

# 基于静电纺丝技术的聚合物基 MOFs 纳米纤维膜的研究进展

李婷婷<sup>1,2</sup>, 张志明<sup>1</sup>, 韩正波<sup>2</sup>

(1. 华北理工大学 材料科学与工程学院, 唐山 063009; 2. 辽宁大学 化学学院, 沈阳 110036)

**摘要:** 基于静电纺丝技术的金属有机骨架纳米纤维膜材料(Metal-Organic Frameworks Nanofibrous Membranes, MOFs NFMs)综合了无机多孔材料和聚合物纳米纤维的优势, 是一类具有广阔应用前景的功能性材料。目前已经开发出不同功能的 MOFs NFMs, 其应用领域也在不断扩展。本文介绍了 MOFs NFMs 从制备研究向应用研究的发展历程, 详述了现阶段制备 MOFs NFMs 的主要方法, 包括混合纺丝法、原位生长法、多步种子生长法和原子层沉积法等; 阐述了目前 MOFs NFMs 的主要应用领域, 如吸附分离、多相催化、传感检测等; 展望了 MOFs NFMs 的发展方向 and 趋势。

**关键词:** MOFs 纳米纤维膜; 静电纺丝; 综述

中图分类号: V258 文献标志码: A

## Research Progress in Polymer-based Metal-organic Framework Nanofibrous Membranes Based on Electrospinning

LI Tingting<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhiming<sup>1</sup>, HAN Zhengbo<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China; 2. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

**Abstract:** Metal organic frameworks(MOFs) nanofibrous membranes (NFMs) based on electrospinning technology integrate the advantages of inorganic porous materials and polymer nanofibers, enabling them a class of functional materials with broad application prospects. MOFs NFMs with different functions are explored continuously and their application fields are expanding. In this work, we briefly introduce the development of MOFs NFMs, which has experienced a gradual transformation from preparation research to application research. Then, the main methods on preparing MOFs NFMs, including mixed electrospinning, *in situ* growth, multistep seeded growth, and atomic layer deposition, are described in detail. The main application and of current MOFs NFMs, such as adsorption and separation, heterogeneous catalysis, sensing detection are expounded. And, we put forward the future prospect of the development directions and trends of MOFs NFMs.

**Key words:** MOFs nanofibrous membranes; electrospinning; review

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类由金属离子与有机连接体之间通过强

收稿日期: 2020-05-15; 收到修改稿日期: 2020-07-09; 网络出版日期: 2020-08-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21671090, 21701076); 河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2018053)

National Natural Science Foundation of China (21671090, 21701076); Science and Technology Project of Hebei Education Department (ZD2018053)

作者简介: 李婷婷(1980-), 女, 博士. E-mail: litingting2046@163.com

LI Tingting(1980-), female, PhD. E-mail: litingting2046@163.com

通信作者: 韩正波, 教授. E-mail: ceshzb@lnu.edu.cn

HAN Zhengbo, professor. E-mail: ceshzb@lnu.edu.cn

化学键形成的多孔材料。MOFs 具有较高的比表面积、较大的孔容、良好的化学稳定性、可调节的孔隙和多样的功能位点<sup>[1]</sup>。这些优势使 MOFs 材料在多个领域具有潜在的应用价值, 如气体储存、分离、传感、药物传输和异相催化等。近年来, 通过静电纺丝技术制备 MOFs 纳米纤维膜 (Nanofibrous membrane, NFM) 受到越来越多的关注, 主要原因是粉末状的 MOFs 在某些应用领域存在一些问题, 如在烟气吸附分离中会堵塞管道<sup>[2]</sup>, 粒子聚集可能导致催化能力下降<sup>[3]</sup>, 更重要的是不易分离回收重新使用<sup>[4]</sup>。静电纺丝是一种温和、简单、成本较低的制备纳米纤维膜的方法<sup>[5]</sup>, 通过这种技术可将 MOFs 粉末转化为自支撑的柔性 MOFs NFMs<sup>[6]</sup>。聚合物纳米纤维具有较大的比表面积、较高的孔隙率、出众的机械强度和良好的渗透性<sup>[7]</sup>, 是负载 MOFs 晶体的理想骨架。最重要的是, 以纤维膜形式存在的 MOFs 材料易于从反应体系中取出, 无需离心等分离操作, 简化了材料的重复使用过程。本文将详述以聚合物纳米纤维为基底的 MOFs NFMs 的研究进展, 重点介绍 MOFs NFMs 的研究历程、制备方法和应用领域, 并对基于静电纺丝技术的 MOFs NFMs 的未来发展趋势进行展望。

## 1 MOFs NFMs 的研究历程

2010年, Hatton 等<sup>[8]</sup>通过微波法将 MIL-47 晶体原位生长在聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) NFM 表面, 首次实现了 MOFs 与聚合物纤维的复合 (图 1(a))。此后, 相继报道一系列 MOFs NFMs。例如, 2011年, Smarsly 等<sup>[9]</sup>将 ZIF-8 分散到聚乙烯基吡咯烷酮 (Polyvinyl pyrrolidone, PVP) 溶液中进行共混纺丝, 他们认为复合纤维结合了聚合物纤维和 MOFs 的性能, 可被称作“MOF 纺织品”。2015年, Thunberg 等<sup>[10]</sup>报道了在纤维素 NFM 表面原位生长 HKUST-1 (图 1(b))。经过 HKUST-1 修饰后, 纤维素 NFM 的 BET 比表面积显著增加。最初 MOFs NFMs 的制备方法主要集中在混合纺丝<sup>[11]</sup>和原位生长<sup>[12]</sup>, 且大多报道都集中在如何制备 MOFs NFMs, 并未对 MOFs NFMs 的应用进行详细研究。部分文献根据所制备 MOFs NFMs 的结构和性能, 提出了该 NFMs 在气体吸附<sup>[13]</sup>、分离<sup>[14]</sup>和过滤<sup>[15]</sup>方面具有潜在的应用前景。从制备研究到应用研究主要归因于三方面的发展: (1) 功能性 MOFs 晶体的开发; (2) 聚合物基体的扩展; (3) 制备方法的多样化。其中, 制备方法的发展尤为重要, 它促使开发出更多合适的“MOFs-聚合物”。

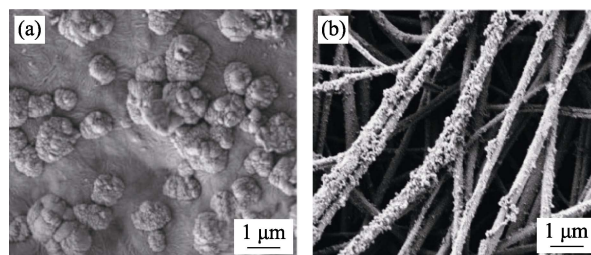


图 1 MIL-47/PAN (a)<sup>[8]</sup>和 HKUST-1 (b)<sup>[10]</sup> NFMs 的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of MIL-47/PAN (a)<sup>[8]</sup> and HKUST-1 (b) NFMs<sup>[10]</sup>

