

· 研究论文 ·

多重活性界面诱导金属有机框架功能化聚乳酸纳纤及气固分离应用

刘巧宾¹ 池永鹏¹ 孙 禄¹ 李冬至¹ 范俊梅¹ 汪少振² 侯宇振^{2,3*} 李晓鹏⁴ 尚武林⁵
罗明丰⁵ 朱龙超⁵ 俞 昆⁶ 范孟豹⁷ 周 猛^{8*} 徐 欢³

(¹北华航天工业学院材料工程学院 河北省热防护材料重点实验室 廊坊 065000)

(中国矿业大学 ²安全工程学院 ³材料与物理学院 徐州 221116)

(⁴核生化灾害防护化学国家重点实验室 北京 102205)

(⁵连云港神鹰复合材料科技有限公司 连云港 222069)

(中国矿业大学 ⁶信息与控制工程学院 ⁷机电工程学院 徐州 221116)

(⁸徐州医科大学附属口腔医院口腔颌面外科 徐州 221001)

摘 要 有限空间可吸入颗粒物(PM)常伴有SO₂等毒害气体,而传统净化材料存在流量低或环境适应性差等缺陷,亟需多功能集成分离材料.以层层自组装构筑仿生铠甲聚乳酸纳纤膜(LbL-APLA),经聚多巴胺修饰与原位配位驱动的双金属有机框架晶体生长,兼具72.3%超高负载量、547 m²·g⁻¹比表面积及丰富金属吸附位点.在85 L·min⁻¹高流速下,经尺寸筛分、静电吸附与分级孔道限域协同作用,对PM_{0.3}过滤效率达96.7%,SO₂吸附容量6.2 mmol·g⁻¹,SO₂/N₂选择性达6480.此外,LbL-APLA具有高电活性表面,可构建自供电健康监测平台,破解高耐尘、高通透与选择性识别的权衡难题,为集成式空气净化与智能环保材料提供可借鉴的结构范式.

关键词 多重活性界面; MOF 功能化; 聚乳酸纳纤; 颗粒物过滤; 选择性分离

引用: 刘巧宾,池永鹏,孙禄,李冬至,范俊梅,汪少振,侯宇振,李晓鹏,尚武林,罗明丰,朱龙超,俞昆,范孟豹,周猛,徐欢. 多重活性界面诱导金属有机框架功能化聚乳酸纳纤及气固分离应用. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26140.

Citation: Liu, Q. B.; Chi, Y. P.; Sun, L.; Li, D. Z.; Fan, J. M.; Wang, S. Z.; Hou, Y. Z.; Li, X. P.; Shang, W. L.; Luo, M. F.; Zhu, L. C.; Yu, K.; Fan, M. B.; Zhou, M.; Xu, H. Multiple-active-interface-directed metal-organic framework functionalization of poly(lactic acid) nanofibers for gas-solid separation. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26140.

在极端密闭与动态复杂工况下,气-固复合污染物的协同防控已成为环境净化、职业健康防护与智能安全材料领域的关键科学难题^[1~3].超细颗粒物与酸性有毒气体共存易形成耦合污染体

系,显著提升环境风险与治理难度,对高效、稳定、低阻的一体化净化技术提出迫切需求^[4~6].传统分离与治理技术多面向单一污染物设计,在高湿度、高车速、高污染负荷等严苛条件下普遍存

生物基高分子专题; 2026-04-27收稿, 2026-06-28录用, 网络出版.

基金项目: 国家重点研发项目(项目号 2024YFC3015003, 2025YFE0219700); 国家自然科学基金(基金号 52573054); 江苏省自然科学基金(基金号 BK20253032); 徐州市科学技术局卫生健康面上项目(项目号 KC25090); 河北省教育厅科学研究项目(项目号 QN2021001); 廊坊市科技局科学研究与发展计划项目(项目号 2024011035).

* 通信联系人, E-mail: houyuzhen@cumt.edu.cn; drzhoumeng87@126.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26140; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7670

在净化效率不足、介质易堵塞、吸附位点易失活、结构稳定性差等瓶颈, 难以实现多污染物协同去除与长效服役^[7]. 因此, 研发兼具高通量、低阻力、强适应性与多功能集成的新型分离材料, 实现复合污染物的一体化精准控制, 已成为推动环境治理与防护材料向高效化、智能化、实用化升级的核心方向^[8,9].

面向高端防护与高效净化的应用需求, 具有分级界面结构的纳纤膜凭借可设计的孔道结构^[10]、高比表面积与可修饰表面化学, 成为突破传统材料性能边界的理想体系^[11]. 通过微纳结构调控与活性位点精准构筑, 可实现尺寸筛分、静电作用与选择性吸附的协同强化^[12,13], 在高效低阻过滤与定向气体分离方面展现出巨大潜力^[14,15]. 然而, 当前纳纤材料仍面临效率与阻力难以平衡、功能单一、界面结合强度不足、复杂环境适应性差等共性问题, 严重制约其在高端场景下的应用^[16,17]. 因此, 构建结构稳定与多功能集成纳纤膜对推动高性能净化与智能防护材料的发展具有重要科学意义与应用价值^[18,19].

表面修饰与功能化是提升纳纤膜综合性能、拓展其应用边界的关键途径^[20]. 在金属有机框架(MOF)功能化纳纤膜设计中, 金属节点组成不仅决定框架的成核生长行为和孔道稳定性, 也直接影响目标气体分子的界面识别能力与吸附热力学特征^[21-24]. 相较于单金属MOF, 双金属MOF可通过异金属节点间的电子耦合与配位微环境调控, 实现孔结构、Lewis酸性位点和界面电荷分布的协同优化, 从而为气-固复合污染物的高效净化提供更丰富的结构自由度^[25-27]. 尤其对于SO₂等强极性酸性气体, 其吸附过程不仅依赖孔径匹配和比表面积, 更受到开放金属位点极性、局部电场强度、金属-配体电子结构以及水汽竞争吸附稳定性的共同影响^[28-30]. 因此, 通过双金属位点调控MOF的孔道微环境和表面电子结构, 是提升酸性气体选择性捕获能力的重要策略.

本研究提出一种逐层自组装(LbL)策略, 利用PDA的邻苯二酚与胺基与聚乳酸纤维表面形成氢键网络, 随后PDA中的邻苯二酚/醌基团作为高效配位模板, 选择性富集Zn²⁺/Co²⁺金属离子, 并引导双金属有机框架(BMOF)在纤维表面原位、外延、连续生长, 最终构筑共形、致密、无缺陷的纳米晶铠甲包覆层, 获得铠甲化聚乳酸纳纤膜

(LbL-APLA). 在模拟高气速(85 L·min⁻¹)条件下, 该膜依托尺寸排阻、静电吸附与分级孔道限域的多重机制, 对PM_{0.3}的过滤效率达96.7%, 对SO₂的吸附容量为6.2 mmol·g⁻¹, 且在混合气流中展现出卓越的SO₂/N₂分离选择性(指数达6480). 此外, 膜材料具备优异的表面电活性与电信号转导能力, 可实现自供能健康监测. 本研究通过多级结构设计 with 界面工程, 成功实现了高纳米晶负荷、高气体通量与高分离选择性的共同集成, 为新一代高端防护与高效净化的设计提供了理论与材料基础.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸(PLA, Luminy LX175)购自泰国道达尔柯碧恩公司; 二水合乙酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, ≥99.9%)、四水合乙酸钴(Co(CH₃COO)₂·4H₂O, ≥99.9%)、2-甲基咪唑(2-MIM, 98.0%)、盐酸多巴胺(DA, 98.0%)和三(羟甲基)氨基甲烷盐酸缓冲液(Tris-HCl)均购自北京百灵威科技有限公司; 乙醇(EtOH, 99%)、二氯甲烷(DCM, 99.5%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)均购自天津富宇化工有限公司; 去离子水为实验室自制. 药品与试剂均为分析纯, 无需进一步提纯即可使用.

1.2 聚乳酸静电纺丝纤维膜的制备

将PLA溶于体积比为3/7的DMF/DCM混合溶剂中, 配制浓度为10 wt%的均相静电纺丝溶液. 在双极电压(针头+20 kV, 收集器-15 kV)、推进速率1.5 mL·h⁻¹、接收距离15 cm的条件下进行静电纺丝. 收集器以500 r·min⁻¹旋转, 注射器以20 mm·s⁻¹沿100 mm跨度作水平往复运动, 以实现纤维的均匀分布. 整个过程在恒温恒湿环境中进行. 所得PLA纳纤膜(P-PLA)经60 °C真空干燥12 h.

1.3 逐层组装铠甲化纳纤膜(LbL-APLA)的制备

在P-PLA纳纤膜基础上, 通过聚多巴胺(PDA)原位自聚合反应对其表面进行功能化修饰. 将P-PLA膜浸入由Tris-HCl缓冲液(10 mmol·L⁻¹, pH=8.5)配制的1.0 g·L⁻¹多巴胺溶液中反应12 h, 获得具有高反应活性的PDA修饰PLA纳纤膜(PDA-PLA). 反应结束后, 依次采用去离子水与甲醇对样品进行3次超声清洗, 随后在60 °C条件下真空干燥过夜.

随后将PDA-PLA膜浸入含等摩尔比二水合乙

酸锌与四水合乙酸钴的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金属盐溶液中, 利用 PDA 的邻苯二酚官能团实现金属离子的预配位与均匀吸附. 将样品迅速转移至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-甲基咪唑溶液中, 其与金属离子发生配位交换, 形成稳定的 Zn/Co—N 配位键, 构成 BMOF 的次级结构单元; 在 PDA 模板的引导下, BMOF 晶核在纤维表面异相成核, 并通过持续的配位反应

沿表面外延生长, 最终形成连续致密的纳米晶铠甲层. 采用乙醇洗涤样品, 并于 60°C 干燥, 获得具有分级铠甲结构的 LbL-APLA 纳纤膜. 取未经 PDA 修饰的 P-PLA 纳纤膜, 仅使用乙酸锌作为金属源, 经上述相同合成方法, 获得单金属修饰的 PLA 纳纤膜(M-PLA). 图 1 示出 LbL-APLA 的制备流程.

