文章编号: 1007-4252(2025)03-0172-17 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0021 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0021

大气压粉末原子层沉积研究进展

颜光辉[1,*], 黄高山[1,2,3], 陆雪强[1,4], 左雪芹[3,4], 糜冬冬[4], 陈国祥[1],
欧阳亦[1], 陈相仲[1,2], 包志豪[1], 梅永丰[1,2,3], 石建军[1,2,*]

(1. 复旦大学义乌研究院, 义乌 322000; 2. 复旦大学智慧纳米机器人与纳米系统国际研究院, 上海 200438; 3. 复旦大学材料科学系, 上海 200438; 4. 江苏迈纳德微纳技术有限公司, 无锡 214112)

摘要: 大气压粉末原子层沉积技术是一种在大气压或接近大气压条件下对功能粉末材料表面进行纳米级厚度精确修饰的技术, 在能源材料和催化剂材料等领域具有广阔的应用前景。该技术无需真空系统, 显著降低了设备成本和维护成本, 因此在工业放大生产中展现出明显优势。对粉末原子层沉积的自限制性表面化学反应原理进行介绍, 分析该技术需克服的技术难点及其优势与不足, 概述原子层沉积的保形性特点, 总结大气压下时间和空间原子层沉积反应腔的设计方法及其在高通量粉末处理中的差异, 探讨大气压粉末原子层沉积在催化、药物输运、锂电池等领域的应用, 并对未来可能的研究方向进行展望。

关键词: 粉末原子层沉积; 大气压; 空间原子层沉积; 时间原子层沉积; 纳米粉末; 保形性
中图分类号: TQ03 **文献标志码:** A

Advances in atmospheric-pressure particle atomic layer deposition

YAN Guanghui[1,*], HUANG Gaoshan[1,2,3], LU Xueqiang[1,4], ZUO Xueqin[3,4], MI Dongdong[4], CHEN Guoxiang[1], OUYANG Yi[1], CHEN Xiangzhong[1,2], BAO Zhihao[1], MEI Yongfeng[1,2,3], SHI Jianjun[1,2,*]

(1. Yiwu Research Institute, Fudan University, Yiwu 322000, China; 2. International Institute for Intelligent Nanorobots and Nanosystems, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200438, China; 4. Jiangsu MNT Micro and Nanotech Co., LTD, Wuxi 214112, China)

Abstract: Atmospheric pressure particle atomic layer deposition (AP-PALD) shows promising potentials in the fields of energy and catalytic materials due to its ability in precisely modifying the surfaces of functional materials operated at atmospheric or near-atmospheric pressure. This technique eliminates the need for a vacuum system, reducing the equipment and maintenance costs, and thereby exhibits great advantages for scaling up processes. This paper reviews the fundamentals of self-terminating surface

收稿日期: 2025−01−06; **修订日期:** 2025−04−08
基金项目: 国家科技攻关计划 (No. 2021YFA0715302); 国家自然科学基金项目 (No. 12475259; No. 62375054); 上海市科委项目 (No. 21142200200; No. 22ZR1405000).
通信作者: 颜光辉 (1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为原子层沉积技术及其应用 (E-mail: yangh@ywfudan.cn);
石建军 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为等离子体放电与半导体工艺 (E-mail: shijianjun@ywfudan.cn).

reactions on particles via ALD, challenges needing to be overcome, and pros and cons of AP-PALD. The conformality of ALD has been overviewed briefly, followed by the development of reactor designs for temporal ALD (t-ALD) and spatial ALD (s-ALD) under atmospheric pressure together with the comparison about processing of high-throughput particles using t-ALD and s-ALD. The applications of AP-PALD used in catalytic materials, drug delivery, Li-ion batteries, and other areas are summarized. Future perspectives of AP-PALD are also addressed.

Key words: particle atomic layer deposition (PALD); atmospheric pressure; spatial atomic layer deposition (s-ALD); temporal atomic layer deposition (t-ALD); nanoparticle; conformality

0　引言

粉末材料, 尤其是粒径小于 100 nm 的纳米粉末材料, 因其尺寸小和比表面积大的特点, 展现出特殊的化学、物理及生物特性, 在锂电池材料、含能材料、污染物降解、紫外防护、药物输运、磁共振成像等领域具有重要应用[1-3]。为使纳米粉末材料适应特殊应用场景, 通常需对其进行适当的表面修饰。传统的湿法化学沉积方法因为有液相的参与, 干燥过程耗时较长; 化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)方法难以实现纳米级厚度的薄膜表面修饰; 物理方法(如物理气相沉积)由于沉积过程中的物理效应, 同样无法实现对纳米粉末材料的理想表面修饰效果[4]。作为一种特殊的气相沉积技术, 原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)在处理三维复杂结构(如粉末)时具有很好的保形性, 可实现原子级厚度的精确控制。因此, 近年来粉末原子层沉积(Particle Atomic Layer Deposition, PALD)技术及其应用成为研究热点。

传统的 ALD(包括 PALD)过程通常在低真空条件下进行, 这要求使用真空系统来维持 ALD 工作所需的气压环境。真空系统的使用不仅增加了设备成本, 还因设备管道系统的复杂性而增加维护成本。鉴于此, 一种可在大气压或接近大气压条件下工作的 ALD 技术——大气压粉末原子层沉积(Atmospheric Pressure Particle Atomic Layer Deposition, AP-PALD)技术, 受到广泛关注。然而, 在大气压下对粉末样品进行原子层沉积面临诸多挑战。例如, 需要克服颗粒间的相互吸引力以实现粉末的有效分散; 粉末的高比表面积要求提供充足的前驱体给药量和足够长的清洗时间; 还需解决三维复杂结构粉末的保形性沉积等问题。为此, 本文首先对原子层沉积的基本原理进行概述, 随后介绍在粉末衬底上应用原子层沉积技术所面临的困难与挑战, 进而探讨大气压粉末原子层沉积的优势和不足, 并对其保形性沉积进行总结。另外, 本文还对 AP-PALD 反应腔设计及其应用方面的研究进展进行概括, 最后展望该技术未来可能的研究方向。

1　原子层沉积基础

ALD 是一种特殊的 CVD 方法, 但两者在反应前驱体的输入方式上存在显著差异。在 CVD 过程中, 反应前驱体同时输入反应腔, 并在样品表面发生化学反应; 而在 ALD 过程中, 前驱体脉冲交替输入, 且前后脉冲之间被清洗步骤间隔开。清洗气体通常采用 N_2、Ar 等惰性气体。

一个完整的 ALD 过程包含 4 个步骤, 典型的 ALD 过程如图 1 所示[5]: (1)前驱体 A 脉冲输入并完全覆盖样品表面; (2)清洗步骤, 利用惰性气体清除多余的前驱体 A; (3)前驱体 B 脉冲输入, 并与前驱体 A 在样品表面发生自限制性化学反应; (4)清洗步骤, 利用惰性气体清除反应副产物及多余的前驱体 B。步骤(1)～(4)构成一个循环, 通常采用完成一个循环后薄膜的沉积厚度(Growth Per Cycle, GPC)来描述 ALD 过程的生长速率。单个循环的生长速率一般小于 1 个分子层(Monolayer, ML)厚度, 通常为 30%～50% 的 ML[5-6], 这与前驱体基团的空间位阻效应及衬底表面的活性位点密度等因素有关。总的薄膜沉积厚度可通过循环次数精确控制, ALD 反应的薄膜控制精度可达原子级别。

整个 ALD 反应可视为由 2 个分离的“半反应”组成。以 Al_2O_3 薄膜的沉积过程(以三甲基铝(TMA)和水为前驱体)为例, 2 个“半反应”可用以下反应方程式[5, 7]表示。

$$AlOH^* + Al(CH_3)_3(g) \rightarrow AlOAl(CH_3)_2^* + CH_4(g) \quad (1)$$

$$AlCH_3^* + H_2O(g) \rightarrow AlOH^* + CH_4(g) \quad (2)$$

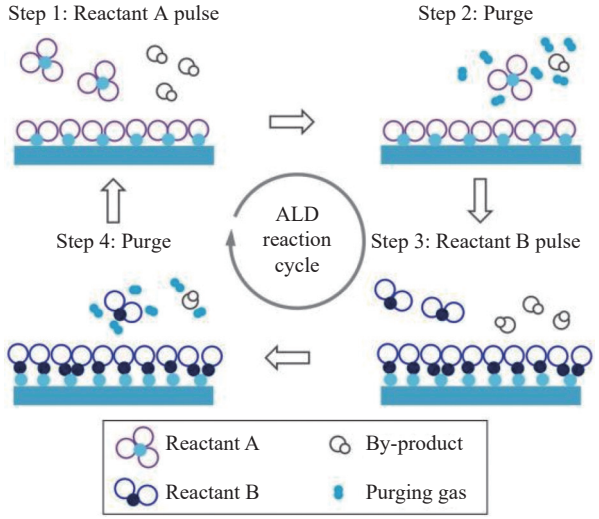

图 1 典型的 ALD 反应过程示意图[5]

Fig. 1 Schematic diagram of a typical ALD reaction process[5]

在上述反应中，*表示表面基团。在半反应(1)中，衬底表面发生羟基(—OH)向甲基(—CH_3)的转变；在半反应 B 中，衬底表面的—CH3 再次转化为—OH，最终在衬底表面生成 Al_2O_3 固体并释放出 CH_4 气体。对于 Al_2O_3 材料的沉积而言，衬底表面的羟基化有助于 ALD 反应的启动。

研究表明，衬底的表面化学性质对 ALD 反应的影响因衬底类型的不同而异，这一点在 ALD 反应的初始阶段尤为明显，薄膜的沉积速率也会受到影响[5]。对于粉末晶体，如果暴露出的晶面不同，可能会发生区域选择性原子层沉积(Area-selective Atomic Layer Deposition, AS-ALD)过程，即在某些晶面上容易发生 ALD 反应，而在其他晶面上则不容易发生[8]。

2 粉末原子层沉积

PALD 是 ALD 的一个细分领域。一方面，PALD 反应的原理与平面样品相同，因此其兼具 ALD 的优点与局限性；另一方面，其也有自身的特点。PALD 所处理的通常是颗粒细小、比表面积大的超细粉末或纳米粉末，对这类粉末表面进行 ALD 镀膜充满挑战。

