

# 直接MOF化诱导电活性高透气聚乳酸 Janus纳纤滤膜

张龙<sup>1</sup>, 马良<sup>1</sup>, 徐超<sup>2</sup>, 吴洋<sup>2</sup>, 高娜<sup>2</sup>, 汪少振<sup>3</sup>,  
李欣雨<sup>3</sup>, 王存民<sup>3</sup>, 徐欢<sup>2</sup>, 张生辉<sup>2</sup>

(1. 湖北汽车工业学院汽车工程学院, 汽车动力传动与电子控制湖北省重点实验室, 十堰 442002;

2. 中国矿业大学材料与物理学院, 3. 安全工程学院, 徐州 221116)

**摘要** 通过微波辅助合成法高效可控制备了高介电纳米晶铅-富马酸金属有机框架(MOF-801), 利用“静电纺丝-喷雾”策略将MOF-801纳米晶锚定于聚乳酸纤维表面, 构筑了一种特殊的Janus结构. 高介电MOF-801纳米晶显著提高了聚乳酸纤维的驻极效果, 使聚乳酸(PLA)纤维膜具有高介电常数(2.5)和初始表面电势(5.6 kV)等高电活性及优异的电荷储存和再生能力. Janus结构具有多种过滤效应协同作用, 可分级捕获不同粒径的细颗粒物(PMs). 即使处于最高的气体流速下(85 L/min), 聚乳酸Janus纳纤滤膜(J-PLA/MOF)也可达到超高的PM<sub>0.3</sub>过滤效率(96.4%)和低空气阻力(121.5 Pa). 同时, 在100 Pa压差测试条件下, J-PLA/MOF纤维膜的气体分子通过速率最高可达225.1 mm/s, 明显高于Normal PLA(气体分子透过速率102.2 mm/s). 由于适量高表面活性MOF-801纳米晶的锚定, J-PLA/MOF纤维膜的力学性能有所改善, 其抗拉强度和杨氏模量分别高达4.7 MPa和100.3 MPa. 本文制备的J-PLA/MOF可降解纤维膜在超细PMs过滤研究中具有广阔的应用前景.

**关键词** 超细颗粒物; 聚乳酸纤维; 金属有机框架化; Janus结构; 透气性

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250215

## Highly Electroactive and Permeable Janus Filter Membranes by Direct MOF Functionalization of PLA Nanofibers

ZHANG Long<sup>1</sup>, MA Liang<sup>1</sup>, XU Chao<sup>2</sup>, WU Yang<sup>2</sup>, GAO Na<sup>2</sup>, WANG Shaozhen<sup>3</sup>,  
LI Xinyu<sup>3</sup>, WANG Cunmin<sup>3</sup>, XU Huan<sup>2</sup>, ZHANG Shenghui<sup>2\*</sup>

(1. School of Automobile Engineering, Hubei Key Laboratory of Automotive Power Train and  
Electronic Control, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China;

2. School of Materials Science and Physics, 3. School of Safety Engineering, China University of  
Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract** Developing high-performance air filtration materials is of great significance in the increasingly harsh air environment. In this study, nanocrystalline metal-organic framework-801 (MOF-801) was efficiently and controllably

收稿日期: 2025-07-31. 网络首发日期: 2025-09-16.

联系人简介: 张生辉, 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米及复合材料方面的研究. E-mail: zhangshenghui@cumt.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2024YFC3015003, 2023YFC3011704)、国家能源集团重点科技攻关项目(批准号: E210100285)、中国矿业大学研究生创新计划项目(批准号: 2024WLKXJ140, 2024WLJCRCZL276, 2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL272, 2024WLJCRCZL195)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2024-10967, 2024-10958)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program, China(Nos.2024YFC3015003, 2023YFC3011704), the Key Research and Development Project of CHN Energy Investment Group, China(No.E210100285), the Graduate Innovation Program of China University of Mining and Technology(Nos.2024WLKXJ140, 2024WLJCRCZL276, 2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL272, 2024WLJCRCZL195) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Nos.2024-10967, 2024-10958).

prepared *via* microwave-assisted synthesis. Subsequently, an electrospinning-electrospray strategy was employed to anchor the MOF-801 nanocrystals onto the surface of poly (lactic acid) (PLA) fibers while designing a unique Janus structure. The high-dielectric MOF-801 nanocrystals significantly enhanced the electret effect of PLA fibers, imparting high dielectric constant (2.5) and initial surface potential (5.6 kV) to the PLA fibrous membrane, along with excellent charge storage and regeneration capabilities. The Janus structure exhibits synergistic effects of multiple filtration mechanisms, enabling hierarchical capture of particulate matters (PMs) with different particle sizes. Even under the highest airflow rate (85 L/min), the J-PLA/MOF fibrous membrane achieved ultra-high PM<sub>0.3</sub> filtration efficiency (96.4%) and low air resistance (121.5 Pa). Additionally, under a differential pressure of 100 Pa, compared to the low air permeability (102.2 mm/s) exhibited by Normal PLA, the air permeability rate of the J-PLA/MOF fibrous membrane could reach up to 225.1 mm/s. Due to the anchoring of an appropriate amount of highly surface-active MOF-801 nanocrystals, the mechanical properties of the J-PLA/MOF fibrous membrane were improved, with tensile strength and Young's modulus reaching as high as 4.7 MPa and 100.3 MPa, respectively. The J-PLA/MOF biodegradable fibrous membranes designed in this study held great potential for applications in ultrafine PMs filtration.

**Keywords** Ultrafine particulate matter; Poly (lactic acid) fiber; Metal-organic framework functionalization; Janus structure; Air permeability

在全球工业化快速推进背景下,空气颗粒物(PMs)污染作为威胁公共健康与生态安全的复合型环境问题备受关注<sup>[1]</sup>. 其中,空气动力学粒径 $\leq 0.3 \mu\text{m}$ 的超细颗粒物(PM<sub>0.3</sub>)因高比表面积特性,易吸附重金属、病原微生物等有毒有害物质,且能突破呼吸道屏障沉积于肺泡并进入血液循环,诱发呼吸系统疾病、心血管损伤及免疫功能紊乱<sup>[2,3]</sup>. 世界卫生组织数据显示,全球每年约700万人因PMs暴露过早死亡,PM<sub>0.3</sub>相关健康风险占比超40%. PM<sub>0.3</sub>在大气中作为病原体载体,通过形成稳定气溶胶延长病毒等微生物存活时间并扩大传播范围,新冠疫情研究证实其浓度升高与病毒跨区域传播效率正相关<sup>[4]</sup>;其长距离迁移特性还导致水体、土壤重金属富集及微生物群落结构改变,威胁生态系统功能<sup>[5]</sup>. 空气过滤技术可通过调控材料孔径、表面电荷及催化活性等性能,实现对不同粒径颗粒物的高效拦截和吸附,同时集成抗病毒功能阻断“颗粒物-病原体-人体”传播链,是去除超细PMs,阻止病毒传播的核心手段<sup>[6]</sup>.

传统的过滤材料一般采用不可降解的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚丙烯(PP)通过熔喷的方式制备. 虽然其具有可规模化制备及空气过滤效率高等优点,但是其缺点也不可忽略,如不可降解性、电荷易耗散及透气性差等. 废弃的过滤材料,即“白色污染”对于环境来说是一个巨大的威胁<sup>[7]</sup>. 聚乳酸(PLA)作为一种生物可降解的环境友好型高分子材料,因具有良好的生物相容性、优异的力学性能以及出色的加工性能而被广泛研究<sup>[8]</sup>. 然而,其仍然存在自身电活性低、驻极性能差、电荷耗散快等不足,同时,空气过滤效率、压降以及透气性这3个参数不能同时达到理想的效果. 这对于聚乳酸基滤材是一个相当大的挑战<sup>[9-11]</sup>.

