高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

高取向立构复合化聚乳酸超细纳米纤维膜的制备及长效驻极与滤除$PM_{0.3}$性能

王存民[1]，江　亮[2]，李佳琪[1]，李欣雨[1]，张一帆[2]，袁　慧[1]，张明明[3]，
朱金佗[1]，徐　欢[2]，雷　磊[4]，侯　冲[4]，郭　震[4]，何新建[1]
（1. 中国矿业大学安全工程学院，2. 材料与物理学院，徐州 221116；
3. 中国安全生产科学研究院，北京 100012；4. 北京新风航天装备有限公司，北京 100854）

摘要　利用聚*L*-乳酸(PLLA)和聚*D*-乳酸(PDLA)链之间建立的立构复合产生强的分子间相互作用，并通过高压电场极化和高倍取向拉伸赋予聚乳酸(PLA)纳米纤维高的取向和细化，同时促进电活性相(β相、立构复合晶)的形成. 得益于高取向的纤维形貌和优异的电活性，高取向立构复合化PLA(AS-PLA)纳米纤维膜的介电常数和表面电位分别高达1.68和5.4 kV. 同时，AS-PLA纳米纤维膜表现出卓越的过滤性能和摩擦电性能，特别是PDLA添加量为40%时制备的PLLA/PDLA40纳米纤维膜，即使在85 L/min的高气流量下对超细空气颗粒物($PM_{0.3}$)的滤除效率仍达到90.51%，且空气阻力仅为240.6 Pa，明显优于纯PLA纤维膜(滤除效率80.34%，空气阻力251.4 Pa). 此外，在高湿度(RH=70%)和高强度呼吸气流(85 L/min)条件下，由AS-PLA纳米纤维膜作为摩擦电活性层组装的摩擦纳米发电机(TENG)过滤器仍显示出优异的$PM_{0.3}$去除效率，达到95.02%，远远超过普通PLA过滤器(去除效率仅为89.50%)，表现出强的电荷再生能力. 电活性的提高显著改善了纳米纤维膜的初始极化能力和摩擦电性能，在保证纤维膜初始电荷充足的同时可依赖摩擦电效应实现电荷再生，在不牺牲空气阻力的前提下实现长效过滤.

关键词　立构复合化聚乳酸；取向纤维；电活性；摩擦电效应；超细空气颗粒物滤除
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240210

Preparation of Aligned Stereocomplexed Poly(lactic acid) Nanofibrous Membranes for Long-term Electret and Efficient $PM_{0.3}$ Filtration

WANG Cunmin[1], JIANG Liang[2], LI Jiaqi[1], LI Xinyu[1], ZHANG Yifan[2], YUAN Hui[1], ZHANG Mingming[3], ZHU Jintuo[1], XU Huan[2], LEI Lei[4], HOU Chong[4], GUO Zhen[4], HE Xinjian[1*]
(*1. School of Safety Engineering, 2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, *China*;
3. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, *China*;
4. Beijing Innowind Aerospace Equipment Co., Ltd., Beijing 100854, *China*)

Abstract　The stereocomplexation between poly(*L*-lactide)(PLLA) and poly(*D*-lactide)(PDLA) chains was used

收稿日期：2024-04-23. 网络首发日期：2024-08-13.
联系人简介：何新建，男，博士，教授，主要从事职业健康与个体防护装备方面的研究. E-mail：xinjian.he@cumt.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52003292，52174222)、国家重点研发计划项目(批准号：2023YFC3011704)、中国矿业大学研究生创新计划项目(批准号：2024WLKXJ143，2024WLJCRCZL272，2024WLKXJ140)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号：2024-10958，2024-10967)、江苏省研究生科研与实践创新计划项目(批准号：KYCX24_2917，SJCX24_1403，KYCX24_2914)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 52003292 and 52174222), the National Key R&D Program, China (No.2023YFC3011704), the Graduate Innovation Program of China University of Mining and Technology, (Nos.2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL272, 2024WLKXJ140), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Nos.2024-10958, 2024-10967) and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China(Nos.KYCX24_2917, SJCX24_1403, KYCX24_2914).

to generate strong intermolecular interactions, which could be further enhanced by using high-voltage electric field and intensive mechanical stretching to prompt extreme alignment and refinement of poly(lactic acid)(PLA) nanofibers and the formation of electroactive phase(*i.e.*, β phase, stereoscopic complexation crystal). Due to the aligned nanofiber morphology and excellent electroactivity, the dielectric constant and surface potential of aligned stereocomplexed PLA(AS-PLA) nanofibrous membranes were increased to 1.68 and 5.4 kV, respectively. Moreover, AS-PLA nanofibrous membranes showed excellent filtration performance and triboelectric performance. In particular, the PLLA/PDLA40 prepared with 40% PDLA addition achieved an ultrafine air particle($PM_{0.3}$) removal efficiency of 90.51% and an air resistance of only 240.6 Pa at airflow capacity of 85 L/min, which was significantly superior to pure PLLA fibrous membrane(80.34%, 251.4 Pa). In addition, even at high humidity(RH=70%) and high respiratory airflow capacity(85 L/min), the triboelectric nanogenerator(TENG) based filter assembled with AS-PLA nanofibrous membrane as the triboelectric layer showed excellent $PM_{0.3}$ removal efficiency of 95.02%, far exceeding that of normal PLA filters(only 89.50%). The increase of electroactivity significantly improved the initial polarization ability and triboelectric performance of the nanofibrous membranes, which could rely on the triboelectric effect to achieve charge regeneration while ensuring the sufficient of the initial charge. It ensures long-term filtration without sacrificing air resistance.

Keywords Stereocomplexed poly(lactic acid); Aligned fiber; Electroactivity; Triboelectric effect; Ultrafine air particles filtration

近年来，人类工业文明和城市化的迅速发展伴生了日益严重的空气颗粒物(PM)污染，已成为全球范围内影响公共健康、生态环境和经济发展的焦点问题[1~3]. 特别是比表面积大且粒径≤0.3 μm的超细空气颗粒物($PM_{0.3}$)，其在空气中悬浮时间长、输送距离远、穿透性强、易携带病毒和细菌等有毒有害物质，可通过呼吸深入人体支气管、肺部和心血管系统，引发感染和癌症等疾病，导致每年近700万人过早死亡[4,5]. 为有效净化空气，阻断颗粒物对人体的危害，使用空气净化器成为保障人呼吸健康的最佳方案之一[6,7]. 在空气净化器中负责PM捕集功能的滤材通常是由传统不可降解的熔喷聚丙烯纤维膜组成，其对PM的捕集高度依赖惯性沉积、重力沉降等物理拦截机理[8,9]. 然而由于熔喷纤维粗、纤维间孔隙大等缺陷，对$PM_{0.3}$等超细颗粒物的拦截效率低，而增加纤维层厚度又将导致空气阻力和设备运行能耗增加、人体佩戴舒适性降低[10]. 此外，由于纤维层的不可降解性，在频繁使用更换后会产生大量塑料垃圾，对垃圾处理系统和生态环境造成巨大压力[11]. 因此，研究面向高效超细颗粒物捕集应用的可降解高分子纤维具有重要意义.

