

洪梅,张铭,马骁,等.超疏水 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纤维膜及其高温烟尘过滤性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):40-49.

Hong M, Zhang M, Ma X, et al. High-temperature soot filtration performance of superhydrophobic PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> fibrous membranes [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):40-49.

## 超疏水 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纤维膜及其高温烟尘过滤性能

洪梅<sup>1</sup>,张铭<sup>2</sup>,马骁<sup>2</sup>,郑俊<sup>2</sup>,钱付平<sup>2\*</sup> (1.安徽工业大学材料科学与工程学院,安徽 马鞍山 243032; 2.安徽工业大学能源与环境学院,安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 利用静电纺丝结合静电喷雾技术,以聚丙烯腈(PAN)为基膜、PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 为功能层,成功制备了一种具有高温过滤和强力去除 PM<sub>2.5</sub> 综合性能的新型 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜.结果表明,PPHT20 纳米纤维膜具有 99.8%的细颗粒物捕获效率、67Pa 的低压降、优异的透气性和较高的热稳定性(可达 200°C).此外,自清洁试验表明 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 膜具有的超疏水表面可抵抗粉尘颗粒污染.表明 PPHT20 纳米纤维膜是一种在高温条件下具有应用前景的除尘候选材料.

**关键词:** 静电纺丝; 静电喷雾; 超疏水; 烟尘过滤; 热稳定性

中图分类号: X701.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0040-10

**High-temperature soot filtration performance of superhydrophobic PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> fibrous membranes.** HONG Mei<sup>1\*</sup>, ZHANG Ming<sup>2</sup>, MA Xiao<sup>2</sup>, ZHENG Jun<sup>2</sup>, QIAN Fu-ping<sup>2\*</sup> (1.School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2.School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 40~49

**Abstract:** The novel PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes with a high performance in PM<sub>2.5</sub> removal and high-temperature filtration were developed in this study under co-electrospinning-electrospray strategy, with PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> as the functional layer and polyacrylonitrile (PAN) as the base membrane. According to the results, the PHT20nanofibrous membrane achieved an efficiency of 99.8% in capturing particulate matters, a low pressure drop of 67Pa, excellent air permeability, and high thermal stability (to 200°C). Moreover, the results of self-cleaning tests showed that the superhydrophobic surfaces of the PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes were resistant to dust particle contamination. To sum up, the multifunctional PPHT20 nanofibrous membrane developed in this study is an effective solution to dust removal at high temperatures.

**Key words:** electrospinning; electrospray; superhydrophobic; soot filtration; thermostability

以资源能源消耗为主的钢铁、电厂、化工等重工业的快速发展,在带来巨大经济效益的同时,也造成了十分严重的空气污染问题<sup>[1-2]</sup>.尤其是煤炭、焦炭等燃烧产生的温度在 70~250°C 的高温烟尘颗粒的排放处理难度更大、更复杂<sup>[3-4]</sup>.此外,这些工业排放物的粒径大多为 0.01~100μm 的细颗粒物(PMs),其中空气动力学直径小于 2.5μm (PM<sub>2.5</sub>)和 10μm (PM<sub>10</sub>)的颗粒物是造成雾霾天气最重要的因素之一<sup>[5-6]</sup>.雾霾天气不仅影响空气质量、能见度、气候效应,还会严重危害人类健康<sup>[7-9]</sup>.尤其是 PM<sub>2.5</sub>,由于其体积小,携带大量有毒化合物,可以穿透人体支气管和肺部,对人体健康构成严重威胁<sup>[8,10]</sup>.大量流行病学研究表明,长期接触 PM<sub>2.5</sub> 可导致多种呼吸系统和心血管疾病,甚至肺癌,增加发病率和死亡率<sup>[11-13]</sup>.传统的 PMs 去除工艺,如布袋除尘器和旋风除尘器,

受到去除效率低、压升高、处理温度低、易粘附颗粒物的限制<sup>[6,14]</sup>.因此,开发具有高过滤性能、耐高温、易清灰的多功能材料来应对重工业快速增长带来的环境污染问题已成为过滤领域一项紧迫而有意义的研究.

静电纺丝是一种制备多功能纳米纤维膜的简便且通用的技术.电纺纳米纤维膜具有纤维直径可控、比表面积大、结构多样、孔隙率高等特点,在高效空气过滤领域具有广阔的应用前景<sup>[15-16]</sup>.自 2015 年崔毅团队首次使用聚丙烯腈(PAN)纳米纤维过滤器捕获 PM<sub>2.5</sub> 以来,纳米纤维膜被广泛用于对 PMs

收稿日期: 2024-09-12

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2023M730014);冶金过程节能与污染控制工程技术研究中心项目(GKF22-2)

\* 责任作者, 教授, fpingqian@ahut.edu.cn

的过滤研究<sup>[17]</sup>.聚酰亚胺(PI)、聚磺酰胺(PSA)和聚四氟乙烯(PTFE)等几种热稳定性聚合物已被用于制备高温 PMs 过滤的静电纺纳米纤维膜<sup>[18]</sup>.例如,Ahn 等<sup>[19]</sup>制造的 PTFE 纳米纤维涂层过滤器在 280°C 下对 PMs 的过滤效果比传统过滤器高 1.13 倍.Wei 等<sup>[20]</sup>制备的 PASS(聚芳硫醚砜)/UiO-66(PASS-U)纳米纤维过滤器在 200°C 时对 PM<sub>2.5</sub> 仍具有较高的过滤效率(>99.95%).然而,高昂的材料成本和较差的加工性能限制了它们的工业应用,探索利用廉价材料和简单工艺制备耐高温纳米纤维过滤材料是亟待解决的问题<sup>[1]</sup>.

此外,将纳米填料掺杂到纳米纤维膜中是提高膜材料性能的一个重要方法<sup>[18]</sup>.众所周知,TiO<sub>2</sub> 是一种自然界中储量丰富、价格低廉的材料,由于其化学稳定性、安全性、无毒、耐热性、商业可行性强等特点,被广泛应用于空气净化领域<sup>[21]</sup>.Wen 等<sup>[18]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒加入 PMIA 纺丝溶液,制得 PMIA/TiO<sub>2</sub> 复合纳米纤维膜,过滤 PM<sub>2.5</sub> 效率达 99.3%,压降 61Pa.该膜在 250°C 高温下过滤性能稳定.Tan 等<sup>[22]</sup>制备的 Zr-TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜在 350°C 下有效去除烟气中的 PM<sub>2.5</sub>,使用寿命长,5 个过滤周期后性能几乎没有衰减.这些结果为设计高温条件下高稳定性的纳米纤维空气过滤材料提供了候选材料,也为纳米纤维空气过滤材料的广泛应用提供了希望.

本研究利用静电纺丝制备 PAN 基膜,辅助静电喷雾技术将 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 微纳颗粒沉积到 PAN 基膜表面,制备了具有低阻、高效、耐高温和超疏水的 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜.采用滤料性能综合检测台对制备的纳米纤维膜的过滤性能进行试验研究,考察了其微纳结构和疏水表面对过滤效果、过滤压降、自清洁和耐高温性能的影响.研究成果为高性能烟尘过滤膜的制备提供一种新的思路.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

聚丙烯腈(PAN,相对分子量 85000,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP,相对分子量 400000,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>,99.8%,Metals basis,金红石型,上海阿拉丁生化科技股份有

限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%,上海麦克林生化科技股份有限公司).

