

第八章 氫能與燃料電池

- 8-1 氫的特性
- 8-2 氫能經濟
- 8-3 氫的生產
- 8-4 氫的運輸與儲存
- 8-5 燃料電池
- 8-6 氫能的挑戰

氫的特性

氫原子是所有元素中最簡單之元素，一個氫原子僅含一質子及一電子，儘管如此，氫卻是宇宙中作最豐富之元素，約佔75% (質量)。

由於氫氣 (或氫分子) 的質量甚輕，在大氣中其容易脫離地球引力而逃逸至外太空，故大氣中氫氣極為稀少。

地球上的氫原子大部分和其他原子結合而存在，例如和氧原子結合而形成水。此外氫原子也常和碳原子結合而成碳氫化合物，例如汽油、天然氣、甲醇及生質物等有機體等

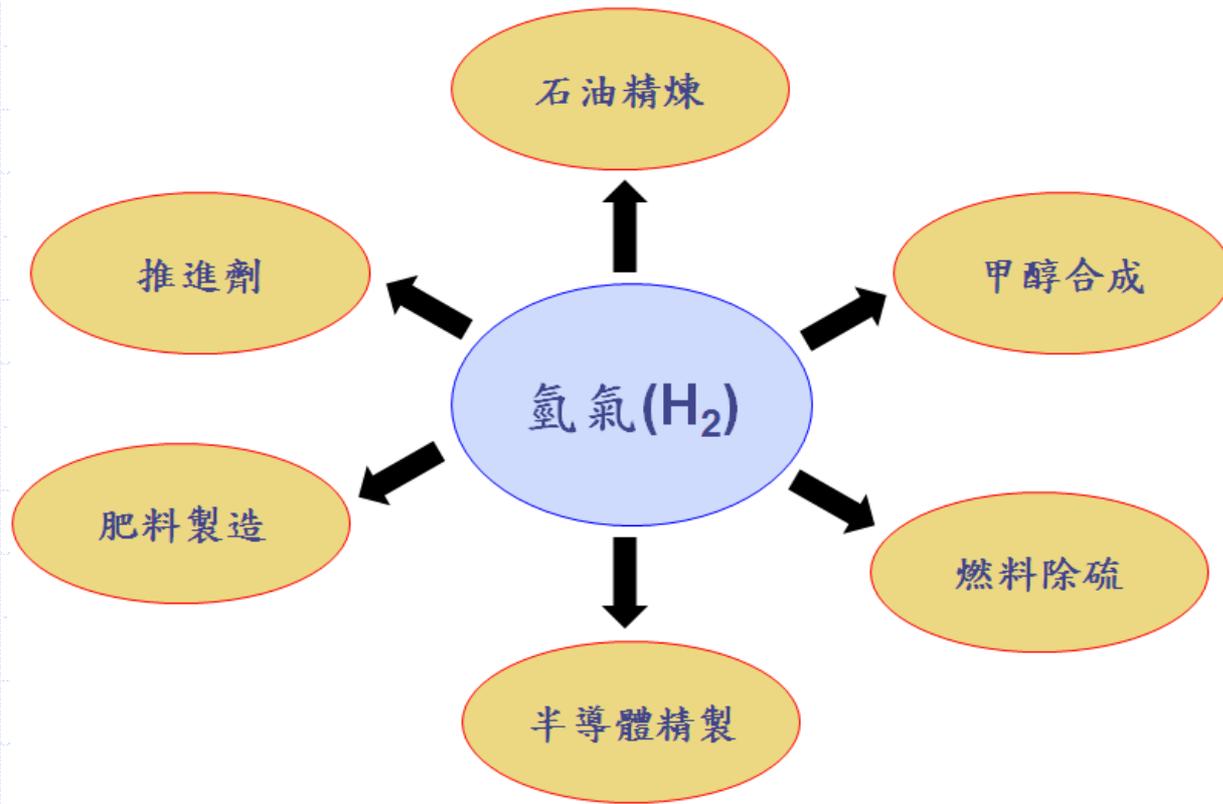
氫氣

氫氣除是化工業的重要原料外，近年來眾所矚目的燃料電池，其運轉重要燃料之一即為氫氣。以氫氣做為燃料電池的燃料不但發電效率高，且發電過程幾乎無污染。此外，在交通運輸方面，燃燒氫氣以做為汽車引擎動力來源目前亦深受汽車界研究發展的重視。事實上，早在1970年代美國太空總署就已利用液態氫作燃料以推進太空梭及其他火箭進入軌道。