聚乳酸(PLA)作为已产业化的可降解高分子，具有优异的生物相容性、良好的加工性和高的力学性能[12,13]. 因此，能够通过熔喷纺丝和静电纺丝等多种方法制备出表面性质和结构可控的微/纳米级PLA纤维，在实现高效低阻的空气过滤方面具有巨大的应用潜力[14,15]. 与熔喷纺丝技术制备的纤维相比，静电纺丝技术制备的纤维具有直径小(纳米级)、驻极性能优异及极化性强等优势[16]. Wang等[17]开发的电纺PLA纤维膜在2 L/min的气流量和相对湿度(RH)为30%~90%的情况下，对$PM_{2.5}$的过滤效率仍超过97.0%. Zhu等[18]制备的钛酸钡嵌入型PLA纳米纤维在85 L/min的高气流量下对$PM_{2.5}$的过滤效率可达到97.25%. 依赖于静电纺丝过程中施加的高压静电场，PLA纳米纤维形态得到了有效的调控，但仍存在对超细颗粒物的拦截效率差、介电常数较低及电荷俘获能力弱等缺陷，这将导致PLA纳米纤维的表面电荷易在湿热等环境中逃逸而退极化，静电吸附能力快速衰减，有效使用寿命短[19]. 这主要是由于PLA链的10_3本征螺旋链使得PLA中的C═O偶极子相互抵消，从而导致PLA纳米纤维的极化能力难以被完全激发，造成纤维的整体净电荷密度降低[20,21]. 因此，有效实现PLA分子链取向伸直，促使螺旋构象主链上C═O偶极子规整排列产生偶极电荷，减少因偶极子无规排列而导致的极性互相抵消，从而提高PLA纤维介电性能与荷电密度，进一步强化电场下原位驻极效应，对于改善PLA纳米纤维的过滤性能具有重要意义.

具有不同旋光性的聚*L*-乳酸(PLLA)和聚*D*-乳酸(PDLA)之间的立构复合化可促进立构复合晶(SC)的形成，同时，经高倍牵伸的PLA纤维中可形成非晶态电纺相(主要包含取向主链和偶极子)和取

向晶体结构，甚至β晶，这对于改善PLA纳米纤维的介电常数和驻极性能等具有重要意义，能实现对极化电荷的长效稳定储存，从而大大提高PLA纳米纤维对$PM_{0.3}$的静电吸附能力[22,23]. 同时，电活性的提升可极大地改善纳米纤维膜的摩擦电性能，使纳米纤维膜通过组建摩擦纳米发电机(TENG)，利用摩擦电效应补偿电荷机制，将呼吸产生的机械能转换为电能以持续注入电荷，从而促使纤维表面持续维持高的表面电势，实现长程主动的PM捕集[24~26].

本文利用PLLA和PDLA链之间的立构复合机制来产生强的分子间相互作用(如氢键)，同时通过使用高压电场和密集的机械拉伸进一步增强PLA链的取向和C═O偶极子的排列，促进了电活性组分的形成，制备了高取向立构复合化PLA(AS-PLA)纳米纤维膜. 观察分析了AS-PLA纳米纤维膜的多尺度形貌，研究了高压静电场和强机械牵引对PLLA和PDLA之间立构复合化的影响规律以及对纳米纤维膜的表面电势和介电常数等的影响机制. 进一步探究了立构复合化对PLA纳米纤维膜的过滤性能及摩擦电性能的影响，提高了对超细颗粒物的静电吸附和主动捕集能力，从而为长效空气净化用全降解过滤材料的研究提供重要参考.

1 实验部分

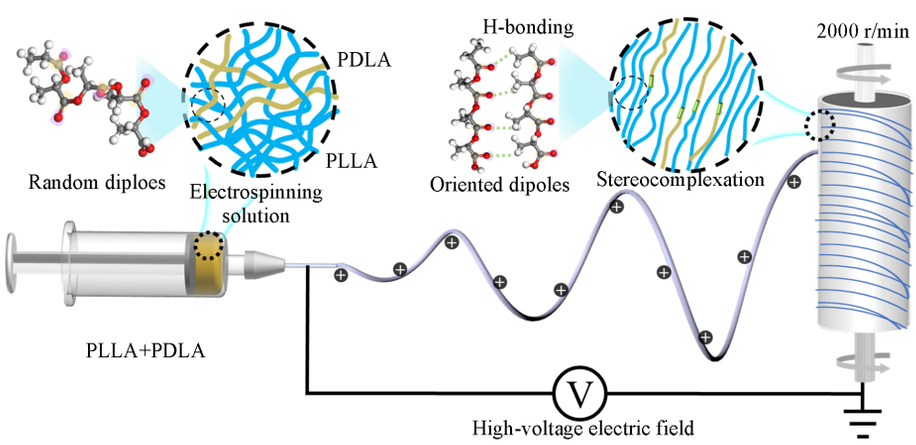
1.1 试剂与仪器

聚*L*-乳酸(PLLA，*L*-异构体含量96%，商品名LX175)和聚*D*-乳酸(PDLA，*D*-异构体含量99%，商品名D070)，泰国道达尔柯碧恩公司；*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、氯化钠(NaCl)和二氯甲烷(DCM)，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；聚乳酸无纺布，克重20 g/m^2，厚度0.06 mm，丹阳衡绿新材料包装有限公司.

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(FESEM)，日本Hitachi公司；Spectrum 3型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国PerkinElmer公司；D8-Advance型X射线衍射分析仪(XRD)，德国布鲁克AXS公司；Xeuss 2.0型小角/广角X射线散射仪(SAXS/WAXD)，法国Xenocs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型静电计，美国泰克tektronix公司；3910 Nanoscan SMPS型纳米颗粒粒径谱仪、8026型粒子发生器以及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

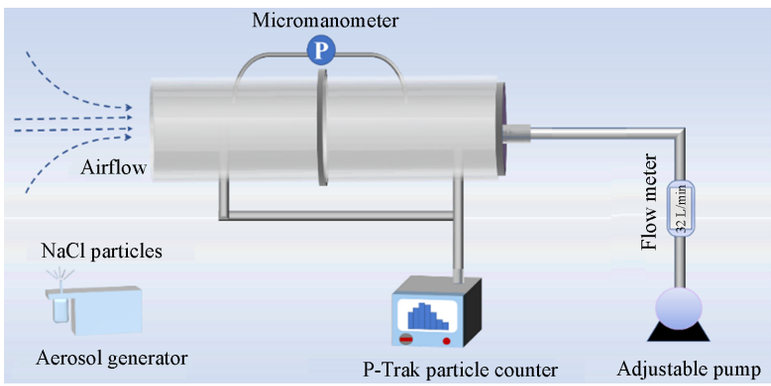
1.2.1 AS-PLA纳米纤维膜的制备 AS-PLA纳米纤维膜的制备流程如Scheme 1所示. 将1 g PLLA和1 g PDLA分别溶解于10 mL DMF-DCM混合溶剂(体积比3∶7)中，于35 ℃下搅拌3 h，得到PLLA溶液和PDLA溶液；将PDLA溶液和PLLA溶液分别按体积比2∶8，4∶6和6∶4于25 ℃下混合并搅拌1 h，得到混



