

儲氫材料及應用系統技術發展現況

The Status of Materials and Systems for Hydrogen Storage

黃蓓芸 C. Y. Huang¹、曾宦雄 H. H. Tseng²

工研院南分院(IS/ITRI) 正研究員¹、研究員²

氫能源的儲存是影響未來氫作為能源載體應用的關鍵課題。儲氫的方式有許多，本文簡潔的介紹儲氫的技術需求、各種儲氫材料與系統發展現況，以及其應用案例。

Hydrogen storage is a key enabling technology for the extensive use of hydrogen as a future energy carrier. Methods of hydrogen storage for subsequent use span many approaches. This article will briefly introduce the performance requirements and application cases of those hydrogen storage techniques.

關鍵詞/Key Words

儲氫(Hydrogen Storage)、吸附型材料(Adsorbent Materials)、金屬氫化物(Metal Hydride)、金屬有機骨架材料(Metal-Organic Frameworks; MOFs)、有機液態儲氫(Liquid Organic Hydride; LOH)

前言

氫氣儲存是氫氣在生產、運送和氫能應用循環中的關鍵元素。氫的安全及高效率儲存問題一直是影響氫能開發和利用的重要需求。目前針對不同的終端應用，氫氣儲存技術還需要克服許多問題，其中單位體積和重量的儲氫量為最重要的挑戰，儲氫的成本也是氫能終端使用可否接受的關鍵點。所以各國均投入很多的研發資源在儲氫技術方面的精進。

氫能的應用大致上區分為車載系統及非車載系統兩種用途。在燃料電池車市場尚未商業普及化前，結合燃料電池動力的早期市場應用可區分為三類：①定置發電，如電信基地台備用電力設備、緊急救援裝置；②可攜式電源，如個人行動可充

電源、移動照明；③物流裝卸設備，如堆高機、機場行李裝載運送車。這些是被認為較具市場規模的應用方向，延伸應用到將氫作為再生能源儲能介質的經濟可行性，例如太陽能、風能或是離峰電力所產生多餘電能以電解水產生氫氣儲存，儲氫的能量密度比電池大，可長時間儲存，利用上更多元。經過多年儲氫研究的計畫投入，對儲氫的需求，以及技術與需求間的已有差異更具體的掌握。本文主要敘述可逆儲放氫的技術發展現況，並整理近日已布局商轉及示範運轉的案例項目作一介紹。

儲氫技術需求

由各國的氫能源基礎建設市場來看，

▼表一 美國DOE訂定儲氫應用的技術需求⁽¹⁾

車載系統	儲存目標		重量儲量 kWh/kg (kg H ₂ /kg sys)	體積儲量 kWh/L (kg H ₂ /L sys)	成本 Costs (\$/kWh) (projected to 500,000 units/yr)	
	2017年		1.8 (0.055)	1.3 (0.040)	\$12 (\$400)	
	Ultimate		2.5 (0.075)	2.3 (0.070)	\$8 (\$266)	
非車載系統	MHE		體積儲量 kWh/L (kg H ₂ /L sys)	成本 \$/kWh net (\$/kg H ₂)	充填時間 (2kg) min	
	2015年		1.0 (0.03)	20 (667)	4.0	
	2020年		1.7 (0.05)	15 (500)	2.8	
	可攜式電源		重量儲量 kWh/kg (kg H ₂ /kg sys)	體積儲量 kWh/L (kg H ₂ /L sys)	成本 \$/kWh net (\$/g H ₂)	
					<2.5W	>2.5~150W
	2015年	一次性	0.7 (0.02)	1.0 (0.03)	0.09 (3.0)	0.2 (6.7)
		可充式	0.5 (0.015)	0.7 (0.02)	0.75 (25)	1.0 (33)
	2020年	一次性	1.3 (0.04)	1.7 (0.05)	0.03 (1.0)	0.1 (3.3)
		可充式	1.0 (0.03)	1.3 (0.04)	0.4 (13)	0.5 (17)

