



## 溶液吹纺分级结构氮化硼纳米片/聚丙烯腈纳米纤维膜用于高效空气过滤

林欣 张亮亮 王匀 李瑞涛

**Solution blow spinning hierarchically structured boron nitride nanosheets/polyacrylonitrile nanofiber membranes for efficient air filtration**

LIN Xin, ZHANG Liangliang, WANG Yun, LI Ruitao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 空气过滤用电纺聚偏氟乙烯-聚丙烯腈/熔喷聚丙烯无纺布复合材料的制备及过滤性能

Preparation and filtration properties of electrospun poly(vinylidene fluoride)-polyacrylonitrile/melt-blown polypropylene nonwoven composite filtration materials

复合材料学报. 2019, 36(2): 277–282 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180514.002>

#### 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

Preparation of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride composite fiber membrane by electrospinning and its air filtration performance

复合材料学报. 2021, 38(3): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200814.001>

#### 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

Preparation and properties of micro–nano polyacrylonitrile/sheath–core polyethylene–polypropylene bicomponent fiber multilayer composite filters

复合材料学报. 2020, 37(7): 1513–1521 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191031.001>

#### 丝朊上接枝聚丙烯腈和聚丙烯酰胺复合过滤膜的性能

Properties of composite filtration membrane from silk fibroin grafted by polyacrylonitrile and polyacrylamide

复合材料学报. 2019, 36(7): 1601–1606 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181108.005>

#### Si@环化聚丙烯腈/多壁碳纳米管负极复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of Si@cyclized–polyacrylonitrile/ multi–walled carbon nanotubes anode composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1450–1457 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191031.002>

#### 纳米Ag-聚乙烯醇缩丁醛静电纺丝复合纳米纤维的制备及性能

Preparation and characterization of nano Ag–polyvinyl butyral electrospun composite nanofibers

复合材料学报. 2018, 35(2): 418–425 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170421.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.003

# 溶液吹纺分级结构氮化硼纳米片/聚丙烯腈 纳米纤维膜用于高效空气过滤



分享本文

林欣, 张亮亮, 王匀, 李瑞涛\*

(江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 空气中的污染物颗粒 (PM) 已经成为一个严重的环境问题, 因此急需开发高效的空气过滤器。在本研究中, 利用溶液吹纺 (SBS) 和雾喷技术, 采用高横纵比的氮化硼纳米片 (BNNSSs) 对聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维膜的表面进行雾喷改性, 建立起分级结构, 从而提高纳米纤维膜的比表面积, 有效捕捉 PM 污染物。研究结果显示, 具有分级结构的 4-BNNSSs/PAN 空气过滤膜对 PM2.5 的过滤效率为 95.13%, 压降为 34 Pa, 与纺丝时长相同的 PAN 过滤膜相比, 过滤效率提高了 9.46%, 而压降只提高了 13 Pa, 综合过滤表现更佳。本研究表明, 通过将高比表面积的 BNNSSs 雾喷到 PAN 纳米纤维膜的表面, 构建分级结构的 BNNSSs/PAN 复合膜是开发新型空气过滤膜的实用改性技术。

**关键词:** 溶液吹纺 (SBS); 纳米纤维; 分级结构; 空气过滤; 氮化硼纳米片; 聚丙烯腈

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)12-6660-08

## Solution blow spinning hierarchically structured boron nitride nanosheets/polyacrylonitrile nanofiber membranes for efficient air filtration

LIN Xin, ZHANG Liangliang, WANG Yun, LI Ruitao\*

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Particulate matter (PM) pollution in the air has become a serious environmental problem, and therefore highly efficient air filters need to be developed to cope with these. In this work, we used solution blow spinning (SBS) and mist spraying to modify the surface of polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes with high aspect ratio of boron nitride nanosheets (BNNSSs) to build a hierarchical structure, thus enhancing the specific surface area of nanofiber membranes and effectively capturing PM pollutants. The results show that the 4-BNNSSs/PAN air filtration membranes with graded structure have 95.13% filtration efficiency and 34 Pa pressure drop for PM2.5, which is 9.46% higher filtration efficiency and only 13 Pa higher pressure drop compared with PAN filtration membranes with the same spinning time, resulting in better overall filtration performance. This work reveals that the construction of hierarchically structured BNNSSs/PAN composite membranes by mist spraying BNNSSs onto the surface of PAN nanofiber membranes is a practical modification technique for the development of new air filtration membranes.

**Keywords:** solution blow spinning (SBS); nanofiber; hierarchical structure; air filtration; boron nitride nanosheets; polyacrylonitrile

近年来, 随着工业化和城市化的快速发展, 空气污染问题日益加剧, 特别是一些可吸入污染

物颗粒, 其危害性更加严重<sup>[1-3]</sup>。这其中典型的污染物颗粒代表 PM2.5, 它极其微小, 很容易进入

收稿日期: 2023-02-15; 修回日期: 2023-03-30; 录用日期: 2023-04-08; 网络首发时间: 2023-04-17 15:51:48

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.003>

基金项目: 江苏大学人才启动基金 (18JDG030); 泰州市科技成果转化项目 (SCG202220); 扬州市重点研发项目 (SCY2022010022)

Senior Talent Foundation of Jiangsu University (18JDG030); Taizhou Science and Technology Achievement Transformation Project (SCG202220); Yangzhou Key RD Project (SCY2022010022)

通信作者: 李瑞涛, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米纤维和复合金属材料 E-mail: [RLJ3@e.ntu.edu.sg](mailto:RLJ3@e.ntu.edu.sg)

引用格式: 林欣, 张亮亮, 王匀, 等. 溶液吹纺分级结构氮化硼纳米片/聚丙烯腈纳米纤维膜用于高效空气过滤 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6660-6667.

LIN Xin, ZHANG Liangliang, WANG Yun, et al. Solution blow spinning hierarchically structured boron nitride nanosheets/polyacrylonitrile nanofiber membranes for efficient air filtration[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6660-6667(in Chinese).