氫氣的物理性質

顏色	無色
狀態	氣態
熔點 (melting point)	14.01K 或 -259.14 °C
沸點 (boiling point)	20.28K 或 -252.87 °C
三相點 (triple point)	13.8033 K (或-259°C), 7.042 kPa
臨界點 (critical point)	32.97 K, 1.293 MPa
氣態密度	0.08988 g/L (0°C, 101.325 kPa)
液態密度 (於熔點)	0.07 g/cm ³
液態密度 (於沸點)	0.07099 g/cm ³
熔化熱 (heat of fusion)	0.117 kJ/mol
蒸發熱 (heat of vaporization)	0.904 kJ/mol
比熱 (specific heat)	28.836 J/mol·K (25°C)

氫氣的應用



氫內燃引擎車輛

BMW所推出的Hydrogen 7



氫能經濟

目前能源消耗以**碳基 (carbon-based)** 之燃料為主，例如化石燃料，尤其以使用石油為主軸。「氫能經濟」係指**能源消耗以氫氣為主**，並且可將氫氣運用於**發電、交通運輸、工業製程、商業與住宅部門**。

「氫能經濟」的概念起源於1974年3月18日在美國佛羅里達州邁阿密市舉行的第一屆國際氫能源會議。一群熱衷於氫能源的人士聚集在一起進行討論會，這些人士認為氫能系統將可提供因應傳統化石燃料耗竭之永久性解決方案，又同時可解決全球環保與氣候變遷問題，當時公開宣示「**The Hydrogen Energy System is an idea whose time has arrived**」。

