

# 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

朱金佗<sup>1</sup>, 梁琛裕<sup>1</sup>, 朱桂英<sup>2</sup>, 王存民<sup>1</sup>, 徐欢<sup>2</sup>, 王亮<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 长期暴露于大气环境中高浓度的细颗粒物 ( $PM_{2.5}$ ) 会对人类的长期健康效应产生消极影响, 传统空气过滤材料难以兼顾高效、低阻的防护效果, 且不可降解, 不仅加剧全球塑料污染, 还易产生更强的微塑料危害。为此, 制备了一种具有空气滑移效应、自供能且可生物降解的纳米纤维膜, 以保障长效、低阻呼吸防护。提出两步水热法制备平均粒径 49.6 nm、易分散的  $BaTiO_3$  电介质, 同时利用“静电纺丝-静电喷雾”法将 BTO 纳米颗粒 (BTO NPs) 原位嵌入 PLA 纤维膜, 利用 BTO NPs 的摩擦电效应和尺寸效应同步调控纤维膜的过滤效率和空气阻力。通过控制喷雾悬浮液中 BTO NPs 的浓度, 探讨其与 PLA/BTO 纤维膜电活性、过滤性能和力学性能之间的关系。微观表征和性能测试结果表明: PLA/BTO 纤维膜具有优异的电活性、过滤性能及力学性能。PLA/BTO 纤维膜表面电势可高达 5.9 kV, 介电常数达 1.20 F/m, 平均输出电压高达 12.4 V; 得益于增强的空气分子滑移效应和电活性, PLA/BTO10 纤维膜在显著降低空气阻力 (低至 20 Pa) 的同时, 对  $PM_{0.3}$  过滤效率提升了 7.78%~9.05%, 对  $PM_{2.5}$  过滤效率提升了 2.90%~13.19%, 即使在 85 L/min 高测试流量下仍能保证高达 97.25% 的  $PM_{2.5}$  过滤效率; 同时, PLA/BTO 纤维膜拉伸强度增幅高达 60% (拉伸强度 22.5 MPa), 断裂伸长率增幅高达 68% (断裂伸长率 25%), 而断裂韧性最高可提升 1.3 倍 (断裂韧性 3.6 MJ/m<sup>3</sup>)。因此, 提出的兼具长效、低阻过滤且可降解纤维膜在呼吸防护领域具有广阔的应用前景, 也为缓解废弃口罩加剧的塑料污染现状提供了一种新思路。

**关键词:** 可降解; 自供能; 电活性; 过滤性能; 空气阻力

中图分类号: TD714 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)04-1952-12

## Preparation and long-term filtration performance of PLA-based nanofibrous membrane filters for ultra low-resistance respiratory protection

ZHU Jintuo<sup>1</sup>, LIANG Chenyu<sup>1</sup>, ZHU Guiying<sup>2</sup>, WANG Cunmin<sup>1</sup>, XU Huan<sup>2</sup>, WANG Liang<sup>1</sup>

(1. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Long-term exposure to high concentrations of fine particulate matter ( $PM_{2.5}$ ) in the atmosphere has negative impact on the long-term health effect of human beings. Traditional air filtration materials are difficult to take into account the high-efficiency and low-resistance protection, and are non-degradable, which not only aggravates global plastic pollution, but also tends to cause stronger microplastics hazards. To solve the problems above-mentioned, self-powered and biode-

收稿日期: 2023-05-31 修回日期: 2023-10-27 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0683

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174216, 52003292); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20200661)

作者简介: 朱金佗 (1989—), 男, 河南安阳人, 副教授, 博士。E-mail: jintuo.zhu@cumt.edu.cn

通讯作者: 王亮 (1982—), 男, 江苏连云港人, 教授, 博士。E-mail: wangliang@cumt.edu.cn

引用格式: 朱金佗, 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[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1952-1963.

ZHU Jintuo, LIANG Chenyu, ZHU Guiying, 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.



移动阅读

gradable nanofibrous membranes with air slip effect are developed to achieve a long-term and low-resistance respiratory protection. A two-step hydrothermal method is proposed to prepare the easily dispersed BTO dielectric with an average particle size of 49.6 nm, then the BTO nanoparticles (BTO NPs) are embedded into the PLA nanofibrous membranes by a combined “electrospinning–electrospray” strategy. The frictional electricity effect and size effect of BTO NPs are utilized to simultaneously regulate the filtration efficiency and resistance of nanofibrous membranes. By controlling the concentration of BTO NPs in spraying suspension, the relationship between it and electroactivity, filtration properties and mechanical properties of PLA/BTO nanofibrous membranes is investigated. Microstructure characterization and performance testing show that the PLA/BTO nanofibrous membranes have excellent electroactivity, filtration properties and mechanical properties. The surface potential of PLA/BTO nanofibrous membranes is up to 5.9 kV, the dielectric constant is up to 1.20 F/m, and the average output voltage is up to 12.4 V. Benefiting from the enhanced slip effect and increased electroactivity, the electrospun-electrosprayed PLA/BTO10 nanofibrous membrane could significantly reduce air resistance (as low as 20 Pa), while improving the filtration efficiency of  $\text{PM}_{0.3}$  by 7.78%–9.05% and the filtration efficiency of  $\text{PM}_{2.5}$  by 2.90%–13.19%. Even at the high airflow velocity of 85 L/min, the filtration efficiency of  $\text{PM}_{2.5}$  still achieves as high as 97.25%. At the same time, the increase of tensile strength of PLA/BTO nanofibrous membranes is up to 60% (22.5 MPa), the increase of elongation at break is up to 68% (25%), and the fracture toughness increases by 1.3 times ( $3.6 \text{ MJ/m}^3$ ). Therefore, the proposed degradable PLA/BTO nanofibrous membrane filters with long-term and low-resistance filtration properties have some broad application prospects in the field of respiratory protection, and also provide a new approach to alleviate the plastic pollution exacerbated by discarded masks.

**Key words:** degradable air filters; self-powered membranes; electroactivity; filtration performance; air resistance

中国是世界上主要的煤炭生产国和使用国,随着近年来我国煤炭开采机械化水平和开采强度的不断提高,全国年原煤产量屡创历史新高,2022年产量已高达45.6亿t,根据学者和中国能源系统预测优化模型,未来5年中国煤炭产量和需求量仍将保持增长趋势<sup>[1-3]</sup>。煤尘开采作业、运输作业和燃煤使用等都会产生大量的大气颗粒物,目前,我国煤矿井下颗粒物质量浓度远超国家标准,致使煤工尘肺成为我国发病人数最多、危害最严重的职业病<sup>[4-5]</sup>。与此同时,我国环境大气中细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )质量浓度仍处于较高水平,2021年 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度年均值达 $30 \mu\text{g/m}^3$ <sup>[6]</sup>,对国民身体健康构成重大威胁<sup>[7-10]</sup>。据全球疾病负担(GBD 2019)研究估计,中国约110万例过早死亡与 $\text{PM}_{2.5}$ 暴露显著相关<sup>[11-12]</sup>。然而,大气污染治理工作难以在短时间内将颗粒物质量浓度降至环境质量标准限值<sup>[13]</sup>以下,佩戴高性能的防护口罩成为保护人体健康的最后一道防线<sup>[14-15]</sup>。

防护口罩通常采用聚丙烯(PP)驻极体熔喷纤维膜作为核心过滤材料,主要依靠机械过滤和纤维的静电吸附协同拦截、捕获PMs<sup>[16]</sup>。但熔喷纤维膜的纤维直径仍处于微米级,因此该纤维膜对细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )尤其是粒径更小、穿透性更强、传播范围更广的超细颗粒物( $\text{PM}_{0.3}$ )的过滤效果并不理想<sup>[17-18]</sup>。此外,聚丙烯是一种不可降解塑料,大量未经妥善处理的废弃口罩加剧了全球塑料污染现状,口罩在使用中

和废弃后释放的微塑料(MPs)甚至更细的纳米塑料(NPs)<sup>[19]</sup>,也对生态环境和人体健康构成更大的威胁<sup>[20]</sup>。聚乳酸是一种最具代表性的生物基可降解材料,具有良好生物相容性和机械加工性能,在呼吸防护领域具有广阔的应用前景。为了提高PLA纤维膜的过滤效果,通常采用静电纺丝法制备出纤维细度在纳米尺度且尺寸分布均匀的纳米纤维膜,例如程博闻等<sup>[21]</sup>利用静电纺丝技术制备了树枝状PLA纳米纤维膜,有效提高了PMs过滤效率;同时LIU等<sup>[22]</sup>利用静电纺丝技术制备了具有双网络结构的纳米蛛网/纤维支架空气过滤材料,提高PMs过滤效率的同时,显著增强空气滑移效应,从而大幅度降低了纤维膜的空气阻力。