肺部并诱发许多疾病, 严重危害人类的健康<sup>[4-5]</sup>。为解决现有的空气污染问题, 人们研究了各种过滤器和过滤材料<sup>[6-8]</sup>。然而, 传统的空气过滤器, 如玻璃纤维、熔喷纤维等, 往往存在着纤维孔径大、纤维堆叠密度不可控、孔隙率不可控等缺陷, 这些缺陷最终导致过滤器的过滤效率低、压降高以及过滤效果差等问题<sup>[9-11]</sup>。

相较于传统的空气过滤器, 纳米纤维具有较小的纤维直径和较高的比表面积与体积比<sup>[12]</sup>。当污染物颗粒伴随气流通过纳米纤维膜时, 这些污染物更容易沉积在纤维的表面, 从而实现高过滤效率和低过滤压降的过滤效果<sup>[13]</sup>。例如, Tan 等<sup>[14]</sup>利用溶液吹纺技术, 成功制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维过滤器, 其对PM2.5过滤效率达到92%, 过滤压降低于50 Pa。

提高纳米纤维膜的有效比表面积是提升纳米纤维膜过滤效率最有效的方式<sup>[15-17]</sup>。通过负载纳米颗粒对纳米纤维膜的表面进行改性, 可以构建出具有更高有效比表面积的分级结构纳米纤维膜<sup>[18-19]</sup>。例如, Su等<sup>[20]</sup>通过静电纺PAN纳米纤维并静电雾喷二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)分散液, 成功地制备了分级结构的纳米纤维复合膜, 其对PM2.5的过滤效率达98%, 压降低至55 Pa。氮化硼纳米片(BNNSs)作为典型的二维纳米材料具有优异的稳定性、高强度和高刚度因而受到广泛的关注<sup>[21]</sup>。同时, BNNSs还具有较高的比表面积, 如果将其附着在纳米纤维的表面, 可以进一步增加纳米纤维膜的比表面积, 有望实现对污染物颗粒的高效过滤。

本文开发了一种适用于空气过滤的由BNNSs修饰PAN纳米纤维表面的分级结构复合膜。采用溶液吹纺(SBS)技术制备PAN纳米纤维作为基材, 并再次使用SBS设备将均匀分散在酒精中的BNNSs雾喷到PAN基材上来构建分级复合膜<sup>[22]</sup>。在此基础上, 研究了分级结构BNNSs/PAN纳米纤维膜的微观形貌、结构变化及过滤性能, 并且在空气过滤中表现出了巨大的应用潜力。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

聚丙烯腈(PAN, 相对分子质量 $M_w$ =149 000~151 000, 上海阿拉丁试剂有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 六方氮化硼(h-BN, 粒径10 μm, 北京兴荣源试剂有限公司)。

### 1.2 材料表征

通过可变真空钨丝扫描电子显微镜(FE-SEM, S-3400N, 日本日立公司)对形态和微观结构进行表征; 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR, IS50, 美国赛默飞)在4000~400 cm<sup>-1</sup>的波段范围内对样品的官能团进行确定; 通过使用X射线衍射仪(XRD, D/max-IIb, 德国理学)在2θ=10°~80°的扫描范围内对样品的物相进行确定, 扫描速率为5°/min; 通过同步热分析(TG-DSC, TAQ600, 美国TA)对样品的热性能进行确定, 密封的样品以10°C/min的速度从30°C加热到900°C。

### 1.3 BNNSs/PAN分级结构膜的制备

#### 1.3.1 PAN纳米纤维膜的制备

图1(a)为制备PAN纳米纤维膜的示意图。将PAN粉末置于DMF溶剂中并剧烈搅拌12 h, 最终获得浓度为11wt%的均匀溶液。然后, 将PAN溶液转移到20 mL的注射器中(内径20 mm)并连接到注射器泵上。使用自制的SBS装置进行纺丝, 设定所有膜的纺丝时长为12 min来确保膜厚度的一致性。溶液吹纺的参数: 注射速度0.125 mL/min; 气压0.15 MPa; 注射针头内径0.5 mm。

#### 1.3.2 BNNSs和BNNSs雾喷分散液的制备

利用无水乙醇作为分散剂, 研磨球与h-BN粉末的质量比为40:1, 将无水乙醇、研磨球和h-BN粉末全部置于球磨罐中进行球磨, 在350 r/min的转速下研磨80 min, 将球磨后得到的混合液超声处理2 h, 然后静置24 h, 保留上层清液并在80°C下干燥24 h, 完全蒸发无水乙醇后得到BNNSs粉末。

称取不同质量的BNNSs粉末, 通过机械搅拌和超声处理将其分散在无水乙醇中, 制备成浓度为1、2、3、4、5、6 mg/mL的混合分散液。

#### 1.3.3 BNNSs/PAN分级结构膜的制备

图1(b)为制备BNNSs/PAN分级结构膜的示意图。将PAN纳米纤维膜固定在收集器上, 不同浓度的BNNSs分散液立即转移到20 mL注射器(内径20 mm)中, 使用相同的SBS设备将BNNSs分散液雾喷在纳米纤维膜的表面。雾喷时的注射速率为0.1 mL/min, 纤维膜的两面各喷50 min, 通过雾喷不同浓度的BNNSs分散液来控制复合膜表面BNNSs的数量。雾喷的BNNSs分散液的浓度为1、2、3、4、5、6 mg/mL, 这些复合膜分别记作1-BNNSs/PAN、2-BNNSs/PAN、3-BNNSs/PAN、4-BNNSs/PAN、5-BNNSs/PAN、6-BNNSs/PAN(表1)。

