

化学气相沉积法制备石墨烯过程的数值模拟研究

李 阳¹ 王 飞¹ 赵世龙²

(1.陕西铁路工程职业技术学院,渭南 714000;2.西安坤德新型材料有限公司,西安 710054)

摘 要 采用流体力学软件 CFD 对化学气相沉积法制备石墨烯过程进行数值模拟,分别研究了低压(83Pa)和常压(101325Pa)条件下反应炉内温度、压强、速度分布及石墨烯沉积情况。研究结果表明,常压下反应炉加热区压强分布不均匀,气体流动较为紊乱,容易对反应造成影响,同时由于常压下气流的紊乱使得加热区内温度分布不均匀,不利于石墨烯的表面沉积;相反在低压工况下,加热区内压力、甲烷气体流速、温度分布均匀,从而保证了整个反应的平稳进行。

关键词 化学气相沉积,石墨烯,数值模拟

Numerical simulation of graphene in chemical vapor deposition process

Li Yang¹ Wang Fei¹ Zhao Shilong²

(1.Shaanxi Railway Institute, Weinan 714000;
2.Xi'an Kun De New Material Co., Ltd., Xi'an 710054)

Abstract The chemical vapor deposition process of graphene was simulated by computational fluid dynamics software (CFD). Temperature field, pressure field, velocity distribution and deposition of graphene were studied under the different condition of furnace which were atmospheric pressure(101325Pa) and low pressure(83Pa), respectively. The results showed that the pressure distribution of synthesis furnace was not uniform under atmosphere, the gas flow was disorder, it was easy to cause the effect on the reaction. At the same time, because of the pressure of airflow disorder made the heating zone temperature distribution was not uniform, it was not conducive to the graphene surface deposition process. In contrast to low pressure condition, the temperature distribution inside the heating zone, methane gas flow rate and pressure were evenly, so as to ensure the whole reaction smoothly.

Key words chemical vapor deposition, graphene, numerical simulation

自 2004 年首次通过机械剥离方法制备石墨烯以来,石墨烯以优异的物理性能备受关注,广泛应用于半导体材料、分子传感器、储氢材料、电极材料、场发射电子源材料等多个领域^[1-4]。鉴于石墨烯诸多优异性能,研究者提出了多种合成石墨烯的方法^[5-7],经过多年努力石墨烯在产量和质量上有很大提升,为进一步研究其性能奠定了基础。化学气相沉积(CVD)法是目前有望成为理想的大规模制备石墨烯的方法^[8],笔者所在实验室一直从事 CVD 法制备石墨烯的优化设计,通过长期实验研究发现,在石墨烯制备过程中,反应炉温度、气相条件都会影响石墨烯的生长,但目前大多数研究集中于从热力学角度对铜衬底表面的石墨烯生长过程进行研究,这显然是不够的。

本研究在大量实验基础上,采用流体力学软件 CFD 对常压(101325Pa)和低压(83Pa)条件下合成

炉中的温度场、压力场等流场相关问题进行研究分析,研究压强及甲烷通入速度对石墨烯生长的影响。将模拟结果与前期实验结果相比较,从而为 CVD 法制备高质量石墨烯提供理论设计基础。

1 实验部分

1.1 原料

采用气相反应,将主要反应气体甲烷、氢气按照一定比例混合通入合成炉,同时通入氩气作为保护气体,混合后的气体经过加热区时发生反应,最终在铜片上得到沉积的石墨烯。

1.2 设备

实验设备为型单温区管式炉(BTF-1200C 型,安徽意贝克设备技术有限公司),实验开始时采用真空泵对反应炉进行抽真空,将 $V(\text{H}_2):V(\text{CH}_4)=7:15$ 的混合气体缓慢通入合成炉。反应炉升温速度为

