

CVD实验装置的搭建及其在实验教学中的应用

蒋婷婷 张曰理 宋树芹 欧阳红群

中山大学材料科学与工程学院 广东广州 510275

摘要: 阐述了CVD实验装置的主要构成,成功搭建了一个实用性强、性能可靠、操作简便安全的CVD实验装置。应用该CVD实验装置成功制备了负载在碳纸(CP)上的碳纳米管(CNT@CP)。此装置的搭建及实验课程开展可帮助材料类专业本科生更好地掌握CVD这一重要的材料制备技术。

关键词: 装置搭建; CVD; 材料制备; 碳纳米管; 教学实践

化学气相沉积法是指利用加热、等离子激励或者光辐射等能源,在反应室内通过化学反应将气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物的技术。化学气相沉积法的英文原意是化学蒸汽沉积(Chemical Vapor Deposition),简称CVD,这是因为CVD法的很多反应物在通常条件下是液态或固态,经过汽化成蒸汽再参与反应的。CVD的古老原始形态可追溯到古人类生火后在岩壁上产生的黑色的碳层,在中国古代炼丹术的“升炼”技术也包含着CVD技术的影子。CVD法现已广泛应用于材料制备中,例如制备晶体及晶体薄膜、晶须制备、多晶材料膜和非晶材料膜以及纳米粉末的制备等^[1,2]。CVD法目前不管是在科学研究领域还是实际的生产应用环节中都扮演着重要的角色,是材料相关专业学生必须掌握的重要技能之一,相关实验训练应得到重视。

1 CVD实验装置搭建

CVD法主要包括3个步骤:(1)产生挥发性物质;(2)将挥发性物质运到反应区;(3)挥发性物质在基体上发生化学反应,多余气体排出。因此根据其反应步骤平台可分3个部分搭建:进气区、反应区、排气区。

1.1 进气区

进气区主要负责产生反应气体,并将气体运送至反应区内。由于反应剂都是以气态形式进入反应区,因此反应剂在相对低温下最好是气态或者是有较高蒸汽压而易于挥发成蒸汽的液态物质。根据反应试剂形态的不同,可选择性配备两种不同的进气装置。一种装置针对气态反应物质:如装置图1中的装置①所示,为质子流量控制器,气体的组成比例会极大地影响沉积物的质量及生长率,反应室内的压力影响着热量、质量及动量传输,从而进一步会影响反应速率、沉淀物质量及沉淀的厚度。在常压水平反应室,气流

的流速的影响可等效为压力的影响,气体的流量大小直接关系到产物的性质,因此需要通过流量控制器精确地控制气体的流量^[3]。图1中的流量控制器包含三路气体,一路为保护气,一般为惰性气体;一路为反应气,根据实验的不同反应气可更换不同气体,但在更换气体前一定要清洁气路;最后一路可根据实验不同通入其他气体,例如需要还原氛围时可通入氢气。根据实验需要可增加更多气路。各路气体在流量控制器中混合后通入反应区。另一种为针对液态反应物质的进气装置:液体(②)通过微型传送装置和精密汽化控制系统装置(装置③),定量吸入后经过高温液化后与载气(一般为惰性气体,如氮气或者氩气)定量混合后可直接进入反应区,也可与经过质子流量控制器(①)的气体一起通入反应区内。在装置③至反应炉的管路上绑上隔热保温带(④)可防止汽化后气体受冷液化也可防止不小心触碰后烫伤。传送装置和精密汽化控制系统装置的引入可解决目前很多实验室通过手工注射液体反应物并且在管路中通过加热带加热汽化而导致的进液量无法量化,汽化不完全,加热带外置导致的安全隐患等问题。

1.2 反应区

在CVD反应中,温度影响着气体质量运输过程,进而影响薄膜的成核率,改变薄膜的组织与性能。同时,温度升高可显著增加界面反应率及新生的固态原子重排过程,从而获得稳定的结构。由此可知温度在CVD反应过程中起到重要的作用^[4]。因此CVD反应在可程序控温的氛围炉(⑤)中进行。可根据实验需要选择不同的管式氛围炉,如对温度分区有严格要求的纳米晶体生长可选择双温区管式炉或三温区管式炉,若实验反应温度要求较高的可选择刚玉管炉。CVD反应大多需要催化剂引发反应,催化剂可盛放在石英方舟中放置在管式炉中如图1中装置⑥所示,若催化剂为较高蒸汽压且易于挥发成蒸汽的物质也可与反应剂液

作者简介: 蒋婷婷,工程硕士,实验员;张曰理,理学博士,教授;宋树芹,理学博士,教授;欧阳红群,工程硕士,教辅。

体混合后同时通过微型传送装置和精密汽化控制系统装置导入反应区中。另外还有等离子体化学气相沉积(PECVD)、激光化学气相沉积(LCVD)等一些复杂的CVD反应,其对应的反应区的要求就更高。