Scheme 1 Schematic diagram of fabrication process of the aligned stereocomplexed PLA(AS-PLA) nanofibers

合均匀的静电纺丝溶液. 利用静电纺丝机制备电纺丝纳米纤维膜, 使用23 G型金属针控制静电纺丝液的喷出, 泵出速度为1 mL/h, 施加电压为30 kV, 注射器针尖与接收器之间的距离为21 cm, 注射器摆动速度为3 mm/s, 接收器转速为2000 r/min, 纺丝环境温度为(30±5) ℃, RH为(35±5)%, 纺丝时间为1.5 h, 制备的纳米纤维膜分别命名为PLLA/PDLA20, PLLA/PDLA40, PLLAPDLA60; 同时, 通过上述方法制备了未添加PDLA的纯PLLA(Pure PLLA)纳米纤维膜作为对比样. 最后, 将所制备的PLA纳米纤维膜于40 ℃干燥12 h以确保溶剂的完全挥发及表面电荷的稳定.

1.2.2 空气过滤性能测试 如Scheme 2所示, 在一个2 m×1 m×2 m的实验腔室内通过固体粒子发生器来模拟稳定的污染空气环境, 其中, 通过气溶胶发生器产生的PM的粒径范围为10 nm~10 μm.



Scheme 2 Schematic diagram of homemade test device for evaluating the air filtration performance

为精准测试本文制备的PLA纳米纤维膜对$PM_{0.3}$的过滤性能, 对11.5~205.4 nm范围内的粒径进行了测量, 其中平均粒径大小约为48.7 nm, PM的数密度约为20000 cm^{-3}. 所测试的污染空气中的粒径分布如图1所示.

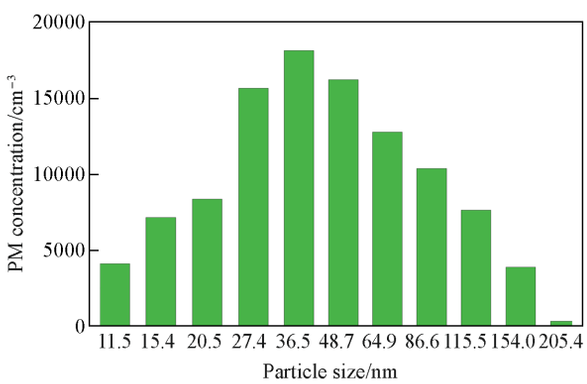


Fig. 1 Distribution of PM concentrations in the experimental chamber

在室温和RH=(45±5)%的条件下, 通过自制的过滤装置测试了PLA纳米纤维膜(78.5 cm^2)对PM的去除性能. 使用纳米颗粒粒径谱仪检测过滤器上游和下游的PM浓度, 使用微压计测量过滤器的空气阻力(ΔP, Pa), 通过气泵和仿人呼吸装置调节通过膜的气流量(10, 32, 65和85 L/min), 使用流量计测量气流量. 颗粒物去除效率(η, %)和品质因子(QF)的计算公式如下:

$$\eta = \frac{N_u - N_d}{N_u} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中: N_u和N_d分别为过滤器上游和下游的PM数量.

1.2.3 摩擦电性能与过滤性能的同步测试 以PLA纳米纤维膜为摩擦电活性层、不影响气流输运的多孔导电铜网为静电感应层, 以“三明治”形式将两片对称铜网分布在纳米纤维膜两侧制成摩擦纳米发电机(TENG). 采用线性马达为TENG提供测试外力, 使用Keithley 6514型静电计对TENG的输出电压和电流进行测试, 通过输出电流和电压的变化来评价膜表面电荷的聚集和耗散. 此外, 为了直观地证明摩擦电效应可以提高去除效率, 在气流容量为85 L/min时, 用仿生呼吸装置测试TENG基空气过滤器对超细颗粒物的去除效率, 并与PLA纳米纤维膜进行比较. 同时, 在平均仿生呼吸流量为85 L/min时, 测量TENG基空气过滤器的输出电压.

2 结果与讨论

2.1 AS-PLA纳米纤维膜的表征

2.1.1 PLA纳米纤维膜的形态特征 为了证明在高压电场极化和强机械极化作用下的立构复合化能有效地调控纤维的形貌构象，通过扫描电子显微镜观察了PLA纳米纤维膜的表面形态特点. 图2(A)~(D)示出了PLA纳米纤维膜在PDLA含量为0，20%，40%和60%时的取向形貌. 可以看出，在强机械牵引力作用下，PLA纳米纤维均表现出较高的取向性. 通过分析纤维的直径分布曲线[图2(E)~(H)]可以发现，随着PDLA含量的增加，PLA纳米纤维的平均直径($\overline{D}$)从Pure PLLA的608 nm减小到PLLA/PDLA60的375 nm. 这主要是由于PLLA与PDLA之间立构复合化程度的增强有利于改善PLA在高压电场下的极化性能，促进了C═O偶极子的定向排列，导致极化电荷和高压电场下射流的静电斥力显著增加，提高了机械张力，从而使PLA纳米纤维得到了明显的细化；同时由于PDLA的分子量小于PLLA的分子量，当PDLA占比增加时，纺丝溶液的黏度降低，从而使得在纺丝过程中更易喷出细化的纤维[20,25].

