



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113774429 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202110964625.X

(22) 申请日 2021.08.19

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

(72) 发明人 王建芝 左训行 郭自依

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

G25B 11/095 (2021.01)

G25B 1/04 (2021.01)

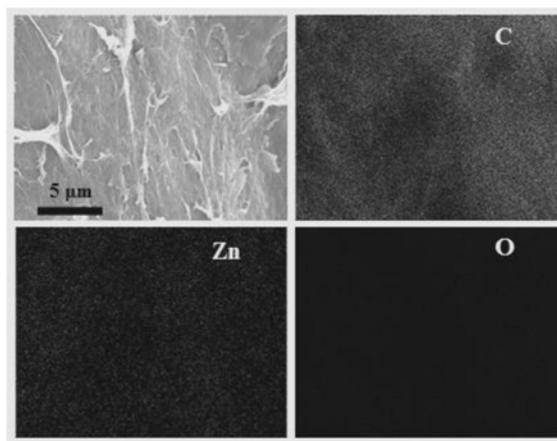
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用,制备方法包括步骤:将石墨粉与硝酸钠混合,缓慢滴入酸溶液,然后加入锰源,搅拌反应,洗涤、离心后得到氧化石墨烯溶液;向所述氧化石墨烯溶液内加入锌源、二甲基咪唑水溶液,超声搅拌均匀,置于高压反应釜内进行水热反应,反应结束后将产物冷冻干燥,得到气凝胶;将所述气凝胶置于马弗炉内进行煅烧,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶。本发明涉及的制备方法简单,反应条件温和,制得的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶结构稳定、活性位点数量多,有利于提高电催化析氢的效率。



1. 一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - S1、将石墨粉与硝酸钠混合,缓慢滴入酸溶液,然后加入锰源,搅拌反应,洗涤、离心后得到氧化石墨烯溶液;
  - S2、向所述氧化石墨烯溶液内加入锌源、二甲基咪唑水溶液,超声搅拌均匀,置于高压反应釜内进行水热反应,反应结束后将产物冷冻干燥,得到气凝胶;
  - S3、将所述气凝胶置于马弗炉内进行煅烧,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1所述锰源包括二氧化锰、锰酸钾、硫酸锰和高锰酸钾中的一种,所述酸溶液包括浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸中的一种。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤S1所述石墨粉与所述硝酸钠、所述酸溶液和所述锰源的用量比例在(0.2g-0.7g):(0.3g-0.9g):(15ml-50ml):(1.2g-4.9g)范围内。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤S1所述搅拌反应的时间在10min至2h范围内。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述锌源包括氯化锌、硝酸锌和硫酸锌中的一种。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述水热反应的条件包括反应温度在100℃至300℃范围内、反应时间在6h至19h范围内。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述锌源的浓度在40mg·L<sup>-1</sup>至100mg·L<sup>-1</sup>范围内,所述二甲基咪唑水溶液的浓度在30mg·L<sup>-1</sup>至80mg·L<sup>-1</sup>范围内,所述锌源与所述二甲基咪唑水溶液的体积比在2:1至6:5范围内。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3所述煅烧的条件包括氢气气氛、煅烧温度在300℃至900℃范围内、煅烧时间在1h至6h范围内。
9. 一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶,其特征在于,采用权利要求1-8任一项所述的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法制备。
10. 一种如权利要求9所述的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶在电解水析氢中的应用。

## 一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新材料技术领域,具体而言,涉及一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 在众多新能源中,氢能具有燃烧热值高并且产物无污染,属于近年来非常热门的清洁能源。电解水制氢是目前工艺最成熟的制氢工艺,水作为原料,质子经还原成为氢气,即分解水的还原半反应,然而这个反应需要在某些催化剂的作用下进行。高效的催化剂是可以降低析氢的过电位,或是提高其在析氢过程中的电流密度,过渡金属化合物在析氢反应中的应用研究备受关注。

[0003] 金属有机框架化合物(MOFs)作为一种具有高比表面积、大孔隙等优点的晶态纳米多孔材料,ZIF-8(MOFs的一种)是以咪唑及其衍生物为有机配体,二价的过渡金属离子( $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 等)为配位点,自组装形成的具有沸石结构的纳米多孔材料,因其具有咪唑基团、丰富的氮原子、高比表面积和高孔隙率等优点,被认为是一种具有很高研究价值的电催化材料。然而ZIF-8容易在制备过程中会产生团聚的现象,难以控制。

[0004] 石墨烯(graphene)因其特殊单原子结构,使其具有良好的导热和导电性能、高的比表面积、较好的化学稳定性等一系列优异的性能,成为目前研究最热的材料之一。

[0005] 因此,如何展现3D石墨烯网络和ZIFs的协同效应,提高金属有机框架化合物和石墨烯在电化学析氢方面的应用,研究开发ZIF-8/GO以及ZIF-8/石墨烯复合材料具有较高研究价值。

### 发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明提供一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用,实现金属有机框架化合物和石墨烯的有效复合,以此提高复合气凝胶的电催化性能。

[0007] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0008] 一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0009] S1、将石墨粉与硝酸钠混合,缓慢滴入酸溶液,然后加入锰源,搅拌反应,洗涤、离心后得到氧化石墨烯溶液;

[0010] S2、向所述氧化石墨烯溶液内加入锌源、二甲基咪唑水溶液,超声搅拌均匀,置于高压反应釜内进行水热反应,反应结束后将产物冷冻干燥,得到气凝胶;