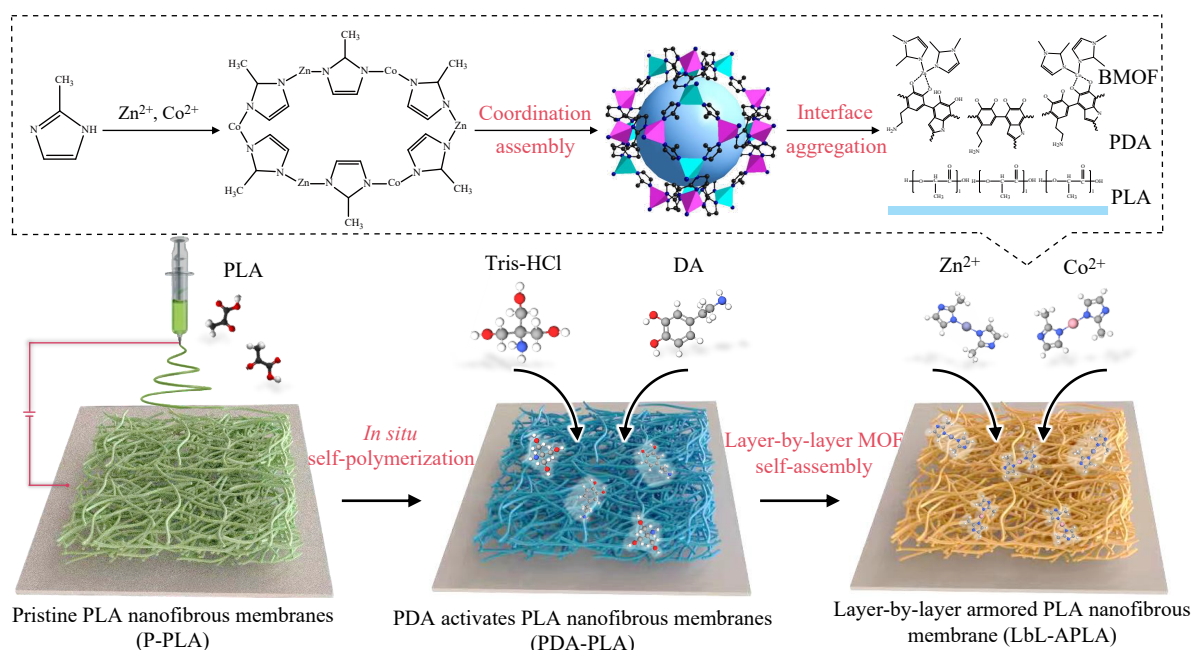


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for LbL-APLA nanofibrous membrane.

1.4 组成结构表征

P-PLA、PDA-PLA 和 LbL-APLA 的形态和元素分布采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F, 日本日立)进行表征, 采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS, JSM-7900F, 日本日立)表征纳纤膜的元素分布, 采用 ImageJ 软件统计纤维直径, 采用集成式数字测角仪(PZ200, 德国德飞公司)测定水接触角, 高效能自动比表面积及孔径分析仪(BSD-660-M, 美国麦克仪器公司)测定比表面积, 多组分竞争吸附穿透曲线分析仪(BSD-MAB, 贝士德仪器科技有限公司)测试混合气分离性能, 万能试验机(GT-7010, 高铁检测仪器(东莞)有限公司)测试纳纤膜力学性能, 采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, 德国布鲁克公司)对膜晶体结构进行分析, 采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司)测试纳纤膜结构组成, 采用蒸汽透过率测试仪(YG601H-II, 常州第二纺织仪

器有限公司)表征膜材透湿性, 采用空气透过率测试仪(YG461E-III, 常州第二纺织仪器有限公司)表征膜材透气性, 采用静电电压计(FMX-003, 日本思美高)表征纳纤膜表面电位, 采用介电测试仪(WK-6500B, 深圳市稳科电子仪器有限公司)评估纳纤膜介电常数.

1.5 粉尘净化性能评估

如图 2 所示, 采用自主搭建的过滤性能测试系统, 参照国标 GB/T 19083—2010《医用防护口罩技术要求》与 GB/T 13554—2020《高效空气过滤器》, 评价 LbL-APLA 膜对 NaCl 气溶胶($0.3 \sim 10.0 \mu\text{m}$)的过滤性能. 测试条件: $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(25 \pm 5)\% \text{ RH}$, 有效过滤面积 113.10 cm^2 , 体积流量分别设为 10 、 32 、 65 、 $85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 上下游颗粒物浓度由气溶胶光谱仪同步监测. 每组测试使用 5 个独立样品, 每个样品连续测量 3 次(每次 30 s). 分别通过公式(1)和(2)计算过滤效率(η , %)与压降(ΔP , Pa):

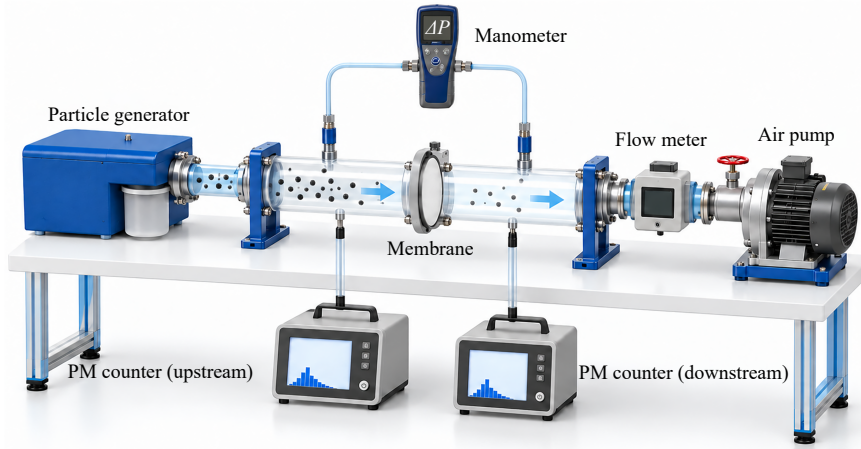


Fig. 2 Schematic of dust purification testing system.

$$\eta = \frac{N_{\text{up}} - N_{\text{down}}}{N_{\text{up}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta P = P_{\text{up}} - P_{\text{down}} \quad (2)$$

式中, η 为过滤效率; $N_{\text{up}} (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 与 $N_{\text{down}} (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 分别为上游和下游的气溶胶计数浓度, P_{up} 与 P_{down} 分别为上游和下游压力. 品质因子(QF)作为评估滤材整体过滤性能的综合指标, 采用公式(3)进行计算:

$$\text{QF} = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (3)$$

式中, QF (Pa^{-1}) 与 ΔP (Pa) 分别为纳纤膜的品质因子与压降.

1.6 气体吸附分离性能测试

将纳纤膜进行单组分气体(SO_2 、 CO_2 与 N_2)及其与PM混合的平衡吸附测试. 如图3所示, 在393 K下真空脱气12 h, 以去除孔隙中物理吸附的杂质. 吸附等温线在相对压力($P/P_0 = 0 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)范围内采集. 系统温度分别通过冰水浴(0°C)和恒温液浴(25°C)控制. 等量吸附热(Q_{st})是表征吸附质与吸附剂间相互作用强度的关键热力学参数. 基于Clausius-Clapeyron方程, 通过0与 25°C 下的

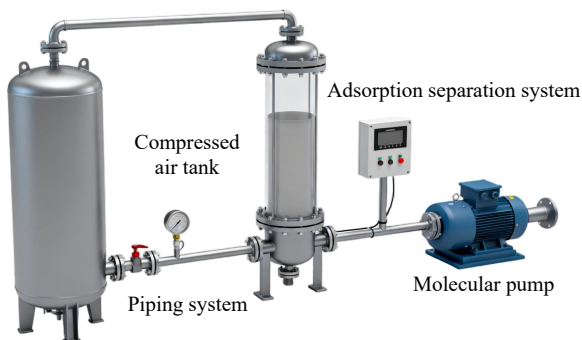


Fig. 3 Schematic diagram of gas adsorption.

单组分气体吸附等温线由式(4)计算得出:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{Q_{\text{st}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

式中, $Q_{\text{st}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 为等量吸附热, P_1 和 P_2 分别表示温度为 $T_1 (0^\circ\text{C})$ 和 $T_2 (25^\circ\text{C})$ 时的平衡吸附压力, R 为理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

为深入探究吸附剂对混合气体的分离能力, 基于理想吸附溶液理论(IAST)预测了特定组成下各组分的竞争吸附行为. 两组分间的吸附选择性(S)按下式定义:

$$S = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} \quad (5)$$

式中, S 表示吸附剂对2种气体的选择性; x_1 , x_2 和 y_1 , y_2 分别为组分1和2在吸附相和气相中的摩尔分数, 均为无量纲量.

真实流动条件下的混合气分离能力通过多组分竞争吸附穿透曲线分析仪评估. 将一定质量的膜样品装入吸附填充柱中并记录膜质量. SO_2/N_2 ($V/V = 1/99$)二元混合气穿透测试, 总流量为 $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 气流下进行, 测试温度为 0°C .

1.7 统计分析

所有实验均进行至少3次独立重复($n \geq 3$), 数据以均值 $\pm$ 标准差(SD)表示.

2 结果与讨论

2.1 LbL-APLA的形态结构演变分析

图4(a)~4(d)的SEM图像显示P-PLA纤维表面光滑, 呈三维网络分布; PDA改性后纤维直径均匀增加, 形成连续涂层; BMOF纳米晶以致密多层形式包覆纤维, 形成粗糙连续的铠甲结构, 直径分布显著拓宽. 未经PDA修饰的对照组无法

