

第2屆大專校院綠色化學創意競賽 創意說明書

一、主題

咖啡渣鈷觸媒催化產氫發電之研究

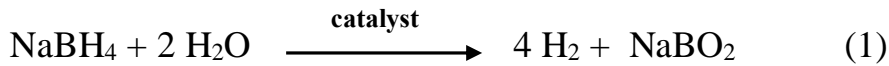
二、動機

地球資源有限，藉由技術提升，回收再利用，創造有價值商品，並利用再生物資提高永續發展的可能。因此，本研究利用廢棄咖啡渣研製高活性產氫觸媒(符合:P、R、U、C、V、L、Y等原則)，同時兼顧環保再生的循環經濟理念，且能產出綠色潔淨的氫能源，再結合氫燃料電池，即成可攜式綠色能源，在低溫下，不受環境限制，可隨時隨地安全且方便的發電(符合:T原則)，是一項頗具前景的綠色能源，尤其應用在可攜式電子產品上。

三、目的

咖啡是人類社會流行範圍最為廣泛的飲料之一，也是重要經濟作物，目前咖啡豆在全球農產品貿易排行中已成為了全球前十大貿易的項目，台灣地區2016年就進口咖啡豆數量達到30,327公噸，每杯咖啡僅有0.2%精華物質被萃取為食用的咖啡液，意味著尚有99.8%都成了廢棄殘渣，換算為實際重量30,266公噸/年，意味著台灣地區就有近83公噸/日的消耗量，因此若能夠善加利用廢咖啡渣創造新的價值，也就能夠符合循環經濟的精神。另外，能源蘊藏量不足，急需開發各種可用能源，尤其是環境友善的潔淨綠色能源，而氫能是大家所公認的友善潔淨能源。氫以其豐富、乾淨清潔排放和較高的整體能效而越來越受到研究者的關注。在氫能源的應用方面，氫的運輸和儲存是重要的關鍵技術，目前已開發出的儲氫技術，主要分為物理儲氫和化學儲氫(Kojima,2006; Haertling, 2006; Li, 2012; Liang, 2017)。壓縮儲氫罐系統是物理儲氫方法之一，研究者將其應用於汽車，已展示出其可行性(Pitcher, 1997; Gislou, 2011)。但由於其低的體積和重量能量密度以及安全性的問題，將限制其在實務面上的應用，有待進一步的改善與克服。然而，化學儲氫則可避開上述困難，將此技術應用於可攜式儲氫(Fu, 2006; Prozorov, 2006)。近年來攜帶型電子設備的需求不斷增加，導致質子交換膜燃料電池(PEMFC)的迅速發展(Xu, 2011; Barbir, 2009; Liu, 2008 ; Chen, 2008)。對於PEMFC的實際應用，氫氣的供應和儲存是一些最重要的問題。眾所周知，安全、經濟、高效儲存氫氣通常是PEMFC商業化的障礙。在目前的研究中，硼氫化物鋰(Sridechprasat, 2011; Xia, 2009)、氫化鈉(Bogdanovic, 2000)和硼氫化鈉(Krishnan,

2009; Wu, 2005)等金屬硼氫化物因其高釋放氫容量而備受關注。諸多化學儲氫物質中，硼氫化鈉(NaBH_4)被認為是未來重要的儲氫材料之一，因其具有高的儲氫能力(高達10.8wt%)、更安全的水解方式和產生高純度的氫氣等，故吸引了很多研究者青睞(Bogdanovic, 2000; Fernandes, 2010)，其反應式如下：