[0011] S3、将所述气凝胶置于马弗炉内进行煅烧,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶。

[0012] 可选地,步骤S1所述锰源包括二氧化锰、锰酸钾、硫酸锰和高锰酸钾中的一种,所述酸溶液包括浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸中的一种。

[0013] 可选地,步骤S1所述石墨粉与所述硝酸钠、所述酸溶液和所述锰源的用量比例在(0.2g-0.7g):(0.3g-0.9g):(15ml-50ml):(1.2g-4.9g)范围内。

[0014] 可选地,步骤S1所述搅拌反应的时间在10min至2h范围内。

[0015] 可选地,步骤S2所述锌源包括氯化锌、硝酸锌和硫酸锌中的一种。

[0016] 可选地,步骤S2所述水热反应的条件包括反应温度在100℃至300℃范围内、反应时间在6h至19h范围内。

[0017] 可选地,所述锌源的浓度在 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,所述二甲基咪唑水溶液的浓度在 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,所述锌源与所述二甲基咪唑水溶液的体积比在2:1至6:5范围内。

[0018] 可选地,步骤S3所述煅烧的条件包括氢气气氛、煅烧温度在300℃至900℃范围内、煅烧时间在1h至6h范围内。

[0019] 本发明另一目的在于提供一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶,采用上述所述的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法制备。

[0020] 本发明第三目的在于提供上述所述的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶在电解水析氢中的应用。

[0021] 相对于现有技术,本发明提供的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶及其制备方法与应用具有以下优势:

[0022] (1) 本发明通过以定向原位生长在石墨烯表面的金属有机框架结构为前驱体,将其煅烧还原后得到碳包裹的金属纳米化合物,金属纳米化合物均具有良好的微观形貌以及孔道结构;此外,金属有机框架中有机配体二甲基咪唑的支撑,石墨烯片层在水热反应中可以交联组装成为三维气凝胶结构,由此使制得的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶结构稳定、活性位点数量多,有利于提高电催化析氢的效率。

[0023] (2) 本发明涉及的制备方法简单、原料简单易得,反应条件温和,并可调控复合气凝胶的组分含量,适用于工业化生产。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1为本发明实施例1所述ZG-HA (co) 的扫描电镜SEM以及元素分析图;

[0026] 图2a-图2e为本发明实施例1所述N-G、Zn-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的透射电镜TEM图;图2f为本发明实施例1所述ZG-HA (co) 的粒径分布图;

[0027] 图3为本发明实施例所述Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的 $\text{N}_2$ -吸附解吸附图;

[0028] 图4为本发明实施例所述Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的X射线衍射图;

[0029] 图5为本发明实施例所述Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的拉曼光谱图;

[0030] 图6为本发明实施例所述Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的线性扫描极化曲线;

[0031] 图7为本发明实施例所述ZG-HA (co) 的稳定性测试表征图。

## 具体实施方式

[0032] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施例做详细的说明。

[0033] 应当说明的是,在本申请实施例的描述中,术语“一些具体实施例”的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施或实例。而且,描述的具体特征、结构、材料或特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0034] 本实施例所述的“在...范围内”包括两端的端值,如“在1至100范围内”,包括1与100两端数值。

[0035] 本发明实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0036] S1、将石墨粉与硝酸钠 $\text{NaNO}_3$ 混合,缓慢滴入酸溶液,然后加入锰源,搅拌反应,洗涤、离心后得到氧化石墨烯溶液;

[0037] S2、向氧化石墨烯溶液内加入锌源、二甲基咪唑水溶液,超声搅拌均匀,置于高压反应釜内进行水热反应,反应结束后将产物冷冻干燥,得到气凝胶;

[0038] S3、将气凝胶置于马弗炉内进行煅烧,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶。

[0039] 本发明通过以定向原位生长在石墨烯表面的金属有机框架结构为前驱体,将其煅烧还原后得到碳包裹的金属纳米化合物,金属纳米化合物均具有良好的微观形貌以及孔道结构;此外,金属有机框架中有机配体二甲基咪唑的支撑,石墨烯片层在水热反应中可以交联组装成为三维气凝胶结构,由此使制得的ZIF-8/石墨烯复合气凝胶结构稳定、活性位点数量多,有利于提高电催化析氢的效率。

[0040] 具体地,步骤S1中,锰源包括二氧化锰、锰酸钾、硫酸锰和高锰酸钾中的一种,酸溶液包括浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸中的一种。且石墨粉与硝酸钠 $\text{NaNO}_3$ 、酸溶液和锰源的用量比例在(0.2g-0.7g):(0.3g-0.9g):(15ml-50ml):(1.2g-4.9g)范围内。优选地,石墨粉的用量为0.45g, $\text{NaNO}_3$ 的用量为0.6g,锰源的用量为3g,酸溶液的用量为30mL。

[0041] 石墨粉与硝酸钠混合后滴入酸溶液,加入锰源后的搅拌反应的时间在10min至2h范围内。

[0042] 可以理解的是,气凝胶是一类具有发达孔隙结构的整体性材料,该发达孔结构具有密度低、热导电率小、孔隙发达等优点。制备的石墨烯气凝胶不仅具有常规气凝胶的优点、还具有炭气凝胶的导电特性以及独特的三维孔隙结构,而这种独特的结构使其比石墨烯具有更多的电化学反应活性位点,从而极大的提高了它的电学性能。

