

微流体仿真助力3D打印微反应器合成钙钛矿纳米晶

李冲

1. 化工学院, 大连理工大学, 辽宁省, 大连市

简介

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Br, I) 钙钛矿纳米晶的合成通常是使用间歇式搅拌系统进行 (将前驱液滴加入反溶剂甲苯)。宏观间歇式反应器在高耗能的同时, 并不能保证制备的纳米晶的尺寸均匀可控, 实验的重复性也不好。而微流体具有高效的传质传热特性, 以及良好的可操纵性。同时体系反应体积的急剧下降使得反应过程的不确定性大大降低。这样保证所有晶体拥有相同的成核和生长环境。所以使用微反应器制备的纳米晶的尺寸均匀可控。由结晶动力学可知, 结晶过程的溶液过饱和度以及晶核周围的速度场分布对产物晶体有影响。所以我们使用COMSOL软件对比了微反应器和间歇式反应器运行时的体系的速度场和浓度场的分布情况。以达到调控产物晶体的质量的目的。

理论/ 实验设置

结晶过程中的溶液过饱和度以及晶核周围的速度场分布对产物晶体有很大的影响。

以结晶成核的热力学吉布斯自由能为例:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3 \rho}{3Mr} RT \ln\left(\frac{S}{S_0}\right)$$

其中, G为成核过程吉布斯自由能; r为晶核的临界半径; γ 为比表面能; ρ 为溶液密度; M为溶质摩尔质量; S为溶质的浓度; S_0 为溶质的溶解度; S/S_0 为溶液的过饱和比。其他条件控制不变时, 成核过程主要由过饱和度控制。

晶体生长动力学的边界层效应, 速度边界层:

$$\delta_c \approx D^{\frac{1}{3}} \eta^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{x}{v_0}}$$

其中, δ_c 为速度边界层的厚度; D为溶质扩散系数; η 为溶液的粘度系数; x是流体距晶体表面的距离; v_0 是溶液的主流速度。速度边界层仅是速度的函数, 流场的速度场, 影响着晶体的生长过程。

控制方程/ 数值模型/ 仿真/ 方法/ 仿真App 的使用

我们使用comsol内置建模功能进行建模如图1, 图2所示。为了比较微反应器与传统间歇式反应器在合成钙钛矿纳米晶过程中的速度场与浓度场的差异。微反应器模型中我们选择了层流接口 (CFD模块) 和稀物质传递接口进行计算, 边界条件如图1所示。间歇式反应器模型我们参考了COMSOL官网的二维搅拌混合模型。

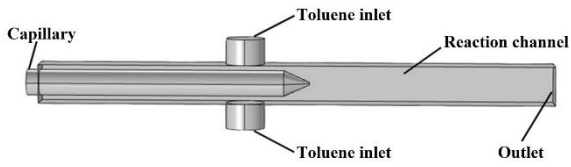


图1 微反应器模型及功能说明

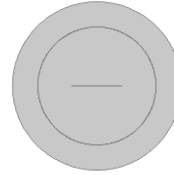


图2 COMSOL官网案例改编模型

层流控制方程: $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{k}] + F$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0$$

$$\mathbf{K} = \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$$

稀物质传递方程: $\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = R_i$

$$\mathbf{J}_i = -D \cdot \nabla C_i$$

实验结果/ 仿真结果/ 讨论

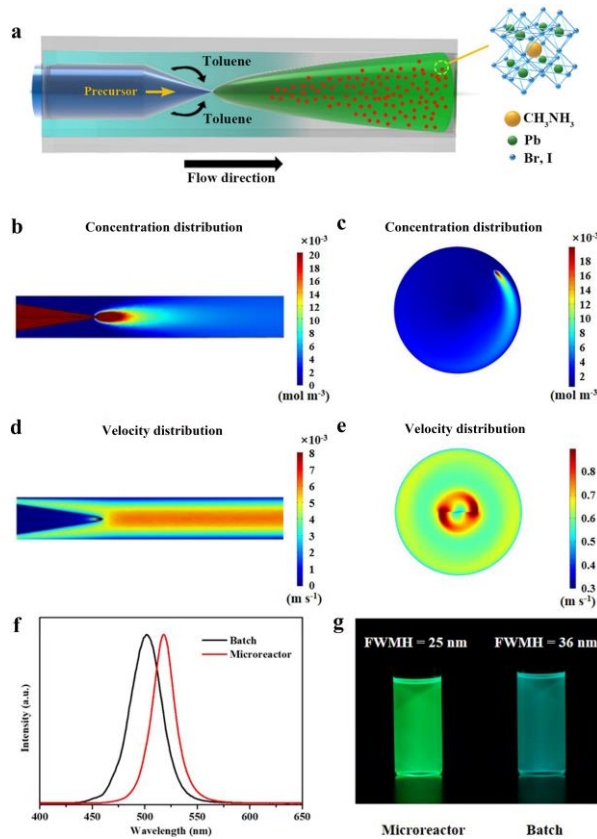


图3 a是微反应器合成纳米晶示意图; b, c, d, e是微反应器与间歇式反应器浓度场和速度

场对比图; f和g是实验结果, f为荧光光谱数据, g样品在365nm紫外光下的实物图。

结论

仿真结果展示了传统间歇式反应器与微反应器的速度场与浓度场的差异。微反应器中改变不同相的流量也会对浓度场产生影响。这些结果对于对速度场和浓度场敏感的结晶过程是至关重要的。通过对体系的浓度场的计算使得我们合成了高质量的甲胺铅卤钙钛矿纳米晶。同样的类似的结果还可以加入流体传热接口来丰富其结晶领域的应用。结合结晶学原理，有望可以指导合成所期望的晶体。

参考文献

1. Li, Chong, et al. "3D-printed continuous flow reactor for high yield synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Br, I) nanocrystals." *Journal of Materials Chemistry C* 7.30 (2019): 9167-9174.

致谢

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21872018 and 5170301)