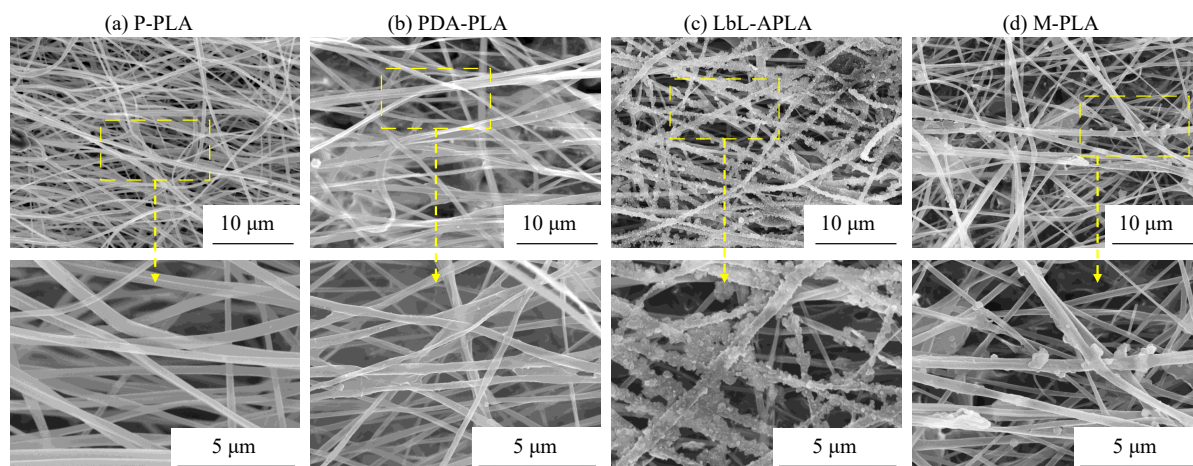
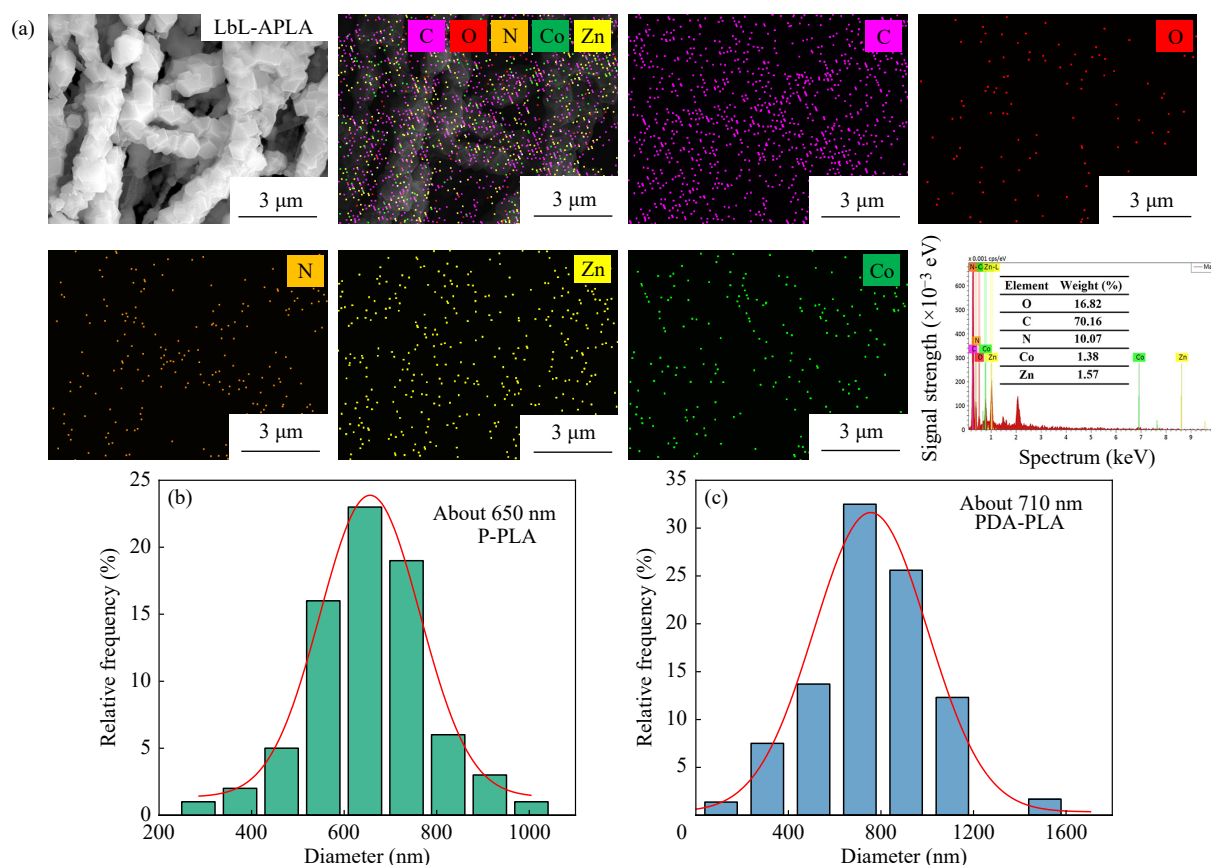


Fig. 4 SEM images of (a) P-PLA, (b) PDA-PLA, (c) LbL-APLA, and (d) M-PLA.

形成连续BMOF铠甲层. PLA分子链中的酯羰基和C—O—C结构可作为氢键受体, 与PDA的邻苯二酚羟基及胺基形成氢键网络, 同时PDA极性基团与PLA酯基间的偶极-偶极作用进一步增强界面黏附. 在BMOF原位生长阶段, PDA中的邻苯二酚氧、醌氧及胺基优先配位锚定 Zn^{2+}/Co^{2+} , 实现双金属离子在纤维表面的均匀富集, 随后2-甲基咪唑与预锚定的金属离子发生配位交换, 形成Zn/Co—N配位键, 并诱导BMOF晶核在纤维

表面异相成核与外延生长^[31].

图5(a)为LbL-APLA膜的EDS元素空间分布. 与P-PLA相比, LbL-APLA中除碳(C)和氧(O)外, 还检测到氮(N)、锌(Zn)和钴(Co)等特征元素. N元素来源于PDA涂层及BMOF中的咪唑结构, Zn与Co则来自BMOF的双金属活性位点. 各元素原子百分比分别为: C 70.16%、O 16.82%、N 10.07%、Zn 1.57%、Co 1.38%, 证实BMOF通过原位组装在PLA纤维表面形成了覆盖度高、



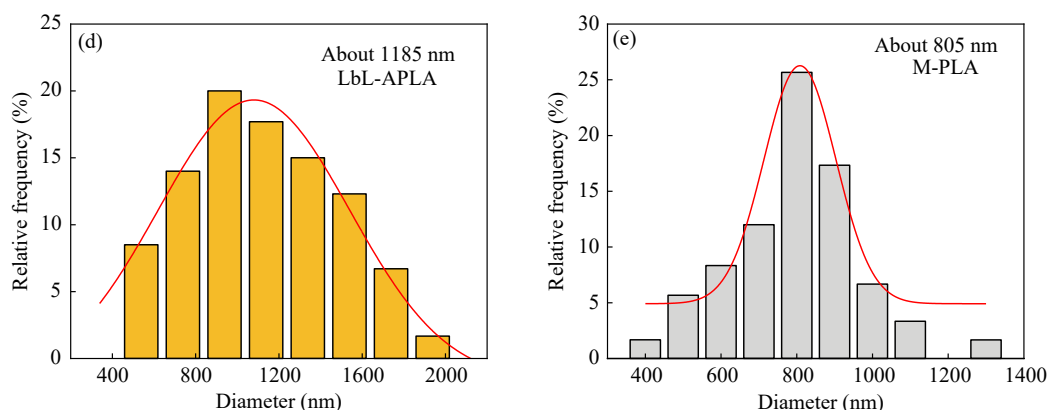


Fig. 5 (a) EDS energy spectra of LbL-APLA and fiber diameter distributions for (b) P-PLA, (c) PDA-PLA, (d) LbL-APLA, and (e) M-PLA.

分布均匀的仿生铠甲结构. 图 5(b)~5(e)显示了逐层组装过程中膜平均纤维直径的变化. P-PLA 纳米纤维平均直径约为 650 nm. 经 PDA 聚合形成均匀涂层后, 纤维平均直径增至 710 nm. LbL-APLA 膜因表面致密包覆纳米晶, 平均纤维直径达到 1185 nm. M-PLA 的纤维直径仅略有增加, 表明缺乏 BMOF 的成核与生长受限.

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征了纳纤维膜的化学结构与组成演变. 如图 6(a)~6(d)所示, P-PLA 膜在 1755 和 1453 cm^{-1} 处分别出现酯羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动和亚甲基($\text{C}-\text{H}$)弯曲振动的特征峰. 经 PDA 修饰后, PDA-PLA 在 3100~3700 cm^{-1} 范围内出现宽而强的归属于 $-\text{OH}/-\text{NH}_2$ 伸缩振动吸收带, 并在 1522 cm^{-1} 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰, 证实 PDA 成功沉积于纤维表面. LbL-APLA 谱中 1575 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动、3022 与 3190 cm^{-1} 处的芳香/脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 以及 1144 和 758 cm^{-1} 处咪唑环骨架振动的特征信号^[32]. 如图 6(e)所示, LbL-APLA 的 XRD 图谱呈现一系列尖锐且清晰的衍射峰, 在 2θ 为 7.4°、10.3°、12.6° 和 18.2° 处观察到 4 个清晰衍射峰, 分别对应 BMOF 的 (011)、(002)、(112) 和 (222) 晶面. 同时, 图谱中仍保留 PLA 的宽化非晶弥散峰, 证实 BMOF 纳米晶在 PDA 改性 PLA 纤维表面实现了原位结晶生长. 图 6(f)的 XPS 谱图显示 P-PLA 膜在 284.9 和 532.1 eV 结合能处显示 C 1s 和 O 1s 的特征峰. 经 PDA 修饰后, PDA-PLA 在 399.1 eV 处出现明显的 N 1s 峰. LbL-APLA 谱图在 1023 和 800 eV 附近出现分别归属于 Zn 2p 和 Co 2p 的特征峰^[33].

2.2 LbL-APLA 的孔隙性质与润湿性分析

图 7(a)的单轴拉伸实验显示, 随着 PDA 中间层及 BMOF 铠甲层的依次构筑, 膜的拉伸强度呈阶梯式提升: 纯 PLA 膜为 10.17 MPa, 经 PDA 修饰后增至 11.91 MPa, LbL-APLA 提高至 15.65 MPa. 该增强效应主要归因于 BMOF 铠甲层与纤维基底间形成强韧的界面结合, 有效促进应力传递与分散. 图 7(b)和 7(c)显示, LbL-APLA 膜的氮气吸附-脱附等温线呈现典型 I 型特征^[34], 在低相对压力区域吸附量急剧上升, 表明其具备以微孔为主的多级孔结构. 该膜比表面积高达 547 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 为气体分子提供了丰富的吸附位点. 进一步基于非局域密度泛函理论的孔径分布分析揭示, 材料中存在 0.56 和 1.18 nm 的双微孔体系, 分别与 SO_2 (0.36 nm) 和 CO_2 (0.33 nm) 等目标气体的动力学直径相匹配, 有利于通过分子筛分效应实现高效选择性分离. 图 7(d)所示的分子动力学模拟结果与上述实验数据高度一致, 进一步证实 BMOF 骨架中丰富的微孔结构为极端复杂恶劣环境中粉尘与毒害气体的同步滤除提供了重要的结构基础.