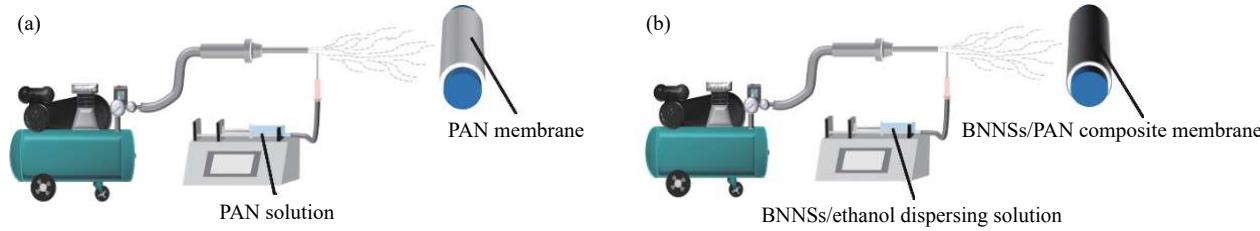


图 1 溶液吹纺聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维 (a) 和雾喷氮化硼纳米片 (BNNs)/PAN 分级结构膜 (b) 的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of solution blow spinning polyacrylonitrile (PAN) nanofibers (a) and fog spraying boron nitride nanosheets (BNNs)/PAN hierarchical structural membrane (b)

表 1 BNNs/PAN 分级结构膜的命名

Table 1 Naming of BNNs/PAN hierarchical structural membrane

Sample	Concentration of BNNs/(mg·mL <sup>-1</sup> )
1-BNNs/PAN	1
2-BNNs/PAN	2
3-BNNs/PAN	3
4-BNNs/PAN	4
5-BNNs/PAN	5
6-BNNs/PAN	6

## 1.4 过滤性能测试

### 1.4.1 过滤效率测试

采用图 2(a) 所示的装置进行 PM2.5 过滤试验。滤膜被固定在装置的中间 (过滤试验尺寸: 直径  $d=40$  mm), 在滤膜的一侧有燃烧的檀香作为污染物颗粒的来源, 另一侧是一个恒定风速的风扇 (风速  $V=3.5$  m/s)。在试验过程中, 檀香燃烧生成的污染物颗粒在气流的作用下以恒定的速度到达滤膜另一侧的风扇出口, 同时, 固定在风扇出口

处的真空袋可以收集来自滤膜过滤后的空气。真空袋内置一粒子计数器 (CEM, DT-9880M, 中国), 随着过滤的进行, 真空袋的体积逐渐增大, 恒速风扇保证真空袋中的污染物颗粒浓度在一定时间内保持恒定。试验结束后, 用粒子计数器测量袋内污染物颗粒的浓度, 同时, 为了数据的准确性, 每组试验进行 5 次, 取平均值。PM2.5 的过滤效率 ( $E$ ) 用下式计算<sup>[23-24]</sup>:

$$E = \left( 1 - \frac{C_1}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $C_1$  和  $C_0$  分别是在有滤膜和无滤膜的情况下测得的袋内污染物颗粒的浓度。

### 1.4.2 压降测试

使用图 2(b) 所示的装置对滤膜进行压降 ( $\Delta P$ ) 检测。滤膜固定在装置的中间, 两端均接有管口, 管口的一侧与气体流量恒定的气源相连, 另一侧与大气相连, 使用双输入差压计 (XIMA, AS-510, 中国) 对过滤膜两侧的压差进行测量。测试实验中的气体流量为 20 L/min。

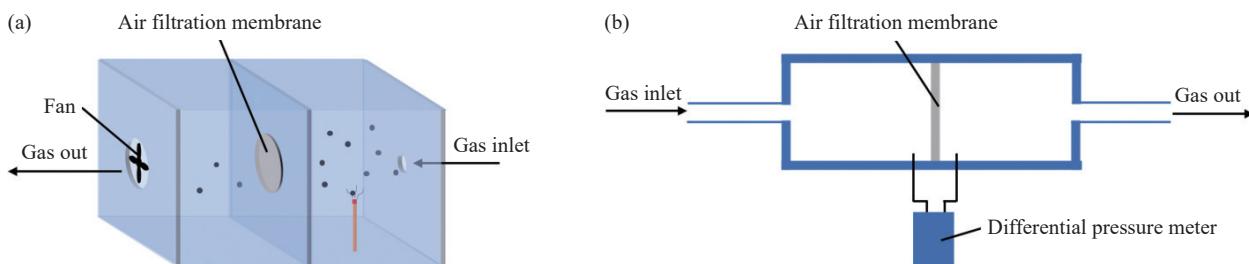


图 2 过滤检测装置 (a) 和压降检测装置 (b) 的示意图

Fig. 2 Schematic illustration of filtration detection device (a) and pressure drop detection device (b)

### 1.4.3 品质因子计算

通常情况下, 高品质的过滤膜在有较高的去除效率的同时也保证着较低的压降, 过滤的品质因子 ( $Q_F$ ) 是一个综合考虑过滤膜的过滤效率和压降的参数, 数值越高代表着过滤膜的品质越好,  $Q_F$  用以下公式进行计算<sup>[25]</sup>:

$$Q_F = \frac{-\ln(1 - E/100)}{\Delta P} \quad (2)$$

其中,  $\Delta P$  是过滤膜的压降。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BNNs/PAN 分级结构膜的微观形貌

