

3.6 喷雾热解法

刘敏

材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-63607330

目录

01

简介

02

关键影响因素

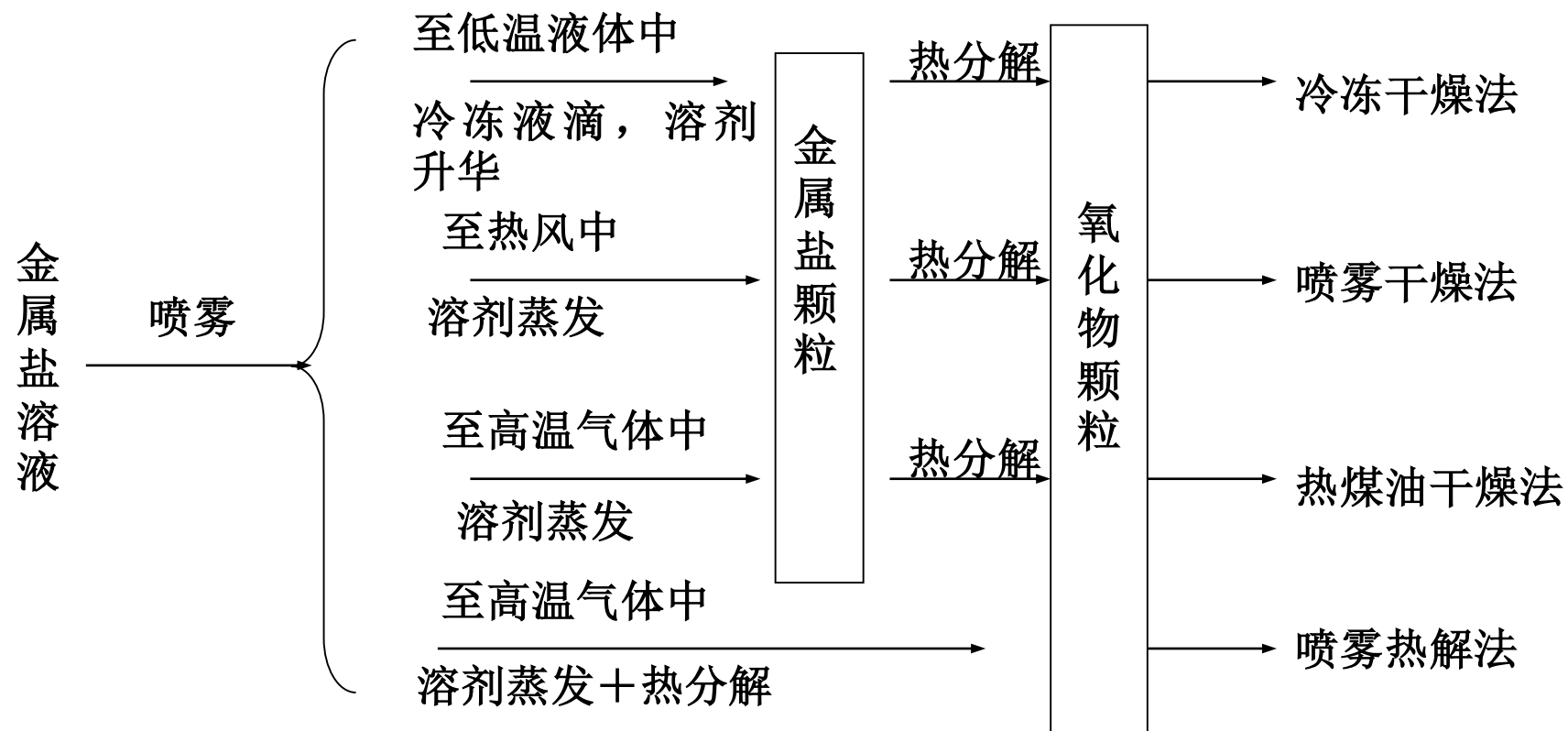
03

常见问题

04

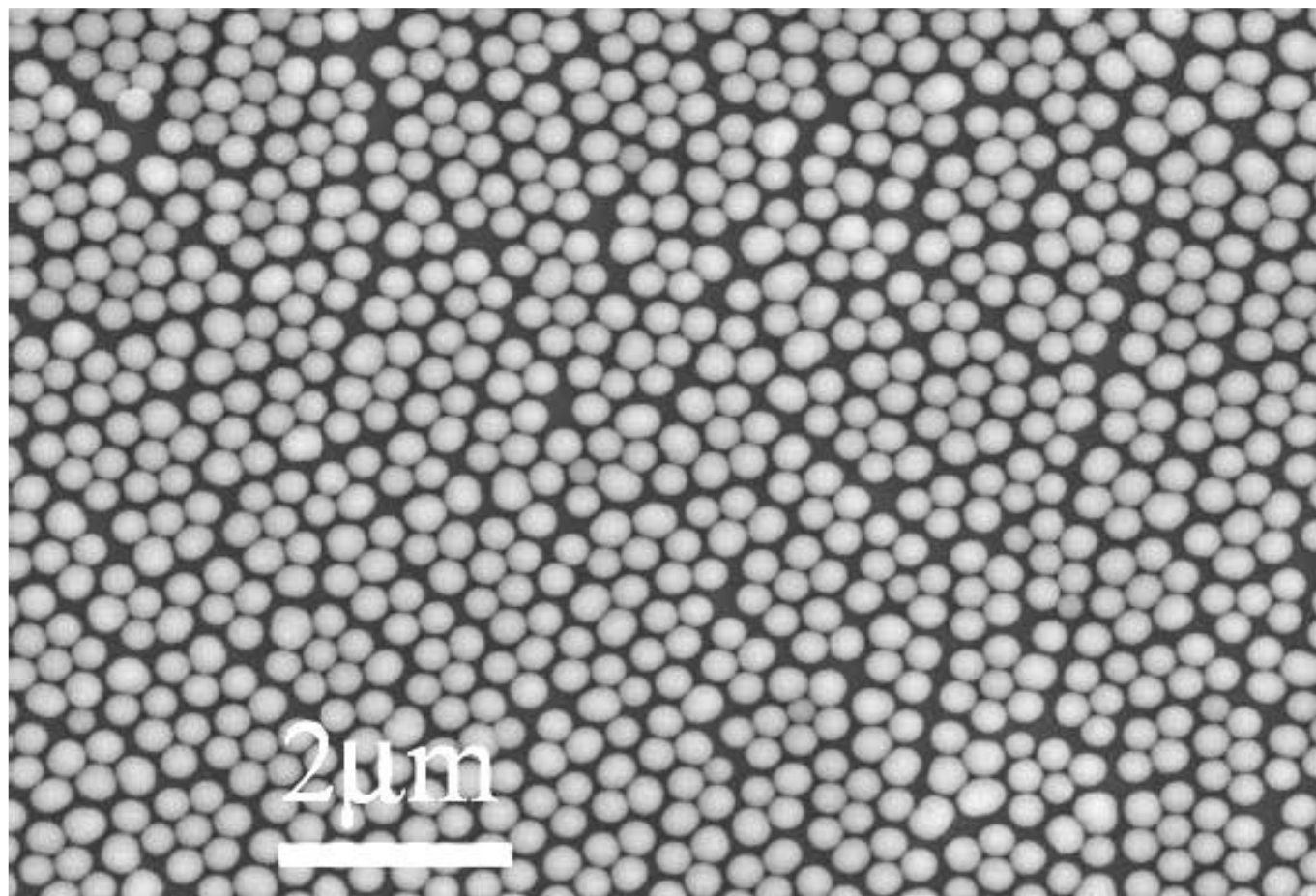
应用方面及实例

溶剂蒸发法



溶剂蒸发法的分类及特点

喷雾热分解法制备的粉体——和CVD类似



一、简介——定义

喷雾热解法制备微米或亚微米级的粉体，是将与产物组成相应的原料化合物配制成溶液或胶状溶液，在超声波振荡作用下雾化成气溶胶状的雾滴，用惰性气体或还原性气体或干净空气将气溶胶状雾滴运载到高温热解炉中，在短暂几秒钟内，雾滴发生溶剂蒸发，溶质沉淀，干燥，分解和烧结反应，首先生成疏松的微粒，并立即烧结成致密的微米级粉体

