

儲氫材料

■ 蘇順發

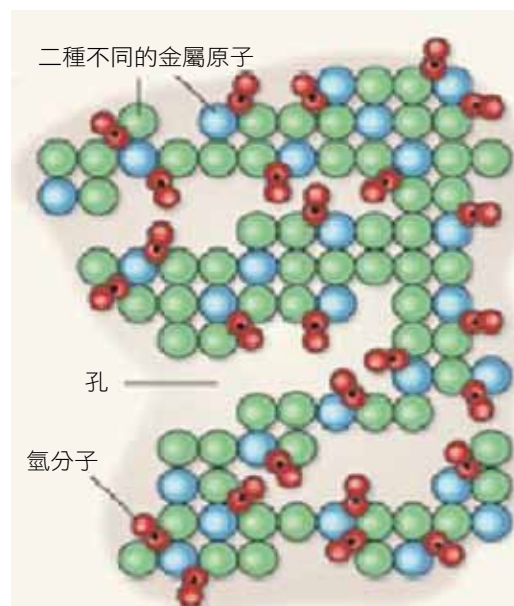
若要以氫取代傳統的化石燃料做為新的能源載體，儲氫材料是關鍵。

人類的活動和能源關係密切，最早使用的化石能源是煤。發現石油和天然氣以後，人類對石油的依賴逐漸增加。自 20 世紀 70 年代開始，石油做為能源的消費量取代了煤而變成第一。1973 年的第一次石油危機爆發後，人們開始意識到對石油的過度依賴，化石燃料蘊藏量有限的問題漸受到重視。近幾年原油價格屢創新高，且環保要求日趨嚴苛，全球莫不展開新能源的探索，氫能也就漸受各界重視。

以氫取代傳統的化石燃料做為新的能源載體，有幾個優點：

(1) 氫是自然界中最普遍存在的元素。宇宙物質有 75% 是氫元素，而氫和氧結合的物質—水—是地球上最普遍存在且分布均勻的物質，因此氫能源是一種不受資源限制的能源；(2) 氫本身無毒。氫燃燒時會生成水和少量的氮化氫，並不會像燃燒化石燃料一樣生成一氧化碳、二氧化碳、碳氫化合物、鉛化物等污染物質，可以避免溫室效應的加劇和環境的污染；(3) 氫熱值高。

近幾年原油價格屢創新高，且環保要求日趨嚴苛，全球莫不展開新能源的探索，氫能也就漸受各界重視。



物理儲氫的示意圖（圖片來源：Louis Schlapbach (2009) *Nature*, **460**, 809-811.）

每公斤的氫氣可產生 142,000,000 焦耳熱量（可以使 1,000kg 的水升高攝氏 34.08 度），是化石燃料的 3 倍以上。

儲氫方式

安全的儲存和運輸是氫能利用的關鍵，其中，壓縮氣體儲存法和液氫儲存法是日前常用的儲存方法。用鋼瓶儲存和輸送高壓的氣態氫，有一定的危險性，且儲氫量小，成本高。液態氫比氣態氫的密度高，但是氫氣的液化溫度是攝氏零下 239.7 度，儲存時需要消耗大量的能量和很好的絕熱保護設備，即使採用超級絕熱容器，每天因蒸發造成的損失也約 1%。

1964 年，美國布魯克—海文實驗室的研究人員 J.J. Reilly 和 R.H. Wisqall 發現 Mg_2Ni 合金的儲氫特性。1969 年，Philips 試驗室發現 $LaNi_5$ 合金有很好的儲氫性能。1974 年，J.J. Reilly 和 R.H. Wisqall 又發現了 $TiFe$ 儲氫合金。這些重大的發現展開了金屬氫化物儲氫材料研究的序幕。這種固態金屬合金的儲氫密度是氫的 1,000 倍左右，和液體氫相同或超過液體氫，且沒有爆炸的危險，並有零損耗的優點，能長時間儲存氫氣，不用複雜容器就可儲存，還可獲得高純氫，是一種經濟有效的儲氫方法。

在各種固態儲氫材料中，以鎂基合金最受到關注，因它具有較高儲氫重量密度和體積密度的優點，有很大的發展潛力。

根據美國能源部的研究，一部使用質子交換膜燃料電池的車輛，行駛 480 公里需 3.58 公斤的氫氣。據此，美國能源部對於電動車的研發訂定以下目標：至 2010 年時，使用固態儲氫燃料的能量密度