图 3 为 BNNs 和不同雾喷含量的 BNNs/

PAN 分级结构复合膜的 SEM 图像。对于球磨剥离出的 BNNSSs (图 3(a)), 其呈现出了高横纵比的片状结构, 横向尺寸在  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右, 而纵向尺寸只有  $20\text{~}50\text{ nm}$ , 展现出了潜在的过滤价值。对于 BNNSSs/PAN 和 6-BNNSSs/PAN 复合膜 (图 3(g)、图 3(h)) 外, 其他的分级结构膜都表现出相互连接的多孔结构。在雾喷 BNNSSs 之前, PAN 纳米纤维膜 (图 3(b)) 的微观形貌表现出光滑且均匀的特性, 然而, 在雾喷后, PAN 纳米纤维膜的表面负载了大量的 BNNSSs, 这表明在 PAN 的表面已经成功地构建了具有分级结构的 BNNSSs/PAN 复合膜。复合膜在微观上表现出两种结构特点: 平均直径为  $600\text{ nm}$  的一维 PAN 纳米纤维结构; 二维的 BNNSSs 杂乱无章地附着在一维纳米纤维表面。此外, 随着 BNNSSs 雾喷浓度的增加, 复合膜的形态也发生了很大的变化, 纤维表面的突起愈加明显, 由于 BNNSSs 本身的高比表面积, 纳米纤维膜的表面变得更加粗糙, 比表面积进一步提高。然而, 随着雾喷浓度的进一步增加, BNNSSs 在纳米纤维膜的表面出现了团聚现象, 在雾喷浓度为  $5\text{ mg/mL}$  时 (图 3(g)), 纳米纤维膜表面的 BNNSSs 出现了轻微的团聚现象, 且团聚基本出现在纤维交叉节点处。而在雾喷浓度为  $6\text{ mg/mL}$  时 (图 3(h)), 团聚现象进一步加剧, BNNSSs 甚至覆盖了纤维膜之间的孔隙。雾喷高浓度 BNNSSs 分散液后纳米纤维的表面会出现团聚现象, 一方面, 这是由于在雾喷前, 随着分散液中 BNNSSs 浓度的增加, 超声分散的效果逐渐减弱, 大量的 BNNSSs 会迅速的沉降和团聚, 这些团聚的

BNNSSs 会直接雾喷到纤维膜的表面; 另一方面, 在雾喷过程中, 由于雾喷的 BNNSSs 分散液本身的浓度过高, 在纳米纤维膜表面会出现严重的堆积, 这也导致了纤维膜表面出现团聚的情况。本研究采用 SBS 设备对纳米纤维膜表面进行快速的雾喷和改性, 与其他静电雾喷方法相比, 其雾喷的效率更高, 并且可以通过改变雾喷 BNNSSs 的浓度来进一步控制复合膜的层次结构<sup>[20]</sup>。

## 2.2 BNNSSs/PAN 分级结构膜的结构

为了进一步研究复合膜的结构变化, 对其进行了 FTIR 表征。图 4(a) 显示了 PAN 膜、BNNSSs 和 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的 FTIR 图谱。对于 PAN 而言,  $2\,244\text{ cm}^{-1}$  是 PAN 的特征吸收峰, 是由  $-\text{CN}$  的伸缩振动引起的, 在  $1\,454\text{ cm}^{-1}$  出现了最强峰, 是由  $-\text{CH}_2$  的弯曲振动引起的, 在  $1\,625\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个不明显的峰值, 这是由于  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动造成的, 同时在  $2\,933\text{ cm}^{-1}$  处也有吸收峰, 这是  $-\text{CH}_2$  的弯曲振动引起的<sup>[26]</sup>。对于 BNNSSs 粉末而言, 在  $1\,373\text{ cm}^{-1}$  和  $820\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个特征峰, 前者对应 BNNSSs 中  $\text{B}-\text{N}$  键的面内伸缩振动, 后者对应 BNNSSs 中  $\text{B}-\text{N}$  键的面外弯曲振动<sup>[27]</sup>。在雾喷 BNNSSs 后, 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的 FTIR 图谱上既有 PAN 的特征峰也有 BNNSSs 的特征峰, 由于 BNNSSs 是雾喷在 PAN 膜的表面, PAN 膜在底层, 有关 PAN 的特征峰出现了明显的削弱, 而 BNNSSs 峰值并未出现明显的变化, 因此, 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的特征峰在  $1\,373\text{ cm}^{-1}$  和  $820\text{ cm}^{-1}$  处更加明显。此外, 4-BNNSSs/PAN 复合膜除了 PAN 和 BNNSSs 的特征

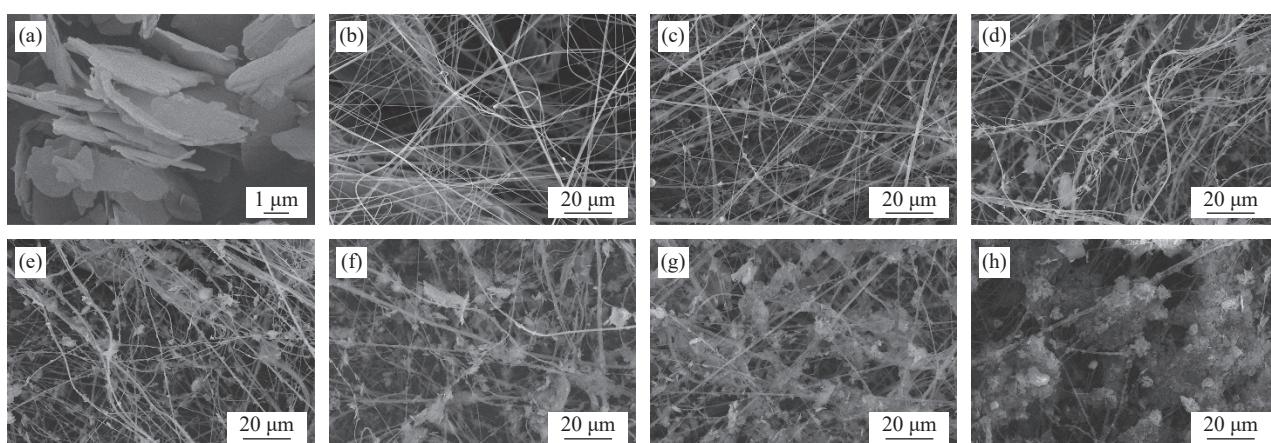


图 3 BNNSSs (a)、PAN (b)、1-BNNSSs/PAN (c)、2-BNNSSs/PAN (d)、3-BNNSSs/PAN (e)、4-BNNSSs/PAN (f)、5-BNNSSs/PAN (g) 和 6-BNNSSs/PAN (h) 分级结构膜的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the BNNSSs (a), PAN (b), 1-BNNSSs/PAN (c), 2-BNNSSs/PAN (d), 3-BNNSSs/PAN (e), 4-BNNSSs/PAN (f), 5-BNNSSs/PAN (g) and 6-BNNSSs/PAN (h) hierarchical structural membrane