2.1 粉末原子层沉积面临的挑战

超细粉末或纳米粉末之间存在范德瓦尔斯力、静电力和液桥力等导致的相互吸引作用，容易发生软团聚甚至硬团聚而形成聚团[4, 9-10]。聚团的存在阻碍了气体分子与内部粉末颗粒表面的相互作用，进而影响粉末表面的 ALD 过程。Longrie 等[11]基于粉末颗粒堆积模型，研究了固定床条件下粉末包覆的完整性。如图 2(a)所示，当粉末颗粒较少时，前驱体气体分子较容易与所有颗粒的表面发生 ALD 反应；而当粉末堆积较厚时(如图 2(b)所示)，由于前驱体气体分子被输运至底部颗粒所需的时间很长，只有粉末床层上部的颗粒表面能够形成包覆层，而底部颗粒的包覆不完整。通过建立粉末颗粒堆积模型，Longrie 等[11]估算出，当固定床层压降为 100 Pa 时，前驱体气体分子从反应腔的粉末床层顶部完全到达床层底部所需时间达 270 h。为确保粉末颗粒表面与前驱体气体分子之间发生充分的相互作用，粉末颗粒的有效分散成为 PALD 技术必须解决的关键问题。为此，学者们已开发出多种 PALD 反应腔，如旋转床[12]和流化床[13]等。

传统黏滞流反应腔的工作压强一般在 133～1 330 Pa 范围内[14]。为维持此低压环境，需借助真空系统，而真空系统的引入不仅增加了设备成本，还提高了维护费用，这对 PALD 的规模化生产提出了挑战。此外，ALD 的生产效率很低，主要原因在于其清洗步骤耗时较长，占整个标准 ALD 工艺时间的 50% 以上[15]。工业生产对高效率的需求促使 ALD 技术的优化达到更高水平。另外值得注意的是，与平面衬底不同，3D 复杂结构的粉末具有高深

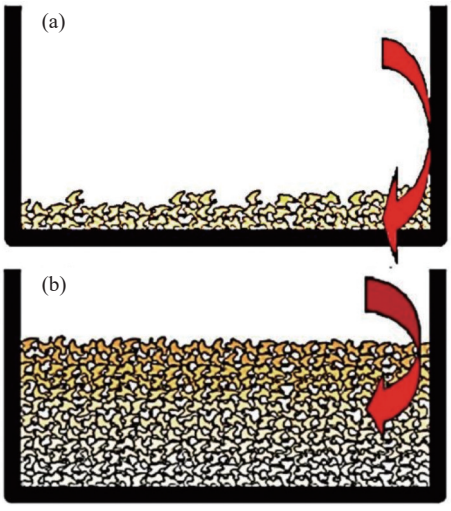

图 2 (a)粉末颗粒较少和(b)粉末堆积较多时，固定床粉末的 ALD 包覆情况示意图[11]

Fig. 2 Schematic diagrams of ALD coating on fixed bed particles in the cases with (a) a little particles and (b) a large amount of particles in the crucible[11]

宽比, 气体分子的输运会对薄膜沉积效果产生显著影响。因此, 粉末颗粒的保形性沉积是 PALD 技术中需重点考虑的关键问题。

2.2　大气压粉末原子层沉积的优势和不足

为应对 PALD 面临的挑战, 大气压粉末原子层沉积的概念应运而生。顾名思义, AP-PALD 在大气压或接近大气压(100 kPa)条件下, 通过 ALD 表面化学反应完成薄膜沉积。AP-PALD 技术的应用无需真空设备及管道, 显著降低了设备和维护的成本, 为规模化生产提供了经济可行的解决方案。

从 ALD 过程的 4 个步骤 (前驱体 A 脉冲—清洗—前驱体 B 脉冲—清洗) 可以看出, 每个前驱体气体脉冲均被清洗步骤分隔, 从而使 ALD 反应的 2 个“半反应”交替作用于样品衬底上。这种 ALD 过程被称为时间原子层沉积(Temporal Atomic Layer Deposition, t-ALD), 如图 3(a)所示[16]。研究[7]表明, 在平面衬底上沉积 Al_2O_3 薄膜的生长速率为 0.11～0.12 nm·循环$^{-1}$; 而在粉末衬底上沉积 Al_2O_3 时, 生长速率可达到 0.14～0.20 nm·循环$^{-1}$, 这可能与颗粒的曲率有关[12, 17-18]。通常而言, 传统平面型 t-ALD 的薄膜沉积速度(Growth rate)为 0.01～0.1 nm·s^{-1}[19]。如果 ALD 过程的 2 个“半反应”同时作用于样品衬底上, 并通过物理隔绝(如惰性气体)分开, 则构成空间原子层沉积(Spatial Atomic Layer Deposition, s-ALD), 如图 3(b)所示[16]。在 s-ALD 中, 可通过移动衬底位置来完成整个 ALD 反应。Poodt 等[20]通过建立动力学模型发现 s-ALD 的薄膜沉积速率与 $\sqrt{t}$(t 为时间)密切相关。在合适的温度和饱和沉积条件下, 薄膜沉积速度可显著提高, 达 1～10 nm·s^{-1}。因此, 能够在大气压下工作的 s-ALD 成为研究的热点[19, 21-22]。

尽管 AP-PALD 具有设备成本低、维护成本低以及沉积速率快等优势, 但仍存在一些不足之处。(1)在大气压环境下, 气体分子的平均自由程明显小于低气压条件下的情况, 虽然可以通过增加气体分子通量来减少气体脉冲时间, 但对于粉末形成的微纳米级细长孔洞, 由于克努森(Knudsen)扩散, 气体分子在细长孔洞中的输运时间将变长[21]。(2)AP-PALD 的工作压力高, TMA、二乙基锌(DEZ)等高蒸汽压前驱体能够被顺利地输送到反应腔; 但对于挥发性较低的前驱体, 常规的输入方式则面临困难, 这对前驱体的种类造成了限制。(3)对于大气压 s-ALD 反应腔, 尤其是接近式 s-ALD 反应腔, 前驱体喷头和运动衬底之间的距离很小(仅为 100～200 μm)[16], 极易导致前驱体喷头堵塞等问题。(4)ALD 反应在大气压下运行时, 空气中的氧气和水汽会对反应产生影响[19], 尤其是对空气敏感的粉末, 其性能可能因接触空气而发生变化。(5)由于大气压 PALD 通常在开放的环境中运行, 反应产生的废气可能泄漏, 从而污染室内或室外环境。

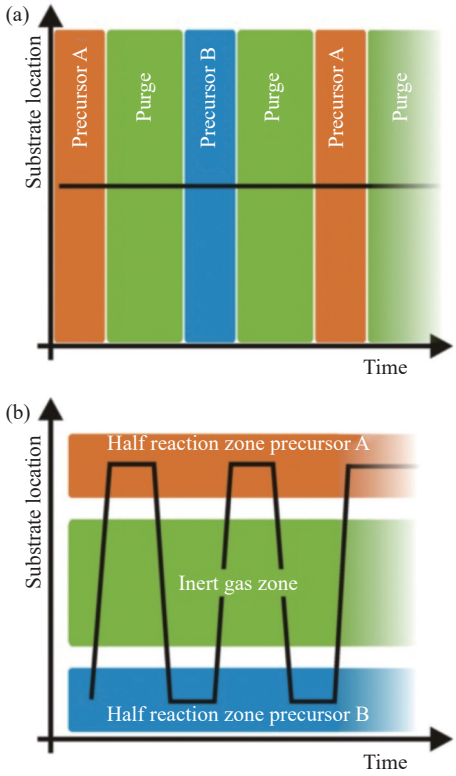

图 3　t-ALD 和 s-ALD 过程示意图[16]。(a) t-ALD 过程; (b) s-ALD 过程

Fig. 3　Schematic diagrams of t-ALD and s-ALD processes[16]. (a) t-ALD process. (b) s-ALD process

3　大气压粉末原子层沉积的研究进展

近年来, 关于 AP-PALD 的研究取得了一系列重要进展, 主要体现在 AP-PALD 的保形性、反应腔设计以及应用等方面。

3.1　大气压原子层沉积的保形性

ALD 的优势之一是能够在高深宽比结构的表面(包括尖角区域)形成均匀薄膜, 从而表现出优良

的保形性。针对高深宽比结构的保形性沉积，Cremers 等[23]对模型分析与建模进行了系统总结。高深宽比结构的保形性沉积理论对于理解粉末材料的保形性沉积具有重要意义。

PALD 的保形性沉积过程涉及气体分子在反应腔尺度和粉末聚团尺度的输运，以及分子尺度的化学反应。克努森数（Kn）是描述气体分子在孔隙内输运情况的一个关键参数[24]，其表达式为：

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \tag{3}$$

式中，Kn无量纲，λ为气体分子的平均自由程，d_p为孔隙直径。当气体分子的平均自由程远大于孔隙直径（$Kn \gg 1$）时，气体分子的输运属于分子流，气体分子与孔隙壁之间的相互作用起主导作用，而气体分子之间的碰撞可忽略不计。当气体分子的平均自由程远小于孔隙直径（$Kn \ll 1$），气体分子的输运属于黏滞流。在此状态下，气体分子之间的相互碰撞起主导作用，而气体分子与孔隙壁之间的相互作用可以忽略。黏滞流中，气相中颗粒间的相互碰撞频繁，因此在 PALD 中，黏滞流状态有助于前驱体分子与粉末颗粒的相互作用。在分子流与黏滞流之间存在过渡状态（$Kn \approx 1$），被称为克努森流。

在式(3)中，气体分子的平均自由程可表示为：

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \tag{4}$$

式中，k_B为玻尔兹曼常数，T为温度，d为分子直径，P为压强。由式(4)可知，压强、气体分子的直径以及温度均会在一定程度上影响平均自由程。根据该式计算不同气体分子直径时，平均自由程与气体压强的关系如图 4 所示。根据工作压强，可将流体划分为 3 种类型：真空型（10^{-3}～10^{0} Pa）、流通型（约 100 Pa）和大气压型（约 10^{5} Pa）[23]。在足够低的压强下，孔隙特征尺寸在 mm～cm 量级时便可达到分子流状态；而在接近大气压（如 100 kPa）时，只有纳米级孔隙能够达到分子流状态。

对于超细粉末或纳米粉末形成的聚团，其内表面可被视为具有高深宽比结构的孔隙。前驱体气体分子完全覆盖衬底表面所需的前驱体暴露量称为饱和剂量（Saturation dose），其数值为前驱体气体分压P与其暴露时间t的乘积，单位为Pa·s。在描述吸附时，其单位可用朗缪尔（Langmuir, L）表示，1 L = 1.33×10^{-4} Pa·s。Gordon 等[25]估算出，在平面

