

《太陽能產氫：最新發展、挑戰與展望》評析

侯仁義¹、周秉瀟²

摘要

太陽能產氫被認為是一利用太陽能取代化石燃料的可行方法，目前光催化、光電化學、光電-電化學、太陽熱化學、光熱催化與光合生物科技等產氫方式為此領域最被研究的路徑。在簡介此領域科技進展後最新的研究成果將被總結，特別著重於光-氫能(STH)轉換的效率。此後本研究將由 STH 效率、使用壽命、經濟可行性與環境永續性評估其商業化的可能性，最終本研究將提供部分未來研究的展望。

一、前言

由於全球暖化主要來自燃燒化石燃料，因此世界各國皆有相關氫能計畫，試圖將難電氣化的產業部門轉為燃燒氫氣，然而，目前全世界絕大多數氫氣仍然由蒸氣重組反應、甲烷部分氧化以及煤氣化反應產生，此三種方法產生的上游與逸散排放巨大，造就了 2% 全球溫室氣體排放。

要改善此現象可分為兩種途徑，其一是以水取代化石燃料產氫，其二是改為使用再生能源如太陽能，在過去 50 年，太陽能產氫技術已具相當顯著的突破，而研究論文數量也從 2005 年起遽增達合計超過 11,000 篇研究論文。

本研究將評估的技術如下：光催化水裂解(Photocatalytic; PC)、光電化學水裂解(Photoelectrochemical; PEC)、光電電解水(Photovoltaic-electrochemical; PV-EC)、光熱化學水裂解(Solar thermochemical; STC)、甲烷光熱裂解(PTC-CH₄)與光生化產氫(Photobiological; PB)。

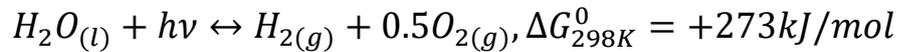
¹財團法人台灣綜合研究院 高級研究員

²財團法人台灣綜合研究院 高級助理研究員

二、太陽能產氫途徑概述與最新發展

(一)光化學水裂解(PC, TRL=3~4)

光化學僅透過光與特定半導體將水分解為氫與氧。反應式如下所述：



反應機制如下圖 1，半導體吸收能量大於能帶的光時，會產生一個光電子與一個電洞並各自移動至半導體表面(圖 1 左)，只要此能隙大小在 pH=0 時等於+1.23V 即可使水裂解反應發生，為延長半導體壽命不致裂解，半導體之選擇應使用 pH=0 時氧化還原反應電位低於 $H^+/H_2(0 V)$ 「與」超過 $O_2/H_2O(1.23V)$ 者(即在半導體不發生氧化還原反應時水可裂解的程度)，使半導體選擇較少。

所幸受到光合作用的光反應啟發，人類成功製造葉綠體的電子傳遞鏈，是為 Z-scheme 系統，透過在兩種不同半導體之間以此系統連接(如圖 1 右)，使半導體之選擇變為使用 pH=0 時氧化還原反應電位低於 $H^+/H_2(0 V)$ 「或」超過 $O_2/H_2O(1.23V)$ 者，擴大半導體的選擇性，且可增加觸媒的活性位面使反應速率提升。

目前研究進展顯示，以混鋁的鈦酸鋇($SrTiO_3$ ，具有鈣鈦礦結構)、Z-scheme 系統採用銨/氧化銨(Rh/Cr_2O_3)與羥基氧化銨(Heterogenite, $CoO(OH)$)混合物時，在 UV 波段(350-360 nm)之表觀量子效率(AQE)³可達 96%，光-氫能轉換效率(STH)可達 0.65%，但當吸收光譜波段波長大於 420 nm 時，量子效率<30%。

