

《氫氣儲存材料的新發展綜整》評析

侯仁義¹、周秉瀟²

摘要

由於氫能即將成為未來能源需求中的重要一環，因此為使氫能利用達到最高效率，氫氣儲存的方式為重中之重。目前已知的氫氣儲存重要參數包含溫度、壓力、儲存量能、吸脫附動力學與氫化物的熱傳輸，本文將目標放在較為前瞻的固態氫能儲存材料之上，以前述的數項參數、發展沿革、機制、反應、晶體性質等項目進行綜整與研析，包含金屬氫化物、鎂基材料、複雜氫化物系統、碳基材料、有機金屬、鈣鈦礦以及透過 AI 模擬的材料。

一、前言

目前主要儲氫技術仍以液態氫、氨、LOHC 以及加壓氫氣為主，然而因氫本身的安全性問題³、液態氫的量子力學與低溫物理學限制⁴、氨的毒性、LOHC 的成本效益問題⁵等因素，使可以更小體積常溫儲存氫氣與逆向釋放氫氣的固態儲氫材料更受矚目，然而，其技術大多相當前瞻，故翻譯本篇刊登於 Solar Compass 期刊上的論文提供部分相關技術參數。

除了儲存能力以外，本文也將探討其他物理與化學性質以及以 X 光繞射 (XRD) 所得的晶體結構性質以及電子顯微鏡下所見的物理結構，據此對儲氫能力進行更進一步分析。

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

³氫氣可在達一定濃度時自燃且爆炸，且自燃的焰色為紫外光，無法被肉眼所見，造成安全問題。

⁴若降溫速率過快，氫分子將因自旋方向改變而有額外放熱，造成氫再度蒸發。

⁵以甲苯做為儲氫材料時，需耗費大量能量將甲苯製成 MCH 進行運輸。

二、前瞻儲氫材料綜整

(一)金屬氫化物(Metal Hydrides)

金屬與氫氣化合形成的化合物即為金屬氫化物，這邊的金屬可以為單一金屬、合金或者金屬錯合物，其化合的原理在於金屬與氫原子之間共享的電子，而此共享電子的性質則由電負度決定，對於低電負度的金屬如鹼金屬(週期表第一族)與鹼土金屬(週期表第二族)而言，電子離氫原子比較近，因此形成的是離子鍵，隨著電負度的增加，化學鍵的性質會朝共價鍵邁進。

誠如前述，金屬氫化物的金屬可為金屬、合金或者錯合物，因此金屬氫化物的組成分彈性可以相當巨大，目前被認為具備儲氫性質的金屬材料有： AB_5 、 AB_2 、 A_2B 、 AB 四大類⁶及其他可能合金，且每類金屬的結構可能不只一種，因此將針對前述的四大類進行詳述。

1. AB_5 ：其晶體結構為 $CaCu_5$ 型，A 元素通常為稀土金屬(鐳系)或鈣，B 元素通常為過渡元素(基本上通常為鎳)，通常在真空下鎔融而成，這類合金機械強度相當脆弱，使之易於造粒、製粉填充於容器中，在室溫、0.5 MPa 的氣壓下反應可穩定，其儲氫量可達 1.4%總重，每吸收一莫耳氫氣將吸熱 7.3 大卡，在總計 34 個次晶格結構的單位晶體中，共有 9 個有機會作為與氫氣結合的位點，而在以 5 公斤 $LaNi_5$ 為主的實驗之中，290 秒可填滿 8 成結合位點，375 秒則可填滿 9 成。

2. AB_2 ：其晶體結構屬於拉弗斯相(Laves Phase)，分為 C14(六面體，一晶格含 4 個 A 原子與 8 個 B 原子，代表合金為 $ZrMn_2$)、C15(立方體，一晶格含 8 個 A 原子與 16 個 B 原子，代表合金為 ZrV_2)、C36 三種子分類，C14 與 C15 較為重要。A 元素通常為鈦、鋯、鈦或稀土元素或鈦，B 元素可為不少金屬元素，但以原子序 23 至 26(鈦、鈷、鎳、鐵)為佳，無論晶型為 C14 或 C15，與氫氣結合的位置皆為 $[A_2B_2]$ 四面體結構的交界，目前最流行的合金為 $TiMn_2$ ，但可透過以鋯(Zr)取代鈦(Ti)或以鈷(Cr)取代鎳(Mn)調整合金性質，在室溫、1.4MPa 下反應可穩定，其儲氫量可達 1.5 至 2.0%總重。以 $ZrMn_2$ 計，

