

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

多電極型固體薄膜氫氣產生器研發與系統整合

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2212-E-002-102-

執行期間：92年11月01日至93年10月31日

執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計畫主持人：郭景宗

計畫參與人員：王宗源 周保志 許盈盈

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 12 月 1 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

多電極型固體薄膜氫氣產生器研發與系統整合

Development of Multi-electrode SPE-type Hydrogen Generator and System Integration

計畫編號：NSC 92-2212-E-002-102

執行期限：92 年 11 月 1 日至 93 年 10 月 31 日

主持人：郭景宗

計畫參與人員：王宗源 周保志 許盈盈

執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

一、中文摘要

本計畫所研發的小型實驗室規模氫氣產生器，其主要用途為搭配太陽能及燃料電池之獨立發電系統，也可以產生醫院或實驗室等等所用之高純度氫氣。相關設計經驗參數包括流道的設計、電解器電池封裝技術、電池堆的設計、氣體純化元件、反應膜的研選。在效能的增進方面，流道設計對於效能的改變有著不小的影響，主要是因為不良的流道設計容易造成氣泡的堆積，進而造成壓力的失衡及效能的低落，經過計算流體軟體 Fluent 計算出流場及壓力分佈以後，設計三種流道，以透明壓克力版為背版作效能實驗藉以比較流道設計之優劣並進一步觀測流場的分佈，一方面驗證 fluent 中流場分佈之正確性，同時也作為流道設計的參考。

最後以設計性能較佳之流道形狀組成一產氫八電池組，採用電解液流道外置的方式，利於氣體的收集及收集較高純度的氫氣，並測量多電池下效能的優劣性以及流場的流動，了解多電池組合與單電池間的差異性。其在 $132\text{mA}/\text{cm}^2$ 下其產氫量可達 $54\text{L}/\text{hr}$ ，電解效率約在 50% 上下。

關鍵詞：電解器、產氫技術、流道設計

Abstract

The Lab-scale hydrogen generator is mainly used to integrated with PV-stand alone system, or used to generate high purity hydrogen gas for Lab or medical purpose. The key parameters of design are flow

pattern, cell configuration, gas purify component and type of PEM (proton exchange membrane). Based on the experiment results, the difference of flow pattern affects the electrolysis efficiency a lot. In order to get best flow pattern design, CFD software (ex. Fluent) is used to estimate the velocity and pressure distribution inside the flow manifold. The simulation results was compared with experiment data for three different kinds of flow pattern, and had good similarity.

The better flow pattern was used in the 8-cells electrolyzer stack. The hydrogen production rate can reach $54\text{L}/\text{hr}$ when operating current density is $132\text{mA}/\text{cm}^2$, and the electrolysis efficiency is around 50%.

Keywords: electrolyzer, hydrogen production, flow pattern design

二、研究動機

我國天然資源匱乏，重要能源均仰賴進口，造成發電成本上相對地提高。伴隨著傳統石化能源嚴重消耗的同時，亦對生態造成嚴重的影響。而具有無污染、獨立性的太陽電池及燃料電池，便是能有效解決上述問題的新興能源。由於我國位處於低緯度地區，日照量充足，因此相當適合發展太陽能發電系統，作為獨立發電之用，加上太陽能電池的技術目前在歐、美、日等先進國家的積極研究下，蓬勃的發展。加上我國在電子與半導體產業迅速的發展，使得太陽能電池的發展將更具潛力。

雖然太陽能是取之不盡、用之不竭的

再生能源；但受限於天氣氣候等因素，太陽能發電系統的穩定度並不足夠，系統的效率受到天文氣候的影響，有相當的限制。因此太陽能電池在應用上的最大挑戰，在於如何將能量作有效的儲存。過去的太陽能發電系統大都是搭配鉛酸電池的獨立系統(Stand-alone)或並聯市電

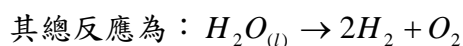
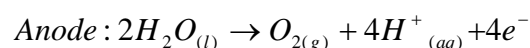
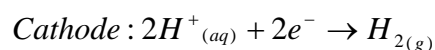
(Grid-connected) 使用。鉛酸電池的儲能及能量轉換效率雖然很高，但卻相當不利於長時間儲存。對於偏遠地區，市電不易傳輸。或是因地理、氣候條件造成太陽光不足或是陰雨天數持續數天等情況下，傳統搭配鉛酸電池的太陽能發電系統，顯然不夠實用。與市電並聯的系統，則較不具獨立的特性，一旦發生市電斷電時，亦將產生前述問題。

