

引用格式: 牛桂玲, 陶银萍, 相恒学, 等. 静电纺纳米纤维膜的制备及其在空气过滤中的应用[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 513-524.

NIU G L, TAO Y P, XIANG H X, *et al.* Preparation of Electrospinning Nanofiber Membranes and Their Application in Air Filtration[J]. Materials China, 2024, 43(6): 513-524.

静电纺纳米纤维膜的制备及其在空气过滤中的应用

牛桂玲¹, 陶银萍¹, 相恒学², 姚彧敏¹, 尹思语², 任慕苏¹, 孙晋良¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院 复合材料研究中心, 上海 200444)

(2. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 病毒的传播和由颗粒物引起的雾霾等空气污染问题已成为全球性挑战。纳米纤维膜可有效捕获空气中的颗粒物且不造成大幅压力降, 因此作为一种较为理想的空气过滤介质, 近年来受到了广泛关注。聚焦静电纺纳米纤维膜的制备及其在空气过滤中的应用, 首先介绍了静电纺丝技术的原理及影响纳米纤维尺寸与形态的因素。其次, 系统分析了纳米纤维膜的过滤机制、过滤效果评价参数及其影响因素。最后, 总结了多种高效过滤策略, 如引入纳米孔结构或支化结构、利用驻极体材料制备纳米纤维膜、构建多层膜复合结构等, 并指明了绿色可持续化和多功能化是其未来发展方向。

关键词: 静电纺丝技术; 空气过滤; 纳米纤维膜; 高效过滤策略; 绿色可持续化; 多功能化

中图分类号: TB324; TU834.8⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)06-0513-12

Preparation of Electrospinning Nanofiber Membranes and Their Application in Air Filtration

NIU Guiling¹, TAO Yinping¹, XIANG Hengxue², YAO Yumin¹,
YIN Siyu², REN Musu¹, SUN Jinliang¹

(1. Composite Materials Research Center, College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Coronavirus transmission and air pollution caused by particulate matter have become global challenges. Nanofiber membrane filters, have attracted considerable attention as they can effectively capture particulate matter in the air without causing a large level of pressure drop. This paper mainly focuses on electrospinning nanofibers and their application in air filtration. Firstly, the principle of electrospinning technology and the factors affecting the size and shape of nanofibers were introduced. Secondly, the filtration mechanism, filtration evaluation parameters and influencing factors of nanofiber membrane were systematically analyzed. A variety of strategies to improve filtration efficiency such as the use of nano-pore structure or branched fiber morphology, electret nanofiber membrane and multi-layer structure were summarized. Finally, the prospect of green and multi-functional nanofiber air filters in the future was pointed out.

Key words: electrospinning; air filtration; nanofiber membrane; high efficiency filtration strategy; green and sustainable; multi-functionality

收稿日期: 2022-06-20 修回日期: 2022-11-10

基金项目: 国家科技部外专项(G2023013004L); 国家自然科学基金基金资助项目(52203095); 上海大学青年英才启航计划项目

第一作者: 牛桂玲, 女, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陶银萍, 女, 1992 年生, 助理研究员, 硕士生导师,

Email: yinpingtao21@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202206012

1 前言

近年来, 我国工业飞速发展, 在极大促进经济发展的同时, 也带来了一系列空气污染问题。研究表明, 长期暴露在污染空气中将引起呼吸与神经系统疾病, 威胁人类健康^[1], 因此, 对空气进行净化处理具有必要性。空气中的污染物主要包括挥发性有机物、无机污染物及颗粒物(particulate matter, PM)^[2]。本文所综述的净化

方法主要针对 PM。目前采取的空气净化方法主要包括过滤^[3]、光催化^[4]和等离子体净化^[5]等。光催化法具有反应灵敏、适用范围广、但光生电荷分离效率低等特点^[4]。等离子体法具有耗能低、过滤效率高的特点,但基于该方法的大规模工业化应用仍受限^[5]。其中,过滤法因简单、高效等特点被广泛应用^[6],因此,本文将主要聚焦于此方法。

空气过滤的介质主要包括颗粒类、泡沫类和纤维类,各类介质特点介绍如下:①颗粒类过滤材料主要有活性炭、硅藻土、石英砂和矿物渣等。这类材料价格低廉、原料易得,但在高堆积密度下才能实现有效过滤。而高堆积密度结构往往会阻碍空气在其表面的流通,导致较大压阻^[7],进而造成较高使用能耗。②泡沫类过滤材料主要有聚氨酯泡沫和陶瓷泡沫,具有低体积密度、三维孔道联通结构、高孔隙率等特点^[8]。但由于内部孔径通常较大,导致其过滤精度有限^[9]。③纤维类过滤材料是由纤维堆积形成膜结构,通过自身的物理屏障以及纤维粘附的协同作用捕获空气中 PM。与前两种相比,纤维过滤材料比表面积大、过滤效率高、过滤阻力小,因而广泛应用于各个领域。据统计,纤维类空气过滤膜在空气过滤应用中约占 70%^[10]。

传统纤维过滤膜通常是由直径为几到几十微米的纤维组成^[11]。因此,单位质量下其体积和厚度较大,透明度不高。当纤维直径达到纳米级别时,在相同的堆积密度下,过滤膜表面积更大、厚度和体积更小,进而具有更好的过滤效果和透明度。纳米纤维可由静电纺丝制备^[12],所制备的纳米纤维膜具有纤维直径可控且分布均匀、比表面积大、孔隙率高等优点,广泛应用于空气净化^[13]、水处理^[14]、生物医药^[15]、催化^[16]和储能^[17]等领域。

本文主要关注静电纺丝纳米纤维膜在空气过滤方面的应用,首先简要介绍静电纺丝纳米纤维膜的制备,包括静电纺丝原理和影响所得纳米纤维形态的因素。其次,阐述纳米纤维膜过滤机制、评价方法及过滤效率的影响因素。最后总结提高纳米纤维膜过滤性能的策略以及其未来发展方向。

2 静电纺丝纳米纤维

2.1 静电纺丝装置和原理

典型静电纺丝装置包括注射泵、喷丝头、高压电源和收集器 4 部分(图 1a)^[14]。其中高压电源可由直流电或交流电形成,其正、负极分别与喷丝头和收集器相连,形成高压电场。过去实验室一般使用单针皮下注射器挤出纺丝溶液,效率较低;为提高纤维生产效率,目前多针或无针静电纺丝方法正逐渐被应用和推广。典型静电

纺丝过程包括泰勒锥的形成、带电射流拉伸和纤维收集 3 个步骤。

2.1.1 泰勒锥形成

聚合物溶液被挤出后,由于表面张力,将呈球形悬挂于喷头末端。此时,若向它施加电压,内部会有几种相互作用的力,分别为重力、粘滞力、表面张力、静电力等,如图 1b 所示^[18]。其中液滴表面主要是静电力和表面张力的相互作用。表面张力倾向于使液滴呈球形以保持最小表面自由能,而静电力则倾向于使液滴变形。电场作用于液滴表面的静电力 p_e 由式(1)表示^[19]:

$$p_e = \epsilon E^2 / 2 \quad (1)$$

其中, ϵ 表示液滴周围介质的介电常数, E 表示电场强度。表面张力引起的毛细管压力 p_c 由式(2)表示^[19]:

$$p_c = 2\gamma / r \quad (2)$$

其中, γ 表示表面张力, r 表示液滴的平均曲率半径,通常可由喷丝头的内径近似表示。

当电压逐渐增大时,电荷不断积累,液滴表面的电荷密度增大,直到电压到达一个临界值, p_e 将超过 p_c ,使液滴转变为锥形,称为“泰勒锥”。几乎同一时间,液滴尖端形成射流。Pan 等^[18]利用 FLOW-3D 建立了物理模型,该模型模拟了液滴在电场中的行为,验证了泰勒锥形成的整个过程,如图 1c 所示。通常聚合物溶液粘度过低时,粘滞力、表面张力及静电斥力间的平衡将被破坏,从而影响泰勒锥形成及保持的稳定性,使液滴在不脱离射流的情况下聚集形成串珠^[20]。