为解决上述问题,研究人员通过加入高介电的电介质以提高PLA纤维膜的介电常数,进而改善PLA纤维的驻极效果来优化PLA纤维对PMs的过滤效率. Li等<sup>[12]</sup>利用静电诱导立构复合化,同时引入纳米电介质Ag-TiO<sub>2</sub>,显著改善了PLA纤维膜的电活性,获得了高效低阻的聚乳酸纳米纤维膜. Ke等<sup>[13]</sup>通过引入纳米颗粒掺杂二氧化钛(Zn-TiO<sub>2</sub>)于PLA纤维内,大幅度改善了PLA纤维膜的驻极体性能,同时赋予其抗菌性能. 尽管目前PLA纤维膜的改性已经取得了较大进展,但PLA纤维膜仍存在不能同时兼顾空气过滤效率、压降和透气性. 此外,PLA纤维膜的电荷易耗散,过滤效率易降低,极大地阻碍了PLA纤维膜的实际应用.

针对上述PLA滤膜的瓶颈问题,本文合成了一种具有Janus结构的微/纳米纤维膜(材料两侧在化学组成、物理化学性质或功能上存在显著的不对称性),即将高介电纳米晶锆-富马酸金属有机框架(MOF-801)锚定于PLA纤维表面(J-PLA/MOF纤维膜). MOF-801纳米晶具有超高的比表面积(754 m<sup>2</sup>/g)、大量的极性官能团以及金属吸附位点. 通过“静电纺丝-喷雾”方法将其锚定于PLA纳米

纤维层,显著改善了PLA纤维膜的电活性,如介电常数(1.3~2.5)和初始表面电势(0.9~5.6 kV).此外,通过自组装的摩擦纳米发电机(TENG),锚定了高介电MOF-801纳米晶的PLA纤维膜实现了优异的电荷储存和再生性能.值得注意的是,Janus结构具有多种过滤效应协同作用,有效兼顾了空气过滤效率、压降和透气性.即使在最高的气体流速下(85 L/min),J-PLA/MOF纤维膜对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率仍然高达96.4%,压降仅有121.5 Pa.在100 Pa的压差下,J-PLA/MOF纤维膜展现了卓越的透气性,空气透过率达到225.1 mm/s.力学性能测试结果表明,随着适量高介电MOF-801纳米晶的引入,PLA纤维膜的力学性能得到显著改善,这对于J-PLA/MOF纤维膜的实际应用具有重要意义.J-PLA/MOF纤维膜凭借其生物可降解、高效低阻及高透气性等优势在滤除超细PMs等空气过滤领域具有巨大的潜力和广阔的应用前景.

## 1 实验部分

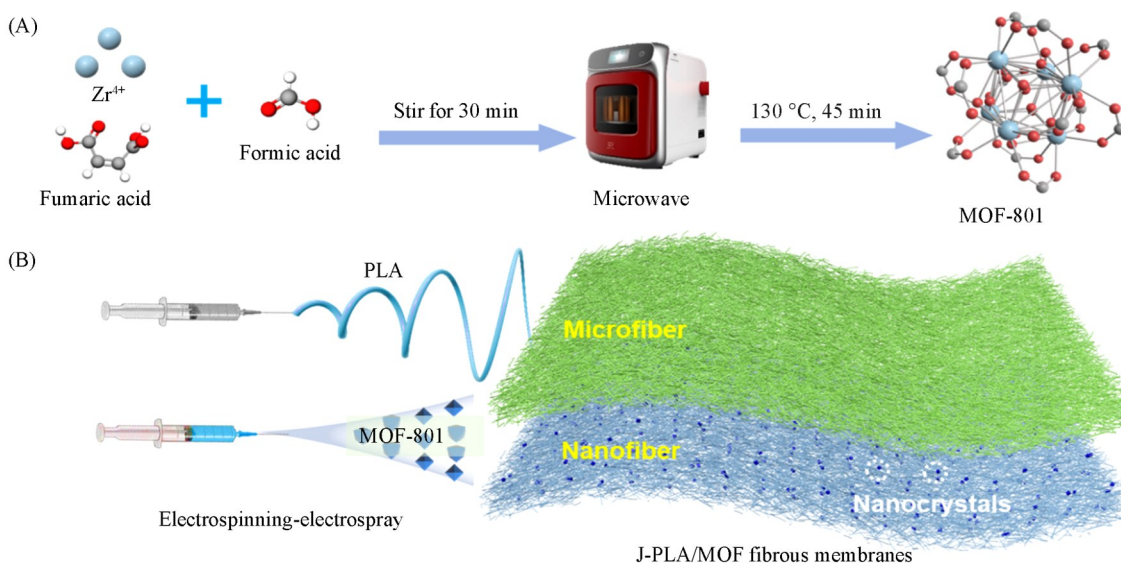
### 1.1 试剂与仪器

聚乳酸(PLA,分子量163000),泰国道达尔柯碧恩公司;八水合氧氯化锆[ZrOCl<sub>2</sub>·8(H<sub>2</sub>O),纯度>99.5%]和反丁烯二酸(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯)、*N,N*二甲基甲酰胺(DMF,纯度>99%)、二氯甲烷(DCM,纯度>99%)、甲酸(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,纯度>99.5%)和无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,纯度>99.5%),上海麦克林生化科技有限公司.

SU8220型扫描电子显微镜(SEM),日本日立(Hitachi)公司;D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国布鲁克AXS公司;Spectrum 3型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer公司;FMX003型静电测试仪,深圳市依工斯诺科恩静电有限公司;WK-6500B型介电测试仪,英国Wayne Kerr Electronic公司;Keithley6514型和Keithley2400型静电计,美国泰克Tektronix公司;TSI Model 3910 Nanoscan SMPS型纳米颗粒粒径谱仪、Model 8026型粒子发生器及AP800型微压计,美国TSI公司;Testo 450-V1型流量计,德国德图集团;YG461E-III型气体透过率测试仪,常州第二纺织仪器厂有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 MOF-801纳米晶的合成 采用微波辅助合成法制备高介电MOF-801纳米晶[合成路线见Scheme 1(A)].将0.41 g ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O溶解于70 mL DMF中,超声磁力搅拌30 min;向该溶液中加入



**Scheme 1** Preparation of MOF-801 nanocrystals and J-PLA/MOFs

(A) Preparation of high dielectric nanocrystals MOF-801 by microwave-assisted synthesis; (B) schematic diagram of preparation of J-PLA/MOF fibrous membranes.

0.15 g 富马酸和 10 mL 甲酸后, 将混合液转移至微波合成仪中, 在 1000 W 功率及 130 °C 的条件下反应 45 min; 待反应体系冷却至室温后, 通过离心分离收集产物. 所得粉末依次使用 DMF 和无水乙醇各洗涤 3 次, 并于 100 °C 真空干燥 12 h 进行活化.