研究人员发现将纳米纤维膜作为基底材料与功能性纳米颗粒结合,利用纳米颗粒的活性和尺寸效应,不仅能协同优化纤维膜的过滤效率和空气阻力,还能改善纤维膜的其他应用性能,制备的多功能复合纤维膜能满足更多应用场景的实际需求。目前,主要通过共混纺丝法<sup>[23]</sup>和原位生长法<sup>[24-25]</sup>将纳米颗粒负载于基底材料上,共混纺丝法会使纳米颗粒被封装在纤维内,导致纳米颗粒活性的低效利用;原位生长法可以将纳米颗粒均匀负载到纤维膜表面,最大程度保证纳米颗粒活性的有效利用。

电介质钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )具有优异的可降解性、机械性能、生物相容性和低细胞毒性,该材料经极化处理后可利用摩擦电效应在周期性机械振动的刺激下

产生电荷,从而提高对 PMs 的静电吸附作用<sup>[26]</sup>。因 BaTiO<sub>3</sub> 对外力极其敏感<sup>[27-28]</sup>,即使呼吸及肌肉运动等微小的机械刺激也能引发摩擦电效应,在高效、自供能空气过滤领域有良好的应用前景。利用水热法、溶胶-凝胶法等可以制备 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒,其中,水热法因具有操作简单、原料易得、产物稳定等特点被广泛使用。相较一步水热法,采用两步水热法通过控制水热反应时间和反应温度可以制备形貌规则、尺寸可控的产物,这对获得具有较小粒径的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒,以提高纳米颗粒在纤维表面的稳定性,并降低纳米颗粒负载对纤维表面形态的影响具有重要意义。

本研究采用两步水热法定制粒径低于空气分子平均自由程、易分散的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒,并结合静电纺丝-静电喷雾技术,将 BaTiO<sub>3</sub> 原位嵌入 PLA 纤维膜,制备了用于长效、低阻呼吸防护的 PLA/BTO 纳米纤维膜。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪分析仪 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行 BaTiO<sub>3</sub> 和 PLA/BTO 纳米纤维膜的微观与化学结构表征,采用静电测试仪、电介质测试仪、静电计、万能试验机测试 PLA/BTO 纳米纤维膜的电活性和力学性能。研究还利用自主设计的过滤性能测试系统综合评价 PLA/BTO 纳米纤维膜在不同测试流量下 (10~85 L/min) 对 PM<sub>0.3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的过滤性能,并探究其过滤机理。提出的兼具

长效、低阻过滤且可降解的 PLA/BTO 纳米纤维膜在环境友好型呼吸防护领域具有良好应用前景。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验试剂

实验试剂如下:聚乳酸 (PLA, Luminy LX175); 纳米 TiO<sub>2</sub> (99.8%, Metals basis); 硝酸钡 (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ≥99%); 二氯甲烷 (DCM, 99.9%); N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%); 氢氧化钠 (NaOH, 95%)。所有试剂无需进一步纯化即可使用。

### 1.2 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的制备

首先称取一定量的 TiO<sub>2</sub> 加入浓度为 8 mol/L 的 NaOH 溶液中,将混合溶液室温下超声 30 min 后转移至聚四氟乙烯反应釜中密封,放入烘箱中 200 °C 下反应 12 h。待反应釜温度降至室温后取出产物,用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后离心、烘干、研磨得到前驱体 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 纳米颗粒。

随后按钡钛物质的量比 3 : 2 分别称取 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 纳米颗粒并加入去离子水中,将混合溶液室温下超声 30 min 后转移至聚四氟乙烯反应釜中密封,放入烘箱中 200 °C 下离子交换 10 h。待反应釜温度降至室温后取出产物,用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后离心、烘干、研磨均一化得到 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒 (记为 BTO NPs),制备流程如图 1(a) 所示。

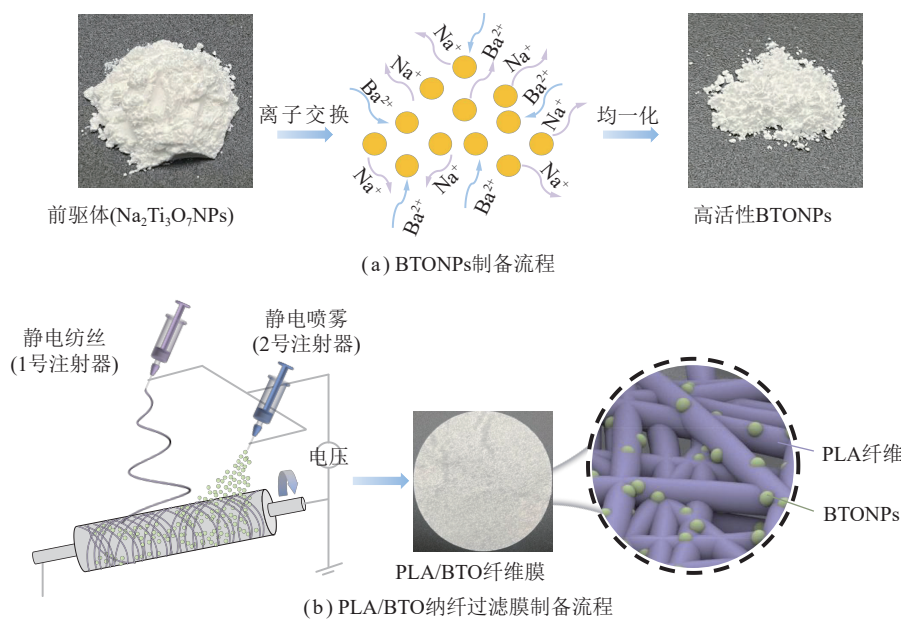


图 1 纳米材料制备流程

Fig.1 Schematic approach to fabrication of nanomaterials

### 1.3 PLA/BTO 纳米纤维膜的制备

将 PLA 颗粒在 80 °C 下干燥 6 h 以去除水分,称取 2 g PLA 颗粒溶解于 20 mL 二氯甲烷/N,N-二甲基

甲酰胺 (二氯甲烷与 N,N-二甲基甲酰胺的体积比为 3 : 7) 的混合溶剂中,密封室温下磁力搅拌 12 h,制备 PLA 质量分数为 10% 的静电纺丝原液;将 BTO NPs

置于 9 mL 去离子水中, 室温下超声搅拌 60 min 后磁力搅拌 12 h, 得到乳白色、分散均匀的喷雾悬浮液。悬浮液中 BTO NPs 质量分数控制为 5%、10%、15%, 以制备不同负载量的 PLA/BTO 纤维膜 (依次记为 PLA/BTO5、PLA/BTO10 和 PLA/BTO15), 另通过相同方法制备不添加 BTO 的纯 PLA 纤维膜作为对照组 (记为 Pure PLA)。

用 1 号注射器 (规格为 10 mL) 取 1.5 mL PLA 纺丝原液, 2 号注射器 (规格为 10 mL) 取 3 mL 喷雾悬浮液, 将铈平的针头 (规格为 22 号) 与注射器连接, 采用静电纺丝-静电喷雾法制备原位嵌入 BTO NPs 的聚乳酸纳米纤维膜, 将制备的纤维膜在 40 ℃ 的烘箱中烘干处理 12 h, 以去除纤维膜中残留的溶剂和水分, 得到烘干备用样品。所制备的纤维膜均纺丝 2 h 左右, 得到纤维膜厚度约为 0.027 mm, 面密度约为 3.40 g/m<sup>2</sup>。纳米纤维膜制备流程如图 1(b) 所示。

#### 1.4 结构表征与性能测试

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU8220) 观察 BTO NPs 和 PLA/BTO 纤维膜的微观形貌, 采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, JSM-7900F) 定量分析 BTO NPs 的元素分布及质量分数, 采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, D8-Advance) 表征 BTO NPs 和 PLA/BTO 纤维膜的晶体结构特性, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Spectrum 3) 表征 PLA/BTO 纤维膜的官能团变化。

采用万能试验机 (传感器 100 N, 拉伸速率 10 mm/min) 测试 PLA/BTO 纤维膜的拉伸性能, 采用静电测试仪 (Model FMX-003) 测量 PLA/BTO 纤维膜的表面电势, 采用电介质测试仪 (WK-6500B) 检测 PLA/BTO 纤维膜的介电常数, 采用静电计 (Keithley 6514 型) 测量 PLA/BTO 纤维膜样品的输出电压。

