

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023021606

盛杰, 汪康, 万章弘, 等. 原位生长的双金属 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜催化降解诺氟沙星[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3745-3751.
SHENG Jie, WANG Kang, WAN Zhanghong, et al. In situ growth of bimetallic CoZn-ZIF/PAN nanocomposite fiber membranes catalyzes the degradation of norfloxacin[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (11): 3745-3751.

原位生长的双金属 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜 催化降解诺氟沙星*

盛杰 汪康 万章弘 费雯清 张春苗 孙雪菲**

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009)

摘要 针对高级氧化技术中催化材料活性位点单一, pH 值使用范围窄, 难以回收利用的难题, 采用静电纺丝结合原位生长法制备了双金属 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜, 用于催化过一硫酸盐降解诺氟沙星(NOR). 光谱结合能谱分析结果显示 CoZn-ZIF 纳米颗粒被成功地固定在电纺 PAN 纳米纤维上. 与空白纳米纤维相比, 双金属 CoZn-ZIF 颗粒使得 CoZn-ZIF/PAN 膜具有更大的比表面积, 为催化反应提供了大量的活性位点. 随着 Co 掺杂比例的增大, NOR 的降解率增加; 在 pH 3—9 范围内, CoZn-ZIF/PAN 复合纳米纤维膜催化 PMS 对诺氟沙星的降解率达到 90% 以上, 且最佳的 pH 工作条件为中性范围, 更有利于该纳米复合纤维膜的实际应用. 循环试验显示 3 个循环周期后, CoZn-ZIF/PAN 对 NOR 的降解效率仍高于 80%, 而 Co 离子的浸出浓度远低于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明了该纳米复合纤维膜材料具有优异的循环性和稳定性. 利用原位生长的方式实现 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜的构建是实现类 Fenton 反应高效运行的可行策略.

关键词 静电纺丝, 金属有机骨架, 催化, 高级氧化.

In situ growth of bimetallic CoZn-ZIF/PAN nanocomposite fiber membranes catalyzes the degradation of norfloxacin

SHENG Jie WANG Kang WAN Zhanghong FEI Wenqing
ZHANG Chunmiao SUN Xuefei**

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract Advanced oxidation technology are hindered by the poor catalytic activity of single-site catalysts, acidic circumstance necessary, and difficult recycling of catalytic materials. In this work, bimetallic CoZn-ZIF/PAN nanocomposite fiber membranes were prepared by electrospinning combined with in situ growth strategy to catalyze the norfloxacin (NOR) degradation by permonosulfate. The spectral binding energy spectroscopy results showed that CoZn-ZIF nanoparticles were successfully immobilized on electrospun PAN nanofibers. Compared with blank nanofibers, the CoZn-ZIF/PAN membrane have larger specific surface area, which provide a large number of active sites for catalytic reactions. With the increase of the Co-doping ratio, the degradation rate of NOR increased. In the pH 3—9 range, the degradation rate of NOR catalyzed by CoZn-ZIF/PAN membrane reaches more than 90%, and the optimal pH working conditions are

2023年2月16日收稿(Received: February 16, 2023).

* 国家自然科学基金(51978227)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51978227).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xfsun2018@163.com

neutral range, which is more conducive to the practical application of the nanocomposite fiber membrane. The cycling test showed that the degradation efficiency of CoZn-ZIF/PAN for NOR was still higher than 80% after three cycles, while the leaching concentration of Co ions was much lower than $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicating that the nanocomposite fiber membrane material had excellent cycling and stability. The construction of CoZn-ZIF/PAN nanocomposite fiber membrane with in-situ growth strategy is a feasible tactics to achieve efficient operation of Fenton-like reactions.

Keywords electrospinning, metal-organic framework, catalysis, advanced oxidation.

随着制药工业的快速发展, 抗生素在土壤和地表水中被广泛检出, 引起了诸多关注. 诺氟沙星 (NOR) 作为第三代氟喹诺酮类药物被广泛应用于医疗领域^[1]. 由于其难降解的特性, 在水生生态系统中持续累积, 会导致细菌耐药性的形成和扩散, 威胁到人类健康和生态平衡^[2-3]. 因此, 亟待开发一种简单、高效且低成本的降解转化 NOR 的方法.