### 1.2 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜的制备

本研究通过静电纺丝-静电喷雾两步法制备超疏水耐高温高效滤膜.首先,将 PAN 粉末在 60°C 下干燥 8h 以去除水分,称取 1g PAN 粉末溶解于 9g DMF 中,60°C 条件下搅拌 3h,获得 PAN 质量分数为 10wt.%的静电纺丝溶液.将上述纺丝液转移至两个装有 23G 金属针头的 5mL 平行注射器中,通过注射泵控制推液流速为 0.0013mm/s,针尖到收集器的距离保持在 15cm,施加的静电场为 16kV.同时在静电纺丝仪器的负极金属滚筒上覆盖一张铝箔纸作为接收极,滚筒的转速为 180r/min,纺丝时间为 3h,首先获得了电纺 PAN 纳米纤维膜.

随后称取 0.25g PVDF-HFP 溶解在 3.25g DMF 溶液中,60°C 条件下搅拌均匀,得到约 7wt.%的 PVDF-HFP 溶液.接着,分别向 PVDF-HFP 溶液中添加不同质量的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒(TiO<sub>2</sub>NPs),混合均匀后使得 TiO<sub>2</sub> 与 PVDF-HFP 的质量比控制为 0wt.%、10wt.%、20wt.%、40wt.%,得到白色均匀电喷雾溶液.将获得的电喷雾溶液转移到两个新的装有 23G 金属针头的 5mL 平行注射器中,所施加的电压为 16kV.注射器的注射速率固定在 0.0013mm/s.保持从两个针尖到静电纺丝 PAN 纳米纤维膜收集器的距离为 15cm.

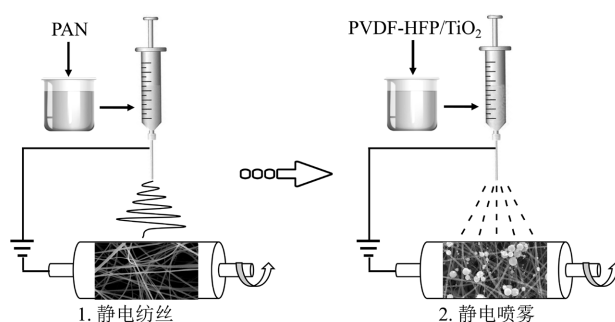


图 1 超疏水 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜制备流程示意  
Fig.1 Diagram of the preparation process for superhydrophobic PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes

最后,将所制备的 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜(根据电喷雾溶液中 PVDF-HFP 和 TiO<sub>2</sub> 的含量,将所得纳米纤维膜分别记为 PAN、PPH、PPHT10、PPHT20、PPHT40)于 60°C 干燥 12h,以充分去除残留的溶剂.纳米纤维膜制备流程如图 1 所示.

### 1.3 表征与测试

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Sigma 500, 德国 ZEISS)配套能谱仪(EDS)观察纳米纤维膜的微观形貌和元素组成.采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D8Advance, 德国 Bruker)表征纳米纤维膜的晶体结构特性,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, iS™ 20, 美国 ThermoFisher)表征纳米纤维膜的官能团变化.采用热重分析仪(TG, DTG-60H, 日本 Shimadzu)在空气气氛和 10°C/min 的升温速率下测试纳米纤维膜的 TG 曲线,分析其热稳定性.采用接触角测量仪(CW, JC2000D4G, 中国中晨),测量纳米纤维膜的静态水接触角,判断膜表面亲疏水性.采用万能试验机(GT-7010, 中国 GOTECH)测试样品的力学性能参数.

### 1.4 过滤性能测试

采用自动滤料测试仪测试纳米纤维膜的过滤效率及空气阻力.在室温和相对湿度 50%的条件下,将有效面积为 95cm<sup>2</sup>的纳米纤维膜固定在测试系统中,采用雾化气泵生成氯化钾(KCl)气溶胶,在 6.89cm/s 的流速下测试了过滤效率和空气阻力.为了提高过滤数据的准确性,所有实验重复 3 次.

引入品质因子( $Q_F$ )综合评价纳米纤维膜的过滤性能,其计算公式如下:

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

式中: $Q_F$ 为质量因子; $\eta$ 为过滤效率; $\Delta P$ 为空气阻力.此外,过滤膜试验选用孔径约为 3mm 的金属网作为基材,基材对试验结果影响较小,试验前已扣除背景.

### 1.5 热稳定性评估

通过比较热处理(60, 120, 200, 250 和 280°C,持续 1h)前后纳米纤维膜的尺寸变化来考察样品膜的热收缩率.并根据热分解温度(TG 曲线)和热收缩率结果对纳米纤维膜在不同温度(120, 200 和 250°C)处理后的过滤效率和压降进行分析,观察热处理后纤维的形貌,研究样品膜的热稳定性.

## 2 结果与讨论

**2.1 SEM 与 EDS 分析** 图 2 为本文制备的 5 种纳米纤维膜的 SEM 图像和 EDS 数据.从电镜图可以看出,所有膜都呈现连通的开放多孔结构,纳米纤维随机取向,可为气体分子输送提供通道,同时有效拦

截颗粒.然而,与纯 PAN 纳米纤维膜(图 2(a))中光滑均匀的纳米纤维相比,静电喷涂 PVDF-HFP 或 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 之后的复合纳米纤维膜表面形成了微纳米尺寸的凸起,且随着 TiO<sub>2</sub> NPs 的增加,膜表面的粗糙度进一步提高,显著增加了颗粒物与纤维之间的有效接触面积<sup>[23]</sup>.此外,从电镜图中可以看出不同膜纤维直径差别不大,表明电喷涂微纳米粒子并没有改变静电纺丝 PAN 基膜的纳米纤维直径.图 2 右侧对应的 EDS 图谱显示了各元素在纳米纤维膜中的分布情况,进一步证实了 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 的存在,确认了电喷雾涂层成功.由图可知,纯 PAN 膜中仅检测到 C 和 N 元素,而在复合纤维膜中则有明显的 F、Ti 和 O 元素信号,且均匀分布.此外,可以明显观察到随着 TiO<sub>2</sub> 质量比的增加,复合膜中 Ti 和 O 元素信号强度显著增强.