1.2.2 J-PLA/MOF 纤维膜的制备 将 1.00 g PLA 溶解在 10 mL DMF/DCM(体积比 3/7)混合溶液中, 均匀搅拌 12 h, 得到 PLA 纺丝溶液; 将 MOF-801 纳米晶(分别为 PLA 质量的 0, 3%, 6% 和 9%)和适量的 CTAB 分别加入到 10 mL 无水乙醇中, 以 600 W 的功率超声处理 30 min, 使 MOF-801 纳米晶均匀分散, 得到 MOF-801 电喷雾分散液; 采用静电纺丝机制备纳米纤维膜, 设置纺丝和喷雾参数为: 施加正电压 30 V(+18 V, -12 V), 收集距离均为 13 cm, 纺丝推进速度为 1 mL/h, 纺丝量为 1.5 mL, 喷雾推进速度为 0.5 mL/h, 纺丝量为 0.6 mL(喷雾于纺丝进行至一半时加入, 形成 Janus 结构), 辊筒转速为 800 r/min, 环境温度为(25±3) °C, 空气相对湿度为(30±5)%. 得到的纤维膜根据 MOF-801 纳米晶的含量分别命名为 Normal PLA, J-PLA/MOF3, J-PLA/MOF6, J-PLA/MOF9. 裁取半径为 6 cm 的圆形纤维膜进行测试. J-PLA/MOF 纤维膜的制备过程见 Scheme 1(B).

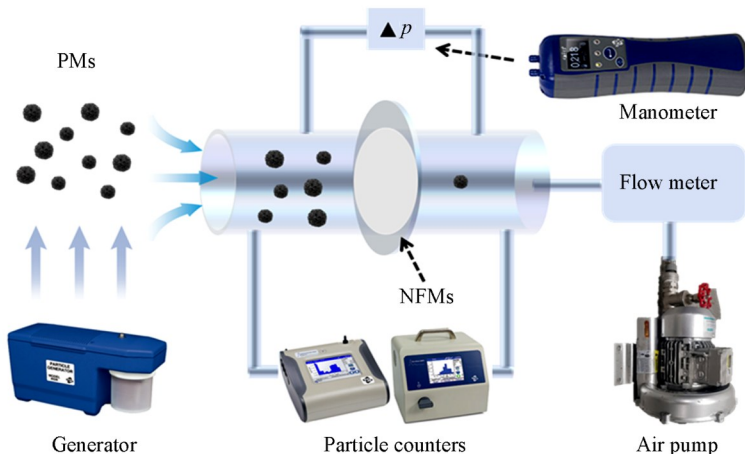
1.2.3 TENG 输出性能测试 将面密度为 30 g/m<sup>2</sup>的 PLA 无纺布浸入 1%(质量分数)碳纳米管分散液中, 超声处理 10 min 制备导电膜. 以此导电膜同时充当正摩擦层和顶电极, 以 J-PLA/MOF 纤维膜及其导电基底分别作为负摩擦层和底电极, 组装了 TENG. TENG 的输出信号采用 Keithley 2400 型和 Keithley 6514 型静电计进行测量.

1.2.4 空气过滤性能测试 采用 YG461E-III 型气体透过率测试仪测定 J-PLA/MOF 纤维膜的透气性. 通过自行搭建的过滤系统(Scheme 2)评估 J-PLA/MOF 纤维膜的过滤性能: 利用 Model 8026 型粒子发生器产生粒径为 0~300 nm 的氯化钠气溶胶; 由 TSI Model 3910 型纳米颗粒粒径谱仪测量过滤前后颗粒浓度, 采用 TSI Model AP800 型微压计测定压降  $\Delta p$ (Pa), 气体流速分别为 10, 32, 65 和 85 L/min. 颗粒过滤效率( $\eta$ , %)和品质因子(QF, Pa<sup>-1</sup>)的计算公式如下:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中:  $c_0$  和  $c$  分别是纤维膜过滤前后的颗粒浓度.



Scheme 2 Homemade filtration system for evaluating the filtration performance of J-PLA/MOF fibrous membranes

## 2 结果与讨论

### 2.1 MOF-801 纳米晶的微观结构表征和化学分析

2.1.1 MOF-801 纳米晶的微观结构表征 图 1 为微波辅助法制备的 MOF-801 纳米晶的微观结构表征结

果. 图1(A)为MOF-801纳米晶的数码照片, 可见其呈白色粉末状. 图1(B)和(C)为不同倍率的SEM照片. 由图1(B)和(C)可见, MOF-801纳米晶结构完整, 呈规则的八面体形状, 且大小均一, 平均直径仅为256 nm[图1(D)]. 这主要归因于微波辅助合成法受热均匀, 高效稳定的特点<sup>[14]</sup>. 由图1(E)的EDS扫描分布图可以看出, MOF-801纳米晶的3种代表性元素C, O和Zr的原子分数分别为69.61%, 24.55%和5.85%. 图1(F)为MOF-801纳米晶的氮吸附-脱附等温线. 计算结果表明, 其BET比表面积高达754 m<sup>2</sup>/g, 这对于高效拦截和吸附直径较小的PMs至关重要<sup>[15]</sup>.

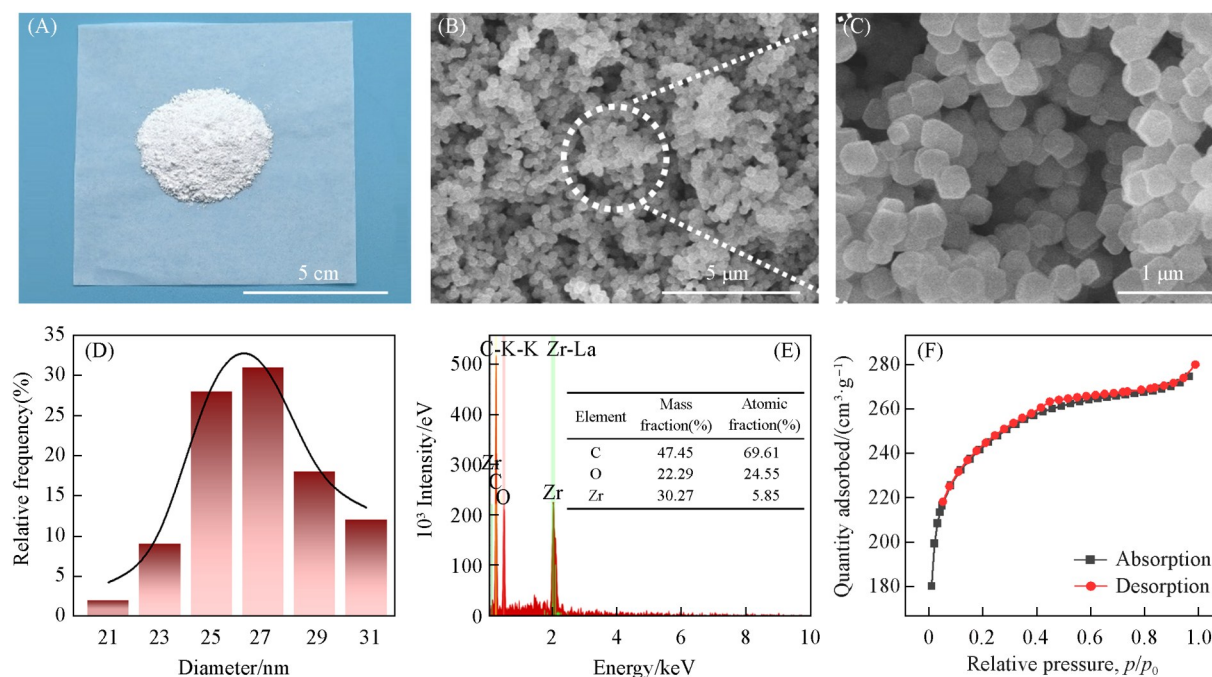


Fig. 1 Microscopic characterization of MOF-801 nanocrystals

(A) Digital photograph; (B) low-magnification SEM image; (C) high-magnification SEM image; (D) histogram of measured nanocrystal diameter distribution; (E) EDS elemental distribution map; (F) nitrogen adsorption-desorption isotherm.