由於氫能同樣具有能量轉換效率高，並可作長期儲存的特性，恰可彌補鉛酸電池的不足。因此若能適當利用太陽能所產生的電能，直接用於水的電解來產生氫氣，便能將太陽能轉換成氫氣型態儲存下來。待夜晚或陰雨天，太陽能不足時，便可以透過燃料電池來提供電力，可完全達到獨立發電的目的。

因此，有鑑於此，本計劃成功研製一「太陽能氫氣產生器」，達成將太陽能等無污染之新式能源轉換成氫能的目標。期發展出能與太陽能板等直流電源匹配之氫氣產生器，以產生的氫氣搭配燃料電池發電所用，以建立一套新型完全獨立的氫燃料供應系統。並期望能對其中產氫元件內部的流道形狀作探討，從而找出最佳的設計形狀。

三、實驗方法

太陽能氫氣產生器，係利用電解方式產生氫氣的原理，構想是以太陽能作為直流電源，透過通電的方式，將水直接分解成氫氣及氧氣。由電化學及熱力學可知，正、負兩極反應方程式，在常溫常壓條件下分別為：



$$\Delta H = 571(\text{KJ}/\text{Kg} - \text{mole})$$

化學自由能與反應生成焓之間的關係為：

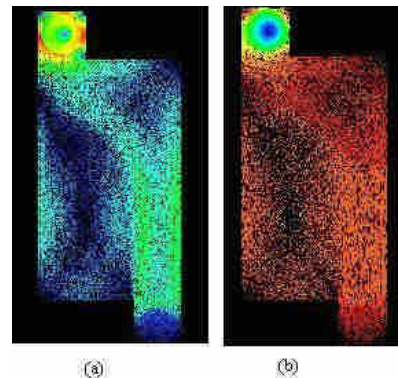
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

將理論反應生成焓之高熱值(HHV, 285.84KJ/mole) 代入，則可分別求出電解所需理論分解電壓：

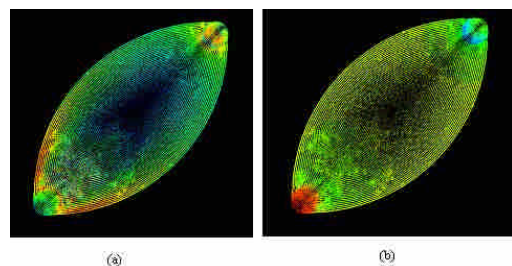
$$E = \frac{\Delta g}{2F} = 1.48\text{V(HHV)}$$

然而在實際的操作上，操作溫度、壓力、流量以及流道設計皆會影響電解效率；流道設計良劣與否直接影響到產生氣體是否能順利排出，或是在流道中堆積阻礙反應產生。因此以計算流體軟體模擬電解液在流道內的流動情形，並進一步以實驗印證，以求得最佳的流道形狀設計。

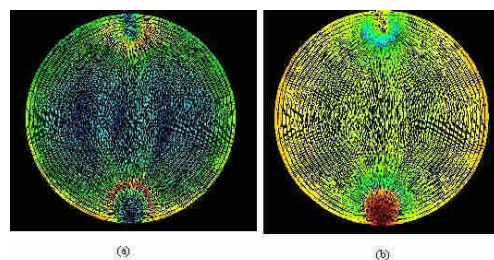
本計畫中分別以三種不同的流道外形設計作測試，分別為(1)長方形流道(2)類橢圓形流道(3)圓形流道。其模擬結果分別如下圖一、二、三所示。



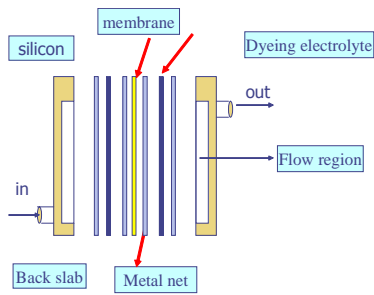
圖一. 長方形流道 (a)流速分佈 (b)壓力分佈



圖二. 類橢圓形流道 (a)流速分佈 (b)壓力分佈



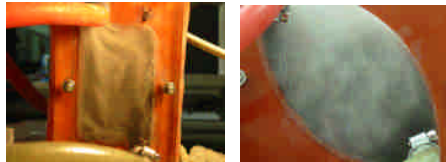
圖三. 圓形流道 (a)流速分佈 (b)壓力分佈



圖四. 單電池組裝示意圖



圖七. 多電池組系統測試



(a) (b)



(c)