高级氧化工艺 (AOPs) 目前被广泛应用于处理难降解污染物, 其中过硫酸盐活化过程中由于其产生的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 具有氧化还原电位更高 ($E_0=2.5-3.1 \text{ V}$), 自由基寿命更长的特点 ($t_{1/2}=30-40 \mu\text{s}$) 而受到广泛关注. 然而, 低 PMS 的自分解速率限制了生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产量. 因此, 为了提高污染物去除性能, 应开发一种有效的 PMS 激活方法. 金属有机框架 (MOFs) 具有高比表面积、大孔容、高化学稳定性等特点^[4-5]. 其中 ZIFs 及其衍生物对过一硫酸盐具有很高的催化活性, 可以有效降解许多难降解有机污染物, 如王渊源等^[6] 利用 ZIF-67 活化 PMS 降解罗丹明 B; Wang 等^[7] 利用热处理后的 ZIF-8 催化降解气态甲醛, 取得了良好的效果. 然而单一金属基 ZIFs 的活性位点相对较少, 催化性能一般; 高度分散的 ZIFs 纳米颗粒难以从悬浮体系中分离出来, 导致催化剂回收率低、不可重复使用和二次污染, 这限制了它们在环境中的实际应用.

针对上述问题, 采用静电纺丝结合原位生长法制备了双金属沸石型咪唑骨架 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维. 电纺纳米纤维具有大孔隙率、高比表面积和良好的稳定性, 是负载 ZIFs 晶体的理想骨架^[8-9]. 并且以纤维膜形式存在的 ZIFs 材料可以有效避免催化离子聚集的现象, 易于从反应体系中分离、回收和再利用^[10-11]. CoZn-ZIF 纳米颗粒被成功地固定在电纺 PAN 纳米纤维上, 形成致密的葡萄串纳米纤维, 这种设计有效地增加了材料的比表面积, 使纳米颗粒上的活性位点充分暴露, 显著提高了纳米复合纤维膜的催化效率, 提升了材料的稳定性.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 试剂与仪器

氧化锌 (ZnO)、聚丙烯腈 (平均分子量 15000)、六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)、过硫酸氢钾 (KHSO_5 , PMS) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-甲基咪唑 (2-MI)、NOR (NOR) 和叔丁醇 (TBA) 均购于上海麦克林生化科技股份有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 购于西陇科学股份有限公司; 无水甲醇 (MeOH)、乙醇购于科试公司; 硝酸 (HNO_3)、氢氧化钠 (NaOH) 购于国药集团化学试剂有限公司. 所有的试剂未经进一步纯化直接使用.

1.2 纳米纤维膜及催化剂的制备

1.2.1 ZnO/PAN 纤维膜的制备

取适量 ZnO 加入到 10 mL DMF 中, 超声使 ZnO 充分分散在 DMF 中, 向其中加入 1 g PAN (ZnO 干物质质量为 PAN 质量的 20%), $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热搅拌 6 h, 使聚合物充分溶解形成均一的 ZnO/PAN 溶液, 将所得溶液注入到注射器中, 采用 21G 针头, 溶液流量为 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 电压为 19 kV, 接收距离为 15 cm, 收集无纺布上纤维膜, 置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中, 挥发残留溶剂 8 h, 得到 ZnO/PAN 纤维膜.

1.2.2 CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜的制备

称取 1.8346 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶解于 40 mL 甲醇中 (A 液), 0.5821 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 甲醇中 (B 液), 5.747 g 2-MI 溶解于 40 mL 甲醇中 (C 液), 然后将 A 液与 B 液充分混合后倒入 C 液. 搅拌 5 min

后, 取适量 PAN/ZnO 纤维膜, 加入到上述混合溶液中, 密封, 30 °C 条件下反应 16 h, 将反应后的纤维膜取出, 先用甲醇冲洗, 去掉表面附着的 ZIF, 再加入到盛有甲醇的烧杯中, 在超声清洗机中超声洗涤 5 min 后, 给烧杯中更换甲醇, 重复 3 次, 然后用无水乙醇淋洗, 置于鼓风干燥箱中, 常温风干 3 h, 转移至真空干燥箱中, 60 °C 烘干 3 h, 制得 CoZn-ZIF 原位生长的复合纤维膜。

