

可再生柔性 SiO₂ 膜制备及高温空气过滤

高雪*, 关萌萌, 李园园

(安阳工学院化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘要:通过溶胶凝胶静电纺丝与梯度煅烧工艺协同作用,成功开发出兼具柔性形变能力与超高温耐受性(>600℃)的无机 SiO₂ 纳米纤维膜。实验证实,前驱体经 800℃煅烧形成的三维网络结构可实现纤维直径均匀性的提升,化学清洗后孔隙率稳定,PM2.5 截留效率保持高位,阻力波动小于 2 Pa。创新性构建的乙醇-次氯酸钠协同清洗体系,实现高污染物脱除率和膜结构完全恢复,残留污染物占比小于 0.5%。该研究突破性解决静电纺丝滤材不可循环使用的行业难题,为高温工业除尘提供了兼具高效分离、长效稳定的新型解决方案。

关键词:高温除尘;无机纳米纤维;柔性;循环再生

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0153-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.026

Fabrication of recyclable flexible SiO₂ membrane and its application in high-temperature air filtration

GAO Xue*, GUAN Meng-meng, LI Yuan-yuan

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: An inorganic SiO₂ nanofiber membrane, combining flexible deformation capability with ultra-high temperature resistance (> 600℃), is developed through synergistic sol-gel electrospinning and gradient calcination process. Experimental results demonstrate that precursors form a three-dimensional network structure after they are calcined at 800℃, which can realize the improvement in the uniformity of fiber diameter. The porosity of membrane remains stable after experiencing aqueous treatment and chemical cleaning, maintaining a high PM2.5 capture efficiency with pressure drop fluctuations below 2 Pa. The innovative ethanol-sodium hypochlorite synergistic cleaning system can achieve high pollutants removal rate and full recovery of membrane structure, delivering a residual contaminants less than 0.5%. This study makes a breakthrough in solving the industry problem of non recyclable electrospun filter materials, providing a new solution for industrial high-temperature dust removal, which combines efficient separation and long-term stability.

Key words: high-temperature dust removal; inorganic nanofiber; flexibility; cyclic regeneration

随着全球工业化进程的加速,PM2.5 污染已成为威胁人类健康的重大环境挑战^[1-2]。我国作为制造业大国,工业烟尘排放构成雾霾主要污染源,其中钢铁、水泥等行业产生的 150~300℃ 高温及 300℃ 以上超高温含尘气体的治理尤为关键^[3]。现有高温过滤体系普遍采用涤纶混纺滤料及聚苯硫醚等有机纤维材料^[4],虽在 200~250℃ 工况下展现 99.99% 过滤效率^[5],但其聚合物基体热稳定性不足导致应用温度被限制在 300℃ 以下^[6]。陶瓷基无机滤材虽具备优异耐热性^[7-8],但受限于烧结工艺形成的刚性晶体结构,存在比表面积低、透气性差等固有缺陷,难以满足超高温精细除尘需求^[9]。

静电纺丝技术为突破该技术瓶颈提供了新思路^[10-11],制备的无机 SiO₂ 纳米纤维膜兼具高孔隙率(>80%)与三维网络结构,在高温下仍保持稳定过滤性能。这种特殊柔性源自材料非晶态结构特征^[12]:当施加弯曲应力时,Si—O—Si 键角可在

104°~180° 范围内弹性形变,使纤维膜弯曲刚度达 $1.56 \times 10^{-2} \text{ gf} \cdot \text{cm}$,较传统陶瓷滤材提升 2 个数量级。实际测试表明,该材料对 300~500 nm 气溶胶颗粒截留效率达 99.99% 且阻力仅 163 Pa,显著优于商品化高温滤材。然而,现有静电纺 SiO₂ 纳米纤维膜仍存在机械强度不足(抗拉强度 5.5 MPa)、不可重复利用等技术瓶颈,严重制约其工业化应用^[13]。

本研究基于溶胶凝胶静电纺丝技术,通过前驱体配比优化与热处理工艺调控,成功制备出兼具高柔性和热稳定性(耐温>600℃)的新型无机 SiO₂ 纳米纤维膜。创新性引入梯度煅烧工艺,使纤维直径分布均匀性提升,同时构建表面微纳结构增强颗粒捕获能力。更突破性地开发出乙醇-次氯酸钠协同清洗再生体系,实现使用后滤材性能恢复率>95%,首次赋予无机滤膜可循环使用特性。该技术突破不仅为超高温 PM2.5 治理提供了创新解决方案,更为开发下一代环境友好型过滤材料奠定了理论基础。

收稿日期:2025-03-04;修回日期:2025-09-30

基金项目:河南省重点研发与推广专项(222102210331)