圖五. 各種流道外形測試(a)長方形 (b)類橢圓形 (c)圓形

為驗證以上模擬結果是否合理，也以相同流道形狀的單電池組作電解產氫的測試，測試單電池組裝方式如圖四所示，其結果如圖五所示。

除了外形設計以外，操作流速的改變也會影響到排氣的順暢與否。一般來說在電解液循環流速低的時候，氣泡的浮力直接影響氣體排出的情況；在流速高的情況下，氣泡運動比較接近流場模擬的結果。單電池組測試時配合外形以及流速的因素作比較，發現越接近圓形時，提高流速幫助氣體排出的效果越好；因此以圓形流道作基本設計，進一步作多電池組的組裝及測試。



圖六. 多電池組組裝圖

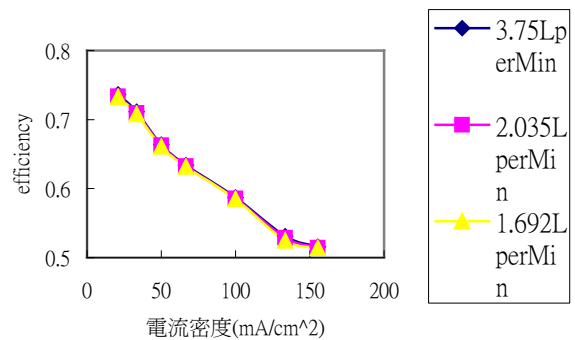
四、結果與討論

(1) 流道設計與模擬

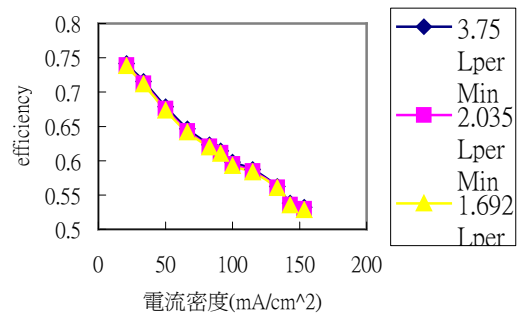
以計算流體軟體針對不同流道外形所做的模擬結果顯示，越趨圓滑的設計越能順暢的導出氣泡，減少迴流。這一點在未來設計及改良流道形式的時候將是重要的依據及參考。此外以單電池組流場觀測驗證模擬結果，兩者之間的流場分布顯示了相當高的一致性。在流速低的時候氣泡受到浮力的影響，與模擬結果相差較多；提高流速後流場的分佈即和模擬結果一致。

(2) 單電池組測試

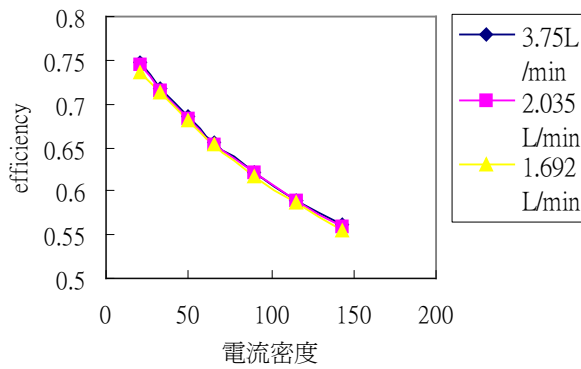
分別比較不同流道形狀的單電池組在不同操作流速下的電解效率差異；電壓效率如圖八、九、十所示。



圖八. 長方形流道電壓效率

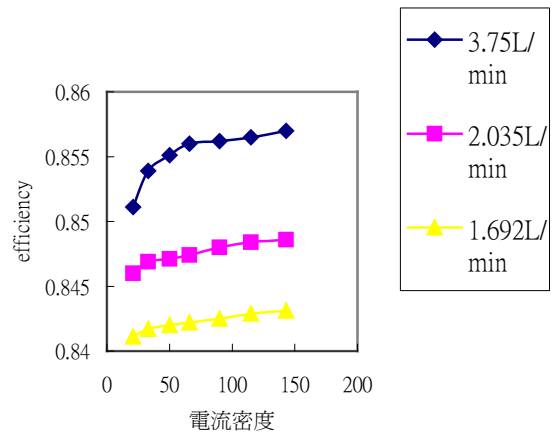


圖九. 類橢圓形流道電壓效率



圖十. 圓形流道電壓效率

由上面的結果可以發現，以熱力學理論定義的電壓效率而言，不同的流道形狀以及流速對效率雖有影響但差別不大。實際上與氫產量有直接關係的 Faraday efficiency (電流效率) 反而是在比較電解器效率時更具指標性的數值。電流效率的比較如下圖十一、十二、十三所示。