制备技术已形成传统的气动雾化、改进的超声雾化、火焰喷雾和高温等离子体热解等多种设备形式；

雾化液滴可以是溶液、悬浮液，也可以是凝胶或溶胶。

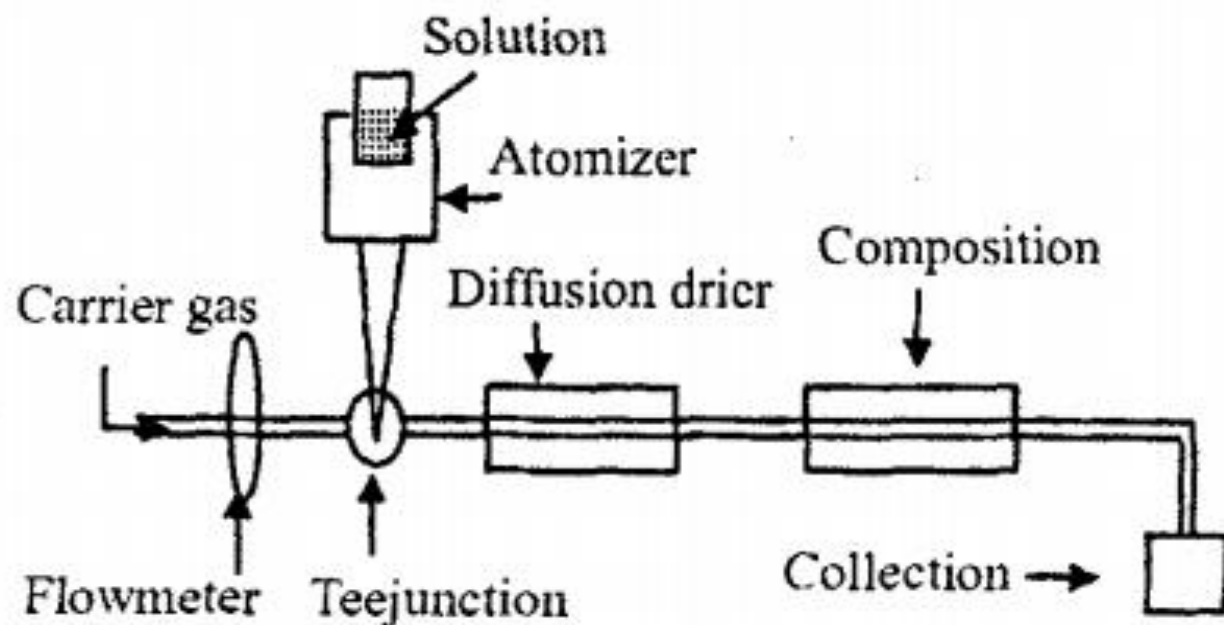


图 1 喷雾热分解装置示意图

SP过程

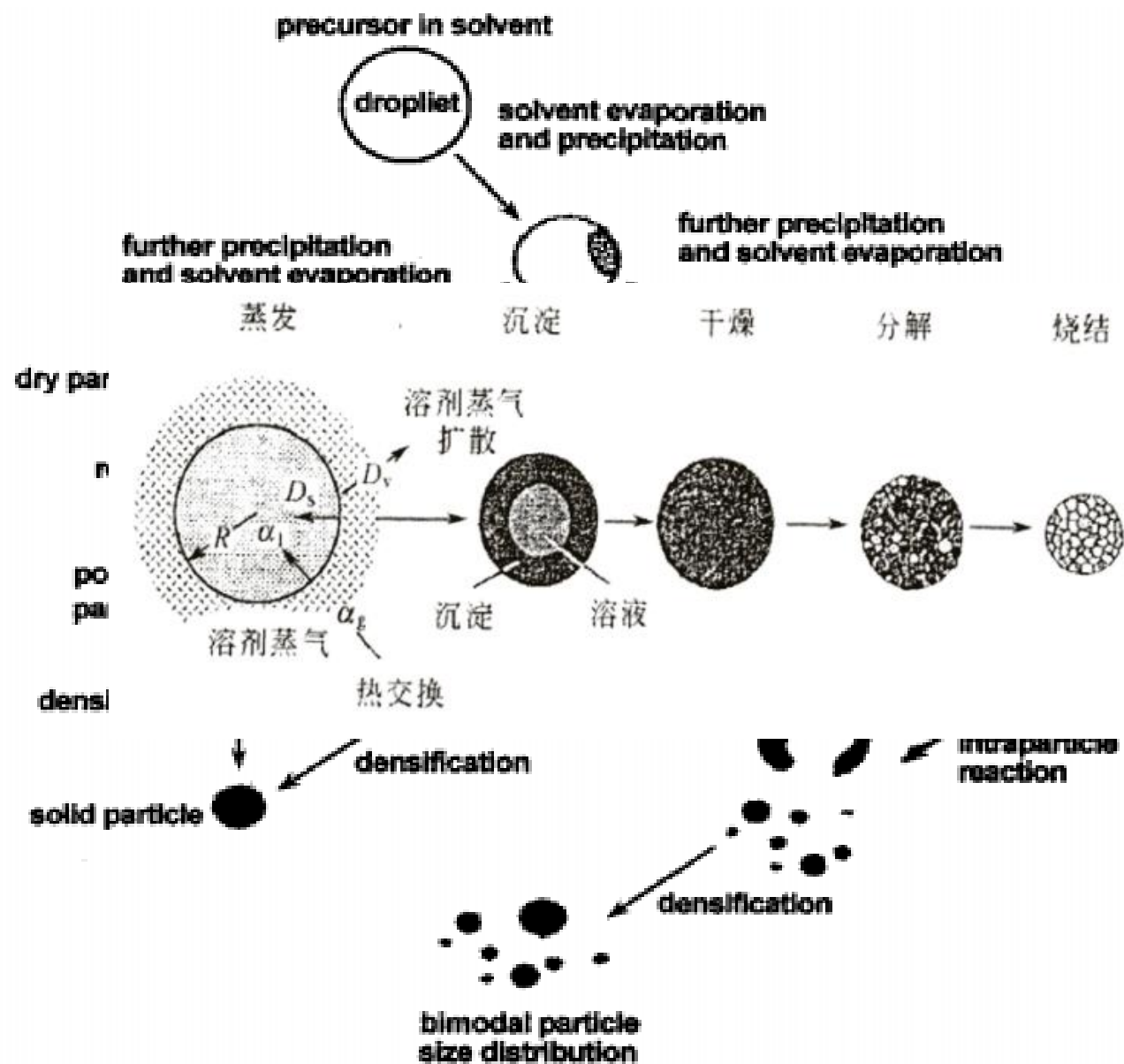


图 1 SP 中液滴到固体粉末过程描述

一、简介-----优点

喷雾热解法是一种兼有液相法优点的气相合成法,可使溶质在短时间内析出,具有产物颗粒之间组成相同,粒子多为球状,流动性好,易制粉成型等优点^[29]。

具体如下:

(1)所得粒子尺寸、组成均匀。因反应时间短,整个过程迅速完成,每一颗多组分微细液滴在反应过程中来不及发生偏析,从而获得组成均匀的颗粒。

(2)产物粒子组成可控。因起始原料在溶液状态下均匀混合,故可精确地控制所合成化合物的最终组成。

(3) 比表面积大,微粉烧结性好

(4) 工艺简单,适合产业化

(5) 可制备薄膜和不同形貌粉体。

(6) 在整个过程中无需研磨,可避免引入杂质和破坏晶体结构

二、关键影响因素1-----雾滴大小和均匀程度

雾化的目的在于将溶液分散为微细的雾滴，具有很大的表面积，当其与热空气接触时，雾滴中水分迅速汽化而干燥成粉末。雾滴的大小和均匀程度对产品的质量和技术经济指标影响很大。如果喷出的雾滴大小很不均匀，就会出现大颗粒还没有达到干燥要求，而小颗粒却干燥过度。

均匀程度：超声雾化

二、关键影响因素1-----雾滴大小和均匀程度

这种雾化微粒的直径与溶液的种类（表面张力及密度）和超声振动的频率有关，可用式 1.9 表述：

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{式 1.9}$$

式中：D：超声雾化液滴直径（m）； σ ：溶液表面张力（N/m）； ρ ：液体密度（kg/m³）；f：超声激发声频（Hz）。

很显然，雾化微粒的直径取决于超声振动的频率。例如，当超声振动的频率为 800kHz 时，水溶液的雾化微粒直径是 4.5 μ m，而丁醇溶液的雾化微粒直径则是 3.6 μ m。因此，溶液超声波雾化微粒的大小可以由超声振动的频率来调节，而

雾滴大小：雾化方式、溶剂和溶质种类，溶液浓度

二、关键影响因素2-----载气流速

载气装置的是为了供应一定流速气体，将雾化腔体内产生的雾化液滴送入反应炉管内，进行反应。根据不同的反应特点，需要供应惰性或还原性气体，或者是经过处理纯净的空气。载气装置包括气体发生装置、减压阀、流量计等。由于载气流速决定了雾化液滴在反应炉管内的停留时间，也就是决定了雾化液滴的灼烧程度，这对是否能最终形成密实的球型颗粒具有很显著的影响，因此需要对载气流速进行精确计量，对流量计的精密程度要求较高。

慢的载气流速有助于充分反应，烧结，但是过慢则可能造成过烧，形成硬团聚等，反而不利于获得好的粉体。

二、关键影响因素3-----温度高低及均匀性

由于喷雾热解工艺中，雾滴在反应室内停留时间很短，所以反应温度明显高于热力学给出的发生反应的起始温度，

Y. H. Zhou^[51]等采用喷雾热解法制备了球形的YAG:Eu荧光粉，所用喷雾热解装置如图1-15所示。研究了温度、溶液浓度、添加剂对制备的前驱体形貌的影响。结果表明：当随着热解温度增加，前驱体的粒径也逐渐增加。900℃时平均粒径为0.80 μm，1000℃时平均粒径为1.03 μm，1200℃时平均粒径为2.34 μm，1200℃时

