

文章编号: 1000-324X(2008)06-1165-06

## 丙烯化学气相沉积热解碳的动力学研究

赵春年, 成来飞, 张立同, 徐永东, 卢翠英, 叶 昉  
(西北工业大学 超高温结构复合材料国家级重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 以丙烯为碳源, 利用磁悬浮天平热重系统研究了化学气相沉积热解碳的原位动力学, 采用气质联用仪对热解气相冷凝物进行了定性和半定量分析. 结果表明: 当稀释比为 4, 总压力为 6kPa, 丙烯流量为 20sccm 时, 丙烯在 850~1100°C 之间的热解反应表观活化能为  $(201.9 \pm 0.6)$  kJ/mol, 沉积过程为气相均相反应控制, 高温时冷凝物以单环芳烃为主, 低温时主要为双环和多环芳烃; 在 900 和 1000°C 下, 丙烯分压在 0.3~6.5kPa 范围内的热解为一级反应; 由于受有效反应时间和丙烯通量的共同作用, 沉积速率随滞留时间的延长先增大后减小, 在 900°C 下滞留时间为 0.6s 时出现最大值.

**关 键 词:** 原位动力学; 热解碳; 丙烯; 化学气相沉积; GC-MS

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

*In situ* Kinetics Study in Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon from Propylene

ZHAO Chun-Nian, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, XU Yong-Dong, LU Cui-Ying, YE Fang

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The deposition kinetics of pyrocarbon by chemical vapor deposition (CVD) from propylene was investigated by *in situ* measurements of deposition rates which were measured by Magnetic Suspension Balance TG system. The gas phase products that collected by a liquid nitrogen cold trap were analyzed by GC-MS. The apparent activation energy is  $(201.9 \pm 0.6)$  kJ/mol in the range from 850°C to 1100°C, where dilution ratio  $\alpha$  is 4, total pressure is 6kPa and the flow rate of propylene is 20sccm, and the deposition kinetics is controlled by homogenous reactions. The main products of gas phase are single ring aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at high and low temperatures, respectively. Through the investigation of dependence of propylene partial pressure (0.3–6.5kPa) on deposition rate in 900°C and 1000°C, it can be concluded that the decomposition of propylene is a first order reaction. Related to both of the effective reaction time and the flow rate of propylene, the maximum of the deposition rate is found at residence time of 0.6s.

**Key words:** *in situ* kinetics; pyrocarbon; propylene; chemical vapor deposition; GC-MS

## 1 引言

化学气相渗透 (CVI) 和化学气相沉积 (CVD) 是目前制备碳 / 碳复合材料和纤维增强陶瓷基复合材料热解碳界面层最合适的技术<sup>[1,2]</sup>, 其过程极其复杂, 受气相热分解、气相均相反应动力学、表面非均相化学反应动力学等因素的影响<sup>[3]</sup>. 只有在

合理的沉积动力学模型的指导下, 预测材料制备过程中的沉积速率和渗透轮廓, 才能进一步优化工艺参数提高复合材料的性能. 目前, 由于缺乏反应动力学数据, 使得 CVD/CVI 过程综合沉积模型难以建立. 烃类热解生成热解碳在国外得到广泛研究, 并取得了一些实验和理论成果<sup>[4-14]</sup>, 国内目前仍只局限于材料的制备和性能表征, 对沉积过程动力学

收稿日期: 2008-01-28, 收到修改稿日期: 2008-03-18

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (90405015); 国家杰出青年基金 (50425028); 长江学者和创新团队发展计划项目

作者简介: 赵春年 (1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhaochunnian@163.com

的研究较少. 温度、压力和滞留时间等是影响沉积速率的最重要的几个参数. 本工作以丙烯为碳源, 针对以上几个因素做了系统的原位动力学研究, 并结合气相冷凝物的分析探讨了不同温度下热解碳的形成机制.

