

# LPCVD 法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的生命周期评价\*

朱南京 李涛 彭世通 张洪潮

(大连理工大学机械工程学院 辽宁大连 116024)

**摘要** 针对纳米材料生产的高能耗、低生产率的特点,用生命周期评价(LCA)方法对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜生产过程进行了环境影响评价,并通过设置不同的低压化学气相沉积过程(LPCVD)工艺参数,研究了工艺参数中温度和压强对于 TiO<sub>2</sub> 薄膜评价结果的影响。研究显示,纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜生产阶段的环境表现受 LPCVD 过程工艺参数影响,评价结果可用于指导 LPCVD 工艺优化。

**关键词** 低压化学气相沉积 生命周期评价 二氧化钛薄膜

## Life Cycle Assessment of Nano-TiO<sub>2</sub> Film Preparation by LPCVD

ZHU Nanjing LI Tao PENG Shitong ZHANG Hongchao

(School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024)

**Abstract** In view of the shortcomings of high energy consumption and low productivity in nano materials production process, life cycle assessment is used to evaluate the environmental impact of nano-TiO<sub>2</sub> film production stage. By setting different LPCVD parameters, the impact of temperature and pressure on the evaluation result is also studied. This study shows the environmental performances of nano-TiO<sub>2</sub> film production stage are influenced by LPCVD process parameters, and the assessment result is the basic for the LPCVD process optimization.

**Key Words** low-pressure chemical vapor deposition life cycle assessment nano-TiO<sub>2</sub> film

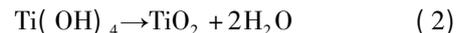
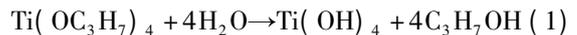
## 0 引言

纳米技术已成为引领世界科学技术发展的前沿领域之一。在大力发展纳米产业的同时,应注意纳米材料的制造是资源和能量密集型产业,纳米技术的可持续性研究已经成为热点。

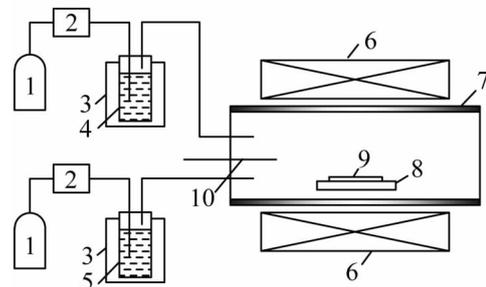
纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有特殊光物理和光化学性质,在半导体、功能材料和环境保护等方面被广泛应用。低压化学气相沉积(LPCVD)是制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的方法之一,该方法容易得到纯度高、均匀性和重复性好的锐钛矿。目前研究重点在该方法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的性能和生产率,忽视了其能耗高、环境污染大的缺点。杨君峰<sup>[1]</sup>建立了 LPCVD 制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜的参数化热力学模型,并研究了该过程的能量耗散机理。本文采用 ISO 14040 中 LCA 方法,对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 LPCVD 制备过程环境影响进行了系统的评价。

## 1 LPCVD 工艺介绍

LPCVD 方法基本原理是利用 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(异丙醇钛)作为前驱体,在高温高压下发生水解反应,其化学反应方程式为:



该方法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的装置如图 1。运载气体 N<sub>2</sub> 将反应气体 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 和水蒸气输送到反应容器中,到达反应区后,由于主气流与基片表面存在着浓度差,反应气体因扩散作用到达并吸附在基片表面,发生化学反应(1)和(2)。



1—N<sub>2</sub>; 2—流量计; 3—恒温槽; 4—异丙醇钛; 5—水;  
6—加热炉; 7—石英炉管; 8—石英舟; 9—基片; 10—热电偶  
图 1 LPCVD 法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜装置示意图

制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜时,为了获得低压和高温环境,大量能量输入到 LPCVD 系统中,但只有极少量的能

