

[研究新領域報導]

金屬有機框架材料之奈米結構與室溫儲氫能力及其未來前景

行政院原子能委員會核能研究所核子燃料及材料組

曹正熙 余明昇 曾怡仁 王誠佑 鍾翠芸 吳秀珠 李瀛生 林金福

清華大學化工系 陳信龍

國家同步輻射研究中心 鄭有舜

一、簡介與背景

氫能源公認為潔淨替代能源之一，大自然界含量豐富，並可有效降低溫室效應氣體排放，目前已受到極大的注目，尤其是廣泛應用於運輸交通工具及可攜式燃料電池等，然而目前最需要克服的障礙在於儲氫技術，美國能源部(DOE)基於工業實用性、商業性和便利運輸等考量，制定了中長期車用(on-board)儲氫技術發展目標規範，其所訂之儲氫材料目標規範為①高儲氫量，②質量與體積小，③須在室溫及中等壓力下具吸脫氫氣等特性等，(吸氫量目標：6 wt% 在 2010 年，9 wt% 在 2015 年) [1]，至今仍無任何材料可符合其規範。

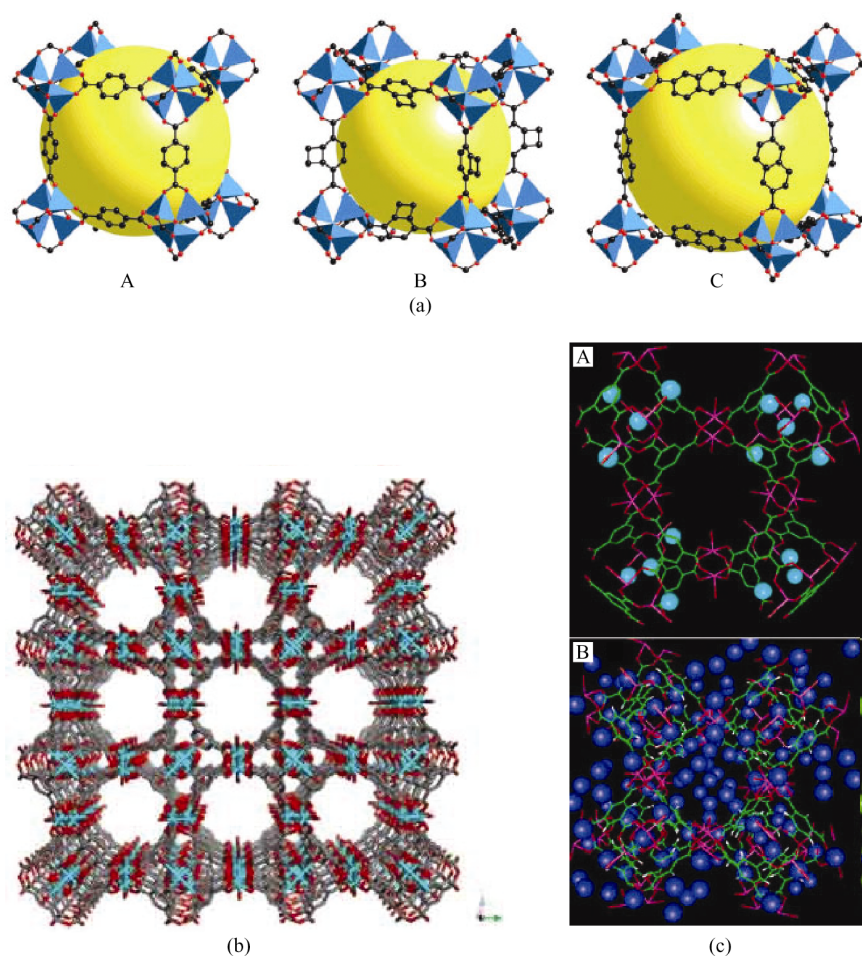
目前依 DOE 規範目標而正在發展之儲氫材料中，依吸氫作用及能量特性可分成兩類：(1)化學吸附（鍵結能： $50 \sim >100$ kJ/mol）及(2)物理吸附（鍵結能 < 10 kJ/mol），化學吸附類的材料主要為金屬氫化物(metal hydrides)和化學儲氫材料(chemical hydrides)，該金屬氫化物類之吸附能高，故可儲存較多的氫，但也因此具有一先天的缺點，即須在高溫下方能脫（釋）氫，而且隨著儲氫量提升其吸氫工作溫度也隨著升高（例如，儲氫量達 5wt%須在 100°C 以上）[2]；相較之下，物理吸附特性材料（常見的有奈米碳材（碳奈米管及碳奈米纖維）及中介孔洞沸石(zeolites)等）通常具有高的比表面積，物理吸附特性（氫分子藉凡得瓦力作用）之儲氫量與材料之比表面積有一正比關係，但物理吸附之行爲通常在低溫下($\sim 77\text{K}$)方能藉凡得瓦力取得高儲氫量，其優點之一為相同工作溫度下，吸脫（釋）氫為可逆反應。經過最近 5 年內之詳細且精準儲氫量測實驗之再現驗證下，發現奈米碳材於 77K 之儲氫量

