GDE(不含離聚物)進行秤重。將兩次結果相減併計算出一片 CMOH 催化劑的負載量為多少。公式如下：

$$\begin{aligned} & \text{Weight of per catalyst film} \\ &= \frac{\text{Weight of total CMOH catalyst GDE} - \text{Weight of total blank nickel foam}}{4} \\ &= X_1 \end{aligned}$$

接著計算不同重量百分比的離子聚合物，分別需要多少已溶解於乙醇中的陰離子交換膜之體積(Dissolved Membrane Weight)，計算公式如下：

$$\text{Ionomer solution (wt. \%)} = \frac{X_2 (g)}{X_1 (g)} \times 100$$

X_2 ：已溶解於乙醇中的陰離子交換膜之理論體積數值

接著準備 AEMion ionomer 的溶液，步驟為將已活化過後的 AEMion membrane 曬乾後，剪成數多細小狀的片狀材。將其溶解於乙醇當中，並且使用超音波洗淨器震盪將其完全溶解。撈取剩餘未溶解於乙醇的殘留物後秤重，就能得知有多少重量的陰離子交換膜溶解於溶劑中，最終能得知 ionomer solution 的濃度為多少。

第四步透過體積去修正實驗過程中想要的離聚物參數(wt.%)，因此計算公式如下：

$$X_2 : \text{Concentration of dissolved membrane} \left(\frac{mg}{mL} \right) \times \text{Volume (mL)}$$

最後確認所有不同重量百分比的離子聚合物溶液體積必須相同，由於計算後得到的已溶解於乙醇中的陰離子交換膜之理論體積數值(X_2)過小且濃度過高，因此可透過稀釋來進行噴塗。範例如下方所示：

$$10 \text{ wt. \%} = 114.16 (\mu\text{L}) + \text{Extra ethanol (mL)} = 2\text{mL}$$

$$20 \text{ wt. \%} = 228.32 (\mu\text{L}) + \text{Extra ethanol (mL)} = 2\text{mL}$$

$$30 \text{ wt. \%} = 342.48 (\mu\text{L}) + \text{Extra ethanol (mL)} = 2\text{mL}$$

$$40 \text{ wt. \%} = 456.64 (\mu\text{L}) + \text{Extra ethanol (mL)} = 2\text{mL}$$

將 2.2.6 小節製備含離子聚合物催化劑的製程作為舉例，將其計算過程列於下方以方便提供參考，計算公式如下：

$$\text{Weight of per piece of CMOH catalyst film} = 0.01972 (g) \quad \text{Eq. 1}$$

$$10 \text{ wt. \%} = \frac{a}{0.01972 (mg)} \quad a = 1.972 (mg)$$

$$20 \text{ wt. \%} = \frac{b}{0.01972 (mg)} \quad b = 3.944 (mg)$$

$$30 \text{ wt. \%} = \frac{c}{0.01972 (mg)} \quad c = 5.916 (mg)$$

$$40 \text{ wt. \%} = \frac{d}{0.01972 (mg)} \quad d = 7.888 (mg)$$

$$10 \text{ wt. \%} : 1.972 (mg) = 17.274 \left(\frac{mg}{mL} \right) \times A \quad A = 114.16 \mu\text{L}$$

$$20 \text{ wt. \%} : 3.944 (mg) = 17.274 \left(\frac{mg}{mL} \right) \times B \quad B = 228.32 \mu\text{L}$$

$$30 \text{ wt. \%} : 5.916 (mg) = 17.274 \left(\frac{mg}{mL} \right) \times C \quad C = 342.48 \mu\text{L}$$

$$40 \text{ wt. \%} : 7.888 (mg) = 17.274 \left(\frac{mg}{mL} \right) \times D \quad D = 456.64 \mu\text{L}$$

由於上述實驗步驟與計算過程屬於舊方法，後續再跟指導老師討論並嘗試多方可能性過後。發現此方式有幾個缺點，第一點，實驗室天平精確度僅有小數點後四位，對於催化劑本身為薄膜生長，使天秤無法量測精確重量。第二點，如按照附錄二之方式定義催化劑薄膜負載量，導致每次合成就需要委測 ICP-MS，並且使催化劑無法再被利用，程序繁瑣。最後此製程也許再現性不佳，並非每次合成催化劑，

