

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 氫經濟(Hydrogen economy)<sup>[13]</sup>

氫目前是二十一世紀能源科學發展最重要的一個課題，也是目前最有潛力取代石化燃料的明星能源。氫是周期表上排行第一的元素，也是地球上最輕的元素，用途非常的多樣性，如可作為車用內燃機燃料、移動電子產品燃料電池等用途；如圖 2-1<sup>[14-15]</sup>，燃燒後所釋放出的能量約  $(1.21\sim 1.43)\times 10^5 \cdot \text{Kg}$  是一般石化燃料 2 至 4 倍，且具備高可攜性，與氧氣反應後所得到的副產物只有水。氫也是地球上所有礦物中蘊藏量最為豐富，分佈區域最為廣泛，跨越各國，因此使用氫做為主要的能源，就可避免石化燃耗盡時造成各國搶奪資源所引發的戰爭及經濟恐慌。故在石化燃料尚未消耗殆盡前，各國必須積極地發展氫能工程才可將現今的石化經濟轉變成為氫經濟。

現今能源系統二大主軸不外乎是『電力』及『燃料』二大類，從工業革命至今主要還是依賴核能發電與石化燃料轉換取得電能，但前人史料未及的是數百年來所轉換後產生的副產物是造成今日環境巨大改變的元兇。雖然近年開始推行綠色能源如太陽能、潮汐能、水力能等此類的再生能源，但因轉換效率低且再生能源方面都是以產生電能為主，加上設備龐大若要應用於移動式設備而言可謂英雄無用武之地。可是氫方面，可以透過簡單的轉換機制變成動能或電能，因此美

國、日本、德國等工業大國開始積極規劃氫能系統的發展藍圖。短期目標將以氫燃料電池模組普及於汽車工業，最終的目標是將目前的石化能源系統改變為氫能系統。氫能系統由上至下所包含的是氫氣生產技術、儲氫技術、及氫應用技術；如圖 2-2 所示<sup>[13]</sup>。以下將簡單介紹氫能系統中的三大環節。

### 2-1.1 產氫

氫元素很少以單一的形態存在，例如我們每天需要喝的水就含有氫元素。必須利用一定的技術才可將氫從化合物中分離。目前製氫的方法大致上可分為五種<sup>[16]</sup>：

- (1) 石化燃料重組產氫
- (2) 熱化學產氫
- (3) 電解水產氫
- (4) 光電化學產氫
- (5) 微生物產氫

現今工業用氫氣大多是使用石化燃料重組製氫，因重組過程會產生的二氧化碳、一氧化碳等溫室氣體，此類方式反而又回歸使用石化燃料，背離了氫能發展的目的。新穎產氫技術及原料都設定分解水為目標。早期是使用熱化學法及電解水產氫，製程通常都必需使用高溫或

大電流需要消耗更多能量，是屬於較傳統的產氫技術，但對此電解及熱分解產氫並非無發展之處。

目前風能及太陽能轉換技術日益倍增，且政府大力推動太陽能普及化，有朝一日家家戶戶就可自行產氫。

現今學界所極積發展的產氫方式是用光觸媒及微生物分解碳氫化合物達到產氫目的，但金屬光觸媒多使用貴重金屬，因此需要較高的成本，生產技術門檻較高需製造奈米粒子才能引發光觸媒效應。生物產氫所消耗的能量比較少，只需要有發酵即可生產氫氣，且微生物與環境的相容性高，不會產成二次汙染，較適合我國現行能源產業發展標的<sup>[17]</sup>。



## 2-1.2 燃料電池<sup>[18-19]</sup>

燃料電池是利用氫與氧結合時的化學能轉換成電能；圖 2- 3 ，此過程為安靜無聲的過程，不同於內燃機利用壓縮爆炸推動活塞產生機械能過程中會產生多餘的廢熱，且燃料電池轉換效率遠大於傳統內燃機。

燃料電池具有以下優點:低噪音、低污染、高效率、使用壽命長、使用廣泛是氫經濟體研發的重點之一。燃料電池有三個重要的元件分別是極板、質子交換膜、流道板組成，若要增加輸出電壓只需將電池

串聯成為燃料電池模組；如圖 2-4 所示<sup>[18]</sup>。燃料電池是以電解質做為基礎分類，可分為五大類鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell; AFC)、磷酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)、質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane; PEM)、固態氧燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) 等；如表 2-1 為各類燃料電池之特性<sup>[20]</sup>。目前轉換效率最高的是鹼性燃電池可轉換效率高達 60%，但因為使用液態電解質且需要高純度氫氣，在一般家用的燃料電池中較不具優勢，大部分應用於太空工業上。最有希望應用於交通工具及攜帶電子產品的是質子交換膜燃料電池，其操作溫度低模組體積小，但目前質子交換膜大多使用貴金屬觸媒鉑 (Pd)，其轉換成本過高，但若降低 Pd 觸媒用量則會提昇作操溫度轉換功率下降，因此觸媒的選用是目前質子交換膜燃料電池發展主要目標。

### 2-1.3 儲氫技術<sup>[21-22]</sup>

氫能交通工具目前無法大量普及的原因是尚未找出最有效率及最安全的儲存方式，而儲氫材料的研發是整個氫能系統中最關鍵環節，目前儲氫的方法可分為四類：

#### (1) 高壓儲氫 (High pressure storage)

目前工業上常使用的就是高壓鋼瓶儲氫。將氫加壓約 1500 psi 灌入

鋼製容器中儲存，這是一種非常傳統及簡單的技術，但缺點在於需要厚重的耐壓容器，而在裝填過程需要消耗許多壓縮功，又因氫氣的密小，使得氫只占了容器質量的 1~2 wt%，儲氫容器材質多為不鏽鋼，因此非常笨重導致移動性差，所以在經濟及安全的考量上均無法採用。

### (2) 液態儲氫 (Cryogenic storage)

液態儲氫是使用極低的溫度（約21k以下）將氫液化，然後再儲存於真空絕熱容器中，液態儲氫密度遠高於高壓氣態儲氫。但其缺點是將氫液化過程中需消耗更多冷卻能量，液化1kg氫需耗掉電能 4-10 kw·H。且液態氫熔點為  $-259.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此必需使用耐壓及完全絕熱特殊設計過的容器，以保障液態氫的安定性。液態氫較常用於太空工業，若使用於一般車輛上則成本考量完全不符。

### (3) 金屬氫化物儲氫 (Metallic hydride)

利用純金屬或合金與氫氣產生氫化反應後形成金屬氫化物儲氫，經由加熱或真空的環境下將氫釋放出，此類儲氫方式比起傳統儲氫方更來得安全可靠。但金屬氫化物儲氫需在高溫高壓下才會與氫產生反應，且儲氫速率慢，反復充放氫過程中會產生遲滯效應，且氫氣反覆的進出金屬晶格會導致晶格變形造成合金粉化進而降低儲氫量。

#### (4) 吸附儲氫 (Adsorption storage)

吸附儲氫材料主要分為高比表面積活性碳、奈米碳管等吸附劑。儲氫量與吸附劑的比表面積有關，且吸附型儲氫材料是壓力為主要參數。文獻上曾經指出在 77 k 溫度下可吸附約 5.3 wt% 的質量比。吸附式儲氫的儲氫速率較合金快僅在數秒或數十分鐘就完成，且為一完全可逆的吸放氫反應所以無遲滯效應，吸附型儲氫材料重量輕因此是最有機會應用於交通工類上。

由上述四種方式可得知，未來使用氫能的趨勢以固態儲氫為重點發展。而要成為實用的固態儲氫材料需具備：(1) 儲氫量大 (2) 吸放氫溫度及壓力適當 (3) 吸放氫反應速率快 (4) 容易活化 (4) 使用壽命長 (5) 成本低廉。整理出：如表2-2，各項儲氫技術優缺點比較；如圖2-5，各種儲氫技術的發展階段。

## 2-2 吸附概論<sup>[23-25]</sup>

『吸附』 (Adsorption) 是指在固-氣相、固相-液相、固相-固相等體系中，某一相物質的密度及濃度在二相界面上產生改變的現象；如圖 2-6，而具備吸附儲存能力的稱為吸附劑 (Adsorbent)，受吸附物質則稱為吸附質 (Adsorbate)，日常生活中以活性碳為最典型的吸附劑，因具有多孔性結構及高比面積特性因此在工業上最常被使用於空氣與汙水的淨化處理。吸附機制以鍵結方式的不同又可區分為物理吸附 (Physical adsorption) 與化學吸附 (Chemical adsorption) 二大類，以下將介紹二吸附機制間的差異。

### (a) 物理吸附:

物理吸附廣泛的定義為分子與分子間因凡得瓦力 (Van der Waals force) 作用下相互吸引，物理吸附現象產生時，吸附質與吸附劑界面不會產生電子的交換，因此二者間組成並不產生改變，且吸附過程所釋放出的熱能較低，較接近氣體的凝結熱，值約 5~10 kcal/mol。而物理吸附基礎原理為，二固體在相互接近時會使接觸面的電子產生相對振動，迫使鄰近原子產生極化反應，受極化後的原子之間會產生約  $10^4$  J/mol 的弱吸附能，此一作用力稱為倫敦擴散力 (London dispersion force)，一般物理吸附過程中倫敦擴散力則成為凡得瓦力的主要來源。物理吸附優點為一種吸附劑可吸附多種不同的吸附質，

物理吸附通常沒有選擇性屬於多層或單層吸附的可逆反應，因此可在短時間下可快速達到平衡反應。

(b) 化學吸附:

化學吸附能是由吸附界面間所產生化學反應所產生吸附作用，化學吸附過程中會產生電子轉移、化學鍵重組，晶格重新排列等現象。化學吸附亦可分為活性 (Activated) 及非活性 (Non-activated)，活性化學吸附具有較大的活性能;非活性化學吸附的活化能較低，吸附界面間鍵結能約 10 ~100 kcal/mole。化學吸附雖然可產生較強大的吸引力，但也因此在吸脫附過程中為較不完全的反應,因吸附力是化學鍵結因此僅可產生單層吸附，且具有選擇性吸附速度慢不易達到吸附平衡，因此必須在適當溫度下才可使化學吸附達到完全反應的效果。

物理吸附與學吸附之差異；如表 2-3。

## 2-3 金屬儲氫材料

### 2-3.1 儲氫合金的歷史

1966 年 G. Sandrock<sup>[26]</sup>發現金屬鈹可以吸收氫氣，而後金屬氫化物被應用於儲氫方面就不斷的被研究討論。不僅鈹可以吸收氫氣變成金屬氫化物，所有的過渡金屬都有機會形成氫化物<sup>[27]</sup>。氫化物家族如圖 2-7<sup>[28]</sup>。

此一發現在 1960 年前並沒有讓金屬氫化物大量的被使用，而是使用在核子調節器，主要因為純金屬元素所形成的氫化物，其熱力學穩定性不是過高就是太低，導致金屬氫化物無法廣泛的被使用。1970 年荷蘭 Philips 實驗室<sup>[29-30]</sup>發現 LaNi<sub>5</sub> 儲氫合金在常溫有良好的吸放氫。1974 年美國 Brookhaven 國家實驗室<sup>[31]</sup>發展出 FeTi 的二元儲氫合金，才又開始一系列的金屬氫化物儲氫研究。

### 2-3.2 儲氫材料<sup>[32-33]</sup>

儲氫合金的研究起始於 20 世紀 60 年代，而隨著新世代能源的開發，儲氫合金的研發與應用才漸漸開始受到各大國的重視。而在元素周期表中，除了惰性氣體外，幾乎所有的元素都能吸附氫氣並與氫產生氫化物或氫化合物，如過渡金屬會和氫生成離子鍵或是共價鍵。以金屬做為儲氫材料的優點: (1) 儲氫密度高 (2) 儲氫容

器壓力低 (3) 不需要複雜設計的容器 (4) 可獲得高純度的氫氣 (5) 安全性高。如表 2-4<sup>[34]</sup> 中所列出各不同的儲氫合金結構及代表型合金。目前儲氫用合金都是以 AB 型二元合金做為基礎; A 常使用金屬為 Ti、Zr、Ca、Mg、V、Nb、Re 等稀土族元素, 這類金屬很容易與氫反應並釋放出大量熱能, 形成高穩定性的金屬氫化物, 因此可儲存大量的氫氣。而 B 類元素 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Al 等過渡元素, 雖然氫可以簡單的在晶格裡移動, 則對氫氣的親和力較小, 且此類金屬對於氫的溶解度較低不易產生氫化物。若按照其原子比的不同大致為 AB<sub>5</sub> 型、AB<sub>2</sub> 型、AB 型、A<sub>2</sub>B 型等類型合金, 以下簡單介紹幾類代表型儲氫合金的特性。

AB<sub>5</sub> 型合金以荷蘭菲利浦實驗室所研發的 LaNi<sub>5</sub> 的稀土系儲氫合金最具代表性也是最應早用於鎳氫電池材料中。此類合金具有高儲氫量、平衡壓力適中、滯遲效應小、容易活化、吸放氫速率快等優點。但最大的缺點為, 在吸放氫的過程中因晶格被氫分子撐開導致合金容易粉化使其儲氫合金壽命縮短, 因此才逐漸被鋰離子電池取代。