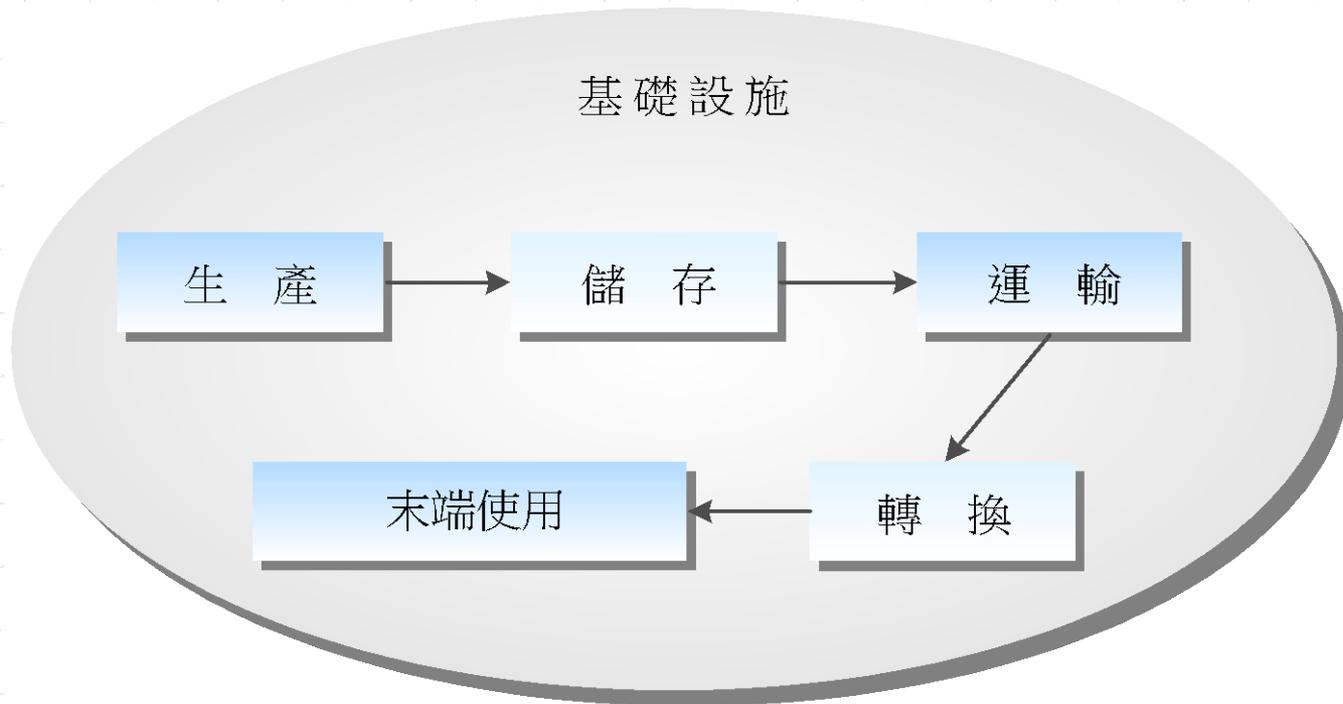
氫能經濟

氫氣的利用能夠減少石油進口的依賴，同時能降低空氣污染物及溫室氣體的排放，以上兩點是美國二大能源挑戰，因而在未來數十年極具潛力。另一方面，若和再生能源如太陽能及風能比較，上述再生能源往往受限地理環境或氣象等因素而無法持續供應，而氫能則可加以儲存以供不時之需，同時可運輸到任何需要之處，若以此特性論之，氫氣可視為能源載體 (energy carrier)。

氫能經濟

整體而言，氫能經濟的開發涉及多個層面，主要包含氫氣的生產 (production)、運輸 (delivery)、儲存 (storage)、轉換 (conversion) 及末端使用 (end-use) 等。不論是生產、輸送、儲存、轉換或末端使用，其皆需要完整的氫能基礎設施 (infrastructure) 為骨幹。除了上述基本元件外，相關配套措施如氫能基礎研究、安全、法規、標準、教育及系統分析亦十分重要。

氫能經濟發展要素



1. 氫能基礎研究
4. 氫能標準

2. 氫能安全
5. 氫能教育

3. 氫能法規
6. 系統分析

氫的生產

1. **熱化學法** (thermochemical)，如蒸汽重組、部分氧化、自熱重組、甲烷直接熱分解等；
2. **電化學法** (electrochemical)，如水電解；
3. **光電化學法** (photoelectrochemical)，如以半導體將水直接分裂 (water splitting)；及
4. **光生物法** (photobiological)，如發酵產氫及光合作用產氫等。

氫的生產

- **蒸汽重組 (Steam Reforming, SR)**：在觸媒作用下（通常以鎳為基底），將化石燃料中的氫成分移出，其中最常用的燃料是天然氣（或甲烷），而反應物之一則是蒸汽。

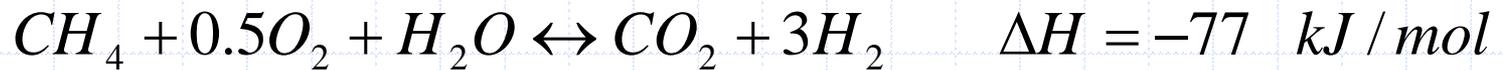


- **部分氧化法 (Partial Oxidation, POX)**：將化石燃料或碳氫化合物置於限氧（或不足氧）的高溫環境中，在催化劑的作用或無催化劑條件下反應以產生氫氣。若反應在係在催化劑的作用下，其稱為「催化部分氧化法 (catalytic partial oxidation)」。