式中1莫耳的 NaBH_4 與2莫耳的 H_2O 反應可產生4莫耳的 H_2 ，氫的來源是 NaBH_4 與 H_2O 各佔一半，亦即此反應也用 H_2O 產氫，而 H_2O 是隨處可得且成本低及兼具環境友善的原料。另外，(1)式中所產生的 NaBO_2 ，是環境無害的物質且可回收。值得一提的是，單位質量的產氫量 NaBH_4 高過碳氫化合物，因此，用 NaBH_4 與 H_2O 作為產氫反應的原料，成本低廉，固體的 NaBH_4 穩定，安全性高又易於攜帶且產氫效率高，用它做為可攜式綠色能源，是一項頗具前景的綠色能源。因此，本研究想利用廢棄咖啡渣研製高產氫活性的鈷觸媒，用於催化水解硼氫化鈉產氫。在研究中催化控制 NaBH_4 水解產氫的金屬觸媒，使用廢咖啡渣，故此產氫技術，同時兼顧環保再生的循環經濟理念，且開發出綠色潔淨氫能源的咖啡渣觸媒技術，以提升廢棄咖啡渣的附加價值，再結合氫燃料電池，即可建構可攜式綠色能源，在低溫下，可隨時隨地發電(符合:T 原則)，是一項方便且安全的綠色能源，極具前景的新技術。

四、設計大綱 (含流程圖及照片更佳)

一、製備高產氫活性的鈷觸媒

廢咖啡渣(CGWs)的處理分兩個系列，即脫脂(DCGWs)與未脫脂(CGWs)，DCGWs是將廢咖啡渣用正己烷將咖啡中的脂肪脫除，再用CGWs與 DCGWs來製備擔載式鈷觸媒，其流程如下圖1：

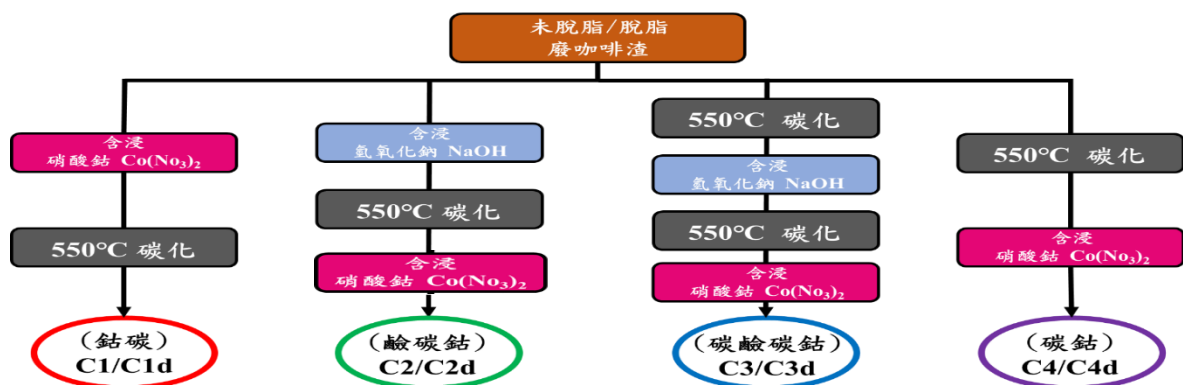


圖1 咖啡渣觸媒製備流程

二、產氫活性測試裝置

將還原好的咖啡渣鈷觸媒置入反應瓶(2)中，如圖2所示。開始催化水解產氫反應，利用排水集氣法，將產生的氫氣導入裝滿水的錐形瓶中(5)，氫氣將水排出，進入錐形瓶(6)收集並秤重(7)，為了記錄產氫量隨時間的變化，利用錄影設備記錄數據(8)。