AB<sub>2</sub> 型 Laves 相儲氫合金以鋇基與鈦基合金為代表, 早在 60 年代 Pebler 與 Gulbransen 就已研究了鋇基二元合 Laves 相的儲氫性能, Laves 相是指在介金屬化合物中原子半徑比  $d_a$  與  $d_b$  接近

1.225，並以最密堆積之層狀結構。此類合金儲氫量大，容易活化，但在鹼性溶液中電化學性能差，因此不適合做為電極材料。

AB 型儲氫合金最典型的代表以 1974 年美國 Brookhaven 國家實驗室的 Reilly 與 Wiswall 所研究出的 TiFe 合金。此類合金的優點為儲氫量很高，但形成穩定氫化物後，需要非常高的溫度才可放氫，且在活化處理過程需高溫高壓 (450°C、5MPa)，其活化條件非常嚴苛，又因此類合金抗毒性差，在反覆吸放氫後其儲氫性能也會因此下降。

A<sub>2</sub>B 型儲氫合金以鎂系合金為代表，鎂金屬是現今儲氫材料中密度較小、儲氫能力最高 (約 6wt%) 價格便宜因此使鎂系合金成為最有潛力的儲氫合金。但其缺點是純鎂的吸氫與放氫速率很慢，且吸放氫溫度非常高 (約 300°C)。因此必需加入其它元素改善其吸放氫性能。

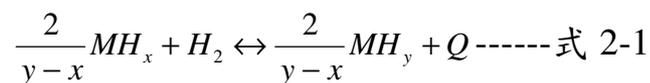
### 2.3-3 金屬氫化物熱力學<sup>[34]</sup>

金屬氫化物形成的過程在許多文獻上大多稱為吸收 (Absorption)，但實際上是一化學反應。當金屬表面與氫接觸時，氫分子會吸附於金屬表面，之後會受到金屬電子一連串影響使氫分子解離成氫原子，而氫原子將會緩緩擴散進入晶格間隙中產生固溶反應。一般而言金屬晶格都有一定固溶限界，當氫原子濃度達到固溶

限時會則產生不同性質的金屬氫化物 ( $MH_x$ ) 即金相學中的相變化反應。

目前儲氫合金量測儲氫量大多使用體積法 (Sievert's type) 量測，此法可繪製等溫吸附曲線圖 (Pressure-Composition Isotherm ; PCI) ，金屬氫化物儲氫量與吸放氫過程可藉由熱力學理論與 PCT 圖來說明其儲氫機制，在恆溫恆壓下 A 段固溶氫原子時初期會形成氫固溶體 ( $\alpha$  相) ，此時合金結構及氫氣壓尚未產生變化，合金溶解度  $[H]_M$  與氫氣壓平方根  $P_{H_2}$  則成正比關係  $P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \propto [H]_M$  如圖 2-8 右所示。

當固溶於金屬內的氫原子濃度達到飽和時則開始產生相變化生成金屬氫化物 ( $\beta$  相) 如圖 2-8 右的 B 段，又稱為平台區或高原區 (氫氣、氫化物、固溶體三相共存區)可寫成反應式如式 2-1 ，此反應式可逆反應吸氫時會放熱，反之吸熱時則會釋放出氫氣， B 段可用來說明金屬氫化物在  $T_1$  溫度時的儲氫量，此時再提高氫氣壓，則  $\beta$  相組成就會逐漸達到化學計量組成，使合金形成完全的  $\beta$  相。



吾人可以根據 Gibbs phase equation 式 2-2 加以說明 PCT 圖中相變化與組成的關係:

$$F = C - P + 2 \text{---式 2-2}$$

F:系統自由度 C:成分數 P:相數

圖 2-8 中 A 段，即氫初始的固溶區內，此段其成分數 (C) 為金屬與氫分子因此等於 2；相數 (P) 為固溶相 ( $\alpha$ ) 與氫氣二相因此等於 2；帶入式 2-2 中  $F=2-2+2=2$ ，說明了即時溫度不變的狀態下，壓力也會發生變化。

而在平台區 B 段，C 組成仍保持不變為 2，此區為三相共存區 (固溶相  $\alpha$ 、金屬氫化物 ( $\beta$ )、氫氣)  $P=3$ ，因此自由度  $F=1$ ，說明在恆溫的狀態下，壓力並不會隨組成產生變化。B 段後過剩金屬氫化物 ( $\beta$ ) 與氫氣故  $P=2$ ，自由度為 2，壓力會著隨組成及溫度產生變化。

同時吾人也可以利用 PCT 曲線圖也可求出熱力學函數，以  $\Delta G^{\circ}$ 、 $\Delta H^{\circ}$ 、 $\Delta S^{\circ}$ 、 $\Delta K_p^{\circ}$  分別表示反應的標準自由能、標準焓、標準熵及平衡常數。首先假設  $\Delta H^{\circ}$ 、 $\Delta S^{\circ}$  與溫度無關，根據反應式中吾人可以求出溫度與分壓的關係式 2-3:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p = RT \ln p_{H_2}$$

$$\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \text{-----2-3}$$

利用上式在不同溫度下對儲氫合金之 PCT 圖做  $\ln p_{H_2}$  與  $1/T$  (Van't

Hoff) 做一線性關係圖如圖 2-8 右，根據斜率求出生成焓  $\Delta H^{\circ}$ 、且可以截距  $y$  求出生成熵  $\Delta S^{\circ}$ 。生成熵與生成焓對於儲氫合金而言非常重要意義。生成熵  $\Delta S^{\circ}$  表示氫化物生成的趨勢，數值愈大平衡分壓則愈低，形成的氫化物愈趨向穩定。生成焓  $\Delta H^{\circ}$  的大小對於不同種類的金屬氫化物具有重要的義意，生成焓就是合金氣成氫化物的生成熱，負值愈大氫化物愈趨向穩定。

#### 2-3.4 本研究之儲氫材料<sup>[35-46]</sup>

研究儲氫材料時，往往先考慮材料的安全性及儲氫量，進而討論吸放氫的溫度、速度和活化問題。上述的因素都深深影響到儲氫材料的實用性。

而本實驗使用金屬上，都以鎂 (Mg) 為基礎，搭配其他系列金屬，形成二元合金。而在眾多的金屬當中為什麼選擇鎂？

鎂金屬作為儲氫材料時具有下列優點：

- (1) 比重小且密度僅 1.74 (kg/L)。
- (2) 擁有極高的儲氫量 7.6 wt.%。
- (3) 價格低廉，資源豐富。

鎂雖然具有上述的優點，可是它卻有一個相當致命的缺點，它在吸放氫反應時，溫度要達到 573 K 且時間往往需要好幾個小時。

另外，有諸多文獻知道銦 (Zr) 此種元素和氫具有很強的鍵結且

在儲氫中相當穩定，適合長時間對氫做充放循環。在鈷 (Co) 鎳 (Ni) 方面，它雖然不是吸氫元素，卻是促進合金表面氫催化的催化活性劑。因為鎂很容易形成氧化鎂，成形在於金屬表面，會阻止氫氣分子跟金屬表面反應分解成氫原子的機會，所以藉由鈷跟鎳來降低氫氣分子分解的能障。而鉻 (Cr) 方面，此種元素可以增加合金本身的抗氧化性，抗腐蝕性，使鎂不容易的氧化，導致氫氣分子的分解速度延遲。

吸氫元素:此種元素和氫具有很強的鍵結。如:鎂、鈦、鋁、鋅。

調節元素:此種元素可以減少氫鍵的鍵能而幫助氫原子的釋放。如:

釩、錳。

催化元素:此種元素在吸放氫的過程中可以作為一催化性元素。如:

鐵、鈷、鎳、銅。

功能性元素:此種元素可以增加合金本身的抗氧化性，抗腐蝕性。如:

鉻、鉬。

## 2-4 碳系儲氫材料<sup>[47]</sup>

碳系儲氫材料是在 80 年代起開始被研究，碳系儲氫與合金氫化物儲氫其儲氫機制完全不同，若單純以字面上解釋碳系材料是於吸附 (Adsorption) 儲氫，金屬氫化物屬於吸收 (Absorption) 儲氫。因氫分子很容易吸附在各種固體表面上，尤其是碳材料的非極性表面更適合做為儲氫材料，與金屬合金相較之下碳系吸附儲氫沒有繁絮的化學轉換過程 (相變化)，因此在儲放氫過程中更是完全可逆，更不必擔心儲放氫後所造成粉化現象。

### 2-4.1 奈米碳管 (Carbon NanoTube;CNT)

奈米碳管在 1991 年被正式發現前，就已經被一些研究人員觀察到甚至可能被製造出來，但侷限於當時檢測儀器及奈米科學尚未發展成熟，對於富勒烯 (Fullerenes;  $C_{60}$ ) 的結構無法完全理解，因此並未認知到這是碳結構中極為重要型態。

直到 1991 年，日本電氣 (NEC) 公司飯島澄男博士 (Sumio Iijima) 使用弧光放電合成富勒烯 ( $C_{60}$ ) 實驗中無意發現，電弧蒸發後的石墨陰極板上有一些針狀物，經由高解析度電子顯微鏡 (HRSEM) 觀察到直徑為 4~30 nm、長約 1  $\mu\text{m}$ 、由 2~50 的石墨層捲曲為同心管結構，並在 Nature 期刊上發表並將其命名為奈米碳

管 (Carbon nanotube ;CNTs) ，此後開啟了奈米碳管的研究熱潮。

## 2-4.2 奈米碳管之結構

碳元素在結構方面會因鍵結方式與構造型態的不同而形成同素異形體；如圖 2-9<sup>[48]</sup>。可分為三種不同型態：

- (1) 碳原子以  $sp^2$  的共價鍵結而成的二維層狀結構:石墨
- (2) 碳原子以  $sp^3$  的鍵結形式構成的鑽石材料: 鑽石
- (3) 碳原子以  $sp^2$  的鍵結形式構成的零維與一維空間碳結構的材料。

則為近十年前所發現的 Fullerenes ( $C_{60}$ ) 和奈米碳管 Carbon NanoTube (CNTs) 。

奈米碳管的結構主要是由一層 (Single) 或多層 (Multi) 未飽和的石墨層所捲曲而成，其重要整結構參數；如表2-5<sup>[49-50]</sup>。奈米碳管中間部分都是由六環碳所排列而成，但在末端或轉折處有五環碳或七環碳所構成，每一個碳原子皆為 $sp^2$ 鍵結，當平面尺寸小至奈米時，具有未鍵結的原子比例增加，使結構不穩定，此時會傾向於消除未鍵結之碳原子捲曲成中空管狀結構。奈米碳管的幾何結構可謂將石墨片 (Graphite sheet) 捲成圓柱狀，圖2-10 為石墨片之平面結構，由單位向量 $a_1$ 、 $a_2$ 與座標 (n,m) 可定義。石墨片捲曲之方向又將奈米碳管分為三種結構，當 $n=m$  時為扶手型排列 (Armchair) ；如圖

2-11<sup>[51]</sup>；當  $m=0$  則為鋸齒型 (Zigzag) 碳管；如圖2-12<sup>[51]</sup>；其餘則為六圓環螺旋排列之對掌型碳管 (chiral)；如圖2-13<sup>[51]</sup>。單壁奈米碳管直徑一般為 1~6 nm，最小直徑可達到 0.5 nm 與  $C_{60}$  分子的直徑相當。單壁奈米碳管為一層石墨層捲曲而成，由於捲曲方式不同而造成有三種特異的螺旋性，與不同的導電性質。根據理論計算結果顯示，當  $n-m = 3L$  ( $L$ 為整數) 時，此單壁奈米碳管為導體；若是  $n-m \neq 3L$  時，則和石墨一樣屬於半導體。而多壁奈米碳管 (Multi-Wall carbon nanotube; MWCNT) 是由二層以上石墨片組成，並由捲曲的型態可曲分為同心圓之多層奈米碳管 (Russian doll) 與一種螺旋形狀的結構 (Swiss doll)<sup>[52]</sup>。

#### 2-4.3 奈米碳纖 (Carbon nanofiber; CNF)<sup>[53]</sup>

奈米碳纖 (CNF) 大約在 1970 年時在一次碳氫化合物催化脫氫的實驗中被觀察到，發現觸媒會因此慢慢失去活性，奈米碳纖是在高溫下與氫或其化含碳氣體混合後在催化金屬表面形成石墨堆疊，而碳纖的外觀與結構取決於觸媒的形狀與氣體混合的比率，碳纖不同於富勒烯 (Fullerenes) 與奈米碳管具有中空結構。圖 2-14<sup>[54]</sup> 所示為碳纖成長機制圖。A、首碳氫化合物首先會吸附於觸媒表面，B、為觸媒，C、碳氫化合物被分解為碳原子並擴散到觸媒內部，D、經析出後形成

片狀的石墨層。而觸媒的幾何參數會影響到石墨間層排例的形狀，層與層間的距離。圖 2-15<sup>[55]</sup> 所示為不同形態奈米碳纖，一般而言碳纖的直徑約在 5-10 nm，比表面積約 100 ~ 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 之間。1998 年 Chambers et al.<sup>[25]</sup> 提出碳纖的結構會影響儲氫量，在他的實驗報告中指出在 300 k、120 atm 的環境下測得魚骨狀 (herringbone) 的奈米碳纖其儲氫量可達到 67.55 wt%，平板狀 (Platelet) 的奈米碳纖可達 53.68 wt%，但中空的奈米碳管儲氫量僅可達到 11 wt%。

