

石墨烯改性 NiY 分子筛的合成及催化析氢性能研究

胡 丽 王 改 薄 琼 杨冬花* 赵 煜 董志帅

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘 要 利用原位合成法、还原法和浸渍法合成了石墨烯改性 NiY 分子筛, 分别得到还原氧化石墨烯(rGO)-NiY、h-rGO-NiY 和 j-rGO-NiY 分子筛。利用 X 射线衍射仪、红外光谱和扫描电镜表征石墨烯改性 NiY 分子筛, 结果表明: 改性后, 样品具有较高的结晶度, 保持 NiY 分子筛的骨架结构, 晶粒尺寸增大到 $3\mu\text{m}$ 左右。在微生物电解池(MEC)阴极对石墨烯改性 NiY 分子筛进行催化析氢活性评价, 评价结果为: 12h 内, rGO-NiY 分子筛的最大电流密度 $8.10\text{A}/\text{m}^2$, 产气量 11.1mL , 氢气净产量 9.29mL , 表现出优异的催化析氢性能。

关键词 NiY 分子筛, 石墨烯, 微生物电解池, 催化析氢

Synthesis and hydrogen evolution performance of graphene modified NiY zeolite

Hu Li Wang Gai Bo Qiong Yang Donghua Zhao Yu Dong Zhishuai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A series of graphene modified NiY zeolites (including rGO-NiY, h-rGO-NiY and j-rGO-NiY zeolites) were synthesized through in-situ method, reduction method and dipping method, respectively. With the help of XRD, FT-IR and SEM characterizations, high crystallinity, intact skeleton structure and big particle size ($\sim 3\mu\text{m}$) were realized and confirmed after modification. Most importantly, the graphene modified NiY zeolites can be used as cathode catalyst in microbial electrolysis cell (MEC) to separate hydrogen. The evaluation of rGO-NiY showed as follows: during 12h, the maximum current density reached to $8.10\text{A}/\text{m}^2$, gas production were 11.1mL (pure hydrogen: 9.29mL), demonstrating the excellent catalytic activity of hydrogen evolution.

Key words NiY zeolites, graphene, microbial electrolysis cell, catalytic activity of hydrogen evolution

微生物电解池(MEC)制氢是一种新型制氢技术, 在处理污水的同时获得清洁高效的能源。受操作工艺和阴极材料催化性能等因素的制约, MEC 制氢技术的推广受到限制。为提高 MEC 催化析氢性能, 优化 MEC 阴极材料成为重要的突破口, 阴极材料的优化主要包括增强阴极金属材料的电催化活性以及增大阴极材料的比表面积。

阴极催化析氢材料通常采用 Pt 等贵金属, Call 等^[1]利用涂有 Pt 的碳纸作为阴极材料, 获得较高产氢速率和氢气产量。由于 Pt 的价格过于昂贵, 且在污水处理过程中易与 CO 结合中毒失活^[2-3], 导致催化析氢成本增大。为降低成本, 很多学者将目光转向非贵金属, 例如将 Ni 或 Ni 合金作阴极^[4-5], 发现

其具有较高的电催化活性, 催化结果可等同 Pt 电极。为增大阴极材料的比表面积, 较多研究的是石墨基 Ni 杂化电极^[6-7], 但是石墨烯的二维结构在催化过程中依然存在局限性。本课题组^[8]已利用原位合成法, 将 Ni 负载至 Y 分子筛中, 合成了 NiY 分子筛。NiY 分子筛具有三维孔道结构, 较大的比表面积、较强的氧化还原能力和较低的过电势, 表现出较高的析氢活性。

为进一步增强 NiY 分子筛的催化析氢活性, 本课题组尝试将石墨烯与 NiY 分子筛复合, 有望将二者优势互补。与传统阴极材料相比, 本研究中采用的材料价格低廉、性能优良且清洁高效, 符合节能环保理念且具有极大地应用潜力。

基金项目: 山西省自然科学基金(2014011014-6)