2.1.2 带电射流拉伸

射流在泰勒锥顶点喷射出以后,将因电场力作用而加速运动,且在到达收集器之前经历沿电场方向的拉伸。第一次拉伸以一种近似于直线的方式进行,发生于距离喷丝头较近的近场区域。在此过程中,为防止液滴破裂,聚合物应具备一定粘度,从而抑制瑞利不稳定性^[21]。随后,在远场区域,射流再次进行拉伸。此时射流不再呈直线形式运动,而是呈螺旋形式运动,如图 2a。这是因为:①随着射流与喷丝头的距离增大,射流逐渐变细,速率不断增大,导致其稳定性下降,此时轻微扰动都将使其运动路径发生变化^[19];②由于液滴表面积累了过量电荷,因此一部分被射流从喷丝头带出,使射流内产生横向库伦斥力(图 2b),而使射流偏离直线路径^[22],以线圈的形式被持续拉伸,直至抵达收集器。

2.1.3 纤维收集

射流形成以后,在延伸过程中溶剂不断蒸发,最终以非织造毡形态沉积在收集器上。针对不同应用场景,所得材料可以随基材一起使用,也可剥离后单独使用。

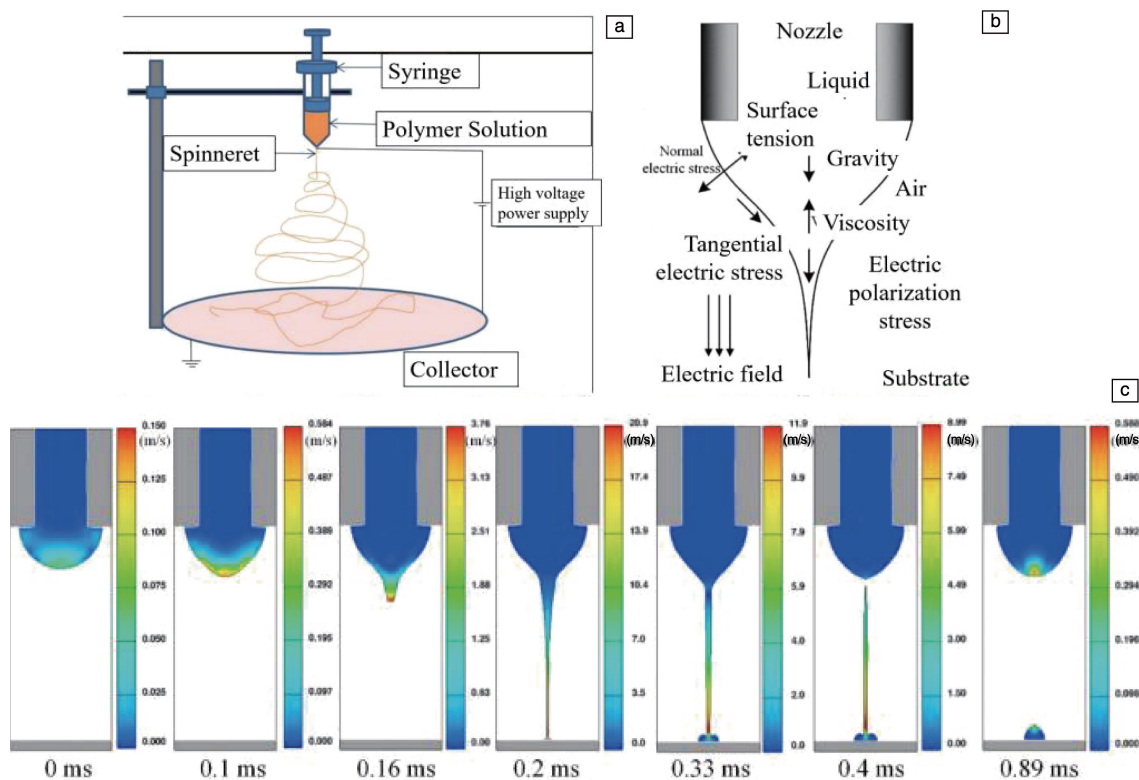


图1 典型的静电纺丝装置结构示意图(a)^[14], 射流形成的主要作用力(b)^[18], 液滴在电场中的变化过程(c)^[18]

Fig. 1 Structure schematic diagram of a typical electrostatic spinning device (a)^[14], main force of jet formation (b)^[18], droplet change process in electric field (c)^[18]

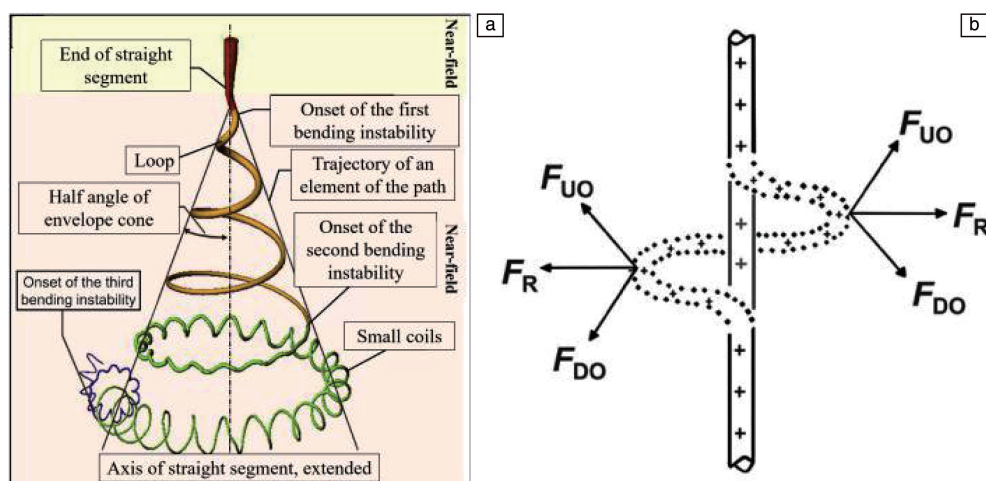


图2 带电射流在电场中的运动路径(a); 远场带电射流所受作用力示意图, 扰动区域纤维受其下方电荷产生的静电斥力 F_{U0} 影响使射流倾向于向上、向外运动, 同时受上方电荷产生的静电斥力 F_{D0} 作用使射流倾向于向下、向外运动, 进而其合力 F_R 使射流作径向弯曲运动(b)^[19]

Fig. 2 Movement path of charged jet in electric field(a); schematic diagram of force for charged jet in far field, the electrostatic repulsive force F_{U0} generated by the charge below the fiber in the disturbed region makes the jet flow tend to move upward and outward, while the electrostatic repulsive force F_{D0} generated by the charge above makes the jet flow tend to move downward and outward, and its resultant force F_R makes the jet flow move with radial bending (b)^[19]