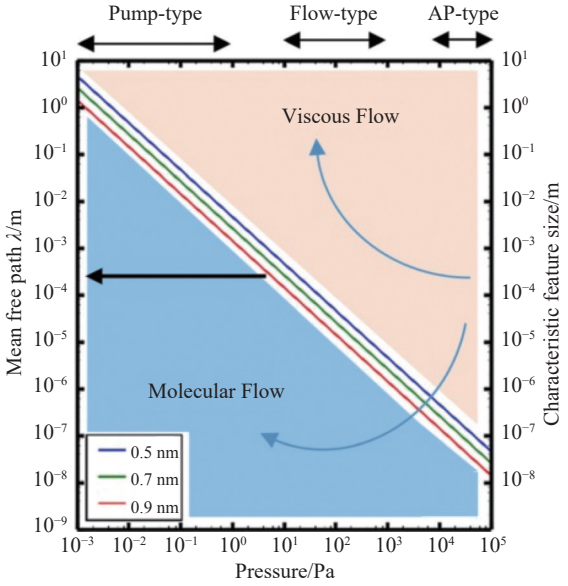

图 4 直径分别为 0.5 nm、0.7 nm、0.9 nm 的 3 种气体分子在 100 ℃ 时的平均自由程随反应腔压强的变化，以及由平均自由程和特征尺寸决定的流体类型[23]

Fig. 4 Mean free path as a function of reactor pressure for three molecules with different diameters of 0.5 nm, 0.7 nm, and 0.9 nm at 100 ℃, along with the flow types determined by mean free path and characteristic feature size[23]

衬底上以 $Hf(NMe_2)_4$ 为前驱体，在 200 ℃ 温度下沉积 HfO_2 时的饱和剂量为 3～43 L。对于高深宽比材料和大比表面积的粉末材料，足够大的饱和剂量是实现 PALD 保形性沉积的必要条件。Gordon 等[25]基于前驱体气体分子与衬底的吸附系数为 1 的假设（吸附即可发生表面反应），给出了圆柱孔隙壁的饱和剂量计算公式：

$$P \cdot t = S\sqrt{2\pi m k_B T}\left[4a + (3/2)a^2\right] \tag{5}$$

式中，S、m和a分别为前驱体气体分子的饱和吸附面密度、前驱体分子摩尔质量和圆柱孔隙的深宽比。$S\sqrt{2\pi m k_B T}$为平面衬底所需的前驱体分子饱和剂量。由式(5)可知，饱和剂量与深宽比密切相关。Ylilammi 等[26]基于气体扩散方程研究了横向高深宽比孔隙中 ALD 薄膜的扩展情况。Yazdani 等[27]和 Cremers 等[28]分别研究了碳纳米管和微柱阵列的保形性沉积。

PALD 过程既涉及反应腔尺度的流体宏观流动（如分子流、克努森流和黏滞流），又和聚团尺度的气体扩散传质过程密切相关。基于不同的反应腔压力，前驱体分子存在两种扩散模式，即分子扩散和克努森扩散。克努森扩散对应气体分子的平

均自由程远大于孔隙的情况, 分子扩散是指气体分子因无规则热运动而形成的物质传递过程。

Poodt 等[29] 用有效扩散系数D_{eff}来表示分子扩散D_{M}和克努森扩散D_{Kn}对气体分子扩散过程的贡献, 其表达式[29-30] 为:

$$D_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{\text{M}}}\right)^{-1} \tag{6}$$

基于此, 其计算了 TMA 前驱体分子的有效扩散系数曲线。如图 5(a)所示, 在临近大气压的条件下, TMA 的扩散在孔隙直径小于 0.5 μm 时由克努森扩散控制, 孔隙直径大于 0.5 μm 时则由分子扩散控制。当孔隙固定为 1 μm 时, 由 TMA 的扩散曲线随反应腔压强的关系(图 5(b))可知, 反应腔压强小于 10 kPa 时, TMA 的扩散由克努森扩散控制, 并且克努森扩散系数与反应腔压强无关。在分析有效扩散系数的基础上, Poodt 等[29] 基于菲克定律得出了与 Gordon 模型类似的饱和剂量表达式。

除深宽比外, 前驱体气体分子与衬底的反应概率以及扩散系数同样会影响饱和剂量[29]。在 Gordon 模型[25] 中, 假设吸附系数为 1。然而, 在实际薄膜沉积过程中, 吸附系数会随着沉积进程而发生变化。受 Gordon 模型[25] 的启发, Dendooven 等[31] 基于流导公式, 进一步研究了吸附系数对薄膜厚度的影响。Elam 等[32] 利用蒙特卡洛模拟揭示了反应概率对高深宽比结构中薄膜沉积的影响。Yanguas-Gil 等[33] 利用系数α表示反应速率和扩散速率之间的相对比值, 并得出了饱和剂量与α的关系, 如图 6 所示。对于低深宽比、低反应概率和高扩散系数的体系($\alpha < 1$), 饱和剂量由反应控制; 而对于高深宽比、高反应概率和低扩散系数的体系($\alpha > 1$), 饱和剂量由扩散控制。

Al_2O_3 和 ZnO 薄膜在 ALD 沉积过程中的反应概率分别为10^{-3}(177 ℃)和7×10^{-3}(177 ℃), SiO_2 的反应概率则低至10^{-8}量级(427 ℃)[32]。研究[32] 表明, 在高深宽比结构中, SiO_2 的 ALD 沉积表现为反应控制特征, 而 ZnO 和 Al_2O_3 则表现为扩散控制特征。由此可见, 不同的前驱体类型会影响 ALD 沉积的饱和剂量, 从而进一步影响薄膜沉积的保形性。此外, 前驱体种类、衬底及其表面性质和工艺条件(如温度、压力等)可能会导致形核延迟, 进而影响薄膜沉积的均匀性, 尤其是在薄膜沉积的初期(从数个到数十个甚至数百个循环)[5, 7, 34]。

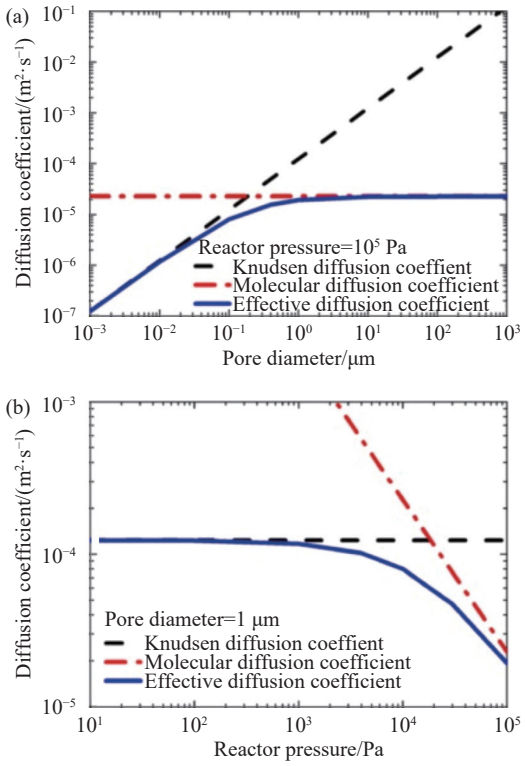

图 5　(a)反应腔压强为 10^5 Pa 时, TMA 扩散系数与孔隙直径之间的关系; (b)孔隙直径为 1 μm 时, TMA 扩散系数与反应腔压强之间的关系[29]

Fig. 5 (a) Diffusion coefficient of TMA as a function of pore diameter for a reactor pressure of 10^5 Pa. (b) Diffusion coefficient of TMA as a function of reactor pressure for a pore diameter of 1 μm[29]

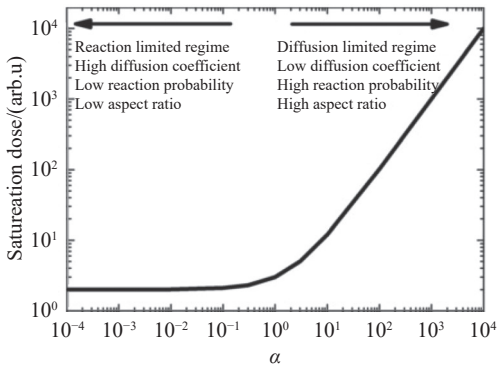

图 6　饱和剂量随系数α的关系图[33]: 不同的α值对应着不同的反应区域(反应控制区域和扩散控制区域)

Fig. 6 Saturation dose as a function of α[33]. The reaction limited regime and diffusion limited regime can be distinguished by the α values

此外, 温度为化学吸附及 ALD 反应提供了合适的激活能, 因此在 ALD 反应中存在一个"温度窗口"[5]。当温度高于此"温度窗口"时, 化学脱附速率增加, 并可能导致前驱体气体与衬底表面物种的

分解，从而引发其他附加反应并影响薄膜沉积；而温度低于此“温度窗口”时，则容易发生前驱体气体分子的冷凝现象以及表面化学反应不完全的情况，进而影响薄膜沉积。

对于粉末 ALD 而言，不同的粉末分散方式也会影响薄膜沉积的过程。在流化床 ALD[13] 中，气体和粉末之间的相互作用频繁，传质和传热效率高，单批次薄膜沉积的效率较高。而对于旋转床 ALD[12]，存在粉末分散不充分的情况，影响了前驱体气体与粉末之间的相互作用。一般而言，可以采用增加前驱体驻留时间的方式，确保前驱体气体分子与粉末充分作用，但这种方式降低了薄膜沉积效率。然而，旋转床 ALD 易于放大生产的特性使其在高通量粉末处理中具有独特优势。值得注意的是，目前尚未见基于旋转床开发的大气压/常压 ALD 反应腔的相关报道，这可能与其前驱体的进气方式有关。

3.2 反应腔设计

AP-PALD 反应腔可分为两大类：t-ALD 反应腔和 s-ALD 反应腔。本小节针对这两种反应腔的设计，分别进行介绍。

(1)t-ALD 反应腔

2009 年，Beetstra 等[35] 基于流化床技术设计了一种大气压流化床反应腔，如图 7(a)所示。该反应腔由内径为 26 mm、高度为 500 mm 且带有顶部扩大段的石英玻璃管组成，整个反应腔放置在振动器上以辅助粉末颗粒的流化。为防止不同前驱体的废气在洗气装置中发生反应，在反应腔的出气口接入两套由矿物油填充的洗气装置来处理不同的前驱体废气。出气口的压强与大气压相等。

