

第 2 屆大專校院綠色化學創意競賽成果報告書

組別：□大專組；■研究組

隊伍名稱：明新觸媒

主題：咖啡渣鈷觸媒催化產氫發電之研究

摘要

咖啡渣鈷觸媒以八種方法製備，研究中將廢咖啡渣分為兩個系列，即未脫脂(C_n)與脫脂(C_{nd})，以四種程序製備出擔載式鈷觸媒(C_{1-4} 和 C_{1d-4d})，結果顯示，八種咖啡渣鈷觸媒中，以 C_1 系列的催化水解 NaBH_4 的產氫活性最佳，其次為 C_{1d} 。 C_1 觸媒的產氫速率在 30°C 下達 $1569.1 \text{ ml/min}\cdot\text{g}$ ，其活化能為 51.7 kJ/mole 。 C_1 觸媒催化產氫發電得知，單顆氫燃料電池可產生 $\sim 0.3 \text{ V}$ 電壓，串聯兩顆則電壓提升至 $\sim 0.6 \text{ V}$ ，可以驅動微型馬達風扇，由此結果可知，適當串聯氫燃料電池，可將電壓增加到符合電子產品所需，此證明，咖啡渣鈷觸媒應用於可攜式氫燃料電池發電是具有可行性的。

壹、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，並藉利用再生物資提高永續發展的可能。因此，本研究將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。

貳、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(NaBH₄)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NaBH₄與2莫耳的H₂O反應可產生4莫耳的H₂，氫的來源是NaBH₄與H₂O各佔一半，亦即此反應也用H₂O產氫，而H₂O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NaBO₂，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NaBH₄高過碳氫化合物，因此，用NaBH₄與H₂O作為產氫反應的原料，成本低廉，固體的NaBH₄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。

參、設備及器材

一、試藥

實驗中鈷觸媒由 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Merk)及廢咖啡渣(得自當地咖啡店)，而催化水解 NaBH_4 產氫反應中，所用 NaBH_4 亦購自Merk。

二、產氫裝置

將還原好的咖啡渣鈷觸媒置入反應瓶(2)中，如圖1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)收集並稱重(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)。

