http://pmse.scu.edu.cn

磁性ZIF-8/石墨烯气凝胶制备及油水分离性能

陈彰旭[1,2,3]，孟凡莉[1,2,3]，张丽丹[1,2,3]，朱丹琛[1,2,3]，傅明连[1,2,3]，吴玉璐[1,2,3]

（1. 莆田学院 环境与生物工程学院，福建 莆田 351100；2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室，福建 莆田 351100；
3. 福建省高校生态环境及其信息图谱重点实验室，福建 莆田 351100）

摘要：为解决溢油和有机污染物问题，以$NiFe_2O_4$为磁性载体、氧化石墨烯（GO）为气凝胶框架、ZIF-8为金属有机材料，通过化学还原法制备了一系列不同复合比的磁性ZIF-8/石墨烯气凝胶（GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8），探究了其对乙醇、正己烷、油酸、花生油、真空泵油5种有机溶剂的吸附性能。结果表明，该复合气凝胶具有高效的吸附分离能力（吸附能力是其自身质量的20.0~46.6倍），且均高于对照试验组的石墨烯气凝胶（GA）和磁性石墨烯气凝胶（GA/$NiFe_2O_4$）。进一步以正己烷为目标污染物进行循环试验，经过5次循环实验后，其吸附量降低不明显，降低幅度为1%~6%。此外，以真空泵油为目标污染物，考察了－60~140 ℃范围内复合气凝胶的高效吸附稳定性。这些优异性质的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶的开发有望为含油污水的油水分离处理提供借鉴。

关键词：石墨烯；磁性铁酸镍；沸石咪唑骨架；复合气凝胶；油水分离；有机溶剂；吸附

中图分类号：TQ427.2+6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）04-0137-10

随着现代工业的快速发展，水污染日益严重，其中工业含油废水污染和漏油事故屡见不鲜。石油开采、交通运输、油品生产、机械加工、纺织业生产等过程以及日常生活中会排放出大量的含油污水[1]。因此，水资源净化、油类循环再利用和可持续发展战略需求都亟待高效处理油水分离技术的提升[2]。目前溢油和含油废水的处理方法主要有物理、化学和生物学等方法[3~5]，其中吸附法具有简单高效、稳定性高的优点而深受关注，其吸附剂包括气凝胶、纳米纤维网膜、泡沫等[6~9]。姬开迪等制备了超轻多孔浒苔基气凝胶吸附剂，并考察b 其油水分离能力，吸附能力是其自身质量的68~200倍[7]；Doan等制备了一系列超疏水性的柔性静电纺丝纳米纤维/纳米网膜，对不混溶的轻/重油/水混合物分离效率高达94.6%以上[8]。

石墨烯因其密度小、亲油疏水性和多孔结构而成为高性能吸附材料的首选。高超教授团队制备的还原氧化石墨烯/碳纳米管复合气凝胶，其密度超低，且对油吸收容量高达215~743 g/g，在原油泄漏应急处理方面具有较好的应用前景[10]。此外，金属-有机骨架（MOFs）是一类新型有机-无机金属框架材料，其种类繁多，主要分为UIO，HKUST-1，MIL，IRMOFs和ZIFs等系列，目前研究较多的是MIL与ZIFs系列，其中沸石咪唑骨架（ZIF-8）是一种非常坚固多孔的配位聚合物，表现出较高的化学稳定性和热稳定性，同时ZIF-8具有制备原料成本低、合成简单等优点，在油水分离的应用上表现出高吸附能力和高分离效率，因而ZIF-8在油水分离领域崭露头角。侯鹏超在石墨烯气凝胶上负载ZIF-8制备了一系列轻质、超疏水型的复合气凝胶，对二氯甲烷的吸附容量高达98 g/g[11]。

基于此，本文拟解决工业含油废水污染和漏油事故问题，探索可在极端环境（－60~140 ℃）中表现

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0083
收稿日期：2024-02-25
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51778598，41771272）；福建省自然科学基金资助项目（2022J011163，2017J01590，2017J01710，2018J01510）；福建省科技特派员资金项目（F2023KTP064，ZF2024KTP0）；蒲田学院2024年度研究生科研项目（yjs2024020）
通讯联系人：陈彰旭，主要从事环境功能材料研究，E-mail: xuzhangchen@163.com

出高吸附性能、可循环使用、良好化学和热稳定性的气凝胶的构建和应用；基于石墨烯的优异疏水性和高比表面积、石墨烯和ZIF-8高吸附能力，同时以$NiFe_2O_4$为磁性载体，发挥三者的协同效应，制备出具有超疏水和高效处理油水分离的磁性ZIF-8/石墨烯气凝胶，以便磁性分离和提高复合气凝胶的循环使用性能。分别采用条件温和的溶液法制备了ZIF-8和水热法制备磁性$NiFe_2O_4$，再用化学还原法制备石墨烯/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶，并对其进行表征，分析复合气凝胶的结构、形貌、成分和性能，以正己烷、乙醇、油酸、花生油、优级真空泵油5种有机溶剂为被吸附剂，利用对比分析方法对5种油性物质进行吸附，计算其吸附量以确定气凝胶的吸附能力，并研究其选择性吸附、循环使用性和热稳定性，探究其油水分离效果。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

六水氯化铁、六水硫酸镍、六水硝酸锌、氢氧化钠、2-甲基咪唑、甲醇、无水乙醇、氧化石墨烯、L-抗坏血酸、正己烷、二氯甲烷、油酸、苏丹红III：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；花生油：鲁花；优级真空泵油：长城；MILL-Q高纯水。

冷冻干燥机：SCIENTZ-10N，宁波新芝生物科技股份有限公司；比表面积分析仪：MULTI AUTOLAB M204，瑞士万通公司；热重分析仪：SDT 650，美国沃特公司；紫外/可见分光光度计：UV2550，日本岛津公司；傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)：TENSOR27，德国布鲁克光谱仪器公司；X射线衍射仪：XRD-6100，日本岛津公司；场发射扫描电子显微镜：SU8000，日本Hitachi。