作者简介:高雪(1991-),女,博士,讲师,研究方向为空气过滤材料和电极材料,通讯联系人,gaoxue@ayit.edu.cn。

1 实验方法

1.1 PVA/SiO₂ 前驱体纤维膜的制备

将聚乙烯醇(PVA)粉末在 80℃ 水浴中充分分散于去离子水,经冷却陈化后制得 10% 浓度纺丝原液。同步将正硅酸乙酯-水体系在磷酸催化下进行可控水解反应,12 h 持续搅拌形成均匀硅胶溶胶。将 PVA 溶液与硅胶溶胶以特定比例磁力共混 1 h, 获得稳定均质纺丝前驱体。采用转筒式静电纺丝装置,配置 22G 针头与高压电场系统,在推注速率 0.05 mm/min、极间距 15 cm、平移速率 300 mm/min、转筒转速 50 r/min 及 9 kV 电压参数下连续纺丝,最终制得具有三维网络结构的 PVA/SiO₂ 复合纤维膜。

1.2 无机 SiO₂ 纳米纤维膜的制备

将 PVA/SiO₂ 复合纤维膜置于程序控温马弗炉内进行梯度煅烧工艺处理,分别设定峰值温度为 600、800、1 000、1 200℃ 4 个实验组。煅烧过程采用 5℃/min 线性升温速率并维持 2 h 等温段,经自然冷却后,系统标记为 PVA/SiO₂-600℃、PVA/SiO₂-800℃、PVA/SiO₂-1 000℃、PVA/SiO₂-1 200℃。

1.3 纤维膜经溶剂处理方法

对无机 SiO₂(PVA/SiO₂-800℃)纤维膜与有机 PAN、PVC 纤维膜进行溶剂耐受性对比实验,采用蒸馏水、无水乙醇、乙醇和次氯酸钠溶剂体系进行序贯浸渍处理。每种溶剂体系均执行多轮 1 min 浸渍操作,通过目视观察浸渍液浊度变化判断溶出物迁移终点,待溶液浊度稳定后终止循环。处理后试样经自然风干进行后续表征。

1.4 过滤性能测试方法

采用自制 PM2.5 过滤性能测试装置进行乙醇和 84 消毒液清洗前后纤维膜对焚香烟雾的过滤性能测试。

2 结果与讨论

2.1 PVA/SiO₂ 前驱体纤维膜的表征

对 PVA/SiO₂ 复合纳米纤维膜的表征结果进行系统分析(图 1):该纤维膜呈白色外观且柔韧性强,SEM 显示三维多孔网络结构,纤维平均直径 900 nm,膜厚 50 μm,表面光滑无缺陷。EDS 元素面扫描证实 C(41.73%)、O(47.31%)、Si(10.96%) 均匀分布,表明 SiO₂ 纳米颗粒已有效嵌入 PVA 基体。

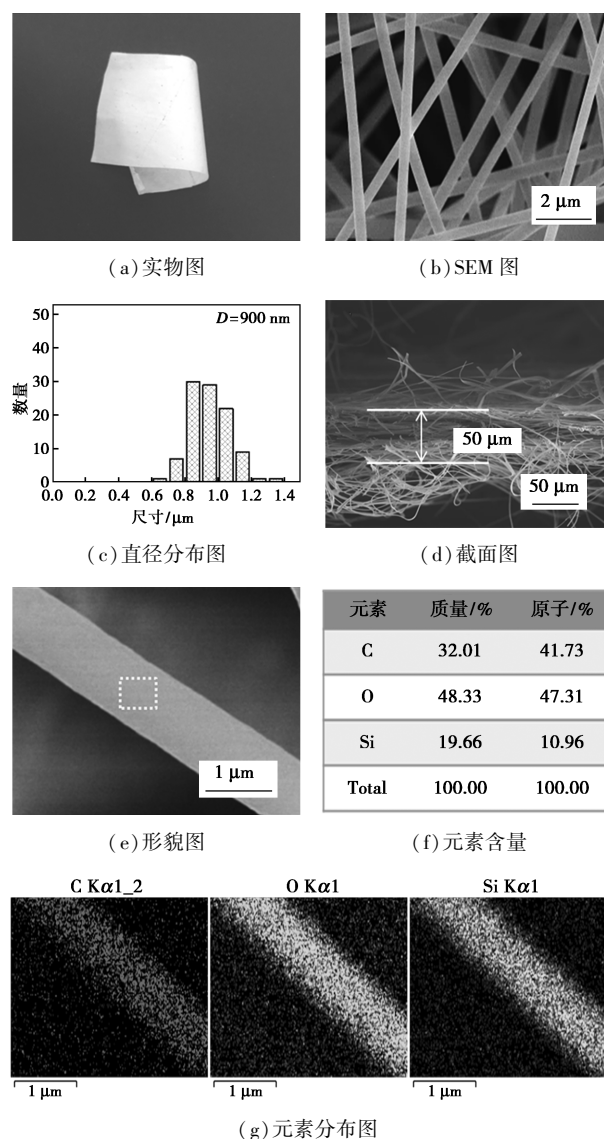
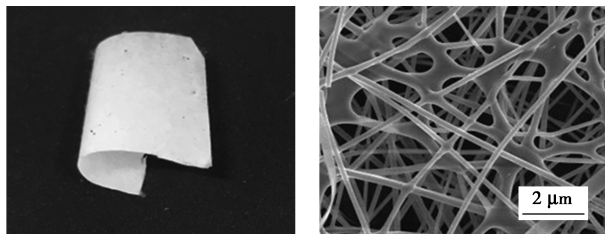