[0043] 具体地,步骤S2中,锌源包括氯化锌、硝酸锌和硫酸锌中的一种。其中,锌源的浓度在 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,二甲基咪唑水溶液的浓度在 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,锌源与二甲基咪唑水溶液的体积比在2:1至6:5范围内。

[0044] 高压反应釜内水热反应的条件包括反应温度在 $100^\circ\text{C}$ 至 $300^\circ\text{C}$ 范围内、反应时间在6h至19h范围内。

[0045] 通过水热反应可以在石墨烯表面定向原位生长金属有机框架结构,由于金属有机框架结构中有机配体二甲基咪唑的支撑,石墨烯片层在水热反应中可以交联组装成为三维气凝胶结构。

[0046] 具体地,步骤S3中,冷冻干燥后的气凝胶在马弗炉中煅烧,煅烧的条件包括氢气气氛、煅烧温度在300℃至900℃范围内、煅烧时间在1h至6h范围内。

[0047] 通过煅烧还原后可以得到碳包裹的金属纳米化合物,其合成了一系列的金属纳米化合物,均具有良好的微观形貌以及孔道结构,很好的制备出尺寸均一的金属化合物。

[0048] 本发明涉及的制备方法简单、原料简单易得,反应条件温和,并可调控复合气凝胶的组分含量,适用于工业化生产。

[0049] 本发明另一实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶,采用上述ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法制备。

[0050] ZIF-8/石墨烯复合气凝胶是以ZIF-8为前躯体,并通过与石墨烯的复合得到复合气凝胶,ZIF-8比表面积大、且具有规则的纳米结构,使所得复合气凝胶具有形貌可控和多孔性好的优点;石墨烯具有超高的导电性和大的比表面积,能提高ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的比表面积,进而增加电催化活性位点,从而增加其用于电催化析氢时的导电性。

[0051] 本发明又一实施例提供了ZIF-8/石墨烯复合气凝胶在电解水析氢中的应用。

[0052] 在上述实施方式的基础上,本发明给出如下ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法的具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数按质量计算。

[0053] 实施例1

[0054] 本实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0055] 1) 将0.5g石墨粉与0.3g  $\text{NaNO}_3$ 放入50mL三口烧瓶中,冰浴,机械搅拌,搅拌过程中将25mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 缓慢滴加其中,然后将2g  $\text{KMnO}_4$ 分5次缓慢加入,反应50min后去除冰浴,15℃机械搅拌24h。然后加入25mL水,继续搅拌30min;然后将30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 缓慢加入反应中,直至无气泡产生;反应结束后,取出混合物,用10wt%  $\text{HCl}$ 水溶液洗涤3次,离心分离,将沉淀重复用水洗涤数次直至中性,离心分离,取一定量沉淀再次分散在去离子水中,超声处理30min,即得到棕色的氧化石墨烯溶液。

[0056] 2) 配置浓度为 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌水溶液80mL与浓度为 $60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二甲基咪唑水溶液40mL,然后取50 $\mu\text{l}$ 配制好的硝酸锌水溶液加入到10mL置于20mL小药瓶的氧化石墨烯溶液( $2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )中,超声处理30min,得到均匀混合溶液;然后将50 $\mu\text{l}$ 二甲基咪唑水溶液缓慢滴加到混合物中,滴加完毕后超声处理30min,之后将小药瓶放入50mL高压反应釜中,保持在140℃反应24h;待高压反应釜冷却至室温,将形成的产物冷冻干燥得到气凝胶。

[0057] 3) 将气凝胶置于马弗炉内,在5%  $\text{H}_2$ 气氛、500℃温度下煅烧1h,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶,记为ZG-HA (co)。

[0058] 对实施例1制得的ZG-HA (co) 采用扫描电镜(SEM)以及元素分析进行结构表征,得到如图1所示的结果图。如图1所示,样品呈网状结构,且在交联处有异向的片层结合,说明了其三维多孔的结构,这些孔结构从微米到亚微米,为溶液介质的传递提供了良好的通道,另一方面,我们通过EDS mapping测试了样品的元素分布区域,发现各元素很好的散布在石墨烯片层上,说明了金属有机框架与石墨烯结合良好,分散十分均匀,这使得电催化反应时活性位点可以更好的展现出来,从而提高性能。

[0059] 对单一配体的复合物氮掺杂-石墨烯气凝胶(N-G)、氧化锌-石墨烯气凝胶(Zn-G)、

ZIF-8粒子混合复合物ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 进行结构表征,得到如图2-6所示的结果图。对比Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的结构特征,可以证明我们的结构设计在微观结构上的优势,利用无机配体交联所得的气凝胶展现出良好的比表面积与孔结构侧面说明了这种原位生长方法的可行性,即在ZG-HA (co) 中无机配体既起到了支撑的骨架交联剂作用,也充当了金属粒子的限域架构。同时这为设计新型碳基金属复合物提供了一种新思路。