1.3 纳米纤维膜及催化剂的结构解析

通过扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8230, Hitachi, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本电子株式会社, 日本)对材料微观形貌进行分析; 通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE, 日本)对材料进行晶体表征; 通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-AlpHa, 美国)分析材料的元素组成; 采用美国 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面积及孔径分析仪测定目标材料的 N₂ 等温吸脱附曲线; 使用单点 BET 和 BJH 方法计算材料的比表面积、孔体积以及孔径分布; 采用国仪量子 CIQTEK EPR200-Plus 顺磁共振波谱仪进行自由基类型的分析。

1.4 纳米纤维膜对 NOR 的催化氧化性能分析

采用 PMS 活化法降解 NOR 来评价催化剂活性。类芬顿反应是在间歇反应器玻璃烧瓶中进行的。用 0.01 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节初始 pH。具体操作为: 将 0.1 g 催化剂添加到 1000 mL 的 10 mg·L⁻¹ NOR 溶液中, 然后加入 0.2 g PMS 在固定的时间间隔内, 用注射器抽出 5.0 mL 的反应溶液, 经 0.45 μm 的微孔膜过滤后转移到样品管中。使用紫外-可见分光光度计在波长 277 nm 处测量 NOR 吸光度, 进而得到 NOR 的浓度。以芬顿反应的一级动力学模型为基础, 推导出芬顿反应的速率常数:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

其中, C₀ 和 C 分别为反应初始和反应后污染物浓度; t 为反应时间。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 CoZn-ZIF/PAN 的物理化学性能分析

CoZn-ZIF 颗粒的形貌通过 TEM 进行了分析, 如图 1 所示, CoZn-ZIF 颗粒大小均匀, 呈现出正十二面体结构, 与 ZIF-8 结构形态相似^[12]。C, Co, Zn 元素均匀地分布在颗粒内部, 说明 CoZn-ZIF 双金属 ZIF 颗粒的成功制备。

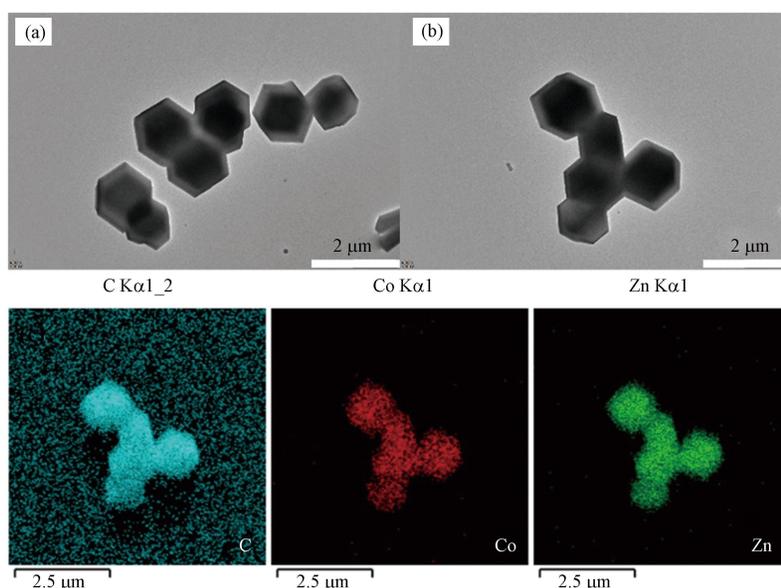


图 1 CoZn-ZIF 的 TEM 图(a, b)和元素能谱图(c)

Fig.1 TEM images (a, b) and the corresponding elemental mapping (c) of CoZn-ZIF

未经任何处理的 ZnO/PAN 纤维膜表面的 FESEM 如图 2a 所示. 由图 2a 可见, ZnO/PAN 纤维表面光滑无断裂, 粗细均匀无串珠, 多数纤维直径在 200 nm 左右. 在经过原位生长处理后, 纤维表面长满了三维正十二面体结构的颗粒(图 2b). CoZn-ZIF 颗粒已经被成功地负载到了 PAN 纤维上.