图 1 PVA/SiO₂ 复合纤维膜的表征

2.2 无机 SiO₂ 纳米纤维膜的表征

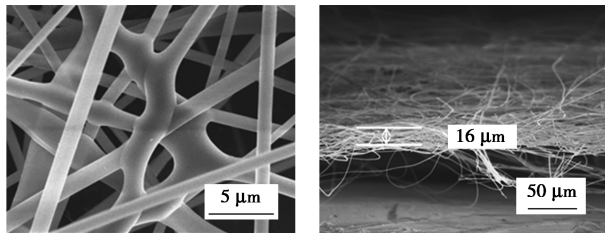
通过高温煅烧实现 PVA/SiO₂ 复合膜向无机 SiO₂ 纳米纤维膜的转化(图 2~图 5),核心机制包括聚合物基体热分解与无机网络重构的协同作用。600℃ 处理时,PVA 热解导致纤维膜厚度降为 16 μm,C/O/Si 原子比 14.75/57.85/27.39,形成碳骨架与 SiO₂ 共存的过渡态;800℃ 处理使纤维直径缩减 650 nm,C 含量降至 9.93% 且 SiO₂ 占比提升至 32.32%,通过碳热还原生成 SiC 晶体与无定形碳层的 π-π 堆叠作用,实现连续无机网络与柔韧性的协同调控。当煅烧温度提升至 1 000℃ 时,纤维出现带状断裂(膜厚与元素组成维持 16 μm,C/O/Si ≈ 9.93/57.75/32.32),揭示晶格重构导致结构连续性破坏;进一步升高至 1 200℃ 时,方石英晶相生成引发微裂纹扩展与晶界弱化,虽元素组成稳定但纤维

呈现脆性断裂特征,印证无机纤维膜存在 800~1 200℃的热稳定性临界阈值。碳硅协同三维互锁



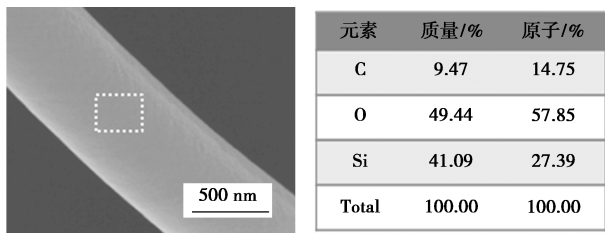
(a) 实物图

(b) SEM 图



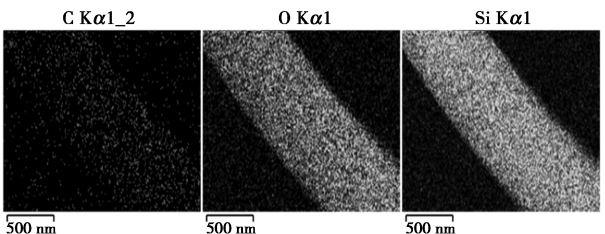
(c) SEM 图

(d) 截面图



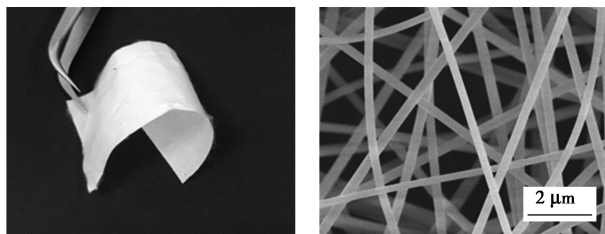
(e) 形貌图

(f) 元素含量



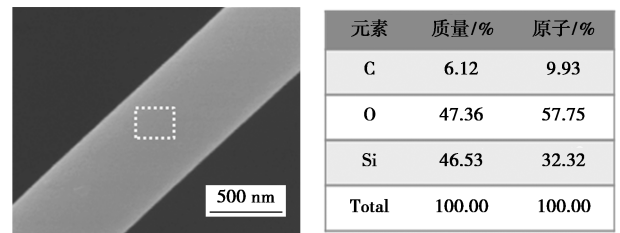
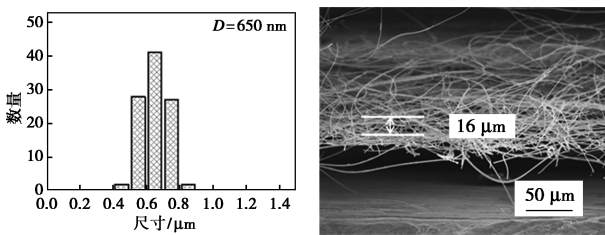
(g) 元素分布图