作者简介: 胡丽(1989-), 女, 硕士, 主要研究方向为催化新材料。

联系人: 杨冬花。

1 实验部分

1.1 原料

氢氧化钠(分析纯),天津市申泰化学试剂有限公司;偏铝酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;硅溶胶(质量分数 30%),北京兴达信化工公司;六水硝酸镍(分析纯),天津光复科技发展有限公司;水合肼(质量分数 80%),焦作市德信化工有限公司;氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、去离子水,实验室自制。

1.2 石墨烯改性 NiY 分子筛的合成

1.2.1 NiY 分子筛的合成

导向剂的制备:按照摩尔比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=(0.9\sim 1.3):(0.14\sim 0.22):1:(18\sim 25)$ 投料,向烧杯中依次加入去离子水、氢氧化钠、偏铝酸钠、硅溶胶。搅拌均匀后,35℃ 水浴恒温 15~20h 备用。

NiY 分子筛的合成:按摩尔比为 $n(\text{NiO}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=(0.005\sim 0.2):(0.9\sim 1.3):(0.3\sim 0.45):1:(47\sim 80):(0.1\sim 0.01)$,将氢氧化钠、偏铝酸钠、硅溶胶、六水硝酸镍依次加入到去离子水中,最后加入占总体积 4%~6%的导向剂搅拌均匀。高温晶化后焙烧,得到含镍 Y 分子筛,记为 NiY 分子筛。

1.2.2 石墨烯改性 NiY 分子筛的合成

(1)原位合成法:在合成 NiY 分子筛的过程中,按照摩尔比 $n(\text{SiO}_2):n(\text{rGO})=1:0.1\sim 0.01$ 加入超声均匀的 rGO,后经高温晶化后焙烧,得到石墨烯改性 NiY 分子筛,记为 rGO-NiY 分子筛。

(2)还原法:在合成 NiY 分子筛的过程中,按照摩尔比 $n(\text{SiO}_2):n(\text{GO})=1:0.1\sim 0.01$ 加入 GO,后经高温晶化、洗涤后,用水合肼还原,焙烧,得到石墨烯改性 NiY 分子筛,记为 h-rGO-NiY 分子筛。

(3)浸渍法:取一定质量的 NiY 分子筛,按质量比 $m(\text{GO}):m(\text{NiY})=0.08\sim 0.4$,将 GO 水溶胶加入到盛有 NiY 分子筛的烧杯中,搅拌 24h 后,向混合体系中加入水合肼还原,焙烧。得到 rGO 改性含镍 Y 分子筛,记为 j-rGO-NiY 分子筛。

1.3 分子筛的表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Shimadzu/XRD-6000 型,厦门兴锐达自动化设备有限公司)对试样进行分析,Cu K α 光源配后单色器,40kV $\times$ 30mA,扫描范围 5~35°,扫描速率 8°/min 步长 0.02°;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Shimadzu/

FT-IR-8400 型,日本岛津公司)测试试样的结果;采用扫描电子显微镜(SEM, FEI NOVA-NANO 型,公司)分析试样形貌,放大倍数 1~4 万倍;气体组分分析采用气相色谱仪(GC950 型,上海海欣色谱公司)。

1.4 阴极材料的制备

将 4mg 样品加至 5mL 无水乙醇中超声 2~3h,分散均匀。用碳纸作为阴极载体,将分散后的样品滴涂在碳纸上,干燥后用 5% Nafion 溶液,使样品固定在碳纸上。

1.5 MEC 催化析氢装置

微生物电解池为实验室自制,采用单室反应器(体积 100mL),营养液由基质(1g/L 葡萄糖)、磷酸缓冲溶液(PBS,调节基质 pH)和微量矿物质溶液(钙、镁和锰等微量元素)组成,活性污泥(取自污水处理厂提供产电菌),阳极为碳毡(附着活化好的产电菌),参比电极 Ag/AgCl 电极,阴极为负载分子筛的碳纸。控温 35℃ 和外加电压 0.7V 下启动 MEC,利用排水集气法收集气体并测量气体体积,随后使用气相色谱分析气体组分。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO 和 rGO 的 XRD 谱图。由图可知,GO 在 $2\theta=11.0^\circ$ 左右有较强衍射峰,为晶面(111)的衍射。还原后,11.0°处衍射峰消失,在 24.8°左右出现较强宽化峰,表明 GO 完全被还原为 rGO^[9]。

