

面向呼吸监测及滤除 $PM_{0.3}$ 的聚乳酸纳纤膜研究

张传玖¹, 朱桂英², 张一帆², 江亮², 李佳琪³, 王存民³, 李欣雨³,
宋欣译³, 张明明⁴, 徐欢^{2*}

(1. 国能神东煤炭集团有限责任公司, 榆林 719315; 2. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221116;
3. 中国矿业大学 安全工程学院, 徐州 221116; 4. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012)

摘要: 通过同轴静电纺丝技术, 成功制备了一种具有高效呼吸防护性能的环境友好型纳米纤维膜. 该纳纤膜将掺入介电沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)晶体的聚L-乳酸(PLA)溶液作为壳层, 增强了其电荷储存能力, 提高了界面间极化效果. 另外, 得益于纤维的结构设计及ZIF-8的加入, 纤维表面形成的凸起结构有效缓解了高空气阻力. 结果显示, 当壳层溶液中ZIF-8质量分数为4%时, 其表面电势和相对介电常数分别达到3.9 kV和1.64. 在32 L/min的空气流量下对空气动力学直径小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物($PM_{0.3}$)的去除效率达到97.99%, 压降仅为52.6 Pa, 实现了对 $PM_{0.3}$ 的高效滤除并保持相对较低的空气阻力. 此外, 基于该纳纤膜的摩擦纳米发电机还能够实现呼吸监测功能. 这种独特的设计为制造集呼吸防护和健康监测功能于一体的高性能空气过滤器提供了新的方向.

关键词: 聚乳酸纳纤膜; 电活性; 空气过滤; 呼吸监测; $PM_{0.3}$

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0048-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.006

悬浮颗粒物的扩散, 尤其是空气动力学直径小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 的颗粒物($PM_{0.3}$), 其扩散和呼吸系统疾病的流行对人体构成重大的健康风险^[1-2]. 流行病学和毒理学研究表明, 持续暴露于 $PM_{0.3}$ 的环境中会增加各种疾病的发病率和死亡率^[3]. 为了应对这些有害污染物带来的健康风险, 纤维基空气过滤器逐渐被用于个体防护^[4]. 然而, 市售防护口罩通常使用熔喷聚丙烯和聚偏氟乙烯等作为核心过滤介质,

此类聚合物材料不仅难以被降解, 而且会逐渐释放微塑料造成污染, 严重威胁到生态环境和公众健康^[5].

具有优异生物可降解特性的静电纺聚L-乳酸(PLA)基纳纤膜可成为替代传统过滤器的有力候选者^[6]. 然而, PLA基纳纤膜介电常数相对较低、电荷存储能力差, 因此难以实现对 $PM_{0.3}$ 的高效捕获^[7]. 具有小孔隙的纤维过滤器在捕获 $PM_{0.3}$ 方面

收稿日期: 2024-07-15; 修改稿收到日期: 2024-08-30

基金项目: 中国矿业大学研究生创新计划项目(2024WLJCRCZL276, 2024WLKXJ143, 2024WLKXJ140, 2024WLJCRCZL272, 2024WLJCRCZL195); 中央高校基本科研业务费专项资金(2024-10958, 2024-10967); 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX24_1407, SJCX24_1403, KYCX24_2917, KYCX24_2914, KYCX24_2937); 国家重点研发计划(2023YFC3011704); 国家能源集团井工煤矿粉尘与职业病防治研究(六)煤矿粉尘防护装备研发(E210100285)

第一作者简介: 张传玖(1983-), 男, 四川达州人, 硕士, 工程师, 主要从事矿山压力与岩层控制以及煤矿安全生产现场管理工作. *通讯作者, E-mail: hihuan@cumt.edu.cn

引用本文: 张传玖, 朱桂英, 张一帆, 等. 面向呼吸监测及滤除 $PM_{0.3}$ 的聚乳酸纳纤膜研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 48—57, 69.

Citation: Zhang C J, Zhu G Y, Zhang Y F, et al. Research on poly(lactic acid) nanofiber membrane for respiratory monitoring and $PM_{0.3}$ filtration[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 48—57, 69.

具有相对优势,但往往会以高压降作为代价,导致气流阻力骤增^[8]. 因此,制备具有优异过滤性能、穿着舒适性能和可持续性能的 PLA 基纳纤膜仍极具挑战性.

通过优化纤维形貌并提高纤维膜的静电吸附能力是实现高 PMs 去除效率同时保证低空气阻力的理想方法^[9-10]. 最近,沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)作为一类新型多孔晶体材料,可作为驻极体引入纤维,达到优化纤维形貌并增强 PLA 纤维的电荷存储能力和介电性能的目的^[11]. 例如, Li 等^[12]通过在 PLA 纤维表面原位生长 ZIF-8 晶体制备了 PLA 基 MOFilters. 在保证良好过滤效率的前提下,与对照组相比,其在 85 L/min 的空气流速下表现出低于 182.6 Pa 的压降. 尽管取得了相应进展,但 PLA 基纳纤膜在高效捕获 PM_{0.3} 方面仍存在较大局限性. 基于此,一系列自供电膜过滤器被设计出来,以提供高效且稳定的过滤性能^[13]. 特别地,摩擦电纳米发电机(TENG)可以通过静电感应和接触带电持续再生电荷,从而提高对 PMs 的静电捕获能力^[14]. 除此之外,它还能够将呼吸产生的机械能转化为电能,从而实现了对人体的生理监测功能^[15]. 然而,目前对于集呼吸防护和生理监测功能于一体的纳纤膜的研究和开发仍然相对有限.

这里,利用含有 ZIF-8 的 PLA 溶液作为壳层,通过同轴静电纺丝技术制备了一种兼具高孔隙率和高电活性的 PLA 基纳纤膜(C-PLA/ZIF8 NFMs). 得益于纤维形貌的优化以及 ZIF-8 的引入,纳纤膜的电活性得到显著增强. 在空气净化方面,纤维表面形成的凸起结构有效降低了空气阻力. 这一特性使得所制备的纳米纤维膜在实现对 PM_{0.3} 高效滤除的同时,保持了相对较低的空气阻力,进而提升了其使用的舒适性和实用性. 更值得关注的是,基于该纳纤膜的 TENG 还显示出灵敏的呼吸监测功能,可实时监测人们的呼吸状态. 这种独特的设计为制造兼具呼吸防护和健康监测功能的高性能空气过滤器开辟了新的方向,预示着未来在个人防护和健康管理领域的广泛应用潜力.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚 L-乳酸(PLA, Luminy LX175, $M_w = 1.63 \times 10^5$),光学纯度为 96%,购自 Total Corbion PLA (泰国)有限公司;二水合乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂ ·

2H₂O],纯度>98.0%;2-甲基咪唑(2-MIM),纯度>98.0%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及去离子水(DI),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 实验仪器

ATPIO-6TF 型微波辅助合成纳米功能材料装置,南京先欧仪器制造有限公司;TL-Pro-BM 型静电纺丝仪器,中国深圳市通力公司;Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司;SU8220 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;Spectrum 3 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 PerkinElmer 公司,扫描区域 4 000 ~ 600 cm⁻¹;D8-Advance 型 X 射线衍射分析仪(XRD),德国 Bruker 公司,扫描角度为 5°~50°;JH-TEST 型静电计,日本 ZEJING 公司;WK-6500B 型介电测试仪,英国 Wayne Kerr Electronic 公司.