图 7(e)的水接触角(WCA)测试表明 P-PLA 膜的水接触角随时间缓慢下降, 经 PDA 修饰后, 表面富集的极性官能团与水分子形成强氢键作用, 构筑了具有优异水吸附与扩散能力的亲水界面, LbL-APLA 膜因表面覆盖由低表面能有机配体构成的致密 BMOF 铠甲层及其微纳粗糙结构, 使液滴处于疏水状态, 表现出显著的疏水性. 图 7(f)的动态润湿行为分析显示 P-PLA 膜在 180 s 内水接触角稳定维持在约 105°, 呈现典型疏水特性. PDA-PLA 膜则从初始的 87° 迅速变化至完全铺展, 这归因于亲水基团诱导的强极性相互作用与毛细渗透的协

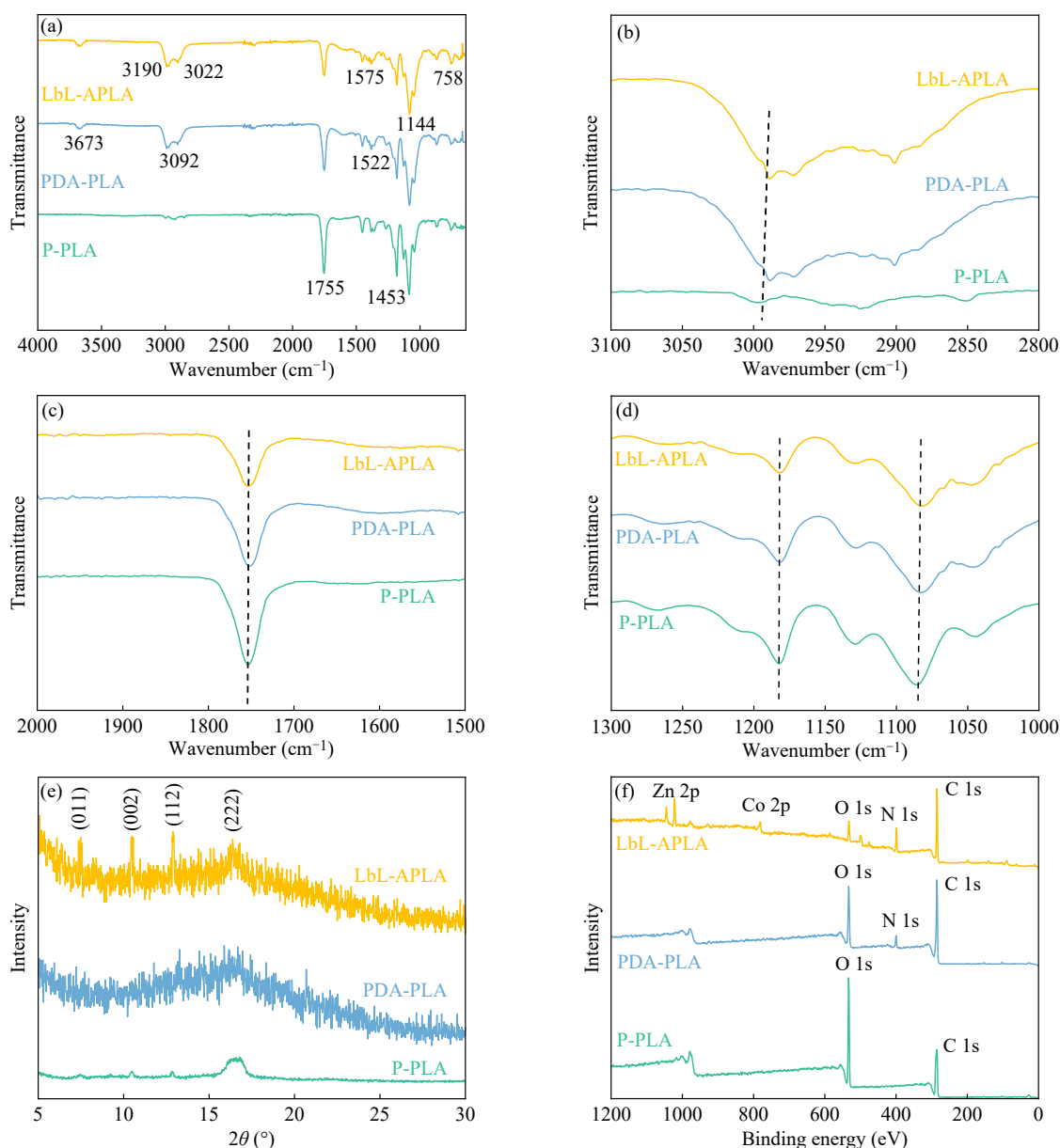


Fig. 6 FTIR spectra of P-PLA, PDA-PLA and LbL-APLA in the range of (a) 4000–650 cm^{-1} , (b) 3100–2800 cm^{-1} , (c) 2000–1500 cm^{-1} , (d) 1300–1000 cm^{-1} ; (e) XRD patterns and (f) XPS spectra of P-PLA, PDA-PLA, and LbL-APLA.

同效应. LbL-APLA膜的水接触角稳定在约 123° , 得益于仿生铠甲结构通过最大化气-液界面占比所实现的稳定液阻效应. 图7(g)显示LbL-APLA膜在125 Pa下气体渗透率达 $228 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 这得益于纤维间贯通大孔的保形性与疏水BMOF铠甲层诱导的滑移流效应, 而非孔径增大. 图7(h)显示其水汽透过率较商业样品降低42%, 主要源于表面疏水化抑制毛细凝聚, 而非孔隙填充. 2类传输遵循不同机制, 多级结构实现了高通量与低透湿的反向特性.

2.3 LbL-APLA的健康监测性能评估

图8(a)显示具有高电活性的LbL-APLA膜的

表面电位显著提高至6.8 kV, 这源于BMOF铠甲层的富电子结构通过空间电荷重构效应, 促进界面电荷的持续积累与稳定存储. 经90天环境暴露后, P-PLA与PDA-PLA膜的表面电位分别衰减至初始值的42%和58%. 相比之下, LbL-APLA膜因为致密的BMOF铠甲层作为物理屏障, 有效阻隔了环境中水分子对底层聚合物的侵蚀, 表面电位保持率达初始值的89%. 图8(b)的介电频谱显示LbL-APLA膜在宽频率范围内表现出稳定的介电响应, 其介电常数达1.95, 分别是P-PLA与PDA-PLA的1.5倍和2.3倍, 单金属M-PLA介

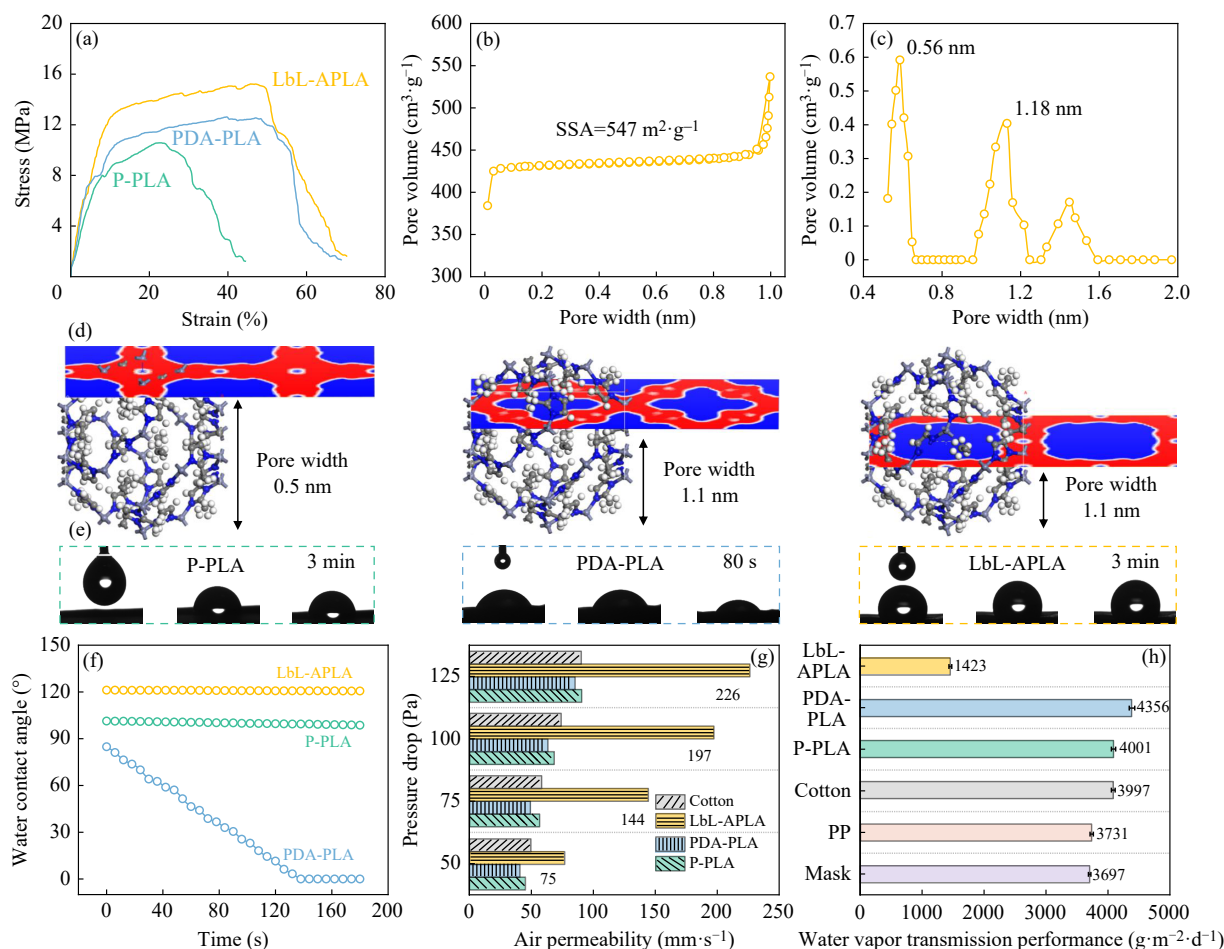


Fig. 7 (a) Strain-stress curves, (b) N₂ adsorption-desorption isotherm, (c) pore size distribution, (d) simulation of pore architecture, (e) time-dependent WCA images, (f) dynamic evolution of WCA, (g) air permeability, and (h) water vapor transmission performance of P-PLA, PDA-PLA, and LbL-APLA.

电常数为 1.66. 图 8(c) 的表面静电势 (ESP) 理论计算表明 BMOF 骨架中的金属节点与有机配体可通过调控局部电荷分布、诱导界面分子极化, 有效促进电荷分离, 从而增强膜与目标污染物之间的界面电荷相互作用^[35].

图 8(d) 的 P-PLA 膜展现出 7.9 V 的稳定开路电压, PDA-PLA 膜因表面极性官能团加速电荷复合, 电压降至 4.6 V. LbL-APLA 表面的 BMOF 功能层通过微纳粗糙结构增加有效接触面积, 通过 Zn/Co—N 配位节点和咪唑骨架增强界面极化, 并通过微孔/金属位点构建深能级电荷陷阱, 从而抑制电荷复合并延长表面电荷寿命, 其开路电压提升至 15.2 V, 短路电流和转移电荷也同步增强. 图 8(e) 证实三维导电网络与分级多孔结构的协同作用使短路电流达 78.3 nA. 图 8(f) 表明该膜兼具 6.5 nC 的高电荷转移量与良好循环稳定性, 源于 BMOF 层与纤维基底的界面效应及异质结

构对电荷分离的强化. 将 LbL-APLA 纳纤膜集成至可穿戴呼吸传感系统以实时动态监测复杂恶劣环境中作业人员生理呼吸信号. 图 8(g) 的短路电流响应与呼吸周期呈显著相关性: 吸气过程诱发显著正向电流脉冲, 呼气过程则产生负向电流峰值. 吸气驱动的气流使异质结构发生形变, 引发界面电荷分离并形成正向电流; 呼气过程中结构回弹促进逆向电荷迁移, 进而产生负向电流信号. 图 8(h) 显示, 正常呼吸模式下可诱发周期性电流振荡, 屏气状态下机械激励消失, 电流信号迅速恢复至基线水平, 体现出明确的刺激-响应关联性.

