

# 醋酸纤维素/聚乙烯吡咯烷酮/钴基金属有机骨架纳米纤维膜的性能研究

陶倩蓝<sup>1</sup>, 胡旋<sup>1</sup>, 李琳琳<sup>1,2\*</sup>, 陈敏敏<sup>3</sup>

(1.合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009;  
2.合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽合肥 230009;  
3.巢湖学院生物与环境工程学院, 安徽合肥 238024)

**摘要:**以醋酸纤维素(CA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为基质(CP),对钴基金属有机骨架(Co-MOF)进行封装,构建了比色活性纳米纤维膜 CP/Co-MOF。结果表明,Co-MOF通过氢键作用分散在基质中,增加纤维直径及其疏水性,对热稳定性影响不大;Co-MOF赋予纤维膜良好的抗菌活性;目标纤维膜 CP/Co-MOF27对多种气体(EtOH、NH<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S)比色响应灵敏,呈现出肉眼可辨识的颜色变化;CP/Co-MOF纳米纤维膜在食品新鲜度保持和实时监测方面具有很大应用潜力。

**关键词:**醋酸纤维素;钴基金属有机骨架;静电纺丝;抗菌活性;比色响应

中图分类号:TS206

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0147-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.027

## Properties of cellulose acetate/polyvinylpyrrolidone/cobalt-based metal-organic framework nanofiber membrane

TAO Qian-lan<sup>1</sup>, HU Xuan<sup>1</sup>, LI Lin-lin<sup>1,2\*</sup>, CHEN Min-min<sup>3</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;  
2.School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;  
3.School of Biological and Environmental Engineering, Chaohu University, Hefei 238024, China)

**Abstract:** Cellulose acetate (CA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) are used as matrix (CP) to encapsulate cobalt-based metal-organic framework (Co-MOF) to prepare CP/Co-MOF, a colorimetric active nanofiber membrane, through using electrospinning technology. It is shown by results that Co-MOF disperses in the matrix through hydrogen bonding, increasing the diameter of the fiber, enhancing its hydrophobicity, with little impact on its thermal stability. In addition, Co-MOF endows the membrane with good antibacterial activity. CP/Co-MOF27, the target fiber membrane, exhibits sensitive colorimetric response to various gases (EtOH, NH<sub>3</sub>, and NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S) with visual color changes. These results indicate that CP/Co-MOF nanofiber membrane has great potential for application in maintaining food freshness and real-time monitoring.

**Key words:** cellulose acetate; cobalt-based metal-organic framework; electrospinning; antibacterial activity; colorimetric response

近年来,随着人们生活水平的提高,对食品质量和安全提出了更高的要求,推动了食品包装材料的发展。目前,基于生物聚合物的智能活性包装已成为研究的热点<sup>[1]</sup>。相比传统包装材料对食品的被动保护,智能活性包装材料可以主动与食品包装环境相互作用,并向消费者和生产商提供食品包装内部的信息,帮助判断食品的安全性。同时,由于传统包装材料多采用石油基材料,易对环境造成污染,而新型包装材料更多采用可降解的生物聚合物作为基材<sup>[2-4]</sup>。

在生物聚合物中,醋酸纤维素(CA)具有成本效益、热塑性、生物相容性、良好的光学透明性和机械刚性等优点,是最具发展前景的材料之一,广泛用于食品包装领域<sup>[5]</sup>。然而,CA的柔韧性和延展性较低、水蒸气阻隔与紫外线屏蔽性能较差以及抗菌性能缺乏等缺点大大限制了其在食品包装领域的应用<sup>[6]</sup>。为克服这一缺陷,可以通过与其他聚合物共混或负载活性物质<sup>[7-8]</sup>。

金属有机骨架材料(MOF)是通过金属离子和有机配体的自组装而形成的结晶杂化多孔配位材

收稿日期:2024-05-16;修回日期:2025-01-03

基金项目:安徽省自然科学基金(2108085QC147);合肥工业大学资助项目(JZ2024HGQB0095)

作者简介:陶倩蓝(1999-),女,硕士生,研究方向为化学生物学,tql2021@163.com;李琳琳(1992-),女,博士生,研究方向为食品贮藏与保鲜,通讯联系人,15255176169@189.cn。

料<sup>[9]</sup>。由于 MOF 易于合成、比表面积大、稳定性高、适应性强,在抗菌<sup>[10]</sup>、气体吸附<sup>[11]</sup>、传感器检测<sup>[12]</sup>等领域具有潜在的应用前景而受到广泛关注。笔者以醋酸纤维素(CA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为基质(CP),采用静电纺丝技术对钴基金属有机骨架(Co-MOF)封装,构建出比色活性纳米纤维膜 CP/Co-MOF。考察 Co-MOF 的加入对纳米纤维膜形貌、热稳定性、表面疏水性以及抗菌性能的影响,并评估了纳米纤维膜对 EtOH、NH<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 气体的比色响应及可逆性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

