# 磁控溅射镀镍提升PVP有机纳米纤维稳定 性能的研究

## 文 | 王向飞 朱 亮 唐兴昌 张志坚 骆永伟

摘要:文章运用磁控溅射技术,对静电纺丝制备的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)有机纳米纤维表面沉积金属镍(Ni),制备了Ni/PVP复合纳米纤维,并研究了镀层对PVP纤维在复杂环境下稳定性的影响。结果表明:在磁控溅射镀膜过程中,随着时间增加,复合纤维增厚与时间可以用函数关系表达。对制备的复合纤维分别进行了200~700 nm粒径颗粒的过滤测试,研究复合纳米纤维的过滤性能,并通过空气中静置处理、去离子水直接浸泡及不同温度的热处理实验,研究有机PVP纤维以及复合纤维的稳定性。在其过滤测试中,Ni/PVP复合纳米纤维在最易隧穿粒径300 nm过滤中取得了99.76%的过滤效率,此外,在复杂环境稳定性测试中,经过去离子水浸泡实验与热处理实验后的复合纤维均保持了原有结构形貌,且内层PVP未受到破坏。

关键词:静电纺丝,磁控溅射,颗粒过滤,Ni/PVP复合纤维

中图分类号: TQ340.65 文献标志码: A DOI:10.16481/j.cnki.ctl.2020.04.007

# Research on Improving the Stability of PVP Organic Nanofibers by Magnetron Sputtering Ni Plating

Abstract: The PVP organic nanofibers prepared by electrospinning was plated with Ni by magnetron sputtering, so as to prepare the Ni/PVP composite fibers and study the effect of plating on the stability of PVP fibers under complex environmental conditions. Results indicated that in the process of magnetron sputtering coating, with the increase of time, the thickness and time of the composite fiber can be expressed as a function. Then, the filtration tests were performed on the prepared composite nanofibers by its filtration of  $200 \sim 700$  nm particle size to study the filtration performance of the fibers; and the stability of PVP fiber and composite fiber was studied by static treatment, long-term immersion, and different-temperament heat treatment. In the filtration test, Ni/PVP composite nanofibers achieved 99.76% filtration efficiency in the case of 300 nm particle size, which is the most easily tunneling particle size. In addition, in the extreme environmental stability test, after deionized water immersion test and high-temperature heat treatment test, the composite fiber maintained the original structure and morphology, and the inner PVP was not damaged. **Key words:** electrospinning; magnetron sputtering; particle filtration; Ni/PVP composite fiber

近年来,随着空气质量不断恶化以及雾霾问题的 愈发严重,大气颗粒物污染问题逐渐受到重视。而在微

作者简介:王向飞,男,1993年生,硕士在读,主要从事纳米纤 维薄膜的过滤以及催化应用研究。

通信作者: 唐兴昌, 副研究员, E-mail: tangxingchanglut@163. com。

作者单位: 王向飞、朱 亮、唐兴昌、张志坚、骆永伟, 兰州理 工大学材料科学与工程学院; 唐兴昌, 省部共建有色金属先进加 工与再利用国家重点实验室。 颗粒过滤的研究中,发现纳米纤维对微颗粒有着极高的 过滤效率。其中以静电纺丝法为代表技术制备的纳米纤 维因比表面积高、孔隙率大以及透气性好等优点获得了 广泛应用,其制备的有机纳米纤维滤膜具有优异的过滤 性能,如聚乙烯醇(PVA)纳米纤维、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)纤维等。然而,在许多复杂环境如高温、潮湿 等条件下,有机纤维滤膜难以保持纤维的结构形貌并发 挥过滤功能,应用也受到了较大的限制。

为提高有机纳米纤维的环境适应能力,本文拟在

有机纳米纤维上制备金属镀层进行保护,提高有机纳米 纤维在不同应用场景下的稳定性。首先采用静电纺丝方 法,以不锈钢纤维毡为基底,使用极易溶于水的PVP配 置前驱体溶液,并制备了纳米纤维薄膜,其次,选用Ni (镍)作为靶材对PVP有机纤维进行溅射镀膜,最终制 备出Ni/PVP复合纳米纤维。对于复合纳米纤维,研究了 在磁控溅射过程中纤维增厚与时间的关系曲线并建立了 函数关系;实际应用方面,测试了复合纤维对纳米颗粒 的过滤能力;最后,为检验Ni镀层对PVP有机纤维的保 护能力,观察了在相对湿度为60%下的空气中静置、在去 离子水中浸泡以及高温热处理后纤维的表面形貌结构。