2015 年，Soria-Hoyo 等[36] 设计了一款反应腔底部未安装振动器的大气压流化床 PALD 反应腔，如图 7(b)所示。该反应腔由内径为 20 mm、高度为 300 mm 的石英管组成，其中 O_3 由臭氧发生器(9)生成后进入匀气装置(5)，与 N_2 混合均匀，最终由 N_2 携带作为流化气，用于分散反应腔(1)中的纳米颗粒。反应腔顶部的固体前驱体给料口(7)用于将附着前驱体粉末的玻璃球加入反应腔内部。反应腔排气口(11)处的压强为大气压。

通常情况下，流化床反应腔为单腔体结构。2021 年，Uğur 等[37] 设计了一种双层结构的流化反应腔，如图 7(c)所示。第一级流化腔(9)置于孔隙直径为 2 mm 的匀气盘上，用于对流化气体进行均匀化处理；第二级流化腔(11)内部放置待包覆的粉末颗粒，且粉末颗粒由孔隙为 212 μm 的丝网(10)支撑。反应腔外围缠绕加热丝，为 ALD 反应提供所需的温度条件。反应腔顶部通过法兰(8)接入废气清洗系统(12)，废气排气口处的压强为大气压。图 7(c)右下角的插图为双层流化反应腔的装置实物图。

上述 3 种反应腔均基于流化床技术的大气压粉末 ALD 反应腔，且不同前驱体的引入在时间上是间隔的，因此属于 t-ALD 的范畴。流化型反应腔可通过适当扩大反应腔容积的方式来增加粉末的装载量，从而以批量化方式处理高通量粉末。据 Forge Nano 介绍，他们已将流化床反应腔的容积扩大至 10～20 L，但尚未见有关这种大容积反应腔在大气压下工作的相关报道。

(2)s-ALD 反应腔

在工业生产过程中，通常需要处理数百至数千千克甚至更多的粉末。据报道[38]，Forge Nano 已开发一种名为“LITHOS”的旋转床 ALD 装备，其批处理能力达 100～1000 kg。然而，从产品介绍来看，该装备无法在大气压下工作。除了以批量化方式处理高通量粉末外，另一种高通量粉末处理方式为连续型粉末处理。能够在大气压下工作的连续型 PALD 反应腔更符合工业领域的生产放大需求。

2015 年，Van Ommen 等[39] 结合粉末流化技术与 s-ALD 概念，设计了一种能在大气压条件下工作、可连续处理粉末的 s-ALD 反应腔。该反应腔设计如图 8(a)所示，主要由给料罐(v)、气力输送管道和粉末收集罐(iv)等部分组成，其中给料罐通过气体流化将粉末输送至气力输送管道以发生 ALD 反应。气力输送管道的直径为 4 mm，长度达 27 m，分为 3 个部分：预加热区域(i)、前驱体 A 输送区域(ii)和前驱体 B 输送区域(iii)。经过气力输送管道的粉末发生 ALD 反应后，最终在粉末收集罐(iv)中被收集。利用该反应腔可实现连续生产的目的。由于省略了传统 ALD 工艺中的清洗步骤，该 s-ALD 反应腔的粉末处理能力可达 60 $g \cdot h^{-1}$[39]。通过适当扩大气力输送型 s-ALD 反应腔的管道容积，可进一步提高其粉末处理能力。Roderik Colen 等正通过其初创公司 Powall[40]致力于连续型粉末处

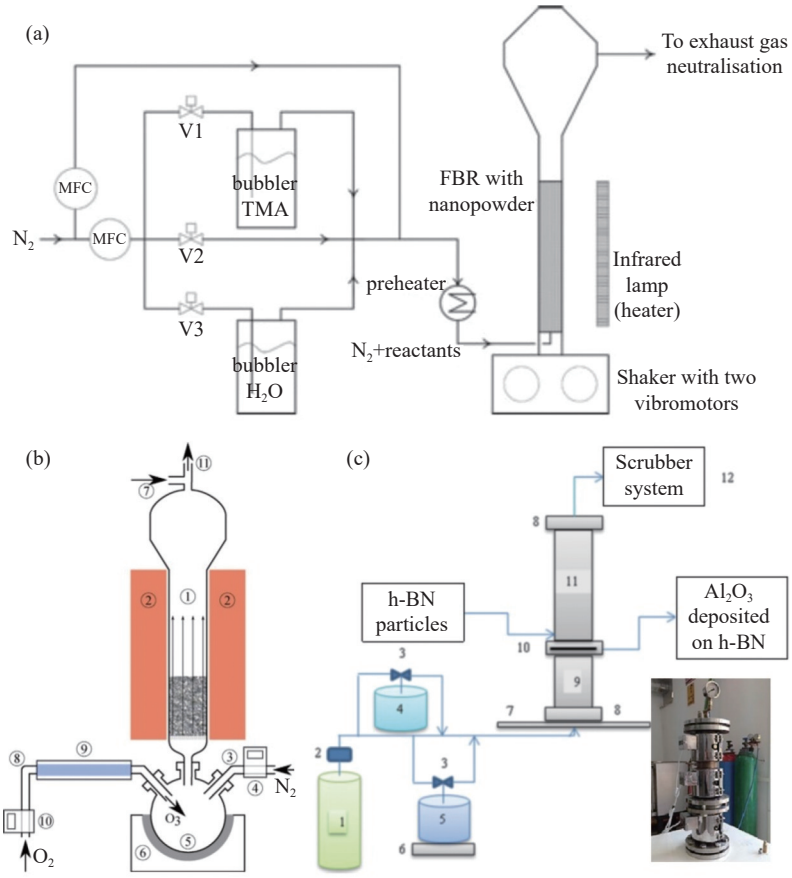

图 7　(a)使用振动器的大气压流化床 PALD 系统示意图[35]; (b)未使用振动器的大气压流化床 PALD 装置 示意图[36]; (c)具有双层结构的大气压流化床 PALD 装置示意图[37]

Fig. 7 (a) Schematic representation of the fluidized bed PALD reactor mounted on a vibration shaker operated at atmospheric pressure[35]. (b) Configuration of the atmospheric pressure fluidized bed ALD reactor without a vibration shaker[36]. (c) Schematic illustration of the atmospheric pressure fluidized bed reactor with double chambers[37]

理 s-ALD 反应腔的产业化。

结合 s-ALD 概念, 陈蓉等[41] 设计了一种传送带输送粉末的 s-ALD 反应腔, 如图 8(b)所示。在该反应腔中, 待包覆粉末从给料罐中由振动电机振动给料, 粉末落在具有一定孔隙的下承载网上, 并通过传送装置输送到反应腔区域。在运动方向的末端, 设有集料罐用来收集已经过包覆处理的粉末颗粒。待包覆处理的粉末颗粒在反应腔区域由上下承载网固定, 而粉末与气体之间的接触则依靠进入网孔中的气体冲击作用实现。Spencer 等[42] 设计了一款类似的、依靠传送带输送粉末样品的连续型 s-ALD 反应腔。

除了上述两种 s-ALD 反应腔外, Forge Nano 公司的 Hartig 等[43] 设计了一种振动连续型 s-ALD 反应腔, 如图 8(c)所示。该反应腔依靠振动电机提供的振动力了分散粉末颗粒, 并通过传送装置将粉末颗粒输送到不同的前驱体区域以完成 ALD 反应。此设备被命名为“CIRCE”, 其效果图如图 8(d)所示。据报道[44], 该设备可在大气压下工作, 粉末处理能力最高可达 4000 kg·h^{-1}, 粉末收得率可达 99%。

对上述在大气压下工作 t-ALD 反应腔和连续型 s-ALD 反应腔进行简要对比, 如表 1 所示。从对比结果来看, 流化型 t-ALD 反应腔因为粉末处理量少、设备放置灵活, 多用于科研和小批量实验。由于流化型 t-ALD 反应腔采用批量处理粉末的方式, 因此在工艺结束后需对设备停机, 并对反应腔进行频繁的卸载和安装操作。相比之下, 连续型大气压 s-ALD 无需频繁卸载和安装反应腔, 并且可以在设备不停机的情况下实现粉末的装/卸载, 因此在工业放大生产方面更具优势。据报道[40, 44], Forge Nano、Powall 等国外公司正在努力将此类装备推向市场。

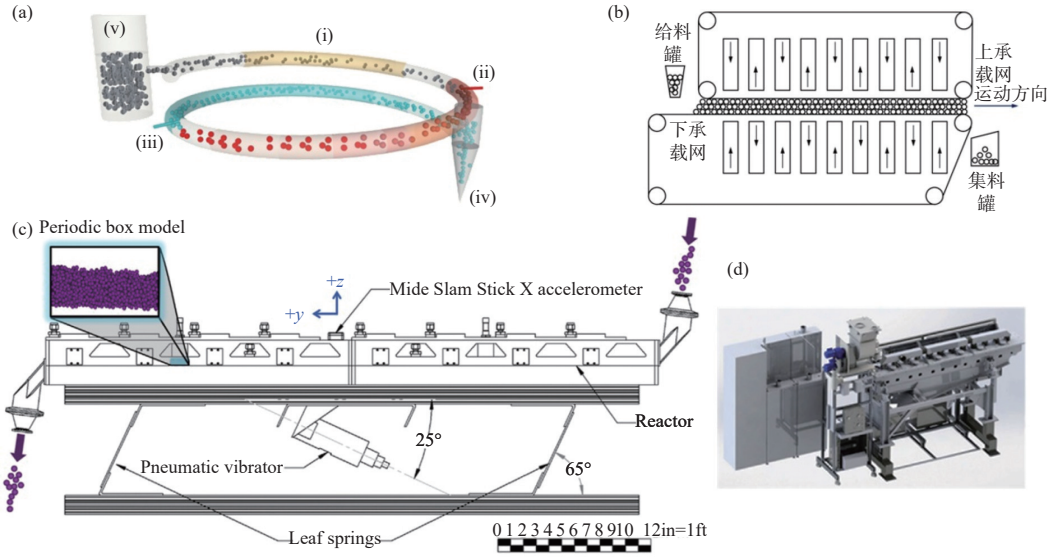

图 8 (a)气力输送型大气压 s-ALD 反应腔示意图[39]，包括(i)预加热区、(ii)前驱体 A 输送区域、(iii)前驱体 B 输送区域、(iv)出料口和(v)流化给料罐；(b)传送带输送型 s-ALD 反应腔示意图[41]；(c)振动型 s-ALD 反应腔示意图[43]；(d)振动型 s-ALD 设备 CIRCE 效果图[44]

Fig. 8 (a) Schematic diagram of the pneumatic transport s-ALD reactor[39], comprising (i) pre-heating zone, (ii) reactant A reaction zone, (iii) reactant B reaction zone, (iv) collection vessel, and (v) fluidized feeding vessel. (b) Schematic diagram of the s-ALD reactor with a conveying belt[41]. (c) Schematic diagram of the vibration s-ALD reactor[43]. (d) Illustrative depiction of the vibration s-ALD system named as CIRCE[44]