#### 1.5 过滤性能测试

使用自主设计的过滤性能测试系统评估 PLA/BTO 纤维膜的颗粒物过滤性能, 如图 2 所示。系统以固体颗粒发生器生成的 NaCl 气溶胶 (0~300 nm) 作为测

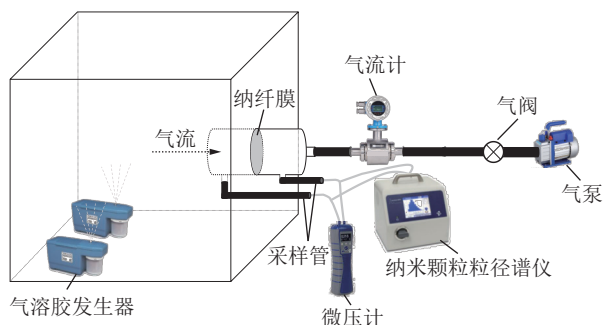


图2 自主搭建过滤测试系统示意

Fig.2 Schematic illustration of homemade filtration test system

试介质模拟颗粒物, 以 10、32、65 和 85 L/min 恒定流量作为测试流量, 利用粒子计数器测量纤维膜两侧 10~10 000 nm 内的气溶胶计数浓度, 利用微压计测量纤维膜的空气阻力 ( $\Delta P$ )。纤维膜的过滤效率  $\eta$  的计算公式为

$$\eta = \frac{C_1 - C_0}{C_1} \times 100\%$$

式中,  $\eta$  为纤维膜的过滤效率;  $C_1$  和  $C_0$  分别为纤维膜过滤前后两侧的气溶胶计数浓度。

为准确评估 PLA/BTO 纤维膜的过滤性能, 消除待测纤维膜内外两侧颗粒物计数浓度变化引起的取样误差, 每组实验条件下纤维膜前后两侧气溶胶计数浓度均测试 2 min, 并对测试时间段内颗粒物计数浓度取平均值。为提高实验结果的准确性, 每一个待测纤维膜, 在不同测试流量下分别进行 3 次重复实验, 实验顺序随机化, 并对 3 次实验结果求取平均值和标准差。

引入品质因数<sup>[29]</sup>  $Q_f$  综合评判纤维膜过滤性能优劣,  $Q_f$  越大则纤维膜过滤性能越佳, 品质因数的计算公式为

$$Q_f = \frac{1}{\Delta P} \ln \left( \frac{1}{1 - \eta} \right)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 BTO NPs 表征分析

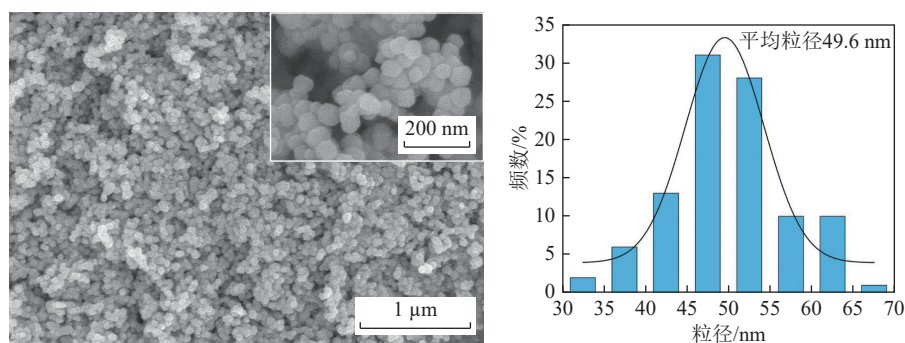
#### 2.1.1 SEM 观察和 EDS 分析

图 3(a) 为 BTO NPs 的 SEM 图像和粒径分布示意, 定制的 BTO NPs 形貌规则大多呈现类球形, 分散均匀且无明显团聚现象, 颗粒平均粒径为 49.6 nm, 且粒径分布较窄, 基本符合正态分布。可见, BTO NPs 能稳定地嵌入 PLA 纤维膜, 不会对纤维的形貌和结构造成明显影响; 更重要的是, BTO NPs 的平均粒径小于空气分子平均自由程 (65.3 nm), 原位嵌入 PLA 纤维膜预期能有效增强空气分子的滑移效应, 使纤维膜具有更低的空气阻力<sup>[30-31]</sup>。

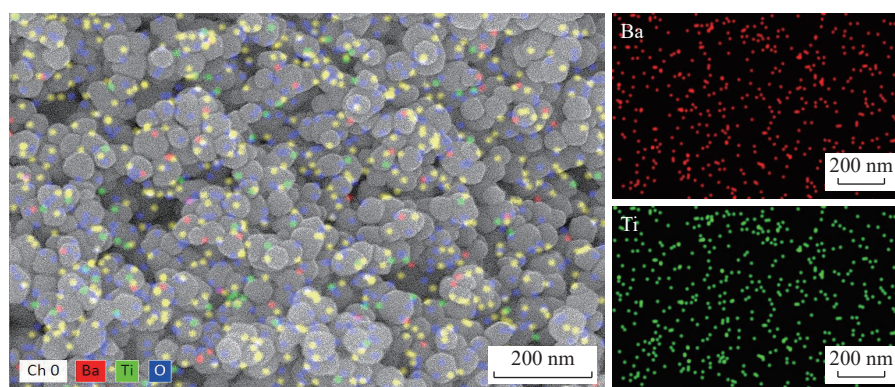
图 3(b) 为 BTO NPs 的 EDS 元素扫描分布示意, 定制的 BTO NPs 中仅 Ba、Ti、O 三种元素, 其原子分数分别为 18.17%、21.81% 和 60.02%, 接近 BaTiO<sub>3</sub> 中 Ba、Ti、O 三种元素 1:1:3 的本征比例, 且 Ba、Ti、O 元素在电镜图像中均匀分布, 表明利用两步水热法获得了尺寸均一、结构规整度高的 BTO NPs。

#### 2.1.2 XRD 分析

通过 XRD 研究 BTO NPs 的晶体结构, 验证了 BTO NPs 的成功合成, 如图 4 所示。



(a) 扫描电镜观察图像及粒径分布



(b) EDS元素扫描分布

图 3 BTO NPs 的形态观察图像

Fig.3 Morphological observation images of BTO NPs

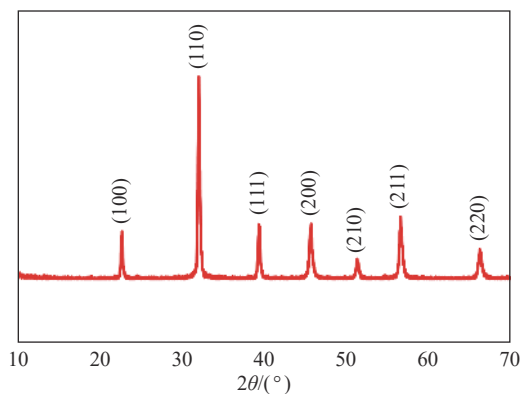


图 4 BTO NPs 的 X 射线衍射曲线

Fig.4 XRD characterization of BTO NPs

定制 BTO NPs 在  $22.5^\circ$ 、 $31.8^\circ$ 、 $39.1^\circ$ 、 $45.6^\circ$ 、 $51.1^\circ$ 、 $56.3^\circ$ 、 $66.1^\circ$  处出现特征衍射峰, 分别对应四方相  $\text{BaTiO}_3$  的 (100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211) 和 (220) 晶面<sup>[32]</sup>, 没有其他衍射峰出现且主峰尖锐, 表明成功定制结晶度高的四方相 BTO NPs 且无杂相生成, 预期所得 BTO NPs 能表现出更高的电活性<sup>[33]</sup>。

## 2.2 PLA/BTO 纤维膜表征分析

### 2.2.1 SEM 分析

图 5 为 PLA/BTO 纳米纤维膜的 SEM 图像。纯 PLA 纤维表面光滑连续, 直径分布均匀, 纤维平均直径  $\bar{D}$  为 491.7 nm; PLA/BTO5 纤维膜的纤维表面观察到稀疏分散的 BTO NPs, 因负载量较低且 BTO NPs