[0060] 其中,图2a-图2e为本发明实施例所述N-G、Zn-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的透射电镜TEM图。图2a是对比样N-G的透射电镜图,可以看出其石墨烯表面光滑,未发现粒子的复合,而且其丰富的褶皱条纹说明了其交联的网状结构,这也符合金属有机框架中的无机配体作为交联剂将石墨烯片层进行了修饰。图2b是对比样Zn-G的透射电镜图,可以看出由于金属离子的介入,石墨烯片层在自组装过程中团聚严重,且锌离子由于静电作用吸附在其表面,但是如图所示的金属粒子发生了严重的团聚现象,这可能是由于金属粒子的成核生长现象,即水热反应时,金属粒子在石墨烯表面趋向于团簇状生长。图2c是对比样ZG-HA (pa) 的透射电镜图,可以看出ZIF-8粒子在石墨烯片层之间的分布并不均匀,团聚现象严重,这可能造成石墨烯孔道的堵塞,且ZIF-8粒子自身的孔结构被限制。正如我们所设想的,ZIF-8原位生长在石墨烯片层上的方法使得金属粒子得到了很好的分散,如图2d-e所示,在石墨烯表面均匀的分布着氧化锌纳米粒子,且石墨烯片层清晰,并未发生严重的团聚现象,这是由于锌离子首先吸附在了石墨烯的表面,然后无机配体分子再介入,填充在金属离子的空缺轨道上,使其在水热反应时受到限制,既得到这种高分散的粒子。图2f为ZG-HA (co) 的粒径分布图,从图2可以看出,其粒径分布在2-6nm之间,这一尺寸使得粒子的活性位点可以更好的裸露出来。

[0061] 图3为Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的 $N_2$ -吸附解吸附图,从图3中可以看出,Zn-G展现为Ⅲ型等温线,在低压区吸附作用很弱,这表明单一的金属离子会造成石墨烯的严重团聚,这不仅占用了石墨烯的活性位点,且自身不带有孔结构,影响复合物的比表面积与孔结构,这也与透射电镜所展现的相似。N-G、ZG-HA (pa) 和ZG-HA (co) 的 $N_2$ 吸附-解吸曲线显示了一个具有 $H_3$ 型滞后的IV型等温线,表明这些样品具有多孔结构。

[0062] 图4为Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的X射线衍射图,从图4可以看出,Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 均显示出以(001)晶面为中心的 $25.3^\circ$ 衍射峰,这说明了其石墨烯非结晶碳的组成。另外,ZG-HA (pa) 与ZG-HA (co) 这两个样品中均出现了ZnO的(100) (002) (101)晶面的特征峰,这说明所得粒子ZnO,然而,ZIF-8特征峰的出现可能是由于高温还原的不彻底,但是这也说明了两种方法均不会影响ZIF-8的晶体结构。

[0063] 图5为Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的拉曼光谱图,从图5可以看出,混合气凝胶的拉曼光谱与文献报道的GA的特征谱带相似,可以清楚地看到,GA的 $1350\text{cm}^{-1}$ 和 $1590\text{cm}^{-1}$ 处有两个强烈的谱带,分别对应于碳材料的D和G谱带。D与G带( $I_D/I_G$ )的强度比通常表示复合材料的缺陷程度。Zn-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的 $I_D/I_G$ 强度比分别为1.51, 1.42和1.45,均高于N-G(1.36)。ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的 $I_D/I_G$ 值的轻微增加归因于互连框架中掺杂的ZIF-8颗粒和皱纹,而Zn-G则因其无序的结构,以及团聚现象展现最高的 $I_D/I_G$ 强度比,这与BET的吸附曲线相佐。此外,ZG-HA (co) 的 $I_D/I_G$ 值的轻微增加可能是由于气凝胶不仅仅是物理混合物,而是涉及结构改变,而且缺陷结构可提供大量与其他分子结合的活性位点,这也解释了原位生长的方法。

[0064] 图6为本发明实施例所述Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的线性扫描极化曲线,从图6可以看出,其中Zn-G为一步锌离子与石墨烯水热所得产物,N-G为二甲基咪唑修饰的石墨烯气凝胶,ZG-HA (pa) 为ZIF-8粒子为前驱体制备的氧化锌石墨烯气凝胶,ZG-HA (co) 为石墨烯表面原位生长的ZIF-8粒子为前驱体制备的氧化锌石墨烯气凝胶。测试方法为线性伏安扫描法,扫描的电位窗口为-1.5V-1V,速率为 $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,底液为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液。由图可知,Pt/C的析氢起始过电位约为30mV,作为一个具有优异析氢性能的材料作为一个参照,不做论述。一般来说将 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度的过电位( $\eta_{10}$ ) 作为一个标准来衡量催化剂的活性,研究对象Zn-G、N-G、ZG-HA (pa) 以及ZG-HA (co) 的析氢起始电位分别约为203mV、201mV、177mV和154mV,这表明ZG-HA (pa) 的催化析氢性能最好,ZG-HA (pa) 次之,而配体对比组相对较差。

#### [0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0067] 1) 将0.5g石墨粉与0.45g  $\text{NaNO}_3$ 放入50mL三口烧瓶中,冰浴,机械搅拌,搅拌过程中将15mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 缓慢滴加其中,然后将3g  $\text{KMnO}_4$ 分5次缓慢加入,反应45min后去除冰浴,15℃机械搅拌48h。然后加入50mL水,继续搅拌30min;然后将30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 缓慢加入反应中,直至无气泡产生;反应结束后,取出混合物,用15wt% HCl水溶液洗涤3次,离心分离,将沉淀重复用水洗涤数次直至中性,离心分离,取一定量沉淀再次分散在去离子水中,超声处理30min,即得到棕色的氧化石墨烯溶液。

