



中空纳米纤维内部生长MOFs的柔性复合膜的制备与表征

郑凯 周全 杨帆 任瑞鹏 吕永康

Preparation and characterization of flexible composite membranes with MOFs grown inside hollow nanofiber

ZHENG Kai, ZHOU Quan, YANG Fan, REN Ruipeng, LYU Yongkang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240510.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MOF原位生长改性聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯正渗透复合膜及其对乳化油废水的抗污染性

MOF in-situ growth modified poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride forward osmosis composite membrane and its anti-fouling performance for emulsified oil wastewater

复合材料学报. 2023, 40(4): 2075–2084 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220606.002>

同轴异质In₂O₃/SnO₂复合纤维的构筑及其甲醛敏感性能

Fabrication of In₂O₃/SnO₂-coaxial-electrospinning fiber and investigation on its formaldehyde sensing properties

复合材料学报. 2022, 39(5): 2249–2257 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210709.001>

明胶@左旋聚乳酸核壳结构纳米纤维的制备与性能

Preparation and properties of gelatin@poly(L-lactic acid) core-shell nanofibers

复合材料学报. 2023, 40(11): 6374–6382 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230426.002>

磁性金属有机框架复合材料在生物分析中的应用

Application of magnetic metal organic framework composites in bioanalysis

复合材料学报. 2022, 39(4): 1547–1558 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210607.002>

电纺制备聚丙烯腈/聚偏氟乙烯复合纤维膜及其空气过滤性能

Preparation of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride composite fiber membrane by electrospinning and its air filtration performance

复合材料学报. 2021, 38(3): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200814.001>

金属有机框架衍生单原子催化剂的构筑策略及其在制氢反应中的应用

Construction strategy of metal-organic frameworks derived single-atom catalysts and their application in hydrogen production

复合材料学报. 2023, 40(9): 4985–5001 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230331.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240510.001

中空纳米纤维内部生长 MOFs 的柔性复合膜的制备与表征



分享本文

郑凯, 周全*, 杨帆, 任瑞鹏, 吕永康

(太原理工大学 化学与化工学院 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

摘要: 基于金属有机框架 (MOFs) 的柔性复合膜材料在气体分离、污染物吸附、药物可控释放等领域具有重要的作用。利用同轴静电纺丝技术, 在聚偏氟乙烯 (PVDF) 的高分子溶液中添加有机配体 2-甲基咪唑 (2-mI) 作为外壳纺丝液, 在甘油中添加锌离子作为内芯纺丝液, 制备得到的核壳结构纳米纤维进行水热反应。在内芯甘油溶解形成中空结构的同时, 锌离子向外扩散接触到外壳高分子层内表面的有机配体, 在中空纳米纤维 (HNFs) 内部原位生成了 MOF 晶体 ZIF-8, 得到了 ZIF-8@HNFs 柔性复合膜材料。同时研究了金属盐与有机配体的不同比例、水热生长时间和温度对中空纳米纤维内部生长 ZIF-8 的影响。最佳金属盐与有机配体的摩尔比为 1 : 40, 65°C 水热生长 4 h。采用 XRD、SEM、FTIR、TGA 和氮气吸附-脱附实验等对 ZIF-8@HNFs 柔性复合膜的结构和性能进行了表征。结果表明: ZIF-8 原位生长在中空纳米纤维内部, 负载量为 3.351wt%, ZIF-8@HNFs 复合材料的比表面积为 38.189 m²/g、孔体积为 0.204 cm³/g、孔径分布在 4.678 nm 和 7.573 nm, 并且可以耐受 200°C 高温、多次弯折和纯水、碱液的浸泡 4 h 依旧保持结构的稳定性。而 ZIF-8 本身在酸性条件下会发生解离的特性, 使得 ZIF-8@HNFs 柔性复合膜材料在污染物吸附-解吸、药物可控释放等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 同轴静电纺丝; 中空纳米纤维; 金属有机框架; ZIF-8; 原位生长

中图分类号: TQ340.64; TQ342; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)03-1616-11

Preparation and characterization of flexible composite membranes with MOFs grown inside hollow nanofiber

ZHENG Kai, ZHOU Quan*, YANG Fan, REN Ruipeng, LYU Yongkang

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The flexible composite membranes materials based on metal organic frameworks (MOFs) play a significant role in many fields such as gas separation, pollutant removal and controlled drug release system. Utilizing coaxial electrospinning technology, the composite nanofibers of core-shell structure was prepared by mixing organic ligand 2-methylimidazole (2-mI) in polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer solution as shell spinning solution, and adding zinc ion to glycerol as core spinning solution. With hydrothermal synthesis, the glycerol in the core layer dissolves to form a hollow structure, while the zinc ion diffuses outward and contacts the organic ligands on the inner surface of the polymer shell layer at the same time. The in-situ growth of ZIF-8 MOF crystals inside PVDF hollow nanofibers (HNFs) were obtained as the ZIF-8@HNFs flexible composite membrane material. The effect of different metal salt and ligand proportions, different hydrothermal growth time and temperature on the formation of ZIF-8 in HNFs were studied. The molar ratio of zinc ion and 2-mI ligand was 1 : 40, and the hydrothermal growth

收稿日期: 2024-03-26; 修回日期: 2024-04-24; 录用日期: 2024-04-27; 网络首发时间: 2024-05-10 11:47:02

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240510.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21707098)

National Natural Science Foundation of China (21707098)

通信作者: 周全, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为环境功能材料和纳米复合材料 E-mail: zhouquan@tyut.edu.cn

引用格式: 郑凯, 周全, 杨帆, 等. 中空纳米纤维内部生长 MOFs 的柔性复合膜的制备与表征 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1616-1626.

ZHENG Kai, ZHOU Quan, YANG Fan, et al. Preparation and characterization of flexible composite membranes with MOFs grown inside hollow nanofiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1616-1626(in Chinese).

condition was at 65°C for 4 h with water as solvent, which proved to be the optimal preparation circumstance. The structure and performance of ZIF-8@HNFs were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry analysis (TGA) and the nitrogen adsorption-desorption test, etc. The results indicated that the ZIF-8 crystals were in-situ synthesized and loaded inside the PVDF HNFs with 3.351% content. The Brunner-Emmet-Teller measurements (BET) surface area was 38.189 m²/g, the pore volume was 0.204 cm³/g and the pore size distribution were at 4.678 nm and 7.573 nm. Furthermore, the ZIF-8@HNFs still maintains its structural stability after being treated with 200°C high temperature, multiple bending and soaking with water or alkali solution for 4 h. The characteristic of ZIF-8 that itself can dissociate under acidic conditions, which makes the ZIF-8@HNFs flexible composite membrane material potentially valuable in areas such as contaminant adsorption-desorption and controlled drug release system.