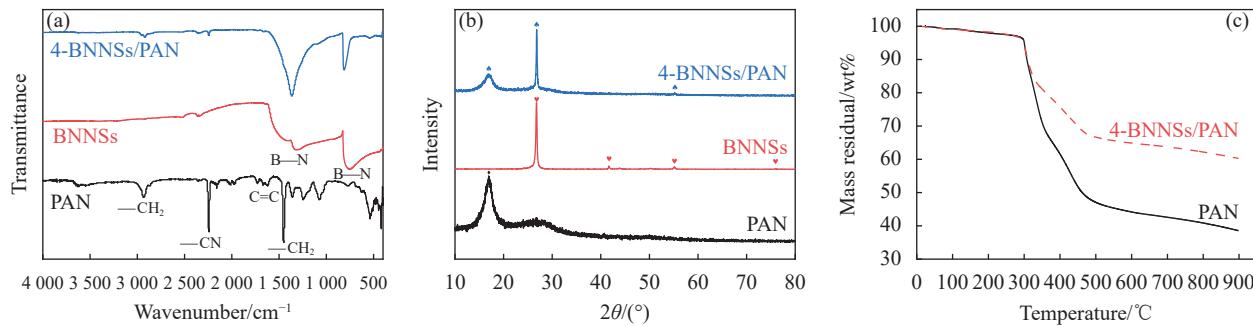


图 4 PAN、BNNSSs 和 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的 FTIR 图谱(a)和 XRD 图谱(b); (c) PAN 和 4-BNNSSs/PAN 的 TG 曲线

Fig. 4 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of the PAN, BNNSSs and 4-BNNSSs/PAN hierarchically structural membrane; (c) TG curves of the PAN and 4-BNNSSs/PAN hierarchically structural membrane

峰外并未出现新的峰, 这表明两者之间没有新的物质生成, 只是简单地物理结合。

为了进一步的确定复合膜的结构情况, 对 PAN、BNNSSs 和 4-BNNSSs/PAN 的 XRD 图谱进行分析。如图 4(b) 所示, 对 PAN 纳米纤维而言, 在  $2\theta=17^\circ$  处有一明显且尖锐的结晶峰 (100), 这是 PAN 半结晶的特征<sup>[28]</sup>。对于 BNNSSs 而言, 在  $2\theta=26.4^\circ$  处有一个强烈的衍射峰 (002), 这表明 BNNSSs 的结构具有高度的结晶性, 同时在  $41.5^\circ$ 、 $55.1^\circ$  和  $76.0^\circ$  显示出了小的特征峰, 分别对应着 BNNSSs 的 (100)、(004) 和 (110) 晶面<sup>[27]</sup>。在雾喷 BNNSSs 后, 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的图谱中同时出现 PAN 和 BNNSSs 相关的特征峰, 由于 BNNSSs 雾喷在 PAN 的表面, PAN 在复合膜的底层, 4-BNNSSs/PAN 复合膜中与 PAN 有关的特征峰也被削弱。此外, 除了 PAN 和 BNNSSs 的特征峰外并未出现其他新的峰, 这表明雾喷之后, 两者之间并没有新的物质生成。

为了研究复合膜的热性能, 图 4(c) 比较了 PAN 和 4-BNNSSs/PAN 的 TG 曲线。对于 PAN 而言, 其热失重过程大致为 3 个阶段, 第一阶段为 30~297 °C, 失重速率缓慢, 在这过程主要是 PAN 上吸收的水分及溶剂的去除; 第二阶段为 297~478 °C, 失重速率较大, 该过程主要是 PAN 的分子链受热发生分解导致<sup>[29]</sup>; 第三阶段为 478~900 °C, 失重速率趋于平缓, 该过程主要是 PAN 完全分解及碳化导致, 在整个的失重过程中, PAN 的失重率在 61.33%。而对 4-BNNSSs/PAN 而言, 其失重的过程与 PAN 极其相似, PAN 显示的两个快速失重温度为 297 °C 和 478 °C, 而 4-BNNSSs/PAN 的两个快速失重温度为 294 °C 和 483 °C, 在整个失重的过程中, 4-BNNSSs/PAN 的失重率在 39.66%。同时, 明显的

看出, 在 300~500 °C 之间, 4-BNNSSs/PAN 复合膜的热失重速率明显要慢于 PAN, 因此, 在雾喷 BNNSSs 于 PAN 的表面后, 一定程度上提高了 PAN 的热稳定性。BNNSSs 作为耐高温, 化学性质稳定的材料, 在高温下不会发生分解, 4-BNNSSs/PAN 和 PAN 最终的热失重率的差为 21.67%, 这主要是 BNNSSs 的存在引起的, 因此, 4-BNNSSs/PAN 复合膜的 BNNSSs 的雾喷含量在 21.67%。

### 2.3 BNNSSs/PAN 分级结构膜的过滤性能评价

使用自建的过滤试验装置对 BNNSSs/PAN 分级结构膜的过滤性能进行检测。附着在 PAN 纳米纤维表面的 BNNSSs 形成的突起能够实现对污染物有效拦截, 当夹杂着污染物颗粒的气流经过时, 气流能够顺利通过, 但气流中的大部分污染物颗粒却难以通过分级结构膜<sup>[20]</sup>。如图 5(a)、图 5(b) 所示, 随着 BNNSSs 的雾喷量从 PAN 增加到 6-BNNSSs/PAN, 复合膜对 PM2.5 的过滤效率从最初的 85.67% 逐渐增加到 98.87%。同时, 还发现虽然 6-BNNSSs/PAN 膜在所有的复合膜中表现出最好的过滤效率 (~98.87%), 但相应的压降值也是最高的, 相比之下, 4-BNNSSs/PAN 膜的过滤效率为 95.13%, 但压降只有 34 Pa, 要明显的优于 6-BNNSSs/PAN 复合膜。