應以達到 6wt%（即每公斤儲氫材料可以儲存 60 克氫氣）為標準；2015 年時，使用固態儲氫燃料的能量密度應達到 9wt% 的標準。

儲氫方式的比較

氣態儲氫—能量密度低，不太安全；液態儲氫—能耗高，對儲罐絕熱性能要求高；固態儲氫—體積儲氫容量高，不需高壓及隔熱容器，安全性好，無爆炸危險，可得到高純氫，能提高氫的附加價值。

周期表中所有的金屬元素都可以和氫反應形成氫化物，反應的性質可約略分為兩種。第一種金屬容易和氫反應形成穩定的氫化物，且反應過程中會放出熱量，稱放熱型金屬（A），如 Ti、Zr、Mg、V、稀土元素等。另一種金屬與氫的親和力較小，不容易生成氫化物，和氫反應的過程中需要吸收熱量，稱吸熱型金屬（B），如 Fe、Co、Ni、Cr 等。

放熱型金屬（A）與氫具有強的親和力，吸氫量較高，也不易釋出氫氣；吸熱型金屬（B）則具有相反的性質。一般儲氫合金都是利用這兩種不同特性的金屬組合而成，分子式以 A_mB_n 表示（例如 AB 、 A_2B 、 AB_2 、 AB_5 、 AB_3 、 AB_7 等），這種類型的儲氫合金主要由 A 元素控制儲氫量，而 B 元素控制吸放氫的可逆性，以改善合金吸放氫的熱力學和動力學性質，調整適當的 m 和 n 比例，可製備出特性優良的儲氫合金。

合金儲氫的方式可分為物理儲氫和化學儲氫。物理儲氫是以物理吸附的多孔儲氫材料，使氣體分子積累在材料的表面上，

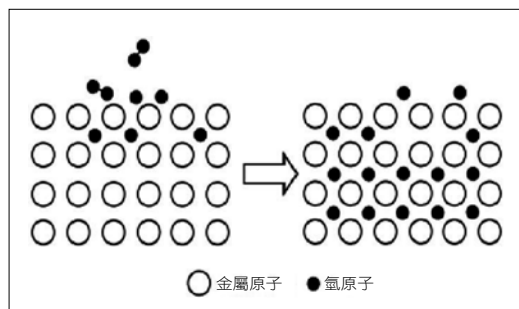
一些金屬和金屬合金用來儲氫的例子

組成	A	B	金屬合金組合
A ₂ B	Mg, Zr	Ni, Fe, Co	Mg ₂ Ni, Mg ₂ Co, Zr ₂ Fe
AB	Ti, Zr	Ni, Fe	TiNi, TiFe, ZrNi
AB ₂	Zr, Ti, Y, La	V, Cr, Mn, Fe, Ni	LaNi ₂ , YNi ₂ , YMn ₂ , ZrCr ₂ , ZrMn ₂ , ZrV ₂
AB ₃	La, Y, Mg	Ni, Co	LaCo ₃ , YNi ₃ , LaMg ₃
AB ₅	Ca, La	Ni, Cu, Co, Pt, Fe	CaNi ₅ , LaNi ₅ , CeNi ₅

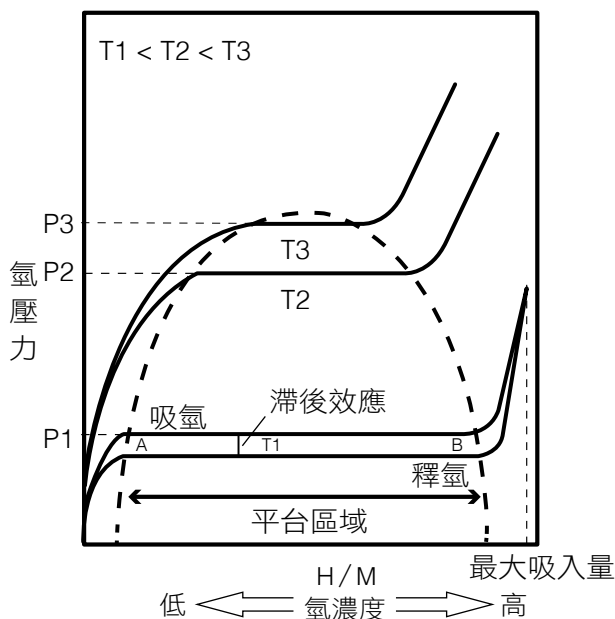
但不和材料發生化學反應。化學儲氫則是儲氫合金在一定的溫度和壓力下，和氫氣進行可逆反應生成金屬固溶體和金屬氫化物。這可逆反應進行吸氫反應時會放熱，吸收熱量時則放出氫氣。

