

# 綠色能源——陶瓷材料的新契機！

文/ 向性一

## 1、綠色能源及大容量儲能系統

政府在現階段積極進行能源轉型，以減煤、增氣、展綠、非核之潔淨能源發展方向為規劃原則，確保電力供應穩定，兼顧降低空污及減碳。由此規劃我國至2025年之能源發電結構配比目標，積極努力達成燃氣占比50%、再生能源發電20%、燃煤占比27 %，以及其它能源3%之低碳潔淨能源發展。相關說明詳見圖1。再生能源發電占比在太陽光電、離岸風電等各項推動措施努力下，預計可由2019年的7%大幅提升至2025年的20%。然而，再生能源發電量具間歇、波動等特性，會造成電網波動而無法直接併入電力系統。對於未來高滲透率的再生能源併網量，必須建構穩定的電網，因此如何選擇及裝設合適之儲能系統，結合火力、風力、太陽光電與儲能之能源調度，建立確保供電安全可靠無虞之「智慧電網」，將是未來的一大挑戰。儲能系統主要作為「緩衝」功能，可於短時間內快速調節頻率、協助綠電輸出平滑化、提高電網穩定性，長時間應用則能儲存多餘電力，待需要使用時再釋放，達到「削峰填谷」之功能。未來將隨著再生能源發展趨於成熟，由集中式發電逐漸朝向分散式電網配置，而儲能系統可讓再生能源電力充分使用，有效減少傳統燃煤、燃氣機組的燃料消耗與設備投資，發揮能源的使用效益，兼顧能源安全、綠色經濟及環境永續，穩健具體地落實政府推動再生能源及非核家園的目標。

