

新型 Janus 膜的制备及其膜蒸馏性能研究

莫正阳, 陈召川, 陈怡程, 赵一迪, 于秀雯, 陈雪梅*

(南京理工大学能源与动力工程学院, 电子设备热控制工信部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 针对传统的静电纺丝纳米纤维膜(ESNM)容易被污染且存在机械稳定性低和膜通量不高的问题,采用静电纺丝和层层组装的方法制备了一种一侧呈超疏水性、另一侧呈亲水性的不对称结构蒸馏膜(Janus膜),其中超疏水层由表面包覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)的SiO₂微球堆叠而成,其接触角为151°;亲水层由偏聚氟乙烯(PVDF)与聚乙烯醇(PVA)溶液静电纺丝出的纳米纤维组成,其接触角为17°。拉伸实验结果表明,该Janus膜在弹性范围内能承受的最大负荷是未进行表面改性的PVDF膜的3.6倍。直接接触式膜蒸馏实验(DCMD)结果表明,Janus膜的膜通量为29.9 L/(m²·h),截留率为99.9%。

关键词: 膜蒸馏; 静电纺丝; PVDF; 亲水; 超疏水; Janus膜

中图分类号: P747

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0093-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.019

Preparation of novel Janus membrane and study on its distillation performance

MO Zheng-yang, CHEN Zhao-chuan, CHEN Yi-cheng, ZHAO Yi-di, YU Xiu-wen, CHEN Xue-mei*

(Key Laboratory for Thermal Control of Electronic Equipment of the Ministry of Industry and Information Technology of China, School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Conventional electrospinning nanofiber membrane (ESNM) is prone to be contaminated, and has the problems of low mechanical stability and low membrane flux. An asymmetric structure distillation membrane (Janus membrane) is prepared through electrospinning and layer-by-layer assembling processes. The superhydrophobic side of the membrane is formed by stacking SiO₂ microspheres coated with polydimethylsiloxane (PDMS), which has a contact angle of 151°. The hydrophilic side of the membrane is composed of nanofibers electro-spun from a mixed solution of polyfluoroethylene (PVDF) and polyvinyl alcohol (PVA), which has a contact angle of 17°. Tensile test result shows that the maximum load that the Janus membrane can withstand in the elastic range is 3.6 times that of PVDF membrane without surface modification. Direct contact membrane distillation experiment shows that the membrane flux of Janus membrane is 29.9 L/m²·h, and the rejection rate is 99.9%.

Key words: membrane distillation; electrostatic spinning; PVDF; hydrophilic; superhydrophobic; Janus membrane

膜蒸馏(MD)技术是解决世界范围内水资源短缺问题的有效途径。MD分离过程的驱动力来自分离膜两边的蒸汽压差。水在进料侧膜表面蒸发,在蒸汽压差的驱动下,水蒸汽通过膜孔从进料侧到达冷却侧进行冷凝收集。MD技术的截留率理论上能达到100%^[2],且可以利用太阳能、地热能等廉价能源来加热进料侧溶液,降低能耗。

在各种MD工艺中,直接接触式膜蒸馏(DCMD)由于其装置简单得到广泛地研究^[3]。在DCMD中,膜承担着运输水蒸汽和拦截非挥发性溶质的作用,且膜直接与进料液和冷却液接触,因此高性能的蒸馏膜是DCMD的关键。采用静电纺丝法制备的纳米纤维膜(ESNM)具有较高的比表面积及

孔隙率、相互贯通的开孔结构、可调节的膜孔径和厚度^[4]。但ESNM面临着较严重的膜污染、低膜通量及机械稳定性问题。自从Khayet等^[5]提出一侧超疏水另一侧亲水的复合膜(Janus膜)的概念后,大量的实验与理论模型研究表明,在Janus膜中,超疏水层能防止膜孔被浸润,使膜具有较高的盐截率;亲水层能缩短蒸汽传输的距离,减少传质阻力,提高膜通量与机械性能^[6]。