60℃/min,图 1 为管式炉三维模型示意图。

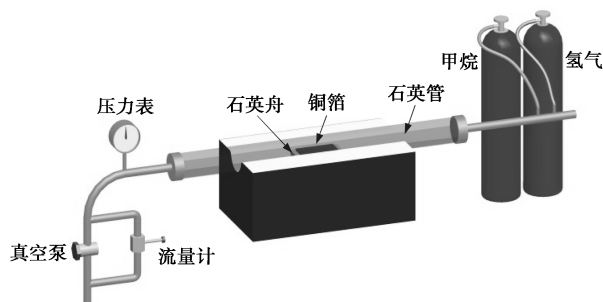


图 1 BTF-1200C 型管式炉三维模型示意图

2 数值模拟

2.1 数学模型

在模拟之前需要对整个计算过程进行如下简化:

(1)合成炉内气体为不可压缩流体。

(2)忽略化学反应对温度场的影响,忽略高温条件下的辐射换热。

假设的计算模型遵循连续性方程、动量守恒方程和能量守恒方程^[9]。

连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

动量守恒方程:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = F_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = F_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = F_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

能量守恒方程:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q_v \quad (5)$$

式中, ρ 为密度, kg/m^3 ; t 为时间, s ; x, y, z 分别表示空间的三维方向; u, v, w 分别为 x, y 和 z 方向上的速度分量, m/s ; F_x, F_y 和 F_z 分别是单位质量上的质量力在 x, y 和 z 方向上的分量, m/s^2 ; P 为压力, N/m^2 ; μ 为黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; c_p 为比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; λ 为导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; q_v 表示单位时间、单位体积的化学反应热, W/m^3 ; T 为反应炉温度, K 。

2.2 几何模型及网格划分

采用 DesignMolder 模型软件建立反应炉三维模型,反应器石英管总长度为 116cm,管内径为 4cm,进气口和出气口长度均为 8cm,管径为 1cm,铜片位于管子中部,其余部分及尺寸如图 2 所示,建立的模型利用 ICEMCFD 前处理软件划分网格。

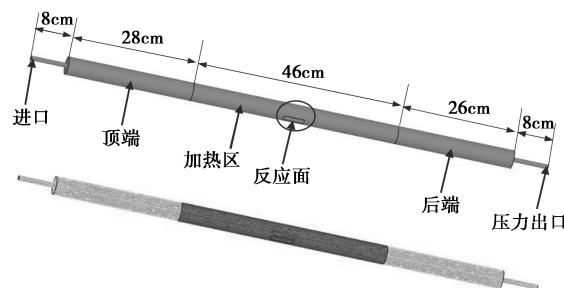


图 2 分析模型及网格划分图

2.3 简化假设及边界条件设置

(1)化学气相沉积过程中热耗散和粘性耗散引起的能量变化可以忽略不计,因此可分别计算能量方程和运输方程^[10]。

(2)分别设置环境压力 101325Pa 和 83Pa 进行模拟。

(3)定义反应器进口为质量入口,入口质量流为 $1.226 \times 10^{-5} \text{kg}/\text{s}$,出口为压力出口,加热区和铜基板温度分别设置 1330K、1310K、1290K、1270K。

(4)石墨烯沉积过程中伴随着复杂的化学反应,本研究只考虑甲烷的分解反应。

设置化学反应方程式^[11] $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C}(\text{固体}) + 2\text{H}_2 \uparrow$,采用组分传输模型激活表面反应,利用 FLUENT 软件设置活化能为 $2.5086 \times 10^5 \text{J}/\text{mol}$,指前因子为 1.0×10^9 ,温度指数因子为 0。

3 结果与讨论

3.1 压力场对石墨烯合成的影响

设置 2 种初始压力,即反应器压强为常压 101325Pa 和低压 83Pa 来模拟合成过程,反应器初始温度设置为 1270,1290,1310,1330K。图 3 为常压和低压条件下反应器压力分布图。从图可以看出,常压条件下,当合成反应处于稳态时反应器内压力分布不均匀,这样会对反应气流造成影响;反应面的压强相对较小,主要是由于表面反应消耗了一部分组分。而在低压条件下,加热区域内压力分布比较均匀,压力基本维持在 84.5~85.5Pa 之间。同时从云图中可以看出加热区内随着温度的升高反应器压力也略有升高。总体来看,温度对反应器压力的影响不是十分明显。