[0068] 2) 配置浓度为 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌水溶液80mL与浓度为 $60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二甲基咪唑水溶液40mL,然后取50 $\mu\text{l}$ 配制好的硝酸锌水溶液加入到10mL置于20mL小药瓶的氧化石墨烯溶液( $2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 中,超声处理30min,得到均匀混合溶液;然后将100 $\mu\text{l}$ 二甲基咪唑水溶液缓慢滴加到混合物中,滴加完毕后超声处理30min,之后将小药瓶放入50mL高压反应釜中,保持在160℃反应24h;待高压反应釜冷却至室温,将形成的产物冷冻干燥得到气凝胶。

[0069] 3) 将气凝胶置于马弗炉内,在5%  $\text{H}_2$ 气氛、400℃温度下煅烧2h,得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶ZG-HA (co)。

[0070] 对实施例2制得的ZG-HA (co) 进行稳定性测试,得到如图7所示的结果图。从图7可以看出,1000次CV扫描前后催化剂的析氢性能并没有明显的下降,说明ZG-HA (co) 作为析氢催化剂具有较高的稳定性,这可能是因为石墨烯片层与氧化锌之间的协同作用以及无机配体的支撑骨架作用增强了其纳米材料结构的稳定性。

#### [0071] 实施例3

[0072] 本实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0073] 1) 将0.3g石墨粉与0.45g  $\text{NaNO}_3$ 放入50mL三口烧瓶中,冰浴,机械搅拌,搅拌过程中将25mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 缓慢滴加其中,然后将2g  $\text{KMnO}_4$ 分6次缓慢加入,反应30min后去除冰浴,35℃机械搅拌48h。然后加入35mL水,继续搅拌30min;然后将30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 缓慢加入反应中,直至无气泡产生;反应结束后,取出混合物,用5wt% HCl水溶液洗涤3次,离心分离,将沉淀重复用水洗涤数次直至中性,离心分离,取一定量沉淀再次分散在去离子水中,超声处理30min,即得到棕色的氧化石墨烯溶液。

[0074] 2) 配置浓度为 $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌水溶液40mL与浓度为 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二甲基咪唑水溶液80mL,然后取50 $\mu\text{l}$ 配制好的硝酸锌水溶液加入到10mL置于20mL小药瓶的氧化石墨烯溶

液 ( $2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 中, 超声处理30min, 得到均匀混合溶液; 然后将50 $\mu\text{l}$ 二甲基咪唑水溶液缓慢滴加到混合物中, 滴加完毕后超声处理30min, 之后将小药瓶放入50mL高压反应釜中, 保持在180 $^{\circ}\text{C}$ 反应12h; 待高压反应釜冷却至室温, 将形成的产物冷冻干燥得到气凝胶。

[0075] 3) 将气凝胶置于马弗炉内, 在5% $\text{H}_2$ 气氛、600 $^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧1h, 得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶ZG-HA (co)。

[0076] 实施例4

[0077] 本实施例提供了一种ZIF-8/石墨烯复合气凝胶的制备方法, 包括如下步骤:

[0078] 1) 将0.3g石墨粉与0.3g  $\text{NaNO}_3$ 放入50mL三口烧瓶中, 冰浴, 机械搅拌, 搅拌过程中将15mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 缓慢滴加其中, 然后将3g  $\text{KMnO}_4$ 分6次缓慢加入, 反应20min后去除冰浴, 35 $^{\circ}\text{C}$ 机械搅拌24h。然后加入45mL水, 继续搅拌30min; 然后将30% $\text{H}_2\text{O}_2$ 缓慢加入反应中, 直至无气泡产生; 反应结束后, 取出混合物, 用5wt% $\text{HCl}$ 水溶液洗涤3次, 离心分离, 将沉淀重复用水洗涤数次直至中性, 离心分离, 取一定量沉淀再次分散在去离子水中, 超声处理30min, 即得到棕色的氧化石墨烯溶液。

[0079] 2) 配置浓度为80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌水溶液40mL与浓度为30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二甲基咪唑水溶液80mL, 然后取50 $\mu\text{l}$ 配制好的硝酸锌水溶液加入到10mL置于20mL小药瓶的氧化石墨烯溶液 ( $2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 中, 超声处理30min, 得到均匀混合溶液; 然后将50 $\mu\text{l}$ 二甲基咪唑水溶液缓慢滴加到混合物中, 滴加完毕后超声处理30min, 之后将小药瓶放入50mL高压反应釜中, 保持在200 $^{\circ}\text{C}$ 反应12h; 待高压反应釜冷却至室温, 将形成的产物冷冻干燥得到气凝胶。

[0080] 3) 将气凝胶置于马弗炉内, 在10% $\text{H}_2$ 气氛、300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧2h, 得到ZIF-8/石墨烯复合气凝胶ZG-HA (co)。

[0081] 虽然本发明公开披露如上, 但本发明公开的保护范围并非仅限于此。本领域技术人员在不脱离本发明公开的精神和范围的前提下, 可进行各种变更与修改, 这些变更与修改均将落入本发明的保护范围。