⁶ A 與 B 為兩種不同最外圈電子數的金屬，這代表 A 跟 B 可發生部分的置換。

每結合一莫耳氫氣需吸熱 12.7 大卡。

3.A₂B：由於大多數此類型合金與氫氣結合的溫度與壓力皆未落在常溫(攝氏 0 至 100 度)常壓(0.1 至 1.0 MPa)下，因此在普通環境下難以利用。以 Mg₂Ni 為例，其氫化時 H/M 比⁷為 1.33，飽和時儲氫量可達 3.6%總重，在 0.32 MPa、攝氏 299 度下反應可穩定，每結合一莫耳氫氣需吸熱 15.4 大卡，由於與氫結合時 Mg₂Ni 氫化物(Mg₂NiH₄)的組成較為複雜⁸，使反應過程中結構也將發生本質上的改變，進而導致此類合金儲氫的能力低落(部份此類合金無法在未氫化的狀況自然存在)。

4.AB：為發展最早的 SOHC 之一，通常為 TiFe(鈦鐵合金)為主的金屬，以 B1 CrB 型的晶體存在，氫原子通常儲存於[Ti₄Fe₂]八面體結構之中，但也有儲存於[Ti₂Fe₄]結構的例子，每個晶格有六個與氫結合的位點。以 TiFe 為例，在 0.5 MPa、攝氏 40 度下反應可穩定，其儲氫容量為 1.9%總重，每結合一莫耳氫氣需吸熱 6.72 大卡，而與氫結合的能力以 TiFe 或 TiFe_{0.85}Mn_{0.15} 為最佳。

5.其他合金(SS)：與前述需以固定比例存在以形成特定金屬晶體結構的合金不同，此處係指可以任意比例混合的合金。通常而言這類金屬溶液的溶劑為鈮、鈦、鋳、鈮或鈳，其中可被氫化的合金以鈦基或鋳基居多。以 Ti_{10+x}V_{80-x}Fe₆Zr₄ 比例存在的合金(其中 x=0、5、10、15)有最短的氫化時間，且儲氫容量可達 3.6%總重，高熵的等比例合金 TiZrVCrNi 則顯示出可穩定進行 1.52%總重的氫氣結合與釋放。在這類合金中，結構越混亂可能導致以下數個結果：氫氣存量上升、晶格膨脹量低使氫化-脫氫循環時較難粉碎、更多的表面活性位點促進化學反應。

整體而言，前述五類金屬及其氫化物之間的比較如次頁兩表所示。

⁷ H/M 比為氫莫耳數與金屬總莫耳數的比值。

⁸ 為[NiH₄]⁻⁴錯離子，Ni 與 H 為配位共價鍵而非金屬鍵。

表 1、金屬氫化物材料基本性質

S.N.	Class	Crystal structure	Representative compound				
			Composition	Hydrogen Storage capacity wt%	Plateau pressure (MPa)	Operating temperature °C	Heat of hydride formation kcal (mol H ₂) ⁻¹
1	AB ₅	Hexagonal CaCu ₅	LaNi ₅	1.5	0.5	Room temperature	7.3
2	AB ₂	C14 Hexagonal	TiMn ₂	2.0	1.4	Room temperature	7.2
3	A ₂ B	C16 Hexagonal	Mg ₂ Ni	3.8	0.1	300	15.3
4	AB	BCC	FeTi	1.9	0.5	40	6.7
5	Solid Solution (SS)	BCC	(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Fe _{0.05}	1.8	0.05	25	10.3

表 2、金屬氫化物參數比較

	高	次高	中	次低	低
活化能力	AB ₅	AB ₂	SS	A ₂ B	AB
動力學活性	AB ₅	AB ₂	SS	A ₂ B	AB
穩定度	AB ₂	SS	AB ₅	AB	A ₂ B
成本	AB ₅	AB ₂	SS	A ₂ B	AB
儲氫能力	AB ₂	AB	SS	A ₂ B	AB ₅
建構使用環境可行性	AB ₅	AB ₂	SS	AB	A ₂ B
對雜質敏感度	AB	A ₂ B	SS	AB ₅	AB ₂