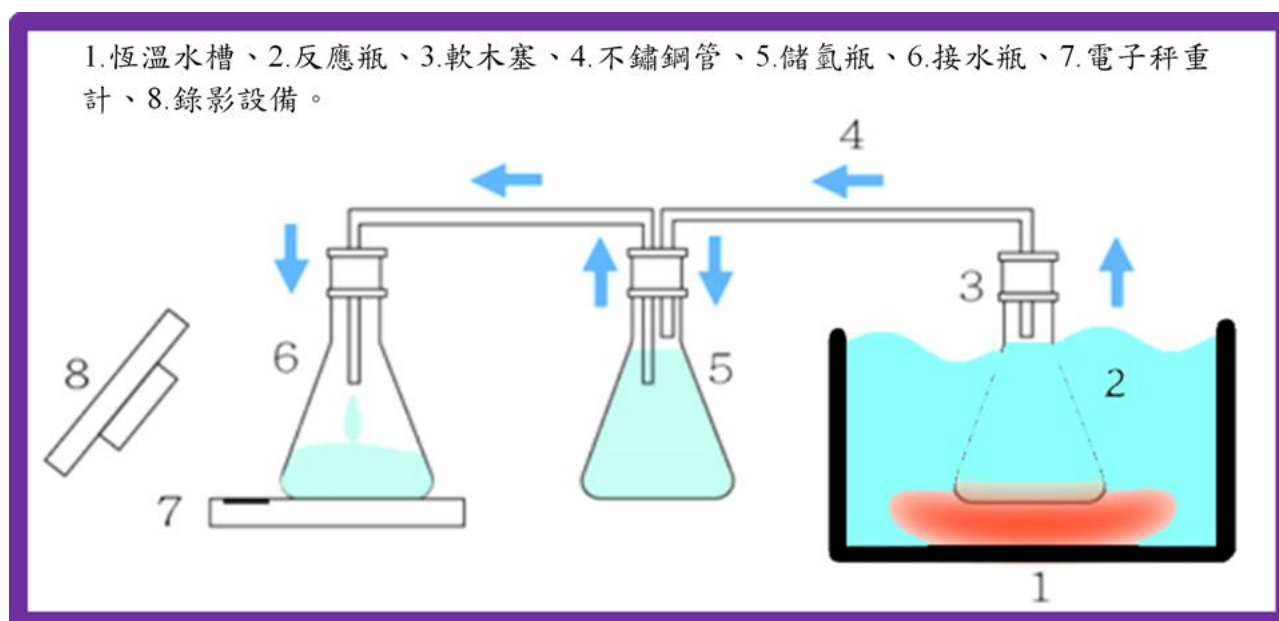
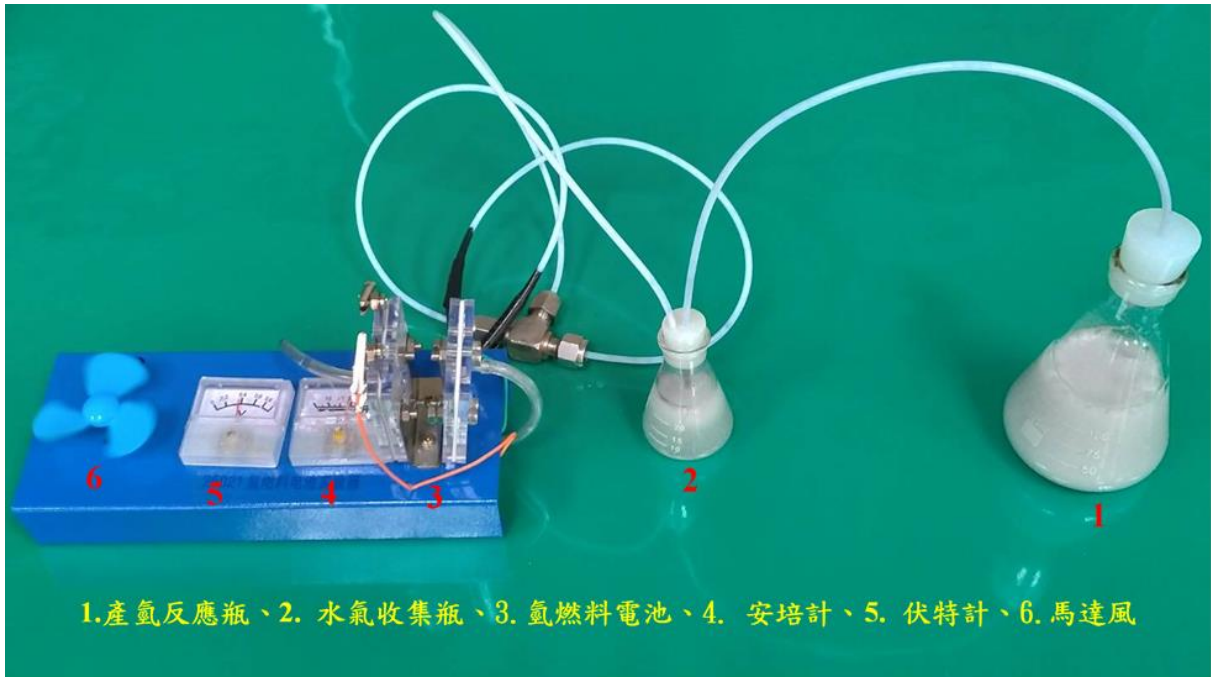


圖 1 催化水解用 NaBH_4 產氫活性測試裝置

三、發電裝置

為測試鈷觸媒催化水解 NaBH_4 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 NaBH_4 產氫反應系統與微型氫燃料電池相結合，如圖2所示。將適量的 NaBH_4 加入2M NaOH 水溶液中，注入產氫反應瓶(1)內，再將適量已還原的鈷觸媒置入，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。若電壓足夠可以驅動微型馬達風扇(6)，可以測試，咖啡渣鈷觸媒是否可以應用於可攜式綠色能源的氫燃料電池發電的可行性。