乙酸钴四水合物 [Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99.5%]、钴氰化钾(K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], 99%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均  $M_w$  24 000)、醋酸纤维素(CA, 乙酰基质量分数为 39.8%, 羟基质量分数为 3.5%,  $M_n$  46 000)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和硫代乙酰胺(TAA, ≥98.0%), 上海阿拉丁化学试剂有限公司生产; 丙酮、无水乙醇(EtOH)、氨水(NH<sub>3</sub>), 上海国药化学试剂有限公司生产; 大肠杆菌(*E. coli*, BNCC 133264)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, BNCC 186335), 北京 BeNa 菌种保藏中心。本实验采用去离子水。所有试剂均未经纯化处理。

### 1.2 Co-MOF 的制备

在室温下,将 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(1.12 g)和 K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>](0.8 g)与 PVP(9.0 g)分别溶解在 100 mL 水中,获得 A 和 B 的 2 种溶液。随后,在 25℃ 搅拌下,将溶液 A 缓慢加入溶液 B 中形成红色胶体溶液。静置 24 h 后过滤溶液。用去离子水清洗收集的 Co-MOF,然后在 60℃ 下干燥 24 h。

### 1.3 纳米纤维膜的制备

以质量比为 2:1 的丙酮/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂<sup>[13]</sup>,向其中加入 CA/PVP(质量比为 7:3),制备出质量分数为 15% 的纺丝溶液。另外,向纺丝溶液中分别加入 0%、9%、18% 和 27% 的 Co-MOF,在 25℃ 下搅拌 6 h。静电纺丝参数如下:针头规格 22 号,温度为 25℃,相对湿度为 50%,纺丝溶液进料速率为 0.5 mL/h,施加电压为 13 kV,针尖与收集器的距离为 13 cm。相应的膜记为 CP、CP/Co-MOF9、CP/Co-MOF18 和 CP/Co-MOF27。

### 1.4 纳米纤维膜的形貌与结构表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 500, 德国)分析 CP 和 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的形貌;

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX2500VL/PC, 日本)分析 Co-MOF、CP 和 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的晶体结构;利用红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet Nicolet 6700, 美国)分析 Co-MOF、CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的相互作用。

### 1.5 纳米纤维膜的热稳定性

采用热分析仪(STA, Netzsch STA449F3, 德国)在 N<sub>2</sub> 气氛下(加热速率:10℃/min)对 CP/Co-MOF 纳米纤维膜进行热稳定性测试。

### 1.6 纳米纤维膜的水接触角

采用水接触角测试仪(JC2000C1, 中国)测量 CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的水接触角(WCA)。

### 1.7 纳米纤维膜的抗菌性能

选用大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)作为测试细菌,评估复合纤维膜的抗菌活性。将菌株在 LB 培养基中振荡(37℃、200 r/min)培养过夜,并稀释至 10<sup>6</sup> CFU/mL。随后,将 CP/Co-MOF 膜(0.5 g)与 100 mL 细菌溶液在振荡(37℃、200 r/min)下孵育。其中,用具有 CP 膜的细菌悬浮液作为对照组。在孵育过程中,以 4 h 的间隔测量 600 nm 处的溶液光密度(OD<sub>600</sub>),计算抗菌效率(AE):

$$AE(\%) = (1 - OD_{600}^S / OD_{600}^{Ctrl}) \times 100 \quad (1)$$

其中:OD<sub>600</sub><sup>Ctrl</sup>和 OD<sub>600</sub><sup>S</sup>分别表示对照组和实验组在时间 *t* 时的 OD<sub>600</sub> 值。

### 1.8 纳米纤维膜的比色响应及可逆性

研究了 CP/Co-MOF27 纳米纤维膜对无水乙醇(EtOH)、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 和 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 的比色响应及可逆性。分别将 CP/Co-MOF27 纤维膜暴露于 EtOH(99.9%)、挥发性氨(5%)、H<sub>2</sub>S(约 4.27 mg/L,来源于 TAA 在水中的溶解)和挥发性氨(5%) + H<sub>2</sub>S(~4.27 mg/L)环境中,待颜色稳定后,将其暴露于空气环境中,观察颜色变化是否可逆。用数码相机(D7000, 尼康)拍摄颜色变化,并用 Photoshop 软件进行分析,以确定 *L*(亮度)、*a*(红色/绿色, +/-)和 *b*(黄色/蓝色, +/-)的颜色参数。总色差(Δ*E*)的计算式为:

$$\Delta E = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{0.5} \quad (2)$$

