

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200514001

# 真空冷喷涂技术及其在功能器件中的应用

马 凯, 李成新

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 真空冷喷涂作为一种有潜力的新型涂层制备工艺,已引起来自多个国家研究团队的关注。超细陶瓷或金属颗粒以数百米每秒或更高速度撞击基体与累加沉积,无需高温烧结,即可在室温下制备致密或多孔的纳米结构陶瓷涂层或金属涂层。该工艺具有材料适用广泛、成分不易发生变化、可直接快速制备复合材料以及多种结构涂层的优势。尤其是在功能陶瓷领域,真空冷喷涂有望成为以烧结为基础的传统生产工艺的替代品。文中详细阐述了真空冷喷涂工艺的原理与特点、颗粒沉积行为和典型涂层形貌,并介绍了真空冷喷涂工艺在传感器(气体、湿度和温度)、能源器件(太阳能电池、燃料电池、锂离子电池和超级电容器等)、微机电系统(MEMS)器件、表面防护、生物涂层以及金属涂层等领域的应用和最新研究进展。最后对真空冷喷涂工艺的未来研究方向和应用领域进行了展望。

**关键词:** 真空冷喷涂; 沉积行为; 陶瓷薄膜; 致密涂层; 多孔涂层

中图分类号: TG156.88; TB114.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)04-0026-25

## Vacuum Cold Spray Technology and Its Application in Functional Devices

MA Kai, LI Chengxin

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** As a potential novel coating preparation process, vacuum cold spray (VCS) has attracted extensive interest from many countries' research teams. By impacting the substrate with ultrafine ceramic or metal particles at a velocity of hundreds of m/s or higher, without high-temperature sintering, the dense or porous nanostructured ceramic or metal coatings can be prepared at room temperature. VCS has the advantages of the widely available material, resistance to composition changes, direct and rapid preparation of composite materials and multiple structural coatings. Especially in the field of functional ceramics, VCS has the potential to replace traditional sinter-based production processes. In this paper, the principle and characteristics of VCS process, particle deposition behavior, and typical coating morphology are explained. The application and latest research progress of the VCS process in surface protection, biological coating, sensor applications (gas, humidity and temperature), energy devices (solar cells, fuel cells, lithium-ion batteries and supercapacitors), micro-electromechanical systems (MEMS) devices, and metal coatings are introduced in detail. Finally, the future research direction and application fields of the VCS process are pointed out.

**Keywords:** vacuum cold spray; deposition behavior; ceramic films; dense coating; porous coating

## 0 引 言

陶瓷材料不仅具有绝缘性能优异、结构稳定等优点,其独特的性能还在力、热、光、电等方面

的应用中发挥了不可替代的作用,被广泛用于能源、电子和生物等领域。然而高质量陶瓷的制备通常需要经过高温烧结过程,这使其很难被集成到包含较低熔点组分的器件中,如含有金属、玻

收稿日期: 2020-05-14; 修回日期: 2020-07-19

通信作者: 李成新(1974—),男(汉),教授,博士;研究方向:功能涂层及固体氧化物燃料电池;E-mail: licx@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 马凯,李成新.真空冷喷涂技术及其在功能器件中的应用[J].中国表面工程,2020,33(4):26-50.

璃或塑料等低熔点材料的器件。这种不相容性是陶瓷薄膜或器件制造的主要障碍,如何低成本生产具有高性能陶瓷薄膜的功能器件是一个具有挑战性且急需解决的问题。

目前,陶瓷薄膜制备工艺主要包括传统的固相烧结法、先进的薄膜沉积法以及水热合成法。传统的固相烧结法如溶胶-凝胶<sup>[1-2]</sup>、流延成型<sup>[3-4]</sup>和丝网印刷<sup>[5-6]</sup>等都需要后续的高温烧结处理,高温处理过程使高质量陶瓷薄膜的制备难度增大,极大地限制了陶瓷薄膜或器件的应用。先进的薄膜沉积法如化学气相沉积<sup>[7-8]</sup>、磁控溅射<sup>[9-10]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[11-12]</sup>、电子束蒸发和电子束沉积<sup>[13-15]</sup>等也已被用于陶瓷薄膜制备,但这些方法需要精确控制工艺参数,以避免在长沉积周期内薄膜成分发生变化以及薄膜质量下降。另外,这些工艺沉积效率普遍不高,制备厚度超过几微米的薄膜成本较高且很费时。除此之外,这些工艺仍无法避免高温处理过程,虽然水热合成法<sup>[16-17]</sup>可以在约150℃的温度下制备陶瓷薄膜,但其制备的薄膜致密性差且表面粗糙度高,并不能满足应用需求。因此,为了缩短制备时间、降低制备成本和避免破坏低熔点组件或基材,开发具有低沉积温度、高沉积速率以及可制备精细图案的薄膜制备工艺非常重要。

真空冷喷涂(Vacuum cold spray, VCS)是在室温和低真空环境下,利用气体(He、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、空气或混合气体)加速超细陶瓷或金属颗粒,使颗粒高速撞击基体或已沉积涂层,通过颗粒的高速碰撞与累加沉积,形成致密或多孔的陶瓷或金属涂层的一种涂层制备工艺。其制备过程完全在室温条件下进行,无需向基体或粉末提供热量,几乎可以在任何基材上生长。另外,粉末在整个过程中均保持固相,颗粒沉积过程中没有明显的化学计量或结构变化,所得薄膜显示出许多与块状材料相同的特性。尤其在制备数十纳米至数十微米的薄膜方面,真空冷喷涂相较于上述传统薄膜制备工艺具有显著的优势。

真空冷喷涂作为一个有潜力的薄膜制备工艺,已成功应用于多种表面涂层和功能涂层的制备。该工艺适用的材料多样,可广泛采用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PZT、BaTiO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>等材料,在表面保护、

生物涂层、燃料电池、微电子器件等众多领域均有广阔的应用前景。

## 1 真空冷喷涂技术

20世纪80年代,日本超微颗粒研究开发公司提出了超微固体颗粒碰撞沉积的气体沉积法(Gas deposition method, GDM)<sup>[18]</sup>,其使用高温蒸发系统来获得超微颗粒,并通过超微固体颗粒碰撞沉积实现金属或陶瓷涂层的制备。90年代后期,日本工业技术研究院的Akedo等<sup>[19]</sup>在GDM的基础上进行了进一步改进,发展出了真空环境下沉积的射流成型系统(Jet molding system, JMS),后来提出直接通过气体将超微粉末悬浮的方式形成气溶胶,并将该技术命名为气浮沉积法(Aerosol deposition method, ADM)<sup>[20-21]</sup>。西安交通大学于2003年自主研发出国内首套真空冷喷涂系统。

基于对热喷涂技术特点的认知,由于真空冷喷涂粉末不熔化,即使气体预热,温度也远远低于陶瓷和金属粉末的熔点,且其真空度约为几百帕,虽然和真空镀膜尚有差距,但与传统的真空等离子喷涂和等离子喷涂-物理气相沉积的压力相当。为此,这一技术被命名为真空冷喷涂,而这一命名越来越被行业认可,并具有较高的辨识度。

目前真空冷喷涂在国际上还具有其他的术语,如韩国Lee Changhee团队称之为真空动力喷涂(Vacuum kinetic spray, VKS)<sup>[22-23]</sup>,Sung-Hoon Ahn团队称之为纳米颗粒沉积系统(Nano-particle deposition system, NPDS)<sup>[24-25]</sup>,近期德国Ralf Moos团队称之为粉末气浮沉积法(Powder aerosol deposition, PAD)<sup>[26-27]</sup>。

真空冷喷涂工艺作为一种有前途的薄膜制备工艺已引起了来自世界各地研究者的广泛关注,自该工艺被提出以来,在科学期刊上发表的该领域论文数量逐年增长(图1(a)),迄今为止已刊发论文600余篇。其中,大部分研究工作(约73%)集中在日本和韩国,这也是真空冷喷涂领域研究团队数量最多的两个国家(图1(b))。目前国内进行真空冷喷涂研究的团队较少,已报道的研究工作主要来自西安交通大学热喷涂实验室。

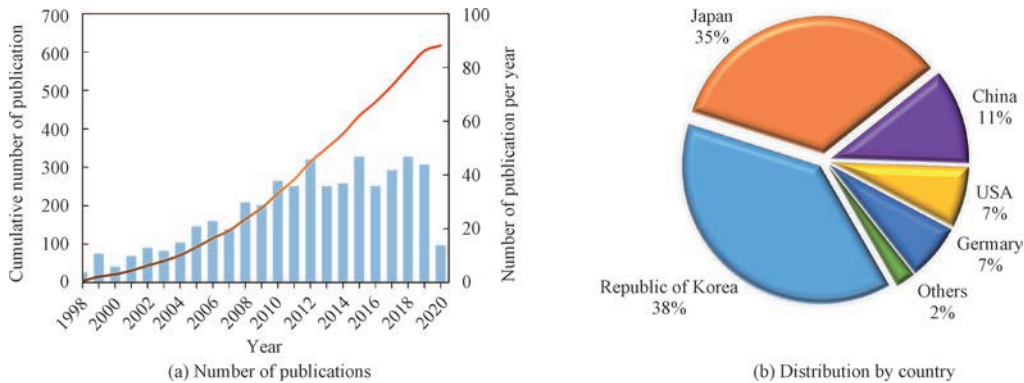


图1 真空冷喷涂出版文章数量与国家分布(数据来自 <http://isiknowledge.com>,截至2020年4月)

Fig. 1 Number and distribution by country of VCS paper publications (The data were from ISI Websites <http://isiknowledge.com>, As of April 2020)

### 1.1 工艺原理与特点

图2为真空冷喷涂系统示意图,其主要由气体分配单元、亚微米粉末送粉器、低压沉积腔室、移动平台和真空泵组成。工作时,将运载气体(如He、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、空气或混合气体)通入送粉器,通过亚微米粉末送粉器将粉末颗粒分散到运载气体中,随后被运送到低压沉积腔室,分散的颗粒通过喷嘴加速作用获得数百米每秒的速度,最终与基体或已沉积涂层发生碰撞并沉积。低压沉积腔室含有三维移动平台,可以通过移动平台实现对薄膜制备范围的控制或进行图案化薄膜的制备。决定涂层是否成功沉积的主要参数有粉末粒度与形态、载气种类、耗气流量、喷嘴结构与尺寸和喷涂距离。表1汇总了真空冷喷涂中几种典型工艺参数取值范围。

