

電化學減碳技術效益提升研究計畫

【成果報告】

(修正稿)

案 號：113FB011

受託單位：工業技術研究院

計畫執行期間：113 年 2 月 27 日至 113 年 12 月 31
日止

行政院環境部

國家環境研究院編印

中華民國 113 年 12 月

電化學減碳技術效益提升研究計畫

【成果報告】

案 號：113FB011

受託單位：工業技術研究院

計畫主持人：周敏傑

計畫執行期間：113 年 2 月 27 日起至 113 年 12 月
31 日止

計畫經費：新台幣 315 萬元整

行政院環境部

國家環境研究院編印

中華民國 113 年 12 月

計畫成果報告基本資料表

「電化學減碳技術效益提升研究」計畫
成果報告基本資料表

委辦單位	行政院環境部國家環境研究院		
執行單位	工業技術研究院		
參與計畫人員姓名	周敏傑、陳浩銘、陳岱隆、高端環、呂曼寧		
年 度	113	計畫編號	113FB011
研究性質	<input checked="" type="checkbox"/> 基礎研究 <input type="checkbox"/> 應用研究 <input type="checkbox"/> 技術發展		
研究領域	電化學減碳科學		
計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類 <input type="checkbox"/> 非科技類		
全程期間	113 年 02 月 ~ 113 年 12 月		
本期期間	113 年 08 月 ~ 113 年 12 月		
本期經費	總經費 3150,000(第三期經費 1260,000) 元		
	資本支出		經常支出
	土地建築 <u> 0 </u> 千元		人事費 <u> 300 </u> 千元
	儀器設備 <u> 0 </u> 千元		業務費 <u> 676 </u> 千元
	其 他 <u> 0 </u> 千元		材料費 <u> 164 </u> 千元
		其 他 <u> 120 </u> 千元	

摘要關鍵詞（中英文各三則）

電化學 Electrochemistry

二氧化碳轉換效率 CO₂ conversion efficiency

陰陽極觸媒沉積反應 catalyst deposition reaction of anode and cathode

計畫成果中英文摘要（簡要版）

- 一、中文計畫名稱：

電化學減碳技術效益提升研究計畫
- 二、英文計畫名稱：

Study on the Enhancement of Electrochemical Carbon Reduction Technology
- 三、計畫編號：

113FB011
- 四、執行單位：

工業技術研究院
- 五、計畫主持人（包括共同主持人）：

周敏傑(計畫主持人)、陳浩銘(協同計畫主持人)
- 六、執行開始時間：

2024/02/27
- 七、執行結束時間：

2024/12/31
- 八、報告完成日期：

2024/11/15
- 九、報告總頁數：

112
- 十、使用語文：

中文、英文
- 十一、報告電子檔名稱：

案號 113FB011 國環院電化學減碳技術效益提升研究計畫工作報告 1130.docx
- 十二、報告電子檔格式：

Word 5.0
- 十三、中文摘要關鍵詞：

電化學、二氧化碳轉換效率、陰陽極觸媒沉積反應
- 十四、英文摘要關鍵詞：

Electrochemistry 、CO₂ conversion efficiency 、catalyst deposition reaction of anode and cathode
- 十五、中文摘要（約三百至五百字）：

由於台灣淨零碳排目標依照國際能源總署（IEA）、美國、歐盟等淨零排放能源路徑進行規劃，因此在 2030 年前以可行性減碳措施為規畫主軸，致力減少能源使用與非能源使用的碳排放為主。且台灣於 2050 每年需以負碳排技術(--碳捕捉再利用及封存(CCUS))處理超過 40.2 百萬公噸的 CO₂，才能達到淨零碳排。目前現有之電化學進行 CO₂ 轉換之負碳技術仍面臨以下問題:

 1. CO₂ 轉換成 CO 之能耗過高，且陰極碳布之貴金屬觸媒成本過高且轉換效率低，因此無法滿足負碳需求。

2. CO₂ 電化學轉換之陽極副產物(一般為氧氣)其產品價值過低，導致廠商無意使用。本計畫首創低能耗之 CO₂ 轉化模組，使 CO₂ 轉化技術能盡早達到負碳之產業。

本研究在氣體擴散碳布上藉由獨創化學接枝及雙面異質親疏水處理技術，將觸媒以化學接枝濕製程沉積於陰極碳布上，面積可提高至 $\geq 400 \text{ cm}^2$ ，取代傳統 PVD 製程，製程成本可降低 20 倍，並藉由雙面異質親疏水處理，提高 CO₂ 轉化為 CO 之效率達 85%，除此之外；本技術將開發其他替代之陽極氧化半反應，將氧化半反應之電壓降低至 1.35V 以下，使反應所需的電力能耗相比於採用傳統氧化半反應之系統，不但能降低電化學二氧化碳轉化反應，同時解決負碳技術面臨之能耗與產品價值問題，將 CO₂ 轉化落實為淨負碳排技術，最後透過 CO₂ 轉化成 CO 進行模組驗證，串聯觸媒面積 100 cm^2 之 CO₂ 轉化模組，CO₂ 處理量達 1 噸/年。

十六、英文摘要：

Due to Taiwan's net-zero carbon emission objectives, which align with the International Energy Agency (IEA), the United States, and the European Union's pathways for net-zero emissions, the focus until 2030 is on feasible carbon reduction measures primarily aimed at reducing both energy and non-energy carbon emissions. Furthermore, by 2050, Taiwan will need to manage over 40.2 million metric tons of CO₂ annually to achieve net-zero emissions. Present electrochemical technologies for CO₂ conversion to negative carbon emissions encounter significant challenges:

1. The energy consumption for converting CO₂ to CO is excessively high, and the cost and conversion efficiency of precious metal catalysts on cathode carbon cloths do not meet the negative carbon requirements.
2. The low commercial value of anode by-products (usually oxygen) from CO₂ electrochemical conversion deters industrial adoption. This project pioneers a low-energy CO₂ conversion module to expedite the attainment of industrial-scale negative carbon emissions.

The research aims to enhance catalyst deposition on cathode carbon cloths through novel chemical grafting and dual-sided hydrophilic-hydrophobic treatment techniques. It proposes to increase the surface area to $\geq 400 \text{ cm}^2$, substituting traditional PVD processes with a cost reduction of up to 20 times. By optimizing the anodic oxidation half-reactions and reducing the required voltage to below 1.35V, the energy consumption will decrease, addressing both the energy and value challenges of negative carbon technologies. The ultimate goal is to operationalize CO₂ conversion into a net negative carbon emission technology, culminating in a module validation that converts CO₂ to CO with a capacity of 1 ton/year, using a CO₂ conversion module with a catalyst area of 100 cm^2 .

目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	III
報告大綱.....	VII
計畫成果摘要（詳細版）.....	IIIX
第一章 緣起與目標.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 計畫目標.....	2
1.3 執行方法.....	3
1.4 執行期程與查核點.....	5
1.5 執行經費.....	6
第二章 電催化二氧化碳還原之相關背景知識.....	7
2.1 電催化二氧化碳還原.....	7
2.2 二氧化碳還原之困境.....	10
2.3 金屬催化劑選擇.....	12
2.4 金屬奈米催化劑.....	14
2.5 產物選擇性之調控.....	19
2.6 乙醇氧化背景介紹.....	21
第三章 計畫工作內容與重要成果.....	23
3.1 陰極碳布材料選擇及其特性.....	23
3.1.1 CCP10 Plain 陰極碳布材料外觀.....	23
3.1.2 WIS1011 陰極碳布材料外觀.....	26
3.1.3 Sigracet 39 BB 陰極碳紙材料外觀.....	30
3.1.4 CeTech-GDS310 carbon paper 陰極碳紙材料外觀.....	33
3.2 陰極碳布表面親疏水處理結果:.....	35
3.2.1 不同之陰極碳布處理前後之親疏水結果.....	36
3.3 陰極碳布(碳紙)化學接枝及金屬化沉積實驗測試.....	41
3.3.1 陰極碳布(碳紙)金屬化實驗結果.....	42

3.3.2	陰極碳布金屬化後之厚度量測.....	47
3.4	使用氣相電化學模組進行二氧化碳轉換成 CO 的轉換率測試.....	50
3.4.1	電催化二氧化碳還原反應之架設與分析.....	50
3.4.2	二氧化碳轉換成 CO 之轉化率測試結果.....	50
3.5	低能耗高價值陽極系統技術開發.....	55
3.5.1	陽極材料規格選擇.....	58
3.5.2	陽極泡沫金屬觸媒沉積後外觀，如表 16 所示.....	60
3.5.3	單一及複合金屬觸媒沉積製作方式.....	61
3.6	單金屬泡沫金屬催化陽極氧化半反應活性測試.....	70
3.7	複合金屬催化陽極氧化半反應活性測試.....	73
3.7.1	銅系複合泡沫金屬催化陽極.....	74
3.7.2	鎳系複合泡沫金屬催化陽極.....	76
3.7.3	其他金屬化合物泡沫金屬催化陽極.....	78
3.7.4	鈀系泡沫金屬催化陽極.....	80
3.7.5	不同鈀系複合泡沫金屬催化陽極.....	83
3.7.6	不同金屬氈催化陽極.....	85
3.8	CO ₂ 轉換模組驗證及 CO ₂ 處理量達測試(1 噸/年).....	87
3.8.1	二氧化碳模組反應區設計及製作.....	88
第四章 結論與建議.....		95
參考資料.....		99
附件一、評選會議審查委員意見與回復.....		105
附件二、期中報告審查委員意見與回復.....		113
附件三、期末成果報告審查委員意見與回復.....		121
附件四、CO ₂ 轉換處理量計算.....		133

圖目錄

圖 1. 銅金屬二氧化碳還原之產物法拉第效率對電位分佈圖.....	9
圖 2. 過渡金屬二氧化碳還原研究 (a)電流密度對電位關係圖 (b)用於二氧化碳還原之 電流百分比對電位關係圖	12
圖 3. 不同過渡金屬與一氧化碳結合能之火山圖.....	13
圖 4. 奈米材料對活性及選擇性調控示意圖.....	14
圖 5. 銅箔以三種不同方式表面處理之掃描式電子顯微鏡圖	15
圖 6. 銅箔以三種不同表面處理之二氧化碳還原法拉第效率圖.....	16
圖 7. 奈米銅和塊材銅之二氧化碳電流與法拉第效率比較圖 (a) 總電流密度(b)甲烷法 拉第效率 (c)甲烷部分電流密度 (d)氫氣法拉第效率	17
圖 8. 金奈米粒子用於二氧化碳還原 (a)二氧化碳變成一氧化碳的自由能圖 (b)氫離子 變成氫氣的自由能圖 (c) 一氧化碳的法拉第效率圖 (d) 單位質量的一氧化碳部分 電流密度.....	18
圖 9. 銅奈米粒子用於二氧化碳還原(a)反應總電流對粒徑關係圖 (b)二氧化碳還原各產 物法拉第效率對粒徑關係圖 (c)奈米粒子內銅原子配位數與粒徑關係圖	19
圖 10. 三種不同原子排列銅鈮合金用於二氧化碳還原之產物分佈圖.....	21
圖 11. 乙醇氧化反應途徑示意圖	22
圖 12. CCP10 Plain 碳布 Top 面結構	24
圖 13. CCP10 Plain 碳布 Backside 結構	24
圖 14. CCP10 Plain 碳紙表面親疏水狀態.....	25
圖 15. CCP10 Plain 碳紙材質元素分析.....	25
圖 16. W1S1011 碳布 Top 面結構	26
圖 17. W1S1011 碳布 Backside 結構.....	27
圖 18. W1S1011 碳布表面親疏水狀態	27
圖 19. W1S1011 碳布材質結構元素分析.....	29
圖 20. Sigracet 39 BB 碳紙 Top 面結構.....	30
圖 21. Sigracet 39 BB 碳紙碳紙 backside 結構.....	31
圖 22. Sigracet 39 BB 碳紙表面親疏水狀態.....	31

圖 23. Sigracet 39 BB 其碳紙材質結構元素分析.....	32
圖 24. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 Top 面結構.....	33
圖 25. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 backside 結構.....	33
圖 26. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙表面親疏水狀態.....	34
圖 27. CeTech-GDS310 carbon paper 其碳紙材質結構元素分析.....	34
圖 28. 接觸角量測儀.....	35
圖 29. CCP10 Plain 金屬化流程.....	43
圖 30. W1S1011 金屬化流程.....	44
圖 31. Sigracet 39 BB 金屬化流程.....	45
圖 32. CeTech-GDS310 carbon paper 金屬化流程.....	46
圖 33. 高效 X 光螢光分析儀.....	47
圖 34. 銅厚度量測結果樣品大小: 100cm ²	47
圖 35. 銀厚度量測結果.....	48
圖 36. 大面積陰極碳布銀金屬製程.....	49
圖 37. 二氧化碳氣相電化學轉換模組外觀.....	50
圖 38. CCP10 Plain 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果.....	51
圖 39. CeTech-W1S1011 carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果.....	52
圖 40. Sigracet 39 BB carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果.....	53
圖 41. CeTech-GDS310 carbon paper 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果.....	54
圖 42. 電化學量測電解電池架設配置示意圖.....	56
圖 43. 不同泡沫金屬催化陽極材料 (a)泡沫銅 (b)泡沫銀 (c)泡沫磷化鎳(Ni:P = 88:12) (d) 泡沫金.....	70
圖 44. (a)未酸洗 (b)酸洗之不同泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	70
圖 45. (a)未酸洗 (b)酸洗之不同泡沫金屬催化陽極材料 X 光繞射數據圖與(c)酸洗後之 泡沫金及泡沫銀之能量散射 X 射線譜(EDS).....	72
圖 46. 不同泡沫金屬催化陽極材料不同電位下之乙酸法拉第效率圖.....	73
圖 47. 不同銅系泡沫金屬催化陽極材料, 依序為銅-鎳鈷、銅-鈷、銅-鈷、銅-鈷.....	74
圖 48. 不同銅系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	75
圖 49. 不同鎳系泡沫金屬催化陽極材料, 依序為鎳-錫、鎳-磷化鎳、鎳-銻陽極.....	76
圖 50. 不同鎳系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	77

圖 51. 不同複合泡沫金屬催化陽極材料，依序為磷化鎳、鎳鐵、金鈳、泡沫金.....	78
圖 52. 不同複合泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	79
圖 53. 不同鈇系泡沫金屬催化陽極材料，依序為黑鈇、鈇、鈇陽極.....	80
圖 54. 不同鈇系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	82
圖 55. 不同鈇系複合泡沫金屬催化陽極材料，依序為鈇-鎳(65:35)、錫-鈇-鎳(25:15:60)、錫-鈇-鋅-銅(60:24:7:9)、鈇-鎳鈳(80:20)陽極.....	83
圖 56. 不同鈇系複合泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	84
圖 57. 不同金屬鈳催化陽極材料，依序為鎳鈳、鈳鈳、磷化鎳鈳陽極.....	85
圖 58. 不同金屬鈳催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖.....	85
圖 59. 二氧化碳轉換模組流程設計架構.....	87
圖 60. 二氧化碳轉換設備配置架構.....	88
圖 61. 二氧化碳轉換電解槽架設與電槽內部結構.....	88
圖 62. 機台人機介面顯示.....	89
圖 63. 模組反應區自動控制監測.....	89
圖 64. 電解液儲存區及生成物儲存區自動控制監測.....	90
圖 65. 二氧化碳轉換設備電解液儲存槽正面(左)與電解液加熱槽(右).....	90
圖 66. 二氧化碳轉換設備電解液儲存槽背面(右)與電解液產物氣液分離槽(左).....	91
圖 67. 二氧化碳轉換模組機台外觀.....	91
圖 68. 二氧化碳轉換模組實際長時間穩定性暨效能測試.....	92
圖 69. 不同單位產品消耗每度電力能耗可達成之減碳量.....	93

報告大綱

依據國發會 2050 淨零排放路徑規劃，預計台灣每年需以碳捕捉再利用及封存 (CCUS) 處理超過 40.2 百萬公噸的 CO₂，才能達到淨零碳排。由於歐盟預計 2023 年開始實施碳稅為 50-130 美元/噸，故台灣負碳產值可達 1200 億元，預計影響台灣產值達 757 億元；因此政府至 2030 其相關淨零轉型計畫預計投入高達 9 千億進行相關技術研發。透過二氧化碳還原可將大氣中的二氧化碳轉化為高經濟價值的化合物，因此被視為是永續發展的關鍵技術。然而，此領域面臨產物選擇性太低的難題，在應用上還需要耗費額外的能源進行產物分離。因此開發出具有高度選擇性的二氧化碳還原催化劑便十分重要。

關於負碳技術目前可分為三種分別為封存、岩化、再利用等技；由於台灣面積小，因此封存、岩化等技術的可行性不高，由於二氧化碳可轉換的副產物非常多，例如：德國鋼化聯產、日立造船將 CO₂ 轉換為甲烷；積水化學將 CO₂ 轉換為 CO 或其他工業燃料，因此我們認為台灣所適合採用的負碳技術是將 CO₂ 成轉化成其他副產物技再利用為目前最可行的方向。目前轉化的方式可採用光/熱/電三種方式，由於光催化技術轉化效率低，熱催化技術需要高溫，故將選擇電化學方式效率最高，後續並利用串聯方式提高 CO₂ 處理量。因為模組需耗能低，因此未來發電來源可以使用太陽能作為電力來源。

因此本計畫架構：

(一) 開發高效率 CO₂ 轉化為 CO 之觸媒材料與表面處理技術

陰極觸媒開發：藉由獨創化學接枝及雙面異質親疏水處理技術，將觸媒以化學接枝並採用濕式製程沉積於陰極碳布上，面積可提高至 400 cm²，觸媒成本降可降至 1/20，取代傳統 PVD 製程，處理量可達噸級。並藉由雙面異質親疏水處理，提高 CO₂ 轉化為 CO 之效率達 85% 以上。

(二) 發展低能耗高價值陽極系統

在傳統二氧化碳電化學反應系統中，二氧化碳還原半反應(CO₂ 轉化 CO)之能耗可藉觸媒催化劑來有效地降低，然而與之相應的氧化半反應(目前為電解水產生氧氣)，則因高的反應過電壓，使得能耗難以被縮減，目前氧化半反應之電壓為(約 1.8 V)，也因此本技術將開發其他替代之氧化半反應，將氧化半反應之電壓能降低至 1.35 V 以下。若反應所需的電力能耗相比於採用傳統氧化半反應之系統具有減少之優勢，不但能降低電化學二氧化碳還原半反應之能耗，同時解決負碳技術面臨

之能耗與產品價值問題，將 CO₂ 轉化落實為淨負碳排技術。

(三) 完成 CO₂ 轉化模組驗證

為達到電催化二氧化碳還原反應的商業運用，本研究將會針對電化學反應之還原端以及氧化端分成兩部分進行分析及研究。首先，陰極的部分將會選用適合的金屬的催化材料來進行析氧反應之優化，本計畫將藉由電鍍等金屬化技術，開發低成本大面積觸媒材料。另一方面，陽極端二氧化碳還原反應將會著重在產物選擇性的提升，發展低能耗高價值陽極反應，來降低陽極產物所需的反應能耗與提高反應物價值，以達到商業運轉的目標，可獲得高價值與高選擇性的陽極產物(例如:甲酸或其他產物)，同時也必須具備足夠的反應活性可以降低全反應的反應電位，並能開發觸媒面積 100 cm² 之 CO₂ 轉化模組，並串聯此 CO₂ 轉化模組，以達到 CO₂ 處理量達 1 噸/年的計畫目標。

報告第一章為前言，主要描述計畫緣起與目的，簡述每項計畫工作項目與子項目，計畫執行流程圖，計畫期程與重要查核點。第二章為關於計畫之電催化二氧化碳還原之相關背景知識，如電催化二氧化碳還原反應機制及催化劑種類，產物選擇性之調控之相關技術介紹。第三章為本次計畫執行之工作內容，以及重要發現與成果。第四章為結論與建議。

計畫執行內容與成果詳述於第三章，分節概述如下：

- 一、陰極碳布材料選擇及其特性
- 二、碳布表面親疏水處理結果
- 三、碳布化學接枝及金屬化沉積實驗測試
- 四、使用氣相電化學模組進行二氧化碳轉換成 CO 的轉換率測試
- 五、發展低能耗高價值陽極系統技術開發
- 六、CO₂ 轉換模組驗證

本次計畫執行時程完全依照甘特圖進行，已完成第一次及第二次工作報告預定項目。噸級 CO₂ 轉化模組設備是根據陰陽極反應後之生成物不同及自動控制等製程需求進行機台設計，並於 9 月底已經製作完成，開發一套自動化二氧化碳轉換成一氧化碳的設備；其設備架構中具有 100 cm² 反應模組電極 cell 5 組與 400 cm² 反應模組電極 cell 5 組；轉換模組機台配備架構分成自動控制區、二氧化碳模組反應區、及電解液儲存區及生成物儲存區。機台目前每小時規劃處理量可達 114.3 升 CO₂；其驗證方式採處理時間累積須達 100 小時，其 CO 實際其實際產生量為 97.6 升每小時，轉化率平均可達 85.42%。此機台每年處理量可達 1 噸以上。

計畫成果摘要 (詳細版)

計畫名稱：電化學減碳技術效益提升研究計畫

計畫編號：113FB011

計畫執行單位：工業技術研究院

計畫主持人(包括協同主持人)：周敏傑、陳浩銘(台灣大學-協同)

計畫期程：113 年 2 月 27 日起至 113 年 12 月 31 日止

計畫經費：3,150,000 元

摘要

由於台灣淨零碳排目標依照國際能源總署 (IEA)、美國、歐盟等淨零排放能源路徑進行規劃，因此在 2030 年前以可行性減碳措施為規畫主軸，致力減少能源使用與非能源使用的碳排放為主。且台灣於 2050 每年需以負碳排技術(--碳捕捉再利用及封存(CCUS))處理超過 40.2 百萬公噸的 CO₂，才能達到淨零碳排。目前現有之電化學進行 CO₂ 轉換之負碳技術仍面臨以下問題：

1. CO₂ 轉換成 CO 之能耗過高，且陰極碳布之貴金屬觸媒成本過高且轉換效率低，因此無法滿足負碳需求。
2. CO₂ 電化學轉換之副產物其產品價值過低，導致廠商無意使用。本計畫首創低能耗之 CO₂ 轉化模組，使 CO₂ 轉化技術能盡早達到負碳之產業。

本研究致力於開發高效率的 CO₂ 轉化技術，目的實現淨負碳排放的目標。首先，在陰極觸媒的開發方面，利用獨創化學接枝和雙面異質親疏水處理技術，將觸媒以濕式製程沉積於氣體擴散碳布上，觸媒面積提升至 400 cm²，成本相較傳統 PVD 製程降低 20 倍，並顯著提升 CO₂ 轉化為 CO 的效率至 85% 以上。針對陽極系統，開發替代性氧化半反應技術，將氧化電壓降低至 1.35V 以下，相比傳統氧化半反應，不僅大幅減少能耗，還能提高產物的經濟價值，從而克服電化學 CO₂ 轉化中的高能耗及低附加值問題，實現高效商業化應用。除此之外，本研究進一步完成 CO₂ 轉化模組的驗證，串

聯觸媒面積 100 cm^2 的模組，處理量可達 1 噸/年，並設計自動化設備，包括自動控制區、反應區及生成物儲存區，實現每小時處理 114.3 升 CO_2 ，實際

產出 97.6 升 CO，轉化率平均達 85.42%。另外，報告內容涵蓋觸媒材料開發、表面處理、雙面異質技術應用及機台設計，並詳細介紹二氧化碳還原及陽極優化的技術細節，為 CO_2 轉化技術開創了低能耗、高附加值的新方向，加速實現負碳排放技術的產業化。

Abstract

Taiwan's net-zero carbon emissions target has been planned in alignment with pathways outlined by the International Energy Agency (IEA), the United States, and the European Union. The primary focus before 2030 is on implementing feasible carbon reduction measures to minimize carbon emissions from both energy and non-energy sources. By 2050, Taiwan needs to process more than 40.2 million metric tons of CO_2 annually to achieve net-zero carbon emissions. However, current electrochemical CO_2 conversion technologies face significant challenges:

- (1) High energy consumption for converting CO_2 to CO, combined with the high cost and low efficiency of precious metal catalysts used on cathode carbon cloth, fails to meet the demands of negative carbon technology.
- (2) The low value of by-products from CO_2 electrochemical conversion reduces industry interest in adopting the technology.

This project introduces an innovative low-energy CO_2 conversion module, aiming to accelerate the industrialization of negative carbon technology. The research focuses on developing high-efficiency CO_2 conversion techniques to achieve net negative carbon emissions. On the cathode side, unique chemical grafting and dual-faced hydrophilic-hydrophobic treatment techniques are employed, depositing catalysts on gas-diffusion carbon cloth using a wet process. This approach increases the catalyst area to 400 cm^2 , reduces costs

by 20 times compared to traditional PVD processes, and boosts CO₂-to-CO conversion efficiency to over 85%. For the anode system, alternative oxidation half-reactions are developed to reduce oxidation voltage to below 1.35V. Compared to traditional oxidation half-reactions, this innovation significantly decreases energy consumption and enhances the economic value of the products, overcoming the limitations of high energy consumption and low product value in CO₂ electrochemical conversion. Additionally, the research successfully validates a CO₂ conversion module by connecting modules with catalyst areas of 100 cm², achieving a processing capacity of 1 ton/year. Automated equipment has also been designed, including automated control zones, reaction zones, and storage zones for both electrolyte and products. The system processes 114.3 liters of CO₂ per hour, producing 97.6 liters of CO with an average conversion efficiency of 85.42%. The report encompasses catalyst material development, surface treatment, dual-faced hydrophilic-hydrophobic applications, and system design while detailing CO₂ reduction and anode optimization techniques. This breakthrough paves the way for a low-energy, high-value-added CO₂ conversion pathway, accelerating the industrialization of negative carbon emission technologies.

前 言

近年來，全球社會對氣候變遷的關切日益提高，2015 年簽訂的巴黎協定是國際社會共同努力限制溫室氣體排放的重要里程碑，期望國際社會能共同遏阻全球暖化趨勢，減少溫室氣體的排放，以避免全球平均氣溫升幅過高，而溫室氣體最大來源即是二氧化碳，故要實現全球溫度上升的減緩目標，減少溫室氣體的排放，對於二氧化碳排放或處理必須有更多、更嚴格的規範和技術手段來降低二氧化碳排放。在這樣的背景下，二氧化碳的捕捉、封存及再利用(CCSU)成為當今迫切需要發展和研究的課題之一。

本計畫將透過尋找、分析並研究適合之二氧化碳還原之陰、陽極端之觸媒，並建立二氧化碳轉換成一氧化碳之相關技術開發。後續將開發觸媒面積 100 cm² 之 CO₂ 轉化模組，並串聯此 CO₂ 轉化模組，以達到 CO₂ 處理量達 1 噸/年的計畫目標。

執行方法

於 113 年 2 月 27 日舉行啟動會議，與所內確認計畫執行規劃與方向並瞭解執行範疇。

計畫執行內容:

- (一)、開發高效率 CO₂ 轉化為 CO 之觸媒材料與表面處理技術
- (二)、發展低能耗高價值陽極系統
- (三)、完成 CO₂ 轉化模組驗證

為達到電催化二氧化碳還原反應的商業運用，本研究將會針對電化學反應之還原端以及氧化端分成兩部分進行分析及研究。首先，陰極的部分將會選用適合的金屬的催化材料來進行析氧反應之優化，本計畫將藉由電鍍等金屬化技術，開發低成本大面積觸媒材料。另一方面，陽極端二氧化碳還原反應將會著重在產物選擇性的提升，發展低能耗高價值陽極反應，來降低陽極產物所需的反應能耗與提高反應物價值，以達到商業運轉的目標，可獲得高價值與高選擇性的陽極產物(例如:甲酸或其他產物)，同時也必須具備足夠的反應活性可以降低全反應的反應電位，並能開發觸媒面積 100 cm² 之 CO₂ 轉化模組，並串聯此 CO₂ 轉化模組，以達到 CO₂ 處理量達 1 噸/年的計畫目標。

研究結果

目前團隊以根據甘特圖順利進行工作項目。已經完成 CO₂ 轉化為 CO 之陰極觸媒沉積，沉積面積 400cm²，且於觸媒面積 100 cm² 之模組進行驗證，CO₂ 轉化為 CO 之效率達 85% 以上。

本次選用四種陰極碳布，包括 Sigracet 39BB(德國)、W1S1011(台灣碳能)、CCP10 Plain(美國)、CeTech-GDS310 carbon paper(台灣碳能)等廠牌進行親疏水性的化學處理，由於四種碳布材質都是雙面具有疏水特性，工研院將三種材料透過化學改質處理後使其碳布單面之疏水角度可由原來的 140° 降為 60~90° 以下。後續再透過離子鈀觸媒接枝反應，將微量鈀金屬沉積於碳布上，再透過化學銅反應將銅金屬沉積於碳布上，藉由置換反應將銀沉積於碳布上，其金屬總沉積厚度為 0.8±0.05 μm。

透過自行開發的二氧化碳轉換模組進行轉換率測試，其結果顯示由於 CCP10 Plain 碳布本身無 microporous 結構，其 CO 生成效率最差只有 20%，W1S1011(台灣碳能)的 CO 生成率可達 40~60%，CeTech-GDS310 carbon paper(台灣碳能)本身無 microporous 結構，其 CO 生成率可達 30~40%，Sigracet 39BB(德國)的 CO 生成率可達 85% 以上。

另外，本計畫使用多孔泡沫金屬網及多孔金屬纖維氈當作陽極，分別透過單金屬泡沫金屬催化陽極氧化半反應及複合金屬陽極氧化半反應測試；分別測試 12 種以上的陽極觸媒；透過電鍍方式將單金屬或是複合金屬沉積在陽極材料上，觸媒金屬可為金、銀、錫、銅、鎳、白金、鈀、鐵、鈷、鈀、銻等或其複合金材料。除了泡沫銅以外其他材料均顯示極佳的單一產物選擇性，有大於 80% 左右的電子用於乙醇轉為乙酸之氧化反應，單一產物的選擇性愈高，即表示後續所需之產物分離成本可大幅降低。由於電極材料構型設計會影響催化反應本身之反應性，孔徑之大小及密度或其他微觀結構將會影響電極本身之導電性或是反應物/產物在動力學上的能障，本實驗使用孔隙率 80% (110ppi) 的反應參數便能有效的解決上述的問題，提供優異的催化活性表現。另外鈀系催化材料具有與其他過渡金屬不同反應途徑，可大幅降低反應所需之電位，鎳基材料反應起始電位約 1.3V (vs. RHE) 而鈀系材料反應起始電位約 0.25 V (vs. RHE)；透過使用鈀或是複合鈀觸媒可降

低陽極半反應反應電位至 0.8~1V，為低能耗陽極反應系統合適的觸媒之首選。

關於 CO₂ 轉換設備的設計是根據陰陽極反應後之生成物不同及自動控制等製程需求進行機台設計，並於 9 月底已經設備發包組裝製作完成，開發一套自動化二氧化碳轉換成一氧化碳的設備；其設備架構中具有 100cm² 與 400cm² 反應模組電極 cell 分別各 5 組；轉換模組機台配備架構分成自動控制區、二氧化碳模組反應區、及電解液儲存區及生成物儲存區。機台目前每小時規劃處理量可達 114.3 升 CO₂；其驗證方式採處理時間累積達 100 小時，其 CO 實際其產生量為 97.6 升每小時，電轉化率平均可達 85.42%。

結 論

本計畫針對全球氣候變遷與溫室氣體減排需求，開發以電催化技術將二氧化碳轉換為一氧化碳的高效模組，透過化學改質處理四種陰極碳布並沉積鈰、銅、銀金屬，成功提升催化效率，其中 Sigracet 39BB 碳布因奈米微孔結構與高孔隙率，CO 生成率達 85% 以上；陽極系統選用多孔泡沫金屬，結合鈰基觸媒降低反應電位至 0.25 V (vs. RHE)，實現低能耗高效反應。模組設計含 100cm² 與 400cm² 電極單元，轉化率平均 85.42%，並具備年處理 1 噸 CO₂ 的能力，未來將優化模組規模與效能，推進商業化應用，目前正進行 600 小時以上測試以驗證技術可行性與穩定性。

建議事項

全球對氣候變遷的關注及巴黎協定對減少溫室氣體排放的要求，建議加速開發與應用二氧化碳捕捉、封存及再利用 (CCSU) 技術。本計畫已展示電催化技術在二氧化碳轉換為一氧化碳領域的高效潛力，應繼續優化陰極碳布材料及金屬催化劑的組成與製程技術，如採用具奈米微孔結構與高孔隙率的 Sigracet 39BB 碳布以提升 CO 生成效率至 85% 以上；陽極方面可加強研究鈰基催化劑，進一步降低反應電位至 0.25 V (vs. RHE)，實現低能耗高效反應。此外，建議擴展觸媒面積與模組串聯技術，逐步提升 CO₂ 處理量以滿足商業化需求，並完善自動化模組的設計與測試驗證，確保穩定性與可操作性。同時，加強與產業界合作，如中石化及台塑，開展大規模場域測試，驗證技術的實際應用價值，推動該技術成為減碳的重要解決方案。

第一章 緣起與目標

此章節主要描述計畫緣起與目的，簡述每項計畫工作項目與子項目，計畫執行流程圖，計畫期程與重要查核點。

1.1 研究緣起

溫室效應是指溫室氣體被排放到大氣中，使地表的熱輻射無法逸散到太空中，造成大氣層的溫度逐漸上升的現象。常見的溫室氣體 (Greenhouse gas) 有二氧化碳、甲烷 (Methane)、氯氟烴 (Chlorofluorocarbon) 和氮氧化物 (Nitrogen oxide)。科學家預估大氣中二氧化碳的濃度增加 10% 會造成地球的平均溫度上升 0.3°C。目前的溫室效應大約有 60% 來自二氧化碳的貢獻。因此大量的二氧化碳排放已被公認是目前溫室效應的主因。

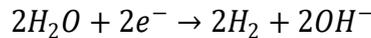
依據國發會 2050 淨零排放路徑規劃，預計台灣每年需以碳捕捉再利用及封存 (CCUS) 處理超過 40.2 百萬噸的 CO₂，才能達到淨零碳排。由於歐盟預計 2023 年開始實施碳稅為 50-130 美元/噸，故台灣負碳產值可達 1200 億元，預計影響台灣產值達 757 億元；因此政府至 2030 其相關淨零轉型計畫預計投入高達 9 千億進行相關技術研發。

關於負碳技術可分為三種：封存、岩化、再利用；由於台灣面積小，因此前二者技術的可行性不高，由於二氧化碳可轉換的副產物非常多，例如：德國鋼化聯產、日立造船將 CO₂ 轉換為甲烷，積水化學將 CO₂ 轉換為 CO 或其他工業燃料，因此我們認為台灣所適合採用的負碳技術是利用電催化二氧化碳還原將 CO₂ 成轉化成其他副產物技再利用為為目前最可行的方向。電催化二氧化碳還原顧名思義就是外加一電壓，以電化學的方式將二氧化碳還原成其他含碳產物。此項技術除了可以移除大氣中的二氧化碳，還原的產物也可以提供燃料或是工業上的使用，使得二氧化碳還原的技術在近年來逐漸受到重視。例如還原的產物為一氧化碳時，可應用於化學工業生產甲醇、乙酸等，並可應用於鋼鐵產業中當作還原劑。目前化工產業(如：台塑、東聯、中鋼等)可將一氧化碳與氫混和，進行費托合成(Fischer-Tropsch)，合形成液態的烴、碳氫化合物、醇類等，並非單純只是以 CO 當作燃料氣體。CO 可與氫氣按不同比例混合作為合成氣，來加工製程長碳鏈的含碳化學品，按 CO₂ 電

催化還原法製得之 CO，相較於傳統製程具有較低碳足跡之優勢，若用其為原料製為化學品便能有效降低大氣中過量的二氧化碳。一氧化碳市場規模預估 2023 年為 58.3 億美元，2024 年達 60.8 億美元，預計 2030 年將達到 79.2 億美元，複合年成長率為 4.45%。

電催化二氧化碳還原雖然可以在常溫常壓下便進行催化反應，然而其面臨的一大難題便是過電位。由於二氧化碳還原產物之標準還原電位大約在對可逆還原氫電極 (Reversible hydrogen electrode, RHE) -0.3 V 到 0.2 V 之間。然而，在實際的反應中，我們需要提供足夠的過電壓 (Overpotential) 才能驅動二氧化碳還原的發生。例如在銅金屬的二氧化碳還原反應中，乙烯開始生成的電位大約是 -0.8 V (v.s. RHE) 而甲烷的則大約在 -1.0 V (v.s. RHE) 開始出現，代表二氧化碳還原反應中各產物的起始電位 (Onset potential) 和理論值相差甚遠。一般認為如此高的過電壓來自還原反應的第一步 CO_2 吸附在金屬表面形成 $^*\text{CO}_2^-$ 的過程。

另一個二氧化碳還原所遇到的難題是產物選擇性不佳。二氧化碳還原通常在水溶液中進行，水是大量氫離子的來源，使得二氧化碳還原反應發生時也會伴隨產氫反應的發生，如式



除了產氫反應之外，二氧化碳還原的各種含碳產物，如：一氧化碳、甲烷、乙烯、乙醇等彼此也是存在著競爭關係，在特定電位下會同時生成數種產物。因此目前現有之電化學進行 CO_2 轉換之負碳技術仍面臨以下問題：

1. CO_2 轉換成 CO 之能耗過高，且陰極碳布之貴金屬觸媒成本過高且轉換效率低，因此無法滿足負碳需求。
2. CO_2 電化學轉換之陽極副產物(一般為氧氣)其產品價值過低，導致廠商無意使用。本計畫首創低能耗之 CO_2 轉化模組，使 CO_2 轉化技術能盡早達到負碳之產業。

1.2 計畫目標

目前在電催化二氧化碳還原反應的效能上有兩項主要的評估要點：(1)反應活性：在實際反應時需要提供足夠的過電壓(Overpotential) 才能驅動二氧化碳還原的反應發生，而過高的過電壓即代表材料相對低的活性。常見的二氧化碳還原產物之

標準還原電位對應可逆還原氫電極 (Reversible hydrogen electrode, RHE) 約在-0.3 到 0.2V 之間。然而實際上乙烯開始生成的電位約在-0.8V (vs. RHE)而甲烷的則是在大約-1.0V (vs. RHE) 以上，與理論電位相差甚遠。除了還原端的反應需要考慮外，若要實際運用在工業上，另一端陽極的氧化端反應也極為重要，兩端的過電壓總和將會影響到實際運用的可行性以及經濟上的效益。因此本計畫將透過尋找、分析並研究適合之二氧化碳還原之陰、陽極端之觸媒，並建立二氧化碳轉換成一氧化碳之相關技術開發。後續將開發觸媒面積 100 cm² 之 CO₂ 轉化模組，並串聯此 CO₂ 轉化模組，以達到 CO₂ 處理量達 1 噸/年的計畫目標。

1.3 執行方法

1. 開發高效率 CO₂ 轉化為 CO 之觸媒材料與表面處理技術

陰極觸媒開發:藉由獨創化學接枝及雙面異質親疏水處理技術，將觸媒以化學接枝並採用濕式製程沉積於陰極碳布上，面積可提高至 400 cm²，觸媒成本降可降至 1/20，取代傳統 PVD 製程，處理量可達噸級。並藉由雙面異質親疏水處理，提高 CO₂ 轉化為 CO 之效率達 85%以上。

2. 發展低能耗高價值陽極系統

在傳統二氧化碳電化學反應系統中，二氧化碳還原半反應(CO₂ 轉化 CO)之能耗可藉觸媒催化劑來有效地降低，然而與之相應的氧化半反應(目前為電解水產生氧氣)，則因高的反應過電壓，使得能耗難以被縮減，目前氧化半反應之電壓為(約 1.8 V)，也因此本技術將開發其他替代之氧化半反應，將氧化半反應之電壓能降低至 1.35 V 以下，若反應所需的電力能耗相比於採用傳統氧化半反應之系統，能具有減少之優勢，不但能降低電化學二氧化碳還原半反應之能耗，同時解決負碳技術面臨之能耗與產品價值問題，將 CO₂ 轉化落實為淨負碳排技術。

3. 完成 CO₂ 轉化模組驗證

為達到電催化二氧化碳還原反應的商業運用，本研究將會針對電化學反應之還原端以及氧化端分成兩部分進行分析及研究。首先，陰極的部分將會選用適合的金屬的催化材料來進行析氧反應之優化，本計畫將藉由電鍍等金屬化技術，開發低成本大面積觸媒材料。另一方面，陽極端二氧化碳還原反應將