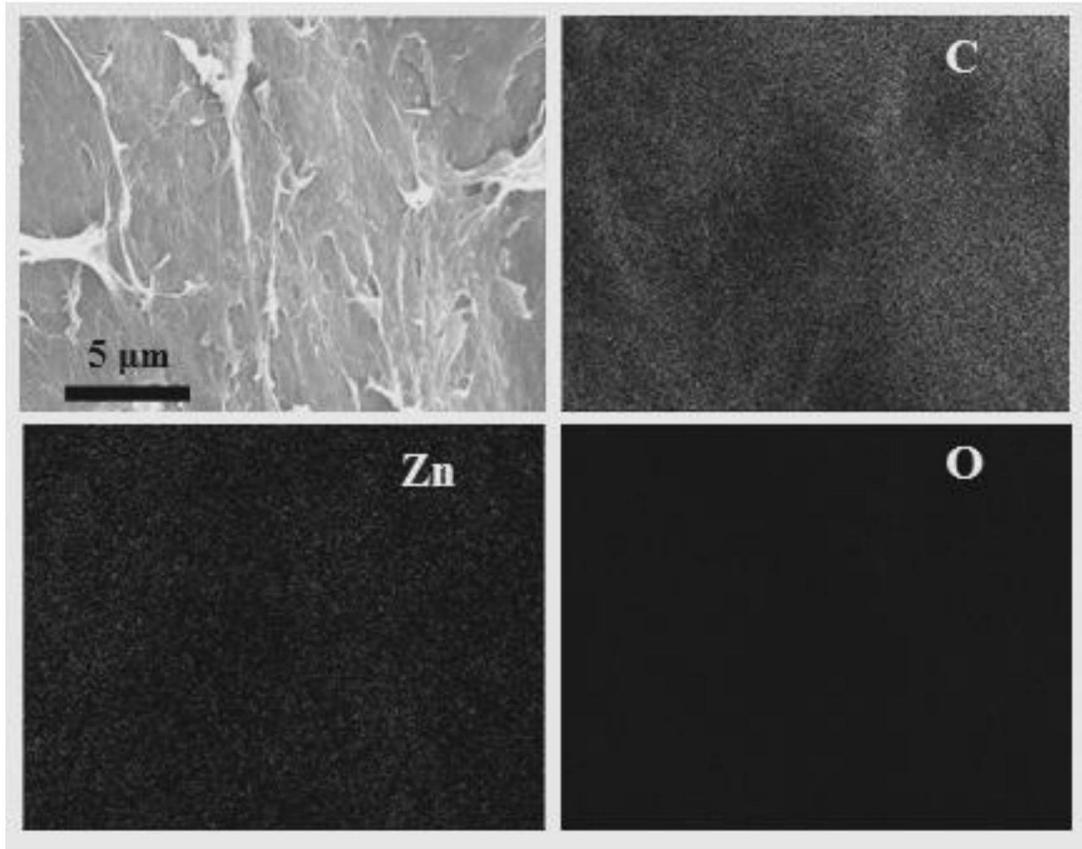


图1

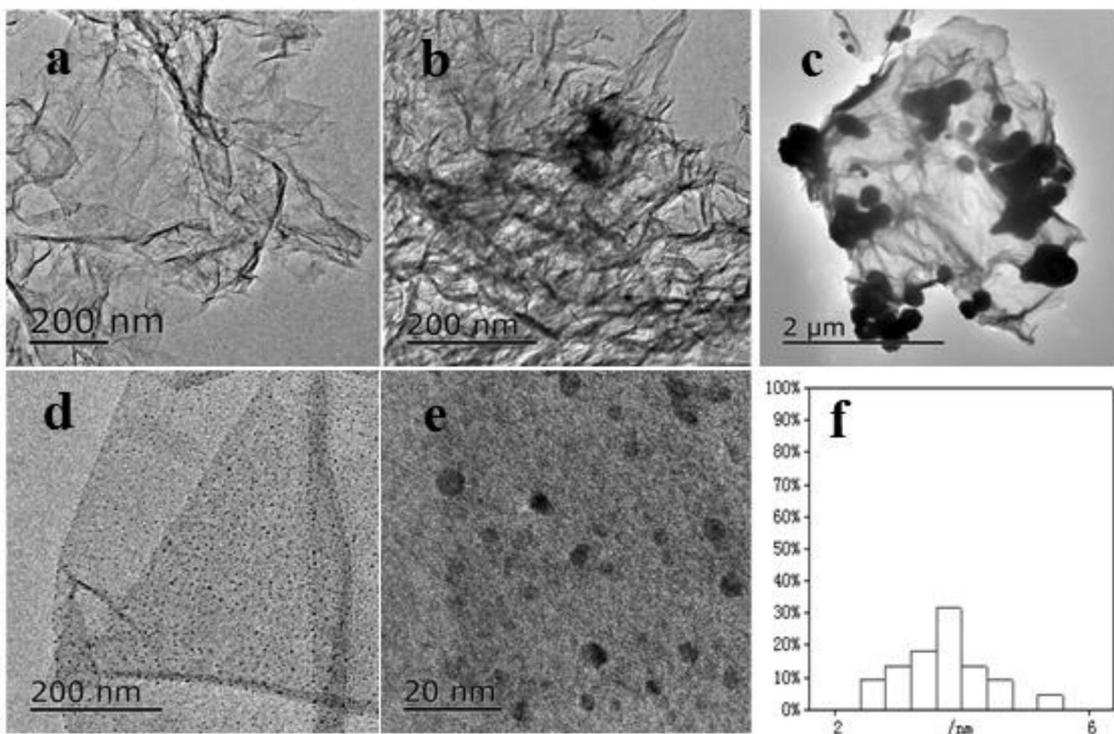


图2

