

# 融合PM滤除和CO<sub>2</sub>吸附功能的聚乳酸活性纳纤膜

户书达<sup>1,2</sup>, 董丽宁<sup>3</sup>, 王存民<sup>2</sup>, 李欣雨<sup>2</sup>, 汪少振<sup>2</sup>,  
李世航<sup>1,2</sup>, 张生辉<sup>3</sup>, 徐欢<sup>3</sup>

(1. 中国矿业大学碳中和研究院, 2. 安全工程学院,  
3. 材料与物理学院, 徐州 221116)

**摘要** 生物基可降解聚乳酸(PLA)纳纤膜(NFMs)可缓解塑料污染, 并辅助改善空气质量, 在颗粒物(PM)滤除领域备受关注, 但其自身并不具备气体选择性, 且因电活性不足与电荷耗散过快导致PM过滤效率不稳定, 严重制约了其发展. 本文采用微波辅助法制备了高选择活性纳米晶(HSANSs), 通过电纺电喷联用策略将其掺杂到PLA NFMs中, 最终形成具有多级孔结构的高选择活性纳纤膜(HSA NFMs). 借助HSANSs(2%, 4%和8%, 质量分数)的均匀负载作用, 所得HSA NFMs的表面电位(最高达7.6 kV)和介电常数(1.68)均显著提升. 同时, 凭借显著增强的电活性与优化后的形态结构, HSA NFMs在85 L/min气流速度下对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>0.3</sub>的过滤效率分别达到99.8%和99.5%, 显著优于Pure PLA(仅分别为83.5%和82.7%). 此外, HSA NFMs表现出优异的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)吸附性能, 其中HSA-8在273.15 K/1.0 bar(1 bar=100 kPa)条件下的吸附容量高达57.2 cm<sup>3</sup>/g, 并通过理想吸附溶液理论(IAST)模拟得到CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为40. 该策略实现了高效CO<sub>2</sub>选择性吸附与卓越PM过滤性能的有机整合, 有望推动环境友好型同步滤除分离功能膜的发展.

**关键词** 纳纤膜; 高选择活性纳米晶; 同步滤除; 选择性吸附

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250243

## Active Poly(lactic acid) Nanofibrous Membranes for Enhanced PM Filtration and CO<sub>2</sub> Adsorption

HU Shuda<sup>1,2</sup>, DONG Lining<sup>3</sup>, WANG Cunmin<sup>2</sup>, LI Xinyu<sup>2</sup>, WANG Shaozhen<sup>2</sup>,  
LI Shihang<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Shenghui<sup>3</sup>, XU Huan<sup>3</sup>

(1. Carbon Neutrality Institute, 2. School of Safety Engineering,  
3. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract** Biodegradable poly(lactic acid) (PLA) nanofibrous membranes (NFMs) can alleviate plastic pollution, aid in air quality improvement, and have gained significant attention in particulate matter (PM) filtration. However, they inherently lack gas selectivity; moreover, insufficient electroactivity and rapid charge dissipation lead to unstable PM filtration efficiency, which seriously restricts their development prospects. Herein, we employed a microwave-assisted method to fabricate high-selectivity active nanocrystals (HSANSs), which were then integrated into PLA NFMs using a combined electrospinning-electrospray strategy, resulting in high-selectivity active (HSA) NFMs with a hierarchical porous structure. With the uniform, affinitive anchoring of HSANSs (2%, 4% and 8%, mass

收稿日期: 2025-08-31. 网络首发日期: 2025-12-17.

联系人简介: 李世航, 男, 博士, 教授, 主要从事粉尘危害防治材料与装备方面的研究. E-mail: shihangli@cumt.edu.cn

基金项目: 江苏省自然科学基金青年项目(批准号: BK20241648)、中国博士后科学基金(批准编号: 2024M763559)和国家自然科学基金(批准号: 52174222, 52573054)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Youth Project), China (No. BK20241648), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2024M763559) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52174222, 52573054).

fraction), the HSA NFMs thus obtained showed a significant increase in surface potential (up to 7.6 kV) and dielectric constant (1.68). Meanwhile, endowed with pronounced activity and optimized morphology, HSA NFMs exhibited  $PM_{2.5}$  and  $PM_{0.3}$  filtration efficiencies of 99.8% and 99.5% at 85 L/min, markedly outperforming Pure PLA (only 83.5% and 82.7%, respectively). Moreover, the prepared HSA NFMs exhibited excellent  $CO_2$  adsorption performance. Specifically, HSA-8 achieved the highest capacity of 57.2  $cm^3/g$  at 273.15 K/1.0 bar (1 bar=100 kPa), and its  $CO_2/N_2$  selectivity of 40 was confirmed *via* ideal adsorbed solution theory (IAST) simulation. The proposed methodology exhibits an outstanding integration of high-efficiency  $CO_2$  capture and superior air filtration, which may facilitate the development of eco-friendly and functional protective membranes.

**Keywords** Nanofibrous membrane; Highly selective active nanocrystal; Simultaneous filtration and removal; Selective adsorption

近几十年来,大气颗粒物(PM)和二氧化碳( $CO_2$ )浓度上升引发的环境挑战已成为紧迫的全球性问题<sup>[1]</sup>.更重要的是,PM与 $CO_2$ 常共存于工业设施、发电厂等固定污染源的排放中,二者的共同作用严重加剧了空气污染与温室效应,威胁着人类生存和生态系统稳定<sup>[2-8]</sup>.目前采用的处理手段多局限于单一污染物净化,无法满足二者同步治理的实际需求,且已尝试开发的集成净化技术普遍面临气相传质阻力过大导致的处理效率衰减,设备运行能耗较高等致命缺陷.因此,开发可同步滤除PM和 $CO_2$ 的高选择性分离功能膜,对于降低人体暴露于PM的健康风险、缓解 $CO_2$ 引发的温室效应等环境问题具有重要意义.