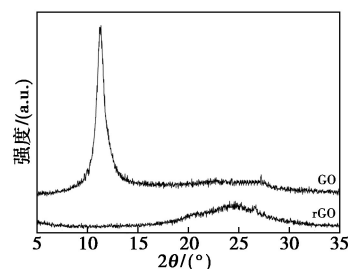


图1 GO 和 rGO 的 XRD 谱图

图 2 为改性前后 NiY 分子筛样品的 XRD 谱图。由图可知,在 $2\theta=6.3^\circ, 10.2^\circ, 11.9^\circ, 15.7^\circ, 18.7^\circ, 20.3^\circ, 23.6^\circ, 26.9^\circ, 31.3^\circ$ 处观察到分别归属于 Y 型分子筛的(111)、(220)、(311)、(331)、(511)、(440)、(533)、(642)和(555)晶面的特征峰^[10],峰强度较高,基线平稳,与 NiY 相比,特征峰变化不大。且均未出现 GO 和 rGO 的特征峰,说明加入 GO 或 rGO 后基本没有影响 Y 型分子筛的结构。因为 GO 或 rGO 的含量较少,Y 的衍射峰将

rGO 的衍射峰覆盖,因而观测不到石墨烯的特征峰。

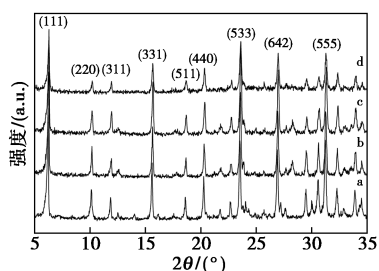


图 2 NiY(a)、rGO-NiY(b)、h-rGO-NiY(c)和 j-rGO-N(d)的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 3 为改性前后 NiY 分子筛样品的 FT-IR 谱图。由图可见,改性后样品的 FT-IR 谱图与 NiY 相近,均出现与 NiY 分子筛对应的特征峰。其中 460cm^{-1} 处为 T—O(T=Si 或 Al)四面体的弯曲振动, 569cm^{-1} 处为双环的外部连接, 670cm^{-1} 处为 T—O 的对称伸缩振动峰, 765cm^{-1} 处为 O—T—O 的对称伸缩振动峰, 997cm^{-1} 处为 O—T—O 的反对称伸缩振动峰。这与文献[11]FT-IR 谱图基本一致,说明样品具有 Y 型分子筛骨架结构,且石墨烯改性对分子筛骨架几乎没有影响。

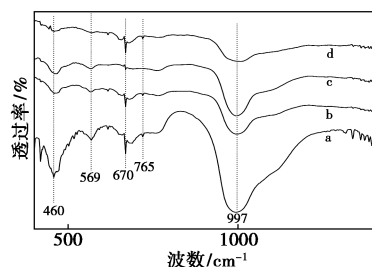


图 3 NiY(a)、rGO-NiY(b)、h-rGO-NiY(c)和 j-rGO-N(d)的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 4 为改性前后 NiY 分子筛样品的 SEM 图。由图可知, NiY 分子筛形貌为片状堆叠结构和纳米片交错生长结构,颗粒间有少量聚集,晶粒表面光滑,结晶度较高,晶粒尺寸在 $2\mu\text{m}$ 左右。利用原位合成法改性后, rGO-NiY 分子筛尺寸略有增大,且未发现层状结构的石墨烯,但存在较多碎屑。这可能是因为利用原位合成法合成分子筛之前,将 GO 还原为 rGO,石墨烯中环氧基团和羟基等基团减少,石墨烯片层之间斥力减小,从而出现了聚集现象^[12]。h-rGO-NiY 和 j-rGO-N 的分子筛颗粒略有增大,在 $3\mu\text{m}$ 左右,且均能观察到明显片状结构 rGO,夹杂或包裹在分子筛周围,聚集程度降低。这

是因为还原法和浸渍法的 GO 还原过程是在 GO 与分子筛混合后进行,分子筛处于石墨烯之间,一定程度上阻止了石墨烯的聚集。因此,3 种石墨烯改性方法均对分子筛的形貌、尺寸产生了影响。