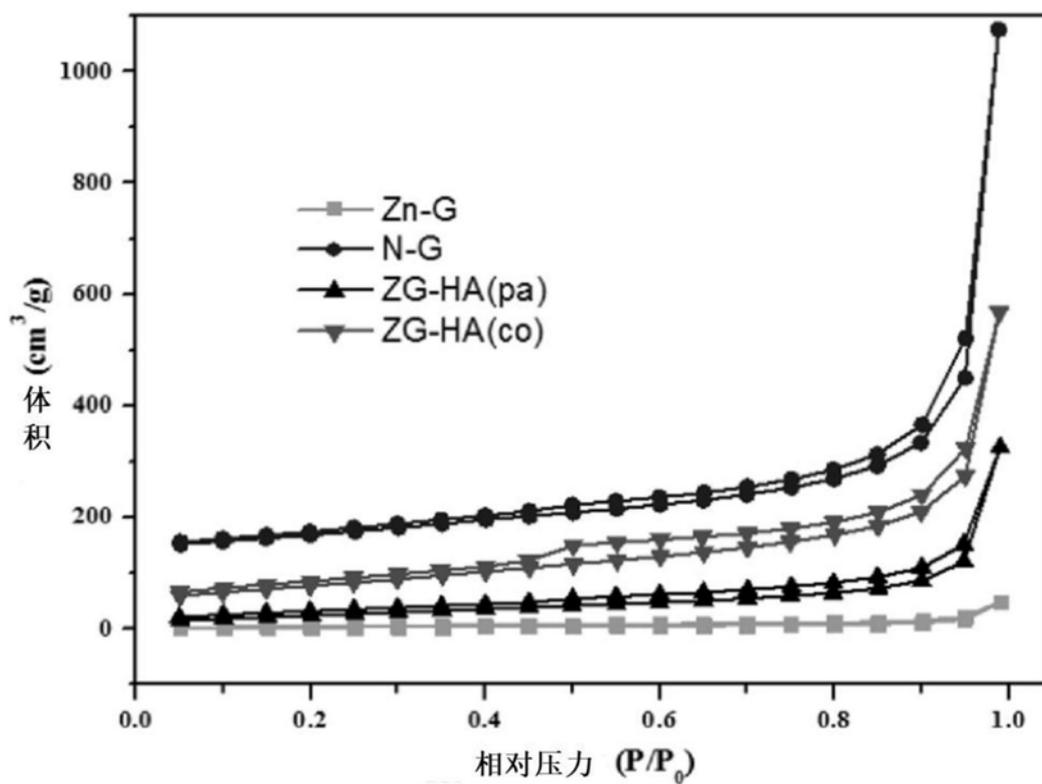


图3

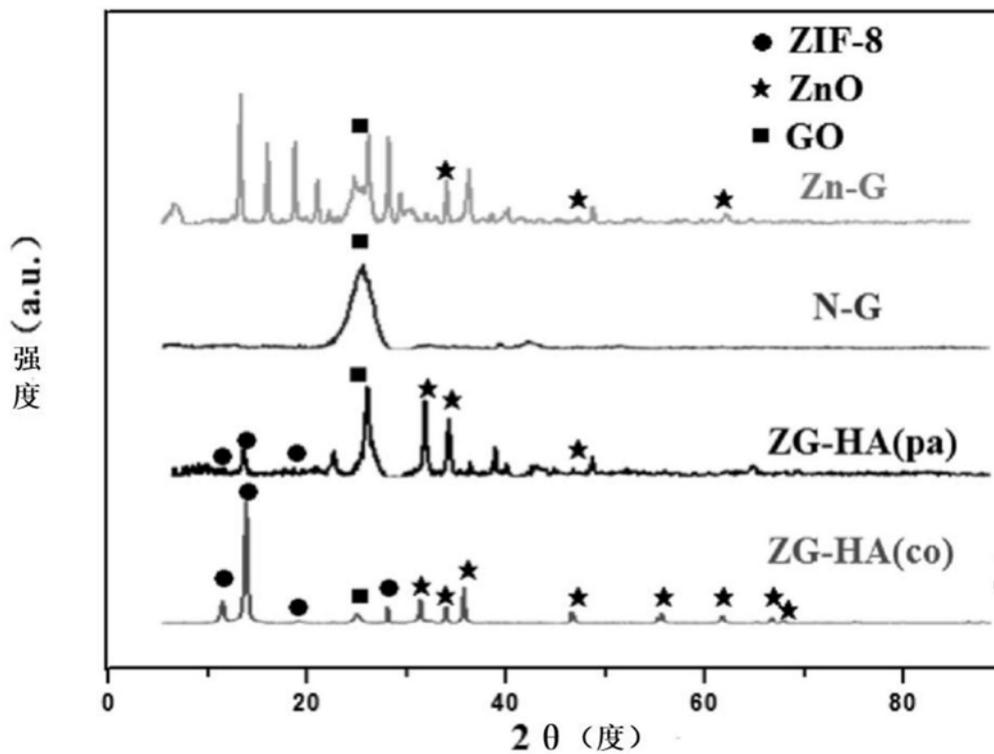


图4

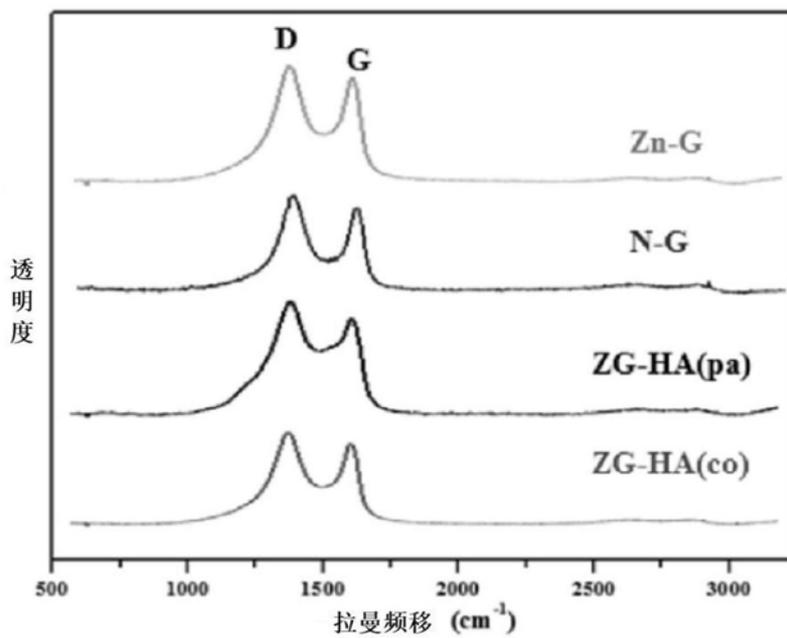