其中:*L*<sub>0</sub>、*a*<sub>0</sub> 和 *b*<sub>0</sub> 表示样本的初始颜色值。

### 1.9 统计分析

所有实验均重复 3 次,用(平均值±方差)的形式表示实验结果。用 SPSS 软件评价数据间是否具有显著性差异。当 *p*<0.05 时,表示数据间存在显著性差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维膜的形貌与结构表征

纳米纤维膜的 SEM 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,纳米纤维 CP 呈圆柱状,形貌光滑均匀,没有串珠,平均直径约为 300 nm。随着 Co-MOF 浓度的增加,CP 纤维仍呈圆柱状,但纤维表面的 Co-MOF 明显增加,纤维直径也因 Co-MOF 与 CP 之间的相互作用逐渐变大。

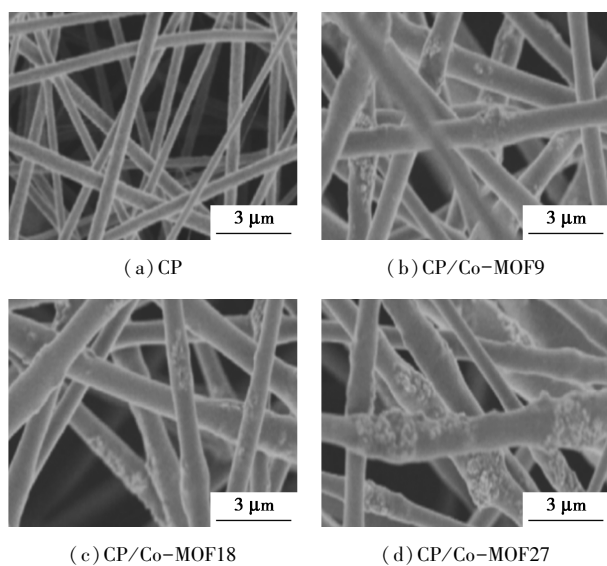
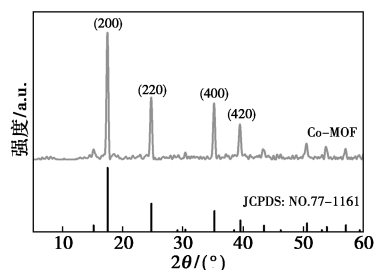
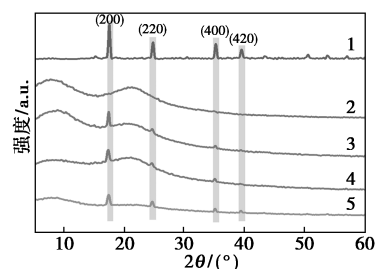


图 1 纳米纤维膜的 SEM 图

Co-MOF、CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,Co-MOF 在  $2\theta$  为  $17.4^\circ$ 、 $24.6^\circ$ 、 $35.2^\circ$  和  $39.5^\circ$  处呈现出特征衍射峰,分别对应于 (200)、(220)、(400) 和 (420) 晶面<sup>[14]</sup>。这与标准卡片 (JCPDS No. 77-1161) 相对应,证实了立方  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  的成功制备。从图 2(b)中可以看出,与 Co-MOF 的特征衍射峰相比,CP/Co-MOF 复合纤维膜呈现出其所有的特征衍射峰,表明 Co-MOF 在掺入纤维基质后其晶体结构保持良好。由于 CA 的半结晶结构<sup>[15]</sup>,CP 膜在  $2\theta$  为  $8.0^\circ$  和  $20.9^\circ$  处呈现 2 个宽衍射峰。值得注意的是,随着 Co-MOF 含量的增加,这 2 个峰