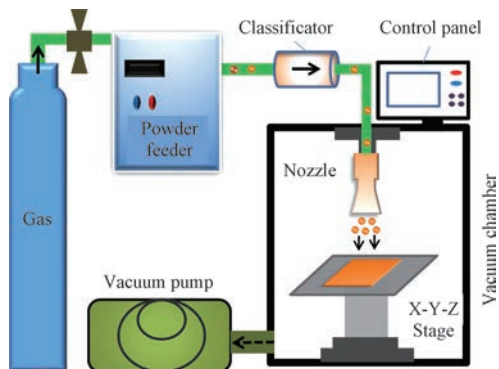


图2 真空冷喷涂设备示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of vacuum cold spray setup<sup>[28]</sup>

获得均匀分散的固体颗粒是实现真空冷喷涂高质量、大面积薄膜制备的前提。真空冷喷涂

表1 真空冷喷涂典型参数

Table 1 Typical parameters for vacuum cold spray

Parameter	Data from references <sup>[21, 24, 29-32]</sup>
Pressure in powder feeder	10~100 kPa
Pressure in deposition chamber	0.05~2 kPa
Carrier gas	He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Air, Ar
Gas flow	1~30 L/min
Size of nozzle	2.5 mm×0.2 mm up to 400 mm×1 mm
Gas temperature	RT~300 °C
Sweep speed	0.05~10 mm/s
Standoff distance	0.5~50 mm

工艺往往采用粒径范围为数十纳米至几微米的粉末原料,该粒径范围的粉末颗粒具有较高的表面能,受表面静电和范德华力作用的影响,容易发生团聚形成软团聚颗粒,很少以单个颗粒的形式存在。起初,各个研究团队广泛采用机械振动分散式送粉器来实现固体颗粒的分散,然而机械振动同时也会加剧粉末颗粒的团聚。在喷涂过程中粉末原料的团聚以及易分散颗粒的消耗降低了喷涂过程中的送粉稳定性,使得难以获得恒定的粉末分散密度,以至于限制了系统平稳运行时间。此外,软团聚颗粒的存在还会降低颗粒沉积效率,损害薄膜均匀性和质量<sup>[33]</sup>。随后,多种商业固体颗粒气溶胶发生器也被用作真空冷喷涂的送粉器,包括流化床型气溶胶发生器<sup>[34-36]</sup>和旋转毛刷型气溶胶发生器<sup>[37]</sup>。Hanft等<sup>[37]</sup>对比了机械振动分散式送粉器和商业旋转毛刷气溶胶发生器对薄膜质量的影响,结果表明,使用商用旋转毛刷分散的气溶胶发生器制备的薄膜厚

度与进料速度、沉积时间呈线性关系,使整个沉积过程可调可预测,更适合连续操作。而韩国材料科学研究所针对原始亚微米粉末的不均匀团聚和颗粒分散密度随喷涂时间变化的问题,提出了使用造粒后的粒状颗粒代替亚微米颗粒作为喷涂粉末的解决方案,并将该工艺称为真空颗粒喷涂(Granule spray in vacuum process, GSV)<sup>[38-40]</sup>,与随机团聚的粉末相比,粒状颗粒具有更好的流动性,可以使颗粒更均匀和连续地分散到射流中,他们已采用该工艺成功实现了面积为1000 mm×800 mm的大面积陶瓷厚膜的制备。

喷嘴同样是真空冷喷涂的关键部件,其形状和尺寸会直接影响气流的加速过程,影响射流中颗粒的速度,进而影响薄膜的沉积质量。与冷喷涂工艺中常常使用截面为圆形的喷嘴不同,真空冷喷涂通常使用宽度为2.5~400 mm的简单会聚狭缝喷嘴。狭缝喷嘴更容易进行大面积薄膜的制备,Hwang等<sup>[41]</sup>采用400 mm×1 mm的宽狭缝喷嘴实现了大面积PZT陶瓷薄膜的快速制备。近些年,多个团队采用会聚-发散的拉法尔喷嘴代替传统简单会聚喷嘴,模拟与实验结果均表明会聚-发散的拉法尔喷嘴可最大化利用气体的加速潜能,改善射流流动特性和颗粒沉积性能<sup>[42-43]</sup>。

真空冷喷涂工艺与其他喷涂工艺相似均通过颗粒撞击沉积来制备涂层或薄膜,比如热喷涂、冷喷涂(Cold spray, CS)、气体沉积法GDM<sup>[44-45]</sup>、超声速等离子颗粒沉积(Hypersonic plasma particle deposition, HPPD)<sup>[46-47]</sup>和气体团簇离子束(Gas cluster ion beam, GCIB)<sup>[48-49]</sup>。图3为不同涂层制备工艺的速度、颗粒粒径和颗粒温度范围分布。真空冷喷涂颗粒范围分布主要在数

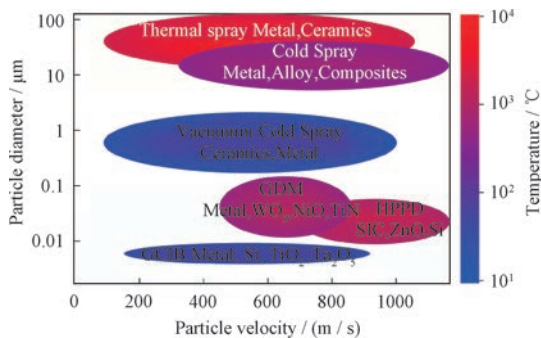


图3 真空冷喷涂与其它涂层制备方法的对比

Fig. 3 Comparison between vacuum cold spray and other methods

十纳米至几微米之间,颗粒撞击速度小于冷喷涂工艺中的颗粒撞击速度,而且该工艺可以直接在室温下进行,在数百纳米至近百微米厚的陶瓷和金属涂层制备方面具有显著的优势。

以下总结了真空冷喷涂工艺的特点(图4):

(1) 沉积温度低:可在室温下制备涂层,对基体热影响小,基体选择比较广泛,可选择低熔点基体,比如塑料等。

(2) 固态颗粒碰撞沉积:喷涂过程中陶瓷颗粒不经历高温和熔化,涂层相结构和元素成分与粉末保持一致,能够使复杂元素组成的涂层具有与所使用的粉末相同的元素组成和晶体结构。另外,在沉积过程中无需湿化学试剂,绿色环保,无化学废料产生。

(3) 低压沉积环境:真空冷喷涂沉积腔室的压力一般为50~2000 Pa,由于低压环境隔绝了粉末与大气的接触,可以避免喷涂过程中金属的氧化与材料的变质,在易氧化金属以及对大气敏感材料涂层的制备方面具有明显优势。

(4) 涂层厚度可控范围广:低压沉积环境使超细颗粒获得更高的撞击速度,确保了超细颗粒沉积的可能。与热喷涂和冷喷涂几十微米的涂层厚度下限相比,真空冷喷涂可将涂层厚度下限延至数十纳米,也可以进行数十至数百微米厚涂层的制备。

(5) 面沉积速率高:真空冷喷涂作为一种固态颗粒累加沉积工艺,具有较高的沉积速率,在厚度方向上可达到5~50 μm/min。不同于热喷涂难以改变的喷嘴结构,真空冷喷涂喷嘴出口形状可调整为矩形,矩形喷嘴会使单位时间的面沉

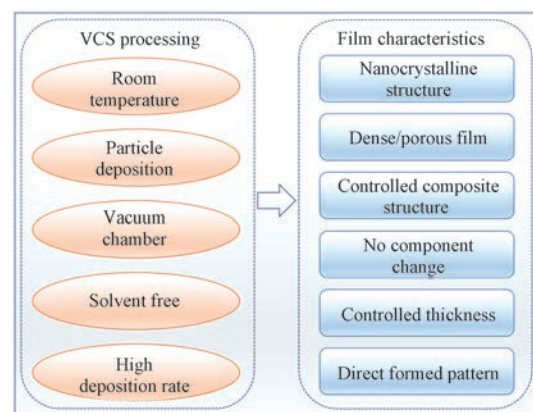


图4 真空冷喷涂工艺特征

Fig. 4 Features of vacuum cold spray

积速率更高。

(6) 涂层结构可控: 通过粉末处理与参数调整, 可以制备致密或多孔的涂层, 亦可制备不同熔点材料的均匀复合结构涂层。

### 1.2 颗粒沉积机制

真空冷喷涂与大气冷喷涂相似, 都是依赖固态颗粒的高速撞击来实现颗粒的结合及涂层的制备。冷喷涂工艺中主要经过颗粒的塑性变形以及绝热剪切失稳, 在颗粒-基体和颗粒-颗粒界面间形成金属键, 最终通过机械咬合和冶金结合的方式实现涂层的制备<sup>[50-53]</sup>。而真空冷喷涂主要采用脆性的陶瓷材料, 陶瓷颗粒不能同冷喷涂中的金属颗粒一样实现较大的塑性变形, 真空冷喷涂中陶瓷颗粒的沉积与冷喷涂中金属颗粒的沉积具有不同的沉积机制。与冷喷涂工艺中10~50 μm 的颗粒粒径以及 500~1000 m/s 的高撞击速度相比, 真空冷喷涂工艺中陶瓷颗粒具有更小的颗粒尺寸(亚微米至微米) 以及较低的撞击速度, 另外真空冷喷涂无需对气体进行加热, 可在室温下实现沉积。Akedo 团队将这种室温下实现固体颗粒沉积的现象称为室温撞击固结(Room temperature impact consolidation, RTIC)<sup>[21]</sup>。

为了理解固体颗粒撞击固结的薄膜生长技术, 颗粒碰撞过程中的动能调控尤为重要。Park 等<sup>[54]</sup> 和 Akedo<sup>[55]</sup> 分别采用自制装置测量了颗粒的撞击速度随气流量的变化, 如图 5 颗粒撞击速度与气流量的变化曲线所示, 在正常的薄膜沉积条件下, 颗粒撞击速度在 150~600 m/s 的范围内, 陶瓷颗粒的临界沉积速度仅有 150 m/s, 远低

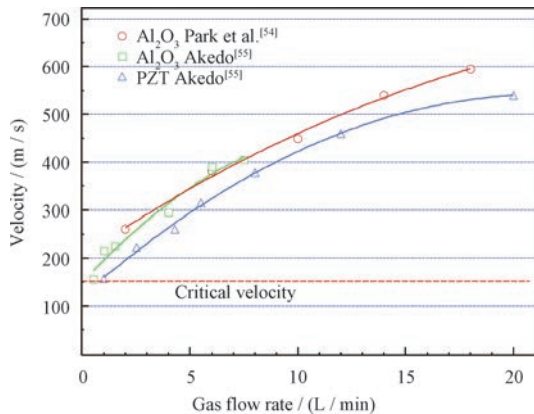


图 5 颗粒撞击速度与气流量的变化<sup>[54-55]</sup>

Fig. 5 Relationship between particle impact velocity and gas flow rate<sup>[54-55]</sup>