表 1 不同 AP–PALD 反应腔对比

Table 1 Comparison of different AP-PALD reactors

反应腔	ALD类型	粉末分散	处理方式	处理能力	文献
流化型	t-ALD	流化分散	批量(实验)	<200 g·次$^{-1}$	[35-37]
气力输送型	s-ALD	气体吹散	连续	60 g·h^{-1}	[39]
传送带输送型	s-ALD	气体冲击	连续	—	[41]
振动型	s-ALD	振动分散	连续	100～4000 kg·h^{-1}	[43-44]

3.3 沉积结构

(1)纳米团簇结构

利用 AP-PALD 反应腔，Goulas 等[45]以 $MeCpPtMe_3$ 和臭氧作为前驱体，在 250 ℃、大气压条件下，成功在 P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积了 Pt 纳米团簇。如图 9(a)所示，当 ALD 循环数为 5 时，Pt 纳米团簇的平均粒径为 2.3 nm。Bui 等[46]在常温(25 ℃)、大气压条件下，以 $MeCpPtMe_3$ 和 O_2 为前驱体，在 P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积了 Pt 纳米团簇。如图 9(b)所示，在 5 个 ALD 循环后，Pt 纳米团簇的平均粒径为 0.5 nm。由此可见，通过调控 ALD 的循环数，可以在大气压甚至常温大气压条件下精确控制 Pt 纳米团簇的尺寸。这一技术为中、低负载量的贵金属催化剂提供了精准的制备方法，并展现出规模化生产的潜力[47]。此外，Van Ommen 等[39]利用连续型 s-ALD 反应腔，以 $MeCpPtMe_3$ 和 O_2 为前驱体，在 100 ℃ 和 250 ℃ 条件下，于 TiO_2 纳米颗粒上沉积了约 1 nm 的 Pt 纳米团簇。

(2)岛状结构

除了纳米团簇结构，利用 AP-PALD 技术还可沉积出岛状包覆结构。Beetstra 等[35]以 TMA 和 H_2O 为前驱体，在 160 ℃ 条件下开展了亚微米级(200～500 nm)锂电 $LiMn_2O_4$ 颗粒上沉积 Al_2O_3 的研究。结果表明，所沉积的氧化铝薄膜呈现不连续的岛状结构特征。Uğur 等[37]利用双层结构流化床反应腔，以 TMA 和 H_2O 为前驱体，在 180～300 ℃

条件下, 在 h-BN 粉末颗粒表面沉积了 Al_2O_3。结果表明, 经过 10 个 ALD 循环后, Al_2O_3 层呈现岛状包覆特征, 如图 9(c)所示。

(3)连续薄膜结构

利用 AP-PALD 技术还可获得连续薄膜结构。Valdesueiro 等[18] 以 TMA 和 H_2O 为前驱体, 在室温(约 27 ℃)条件下, 在 TiO_2 纳米颗粒上沉积了 Al_2O_3 薄膜。透射电子显微镜(TEM)分析结果表明, 经过 7 个 ALD 循环后, 所沉积的 Al_2O_3 薄膜为连续薄膜, 如图 9(d))所示, 薄膜生长速率达 0.14～0.15 nm·循环$^{-1}$[18]。Soria-Hoyo 等[36] 将直径为 2 mm 的玻璃球与固体前驱体 $Ca(thd)_2$ 混合, 使固体前驱体粉末均匀附着在玻璃球表面, 然后将其添加至流化反应腔, 充入 O_3 作为前驱体, 成功实现了在纳米 SiO_2 颗粒表面的 CaO 包覆。

3.4　应用

AP-PALD 技术在催化、生物医药和能源等领域具有广泛的应用前景, 本节从以下几个方面展开论述。

(1)催化领域

TiO_2 因其优异的光催化性能、高结构和化学稳定性等优势, 在空气净化、水处理和产氢领域具有重要的应用[48-49]。然而, TiO_2 在实际应用中也存在一些不足。一方面, TiO_2 的带隙宽度较大(约 3.2 eV), 仅能吸收高能量的紫外线(200～400 nm), 而对光子通量最高的可见光和红外线[50] 无法有效吸收。另一方面, 光生载流子容易发生复合, 从而影响其光催化性能[51]。为提高光的吸收率并降低载流子的复合, Guo 等[52] 在大气压和 100 ℃ 条件下以 $SiCl_4$ 和 H_2O 为前驱体, 使用流化床 PALD 反应腔在 TiO_2 纳米颗粒上包覆了纳米级厚度的 SiO_2 薄膜, 形成 TiO_2@SiO_2 核@壳结构。由图 10(a)的 TEM 图像可知, 经过 8 个 ALD 循环后, 约 0.7 nm 厚的 SiO_2 薄膜均匀包覆在 TiO_2 纳米颗粒周围。

另外, 针对不同 ALD 循环数包覆后的纳米 TiO_2 颗粒, Guo 等[52] 研究了其对罗丹明 B(RhB)溶液光催化降解性能的影响。由图 10(b)可知, 相比于未包覆及其他 ALD 循环数包覆的 TiO_2 纳米颗粒, 经过 8 个 ALD 循环包覆的 TiO_2 纳米颗粒表现出最快的对 RhB 的降解速度。研究表明: 当 SiO_2 包覆层厚度小于 1.4 nm 时, TiO_2@SiO_2 体系的光催化性能得到增强, 这主要归因于 TiO_2 和 SiO_2 界面处形成的 Ti—O—Si 键有助于电荷分离; 而当 SiO_2 包覆层厚度大于 1.4 nm 时, TiO_2@SiO_2 体系的光催化性能受到抑制, 主要原因是厚的 SiO_2 层阻碍了电荷从 TiO_2 到 SiO_2 层的传输。

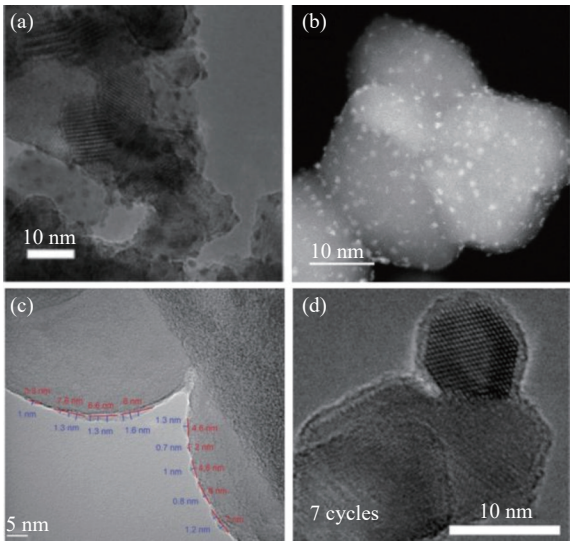

图 9　(a)在 250 ℃, 经过 5 个 ALD 循环后, P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积的 Pt 纳米团簇的 TEM 图[45], 图中黑点为 Pt 纳米团簇; (b)在 25 ℃, 经过 5 个 ALD 循环后, P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积的 Pt 纳米团簇的 HAADF 图[46], 图中白点为 Pt 纳米团簇; (c)利用双层结构流化反应腔在 h-BN 颗粒上沉积的岛状 Al_2O_3 的 TEM 图[37]; (d)TiO_2 纳米颗粒经过 7 个 ALD 循环后包覆连续氧化铝薄膜的 TEM 图[36]

Fig. 9　(a) TEM images of 5 ALD Pt nanoclusters on P25 TiO_2 particles at 250 ℃ and atmospheric pressure, with the black dots in the TEM image representing the deposited Pt nanoclusters[45]. (b) HAADF image of Pt nanoclusters after 5 ALD cycles deposited at 25 ℃ and atmospheric pressure, with the white dots in the HAADF image representing the deposited Pt nanoclusters[46]. (c) TEM image of Al_2O_3 island film deposited on h-BN particles using an AP-PALD reactor with double chambers[37]. (d) TEM image of TiO_2 nanoparticles after 7 ALD cycles with a continuous alumina oxide film coating[36]

类似地, Benz 等[53] 在大气压和 250 ℃ 条件下, 使用流化床 PALD 反应腔, 以 Cu(I)(hfac) 和 H_2O 为前驱体, 在 P25 TiO_2 纳米颗粒上负载了 1.3～2.0 nm 厚的 Cu_2O 纳米团簇, 形成 Cu_2O/TiO_2 光催化剂, 从而调控 TiO_2 的光化学活性。研究[53] 发现, 负载 0.4% 的 Cu_2O 后, TiO_2 的光化学活性最强, 这主要归因于 Cu_2O 和 TiO_2 之间有效的电荷转移降低了电荷复合。

此外, Goulas 等[45] 以 $MeCpPtMe_3$ 和臭氧为前驱体, 在 250 ℃ 和大气压条件下, 利用 t-ALD 反应

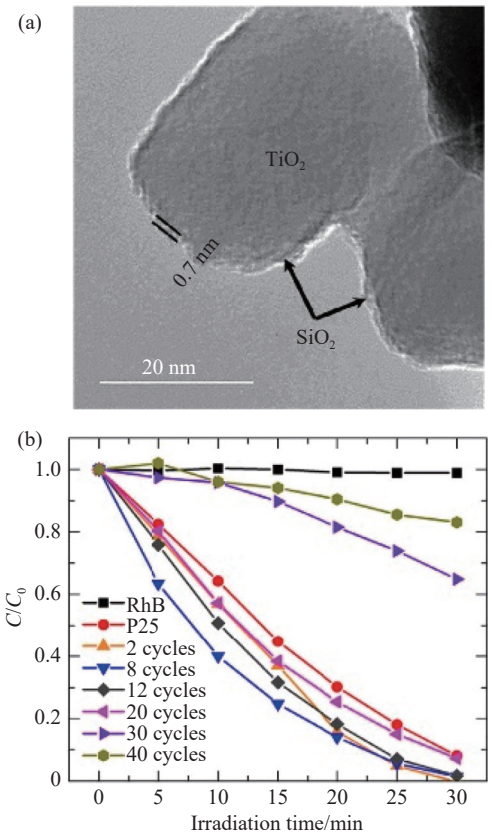

图 10 (a)经 8 个 AP-PALD 循环后，在 TiO_2 纳米颗粒上沉积 SiO_2 薄膜的 TEM 图；(b)不同 ALD 循环次数下，TiO_2 纳米颗粒对 RhB 的光催化降解性能随紫外照射时间的变化关系[52]

