

# 面向高湿PMs滤除和无源生理监测的 有机-无机纳米杂化电活性 聚乳酸防护膜

徐明伟<sup>1</sup>, 杨尚学<sup>1</sup>, 刘冠林<sup>1</sup>, 杨婷<sup>2</sup>, 张一帆<sup>2</sup>,  
赵越<sup>3</sup>, 李和国<sup>3</sup>, 张明明<sup>4</sup>, 徐欢<sup>2</sup>

(1. 北京石油化工学院安全工程学院, 北京 102617; 2. 中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116;  
3. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 100191; 4. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012)

**摘要** 空气中细微颗粒物(PMs)和病毒能攻击人体呼吸系统, 导致呼吸功能受损. 尽管生物基可降解聚乳酸(PLA)纳米纤维膜在空气净化领域有显著前景, 但现有制备方法难以有效同时调控纤维微观结构、膜形态和驻极体性能. 本文提出有机-无机纳米杂化复合协同提升策略, 采用静电纺丝PLA@TiO<sub>2</sub>和电喷雾咪唑酸分子筛框架-8(ZIF-8)纳米电介质相结合的技术路线制备了PLA@TiO<sub>2</sub>/ZIF-8(PLA@T/Z)纳米纤维膜, 大幅提升了PLA纳米纤维膜的电活性和表面活性, 其介电常数和表面电位分别可达3.47和8.5 kV. 在10 N和1 Hz接触-分离循环测试中, PLA@T/Z输出电压高达17.9 V, 而在仿人呼吸条件下输出电流为32.1 nA. 得益于优异的驻极特性和电荷再生能力, PLA@T/Z展现了超高的PM<sub>0.3</sub>过滤性能, 在空气流速为85 L/min时能滤除90.4%的PM<sub>0.3</sub>, 而压降仅为175 Pa; 在相对湿度(RH)为90%时仍能滤除90.8%的PM<sub>0.3</sub>(空气流速为32 L/min). 有机-无机纳米杂化复合体系结构的设计拓展了PLA纳米纤维膜在空气净化和自供能呼吸监测等领域的应用前景.

**关键词** 空气过滤; 聚乳酸; 纳纤防护膜; 有机-无机杂化复合体; 无源监测

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240513

## Organic-inorganic Nanohybrid Electroactive Polylactic Acid Protective Membranes for High Humidity PMs Filtration and Passive Physiological Monitoring

XU Mingwei<sup>1</sup>, YANG Shangxue<sup>1</sup>, LIU Guanlin<sup>1</sup>, YANG Ting<sup>2</sup>, ZHANG Yifan<sup>2</sup>,  
ZHAO Yue<sup>3</sup>, LI Heguo<sup>3</sup>, ZHANG Mingming<sup>4</sup>, XU Huan<sup>2\*</sup>

(1. School of Safety Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;  
2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;  
3. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 100191, China;  
4. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

**Abstract** Particulate matters (PMs) and viruses in the air can attack the human respiratory system, resulting in

收稿日期: 2024-11-18. 网络首发日期: 2024-12-25.

联系人简介: 徐欢, 男, 博士, 副教授, 主要从事安全防护材料方面的研究. E-mail: hihuan@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52404195, 52003292, 52174222)、国家重点研发计划项目(批准号: 2024YFC3015003, 2023YFC3011704)、北京市教育委员会科研计划项目(批准号: KM202310017002)及国家能源集团科技攻关项目(批准号: E210100285)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52404195, 52003292 and 52174222), the National Key Research and Development Program, China (Nos. 2024YFC3015003, 2023YFC3011704), the Research and Development Program of Beijing Municipal Education Commission, China (No. KM202310017002), the Key Science and Technology Program of CHN Energy Group (No. E210100285).

impaired respiratory function. Although biodegradable polylactic acid (PLA) nanofiber membranes have significant prospects in the field of air purification, the existing preparation methods are difficult to effectively regulate fiber microstructure, membrane morphology and electret properties at the same time. In this paper, a synergic enhancement strategy of organic-inorganic nanohybrid composite was proposed, that is, the electrical activity and surface activity of PLA nanofibrous membranes (PLA@T/Z) were greatly improved by combining electrospinning PLA@TiO<sub>2</sub> and electrospray zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanodielectric. The dielectric constant and surface potential of PLA nanofibrous membranes (PLA@T/Z) could reach 3.47 kV and 8.5 kV respectively. In the 10 N and 1 Hz contact-separation cycle test, PLA@T/Z has an output voltage of 17.9 V, while in the simulated human breathing condition, the output current is 32.1 nA. Thanks to excellent electret characteristics and charge regeneration, PLA@T/Z exhibits superior PM<sub>0.3</sub> filtration performance [90.4% of PM<sub>0.3</sub> can be filtered at 85 L/min with a pressure drop of only 175 Pa and 90.8% of PM<sub>0.3</sub> (32 L/min air flow rate) can still be filtered at a relative humidity (RH) of 90%]. The design of organic-inorganic nanohybrid composite system expands the application prospect of PLA nanofiber membrane in the fields of air purification and self-energy respiration monitoring.

**Keywords** Air filtration; Polyactic acid; Nanofibrous protective membrane; Organic-inorganic hybrid composite system; Passive monitoring

长期接触空气污染物和病毒会危害公众健康<sup>[1]</sup>. 细微颗粒物[PMs, 包括细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)和超细颗粒物(PM<sub>0.3</sub>)]和病毒随时会侵袭肺部等呼吸系统, 导致肺部损伤和呼吸功能受损<sup>[2]</sup>. 呼吸系统的状况直接反映了肺部的健康状况, 进而反映了人体的健康状况<sup>[3]</sup>. 但在很多情况下, 一些可能预示着某些潜在疾病的异常呼吸参数往往被忽视<sup>[4]</sup>. 因此, 迫切需要一种合适的呼吸监测设备, 既能有效去除PMs和病毒, 又能实时监测人体的生理特征.

迄今, 高分子纤维膜过滤器已被广泛用于呼吸防护, 如熔喷聚丙烯和聚偏氟乙烯<sup>[5]</sup>. 传统的膜过滤器通常存在降解性差、微塑料污染和使用寿命短等问题<sup>[6,7]</sup>. 因此, 开发具有良好生物降解性和长期高效保护功能的环境友好型过滤器意义重大. 聚乳酸(PLA)是制造可生物降解过滤器的候选材料之一<sup>[8,9]</sup>. 此外, 静电纺丝技术已被公认为是制造纳米纤维膜的有效方法, 可以很好地控制纳米纤维的尺寸和膜形态<sup>[10]</sup>. 目前, 已经有研究人员研究了静电纺丝 PLA 纳米纤维膜在空气过滤领域的应用<sup>[11,12]</sup>. Pan 等<sup>[13]</sup>通过静电纺丝技术制备的多孔串珠 PLA 纳米纤维膜具有优异的 PM<sub>0.3</sub> 过滤效率(99.9%)和较低的压降(165.3 Pa). Wang 等<sup>[14]</sup>采用双喷头同步静电纺丝技术通过调节纺丝溶液的性质, 制备了蜘蛛网型 PLA 纳米纤维膜, 其 PM<sub>0.3</sub> 过滤效率高达 99.87%, 品质因数高达 0.321 Pa<sup>-1</sup>, 压降低至 19 Pa. 因此, 静电纺丝 PLA 纳米纤维膜在高效空气过滤领域有着巨大的应用潜力. 由于纯 PLA 纳米纤维膜通常存在介电常数较低、电荷储存能力差和驻极体性能不足等缺点. 近年来, 人们致力于通过电晕和退火处理来提高 PLA 纳米纤维膜的驻极体性能<sup>[15]</sup>. 但当纤维膜应用在高湿度环境中时, 仍会由于纤维膜驻极体性能不足导致其表面电荷迅速消散, 从而使得过滤效率明显下降. 因此, 开发具有长期稳定存储表面电荷功能的 PLA 过滤材料具有重要意义.