前驱体粒子表面最为粗糙；

溶质种类：氯化物、硝酸盐、硫酸盐等

其他影响因素：后处理，添加剂等。

二、最终颗粒大小

1个液滴形成1个产物粒子。若1个液滴形成1个实心球形粒子，则形成的粒子平均粒度可由下式求得：

$$d_p = (MC/1000 \rho v)^{1/3} d_0$$

式中， d_p 为产物粒子平均粒度(μm)， d_0 为液滴平均直径(μm)， M 和 ρ 分别为

产物的摩尔质量和密度， C 为前驱体溶液的浓度(mol/L)， v 为产物对原料的当量数。若按上式计算得到的产物颗粒平均粒度大小与SEM结果一致，则可以说明制备过程为ODOP机理。

最终颗粒大小：雾滴大小、最终产物的摩尔质量和密度，前驱体浓度等。

二、最终颗粒大小

Y. H. Zhou^[51]等采用喷雾热解法制备了球形的YAG:Eu荧光粉，所用喷雾热解装置如图1-15所示。研究了温度、溶液浓度、添加剂对制备的前驱体形貌的影响。

当随着溶液增加，前驱体的粒径逐渐增加，热解温度

为900℃，当溶液浓度从0.02M增加到0.06M时，平均粒径从1.38 μm增加到2.38 μ

三、常见问题——空心

喷雾热解制备材料时有一个缺点，就是易形成空心颗粒。空心颗粒在高温热解时会破碎，破坏喷雾形成的球形形貌，

喷雾热解法在喷雾过程中形成的液滴表面溶液的高沉淀速率，使得所制备的颗粒容易表现出中空形态，颗粒的中空状态会导致发光体亮度降低和稳定性降低，而且具有中空状态的颗粒经高温烧结后会失去球形形态或破裂为碎片，因此改变颗粒的中空状态，

三、常见问题——空心

控制关键：制备早期不要出现中空结构。

绕每个液滴的边界层输送到空气中。传热和传质速率是温度、湿度、围绕每个液滴的空气传递特性、液滴直径和液滴与空气之间的相对速度的函数。单颗粒体系中溶质的溶解度均相同，液滴中为各向同性，在传热、传质过程中，通过控制前驱体溶液的浓度、反应温度、喷雾速度、载气流速等因素，使溶剂的蒸发时间远大于溶质扩散的时间^[50]，容易制备出球形颗粒（图2-8）。而多颗粒体系由于各反应物的物理特性不同，液滴中各向异性，随着溶剂的蒸发，溶质析出的顺序不同，容易形成中空球形、碎片和不规则的形貌。若将多颗粒体系的反应物制成实心的球形颗粒比单颗粒体系工艺上要困难，需要从反应物的选取、前驱体的浓度、喷雾速度、烧结过程的控制等多个环节进行摸索。

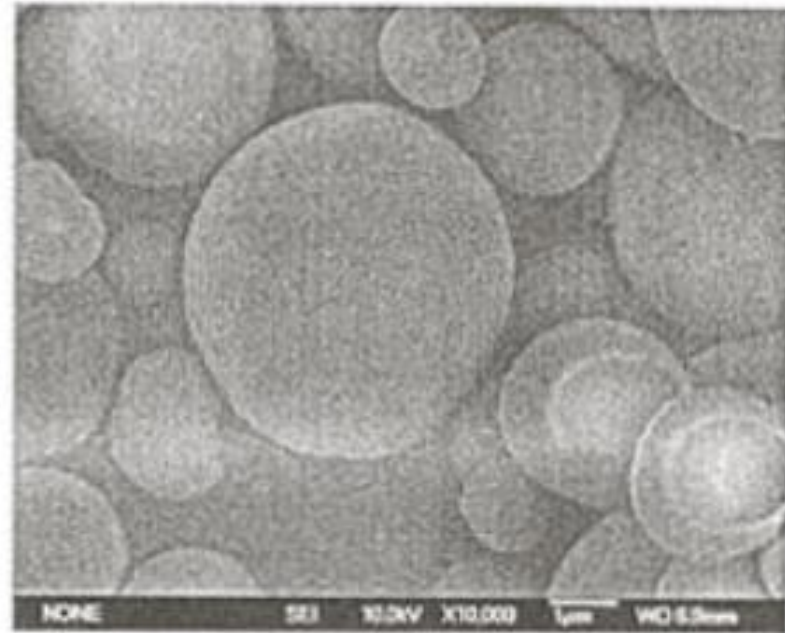


图 2-8 喷雾热解法制备的 Al_2O_3

Fig. 2-8 Al_2O_3 produced by spray

原因：溶剂的蒸发、沉淀时间小于溶质扩散时间

措施：调节前驱体溶液浓度、反应温度、气流速度、喷雾速度、添加剂等

三、常见问题——空心

Y. H. Zhou^[51]等采用喷雾热解法制备了球形的YAG:Eu荧光粉，所用喷雾热解装置如图1-15所示。研究了温度、溶液浓度、添加剂对制备的前驱体形貌的影响。

m; 添加剂，喷雾热解法制备荧光粉的一个不足之处是容易产生空心 and 破碎的球形发光粉，在前驱体溶液中加入适量的PEG（聚乙二醇），可以防止这种情况的产生，得到实心的球体，当PEG添加浓度为0.02g/ml时，得到了具有光滑表面的规则实心球体，当PEG添加浓度为0.06g/ml时，平均粒径为2.67 μm，此时仍然得到规则实心球体，但当PEG添加浓度为0.14g/ml时，前驱体产物开始出现破壳和空心状，因此PEG添加浓度范围应该0.06 - 0.10 g/ml. 为宜。

解决办法2：添加剂

四、应用举例

- 陶瓷粉体：BN, Si_3N_4 等
- 其它粉体：发光材料、超导材料、催化材料
- 空心或多孔粉末：隔热和催化剂载体
- 薄膜
- 纤维

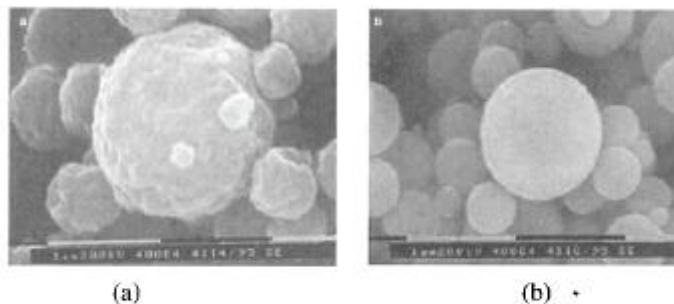
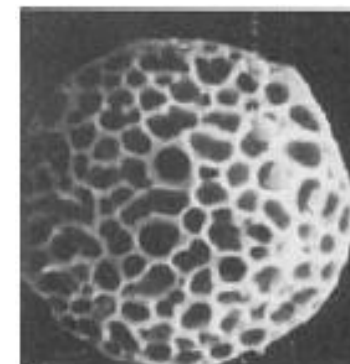
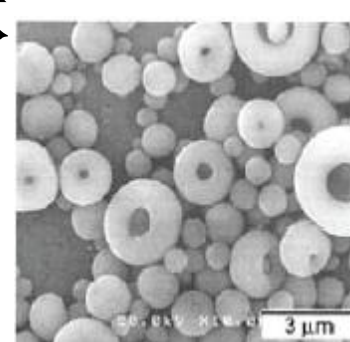