然而,现有纤维基材料存在突出的两大局限:(1)无法选择性捕集 $CO_2$ ,难以实现PM和 $CO_2$ 的同步治理;(2)因普遍存在纤维直径较大、电活性较差等缺陷,导致其难以在优化过滤效率的同时降低空气阻力<sup>[9]</sup>.同时,大多数传统功能膜材料由熔喷聚丙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯微纤维构成<sup>[10-12]</sup>,这类材料不可生物降解,会造成持久性环境污染及微塑料扩散.聚乳酸(PLA)作为生物可降解聚合物中的理想选择,凭借优异的加工性能和稳定的力学性能,在空气净化领域展现出巨大潜力<sup>[13-16]</sup>.Ding等<sup>[17]</sup>制备的熔喷PLA非织造布在32 L/min的气流速度下对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率达92.6%;而Wang等<sup>[18]</sup>制备的电纺PLA纤维膜在2 L/min的气流速度及相对湿度(RH)30%~90%条件下,对 $PM_{2.5}$ 的过滤效率可达97.0%以上.然而,以PLA为基底的膜过滤器存在电荷捕获能力不足和过滤性能衰减迅速等明显缺陷,这主要是由于其极化能力有限、介电常数较低且驻极体性能较差<sup>[19-21]</sup>.同时,PLA基膜过滤器无法同时实现 $CO_2$ 捕集与PM过滤,在实际应用中仍面临挑战.

将纳米电介质整合到纤维膜中是一种极具潜力的可同时提升 $CO_2$ 捕集效率与PM过滤能力的策略.金属有机框架(MOFs)因对 $CO_2$ 和颗粒物均具有优异的吸附能力,已成为有效提升纤维膜过滤与吸附性能的理想候选材料<sup>[22]</sup>.其中MOF-808作为一种典型的MOF材料,由 $Zr^{4+}$ 离子和1,3,5-苯三甲酸(BTC)配体构成,在 $CO_2$ 捕集和PM过滤方面表现优异.其不仅具有较高 $CO_2$ 吸附容量与选择性,还可通过多孔结构高效过滤PM,且在同时含有二者的复杂空气环境中有良好的稳定性.例如,He等<sup>[23]</sup>通过在聚多巴胺修饰的电纺PAN纳米纤维上原位生长MOF-808,制备了MOF-808/PAN纳纤膜,研究结果表明,该复合膜兼具高的力学强度和催化活性与优异的循环稳定性.然而,常规制备MOF-808材料的方法存在反应时间长、结晶规整性与分散性难以兼顾的不足.微波辅助法借助分子级均匀加热的特性,不仅能大幅缩短反应时间,还可改善纳米晶的结晶规整性和分散性,为提升活性纤维膜的过滤与吸附性能提供了更高效的制备途径.

本文通过微波辅助法制备了高选择活性纳米晶(HSANs),其具有明确的晶体结构、高比表面积(超过931.7  $m^2/g$ )及优异的 $CO_2$ 捕集选择性捕集能力.通过电纺-电喷联合技术将HSANs(与PLA基体的质量比分别为2%,4%和8%)负载到PLA表面,成功制备了具有凸起结构的高选择活性纳纤膜(HS NFMs).随着HSANs含量的逐渐增加,纤维得到了细化[平均直径( $\bar{D}$ )最低可达234 nm],表面电位(最高达7.6 kV)和介电常数(1.68)也显著提升,这主要是由于HSANs的引入增强了纳纤膜的电荷捕获与存储能力.其中,HSA-8表现出优异的过滤性能,在32 L/min的气流速度下,对 $PM_{0.3}$ 和 $PM_{2.5}$ 的过滤效

率分别达到 98.4% 和 99.1%，且压降仅为 95.1 Pa。此外，HSA NFMs 还表现出优异的 CO<sub>2</sub> 捕集性能，HSA-8 在 273.15 K/1.0 bar (1 bar=100 kPa) 条件下的 CO<sub>2</sub> 捕集容量最高，达 57.2 cm<sup>3</sup>/g；通过理想吸附溶液理论 (IAST) 模拟证实，HSA-8 在 273.15 K/1.0 bar 条件下的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性高达 40。本文研究结果表明，HSA NFMs 兼具优异的 PM 过滤性能和良好的 CO<sub>2</sub> 吸附选择性能，因此在推动环境友好型同步滤除分离功能膜领域具有巨大的应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

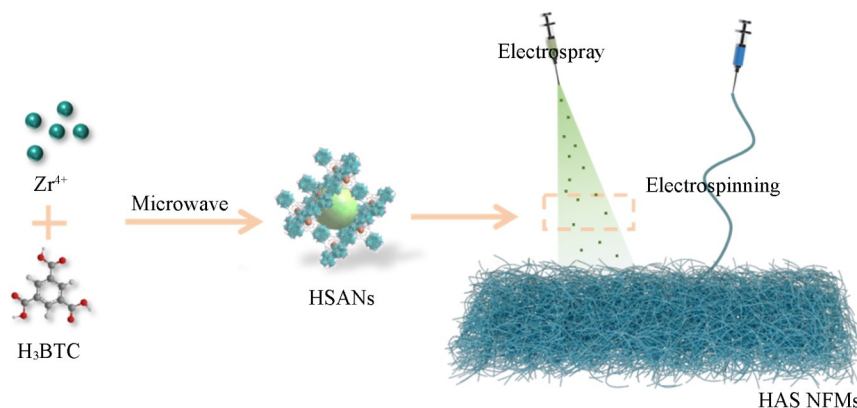
聚乳酸 [PLA, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为  $1.68 \times 10^5$ , 商品名 LX175], 泰国道达尔柯碧恩公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、二氯甲烷 (DCM)、八水合氧氯化锆 ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )、1,3,5-苯三甲酸 ( $H_3BTC$ )、甲酸 (FA) 和乙醇, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有试剂均为分析纯, 直接使用。

TANK-eco 型微波合成仪, 上海新仪仪器有限公司; TL-Pro-BM 型静电纺丝机, 深圳市通力微纳科技有限公司; SU8220 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; D8-Advance 型 X 射线衍射分析仪 (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; TSI 3910 型 Nanoscan SMPS 纳米颗粒粒径谱仪、TSI 8026 型粒子发生器和 ASAP 2020 型气体吸附仪 (比表面和 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 吸附-脱附), 美国 Micromeritics 公司; CLJ-3016 型激光粉尘粒子计数器, 青岛宇丰瑞霖公司; AP800 型微压计, 美国 TSI 公司; Testo 450-V1 型流量计, 德国德图集团。