# 1 实验部分

#### 1.1 材料

PVP粉末(分子量1.3×10<sup>6</sup>,阿拉丁);无水乙醇 (EtOH,科隆);不锈钢纤维毡;纯Ni靶材(99.99%); 氯化钠(NaCl, 99.9%)。

#### 1.2 仪器

磁力搅拌器 (Sartorius, Quintix224-1CN);静 电纺丝仪;磁控溅射镀膜仪 (中科院沈阳科学仪器, FBK14-425);烘箱 (上海一恒,DHG-9145A);场发 射电子扫描显微镜 (Hitachi S4800);透射电子显微镜 (Hitachi HT7700);台阶仪;管式炉(合肥科晶,OTF-1200X);CPC颗粒计数器 (德国Grimme)。

### 1.3 Ni/PVP复合纤维的制备

首先制备前驱体溶液。称取1.1 g的PVP粉末并溶于 25 mL的乙醇溶液中, 经磁力搅拌加热台60 ℃加热搅拌 3 h后得到均匀透明的有机物前驱体溶液,其质量分数为 5.2%。复合纤维的具体制备过程如图 1 所示。首先使用 静电纺丝法将高分子溶液制成纳米纤维,采用不锈钢纤 维毡作为基底进行纤维收集,纺丝距离为15 cm,运行 电压设置为50 kV。PVP经电纺成膜后置于烘箱中(60 ℃),烘干 2 h后进行磁控溅射镀Ni。在磁控溅射实验中, 在本底压强  $1 \times 10^{-5}$  Pa条件下通入氩气(Ar<sub>2</sub>)气流,



通过调节进气流量与蝶阀角度,控制镀膜室气压在0.07 Pa,以确保Ni靶可以顺利完成起辉过程。经一段时间溅 射后,完成复合纳米纤维的制备。

### 1.4 测试方法

1.4.1 纤维形貌观察与直径测试

使用场发射电子扫描显微镜与透射电子显微镜进行 Ni/PVP复合纳米纤维形貌结构的观察。在SEM照片上使 用Nano Measure软件选取100个纤维直径测试点并计算出 纤维直径,在画出纤维直径分布图后计算出直径分布的 高斯模型。

1.4.2 溅射时间与纤维增厚关系测试

磁控溅射法利用氩气进入镀膜室时,飞向基片的电 子与Ar原子产生碰撞并产生Ar<sup>+</sup>与新的电子,Ar<sup>+</sup>随后在 电场力作用下加速冲击靶材,并发生溅射产生Ni原子, 中性的Ni原子附着在基片即纳米纤维上形成薄膜。因 此,随着时间的推移,Ni保护层的厚度产生变化,利用 台阶仪测出经不同时间溅射实验的增厚情况并绘制出曲 线,拟合出溅射时间与增厚的方程。

1.4.3 Ni/PVP复合纤维膜的过滤性能测试

为测试复合纤维的过滤能力,搭建了由空气压缩 机、气溶胶发生器以及整套颗粒计数器组成的过滤平台 来进行测试,如图 2 所示。颗粒计数器由介质阻挡放电 设备、差分电迁移率分析仪以及粒子计数器 3 种设备组 成,其原理是根据颗粒粒径不同从而包覆电荷不同,根 据电荷判断粒径。气溶胶发生器使用NaCl盐溶液进行发 尘,计数粒子粒径的范围为200 ~ 700 nm。过滤效率的 计算如式(1)所示。

 $E (\%) = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\%$ (1)

式(1)中, $C_1$ 为通过纤维膜前的颗粒粒径, $C_2$ 为通过纤维膜后的颗粒粒径。





为测试复合纤维外层Ni层提供的保护性能,本文采 用去离子水浸泡实验以及高温热处理实验来进行对比验 证。浸泡实验采用去离子水,截取部分样品置入烧杯中 并倒入去离子水至完全淹没样品,分别进行24与72 h的浸 泡并观察样品表面形貌的变化;热处理实验分别在100、 200以及350 ℃下进行,升温速率为3 ℃/min,各保温1.5 h后随炉冷却,观察样品表面形貌的变化。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 Ni/PVP复合纳米纤维的形貌变化