#### 2-4.4 備長炭及竹炭 (White Charcoal And Taiwan Bamboo Charcoal)<sup>[56]</sup>

竹炭是大部份使用孟宗竹、桂竹等生長四年以上的老竹為炭化原料，經 800 °C 以上炭化而成；如圖 2-16 為炭化窯之結構<sup>[57]</sup>。植物經炭化後其炭質結構非常致密、比重大、孔隙多、礦物質含量非常豐富。由於炭質含有非常多的孔隙，因此具當周圍環境濕度較大的時候，會吸收水分，當周圍環境乾燥時，反而能夠釋放水分具有調節溼度的功能。另外對於硫化物、氮化物、甲醇、苯、酚等有害化學物質能發揮吸收、吸附分解能力，消除臭味。竹炭所含礦物質易溶於水中，能中和水之 PH 值使其介於 7.5~8.5 之間的弱鹼性，對人體極有助益，另外竹炭還能產生適合人體吸收的紅外線，加快血液循環，改善

人體內環境，還可以增加空氣中有益健康的負離子，使空氣更加清新乾淨。

『備長炭』又稱為『白炭』，名稱始自日本元祿年間，日本人認為備長炭是他們創造的木炭傑作，但實際推究它的歷史，是平安時代的弘法大師從中國傳入製炭技術，18 世紀由『備中屋長左衛門』將軍大力推廣下，才被開始被稱『備長炭』。當時所使用之炭材為馬目堅木，炭質硬、組織細密且堅硬、比重大，源起於日本紀州和歌山一帶，經攝氏 1000 °C 以上溫度炭化而成。炭化後其重量與體積均會產生收縮，含炭量極高、比重大，雖為多氣孔質，但沉水率約為 70 % 以上，硬度應在 15~20 度之間，與鋼的硬度差不多。

#### 2-4.5 木質炭化製程<sup>[58]</sup>

其實在早千年以前中國早已使用木材來做為除溼，但其炭化機制是在進代研究中所確立，現今流行的備長炭及竹炭系由植物纖維經高溫炭化 (Charcoalization) 即熱裂解反應 (Pyrolysis) 後形成低分子化合物及炭殘留物，除去非炭碳物質，並以氣態揮發物 (Volatile) 與焦油 (Tar) 的形態放出，此物質即形成平面芳香環層，為芳香族頁片和鏈條 (Aromatic sheets and strips) 所構成的焦炭結構；如圖 2-17<sup>[59]</sup>，一般為彎曲狀，並以隨機方式交聯成堆 (似木材薄片之混合或彎曲的紙張)，其分子間隙並不一定，而焦炭的孔隙就是由介於層間的隙縫

(Gap) 所構成；由此可知，經過炭化程序後所得之焦炭產物已具備固定的炭質體和基礎性的孔洞結構，此程序通常是在連續供應惰性氣體下進行的，與木材在含氧狀態下所產生的自燃現象 (273°C) 不同，其炭化溫度不同所得到的微孔結構及結晶也會有所差異；如高溫炭化後的炭材具有導電性圖 2-18<sup>[60]</sup>。

## 2-5 碳材料活化處理<sup>[61-73]</sup>

『活化處理』(Activation process) 的含義是指可將碳材提升比表面積及產生多孔性結構的製程，所有高含碳量之材料皆可做為活性碳前驅體，如煤、石油焦、木材、木屑、木質纖維素及合成高分子等。活性碳的製造，其活化機制有兩種方式—物理活化及化學活化。其實早在 18 世紀前人類即發現到炭的吸附性能，經常用於需要乾燥及除溼的場合。又近年因活性碳製造及檢測技術提昇，使活性碳逐漸廣泛應用在工業、醫療、食品等用途。活性碳具有優異的吸附特性且較為便宜，廣為工業廢水或廢氣處理時採用，例如產品純化、脫色、去毒、除氯及金的回收等。近年來社會對環保的意識抬頭，活性碳更被大量用於廢水及廢氣的處理，尤其是環保法規較為嚴苛的國家，活性碳的用量也越大。經活化後所產生的多孔性結構又分成四類分別為極微孔 (ulramicropores)、微孔 (micropores)、中孔 (mesopores) 及粗孔

(macropores) ，而比表面積是決定儲氫量的首要因素，其次為孔隙分佈。粗大的洞孔分佈無助於儲氫量提昇，但是只有微孔結構的活性碳則會降低儲氫速率。

### 2-5.1 化學活化 (Chemical activation)<sup>[74-75]</sup>

化學活化法是將原料與活化劑先行調和使其吸附完全，於高溫下進行熱解反應，其中添加活化劑的主要目的是為了有效改善熱解過程中碳氫化合物與氧化物堵塞孔隙之障礙，進而生成更細更小的孔隙，增加活性碳的比表面積以促使其吸附能力大增。目前工業上常使用的化學活化劑常使用氫氧化鉀 (KOH)、氯化鋅 (ZnCl<sub>2</sub>)、磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 製做高比表面積活化碳。化學活化優點如下 (a) 化學活化可使用低溫熱分解製程 (b) 通常只需要一個流程即可 (c) 可以得到超高比表面積的的活性碳 (d) 活化良率大於物理活化 (e) 可準確控制微孔結構的形成 (f) 活化劑與碳材料調配比例會影響其比表面積。

### 2-5.2 物理活化 (physical activation)<sup>[76]</sup>

物理活化法又稱為氣體活化法，是於活化製程中通入空氣、水蒸氣或二氧化碳等氣體，而不添加活化劑使之產生選擇性的氧化作用。碳原子與活化氣體會進行反應在高溫下 (800~1100 °C) 與焦炭發生

部分汽化反應 (Partial gasification) 或侵蝕炭質表面並產生氣體，以去除表面層的碳原子，大量的碳原子參與反應後會在反應過碳原子上位置形成”空位”，即在碳材內部形成量大的微孔結構。使用氧氣活化其反應速率快，使氧氣分子未擴散到材料內部就在表面進行反應，因此使用空氣活化很難得到高比表面積的活性碳。水蒸氣其活化過程也非常快速，水蒸氣在高溫時活性非常的高，可以在數十分鐘內將碳材比表面積提昇致約  $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，但水蒸氣活化很難將比表面積達到  $2000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上。而使二氧化碳氣體活化可得到高比表積活性碳，二氧化碳活性較低在反應速率上需要數數十個小時以上才可完成活化處理。

水蒸氣反應式:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  反應溫度約  $750^\circ\text{C}$  以上

二氧化碳反應式:  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  反應溫度約  $800\text{-}900^\circ\text{C}$

氧化反應:  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  反應溫度  $600^\circ\text{C}$  以上

## 2-6 奈米材料的合成<sup>[77-81]</sup>

再奈米材料合成液相法中，有諸多的合成方法。而本實驗所採用的是『共沉澱法』，而其他方法也將在下面做介紹。如：噴霧法、溶膠-凝膠法、水熱法、輻射化學合成法。

### 2-6.1 沉澱法

以溶液狀態混合一定原子或分子，添加適當的分散劑、沉澱劑或加水分解使離子濃度超過其溶解度，即當水溶液中的離子  $A^+$  與  $B^-$  在超過其溶解度時，溶液達到飽和而產生沉澱。沉澱物包括氫氧化合物、碳酸鹽、硫酸鹽等，將之煨燒後即可製成陶瓷奈米微粒，此為一般的沉澱法，溶液中的微粒沉澱物常藉過濾從溶液分離。此法為量產奈米陶瓷粉體的重要技術，目前由於液相法技術的突破，使新高性能奈米複合材料的製造漸能符合商業化成本的需求。此法中為避免粉體製備過程中硬團聚現象的發生，過程中往往加入冷凍乾燥、超臨界乾燥、共沸蒸餾等步驟，以改善此問題。沉澱法的優點為成本低、操作簡單、易於放大量產及可製備複雜的化合物；缺點則為團聚嚴重、易引進雜質等。

沉澱法包括共沉澱法、均勻沉澱法、多元醇為介質的沉澱法、沉澱轉化法。

### (1) 共沉澱法

共沉法可獲得單種或兩種以上金屬元素純或複合氧化物所用的方法。此方法是在含有單種或多種陽離子的溶液中加入沉澱劑，在各成分均一混合後，使金屬離子完全沉澱，得到沉澱物再經熱分解而製得微小粉體的方法。它與傳統的固相反應法相比，共沉澱法可避免引入對材料性能不利的有害雜質，生成的粉末具有較高的化學均勻性，粒度較細，顆粒尺寸分佈較窄且具有一定形貌。

### (2) 均勻沉澱法

當從金屬溶液外圍添加沉澱劑時，一般會因沉澱劑造成局部濃度過高導致不純物析出的現象。在溶液中加入某種能緩慢生成沉澱劑的物質，使溶液中的沉澱均勻出現，稱為均勻沉澱法。此方法乃是克服由外部向溶液中直接加入沉澱劑而造成沉澱劑的局部不均勻性。

### (3) 多元醇為介質的沉澱法

多元醇還原法已被發展於合成微細的金屬粒子例如：Cu、Ni、Co、Pd、Ag。此技術主要利用金屬鹽可溶於或懸浮於乙二醇(EG)、一縮二乙二醇(DEG)等醇中，當加熱到醇的沸點時，與多元醇發生還原反應，生成金屬沉澱物，通過控制反應溫度或引入外界的成核劑，可得到奈米級微粒。

#### (4) 沉澱轉化法

此方法依據化合物之間溶解度的不同，通過改變沉澱轉化劑的濃度、轉化溫度以及表面活性劑來控制顆粒生長和防止顆粒團聚。此技術的實驗流程短、操作簡便，但製備的化合物僅局限於少數金屬氧化物和氫氧化物。

### 2-6.2 噴霧法

噴霧法是將金屬鹽溶液以霧狀噴入高溫氣氛中，此時引起溶液的蒸發或金屬鹽的熱分解或水解的反應，因過飽和現象而析出固體的方法。此方法是以溶液為原料的物理微粒子合成最廣泛的合成方法。而粒子的尺寸大小將取決於製備和噴霧的方法。根據霧化和凝聚過程分為噴霧乾燥、噴霧水解法、噴霧焙燒、噴霧熱分解等方法。

#### (1) 噴霧乾燥法

噴霧乾燥法是將溶液或漿狀原料從噴嘴高速噴入乾燥室噴成霧狀獲得微粒。收集後進行焙燒成所需要成分的奈米微粒。利用此方法作成的奈米微粒，不只粒徑小，其組成也非常的均勻。

#### (2) 噴霧水解法

此方法是利用醇鹽的奈米微粒，將惰性氣體導入含有金屬醇鹽的蒸氣室，金屬醇鹽蒸氣會附著於奈米微粒的表面，與水蒸氣反應分解之後形成氫氧化物微粒，經煨燒後形成氧化物的奈米微粒。利用此種方法

獲得的奈米微粒純度高、尺寸可控制、分布窄，微粒的尺寸大小主要取決於醇鹽微粒的大小。

### (3) 噴霧焙燒法

此方法是液化金屬鹽溶液用壓縮空氣供給噴嘴部分，經壓縮空氣由窄小的噴嘴噴出後，霧化成小液滴，霧化室溫度較高，使金屬鹽小液滴熱解成了奈米微粒。

### (4) 噴霧熱分解法

噴霧熱分解法是一連續性操作的製程，將具熱分解性的前趨物溶質與溶劑液體混合，藉由噴霧技術將溶液分散成可懸浮的霧滴，再將霧滴與載流氣體(如氮氣)一起送入加熱區中進行乾燥。此時，霧滴中的溶劑蒸發形成以前趨物為主的懸浮物微粒，再進入高溫分解區使前趨物達到熱分解溫度，形成微粒與氣相的副產物，最後再藉氣-固分離系統予以收集分離。因此控制製程參數(如：前趨物的物化性質、噴嘴的設計、氣體種類、霧滴在高溫區的運動等)的不同，可合成不同產物的形貌。此法的缺點為因需要高溫，對設備和操作的要求較高。而優點是製得的粉體分散性佳，所以無團聚現象，另外可作摻雜，故常用於高純度陶瓷材料的製備。

### 2-6.3 溶膠-凝膠法

溶膠-凝膠法是一種快速固化技術，因為製備的氧化物處於穩定狀態。是一次成形又可用來製備多孔胚體之技術，這個技術中包含聚合物的分解和金屬的氧化。溶膠-凝膠法技術在陶瓷基複合材料的製備中的前景是非常誘人的，因為它可以得到奈米結構，在理想情況下，結構上溶膠-凝膠是各向同性的、均一的。