摩擦纳米发电机(TENG)是一种通过摩擦起电过程持续再生表面电荷来增强静电吸附能力的新兴策略, 在有效捕获 PMs 方面展现出显著的优势和前景<sup>[16]</sup>. 此外, 由于呼吸过程伴随着气流, TENG 已被用于连续呼吸监测<sup>[17]</sup>. Wang 等<sup>[18]</sup>制作了一种呼吸传感 TENG(RS-TENG), 在用于监测人的呼吸状态的同时还可以提供一些呼吸系统疾病的诊断指标. 将 TENG 集成到过滤器上可以实现对呼吸信号的灵敏监测和对 PMs 的高效过滤<sup>[19]</sup>. 提高微弱的呼吸气流产生的电信号和纳米纤维膜过滤效率的关键是提高 TENG 的摩擦电输出性能. 通过添加纳米电介质和增加纤维表面粗糙度等策略, 可以提升 TENG 的摩擦电输出性能<sup>[20]</sup>. 本课题组最近的研究发现<sup>[21]</sup>, 加入无机纳米 TiO<sub>2</sub> 电介质可在很大程度上提高 PLA 纳米纤维膜的 TENG 的摩擦电输出性能, 同时其过滤性能也得到了显著提升. 此外, 引入咪唑啉分子筛框架-8(ZIF-8)可增加 PLA 纤维的表面粗糙度, 从而进一步提高 TENG 摩擦电输出性能. 其中, ZIF-8 中不平衡的金属离子和缺陷可使 PMs 极化, 从而提高 PMs 的静电吸附性能<sup>[22]</sup>.

本文通过静电纺丝PLA@TiO<sub>2</sub>和电喷雾ZIF-8制备了PLA@TiO<sub>2</sub>/ZIF-8(PLA@T/Z)纳米纤维膜,可以同时提高PLA纳米纤维膜的表面活性和电活性.静电纺丝无机TiO<sub>2</sub>纳米电介质可以提供强大的电子捕获能力,并提高摩擦层的表面电荷密度.静电喷雾金属有机ZIF-8纳米电介质可以提供丰富的电荷捕获位点,显著提高PLA纳米纤维膜的电活性和介电常数.这种有机-无机纳米杂化复合体系策略不仅赋予了PLA纳米纤维膜高的摩擦电输出性能,而且提高了PLA纳米纤维膜的空气过滤性能.PLA@T/Z纳米纤维膜的表面电位和介电常数分别高达8.5 kV和3.47,输出电压和电流分别高达17.9 V和29.8 nA(10 N, 1 Hz, 循环接触-分离测试).在仿人呼吸测试产生的循环振动中,PLA@T/Z纳米纤维膜产生的输出电流为39.6 nA,对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率提高到96.2%(吸气和呼气流速分别为81.6和11 L/min).在气体流速为85 L/min时,PLA@T/Z纳米纤维膜对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率达到90.4%,压降仅为175 Pa.即使在相对湿度(RH)为90%的条件下,PLA@T/Z纳米纤维膜也表现出很高的PM<sub>0.3</sub>过滤效率(90.8%, 32 L/min).可见,PLA@T/Z纳米纤维膜在监测不同呼吸状态下的输出信号方面具有很好的应用前景,未来可扩展其在高效呼吸防护和实时生理监测方面的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乳酸(PLA,  $M_w=163000$ , 光学纯度为96%), Total Corbion PLA(泰国)有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM)、钛酸异丙酯(TTIP)、异丙醇(IPA)、二水合醋酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]、2-甲基咪唑(2-MIM)、去离子水、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、碳纳米管(CNT)和氯化钠(NaCl), 上海麦克林生化有限公司.

SU-8200型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; Spectrum 3型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国PerkinElmer Spectrum公司, 扫描范围4500~650 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为4 cm<sup>-1</sup>, 平均扫描16次; FMX-003型非接触式电位计, 深圳斯泰科微科技有限公司; WK-6500B型介电计, 英国Wayne Kerr Electronic公司; Keithley 6514和2400型静电计, 美国Tektronix公司; Model 8026型粒子发生器、Model AP800型微压计和Model 3910和3330型纳米颗粒粒径谱仪, 美国TSI公司; GT-7010型拉力机, 美国Instron Instruments公司, 该拉力机装配有180 N的称重传感器, 加载速度为5 mm/min.

### 1.2 实验过程

**1.2.1 微波辅助水热法合成ZIF-8纳米电介质和TiO<sub>2</sub>** 将1.10 g Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O和8.20 g 2-MIM分别溶解在120 mL去离子水中, 然后向2-MIM溶液中加入4 mL CTAB溶液(10 mmol/L); 将Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶液与2-MIM溶液混合, 并转移到反应釜中, 在150 °C下微波反应15 min, 获得ZIF-8悬浊液, 离心、干燥后得到ZIF-8纳米电介质.

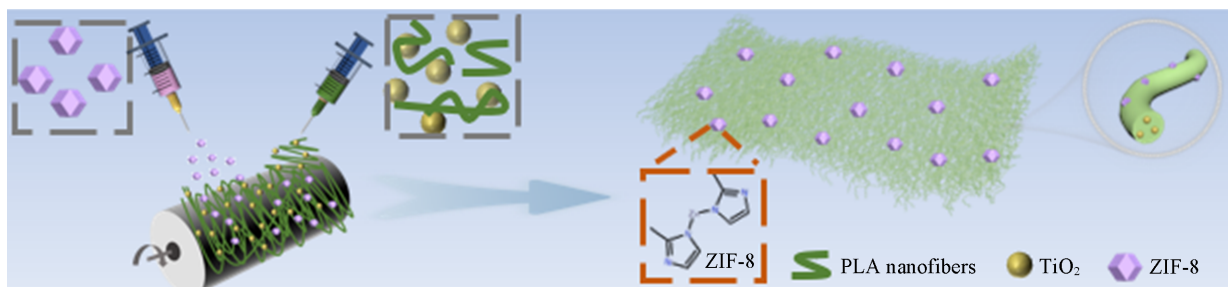
参照文献[23]方法制备TiO<sub>2</sub>.

**1.2.2 电纺丝溶液和电喷雾分散液的制备** 将1.00 g PLA加入10 mL DMF-DCM(体积比3:7)混合溶剂中, 以500 r/min的速度搅拌12 h以确保PLA完全溶解; 将0.04 g TiO<sub>2</sub>纳米电介质分散到PLA溶液中制得PLA@TiO<sub>2</sub>(PLA@T)静电纺丝溶液.

分别将0.02, 0.04, 0.06 g ZIF-8纳米电介质分散在水中, 再用等离子体技术处理15 min; 然后在8000 r/min的速度下搅拌10 h, 获得均匀的ZIF-8电喷雾分散液.

**1.2.3 静电纺丝-电喷雾技术制备PLA@T/Z纳米纤维膜** Scheme 1示出了静电纺丝-电喷雾技术制备PLA@T/Z纳米纤维膜的过程. 将1.5 mL PLA@T静电纺丝溶液和0.75 mL ZIF-8电喷雾分散液分别加入塑料注射器中, 制备PLA@T/Z-2纳米纤维膜(TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质的质量分别为PLA的4%和2%)、PLA@T/Z-4纳米纤维膜(TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质的质量均为PLA的4%)和PLA@T/Z-6纳米纤维膜(TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质的质量分别为PLA的4%和6%). 此外, 还制备了纯PLA纳米纤维膜作为对照组. 实验条件: 金属针尖距收集器17 cm, 辊筒保持500 r/min的恒定转速, 电压保持在32 kV, 实验温度保持在(23±2) °C, 相对湿度保持为(50±3)%, PLA@T静电纺丝溶液喷射速度为1 mL/h,

ZIF-8 电喷雾分散液喷射速度为 0.5 mL/h, 均使用 23 G 号钢针, 使用克重为 20 g/m<sup>2</sup> 的无纺布收集 PLA 纤维.



Scheme 1 Preparation route of PLA@T/Z nanofiber membranes

1.2.4 用仿人呼吸仪评估呼吸时的摩擦电输出性能 将纳米纤维膜和膜电极(膜电极为浸泡了碳纳米管的PLA无纺布)裁剪成 80 mm×80 mm 的尺寸, 并组装成“三明治”结构, 电极层位于内层和外层, 纳米纤维膜位于中间层. 然后, 将该“三明治”结构安装在人体头部模型上, 利用仿人呼吸仪模拟正常人呼吸时的信号变化(吸气和呼气流速分别为 81.6 L/min 和 11.0 L/min).