1.3 ZIF-8 纳米晶体的合成

取 0.55 g Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 和 4.1 g 2-MIM 分别溶于 60 mL DI 中,并取 2 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 CTAB 溶液滴加到 2-MIM 溶液中,充分溶解后将 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 和 2-MIM 两种溶液在室温下进行混合,后置于微波反应釜中反应 10 min(140 °C、800 W). 最后通过离心(8 000 r/min)干燥(6 h、70 °C)得到 ZIF-8 纳米晶体. 其晶体形貌和直径分布如图 1 所示.

1.4 聚乳酸基纳纤膜的制备

Pristine PLA 和 C-PLA/ZIF8 NFMs 的制备主要采用同轴静电纺丝技术. 具体地,取 1 g PLA 溶于 10 mL DMF/DCM(体积比为 3/7)的混合溶剂中,充分溶解后得到芯层纺丝溶液. 壳层纺丝溶液的制备是将 1 g PLA 充分溶于 10 mL 上述溶剂后,分别加入不同含量的 ZIF-8 纳米颗粒(基于 PLA 质量的 2%、4% 和 6%),混合均匀后得到含有不同 ZIF-8 质量的壳层纺丝液. Pristine PLA 和 C-PLA/ZIF8 NFMs 的制备选用 22/16 G 的同轴静电纺丝针头,其中,壳层及芯层纺丝溶液流量均设置为 1 mL/h,施加的静电场为 30 kV,针尖到收集器的距离保持在 15 cm. 所制备的纳纤膜沉积在有接地金属旋转滚筒(接收速度为 500 r/min)的聚乳酸无纺布基底上. 根据壳层纺丝溶液中 ZIF-8 的含量,将所制备的纳纤膜记为 Pristine PLA(对比样)、C-PZ2、C-PZ4、C-PZ6.

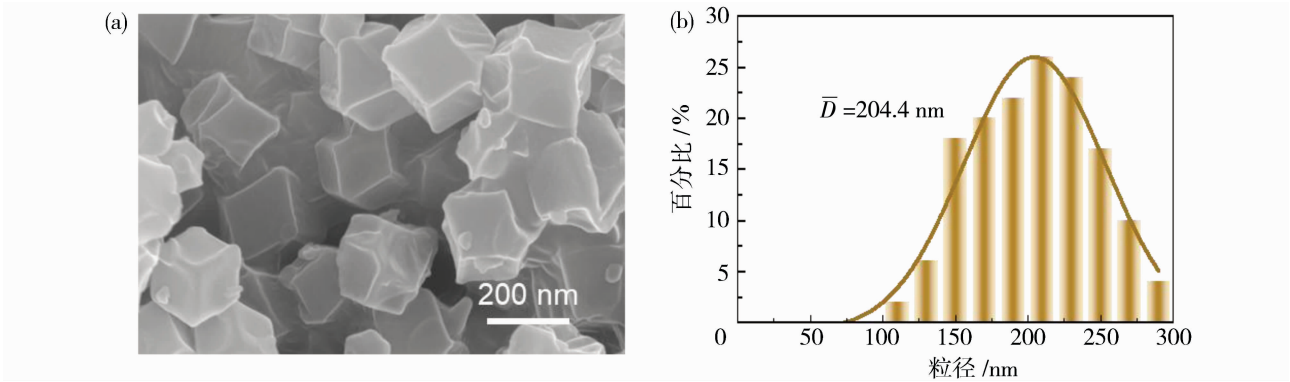


图 1 ZIF-8 纳米颗粒的扫描电镜图像(a)及尺寸分布(b)
Fig. 1 SEM image (a) and diameter distribution (b) of ZIF-8 nanocrystals

1.5 过滤性能测试

采用自建空气过滤测试装置评价纳纤膜对 PMs 的滤除效果,如图 2 所示.具体地,选用美国 TSI 公司生产的 NaCl 气溶胶发生器生成粒径在 0~300 nm 范围内的颗粒物.纳纤膜的上下游分别连接了纳米颗粒粒径谱仪(TSI 3910 和 TSI 3330),用于实时记录气溶胶浓度.选用 AP800 型压力计(Shoreview, MN, 美国 TSI 公司)测量压降(Δp , Pa),测试过程中预设气体流量为 10、32、65 和 85 L/min.

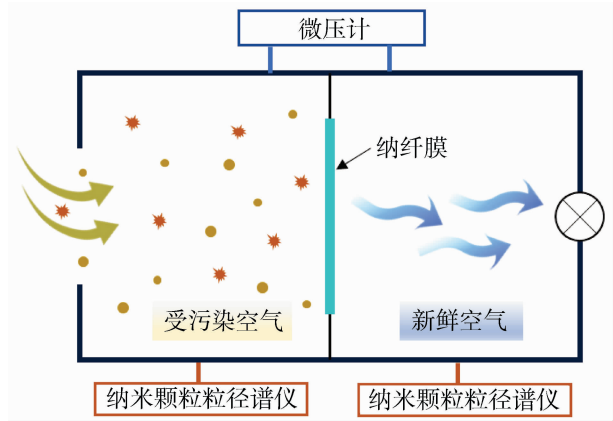


图 2 自建空气过滤测试装置
Fig. 2 Homemade air filtration test device
过滤效率(C ,%)根据式(1)得出:

$$C=\frac{A_0-A_1}{A_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中: A_0 和 A_1 分别表示纳纤膜上下游的气溶胶浓度, N/cm^3 .

另外,纳纤膜的品质因子(QF, Pa^{-1})可根据式(2)得出,主要用于评价其综合过滤性能.

$$QF=-\frac{\ln(1-C)}{\Delta p} \tag{2}$$

运用式(3)计算纳纤膜的孔隙率(P ,%):

$$P=\frac{B_0-B_1}{B_0}\times 100\% \tag{3}$$

式中: B_0 和 B_1 分别表示聚合物和纳纤膜的密度, g/cm^3 .

1.6 呼吸监测功能探测

将所制备的纳纤膜放置于两个电极膜的中间,随后将其固定于人头模型上,电极膜的两侧连接有导线以便信号的传输.实验过程中运用仿人呼吸仪来模拟人体不同的呼吸状态,并采用静电计(Keithley 2400, 美国)记录输出电流的变化.具体地,如图 3 所示, TENG 通过收集呼吸驱动时产生的机械能,并将其转换成电信号,最终被传输到计算机上以探究不同呼吸状态下短路电流信号的变化.在电极膜的制备过程中,首先将聚乳酸无纺布(克重为 60 g/m^2)浸泡在经过剪切剥离处理后得到的碳纳米管分散液中,该分散液的质量分数为 2%.随后,采用超声波处理该浸润材料 10 min,以确保碳纳米管均匀分布在无纺布中.最后,将处理后的材料进行干燥,以获得所需的电极膜.