图 5(c) 显示分级结构膜的  $Q_F$  值结果, 分级结构膜的  $Q_F$  值整体呈现出先降后升再降的趋势。随着 BNNSSs 雾喷含量从 PAN 增加到 4-BNNSSs/PAN,  $Q_F$  值从  $0.0925 \text{ Pa}^{-1}$  下降到  $0.079 \text{ Pa}^{-1}$ , 并再次增加到  $0.0889 \text{ Pa}^{-1}$ 。然而, 当 BNNSSs 雾喷量继续增加到 6-BNNSSs/PAN 时,  $Q_F$  值从  $0.0889 \text{ Pa}^{-1}$  骤降到  $0.054 \text{ Pa}^{-1}$ , 这是雾喷过量的 BNNSSs 堵塞了纤维之间的孔隙, 过滤的压降骤增所导致的。与 PAN 膜相比, 4-BNNSSs/PAN 膜的  $Q_F$  值略微低于 PAN 膜, 但 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的过滤效率相较于

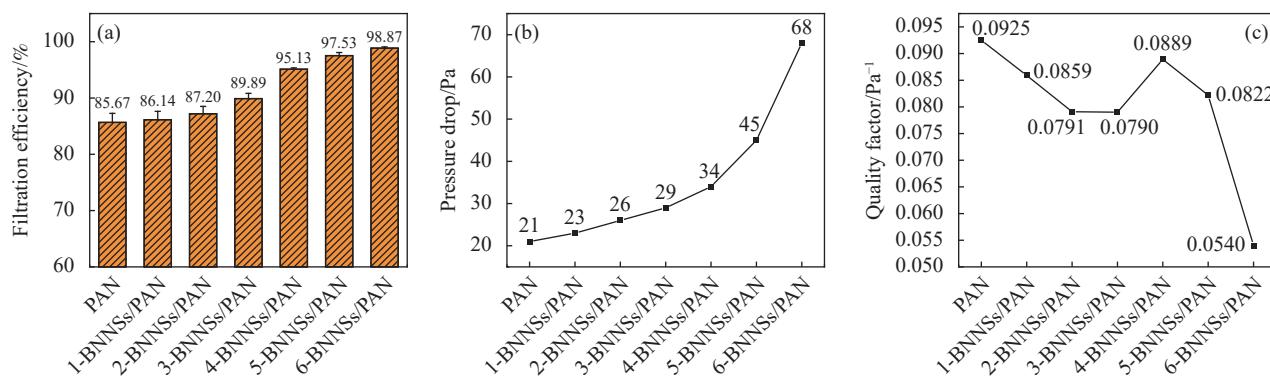


图 5 PAN、1-BNNSSs/PAN、2-BNNSSs/PAN、3-BNNSSs/PAN、4-BNNSSs/PAN、5-BNNSSs/PAN、6-BNNSSs/PAN 的 PM2.5 过滤效率(a)、压降(b) 和品质因子(c)

Fig. 5 Filtration efficiency of PM2.5 (a), pressure drop (b) and quality factor (c) of PAN, 1-BNNSSs/PAN, 2-BNNSSs/PAN, 3-BNNSSs/PAN, 4-BNNSSs/PAN, 5-BNNSSs/PAN, 6-BNNSSs/PAN

PAN 膜提升了 9.46%，过滤效率提升明显，因此，4-BNNSSs/PAN 复合膜在整体上具有更好的过滤表现，在 PM2.5 净化方面有很大的应用潜力。

#### 2.4 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜不同过滤时长后的形貌与结构

为了研究分级结构膜整个动态的过滤过程，图 6 展示了不同过滤时长后 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的宏观照片。随着过滤时间从 0 min 增加到 40 min，4-BNNSSs/PAN 膜的中心逐渐从米白色变为黄色，最后变为深褐色。

利用 SEM 对不同过滤时长的 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜进行了表征。如图 7(a)~7(e) 所示，在最初的过滤阶段(图 7(a)、图 7(b))，一些污染物颗粒被捕获并附着在纳米纤维上形成小珠粒，而雾喷在纳米纤维表面的 BNNSSs 没有显示出明显的变化。随着过滤时间的增加(图 7(c)、图 7(d))，更多的污染物颗粒聚集在纳米纤维上形成更多的小珠

粒，同时，也观察到纳米纤维表面的 BNNSSs 开始负载大量的污染物颗粒并形成小块，这些聚集的污染物块体进一步变大并包裹在纳米纤维上。一方面，BNNSSs 在纳米纤维表面形成的分级结构不仅提高了膜的表面粗糙度，而且增加了膜的有效表面积，可以捕获更多的污染物颗粒；另一方面，BNNSSs 是一种高效的有机污染物吸附材料，特别是针对一些油性污染物，其吸附作用效果明显，这也提高复合膜捕获更多污染物颗粒的能力<sup>[30]</sup>。随着过滤时间的再次增加(图 7(e))，大量的污染物颗粒包裹着 BNNSSs 积聚并覆盖整个分级结构膜的表面，形成大团块。从整个的动态过滤过程中可以发现，利用 BNNSSs 进行雾喷来修饰纳米纤维的表面，增加纳米纤维的有效表面积，提升了复合膜对污染物的拦截效果，BNNSSs 在整个的过滤过程中附载着大量污染物颗粒，对过滤效果的提升起到了关键的作用。