1.2 制备方法

1.2.1 磁性铁酸镍的制备：利用水热法制备$NiFe_2O_4$。称取5.3172 g $FeCl_3\cdot 6H_2O$和2.6305 g $NiSO_4\cdot 6H_2O$溶于30.0 mL去离子水，磁力搅拌10 min。将含有3.2472 g NaOH的30.0 mL水溶液加入上述混合溶液中并继续搅拌至均匀。在180 ℃水热反应10 h。用去离子水和无水乙醇各洗3次，真空干燥24 h，即得到$NiFe_2O_4$。

1.2.2 ZIF-8的制备：采用常温溶液沉淀法制备ZIF-8晶体。在室温，将含有0.7384 g $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$的50.0 mL甲醇溶液，缓慢加入到含有0.8129 g 2-甲基咪唑的50.0 mL甲醇溶液中，剧烈搅拌1 h，静置反应24 h。甲醇洗涤3次后真空干燥14 h，即为ZIF-8。

1.2.3 GA的制备：利用改进的化学还原方法制备石墨烯气凝胶[12]。将160 mgL-抗坏血酸溶于4.0 mL不同浓度的氧化石墨烯（1 mg/mL，2 mg/mL，3 mg/mL，4 mg/mL和5 mg/mL）分散液中，加入11.0 mL去离子水后超声分散均匀，在95 ℃加热60 min得到石墨烯水凝胶，用去离子水清洗3次，冷冻干燥后得到GA。

1.2.4 GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶的制备：采用化学还原法制备复合气凝胶[13]。在石墨烯分散液中加入10.0 mg磁性铁酸镍和不同质量的ZIF-8，以此制备4种不同质量比的复合气凝胶。根据ZIF-8的加入量，将产物命名为GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8-*x*，其中*x*代表ZIF-8的质量（分别为8.0 mg，12.0 mg，16.0 mg和20.0 mg），为方便记录将其简化为G-N-Z-X（G-N-Z-08，G-N-Z-12，G-N-Z-16和G-N-Z-20），详见Tab.1。称取160 mg L-抗坏血酸和一定量的$NiFe_2O_4$溶于16 mL 1 mg/mL的石墨烯分散液中超声至均匀，将上述合成的ZIF-8溶于3.5 mL甲醇加入混合溶液，剧烈振荡5次后置于95 ℃中反应1 h得到块状水凝胶。去离子水清洗数次后冷冻干燥，即可得GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶。

Tab. 1 Preparation of composites with different mass ratios

No.	Sample code	Sample name	*m*(ZIF-8) /mg
1	GA	GA	0
2	G-N	GA/$NiFe_2O_4$	0
3	G-N-Z-08	GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8-08	8.0
4	G-N-Z-12	GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8-12	12.0
5	G-N-Z-16	GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8-16	16.0
6	G-N-Z-20	GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8-20	20.0

1.3 测试与表征

1.3.1 气凝胶的表征：通过傅里叶变换红外光谱（FT-IR）、X射线衍射（XRD）、热重分析（TG）、比表面积分析（BET）、场发射扫描电镜（FESEM）等对复合气凝胶的结构、形貌、成分和性能进行分析。

1.3.2 气凝胶的油水分离性能分析：选取乙醇、正己烷、油酸、花生油、优级真空泵油等有机溶剂研究复合气凝胶的吸收性能。将10.0 mL有机溶剂加入到

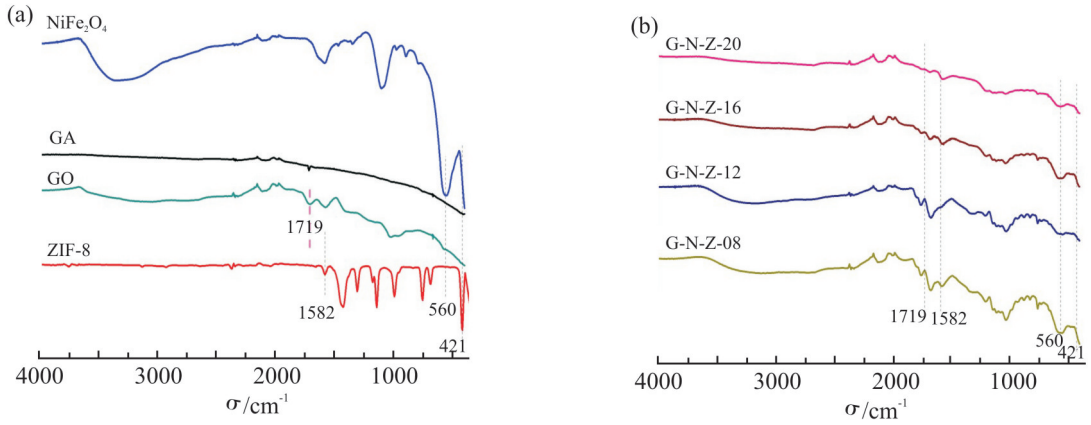


Fig. 1 FT-IR spectra of (a)ZIF-8, GO, GA, $NiFe_2O_4$ and (b)GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

20.0 mL西林瓶中，有机溶剂没过气凝胶，取不同气凝胶样品分别加入到上述溶剂中，称量西林瓶和样品的初始质量，浸泡30 min，达到吸附平衡后移出被吸附剂，并用滤纸将瓶壁的有机溶剂吸干后，再次称量西林瓶和样品质量，测定结果取3次测定后的平均值。吸附容量Q(单位g/g)用式(1)计算

$$Q=(m_c-m_b)/m_a \quad (1)$$

式中：m_c和m_b——分别代表样品吸附后和吸附前西林瓶和样品的质量；m_a——样品质量。

为了进一步探究GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶的吸附能力，以苏丹红III染色的正己烷为油相，考察单位时间内气凝胶对上述油水混合物的吸附容量。