粒径较小, 故纤维表面仍较光滑, 纤维平均直径为 565.5 nm; PLA/BTO10 纤维膜上纤维表面变得粗糙, 整个纤维表面形成均匀包覆层, 纤维平均直径为 496.7 nm; PLA/BTO15 纤维膜上 BTO NPs 的分散度下降, 出现轻微团聚现象, 纤维平均直径为 545.3 nm。该结果表明利用静电纺丝-静电喷雾技术赋予纤维膜纳米尺度的纤维直径、良好的结构规整性和相对粗糙的表面形貌, 实现了聚乳酸纤维膜形态和表面粗糙度的较好调控。

### 2.2.2 FTIR 和 XRD 分析

通过 FTIR 分析 PLA/BTO 纤维膜特征吸收峰的位置、强弱等信息, 研究官能团的变化, 证明了 PLA 纤维膜上 BTO NPs 的存在, 如图 6 所示, 其中图 6(a) 为 FTIR 光谱图, 图 6(b)~(c) 为 FTIR 光谱的局部放大图。纯 PLA 纤维膜在  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  左右出现的吸收峰对应  $-\text{CH}_3$  的不对称伸缩振动, 在  $1\,755\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 在  $1\,450$ 、 $1\,365\text{ cm}^{-1}$  分别出现  $-\text{CH}_3$  的弯曲振动吸收峰和  $-\text{CH}-$  的不对称弯曲变形振动吸收峰, 在  $1\,182\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{C}-\text{O}-$  的伸缩振动峰, 在  $1\,087\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的特征吸收峰, 在  $868\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{C}-\text{C}-$  骨架的伸缩振动峰, 均与相关文献<sup>[34-35]</sup>报道一致。与纯 PLA 纤维膜相比, PLA/BTO 纤维膜峰形基本保持不变, 但  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩

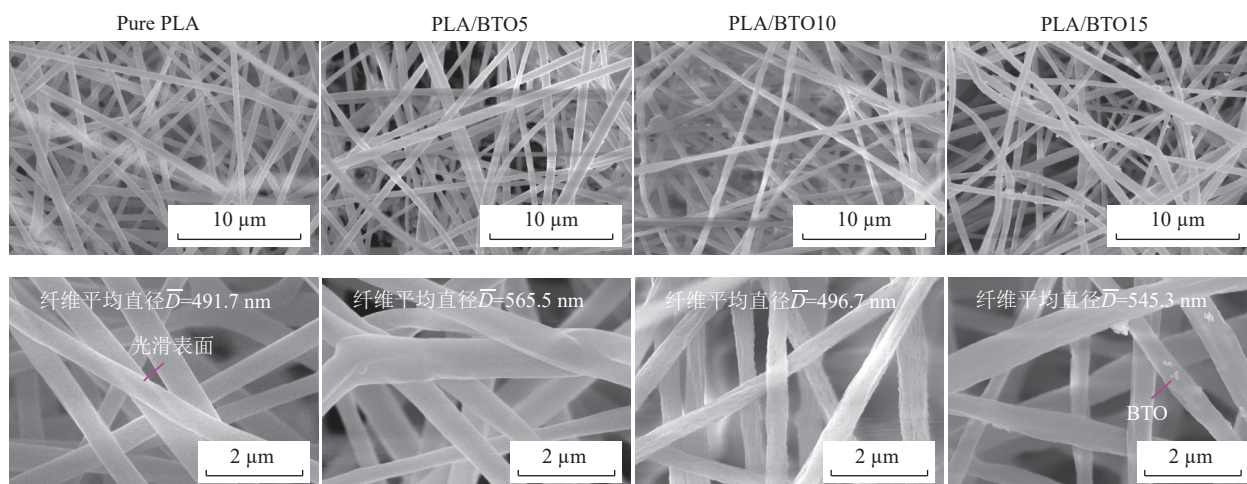


图5 PLA/BTO 纳米纤维膜的扫描电镜 (SEM) 观察图像

Fig.5 SEM images of PLA/BTO nanofibrous membranes

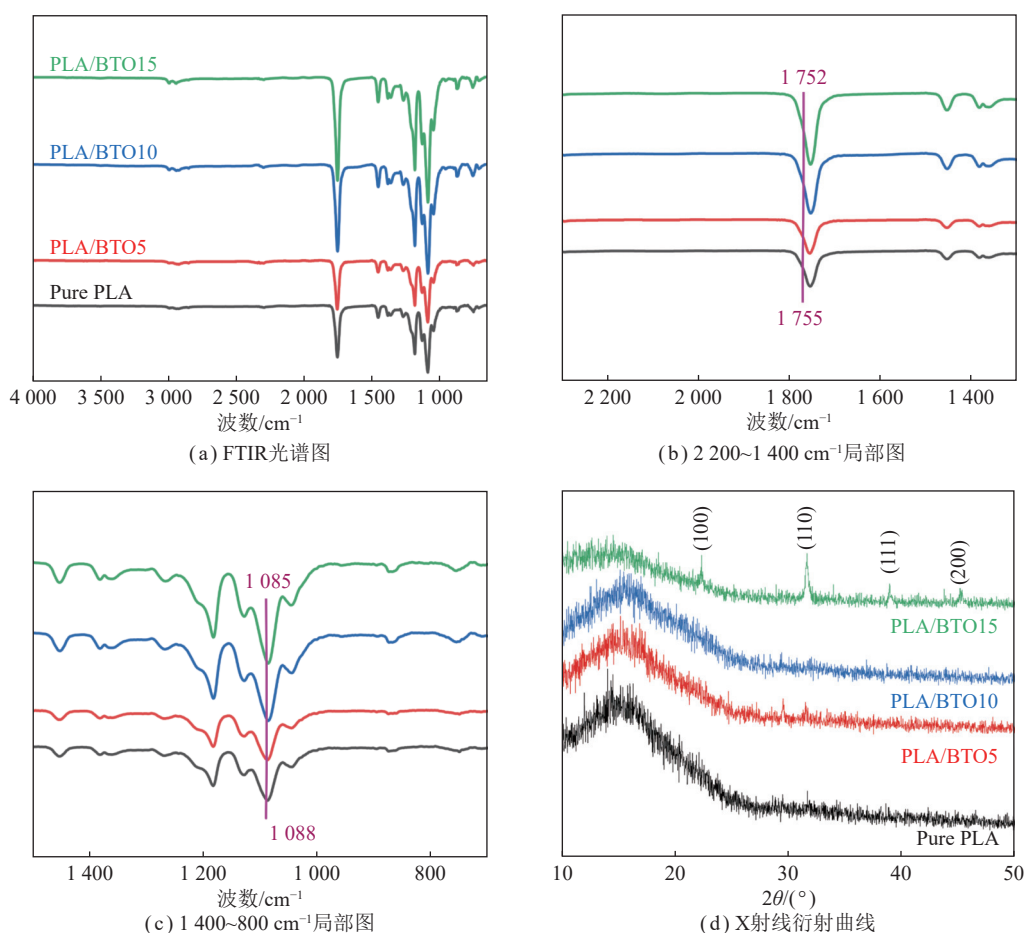


图6 PLA/BTO 纳米纤维膜的红外光谱图 (FTIR) 与 X 射线衍射曲线 (XRD)

Fig.6 FTIR spectra and XRD curves of PLA/BTO nanofibrous membranes

振动吸收峰由  $1755\text{ cm}^{-1}$  红移至  $1752\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C—O—C}$  特征吸收峰由  $1088\text{ cm}^{-1}$  红移至  $1085\text{ cm}^{-1}$ , 且峰强均随 BTO NPs 负载量增加而增大, 这些峰位置的偏移和强度的增加都证实了 PLA 纤维膜上 BTO NPs 的存在。

通过 XRD 分析 PLA/BTO 纤维膜的晶体结构, 进一步验证了 PLA 纤维膜上 BTO NPs 的存在, 如图 6(d)

所示。PLA/BTO 纤维膜上能同时观察到  $\text{BaTiO}_3$  和 PLA 相关的特征峰, 且  $\text{BaTiO}_3$  相关特征峰强度均随 BTO NPs 负载量增加而增大, 表明 PLA 纤维膜上存在 BTO NPs。纯 PLA 纤维膜在  $15.3^\circ$  处出现主特征峰, PLA/BTO 纤维膜在此处附近均出现峰形相似的特征峰, 表明原位嵌入 BTO NPs 并未改变 PLA 纤维膜

的晶体结构;但随着 BTO NPs 负载量的增加,此峰衍射强度减弱,表明 BTO NPs 在 PLA 纤维膜上逐渐形成包覆层。此外,PLA/BTO 纤维膜的该衍射峰均向右出现偏移,其中 PLA/BTO10 纤维膜的偏移程度最大 ( $2\theta = 16.0^\circ$ ),这是因为 BTO NPs 的原位嵌入减小了 PLA 晶体的晶面间距,故可推测该负载量下 PLA 纤维膜上 BTO NPs 的分散形态最好,这与图 5 的观察结果一致。