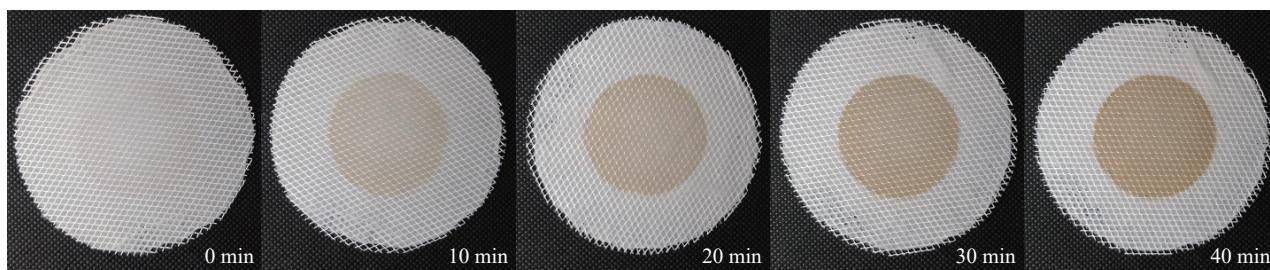


图 6 不同过滤时长后的 4-BNNSSs/PAN 分级结构膜的迎风面照片

Fig. 6 Photographs of windward surface of 4-BNNSSs/PAN hierarchically structured membranes after different filtration time

### 3 结论

(1) 通过溶液吹纺和雾喷技术的结合，氮化硼纳米片(BNNSSs)成功地附着在聚丙烯腈(PAN)纳

米纤维膜的表面，构建出分级结构的纳米纤维膜，分级结构膜的结构可以通过雾喷 BNNSSs 的浓度来进一步的调节。

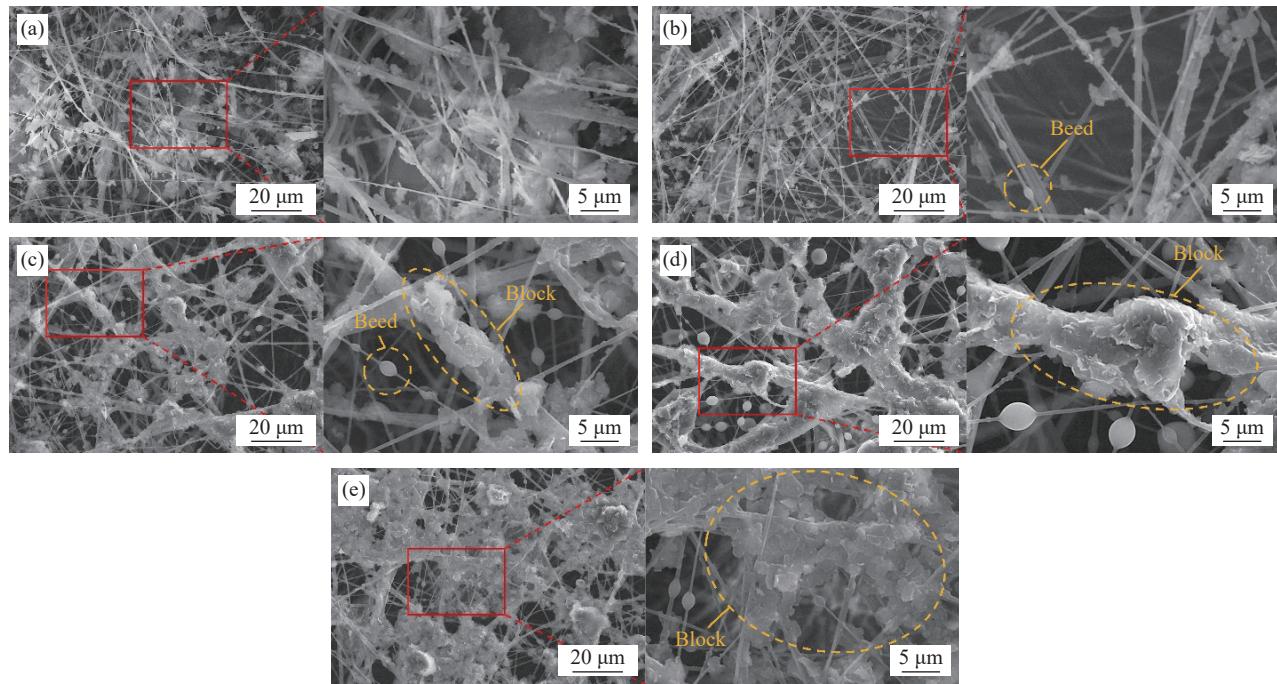


图7 不同过滤时间后4-BNNSs/PAN分级结构膜的SEM图像: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min; (e) 40 min

Fig. 7 SEM images of 4-BNNSs/PAN hierarchically structured membranes after different filtration time: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min; (e) 40 min

(2) 在本研究中的几个BNNSs雾喷浓度中, 4 mg/mL的雾喷浓度的过滤表现最佳, 该雾喷浓度下的分级结构膜的过滤效率为95.13%, 压降为34 Pa, 在相同的纺丝时长下, 相较于单一的PAN膜, 过滤效率提高了9.46%, 压降仅仅提高了13 Pa, 而品质因子 $Q_F$ 值只比PAN膜低0.0036 Pa<sup>-1</sup>, 其综合过滤性能更佳。

(3) 在整个过滤中, BNNSs的引入对过滤效果的提升发挥了重要的作用, 一方面, 提升纳米纤维的有效比表面积, 能够有效地拦截污染物颗粒; 另一方面, BNNSs能够对有机污染物进行吸附, 进一步地提升过滤的效率。