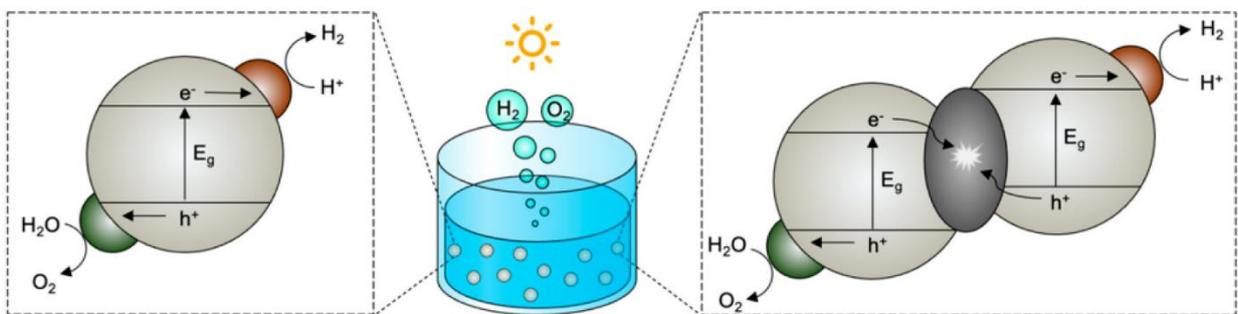


圖 1、光化學水裂解機制

³ 按照入射的光量子數計算得到的量子效率。

(二)光電化學水裂解(PEC, TRL=3~4)

通常而言，一個典型的 PEC 反應槽應具備一個 n 型半導體光敏感陽極(水氧化為氧氣)或一個 p 型半導體光敏感陰極(水還原為氫氣)。與 Z-scheme 系統邏輯相同，在電極的半導體選擇上，只要 pH=0 時氧化還原反應電位低於 $H^+/H_2(0V)$ 「或」超過 $O_2/H_2O(1.23V)$ 者即可作為合適且不被氧化還原的電極材料，如圖 2。

目前技術發展狀況則如下二段所述，現行最佳的光敏感陰極材料為鈮酸鈹($BiVO_4$)，以奈米多孔化的鈮酸鈹搭載氫氧化鐵與鹼式氧化鎳($FeOOH/NiOOH$)時，電流密度可在 1.23V 時高達 4.5 mA/cm^2 ；以赤鐵礦作為光敏感陰極材料時，則可能將光-氫能轉換效率理論值提升到 15%。

由於光敏感陽極用的 p 型半導體能隙較高，因此半導體的選擇較少，通常採用氧化亞銅(能隙 2.0 eV)，亦有以雜氮化的石墨結構之氮缺損作為變種 p 型半導體的例子。

將 PEC 系統與光電板結合時，在理論上可帶來更高的光-氫能轉換效率，目前以砷化鎵型光電池加上氧化鈮光陰極與鈮/二氧化鈦光陽極於 pH 7 磷酸緩衝液中作用，可達到 19.3% 光-氫能轉換效率並在運作 20 小時候殘餘 83%。

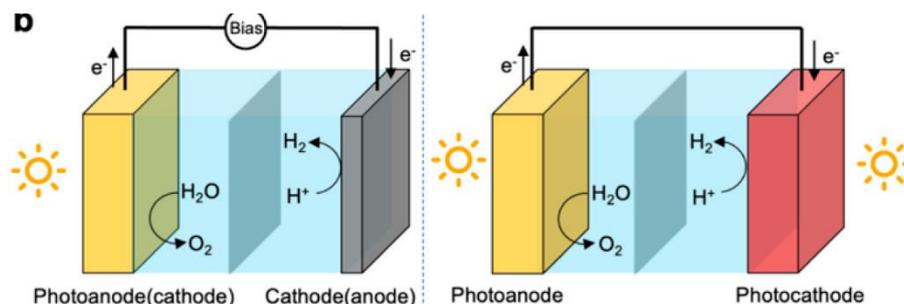


圖 2、光電化學水裂解機制

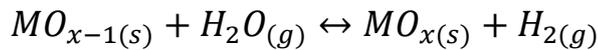
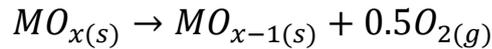
(三)光電-電化學水裂解(PV-EC; TRL=7~9)