1.3.3 气凝胶的循环使用性能分析：将10.0 mL正己烷加入装有已知质量的气凝胶的西林瓶中，经30 min达到吸收平衡后，吸出未吸附的正己烷，用滤纸吸干瓶壁的正己烷，称其质量，平行测定3次取平均值。将其放入60 ℃烘箱中加热直至正己烷完全蒸发，干燥后的气凝胶进行下一循环试验。重复5次循环，记录气凝胶每次循环使用后的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 产品结构、形貌和性能分析

2.1.1 红外光谱分析：Fig.1分别为ZIF-8，GO，GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的FT-IR图。从Fig.1可以发现，ZIF-8位于2500~3500 cm^{-1}处的伸缩振动分别属于—NH—，—CH_3—和—OH官能团；1582 cm^{-1}处的峰是由咪唑环上N—H的弯曲和伸缩振动引起的；而1350~1500 cm^{-1}属于咪唑环的振动区；另外，位于421 cm^{-1}处的吸收峰归属Zn-N的伸缩振动峰[14]。在1719 cm^{-1}处有来源于GO上羰基和羧基的C=O伸缩振动峰，但在GA上该峰强度较弱，说明经过化学还原后，氧化石墨烯中的含氧官能团部分被还原，得到较理想的石墨烯。$NiFe_2O_4$对应560 cm^{-1}吸收峰为Fe—O键的红外吸收峰。从Fig.1所示的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶谱图中，波数为1582 cm^{-1}处是N—H特征峰，在低波数421 cm^{-1}有Zn—N伸缩振动峰；在1719 cm^{-1}处的C=O伸缩振动峰出现红移得到1755 cm^{-1}的特征峰；并且在560 cm^{-1}处也有Fe—O的特征峰。以上分析说明了GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶被成功制备。

2.1.2 X射线衍射分析：Fig.2是ZIF-8，GO，GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的XRD图。从Fig.2中可以发现，ZIF-8在2θ=7.4°，10.3°，12.9°和18.0°处有衍射峰，与霍江波制备的ZIF-8特征衍射峰位置一致[14]。GO在2θ=10.7°，17.1°，42.8°有典型的衍射峰，而GA只保留了17.5°的衍射峰，说明GO被较好地还原，同时也反映了GA气凝胶骨架由极少层石墨烯片堆叠构成。从$NiFe_2O_4$中可知，在2θ=31.4°，36.1°，44.2°，57.5°，63.1°处具有明显的衍射峰，这些衍射峰与$NiFe_2O_4$标准XRD图(JCPDS No.10-0325的标准卡片)的特征衍射峰一致。

GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8在2θ=31.4°，36.1°，44.2°，57.5°，63.1°出现衍射峰，这与立方结构$NiFe_2O_4$的(220)，(311)，(400)，(511)和(440)晶面一一对应，并且在2θ=7.3°，12.7°，18.1°处出现衍射峰，分别对应ZIF-8的(011)，(112)，(222)晶面，并且随着ZIF-8质量增

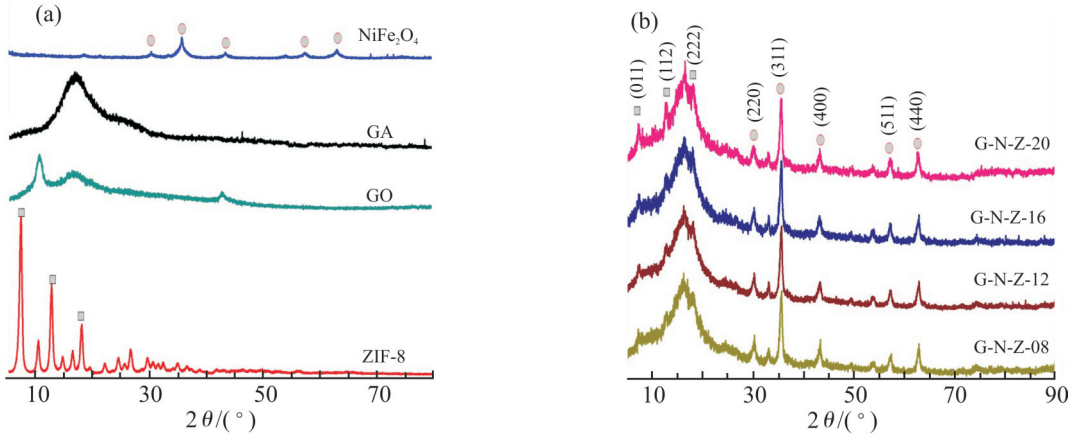


Fig. 2 XRD spectra of (a)ZIF-8, GO, GA, $NiFe_2O_4$ and (b)GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

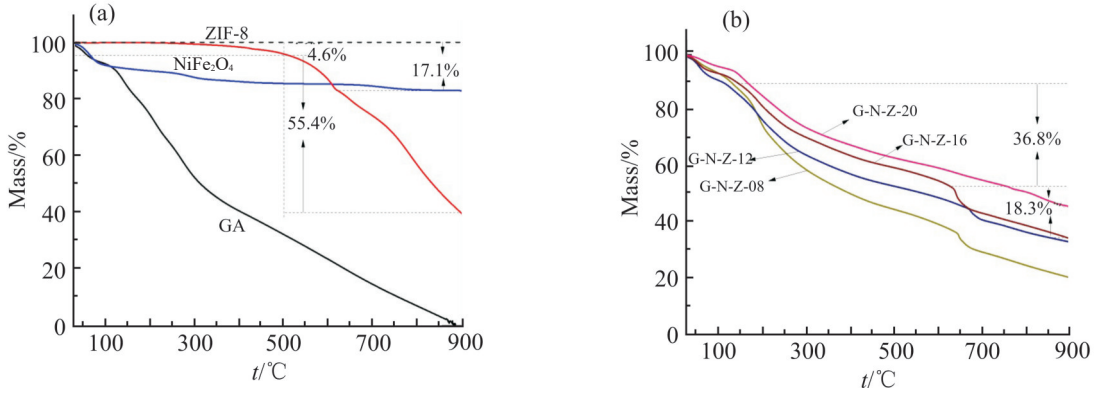


Fig. 3 TGA curves of (a)ZIF-8, GA, $NiFe_2O_4$ and (b)GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