Fig. 10 (a) TEM image of the SiO_2 film deposited on TiO_2 nanoparticles after 8 ALD cycles at atmospheric pressure. (b) Degradation of RhB as a function of irradiation time for TiO_2 and ALD-coated TiO_2 nanoparticles[52]

腔在光催化粉末衬底 P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积 Pt 纳米团簇，其粒径范围为 1.5～2.3 nm。随后，Van Ommen 等[39]利用连续型 s-ALD 反应腔，以 $MeCpPtMe_3$ 和 O_2 为前驱体，在 100 ℃ 和 250 ℃ 条件下，在 P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积了约 1 nm 厚的 Pt 纳米团簇。为有效控制 Pt 纳米团簇生长过程中的扩散和聚集，Bui 等[46]在常温(25 ℃)、大气压条件下，以 $MeCpPtMe_3$ 和 O_2 为前驱体，在 P25 TiO_2 纳米颗粒上沉积了高质量的 Pt 亚纳米团簇。

在碳中和领域，利用贵金属催化剂将 CO_2 电化学还原为中间产物甲酸/甲酸盐是一种有效的方法[54-55]。传统贵金属催化剂的合成通常需使用大量溶剂[56]，且难以实现对贵金属催化剂形貌的纳米级控制[57]。基于此，Li 等[58]采用大气压流化床 PALD 技术，在炭黑衬底上构建了 Pt 和 Pd 贵金属催化剂的纳米结构。其中，Pt 的沉积以 $MeCpPtMe_3$ 和 O_3 为前驱体，Pd 的沉积以 $Pd(hfac)_2$ 和福尔马林为前驱体，沉积温度均为 200 ℃。如图 11(a)～(e)所示，他们利用 AP-PALD 技术制备了具有 Pt@Pd 和 Pd@Pt 核@壳纳米结构的催化剂以及 Pt-Pd 双金属催化剂材料。3 种贵金属催化剂测试结果表明，Pt-Pd 双金属催化剂对甲酸盐的法拉第效率达 46%(图 11(f))，远高于 Pt@Pd 的 22%(图 11(b))和 Pd@Pt 的 11%(图 11(d))。这主要是因为双金属纳米结构在电化学还原 CO_2 反应中表现出更高的稳定性。

(2)药物输运与缓释

药物颗粒，如布地奈德和乳糖颗粒，被广泛应用在药物输运和治疗领域。这些药物粉末颗粒一方面需要具备受控释放的特性；另一方面，由于其本身黏附性较强，且易受湿度和温度的影响而难以分散，因此需用在低温条件下对其进行适当的表面包覆。Zhang 等[59]以 TMA 和水为前驱体，在室温和 100 kPa 条件下，利用振动辅助流化床反应腔，在布地奈德药物颗粒和乳糖颗粒表面包覆了 Al_2O_3 纳米薄膜，如图 12(a)～(b)所示。由于氧化铝薄膜阻碍了药物颗粒与外界环境的相互作用，包覆后的药物颗粒溶解性有所降低，如图 12(c)～(d)所示。随后，Zhang 等[60]以 TMA、水和 O_3 为前驱体，在 30 ℃ 和 100 kPa 条件下，在平均粒径为 3.5 μm 和 21 μm 的乳糖颗粒上进行 Al_2O_3 沉积。结果表明，乳糖表面的纳米化增强了其缓释效果，有利于药物输运。

La Zara 等[61]对比了 AP-PALD 生长的无机薄膜(Al_2O_3、TiO_2 和 SiO_2)、分子层沉积(Molecular Layer Deposition, MLD)方法生长的有机薄膜(PET)以及 ALD/MLD 复合方法生长的有机-无机杂化的钛硅酮(titanicone)薄膜对布地奈德药物颗粒(粒径 0.1～10 μm)表面润湿性的影响。Al_2O_3、TiO_2 和 SiO_2 薄膜的生长分别以 TMA 和 O_3、$TiCl_4$ 和水、$SiCl_4$ 和水为前驱体，反应腔温度均为 40 ℃。研究结果表明，ALD 生长的无机薄膜可将布地奈德颗粒的疏水性表面转变为亲水性表面，而 ALD/MLD 复合方法生长的 titanicone 薄膜具有轻度亲水性，MLD 生长的 PET 薄膜则表现出超疏水性。这表明，利用 ALD 方法可实现对药物颗粒表面亲疏水性的调控，有利于提高药物颗粒在水溶液中的分散性。

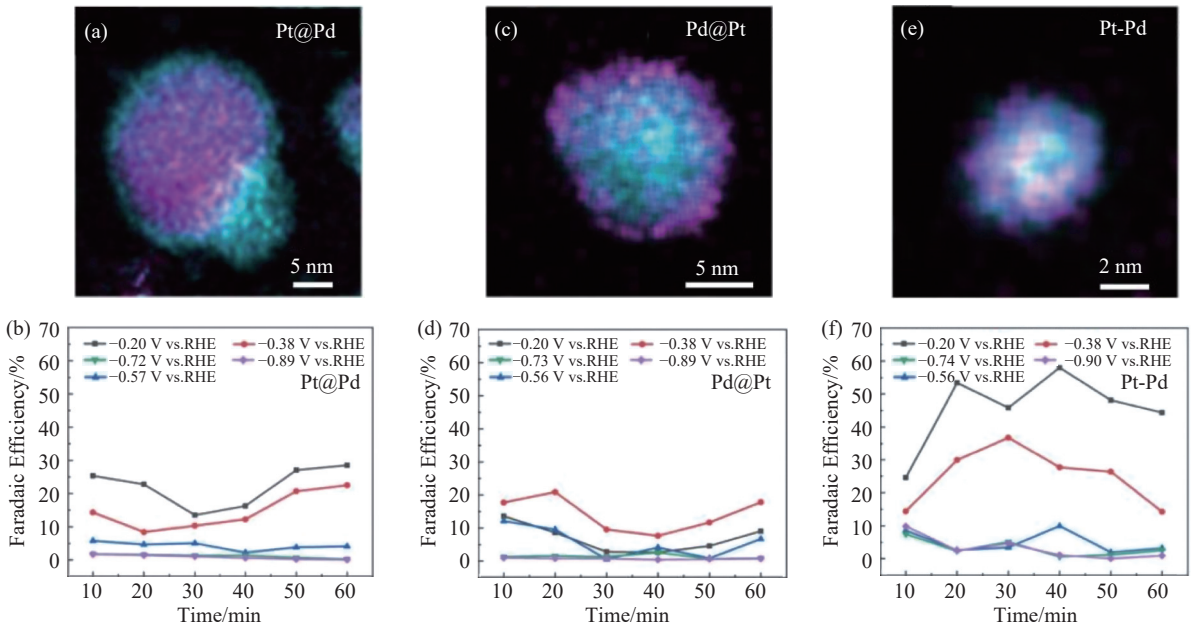

图 11　(a)Pt@Pd 催化剂的 EDX 图像; (b)Pt@Pd 催化剂的法拉第效率; (c)Pd@Pt 催化剂的 EDX 图像; (d)Pd@Pt 催化剂的法拉第效率; (e)Pt-Pd 双金属催化剂的 EDX 图像; (f)Pt-Pd 双金属催化剂的法拉第效率[58]

Fig. 11　(a) EDX images of Pt@Pd catalytic particle. (b) The faradaic efficiency of Pt@Pd catalyst. (c) EDX images of Pd@Pt catalytic particle. (d) The faradaic efficiency of Pd@Pt catalyst. (e) EDX images of Pt-Pd bi-metal catalytic particle. (f) The faradaic efficiency of Pt-Pd bi-metal catalyst[58]

此外, La Zara 等[62] 采用大气压 FBR-ALD 技术, 通过沉积纳米级陶瓷薄膜(Al_2O_3、TiO_2、SiO_2), 在不使用乳糖载体的情况下, 同步调控了吸入用布地奈德颗粒的释放特性和雾化特性, 从而实现了对该药物的肺部可控递送。为改善吸入用布地奈德颗粒的流动特性, Zhang 等[63] 采用大气压流化床反应器-原子层沉积(FBR-ALD)技术,在药物颗粒表面沉积 SiO_2、TiO_2 和 Al_2O_3 等陶瓷薄膜以调控其流动性能, 结果表明, 对布地奈德颗粒表面进行无机纳米薄膜修饰可有效降低药物颗粒间的相互作用力, 从而显著提升气动输送过程中药物颗粒的递送量。最近, Cao 等[64] 采用大气压 FBR-ALD 技术, 以 $SiCl_4$ 和 H_2O 为前驱体, 在室温条件下, 在控制血糖的药物盐酸二甲双胍颗粒表面沉积 SiO_2 纳米薄膜。结果表明, 在不影响盐酸二甲双胍颗粒物理化学性质的前提下, SiO_2 包覆使其溶解速率大幅降低至未包覆样品的 1/8, 起到了延长药物缓释的效果。

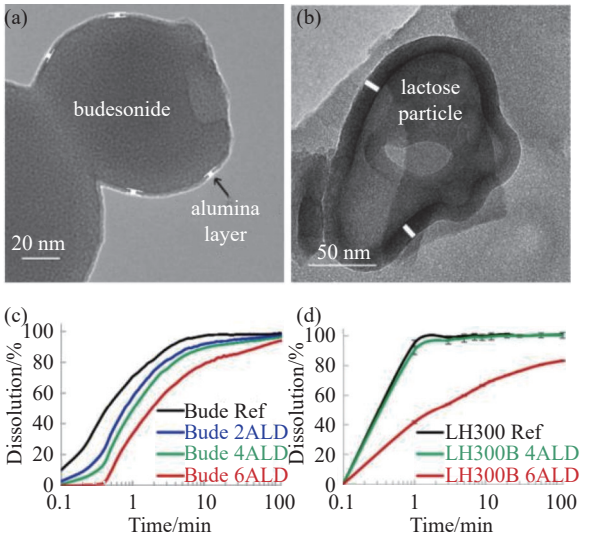

图 12　利用 AP-PALD 技术在(a)布地奈德和(b)乳糖药物颗粒表面沉积 Al_2O_3 纳米薄膜的 TEM 图像; 经不同 ALD 包覆循环后(c)布地奈德和(d)乳糖的溶解曲线[59]

Fig. 12 TEM images of Al_2O_3 nanofilms deposited on the surfaces of (a) budesonide and (b) lactose particles by AP-PALD technology. Dissolution curves of (c) budesonide and (d) lactose after different ALD coating cycles[59]