▼表二 DOE儲氫研究各式儲氫系統技術性能現況⁽¹⁾

儲氫系統	重量儲量 (kWh/kg sys)	體積儲量 (kWh/L sys)	成本(\$/kWh; to 500,000 units/yr)	Year Published
700 bar Compressed (Type IV)	1.7	0.9	19	2010
350 bar Compressed (Type IV)	1.8	0.6	16	2010
Cryo-Compressed (276 bar)	1.9	1.4	12	2009
Metal Hydride (NaAlH ₄)	0.4	0.4	TBD	2012
Sorbent (AX-21 Carbon, 200 bar)	1.3	0.8	TBD	2012
Chemical Hydrogen Storage (AB-liquid)	1.3	1.1	TBD	2012

註：Assumes a storage capacity of 5.6 kg of usable H₂

2015~2050年一直是由歐洲引領市場；歐洲的目標是2050年之前使CO₂排放量比2000年削減80%，為此，各城市啟動了以氫形式存儲的“儲氫”項目以吸收再生能源的輸出功率變化。除定置發電應用，美國能源部(Department of Energy; DOE)制定儲氫技術於燃料電池應用發展的目標規範，技術指標項目不下20項⁽¹⁾，其中單位體積、重量的儲氫量和儲氫的成本為重點。表一彙整了由車載的續航里程需求與石化燃油系統比較所訂出的車載儲氫技術目標，以及近年來經由產業調查及示範運轉的經驗，在2013

的年度報告中訂定非車載的技術需求⁽¹⁾。

由於氫氣的密度低，其儲存的方式可分為物理性的將氫氣儲存於容器內及藉由材料與氫氣的鍵結將氫封存在材料中。高壓或液化的儲氫方式有氣體壓縮耗能、安全，以及液氫無法長期保存的問題。將氫氣儲存於材料中被視為安全且極具高密度儲存的潛力。儲氫材料一般可分為金屬氫化物(Metal Hydride)、化學儲氫及吸附型儲氫材料(Sorbents)。然而目前並無任何材料能到達DOE所規劃之目標值。

由表二⁽¹⁾針對各種儲氫技術驗證所得的結果顯示，目前只有低溫壓縮的方式才能達到DOE所設定的目標。所以美國DOE就儲氫技術設下了針對近期及長期雙管齊下的策略：近期以高壓氫氣的系統研究聚焦於降低成本、精進設計及製作改善；長期策略則為儲氫材料及低溫壓縮技術，研究聚焦於先進材料開發、精進設計和性能分析。兩者主要涵蓋的方向內容則為降低壓力容器（碳纖維）的成本、改善複合材料的特性及降低BOP成本，低溫壓縮系統的絕熱及系統工程設計，儲氫材料的開發、特性研究和搭配材

