

有色综述

引文格式:李晓艳,蓝梦啸,刘君,等.喷雾热解技术制备新能源材料研究进展[J].中国有色冶金,2025,54(5):1-13.

LI Xiaoyan, LAN Mengxiao, LIU Jun, et al. Research progress in preparation of new energy materials by spray pyrolysis [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 1-13.

喷雾热解技术制备新能源材料研究进展

李晓艳¹, 蓝梦啸², 刘君¹, 李旭天³, 杜国山¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001;

3. 恩菲雄安科技发展有限公司, 河北 雄安新区 070001)

[摘要] 纳微米材料在新能源领域发挥着重要的作用,喷雾热解技术被认为是一种具有广阔工业应用前景的纳微米粉体制备技术,其具有工艺流程短、过程连续、生产成本低、反应无污染,所制备的粉末团聚少、粒径分布均匀、比表面积大、化学组分可控以及颗粒的流动性好等优势,被广泛应用在合成复合材料领域。本文对喷雾热解技术在导体与催化剂、多用途材料、太阳能电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料等领域的关键材料制备的研究成果进行了总结,发现多数研究以探究工艺参数对目标材料性能的影响为主,有部分研究重点关注合成具有特定结构的复合材料以及性能优化。目前,实现 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下小粒径粉体的大规模生产是喷雾热解技术的重点和难点:气动雾化制备的粉体易实现量产,但产品粒径大,限制了其产业化应用范围;超声雾化可制备亚微米级粉体($5\text{ }\mu\text{m}$ 以下),但难以量产。结合文献调研结果,后续研发需从两方面着手,一是在技术研究领域急需加深认识喷雾热解技术机理以及在使用过程中的机理问题,二是在工程应用领域需要对设备、雾化过程进行优化改进,如优化改进雾化喷嘴或者增加促进颗粒减小的方法手段。此外,应积极将喷雾热解技术与其他材料制备技术相结合,进一步探究不同技术相结合的优势,提高材料的性能。

[关键词] 喷雾热解; 纳微米材料; 新能源材料; 亚微米级粉体; 气动雾化; 超声雾化; 热解机理; 设备优化

[中图分类号] TF123.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0001-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.001

0 引言

相比于传统化石能源,锂电池、太阳能电池、燃

料电池、超级电容器和储热等新能源技术可以有效扩展能源获取的渠道,还能有效降低环境污染。然而,一个普遍面临的问题就是在能源来源、能源转换、能源分配、能源储存和能源利用这五个重要环节都可能存在低效率,这会进一步造成能源开发的难度。通过纳微米技术合成的相关材料大多具备优越的导热导电性、高化学稳定性和高比表面积等,可以获得更高的能量转换效率和更低的能耗损失。目前,纳微米技术合成的材料已经在许多领域中被应用,特别是新能源领域,如制氢、太阳能光伏系统、太阳能热发电系统等^[1]。

[收稿日期] 2025-04-12 [修订日期] 2025-05-13

[录用日期] 2025-05-17 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 李晓艳(1989—),女,内蒙古呼和浩特人,博士,高级工程师,从事新能源材料领域技术研发工作。

[通信作者] 杜国山(1980—),男,辽宁沈阳人,硕士,教授级高级工程师,主要从事稀有金属研究及设计工作。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2021YFC2900107);中国五矿科创基金项目(2023KC10)。

纳微米技术是基于纳微米尺度现象的材料特征、结构以及设备和控制系统等^[2,3],这包括从原子或分子尺度修改或重组材料成分和结构,并将其整合到更大的系统中^[4]。在纳微米制造技术中,有两种主要的制造纳微米颗粒的方法。自上而下的方法包括从更大、更笨重的颗粒开始,使用研磨、铣削或激光烧蚀等技术将它们分解成更小的颗粒;自下而上的方法包括通过化学反应或物理过程从较小的原子或粒子构建纳米颗粒,这种方法产生的纳微米粒子直径通常小于 100 nm。最新研究表明,热击穿^[5]、水解^[6]、溶胶凝胶^[7]和喷雾热解^[8]等自下而上技术已成功应用于多元纳微米材料的可控制备。其中,喷雾热解技术凭借其工艺简单、有效、可扩展性强且适合在线连续生产的特性,已成为合成具有各种结构的粉体颗粒或薄膜的重要技术手段。此外,该技术能够精确保持前驱体溶液的化学计量比,有效避免杂质掺杂问题。特别在混合金属氧化物、金属粉末、复合颗粒及半导体薄膜的制备中,该技术为合理设计和合成具有可定制组成和形态的各种功能纳米结构材料提供了巨大的潜力^[9]。

二十世纪五六十年代初期,喷雾热解技术主要应用于沉积金属和半导体薄膜领域,受限于前驱体溶液和工艺条件,该阶段研究仅是探索其基本原理,美国、日本、西欧以及澳大利亚等国家或地区的科研团队为此奠定了理论基础^[10]。至七八十年代,喷雾热解技术的基础理论体系趋于成熟,利用喷雾热解技术沉积钛、锌、锌锡氧化物等氧化膜变得更加普遍。此阶段使用表面活性剂、胶束和聚合物等来控制沉积膜形态的研究也逐渐展开,值得注意的是,我国学者同期开启了该技术的系统性研究^[11]。九十年代至二十一世纪初,随着制备前驱体溶液(包括有机金属前驱体和金属前驱体)的发展,喷雾热解技术被用于沉积的材料种类显著增加(如化合物、合金和多层结构)。当前该技术实现了对复杂结构材料的生长、组成成分以及形态的精确控制。截至目前,喷雾热解技术已经发展到可以沉积各种材料、制备超细粉体,并能精确控制产物的形态(薄膜形态或颗粒形貌)^[12]。空心结构纳米颗粒、核壳结构、球中球结构^[13-14]等都可通过喷雾热解方法实现。综上所述,本文将立足于新能源领域,对喷雾热解技术制备新能源领域关键材料的研究成果进行总结。最后,通过统计分析指出喷雾热解技术制备新

能源材料的进一步研究和发展方向。

1 喷雾热解技术介绍

1.1 工作原理

喷雾热解过程的本质是通过雾化装置将前驱体溶液转化为细小液滴,经载气流动至高温反应室后,各液滴有效充当一个单独的微型反应器,在秒级时间内依次经历溶剂蒸发、溶质沉淀、干燥、热分解及烧结合型等物理化学反应,最终形成目标产物。该过程主要包含三个核心阶段:①前驱体溶液的制备;②雾化过程;③热解反应并生成目标产物。

1)前驱体溶液的制备。理论上,只要能够确定相应的参数(如分解温度、溶解度等),任何金属盐都可用作前驱体原料。然而,在某些情况下,为了保证生产效率,通常要求金属盐具有良好的溶解度和较低的分解温度。因此,无论是氯化物、硝酸盐、碳酸盐等无机金属盐,还是草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐等金属有机物均可被广泛用作前驱体原料^[15-20]。无机盐是最常用的前驱体,金属有机物受限于稳定性不足、有毒及成本较高等因素,通常不作为首要选择。前驱体溶液制备过程中使用添加剂来调整溶液的性质或改变热解反应过程是一种设计纳米结构的简便策略。这些添加剂通常起到络合剂、表面活性剂、碳源和功能模板等作用^[21]。与其他传统的液相法一样,水是最常用的溶剂,有机溶剂也越来越多被用于制备纳米结构材料和复合材料,这些有机液体的作用通常是多样的,如燃料、碳源等^[22]。