2.4 LbL-APLA 的颗粒物过滤效能评估

在动态复杂工况下高效截留超细 PM, 要求过滤介质兼具高效低阻特性. 图 9(a) 显示所有膜在低流速下对 PM_{0.3} 均表现出良好的初始截留效果. 当流速升至 85 L·min⁻¹ 时, P-PLA 与 PDA-PLA 的过滤效率骤降至约 70%, 这主要是由于高速气

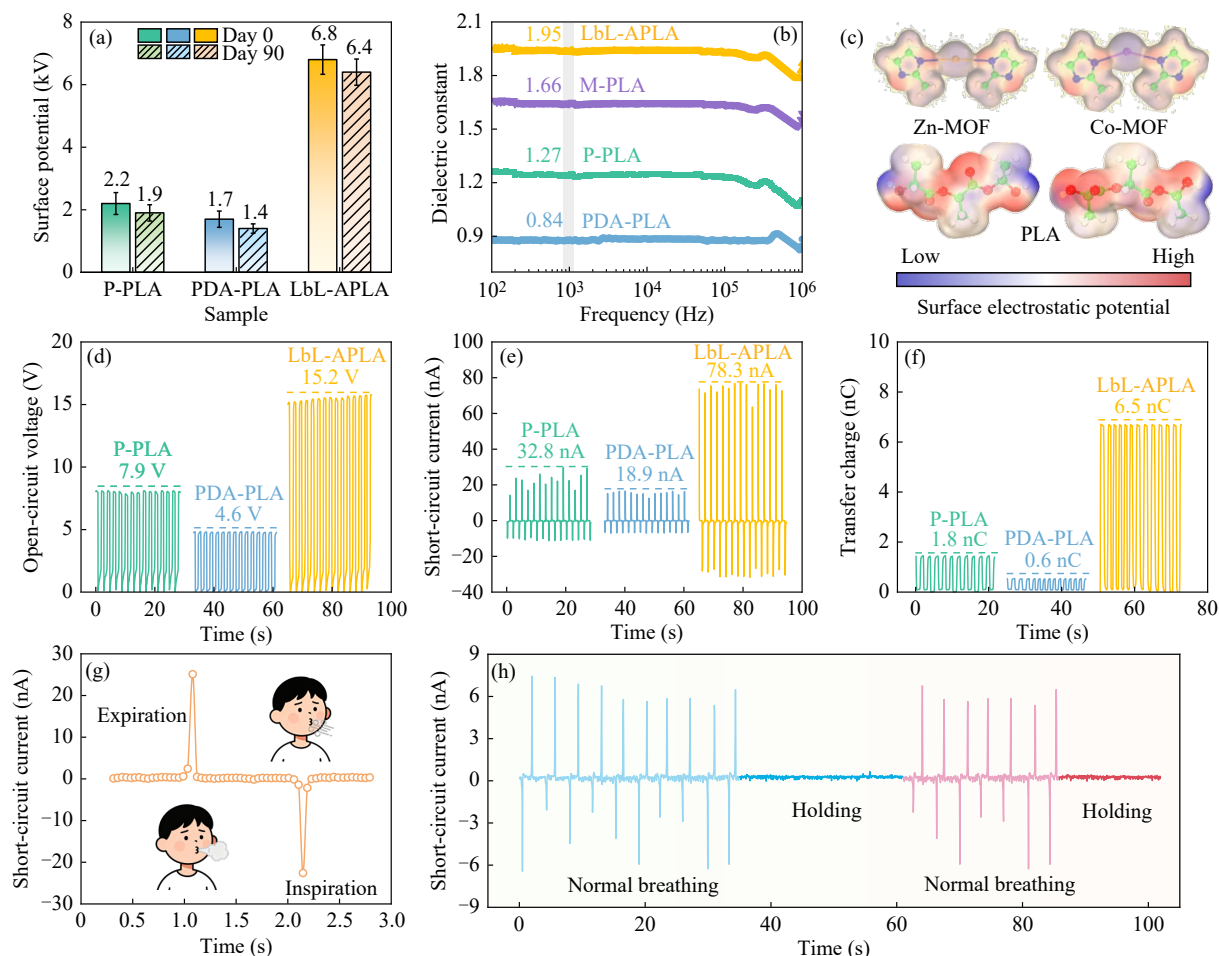


Fig. 8 (a) Surface potential, (b) dielectric constant, (c) ESP distributions, (d) open-circuit voltage, (e) short-circuit current, (f) transfer charge, (g) inspiration and expiration, and (h) respiratory signal monitoring of LbL-APLA.

流引起的惯性效应显著缩短了PM在纤维网络中的驻留时间。LbL-APLA在高流速下仍保持96%的稳定过滤效率。图9(b)显示LbL-APLA在测试流速范围内PM_{2.5}均表现出近乎完全截留的优异性能。其梯度多孔结构与连续三维纤维网络强化物理拦截，BMOF骨架的表面电荷特性通过长程静电作用提升PM捕获效率，有效抑制高流速下PM惯性穿透引发的效率衰减。图9(c)显示与常规过滤材料相比，该膜在高气流通量下压降更低。图9(d)的品质因子(QF)评估显示，LbL-APLA依托多尺度孔结构设计在强化PM捕获与优化气流渗透性间实现理想平衡，宽工况测试范围内QF值稳定。

图10(a)和10(b)显示LbL-APLA膜在32 L·min⁻¹气流下连续运行过滤效率波动控制在±1.5%以内的高效稳定PM截留能力，在测试范围内彰显优异结构稳定性与持久可靠性，这得益于梯度孔结构优化PM沉积路径，有效缓解孔道堵塞与性能

衰减。如图10(c)和10(d)所示，随着相对湿度升高，P-PLA和PDA-PLA的过滤效率明显下降，这与PLA基体吸湿后表面电荷衰减、PDA极性层吸水以及纤维间孔道局部黏附有关。相比之下，LbL-APLA在80% RH条件下仍保持94.7%的PM_{2.5}过滤效率，证实BMOF功能层和三维纳米纤维网络在测试湿度范围内能够维持较好的PM截留和气流传输能力。图10(e)显示在高浓度粉尘与高湿度耦合环境下，LbL-APLA凭借独特结构设计实现粉尘高效过滤，其作用机制为：(1) BMOF铠甲层的梯度孔结构通过微孔-介孔分布，借助分子尺寸排阻效应深度截留PM；(2) BMOF骨架的配位不饱和金属位点与表面电荷形成强静电吸附场，通过静电作用远程捕获带电粉尘；(3) PDA中间层与BMOF铠甲通过化学配位键构建定电荷传递界面，既增强潮湿环境下的结构稳定性，又通过表面电荷动态补充维持持久静电吸附能力^[36]。

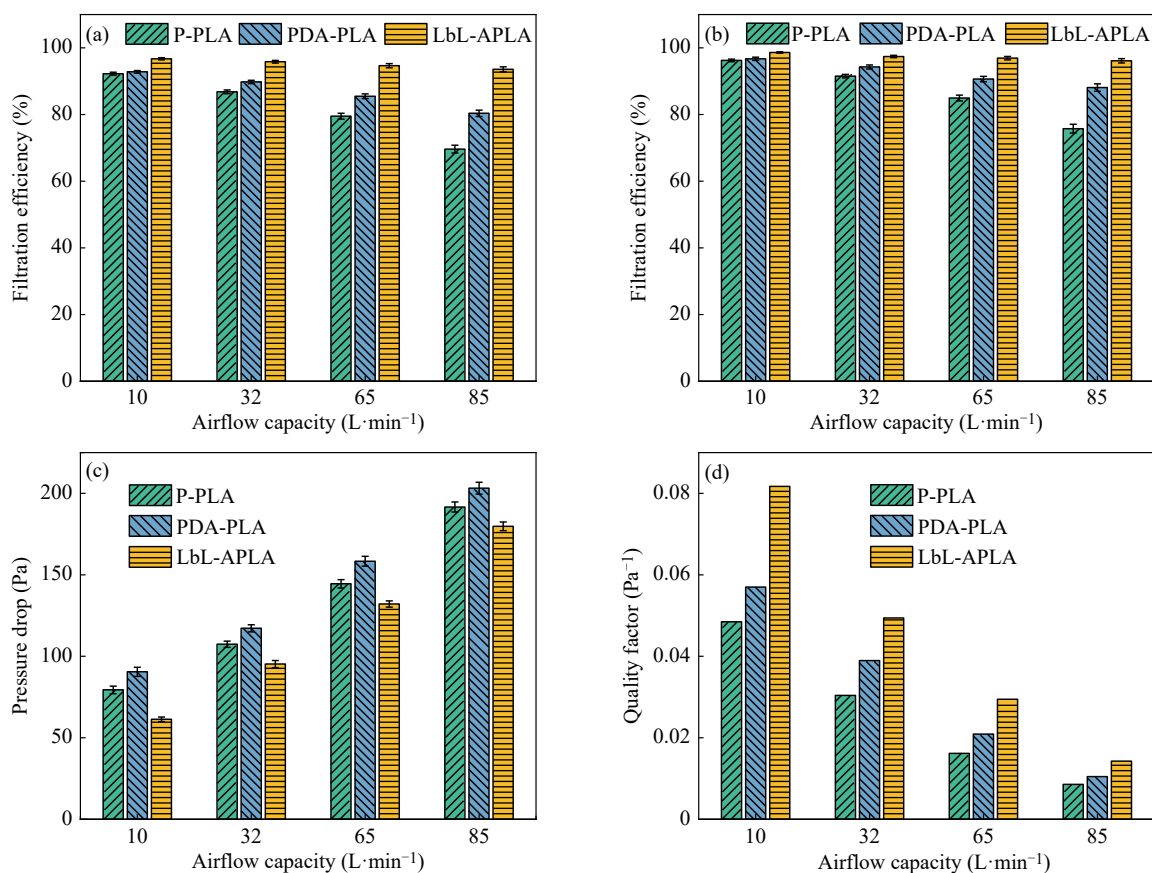
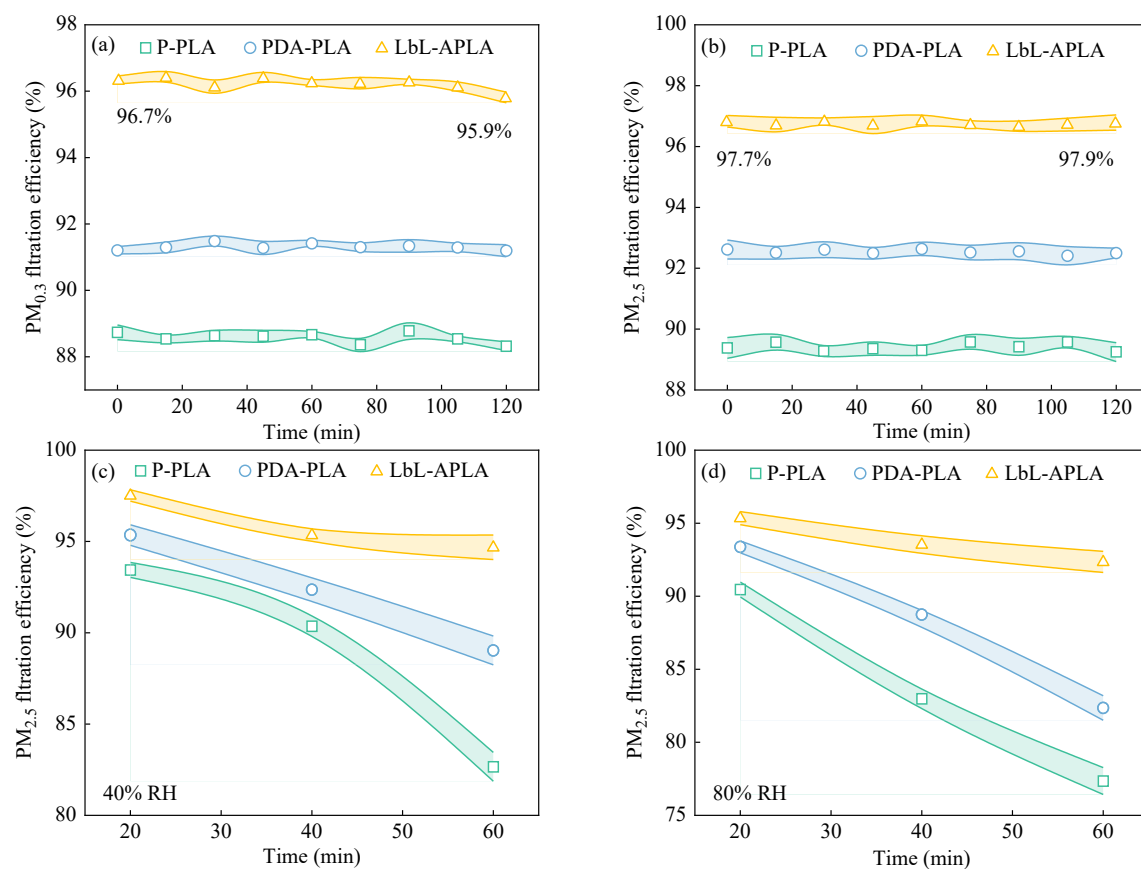