依照定義，PV-EC 系統分為太陽光電電池以及電解槽，即利用太陽光電電解水。在此製程之中，高純度的氫氣(幾乎為純氫)透過水的直接電解而產生，目前已知的技術包含鹼性電解(AEL)、質子交換膜(PEM)以及固態氧化物電解(SOEC)，其中 AEL 與 PEM 在攝氏 70 至 90 度可運作，而 SOEC 則需攝氏

650 至 850 度運作；太陽光電的光電轉換能量效率目前則已大於 18%，若整體而言太陽能轉氫能效率>10%則有利可圖，此法已可投資。

(四)光熱化學水裂解(STC，TRL=3~4)

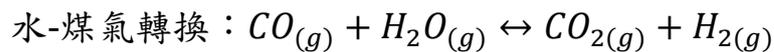
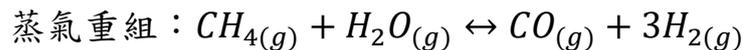
顧名思義，即使用一凹面鏡聚熱，利用太陽熱能將水直接用熱能裂解為氫氣與氧氣，分為兩步式與多步式熱裂解，機制大致如下，M 為金屬，如鋅、錫、鐵等，通常使用氧化鋅、二氧化錫、磁鐵礦等，且可重複利用。



兩步式裂解時，雖然操作簡便，但須 1300-1800°C 高溫；使用多步式裂解，則溫度需求可壓低至<1000°C。

(五)甲烷光熱裂解(PTC-CH₄；TRL=3~4)

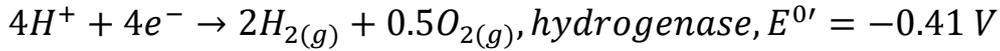
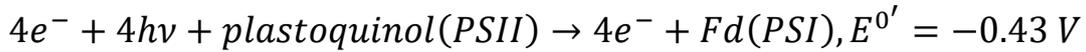
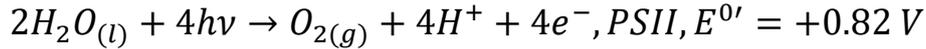
實際上，甲烷光熱裂解即以太陽熱能作為蒸氣重組反應的熱能來源。蒸氣重組之主反應共分兩部分，其一是蒸氣重組，在此過程中被轉換為甲烷的進料會與水蒸氣作用轉變為一氧化碳與氫氣(重組，Reforming)，其二是水-煤氣轉換(Water-Gas Shift; WGS)，此過程中一氧化碳將在較低溫的狀況下與水蒸氣再度反應為二氧化碳與氫氣。反應式如下所述：



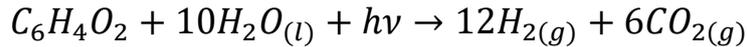
(六)光生化產氫(PB; TRL=3~4)

光生化產氫係以光合異營微生物利用太陽能將水與生物質轉為氫氣與二氧化碳，而在此法中二氧化碳可被分離。此法還可分為兩種子類，分別為生物光裂解與光發酵。

生物光裂解使用一綠藻光合作用系統，在過程中透過光系統 II(PSII)吸收光子，將水氧化為氧氣與質子，同時將質體醌(Plastoquinone)還原，而後電子經傳遞鏈抵達光系統 I(PSI)，在光照下將鐵氧化還原蛋白(Ferredoxin; Fd)還原後以 Fd 運送至質子處並在氫化酶(Hydrogenase)催化下將質子還原為氫氣，反應機制如下：