为进一步提高膜性能,笔者通过静电纺丝和层层组装的方法制备了一种具有新颖结构的Janus膜。并通过各种表征方法对制备的Janus膜的机械稳定性和膜蒸馏性能进行表征,为膜蒸馏海水淡化用膜提供一种有潜力的选择方案。

收稿日期: 2021-01-08; 修回日期: 2021-09-28

基金项目: 国家重点研发计划纳米专项(2018YFA0209500); 国家自然科学基金(51706100); 江苏省自然科学基金(BK20180477); 中央高校基本科研业务费专项资金(30918011205); 南京理工大学本科生科研训练“百千万”计划立项资助(201910288130Y)

作者简介: 莫正阳(1999-),男,本科生,研究方向为膜蒸馏海水淡化,501895057@qq.com; 陈雪梅(1984-),女,博士,教授,研究方向为微尺度传热及海水淡化,通讯联系人, xuemeichen@njut.edu.cn。

1 实验材料和方法

1.1 材料

偏聚氟乙烯(PVDF),分析纯,上海笛柏生物科技有限公司生产;聚乙烯醇(PVA),1788型,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;戊二醛

(GA,25%水溶液),国药集团化学试剂有限公司生产;LiCl,分析纯,南京姜华化玻有限公司生产;聚二甲基硅氧烷(PDMS),分析纯,道康宁生产,由前驱体和固化剂按体积比10:1混合制备;SiO₂,纯度为99.5%,南京晚晴化玻仪器有限公司生产;CA,纯度为98%,南京晚晴化玻仪器有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 Janus膜的制备

近年来报道的一些Janus膜如表1所示。

表1 文献报道的不同类型Janus膜

Janus膜	制备方法	MD装置	膜参数					MD参数				<i>J</i>	<i>R</i>
			<i>r</i>	θ_{hw}	θ_{lw}	δ	ε	<i>Sa</i>	<i>T_f</i>	<i>T_p</i>	<i>f</i>		
Triple layer membrane: Electrospun PVDF/Casted PVDF/PET ^[7]	电纺/浸没沉淀	AGMD	0.10	145	35	175	—	35	60	20	1.8	11.0	99.9
Triple layer membrane: PVDF-PTFE/PET/CS-PEO ^[8]	电纺	DCMD	2.03	144	20	270	71.5	35	60	20	0.5	19.0	99.9
Double layer membrane: PVDF/PVA-PAA ^[9]	电纺/电喷涂	DCMD	0.27	157	0	—	—	35	60	20	0.1	27.0	99.9
Double layer membrane: PVDF/PEG-600 ^[10]	电纺	DCMD	0.27	134	47	135	80.6	35	80	20	—	71.6	99.9

注:*r*为膜孔径,μm; θ_{hw} 为疏水面接触角,°; θ_{lw} 为亲水面接触角,°; δ 为膜厚度,μm; ε 为膜的孔隙率,%; *Sa*为进料液NaCl质量浓度,g/L; *T_f*为进料液温度,°C; *T_p*为透过液温度,°C; *f*为循环水流量,L/min; *J*为膜通量,L/(m²·h); *R*为截留率,%; AGMD表示气隙式膜蒸馏。

本实验中Janus膜制备步骤如图1所示。电纺PVDF/PVA亲水纳米纤维膜(厚度约30 μm);电纺PVDF纳米纤维基膜(厚度约40 μm);静电喷涂PDMS/PVDF-SiO₂三维超疏水微球层(厚度约4 μm)。