### 1.2 实验过程

1.2.1 HSA Ns 的制备 参照文献 [24, 25] 方法并稍作改进合成 HSA Ns 纳米晶。将 0.24 g 1,3,5-苯三甲酸与 0.36 g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  加入至 100 mL 内衬聚四氟乙烯 (PTFE) 的反应釜中, 该反应釜内预先装有甲醇/DMF 混合溶液 (体积比 3:1, 共 10 mL); 超声处理后, 将混合体系转移至微波反应器中, 在 408.15 K 下加热 40 min; 冷却至室温后, 通过离心收集分散液, 在 363 K 下真空干燥 24 h 得到白色固体产物, 保存备用。

1.2.2 HSA NFMs 的制备 Scheme 1 示出了 HSA NFMs 的制备过程。将 1.0 g PLA 溶于体积比 3:7 的 DCM/DMF 混合溶剂中, 持续搅拌 12 h, 制得具有适宜黏度的纺丝前驱体溶液; 分别将 0, 2%, 4% 和 8% (与 PLA 基体的质量比) 的 HSA Ns 分散于 10 mL 去离子水中, 磁力搅拌 12 h 后获得 HSA Ns 分散液; 在 20 °C 下采用电纺-电喷相结合技术制备 HSA NFMs, 优化工艺参数为: 施加电压 20 kV, PLA 溶液进样速率 0.8 mL/h, HSA Ns 分散液进样速率 1.5 mL/h; 接收辊预先覆盖一层 PLA 无纺布, 与针尖间距固定为 12 cm, 纺丝过程中辊转速保持为 600 r/min。将 HSA Ns 与 PLA 基体的质量比分别为 0, 2%, 4% 和 8% 时所得的多级孔纳纤膜分别命名为 Pure PLA, HSA-2, HSA-4 和 HSA-8。

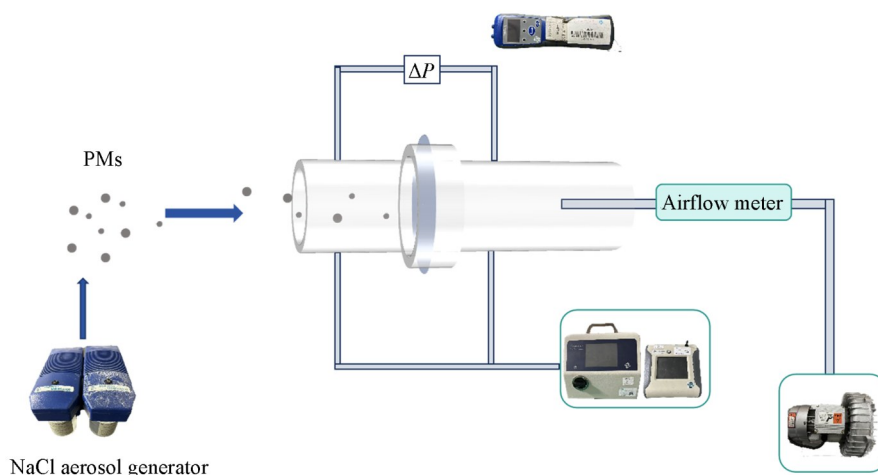


Scheme 1 Schematic diagram of the preparation process of HSA NFMs

1.2.3 过滤性能测试 Scheme 2 示出了颗粒物过滤测试过程. 采用自制过滤装置评估材料的PM过滤性能: 将HSA NFMs裁剪成直径为14 cm的圆形试样, 对纳纤膜的过滤性能进行测评. 在温度为25 °C、相对湿度为30%的实验条件下, 使用气溶胶发生器在腔室中生成氯化钠气溶胶模拟污染源. 在32 L/min及85 L/min的气流速度下用激光粉尘粒子计数器监测纳纤膜上游和下游颗粒物浓度, 用微压计测量压差. 纤维膜对PM的过滤效率( $\eta$ , %)计算公式如下:

$$\eta = \frac{N_2 - N_1}{N_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $N_2$  和  $N_1$  (粒子数/cm<sup>3</sup>) 分别表示过滤器上游和下游的颗粒物浓度. 为了提高实验结果的准确性, 每种纳纤膜试样重复测试3次, 对测试结果求取平均值和标准差.



Scheme 2 Schematic diagram of the homemade PM test system

1.2.4 理想溶液理论选择性计算 将HSA NFMs在150 °C下脱气3 h后, 于不同压力(0~1.0 bar, 1 bar=100 kPa)和温度(273.15, 298.15 K)条件下测定其CO<sub>2</sub>吸附容量, 按下式计算选择性( $S$ ):

$$S = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (3)$$

式中:  $x$  和  $y$  分别为吸附相和气相中吸附质的摩尔分数, 下标  $i$  和  $j$  分别对应 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HSA NFMs的形貌与结构

2.1.1 HSA NFMs的形貌 图1示出了HAS NFMs的SEM形貌及对应的纤维尺寸分布, 其中, 图1(A)~(D)为HSA NFMs的SEM照片. 可见, Pure PLA的表面光滑, 而掺杂HSANs的纳纤膜因形成凸起结构, 表面变得粗糙.