图1 实心球形颗粒

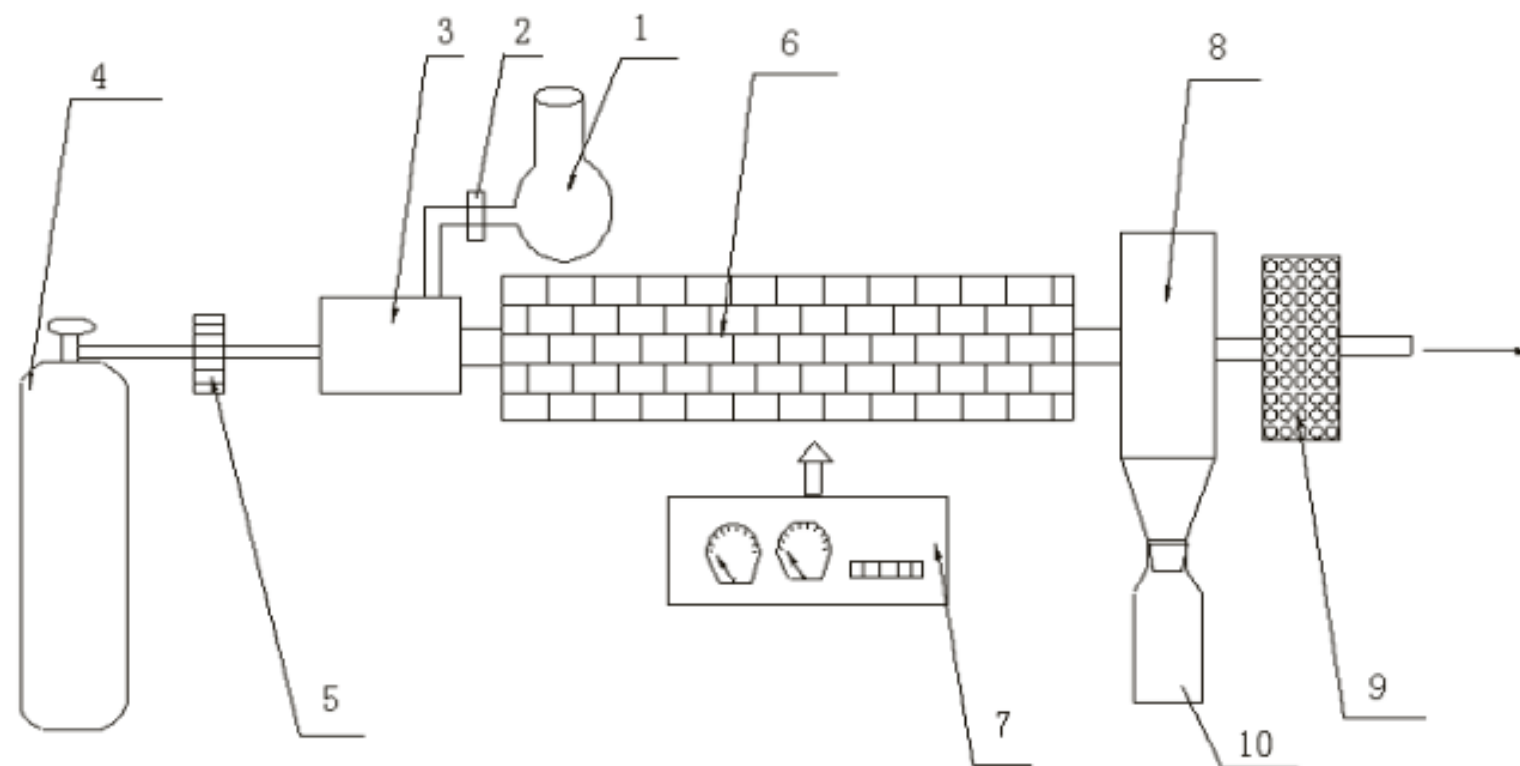


四、应用举例：YAG:Ce黄色荧光粉

发光体来说，最理想的颗粒形状就是实心球形。喷雾热解法一个显著的优点就是可以制备实心球形 YAG 荧光粉，首先，球形荧光粉具有很高的堆积密度，可以减少光的散射，获得较高的发光效率；其次，球形荧光粉具有最小的受逆面积，使不规则发光层最小化，因此具有较长的使用寿命。有研究表明，发光材料的最佳尺寸应该在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ，通过控制反应参数，采用喷雾热解法可制备中心粒径 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的球形荧光粉，因此喷雾热解法制备的 YAG 荧光粉是制备白光 LED 的最佳荧光体。而传统的固相煅烧法获得的 YAG 荧光粉，粒径分布较宽，形貌较差，往往为无规则状，不能有效吸收 LED 所发射的蓝光，并且在工作过程中光衰严重，这对获得高品质的白光 LED 是极为不利的因素。



四、应用举例：YAG:Ce黄色荧光粉



1—加液装置，2—电磁阀，3—超声雾化器，4—载气，5—流量计，6—多温区管式炉，
7—加热控制，8—粉体收集装置，9——废气处理，10—废料收集

使用的喷雾热解装置示意图

四、应用举例：YAG:Ce黄色荧光粉

在本章实验中，根据初步实验后，将荧光粉的组成固定为 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{0.06}$ 。

(1) 用电子分析天平按 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{0.06}$ 化学计量比称取所需各原料。

(2) 碳酸铝铵和氧化钇分别用过量 5% 的浓硝酸溶解后再缓慢加热至结晶去除多余的硝酸，得到的主要结晶产物为硝酸钇和硝酸铝和硝酸铈。

(3) 硝酸钇和硝酸铝和称量好的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用一定量的去离子水溶解室温下搅拌均匀，配制成不同浓度的溶液，溶液的 pH 值应在 3-5 之间。在配制溶液这一步骤，应根据需要还需添加聚乙二醇、硼酸等。

(4) 将配制好的溶液加入雾化器内，保持液位在一定位置，以保证最佳的雾化效率。打开 N_2 保持一定流速，启动雾化器溶液经雾化形成大量微小液滴组成的气溶胶，由 N_2 送入至石英反应管中经过蒸发、干燥、分解、结晶反应等过程后得到荧光粉前驱体粒子，通过袋式收集器收集，得到的产物经过高温还原处理后即可得到 YAG:Ce³⁺ 荧光粉。

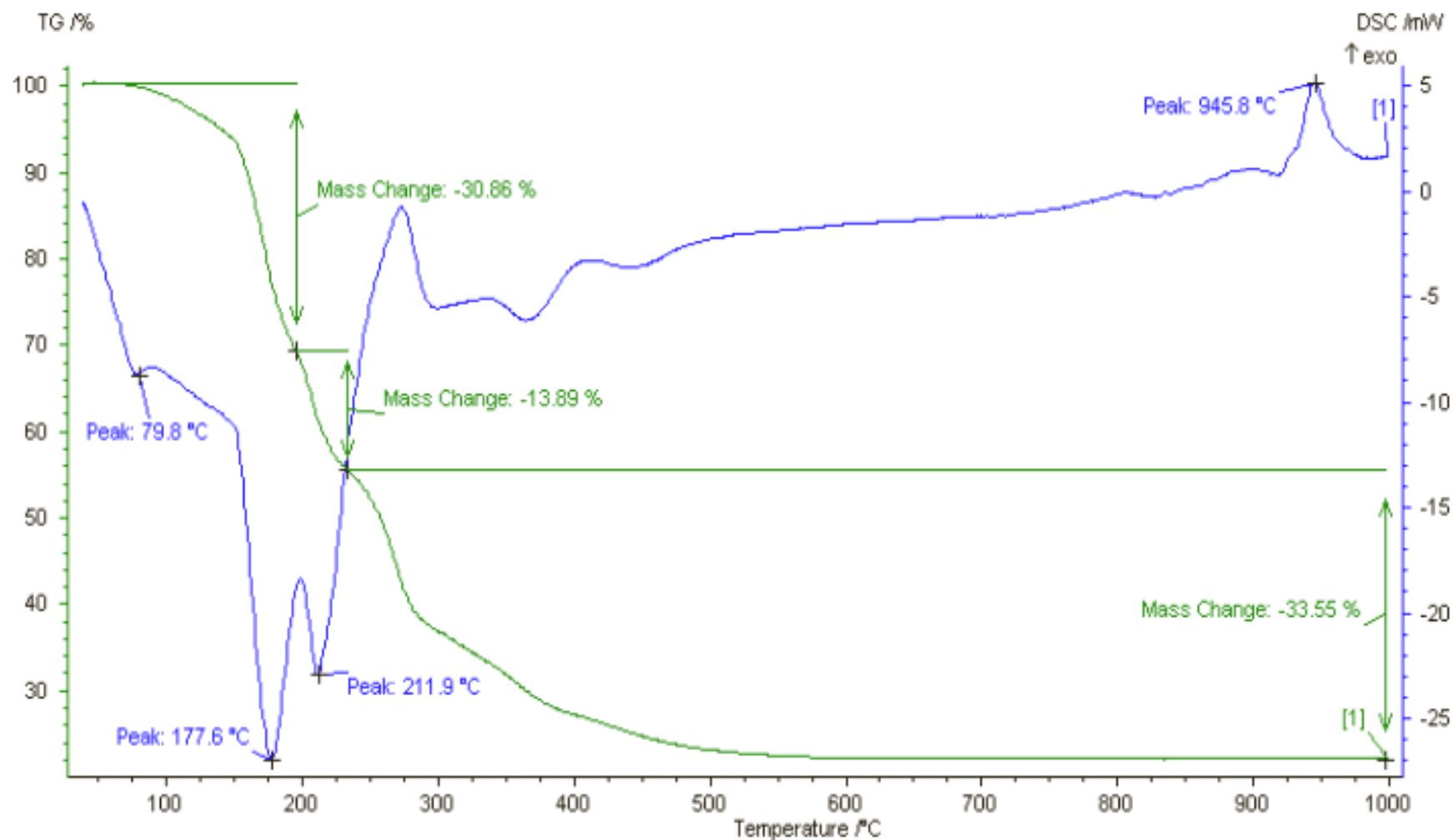
四、应用举例：YAG:Ce黄色荧光粉

溶液喷雾干燥

将上述配好的溶液导入喷雾干燥仪中进行喷雾干燥。仪器参数设置如下：压缩空气压力为 $6-8 \times 10^5 \text{Pa}$ ；空气流速为 $600 \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ；入口温度为 $190-220^\circ\text{C}$ ；出口温度为 $100-135^\circ\text{C}$ ；喷雾速度为 $40 \sim 160 \text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

样品高温热解

收集所得初产物，将其转移到 25ml 石英坩埚中，外套 100ml 石英坩埚，并在两坩埚之间放入活性炭以提供还原气氛，盖好盖子，转移至高温炉中，在所设置程式下烧结一定时间后冷却到室温即得产物。



由图3-1可知，温度大于80℃时候，原料开始脱水，随着温度的升高，进一步发生热解反应。温度到达177.6 °℃时候，硝酸铝完全分解为氧化铝，随着温度的升高到211.9 °℃，硝酸钪也分解为氧化钪。并且，随着温度的升高，开始发生化合反应等，在945.8 °℃时，出现了很明显的放热峰。