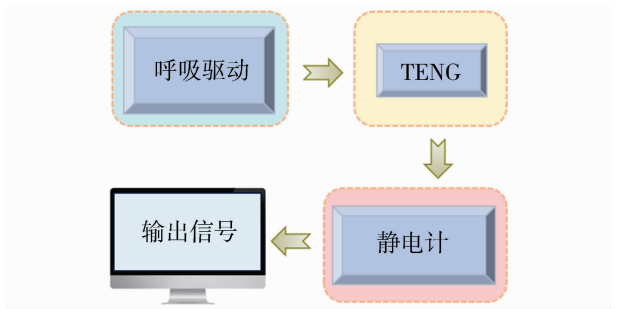


图 3 呼吸监测过程的原理图
Fig. 3 Schematic diagram of the respiratory monitoring process

2 结果与讨论

2.1 纳纤膜表征分析

2.1.1 纤维形态观测

纤维形貌和结构在某种程度上会极大地影响纳纤膜对颗粒物的拦截效果,因此,通过 SEM 详细观察并比较了所制备的 Pristine PLA 和 C-PLA/ZIF8 NFMs 在纤维形貌上的差异.从图 4(a)中能够看出,制备的 Pristine PLA 纤维表面光滑,无串珠结构,纤维间出现了明显的黏连结构.与之不同的

是,在壳层溶液中添加介电 ZIF-8 晶体后,所得纤维尺寸分布相对均匀,并具有良好的内部连通性[图 4(b)~4(d)].另外,图 4(d)中的 TEM 插图显示,C-PZ6 纤维表面出现了少量凸起结构,这种结构的形成有利于增大纳米纤维与颗粒物之间的接触面积,最终提高对 PMs 捕获效率^[16].

此外,从纳纤膜对应的纤维直径分布图(图 5)中可以明显观察到,添加 ZIF-8 到壳层溶液后,纤维直径分布逐渐变窄,其平均直径从 0.953 μm 减小到 0.700 μm.根据先前的研究,纤维细化有助于

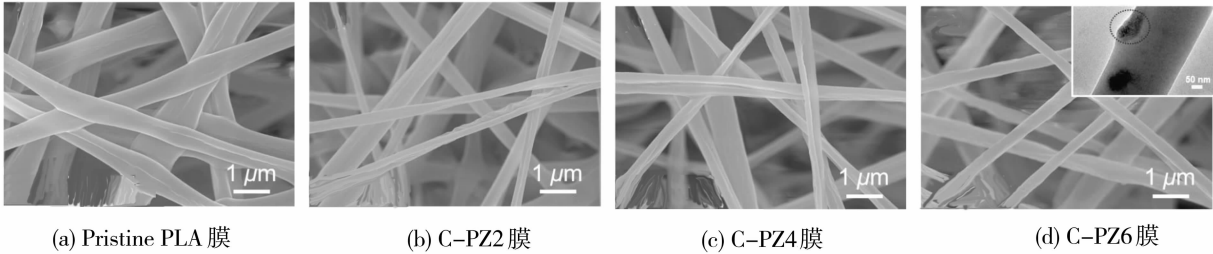


图 4 聚乳酸基纳纤膜的纤维形貌观察图像
Fig. 4 SEM observations of the fibrous morphology for PLA-based NFMs

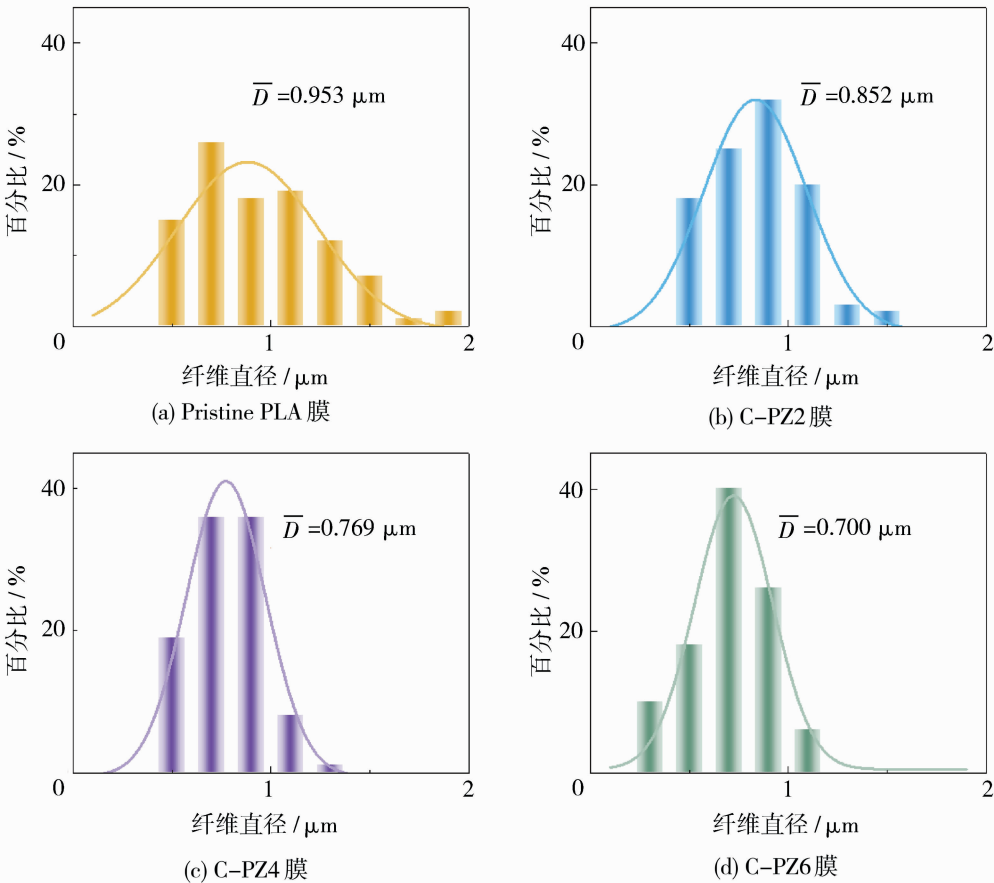


图 5 聚乳酸基纳纤膜的纤维直径分布及平均直径
Fig. 5 The fiber diameter distributions and average diameter of PLA-based NFMs

提高对颗粒物的截留效果^[17]. 纤维细化的主要原因可能是由于添加 ZIF-8 后, 纺丝溶液的电导率增加, 使纤维在纺丝过程中得到充分拉伸, 这被认为是主要的推动力^[16].

2.1.2 XRD 与 FTIR 分析

通过 XRD 和 FTIR 对纳纤膜的化学结构和官能团的变化进行了探究. 如图 6 所示, 与对比样 Pristine PLA 纳纤膜相比, C-PZ 纳纤膜在 $2\theta = 7.4^\circ$ 、 10.4° 和 12.8° 的 3 个位置上出现了 ZIF-8 的特征衍射峰, 分别对应 ZIF-8 的 (011)、(002) 和 (112) 晶面, 这与先前报道的数据一致^[18-19], 表明 PLA 与 ZIF-8 成功结合. 同时, 衍射峰强度与壳层溶液中 ZIF-8 的含量直接相关, 尤其是 C-PZ6 显示出最强的峰值.