會著重在產物選擇性的提升，發展低能耗高價值陽極反應，來降低陽極產物所需的反應能耗與提高反應物價值，以達到商業運轉的目標，可獲得高價值與高選擇性的陽極產物(例如:甲酸或其他產物)，同時也必須具備足夠的反應活性可以降低全反應的反應電位，並能開發觸媒面積 100 cm^2 之 CO_2 轉化模組，並串聯此 CO_2 轉化模組，以達到 CO_2 處理量達 1 噸/年的計畫目標。

1.4 執行期程與查核點

預定進度													
工作內容項目	月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.陰極碳布材料選擇			■										
2.陰極觸媒沉積測試及反應活性、產物選擇性分析			■	■									
3.CO ₂ 轉化為CO之效率達85%以上(第一次工作進度報告)				■	■								
4.低耗能陽極系統之合適觸媒選擇					■	■	■						
5.陽極反應活性、穩定性分析及氧化半反應之電壓能降低至1.35V以下之測試							■	■	■				
6.期中報告撰寫									■				
7.完成CO ₂ 轉化模組驗證，CO ₂ 處理量達1噸/年									■	■	■	■	■
8.期末報告撰寫												■	■
預定進度累積百分比(%)			10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
查核點	預定完成時間	查核點內容說明											
1	113.04.30	(1) 完成CO ₂ 轉化為CO之陰極觸媒沉積，沉積面積400cm ² (2) 於觸媒面積100 cm ² 之模組進行驗證，CO ₂ 轉化為CO之效率達85%以上 (3) 第一次工作進度報告											
2	113.08.31	(1) 完成低耗能陽極系統之合適觸媒選擇，氧化半反應之電壓能降低至1.35V以下 (2) 期中報告											
3	113.11.30	(1) 完成CO ₂ 轉化模組驗證，串聯觸媒面積100 cm ² 之CO ₂ 轉化模組，CO ₂ 處理量達1噸/年。(不含設備移轉) (2) 期末報告											

本計畫依照下列之規格進行各項檢測

項目	規格	檢測方式
1	陰極金屬觸媒面積400cm ²	(1) 外觀及尺寸可用目視或是尺規量測 (2) 使用XRF儀器檢測金屬厚度及金屬成分
2	於陰極觸媒面積 100 cm ² 之模組進行驗證，CO ₂ 轉化為CO之效率達85%	以氣相層析儀分析其CO實際產生量，再計算實際用於將CO ₂ 轉化為CO的電子數佔比
3.	陽極觸媒開發，將氧化半反應之電壓能降低至1.35V以下	採用電化學設備進行氧化還原電位驗證
4	CO ₂ 轉化模組驗證，CO ₂ 處理量達1噸/年	(1) 每日通入固定CO ₂ 流量連續三小時，由氣相電化學轉換設備進行CO轉化率及產生量監測，累積測試達100時 (2) 二氧化碳年處理量是以每小時反應量乘以365天乘以24小時計算

1.5 執行經費

項次	項目	比例 %	總價	
1	陰極碳布金屬化沉積測試	陰極碳布材料選擇	9.52	300,000
		陰極碳布貴金屬沉積測試	9.52	300,000
2	CO ₂ 轉化為CO之效率驗證	氣相電化學模組建立	22.2	700,000
		CO ₂ 轉化CO之效率驗證	9.52	300,000
3	低耗能陽極系統之合適觸媒選擇	低能耗陽極材料選擇	7.94	250,000
4	氧化半反應之電壓能降低至1.35V以下之測試	低能耗陽極材料驗反應活性、穩定性分析 氧化半反應之電壓低於1.35V以下之測試驗證	9.52	300,000
5	CO ₂ 轉化模組建置及驗證	CO ₂ 轉化模組建置	26.2	825,000
		CO ₂ 轉化模組驗證	5.58	175,000
合計				3,150,000

第二章 電催化二氧化碳還原之相關背景知識

關於計畫之電催化二氧化碳還原之相關背景知識，如電催化二氧化碳還原反應機制及催化劑種類，產物選擇性之調控之相關技術簡述。

2.1 電催化二氧化碳還原

電催化二氧化碳還原顧名思義就是外加一電壓，以電化學的方式將二氧化碳還原成其他含碳產物。此項技術除了可以移除大氣中的二氧化碳，還原的產物也可以提供燃料或是工業上的使用，使得二氧化碳還原的技術在近年來逐漸受到重視。

Hori 教授在 1985 年用碳酸氫鉀 (Potassium bicarbonate, KHCO_3) 水溶液，以一系列的過渡金屬 (Transition metal) 做電催化二氧化碳還原反應[1]，被視為是此領域的先驅，實驗結果如表 1 所示。從研究結果來看，可依照不同其還原產物將金屬分為四大類：

1. 鎘 (Cadmium, Cd)、錫 (Tin, Sn)、鉛 (Lead, Pb)、銦 (Indium, In)：以甲酸 (Formate, HCOO^-) 為主要產物，次要產物有氫氣 (Hydrogen, H_2) 與少量一氧化碳 (Carbon monoxide CO)。
2. 鋅 (Zinc, Zn)、銀 (Silver, Ag)、金 (Gold, Au)：以一氧化碳為主要產物，伴隨著氫氣與少量甲酸。
3. 鎳 (Nickel, Ni)、鐵 (Iron, Fe)：產物以氫氣為主以及微量的甲酸、一氧化碳和甲烷等二氧化碳還原產物。
4. 銅 (Copper, Cu)：是這些金屬中最特別的，主要產物是甲烷和氫氣，但是也產生不少的甲酸和少量的一氧化碳。

表 1. 不同過渡金屬電極進行二氧化碳電催化之產物分佈[1]

Table 1. Results of cathodic reduction of CO₂ at various electrodes

Electrode	Electrode potential (V vs. SHE)	Faradaic efficiency/ %			Lower limit/upper limit		Total
		HCOO ⁻	CO	CH ₄	H ₂		
Cd ^{a)}	-1.66 ± 0.02	65.3/ 67.2	6.2/ 11.1	0.2	14.9/ 22.2	93/ 100	
Sn ^{a)}	-1.40 ± 0.04	65.5/ 79.5	2.4/ 4.1	0.1/ 0.2	13.4/ 40.8	94/ 110	
Pb ^{a)}	-1.62 ± 0.03	72.5/ 88.8	0.3/ 0.6	0.1/ 0.2	3.8/ 30.9	94/ 100	
In ^{a)}	-1.51 ± 0.05	92.7/ 97.6	0.9/ 2.2	0.0	1.6/ 4.5	93/ 102	
Zn ^{a)}	-1.56 ± 0.08	17.6/ 85.0	3.3/ 63.3	0.0	2.2/ 17.6	90/ 98	
Cu ^{b)}	-1.39 ± 0.02	15.4/ 16.5	1.5/ 3.1	37.1/ 40.0	32.8/ 33.0	87/ 92	
Ag ^{b)}	-1.45 ± 0.02	1.6/ 4.6	61.4/ 89.9	0.0	10.4/ 35.3	99/ 106	
Au ^{b)}	-1.14 ± 0.01	0.4/ 1.0	81.2/ 93.0	0.0	6.7/ 23.2	100/ 105	
Ni ^{b)}	-1.39	0.3	0.0	1.2	96.3	98	
Fe ^{b)}	-1.42	2.1	1.4	0.0	97.5	101	

a) Current density: 5.5 mA cm⁻². b) Current density: 5.0 mA cm⁻². Concentration of KHCO₃: 1.0 mol dm⁻³ for Cu electrode and 0.5 mol dm⁻³ for other electrodes.

實驗條件：(a) 電流密度 5.5 mA cm⁻² (b) 電流密度 5.0 mA cm⁻²。銅使用的碳酸氫鉀的濃度為 1.0 mol dm⁻³，其他金屬使用的碳酸氫鉀的濃度為 0.5 mol dm⁻³

此研究以法拉第效率 (Faradaic efficiency, FE) 來呈現催化產物的分佈，法拉第效率的計算如式 1-1。

$$FE = \frac{enF}{Q} \quad (\text{式 1-1})$$

e 是還原該產物所需電子數，例如一氧化碳 e = 2，甲烷 e = 8。n 是該產物生成的莫耳數，F 是法拉第常數 (Faraday constant)。式 1-1 中的分子代表用來還原該產物的電子庫倫數，分母為總庫倫數。我們可將法拉第效率理解為有多少百分比的電子用來還原該產物，因此法拉第效率可作為產物選擇性的指標。

從 Hori 教授的實驗結果來看，除了鎳和鐵之外的材料都可以進行二氧化碳還原的反應。但是大部分材料的還原產物單一，主要是甲酸和一氧化碳等二電子還原的產物。只有銅可以產生甲烷這種八電子的還原產物，而且電流密度也達到相當大的 5.5 mA cm⁻²，讓科學家眼睛為之一亮。接著，Hori 教授在 1989 年發現若是以銅金屬做催化劑，二氧化碳還原各種產物的法拉第效率在不同的還原電位間會有所消長。此外，這次的研究中更發現了銅金屬除了單碳產物外，也可以產生出如乙烯等雙碳產物，如圖 1 所示[2]。

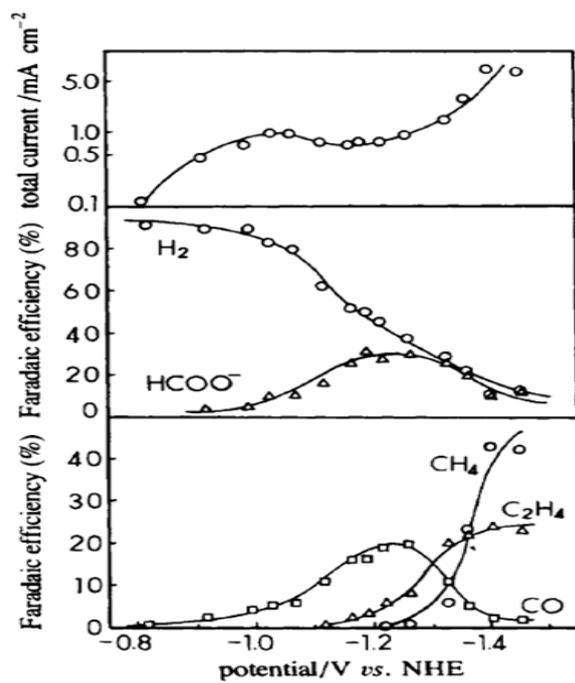


圖 1. 銅金屬二氧化碳還原之產物法拉第效率對電位分佈圖[2]

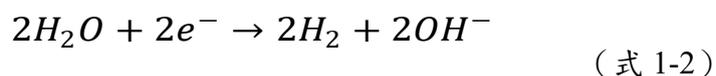
2.2 二氧化碳還原之困境

電催化二氧化碳還原雖然可以在常溫常壓下便進行催化反應，然而其面臨的一大難題便是過電位。由表 2 中可以看出常見的二氧化碳還原產物之標準還原電位大約在對可逆還原氫電極 (Reversible hydrogen electrode, RHE) -0.3 V 到 0.2 V 之間[3]。然而，在實際的反應中，我們需要提供足夠的過電壓 (Overpotential) 才能驅動二氧化碳還原的發生。例如在銅金屬的二氧化碳還原反應中，乙烯開始生成的電位大約是 -0.8 V (v.s. RHE) 而甲烷的則大約在 -1.0 V (v.s. RHE) 開始出現，代表二氧化碳還原反應中各產物的起始電位 (Onset potential) 和理論值相差甚遠。一般認為如此高的過電壓來自還原反應的第一步 CO_2 吸附在金屬表面形成 $^*\text{CO}_2^-$ 的過程[4、5]。

表 2. 二氧化碳產物標準還原電位表[3]

Reaction	Number of electron transfer	Thermodynamic potential (E^0 , V vs RHE)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2	-0.106
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	2	-0.250
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	4	-0.070
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	6	0.064
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	6	0.016
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	6	0.084
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8	0.169

另一個二氧化碳還原所遇到的難題是產物選擇性不佳。二氧化碳還原通常在水溶液中進行，水是大量氫離子的來源，使得二氧化碳還原反應發生時也會伴隨產氫反應的發生，如式 1-2。



除了產氫反應之外，二氧化碳還原的各種含碳產物，如：一氧化碳、甲烷、乙烯、乙醇等彼此也是存在著競爭關係，在特定電位下會同時生成數種產物。從表 1 中可看出，錫和鉛對於甲酸的選擇性較好，而金和銀則對一氧化碳的選擇性極佳，有接近 90% 的產物選擇性。然而，在表 2 中，甲酸和一氧化碳都是兩電子的還原產物，其氧化態仍高，經濟價值不如甲烷、乙烯等產物。

2.3 金屬催化劑選擇

先前有文獻認為過渡金屬對於不同二氧化碳還原的產物選擇性來自金屬和一氧化碳結合能力的強弱[6]。如果一氧化碳和金屬的結合力太強，一氧化碳會緊緊的吸附在金屬表面無法脫離，造成催化劑的毒化 (Poison) 現象而無法進行二氧化碳還原，因此主要產物會是氫氣。反之，如果一氧化碳和金屬的結合力太弱，一氧化碳生成之後便會脫離金屬無法進一步還原，因此主要產物會是一氧化碳。

Jaramillo 教授在 2014 年針對金、銀、鋅、鎳、鐵、鉑 和銅等過渡金屬元素進行二氧化碳還原的研究，實驗結果如圖 2 所示[7]。還原電流會隨著過電位的增加而變大，但是此還原電流用在二氧化碳還原的比例卻不是一路上升，如圖 2- (b)。金、銀、鋅、銅的的二氧化碳還原電流會在較低過電位時會從隨著過電位的增加而變大，在達到一個峰值之後開始下降。而鐵、鎳、鉑則是還原電流都用於產生氫氣，幾乎沒有二氧化碳還原的發生。

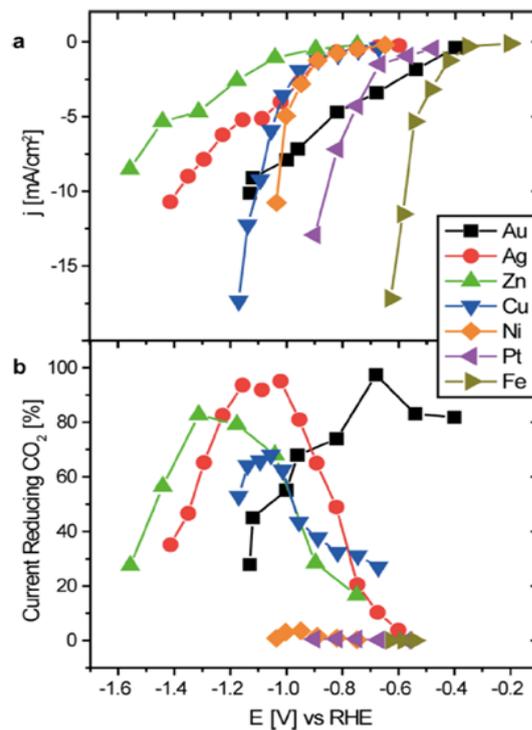


圖 2. 過渡金屬二氧化碳還原研究 (a)電流密度對電位關係圖 (b)用於二氧化碳還原之電流百分比對電位關係圖 [7]

如果將一氧化碳的吸附能對圖 2 中二氧化碳還原的活性做圖，則可以得到一火山圖，如圖 3。圖中有一藍色垂直線，代表金屬對一氧化碳吸脫附的分界，在藍線越左邊的金屬的一氧化碳吸附能越大，一氧化碳傾向吸附，而右邊的金屬則是吸附能小，一氧化碳傾向脫附。從圖中可以看出，鎳、鉑的一氧化碳吸附能很強，金屬易被毒化而產生氫氣，而金、銀、鋅和一氧化碳吸附能偏弱，所以主產物幾乎都是一氧化碳。而銅對一氧化碳的結合力適中，一氧化碳生成之後不會馬上脫附，可以繼續被還原成碳氫產物後再離去，因此才有如此特殊的性質。

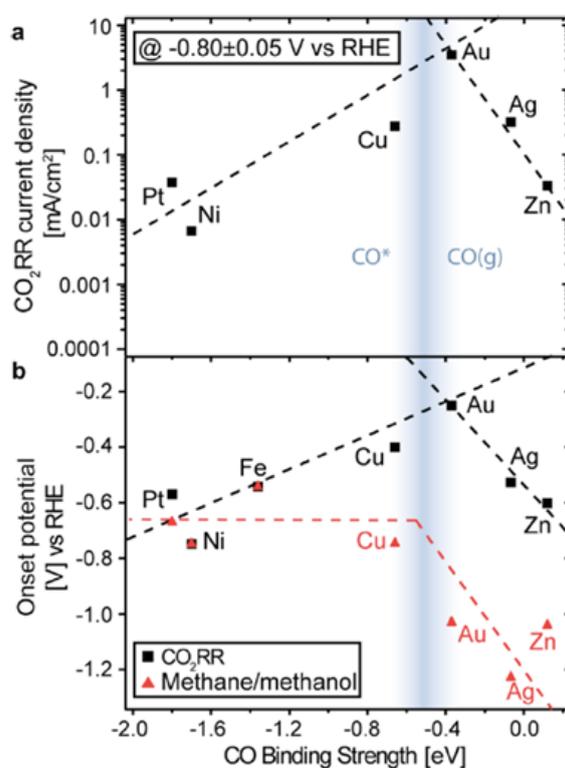


圖 3. 不同過渡金屬與一氧化碳結合能之火山圖[7]

2.4 金屬奈米催化劑

在上述的研究中，所使用的材料仍停留在塊材 (Bulk material) 階段，而且塊材用於二氧化碳還原已經被研究的相當透徹[8-11]。然而，以塊材作為催化劑容易面臨到選擇性和活性較差的問題[12]，因此有許多科學家著手研究如何改進催化劑的效能，而奈米材料特殊的性質使它變成為科學家關注的對象。

奈米材料的定義為：三維空間中至少有一維的尺度介在 (1~100 nm) 的範圍內即可稱為奈米材料[13]。奈米材料和塊材最大的差異是尺度縮小後材料的表面積大增而催化反應通常發生在材料表面，因此表面積的增加可以讓催化性能提升。在結構上，低配位數的位置、晶面 (Facet)、奈米孔洞 (Nanoporous) 和晶粒邊界 (Grain boundary) 都被認為是催化的活性位置。而在雙金屬奈米材料中，應變效應 (Strain effect)、電子效應 (Electronic effect) 和雙功能效應 (Bifunctional effect) 則是調控催化性能的重要關鍵[14]，如圖 4 所示。

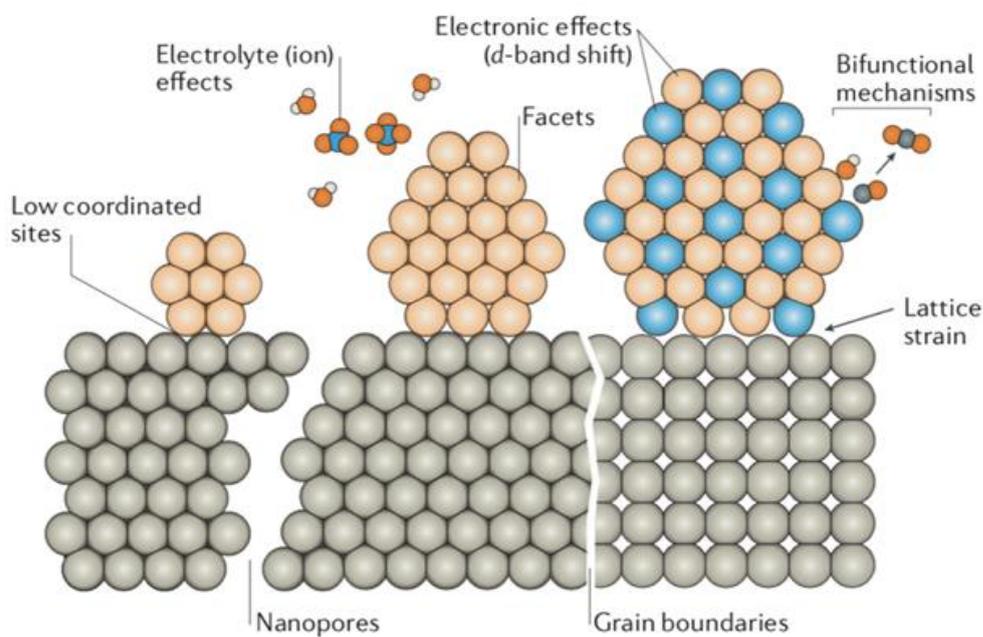


圖 4. 奈米材料對活性及選擇性調控示意圖 [14]

奈米材料因為特殊的特性也使得它被逐漸應用在二氧化碳還原上。Chorkendorff 教授團隊以銅箔為基板，比較銅箔以電化學拋光、將奈米粒子長在銅箔上和將銅濺渡在銅箔上的三種電極對於二氧化碳催化的差異，可發現表面形貌的不同讓產物分佈很有大的差異。電化學拋光的樣品表面光滑平整可視為塊材，而長有奈米粒子的電極佈滿大大小小的顆粒表面相當粗糙，濺渡的樣品則介在兩者之間，如圖 5 所示[15]。銅奈米粒子電極和另外兩種電極相比，氫氣量下降而乙烯、一氧化碳等二氧化碳還原產物增加，如圖 6 所示。作者認為是大量的低配位數的位置露出來，而這些位置是二氧化碳還原的活性位。

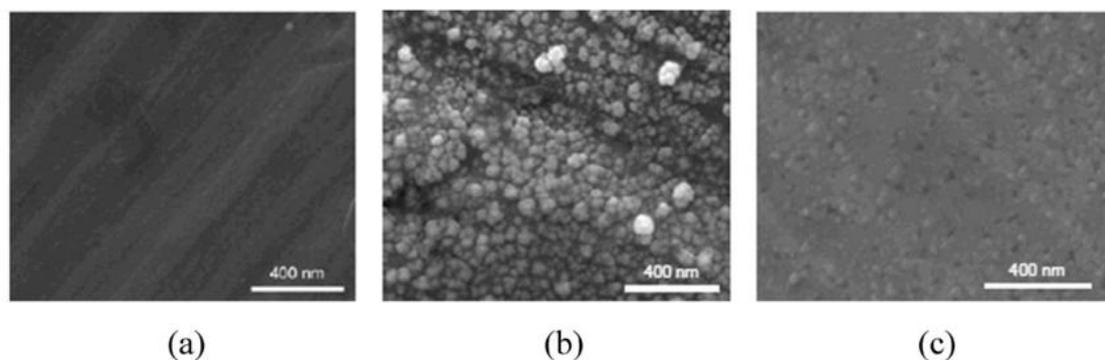


圖 5. 銅箔以三種不同方式表面處理之掃描式電子顯微鏡圖 [15]

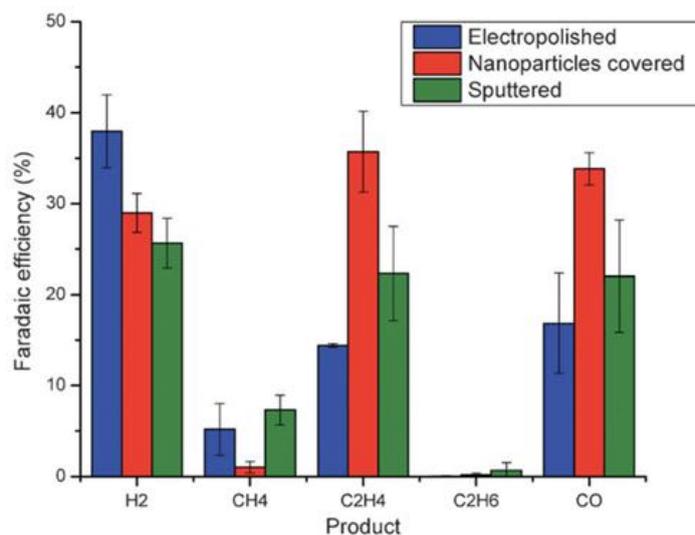


圖 6. 銅箔以三種不同表面處理之二氧化碳還原法拉第效率圖 [15]

Alivisatos 教授團隊將 1 價醋酸銅還原成 7 nm 之銅奈米粒子，再負載於玻璃碳電極上 (Glassy carbon) 進行二氧化碳還原的實驗，如圖 7 所示[16]。實驗結果發現以銅奈米粒子進行二氧化碳還原時，甲烷的還原電流比銅箔高出四倍，而甲烷的法拉第效率在 -1.35 V 也從銅箔的 44 % 增加到 76 %，氫氣的法拉第效率從 30 % 降到 15 % 左右，顯示奈米粒子確實能有效提升催化性能。

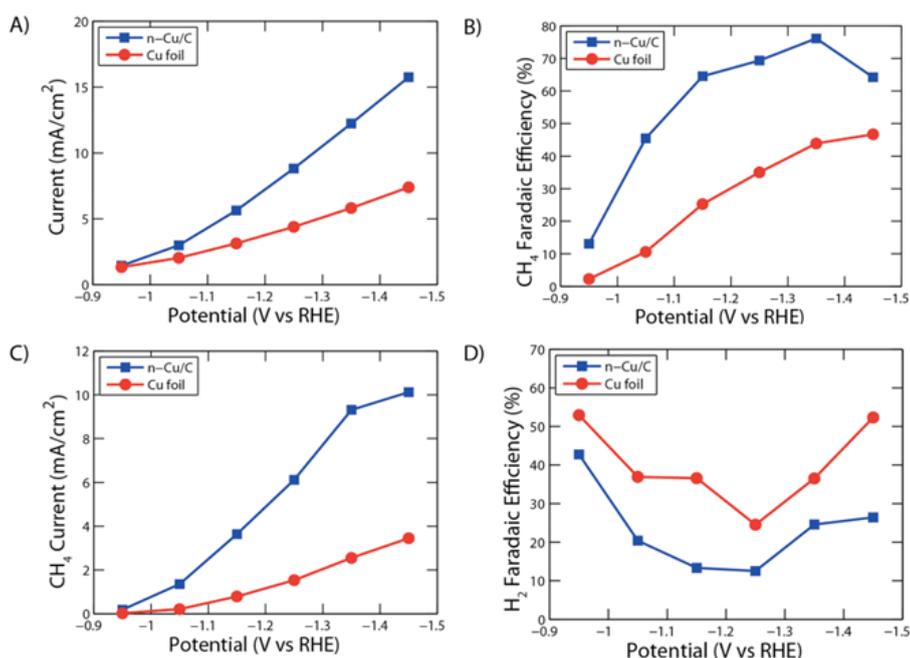


圖 7. 奈米銅和塊材銅之二氧化碳電流與法拉第效率比較圖 (a) 總電流密度 (b) 甲烷法拉第效率 (c) 甲烷部分電流密度 (d) 氫氣法拉第效率 [16]

Sun 和 Peterson 等人合成不同大小的金奈米粒子，並探討粒徑大小對催化效能和選擇性的影響(圖 8)[17]。透過理論計算，可發現金團簇 (Cluster) 和中間產物如 *COOH 的吸附能可以有效降低，而促進二氧化碳還原。實驗結果也發現當粒徑越小時，角落位 (Corner site) 越多，產生氫氣的情形越明顯。而粒徑稍大時，邊緣位 (Edge site) 的比例增加，一氧化碳的法拉第效率變明顯上升，如圖 8 所示。因此透過調控金奈米粒子的大小，可得到不同 CO/H₂ 的比例，未來若將此技術應用於生產合成氣 (Syngas)，則此研究結果相當重要。

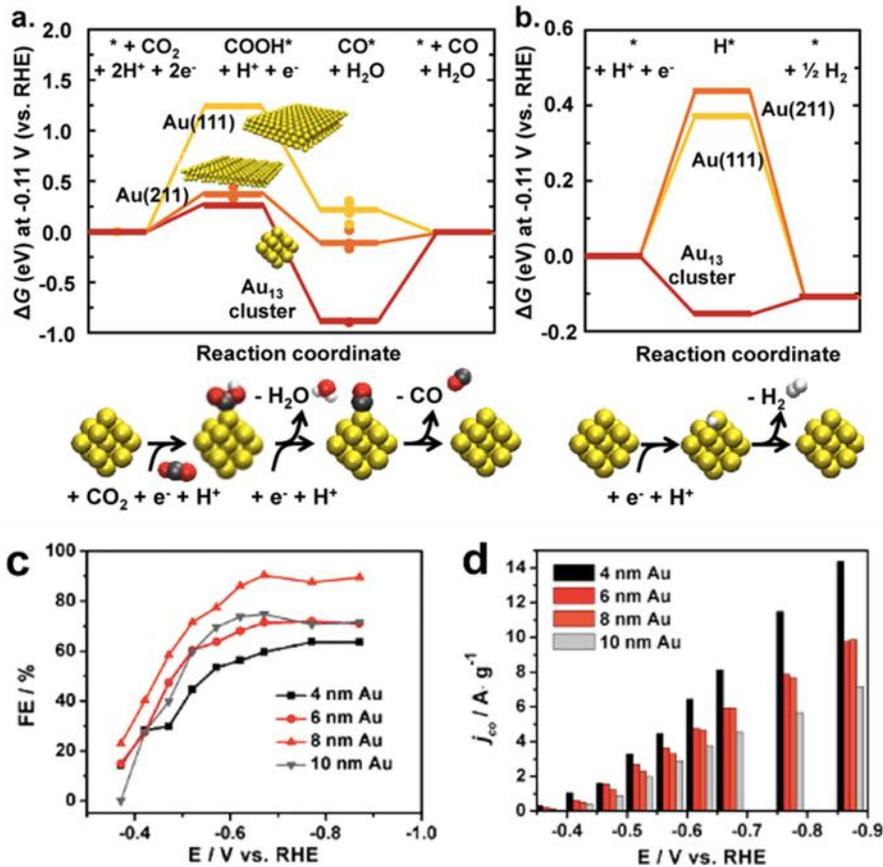


圖 8. 金奈米粒子用於二氧化碳還原 (a)二氧化碳變成一氧化碳的自由能圖 (b)氫離子變成氫氣的自由能圖 (c) 一氧化碳的法拉第效率圖 (d) 單位質量的一氧化碳部分電流密度[17]

然而，並非奈米粒子的粒徑越小就越能提升二氧化碳還原的催化效能。Strasser 教授團隊合成平均粒徑為 2~15 nm 的銅奈米粒子並進行二氧化碳還原的實驗，如圖 9 所示。結果發現總體催化電流隨著粒徑減少而有明顯增加，但是當平均粒徑小於 5 nm 時，銅奈米粒子幾乎都產生氫氣，碳氫化合物的生成被大幅抑制[18]。作者認為這些低配位數（配位數 < 8）的位置和 *H 與 *CO 具有很強的結合能力，而降低他們的移動性，使得 *CO 生成之後很難進一步再質子化形成碳氫化合物。因此太小的奈米粒子其實不利於碳氫產物的還原。

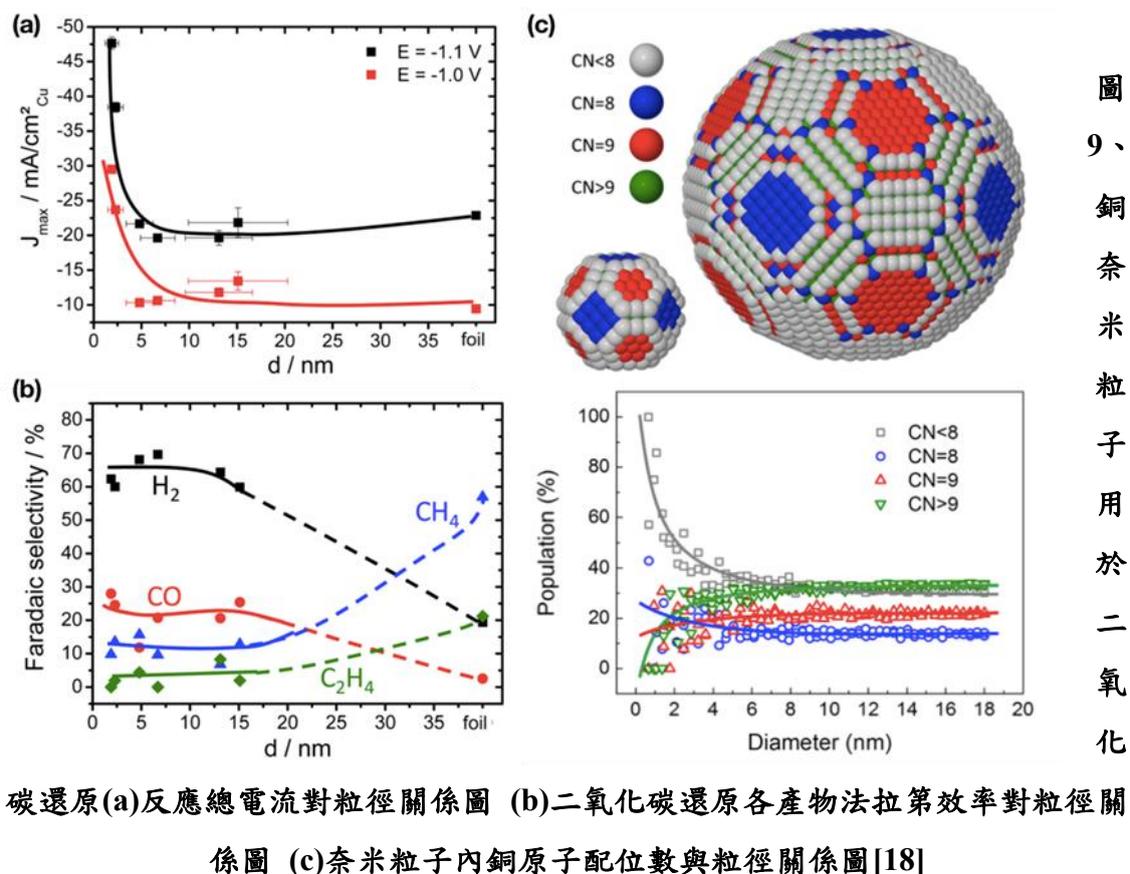


圖 9、銅奈米粒子用於二氧化碳還原(a)反應總電流對粒徑關係圖 (b)二氧化碳還原各產物法拉第效率對粒徑關係圖 (c)奈米粒子內銅原子配位數與粒徑關係圖[18]

2.5 產物選擇性之調控

先前的研究發現產物選擇性會隨著 pH 值而有所不同。銅金屬在高 pH 值的環境傾向產生乙烯，而在低 pH 值的環境傾向產生甲烷[19]。而溶液的陰陽離子也對產物選擇性有影響。陽離子的部分， Li^+ 傾向產氫， Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 則傾向二氧化碳還原，而其中 Na^+ 又傾向產甲酸而 K^+ 、 Cs^+ 傾向產生乙烯，如表 3 所示[20]。而陰離子部分 KCl 、 K_2SO_4 、 KClO_4 和稀 KHCO_3 傾向生成乙烯，而 K_2HPO_4 和濃 KHCO_3 則傾向產生甲烷，如表 4 [21]。

表 3. 在不同陽離子溶液中二氧化碳還原之法拉第效率分佈[20]

Cation	Potential	Current efficiency/%								C ₁ /C ₂
	V/SHE	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	EtOH	PrOH	HCOO ⁻	H ₂	Total	
Li ⁺	-1.45	32.2	5.2	Tr	1.6	Tr	4.7	60.5	104.2	6.19
Na ⁺	-1.45	55.1	12.9	1.0	4.2	0.6	7.0	25.1	105.9	4.27
K ⁺	-1.39	32.0	30.3	0.5	10.9	1.6	8.3	14.5	98.1	1.06
Cs ⁺	-1.38	16.3	30.5	2.4	7.2	4.4	15.8	24.4	101.0	0.534

a) Current density: 5.0 mA cm⁻². Temperature: 18.5°C. pH value at the electrode is estimated to be 9.5 under the experimental conditions (See text).

表 4. 在不同陰離子溶液中二氧化碳還原之法拉第效率分佈 [21]

electrolyte	conc. /mol dm ⁻³	pH ^a	potential /V vs.NHE	Faradaic efficiency (%)							
				CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	Pr ⁿ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	total
KHCO ₃	0.1	6.8	-1.41	29.4	30.1	6.9	3.0	2.0	9.7	10.9	92.0
KCl	0.1	5.9	-1.44	11.5	47.8	21.9	3.6	2.5	6.6	5.9	99.8
	0.5		-1.39	14.5	38.2	^b	^b	3.0	17.9	12.5	
KClO ₄	0.1	5.9	-1.40	10.2	48.1	15.5	4.2	2.4	8.9	6.7	96.0
K ₂ SO ₄	0.1	5.8	-1.40	12.3	46.0	18.2	4.0	2.1	8.1	8.7	99.4
K ₂ HPO ₄	0.1	6.5	-1.23	17.0	1.8	0.7	tr	1.3	5.3	72.4	98.5
	0.5	7.0	-1.17	6.6	1.0	0.6	0.0	1.0	4.2	83.3	96.7

^a pH values were measured for bulk solutions after electrolyses. ^b Not analysed.