## 2 实验部分

### 2.1 实验设备

化学气相沉积系统如图 1 所示. 刚玉管反应炉长 1000mm, 内径 28mm, 刚玉管内安装热电偶 (DIN IEC 584, Class 1) 测量反应温度, 等温区长约 100mm; 先驱体经由质量流量控制计 (D07-19F, 北京七星华创电子股份有限公司) 进入反应炉; 反应尾气经过液氮冷阱后由普通旋转泵抽出; 系统压力由可调电容传感器 (GSR AU606176) 和节流阀 (S.N.M6207381A, 0~10<sup>5</sup>Pa) 控制. 磁悬浮天平 (德国 RUBOTHERM 公司) 称量精度为  $\pm 0.03\text{mg}$ , 称量范围 0~60g; 气质联用 (GC-MS) 仪, 美国 Agilent 公司 6890N-5975C 型 (色谱柱 Innnowax 19091N-133).

### 2.2 实验原料

实验采用丙烯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 作碳源, 纯度 99.99%(质量分数, 下同); 高纯氩气 (Ar) 作载气, 纯度 99.999%, 四川梅塞尔气体产品有限公司西安分公司生产; 丙酮, 色谱纯, 纯度 99.9%, 天津科密欧化学试剂有限公司生产.

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 沉积速率的测定

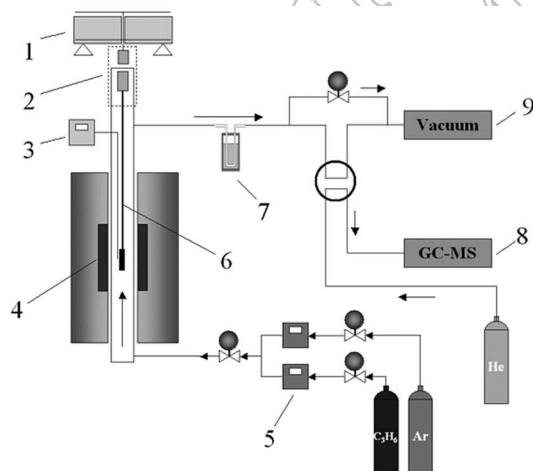


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the CVD equipment for kinetic study

(1) Balance; (2) Magnetic coupling system; (3) Thermocouple; (4) Graphite susceptor; (5) Mass flowmeter; (6) Molybdenum wire; (7) Cold trap; (8) GC-MS; (9) Vacuum

采用一段  $\phi 6\text{mm} \times 50\text{mm}$  的石墨细杆作为沉积基底, 用一根  $\phi 100\mu\text{m}$  的钼丝将其悬挂于磁悬浮天平上, 石墨细杆整体位于反应炉等温区内, 表面积约  $10\text{cm}^2$ .

实验前将系统抽真空至 150Pa, 然后通氩气冲洗. 当温度达到预设值后, 先驱体进入炉内高温区域发生热解, 在基底上沉积得到热解碳. 在反应过程中, 利用磁悬浮天平热重系统对石墨棒重量的变化进行精确的实时称量, 得到石墨棒单位表面积重量变化曲线, 再将该曲线对时间求导, 即得到热解碳沉积速率变化规律.

#### 2.3.2 宏观动力学研究前提条件及假设

由于化学气相沉积复杂的反应环境, 直接测定反应速率难度较大, 实验中通过热解碳在基底上的沉积速率来表征反应速率. 在忽略流场的影响和均匀温度场的情况下, 二者是等同的.

CVD/CVI 动态特征可以用反应速率随滞留时间的变化来描述. 滞留时间的表达式为 [13]:

$$\tau = \frac{V}{Q} \cdot \frac{T^0}{T} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1)$$

其中,  $V$  为等温区体积, 根据图 2 所示等温区长度计算,  $Q$  为先驱体流量,  $T$ 、 $P$  分别为反应温度和压力,  $T^0=298\text{K}$ ,  $P^0=101\text{kPa}$ . 因为实验选取  $T$ 、 $P$  变化范围较小, 故在研究温度或压力对沉积速率的影响时忽略滞留时间的影响. 另外由于在反应炉内气体流速较快, 等温区边界处温度梯度较大, 因此也忽略了气体在等温区外发生的反应.