1.2.5 空气过滤性能评估 将纳米纤维膜固定在过滤装置上, 通过气溶胶发生器产生直径在 10 nm~100 μm 之间的 NaCl 颗粒. 使用粒子计数器检测纳米纤维膜上游和下游的 PMs 数量, 使用微压计测量纳米纤维膜的压降( $\Delta p$ , Pa), 气体流速设定为 10, 32, 65 和 85 L/min, 高湿过滤测试在环境相对湿度为 (90±5)%, 温度为 (25±5) °C 条件下进行. 过滤效率( $E$ , %)和质量因子(QF)定义如下:

$$E = \left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$QF = \frac{-\ln(1 - E)}{\Delta p} \quad (2)$$

式中,  $n_1$  和  $n_2$  分别为纳米纤维膜上游和下游的颗粒计数.

1.2.6 机械性能评估 将纳米纤维膜裁剪成 30 mm×70 mm 的尺寸, 并进行拉力测试. 为确保实验的准确性, 每个样品均重复测试 3 次, 以获得带有标准偏差的平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维膜的形貌表征

2.1.1 PLA@T/Z 纳米纤维膜的形态和结构特征 由图 1(A) 可见, 制备的 ZIF-8 纳米电介质呈规则的八面体形状, 平均尺寸为 248 nm. 图 1(B) 所示红外光谱在 694, 760, 1310 和 1582 cm<sup>-1</sup> 处出现了信号峰, 与文献[24]报道的 ZIF-8 纳米电介质的特征峰值相吻合.

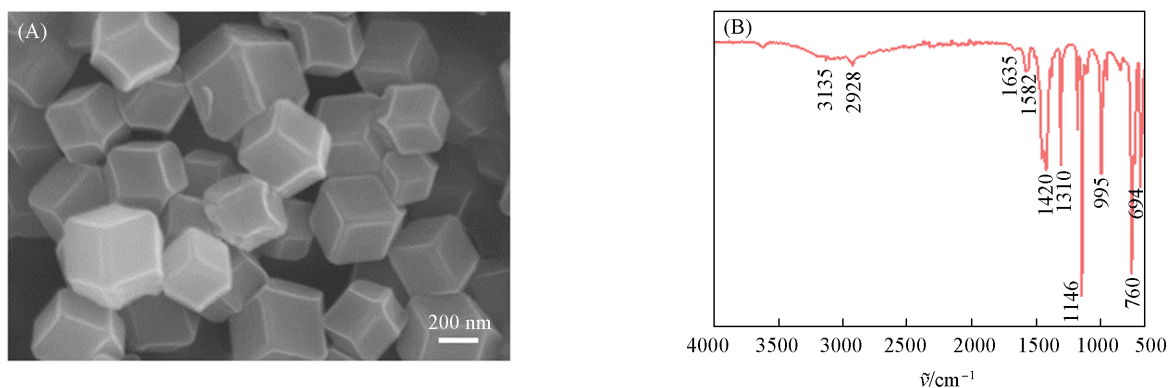


Fig. 1 SEM image(A) and FTIR spectrum(B) of ZIF-8 nanodielectric

由图2可以看出,纯PLA纤维较粗,平均直径为991 nm;引入TiO<sub>2</sub>纳米电介质后,纤维平均直径减小到711 nm. 当在PLA@T纤维上进一步引入ZIF-8纳米电介质后,随着ZIF-8纳米电介质含量从0增加到4%,纤维平均直径逐渐减小[图2(H)和(I)]. 当ZIF-8纳米电介质的含量为4%时,纤维平均直径从纯PLA的991 nm减小到537 nm[图2(F)和(I)]. 这可能是由于纳米电介质TiO<sub>2</sub>和ZIF-8的掺入增强了PLA溶液的导电性,使得纤维在电场力的作用下得到了显著牵伸. 当ZIF-8纳米电介质的含量进一步增加到6%时,纤维平均直径略微增加到626 nm[图2(J)],这可能是由于ZIF-8纳米电介质在PLA纤维表面和交界处局部聚集所致.

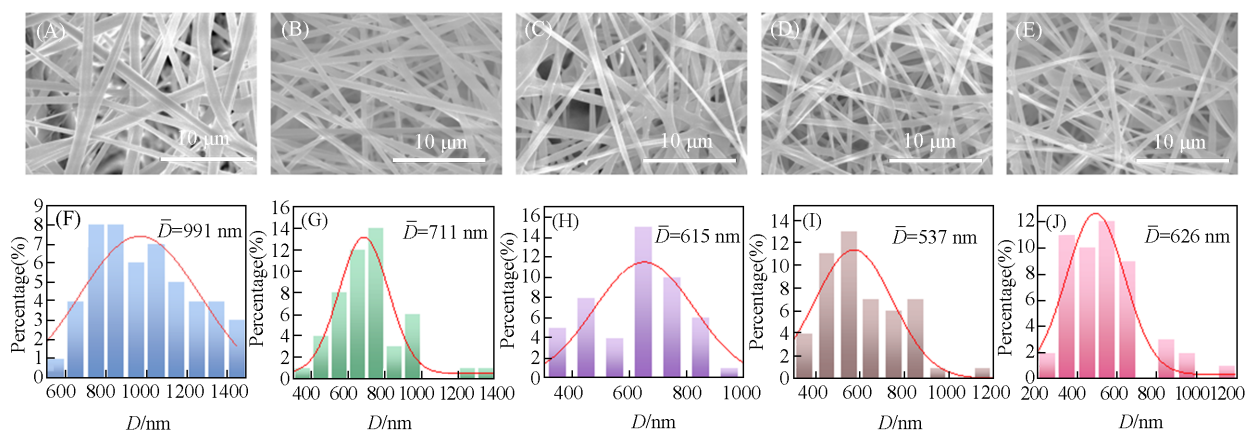


Fig. 2 SEM images(A—E) and diameter distributions(F—J) of pure PLA(A, F), PLA@T(B, G), PLA@T/Z-2 (C, H), PLA@T/Z-4(D, I) and PLA@T/Z-6(E, J) nanofibrous membranes

图3(A)示出了纳米纤维膜在全波数范围(4000~650 cm<sup>-1</sup>)的FTIR光谱图,局部放大谱图见图3(B)~(D). 图3(B)在1382 cm<sup>-1</sup>处出现了Ti—O—Ti键的拉伸振动峰,表明TiO<sub>2</sub>电介质成功负载在纤