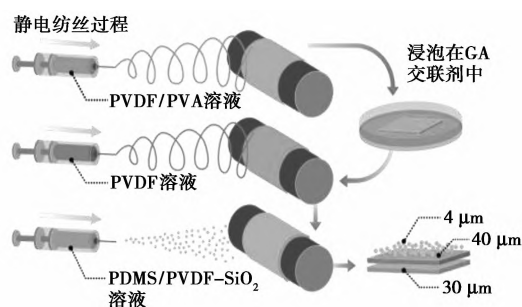


图1 制备Janus膜流程图

1.2.1 PVDF/PVA亲水底层的制备

称取11% PVDF置于装有DMAC溶液的烧杯中,磁力搅拌(400 r/min,60°C)至完全溶解。称取15% PVA置于DMSO溶液中,磁力搅拌(400 r/min,60°C)至完全溶解。按质量比7:3混合PVDF和PVA溶液,磁力搅拌2 h。PVDF/PVA亲水底层的电纺参数如表2所示。电纺结束后,将膜放在60°C的干燥箱中干燥1 h。为了提高PVA纤维的耐水性,将膜浸泡于*m*(GA):*m*(CA):*m*(DI)=0.3:1.2:2:98.5的混合溶液中交联2 h,再用DI冲洗2~3遍,最后放在60°C的干燥箱干燥1 h。

表2 PVDF/PVA亲水底层的电纺参数

参数	数值	参数	数值
正电压/kV	+20	推注速度/(mm·min ⁻¹)	0.1
负电压/kV	-2.4	温度/°C	27±3
距离①/cm	20	平移范围②/cm	120
滚筒转速/(r·min ⁻¹)	60		

注:①针管的金属针头到静电纺丝滚筒的距离;②金属针头的左右平移的距离。

1.2.2 PVDF基膜的制备

先将0.1%的LiCl溶于DMAC溶液中,之后加入11% PVDF,磁力搅拌(400 r/min,60°C)至完全溶解,静置脱泡形成基膜纺丝液。PVDF基膜的电纺参数如表3所示。

表3 PVDF基膜的电纺参数

参数	数值	参数	数值
正电压/kV	+28	推注速度/(mm·min ⁻¹)	0.06
负电压/kV	-2.4	温度/°C	27±3
距离/cm	20	平移范围/cm	120
滚筒转速/(r·min ⁻¹)	60		

1.2.3 PDMS/PVDF-SiO₂超疏水顶层的制备

按*m*(PVDF):*m*(PDMS):*m*(DMAC):*m*(THF):*m*(SiO₂)=2:3:47.4:47.2:0.2配制电纺溶液。先将DMAC与THF混合,加入SiO₂颗粒(直径为500 nm),超声水浴处理30 min。接着加入PDMS,

超声处理 30 min, 再于 60℃ 搅拌 2 h, 最后加入 PVDF, 60℃ 搅拌 2 h 至完全溶解。所配溶液在电纺时能形成电喷雾, 各电纺参数如表 4 所示。探究不同质量分数的 SiO_2 (0%、0.2%、1% 和 2%) 颗粒对微球疏水性的影响。

表 4 PDMS/PVDF- SiO_2 超疏水顶层电喷雾过程参数

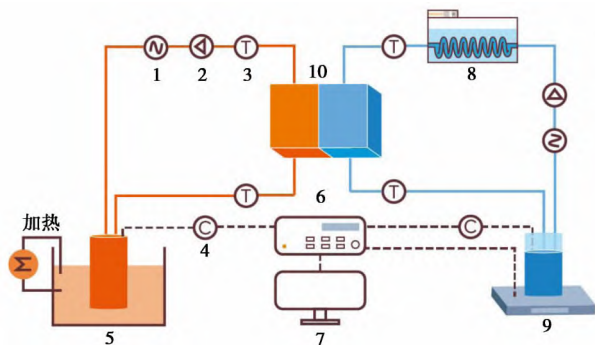
参数	数值	参数	数值
正电压/kV	+14.5	推注速度/($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.15
负电压/kV	-2.4	温度/℃	27±3
距离/cm	16	平移范围/cm	120
滚筒转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	30		

1.3 Janus 膜表征

利用扫描电子显微镜 (GeminiSEM 500) 观察 Janus 膜超疏水顶层和基膜的表面形貌; 利用测厚仪 (Mitutoyo 数显测厚仪 574-401) 测量膜的厚度; 利用接触角测量仪 (Rame-hart 290-U1) 测量超疏水顶层的接触角; 利用高速相机 (Phantom v1212 型) 观察亲疏水层的动态润湿性; 利用孔径分析仪 (PSDA-20H) 测量膜的平均孔径及其分布; 利用电子万能材料试验机测量膜的拉伸力学性能; 利用称重法测量膜的孔隙率^[11]。