图5

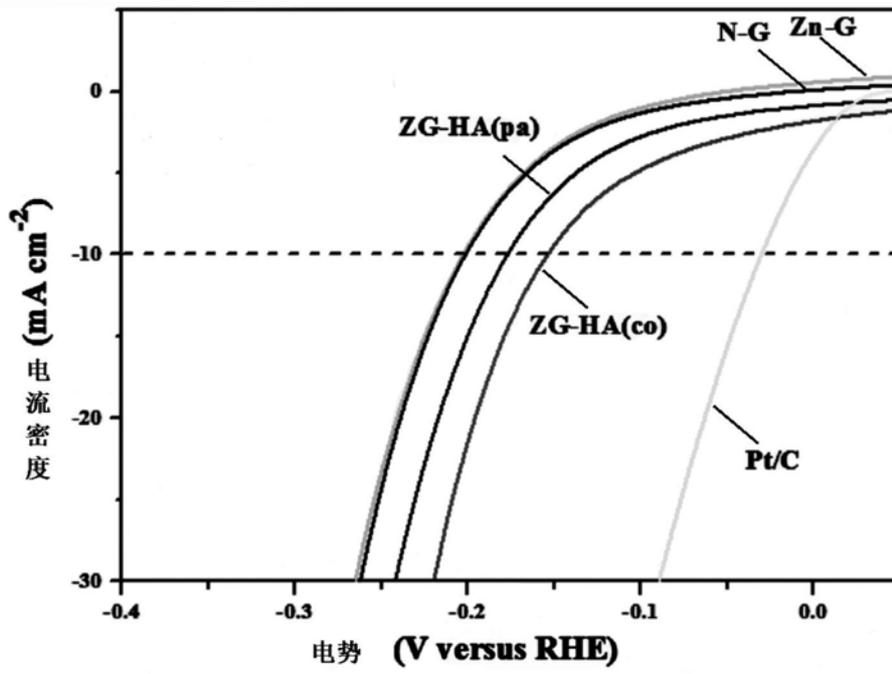


图6

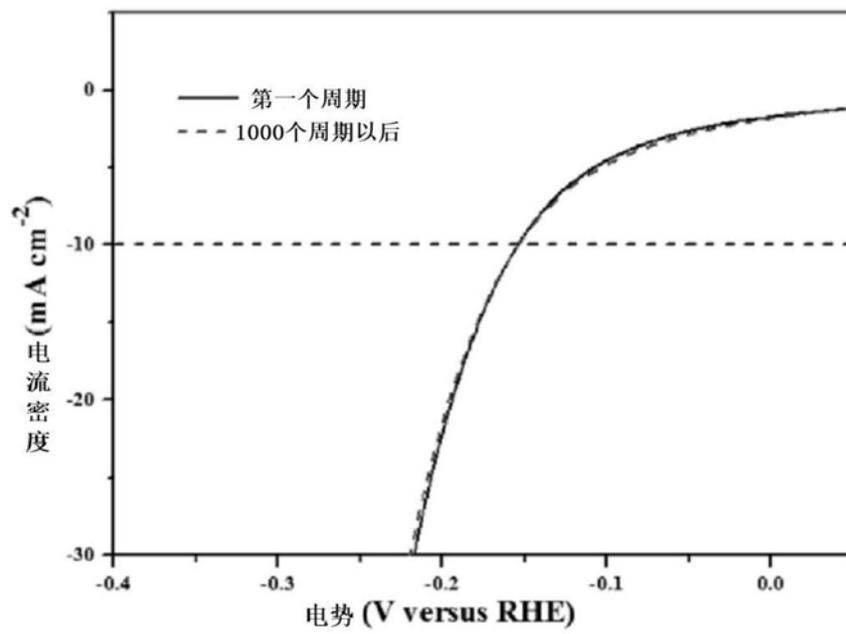


图7