2.2 影响纳米纤维直径和形态的因素

影响静电纺丝纳米纤维直径和形态的因素可以分为 3 类: 工艺参数、溶液参数和环境因素^[23], 如图 3 所示。

2.2.1 工艺参数

影响静电纺丝的主要工艺参数包括电压、喷丝头到收集器的距离及液体的流速^[24]。

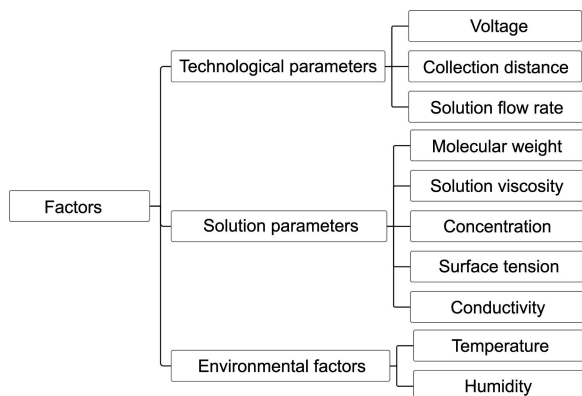


图 3 影响静电纺丝纳米纤维直径和形态的因素

Fig. 3 Factors affecting the diameter and morphology of electrospun nanofibers

(1) 电压

电压的大小直接决定液滴表面积电荷的多少, 以及射流与电场之间相互作用力的大小。通常而言, 电压越高, 射流越易形成^[25], 且液滴表面静电斥力及射流在电场中的相互作用越强, 纤维拉伸越充分^[26]。因此在高电压下容易形成表面光滑、直径更小的纳米纤维。如 Nirmala 等^[25]在其他纺丝条件相同的情况下对比了电压从 15 到 25 kV 时聚酰胺-6 纤维形态和直径的变化, 发现低电压下因溶液电离不完全而形成了串珠, 当电压增加到 19 kV 以上后, 串珠全部消失, 形成了均匀的纤维。并且, 随电压增大, 纤维直径从 110 减小到了 75 nm。

(2) 喷丝头到收集器之间的距离

喷丝头到收集器之间的距离决定了射流蒸发和延伸的时间。距离越长, 则射流中溶剂蒸发时间越充足, 并且处于弯曲不稳定的时间越长, 因此射流可以被充分拉伸。最短收集距离是指电纺时射流凝固成纤维所需的临界距离^[27]。超过最短收集距离, 溶液可纺制为纤维, 且所得纤维直径随距离的增大而减小。

(3) 溶液流速

溶液流速决定了被挤出液滴的补给速度, 影响悬浮在喷丝头尖端的液滴体积以及形成的泰勒锥形状^[28]。一般流速越快, 液滴体积越大, 形成的射流更粗, 进而使得纤维直径更大。

2.2.2 溶液参数

影响静电纺丝过程的溶液参数有聚合物分子量、粘

度、浓度、表面张力和电导率等。其中, 因为射流拉伸时需依靠聚合物分子链之间的缠结保持连续, 因此通常采用较高分子量的聚合物配制具有一定粘度的纺丝溶液, 以保证其可纺性。而溶液的浓度、电导率和表面张力是影响纤维直径和形貌的最直接因素。

(1) 溶液浓度

静电纺丝过程中, 一般存在最佳溶液浓度范围, 在此范围内, 易于制备出光滑均匀的纤维, 且浓度越大, 纤维直径一般越大^[29]。超过此范围时, 若浓度过小, 则溶液将因为粘度太小而形成串珠。如 Lee 等^[30]研究了不同溶液浓度下聚苯乙烯纤维的形态, 发现浓度在 15% (质量分数, 下同) 以下, 形成了串珠型纤维, 并且珠子形状随浓度增加从球形逐渐转变为纺锤形; 浓度大于 15% 时, 串珠全部消失, 得到均匀纤维; 若浓度过大, 则溶液无法在喷丝头尖端保持连续流动, 进而不能纺制连续纳米纤维。

(2) 表面张力

如前文所述, 表面张力是纳米纤维形成过程的决定性作用力之一, 对纳米纤维形态具有显著影响。纺丝溶液的表面张力通常可通过溶剂体系进行调节^[31], 因此在纺丝过程中应该根据不同聚合物选择合适的溶剂。一定溶液浓度下, 降低溶液表面张力可使纤维上的串珠消失, 得到光滑纤维。如 Liu 等^[32]通过向含有 10% 聚偏氟乙烯 (polyvinylidene difluoride, PVDF) 的二甲基亚砷溶液中加入 25% 的丙酮, 降低其表面张力, 成功消除了其静电纺丝纳米纤维表面的串珠, 得到了均匀光滑的纤维。

(3) 溶液电导率

由静电纺丝原理可知, 泰勒锥的形成和射流的延伸都依靠静电力完成。因此, 溶液电导率越高, 承载电荷的能力越强^[33], 进而与外加电场的相互作用力越强, 最终形成的纤维越细, 形态越均匀。目前增强溶液电导率主要采取向其中加入无机盐的方法, 如加入 NaCl^[34]、LiCl^[35]、KBr^[36] 等。

2.2.3 环境因素

影响静电纺丝的环境因素主要是温度和湿度, 两者均显著影响纺丝过程中溶剂的蒸发速度。提高温度通常可促进溶剂蒸发和纤维固化, 有利于纺丝顺利进行, 但温度过高将导致射流过早凝固, 破坏纤维均匀性。类似地, 低湿度下, 溶剂蒸发速度快, 射流更易向纤维转变^[37]。

3 静电纺丝纳米纤维膜空气过滤器

3.1 纤维膜过滤机制

空气过滤过程分为 2 种: 稳态与非稳态。稳态指过滤器对颗粒的捕获效率及空气在流经过滤介质时引起的压力降仅取决于滤料、颗粒本身的性质以及气流速度,

不随时间变化。非稳态指随颗粒在过滤器上不断积累, 过滤效率和压力降会随着时间不断变化。但空气中颗粒浓度通常较小, 基本无法改变纤维膜的厚度, 因此纳米纤维膜过滤可以近似为稳态过滤过程^[38]。基于此结论, 以下关于过滤机制的描述均基于稳态条件展开。

对过滤机制的研究, Freundlich 等^[39]率先提出基于

布朗运动的空气过滤模型。在此基础上, 研究者进行了一系列扩展探索, 使得过滤理论不断完善, 最终建立了单纤维过滤理论等经典过滤理论^[40]。根据这些研究可得出, 过滤机制主要包括扩散、静电沉积、拦截、惯性碰撞和重力效应, 如图 4a 和 4b 所示^[41]。

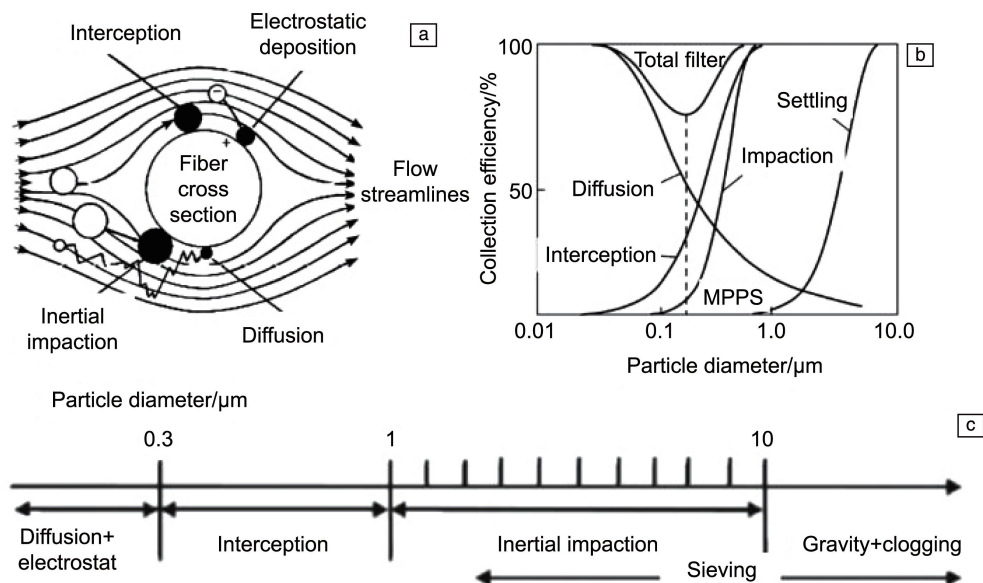


图4 扩散、静电沉积、拦截、惯性碰撞和重力效应过滤机制示意图(a), 每种过滤机制的过滤效率和总效率与颗粒大小之间的关系(b), 不同颗粒直径范围所对应的过滤机制(c)^[41]