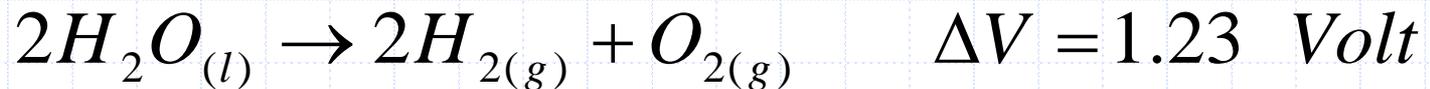


氫的生產

- **自熱重組 (Autothermal Reforming, ATR)**：結合前述之部分氧化反應與蒸汽重組以產生氫氣，其中部分氧化所釋放的熱量作為蒸汽重組的驅動力，故稱為「自熱重組反應」。甲烷自熱重組之典型反應式為

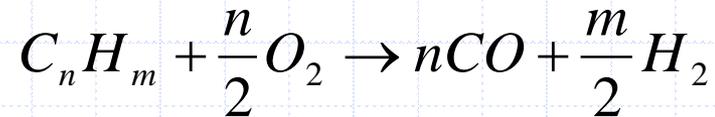


- **電解法 (Electrolysis)**：提供電能直接將水電解，即可於陰極得到高濃度的氫氣，陽極得到氧氣。電解法的理論電壓為1.23伏特，取氫的能量效率約67%。



氫的生產

- 以生質物為原料的產氫方式：用裂解 (pyrolysis) 或氣化 (gasification) 等熱處理方式從中取得氫氣；或是利用微生物，以厭氧發酵或光合作用方式分解生質物以產氫氣。以碳氫化合物之氣化為例，其反應式可表示為



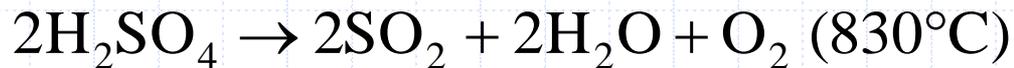
- 水氣轉移反應 (Water Gas Shift Reaction, WGSR)：在觸媒作用下，一氧化碳可與蒸汽進行水氣轉移反應以將蒸汽還原成氫氣。



氫的生產

■ 水在1000至3000°C之高溫下可直接分解，因此**熱化學法**產氫係指用熱將水分解以產生氫氣，而熱源可自太陽能或回收核能廢熱。但在上述高溫環境中產氫具有危險性與困難度，為避免問題，可搭配**觸媒**於800°C 內進行化學反應產氫。

■ **碘硫程序**，其反應式涉及



氫氣的分離與純化

氫氣分離與純化的方法有變壓吸附法 (pressure swing adsorption)、深冷蒸餾法 (cryogenic distillation) 及薄膜分離法 (membrane separation)；其中薄膜分離法中最常使用的薄膜為鈀 (palladium, Pd) 或鈀合金 (Pd-alloy) 薄膜。



氫氣的儲存

氫氣儲存可分為

1. 氣態高壓儲氫
2. 液態儲氫
3. 金屬氫化物儲氫
4. 物理吸附儲氫
5. 化學儲氫等。

氫氣的儲存

1. **氣態高壓儲氫**：係指以高壓壓縮方式將氫氣儲存於容器或鋼瓶中，而後經過調壓閥降壓直接將氫氣釋放。高壓儲氫的缺點之一在於氫氣儲存量相較於鋼瓶本身之重量甚低。
2. **液態儲氫**係指將氫氣以液態方式儲存。如欲以液態方式儲存氫氣，必須經由壓縮、液化及低溫絕熱設備儲存氫氣。液態儲氫只能用在一些特殊的場合，例如以液態氫為燃料，液態氧做氧化劑的火箭或太空梭上。