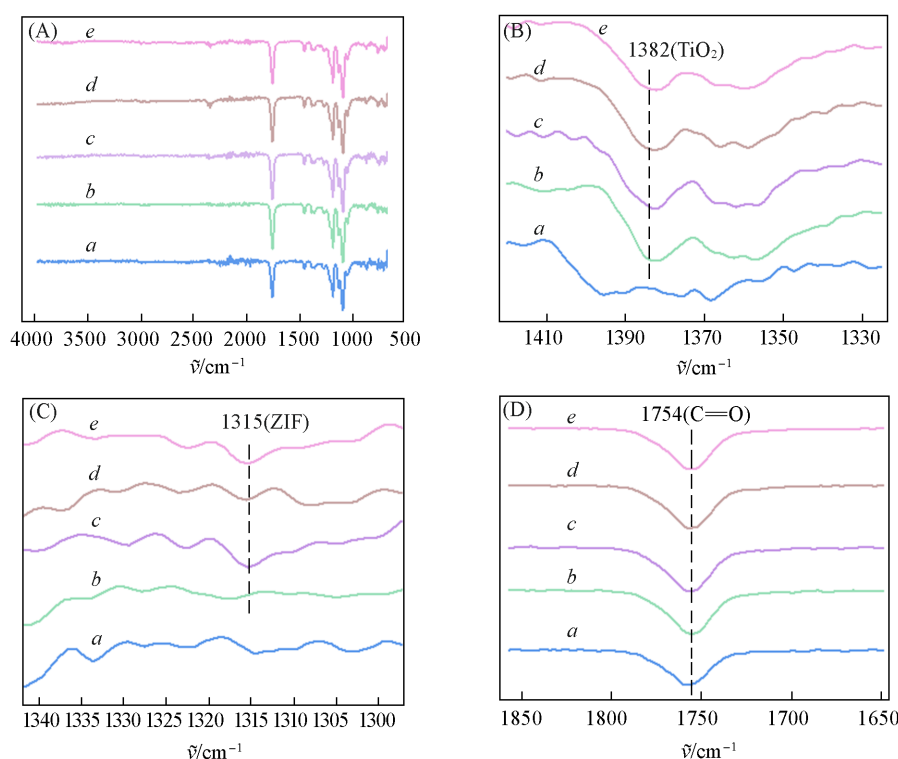
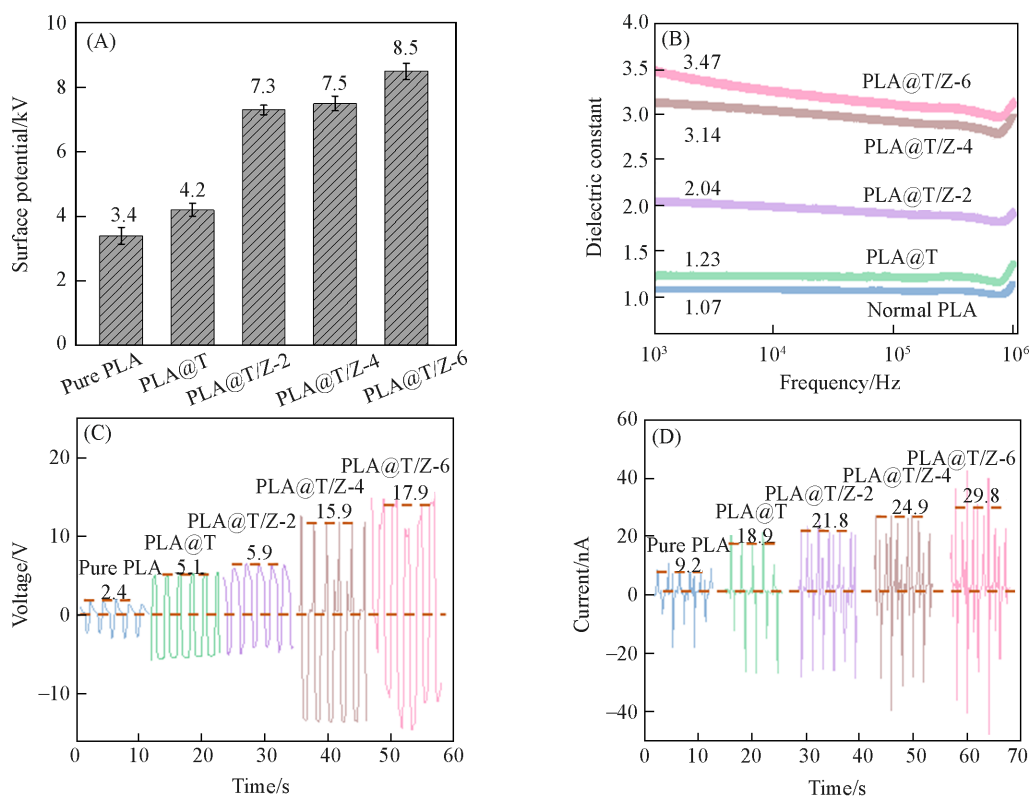


Fig. 3 Infrared spectral of pure PLA(a), PLA@T(b), PLA@T/Z-2(c), PLA@T/Z-4(d) and PLA@T/Z-6(e) nanofibrous membranes

The FTIR spectral ranges were 4000—650 cm<sup>-1</sup>(A), 1411—1330 cm<sup>-1</sup>(B), 1342—1296 cm<sup>-1</sup>(C) and 1857—1657 cm<sup>-1</sup>(D), respectively.

维表面. 在图3(C)中,  $1315\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环的伸缩振动特征峰, 表明 ZIF-8 纳米电介质嵌入 PLA 纤维表面. 由图3(D)可以看出, ZIF-8 纳米电介质的掺入引起了特征峰明显红移, 纯 PLA 纤维膜的 C=O 键的特征峰从  $1757\text{ cm}^{-1}$  逐渐红移到 PLA@T/Z-6 纤维膜的  $1754\text{ cm}^{-1}$ <sup>[25,26]</sup>, 表明 PLA 分子链与 ZIF-8 纳米电介质之间形成了较强的相互作用.

**2.1.2 PLA@T/Z 纳米纤维膜的电活性** 为了探究 PLA@T/Z 纳米纤维膜的电活性, 测试了纳米纤维膜的表面电位[图4(A)]. 引入  $\text{TiO}_2$  纳米电介质后, 与纯 PLA 纳米纤维膜相比, PLA@T 纳米纤维膜的表面电位从 3.4 kV 增大至 4.2 kV. 此外, 当进一步引入 ZIF-8 纳米电介质时, PLA@T/Z-6 纳米纤维膜的表面电位上升到 8.5 kV. 这是由于在电场力的作用下, 加入  $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 纳米电介质可以增加 PLA 纳米纤维膜的表面自由电荷, 并且两种纳米电介质的协同增益效果显著. 介电常数变化趋势与表面电位相似, 由于 PLA 固有的低极化特性, 纯 PLA 纳米纤维膜的介电常数仅为 1.07, 而负载了  $\text{TiO}_2$  纳米电介质的 PLA@T 纳米纤维膜的介电常数增加到 1.23. 当进一步引入 ZIF-8 纳米电介质后, PLA@T/Z-6 纳米纤维膜的介电常数增加到 3.47, 是纯 PLA 纳米纤维膜的 3.2 倍[图4(B)]. 引入纳米电介质  $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 显著提高了 PLA 纳米纤维膜的介电常数, 这主要得益于  $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 纳米电介质的固有特性、两者之间的相互作用, 以及它们与 PLA 基体之间协同增强的极化效应. 其中, 极化效应发生在  $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 纳米电介质与 PLA 基体的界面上, 而且随着纳米电介质含量的增加, 极化效应增强, 介电常数显著增加. 此外, 极化后的 PLA 纳米纤维膜表面电荷密度增加, 表面电位也得到提高<sup>[27,28]</sup>.



**Fig. 4** Surface potential(A), dielectric constant(B), output voltage(C) and output current(D) of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes

TENG是在摩擦起电和静电感应的共同作用下工作的<sup>[29]</sup>. 当有外力作用时, PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层与电极层之间相互接触并发生电荷转移, PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层表面产生正摩擦电荷, 电极层表面产生等效负摩擦电荷. 当撤去外力时, PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层和电极层表面的摩擦电荷随着 PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层和电极层的分离产生电位差, 此时产生电流以平衡静电电位差. 随着 PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层和电极层之间距离的增加, 电流逐渐增大, 直到 PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层和电极层之间达到静电平衡状态. 当 PLA@T/Z 纳米纤维膜摩擦层与电极层之间的距离再次减小时,

摩擦电荷也随之减小,从而产生相反的电流.因此,在施加和释放外力的过程中,TENG提供了可持续的动力源.

图4(C)和(D)示出了TENG的摩擦输出性能.纯PLA纳米纤维膜的输出电压和电流分别为2.4 V和9.2 nA.加入TiO<sub>2</sub>纳米电介质后,输出电压和电流分别提高到5.1 V和18.9 nA.在此基础上,进一步引入ZIF-8纳米电介质来构建有机-无机纳米杂化复合体系.TiO<sub>2</sub>纳米电介质和ZIF-8纳米电介质的掺入可以有效地存储摩擦电产生的电荷并减少电荷损失,对PLA纳米纤维膜的摩擦电输出性能提升具有显著的协同效应.TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质都能为PLA纳米纤维膜提供密集的电荷捕获位点,并扩展电荷移动路径,从而增加摩擦层的表面电荷密度,实现高摩擦电输出性能<sup>[30]</sup>.此外,ZIF-8和TiO<sub>2</sub>纳米电介质诱导的多尺度表面结构可以增加PLA纳米纤维膜内部的接触面积,提高TENG的摩擦输出性能<sup>[31]</sup>.因此,PLA@T/Z纳米纤维膜的摩擦电输出性能得到了很大的改善.PLA@T/Z-6纳米纤维膜的输出电压和电流分别达到17.9 V和29.8 nA,分别是纯PLA纳米纤维膜输出电压的7.5倍和输出电流的3.2倍.

2.1.3 PLA@T/Z纳米纤维膜的力学性能 由于PLA@T/Z纳米纤维膜在使用过程中经常受到拉伸,因此需要PLA@T/Z纳米纤维膜具有适当的强度和弹性模量.图5(A)为纳米纤维膜的应力-应变曲线.可以看出,加入TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质后,PLA@T/Z纳米纤维膜的应力和应变均有不同程度的增加.加入TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质后,纤维膜的杨氏模量和拉伸强度逐渐增加到405.8 MPa(PLA@T/Z-4)和17.2 MPa(PLA@T/Z-6)[图5(B)],分别比纯PLA纳米纤维膜高出312.3 MPa和10.1 MPa.