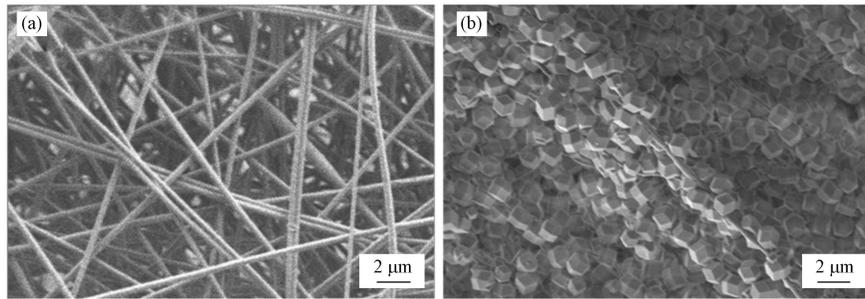


图 2 CoZn-ZIF/PAN 的 FESEM 图

Fig.2 FESEM image of CoZn-ZIF/PAN

利用 XRD 和 XPS 进一步分析了 CoZn-ZIF/PAN 纳米纤维材料. 由图 3a 可知, ZIF-8 和 CoZn-ZIF 特征峰几乎一致, 在 7.30° 、 10.35° 、 12.70° 、 14.80° 、 16.40° 和 18.00° 位置出现的峰与 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 所代表的晶面对应, 说明 CoZn-ZIF 仍保持着 ZIF-8 的晶体结构特征. 与 CoZn-ZIF 相比, 虽然 CoZn-ZIF/PAN 部分特征峰不明显或消失, 但整体趋势仍相仿, 可能是 CoZn-ZIF/PAN 表面的 CoZn-ZIF 颗粒少部分被遮盖造成的. CoZn-ZIF 颗粒的 XPS 分析可以看出该物质中存在 C、N、Co、Zn 等元素: 1021.8 eV 和 1044.4 eV 对应 Zn^{2+} , 782.0 eV 和 778.7 eV 对应 Co^{2+} 和 Co^0 (图 3b)^[13-14]. 进一步证实了复合材料中 Zn 和 Co 的共存, 这意味着成功合成了 CoZn-ZIF 复合材料.

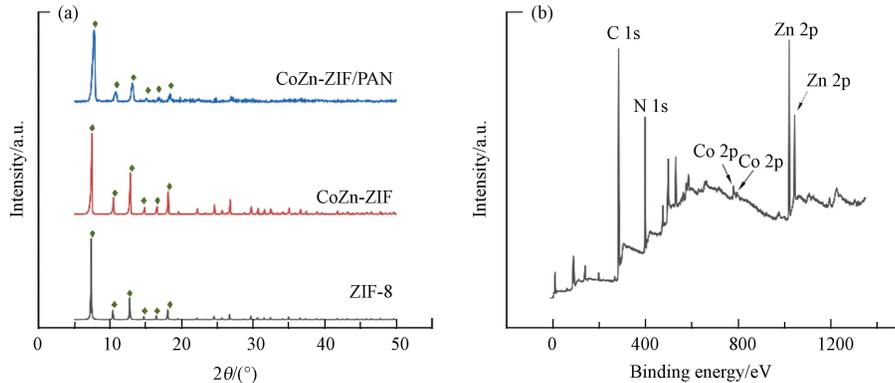


图 3 CoZn-ZIF/PAN 的 XRD 谱图(a)和 XPS 谱图(b)

Fig.3 XRD patterns (a) and XPS spectra (b) of CoZn-ZIF/PAN

CoZn-ZIF/PAN 复合纳米纤维膜与 ZnO/PAN 膜的 N_2 吸附解吸曲线对比发现, CoZn-ZIF/PAN 材料明显比 ZnO/PAN 的吸附量大(图 4a), 两种材料的孔径分布图对比可知, CoZn-ZIF/PAN 的平均孔径更小(图 4b), 说明 CoZn-ZIF 的加入为材料带来了大量的微孔结构, 大大提高了材料的比表面积.