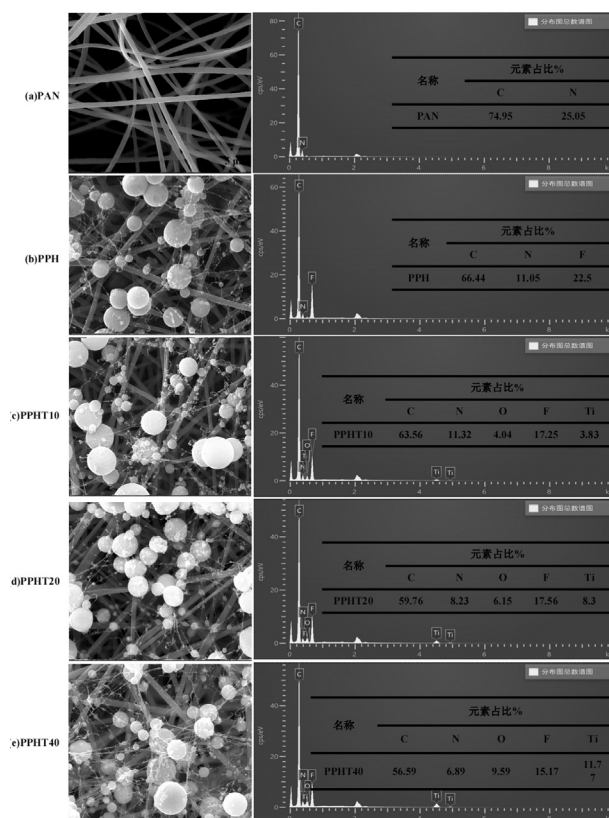


图 2 纳米纤维膜的 SEM 图像和 EDS 元素分析

Fig.2 SEM images and EDS elemental analysis of the nanofibrous membranes

**2.2 FTIR、XRD 与 XPS 分析** 通过 FTIR 证实了相关纤维膜的化学结构,结果如图 3(a)所示出现在 2242cm<sup>-1</sup> 处的特征峰对应于 PAN 中 C≡N 的伸缩振

动<sup>[24]</sup>. PPH 纳米纤维膜中 840, 875, 1072 和 1180 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 PVDF-HFP 中 -CH<sub>2</sub>、C-C、C-F、C-F<sub>3</sub> 的伸缩振动峰<sup>[25-26]</sup>. 在 PPH 膜中引入 TiO<sub>2</sub>NPs 后, 在 500~800 cm<sup>-1</sup> 区域内较弱的特征吸收峰对应于 Ti-O 键的伸缩振动吸收峰<sup>[27]</sup>, 为 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 膜的热稳定性提供了保证, 也证实了该纳米纤维膜制备成功. 图 3(b) 通过 XRD 谱图对不同纳米纤维膜的结晶度进行了表征. 原始 PAN 纳米纤维膜在 2 $\theta$ =16.3° 处有一个明显的衍射峰, 代表一个六边形堆叠

的线性链, 而在 20~25° 区间内的峰则代表了有机分子的存在<sup>[24]</sup>. PPH 在 2 $\theta$  = 19.9° 处出现的微弱的衍射峰对应于 PVDF-HFP 的 (110) 晶面<sup>[28]</sup>. 对于添加了 40% TiO<sub>2</sub> 的 PPHT40 纳米纤维膜的 XRD 谱图来说, 位于 27.4°、36.0° 和 54.3° 处的特征衍射峰分别对应于 TiO<sub>2</sub> 的 (110)、(101) 和 (211) 晶面 (PDF no. 76-1939)<sup>[29]</sup>. 而 PPHT10 和 PPHT20 中 TiO<sub>2</sub> 含量较低, 部分被 PVDF-HFP 包裹, 所以相应的 XRD 衍射峰没有 PPHT40 明显.