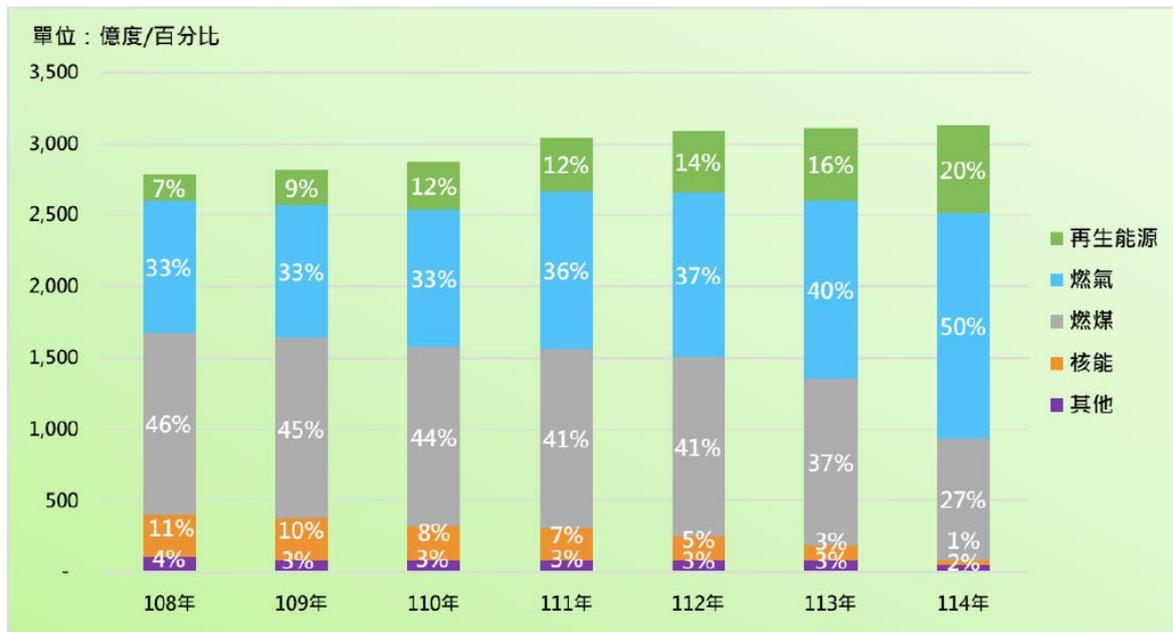


圖1 108-114年能源發電結構配比圖（資料來源：經濟部能源局估算）

大型儲能之方式主要可分為物理儲能及化學儲能。物理儲能主要有抽水蓄能、壓縮空氣儲能和飛輪儲能等；化學儲能主要有鉛酸蓄電池、鈉硫電池、液流電池和鋰離子電池儲能。目前全球儲能累計裝機中，最高的是抽水蓄能，占比超過90%，第二為熔融鹽儲熱，電化學儲能排名第三。從發展速度來看，電化學儲能增長較快，截至2016年底，全球電化學儲能裝機規模達1756.5MW，近5年的複合增長率為27.5%。主流之電化學儲能從技術方向分類，可分為先進鉛酸電池、鋰離子電池、液流電池和鈉硫電池

等。其中以鋰離子電池的累計規模最大，超過50%以上。台電已在金門建立我國第一套大容量電化學儲能系統，在2019年底完成了2MW容量的鋰電池儲能系統，以「快充快放」解決跳電問題，並且在2020年5月正式啟用，達到跳機不跳電的目標。此外，將再建立一套10.8MW容量的鈉硫電池儲能系統，主要功能為「削峰填谷」，將白天多餘的再生能源轉移至夜間時段使用，預計將在2020年年底完工。

## 2、先進功能陶瓷在綠色能源發展中的優勢

先進功能陶瓷在綠色能源發展及應用上具有廣泛的優勢，並已大量應用在控制空氣污染、生物燃料、碳固存、煤氣化、環境修復、綠色建築技術、大容量儲能、風力發電、太陽能技術等先進能源技術中。以下針對應用在綠色能源技術之陶瓷材料，舉幾個例子加以說明：

### 2.1 固態電解質

陶瓷材料具有優異且多變之物理、化學性質，依其導電性質可分為(1)電絕緣體，如絕緣磁子；(2)電子導體，如透明導電塗層銦錫氧化物 (ITO)；(3)離子導體，如固態電解質 (solid-state electrolytes, SSEs)；(4)超導體，如鈇-鋇-銅-氧系材料。其中具有優異離子導電行為之固態電解質，已被確認為電化學儲能（發電）系統之終極最佳解決方案，如儲能系統之全固態鋰離子電池、鈉（硫）電池，以及發電系統之固體氧化物燃料電池（SOFC）。

#### 2.1.1 全固態鋰離子電池

鋰離子電池具有極高的能量密度，且應用在消費型電子產品與電動車上多年，因而技術成熟，為目前使用最多的儲能技術。然而，多起的爆炸事件令人對鋰電池儲能系統產生疑慮，因此研發安全的替代

技術（如全固態鋰離子電池），便成為未來儲能系統的發展重點。全固態鋰離子電池與一般傳統鋰離子電池相比，主要的相異點是以固態電解質取代有機液態電解質。相較於高反應的液態電解質，固態電解質不僅能抑制金屬陽極枝晶的生長及與反應電極的副反應，還能消除有機液態電解質的洩漏、腐蝕、蒸發與易燃等安全疑慮。固態電解質之優點如圖2 所示。