图 7 中, 位于 $1\ 184$ 和 $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰主要对应 C-O 的伸缩振动^[20], 添加 ZIF-8 后峰值逐渐平移到 $1\ 182$ 和 $1\ 086\ \text{cm}^{-1}$, 这可能是由于 PLA

与 ZIF-8 结合使纤维间的静电相互作用及界面相互作用增强的结果^[11, 20].

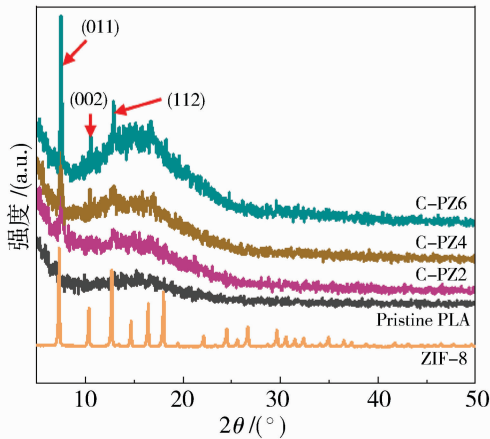


图 6 聚乳酸基纳纤膜与 ZIF-8 纳米晶体的 XRD 衍射强度曲线

Fig. 6 XRD patterns of PLA-based NFMs and ZIF-8 nanocrystals

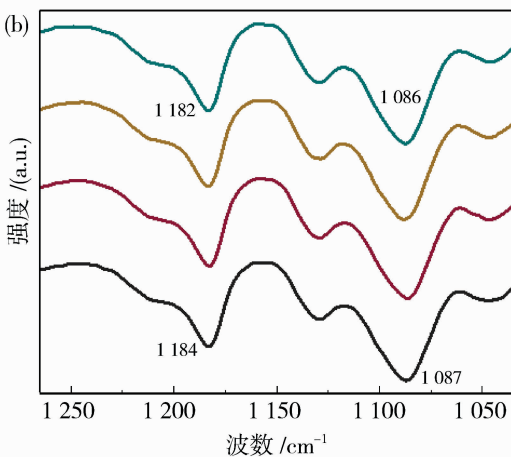
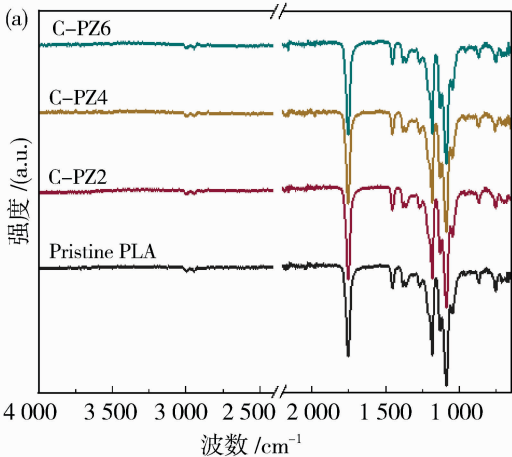


图 7 聚乳酸基纳纤膜的 FTIR 全谱图(a)和局部放大图谱(b)

Fig. 7 Full-range (a) and local FTIR spectra (b) of PLA-based NFMs

2.1.3 聚乳酸基纳纤膜的电容性表征与分析

优异的电性能, 包括表面电位、相对介电常数和摩擦电输出电压, 与纤维基空气过滤器的高效过滤性能密切相关. 如图 8(a)所示, Pristine PLA 由于储存电荷的能力较弱, 且静电纺丝过程中注入的电荷绝大部分会随着时间的推移而逐渐耗散^[21], 因此保持了相对较低的表面电位($0.98\ \text{kV}$). 显然, 随着 ZIF-8 的掺入, C-PLA/ZIF8 NFMs 的电荷存储能力和稳定性增强, 尤其是 C-PZ4 的表面电势达到 $3.90\ \text{kV}$, 较对比样 Pristine PLA 提高了近 297.9% , 表明 ZIF-8 作为驻极体可利用致密的表面陷阱提高 PLA 基纳纤膜的电荷捕获和存储能力.

另外, C-PLA/ZIF8 NFMs 的结构设计有助于促进界面极化, 从而进一步提升其电活性. 然而, 当 ZIF-8 质量分数达到 6% 时, PLA 纳纤膜的表面电势有所降低, 这可能与过量 ZIF-8 在纤维中的分布不均匀性有关. 高相对介电常数有利于形成较大的电荷阱密度分布, 从而限制电荷的大幅耗散^[22]. 与 C-PLA/ZIF8 NFMs 相比, Pristine PLA 的相对介电常数保持在较低的水平, 仅为 1.10 , 而引入 ZIF-8 的 C-PZ6 的介电常数可达 1.68 [图 8(b)]. 另外, 相对介电常数与壳层溶液中 ZIF-8 的含量呈正相关, 这与表面电势的规律一致, 这主要与 ZIF-8 中丰富的极性官能团和高 ζ 电位有关.

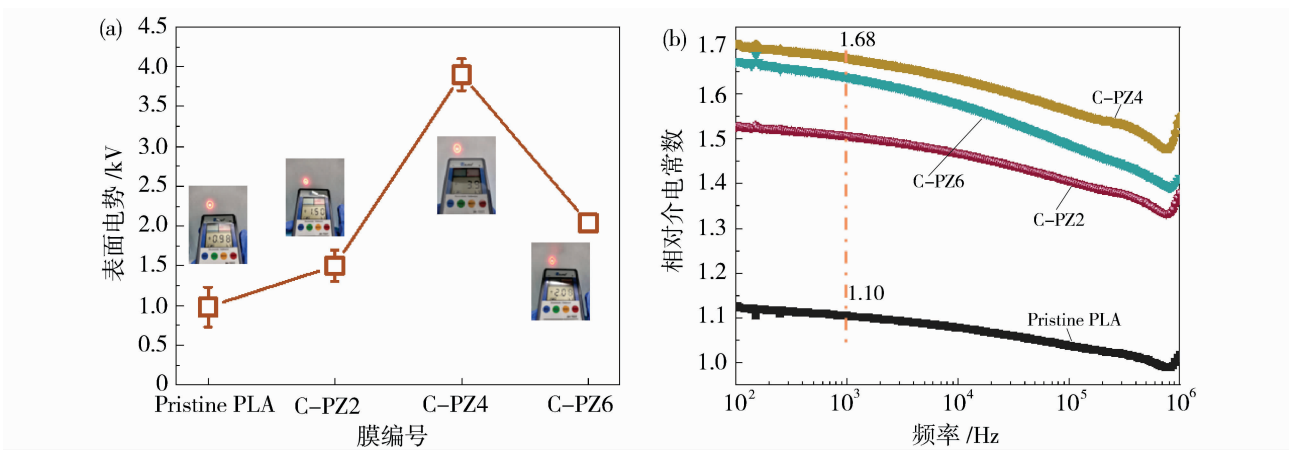


图 8 聚乳酸基纳纤膜的表面电势(a)和相对介电常数(b)

Fig. 8 Surface potential (a) and relative dielectric constants (b) of PLA-based NFMs

基于 C-PLA/ZIF8 NFMs 的 TENG 能将周期性呼吸引起的机械振动转化为电荷输出,进而表现出优异的摩擦电输出性能. 因此,在 50 N, 0.5 Hz 的条件下测量了 C-PLA/ZIF8 NFMs 的输出电压和电流. 从图 9(a) 和 9(b) 中能够看出, C-PLA/ZIF8 NFMs 积累的最高输出电压和电流分别为 30.4 V 和 143.2 nA, 远高于 Pristine PLA 的输出电压(14.2 V)和电流(48.9 nA). 此外,在整个测试

期间, C-PLA/ZIF8 NFMs 的摩擦电输出电压几乎维持不变,这对于最终提高动态循环呼吸下的静电吸附效率有显著影响. 摩擦电输出性能的改善可能与纤维表面形成的纳米凸起有关,纳米凸起的形成有利于提高纤维表面的粗糙度^[23],并增加在摩擦过程中的实际接触面积,进而改善摩擦电输出性能^[24]. 尽管 C-PZ6 纳纤膜的摩擦电输出性能有所下降,但相较于 Pristine PLA 仍维持在相对较高的水平.