\* 基金项目:国家自然科学基金(51205042)。

量用于薄膜制备。纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜生命周期如图 2 所示,薄膜生长率一般仅为 1~30 nm/min,末端排

放物含有大量未反应的前驱体 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>,TiO<sub>2</sub> 颗粒等对人体和环境有影响的物质。

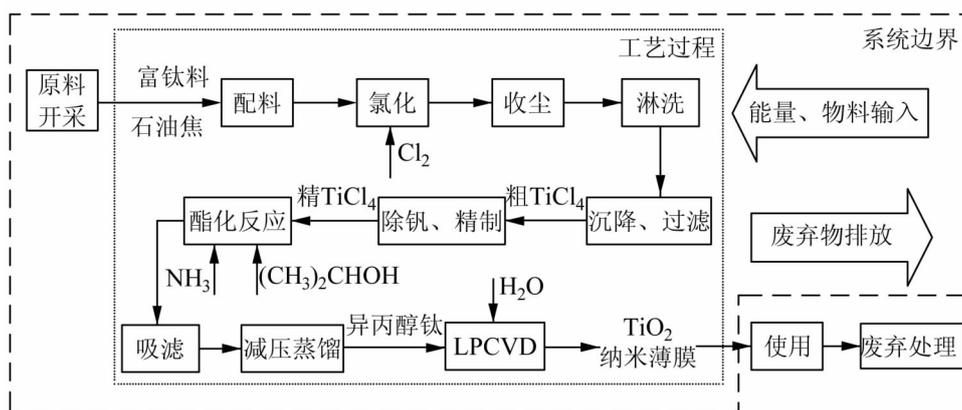


图 2 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜生命周期示意图

## 2 LCA 目标及范围确定

生命周期评价(LCA)是汇总和评估一个产品、过程(或服务)体系在其整个生命周期期间的所有投入及产出对环境造成潜在影响的方法。

本文研究目的是汇总纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜生命周期过程中所涉及的资源、能源利用及污染排放数据,设置不同的 LPCVD 工艺条件得到环境影响评价结果,确定环境友好的工艺参数,为 TiO<sub>2</sub> 薄膜的生产工艺优化提供支持。

本研究选取 0.1 mol 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为功能单元,评价范围是纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制造阶段,即原料开采到最终 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备完成,如图 2。计算过程中所使用的数据来源有:原材料的开采及生产过程数据来自行业平均水平(CLCD 数据库)、主要排放物数据来自全国污染源普查及《中国统计年鉴》<sup>[2]</sup>、LPCVD 工艺过程能耗、物耗及排放等数据来自于文献<sup>[1-3]</sup>、其余工艺过程根据化学平衡计算得到。

## 3 生命周期清单分析

清单分析是对产品、工艺过程或活动等研究系统整个生命周期阶段,资源和能源的使用及向环境排放废物进行定量的技术过程。选取 LPCVD 工艺参数为 673 K,500 Pa,分析得到制备 0.1 mol 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备过程的资源消耗见表 1。汇总制备 0.1 mol 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的主要环境排放物见表 2。

表 1 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 生产及 LPCVD 过程资源消耗

过程	物料消耗		能耗/MJ
	原料	消耗量/g	
Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> 制备	氯化钛	5 277.78	11.692 8
	异丙醇	6 666.7	
	氨气	1 888.89	
LPCVD	水	720	45.81
	氮气	1 680	
	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	5 680	

表 2 TiO<sub>2</sub> 薄膜生命周期主要环境排放物

排放物	排放量/kg	排放物	排放量/kg
CO	1.22E-01	H <sub>2</sub> S	3.16E-04
CO <sub>2</sub>	5.26E+01	HCl	8.76E-03
CH <sub>4</sub>	1.87E-01	COD	5.50E-01
NO <sub>x</sub>	1.14E-01	汞	6.81E-09
CFC-11	2.72E-15	镉	7.06E-08
CFC-12	3.80E-11	铬	4.60E-07
CFC-113	2.96E-13	铅	7.77E-07
SO <sub>2</sub>	1.34E-01	砷	4.69E-07
NH <sub>3</sub>	2.25E-02	氟化物	6.50E-06