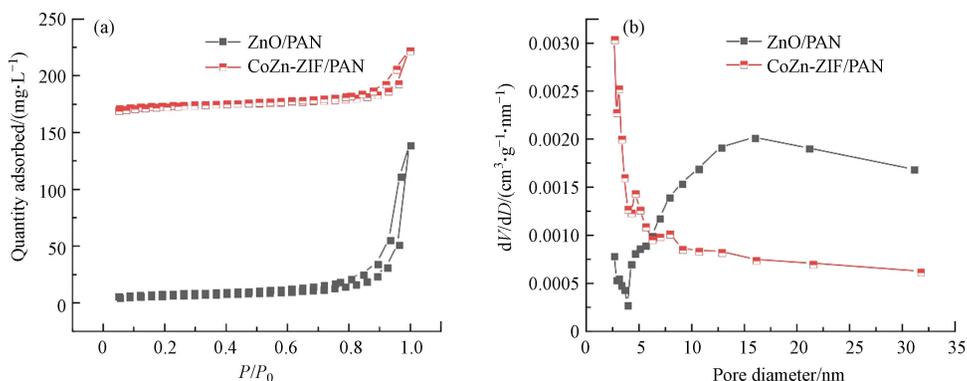


图 4 ZnO/PAN 和 CoZn-ZIF/PAN 的 N_2 吸附解吸图(a)和孔径分布图(b)

Fig.4 N_2 adsorption and desorption measurements (a) and pore size distribution (b) of ZnO/PAN and CoZn-ZIF/PAN

表 1 显示了不同纤维材料的比表面积和孔隙特征, CoZn-ZIF/PAN 纳米复合纤维膜 BET 比表面积为 $414.6892 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容 $0.258235 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 3.0662 nm . 与原始 ZnO/PAN 纤维膜相比, 其比表面积增大了 1758.13%. 显然 CoZn-ZIF/PAN 具有更大的比表面积, 能够为催化反应提供大量的活性位点, 并且孔体积丰富, 能够使得催化界面充分暴露, 具有更高的催化活性.

表 1 ZnO/PAN 和 CoZn-ZIF/PAN 的比表面积及孔径分析

Table 1 Specific surface area and pore size analysis of ZnO/PAN and CoZn-ZIF/PAN

样品 Sample	BET表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Microporous volume	平均孔径/nm Average pore diameters
	S_{BET}				
	总和 Total	微孔 Microporous	介孔 Mesopore		
ZnO/PAN	22.3175	19.5721	2.7454	0.002560	24.5778
CoZn-ZIF/PAN	414.6892	391.6709	23.0184	0.258235	3.0662

2.2 CoZn-ZIF/PAN 对 NOR 的催化性能解析

2.2.1 钴锌比对 CoZn-ZIF/PAN 催化性能的影响

在 CoZn-ZIF/PAN/PMS 类芬顿体系中, 不同钴锌比的催化剂对 NOR 的降解率如图 5 所示. 在不添加 Co 的情况下, ZIF-8/PAN 对 NOR 基本没有催化能力, 而随着 Co 的掺杂比例增大, NOR 的降解率从 63.6% 逐步增加到 92.3%. 可见双金属 ZIF 比单一金属制备的 ZIF 催化性能更高, 这是由于两种金属的协同效应减少了反应过程中的电荷传输阻力, 使能量传递更加高效. 当 Co:Zn 从 1:10 增加到 1:5 时, 降解率虽略有提升但都维持在 90% 左右. 这是由于过量的 Co 掺杂导致 Co 离子聚集, 反而会影响催化效率. 因此后续实验选用钴锌比 1:5 的 CoZn-ZIF/PAN 作为研究对象, 探讨不同条件对其催化降解 NOR 的影响.