### 2.2.3 电活性分析

主要通过测试 PLA/BTO 纤维膜的表面电势、介电常数和平均输出电压来表征纤维膜的电活性,如图 7 所示。由图 7(a)可知,纯 PLA 纤维膜的表面电

势最低 ( $\sim 1.4$  kV),这是因为 PLA 自身捕获、储存电荷的能力较弱,导致静电纺丝过程中提供高压电荷除部分用于牵伸纺丝液滴形成纳米纤维外,其余都在环境空气中耗散;PLA/BTO 纤维膜的表面电势明显高于纯 PLA 纤维膜,且表面电势随 BTO NPs 负载量增加而增大,这表明 BTO NPs 能显著增加 PLA 纤维膜的电荷捕获和储存能力,因此制备的 PLA/BTO 纤维膜具有更高的表面电势。且因静电纺纳米纤维膜本身具有相对较小的孔隙和致密的空间结构,故可以预见 PLA/BTO 纤维膜在长时间放置时表面电势的衰减速度较慢,对过滤效率的影响较小。

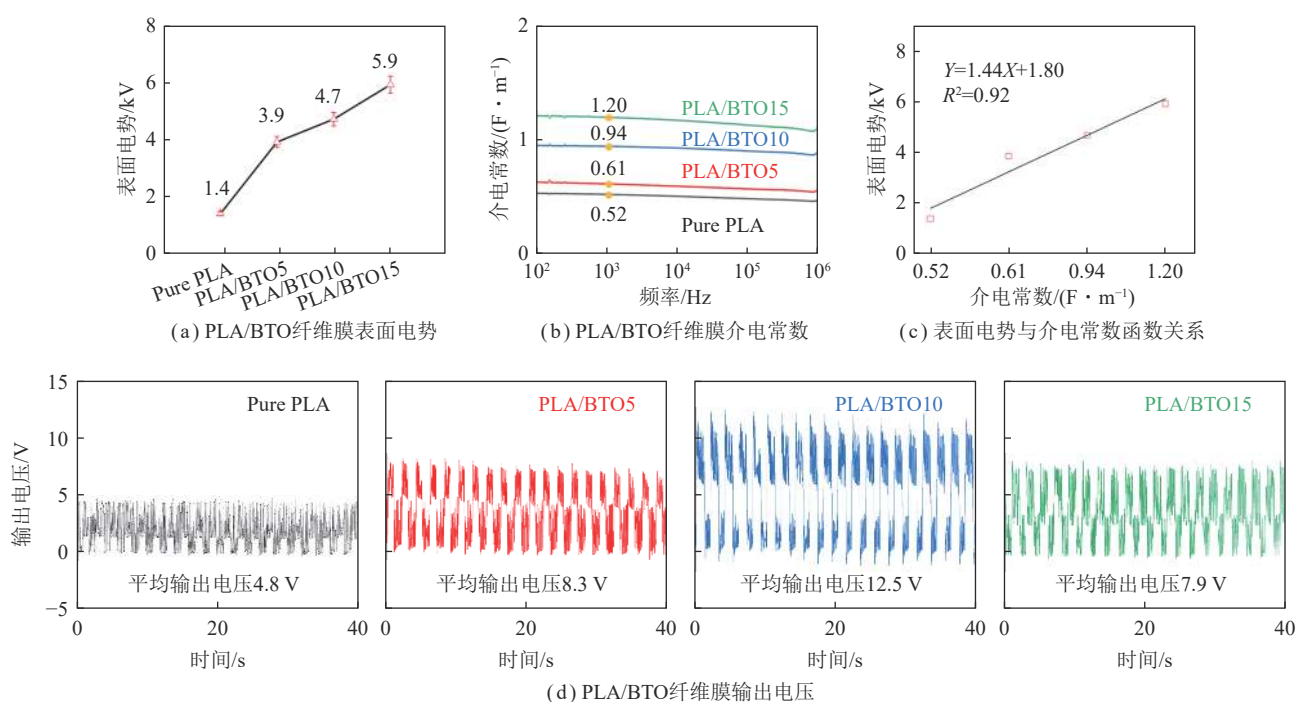


图 7 PLA/BTO 纳米纤维膜的电活性

Fig.7 Electroactivity of PLA/BTO nanofibrous membranes

图 7(b) 为 PLA/BTO 纤维膜在  $10^2 \sim 10^6$  频率下的介电常数,纯 PLA 纤维膜的介电常数较低 ( $\sim 0.50$  F/m),PLA/BTO 纤维膜的介电常数随 BTO NPs 负载量的增加明显提高;特别地,PLA/BTO15 纤维膜的介电常数达到 1.20 F/m,这是因为 BTO NPs 本身具有高介电常数和低介质损耗,原位嵌入 PLA 纤维膜提高了 PLA 的介电常数。

PLA/BTO 纤维膜的介电常数和表面电势似乎表现出相同的变化规律,进一步地拟合介电常数与表面电势的函数关系,如图 7(c) 所示,得到线性拟合函数 ( $Y = 1.44X + 1.80$ ),该结果表明 PLA/BTO 纤维膜的介电常数与表面电势间呈较为显著的正相关性。

通过固定施加压力 (50 N) 和频率 (0.5 Hz) 对比测试 PLA/BTO 纤维膜表面的输出电压,该测试总共

持续 20 个循环,测试结果如图 7(d) 所示。纯 PLA 纤维膜平均输出电压为 4.86 V,PLA/BTO 纤维膜平均输出电压随 BTO NPs 负载量的增加先增大后减小,其中 PLA/BTO10 纤维膜具有最高的平均输出电压 (12.41 V),是纯 PLA 纤维膜平均输出电压的 2.55 倍。根据输出电压测试结果,结合图 5、6(d) 分析可推测,BTO NPs 在 PLA 纤维膜上的分散形态显著地影响纤维膜输出电压的提高程度。

此外,PLA/BTO 纤维膜经过 20 次循环重复测试后,输出电压并未出现明显下降趋势,这表明 PLA/BTO 纤维膜的摩擦电效应具有耐久性和可重复性。将 PLA/BTO 纤维膜用于呼吸防护时,纤维膜在佩戴者动态循环呼吸过程的刺激下持续产生摩擦电荷,提高纤维膜对颗粒物的静电吸附效率。PLA/BTO

纤维膜优异的自供能特性,克服了传统一次驻极纤维膜静电吸附效果随时间的增加和与周围环境间的相互作用而快速衰减的缺陷,显著延长纤维膜的有效防护时间<sup>[36]</sup>。

#### 2.2.4 过滤性能分析

测试 PLA/BTO 纤维膜在 10、32、65 和 85 L/min 流量下  $PM_{0.3}$  和  $PM_{2.5}$  过滤效率,如图 8(a)、(b) 所示。PLA/BTO 和纯 PLA 纤维膜的过滤效率均随测试流量的增加而下降,但 PLA/BTO 纤维膜较纯 PLA 纤维膜的过滤效率降幅更低,表明 PLA/BTO 纤维膜的过滤效率具有更好的稳定性。

在不同测试流量下,PLA/BTO 纤维膜的过滤效率较纯 PLA 纤维膜均有不同程度地提升,PLA/BTO5 纤维膜  $PM_{0.3}$  和  $PM_{2.5}$  过滤效率分别提升 4.19%~10.13% 和 0.26%~7.24%; PLA/BTO10 纤维膜  $PM_{0.3}$  和  $PM_{2.5}$  过滤效率分别显著提升 7.78%~9.05% 和 2.90%~13.19%; PLA/BTO15 纤维膜  $PM_{0.3}$  和  $PM_{2.5}$  过滤效率分别提升 2.90%~9.14% 和 2.92%~7.00%,其中 PLA/BTO10 纤维膜表现出最优异的颗粒物过滤性能,表明 BTO NPs 在 PLA 纤维膜上的分散形态显著地影响

了纤维膜的输出电压,从而影响了颗粒物静电作用力的增强效果。值得指出的是,PLA/BTO 纤维膜过滤效率的增幅均在 85 L/min 高测试流量下取得最大值,这充分说明 PLA/BTO 纤维膜的自供能特性<sup>[37-38]</sup>在保证长效空气过滤方面的重要性。