Keywords: coaxial electrospinning; hollow nanofibers; metal organic frameworks; ZIF-8; in-situ growth

金属有机框架 (Metal organic frameworks, MOFs) 材料是一类由金属离子及其簇合物与有机配体相互作用形成的多孔晶体结构，具有特别大的表面积和多样化的应用潜力^[1]。不同的金属离子和不同的有机配体之间有序地成对配位结合，赋予了 MOFs 材料高度可调的孔道结构特性^[2]。MOFs 作为一种多孔的配位化合物，具有孔隙率高、比表面积大、结构可调、良好的稳定性等优点^[3]。但 MOFs 作为纳米材料的一大类也具有较差的可回收性，由于合成的 MOFs 材料一般为纳米级颗粒或粉末的形式^[4]，使其难以重复利用。其次，由于 MOFs 材料固有的脆性，大多数 MOFs 在水中易溶解^[5]，导致 MOFs 可能泄漏并危害生态甚至人类健康。采用将 MOFs 纳米颗粒和膜材料结合的固定化方法，MOFs 材料可以轻松重复利用的同时增加了 MOFs 的稳定性^[6]。

静电纺丝技术是一种纳米纤维的制备方法，聚合物溶液在高强度静电场的作用下，针头处的液滴由球形变形为泰勒锥，聚合物在泰勒锥的尖端拉伸形成纳米纤维的细丝，在电场作用下不断地喷射，通过收集器即可得到纳米纤维组成的膜材料^[7]。21 世纪初，静电纺丝技术已逐渐成熟，可以较为容易地控制纳米纤维形貌并且进行大量的生产^[8-9]。在纳米纤维膜上固定化 MOFs 可以极大地改善 MOFs 难以重复使用的劣势，可回收性大大增强^[10]。目前，已报道了在纳米纤维膜上生长 MOFs 材料的规律^[11]，并将 MOFs 与纳米纤维相结合的固定化策略总结为“MOF-in-fiber”、“MOF-on-fiber” 和“MOF-seed-fiber” 3 种形式^[12]。

“MOF-in-fiber” 策略是将 MOFs 和聚合物直接混合配制成静电纺丝液，通过共纺的方式形成掺杂 MOFs 纳米颗粒的纳米纤维膜。Efome 等^[13] 合成了水中稳定的锆基 MOF-808，以相对于聚合

物质量 20wt% 的 MOF-808 与聚丙烯腈混合形成纺丝液，制备得到纳米纤维复合膜用来去除水中的重金属离子 Cd 和 Zn。“MOF-on-fiber” 策略是先制备纳米纤维膜，然后将 MOFs 沉积在空白的纳米纤维膜表面。Lee 等^[14] 通过原子层沉积法在聚丙烯无纺布纤维表面生长包覆了一层 MOF 晶体 NH₂-UiO-66。而“MOF-seed-fiber” 策略，是将有机配体与聚合物溶液共混后纺丝，然后将纳米纤维膜浸入金属离子溶液中生长 MOFs 的策略，有机配体在纳米纤维外表面暴露作为种子，与溶液中的金属离子接触，从而在纳米纤维外表面生长出 MOFs 颗粒。Lu 等^[15] 利用这种策略在聚丙烯腈纳米纤维表面均匀致密地生长出高结晶度的 NH₂-UiO-66 用于去除空气中的氯气。上述 MOFs 的固定化策略中，“MOF-in-fiber” 会导致聚合物覆盖大部分的 MOFs 多孔结构而降低其吸附性能；“MOF-on-fiber” 和“MOF-seed-fiber” 在纳米纤维外表面生长的 MOFs 颗粒存在物理脱落的问题，长时间机械作用或洗脱会导致 MOFs 的流失。

利用同轴针头进行静电纺丝可以制备核壳结构的纳米纤维，然后将内芯物质去除得到中空纳米纤维 (Hollow nanofibers, HNFs)，并可以在内芯中溶解多种生物酶从而将其固定在 HNFs 的内部空腔^[16-17]。受此启发，本研究提出“MOF-seed-tube”的固定化策略，在外壳中负载有机配体作为种子，在内芯中溶解金属离子，通过水热法在 HNFs 管状空腔中原位生长 MOF 晶体：首先采用同轴针头进行静电纺丝，外壳纺丝液中将有机配体 2-甲基咪唑 (2-methylimidazole, 2-MI) 与聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 高分子溶液共混，内芯纺丝液为添加六水合硝酸锌的甘油溶液，制备得到核壳结构的纳米纤维膜；然后将纳米纤维膜浸入纯水中进行水热合成原位生长

MOFs 晶体。内芯的甘油在水中逐渐溶解形成中空结构的纳米纤维，同时甘油中的锌离子向外扩散接触到外壳聚合物内表面暴露的有机配体种子，从而在 HNFs 内部的管状空腔中原位生长 MOF 晶体 (Zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8)，得到了 ZIF-8@HNFs 复合膜材料。“MOF-seed-tube” 固定化策略的优点如下：首先，在纳米纤维内部同时形成中空结构和生长 ZIF-8 颗粒，水热合成使用去离子水作为溶剂，减少了制备步骤和有机溶剂的使用，符合绿色化学的要求；其次，金属离子从内芯向外溶解扩散与外壳聚合物中共混的有机配体在管状空腔的内部界面处相接触，限制了 ZIF-8 只能优先原位生长在纳米纤维内部而不是沉积在外表面和溶液中，保持了 PVDF 纳米纤维膜原有的表面结构和柔韧性；更重要的是 ZIF-8 在纳米纤维内部空腔的均匀负载，不但大大降低了 MOFs 颗粒的团聚提供了更多的活性位点，还解决了固定在纳米纤维外表面 MOFs 颗粒容易剥离脱落的问题。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚偏氟乙烯 (PVDF, 东莞市华创塑化有限公司，重均分子量 $M_w=1.1\times 10^6$)；N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 天津市科密欧化学试剂有限公司)；丙酮 (Acetone, 昆山金城试剂有限公司)；甘油 (Glycerol, 天津市凯通化学试剂有限公司，纯度 ≥ 99%)；2-甲基咪唑 (2-methylimidazole, 2-mI, 天津希恩思生化科技有限公司，纯度 98%)；六水合硝酸锌 (Zinc nitrate hexahydrate, 国药集团化学试剂有限公司)；实验用水为去离子水，实验涉及的化学药品均为分析纯。

1.2 材料制备

1.2.1 Glycerol@PVDF 核壳纳米纤维膜的制备

外壳和内芯纺丝液的配制：将 0.25 g (3.0447 mmol) 2-甲基咪唑溶于 9 mL DMF 中超声振荡 5 min，然后加入 1 g PVDF 和 1 mL 丙酮继续搅拌 8 h 充分溶解，得到含有 2-甲基咪唑的 PVDF 质量分数为 10 wt% 的聚合物溶液作为外壳纺丝液，其中混合溶剂 DMF 与丙酮的体积比为 9 : 1。将六水合硝酸锌 (0.1630 g、0.0815 g、0.0408 g) 分别溶于 0.3 mL 去离子水中，其与外壳纺丝液中 2-甲基咪唑的摩尔比分别为 1 : 10、1 : 20、1 : 40，然后加入 2.7 mL 甘油混合均匀得到内芯纺丝液，其中甘油和水的

体积比为 9 : 1。

同轴静电纺丝参数：将两种纺丝液分别置于 10 mL 注射器中，同轴针头外层内径 1.0 mm，内层内径 0.4 mm，对应的外壳纺丝液进料速率为 1.2 mL/h，内芯纺丝液进料速率为 0.2 mL/h，施加 (17 ± 1) kV 电压，接收器距离针头 15 cm，接收器滚轴转速为 (1050 ± 50) r/min，保持环境湿度 $(40\pm 1)\%$ 和温度 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ 。稳定纺丝 4 h 后，将纳米纤维膜取下，静置于硅油纸上自然干燥 12 h，得到 Glycerol@PVDF 核壳纳米纤维膜。

1.2.2 ZIF-8@HNFs 复合膜的制备

将上一步制备得到的 3 种含有不同摩尔比的 Glycerol@PVDF 核壳纳米纤维膜裁剪为 2 cm × 2 cm 的正方形样品若干，将这些样品浸入含有 2 mL 去离子水的试管中，设置不同的水热反应温度 (45°C 、 65°C 、 85°C) 和持续时间 (2 h、4 h、8 h、12 h)。反应结束后用镊子夹住样品用去离子水洗涤 3 次，以除去未配位生长的锌离子、有机配体以及其他杂质，自然干燥 12 h，得到 ZIF-8@HNFs 复合膜。样品的制备过程如图 1 所示。此外，样品不经过水热反应而只在水中浸泡 2 h 得到的 PVDF 中空纳米纤维即 HNFs，和在水中六水合硝酸锌与 2-甲基咪唑以 1 : 20 的摩尔比 85°C 进行水热反应 1 h 得到的粉末状 ZIF-8 纳米颗粒作为对照样品。