2)雾化过程。不同的雾化方式会导致液滴的大小和初始速度存在差异。液滴大小是一个重要的参数,因为其可以极大影响最终粉末颗粒的大小。在喷雾热解过程中,液滴的初始速度对热解反应时间也有明显的影响,此外,雾化效率是大批量生产的决定性因素,因为直接决定了目标产物的收率^[23]。根据雾化原理的不同,目前主要的雾化技术有超声雾化、气动雾化(压力雾化、双流体雾化)^[24]和静电雾化等。气动雾化制备的粉体易实现量产,目前,国内多家企业将洗铁废酸液采用气动喷雾热解得到再生酸及价值较高的氧化铁粉,生成的氧化铁粒度均匀、活性较好、纯度高,是生产软磁铁氧体所需的重要原材料。近年来也有多家企业采用气动喷雾热解制备锂电三元材料。但是气动雾化制备的粉体粒径较大,通常在十几到几十微米,此外,压力气动雾化

制备的粉体粒径比二流体气动雾化粒径更大,限制了其产业化应用范围。超声雾化可制备亚微米级粉体($5\text{ }\mu\text{m}$ 以下)^[25],但超声雾化因其自身雾化原理导致雾化量小,即使多台设备并联也很难实现公斤级以上粉体的制备,因此,超声波雾化目前还处于实验室阶段。静电雾化方法中,前驱体溶液雾化是通过在喷嘴和基板之间施加高电压来实现的,静电雾化主要用来制备薄膜^[26]。

3) 热解反应过程。热解反应过程是小液滴向目标产物转变的过程,其持续时间通常在几秒到几十秒不等。热解反应容器的布置方式对热解反应过程具有显著影响^[27]。该阶段工作温度需超过溶质

的分解温度,常规加热模式采用热辐射的方式进行传递,另一种加热方式是火焰,通过点燃燃料(如甲烷和 O_2 的混合物)而产生火焰并为小液滴的分解提供了所需的能量,主要的传热方式以对流传热为主,火焰喷雾是火焰合成和喷雾热解技术的结合,更容易获得超高温($2\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)并更适合量产^[28-29]。此外,由于热解室中粒子的碰撞概率很小且碰撞时间很短,因此每个液滴都可以作为一个单独的微反应器,阻止生成的纳米粒子烧结成块状材料。喷雾热解反应系统通常由五部分所组成:进料系统、雾化系统、进气系统、热解反应系统和产物收集系统,如图 1 所示。

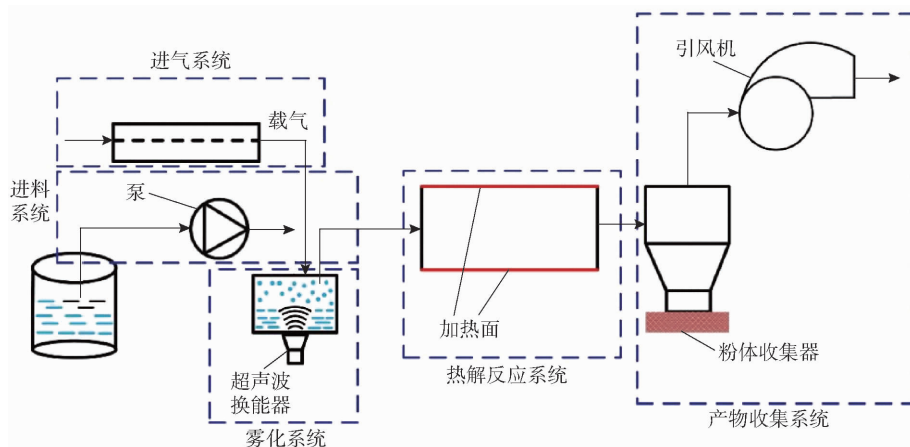


图 1 喷雾热解系统图(超声波雾化为例)

Fig. 1 Spray pyrolysis system schematic (using ultrasonic atomization as an example)

1.2 技术优势

喷雾热解法在制备新能源领域关键材料有诸多优点。①产物组成均匀可控。由于前驱体溶液在溶液状态下均匀混合,整个反应过程迅速完成,液滴来不及发生偏析,从而制得的产物组成均匀可控,是制备新能源领域具有精确化学计量比的多组分关键材料的有效方法。②形貌结构可控。溶剂的快速蒸发和溶质的分解有助于多孔、中空结构球形的形成,可实现新能源领域高性能、高比表面积等特殊形貌和结构关键材料的制备。③所得粉体粒径小、分布均匀。由于喷雾热解集溶剂蒸发、溶质沉淀、干燥、热分解等步骤一步迅速完成,在热解室中的停留时间短,因此碰撞的几率很小可以避免团聚现象,可制得粉体粒子微细,粉末粒径分布均匀的新能源领域关键材料。④产物纯度高。制得的产物不需要经过水洗过滤和粉碎研磨等步骤,避免了不必要的污染,因

此制得的产物纯度高,满足新能源领域对材料高纯度的要求。⑤可连续生产,易于工业化生产。与传统的共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法等相比,喷雾热解是一个连续的生产过程,对材料性质包括化学计量比、相组成、粒径、比表面积等可实现在线调节,只需要一套成本相对较低的装置,因此易于大规模生产,加快新能源领域关键材料大规模推广应用。

2 喷雾热解技术在新能源材料领域的应用

近些年来,随着新能源的快速发展,喷雾热解技术已被广泛用于生产各种电池材料、导体材料,甚至提纯等诸多领域,本文对喷雾热解技术制备新能源领域关键材料的代表性研究成果(2015 年及以后的研究成果)进行总结。

2.1 导体与催化剂

导体作为一种能够传递能量(主要指热能和电

能)的材料,极大促进了能源的传输和使用效率,特别是在新能源领域中具有重要地位。超导材料的应用可以显著降低能源传输过程中的阻碍、减少能源损耗,提高能源传输效率。总的来说,导体材料的发展对于新能源领域具有重要意义。

在高温超导材料体系中,稀土铜氧化物体系(ReBCO , $\text{Re} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$)的制备工艺研究备受关注,其中超声喷雾热解法在制备 YBCO 超导涂层中发挥着重要的作用。刘晨^[30]在对超声喷雾热解法制备涂层导体研究进展的梳理中指出,前驱物中阳离子比例的调配和热解温度至关重要,其决定着能否制备出高质量的 YBCO 超导层。在超声喷雾热解工艺参数对目标产物影响的研究中,刘晨^[31]使用超声喷雾热解法制备了 DyBCO 薄膜样品,其使用金属硝酸盐溶液作为前驱液,超声波雾化器将配制好的前驱液雾化成小液滴,小液滴经过石英试管到达沉积室的热石英衬底上,溶质经过热分解反应等过程,最终形成薄膜。实验在制备 DyBCO 薄膜样品时,使用了两个超声喷雾器来盛装前驱液($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 盛装在同一个喷雾器里面, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液则盛装在另一个喷雾器里面)。这有效解决了三种硝酸盐相互难溶的问题,同时实现了雾滴更加均匀、细小。此外,实验在制备薄膜样品时采用断续喷涂的方式(喷涂 2 min, 停止 2 min),确保前驱体溶液中的溶质得到充分热分解反应。喷涂结束后,施加 10 min 保温工艺,显著提升了薄膜与衬底的浸润和接触,促进薄膜快速成相及生长,使薄膜结晶性能更佳。实验研究结果表明,沉积温度、沉积时间及金属阳离子比例均对 DyBCO 薄膜材料性能有一定的影响,适当提高沉积温度、增加沉积时间及合理降低 Cu^{2+} 在前驱液中的比例,可促进前驱体溶液的热分解反应、改善薄膜结晶质量及有效减少反应过程中形成的杂质相。

很多材料都具有优越的导热和导电性能,在热能利用和电力传输中被广泛使用。然而,这些材料通常受到自身力学性能的限制导致使用寿命较短,通过掺杂其他材料的方法制备出同时具备优异力学性能与导电导热性能的复合材料是进一步延长导体材料使用寿命的常见方法。