優點是所製得的粉體粒徑小、純度高且化學均勻性良好；缺點為前趨體原料價格高、有機溶劑有毒性以及高溫熱處理下會使顆粒快速團聚。

### 2-6.4 水熱法

水熱法製備奈米粉末的特色和成熟技術，已經廣泛應用於奈米金屬、氧化物、非金屬氧化物粉末的大量化生產。在一密封的壓力容器中，以水作為溶劑，製備奈米材料的一種方法。一般而言，在常溫-常壓環境中不易氧化的物質，會因水熱法中高溫-高壓的環境而進行快速的氧化反應。所以是一種在密閉容器內完成的濕化學方法，與溶膠凝膠法、共沉澱法等其他濕化學方法的主要區別在於溫度和壓力。而優點有粒徑小、分佈均勻、顆粒團聚輕及可連續生產、原料便宜、易得到適合化學計量比的奈米氧化物粉體。且無須進行高溫煅燒處理，可避免晶粒的長大及引入雜質、缺陷等困擾，其所製得的粉體一般具有

高的燒結活性。

## 2-6.5 輻射化學合成法

### (1) $\gamma$ 射線輻射製備純金屬奈米微粒

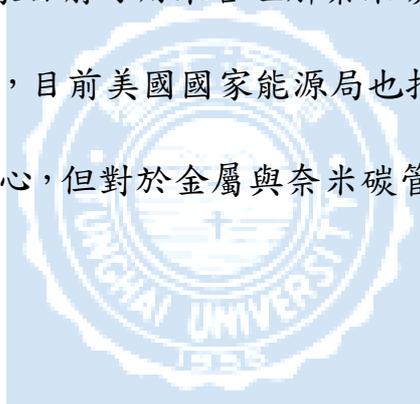
利用 $\gamma$ 輻射線在常溫下照射金屬鹽的溶液可以製備出奈米微粒。用此方法可以製得 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Cd、Sn、Pb、Co、Au-Cu、Ag-Cu、Cu<sub>2</sub>O 奈米粉體以及奈米Ag/非晶SiO<sub>2</sub> 複合材料。製備純金屬奈米粉體時，把蒸餾水和分析純試劑配製成金屬鹽的溶液，加入如十二烷基硫酸鈉（C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaSO<sub>4</sub>）表面活性劑，作為金屬膠體的穩定劑。加入異丙醇〔（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>CHOH〕作為OH 自由基消除劑，並且可加入適當的金屬離子耦合劑，調解溶液的PH 值，在溶液中通入氮氣以消除溶液中溶解的氧。分離產物後利用氨水和蒸餾水洗滌數次，乾燥後即可得金屬奈米粉體。

### (2) 微波輻射法

利用微波照射含極性分子（如水分子）的介質，由於水的偶極性隨電場正負方向的變化而振動，轉變為熱而引起內部加熱作用，使體系的溫度迅速升高。微波加熱既快又均勻，有利於均勻微粒分散的形成。

## 2-7 溢出效應 (Spill-over effect) <sup>[82-85]</sup>

2002 年 Yang et al. 指出在高比表積面材料上，放上金屬觸媒可以增加儲氫能力；如圖2-19 <sup>[86]</sup>。並提出溢出 (Spill-Over) 效應。此效應機制如圖2-20 所示，首先氫分子會以附於觸媒表面，然後受到金屬電子雲的影響進而在金屬表面形成氫化層，隨後而來的氫分子會受到金屬表面之氫化層吸引造成氫分子電荷不均形成極化現象，當此極化吸引力極大時，則會將氫分子分離成為氫原子，便可輕易的擴散至微孔隙中，此種現象目前可用來合理解奈米碳管在加入金屬粒子後可提升儲氫量的原因，目前美國國家能源局也指出，對於單純使用奈米碳管儲氫已失去信心，但對於金屬與奈米碳管的溢出現象還保留了相當大的興趣。



## 2-8 理論分析奈米碳管儲氫量<sup>[87-88]</sup>

1992 年 Pedreson 與 Broughton 提出奈米碳管可藉由毛細管作用使流體進入且可被吸附於管內的理論；如圖 2-21<sup>[89]</sup>。直到 1997 年美國可再生能源國家實驗室 (National Renewable Energy Laboratory) 以實驗證實奈米碳管可以儲存氫氣，並認為奈米碳管是現今唯一可滿足美國國家能源局所訂定的儲氫目標。因奈米碳管為新穎材料對其認知尚未完全理解，且奈米碳管儲氫機制及儲氫條件未有完整的論述，因此利用各種計算理論估計奈米碳管儲氫量。目前多以單壁奈米碳管 (SWCNTs) 做為基礎模型，實際上單壁奈米碳管其直徑為 1~2 nm，而多壁奈米碳管的碳層間距約為 0.34 nm，理論上是可以允許直徑為 0.289 nm 的氫分子進入，因此可說明奈米碳管是有可能將其吸附於管中。而單壁奈米碳管會因凡得瓦力 (Van der Waals force) 產生聚集成束；如圖 2-22，其管束間隙也可作為氫分子的吸附位。因此碳管的幾何結構參數、管徑、排列等均會影響其儲氫量，利用理論分析來討論其儲氫機制，對於碳管在製造及改質上具有實其的義意，目前奈米碳管儲氫量估計可大略分為以下四類<sup>[90]</sup>。

### 2-8.1 簡單幾何估算

1999 年 M.S. Dresselhaus 利用簡易的幾何做算法計算出石墨層上氫分子列及吸附量；如圖 2-23<sup>[91]</sup> 所示氫分子在石墨層上有兩種排

列： $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  匹配排列和不匹配排列。其中匹配排列可達到 2.8 wt% ，而不匹配排列可達到 4.1 wt% ，但後者只能在較高的氫氣壓力下觀察到。

Dresselhaus 提出了二個假設條件：

1. 氫為一種可連續變形的流體。
2. 氫分子在高壓下能緊密排列並具有高壓縮性且分子間有相互吸引力。

氫分子動力學半徑約 0.289 nm 對 (10,10) 的奈米碳管進行計算，結果顯示總吸附量為 4.0 wt% ，其中 3.3 wt% 吸附在奈米碳管內部，0.7 wt% 吸附在管壁之間的空隙。

## 2-8.2 密度泛函方程理論 (Density function theory)

密度函泛函是從電子移動及相互作用為起點討論物質之間的相互作用，主要用於化學變化過程，在吸附科學中主要應用於化學吸附。2000 年 Lee<sup>[92-93]</sup> 等人使用密度泛函找出單壁奈米碳管在管壁內、外的端點的化學吸附位，碳管內壁及外壁交叉形成化學鍵，因此比所有氫原子都在奈米碳管的外表面形成化學鍵更穩定，兩者的能量差約為 0.56 eV ，這是因為當碳原子的軌道接近  $sp^3$  混成時比單純的軌道更容易與氫原子形成化學鍵，當覆蓋率為 1.0 （此處覆蓋率指氫原子數與碳原子數比） ，所有氫原子都與碳原子形成化學鍵時，系

統不穩定，經一段平衡時間後形成穩定氫分子形式。此時管中的氫分子的能量比氣態的氫減少了 2 eV 左右，這是由奈米碳管內的氫分子和氫分子與奈米碳管壁間的排斥力 (Repulsive force) 所致。隨著覆蓋率的增加，這一排斥力也隨之增加，最終導致奈米碳管的破裂，當 (10,10) 奈米碳管中氫覆蓋率為 2.0 時奈米碳管和氫分子仍可穩定存在，由此判斷奈米碳管的儲氫量有可能達到 14 wt% ，並指出單壁奈米碳管其最大儲氫量與直徑是呈線性關係。

### 2-8.3 巨正則蒙第卡羅 (Grand Canonical Monte Carlo;GCMC)

巨正則蒙第卡羅法考慮了吸附質粒子約三種運動：粒子移動；粒子產生；粒子煙滅。1999 年 Wang 與 Johnson<sup>[94]</sup> 使用 GCMC 的方法，分別計算單壁奈米碳管與奈米碳纖在 77 K 的環境下的儲氫量，研究結果奈米碳纖其儲氫量與 1998 年 Rzepka et al.<sup>[95]</sup> 實驗結果非常相近，但對於單壁奈米碳管模擬結果在相同條件下，單壁奈米碳管的儲氫量卻小於奈米碳纖，儲氫量分別為 1 wt% 和 2.4 wt% 。2000 年 K.A. Williams 與 P.C. Eklund<sup>[96]</sup> 使用蒙第卡羅對有限制的奈米碳管束，討論比表面積大小對於儲氫量的影響性，研究指出奈米碳管儲氫能力會因比表面積及管束直徑增加而提昇。

## 2-8.4 分子動力學

古典分子動力學可預測分子運動，利用積分方式解哈密頓力學微分方程，可估計氫分子在平衡狀態下之吸附狀況。2000 年 Shigeo MARUYAMA 與 Tatsuto KIMURA<sup>[97]</sup> 使用分子動力學計算單壁奈米碳管的存氫機制，將奈米碳管視為剛體，因此可不考慮 C-C 間的作用力。在溫度 77 k、壓力 15 MPa 環境下對 (8, 8)、(10, 10)、(12, 12) 的單壁奈米碳管管束估算其儲氫量；如圖 2-24。估算結果指出碳管其外徑不會影響其外部吸附量，而碳管內徑則是與儲氫量則是成正比，其儲氫理論值分別為 6.9、7.7、8.1 wt%。2001 年 Yuchen Ma et al.<sup>[98-99]</sup> 則是將分子動力學與第一原理結合，其模擬條件是將具有動能 (0.5~30 eV) 的氫原子打入於二邊封閉的單壁奈米碳管內求其氫分子穩度定，分析結果指出動能在 16~25 eV 時氫原子可容易的進入管內；如圖 2-25，且儲氫量與管徑是成正比關係與結構無關，在管內主要是以氫分子的形式存在，最大儲氫量可達 5 wt%。同年 K. Tada et al.<sup>[100]</sup> 研究單壁奈米碳管的結構與直徑在氫分子在吸附過程時的影響性，結合第一原理分子動力學 (ab initio molecular dynamics) 並使用密度方程 (density functional) 與量子化學 (quantum chemical) 計算出初始反應時的電子狀態。

綜觀上述分析結果僅可得知單壁奈米碳管與氫分子間吸附特

性，僅可得到部分趨勢。且理論估算都是在特定條件下或是假設中進行，所得到的結果大多是定性上的分析，因此最終還是要經實驗相互驗證方能確定其結果。

## 2-9 奈米碳管儲氫量測<sup>[101]</sup>

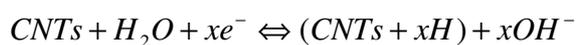
現今研究奈米碳管儲氫量的方法主要可分為；熱脫附質譜法<sup>[5]</sup> (Thermal Desorption Spectroscopy; TDS) 、電化學法<sup>[102]</sup>、高壓熱重分析法<sup>[11,103-105]</sup> (High-pressure High-pressure thermo-gravimetric analyzer) 、體積法<sup>[106-109]</sup> (Sievert's type) 。

1997 年 A.C. Dillon et al. 使用熱脫附質譜儀在 133 k 、 300 torr 的環境下測得單壁奈米碳管的儲氫量約 5-10 wt%，也是全球首度測出單壁奈米碳管的儲氫量。熱質譜法是將試片放置高壓氫環境下吸附氫氣後，再將試片放入高真空腔體中，再以程序控溫以一固定速率對試片加熱進行脫氫，並使用質譜儀 (MASS) 檢測放氫濃度。質譜儀具有高精確性與選擇性，需要的試片量少，利於『放氫』的動力學特性。從高壓腔體轉移到真空腔體時，試片有可能因壓力差的關係就開始釋放氫氣造成誤差，而熱質譜法也僅能測得放氫量無法測得儲氫量。

重量法使用高壓熱重分析儀 (High-pressure thermo-gravimetric

analyzer)；如圖 2-26<sup>[110]</sup>。在充滿氫氣的高壓腔體中，直接測量測出試片吸儲脫氫後的重量變化，作為量測試片的儲氫量。準確度高並可用於儲放氫動力熱理學實驗。但氣體在腔體中流動會有浮力的影響，因此在實驗前必需使用相同體積及重量的石英粒校正浮力差，否則會產生很大的實驗誤差、因是直接量測試片重量變化因此在腔體的純淨上要求很高，必須避免任何氫氣以外的物質吸附於試片上，且儀器的設備費用非常昂貴，在普及率上非常困難。

電化學法 (Electrochemical Storage) 1999 年 Nützenadel et al<sup>[111]</sup> 將奈米碳管與金屬粉末混合製備成電極，在 KOH 溶液中進行定電流的充放電實驗，測得放電量約 110 mAh/g，可換算成儲氫量約 0.39 wt%。在放電曲線圖中可觀察到平台區，推測為氫分子吸附於奈米碳管上所造成。其原理為將奈米碳管製備為電極材料，並在電解液中，經由電流的充放電實驗來計算放電量在換算為奈米碳管的儲氫量；如圖 2-27<sup>[112]</sup>。此法僅用於“室溫常壓”的環境中量測及設備成本低，但無法精確測得氫氣的吸附量。其化學式為：



體積法 (Sievert's type) 利用已知體積的密閉系統中通入高壓氫氣，將奈米碳管放入樣品槽中吸附氫氣，氫氣壓力會因被吸附而下降。根據壓力差與已知體積利用氣體方程式推算進而求出儲氫量。使