温度：第一、二温区设定300,500度不变，变动第三温区，最优为800度以上。

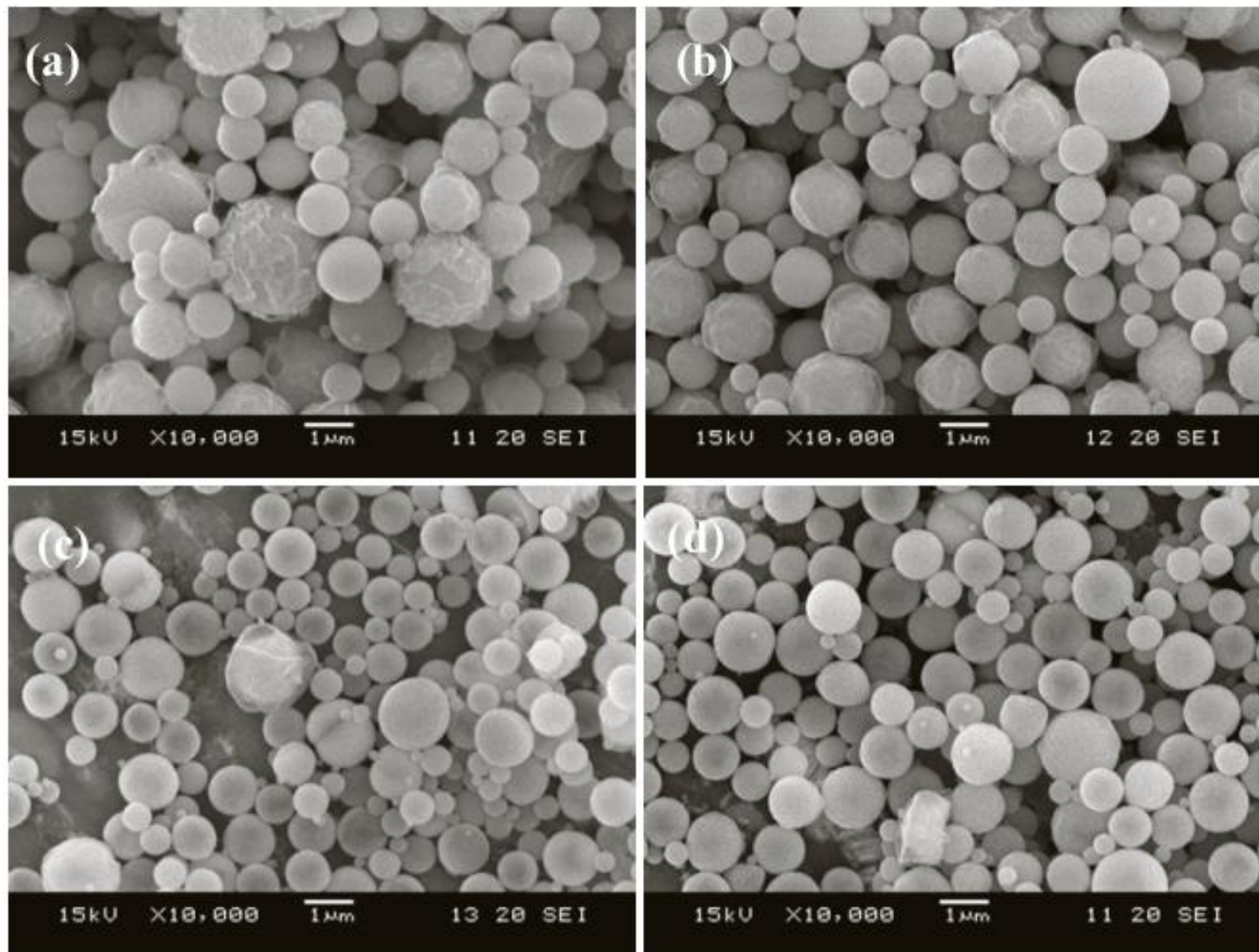


图3-2 不同热解温度下制备的前驱体颗粒的SEM像
Fig.3-2 SEM Image of Particles Prepared at Different Temperature
(a)600°C,(b)800°C,(c)900°C,(d) 1000°C



前驱体浓度: 0.05-0.8M

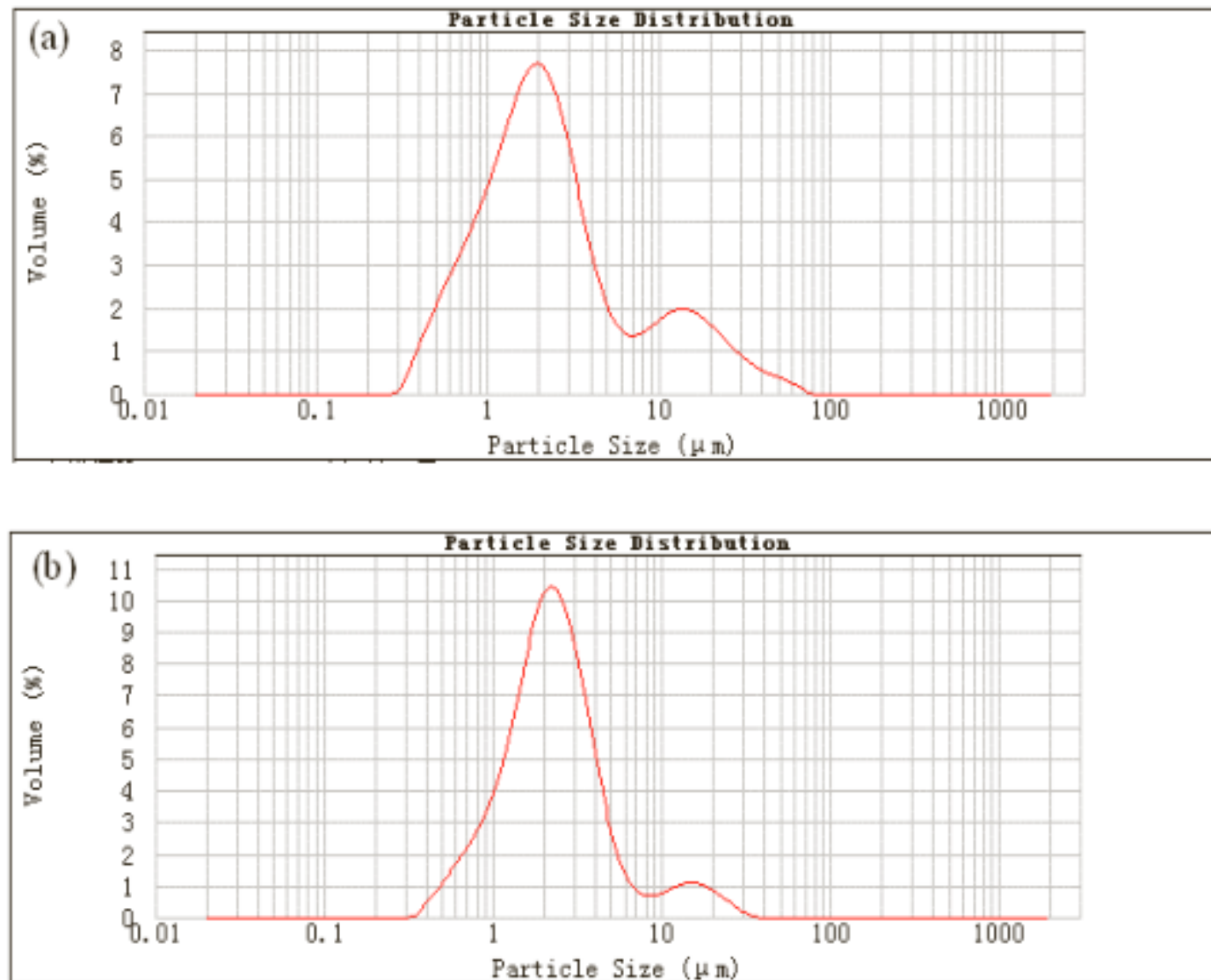


图3-3 不同溶液浓度制备的前驱体的粒径分布

Fig.3-3 Size Distribution of Particles Prepared at Different Concentration

(a)0.1 mol/L ,(b)0.5 mol/L

前驱体浓度过小，得到的颗粒较小，煅烧容易空心 and 团聚，需要研磨，造成缺陷，对发光不利；前驱体浓度过大，得到的颗粒大，团聚较轻，但容易得到不规则形状颗粒，对发光也不好。