氫氣的儲存

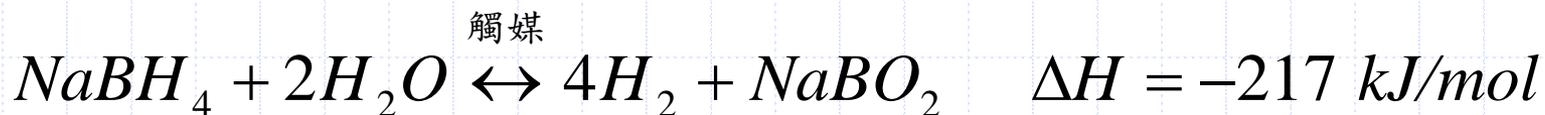
3. **金屬氫化物儲氫**，其係以**儲氫合金**為材料，進行氫氣之儲存。儲氫合金乃利用金屬合金或金屬與氫氣反應，形成合金氫化物或金屬氫化物，使氫氣以固體的形式儲存起來，稍微改變條件，合金氫化物或金屬氫化物就會釋放出氫氣並變回合金或金屬。目前常用的儲氫合金材料有**鐵鈦合金**、**鎂系合金**、**稀土鑰鎳**、**釩**、**鈦**、**鉛**等多元素系。

以儲氫合金進行氫氣的儲存與釋放具有以下優點

- (1) 體積儲氫密度高；
- (2) 無需高壓與隔熱容器；
- (3) 安全性佳，無爆炸之危險；
- (4) 儲氫合金在氫氣吸收與釋放過程可提高氫氣純度。

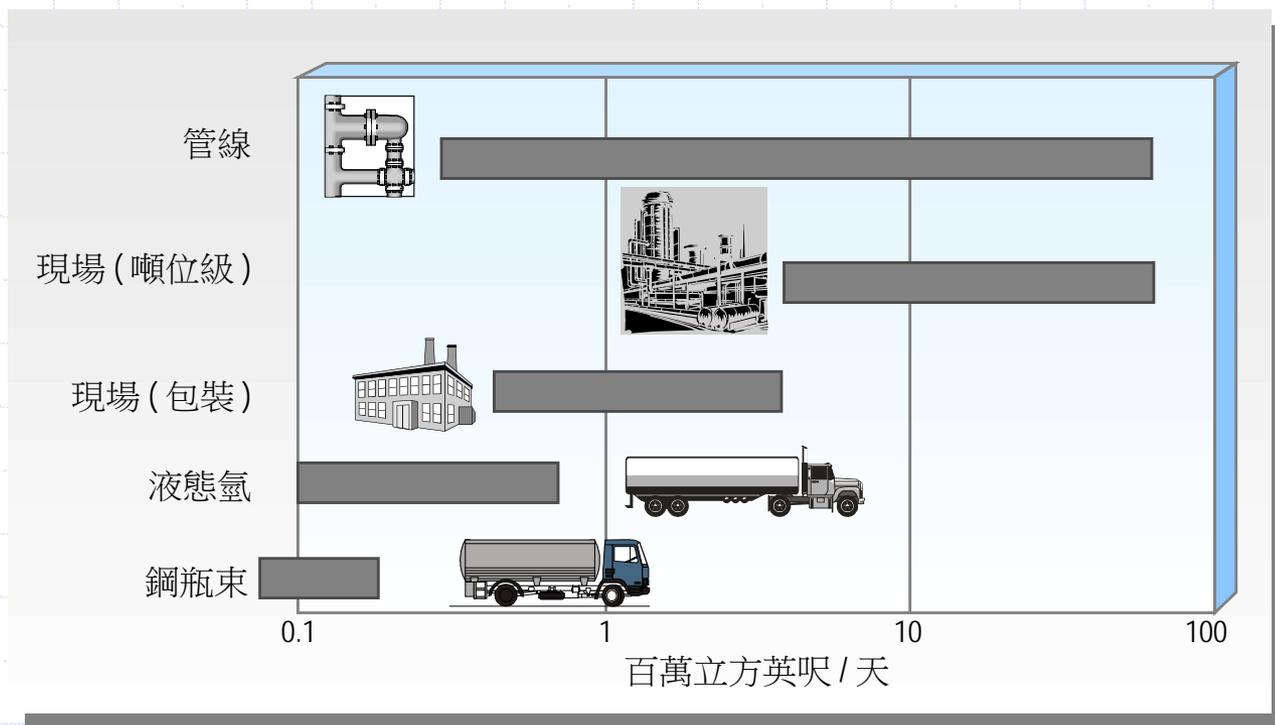
氫氣的儲存

4. 物理儲氫：氫分子也可被吸附在某些材料內，例如碳，而碳材料包含有奈米碳管 (nanotube)、活性碳及碳纖維等。
5. 化學儲氫乃使用一些含氫量高的化學物質作為儲氫材料，其中最知名之例子為硼氫化鈉 (sodium borohydride, NaBH_4)。