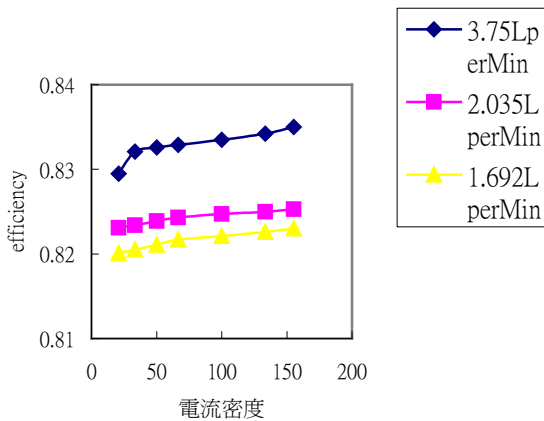


圖十三. 圓形流道 Faraday 效率關係圖

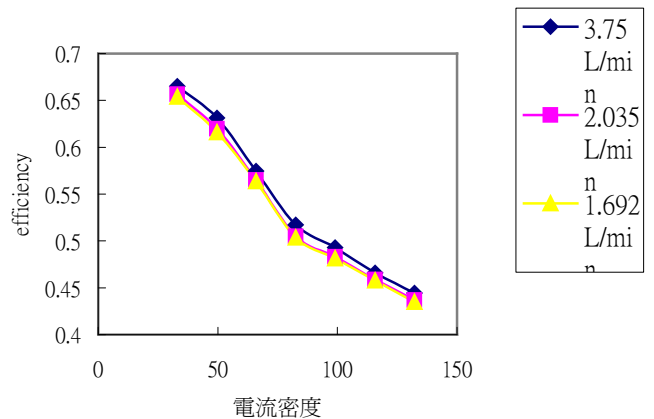
因氫氣產量與電流量成正比關係，從以上對電流效率的比較更能清楚發現改變流道形狀設計以及提高流速來改善氣體移除的狀況，對於電解器的產氣效率有極大的影響。

(3) 多電池組測試

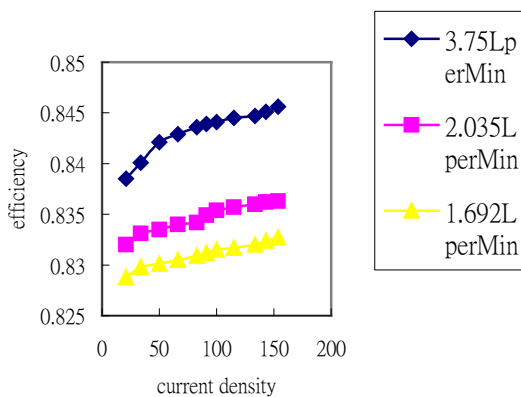
綜合以上對單電池組所做的測試結果，設計一包含八個電池組的電池堆 (cell stack) 配合後端的氣體純化元件一起操作，測試產氣性能。其電壓及電流效率分別如下圖十四、十五所示。



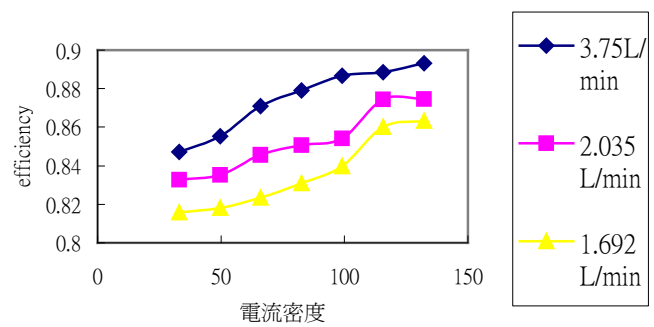
圖十一. 長方形流道 Faraday 效率關係圖



圖十四. 八電池組電壓效率關係圖



圖十二. 類橢圓形流道 Faraday 效率關係圖



圖十五. 八電池組電流效率關係圖

由以上多電池組實驗所得的結果和單電池組的結果作比較，可以觀察到以下幾種現象：1.多電池組的電壓效率降低。電壓效率降低表示電池組中每個單電池的操作電壓較單電池測試時低，此點可由分析電解時主要的阻抗得到解釋；電解阻抗主要可分成歐姆阻抗（ohmic loss）與極化現象（polarization）所造成的損失，由於多電池組組裝時結構上可能的絕緣缺陷造成旁通電流（bypass current），使得歐姆阻抗大幅增加。依實驗結果顯示，電池組的阻抗值和單電池片數 n 呈線性正比增加，同時發現電解時歐姆阻抗極大於極化損失。2.增加流量可提高電解效率。這點和單電池實驗得到的結論一致，同時並發現流量改變對多電池組的性能改善更為明顯；這顯示在多電池組更形複雜的流動狀況中，有效的移除氣體更加重要。3.產氫量和電池片數呈線性增加。這點和法拉第公式所預測的結果吻合。