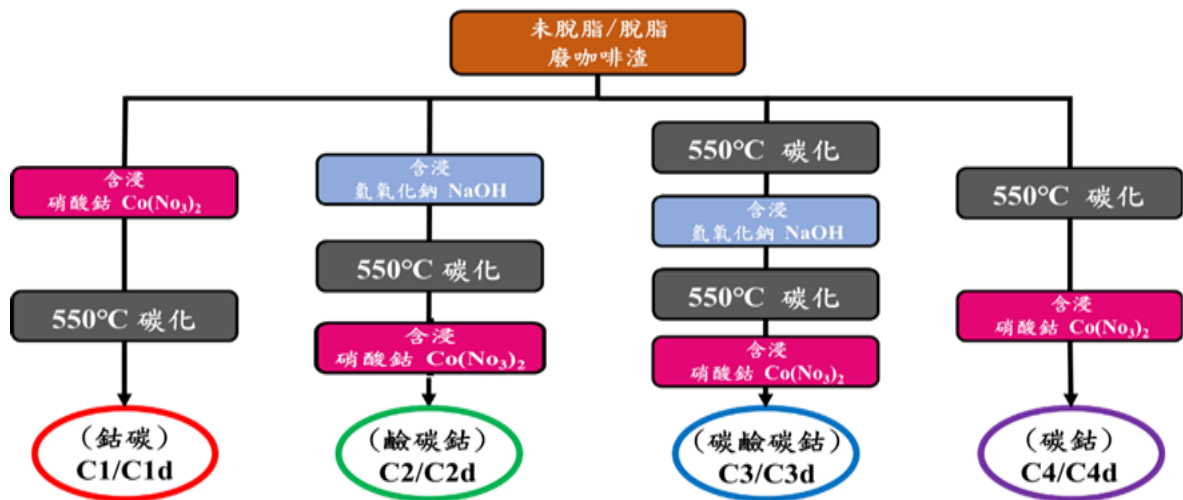
1.產氫反應瓶、2. 水氣收集瓶、3. 氫燃料電池、4. 安培計、5. 伏特計、6. 馬達風

圖 2 氫燃料電池裝置裝置

肆、過程或方法

一、咖啡渣鈷觸媒製備

廢咖啡渣的處理分兩個系列，即脫脂(C_{nd})與未脫脂(C_n)，脫脂是將廢咖啡渣用正己烷將咖啡中的脂肪脫除，再用脫脂與未脫脂來製備擔載式鈷觸媒，其流程如圖3所示：



1. C
1/
C
1d
系列是將咖啡渣

圖 3 咖啡渣鈷觸媒製備流程圖

含浸 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 後，直接碳化，即製得咖啡渣鈷觸媒。

2. C_2/C_{2d} 系列是先將咖啡渣含浸 2M NaOH 後，在 550°C 碳化，接著再含浸 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 才製得咖啡渣鈷觸媒。
3. C_3/C_{3d} 系列則是先將咖啡渣在 550°C 碳化後，再含浸 2M NaOH 後，於 550°C 再碳化一次，接著才含浸 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，方製得咖啡渣鈷觸媒。
4. C_1/C_{1d} 系列與 C_1/C_{1d} 系列近似，只是先將咖啡渣在 550°C 碳化後，再含浸 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 始製得咖啡渣鈷觸媒。

以上各系列中含浸 2M NaOH 鹼液，是為了碳化時能擴展碳材的孔洞，增加鈷觸媒的分散度而設計。

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1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)。

三、整合產氫系統與氫燃料電池發電測試

為測試 Co/C_1 觸媒催化水解 NaBH_4 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 NaBH_4 產氫反應系統與微型氫燃料電池相結合，如圖2所示。將適量的 NaBH_4 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/C_1 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。若電壓足夠可以驅動微型馬達風扇(6)，可以測試，咖啡渣鈷觸媒是否可以應用於可攜式綠色能源的氫燃料電池發電的可行性。