通过ImageJ软件对随机选取的一定数量的纤维的直径进行测量, 并以平均值±标准差的形式进行统计分析, 以此表征纤维的平均直径与分布离散程度. 因DCM作为纺丝溶剂时挥发性较强, 未充分拉伸的纤维受表面张力影响, 分子链的移动以及结构变形受到阻碍, 且纤维会迅速凝固, 最终导致Pure PLA纳纤膜的纤维较粗, 平均直径( $\bar{D}$ )为445 nm[图1(E)]. 当HSANs负载量分别为2%和4%时, HSA-4纳米纤维的平均直径分别降至310 nm和234 nm[图1(F)和(G)]. 该现象源于两种协同作用: (1) HSANs的加入可提升导电性, 增强静电斥力, 从而显著细化PLA纤维; (2) 电喷过程提高的湿度会延长带电射流的拉伸时间, 进一步促进纤维细化. 纤维直径的减小对过滤效率的提升和空气阻力的降低均具有积极作用<sup>[26]</sup>. 当HSANs的质量分数提升至8%时, 纳米晶开始在纤维表面及交叉处发生局部聚集, 导致纤维直径小幅增大[图1(H)]. 尽管存在此类局部聚集现象, 但形貌完整的HSANs颗粒仍在整个膜中保持均匀分布, 且紧密掺杂在PLA纤维基体中<sup>[27]</sup>.

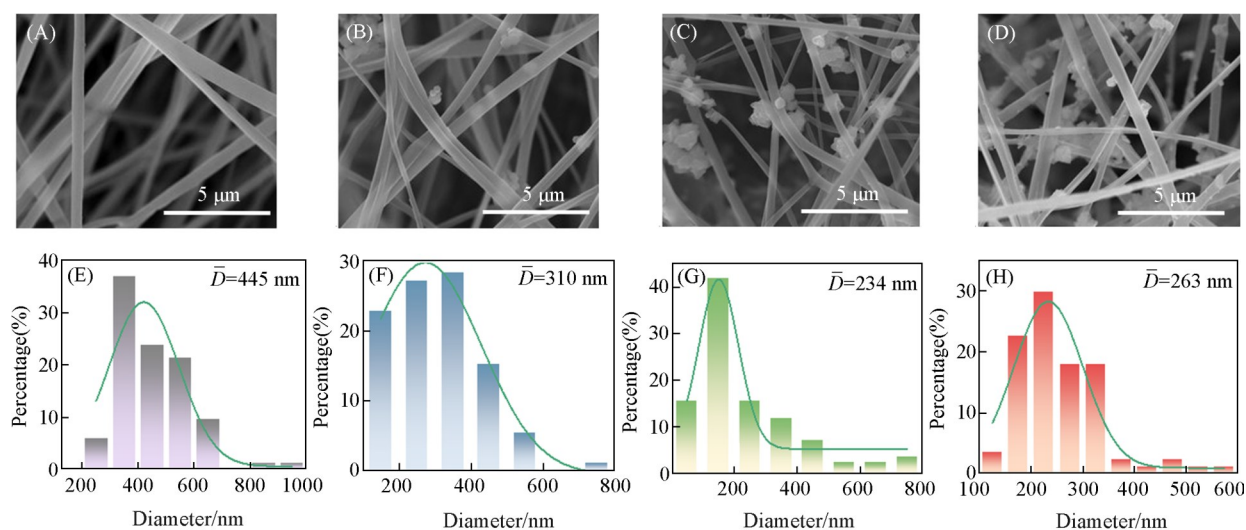


Fig. 1 SEM images(A—D) and fiber diameter distribution(E—H) of Pure PLA(A, E), HSA-2(B, F), HSA-4(C, G), and HSA-8(D, H)

2.1.2 HSA NFM s 的组成与结构 采用XRD和FTIR对纳纤膜的组成与结构进行了分析. HSA NFM s 的XRD谱图[图2(A)]在 $2\theta=8.3^\circ$ ,  $8.9^\circ$ ,  $9.9^\circ$ 和 $10.7^\circ$ 处可观察到分别对应于HSANs的(311), (222), (400)和(311)晶面的特征衍射峰. 这些衍射峰与文献中已报道数据高度吻合<sup>[28]</sup>, 证实了HSANs在HSA NFM s 中的存在.

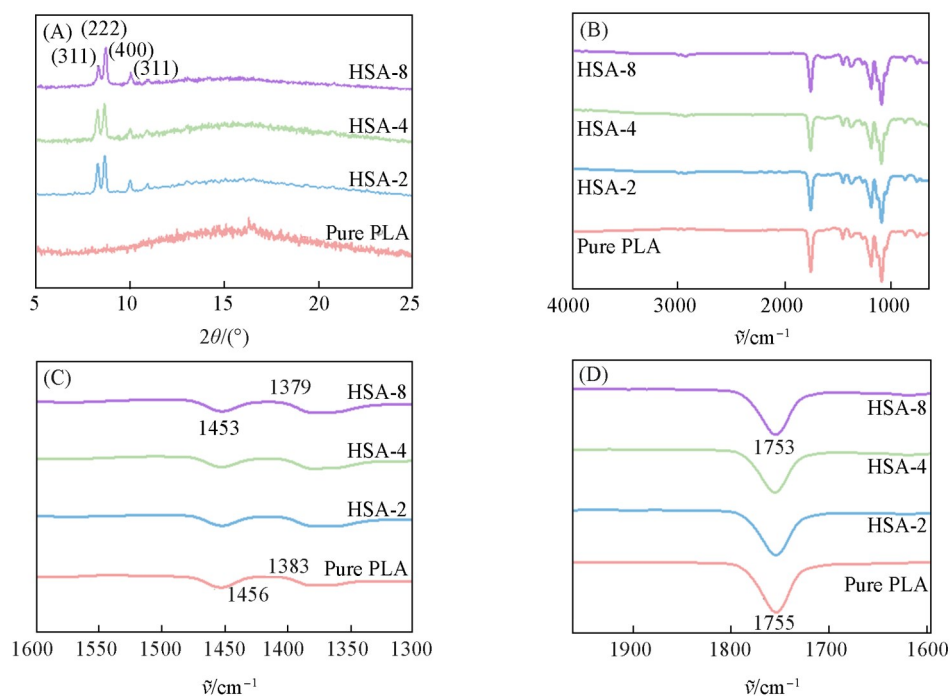


Fig. 2 XRD patterns(A) and FTIR spectra in the ranges of  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (B),  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (C) and  $1600\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ (D) of HSA NFM s

图2(B)~(D)为了HSA NFM s 的FTIR谱图. 在图2(C)中,  $1456$ 和 $1383\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应苯环的骨架振动与甲基( $\text{—CH}_3$ )的变形振动, 随着HSANs负载量的增加, 这两个吸收峰逐渐红移至 $1453$ 和 $1379\text{ cm}^{-1}$ 处, 这分别是由于HSANs的苯环配体与PLA相互作用和PLA甲基周围氢键作用的影响所致. 由图2(D)可见, 随着HSANs负载量的增加, PLA分子链中羰基( $\text{C=O}$ )的吸收峰发生明显红移: 从Pure PLA中的 $1755\text{ cm}^{-1}$ 逐渐偏移到HSA NFM s 中的 $1753\text{ cm}^{-1}$ , 这主要是因为HSANs与PLA羰基的相互

作用较弱,削弱了C=O键的键能.