不同金屬對於一氧化碳吸附力的強弱是決定二氧化碳產物的關鍵，因此便有許多團隊開發雙金屬合金催化劑，利用兩種金屬與一氧化碳結合能的差異來得到新的還原產物或是提升產物選擇性。Kenis 教授等人合成出有序 (Ordered)、無序 (Disordered) 和分相 (Phase Separated) 三種不同原子排列方式之銅鈮合金。有序合金一氧化碳效率最高可達 80%，分相合金可最高產生 50% 乙烯和 13% 乙醇，如圖 10 所示；無序合金相較其他兩者有較多的甲烷[22]

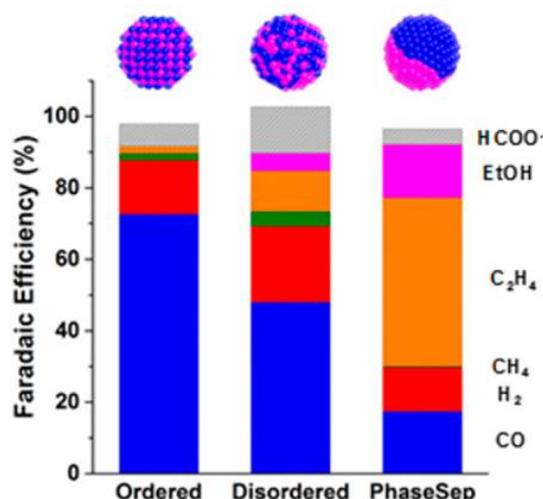


圖 10. 三種不同原子排列銅鈹合金用於二氧化碳還原之產物分佈圖[22]

2.6 乙醇氧化背景介紹

由於與 OER 相關的緩慢動力學一直是電解系統整體效率的限制因素。因此，研究亦能有助於 CO₂ 還原反應甚至 HER 反應速率的提升並使其更有效工作。值得注意的是，各種化合物（例如氨、酒精、胼和尿素）的氧化已被研究作為電催化水分解中 OER 的替代品。在這些替代品中，乙醇氧化反應 (Ethanol Oxidation Reaction, EOR) 因其固有的低反應電位而成為最有前途的候選者之一。乙醇具有價格較低、水溶性較好、相比於氣體反應物容易運輸等優點。同時，因此驅動反應只需低能耗，且產物具有較高的經濟價值。在此背景下，EOR 表現出較低的反應電位，可以有效地用來減少與水分解反應相關的能量需求，使其成為極有潛力的傳統氧化反應之替代方案。

研究中以醇類氧化(本計畫為乙醇)進行陽極反應，也有低氧化電位且所產生之氧化產物不會造成汙染及具備相較於氧氣更高之經濟價值，可與化工產業上應用生產新穎的醛類或是酸類產物。基於上述理由醇類氧化反應可持續性和環境友好的優點而被認為是一種有潛力的將化學能轉化為電能的方式。乙醇氧化反應 (Ethanol Oxidation Reaction, EOR) 由 C1 及 C2 兩種途徑進行 (圖 11) [23]。乙醇若在 C1 途徑中經由 12 電子過程完全氧化形成 CO₂ 而乙醇在 C2 途徑中經由 4 電子過程部分氧化生成乙酸。高效乙醇氧化係將乙醇在低電位下氧化為具高經濟價值的醛類、酸類；若氧化為 CO₂ 將使減碳效益大打折扣，且由於完全氧化需更高的電能耗，故為使技術發揮最大效益須調控催化產物之選擇性，避免產生 CO₂ 完

全氧化反應發生。為此便需要開發具有高活性、高產物選擇性和優異穩定性的高效催化劑用於 EOR [24]。

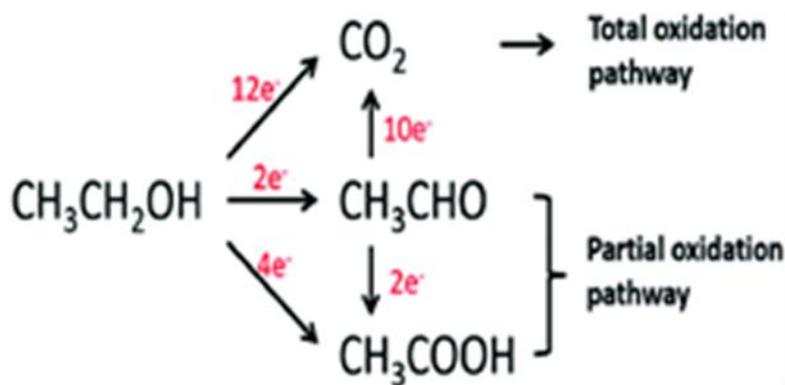


圖 11. 乙醇氧化反應途徑示意圖

此外，作為汽油及柴油的替代品，生物柴油和生物乙醇因其可再生、環境友善、來源豐富等優點越來越受到人們的關注。進一步反應更可產生多種高附加值的產物。近年來，貴金屬和非貴金屬材料的混合催化劑在電催化 EOR 中受到了極大的關注。

2024 年乙酸市場規模預估為 1,871 萬噸，預估到 2029 年將達到 2,348 萬噸，複合成長率為 4.65%，亞太地區是全球市場上最大的乙酸消費地區。乙酸由於其廣泛的工業應用，可應用於黏合劑、油漆和塗料、食品和飲料以及紡織等產業。

第三章 計畫工作內容與重要成果

說明計畫目前執行之工作內容以及重要發現與成果，分節概述如下：

3.1 陰極碳布材料選擇及其特性

本次將選用四種陰極碳布，包括 Sigracet 39BB(德國)、W1S1011(台灣碳能)、CCP10 Plain(美國)、CeTech-GDS310 carbon paper(台灣碳能)等廠牌進行觸媒沉積實驗，其廠商提供的碳布材質規格如下表所示；其四種碳布材質都是雙面具疏水特性。其材料特性如下

表 5. 陰極碳布材質規格

碳紙、碳布型號	Sigracet 39BB	W1S1011	CCP10 Plain	CeTech-GDS310 carbon paper
Thickness(μm)	315	410	381	310
Gas permeability	1.5 sec	20~55 sec	水可以直接通過	<10 sec
Through-plane resistance($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	13	13	10	<5
Water contact angle (MPL)	130	145	80	110~120
Micro Porous size	105~855nm 70%	200~700nm 60%	無	無

3.1.1 CCP10 Plain 陰極碳布材料外觀

1. CCP10 Plain 碳布 Top 面結構 (碳纖維尺寸:10 μm)，如圖 12 所示

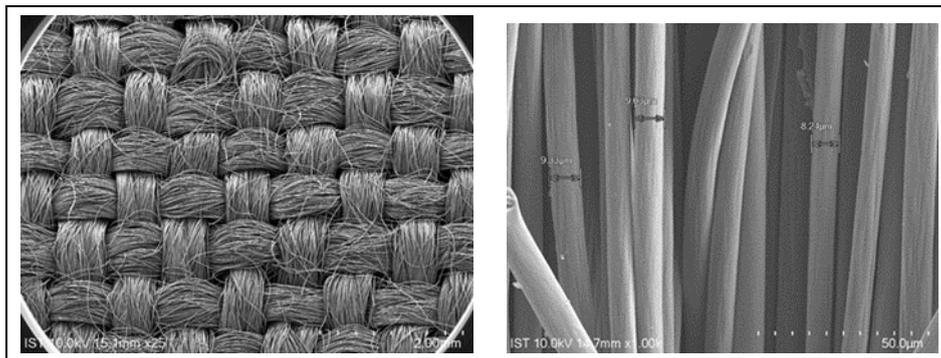


圖 12. CCP10 Plain 碳布 Top 面結構

2. CCP10 Plain 碳布 Backside 結構，如圖 13 所示:

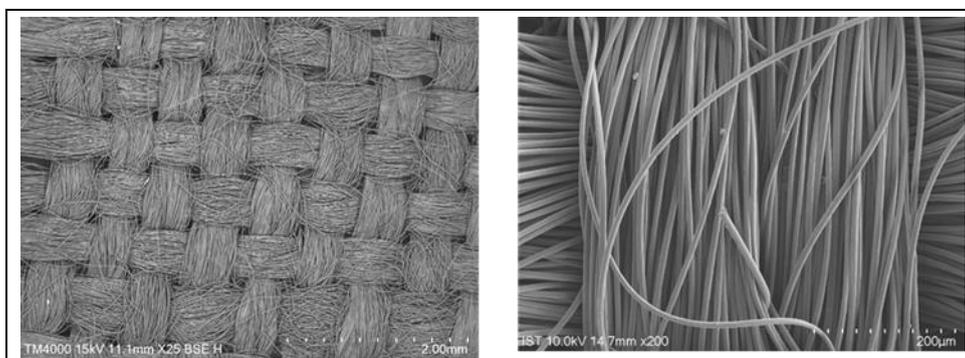


圖 13. CCP10 Plain 碳布 Backside 結構

3. CCP10 Plain 碳紙表面親疏水狀態:雙面均為疏水，其疏水角度為 90~100°；
如圖 14 所示

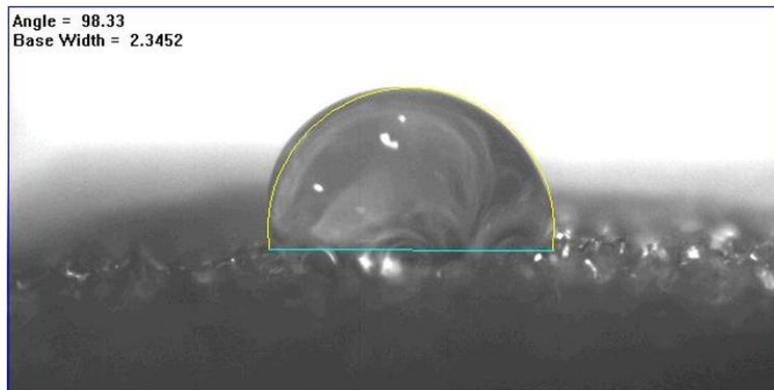


圖 14. CCP10 Plain 碳紙表面親疏水狀態

4. CCP10 Plain 其碳紙材質為 C、O 結構；如圖 15 所示

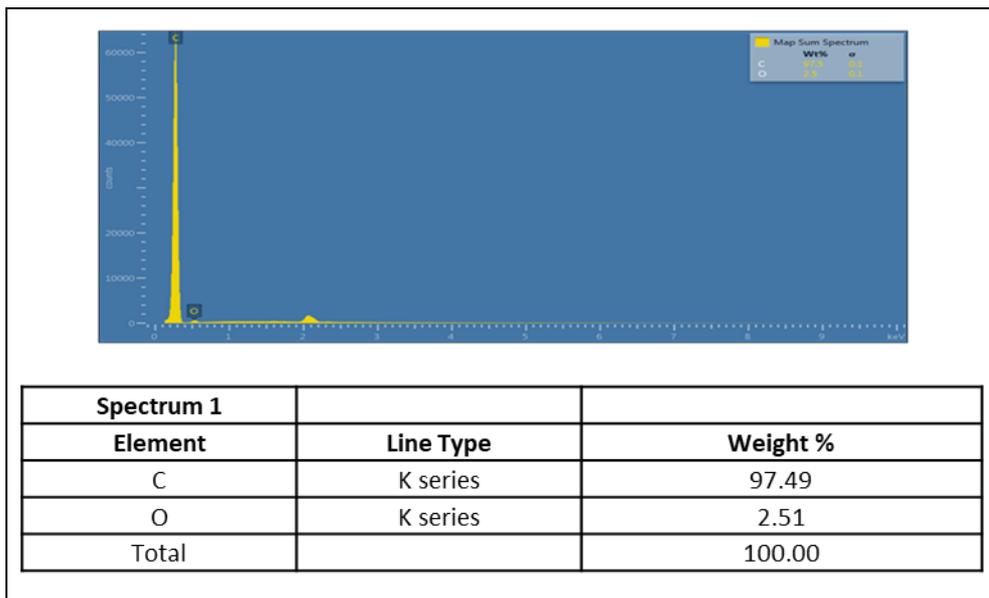


圖 15. CCP10 Plain 碳紙材質元素分析

3.1.2 W1S1011 陰極碳布材料外觀

1. W1S1011 碳布 Top 面結構;圖 16 所示

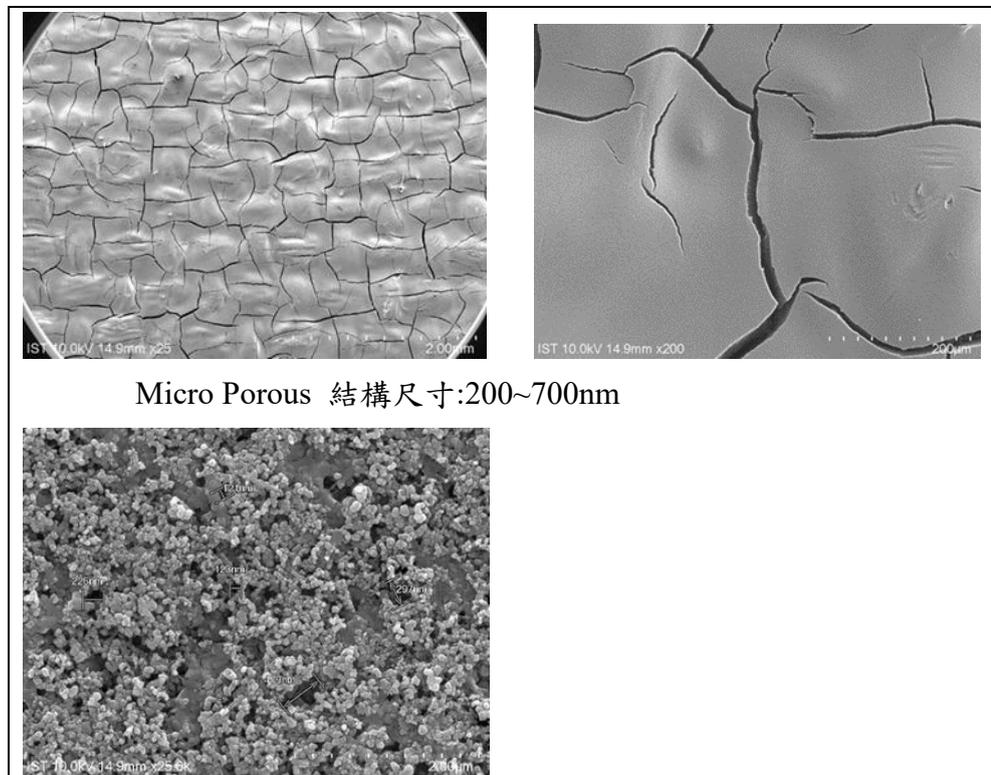


圖 16. W1S1011 碳布 Top 面結構

2. W1S1011 碳布 Backside 結構；如圖 17

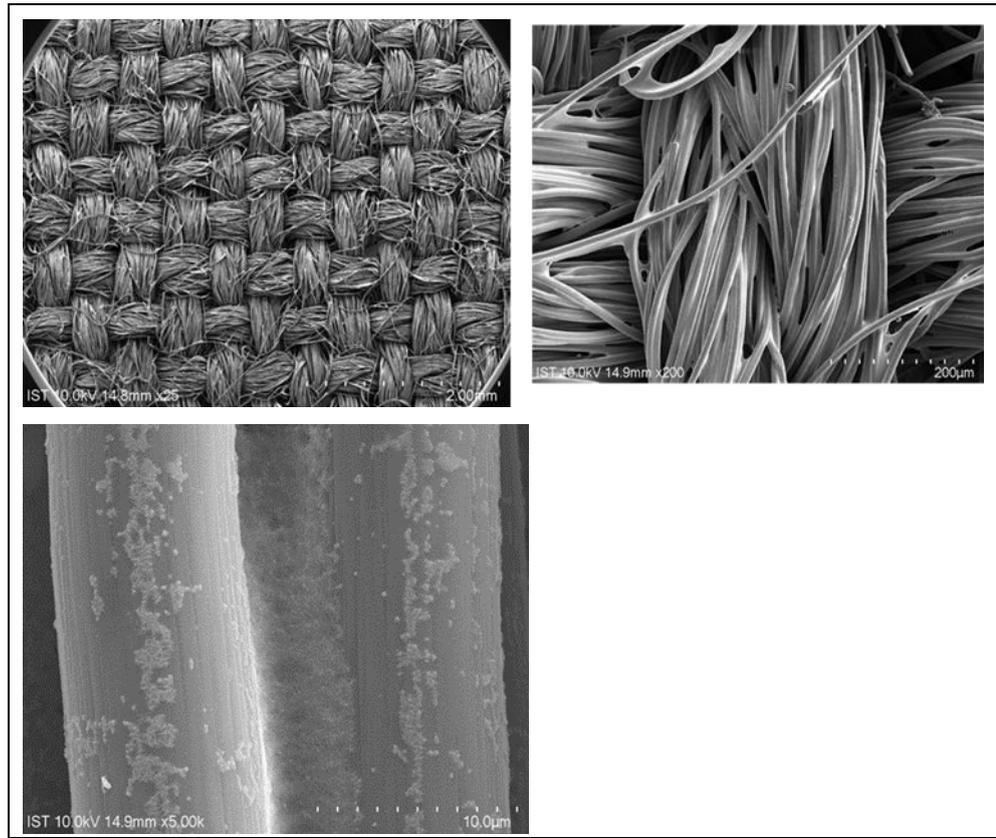


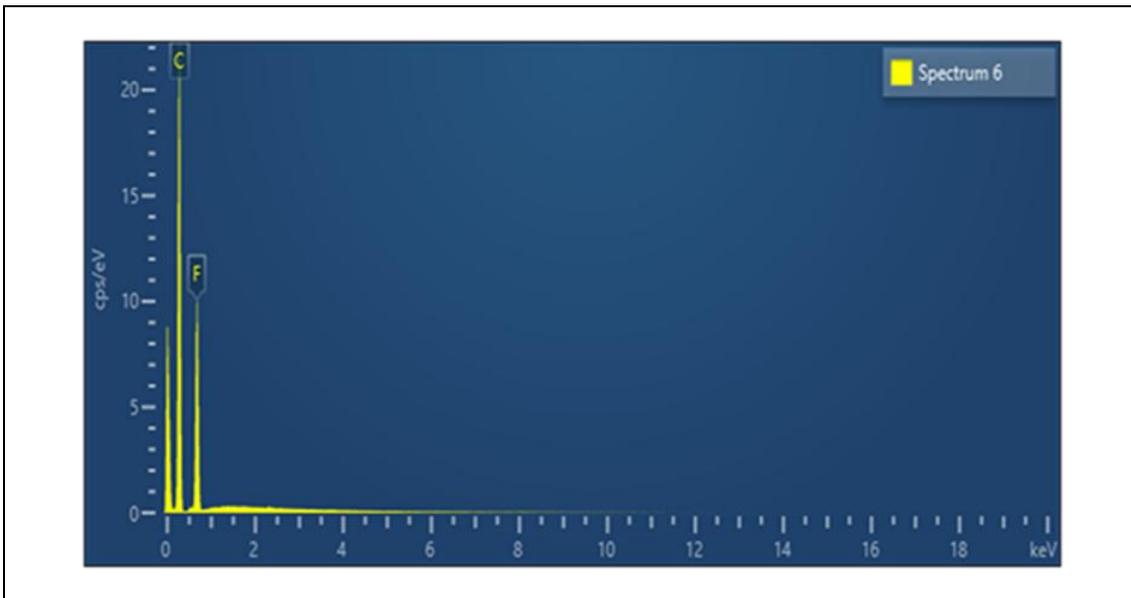
圖 17. W1S1011 碳布 Backside 結構

3. W1S1011 碳布表面親疏水狀態:雙面均為疏水，其輸水角度為 $\sim 140^\circ$ ；如圖 18 所示

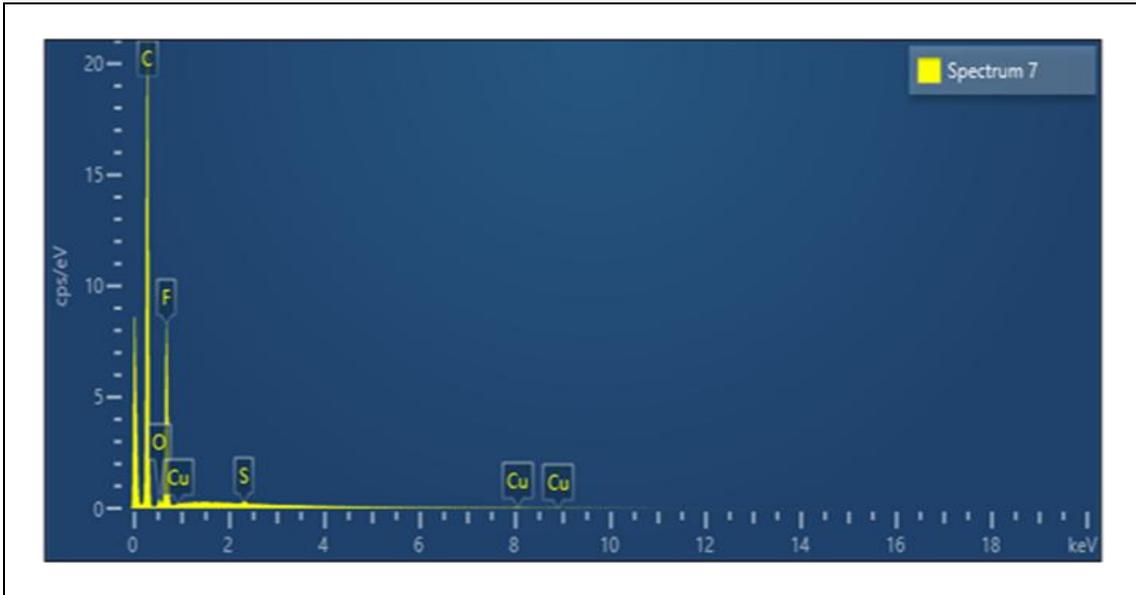


圖 18. W1S1011 碳布表面親疏水狀態

4. W1S1011 碳布其材質結構與元素分析；如圖 19 所示



Top 材料		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	72.62
F	K series	27.38
Total		100.00



backside 材料		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	73.03
O	K series	1.74
F	K series	24.97
S	K series	0.13
Cu	L series	0.13
Total		100.00

圖 19. W1S1011 碳布材質結構元素分析

3.1.3 Sigracet 39 BB 陰極碳紙材料外觀

1. Sigracet 39 BB 碳紙 Top 面結構;如圖 20 所示

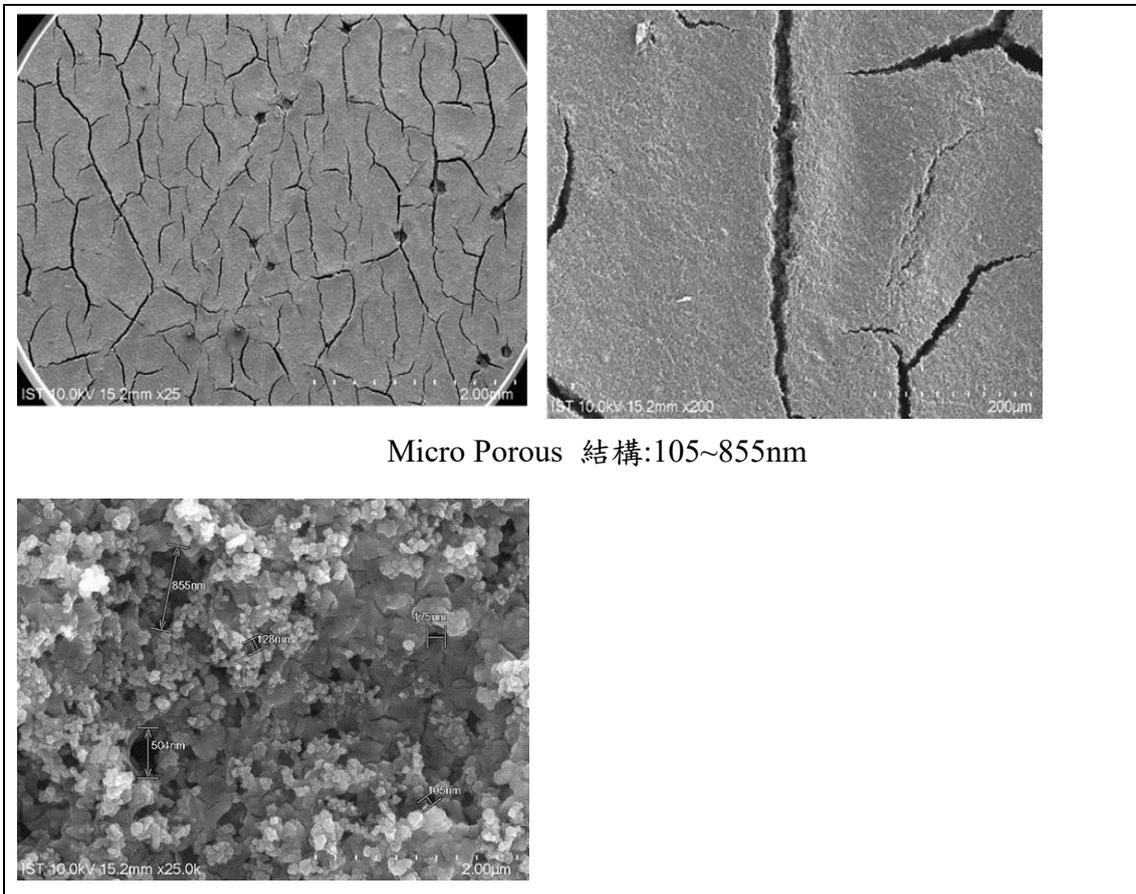


圖 20. Sigracet 39 BB 碳紙 Top 面結構

2. Sigracet 39 BB 碳紙碳紙 backside 結構；如圖 21 所示

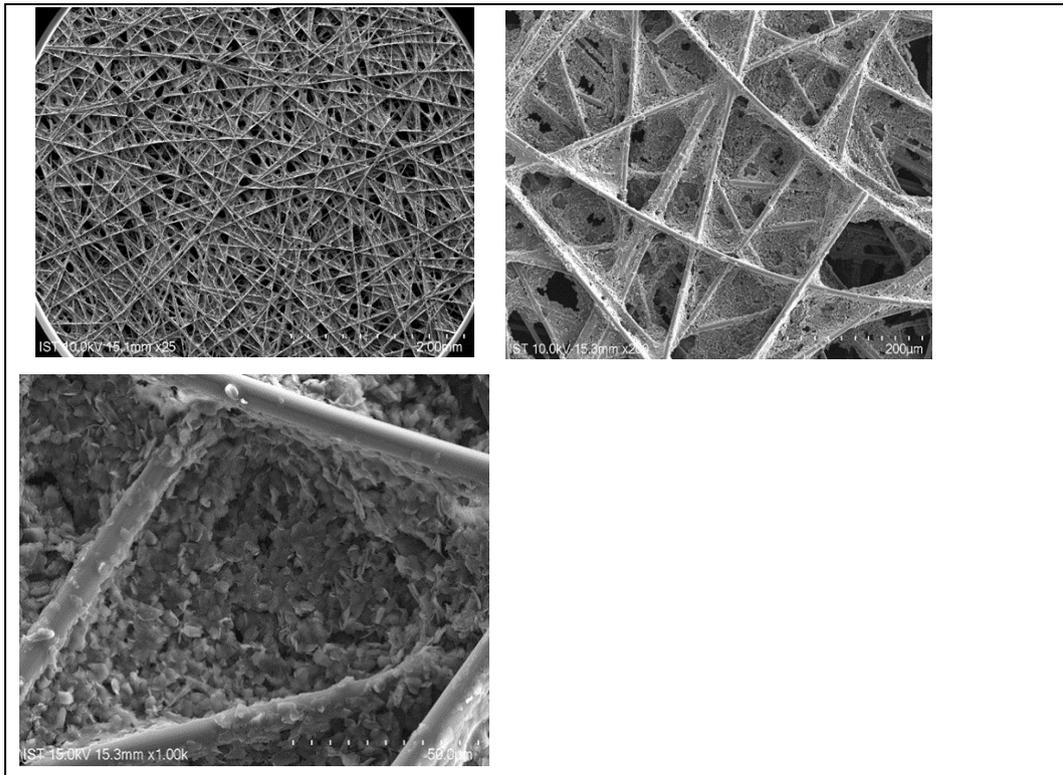


圖 21. Sigracet 39 BB 碳紙碳紙 backside 結構

3. Sigracet 39 BB 碳紙表面親疏水狀態:雙面均為疏水，其輸水角度為~140°；如圖 22 所示



圖 22. Sigracet 39 BB 碳紙表面親疏水狀態

4. Sigracet 39 BB 其碳紙材質結構元素分析；如圖 23 所示



Top 材料		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	57.10
F	K series	42.90
Total		100.00



Backside 材料		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	82.18
O	K series	1.25
F	K series	16.57
Total		100.00

圖 23. Sigracet 39 BB 其碳紙材質結構元素分析

3.1.4 CeTech-GDS310 carbon paper 陰極碳紙材料外觀

1. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 Top 面結構;如圖 24 所示

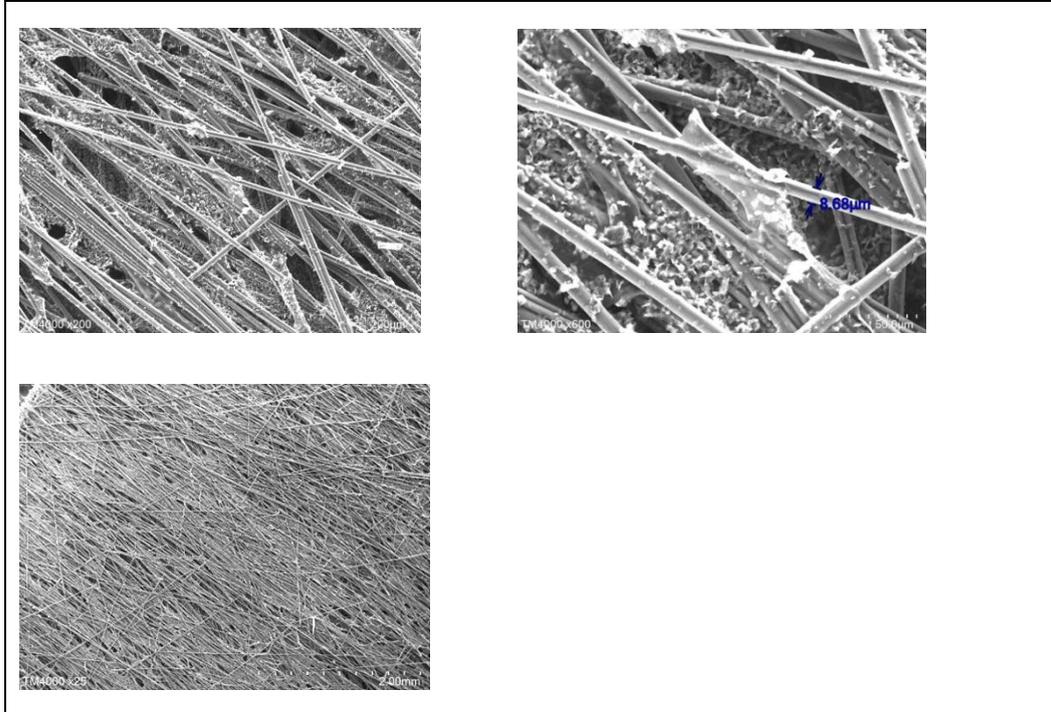


圖 24. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 Top 面結構

2. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 backside 面結構;如圖 25 所示

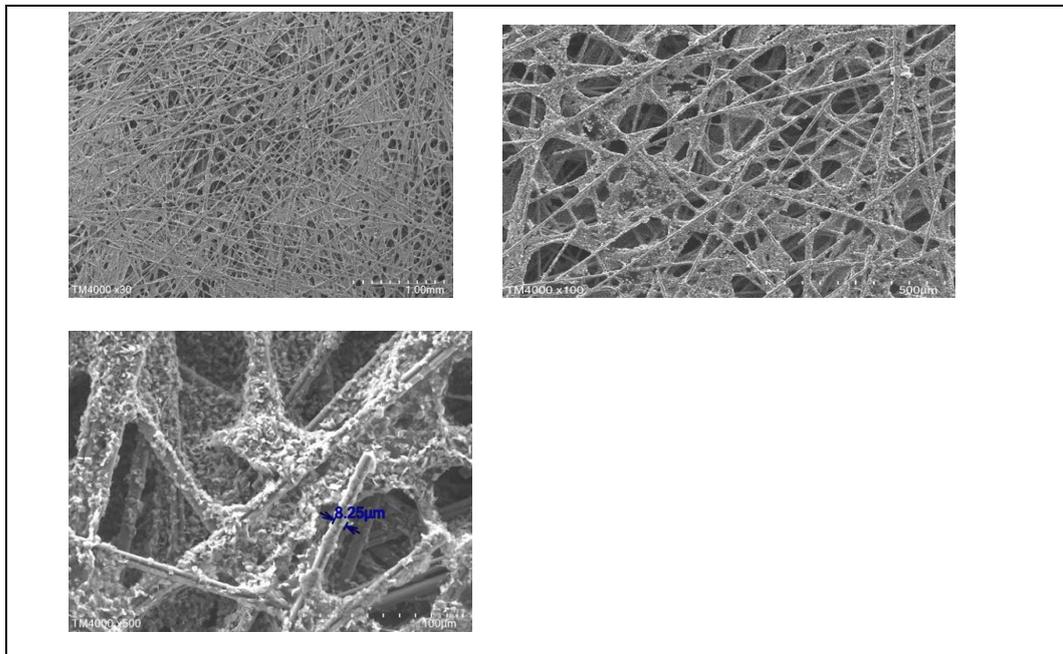


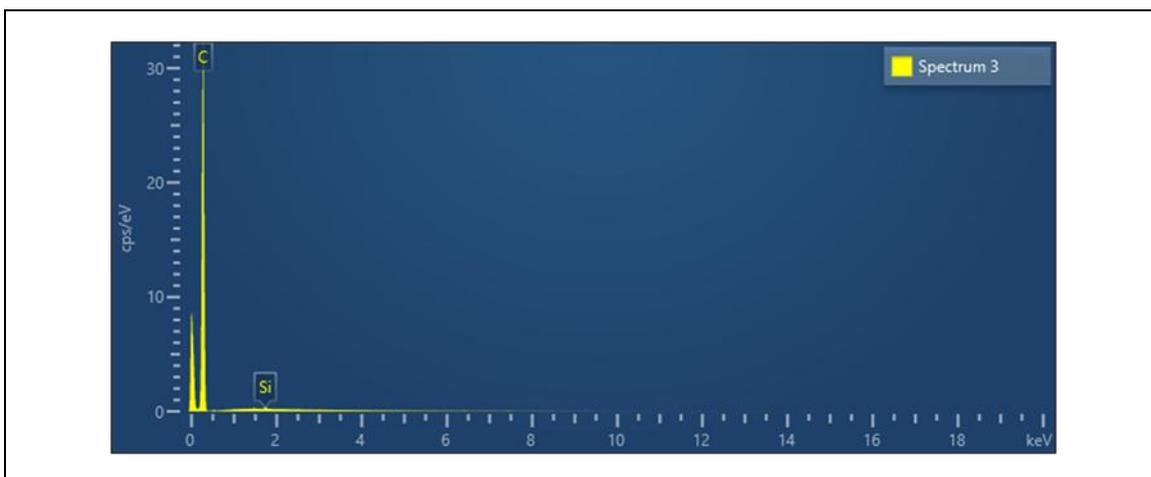
圖 25. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙 backside 結構

3. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙表面親疏水狀態:雙面均為疏水，其輸水角度為 110~120°；如圖 26 所示



圖 26. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙表面親疏水狀態

4. CeTech-GDS310 carbon paper 其碳紙材質結構元素分析；如圖 27 所示



Top/ backside 材料		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	99.84
Si	K series	0.16
Total		100.00

圖 27. CeTech-GDS310 carbon paper 其碳紙材質結構元素分析

3.2 陰極碳布表面親疏水處理與結果：

如前所述，計畫購得之市售陰極碳布或碳紙因表面均含有 C=O 或是 C-F 的疏水層結構 (參考網頁 https://www.ce-tech.com.tw/cht/products.php?func=p_list&pc_parent=2)，使雙面皆呈疏水性，不利於後續使用濕式製程沈積金屬觸媒。因此本計畫先對碳布或碳紙進行單面改質，使呈親水特性，另一面保護仍然呈現疏水特性。單面親水面可使後續的液態金屬觸媒反應順利沉降於碳布表面；碳布的另一面維持疏水面可以便於二氧化碳氣體進入，不受液態電解液體滲入之干擾而阻礙氣體進入。計畫透過濕式浸泡蝕刻液法(內含磷酸氫二鈉/氟矽酸鈉/雙氧水)，浸泡 2 小時後，或是可透過乾式氧電漿處理，使單一表面疏水層變成親水。本實驗採用接觸角量測儀進行親疏水角度量測。其設備外觀如圖 28 所示



圖 28. 接觸角量測儀

3.2.1 不同之陰極碳布處理前後之親疏水結果

表 6. CCP10 Plain 陰極碳布處理前後之親疏水結果

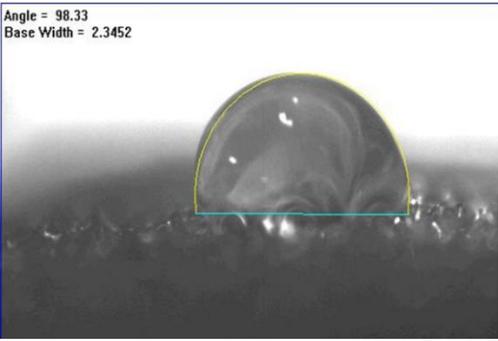
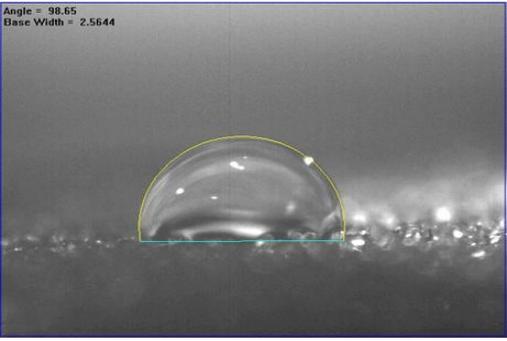
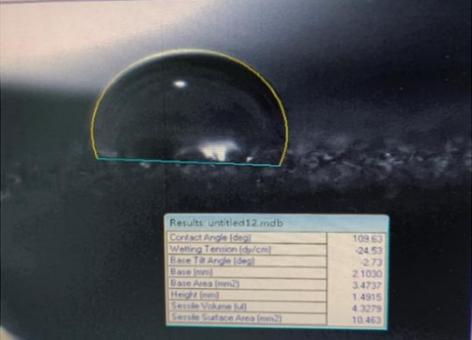
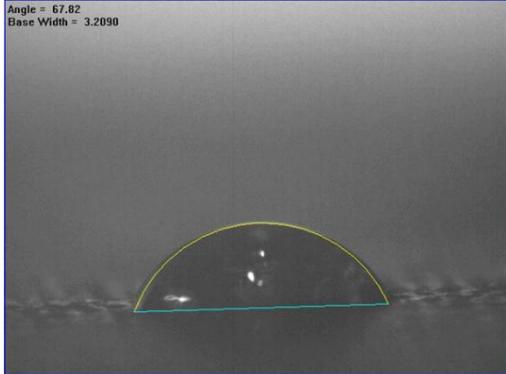
碳布型號	CCP10 Plain																		
Top 面理前- 親疏水角度 98°	 <p>Angle = 98.33 Base Width = 2.3452</p>																		
Top 面理前處理後 親疏水角度 ≤ 30°	 <p>Angle = 21.23 Base Width = 3.3464</p>																		
Backside 面處理前 親疏水角度 98°	 <p>Angle = 98.65 Base Width = 2.5644</p>																		
Backside 面處理後 親疏水角度 ~109°	 <table border="1" data-bbox="778 1832 1005 1948"> <thead> <tr> <th colspan="2">Results: unit1\test12.mdb</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contact Angle (deg)</td> <td>109.63</td> </tr> <tr> <td>Wetting Tension (dy/cm)</td> <td>-24.53</td> </tr> <tr> <td>Base Tilt Angle (deg)</td> <td>-2.73</td> </tr> <tr> <td>Base (mm)</td> <td>2.1030</td> </tr> <tr> <td>Base Area (mm²)</td> <td>3.4287</td> </tr> <tr> <td>Height (mm)</td> <td>1.4915</td> </tr> <tr> <td>Surface Volume (μl)</td> <td>4.3279</td> </tr> <tr> <td>Inside Surface Area (mm²)</td> <td>10.4653</td> </tr> </tbody> </table>	Results: unit1\test12.mdb		Contact Angle (deg)	109.63	Wetting Tension (dy/cm)	-24.53	Base Tilt Angle (deg)	-2.73	Base (mm)	2.1030	Base Area (mm ²)	3.4287	Height (mm)	1.4915	Surface Volume (μl)	4.3279	Inside Surface Area (mm ²)	10.4653
Results: unit1\test12.mdb																			
Contact Angle (deg)	109.63																		
Wetting Tension (dy/cm)	-24.53																		
Base Tilt Angle (deg)	-2.73																		
Base (mm)	2.1030																		
Base Area (mm ²)	3.4287																		
Height (mm)	1.4915																		
Surface Volume (μl)	4.3279																		
Inside Surface Area (mm ²)	10.4653																		

表 7. W1S1011 陰極碳布處理前後之親疏水結果

碳布型號	W1S1011
Top 面處理前 親疏水角度~140°	 <p>Angle = 141.98 Base Width = 1.3004</p> <p>The image shows a large, nearly spherical water droplet on a dark, textured surface. A yellow line traces the circular profile of the droplet, and a cyan horizontal line indicates its base width. The contact angle is high, indicating a hydrophobic surface.</p>
Top 面理前處理後 親疏水角度~67°	 <p>Angle = 67.82 Base Width = 3.2090</p> <p>The image shows a much flatter water droplet on the same dark, textured surface. A yellow line traces the lower profile of the droplet, and a cyan horizontal line indicates its significantly wider base. The contact angle is lower, indicating a more hydrophilic surface after treatment.</p>

<p>Backside 面處理前 親疏水角度~140°</p>	 <p>Angle = 140.82 Base Width = 1.3273</p>
<p>Backside 面處理後 親疏水角度~140°</p>	 <p>Angle = 149.44 Base Width = 1.1658</p>

表 8. Sigracet 39 BB 陰極碳布處理前後之親疏水結果

<p>碳紙型號</p>	<p>Sigracet 39 BB</p>
<p>Top 面處理前 親疏水角度~140°</p>	 <p>Angle = 142.57 Base Width = 1.2777</p>

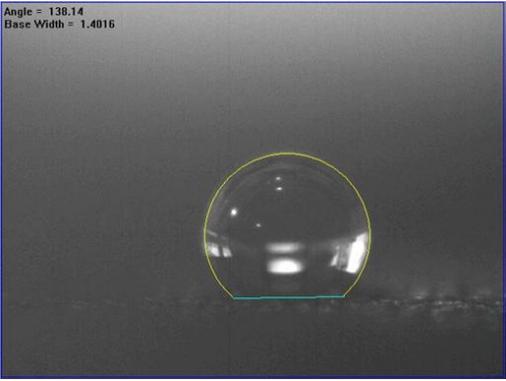
<p>Top 面處理後 親疏水角度$\sim 72^\circ$</p>	 <p>Angle = 72.87 Base Width = 2.8746</p>
<p>Backside 面處理前 親疏水角度$\sim 140^\circ$</p>	 <p>Angle = 141.50 Base Width = 1.2923</p>
<p>Backside 面處理後 親疏水角度$\sim 140^\circ$</p>	 <p>Angle = 138.14 Base Width = 1.4016</p>

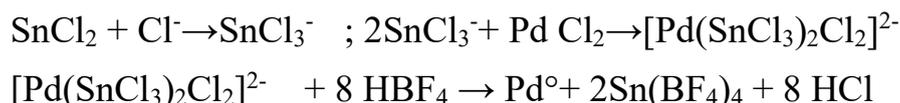
表 9. CeTech-GDS310 carbon paper 陰極碳布處理前後之親疏水結果

碳紙型號	CeTech-GDS310 carbon paper
<p>Top 面處理前 親疏水角度~120°</p>	 <p>Angle = 122.78 Base Width = 1.8816</p>
<p>Top 面處理後 親疏水角度~21°</p>	 <p>Angle = 21.23 Base Width = 3.3464</p>
<p>Backside 面處理前 親疏水角度~113°</p>	 <p>Angle = 113.04 Base Width = 2.0862</p>
<p>Backside 面處理後 親疏水角度~111°</p>	 <p>Angle = 111.81 Base Width = 2.1499</p>