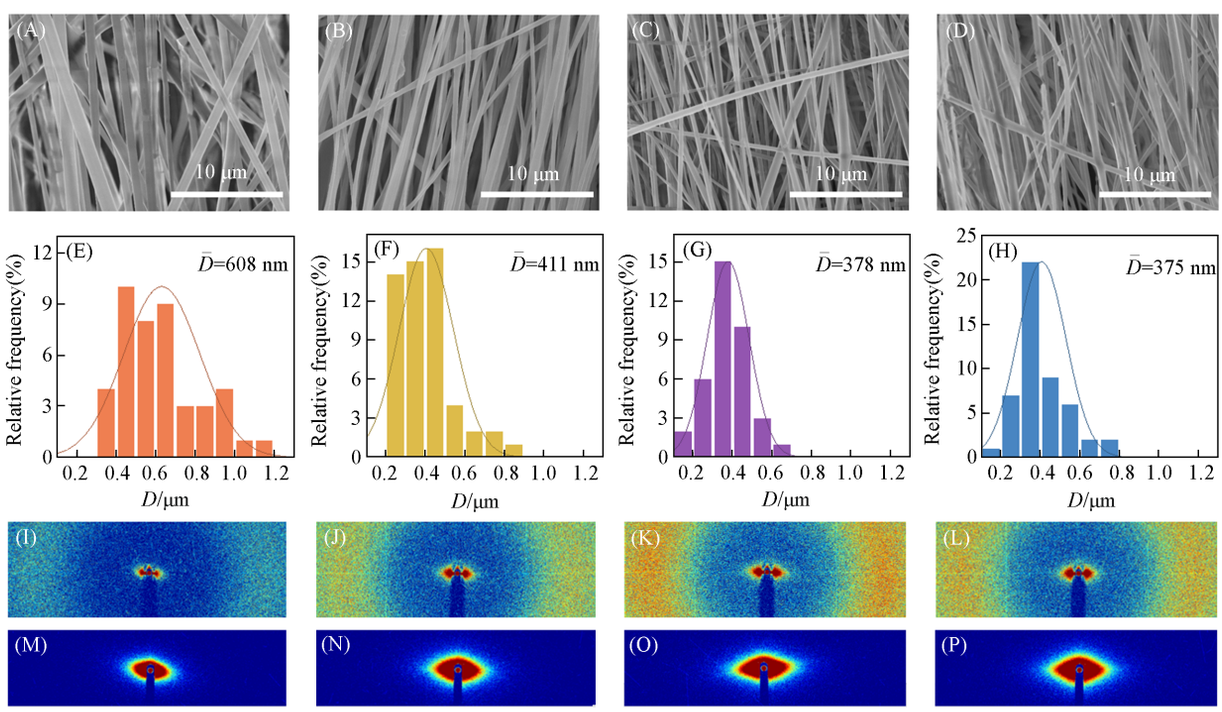


Fig. 2 SEM images(A—D), fiber diameter distributions(E—H), 2D WAXD patterns(I—L) and 2D-SAXS patterns(M—P) of Pure PLLA(A, E, I, M), PLA/PDLA20(B, F, J, N), PLA/PDLA40(C, G, K, O) and PLA/PDLA60(D, H, L, P)

2D WAXD patterns(I—L) illustrate the crystalline morphology, 2D-SAXS patterns(M—P) describe the chain conformation in PLA nanofibers.

图2(I)~(L)示出了PLA纳米纤维的2D WAXD图，表明静电纺PLA纳米纤维基本是无定形的，但随着立构复合化的增强，在纤维内部形成了少量的立构复合晶，PLA纳米纤维的结晶能力得到增强. 图2(M)~(P)为PLA纳米纤维的2D SAXS图案，表明立构复合化促进了PLA分子链沿纤维排列方向的取向伸直，这有利于减少C═O偶极子之间的相互作用，从而避免偶极效应的抵消，提高PLA纳米纤维的极化能力和原位驻极效应，对于改善PLA纳米纤维的电活性具有重要意义.

2.1.2 PLA纳米纤维膜的FTIR和XRD表征 通过FTIR和XRD对PLA纳米纤维膜的微观结构进行了分析. 图3示出Pure PLLA纳米纤维膜和AS-PLA纳米纤维膜在全范围(4000~650 cm^{-1})内的FTIR光谱及PLA的特征官能团变化情况. 可以看出，随着立构复合化的进行，位于1755 cm^{-1}处的C═O拉伸振

动特征峰出现了蓝移，同时特征峰面积增大，尤其是当PDLA添加量为40%时，PLA纳米纤维膜上的C═O偶极子的定向排列最显著．由图3(C)可以看出，随着纳米纤维膜中PDLA含量的增加，PLA纳米纤维膜中电活性β相的特征峰从Pure PLLA中的954 cm^{-1}处蓝移到PLLA/PDLA60中的957 cm^{-1}处，表明立构复合化促进了PLA由非极性α相向电活性β相的转变，有利于提高PLA纳米纤维膜的极化性能[28]．在图3(D)和(E)中，907和922 cm^{-1}处的特征峰主要由稳定的SCs和非稳定的均质晶(HCs)提供[29]．另外，PLA纳米纤维膜的XRD谱图也进一步证实了立构复合化的增强[图3(F)]．在2θ为11.9°，20.7°和23.9°处的特征峰分别归属于SC(110)，SC(300)/(030)和SC(220)，且峰值强度随着PDLA含量的增加表现出增加的趋势，尤其是在PDLA添加量为40%，SC的峰值强度最大，说明有更多的SCs形成[30]．这表明在高电场极化和强机械牵引极化的通过作用下，立构复合化被增强，同时诱导PLA分子链出现了先纤维的取向伸直，使螺旋分子链上的C═O偶极子发生取向而提高极化能力，β相和SCs等电活性组分的增多对提升PLA纳米纤维的表面电势、介电常数等具有重要意义．

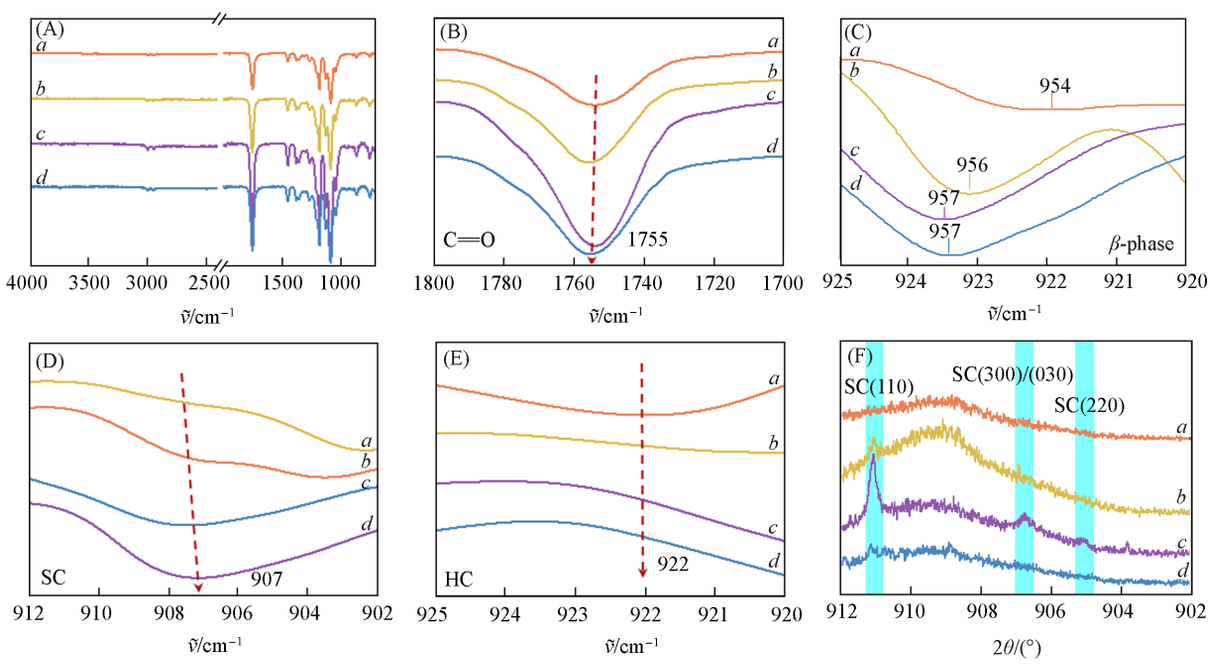


Fig. 3　Full range(A) and corresponding local amplified(B—E) FTIR spectra(A—E) and XRD patterns (F) of Pure PLLA(*a*), PLA/PDLA20(*b*), PLA/PDLA40(*c*) and PLA/PDLA60(*d*)