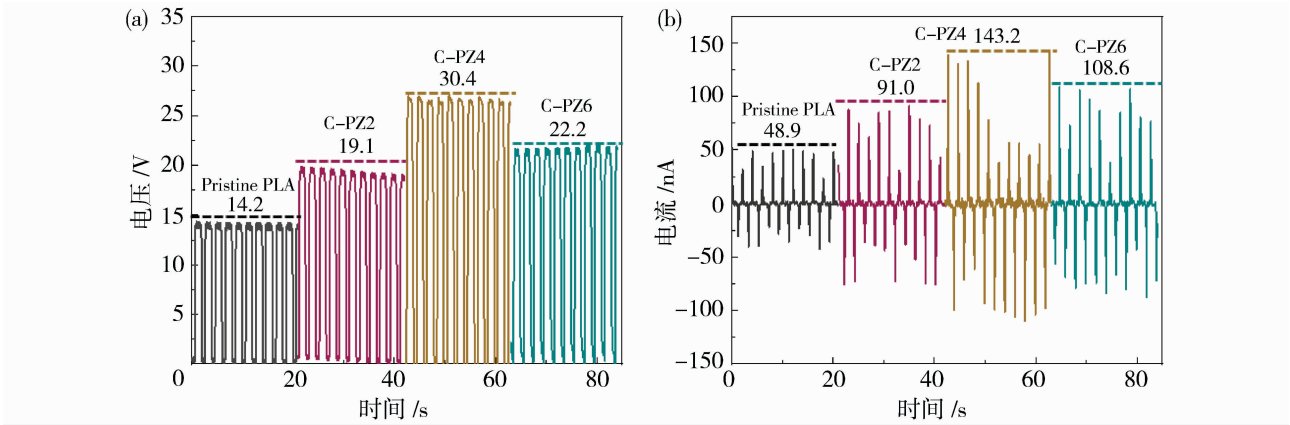


图 9 聚乳酸基纳纤膜的摩擦电输出电压(a)和电流(b)

Fig. 9 Triboelectric output voltage (a) and current (b) of PLA-based NFMs

2.2 过滤性能评价

将 MOFs 整合到聚合物纤维中被证明是加强纳纤膜与 PMs 之间相互作用的有效途径^[25]. 为充分探究对比样 Pristine PLA 和 C-PLA/ZIF8 NFMs 之间过滤性能的差异,对比了所制备的纳纤膜在 10、32、65 和 85 L/min 4 种空气流量下的过滤效率和压降(图 10). 结果显示,所制备的 PLA 基纳纤膜均在较低空气流量下(10 L/min)表现出优异的过滤效率. 然而,随着流量从 10 L/min 增加到

85 L/min, Pristine PLA 的过滤效率从 96.13% 下降到 80.01%. Pristine PLA 纤维对 PM_{0.3} 的捕获能力较弱,主要是因为其表面缺乏一些额外的官能团和捕获位点. 此外,气流的增加易导致 Pristine PLA 表面的静电荷快速耗散,这也是其过滤效率迅速下降的重要原因.

通过分析 C-PZ4 过滤效率及压降来探究 ZIF-8 的掺入及纤维结构的设计给过滤器过滤性能带来的影响. 在 10 L/min 时, C-PZ4 对 PM_{0.3} 的过

滤效率达到 97.73%。随着空气流量增加到 85 L/min,其过滤效率为 93.95%,仅下降了 3.78%。C-PZ4 过滤效率的提升主要与纤维细化及电活性改善密切相关。从图 10(b)中可以看出,所有纳纤膜的压

降都随气流速度的增加呈线性增加。在 85 L/min 时,C-PZ4 的压降仅为 160.4 Pa,与 Pristine PLA 相比维持在相对较低的水平,这表明在满足防护口罩舒适性方面,C-PZ4 具有明显优势。

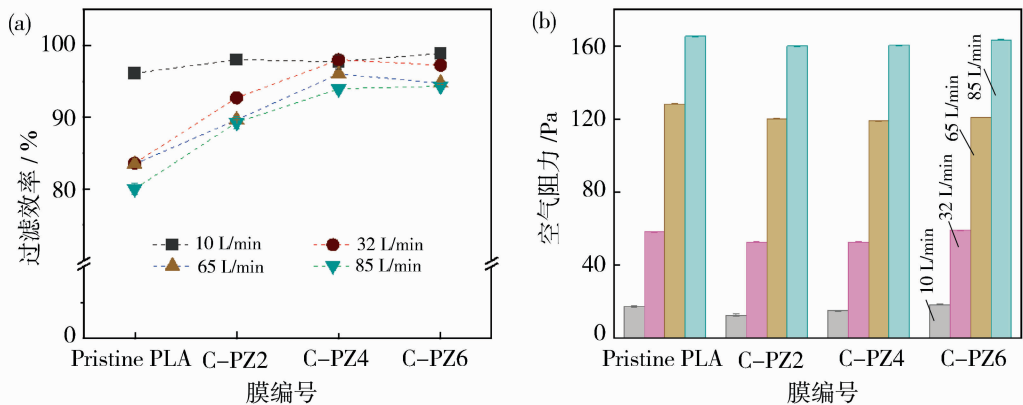


图 10 聚乳酸基纳纤膜在 4 种空气流量下的过滤效率(a)及压降(b)

Fig. 10 Filtration efficiencies (a) and pressure drop (b) of PLA-based NFMs at four air flowrates

结合过滤效率和对应的压降得出 QF 值,用于评估纳纤膜的综合过滤性能^[26]。所有纳纤膜的 QF 值都随着空气流速的增加而减小(图 11),但整体来看,C-PZ4 具有较为出色的综合过滤性能(0.074 Pa^{-1} , 32 L/min)。因此,所制备的纳米纤维膜在确保卓越过滤效率的同时,最大限度地满足了舒适性能的要求。

2.3 过滤机理阐述

相较于图 12(a)Pristine PLA 纳纤膜过滤后的电镜图来说,图 12(b)C-PZ4 纳纤膜过滤后的电镜图显示其不仅在纤维网络间拦截了较多颗粒物,同时纤维表面还吸附了大量超细颗粒物。根据经典过滤理论,纳米纤维的过滤机理主要包括物理拦截、惯性冲击、布朗扩散、静电吸附和重力沉降^[27]。由于 Pristine PLA 纳纤膜表面静电荷较少,其主要依靠机械过滤机制来拦截大部分尺寸较大的颗粒物,但在高效捕获超细 PMs 上仍存在较大的局限