1.4 直接接触式膜蒸馏实验

自主搭建的 DCMD 实验台装置如图 2 所示。恒温水浴锅加热进料侧溶液, 并通过膜组件上热电偶的温度反馈, 确保达到膜组件腔体内的盐水温度恒定。透过侧腔体内蒸馏水的温度通过恒温水浴箱及管式换热器控制为恒值。实验中, 料液温度为 60℃, 透过侧液体为 20℃, 进料液和透过侧液体的流速均为 0.24 mL/min, 进料侧盐水质量分数为 3.5%, 透过侧液体的初始电导率约为 1.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。



1—流量监测元件; 2—泵; 3—温度监测元件;
4—电导率监测元件; 5—恒温水浴锅; 6—数据采集器;
7—电脑; 8—恒温水浴箱; 9—高精度电子天平; 10—膜组件

图 2 直接接触式膜蒸馏实验平台装置图

膜通量计算式为:

$$J = m / \rho S t \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m 为一定时间内通过膜有效面积的溶液质量, g ; S 为膜的有效面积, m^2 ; t 为时间间隔, h 。

截留率的计算式为:

$$R = (1 - \rho_c / \rho_h) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; ρ_c 为进料液的电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$; ρ_h 为透过侧蒸馏液的电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 疏水微球与亲水膜成膜机理分析

2.1.1 SiO_2 质量分数对 PDMS/PVDF- SiO_2 顶层润湿性能的影响

通过电纺 PVDF 与 PDMS 混合溶液能制备疏水微球^[12]。在混合溶液中加入少量 SiO_2 颗粒, 进一步提高微球的疏水性。微球形成的原理如图 3 所示。在适当的电压下, 从金属喷头中喷出的 PDMS/PVDF- SiO_2 聚合物溶液液滴在静电排斥力作用下会分散成大量的小液滴。小液滴喷射到接收滚筒的过程中, 其表面的溶剂 (THF 和 DMAC) 相继挥发形成疏水微球, 而微球表面的凹凸结构是水蒸汽冷凝蒸发所致。

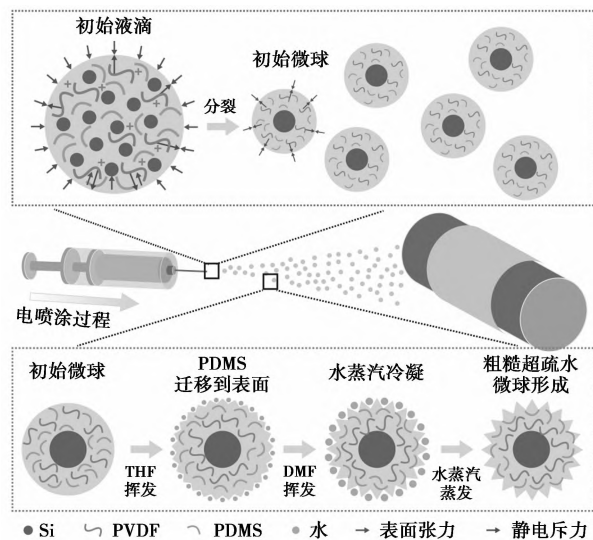


图 3 PDMS/PVDF- SiO_2 微球形成原理

不同质量分数 SiO_2 的 PDMS/PVDF- SiO_2 表面接触角如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 接触角随着 SiO_2 质量分数的增加而增加。虽然加入 1% SiO_2 表面的接触角最大, 但是 SiO_2 颗粒在表面的粘附性较差, 故在随后的研究中以 0.2% SiO_2 为最佳超疏水表面。