2.1.2 MOF-801 纳米晶的化学分析 图2(A)为MOF-801纳米晶的FTIR光谱图. 其中1397, 1582和1658 cm<sup>-1</sup>处C=O—O键的吸收峰证实了反丁烯二酸羧基与Zr<sup>4+</sup>离子的配位<sup>[16]</sup>; 1207和1102 cm<sup>-1</sup>处的特征峰归属于反丁烯二酸中的—C=O—OH和—C—O—键. 此外, 通过XRD谱表征了MOF-801纳米晶的晶相分布. 由图2(B)可以观察到, MOF-801纳米晶结晶良好, 两个主要特征峰位于8.5°和9.8°附近, 分别对应于MOF-801的(111)和(002)晶面<sup>[17,18]</sup>.

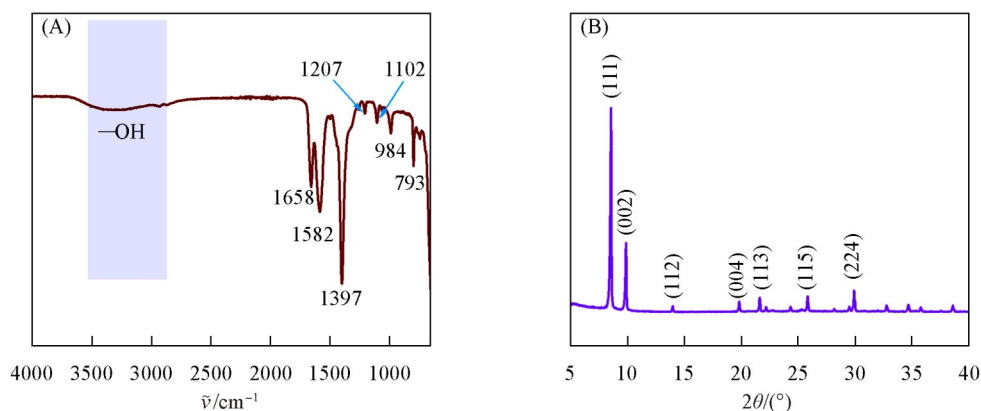


Fig. 2 FTIR spectrum(A) and XRD pattern(B) of MOF-801 nanocrystals

## 2.2 J-PLA/MOF 纤维膜的微观结构表征和化学分析

2.2.1 J-PLA/MOF 纤维膜的微观结构表征 通过“静电纺丝-喷雾”方法将 MOF-801 纳米晶锚定于 PLA 纤维表面, 提高静电纺丝过程中的静电力, 从而达到纤维细化的效果<sup>[19,20]</sup>. 通过在纺丝过程中进行静电喷雾, 细化纤维使其形成 Janus 纤维. 图 3(A<sub>1</sub>)~(D<sub>2</sub>) 分别为 Normal PLA, J-PLA/MOF3, J-PLA/MOF6 和 J-PLA/MOF9 的 SEM 照片. 可以看出, Normal PLA 纤维交错排列, 表面光滑, 且大都为较粗的纤维, 其平均直径( $\bar{d}$ )高达 1132 nm[图 3(E)]. 随着 MOF-801 纳米晶的锚定, 纤维表面出现均匀的 MOF 突起, 且随着锚定量的增加, MOF 突起也逐渐增多, 分布于较细的纤维表面[图 3(F)~(H)]. 同时, 随着 MOF-801 纳米晶锚定量的增加(0~6%), 纤维直径逐渐减小至 869 nm, 这可能是由于纺丝过程中 MOF-801 纳米晶分散液的高导电性导致纺丝过程中静电力增强, 从而对纤维产生了拉伸效应. 然而, 继续增加 MOF-801 纳米晶的锚定量则会导致其分散不均匀, 并在纤维表面团聚, 从而减小了拉伸效应的作用<sup>[21]</sup>. 纤维的细化可能会提升 PLA 纤维膜的过滤效率: 在过滤过程中, PMs 会做无规则的布朗运动. PLA 细化纤维形成的纤维膜具有更大的比表面积, 为 PMs 的扩散提供了更多的机会和空间. 当 PMs 在布朗运动下与纤维表面接触时, 就更容易被吸附或截留, 进而提高了对 PMs 的过滤效果.

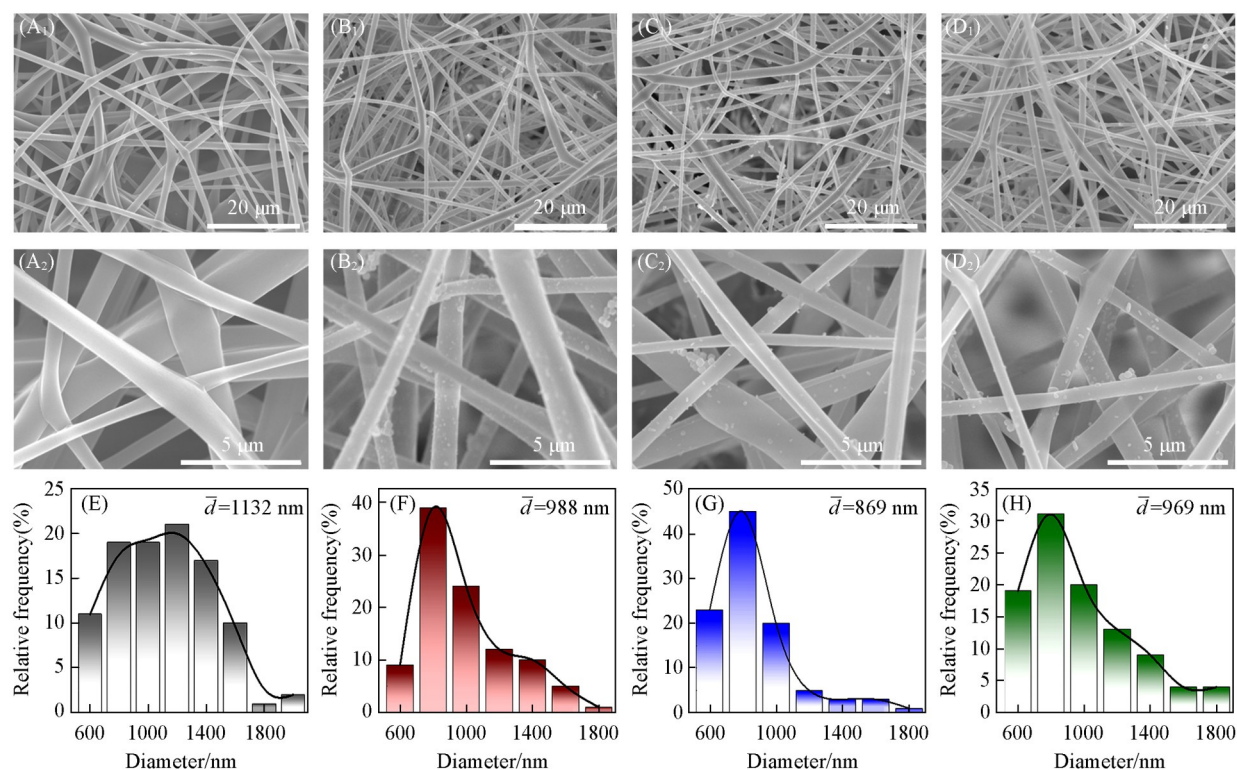


Fig. 3 SEM images(A<sub>1</sub>—D<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>—D<sub>2</sub>) and corresponding fiber diameter histograms(E—H) of Normal PLA(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E), J-PLA/MOF3(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, F), J-PLA/MOF6(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, G) and J-PLA/MOF9(D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, H)