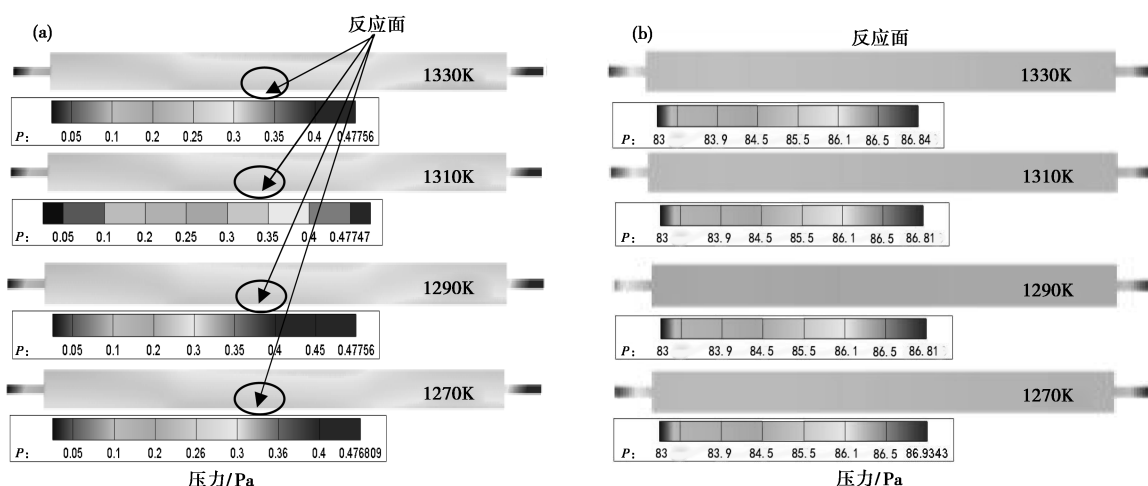


图 3 常压和低压条件下反应器压力分布图

[(a)常压 101325Pa; (b)低压 83Pa]

3.2 速度场对石墨烯合成的影响

反应器初始压力与速度场的变化密切相关,图 4 为常压和低压条件下反应器速度分布图。从图可以看出,反应器初始压力对反应速度场有明显的影

显不均,且在加热区域的左右顶端存在明显的紊流且速度较快,这样会给沉积反应带来较大的影响。而在低压条件下反应区速度场分布均匀,同时可以看出温度对反应器速度场的分布无明显的影响。

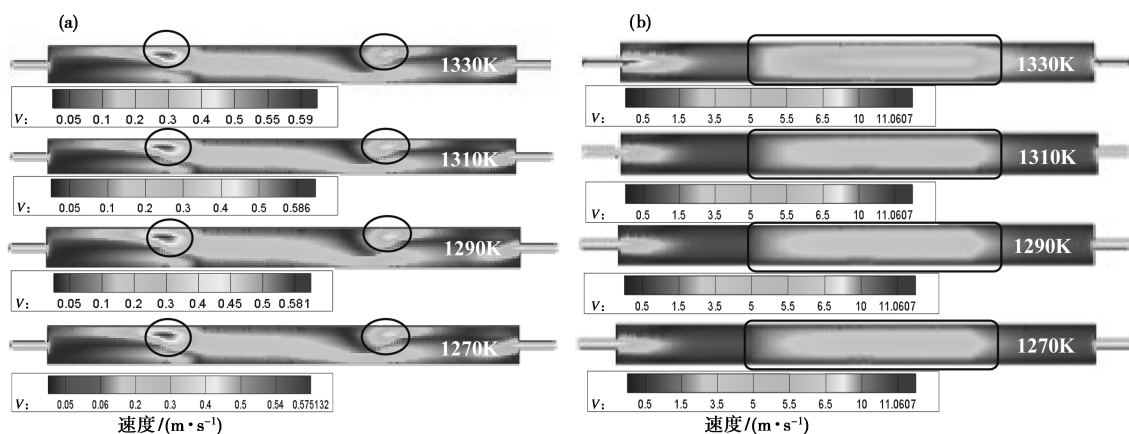


图 4 常压和低压条件下反应器内速度分布图

[(a)常压 101325Pa; (b)低压 83Pa]