本研究所設計的幾種流道，在實驗上已經有了充分的效率比較，而自製的氫氣產生器在加溫方面及補水系統等也修改的更為完善。根據目前進行相關測試後的結果，目前最佳的操作流道形狀為圓形，經封裝為 8 片電池組合。根據目前進行相關測試後的結果，目前在不考慮溫度的效應下，流速為 3.75L/min 的操作條件下，產氫元件的產氫量在 16A，電流密度 $132\text{mA}/\text{cm}^2$ 為 54 L/hr。平均效率隨著電流密度從 35%~54.9%。

五、參考文獻

- [1] C.A. Schug, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998), 1113.
- [2] Erich Gulzow, Int. J. Power Sources 61 (1996), 99.
- [3] F. Buteau, P. Demange, C. Moreau, R. Gors-Bonnivard, J.A. Jud, 1993, Int. J. Hydrogen Energy 18 (1993), 727.
- [4] J.M. Gras and P. Spiteri, Int. J. Hydrogen Energy 18 (1993), 295.
- [5] J.P. Vanhanen, P.S. Kuraned, P.D. Lund, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997), 707.
- [6] J. Leppanen, D. Spers, 1997, "Small PV-hydrogen systems for northern countries", Northsum conference, Helsinki.
- [7] M. Kato, S. Maezawa, K. Sato, K. Oguro, Applied Energy 59 (1998), 261.
- [8] M.P. Rzaeva, O.M. Salamov, Renewable Energy 24 (2001), 319.
- [9] Park Ridge, "Hydrogen Manufacture by Electrolysis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques", 1978, New Jersey, M.S casper.
- [10] P.D.Lund, Int. J. Hydrogen Energy 16 (1991), 295.
- [11] P. Millet, F. Andolfatto, R. Durand, Int. J. Hydrogen Energy 21 (1996), 87.
- [12] P.A. Lheman, C.E. Chmberlin, G. Pauletto, M.A. Rocheleau, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997), 465.
- [13] S. Galli, M. stefanoni, 1997, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997), 453.
- [14] S.P. Cicconardi, E. Jannelli, G. Spazzafumo, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997), 897.
- [15] W. Kreuter, H. Homann, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998), 661.
- [16] W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb, Int. J. Hydrogen Energy, 690.
- [17] W. Pyle, J. Healy, 1994, "Reynaldo Cortez Solar hydrogen production by electrolysis", Home Power.
- [18] Y. Hishikawa, S. Okamoto, Solar energy material & solar cells 33 (1994), 157.
- [19] 郭景宗, 楊毅平, 民國九十年, "質子交換膜型料電池應用計畫(III)", 國立台灣大學機械工程研究所產學合作計畫.
- [20] 姜繼銘, 民國八十八年, 國立台灣大學化學工程研究所, "圓板形離子交換薄膜中固定電荷分佈對薄膜電流效率之影響".
- [21] 張志麟, 民國九十年, 國立台灣大學機械工程研究所, "太陽能氫氣產生器的研製".
- [22] Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, H. Kudo, S. Kihara, J. Electroanalytical Chemistry (2002), 133.
- [23] Yu-Ming Lina, Min-Hon Reib, Int. J. Hydrogen

- Energy 25 (2002), 221.
- [24] M.P. Rzaeva, O.M. Salamov, Renewable Energy 24 (2001), 319.
- [25] P. G. Rightti, A. Bossi, J. Chromatography B (1997), 105.
- [26] V.C.Y. Kong , F.R. Foulkes , D.W. Kirk , J .T. Hinatsu, Int. J. Hydrogen Energy , Vol. 13 , pp.554_564
- [27] R. Alkire, Po-Yen Lu, J. Electrochem. Soc. 126 (1979), 2118.
- [28] P. Hollmuller, Jean-macr Joubert, B. Lachal, K. yvon , Int. J. Hydrogen Energy 25 (2000), 97.
- [29] A. Shah, J. Jarne, J. Electrochem. Soc. 136 (1989), 144.
- [30] A. Shah, J. Jarne, J. Electrochem. Soc. 136 (1989), 153.
- [31] S.Dutta, J.H. Morehouse, J.A.Khan, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997), 211.
- [32] M.A.Rosen, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995), 547.
- [33] Y. Ulleberg, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003), 21.