碳纳米管(CNT)因其优异的力学、电学和热学性能而被认为是金属基复合材料(MMCs)的理想增强材料。张良启^[32]采用喷雾热解法先制备出分散

性均匀的 CNT/WO_x 复合粉末,再通过梯度还原的方法还原制得 CNT/W 复合粉末,将 CNT/W 复合粉末与铜粉混合制备得到用于增强铜基的复合材料,在保留铜的导热导电性能的同时还提升了复合材料的力学性能,增强了材料的使用寿命。实验的工艺路线为:将一定量偏钨酸铵($\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$)加入到去离子水中,再加入 CNT 分散液(CNT 含量 10%),经过 30 min 制备成前驱液。将前驱液倒入超声雾化器中雾化为微小液滴,小液滴随气流通过 750°C 喷雾热解炉后制备出 CNT/WO_x 复合粉末。研究中使用 CNT 分散液代替了 CNT 粉末表明,前驱物的状态会显著影响目标产物的性能,由于 CNT 粉末具有很强的范德华力而容易产生团聚并形成较大的颗粒,使用 CNT 分散液能有效减少团聚现象,使得到的 CNT/WO_x 复合粉末颗粒更加均匀。

氢能被普遍认为是解决目前能源压力的有效途径之一。目前,电解水制氢仍然是最常用的一种方法,其中,电解水使用的催化剂多以贵金属为主,然而贵金属资源的稀缺以及高昂的成本极大的限制了电解水制氢的大规模应用。因此,开发一种高效稳定的非贵金属电解水催化剂一直是氢能开发领域的一个重要研究方向。

李豪^[33]制备了一种 $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Ni}_3\text{FeN}$ 复合物电解水双功能催化剂,在保证材料高导电性的同时还为催化剂提供了更多的活性位点。在制备过程中使用超声喷雾热解技术制备中间产物 $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 前驱体。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源和镍源,柠檬酸为碳源,配置成均匀的前驱液。在喷雾热解过程中,雾化后的小液滴被氮气输送到 400°C 的高温炉膛进行高温热解反应,在炉膛尾端收集热解后的粉体,即中间产物 $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 前驱体。吕存财^[34]使用超声喷雾热解技术制备碳化钼(MoC/C)作为电解水制氢过程的催化剂。将 MoCl_5 溶于乙醇中,整个装置通氮气 30 min 以排净空气,将管式炉升温到 850°C 。通过超声雾化器将前驱体溶液超声成雾状,由 N_2 作为载气传输到管式炉中进行反应,样品通过管式炉尾部的不锈钢网收集。以上研究结果表明,热解过程气氛环境对喷雾热解反应的影响同样值得探究。

2.2 多种用途材料

金属氧化物是一类常见的化合物,在能源、半导体以及生物医药等领域具有极大的应用价值。

以氧化锡(SnO_2)为例,其粉体在高灵敏度气敏传感器、电池电极材料和功率放大器等领域具有关键作用。李鑫培^[35]采用超声波喷雾联合微波热解技术制备 SnO_2 粉体。制备的工艺流程为使用去离子水溶解 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形成前驱体溶液,再通过超声波喷雾将溶液变成细小的雾滴,在载气的输送下将雾滴送达微波加热区进行热分解,经过快速干燥形成粉体,实验中使用了 200 目(0.074 mm)的滤网。结果表明,热解温度、前驱体溶液浓度和添加滤网是影响 SnO_2 粉体形貌的关键因素。在 400 °C 和 500 °C 的热解温度下可获得粒径分布均匀的球形 SnO_2 粉体,而在 600 °C 和 700 °C 的热解温度条件导致 SnO_2 粉体中大颗粒粉体增多。随着前驱体溶液浓度的增加, SnO_2 粉体出现直径明显增大的现象。滤网的作用主要是在液滴移动过程中过滤掉较大的液滴,进一步保证最终产物粉体的均匀性。

近年来,二氧化钒(VO_2)在智能玻璃、光存储、锂电池电极等领域得到了广泛的应用,但关于其超细粉体制备的研究仍相对有限。辛亚男^[36]使用超声喷雾热解技术系统研究了以硫酸氧钒、二氯氧钒和草酸氧钒为前驱体的 VO_2 制备过程。首先配置一定浓度的硫酸氧钒、草酸氧钒或二氯氧钒前驱体溶液,随后利用超声雾化器将前驱体溶液转化为微细液滴,随后在 N_2 载流作用下进入管式炉进行高温热解。实验结果表明,不同的前驱体溶液得到的热解产物种类和颗粒粒径都是不同的(草酸氧钒溶液热解后的产物是 V_2O_3 ,硫酸氧钒和二氯氧钒热解后的产物都是 VO_2)。热解温度和前驱体溶液浓度均对粉体的分散性和颗粒大小有明显影响。当采用硫酸氧钒作为前驱物时,低浓度前驱体溶液形成的粉体粒径越均匀,大颗粒越少;而高浓度则导致大颗粒粉体明显增多且尺寸也有所变大。这是由于当前驱体溶液浓度越低时,单位体积内溶质越少,在喷雾热解过程中产生的收缩效应明显,生成颗粒平均粒径也就更细。前驱体溶液浓度越高,单位体积内溶质越多,收缩效应较弱,得到的粉体颗粒尺寸也就越大。对于二氯氧钒体系,在较低的热解温度下(500 °C)得到的粉体多以二次粒子的形式存在;在较高的热解温度下(700 °C)得到的粉体仅有少量的二次粒子存在,多数以单独分散的颗粒存在。这主要是由于高温引发的热应力可破坏弱结合的二次粒子,但烧结团聚体仍稳定存在。随着二氯氧钒溶液浓度的提

高,颗粒分散性明显提高,小粒径颗粒增加,同时二次粒子很少。研究还针对管式炉内的温度场和速度场进行了数值模拟的优化研究,模拟研究表明,对管式炉的进口和出口段进行保温优化可以有效改善温度和速度场分布不均的问题。

具有内部空腔的空心颗粒具有不同于固体颗粒的特性,例如,低密度、低导热性、低导电性、低折射率和高比表面积。基于这些特性,空心颗粒在隔热材料、高电阻材料、催化剂等领域具有广阔应用前景。Kinonshita 等^[37]以六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料,通过在喷雾热解过程中调控柠檬酸添加量,实现了镍和铈的氧化物($\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x}$)空心颗粒形貌的可控合成。研究表明,当柠檬酸浓度(C_{CA})为 0 mol/L 时,制备的颗粒表面存在明显孔隙,这些孔隙可能源于颗粒内部水蒸气逸出形成的逃逸通道。当 $C_{\text{CA}} = 0.2$ 或 0.3 mol/L 时,颗粒呈现表面凹陷形貌,这可归因于高浓度柠檬酸在反应过程中形成大量柠檬酸颗粒,金属硝酸盐作为基质优先沉积于颗粒间隙,这导致在柠檬酸分解后形成海绵状颗粒。当 C_{CA} 进一步增加至 0.4 mol/L 时,颗粒表面趋于光滑且接近球形,这主要由于柠檬酸颗粒周围沉淀的金属硝酸盐颗粒被挤出柠檬酸液滴,柠檬酸液滴聚结成为大液滴,最终形成了空心颗粒。该研究结果证实,通过调节合成过程中添加剂(如柠檬酸)的添加量,能够有效控制目标产物的颗粒形态。