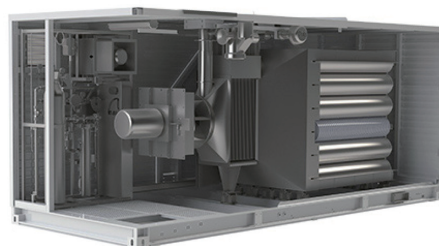
料的儲氫系統設計開發及製造。

金屬儲氫材料

作為固體的氫氣儲藏技術，被看好的儲氫合金前期大多採用稀土族元素及Ti、Cr等比重大、成本高的金屬。而鎂氫化物、鋁氫化物、硼氫化物這類有較高氫原子含量的輕量化間隙性化合物，現在亦得到積極開發關注。由於這些合金的儲量豐富，因此有望降低成本，並開發出輕量的儲氫合金。鎂雖有7.6 wt.%的理論儲氫量，但溫度必須高達300°C以上始可順利放氫，經由奈米化的技術可望改善吸放氫動力，突破吸放氫的熱力特性還是有很大的難度。由日本九州大學Akiba教授研究的結果顯示⁽²⁾，將鎂控制在5~300 nm的粒徑範圍下放氫溫度很難再低於150°C。而工研院經由奈米化及觸媒技術將鎂的放氫溫度降低至140°C，放氫量為4.6 wt.%。Akiba教授評估，利用燃料電池(SOFC)的廢熱作為鎂的放氫熱源儲存再生能源所產生的氫氣^(3,4)，其儲能密度可達2,600 Wh/kg、3,700 Wh/L，高於現今鋰電池儲能密度(Panasonic NCR18650A 250 Wh/kg、675 Wh/L)。所以即將在WPI-I2CNER的支持下，進行以SOFC廢熱驅動250-350°C鎂基儲氫系統(MgH₂-Mg)的示範驗證計畫。法國McPhy Energy公司則是將鎂結合相變材料(PCM)設計於絕熱的容器內，以PCM進行吸氫時的蓄熱作為放氫時候的熱源，使放氫穩定，發展定置型的儲氫系統。此系統的能源儲存效率相較

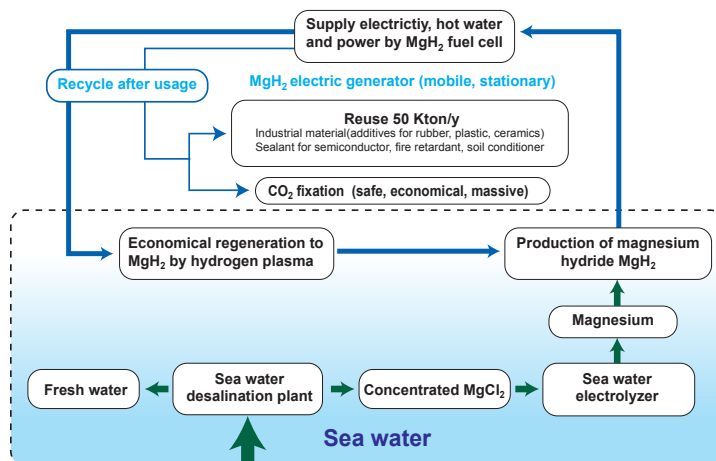
於未利用PCM儲存吸氫時放熱的系統而言可由37%提升為69%⁽⁵⁾，開發100公斤儲量相當於3.3 MWh的系統商品及建立生產線(圖一)。並結合電解製氫的技術建立再生能源電製氫儲存的示範案例。

日本Biocoke Lab公司⁽⁶⁾所提出MgH₂產氫循環模式，是在常溫下將MgH₂水解產氫，產氫量為7.6 wt.%。Biocoke Lab開發的氫化鎂「鎂氫」是利用在高溫高壓環境下使鎂與氫反應獲得並形成多孔質材料。這種材料與水接觸後就會水解產生氫氣， $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ 形成氫氧化鎂Mg(OH)₂。鎂氫在常溫常壓下狀態穩定，因此可用來儲藏、搬運及保存氫。除了與



資料來源：McPhy官網

▲圖一 McPhy Energy公司100公斤型鎂基儲氫系統



▲圖二 日本Biocoke Lab提出的可循環回收之MgH₂鎂氫業務⁽⁶⁾

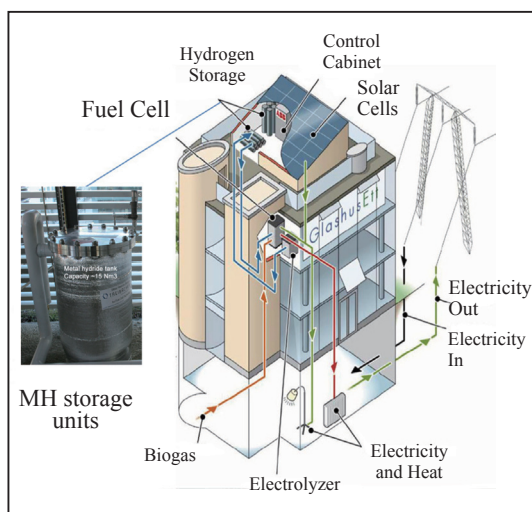
鎂結合的氫外，還可提取含在水中的氫。日本Biocoke Lab公司藉由與其他企業合作的方式，探索搭配燃料電池等組合的新業務，將啟動利用可儲藏、搬運氫的 MgH_2 「鎂氫業務」（圖二）。其提出的循環模式中，鎂可由海水電解產生，重點還有以其所開發的電漿體加熱處理技術可將 $Mg(OH)_2$ 直接還原成 MgH_2 ，才使得此業務模式更有營運的潛力。預定在2014年建立