Fig. 4 Schematic diagram of diffusion, electrostatic deposition, interception, inertial collision, and gravitational effects filtration mechanisms (a), the relationship between the filtration efficiency and total efficiency of each filtration mechanism and particle size (b), filtration mechanisms corresponding to different particle diameter ranges (c)^[41]

在一个完整的过滤过程中, 这几种机制并不独立存在, 而是相互协同, 共同完成过滤。因此, 纳米纤维膜中单纤维的过滤总效率 μ_s 可以表达为^[42]:

$$\mu_s = 1 - (1 - \mu_D)(1 - \mu_R)(1 - \mu_I)(1 - \mu_G)(1 - \mu_{el}) \quad (3)$$

其中, μ_D 、 μ_R 、 μ_I 、 μ_G 、 μ_{el} 分别对应扩散、拦截、惯性碰撞、重力效应及静电沉积过滤效率。滤材对含尘气流的过滤机制受颗粒直径、空气流速、滤材性质等因素影响^[43]。不同粒径的颗粒所对应的过滤机制不同, 如图 4c 所示。① 惯性碰撞: 粒径大于 1 μm 时, 粒子将在运动过程中偏离空气流线, 从而通过惯性作用附着于过滤器内部紧密排列的纤维表面, 尤其在高空流速时更为明显。② 重力效应: 空气中颗粒也可因重力作用而使颗粒沉降, 进而被纤维捕获。但当颗粒直径小于 0.5 μm 时, 重力作用可忽略不计^[40]。③ 拦截: 对于颗粒直径为 0.3~1 μm 的颗粒, 它将沿空气流线运动, 因此惯性对其沉积贡献较小。此时, 在范德华力的作用下, 颗粒经过不规则排列的纤维时以拦截机制为主导。然而, 此机制只在低空气流速时过滤效率较高。因为高空流速可使拦截

的颗粒从纤维表面脱落并随气流继续前进, 表现出较低的过滤效率。④ 布朗扩散和静电沉积: 当颗粒粒径小于 0.1 μm 时布朗扩散和静电效应为主要吸附过滤机制。在布朗运动的作用下, 颗粒与纤维撞击, 进而导致其沉积。对于布朗扩散机制, 低空气流速与高纤维密度对过滤效率更为有利^[44]。静电效应表现为颗粒与纤维一方或两方带电, 则将在两者之间产生静电相互作用(库伦作用和极化作用), 使粒子偏离空气流线而沉积于纤维表面, 进而达到过滤的目的。因有额外相互作用, 这种机制可使颗粒更牢固地附着在纤维表面, 进而可在不增加压力降的情况下提高过滤效率。

综合上述分析, 颗粒粒径在 0.1~0.3 μm 时, 无对应的主要过滤机制, 在过滤效率-粒径的相关性曲线上表现为一个最低点, 对应的粒径称为最大可穿透粒径。一般商用空气过滤器的最大可穿透粒径为 300 nm 左右, 其最大可穿透粒径值对应的过滤效率为空气过滤器的过滤效率。对于高效空气过滤器, 要求其对于粒径小于 0.3 μm 的颗粒过滤效率至少达到 99.97%^[45]。

3.2 评价过滤性能的参数

过滤性能可用过滤效率与压力降评价。此外,为避免仅用单一因素片面表征过滤效果,引入另一关键参数——质量因子。

3.2.1 过滤效率

纤维膜的过滤效率 η 定义如下^[46]:

$$\eta = \left[1 - \frac{C_{\text{downstream}}}{C_{\text{upstream}}} \right] \times 100\% \quad (4)$$

$C_{\text{downstream}}$ 和 C_{upstream} 分别代表过滤后和过滤前气溶胶的浓度。

根据单纤维过滤效率理论^[47],纤维过滤总效率很大程度上取决于单根纤维过滤效率,它们之间的关系可用式(5)表示^[38]:

$$\eta = 1 - \exp(-\eta_s) \quad (5)$$

其中, η_s 代表单根纤维过滤效率:

$$\eta_s = \frac{\text{单根纤维捕获的颗粒}}{\text{通过单根纤维的空气中的总颗粒数}} \quad (6)$$

3.2.2 压力降

在纤维过滤膜表面形成滤饼后,随空气流速不同,过滤过程将产生不同程度的阻力,这种阻力将使纤维过滤膜表面产生压力降 ΔP 。压力降定义为含尘气体在通过过滤膜前后的压力差,可表示为^[44]:

$$\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}} \quad (7)$$

其中, P_{in} 和 P_{out} 分别代表过滤膜上游和下游的气压。一般而言,过滤膜越厚,压力降越高。

3.2.3 质量因子

质量因子 QF 表示过滤效率 η 和压力降 ΔP 的关系,可表示为^[48]:

$$\text{QF} = -\frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (8)$$

质量因子越高,则说明过滤效果越好。由式(8)可知,理想的过滤状态是同时具有高过滤效率与低压力降,以保证高质量因子。但研究表明,纤维膜的结构参数对过滤效率和压力降的影响通常相互矛盾,较厚的纤维膜对应较高的过滤效率,但亦对应较高的压力降。

对于纤维过滤膜,这些参数由纤维膜的基本形态和物理性质决定。因此,下文将讨论影响纳米纤维过滤膜过滤性能的内因和外因。

3.3 影响过滤效果的因素

影响纳米纤维膜过滤效果的内在因素主要有纤维堆积密度、膜厚及纤维直径等。纤维过滤膜的过滤效率 η 与纤维堆积密度、膜厚度、纤维平均直径之间的关系可用式(9)表示^[49]:

$$\eta = 1 - \exp \left[-\frac{4\alpha\eta_i Z}{\pi(1-\alpha)d_f} \right] \quad (9)$$

其中, α 表示纤维堆积密度, η_i 表示单纤维过滤效率, Z 表示膜厚度, d_f 表示纤维平均直径。

除上述内在因素外,纳米纤维膜的过滤条件对其过滤性能也有影响。主要包括颗粒直径、气流速度、温度等,接下来将一一论述。

3.3.1 纤维平均直径

纤维直径越细,对颗粒的粘附力越大,同时非织造毡可用比表面积越大,膜内部孔结构越复杂,更有利于颗粒的粘附和沉积,从而膜具有更高的过滤效率。Gong 等^[50]通过对比不同直径的静电纺丝纳米纤维和不同种类的纳米纤维对颗粒的粘附情况(图 5a),发现细纤维单位体积粘附颗粒的能力和速率均优于大直径纤维(图 5b~5g),并且粘附能力与纳米纤维化学组成无关。Kim 等^[51]也发现随纤维直径的减小,过滤膜的过滤效率和质量因子均呈现出逐渐增大的趋势。

3.3.2 纤维堆积密度和膜厚

通常而言,纤维堆积密度越大,纤维膜越厚,则有效过滤时间越长,过滤效率越大。但是,此种情况下气流经过的路径将更长,阻力更大,影响过滤性能。因此,在设计膜结构时,应在两者之间统筹考虑,寻找最优膜厚度和堆积密度。如 Hung 等^[43]在其他纺丝条件不变的情况下,通过控制纺丝时间,制备了不同厚度(110~330 μm)的醋酸纤维素纳米纤维膜,发现其过滤效率和压力降均随膜厚度的增大而增大。通过对比各厚度过滤膜的质量因子,得出其最优膜厚度为 150 μm 。

3.3.3 颗粒直径

由前述过滤机制可知,过滤效率与颗粒直径有关。纤维直径越小,则其捕获效率曲线最低点对应的颗粒直径越小,即它可捕获更细颗粒,且总体过滤效率更高,如图 6^[52]。因此,针对不同颗粒过滤需求,应选择适宜精度的纤维过滤器类型。