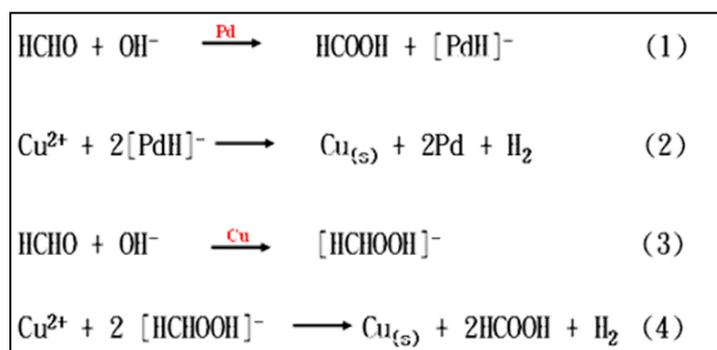
3.3 陰極碳布(碳紙)化學接枝及金屬化沉積實驗測試

本計畫將經過單面親水處理之碳布或碳紙，置入液態離子鈦溶液(內含還原劑)，反應 3~5 分鐘，形成奈米鈦。之後，再放入化學銅溶液內進行化學置換反應沉積銅金屬，最後再放入硝酸銀溶液進行化學置換反應沉積銀金屬。

離子鈦轉換形成奈米鈦之化學反應如下：



後續再透過化學銅反應行銅金屬沉積，反應方程式，如下所示：



化學銅操作設備及條件：

過濾：最好有連續過濾；擺動：需要機械擺動 0.2~0.5 m/min；溫度：40~55°C；
pH 值：13~13.2；槽液負載：0.2~2.0 平方公寸 /L；沉積速率：0.05~0.08 $\mu\text{m}/\text{min}$

最後，銅金屬與硝酸銀溶液接觸時，會形成硝酸銅溶液和金屬銀。這一過程中，溶液的顏色會從無色變為藍色，因為硝酸銅的形成使得溶液顏色改變，而銅絲表面則會附著一層亮白色的金屬銀。

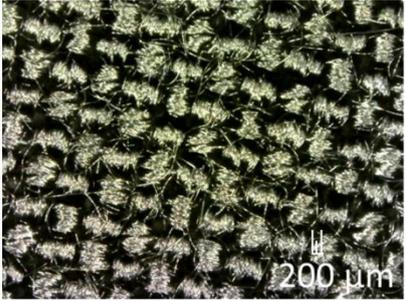
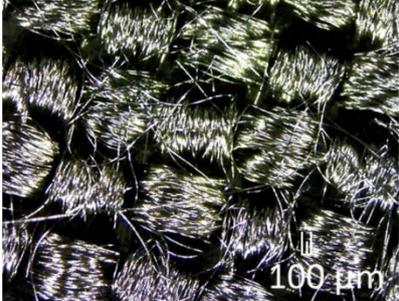
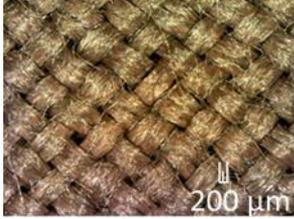
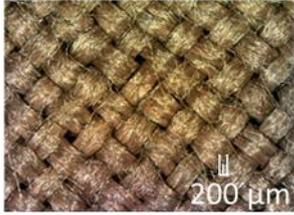
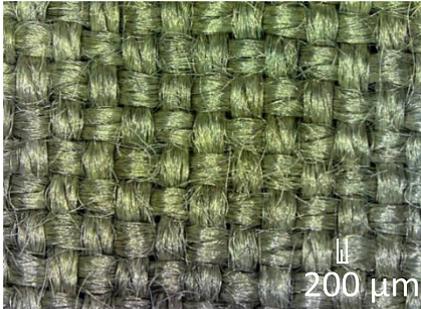
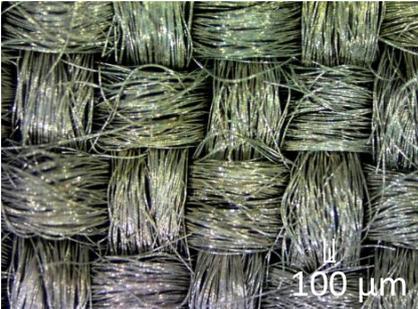
銅置換銀的方程式如下：



銅的置換速率與硝酸銀的溶液的濃度和溫度有密切關聯，根據目前所使用的化學銀濃度，銅的置換損失量為 0.0187 g，相當於損失 0.00522 μm 的厚度，銀的置換率可由 Ag 的沉積速率得知，目前所使用的化鍍銀的沉積速率:0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$

3.3.1 陰極碳布(碳紙)金屬化實驗結果

表 10. CCP10 Plain 碳布金屬化前後結果

碳布型號	CCP10 Plain	
碳布原本材質		
碳布金屬化(銅)	 	
碳布金屬化(銀)		

CCP10 Plain 金屬化流程，如圖 29 所示

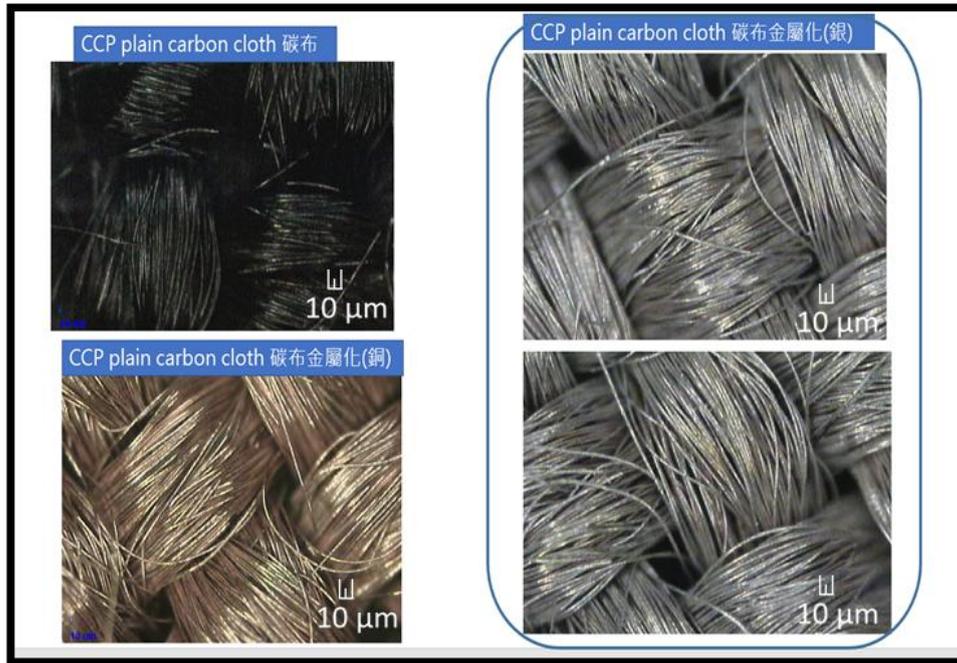
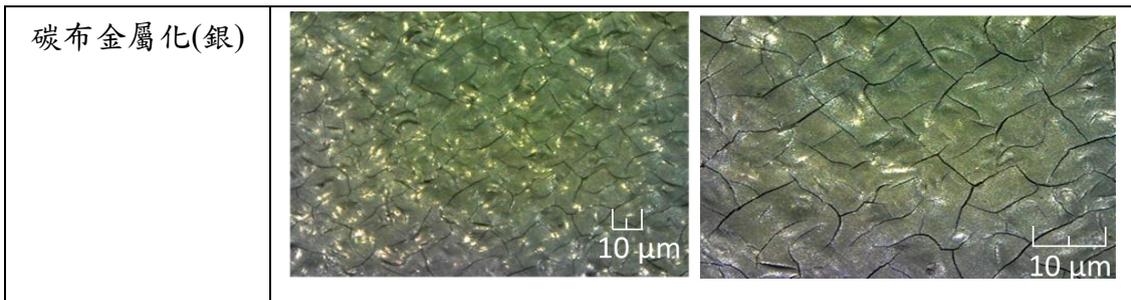


圖 29. CCP10 Plain 金屬化流程

表 11 . W1S1011 碳布金屬化前後結果

碳布型號	W1S1011	
碳布原本材質		
碳布金屬化(銅)		



W1S1011 金屬化流程；如圖 30 所示

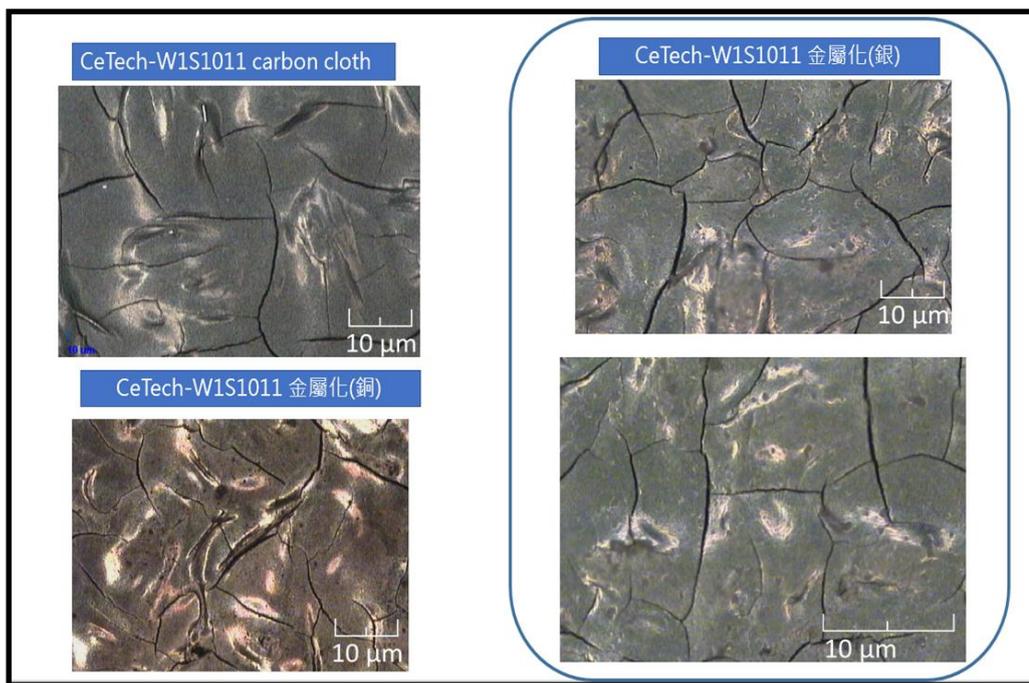
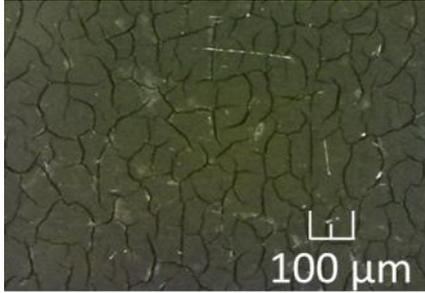
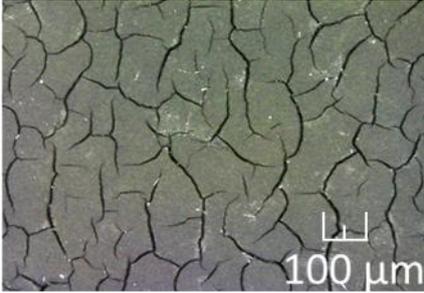
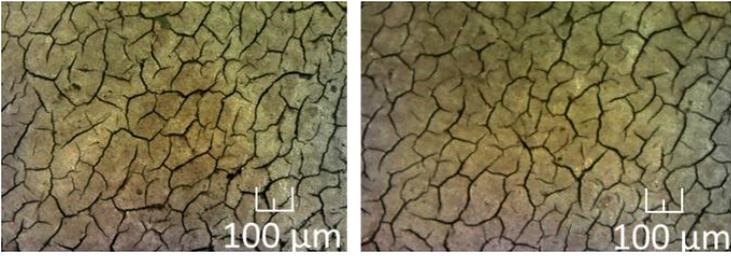
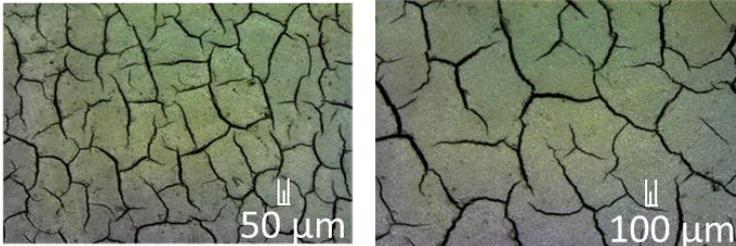


圖 30 . W1S1011 金屬化流程

表 9. Sigracet 39 BB 碳布金屬化前後結果

碳紙型號	Sigracet 39 BB	
碳紙原本材質		

<p>碳布金屬化 (銅)</p>	
<p>碳布金屬化 (銀)</p>	

Sigracet 39 BB 金屬化流程；如圖 31 所示

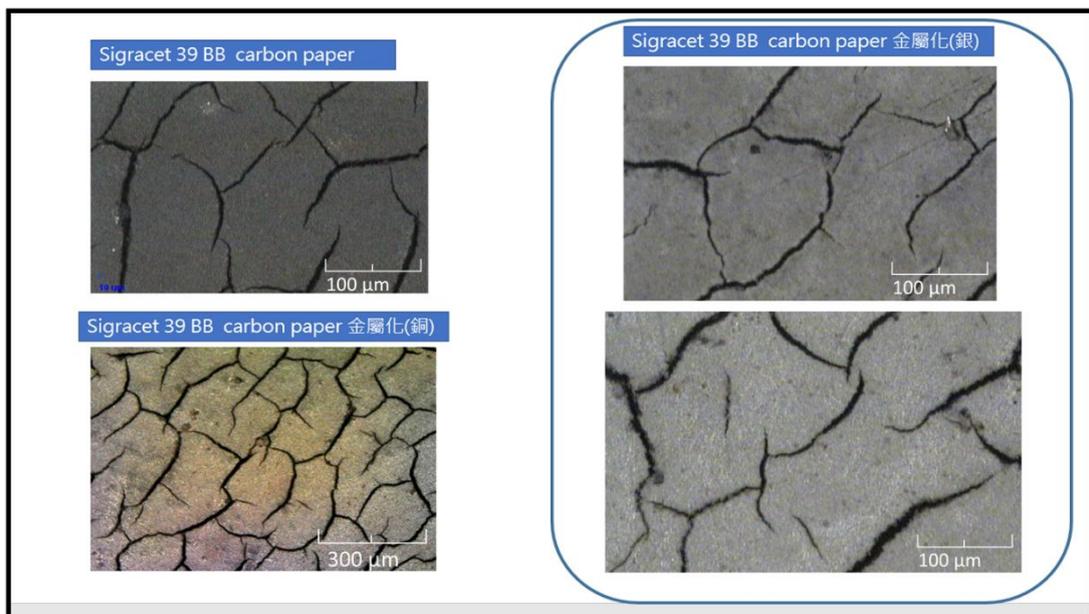
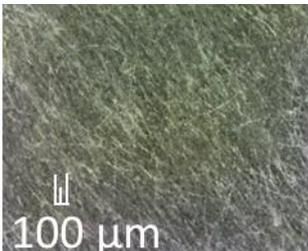
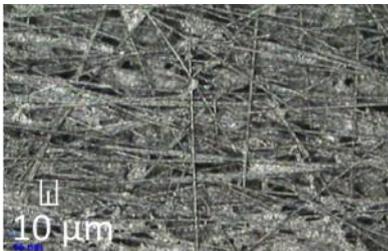
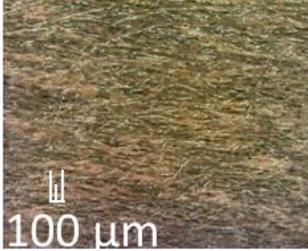
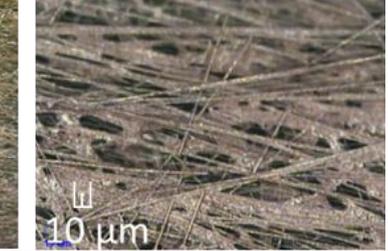
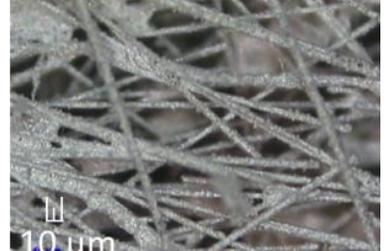


圖 31. Sigracet 39 BB 金屬化流程

表 10. CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙金屬化前後結果

碳紙型號	CeTech-GDS310 carbon paper	
碳紙原本材質		
碳布金屬化 (銅)		
碳布金屬化 (銀)		

CeTech-GDS310 carbon paper 金屬化流程；如圖 32 所示

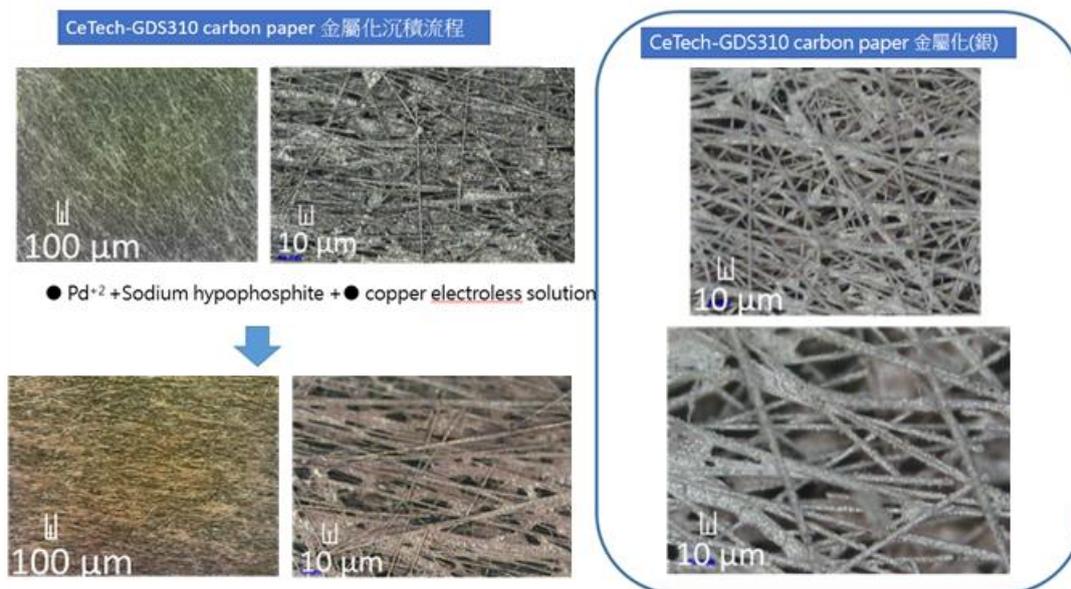


圖 32. CeTech-GDS310 carbon paper 金屬化流程

3.3.2 陰極碳布金屬化後之厚度量測

本案使用 XRF 設備進行銅與銀金屬厚度量測；其 X 光螢光分析儀之廠牌為 BOWMAN；如圖 33 所示。其量測樣品大小: 100 cm²，量測點取十點，銅厚度均為 0.2±0.05 μm；如圖 34 所示



圖 33. 高效 X 光螢光分析儀

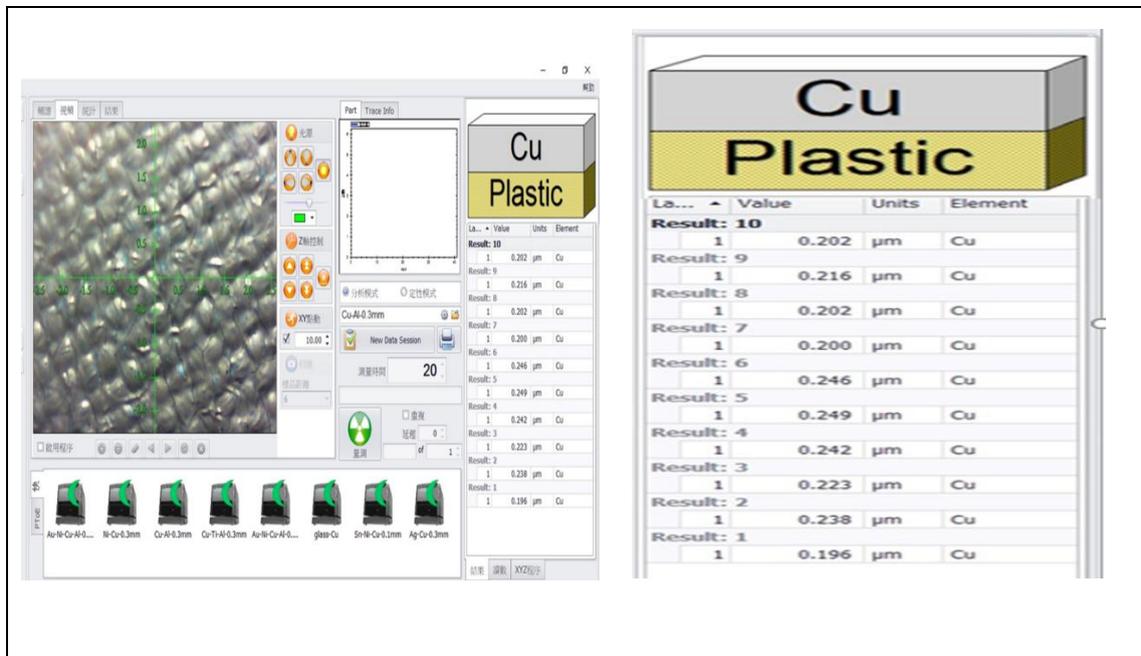


圖 34. 銅厚度量測結果樣品大小: 100cm²

量測點取十點，銀厚度均為 $0.6 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ；如圖 35 所示

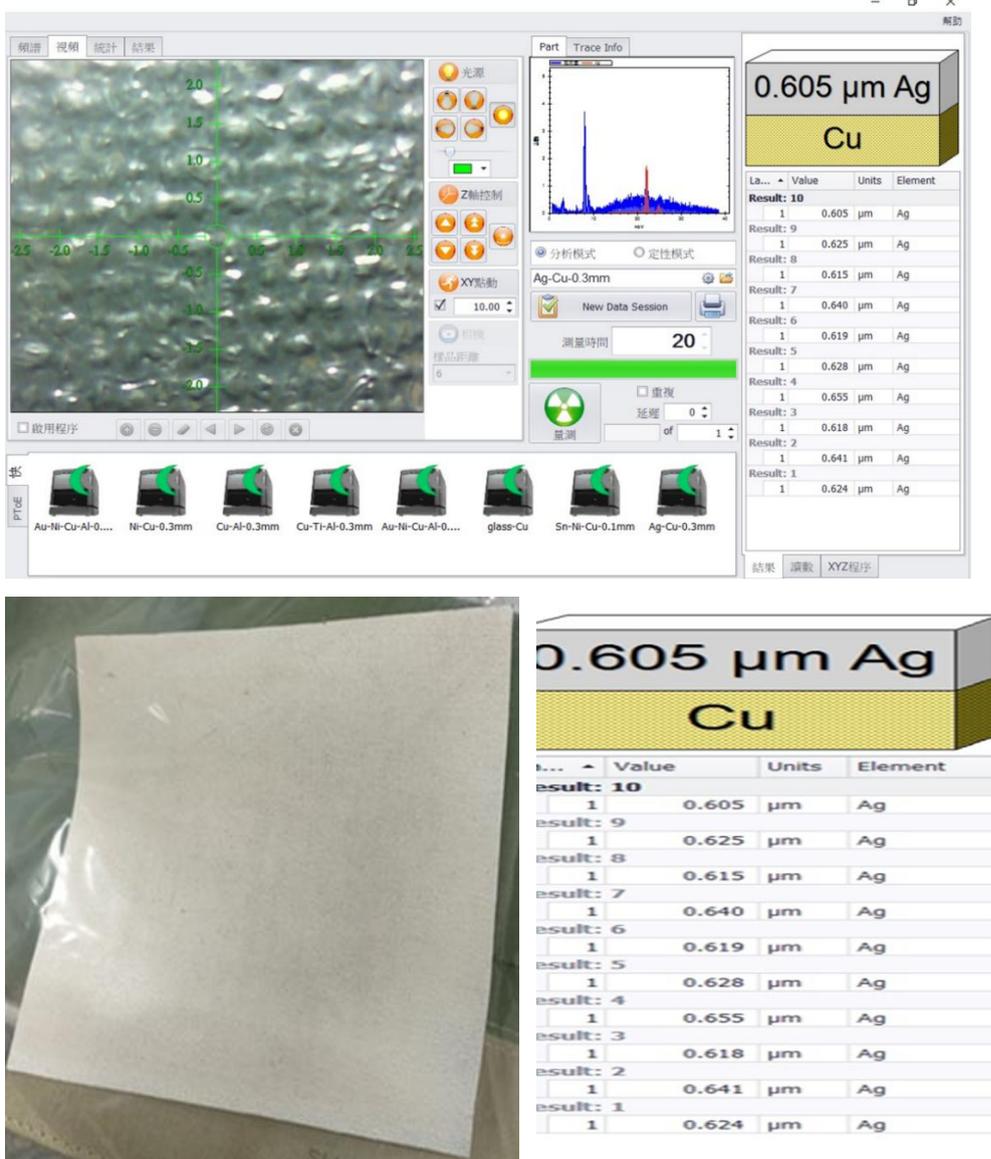


圖 35. 銀厚度量測結果

完成大面積陰極碳布之銀金屬化製程；面積已達 400 cm² ；如圖 36 所示

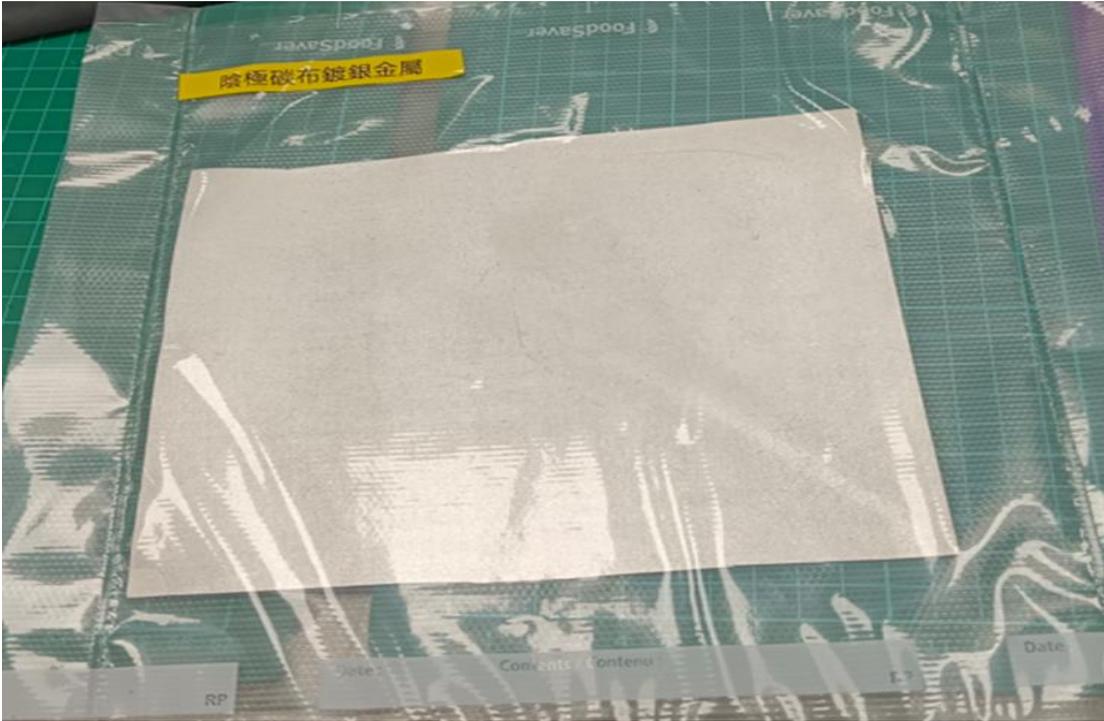


圖 36. 大面積陰極碳布銀金屬製程

3.4 使用氣相電化學模組進行二氧化碳轉換成 CO 的轉換率測試

3.4.1 電催化二氧化碳還原反應之架設與分析

二氧化碳氣相電化學轉換模組外觀，如圖 37 所示

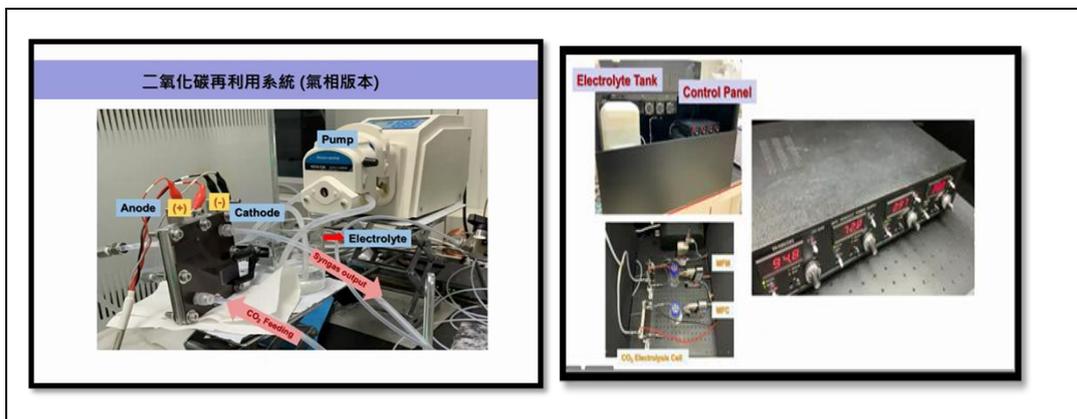


圖 37. 二氧化碳氣相電化學轉換模組外觀

3.4.2 二氧化碳轉換成 CO 之轉化率測試結果

■ CCP10 Plain 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果如圖 38 所示；本計畫透過線性掃描伏安法進行量測，其方法是隨著時間變化以固定掃描速度，施加方向單一之電壓於工作電極，並紀錄其電流變化的技術。本研究以線性掃描伏安法得到工作電極之電位對電流關係圖，進行電位換算及電阻補償後算出各電位所對應之可逆氫電極電位。

CCP10 之電流表現最佳，然而其產物多為 H₂(F.E.≈ 80%); 仍需氣體擴散層 (MPL) 才能提升反應物(CO₂)濃度進而提升反應效能，其 80% 為 H₂，20% CO

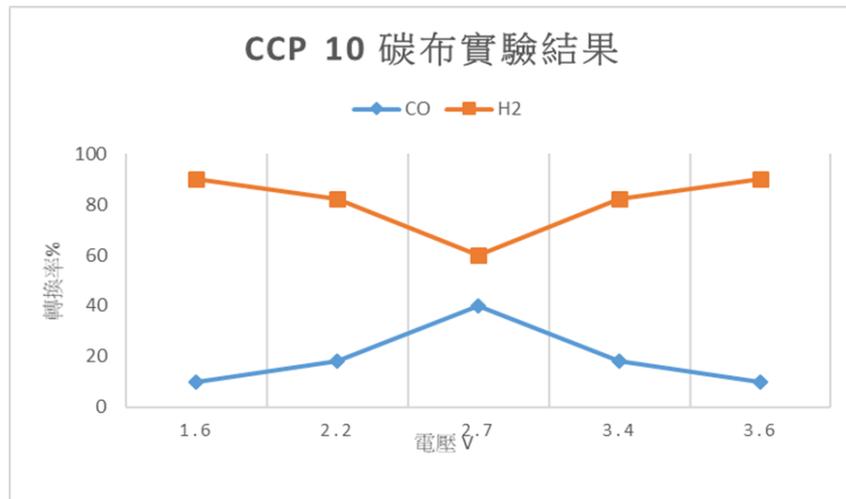
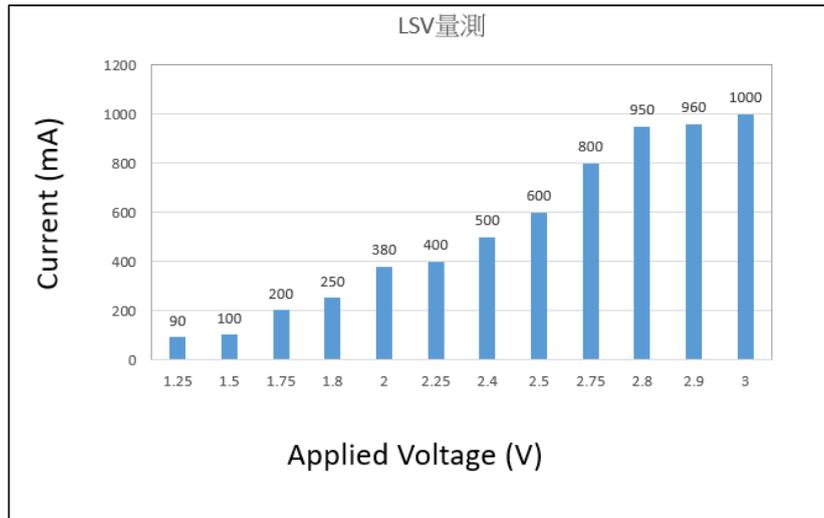


圖 38. CCP10 Plain 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果

■ CeTech-W1S1011 carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果如圖 39 所示；其 CeTech-W1S1011 carbon cloth 碳布的轉化率在 2.4~2.8 V 其 CO 轉化率 60%

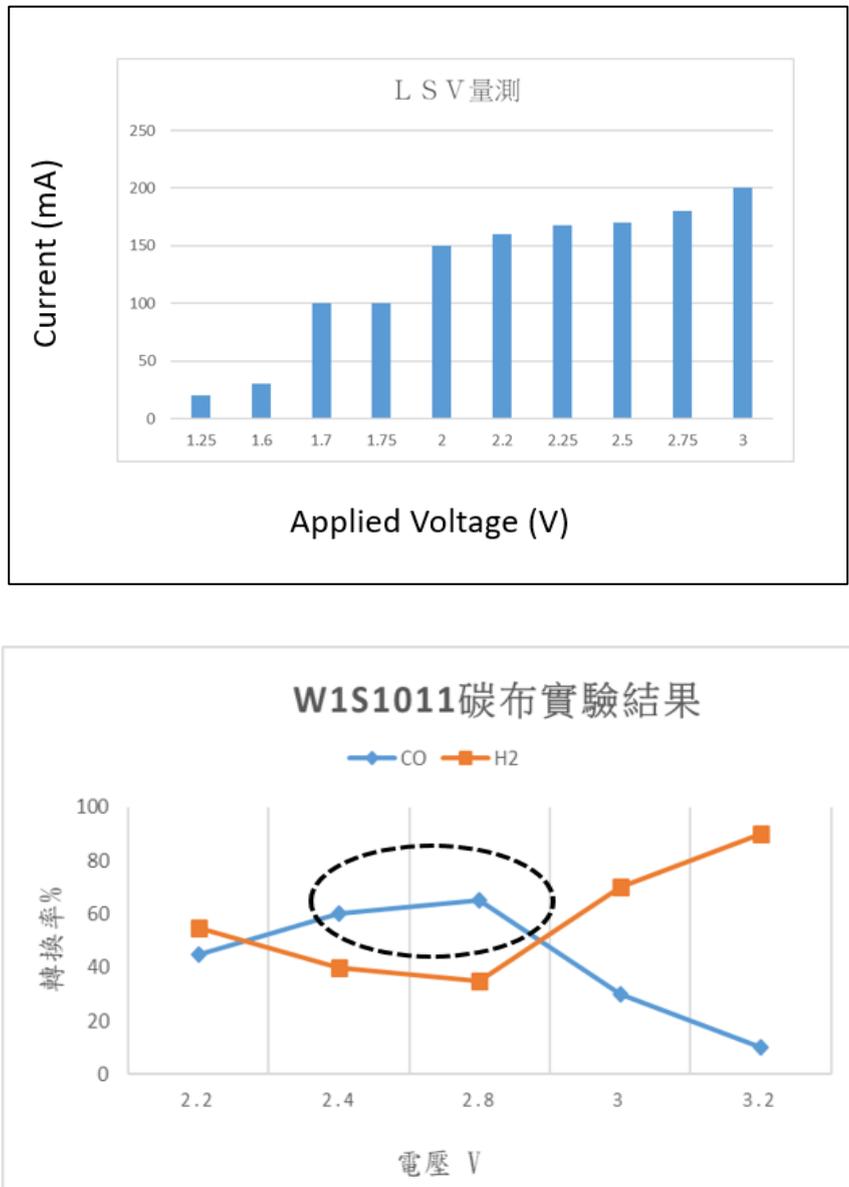


圖 39. CeTech-W1S1011 carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果

■ Sigracet 39 BB carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果如圖 40 所示；其 Sigracet 39BB(德國)的 CO 生成率可達 85% ，在 2.2~3.6 V 其 CO 轉換率 >80% ； 2.6~3.4V CO 轉化率 >90%

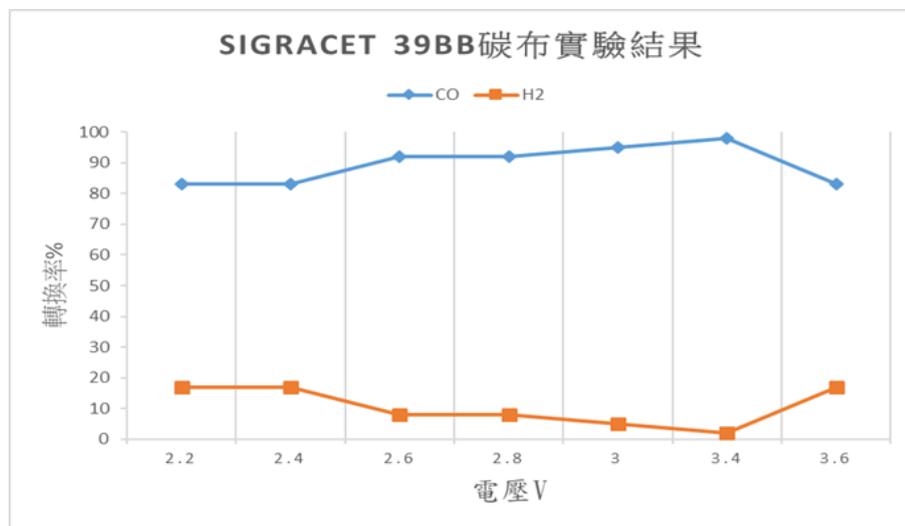
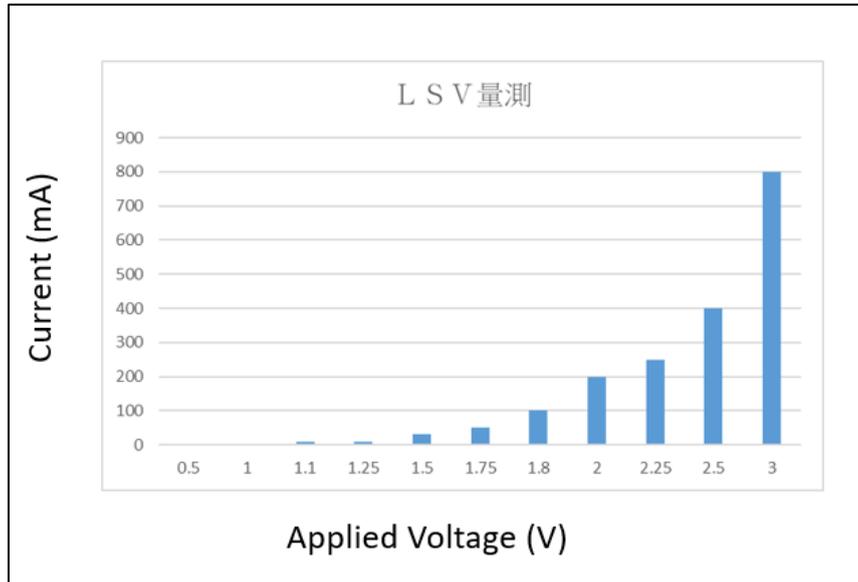


圖 40. Sigracet 39 BB carbon cloth 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果

■ CeTech-GDS310 carbon paper 碳紙表面活性測試與 CO 轉換率測試結果如圖 41 所示；其 CeTech-GDS310 carbon paper (台灣碳能)的 CO 生成率可達 30~40%