使用SEM以及TEM来观察Ni/PVP复合纳米纤维的表 面形貌结构,结果如图3所示。图3(a)、图3(b)分别 为磁控溅射镀Ni保护层前后用SEM观测到的样品形貌结 构。对比两组图片可知,经磁控溅射实验后,纤维形貌 变得更加清晰,且可明显观察到一层由Ni原子凝聚成的 小颗粒共同组成的包覆层。图 3 (c) 展示了宏观的Ni/ PVP复合纤维形貌,可以看出纤维的分布较为均匀。经 Nano Measure软件测绘,得出纤维的直径分布图并拟合 出直径的高斯分布曲线(图 3 (c) 右上角)。图 3 (d) 为复合纤维的TEM形貌图,内层白色部分为原PVP纤 维,外部黑色包裹层即为经磁控溅射镀膜形成的Ni保护 层。从SEM与TEM的形貌分析中可以得出结论,有机纳 米PVP纤维表面成功制备出一层Ni保护层后,原纳米纤 维所具有的高比表面积、高孔隙率以及高透气性并不 会因此而消失,涂覆在表面的膜层不影响纳米纤维的 性能。



<sup>(</sup>a) 溅射Ni前的PVP纤维



(b) 溅射Ni后的复合纤维



图 3 纤维的形貌结构表征

#### 2.2 纤维溅射增厚与时间关系

为探索磁控溅射镀膜过程中PVP纳米纤维的增厚情 况,使用洗净的载玻片作为基底收集PVP纺丝纤维,选 取其中 4 片载玻片, 控制溅射实验参数保持不变, 分别 进行不同时长的磁控溅射镀膜处理。随后使用台阶仪分 别测试 4 个样品的溅射区域与未溅射区域的高度差,得 到时间与溅射镀膜增厚的关系曲线(图4)。经计算,溅 射薄膜的增厚与时间关系可写成式(2)。



#### 2.3 复合纤维过滤性能测试

控制过滤系统风速为5.3 cm/s, 检验Ni/PVP复合 纳米纤维的过滤性能,颗粒直径取整数值进行计算。由 于纤维采用不锈钢纤维毡作为纤维基底,因此,同时检 测出不锈钢纤维毡的过滤性能,过滤测试效率如图 5 所 示。为消除基底对过滤效率的影响,同时测试了不锈钢 纤维毡的过滤效率。可以看出, Ni/PVP复合纳米纤维对 纳米颗粒展示出了高效的截留能力,基底对所测纳米颗 粒最大仅有18.54%的过滤效率,而在基底上制备了Ni/



PVP复合纳米纤维后,过滤效率均提升到99%以上,在最易隧穿粒径300 nm的颗粒过滤中取得的最低过滤效率为 99.76%。这说明,在PVP纳米纤维上镀一层保护性Ni膜 层后,纳米纤维应具备的高效过滤性能并未下降。

#### 2.4 纤维稳定性能测试

#### 2.4.1 空气中静置及去离子水浸泡测试

图 6 展示了纤维在不同条件下处理后的形貌图。图 6 (a) 为纯PVP纤维静置于相对湿度为60%的空气中48 h 后的形貌,从中可以看出,纯有机PVP纤维吸收空气中 的水分,溶解导致相互之间的融合,失去纤维原有形貌 结构与功能,丧失纳米纤维高效过滤能力。图 6 (b)、 图 6 (c) 分别为含有Ni保护层的PVP纤维在去离子水中 浸泡24与72 h后的形貌,可以看出经长时间浸泡后,纤维 维持固有形貌未发生变形、膨胀或溶解等情况,结构保 持稳定,沉积的Ni层极好地保护了易水解溶化的PVP复 合纤维。为进一步说明Ni层对PVP纤维的保护作用,图 6 (d)展示了经过去离子水浸泡24 h后复合纤维的TEM形 貌,可以看出,内部白色PVP部分被Ni层所包裹未遭受 破坏。显然,镀Ni膜后,PVP纤维在潮湿环境甚至水下 工作环境仍可以保持固有形貌结构。



#### 2.4.2 热处理稳定性测试

图 7 展示了PVP纤维与Ni/PVP复合纤维在不同温度热 处理后的纤维形貌,两种纤维分别在100、200以及300 ℃ 条件下保温 3 h后进行测试。观察可发现,经过 3 种温度 热处理后Ni/PVP复合纤维均保持了良好的结构形貌。而 对于PVP纤维来说,100 ℃下纤维基本保持形貌,但有收



注: (a)、(c)、(e)为PVP纤维; (b)、(d)、(f)为Ni/PVP复合纤维。
 图 7 两种纤维经热处理后的形貌结构

缩趋势,纤维之间距离缩小,孔隙率减小,在200与300 ℃下处理后,纤维已发生熔融黏合,结构遭到严重破坏 并失去原有形貌。通过对比可知,镀Ni膜后,PVP纤维 在较高温度环境下变得更加稳定,形貌结构可基本保持 不变。