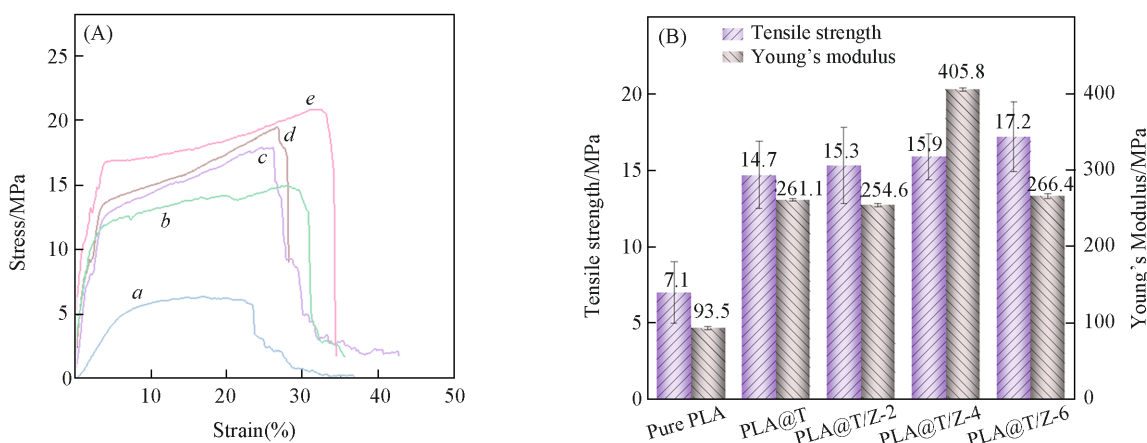


Fig. 5 Stress-strain curves(A) and tensile strength and Young's modulus(B) of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes

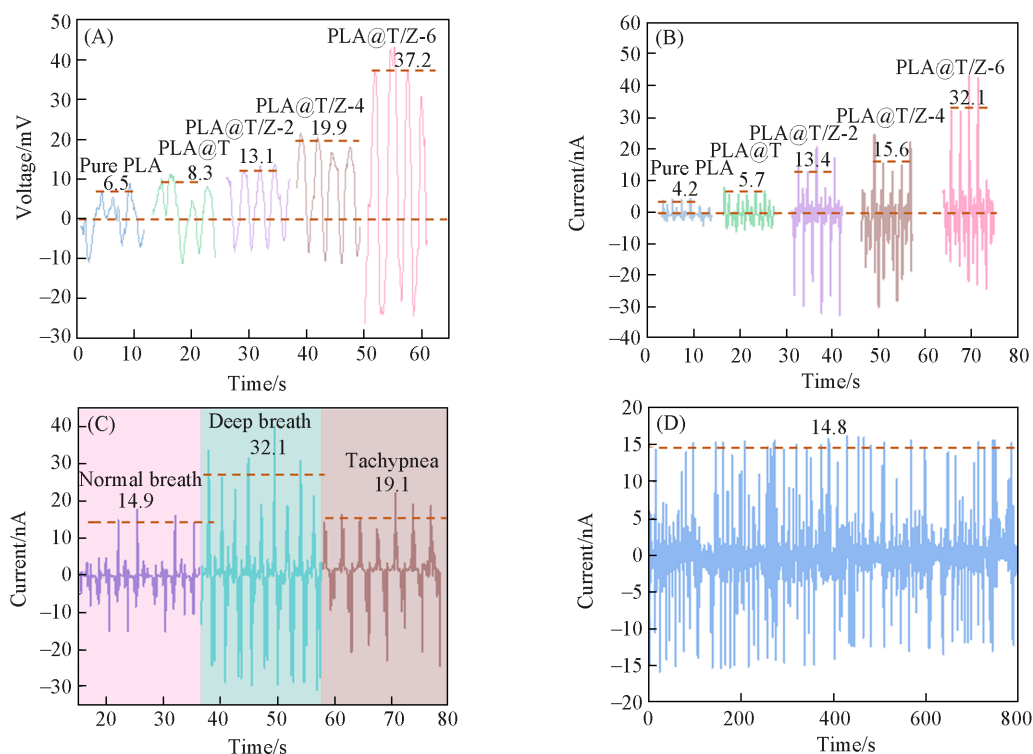
(A) a. Pure PLA; b. PLA@T; c. PLA@T/Z-2; d. PLA@T/Z-4; e. PLA@T/Z-6.

## 2.2 自供能PLA@T/Z纳米纤维膜用于人体生理信号监测

将纳米纤维膜安装在人体头部模型上,并使用仿人呼吸机模拟人呼吸时产生的气流.由于周期性呼吸气流的驱动,纳米纤维膜与膜电极之间发生了相互接触和分离,呼吸运动被纳米纤维膜转换成电信号.

由图6(A)和(B)可见,PLA@T/Z纳米纤维膜在呼吸过程中产生输出电压和电流.PLA@T/Z-6纳米纤维膜的输出电压达到37.2 mV,输出电流达到32.1 nA,分别比纯PLA纳米纤维膜高出30.7 mV和27.9 nA.

以PLA@T/Z-6纳米纤维膜为例进一步监测了一位年轻女性的不同呼吸状态.图6(C)示出了正常呼吸、深呼吸和呼吸急促时产生的电流.正常呼吸时产生的输出电流为14.9 nA;深呼吸时,由于纤维间的振动幅度较大,产生的电信号较强,输出电流可达32.1 nA;呼吸急促时,由于呼吸频率加快,输出电流可增至19.1 nA.在评估呼吸监测系统的质量时,稳定且可重复性至关重要.本文对正常呼吸时产生的电信号进行了800 s的测试,发现输出电流一直保持15 nA左右[图6(D)].

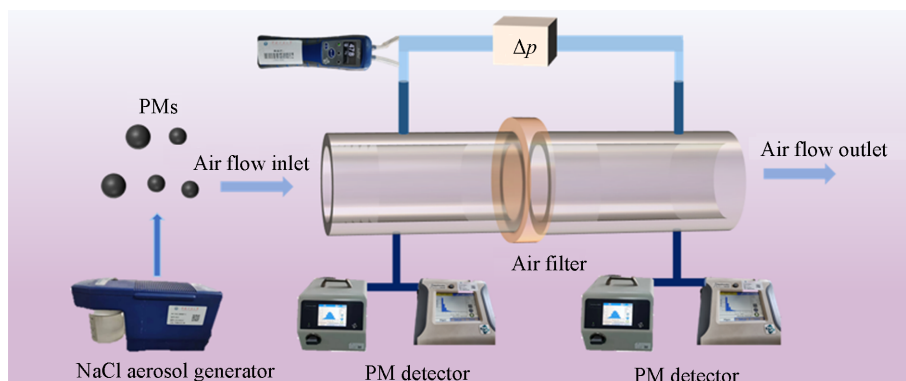


**Fig. 6 Self-powered nanofibrous membranes for physiological signal monitoring**

Plots of output voltage (A) and output current (B) of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes tested by humanoid respirometer; (C) plots of output current of PLA@T/Z-6 nanofibrous membrane with normal breathing, deep breathing and tachypnea; (D) output current of PLA@T/Z-6 nanofibrous membrane running continuously for 800 s.

### 2.3 PLA@T/Z 纳米纤维膜的空气过滤性能

2.3.1 过滤效率 利用自制过滤设备(Scheme 2)评估了纳米纤维膜在4种气流速度下的空气过滤性能. 纯PLA纳米纤维膜对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率较低, 在4种气流速度下的过滤效率均低于90%[图7(A)]. 加入 $TiO_2$ 纳米电介质后, PLA@T纳米纤维膜对 $PM_{0.3}$ 过滤效率相比纯PLA纳米纤维膜提高了1.3%~12.9%. 当进一步引入ZIF-8纳米电介质时, PLA@T/Z-2纳米纤维膜对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率相比于纯PLA纳米纤维膜提高了3%~14.5%, PLA@T/Z-4纳米纤维膜的 $PM_{0.3}$ 过滤效率提高了3.7%~15.7%. 可以看出, 随着ZIF-8纳米电介质负载量的增加, PLA@T/Z纳米纤维膜对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率也随之增加.