(a) Co-MOF

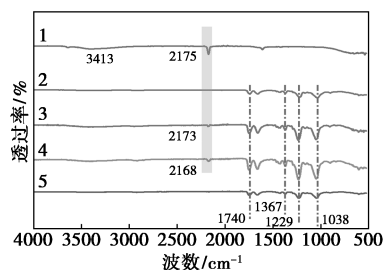


1—Co-MOF;2—CP;3—CP/Co-MOF9;4—CP/Co-MOF18;  
5—CP/Co-MOF27  
(b) CP 及 CP/Co-MOF

图 2 纳米纤维膜的 XRD 图谱

逐渐减弱。这是因为结晶受到了 Co-MOF 和 CP 之间形成的氢键相互作用的干扰。

Co-MOF、CP 和 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,对于 Co-MOF,  $2175\text{ cm}^{-1}$  和  $3413\text{ cm}^{-1}$  处对应于  $\text{Co}^{2+}$ — $\text{CN}$ — $\text{Co}^{3+}$  中的—CN 伸缩振动和 Co-MOF 中结合水的—OH 伸缩振动<sup>[16]</sup>。在 CP 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图中,由于加入 PVP 的含量较少,主要观察到的是 CA 的特征吸收峰。其在  $1740$ 、 $1367$ 、 $1229\text{ cm}^{-1}$  和  $1038\text{ cm}^{-1}$  处对应于  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动、— $\text{CH}_3$  对称弯曲振动、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的不对称和对称伸缩振动<sup>[17]</sup>。CP/Co-MOF 纤维膜呈现出所有的特征吸收峰。其中,  $2175\text{ cm}^{-1}$  处对应于 Co-MOF 的—CN 特征振动峰,证实了 Co-MOF 存在于 CP 基体中。由于 Co-MOF 质量分数过低,CP/Co-MOF9 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图上没有 Co-MOF 的特征峰出现。此外,—CN 特征振动峰向低波数偏移,由  $2175\text{ cm}^{-1}$  (Co-MOF)  $\rightarrow$   $2173\text{ cm}^{-1}$  (CP/Co-MOF18)  $\rightarrow$   $2168\text{ cm}^{-1}$  (CP/Co-MOF27),表明他们之间形成了氢键<sup>[18]</sup>。



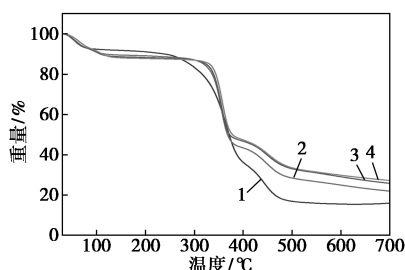
1—Co-MOF;2—CP/Co-MOF9;3—CP/Co-MOF18;  
4—CP/Co-MOF27;5—CP

图 3 Co-MOF、CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图

### 2.2 纳米纤维膜的热稳定性

CP/Co-MOF 纳米纤维膜的热重 (TG) 曲线如

图 4 所示。从图 4 中可以看出,温度从室温升至 100℃时,纳米纤维膜有少量的质量损失,这主要与样品中的溶剂蒸发有关<sup>[19]</sup>;温度升到 255℃时, TG 曲线急剧下降,表明纳米纤维膜已经进入热分解阶段;515℃ 时,热分解阶段结束,开始进入碳化阶段<sup>[20]</sup>。值得注意的是,Co-MOF 的加入对 CP 纳米纤维膜的热稳定影响并不明显。这是由于 CP 在复合纤维膜的成分中仍占主导地位,少量 Co-MOF 的加入对纤维膜的热稳定性影响不大。



1—CP;2—CP/Co-MOF9;3—CP/Co-MOF18;4—CP/Co-MOF27

图 4 CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的热重曲线

### 2.3 纳米纤维膜的水接触角

水接触角 (WCA) 可用来评估膜的亲疏水性。CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的水接触角测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,CP 纤维膜的 WCA 为  $(100 \pm 3.01)^\circ$ , 表明其具有一定的疏水性。Co-MOF 的存在使得纳米纤维膜的 WCA 从  $(112 \pm 3.71)^\circ$  增加到  $(134 \pm 6.61)^\circ$  (CP/Co-MOF9  $\rightarrow$  CP/Co-MOF27), 这与 Co-MOF 的掺入增加了纤维的粗糙度有关<sup>[21]</sup>。

表 1 CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜的水接触角

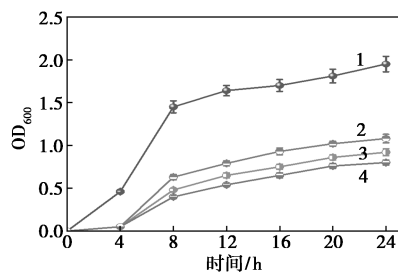
样品	WCA/(°)	样品	WCA/(°)
CP	$100.2 \pm 3.01$	CP/Co-MOF18	$128.66 \pm 3.89$
CP/Co-MOF9	$112.44 \pm 3.71$	CP/Co-MOF27	$134.03 \pm 6.61$

注:不同的字母表示显著差异,  $p < 0.05$ 。

### 2.4 纳米纤维膜的抗菌性能

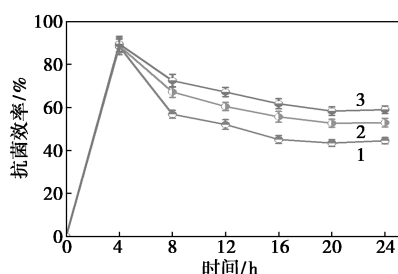
CP 及 CP/Co-MOF 纳米纤维膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌效果如图 5 所示。从图 5(a) 和图 5(c) 中可以看出,对照组的 2 种细菌生长过程有相似的变化趋势,均可分为 3 个动态阶段(滞后、指数、稳定)。在暴露于 CP/Co-MOF 纳米纤维后,细菌生长和抗菌效率(AE)也呈现出类似的变化趋势。值得注意的是,CP/Co-MOF 的抗菌活性与加入 Co-MOF 质量分数呈正相关。其中,CP/Co-MOF27 纳米纤维膜的 AE 最高,其对 *E. coli* 的 AE 为  $(58.94 \pm 1.77)\%$ , 对 *S. aureus* 的 AE 为  $(69.11 \pm 2.45)\%$ 。纤