負載量皆相同，儘管建立數據庫也難以說服。

為了製程簡單明瞭、再現性好。所以提出另一種假設流程，並基於本文中催化劑為薄膜催化劑，而不是粉體催化劑。因此將重量百分比進行自定義，透過離子聚合物總重量去推算不同 wt.% 所需要的離子聚合物的量，再噴塗再已含有催化劑的氣體擴散電極上，成功解決上述所提出的舊製程的可能性缺失。

附錄二 鈷錳氫氧化物薄膜催化劑之負載量計算與統計

透過本文內的 3.1.3 小節高解析感應耦合電漿質譜儀鑑定不同 CMOH 樣品之鈷錳元素含量結果，發現能透過該數據結果推算每次按照本文 2.2.5 小節內的製程，合成 CMOH 催化劑的催化劑負載量為多少。因此想利用 3.1.3 小節內 ICP-MS 得知鈷與錳元素比例進行計算每平方公分的基板會沉積多少催化劑於上方，計算方式大致上先使用實際鈷與錳的濃度(來自於 ICP-MS 的原始數據)得知出該兩種元素的毫莫耳數值。由於先前實驗室張仁懷學長已證實過 CMOH 催化劑整體系統的反應機制與化學式^{29,30}，因此能透過其催化劑化學式的各項元素比例去推算，在得知鈷錳毫莫耳數值後，固定其中一元素進行比例計算後，得到其他兩元素(氧與氫)。四種元素的毫莫耳數皆得知後，分別乘上該相對應的元素原子量，就能得知各項元素之重量並加總在一起，最後能得到 CMOH 薄膜催化劑之負載量。由於寄送 ICP-MS 樣品皆為 1 cm × 1 cm 尺寸的 CMOH GDE，因此最終數值不需要再除以面積。

表 1 透過 ICP-MS 計算不同 CMOH 薄膜催化劑之負載量

Entry	1	2	3	4
Trials	CMOH-1	CMOH-2	CMOH-3	CMOH-4
^a Real Conc.	5.367 (Co)	6.078 (Co)	5.772 (Co)	5.298 (Co)
(ppm)	1.723 (Mn)	1.919 (Mn)	1.835 (Mn)	1.718 (Mn)
Co (mmol)	9.253×10^{-4}	1.048×10^{-3}	9.952×10^{-4}	9.134×10^{-4}
Mn (mmol)	3.138×10^{-4}	3.495×10^{-4}	3.342×10^{-4}	3.129×10^{-4}
O (mmol)	^b 2.673×10^{-3}	^b 3.027×10^{-3}	^b 2.875×10^{-3}	^b 2.639×10^{-3}
	^c 2.720×10^{-3}	^c 3.029×10^{-3}	^c 2.899×10^{-3}	^c 2.712×10^{-3}
H (mmol)	^b 1.336×10^{-3}	^b 1.514×10^{-3}	^b 1.437×10^{-3}	^b 1.319×10^{-3}
	^c 1.360×10^{-3}	^c 1.515×10^{-3}	^c 1.448×10^{-3}	^c 1.356×10^{-3}
Total Loading	^b 0.115891314	^b 0.130921371	^b 0.124456285	^b 0.114573009
(mg/cm ²)	^c 0.116662945	^c 0.130954879	^c 0.1248167	^c 0.115781549
Ave. Loading	0.116277129	0.130938125	0.124636493	0.115177279
(mg/cm ²)				

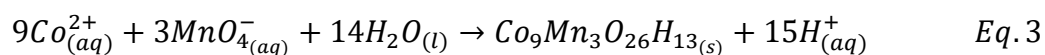
a. : Real concentration of Co and Mn element came from row datas by ICP-MS ; b. : The mmol of elements and total loading calculated from the mmol of cobalt as fixed value ; c. : The mmol of elements and total loading calculated from the mmol of manganese as fixed value

上述表格中的數值，先利用實際濃度的鈷與錳元素得知出兩種元素的毫莫耳數。由於委測給予的 ICP-MS 溶液為 10 毫升，因此需做校正。計算公式如下：

$$Co\text{ mmol} = \frac{Weight}{M.W.} = \frac{5.367 \left(\frac{mg}{L}\right) \times 0.01(L)}{58.9} = 9.253 \times 10^{-4} \quad Eq.1$$

$$Mn\text{ mmol} = \frac{Weight}{M.W.} = \frac{1.723 \left(\frac{mg}{L}\right) \times 0.01(L)}{54.9} = 3.138 \times 10^{-4} \quad Eq.2$$