于冷喷涂中金属数百米每秒的高临界沉积速度。Park 等<sup>[23]</sup> 通过有限元数值模拟和微观结构分析发现, 随着颗粒撞击速度的增加, 颗粒的碰撞行为由简单的回弹转变为伴随回弹的拉伸断裂行为, 继续增大撞击速度, 颗粒断裂模式由拉伸断裂向剪切断裂转变, 他们把断裂模式转变发生时的撞击速度定义为临界沉积速度, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体和玻璃基体上的临界沉积速度分别为 150 和 300 m/s。由此可见, 通过模拟得到的临界沉积速度同实验测得的临界沉积速度基本相符。

当高速射流撞击基体时, 在基体附近形成高压高密度区域的弓形激波(见图 6), 弓形激波对颗粒的飞行产生阻碍作用, 在冷喷涂中同样存在该现象<sup>[56]</sup>。颗粒只有穿过弓形激波, 以超过临界速度的速度撞击基体时, 才能够获得高质量的薄膜。过小的分散颗粒(<100 nm) 易受射流的影响, 随着射流发生方向偏转(图 6 中 line a), 不能沉积形成涂层。只有较大粒径的颗粒才可以穿过激波层撞击到基体或已沉积颗粒上(图 6 中 Line b)。但是, 当颗粒粒径过大(>5 μm) 时, 不仅不会发生颗粒沉积和涂层生长, 反而对基体造成冲蚀, 类似于喷砂效果。

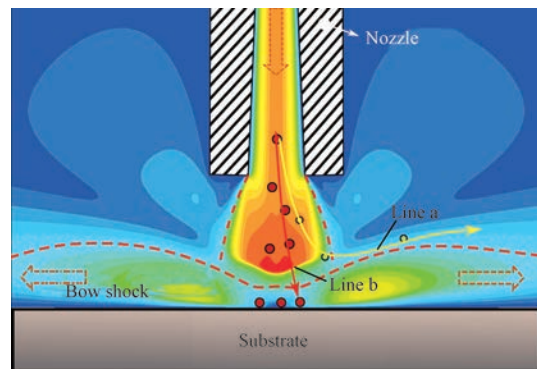


图 6 基体附近射流流场

Fig. 6 Contour plots of flow velocity near substrate

颗粒与基体之间的良好结合是实现涂层制备的前提, 目前普遍认为在涂层制备初期首先在基体表面形成一层锚固层, 后续颗粒撞击在已沉积颗粒上, 发生破碎变形并累积形成涂层, 而且后续颗粒的撞击又会对已沉积颗粒进行夯实处理。因此, 在基体表面或靠近基体处颗粒的撞击受基体影响较大。Kim 等<sup>[57]</sup> 的研究表明, 低熔点

基体上基体与涂层间结合较强,高硬度基体上涂层致密性和硬度较高,因此在具有低加工温度、高硬度的固态金属玻璃表面制备的  $Y_2O_3$  涂层不仅与基体结合较好,而且其致密性较高。Wang 等<sup>[58]</sup>发现在软质铝基体上,  $Al_2O_3$  颗粒被嵌入基体中,形成较厚的锚固层,涂层和基体具有良好的界面结合,而在硬质的不锈钢基体上,  $Al_2O_3$  颗粒在较高的冲击压力下发生更严重的破裂。由此可见,金属基体与陶瓷颗粒之间的结合是物理结合和机械连锁共同作用的结果<sup>[59]</sup>。基体的性能会影响颗粒的沉积并决定主要的结合机理,高韧性的基体会产生牢固的锚固层,而高硬度的基体可能需要更高的颗粒速度才能形成粘附层<sup>[60]</sup>。另外,Naoe 等<sup>[61]</sup>还通过涂层与基体界面的电子能量损失谱发现涂层-基体界面不仅存在锚定效应,  $Cu-O$  之间的离子键和共价键也参与了  $Al_2O_3$  膜与  $Cu$  基体之间的结合。

真空冷喷涂多用于致密陶瓷薄膜的制备,陶瓷颗粒在室温下发生了破碎与紧密结合。大量研究都观察到了陶瓷颗粒的破碎,并且随着颗粒撞击速度的增大,颗粒破碎更加严重。Wang

等<sup>[29]</sup>通过预热气体来提高颗粒撞击速度,发现随着气体预热温度的增大,颗粒撞击速度增大,颗粒破裂更加严重(图7)。Park 等<sup>[23]</sup>的有限元模拟结果也表明颗粒经历了冲击塑性变形和动态破碎过程,碎片率随撞击速度的增加而增大。Akedo<sup>[55]</sup>通过对 300 m/s 的  $Al_2O_3$  颗粒撞击模拟发现,撞击过程中颗粒局部最大升高温度不超过 500 °C,最大撞击压力为 3 GPa,在这样的条件下,并不具有使颗粒间发生烧结的能量。Jami 等<sup>[62]</sup>采用分子动力学模拟研究了羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)颗粒在 Ti 基体上的碰撞行为也得到了相似的结果,颗粒和基体发生局部温度升高,但最高温度均低于 HA 和 Ti 的熔点,颗粒和基体的可塑性导致了局部相结构向非晶态的转变,并认为这种转变是颗粒与基体结合的主要机理。Sarobol 等<sup>[63]</sup>采用原位微压缩实验观察到陶瓷颗粒塑性变形现象,虽然含有大量缺陷或晶界的微米级颗粒在载荷作用下以脆性方式破碎成许多碎片,但无缺陷的亚微米单晶  $Al_2O_3$  颗粒开裂但并没有碎裂,并观察到颗粒内部位错的形核和运动。颗粒的塑性变形和破碎对颗粒的成功沉积起着至关重要的作用。

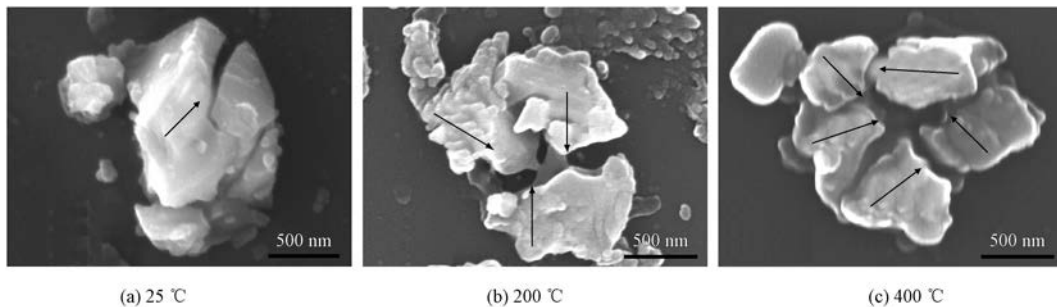


图7 不同气体预热温度下典型 LSGM 颗粒形貌<sup>[29]</sup>

Fig. 7 Typical morphologies of LSGM particals deposited at different gas temperatures<sup>[29]</sup>

多个报道均提到在真空冷喷涂的涂层中观察到位错、堆垛层错和压力诱导非晶相的存在,并且在撞击过程中颗粒晶粒细化为纳米晶<sup>[64-66]</sup>,图8为真空冷喷涂  $Al_2O_3$  涂层的 TEM 形貌。Imanaka 等<sup>[67]</sup>的分子动力学模拟和实验结果表明非晶相的形成是颗粒-颗粒结合和促进涂层生长的关键因素,他们认为颗粒撞击基材或已沉积颗粒并形成非晶层,当颗粒撞击非晶层时,会粘附并逐层堆积成涂层。另外,后续颗粒会对已沉积涂层进行撞击夯实,夯实效应在制备薄膜中也

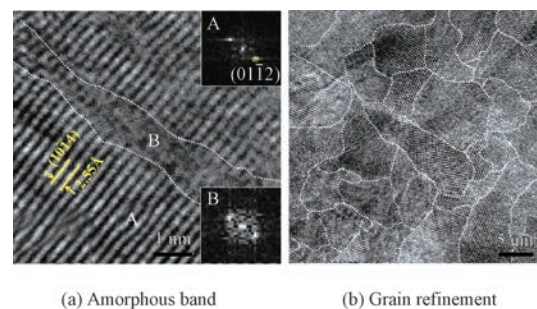


图8  $Al_2O_3$  涂层 TEM 图像<sup>[30]</sup>

Fig. 8 TEM micrographs of  $Al_2O_3$  film<sup>[30]</sup>

起着重要作用<sup>[68]</sup>。此外, Akedo<sup>[69]</sup>认为在颗粒碰撞和破裂时会形成具有化学活性的新生表面, 并且新生表面在原子水平上彼此靠近, 从而在粒子之间形成化学键, 实现颗粒间的结合。

虽然分散的小粒径纳米颗粒( $<100\text{ nm}$ )不能穿过基体前的弓形激波层撞击到基体上, 但由纳米颗粒团聚而成的亚微米或微米颗粒却可以以一定的速度撞击到基体上。松散的团聚颗粒主要通过纳米级粉末颗粒的协调变形与基体结合, 纳米颗粒间的孔隙被保留下来, 相比于采用亚微米颗粒制备涂层的较高结合强度和硬度, 采用纳米颗粒团聚粉末制备的涂层与基体间结合较差, 涂层硬度偏低<sup>[70-71]</sup>。

图9为真空冷喷涂沉积机理示意图, 从中可

以看出不同尺寸的陶瓷颗粒撞击基体的过程, 对于小颗粒( $<100\text{ nm}$ ), 由于其具有很小的惯性, 很容易被基体表面的弓激波层影响, 因而在撞击到基体前运动方向随气流发生偏转, 既无颗粒沉积也未使基体表面发生变化; 当纳米颗粒团聚成亚微米或微米颗粒( $200\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ )后, 可以穿过激波层撞击到基体上, 但在撞击过程中团聚颗粒中的纳米颗粒发生协同移动, 产生一定缓冲作用, 使团聚颗粒中的孔隙遗留到涂层中, 难以形成致密涂层, 最终形成多孔结构的涂层; 对于亚微米/微米陶瓷颗粒( $200\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ), 在撞击过程中发生颗粒破裂和塑性变形, 先在基体上形成一层锚固层, 后续颗粒的撞击又对已沉积颗粒进行锤击夯实, 增加已沉积颗粒的结合与致密化, 并继续