(二)鎂基材料

由於鎂的含量豐富(在地殼中豐度第七高)，且屬於鹼土金屬，因此將之作為固定氫的材料可大幅降低氫儲存的成本，與氫氣反應後，鎂將成為氫化鎂，具體反應如下。



理論上，氫化鎂的密度為每立方公尺 110 公斤，氫氣占總重 7.6%，為一非常合適的儲氫材料，然而其熱力學的高度穩定使進行釋放氫氣的過程變得相當困難⁹，原因在於鎂與氫的鍵結不完全是離子鍵，而是離子鍵與共價鍵的混合體。

⁹ 其生成熱為 74.7 kJ/mol，熵為 130J/K.mol，依照能斯特方程式，其生成的自由能為 35.94kJ/mol，代表扣除掉無法利用的部分，室溫下生成每莫耳氫化鎂需要吸收 35.94 kJ 的能量。

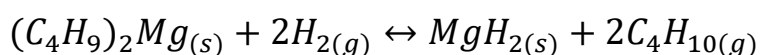
目前已知可減緩氫化鎂脫氫與吸氫行為的因子包含以下數項：鎂表面氧化層的形成¹⁰、緩慢的氫氣擴散速率、鎂貧弱的化學吸附能力與熱傳導能力，為改善這些不利的性質，研究者透過改變奈米結構、製造合金、製造奈米侷限與進行修飾等方式企圖提升鎂吸脫氫的效率，以下將概述近年的相關進展。

1.製造奈米顆粒：

奈米顆粒的表面積遠大於其原始狀態，因此將吸收氫後的氫化鎂製成奈米顆粒，可達成以下數項性質方面的提升：增加氫化鎂與外界接觸的面積以提升反應速率、降低氫擴散的難度、提升氫氣離開材料的效率。最近的模擬計算所得結果為，在顆粒直徑低於 50 nm 的狀況下，氫化鎂的動力學活性可獲改善，低於 5 nm 時，其熱力學活性可獲非常顯著的提升，使氫化與脫氫變的可行。

現行製造氫化鎂奈米顆粒的方法包含研磨、氫解、熔解滲透、氣相沉積、化學還原、電化學反應以及格氏試劑¹¹的熱分解等，但研磨仍為最常用的方法，當其直徑平均為 338 nm 時，有研究指出其釋出一莫耳氫氣所需能量由 74 kJ(直徑為 35.9 微米的氫化鎂微粒)下降至 57 kJ，脫氫反應的溫度從攝氏 409.4 度下降至 325 度，其機制為氫化鎂的奈米顆粒包含 γ -MgH₂ 中間態，由於該中間態的氫化鎂結構極不穩定，使脫氫效率大幅提升，並使可發生反應的條件更容易達成。

另一種製造奈米顆粒的方法是在石墨層狀結構上將二丁基鎂氫解，過程所需溫度為攝氏 270 度，反應過程如下：



由於石墨會增加從二丁基鎂轉變而來的氫化鎂重量，因此其儲氫量最高僅 4.5%總重，遠較純氫化鎂低，因此 2021 年有另一篇研究給出此反應的變體，在球磨與氫解共同進行下，將二丁基鎂直接分解為氫化鎂與丁烯，其中氫化鎂顆粒每釋出一莫耳氫氣僅需吸熱 69.78 kJ，反應溫度則只需 225°C。

¹⁰ 鎂化學活性極高，暴露在空氣中時，在其表面會有緻密氧化層影響與氫接觸。

¹¹ 格氏試劑(Grignard's Reagent)化學結構為烷基鎂的鹵化物(R-Mg-X)，其熱分解過程為烷基鋰與格氏試劑混合反應為二烷基鎂(R-Mg-R)後加熱生成氫化鎂。

一份針對二三級丁基鎂的研究指出，從熱分解中收集的氫化鎂顆粒因為具兩種不同結構而表現出了兩階段的脫附，表現出了較良好的吸脫附性質，而其餘研究也發現將可產出氫化鎂的有機鎂、格氏試劑包覆於具備氣體滲透選擇性(只允許氫氣通過，氧氣與水蒸氣則否)的有機多孔介質(如甲基丙烯酸聚合物；PMMA)中可大幅減少該顆粒與空氣反應的量。