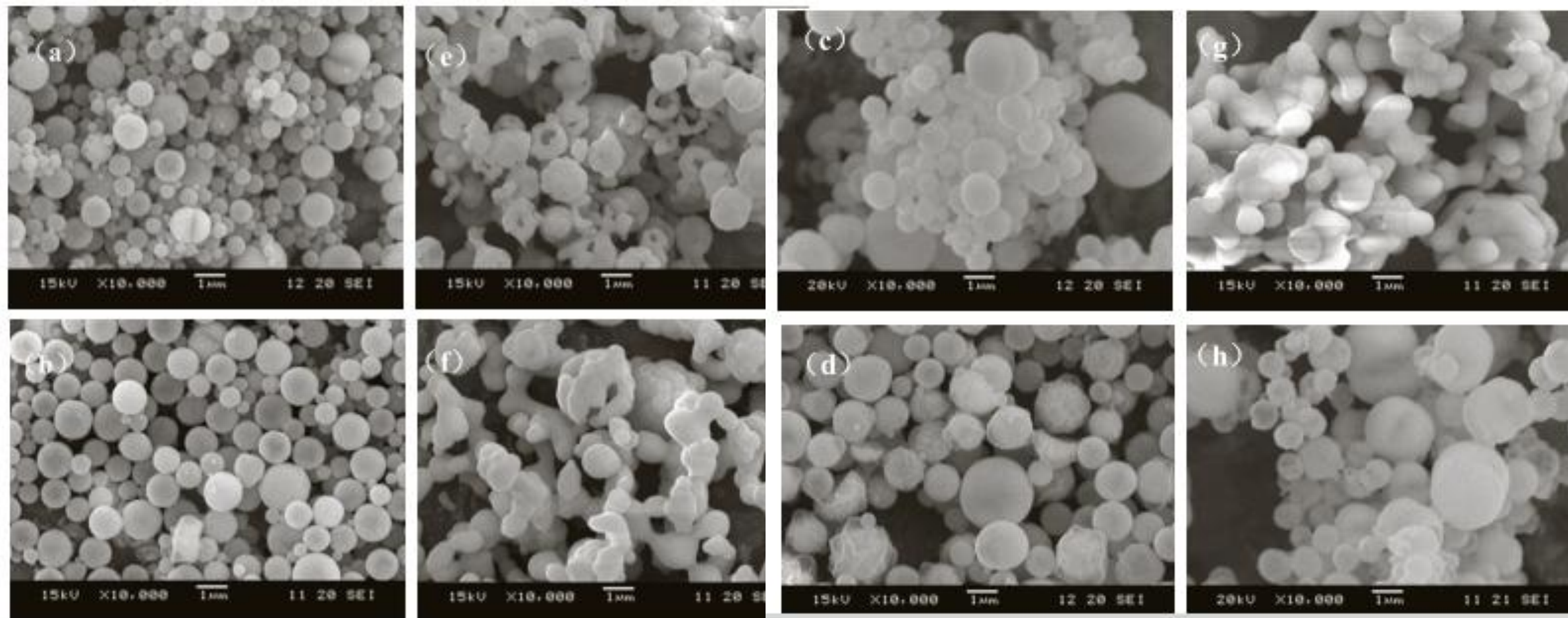


图3-5 不同溶液浓度下制备的前驱体粒子：(a) 0.05M,(b)0.3M,(c)0.6M,(d)0.8M;(e—h)样品a,d,c,d分别在1300 o C×3h处理。

前驱体浓度0.6M最佳。

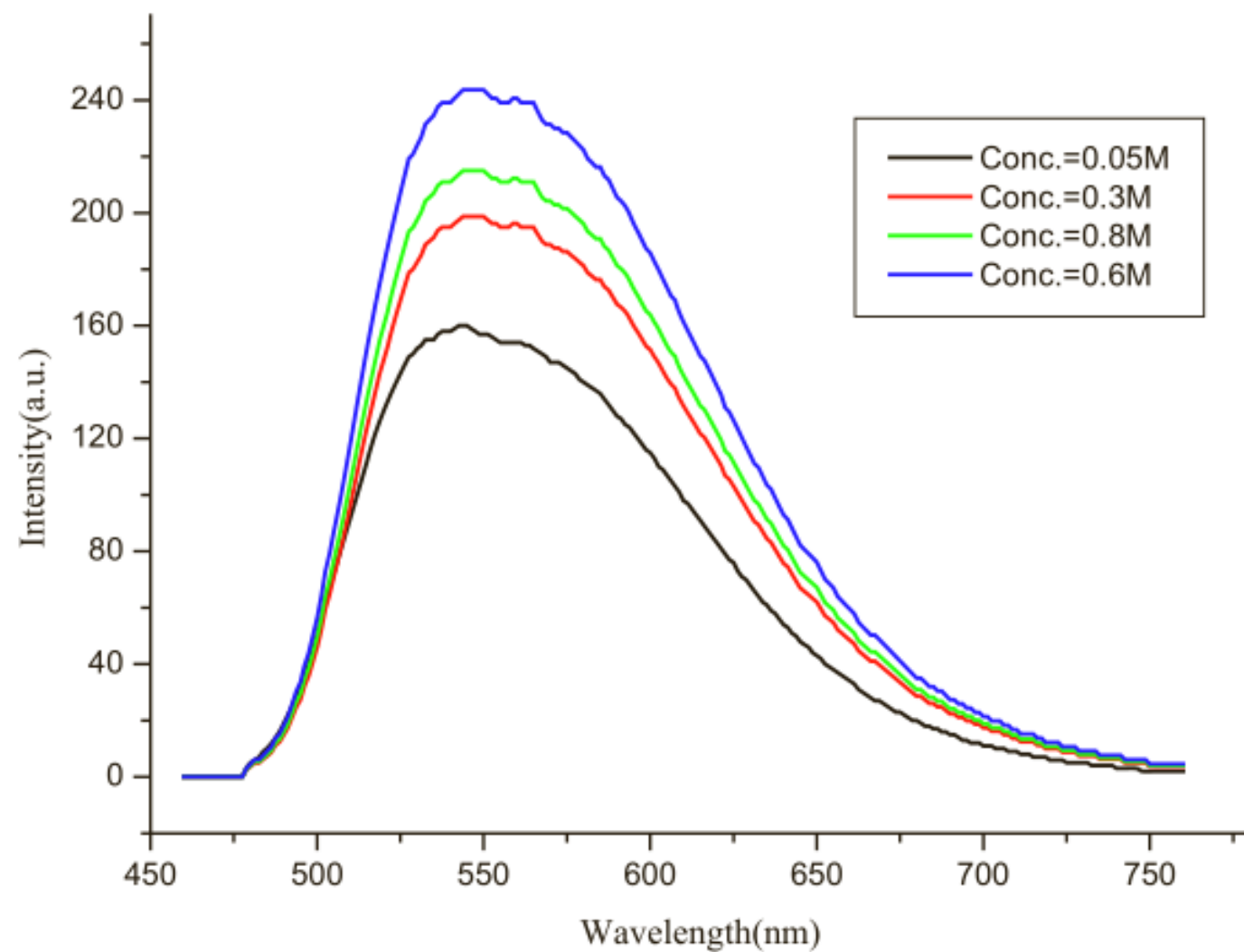


图3-6 不同溶液浓度下所制得荧光粉的发光光谱

气体流速: 0.12-0.70 m³/s.

最终所得到的颗粒就越呈实心的球体。如图3-10所示, 随着氮气的流量变大, 停留时间变短, 最终得到的粒子出现空心破壳的趋势就越明显。但是在实际生产中, 需要加大氮气的流量。一方面, 高速的气流可以迅速带走雾化器内雾化所产生的大量的微小液滴, 防止微小液滴浓度过饱和后又集结为大液滴; 另一方面高速的气流可以减少粒子在石英反应管中的沉积。因此, 为了提高产率, 应尽可能地提高载气流量。将不同载流流速下所制备的荧光粉前驱体在还原气氛中1500°C下煅烧3小时, 测定其发光光谱的变化。



气体流速: $0.12\text{-}0.70\text{ m}^3/\text{s}$.