#### 2.3.3 宏观动力学实验条件

实验中在 800~1100°C 条件下研究了温度对热解碳沉积速率的影响, 固定丙烯和氩气的流量均为 20sccm, 系统总压力为 6kPa, 升温速率为 1°C/min.

研究气体分压对沉积速率的影响时温度选取在实际工业生产时最常使用的 900 和 1000°C, 固定

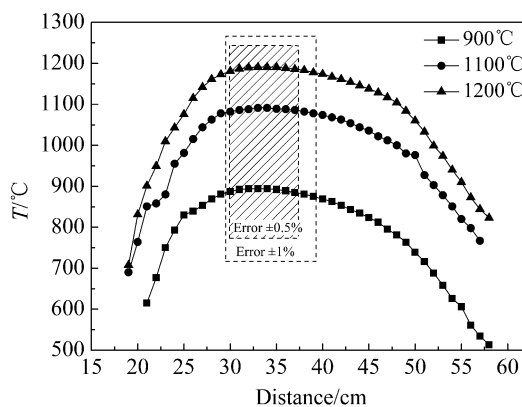


图 2 反应炉等温区测定

Fig. 2 Schematic of the temperature profiles along the reactor

氩气分压分别为 2.7kPa 和 5.7kPa, 并根据式 (1) 保证滞留时间相同. 测定流量 (滞留时间) 对沉积速率的影响时固定稀释比  $\alpha=4$ , 压力为 6kPa.

### 2.3.4 反应气相产物的定性定量检测

利用液氮冷阱对不同温度下热解反应尾气收集 30min, 用丙酮将冷凝物溶解, 25mL 容量瓶定容. 将定容后的 1 $\mu$ L 丙酮溶液注入 GC-MS 中进行定性定量分析.

## 3 结果和讨论

### 3.1 温度对沉积速率的影响

图 3 为 800~1100 $^{\circ}$ C 石墨棒单位面积重量变化曲线, 图 4 为热解碳沉积速率随温度变化规律, 根据

$$R = A_0 T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

以  $\ln R$  对  $1/T$  作图, 求得丙烯沉积热解碳的表观活化能为  $201.9 \pm 0.6 \text{ kJ/mol}$  (图 5). 可以看出丙烯沉积热解碳为热激活过程, 受温度影响明显. 温度是影响 CVD/ CVI 热解碳过程最重要的因素之一, 不同的温度和反应条件可能对应不同的主反应和反应控制机制 [12,15,16]. 一般认为, 温度较低时, 反应获得能量较低, 不利于旧化学键的断裂和新化学键的形成. CVD/ CVI 过程为化学反应控制 [17], 高温时由于反应加剧和气相形核, CVD/ CVI 过程逐渐向传质扩散控制转变, 热解碳结构均匀性变差. 随温度升高, 反应物活性增大且气体扩散系数增大, 丙烯分子获得足够能量发生一系列的化学键断裂和聚合反应, 生成大量芳香烃化合物 (PAHs), 同时石墨基底表面活性吸附点有效增加, 降低了新相形成的临界表面能, 提高了热解碳的沉积速率 [18-20]. Lieberman 等 [21] 认为低温时反应完全在基底表面进行, 丙烯分子裂解为  $\text{C}_2$  等小分子和高活性自由基, 在基底表面活性点上吸附脱氢生成石墨类产物, 在较高温度下, 则会在气相中发生预反应, 生成细小球状碳黑粒子, 而碳黑粒子在表面易团聚生成多孔低密度的热解碳. Feron 等 [12] 对丙烷的研究中发现表观活化能随温度的升高而明显变化, 建立了简化定性模型. 不同的活化能分别对应了不同的表面非均相反应和气相均相反应控制机制, 并直接影响了生成热解碳的类型. 本实验中, 温度低于 850 $^{\circ}$ C 时热解碳沉积缓慢, 活化能很小, 基底表面活性点被氢大量占据, 小分子无法吸附脱氢而在气相中形成大量 PAHs. 在 850 $^{\circ}$ C 以上, 表观活化能显示为典型的化学反应控制, 基底表面脱氢加剧, 活