Tab. 2 Physical property of ZIF-8, GA, $NiFe_2O_4$ and GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

Samples	BET /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size /nm	Density/ ($mg \cdot cm^{-3}$)
ZIF-8	1138.53	0.92	19.77	
GA	1.89	0.01	23.97	5.87
$NiFe_2O_4$	109.08	0.23	7.35	
GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8	9.89	0.02	23.39	6.66

大，特征峰强度增大。结果表明，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶中均有石墨烯、ZIF-8和$NiFe_2O_4$的特征衍射峰，进一步说明了GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶被成功制备。

2.1.3 热稳定性能分析：Fig.3是ZIF-8，GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的热失重分析图。由Fig.3可知，ZIF-8低于500 ℃时失重约4.6%，这可能是由于自身携带的水分的散失；当温度从500 ℃升高到900 ℃时，其失重率约为55.4%，大幅度的失重可能是因为ZIF-8的有机金属骨架在高温被破坏分解成ZnO[14]。GA在150 ℃时开始出现第2次失重，可能是由于GA表面还含有未还原的含氧官能团。$NiFe_2O_4$在加热过程中没有质量增加，而且总质量损失只有17.1%左右，说明$NiFe_2O_4$的热稳定性高，没有被氧化。GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8在150 ℃约36.8%的失重是GA少量未还原的含氧官能团的分解引起，在630 ℃左右出现第2次失重，失重约18.3%可归因于ZIF-8的分解。并且随着ZIF-8质量的增大，复合气

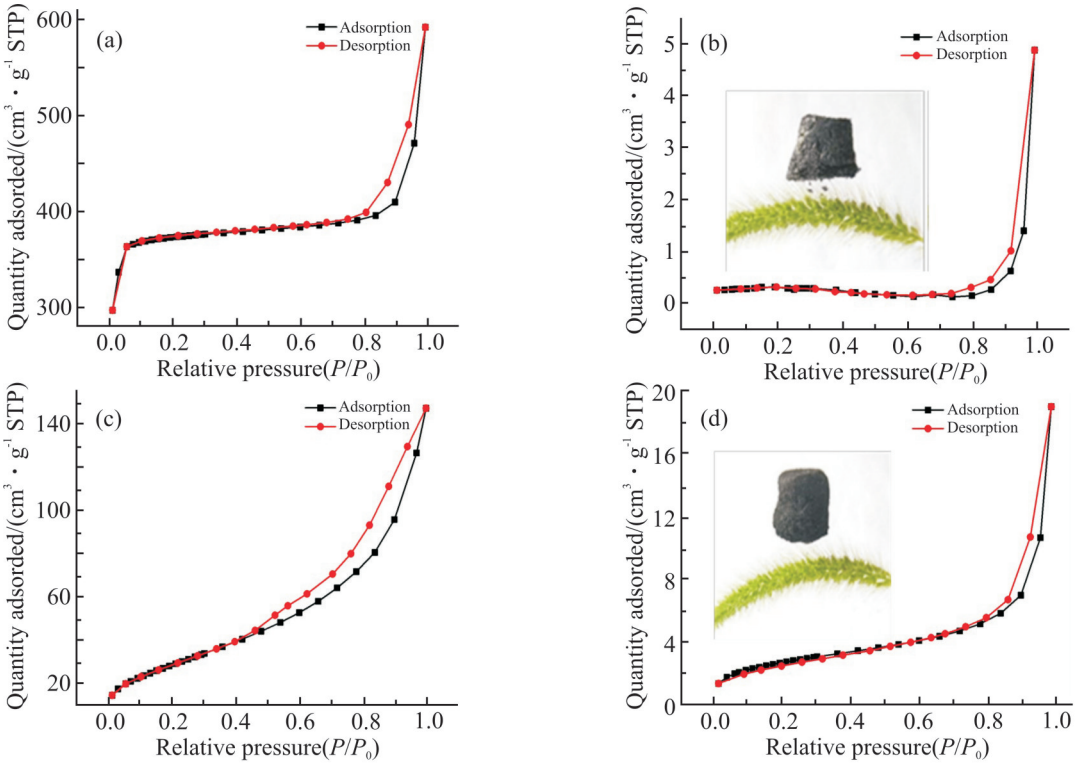


Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherm of (a) ZIF-8, (b) GA, (c) $NiFe_2O_4$ and (d) GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