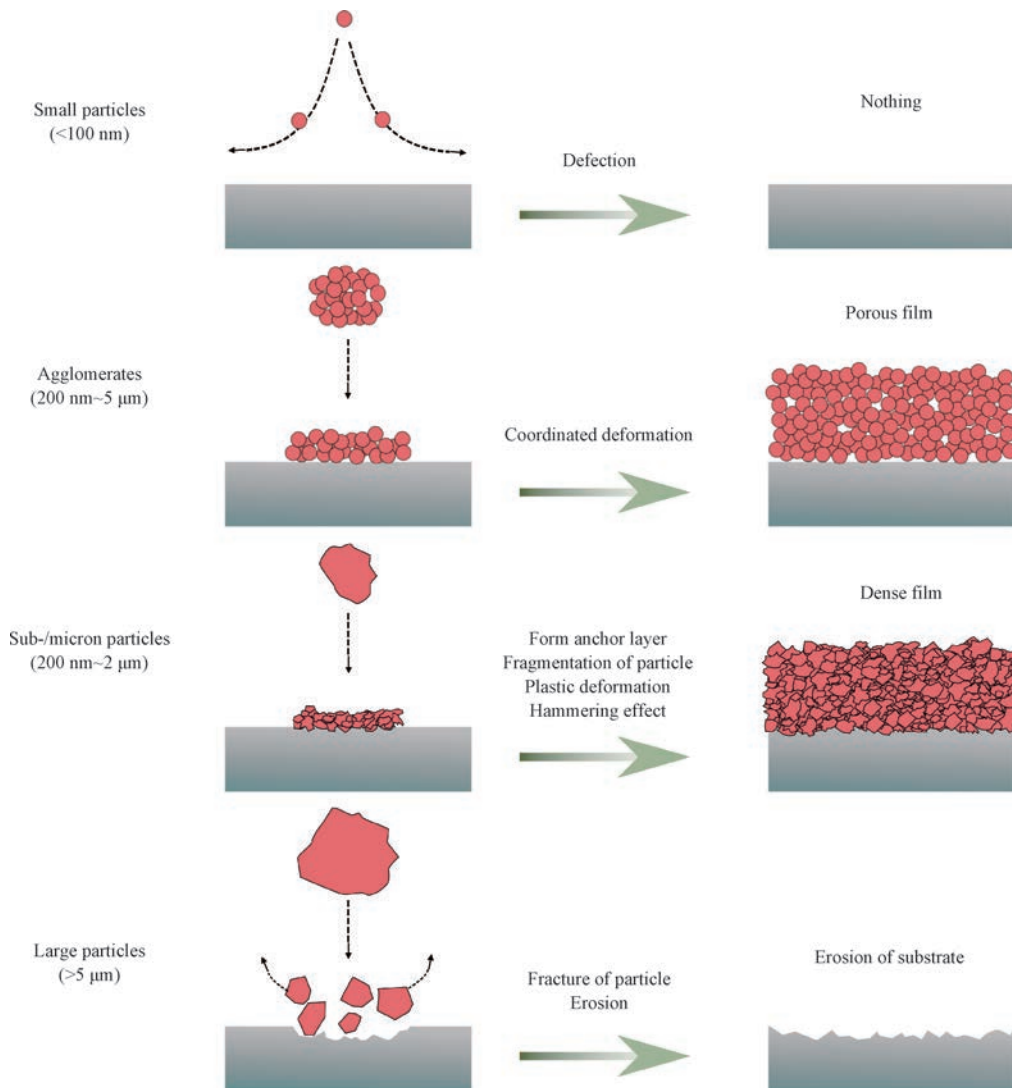


图9 真空冷喷涂沉积机理示意图

沉积到基体或已形成的涂层上,最终形成致密涂层;当陶瓷颗粒较大( $>5\ \mu\text{m}$ )时,由于其具有较大的动能,虽然可能在撞击过程中也发生破裂,但并不能沉积成涂层,反而对基体或者已沉积涂层产生冲蚀的效果。

### 1.3 涂层形貌与结构

根据真空冷喷涂沉积机制,有两种情况可以实现陶瓷涂层的制备:一是采用纳米级原始陶瓷颗粒,使其团聚成亚微米至微米级颗粒( $200\ \text{nm}\sim 5\ \mu\text{m}$ )进行沉积,在制备涂层过程中,团聚颗粒中的孔隙被遗留到涂层中,不能实现涂层的致密化,最终形成多孔结构的涂层,虽然其强度和硬度均低于致密涂层,但在一些需要多孔结构的领域中已经得到应用,比如制备固体氧化物燃料电池中的多孔电极<sup>[72-73]</sup>或太阳能电池中多孔纳米 $\text{TiO}_2$ 涂层<sup>[74-76]</sup>。图10为真空冷喷涂制备的典型纳米多孔涂层。Choi等<sup>[72]</sup>制备了孔隙率超过40%的多孔LSM-YSZ复合阴极,其与YSZ电解质仍能保持良好的结合。

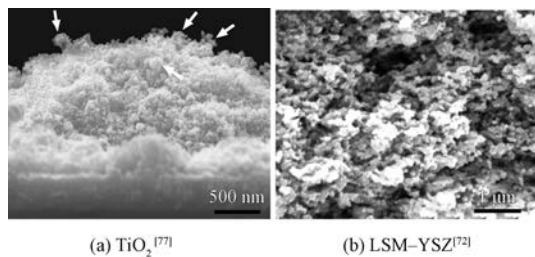


图10 真空冷喷涂制备的多孔涂层

Fig. 10 Porous coating prepared by vacuum cold spray

二是使用亚微米至微米( $200\ \text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$ )的陶瓷破碎粉末,粉末颗粒在撞击过程中发生破碎和塑性变形,可形成致密无孔的陶瓷涂层,在此过程中晶粒发生细化,形成几十纳米的纳米级晶粒。由于高致密化使涂层的强度和性能均与对应材料块体的强度和性能更加接近,因此,陶瓷涂层的致密化也是广大学者研究的重点。图11为真空冷喷涂制备的典型致密 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层,在表面形貌(图11(a))中可以观察到陶瓷涂层发生了致密化和少量颗粒破碎后的碎屑,并未观察到孔隙和大颗粒。真空冷喷涂陶瓷涂层具有较低的表面粗糙度,Piechowiak等<sup>[78]</sup>制备的厚度为 $1.2\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 陶瓷涂层的表面粗糙度 $R_a$ 仅为 $50\ \text{nm}$ 。随着涂层厚度的增加,涂层表面粗糙度

也会增大<sup>[78-79]</sup>。另外,较硬的基体( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)与较软的基体(Cu、玻璃等)相比,在其上制备的涂层表面粗糙度值更高。断面形貌(图11(b))显示 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层与玻璃基体结合紧密,涂层内部致密无孔。真空冷喷涂陶瓷涂层的突出特性之一就是高致密性,涂层密度通常可以超过理论材料密度的95%<sup>[80]</sup>。由于其具有高致密性,避免了光散射,具有较高的光学透射率<sup>[30,81]</sup>。Li等<sup>[82]</sup>采用真空冷喷涂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层可见光波长范围内的光透射率超过了80%。

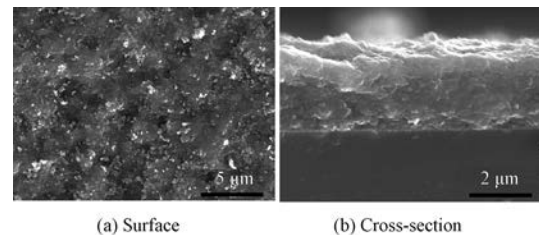


图11 玻璃基体上通过真空冷喷涂制备的致密 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层<sup>[58]</sup>

Fig. 11  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposited on glass substrate by VCS<sup>[58]</sup>

真空冷喷涂不仅可以用于制备单一材质的致密或多孔陶瓷涂层,还可以制备包含两种或多种材料的复合涂层。除了陶瓷材料外,复合材料还可以采用金属<sup>[83-84]</sup>、聚合物<sup>[85-86]</sup>和石墨<sup>[87-89]</sup>等材料。通过调节粉末成分、粒度和混合比例,调节涂层的电学性能以及机械特性,例如电导率、介电常数、硬度和孔隙率等。Kato等<sup>[90]</sup>将质量分数为5%的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)电解质混合到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)电极粉末中,得到致密的NMC-LATP复合涂层,复合涂层与基体结合良好,LATP分散在NMC连续基质中(如图12所示),在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下以 $1/10\ \text{C}$ 的速率进行90个循环充放电测试,每个循环的电容量均

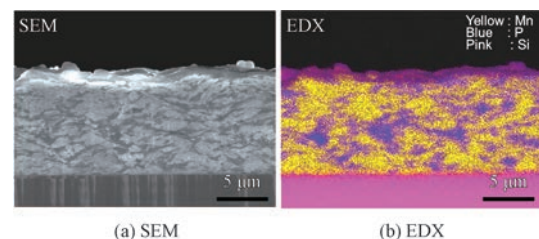


图12 硅片上NMC-LATP复合涂层的截面SEM形貌和EDX元素分布<sup>[90]</sup>

Fig. 12 Cross-sectional SEM images and EDX mapping of a NMC-LATP composite film on Si wafer<sup>[90]</sup>



保持 99.97% 以上。还可以通过混合纳米粉末和亚微米粉末实现微纳结构涂层的制备,采用纳米  $\text{SiO}_2$  和亚微米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合粉末制备的微纳复合涂层表现出良好的超疏水性能<sup>[82]</sup>。另外,当复合材料的粉末混合比例接近时,将获得两种相互穿插的连续相<sup>[55,91]</sup>。

虽然采用纳米级颗粒团聚的粉末可以制备多孔陶瓷涂层,但是由此制备的多孔涂层机械强度往往较差,且孔隙多为纳米孔。真空冷喷涂也可以采用混合粉末制备多孔陶瓷涂层,通过在涂层中引入可去除的弥散相来形成孔隙,比如添加可以加热去除的聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)<sup>[73]</sup>、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)<sup>[92]</sup>等聚合物或易溶解的  $\text{NaCl}$ <sup>[93]</sup>等物质。图 13 显示了通过与水溶性  $\text{NaCl}$  共沉积制备了多孔  $\text{BaTiO}_3$  涂层,涂层内存在大量将  $\text{NaCl}$  溶解后留下的微米级孔隙,涂层的孔隙率超过了 12%,该多孔结构增强了致密厚膜的介电性能<sup>[93]</sup>。

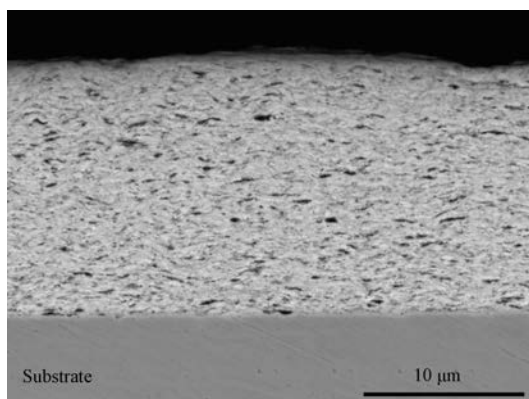


图 13 真空冷喷涂制备的多孔  $\text{BaTiO}_3$  涂层微观结构<sup>[93]</sup>

Fig. 13 Microstructure of porous  $\text{BaTiO}_3$  film deposited by VCS<sup>[93]</sup>