## 2 MOFs NFMs 的制备方法

### 2.1 混合纺丝法

混合纺丝法是将 MOFs 晶体均匀分散在聚合物溶液中, 制备成悬浊的纺丝液, 再进行静电纺丝。该方法操作简单, 适用范围广, 所制备的 MOFs NFMs 可应用于多个领域。

Wu 等<sup>[16]</sup>选用聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 与不同含量的 ZIF-8 进行共混纺丝, 制备的 PI-ZIF-8 NFMs 具有出众的热稳定性、良好的透明性、优异的机械性能和较低的压力降。与纯 PI NFM 相比, PI-ZIF-8 NFMs 显著提升了 PM<sub>2.5</sub> 的去除率 (图 2(a))。Rana 团队连续报道了采用混合纺丝法制备的 MOF-808 NFMs, 用于吸附/过滤重金属离子: 第一篇将 MOF-808 与 PAN 共混纺丝, MOF-808 在 PAN 中分散均匀 (图 2(b)), PAN/MOF-808 NFM 对 Cd<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 均具有良好的吸附能力<sup>[17]</sup>; 第二篇制备了一个两层的复合过滤膜, 上层为 MOF-808/PAN NFM, 用于吸附 Pb<sup>2+</sup>, 下层为聚偏二氟乙烯 (PVDF) NFM, 用于控制溶液的流量<sup>[18]</sup>; 第三篇将 MOF-808 和 MOF-F300 分别与 PAN 和 PVDF 混合纺丝制备 MOFs NFMs, 用于吸附水溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 和 Hg<sup>2+</sup>。通过调整聚合物浓度、MOFs 负载量和静电纺丝参数可制备无串珠的 MOFs 纤维, 减少粒子的团聚<sup>[19]</sup>。Shooto 等<sup>[20-21]</sup>通过混合纺丝先后制备了聚乙烯醇

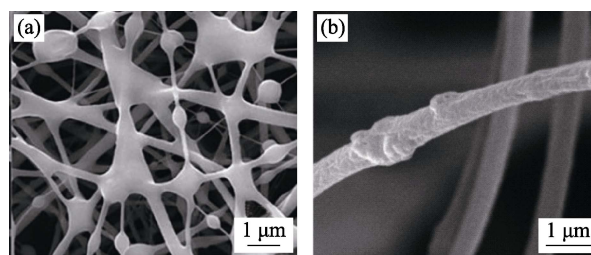


图 2 PI-ZIF-8 (a)<sup>[16]</sup>和 PAN/MOF-808 (b)<sup>[17]</sup>的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of PI-ZIF-8 (a)<sup>[16]</sup> and PAN/MOF-808 (b) NFMs<sup>[17]</sup>

(PVA)/Cu-MOF、PVA/Sr-TBC、PVA/La-TBC 和 PVA/Sb-TBC 等一系列 MOFs NFMs, 用于吸附水溶液中的 Pb(II)离子, 与 PVA NFM 相比, 吸附量增加了两倍或以上。

## 2.2 原位生长法

原位生长法是在聚合物 NFMs 表面直接生长 MOFs 晶体。该方法制备的 MOFs NFMs 具有 MOFs 负载量高、活性位点暴露充分、NFMs 结构稳定等优势。现有报道中, 主要有三种原位生长方式:

(1) 先将金属盐混入聚合物纤维中, 再将 NFMs 浸入到配体溶液中原位生长 MOFs 晶体。Wang 等<sup>[22]</sup>先通过混合纺丝制备了  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{PVP}/\text{PAN}$  NFM, 再将其浸入到二甲基咪唑中, 原位生长 ZIF-8 晶体。反应中 PVP 从 PAN 纤维中脱离出来, 使 ZIF-8/PAN 纤维呈现出多孔结构(图 3(a)), 具有更大的比表面积和更多的活性位点。ZIF-8/PAN NFM 对 U(VI)表现出了较高的吸附量, 是一种有前途的核废水处理材料。

(2) 先将配体混入聚合物纤维中, 再将 NFMs 浸入到金属盐溶液中原位生长 MOFs 晶体。Lu 等<sup>[23]</sup>将氨基对苯二甲酸(ATA)先溶于 PAN 溶液中, 通过混合纺丝制备复合 NFM。随后, 将复合 NFM 浸入到  $\text{ZrCl}_4$  的丙酮溶液中, 以包埋在 PAN 纤维中的 ATA 为成核位点, 在 PAN NFM 表面原位生长 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体(图 3(b))。由于 UiO-66-NH<sub>2</sub> 沉积在聚合物纤维表面, 与混合纺丝相比, 原位生长的 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PAN NFM 对氯气具有更大的吸附量。

(3) 以含有成核位点(-COOH 等)的聚合物纤维为基底, 直接在 NFMs 表面原位生长 MOFs 晶体。Yang 等<sup>[24]</sup>提出了以蚕丝纳米纤维(ESF)为模板, 原位生长 ZIF-8 和 ZIF-67 晶体。两种 MOFs 晶体均完美覆盖在 ESF 表面, 最大负载率分别为 36%和 34%。Wu 等<sup>[25]</sup>以 PVA/聚丙烯酸(PAA)/SiO<sub>2</sub> NFM 为基底, 通过溶剂热或微波诱导加热法原位生长 HKUST-1、MIL-53(Al)、ZIF-8 和 MIL-88B(Fe)晶体, 制备了多种 MOFs NFMs (图 3(c))。由于基底本身与 MOFs 具有良好的亲和性, 整个合成过程简便有效。MIL-53(Al) NFM 被用于吸附亚甲基蓝(Methylene Blue, MB), 与粉末状吸附剂相比, MIL-53(Al) NFM 具有更大的吸附量, 更易于回收并再生使用。

## 2.3 多步种子生长法

多步种子生长法是先少量 MOFs 与聚合物混合, 然后将复合 NFMs 放入制备晶体的前驱液中, 以包埋在聚合物纤维中的 MOFs 为种子, 在 NFMs 表面继续生长 MOFs 晶体。该方法制备的 MOFs NFMs 内外均含有 MOFs 晶体, 负载量较高。