## 4 生命周期影响评价

生命周期影响评价(LCIA)是根据清单分析过程中列出的要素对环境的影响进行定性和定量分析。

为得到纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜环境影响负荷评价结果及影响指数,由 EPA 和 ISO<sup>[4]</sup>关于 LCA 的影响评价阶段的概念框架,将本研究的生命周期环境影响评价分为环境影响潜值计算、标准化、加权等步骤<sup>[5]</sup>,纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 LCIA 框架如图 3 所示,本文选取全球变暖、酸化、富营养化、光化学烟雾、生态毒性 5 种环境影响类型作为影响评价指标。

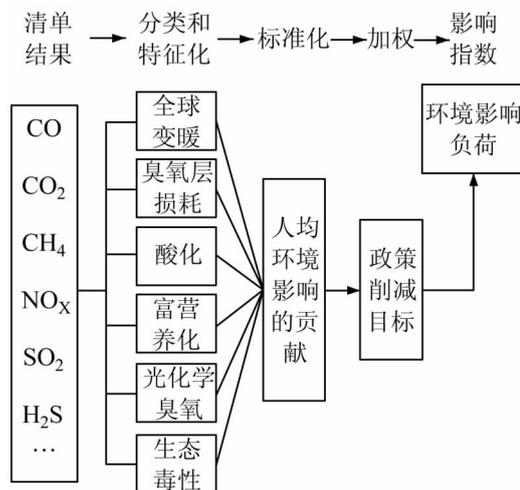


图 3 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 LCIA 框架

环境影响潜值是各种环境排放物质对各种环境影响类型的潜在贡献。产品的环境影响潜值指整个产品系统中所有环境排放影响的总和,计算方法为:

$$EP(j) = \sum EP(j)_i = \sum [Q(j)_i \times EF(j)_i] \quad (3)$$

式中  $EP(j)$  为产品系统对第  $j$  种潜在环境影响的贡献;  $EP(j)_i$  为第  $i$  种排放物质对第  $j$  种潜在环境影响的贡献;  $Q(j)_i$  为第  $i$  种物质排放量;  $EF(j)_i$  为第  $i$  种排放物质对第  $j$  种潜在环境影响的当量因子。

数据标准化是为了对各种影响类型的相对大小提供一个可比较的标准,从而比较对各种影响类型的贡献大小。本研究采用标准人当量进行数据标准化,即:

$$NEP(j) = \frac{EP(j)}{ER(j)} \quad (4)$$

式中  $ER(j)$  为第  $j$  种环境影响的标准人当量基准。

然而,即使经标准化后两种不同类型环境影响潜值数值大小相同,也并不意味着两者的潜在环境影响同样严重。因而需要对不同环境影响类型的严重性进行排序,即赋予不同影响类型不同权重,才能进行比较,这一过程称为加权评估,即:

$$WEP(j) = WF(j) \times ENP(j) \quad (5)$$

式中  $WF(j)$  是第  $j$  种环境影响的权重因子。

根据表 2 中各种污染物的排放情况,结合中国环境影响潜值标准人当量基准值和权重进行标准化和加权计算,得出二氧化钛  $TiO_2$  薄膜生命周期环境影响评价结果,见表 3。