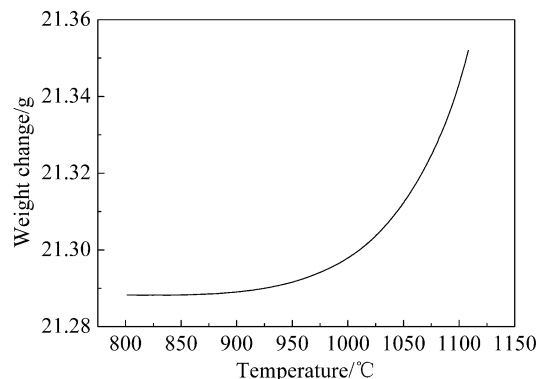


图 3 800~1100 $^{\circ}$ C 基底重量变化曲线

Fig. 3 Weight change as a function of temperature  
 $Q_{\text{C}_3\text{H}_6}=20\text{sccm}$ ,  $\alpha=4$ ,  $P=6\text{kPa}$ , heating rate of  $1^{\circ}\text{C/min}$

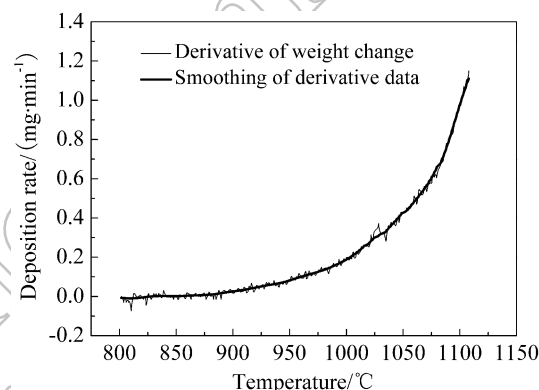


图 4 沉积速率曲线及数据光滑处理

Fig. 4 Pyrocarbon deposition rate as a function of temperature and smoothing of the data

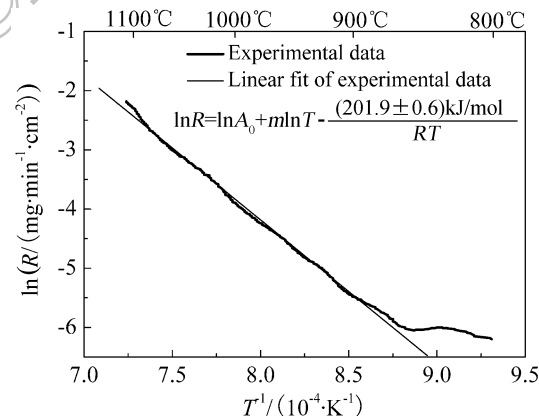


图 5  $\ln R \sim 1/T$  图

Fig. 5 Pyrocarbon deposition rate as a function of the reciprocal temperature

性点有效增多, PAHs 迅速吸附形成热解碳, 此时气相中聚合环化过程成为速率限制步骤, 热解碳沉积受气相均相反应动力学控制. 高温时气相形核不明显, 并未观察到沉积过程向传质扩散控制机制的转变.

### 3.2 温度对尾气冷凝物成分的影响

#### 3.2.1 定性分析

实验对 700~1100°C 下 CVD 气相尾气冷凝物进行定性及半定量分析, 共检测到 40 余种烃类化合物, 分析结果如图 6 所示. 由图中可以看出, 气相反应中生成了大量的多环芳香烃 (PAHs) 化合物, 而随着温度升高, 色谱图总峰面积逐渐减小, 冷凝产物绝对量降低, 因为温度低时反应区内丙烯分子