工廠開始試運轉，並期同年9月年產能達到10噸的規模。在其他金屬儲氫系統的應用上，瑞典GlashusEtt環境信息中心建置5 kW燃料電池供電的氫燃料來源（圖三）⁽⁵⁾，即以90L的金屬儲氫槽取代原本所需的22支50L的高壓氫氣鋼瓶，在儲存所需空間大小及安全上有大幅的改善。

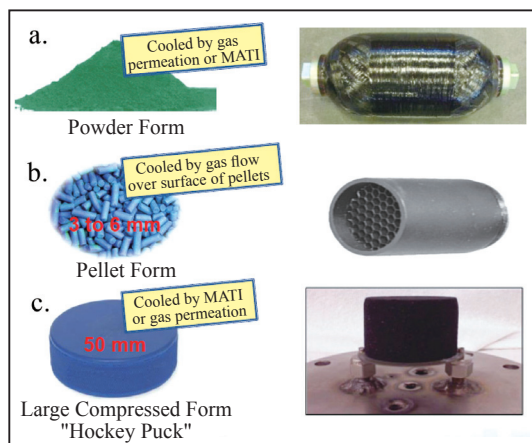
吸附型儲氫材料

吸附型儲氫是利用高比表面積的材料進行氫的儲存。由於具有材料輕、成本低、低壓吸附氫、常溫放氫容易的特性，所以吸引多方相繼投入研發。目前國際上普遍使用金屬有機骨架材料(Metal-Organic Frameworks; MOFs)⁽⁷⁾、奈米碳管、碳纖維、石墨奈米纖維⁽⁸⁾以及活性碳材⁽⁹⁾等具高度多孔性材料進行儲氫探討，在低溫(77K)經由物理吸附具有一定的儲氫量。室溫條件下這些多孔性材料在沒有金屬團簇(Metal Clusters)存在的情形之下，對氫氣的吸/脫附不超過1 wt.%⁽¹⁰⁻¹²⁾，所以材料的研究重點在MOF及使用過渡金屬摻雜(Doping)的碳系材料，增加氫分子的束縛而得到常溫可逆的高吸氫量。材料的研發現況在本刊313期中已有專文討論，在此不再詳述⁽¹³⁾。

DOE計畫在吸附型的儲氫系統開發上，目前是以未經金屬摻雜的MOF-5於77K特性下，針對吸附材料的構形、儲氫容器材質輕量和容器內部結構及熱交換進行研究，設法達成儲氫需求目標。吸附劑的結構形式包含粉末狀、成型造粒或壓成單片狀再層層疊放（圖四）⁽¹⁴⁾三種，其目的不外乎期望在最大的吸附劑容量下，實現最佳化的熱交換設計又顧及氫氣的擴散速率。由於吸附型儲氫材料受限材料密度小的缺



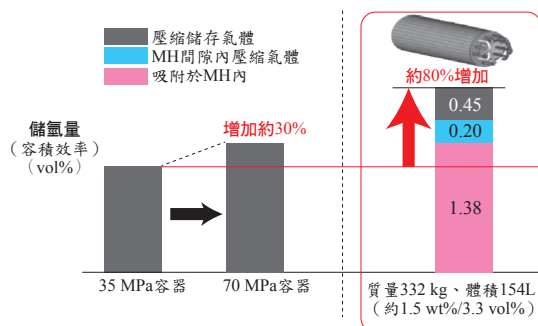
▲圖三 瑞典GlashusEtt建築以固態儲氫系統作為5kw燃料電池供氫來源⁽⁵⁾