2.創造奈米侷限：

由於重複吸脫氫將導致鎂基材料結塊並降低吸脫氫的效率，因此研究人員常透過創造奈米侷限的方式將奈米顆粒固定在特定多孔介質，例如碳的氣凝膠、活性碳、有機金屬骨架或多孔聚合物等，而具體方式則為熔體浸漬、溶劑浸漬、溶液浸漬、反應氣體蒸發、溶膠自燃或溶液混合等。

在熔體浸漬法中，熔化的氫化鎂以毛細現象滲入多孔材質之中，由於多孔碳基材料具反應惰性，該材料最常用此法。一份研究指出，將碳的氣溶膠浸漬於熔融態的鎂後進行氫化，可在氣溶膠中製造氫化鎂的奈米顆粒，平均而言氣溶膠的孔隙為 13 nm，雖然在此大小下氫化鎂的吸脫氫能量需求並未獲得明顯下降，但另一研究以溶液浸漬取得的氫化鎂顆粒則表現出顯著改良的熱力學與動力學性質，將碳的氣溶膠浸漬於二丁基鎂溶液後再氫化，獲得的氫化鎂大小落在 5 至 20 nm 之間，吸氫的焓變為 $-65.1 \pm 1.56 \text{ kJ/molH}_2$ ，脫氫焓變則為 $+68.8 \pm 1.03 \text{ kJ/molH}_2$ 。

最近，氫化鎂與觸媒添加物的吸附也成為研究熱門，將硫化鈷的有機金屬骨架(ZIF-67 型¹²)浸漬於二丁基鎂後，困在孔隙的二丁基鎂可在攝氏 180 度、48 大氣壓的環境下成功被氫化，獲得的氫化鎂大小落在 5 至 20 nm 之間，吸氫的焓變為 $-65.6 \pm 1.1 \text{ kJ/molH}_2$ ，脫氫焓變則為 $+68.1 \pm 1.4 \text{ kJ/molH}_2$ 。據悉，原因可能為硫化鈷的結構提供了催化功能，同樣的現象也被發現於二氧化鈦的奈米層狀結構中，該結構中的最低脫氫溫度也為攝氏 180 度。以 MXene 結構作為載體時，氫化鎂奈米顆粒被固定於 $\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ 結構¹³中，脫氫

¹² 此為多孔有機金屬材料的編碼，ZIF 係指具備沸石咪唑結構(Zeolite Imidazolate Framework)之材料。

¹³ 以碳化矽為骨架的層狀奈米結構，T 代表 -OH、-O- 或 -F 等官能基的末端修飾，由於這些末端修飾，此結構可以導電。

的溫度可低至攝氏 140 度，在動力學上進一步降低反應的難度。以摻雜氮的碳奈米纖維結構有機金屬與溶於鎳的氫化鎂反應後，也可發現類似現象，脫氫的最低溫度可達攝氏 200 度，而吸氫的溫度僅需攝氏 100 度。

3.使用觸媒：

混雜觸媒為提升鎂基材料吸脫氫效率最佳、最簡便方式之一，由於使用觸媒基本改變了反應途徑，使氫化鎂的吸脫氫物理化學性質獲得了極大的改善，目前已有包含但不限於過渡金屬、金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬碳化物、金屬硫化物以及氧化物奈米顆粒、量子點、吸附於碳結構上的添加物等材料被證實具備可做為氫化鎂吸脫氫觸媒的潛力。

五氧化二鈮(Nb_2O_5)被認為是最適合做為觸媒使用的材料之一，在該材料存在的情況下，脫氫溫度可低達攝氏 230 度，吸氫甚至可低達攝氏 40 度，其機制為形成反應中間體的五氧化二鈮的柱狀型態與燒綠石(pyrochlore)結構提升吸脫氫的動力學；氮化鈮(NbN)的奈米顆粒(~20 nm)也表示出類似性質，在 NbN 催化下，氫化鎂可在 12 分鐘內於攝氏 275 度下脫除占總重 6% 的氫，可在 24 分鐘內於攝氏 100 度下吸附同樣重量的氫。混雜氮原子的 NbN 與 Nb_2O_5 吸附於 Nb_2C 後作為觸媒使用，可在攝氏 178 度完成脫氫，以及於攝氏 90 度完成吸氫，且過程中可維持吸脫氫的能力。