1.3 形貌和结构表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, Smart Lab SE 型，Cu-K α 射线波长 $\lambda=0.154$ nm，扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ ，日本 Rigaku 公司) 对纳米纤维膜材料的物相结构进行分析鉴定。使用扫描电子显微镜 (SEM, Gemini SEM 300 型，德国 Zeiss 公司) 及其配套的能量谱仪 (EDS)，表征材料的微观形貌、所含元素的成分及分布。通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS20 型，美国 Thermo fisher 公司) 分析材料所含的有机官能团。

1.4 性能测试

将制备得到的 ZIF-8@HNFs 复合膜剪成 2 cm × 2 cm 大小的正方形，与 ZIF-8 粉末分别使用接触角测试仪 (JC200 C 型，上海梭伦信息科技有限公司) 测试水接触角，检测材料表面的亲疏水性。复合膜的 MOFs 负载率计算由热重分析仪 (TGA/DSC 3+型，空气气氛，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，瑞士 METTLER TOLEDO 公司) 进行检测分析，热稳定

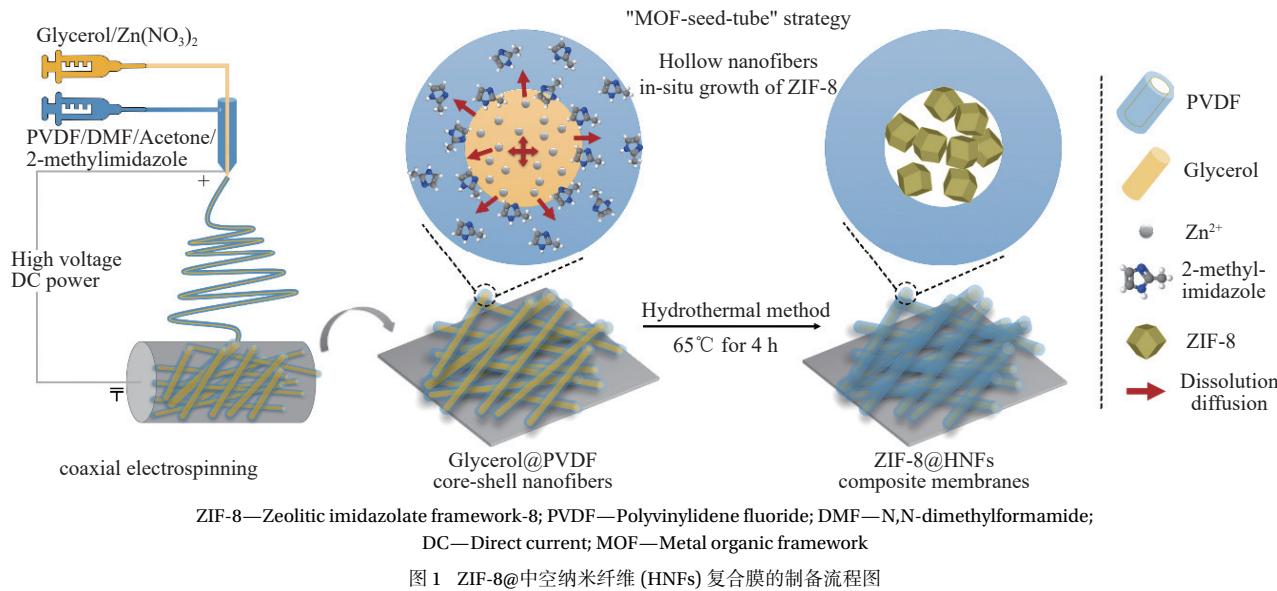


图 1 ZIF-8@中空纳米纤维 (HNFs) 复合膜的制备流程图

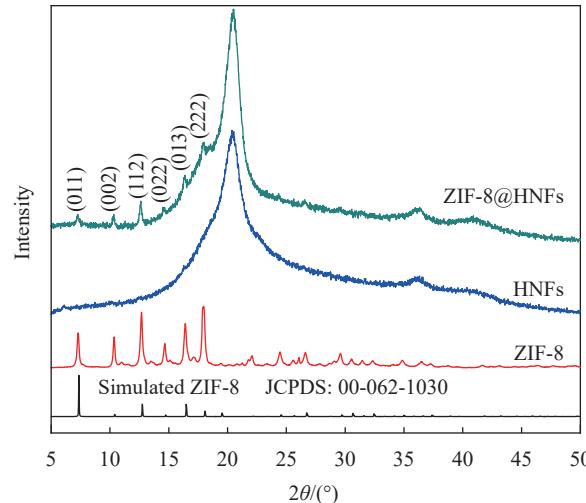
Fig. 1 Flow chart of preparation of ZIF-8@hollow nanofibers (HNFs) composite membranes

性由管式炉 (OTF-1200X 型, 天津中环电炉有限公司) 进行热处理, 检测反应前后的 XRD 进行表征。ZIF-8@HNFs 复合膜与对照样品的吸附性能及孔径大小测试, 使用比表面积分析仪 (Nova 400e 型, 美国 Quantachrome 公司) 测定氮气吸附-脱附曲线, 保持 30℃ 抽真空 8 h 进行预处理, 通过 Brunner-Emmet-Teller (BET) 方法计算其比表面积和孔径分布。材料的耐酸耐碱性能是分别将样品浸入 10 mL 的去离子水、醋酸缓冲液 (0.1 mol/L, pH=5) 和 NaOH 溶液 (10 mmol/L, pH=9) 中 4 h, 然后室温自然干燥 12 h, 测试 XRD 分析物相结晶度的变化。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8@HNFs 复合膜的物相结构

图 2 为水溶液中合成的 ZIF-8 粉末、未加热仅溶去内芯的 HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的 XRD 图谱。可以观察到纯的 ZIF-8 晶体在 $2\theta=7.43^\circ$ 、 10.47° 、 12.81° 、 14.76° 、 16.56° 和 18.08° 处的特征衍射峰十分明显^[18], 与标准卡片对比吻合, 证明 ZIF-8 晶体可在水溶液中合成。HNFs 在 $2\theta=20.5^\circ$ 时出现了强烈的碳衍射峰, 对应于聚偏氟乙烯聚合物^[19], 表明即使纳米纤维膜的内芯和外壳分别负载了金属离子和有机配体, 在没有进行水热反应时, ZIF-8 不能在中空纳米纤维膜内部生长。当发生水热反应后, 在原有 PVDF 的碳衍射峰上观察到了 ZIF-8 的特征衍射峰, 分别对应于 ZIF-8 晶体的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 晶面, 表明水



JCPDS—The Joint Committee on Powder Diffraction Standards

图 2 ZIF-8 粉末、HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZIF-8 powder, HNFs and ZIF-8@HNFs composite membranes

热过程中内芯溶解的金属离子向外扩散与外壳负载的有机配体接触, 在中空纳米纤维内部生长出 ZIF-8 晶体且无其他杂质相存在, 说明“MOF-seed-tube”策略在制备 ZIF-8@HNFs 复合膜的过程中没有对原位生长的 ZIF-8 晶体结构造成影响。

2.2 内芯金属盐和外壳有机配体的比例对 HNFs 内部生长 ZIF-8 影响

图 3 为内芯纺丝液中六水合硝酸锌与外壳纺丝液中 2-甲基咪唑添加的摩尔比分别为 1:10、1:20 和 1:40 时制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当锌离子与配体的