测试 PLA/BTO 纤维膜在 10、32、65 和 85 L/min 流量下的空气阻力,如图 8(c) 所示。PLA/BTO 和纯 PLA 纤维膜的空气阻力均随测试流量的增加而增大,但 PLA/BTO 纤维膜空气阻力的增幅更低,表明 PLA/BTO 纤维膜空气阻力受测试流量的影响更小。此外,PLA/BTO 纤维膜较纯 PLA 纤维膜空气阻力出现明显下降,PLA/BTO 纤维膜即使在 85 L/min 高测试流量下均能保持 345 Pa 以下的较低滤阻,能更好地满足防护口罩对佩戴舒适性的需求<sup>[39]</sup>。值得指出的是,PLA/BTO 纤维膜的空气阻力随着 BTO NPs 负载量的增加出现先增大后减小的趋势,推测是因为 PLA/BTO15 纤维膜上 BTO 团聚体显著扩大了 PLA 纤维间距,这降低了纤维膜的空气阻力,同时伴随着过滤效率的下降,该结果也表明 BTO NPs 在 PLA 纤维膜上的分散形态对纤维膜空气阻力的变化有一定影响。

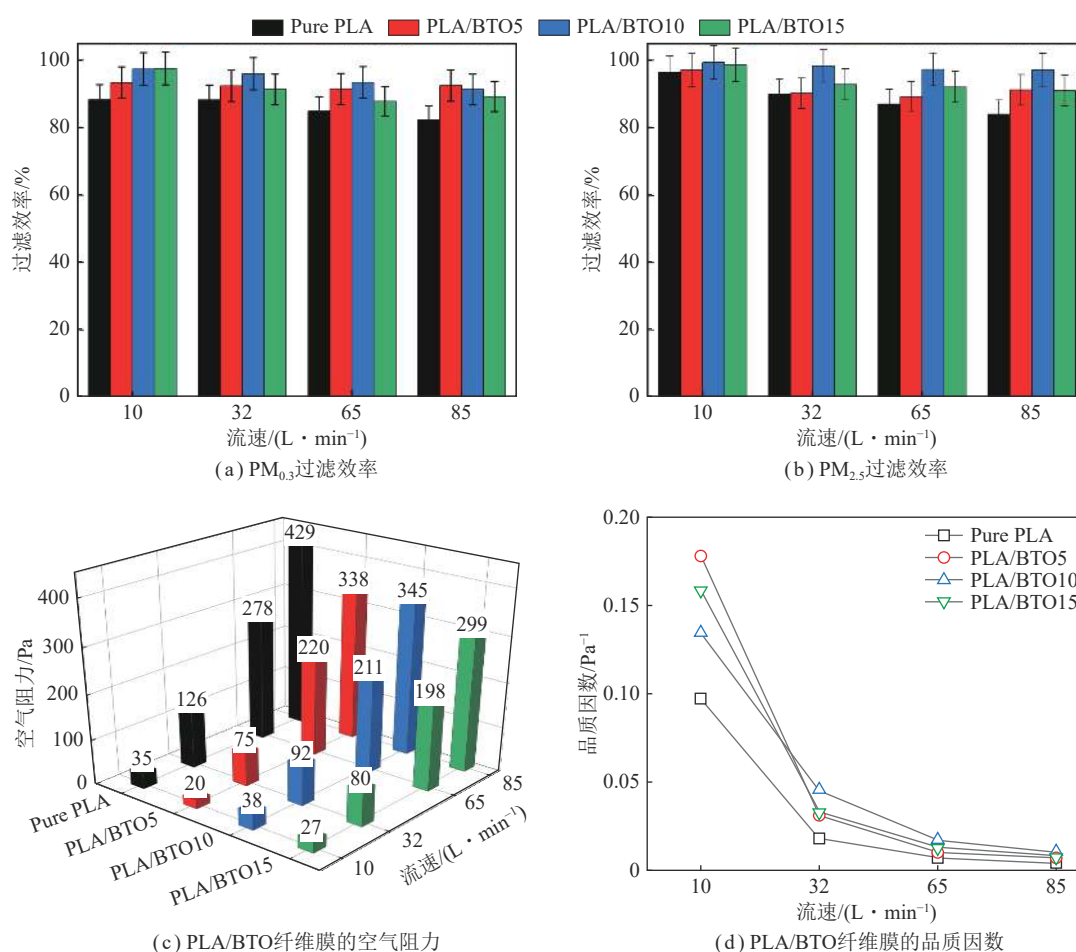


图8 PLA/BTO 纳米纤维膜的过滤性能

Fig.8 Filtration performance of PLA/BTO nanofibrous membranes

PLA/BTO 纤维膜在 10、32、65 和 85 L/min 测试流量下  $PM_{2.5}$  品质因数如图 8(d) 所示, 纤维膜的品质因数均随测试流量的升高而急剧下滑, 表明纤维膜的综合过滤性能均随测试流量的升高而显著下降, 这与纤维膜过滤效率和空气阻力的变化趋势一致。在同一测试流量下,  $Q_f$  随 BTO NPs 负载量的增加先增大后减小, PLA/BTO10 纤维膜具有最优异的综合过滤性能, 即 PLA/BTO10 纤维膜能实现长效、低阻空气过滤。

### 2.2.5 力学性能分析

PLA/BTO 纤维膜应能在空气过滤应用中保证膜结构的稳定, 研究测试 PLA/BTO 纤维膜的力学性能如图 9 所示, 其中图 9(a) 为应力-应变曲线, PLA/BTO 纤维膜与纯 PLA 纤维膜相比, 应力应变均有不同程度的

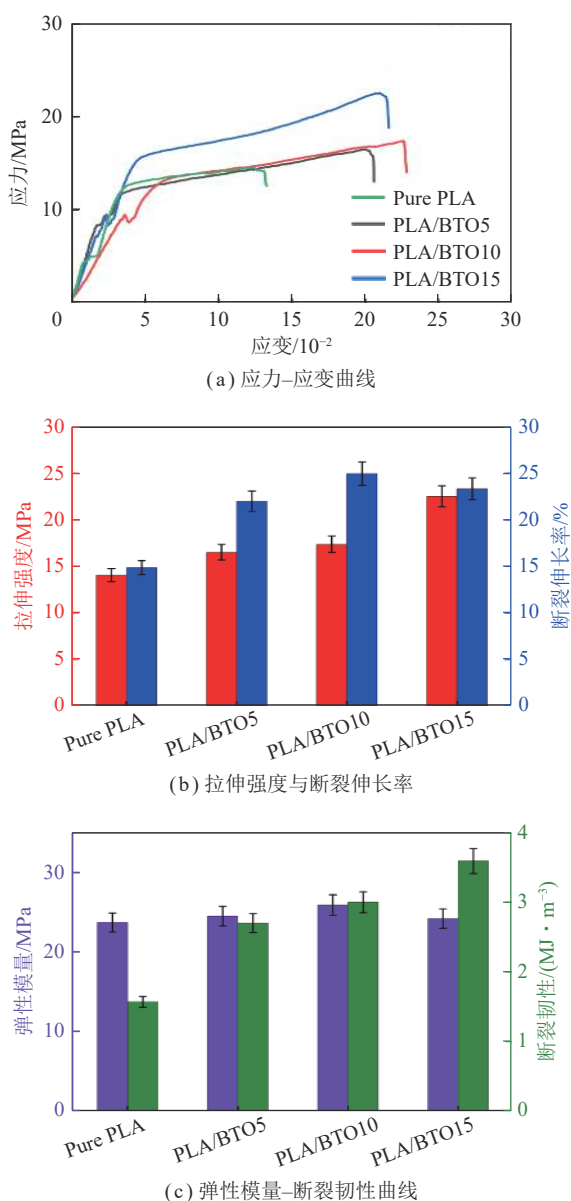


图 9 PLA/BTO 纳米纤维膜的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of PLA/BTO nanofibrous membranes

增加, 断裂强度随 BTO NPs 负载量的增加而显著增大, 断裂伸长率随 BTO NPs 负载量的增加先增大后减小。PLA/BTO5、PLA/BTO10 和 PLA/BTO15 纤维膜的拉伸强度较纯 PLA 纤维膜分别大幅度提升了 18%、24% 和 60%, 断裂伸长率分别增加了 48%、68% 和 56%。其中, PLA/BTO10 纤维膜具有综合最优的拉伸强度 (17.3 MPa) 和断裂伸长率 (25%), 如图 9(b) 所示。图 9(c) 为 PLA/BTO 纤维膜的弹性模量和断裂韧性, PLA/BTO 纤维膜均具有较高的弹性模量 (>200 MPa), PLA/BTO 纤维膜较纯 PLA 纤维膜断裂韧性有大幅度提升, 均超过 2.7 MJ/m<sup>3</sup>。综合来看, PLA/BTO10 纤维膜具有最优异的力学性能, 这是因为 PLA/BTO10 纤维膜上原位嵌入了大量结构规整、分散均匀的 BTO NPs, 使纤维膜整体结晶度提高, 进而增强分子间相互作用力, 显著地提升纤维膜的力学性能。