然後先前實驗室張仁懷學長的碩論^{29,30}中，探討過 CMOH 薄膜沉積化學反應式，反應式 Eq.2 如下。得知 CMOH 的化學式之後，能透過以鈷元素的毫莫耳數作為定值，與剩餘元素之間的佔比去計算。即可得知出各元素的毫莫耳數，計算公式如下：



$$O\text{ mmol} : \frac{26 \times Co\text{ mmol}}{9} = \frac{26 \times 9.253 \times 10^{-4}}{9} = 2.673 \times 10^{-3} \quad Eq.4$$

$$H\text{ mmol} : \frac{13 \times Co\text{ mmol}}{9} = \frac{13 \times 9.253 \times 10^{-4}}{9} = 1.336 \times 10^{-3} \quad Eq.5$$

假設以錳元素的毫莫耳數作為定值，與剩餘元素之間的佔比去計算。即可得知出各元素的毫莫耳數，計算公式如下：

$$O\text{ mmol} : \frac{26 \times Co\text{ mmol}}{3} = \frac{26 \times 9.253 \times 10^{-4}}{3} = 2.720 \times 10^{-3} \quad Eq.6$$

$$H\text{ mmol} : \frac{13 \times Co\text{ mmol}}{3} = \frac{13 \times 9.253 \times 10^{-4}}{3} = 1.360 \times 10^{-3} \quad Eq.7$$

得知 CMOH 化學式中以鈷元素毫莫耳數作為定值的各元素的毫莫耳數後，將各項元素分別乘於其元素原子量，即可得到各元素的重量。然後將四種元素的重量加總在一起後，作為該催化劑的整體負載量，計算公式如下：

$$Co\text{ loading (mg/cm}^2) : Co\text{ mmol} \times 58.9332 = 9.253 \times 10^{-4} \times 58.9332 = 0.054533532$$

$$Mn\text{ loading (mg/cm}^2) : 3.138 \times 10^{-4} \times 54.938 = 0.017241926$$

$$O\text{ loading (mg/cm}^2) : 2.673 \times 10^{-3} \times 15.999 = 0.042768821$$

$$H\text{ mmol (mg/cm}^2) : 1.336 \times 10^{-3} \times 1.0078 = 0.001347035$$

$$Total\text{ loading (mg/cm}^2) : Loading_{Co+Mn+O+H} = 0.115891314 \quad Eq.8$$

由於 CMOH 總負載量會有以鈷元素作為定值以及以錳元素為定值的兩種結果，為了避免此尷尬的問題。最終我們將兩者的總負載量進行平均去計算且可得知按照本文中的合成製程大約會有多少的負載量於泡沫鎳上，計算公式如下：

$$\begin{aligned}
 \text{Average loading} &: \frac{\text{Toatl loading}_{Co} + \text{Total loading}_{Mn}}{2} \\
 &= \frac{0.115891314 + 0.116662945}{2} \\
 &= 0.116277129 \quad \text{Eq. 9}
 \end{aligned}$$

附錄三 2.5 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討

在本文第 3.5.2 小節中，可以看到計時電位圖譜在 2.0 A 的電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度量測。圖中穩定度的初始電壓為 1.76 V，經過了 125 個小時，並且實驗過程中因不抵加熱高溫的條件，所以石墨流道板析出黏合劑，使電節值變色。最終電壓上升至 1.89 V，轉換效率跌落至 5.79%，對結果來說穩定度還算不錯。

因此想再測試不同高電流條件下石墨元件對長時間穩定度對效率的探討，所以由下方這張計時電位圖可觀察出。此實驗將電流固定於 2.5 A 的條件下，剩餘參數條件如電解質濃度、溫度、墊片厚度、離子聚合物含量等等，皆採用本文當中的最佳化參數進行量測。圖中發現初始電壓為 1.87 V、電壓效率為 79.14%。實驗經過了穩定度 52 個小時後，最終電壓些微下降至 1.85 V、電壓效率為 80.0%。能夠由結果得知該系統條件下於 2.5 A 的電流進行實驗，是相當穩定的。