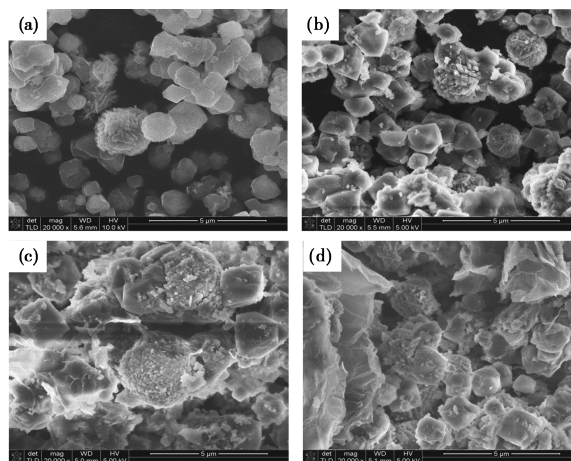


图 4 NiY(a)、rGO-NiY(b)、h-rGO-NiY(c)和 j-rGO-NiY(d)的 SEM 图

2.4 催化析氢评价

时间对 MEC 阴极电流密度和产气量的影响见图 5。由图 5(a)可知, MEC 运行的 12h 内,电流密度逐渐增加。前 6h 内电流密度变化速率较大,后 6h 内,电流密度增加速率减小,其中 Pt 电极和 h-rGO-NiY 电极的电流密度基本趋于稳定。rGO-NiY、h-rGO-NiY 和 j-rGO-NiY 电极的最大电流密度分别是 $8.10\text{A}/\text{m}^2$ 、 $5.15\text{A}/\text{m}^2$ 和 $6.80\text{A}/\text{m}^2$, Pt 电极的最大电流密度达到 $9.58\text{A}/\text{m}^2$ 。由于 MEC 开始启动时,基质中有机物含量较高,细菌活性较强,电子转移速率较快,表现出电流密度增加较快;

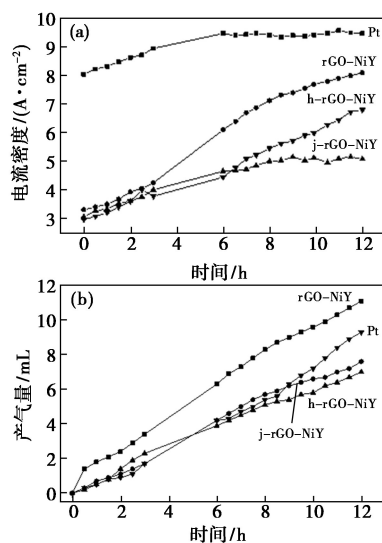


图 5 时间对 MEC 阴极电流密度(a)和产气量(b)的影响

随着细菌的分解作用,基质中的有机物浓度降低,产生的氢气也促进嗜氢菌繁殖,抑制了产电菌的活性,所以电流密度增幅减小^[13-14]。由图 5(b)可知,在 MEC 运行的 12h 内,3 种样品的产气量均呈逐渐增加的趋势。

比较电流密度与产气量的变化情况可以发现,rGO-NiY、h-rGO-NiY 和 j-rGO-NiY 的电流密度越大对应的产气量越多。这是因为阳极碳毡上的产电菌分解有机物产生电子的同时也生成质子和 CO 等气体,质子经营养液扩散至阴极,电子经过外电路到达阴极,与质子结合产生氢气、甲烷等气体^[15],所以电流密度与产气量存在相关性。Pt 电极具有较高的电流密度,产气量却低于 rGO-NiY 电极,可能由于 Pt 电极导电性优良,但是易发生中毒,催化活性下降所以电流密度较高,产气量较低。