用此法可測得儲氫量及放氫量，設備成本較低。但為維持測量的精確度需要大量的樣品，且在系統的氣密性也是有很大的問題，其氣體洩漏程度也會影響其儲氫量，在公式的計算上必需將溫度做一修正值誤差率降致最低。而本文採用此法做為量測基準，並在第三章中加以說明。

$$wt\% = \frac{2 \times \Delta n}{2 \times \Delta n + M} * 100$$



表 2-1 燃料電池種類及用途<sup>[20]</sup>

項目\種類	アルカリ型 (AFC)	リン酸型 (PAFC)	固体高分子型 PEFC(PEM)	溶融炭酸塩型 MCFC	固体電酸化物型 SOFC
電解質	水酸化カリウム	リン酸	高分子膜	溶融炭酸塩	安定化ジルコニア
作動温度	100 度以下	約 200 度	100 度以下	約 650 度	約 1,000 度
燃料	高純度水素	水素	水素	水素	水素
発電効率	60%	35~45% 以下	40%以下	45~55%	50%
用途	特殊環境 (宇宙,深海)	コージェ ネ発電	分散電源 自動車	コージェネ 発電 (大規模)	コージェネ発電 (中規模)

表 2-2 儲氢技術優缺點比較

儲氢方法	優點	缺點
高壓儲氢	1. 成本低，應用廣泛。 2. 充放氣速度快且常溫就可使用。	1. 能量密度低。 2. 壓力高，消耗許多壓縮功。
液態儲氢	1. 能量密度最大。	1. 將氢液化時需要極高的冷卻能量。 2. 儲存的容器要有絕好的裝置來隔熱。
金屬氢化物儲氢	1. 壓力平穩，充氣簡單、方便。 2. 單位體積的儲氢密度大。	1. 儲氢量小。 2. 易產生磁滯效應，導致晶格變形，合金粉化。
吸附儲氢	1. 儲氢速度快。 2. 重量輕，適合用於交通工具上。 3. 無磁滯效應。	1. 奈米碳管價格昂貴。

表 2-3 物理吸附與化學吸附之差異

	物理吸附	化學吸附
吸附力	凡得瓦力	化學鍵能
吸附熱	較小，接近於液化熱	較大，接近於反應熱
選擇性	無選擇性	有選擇性
分子層	單分子層或多分子層	單分子層
吸附速度	較快，不需活化能	較慢，需活化能
吸附溫度	低溫有利於吸附	適當溫度

表 2-4 各類二元合金之結構及代表元素<sup>[34]</sup>

Intermetallic compound	Prototype	Hydrides	Structure
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Hauke phase, hexagonal
AB <sub>5</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	Laves phase, hexagonal or cubic
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Hexagonal, PuNi <sub>3</sub> -typ
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	Hexagonal, Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -typ
A <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	Cubic, Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> -typ
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	Cubic, CsCl-or Ti <sub>2</sub> Ni-typ
A <sub>2</sub> B	Mg Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Cubic, MoSi <sub>2</sub> -or Ti <sub>2</sub> Ni-typ

表 2-5 奈米碳管之幾何參數<sup>[49-50]</sup>

symbol	name	formula	value
$a$	length of unit vector	$a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.49 \text{ \AA}$	$a_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	unit vectors	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) a$	$x, y$ coordinate
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	reciprocal lattice vectors	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$	$x, y$ coordinate
$\mathbf{C}_h$	chiral vector	$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), (0 \leq  m  \leq n)$	
$L$	length of $\mathbf{C}_h$	$L =  \mathbf{C}_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
$d_t$	diameter	$d_t = L/\pi$	
$\theta$	chiral angle	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq  \theta  \leq \frac{\pi}{6}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
$d$	$\gcd(n, m)^b$		
$d_R$	$\gcd(2n + m, 2m + n)^b$	$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n - m) \text{ is multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n - m) \text{ is not multiple of } 3d \end{cases}$	
$\mathbf{T}$	translational vector	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$	$\gcd(t_1, t_2) = 1^b$
$T$	length of $\mathbf{T}$	$T =  \mathbf{T}  = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
$N$	Number of hexagons in the nanotube unit cell.	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	
$\mathbf{R}$	symmetry vector	$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \equiv (p, q)$ $t_1q - t_2p = 1, (0 < mp - nq \leq N)$	$\gcd(p, q) = 1^b$
$\tau$	pitch of $\mathbf{R}$	$\tau = \frac{(mp - nq)T}{N} = \frac{MT}{N}$	
$\psi$	rotation angle of $\mathbf{R}$	$\psi = \frac{2\pi}{N}$	in radians
$M$	number of $\mathbf{T}$ in $N\mathbf{R}$ .	$N\mathbf{R} = \mathbf{C}_h + M\mathbf{T}$	



(a)



(b)

圖 2- 1 (a)2003 到 2004 年日本 NEC 公司發表以燃料電池為動力筆記型電腦<sup>[14]</sup>  
(b)以為氫燃料為動力的公車<sup>[15]</sup>