3.3.4 气流速度

其他条件相同时,表面流速越大,则颗粒在经过纤维膜时的扩散时间越短,进而导致过滤效率降低。如 Leung 等^[49]在不同的表面气流速度下,对聚环氧乙烷静电纺丝纳米纤维膜进行了过滤效率评估,发现过滤效率随气体流速的增加而下降,且这种趋势对小粒径颗粒更为明显。他们认为这是因为气体流速的增加减少了颗粒在纤维内的保留时间,减少了颗粒通过布朗运动在纤维上的碰撞机会,过滤效率随之降低。

3.3.5 温度

对于惯性冲击过滤机制,温度升高有利于提高其过滤效率。除此之外,粒子的布朗运动也和温度密切相关^[38]。因此升高温度通常可使纤维过滤膜的过滤效率增大。但是,温度过高时,不仅将使纤维膜的密度和结构

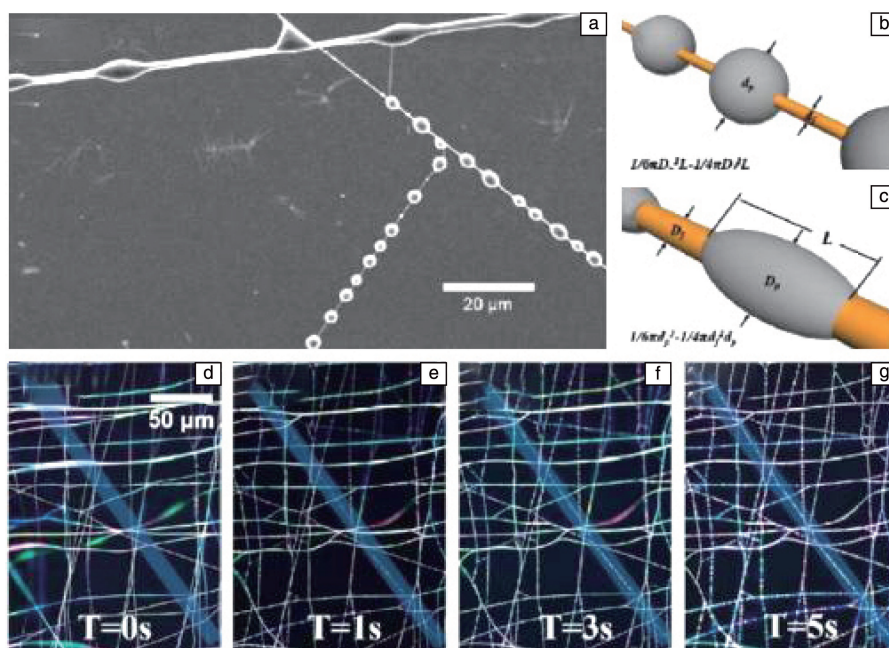


图5 3种粗细纤维粘附性能的差异(a); 细(b)、粗(c)纤维粘附状态示意图; 随纤维在烟尘中暴露时间的增加, 一些最初难以观察到的细纤维因粘附颗粒在光学显微镜下变得十分明显, 而较粗纤维形态变化很小, 说明细纤维具有更高粘附速率(d~g)^[50]

Fig. 5 Differences in adhesion properties of fibers with three different diameters (a); schematic diagram of adhesion state of fine (b) and coarse (c) fibers; with the increase of exposure time, some fine fibers that were difficult to observe initially became more obvious under optical microscope due to adhered particles, while the coarse fibers had little morphological change, indicating that the fine fiber has higher adhesion rate (d~g)^[50]

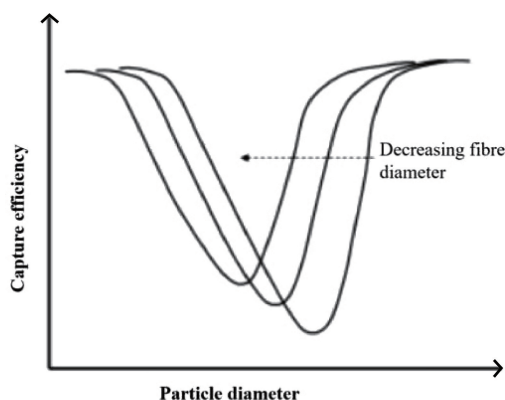


图6 典型颗粒捕获效率随颗粒直径变化曲线^[52]

Fig. 6 Capture efficiency curves of typical particles with varying particle diameter^[52]

发生改变, 而且使空气粘度增大, 微粒不易从空气中分离, 从而降低过滤效率。

4 静电纺丝纳米纤维膜空气过滤器的高效过滤策略

如本文2.2节所述, 理想的空气过滤器应同时具备高过滤效率和低压力降。因此, 近几年来很多学者致力于开发各种策略以达到高效过滤目的, 例如改变纤维形

态、驻极体纳米纤维过滤器、多层纤维膜复合堆叠等。

4.1 改变纤维结构形态

在纤维表面适当引入纳米孔结构和支化结构对纳米纤维膜过滤性能可以起到促进作用。Megelski等^[53]通过利用高挥发性溶剂诱导聚合物溶液相分离, 并结合呼吸图法, 在纤维表面构建了排列紧密、形态良好、直径为20~350 nm的孔(图7a)以及形态扁平、直径约1 μm的孔(图7b)。Wang等^[54]通过调节溶液浓度和溶剂体系, 制备了孔隙率为87.1%的串珠型聚乳酸纳米纤维空气过滤膜。该过滤膜除了具有常规纳米纤维高过滤性能的特点外, 串珠表面的纳米孔(图7c)也可进一步增加对颗粒的吸附效果, 使其过滤效率高达99.997%。此外, 因沿纤维轴向排列的微珠和亚微珠的存在(图7d), 有效增大了纤维间距, 使该过滤膜具有较小的压力降(165.3 Pa)。

Ogi等^[55]比较了直线型、纺锤型、串珠型聚丙烯腈纳米纤维过滤膜的过滤性能, 发现串珠型纤维具有最优异的过滤性能。Kim等^[56]通过控制聚环氧乙烷纺丝溶液的粘度, 使主纤维分裂形成支化纤维, 得到了具有支化结构的纤维过滤膜, 如图8所示。这种结构的纤维不仅具有更小的直径, 而且具有更长的过滤路径, 过滤效率达到94.7%, 这在同等过滤条件下远高于线型纤维膜(66.7%)。

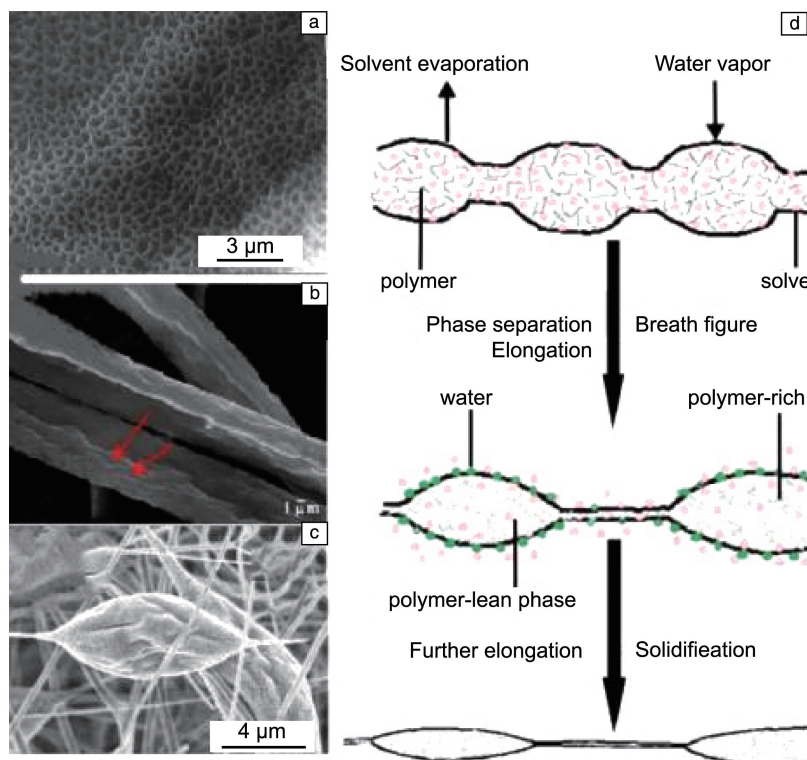


图 7 PS 纤维表面紧密排列的纳米孔 SEM 照片(a), PMMA 纤维表面的扁平状纳米孔(如红色箭头标记位置)SEM 照片(b)^[53]; 含质量分数 5% 的 PLA 的 DCM/DMAC 溶液制备的多孔串珠状聚乳酸纤维 SEM 照片(c), 多孔串珠状 PLA 纤维的形成机理(d)^[54]