Fig. 9 (a) $PM_{0.3}$ filtration efficiency, (b) $PM_{2.5}$ filtration efficiency, (c) pressure drop, and (d) quality factor at different airflow.



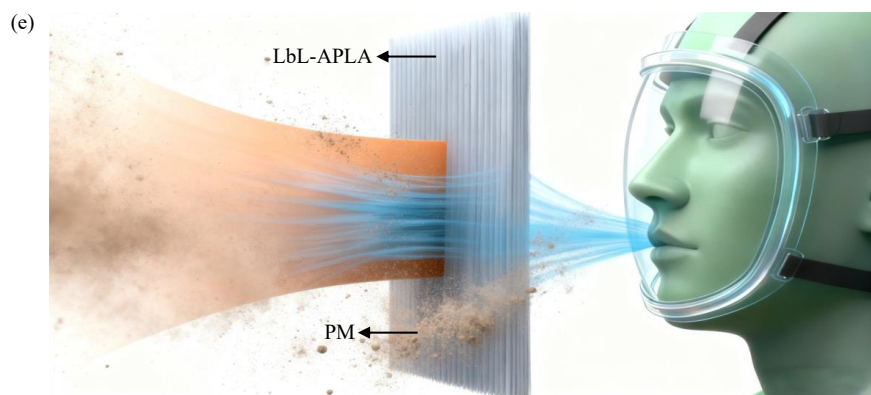
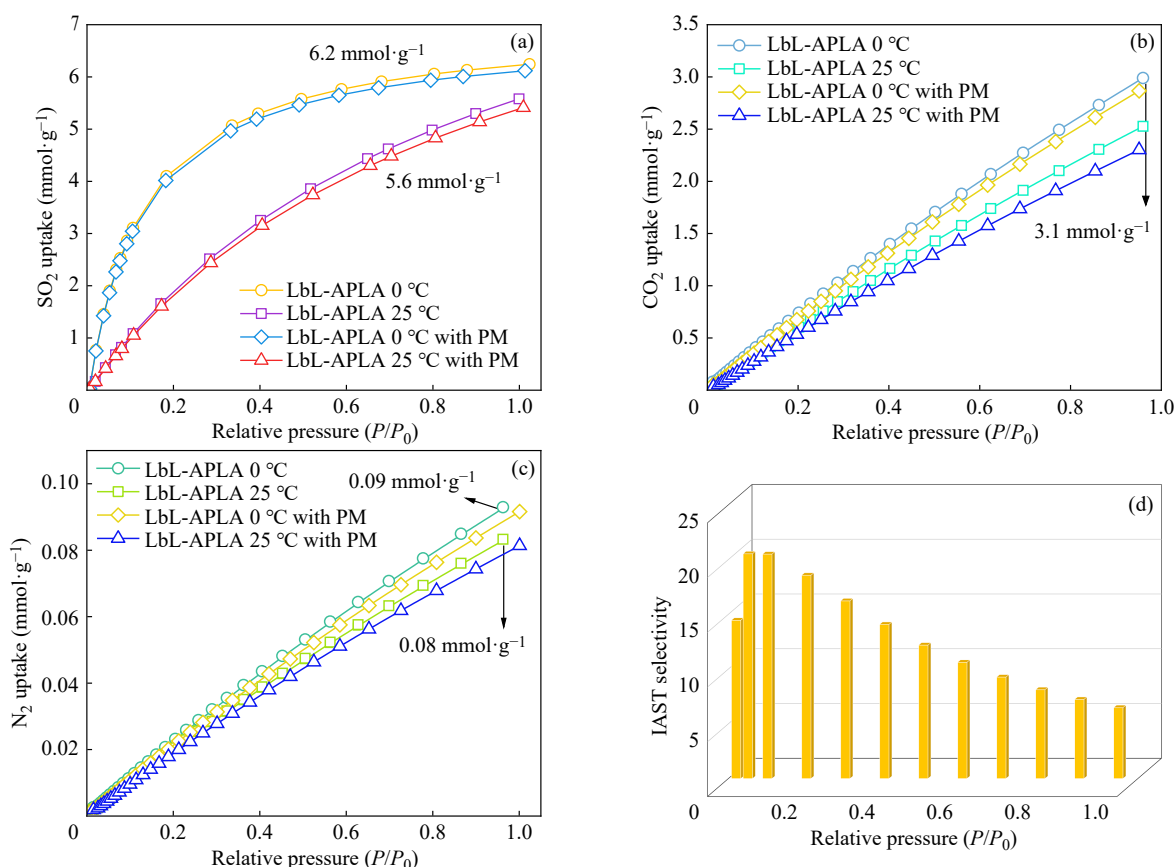


Fig. 10 Long-term (a) $\text{PM}_{0.3}$ and (b) $\text{PM}_{2.5}$ filtration efficiency of nanofibrous membranes at $32 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Filtration efficiency of $\text{PM}_{2.5}$ at a flow rate of $32 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ under (c) 40% RH and (d) 80% RH conditions; (e) Schematic illustration of air permeability of LbL-APLA.

2.5 LbL-APLA的气体吸附分离性能

为探究纳纤膜对不同气体吸附性能的调控机制，在0和25 °C下，测定 $0 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力区间内 SO_2 、 CO_2 和 N_2 的单组分吸附等温线。图11(a)和11(b)显示LbL-APLA在0 °C时对 SO_2 、 CO_2 的吸附量分别达 6.2 与 $3.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，即使在PM干扰下气体吸附容量仍未发生显著降低。优异捕集能力源于膜内BMOF纳米晶的孔隙尺寸强化气体分子物理富集，极性官能团与气体分子的偶极-

四极相互作用促进选择性吸附，两者共同提升吸附效率^[37]。温度对吸附性能的影响具有明确热力学相关性，25 °C下 SO_2 与 CO_2 吸附量均降低，与物理吸附的放热本质高度契合。图11(c)的 N_2 吸附趋势截然不同： $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下LbL-APLA对 N_2 的吸附容量仅 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，显著低于P-PLA与PDA-PLA膜。此现象归因于BMOF的分子识别功能，其孔径与 SO_2 (0.36 nm)、 CO_2 (0.33 nm)动力学直径精准匹配，对 N_2 分子则存在扩散限制