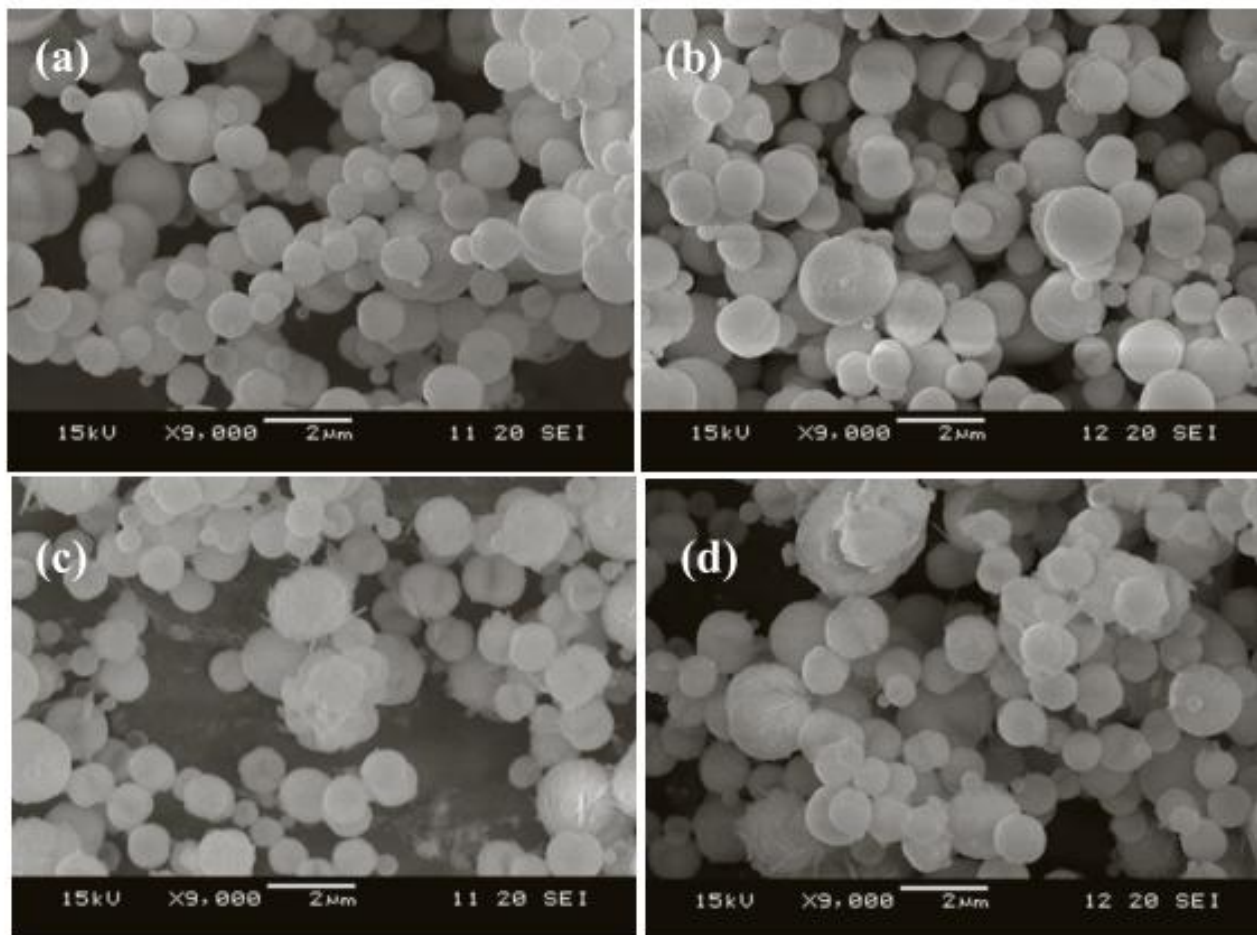


图3-9 不同载气流速下制备的前驱体颗粒的SEM像

Fig.3-9 SEM Image of Particles Prepared at Different Flow Rate Carrier Gas

(a) $\text{N}_2: 0.12\text{ m}^3/\text{h}$, (b) $\text{N}_2: 0.15\text{ m}^3/\text{h}$ (c) $\text{N}_2: 0.20\text{ m}^3/\text{h}$, (d) $\text{N}_2: 0.25\text{ m}^3/\text{h}$