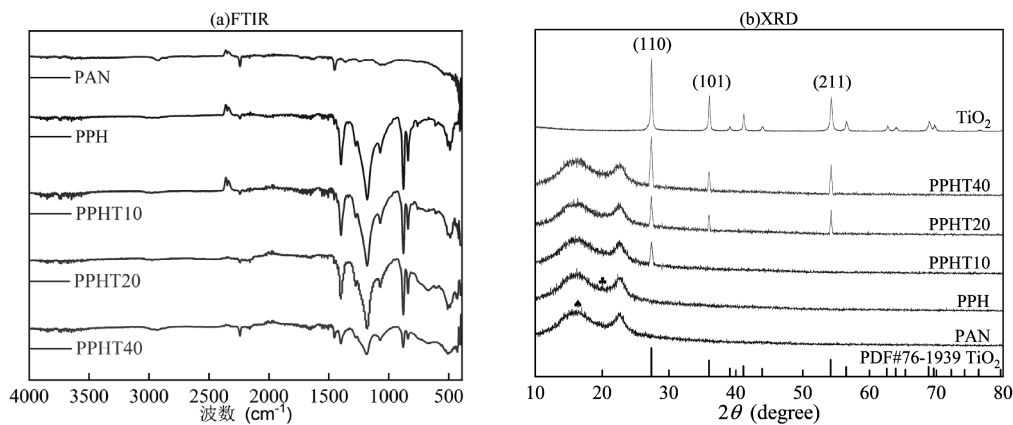


图 3 不同纳米纤维膜的 FTIR 谱图与 XRD 谱图

Fig.3 FTIR spectra and XRD curves of the different nanofibrous membranes

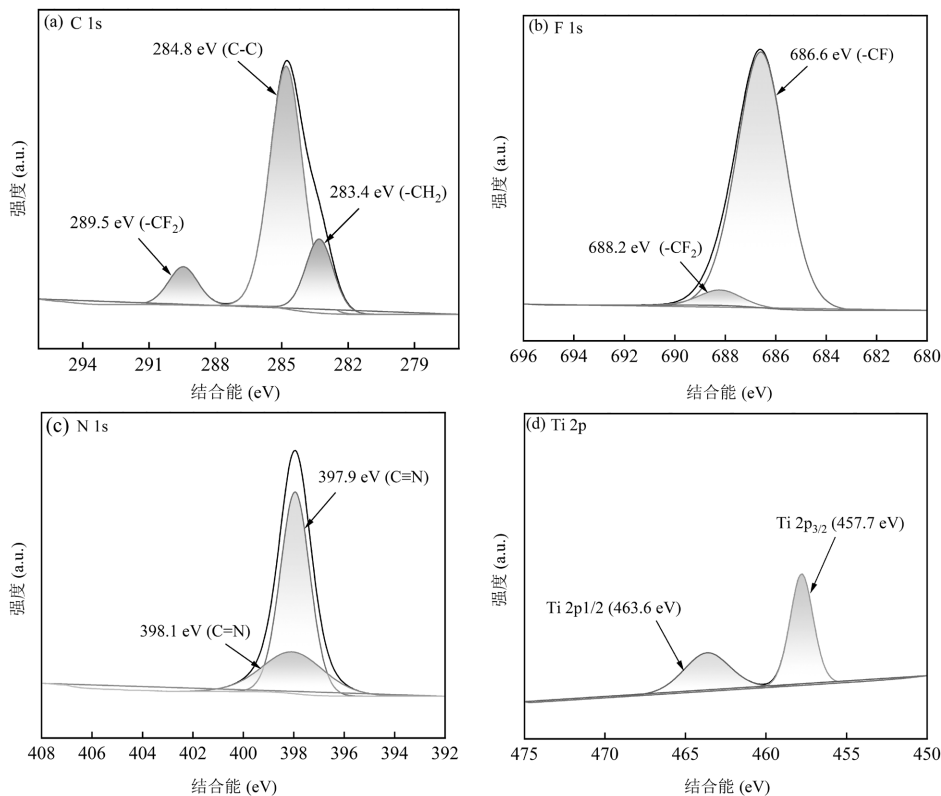


图 4 PPHT20 纳米纤维膜 XPS 光谱

Fig.4 XPS spectra of the PPHT20 nanofibrous membrane

XPS 谱图分析了所制备的 PPHT20 纳米纤维膜中碳(C)、氮(N)、氟(F)和钛(Ti)的信号(图 4(a-d)),与之前的 XRD 和 EDS 数据分析结果一致.其中 C1s 的解析光谱(图 4(a))在 283.4, 284.8 和 289.5eV 处显示 2 个峰,分别对应于 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}-\text{C}$  和 $-\text{CF}_2$  基团<sup>[30-31]</sup>.在图 3(c)中,PAN 的 N1s XPS 光谱中可以区分出两个峰,位于 397.9 和 398.1eV 处,它们分别归属于 $\text{C}\equiv\text{N}$  和 $\text{C}=\text{N}$ <sup>[30,32]</sup>.PVDF-HFP 的 F 特征峰(图 4c)主要位于 686.6eV ( $-\text{CF}$ )和 688.2eV ( $-\text{CF}_2$ )<sup>[33]</sup>.图 4(d)显示了 PPHT20 纳米纤维膜中的 Ti 2p.在 Ti-2p 区域的 XPS 谱图中,两个显著的峰分别归属于 Ti 2p<sub>3/2</sub>(457.7eV) 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>(463.6eV),2p 双重态在 5.6eV 分裂<sup>[34]</sup>.这些峰与 TiO<sub>2</sub> 中 Ti<sup>4+</sup> 的存在是相容的,是自旋轨道分裂的结果<sup>[35]</sup>.

**2.3 水接触角、透气性与自清洁分析** 通过测量水接触角(WCA)来评估制备的纳米纤维膜的表面润湿性.如图 5(a)所示,原始 PAN 纳米纤维膜的接触角仅为 23.2°,表现出亲水性.PAN 膜表面电喷涂含有 C-F 基团的低表面能 PVDF-HFP 之后,WCA 提升至 144.8°,已达到疏水条件,但未超过超疏水标准(WCA>150°).然而当膜表面电喷雾含有低表面能和微纳结构的 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 共混物之后,WCA 进一步增大,均超过 150°.因此 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜具备超疏水性能.根据 Cassie-Baxter 理论,推测 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 的低表面能以及微纳结构(如图 SEM 所示)可使大量的空气被捕获在固液界面之间,减少水滴与膜面的接触面积并托起液滴,形成“空气垫效应”,最终导致 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜具备超疏水特性<sup>[36]</sup>.

图 5(b)记录了水滴接触并离开 PPHT20 超疏水表面的全过程.在室温条件下,将 4 $\mu\text{L}$  与膜表面接触 1min 后抬起针头.可以看出,水滴被迫接触纳米纤维膜表面并产生形变,然后很容易的从超疏水表面脱离,说明 PPHT20 超疏水表面具有较好的抗附着力.此外,透气性是过滤膜必须具备的特性之一,本文采用简单直观的实验方法测试超疏水纳米纤维膜的透气性<sup>[37]</sup>.如图 5c 所示,选取具有柔韧性的 PPHT20 纳米纤维膜固定在盛有热水的烧杯扣上,在短时间内即有大量水蒸气穿透膜层到达套在膜上方的烧杯底部,并凝结成明显的小液滴.这一现象证实了 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜具有良好的透气性.

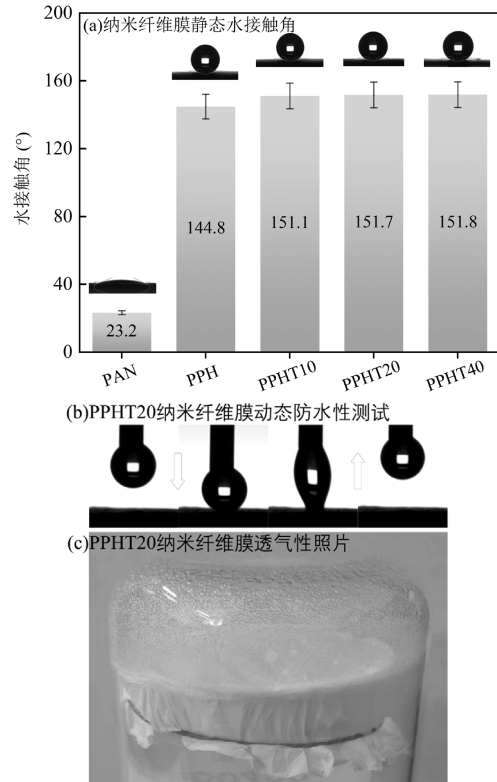


图 5 静态水接触角及防水透气性照片

Fig.5 Static water contact angle and photos demonstrating water resistance and the air permeability

超疏水表面赋予 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜强大的防液性和自清洁性能.通过对撒有碳粉的纳米纤维膜表面进行冲洗来证实防水性和自清洁性.如图 6(a)所示,PAN 纳米纤维膜因其抗润湿性差,冲洗后膜面被浸润,留下明显的碳粉污渍.而 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜(图 6(b-d))由于较好的疏水的表面,冲洗时水滴可以迅速滚动并带走碳粉,使其恢复干净的膜面,具备优异的自清洁性能.

**2.1.4 力学性能分析** 过滤膜优良的力学性能是保证过滤过程稳定性的前提<sup>[38]</sup>.因此,本文比较了每个样品的抗拉强度、抗拉韧性、杨氏模量和最大力下的拉伸量,以评估膜样品的综合力学性能(图 7).典型的应力-应变曲线如图 7(a)所示,可以看出所有膜样品在外力作用下都具有相似的变形过程.从图 7(b)可以看出,电喷涂不同含量(10, 20 和 40wt %)的 TiO<sub>2</sub> 后样品膜的拉伸强度有所提高.特别是 PPHT20 的拉伸强度增加到 1.16MPa,而纯 PAN 膜的拉伸强度最低为 0.60MPa,大幅度提升了 93.33%.强度的增加是因为 TiO<sub>2</sub> 粒径较小,能够进入 PVDF-HFP 的间隙中.提高了表面喷涂层的致密性.而 PPHT40 里高含

量的 TiO<sub>2</sub> 会发生团聚现象,影响了电喷涂层结构的均一性,因此导致 PPH40 的拉伸强度反而下降到 1.07MPa. PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 系列膜的断裂伸长率对比纯 PAN 纳米纤维膜(57.62%)虽有所下降,但仍能达到 39.75%~45.10%之间.同时,PPHT20 和 PPHT40 纳米纤维膜的杨氏模量和断裂韧性参数均超过纯 PAN 膜(图 7(c)).综合来看,与 PAN、PPH、PPHT10 和 PPHT40 纳米电纺膜相比,PPHT20 纳米纤维膜具有更优越的力学性能.这是因为 PPHT20 表面的电喷雾涂层嵌入了结构规整、分散均匀的 TiO<sub>2</sub>NPs,使电纺膜表面结晶度得到提升,增强了分子间的相互作用,从而提升了纳米纤维膜的综合力学性能<sup>[38]</sup>.