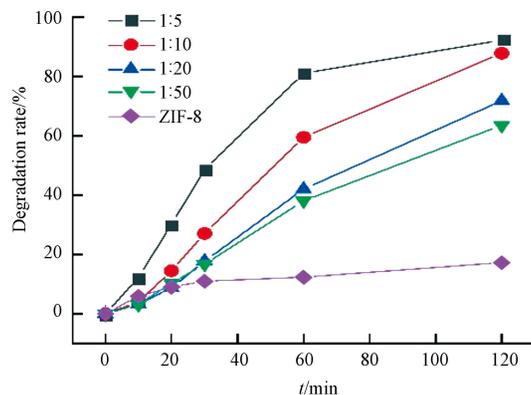


图 5 不同钴锌比对 NOR 降解效果的影响

Fig.5 Effect of different Co-to-Zn ratios on the degradation effect of NOR

2.2.2 不同 PMS 添加量和不同 pH 条件对 CoZn-ZIF/PAN 催化性能的影响

在 NOR 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$ 和 CoZn-ZIF/PAN 的投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的初始条件下, 探究了 PMS 投加量对 CoZn-ZIF/PAN 膜催化性能的影响. 由图 6a 可知, 在 PMS 投加量为 0 的情况下, 系统内 CoZn-ZIF/PAN 膜对 NOR 的吸附作用起主要作用, 此时 NOR 的去除率不足 30%. 随着 PMS 投加量由 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, CoZn-ZIF/PAN 对 NOR 的降解率由 48.7% 增加至 92.3%, 而随着 PMS 投加量进一步增至 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NOR 的降解率却仅增加了 2.9%. PMS 投加量超过 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, NOR 的降解率并没有得到显著提升, 考虑实际应用的成本问题, 最后选定 PMS 的最佳投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

在 NOR 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, CoZn-ZIF/PAN 的投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的初始条件下, 探究了不同初始 pH 值对 CoZn-ZIF/PAN 降解 NOR 性能的影响. 由图 6b 可知, 当 pH 分别为 3、5、7、9、11 时, 其对应的 NOR 的降解率分别为 89.0%、92.2%、92.3%、90.2%、38.9%, 说明 CoZn-ZIF/PAN 在 pH 值为 3—9 时均有较高的催化活性, 最佳初始 pH 条件为 5—7. 与其他类芬顿催化剂相比, CoZn-ZIF/PAN 具有更宽的 pH 适用范围.

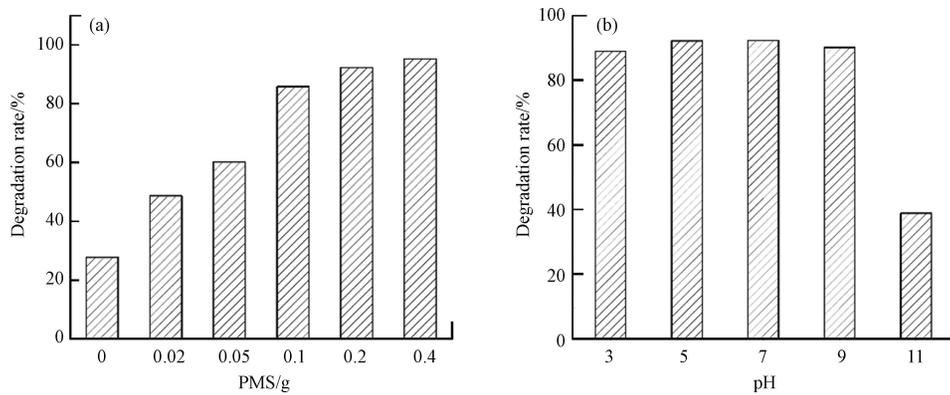


图 6 不同 PMS 添加量(a)和不同 pH(b)对 NOR 降解的影响

Fig.6 Effect of different PMS additions (a) and different pH (b) on NOR degradation

2.2.3 CoZn-ZIF/PAN 的循环利用性和稳定性

催化剂的稳定性对于其实际应用具有重要意义. CoZn-ZIF/PAN 复合纤维膜由于其机械性能良好,易于从反应体系中进行分离,实际应用方便. 图 7a 显示了 CoZn-ZIF/PAN 循环 3 个周期后, CoZn-ZIF/PAN 对 NOR 的降解效率仍高于 80%. 同时, Co 离子的浸出浓度远低于国家标准($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明了材料具有很好的稳定性和环境友好性.