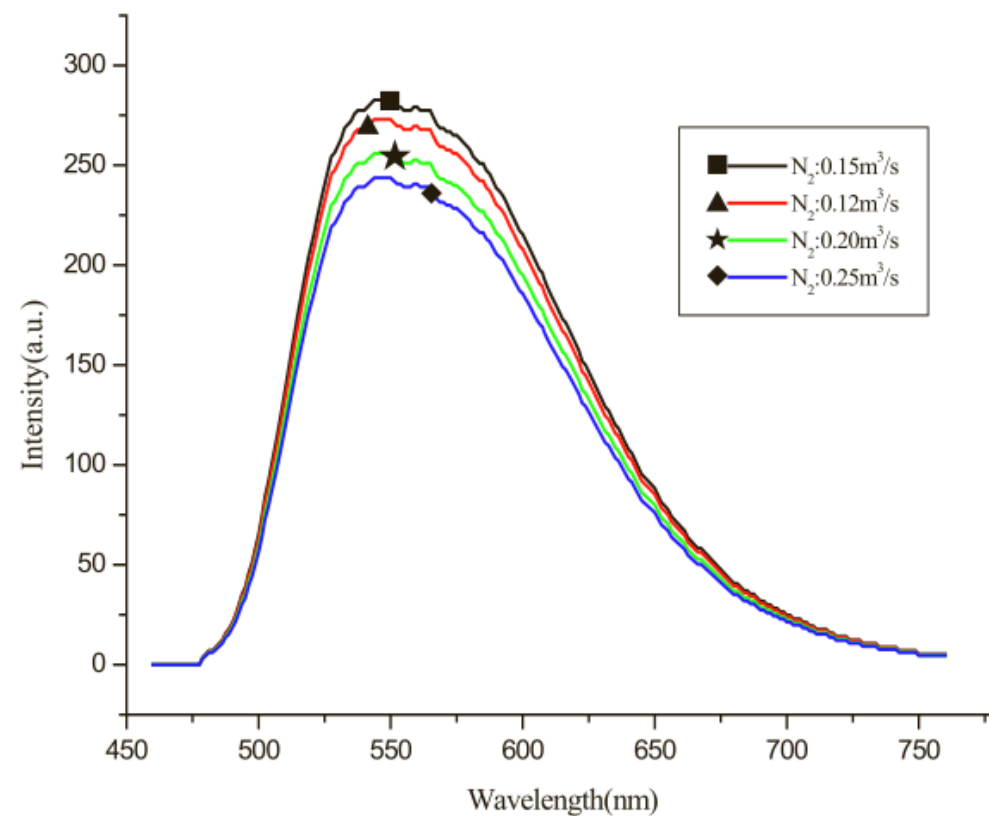


图 3-10 不同载气流速下制备的荧光粉的发光光谱

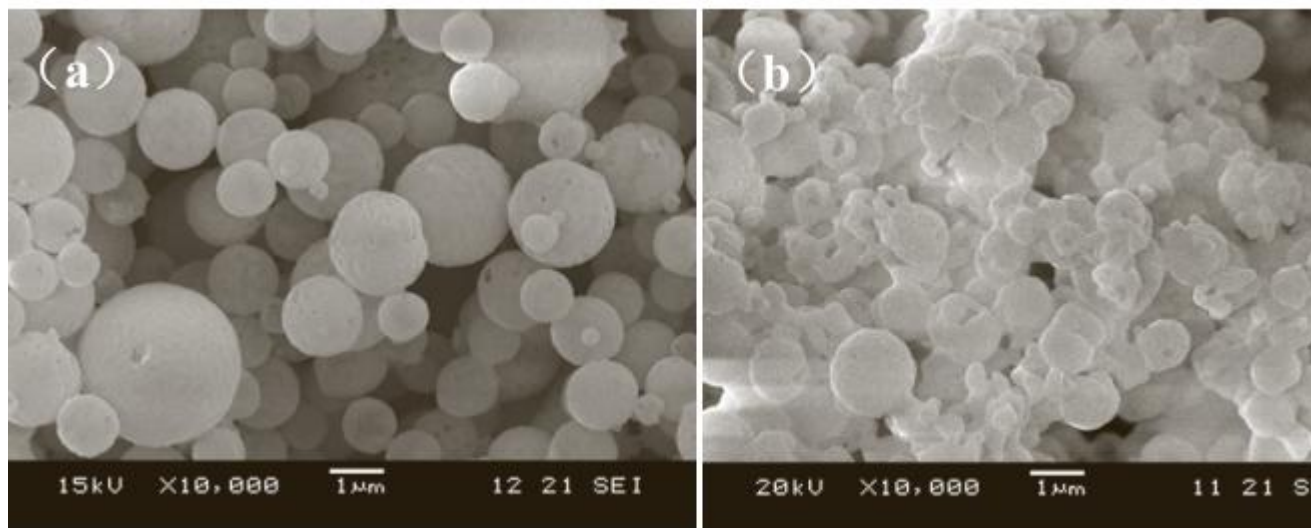


图 3-13 不同后处理温度下 YAG:Ce³⁺ 荧光粉 SEM 图

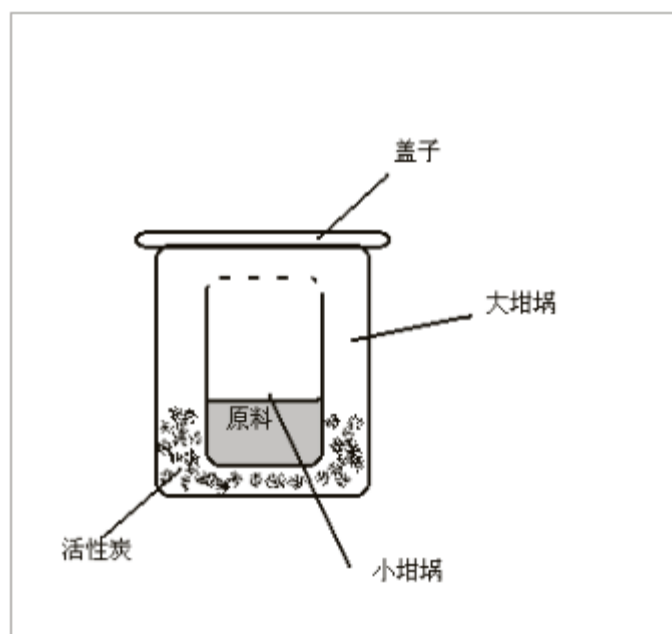


图 3-11 炭粉还原装置示意图

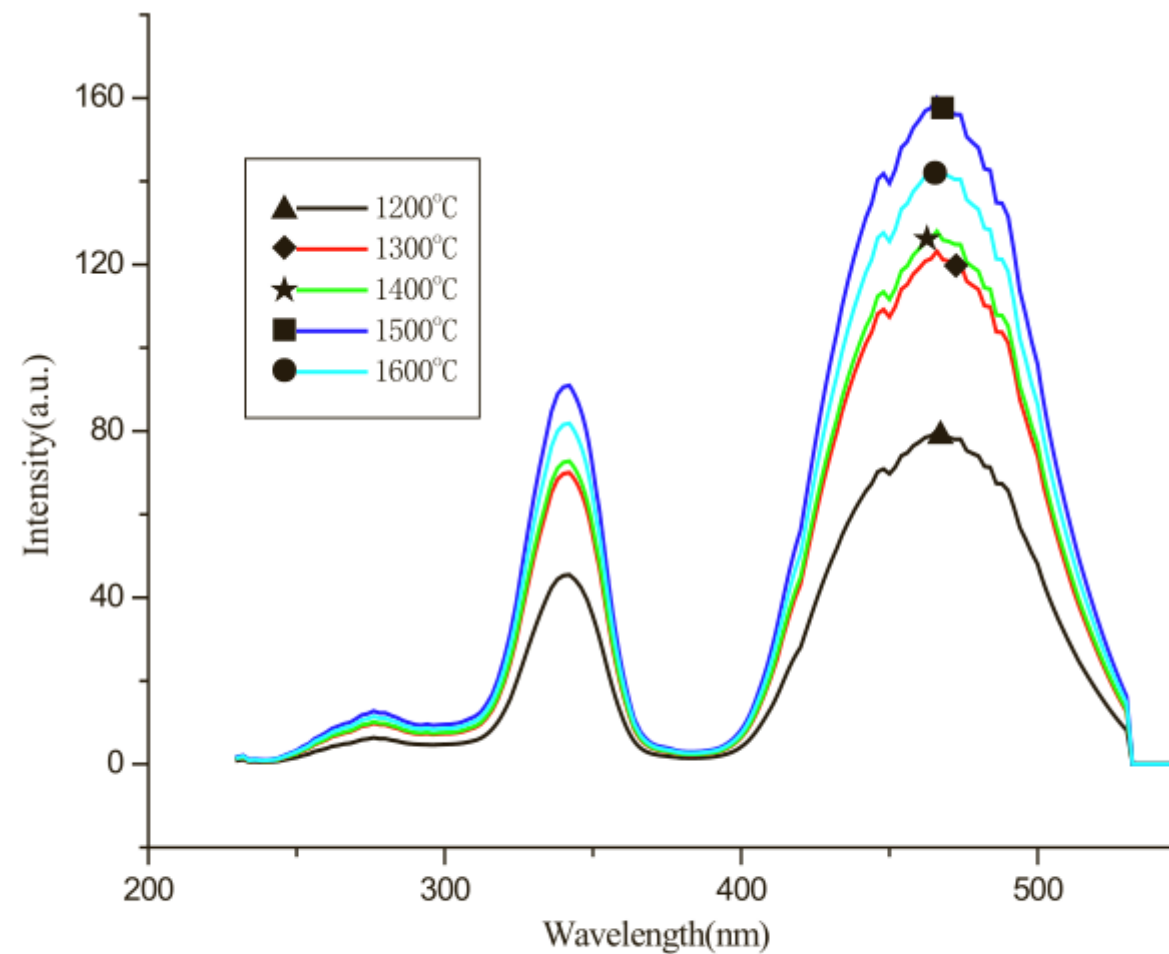


图 3-14 不同后处理温度下 YAG:Ce³⁺ 荧光粉激发光谱图

后处理温度：在结晶和团聚之间寻找平衡。

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, M. Yu ,et al.Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis. Materials Research Bulletin.38(2003):1289-1299
- [2] Yun Chan Kang, I. Wuled Lenggoro, Seung Bin Park. YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis. Materials Research Bulletin.
- [3] ZHAO X Y,ZHANG Y, Synthesis of rare earth ultrafine powders by spray pyrolysis.Chem.J.Chinese Universities.1998 (4):507-510
- [4] YuIl Chan Kallg, I. Wuled Lenggor, Seg Bin Park. YAG: Ce phosphor particles prepared by ultraSolic spray pyrolysis. Materials Research Bulletin. 2000, 35: 789~798.
- [5] Qi Faxin, Wang Haibo, Zhu Xianzhong, Spherical YAG:Ce phosphor particles prepared by spay pyrolysis, Journal of Rare Earths, 2005, 23(4)397-400.
- [6]Purwanto A, Wang Wei-Ning, Lenggoro IW, et al. Formation and luminescence enhancement of agglomerate-fre YAG: Ce submicrometer particles by flame-assisted spray pyrolysis, Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(3) J91-96.
- [7]戚发鑫, “喷雾热解法制备钇铝石榴石荧光粉” 南京工业大学硕士学位论文, 2006.

- [17] Nyman M, Caruso J, Hampden smith M T et al. Comparison of solid-state and spray pyrolysis synthesis of yttrium aluminate powders[J]. J. Am Ceram Soc, 1997(80)5: 1231-1238
- [18] Y.H. Zhou, J. Lin, M. Yu, S.M. Han et al. Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis [J]. Materials Research Bulletin 2003(38): 1289 - 1299
- [46] Kang Y C, Park S B, Lenggoro I W et al. Preparation of no aggregated Y_2O_3 : Eu phosphor particles by spray pyrolysis method [J]. J. Mater. Res. Bull. , 1999(14)6: 2611-2615
- [47] Lim M A, Kang Y C, Park H D. $GdEO_3$: Eu phosphor particles prepared from the polymeric precursors in spray pyrolysis[J]. J. Electrochem. Soc. , 2001(148)12: 171-175
- [48] Kang Y C, Park H D, Park S B. The effect of metal chloride fluxes on the properties of phosphor particles in spray pyrolysis[J]. Jpn. J. Appl. Phys. , 2000(39): 1305-1307
- [49] Kikuo Okuyama, I. Wuled Lenggoro. Preparation of nanoparticles via spray route[J]. Chemical Engineering Science, 2003(58): 537 - 547
- [50] Messing G L, Zhang S-C, Jayanthi G V. J. Am. Ceram. Soc[J], 1993(76)11:2707

喷雾热解法制备材料的过程如下^[44]：先以水、乙醇或其他溶剂将反应原料配成溶液，再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中，在那里将前驱体溶液的雾流干燥，反应物发生热分解或燃烧等化学反应，从而得到与初始反应物完全不同的具有全新化学组成的超微粒产物。喷雾热解过程一般分为两个阶段：第一个阶段是从液滴表面进行蒸发，类似于直接加热蒸发。随着溶剂的蒸发，溶质出现过饱和状态，从而在液滴底部析出细微的固相，再逐渐扩展到液滴的四周，最后覆盖液滴的整个表面，形成一层固相壳层；液滴干燥的第二个阶段比较复杂，包括形成气孔、断裂、膨胀、皱缩和晶粒“发毛”生长。实际上液体表面析出的初始物的结构和性质既决定了将要形成的固体颗粒的性质，也决定了固相继续析出的条件，粒子干燥的每一步都对下一步有着很大的影响。

喷雾热解过程中粒子的形成机理报道认为^[45]，喷雾热解法制备样品的过程符合液滴粒子转变机理(One Droplet One Particle mechanism, ODOP)，即

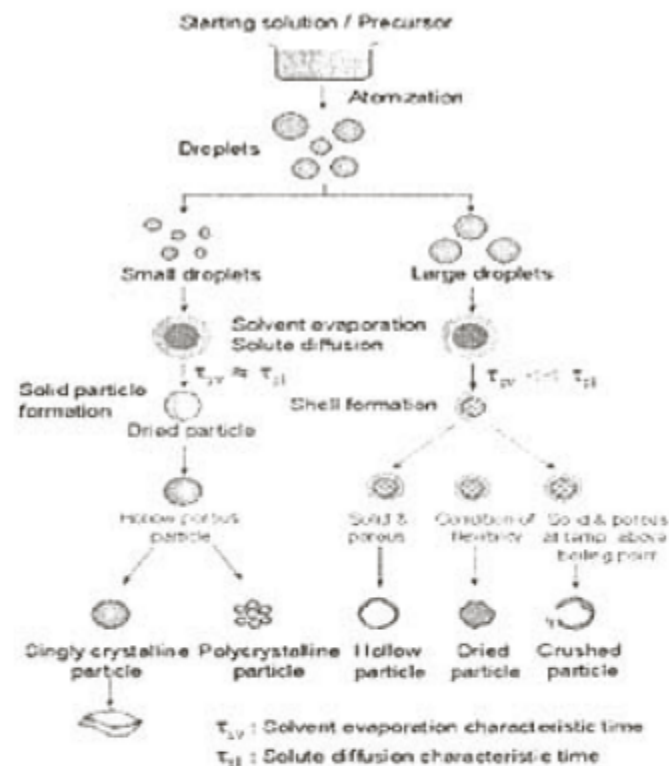


图 2-7 喷雾热解法制备的颗粒的形貌^[49]

Fig.2-7 Morphology of particle preparing^[49]