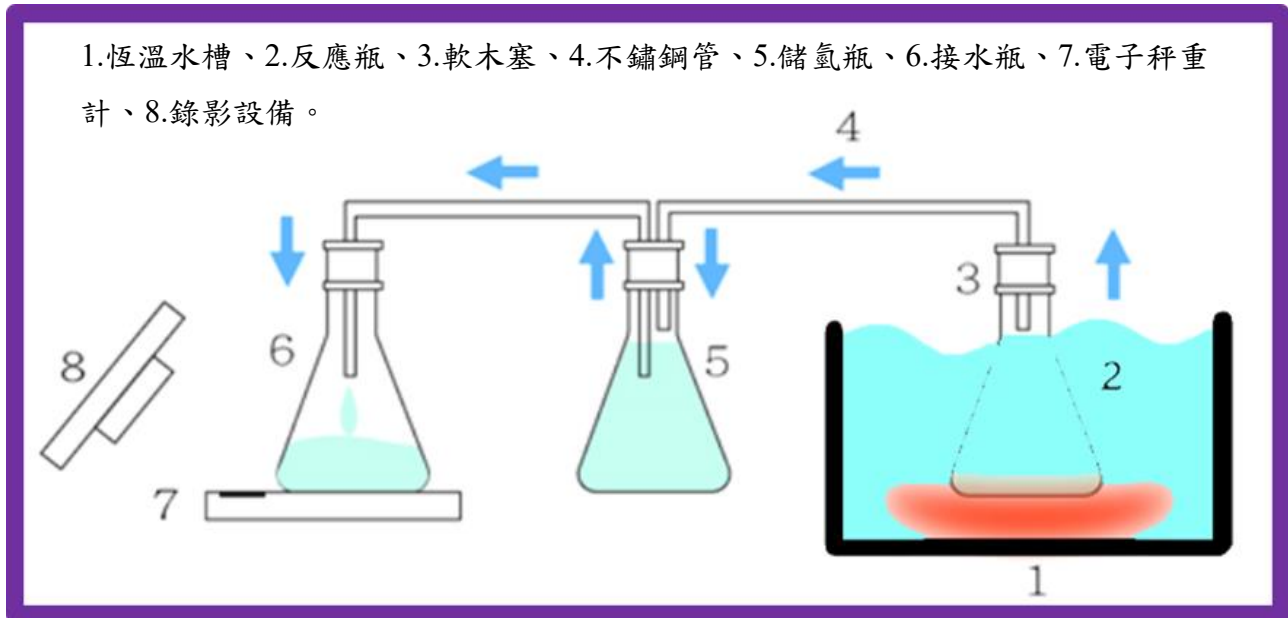


圖2 催化水解用 NaBH_4 產氫活性測試裝置

三、產氫活性測試結果

將廢咖啡渣以不同製備工法，主要將咖啡渣的處理分為兩個系列，即未脫脂(C_n)與脫脂(C_{nd})，脫脂之咖啡渣使用正己烷在索式萃取中將咖啡渣的脂肪脫除，再使用兩個系列的咖啡渣，以下列四種（共八種，見圖1）不同流程製備出擔載式鈷觸媒，實驗結果顯示，廢棄咖啡渣在 550°C 碳化所製得的觸媒，並經 400°C 還原，其催化水解硼氫化鈉產氫活性依序為（見圖3~5）： $C_3 > C_{4d} > C_2 > C_{3d} > C_{2d} > C_4 > C_{1d} > C_1$ ；若在 500°C 還原，其結果則為： $C_1 > C_{1d} > C_{2d} > C_2 > C_{4d} > C_3 > C_{3d} > C_4$ ，特別的是 C_1 系列（ C_1 、 C_{1d} ）的觸媒在還原溫度 500°C 的條件下，產氫效率有明顯提升，甚至比起所有還原溫度 400°C 條件下的產氫效率還要好，八種樣品中 C_1 的產氫速率最佳，其產氫速率在反應溫度為 30°C 、 40°C 、 50°C 分別為： $1569.1 \text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ 、 $3179.0 \text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ 及 $5579.0 \text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ ，其活化能為 51.7 kJ/mole 。由此可知，製備流程中八種不同條件的製備方式，在咖啡渣先含浸10%的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 之後烘乾，再放至 N_2 環境下的高溫爐鍛燒經過2hr，持溫 550°C 碳化後，還原 500°C 的條件下所製備之觸媒，為全系列中產氫速率與活性最好之觸媒。

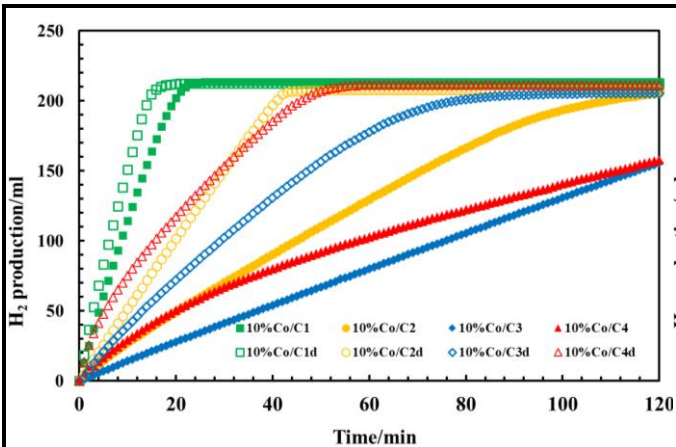


Fig. 3 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Co/C₁ ~ 10% Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 30°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