图 2 PVA/SiO₂-600℃纤维膜的特征



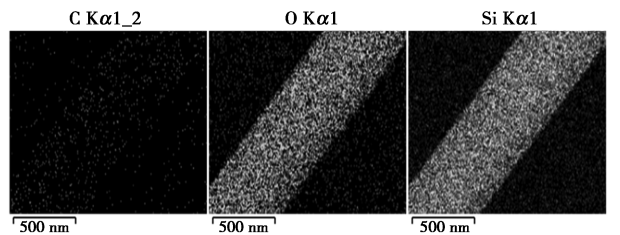
(a) 实物图

(b) SEM 图



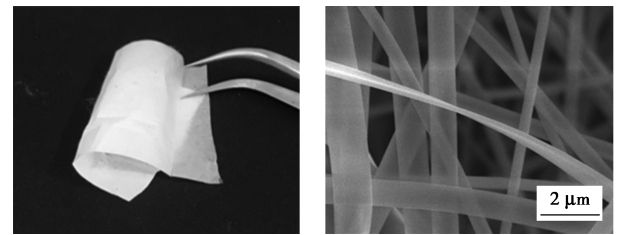
(e) 形貌图

(f) 元素含量



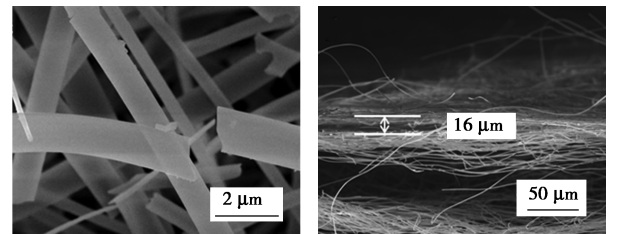
(g) 元素分布图

图 3 PVA/SiO₂-800℃纤维膜的特征



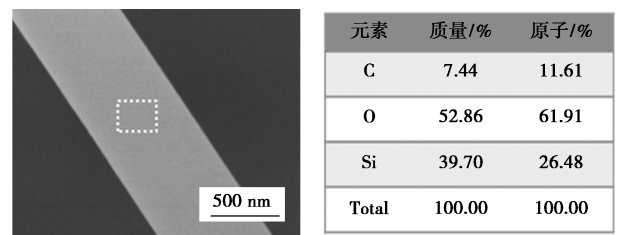
(a) 实物图

(b) SEM 图



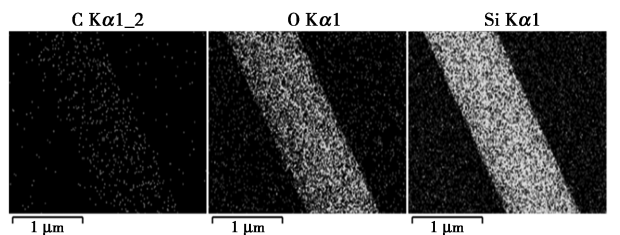
(c) SEM 图

(d) 截面图



(e) 形貌图

(f) 元素含量



(g) 元素分布图

图 4 PVA/SiO₂-1 000℃纤维膜的特征

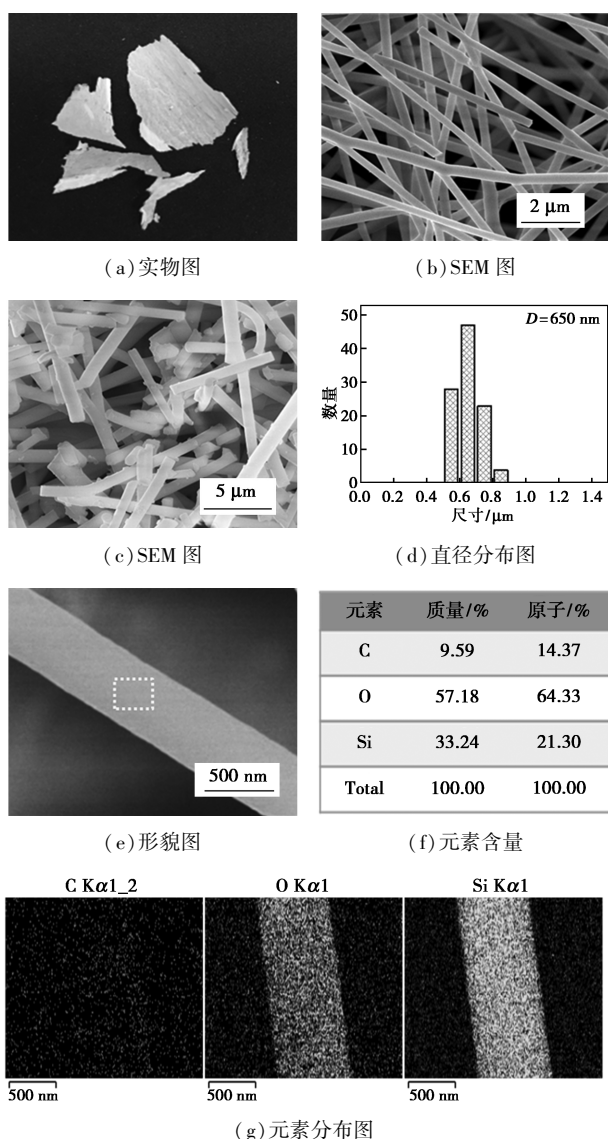
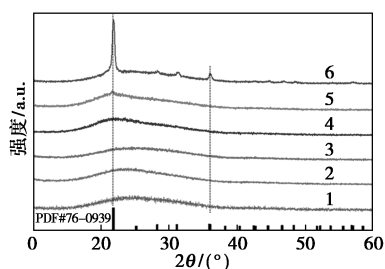