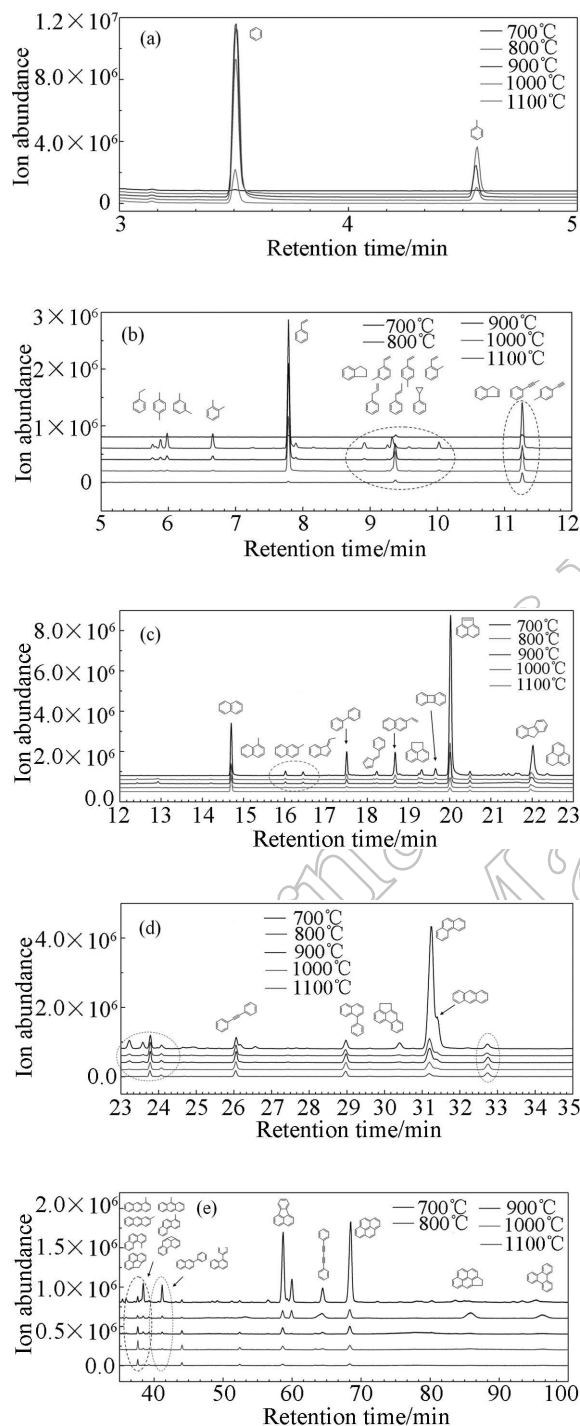


图 6 不同保留时间冷凝物 GC-MS 分析总离子流图  
Fig. 6 GC-MS analysis of condensation of the gas phase for different retention times  
(a) 3-5min; (b) 5-12min; (c) 12-23min; (d) 23-35min; (e) 35-100min

获得能量发生一系列气相均相反应生成大量多环芳烃, 而所获得能量还不足以使全部多环芳烃吸附在基底表面脱氢. 随着温度的升高, 热解反应速率增大, 表面吸附脱氢加剧, 使得热解碳产率升高, 冷凝产物减少.

### 3.2.2 半定量分析

冷凝物中主要物质相对含量半定量分析结果如图 7、8 所示. 图中可以看出在低温时冷凝产物中以多环及双环化合物为主, 单环物质如苯、甲苯、苯乙烯等含量很低, 形成热解碳的主要是平面型大分子<sup>[22]</sup>. 而随着温度升高 (700~800°C), 非均相反应速率加快, 多环物质如萘、荧蒽、菲等不易形成, 含量急剧减少, 单环物质相对含量增加. 当温度进一步升高 (900~1100°C) 时, 由于热解反应的加剧和热解碳产率升高, 各种气相中间产物大大减少, 冷凝物绝对含量降低.

### 3.3 压力对沉积速率的影响

图 9 为选取不同典型反应条件下丙烯分压对沉积速率的影响. 由图中可以看出, 在不同的反应条件下, 沉积速率随丙烯分压的增大均近似呈线性增

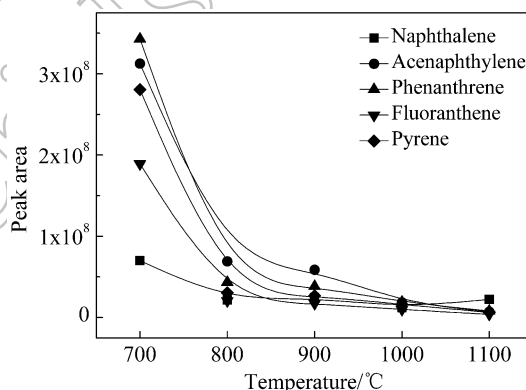


图 7 双环及多环物质相对含量随温度变化曲线  
Fig. 7 Double-ring species and PAHs relative quantity as a function of temperature