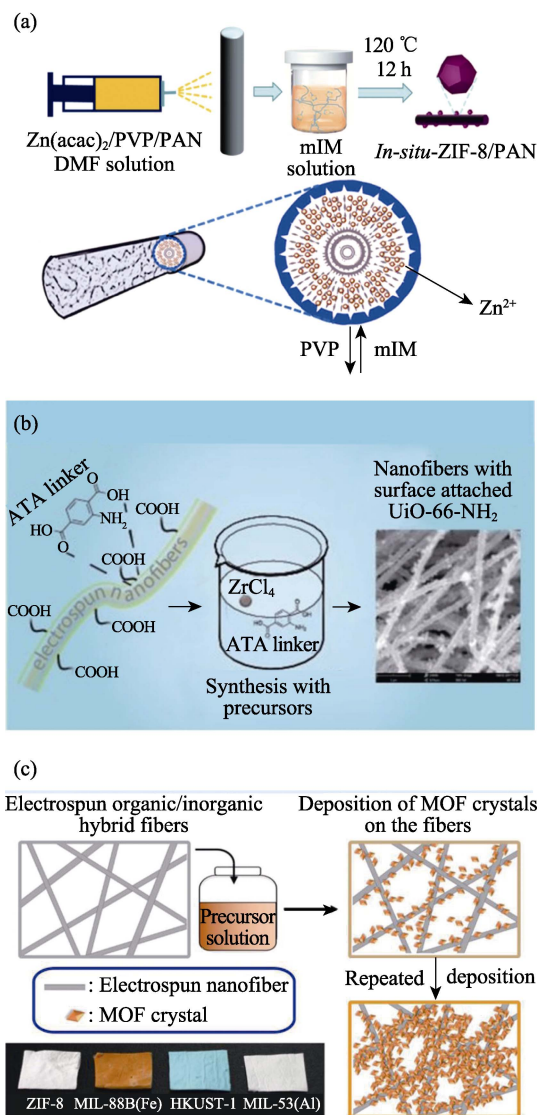


图 3 (a)ZIF-8/PAN 纤维的制备方法和机理<sup>[22]</sup>; (b)PAN NFM 上原位生长 UiO-66-NH<sub>2</sub> 示意图<sup>[23]</sup>; (c)ZIF-8、MIL-88B(Fe)、HKUST-1 和 MIL-53(Al) NFMs 的制备过程<sup>[25]</sup>

Fig. 3 (a) Preparation method and formation mechanism of the *in situ* ZIF-8/PAN fibers<sup>[22]</sup>; (b) Scheme of *in situ* growth of UiO-66-NH<sub>2</sub> on PAN NFM<sup>[23]</sup>; (c) Fabrication process of ZIF-8, MIL-88B(Fe), HKUST-1 and MIL-53(Al) NFMs<sup>[25]</sup>

Ma 等<sup>[26]</sup>先将 2-甲基咪唑(MI)混入 PAN 纤维中, 再放入醋酸锌溶液制备 ZIF-8 种子。然后将 ZIF-8/PAN NFM 浸入到制备 ZIF-8 的前驱液中, 连续且紧密的 ZIF-8 晶体就生长在 PAN NFM 表面。PAN@ZIF-8 NFM 具有核-壳结构, 在气体过滤领域具有潜在的应用价值。Ding 等<sup>[6]</sup>先将 HKUST-1 与 PAN 混合纺丝, 然后以包埋在 PAN 纤维中的 HKUST-1 为种子, 在 PAN NFM 表面继续生长 HKUST-1 晶体, 制备了自支撑的柔性 HKUST-1 NFM (图 4)。HKUST-1 NFM 的 MOFs 负载量高达 82wt%, 对 CO<sub>2</sub> 具有出色的吸附能力和稳定的重复

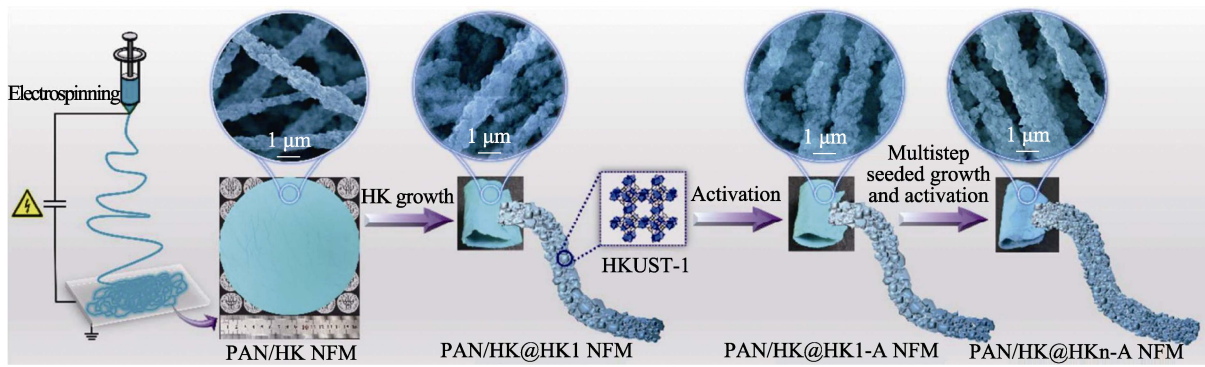


图 4 自支撑的柔性 HKUST-1 NFM 的制备过程<sup>[6]</sup>

Fig. 4 Preparation process of self-supported and flexible HKUST-1 NFM<sup>[6]</sup>

使用性。Li 等<sup>[27]</sup>通过多步种子生长法将 HKUST-1、ZIF-8、MIL-101 和  $Zn_2(bpdC)_2(bpee)$  分别生长在聚苯乙烯(PS) NFM 表面, 制备了多种自支撑的 MOFs NFMs, 这些复合 NFMs 被认为是一类新的具有层级纳米结构的功能材料。

### 2.4 原子层沉积法

原子层沉积(ALD)法是先纳米纤维表面制备一个超薄的氧化物涂层, 然后通过溶剂热法将涂层转化为 MOFs 晶体。这种方法制备的 MOFs NFMs 具有可控的晶体尺寸、形貌和取向。

Bechelany 等<sup>[28]</sup>运用 ALD 法在 PAN NFM 表面生长了高结晶性的 ZIF-8 和 MIL-53-NH<sub>2</sub> (图 5(a))。先通过 ALD 法在 PAN 纤维表面制备 ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄层, 再将其浸入含有有机配体的前驱液中, 将 ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物层转化为 ZIF-8 和 MIL-53-NH<sub>2</sub>。ALD 法制备的 MOFs NFMs 具有可控的晶体尺寸、

形貌和取向。Parsons 等<sup>[3]</sup>运用 ALD 法先在尼龙 6 (PA6) 表面沉积一层共生的 TiO<sub>2</sub> 薄层, 然后以 PA6@TiO<sub>2</sub> 膜为基底通过溶剂热法制备了 UiO-66、UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-67 NFMs。ALD 层可促进 MOFs 在纤维表面异质成核, 这些晶体直接生长在 PA6 纤维周围, 与基体之间结合良好。紧接着, 该团队又在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/Ti(OH)<sub>4</sub> 和聚 PVDF/Ti(OH)<sub>4</sub> 纤维表面沉积了 TiO<sub>2</sub>, 通过溶剂热法合成了 UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM (图 5(b))<sup>[29]</sup>。这些 MOFs NFMs 可快速催化水解化学战剂 4-硝基苯酚磷酸酯和神经毒剂梭曼(GD)。

### 2.5 层层组合法

除上述应用比较广泛的制备方法外, 还有其他方法的报道。如 Li 等<sup>[30]</sup>在“惰性”聚合物纤维膜(如 PS)上修饰聚多巴胺(PDA), 然后以 PDA 层作为 MOFs 沉积的成核中心, 通过层层组合法沉积 MOFs 晶体(图 6)。采用这种方法制备的 MOFs NFMs 具有多层级结构, 且力学性能良好。作者认为这种方法理论上适用于所有聚合物基底。