## 2 真空冷喷涂应用与涂层性能

真空冷喷涂作为一种具有潜力的薄膜制备工艺,可以制备各种各样的陶瓷、金属或复合材料薄膜,结构上可以实现致密、多孔、材料复合或微纳复合孔隙结构薄膜。在各种需要薄膜尤其是功能薄膜的领域中均有应用。以下将主要对真空冷喷涂在传感器、能源器件、MEMS 驱动器件和在其他方面的应用与涂层性能,以及最新研究进展进行介绍。

### 2.1 传感器

传感器广泛应用于自动化工程、环境测量、质量管理等领域,小型化、高精度是传感器的发展趋势。真空冷喷涂可以在室温下实现低成本、高效率的陶瓷涂层制备,在传感器设备制备方面具有巨大的应用潜力。目前真空冷喷涂在气体传感器、湿度传感器以及温度传感器的制备与应用方面被广泛研究和报道。

#### 2.1.1 气体传感器

德国拜罗伊特大学的 Moos 团队已经在真空冷喷涂制备气体传感器方面做了大量的研究。为了克服传感器陶瓷在烧结过程中发生的变质问题,他们于 2009 年采用真空冷喷涂制备了 Fe 掺杂的钛酸锶( $\text{SrTi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3.4}$ , STF) 致密薄膜作为氧气和丙烷气体的传感器,采用 STF 薄膜的电阻作为传感器信号,所有被测样品均表现出典型的随氧分压降低薄膜电阻增大的现象,并且在 700~800 °C 的温度范围内薄膜电阻与温度无关,该传感器还可以在 400 °C 的低温下测量 200~2500 ppm 范围内的丙烷浓度<sup>[94]</sup>。另外,还可以通过在 STF 中混入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相制备复合陶瓷薄膜实现对传感器导电性的微调<sup>[95]</sup>。之后,他们又制备了致密半导体  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{3.8}$  (BFT) 薄膜,实现了更大的温度适用范围。BFT 薄膜电阻在 700~900 °C 之间对氧分压的响应与温度无关,还表现出从低氧分压时的 n 型导电向高氧分压时的 p 型导电的转变。此外,虽然在 800 °C 时,BFT 薄膜电阻几乎不受常见废气(如  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ) 的影响,但在 350~400 °C 之间,对浓度在 1.5~2000 ppm 范围内的  $\text{NO}$  的选择性反而成为主导<sup>[96-97]</sup>。因此,可以通过优化操作温度来调整传感器,以实现成分不敏感气体的测量。

基于脉冲极化法的氮氧化物( $\text{NO}_x$ ) 传感器具有更高的气体敏感性,采用真空冷喷法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上制备致密 8YSZ 薄膜,之后在薄膜表面通过丝网印刷并烧结制备 Pt 电极,制备出高敏感性的小型传感器。如图 14 所示,传感器输出电压高(50~300 mV)、噪声小、对低浓度  $\text{NO}_x$  敏感。另外当传感器以单向脉冲模式而不是交替脉冲模式工作时,其对  $\text{NO}$  的灵敏度有所下降,而对  $\text{NO}_2$  的灵敏度不受影响,因此可以采用交替脉冲和单向脉冲之间周期性切换的混合工作模

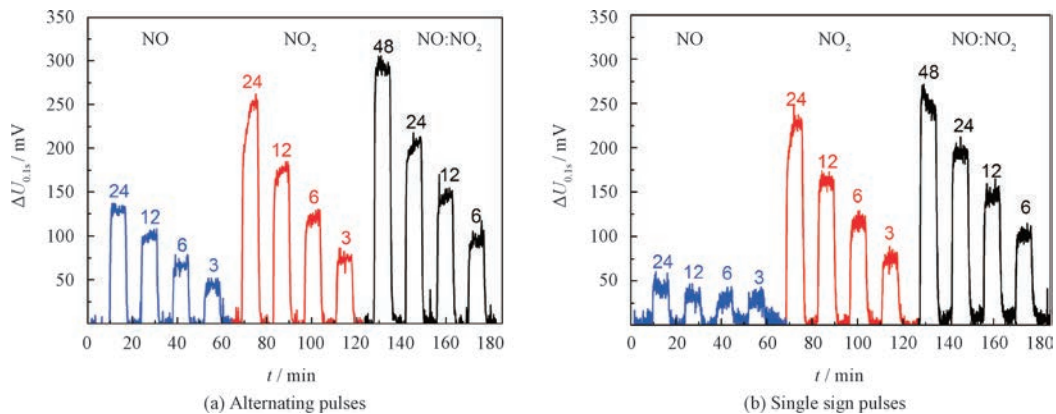


图 14 NO 和  $\text{NO}_2$  浓度在 24 和 3 ppm 之间、 $\text{NO}:\text{NO}_2(1:1)$  混合气体浓度在 48 和 6 ppm 之间时,传感器的输出电压  $\Delta U_{0.1s}$  [98]

Fig. 14 Sensor output voltage  $\Delta U_{0.1s}$  when the concentrations of NO and  $\text{NO}_2$  between 24 and 3 ppm, and  $\text{NO}:\text{NO}_2(1:1)$  mixtures between 48 and 6 ppm [98]

式来测定 NO 和  $\text{NO}_2$  [98]。

目前也可以看到其他团队对真空冷喷涂制备多种气体传感器的报道。Annapureddy 等 [99] 采用在柔性聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 基体上制备了  $\text{WO}_{3-x}$  薄膜组装了  $\text{NO}_2$  气体传感器,其具有对 1~10 ppm 浓度气体的高响应性能,响应/恢复时间快 (17/25 s)。 $\text{WO}_{3-x}$  薄膜具有高选择性和高透明度,在 4000 次弯曲-伸展循环后,性能仅略微有所下降,可以用于实时分析的大型柔性透明可穿戴电子设备的开发。Ionescu 等 [100] 还尝试了 NiO 纳米晶薄膜和金纳米粒子对有机气体的检测,结果显示它们具有作为气体传感器的可行性,可以用于挥发性有机化合物的检测。

### 2.1.2 湿度传感器

陶瓷基电容式湿度传感器具有比电阻式传感器更大的响应范围,可以获得更好的相对湿度传感性能。Liang 等 [101-102] 验证了  $\text{BaTiO}_3$  薄膜的电容对空气中水分具有高度敏感性,并深入研究了膜厚以及微观结构对  $\text{BaTiO}_3$  薄膜的湿度灵敏度和响应时间的影响。制备的  $\text{BaTiO}_3$  薄膜具有一种特殊的过渡密度结构,其中密度在薄膜的不同层中逐渐变化,靠近基底的部分受到更密集的锤击,颗粒排列更密集,而薄膜的顶部受到的锤击更少,颗粒和孔洞也更大。1.5 和 3  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{BaTiO}_3$  薄膜具有优秀的湿度敏感性,分别为  $178.6 \pm 7.3 \text{ pF}/\% \text{RH}$  和  $299.9 \pm 5.4 \text{ pF}/\% \text{RH}$ ,其中 1.5  $\mu\text{m}$  厚的薄膜的响应和恢复时间小于 5 s,

真空冷喷涂制备的  $\text{BaTiO}_3$  薄膜增强了水蒸气的吸附解吸能力,提高了对湿度的敏感性,具有较宽的湿度检测范围 [101]。通过对已制备  $\text{BaTiO}_3$  薄膜进行退火处理,可以提高其对湿度的敏感性,在 500  $^\circ\text{C}$  退火后,在高低湿度下均具有最好的湿度敏感性 ( $461.02 \text{ pF}/\% \text{RH}$ ),虽然未退火的薄膜在低相对湿度下无法检测到湿度,但在某些不耐热的基体上,如柔性材料或 3D 电子集成系统上,仍然可以制作陶瓷湿度传感薄膜,用于高相对湿度的检测 [102]。最近,Cho 等 [103] 首次选择金属卤化钙钛矿 ( $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ ) 与多种陶瓷 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{BaTiO}_3$ ) 复合材料作为传感材料制备纳米复合薄膜,与  $\text{CsPbBr}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5/\text{TiO}_2$  传感器相比,真空冷喷涂制备的  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5/\text{BaTiO}_3$  纳米复合湿度传感器在湿度传感方面性能提升显著。

Kim 等 [104] 还利用柔性 PI 基体上的 n 型半导体 CuO 的湿度-电阻传感特性来制备湿度传感器。他们首先采用真空冷喷涂制备了 200 nm 厚的 Cu 薄膜,然后在空气中将 Cu 氧化为 CuO。在干燥条件下,氧分子吸附在薄膜表面捕获电子,薄膜电阻增加。而在潮湿的空气中,表面的氧分子被水分子所取代,释放捕获的电子,薄膜电阻降低。所制得的薄膜在干燥 (2% RH) 和潮湿 (83% RH) 条件之间切换时,电阻会发生 16%~18% 的稳定变化。此外,该传感器还具有半透明的特性和较高的弯曲性能,可以作为一种低成本

柔性传感器用于各种显示设备中。

### 2.1.3 温度传感器

$\text{NiMn}_2\text{O}_4$  作为一种具有负温度系数 (NTC) 的温度依赖型热敏电阻材料,常被用于制作温度传感器,真空冷喷涂作为一种室温下实现陶瓷涂层制备的工艺,可以替代传统的烧结工艺,实现高质量、低成本的  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  薄膜制备。Ryu 等<sup>[105-106]</sup> 采用真空冷喷涂工艺成功制备了  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  薄膜,其具有纳米晶粒结构和典型的负温度系数电阻 (NTCR) 特性,随着温度的升高,电阻  $R$  几乎呈指数下降,热敏电阻常数  $B$  在 3900 K 以上,明显高于丝网印刷制备的薄膜。掺杂 Co 和 Fe 元素后,热敏电阻常数  $B$  可提高到 5600 K 以上<sup>[107]</sup>。另外,将导电  $\text{LaNiO}_3$  粉末颗粒分散在  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  粉末颗粒上制备复合结构薄膜,可以进一步改善表面的 NTCR 特性,无需任何后热处理即可使用<sup>[108]</sup>。

近年来, Schubert 等<sup>[109]</sup> 对  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  陶瓷薄膜进行了进一步研究,通过对薄膜进行加热处理以减少薄膜内部的微应变和增加微晶生长,来改善薄膜的时效稳定性。与传统烧结的  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  大块陶瓷相比,400 °C 加热处理 60 min 的薄膜具有更高的时效稳定性<sup>[110]</sup>。此外,他们还提出一种  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  薄膜与电极共烧结的方法,首先将 NiO 和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  混合粉末通过真空冷喷涂沉积在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上,然后将电极丝网印刷在薄膜表面,最后经烧结处理获得稳定的 NTCR 传感器。该方法只需要在 850 °C 的温度下进行一次烧结处理,就可获得与传统烧结陶瓷电阻率和热敏电阻常数  $B$  类似的机械稳定 NTCR 传感器<sup>[111]</sup>。