2.2　AS-PLA纳米纤维膜的性能

2.2.1　AS-PLA纳米纤维膜的电活性　当PM的粒径远小于纤维之间的孔隙时，物理拦截将难以实现对PM的高效滤除，因此，静电吸附成为高效捕集超细PM的重要手段[31]．强的高压电场极化可以为PLA纳米纤维注入极化电荷，这对于提高纳米纤维膜的静电吸附能力具有重要意义．为了证明PLA纳米纤维膜表面电荷的存在，将其靠近碳粉之后发现部分碳粉通过静电电荷被吸附到了纳米纤维膜的表面，表现出优异的静电吸附性能[图4(A)]．另外，通过非接触式表面电势测量仪对PLA纳米纤维膜的表面电荷进行定量测试．由图4(B)可见，与Pure PLLA纳米纤维膜(表面电势为2.01 kV)相比，SCA-PLA纳米纤维膜表现出更高的表面电势(3.53~5.40 kV)．可见，立构复合化的增强可以显著提升纤维的表面电势，从而提高对空气中超细PM的捕集效率．

另外，介电常数可反映纳米纤维膜的电荷存储能力，并且对摩擦电效应具有重要意义[32]．由图4(C)可见，Pure PLLA纳米纤维膜的介电常数较低，为1.12，表现出低的电荷存储能力；而随着PDLA的添加，SCA-PLA纳米纤维膜的介电常数分别达到1.26，1.51和1.68，表现出强的电荷存储能力和摩擦电效应，这主要归因于高含量的SCs和高密度的取向偶极子提高了分子链的结晶相和纳米纤维的极化能力．由图4(D)可见，介电常数和初始表面电位之间存在明显的线性关系，这意味着初始表

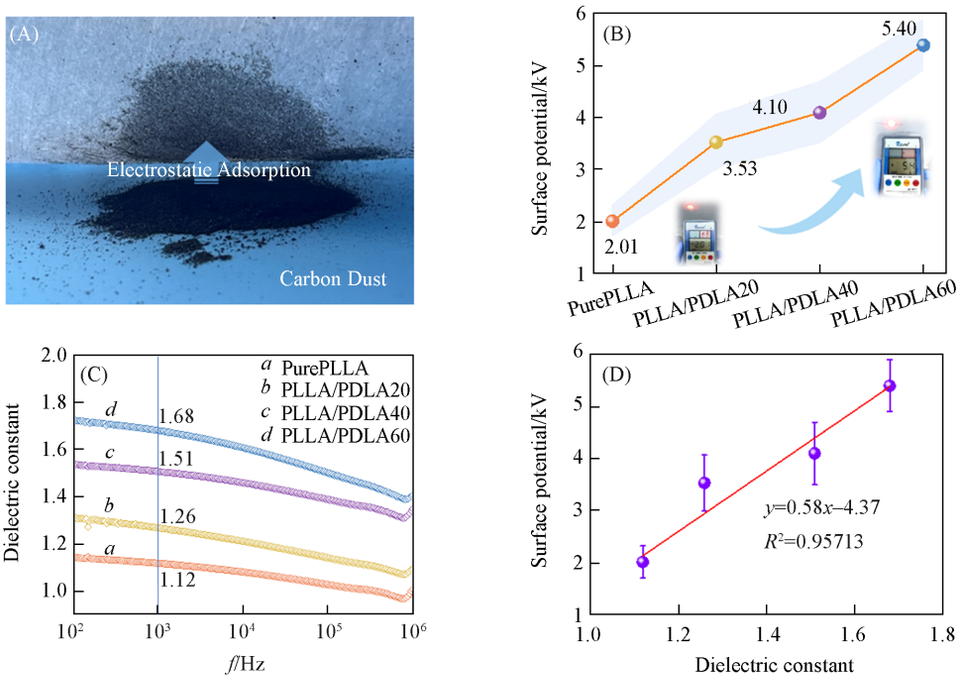


Fig. 4 Electrostatic adsorption capacity(A), surface potential(B), dielectric constant(C) and variations in surface potential as a function of the dielectric constant(D) of PLA nanofibrous membranes

The inset shows the digital photo of surface potential measurement.

面电位的显著增加可能与介电常数的增加密切相关.

2.2.2 AS-PLA纳米纤维膜的过滤性能 为探索PLA纳米纤维膜作为空气过滤器核心滤膜应用的可能性，分别在10，32，65和85 L/min的空气流量下测试了PLA纳米纤维膜对$PM_{0.3}$的去除能力(图5). 尽管所有PLA纳米纤维膜对PM0.3的去除效率均表现出随流速增大而降低的趋势，但当流速从10 L/min增加到85 L/min时，Pure PLLA纳米纤维膜的去除效率从88.68%降低到了80.34%，减小了9.40%；而

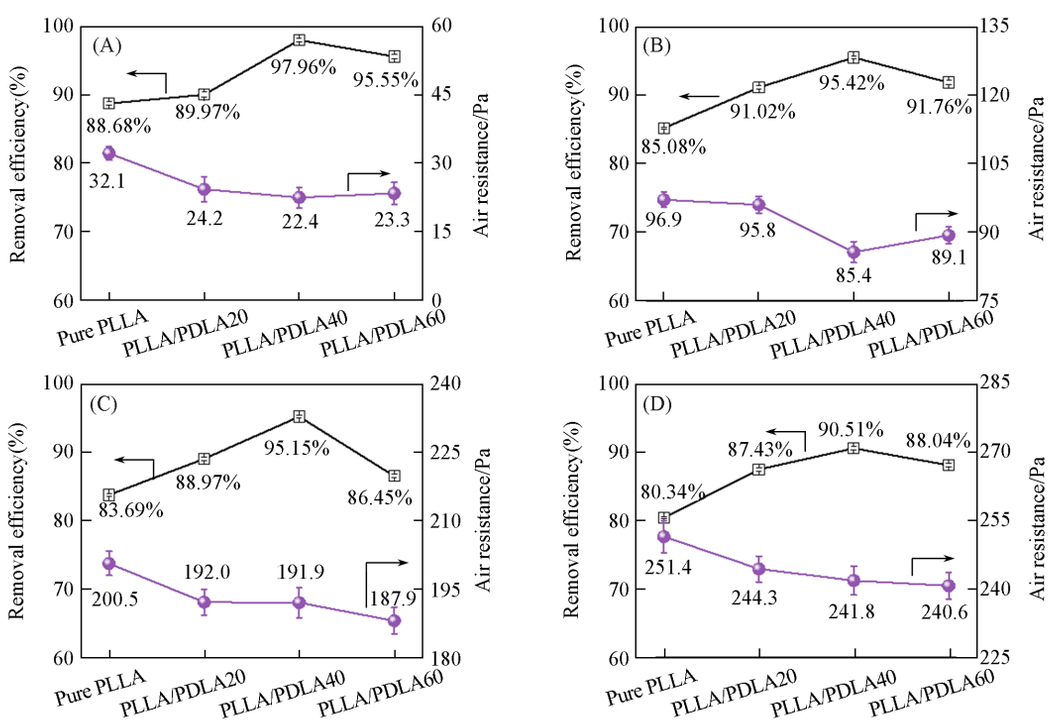


Fig. 5 $PM_{0.3}$ removal performance for PLA nanofibrous membranes at airflow capacities of 10 L/min(A), 32 L/min(B), 65 L/min(C) and 85 L/min(D)