图 5 PVA/SiO₂-1 200°C 纤维膜的特征

机制突破纯无机材料脆性瓶颈,为高温柔性膜设计提供新思路。

为进一步确定煅烧温度对纤维成分晶型的影响,对上述 6 种纤维膜进行了 XRD 测试(图 6)。结



1—PVA; 2—PVA/SiO₂; 3—PVA/SiO₂-600°C;
4—PVA/SiO₂-800°C; 5—PVA/SiO₂-1000°C;
6—PVA/SiO₂-1 200°C

图 6 6 种纤维膜的 XRD 图

果表明,煅烧温度对 PVA/SiO₂ 纤维膜晶型演变具有显著调控作用:在 600°C 及以下温度处理的 PVA 膜、复合膜及煅烧样品均呈现非晶态结构;当温度升至 800°C 时,样品出现 SiO₂ 晶型转变起始特征,对应硅氧网络重构过程;1 200°C 煅烧样品则显示典型特征衍射峰,证实纤维成分完全转化为结晶态 SiO₂。该晶型演变过程揭示 800°C 为体系玻璃化转变温度阈值,1 200°C 达到 SiO₂ 充分结晶温度,XRD 谱峰锐化程度与温度正相关,符合硅基材料高温晶化规律。

2.3 乙醇作用下无机 SiO₂ 纤维膜溶剂耐受性研究

焚香烟雾更接近真实 PM2.5,针对其有机污染物占比高(85%以上)、疏水性强的特点,采用乙醇清洗无机 SiO₂ 纤维膜。如图 7 所示,清洗过程中,黄色污染物(多环芳烃、醛酮类)通过相似相溶原理快速溶解,乙醇溶液由无色变为黄色,纤维膜恢复初始白色。SEM 表征显示污染物附着形成的“串珠结构”完全消失,EDS 碳元素面分布强度下降,证实有机污染物有效脱附。清洗后纤维膜三维多孔结构完整恢复,该再生特性源于 SiO₂ 纳米晶粒的刚性骨架与碳相柔性支撑的协同作用。

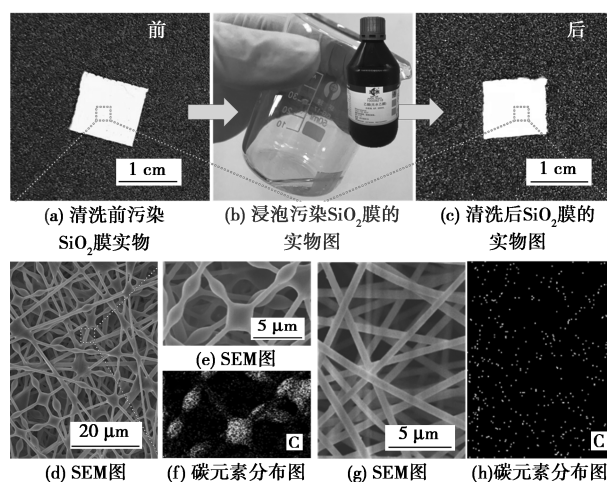
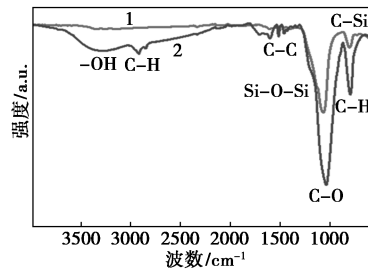


图 7 乙醇清洗前后无机 SiO₂ 纤维膜对比

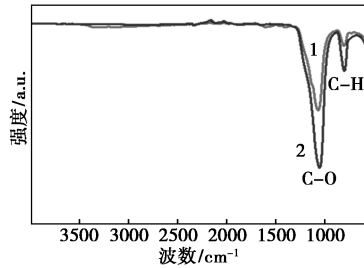
无机 SiO₂ 纤维膜在乙醇清洗过程中完整保持三维网络结构,污染物脱附彻底且无溶解现象。其稳定性源于硅氧骨架的化学惰性与碳相柔性支撑的协同作用,使清洗后孔隙率与过滤效率维持初始水平。相较于有机膜的结构劣化,无机膜展现出优异的循环使用特性,为复杂污染物过滤系统的可持续运行提供了可靠解决方案。

红外测试结果(图 8)显示,原始无机 SiO₂ 纤维膜在 802 cm⁻¹(C—H 键)和 1068 cm⁻¹(C—O 键)处存在特征吸收峰,推测为制备过程中未完全挥发的

有机残留物所致,这可能是材料具备柔性的关键因素。污染后纤维膜的 C—H 和 C—O 峰强度显著增强,并新增 2 918 cm⁻¹ (C—H 键伸缩振动)、1 514 cm⁻¹ (C—C 键) 及宽幅—OH 特征峰,证实焚香烟雾中的有机污染物通过物理吸附和氢键作用富集于纤维表面。