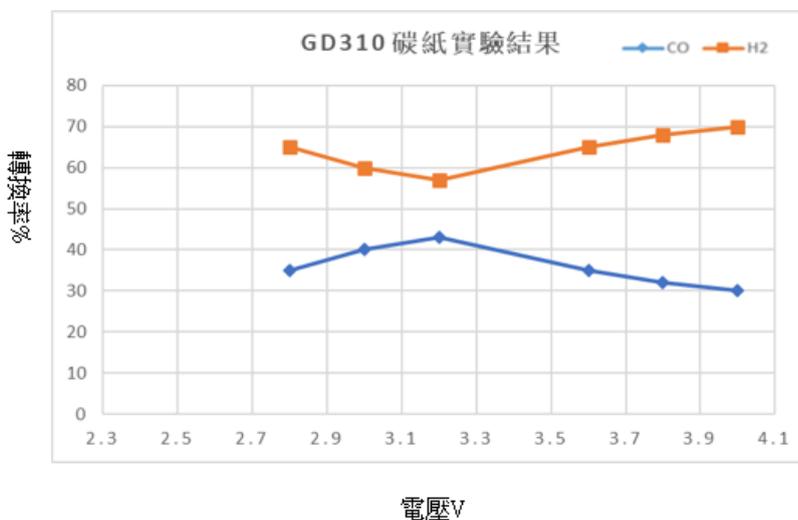
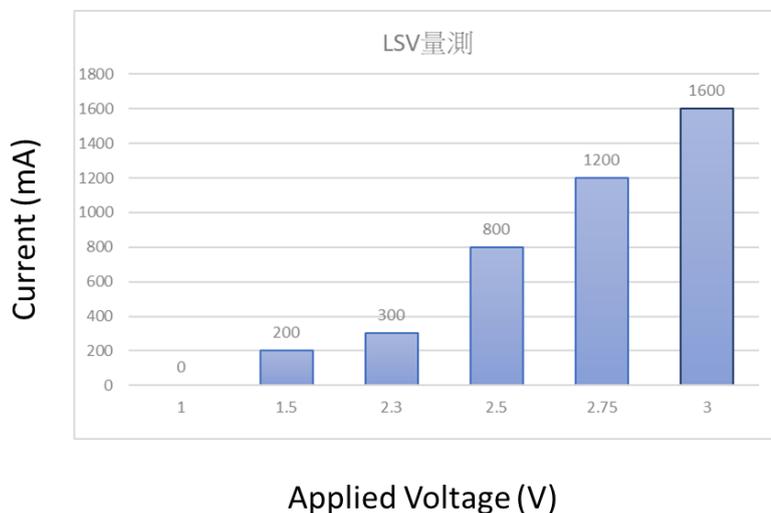


圖 41. CeTech-GDS310 carbon paper 碳布表面活性測試與 CO 轉換率測試結果

3.5 低能耗高價值陽極系統技術開發

本計畫執行重點:主要發展低能耗高價值陽極系統;並完成低耗能陽極系統之合適觸媒選擇。其查核內容為:氧化半反應之電壓能降低至 1.35V 以下。

本計畫分別測試以泡沫銅基材、泡沫鎳基材為主,搭配不同合金之觸媒,如:鎳鈷、鈷、鉑、錫、鎳磷、銻、鈀-鎳(65:35)、鈀-鎳鈳(80:20)、錫-鈀-鎳(25:15:60)、錫-鈀-鋅-銅(60:24:7:9)等不同金屬觸媒,由於鈀與鎳之間存在協同作用,能改變單金屬催化陽極的特性,隨鈀含量增加,反應起始電位顯著降低,雖然純鈀觸媒在 100 mA 的反應電流下,有最小之反應電位 0.54 V,但純鈀金屬的價格較高,且鈀觸媒的壽命較差,故將會選擇鈀-鎳(65:35)為最佳之觸媒選擇,在 100 mA 的反應電流下,有最小之反應電位 0.58 V。

執行內容如下:

本計畫將使用多孔泡沫金屬網及金屬纖維氈當作陽極,分別透過單金屬泡沫金屬催化陽極氧化半反應及複合金屬陽極氧化半反應測試;分別測試 12 種以上的觸媒種類;透過電鍍方式將單金屬或是複金屬沉積在陽極材料上,觸媒金屬分別為金、銀、錫、鈦、銅、鎳、白金、鈀、鎳鐵、鎳鈷、錫鈀、鎳磷、銻等或其合金。透過陽極半反應效能測試包含了電化學的性質量測來針對陽極半反應所需能耗進行分析以及產物鑑定分析來針對陽極半反應之產物選擇性進行分析,為使技術成果展現出最高的商業價值,不僅需要將所需能耗降至最低外,產物選擇性亦須考量,以最大程度的降低後續產物分離所需之成本與額外能耗。

本計畫之陽極半反應測試將會藉由不同過渡金屬製備之泡沫金屬材料或是多孔纖維作為工作電極,並將反應活性面積定量控制在 $1 \times 1 \text{ cm}^2$,藉以標準化分析單位電流密度之能耗與相應半反應電位。並依圖 42 之電解電池架設進行電化學量測。所選用之電化學系統為 **Biologic-VSP300 potentiostat**,針對不同實驗進行線性掃描伏安法(LSV)、循環伏安法(CV)以及定電流測(Chronoamperometry)之量測,並針對催化電流與反應動力學之分析或是表面催化環境之表現分析,深入了解不同催化材料之特性。同時亦會對測得之系統阻抗進行電位降補償(iR-drop compensation)。根據下列方程式進行可逆氫電極電位換算(reversible hydrogen electrode, RHE)。

$$E_{RHE} = E_{WE} + 0.210(\text{Ag/AgCl}, 3\text{M KCl}) + 0.0591 \times \text{pH} - 0.85 \times iR_{\text{Compensate}}$$

式一. 可逆氫電極電位換算公式

參考電極選用為氯化銀電極 Ag/AgCl(3 M KCl 溶液)，對電極為白金絲(φ1mm)，而工作電極則為各製程製備之特殊陽極電極，其上之觸媒材料將針對本計畫所選定之乙醇氧化反應進行催化反應。選用之反應物為標準無水乙醇(>99.5%)、高純氫氧化鉀、高純去離子水(18.2MΩ)，並且為排除氧氣所造成之影響會在實驗前以高純氮氣(5N, 99.999%)進行預曝氣。

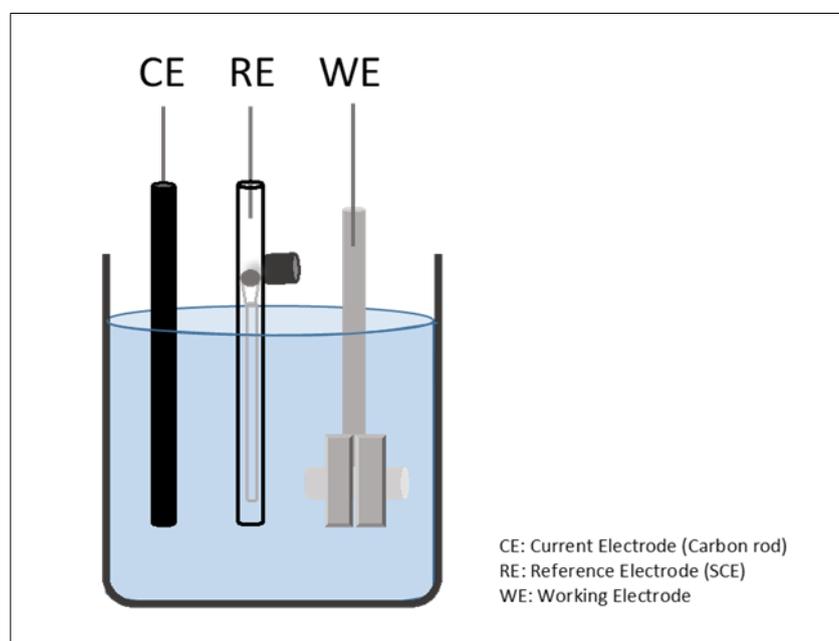


圖 42. 電化學量測電解電池架設配置示意圖

根據實驗需求，測量定電流時的電壓數值，掃描伏安法測量一定電位範圍的電流表現或者阻抗量測工作電極與參比電極之間的系統阻抗值。電解液為 1 M KOH，根據實驗需求加入不同量的乙醇進行測試。電解液通過蠕動泵以 20 mL min^{-1} 的流速在系統內循環；在進行氣體產物鑑定時，載氣氫氣流速通過流量控制器 (Bronkhorst) 固定為 30 mL min^{-1} ，並使用流量控制器進行實時監測。

為進行氣體產物分析，將流過陽極之流動氣體接到氣相層析儀 (Agilent

7890B) 進行分析。儀器上配備了熱導分析儀(TCD)和火焰離子化偵測器(FID)。為確

保實驗的再現性，每組實驗均將電位施加 200 秒以上，待系統進入穩態後開始進行氣體組成量測分析。並對所得產物進行法拉第效率分析，根據下式計算各法拉第效率值 (Faradaic efficiency, F.E.)：

$$\text{F.E. (\%)} = \frac{\text{moles of products} \times n \times F}{\text{total passed charge (C)}}$$

式二、法拉第效率計算公式

式中的 n 係各產物之電子轉移數，F 為法拉第常數 96485 C mol^{-1} 。

為測定液體產物之選擇性，會將反應後之電解液取出並藉由高效能液相層析 (Agilent 1260 Infinity II) 進行定量分析，儀器配置了折射率偵測器(refractive index detector)及可變波長偵測器(Variable Wavelength Detector)可針對不同液體分析物進行定量分析，為確保系統之穩定性與再現性每組電位均會累積 100 庫倫以上之總電荷再開始進行液相產物分析，並進行法拉第效率計算(同上式二)。

3.5.1 陽極材料規格選擇

表 11. 陽極材料:多孔泡沫金屬的規格

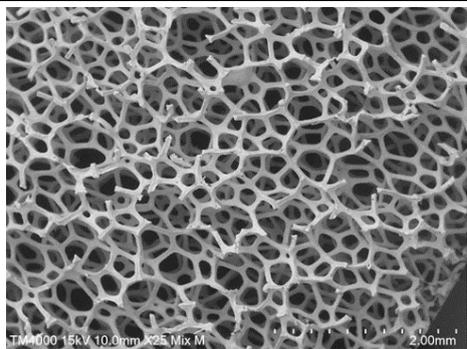
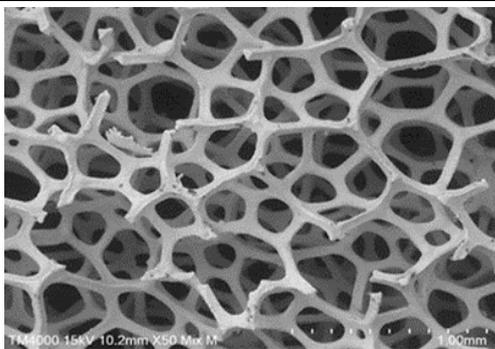
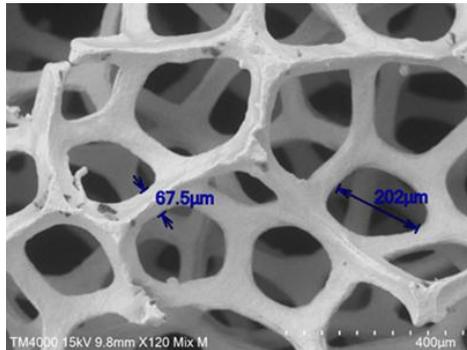
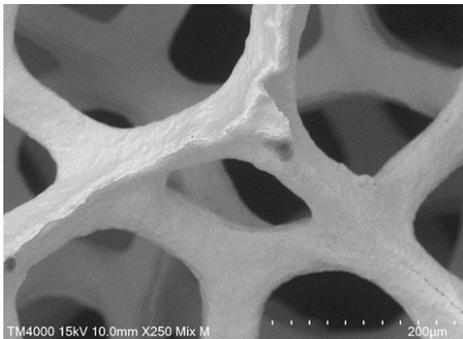
<p>厚度:0.6 mm 面密度:280 g/m² 氣孔率> 80% 延展性:縱向> 5%，橫向> 12% 孔徑:110 PPI</p>	
	
	

表 15. 陽極材料:多孔金屬纖維氈的規格

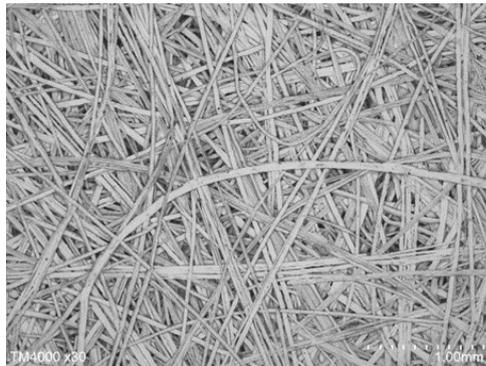
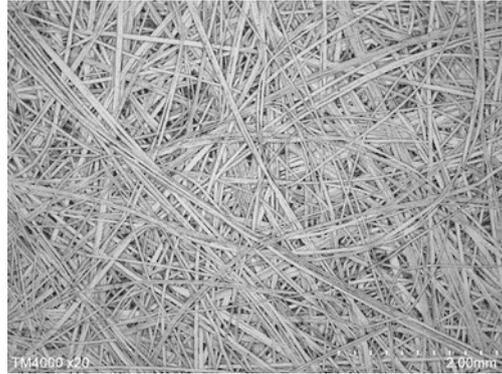
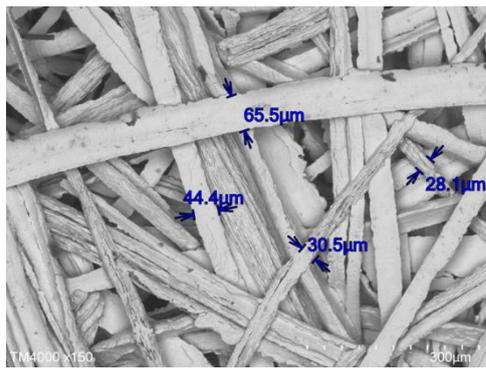
厚度:0.6 mm

金屬纖維寬度:30~100 μm

氣孔率> 70%

延展性:8 %

單位重量:500 g/m^2

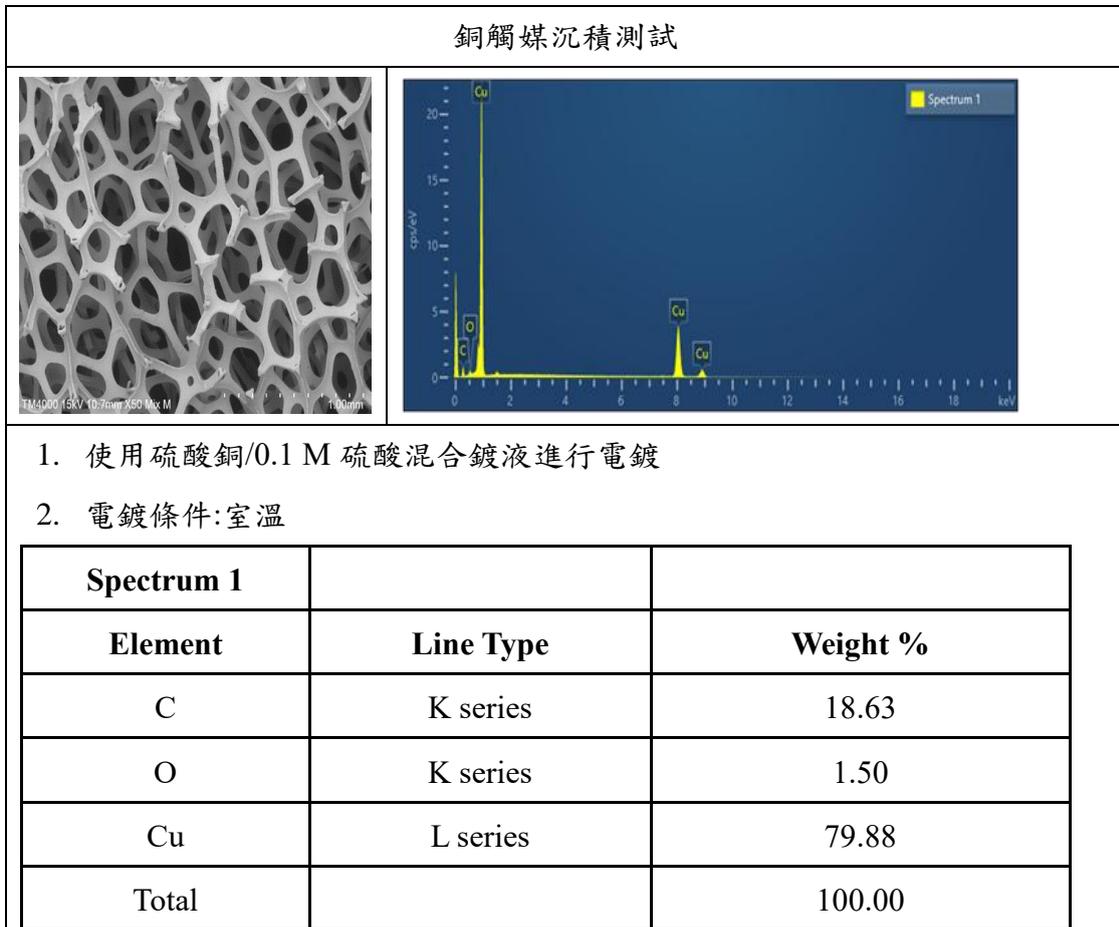


3.5.2 陽極泡沫金屬觸媒沉積後外觀，如表 16 所示

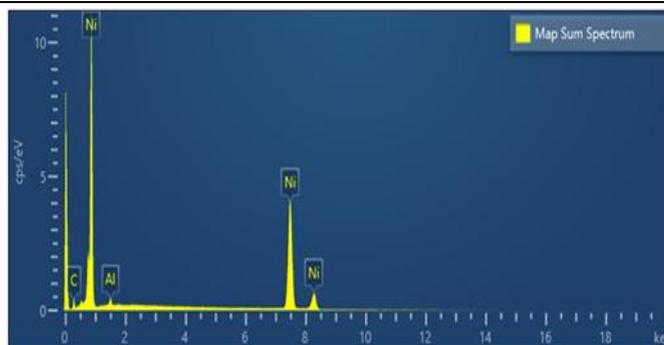
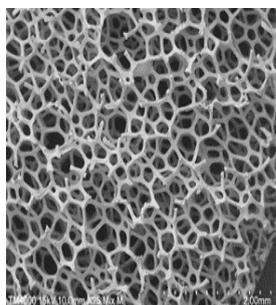
表 12. 陽極觸媒沉積後外觀

金	鎳磷	鎳鐵
		
鋅	鎳	鈦纖維氈
		
銅	銀	鈳
		

3.5.3 單一及複合金屬觸媒沉積製作方式



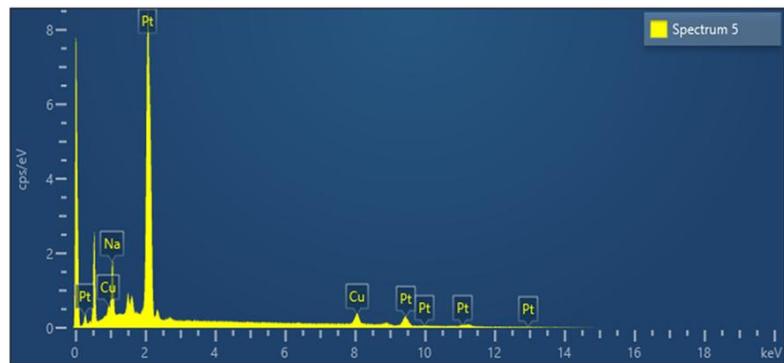
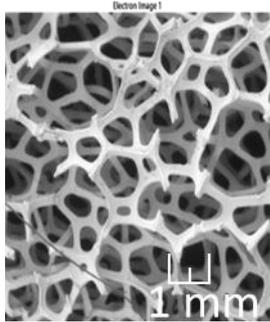
鎳觸媒沉積測試



1. 使用胺基磺酸鎳(Ni:90 g/L)鍍液進行電鍍
2. 溫度:52 °C/pH:4.3

Map Sum Spectrum		
Element	Line Type	Weight %
C	K series	9.45
Ni	K series	90.55
Total		100.00

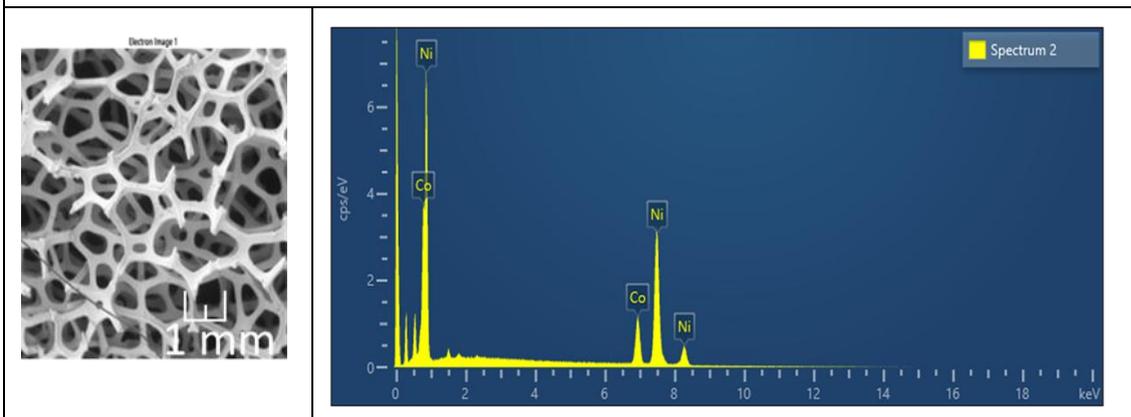
白金 Pt 觸媒沉積測試



1. 使用商用白金鍍液進行電鍍
2. 銅金屬網當底材，溫度:80 °C

Spectrum		
Element	Line Type	Weight %
Na	K series	7.26
Cu	L series	2.88
Pt	M series	89.86
Total		100.00

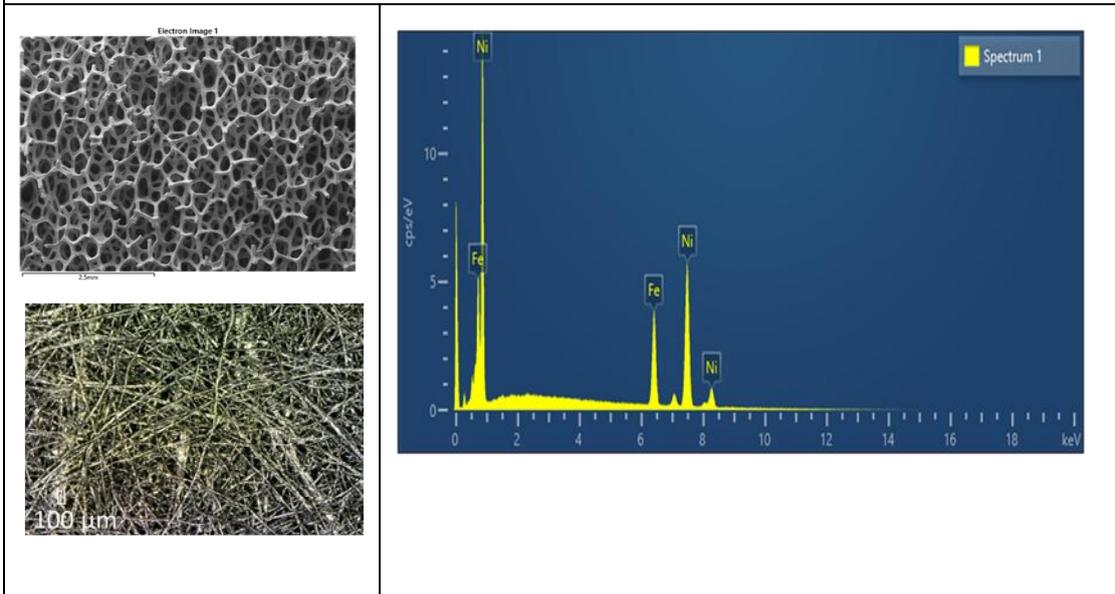
鎳鈷觸媒沉積測試及外觀



1. 使用氨基磺酸鎳(Ni: 90g/L)與氨基磺酸鈷合金鍍液進行電鍍
2. 溫度:52 °C, pH:4.5
3. 合金比:Ni: Co=78.5:21.5

Spectrum 1		
Element	Line Type	Weight %
Co	K series	21.42
Ni	K series	78.58
Total		100.00

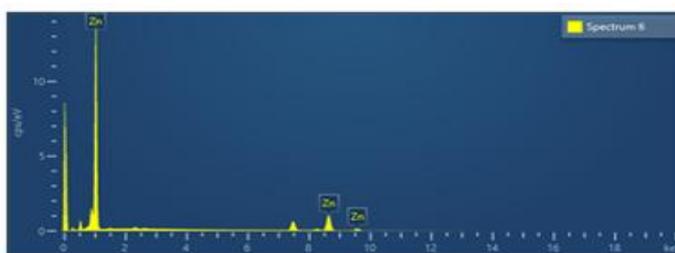
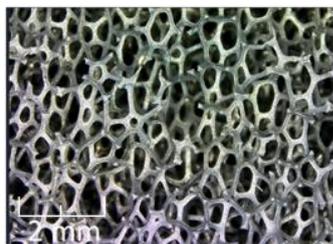
鎳鐵觸媒沉積測試及外觀



- 1.使用氨基磺酸鎳與硫酸亞鐵合金鍍液進行電鍍
- 2.溫度:52 °C , pH: 3.5
- 3.合金比:Ni:Fe=60:40

Spectrum 1		
Element	Line Type	Weight %
Fe	K series	60.11
Ni	K series	39.89
Total		100.00

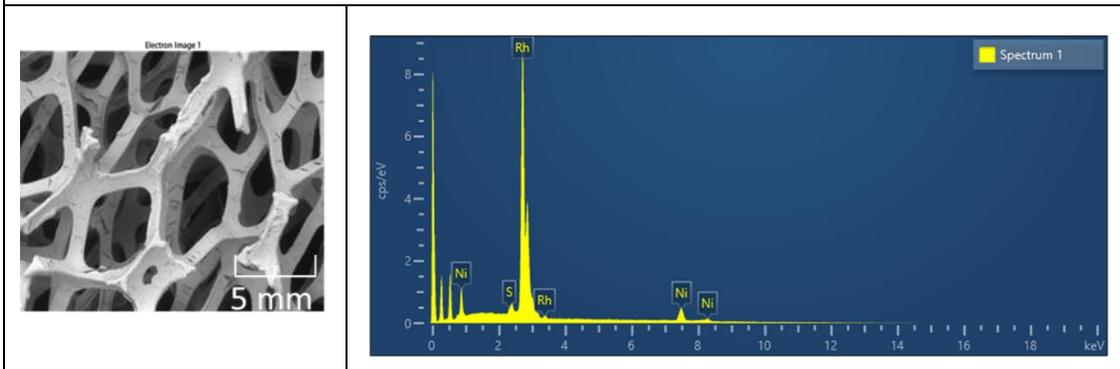
鋅觸媒沉積測試及外觀



1. 使用硫酸鋅電鍍液進行電鍍
2. 溫度: 室溫 ; pH: 5.2

Spectrum 6				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zn	L series	100.00	0.00	100.00
Total		100.00		100.00

銑觸媒沉積測試及外觀

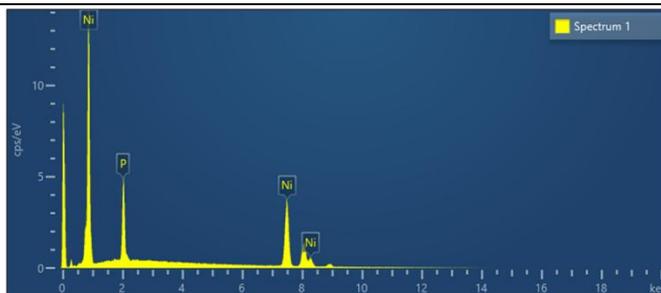
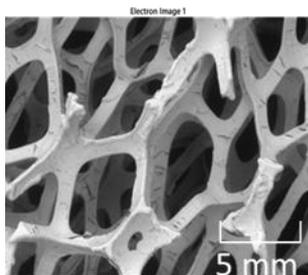


1.使用商用銑鍍液進行電鍍

2.溫度:70 °C , pH:3

Spectrum 1		
Element	Line Type	Weight %
S	K series	0.52
Ni	K series	13.80
Rh	L series	85.67
Total		100.00

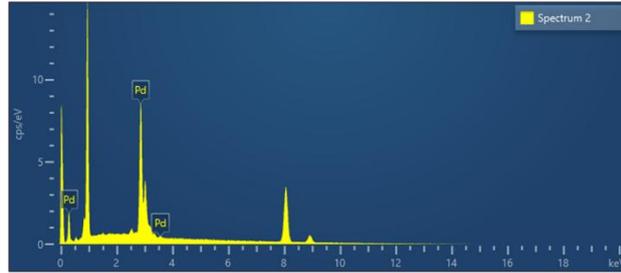
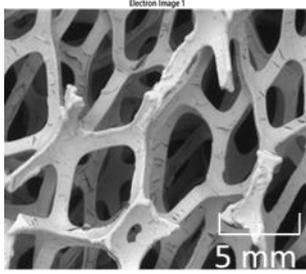
鎳磷觸媒沉積測試及外觀



- 1.使用酸性(氯化鎳+次亞磷酸鈉)酸性鍍液進行電鍍
- 2.溫度:80 °C , pH:3.4
- 3.Ni:P:85:14

Spectrum 1		
Element	Line Type	Weight %
P	K series	14.75
Ni	K series	85.25
Total		100.00

鈀觸媒沉積測試及外觀



1.使用鹼性氯化鈀鍍液進行電鍍

2.溫度:70°C , pH:8

Spectrum		
Element	Line Type	Weight %
Pd	L series	100.00
Total		100.00

3.6 單金屬泡沫金屬催化陽極氧化半反應活性測試

為開發高效能催化陽極電極需使電極具有高反應表面積來提升反應物擴散反應之反應面積，而多孔性的泡沫電極便具有此一特性；且泡沫電極之孔隙率亦會影響反應物之擴散速率，過小的孔隙將抑制流體之通過率進而抑制反應效能。故此處特意選用孔徑合適(孔隙率 80%、110ppi)之基材來進行測試，接著於其上生長不同金屬催化層如圖 43 所示，並針對不同的材料進行乙醇氧化反應之活性測試。

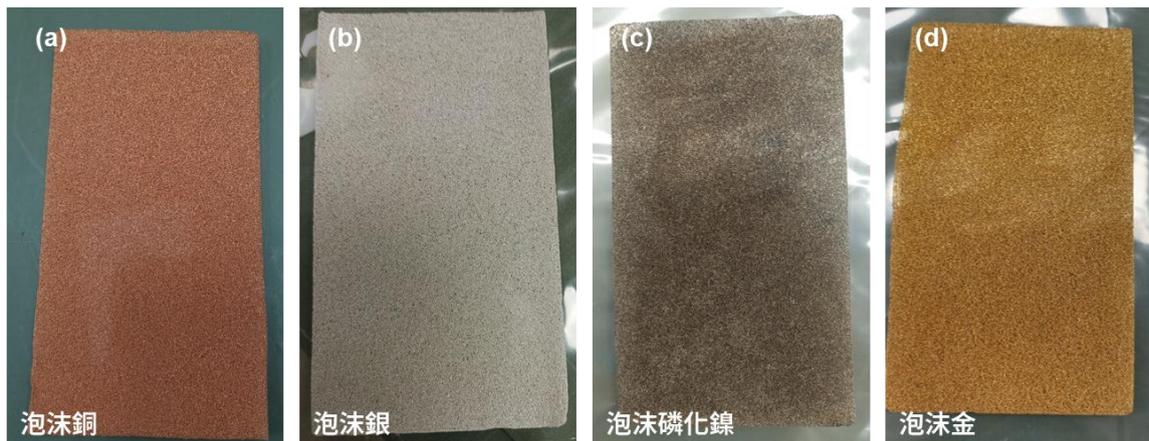


圖 43. 不同泡沫金屬催化陽極材料 (a)泡沫銅 (b)泡沫銀 (c)泡沫磷化鎳(Ni:P = 88:12) (d) 泡沫金

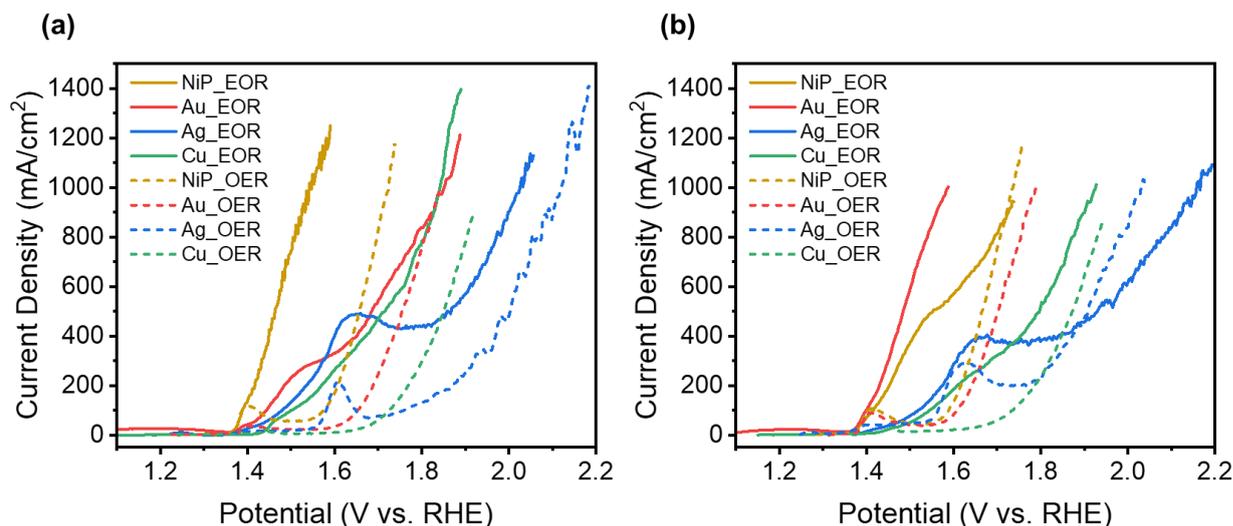


圖 44. (a)未酸洗 (b)酸洗之不同泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據

圖

圖 44 為不同泡沫金屬之電化學量測數據，在掃描速率 50mV/s 之掃速下完成之氧化活性分析，從未酸洗之樣品中，根據各組樣品與不含乙醇之對照組進行比較可觀測到活性大小依序為磷化鎳、泡沫金、泡沫銅、泡沫銀，而其中泡沫金的樣品可以觀測到峰型的氧化電流，其成因係乙醇氧化過程受到擴散或受速率瓶頸反應影響而使得乙醇氧化速率在電位較低的區間受到抑制，若需改善此一情形則需針對反應中間體的吸/脫附速率或是反應物之質傳速率著手。在酸洗後可以觀察到在泡沫金的樣品上，此一情形得到極大的改善，根據初步實驗結果推測其可能是受雙金屬協同效應影響而有此一提升的發生；另一邊看到磷化鎳的材料在酸洗後反而活性略為下降，推測為酸洗過程中將部分具活性之催化材料一同移除所導致，由於鎳金屬對酸之反應性會高於銀、金等惰性貴金屬，故酸洗後造成此一結果。為更進一步瞭解在催化陽極表面之化學環境與反應狀態，分別對其進行 X 光繞射分析來解析催化材料於酸洗前後之結構變化(如圖 45)，可以看到在酸洗後銅的特徵峰強比例上升，在 EDS 的分析上亦可觀察到此一現象，由於酸洗將催化金屬鍍層破壞使得內側的銅基底裸露，而銅-金協同效應可能改變了原先的反應機制，使得反應中間體的吸/脫附之活化能，進而改變催化表面之動力學表現。

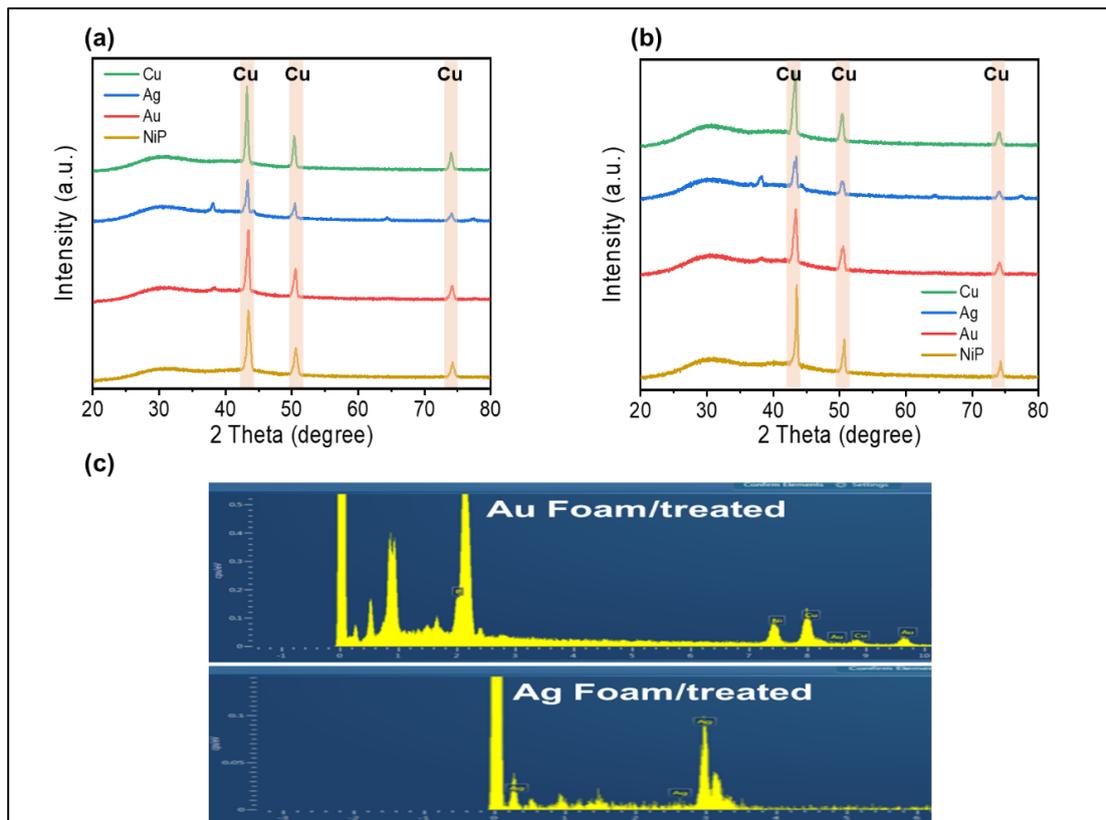


圖 45. (a)未酸洗 (b)酸洗之不同泡沫金屬催化陽極材料 X 光繞射數據圖與(c)酸洗後之泡沫金及泡沫銀之能量散射 X 射線譜(EDS)

除了針對電流效能進行分析外，亦透過定電壓測定法來測量不同電壓下對乙醇氧化產物之選擇性分析，從圖 40 之產物法拉第效率分析圖可以觀察到除了泡沫銅以外其他材料均顯示極佳的單一產物選擇性，有大於 80% 左右的電子均用於乙醇轉為乙酸之氧化反應，單一產物的選擇性愈高，即表示後續所需之產物分離成本可大幅降低。然而亦可觀察到泡沫銀的活性隨著電位增加法拉第效率大幅降低，係由於電位增加時其進行醇氧化反應之位點轉作水氧化之反應位點，從而使得乙酸之選擇性下降，如何使醇氧化反應中心能夠穩定存在便能有效改善此一現象並放大可操作之電位範圍，降低工業化所需之門檻。