達 4~5wt%，但室溫下儲氫量卻小於 1wt% [3,4]，無法符合 DOE 規範，此說明高比表面積結構並非提昇儲氫量的唯一條件。

依據以往結果，近年來為設計及合成能在室溫下具吸脫附之高儲氫量新型材料（符合 DOE 規範），可從兩方面著手[5]，(一)從熱力學鍵結能觀點：新材料之最佳化鍵結能應在 $10 \sim 50\text{kJ/mole}$ 之間，可由下列方式著手(1)開發具強化物理吸附(enhanced physisorption)性之新穎材料，例如金屬有機框架(metal-organic framework，以下簡稱 MOF)材料 [6-11] (2)利用 Kubas 型鍵結及(3)應用氫溢出(hydrogen spillover)機制[4,12,13]；(二)從奈米結構化之觀點：(1)吸氫位置(adsorption site)的增加，例如(a)增加缺陷數目，(b)利用過渡金屬原子取代及(c)加入有利之金屬原子或奈米觸媒於材料奈米孔隙結構內[5, 14-16]，(2)製造更有利於氣體擴散的通道結構。本文將詳細介紹金屬有機框架材料特性，再從由熱力學及奈米結構的最適化觀點，介紹利用氫溢出機制配合 MOF 奈米結構，以提升室溫儲氫量，這些研究成果包括美國 DOE 氫能研究計畫(hydrogen energy program)最新之報導。

二、現況與結果

MOF 材料為利用金屬離子（作為單位晶格之角落單元）配位鍵結有機分子（作為晶格的邊連接單元）自我組裝成 2 度或 3 度空間有序延伸的晶體。以形成 3 度空間之立方晶格為例：單位晶格內空間為 2 奈米以內之孔洞（如圖一(a)所示），其連接所形成之開放式孔道(pore channel)以相互正交方式構成具高比面積的 3 維開放孔道網路（如圖一(b)所示），藉著改變金屬原子及有機分子的種類，我們可以有效調控孔洞的大小



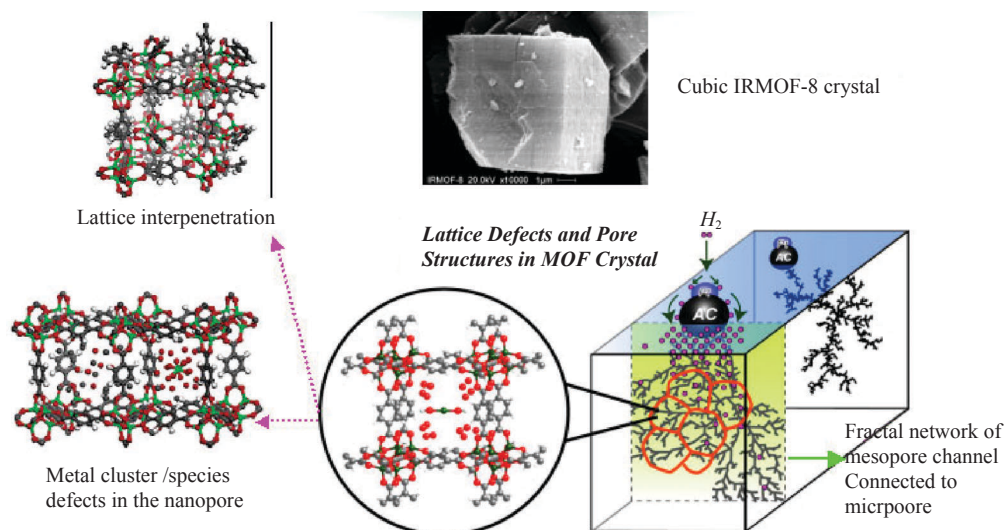
圖一 (a)各種 MOF 材料之晶格單元示意圖；(b)有序之 3D 延伸晶體結構；(c)晶格結構內在不同儲氫量時之吸氫位置（藍色球代表氫分子）