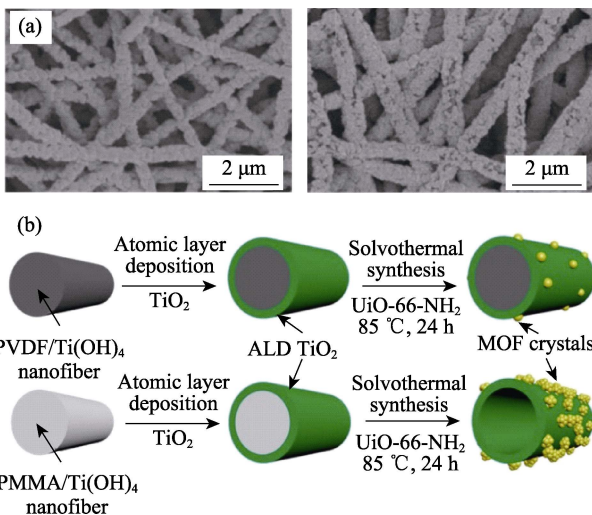


图 5 (a) PAN/ZnO/ZIF-8 和 PAN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MIL-53-NH<sub>2</sub> 的 SEM 照片<sup>[28]</sup>; (b) ALD 法制备 UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM 的示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 5 (a) SEM images of PAN/ZnO/ZIF-8 and PAN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MIL-53-NH<sub>2</sub> NFMs<sup>[28]</sup>, and (b) schematic illustration of UiO-66-NH<sub>2</sub> NFMs prepared through ALD<sup>[29]</sup>

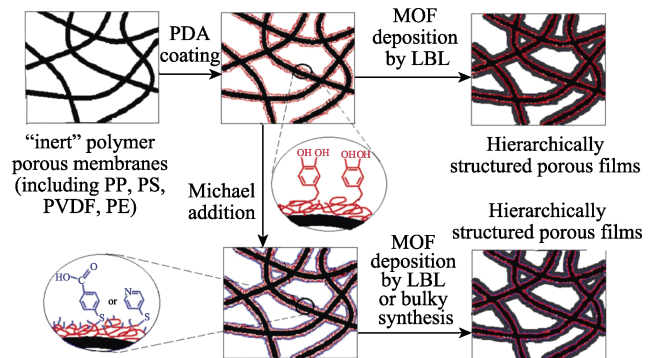


图 6 以聚多巴胺为成核中心在“惰性”聚合物 NFM 上沉积 MOF<sup>[30]</sup>

Fig. 6 Effective deposition MOF on the “inert” polymer fibrous membranes by using polydopamine layer as nucleation center<sup>[30]</sup>

上述制备 MOFs NFM 的方法中,混合纺丝法目前使用最为广泛,该方法可选用的 MOFs 晶体和聚合物的范围较宽,只要纺丝过程中 MOFs 晶体的结构不被聚合物的溶剂破坏即可。但混合纺丝法最大的缺点就是 MOFs 被包埋在聚合物纤维内部,影响了活性位点的暴露,在一定程度上会影响 MOFs NFMs 的性能。原位生长法和多步种子生长法则可解决这一问题,这两种方法制备的 MOFs NFMs, MOFs 晶体均主要存在于聚合物纤维表面,但由于制备过程中聚合物纤维膜需要浸入到制备 MOFs 的前驱液中,因此对聚合物的耐热性和耐溶剂性都有一定要求,需要精心匹配 MOFs 和聚合物。ALD 法制备的 MOFs NFMs 虽然形貌较好,但因需要特殊的原子层沉积设备,目前使用该方法的研究仍然较少。

### 3 MOFs NFMs 的应用领域

随着制备方法的不断发展,开发出更多的功能性 MOFs NFMs,其应用领域也越来越广泛。目前 MOFs NFMs 的应用主要集中在如下领域。

#### 3.1 吸附分离

MOFs 和静电纺丝 NFMs 都具有较大的比表面积和较高的孔隙率,因此,MOFs NFMs 是理想的吸

附材料。在现有报道中,MOFs NFMs 在吸附分离领域的应用最为广泛。

**气体吸附分离** Qiu 等<sup>[31]</sup>运用多步种子生长法,以 PVP 纤维为基底制备了 ZIF-8 NFM。气体吸附分离的研究表明,ZIF-8 NFM 对  $H_2$  具有更好的选择性和气体渗透性,可用于  $H_2$  的吸附分离。Armstrong 等<sup>[32]</sup>通过混合纺丝法制备了 HKUST-1/PS NFM。HKUST-1/PS NFM 对  $CO_2$  具有良好的吸附效果,包埋在 PS 纤维后, HKUST-1 的水热稳定性得到明显改善,5wt% HKUST-1 NFM 的水解速率比 HKUST-1 粉末明显更慢。HKUST-1 粉末 6 h 就被水解完全,5wt% HKUST-1 NFM 48 h 仍可观察到 20% 的  $CO_2$  吸附量。Han 等<sup>[33]</sup>通过混合纺丝将 ZIF-8 和 HKUST-1 复合到 PAN 纳米纤维中,用于  $CO_2$  吸附。该 MOFs NFMs 具有 60wt% 的高负载量,加入聚乙烯亚胺后, PAN/ZIF-8 NFM 对  $CO_2$  的吸附量(增加了 45%)和选择性(提升 5 倍以上)都显著提升(图 7(a))。

**有机染料吸附分离** Fan 等<sup>[34]</sup>将 ZIF-8 和 PVA 共混纺丝,所制备的 ZIF-8@PVA NFM 呈现出良好的水稳定性和柔韧性,对水溶液中的有机染料刚果红(CR)表现出优异的吸附能力和再生能力,循环使用 3 次后,对 CR 的去除率仍能达到初次的 95%。Lin 等<sup>[35]</sup>采用原位生长法制备了 ZIF-8/PAN NFM,该 NFM 结构均一,对有机染料孔雀石绿(MG)表现