(3)能源材料及其他新兴领域

在锂电池材料中, $LiMn_2O_4$ 是一种比 $LiCoO_2$ 更廉价且具有高容量和高输出电压的正极材料。然而, Mn 离子容易在有机电解液中发生溶解, 从而导致容量损失。对正极材料表面进行 Al_2O_3 包覆可降低其容量损失[4, 9]。基于此, Beetstra 等[35] 采用 AP-PALD 技术, 以 TMA 和水为前驱体, 成功实

现了对 $LiMn_2O_4$ 粉末颗粒(粒径 200～500 nm)的 Al_2O_3 纳米薄膜包覆。此外,AP-PALD 技术还可用于 CO_2 捕获。Soria-Hoyo 等[36]利用其设计的 AP-PALD 反应腔,以 $Ca(thd)_2$ 和 O_3 为前驱体,在 SiO_2 纳米颗粒表面包覆了 CaO 层,多循环热重分析显示,SiO_2 衬底能稳定 CaO 对 CO_2 的捕获能力。

近年来,AP-ALD 技术在一些新兴领域也展现出广阔的应用潜力。在这些领域中,尽管衬底形态并非粉末状态,但与粉末类似,它们同样具有高深宽比的特性,所以在此也对其进行简要总结。

气相色谱法的核心在于毛细管色谱柱。传统 ALD 技术对毛细管色谱柱内表面进行修饰时,存在抽真空时间长、冲洗气体在毛细管中的扩散有限以及冲洗困难等问题。Patel 等[65]设计了一种流通式常压 t-ALD 反应器,其中的氮气等冲洗气体从毛细管的一端通入并从排气口排出。利用该装置,以 TMA 和 H_2O 为前驱体,在长度为 5～12 m、内径为 0.53 mm 的毛细管色谱柱内壁成功包覆了厚度约为 10 nm 的 Al_2O_3 纳米薄膜[65]。AP-ALD 技术还被用于调控分离膜孔洞内径及表面修饰,以提高膜分离的选择性和防污能力。Shang 等[66]基于设计的流通式常压 t-ALD 反应腔,以 $TiCl_4$ 和 H_2O 为前驱体,在陶瓷纳米过滤膜内壁沉积 TiO_2 纳米薄膜,将过滤膜孔洞直径从 0.7 nm 减小至 0.5 nm,同时保持了纳米过滤膜的高透水性。而 Toldra-Reig 等[67]基于 3D 打印 s-ALD 歧管,以 DEZ 和 H_2O 为前驱体,成功在多孔氧化铝膜外表面沉积 ZnO 纳米镀层。最近,Santoso 等[68]采用流通式 AP-ALD 技术,分别以 $SiCl_4$ 和 O_3、TDMAT 和 O_3 为前驱体,在 50 ℃和 100 ℃的反应温度下,对聚二甲基硅氧烷(PDMS)微流控芯片的内表面进行修饰,研究表明,经过纳米厚度镀层修饰的 PDMS 微流控芯片表现出更强的抗有机溶剂溶胀性能和更高的亲水性。

AP-PALD 技术(包括部分非粉末衬底情况下的 AP-ALD 技术)在催化、生物医药、能源材料及其他新兴领域的应用情况,总结在表 2 中。

4 展望

AP-PALD 技术省略了传统低压 ALD 技术中必需的真空系统,在工业放大领域具有显著优势。然而,该技术仍存在一些待改进的方面,未来值得进一步研究。

(1)粉末颗粒的保形性生长。不同于平面衬底,在三维复杂结构的粉末表面实现保形性包覆涉及复杂的气体输运过程,需在反应腔尺度和粉末颗粒尺度上进行跨尺度的气体分子输运分析[69-70]。大气压条件下,由于气体分子的平均自由程小,其在软团聚形成的细长孔洞中的扩散较慢。一方面,需延长前驱体气体分子的驻留时间;另一方面,需采用振动、搅拌、射流等辅助手段对大容量粉末进行有效分散。

(2)前驱体的给入。在大气压条件下,前驱体(尤其是低蒸汽压前驱体)到反应腔的输送,可能需要气体加压等方式的外力辅助。

(3)反应腔设计。针对高通量粉末,可采用批处理方式或连续处理的方式。流化床 AP-ALD 能够实现粉末的批量化处理。国外公司已有商品化的 10 kg 级 FBR-ALD 设备,但其工作压力为低气压。因此,开发大容量流化床 AP-ALD 设备仍面临一定的技术难度。相较于流化床 t-ALD 这种批量化处理方式,具备连续性生产能力的 s-ALD 系统在工业放大方面更具优势。因此,基于 s-ALD 概念对 AP-PALD 反应腔进行设计是未来走向实际生产的重要发展方向。同时,由于 s-ALD 反应腔与粉末衬底间的间距较小,需做好前驱体喷头和粉末衬底之间的隔离,如使用过滤片等。

(4)粉末材料的环境隔离。对于易受空气中的氧气或者水汽影响的粉末材料,将粉末材料与上述环境隔离显得尤为必要,例如使用氮气等干燥的惰性气体将整个反应腔与外界隔离。

(5)前驱体使用效率及废气处理。在 AP-PALD 技术的应用中,如何提高前驱体的使用效率并对反应过程产生的废气进行安全无害化处理,是生产领域需重点关注的问题。

(6)应用领域拓展。在稀土金属材料的粉末冶金领域,采用 AP-PALD 技术在金属粉末表面均匀包覆低熔点金属,可替代传统通过机械混合来添加低熔点金属材料的方法[71-73]。这一方法有望改善金属粉末在热处理过程中的流变特性,从而优化稀土金属材料的微观组织结构并提升其性能。

5 总结

AP-PALD 技术能够在大气压或接近大气压的

表 2　AP–ALD 技术在不同领域中的应用总结

Table 2 Summary of the applications of AP-ALD technique in different areas

材料	前驱体I	前驱体II	衬底形态	沉积温度/℃	应用领域	文献
SiO_2	$SiCl_4$	H_2O	粉末	100	光催化	[52]
Cu_2O	Cu(I)(hfac)	H_2O	粉末	250	光催化	[53]
Pt	$MeCpPtMe_3$	O_3	粉末	200	催化	[58]
Pt	$MeCpPtMe_3$	O_3	粉末	250	光催化	[45]
Pt	$MeCpPtMe_3$	O_2	粉末	100/250	光催化	[39]
Pt	$MeCpPtMe_3$	O_2	粉末	25	光催化	[46]
Pd	$Pd(hfac)_2$	福尔马林	粉末	200	催化	[58]
Al_2O_3	TMA	H_2O	粉末	40/30	药物输运	[59]
Al_2O_3	TMA	O_3	粉末	30	药物输运	[60]
Al_2O_3	TMA	H_2O	粉末	30	药物输运	[60]
Al_2O_3	TMA	O_3	粉末	40	药物输运	[61-63]
TiO_2	$TiCl_4$	H_2O	粉末	40	药物输运	[61-63]
SiO_2	$SiCl_4$	H_2O	粉末	40	药物输运	[61-63]
SiO_2	$SiCl_4$	H_2O	粉末	室温	药物缓释	[64]
Al_2O_3	TMA	H_2O	粉末	160	锂电池	[35]
CaO	$Ca(thd)_2$	O_3	粉末	250	CO_2捕获	[36]
Al_2O_3	TMA	H_2O	毛细管柱	300	气相色谱	[65]
TiO_2	$TiCl_4$	H_2O	多孔膜	180	水处理	[66]
ZnO	DEZ	H_2O	多孔膜	室温	分离	[67]
SiO_2	$SiCl_4$	臭氧	PDMS芯片	50	微流控	[68]
TiO_2	TDMAT	臭氧	PDMS芯片	100	微流控	[68]

条件下对功能粉末材料进行纳米级厚度的精确修饰, 在催化、生物医药、能源等领域展现出广阔的应用前景。该技术省略了真空系统, 节省了设备成本和维护成本, 在功能粉末的工业放大生产方面具有优势。本文首先介绍了 PALD 的基本原理、PALD 技术面临的挑战以及 AP-PALD 的优势和不足。随后, 从气体分子输运及粉末分散的角度出发, 概述了 PALD 的保形性沉积过程, 总结了适用于大气压条件的 t-ALD 和 s-ALD 反应腔设计, 并介绍了 AP-PALD 在催化、药物输运与缓释、电池及新兴领域的应用。最后, 展望了 AP-PALD 领域未来可能的研究方向。目前, AP-PALD 技术及其应用已经引起广大科研工作者和工程师的高度关注。随着科研人员和工程师持续研究, AP-PALD 技术将在科学研究和工业生产中发挥重要作用, 为相关领域的发展提供有力支持。

参考文献:

[1] ALTAMMAR K. A review on nanoparticles: Characteristics, synthesis, applications, and challenges[J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 14: 1-20.

[2] KHAN Y, SADIA H, ALI SHAH S Z, et al. Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review[J]. Catalysts, 2022, 12: 1386.

[3] STARK W J, STOESSEL P R, WOHLLEBEN W, et al. Industrial applications of nanoparticles[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 5793-5805.

[4] ADHIKARI S, SELVARAJ S, KIM D H. Progress in powder coating technology using atomic layer deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5: 1800581.

[5] PUURUNEN R. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97: 121301.

[6] PUURUNEN R, VANDERVORST W, BESLING W, et al. Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96: 4878-4889.

[7] GEORGE S M. Atomic layer deposition: An overview[J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 111-131.

[8] CHEN R, GU E, CAO K, et al. Area selective deposition for bottom-up atomic-scale manufacturing[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2024, 199: 104173.

[9] LI Z, LI J, LIU X, et al. Progress in enhanced fluidization process for particle coating via atomic layer deposition[J]. Chemical Engineering and Process, 2021, 159: 108234.

[10] SEVILLE J P K, WILLETT C D, KNIGHT P C. Interparticle forces in fluidisation: A review[J]. Powder Technology, 2000, 113: 261-268.

[11] LONGRIE D, DEDUYTSCHE D, DETAVERNIER C. Reactor concepts for atomic layer deposition on agitated particles: A review[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2014, 32: 010802.

[12] MCCORMICK J A, CLOUTIER B L, WEIMER A W, et al. Rotary reactor for atomic layer deposition on large quantities of nanoparticles[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2007, 25: 67-74.

[13] KING D M, SPENCER J A, LIANG X, et al. Atomic layer deposition on particles using a fluidized bed reactor with in situ mass spectrometry[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 9163-9171.

[14] SCHUISKY M, ELAM J, GEORGE S. In situ resistivity measurements during the atomic layer deposition of ZnO and W thin films[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81: 180-182.

[15] MUÑOZ-ROJAS D, MAINDRON T, ESTEVE A, et al. Speeding up the unique assets of atomic layer deposition[J]. Materials Today Chemistry, 2019, 12: 96-120.