以HSA-8为例,通过在77 K下N<sub>2</sub>的吸附-脱附实验来评估HSA NFM s的选择吸附性能与比表面积等特性.参考国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,HSA NFM s的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线为IV型等温线<sup>[18]</sup>,这是微孔与介孔共存的典型特征[图3(A)].

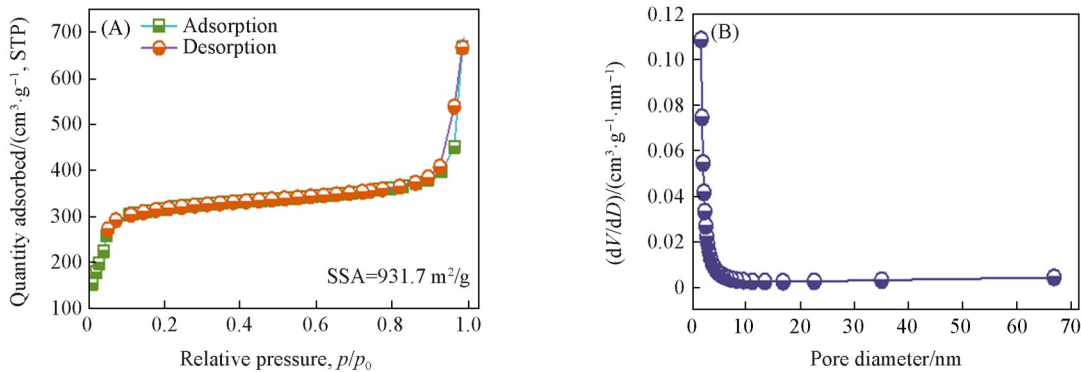


Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(A) and aperture distribution curve(B) of HSA-8

在较低的相对压力( $p/p_0 < 0.1$ )下,HSA NFM s对N<sub>2</sub>的吸附量随压力升高快速增大,这一现象主要归因于微孔内吸附势重叠引发的气体填充效应.在中间相对压力区( $0.1 < p/p_0 < 0.8$ ),吸附量呈缓慢递增趋势,对应气体在孔壁表面的多分子层吸附过程.当 $p/p_0 > 0.8$ 时,吸附量急剧增大,且吸附曲线与脱附曲线分离形成滞后环,反映了介孔结构中毛细管凝聚现象的发生.根据Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算得到HSA NFM s的比表面积(SSA)为931.7 m<sup>2</sup>/g.图3(B)示出了由N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线的吸附分支得到的HSA NFM s的孔径分布曲线.可以看出,曲线在低孔径区间(0~10 nm)出现显著的孔体积贡献峰,表明介孔的孔径集中分布于4.5 nm处;当孔径超过10 nm后,孔体积的微分( $dV/dD$ )迅速趋近于零,说明大孔的发育程度极低.这进一步证实了HSA NFM s为介孔主导、兼具微孔的多级分孔结构.

综上,HSA NFM s中相互连接的微孔和介孔结构为PM高效过滤与CO<sub>2</sub>高选择性吸附提供了关键支撑<sup>[29]</sup>.其中,微孔可稳定过滤PM,介孔则能降低气体传质阻力以助力其快速存储,这种结构特点也为该膜材料在PM和CO<sub>2</sub>同步滤除领域的应用奠定了结构基础.

## 2.2 HSA NFM s的性能

2.2.1 HSA NFM s的电活性 纳纤膜对PM的捕获主要是依附静电吸附<sup>[30]</sup>,因此优化纳纤膜的电活性,可在不影响气流流通的前提下显著提升其对PM的静电捕获效率<sup>[31]</sup>.

图4(A)示出了HSA NFM s的介电常数. Pure PLA的介电常数为1.14, HSA-2, HSA-4和HSA-8的介电常数分别为1.35, 1.49和1.68,随HSANs添加量增加呈逐步上升趋势.与Pure PLA相比,HSANs

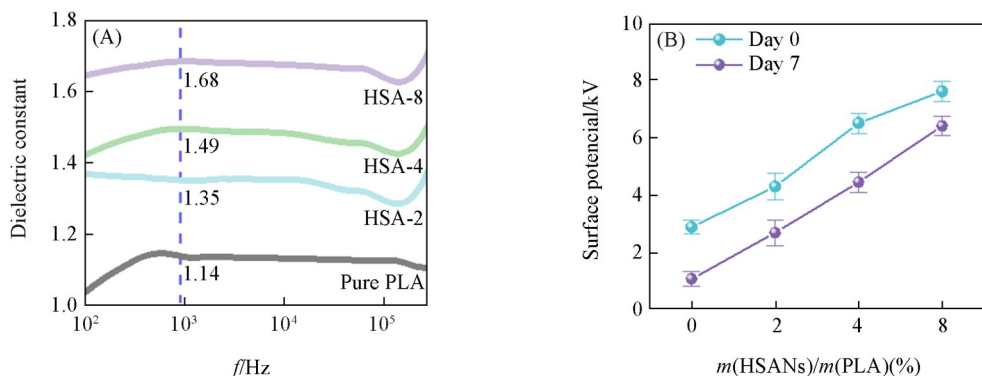


Fig. 4 Dielectric constant(A) and surface potential(B) of HSA NFM s

的引入可使HSA NFM的介电常数最高提升约47.4%(HSA-8与Pure PLA相比),表明HSANs的加入显著提高了HSA NFM的介电常数<sup>[32]</sup>.