2.2.2 J-PLA/MOF 纤维膜的化学分析 对 J-PLA/MOF6 进行 EDS 元素扫描并分析了 C, O 和 Zr 3 种主要元素的含量[图 4(A)和(B)], 结果表明, C, O, Zr 的原子分数分别为 81.33%, 16.33% 和 2.34%, 证实了 MOF-801 纳米晶的锚定. 图 4(C)示出了 J-PLA/MOF 纤维膜的 FTIR 光谱. 可以看出, 相较于 Normal PLA, J-PLA/MOF 纤维膜的特征峰面积有所增大, 表明特征峰的强度增强. J-PLA/MOF 在 2922 和 1600 cm<sup>-1</sup> 附近出现了新的特征峰, 分别归属于 CTAB 中—CH<sub>2</sub>—的反对称伸缩振动以及 MOF-801 纳米晶中有机配体的苯环 C=C 伸缩振动. 此外, 由 J-PLA/MOF 纤维膜的 XRD 谱[图 4(D)]可以看出, 与 Normal PLA 相比, J-PLA/MOF 纤维膜出现了 MOF-801 纳米晶的特征峰(8.5°附近), 进一步证实了 MOF-801 纳米晶的锚定.

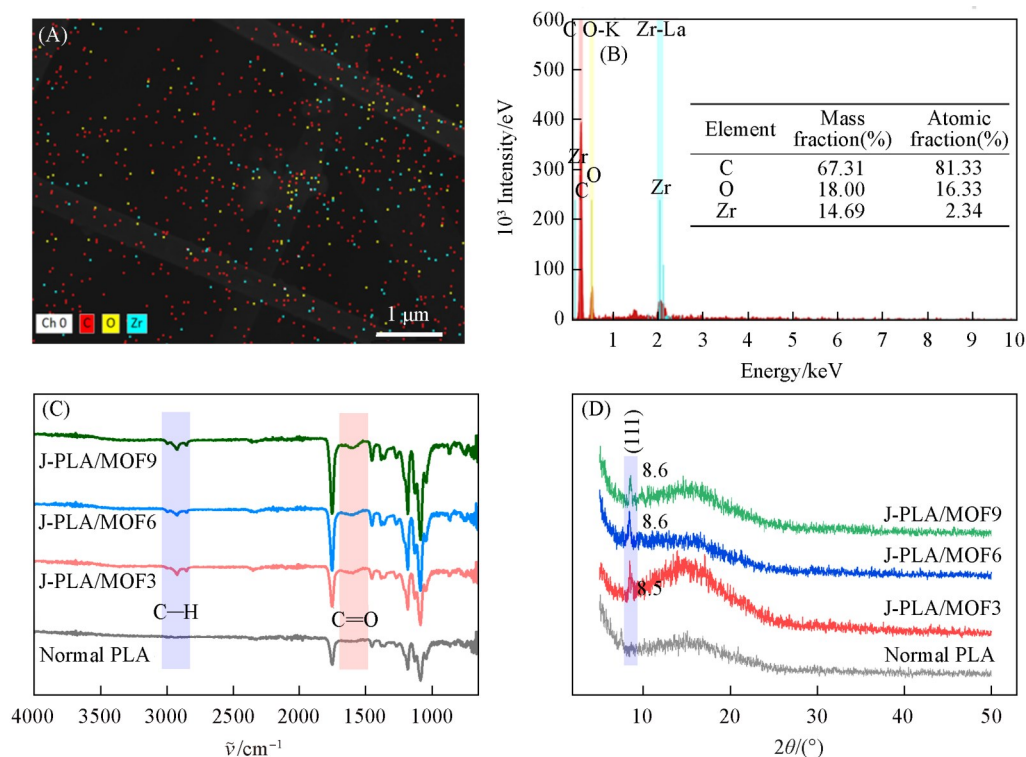


Fig. 4 Chemical analysis of J-PLA/MOF fibrous membranes

EDS element scan image(A) and EDS elemental distribution map(B) of C, O and Zr; (C) FTIR spectrum in the range of 4000—650  $\text{cm}^{-1}$ ; (D) XRD patterns in the range of  $5^\circ$ — $50^\circ$ .

## 2.3 J-PLA/MOF 纤维膜的电话性和空气过滤性能

2.3.1 J-PLA/MOF 纤维膜的电话性 作为 PMs 拦截和吸附效应中必不可少的一环, 静电吸附效应主要应用于过滤超细的 PMs (如  $\text{PM}_{0.3}$ ), 引入高介电 MOF-801 纳米晶可以有效提高纤维膜的电话性. 图 5(A) 为 J-PLA/MOF 纤维膜介电常数的测试结果. 可以看出, 在频率为 1 kHz 时, Normal PLA 的介电

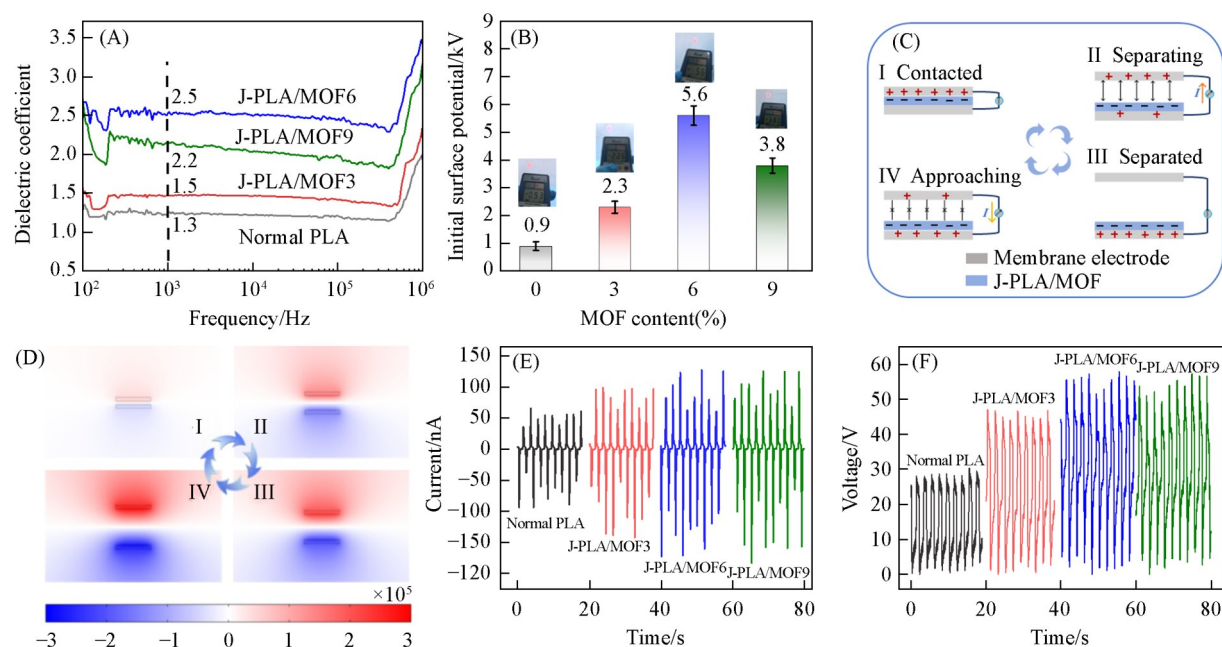


Fig. 5 Electroactivity of J-PLA/MOF fibrous membranes

(A) Dielectric constant; (B) initial surface potential; (C) schematic diagram of homemade TENG operation; (D) COMSOL simulation of potential changing during TENG operation; (E) short-circuit current during TENG operation; (F) open-circuit voltage.