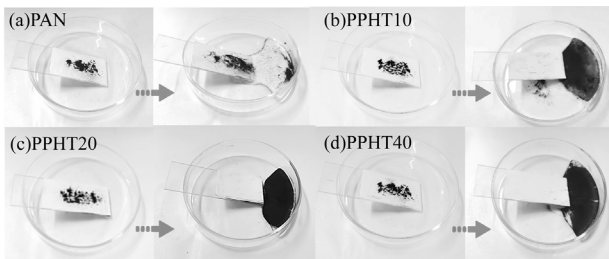


图 6 不同纳米纤维膜的自清洁过程

Fig.6 Self-cleaning process of various nanofibrous membranes

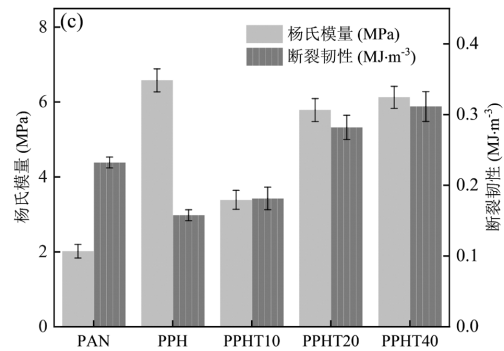
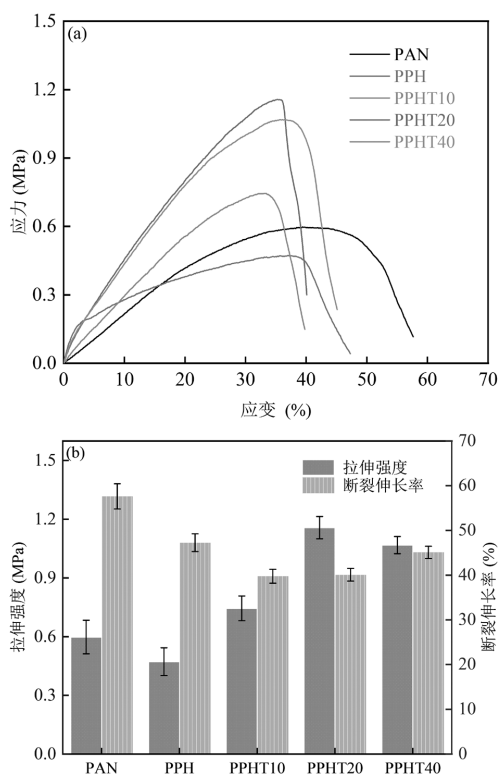


图 7 纳米纤维膜的力学性能

Fig.7 Mechanical properties of the nanofibrous membranes

**2.5 热稳定性分析** 热稳定性对于纳米纤维膜在高温环境中的应用至关重要,通常通过热分解温度和热收缩率来衡量<sup>[39]</sup>.因此本文在空气气氛下采用热重分析仪对其热分解行为进行实时检测,结果如图 8(a)所示.温度为 296°C 时,PAN 聚合物质量开始出现明显失重,到 309°C 时失重率达到 28.74%.PPH 膜在 302°C 时同样产生明显失重,到 313°C 时失重率为 26.2%,略低于 PAN 膜.而引入 TiO<sub>2</sub>NPs 后,PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 膜热稳定性较 PAN 膜和 PPH 膜有所增加,PPHT10、PPHT20 和 PPHT40 均是从 310°C 之后才开始出现失重现象,且在 314°C 以内的失重率相对较小( $\leq 20\%$ ),此结果说明聚合物与 TiO<sub>2</sub> 之间的网状缠结增强了纳米纤维膜的刚性,从而限制了纳米纤维膜的热运动,使 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 膜拥有较优异的热稳定性,在高温环境中具有一定的应用潜力.这种良好的热稳定性在热收缩率结果下得到进一步证明.不同纳米纤维膜的热收缩光学照片如图 8(b)所示.膜的顺序为 PAN、PPH、PPHT10、PPHT20、PPHT40 纳米纤维膜.对于 PPHT10、PPHT20 和 PPHT40,在研究的温度范围内没有出现明显的热收缩.温度 $\leq 120^\circ\text{C}$  时,所有膜样品颜色几乎无变化.当加热温度升高到 200°C 时,PAN 纳米纤维膜颜色已开始变黄,反观 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 膜颜色变化并不明显.即使将 PPHT10、PPHT20 和 PPHT40 膜在 250 和 280°C 下持续加热 1h,也不会发生明显的卷曲或收缩情况,几乎保持了原有的尺寸,仅观察到颜色的变化.相反,随着温度的上升,PAN 膜在 280°C 下加热时,会出现明显的热收缩,颜色近乎黑色.因此,引入耐高温的 TiO<sub>2</sub> 可提高纳米纤维膜的热稳定性,有利于膜材料在较高温度( $\leq 200^\circ\text{C}$ )下安全使用.

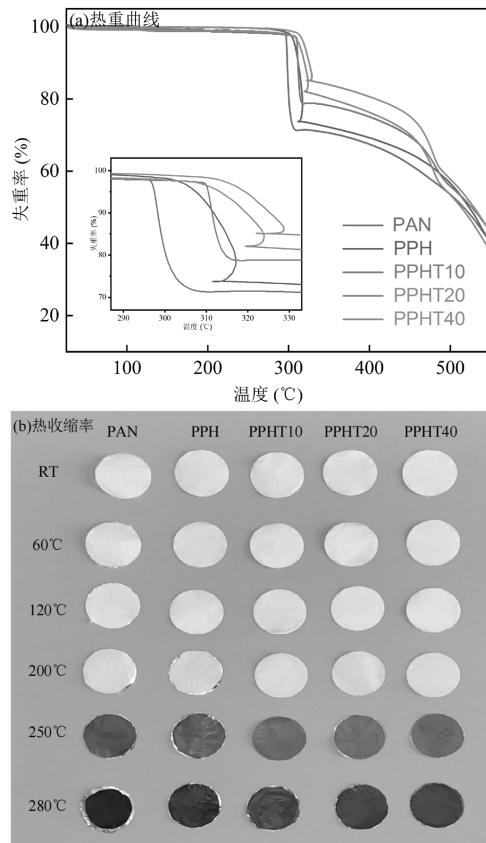


图 8 纳米纤维膜热重曲线和热收缩率

Fig.8 Thermogravimetric curves and thermal shrinkage of the nanofibrous membranes