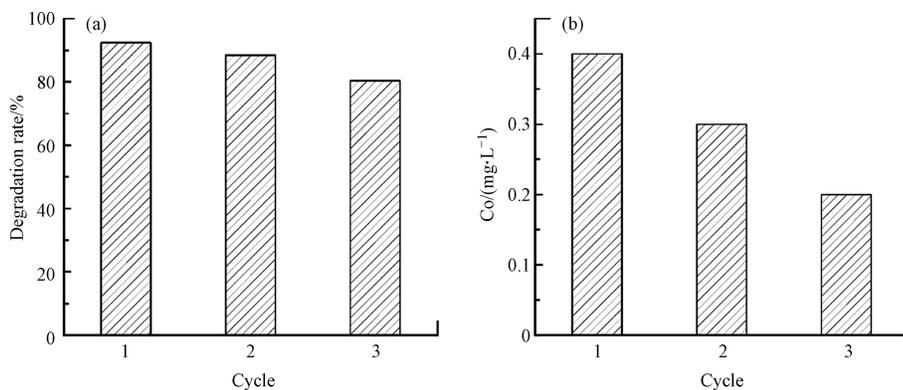


图 7 (a)CoZn-ZIF/PAN 循环使用性能及不同循环中(b)Co 离子浸出量

Fig.7 (a) Performance of CoZn-ZIF/PAN cycle and (b) leaching of Co ions in different cycles

2.3 CoZn-ZIF/PAN 活化 PMS 降解 NOR 的反应机制

为了进一步揭示 CoZn-ZIF/PAN 活化 PMS 的反应机制, 分别采用自由基淬灭和 EPR 分析催化降解过程中产生的自由基(图 8). 由图 8a 可知, 以 DMPO 为捕获剂时, 单独添加 PMS 体系中, 未见明显的自由基信号; 而引入 CoZn-ZIF/PAN 后体系中可见明显的近似 1:2:1:2:1:2:1 的自由基信号峰, 说明存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

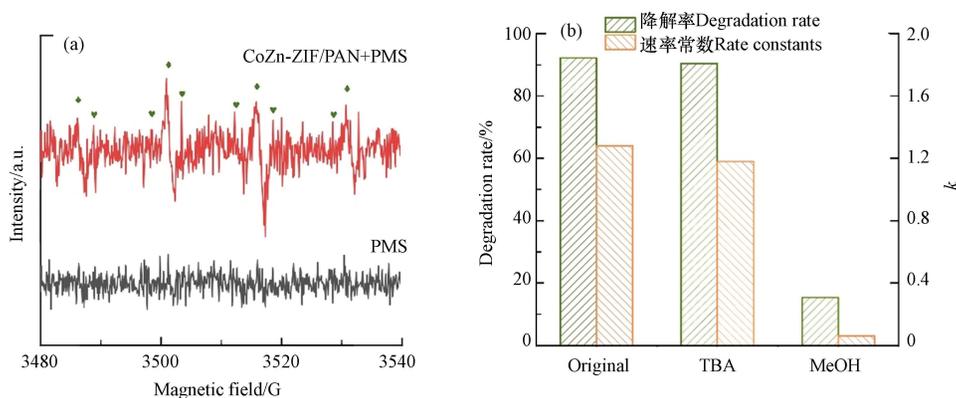


图 8 (a)CoZn-ZIF/PAN/PMS 体系中自由基 EPR 谱图; (b)不同自由基淬灭剂对 NOR 降解的影响

Fig.8 (a) EPR spectrum of free radicals in CoZn-ZIF/PAN/PMS system; (b) Effect of different free radical quenchers on NOR degradation

为明确降解 NOR 的主要活性物种, 分别用叔丁醇(TBA)和甲醇(MeOH)作为淬灭剂进行自由基淬灭实验(图 8b)。已知 TBA 只对 $\cdot\text{OH}$ 有淬灭作用, 而 MeOH 对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都有淬灭作用。由图 8b 可知, 使用 TBA 淬灭后, NOR 的降解率仍高达 90.5%, 而使用 MeOH 淬灭后, NOR 的降解率仅为 12% 左右。由此可见 CoZn-ZIF/PAN/PMS 体系产生降解 NOR 的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

结合自由基淬灭实验、EPR 分析和类似研究, 推导出 CoZn-ZIF/PAN 活化 PMS 降解 NOR 的可能过程为: CoZn-ZIF/PAN 中的 Co^{2+} 与 PMS 中的 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Co^{3+} , 而 Co^{3+} 又与 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 Co^{2+} , 实现了 Co 离子的循环。同时少量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 结合生成 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^{2-} (式 1—3)^[15-16]。