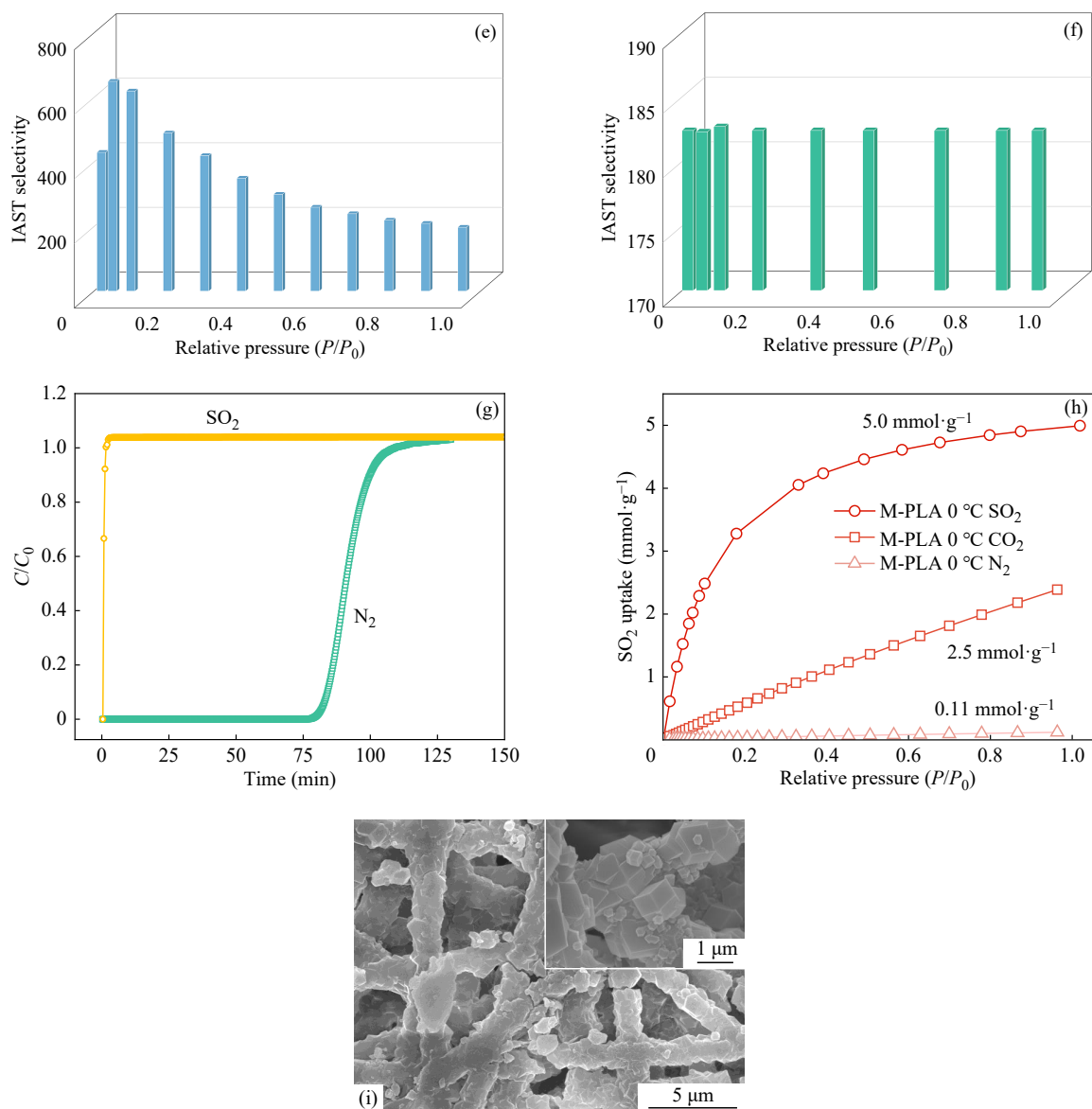


Fig. 11 (a) SO₂, (b) CO₂, and (c) N₂ adsorption isotherms of LbL-APLA with and without PM interference. IAST selectivity for (d) SO₂/N₂, (e) SO₂/CO₂, and (f) CO₂/N₂ of LbL-APLA; (g) Breakthrough curves of LbL-APLA for SO₂/N₂ binary components; (h) SO₂, CO₂, and N₂ adsorption isotherms of M-PLA at 0 °C; (i) SEM images of LbL-APLA after dynamic breakthrough experiment.

效应；而 P-PLA 与 PDA-PLA 因缺乏特异性识别位点、孔结构开放，表现出非选择性吸附特征，3 种气体吸附容量均处于较低水平。

基于 IAST 评估膜在模拟工业废气工况下的选择性分离行为。图 11(d)~11(f) 呈现了 0 °C、 1.0×10^5 Pa 条件下，LbL-APLA 对 3 类混合组分环境 (SO₂/N₂ = 1/99、SO₂/CO₂ = 1/99、CO₂/N₂ = 15/85) 的 IAST 选择性：SO₂/N₂ 体系选择性在 $P/P_0 = 0.1$ 时达峰值约 20000， 1.0×10^5 Pa 下仍维持 6480 的高水平；SO₂/CO₂ 体系选择性随相对压力升高单调递减， 1.0×10^5 Pa 下为 210；CO₂/N₂ 体系选择性则在全压力范围内保持约 182 的高稳定性。图 11(g)

显示在 SO₂/N₂ 混合气动态条件下，LbL-APLA 表现出明显延迟的 SO₂ 穿透行为，突破时间达到 83 min，动态 SO₂ 吸附容量为 $5.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与单组分平衡吸附容量相比略有降低，证实 BMOF 功能层中的微孔限域结构和双金属活性位点在流动条件下仍能够有效参与 SO₂ 捕获^[38,39]。在相同测试条件下 M-PLA 对 SO₂ 和 CO₂ 的吸附容量均降低，表明双金属位点提供了更强的极性相互作用。图 11(i) 的 SEM 图像显示，经过 SO₂ 动态穿透或饱和和吸附后，LbL-APLA 仍保持连续三维纳米纤维网络结构，BMOF 纳米晶功能层仍均匀覆盖于 PLA 纤维表面，未出现明显剥离、大片脱落、

纤维熔并或孔道塌陷。

3 结论

基于逐层自组装策略，成功构筑了兼具高表面电活性与梯度孔道结构的仿生铝甲化聚乳酸纳纤膜(LbL-APLA)。借助原位聚合与配位驱动生长，在纤维表面依次构建了聚多巴胺界面修饰层及双金属有机框架(BMOF)纳米晶铝甲层，实现了高达72.3%的纳米晶负载量、 $547 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积及丰富的配位不饱和金属活性位点。在 $85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 高流速气流条件下，该膜通过尺寸

排阻、静电吸附与分级孔道限域的多重协同机制，展现出卓越的综合性能：对超细 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率达96.7%， SO_2 吸附容量为 $6.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ， SO_2/N_2 分离选择性高达6480。此外，其优异的表面电活性与稳定的信号转导能力，为自供能健康监测与智能个体防护系统提供了新型材料平台。该工作有效破解了高粉尘负荷、高气流通量与高选择性分离之间长期存在的性能权衡难题，为复杂恶劣环境下气固多相污染物的同步深度净化开辟了基于界面铝甲化与多机制协同的新设计范式。

REFERENCES

- 1 Song, K. S.; Fritz, P. W.; Coskun, A. Porous organic polymers for CO_2 capture, separation and conversion. *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(23), 9831–9852.
- 2 Fu, D. L.; Davis, M. E. Carbon dioxide capture with zeotype materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(22), 9340–9370.
- 3 Ji, X. Z.; Huang, J. Y.; Teng, L.; Li, S. H.; Li, X.; Cai, W. L.; Chen, Z.; Lai, Y. K. Advances in particulate matter filtration: materials, performance, and application. *Green Energy Environ.*, **2023**, 8(3), 673–697.
- 4 Wang, X. J.; Ran, S. S.; Xia, H.; Shi, H.; Wu, G.; Zhang, Z. L.; Wang, C. J.; Cai, M.; Zhang, J. G.; Lin, H. L. Ambient air pollution associated with incident asthma, subsequent cardiovascular disease and death: a trajectory analysis of a national cohort. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 460, 132372.
- 5 Vilela, F.; Zhang, K.; Antonietti, M. Conjugated porous polymers for energy applications. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(7), 7819.
- 6 Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J. B.; Zhao, D. Y.; AlBahily, K.; Vinu, A. Emerging trends in porous materials for CO_2 capture and conversion. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(13), 4360–4404.
- 7 Wu, X. B.; Tu, S.; Zhang, X. Y.; Chen, X. F.; Huang, J. J.; Yao, J. Z.; Wu, Y.; Mu, B.; Li, Z.; Xia, Q. B. Mg-MOF-74@PAN nanofibrous membranes: synergistic purification of trace formaldehyde and particulate matter. *Small*, **2025**, 21(35), 2506011.
- 8 郝天煦, 张威, 王新亚, 陈明星. ZIFs改性聚丙烯熔喷空气过滤材料的制备及其性能研究. *高分子学报*, **2023**, 54(4), 509–519.
- 9 Koo, W. T.; Hong, Y.; Joung, D.; Kim, C. Surface hydration of fibrous filters by using water-absorbing metal-organic frameworks for efficient ultrafine particulate matter removal. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 446, 136710.
- 10 Hong, M.; Ma, X.; Hu, W. Y.; Zhu, C.; Dong, W.; Chen, L. M.; Qian, F. P. Self-assembling/electrostatic spraying synergistically modified PET-based fiber for highly efficient removal of airborne particulate matter and bacteria. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 362, 131725.
- 11 黄荣廷, 朱桂英, 李欣雨, 唐道远, 张勇, 王斌, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 电活性聚乳酸纳纤膜的形态调控及高效捕集 $\text{PM}_{0.3}$ 性能. *高等学校化学学报*, **2024**, 45(1), 162–171.
- 12 Bian, Y.; Niu, Z. L.; Wang, S. J.; Pan, Y.; Zhang, L.; Chen, C. Removal of size-dependent submicron particles using metal-organic framework-based nanofiber air filters. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(20), 23570–23576.
- 13 Bao, L. L.; Sun, H. X.; Zhu, Z. Q.; Liang, W. D.; Mu, P.; Zang, J. K.; Li, A. Synthesis and properties of tubular-shape conjugated microporous polymers with high purity. *Mater. Lett.*, **2016**, 178, 5–9.
- 14 李小川, 唐梦珂, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 界面立构复合化电活性聚乳酸纳纤膜的制备及高效过滤性能. *高等学校化学学报*, **2023**, 44(12), 34–42.
- 15 Lei, Y.; Zhu, Z. Q.; Sun, H. X.; Mu, P.; Liang, W. D.; Li, A. Conjugated microporous polymers bearing isocyanurate moiety as efficient antibacterial membrane and aerogels. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 248, 117020.
- 16 Wang, S. Z.; Xiong, Z. S.; Cui, M. J.; Wang, Z. H.; Xu, Y.; Yu, J.; Li, Y.; Ma, J. X.; Zhao, L.; Lei, Y. Directional anchoring of cobalt metal sites in mixed matrix membranes via interfacial covalent grafting for synchronous separation of particulate matter and CO_2 . *J. Membr. Sci.*, **2025**, 724, 123974.