#### 3 结论

静电纺丝制备的PVP纳米纤维经过磁控溅射镀Ni后 纤维成形良好,经观察,镀层分布均匀。磁控镀膜工艺 极大地提升了有机PVP纤维物理性能的稳定,在保持纳 米纤维应有的高效过滤性能的前提下,使PVP纤维具备 了在潮湿、水环境以及高温等条件下的稳定性。外层的 Ni镀层可以很好地保护内层PVP成分不被侵蚀,同时, 又因所镀膜层较薄并覆盖于纤维表面,使纤维不失去纳 米纤维特有的比表面积高、孔隙率大以及透气性好等特 点,极大地提升了PVP等纳米纤维的应用潜力。**GT** 

#### 参考文献

- ZHOU S, ZHOU J X, ZHU Y Q. Chemical composition and size distribution of particulate matters from marine diesel engines with different fuel oils[J]. Fuel, 2019, 235: 972-983.
- [2] CHENG Z Q, CAO J S, KANG L J, et al. Novel transparent nano-pattern window screen for effective air filtration by electrosp-



inning[J]. Materials Letters, 2018, 221: 157-160.

- [3] SOWNDARYA R, SHEEJA R, et al. Development of a two-tier fibrous membrane by sequential electrospinning for effective air filtration[J]. CLEAN-Soil Air Water, 2018, 46 (6) : doi: 10. 1002/clen.201800099.
- [4] 严国荣,廖喜林,刘让同,等.静电纺丝纳米纤维的应用研究 进展[J].上海纺织科技,2018,46(5):1-6.
- [5] 刘朝军,刘俊杰,丁伊可,等.静电纺丝法制备高效空气过滤 材料的研究进展[J].纺织学报,2019,40(6):133-141.
- [6] 骆懿,于洋,廖家明,等.高压静电纺丝工艺制备PVDF-ZnO/GR共聚物膜的压电性能研究[J].传感技术学报,2019
  (6):doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2019.06.003.
- [7] 窦冠显. 抗水解PVA纳米纤维毡的制备及其过滤性能[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [8] 罗超. 有机/无机复合纳米纤维的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [9] 郑红霞. SiO<sub>2</sub>纳米纤维/纳米颗粒复合材料的制备及其隔热性 能研究[D]. 上海:东华大学, 2016.
- [10] XUJ, LIUC, HSUPC, et al. Roll-to-roll transfer of electrospun nanofiber film for high-efficiency transparent air filter[J]. Nano Letters, 2016, 16 (2): 1270–1275.
- [11] YUANY, YANGLZ, LIUZW, et al. High-power impulse magnetron sputtering and its applications[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20 (6): doi: 10.1088/2058-6272/aa9e48.
- [12] LIJH, JIANGZY, LINPW, et al. Annealing effect on indium tin oxide thin films by DC magnetron sputtering for alkali vapor

cell heating[J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33 (16): doi: 10.1142/S0217984919501781.

- [13] XUYX, FANGW, TONGLM. Real-time control of micro/ nanofiber waist diameter with ultrahigh accuracy and precision[J]. Optics Express, 2017, 25 (9): 10434-10440.
- [14] RAJAKA, SANDIA, HAPIDIN DA, et al. Fabrication of electrospun nanofiber from waste expanded polystyrene for aerosol filtration application[J]. Advanced Science Letters, 2017, 23 (6): 5729-5732.
- [15] 牛西茜, 汪龙, 张浩强, 等. SiC纤维增强Ni-Cr-Al合金
  复合材料先驱丝的制备[J].稀有金属材料与工程, 2017, 46
  (11): 3550-3555.
- [16] ZHU M M, HAN J Q, WANG F, et al. Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 302 (1): doi: 10.1002/mame.201600 353.
- [17] NICOSIA A, GIEPARDA W, FOKSOWICZ-FLACZYK J, et al. Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 154: 154–160.
- [18] AHNYC, PARKSK, KIMGT, et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers[J]. Current Applied Physics, 2006, 6 (6):1030-1035.
- [19] HUNG C H. Experimental Investigation and Theoretical Analysis on Air Filtration of Sub-micron Aerosols by Nanofiber Filter[D]. Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University, 2010.



STEP by OEKO-TEX<sup>®</sup>在整个纺织品供应链中对环境友好的生产工艺和具有社会责任的工作环境进行认证。 TESTEX检测与认证--瑞士品质,全球信赖。更多信息请访问 www.testex.com\_lhongkong@testex.com,shanghai@testex.com\_beijing@testex.com (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