3 结论(Conclusion)

采用原位生长法, 将 CoZn-ZIF 这种双金属有机骨架负载在柔性 PAN 纤维上, 并研究了其对 PMS 的催化性能。SEM、XRD、XPS 等微观及结构表征证明了 CoZn-ZIF 双金属有机骨架的成功制备和负载。CoZn-ZIF/PAN 催化 PMS 降解 NOR 的实验证明, CoZn-ZIF/PAN 可以催化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基降解 NOR; 钴锌原子比为 1:5 时催化效果最佳, NOR 的降解率高达 92.3%; CoZn-ZIF/PAN 对溶液的 pH 适应性强, 在 pH 值为 3—9 的宽范围内对 NOR 的降解率均为 90% 左右。循环实验及离子浸出实验证明 CoZn-ZIF/PAN 易于回收且具有一定的稳定性和重复利用性。综上所述, CoZn-ZIF/PAN 在类芬顿催化领域具有较好的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] ZHUANG Y, LUAN J F. Improved photocatalytic property of peony-like InOOH for degrading norfloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122770.
- [2] YIN N, CHEN H Y, YUAN X Z, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of norfloxacin via $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{PDIH}$ Z-scheme heterojunction: Influence and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129317.
- [3] WANG G, ZHAO D Y, KOU F Y, et al. Removal of norfloxacin by surface Fenton system ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$): Kinetics, mechanism and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 747-755.
- [4] WANG Q, ASTRUC D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [5] WANG C H, ZHENG T, LUO R, et al. in situ growth of ZIF-8 on PAN fibrous filters for highly efficient U(VI) removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24164-24171.
- [6] 王渊源, 阎鑫, 艾涛, 等. 碳化三聚氰胺泡沫负载 ZIF-67 活化过硫酸氢钾降解罗丹明 B [J]. *材料导报*, 2022, 36(17): 193-199.
WANG Y Y, YAN X, AI T, et al. Carbonized melamine foam loaded with ZIF-67 activated peroxymonosulfate for degradation of rhodamine B [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(17): 193-199 (in Chinese).
- [7] WANG T Q, WANG Y F, SUN M Z, et al. Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde [J]. *Chemical Science*, 2020, 11: 6670-6681.
- [8] SUJA P S, RESHMI C R, SAGITHA P, et al. Electrospun nanofibrous membranes for water purification [J]. *Polymer Reviews*, 2017, 57(3): 467-504.
- [9] YANG L Y, CAO J H, CAI B R, et al. Electrospun MOF/PAN composite separator with superior electrochemical performances for high energy density lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 382: 138346.
- [10] XUE J J, WU T, DAI Y Q, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [11] 李婷婷, 张志明, 韩正波. 基于静电纺丝技术的聚合物基 MOFs 纳米纤维膜的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2021, 36(6): 592-600.
LI T T, ZHANG Z M, HAN Z B. Research progress in polymer-based metal-organic framework nanofibrous membranes based on electrospinning [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(6): 592-600 (in Chinese).
- [12] SHEN K, ZHANG L, CHEN X D, et al. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. *Science*, 2018, 359(6372): 206-210.
- [13] SUN X X, LI M C, REN S X, et al. Zeolitic imidazolate framework-cellulose nanofiber hybrid membrane as Li-Ion battery separator: Basic membrane property and battery performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 454: 227878.
- [14] YAO Y Y, WANG C H, YAN X, et al. Rational regulation of Co-N-C coordination for high-efficiency generation of $^1\text{O}_2$ toward nearly 100% selective degradation of organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8833-8843.
- [15] LONG L L, SU L L, HU W, et al. Micro-mechanism of multi-pathway activation peroxymonosulfate by copper-doped cobalt silicate: The dual role of copper [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121276.
- [16] LU N, LIN H B, LI G L, et al. ZIF-67 derived nanofibrous catalytic membranes for ultrafast removal of antibiotics under flow-through filtration via non-radical dominated pathway [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 639: 119782.