氫氣的運輸

氫氣可使用管線、鋼瓶、高壓氫罐車及鋼瓶束 (tube trailer) 等方式進行運送。



燃料電池

燃料電池有下列數項特色：

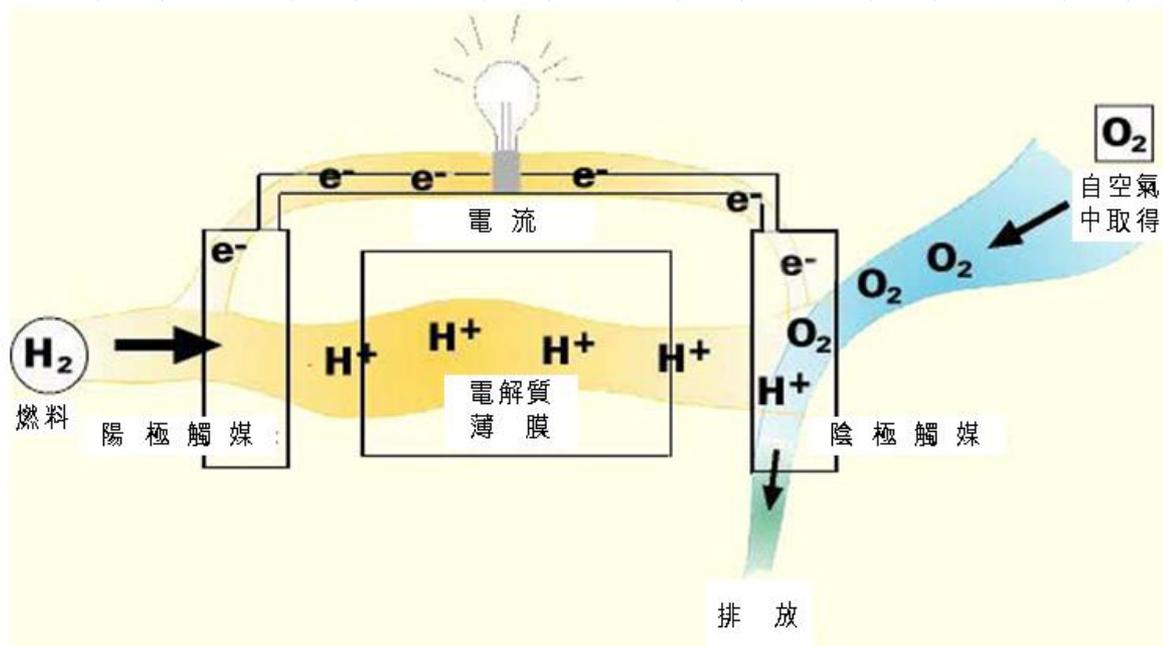
1. 能源效率高達50到60%，在實驗室尺度下甚至可達85%。若燃料電池以氫為燃料並應用於電動汽車，相較於內燃機直接燃燒氫氣之20%效率，燃料電池的能源效率高出數倍。
2. 燃料電池對環境的污染甚低，若以氫氣及氧氣為燃料，則產物為水，完全沒有污染。燃料電池可因應任何需求而設置在都市中任一角落。
3. 燃料電池的燃料來源甚為多元，如天然氣、氫氣、甲醇及沼氣等，而取得上述氣體的方式甚多，如來自發酵、氣化及廢棄物掩埋場等。

燃料電池的原理

燃料電池是一種電化學程序裝置，其主要功能是将存在燃料及助燃物内部的化學能，藉由此裝置轉換成電能。早期的燃料電池其燃料是直接使用純氫 (hydrogen)；而助燃物則是採用純氧 (oxygen)。後來陸續發展出的燃料電池，其燃料亦可直接使用天然氣、汽油、甲醇、柴油、甲烷及氣化之煤炭氣體等碳氫化合物；而助燃物也可直接採用含氧氣的空氣。