光發酵作用則是在光作用下，將碳水化合物與水反應為氫氣與二氧化碳，反應式如下：



目前科學上對於光裂解的進展已可將 PSI 與 PSII 系統自綠藻分離，並利用過氧化酶、葡萄糖氧化酶與葡萄糖減少水中溶氧，加速反應進行，太陽能轉氫能效率已達 1.75%；對於光發酵作用則進展較多，由於大多數可進行此反應的環境微生物皆須低溫(大約 25°C)，由於全球暖化為進行式且反應在高溫環境下速率較大，因此尋求耐高溫的突變微生物為較為可行的做法，對此，在將鹽酸處理過的玉米莖(纖維素與木質素被水解為醣類或更小分子)後，有研究者發現以 *Rhodobacter capsulatus*(MX01)突變種在 33-37°C、7-10 倍太陽光強度的照明下，產氫效率可達 3.6 mol H₂/g 玉米莖，光-氫能轉換效率可達 10.6%。

此外也有將前述的 PEC 或 PC 系統搭配微生物進行產氫的方法，然而這類方法目前僅被觀測到可行，尚難以複製(TRL=2~3)。

三、太陽能產氫方法比較

(一)STH 效率與使用壽命：如圖 3，目前最高效率的光-氫能轉換效率仍為太陽光電電解水(PV-EC)的 32%，其次是光電化學水裂解(PEC)的~19%，其後為光催化水裂解(PC)與光生化產氫(PB)的 1-3%，最末為光熱化學系統(PTC)的 1%；以紅色部分所示的實驗時間，光催化水裂解系統目前的持續運轉時間為最長，然而以使用壽命計，目前僅光電電解水的壽命有可能長達超過十年。

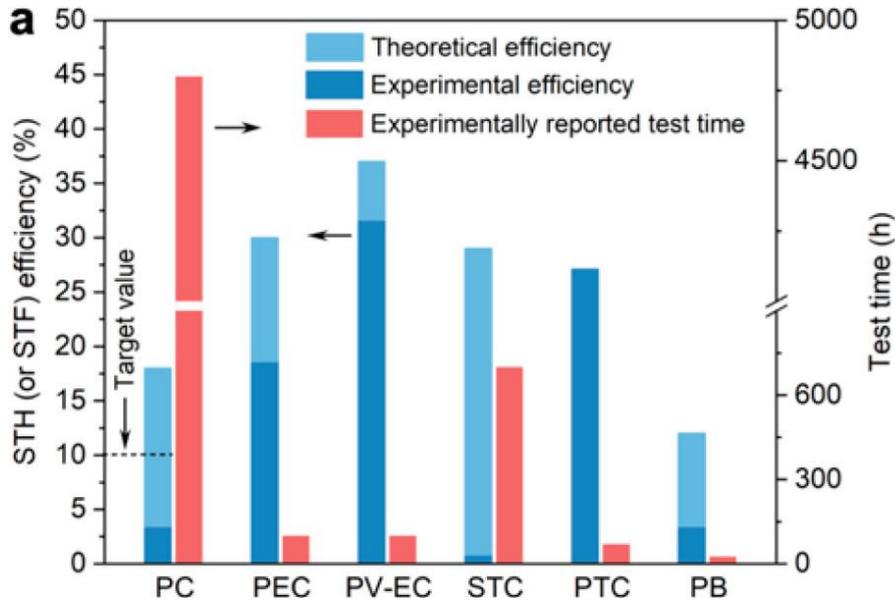


圖 3、STH 效率與使用壽命

(二)成本：除太陽光電電解水產氫以外，其餘方法仍在研發之階段，因此成本仍然昂貴，估計值也為十分粗略的結果。

(三)環境外部性：如圖 4，黃色長條圖為溫室氣體排放潛勢(GWP)，綠色長條圖為酸化潛勢，即氧化硫與氧化氮排放當量(AP)。由圖 4 可見，所有太陽能產氫方法的 GWP 皆低於做為比較基礎、無搭配 CCS 的 SRM(在文中為 SRM)。而 SRM 在搭配 CCS 後，則在 GWP 表現優於太陽光熱化學系統(PTC)，而由於本文中 CCS 的方式為醇胺法，因此其 AP 表現優於所有太陽能產氫方法(醇胺法原先即為捕獲氧化硫而使用的方法)。