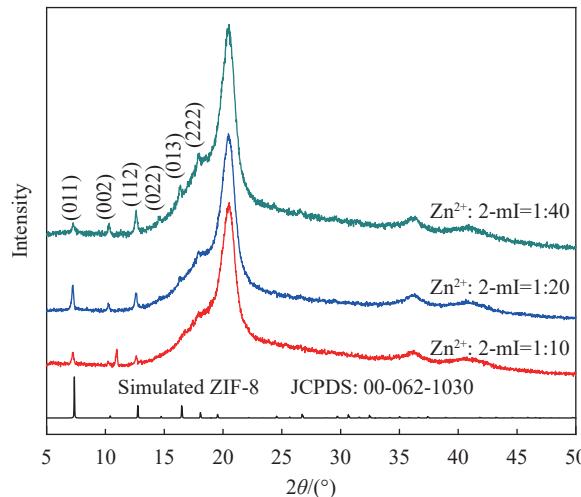


图3 锌离子与2-甲基咪唑(2-mI)的摩尔比分别为1:10、1:20和1:40时制备的ZIF-8@HNFs复合膜的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZIF-8@HNFs composite membranes synthesized by adding different molar ratios of zinc ions and 2-methylimidazole (2-mI) with 1:10, 1:20 and 1:40

摩尔比为1:10时，在 $2\theta=11^\circ$ 时出现了新的衍射峰，并且在 $2\theta=14.76^\circ$ 、 16.56° 和 18.08° 的特征衍射峰不明显，表明是形成了ZIF-8的不稳定中间体ZIF-L^[20]，无法得到高结晶度的ZIF-8晶体^[21-23]。并且由于内芯纺丝液中锌离子加入量大，电场作用下溶液的导电性增强，在制备过程中出现纺丝射流不稳定，产生滴液现象。当锌离子与配体的摩尔比等于1:20时，在 $2\theta=7.43^\circ$ 、 10.47° 、 12.81° 、 14.76° 、 16.56° 和 18.08° 可以观察到ZIF-8的特征衍射峰，与标准卡片匹配，证明生成了ZIF-8晶体。在锌离子与配体的摩尔比为1:40时ZIF-8达到了更好的生长效果，其特征衍射峰 12.81° 、 14.76° 、 16.56° 和 18.08° 更明显且尖锐，证明此时纳米纤维内部形成的ZIF-8结晶度更好。理论上合成ZIF-8需要锌离子和2-甲基咪唑的摩尔比为1:2，但在水溶液体系下，大大过量的有机配体是水热合成ZIF-8的必要条件，文献[24]中报道金属离子与配体的摩尔比达到1:70。而在中空纳米纤维内部ZIF-8生长需要的摩尔比仅为1:20，实验结果表明在纳米纤维的管状空腔内部富集了外壳中添加的有机配体，同时PVDF管壁延缓了内芯金属离子的扩散，降低了水中合成ZIF-8所需要的摩尔比。

2.3 水热反应温度对HNFs内部生长ZIF-8影响

水热反应温度对ZIF-8在中空纳米纤维内部原位生长有一定影响。选择金属离子与配体的摩尔比为1:40的HNFs样品进行水热反应，改变

不同温度生长ZIF-8晶体4 h，结果如图4所示。在45°C时水热反应，样品 $2\theta=7.30^\circ$ 、 10.36° 的特征衍射峰强度不高，并且 $2\theta=16.40^\circ$ 的特征衍射峰不明显，说明此时纳米纤维内部可以生长ZIF-8但结晶程度不高。而在65°C和85°C的环境下合成ZIF-8，全部特征衍射峰较为明显且尖锐，证明当水热温度大于等于65°C时，可以在中空纳米纤维内部原位生长出结晶度较高的ZIF-8晶体。

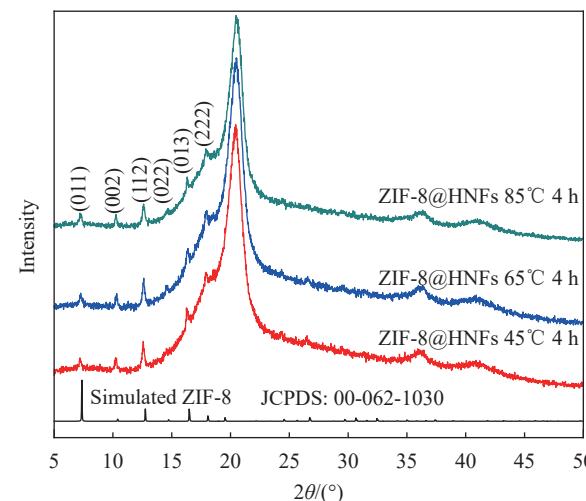


图4 水热反应温度分别为45°C、65°C和85°C时生长4 h制备的ZIF-8@HNFs复合膜的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZIF-8@HNFs composite membranes synthesized by different hydrothermal growth temperature at 45°C, 65°C and 85°C for 4 h

2.4 水热反应时间对HNFs内部生长ZIF-8影响

图5为在65°C下分别水热反应2 h、4 h、8 h和12 h的ZIF-8@HNFs复合膜的XRD图谱。当水热反应时间为2 h时，ZIF-8在 $2\theta=10.47^\circ$ 、 14.76° 、 16.40° 和 17.98° 的特征衍射峰不明显且尖锐，分析原因为反应时间不足导致结晶度不高。当反应时间为4 h时，其特征衍射峰较为明显且尖锐，证明在中空纳米纤维膜内部生长出了结晶度较好的ZIF-8晶体。当反应时间进一步向后延伸到8 h和12 h，得到的ZIF-8特征衍射峰无明显变化，因此ZIF-8在中空纳米纤维内部生长的最佳反应时间为4 h。

2.5 ZIF-8@HNFs复合膜的微观形貌

采用SEM观察不同制备条件下ZIF-8@HNFs复合膜的微观结构，结果如图6所示。通过分析不同条件下HNFs内部生长ZIF-8的XRD图谱，选择在金属离子与配体的摩尔比为1:40，65°C水热生长4 h为最优的制备条件，其对应的ZIF-

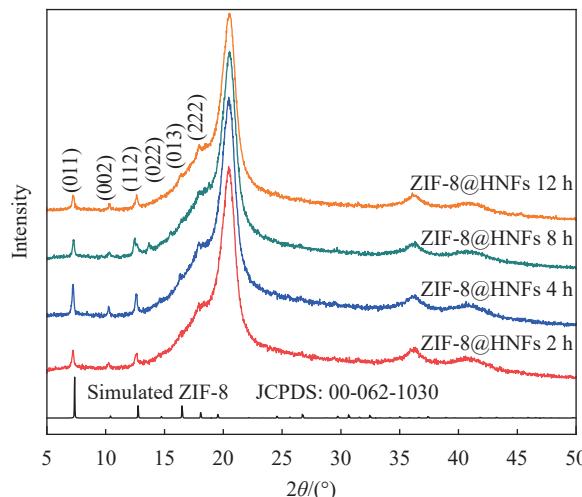


图 5 水热反应时间分别为 2 h、4 h、8 h 和 12 h 时在 65℃ 制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of ZIF-8@HNFs composite membranes synthesized by different hydrothermal growth time for 2 h, 4 h, 8 h and 12 h at 65°C

8@HNFs 复合膜的微观形貌为图 6(a)，发现纳米纤维的外表面比较光滑，未观察到附着有明显的纳米颗粒，证明 ZIF-8 主要生长在中空纳米纤维内部，统计分析中空纳米纤维的平均直径为 (1.019 ± 0.254) μm，最小直径为 0.543 μm，最大直径为 1.846 μm。同时，在纳米纤维表面存在许多微孔结构，这是由于外壳纺丝液中混合的丙酮溶剂在纺丝过程中挥发形成的；而中空纳米纤维周围存在的一些细丝是由于高电场力作用直接从外壳纺丝液中拉丝形成的 PVDF 实心纳米纤维。