MEL 阴极的气体组分见表 1。由表可知,产气主要成分有 H₂、CO₂、CH₄ 和 CO, rGO-NiY、h-rGO-NiY、j-rGO-NiY 和 Pt 电极的最终产气量分别为 11.1 mL、7.6 mL、7.0 mL 和 9.3 mL,与 Pt 电极相比,rGO-NiY、h-rGO-NiY 和 j-rGO-NiY 电极的产气量分别是 Pt 电极的 1.19 倍、0.82 倍和 0.75 倍,H₂ 体积含量在 80% 左右,H₂ 净产量分别是 9.29 mL、6.72 mL 和 5.34 mL。结合产气量与 H₂ 产量,可知原位合成法改性 rGO-NiY 分子筛的产气量和 H₂ 产量最高,表现出优于 Pt 电极的析氢性能。rGO-NiY 分子筛具有良好的催化析氢活性与其特殊的结构,以及分子筛与 rGO 之间的协同作用密不可分。

表 1 MEC 阴极的气体组分

样品	V(H ₂)/ %	V(CO)/ %	V(CH ₄)/ %	V(CO ₂)/ %	总体积/ mL	氢气体 积/mL
Pt	94.66	0.005	2.20	3.06	9.3	8.80
rGO-NiY	83.73	5.462	4.36	5.79	11.1	9.29
h-rGO-NiY	88.41	2.475	5.41	3.38	7.6	6.72
j-rGO-NiY	76.33	3.564	11.31	8.52	7.0	5.34

注:V 为气体体积分数。

3 结论

本实验利用原位合成法、还原法和浸渍法合成了石墨烯改性 NiY 分子筛,并表征了 3 种改性方法下石墨烯改性 NiY 分子筛的物相、骨架和形貌。结果表明:利用原位合成法石墨烯改性后,对 NiY 分子筛的结晶度和骨架基本没有影响,分子筛粒径增大,约为 3 μm;进一步利用微生物电解池对石墨烯

改性 NiY 的催化析氢活性评价,评价结果为:在 12h 内,利用原位合成法合成的 rGO-NiY 分子筛,最大电流密度为 8.10 A/m²,产气量为 11.1 mL,氢气净产量达 9.29 mL,表现出优异的催化析氢性能。

参考文献

- [1] Call D, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3401-3406.
- [2] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, et al. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 598-603.
- [3] Liu M Y, He Y Q, Mao Z Q, et al. CO-poisoning mechanism of anodic electrocatalyst in proton-exchange membrane fuel cell[J]. Chin J Power Sources, 2002, 26(z1): 247-249.
- [4] Jeremiasse A W, Hamelers H V M, Saakes M, et al. Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(23): 12716-12723.
- [5] Jeremiasse A W, Bergsma J, Kleijn J M, et al. Performance of metal alloys as hydrogen evolution reaction catalysts in a microbial electrolysis cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 10482-10489.
- [6] Ren Z D, Meng N, Shehzad K, et al. Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition[J]. Nanotechnology, 2015, 26(6): 1-8.
- [7] Liu T T, Shao G J, Ji M T, et al. Synthesis of MnO₂-graphene composites with enhanced supercapacitive performance via pulse electrodeposition under supergravity field[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 215: 160-166.
- [8] 胡丽, 杨冬花, 赵煜, 等. NiY 分子筛在微生物电解池阴极析氢性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(5): 607-614.
- [9] Yang Y H, Sun H J, Peng T J, Huang Q. Acta phys-chim[J]. Sin, 2011, 27(3): 736.
- [10] Zhou J H, Luo Y B, Zong B N. Formation mechanism of porous molecular sieve Y composite[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, 43(1): 26-31.
- [11] Weitkamp J, Wei B U, Ernst S. New aspects and trends in zeolite NaY[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 94: 346-380.
- [12] Huang G J, Chen Z G, Li M D. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. Acta Chimica Sinica, 2016, 74: 789-799.
- [13] Guo L, Lu M, Li Q, et al. A comparison of different pretreatments on hydrogen fermentation from waste sludge by fluorescence excitation-emission matrix with regional integration analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1): 197-208.
- [14] Zhou Q, Zou Z H, Xie L, et al. Seed sludge pretreatment for fermentative biohydrogen[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2010, 38(7): 1029-1035.
- [15] Wagner R C, Call D F, Logan B E. Optimal set anode potentials vary in bioelectrochemical systems[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6036-6041.

收稿日期: 2018-01-05