[16] POODT P, CAMERON D C, DICKEY E, et al. Spatial atomic layer deposition: A route towards further industrialization of atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2012, 30: 010802.

[17] FERGUSON J D, WEIMER W, GEORGE S M. Atomic layer deposition of ultrathin and conformal Al_2O_3 films on BN particles[J]. Thin Solid Films, 2000, 371: 95-104.

[18] VALDESUEIRO D, MEESTERS G, KREUTZER M, et al. Gas-phase deposition of ultrathin aluminium oxide films on nanoparticles at ambient conditions[J]. Materials, 2015, 8: 1249-1263.

[19] MUÑOZ-ROJAS D, NGUYEN V, MASSE DE LA HUERTA C, et al. Spatial atomic layer deposition (SALD), an emerging tool for energy materials. Application to new-generation photovoltaic devices and transparent conductive materials[J]. Comptes Rendus Physique, 2017, 18: 391-400.

[20] POODT P, VAN LIESHOUT J, ILLIBERI A, et al. On the kinetics of spatial atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2013, 31: 01A108.

[21] CHEN M, NIJBOER M, KOVALGIN A, et al. Atmospheric-pressure atomic layer deposition: Recent applications and new emerging applications in high-porosity/3D materials[J]. Dalton Transactions, 2023, 52: 10254-10277.

[22] MUÑOZ-ROJAS D, MACMANUS-DRISCOLL J. Spatial atmospheric atomic layer deposition: A new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics[J]. Materials Horizons, 2014, 1: 314-320.

[23] CREMERS V, PUURUNEN R, DENDOOVEN J. Conformality in atomic layer deposition: Current status overiew of analysis modelling[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6: 021302.

[24] KNUDSEN M. Die gesetze der molekularströmung und der inneren reibungsströmung der gase durch röhren[J]. Annalen der Physik, 1909, 333: 75-130.

[25] GORDON R, HAUSMANN D, KIM E, et al. A kinetic model for step coverage by atomic layer deposition in narrow holes or trenches[J]. Chemical Vapor Deposition, 2003, 9: 73-78.

[26] YLILAMMI M, YLIVAARA O M E, PUURUNEN R L. Modeling growth kinetics of thin films made by atomic layer deposition in lateral high-aspect-ratio structures[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123: 205301.

[27] YAZDANI N, CHAWLA V, EDWARDS E, et al. Modeling and optimization of atomic layer deposition processes on vertically aligned carbon nanotubes[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014, 5: 234-244.

[28] CREMERS V, GEENEN F, DETAVERNIER C, et al. Monte carlo simulations of atomic layer deposition on 3D large

surface area structures: Required precursor exposure for pillar- versus hole-type structures[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2017, 35: 01B115.

[29] POODT P, MAMELI A, SCHULPEN J, et al. Effect of reactor pressure on the conformal coating inside porous substrates by atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2017, 35: 021502.

[30] O'HANLON J, GESSERT T. A user's guide to vacuum technology[M]. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2023.

[31] DENDOOVEN J, DEDUYTSCHE D, MUSSCHOOT J, et al. Modeling the conformality of atomic layer deposition: The effect of sticking probability[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156: P63-P67.

[32] ELAM J W, ROUTKEVITCH D, MARDILOVICH P P, et al. Conformal coating on ultrahigh-sspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 3507-3517.

[33] YANGUAS - GIL A, ELAM J W. Self - limited reaction - diffusion in nanostructured substrates: Surface coverage dynamics and analytic approximations to ALD saturation times[J]. Chemical Vapor Deposition, 2012, 18: 46-52.

[34] 李爱东. 原子层沉积技术: 原理及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.

[35] BEETSTRA R, LAFONT U, NIJENHUIS J, et al. Atmospheric pressure process for coating particles using atomic layer deposition[J]. Chemical Vapor Deposition, 2009, 15: 227-233.

[36] SORIA-HOYO C, VALVERDE J, VAN OMMEN J, et al. Synthesis of a nanosilica supported CO_2 sorbent in a fluidized bed reactor[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 548-553.

[37] UĞUR A, SAVACI U, AY N, et al. Growth of ultrathin Al_2O_3 islands on hBN particles by atomic layer deposition in a custom fluidized bed reactor using $Al(CH_3)_3$ and H_2O[J]. Applied Surface Science, 2021, 537: 147665.

[38] Forge Nano LITHOS equipment[EB/OL]. [2025-03-20]. https://www.atomiclayerdeposition.com/products/forgenano-circe.

[39] VAN OMMEN J R, KOOIJMAN D, DE NIET M, et al. Continuous production of nanostructured particles using spatial atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2015, 33: 021513.

[40] Powall empowdering progress[EB/OL]. [2025-03-20]. https://www.powall.com/company.

[41] 陈蓉, 李嘉伟, 单斌, 等. 原子层沉积装置与方法: 2021108142424[P]. 2021-12-03.

[42] SPENCER J A, HALL R A. Continuous spatial atomic layer deposition process and apparatus for applying films on particles: US201615737023[P]. 2023-12-28.

[43] HARTIG J, HOWARD H C, STELMACH T J, et al. DEM modeling of fine powder convection in a continuous vibrating bed reactor[J]. Powder Technology, 2021, 386: 209-220.

[44] Forge Nano CIRCE equipment[EB/OL]. [2024-12-24]. https://www.atomiclayerdeposition.com/products/forgenano-circe.

[45] GOULAS A, VAN OMMEN J. Atomic layer deposition of platinum clusters on titania nanoparticles at atmospheric pressure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 4647-4650.

[46] BUI H V, NGUYEN A P, DANG M D, et al. What could be the low-temperature limit of atomic layer deposition of platinum using $MeCpPtMe_3$ and oxygen?[J]. Chemical Communications, 2024, 60: 14045-14048.

[47] GOULAS A, VAN OMMEN J R. Scalable production of nanostructured particles using atomic layer deposition[J]. KONA Powder and Particle Journal, 2014, 31: 234-246.

[48] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9919-9986.

[49] CHEN X B, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis; properties; modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 2891-2959.

[50] KUMAR S, DEVI L. Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115: 13211-13241.

[51] OHTANI B. Titania photocatalysis beyond recombination: A critical review[J]. Catalysts, 2013, 3: 942-953.

[52] GUO J, BENZ D, DOAN NGUYEN T T, et al. Tuning the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles by ultrathin SiO_2 films grown by low-temperature atmospheric pressure atomic layer deposition[J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147244.

[53] BENZ D, NGUYEN Y, LE T L, et al. Controlled growth of ultrasmall Cu_2O clusters on TiO_2 nanoparticles by atmospheric-pressure atomic layer deposition for enhanced photocatalytic activity[J]. Nanotechnology, 2021, 32: 425601.

[54] CHEN C, KOTYK J F K, SHEEHAN S W. Progress toward commercial application of electrochemical carbon dioxide reduction[J]. Chem, 2018, 4: 2571-2586.

[55] KORTLEVER R, SHEN J, SCHOUTEN K J P, et al. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6: 4073-4082.

[56] VOGT C, GROENEVELD E, KAMSMA G, et al. Unravelling structure sensitivity in CO_2 hydrogenation over nickel[J]. Nature Catalysis, 2018, 1: 127-134.

[57] O'NEILL B J, JACKSON D H K, LEE J, et al. Catalyst design with atomic layer deposition[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 1804-1825.

[58] LI M, FU S, SAEDY S, et al. Nanostructuring Pt-Pd bimetallic electrocatalysts for CO_2 reduction using atmospheric pressure atomic layer deposition[J]. ChemCatChem, 2022, 14: e202200949.

[59] ZHANG D, QUAYLE M J, PETERSSON G, et al. Atomic scale surface engineering of micro- to nano-sized pharmaceutical particles for drug delivery applications[J]. Nanoscale, 2017, 9: 11410-11417.

[60] ZHANG D, LA ZARA D, QUAYLE M J, et al. Nanoengineering of crystal and amorphous surfaces of pharmaceutical particles for biomedical applications[J]. ACS Applied Bio Materials, 2019, 2: 1518-1530.

[61] LA ZARA D, ZHANG F, SUN F, et al. Drug powders with tunable wettability by atomic and molecular layer deposition: From highly hydrophilic to superhydrophobic[J]. Applied Materials Today, 2021, 22: 100945.

[62] LA ZARA D, SUN F, ZHANG F, et al. Controlled pulmonary delivery of carrier-free budesonide dry powder by atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2021, 15: 6684-6698.

[63] ZHANG F, WU K, LA ZARA D, et al. Tailoring the flow properties of inhaled micronized drug powders by atomic and molecular layer deposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142131.

[64] CAO V P, DINH K H T, BUI P H, et al. Toward extended release of metformin by room-temperature atomic layer deposition of thin SiO_2 films[J]. Applied Surface Science, 2025, 687: 162283.

[65] PATEL D I, MAJOR G H, JACOBSEN C, et al. Flow-through atmospheric pressure-atomic layer deposition reactor for thin-film deposition in capillary columns[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94: 7483-7491.

[66] SHANG R, GOULAS A, TANG C Y, et al. Atmospheric pressure atomic layer deposition for tight ceramic nanofiltration membranes: Synthesis and application in water purification[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 528: 163-170.

[67] TOLDRA-REIG F, LAUSECKER C, WEBER M, et al. Custom 3D printed spatial atomic layer deposition manifold for the coating of tubular membranes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 14112-14118.

[68] SANTOSO A, DAVID M K, BOUKANY P E, et al. Atmospheric pressure atomic layer deposition for in-channel surface modification of PDMS microfluidic chips[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155269.

[69] DUAN C L, ZHU P H, DENG Z, et al. Mechanistic modeling study of atomic layer deposition process optimization in a fluidized bed reactor[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2017, 35: 01B102.

[70] LIU D, VAN WACHEM B G M, MUDDE R F, et al. Characterization of fluidized nanoparticle agglomerates by using adhesive CFD-DEM simulation[J]. Powder Technology, 2016, 304: 198-207.

[71] LUO S, LU Y, ZOU Y, et al. Effect of low melting point powder doping on the properties and microstructure of sintered NdFeB magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 523: 167620.

[72] YAN G, LIU Z, XIA W, et al. Grain boundary modification induced magnetization reversal process and giant coercivity enhancement in 2:17 type SmCo magnets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 429-435.

[73] WANG Y Q, YUE M, WU D, et al. Microstructure modification induced giant coercivity enhancement in $Sm(CoFeCuZr)_z$ permanent magnets[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 231-235.