图 6(b) 为在金属离子与配体的摩尔比为 1 : 20，65°C 水热生长 4 h 条件下制备的纳米纤维表面形貌，可以观察到在中空纳米纤维外表面和破开的管状结构内部都存在大量的 ZIF-8 纳米颗粒。出现这种现象的原因一方面是由于在内芯纺丝液中添加了过多的锌离子，会对纺丝过程产生不良影响。过多的锌离子会增强内芯纺丝液的导电性，在电场作用下使纺丝射流不稳定，造成外壳管壁厚度不均匀，导致内芯溶液在水热合成中受热胀破外壳，造成锌离子外泄。另一方面是 2-甲基咪唑较高的解离平衡常数，导致其去质子化能力较差^[25]，因此一般水中合成 ZIF-8 需要更多的有机配体，而纳米纤维外壳局部高浓度的 2-甲基咪唑自身能够充当去质子化剂，从而可以快速生成 ZIF-8 晶体，导致大量的纳米颗粒撑破外壳，造成内芯金属离子的泄漏，形成中空纳米纤维内外表面同时生长 ZIF-8 的现象。因此需要平衡内芯金

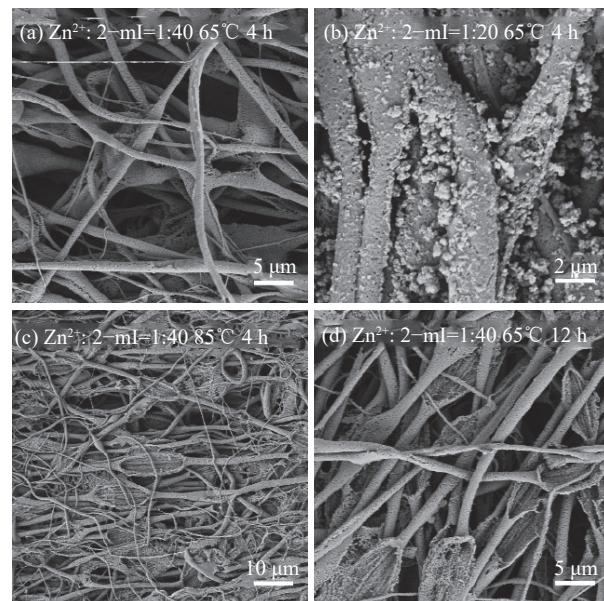


图 6 不同制备条件下 ZIF-8@HNFs 复合膜的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of ZIF-8@HNFs composite nanofiber membranes under different preparation conditions

属离子对纺丝的不良影响和延缓外壳有机配体对 ZIF-8 快速生长的影响，选择金属离子与配体的摩尔比为 1 : 40 是更合适的制备条件。

水热反应的温度和持续时间对 ZIF-8@HNFs 复合膜的形貌也有显著的影响。选择更高的反应温度 (85°C，见图 6(c)) 或更长的持续时间 (12 h，见图 6(d)) 都会对中空纳米纤维的管状结构造成破坏，在外壳管壁薄弱处发生膨胀和破损，暴露出内部生成的 ZIF-8，但此时纳米纤维内芯的金属离子已经全部参与合成或者扩散到水中低于一定浓度，因此并没有在纳米纤维外表面观察到明显的 ZIF-8 纳米颗粒。结合前面 2.3 节和 2.4 节中 XRD 测试结果对水热合成条件的分析，选择水热反应温度 65°C 和加热时间 4 h 为最佳制备条件。

2.6 ZIF-8@HNFs 复合膜的表面元素分布

为了进一步证明 ZIF-8 生长在中空纳米纤维内部而不是负载于外表面，对 ZIF-8@HNFs 复合膜进行了 EDS 能谱表征，分析材料表面氟 (F)、碳 (C)、锌 (Zn) 和氮 (N) 4 种元素的分布情况，如图 7 所示。中空纳米纤维的外壳材料由 PVDF 高分子组成，含有 F 和 C 元素，而 ZIF-8 由六水合硝酸锌和 2-甲基咪唑合成，分别含有 Zn 和 N 元素，可以通过观察纳米纤维表面是否有聚集的 Zn 和 N 元素来表征形成的 ZIF-8 晶体。图 7(a) 为 ZIF-8@HNFs 复合膜的大范围 EDS 元素分布图。

结果表明, F 和 C 元素在材料表面密集的分布并构成了纤维状图案, 显示出纳米纤维的位置; 代表 ZIF-8 的特征元素 Zn 和 N 在材料上均匀的分布, 没有发现明显的聚集现象, 说明材料表面没有 ZIF-8 晶体生成。而通过放大的单根纳米纤维的表面元素分布图(图 7(b))可以更明显地观察到纤维表面 Zn 和 N 元素的稀疏分布, 并且 Zn 和 N 元素的分布没有重合, 充分证明 ZIF-8 晶体没有负载在中空纳米纤维外表面, 而是原位生长在中空纳米纤维内部。

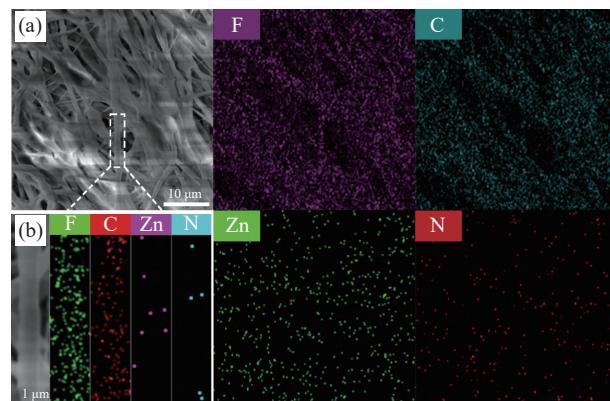


图 7 ZIF-8@HNFs 复合膜的 EDS 能谱图(氟、碳、锌和氮):

(a) 大范围的纳米纤维膜; (b) 放大的单根纳米纤维

Fig. 7 EDS maps of ZIF-8@HNFs composite membranes (F, C, Zn and N): (a) Wide scale elemental mapping of nanofiber membranes; (b) Enlarged elemental mapping of single nanofiber

2.7 ZIF-8@HNFs 复合膜的化学结构分析

图 8 为不同的金属离子与配体摩尔比制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜的 FTIR 图谱。通过 FTIR 红外光谱分析制备的 ZIF-8@HNFs 中的化学键结构, 可以明显观察到 PVDF 和 ZIF-8 的典型特征峰。在 1454 cm^{-1} 处出现特征峰, 归因于 PVDF 高分子中乙稀基的 C—H 平面弯曲振动^[26]。在 $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 出现的宽吸收峰, 属于 ZIF-8 中有机配体咪唑环的特征峰, 并且在 423 cm^{-1} 处出现的吸收峰归因于 Zn—N 的拉伸振动^[27], 说明样品中存在 Zn 和 N 的配位, 证明生成了 ZIF-8 晶体。此外, 通过分析不同的锌离子和 2-甲基咪唑的摩尔比对 HNFs 内部生长 ZIF-8 的影响, 发现当摩尔比为 1:10 时, FTIR 图谱在 423 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失, 说明此时 Zn 和 N 未发生配位, 没有 ZIF-8 生成; 当摩尔比大于等于 1:20 时 ZIF-8 才能成功制备, 这与 2.3 节 XRD 的测试结果相吻合。这些结果表明 PVDF 中空纳米纤维内部存在 ZIF-8 晶体, ZIF-

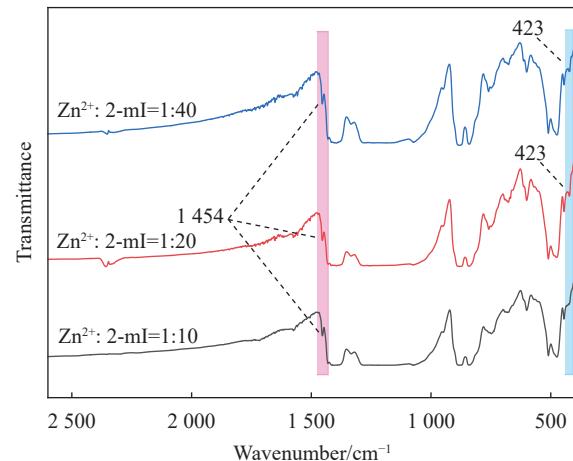


图 8 锌离子与 2-甲基咪唑的摩尔比为 1:10、1:20 和 1:40 时制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of ZIF-8@HNFs composite membranes synthesized by adding different molar ratios of zinc ions and 2-methylimidazole with 1:10, 1:20 and 1:40