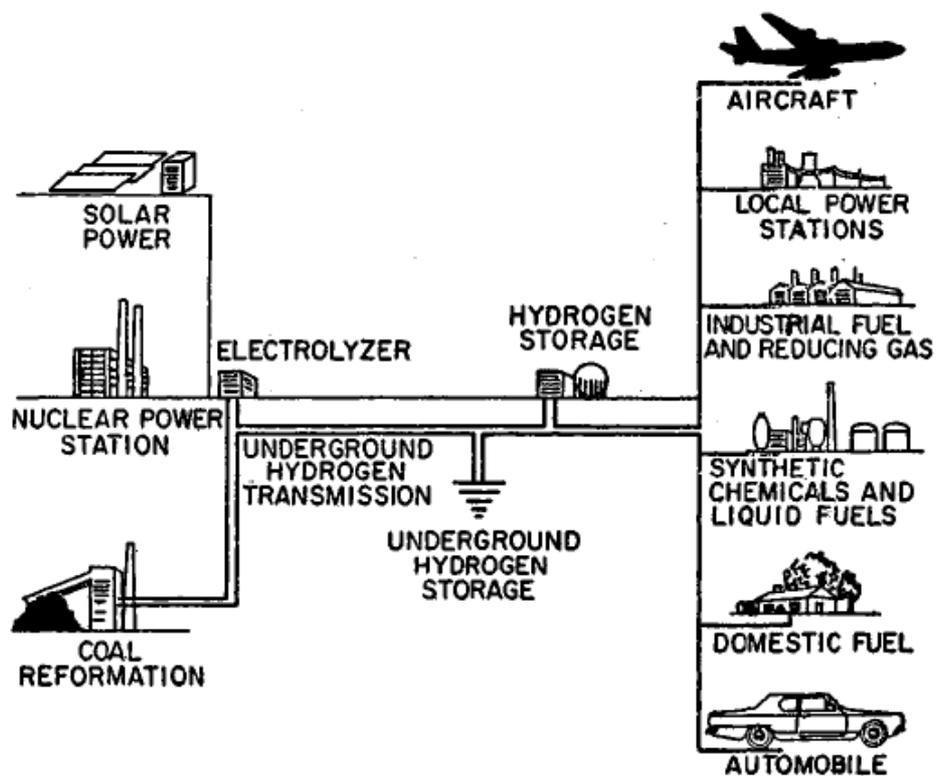


圖 2-2 氫能系統由為左產氫-儲氫-應用<sup>[13]</sup>

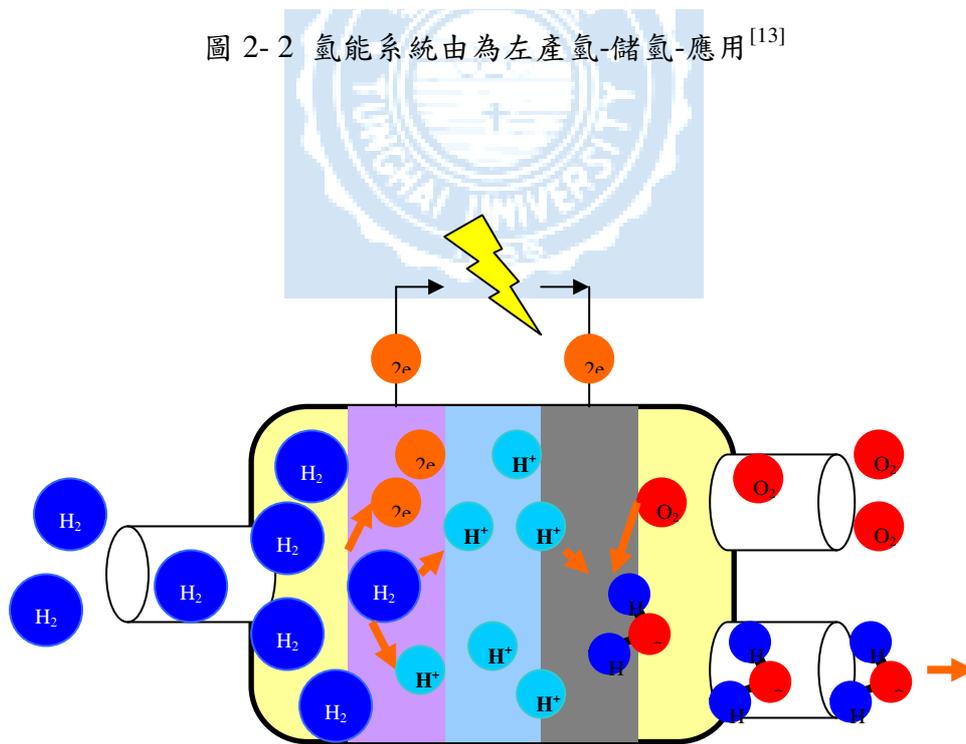


圖 2-3 燃料電池做動示意圖<sup>[19]</sup>



圖 2-4 燃料電池模組<sup>[18]</sup>

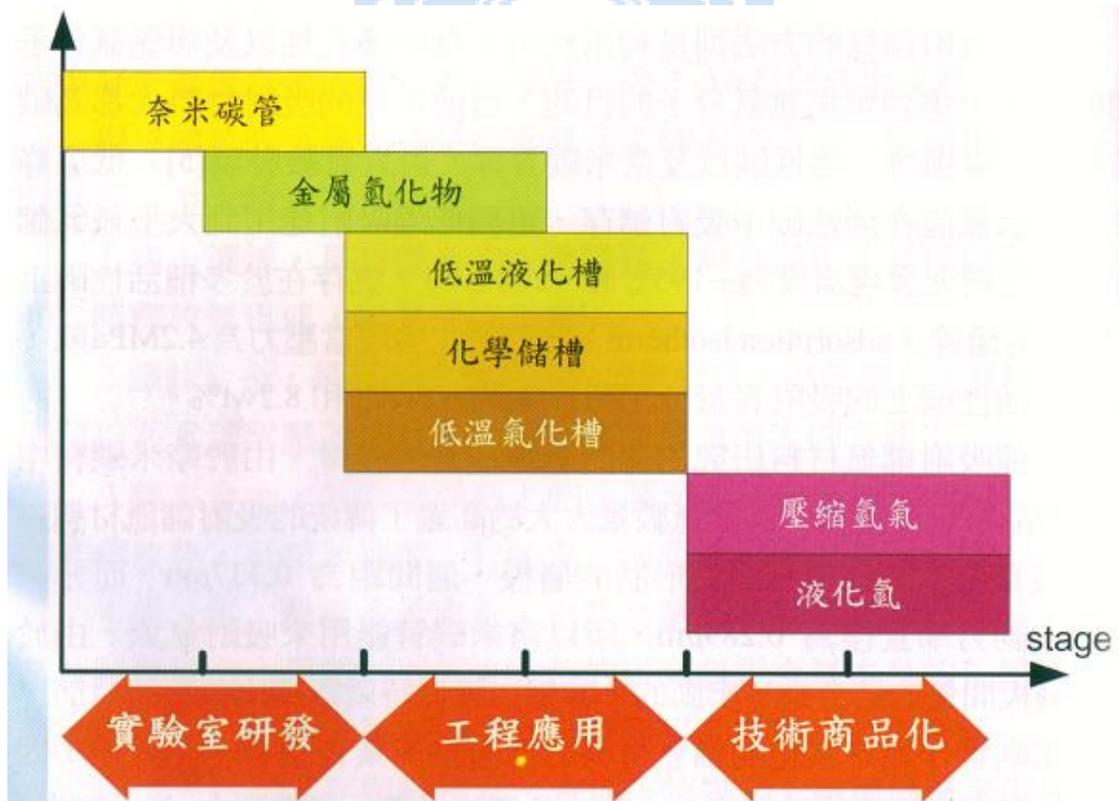


圖 2-5 各種儲氫技術的發展階段

資料來源:National hydrogen energy roadmap, DOE

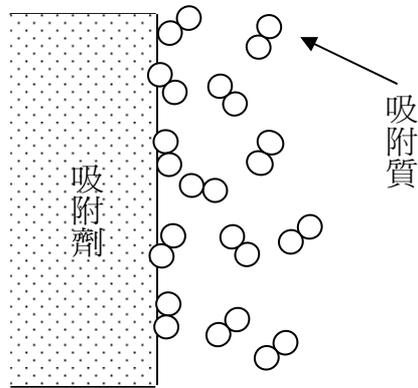


圖 2-6 吸附現象示意圖<sup>[25]</sup>

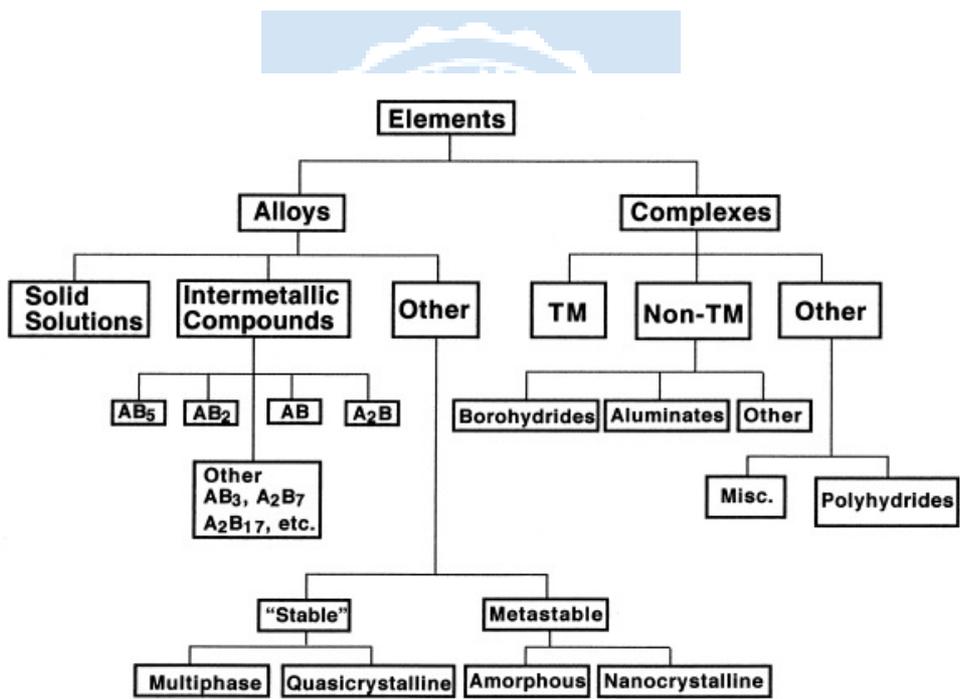


圖 2-7 氫化物家族圖<sup>[29]</sup>

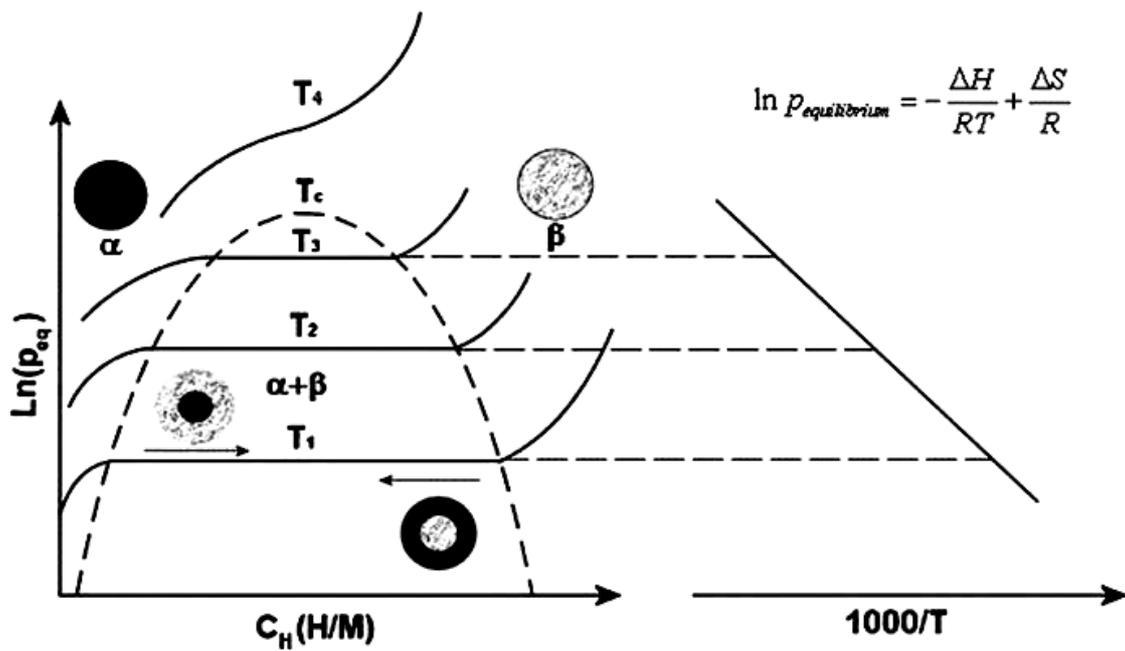


圖 2-8 左為理想等溫吸附曲線(PCI);右為 van't Hoff plot 曲線圖<sup>[34]</sup>

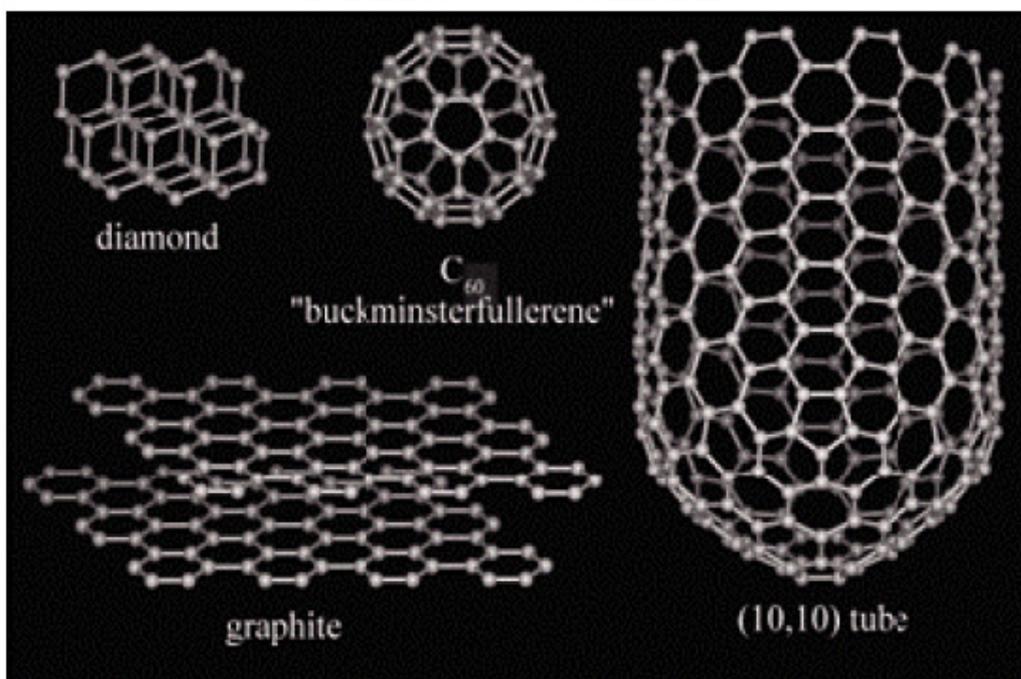


圖 2-9 碳的三種同素異形體<sup>[48]</sup>

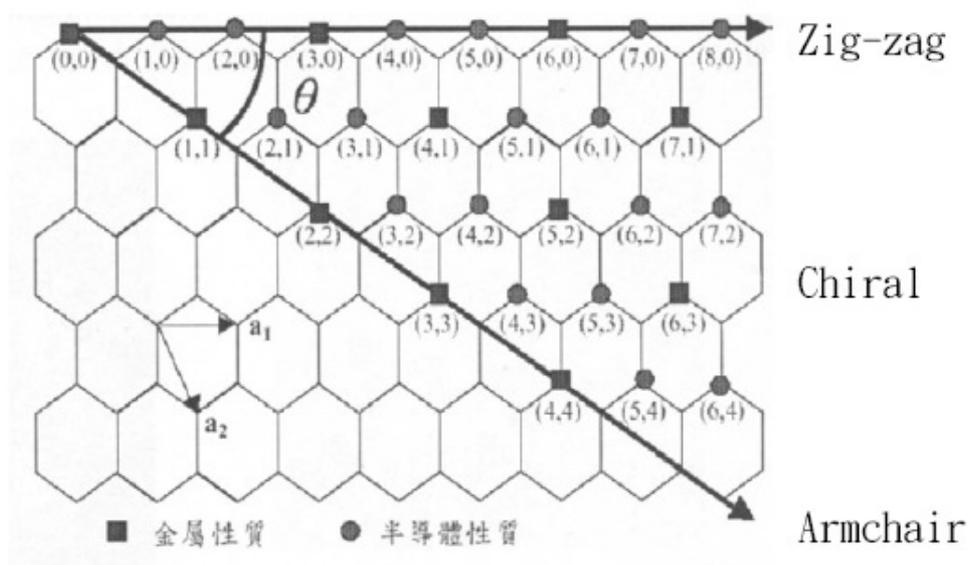


圖 2-10 奈米碳管的平面結構圖<sup>[48]</sup>