四氧化三钴(Co_3O_4)作为一种重要的无机化合物,主要用于催化剂和氧化剂,特别是在锂离子电池中作为正极材料。其独特的物理和化学性质使其在多个领域具有很大的应用价值。Li 等^[38]采用超声喷雾热解法合成了三种不同形貌的 Co_3O_4 粉体,并研究了前驱体类型对 Co_3O_4 粉体形貌、微观结构和电化学性能的影响,分别选用 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 作为前驱体溶液。实验过程中,通过在蒸馏水中溶解 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 得到三种不同的前驱体溶液,经超声波雾化后的小液滴在 O_2 作为载气的情况下被引入垂直炉反应器,热解温度保持在 750 °C。研究结果表明,不同的前驱体溶液得到的粉体颗粒形状存在明显差别。其中,由 CoCl_2 溶液制备得到的多微孔结构的 Co_3O_4 粉体表现出最高的电化学性能,包括最高的容量保持率和最佳的速率性能。粉体颗粒表现出不同的形态

可能归因于钴盐的性质不同,如溶解度、热特性和渗透率等。当采用 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体溶液时,沉淀只发生在液滴表面,导致空心颗粒的形成。随着颗粒体积的减小,由 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液制备得到的 Co_3O_4 粉体外壳柔韧而薄,导致其表面极易出现凹陷和褶皱,颗粒均匀性较差。而由 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备得到的 Co_3O_4 粉体外壳相对较厚,刚性较大,更容易形成了空心的球状结构。值得注意的是,当使用 CoCl_2 作为前驱体溶液时,氯离子充当晶体种子可在每个完整的液滴中都发生沉淀,同时其高熔点避免了熔融相的形成,使外壳具有良好的渗透性。该特性有利于溶剂蒸气在高温下迅速扩散和释放,促使初级颗粒紧密堆积并形成多孔微球状结构。此外, CoCl_2 生成 Co_3O_4 的过程通常需要供给 O_2 而不是空气,因此除反应温度外反应过程的快慢和反应时间主要受到气体动力学的影响(即大量雾化后液滴的流场特征),其中反应气氛中的氧分压是影响流场特征的主要因素^[39]。

2.3 太阳能电池材料

氧化锌(ZnO)因其化学性质稳定、独特的晶体结构、优异的电学、磁学及光学等性能,成为太阳能电池材料的重要选择之一。铟锡氧化物(ITO)是通过 Sn 在 In_2O_3 晶格掺杂形成的半导体,是一种重要的太阳能电池材料。周朝金等^[40]使用超声喷雾热解法制备了 ITO 粉体。具体工艺为按理论配比称取对应质量的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,溶解于含无水乙醇的去离子水中,同时滴加少量的盐酸抑制水解。配制完成的前驱体溶液经超声雾化处理,以空气作为载气将雾化液滴通入到微波管式加热炉中进行蒸发、裂解、干燥、结晶和形核,最终获得 ITO 粉体。研究表明,无水乙醇作为添加剂显著提高了 ITO 粉体颗粒的均匀性,同时证实添加剂对目标产物的性能具有优化作用。这是由于加入无水乙醇后可以降低液滴内部形成的共沸物沸点,促使蒸发与挥发速率提升,进而加速液滴内部蒸发结晶快速成核过程,最终形成细小的粉体。随着酒精浓度的增加,粉体表面越来越光滑,均匀性更好,这是由于随着大量的酒精加入使得雾滴的共沸点降低、分散性更好、尺寸分布均匀性更好,故高温下能更快速度形成尺度更均匀细小光滑的粉体。然而,当酒精加入过多时容易发生喷火现象,因此应控制酒精加入量在安全区间。

通过喷雾热解法制备的氧化铁(Fe_2O_3)与氟掺杂氧化锡(FTO)也是太阳能电池中常用的一种复合材料^[41]。其制备工艺流程为将 SnCl_4 、 NH_4F 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体溶液进行混合,压缩空气携带雾化后的液滴经过热解反应后从石英喷口喷出,最终沉积到钛片表面。类似工艺被用于制备氟掺杂 SnO_2 (FTO)与 CNTs 复合薄膜^[42]。研究表明,颗粒尺寸与溶液表面张力、密度和压缩机压强有关,因此在保持溶液密度和表面张力不变的情况下,通过调整空气压缩机腔内压强即可间接控制雾化颗粒的大小,从而能够更精准的控制产物颗粒尺寸。

需要指出的是,元素掺杂浓度存在显著阈值效应。李凌波^[43]通过喷雾热解法制备了 Mg 掺杂 NiO_x ($\text{Mg}:\text{NiO}_x$) 薄膜,实验研究了掺杂不同浓度 Mg 对 $\text{Mg}:\text{NiO}_x$ 薄膜的性能影响。研究结果表明,少量掺杂 $\text{Mg}(5\text{at}\%)$ 的情况下, $\text{Mg}:\text{NiO}_x$ 薄膜表现出更为良好的电荷抽取性能,提高相应器件的内建电场强度并促进光生空穴和电子的分离,从而提高器件的开路电压和短路电流密度,从而提高其光电转化效率。

2.4 锂离子电池材料

锂离子电池因其高功率密度,长循环寿命和环境友好性等优点,已成为电动汽车和便携式电子设备的主要储能设备之一。纳米结构过渡金属氧化物(TMOs)作为锂离子电池的先进负极材料,因其具有较高的理论容量、优越的倍率容量和较长的循环寿命,近年来受到广泛研究关注。然而,锂离子电池在充放电过程中易导致负极材料发生体积膨胀。因此,合成具有特定结构的复合材料是解决体积膨胀的有效方法之一。研究表明,喷雾热解技术相较于传统的液相固化法可制备出形貌均一性更优和电化学性能更稳定的复合材料^[44]。

蛋黄壳结构(亦称核壳结构)作为一种特殊构型,因其能有效缓解金属氧化物体积膨胀效应,已成为锂电池负极材料设计的重点研究方向。Hong 等^[45]采用喷雾热解法制备了具有核壳结构的氧化锡-碳(SnO_x-C)复合粉体以及裸 SnO_2 粉体,比较了两者的电化学性能差异。研究结果表明,经过 500 次循环后, SnO_x-C 复合粉末仍保持其球形形貌,裸 SnO_2 粉体已发生严重碎裂,这表明 SnO_x-C 复合粉体结构更加稳定,其电化学性能优于粒径较小的裸 SnO_2 粉体。该研究进一步证明了具有特定结构的

复合材料更适合作为锂电池的负极。

在锂电池负极材料中,碳(C)通常都是作为外壳包裹住内部金属氧化物或金属单质,其中聚乙烯吡咯烷酮(PVP)被广泛采用。Leng 等^[46]以 PVP 为表面活性剂,采用喷雾热解法制备了具有多壳蛋黄壳结构的镍钴氧化物(NiCo_2O_4)微球。其工艺过程为由过渡金属硝酸盐和 PVP 组成的前驱体溶液经超声波雾化形成微米级的球形液滴,在氧气为载气作用下进入管式炉反应器,每个液滴都可以作为一个单独的反应器,在热传递的作用下溶剂迅速从液滴表面蒸发, Ni/Co 硝酸盐和 PVP 在液滴内逐渐集中并形成多壳结构。在热解反应过程中,PVP 的逐级碳化和燃烧是产生多壳蛋黄壳结构的关键因素。作为表面活性剂的串链状 PVP,其酰胺基团通过强离子键结合一些 Ni/Co 离子,随后 PVP 的聚合导致 PVP 和 Ni/Co 离子在液滴中逐层定向分布。热解阶段硝酸盐前驱体发生热分解的同时,PVP 的碳化作用在液滴表层形成一个具有渗透性的 $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{C}$ 复合材料球壳。在第一阶段的燃烧过程中, $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{C}$ 复合材料的外部瞬间转化为 $\text{NiO}-\text{CoO}_x$ 壳层,而内部 $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{C}$ 复合材料由于氧气不足而无法燃烧,维持未完全氧化状态。此时, $\text{NiO}-\text{CoO}_x$ 壳层与内部 $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{C}$ 复合材料之间由于相分离使得复合材料产生了具有中间空隙的多层壳结构微球。随着进一步的氧化和晶体生长, $\text{NiO}-\text{CoO}_x$ 壳层形成了高度结晶的 NiCo_2O_4 壳层。同时,随着氧气的输入,内部 $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{C}$ 复合材料的最外层发生二次燃烧,再次形成 $\text{NiO}-\text{CoO}_x$ 壳层。该燃烧过程持续进行直至 PVP 衍生的碳完全消耗,最终形成了具有蛋黄壳结构的核心。因此,通过多轮分层碳化和燃烧, Ni/Co 硝酸盐和 PVP 雾化液滴最终转化为具有多壳蛋黄壳结构的 NiCo_2O_4 微球,其多壳结构是由热解碳燃烧直接产生的。