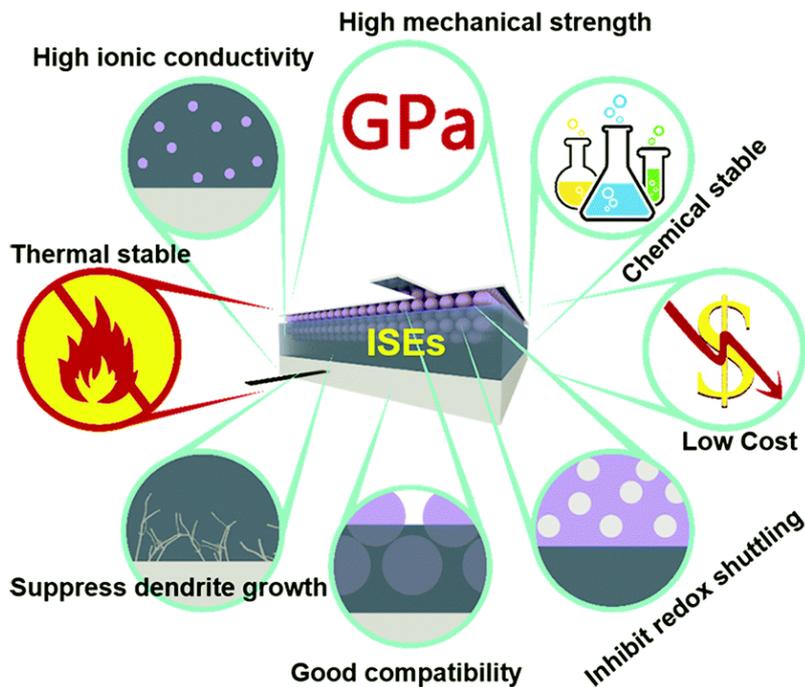


圖2 固態電解質之優點



儘管相較於傳統鋰離子電池，全固態鋰離子電池具有前述諸多優點，但有幾點仍待解決與突破。首先，不同於液態電解質能讓鋰離子在電解液中任意移動，固態電解質是利用結構中部份格隙位置形成的通道讓鋰離子通過。由於固液態材料先天的離子傳輸模式不同，理論上，固態電解質之鋰離子傳導率遠不及液態電解質。由文獻得知，能夠實際應用的理想固態電解質材料之鋰離子傳導率只要達到 $10^{-3}\sim 10^{-2}$  S/cm，即可取代目前傳統鋰離子電池用的液態電解質。而目前研究顯示，許多固態陶瓷材料都能達到 $10^{-4}$ 至 $10^{-3}$  S/cm。但由於某些材料及製造成本過高，目前仍多存在於學術研究、工業研發或是利基型市場中。