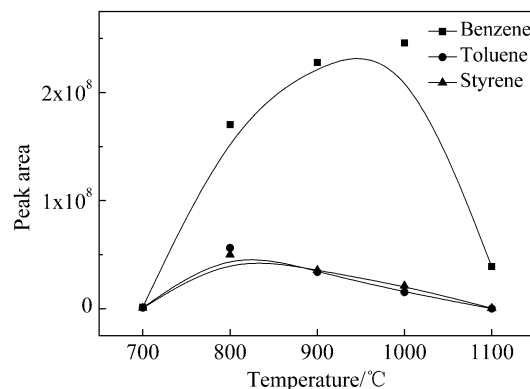


图 8 单环物质相对含量随温度变化曲线  
Fig. 8 Single-ring species relative quantity as a function of temperature

大, 且随着温度和氩气分压的升高, 曲线斜率不断增大. 根据速率方程  $\frac{dC_c}{dt} = k_c C_{C_3H_6}^\alpha$ , 可以认为沉积速率与丙烯的体积浓度 (分压) 成正比, 为一级反应. 当丙烯分压较低时, 反应炉高温区域内气相反应物过饱和度较低, 不利于气相形核, 基底表面活性点占据程度低; 随着丙烯分压的增大, 气相物质过饱和度增加, 气相形核加剧形成粘滞小液滴以及含碳颗粒, 并大量占据基底活性点吸附脱氢形成热解碳, 沉积速率持续增大. 从图中可以看出,  $900^\circ\text{C}$  时氩气分压较高时沉积速率大, 这是由于在沉积过程中气相副产物, 如氢气等对热解碳的沉积有阻碍作用<sup>[15]</sup>, 而高的氩气分压有利于副产物从基底表面扩散离开, 因此相同丙烯分压条件下, 增大氩气分压有利于热解碳的沉积.

图 10 为热解碳沉积总包反应速率随丙烯分压变化的曲线, 在丙烯热解的过程中氢气的阻碍作用明显, 氢气分压随丙烯分压的增大而增大, 影响了气相中分子的碰撞, 阻碍了气相物质达到平衡态, 由于氢气分子较小阻碍了气相物质向基底表面的扩散<sup>[23]</sup>, 因此在丙烯分压  $<1.5\text{kPa}$  时, 总包反应速率明显减小, 这种现象在较高温度和较低的氩气分

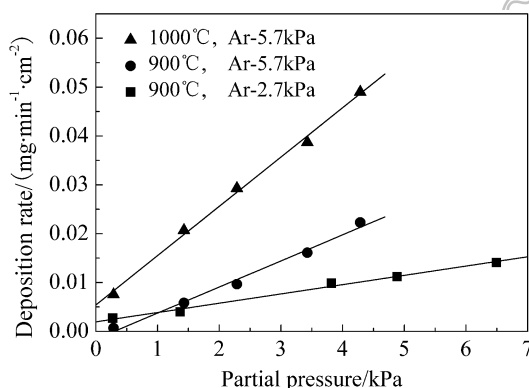


图 9 丙烯分压与沉积速率曲线

Fig. 9 Pyrocarbon deposition rate as a function of the  $C_3H_6$  partial pressure

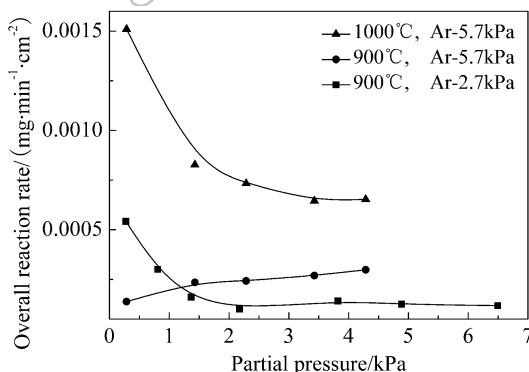


图 10 丙烯分压与总包反应速率曲线

Fig. 10 Overall reaction rate as a function of the  $C_3H_6$  partial pressure

压下更加显著, 当丙烯分压  $>1.5\text{kPa}$  时, 受丙烯体积浓度增大和氢气的阻碍作用共同影响, 沉积速率趋于稳定.