**2.6 过滤性能分析** 为了研究微纳结构的 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 对膜过滤性能的影响,本文进一步评价了样品膜在相同风速下的过滤性能,如图 9(a)所示. PAN、PPH、PPHT10、PPHT20 和 PPHT40 对 PM<sub>2.5</sub> 的过滤效率分别为 97.8%、99.2%、99.5%、99.8% 和 99.8%,而 5 种膜的过滤压降分别为 59,64,66,67, 和 75Pa.显然改性后的膜过滤效率和压降均高于纯 PAN 纳米纤维膜.过滤性能的提升主要归功于膜表面微纳结构的形成,增加了纤维表面的粗糙度,从而提高了对颗粒污染物的捕获性能.为了获得高过滤效率和低过滤压降之间的合理平衡,采用质量因子  $Q_F$  来评价综合过滤性能.由图 9(b)可知,PAN 膜的  $Q_F$  为 0.065,PPH 膜的  $Q_F$  为 0.075.随着 TiO<sub>2</sub>NPs 的加入,  $Q_F$  出现先增大后降低的趋势,且 PPHT20 纳米纤维膜达到了最佳  $Q_F$  (0.093),表明其可在低能耗的条件下实现高效过滤,在 PM<sub>2.5</sub> 净化领域具有很大的应用潜力.此外,将本文制备的纳米纤维膜与先前报道的 PAN/GO/PI-6<sup>[40]</sup>、PVA/P(ADMH-NVF)<sup>[41]</sup>、P/PG<sup>[42]</sup>、PBN-2%-Eu<sup>3+</sup><sup>[43]</sup>、PMZA/TiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、PA4-3<sup>[44]</sup>和 PVA/

PEI/CNC/ZnO<sup>[45]</sup>过滤膜进行比较,PPHT20 纳米纤维膜呈现出优秀的过滤性能(图 9(c)).表 1 对以上各膜的  $Q_F$  数值进行了总结,与其他研究相比发现本文制备的过滤膜材具有更优越的  $Q_F$ ,可以充分保证颗粒过滤的高效性.

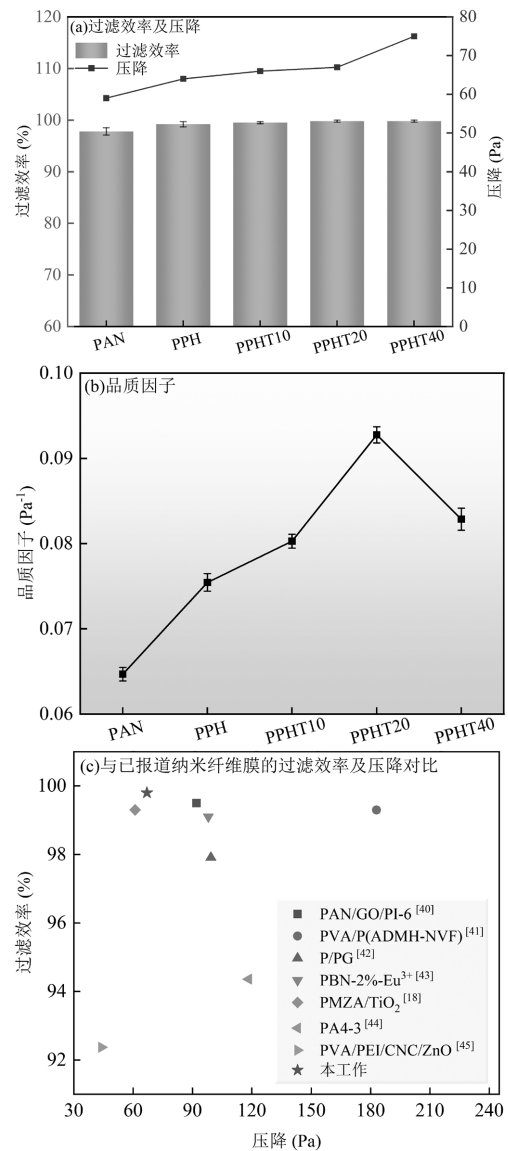


图 9 过滤性能分析图

Fig.9 Filtration performance analysis chart

表 1 不同纳米纤维膜对 PM<sub>2.5</sub> 过滤性能的  $Q_F$  数值对比  
Table 1 Comparison of  $Q_F$  values of different nanofibrous membranes for PM<sub>2.5</sub> filtration performance

样品	PAN/GO/PI-6 <sup>[40]</sup>	PVA/P(ADMH-NVF) <sup>[41]</sup>	P/PG <sup>[42]</sup>	PBN-2%-Eu <sup>3+</sup> <sup>[43]</sup>
$Q_F$	0.058	0.027	0.039	0.025
样品	PMZA/TiO <sub>2</sub> <sup>[18]</sup>	PA4-3 <sup>[44]</sup>	PVA/PEI/CNC/ZnO <sup>[45]</sup>	PPHT20
$Q_F$	0.081	0.024	0.058	0.093

随着工业化进程的加快,开发具有热稳定性潜力的过滤膜材处理高温烟尘已迫在眉睫.根据前文热分解温度和热收缩率的分析结果选取了具有超疏水和较高过滤性能的 PPHT20 纳米纤维膜在不同温度(120,200 和 250°C)下处理 1h,探究高温对其过滤性能和表面形貌的影响.如图 10(a)所示,经 120°C 处理 1h 后,PPHT20 的过滤性能几乎没有下降,维持在 99.8%左右,过滤阻力有所升高,达到 73Pa.在 200°C 下处理 1h 后,PPHT20 纳米纤维膜的过滤效果同样能够保持 99.7%的高过滤效果,此时过滤压降增加到 89Pa.然而,250°C 处理 1h 后的 PPHT20 纳米纤维膜对 PM<sub>2.5</sub> 的过滤效果仅为 95.6%,过滤压降已提升到 97Pa.图 10(b-c)为

PPHT20 分别为 120,200 和 250°C 加热 1h 后的 SEM 图像.经 120°C 加热后,PPHT20 的微观结构与未加热的 PPHT20 纳米纤维膜没有明显区别(图 10(b)).在 200°C 热处理后,PPHT20 纳米纤维膜表面的微纳结构层出现部分坍塌,但过滤效率与未加热的 PPHT20 滤膜相比无明显下降,且作为支撑层的 PAN 基膜形貌和原始状态几乎无区别.经 250°C 进一步处理后,PPHT20 纳米纤维膜表层坍塌显著,膜孔隙明显增大,底层 PAN 膜纤维出现一定程度的弯曲,过滤效率有所下降.基于以上分析合理推断,本文采用的静电纺丝-静电喷雾工艺制备的纳米纤维膜为高温( $\leq 200^\circ\text{C}$ )工业烟尘过滤材料的设计提供了一种新的思路.