1.3 排气区

气体反应过后的尾气可通过排气区排出。常压CVD排气系统如装置图中的⑧所示,反应区剩余气体经过尾气处理后排出。需做低压CVD可在排气区加真空泵(⑦),在抽真空时关闭装置⑧的通道。

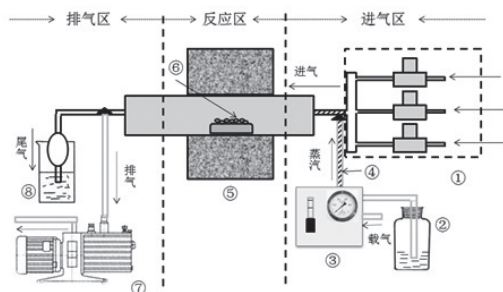


图1 CVD实验装置结构图

注:①质子流量控制器;②液体反应剂;③微型传送装置和精密汽化控制系统装置;④隔热保温带;⑤程序控温氛围炉;⑥催化剂;⑦真空系统;⑧尾气处理系统

2 CVD实验装置在实验教学中的应用

应用以上CVD系统,采用气相反应剂开设了制备负载在碳纸(CP)上的碳纳米管(CNT@CP)的实验课^[5]。其实验制备步骤如下。

(1)CP预处理步骤。将碳纸裁剪为合适的大小,加入丙酮超声清洗15 min,倒掉丙酮加入无水乙醇超声清洗5 min,循环3次,用去离子水超声清洗5 min,循环3次,60~80℃烘干后放置在石英方舟中置于氛围炉中间。

(2)通过装置③的载气通道通入保护气氮气,流量为200 mL/min,氛围炉以5℃/min升温至800℃。

(3)以二茂铁作为催化剂,甲苯作为C源。将0.45 g二茂铁溶于20 mL甲苯中,置于装置②中。档管炉中的温度升至800℃稳定后,以200 mL/min氮气为载

气,汽化装置加热罐温度加热至190℃,出口温度150℃,以0.5 mL/min速度吸入装置②中的混合液汽化后送入反应区。混合液汽化后气体通气时间1 h。

(4)关闭汽化系统,继续通入氮气(200 mL/min)以5℃/min降温至室温后关闭氮气,取出样品。

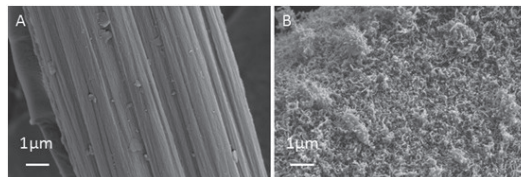


图2 碳纸CVD反应前(A)及CVD反应后(B)扫描电镜图片

由图2可见,未经过CVD反应的碳纸表面是比较平整光滑的,而经过CVD反应后碳纸表面沉积了厚厚的一层碳纳米管。由此可知通过搭建的CVD实验平台可成功的制备得到碳纳米管。

3 结语

实践证明,CVD实验装置可有效工作,同时具备制备更加量化可控、过程更加简便安全、实用性强的优点。通过该实验装置开设的碳纳米管制备实验课可帮助学生不仅局限于课本上CVD及碳纳米管的理论认知,更能实际掌握其制备的流程及方法,促进理论教学与实践教学的结合。

参考文献

- [1] 石晓东,王伟,尹强,李春静.化学气相沉积制备大面积高质量石墨烯的研究进展[J].材料导报A:综述篇,2017,31(3):136-142.
- [2] 韩同宝.化学气相沉积装置与设备[J].化学工程与装备,2011(3):136-137.
- [3] 郭永红,姜鹏,王阳,丁开翔,孙保民.气体流量对热解火焰法合成碳纳米管的影响[J].人工晶体学报,2014(11):2830-2834.
- [4] 张建辉,郑艳真.化学气相沉积低温各向同性热解炭微观结构及沉积机制[J].复合材料学报,2016(8):1812-1818.
- [5] Shuangyin Wang, Xinsheng Zhao, Thomas Cochell, and Arumugam Manthiram. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Graphite Felts as Advanced Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012(3): 2164-2167.

The Construction of the CVD Experimental Apparatus and its Experimental Teaching Application

Jiang Tingting, Zhang Yueli, Ouyang Hongqun

School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China

Abstract: In this paper, The main components of CVD experimental apparatus are introduced. Meanwhile, we have successfully constructed a CVD experimental apparatus with practicable, reliable, and safe performance. The carbon nanotubes loaded on carbon paper (CNT@CP) are successfully prepared in this CVD experiment apparatus. This apparatus and its experimental teaching application can help students of materials majors to further master CVD material preparation method.

Key words: construction of apparatus; CVD; material preparation; carbon nanotubes; teaching application