1—原始;2—污染
(a) 原始与污染



1—原始;2—乙醇清洗后
(b) 原始与乙醇清洗后

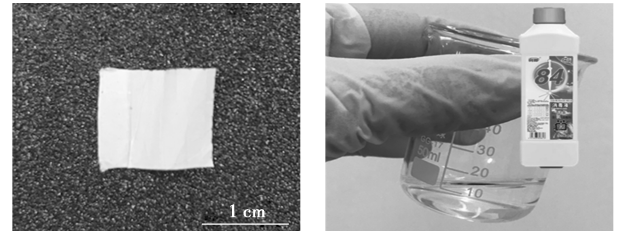
图 8 原始与污染及原始与乙醇清洗后 SiO₂ 纤维膜的红外图谱

经无水乙醇清洗后,2 918、1 514 cm⁻¹ 峰及—OH 宽峰完全消失,表明极性有机污染物被有效清除。残留的 802、1 068 cm⁻¹ 峰强度仍高于初始状态,推测少量通过化学键合固定的污染物未与乙醇发生反应,这与 SEM 观察到的微量表面残留现象一致。纤维膜主体结构特征峰的保留验证了清洗过程未破坏其三维网络骨架。

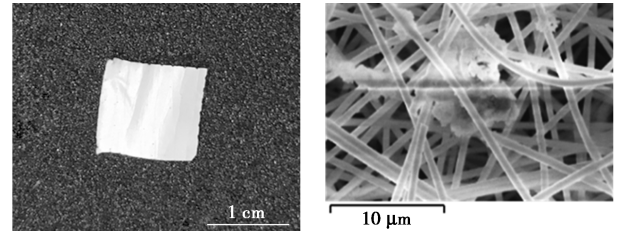
2.4 无机 SiO₂ 纤维膜经商用 84 消毒液清洗后的稳定性研究

84 消毒液清洗实验(图 9)表明,次氯酸钠的强氧化作用促使大部分有机污染物分解或溶解,消毒液颜色未显著加深(84 消毒液本身淡黄色)。然而清洗后纤维膜仍呈现淡黄色,SEM 表征显示表面残留碳、钙元素的富集区域,推测焚香烟雾中既存在被次氯酸钠氧化的极性有机物,也包含难以被氧化分解的疏水性化合物及无机盐组分。未被清除的物质通过化学吸附或物理截留方式固定在纤维网络间隙,导致膜表面形成稳定残留,该现象揭示次氯酸钠

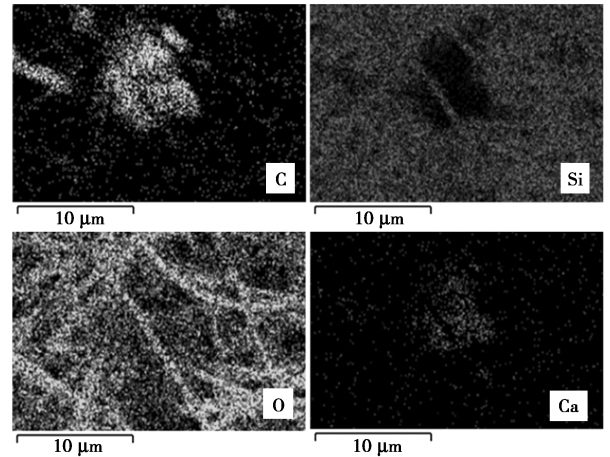
清洗体系对复杂污染物的清除存在选择性限制。



(a) 清洗前 (b) 清洗



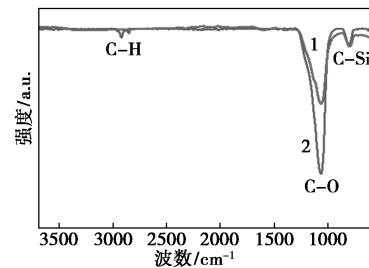
(c) 清洗后 (d) SEM 图



(e) 元素分布图

图 9 84 消毒液清洗前后无机 SiO₂ 纤维膜对比

经 84 消毒液处理的样本(图 10)中,1 514 cm⁻¹ 的 C—C 键振动峰及宽幅—OH 吸收带完全消失,802 cm⁻¹ 峰强度恢复至原始状态,但 2 918 cm⁻¹ 的 C—H 伸缩振动峰持续存在,显示次氯酸钠虽能氧化分解大部分污染物,却无法清除与硅氧网络通过



1—原始;2—84 消毒液清洗后

图 10 原始与 84 消毒液清洗后的 SiO₂ 纤维膜的红外图谱

化学键结合的稳定性有机物。该残留特征与 SEM 图像中观察到的微量碳元素富集现象一致,说明次氯酸钠清洗体系对强结合污染物的清除存在选择性局限。

总结上述结论得到,焚香烟雾中含有的污染物大致可分为 4 类: I 类污染物既溶于乙醇(物理溶解)又能被次氯酸钠氧化(化学分解),如多环芳烃等极性有机物; II 类不溶于乙醇但可被次氯酸钠氧化,如部分含硫化物; III 类抗次氯酸钠氧化但溶于乙醇,如长链烷烃类非极性有机物; IV 类对 2 种溶剂均呈惰性,如硅酸盐等无机颗粒。因此,可采用乙醇优先溶解 III 类有机物,次氯酸钠后续氧化 II 类物质,通过协同作用清洗绝大多数污染物。