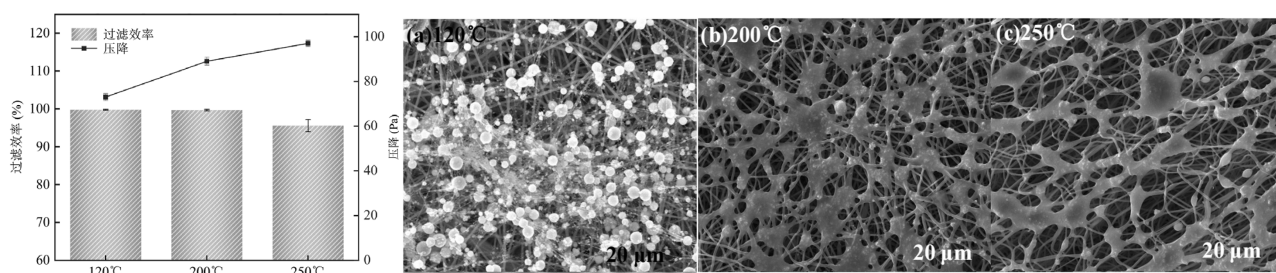


图 10 PPHT20 的高温过滤性能及不同温度下 SEM 图

Fig.10 High temperature filtration performance and SEM images at different temperatures of the PPHT20 nanofibrous membrane

**2.7 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 过滤机制** 纯 PAN 纳米纤维膜主要通过拦截效应、惯性沉积效应、扩散效应过滤颗粒物<sup>[46]</sup>.相比之下,PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜由于膜表面微纳结构的引入增加了纤维的等效直径、比表面积,颗粒物与纤维的相互作用得以加强,从而提高了过滤效率<sup>[47]</sup>.同时,非圆形纤维会产生滞止区,纤维表面的粗糙度会增大纤维的阻力.因此,含有 PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 微纳结构的滤材具有更高的压降,该结论也与我们前文的实验结果一致.另一方面,表面粗糙度的提高使纤维之间的堆积更加紧密,进一步提升了 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜与颗粒物的碰撞概率,增强了对 PM<sub>2.5</sub> 污染物的拦截效率.

### 3 结论

**3.1 采用静电纺丝/静电喷雾相结合的工艺技术成功制备出具有微纳表面结构的超疏水 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜,其 WCA 均超过 150°,且纤维**

膜表面不易受潮湿粉尘污染,具有超疏水和自清洁功能.

**3.2 PAN/PVDF-HFP/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜的过滤性能均有所提升,通过控制 TiO<sub>2</sub> NPs 的添加量可以调控过滤性能的增幅,其中 PPHT20 纳米纤维膜的综合性能最佳.PPHT20 纳米纤维膜对 PM<sub>2.5</sub> 具有较高的过滤性能(99.8%)和较低的过滤压降(67Pa),同等条件下具备最高的品质因子( $Q_F=0.093$ ).**

**3.3 TiO<sub>2</sub> NPs 的引入还赋予了 PPHT20 纳米纤维膜优异的耐高温性能,即使在 200°C 高温下对 PM<sub>2.5</sub> 的过滤效果仍保持在 99.7%左右,阻力仅为 89Pa,这为高效、低阻的耐高温滤膜的开发提供了一种新的思路.**

### 参考文献:

- [1] Su Q, Wei Z, Zhu C, et al. Multilevel structured PASS nanofiber filter with outstanding thermal stability and excellent mechanical property for high-efficiency particulate matter removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,431:128514.
- [2] 熊雪锋,原志听,昌敦虎,等.生态环境质量监测事权改革的政策效应

- 研究—以环境空气质量监测为例 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6740–6754.
- Xiong X F, Yuan Z T, Chang D H, et al. Assessing policy effects of the ecological environment quality monitoring authority reform: A case study on ambient air quality monitoring [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(12):6740–6754.
- [3] Cheng Z, Wang H, Li Z, et al. Processing nomex nanofibers by ionic solution blow-spinning for efficient high-temperature exhausts treatment [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023,5(2):497–513.
- [4] 夏伟旻,吴建群,杨松,等. 燃煤电厂污染物脱除设备对 PM<sub>2.5</sub> 排放影响的研究进展 [J]. *煤炭学报*, 2021,46(11):3645–3656.
- Xia Y M, Wu J Q, Yang S, et al. Advances in the study of the effects of pollutant removal equipment on PM<sub>2.5</sub> emissions in coal-fired power plants [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021,46(11):3645–3656.
- [5] Ning C, Gao Y, Zhang H, et al. Urban particulate water-soluble organic matter in winter: Size-resolved molecular characterization, role of the S-containing compounds on haze formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,875:162657.
- [6] Kang Y, Chen J, Feng S, et al. Efficient removal of high-temperature particulate matters via a heat resistant and flame retardant thermally-oxidized PAN/PVP/SnO<sub>2</sub> nanofiber membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022,662:120985.
- [7] 张绍龙,王猛,王爱军,等. 城市雾霾污染特征及气象影响因素研究 [J]. *环境科学与管理*, 2024,49(1):51–60.
- Zhang S L, Wang M, Wang A J, et al. Analysis on characteristics and meteorological factors of urban haze pollution [J]. *Environmental Science and Management*, 2024,49(1):51–60.
- [8] Bai Y, Liu M. Multi-scale spatiotemporal trends and corresponding disparities of PM<sub>2.5</sub> exposure in China [J]. *Environmental Pollution*, 2024,340(Pt 2):122857.
- [9] 张丹,李陵,胡伟,等. 西南地区工业主导城市重污染期间 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及形成机制 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(9):4805–4816.
- Zhang D, Li L, Hu W, Characteristics and formation mechanism of PM<sub>2.5</sub> pollution during heavy pollution in an industrial-dominated city in Southwest China [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(9):4805–4816.
- [10] 程思敏,钱付平,朱晨,等. 空气过滤用静电纺纳米纤维膜的制备及性能研究 [J]. *过程工程学报*, 2024,24(5):599–608.
- Cheng S M, Qian F P, Zhu C, et al. Study on preparation and properties of electrospinning nanofiber membrane for air filtration (in Chinese) [J]. *Process Eng*, 2024,24(5):599–608.
- [11] Hill W, Lim E L, Weeden C E, et al. Lung adenocarcinoma promotion by air pollutants [J]. *Nature*, 2023,616(7955):159–167.
- [12] Hu J, Zhou R, Ding R, et al. Effect of PM<sub>2.5</sub> air pollution on the global burden of lower respiratory infections, 1990–2019: A systematic analysis from the Global Burden of Disease Study 2019 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,459:132215.
- [13] Chen C C, Wang Y R, Liu J S, et al. Burden of cardiovascular disease attributable to long-term exposure to ambient PM<sub>2.5</sub> concentration and the cost-benefit analysis for the optimal control level [J]. *Science of the Total Environment* 2023,892:164767.
- [14] 董伟,周士安,唐刚,等. 超疏水 Ti-MOF 涂覆 PET 复合滤料用于细颗粒物高效去除 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(5):2171–2181.
- Dong W, Gao Q D, Zhou S A, et al. Ultra-superhydrophobic Ti-MOF coated PET composite filter media for efficient removal of fine particulate matter [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(5):2171–2181.
- [15] Shao Z, Chen H, Wang Q, et al. High-performance multifunctional electrospun fibrous air filter for personal protection: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,302:122175.
- [16] 郭颖赫,赫伟东,柳静献. 覆膜方法对纳米纤维膜除尘滤料动态过滤性能的影响 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(4):1995–2002.
- Guo Y H, He W D, Liu J X. Effect of the dynamic filtration performance of nanofiber membrane filter media based on different coating methods [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(4):1995–2002.
- [17] Liu C, Hsu P C, Lee H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM<sub>2.5</sub> capture [J]. *Nature Communication*, 2015,6:6205.
- [18] Wen Y, Hu Q, Wang X, et al. Electrospun poly(m-phenyleneisophthalamide)/TiO<sub>2</sub> nanofiber membranes for particulate matter removal under high-temperature conditions [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024,6:1633–1644.
- [19] Ahn S, Shim E, Kim Y, et al. Air filtration performance enhancement of PTFE foam-coated filters at high temperatures via secondary strongly adhering PTFE nanofiber coatings [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022,162:914–922.
- [20] Wei Z, Su Q, Wang X, et al. Nanofiber air filters with high-temperature stability and superior chemical resistance for the high-efficiency PM<sub>2.5</sub> removal [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021,60(27):9971–9982.
- [21] Hartati S, Zulfi A, Maulida PYD, et al. Synthesis of electrospun PAN/TiO<sub>2</sub>/Ag nanofibers membrane as potential air filtration media with photocatalytic activity [J]. *ACS Omega*, 2022,7(12):10516–10525.
- [22] Tan J, Zeng Y, Low Z X, et al. Zr doped flexible TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes for high-efficiency oily particulate matter removal from high temperature flue gas [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 679:121700.
- [23] Yang X, Pu Y, Zhang Y, et al. Multifunctional composite membrane based on BaTiO<sub>3</sub>@PU/PSA nanofibers for high-efficiency PM<sub>2.5</sub> removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,391:122254.
- [24] Song X, Nong L, Zhang M, et al. Efficient removal of As (III) by a La/Fe composite membrane filter: The composite form of La, the dynamic adsorption and adaptability [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12 (4):113056.
- [25] Guo M, Xiong J, Jin X, et al. Mussel stimulated modification of flexible Janus PAN/PVDF-HFP nanofiber hybrid membrane for advanced lithium-ion batteries separator [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023,675:121533.
- [26] Jiang S, Liang S, Hu C, et al. High performance bimetallic ZIF-CoZn@PVDF-HFP composite nanofiber membrane for membrane distillation based on coaxial electrospinning technology [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,344:127280.
- [27] Kachhadiya D D, Murthy Z V P. Separation of n-butanol from aqueous mixtures using TiO<sub>2</sub> and h-BN functionalized MIL-101(Cr)