为了进一步验证电活性优化效果,进一步对HSA NFM的表面电位进行了测试[图4(B)].在电场频率为10 kHz下,Pure PLA的表面电位为2.9 kV,HSA-2,HSA-4及HSA-8的表面电位分别为4.3,6.5和7.6 kV,随HSANs含量增加呈递增趋势.更值得关注的是,即使静置7 d后,HSA-8的表面电位也只是略微下降至6.4 kV,与初始值相比仅下降15.8%,展现出优异的电荷保持能力.

从作用机制来看,纳纤膜的介电常数本质反映其对外部高压电场的响应能力.随着HSANs含量的增加,HSA NFM的介电常数逐渐提高,这一变化可通过增强材料内部电荷极化效应,显著提升纳纤膜的表面电荷和体积电荷密度,最终赋予HSA NFM卓越的电荷存储能力<sup>[33,34]</sup>.

**2.2.2 HSA NFM的PM过滤性能** 在32和85 L/min的恒定气流速度下,使用实验室自制的过滤测试装置对HSA NFM的空气过滤性能进行评价.图5(A)和(B)分别示出了纤维膜对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>0.3</sub>的过滤效率.在32和85 L/min的气流速度下,Pure PLA对PM<sub>2.5</sub>的过滤效率分别为84.8%和83.5%.与Pure PLA相比,HSA-8在32和85 L/min的气流速度下对PM<sub>2.5</sub>的过滤效率可分别达到99.1%和99.8%.此外,HSANs的引入也显著提升了HSA NFM对PM<sub>0.3</sub>的过滤性能,在32和85 L/min的气流速度下,HSA-8对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率可分别达到98.4%和99.5%.由于纳纤膜电活性增强引起的静电吸附能力增强与纤维直径细化引起的纳纤膜与PM间接触面积的增大,HSA NFM对PM的过滤效率显著提高.HSA-2,HSA-4和HSA-8在85 L/min的气流速度下对PM<sub>0.3</sub>的过滤效率分别为91.7%,95.4%和99.5%,过滤效率均得到稳步提升.当气流速度提升时,PM<sub>0.3</sub>在纳纤膜结构中的滞留时间相应缩短,这种传质过程的变化直接导致微量PM<sub>0.3</sub>穿透膜层,最终表现为截留效率在气流速度32 L/min时比85 L/min时降低<sup>[35]</sup>.

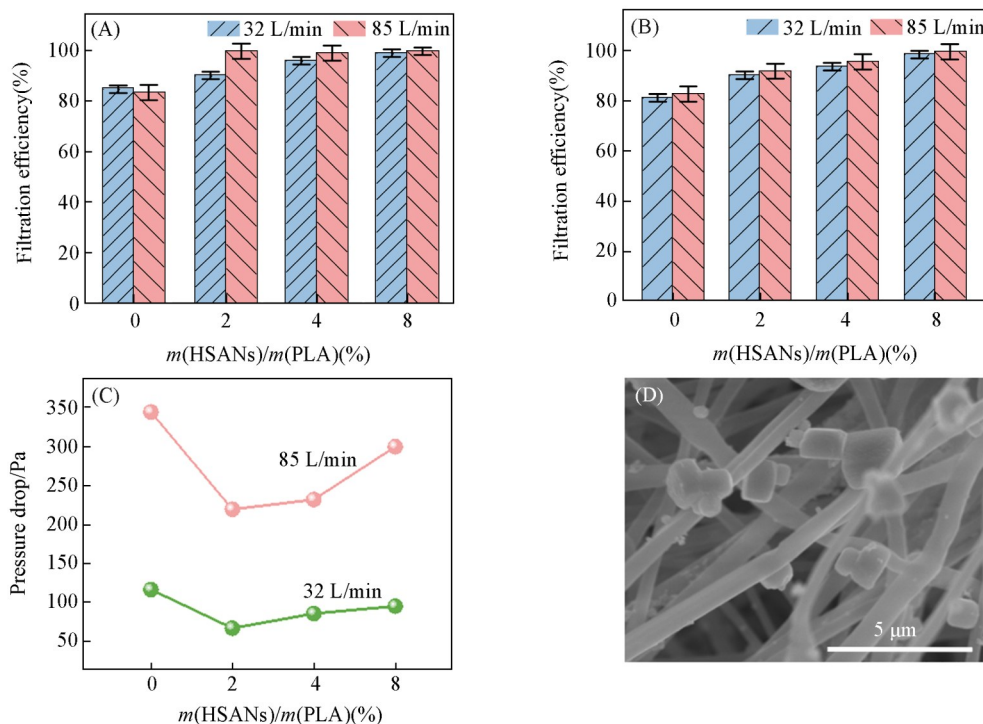


Fig. 5 Filtration performance of HSA NFM

(A) PM<sub>2.5</sub> filtration efficiency; (B) PM<sub>0.3</sub> filtration efficiency; (C) pressure drop; (D) SEM image of HSA-8 after filtration test.

图5(C)示出了HSA NFM分别在32和85 L/min气流速度下的压降. Pure PLA的压降分别为344.5和116.5 Pa.通过增加HSANs的含量,可以使纤维直径得到细化,从而降低气流通过的阻力,因此HSA-2,HSA-4和HSA-8的压降均低于Pure PLA.其中,HSA-8在85和32 L/min气流速度下的压降分别

为299.9和95.1 Pa。由于HSANs含量的升高也会在纳纤膜形成一定程度的堆积，因此随着HSANs含量的提高压降呈逐渐上升趋势。图5(D)示出了HSA-8过滤后的SEM照片，可以观察到PM能够被HSA NFMs有效捕获。

**2.2.3 HSA NFMs的气体吸附与分离性能** HSA NFMs既具有固体吸附材料对目标物质的作用特性，又具有多级孔优势，因此具备二者结合所产生的双重性能<sup>[36]</sup>。本文基于其多级孔结构和三维网络形貌，对其在模拟烟气环境中的CO<sub>2</sub>吸附性能与混合组分选择性能进行了探索。