▲圖四 各式吸附型儲氫系統⁽¹⁴⁾

高壓型MH儲存槽之潛在性

續航距離可延長約80% (與35 MPa壓縮儲存比較)



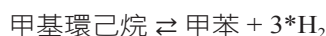
▲圖五 以高壓結合材料的儲氫系統可降低容器壓力，達到更高的儲氫量⁽¹⁵⁾

點，因此在相同容積下可容納的吸附劑量相較於金屬儲氫材料就少了許多。因此將吸附材料壓錠成型是儲氫系統開發中一項重要的研究，其中壓錠的緻密程度、所用的結合劑及相對於容器尺寸的幾何設計，都會影響材料充填量及氫氣充放操作時氫氣擴散的速率及容量。另結合高壓與儲氫材料的系統可以在35 MPa的壓力下儲存高於75 MPa壓縮氫氣的量，這也是針對車載研究的重點（圖五）⁽¹⁵⁾。

有機液態儲氫

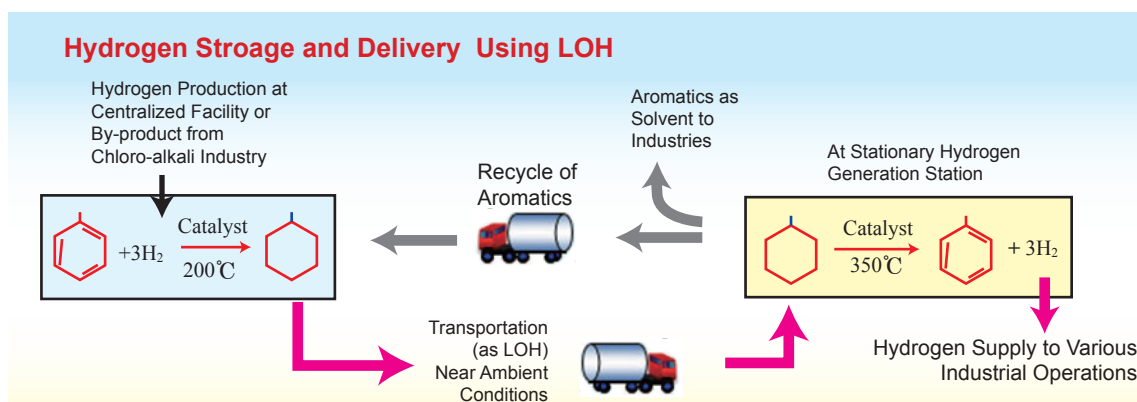
有機液態儲氫(Liquid Organic Hydride; LOH)是藉由不飽和的液態有機

化合物可逆的加氫脫氫反應作為儲氫載體，可循環使用。從儲氫過程的能耗、儲氫量及氫載體的物性等方面考量，常用的有機液態氫化物為苯、甲苯。以甲苯為例，MTH(Methylcyclohexane-Toluene- Hydrogen)，在氫氣的產生端以甲苯加氫反應進行氫氣的儲存成為MCH（甲基環己烷），MCH被載運至使用端，透過脫氫反應將氫氣取出成為甲苯（圖六）⁽¹⁶⁾，反應式如下：



反應熱 = 205 kJ/mol

苯和甲苯都屬於十分理想的有機液態儲氫劑，理論儲氫量分別為7.19 wt.%和6.18 wt.%，由於常溫常壓下為液態，相較於高壓氣體及現有的金屬儲氫量高許多，儲運體積大幅減少，且容器不需如高壓鋼瓶厚重，所以在安全上及運送成本上有明顯的優勢，儲氫劑成本低且可多次循環使用，對長距離及大量的氫能運輸深具意義。液態的形式與目前使用汽油的能源基礎設施相近。目前存在的主要技術課題是有機物氫載體的脫氫溫度偏高，實際釋氫效率偏低。因此，開發低溫高效的有機物氫載體脫氫催化劑、採用