维膜的抗菌活性与释放的钴离子有关。钴离子能够破坏细菌细胞膜,进而致细菌死亡<sup>[22-23]</sup>。此外,在同等条件下,对 *S. aureus* 的 AE 都高于 *E. coli*。这种差异与 2 种细菌不同的细胞结构有关<sup>[24]</sup>。



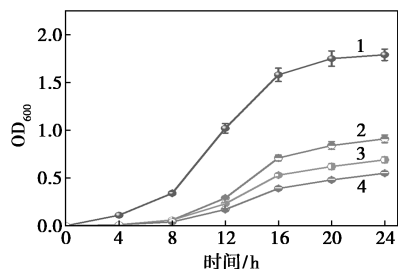
1—Control;2—CP/Co-MOF9;3—CP/Co-MOF18;4—CP/Co-MOF27

(a) 暴露于 CP/Co-MOF 后的 *E. coli* 生长曲线



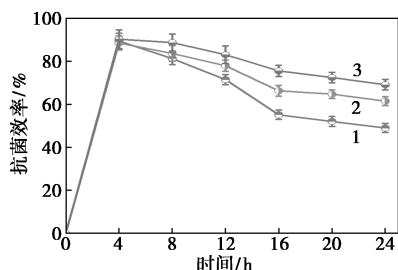
1—CP/Co-MOF9;2—CP/Co-MOF18;3—CP/Co-MOF27

(b) CP/Co-MOF 对 *E. coli* 的抗菌效率



1—Control;2—CP/Co-MOF9;3—CP/Co-MOF18;4—CP/Co-MOF27

(c) 暴露于 CP/Co-MOF 后的 *S. aureus* 生长曲线



1—CP/Co-MOF9;2—CP/Co-MOF18;3—CP/Co-MOF27

(d) CP/Co-MOF 对 *S. aureus* 的抗菌效率

图 5 暴露于 CP/Co-MOF 后的细菌生长曲线及抗菌效率

### 2.5 纳米纤维膜的比色响应及可逆性

选择 CP/Co-MOF27 纳米纤维膜进行比色响应测试,其比色响应结果如表 2~表 4 所示。从表 2~

表4中可以看出,纤维膜暴露于EtOH后,在60 min内的颜色由淡粉色→蓝紫色→淡蓝色(具体颜色参数可见表2)。暴露于挥发性氨后,在20 min内由淡粉色向肉粉色变化。这2种比色现象均可以实现可

逆,表明纤维膜的比色响应具有可逆性。而纤维膜暴露于H<sub>2</sub>S后,无颜色变化。但暴露于NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S后,在120 min内由淡粉色→浅灰色→深灰色(具体颜色参数可见表4),且纤维膜颜色不可逆。

表2 CP/Co-MOF27 纳米纤维膜对 EtOH 比色响应的颜色参数

Condition	Air		EtOH				Air		EtOH		
时间/min	0(0)	5	10	30	60(0)	3(0)	5	10	30	60	
Color											
<i>L</i>	88.01± 2.82 <sup>c</sup>	76.12± 2.51 <sup>a</sup>	75.21± 2.33 <sup>b</sup>	72.11± 2.26 <sup>b</sup>	65.13± 2.08 <sup>bc</sup>	89.21± 2.92 <sup>bc</sup>	72.33± 2.21 <sup>a</sup>	70.36± 2.34 <sup>bc</sup>	68.01± 2.13 <sup>bc</sup>	64.33± 2.01 <sup>c</sup>	
<i>a</i>	4.12± 0.13 <sup>c</sup>	2.33± 0.08 <sup>e</sup>	3.03± 0.10 <sup>d</sup>	1.01± 0.03 <sup>f</sup>	4.33± 0.13 <sup>b</sup>	5.43± 0.18 <sup>a</sup>	4.21± 0.15 <sup>bc</sup>	4.11± 0.15 <sup>c</sup>	2.03± 0.06 <sup>e</sup>	5.18± 0.16 <sup>a</sup>	
<i>b</i>	5.33± 0.19 <sup>a</sup>	0.01± 0.00 <sup>bc</sup>	-2.11± 0.07 <sup>cd</sup>	-7.01± 0.23 <sup>e</sup>	-8.05± 0.31 <sup>de</sup>	3.32± 0.11 <sup>ab</sup>	2.10± 0.07 <sup>ab</sup>	-3.30± 0.12 <sup>cde</sup>	-11.09± 0.58 <sup>f</sup>	-18.21± 0.56 <sup>g</sup>	
$\Delta E$	—	13.03± 0.39 <sup>e</sup>	14.70± 0.44 <sup>c</sup>	20.19± 0.61 <sup>bc</sup>	26.36± 0.79 <sup>bc</sup>	2.47± 0.07 <sup>d</sup>	15.95± 0.48 <sup>c</sup>	19.52± 0.59 <sup>bc</sup>	25.77± 0.77 <sup>ab</sup>	33.20± 1.00 <sup>a</sup>	