常数仅为 1.3, 而锚定了高介电 MOF-801 纳米晶的 PLA 纤维膜的介电常数最高可达 2.5 (J-PLA/MOF6). J-PLA/MOF 纤维膜介电常数提高的可能原因如下: (1) MOF-801 纳米晶的结构中含有大量极性官能团, 其在电场作用下易发生取向极化, 使材料整体极化能力增强. 同时, PLA 分子链的极性酯基(—COO—)可与 MOF-801 纳米晶的极性基团形成氢键或偶极-偶极作用, 进一步固定偶极子取向, 强化极化效应<sup>[22]</sup>. (2) MOF-801 纳米晶(高介电常数相)与 PLA(低介电常数相)的介电常数和电导率差异显著, 在外加电场下, 电荷会在界面处积累, 产生界面极化, 导致介电常数显著增加<sup>[23]</sup>. (3) 金属离子( $Zr^{4+}$ )在电场中可发生电子云畸变(电子极化)和离子位移(离子极化), 周围的极性配体可通过静电作用增强局部电场, 间接提升极化能力<sup>[24]</sup>. 图 5(B)示出了 J-PLA/MOF 纤维膜的初始表面电势. Normal PLA 的初始表面电势仅有 0.9 kV; 随着 MOF-801 纳米晶的锚定, J-PLA/MOF 纤维膜的初始表面电势显著提升, 最高可达 5.6 kV (J-PLA/MOF6). 这归因于 J-PLA/MOF 纤维膜介电常数的提高.

同时, 高介电纳米晶的锚定可以显著提高纤维膜的电荷储存能力和再生能力<sup>[25,26]</sup>. 将 J-PLA/MOF 纤维膜与电极膜组成 TENG, 通过接触-分离的方式进行摩擦生电<sup>[27,28]</sup>. 图 5(C)为自组装 TENG 的工作示意图. 此外, 通过 COMSOL 软件模拟了 TENG 在工作时周围电势的变化情况[图 5(D)]. 为了测试 J-PLA/MOF 纤维膜的电荷储存和再生能力, 通过静电计测试了其短路电流和开路电压[图 5(E)和(F)]. 与 Normal PLA 表现出的短路电流(65.3 nA)和开路电压(30.6 V)相比, J-PLA/MOF 纤维膜的短路电流和开路电压都显著增加, 其中 J-PLA/MOF6 表现出最优异的电荷储存和再生能力, 短路电流和开路电压都最高, 分别达到 126.0 nA 和 57.9 V. 上述测试结果表明 J-PLA/MOF 具有优异的电活性, 展现了出色的电荷储存和再生能力, 兼具使用持久性和稳定性.

**2.3.2 J-PLA/MOF 纤维膜的空气过滤性能** 由于 J-PLA/MOF 纤维膜具有出色的电活性和 TENG 性能, 表现出优异的空气过滤性能和使用稳定性<sup>[29]</sup>. 图 6(A)~(D)示出了在 10~85 L/min 气体流速下 J-PLA/MOF 的空气过滤性能. 在不同气体流速下的空气过滤效率与电活性呈正相关. 其中, J-PLA/MOF6 的空气过滤效率皆为最高, 相对于最低的 Normal PLA, 其效率增量分别为 14%, 16%, 19%, 21% (10~85 L/min). 随着 MOF-801 纳米晶的锚定, J-PLA/MOF 的压降也大幅降低. 在 85 L/min 高气体流速下, Normal PLA 的压降高达 254.7 Pa, 而 J-PLA/MOF6 的压降仅为 121.5 Pa, 降低了 52.3%. 为了可视化在不同气体流速下各个样品的空气过滤性能, 计算了其品质因子(QF). 由图 6(E)可知, J-PLA/MOF6 在各个气体流速下都展现出最优异的综合空气过滤性能. 为了分别验证 MOF-801 纳米晶与 Janus 结构对 PLA 纤维膜空气过滤性能的影响, 本文还制备了 2 个对比样品, 即仅采用静电纺丝-喷雾策略制备的 PLA/MOF6(6%)和没有 MOF-801 纳米晶修饰的 PLA 纤维膜(仅为直径不同的双层结构, 记作 Janus-PLA). 在 85 L/min 的高气体流速下, 测试了 Normal PLA, J-PLA/MOF6, Janus-PLA 和 PLA/MOF6 对  $PM_{0.3}$  的过滤效率以及相对应的压降. 由图 6(F)可见, 与 Normal PLA 相比, PLA/MOF6 和 Janus-PLA 的空气性能皆有所提升. 其中, PLA/MOF6 对  $PM_{0.3}$  的空气过滤效率比 Janus-PLA 更加优异, 高达 92.5%, 而压降却恰好相反, Janus-PLA 的压降仅有 153.4 Pa. 归功于 MOF-801 纳米晶的锚定和 Janus 结构的双重作用, J-PLA/MOF6 在  $PM_{0.3}$  空气过滤效率以及压降测试中皆达到了最理想的水平(96.4%, 121.5 Pa).

此外, 为了证实 J-PLA/MOF 纤维膜的使用稳定性和耐久性, 测试了在气体流速为 32 L/min 时, J-PLA/MOF6 的长效空气过滤效率[图 6(G)]. 经过 240 min 的使用(每 30 min 测试一次过滤效率), J-PLA/MOF6 对  $PM_{2.5}$  和  $PM_{0.3}$  的空气过滤效率仍然能够分别达到 99.99% 和 97% 以上. 纤维膜的高透气性对于高性能过滤材料的实际应用具有重要意义. 图 6(H)示出了压差为 100 Pa 时, J-PLA/MOF 纤维膜的透气性. 与 Normal PLA 较低的气体分子通过速率(102.2 mm/s)相比, J-PLA/MOF 纤维膜的透气速率均大幅度提升, 其中, J-PLA/MOF6 表现出最优异的透气性, 气体分子通过速率高达 221.5 mm/s.

由于具有特殊的 Janus 结构, J-PLA/MOF 纤维膜分为微米纤维层和纳米纤维层(同时锚定 MOF-801 纳米晶). 微米纤维层仅通过物理拦截去阻挡直径较大的颗粒物, 如  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$ , 而纳米纤维层通过高介电 MOF-801 纳米晶以及细化的纤维通过多种过滤效应协同作用(物理拦截、布朗运动、静电吸附