伍、結果與討論

一、產氫活性測試

咖啡渣鈷觸媒以八種方法製備，研究中將廢咖啡渣分為兩個系列，即未脫脂(C_n)與脫脂(C_{nd})，以四種程序製備出擔載式鈷觸媒(C_{1-4} 和 C_{1d-4d})，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4~圖6)： $\text{C}_3 > \text{C}_{4d} > \text{C}_2 > \text{C}_{3d} > \text{C}_{2d} > \text{C}_4 > \text{C}_{1d} > \text{C}_1$ ；若在 500°C 還原，其結果則為： $\text{C}_1 > \text{C}_{1d} > \text{C}_{2d} > \text{C}_2 > \text{C}_{4d} > \text{C}_3 > \text{C}_{3d} > \text{C}_4$ ，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，甚至比所有 400°C 還原的 C_{1-4} ($10\%\text{Co}$)和 C_{1d-4d} ($10\%\text{Co}$)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 下，分別達到 $1569.1\text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ 、 $3179.0\text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ 及 $5579.0\text{ ml/min}\cdot\text{g-cat}$ ，其活化能為 51.7 kJ/mole (見圖7)。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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 之後再烘乾，並於 N_2 氣氛下，經 550°C 的高溫爐鍛燒，進行碳化 2hr ，冷卻後的 C_1 ($10\%\text{Co}$)觸媒，再於 $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合氣中，並在 500°C 的條件下還原。 C_1 ($10\%\text{Co}$)觸媒為全系列中產氫速率與活性最好之

觸媒。

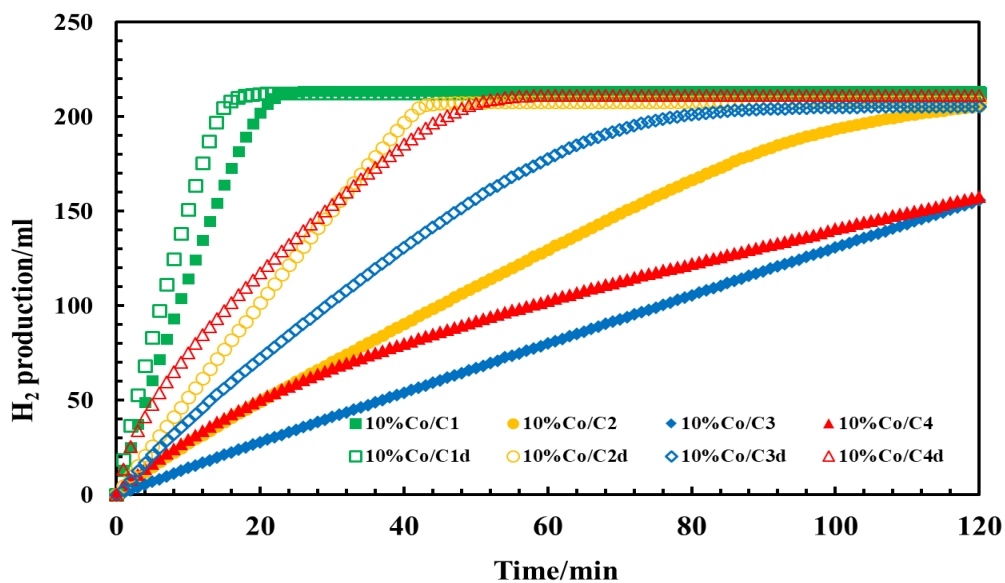


Fig. 4 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Co/C₁ ~ 10% Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 30°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