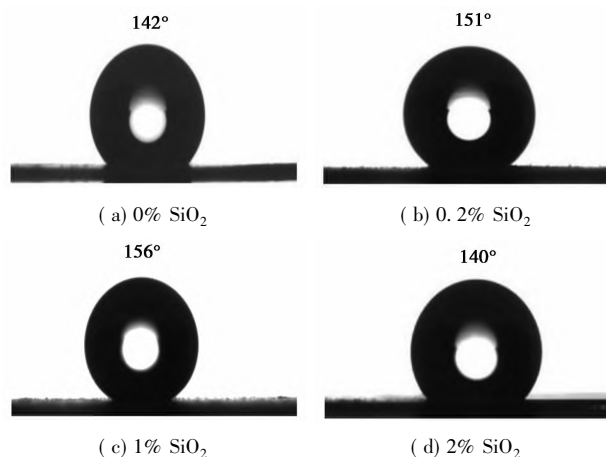


图4 不同质量分数 SiO_2 的 PDMS/PVDF- SiO_2 表面接触角

2.1.2 PVA 质量分数对 PVA/PVDF 亲水底层性能的影响

PVDF/PVA 亲水膜浸泡交联剂后的状态如图5所示。从图5中可以看出,当 $m(\text{PVDF}) : m(\text{PVA}) = 6:4\%$ 时,膜亲水性较好,但是其机械性能较差;当 $m(\text{PVDF}) : m(\text{PVA}) = 8:2\%$ 时,膜不能完全被水浸润;在 $m(\text{PVDF}) : m(\text{PVA}) = 7:3\%$ 时膜的亲水性和机械性能均较为优异。造成这种现象的原因与 PVA 和 PVDF 在溶液中的分散状态有关^[13]。PVDF 质量分数适中时,PVDF 形成连续状态纤维丝,PVA 形成分散状态的纤维丝。交联反应使分散状态的 PVA 通过 GA 链相互连接,提高 PVA 纤维的稳定性。之后的研究采用 $m(\text{PVDF}) : m(\text{PVA}) = 7:3\%$ 制备亲水层。

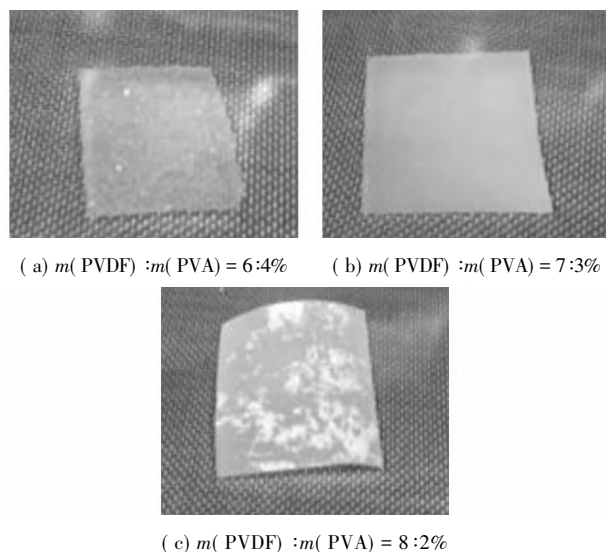


图5 PVDF/PVA 亲水膜浸泡交联剂后的状态

2.2 表面形貌

PVDF 基膜和 PDMS/PVDF- SiO_2 微球的 SEM

图如图6所示。从图6中可以看出,PVDF 基膜由大量无串珠结构均纤维构成,平均直径为 $1.5 \mu\text{m}$ 。PDMS/PVDF- SiO_2 微球在膜表面层层堆叠,平均粒径为 $2.7 \mu\text{m}$ 。