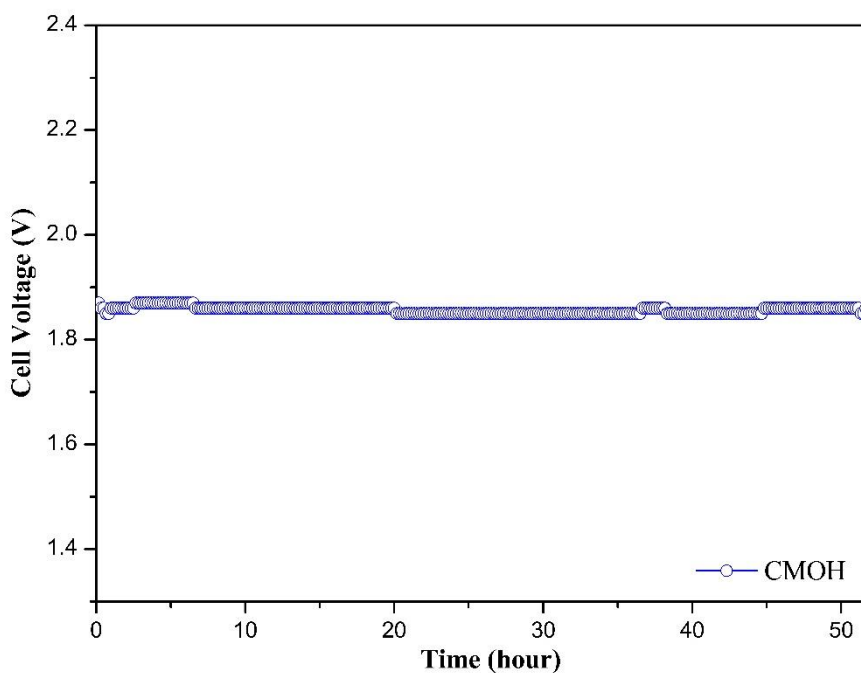


圖 1 2.5 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖

附錄四 5.0 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討

在本文第 3.5.2 小節中，可看到計時電位圖在 2.0 A 的電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度量測。圖中穩定度的初始電壓為 1.76 V，經過了 125 個小時，並且實驗過程中因不抵加熱高溫的條件，所以石墨流道板析出黏合劑，使電節值變色。最終電壓上升至 1.89 V，轉換效率跌落至 5.79%，對結果來說穩定度還算不錯。

因此想再測試不同高電流條件下石墨元件對長時間穩定度對效率的探討，所以由下方這張計時電位圖可觀察出。此實驗將電流固定於 5.0 A 的條件下，剩餘參數條件如電解質濃度、溫度、墊片厚度、離子聚合物含量等等，皆採用本文當中的最佳化參數進行量測。圖中發現初始電壓為 1.87 V、電壓效率為 79.14%。實驗經過了穩定度 35 個小時後，最終電壓下降至 2.10 V、電壓效率為 70.48%。能夠由結果得知該系統條件下於 5.0 A 的電流進行實驗。明顯地在約在 15-20 小時之間電壓大幅上升，推測在高電流與高溫相互作用下，雖然效率能大幅提升，但同樣地會加速催化劑反應以及縮短其穩定週期。另外也不排除可能因黃色電解質影響效率與穩定度，本文中也有針對此事進行探討。