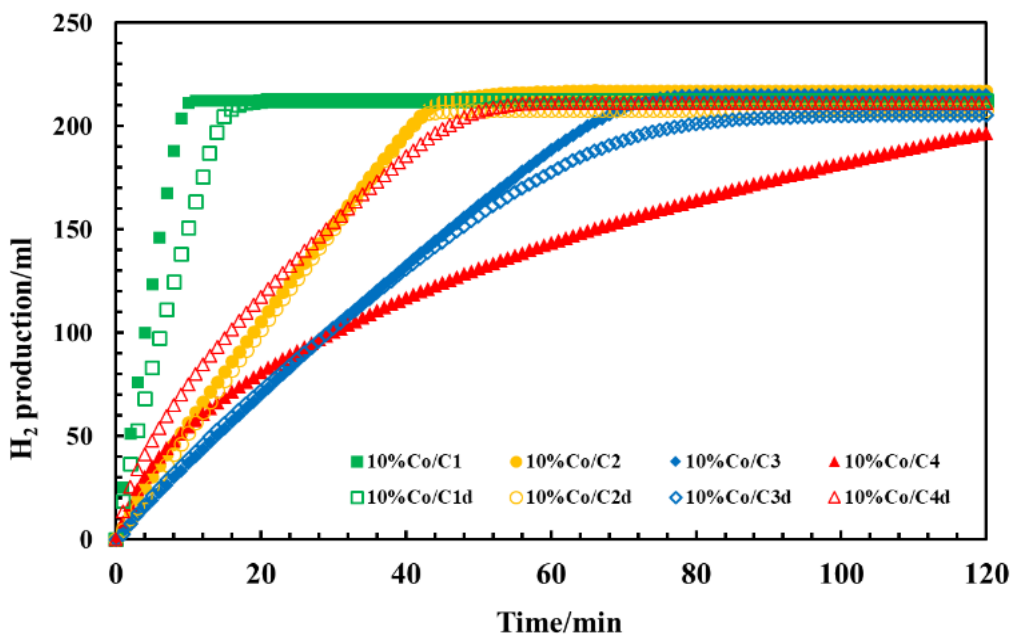


Fig. 5 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Co/C₁ ~ 10% Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 40°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

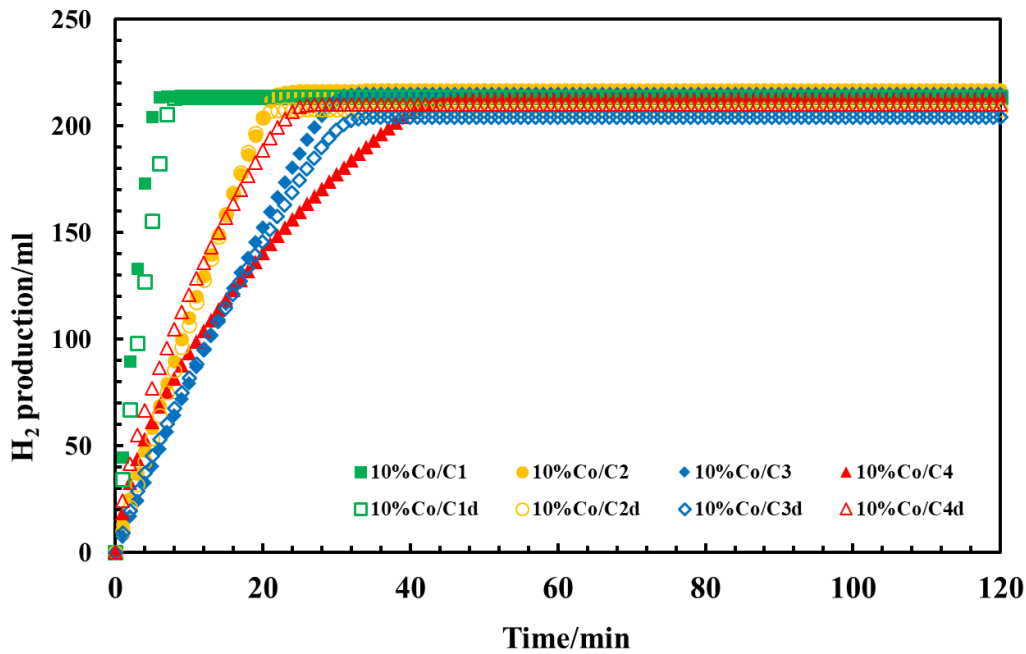


Fig. 6 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10%Co/C₁~10%Co/C_{4d} catalysts. The reaction were performed at 50°C. Where the catalysts were reduced at 500°C for 1h before the catalytic reaction.