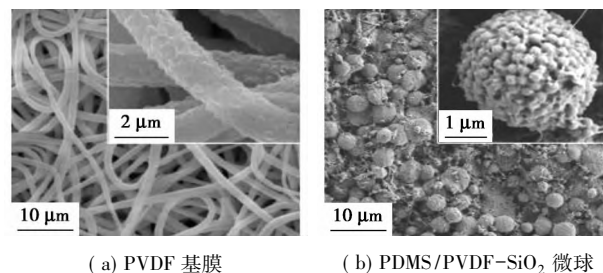


图6 PVDF 基膜和 PDMS/PVDF- SiO_2 微球的 SEM 图

2.3 膜的润湿性能表征

$10 \mu\text{L}$ 水滴从 10 cm 处撞击在 Janus 膜的亲水底层和超疏水顶层的动态润湿行为如图7所示。从图7(a)中可以看出,水滴在与膜接触的瞬间,膜立刻被润湿;20.4 ms 后,膜表面的接触角稳定在 17° 。从图7(b)中可以看出,水滴撞击超疏水侧时 16 ms 内收缩回弹离开膜表面,且膜表面不存在残留水滴。

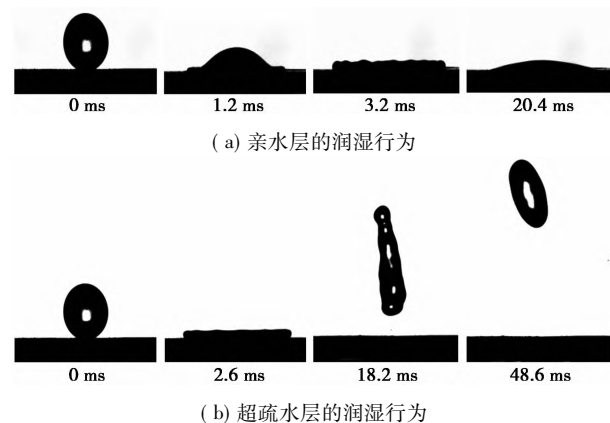


图7 水滴撞击在 Janus 膜的亲水层和超疏水层的润湿行为

2.4 孔径分布与机械性能

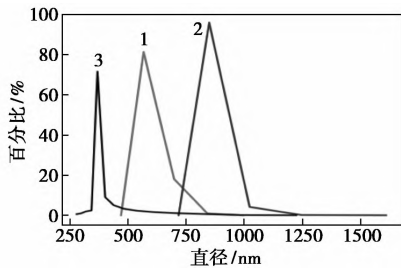
Janus 膜及其各层膜的一些基本特征如表5所示。

表5 Janus 膜及其各层膜的一些基本特征

膜类型	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm	孔隙率/ %	接触角/ ($^\circ$)	断裂 伸长率/ %
Janus 膜	—	—	83.9	151/17	2.8
PVDF/PDMS- SiO_2	0.56	0.69	—	151	—
超疏水层					
PVDF 基膜	0.85	1.02	86.5	122	15.8
PVDF/PVA 亲水层	0.37	0.70	80.5	17	84.5