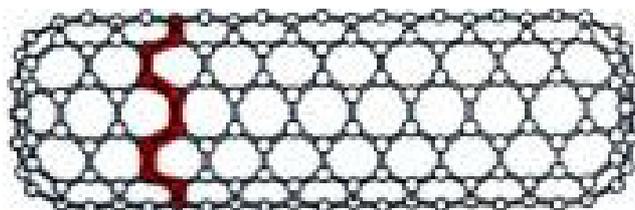


圖 2-11 扶手椅形奈米碳管<sup>[51]</sup>

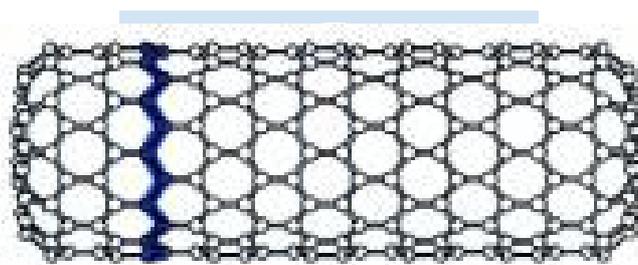


圖 2-12 鋸齒形奈米碳管<sup>[51]</sup>

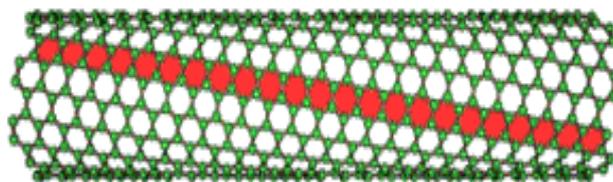


圖 2-13 對掌形奈米碳管<sup>[51]</sup>

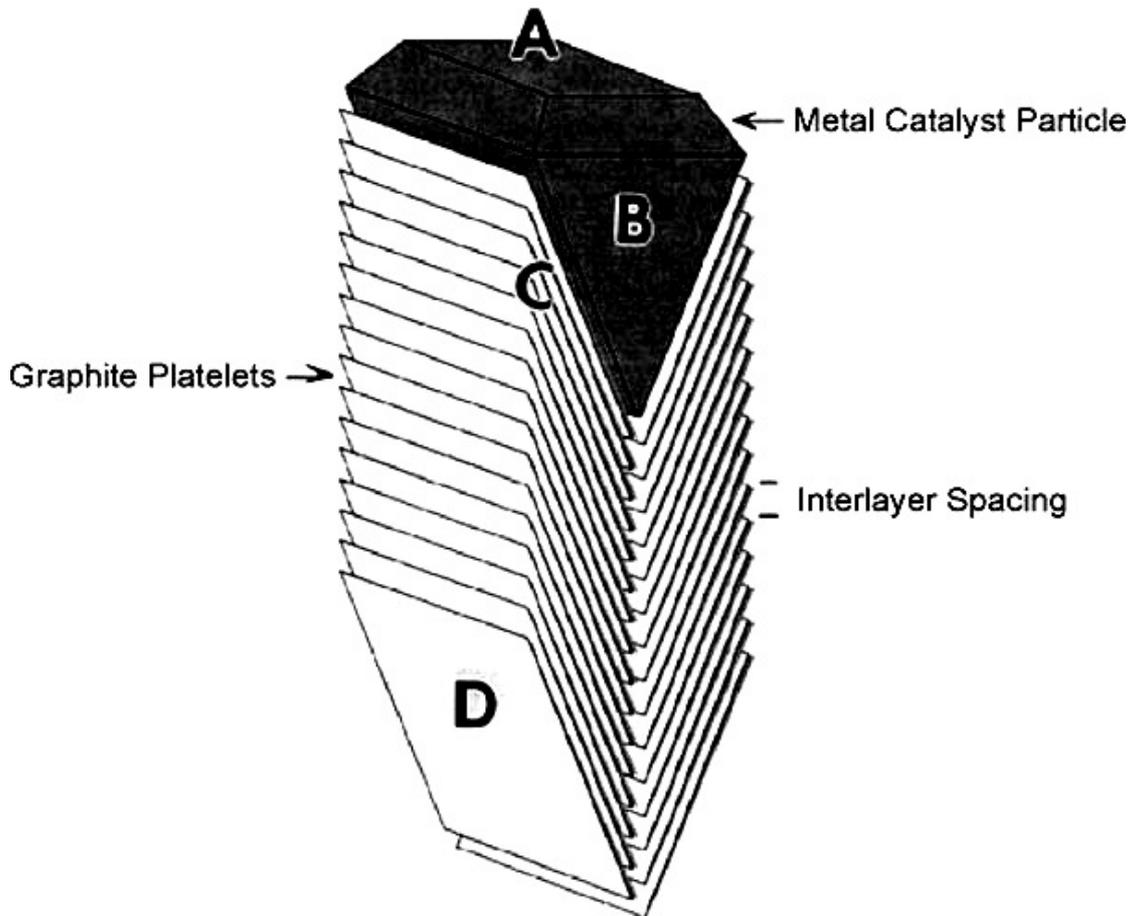


圖 2-14 奈米碳纖生長機制圖<sup>[54]</sup>

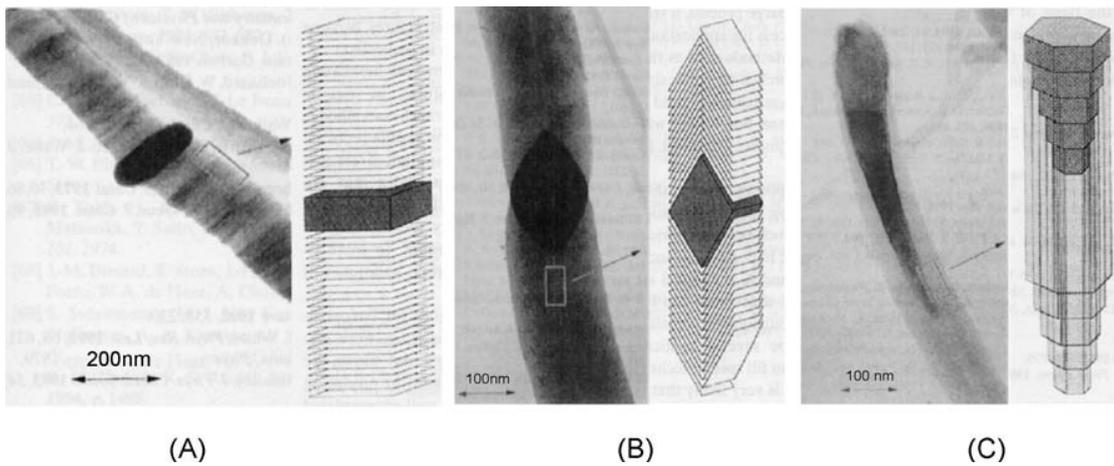


圖 2-15 不同結構之奈米碳纖 SEM 圖:(a)片狀堆疊結構(b)魚骨狀堆疊結構  
(c)柱狀結構<sup>[55]</sup>

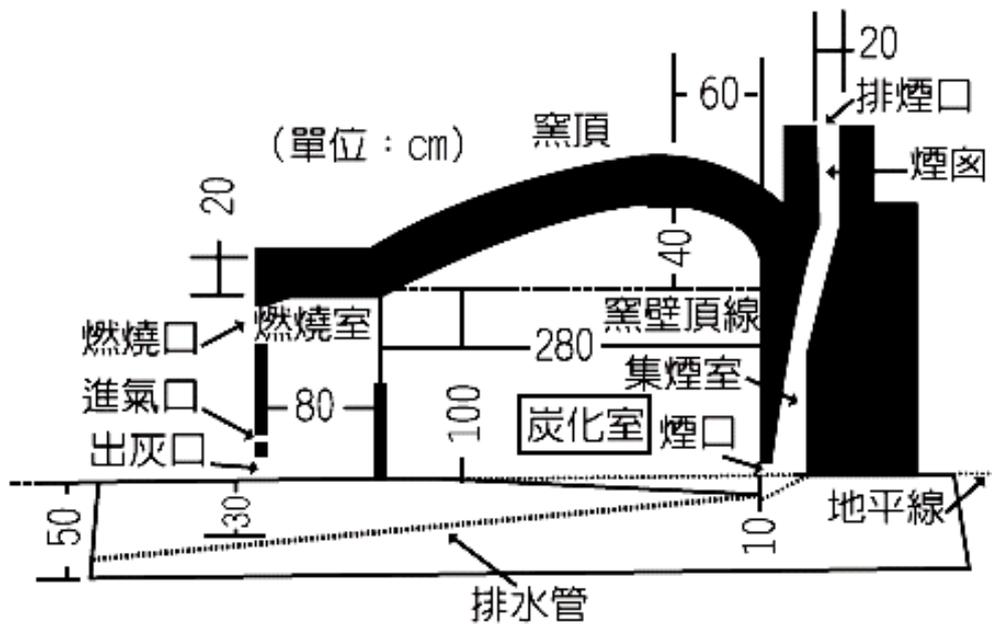


圖 2-16 碳化窯剖視圖<sup>[57]</sup>



圖 2-17 炭材不規則排列結構之示意圖<sup>[59]</sup>

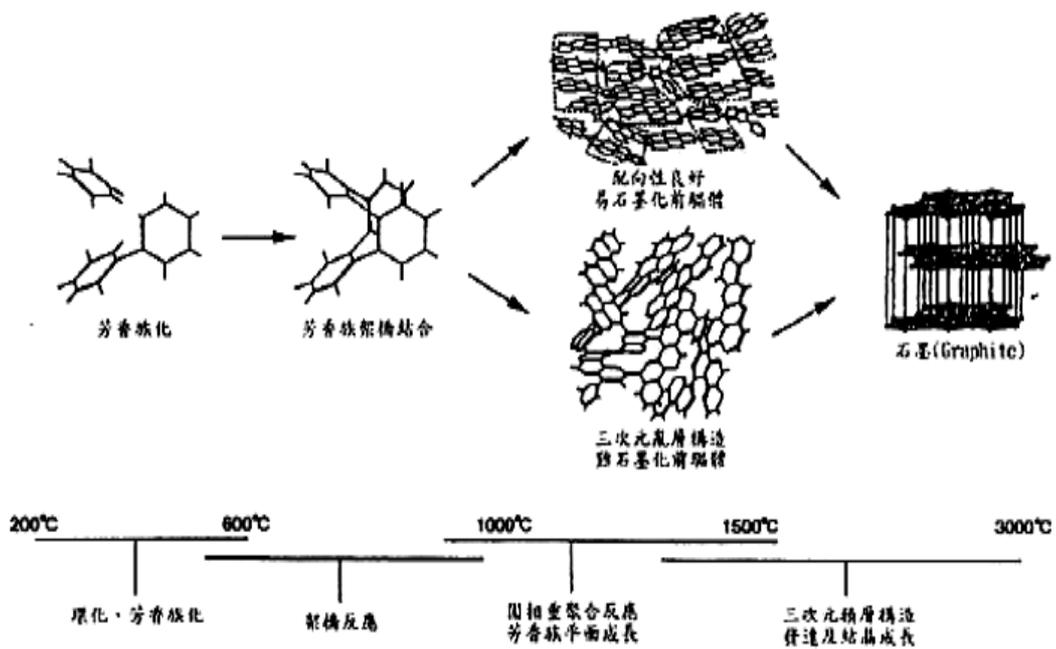


圖 2-18 炭化溫度對於炭材結構之變化<sup>[60]</sup>

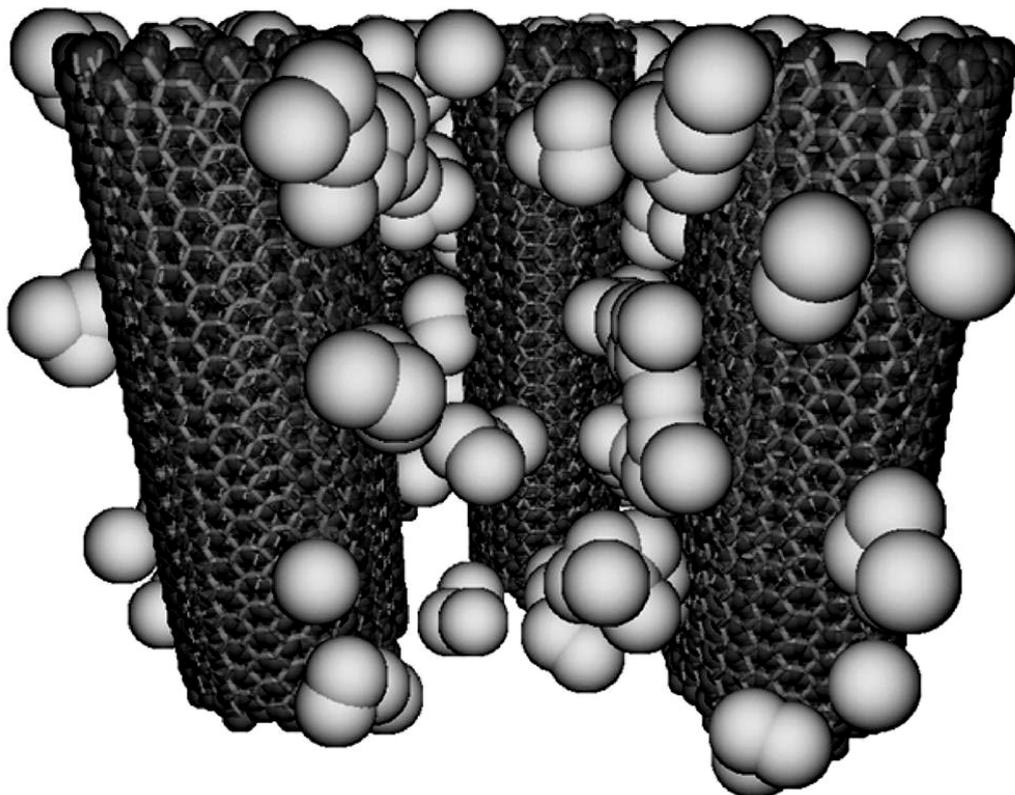
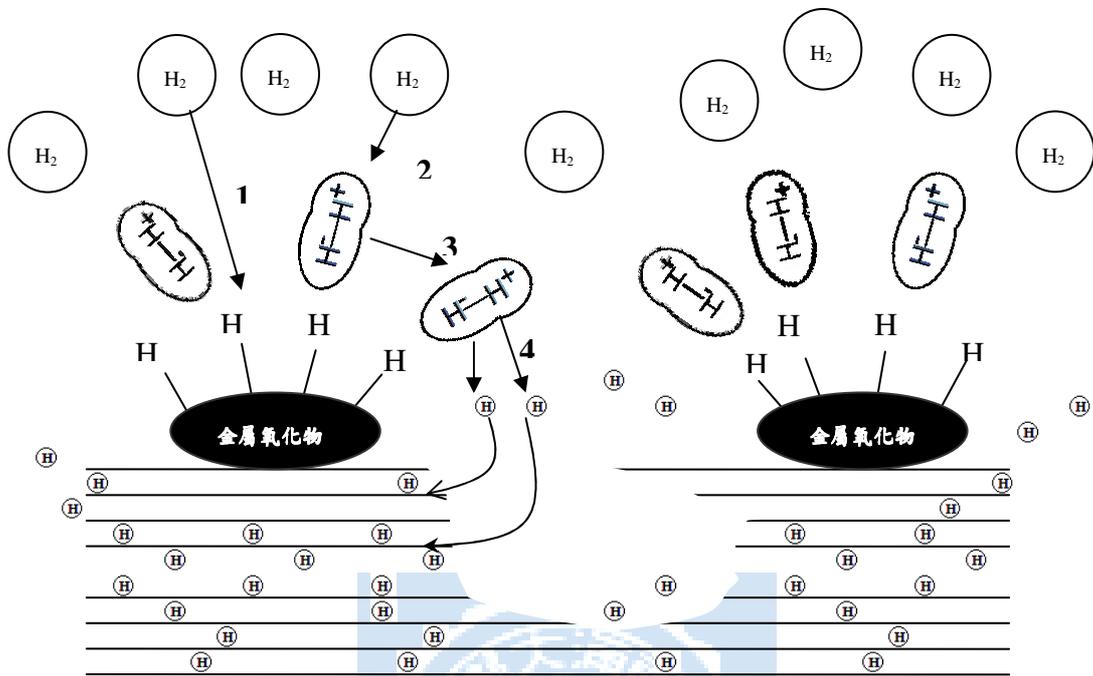