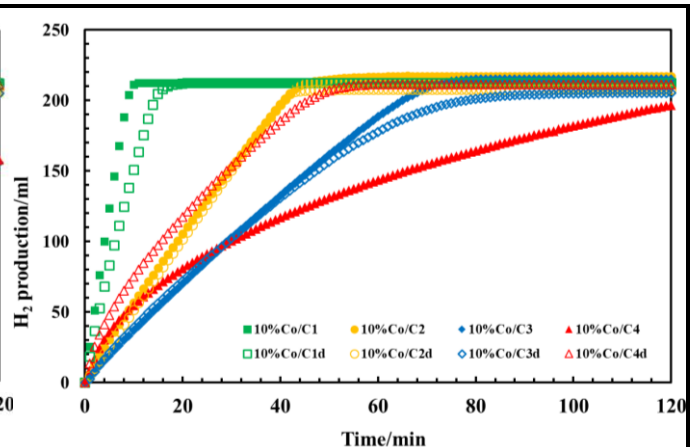


Fig. 4 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Co/C₁ ~ 10% Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 40°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

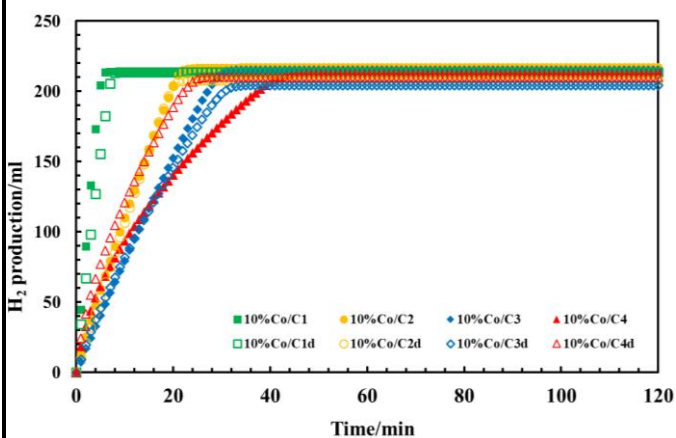


Fig. 5 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Co/C₁ ~ 10% Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 50°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

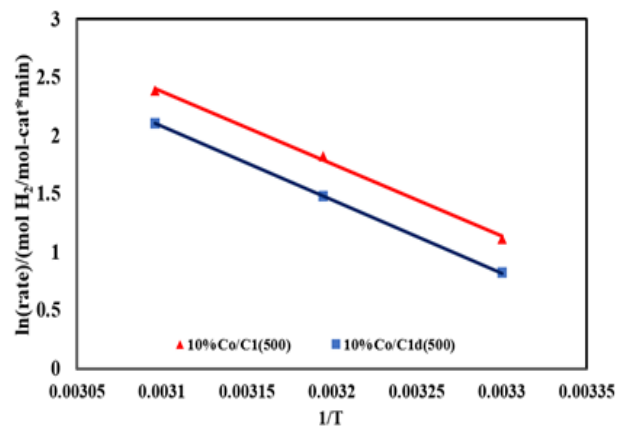


Fig. 6 Arrhenius plot of the catalytic hydrolysis of NaBH₄ with 10%Co/C₁ and 10%Co/C_{1d} catalysts at 30°C~50°C.