**Scheme 2 Schematic diagram of pressure drop and particle concentration measurement equipment**

加入 $TiO_2$ 纳米电介质后, 由于 $TiO_2$ 纳米电介质的驻极体特性, 提高了PLA纤维表面的电活性, 改善了PLA纳米纤维膜的静电吸附能力<sup>[32]</sup>. 当在PLA@T纳米纤维膜上进一步引入ZIF-8纳米电介质时, ZIF-8纳米电介质的多孔结构为捕获 $PM_s$ 提供了更多的吸附位点, 增强了PLA@T/Z纤维与 $PM_s$ 的相互作用<sup>[33]</sup>. 此外, ZIF-8纳米电介质上的功能性基团和开放金属位点也能增强纳米纤维与 $PM_s$ 之间的相互

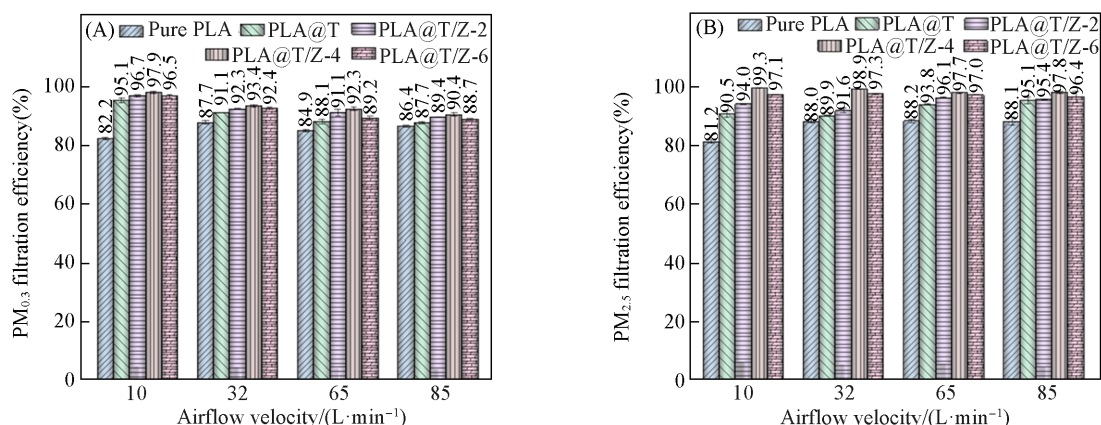


Fig. 7 Filtration efficiency of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes for PM<sub>0.3</sub>(A) and PM<sub>2.5</sub>(B) at different airflow rates with 45%RH

作用. 因此, TiO<sub>2</sub>和ZIF-8纳米电介质对驻极体性能的协同增强效果进一步提高了PLA@T/Z纳米纤维膜的空气过滤效率. 当ZIF-8纳米电介质的含量为PLA的6%时, PLA@T/Z-6纳米纤维膜对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率比PLA@T/Z-4纳米纤维膜降低了1.0%~3.4%. 这可能是由于ZIF-8纳米电介质在PLA纤维上局部聚集, 导致ZIF-8纳米电介质的可用吸附位点减少, 从而使PLA@T/Z-6纳米纤维膜对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率降低.

PLA@T/Z纳米纤维膜对PM<sub>2.5</sub>的过滤效率与PM<sub>0.3</sub>的过滤效率表现出类似的变化趋势[图7(B)]. 引入TiO<sub>2</sub>纳米电介质后, 与纯PLA纳米纤维膜相比, PLA@T纳米纤维膜对PM<sub>2.5</sub>的过滤效率提高了1.9%~9.3%. 当进一步引入ZIF-8纳米电介质时, 过滤效率显著提升, 其中PLA@T/Z-4纳米纤维膜对PM<sub>2.5</sub>过滤效率的提升最为显著, 与纯PLA纳米纤维膜相比提高了9.5%~18.1%.

此外, 还测试了纳米纤维膜在环境相对湿度为90%(32 L/min)时对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率(图8). 纯PLA纳米纤维膜对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率为76.7%, PLA@T纳米纤维膜的过滤效率为87.4%. 在添加ZIF-8纳米电介质后, PLA@T/Z纳米纤维膜的过滤效率没有明显下降, 而且均超过了90%. 这主要是因为加入ZIF-8纳米电介质后, 纳米纤维膜的表面电位维持在一个相对稳定的水平, 不会随着湿度的增加而发生明显降低<sup>[34]</sup>.

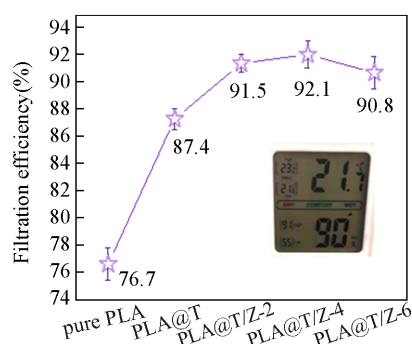


Fig. 8 Filtration efficiency of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes for PM<sub>0.3</sub> at airflow rate of 32 L/min and ambient relative humidity 90%RH

图9(A)示出了纳米纤维膜的压降. 纯PLA纳米纤维膜的压降最大, 并且随着气流速度的增加而逐渐增大. 当气流速度从10 L/min增加到85 L/min时,

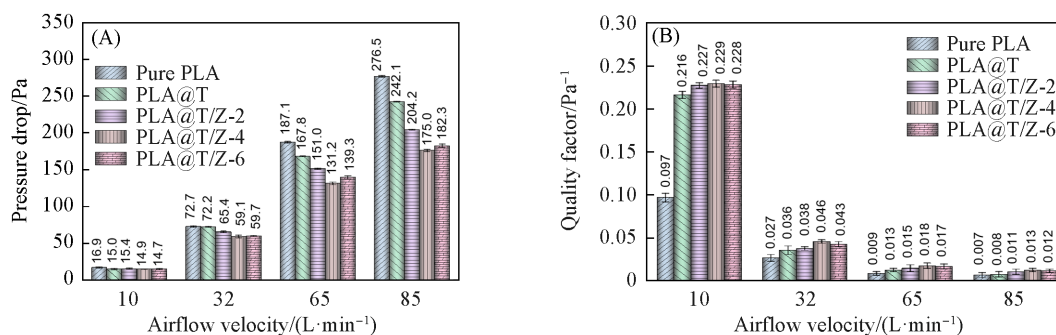
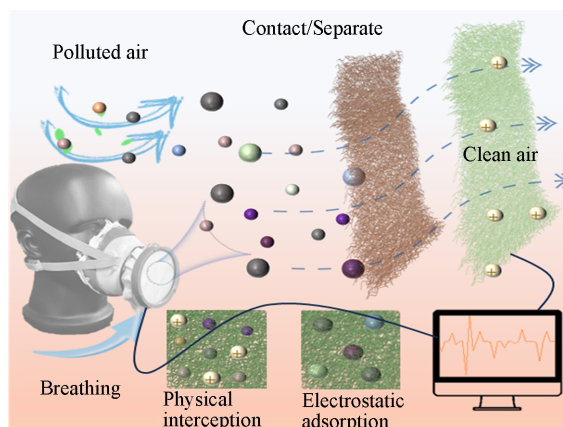


Fig. 9 Pressure drop(B) and QF(C) of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes at different airflow rates(RH=90%)

纯PLA纳米纤维膜的压降从16.9 Pa增加到276.5 Pa;加入ZIF-8纳米电介质后,压降明显降低,其中PLA@T/Z-4纳米纤维膜在气流速度为85 L/min时的压降为175.0 Pa,与纯PLA纳米纤维膜相比降低了101.5 Pa. QF是评估PLA@T/Z纳米纤维膜过滤性能的综合指标,它平衡了过滤效率和压降之间的关系[图9(B)].由于压降的显著降低,PLA@T/Z-4纳米纤维膜在低气流速度(10 L/min)和高气流速度(85 L/min)下都表现出较高的QF,与纯PLA纳米纤维膜相比,QF提高了 $0.006 \text{ Pa}^{-1}$  (85 L/min).