表 3 二氧化钛  $TiO_2$  薄膜生命周期环境影响潜值标准化和加权值

影响类型	排放物	当量因子 $EF(j)$	环境影响潜值 $EP(j)$	基准值 $ER(j)$	标准化值 $NEP(j)$	权重因子 $WF(j)$	加权值 $WEP(j)$	
全球变暖 GWP	CO	2	2.43E-01	93.898 18	8 700	0.010 792 89	0.83	0.008 958
	CO <sub>2</sub>	1	5.26E+01 (kgCO <sub>2</sub> eq./a)	[kg CO <sub>2</sub> eq. / (人·a)]				
	CH <sub>4</sub>	25	4.67E+00					
	NO <sub>x</sub>	320	3.64E+01					
	CFC-11	4 000	1.09E-11					
	CFC-12	8 500	3.23E-07					
	CFC-113	5 000	1.48E-09					
酸化 AP	SO <sub>2</sub>	1	1.34E-01	0.263 876	36	0.007 329 89	0.73	0.005 351
	NO <sub>x</sub>	0.7	7.97E-02 (kg SO <sub>2</sub> eq./a)	[kg SO <sub>2</sub> eq. / (人·a)]				
	NH <sub>3</sub>	1.88	4.23E-02					
	H <sub>2</sub> S	1.88	5.94E-04					
	HCL	0.88	7.71E-03					
富营养化 EP	NO <sub>x</sub>	1.35	1.54E-01	0.361 993	62	0.005 838 6	0.73	0.004 262
	NH <sub>3</sub>	3.64	8.19E-02 (kgNO <sub>3</sub> eq./a)	[kg NO <sub>3</sub> eq. / (人·a)]				
	COD	0.23	1.26E-01					
光化学烟雾 POCP	CO	0.03	3.65E-03	0.004 960	0.65	0.007 630 4	0.53	0.004 044
	CH <sub>4</sub>	0.007	1.31E-03 (kgC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq./a)	[kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq. / (人·a)]				
生态毒性 ET	汞	10 000	6.81E-05	0.000 149	0.149 5	0.000 995 69	1.99	0.001 981
	镉	200	1.41E-05 (kg水eq./a)	[kg水eq. / (人·a)]				
	铬	20	9.21E-06					
	铅	20	1.55E-05					
	砷	20	9.39E-06					
	氰化物	5	3.25E-05					

从影响潜力水平来看,纳米二氧化钛薄膜生产制造对于全球变暖的影响最大,对于生态毒性的影响最小,对于酸化、富营养化、光化学烟雾三者的影响差距不大。

### 5 不同 LPCVD 参数下 LCIA 结果分析

当温度范围在 533 K ~ 873 K、压强在 100 Pa ~ 700 Pa 范围内时,LPCVD 过程制备的  $TiO_2$  薄膜成

分以锐钛矿为主<sup>[6]</sup>。该过程材料利用率及能量利用率均小于 1%,且受到压强和温度等工艺参数的影响<sup>[3]</sup>。本研究选取了 A(623 K,500 Pa),B(673 K,500 Pa),C(723 K,500 Pa),D(673 K,400 Pa),E(673 K,300 Pa) 5 组工艺参数,对二氧化钛薄膜进行了生命周期环境影响进行了对比,各项加权环境影响潜值见表 4。

表4 不同工艺参数的加权环境影响潜值  $WEP(j)$

工艺	GWP	AP	EP	POCP	ET
A	0.008 96	0.005 35	0.004 26	0.004 04	0.001 98
B	0.008 51	0.005 05	0.003 87	0.003 58	0.001 78
C	0.007 99	0.004 72	0.003 50	0.003 17	0.001 60
D	0.008 90	0.005 26	0.003 90	0.003 53	0.001 78
E	0.011 94	0.007 06	0.005 25	0.004 77	0.002 40

结果显示,在 C(723 K, 500 Pa) 的工艺条件下, GWP, AP, EP, POCP 和 ET 均最低,而在 E(673 K, 300 Pa) 的工艺条件下, 5 项潜值均最大。

考虑 LPCVD 工艺压强对于 LCIA 结果的影响, 选取 B(673 K, 500 Pa) 和 D(673 K, 400 Pa) 两组工艺条件进行对比, 前者的 GWP, AP 和 EP 值均低于后者, 而 POCP 值却高于后者。这是由于当温度为 673 K 时, 随着压强的增大, LPCVD 工艺的材料利用率有所提高, 能量利用率却在下降, 导致了不同物质的排放量变化。