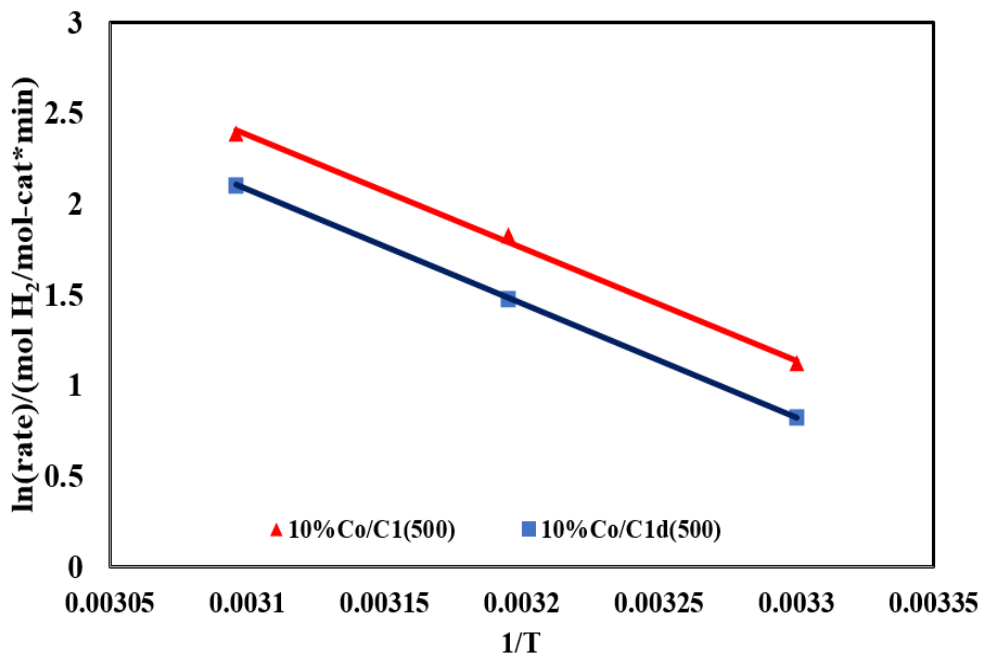


Fig. 7 Arrhenius plot of the catalytic hydrolysis of NaBH₄ with 10%Co/C₁ and 10%Co/C_{1d} catalysts at 30°C~50°C.

研究中使用鈷金屬作為觸媒，而鈷金屬是第一列過度金屬，其組態為d⁷，一般而言金屬的催化活性與其吸附能力有關，因此本研究希望藉由在鈷觸媒中加入第二種金屬如鐵(d⁶)與鎳(d⁸)，來改變鈷觸媒的吸附能力，藉以提升其催化產氫活性，其結果如圖8所示，在C₁系列加入0.5%鐵或0.5%鎳，不幸的是，加入的第二種金屬都無法提升其催化活性，甚至會減弱其催

化活性。因此，在氫燃料電池發電的實驗中，將使用C₁(10%Co)系列作為觸媒來催化NaBH₄水解產氫發電。

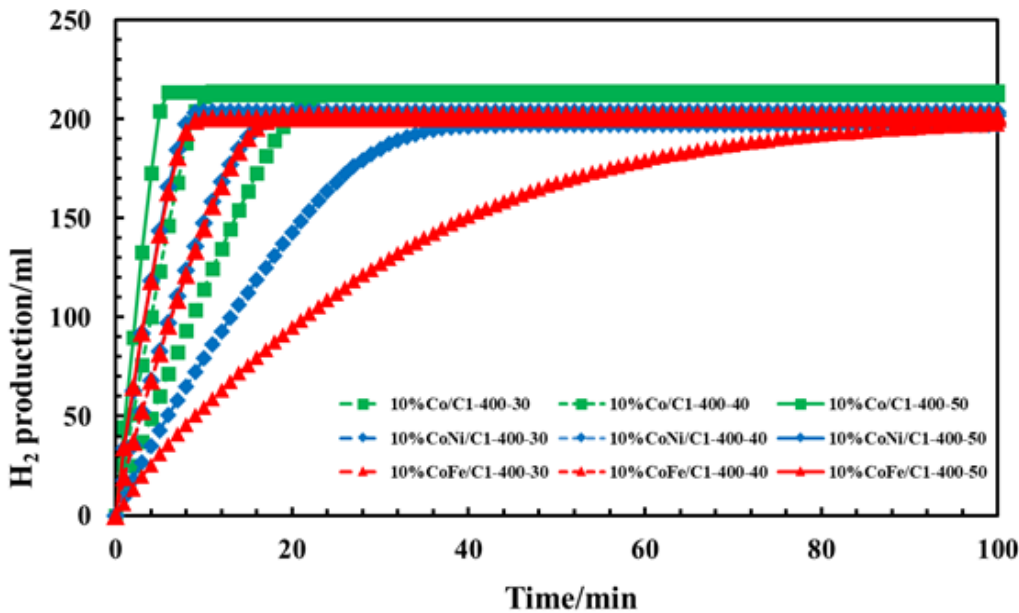


Fig. 8 H₂ production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by 10% Fe/C₁、10% Co/C₁、10% Ni/C₁ catalysts. The reaction were performed at 30°C ~50°C. Where the catalysts were reduced at 400°C and 500°C for 1h before the catalytic reaction.