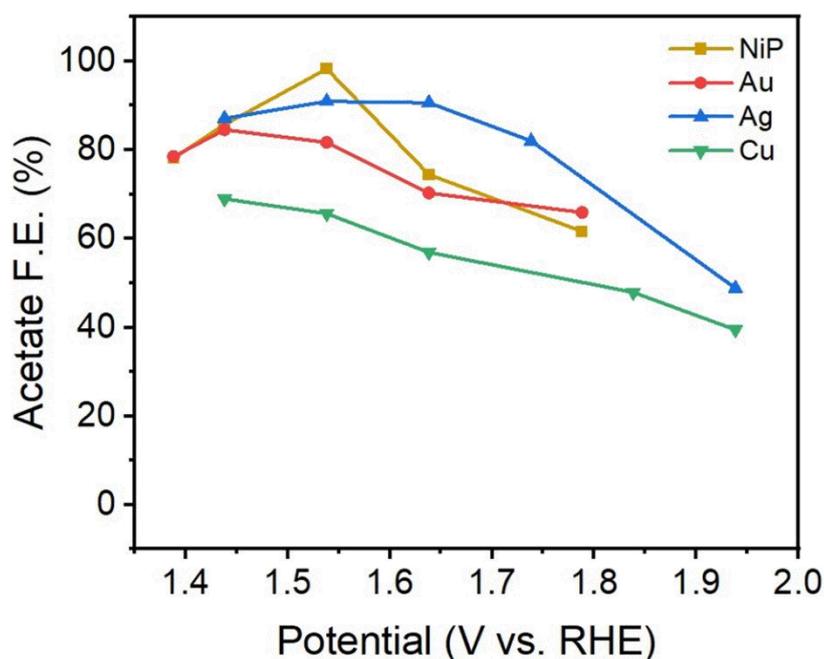


圖 46. 不同泡沫金屬催化陽極材料不同電位下之乙酸法拉第效率圖

3.7 複合金屬催化陽極氧化半反應活性測試

為針對乙醇氧化半反應設計高效能觸媒以有效降低系統陽極能耗，單一金屬由於僅有有限的電子組態或是結構，導致無法精確地調整催化材料表面與反應物之間的結合能，兩者結合能之高低會在反應物/產物的吸附/脫附上不同程度的影響所需之反應能耗(電位)，過高的結合能往往會阻礙產物離去，反之若過低的結合能則會降低反應物的利用率。為設計開發最適觸媒，可藉由調控不同金屬比例、不同程度之參雜等來達到調整材料結合能之目標，本計畫選出不同組成之複合金屬材料來進行廣泛篩選與測試，其中針對 20 種複合泡沫金屬測試來對最適催化條件做更進一步的解析。此外，為探討孔隙對於材料之影響，亦額外選用 5 種金屬氈材料來做活性之探討與數據資料的完善。

3.7.1 銅系複合泡沫金屬催化陽極

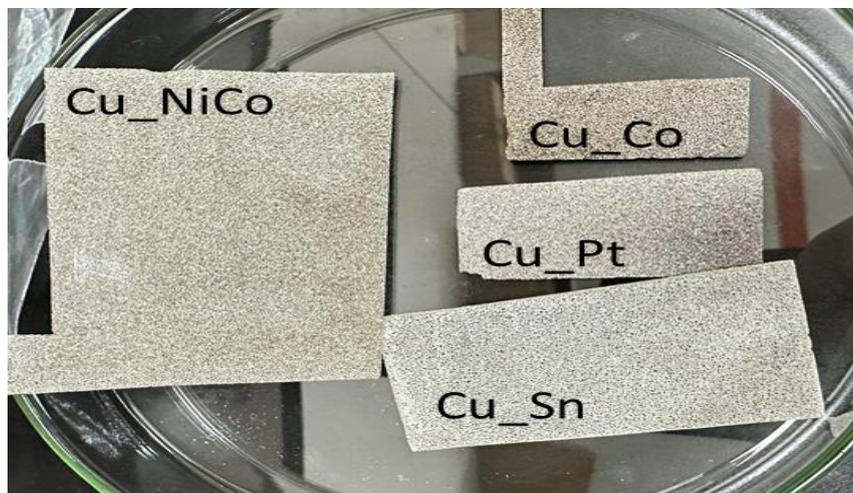


圖 47. 不同銅系泡沫金屬催化陽極材料，依序為銅-鎳鈷、銅-鈷、銅-鉑、銅-錫

從先前實驗結果來看，可以發現銅基材料由於導電性佳且與其他異金屬可發揮協同作用進而提升反應活性，因此特意選用銅基材料結合鎳鈷、鈷、鉑以及錫來進行複合材料之陽極活性測試(如上圖 47 所示)。並對四種複合銅系泡沫陽極分別進行乙醇氧化反應測試與對照組之比對，其中可以看到活性大小由高至低依序為：銅-鎳鈷、銅-鈷、銅-錫和銅-鉑。為了讓數據便於標準化分析，分別將各組測試結果在工業標準常用的 10 mA/cm^2 、 100 mA/cm^2 下之電位標記出來，並整理為表格方便後續比較，從表格結果可以看出銅-鎳鈷陽極具有最佳的反應活性，且反應起始電位以降低至 1.3 V (vs. RHE) 左右，相比於對照組的析氧反應電位降幅也來到了 210 mV ，所節省的能耗也來到 16% 。

表 17. 銅系複合泡沫金屬催化陽極不同電流密度下之電位表

	10 mA	100mA
Cu_Co	1.41V	1.46V
Cu_NiCo	1.35V	1.45V
Cu_Pt	1.46V	1.55V
Cu_Sn	1.43V	1.55V

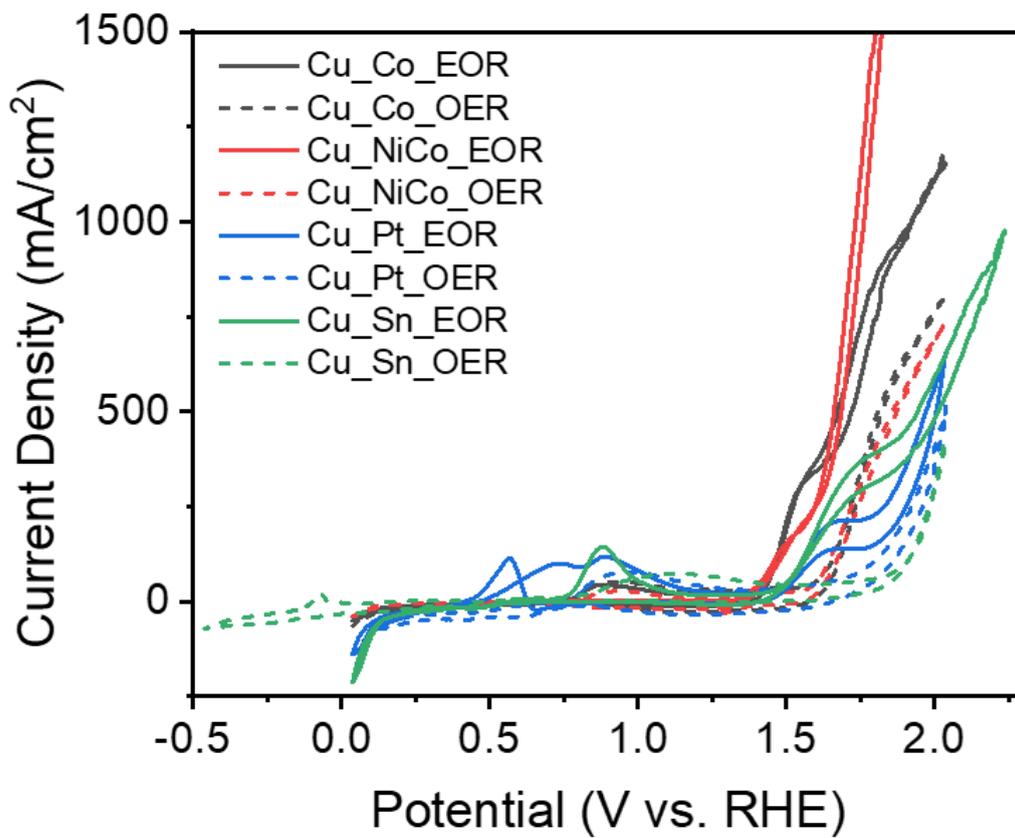


圖 48. 不同銅系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

3.7.2 鎳系複合泡沫金屬催化陽極

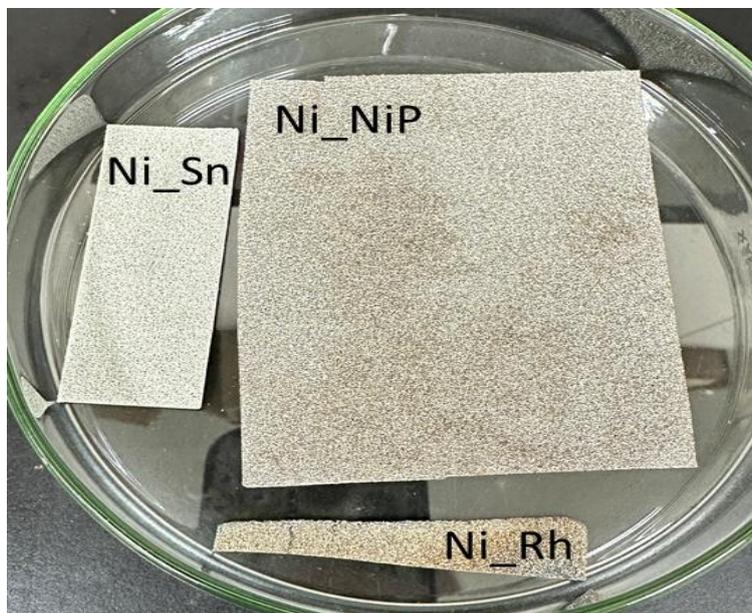


圖 49. 不同鎳系泡沫金屬催化陽極材料，依序為鎳-錫、鎳-磷化鎳、鎳-銨陽極

為了廣泛蒐集不同觸媒於乙醇氧化反應之催化特性，本計畫的實驗另外選用了鎳基泡沫金屬作為基材來製備複合金屬催化陽極，由於鎳與銅同屬 3d 過渡金屬具有相似的電子親和性與電子結構，也極為適合用作陽極催化材料。上圖 43 為藉加工鎳基泡沫金屬而得的複合催化陽極材料，此處亦針對不同材料進行陽極乙醇氧化活性測試，從線性掃描伏安法數據圖上可以看到鎳基材料皆有很好的表現，其催化起始電位都落在 1.3V (vs. RHE) 的位置，惟各材料電子傳遞特性仍有些許差異造成隨著電流趨勢略有變化，其中表現最佳的係鎳-銨複合材料在 100 mA/ cm² 的電流密度下電位僅需 1.37V (vs. RHE)。在鎳基材料的測試中，可以觀察到鎳和錫共同存在時亦有協同效應發生，改變了原先的反應途徑而在 0 V (vs. RHE) 處開始有明顯的氧化電流發生，相比水氧化反應之對照組並沒有該氧化峰之存在，故可以推斷其係乙醇氧化反應發生所造成之催化電流。後續亦將針對錫金屬之複合材料進行進一步的測試，來找到更低反應電位需求的高效能催化陽極。

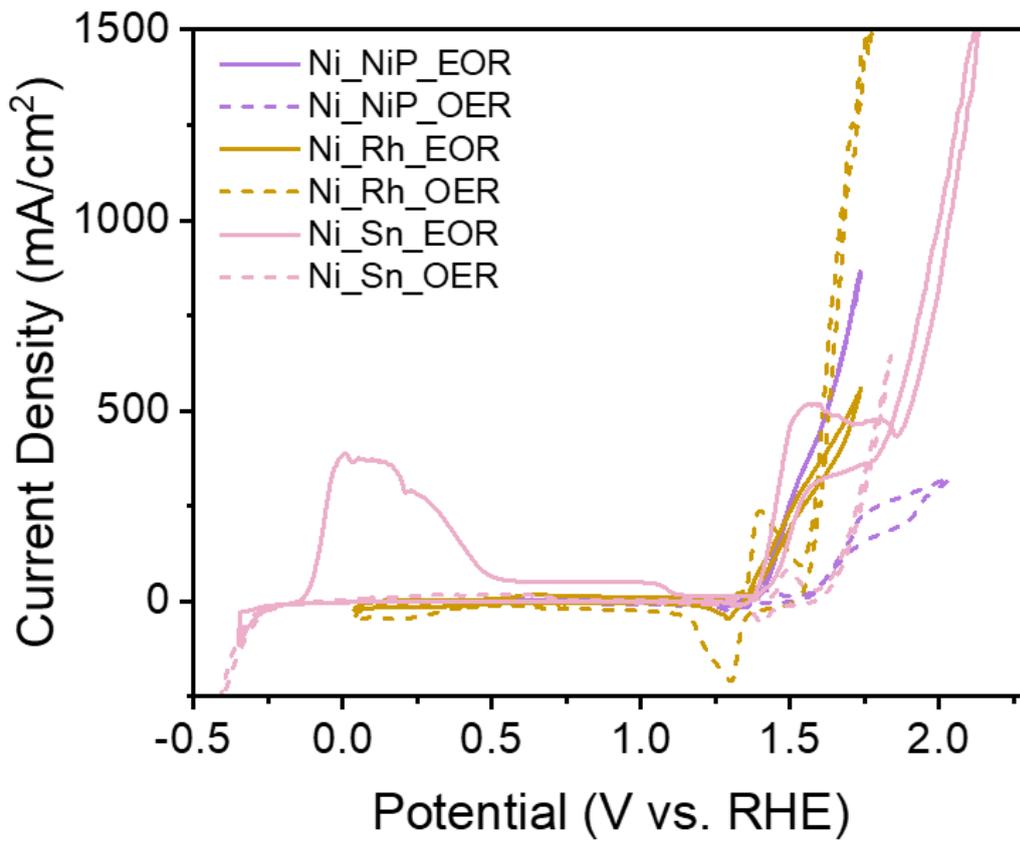


圖 50. 不同鎳系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

表 13. 鎳系複合泡沫金屬催化陽極不同電流密度下之電位表

	10mA	100mA
Ni_NiP	1.34V	1.4V
Ni_Rh	1.32V	1.37V
Ni_Sn	1.33V	1.38V
Ni foam	1.34V	1.4V

3.7.3 其他金屬化合物泡沫金屬催化陽極



圖 51. 不同複合泡沫金屬催化陽極材料，依序為磷化鎳、鎳鐵、金氈、泡沫金

鑒於早先實驗已驗證了鎳基催化陽極與金催化陽極之優異表現，後續實驗便針對鎳基泡沫金屬電極與改變金催化陽極之條件進行進一步之測試，在圖 52 的線性掃描伏安法數據圖上可以看到本組樣品與先前之磷化鎳和金催化陽極之活性比較，其中隨著磷化鎳鍍層厚度增加其反應起始電位略為往前，這說明其對於乙醇氧化反應的啟動有正面的增益，改善了反應啟動所需耗費之活化能因而降低反應起始電位；然後隨著電流增加至 100 mA/cm^2 時該趨勢反轉為較薄的磷化鎳陽極之電位較低，這邊推測係由於較薄磷化鎳電極具有較高比例的磷含量，而其會造成鎳金屬具有較高的化學價態，當處於高價的金屬反應中心較不會隨著電位的增加而變得不穩定，反之低價態的金屬反應中心需耗費額外能量進行氧化才能轉化為高價穩定態，而造成了這樣的趨勢結果。鎳基催化陽極的活性大小由高至低的順序為：磷化鎳(薄)、磷化鎳(厚)、鎳鐵、氧化鎳。在金催化電極的比較中，則是可以看到隨著增加了金的厚度是有效地降低反應所需電位 $0.02\text{-}0.04\text{V}$ ，但厚度的改變

對於催化性的提升仍有限，厚度所增加的電極製備成本與所減少的電能消耗必須一同列入考量才能製備具應用性的工業化催化陽極。

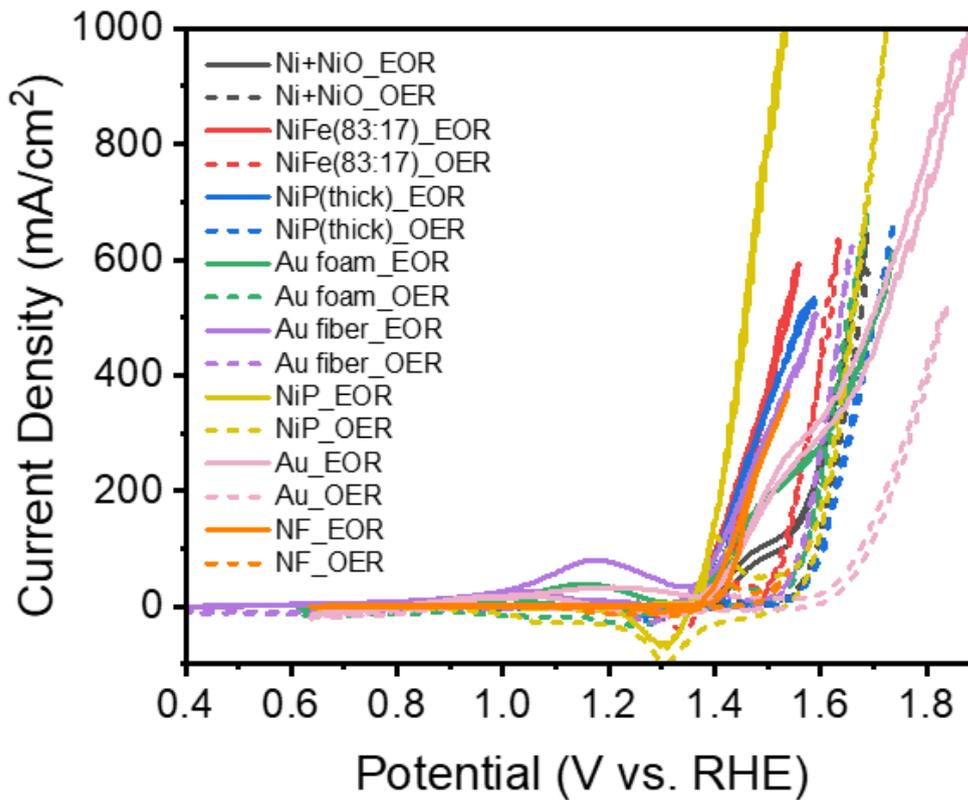


圖 52. 不同複合泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

表 19. 不同複合泡沫金屬催化陽極不同電流密度下之電位表

	10 mA	100 mA
Ni+ NiO	1.39V	1.48V
NiFe(83:17)	1.36V	1.4V
NiP(thick)	1.34	1.4V
Au foam	1.34V	1.42V
Au fiber	1.38V	1.4V
NiP	1.35V	1.39V
Au	1.38V	1.44V
Nick foam	1.37 V	1.43V

3.7.4 鈀系泡沫金屬催化陽極



圖 53. 不同鈀系泡沫金屬催化陽極材料，依序為黑鈀、鈀、鈀陽極

在過渡金屬中，鈀金屬具有和有機物的碳原子極佳的親和力，故亦多用於合成反應之觸媒中，在電化學乙醇氧化反應中亦可得益於鈀金屬之特性提供對碳原子之親和力，藉以穩定反應中間體並降低吸附/脫附所需之活化能。從下方的不同鈀泡沫金屬催化陽極所量測之電化學活性數據可以看到從 0.4V (vs. RHE) 的位置開始便有催化氧化峰的發生，相比於水氧化反應之對照組並無該氧化峰的存在可驗證該氧化電流係來自乙醇氧化反應之發生所產生之電流。然而不同於其他鎳基催化電極所具備持續上升的氧化電流，鈀作為乙醇氧化反應中心時並不穩定，將會隨著施加電位增加而改變其化學價態，且逐漸失去其活性，隨著電位持續增加，作為電極附載的鎳基材亦會開始參與乙醇氧化反應而有和先前其他鎳基催化陽極相似之表現。由於鈀所具有之特性大幅改變了乙醇氧化反應在金屬觸媒表面之反應機制，進而造成了接近 1V 之能耗減少；後續可以藉由不同的臨場光譜實驗(XAS、拉曼光譜等)來獲取更深入的反應機制信息，協助鈀系高效催化陽極之開發，如何在低電位下進行乙醇氧化反應並穩定催化陽極反應中心金屬之結構/化學價態將會是開發出符合工業需求之低能耗電極的關鍵，若能大幅降低所需能耗便也同時向技術之工業化、商業化邁進了一大步。

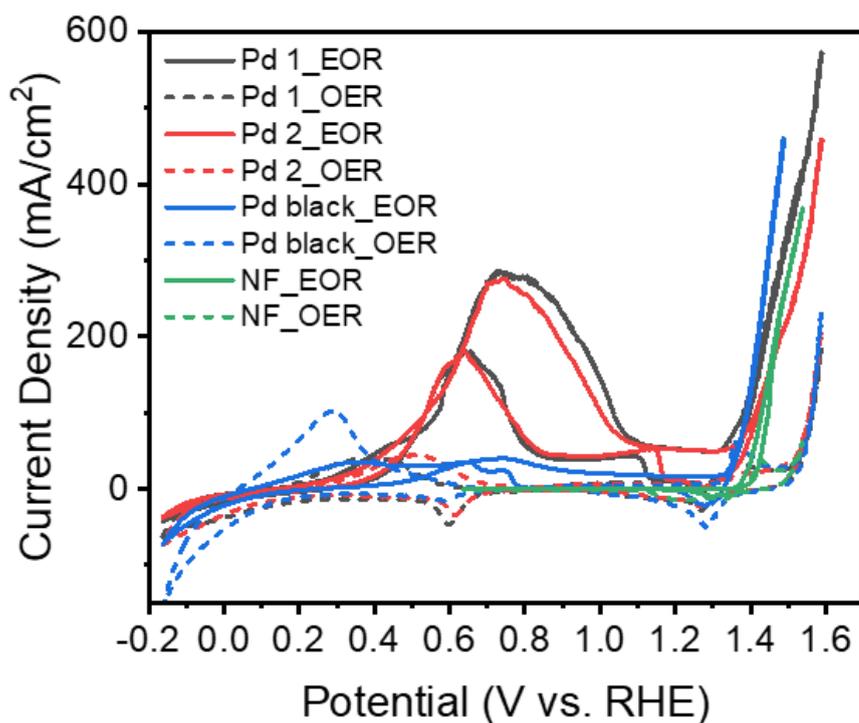


圖 54. 不同鈀系泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

表 20. 不同鈀系泡沫金屬催化陽極不同電流密度下之電位表

	10 mA	100mA
Pd1	0.25V	0.57V
Pd2	0.24	0.54
Pd black	—	1.39V
Nickel foam	1.4 V	1.45V

3.7.5 不同鈀系複合泡沫金屬催化陽極

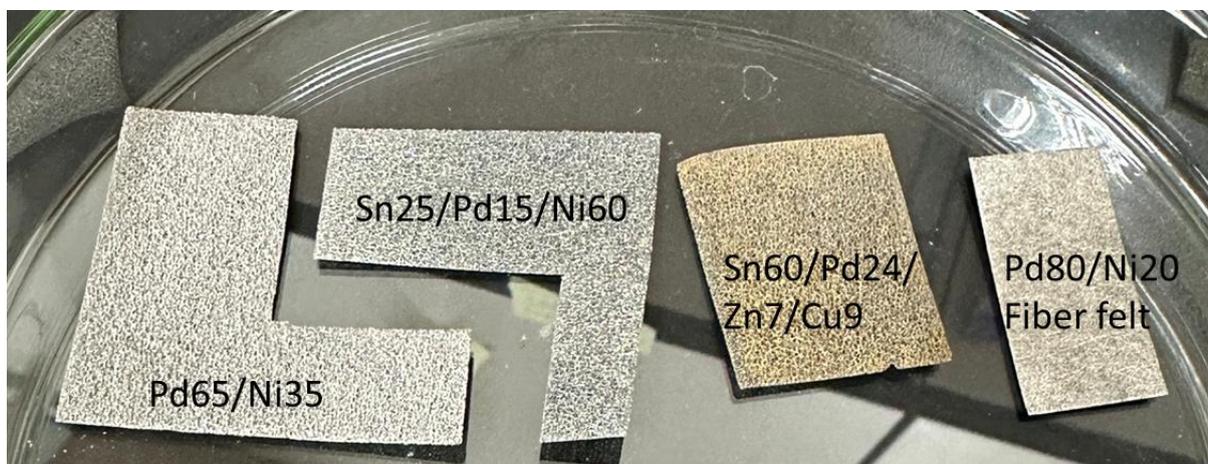


圖 55. 不同鈀系複合泡沫金屬催化陽極材料，依序為鈀-鎳(65:35)、錫-鈀-鎳(25:15:60)、錫-鈀-鋅-銅(60:24:7:9)、鈀-鎳氈(80:20)陽極

為更深入分析鈀系觸媒以及其反應機理，本計畫持續針對鈀金屬與其他泡沫金屬一同製備為一系列之鈀系複合泡沫金屬催化陽極，並添加了不同比例之錫金屬，調節電極反應表面與反應物之結合能進而降低反應過程所需之活化能。根據電化學的活性分析結果可以看到活性大小由高至低排序為：鈀-鎳(65:35)、鈀-鎳氈(80:20)、錫-鈀-鎳(25:15:60)、錫-鈀-鋅-銅(60:24:7:9)。相似於鎳-錫所表現出的協同效應，鈀與鎳亦有協同作用的發生可以改變單金屬催化陽極之特性，從下表中所對應的電位可以看出隨著鈀含量的增加可以大幅降低反應的起始電位，然而在這組樣品中由於金屬氈電子傳遞能力與反應物質傳能力較低，進而影響其動力學上的反應速率，因而導致隨著電流增加至 100 mA/cm^2 時，具有較高鈀含量之金屬氈電極電位反而比鈀-鎳(65:35)泡沫金屬電極之電位略低一些。

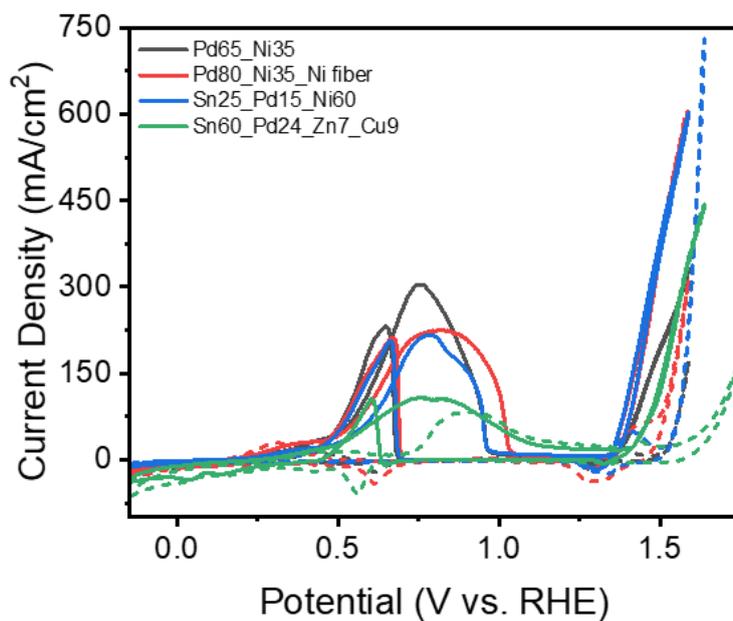


圖 56. 不同鈀系複合泡沫金屬催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

表 21. 不同鈀系複合泡沫金屬催化陽極不同電流密度下之電位表

	10mA	100mA
Pd65_Ni35	0.29V	0.58V
Pd80_Ni20_Ni fiber	0.25V	0.6V
Sn25_Pd15_Ni60	0.3V	0.64V
Sn60_Pd24_Zn7_Cu9	0.37	0.7

3.7.6 不同金屬氫催化陽極

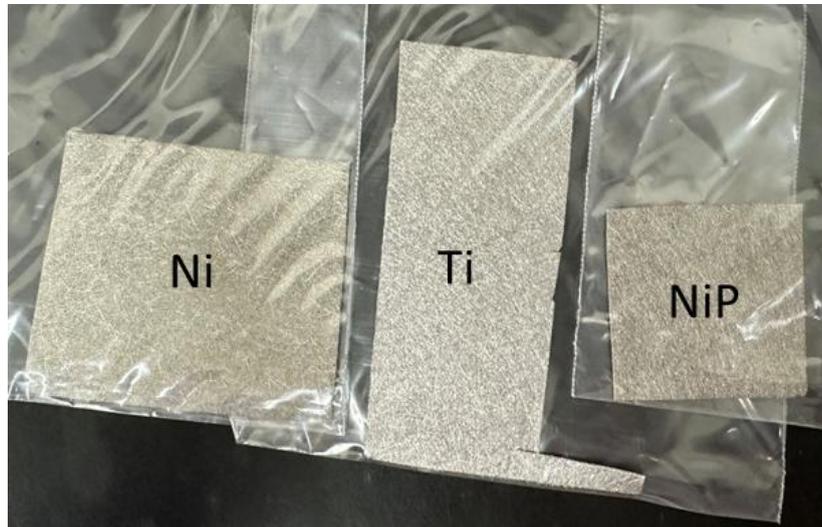


圖 57. 不同金屬氫催化陽極材料，依序為鎳氫、鈦氫、磷化鎳氫陽極

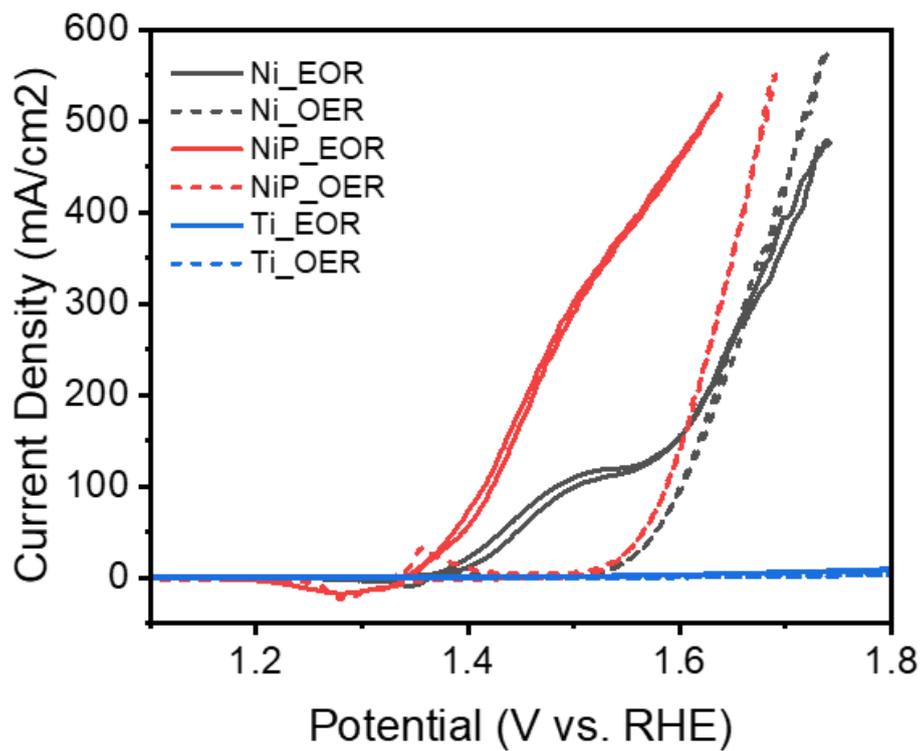


圖 58. 不同金屬氫催化陽極材料線性掃描伏安量測數據圖

為探討不同孔隙比例的基材對於陽極觸媒開發的影響，此處亦挑選了不同的金屬氈材料來進行測試。在上圖的不同金屬氈催化陽極於乙醇氧化電化學活性量測對比途中可以看到活性大小由高至低分別為：磷化鎳氈、鎳金屬氈、鈦金屬氈。由於鈦金屬本身特性相對穩定不易參與反應，故可以觀測到在實驗量測的範圍內幾乎沒有乙醇氧化之催化電流生成；一般而言由於金屬氈的孔洞較小，導致反應物無法及時擴散至反應物表面進而導致了電流增加時，需要更高的電位來生成異相催化界面的電位差進而吸引更多的反應物至電極表面持續進行反應，所以可以看到同樣是鎳材料的金屬氈與泡沫金屬於起始電位由與相似的化學性質故電位都是落在 1.34V (vs. RHE)，但隨著電流增加所需電位亦因前述原因而逐漸增加，這對於工業應用動輒數百毫安甚至數安培的電流密度操作條件並不相符，若考量到技術未來於工業之應用性則必須考慮在大電流密度下材料性質的變化；而由於金屬氈孔隙率較少的特性在磷參雜的磷化鎳氈反而因為磷的比例得以增加而有更好的活性，這也提供了催化陽極設計開發的另一條思路。

表 14. 不同金屬氈催化陽極不同電流密度下之電位表

	10mA	100mA
Ni fiber felt	1.34 V	1.44 V
NiP fiber felt	1.31 V	1.38 V
Ti fiber felt	1.78 V	-
Nickel foam	1.34 V	1.4 V

3.8 CO₂ 轉換模組驗證及 CO₂ 處理量達測試(1 噸/年)

本次機台設計是根據陰陽極反應後之生成物不同及自動控制等製程需求進行機台設計，並於 9 月底已經製作完成，開發一套自動化二氧化碳轉換成一氧化碳的設備；其設備架構中具有 100cm² 反應模組電極 cell 共 5 組與 400cm² 反應模組電極 cell 共 5 組，其流程設計架構如圖 59 所示；轉換模組機台配備架構分成自動控制區、二氧化碳模組反應區、及電解液儲存區及生成物儲存區，其配置圖如圖 60 所示。機台目前每小時規劃處理量可達 114.3 升 CO₂(約 0.21 公斤)；其處理時間累積須達 100 小時，其 CO 實際其實際產生量為 97.6 升每小時，電轉化率平均可達 85.42%。

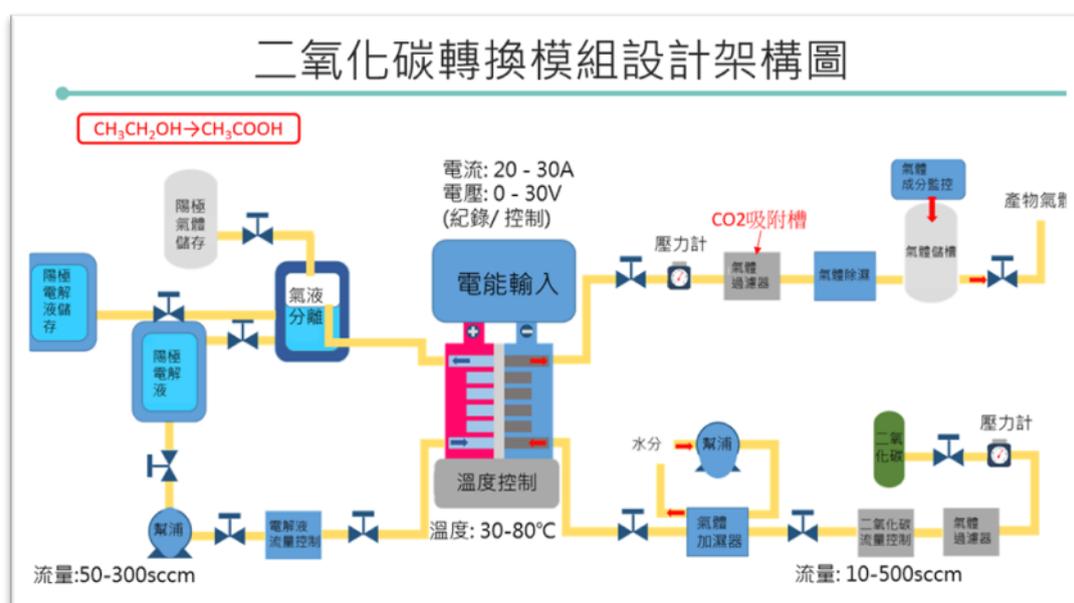


圖 59. 二氧化碳轉換模組流程設計架構

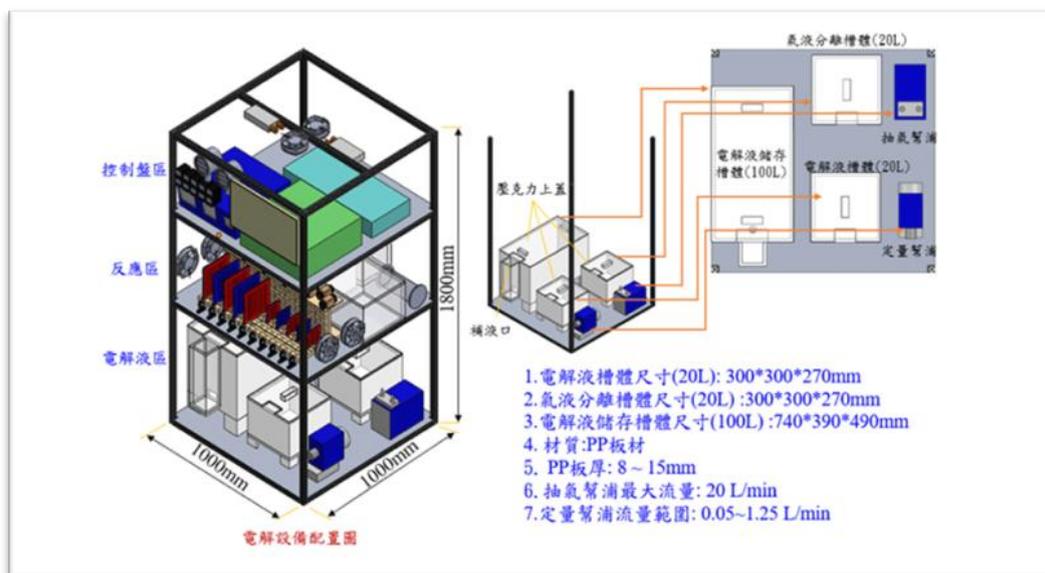


圖 60. 二氧化碳轉換設備配置架構

3.8.1 二氧化碳模組反應區設計及製作

其反應模組共有十組，100cm²反應模組電極共有 5 組，400cm²反應模組電極 cell 共有 5 組，其組裝後如圖 61 所示。

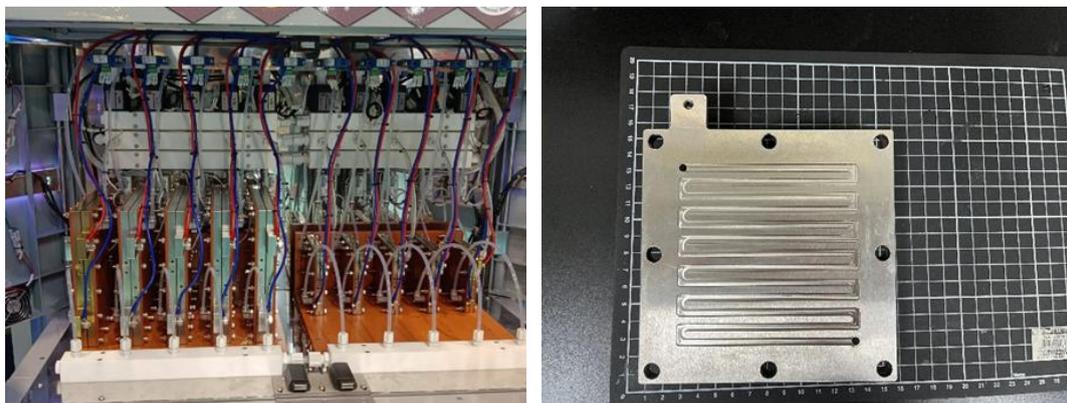


圖 61. 二氧化碳轉換電解槽架設與電槽內部結構

3.8.2 二氧化碳模組自動控制區設計及製作

■機台人機介面顯示，如圖 62 所示



圖 62. 機台人機介面顯示

3.8.3 模組反應區自動控制監測設計

自動控制包括反應槽溫度控制、氣體流量控制、電解液流量控制、反應槽電壓監控、反應槽電流監控、一氧化碳濃度監控、氫氣濃度監控、反應槽溫度監控，如圖 63 所示。



圖 63. 模組反應區自動控制監測

3.8.4 電解液儲存區及生成物儲存區自動控制監測設計

自動控制包括電解液儲存桶的液位高低控制、二氧化碳儲存之液位高低控制、生成物液位高低控制等及溫度控制，如圖 64 所示

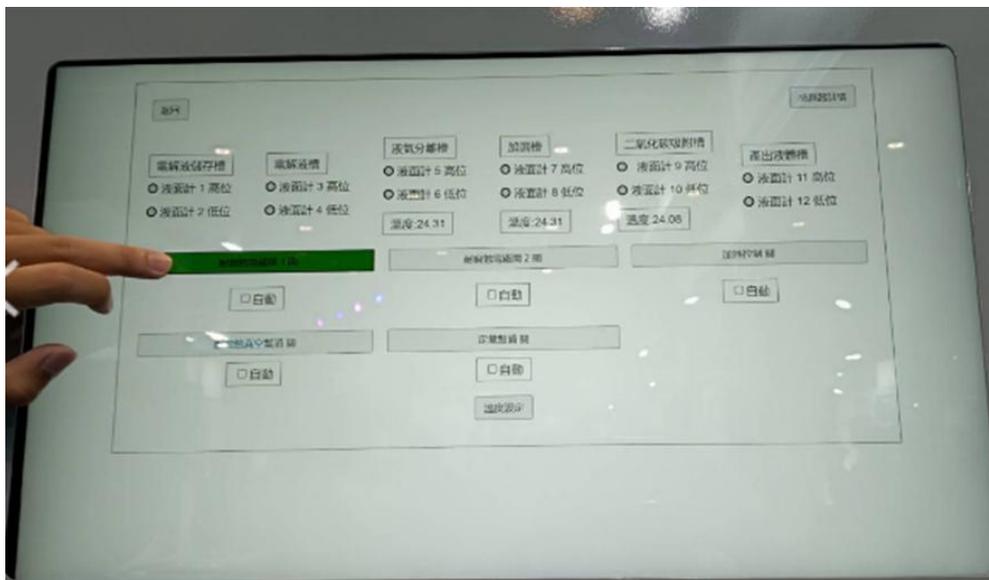


圖 64. 電解液儲存區及生成物儲存區自動控制監測

■ 電解液儲存及生成物儲存區外觀



圖 65. 二氧化碳轉換設備電解液儲存槽正面(左)與電解液加熱槽(右)