結構及比表面積，更重要的是製造更多及有利的吸氫位置，此點為一般奈米碳材無法所及的，例如以 MOF-5 材料為例，在 Zn 原子附近的數個吸氫位置可讓其有平均每個 Zn 原子最高吸附 10 個以上氫分子(30K 時，達到儲氫量 11wt%) [17]，而此時氫分子則高密度被侷限在其晶格內，有如在奈米籠(nanocage)般，MOF-5 晶體內在不同儲氫量時，有特定的吸氫位置（如圖一(c)所示）[18]。一般典型的 MOF 材料除了開放式奈米微孔洞外，其比表面積可達 $3000\sim 5000\text{ m}^2/\text{g}$ 遠高於其他現存孔隙性材料。其在氣體分離、奈米反應器及觸媒方面也具未來極大應用潛力。

MOF 較一般奈米材料合成方法簡單，可單純藉著化學溶液合成法達到，無須複雜之設備及過程，但是一般完美 MOF 材料極難合成得到，大多數的研究團隊不但無法製造出高比面積之

MOF [19]，也無法進一步分析其結構特性，核研所儲氫奈米材料研究團隊（以下簡稱本研究團隊）可以成功地合成出高比表面積之 MOF-5 材料，並且利用變換溶劑和冷卻速率來調控 MOF-5 之比表面積，更進一步利用結合小角度 X 光散射及 X 光繞射技術解析其各種尺寸之孔洞結構，並研究結構與製程之相變化機制 [20]，本研究結果指出在中比表面積 ($\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$) 時，MOF-5 擁有由中介孔洞形成之碎形(fractal)網路提供氣體有效的擴散通路，其為由於熱效應（形成過程中）造成了部份框架結構的崩塌及同時伴隨著奈米孔洞的聚集形成所致。

儘管 MOF 材料在 77K 之可逆性儲氫量相當高，但至今純 MOF（未經改質過）材料在室溫下之儲氫量卻無法超過 1wt% [12,13]；在 2007 年密西根大學講座教授楊祖保院士研發出利用



圖二 Pt/AC 橋接 IRMOF-8 之結構（從原子尺度之晶格結構缺陷至中界尺度之碎形孔道網路結構）與氫溢出機制作用示意圖

氫溢出機制效應，亦即將碳擔持之白金觸媒 (carbon supported Pt catalyst; Pt/AC) 橋接 (bridge) 於 IRMOF-8 晶體 (作為氫原子之溢出第二受體) 表面，此時奈米白金粒子將氫分子分解成氫原子，之後氫原子擴散遷移至 AC 表面 (作為溢出第一受體)，最後氫原子擴散至 MOF 內部而被吸收，與傳統氫分子物理吸附不同的是，在此為氫原子形態被吸附，故稱氫溢出機制，應用溢出機制於 MOF 材料可使橋接之 MOF 在室溫下可逆性儲氫量從 0.4wt% 提升至 4wt% (在 10MPa 下)，不但如此，從其所建立之等溫吸附曲線尚未達到飽和狀態，可以推測出該橋接之 IRMOF-8 材料在更大壓力下可以達到理論上預測之最大儲氫量 (至少 6wt% 以上) 能力，楊院士之結果在美國 DOE hydrogen energy program 2007 年度會議中帶來一衝擊性希望 [21]。本研究團隊亦在同年度以獨立實驗室方式製備橋接 IRMOF-8 晶體，送至美國 DOE 之國家儲氫量測實驗室接受驗證，在室溫下重覆之儲氫量測得到與楊院士一致性的結果，該結果亦在該氫能研究計畫會議中分別由楊院士團隊[21]及國家儲氫量測實驗室[22,23]報導之，本研究團隊之橋接 IRMOF-8 材料結果除了受到驗證後，更在 2009 年初發表藉由製程參數改進之橋接 IRMOF-8 材料在室溫 6.9MPa 下吸氫量達 4.7wt%，亦即提升先前橋接 IRMOF-8 材料在相同條件下之吸氫量 1.8 倍 [24]，此室溫吸氫量