### 3.4 流量 (滞留时间) 对沉积速率的影响

图 11 为滞留时间与沉积速率的关系. 丙烯化学气相沉积热解碳过程并非瞬间完成, 其本质是气相中的均相反应和基底上非均相反应竞争的过程, 随着滞留时间的延长, 反应更趋于热力学平衡状态. 滞留时间的物理意义是反应气体在高温区域的有效反应时间. 随着丙烯通量的增大, 气相中反应物的过饱和程度不断增大, 有利于热解碳的沉积. 有效反应时间越长则丙烯形成热解碳越充分. 由式 (1) 可知, 滞留时间受先驱体流量控制, 丙烯通量越大则滞留时间越短, 因此热解碳沉积速率在滞留时间  $\tau=0.6\text{s}$  时出现极大值, 在  $\tau=0.6\text{s}$  前, 滞留时间的延长起主要作用, 使得有效反应时间延长, 所以沉积速率增大; 在  $\tau=0.6\text{s}$  后, 尽管丙烯在区域内反应充分, 但是由于丙烯通量的减少而使得热解碳沉积速率迅速降低. 图 12 为热解总包反应速率与滞留时间的关系, 从图中可以看出,  $\tau \leq 1.5\text{s}$  时由

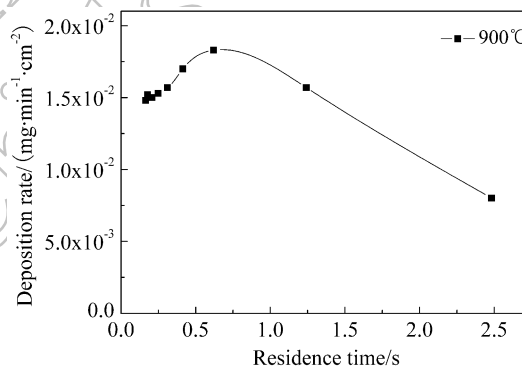


图 11 滞留时间与沉积速率曲线

Fig. 11 Pyrocarbon deposition rate as a function of the residence time

$\alpha=4$ ;  $P_{\text{total}}=6\text{kPa}$

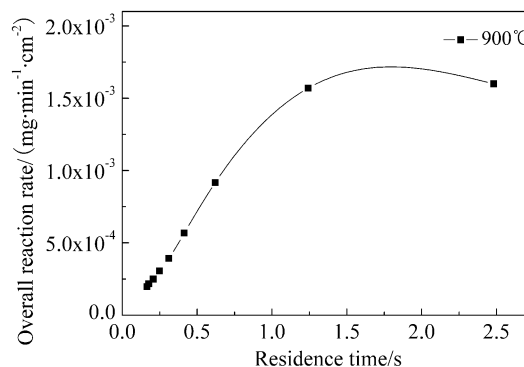


图 12 滞留时间与总包反应速率曲线

Fig. 12 Overall reaction rate as a function of the residence time

$\alpha=4$ ;  $P_{\text{total}}=6\text{kPa}$

于滞留时间的延长丙烯生成热解碳越来越充分, 热解碳产率随反应时间的延长而逐渐升高, 总包反应速率近似线性增大, 当  $\tau > 1.5\text{s}$  时, 由于反应物 (丙烯) 的消耗沉积速率开始降低<sup>[24]</sup>.

## 4 结论

1) 利用磁悬浮天平热重系统对丙烯 CVD 沉积热解碳过程进行原位动力学研究. 在稀释比  $\alpha=4$ , 压力  $P=6\text{kPa}$ , 丙烯流量  $Q_{\text{C}_3\text{H}_6}=20\text{sccm}$  条件下,  $850\sim 1100^\circ\text{C}$  范围内丙烯热解反应表观活化能为  $(201.9\pm 0.6)\text{kJ/mol}$ , 热解碳的沉积受气相均相反应动力学控制.