圖 66. 二氧化碳轉換設備電解液儲存槽背面(右)與電解液產物氣液分離槽(左)
二氧化碳轉換模組機台外觀如圖 67 所示



圖 67. 二氧化碳轉換模組機台外觀

3.8.5 CO₂ 轉換模組驗證及 CO₂ 處理量測試

驗證方式採用每日固定流量的二氧化碳(固定流量: 100 ccm)，電流密度為 100 mA/cm²，並連續運轉三小時，其時間累積須達 100 小時，以氣相層析儀分析其 CO 實際產生量，再計算出轉換率流量與電流值換算關係：

$$Q \left(\frac{L}{hr} \right) = \frac{I \text{ (A)} \times 3600 \left(\frac{s}{hr} \right) \times 24.5 \left(\frac{L}{mol} \right)}{n \times F \left(\frac{C}{mol} \right)}$$

其中 Q:處理 CO₂ 流量(升每小時), I: 電解電流(安培), n: 單位轉移電子數(轉換產物為一氧化碳時 n=2), F: 法拉第常數。

轉換量與電流值換算關係：

$$M \left(\frac{kg}{hr} \right) = \frac{I \text{ (A)} \times 3600 \left(\frac{s}{hr} \right) \times M_{CO_2} \left(\frac{g}{mol} \right) \times 10^{-3} \left(\frac{kg}{g} \right)}{n \times F \left(\frac{C}{mol} \right)}$$

其中 M:處理 CO₂ 總量(公斤每小時), I: 電解電流(安培), n: 單位轉移電子數(轉換產物為一氧化碳時 n=2), F: 法拉第常數, M_{CO₂}: 二氧化碳分子量。

轉換率換算關係：

$$T(\%) = \frac{\sum m(mol) \times n \times F \left(\frac{C}{mol} \right)}{q \text{ (C)}}$$

其中 T: 產物轉換率, m: 各產物之莫耳數(由 GC 與 HPLC 進行各產物定量分析), n: 單位轉移電子數, F: 法拉第常數, q: 反應過程電通量(庫倫)。

測試結果：

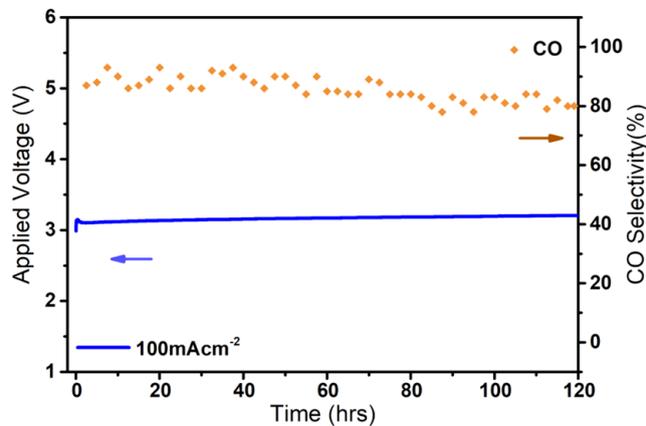


圖 68. 二氧化碳轉換模組實際長時間穩定性暨效能測試

根據實際測試效能進行計算，在電流密度為 100 mA/cm^2 的測試條件下，可轉換的二氧化碳量為 0.046 升/小時/平方公分 (即 0.082 克/小時/平方公分)，而長時間穩定的平均轉換率為 85.42% ，根據以上數值可得出被轉換為 CO 的量為 0.038 升/小時/平方公分 (即 0.045 克/小時/平方公分)。

本設備測試條件有效反應面積為 2500 cm^2 ，故整體二氧化碳轉換量可達 114.3 升/小時 (即 0.21 公斤/小時)，可實際產生一氧化碳 97.6 升每小時 ；年處理量可達約 1001 立方公尺 的二氧化碳氣體，即 1.798 噸 之二氧化碳並可產生 855 立方公尺 的一氧化碳氣體(總重約 0.977 噸)。

目前國內的碳排係數與電價來做衡量，為了使 CO_2 轉換具有負碳效果與經濟效益，產物為 CO 的狀況下，電位需控制在 3.2 V 內，目前本研究操作電壓為 3 V 。當前國內 CO_2 電催化轉化系統仰賴之電力來源係屬火力發電為主，而其會產生能耗造成間接碳排並影響整體減碳效益，因此為有效評估當前 CO_2 轉換之真實負碳效果，必須同時將電解所去化的負碳排與電能所產生的間接碳排一併考慮。為了方便與台灣電力碳排係數(2023 年: $0.494 \text{ kg eCO}_2/\text{kWh}$)進行比較，下圖所顯示即為不同單位產品消耗每度電可達成之減碳量，其中一氧化碳消耗每度電可去化約 0.65 kg eCO_2 ，顯示在當前的碳排指數環境下其可有效創造真實負碳效益。隨著碳排指數的逐年降低與系統能耗的逐步優化，未來更可以在不同的碳轉化產品上達到真實負碳效果。不同單位產品消耗每度電力能耗可達成之減碳量因此可達到負碳效果。

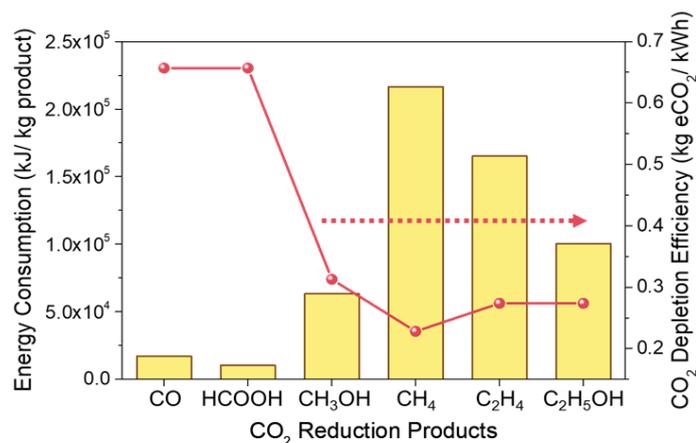


圖 69. 不同單位產品消耗每度電力能耗可達成之減碳量

第四章 結論與建議

本計畫透過化學改質碳布進行金屬沉積，Sigracet 39BB 碳布以奈米微孔結構和高孔隙率使 CO 生成率達 85%，陽極系統採泡沫金屬載體與鈀基觸媒實現低能耗應用，未來將提升反應面積與電流密度以實現商業化

1. 本計畫選用四種陰極碳布或碳紙透過化學改質處理，成功將原本雙面均為疏水特性，使其單面疏水角度可由原來的 140° 降為 $60\sim 90^\circ$ 以下。後續再(1)透過離子鈀觸媒接枝反應，將微量鈀金屬沉積於碳布上，(2)以化學銅反應將銅金屬沉積於碳布上，(3)藉由置換反應將銀沉積於碳布上。銅沉積厚度 $0.2\ \mu\text{m}$ /銀觸媒沉積厚度為 $0.6\ \mu\text{m}$ ，厚度誤差可小於 10%，銀觸媒面積可達 $400\ \text{cm}^2$ 以上。
2. 目前已完成四種不同的陰極碳布分別進行銅銀金屬沉積測試及 CO 轉化率測試

碳布名稱	奈米微孔結構	奈米孔隙率	厚度	氣體擴散時間	CO 生成率
CCP10 Plain (美國)	無	-	$381\ \mu\text{m}$	水能進入	最差，僅 20%
W1S1011 (台灣碳能)	有	60%	$410\ \mu\text{m}$	26~55 秒	40~60%
CeTech-GDS310 (台灣碳能)	無	-	$310\ \mu\text{m}$	<10 秒	30~40%
Sigracet 39BB (德國)	有	70%	$315\ \mu\text{m}$	1.5 秒	最高，85% 以上

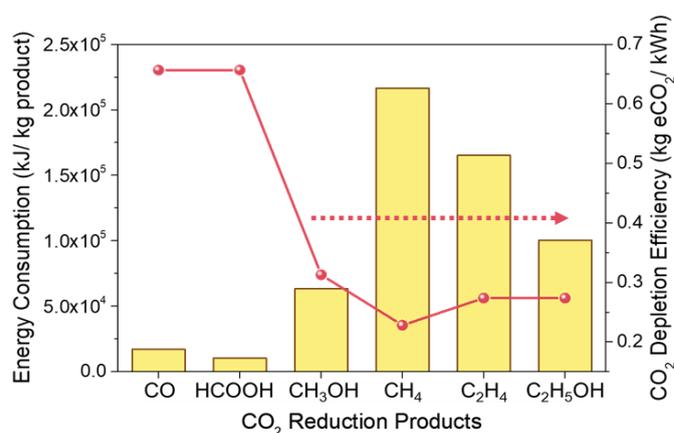
是否有微孔結構和奈米孔隙率是影響 CO 生成效率的關鍵因素，材料的厚度則會進一步影響 CO_2 的通過速度與轉化效率，兩者共同決定整體反應性能的優劣。

3. 在低耗能陽極系統開發方面，選擇「乙醇轉換為乙酸」，陽極結構、觸媒組成之影響：
 - a. 陽極電極載體結構選擇：在高電流密度($100\ \text{mA}/\text{cm}^2$)條件下，相較於以纖維氈金屬做為陽極載體，泡沫金屬(孔隙率 $> 80\%$ ，孔數 110 ppi，面密度 $280\ \text{g}/\text{cm}^2$)做為載體可顯著提升乙醇氧化反應的電催化活性。

- b. 觸媒選擇：分別沈積 12 種以上陽極金屬觸媒，包括金、銀、錫、銅、鎳、白金、鈀、鐵、鈷、鉍等單金屬及其複合合金，進行陽極氧化半反應測試。除了泡沫銅觸媒外，其餘金屬均顯示 >80% 的電子用於將乙醇氧化為乙酸，降低後續產物分離成本。
- c. 單金屬觸媒活性排序：磷化鎳 > 泡沫金 > 泡沫銅 > 泡沫銀。鎳基材料反應起始電位約 1.32 V (vs. RHE)
- d. 鈀基觸媒(鈀-鎳、錫-鈀-鎳等)的特點：
 - (1) 低能耗優勢：鈀基催化材料反應起始電位低至 0.25 V (vs. RHE)。鈀基觸媒因與有機物碳原子的高度親和性及協同效應，半反應電位可降低至 0.8~1V，適合低能耗應用。
 - (2) 晶向結構優化：改變鈀離子沉積還原電位，可獲得超過 94% 的 <111> 晶向結構，提高催化效能。
- 4. 本計畫之二氧化碳轉換模組機台主要是根據陰陽極反應後之生成物不同及自動控制等製程需求進行機台設計，機台架構可分成自動控制區、二氧化碳模組反應區、及電解液儲存區及生成物儲存區。反應區中具有 100 cm² 反應模組電極 5 組與 400 cm² 反應模組電極 5 組；有效反應面積為 2500 cm²。二氧化碳反應模組操作電壓為 3 V、電流密度 100 mA/cm² 時，經 120 小時穩定的平均轉換率為 85.42%。
- 5. 電流密度 100 mA/cm²、單一機台有效反應面積為 2500 cm² 時，每年 CO₂ 處理量可達 1.798 噸。若將 10 組反應模組反應面積皆改為 400 cm²，電流密度提昇至 200 mA/cm²，單機每年 CO₂ 處理可達 5.752 噸。未來亦可並聯複數機台以符合商轉應用所需。
- 6. 以目前國內的碳排係數與電價來做衡量，為了使 CO₂ 轉換具有負碳效果與經濟效益，產物為 CO 的狀況下，電位需控制在 3.2 V 內，目前本研究操作電壓為 3 V。

當前國內 CO₂ 電催化轉化系統仰賴之電力來源係屬火力發電為主，而其會產生能耗造成間接碳排並影響整體減碳效益，因此為有效評估當前 CO₂ 轉換之真實負碳效果，必須同時將電解所去化的負碳排與電能所產生的間接碳排一併考慮。為了方便與台灣電力碳排係數(2023 年: 0.494 kg eCO₂/ kWh)進行比較，下圖所顯示即為不同單位產品消耗每度電可達成之減碳量，其中一氧化碳

消耗每度電可去化約 0.65 kg eCO₂，顯示在當前的碳排指數環境下其可有效創造真實負碳效益。隨著碳排指數的逐年降低與系統能耗的逐步優化，未來更可以在不同的碳轉化產品上達到真實負碳效果。不同單位產品消耗每度電力能消耗可達成之減碳量因此可達到負碳效果。



7. 目前正與中石化及台塑等相關場域洽談，確定二氧化碳轉換模組的驗證場域，確認來源二氧化碳純度及供應方式。預計明年使用實際廠域之模擬氣體進行測試，進行 600 小時以上測試，同步收集陽極與陰極觸媒轉化效率。
8. 本計畫製作原型機台使用之碳布、陽極、觸媒及最終之測試條件歸納如下表：

項目	操作條件規格
二氧化碳轉換模組	<ol style="list-style-type: none"> 1. 尺寸:10 x 10 cm² 共 5 組；20 x 20 cm² 共 5 組 2. 模組材質:鈦鋼
陰極氣體擴散膜	<ol style="list-style-type: none"> 1. 氣體擴散膜材料: 材料品牌 Sigracet 39BB(德國) 2. 氣體擴散膜厚度: 315 μm 3. 親疏水處理: 一面角度 140°,另一面 72°
陰極觸媒	<ol style="list-style-type: none"> 1. 觸媒種類: 第一層:銅/第二層:銀 2. 觸媒厚度:銅:0.2 μm± 0.05 μm；銀: 0.6 μm ± 0.05 μm
陽極觸媒	<ol style="list-style-type: none"> 1. 多孔泡沫金屬網 2. 金屬網厚度:0.6 mm，面密度:280 g/m² 3. 金屬網氣孔率> 80%

	4. 孔數:110 PPI 5. 觸媒材料:鎳鈮合金(厚度:5~10 μm)
二氧化碳來源	1. CO ₂ 氣體: grade 4 (99.99 %) 2. 氣體流量: 3 sccm/cm ² ，操作壓力: 15 psi
二氧化碳電解液	1 M KOH (電解液流量為 1.02 sccm/cm ²)
隔離膜	質子交換膜材料: HA - K1025
二氧化碳轉換成 CO 之轉換率	電流密度 100 mA/cm ² 時，平均轉換率為 85.42 %
設備運作規格	1.本設備有效反應面積為 2500 cm ² 2. 單一機台每年可轉換的二氧化碳量為 1.798 公噸

建議事項

依據國發會 2050 淨零排放路徑規劃，台灣每年必須以負碳排技術(--碳捕捉再利用及封存(CCUS))處理超過 40.2 百萬公噸的 CO₂，才能達到淨零碳排。本計畫發展之「電化學 CO₂ 轉換 CO 反應模組」已確認操作電壓可降低至 3V；以目前國內的電力碳排係數(0.5 kg CO₂ e/kWh) 衡量，已可讓「再利用」技術達到負碳排效果。後續在經費允許的情形下，可將負碳排「碳捕捉」技術納入開發計畫，實現全系統負碳排。中長期可進行噸級二氧化碳轉換全系統設備之開發與場域驗證，協助台灣於 2050 年達到淨零排放的目標。

參考資料

- [1] Hori, Y., Kikuchi, K., & Suzuki, S. (1985). Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry letters*, 14(11), 1695-1698.
- [2] Hori, Y., Murata, A., & Takahashi, R. (1989). Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85(8), 2309-2326.
- [3] Wang, Y., Liu, J., Wang, Y., Al-Enizi, A. M., & Zheng, G. (2017). Tuning of CO₂ reduction selectivity on metal electrocatalysts. *Small*, 13(43), 1701809.
- [4] Benson, E. E., Kubiak, C. P., Sathrum, A. J., & Smieja, J. M. (2009). Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 89-99.
- [5] Schwarz, H. A., & Dodson, R. W. (1989). Reduction potentials of CO₂-and the alcohol radicals. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1), 409-414.
- [6] Gattrell, M., Gupta, N., & Co, A. (2006). A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of electroanalytical Chemistry*, 594(1), 1-19.
- [7] Kuhl, K. P., Hatsukade, T., Cave, E. R., Abram, D. N., Kibsgaard, J., & Jaramillo, T. F. (2014). Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40), 14107-14113.
- [8] Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N., & Jaramillo, T. F. (2012). New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 7050-7059.
- [9] Hori, Y. I. (2008). Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *Modern aspects of electrochemistry*, 89-189.

- [10] Ahn, S. T., Abu-Baker, I., & Palmore, G. T. R. (2017). Electroreduction of CO₂ on polycrystalline copper: effect of temperature on product selectivity. *Catalysis Today*, 288, 24-29.
- [11] Lee, J., & Tak, Y. (2001). Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂. *Electrochimica acta*, 46(19), 3015-3022.
- [12] Zhao, S., Jin, R., & Jin, R. (2018). Opportunities and challenges in CO₂ reduction by gold-and silver-based electrocatalysts: from bulk metals to nanoparticles and atomically precise nanoclusters. *ACS energy letters*, 3(2), 452-462.
- [13] Nanomaterials definition matters. (2019). *Nature Nanotechnology*, 14(3), 193–193. doi:10.1038/s41565-019-0412-3
- [14] Mistry, H., Varela, A. S., Köhl, S., Strasser, P., & Cuenya, B. R. (2016). Nanostructured electrocatalysts with tunable activity and selectivity. *Nature Reviews Materials*, 1(4), 1-14.
- [15] Tang, W., Peterson, A. A., Varela, A. S., Jovanov, Z. P., Bech, L., Durand, W. J., ... & Chorkendorff, I. (2012). The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(1), 76-81.
- [16] Manthiram, K., Beberwyck, B. J., & Alivisatos, A. P. (2014). Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136(38), 13319-13325.
- [17] Zhu, W., Michalsky, R., Metin, O., Lv, H., Guo, S., Wright, C. J., ... & Sun, S. (2013). Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16833-16836.
- [18] Reske, R., Mistry, H., Behafarid, F., Roldan Cuenya, B., & Strasser, P. (2014). Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(19), 6978-6986.
- [19] Wang, L., Nitopi, S. A., Bertheussen, E., Orazov, M., Morales-Guio, C. G., Liu, X., ... & Jaramillo, T. F. (2018). Electrochemical carbon monoxide reduction on polycrystalline copper: effects of potential, pressure, and pH on selectivity toward multicarbon and oxygenated products. *Acs Catalysis*, 8(8), 7445-7454.

- [20] [Murata, A., & Hori, Y. (1991). Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64(1), 123-127.
- [21] Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1989, 85 (8), 2309–2318.
- [22] Ma, S., Sadakiyo, M., Heima, M., Luo, R., Haasch, R. T., Gold, J. I., ... & Kenis, P. J. (2017). Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu–Pd catalysts with different mixing patterns. *Journal of the American Chemical Society*, 139(1), 47-50.
- [23] Yaqoob, L., Noor, T., & Iqbal, N. (2021). A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. *RSC advances*, 11(27), 16768-16804.
- [24] Bai, S., Xu, Y., Cao, K., & Huang, X. (2021). Selective ethanol oxidation reaction at the Rh–SnO₂ interface. *Advanced Materials*, 33(5), 2005767.

電化學減碳技術與評估減碳效益之參考文獻

- [1] Phil De Luna et al., (2019). What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?. *Science* 364, aav3506. DOI:10.1126/science.aav3506.
- [2] Matthew J. et al., (2018). General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (6), 2165-2177 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03514.
- [3] Masel, R.I. et al., (2021). An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO₂ electrolysis. *Nat. Nanotechnol.* 16, 118–128. DOI: 10.1038/s41565-020-00823-x.
- [4] Kim, Y., Lees, E. W., Donde, C., Jewlal, A. M., Waizenegger, C. E., de Hepcée, B. M., & Berlinguette, C. P. (2024). Integrated CO₂ capture and conversion to form syngas. *Joule*, 8(11), 3106-3125.

近五年相關文獻

- [1] Yang, Q., Liu, H., Lin, Y., Su, D., Tang, Y., & Chen, L. (2024). Atomically Dispersed Metal Catalysts for the Conversion of CO₂ into High-Value C₂+ Chemicals. *Advanced Materials*, 2310912.
- [2] Siegel, R. E., Pattanayak, S., & Berben, L. A. (2022). Reactive capture of CO₂: opportunities and challenges. *ACS Catalysis*, 13(1), 766-784.
- [3] Sun, G. Q., Liao, L. L., Ran, C. K., Ye, J. H., & Yu, D. G. (2024). Recent advances in electrochemical carboxylation with CO₂. *Accounts of Chemical Research*, 57(18), 2728-2745.
- [4] Jia, G., Zhang, Y., Yu, J. C., & Guo, Z. (2024). Asymmetric Atomic Dual-Sites for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Materials*, 36(38), 2403153.
- [5] Lei, Y., Wang, Z., Bao, A., Tang, X., Huang, X., Yi, H., ... & Gao, F. (2023). Recent advances on electrocatalytic CO₂ reduction to resources: Target products, reaction pathways and typical catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139663.
- [6] Mandal, S. C., & Pathak, B. (2021). Computational insights into electrocatalytic CO₂ reduction facilitated by Mn (I) half sandwich-based catalysts: Role of substitution and solvent. *Electrochimica Acta*, 366, 137463.
- [7] Sikma, R. E., Vogel, D. J., Reyes, R. A., Meyerson, M. L., Kotula, P. G., & Gallis, D. F. S. (2024). High-Entropy Metal-Organic Frameworks (HEMOFs): A New Frontier in Materials Design for CO₂ Utilization. *Advanced Materials*, 36(45), 2407435.
- [8] Guo, J. H., Zhang, X. Y., Dao, X. Y., & Sun, W. Y. (2020). Nanoporous metal-organic framework-based ellipsoidal nanoparticles for the catalytic electroreduction of CO₂. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3), 2625-2635.
- [9] Zhang, Y., Guo, S. X., Zhang, X., Bond, A. M., & Zhang, J. (2020). Mechanistic understanding of the electrocatalytic CO₂ reduction reaction—New developments based on advanced instrumental techniques. *Nano Today*, 31, 100835.
- [10] Liang, S., Huang, L., Gao, Y., Wang, Q., & Liu, B. (2021). Electrochemical reduction of CO₂ to CO over transition metal/N-doped carbon catalysts: the active sites and reaction mechanism. *Advanced Science*, 8(24), 2102886.
- [11] Gonçalves, M. R., Gomes, A., Condeço, J., Fernandes, T. R. C., Pardal, T., Sequeira, C. A. C., & Branco, J. B. (2013). Electrochemical conversion of CO₂ to C₂

- hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 102, 388-392.
- [12] Li, Y., Gomez-Mingot, M., Fogeron, T., & Fontecave, M. (2021). Carbon dioxide reduction: A bioinspired catalysis approach. *Accounts of Chemical Research*, 54(23), 4250-4261.
- [13] Du, C., Wang, X., Chen, W., Feng, S., Wen, J., & Wu, Y. A. (2020). CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. *Materials Today Advances*, 6, 100071.
- [14] She, X., Wang, Y., Xu, H., Chi Edman Tsang, S., & Ping Lau, S. (2022). Challenges and opportunities in electrocatalytic CO₂ reduction to chemicals and fuels. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(49), e202211396.
- [15] Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Tianxi, Z., Junmei, C., & Kawi, S. (2020). A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catalysis Today*, 356, 471-489.
- [16] Atsbha, T. A., Yoon, T., Seongho, P., & Lee, C. J. (2021). A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. *Journal of CO₂ utilization*, 44, 101413.
- [17] Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., & Liu, C. J. (2019). Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 159-169.
- [18] Garba, M. D., Usman, M., Khan, S., Shehzad, F., Galadima, A., Ehsan, M. F., ... & Humayun, M. (2021). CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 104756.
- [19] Weidlich, T., & Kamenická, B. (2022). Utilization of CO₂-available organocatalysts for reactions with industrially important epoxides. *Catalysts*, 12(3), 298.
- [20] Willauer, H. D., Bradley, M. J., Baldwin, J. W., Hartvigsen, J. J., Frost, L., Morse, J. R., ... & Hasler, D. J. (2020). Evaluation of CO₂ Hydrogenation in a Modular Fixed-Bed Reactor Prototype. *Catalysts*, 10(9), 970.
- [21] Rehman, A., Saleem, F., Javed, F., Ikhlq, A., Ahmad, S. W., & Harvey, A. (2021).

Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105113.

- [22] Weber, D., He, T., Wong, M., Moon, C., Zhang, A., Foley, N., ... & Zhang, C. (2021). Recent advances in the mitigation of the catalyst deactivation of CO₂ hydrogenation to light olefins. *Catalysts*, 11(12), 1447.

附件一、評選會議審查委員意見與回復

提案審查問題回復		
1-1	對於陽極氧化規劃目標物為甲酸，對於後續甲酸之應用可否說明	<p>IMARC Group 統計 2023 年全球甲酸市場規模達到 916.9 噸。</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 甲酸具有天然抗菌特性，已廣泛用作各種食品中的防腐劑和抗菌劑，例如加工肉類、烘焙食品和飲料。 ■ 此外，甲酸是一種多功能化學品，是各種化學品和材料生產中的關鍵組成部分，它用於製造染料、藥品、皮革和紡織品等產業。 <p>在未來甲酸更可作為能量載體，結合再生能源來做應用，而實際應用有二：一是以燃料電池來將化學能轉化為電能，如：豐田汽車集團旗下的 JTEKT 公司開發 JTEKT-Direct Formic Acid Fuel Cell；二是將甲酸做為氫氣的載體(可提供相當 600 倍以上的單位氫含量)，結合其為液體且低可燃性低毒性的特點，有效解決當前氫能的儲存和運輸問題。</p>
1-2	二氧化碳還原的目標物為 CO，若僅為燃料使用則與降低溫室氣體目標不符，可否朝向規劃應用生態圖的方向思考	<p>感謝委員指正。CO 的應用不僅限於作為燃料亦可作為化工原料。本計畫將避免以之作為燃料，而會朝”作為化工原料”的方向來規劃，以達到減碳之效。</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ CO 已被廣泛地應用於生產無機化合物如：二氧化鈦、有機化合物如：苯甲醛、檸檬酸以及化學中間體如：二異氰酸甲苯、聚氨酯等。 ■ 目前化工產業(如：台塑、東聯、中鋼等)將 CO 與氫按不同比例混和，進行費托合成(Fischer-Tropsch)，形成液態的烴、碳氫化合物、醇類等長碳鏈的含碳化學品

		CO ₂ 電催化還原法製得之 CO，相較於傳統製程具有較低碳足跡之優勢，以其為原料製成化學品可有效降低大氣中過量的二氧化碳。
2-1	為何不考量水直接電解產 H ₂ 與 O ₂ ?	<ul style="list-style-type: none"> ■ 依據國發會 2050 淨零排放路徑規劃，預計台灣每年需處理超過 40.2 百萬公噸的 CO₂，才能達到淨零碳排，電解水產氫無法對 CO₂ 直接進行減量，故本計畫將投入二氧化碳轉化技術，以減少 CO₂。此外，本計畫所開發之特定陽極系統，亦能應用於電解水產氫之陽極系統，協助降低電解水產氫之整體能耗，有助於達成淨零排放之目標。
2-2	400 cm ² 觸媒面積宜再增加?	由於受限於隔離膜取得成本及實驗經驗，目前模組最佳反應面積為是 100 cm ² ，因此本實驗觸媒面積 400 cm ² 是足夠的。未來，會在後續的實驗中嘗試把觸媒反應面積再增大。
2-3	鈀金屬價格及電極之耐久性	<ul style="list-style-type: none"> ■ 本案所使用的觸媒為銀，鈀離子只當作觸媒前驅物，其濃度只有 0.3%。鈀離子觸媒價格只有 24 元/L，且後續會再透過還原劑進行鈀金屬還原，因此使用鈀觸媒前驅物的成本並不高。 ■ 銀觸媒是後續透過銅銀金屬反應，產生 0.3~1 μm 的銀金屬，以 100 cm² 的銀金屬而言，成本大概為 200~300 元，相較於傳統 PVD 或 CVD 製程 5000~1 萬，成本相當低廉。 <p>目前銀電極壽命連續持續測試 2 月，仍未出現異常，未來可以藉由此實驗進行後續電極壽命觀察。</p>
2-4	雙疏水勢必影響電解過程之導電性	由於目前的氣液用擴散膜不管是電解水用的或是氣體擴散膜(GDL)都是雙疏水性。本案為了提高二氧化碳轉換率，因此將陰極含有觸媒之氣體擴散

		<p>膜改採一面疏水一面親水設計，除了可以改善導電性，也可提高 CO₂ 氣體與觸媒的接觸面積。</p>
2-5	<p>CO₂ 轉換成 CO 一般反應不難，但產 H₂ 是 CCUS 的關鍵</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ 目前二氧化碳轉問仍存在總體能耗偏高、產物經濟價值低等問題，導致目前業者設立意願低，故本計畫預計開發特定陽極系統，不但能降低電化學 CO₂ 還原之總體能耗，亦能藉由陽極產物提高反應生成物之價值，以提高技術應用價值性。 ■ 此外，氫能係 CCUS 之一大主軸，為發展減碳技術其功不可沒，然而當前仍受限於氫能的儲存/運輸以及後續氫能作為能量來源的能源轉化效率問題；倘若能透過低碳排放高效率的方式來轉化 CO₂ 將能夠提供 CCUS 更多元的解決方式，降低僅發展單一技術之風險。
2-6	<p>甲酸具有相當腐蝕性，限制其應用</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2023 年全球甲酸市場規模達到 916.9 噸，甲酸具有天然抗菌特性，已廣泛用作各種食品中的防腐劑和抗菌劑、亦用於用於製造染料、藥品、皮革和紡織品等產業，亦可作為能量載體，應用於燃料電池等。 ■ 陽極產物的選擇包含甲酸、乙酸等產物，雖酸性具有一定程度之腐蝕性，但可藉由設備管路之材料選擇，解決甲酸或乙酸腐蝕性問題。
3-1	<p>要如何確認金屬沉積於碳布上的均勻度？</p>	<p>a. 首先會透過 X-RAY 測厚儀設備進行觸媒厚度的量測</p> <p>b. 本案會於 GDL 碳布以 PVD 製程沉積 Ag(99.99%)來當作測試標準品。所有濕式製程</p>

		<p>所產出的試片必須經過表面活性測試，且活性曲線需貼近 PVD 製程之活性曲線值</p> <p>c. 透過 CO₂ 轉換 CO 之轉換率來證明其均勻性</p>
3-2	計畫中預期使用的碳布規格應列表比較其孔隙度，導電性質，厚度，親疏水性，而不是如 P19 用照片取代	謝謝委員建議，在後續報告中會詳加註明碳布規格之孔隙度，導電性質，厚度，親疏水性等特質
3-3	碳布沉積不同厚度的金屬後，其孔隙度及透氣度的下降率為何？	本案所沉積的金屬厚度 0.3~1 μm，根據以往經驗，並不會有造成透氣性下降之問題，可以藉由活性曲線與 CO ₂ 轉換 CO 之轉換率等來證明透氣性沒有影響。
3-4	計畫中 P41 有列出一項同名計畫，請問這兩個計畫的異同性	此為誤植。服建書所述之計畫主持人所執行的計畫名稱即為本計畫。
3-5	計畫背景中未能提到先前關於金屬沉積的相關研究，本計畫的方式是否有何優勢？	目前碳布上的觸媒沉積方式主要採噴塗燒結、物理氣象沉積、化學氣象沉積等方式。此方法除了費用昂貴，且噴塗容易造成金屬粉末堆積及浪費，材料使用率只有 10-20%，且鍍層附著性較差。本案所發展的離子鈹觸媒由於是液態，可以藉由超音波滲入碳布材料內層，造成良好的鍍層附著性，且價格較為低廉，成本可降低為 1/10。
4-1	電化學技術將 CO ₂ 轉換成 CO 等產物，仍未完成減碳效益，請說明國	<p>目前針對 CO₂ 轉化技術及其後續應用，已有相關文獻支持減碳路徑圖與減碳/經濟效益分析(Techno Economic Analysis, TEA):</p> <p>1.Science 2019, 364 (6438), eaav3506.</p>

	<p>際是否已有文獻進行後續應用之規畫</p>	<p>2.Nature Energy 2019, 4 (6), 466-474. 3.Nature Communications 2019, 10 (1), 5193. 4.Joule 2018, 2 (5), 825-832. 5.ACS Energy Letters 2020, 5 (3), 940-945. 6.ACS Energy Letters 2020, 5 (8), 2597-2601. 7.Nano Energy 2023, 110, 108373.</p>
4-2	<p>陰陽系統使用轉化的效期為多久? 更換後的廢材如何處理?</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ 由實驗室初步測試結果和相關文獻推估電極使用效期約可達到 1 年。 ■ 更換後的陰陽極金屬廢材，可利用電解剝離方式取得金屬溶液，可進行金屬回收利用。至於至於 GDL 碳布原本就是碳材可以利用高溫分解
4-3	<p>未來應用時如何導入 CO₂ 進入系統，耗能需求? 是否符合真正淨零減碳之目標?</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ 目前已有商用 CO₂ 捕捉系統，在初期 CO₂ 轉換量較小的階段，可將捕捉後的碳排放部分併入 CO₂ 轉換系統進行測試。 ■ 由於目前整體 CO₂ 轉換成 CO 等產物之能耗偏高，每度電約可轉化 0.4 公斤 CO₂。依據台電資料指出台灣的電力排碳係數為 0.495 公斤 CO₂/kWh，因此尚無法符合真正淨零減碳之目標。 ■ 透過本計畫開發之特殊陽極處理系統，能使能耗降低 25% 以上，使每度電之 CO₂ 轉化量約達 0.5 kg，近似目前台灣電力排碳係數。隨著 CO₂ 轉化技術日趨成熟與根據國發會規畫，台電預計於 2026 年電力排碳係數將達 0.4 kg，將有助於本計畫達成負碳技術。
5-1	<p>目前已完成陰極碳布進形銅銀金屬沉積測試，貴金</p>	<p>目前較合適觸媒有 Ag(本案)、Au，因為 Au 成本高，故選擇 Ag</p>

	<p>屬 Ag 的厚度可達 0.7~1 μm，面積已達 100 cm²，CO 轉化率 >80%。本計畫改為 Pd 化學接枝及雙面異質親疏水處理技術，預期厚度可達 0.3~1 μm，面積可達到 400 cm²，CO₂ 轉換率達 85% 以上，國際文獻上是否有其他觸媒？</p>	<table border="1" data-bbox="724 241 1185 443"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Electrode metals</th> <th rowspan="2">Potential vs. SHE (eV)</th> <th colspan="4">Faradiac efficiency (%)</th> </tr> <tr> <th>HC</th> <th>CO</th> <th>HCOOH</th> <th>H₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Au</td> <td>-1.14</td> <td>0.0</td> <td>87.1</td> <td>0.7</td> <td>10.2</td> </tr> <tr> <td>Ag</td> <td>-1.37</td> <td>0.0</td> <td>81.5</td> <td>0.8</td> <td>12.4</td> </tr> <tr> <td>Pd</td> <td>-1.20</td> <td>2.9</td> <td>28.3</td> <td>2.8</td> <td>26.2</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td>-1.44</td> <td>72.3</td> <td>1.3</td> <td>9.4</td> <td>20.5</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>-1.48</td> <td>2.1</td> <td>0.0</td> <td>1.4</td> <td>88.9</td> </tr> <tr> <td>Pt</td> <td>-1.07</td> <td>0.0</td> <td>0.0</td> <td>0.1</td> <td>95.7</td> </tr> </tbody> </table> <p data-bbox="659 465 1334 506">Published in Faraday discussions 2016-Faraday efficiency and mechanism of electrochemical surface reactions: CO₂ reduction and H₂ formation on Pt(111).</p>	Electrode metals	Potential vs. SHE (eV)	Faradiac efficiency (%)				HC	CO	HCOOH	H ₂	Au	-1.14	0.0	87.1	0.7	10.2	Ag	-1.37	0.0	81.5	0.8	12.4	Pd	-1.20	2.9	28.3	2.8	26.2	Cu	-1.44	72.3	1.3	9.4	20.5	Ni	-1.48	2.1	0.0	1.4	88.9	Pt	-1.07	0.0	0.0	0.1	95.7
Electrode metals	Potential vs. SHE (eV)	Faradiac efficiency (%)																																														
		HC	CO	HCOOH	H ₂																																											
Au	-1.14	0.0	87.1	0.7	10.2																																											
Ag	-1.37	0.0	81.5	0.8	12.4																																											
Pd	-1.20	2.9	28.3	2.8	26.2																																											
Cu	-1.44	72.3	1.3	9.4	20.5																																											
Ni	-1.48	2.1	0.0	1.4	88.9																																											
Pt	-1.07	0.0	0.0	0.1	95.7																																											
<p>5-2</p>	<p>CO₂+H₂O+2e⁻ → CO+2OH⁻ , H₂O → 1/2O₂+2H⁺+2e⁻ E=1.229V, 還原原電位為 0.1V</p>																																															
<p>5-3</p>	<p>CO 使用為燃料，雖然可以降低石化燃料之依賴，但使用較多的電能，而 CO 的燃燒熱較使用的電能少，是否有負碳反應？符合碳循環經濟概念。</p>	<p>目前化工產業(如:台塑、東聯、中鋼等)將一氧化碳與氫混和，進行費托合成(Fischer-Tropsch)，合形成液態的烴、碳氫化合物、醇類等，並非單純只是以 CO 當作燃料氣體。CO 可與氫氣按不同比例混合作為合成氣，來加工製程長碳鏈的含碳化學品，按 CO₂ 電催化還原法製得之 CO，相較於傳統製程具有較低碳足跡之優勢，若用其為原料製為化學品便能有效降低大氣中過量的二氧化碳。</p>																																														

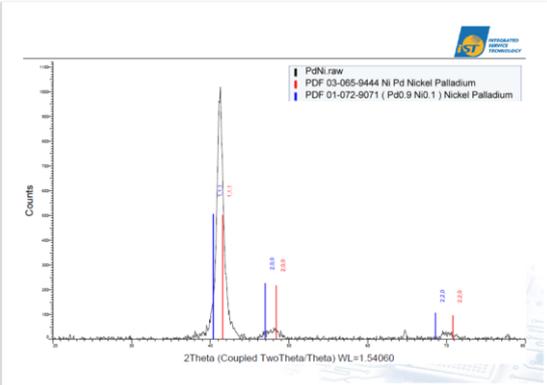
5-4	陰極面積由小 scale up 到 400 cm ² ，有甚麼注意事項	<ol style="list-style-type: none"> 1. 碳布親疏水處理的均勻性及疏水角度數值確認 2. 鈀離子觸媒的分布性及還原成鈀金屬的反應均勻性 3. 銀金屬觸媒的反應均勻性及表面活性
5-5	水的氧化電位 1.229V，目標為 1.3V，電解液能否在實驗前以電化學方式計算預估，以減少嘗試次數？	本計畫實驗開始前會先以理論電位數值進行合適陽極電解液之篩選，縮小合適的電解液種類與範圍。針對具有過電位優勢的電解液進行測試，從而實現最大化降低工作量並提高研發測試效率。
6-1	有關 CO ₂ 轉換模組驗證，其 CO ₂ 處理量計算公式是否需加乘一個安全係數？因為若實際運轉一年，轉化率不一定是個固定值？	謝謝委員的建議，確實根據目前初測的結果 CO ₂ 的轉換效率會有一定程度的震盪，而其範圍約莫落在 ±8-10%，因此若要計算更為精準的數值可以乘上一變化係數，以求得真實的轉換量曲線。
6-2	建議 CO ₂ 轉換模組驗證應包含後續技術應用在國內產業的評估	預計第一年完成年處理量 1 噸以上之 CO ₂ 轉換模組，並進行相關設備建置，以利後續廠商導入與實際場域驗證，以逐步建立我國碳循環產業。目前已有與國內化工業者接洽，了解技術於業界的應用範圍與使用性。
6-3	CO ₂ 轉化觸媒材料開發中提及面積可達 400 cm ² ，是否可直接應用於轉換模組驗證	由於目前隔離膜公規尺寸約只能滿足 150×150 mm ² ，若要滿足 200x200 mm ² 之需求，必須訂製特定尺寸隔離膜。由於本計畫第一年以開發特定陽極處理系統為主，並進行相關技術驗證，放大系統所需耗費的成本較高，而所需的技術門檻較低；因此本計畫在現階段資源有限的前提下，將