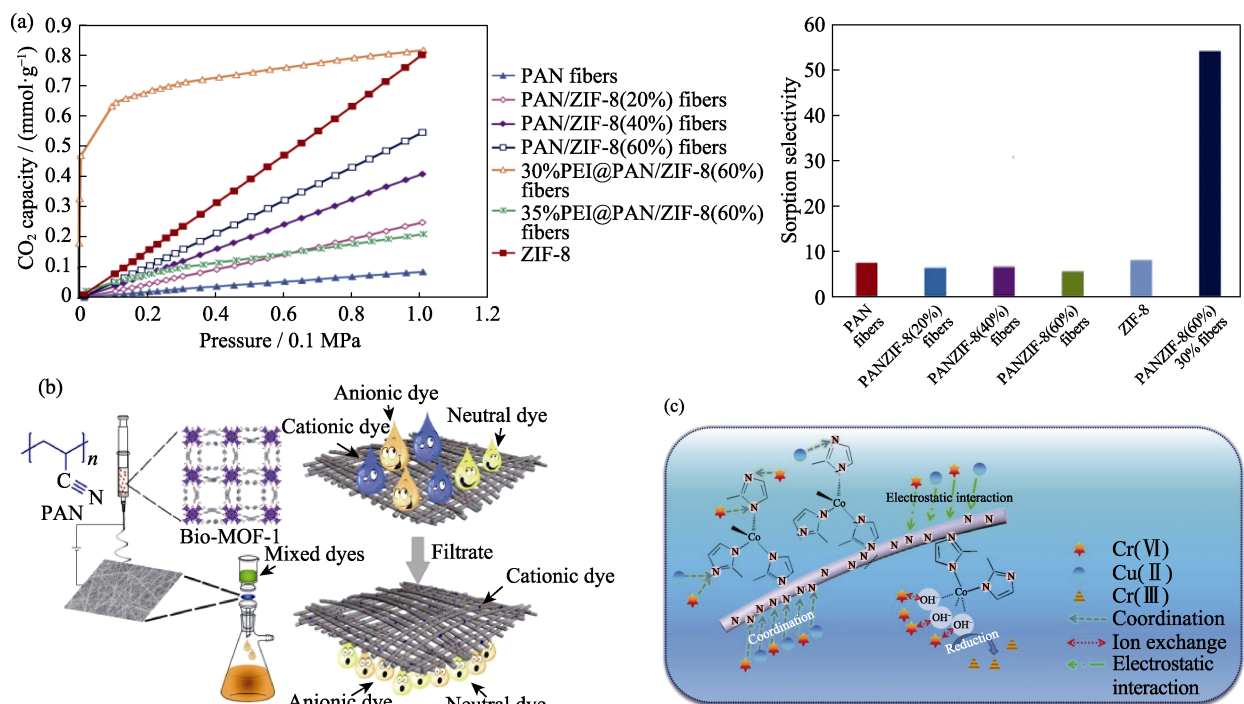


图 7 (a) PAN/ZIF-8 NFMs 对  $CO_2$  的吸附等温线和  $CO_2/N_2$  的吸附选择率<sup>[33]</sup>; (b) Bio-MOF/PAN 过滤器对阳离子染料的选择性吸附<sup>[37]</sup>; (c) ZIF-67/CA NFM 对 Cu(II) 和 Cr(VI) 的吸附机理示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 7 (a)  $CO_2$  adsorption isotherms and  $CO_2/N_2$  adsorption selectivity of PAN/ZIF-8 NFMs<sup>[33]</sup>, (b) selective adsorption of cationic dyes by bio-MOF/PAN filter<sup>[37]</sup>, and (c) adsorption mechanism of Cu(II) and Cr(VI) on the ZIF-67/CA NFM surface<sup>[39]</sup>

出快速的吸附速率和较大的吸附量, 最大吸附量可达 1531.94 mg/g。此外, ZIF-8/PAN NFM 成功实现了在氙灯环境下对 MB 的有效降解。Zhu 等<sup>[36]</sup>采用原位生长法制备了 PAN@MIL-100(Fe) NFM, 可通过一步膜过滤去除水溶液中的食品添加剂苋菜红、香兰素和大豆油, 去除率均达到 99%以上, 是一类有价值的多功能废水处理材料。本课题组<sup>[37]</sup>通过混合纺丝法制备了 bio-MOF/PAN NFM, 可作为一种纳米纤维过滤器, 快速、选择性吸附水溶液中的阳离子染料。该过滤器具有良好的重复使用性, 循环 5 次后, 对 MB 仍具有稳定的吸附能力(图 7(b))。

**重金属离子吸附** Irani 等<sup>[38]</sup>通过混合纺丝法制备了 PAN/CS/UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM, 通过吸附和过滤两种方式去除水溶液中的重金属离子 Pb(II)、Cd(II) 和 Cr(VI)。研究指出, 膜厚度是过滤实验中影响吸附量的重要因素。Wei 等<sup>[39]</sup>通过原位生长法将 ZIF-67 晶体紧密堆积在醋酸纤维素(CA) NFM 表面, ZIF-67/CA NFM 对 Cu(II)和 Cr(VI)具有良好的吸附能力。作者对吸附机理进行了详细讨论, 认为整个吸附过程包括物理吸附、重金属离子与吡啶 N 之间的配位、离子交换和 Cr(VI)转化为 Cr(III)四种情况(图 7(c))。

### 3.2 多相催化

MOFs 材料的结构优势使其在多相催化领域被广泛研究。但 MOFs 材料的浸出性、低可回收性和材料处理等问题又使其在实际应用中受到一定限制。为了克服这些问题, MOFs 晶体经常被沉积在氧化铝、硅石、氧化石墨和陶瓷等支架材料上, 但以聚合物为基底沉积 MOFs 晶体用于催化的研究却十分有限。

Leus 等<sup>[40]</sup>通过混合纺丝将 Pt@MIL-101 复合到聚己内酯(PCL)纤维中, 制备了一种具有高催化活性且易于重新使用的“催化地毯”。该催化地毯可高效催化环己烯加氢反应, 90 min 内转化率达到 100%, 且在催化后数秒就可被恢复, 循环使用 4 次, 催化剂几乎零损失。Wang 等<sup>[41]</sup>采用原位生长法将 ZIF-8@GO(氧化石墨烯)结合在聚乳酸(PLA) NFM 表面, 用于吸附和光催化降解有机染料 MB。PLA 是催化剂的支撑体和吸附剂, ZIF-8 在光照下产生光生电子和空穴, 引发一系列反应, 而 GO 作为电子-空穴对复合的抑制剂, 可增强复合 NFM 的光催化效率(图 8)。Peterson 团队通过混合纺丝将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 包埋在 PVDF<sup>[42]</sup>和 PS<sup>[43]</sup>纳米纤维中, 用于快速催化降解化学战剂和神经毒气。PVDF/UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM 对梭曼(GD)的降解速率相

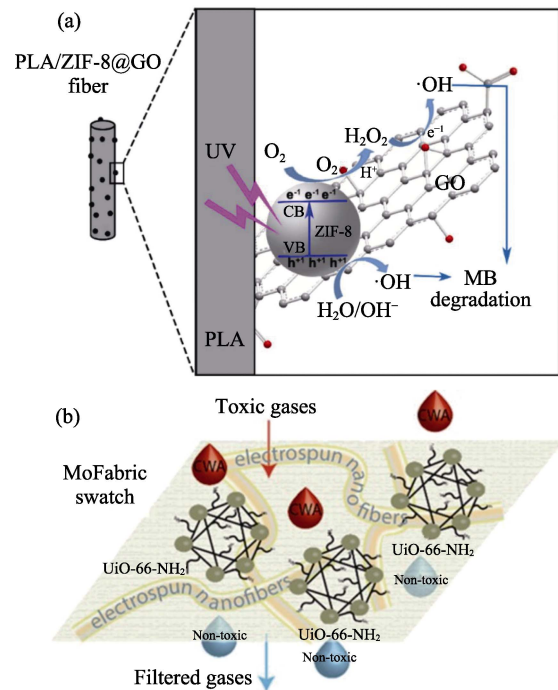


图 8 (a)PLA/ZIF-8@GO NFM 光催化降解 MB 的可能机理<sup>[41]</sup>; (b)UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM 用于处理有毒工业化学品和化学战剂的示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 8 (a) Possible mechanism of photocatalytic degradation of MB on PLA/ZIF-8@GO fibers<sup>[41]</sup>, and (b) illustration of UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM used for protection against toxic industrial chemicals and chemical warfare agents<sup>[42]</sup>