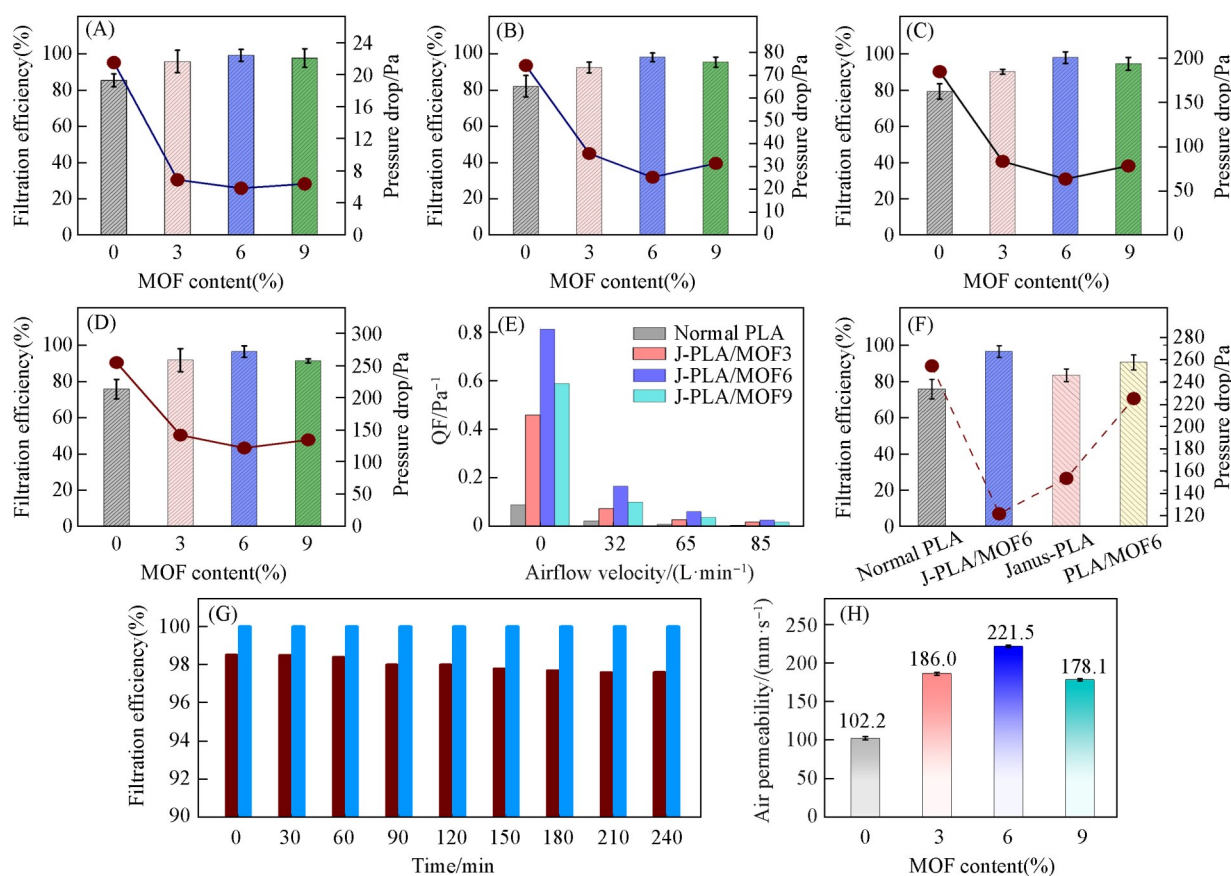


Fig. 6 Testing of the filtration performance of J-PLA/MOF fibrous membranes

(A)—(D) Air filtration efficiency and corresponding pressure drop at airflow rate of 10 L/min (A), 32 L/min (B), 65 L/min (C) and 85 L/min (D) of J-PLA/MOF. (E) QF at different airflow rates; (F) air filtration performance of Normal PLA, J-PLA/MOF6, Janus-PLA and PLA/MOF6 at an airflow rate of 85 L/min; (G) results of long-term air filtration test of J-PLA/MOF6; (H) results of air permeability test under 100 Pa differential pressure of J-PLA/MOF.

以及活性吸附)来过滤直径较小的PMs,如 $PM_{0.3}$ .这种Janus结构加上MOF-801纳米晶的锚定既保证了低空气阻力和高透气性,又显著提升了PLA纤维膜的空气过滤效率.

#### 2.4 J-PLA/MOF纤维膜的力学性能

力学性能的优劣决定了纤维膜是否能够实际应用.图7(A)示出了J-PLA/MOF纤维膜的应力-应变曲线.随着MOF-801纳米晶的锚定,J-PLA/MOF纤维膜的应力和应变均显著增加.图7(B)示出了J-PLA/MOF纤维膜的拉伸强度和最大力伸长率.与Normal PLA(2.7 MPa, 5.9%)相比,J-PLA/MOF6的拉伸强度和最大力伸长率(4.7 MPa, 10.4%)分别提高了43%和37%.此外,还测试了J-PLA/MOF纤维

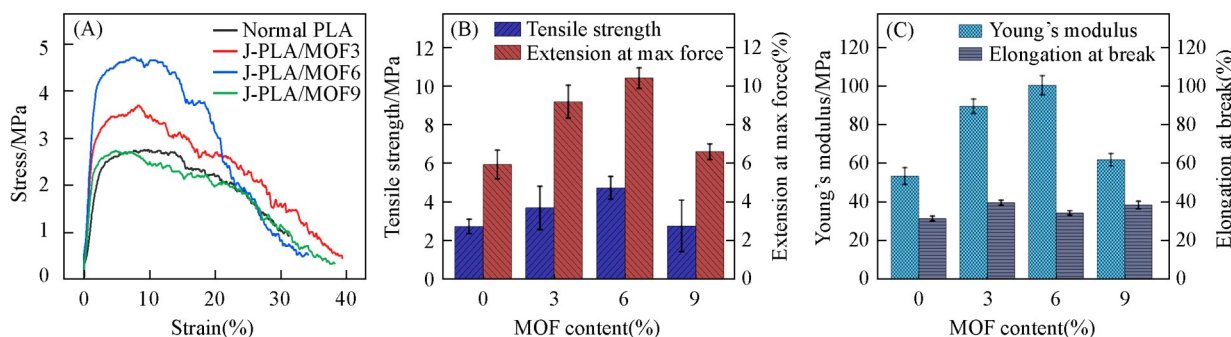


Fig. 7 Stress-strain curves(A), tensile strength and extension at max force(B) and Young's modulus and elongation at break(C) of J-PLA/MOF fibrous membranes

膜的杨氏模量和断裂伸长率[图7(C)],其中,Normal PLA的性能最差,分别为53.2 MPa和31.2%,而J-PLA/MOF6和J-PLA/MOF3的杨氏模量和断裂伸长率分别高达100.3 MPa和39.4%。

静电喷雾引入的MOF-801纳米晶可以作为成核位点,在纺丝过程中促进PLA溶液的分散,形成更细的纤维。细纤维的高长径比和密集堆积结构可增加纤维间的物理缠结,提升膜的整体强度。然而,过多的MOF-801纳米晶锚定可能导致团聚的增多以及界面脱粘,从而导致力学性能变差<sup>[30]</sup>。J-PLA/MOF6展现了最优异的力学性能,这对于实际应用以及未来的应用扩展打下了坚实的基础。