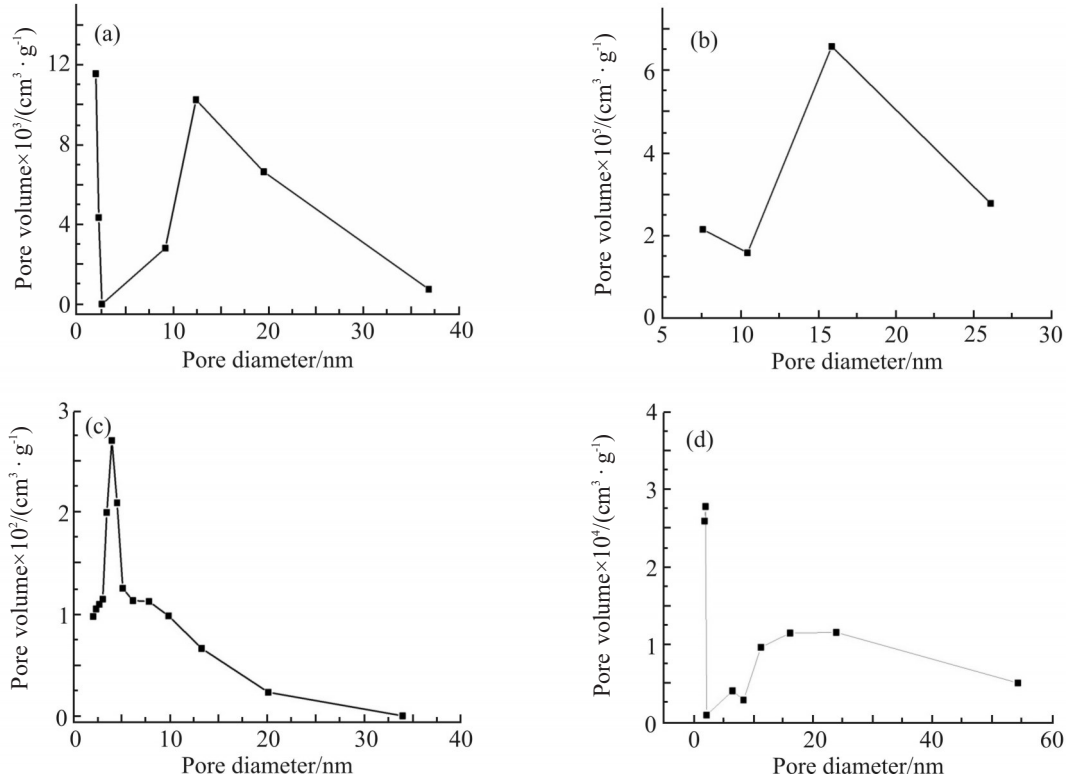


Fig. 5 Pore size distributions of (a) ZIF-8, (b) GA, (c) $NiFe_2O_4$ and (d) GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels

凝胶的热稳定性越来越高。

2.1.4 比表面积分析：ZIF-8，GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的比表面积、平均体积和平均孔径如Tab.2所示。由表可知，GA的比表面积为1.89 m^2/g，而掺杂后的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8则为9.89 m^2/g，显然，掺杂后的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8增大了4.23倍，有利于油水吸附分离；而孔体积和平均孔径基本上相似，这可能是少量ZIF-8和$NiFe_2O_4$复合在GA的孔道上，对其孔体积和平均孔径影响不显著。这些数据表明，ZIF-8和$NiFe_2O_4$在形成GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶的过程中起着至关重要的作用。此外，GA，GA/$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8密度依次为5.87 mg/cm^3，6.01 mg/cm^3和6.66 mg/cm^3。Fig.4和Fig.5分别为ZIF-8，GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的N_2吸附-脱附等温线和孔径分布图。由Fig.4可知，ZIF-8具有典型的I型等温线，在低压下表现出大量的微孔吸附[14]；GA，$NiFe_2O_4$和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8均为典型的IV型等温线，$NiFe_2O_4$带有典型的H_1磁带行为，具有介孔形态特征。从Fig.5的粒径分布图可知，ZIF-8的孔径峰值约在1.9 nm和12 nm处，说明ZIF-8具有微孔和介孔2种结构；GA的峰值在15.9 nm，为介孔材料；$NiFe_2O_4$的峰值约在4 nm，属于介孔材料，而GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的孔径分布较宽，其中介孔和微孔来源于ZIF-8和$NiFe_2O_4$，大孔可能是由石墨烯片层堆叠形成[11]。

置于狗尾巴草上的GA和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶外观形貌如Fig.4所示，可见GA和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶漂浮在狗尾巴草的柔毛上，并且柔毛未出现弯曲现象，表明GA和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶密度非常低，对比研究其他石墨烯基复合气凝胶密度（12.9 mg/cm^3）[15]，可知GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶具有更小的密度。

2.1.5 扫描电镜分析：Fig.6是GA，$NiFe_2O_4$，ZIF-8和GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的扫描电镜图。从Fig.6(a)中可知，GA气凝胶呈现褶皱的二维片状；从Fig.6(b)可以发现，$NiFe_2O_4$为类球状颗粒，其平均直径约为30 nm；从Fig.6(c)可以发现，ZIF-8呈现出平均直径为10~30 nm的类球状，晶体规整度低且未出现四面体结构，这与反应条件有关。Fig.6(d~i)为GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的扫描电镜图，从中可以发现，石墨烯孔道上附着大量的类球状颗粒，且其粒径与ZIF-8和$NiFe_2O_4$颗粒相似，说明ZIF-8和$NiFe_2O_4$颗粒成功负

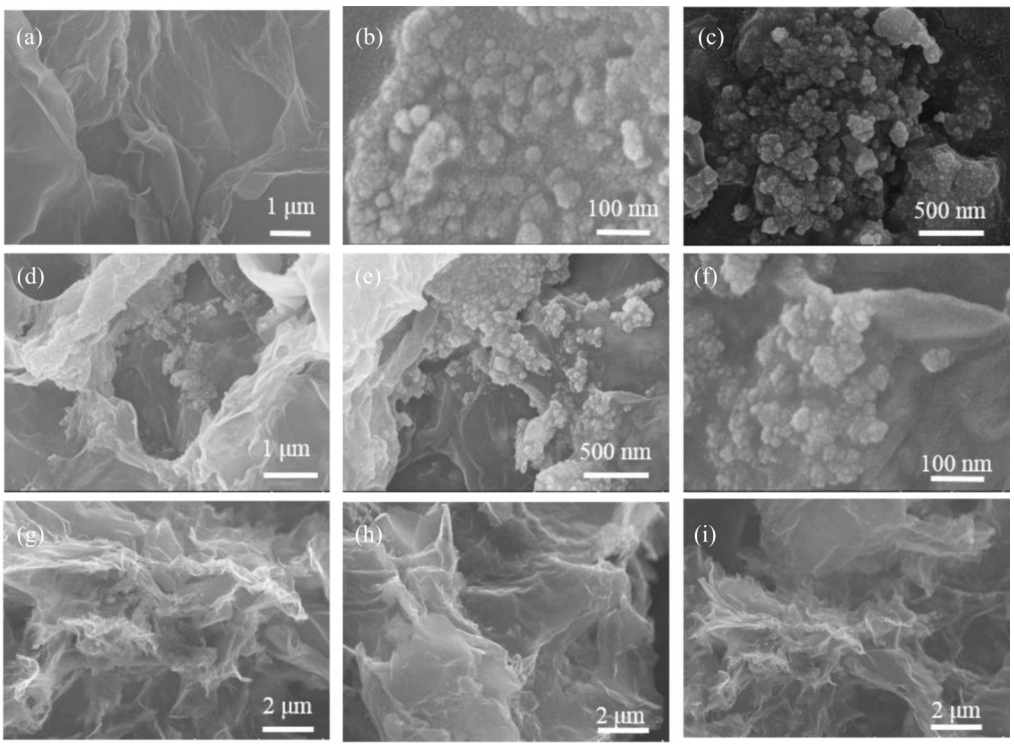


Fig. 6 FESEM images of (a) GA, (b) $NiFe_2O_4$, (c) ZIF-8 and (d~i,G-N-Z-08) GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogel

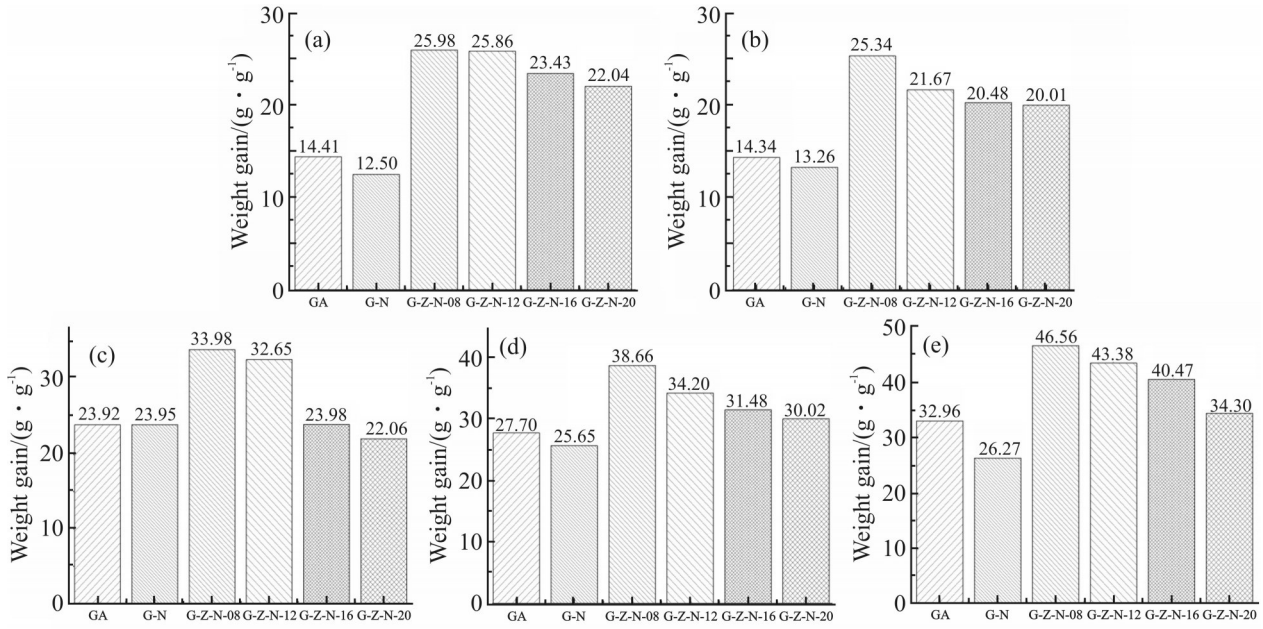


Fig. 7 Adsorption capacity of different aerogels to oil phase of organic solvent
(a): n-hexane; (b): ethanol; (c): oleic acid; (d): peanut oil; (e): vacuum pump oil

载在GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶上。从Fig.6(g~i)可以发现，复合气凝胶的石墨烯组分呈现片层和多孔结构，各层之间间隔300~2000 nm，层层叠加而成的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8气凝胶密度（6.66 mg/cm^3）和比表面积（9.89 m^2/g）比较低，同时具有一定的孔径，与XRD和比表面积分析结果相似。

2.2　在油水分离中的应用

2.2.1　吸附能力分析：Fig.7直观地展示了GA，G-N，G-N-Z-08，G-N-Z-12，G-N-Z-16和G-N-Z-20对正己烷、乙醇、油酸、花生油和真空泵油的吸附容量。由图可知，它们的吸附能力是自身质量的12.5~46.6倍，其中，复合气凝胶的吸附能力约为其自身质量的20.0~46.6倍。由Fig.7可知，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的吸附能力均大于GA气凝胶和GA/$NiFe_2O_4$复合气凝胶，这是由于纯石墨烯气凝胶在化学还原过程中，石墨烯片堆积严重，体积收缩显著。ZIF-8的添加明显地抑制了石墨烯片的重堆积，对其形貌和结构产生了很大的影响，导致吸附能力大幅度的提升。另外，与传统的吸附材料相比较，如玉米秸秆[16]、聚丙烯改性聚氨酯海绵等[17]，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8具有更高效的吸附能力。而在不同比例的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8中，G-N-Z-08的吸附能力最大，说明ZIF-8的微孔对有机溶剂油相具有一定的吸附能力，但在气凝胶中加入一定量ZIF-8后，则破坏了GA气凝胶的结构，降低了气凝胶的孔隙率，致使其吸附容量降低。

对比Fig.7(a~e)可得，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶对真空泵油的吸附能力最大，并且最大高达46.56 g/g，这可能与有机溶剂的黏度有关，根据牛顿定律，黏度越大，流动性越小，越容易在在吸附剂孔道上附载，因此吸附量越大。鉴于GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8具有超低密度、良好的超疏水性，优良的磁性、高效吸附能力等优点，有望在工业含污废水处理和石油泄漏清理等领域得到较好的应用。