在化學儲氫的過程中，氫分子先在材料表面裂解成氫原子，然後和材料反應。反應剛開始時，氫原子在材料上占據一些隨機的位置形成氫的固溶體。吸附的氫原子向金屬內擴散，最終和金屬原子形成金屬鍵、共價鍵或離子鍵，而成為一個氫化物。氫通過氫化物層進一步擴散和內層金屬反應，形成的金屬化合物中氫原子的位置是有規律的。

從基礎動力學機制而言，合金吸氫可分為幾個步驟。氫分子和合金表面接觸並吸附在合金的表面上，分子氫之間的鍵結會解離形成原子氫。原子氫進而從合金表面擴散到合金的內部，侵入到合金的八面體和四面體格隙位置中形成固溶體，這時合金還維持原本的晶體結構。當合金固溶氫原子到達飽和狀態時，剩下的氫原子和固溶體進一步反應形成氫化物，它的晶體結構會改變。在重複吸放氫的循環過程中，合金也會慢慢地粉碎化，由塊狀金屬變成粉末狀。



化學儲氫。氫分子在金屬表面解離成氫原子，再擴散至合金內部形成固溶體。



儲氫合金平衡壓相圖—PCT 曲線。

P-C-T 曲線是衡量儲氫材料熱儲氫性能的重要特性曲線，由這曲線可以了解金屬氫化物中能含多少氫（%），和任一溫度下的分解壓力值。P-C-T 曲線的平台壓力、平台寬度和傾斜度、平台起始濃度和滯後效應，既是常規鑑定儲氫合金吸放氫性能的主要指標，也是探索新儲氫合金的依據。

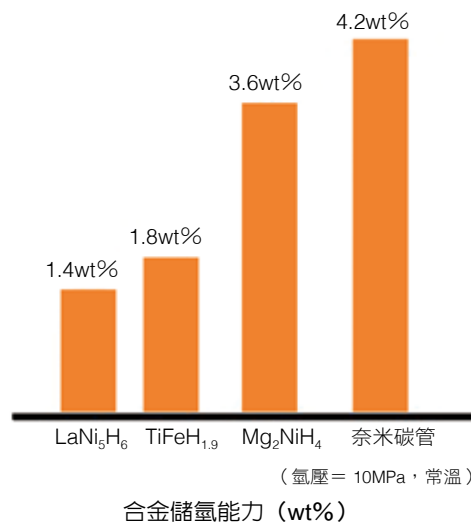
儲氫合金在吸收和釋放氫的過程中的平衡壓差，稱為滯後效應。對於滯後大的合金，在吸收和釋放氫的過程中，必須以更大溫差對合金加熱或冷卻，或以更大壓差對氫氣加壓或減壓，否則儲氫能力和氫化反應熱就不能有效利用，這效應可能和合金氫化過程中因金屬晶格膨脹而引起的晶格間的應力有關。

固態儲氫材料

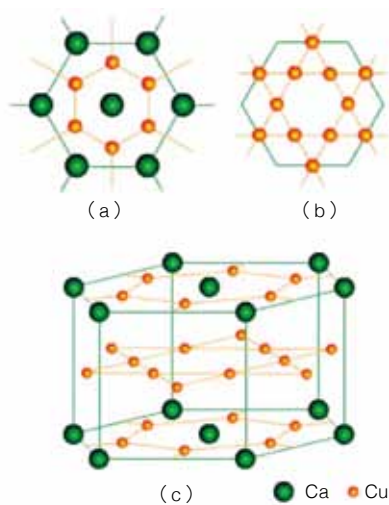
固態儲氫材料可分成二大類：儲氫合金—金屬氫化物，配位元氫化物；奈米材料（碳奈米材料）。理論上奈米碳管有最高的儲氫量，不過它的儲氫量不穩定。