Hong 等^[47]同样使用 PVP 作为活性剂,采用喷雾热解的方法制备具有蛋黄壳结构的 $\text{Sn}@C$ 微球。与 Leng 采用的工艺路线不同的是采用两次加热以及双气氛环境。第一步反应过程,雾化后的混合溶液在加热作用下会使得前驱体溶液溶剂蒸发,溶质材料发生相分离并形成核壳粉末。融化的 PVP 具有低密度并移动到粉末的表面,PVP 在空气气氛下部分分解并形成无定形碳-PVP 复合壳体,草酸锡和硝酸锌分解形成了非晶态的复合材料,由于制备

温度较低(实验中 $400\text{ }^\circ\text{C}$), Sn 和 Zn 组分之间没有反应形成 $\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$ 固溶体。第二步反应过程,采用 H_2 和 Ar 的混合气体,在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原气氛下进行热处理,残余 PVP 碳化成为无定形碳壳, ZnO 被还原为金属态 Zn 蒸气,同时, SnO_2 转化为 Sn 金属并导致微球内出现空隙,最终通过 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温处理,熔化的 Sn 金属在空心碳球内发生偏析。此时,一个液滴形成了一个蛋黄壳结构的 $\text{Sn}@C$ 微球。

通过对 Leng 等^[46]和 Hong 等^[47]研究的对比分析发现,尽管目标产物的结构相同,但因组分差异会导致制备工艺参数的调整。在两项研究中,喷雾热解工艺的重难点在于控制热解反应气氛的精确控制。值得注意的是,两个体系所得产物均为二元复合材料,而该工艺经优化后还可制备三元及以上组分的核壳结构复合材料。

2.5 燃料电池材料

燃料电池相较于锂电池通常具有更高的工作温度范围,这种特性使得其不仅需要满足优异的电化学性能,还需具备更强的力学稳定性与耐久性,特别是中高温燃料电池。

孙良良等^[48]以硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)和硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)为原料制成前驱体溶液,经雾化作用将小液滴通过管式炉进行加热并得到 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ (LSCF)粉体,加热温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。XRD 谱图发现 LSCF 粉体主晶相为钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 。为了进一步提升 LSCF 的材料性能,Santos-Gomez 等^[49]使用喷雾热解沉积的方法在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LSCF-CGO)纳米阴极表面包覆 CGO 颗粒。以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸为螯合剂制备前驱体溶液,将该溶液泵入喷枪中,以空气为载气,在 2 atm (标准大气压)左右的压力下雾化并在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的沉积温度下,将溶液喷射到多孔 LSCF-CGO 支架上,沉积时间在 $15\sim 60\text{ min}$ 之间。喷雾热解沉积后,样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的炉内加热 1 h 实现 CGO 涂层的结晶。研究结果表明,沉积时间对 CGO 涂层薄膜存在明显影响, 15 min 短时沉积的阴极显示出更薄的 CGO 涂层,但其热稳定性较低。因此,作者认为可以通过改变沉积时间调控 CGO 涂层性能。

黄娟等^[50]研究了热解温度对前驱体溶液热解程度的影响。将氯化铈(CeCl_3)加去离子水配制成

饱和溶液,饱和溶液经过雾化后进入热反应器内,生成的产物粒子由抽风机送达到反应器出口的顶部,然后经过两次旋风分离器分离收集到目标产物氧化铈(CeO_2)。实验研究发现,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的热解温度下,前驱体溶液中的溶质未完全热解;在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下,前驱体溶液中的溶质同样没有达到完全热解;但当热解温度升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时,产物中 CeO_2 相占比显著提高至近单一相。以上结果表明,随着喷雾热解温度的升高 CeO_2 粉末的含量增大,充分说明热解温度对产物纯度的决定性作用。

2.6 小结

通过对上述研究进行归纳统计分析,发现多数研究以探究工艺参数对目标材料性能的影响为主,并且这些研究关注的工艺参数包括前驱物(前驱物种类、前驱液浓度)、分散剂、雾化液滴大小、热解反应温度、反应过程气氛环境、反应时长;除上述已经提及的工艺参数,添加剂种类和浓度是制备复合材料过程中需要重点关注的一个新的工艺参数。值得说明的是,进行热解反应的前驱液中可能由于添加了功能性成分的添加剂,这些物质起到了调节反应过程的作用,但不提供目标产物所需要的材料成分。除此之外,还有一些研究重点关注使用喷雾热解技术合成具有特定结构的复合材料,并表征了制备得到的复合材料的性能。这些研究多集中在制备多种用途材料和锂离子电池材料的研究中。最后,少量的研究针对热解反应设备进行了优化,研究结果也充分证明了设备结构优化可以进一步强化对反应过程的调控能力从而使得目标产物的达标率更高。

表 1 为上述研究的归纳统计结果。通过表 1 可以清楚发现,前驱物、热解反应温度和反应气氛是被研究次数最多的工艺参数,其次是掺杂物、添加分散剂和雾化液滴大小,而反应时长和进出口结构设计的研究相对最少。并且,探究热解反应温度和前驱物的研究几乎涉及 2.1—2.5 部分所提到的所有领域,这也间接表明了控制热解反应温度和前驱物对使用喷雾热解技术制备新能源关键材料的重要性。

然而,仔细分析仍可以发现,上述工艺参数对反应过程的影响均发生在制备流程的不同阶段。前驱物、添加剂和掺杂物的选择都属于反应前准备工作;控制雾化液滴大小属于雾化阶段;控制热解反应温度、调整反应气氛、控制反应时长都属于反应阶段,

表 1 2.1—2.5 部分研究归纳和统计结果

Table 1 Summary and statistical results of sections 2.1 to 2.5

研究方向	研究内容	参考文献
探究工艺参数的影响	热解反应温度	[30 – 31], [33 – 35], [57]
	前驱物(包括前驱物种类、前驱液浓度)	[30 – 32], [35 – 36], [38], [57]
	添加分散剂	[32], [37], [43]
	反应过程气氛环境	[33 – 34], [39], [48 – 50]
	雾化液滴大小	[44], [45], [47]
	反应时长	[56]
复合材料的制备	掺杂物(包括掺杂物种类和浓度)	[46], [48], [49 – 50]
管道结构的优化	进出口结构	[36]

管道结构优化主要针对热解反应的管道,也应属于是对反应阶段的优化研究。可以看出,反应阶段的影响因素最多,也是最值得深入研究的阶段。

综上,可以对喷雾热解技术制备新能源领域关键材料的研究方向提出两点建议:第一,对反应阶段的影响因素进行深入研究,尤其是工艺参数与反应过程物质发生的一系列变化之间的关系,这有助于深入了解反应机理,优化反应过程,为更精准控制反应过程提供依据;第二,探究不同阶段之间的相互影响关系,以及这种关系如何影响目标产物的性能,如何根据这种关系以及目标产物种类合理调控不同阶段的工艺参数等。