- 17 李冬至, 刘巧宾, 张嘉龙, 董方, 孙艳荣, 汪少振, 张生辉, 徐欢. 可循环固碳聚合物制备及其同步捕集颗粒物机理研究. *高分子学报*, **2025**, 56(10), 1815–1827.
- 18 Mohamed, M. G.; Chen, T. C.; Kuo, S. W. Solid-state chemical transformations to enhance gas capture in benzoxazine-linked conjugated microporous polymers. *Macromolecules*, **2021**, 54(12), 5866–5877.
- 19 Tian, Z. Y.; Lei, Y.; Fan, Y. K.; Zhou, P. L.; Liu, F.; Zhu, Z. Q.; Sun, H. X.; Liang, W. D.; Li, A. Efficient capture of PM_{2.5} by intertwined tubular conjugated microporous polymer-based filters with high stability in a humid environment. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(12), 7703–7711.
- 20 Wang, X. K.; Wang, Y. T.; Lu, K. B.; Jiang, W. F.; Dai, F. N. A 3D Ba-MOF for selective adsorption of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, 32(3), 1169–1172.
- 21 Chai, B. D.; Wang, S. Z.; Li, Z.; Jiang, Y. L.; Liu, X. R.; Cui, M. J.; Yu, X.; Xu, Y.; Lei, Y.; Zhao, L. Simple synthesis of acyl coupling conjugated microporous polymers monolithic material for synergistic capture of PM and CO₂ in flue gas and process simulation. *Fuel*, **2024**, 369, 131776.
- 22 Ma, S. S.; Zhang, M. Y.; Nie, J. Y.; Tan, J. J.; Yang, B.; Song, S. X. Design of double-component metal-organic framework air filters with PM_{2.5} capture, gas adsorption and antibacterial capacities. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 203, 415–422.
- 23 Song, T.; Liu, M.; Tian, J.; Wang, S. W.; Li, Q. Effect of PLA/TiO₂/Lg filler competition and synergy on crystallization behavior, mechanics and functionality of composite foaming materials. *Polymer*, **2023**, 271, 125797.
- 24 Zhao, L.; Wang, S. Z.; Li, Z.; Jiang, Y. L.; Liu, X. R.; Ouyang, H.; Xiong, Z. S.; Guo, Y.; Li, Y.; Lei, Y. Ultra-stable hollow nanotube conjugated microporous polymer incorporating fluorenyl moieties for co-capture of PM and CO₂. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 468, 133826.
- 25 Mo, J. L.; Zhang, C. Y.; Lu, Y. X.; Liu, Y. H.; Zhang, N.; Wang, S. F.; Nie, S. X. Radial piston triboelectric nanogenerator-enhanced cellulose fiber air filter for self-powered particulate matter removal. *Nano Energy*, **2020**, 78, 105357.
- 26 Yin, L. H.; Hu, M.; Li, D. Y.; Chen, J. H.; Yuan, K.; Liu, Y. S.; Zhong, Z. X.; Xing, W. H. Multifunctional ZIF-67@SiO₂ membrane for high efficiency removal of particulate matter and toxic gases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(40), 17876–17884.
- 27 Li, Y. J.; Yuan, D.; Geng, Q.; Yang, X.; Wu, H. Z.; Xie, Y. Z.; Wang, L. M.; Ning, X.; Ming, J. F. MOF-embedded bifunctional composite nanofiber membranes with a tunable hierarchical structure for high-efficiency PM_{0.3} purification and oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(33), 39831–39843.
- 28 Ding, X. J.; Liu, Z. Y.; Zhang, Y. S.; Ye, G.; Jia, J. F.; Chen, J. Binary solvent regulated architecture of ultra-microporous hydrogen-bonded organic frameworks with tunable polarization for highly-selective gas separation. *Angew. Chem.*, **2022**, 134(13), e202116483.
- 29 Mohamed, M. G.; Ahmed, M. M. M.; Du, W. T.; Kuo, S. W. Meso/microporous carbons from conjugated hyper-crosslinked polymers based on tetraphenylethene for high-performance CO₂ capture and supercapacitor. *Molecules*, **2021**, 26(3), 738.
- 30 Zhang, J. X.; Gong, S. B.; Wang, C. C.; Jeong, D. Y.; Wang, Z. L.; Ren, K. L. Biodegradable electrospun poly(lactic acid) nanofibers for effective PM_{2.5} removal. *Macromol. Mater. Eng.*, **2019**, 304(10), 1900259.
- 31 Xu, Y.; Sun, H. B.; Li, W. W.; Lin, Y. F.; Balestra, F.; Ghibaud, G.; Noh, Y. Y. Exploring the charge transport in conjugated polymers. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(41), 1702729.
- 32 Wang, S. Z.; He, X. J.; Gao, J. L.; Huang, Z.; Wu, Q. M.; Chen, X. Y.; Liu, H.; Gao, J. F.; Xu, H. Atomic-level nanoconfinement strategy for self-standing permselective membranes enabling precise recognition of CO₂ in multiphase pollutants. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(25), e21019.
- 33 Wang, S. Z.; He, X. J.; Huang, Z.; Gao, J. L.; Wang, X. L.; Li, X. P.; Chen, X. Y.; Shi, B. B.; Li, H. G.; Fan, M. B.; Yang, S. G.; Gao, J. F.; Xu, H. Bioinspired dual-scale heterointerfaces engineering strategy to microclimate-regulating meta-fabrics toward multimodal self-adaptive personal thermal-moisture management. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(26), e25521.
- 34 Li, Y. B.; Wang, X.; Zhang, H.; He, L.; Huang, J. L.; Wei, W. J.; Yuan, Z.; Xiong, Z. L.; Chen, H. D.; Xiang, S. C.; Chen, B. L.; Zhang, Z. J. A microporous hydrogen bonded organic framework for highly selective separation of carbon dioxide over acetylene. *Angew. Chem Int. Ed.*, **2023**, 62(39), e202311419.
- 35 Cheng, Y.; Li, L. K.; He, W. J.; Chen, W.; Deng, G. F.; Song, Y. F. Seeds embedded epitaxial growth strategy for PAN@LDH membrane with Mortise-Tenon structure as efficient adsorbent for particulate matter capture. *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, 263, 118312.
- 36 Kang, S.; Lee, H.; Kim, S. C.; Chen, D. R.; Pui, D. Y. H. Modeling of fibrous filter media for ultrafine particle filtration. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 209, 461–469.

- 37 Lee, J.; Jung, S.; Park, H.; Kim, J. Bifunctional ZIF-8 grown webs for advanced filtration of particulate and gaseous matters: effect of charging process on the electrostatic capture of nanoparticles and sulfur dioxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(42), 50401–50410.
- 38 Kim, M.; Yang, E.; Liang, Y. J.; Kim, S.; Byun, J.; Kim, H.; Choi, H. Rational design of a necklace-like ZIF-67/poly(vinylidene fluoride) electrospun nanofiber hybrid membrane for simultaneous removal of PM_{0.3} and SO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(12), 15348–15361.
- 39 Gao, Q.; Gan, J.; Wang, P. X.; Huang, Y. X.; Zhang, D. H.; Yu, W. J. Bio-inspired hierarchical bamboo-based air filters for efficient removal of particulate matter and toxic gases. *Exploration*, **2025**, 5, 20240012.

Research Article

Multiple-active-interface-directed Metal-organic framework Functionalization of Poly(lactic acid) Nanofibers for Gas-Solid Separation

Qiao-bin Liu¹, Yong-peng Chi¹, Lu Sun¹, Dong-zhi Li¹, Jun-mei Fan¹, Shao-zhen Wang²,

Yu-zhen Hou^{2,3*}, Xiao-peng Li⁴, Wu-lin Shang⁵, Ming-feng Luo⁵, Long-chao Zhu⁵,

Kun Yu⁶, Meng-bao Fan⁷, Meng Zhou^{8*}, Huan Xu³

(¹School of Materials Science and Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering,

Hebei Provincial Key Laboratory of Thermal Protection Materials, Langfang 065000)

(²School of Safety Engineering, ³School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

(⁴State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Beijing 102205)

(⁵Lianyungang Shenying Composite Materials Technology Co., Ltd., Lianyungang 222069)

(⁶School of Information and Control Engineering, ⁷School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

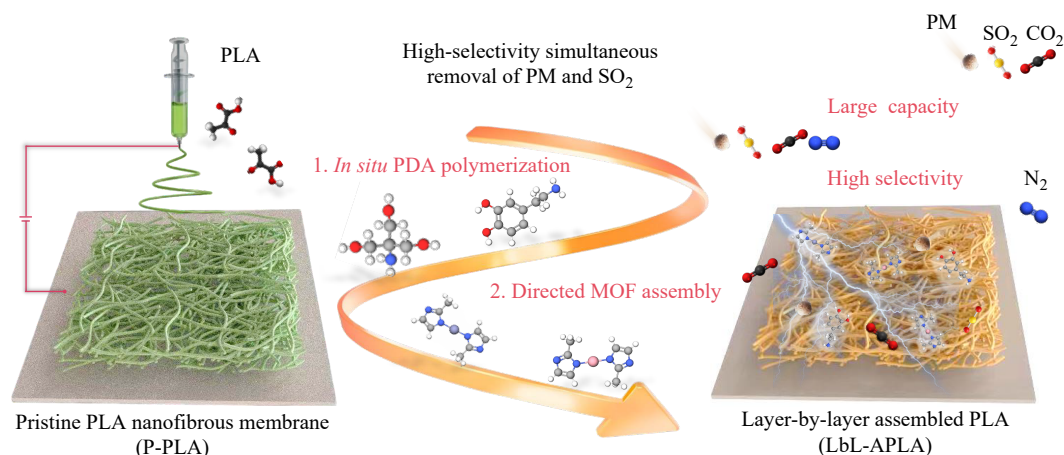
(⁸Department of Oral and Maxillofacial Surgery, The Affiliated Stomatological Hospital of Xuzhou Medical University, Xuzhou 221001)

Abstract Achieving the simultaneous removal of gas-solid pollutants composed of respirable particulate matter (PM) and toxic gases under harsh high-flow operating conditions remains a key technical bottleneck in personal protection and environmental remediation. In confined occupational environments, PM frequently coexists with sulfur dioxide (SO₂). However, many reported materials suffer from insufficient structural stability, poor interfacial compatibility, and limited selectivity under high-throughput and high-humidity conditions, thereby necessitating the development of multifunctionally integrated separation materials. Herein, a layer-by-layer self-assembly strategy was employed to construct a biomimetic armor-functionalized poly(lactic acid) nanofibrous membrane (LbL-APLA). Specifically, the membrane featured a polydopamine interlayer and *in situ* coordination-grown bimetallic metal-organic framework (BMOF) nanocrystals successively assembled onto the fiber surfaces. This hierarchical architecture imparted the composite membrane with an exceptionally high nanocrystal loading (72.3%), a large specific surface area (547 m²·g⁻¹), and a high density of coordinatively unsaturated metal sites. To evaluate its performance under realistic conditions, tests were conducted under simulated high-velocity airflow (85 L·min⁻¹). Exploiting the synergistic mechanisms of size exclusion, electrostatic attraction, and graded pore confinement, the membrane attained an ultrafine PM_{0.3} removal efficiency of 96.7%, a high SO₂ uptake of 6.2 mmol·g⁻¹, and an outstanding SO₂/N₂ IAST selectivity of 6480 in a mixed gas stream. In addition, the high surface electroactivity and signal transduction capability of the multifunctional membrane provided a versatile material platform for self-powered health-monitoring systems, thereby addressing the long-standing trade-off

* Corresponding authors: Yu-zhen Hou, E-mail: houyuzhen@cumt.edu.cn

Meng Zhou, E-mail: drzhoumeng87@126.com

among high dust tolerance, high gas permeability, and selective molecular recognition under complex operating conditions. This study offers a new structural design paradigm and reliable technical support for the development of next-generation integrated air-purification systems and intelligent environmental materials.



Keywords Multiple active interfaces; Metal-organic framework functionalization; Poly(lactic acid) nanofiber; Particulate matter filtration; Selective separation