二、整合產氫系統與氫燃料電池發電測試

為測試C₁(10%Co)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2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產品所需的電壓，此亦證明，此證明，咖啡渣鈷觸媒應用於可攜式氫燃料電池發電是具有可行性的。

伍、結論

將咖啡渣分為經索氏萃取器萃取過後的脫脂咖啡渣與未脫脂咖啡渣兩大類，再用四種不同製備方法製備八種鈷觸媒(C_{1~4}和C_{1d~4d})，咖啡渣經550 碳化所製得的觸媒，並400 還原，其催化水解硼氫化鈉產氫活性依序為：C₃>C_{4d}>C₂>C_{3d}>C_{2d}>C₄>C_{1d}>C₁；在若在

500 還原，其結果則為： $C_1 > C_{1d} > C_{2d} > C_2 > C_{4d} > C_3 > C_{3d} > C_4$ 。C₁製程的咖啡渣鈷觸媒產氫活性最佳，其產氫速率在反應溫度為30、40、50下，分別達到1569.1 ml/min·g-cat、3179.0 ml/min·g-cat及5579.0 ml/min·g-cat，其活化能為51.7kJ/mole。用C₁觸媒催化產氫發電得知，單顆氫燃料電池可產生~0.3 V電壓，串聯兩顆則電壓提升至~0.6 V，可以驅動微型馬達風扇，由此結果可知，適當串聯氫燃料電池，可將電壓增加到符合電子產品所需，證明咖啡渣鈷觸媒應用於可攜式氫燃料電池發電是具有可行性的。

陸、參考資料及其他

- Barbir, F. (2009) Transition to renewable energy system with hydrogen as an energy carrier, *Energy*, v. 34, p.308–312.
- Bogdanovic, B.; Brand, R. A.; Marjanovic, A.; Schwickardi, M.; Tölle, J. (2000) Metal-doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials, *J. Alloys and Compds.*, V.302, p.36–58.
- Bogdanovic, B.; Brand, R. A.; Marjanovic, A.; Schwickardi, M.; Tölle J. (2000) Metal-doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd*, v.302(1-2), p.36-58.
- Chen, Y.; Kim, H. (2008) Use of a nickel-boride-silica nanocomposite catalyst prepared by in-situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. *Fuel Process Technol.*, v.89(10), p.966-972.
- Chen, Y.; Kim, H. (2008) Ni/Ag/silica nanocomposite catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ solution, *Mater Lett*, v.62(8-9), p.1451-1454.
- Chen, Y.; Kim, H. (2010) Preparation and application of sodium borohydride composites for portable hydrogen production, *Energy*, v.35(2), p.960-963.
- Chen, Y. B.; Kim, H. (2008) Use of a nickel-boride-silica nanocomposite catalyst prepared by in-situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride, *Fuel Processing Technology*, v.89, p.966–972.
- Fernandes, V. R.; Pinto, A. M. F. R.; Rangel, C. M. (2010) Hydrogen production from sodium borohydride in methanol-water mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.35(18), p.9862-9868.
- Fu, Q. J.; Tsang, S. C. (2006) Tin and tin-titanium as catalyst components for reversible hydrogen storage of sodium aluminum hydride, *Fuel*, v.85(14-15), p.2141-2147.
- Galli, S.; De Francesco, M.; Monteleone, G.; Oronzio, R.; Pozio, A. (2010) Development of a compact hydrogen generator from sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, v.35(14), p.7344-7349.
- Gislon, P.; Prosini, P. P. (2011) Devices for producing hydrogen via NaBH₄ and LiH hydrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, v.36(1), p.240-246.
- Haertling, C.; Hanrahan, J. R. J.; Smith, R. (2006) A literature review of reactions and kinetics of lithium hydride hydrolysis, *J. Nucl. Mater.*, v.349(1-2), p.195-233.
- Krishnan, P.; Advani, S. G.; Prasad, A. K. (2009) Thin-film CoB catalyst templates for the

hydrolysis of NaBH₄ solution for hydrogen generation, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.86, p.137–144.