## 2.2 能源器件

真空冷喷涂工艺在能源领域的研究和应用一直被广泛关注,其可以在室温下制备陶瓷涂层,不需要昂贵的设备和高温烧结过程,在陶瓷薄膜制备方面与传统薄膜技术相比更有显著的优势,已经被广泛应用于多种能源器件的开发与制备,包括太阳能电池、燃料电池、二次电池、超级电容器以及其他能源器件。

### 2.2.1 太阳能电池

染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized solar cell, DSSC) 以其成本低、制造方便、形状灵活等优点受到广泛关注,被认为是一种将太阳能转化

为电能的低成本方法。纳米多孔  $\text{TiO}_2$  膜是 DSSC 的重要组成部分,同时也是染料分子的载体和电子传递途径。西安交通大学热喷涂实验室对  $\text{TiO}_2$  薄膜的微观结构和 DSSC 性能进行了研究。他们直接采用 25 nm 的  $\text{TiO}_2$  粉末在导电玻璃 (Fluorine doped tin oxide, FTO) 上制备了多孔  $\text{TiO}_2$  涂层,组装的 DSSC 具有 7.3 mA/cm<sup>2</sup> 的短路电流密度和 2.4% 的光转换效率,在 450 °C 的温度下处理 30 min,可以使电池的短路电流密度和光转换效率提高 2 倍<sup>[112]</sup>。在制备的涂层中存在大面积有效粒子和基材之间的结合,  $\text{TiO}_2$  涂层与 FTO 基体之间的良好结合有利于电子的传输<sup>[75]</sup>。通过调整多孔  $\text{TiO}_2$  涂层内部的孔隙结构,改善电解质在多孔  $\text{TiO}_2$  涂层的均匀渗透,可以提高 DSSC 的输出性能<sup>[113]</sup>。通过在  $\text{TiO}_2$  粉末中加入聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG) 制备复合薄膜,然后经过 450 °C 退火处理完全去除薄膜中的 PEG,得到了 41% 孔隙率的  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜,由多孔薄膜组装的 DSSC 短路电流密度可达 145 A/m<sup>2</sup>,光转换效率为 7.1%<sup>[92]</sup>。

Cho 等<sup>[70]</sup> 在 FTO 基体上制备 0.5 μm 厚的  $\text{TiO}_2$  致密层,之后通过优化小颗粒和大颗粒 (25 和 700 nm)  $\text{TiO}_2$  粉末混合比例和沉积条件,在致密层上生长出了适合染料分子吸附的多孔结构,在 450 °C 退火处理后,含有致密层的 DSSC 光转换效率为 4.22%,比未沉积致密层的 DSSC 光转换效率提高了 62%。Heo 等<sup>[114]</sup> 也在 FTO 基体上制造了均匀致密的  $\text{TiO}_2$  阻挡层,以防止电解质与 FTO 接触,从而提高 DSSC 的光转换效率,与不带阻挡层的 DSSC 相比,带阻挡层的 DSSC 光转换效率从 3.3% 提高到 5.6%。另外据报道, Sekisui 化学有限公司已经采用 ADM 工艺开发了一种转换效率超过 8% 的柔性染料敏化太阳能电池,并已经实现商业化<sup>[69]</sup>。

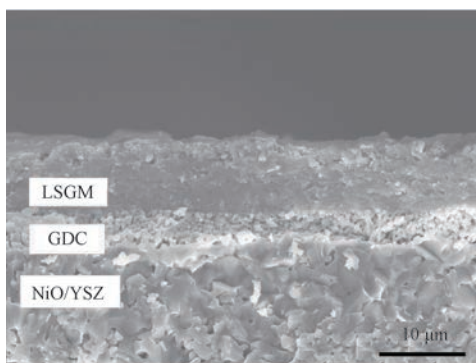
### 2.2.2 燃料电池

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 作为一种能量转换系统,由于其具有能量转换效率高、燃料灵活性强和污染排放低等优点,近年来备受关注。然而,SOFC 的高工作温度 (>1000 °C) 也会带来一些具有挑战性的问题,例如,电极和电解质的材料选择有限、电池制造和密封成本高。因此,降低 SOFC 的工作温

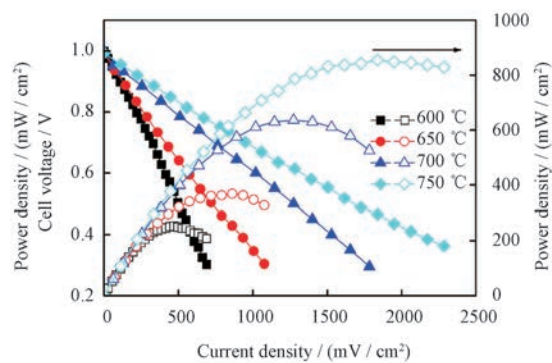
度具有重要意义,中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC, 600~800 °C)似乎是SOFC发展中的一个替代选择。降低工作温度会使陶瓷电解质离子(质子或氧离子)电导率下降,因而需要提高中温下电解质的离子电导率才可以获得高性能输出。因受特性所限,材料的电导率只能趋近于理论电导率并不能获得大幅度提升,降低电解质厚度被认为是一种易实现的降低电解质欧姆阻抗从而提升SOFC输出性能的方案。大多数传统涂层工艺缺乏满足致密电解质薄膜制备需求的能力,或者无法进行大面积电解质薄膜的制备,真空冷喷涂为致密电解质和多孔电极的制备提供了可能。

电解质是SOFC的关键组件,制备气密性良好、化学性质稳定的致密电解质是实现SOFC具有良好输出性能的前提。目前已有许多文献报道了真空冷喷涂在氧离子导体方面的研究,比如 $Y_2O_3$ 稳定的 $ZrO_2$ (YSZ)<sup>[115-116]</sup>、Sr和Mg掺杂的 $LaGaO_3$ (LSGM)<sup>[29,117-118]</sup>、Gd掺杂的 $CeO_2$ (GDC)<sup>[31]</sup>、Y掺杂的 $BaZrO_3$ (BZY)<sup>[119-121]</sup>等。Choi等<sup>[115]</sup>在多孔NiO-YSZ阳极上制备了

7.5  $\mu\text{m}$ 厚的致密YSZ薄膜。在空气中1000 °C退火后,YSZ膜并没有气体泄漏,而当退火处理温度超过1000 °C后,会增加YSZ薄膜的孔隙率,导致电解质膜发生气体泄漏,而在还原气氛中1200 °C温度下退火处理却无此现象。Wang等<sup>[29,117]</sup>通过采用两段沉积共烧结或预热气体的方法来降低LSGM电解质薄膜内气孔的存在,以提升SOFC的输出性能。通过制备双层LSGM,经过1200 °C共烧结获得5  $\mu\text{m}$ 厚的致密LSGM薄膜,组装的电池在750 °C时开路电压约为0.96 V,最大功率密度约为598  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。另外,随着真空冷喷涂运载气体温度的升高,颗粒的碰撞速度也随之增大,促进了颗粒的变形和破碎,从而增加了薄膜的致密性。与室温下沉积的LSGM薄膜相比,400 °C气体预热下沉积的LSGM薄膜的离子电导率增加了10倍以上,薄膜硬度也从4.7 GPa增加到10.5 GPa。其输出性能如图15b所示,在400 °C下沉积LSGM薄膜组装的电池在750 °C温度下具有约1.0 V的开路电压和855  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度,表现出了更好的输出性能。



(a) Fractured cross-sectional morphologies of LSGM



(b) Output performance of SOFC

图15 400 °C气体预热沉积在阳极基底上的LSGM薄膜的断面形貌和用其组装的SOFC的输出性能<sup>[29]</sup>

Fig. 15 Fractured cross-sectional morphologies of LSGM deposited on anode substrates by gas preheating at 400 °C and output performance of SOFC<sup>[29]</sup>

界面元素扩散也是SOFC在高温制备和使用过程中存在的问题之一,真空冷喷涂可以避免温度过高的陶瓷烧结过程,进而避免电解质和电极、电极和金属集流体在制备过程中发生界面反应或元素蒸发。另外,也可以在界面处构建致密阻挡层来阻挡界面反应,改善电解质与电极、电极与金属集流体之间的稳定性。近些年,多种材

料已经被用于制备界面阻挡层,比如 $(La, Sr)(Co, Fe)O_{3-\delta}$ (LSCF)<sup>[122]</sup>、 $(La, Sr)MnO_3$ (LSM)<sup>[123]</sup>、YSZ-LSM<sup>[124]</sup>、 $LaNiO_3$ <sup>[125]</sup>、GDC- $Gd_2O_3$ <sup>[126]</sup>等。Choi等<sup>[126]</sup>在YSZ电解质与LSCF-GDC复合阴极之间制备了一层GDC- $Gd_2O_3$ 致密阻挡层,有效防止了在界面处形成低电导率的 $SrZrO_3$ 和 $La_2Zr_2O_7$ 中间层。含缓冲层的电池在

750 °C 时的最大功率密度高达 1.74 W/cm<sup>2</sup>, 比使用常规工艺制备的含 GDC 缓冲层电池的功率密度高约 30%。此外, 在不锈钢集流层与电极之间制备致密阻挡层可以防止不锈钢中 Cr 元素在界面处富集形成低导电率的中间层<sup>[124, 127]</sup>。

SOFC 电极需要含有大量孔隙以保证工作气体可以穿过电极到达发生氧化/还原反应的三相界面处, 目前多种多孔电极材料涂层已实现低温制备, 如 LSCF<sup>[73, 128]</sup>、LSCF-GDC<sup>[118]</sup>、LSM-YSZ<sup>[72]</sup> 等。Choi 等<sup>[72]</sup> 制备了多孔 LSM-YSZ 复合阴极涂层, 涂层内部存在大量的 100~200 nm 孔隙, 孔隙率超过 40%, 其与 YSZ 电解质仍能保持良好的结合。

### 2.2.3 锂离子电池

锂离子电池已经给消费电子领域带来了革命性的进步, 近年来, 随着电动汽车领域的高速发展, 锂离子动力电池的市场需求不断扩大, 同时对储存容量需求和安全性要求也在不断提高。全固态锂离子电池采用不可燃的固体电解质替换液体电解液, 有望从根本上解决液态锂离子电池存在的安全问题和能量密度限制。真空冷喷涂作为一种固体薄膜制备技术, 在全固态电池开发方面也被广泛研究与应用。