2.2.2　选择性吸油分析：为了进一步证明GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的油水分离能力，利用G-N-Z-08来测试其水上和水下的吸附能力。当0.0650 g的G-N-Z-08和25 mL水上层正己烷（30滴苏丹红III染色的正己烷）接触时，有机溶剂在9.19 s被吸附完全，获得干净的纯水(Fig.8(a))。另外，将0.0803 g的G-N-Z-08浸入水下对有机溶剂（30滴苏丹红III染色的二氯甲烷）进行吸附(Fig.8(b))。当G-N-Z-08与二氯甲烷接触时，有机溶剂1.58 s被吸附完全。结果表明，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶不仅对水表面的有机物具有选择性吸附能力，还对水下的有机物具有优异的选择性吸附性能。这可归因于GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶疏水亲油的性质、较大的孔隙率和较高的比表面积。

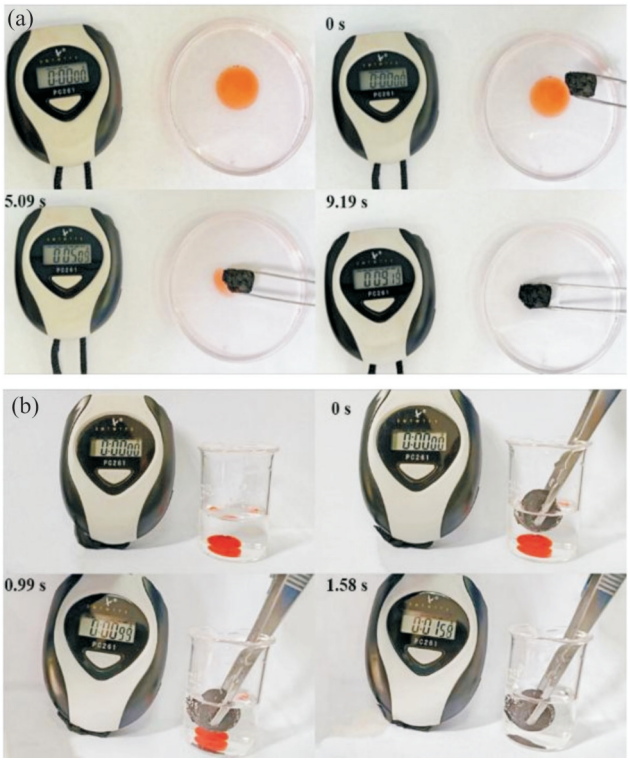


Fig. 8 Adsorption of (a) n-hexane above water and (b) methylene chloride under water by G-N-Z-08 aerogel

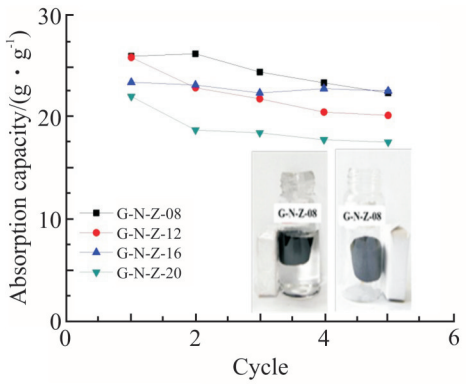


Fig. 9 Adsorption cycle capacity of GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 aerogels for n-hexane

2.2.3 循环使用性能分析：在处理含污废水中，吸附剂高效的吸附容量和再循环利用能力是非常重要的性能指标，所以利用正己烷为目标污染物，探究了G-N-Z-08，G-N-Z-12，G-N-Z-16和G-N-Z-20复合气凝胶的可循环吸附实验。当GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶30 min吸附饱和之后，通过加热24 h除去被吸附的正己烷，进行下一循环。如Fig.9所示，经过5次循环吸附实验之后，G-N-Z-08的吸附量从25.98 g/g下降到22.39 g/g，降低率稳定在4%左右；G-N-Z-12的吸附能力从25.86 g/g下降到20.20 g/g，之后稳定在20 g/g左右，降低率稳定在1%~6%；G-N-Z-16的吸附量稳定在23 g/g左右，降低率在1%左右；G-N-Z-20的吸附能力由22.04 g/g下降到17.58 g/g，之后稳定在17 g/g左右，降低率稳定在1%~4%。由Fig.9内嵌图可知，无论是水凝胶还是干燥之后的气凝胶，都具有一定的磁性，以利于磁性分离。综上表明，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶具有很好的循环性能，并且GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶的结构和性能相对稳定。

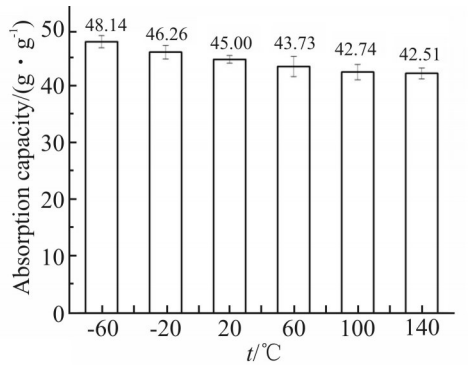


Fig. 10 Adsorption capacity of G-N-Z-08 aerogel for superior vacuum pump oil at different temperatures

2.2.4 热稳定性能分析：为了验证GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8的热稳定性足以应对高低温等恶劣环境，以真空泵油为目标污染物，考察了一系列不同温度条件下G-

N-Z-08的吸附能力。如Fig.10所示，当油温逐渐从－60 ℃升到60 ℃，G-N-Z-08的吸油能力略微变小，其主要原因是在不同温度条件下真空泵油的黏度不一致，低温时会在G-N-Z-08上形成厚厚的油层，而当温度继续升高时，油层逐渐变薄；当大于100 ℃时油层完全消失，因此吸附容量降低不明显，这表明G-N-Z-08能够经受极端温度变化的影响，可在极端恶劣环境中进行油水分离。

3　结论

（1）通过化学还原法成功制备了一系列不同质量比的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶，相较于GA而言，其具有更高的热稳定性和比表面积。

（2）该复合气凝胶对乙醇、正己烷、油酸、花生油和真空泵油5种有机溶剂的吸附表现出高效的吸附能力（吸附量是其自身质量的20.0~46.6倍），远高于GA和GA/$NiFe_2O_4$吸附能力。

（3）经过5次循环后，GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8对油水吸附分离效果没有明显变化，其吸附量降低幅度为1%~6%。

（4）在－60~140 ℃范围内复合气凝胶依然保持着高效的吸附，表明其具有良好的热稳定性。

（5）优异吸附性能的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶的制备和应用，可对改善环境污染问题提供借鉴，为油水分离领域的实际应用奠定了一定的研究基础。

参考文献：

[1] Iturbe-Espinoza P, Bonte M, Gundlach E, *et al*. Adaptive changes of sediment microbial communities associated with cleanup of oil spills in Nigerian mangrove forests[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 176: 113406.