图6(A)示出了HSA-8在273.15/298.15 K温度、0~1 bar压力下，对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气的吸附选择性能。由图6(A)可见，CO<sub>2</sub>吸附量随压力的上升而增加，但也并未达到吸附平衡或饱和状态。其中在273.15 K/1.0 bar下，HSA-8的最大CO<sub>2</sub>吸附量为57.2 cm<sup>3</sup>/g。由于吸附过程属于放热反应，当温度升高到298.15 K时，对应的吸附量降低为43.1 cm<sup>3</sup>/g。通过采用IAST理论计算得到HSA NFMs在CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气体(体积比15:85)中的选择分离性能。由图6(B)可以看出，在273.15 K和1.0 bar条件下，HSA-8对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的分离选择性为40。

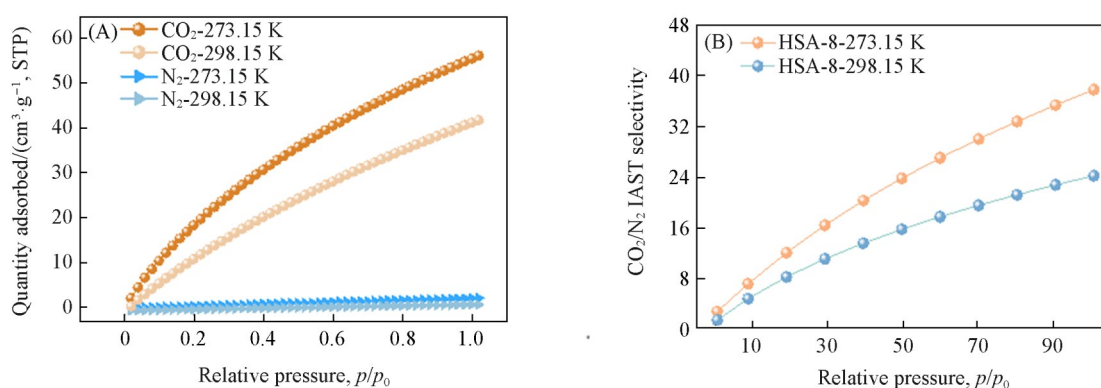
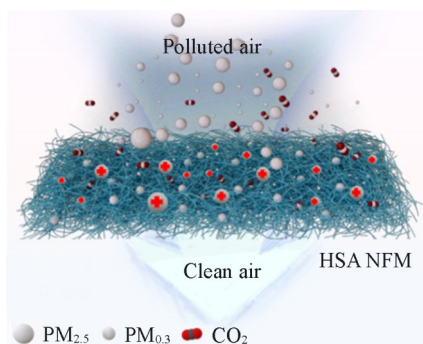


Fig. 6 Adsorption capacity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(A) and IAST selectivity(B) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> of A-CMPs

HSA NFMs的CO<sub>2</sub>吸附位点主要源于HSANs的两类活性中心。Zr<sup>4+</sup>金属位点是主要吸附位点，HSANs中未完全配位的Zr<sup>4+</sup>具有强Lewis酸性，可与Lewis碱性的CO<sub>2</sub>形成配位键；BTC配体的羧基氧位点是辅助吸附位点，HSANs中BTC配体未完全脱质子的羧基能通过氢键与CO<sub>2</sub>的C原子形成O—H...O=C=O弱相互作用。通过XRD及FTIR等表征结合吸附动力学分析发现，CO<sub>2</sub>主要在HSANs中未配位的Zr<sup>4+</sup>位点和HSANs与PLA界面形成的弱相互作用位点发生吸附。未配位的Zr<sup>4+</sup>可通过路易斯酸碱作用与CO<sub>2</sub>结合，界面弱相互作用位点能通过范德华力和氢键等实现对CO<sub>2</sub>的捕获。通过以上HSA NFMs对CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>吸附的明显差异可以看出，HSANs的金属位点和孔结构得到充分暴露，最大化与CO<sub>2</sub>的接触面积；同时，HSA NFMs的多级孔结构可作为CO<sub>2</sub>的“预扩散通道”，引导CO<sub>2</sub>快速抵达活性位点。而N<sub>2</sub>因上述分子间作用弱，即使扩散至位点附近也难以被吸附，最终表现为对CO<sub>2</sub>的吸附能力远高于N<sub>2</sub>。

**2.2.4 HSA NFMs的吸附分离机理** 现阶段关于纳纤膜吸附材料对PM与CO<sub>2</sub>同步滤除机制的系统性解析尚存欠缺。相关研究显示，吸附材料对PM及CO<sub>2</sub>的捕集行为主要包含惯性碰撞、分子扩散、静电吸附、截留效应与重力沉降等多种机制<sup>[37]</sup>。

本文提出通过加入HSANs材料来优化PLA纳纤膜材料的性能(Scheme 3)，其优势可以主要从两方面描述：一方面，通过引入HSANs的特定官能团来增加纳纤膜表面活性位点，强化与PM和



Scheme 3 Scheme showing simultaneous capture of PM and CO<sub>2</sub> by HSA NFMs

CO<sub>2</sub>的相互作用;另一方面,依托构建的多级孔结构:介孔作为CO<sub>2</sub>的高效传输通道,可显著降低其在膜内的传质阻力,助力CO<sub>2</sub>快速渗透至吸附区域;微孔则凭借强吸附势场完成对CO<sub>2</sub>分子的高效捕集,同时其尺寸适配性也能实现对PM的高效过滤.这种官能团加多级孔的设计理念,为开发面向PM和CO<sub>2</sub>同步滤除的绿色环保材料提供了新思路.