8@HNFs 复合膜成功制备。

2.8 ZIF-8@HNFs 复合膜的亲疏水性

采用水接触角测试仪对 ZIF-8@HNFs 复合膜材料表面的亲疏水性进行测试, 结果如图 9 所示。图 9(a) 的样品为水相中合成的 ZIF-8 粉末, 其水接触角为 48.8° , 呈现出明显的亲水性。而由图 9(b) 发现, ZIF-8@HNFs 复合膜的水接触角为 129.6° , 材料表面具有显著的疏水特性, 其疏水性来自于外壳 PVDF 聚合物中的 F 元素^[28]。这两者明显的亲疏水性差异间接地表明 ZIF-8 没有生长在中空纳米纤维的外表面。

2.9 ZIF-8@HNFs 复合膜的热稳定性

为了检测 ZIF-8@HNFs 复合膜的热稳定性, 在空气气氛对材料进行了 TGA 测试, 图 10 为 ZIF-8 粉末、HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的热重测试曲线。ZIF-8 粉末在 200°C 和 420°C 经历了两次剧烈的失重, 然后在 670°C 后趋于稳定, 在 700°C 时剩余质量为初始的 24.804wt%。而复合膜的热重曲线分为 3 个主要失重区间: 448°C 之前的失重主要为复合膜中残留的溶剂分子损失, 448°C 至 567°C 之间的失重为 PVDF 高分子的热解和 ZIF-8 结构的坍塌, 当温度超过 600°C 之后质量损失趋于稳定, 剩余质量为 ZnO 和 PVDF 燃烧剩余的氟化碳残渣。对比 HNFs 的热重曲线与复合膜基本重合, 在 700°C 时二者剩余质量的差值为 0.8312wt%, 此即为复合膜中 ZIF-8 热解的产物 ZnO, 经过计算得出 ZIF-8@HNFs 复合膜中 ZIF-8 的负载量为 3.351%。

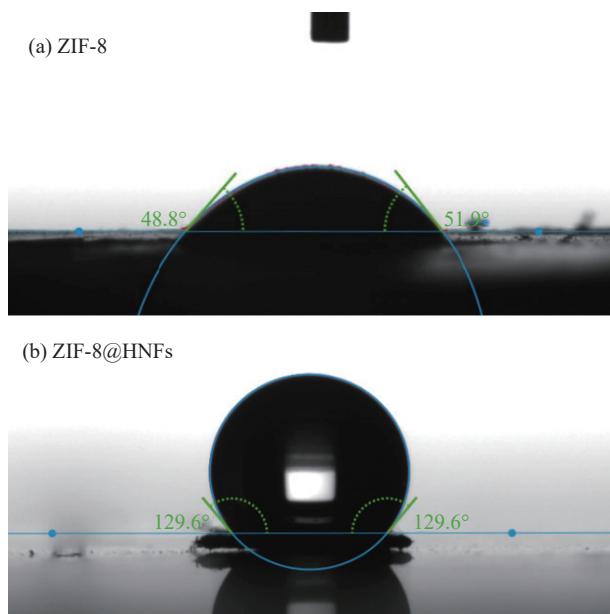


图 9 ZIF-8 粉末 (a) 和 ZIF-8@HNFs 复合膜 (b) 的水接触角照片

Fig. 9 Water contact angle photos of ZIF-8 powder (a) and ZIF-8@HNFs composite membranes (b)

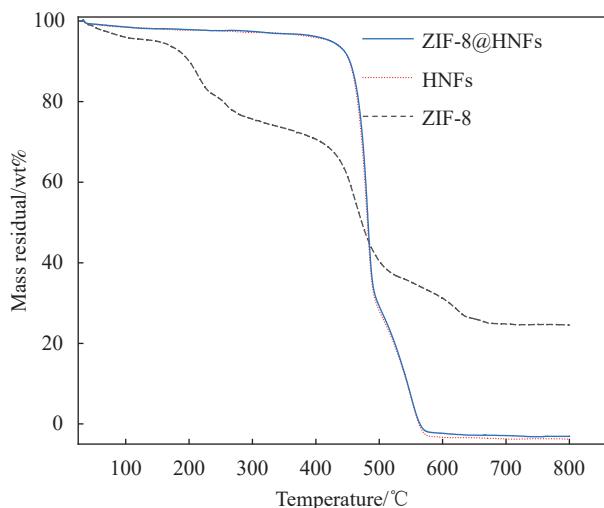


图 10 ZIF-8 粉末、HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的 TGA 曲线

Fig. 10 Thermogravimetry curves of ZIF-8 powder, HNFs and ZIF-8@HNFs composite membrane

对于复合膜中负载的 ZIF-8 含量较低的问题，一方面是为保证稳定的纺丝效果和只在内部空腔中原位生长，纺丝液中添加的金属离子和有机配体的总含量较低；另一方面可能是有机配体 2-甲基咪唑大部分被共混包埋在外壳高分子层内部未参与反应导致的。

在管式炉中(升温速率 10 °C/min, 恒温 5 min)选取不同温度对 ZIF-8@HNFs 复合膜进行热处理，反应前后的 XRD 图谱如图 11 所示。当 ZIF-8@HNFs 复合膜加热到 200 °C 时，物相结构未

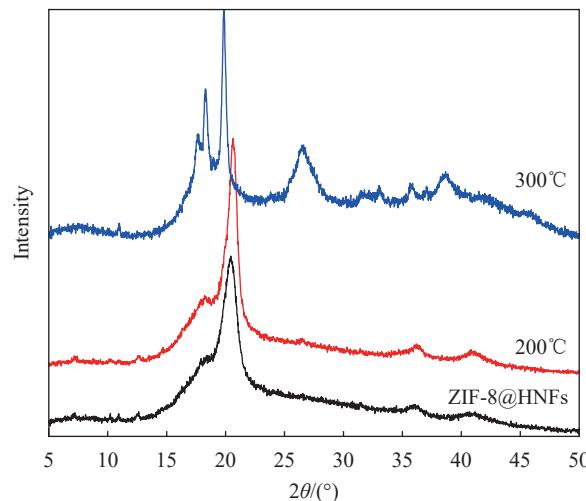


图 11 不同温度处理后 ZIF-8@HNFs 复合膜的 XRD 图谱

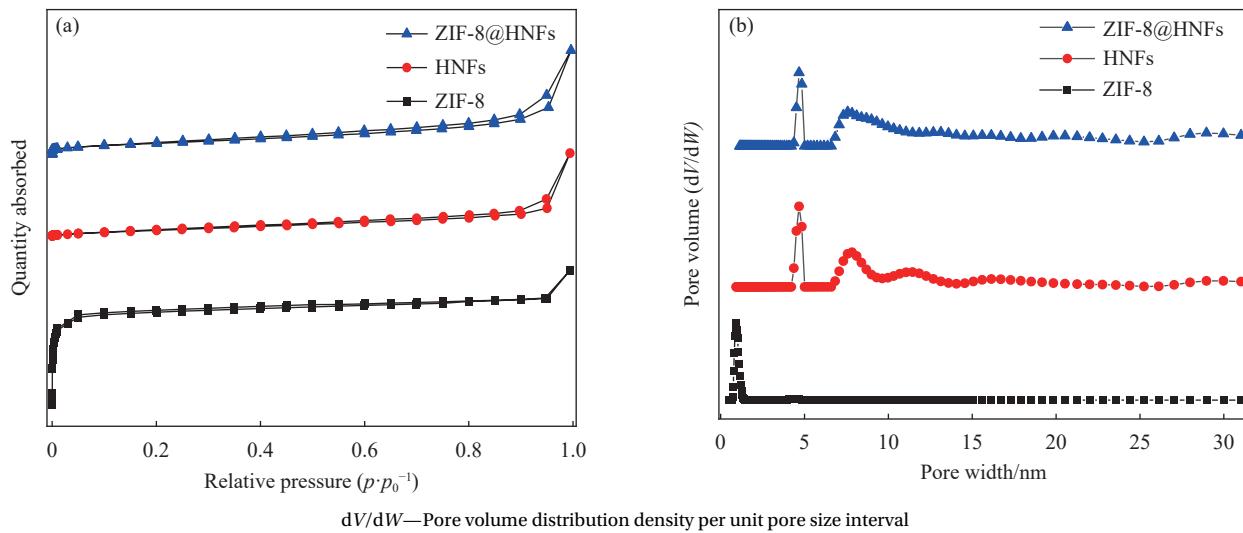
Fig. 11 XRD patterns of ZIF-8@HNFs composite membranes treated by different temperature