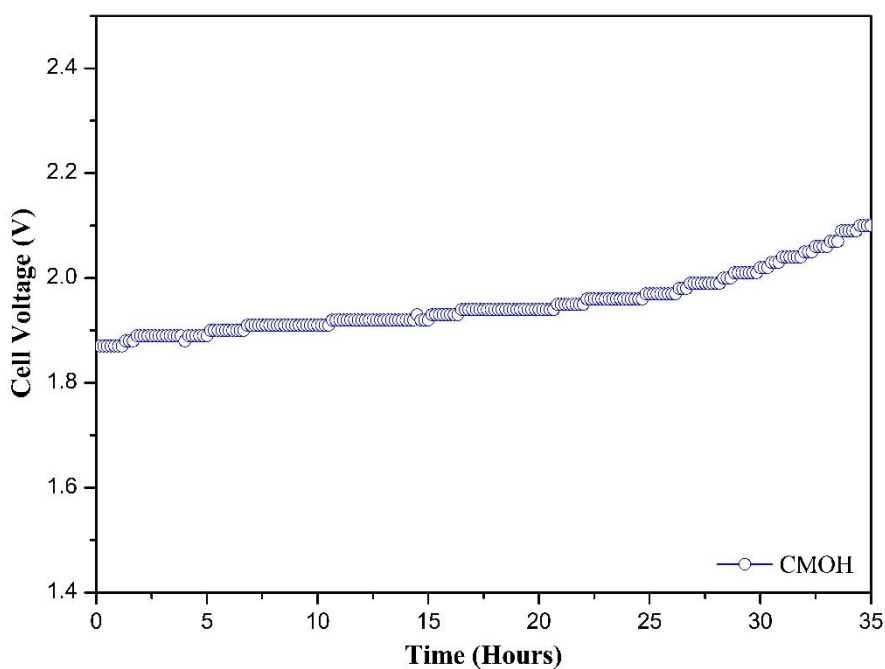


圖 2 5.0 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖

附錄五 6.0 A 電流下在石墨元件下對長時間穩定度對效率探討

在本文第 3.5.2 小節中，可看到計時電位圖在 2.0 A 的電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度量測。圖中穩定度的初始電壓為 1.76 V，經過了 125 個小時，並且實驗過程中因不抵加熱高溫的條件，所以石墨流道板析出黏合劑，使電節值變色。最終電壓上升至 1.89 V，轉換效率跌落至 5.79%，對結果來說穩定度還算不錯。

因此想再測試不同高電流條件下石墨元件對長時間穩定度對效率的探討，所以由下方計時電位圖可觀察出。此實驗將電流固定於 6.0 A 的條件下，剩餘參數條件皆採用本文當中的最佳化參數進行量測。圖中發現初始電壓為 1.92 V、電壓效率為 77.08%。實驗經過穩定度 14.5 個小時後，最終電壓下降至 2.29 V、電壓效率為 64.63%。能夠由結果得知該系統條件下於 6.0 A 的電流進行實驗。明顯地在約在 7-9 小時之間電壓大幅上升，推測在高電流與高溫相互作用下，雖然效率能大幅提升，但同樣地會加速催化劑反應以及縮短其穩定週期。另外也不排除可能因黃色電解質影響效率與穩定度，本文也針對此事進行探討。最後附錄三至五的數據結果中，發現穩定度實驗設置的電流越高，穩定時間就越短，且斜率大幅上升的趨勢有變快。

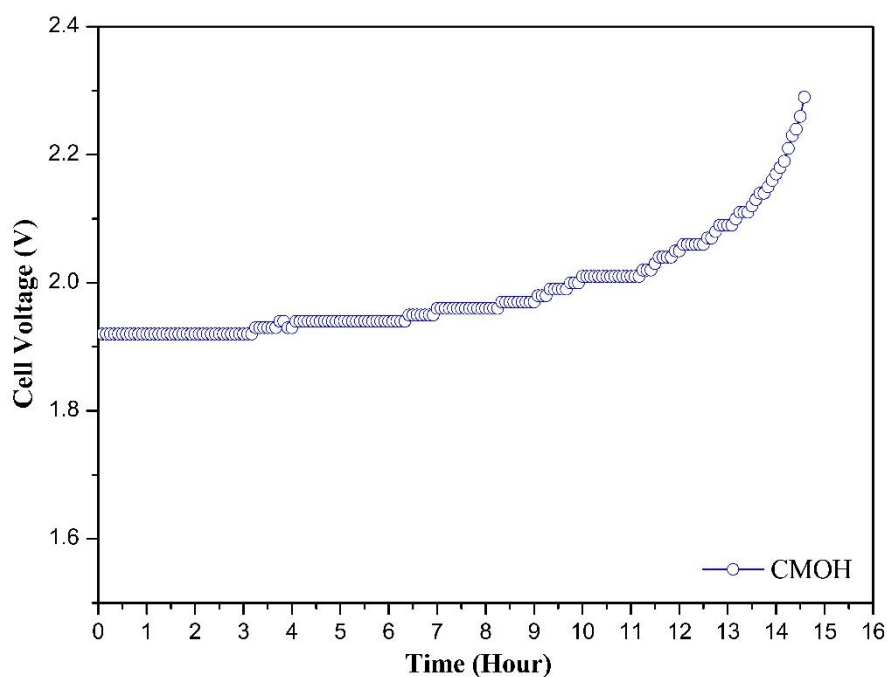


圖 3 6.0 A 電流條件下於石墨元件進行長時間穩定度之計時電位圖

附錄六 2.0 A 電流下在不銹鋼 304 元件下對長時間穩定度對效率探討

在這附錄六中，單純想要探討如果按照先前未優化前的參數組合，那麼不銹鋼 304 元件的計時電位圖對效率以及穩定度影響如何。實驗參數設定如下：

陽極催化劑：5 cm × 5 cm CMOH (0 wt.%)