### 2.2.6 PLA/BTO 纤维膜的过滤机理

图 10 解释了 PLA/BTO 纤维膜的过滤机理。纯 PLA 纤维膜主要依靠机械过滤和有限的纤维静电吸附协同拦截、捕获颗粒物, 但该纤维膜对颗粒物过滤效果有限, 尤其是最具穿透力的  $PM_{0.3}$ 。相较而言, PLA/BTO 纤维膜除机械过滤机制外, 还具有以下多重过滤机制: ① BTO NPs 均匀嵌入 PLA 纤维膜显著提高纤维表面粗糙度, 从而有效地增加颗粒物在纤维表面捕获和沉积的概率; ② BTO NPs 显著增强了 PLA/BTO 纤维膜的电荷捕获、储存能力, PLA/BTO 纤维膜更高的表面电势强化了纤维与颗粒物间的静电吸附机制; ③ BTO NPs 增强的摩擦电效应可以将循环往复呼吸振动产生的机械能持续转化为电荷注入纤维膜, 促使附近的颗粒物极化, 从而增强 BTO NPs 对颗粒物的静电吸附作用和粘附效果, 有助于提高聚乳酸纤维膜在高气体流量下对细微颗粒物的高过滤效率, 而不增加空气阻力。最终, PLA/BTO 纤维膜在上述机制的协同作用下, 实现了对颗粒物的长效捕获, 如图 10(b) 所示。

PLA/BTO 纤维膜较纯 PLA 纤维膜具有更低的空气阻力, 这是因为嵌入 PLA 纤维膜的 BTO NPs 平均粒径小于空气分子平均自由程 (65.3 nm)<sup>[40]</sup>, 这使 PLA/BTO 纤维膜具有更显著的空气滑移效应, 即纤维附近的空气流动行为会受 BTO NPs 小尺寸效应的影响发生改变, 此时部分空气分子在纤维表面产生绕行而非撞击行为, 显著降低 PLA 纤维对气流的拖曳力, 从而减小纤维膜的空气阻力, 如图 10(c) 所示。此外, 当含尘气流通过 PLA/BTO 纤维膜时, BTO NPs 增强了对颗粒物的静电吸附作用, 削弱了颗粒物与纤维径直撞

性撞击的概率和强度,从而减少因颗粒物动量损失而产生的空气阻力。BTO NPs 的嵌入一定程度上扩大

了纤维间距,使纤维膜的孔隙率增加,更为蓬松的纤维结构进一步降低了纤维膜的空气阻力。

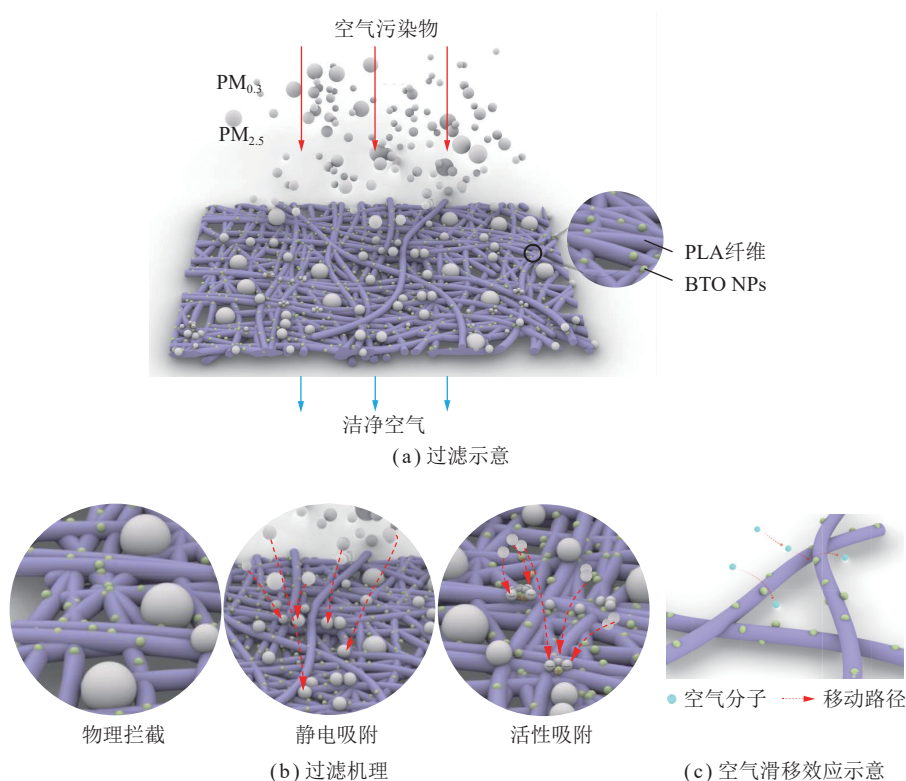


图 10 PLA/BTO 纤维膜的机理分析

Fig.10 Mechanism analysis of PLA/BTO membranes

### 3 结 论

(1) 用于长效、低阻呼吸防护的聚乳酸纳米纤维膜的制备工艺分为 2 个阶段: 两步水热法制备高电活性 BTO NPs; 静电纺丝-静电喷雾使 BTO NPs 原位嵌入 PLA 纳米纤维膜。该制备工艺原料可降解, 且无污染、低能耗。

(2) PLA/BTO 纳米纤维膜的电活性、过滤性能及力学性能均有提升, 通过控制 BTO NPs 负载量可以调控性能增幅, 其中 PLA/BTO10 纤维膜的综合性能最佳。PLA/BTO10 纤维膜具有较高的表面电势 (4.7 kV)、较高的介电常数 (0.94 F/m) 和最高的平均输出电压 (12.41 V), 还能在显著降低空气阻力的同时, 将 PM<sub>0.3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 过滤效率分别提高 7.78%~9.05% 和 2.90%~13.19%, 即使在 85 L/min 高测试流量下仍能保证高达 97.25% 的 PM<sub>2.5</sub> 过滤效率。同时, 该纤维膜还具有综合最优的拉伸强度 (17.3 MPa)、断裂伸长率 (25%) 和断裂韧性 (3 MJ/m<sup>3</sup>)。

(3) BTO NPs 增强的摩擦电效应赋予 PLA/BTO 纳米纤维膜优异的过滤性能和自供能特性, 同时 BTO NPs 的尺寸效应显著降低 PLA/BTO 纤维膜的空气阻力, 这为长效、低阻呼吸防护提供了一种新方法。

### 参考文献(References):

- [1] 袁亮. 煤矿粉尘防控与职业安全健康科学构想[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 1-7.  
YUAN Liang. Scientific conception of coal mine dust control and occupational safety[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 1-7.
- [2] 桑树勋, 袁亮, 刘世奇, 等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前景[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430-1451.  
SANG Shuxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Carbon neutral geological technology and its application prospect of coal low carbonization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1430-1451.
- [3] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇[J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197-2211.  
XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Opportunities for coal industry under carbon neutrality target[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197-2211.
- [4] GUO H, CHENG Y, REN T, et al. Pulverization characteristics of coal from a strong outburst-prone coal seam and their impact on gas desorption and diffusion properties[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 33: 867-878.
- [5] 李德文, 赵政, 郭胜均, 等. “十三五”煤矿粉尘职业危害防治技术及发展方向[J]. 矿业安全与环保, 2022, 49(4): 51-58.  
LI Dewen, ZHAO Zheng, GUO Shengjun, et al. “The 13th five-year plan” coal mine dust occupational hazard prevention and control technology and development direction[J]. Mining Safety & Environ-