## 参考文献:

- 郭庆宾, 汪涌. 空气污染对城市化进程的反馈效应[J]. 中国人口•资源与环境, 2021, 31(8): 62-69.
- GUO Qingbin, WANG Yong. Feedback effect of air pollution on the process of urbanization [J]. China Population, Resources and Environment, 2021, 31(8): 62-69 (in Chinese).
- 李喜妍, 林雪芹, 王岱. 中国城市空气质量的时空演化特征及影响因素[J]. 西安理工大学学报, 2022, 38(4): 487-499.
- LI Xiyan, LIN Xueqin, WANG Dai. Spatiotemporal evolution characteristics and influencing factors of urban air quality in China [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2022, 38(4): 487-499 (in Chinese).
- 王班班, 廖晓洁, 谭秀杰. 城市化对雾霾暴露的贡献——基于对中国城市群的时空分解[J]. 中国人口•资源与环境, 2021, 31(7): 63-74.
- WANG Banban, LIAO Xiaojie, TAN Xiujie. Urbanization and its contribution to haze exposure: A spatial-temporal decomposition of Chinese urban agglomerations [J]. China Population, Resources and Environment, 2021, 31(7): 63-74 (in Chinese).
- NEL A. Air pollution-related illness: Effects of particles [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 804-806.
- 赵兰慧, 黎倩欣, 袁晓霞, 等. 2017—2019年广州市PM2.5空气污染所致肺癌疾病负担研究[J]. 现代预防医学, 2021, 48(20): 3683-3688.
- ZHAO Lanhuai, LI Qianxin, YUAN Xiaoxia, et al. Study on burden of lung cancer caused by PM2.5 air pollution in Guangzhou from 2017 to 2019 [J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(20): 3683-3688 (in Chinese).
- CHEN Y F, ZHANG S H, CAO S J, et al. Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606221.
- JUNG W, LEE J S, HAN S, et al. An efficient reduced graphene-oxide filter for PM<sub>2.5</sub> removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16975-16982.
- MAO J J, TANG Y X, WANG Y D, et al. Particulate matter capturing via naturally dried ZIF-8/graphene aerogels under harsh conditions [J]. *iScience*, 2019, 16: 133-144.

- [ 9 ] MAO X E, BAI Y, YU J Y, et al. Flexible and highly temperature resistant polynanocrystalline zirconia nanofibrous membranes designed for air filtration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(8): 2760-2768.
- [10] WANG S X, YAP C C, HE J T, et al. Electrospinning: A facile technique for fabricating functional nanofibers for environmental applications[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2016, 5(1): 51-73.
- [11] ZHAO X L, WANG S, YIN X, et al. Slip-effect functional air filter for efficient purification of PM2.5[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-11.
- [12] QIN X H, WANG S Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2): 1285-1290.
- [13] BAI H, QIAN X M, FAN J T, et al. Theoretical model of single fiber efficiency and the effect of microstructure on fibrous filtration performance: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(1): 3-36.
- [14] TAN N P B, PACLIJAN S S, ALI H N M, et al. Solution blow spinning (SBS) nanofibers for composite air filter masks[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(4): 2475-2483.
- [15] AL-ATTABI R, MORSI Y, KUJAWSKI W, et al. Wrinkled silica doped electrospun nano-fiber membranes with engineered roughness for advanced aerosol air filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 500-507.
- [16] WANG Z, PAN Z J, WANG J G, et al. A novel hierarchical structured poly(lactic acid)/titania fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 6272983.
- [17] ZHONG L G, WANG T, LIU L Y, et al. Ultra-fine SiO<sub>2</sub> nano-filament-based PMIA: A double network membrane for efficient filtration of PM particles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 202: 357-364.
- [18] WAN H G, WANG N, YANG J M, et al. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 417: 18-26.
- [19] WANG N, SI Y S, WANG N, et al. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 126: 44-51.
- [20] SU J F, YANG G H, CHENG C L, et al. Hierarchically structured TiO<sub>2</sub>/PAN nanofibrous membranes for high-efficiency air filtration and toluene degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507: 386-396.
- [21] RASUL M G, KIZIL TAS A, ARFAEI B, et al. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials[J]. *NPJ 2D Materials and Applications*, 2021, 5(1): 56.
- [22] SCHNEIDER R, FACURE M H M, ALVARENGA A D, et al. Dye adsorption capacity of MoS<sub>2</sub> nanoflakes immobilized on poly(lactic acid) fibrous membranes[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 4881-4894.
- [23] WANG A N, FAN R Q, ZHOU X S, et al. Hot-pressing method to prepare imidazole-based Zn(II) metal-organic complexes coatings for highly efficient air filtration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(11): 9744-9755.
- [24] ZHANG Y Y, YUAN S, FENG X, et al. Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5785-5788.
- [25] KADAM V, KYRATZIS I L, TRUONG Y B, et al. Electrospun bilayer nanomembrane with hierarchical placement of bead-on-string and fibers for low resistance respiratory air filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 247-254.
- [26] 陈肖寒, 郭利闻, 黄翔宇, 等. 大丝束PAN纤维热反应特性及其在连续预氧化过程中的结构性能演变[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(1): 151-159.
- CHEN Xiaohan, GUO Lichuang, HUANG Xiangyu, et al. Thermal reaction properties of large filament PAN fibers and their structural properties evolution during continuous pre-oxidation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 151-159(in Chinese).
- [27] MA L L, WANG B X, ZHAO S Y, et al. The fabrication and electrical properties of polyimide/boron nitride nanosheets composite films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(22): 20302-20310.
- [28] PATEL S, HOTA G. Iron oxide nanoparticle-immobilized PAN nanofibers: Synthesis and adsorption studies[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(19): 15402-15414.
- [29] 曹延娟, 辛斌杰, 张杰, 等. 天然纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4): 1042-1052.
- CAO Yanjuan, XIN Binjie, ZHANG Jie, et al. Preparation and characterization of natural cellulose/polyacrylonitrile antibacterial nanofibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(4): 1042-1052(in Chinese).
- [30] HE L, LEI W W, LIU D. One-step facile fabrication of mechanical strong porous boron nitride nanosheets-polymer electrospun nanofibrous membranes for repeatable emulsified oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264: 118446.