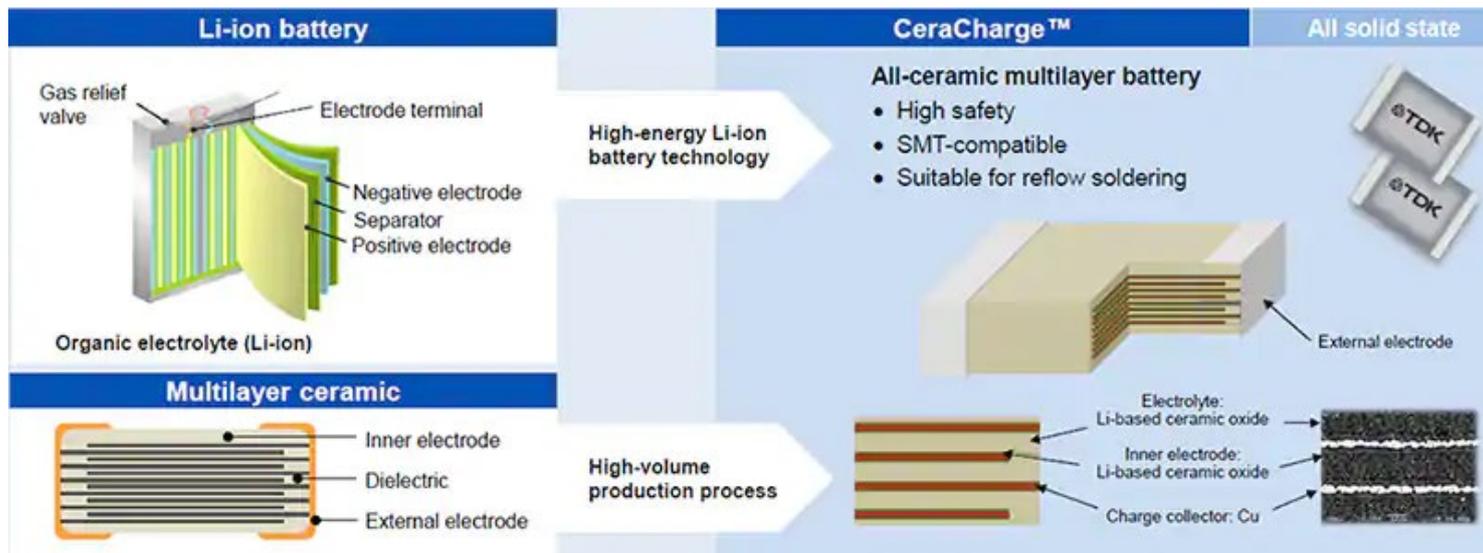
### 2.1.2全陶瓷之固態鋰離子電池

目前各國頂尖科技公司及電子元件廠商皆緊鑼密鼓地著手開發安全性高的全固態鋰離子電池元件。舉凡汽車業界的龍頭或已於電池產業扎根已久的能源公司，無不傾盡公司研發團隊之力，研發新興鋰離子電池的材料及製程。其中最為特別的是日本被動元件大廠，如東電化（TDK）、村田製作所（Murata）及太陽誘電（Taiyo Yuden）。原先這些公司皆是以多層陶瓷電容（Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC）等電子產品為公司的主力商品，如今亦積極地發展全陶瓷之固態電池元件（All-ceramic lithium battery）。它們將原先製作MLCC元件的製程技術，運用在全陶瓷之固態電池的開發，發展出能夠取代原先電容且擁有更高充放電能力的積層式固態鋰離子電池。2019年年初，TDK公司發表了第一個積層式全陶瓷之固態鋰離子電池。

此後，日本其他被動元件廠商亦相繼跟進，發表新型的全固態鋰離子電池。韓國大廠Samsung SDI和LG Chem也加入了研發行列。除此之外，許多日本的被動元件大廠也與其他汽車及能源產業合

作，希望在未來物聯網及全電動車產業的市場佔有一席之地。相比之下，台灣目前雖然也有許多優秀的被動元件廠商，卻鮮少有公司類似於日本涉足積層式全陶瓷之固態鋰離子電池的領域，實屬可惜。幸虧日本廠商亦是在近幾年內才開始著手開發此項技術，且在近兩年內發表新開發的產品。不過，目前積層式全陶瓷之固態鋰離子電池技術尚未完全成熟，材料選擇與陶瓷製程技術方面仍有許多進步空間。

圖3為TDK全固態電極元件結構、斷面SEM微結構與MLCC結構之比較。積層式全陶瓷之固態鋰離子電池的結構皆類似多層陶瓷電容的結構。MLCC 的結構大多僅為一種陶瓷材料與金屬電極材料交互堆疊而成，固態電池則遠較MLCC的結構更為複雜，其結構是由多層的陶瓷層（正、負極和電解質）與金屬層（集流層）堆疊共燒而成。



值得注意的是，全陶瓷之固態鋰離子電池的瓶頸，不再只是簡單地開發具有高離子傳導性的固態電解質，而是如何實現固態電解質與電極之間的良好介面。與液體電解質相比，固態電解質與電極的接觸較差，易使接觸阻抗增高。另外，電解質和電極之間的化學穩定性也應加以考慮。例如，許多類型的硫化物、氧化物固態電解質對金屬鋰來說都是不穩定的。為了獲得高性能的固態鋰電池，必須具備有效的介面接觸和固態電解質／電極的良好化學相容性。對積層式全陶瓷之固態鋰離子電池而言，此一問題更加嚴峻，牽涉到多種材料間之共燒及熱膨脹係數間之差異等問題，易使固態電解質／電極的介面間產生孔洞、裂痕、甚至分層的現象。因此，需要仔細研究如何優化積層式全陶瓷之固態鋰離子電池的固態電解質，並且設計良好的電解質／電極介面。

本系系友從事積層陶瓷元件領域的研究、生產者眾，表現亦相當傑出，相信若能在此領域提前耕耘布局，未來定能順利解決積層式全陶瓷之固態鋰離子電池生產所需的材料及製程問題，並為國內全固態電池產業領域開啟先例。