目前，使用活性氫接收者作為觸媒的研究成為熱門，在氫化鎂中加入總重 9%、吸附於活性碳上的鎳可將脫氫的溫度降至攝氏 195 度，其機制為在過程中混合物將形成 Mg_2Ni 與 Mg_2NiH_4 ，此二者將扮演「氫泵」的角色將氫擴散出材料，加速脫氫。 Mg_2NiH_4 的結構也出現在前面介紹過的有機金屬骨架或吸附於多孔介質表面的氫化鎂上，以及 MXene 結構上鑲嵌的氫化鎂奈米顆粒。

同時，也有使用二氧化鈦奈米顆粒(5~10 nm)作為觸媒的例子，研究發現以 5%總重的比例與氫化鎂顆粒共同鑲嵌在三維有序大孔材料(3D-ordered macropores, 3DOM)上可大幅提升氫化鎂脫氫的效率，其機制也被發現在於奈米顆粒的二氧化鈦中，鈦展現出其作為過渡金屬所擁有的多價態，使氫化

鎂的吸脫氫動力學性質得到大幅提升，將脫氫反應溫度降至 100°C；表示出類似性質的過渡金屬也包含被包覆在球狀奈米碳結構內的鎳(Ni@C)、被碳包覆的二氧化鋯(C/ZrO₂)或被包覆在球狀奈米碳結構內的三氧化二釩奈米顆粒(nano-V₂O₃@C)，其機制皆為在氫化鎂顆粒吸脫氫的過程中形成一近似 Mg₂Ni/Mg₂NiH₄ 的結構，使之作為氫泵維持並刺激反應進行。

4.製造合金：

其機制為添加一活性較大的反應物刺激反應進行。這類反應物將先與鎂作用形成一個新的相，其與氫作用的反應熱會小於鎂本身，因此，添加這種反應物可降低 Mg-H 鍵的穩定性。

目前已知的做法包含使用鋁形成 Mg(Al)合金與 Mg₁₇Al₁₂ 結構的平衡態，此舉可降低氫化鎂脫氫的反應熱以及提升該材料的熱傳導；另一做法為使用銦(In)與無定型碳(Amorphous Carbon, CA)形成 Mg-In-CA 合金，該合金可將脫氫的焓變從 74.7 kJ/mol 下降至 51.5 kJ/mol，下降的幅度受 Mg₂In 結構與 Mg₃In 結構的占比影響。氫化的鎂鋁鐵(Mg-Al-Fe)合金脫氫溫度被發現大約落在 250°C，比純的氫化鎂低 65°C。

Mg₂Ni 的奈米結構若被活性碳包覆，將可在室溫下氫化，並在 180°C 下脫氫，其諸多性質已在前面介紹，故不贅述，其氫化物的脫氫焓變大約落在 67.0 kJ/mol，顯示將鎂製成合金可以大幅提升鎂基儲氫材料的熱力學與動力學性質，使之更加易於吸脫氫。

(三)複雜氫化物與系統

本章第一節中提及的金屬氫化物，大多涉及原子量較大的鑰系金屬(La、Ce 等)與過渡金屬(Ni、Co、Fe、Ti、V 等)，由於原子量較大將導致儲氫的重量比例下降(因為分母較大)以及輸送的不易(因為密度較大，使固定載重量能攜帶的氫能較少)，因此尋找較輕的金屬成為當務之急。

雖然鎂作為較輕的金屬以及具備與氫反應的活性，使之可做為理想的儲氫材料使用，然而其穩定的熱力學與動力學性質使之必須經過修飾(如同前述)方可使用，而修飾的過程仍需添加較重的元素，故 Bogdanovic 等自 1990 年

代起發展一系列輕質的鈉鋁氫化物(四氫或六氫)混雜些許過渡金屬作為儲氫材料使用，之後的研究據 IEA 的報告指出，則正往將鈉以鋰取代的鋰鋁氫化物、硼氫化物、硼烷、醯胺、醯亞胺、胺、錯合物等方向發展，目前已知的複雜氫化物如下表所示。