2) 在  $\alpha=4$ ,  $P=6\text{kPa}$ ,  $Q_{\text{C}_3\text{H}_6}=20\text{sccm}$  的条件下, 利用液氮冷阱对  $700\sim 1100^\circ\text{C}$  热解反应气相产物进行冷凝收集, 检测到 40 余种烃类化合物. 高温时冷凝物以单环芳烃为主, 低温时主要为双环和多环芳烃.

3) 研究了丙烯分压为  $0.3\sim 6.5\text{kPa}$  时对沉积速率的影响, 结果表明丙烯热解为一级反应. 丙烯分压大于  $1.5\text{kPa}$  时, 热解总包反应速率恒定. 相同丙烯分压的条件下, 提高氩气分压有利于热解碳的沉积.

4)  $900^\circ\text{C}$  时, 在稀释比  $\alpha=4$ ,  $P_{\text{总}}=6\text{kPa}$  的条件下, 先驱体滞留时间  $\tau=0.6\text{s}$  时, 热解碳沉积速率达到最大值, 总包反应速率随滞留时间的延长先线性增大, 而在  $\tau=1.5\text{s}$  后由于丙烯的消耗而趋于平缓.

## 参考文献

- [1] Tanaka H. *Silicon Carbide Ceramics-1*. New York: Elsevier, 1991. 213-238.
- [2] McAllister P, Wolf E E. *Carbon*, 1991, **29** (3): 387-396.

- [3] Vignoles G L, Langlais F, Cédric Descamps, *et al.* *Surface and Coatings Technology*, 2004, **188-189** (11-12): 241-249.
- [4] Naslain R. *Composites Science and Technology*, 2004, **64** (2): 155-170.
- [5] Hitchman M L. *Vacuum*, 1990, **41** (4-6): 880-884.
- [6] Tesner P A. *Symposium (International) on Combustion*, 1958, **7** (1): 546-553.
- [7] Becker A, Hüttinger K J. *Carbon*, 1998, **36** (3): 201-211.
- [8] Isabelle Z D, Fournet R, Marquaire P M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **79** (1-2): 268-277.
- [9] Vallerot J M, Bourrat X. *Carbon*, 2006, **44** (8): 1565-1571.
- [10] Thomas C R. *Essential of Carbon/Carbon Composites*. UK: Royal Society of Chemistry Cambridge, 1993. 1-10.
- [11] Pauw V D, Reznik B, Kalthöfer S, *et al.* *Carbon*, 2003, **41** (1): 71-77.
- [12] Delhaes P. *Carbon*, 2002, **40** (5): 641-657.
- [13] Feron O, Langlais F, Naslain R, *et al.* *Carbon*, 1999, **37** (9): 1343-1353.
- [14] Hudson J L, Julian H. *Carbon*, 1968, **6** (3): 405-418.
- [15] Spear K E, Frenklach M. *Proceedings-The Electrochemical Society*, 1989, **89** (12): 122.
- [16] Savage G. *Carbon-Carbon Composites*. London: Chapman & hall press, 1992. 357-367.
- [17] Pierson H O. *American Ceramic Society of Bulletin*, 1981, **64**: 54-66.
- [18] Hoffman W P, Vastola F J, Walker P L. *Carbon*, 1985, **23** (2): 151-161.
- [19] Venkateswaran R, Back M H, Scacchi G. *Carbon*, 1994, **32** (5): 911-919.
- [20] Ismail M K, Hoffman W P. *Carbon*, 1991, **29** (4-5): 587-594.
- [21] Pierson H O, Lieberman M L. *Carbon*, 1975, **13** (3): 159-166.
- [22] Bokros J C. *Carbon*, 1965, **3** (1): 17-20.
- [23] Duan Z X. USA: Doctor Thesis of Southern Illinois University, 1985.
- [24] Benzinger W, Becker A, Hüttinger K J. *Carbon*, 1996, **34** (8): 957-966.