四、整合產氫系統與氫燃料電池發電測試

為測試Co/C₁觸媒催化水解NaBH₄所產生的氫氣，直接應用於氫燃料電池發電的可行性，本研究將催化水解NaBH₄產氫反應系統與微型氫燃料電池相結合，如圖7所示。將適量的NaBH₄加入2M NaOH水溶液中，注入產氫反應瓶(1)內，再將適量已還原的Co/C₁觸媒置入，開始水解產氫反應，此時可以觀測到氫氣氣泡產生，塞上矽膠塞並將氫氣導入水氣收集瓶(2)，去除水氣後，再連接到微型氫燃料電池(3)發電，這時可觀測到安培計(4)及伏特計(5)的指針開始擺動。實驗結果揭示，若單顆微型氫燃料電池可以產生0.2~0.3V的電壓，但不足以驅動微型馬達風扇(6)，但串聯兩顆微型氫燃料電池，則可以將電壓提升至0.4~0.6V，此時可以觀測到微型馬達風扇開始轉動，由此結果可知，適當串聯微型氫燃料電池可將電壓增加到可攜式電子所需的電壓，此亦證明，咖啡渣鈷觸媒應用於可攜式綠色能源的氫燃料電池發電是極具有可行性的。

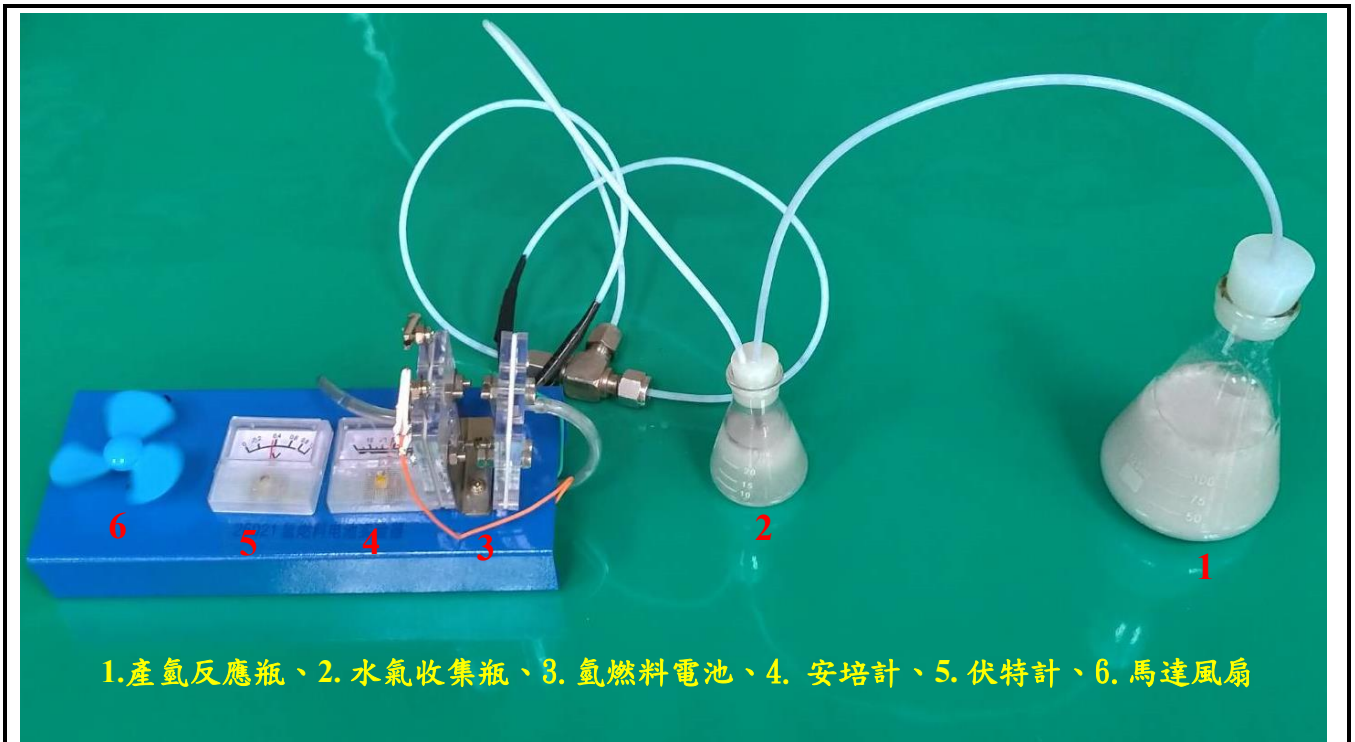


圖7 氫燃料電池發電系統裝置圖