### 2.1.3 鈉硫電池

由於鈉的成本比鋰低廉，而且鈉資源豐富，近年來鈉電池引起了廣泛的關注。傳統的鈉電池，大都使用液體電解質以及乙醚和碳酸酯之類的有機溶劑。有機溶劑的易燃性及電解質洩漏的危險，有可能帶來安全及環境汙染的問題。固態鈉電池具有更高的穩定性，還有無洩漏和易於直接堆疊的特點，因此在大容量儲能系統應用中顯現更大的潛力。也因此，開發適用於鈉的固態電解質電池意義重大。實際上，在1960年代和1980年代已分別提出用於熔融鈉電極的高溫鈉硫（Na-S）和鈉過渡金屬鹵化物（ZEBRA）電池的固態 $\beta$ -氧化鋁電解質。除了 $\beta$ -氧化鋁外，用於鈉電池的無機固態電解質，研究最廣泛的包括Na超離子導體（NASICON）、硫化物和複合氫化物。



鈉硫電池具有容量大、能源密度高、壽命長的特點，尺寸約為鉛酸蓄電池的三分之一，可以長時間高效地提供電力（可以放電6個小時），並且可在電力需求少的夜晚充電、在白天高峰期放電，從而削減最大電力使用量，還可作為停電和瞬間電壓下降之緊急電源。因此，鈉硫電池作為普及可再生能源和構築智慧電網不可或缺的儲能系統，而備受世界注目。其中最知名的是日本NGK公司藉其優異的陶瓷技術，實現了世界首次鈉硫電池兆瓦級蓄電的實用化。

鈉硫電池單電池的內部構造：

鈉硫電池的單電池（單節電池）為圓筒狀的完全密封結構，如圖4。[1]由作為活性物質的鈉（Na）和硫磺（S），以及Na離子導電性的β-氧化鋁電解質構成。Na為負極活性物質，S為正極活性物質。在300°C的單節電池中，Na和S是液體，電解質則維持固體的狀態。工作原理：鈉硫電池單電池的動作原理圖如圖4(a)所示。

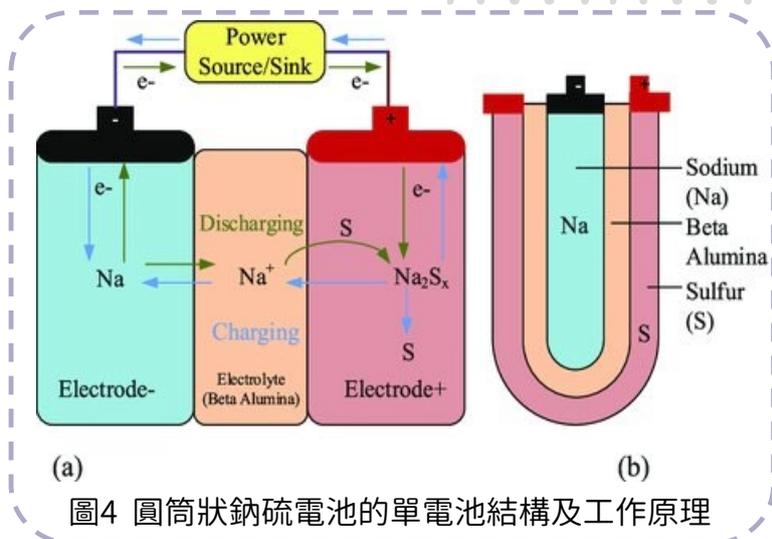


圖4 圓筒狀鈉硫電池的單電池結構及工作原理

放電時：負極的鈉（Na）釋放出電子成為鈉離子（Na離子），通過β-氧化鋁固體電解質向正極移動。正極的硫磺（S）和從外部回路的電子Na離子發生化學反應，變化成多硫化鈉（Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>）。負極的Na被消耗減少。從負極向外部回路釋放出的向正極移動的電子流變成為電力。

充電時：由於從外部供給電力，發生放電反應的逆反應。從外部施加電壓時，正極的Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>分離為Na離子、S、電子。Na離子通過固體電解質，向負極移動。Na離子在負極接收電子還原為Na。