Fig. 7 SEM image of tightly arranged nanopores on the surface of PS fibers (a), SEM image of flat nanopores on the surface of PMMA fibers (as indicated by the red arrow) (b)^[53]; SEM image of porous beads of PLA fibers prepared with DCM/DMAC solution with 5wt% PLA (c), formation mechanism of PLA fibers with porous beads (d)^[54]

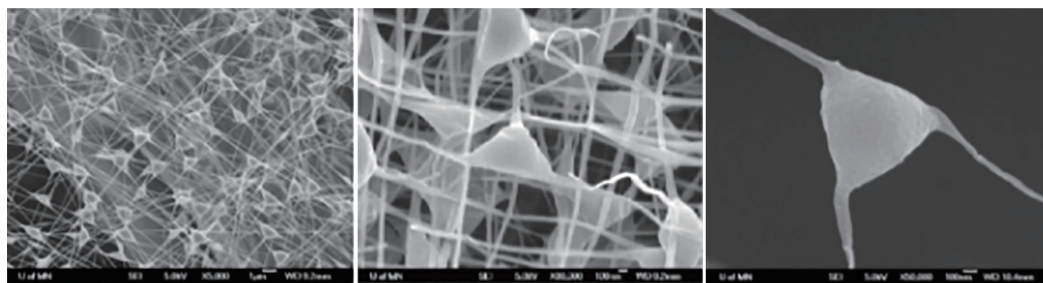


图 8 支化纤维 SEM 照片^[56]

Fig. 8 SEM images of branched fiber morphology^[56]

4.2 驻极体纳米纤维过滤器

驻极体纳米纤维过滤器主要由介电材料组成, 通过改善纳米纤维与颗粒之间的电相互作用, 可在不增大压力降的条件下增大过滤效率。极化纳米纤维膜可通过电晕放电、摩擦放电、感应放电等方式制备。例如电晕放电时, 发射电极与收集电极之间存在电位差, 电位较高的发射电极附近空气被电离形成离子并迁移到低电位的收集电极, 从而使放置在此位置的纤维被极化(图 9a)。当介电材料受到电场作用时, 将在其内部产生准永久电荷。此时, 相较于传统纤维过滤材料只能在上游一侧捕

获颗粒, 驻极体纤维过滤器则可在整个表面捕获颗粒(图 9b)。其最终过滤性能与极化纤维保留电荷的能力正相关, 故这类过滤材料也面临着纤维表面静电荷分布不均匀及电荷随时间显著衰减的劣势^[10]。

Sim 等^[57]将聚氨酯(polyurethane, PU)溶液电晕放电后通过静电纺丝制得驻极体纳米纤维膜(过滤效率为 93.5%)。与未经处理的 PU 膜相比, 其过滤效率提高了 30%。Yeom 等^[45]利用勃姆石纳米颗粒中金属离子可嵌入聚酰胺-6 中而改善其电荷储存能力的特性, 将制备的聚酰胺-6/勃姆石静电纺丝纳米纤维膜经电晕放电方式处

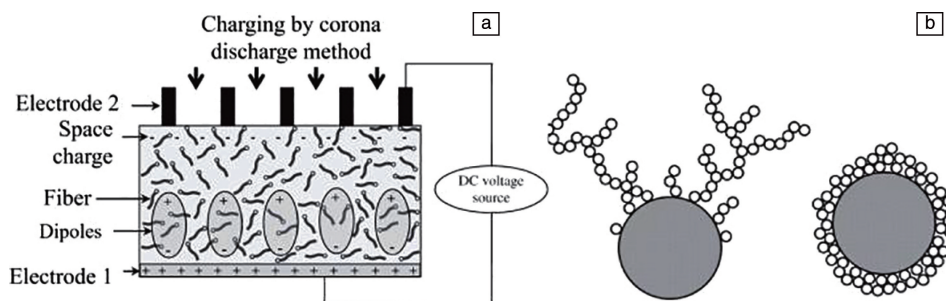


图9 电晕放电极化示意图(a), 常规纤维(左)和驻极体纤维(右)吸附示意图(b)^[10]

Fig. 9 Schematic diagram of corona discharge polarization (a), schematic diagram of adsorption of conventional fiber (left) and electret fiber (right) (b)^[10]

理后, 使该纤维膜在不改变空气阻力的条件下显著提高了过滤效率。Huang 等^[58]通过向 PVDF 中添加石墨纳米片(nanoscale graphite platelets, NPG)改善其静电性能, 制备了 PVDF/NPG 驻极体静电纺丝纳米纤维过滤膜。结果显示, 在质量分数为 2% 的 NPG 存在的条件下, 制备的过滤膜具有 3.591 kPa^{-1} 的质量因子, 比相同条件下制备的纯 PVDF 纳米纤维膜(质量因子为 2.827 kPa^{-1})有着更好的过滤效果。Liu 等^[59]通过静电纺丝制备了 PU/SiO₂ 驻极体纳米纤维膜。发现在 $1.22 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的低面密度下, 所制膜仍能保持低压力降(25 Pa)。Hu 等^[60]通过静电纺丝技术将锆 1,4-羧二基苯酸酯金属有机共轭框架材料(UiO-66)掺杂到 PVDF 基质中, 制备的 PVDF/UiO-66 复合静电纺丝纳米纤维膜的过滤效率是未掺杂改性的纤维膜的 2.8 倍。

4.3 多层纤维膜复合堆叠

Wei 等^[61]将不同直径纤维的单层过滤膜通过堆叠制备了多层聚丙烯腈膜, 发现其过滤效率比单层增加了 13%。Su 等^[62]将 3 种不同厚度和形貌的聚亚芳硫醚砜(poly arylene sulfide sulfone, PASS)静电纺丝纳米纤维膜 F-PASS(小直径纤维膜)、C-PASS(大直径纤维膜)和 B-PASS(串珠型纤维膜)堆叠, 制备了含 5 层 PASS 膜的多层过滤膜。因 3 种结构协同效应, 此过滤器具有高达 99.97% 的过滤效率及 44.3 Pa 的压力降。Kang 等^[63]利用静电纺丝将 PVDF 纳米纤维沉积在尼龙网上, 后经堆叠制备了多层(2~5 层)PVDF/尼龙多层复合纤维膜(图 10)。与单层膜相比, 5 层复合过滤膜对 PM0.3 颗粒的过滤质量因子提高了 25.8%。