为了替代传统的液态电解质, 固态电解质需要具备高离子电导率、低界面阻抗、致密无孔、化学性质稳定并具有足够的机械稳定性等特征。但由于固态电解质的离子传导能力要低于液态电解质, 这就需要将固态电解质制备成低至几微米厚的薄膜, 才可以达到与传统液态电解质相近的内部阻抗。已经证实, 真空冷喷涂可以用于多种电解质致密薄膜的制备, 比如: 磷酸盐电解质如 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP)<sup>[129]</sup>、Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP)<sup>[130]</sup>、石榴石结构电解质如 Ta 或 Al 掺杂的 LLZ (LLZT<sup>[131]</sup>、ALLZT<sup>[132]</sup>), 钛酸盐电解质如 Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> (LLT)<sup>[133]</sup> 等。尽管制备的电解质薄膜成分和相结构与原始粉体相同, 根据真空冷喷涂沉积机理可知, 在沉积过程中会发生颗粒破碎变形, 形成纳米结构薄膜, 内部还存在残余应力, 这会导致电解质薄膜的电导率下降。通过几百度温度下的热处理, 就可以使薄膜电导率得到恢复。与传统陶瓷薄膜工艺中超过 1000 °C 的高温处理相比, 真空冷喷涂在抑制元素

挥发、材料分解和界面扩散反应方面具有显著的优势。

为了提高固态锂电池的能量密度, 负极材料的开发也至关重要。一些团队也采用真空冷喷涂工艺成功制备了多种负极材料, 比如: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO)<sup>[130]</sup>、单质 Si<sup>[134]</sup>、包覆 Si<sup>[135-139]</sup> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[140]</sup> 等。大多数研究重点都放在 Si 以及包覆 Si 上, Si 表面包覆其他材料可以改善负极的稳定性和容量, 尤其是采用 Ni-P 包覆 Si 制备的负极, 在 1000 个充放电循环后仍具有 790 mAh/g 的比容量<sup>[137]</sup>。金属 Li 作为使全固态电池获得更高比容量的理想负极材料得到更多的关注, 因而, 近些年没有再看到真空冷喷涂在固态电池负极制备方面的研究或报道了。

真空冷喷涂不需要添加粘合剂就可以实现正极颗粒间的紧密连接, 多种全固态电池正极涂层也得到了研究, 如: LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (NMC)<sup>[141-142]</sup>、LiFePO<sub>4</sub> (LFP)<sup>[143-144]</sup>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[145]</sup>、和 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (LVO)<sup>[146]</sup>。真空冷喷涂制备的正极涂层颗粒结构的变化, 如晶粒细化、破碎变形, 会导致正极涂层电化学性能下降, 而对涂层进行退火处理又可能发生界面反应, 因此需要通过参数调整来避免正极材料性能的变化。添加导电电解质是一种提升正极涂层性能的可行方案。Kato 等<sup>[90]</sup> 将 LATP 电解质掺入到 NMC 三元正极材料中, 在 LLZ 电解质上制备了 16 μm 厚的复合正极涂层, 涂层孔隙率只有 0.15%, 并采用金属 Li 作为负极组装了全固态电池。在 100 °C 下采用 1/10 C 速率进行 90 个循环的充放电测试, 容量保持率为 99.97%/循环, 在 1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 测得电池的比容量为 60 mAh/g。Inada 等<sup>[146]</sup> 采用制备的 LVO 正极电极组装成 LVO/LLZT/Li 全固态电池, 在 50 和 100 °C 下测得比容量分别为 100 和 290 mAh/g。

### 2.2.4 超级电容器

超级电容器又称超级电容, 因其较高功率密度、快速充放电速率和较长充放电周期, 具有补充或替代电池在储能领域应用的潜力, 是一种极具发展前景的储能器件。超级电容器有两种典型类型: 电双层电容器 (Electric double layer capacitor, EDLC) 和赝电容。EDLC 通过在电极表面离子吸附/解吸的方式储存能量, 主要采用活

性炭、碳纳米管、石墨烯等比表面积大、导电性好的碳材料; 赝电容通过快速可逆的表面氧化还原反应来储存能量, 典型的材料包括过渡金属氧化物、氢氧化物和导电聚合物<sup>[147]</sup>。

近几年韩国蔚山大学的 Chun 团队尝试了真空冷喷涂在超级电容器制备方面的研究。他们在不锈钢基体上制备了多层石墨纳米薄片薄膜, 和  $H_3PO_4$ -PVA 凝胶电解质组装成超级电容器, 结果表明其具有与其他研究结果相当的面积电容, 经过 5000 次充放电循环后仍具有 95% 的库伦效率, 表现出良好的稳定性<sup>[148]</sup>。将质量分数为 15% 的  $MoS_2$  粉末添加到石墨粉末中, 可以获得具有高表面积和优异导电性的复合导电涂层, 其制备的超级电容器在 2 mV/s 的扫描速率下具有 5.1 mF/cm<sup>2</sup> 的性能, 10000 次充放电循环后仍具有良好的循环稳定性和较低的内阻<sup>[149]</sup>。

$Ni(OH)_2$  因其层间距大、氧化还原活性好、成本低、环境友好并具有较高的理论容量等特点, 是一种有前景的赝电容候选材料。将微米级的  $Ni(OH)_2$  粉末直接沉积在超级电容器用的泡沫 Ni 上, 通过恒电流法测得比电容为 2377 F/g (2 mV/s 的扫描速率), 通过恒电流充放电测得比电容为 2092 F/g (1 A/g 的电流密度), 在 3000 次充放电循环中具有良好的循环稳定性, 电容保持率为 83%<sup>[150]</sup>。最近, Mohammed 等<sup>[88]</sup> 制备了  $Ni(OH)_2$ -石墨烯混合物 (NGH) 作为阳极材料和还原氧化石墨烯 (Reduced graphene oxide, rGO) 作为阴极材料的混合超级电容器, 进一步提高了超级电容器的性能。NGH 电极在 1 A/g 电流密度下的比电容提升到了 3408 F/g, NGH/rGO 混合超级电容器在 0~1.6 V 高电势 1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下表现出了 180 F/g 的比电容, 以及 64 Wh/kg @ 411 W/kg 和 20 Wh/kg @ 8230 W/kg 的能量密度。

### 2.2.5 其他能源器件

除了上述能源器件之外, 微能量的收集受到越来越多的关注, 比如振动能量收集装置和热电发电机。真空冷喷涂制备的压电系统具有较低的成本、紧凑的设计以及实现可穿戴的潜力, 在振动能量收集方面具有显著的优势<sup>[151]</sup>。许多研究团队已经开发出了可以从周围振动能量中收集电能的柔性压电能量收集器。Hwang 等<sup>[41]</sup> 开发了一种高性能柔性振动式能量收集装置, 如图

16 所示, 通过真空冷喷涂在蓝宝石基体上制备厚度为 7 μm 的锆钛酸铅 ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , PZT) 薄膜, 然后用无机激光剥离 (Inorganic-based laser lift-off, ILLO) 工艺将其从基体上转移到柔性聚合物膜上, 制备出柔性能量收集器。收集的电能可以直接点亮 208 个蓝色 LED, 并可为超级电容器进行充电。通过集成 PZT 能量收集器、整流/存储元件、温度感应处理器和无线射频发射器, 构建了自供电的无线温度传感器节点。在整流和存储阶段, 柔性能量收集器的交流输出被转换为直流信号, 大约 45 min 可以将 1 mF 电容器充电至 4.3 V。他们还采用相同的工艺装配了无铅  $LiNbO_3$  掺杂的 ( $K, Na$ )  $NbO_3$  (KNN) 压电陶瓷薄膜弹性能量收集器。该收集器具有良好的生物相容性, 将其植入猪的胸部, 通过心跳运动产生高达 5 V 和 700 nA 的电力<sup>[152]</sup>。

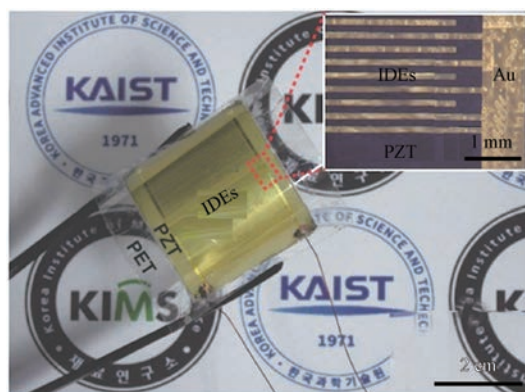


图 16 柔性 PZT 能量收集器<sup>[41]</sup>

Fig. 16 Flexible PZT harvester<sup>[41]</sup>

此外, Kuo 等<sup>[153]</sup> 报道了用于振动能量收集的双压电晶片微机电系统发生器, 通过在不锈钢基体的两侧制备 PZT 厚膜层而形成悬臂梁结构, 从环境中吸收振动能量并将其转换为有用的电能, 在 143.4 Hz 的激励频率和 1.5 g 的激励加速度下最大输出功率为 423 μW。

热电发电机 (Thermoelectric generator, TEG) 可以将热差转换成电能, 帮助将来自不同过程的多余热量转化为电能。柔性 TEG 可以用于自供电的便携式电子系统, 如可穿戴电子设备、生物传感器和自主机器人。Song 等<sup>[154]</sup> 使用  $TiO_2$ 、Sb 和 Te 混合粉末制备了柔性 TEG, 当温差为 20 K 时, 产生了 48.91 mV 的电压, 最大输出功率为 0.18 W。Baba 等<sup>[155]</sup> 也实现了在聚对苯二甲酸

乙二酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 基体上制备厚  $200\ \mu\text{m}$  ( $\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}$ ) $_2\text{Te}_3$  (BST) 热电涂层, 在温差为  $34\ \text{K}$  时, BST/PET 热电模块的最高功率高于  $54\ \mu\text{W}$ 。

### 2.3 MEMS 驱动器件

压电陶瓷除了可以用于上节能源器件提到的振动式能量收集器实现将机械能转化为电能外, 也可以通过加电压实现将电能转化为机械能, 实现器件的驱动, 尤其在 MEMS 器件集成与应用领域具有广泛的应用前景。目前文献主要报道了真空冷喷涂在 MEMS 驱动器件制备方面的两种应用方向, 一是光学扫描器, 二是超声换能器。

Akedo 团队<sup>[156-157]</sup>将 PZT 压电材料沉积在硅片基体上, 并在  $600\ ^\circ\text{C}$  退火  $1\ \text{h}$ , 制造了一种高性能的光学微扫描器, 结构如图 17 所示。在  $35\ \text{V}$  的驱动电压和  $33\ \text{kHz}$  的共振频率下, 可实现  $26^\circ$  的扫描角。之后在不锈钢基体上制备了 PZT 膜, 扫描角度可达  $41^\circ$ <sup>[158]</sup>。进而可以通过调整反射镜的尺寸和铰链的长度轻松地调整光学微扫描器的扫描频率和角度。