比于 UiO-66-NH<sub>2</sub> 粉末明显增大, GD 的半衰期分别为 131 和 315 min。通过调整溶剂可使 UiO-66-NH<sub>2</sub> 主要存在于纤维内部或纤维表面, 这一差别直接影响了 PS/UiO-66-NH<sub>2</sub> NFM 对毒气的吸附能力。Jones 等<sup>[44]</sup>制备了类似的催化剂材料 PMMA/Ti(OH)<sub>4</sub>/UiO-66 NFM, 可显著降低模拟甲基帕罗酮的半衰期。

### 3.3 传感检测

传感检测是 MOFs 材料应用的主要方向之一, 静电纺丝法制备的 MOFs NFMs 比表面积大、孔隙率高、渗透性好, 不仅具备灵敏的传感性能, 而且易于回收并重新使用, 有利于降低材料的成本。

Wen 等<sup>[45]</sup>以苯乙烯与甲基丙烯酸 3-(三甲氧基硅基)丙酯(PST)共聚物为基底, 通过多步种子生长法制备了 Zn-MOF/PST NFM。该 NFM 对二硝基甲苯, 2,4,6-三硝基甲苯具有良好的荧光淬灭灵敏度, 可用于痕量硝基芳烃炸药的传感检测。Liu 等<sup>[46]</sup>采用原位生长法在交联 PAA/PVA NFM 表面多次生长 HKUST-1 晶体, 制得的 HKUST-1@PAA/PVA NFM 比表面积达 227.7 m<sup>2</sup>/g, 可作为比色板可视化检测过氧化氢。本课题组<sup>[47]</sup>通过原位生长法制备了一种稳定的 PAN-GABA( $\gamma$ -氨基丁酸)@Eu-MOF NFM,

可作为荧光试纸快速、循环检测硝基苯(图 9)。因无需离心等分离操作,该试纸在几十秒内即可实现“淬灭-发光”的荧光切换过程,且重复使用 10 次,淬灭率基本不变。近年来,出现了多篇将 MOFs NFM 作为提取相通过薄膜微提取的方式检测或监测各种化学物质的研究报道。如 Mehdiinia 等制备了  $\text{CH}_3\text{MOF-5/PAN}^{[48]}$  和壳聚糖(CS)/MIL-101(Fe) $^{[49]}$  两种 MOFs NFM,用于检测尿中的左炔诺孕酮和甲地孕酮乙酸酯及血液中的四氢大麻酚。Xu 等 $^{[50]}$  制备的 PS/MOF-199 NFM 用于检测人尿中的乙醛。Mehrafza 等 $^{[51]}$  制备的 PAN/ZIF-8 NFM 用于检测废水中的双酚 A。Pang 等 $^{[52]}$  制备的 UiO-66/PAN NFM 用于检测四种植物激素。Abbasl 等 $^{[53]}$  制备的 PAN/氨基-Zr-MOF NFM 用于检测有机磷杀虫剂毒死蜱。

### 3.4 其他应用

除上述应用比较广泛的领域外,近年来 MOFs NFM 的应用范围逐渐扩展。

Yang 等 $^{[54]}$  将 Fe-BTC 与 PVDF 混合纺丝,制备了 Fe-BTC/PVDF NFM。混入 Fe-BTC 后,复合 NFM 与水的接触角增加到  $(138.06 \pm 2.18)^\circ$ , 可用于直接膜蒸馏实验。Fe-BTC/PVDF NFM 在 5 h 的膜蒸馏过程中保持稳定,呈现出  $2.87 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  的水蒸发流量和 99.99% 的脱盐率。

Wu 等 $^{[55]}$  将  $\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  与磺化聚芳醚砜酮混合纺丝制备了定向的 MOFs NFM,作为质子交换膜应用于高温、无水环境下的燃料电池(图 10(a))。该 MOFs NFM 表现出高质子传导性、氧化稳定性和抗甲醇渗透性,是一类有潜力的直接甲醇燃料电池质子交换膜材料。

Shariatinia 等 $^{[56]}$  报道了一种具有抗菌性能的壳聚糖-聚氧乙烯(CS-PEO)-ZIF-8 NFM。该 NFM 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都表现出 100% 的杀菌能力。(CS-PEO)-ZIF-8 NFM 具有高疏水性、合适的热力学性能和机械强度,适合用于食品覆盖材料领域(图 10(b))。Inprasit 等 $^{[57]}$  利用混合纺丝法制备的

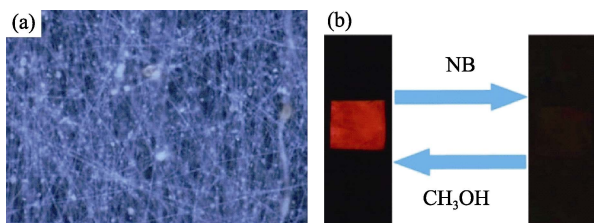


图 9 (a) Zn-MOF/PST-1 NFM 的荧光照片 $^{[45]}$ ; (b) 荧光试纸的可逆性实验 $^{[47]}$

Fig. 9 (a) Fluorescent image of Zn-MOF/PST-1 NFM $^{[45]}$ , and (b) reversibility test of the fluorescent test paper with NB and methanol $^{[47]}$

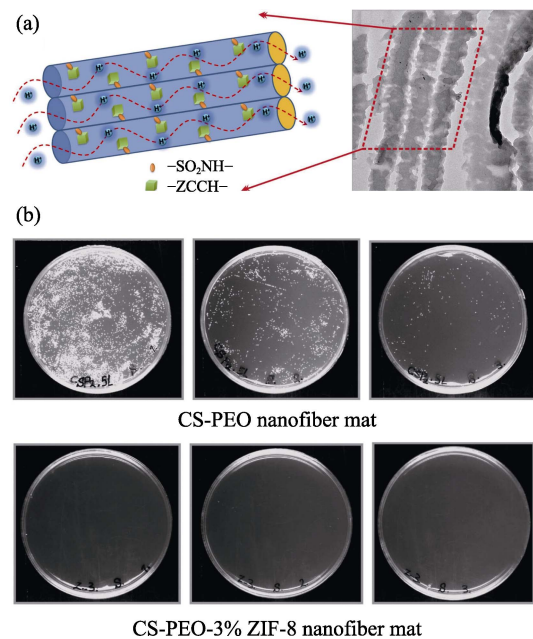


图 10 (a) 定向静电纺丝纤维中质子传导示意图和横截面取向纳米纤维的 HRTEM 照片 $^{[55]}$ ; (b) CS-PEO 和 CS-PEO-3% ZIF-8 NFM 对金黄色葡萄球菌的抗菌活性 $^{[56]}$