注:同一行中不同的字母表示有显著差异( $p < 0.05$ )。

表3 CP/Co-MOF27 纳米纤维膜对 NH<sub>3</sub> 比色响应的颜色参数

Condition	Air	NH <sub>3</sub>				Air	NH <sub>3</sub>			
时间/min	0(0)	2	4	10	20(0)	30(0)	2	4	10	20
Color										
<i>L</i>	90.33± 2.85 <sup>a</sup>	87.21± 2.85 <sup>ab</sup>	85.28± 2.74 <sup>abc</sup>	84.12± 2.52 <sup>bcd</sup>	79.26± 2.46 <sup>cd</sup>	89.03± 2.86 <sup>a</sup>	85.67± 2.87 <sup>abc</sup>	84.36± 2.97 <sup>bcd</sup>	83.03± 2.99 <sup>bcd</sup>	79.29± 2.75 <sup>d</sup>
<i>a</i>	5.11± 0.17 <sup>a</sup>	2.17± 0.17 <sup>b</sup>	2.33± 0.08 <sup>b</sup>	1.22± 0.04 <sup>b</sup>	1.33± 0.05 <sup>b</sup>	5.44± 0.21 <sup>a</sup>	1.02± 0.03 <sup>b</sup>	1.66± 0.05 <sup>b</sup>	1.01± 0.03 <sup>b</sup>	1.01± 0.03 <sup>b</sup>
<i>b</i>	2.32± 0.08 <sup>c</sup>	6.34± 0.20 <sup>ab</sup>	7.33± 0.25 <sup>b</sup>	8.05± 0.30 <sup>ab</sup>	3.37± 0.13 <sup>ab</sup>	3.37± 0.13 <sup>c</sup>	6.44± 0.24 <sup>ab</sup>	7.06± 0.21 <sup>ab</sup>	7.15± 0.23 <sup>aa</sup>	8.20± 0.29 <sup>b</sup>
$\Delta E$	—	5.88± 0.19 <sup>e</sup>	6.93± 0.21 <sup>c</sup>	8.88± 0.28 <sup>c</sup>	13.03± 0.44 <sup>bc</sup>	1.70± 0.06 <sup>d</sup>	7.44± 0.28 <sup>c</sup>	8.37± 0.27 <sup>c</sup>	9.67± 0.30 <sup>bc</sup>	13.16± 0.42 <sup>b</sup>

注:同一行中不同的字母表示有显著差异( $p < 0.05$ )。

表4 CP/Co-MOF27 纳米纤维膜对 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 比色响应的颜色参数

Condition	Air	NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S				Air	
时间/min	0(0)	5	15	30	60	120(0)	360
Color							
<i>L</i>	88.03±2.98 <sup>a</sup>	85.23±3.14 <sup>a</sup>	64.18±1.95 <sup>b</sup>	61.22±2.15 <sup>b</sup>	40.06±1.51 <sup>c</sup>	34.33±1.09 <sup>cd</sup>	33.19±1.16 <sup>d</sup>
<i>a</i>	5.03±0.16 <sup>a</sup>	-3.08±0.10 <sup>f</sup>	-1.07±0.03 <sup>e</sup>	0.03±0.00 <sup>d</sup>	2.29±0.08 <sup>b</sup>	1.05±0.04 <sup>c</sup>	0.07±0.00 <sup>d</sup>
<i>b</i>	3.32±0.10 <sup>cd</sup>	2.28±0.07 <sup>d</sup>	4.11±0.12 <sup>bc</sup>	7.34±0.25 <sup>a</sup>	8.22±0.29 <sup>a</sup>	4.30±0.14 <sup>bc</sup>	5.31±0.16 <sup>b</sup>
$\Delta E$	—	8.64±0.27 <sup>e</sup>	24.63±0.80 <sup>d</sup>	27.57±0.84 <sup>c</sup>	48.30±1.62 <sup>b</sup>	53.86±1.87 <sup>a</sup>	55.10±1.84 <sup>a</sup>