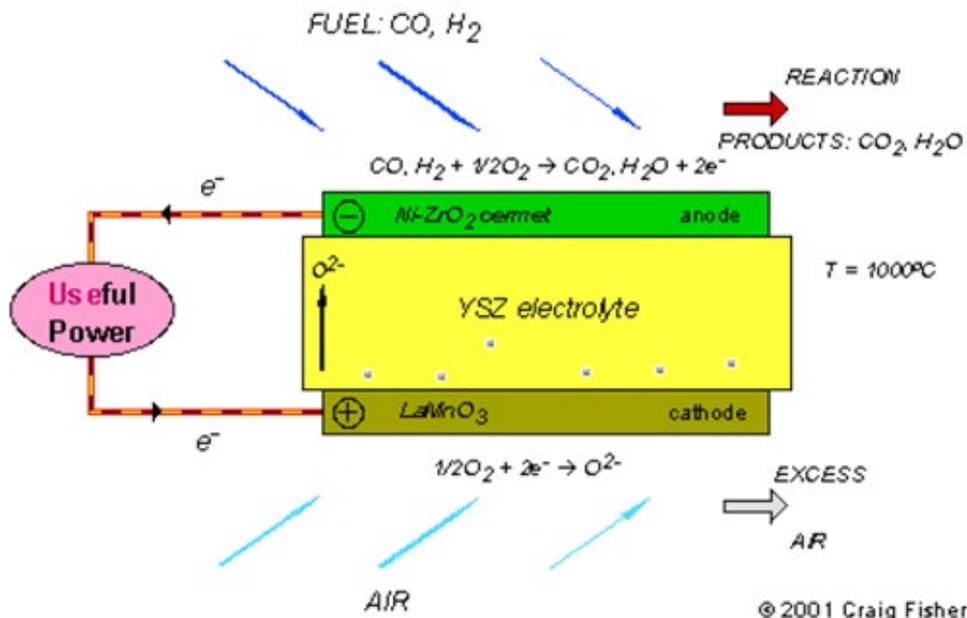
## 2.1.4 固體氧化物燃料電池 (SOFC)

在純電動車中，最具代表性的分別是日系豐田汽車的氫氣燃料電池和美國特斯拉的鋰離子電池。豐田汽車採用燃料電池作為主動力、鎳氫電池作為電力緩存的動力系統。在整車低負載時，可用鎳氫電池單獨供電，而當鎳氫電池組消耗完畢時，燃料電池可向鎳氫電池充電，以此降低頻繁啟動燃料電池導致的燃料電池堆壽命損耗。鎳氫電池可以在減速時回收發電機能量，也可在啟動、加速大功率負載時作為輔助動力，為燃料電池供電，與燃料電池有相互補充的作用。燃料電池電動車之優點為續航里程可輕易達到500公里以上，百公里加速9.6秒，且加氫速度短至3分鐘。反之，對鋰離子電池電動車而言，續航力和驅動力成為最大的問題。特斯拉電動汽車透過特殊之加壓充電技術，約30分鐘能充飽80%電力，行駛里程約380公里。

燃料電池與鋰電池的區別在於，鋰電池是封閉的電化學系統，活性物質貯存在電池內部，工作時不需加入燃料、也無廢棄物排出，與環境只有能量交換而沒有物質交換。但也正因為如此，鋰電池的能量密度不可能很高，因此也限制了電池的總容量。燃料電池是開放式的電化學系統，本身只是能量轉換元件，正、負極中不包含活性物質。電池工作時，燃料和氧化劑由外部供給，需要加入氫燃料且需要排出水，與環境既有能量交換、又有物質交換。燃料電池的電堆只是電化學反應的場所，原則上只要不斷輸入反應物、不斷排除反應產物，燃料電池就能連續發電，因此系統的能量密度主要取決於儲氫系統的儲存量，在提高能量密度上的潛力也更大。相較於鋰電池，燃料電池具有相當之優勢，可以真正實現高效率、零排放和環境友善，被認為是新能源汽車的終極目標。然而，燃料電池電動車應用受限之關鍵在於，燃料氫氣儲存空間太大及安全性疑慮等問題，使得加氫站的硬體建設成本過高，因而目前的競爭力