金屬儲氫材料 金屬儲氫材料是由金屬化合物在一定溫度和壓力下，曝置在氫氣中吸收氫氣所生成的金屬氫化物，氫以原子形式儲存。常見金屬儲氫材料的種類如下。

鎂基儲氫材料—最早研究鎂基儲氫材料的是美國 Brookhaven 國家實驗室，他們把鎂和鎳熔煉製成 Mg_2Ni 合金。這合金在 0.101MPa 壓力下釋放氫的溫度是攝氏 253 度，明顯比純鎂金屬低。在 Mg-Ni 系合金中，常添加第三成分替代部分 Mg 或 Ni 原子，以改善 Mg、Ni 的儲放氫性能。常用部分替代 Mg 的元素有 Ag、Ti、Al、Zr、Co、Si、V、Ce、B、C，這些元素的添加可抑制 Mg 在合金表面的氧化，從而提高 Mg-Ni 系儲氫合金的重複使用壽命。



幾種固態儲氫材料可儲氫含量的比較



CaCu₅ 合金。由 (a)、(b) 兩個原子層交替堆積而成，(c) 是合金的晶體結構。

稀土系儲氫材料—稀土系儲氫合金以 LaNi₅ 為代表，具有 CaCu₅ 型六方結構。1969 年，發現 LaNi₅ 合金具有優良的吸氫特性、較高的吸氫能力、較易活化、對雜質不敏感和吸釋氫不需高溫高壓等優良特性，但在吸氫後晶胞體積膨脹較大、易粉化、過早失去吸釋氫能力，且價格昂貴。

為降低稀土合金的成本，採用 Mn、Ce、Nd、Pr、Sm、Gd、Er 等取代 LaNi₅ 中的 La，而形成一系列 M_mNi₅ 合金。M_mNi₅ 合金在室溫和 6MPa 壓力下能和氫迅速反應，生成 M_mNi₅H₆ 氫化物，儲氫量和 LaNi₅ 基本上相同。

鈦系儲氫材料—FeTi 合金是 AB 型儲氫合金的典型代表，經活化後在室溫下能可逆地吸放大量氫，可在工業上應用，且價格便宜、資源豐富。缺點是活化（所謂活化，是指在合金表面的酸洗作業和高溫抽氣處理，可以有效去除氧化層並潔淨合金表面，使氫原子能快速吸附和穿越合金表面，以提升吸放氫效能。）困難，需要高溫高壓，抗雜質中毒能力差，且反覆吸放氫後性能下降。用其他元素代替 Fe，可成為提高活化能力且滯後效應小的新型合金。

Ti-Ni 系合金是一種良好的儲氫電極材料，韌性高，難以用機械粉碎；攝氏 270 度時，能和氫反應生成穩定氫化物 TiNiH_{1.4}，反應速率快，但容量較低。和其他儲氫合金相比，還有可逆容量小且重複使用壽命短的問題。除鈦鐵是 AB 型外，其餘鈦基儲氫材料都是 AB₂ 型。Ti-Mn 基儲氫合金成本較低，吸放氫性能良好，儲氫量較高，易活化，抗中毒性能較好。

鋯系儲氫材料—鋯系儲氫合金主要有 Zr-V、Zr-Cr 和 Zr-Mn 系列，可用通式 AB₂ 表示，吸氫量大，反應速率快，易活化，沒有滯後效應，但穩定性較差。為改善性能，常添加 Ni、Mn、Cr、V 等元素。Zr-Ni 相合金具有很高的氣態吸氫容量，室

溫下非常穩定，儲放氫平台壓力很低，可逆吸放性差，但具有良好的催化活性和耐腐蝕性，使合金析出的 Zr-Ni 相和合金中的 Laves 相起協同作用，而提高合金的綜合電化學性能。

碳基儲氫材料 碳質吸附儲氫是近年來出現的利用吸附理論的物理儲氫方法。氫在碳質材料上吸附儲存，主要分為在活性碳上的吸附和在碳奈米材料上的吸附儲存。

活性碳—活性碳由於吸附能力大、表面活性高、重複使用壽命長、可工業化大量生產等優點，而成為一種獨特的多功能吸附劑。高比表面積活性碳儲氫是利用它巨大的表面積和氫分子之間的凡德瓦爾力，是典型的超臨界氣體吸附材料。氫氣的吸附量和碳材料的表面積成正比，而且氫氣的吸附量隨著溫度的升高呈指數規律降低。活性碳吸氫性能與溫度和壓力密切相關，溫度越低，壓力越大，儲氫量就越大。