PLLA/PDLA40的去除效率从97.96%降低到了90.51%，减小了7.61%. 图5(A)和(B)分别为在10 L/min的低呼吸流量和32 L/min的正常呼吸流量下的$PM_{0.3}$去除效率和空气阻力，可见，AS-PLA纳米纤维膜的去除效率和空气阻力分别达到了89.97%~97.96%，91.02%~95.42%和22.4~24.2 Pa，85.4~95.8 Pa，均显著优于Pure PLLA纳米纤维膜(88.68%，85.08%和32.1，96.9 Pa). 在高空气流量时，PLLA/PDLA40和Pure PLLA之间的$PM_{0.3}$去除效率差异更显著[图5(C)和(D)]. 当空气流量达到65 L/min的快速呼吸流量时，对$PM_{0.3}$的去除效率从Pure PLLA纳米纤维膜的83.69%提升到了PLLA/PDLA40的95.15%；在85 L/min的急促呼吸流量下，PLLA/PDLA40的去除效率比Pure PLLA提高了约10%.

低的空气阻力是保障空气过滤器能够被正常使用的重要参量[33]. 从图5可以看出，所有PLA纳米纤维膜的空气阻力均随空气流量的增加而增大，且在相同空气流量下，AS-PLA纳米纤维膜的空气阻力均小于Pure PLLA纳米纤维膜的空气阻力. 在85 L/min的高空气流量时，Pure PLLA纳米纤维膜的空气阻力达到了251.4 Pa，而AS-PLA纳米纤维膜的空气阻力位于240.6~244.3 Pa之间，这可能是由于纤维的细化和取向排列改善了纳米纤维膜内部的孔隙结构，从而在一定程度上降低了空气阻力.

QF是评价空气过滤器过滤性能的综合参量[34]. 由图6(A)和(B)可见，在高的$PM_{0.3}$去除效率和低的空气阻力的共同影响下，在4种空气流量下，AS-PLA纳米纤维膜的QF均高于Pure PLLA纳米纤维膜，尤其是PLLA/PDLA40. 上述结果表明，与Pure PLLA纳米纤维膜相比，AS-PLA纳米纤维膜具有更优异的PM去除性能.

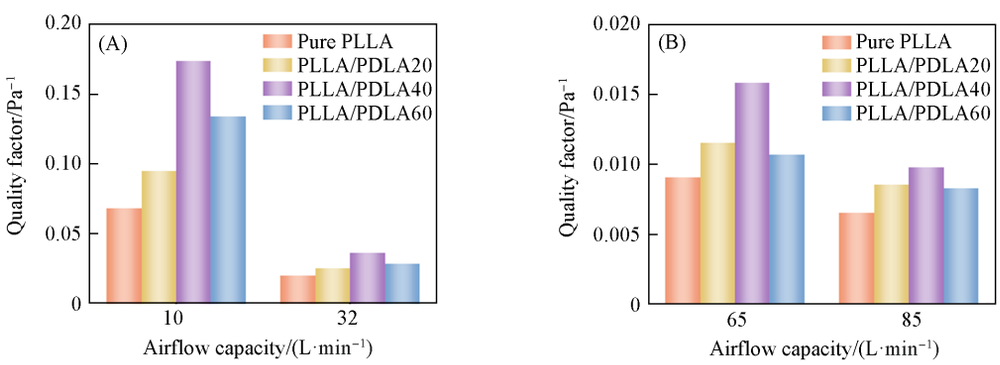


Fig. 6 Quality factors for PLA nanofibrous membranes at airflow capacities of 10, 32 L/min(A) and 65, 85 L/min(B)

为了解释PM的过滤机制，在过滤测试后对PLA膜进行了SEM观察由图7可以清楚地观察到，在惯性冲击、物理拦截和重力沉降等机制的作用下，粒径较大的PM主要被PLA纤维拦截和捕获. 更细纤维的有序排列导致了更多细小孔隙的出现，这也进一步提高了对微细PM的拦截效率和捕尘能力. 此外，

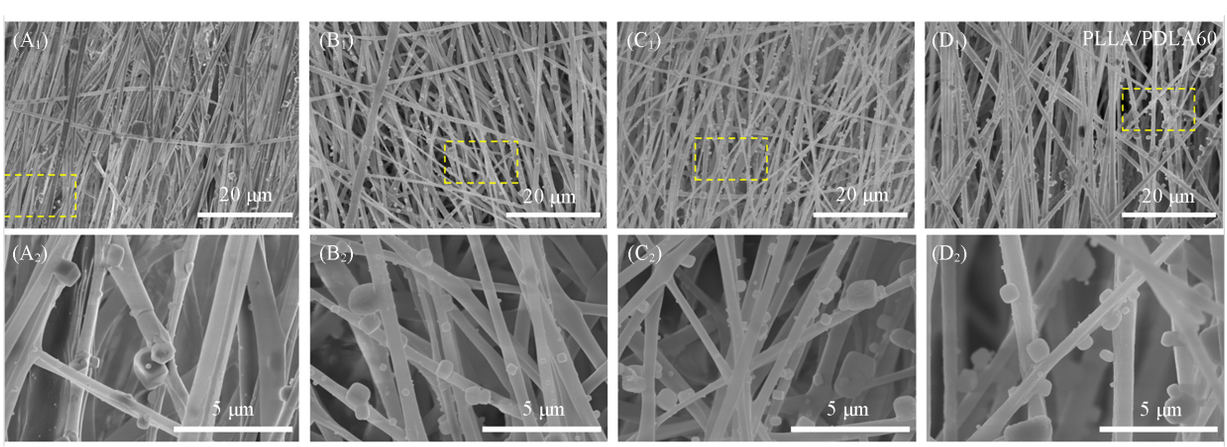


Fig. 7 SEM images of Pure PLLA(A_1, A_2), PLLA/PDLA20(B_1, B_2), PLLA/PDLA40(C_1, C_2) and PLLA/PDLA60(D_1, D_2) after filtration tests with different magnifications

具有高电活性的单纤维表现出强的极化能力和多的极化电荷，这增强了捕获超细PM的能力，并意味着更长期的过滤性能．由此证明，颗粒在过滤介质表面被有效捕获．

2.2.3　AS-PLA纳米纤维膜摩擦电提升过滤性能　高的电活性赋予了纤维膜优异的摩擦电性能[33]．通过线性马达对所组建的TENG施加了10 N的机械力，在测试频率为0.5 Hz的条件下测试了TENG的摩擦电输出性能．由图8可见，与Pure PLLA基TENG相比，AS-PLA基TENG表现出优异的电输出性能，尤其是PLLA/PDLA40基TENG的开路电压、短路电流和输出电荷分别达到了36.6 V，147.4 nA和13.8 nC．与Pure PLLA基TENG相比，PLLA/PDLA40基TENG的电输出性能分别提高了约2.8，4.4和3.9倍，这可归因于AS-PLA纳米纤维膜电活性的提升以及纤维细化对有效接触面积的改善．