Fig. 10 (a) Proton conductive process of oriented electrospun nanofiber and HRTEM image of cross-sectional aligned nanofiber $^{[55]}$ , and (b) antibacterial activities of CS-PEO and CS-PEO-3% ZIF-8 NFM $^{[56]}$

Cu-BTC/PVA NFM 也对金黄色葡萄球菌表现出非常好的杀菌效果。

Guo 等 $^{[58]}$  通过混合纺丝法将氟化 MOF(F-MOF) 包埋在 PVDF、PAN 和 PU 等聚合物纤维内部,所制备的聚合物基 F-MOF NFM 作为一种双功能过滤器可有效提升摩擦纳米发电机的输出性能。

## 4 总结与展望

本文概述了基于静电纺丝技术,以聚合物纳米纤维为基底的 MOFs NFM 的发展历程,重点介绍了 MOFs NFM 的制备方法和应用领域。MOFs NFM 综合了无机多孔材料和聚合物纳米纤维的优势,是一类具有广阔应用前景的功能性材料。尽管近几年关于 MOFs NFM 的研究逐渐增多,但现有的报道仍然仅有几十篇。关于 MOFs NFM 的开发和应用,目前尚有一些问题需要解决。例如,材料选择方面,开发更多的“MOFs-聚合物”对,使更多性能优异的 MOFs 晶体和聚合物成为制备 MOFs NFM 的原料;材料制备方面,提高 MOFs 晶体与聚合物纤维的相容性,增强 MOFs 晶体在聚合物纤维中存在的稳定性;材料应用方面,研究 MOFs 晶体与聚合物纤维之间的协同作用,提高 MOFs NFM 的相关性能,扩展 MOFs NFM 的应用领域。

## 参考文献:

- [1] KALAJ M, BENTZ K C, AYALA JR S, *et al.* MOF-polymer hybrid materials: from simple composites to tailored architectures. *Chemical Reviews*, 2020, **120(16)**: 8267–8302.
- [2] ZHANG Y, YUN S, FENG X, *et al.* Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(18)**: 5785–5788.
- [3] ZHAO J, LEE D T, YAGA R W, *et al.* Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF-nanofiber kebabs. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(42)**: 13224–13228.
- [4] ZHANG Y, GUAN J, WANG X, *et al.* Balsam-pear-skin-like porous polyacrylonitrile nanofibrous membranes grafted with polyethyleneimine for postcombustion CO<sub>2</sub> capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(46)**: 41087–41098.
- [5] WANG C, LIU C, LI J, *et al.* Electrospun metal-organic framework derived hierarchical carbon nanofibers with high performance for supercapacitors. *Chemical Communications*, 2017, **53(10)**: 1751–1754.
- [6] ZHANG Y, ZHANG Y, WANG X, *et al.* Ultrahigh metal-organic framework loading and flexible nanofibrous membranes for efficient CO<sub>2</sub> capture with long-term, ultrastable recyclability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(40)**: 34802–34810.
- [7] GIBSON P, SCHREUDER-GIBSON H, RIVIN D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **187–188**: 469–481.
- [8] CENTRON A, YANGA Y, SPEAKMAN S, *et al.* Growth of metal-organic frameworks on polymer surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(44)**: 15687–15691.
- [9] OSTERMANN R, CRAVILLON J, WEIDMANN C, *et al.* Metal-organic framework nanofibers via electrospinning. *Chemical Communications*, 2011, **47(1)**: 442–444.
- [10] LAURILA E, THUNBERG J, ARGENT S P, *et al.* Enhanced synthesis of metal-organic frameworks on the surface of electrospun cellulose nanofibers. *Advanced Engineering Materials*, 2015, **17(9)**: 1282–1286.
- [11] ROSE M, BOHRINGER B, JOLLY M, *et al.* MOF processing by electrospinning for functional textiles. *Advanced Engineering Materials*, 2011, **13(4)**: 356–360.
- [12] LIAN Z, HUIMIN L, ZHAOFEI O. *In situ* crystal growth of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) on electrospun polyurethane nanofibers. *Dalton Transactions*, 2014, **43(18)**: 6684–6688.
- [13] ARMSTRONG M R, SHAN B, MARINGANTI S V, *et al.* Hierarchical pore structures and high ZIF-8 loading on matrimid electrospun fibers by additive removal from a blended polymer precursor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55(37)**: 9944–9951.
- [14] AN S, LEE J S, JOSHI B N, *et al.* Freestanding fiber mats of zeolitic imidazolate framework 7 via one-step, scalable electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **133(32)**: 43788.
- [15] ISMAIL F M, ABDELLAH A M, ALI P A, *et al.* Bilayer sandwich-like membranes of metal organic frameworks electrospun polymeric nanofibers via SiO<sub>2</sub> nanoparticles seeding. *Materials Today Communications*, 2017, **12**: 119–124.
- [16] HAO Z, WU J, WANG C, *et al.* Electrospun polyimide/metal-organic framework nanofibrous membrane with superior thermal stability for efficient PM<sub>2.5</sub> capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(12)**: 11904–11909.
- [17] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(22)**: 18619–18629.
- [18] EFOME J E, RANA D, MATSUURA T, *et al.* Experiment and modeling for flux and permeate concentration of heavy metal ion in adsorptive membrane filtration using a metal-organic framework incorporated nanofibrous membrane. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **352**: 737–744.
- [19] EFOME J E, RANA D, MATSUURA T, *et al.* Metal-organic frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(10)**: 4550–4555.
- [20] SHOOTO N D, WANKASI D, SIKHWVHILU C, *et al.* Novel super adsorbents (PVA and PVA/Cu-MOF nanofibres) as effective lead ions remover in aqueous solution. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, 2016, **11**: 425–434.
- [21] SHOOTO N D, DIKIO C W, WANKASI D, *et al.* Novel PVA/MOF nanofibres: fabrication, evaluation and adsorption of lead ions from aqueous solution. *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11(1)**: 1–13.
- [22] WANG C, ZHENG T, LUO R, *et al.* *In situ* growth of ZIF-8 on PAN fibrous filters for highly efficient U(VI) removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(28)**: 24164–24171.
- [23] LU A X, PLOSKONKA A M, TOVAR T M, *et al.* Direct surface growth of UIO-66-NH<sub>2</sub> on polyacrylonitrile nanofibers for efficient toxic chemical removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56(49)**: 14502–14506.
- [24] LI Z, ZHOU G, DAI H, *et al.* Biomineralization-mimetic preparation of hybrid membranes with ultra-high loading of pristine metal-organic frameworks grown on silk nanofibers for hazard collection in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(8)**: 3402–3413.
- [25] LIU C, WU Y N, MORLAY C, *et al.* General deposition of metal-organic frameworks on highly adaptive organic-inorganic hybrid electrospun fibrous substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(4)**: 2552–2561.
- [26] GAO M, ZENG L, NIE J, *et al.* Polymer-metal-organic framework core-shell framework nanofibers via electrospinning and their gas adsorption activities. *RSC Advances*, 2016, **6(9)**: 7078–7085.
- [27] WU Y N, LI F, LIU H, *et al.* Electrospun fibrous mats as skeletons to produce free-standing MOF membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(33)**: 16971–16978.
- [28] BECHELANY M, DROBEK M, VALLICARI C, *et al.* Highly crystalline MOF-based materials grown on electrospun nanofibers. *Nanoscale*, 2015, **7(13)**: 5794–5802.
- [29] DWYER D B, LEE D T, BOYER S, *et al.* Toxic organophosphate hydrolysis using nanofiber-templated UIO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic framework polycrystalline cylinders. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(30)**: 25794–25803.
- [30] ZHOU M, LI J, ZHANG M, *et al.* A polydopamine layer as the nucleation center of MOF deposition on “inert” polymer surfaces to fabricate hierarchically structured porous films. *Chemical Communications*, 2015, **51(13)**: 2706–2709.
- [31] FAN L, XUE M, KANG Z, *et al.* Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(48)**: 25272–25276.
- [32] ARMSTRONG M, SIROU P, SHAN B, *et al.* Prolonged HKUST-1 functionality under extreme hydrothermal conditions by electrospinning polystyrene fibers as a new coating method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **270**: 34–39.
- [33] CHOI C, KADAM R L, GAILWAD S, *et al.* Metal organic frameworks immobilized polyacrylonitrile fiber mats with polyethyleneimine impregnation for CO<sub>2</sub> capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **296**: 110006.