2.5 无机 SiO₂ 纤维膜经乙醇-次氯酸钠协同清洗后的稳定性研究

实验采用乙醇预处理与 84 消毒液协同清洗策略,经双溶剂序贯处理后 SiO₂ 纤维膜恢复初始白色(图 11),SEM 表征显示三维网络结构完整且表面无污染物聚集,元素分布谱中仅存硅氧特征信号,证实大部分污染物被有效清除。红外光谱(图 12)显示除 1 068 cm⁻¹处 C—O 振动峰强度略高于原始样品

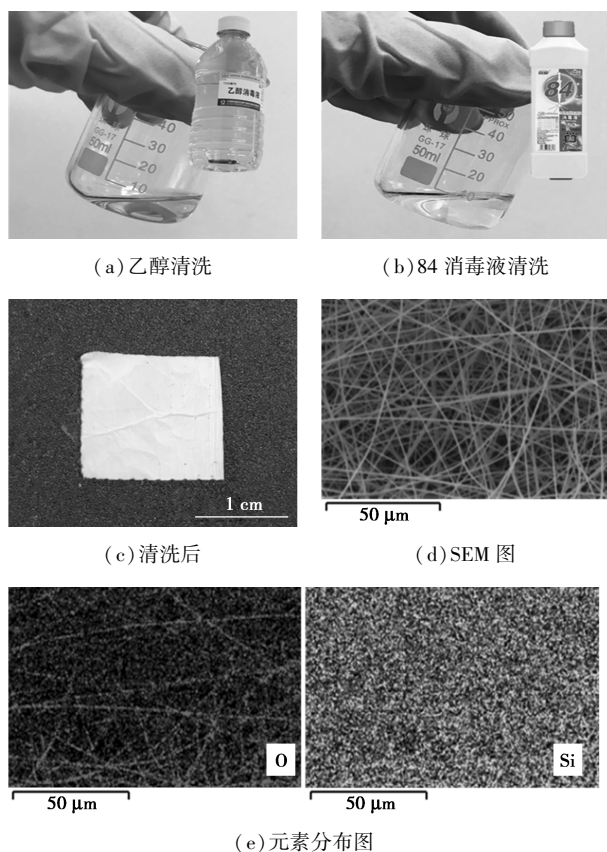
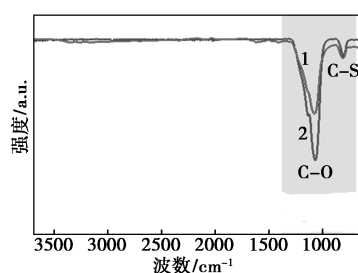


图 11 乙醇和 84 消毒液清洗前后无机 SiO₂ 纤维膜对比



1—原始;2—清洗后

图 12 乙醇消毒液和 84 消毒液清洗过后的 SiO₂ 纤维膜的红外图谱

外,其余特征峰均恢复基线水平,推测残留的含醚键或酯基污染物通过化学键合作用与硅氧网络形成稳定复合体,其强吸附特性导致常规清洗手段难以脱附。该现象与元素分析结果中未检出外来元素相印证,说明残留物主要为与基底存在化学作用的微量有机组分。

过滤稳定性实验如图 13 所示。测试开始前,无机 SiO₂ 纤维膜呈白色,此时,纤维膜对焚香烟雾的过滤效率约为 95.3%,阻力约为 40 Pa。然后将此纤维膜在大量焚香烟雾的环境中进行过滤,并监测过滤阻力的变化,直至其过滤阻力上升为原来的 2 倍。此时该纤维膜的有效过滤面积内的颜色由白色变为黄色,说明已经有大量焚香烟雾被吸附在纤维膜上。这些附着的污染物会降低纤维膜的孔隙率,从而导致纤维膜过滤阻力升高为 80 Pa 左右,但对过滤效率影响不大。

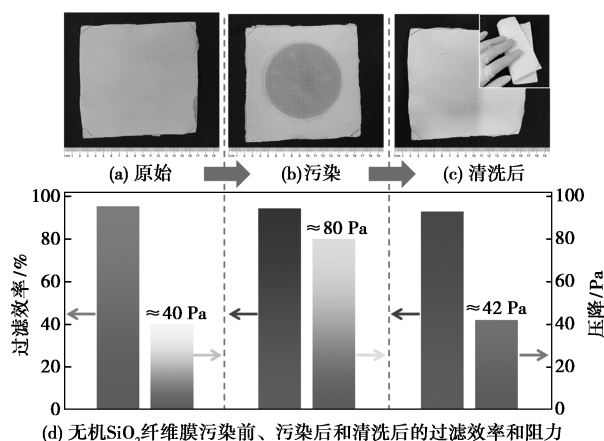


图 13 清洗前后无机 SiO₂ 纤维膜过滤性能对比

污染后的无机 SiO₂ 纤维膜是否能被清洗干净,并保持原有较高的过滤效率和较低的过滤阻力是评判该纤维滤材是否能够重复利用的最关键因素。本研究首先将上述污染的 SiO₂ 纤维膜浸入乙醇消毒液中浸泡 1 min,再捞出浸入 84 消毒液中 1 min,随