性。相比之下,ZIF-8 的表面电荷在增强 PMs 与纤维表面间的附着力方面起着关键作用^[28]。引入介电 ZIF-8 纳米晶体后,PLA 与 ZIF-8 之间的界面极化

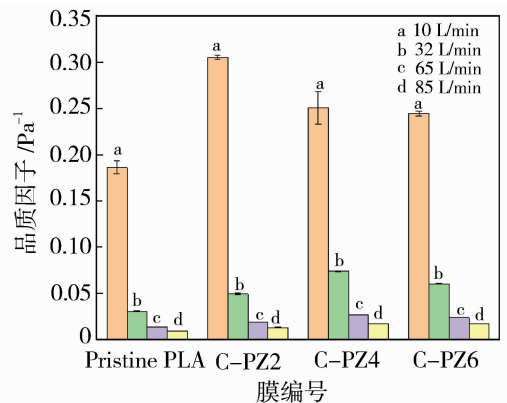


图 11 聚乳酸基纳纤膜在 4 种空气流量下的品质因子

Fig. 11 The quality factor of PLA-based NFMs at four air flowrates

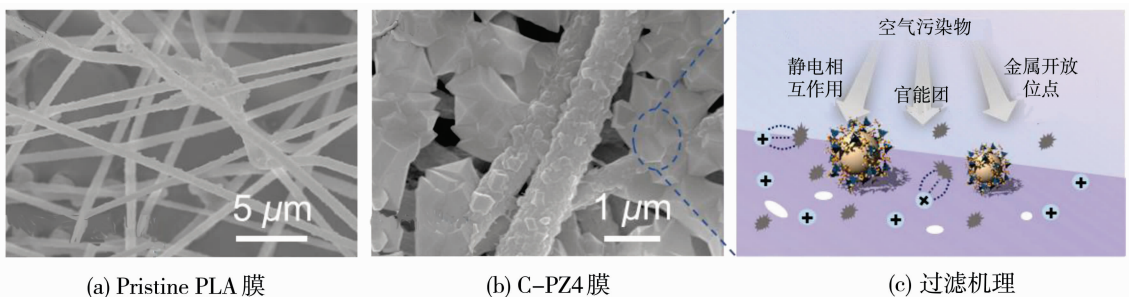


图 12 C-PZ4 NFM 过滤测试后扫描电镜图像及过滤机理示意图

Fig. 12 SEM image of C-PZ4 NFM after filtering and schematic illustration of filtration mechanisms

电荷增多,同时纤维的细化使其体积电荷增加,最终赋予了纳纤膜高静电吸附能力^[29]. 另外,ZIF-8 表面的金属开放位点及官能团的存在使纤维与 PMs 间的相互作用增强[图 12(c)],最终提高了其过滤效率^[30-31].

通过计算 Pristine PLA 和 C-PLA/ZIF8 NFMs 的孔隙率可知,ZIF-8 掺入后所制备的 C-PLA/ZIF8 NFMs 的孔隙率最高可达 83.6%(图 13),这对于有效控制过滤时的压降起到了重要作用.

2.4 呼吸监测功能探究

所制备的 PLA 基纳纤膜组成的 TENG 能实现生理信号监测的重要功能. 在无需使用外部电源的情况下即可监测和识别不同呼吸状态,可用于疾病预防和医疗诊断^[32].

结果显示,正常呼吸、弱呼吸、急促呼吸、深呼吸等不同呼吸状态下的输出电流在呼吸频率和深度上存在显著差异[图 14(a)~14(d)]. 其中,与人体正常呼吸时相比,急促呼吸状态下的输出电流具有频

率快和强度高的特点,与之不同的是,人体在虚弱状态下呼吸时所输出的电流信号较弱,且频率缓慢. 此外,图 15 显示,在长达 1 000 s 的循环测试中,所组装的 TENG 表现出优异的稳定性能,这些结果均体现了其在呼吸监测和疾病诊断等方面的潜在应用.