Kojima, Y.; Suzuki, K.; Kawai, Y. (2006) Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO₂, *J. Power Sources*, v.155(2), p.325-328.

Larichev, Y. V.; Netskina, O. V.; Komova, O.V.; Simagina, V. I. (2010) Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis, *Inter. J. Hydrogen Energy*, v.35, p.6501–6507.

Li, Q.; Kim, H. (2012) Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst, *Fuel Processing Technology*, v.100, p.43–48.

Liang, Z.; Li, Q.; Li, F.; Zhao, S.; Xia, X. (2017) Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst, *Inter. J. hydrogen energy*, v.42, p.3971-3980.

Liu, B. H.; Li, Z. P.; Chen, L. L. (2008) Alkaline sodium borohydride gel as a hydrogen source for PEMFC or an energy carrier for NaBH₄-air battery, *J. Power Sources*, v.180, p.530–534.

Moradian, A.; Bahadoran, F.; Shirazi, L.; Zamani, Y. (2018) Fischer-Tropsch synthesis: Variation of Co/ -Al₂O₃ catalyst performance due to changing dispersion, reducibility, acidity and strong metal-support interaction by Ru, Zr and Ce promoters, *Inter. J. Chem. Reactor Eng. | v. 16(2)*, p.102-112.

Neumann, S.; Doeblner, H. H.; Keil, S.; Alexandra J. Erdt, A. J.; Gutsche, C.; Borchert, H. Kolny-Olesiak, J.; Parisi, J.; Bäumer, M.; Kunz, S. (2020) Effects of Particle Size on Strong Metal–Support Interactions Using Colloidal “Surfactant-Free” Pt Nanoparticles Supported on Fe₃O₄. *ACS Catalysis*, v.10 (7), p.4136-4150.

Pitcher, G. K.; Kavarnos, G. J. (1997) A test assembly for hydrogen production by the hydrolysis of solid lithium hydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, v.22(6), p.575-579.

Pozio, A.; De Francesco, M.; Monteleone, G.; Oronzio, R.; Galli, S.; D’Angelo, C. (2008) Apparatus for the production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.33(1), p.51-56.

Prozorov, T.; Wang, J.; Ebner, A. D.; Ritter, J. A. (2006) Sonochemical doping of Ti-catalyzed sodium aluminum hydride, *J. Alloys Compd.* v.419(1-2), p.162-171.

Shanmugam, Y. ; Lin, F. Y. ; Chang, T. H.; Yeh, C. T. (2003) Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments, *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.1044-1047.

Sridechprasat, P.; Suttisawat, Y.; Rangsunvigit, P.; Kitiyanan, B.; Kulprathipanja, S. (2011) Catalyzed LiBH₄ and MgH₂ mixture for hydrogen storage, *Inter. J. Hydrogen Energy*, v.36, p.1200–1205.

Wang, L.; Li, Z.; Liu, X.; Zhang, P.; Xie, G. (2015) Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co-W-P supported on -Al₂O₃, Elsevier.

Wu, C.; Wu, F.; Bai, Y.; Yi, B.; Zhang, H. (2005) Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Materials Letters*, v.59, p.1748–1751.

Xia, G. L.; Guo, Y. H.; Wu, Z. X.; Yu, B. (2009) Enhanced hydrogen storage performance of LiBH₄-Ni composite, *J. Alloys and Compds.*, v.479, p.545–548.

Xu, D. Y.; Wang, H. Z.; Guo, Q. J.; Ji, S. F. (2011) Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH_4 , Fuel Processing Technology, v.92, p.1606–1610.

Yong, M.; Yang, M. (2012) SMSI-like behavior and Ni promotion effect on NiZnAl catalysts in steam reforming of methanol, May, Catalysis Communications v.22, p.68–73.