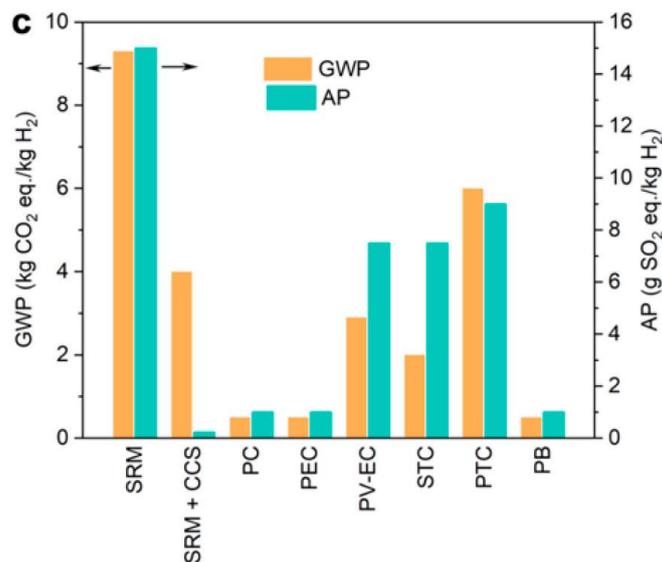


圖 4、太陽能產氫的環境外部性

四、結論

本文將各項太陽能產氫方法的效益與未來關鍵挑戰列於下表，而本文的作者則認為以太陽能產氫在未來將成為氫能生產的重要角色。

表、各太陽能產氫方法與關鍵挑戰

方法	優勢	挑戰
光化學水裂解 (PC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.最理想的太陽能產氫方法 2.簡單 3.潔淨與永續 	<ol style="list-style-type: none"> 1.低光轉換效率 2.系統不穩定 3.須將氫與氧分離
光電化學水裂解 (PEC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.高效率 2.潔淨，無外部性 	<ol style="list-style-type: none"> 1.高成本 2.高複雜性 3.系統不穩定
太陽光電電解水 (PV-EC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.成熟技術，容易擴產 2.高效率 3.使用壽命長 	<ol style="list-style-type: none"> 1.高成本 2.高複雜性 3.太陽光電板製造過程具龐大外部性
甲烷光熱分解 (PTC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.成熟技術 2.高效率，氫氣純度高 3.可無視觸媒被光破壞問題 	<ol style="list-style-type: none"> 1.高運維成本 2.本質仍為 SMR，因此具有高碳排
光熱化學系統 (STC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.高效率、低成本 2.運作壽命長 	<ol style="list-style-type: none"> 1.需要更高效太陽熱能收集技術 2.需要耐酸與耐高熱材料 3.需要更高效設備設計
光生化產氫 (PB)	<ol style="list-style-type: none"> 1.使用光譜寬度廣 2.使用水或有機廢棄物作為進料 3.潔淨與永續 	<ol style="list-style-type: none"> 1.低光轉換效率 2.需要厭氧反應器 3.高成本

五、評析

除了本質為蒸氣重組的甲烷光熱分解以及早已成熟的太陽光電電解產氫，其餘四種方法皆在相當早期的發展階段，以技術發展而言，尚有研究的空間，而從過去 20 年研究論文出現爆炸性增長的事實，則可發現以太陽能產氫的領域正逐步受到科學界的重視。

然而，是否應投入資源於此領域之研究尚有許多因素影響，除了文中提及的甲烷價格、與其他潔淨能源的競合(例如核能、風電)以及對氫能的需求外，也有淨零進程的發展，以上這些事實皆將造成投資上的窒礙難行，以我國目前的資源配置而言，支持相關研究應有一定難度。

參考文獻

1. Hui Song, Shunqin Luo, Hengming Huang, Bowen Deng, and Jinhua Ye, *ACS Energy Letters* **2022** 7 (3), 1043-1065, DOI: 10.1021/acseenergylett.1c02591