燃料電池的基本原理

燃料電池系統主要包含了陽極與陰極兩個電極，此陰陽二極由電解質分隔，將燃料（例如氫氣）導入電池中陽極的側邊，燃料於陽極發生氧化反應放出電子，而氧化劑（例如氧氣或空氣）則注入電池中陰極的側邊，氧化劑在陰極則接受電子而發生還原反應，如此兩個半反應同時發生而產生電動勢。



燃料電池的種類

1. 鹼性燃料電池(AFC)
2. 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)
3. 磷酸燃料電池(PAFC)
4. 質子交換膜燃料電池(PEMFC)
5. 固態氧化物燃料電池(SOFC)
6. 直接甲醇燃料電池(DMFC)
7. 再生式燃料電池(RFC)
8. 鋅空氣燃料電池(ZAFC)
9. 質子陶瓷燃料電池等(PCFC)

燃料電池的種類

- 鹼性燃料電池：一種氫氣 / 氧氣的燃料電池，電解質是重量濃度百分比35% 到85% 的氫氧化鉀溶液 (KOH)，氫氧根離子從陰極傳至陽極，依據電解質濃度之不同，操作溫度範圍可以從小於到不等，該電池可以達到70% 之發電效率。
- 熔融碳酸鹽燃料電池：一種採用熔融態的當作電解質的燃料電池，在此電解質中碳酸根離子從陰極移動至陽極，典型的操作溫度接近 650°C 。熔融碳酸鹽燃料電池可達到非常高的發電效率，其可以使用氫氣、天然氣、丙烷、沼氣、柴油及氣化之煤炭氣體當作燃料。

燃料電池的種類

- 磷酸燃料電池：一種採用磷酸溶液當作電解質的燃料電池，在此電解質中氫離子從陽極移動至陰極，典型的操作溫度接近160至220°C。磷酸燃料電池發電效率可超過40%，如果結合汽電共生設備其總效率更可高達85%。磷酸燃料電池一般的操作溫度在200°C左右。

燃料電池的種類

■ **質子交換膜燃料電池**：採用一種固體且濕潤的薄膜當作電解質，在此膜中灌入一種適當的酸液，使氫離子得以從陽極移動至陰極，而此膜即稱為質子交換膜。質子交換膜是一個薄且多孔性的塑膠片，該薄膜可以讓質子通過，在膜的兩邊塗覆高分散性的活性合金觸媒（大部分使用鉑Pt），氫氣被通到燃料電池的陽極側，當氫氣接觸到觸媒時，其氫原子釋放出電子，而變成氫離子（質子），而此電子以電子流的形式傳導至燃料電池的外部，此電流可供應各種電力用途使用，之後電子再流回燃料電池的陰極。此時，質子同時擴散到達陰極，在陰極質子接受此流回的電子而形成氫原子，此氫原子再與氧反應結合成水分子。質子交換膜燃料電池在低溫及低壓操作就可得到高的電力密度，且電力輸出快速，控制也很方便，故可以符合且滿足應用設備（例如汽車）的實際電力需求。質子交換膜燃料電池適用於一般低載重量的車輛、建築大樓，同時也可充分取代小的可充電式蓄電池。

燃料電池的種類

- 固態氧化物燃料電池：係一種全固態結構之燃料電池，其使用之電解質為一種固態且多孔性之金屬氧化物，典型的金屬氧化物為摻有氧化鈮之氧化鋯，氧離子從陰極傳送至陽極。於陰極處重組氣體中之一氧化碳(CO)全部轉換成二氧化碳，操作溫度範圍在800-1000 °C，固態氧化物燃料電池可以應用在大型且高溫的電力應用場合，例如工業或大規模的發電廠。固態氧化物燃料電池通常採用堅硬的陶瓷材質當作電解質，而不用液態的電解質，使操作溫度可以超過。其發電效率可高達60%。