陰極催化劑：5 cm × 5 cm 0.5 mg/cm², 60% Pt on CP

陰離子交換膜：AEMion；電解質濃度：1 M KOH；電解質溫度：室溫(25°C)

扭力：6 Nm；輸送方式：Cathode-dry

墊片厚度與材質：1.0 mm 橡膠墊片(陽極端)、0.25 mm 鐵氟龍墊片(陰極端)

流速：按照逆滲透幫浦(RO 幫浦)

由圖 4 可以發現到，該圖為在 2.0 A 電流條件下於不銹鋼 304 元件進行長時間穩定度之計時電位圖。圖中將電流固定於 2.0 A (80 mA/cm²)條件下，初始電壓顯示為 1.80 V、電壓效率為 82.22%。穩定度時間經過 183 個小時後，最終電壓上升至 1.86 V、電壓效率為 79.57%。整體效率僅流失 2.65%，雖然該實驗按照就參數進行，不過還是瞭解到不銹鋼 304 的耐久性與穩定性皆比石墨元件還要好上許多。

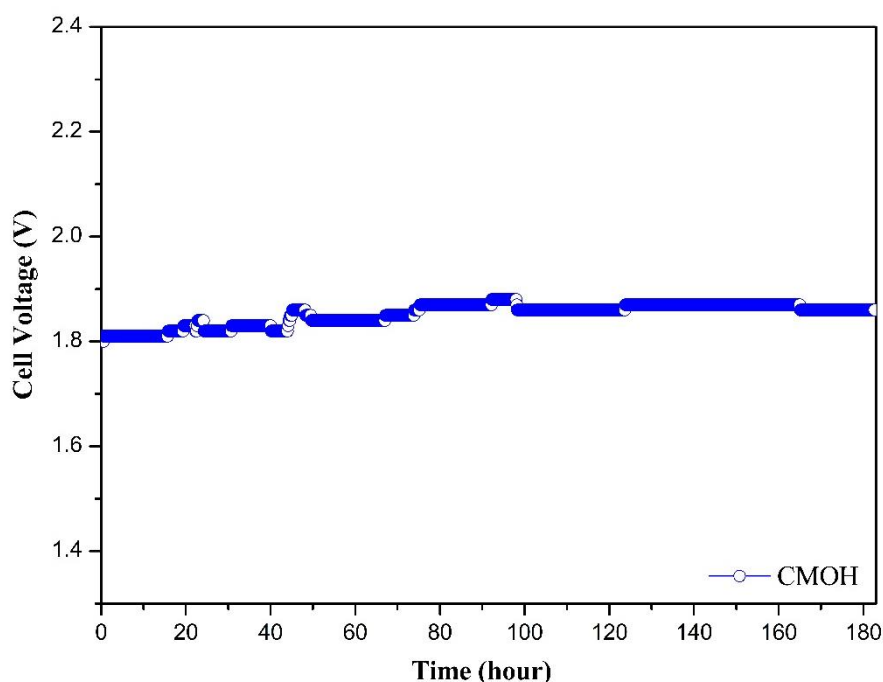


圖 4 2.0 A 電流條件下於不銹鋼 304 元件進行長時間穩定度之計時電位圖

附錄七 透過紅外線光譜儀器鑑定黃色電解液

本文於 3.6 小節提到對黃色電解質(Yellow solution)進行分析檢測，經由設計三道實驗排除假設。最終推測電解質變色為石墨流道板的黏合劑析出造成，再加上根據中正大學陳永松教授的研究團隊說明，已與廠商討論後確切為棕黃色電解液析出，是由於石墨元件中的黏合劑因為加熱高溫而導致的現象。