后将其对折放入烧杯中自然风干,这一举措也可侧面证明纤维膜的柔性。干燥后,即得到如图所示被清洗干净的白色的纤维膜。此时,该纤维膜过滤效率降为 92.7%,过滤阻力约为 42 Pa。与原始纤维膜的过滤性能相比,过滤效率降低了约 2.7%,过滤阻力升高了约 2 Pa,这种差异在误差范围之内。也有可能是部分纤维膜表面结合不牢固的纤维在清洗过程中被冲掉,影响了整体的过滤效率。阻力的上升可能是因为无法被清洗掉的污染物造成的,但由于不能被清洗的污染物占比非常少,未显著影响膜通量与分离效率,验证了该纤维材料的循环稳定性与工程适用性。

3 结论

本研究通过溶胶凝胶静电纺丝耦合高温煅烧技术成功制备无机 SiO₂ 纳米纤维膜,系统揭示了材料处理工艺与性能的关联性。实验表明,前驱体 PVA/SiO₂ 复合纤维经 800℃ 煅烧工艺可获得纤维直径均匀的柔性无机 SiO₂ 纳米纤维膜,其本征耐温性突破有机纤维材料极限。针对焚香烟雾污染体系,乙醇-次氯酸钠协同清洗体系可实现污染物脱除,再生膜过滤效率维持 92.7%,阻力波动仅 2 Pa,验证了日常循环使用特性。对比研究表明,该无机纤维膜在耐热稳定性、结构完整性及再生效率方面显著优于传统有机滤材,兼具高温工业场景适用性与生活场景可再生性,为新一代环境友好型过滤材料开发提供了理论依据。

参考文献

- [1] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514: 218-222.
- [2] Han K, Lee S, Kim M, *et al.* Electrically activated ultrathin PVDF-TrFE air filter for high-efficiency PM1.0 filtration [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1903633.
- [3] 白媛, 马新安, 杨家密. 耐高温除尘过滤材料的研发现状及趋势 [J]. *棉纺织技术*, 2019, (10): 78-81.
- [4] Wang Q, Yildiz O, Li A, *et al.* High temperature carbon nanotube-Nanofiber hybrid filters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116255.
- [5] Qiao S, Kang S, Zhu J, *et al.* Facile strategy to prepare polyimide Nanofiber assembled aerogel for effective airborne particles filtration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125739.
- [6] Li G, Zhu M, Gong W, *et al.* Boron nitride aerogels with super-flexibility ranging from liquid nitrogen temperature to 1000℃ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1900188.
- [7] Li M, Su L, Wang H, *et al.* Stretchable and compressible Si₃N₄ nanofiber sponge with aligned microstructure for highly efficient particulate matter filtration under high-velocity airflow [J]. *Small*, 2021, 17: 2100556.
- [8] Xu X, Zhang Q, Hao M, *et al.* Double-negative-index ceramic aerogels for thermal superinsulation [J]. *Science*, 2019, 363: 723-727.
- [9] Zhu J, Zhu R, Hu Y, *et al.* Low-cost and temperature-resistant multilite fiber sponges with superior thermal insulation and high-temperature PM filtration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122445.
- [10] Mao X, Shan H, Song J, *et al.* Brittle-flexible-brittle transition in nanocrystalline zirconia nanofibrous membranes [J]. *Crystengcomm*, 2016, 18: 1139-1146.
- [11] Zhang R, Wang X, Song J, *et al.* In situ synthesis of flexible hierarchical TiO₂ nanofibrous membranes with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 22136-22144.
- [12] 张瑾. 多孔柔性 TiO₂-SiO₂ 纳米纤维膜的结构调控及其性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [13] Wang X, Zhang Y, Zhao Y, *et al.* A general strategy to fabricate flexible oxide ceramic nanofibers with gradient bending-resilience properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2103989. ■
- [22] Li J, Cui M, Zhang Z, *et al.* Promoting di-isobutene selectivity over ZnO/ZrO₂-SO₄ in isobutene oligomerization [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 38: 165-171.
- [23] 尚城城, 郭湾, 姚志龙, 等. 异丁烯与醋酸酯化合成醋酸叔丁酯 [J]. *精细化工*, 2019, 36(8): 1604-1609.
- [24] 杜海岗, 王兴永, 孙培永, 等. Cs/SiO₂-ZrO₂ 催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(11): 165-174.
- [25] Wang D, Zhang X, Ma J, *et al.* La-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Effective and stable base catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5): 1530-1545.
- [26] Katada N, Niva M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2004, 8(3): 161-170.
- [27] Al-Dughaiter A S, Lasa H. HZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15303-15316. ■

(上接第 152 页)