表 3、已知複雜氫化物反應，其中“=”代表可逆反應。

Amides, imides and multinary complex hydrides		Capacity (wt.%)	Temperature [C]
$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} = \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} + \text{H}_2 = \text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2$	$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$	10.5	300
$\text{CaNH} + \text{CaH}_2 = \text{Ca}_2\text{NH} + \text{H}_2$	$\text{CaNH} + \text{CaH}_2$	2.1	500
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH} = \text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$	5.6	175
$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 8\text{LiH} = 4\text{Li}_2\text{NH} + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{H}_2$	$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 8\text{LiH}$	6.9	225
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{LiMgN} + 4\text{H}_2$	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$	9.1	225
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4 = \text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8 = \text{Li}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2$	$2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4$	11.9	250
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{MgH}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 4\text{H}_2$	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{MgH}_2$	7.4	20
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiAlH}_4 = \text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} + \text{AlN} + 2\text{H}_2 = \text{Li}_3\text{Al} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2$	$2\text{LiNH}_2 + \text{LiAlH}_4$	5	500
$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{LiAlH}_4 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 2\text{AlN} + 12\text{H}_2$	$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{LiAlH}_4$	8.5	350
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2 = \text{MgCa}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2$	4.1	500
$\text{NaNH}_2 + \text{LiAlH}_4 = \text{NaH} + \text{LiAl}_{0.33}\text{NH} + 0.67\text{Al} + 2\text{H}_2$	$\text{NaNH}_2 + \text{LiAlH}_4$	5.2	200
$2\text{LiNH}_2 + \text{CaH}_2 = \text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	$2\text{LiNH}_2 + \text{CaH}_2$	4.5	215
$4\text{LiNH}_2 + 2\text{Li}_3\text{AlH}_6 = \text{Li}_3\text{AlN}_2 + \text{Al} + 2\text{Li}_2\text{NH} + 3\text{LiH} + 15/2\text{H}_2$	$4\text{LiNH}_2 + 2\text{Li}_3\text{AlH}_6$	7.5	300
$2\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10} + 3\text{MgH}_2 = 2\text{Li}_3\text{BN}_2 + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{LiH} + 12\text{H}_2$	$2\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10} + 3\text{MgH}_2$	9.2	250
Borohydrides			
$2\text{LiBH}_4 = 2\text{LiH} + 2\text{B} + 3\text{H}_2$	$2\text{LiBH}_4 + 2\text{LiH}$	13.6	375
$2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 = 2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$	$2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$	11.5	355
$3\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 2\text{BN} + 2\text{B} + 21\text{H}_2$	$3\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	15.9	250
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 = \text{CaH}_2 + 2\text{B} + 3\text{H}_2$	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	8.6	400
$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 = \text{Zn} + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$	2.1	115
Ammonia borane and Amido boranes			
$n\text{NH}_3\text{BH}_3 = (\text{NH}_2\text{BH}_2)_n + n\text{H}_2 = (\text{NHBH})_n + 2n\text{H}_2$	NH_3BH_3	12.9	135
$\text{LiNH}_2\text{BH}_3 = \text{LiNBH} + 2\text{H}_2$	LiNH_2BH_3	10.9	85
$\text{NaNH}_2\text{BH}_3 = \text{NaNBH} + 2\text{H}_2$	NaNH_2BH_3	7.5	85
$\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 = \text{Ca}(\text{NBH})_2 + 4\text{H}_2$	$\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$	8	167.5

(四)碳基材料

作為最早被發現的化學元素之一，碳在儲氫材料的發展上具有相當重要的地位，誠如前面許多使用奈米材料的技術，皆須以碳作為載體，將奈米顆粒鑲嵌或者修飾在碳骨架之上。

由於碳骨架能以零維(富勒烯)、一維(奈米碳管)、二維(石墨烯)、三維(石墨、氧化石墨、鑽石)等方式組裝且可在骨架中摻入其他元素或者吸附奈米顆粒，使碳骨架作為儲氫材料的可塑性大幅增加，因此利用碳進行固態儲氫的研究領域方興未艾，目前已知具備較大儲氫容量的碳結構為活性碳(氫至多占 5.5%總重)、石墨(氫至多占 4.48%總重)以及奈米碳管(單一碳管時，氫至多占