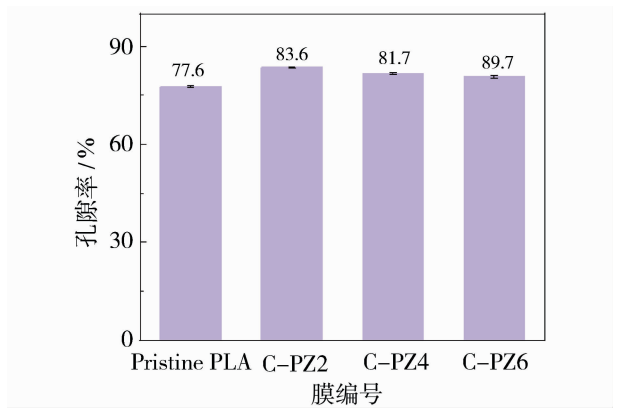


图 13 聚乳酸基纳纤膜的孔隙率
Fig. 13 Plots of porosity for PLA-based NFMs

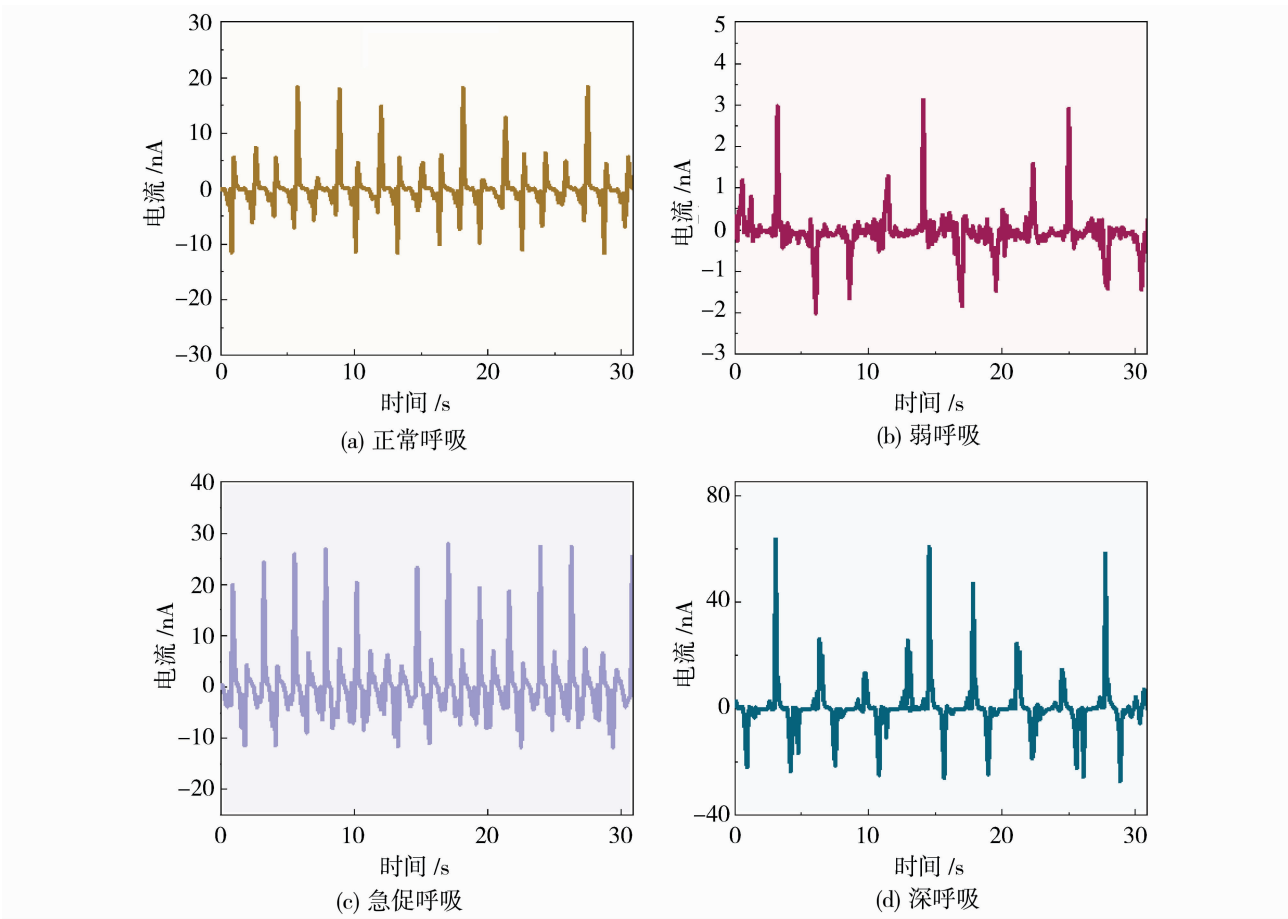


图 14 各种呼吸状态下的输出电流信号
Fig. 14 Respiration-driven output current signals in various breathing states

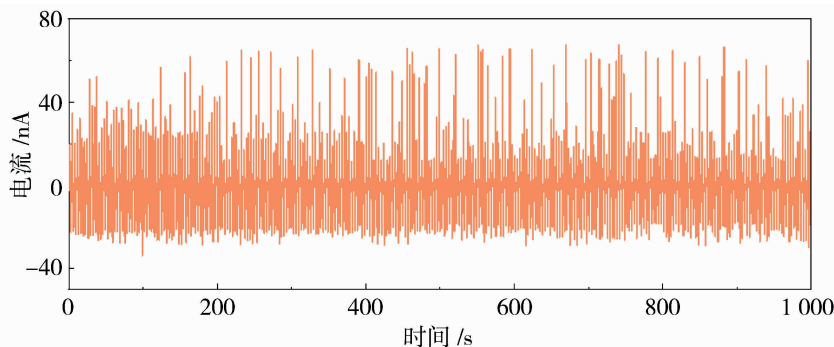


图 15 循环测试过程中呼吸驱动的输出电流信号的稳定性

Fig. 15 Stability of the respiration-driven output current signal during cyclic testing

3 结论

1) 运用同轴静电纺丝技术,将介电 ZIF-8 纳米晶体与 PLA 材料相结合,这一方法显著细化了纤维直径,从而有效增加了纤维与污染物之间的接触面积,提升了过滤效果。与此同时,所制备的纳纤膜具有良好的内部连通性,其孔隙率最高可达 83.6%,有助于气体在膜内部的均匀分布,从而进一步提高膜的功能性。

2) 通过优化纤维形貌并提高纤维膜的静电吸附能力使所制备的 PLA 基纳纤膜表现出高电活性,尤其是 C-PZ4 的表面电势达到 3.9 kV。鉴于纳纤膜电活性的显著改善及孔隙率的有效增加,相较于对比样 Pristine PLA, C-PLA/ZIF8 NFMs 在保持高过滤效率的同时,展现出更低的空气阻力。

3) 基于该纳纤膜组成的 TENG 能够通过输出电流中呼吸频率和深度的显著差异,实时监测不同的呼吸状态,包括正常呼吸、弱呼吸、急促呼吸、深呼吸等。此外,在循环测试过程中,输出电流信号表现出较高的稳定性,这使其在疾病预防和医疗诊断方面具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 吴延鹏, 赵薇, 陈凤君. 不同相对湿度下亲疏水纳米纤维膜空气过滤性能实验研究[J]. 化工学报, 2020, 71(S1): 471—478.

[2] 袁凯, 仲兆祥, 邢卫红. 碳纳米管膜在空气净化领域的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 138—146.

[3] Zhang S, Liu H, Tang N, *et al.* Spider-web-inspired $\text{PM}_{0.3}$ filters based on self-sustained electrostatic nanostructured networks[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(29):

2002361.

[4] Han W, Rao D, Gao H, *et al.* Green-solvent-processable biodegradable poly(lactic acid) nanofibrous membranes with bead-on-string structure for effective air filtration: “kill two birds with one stone”[J]. *Nano Energy*, 2022, 97:107237.

[5] 李小川, 唐梦珂, 朱金佗, 等. 界面立构复合化电活性聚乳酸纳纤膜的制备及高效过滤性能[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(12): 34—42.

[6] Lou Y, Wang B, Ma J, *et al.* A versatile electrospun polylactic acid nanofiber membrane integrated with halloysite nanotubes for indoor air purification, disinfection, and photocatalytic degradation of pollutants[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 323:124371.

[7] Wang C, Song X, Li T, *et al.* Biodegradable electroactive nanofibrous air filters for long-term respiratory healthcare and self-powered monitoring[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2023, 15(31): 37580—37592.

[8] Yang Y, Li X, Zhou Z, *et al.* Ultrathin, ultralight dual-scale fibrous networks with high-infrared transmittance for high-performance, comfortable and sustainable $\text{PM}_{0.3}$ filter[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1586.

[9] Peng Z, Shi J, Xiao X, *et al.* Self-charging electrostatic face masks leveraging triboelectrification for prolonged air filtration[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7835.

[10] Deng Y, Lu T, Zhang X, *et al.* Multi-hierarchical nanofiber membrane with typical curved-ribbon structure fabricated by green electrospinning for efficient, breathable and sustainable air filtration[J]. *J Membrane Sci*, 2022, 660: 120857.

[11] Zhu G, Li X, Li X, *et al.* Nanopatterned electroactive polylactic acid nanofibrous MOFilters for efficient $\text{PM}_{0.3}$ filtration and bacterial inhibition[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2023, 15(40): 47145—47157.