[2] King M D, Elliott J E, Williams T D. Effects of petroleum exposure on birds: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 755: 142834.

[3] Yang Q L, Liu Y H, Huang W, *et al*. Synchronous complete COD reduction for persistent chemical-industrial organic wastewater using the integrated treatment system[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133136.

[4] Oliveira L M T M, Saleem J, Bazargan A, *et al*. Sorption as a rapidly response for oil spill accidents: a material and mechanistic approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124842.

[5] Mir S, Naderifar A, Rahidi A M, *et al*. Recent advances in oil/water separation using nanomaterial-based filtration methods for crude oil processing-a review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 215: 110617.

[6] 李明星, 谢慧红, 李帅, 等. 高疏水型纤维素纳米纤/聚乳酸杂化气凝胶用于高效油水分离[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 104-112.
Li M X, Xie H H, Li S, *et al.* Highly hydrophobic cellulose nanofiber/polylactic acid hybrid aerogel for efficient oil-water separation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 104-112.

[7] 姬开迪. 浒苔基气凝胶的研制及其在油水分离中的应用[D]. 济南: 山东大学, 2021: 53-56.
Ji K D. Preparation and application of enteromorpha aerogel in oil and water separation[D]. Jinan: Shandong University, 2021: 53-56.

[8] Doan H N, Vo P P, Baggio A, *et al*. Environmentally friendly chitosan-modified polycaprolactone nanofiber/nanonet membrane for controllable oil/water separation[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 3891-3901.

[9] 刘瑞来, 徐婕, 穆寄林, 等. 聚L-乳酸泡沫材料制备及油水分离应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 93-98.
Liu R L, Xu J, Mu J L, *et al.* Fabrication of poly(L-lactic acid) foams and its application for oil-water separation [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 93-98.

[10] Sun H Y, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25: 2554-2560.

[11] Hou P C, Xing G J, Han D, *et al*. Preparation of zeolite imidazolate framework/graphene hybrid aerogels and their application as highly efficient adsorbent[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 265: 184-192.

[12] Kuruahmet D, Singil M M, Guler A, *et al.* Enhancing the electrochemical properties of silicon nanoparticles by graphene-based aerogels[J]. Energy Technology, 2023, 11: 2201503.

[13] 毛佳俊. MOFs/石墨烯气凝胶制备及其在水污染和空气污染应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018: 27.
Mao J J. Preparation of MOFs/graphene aerogel and its application in water and air pollution remediation[D]. Suzhou: Suzhou University, 2018: 27.

[14] 霍江波. 磁性MOFs基吸附材料的构建及去除水中砷的效能研究[D]. 厦门: 城市环境研究所, 2018: 48-52.
Huo J B. Study on the construction of magnetic MOFs-based adsorption material and its efficiency in removing arsenic from water [D]. Xiamen: Institute of Urban Environment, 2018: 48-52.

[15] 罗元政, 叶志诚, 王慧, 等. 纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶的制

备及其在油水分离中的应用[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(2): 205-211.

Luo Y Z, Ye Z C, Wang H, *et al.* Preparation of nanocrystalline cellulose/graphene aerogel and its application in oil- water separation[J]. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29 (2): 205-211.

[16] Wang J, Zhou J L, Zhai R, *et al*. A versatile platform of corn stalk- based membranes for high performance of oil/water separation[J]. Vacuum, 2023, 210: 111862.

[17] Chen J, Wu J L, Zhong Y Y, *et al.* Multifunctional superhydrophilic/underwater superoleophobic lignin- based polyurethane foam for highly efficient oil- water separation and water purification[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123284.

Preparation of Magnetic ZIF-8/Graphene Aerogel for Oil-Water Separation

Zhangxu Chen [1,2,3], Fanli Meng [1,2,3], Lidan Zhang [1,2,3], Danchen Zhu [1,2,3], Minglian Fu [1,2,3], Yulu Wu [1,2,3]

(*1. College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China; 3. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas Fujian Provincial University, Putian 351100, China*)

ABSTRACT: To solve the problems of address oil spillage and organic pollutant, a series of magnetic ZIF-8/graphene aerogels (GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8) with different composite ratios were prepared by chemical reduction method. The composite aerogels were obtained by using $NiFe_2O_4$ as magnetic carrier, graphene (GO) as aerogel framework, and ZIF-8 as metal-organic material. The adsorptions of GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 for ethanol, n-hexane, oleic acid, peanut oil and vacuum pump oil were investigated. The results show that the composite aerogels have high adsorption capacity (up to 20.0~46.6 times of their own mass). Compared with the control group, the adsorption capacities of composite aerogels for five types of organic solvents and oil are greater than that of pure graphene aerogel (GA) and magnetic graphene aerogel (GA/$NiFe_2O_4$). The cycle regeneration experiments of the obtained aerogels with different composite ratios were further carried out with n-hexane as target contaminant. After five cycles, the decreases of adsorption amount are not obvious, and the decreases are 1%~6%. Moreover, the efficient adsorption stability of GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 at －60~140 ℃ was investigated by using vacuum pump oil as target contaminant. The excellent properties of GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8 are expected to provide reference for oil-water separation.

Keywords: graphene; $NiFe_2O_4$; ZIF-8; composite aerogel; oil-water separation; organic solvent; adsorption