由表 5 中可以看出, PVDF 基膜的平均孔径为 0.85%, 孔隙率为 86.5%, Janus 膜的孔隙率为 83.9%。

Janus 膜各层孔径分布如图 8 所示。

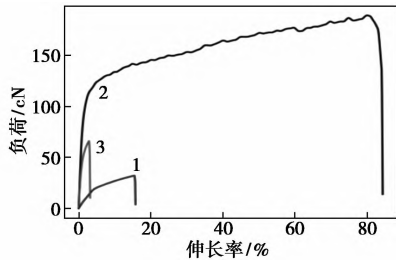


1—PVDF/PDMS-SiO₂; 2—PVDF 基膜; 3—PVDF/PVA 亲水层

图 8 Janus 膜各层孔径分布

从图 8 中可以看出, 各层膜的孔径分布范围狭窄, 孔径大小比较均匀。

Janus 膜的负荷与伸长率的关系如图 9 所示。



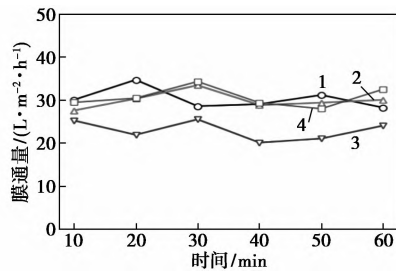
1—PVDF 基膜; 2—单层 PVDF/PVA 亲水膜; 3—Janus 膜

图 9 负荷与伸长率的关系

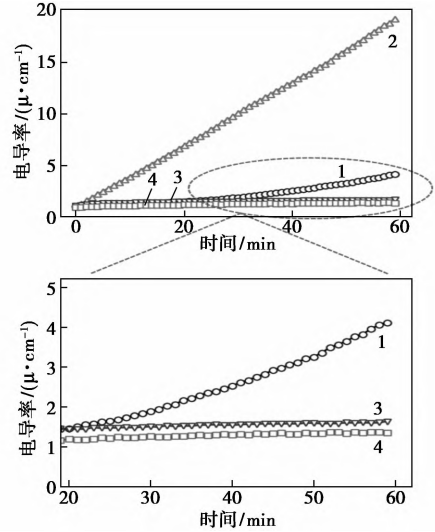
从图 9 中可以看出, 在弹性范围内 Janus 膜受到的最大负荷为 65 cN, 对应的伸长率为 2.8%。与 PVDF 基膜相比, Janus 膜不仅能够承受更大的负荷, 而且在相同的负荷下还具有更小的弹性形变。

2.5 膜蒸馏实验结果

膜通量和透过侧电导率随时间的变化如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 在保证膜厚度一致的情况下, 减少基膜厚度且构筑亲水层有利于提高膜通量, 这是因为亲水层能够缩短蒸汽传输距离, 减少传质阻力^[6]; 但膜的截留率会下降(构筑亲水层后透过侧的电导率终值是未构筑的 4.7 倍), 这与基膜厚度减小有关。



(a) 膜通量随时间的变化情况



(b) 透过侧电导率随时间的变化情况

1—PVDF 基膜; 2—PVDF 基膜/亲水层;
3—PVDF 基膜/超疏水层; 4—Janus 膜

图 10 膜通量和透过侧电导率随时间的变化

用于 DCMD 实验的膜的各层厚度以及膜蒸馏性能如表 6 所示。由表 6 中可以看出, PVDF 基膜经过超疏水改性后, 膜通量下降了 19.8%, 但透过侧的电导率仅上升到 1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。这是因为超疏水层能有效阻止膜孔被润湿。在 1 h 的 DCMD 实验中, Janus 膜的膜通量保持在 29.9 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 透过侧电导率上升到 1.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 盐截率为 99.9%。实验结果表明, 通过对 PVDF 基膜进行亲疏水改性后制备出的 Janus 膜具有较高的膜通量与截留率。

表 6 用于 DCMD 实验的膜的各层厚度以及膜蒸馏性能

膜类型	基膜厚度/ μm	亲水层厚度/ μm	超疏水表面厚度/ μm	膜通量/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	透过侧电导率②/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
PVDF 基膜	70±2	—	—	30.3	4.1
PVDF 基膜/亲水层	40±2	30±2	—	33.0	19.2
PVDF 基膜/超疏水层	70±2	—	4	24.3	1.6
Janus 膜	40±2	30±2	4	29.9	1.3

注: ①1 h 内的平均膜通量; ②1 h 内透过侧电导率上升到的最终值。

3 结论

通过静电纺丝和层层组装的方法制备了 Janus 膜, 该膜由 PVDF/PVA 亲水底层、PVDF 基膜和 PVDF/PDMS-SiO₂ 超疏水顶层组成。亲水底层的接触角为 17°, 其在弹性形变范围内受到的最大负荷为 PVDF 基膜的 6 倍。在保证膜厚度一致的情况

下,通过构筑亲水层有利于提高膜通量,但会造成截留率下降。由微球堆叠而成的超疏水顶层的接触角为 151° ,能有效阻止膜表面被盐水浸润,提高膜蒸馏过程中的截留率,但会降低膜通量。Janus 膜在弹性形变范围内承受的最大负荷 PVDF 是基膜的 3.6 倍,膜通量为 $29.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,盐截率为 99.9%,具有较好的机械性能和膜蒸馏性能。