3 喷雾热解专利分析

通过对关键词“喷雾热解”在 2015 年 1 月 1 日至 2024 年 6 月 30 日范围内的授权专利进行检索,统计结果如表 2 所示。结果显示,我国已经获得相关授权的专利为 359 项,其中发明专利 331 项,实用新型专利 28 项。2022 年授权量最多,达到 60 项,其中发明 51 项,实用新型 9 项。从授权专利数量变化图 2(a) 来看,2020 年至今的授权量明显多于 2015—2019 年,表明喷雾热解技术越来越受到重视。图 2(b) 为 2015 年至今获得授权专利排名前十位申请人比较。从授权数量来看,位居前三的分别是中南大学、昆明理工大学和重庆文理学院,中南大

表 2 2015 年 1 月—2024 年 6 月获得授权专利数量

Table 2 Number of patents granted since January 2015 to June 2024

年份	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
授权总数	24	20	27	25	25	56	32	60	56	34
发明专利	20	19	23	21	23	54	32	51	54	34
实用新型专利	4	1	4	4	2	2	0	9	2	0

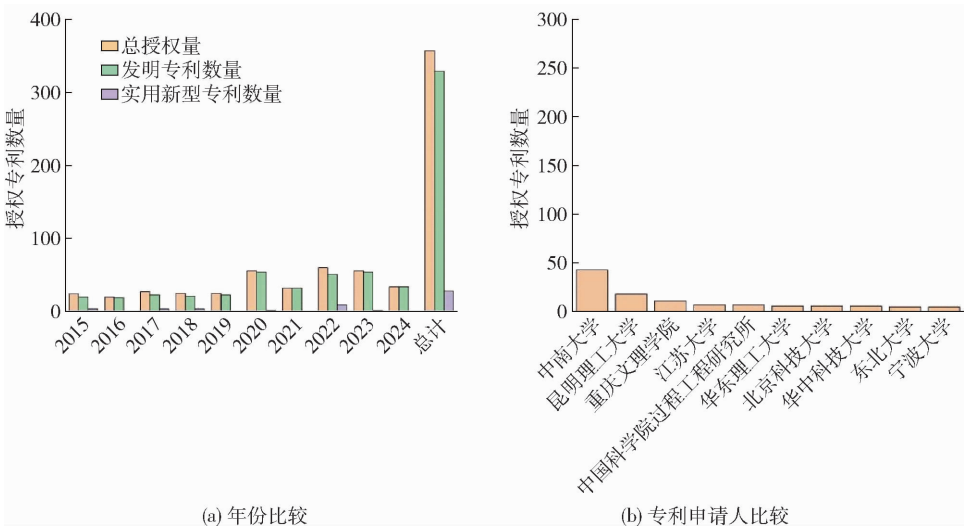


图 2 2015 年 1 月—2024 年 6 月授权专利数量变化图

Fig. 2 Trend chart of patents granted since 2015 to June 2024

学申请数量达 43 余件,位居首位,说明中南大学对喷雾热解相当重视,开展的研究工作更加深入。

根据上述专利涉及的具体内容基本可以分为三类:第一类,使用喷雾热解技术制备某一种或某一类材料的技术方案;第二类,针对具体工况条件下对喷雾热解技术工艺流程进行的创新设计;第三类,喷雾热解技术工艺流程的调控策略与实施方法。其中第一类专利申请数量最多,占据上述统计专利数量的一多半(即占比超过 65%),但是,这些专利所针对的目标材料有的包含在第 2 节论述领域内,有的不包含在第 2 节所述领域内。不包含在第 2 节所述领域内的专利大多涉及光学材料、显示器薄膜材料以及电子封装材料。其余包含在第 2 节论述领域内的专利中,以电池电极材料为目标材料的申请数量最多。表 3 统计了 359 项专利中制备新能源材料的专利占比情况,统计中涉及到的新能源领域仅统计第 2 节论述的领域。需要说明的是,有些材料可能在多个领域都能发挥重要作用,并且,一部分专利所针对的材料并没有明确说明材料的应用领域,因此,对于专利内容没有明确说明应用领域且具有在多个领

表 3 第 2 节论述领域内获得授权的专利数量占比统计

Table 3 Statistics on the proportion of authorized patents in the section 2 relevant field

领域	导体与催化 剂	多种用途 材料	太阳能电 池材料	锂离子电 池材料	燃料电池 材料
占比	2%	7%	9%	16%	13%

域发挥重要作用的材料将进行重复统计。

4 总结与展望

喷雾热解技术已经被广泛应用在新能源材料领域,其工艺流程短、过程连续、生产成本低、反应无污染,所制备的粉末团聚少、粒径分布均匀、比表面积大、化学组分可控以及颗粒的流动性好,所制备产品的综合性能优良,为材料的进一步加工制备奠定了良好的物质基础。随着对纳微米材料需求的日益增加,喷雾热解技术更多被应用在合成复合材料领域,在本文所讨论的范围内可以发现在选定一个雾化类型的基础上诸多工艺参数都会影响目标产物的性

能,比如热解温度、反应时间、热解气氛、前驱体溶液、添加剂的使用等。但值得注意的是,雾化过程基于雾化原理的不同导致产量和粉体粒径有很大差别。气动雾化制备的粉体易实现量产,但粒径大,限制了其产业化应用范围;超声雾化可制备亚微米级粉体($5\text{ }\mu\text{m}$ 以下),但难以量产。因此,实现 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下小粒径粉体的大规模生产是目前的重点和难点。

后续该技术的发展需要从两方面着手:在技术研究领域急需加深认识喷雾热解技术机理以及在使用过程中的机理问题;在工程应用领域需要对设备、雾化过程进行优化改进,如优化改进雾化喷嘴或者增加促进颗粒减小的方法手段。

1)在雾化过程和热解反应过程中,研究不同工艺参数条件下反应体系的物理变化规律,包括但不限于传热过程、传质过程以及相变过程等,探究这些变化过程对化学反应的影响。

2)对于目标产物具有某种特定结构而言,探究工艺参数和相关物理化学变化对形成稳定结构的影响,阐明热解与烧结过程的结构演变机制,并进一步优化过程,以求实现对目标产物结构的更精确控制。

3)对于气动雾化,通过数值模拟优化改变雾化喷嘴结构以减小雾化液滴粒径,如开发研制特殊二流体喷嘴;将火焰、液体和气体同一方向喷出使液滴快速反应,减少液滴再次接触的机会,避免液滴碰撞团聚;增加气流速度,使气体喷出后形成湍流,再次剪切液滴形成更小尺寸液滴;对于超声雾化,需对喷头进行结构改进,如单个喷嘴设计全方位雾化,采用涡流型喷嘴等提高雾化效率。

4)此外,应积极将喷雾热解技术与其他材料制备技术相结合,探究这种结合所带来的优劣,进一步发挥不同技术相结合的优势,提高材料的性能。

[参考文献]