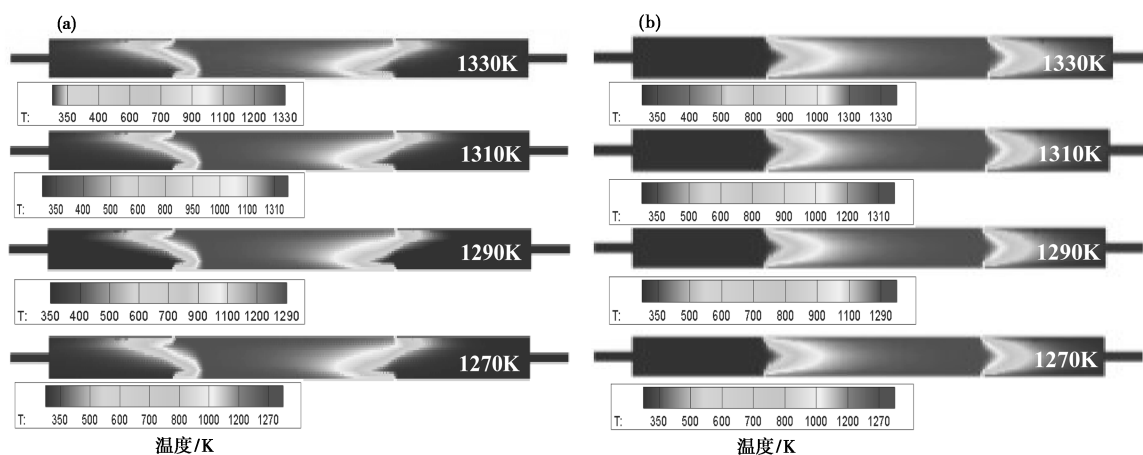


图 5 常压和低压条件下反应器内温度分布图

[(a)常压 101325Pa; (b)低压 83Pa]

3.3 温度场对石墨烯合成的影响

图 5 和图 6 分别为常压和低压条件下反应器内温度分布图、反应器内中心线处温度分布图。低压(83Pa)条件下温度场在加热区内形成一个均匀的恒温区域,这样有助于石墨烯的稳定沉积;而常压(101325Pa)条件下温度场分布明显不均匀,在加热区顶端部分都出现了高温区域,这主要是因为常压条件下压力分布不均,气流扰动明显从而导致温度场分布不均。

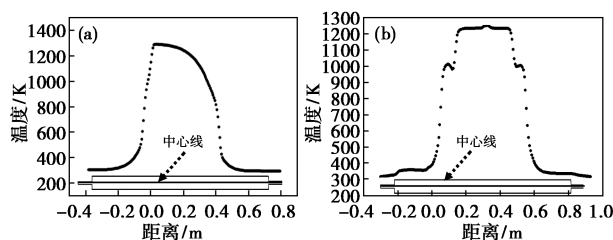


图 6 常压和低压条件下反应器内中心线处温度分布图

[(a)常压 101325Pa;(b)低压 83Pa]