### 3 结 论

通过微波辅助法成功合成了高选择活性纳米晶HSANs,并采用电纺电喷技术将其掺杂到PLA纳纤膜(NFM)s中,以提升NFMs的综合性能.所得具有多级孔的高选择活性纳纤膜(HSA NFM)s的表面电位(7.6 kV)和介电常数(1.68)与Pure PLA膜相比均显著增大.同时,HSA NFM)s对颗粒物展现出卓越的过滤性能,即使在85 L/min的高气流速度下,HSA-8纳纤膜对PM<sub>0.3</sub>和PM<sub>2.5</sub>的过滤效率仍分别达到99.5%和99.8%.此外,该膜在273.15 K/1.0 bar条件下表现出57.2 cm<sup>3</sup>/g的CO<sub>2</sub>吸附容量,并通过IAST模拟得到其CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为40.本文研究结果在制备推动环境友好型同步滤除分离功能膜领域展现出巨大应用潜力.

### 参 考 文 献

- [1] 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)
- [2] Chang X., Wang T., Gong J., *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 2177—2196
- [3] Chen J., Jiang L., Wang W., Shen Z., Liu S., Li X., Wang Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 609, 775—784
- [4] Dawson R., Laybourn A., Clowes R., Khimyak Y. Z., Adams D. J., Cooper A. I., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8809—8816
- [5] Chinnappan A., Tamboli A. H., Chung W. J., Kim H., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 285, 554—561
- [6] Ding M., Liu X., Ma P., Yao J., *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 465, 214576
- [7] Chen Y., Zhang S., Cao S., Li S., Chen F., Yuan S., Xu C., Zhou J., Feng X., Ma X., Wang B., *Adv. Mater.*, **2017**, 28, 1606221
- [8] Chen J., Yan W., Townsend E. J., Feng J., Pan L., Del Angel Hernandez V., Faul C. F. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 11715—11719
- [9] Wang S. C., Wan 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)
- [10] Leung N. H. L., Chu D. K. W., Shiu E. Y. C., Chan K. H., McDevitt J. J., Hau B. J. P., Yen H. L., Li Y., Ip D. K. M., Peiris J. S. M., Seto W. H., Leung G. M., Milton D. K., Cowling B. J., *Nat. Med.*, **2020**, 26, 676—680
- [11] Peng Z., Shi J., Xiao X., Hong Y., Li X., Zhang W., Cheng Y., Wang Z., Li W. J., Chen J., Leung M. K. H., Yang Z., *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 7835
- [12] Wang F., Si Y., Yu J., Ding B., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31, 2107223
- [13] Han W., Rao D., Gao H., Yang X., Fan H., Li C., Dong L., Meng H., *Nano Energy*, **2022**, 97, 107237
- [14] Wang C., He X., Zhu G., Li X., Zhu X., Chen R., Tian S., Li X., Zhu J., Shao J., Gao J., Zhong G. J., Xu H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, 12, 9290—9300
- [15] Jafari M., Shim E., Joojode A., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 260, 118185
- [16] Xu H., Ke L., Tang M., Shang H., Zhang Z. L., Xu W., Fu Y. N., Wang Y., Tang D., Huang D., Zhang S., Yang H. R., He X., Gao J., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2022**, 216, 114—123
- [17] Liu G., Guan J., Wang X., Yu J., Ding B., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2023**, 11, 4279—4288
- [18] Yue Z., Zhou J., Du X., Wu L., Wang J., Wang X., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 250, 126223
- [19] Liang C., Li J., Chen Y., Ke L., Zhu J., Zheng L., Li X. P., Zhang S., Li H., Zhong G. J., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 55820—55830
- [20] Wang C., He X., Zhu G., Li X., Zhu X., Chen R., Tian S., Li X., Zhu J., Shao J., Gao J., Zhong G. J., Xu H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, 12, 9290—9300
- [21] Xu S., Zhang D. A., Huang Q., Li J., Yu J., Wang X., Ding B., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 343, 127164
- [22] Xie F., Wang Y., Zhuo L., Ning D., Yan N., Li J., Chen S., Lu Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 412, 125260
- [23] Cheng Z., Li X., Zhang L., Yuan Z., Zheng H., Guo H., Zhao X., Chen J., Pan Y., Chen X., Feng Y., Luo Z., Tang G., Jin X., He J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 145912
- [24] Nam H. Y., Lee G., Jung S. H., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 494, 153072

- [25] Jun H. J., Yoo D. K., Jhung S. H., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2022**, *58*, 101932
- [26] Tripatanasuwan S., Zhong Z., Reneker D. H., *Polymer*, **2007**, *48*, 5742—5746
- [27] Zhu G., Li X., Li X. P., Wang A., Li T., Zhu X., Tang D., Zhu J., He X., Li H., Li S., Zhang Y., Wang B., Zhang S., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*, 47145—47157
- [28] Thür R., van Velthoven N., Lemmens V., Bastin M., Smolders S., de Vos D., Vankelecom I. F. J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 44792—44801
- [29] Chai B., Wang S., Li Z., Jiang Y., Liu X., Cui M., Yu X., Xu Y., Lei Y., Zhao L., *Fuel*, **2024**, *369*, 131776
- [30] He X., Chen Y., Chen R., Zhang Y., Li S., Shao J., Chen X., Zhang M., Zhang S., Zhang L., Gao J., Xu H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 116214
- [31] Ke L., Yang T., Liang C., Guan X., Li T., Jiao Y., Tang D., Huang D., Li S., Zhang S., He X., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*, 32463—32474
- [32] Song X., Tang M., Wang C., Li X., Zhu J., Shao J., Huang S., Wang B., Li X. P., Li H., Xu H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*, 3554—3564
- [33] Yang M., Yao N., Surmenev R. A., Zhang X., Yu J., Zhang S., Ding B., *Macromol. Rapid Commun.*, **2025**, *46*, 2401058
- [34] Xu S., Zhang D. A., Huang Q., Li J., Yu J., Wang X., Ding B., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *343*, 127164
- [35] Zhu G., Wang C., Yang T., Gao N., Zhang Y., Zhu J., He X., Shao J., Li S., Zhang M., Zhang S., Gao J., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *474*, 134781
- [36] 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)
- [37] Koo W. T., Jang, J. S., Qiao S., Hwang W., Jha G., Penner R. M., Kim I. D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 19957—19963

(Ed.: W, K, M)