- [1] CHRISTIAN Ferric, EDITH, SELLY, et al. Application of nanotechnologies in the energy sector: A brief and short review [J]. *Frontiers in Energy*, 2013, 7(1): 6–18.
- [2] KIRTANE Ameya R., VERMA Malvika, KARANDIKAR Paramesh, et al. Nanotechnology approaches for global infectious diseases [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(1): 369–384.
- [3] ELZEIN Basma. Nano revolution: “Tiny tech, big impact: how nanotechnology is driving SDGs progress”[J]. *Heliyon*, 2024, 10(10): e31393.
- [4] ARIGA Katsuhiko. Nanoarchitectonics: what’s coming next after nanotechnology? [J]. *Nanoscale Horizons*, 2021, 6(5): 364–378.
- [5] DEY Arup, EAGLE Isnala Nanjin Roan, YODO Nita. A review on filament materials for fused filament fabrication [J]. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2021, 5(3): 69.
- [6] GHIMIRE Pramila P., JARONIEC Mietek. Renaissance of stöber method for synthesis of colloidal particles: new developments and opportunities [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584(1): 838–865.
- [7] WANG Yueting, ZHANG Xiaoting, XU Jianbing, et al. Fabrication and characterization of Al–CuO nanocomposites prepared by sol-gel method [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(1): 1307–1312.
- [8] SHIH Shao Ju, TZENG Wei Lung, KUO Wei Lun. Fabrication of ceria particles using glycine nitrate spray pyrolysis [J]. *Surface&Coatings Technology*, 2014, 295(Part B): 302–309.
- [9] LENG Jin, WANG Zhixing, WANG Jiexi, et al. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3105–3072.
- [10] 戴遐明. 喷雾热解——一种重要的微粉制备工艺[J]. 粉体技术, 1995, 1(2): 28–33.
- DAI Xiaming. Spray pyrolysis-An important technology for the preparation of micro-powder [J]. *Powder Technonlogy*, 1995, 1(2): 28–33.
- [11] 陈祖耀, 张大杰, 钱逸泰. 喷雾热解法制备超细粉末及其应用[J]. 硅酸盐通报, 1988(6): 54–61.
- CHEN Zuyao, ZHANG Dajie, QIAN Yitai. Preparation of ultrafine powder by spray pyrolysis and its application [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1988(6): 54–61.
- [12] BELACHEW WORKIE Andualem, SETIA NINGSIH Henni, SHIH Shao Ju. An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: historical context, operational factors, classifications, and product applications [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 107(1): 105915.
- [13] CHENG Jie, HU Shengchun, SUN Guotao, et al. Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application [J]. *Energy*, 2021, 215(1): 119114.
- [14] QIAN Xing, XU Chong, JIANG Yiqing, et al. Ni–Co–MoS₂ ball-in-ball hollow nanospheres as Pt-free bifunctional catalysts for high-performance solar cells and hydrogen evolution reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368(1): 202–211.
- [15] LI Tao, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. Synthesis of nanoparticles-assembled Co₃O₄ microspheres as anodes for Li-ion batteries by spray pyrolysis of CoCl₂ solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209(1): 456–463.
- [16] JU Hyeon Seok, CHO Jung Sang, KIM Jong Hwa, et al. Synthesis of hollow cobalt oxide nanopowders by salt-assisted spray pyrolysis process applying nanoscale Kirkendall diffusion and their electrochemical properties [J]. *Physical Chemistry*

- Chemical Physics, 2015, 17(47): 31988–31994.
- [17] LI Tao, LIN Xinhai, WANG Zhixing, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Materials Letters, 2015, 159(1): 39–42.
- [18] PARK Gi Dae, LEE Jung Kul, KANG Yun Chan. Synthesis of uniquely structured SnO_2 hollow nanoplates and their electrochemical properties for Li-ion storage [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 27(1): 1603399.
- [19] CHOI Seung Ho, KANG Yun Chan. One-pot facile synthesis of Janus-structured SnO_2 – CuO composite nanorods and their application as anode materials in Li-ion batteries [J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 4662–4668.
- [20] LI Tao, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. A novel NiCo_2O_4 anode morphology for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1): 11970–11975.
- [21] KO You Na, PARK Seung Bin, JUNG Kyeong Youl, et al. One-pot facile synthesis of ant-cave-structured metal oxide-carbon microballs by continuous process for use as anode materials in Li-ion batteries [J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 5462–5466.
- [22] JUNG Dae Soo, PARK Seung Bin, KANG Yun Chan. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(1): 1621–1645.
- [23] DOS SANTOS-GÓMEZ Lucía, ZAMUDIO-GARCÍA Javier, PORRAS-VÁZQUEZ Jose M. Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis [J]. Journal of Power Sources, 2021, 507(1): 230277.
- [24] RAHEMI ARDEKANI Saeed, SABOUR ROUH AGHDAM Alireza, NAZARI Mojtaba, et al. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 141(1): 104631.
- [25] MARTÍNEZ-BAUTISTA Rubén, FERNÁNDEZ-VALVERDE Suilma M., TEJEDA-CRUZ Adriana, et al. Structural, morphological and electrical characterization of ceria-based nanostructured thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2019, 58(1): 38–47.
- [26] LINTANF Amélie, MANTOUX Arnaud, BLANQUET Elisabeth, et al. Elaboration of Ta_2O_5 thin films using electrostatic spray deposition for microelectronic applications [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(1): 5708–5714.
- [27] KONOPKA Daniel A., PYLYPENKO Svitlana, ATANASSOV Plamen, et al. Synthesis by spray pyrolysis of mesoporous NbRu_xO_2 as electrocatalyst supports in fuel cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(1): 86–95.
- [28] KARAGEORGAKIS Nikolaos I., HEEL Andre, BIEBERLE-HÜTTER Anja, et al. Flame spray deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films: microstructural characterization, electrochemical performance and degradation [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(1): 8152–8161.
- [29] KARAGEORGAKIS Nikolaos I., HEEL Andre, GRAULE Thomas, et al. Flame spray deposition of nanocrystalline dense $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ thin films: deposition mechanism and microstructural characterization [J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 464–471.
- [30] 刘晨, 王海云, 刘胜利等. 超声喷雾热解制备涂层导体研究进展[J]. 功能材料, 2015, 23(1): 23007–23011.
- LIU Chen, WANG Haiyun, LIU Shengli, et al. Progress in the preparation of coated conductor by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 23(1): 23007–23011.
- [31] 刘晨. DyBCO 和 CeO_2 薄膜的超声喷雾热解制备工艺及性能研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2016.
- LIU Chen. Characteristics of DyBCO and CeO_2 thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2016.
- [32] 张良启, 鲍瑞, 易健宏. 喷雾热解制备 CNT/W 用于增强铜基复合材料[J]. 中国钨业, 2020, 35(1): 17–23.
- ZHANG Liangqi, BAO Rui, YI Jianhong. Preparation of CNTW by spray pyrolysis for reinforcing copper matrix composites [J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(1): 17–23.
- [33] 李豪. 喷雾热解制备微纳材料及其电化学性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- LI Hao. Preparation and electrochemical performance of micro-/nano structure materials by spray pyrolysis [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018.
- [34] 吕存财. 超声喷雾热解法制备碳负载过渡金属化合物作为高效析氢电催化剂[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- LV Cuncai. Ultrasonic spray pyrolysis producing carbon-supported transition metal compounds as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. [D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2018.
- [35] 李鑫培, 周朝金, 郭胜惠, 等. 超声喷雾微波辅助热解一步法制备 SnO_2 粉体[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(5): 9–16.
- LI Xinpei, ZHOU Chaojin, GUO Shenghui, et al. Production of SnO_2 powders by ultrasonic spray and microwave pyrolysis [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(5): 9–16.
- [36] 辛亚男, 彭穗, 刘波. 超细 VO 粉体的超声喷雾热解装置优化及试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 16–23.
- XIN Yanan, PENG Sui, LIU Bo. Simulation and experimental study on ultrasonic spray pyrolysis of ultrafine vanadium dioxide powder [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(1): 16–23.
- [37] KINONSHITA Takuya, MURAKAMI Daisuke, WADA Yoshiya, et al. Synthesis of nickel-cerium oxide solid-solution hollow fine particles by ultrasonic spray pyrolysis with citric acid addition [J]. Advanced Powder Technology, 2024, 35(1): 104563.