注:同一行中不同的字母表示有显著差异( $p < 0.05$ )。

由于 Co-MOF 具有对多种气体比色响应的功能,将 Co-MOF 加入纤维膜中,即可赋予纤维膜比色响应性能。Co-MOF 通过吸附气体分子导致钴离子的配位环境发生变化,由水合时的八面体转变为高度扭曲的四面体配位,从而产生伴随颜色变化的 d-d 跃迁<sup>[25]</sup>。具体而言,EtOH、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的孤对电子均可与钴离子配位,形成四面体配位几何结构。然而,H<sub>2</sub>S 的二次电离太低,以致无法形成黑色的 CoS。当 Co-MOF 暴露于 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 时,H<sub>2</sub>S 可以和 NH<sub>3</sub> 反应生成 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S,其可完全电离出 S<sup>2-</sup> 形成 CoS。值得注意的是,钴离子的四面体配位几何结构不是很稳定<sup>[25]</sup>。一旦 EtOH 配位的 Co-MOF 暴露于空气中,配位的 EtOH 可以迅速从 Co-MOF 中分离。但是,与 NH<sub>3</sub> 配位的 Co-MOF 由于其相对良好的稳定性,展现出比与 EtOH 配位的 Co-MOF 更稳定的颜色。

### 3 结论

以醋酸纤维素(CA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为基质(CP),采用静电纺丝技术对钴基金属有机骨架(Co-MOF)封装,制备出比色活性纳米纤维膜 CP/Co-MOF。Co-MOF 通过氢键作用分散在基质中增加纤维直径,加强其疏水性,对热稳定性影响较小。Co-MOF 的存在使得 CP/Co-MOF 纤维膜具有良好的抗菌性能,并对金黄色葡萄球菌具有更好的抗菌活性。此外,CP/Co-MOF 纳米纤维膜对 EtOH、NH<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S 均有比色响应,颜色变化分别由淡粉色变为淡蓝色、肉粉色和深灰色,且对 EtOH、NH<sub>3</sub> 的比色响应具有可逆性。综上所述,通过将 Co-MOF 与 CA、PVP 混纺制备出物理性能和功能性能显著增强的 CP/Co-MOF 纳米复合材料,其在食品新鲜度保持和实时监测方面具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Han J W, Ruiz G L, Qian J P, *et al.* Food packaging: A comprehensive review and future trends [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2018, 17(4): 860-877.
- [2] Amin U, Khan M K I, Maan A A, *et al.* Biodegradable active, intelligent, and smart packaging materials for food applications [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 33: 100903.
- [3] Lin W, Zhang Y, Huang J, *et al.* pH-responsive double-layer film based on chitosan/curcumin- $\beta$ -cyclodextrin complex/cinnamaldehyde and zein/alizarin for pork freshness monitoring and maintaining [J]. *Food Research International*, 2023, 173: 113460.
- [4] Sedayu B B, Cran M J, Bigger S W. Effects of surface photocrosslinking on the properties of semi-refined carrageenan film [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106196.
- [5] Assis R Q, Pagno C H, Stoll L, *et al.* Active food packaging of cellulose acetate: storage stability, protective effect on oxidation of riboflavin and release in food simulants [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129140.
- [6] Dairi N, Ferfera H H, Ramos M, *et al.* Cellulose acetate/AgNPs-organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 508-523.
- [7] Gonçalves S M, dos Santos D C, Motta J F G, *et al.* Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 209: 190-197.
- [8] Kalwar K, Shen M. Electrospun cellulose acetate nanofibers and Au@AgNPs for antimicrobial activity—A mini review [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2019, 8(1): 246-257.
- [9] Shen M, Forghani F, Kong X, *et al.* Antibacterial applications of metal-organic frameworks and their composites [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(4): 1397-1419.
- [10] Gwon K, Han I, Lee S, *et al.* Novel metal-organic framework-based photocrosslinked hydrogel system for efficient antibacterial applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 20234-20242.
- [11] Tang Q, Zou Z, Huang Y, *et al.* Novel ammonia-responsive carboxymethyl cellulose/Co-MOF multifunctional films for real-time visual monitoring of seafood freshness [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123129.
- [12] Niu W, Kang K, Ou Y, *et al.* Cobalt ions induced morphology control of metal-organic framework-derived indium oxide nanostructures for high performance hydrogen sulfide gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 381: 133347.
- [13] Ghorani B, Russell S J, Goswami P. Controlled morphology and mechanical characterisation of electrospun cellulose acetate fibre webs [J]. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 2013: 1-12.
- [14] Deng L, Yang Z, Tan L, *et al.* Investigation of the prussian blue analog Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> as an anode material for nonaqueous potassium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1802510.
- [15] Ananthi P, Hemkumar K, Subasini S, *et al.* Improved performance of metal-organic frameworks loaded cellulose acetate based film for packaging application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 237: 124041.
- [16] Caio Lenon C Carvalho, Anna Thaise B Silva, Roberto A S Luz, *et al.* Development of Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bifunctional nanocomposite for clinical sensor applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(8): 4283-4293.
- [17] Kramar A, González B J. Preparation of cellulose acetate film with dual hydrophobic-hydrophilic properties using solution blow spinning [J]. *Materials & Design*, 2023, 227: 111788.