- [34] FAN X, YU L, LI L, *et al.* Characterization and application of zeolitic imidazolate framework-8@polyvinyl alcohol nanofibers mats prepared by electrospinning. *Materials Research Express*, 2017, **4(2)**: 026404.
- [35] ZHAN Y, GUAN X, REN E, *et al.* Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal. *Journal of Polymer Research*, 2019, **26(6)**: 145.
- [36] ZHAO R, TIAN Y, LI S, *et al.* An electrospun fiber based metal-organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(39)**: 22559–22570.
- [37] LI T, LIU L, ZHANG Z, *et al.* Preparation of nanofibrous metal-organic framework filter for rapid adsorption and selective separation of cationic dye from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2020, **237**: 116360.
- [38] JAMSHIDIFARD S, KOUSHKBAGHI S, HOSSEINI S, *et al.* Incorporation of UIO-66-NH<sub>2</sub> MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **368**: 10–20.
- [39] HOU X, ZHOU H, ZHANG J, *et al.* High adsorption pearl-necklace-like composite membrane based on metal-organic framework for heavy metal ion removal. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, **35(6)**: 1700438.
- [40] LEUS K, KRISHNARAJ C, VERHOEVEN L, *et al.* Catalytic carpets: Pt@MIL-101@electrospun PCL, a surprisingly active and robust hydrogenation catalyst. *Journal of Catalysis*, 2018, **360**: 81–88.
- [41] DAI X, LI X, ZHANG M, *et al.* Zeolitic imidazole framework/graphene oxide hybrid functionalized poly (lactic acid) electrospun membranes: A promising environmentally friendly water treatment material. *ACS Omega*, 2018, **3(6)**: 6860–6866.
- [42] LU A X, MCENTEE M, BROWNE M A, *et al.* Mofabric: electrospun nanofiber mats from PVDF/UIO-66-NH<sub>2</sub> for chemical protection and decontamination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(15)**: 13632–13636.
- [43] PETERSON G W, LU A X, EPPS T H. Tuning the morphology and activity of electrospun polystyrene/UIO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic framework composites to enhance chemical warfare agent removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(37)**: 32248–32254.
- [44] MCCARTHY D L, LIU J, DWYER D B, *et al.* Electrospun metal-organic framework polymer composites for the catalytic degradation of methyl paraoxon. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41(17)**: 8748–8753.
- [45] XU Y, WEN Y, ZHU W, *et al.* Electrospun nanofibrous mats as skeletons to produce MOF membranes for the detection of explosives. *Materials Letters*, 2012, **87**: 20–23.
- [46] SHANGGUAN J, BAI L, LI Y, *et al.* Layer-by-layer decoration of nofs on electrospun nanofibers. *RSC Advances*, 2018, **8(19)**: 10509–10515.
- [47] LI T T, LIU L, GAO M L, *et al.* A highly stable nanofibrous Eu-MOF membrane as a convenient fluorescent test paper for rapid and cyclic detection of nitrobenzene. *Chemical Communications*, 2019, **55(34)**: 4941–4944.
- [48] ASIABI M, MEHDINIA A, JABBARI A. Preparation of water stable methyl-modified metal-organic framework-5/polyacrylonitrile composite nanofibers via electrospinning and their application for solid-phase extraction of two estrogenic drugs in urine samples. *Journal of Chromatography A*, 2015, **1426**: 24–32.
- [49] ASIABI M, MEHDINIA A, JABBARI A. Electrospun biocompatible chitosan/MIL-101 (Fe) composite nanofibers for solid-phase extraction of  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol in whole blood samples using box-behnken experimental design. *Journal of Chromatography A*, 2017, **1479**: 71–80.
- [50] LIU F, XU H. Development of a novel polystyrene/metal-organic framework-199 electrospun nanofiber adsorbent for thin film microextraction of aldehydes in human urine. *Talanta*, 2017, **162**: 261–267.
- [51] MEHRAFZA N, SARAZI M. Electrospun polyacrylonitrile-zeolite imidazolate framework-8 nanofibers for the thin-film microextraction of bisphenol A. *Separation Science Plus*, 2018, **1(5)**: 382–388.
- [52] YAN Z, WU M, HU B, *et al.* Electrospun UIO-66/polyacrylonitrile nanofibers as efficient sorbent for pipette tip solid phase extraction of phytohormones in vegetable samples. *Journal of Chromatography A*, 2018, **1542**: 19–27.
- [53] ARABORKHI B, SERESHTI H, ABBASI A. Electrospun metal-organic framework/polyacrylonitrile composite nanofibrous mat as a micro-sorbent for the extraction of tetracycline residue in human blood plasma. *Journal of Separation Science*, 2019, **42(8)**: 1500–1508.
- [54] YANG F, EFOME J E, RANA D, *et al.* Metal-organic frameworks supported on nanofiber for desalination by direct contact membrane distillation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(13)**: 11251–11260.
- [55] WU B, PAN J, GE L, *et al.* Oriented MOF-polymer composite nanofiber membranes for high proton conductivity at high temperature and anhydrous condition. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4334.
- [56] KOHSARI I, SHARIATINIA Z, POURMORTAZAVI S M. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **91**: 778–788.
- [57] SINGBUMRUNG K, MOTINA K, PISITSAK P, *et al.* Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications. *Fibers and Polymers*, 2018, **19(7)**: 1373–1378.
- [58] GUO Y, CAO Y, CHEN Z, *et al.* Fluorinated metal-organic framework as bifunctional filler toward highly improving output performance of triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 2020, **70**: 104517.