5 纳米纤维膜空气过滤器的发展趋势

5.1 绿色环保化

传统静电纺丝过程大多涉及有机溶剂、废气不当处理造成的潜在空气污染的问题, 此外还面临废弃过滤膜难以回收的问题, 进而导致资源浪费和二次环境污染。

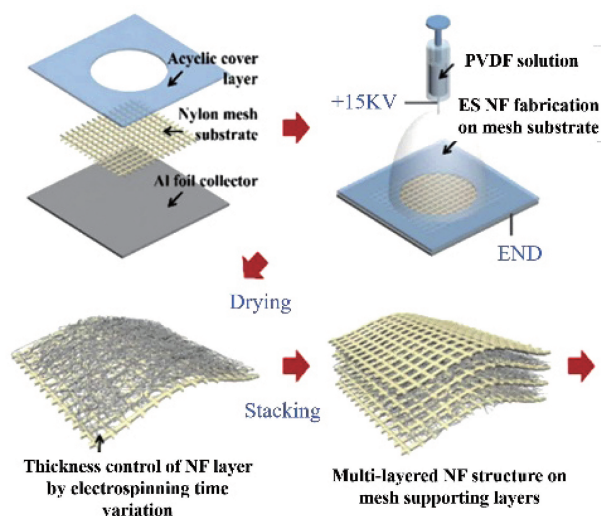


图10 通过堆叠方式制备 PVDF/尼龙多层复合膜的示意图^[63]

Fig. 10 Schematic diagram of PVDF/Nylon multilayer composite films prepared by stacking^[63]

在解决这些问题方面, 水溶性聚合物以及生物基可降解静电纺丝过滤材料具有巨大潜力。Cui 等^[64]以水溶性的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)为静电纺丝原料, 并向其水溶液中加入从植物或微生物中提取的天然多酚化合物单宁酸(tannic acid, TA), 研制了环境友好型 PVA/TA 复合纳米纤维过滤膜(图 11)。其中, 加入 TA 是为了降低溶液粘度而形成更细的纤维以及通过更细的纤维与 PVA 间的氢键提高过滤膜的力学性能, 满足实际应用。经表征发现, 该滤膜不仅具有 99.5% 的过滤效率, 而且制备过程绿色环保。孙琳等^[65]以水为溶剂, 制备了丝胶/聚环氧乙烷溶液, 后经静电纺丝得到了过滤效率为 97.9% 的空气过滤纳米纤维膜。Jiang 等^[66]通过将聚酰胺酸与胺反应形成聚酰胺羧酸盐, 实现了其水溶性, 随后通过静电纺丝制备了绿色环保纳米纤维过滤膜。

另一方面, 源自自然的可降解原料受到了广泛关注。Wang 等^[67]以生物可降解聚乳酸为原料, 制备了不同直

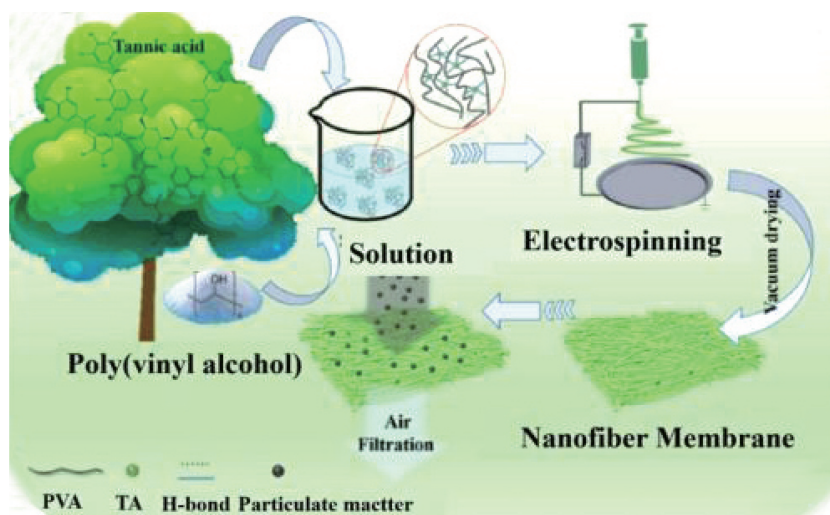


图 11 环境友好型聚乙烯醇-单宁酸(PVA-TA)纳米纤维膜的制备及回收过程示意图^[64]

Fig. 11 Schematic diagram of preparation and application of polyvinyl alcohol-tannic acid (PVA-TA) nanofiber membrane^[64]

径的静电纺丝纳米纤维,后将较细纤维沉积在较粗纤维上,制备并研究了所得多尺度空气过滤膜过滤性能和回收效果。结果显示,与商用 3M 口罩过滤膜(过滤效率为 95%)相比,它具有高达 99.99% 的过滤效率。此外,该过滤膜掩埋之后可完全降解,并为植物所吸收,实现可持续循环。Wang 等^[68]以生物可降解醋酸纤维素制备的静电纺丝纳米纤维过滤膜可达到 99.94% 的颗粒过滤效率。

5.2 多功能性

空气污染物不止包括颗粒物,还包括含病菌的飞沫或气溶胶。新冠病毒疫情爆发以来人们对口罩等空气过滤器的过滤性能及抑菌抗菌等功能提出了更高的要求。You 等^[69]以可生物降解的明胶和丝素蛋白为原料,向其中加入抗菌剂(硝酸银),通过静电纺丝制备了一种环保、过滤性能优异且可抑制空气中革兰氏阳性球菌的多功能复合纳米纤维膜。马利婵等^[70]以聚对苯二甲酸乙二醇酯、天然抗菌材料壳聚糖和无机抗菌材料纳米银为原料,经静电纺丝制备了纳米纤维膜,该纤维膜除具有空气过滤功能外,还可有效灭活大肠杆菌和葡萄球菌。Lou 等^[71]制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯/壳聚糖静电纺丝纳米纤维过滤膜也同时具备高效过滤功能(97%)和抗金黄色葡萄球菌功能。

6 结 语

随着空气污染引起的雾霾成为全球性亟待解决的问题,研究工作者在空气过滤方面进行了大量研究。本文首先系统介绍了静电纺丝理论及影响纳米纤维形貌和性能的纺丝工艺和外界环境因素。其次,针对制备兼具高过滤效率和低压力降的纳米纤维膜的主要挑战,总结了

改变纤维结构形貌(引入串珠或支化纤维结构)、制备驻极体过滤膜、复合多层纤维膜等主要策略。最后,针对目前静电纺丝纳米纤维过滤器存在原料来源于不可再生能源、纤维制备时溶剂二次污染和最终纤维过滤膜回收利用难等问题,指出静电纺纳米纤维空气过滤器未来的研究将朝着原料和制备过程绿色环保化、产品多功能性的方向发展。

参考文献 References

- [1] GENÇ S, ZADEOĞLULARI Z, FUSS S H, *et al.* Journal of Toxicol [J], 2012, 2012: 782462.
- [2] LEE B X Y, HADIBARATA T, YUNIARTO A, *et al.* Water Air and Soil Pollution[J], 2020, 231(8): 437.
- [3] WU M, LIU K. Earth and Environmental Science[J], 2020, 446(3): 032072.
- [4] 王璐, 韩萍芳. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(11): 4251-4257.
WANG L, HAN P F. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(11): 4251-4257.
- [5] CHEN B Y, WANG Y H, LI S, *et al.* International Journal of Low-Carbon Technologies[J], 2022, 17: 446-455.
- [6] CHAI M, TONG W, WANG Z H, *et al.* Macromolecular Materials and Engineering[J], 2022, 307(3): 2100753.
- [7] SIKKA M P, MONDAL M. Research Journal of Textile and Apparel [J], 2022, 26(4): 452-467.
- [8] BRIFFA M, DECELIS S, BRINCAT J P, *et al.* Food Control[J], 2017, 73: 91-100.
- [9] MOREIRA E A, INNOCENTINI M D M, COURRY J R. Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 24(10/11): 3209-3218.
- [10] THAKUR R, DAS D, DAS A. Separation & Purification Reviews [J], 2013, 42(2): 87-129.