- incorporated PVDF mixed matrix membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2023,306:122613.
- [28] Huang W, Wang S, Zhang X, et al. Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemical stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte [J]. Advanced Materials, 2023,35(52): e2310147.
- [29] Jafari A, Rashidipour M, Kamarehi B, et al. Toxicity of green synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs) on zebra fish [J]. Environmental Research, 2022,212(Pt E):113542.
- [30] Liu H, Xie L, Suo R, et al. Efficient Z scheme-type II charge transfer on the interfaces of PAN/ZnO/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> for the enhanced photocatalytic hydrogen generation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024,63:36-47.
- [31] Yu T, Yang B, Deng R, et al. The construction of a photocatalytic fuel cell based on piezoelectric-enhanced dual heterojunctions of PVDF-HFP supported 2D/3D composites toward photocatalytic degradation of tetracycline [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024,12(22):13247-13265.
- [32] Ruby Raj M, Yun J, Son Dk, et al. Extraordinary ultrahigh-capacity and long cycle life lithium-ion batteries enabled by graphitic carbon nitride-perylene polyimide composites [J]. Energy & Environmental Materials, 2023,6(6):e12553.
- [33] Liu Q, Xue Y, He J, et al. Highly moisture-resistant flexible thin-film-based triboelectric nanogenerator for environmental energy harvesting and self-powered tactile sensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024,16(29):38269-38282.
- [34] Niu L, Zhang B, Sun J, et al. Fabrication of photocatalytic PAN nanofiber membrane loading with TiO<sub>2</sub>@RGO by electro-spinning & electro-spraying [J]. Composites Part B: Engineering, 2023,266: 111046.
- [35] Hassan HMA, Alsohaimi I H, El Aassar M R, et al. Electrospun TiO<sub>2</sub>-GO/PAN-CA nanofiber mats: A novel material for remediation of organic contaminants and nitrophenol reduction [J]. Environmental Research, 2023,234:116587.
- [36] Zhou L, Li C L, Chang P T, et al. Intrinsic microspheres structure of electrospun nanofibrous membrane with rational superhydrophobicity for desalination via membrane distillation [J]. Desalination, 2022, 527:115594.
- [37] Cui J, Wan M, Wang Z, et al. Preparation of PAN/SiO<sub>2</sub>/CTAB electrospun nanofibrous membranes for highly efficient air filtration and sterilization [J]. Separation and Purification Technology 2023,321: 124270.
- [38] 朱金佺,梁琛裕,朱桂英,等.超低阻呼吸防护用聚乳酸纳米纤维膜制备及长效过滤性能研究 [J]. 煤炭学报, 2024,49(4):1952-1963.
- Zhu J T, Liang C Y, Zhu G Y, et al. Preparation and long-term filtration performance of PLA-based nanofibrous membrane filters for ultra low-resistance respiratory protection [J]. Journal of China Coal Society, 2024,49(4):1952-1963.
- [39] Yang L Y, Cao J H, Cai B-R, et al. Electrospun MOF/PAN composite separator with superior electrochemical performances for high energy density lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2021,382:138346.
- [40] Dai H, Liu X, Zhang C, et al. Electrospinning polyacrylonitrile/graphene oxide/polyimide nanofibrous membranes for high-efficiency PM<sub>2.5</sub> filtration [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276:119243.
- [41] Zhang L, Li L, Wang L, et al. Multilayer electrospun nanofibrous membranes with antibacterial property for air filtration [J]. Applied Surface Science, 2020,515:145962.
- [42] Lan X, Wang H, Liu Y, et al. Biodegradable trilayered micro/nanofibrous membranes with efficient filtration, directional moisture transport and antibacterial properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,447:137518
- [43] Wu Z, Su Q, Yang J, et al. Promotion of thermochromic luminous polysulfone membrane towards smart high-temperature PM<sub>2.5</sub> filtration and fire alarming [J]. Separation and Purification Technology, 2024,328:125047
- [44] Zhan F, Wang Z, Shi J, et al. Biodegradable polybutyrolactam microfiber membrane as a highly efficient air filter for PM<sub>2.5</sub> particle filtration [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024,6(2):1215-1223.
- [45] Huang J, Lin S, Liang Y, et al. Preparation of PVA/PEI/CNC/ZnO composite membrane with good mechanical properties and water resistance by electrostatic spinning using for efficient filtration of PM<sub>2.5</sub> [J]. Journal of Polymer Science, 2023,61(20):2451-2461.
- [46] 李欣雨,朱桂英,王存民,等.原位MOF化聚乳酸纤维膜制备及空气过滤性能 [J]. 煤炭学报, 2023,48(10):3885-3894.
- Li X Y, Zhu G Y, Wang C M, et al. Preparation and air filtration performance of PLA-based MOF filter [J]. Journal of China Coal Society, 2023,48(10):3885-3894.
- [47] Chen J P, Guo C Y, Zhang Q J, et al. Preparation of transparent, amphiphobic and recyclable electrospun window screen air filter for high-efficiency particulate matters capture [J]. Journal of Membrane Science, 2023,675:121545.

**作者简介:** 洪 梅(1989-),女,安徽铜陵人,讲师,博士,主要研究方向为高分子环境功能材料.发表论文4篇.mhong@ahut.edu.cn.