圖 2-19 奈米碳管覆載鹼金屬元素<sup>[86]</sup>



多孔性材料

圖 2-20 溢出效應機制圖<sup>[85]</sup>

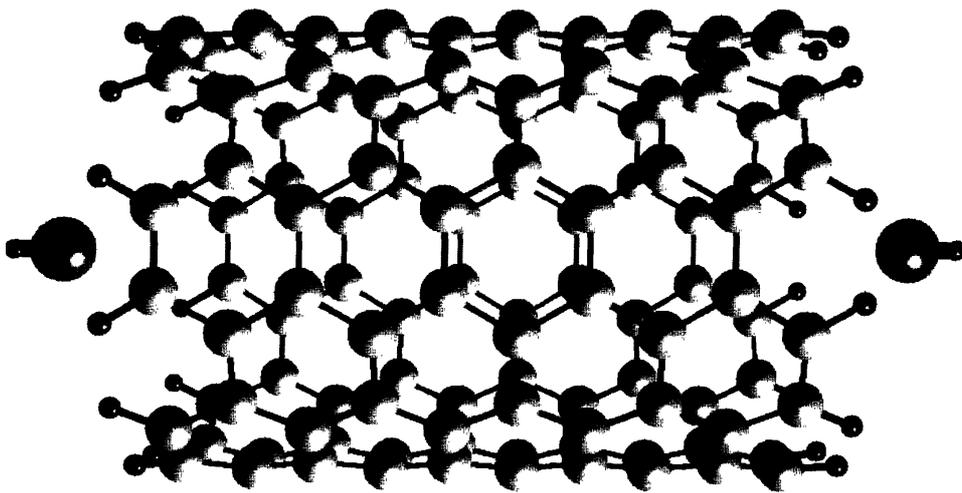


圖 2-21 由 120 碳及 24 個氫原子所組成的奈米碳管，氫氟酸分子會沿管內壁移動。<sup>[89]</sup>

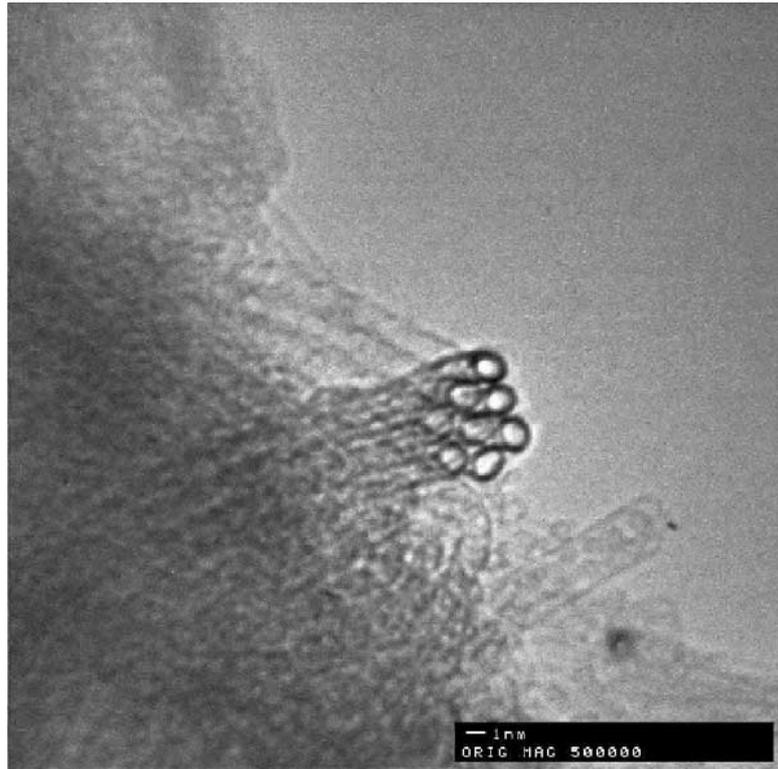


圖 2-22 TEM 圖單壁奈米碳管受凡得瓦力形成束狀排列<sup>[88]</sup>

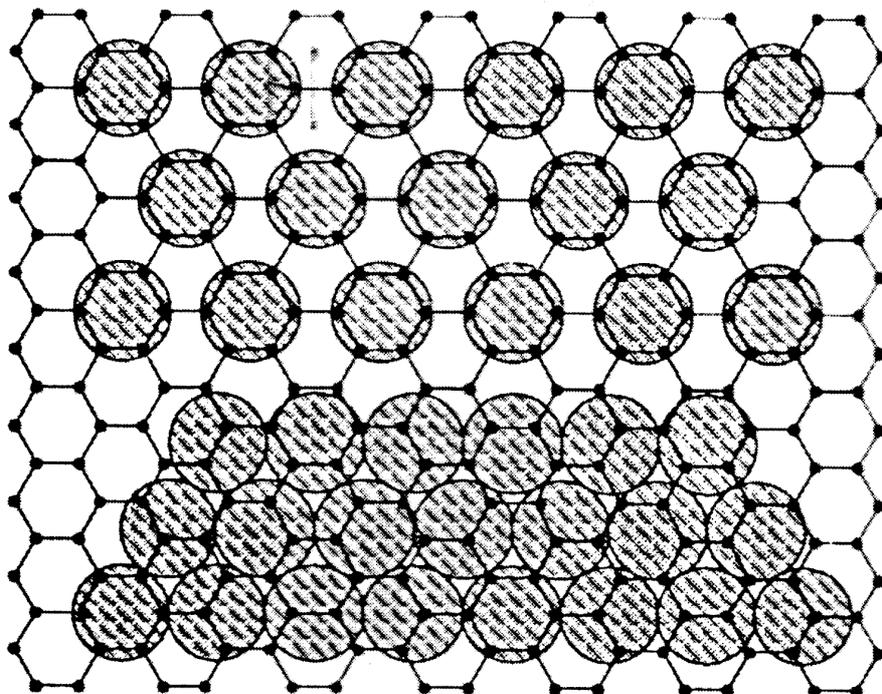
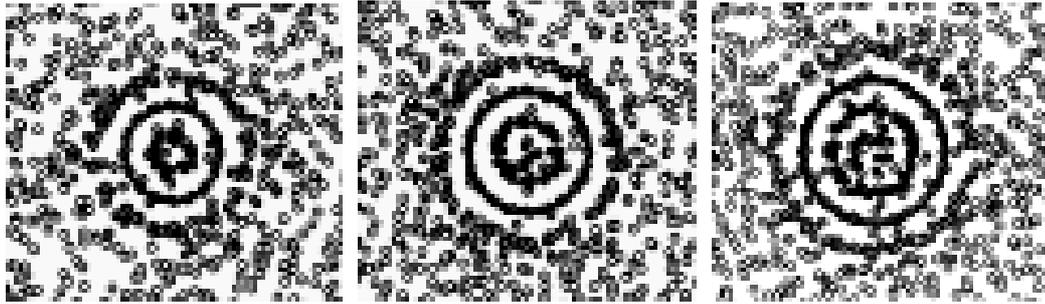


圖 2-23 典型的氫分子吸附在三角排列的奈米碳管中的示意圖<sup>[91]</sup>

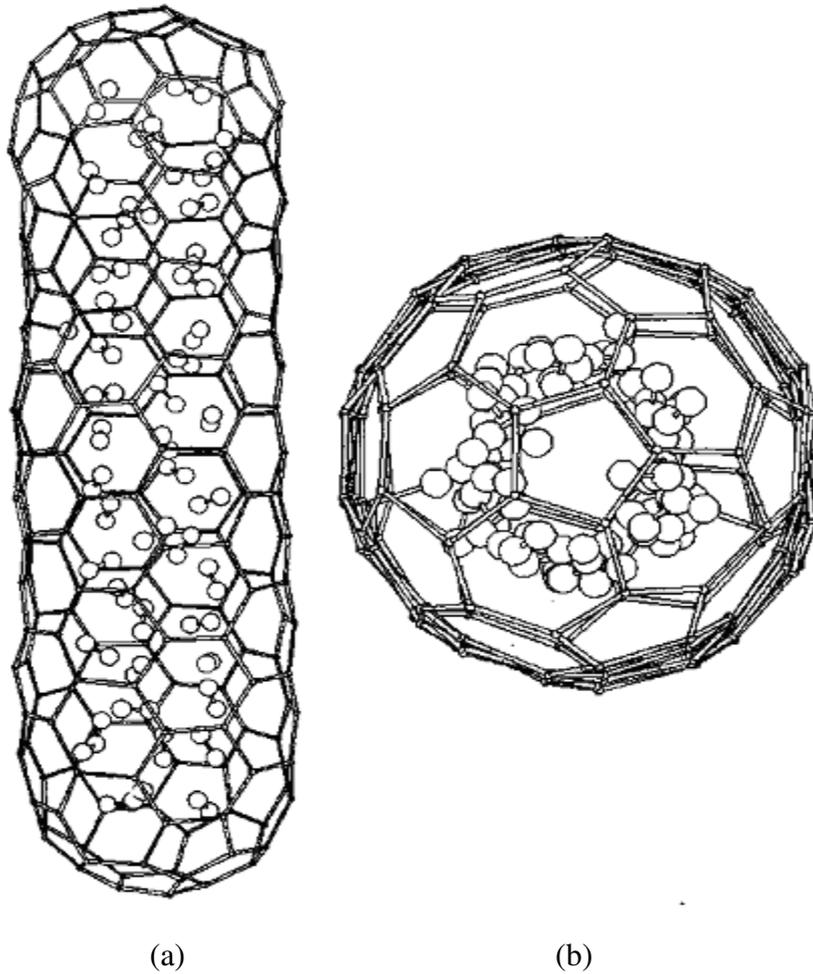


A(8,8)

B(10,10)

C(12,12)

圖 2-24 在溫度 77k、壓力 15MPa 環境下對不同結構參數單壁奈米碳管進行儲氫模擬<sup>[97]</sup>



(a)

(b)

圖 2-25 在 5x5 的單壁奈米碳管內以 20ev 的動能植入氫原子(a)為側視圖(b)為俯視圖，顯示氫分子在碳管形成液態狀<sup>[99]</sup>

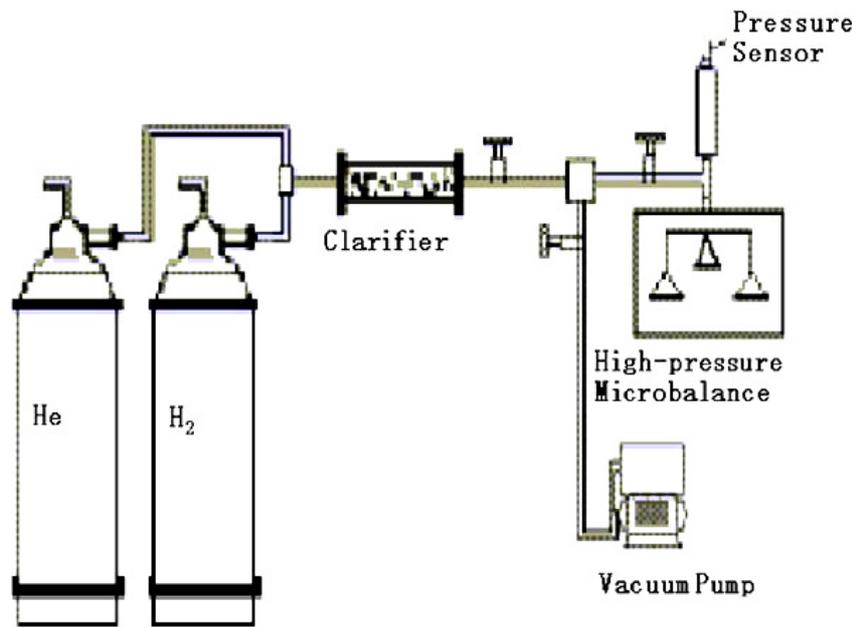


圖 2-26 高壓熱重分析儀結構圖<sup>[110]</sup>

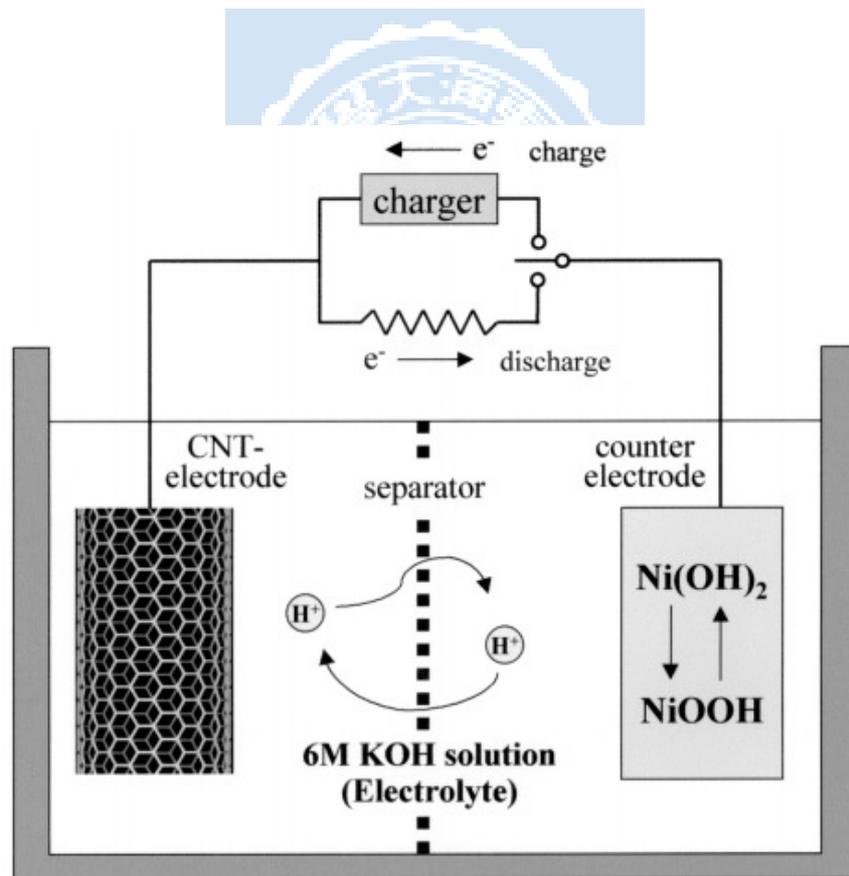


圖 2-27 以電化學法量測奈米碳管儲氫量<sup>[112]</sup>