2.3.2 摩擦电效应对过滤效率的提升作用 可持续的电荷再生能力对于制备高性能过滤材料至关重要<sup>[35]</sup>.因此,本文利用仿人呼吸器考察了在正常人体呼吸时纳米纤维膜产生的摩擦电对PMs捕获能力的提升效果.采用自主搭建的过滤-摩擦电性能同步测试装置(Scheme 3),并将提供气流的鼓风机更换成仿人呼吸器来模拟个体正常呼吸时的气流速度.在测试过滤效率时,测试的不是单一的纳米纤维膜的过滤效率,而是组装的“三明治结构”整体的过滤效率,并且将静电计连接在膜电极上,以实时记录过滤时产生的输出电流.

图10(A)示出了纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的过滤效率.随着ZIF-8纳米电介质负载量的增加,PLA@T/Z纳米纤维膜的过滤效率逐渐提高,与纯PLA纳米纤维膜相比,PLA@T/Z-6纳米纤维膜过滤 $\text{PM}_{0.3}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的性能分别提高了6.8%和5.5%.图10(B)示出了PLA@T/Z纳米纤维膜在过滤过程中产生的输出电流.与纯PLA纳米纤维膜相比,PLA@T/Z-6纳米纤维膜的输出电流提高了37.9 nA.持续的呼吸振动导致PLA@T/Z纳米纤维膜反复接触和分离,从而产生电场.当PMs接近纤维时,由于电场的作用,极化的PMs被吸引并捕获<sup>[36]</sup>.因此,PLA@T/Z纳米纤维膜的过滤效率可以通过高摩擦电输出性能得到改善<sup>[37]</sup>.



Scheme 3 Schematic diagram of respiration-driven self-powered PLA@T/Z nanofibrous membranes

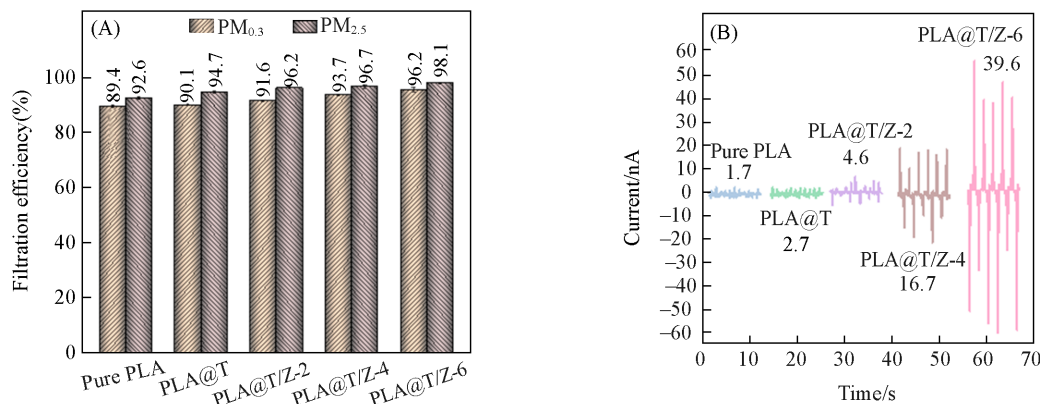


Fig. 10  $\text{PM}_{0.3}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  filtration efficiency under inspiratory flow rate of 81.6 L/min and expiratory flow rate of 11.0 L/min(A) and plots of output current of pure PLA, PLA@T, PLA@T/Z-2, PLA@T/Z-4 and PLA@T/Z-6 nanofibrous membranes(B)

2.3.3 过滤机理 图11示出了纳米纤维膜在空气过滤测试后的纤维表面微观形貌.可见,与纯PLA纳米纤维膜相比,PLA@T/Z纳米纤维上吸附的NaCl颗粒明显增多.这是因为纯PLA纳米纤维膜可通过物理拦截和静电吸附捕获少量PMs.与纯PLA纳米纤维膜相比,除了普通的机械过滤外, $\text{TiO}_2$ 和ZIF-8纳米电介质的负载增强了PLA@T/Z纳米纤维膜的驻极体性能,使其对PMs表现出卓越的捕获能力<sup>[38]</sup>.此外,高表面电位显著提高了PLA@T/Z纳米纤维膜的静电吸附能力,ZIF-8的多孔结构提供了许多吸附位点,使PLA@T/Z纳米纤维膜对超细PMs具有优异的吸附能力<sup>[39]</sup>.基于这种独特的设计,本文制备的PLA@T/Z纳米纤维膜通过黏附和筛分对 $\text{PM}_{0.3}$ 具有很强的捕集能力,主要归功于偶极-偶极或感应偶极

力的协同效应[Scheme 4(A)和(B)]. 由 Scheme 4(C)可以看出, PLA@T/Z 纳米纤维膜压降降低主要由于纤维细化后引起的空气滑移效应. 由于气体分子的平均自由程与纤维直径相比非常小, 因此可以将气体视为连续流体, 忽略其分子结构. 当纤维直径达到纳米级时, 气体通道的长度接近或小于气体分子的平均自由程, 因此流体处于滑移流动状态, 气体分子会在纤维表面滑动, 从而使空气阻力显著降低. 因此, PLA 纳米纤维直径的降低有利于增强滑移效应, 降低空气阻力<sup>[40]</sup>.

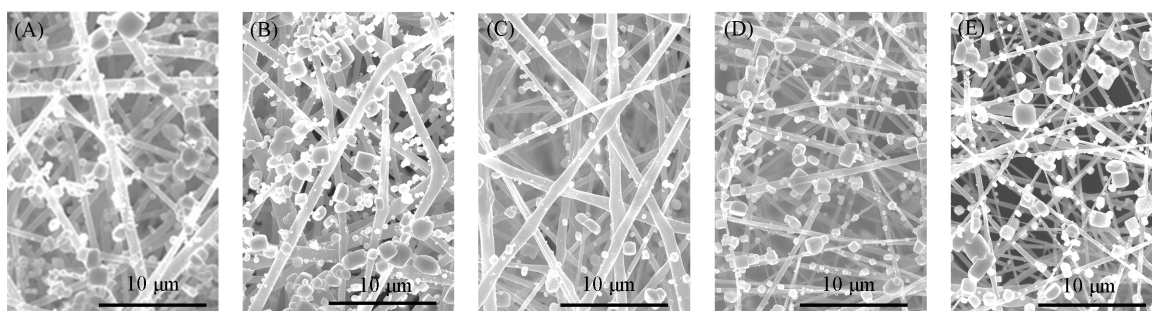
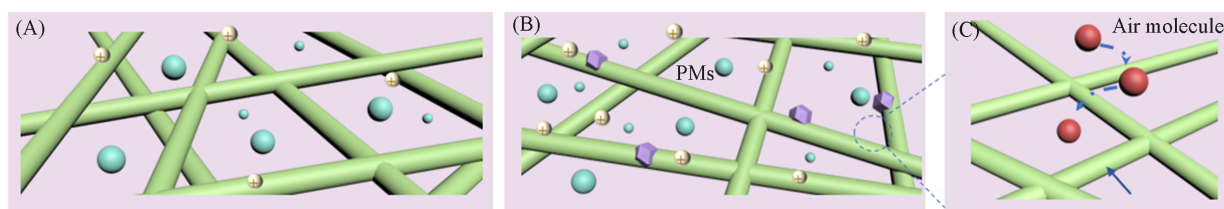


Fig. 11 SEM images of pure PLA(A), PLA@T(B), PLA@T/Z-2(C), PLA@T/Z-4(D) and PLA@T/Z-6(E) nanofibrous membranes after filtration



Scheme 4 Schematic diagram of pure PLA nanofibrous membrane(A) and PLA@T/Z nanofibrous membrane(B) for capturing PMs and mechanism of airflow slip effect induced by ultrafine nanofibers in PLA@T/Z nanofibrous membranes(C)

### 3 结 论

提出了一种有机-无机纳米杂化复合体系策略, 通过静电纺丝-电喷雾技术制备了 PLA@T/Z 纳米纤维膜. TiO<sub>2</sub> 纳米电介质可以提供较强的电子捕获能力, 能够提高摩擦层的表面电荷密度; ZIF-8 纳米晶体可以提供丰富的电荷捕获位点, 显著提高 PLA 纳米纤维膜的电活性和介电常数. 这种策略不仅提高了纳米纤维膜的电活性, 还增强了其过滤性能. PLA@T/Z 纳米纤维膜的表面电位和介电常数分别高达 8.5 kV 和 3.47. 此外, PLA@T/Z 纳米纤维膜的摩擦电输出电压和电流分别达到 17.9 V 和 29.8 nA (10 N, 1 Hz, 循环接触-分离测试下). PLA@T/Z 纳米纤维膜在仿人呼吸测试产生的循环振动中产生的输出电流高达 32.1 nA, PM<sub>0.3</sub> 过滤效率高达 96.2% (吸气和呼气流速分别为 81.6 L/min 和 11.0 L/min). 在气体流速为 85 L/min 时, PLA@T/Z 纳米纤维膜的 PM<sub>0.3</sub> 过滤效率达到 90.4% (压降为 175 Pa). 即使在 90%RH 的高湿度条件下, PLA@T/Z 纳米纤维膜也表现出很高的 PM<sub>0.3</sub> 过滤效率 (空气流速为 32 L/min 时, PM<sub>0.3</sub> 滤除效率为 90.8%). 因此, 自供能 PLA@T/Z 纳米纤维膜实现了长效净化空气污染物和实时监测呼吸状态的功能一体化.