发生明显变化，而加热到 300 °C 时 XRD 发生较大变化，结合图 10 中 ZIF-8 粉末的热重曲线在 200 °C 时开始剧烈失重，测试结果表明 ZIF-8@HNFs 复合膜可以耐受 200 °C 的高温仍保持结构的稳定性。

2.10 ZIF-8@HNFs 复合膜的吸附性能以及孔径分布分析

为了研究 ZIF-8@HNFs 复合膜的吸附性能和微孔结构，对其进行 N₂ 吸附-脱附实验，通过 BET 方法计算其比表面积。如图 12(a) 所示，ZIF-8@HNFs 复合膜的吸附等温线和中空纳米纤维的相吻合，与水中合成的 ZIF-8 粉末具有明显的区别。ZIF-8 粉末的 N₂ 吸附量在相对压力很小的范围内从 0 迅速增加到 115.16 cm³/g，然后吸附接近饱和；而 ZIF-8@HNFs 复合膜的 N₂ 吸附量在相同压力范围内从 1.96 cm³/g 增加到 4.11 cm³/g，然后继续缓慢增加达到吸附饱和。图 12(b) 显示了 ZIF-8@HNFs 复合膜的孔径分布，也明显与 ZIF-8 粉末不同，而与中空纳米纤维一致，这表明 ZIF-8@HNFs 复合膜上负载的 ZIF-8 含量较少，没有直接改变复合膜的孔径分布，与 2.9 节 TGA 测试计算出 ZIF-8 负载量为 3.351% 的结论相符。

ZIF-8@HNFs 复合膜材料中存在大量的微孔/介孔组合的多级孔结构，一方面是由于外壳纺丝液中混合溶剂丙酮的挥发形成外壳表面的介孔，另一方面是 ZIF-8 晶体本身的有序多孔特性导致材料中存在大量的微孔^[29]。表 1 显示了 ZIF-8@HNFs 复合膜的吸附性能参数，其 BET 比表面积为 38.189 m²/g，孔体积为 0.204 cm³/g，孔径分

图 12 ZIF-8 粉末、HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)Fig. 12 N₂ adsorption-desorption curves (a) and pore size distributions (b) of ZIF-8 powder, HNFs and ZIF-8@HNFs composite membranes

布在 4.678 nm 和 7.573 nm。相比与中空纳米纤维膜, ZIF-8@HNFs 复合膜的比表面积增大, 孔径略微减小, 而孔体积明显增大更接近 ZIF-8, 这些现象可以归因于少量的 ZIF-8 纳米晶体在中空纳

米纤维内部原位生长造成的结果。实验结果表明, ZIF-8@HNFs 复合膜具有丰富的多级孔结构和高的比表面积, 这将有利于污染物的吸附和生物活性分子的负载。

表 1 ZIF-8 粉末、HNFs 和 ZIF-8@HNFs 复合膜的吸附性能数据

Table 1 Adsorption performance of ZIF-8 powder, HNFs and ZIF-8@HNFs composite membranes

Sample	$S_{\text{BET}}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore size/nm
ZIF-8@HNFs	38.189	0.204	4.678, 7.573
HNFs	32.708	0.169	4.678, 7.838
ZIF-8	484.327	0.273	0.926

Note: S_{BET} is the specific surface area calculated by the Brunner-Emmet-Teller (BET) method.

2.11 ZIF-8@HNFs 复合膜的柔韧性测试

图 13(a) 为制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜的样品照片, 单层复合膜的质量很小, 将其裁剪为 2 cm×2 cm 的大小, 其对应的质量为 0.0141 g, 如图 13(b) 所示。图 13(c)~13(e) 为对 ZIF-8@HNFs 复合膜进行对折、弯曲和缠绕的柔性测试照片, 弯折后的 ZIF-8@HNFs 复合膜依然可以保持完整, 具有良好的柔韧性, 有潜力应用于多功能可穿戴的吸附材料领域。

2.12 ZIF-8@HNFs 复合膜的酸碱耐受性测试

为了研究 ZIF-8@HNFs 复合膜的化学稳定性, 将制备得到的 ZIF-8@HNFs 复合膜分别放入去离子水、醋酸缓冲液 (pH=5) 和 NaOH 水溶液 (pH=9) 中, 在室温下浸泡洗涤 4 h 然后进行 XRD 表征, 结果如图 14 所示。外壳的 PVDF 本身是一种具有出色的耐化学腐蚀性的高性能聚合物材料, 因此实验主要测试 ZIF-8 的化学稳定性。ZIF-8@HNFs

复合膜在去离子水中浸泡 4 h 后, 从 XRD 测试结果可以观察到 ZIF-8 的特征衍射峰变低, 表明 ZIF-8 发生了部分水解, 结晶度有所降低。而 ZIF-8@HNFs 复合膜经过醋酸缓冲液浸泡 4 h 后, 发现 ZIF-8 的全部特征衍射峰消失, 说明酸性溶液扩散进入中空纳米纤维内部使 ZIF-8 晶体完全水解。这归因于 ZIF-8 本身所具有的酸响应特性, 在酸性条件下 Zn²⁺ 和咪唑基团的配位键容易发生解离造成 MOF 结构的破坏。ZIF-8@HNFs 复合膜经过 NaOH 水溶液洗涤 4 h 后, 特征衍射峰未明显降低, 证明 ZIF-8 没有被破坏, 仍能维持晶体结构的稳定性。上述结果表明, 制备的 ZIF-8@HNFs 复合膜具有酸响应特性和良好的耐碱性, 为设计 pH 响应性可控释放复合材料提供启发。

3 结论

(1) 通过“MOF-seed-tube”固定化策略, 采用同轴静电纺丝技术, 在聚偏氟乙烯 (PVDF) 外壳

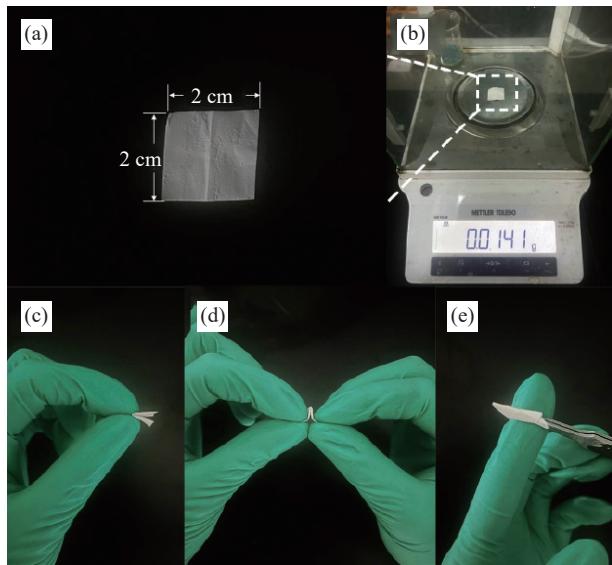


图 13 ZIF-8@HNFs 复合膜：尺寸 (a) 和质量 (b);
柔韧性测试：对折 (c)、弯曲 (d) 和缠绕 (e)