- [12] Li X, Zhu G, Tang M, *et al.* Biodegradable MOF filters for effective air filtration and sterilization by coupling MOF functionalization and mechanical polarization of fibrous poly(lactic acid)[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2023,15(22):26812–26823.
- [13] Yang Y, Yang Y, Huang J, *et al.* Electrospun nanocomposite fibrous membranes for sustainable face mask based on triboelectric nanogenerator with high air filtration efficiency[J]. *Adv Fiber Mater*, 2023,5(4):1505–1518.
- [14] Fu Q, Liu Y, Liu T, *et al.* Air-permeable cellulosic triboelectric materials for self-powered healthcare products[J]. *Nano Energy*, 2022,102:107739.
- [15] Cai C, Liu Y, Li L, *et al.* Wet-resistant, dustproof, and germproof self-powered lignocellulosic triboelectric filters for respiratory protection, monitoring, and diagnosis[J]. *Chem Eng J*, 2023,476:146819.
- [16] Li Y, Yuan D, Geng Q, *et al.* MOF-embedded bifunctional composite nanofiber membranes with a tunable hierarchical structure for high-efficiency PM_{0.3} purification and oil/water separation[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2021,13(33):39831–39843.
- [17] 钱晓明, 魏楚, 钱么, 等. 空气过滤用微纳米聚丙烯腈/皮芯型聚乙烯-聚丙烯双组分纤维多层复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2020,37(7):1513–1521.
- [18] 马俊梅, 薛旭平, 林明杰, 等. 具有原位生长 ZIF-8 中间修饰层的聚乙烯/聚酰胺复合正渗透膜的制备及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023,23(1):1–17.
- [19] 冯孝权, 赵倩倩, 张亚涛. 基于 ZIF-8 固定载体复合膜的制备及 CO₂ 分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2021,41(4):35–41.
- [20] Jiang L, Zhu X, Li J, *et al.* Electroactive and breathable protective membranes by surface engineering of dielectric nanohybrids at poly(lactic acid) nanofibers with excellent self-sterilization and photothermal properties[J]. *Sep Purif Technol*, 2024,339:126708.
- [21] Ke L, Yang T, Liang C, *et al.* Electroactive, antibacterial, and biodegradable poly(lactic acid) nanofibrous air filters for healthcare[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2023,15(27):32463–32474.
- [22] He Y, Wang H, Sha Z, *et al.* Enhancing output performance of PVDF-HFP fiber-based nanogenerator by hybridizing silver nanowires and perovskite oxide nanocrystals[J]. *Nano Energy*, 2022,98:107343.
- [23] Bian Y, Niu Z, Wang S, *et al.* Removal of size-dependent submicron particles using metal-organic framework-based nanofiber air filters[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2022,14(20):23570–23576.
- [24] Bian Y, Chen C, Wang R, *et al.* Effective removal of particles down to 15 nm using scalable metal-organic framework-based nanofiber filters[J]. *Appl Mater Today*, 2020,20:100653.
- [25] Bian Y, Wang R, Wang S, *et al.* Metal-organic framework-based nanofiber filters for effective indoor air quality control[J]. *J Mater Chem A*, 2018,6(32):15807–15814.
- [26] 李俊, 伍文静, 孙金玺, 等. 电纺制备聚丙烯腈/聚偏氟乙烯复合纤维膜及其空气过滤性能[J]. *复合材料学报*, 2021,38(3):741–748.
- [27] Niu Z, Xiao C, Mo J, *et al.* Investigating the influence of metal-organic framework loading on the filtration performance of electrospun nanofiber air filters[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2022,14(23):27096–27106.
- [28] 黄荣廷, 朱桂英, 李欣雨, 等. 电话性聚乳酸纳纤膜的形态调控及高效捕集 PM_{0.3} 性能[J]. *高等学校化学学报*, 2024,45(1):162–171.
- [29] Wang S, Zhao X, Yin X, *et al.* Electret polyvinylidene fluoride nanofibers hybridized by polytetrafluoroethylene nanoparticles for high-efficiency air filtration[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016,8(36):23985–23994.
- [30] Dai X, Li X, Wang X. Morphology controlled porous poly(lactic acid)/zeolitic imidazolate framework-8 fibrous membranes with superior PM_{2.5} capture capacity[J]. *Chem Eng J*, 2018,338:82–91.
- [31] Guo J, Hanif A, Shang J, *et al.* PAA@ZIF-8 incorporated nanofibrous membrane for high-efficiency PM_{2.5} capture[J]. *Chem Eng J*, 2021,405:126584.
- [32] Zhu M, Deng Y, Zheng Y, *et al.* Tribo-charge enhanced and cellulose based biodegradable nanofibrous membranes with highly fluffy structure for air filtration and self-powered respiration monitoring systems[J]. *J Hazard Mater*, 2024,468:133770.

Iron-carrying catalytic hydrolysis dissociation interlayer and bipolar membrane performance study

YANG Rui, FAN Yunshuang, WU Xiucui, WANG Jie

(School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjing 300387, China)

Abstract: The work in this paper examined the effect of halloysite nanotubes (HNTs) and iron metal compounds in the interface layer (IL) of the bipolar membrane (BPM) on water dissociation. The modified BPM was prepared by casting method with the HNTs and iron metal compounds (FeCl_3 -HNTs) fixed in the IL and compared with blank bipolar membrane, HNTs-BPM and commercial bipolar membrane to explore the performance of different BPM. The chemical composition and structure of the catalyst compounds were confirmed through FTIR, XPS, SEM and EDS. BPM were characterized by $I \sim V$ curve, EIS, stability and electrodialysis. The results indicated that the water dissociation voltage of FeCl_3 -HNTs was reduced by 46% compared with the blank sample, the H^+ and OH^- concentrations after 180 min were 0.215 mol/L, 0.225 mol/L, respectively at 50 mA/cm², the current efficiency was 81.2 % and the energy consumption was 3.36 kW · h/kg. The voltage change of BPM under 24 h monitoring is small (1.16 V to 1.25 V), with good voltage stability and no delamination phenomenon, indicating that FeCl_3 -HNTs as an intermediate layer have good prospects for application.

Key words: bipolar membrane; halloysite nanotube; hydrolysis; metal ions

(上接第 57 页) Research on poly(lactic acid) nanofiber membrane for respiratory monitoring and $\text{PM}_{0.3}$ filtration

ZHANG Chuanjiu¹, ZHU Guiying², ZHANG Yifan², Jiang Liang²,
LI Jiaqi³, WANG Cunmin³, LI Xinyu³, SONG Xinyi³,
ZHANG Mingming⁴, XU Huan²

(1. Shendong Coal Group Co., Ltd., CHN Group, Yulin 719315, China; 2. School of Materials

Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

4. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract: An environmentally friendly nanofibrous membrane (NFM) with efficient respiratory protection performance was successfully prepared by coaxial electrospinning technique. The nanofibrous membrane used the PLA solution doped with dielectric zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) crystals as the shell layer, which enhanced the charge storage capacity and improved the inter-interfacial polarization effect of the nanofiber membrane. In addition, thanks to the structural design of the fiber morphology and the addition of ZIF-8, the nano-protruding structure formed on the fiber surface effectively alleviated the air resistance. The results showed that when the mass fraction of ZIF-8 in the shell solution was 4%, its surface potential and relative dielectric constant reached 3.9 kV and 1.64, respectively. At 32 L/min air flowrate, the removal efficiency of $\text{PM}_{0.3}$ reached 97.99%, with a pressure drop of only 52.6 Pa, enabling effective $\text{PM}_{0.3}$ filtration while keeping low air resistance. Additionally, the triboelectric nanogenerators composed of the prepared nanofibrous membrane was also able to realize the respiratory monitoring function. The unique design provided a new direction in the manufacture of high-performance air filters that combine respiratory protection and health monitoring functions.

Key words: polylactic acid nanofibers; electroactivity; air filtration; respiratory monitoring; $\text{PM}_{0.3}$