▲圖六 有機液態儲氫的儲運模式⁽¹⁶⁾

膜催化脫氫技術對提高過程效能有重要意義。脫氫催化劑在高溫容易積炭失活且在低溫活性較低，導致脫氫系統產氫效率偏低。因此，如何提高脫氫催化劑的低溫氫活性而同時又能增加高溫穩定性成為脫氫催化劑研究的重點。

對於有多餘的氫氣產能，或一旦氫能經濟架構成立後，需要大量氫氣燃料流通，甚至利用海外更廉價的氫氣時，有機液態氫將可提供比傳統壓縮氫氣更有效率的儲藏和運輸模式。瑞士、英國以及加拿大等國家也積極從事這方面的研究，瑞士已開發出兩代實驗型的氫燃料汽車MTH-1和MTH-2；德國也成立國家研發計畫；日本Chiyoda公司開發奈米鉑觸媒的MTH技術，並建置儲氫及產氫能量各為50 Nm³/h的技術備受關注。

結 論

氫能儲存技術最具障礙，但經過多年的研發投入，在儲氫技術本身和應用模式及需求上均已漸漸摸索出方向。在系統研究方面，高壓儲氫可供給近程市場，而壓力影響碳纖維的需求並為系統成本的最大考量，降低壓力是降低系統成本的關鍵，目前的方向朝著低溫或是以儲氫材料搭配來降低壓力。總結來說，目前高壓儲氫可以供給近程的市場使用，加強其成本降低；以長程目標來看，儲氫材料才能帶來重大突破。■

致 謝

本研究工作承蒙經濟部能源局計畫經費資助，謹此致謝。

參考文獻

1. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>
2. Huaiyu Shao, Gongbiao Xin, Jie Zheng, Xingguo Li, Etsuo Akiba, "Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage", *Nano Energy*, 1 (2012) pp.590-601.
3. <http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~h.shao/demonstration.html>
4. Michael Felderhoff, Borisalv Bogdanovic, "High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications" *Int. J. Mol. Sci.* 2009, 10, pp.325-344.
5. MgH₂: a "new" hydrogen storage material for stationary & mobile applications, *Hydrogen Storage Technologies*, 2009.
6. [http://www.biocokelab.com/dcms_media/other/20090719-23_MgH₂.pdf](http://www.biocokelab.com/dcms_media/other/20090719-23_MgH2.pdf)
7. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. 2004, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 73, No. 1-2, pp. 3-14.
8. Lueking, A. D.; Yang R. T.; Rodriguez N. M.; Barker R. T. K.; 2004, "Hydrogen storage in graphite nanofibers: effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions," *Langmuir*. Vol. 20, No. 3, pp. 714-721.
9. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417707000119> (Accessed: 09/03/2012)
10. Li, Y. W.; Yang, R. T.; 2006, "Hydrogen storage in low silica type X zeolites," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 34, pp. 17175-17181.
11. Li, Y.; Yang, R. T.; 2007, "Hydrogen storage on platinum nanoparticles doped on superactivated carbon," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 29, pp. 11086-11094.
12. Li, Y.; Yang, R. T.; 2006, "Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks by spillover," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 3, pp. 726-727.
13. 曾宦雄；黃蓓芸；曹芳海；藍兆禾 工業材料雜誌 313 pp119-130,2013
14. Don Siegel, "Adsorption-Based Hydrogen Storage System: An Overview" DOE Hydrogen Storage Webinar June 25, 2013.
15. "水素貯藏材料開發" 水素貯藏材料先端基盤研究事業検討会, 2011
16. <http://www.hydrocreatives.com/loh.html>