然而，本文實驗中未有任何儀器數據直接指明黃色電解質為有機聚合物。因此想透過紅外線光譜儀去觀察樣品中是否有有機物的特徵峰，由圖 5 的數據顯示。參照常見官能基的紅外光譜對照表⁹⁴後，能發現 KOH 與 Yellow solution 樣品中皆於 $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ 有 -OH stretching、 $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ 有 -OH bending 的特徵峰。因黃色電解質也是由 KOH 配製而成，所以有相同特徵峰。但 Yellow solution 的結果與 KOH 疊圖後，多出於 $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ 之特徵峰。推測為 aromatic aldehydes、primary alcohols ($\text{CH}_2\text{-OH}$)、secondary alcohols (CH-OH)、tertiary alcohols ($-\text{COH}$)、carboxylic acid ($-\text{COOH}$)、iso propyl，由於這些皆為常見含碳官能基(羧酸、醛或酮等)，且原先 KOH 就不含碳構成的分子，因此該結果能確切來源為含有有機官能基所導致。

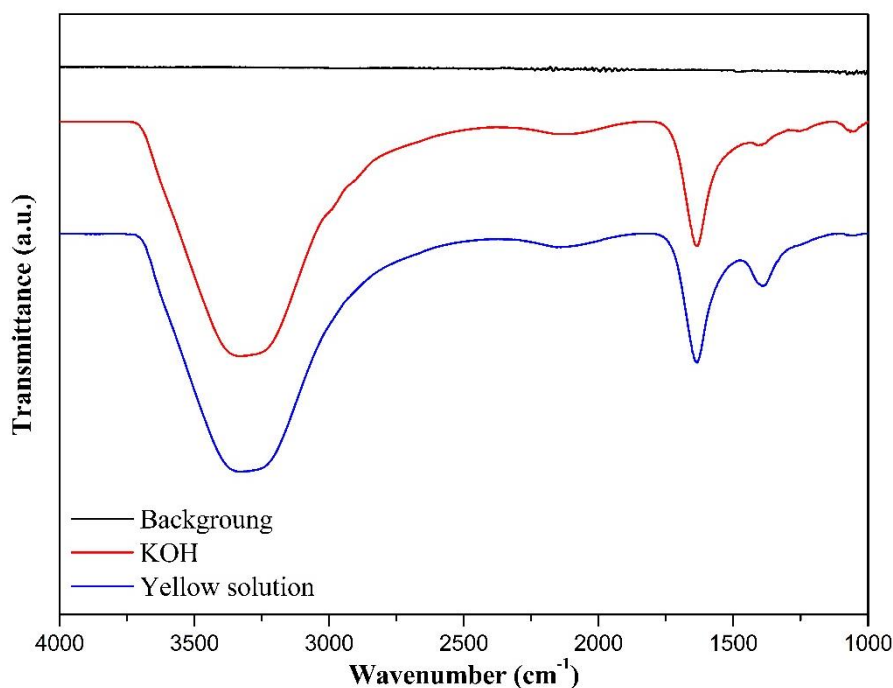


圖 5 黑色線為未添加任何樣品溶液進行空白測試，紅色線為氫氧化鉀，藍色為黃色電解質之紅外線光譜

附錄八 單元件電壓效率對照表

表 2 單元件電壓效率對照表

	Voltage	Efficiency
1	1.48 ^a V	100.000%
2	1.50 V	98.666%
3	1.55 V	95.483%
4	1.60 V	92.500%
5	1.65 V	89.697%
6	1.70 V	87.059%
7	1.75 V	84.571%
8	1.80 V	82.222%
9	1.85 V	80.000%
10	1.90 V	77.895%
11	1.95 V	75.897%
12	2.00 V	74.000%
13	2.05 V	72.195%
14	2.10 V	70.476%
15	2.15 V	68.837%
16	2.20 V	67.273%
17	2.25 V	65.778%
18	2.30 V	64.348%
19	2.35 V	62.979%
20	2.40 V	61.667%
21	2.45 V	60.408%
22	2.50 V	59.200%
23	2.55 V	58.039%
24	2.60 V	56.923%
25	2.65 V	55.849%
26	2.70 V	54.815%
27	2.75 V	53.818%
28	2.80 V	52.857%
29	2.85 V	51.930%
30	2.90 V	51.034%

a : the theoretical value of water electrolysis. Information from K.W. Harrison, R. Remick, and G.D. Martin. (2010, 5). Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries. Paper presented at the NREL, Canada