参考文献

- [1] Khayet M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 164(1): 56–88.
- [2] Camacho L M, Dumee L, Zhang J, *et al.* Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications: I [J]. *Water*, 2013, 5(1): 94–196.
- [3] Lee E J, An A K, He T, *et al.* Electrospun nanofiber membranes incorporating fluorosilane-coated TiO_2 nanocomposite for direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 145–154.
- [4] Liao Y, Wang R, Tian M, *et al.* Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 425–426: 30–39.
- [5] Khayet M, Mengual J I, Matsuura T. Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: application in desalination using direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 252(1): 101–113.
- [6] Zhao L, Wu C, Lu X, *et al.* Theoretical guidance for fabricating higher flux hydrophobic/hydrophilic dual-layer membranes for direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 596: 117608.
- [7] Prince J A, Anbharasi V, Shanmugasundaram T S, *et al.* Preparation and characterization of novel triple layer hydrophilic-hydrophobic composite membrane for desalination using air gap membrane distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 598–603.
- [8] Li J, Ren L F, Shao J, *et al.* Fabrication of triple layer composite membrane and its application in membrane distillation (MD): effect of hydrophobic-hydrophilic membrane structure on MD performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116087.
- [9] Zhu Z, Zhong L, Chen X, *et al.* Monolithic and self-roughened janus fibrous membrane with superhydrophilic/omniphobic surface for robust antifouling and antiwetting membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 615: 118499.
- [10] Zou L, Zhang X, Gusnawan P, *et al.* Crosslinked PVDF based hydrophilic-hydrophobic dual-layer hollow fiber membranes for direct contact membrane distillation desalination: from the seawater to oil-field produced water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 619: 118802.
- [11] Han S, Mao L, Wu T, *et al.* Homogeneous polyethersulfone hybrid membranes prepared with in-situ synthesized magnesium hydroxide nanoparticles by phase inversion method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 516: 47–55.
- [12] An A K, Guo J, Lee E J, *et al.* PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 57–67.
- [13] Li M, Li J, Zhou M, *et al.* Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA-blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 137: 48416. ■
- [14] Guan C, Liu X, Elshahawy A M, *et al.* Metal-organic framework derived hollow CoS_2 nanotube arrays: an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6): 342–348.
- [15] 张宇, 王世兴, 杨蕊, 等. $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ 异质结构的构筑及电催化析氢性能研究 [J/OL]. *化学学报*, 1–8 [2020–12–14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1320.O6.20201014.0936.002.html>.
- [16] Liu J T, Xie Y, Gao Q, *et al.* 1D MOF-Derived N-doped porous carbon nanofibers encapsulated with Fe_3C nanoparticles for efficient bifunctional electrocatalysis [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, (6): 581–589.
- [17] Pan Y, Sun K, Liu S, *et al.* Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7): 2610–2618.
- [18] Chen X, Ma D D, Chen B, *et al.* Metal-organic framework-derived mesoporous carbon nanoframes embedded with atomically dispersed Fe-Nx active sites for efficient bifunctional oxygen and carbon dioxide electroreduction [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 267: 118720.
- [19] Liu W G, Zhang L L, Yan W S, *et al.* Single-atom dispersed Co-N-C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(9): 5758–5764.
- [20] Ma S, Han Z, Leng K, *et al.* Ionic exchange of metal-organic frameworks for constructing unsaturated copper single-atom catalysts for boosting oxygen reduction reaction [J]. *Small*, 2020, 16(23): e2001384.
- [21] 张莎, 刘芳, 李竞草, 等. 多级孔 MOFs 材料的合成及其催化应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(11): 39–43.
- [22] Li R Q, Wang B L, Gao T, *et al.* Monolithic electrode integrated of ultrathin NiFeP on 3D strutted graphene for bifunctionally efficient overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 870–876.
- [23] Zhang C L, Liu J T, Li H, *et al.* The controlled synthesis of $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Co}/\text{N}$ -doped hierarchically structured carbon nanotubes for enhanced electrocatalysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 261: 118224. ■

(上接第92页)