### 参 考 文 献

- [1] Yang Y., Yang Y., Huang J., Li S., Meng Z., Cai W., Lai Y., *Adv. Fiber. Mater.*, **2023**, 5(4), 1505—1518
- [2] Zhou C., Han W., Yang X., Fan H., Li C., Dong L., Meng H., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 433, 134069
- [3] Hu M., Wang Y., Yan Z., Zhao G., Zhao Y., Xia L., Cheng B., Di Y., Zhuang X., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(24), 14093—14100
- [4] Cai C., Liu Y., Li L., Dong T., Chen W., Zhou Z., Li Q., Sun Y., Peng W., Wang J., Nie S., Li X., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 476, 146819
- [5] He W., Guo Y., Zhao Y., Jiang F., Schmitt J., Yue Y., Liu J., Cao J., Wang J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 423, 130247
- [6] Chen J., Guo C., Zhang Q., Wu X., Zhong L., Zheng Y., *J. Membrane Sci.*, **2023**, 675, 121545

- [ 7 ] Bui T. T., Shin M. K., Jee S. Y., Long D X., Hong J., Kim M., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, *640*, 128418
- [ 8 ] Liang C. Y., Li J., Chen Y., Ke L., Zhu J., Zheng L., Li X., Zhang S., Li H., Zhong G., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(49), 57636—57648
- [ 9 ] Li X. C., Tang M. K., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230311(李小川, 唐梦珂, 朱金佗, 何新建, 徐欢, 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230311)
- [ 10 ] Zhang Y. Y., Kang L. J., Han Z. L., Zhao S. Z., Zhao X. D., Cao J. S., Cheng Z. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, *38*(6), 1025—1032(张莹莹, 康立娟, 韩耀濂, 赵圣哲, 赵晓冬, 曹金山, 程志强. 高等学校化学学报, **2017**, *38*(6), 1025—1032)
- [ 11 ] Huang R. T., Zhu G. Y., Li X. Y., Tang D. Y., Zhang Y., Wang B., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230353(黄荣廷, 朱桂英, 李欣雨, 唐道远, 张勇, 王斌, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230353)
- [ 12 ] Song X. Y., Tang M. K., Wang C. M., Zhu J. T., Huang S., Xu H., He X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(2), 20230352(宋欣译, 唐梦珂, 王存民, 黄胜, 徐欢, 何新建. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(2), 20230352)
- [ 13 ] Wang Z., Zhao C., Pan Z., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2015**, *441*, 121—129
- [ 14 ] Zhao Y., Ming J., Cai S., Wang X., Ning X., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *465*, 133232
- [ 15 ] Hu R., Huang Q., Liu G., Jiao W., Yang Q., Wang X., Yu J., Ding B., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, *5*(6), 4372—4379
- [ 16 ] Shi S., Ming Y., Wu H., Zhi C., Yang L., Meng S., Si Y., Wang D., Fei B., Hu J., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(17), 2306435
- [ 17 ] Lan X., Chen X., Luo Y., Lai X., Bao Y., Chen X., Liu Y., Zheng H., Wang H., Tang Y., *Chem. Eng. Sci.*, **2023**, *279*, 118949
- [ 18 ] Lu Q., Chen H., Zeng Y., Xue J., Cao X., Wang N., Wang Z., *Nano Energy*, **2022**, *91*, 106612
- [ 19 ] Li C., Song W., Sun D., Zhang M., Zhang J., Chen Y., Ramakrishna S., Long Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *452*, 139428
- [ 20 ] Lee C., Cho C., Oh J H., *Compos. Part B Eng.*, **2023**, *255*, 110622
- [ 21 ] Yang T., Zhu X. J., Zhang Y., Ke L., Zhu J. T., Huang R. T., Li S. H., Zhu Y. B., Zhang S., Zhong G. J., Xu H., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, *260*, 129566
- [ 22 ] Zhu Q., Tang X., Feng S., Zhong Z., Yao J., Yao Z., *J. Membrane Sci.*, **2019**, *581*, 252—261
- [ 23 ] Wang Z. R., Yang T., Ke L., Huang R. T., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Metal Mine*, **2024**, *4*, 252—261(王志荣, 杨婷, 柯律, 黄荣廷, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 金属矿山, **2024**, *4*, 252—261)
- [ 24 ] Zhang M., Sun Y., Zhou X., Yang K., Sun L., Qi C., Zhang M., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *479*, 147595
- [ 25 ] Li X. Y., Zhu G. Y., Tang M. K., Li T., Wang C. M., Song X. Y., Zhang S., Zhu J. T., He X. J., Hakkarainen M., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(22), 26812—26823
- [ 26 ] Xu H., Ke L., Tang M. K., Shang H., Zhang Z., Xu W., Fu Y., Wang Y., Tang D., Huang D., Zhang S., Yang H., He X. J., Gao J., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2022**, *216*, 114—123
- [ 27 ] Kim M. P., Lee G., Noh B., Kim J., Kwak M. S., Lee K. J., Ko H., *Nano Energy*, **2024**, *119*, 109087
- [ 28 ] Sun J., Choi H., Cha S., Ahn D., Choi M., Park S., Cho Y., Lee J., Park T. E., Park J. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(7), 2109139
- [ 29 ] Wang Z. L., *Rep. Prog. Phys.*, **2021**, *84*(9), 342—345
- [ 30 ] Tang Y., Xu B., Gao Y., Li Z., Di T., Li M., Liu Y., Huang J., *Nano Energy*, **2022**, *103*, 107833
- [ 31 ] Ma H., Luo C., Zhao J., Shao Y., Zhang Y., Liu X., Li S., Yin B., Zhang K., Ke K., Zhou L., Yang M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(31), 37563—37570
- [ 32 ] Li J., Jiang Q., Sun L., Zhang J., Han Z., Xu S., Cheng Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *328*, 124969
- [ 33 ] Lee J., Lee K., Kim J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(1), 1620—1631
- [ 34 ] Zhu G. Y., Li X. Y., Wang A., Li T., Zhu X., Tang D., Zhu J. T., He X. J., Li H., Li S. H., Zhang Y., Wang B., Zhang S., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(40), 47145—47157
- [ 35 ] Wang C. M., Song X. Y., Li T., Zhu X., Yang S., Zhu J., He X., Gao J., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(31), 37580—37592
- [ 36 ] Wang Y., Zhang X., Jin X., Liu W., *Nano Energy*, **2023**, *105*, 108021
- [ 37 ] Peng Z., Shi J., Xiao X., Hong Y., Li X., Zhang W., Cheng Y., Wang Z., Li W. J., Chen J., Leung M., Yang Z., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 7835
- [ 38 ] Xie F., Wang Y., Zhuo L., Ning D., Yan N., Li J., Chen S., Lu Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *412*, 125260
- [ 39 ] Wang S., Luo L., Li Z., Jin C., Wang N., Wang D., Wu A., Yan H., Wang L., Tian C., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *430*, 128501
- [ 40 ] Jiang L., Zhu X., Li J., Shao J., Zhang Y., Zhu J., Li S. H., Zheng L., Li X., Zhang S., Li H., Zhong G. J., Xu H., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *339*, 126708

(Ed.: W, K, M)