### 3 结 论

通过微波辅助法制备出高介电常数MOF-801纳米晶,随之利用“静电纺丝-喷雾”策略将MOF-801纳米晶锚定于PLA纤维表面并设计出特殊的Janus结构。高表面活性MOF-801纳米晶赋予PLA纤维优异的驻极效果,使J-PLA/MOF纤维膜相较于Normal PLA表现出更高的介电常数(1.3→2.5)和初始表面电势(0.9→5.6 kV)等高电活性。此外,高介电MOF-801纳米晶增强了纤维膜的电荷储存和再生能力。该J-PLA/MOF纤维膜具有多种过滤效应协同作用捕获不同粒径的PMs。尤其对于超细颗粒物PM<sub>0.3</sub>,即使在高气体流速下(85 L/min),J-PLA/MOF纤维膜的PM<sub>0.3</sub>捕获效率仍高达96.4%,而压降仅为121.5 Pa。同时,在100 Pa的压差环境下,其可表现出超高的透气性(气体分子通过速率221.5 mm/s)。此外,J-PLA/MOF纤维膜的高长效过滤效率和优异的力学性能赋予了其出色的使用稳定性和实用性。本文设计的J-PLA/MOF可降解纤维膜在超细PMs过滤领域具有广阔的应用前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu H., Shi J. Y., Liang Y., Zhou S., Liu Y. M., Liu Y. Z. H., Chen X. W., Yu D. G., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(27), 2419143
- [ 2 ] Wang H. Y., Zu D., Jiang X. Y., Xu Y., Cui Z. W., Du P., Cheng Z. K., Li Z. W., Li L., Yang C., Bai X. P., Zhang B. P., Zhou Y. Q., Wang K. Y., Li B. H., Huang Z. H., Zhao L. H., Li B., Wu H., *Adv. Fiber Mater.*, **2023**, 5(6), 1934—1948
- [ 3 ] Gao X. Q., Yang Y. C., Gou Y. K., Lu N., Yan P. M., Liu H., Yi M. T., Cai W. L., Huang J. Y., Lai Y. K., *Adv. Fiber Mater.*, **2025**, 7(4), 1220—1231
- [ 4 ] Shang H., Xu K., Li T., Yang H., Gao J., Li S., Zhu J., He X., Zhang S., Xu H., Shen B., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 458, 132010
- [ 5 ] Zhang S. C., Liu H., Tang N., Zhou S., Yu J. Y., Ding B., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(29), 2002361
- [ 6 ] Xu M. W., Yang S. X., Liu G. L., Yang T., Zhang Y. F., Zhao Y., Li H. G., Zhang M. M., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(3), 20240513(徐明伟, 杨尚学, 刘冠林, 杨婷, 张一帆, 赵越, 李和国, 张明明, 徐欢. 高等学校化学学报, **2025**, 46(3), 20240513)
- [ 7 ] Wang Q. X., Niu Z. X., Cheng W. L., Yang M., Yan J., Lu J. Q., Yu H. J., Yue Y. Y., Wei Y., Wang D., Zhang S. C., Ding B., Han G. P., *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 6596
- [ 8 ] Zhang C. T., Sun J. X., Lyu S., Lu Z. Y., Li T., Yang Y., Li B., Han H., Wu B. Y., Sun H. Y., Li D. D., Huang J. T., Sun D. Z., *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2022**, 5(2), 1221—1232
- [ 9 ] Wang C. M., Zhang L., He X. J., Zhu G. Y., Li X. Y., Zhang Y. F., Zhu X. J., Li H. G., Zhang M. M., Gao J. F., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 485, 136932
- [ 10 ] Xu C., Jiang L., Zhang Y. F., Zhu G. Y., Zhu X. J., Zhao Y., Li X. P., Zhang S. H., Li H. G., Xu L., Li C. Y., He X. J., Gao J. F., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 488, 137516
- [ 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), 20230311(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), 20230311)
- [ 12 ] Li T. B., Li X. Y., Zhu G. Y., Wang C. M., Jiang L., Shao J., Zhang M. M., Xu H., *Acta Polym. Sin.*, **2025**, 56(3), 476—486(李庭斌, 李欣雨, 朱桂英, 王存民, 江亮, 邵将, 张明明, 徐欢. 高分子学报, **2025**, 56(3), 476—486)
- [ 13 ] Ke L., Yang T., Liang C. Y., Guan X., Li T., Jiao Y., Tang D. Y., Huang D. H., Li S. H., Zhang S. H., He X. J., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(27), 32463—32474
- [ 14 ] Wang S. C., Wang C. M., Hao Y. X., Zhu G. Y., Li X. Y., Song X. Y., Zhang M. M., Xu H., He X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(2), 20240426(王圣程, 王存民, 郝雅馨, 朱桂英, 李欣雨, 宋欣译, 张明明, 徐欢, 何新建. 高等学校化学学报, **2025**, 46(2), 20240426)
- [ 15 ] Li H., Cai Q. G., Ming X. R., Yan G. L., Chen J. Y., Li Z. Y., Wang L., Wu Y. P., Wang X. G., *Small*, **2025**, 21(33), 2505585
- [ 16 ] Fu M., Chen C. H., Zhang S., You Y. H., Zhao H. F., Lin B., Wang S. Q., Dong Y. C., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 502, 157949
- [ 17 ] Chen L., Mo B. Y., Yin J., Chen Z. X., Zhou X. F., Zhu H. P., Liu G. Z., Huang S. Y., Cao B. Q., Liu G. P., Jin W. Q., *J. Membr.*



- Sci.*, 2025, 723, 123933
- [18] Furukawa H., Gándara F., Zhang Y., Jiang J., Queen W. L., Hudson M. R., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(11), 4369—4381
- [19] Zhu G. Y., Li X. Y., Li X. P., Wang A., Li T., Zhu X. J., Tang D. Y., Zhu J. T., He X. J., Li H. G., Li S. H., Zhang Y., Wang B., Zhang S. H., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(40), 47145—47157
- [20] Jiang L., Zhu X. J., Li J. Q., Shao J., Zhang Y., Zhu J. T., Li S. H., Zheng L. N., Li X. P., Zhang S. H., Li H. G., Zhong G. J., Xu H., *Sep. Purif. Technol.*, 2024, 339, 126708
- [21] Yang T., Zhu X. J., Zhang Y., Ke L., Zhu J. T., Huang R. T., Li S. H., Zhu Y. B., Zhang S. H., Zhong G. J., Xu H., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 260, 129566
- [22] He X. J., Li J. Q., Wang C. M., Li X. Y., Jiang L., Zhu G. Y., Zhang Y. F., Shao J., Zhang M. M., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, 2024, 480, 136462
- [23] Liang C. Y., Li J. Q., Chen Y. Y., Ke L., Zhu J. T., Zheng L. N., Li X. P., Zhang S. H., Li H. G., Zhong G. J., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(49), 57636—57648
- [24] Zhu G. Y., Wang C. M., Yang T., Gao N., Zhang Y. F., Zhu J. T., He X. J., Shao J., Li S. H., Zhang M. M., Zhang S. H., Gao J. F., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, 2024, 474, 134781
- [25] Wang C. M., He X. J., Zhu G. Y., Li X. Y., Zhu X. J., Chen R. Z., Tian S. X., Li X. Y., Zhu J. T., Shao J., Gao J. F., Zhong G. J., Xu H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2024, 12(24), 9290—9300
- [26] Song X. Y., He X. J., Tang M. K., Wang C. M., Zhang Y. F., Li X., Li T., Ke L., Li X. Y., Zhang M. M., Zhang S. H., Xu H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2024, 12(32), 12216—12225
- [27] Shi A. Q., Luo B., Liu W. D., Chen W. J., Li Z., Wang S. L., Jiang L. Q., Zhang H. N., Qin X. H., Sun W., *Adv. Mater.*, 2025, 37(28), 2420459
- [28] Peng Y. D., Huang H. T., Liu H. R., Dong J. C., Zhang Y. X., Long J. Y., Huang Y. P., *Adv. Fiber Mater.*, 2025, 7(4), 1165—1176
- [29] Wang C. M., Song X. Y., Li T., Zhu X. J., Yang S. G., Zhu J. T., He X. J., Gao J. F., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(31), 37580—37592
- [30] Li X. Y., Zhu G. Y., Wang C. M., Zhu J. T., Xu H., He X. J., *J. China Coal Soc.*, 2023, 48(10), 3885—3894(李欣雨, 朱桂英, 王存民, 朱金佗, 徐欢, 何新建. 煤炭学报, 2023, 48(10), 3885—3894)

(Ed.: W, K, M)