也是目前存在之微孔隙材料在相同條件無法能抵達的吸氫量[25]。本研究結果顯示，藉由橋接氫溢出機制之室溫吸氫量大幅提升因素主要有 (1) 可調控之 MOF 晶體結構缺陷 (由金屬離子於孔洞中 (metal cluster in the nano pore) 和晶格交互穿透 (interpenetration) 所組成) 和 (2) 特殊之 3D 碎形孔道網路結構 (如圖二)；中界孔尺寸之碎形網狀結構不利於 77K 儲氫量，但卻有利於氫溢出機制，原因在於對於氫原子而言，吸氫位置並未受到破壞，而該孔道結構卻有利於氫原子擴散於遍佈晶體內；本研究團隊之結果亦提供一 IRMOF-8 製程參數、結構特性與室溫吸氫量 (利用氫溢出機制) 三者間之關係。

三、未來

美國政府由 DOE 資助該國各國家實驗室、大學及產界研究部門在氫能方面的研究，定時於年度會議檢視各種領域分項之研究成果、未來應用性、成本及瓶頸障礙，並依據做出繼續研究或停止該分項的總論，2008 年美國 DOE 氫能研究計畫年中決定於 2009 年在吸附性材料方面增加研究經費 (超過金屬氫化物或化學儲氫材料)，其 2008 年 11 月之會議總論[26]對於吸附性材料未來發展可分三項：(1) 繼續開發新型 MOF 材料，(2) 研究孔隙性碳材在金屬佈植後之儲氫量提升，(3) 支持橋接 MOF 與其氫溢出機制之研究，並進一步增加其儲氫壓力至最大飽和值。

參考文獻:

- [1] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörisen and G. Wolf, *J. Power sources*, **159**, 781 (2006).
- [2] A. Züttel, *Materials Today*, **6**, 245 (2003).
- [3] M. Hirscher and B. Panella, *J. Alloys and Compounds*, **404**, 399 (2005).
- [4] Y. Li and R. T. Yang, *J. Phys. Chem.*, **111**, 11086 (2007).
- [5] M. Heben, Section IV.C.1 DOE Carbon-Based Hydrogen Storage Center of Excellence, *Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program*, FY 2007.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- [7] H. K. Chae, D. Y. Siberio-perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **427**, 523 (2004).
- [8] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- [9] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **300**, 1127 (2003).
- [10] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- [11] L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath and J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1308 (2004).
- [12] Y. Li and R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 726 (2006).
- [13] Y. Li and R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8136 (2006).
- [14] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670 (2005).
- [15] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter and U. Müller, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 52 (2006).
- [16] S. S. Han, W. Q. Deng and W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6289 (2007).
- [17] T. Yildirim and M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 215504 (2005).
- [18] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bulow and Q. M. Wang, *Nano Lett.*, **3**, 713 (2003).
- [19] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3612 (2007).
- [20] C. S. Tsao, M. S. Yu, T. Y. Chung, H. C. Wu, C. Y. Wang, K. S. Chang and H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15997 (2007).
- [21] R. T. Yang, Y. Li and A. J. Lachawiec, Section IV.C.1b Hydrogen storage by spillover, *Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program*, FY 2007.
- [22] M. A. Miller and R. A. Page, STP 34, National testing laboratory for solid-state hydrogen storage technologies, *US DOE Annual Merit Review Meeting*, May 18, 2006.
- [23] M. A. Miller and R. A. Page, Section IV.F.3 National testing laboratory for solid-state hydrogen storage technologies. *Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program*, FY 2007.
- [24] C. S. Tsao, M. S. Yu, C. Y. Wang, P. Y. Liao, H. L. Chen, U. S. Jeng, Y. R. Tzeng, T. Y. Chung and H. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1404 (2009).
- [25] A. D. Lueking, R. T. Yang, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, *Langmuir*, **20**, 714 (2004).
- [26] M. Heben, A. Dillon and L. Simposon, Section IV.C.1a Overview of the DOE Hydrogen Sorption Center of Excellence, *Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program*, FY 2008.