考虑 LPCVD 工艺温度对于 LCIA 结果的影响, 选取 A(623 K, 500 Pa), B(673 K, 500 Pa), C(723 K, 500 Pa) 3 组工艺条件对比。事实上, 当 LPCVD 系统温度升高时, 一方面材料利用率提高, 削弱了环境排放; 另一方面能量利用率降低, 增大了环境影响, 两者是一个相反的过程。然而表 4 显示, 当 LPCVD 工艺压强保持在 500 Pa, 温度升高时, 5 项潜值都随之降低。这说明在 LPCVD 工艺中, 相较于能量利用率, 原材料的利用率对于  $TiO_2$  薄膜环境表现的影响更为显著。

计算得到 5 组工艺条件下综合加权环境影响潜值  $\Sigma WEP(j)$  (如图 4 所示), 从小到大依次是  $C < B < D < A < E$ 。此处采用离散系数  $\sigma/\mu$  ( $\sigma$  为标准差,  $\mu$  为均值) 来衡量纳米二氧化钛薄膜 LCA 结果受 LPCVD 工艺影响的程度。计算得到 5 组工艺参数下的环境影响潜值离散系数为 0.163, 说明通过改变低压化学沉积过程中的温度和压强, 纳米  $TiO_2$  薄膜

生命周期环境表现的差异程度为 16.3%。

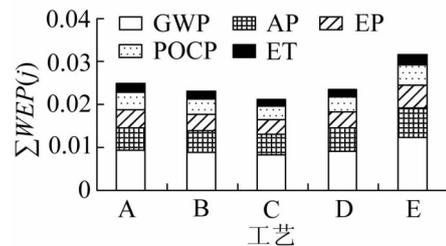


图4  $TiO_2$  薄膜综合加权环境影响潜值  $\Sigma WEP(j)$

## 6 结语

本文基于低压化学气相沉积工艺, 用生命周期评价(LCA)方法对纳米  $TiO_2$  薄膜生产过程进行了环境影响评价。结果显示, 纳米  $TiO_2$  薄膜生产过程对于生态环境最主要的影响是全球变暖。当 LPCVD 工艺温度为 723 K、压强为 500 Pa 时, 纳米  $TiO_2$  薄膜制造过程综合环境影响最小。

### 参考文献

- [1] 杨君峰. LPCVD 法制备  $TiO_2$  纳米薄膜过程的能耗评估方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [2] 国家统计局. 中国统计年鉴—2012 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2012: 418-423.
- [3] Fenfen WANG, Nanjing ZHU, Tao LI, et al. Material and energy efficiency analysis of low pressure chemical vapor deposition of  $TiO_2$  film [J]. Procedia Cirp, 2014(15): 32-37.
- [4] Scientific application international corporation (SAIC). life cycle assessment: principles and practice, EPA/600/R-06/060 [R]. U. S. Environmental Protection Agency, 2006.
- [5] 杨建新, 徐成, 王如松. 产品生命周期评价方法及应用 [M]. 北京: 气象出版社, 2002: 69-73.
- [6] 武正策. 制备条件对二氧化钛薄膜性能的影响 [J]. 天然气化学(英文版), 2001, 10(3): 231-236.

作者简介 朱南京, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 研究领域为纳米技术可持续性。

李涛, 女, 1977 年生, 副教授, 主要研究领域为产品生命周期评估、纳米技术可持续性。

(收稿日期: 2015-02-10)

## 更正

刊登于《工业安全与环保》2015 年第 9 期的文章“再生有机胺法在硫酸尾气治理中的应用”, 作者提供的第 4 作者姓名“史智勇”有误, 应为“史志勇”, 特此更正。

(本刊编辑部)