石墨奈米纖維—石墨奈米纖維是一種由含碳化合物經金屬顆粒催化分解產生，截面呈十字型，長 5 ~ 10 微米，直徑 5 ~ 100 奈米的石墨材料，儲氫能力取決於直徑、結構和品質。美國東北大學的 Nelly Rodriguez 博士和 Terry Baker 博士實驗室製造的石墨奈米纖維，儲氫量可達 7.5 wt.%。

碳奈米纖維—由於碳奈米纖維具有很大的比表面積，使大量的氫氣可以吸附在碳奈米纖維表面上，而且碳奈米纖維的層間距遠大於氫分子的動力學直徑，大量的氫分子可進入奈米纖維的層面之間。同時，碳奈米纖維有中空管，可以像碳奈米管一

樣有毛細作用，氫分子可凝結在中空管中，從而使碳奈米纖維有較高的儲氫密度。碳奈米纖維的儲氫量和它的直徑、結構及品質有密切關係，在一定範圍內，直徑越小，品質越高，奈米碳纖維的儲氫量就越大。

奈米碳管一直徑大於 100 奈米時，稱為奈米纖維；小於 100 奈米時，稱為奈米碳管。從微觀結構來看，奈米碳管是由一層或多層同軸中空管狀石墨烯構成，可以簡單地分為單壁奈米碳管、多壁奈米碳管和由單壁奈米碳管束形成的複合管。氫氣在奈米碳管中，根據吸附過程中吸附質和吸附劑分子之間相互作用的區別，以及吸附質狀態的變化，可分為物理吸附和化學吸附。氫在奈米碳管中的吸附是單分子層吸附，飽和吸附量隨溫度升高而降低。

玻璃微球儲氫材料 氫氣對於直徑 25 ~ 500 微米、壁厚度小於 1 微米的玻璃微球，在攝氏 200 ~ 400 度範圍內的穿透率大，使氫氣可在一定壓力的作用下進入玻璃球體中。隨著溫度的降低，玻璃體的穿透性逐漸降低，當溫度降到室溫附近時，玻璃體的穿透性消失，氫氣便留在玻璃微球體內。隨著溫度的升高，玻璃體的穿透性逐漸增大，而能使氫氣釋放出來。微球儲氫是一種具有發展前途的儲氫技術，技術難點在於製備高強度的空心微球。

配合物儲氫材料 配合物儲氫材料的儲氫原理是，鹼金屬和氫反應生成離子型氫化物，氫化物受熱又可分解放出氫氣。1997 年，發現在 NaAlH_4 中摻入少量的 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} ，可使 NaAlH_4 的分解溫度降低攝氏 100 度左右，而且加氫反應可在低於材

料熔點的固態條件下實現。這使得越來越多的人開始研究以 NaAlH_4 為代表的新一代配合物儲氫材料，如 LiAlH_4 、 KAlH_4 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 等。氫化硼和氫化鋁配合物也是很有發展前景的新型儲氫材料。

金屬有機框架儲氫材料 金屬有機框架物是最近幾年發現的另一類很有前景的儲氫材料。金屬有機框架物又稱為金屬有機配位元聚合物，是由金屬離子和有機配體自組裝形成的具有超分子微孔網路結構的類沸石材料。金屬有機框架物中的金屬和氫的結合比石墨化的碳和氫的結合更為牢固，且通過改性有機成分，可加強金屬有機物和氫分子間的相互作用。

氫能做為最清潔的可再生能源，近十多年來受到已開發國家的高度重視，氫能汽車商業化的障礙是儲氫成本過高。目前儲氫合金的應用有幾個主要問題：儲氫能力低、對雜質氣體的高度敏感性、初始活化困難、氫化物在空氣中自燃、反覆吸釋氫後氫化物性能衰減。大多數儲氫合金的壽命也是個問題，然而壽命較長的鎂基合金很難常溫儲放氫。因此，使用氫能之路雖是前途光明，但又道路曲折！

蘇順發

南台科技大學化學工程與材料工程系