(下转第 159 页)

的隔膜离子电导率从商用 PE 隔膜的 9.86 mS/cm 增加到了 26.75 mS/cm。此外,在 Li/Li 对称电池中 L<sub>0</sub> 样品在循环 60 h 后就出现了硬短路,相比之下钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜在 400 h 内表现出了优异的循环稳定性。在组装成纽扣电池后,钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜厚度为 20 μm 性能最佳,测得 0.1 C 倍率下首次放电比容量为 163.94 mAh/g,在 1 C 的电流密度下循环 100 圈后容量保持率为 102.25%,远高于商用 7 μm PE 隔膜 L<sub>0</sub> 样品的 94.41%。

### 参考文献

- [1] Tu Z, Nath P, Lu Y, *et al.* Nanostructured electrolytes for stable lithium electrodeposition in secondary batteries [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(11): 2947-2956.
- [2] Peng Z, Zhao N, Zhang Z, *et al.* Stabilizing Li/electrolyte interface with a transplantable protective layer based on nanoscale LiF domains [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 662-672.
- [3] Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z, *et al.* Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16114.
- [4] Busche M R, Drossel T, Leichtweiss T, *et al.* Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid-battery concepts [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(5): 426-434.
- [5] Pang Q, Liang X, Shyamsunder A, *et al.* An in vivo formed solid electrolyte surface layer enables stable plating of Li metal [J]. *Joule*, 2017, 1(4): 871-886.
- [6] Zu, Chenxi, Arumugam Manthiram. Stabilized lithium-metal surface in a polysulfide-rich environment of lithium-sulfur batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(15): 2522-2527.
- [7] Wang A, Tang S, Kong D, *et al.* Bending-tolerant anodes for lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703891.
- [8] Yang C P, Yin Y X, Zhang S F, *et al.* Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8058.
- [9] Duan H, Yin Y X, Shi Y, *et al.* Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 82-85.
- [10] Li J, Ma C, Chi M, *et al.* Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 5(4): 1401408.
- [11] Zhou D, Liu R, Zhang J, *et al.* In situ synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 45-54.
- [12] Kim J K, Kim D H, Joo S H, *et al.* Hierarchical chitin fibers with aligned nanofibrillar architectures: A nonwoven-mat separator for lithium metal batteries [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6114-6121.
- [13] 李涛, 吉闫, 张京涛, 等. 固体电解质涂层隔膜的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(12): 104-109.
- [14] 冯家旭. 锂离子电池正极材料镍锰酸锂的制备及包覆改性研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
- [15] 刘雯, 郭瑞. 金属锂负极改性研究现状 [J]. *电源技术*, 2012, 36(8): 1232-1234.
- [16] 卓洪, 李刚. Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>6.5</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 复合固态电解质制备及锂离子电性能研究 [J]. *中国科技论文*, 2020, 15(4): 402-406.
- [17] 徐航宇. 金属锂聚合物电池关键材料研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019, 9.
- [18] 霍翰宇. 基于石榴石型固体电解质的固态电池界面工程与性能优化 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2020, 01.
- [19] 张妍, 于宾, 翟梦真, 等. 锂离子电池隔膜研究现状 [J]. *纺织科技进展*, 2021, 5: 40-43.
- [20] Qian H M, Li X F. Progress in functional solid electrolyte interphases for boosting Li metal anode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(2): 2008092.
- [21] Guan J, Li N, Yu L. Artificial interphase layers for lithium metal anode [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37: 2009011. ■
- [18] Zhang T, Wang H, Qi D, *et al.* Multifunctional colorimetric cellulose acetate membrane incorporated with *Perilla frutescens* (L.) Britt. anthocyanins and chamomile essential oil [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118914.
- [19] Chen K, Yu J L, Huang J W, *et al.* Improved mechanical, water vapor barrier and UV-shielding properties of cellulose acetate films with flower-like metal-organic framework nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 1-9.
- [20] Wang X, Yang Z, Si W, *et al.* Cobalt-nitrogen-doped graphdiyne as an efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Carbon*, 2019, 147: 9-18.
- [21] Yoon Y I, Moon H S, Lyoo W S, *et al.* Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(2): 246-250.
- [22] Wei D, Feng S, Tang Q, *et al.* Novel ammonia-sensitive sodium alginate-based films containing Co-Imd microcrystals for smart packaging application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126607.
- [23] Li R, Chen T, Pan X. Metal-organic-framework-based materials for antimicrobial applications [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 3808-3848.
- [24] Brown L, Wolf J M, Prados R R, *et al.* Through the wall: extracellular vesicles in gram-positive bacteria, mycobacteria and fungi [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, 13(10): 620-630.
- [25] Wang Z, Chen Q. Vapochromic behavior of MOF for selective sensing of ethanol [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 194: 158-162. ■

(上接第 152 页)