暫低於鋰離子電池電動車。

圖5為固體氧化物燃料電池之工作原理。燃料電池的基本結構是由正極和負極兩個電極，夾著一層固態電解質所構成。氧氣在正極處獲得電子形成氧離子，接著藉由固態電解質兩端之氧分壓不同所提供的化學勢，驅使氧離子由正極擴散至負極。當燃料為氫氣時，氫氣會與氧離子在負極反應生成水與電子，電子再由外電路傳送到正極，形成完整的封閉迴路。這是利用電化學反應把氫與氧結合成水，將化學能轉換成電能，亦即水電解過程的逆向反應。燃料電池沒有經過燃燒過程，所以不會產生污染，也不像傳統的火力或核能發電，需經多次轉換才能發電，因此被視為潔淨之再生能源。[2]



但是固體氧化物燃料電池之核心組件——固態電解質層——傳統為鈮安定氧化鋯陶瓷，通常需要較高的操作溫度（800-1200°C），大幅地提高了電池的製造和操作成本，導致固體氧化物燃料電池難以商業運轉。為了降低固體氧化物燃料電池的操作溫度，需要開發在較低溫下具有高離子電導率的新型固態電解質，並且設計具有較低阻抗之電極／電解質介面。

## 2.2 光化學水分解產氫技術

氫能作為一種清潔的可再生能源，具有來源豐富、燃燒值大、安全性好等優點，所以被稱作「未來的綠色能源」。電能存儲很難大規模應用，也難以直接儲存，所以轉化為氫氣再儲存會更加方便。電-氫-電的效率約為30%，整體較為經濟。所有的一次能源都可以製得氫能，既可以用煤、天然氣、石油等不可再生的化石能源，還可以用可再生能源（如太陽能、風能）生產。目前的製氫方式仍以化石燃料為主。雖然天然氣製氫效率高達80%，但終究不是一項綠能技術，再加上天然氣製氫過程需要消耗大量能量，轉換過程也會造成能量流失，因此許多科學家仍努力尋找更加節能與綠色的方式產氫。圖6為光化學分解水產氫技術與氫氣燃料電池結合之示意圖。善加利用再生能源（如太陽能），結合電化學水分解製氫技術來製造氫氣與氧氣，再將氫氣用於燃料電池來發電或是產生熱（副產品只有水），可說是實現永續環境的最佳方式。

可再生能源中，太陽能是最理想的能源之一。因為太陽能是完全可再生的，幾乎是取之不盡。太陽平均每小時送達地球的能量，接近目前全球人類活動一年的能源消耗量。太陽能是一種乾淨的能源，但要有效利用太陽能作為取代化石燃料的替代能源，必須發展更有效率且符合成本效益的方法來擷取、轉換並儲存太陽能能源，將光子轉換成人類可以利用的三種能源形式：電、燃料與熱。

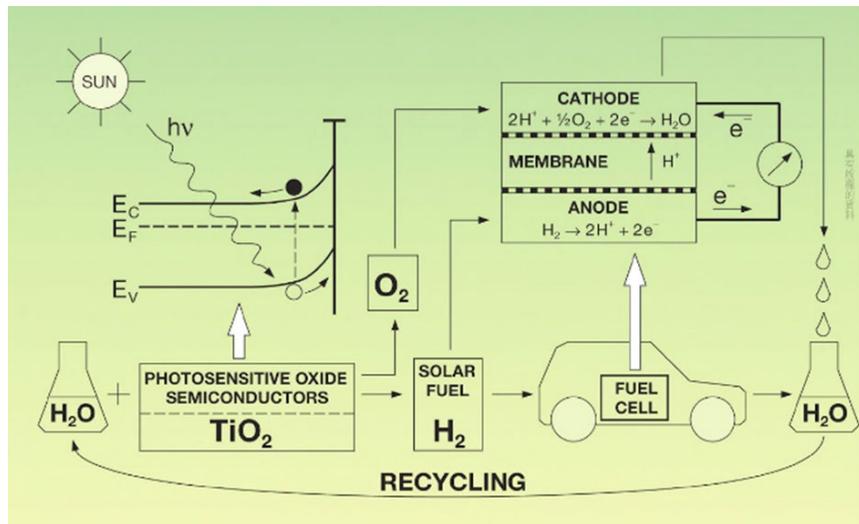


圖6 光化學分解水產氫技術與氫氣燃料電池結合之示意圖

目前在太陽能的利用方面，主要包括以下幾個手段：(1)通過綠色藻類的生物光合作用進行固碳；(2)通過光伏元件將太陽能轉換為電能；(3)太陽能分解水產氫（包括光催化分解水產氫和光電催化分解水產氫）。然而，這些太陽能利用技術都仍需進一步改善，才能滿足未來大規模利用的要求。