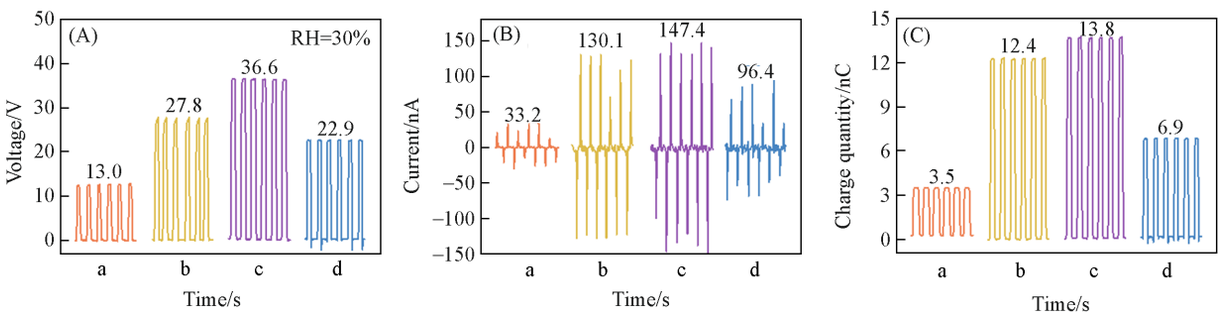


Fig. 8　Open-circuit voltage(A), short-circuit current(B) and output charge quantity(C) of TENG based on PLA nanofibrous membranes

a. Pure PLLA; b. PLLA/PDLA20; c. PLLA/PDLA40; d. PLLA/PDLA60.

The testing time for each sample is 10 s.

优异的摩擦电效应能够使纤维膜在外界机械能作用下实现电荷再生，这对于在不提高空气阻力的前提下提高过滤器的静电吸附能力具有重要意义[36,37]．因此，在RH=70%和仿人呼吸流量为85 L/min的测试条件下，对PLA纳米纤维膜基TENG过滤器的PM去除效率进行了测量，同时以PLA纳米纤维膜作为对比样来分析摩擦电效应对过滤效率的影响，测试结果见图9(A)．与PLLA纳米纤维膜相比，由PLA纳米纤维膜组成的TENG过滤器的去除效率得到了极大的提高，特别是PLLA/PDLA40基TENG过滤器的去除效率达到了95.1%，比PLLA/PDLA40纳米纤维膜的去除效率(89.5%)提高了近6%，比Pure PLLA基TENG过滤器(85.8%)提高了近11%．图9(B)同步记录了TENG过滤器在相同测试条件下的输出电压．可以清楚地看出，AS-PLA基TENG过滤器的输出电压明显优于Pure PLLA基TENG过滤器，尤其是PLLA/PDLA40的输出电压为2.28 V，明显高于Pure PLLA基TENG过滤器(0.08 V)．

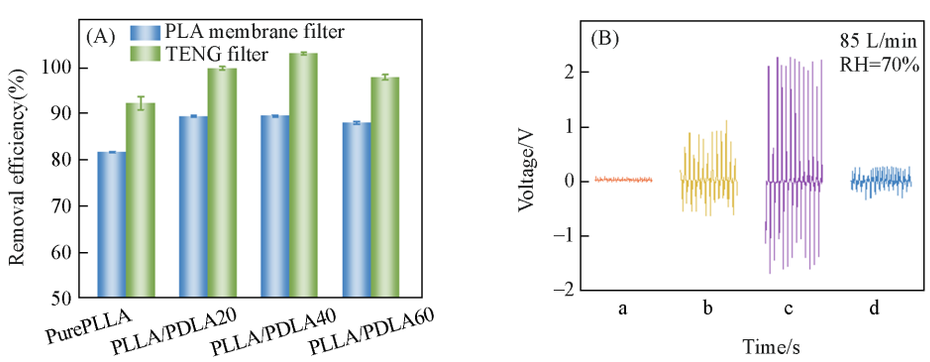
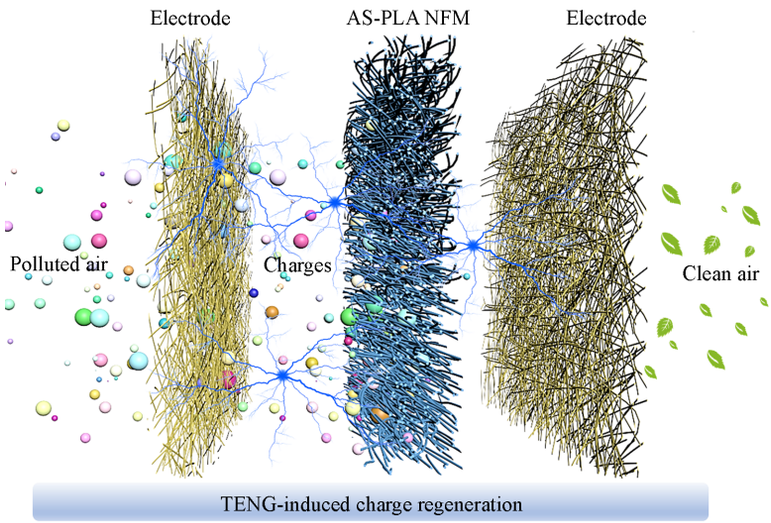


Fig. 9　$PM_{0.3}$ removal efficiency(A) and output voltage(B) of TENG based on PLA nanofibrous membranes

a. Pure PLLA; b. PLLA/PDLA20; c. PLLA/PDLA40; d. PLLA/PDLA60. (B) The testing time for each sample is 40 s.

Scheme 3示出了TENG过滤器通过机械能转化诱导电荷再生来提高静电吸附能力的机理．其中PLA纳米纤维膜和电极之间连续地通过呼吸振动而进行接触和分离从而产生摩擦电荷，根据电荷迁移原理，产生的摩擦电荷会在PLA纳米纤维膜和电极之间发生迁移，从而产生一个极化电场，当PMs靠近纤维时，带电荷的PMs被电场吸引而捕获，而中性PMs在电场作用下产生电泳效应，在电场和库仑



Scheme 3 Membranes mechanism of charge regeneration induced by triboelectric effect to improve filtration performance(C)

力的共同作用下被极化而带电荷，显著提高了PLA纳米纤维膜捕获PMs的库仑力效应和静电吸引能力，最终实现对PMs的高效主动捕获.

3 结 论

通过高取向机械拉伸和PLLA与PDLA之间的立构复合，在高压电场的极化作用下，制备了具有优异电活性的AS-PLA纳米纤维，完成了对PLA纳米纤维形态的精准调控，促进了电活性相(取向C—O偶极子、β相和SC相)的形成，显著提高了介电常数(1.68)和表面电位(3.64 kV). 所制备的AS-PLA纳米纤维膜对$PM_{0.3}$具有优异的去除性能，其中PLLA/PDLA40在空气流量为85 L/min时对$PM_{0.3}$的去处效率和空气阻力分别为90.51%和240.6 Pa，远优于Pure PLLA(80.34%，251.4 Pa). 此外，即使在RH=70%的高湿环境中，由AS-PLA纳米纤维膜组装的TENG过滤器在呼吸振动(85 L/min)触发下仍表现出优异的TENG性能(输出电压2.28 V，$PM_{0.3}$去除效率95.02%)，远高于Pure PLLA基TENG过滤器(输出电压0.08 V，$PM_{0.3}$去除效率85.8%)，表现出卓越的PMs控制性能. 电活性的提高显著改善了纳米纤维膜的初始极化能力和摩擦电性能，在保证纤维膜初始电荷充足的同时可依赖摩擦电效应实现电荷再生，为在不牺牲空气阻力的前提下实现长效过滤提供了可能.