Fig. 13 ZIF-8@HNFs composite membranes: Size (a) and mass (b);
Flexibility testing: Folding (c), bending (d) and wrapping (e)

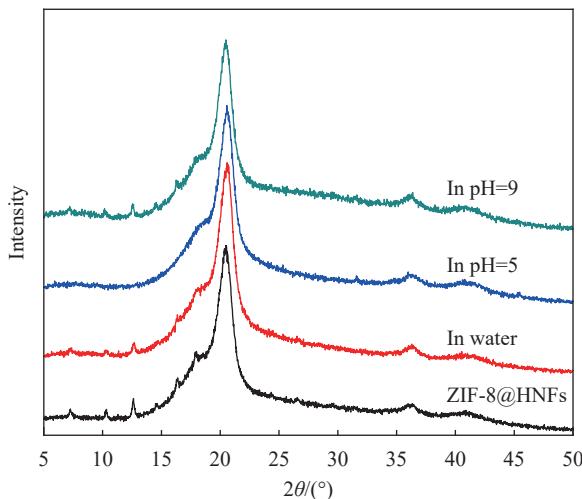


图 14 ZIF-8@HNFs 复合膜经过水、酸性环境和碱性环境洗涤 4 h 后的
XRD 图谱

Fig. 14 XRD patterns of ZIF-8@HNFs composite membranes after
washing 4 h in water, acidic and alkaline conditions

纺丝液中添加有机配体，在甘油内芯纺丝液中添加金属离子，在水中温和的条件下实现了中空纳米纤维 (HNFs) 内部的限域空间原位生长 ZIF-8 晶体，制备得到 ZIF-8@HNFs 柔性复合膜材料。

(2) ZIF-8@HNFs 复合膜的最佳制备条件为锌离子与 2-甲基咪唑的摩尔比为 1 : 40，在 65℃ 水热合成生长 4 h。从多角度证明了复合膜具有 ZIF-8 的特征衍射峰，ZIF-8 晶体固定在中空纳米纤维内部而不是沉积在外表面，材料外表面呈现出

PVDF 本身的疏水特性。但 ZIF-8 的负载量较低，通过热重分析 (TGA) 计算仅为 3.351%。

(3) ZIF-8@HNFs 柔性复合膜中存在大量的微孔 / 介孔组合的多级孔结构，其比表面积为 38.189 m²/g、孔体积为 0.204 cm³/g、孔径分布在 4.678 nm 和 7.573 nm，并且可以耐受 200℃ 高温和多次弯折依旧保持材料的稳定性，具有酸响应特性和良好的耐碱性。

参考文献：

- [1] ANNAMALAI J, MURUGAN P, GANAPATHY D, et al. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications—A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134184.
- [2] KOO J, HWANG I C, YU X, et al. Hollowing out MOFs: Hierarchical micro- and mesoporous MOFs with tailororable porosity via selective acid etching [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(10): 6799-6803.
- [3] BISERČIĆ M S, MARJANOVIĆ B, ZASOŃSKA B A, et al. Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area [J]. *Synthetic Metals*, 2020, 262: 116348.
- [4] HANG X, XUE Y, CHENG Y, et al. From Co-MOF to CoNi-MOF to Ni-MOF: A facile synthesis of 1D micro-/nanomaterials [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(17): 13168-13176.
- [5] ZULUAGA S, FUENTES-FERNANDEZ E M A, TAN K, et al. Understanding and controlling water stability of MOF-74 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5176-5183.
- [6] LIU M, CAI N, CHAN V, et al. Development and applications of MOFs derivative one-dimensional nanofibers via electrospinning: A mini-review [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1306.
- [7] MIRJALILI M, ZOHORI S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry [J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2016, 6(3): 207-213.
- [8] VYSLOUZILOVA L, BUZGO M, POKORNÝ P, et al. Needleless coaxial electrospinning: A novel approach to mass production of coaxial nanofibers [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 516(1-2): 293-300.
- [9] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15): 2223-2253.
- [10] LIU Y, LYU H, LIU Y, et al. Progresses on electrospun metal-organic frameworks nanofibers and their wastewater treatment applications [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022,

- 25: 100974.
- [11] PARK K H, JANG K, SON S U, et al. Self-supported organometallic rhodium quinonoid nanocatalysts for stereoselective polymerization of phenylacetylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(27): 8740-8741.
- [12] PENG R, ZHANG S, YAO Y, et al. MOFs meet electrospinning: New opportunities for water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139669.
- [13] EFOME J E, RANA D, MATSUURA T, et al. Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 18619-18629.
- [14] LEE D T, ZHAO J, OLDFHAM C J, et al. UiO-66-NH₂ metal-organic framework (MOF) nucleation on TiO₂, ZnO and Al₂O₃ atomic layer deposition-treated polymer fibers: Role of metal oxide on MOF growth and catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51): 44847-44855.
- [15] LU A X, PLOSKONKA A M, TOVAR T M, et al. Direct surface growth of UiO-66-NH₂ on polyacrylonitrile nanofibers for efficient toxic chemical removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(49): 14502-14506.
- [16] JI X Y, WANG P, SU Z G, et al. Enabling multi-enzyme biocatalysis using coaxial-electrospun hollow nanofibers: Redesign of artificial cells[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(2): 181-190.
- [17] 刘瑞红, 周全, 杨帆, 等. PVDF 中空纳米纤维的制备及其固定化酶的性能研究 [J]. 太原理工大学学报, 2022, 53(1): 36-43.
LIU Ruihong, ZHOU Quan, YANG Fan, et al. Study on the preparation of PVDF hollow nanofibers and the performance of immobilized enzymes[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2022, 53(1): 36-43(in Chinese).
- [18] ZHENG G, CHEN Z, SENTOSUN K, et al. Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ZIF-8 heterostructures[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(43): 16645-16651.
- [19] REN Y, LI T, ZHANG W, et al. MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 312-321.
- [20] FU H, WANG Z, WANG X, et al. Formation mechanism of rod-like ZIF-L and fast phase transformation from ZIF-L to ZIF-8 with morphology changes controlled by polyvinylpyrrolidone and ethanol[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(11): 1473-1477.
- [21] SHIEH F K, WANG S C, LEO S Y, et al. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with a controllable particle size[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(34): 11139-11142.
- [22] YAO J, HE M, WANG H. Strategies for controlling crystal structure and reducing usage of organic ligand and solvents in the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(27): 4970-4976.
- [23] NORDIN N A H M, ISMAIL A F, MUSTAFA A, et al. Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(63): 33292-33300.
- [24] XING T, LOU Y, BAO Q, et al. Surfactant-assisted synthesis of ZIF-8 nanocrystals in aqueous solution via microwave irradiation[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(38): 8994-9000.
- [25] PAN Y, LIU Y, ZENG G, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [26] CHENG D, ZHAO L, LI N, et al. Aluminum fumarate MOF/PVDF hollow fiber membrane for enhancement of water flux and thermal efficiency in direct contact membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117204.
- [27] ZHAO R, SHI X, MA T, et al. Constructing mesoporous adsorption channels and MOF-polymer interfaces in electrospun composite fibers for effective removal of emerging organic contaminants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 755-764.
- [28] ZOU D, XIA L, LUO P, et al. Fabrication of hydrophobic bi-layer fiber-aligned PVDF/PVDF-PSF membranes using green solvent for membrane distillation[J]. *Desalination*, 2023, 565: 116810.
- [29] LI H, SHI W, DU Q, et al. Removal of high concentration Congo red by hydrophobic PVDF hollow fiber composite membrane coated with a loose and porous ZIF-71PVDF layer through vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2020, 51(5S): 7641S-7673S.