其中太陽能分解水產氫技術將是最具潛力的一種方式。原因如下：(1)氫氣是低溫室效應能源形式中，最具有潛力的能源載體之一，具備高能量密度、高經濟效益、用途廣泛和環境友善等優點；(2)太陽能分解水產氫技術中所用的水和太陽光都是普遍易得、可再生的資源，製備能夠滿足目前全球一年氫氣使用量所需要的水，僅僅是年降雨量的0.01%或全球海洋水含量的 $2 \times 10^{-6}\%$ ；(3)太陽能分解水獲得的氫氣，不僅能以液態的形式儲存作為替代汽油的能源形式，也可以作為燃料電池的燃料；(4)光電催化分解水產氫技

術可以在常溫下進行，所用的無機光電極材料，具有遠比有機和生物材料更佳的效率及穩定性，這對光能轉化體系之實用化及產業化相當重要。

利用光觸媒以太陽能分解水製造氫氣的方式，首先由日本學者Fujishima和Honda於1972年提出，在銳鈦礦二氧化鈦（Anatase,  $\text{TiO}_2$ ）作為陽極電極、白金作為陰極電極所構成的迴路中，照射波長低於415nm的光源，陽極的二氧化鈦電極會吸收光，其價帶電子受光激發至導帶，此時陽極二氧化鈦與水反應產生氧氣，同時在陰極的白金電極上產生氫氣，這個現象即為著名的本多-藤島效應（Honda-Fujishima Effect）。

為了提升產氫的效率，已提出了許多不同的光觸媒材料與設計，這些產氫光觸媒須滿足以下幾項特點，以符合未來產業化的趨勢：(1)較高的太陽能轉換產氫氣效率（Solar-to-Hydrogen Efficiency; STH）；(2)地球含量豐富、無毒、價格低廉的材料；(3)抵抗光及電解液之腐蝕且能夠循環使用；(4)壽命長以及高光子產出效率（High Quantum Yield）。光觸媒產氫（photocatalytic hydrogen production）的方式主要分成兩種：光催化反應（photocatalytic reaction; PC）及光電化學反應（photoelectrochemical reaction; PEC），前者多為粉體，後者為薄膜光電極系統。其中值得資源系學生注意的是大家熟知的礦物赤鐵礦（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）的光陽極，由於它在地球中蘊藏豐富、無毒、光化學穩定性高和帶隙窄（1.9–2.2 eV），因此是應用於水分解光催化劑的最佳候選材料。但是，迄今為止，赤鐵礦的最大太陽能轉換產氫氣效率（STH）僅接近5%，與理論值（15.3%，帶隙為2.1eV）相去甚遠。因此，如何透過改變粉末外型，藉由缺陷化學進行有效參雜，建立異質結構及有效內部電場以提升赤鐵礦光陽極之吸收效率、電荷分離效率及電荷注入效率，進而提升其太陽能轉換產氫氣效率，將會是未來研究之議題。

### 3、結語

資源工程系的教育使命，是教導學生利用地球科學知識解決目前人類遭遇之資源耗竭、能源匱乏與環境惡化等問題。而發展可再生之綠色能源，是同時解決上述問題，達到永續發展的重要議題。陶瓷材料具有優異且多變之物理、化學性質，使其在綠色能源發展及應用上具有廣泛的優勢，被視為大規模及電動汽車儲能電池（全固態電池、燃料電池）之終極最佳解決方案。本系在陶瓷科學及工程教育上已培育眾多優異人才，且已在國內功能陶瓷工業中佔有要角，此次希望藉本文喚起新一代資源人把握綠色能源革命，為陶瓷材料帶來新的契機，提前耕耘布局，再為國內全固態電池產業領域開啟先例。

#### 參考文獻

- [1] <https://www.ngk-insulators.com/cn/product/nas/principle/>
- [2] <https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=24421>