燃料電池的種類

- 直接甲醇燃料電池：一種採用氣態或液態甲醇為燃料之燃料電池，甲醇不必先分解成氫氣便可在陽極直接被氧化，與質子交換膜燃料電池相似，兩者都使用高分子薄膜當作電解質。陽極觸媒直接從液態甲醇抽離出氫氣，因此省略了重組器，該燃料電池的效率大約可達到40%，典型的操作溫度為49至88°C之間，較高的操作溫度可達到較高的發電效率。

燃料電池的種類

- 再生式燃料電池：該燃料電池必須與太陽能電解槽（或其他能源轉換設備）連結在一起而形成一體的循環回路。太陽能電解槽利用太陽能將水電解成氫氣與氧氣，此氫氣與氧氣再當成燃料電池的反應劑，以供燃料電池產生電力、熱力及水分，而燃料電池所產生之水分，再導入太陽能電解槽的供水槽中，以供太陽能電解槽電解再度產生氫氣與氧氣，氫氣與氧氣再供燃料電池，如此循環使用且能資源相互轉換的燃料電池即稱為再生式燃料電池。

燃料電池的種類

- 鋅空氣燃料電池：有一氣體擴散電極 (gas diffusion electrode, GDE) 及由電解質隔開的鋅陽極，其中氣體擴散電極為一允許大氣中氧氣穿透之滲透膜。當氧氣轉換成氫氧根及水時，氫氧根將通過電解質到達鋅陽極並與其反應而生成氧化鋅，此一步驟將產生電動勢。因此，當鋅空氣燃料電池形成通路時，其所伴隨的電動勢將成為電能的來源。ZAFC的電化學程序極相似於PEMFC，但燃料補充的方式則極為不同。

各種燃料電池基本特性比較

電池種類	鹼性燃料電池	熔融碳酸鹽燃料電池	磷酸燃料電池	質子交換膜燃料電池	固態氧化燃料電池
英文簡稱	AFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
陽極	Pt/C	Cr, Al/Ni	Pt/C	Pt, Ru/C	Ni/ZrO ₂
陰極	Mental/C	NiO	Pt/C	Pt/C	Sr/LaMnO ₄
電解質	KOH (35~85%)	LiCO ₃ /NaCO ₃	H ₃ PO ₄	Nafion 高分子	Y ₂ O ₃ /ZrO ₂
流動離子	氫氧根離子 (OH ⁻)	碳酸根離子 (CO ₃ ²⁻)	氫離子 (H ⁺)	氫離子 (H ⁺)	氧離子 (O ²⁻)
操作壓力	小於60 psia	小於120 psia	小於120 psia	小於30 psia	常壓
操作溫度	<120~250 °C	650 °C	160~220 °C	<100 °C	800~1000 °C
反應物	高純度H ₂	H ₂ 、CO ₂ /CH ₄	H ₂	H ₂	H ₂ 、CO/CH ₄
可用燃料	精煉氫氣、 電解氫氣	天然氣、甲醇、 石油、煤炭	天然氣、甲醇、 輕油、沼氣	天然氣、甲 醇、輕油	天然氣、甲 醇、石油、 煤炭
氧化物	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣
發電效率	70%	50~60%	40~45%	<40%	50~60%

氫能的挑戰

1. 氣態氫不易運輸，故常冷凍至溫度 -253°C 以下以液態形式儲存運輸，但低溫儲存容器的安全性及儲存時間卻是一大問題。
2. 當氫和空氣混合時，其可燃（或爆炸）範圍甚廣，介於4到75%之間，比天然氣的5到15%大了許多，同時點火能量約為 2×10^{-5} 焦耳，僅為天然氣的15分之一，且逸散速度甚快，因而安全性需特別注意。
3. 氫能基礎建設的發展亦是另一重要課題。縱使氫能利用裝置已在市場上運用，但消費者若無法像電能、石油及天然氣般方便取得，公眾將不會認同氫能是一種淨能的選擇。