4.5%總重；多層碳管時氫至多占 6.5%總重)，由於前述未修飾的碳結構儲氫效率有限，因此對這些碳結構進行修飾至關重要，通常修飾方式為將碳結構與純氫作用(構成含雜氫結構)，同時將金屬奈米粒子修飾在上，具體而言直徑範圍為鈦(Ru，直徑 35 nm)到鎳(Ni，直徑 64 nm)。

1.實驗室觀測：在低溫(-153°C以下)的環境中，這些包含金屬粒子與氫原子的碳基材料可以依序在其所有孔隙中填滿氫氣(被填滿的順序由小至大)，填滿氫氣的材料仍可進行第 I 型與第 IV 型朗繆爾吸附(等溫吸附)，機制在於僅填滿微小孔洞(<2 nm 孔隙)時，孔隙中的氫氣將提供額外的自由能提升吸附能力；在室溫下，則各大小的孔洞皆在同時被觀測到吸附現象。相較於普通的活性碳，摻雜氫的活性碳在 100 MPa、298K 下提升了 57%的吸氫能力，而若以鉑(Pt)奈米粒子修飾，則可額外提升 42%，但在吸附奈米鎳與奈米鈦的情況下，吸附性質相對不佳。若以 g-C₃N₄(石墨結構的 C₃N₄)吸附鉑奈米粒子，在 3MPa、室溫下可吸附總重 2.5%的氫氣，在攝氏 0 度之下則可將此值提升至 3.8%，整體而言，在高壓環境下可促進氫氣的吸附，但類似 10 MPa(大約 100 大氣壓)的高壓在現實生活中難以實現且成本不斐，故使這類材料尚未商業化。

2.機制：

(1)庫巴斯交互作用(Kubas Interaction)：通常發生於氫分子與過渡金屬奈米顆粒之間，可以將 H-H 鍵長度從 0.74 Å 拉長至 0.84 Å，原因在於 H-H 共價鍵內的電子被過渡金屬的 3d 軌域吸引，而後又從 3d 軌域回歸反鍵軌域¹⁴，使兩個氫原子互斥。此過程會給予氫分子一個與奈米金屬顆粒相吸的作用力，使儲氫能力上升。

(2)氫溢出作用(Spillover mechanism)：在氫被吸附到金屬粒子上時，會因為 H-H 鍵結減弱而被分解¹⁵，並自然而然擴散至氫濃度較低的載體分子上，對於部分結構的分子如石墨烯，由於電子可自主移動，故擴散速率還可進一步提升導致儲存更多氫氣。目前研究方向為找到奈米粒子的合適大小。

¹⁴ 原子軌域的波函數線性組合形成鍵軌域時，會有一個成鍵軌域(能量低於原子軌域)與一個反鍵軌域(能量高於原子軌域)，反鍵軌域因為能量較原子本身還高，故會給予原子斥力。

¹⁵ 所有用於加氫的觸媒都是這麼運作的，將氫分子分解為吸附其上的氫原子，再與目標物作用。

(五)有機金屬骨架

學術上對於有機金屬骨架的研究正突飛猛進，在低價的 MOF-5¹⁶被發現後，對於有機金屬骨架的研究也逐漸成形，目前最主要的發現為：此類骨架可確實由電腦計算出預期結構，並據此進行合成；同時目前的實驗數據顯示，在 77 K(約-196°C，液態氮的溫度)與高壓下，儲氫量可達材料總重的 6 至 15%。