- [11] LIU C, HSU P C, LEE H W, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6: 6205.
- [12] LIU W, HUANG C, JIN X. Advances in Textile Engineering and Materials III[C]. Dalian: Conference on 3rd International Textile Engineering and Materials, 2013, 24: 200–203.
- [13] RAZA Z A, MUNIM S A, AYUB A. Carbohydrate Research[J], 2021, 510: 108443.
- [14] AGRAWAL S, RANJAN R, LAL B, *et al.* Processes[J], 2021, 9(10): 1779.
- [15] KARAYEGEN G, KOCUM I C, SERDAROGLU D C, *et al.* Bio-Medical Materials and Engineering[J], 2018, 29(5): 685–697.
- [16] LI Z, LIU S, SONG S, *et al.* Composites Communications[J], 2019, 15: 168–178.
- [17] SUN G, SUN L, XIE H, *et al.* Nanomaterials[J], 2016, 6(7): 129.
- [18] PAN Y, ZENG L. Micromachines[J], 2019, 10(2): 94.
- [19] XUE J, WU T, DAI Y, *et al.* Chemical Review[J], 2019, 119(8): 5298–5415.
- [20] MUNIR M M, SURYAMAS A B, ISKANDAR F, *et al.* Polymer[J], 2009, 50(20): 4935–4943.
- [21] WANG Z, WEN J Z, WANG J, *et al.* Advances in Mechanical Engineering[J], 2015, 6: 402747.
- [22] RENEKER D H, YARIN A L, FONG H, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 87(9): 4531–4547.
- [23] KUMAR P S, SUNDARAMURTHY J, SUNDARRAJAN S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(10): 3192–3222.
- [24] ASADI-PAKDEL K A, MEHDINAVAZ R, MEHDI S S, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(5): 6052–6059.
- [25] NIRMALA R, NAM K T, PARK S J, *et al.* Applied Surface Science[J], 2010, 256(21): 6318–6323.
- [26] HU J, WANG X, DING B, *et al.* Macromolecular Rapid Communications[J], 2011, 32(21): 1729–1734.
- [27] KI C S, BAEK D H, GANG K D, *et al.* Polymer[J], 2005, 46(14): 5094–5102.
- [28] ZHANG X, REAGAN M R, KAPLAN D L. Advanced Drug Delivery Review[J], 2009, 61(12): 988–1006.
- [29] UM I C, FANG D F, HSIAO B S, *et al.* Biomacromolecules[J], 2004, 5(4): 1428–1436.
- [30] LEE K H, KIM H Y, BANG H J, *et al.* Polymer[J], 2003, 44(14): 4029–4034.
- [31] YANG Q B, LI Z Y, HONG Y L, *et al.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics[J], 2004, 42(20): 3721–3726.
- [32] LIU S, WHITE K L, RENEKER D H. IEEE Transactions on Industry Applications[J], 2019, 55(5): 5239–5243.
- [33] THERON S A, ZUSSMAN E, YARIN A L. Polymer[J], 2004, 45(6): 2017–2030.
- [34] WANG X, DING B, YU J, *et al.* Nanoscale[J], 2011, 3(3): 911–915.
- [35] HE S W, LI S S, HU Z M, *et al.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2011, 11(2): 1052–1059.
- [36] BARAKAT N A M, KANJWAL M A, SHEIKH F A, *et al.* Polymer[J], 2009, 50(18): 4389–4396.
- [37] LIU H, GOUGH C R, DENG Q, *et al.* International Journal of Molecular Sciences[J], 2020, 21(11): 4019.
- [38] ZHU M J, WANG F, SHAO W, *et al.* Macromolecular Materials and Engineering[J], 2017, 302(1): 1600353.
- [39] 梁幸幸, 杨颖, 许德平. 化学工业与工程[J], 2015, 32(3): 59–67.
- LIANG X X, YANG Y, XU D P. Chemical Industry and Engineering[J], 2015, 32(3): 59–67.
- [40] ZHOU Y, LIU Y, ZHANG M, *et al.* Nanomaterials (Basel)[J], 2022, 12(7): 1077.
- [41] SANYAL A, SINHA-RAY S. Polymers (Basel)[J], 2021, 13(11): 1864.
- [42] ZHU H, FU H, KANG Y. China Environmental Science[J], 2017, 37(4): 1298–1306.
- [43] HUNG S H, BOWDEN J W, PELTIER R E, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2021, 60(43): 15720–15729.
- [44] ARCHER B, SHAUMBWA V R, LIU D, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2021, 60(20): 7517–7534.
- [45] YEOM B Y, SHIM E, POURDEYHIMI B. Macromolecular Research[J], 2010, 18(9): 884–890.
- [46] PRADHAN A K, DAS D. Journal of the Textile Institute[J], 2018, 109(11): 1521–1527.
- [47] BAI H, QIAN X, FAN J, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2020, 236: 116037.
- [48] LI Y, YIN X, YU J, *et al.* Composites Communications[J], 2019, 15: 6–19.
- [49] LEUNG W W F, HUNG C H, YUEN P T. Separation and Purification Technology[J], 2010, 71(1): 30–37.
- [50] GONG G, ZHOU C, WU J, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(4): 3721–3727.
- [51] KIM H B, LEE W J, CHOI S C, *et al.* Aerosol Science and Technology[J], 2020, 55(2): 154–166.
- [52] TREVOR S G C. Filters and Filtration Handbook (Sixth Edition)[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.
- [53] MEGELSKI S, STEPHENS J S, CHASE D B, *et al.* Macromolecules[J], 2002, 35(22): 8456–8466.
- [54] WANG Z, ZHAO C, PAN Z. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2015, 441: 121–129.
- [55] OGI T, ONO H, BAO L, *et al.* Kagaku Kogaku Ronbunshu[J], 2014, 40(2): 84–89.
- [56] KIM S C, KANG S, LEE H, *et al.* Aerosol and Air Quality Research[J], 2020, 20(1): 80–88.
- [57] SIM K M, PARK H S, BAE G N, *et al.* Science of the Total Environment[J], 2015, 533: 266–274.
- [58] HUANG Z X, LIU X, ZHANG X, *et al.* Polymer[J], 2017, 131: 143–150.

- [59] LIU F, LI M, SHAO W, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2019, 557: 318–327.
- [60] HU Y, WANG Y, TIAN S, *et al.* Macromolecular Materials and Engineering[J], 2021, 306(8): 128.
- [61] WEI C, QIAN X, QIAN Y, *et al.* Journal of Materials Science and Engineering[J], 2021, 39(4): 634–639.
- [62] SU Q, WEI Z, ZHU C, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2022, 431: 128514.
- [63] KANG D H, KIM N K, KANG H W. Polymers (Basel)[J], 2021, 13(19): 3235.
- [64] CUI J, WANG Y, LU T, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 597: 48–55.
- [65] 孙琳, 许惠君, 蒙冉菊, 等. 江苏丝绸[J], 2021, 5: 21–25.
SUN L, XU H J, MENG R J, *et al.* Jiangsu Silk[J], 2021, 5: 21–25.
- [66] JIANG S, HOU H, AGARWAL S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(9): 4797–4804.
- [67] WANG L, GAO Y, XIONG J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2022, 606: 961–970.
- [68] WANG X, LIU Z, YUN F, *et al.* Journal of Cellulose Science and Technology[J], 2020, 28(2): 18–26.
- [69] YOU Y, CHEN F, QIAN J, *et al.* Nano[J], 2020, 15(7): 2050085.
- [70] 马利婵, 王娇娜, 李丽, 等. 高分子学报[J], 2015, 2: 221–227.
MA L C, WANG J N, LI L, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2015, 2: 221–227.
- [71] LOU C W, LIN M C, HUANG C H, *et al.* Polymers[J], 2022, 14(5): 1054.

(编辑 费蒙飞)