- [38] LI Yan, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. Distinct impact of cobalt salt type on the morphology, microstructure, and electrochemical properties of Co_3O_4 synthesized by ultrasonicspray pyrolysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696(1): 836–843.
- [39] 郝勇, 张金勇. 喷雾热分解技术在钴粉体材料生产中的应用[J]. *甘肃冶金*, 2020, 42(2): 1–7.
HAO Yong, ZHANG Jinyong. Application of spray thermal decomposition technology in the production of cobalt powder materials [J]. *Gansu Metallurgy*, 2020, 42(2): 1–7.
- [40] 周朝金, 郭胜惠, 张利华, 等. 喷雾热解法制备ITO粉体的研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(2): 2212–2218.
ZHOU Chaojin, GUO Shenghui, ZHANG Lihua, et al. The study on the preparation of ITO powder by spray pyrolysis [J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(2): 2212–2218.
- [41] 张志萍. 喷雾热解法制备氧化铁薄膜及其光电化学性质研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2018.
ZHANG Zhiping. Photoelectrochemical properties of hematite films deposited by spray pyrolysis [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2018.
- [42] 宋玉嘉. FTO-CNTs复合薄膜的喷雾热解法制备及其光电性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
SONG Yujia. Preparation of FTO-CNTs hybrid thin films by spd and investigation of photoelectric properties [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [43] 李凌波. 低温喷雾热解法制备掺杂型氧化镍薄膜及其在柔性钙钛矿太阳能电池中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
LI Lingbo. Spray-pyrolysis deposited NiO_x thin film with low temperature and the corresponding application in flexible perovskite solar cells [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [44] 陈海清, 牛莎莎. 喷雾热解法制备纳米硅/石墨/碳复合负极材料及其性能[J]. *湖南有色金属*, 2021, 37(4): 43–47.
CHEN Haiqing, NIU Shasha. Preparation and properties of nano-silicon/graphite/carbon composite anode materials by spray pyrolysis [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2021, 37(4): 43–47.
- [45] HONG Young Jun, KANG Yun Chan. One-pot synthesis of core-shell-structured tin oxide-carbon composite powders by spray pyrolysis for use as anode materials in Li-ion batteries [J]. *Carbon*, 2015, 88(1): 262–269.
- [46] LENG Jin, WANG Zhixing, LI Xinhai, et al. Accurate construction of a hierarchical nickel-cobalt oxide multishell yolk-shell structure with large and ultrafast lithium storage capability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(1): 14996–15001.
- [47] HONG Young Jun, KANG Yun Chan. General formation of tin nanoparticles encapsulated in hollow carbon spheres for enhanced lithium storage capability [J]. *Small*, 2015, 11(1): 2157–2163.
- [48] 孙良良, 罗凌虹, 石纪军, 等. 喷雾裂解法制备LSCF球形粉体[J]. *中国陶瓷工业*, 2016, 23(5): 16–20.
SUN Liangliang, LUO Linghong, SHI Jijun, et al. LSCF powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis method [J]. *China Ceramic Industry*, 2016, 23(5): 16–20.
- [49] DOS SANTOS-GÓMEZ Lucía, PORRAS-VÁZQUEZ José M., LOSILLA Enrique R., et al. Stability and performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanostructured cathodes with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ surface coating [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 347(1): 178–185.
- [50] 黄娟. 喷雾热解法制备微米级 CeO_2 的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.
HUANG Juan. Study on preparation of micron scale CeO_2 by spray pyrolysis [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2021.

Research progress in preparation of new energy materials by spray pyrolysis

LI Xiaoyan¹, LAN Mengxiao², LIU Jun¹, LI Xutian³, DU Guoshan¹

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

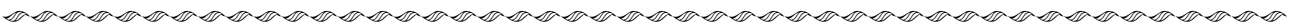
2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. ENFI Xiong'an Technology Development Company Limited, Xiongan New Area 070001, China)

Abstract: Nano-micron materials play an important role in the field of new energy. Spray pyrolysis technology is regarded as a promising technique for the industrial-scale production of nano-micro powders, owing to its short process flow, continuous operation, low production cost, and pollution-free reaction. Additionally, spray pyrolysis technology offers advantages such as minimal powder agglomeration, uniform particle size distribution, high specific surface area, controllable chemical composition, and excellent particle flowability, which is widely used in the synthesis of composite materials. This article summarizes research achievements in the preparation of key materials via spray pyrolysis technology, including conductors and catalysts, multi-purpose materials, solar cell materials, lithium-ion battery materials, and fuel cell materials. It was found that most studies focus on exploring the influence

of process parameters on the properties of target materials, while some studies focus on synthesizing composite materials with specific structures and optimizing their properties. Currently, achieving large-scale production of fine powders with particle sizes below 5 μm is a major challenge for spray pyrolysis technology: powders produced by pneumatic atomization can be easily mass-produced but have larger particle sizes, limiting their industrial application scope; ultrasonic atomization can produce submicron powders (below 5 μm) but is difficult to scale up. Based on literature research, future development efforts should focus on two aspects: first, in the technical research domain, there is an urgent need to deepen the understanding of the mechanisms of spray pyrolysis technology and its operational processes; second, in the field of engineering applications, equipment and atomization processes must be optimized and improved, such as enhancing atomization nozzles or incorporating methods to promote particle size reduction. Furthermore, it is essential to actively integrate spray pyrolysis technology with other material preparation techniques to further explore the advantages of combined technologies and improve material performance.

Key words: spray pyrolysis; nano-micron materials; new energy materials; submicron powders; pneumatic atomization; ultrasonic atomization; pyrolysis mechanism; equipment optimization



五矿资源发布 2025 年矿产资源与矿石储量报告

9 月 25 日,五矿资源有限公司(以下简称“五矿资源”)发布《2025 年矿产资源与矿石储量报告》。数据显示,在扣除常规开采消耗后,公司核心矿产资源量实现多项净增长,其中,铜资源量净增 61.4 万金属吨,金资源量净增 90 万盎司,银资源量净增 1 400 万盎司。

截至 2025 年 6 月 30 日,五矿资源保有铜资源总量 1 861.7 万 t,锌资源总量 1 186.2 万 t,铅资源总量 184.4 万 t,金资源总量 390 万盎司,银资源总量 5.87 亿盎司,钼资源总量 35.7 万 t,钴资源总量 6.7 万 t;保有铜总储量 616.3 万 t,锌总储量 307.7 万 t,铅总储量 55.9 万 t,金总储量 120 万盎司,银总储量 1.43 亿盎司,钼总储量 13.0 万 t,钴总储量 3.7 万 t。

截至 2025 年 6 月 30 日,五矿资源的矿产资源量和矿石储量与去年同期相比的变化体现为:一是矿产资源量(含金属量)铜增长 3%,铅增长 5%,钼增长 10%,银增长 3%,金增长 29%;锌(−0.5%)和钴(−2%)略有下降。二是矿石储量(金属量)锌增长 13%,铅增长 10%,钴增长 3%,钼增长 5%,金增长 10%;铜(−2%)和银(−5%)有所下降。

五矿资源在对拉斯邦巴斯(Las Bambas)矿山 Ferrobamba 矿区的长期采矿策略规划进行更新后,Ferrobamba 露天矿体的开采边界得以扩大,新增铜资源量 66 万金属吨(未扣除常规开采消耗数据)。今年金塞维尔矿山共新增矿产资源量铜 4.2 万金属吨和钴 6 000 金属吨(未扣除常规开采消耗数据)。科马考矿山在第 5 区持续推进专项勘探工作。截至 2025 年 6 月 30 日,科马考矿山保有资源总量为铜 631.3 万金属吨和银 2.56 亿盎司(扣除常规开采消耗后数据)。五矿资源位于澳大利亚的杜加尔河矿山实现储量强劲增长,矿石储量净增锌 47.5 万金属吨和铅 7.8 万金属吨,实现矿石储量连续第二年强劲增长。罗斯伯里矿山通过持续推进加密和扩展钻探工作,新增矿产资源量锌 54 万金属吨、铅 13 万金属吨、铜 1.7 万金属吨、银 2200 万盎司及金 40 万盎司;新增矿石储量锌 12 万金属吨、铅 3 万金属吨、铜 5 000 金属吨、银 290 万盎司及金 8 万盎司。

(资料来源:中国有色金属报)