3.4 反应器内石墨烯沉积浓度分布

图 7 为常压和低压条件下反应器内石墨烯沉积浓度分布图。从图可以看出,温度和压力对石墨烯的沉积都有一定的影响,低压条件下由于温度场、

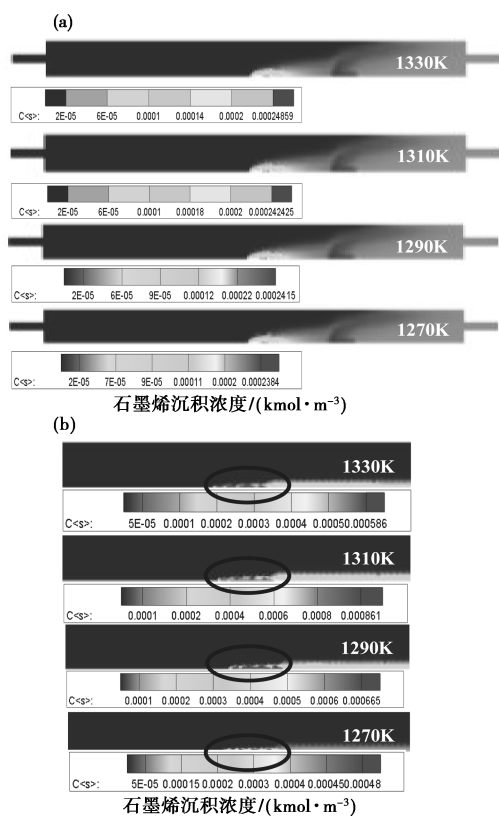


图 7 常压和低压条件下反应器内石墨烯沉积浓度分布图

[(a)常压 101325Pa;(b)低压 83Pa]

速度场、压力场分布相对比较均匀,所以石墨烯的沉积主要集中在铜片之上,且浓度明显高于同等初始温度下常压时的浓度。在同等压力条件下,反应器内温度越高越有利于石墨烯的沉积,但由于铜的熔点基本在 1353K,所以反应器的温度一般保持在 1310K 左右,模拟的结果与实验结果基本吻合。

4 结论

对于 CVD 法合成石墨烯过程而言,常压(101325Pa)条件下反应器内压力场、速度场、温度场分布不均,不利于石墨烯在基片上的稳定沉积;而低压(83Pa)条件下,在反应区形成一个稳定的恒温区域,有利于石墨烯的沉积。模拟结果显示反应器温度升高可提高石墨烯在基板上的沉积浓度,但对于整个反应气氛及气相沉积过程并无明显影响,一般考虑反应器温度应在反应温度之上、铜片熔点之下(1300K 左右)较为适宜。

参考文献

- [1] Martin-olmos C, Rasool H I, Weiller B H, et al. Graphene Memes: a FM probe performance improvement[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4164-4170.
- [2] 毕瑞可, 张杰, 吴玉玲, 等. 化学气相沉积法制备单层石墨烯的优化[J]. 微纳电子技术, 2017, 54(3): 181-187.
- [3] 常靖, 岳红彦, 张虹, 等. 三维石墨烯材料的制备及在超级电容器中的应用现状[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 9-11.
- [4] Yin J, Liao G, Zhu D, et al. Photocatalytic ozonation of oxalic acid by g-C₃N₄/ graphene composites under simulated solar irradiation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2015, 315: 138-144.
- [5] 石传明, 孟晓宇, 杨礼德, 等. 聚醚酰亚胺/氧化石墨烯复合材料的制备与性能[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(1): 24-27.
- [6] 李干. 化学气相沉积法生长石墨烯的 CFD 模拟研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [7] 韩林芷, 赵占霞, 马忠权. 化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究[J]. 物理学报, 2014, 24(63): 3-9.
- [8] 于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 等. 金属催化制备石墨烯的研究进展[J]. 物理学报, 2013, 62(2): 12-19.
- [9] John D, Anderson Jr. 计算流体力学入门[M]. 姚朝晖, 周强译. 北京: 清华大学出版社, 2002: 39-42.
- [10] 魏德英, 国术坤, 赵永男. 石墨烯的制备与应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(6): 11-14.
- [11] Yao H B, Ge J, Wang C F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. Adv Mater, 2013, 25(46): 6692-6698.

收稿日期: 2017-08-04

修稿日期: 2018-08-13