- mental Protection, 2022, 49(4): 51–58.
- [6] 王兰英, 王磊, 张望. 过去十年我国大气污染防治科技工作进展及未来展望[J]. 气候与环境研究, 2022, 27(6): 787–794.  
WANG Lanying, WANG Lei, ZHANG Wang. Our country air pollution prevention and control science and technology work progress in the past ten years and future prospects[J]. Climatic and Environmental Research, 2022, 27(6): 787–794.
- [7] ZHU Yiqun, PAN Zhaoyi, JING Danrong, et al. Association of air pollution, genetic risk, and lifestyle with incident adult-onset asthma: a prospective cohort study[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 257: 114922–114922.
- [8] SUN Dong, LIU Cong, ZHU Yunqing, et al. Long-term exposure to fine particulate matter and incidence of esophageal cancer: A prospective study of 0.5 million Chinese adults[J]. *Gastroenterology*, 2023, 165(1): 61–70.
- [9] ODO Daniel B, YANG Ian A, DEY Sagnik, et al. A cross-sectional analysis of ambient fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) exposure and haemoglobin levels in children aged under 5 years living in 36 countries[J]. *Environmental Research*, 2023, 227: 115734–115734.
- [10] ZHANG Yuqin, WANG Ying, DU Zhicheng, et al. Potential causal links between long-term ambient particulate matter exposure and cardiovascular mortality: New evidence from a large community-based cohort in South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 254: 114730–114730.
- [11] LI Na, YANG Wanli, CAI Meihong, et al. Burden of gastroesophageal reflux disease in 204 countries and territories, 1990–2019: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019[J]. *BMC Public Health*, 2023, 23(1): 582–582.
- [12] LI Min, ZHOU Na, DUAN Shengnan, et al. Burden and trends of multiple sclerosis in China from 1990 to 2019: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019[J]. *BMJ Open*, 2022, 12(12): e066335–e066335.
- [13] JIANG Yueqi, DING Dian, DONG Zhaoxin, et al. Extreme emission reduction requirements for China to achieve World Health Organization Global Air Quality Guidelines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4424–4433.
- [14] SHI Jingjin, LIN Zhijing, CHEN Renjie, et al. Cardiovascular benefits of wearing particulate-filtering respirators: A randomized crossover trial[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2017, 125(2): 175–180.
- [15] CRAVERO Carlo, MARSANO Davide. Simulation of COVID-19 indoor emissions from coughing and breathing with air conditioning and mask protection effects[J]. *Indoor and Built Environment*, 2022, 31(5): 1242–1261.
- [16] LIU Jinxin, ZHANG Haifeng, GONG Hugh, et al. Polyethylene/polypropylene bicomponent spunbond air filtration materials containing magnesium stearate for efficient fine particle capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 40592–40601.
- [17] 周文, 俞建勇, 张世超, 等. 基于绿色溶剂的聚酰胺纳米纤维膜制备及其空气过滤性能[J]. 纺织学报, 2023, 44(1): 56–63.  
ZHOU Wen, YU Jianyong, ZHANG Shichao, et al. Preparation of polyamide nanofiber membrane based on green solvent and its air filtration performance[J]. *Journal of Textile Research*, 2023, 44(1): 56–63.
- [18] SHEN Maocai, ZENG Zhuotong, SONG Biao, et al. Neglected microplastics pollution in global COVID-19: disposable surgical masks[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 790: 148130–148130.
- [19] KHOO Kuan Shiong, HO Lih Yiing, LIM Hooi Ren, et al. Plastic waste associated with the COVID-19 pandemic: crisis or opportunity?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126108–126108.
- [20] OLUNIYI O Fadare, ELVIS D Okoffo. Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 140279–140279.
- [21] 程博闻, 高鲁, SARMAD Bushra, 等. 静电纺树枝状聚乳酸纳米纤维膜的制备及其过滤性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(12): 139–144.  
CHENG Bowen, GAO Lu, SARMAD Bushra, et al. Preparation and filtration properties of electrospun dendritic polylactic acid nanofiber membranes[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(12): 139–144.
- [22] LIU Hui, ZHANG Shichao, LIU Lifang, et al. A fluffy dual-network structured nanofiber/net filter enables high-efficiency air filtration[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(39): 1904108.
- [23] JIA Leilei, HUANG Xinyu, LIANG Hui'e, et al. Enhanced hydrophilic and antibacterial efficiencies by the synergetic effect TiO<sub>2</sub> nanofiber and graphene oxide in cellulose acetate nanofibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1039–1043.
- [24] MOLCO Maya, LAYE Fabrice, SAMPERIO Enrique, et al. Performance fabrics obtained by in situ growth of metal-organic frameworks in electrospun fibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(10): 12491–12500.
- [25] 庞龙, 张彦彦, 刘惠美, 等. 原位生长法制备 HKUST-1 陶瓷纳滤膜及其染料截留性能[J]. 河南师范大学学报 (自然科学版), 2023, 51(1): 97–106.  
PANG Long, ZHANG Yanyan, LIU Huimei, et al. Preparation of HKUST-1 ceramic nanofiltration membrane by in-situ growth method and its dye retention performance[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2023, 51(1): 97–106.
- [26] LE Thinh T, CURRY Eli J, VINIKOOR Tra, et al. Piezoelectric nanofiber membrane for reusable, stable, and highly functional face mask filter with long-term biodegradability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2113040.
- [27] FENG Yawei, LI Hao, LING Lili, et al. Enhanced photocatalytic degradation performance by fluid-induced piezoelectric field[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7842–7848.
- [28] YAO Guang, KANG Lei, LI Jun, et al. Effective weight control via an implanted self-powered vagus nerve stimulation device[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5349–5349.
- [29] 朱金佗, 蒋奇君, 何新建, 等. 自吸过滤式口罩的消毒净化及重复使用试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2023, 33(3): 212–219.  
ZHU Jintuo, JIANG Qijun, HE Xinjian, et al. Experimental study on disinfection, purification, and reuse of self-priming filter masks[J]. *China Safety Science Journal*, 2023, 33(3): 212–219.
- [30] 丁彬. 功能微纳米聚合物纤维材料[J]. 高分子学报, 2019, 50(8):

- 764–774.
- DING Bing. Functional micro/nano polymer fiber materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(8): 764–774.
- [31] ANDREI Y Mikheev, YURI M Shlyapnikov, IGOR L Kanev, et al. Filtering and optical properties of free standing electrospun nanomats from nylon-4, 6[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 75: 317–328.
- [32] MIHAI Laura, CARUNTU Gabriel, ROTARU Aurelian, et al. GHz-THz dielectric properties of flexible matrix-embedded BTO nanoparticles[J]. *Materials*, 2023, 16(3): 1292–1292.
- [33] 罗翠线, 王莹, 李朋伟. 基于无铅钛酸钡/石墨烯/PDMS 三相复合压电纳米发电机的研究[J]. *电子学报*, 2022, 50(9): 2189–2195.
- LUO Cuixian, WANG Ying, LI Pengwei. Research on nanogenerator based on lead free barium titanate/graphene/PDMS three phase composite piezoelectric[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2022, 50(9): 2189–2195.
- [34] 刘兆麟, 张威, 郑园园. 静电纺聚乳酸串珠/纳米纤维低阻力复合空气过滤膜的研究[J]. *上海纺织科技*, 2017, 45(8): 10–13.
- LIU Zhaolin, ZHANG Wei, ZHENG Yuanyuan. Study on electrospun polylactic acid bead/nanofiber low resistance composite air filtration membrane[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2017, 45(8): 10–13.
- [35] 唐婧缘, 龙依婷, 黄旭, 等. 核-双壳 BT@TiO<sub>2</sub>@PDA 纳米粒子的制备及其复合薄膜的介电性能[J]. *材料工程*, 2022, 50(9): 59–69.
- TANG Jingyuan, LONG Yiting, HUANG Xu, et al. Preparation of core-double shell BT@TiO<sub>2</sub>@PDA nanoparticles and dielectric properties of composite films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(9): 59–69.
- [36] CHO Y J, SON Y K, AHN J W, et al. Multifunctional filter membranes based on self-assembled core-shell biodegradable nanofibers for persistent electrostatic filtration through the triboelectric effect[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 19451–19463.
- [37] SHUAI Cijun, LIU Guofeng, YANG Youwen, et al. A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold[J]. *Nano Energy*, 2020, 74(C): 104825–104825.
- [38] LAN Lingyi, XIONG Jiaqing, GAO Dace, et al. Breathable nanogenerators for an on-plant self-powered sustainable agriculture system[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5307–5315.
- [39] JOHNSON Arthur T. Respirator masks protect health but impact performance: A review[J]. *Journal of Biological Engineering*, 2016, 10(1): 4–4.
- [40] 赵兴雷. 空气过滤用高效低阻纳米纤维材料的结构调控及构效关系研究[D]. 上海: 东华大学, 2017: 34–52.
- ZHAO Xinglei. Structure control and structure-activity relationship of high efficiency and low resistance nanofiber materials for air filtration[D]. Shanghai: Donghua University, 2017: 34–52.