参 考 文 献

[1] Wang C., Meng N., Babar A. A., Gong X. B., Liu G. H., Wang X. F., Yu J. Y., Ding B., *ACS Nano*, **2022**, *16*(1), 119—128
[2] Lyu P., Ju Z., Hu J., Pan H., Li X., Liu Y. M., Ren J., Shang B., Liu X., Xu W. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(29), 2400685
[3] Wang H., Xu T., Wei S., Cao M., Yin D. Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(3), 415—424
[4] Yu W. H., Ye T. T., Zhang Y. W., Xu R. B., Lei Y. D., Chen Z. Y., Yang Z. Y., Zhang Y. X., Song J. N., Yue X., Li S. S., Guo Y. M., *Lancet Planet. Health*, **2023**, *7*(3), e209—e218
[5] Yang Y. C., Li X. S., Zhou Z. Y., Qiu Q. H., Chen W. J., Huang J. Y., Cai W. L., Qin X. H., Lai Y. K., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 1586
[6] Deng Y. K., Lu T., Zhang X. L., Zeng Z. Y., Tao R. P., Qu Q. L., Zhang Y. Y., Zhu M. M., Xiong R. H., Huang C. B., *J. Membrane Sci.*, **2022**, *660*, 120857
[7] Shao Z. G., Shen R. M., Gui Z. Q., Xie J. J., Jiang J. X., Wang X., Li W. W., Guo S. M., Liu Y. F., Zheng G. F., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, *254*(Pt 2), 127862
[8] 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*(5), 676—680
[9] Deng Y. K., Lu T., Cui J. X., Ma W. J., Qu Q. L., Zhang X. L., Zhang Y. L., Zhu M. M., Xiong R. H., Huang C. B., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, *294*, 121093
[10] Wang K., Han P. J., Liu S. M., Han R. K., Niu J. Y., Liu F., Yu H. Q., Cao L., Li X., Cao Y., Wang J., Wang L. R., Wang Y. W.,

Zhang H., He J. X., Shao W. L., *ACS Applied Nano Materials*, **2023**, *6*(22), 21293—21302
[11] Tang M. K., Jiang L., Wang C. M., Li X. Y., He X. J., Li Y. C., Liu C. H., Wang Y. Q., Gao J. F., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(21), 25919—25931
[12] 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), 20230253(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), 20230253)
[13] Liu G. H., Wang X. F., Yu J. Y., Ding B., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *338*, 126575
[14] Gao H., Liu G. H., Guan J., Wang X. F., Yu J. Y., Ding B., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *458*, 141412
[15] Shao W. L., Liu S. M., Wang K., Niu J. Y., Zhu L., Zhu S. L., Ren G. H., Wang X., Cao Y., Zhang H., Wang Y. W., Sun X. Y., Liu F., He J. X., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *333*, 125872
[16] Zhang X. Y., Bai S., Zang L. L., Chen X. Q., Yuan X. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(4), 1111—1117
[17] Yue Z. Q., Zhou J. H., Du X. Y., Wu L. L., Wang J. R., Wang X. L., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *250*, 126223
[18] Zhu J. T., Liang C. Y., Zhu G. Y., Wang C. M., Xu H., Wang L., *J. China Coal Society*, **2024**, *49*(4), 1952—1963(朱金佗, 梁琛裕, 朱桂英, 王存民, 徐欢, 王亮. 煤炭学报, **2024**, *49*(4), 1952—1963)
[19] Li Y. Y., Yin X., Si Y., Yu J. Y., Ding B., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *398*, 125626
[20] 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
[21] Dai Z. J., Su J. F., Zhu X. M., Xu K. L., Zhu J., Huang C., Ke Q. F., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*(30), 14856—14866
[22] Song X. Y., Tang M. K., Wang C. M., Li X. Y., Zhu J. T., Shao J., Huang S., Wang B., Li X. P., Li H. G., Xu H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, *12*(9), 3554—3564
[23] Le T. T., Curry E. J., Vinikoor T., Das R., Liu Y., Sheets D., Tran K. T. M., Hawxhurst C. J., Stevens J. F., Hancock J. N., Bilal O. R., Shor L. M., Nguyen T. D., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(20), 2113040
[24] Wang F. J., Wang S. Y., Liu Y. C., Ouyang S. Q., Sun D. N., Yang X. Y., Li J. M., Wu Z., Qian J., Zhao Z. C., Wang L. Q., Jia C., Ma S. F., *Nano Lett.*, **2024**, *24*(9), 2861—2869
[25] Peng Z. H., Shi J. H., Xiao X., Hong Y., Li X. M., Zhang W. W., Cheng Y. L., Wang Z. K., Li W. J., Chen J., Leung M. K. H., Yang Z. B., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 7835
[26] Zhang G. H., Zhu Q. H., Zhang L., Li L., Fu J., Wang S. L., Yuan W. L., He L., Tao G. H., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *465*, 133480
[27] 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)
[28] Liu H., Zhang S. C., Liu L. F., Yu J. Y., Ding B., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(13), 1909554
[29] Bao J. N., Xue X. J., Li K., Chang X. H., Xie Q., Yu C. T., Pan P. J., *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*(28), 6934—6943
[30] Xie Q., Guo G., Lu W. W., Sun C. X., Zhou J., Zheng Y., Shan G. R., Bao Y. Z., Pan P. J., *Polymer*, **2020**, *201*, 122597
[31] Feng Y. J., Wang N., He T., He R. D., Chen M., Yang L. G., Zhang S. H., Zhu S. H., Zhao Q., Ma J. W., Chen S. J., Li J. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(49), 59196—59205
[32] 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
[33] Liu H., Yu J. Y., Zhang S. C., Ding B., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(23), 9485—9492
[34] Xie F., Wang Y. F., Zhuo L. H., Ning D. D., Yan N., Li J. Y., Chen S. S., Lu Z. Q., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *412*, 125260
[35] Bulathsinghala R. L., Ravichandran A., Zhao H., Ding W., Dharmasena R. D. I. G., *Nano Energy*, **2024**, *123*, 109383
[36] Liu G. X., Nie J. H., Han C. B., Jiang T., Yang Z. W., Pang Y. K., Xu L., Guo T., Bu T. Z., Zhang C., Wang Z. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(8), 7126—7133
[37] Wang M., Zhang J. H., Tang Y. J., Li J., Zhang B. S., Liang E. J., Mao Y. C., Wang X. D., *ACS Nano*, **2018**, *12*(6), 6156—6162

(Ed.: W, K, M)