電化學減碳技術效益提升研究計畫

		以 100x100 mm ² 之模組驗證為主，未來再持續針對系統放大化進行技術開發。
6-4	CO ₂ 轉換模組驗證結果建議包含電能消耗計算進而評估整體效益。	本計畫將會計算包含電能消耗、耗材消耗等之成本，並評估減碳效益與產物效益，以完成電化學減碳技術之先期評估。

附件二、期中報告審查委員意見與回復

期中報告審查意見與回復		
1-1	<p>本期中報告主要在於制作電化學之電極，其中陰電極乃利用商用導電碳材，經由化學改質將金屬觸媒沉積於表面，但於耐久性應加以考量。</p> <p>對於陽極氧化規劃目標物為甲酸，對於後續甲酸之應用可否說明</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 目前實驗室針對陰極銀觸媒耐久性測試,初測三個月的穩定性可以維持轉換率在 80%以上。後續將於明年持續進行穩定性測試。 2. 甲酸目前已廣泛應用於農藥、皮革、染料、醫藥和橡膠等工業;亦可直接用於織物加工、鞣革、紡織品印染和飼料的貯存，或可用作金屬表面處理、橡膠助劑和工業溶劑等。在有機合成中可合成各種甲酸酯、吡啶類染料和甲醯胺系列醫藥中間體。 3. 然而本系統陽極氧化產物會針對不同有機醇類進行開發應用，不僅限於甲醇轉化甲酸反應，亦可得乙酸、苯甲酸或是甘油等有機醇之氧化產物，來供給化工業者作使用或是販售。
1-2	<p>陽極乃利用多孔金屬網狀材料於表面將金屬觸媒沉積，而耐久性亦應加以關注</p>	<p>陽極材料載體本身為泡沫金屬網，其孔徑大小為 200~500 μm 以上，金屬觸媒則是透過電鍍沉積於泡沫金屬網上，厚度可大於 10 μm 以上，因此不至於造成泡沫網孔隙阻塞。目前已有針對系統進行簡易穩定性測試(約 120 hrs)，可一定程度的證明當前系統具有相當的穩定性</p>
1-3	<p>碳布材料可考慮利用於碳纖維布表面靜電將 PAN 噴塗在上面再進行碳化成多孔導電膜</p>	<p>感謝委員提供之陰極多孔性碳布製作之方法，團隊後續會與國產碳布供應商討論與優化製作方式</p>

1-4	陽極反應將酒精反應成醋酸與 H ⁺ ，其酸性是否對金屬觸媒會有溶蝕？	目前陽極電解液係選用氫氧化鉀與酒精混合而成，因此產物醋酸會以醋酸鹽的形式生成；而在鹼性環境下，金屬觸媒與金屬導電基材所形成之氧化物皆極為穩定，並不會有明顯溶蝕的現象發生。											
1-5	陰極反應將 CO ₂ 反應生成 CO，其轉化率為何？	在電流密度為 100 mA/cm ² 的測試條件下，經 120 小時長時間測試，其平均轉換率為 85.42%。											
1-6	宜對複合陽極金屬合金之晶體組態分析	<p>目前陽極的複合鈀金屬之晶體結構,其<111>方向成分達 93%，晶體尺寸為 5 nm(委託第三方單位:宜特科技進行測試)</p>  <table border="1" data-bbox="711 1301 1315 1379"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Sample</th> <th colspan="3">Crystal orientation (%)</th> </tr> <tr> <th>PdNi(111)</th> <th>PdNi(200)</th> <th>PdNi(220)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PdNi</td> <td>92.9</td> <td>4.1</td> <td>3.0</td> </tr> </tbody> </table>	Sample	Crystal orientation (%)			PdNi(111)	PdNi(200)	PdNi(220)	PdNi	92.9	4.1	3.0
Sample	Crystal orientation (%)												
	PdNi(111)	PdNi(200)	PdNi(220)										
PdNi	92.9	4.1	3.0										
2-1	碳布在經化學處理及金屬沉積後其導電度及孔隙度的改變值為何？是否可進行分析？	<ol style="list-style-type: none"> 1. 導電度目前係以薄膜微阻計 (HIOKI RM3545(最小解析度 0.01 μΩ)進行量測，碳布電阻率:0.56 Ωmm，銀:0.008~0.01 Ωmm 2. 關於碳紙的孔隙率，可送測至台大粉粒體實驗室，透過水銀測孔儀為美國 Micromeritics 出產之 Autopore 9520 進行量測 											
2-2	三種不同碳布的成本價格為何？	<ul style="list-style-type: none"> • CCP10 Plain 碳布(美國):40 cm×40 cm :4500 元 • W1S1011(台灣): 50 cm×50 cm : 4500 元(20 片 											

		<p>內)</p> <ul style="list-style-type: none"> • CeTech-GDS310 carbon paper (台灣):50 cmx50 cm : 4300 元(20 片內) • Sigracet 39BB(德國):45 cm*50 cm: 9500 元 • 質子交換膜材料: HA - K1025 (20cm x30cm) (加拿大產)單價: 11550 (含稅) X37 - 50 (22cm x 28cm) (美國產)單價:約 9000 (含稅)
2-3	在經過電化學反應後，觸媒金屬的損失率為多少？	目前尚未針對觸媒流失量進行定量分析，未來可透過ICPMS等鑑定來檢測溶液中所溶出觸媒金屬損失量；但根據目前穩定性測試之電流值並未有明顯衰退，可見觸媒並未有明顯流失
2-4	反應前後陰極材料的形貌是否有變化？	陰極材料在開始施加電位後會有部分還原的情形發生，故形貌可能會略微變化，然而目前初測三個月的轉換率可以穩定維持在 80%以上，過程中並未有明顯衰退及變化，未來將持續進行更長時間的穩定性測試
2-5	後續是否有精進方式?除了 CO ₂ 轉化模組驗證	當前本技術為向工業化應用發展，有很多實場應用和穩定性的挑戰需要克服，如煙道氣實際運用，需先針對 Nox 及 Sox 純化分離，CO ₂ 之純度亦需提高以提升轉換效率，但相信針對技術應用問題進行優化後可以讓技術的落地化與成熟化向前邁進一大步。
2-6	是否有老化測試？	目前初測三個月老化測試，未來將持續進行更長時間的老化測試
3-1	我國 2023 年的電力排碳係數為每度電產生 0.494kg	以目前國內的碳排係數與電價來做衡量，為了使 CO ₂ 轉換具有負碳效果與經濟效益，產物為 CO 的狀況下，電位需控制在 3.2 V 內，目前本

	<p>的 CO₂，依此做計算基礎，在進行 CO₂ 的電催化還原反應中，過電壓不可超過多少才能有負碳的效果？</p>	<p>研究操作電壓為 3 V，因此可達到負碳效果</p>
3-2	<p>本報告選用三種陰極碳布研究觸媒面積的影響，未來是否考慮選用奈米材料探討產物的選擇性</p>	<p>觸媒種類、粒子大小與沈積方式確實會影響生成物的選擇性。如要測試奈米材料對生成產物的選擇性，需要用碳粉混奈米金屬材料，並以噴塗的方式進行沈積，但其有效觸媒面積佔比低，亦會影響轉換效率。以化學沉積方式，只有少數金屬可以用化學反應方式進行奈米金屬還原。</p>
3-3	<p>陽極金屬觸媒 porous 大小，小的面積大，擴散可能較小，是否探討最佳化孔徑？</p>	<p>本案所沉積的金屬厚度 5-10 μm，由於陽極半反應是液態擴散反應，非氣態擴散，因此孔徑的大小干擾較小，反而觸媒的種類影響較大</p>
3-4	<p>Solution 的濃度，pH 值會影響到反應電位，是否探討最佳值</p>	<p>Solution 濃度與 pH 值均會影響反應電位，溶液濃度高可降低系統電阻進而降低所需電位，且 pH 值亦會較高可有效抑制析氫反應的發生，提高 CO₂ 轉化比例；反之，若溶液濃度較低系統電阻會較高導致需要較高的電位，且 pH 值較低較無法有效抑制析氫反應發生；然而並不能透過一味的提高溶液濃度來提升效能，因為濃度過高的溶液容易導致鹽類析出並堵塞電極，進而影響降低效能。關於這部分的最佳化本團隊先前已有進行過最佳條件的探討，測試範圍從 0.1M ~ 2M，目前最佳化測試條件溶液濃度約 1 M。</p>

4-1	建議說明陰極碳布大面積製造達 400 cm ² 在實際商轉應用時是否足敷所需?	以目前二氧化碳轉化量計算，電流密度 200 mA/cm ² 時，400 cm ² 的單一模組處理面積每年可處理 0.57 噸的二氧化碳的量。目前單一機台可同時並聯 10 組 400 cm ² 的模組，每年最高可處理 5.7 噸二氧化碳，亦可並聯複數機台以符合商轉應用所需
4-2	二氧化碳轉化模組構圖建議能做動態展示圖，以利說明進樣、產物、乙醇迴流補充等流向，架構亦請納入期末（成果）報告中	<p>期末將會製作動態影片進行機台及反應模組運轉方式介紹</p> 
4-3	模組的實用（適用）場域，建議能在後續研究中研析。	感謝委員的建議，目前正在聯繫相關場域驗證，包括中石化/台塑洽談後續模組商轉之場域驗證的地點及二氧化碳來源提供之純度及方式
4-4	期中報告宜說明後續工作重點，而不僅是指說明上半年的工作進度摘要。例如第四章最末段的目標，在下半年將如何完成，建議能更具體的顯現。	謝謝委員建議，目前針對本二氧化碳轉換模組的設計已完成，後續將投入實廠進行煙道氣的實際應用與轉換，來進一步驗證本二氧化碳轉換模組的應用能力與產能
5-1	請歸納各項技術開發得到的最佳	目前實驗測試較佳條件： CO ₂ 氣體 :grade 4 (99.99%)，氣體通量：3

	條件，以及最後噸級測試的規格。	<p>sccm/cm²，操作壓力: 15 psi</p> <p>電解液為 1 M KOH (電解液通量為 1.02 sccm/cm²)</p> <p>陰極碳布選用 Sigracet 39BB(德國)的碳紙,碳紙厚度選用 300 mm,孔隙率 70%以上，並沉積 0.6 μm 的銀觸媒，其 CO 生成率可達 85% 以上</p> <p>陽極泡沫網選用複合鈇材料，其觸媒厚度為 5~10 μm，其半反應電位可降至 0.8~1V</p> <p>二氧化碳反應模組電流密度為 100 mA/cm² 時, 120 小時穩定的平均轉換率為 85.42%</p> <p>單一機台(反應面積 2500 平方公分)每年可轉換的二氧化碳量為 1.798 公噸</p>
5-2	期中報告書的結論應有收斂的成果敘述	<p>以當前 100 mA/cm² 的效能測試,便可達到 114.3 L/hr 的 CO₂ 處理量，乘上轉換效率可得到 97.6 L/hr 的一氧化碳產物，若換算年轉換量可達 1.798 噸 CO₂ 轉換量，達成預期的噸級轉換設備</p>
5-3	計劃書的編寫格式，請再確認與合約書中規格是否一致。	<p>謝謝評審建議，期末報告會一起進行修正</p>
5-4	噸級測試時，請同時測試其穩定度、耐久性。	<p>因為機台 9 月底才完工。初期在電流密度為 100mA/cm² 的測試條件下已進行 120 小時測試，平均轉換率為 85.42%。每平方公分可轉換的二氧化碳量為 0.046 升每小時每平方公分 (即 0.082 克每小時每平方公分)</p>

		<p>The graph displays two data series over a 120-hour period. The left y-axis represents Applied Voltage (V) from 1 to 6. The right y-axis represents CO Selectivity (%) from 0 to 100. The x-axis represents Time (hrs) from 0 to 120. A blue line, labeled '100mAcm⁻²', shows a constant applied voltage of approximately 3.2 V. An orange line with diamond markers shows CO selectivity, which starts at about 85% and fluctuates between 75% and 90% throughout the run.</p>
<p>5-5</p>	<p>請將啟動會議委員意見回覆情形納入報告書。</p>	<p>謝謝評審建議，期末報告會一起進行修正</p>

附件三、期末成果報告審查委員意見與回復

期末報告審查會議記錄及回覆		
1-1	本計畫係利用各種陰、陽極材料以電催化將 CO ₂ 與 H ₂ O 轉化為 CO、H ₂ 或其它碳氫化合物，大致能完成預期查核工作項目與指標。	感謝委員的鼓勵。
1-2	非極性碳材之親疏水性影響上層金屬觸媒的沈積與附著堅牢度，其表面親水處理乃是關鍵，如何處理？如何化學接枝銅？又上層金屬觸媒層不宜成連續膜與太厚，會影響電化學離子的穿透。	<p>感謝委員建議。因為氣體擴散膜(碳布)表面均含有 C=O 或是 C-F 的疏水層結構，因此本案可透過濕式浸泡蝕刻液法(內含磷酸氫二鈉/氟矽酸鈉/雙氧水)，浸泡 2 小時後，或是可透過乾式氧電漿處理，使表面疏水層變成親水後(補充於 35 頁)，再將擴散膜置入液態離子鈹溶液(內含還原劑)，反應 3~5 分鐘後，反應形成奈米鈹後，放入化學銅溶液內進行化學置換反應沉積(補充於 41 頁)。觸媒總厚度為 0.8±0.05 μm(參考 47 頁~48 頁)。</p> <p>A. 離子鈹反應方程式</p> $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_3^-$ $2 \text{SnCl}_3^- + \text{Pd Cl}_2 \rightarrow [\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-} + 8 \text{HBF}_4 \rightarrow \text{Pd}^0 + 2\text{Sn}(\text{BF}_4)_4 + 8 \text{HCl}$ <p>B. 鈹與化學銅的反應:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> $\text{HCHO} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{Pt}} \text{HCOOH} + [\text{PdH}]^- \quad (1)$ $\text{Cu}^{2+} + 2[\text{PdH}]^- \longrightarrow \text{Cu}_{(s)} + 2\text{Pd} + \text{H}_2 \quad (2)$ $\text{HCHO} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{Cu}} [\text{HCHOOH}]^- \quad (3)$ $\text{Cu}^{2+} + 2 [\text{HCHOOH}]^- \longrightarrow \text{Cu}_{(s)} + 2\text{HCOOH} + \text{H}_2 \quad (4)$ </div>

1-3	<p>不同金屬觸媒之陽極材料會產生不同產物，宜深入探討兩者的關聯性，尋求最具經濟價值的組合。</p>	<p>感謝委員建議。在本計畫中，分別測試以泡沫銅基材、泡沫鎳基材為主，搭配不同合金之觸媒，如：鎳鈷、鈷、鉑、錫、鎳磷、銻、鈀-鎳(65:35)、鈀-鎳鈳 (80:20)、錫-鈀-鎳(25:15:60)、錫-鈀-鋅-銅(60:24:7:9)等不同金屬觸媒，由於鈀與鎳之間存在協同作用，能改變單金屬催化陽極的特性，隨鈀含量增加，反應起始電位顯著降低，雖然純鈀觸媒在 100 mA 的反應電流下，有最小之反應電位 0.54 V，但純鈀金屬的價格較高，且鈀觸媒的壽命較差，故將會選擇鈀-鎳(65:35)為最佳之觸媒選擇，在 100 mA 的反應電流下，有最小之反應電位 0.58 V。(補充於 55 頁)</p>
1-4	<p>本項研究具減碳的效益之主要關鍵在於如何提高 CO₂ 於水的溶解度，如何導入 CO₂ 於水中滯留必須考量，故建議此電催化反應宜結合碳捕捉，如此 CCUS 才具經濟的實質效果。</p>	<p>感謝委員建議。本計畫為解決 CO₂ 於水中溶解度過低之問題，因此採用氣相 CO₂ 進行反應。由於計畫經費與時程關係，今年計畫著重於利用較低能耗將 CO₂ 轉化成 CO 等可再利用產物，明年將持續朝向場域驗證模式發展，將進一步考量碳捕捉、CO₂ 濃度提高等議題，以滿足最終 CCUS 應用等需求。</p>
1-5	<p>本研究是否聚焦於將 CO₂ 以電催化反應成高產率的 CO 與 H₂ 合成氣，如此展開進行產業推廣進而生產綠色化學品</p>	<p>感謝委員建議。本計畫今年研究主要聚焦於利用較低能耗將 CO₂ 轉化成 CO 等可再利用產物，其會在陰極產生 CO 與 H₂ 合成氣，而在陽極產生乙酸等物質，所產生之化學物料均為綠色化學品。</p>
1-6	<p>由於乙醇的轉化反應相對於 CO₂ 容易，故以乙醇進行電催化反應較不具經濟效益，除非能得到高值或高碳化學</p>	<p>感謝委員建議。本計畫在陰極使用銀觸媒，會使 CO₂ 與 H₂O 產生 CO 與 H₂ 合成氣，且產生效率大於 85%，而在陽極因為使用不同觸媒與溶劑，為使電化學反應有最低能耗，</p>

	品。	將使用鈮合金等觸媒，會使乙醇產生乙酸等物質，取代原有陽極反應電解水產生氧氣，故陰極反應與陽極反應無關，只與電化學能耗相關。																																																																				
1-7	本計畫為以電催化反應進行減碳的初期先導型計畫(10個月)，未來可將初步成果，再深入將研究內容加以整併分為(1)結合碳捕捉與電催化反應、(2)電極材料種類與表面處理的最佳化設計與製備、(3)電解液(質) 種類組成對電催化反應之最佳化建立，(4) 模組場的建置以驗證其技術(CCUS)的可行性	感謝委員建議。未來的研究內容會依照委員建議進行整併與說明。																																																																				
2-1	本研究中對於碳布的親疏水處理其後續製程的影響為何?	<p>因為氣體擴散碳布目前雙面均含有 C=O 或是 C-F 的疏水層結構(如下表之規格)，因此本案可透過濕式浸泡蝕刻液法或是利用乾式氧電漿處理，使得單面的碳布表面變成親水，單面親水面可使後續的液態金屬觸媒反應順利沉降於碳布表面；碳布的另一面維持疏水面可以便於二氧化碳氣體進入，不受液態電解液體滲入之干擾而阻礙氣體進入。(補充於35頁)</p> <p>(https://www.ce-tech.com.tw/cht/products.php?func=p_list&pc_parent=2)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Substrate with MPL & PTFE</th> <th colspan="4">Carbon Paper</th> </tr> <tr> <th>Measurement</th> <th>Units</th> <th>Method</th> <th>GDL210S</th> <th>GDL240</th> <th>GDL280</th> <th>GDL340</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Thickness</td> <td>mm</td> <td>TECLOCK SM-114</td> <td>0.21</td> <td>0.24</td> <td>0.28</td> <td>0.34</td> </tr> <tr> <td>Basic Weight</td> <td>g/m²</td> <td>ASTMD-646</td> <td>85</td> <td>90</td> <td>100</td> <td>125</td> </tr> <tr> <td>Air Permeability</td> <td>sec</td> <td>Gurley</td> <td><225</td> <td><85</td> <td><200</td> <td><200</td> </tr> <tr> <td>Through Plane Resistance</td> <td>mflcm²</td> <td>Base on ASTM C-611</td> <td><15</td> <td><15</td> <td><10</td> <td><10</td> </tr> <tr> <td>Tensile Strength (MD)</td> <td>N/cm</td> <td rowspan="2">ASTMD-828</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>37</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Tensile Strength (XD)</td> <td>N/cm</td> <td>17</td> <td>18</td> <td>33</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td>Flexural Modulus (MD)</td> <td>MPa</td> <td rowspan="2">ASTMD-790</td> <td>3100</td> <td>4000</td> <td>4000</td> <td>4600</td> </tr> <tr> <td>Flexural Modulus (XD)</td> <td>MPa</td> <td>1300</td> <td>1500</td> <td>1400</td> <td>2400</td> </tr> </tbody> </table>	Substrate with MPL & PTFE			Carbon Paper				Measurement	Units	Method	GDL210S	GDL240	GDL280	GDL340	Thickness	mm	TECLOCK SM-114	0.21	0.24	0.28	0.34	Basic Weight	g/m ²	ASTMD-646	85	90	100	125	Air Permeability	sec	Gurley	<225	<85	<200	<200	Through Plane Resistance	mflcm ²	Base on ASTM C-611	<15	<15	<10	<10	Tensile Strength (MD)	N/cm	ASTMD-828	35	30	37	45	Tensile Strength (XD)	N/cm	17	18	33	36	Flexural Modulus (MD)	MPa	ASTMD-790	3100	4000	4000	4600	Flexural Modulus (XD)	MPa	1300	1500	1400	2400
Substrate with MPL & PTFE			Carbon Paper																																																																			
Measurement	Units	Method	GDL210S	GDL240	GDL280	GDL340																																																																
Thickness	mm	TECLOCK SM-114	0.21	0.24	0.28	0.34																																																																
Basic Weight	g/m ²	ASTMD-646	85	90	100	125																																																																
Air Permeability	sec	Gurley	<225	<85	<200	<200																																																																
Through Plane Resistance	mflcm ²	Base on ASTM C-611	<15	<15	<10	<10																																																																
Tensile Strength (MD)	N/cm	ASTMD-828	35	30	37	45																																																																
Tensile Strength (XD)	N/cm		17	18	33	36																																																																
Flexural Modulus (MD)	MPa	ASTMD-790	3100	4000	4000	4600																																																																
Flexural Modulus (XD)	MPa		1300	1500	1400	2400																																																																
2-2	對於陰極碳布在銅附載及銀	銅金屬與硝酸銀溶液接觸時，會形成硝酸銅																																																																				

	<p>置換後，其金屬在材料上的附載量為何?報告中只見厚度，如何得知銀的置換效率?</p>	<p>溶液和金屬銀。這一過程中，溶液的顏色會從無色變為藍色，因為硝酸銅的形成使得溶液顏色改變，而銅絲表面則會附著一層亮白色的金屬銀。</p> <p>銅置換銀的方程式如下:</p> $\text{Cu (s)} + 2\text{AgNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{Ag (s)}$ <p>銅的置換速率與硝酸銀的溶液的濃度和溫度有密切關聯，根據目前所使用的化學銀濃度，銅的置換損失量為 0.0187 g，相當於損失 0.00522 μm 的厚度，銀的置換率可由 Ag 的沉積速率得知，目前所使用的化鍍銀的沉積速率:0.1 μm/min(補充於 41 頁)</p>
<p>2-3</p>	<p>期中審查提出的：金屬附載後對碳布孔隙度的影響，在期末報告中仍未見數據</p>	<p>碳布表面度上金屬觸媒後，可利用薄膜微阻計(HIOKI RM3545(最小解析度 0.01 μΩ))進行量測，碳布電阻率: 0.56 Ωmm，銀: ~0.01 Ωmm，關於碳紙的孔隙率，可送測至台大粉粒體實驗室，透過水銀測孔儀為美國 Micromeritics 出產之 Autopore 9520 進行量測，後續將安排進行測試。</p>
<p>2-4</p>	<p>轉換模組的後續應用，是否可直接使用大氣的二氧化碳進行轉換?預期執行的困難點?</p>	<p>感謝委員建議。由於大氣中的二氧化碳濃度太低，約只有 0.04%，故必須選擇燃燒的煙道氣，並進一步將煙道氣中的二氧化碳濃度濃縮，使濃度提升至 60%以上，使二氧化碳轉換模組具有較佳之轉換效率，另一種可能性為將煙道氣以鹼液吸附後直接進行電化學轉化，這樣可以免去提純步驟的能耗，但可能會導致效率降低，目前已有文獻報導這樣可以有較低的總能耗。</p>
<p>2-5</p>	<p>長效測試只有 120 小時，是</p>	<p>感謝委員建議。本計畫今年研究主要聚焦於</p>

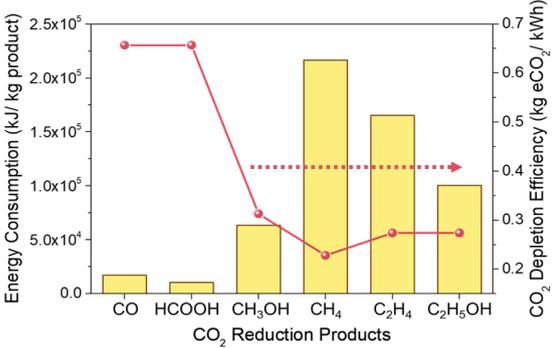
	<p>否有規劃更長時間?固定流量是多少?</p>	<p>利用較低能耗將 CO₂ 轉化成 CO 等可再利用產物。明年會逐步進入場域驗證，測試時間將 > 600 hr。測試時 CO₂ 流量固定為 100 ccm。</p>
3-1	<p>所有的圖應該要有游標尺</p>	<p>感謝委員建議。將在顯微鏡相關的圖上補充比例尺。</p>
3-2	<p>參考文獻應有最近五年的資料。</p>	<p>感謝委員建議。已於參考文獻末提供近五年相關文獻。</p>
3-3	<p>貴院可多做未來的技術評估規劃,供上級單位政策參考。</p>	<p>感謝委員建議。將會在後續計畫補充 CCUS 相關技術評估與比較。</p>
3-4	<p>如何處理疏水性質應該要詳加說明。</p>	<p>因為氣體擴散膜(碳布)表面均含有 C=O 或是 C-F 的疏水層結構，因此本案可透過濕式浸泡蝕刻液法(內含磷酸氫二鈉/氟矽酸鈉/雙氧水)，浸泡 2 小時後，或是可透過乾式氧電漿處理，使表面疏水層變成親水後，再透過 Contact Angle 設備進行親疏水量測(補充於 35 頁)</p>
3-5	<p>設備如何把產物 CO 壓縮到高壓。</p>	<p>感謝委員建議。未來實際場域中，將串聯化工廠之現有設備，所產生之 CO 將直接導入化工廠之產線中進行應用，故暫不考慮將 CO 進行高壓壓縮。</p>
3-6	<p>可以做成本分析。</p>	<p>感謝委員建議。本計畫今年研究主要聚焦於利用較低能耗將 CO₂ 轉化成 CO 等可再利用產物，明年會逐步進入場域驗證，將進一步提供長時間運轉成本分析。</p>
3-7	<p>親疏水性的碳電極的處理，主要是讓金屬的沉積量改變</p>	<p>因為氣體擴散碳布目前雙面均含有 C=O 或是 C-F 的疏水層結構，因此本案可透過濕式浸泡蝕刻液法或是利用乾式氧電漿處理，使得單面的碳布表面變成親水，處理後的親水</p>

		面可使後續的液態金屬觸媒反應能順利沉降於碳布表面；碳布的另一面維持疏水面可以變於二氧化碳氣體進入，不受液態電解液體滲入之干擾而阻礙氣體進入。(補充於 35 頁)
4-1	本計畫執行過程進行許多材料的測試，如碳布改質、陽極結構、觸媒組成等，也充分說明測試結果，但最終應用於原型機的材料及條件，未能有歸納說明，請補充。	遵循委員意見，已將原型機之材料及操作條件補充至成果報告中第四章末(97 頁)，請委員酌參。
4-2	請補充陽極產物乙酸可能的去化管道或用途以強化本計畫成果之可行性。	感謝委員建議。2024 年乙酸市場規模預估為 1,871 萬噸，預估到 2029 年將達到 2,348 萬噸，複合成長率為 4.65%，亞太地區是全球市場上最大的乙酸消費地區。乙酸由於其廣泛的工業應用，可應用於黏合劑、油漆和塗料、食品和飲料以及紡織等產業。(補充於 22 頁)
4-3	結論部分請針對本研究結果對於減碳效益做量化具體評估敘述	感謝委員建議。已於第四章第 6 項(96 頁)中補充說明，並可參考意見回復 7-2 與 7-6 之說明。
5-1	簡要版摘要中，末段的“預計”字句建議酌予調整。面臨問題第 2 點的副產品價值過低，在本報告中似未評估 CO 的後續應用。	感謝委員建議，已移除“預計”等字句。問題第 2 點的副產品價值過低是指原來二氧化碳電化學模組之陽極副產物，其會產生氧氣，本計畫藉由創新觸媒合金開發，不但可降低電化學之能耗，且陽極副產物將從氧氣變為乙酸，具有較高之產品價值。一氧化碳市場規模預估 2023 年為 58.3 億美元，2024 年達 60.8 億美元，預計 2030 年將達到 79.2 億美元，複合年成長率為 4.45%。一氧化碳可應用於化學工業生產甲醇、乙酸等，並可應用於鋼

		鐵產業中當作還原劑。(補充於第 1 頁)
5-2	第 3.8.5 節 CO ₂ 處理量測試，建議將 P92 的各項換算關係所使用數據列於附錄以茲參引；同時將 P93 之年處理量推論，以計算式條列憑參。	已將第 3.8.5 節 CO ₂ 處理量測試，將 92 頁的各項換算關係所使用數據已列於附錄四以茲參考
5-3	參考資料所列各文獻，可否列出文獻全名，並將相關文獻列於報告光碟附件。	感謝委員建議。已提供參考文獻之全名，並將相關文獻列於報告光碟附件中。
5-4	期中報告意見回覆中，說明目前的老化測試為初測三個月；請說明與 P93 所敘長時間穩定的平均轉化率是否是否有關?該數據 85.42%是否中肯?	期中報告所提之初測三個月的老化測試，是指單一模組(100 cm ²)於實驗室長期運作之測試結果；P 93 所述之轉化率為噸級二氧化碳原型機測試之數據，兩者的運轉操作條件相同，只差別在一個為單一模組，另一個為 10 個模組所組成之整機自動化設備。因為原型機於 10 月初才完工，因此初期只能以 120 小時進行穩定性暨效能測試，其平均轉換率為 85.42%。
5-5	本技術的負碳效果雖在期中意見回覆中已說明 (3-1 項次)，建議將其融入報告適當章節，以茲說明具體效益及操作限制	感謝委員建議。將本計畫的負碳效果補充於期末報告書的 93 頁及 96 頁中。
5-6	接續意見 1，若擇石化業做為後續商轉驗證場域，是否有利於 CO 的去化。	感謝委員建議。中石化、台塑等石化業目前均有使用 CO、乙酸等化學原料，若未來場域與石化業結合，可串聯化工廠之現有設備，所產生之 CO 將直接導入化工廠之產線中進行應用。
6-1	請簡單說明此技術後續如何	目前碳捕捉技術相對碳轉化技術而言較為成

	與碳捕捉連接。	熟，已可達 90 vol. % 以上之 CO ₂ 純度；該純度之二氧化碳已可有效進行 CO ₂ 電催化轉化。未來低 CO ₂ 濃度(15 vol.%) 之煙道氣經碳捕捉技術提高純度並移除其中所含之 NO _x 、SO _x 後，便可以常溫常壓狀態直接導入 CO ₂ 電解轉化設備中進行 CO ₂ 電解並產出高經濟價值負碳化工原料。
6-2	請說明此技術開發的陰、陽極適合的產業，是否會有毒化的情況發生	本研究陰極主產物為 CO，可應用於化學工業生產甲醇、乙酸等，並可應用於鋼鐵產業中當作還原劑(補充於第 1 頁)。陽極主產物為乙酸，可應用於黏合劑、油漆和塗料、食品和飲料以及紡織等產業(補充於 22 頁)。目前關於陰陽兩極的金屬觸媒，實驗室壽命測試中曾連續持續測試 3 月以上，仍未出現異常，未來可以藉由後續原型機的大型模組來驗證電極壽命的可靠度。
7-1	格式請依契約書附件三規定。	感謝委員建議。已依契約書附件三規定修訂成果報告。
7-2	請補充電化學減碳技術及評估減碳效益之文獻。	感謝委員建議，以下為電化學減碳技術與評估減碳效益之參考文獻： [1] Phil De Luna et al., What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? Science 364 , aav3506(2019). DOI:10.1126/science.aav3506 [2] Matthew J. et al., General Techno-Economic Analysis of CO ₂ Electrolysis Systems, Industrial & Engineering Chemistry Research 2018 57 (6), 2165-

		<p>2177 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03514</p> <p>[3] Masel, R.I. et al., Nat. Nanotechnol. 16, 118–128 (2021). DOI: 10.1038/s41565-020-00823-x</p> <p>[4] Kim, Y., Lees, E. W., Donde, C., Jewlal, A. M., Waizenegger, C. E., de Hepcée, B. M., & Berlinguette, C. P. (2024). Integrated CO₂ capture and conversion to form syngas. <i>Joule</i>, 8(11), 3106-3125.</p>
7-3	請推估電化學方法轉化 CO ₂ 為 CO 之減碳效益為何?	<p>感謝委員建議。以目前國內的碳排係數來做衡量，為了使 CO₂ 轉換具有負碳效果與經濟效益，產物為 CO 的狀況下，電位需控制在 3.2 V 內，目前本研究操作電壓為 3 V，因此可達到負碳效果。(請參考 P 93)</p>
7-4	各種陽極材料選擇比較除效益外，請納入不同材質減碳效益。	<p>感謝委員建議。在本計畫中，分別測試以泡沫銅基材、泡沫鎳基材為主，搭配不同合金之觸媒，如：鎳鈷、鈷、鉑、錫、鎳磷、鈳、鈳-鎳(65:35)、鈳-鎳鈳 (80:20)、錫-鈳-鎳(25:15:60)、錫-鈳-鋅-銅(60:24:7:9)等不同金屬觸媒，由於鈳與鎳之間存在協同作用，能改變單金屬催化陽極的特性，隨鈳含量增加，反應起始電位顯著降低，雖然純鈳觸媒在 100 mA 的反應電流下，有最小之反應電位 0.54 V，但純鈳金屬的價格較高，且鈳觸媒的壽命較差，故將會選擇鈳-鎳(65:35)為最佳之觸媒選擇，在 100 mA 的反應電流下，有最小之反應電位 0.58V。各種材質的減碳效益將於後續計畫蒐集材料碳排係數後說明。</p>
7-5	CO ₂ 若來自燃燒排放，其純	<p>感謝委員建議。由於計畫經費與時程關係，</p>

	<p>化（或濃縮）運送儲存其減碳效益亦應納入整體減碳效益評估。</p>	<p>今年計畫著重於利用較低能耗將 CO₂ 轉化成 CO 等可再利用產物，明年會將 CO₂ 其純化（或濃縮）等碳捕捉過程之碳排納入計算，進行整體減碳效益評估。</p>																					
<p>7-6</p>	<p>請補充目前 CO₂ 轉換具負碳效果之計算基礎，例如單位產品減碳量？</p>	<p>當前國內 CO₂ 電催化轉化系統仰賴之電力來源係屬火力發電為主，而其會產生能耗造成間接碳排並影響整體減碳效益，因此為有效評估當前 CO₂ 轉換之真實負碳效果，必須同時將電解所去化的負碳排與電能所產生的間接碳排一併考慮。為了方便與台灣電力碳排係數(2023 年: 0.494 kg eCO₂/kWh)進行比較，下圖所顯示即為不同單位產品消耗每度電可達成之減碳量，其中一氧化碳與甲酸消耗每度電可去化約 0.65 kg eCO₂，顯示在當前的碳排指數環境下其可有效創造真實負碳效益。隨著碳排指數的逐年降低與系統能耗的逐步優化，未來更可以在不同的碳轉化產品上達到真實負碳效果。</p>  <table border="1" data-bbox="762 1332 1316 1680"> <caption>Data from Chart: Energy Consumption and CO₂ Depletion Efficiency</caption> <thead> <tr> <th>CO₂ Reduction Product</th> <th>Energy Consumption (kJ/kg product)</th> <th>CO₂ Depletion Efficiency (kg eCO₂/kWh)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CO</td> <td>~0.2 × 10⁵</td> <td>~0.65</td> </tr> <tr> <td>HCOOH</td> <td>~0.1 × 10⁵</td> <td>~0.65</td> </tr> <tr> <td>CH₃OH</td> <td>~0.6 × 10⁵</td> <td>~0.3</td> </tr> <tr> <td>CH₄</td> <td>~2.2 × 10⁵</td> <td>~0.2</td> </tr> <tr> <td>C₂H₄</td> <td>~1.7 × 10⁵</td> <td>~0.3</td> </tr> <tr> <td>C₂H₅OH</td> <td>~1.0 × 10⁵</td> <td>~0.3</td> </tr> </tbody> </table> <p>不同單位產品消耗每度電力能耗可達成之減碳量</p>	CO ₂ Reduction Product	Energy Consumption (kJ/kg product)	CO ₂ Depletion Efficiency (kg eCO ₂ /kWh)	CO	~0.2 × 10 ⁵	~0.65	HCOOH	~0.1 × 10 ⁵	~0.65	CH ₃ OH	~0.6 × 10 ⁵	~0.3	CH ₄	~2.2 × 10 ⁵	~0.2	C ₂ H ₄	~1.7 × 10 ⁵	~0.3	C ₂ H ₅ OH	~1.0 × 10 ⁵	~0.3
CO ₂ Reduction Product	Energy Consumption (kJ/kg product)	CO ₂ Depletion Efficiency (kg eCO ₂ /kWh)																					
CO	~0.2 × 10 ⁵	~0.65																					
HCOOH	~0.1 × 10 ⁵	~0.65																					
CH ₃ OH	~0.6 × 10 ⁵	~0.3																					
CH ₄	~2.2 × 10 ⁵	~0.2																					
C ₂ H ₄	~1.7 × 10 ⁵	~0.3																					
C ₂ H ₅ OH	~1.0 × 10 ⁵	~0.3																					
<p>7-7</p>	<p>請本院規劃未來執行內容時，先評估整體電化學減碳</p>	<p>感謝委員建議。由於計畫經費與時程關係，今年計畫著重於利用較低能耗將 CO₂ 轉化成</p>																					

	<p>效益及分期研究重點因子。</p>	<p>CO 等可再利用產物，明年會將 CO₂ 其純化（或濃縮）等碳捕捉過程之碳排納入計算，進行整體減碳效益評估，並逐步進入場域實際驗證，明年預計測試電化學時間將 > 600 hr，且平均轉化效率 > 70%。</p>
--	---------------------	---

附件四、CO₂轉換處理量計算

CO₂轉換處理測試採用每日固定流量的二氧化碳(固定流量:100 ccm)，電流密度為 100 mA/cm²，連續運轉三小時，其時間累積須達 120 小時，以氣相層析儀分析其 CO 實際產生量，再計算出轉換率流量與電流值換算關係：

$$Q \left(\frac{L}{hr.cm^2} \right) = \frac{I(A/cm^2) \times 3600 (s/hr) \times 24.5(L/mol)}{n \times F(C/mol)} \dots\dots\dots(1)$$

其中 Q:處理 CO₂ 流量(升/小時平方公分), I: 電解電流密度(安培/平方公分), n: 單位轉移電子數(轉換產物為一氧化碳時 n=2), F: 法拉第常數(=96485.3)。

轉換量與電流值換算關係：

$$M \left(\frac{kg}{hr.cm^2} \right) = \frac{I(A/cm^2) \times 3600 (s/hr) \times M_{CO_2}(g/mol) \times 10^{-3}(kg/g)}{n \times F(C/mol)} \dots\dots\dots(2)$$

其中 M:處理 CO₂ 總量(公斤每小時), I: 電解電流(安培), n: 單位轉移電子數(轉換產物為一氧化碳時 n=2), F: 法拉第常數, M_{CO₂}: 二氧化碳分子量(=44 g/mole)。

根據實際測試效能進行計算，在電流密度(I)為 100 mA/cm² 的測試條件下，分別代入(1)(2)式，可以得到每小時每平方公分可轉換的二氧化碳量 Q 及 M

$$Q = \frac{100 (A/cm^2) \times 3600 (s/hr) \times 24.5(L/mol)}{2 \times 96485.3 (C/mol)} = 0.046 \left(\frac{L}{hr.cm^2} \right)$$

$$M = \frac{100 (A/cm^2) \times 3600 (s/hr) \times 44(g/mol) \times 10^{-3}(kg/g)}{2 \times 96485.3 (C/mol)} = 8.2 \times 10^{-5} \left(\frac{kg}{hr.cm^2} \right)$$

本設備測試條件有效反應面積為 2,500 cm²，故整體二氧化碳轉換量可達：

$$Q' = Q \times 2500 \text{ cm}^2 = 114.3 \text{ 公升/小時}$$

$$M' = M \times 2500 \text{ cm}^2 = 0.21 \text{ 公斤/小時，}$$

$$\text{可實際產生一氧化碳量} = Q' \times 0.8542 = 97.6 \text{ 公升/小時；}$$

CO₂ 年處理量

$$Q'' = Q' \times 24 \times 365 = 1001 \text{ 公升的二氧化碳氣體，}$$

$$M'' = M' \times 24 \times 365 = 1.798 \text{ 噸之二氧化碳}$$

$$\text{可產生一氧化碳氣體量} = Q'' \times 24 \times 365 = 855 \text{ 公升(總重約 0.977 噸)。$$