下表 4 列出目前已被成功製備的有機金屬骨架、其儲氫量占總重的百分比(wt%)以及實驗環境。

表 4、各已知有機金屬骨架之儲氫量數據與反應條件。

Entry	MOF	Storage capacity (wt%)	Ref.
1	MgH ₂ + 9% (mass) Co@NiO composite	5.4 at 165 °C and 30 atm.	Zhang et al. [281]
2	7 wt% Nb ₂ O ₅ @MOF doped MgH ₂	6.5 at 175 °C and 32 atm.	Zhang et al. [378]
3	Heterofullerene C ₄₈ B ₁₂ -impregnated IRMOF-10	7.1 at 77 K and 12 atm. (verified with computational calculation)	Yu et al. [379]
4	Cu-MOF-399	8.3 at 77 K and 50 atm. 0.46 t 298 K and 140 atm. (Computational calculations)	Srivastava et al. [380]
5	BOQQAD	12.191 at 77 K and 100 atm. (Computational calculation)	Lu et al. [381]
6	MOF-210	17.6 at 77 K and 80 atm.	Furukawa et al. [382]
7	NPF-200	13.1 at 77 K and 100 atm.	Zhang et al. [383]
8	NU-100	16.4 at 77 K and 70 atm.	Sen Wang et al. [384]
9	BP-COF-5	8.57 at 77 K and 100 atm. (Computational calculation)	Bian et al. [377]
10	she-MOF-1	12.6 at 77 K and 100 atm.	Gomez-Gualdron et al. [385]
11	DUT-32	14.21 at 77 K and 80 atm.	Gruner et al. [386]
12	NU 1501-Al	14.5 at 77 K and 100 atm.	Chen et al. [387]
13	MOF-519	16 at 77 K and 100 atm. (Computational calculation)	Rahali et al. [388]
14	Li- MOF-C30	6.6 at 300 K and 100 atm. (Computational calculation)	Volkova et al. [389]
15	Zn BTC Rb ⁺	0.15 at 77 K and 1 atm	Almasi et al. [390]
16	C ₄ H ₁₈ B ₂ Na ₂ O ₁₄	0.108 at 77 K and 1 atm.	Ozer et al. [391]

(六)鈣鈦礦結構

鈣鈦礦結構為 ABX₃，其中 A 與 B 為金屬離子，X 為非金屬陰離子，包含-O、-OH 與-H 等，目前研究較透徹的鈣鈦礦結構包含：MNiH₃(M 為鹼金屬)，其儲氫量大約落在 3.3 至 4.4%總重，脫氫溫度落在 367.5 K(約攝氏 95 度)至 446.3K(約攝氏 173 度)、NaMH₃(M 為 Mn、Fe、Co)，其儲氫量大約落在 3.5 至 3.8%總重，脫氫溫度落在約 545.52 K(約攝氏 272 度)。由於對於此礦物結構研究尚不明朗，仍需相當大的研究空間確認其儲氫性能。

¹⁶ 其化學結構為 Zn₄O(BDC)₃，BDC 代表苯二甲酸根，由於鋅與苯二甲酸都是容易取得的物質，使該結構相對便宜。

三、評析

本篇綜整性報告提供對於固態儲氫技術較為技術面與前瞻的認知，由於目前眾多固態儲氫技術皆停留在 TRL 未達 4 級(知道自然界有此現象，且可在實驗室複製，但尚未應用至工業)的水準，因此本篇報告針對諸多儲氫材料的發展程度描述，在提供前瞻技術發展空間上具有一定價值。

由於我國地狹人稠且缺乏天然資源，因此即便使用液態氫作為進口來源，仍會面臨接收站與現有產業搶地問題，而在應用端，也有現行加氫站以集束鋼瓶運作而帶來的安全性議題，對於風險承受能力相對較低的我國國民而言，這即將成為推動氫能的最大阻礙，即使政府展現決心，仍可預期出現相當規模的抗爭。因此固態儲氫材料對我國這類可用地不足的國家而言，具有一定程度價值，且在單位體積內儲存更多氫也代表一個接收站可儲存更多氫、燃料電池續航力上升等。

據此，筆者建議應利用我國平均素質較高的人力資源，在優渥的薪酬條件下投入對於固態儲氫材料的相關研究，同時深化國際間學術合作，在各種固態儲氫材料的發展上貢獻心力。

參考文獻

1. Rupali Nagar, Sumita Srivastava, Sterlin Leo Hudson, Sandra L. Amaya, Ashish Tanna, Meenu Sharma, Ramesh Achayalingam, Sanjiv Sonkaria, Varsha Khare, Sesha S. Srinivasan, Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies – Review of hydrogen storage materials, Solar Compass, Volume 5, 2023, 100033, ISSN 2772-9400, <https://doi.org/10.1016/j.solcom.2023.100033>.