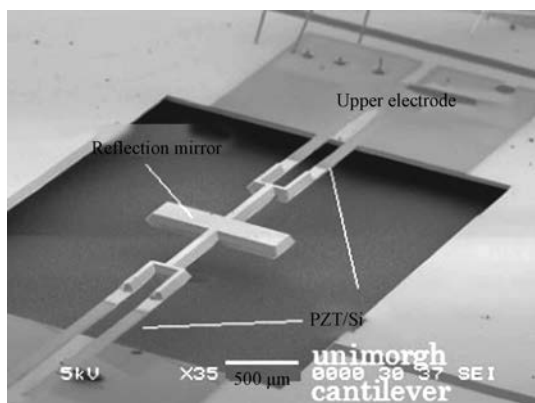


图 17 硅基 MEMS 光学扫描仪<sup>[156]</sup>

Fig. 17 Si-based MEMS optical scanner<sup>[156]</sup>

超声换能器是压电驱动器的另一个应用方向, 压电微超声换能器因其体积小、功耗低以及与传感器集成简单, 是便携式医疗诊断系统、血管内超声系统和超声照相机的理想设备。在 Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt 基体上沉积了  $8\ \mu\text{m}$  厚的 PZT 膜, 并在  $600\ ^\circ\text{C}$  下进行热处理, 以获得足够的压电性能。制备的超声换能器具有  $1.05\%$  的耦合系数, 在  $300\ \text{kHz}$  的谐振频率下, 仅  $5\ \text{V}$  的驱动电压就可实现  $0.8\ \mu\text{m}$  的位移<sup>[159]</sup>。

## 2.4 在其他方面的应用

### 2.4.1 表面防护

真空冷喷涂制备的陶瓷薄膜具有高致密性和高硬度的特点。钝化陶瓷 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等) 因其具有高硬度、良好的温度和化学稳定性, 已被用作防止基体材料磨损、腐蚀或因高温影响而发生降解的涂层。此外, 通过对表面结构调控, 也可制备具有疏水性能的涂层。

等离子体刻蚀是一种高度腐蚀的现象, 经常用于半导体制造中。然而, 来自刻蚀装置腔室部件的等离子体侵蚀颗粒, 降低了半导体器件的成品率。制备具有优异的耐等离子体侵蚀的薄膜可以减少等离子体刻蚀设备中的侵蚀颗粒, 有助于制造高集成度的半导体器件。与常规使用的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料相比, 稀土氧化物真空冷喷薄膜具有较低的 Ar 等离子体侵蚀速率, 并且具有较高的电击穿强度<sup>[160]</sup>。如图 18 所示, 在 F 等离子体照射下, 具有高密度和纳米晶体结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜具有较低的等离子体侵蚀速率, 其被均匀且平滑地侵蚀, 不会产生大的侵蚀颗粒<sup>[161]</sup>。通过对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  原始粉末进行适当的热处理, 可提高  $\text{Y}_2\text{O}_3$  涂层致密化程度和硬度, 涂层的硬度和抗等离子体侵蚀性能具有很强的正线性关系, 因此抗等离子体侵蚀性能随之提高<sup>[162-163]</sup>。此外, Choi 等<sup>[164]</sup>在石英基体上制备了耐等离子体的致密  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  涂层, 暴露于 F 等离子体之后, 该涂层具有比石英更低的等离子体侵蚀速率, 且由于是均匀侵蚀而减少了污染物颗粒的形成。

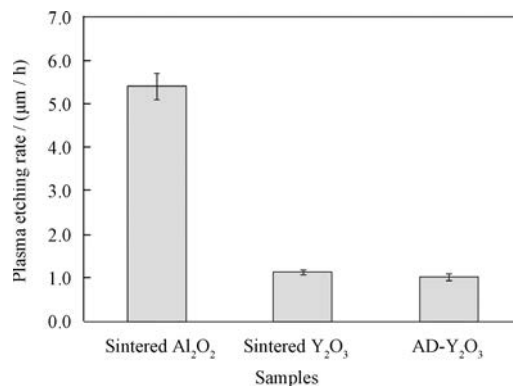


图 18 烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、烧结  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和 AD- $\text{Y}_2\text{O}_3$  的等离子体刻蚀速率<sup>[161]</sup>

Fig. 18 Plasma etching rate of sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sintered  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and AD- $\text{Y}_2\text{O}_3$  films<sup>[161]</sup>

近年来也可以看到真空冷喷涂在热保护涂层方面的报道。Piechowiak 等<sup>[78]</sup>和 Henon 等<sup>[165]</sup>制备了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX 相涂层,这种材料在高温下具有出色的抗热冲击性能,并具有良好的化学稳定性和机械性能。Tanaka 等<sup>[101]</sup>尝试采用由  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成的周期性分层结构作为具有热能反射功能的环境阻挡涂层,来阻止 SiC 材料在高温燃烧气体环境中的氧化和挥发。最近, Shibuya 等<sup>[167]</sup>在 Si 基体上制备了莫来石作为环境阻挡涂层,在 1573 K 下热暴露 10 h 之后,发现莫来石涂层中的 Al 向涂层表面扩散,而 Si 从 Si 基体向涂层内进行扩散。

由于玻璃具有亲水性和亲油性,玻璃表面很容易受到指纹、汗水、油和化妆品的污染。为了提高玻璃表面的抗污特性,可以利用真空冷喷涂制备复合结构涂层的特点,制备具有高可见光透光率、高疏水性和高疏油性的表面。Lee 等<sup>[168]</sup>在玻璃基体上制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基纳米金刚石(Nanodiamond, ND)复合涂层,测试结果显示复合涂层具有 80% 的可见光透光率和  $109^\circ$  的水接触角,并具有更高的耐磨性。Cho 等<sup>[169]</sup>制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)复合涂层,当 PTFE 含量为 0.1 wt.% 时,涂层表面和内部的缺陷被添加的 PTFE 颗粒填充,制备的复合涂层具有较低的表面粗糙度(56 nm),水接触角达到了  $111^\circ$ ,透光率超过 75%。Wang 等<sup>[170]</sup>采用油酸修饰  $\text{TiO}_2$  粉末,制备了超疏水  $\text{TiO}_2$ -油酸纳米复合涂层,通过调节油酸与  $\text{TiO}_2$  的摩尔比,可以很好地调节涂层的润湿性,当油酸与  $\text{TiO}_2$  的摩尔比为 1:10 时,得到的复合涂层表面静水接触角高达  $151.2^\circ$ ,滑动角低至  $1.2^\circ$ ,特别是制备的超疏水纳米涂层在强磨损后仍能保持其超疏水性。Li 等<sup>[82]</sup>采用亚微米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末和纳米  $\text{SiO}_2$  气凝胶的混合粉末,制备出表面有大量亚微米级凸状沉积颗粒的透明超疏水涂层。如图 19 所示,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末与  $\text{SiO}_2$  气凝胶质量比为 3:1 时,复合涂层可见光范围内的透光率超过 80%,其表面静水接触角高达  $153.8^\circ$ ,滑动角低于  $2^\circ$ ,即使用酒精浸泡或超声波清洗后,涂层仍然保持超疏水性和良好的透光性。

真空冷喷涂在耐磨和防腐应用方面也有所报道。Seto 等<sup>[171]</sup>实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在铝轧辊上的制

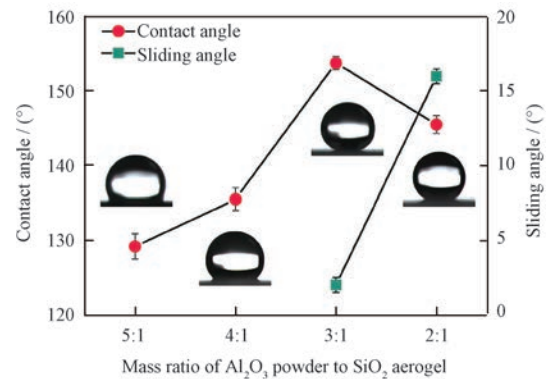


图 19  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末与  $\text{SiO}_2$  气凝胶以不同质量比混合沉积的涂层表面的水接触角和滑动角<sup>[82]</sup>

Fig. 19 Water contact angle and sliding angle of coating surface deposited by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{SiO}_2$  aerogel mixed at different mass ratios<sup>[82]</sup>

备,与裸露的铝基体以及镀铬的铝基体相比,制备有厚度为  $5\ \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的样品显示出优异的耐磨性和化学稳定性。另外,韩国首尔大学的 Ryu 等<sup>[172-174]</sup>尝试在 AZ31 镁合金、AA7075-T651 铝合金基体上制备 YSZ 或  $\text{TiO}_2$  致密涂层,并对其耐腐蚀性能进行了测试,结果表明在基体上制备致密陶瓷涂层后其耐腐蚀性能均得到了提升。

#### 2.4.2 生物涂层

生物陶瓷因具有良好的生物相容性以及与人类牙齿和骨骼在结构和化学上的相似性,常被用于牙科或骨科金属生物材料植入物的表面防护,用以防止金属植入物在使用中发生的腐蚀或磨损而造成的金属离子或有毒粒子扩散,这些离子或粒子会对细胞和骨骼组织产生有害影响。虽然等离子喷涂<sup>[175-176]</sup>、电泳沉积<sup>[177]</sup>、浸渍涂层<sup>[178]</sup>等工艺已经用于生物陶瓷涂层的制备,但采用这些方法制备的生物涂层存在相变、易脱附和高孔隙率等缺点。通过真空冷喷涂技术,可以无需任何热处理在室温下制备致密的生物陶瓷涂层。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是人体骨骼的主要矿物成分,合成羟基磷灰石具有良好的生物相容性和生物活性,可以用作金属植入物的表面防护涂层。Hahn 等<sup>[179]</sup>研究了结晶度对 HA 涂层生物相容性的影响。在 Ti 基体上制备了密度为理论密度 98.5% 的致密 HA 涂层,其与 Ti 基体之间的拉伸强度达到了 30.5 MPa。在  $400\ ^\circ\text{C}$



下加热 1 h, 涂层的平均晶粒尺寸由处理前的 16.2 nm 增加到 29.3 nm, 涂层内的非晶相消失, 显著提高了涂层表面碱性磷酸酶 (Alkaline phosphatase, ALP) 的活性。采用 F 掺杂 HA 粉末制备的涂层与 Ti 基体之间具有更高的结合强度, 高达 38 MPa, 并且具有比 HA 更高的 ALP 活性<sup>[180]</sup>。他们还通过将 HA 与  $\beta$ -磷酸三钙 ( $\beta$ -Tricalcium phosphate,  $\beta$ -TCP) 混合改善了涂层的生物性能和细胞相容性<sup>[181]</sup>。

Li 等<sup>[182]</sup>也报道了新型羟基磷灰石-纳米钻石/骨形成蛋白 (HA-ND/BMP2) 复合涂层, ND 和 BMP2 的存在明显促进了成骨细胞的行为, 促进了细胞的粘附和增殖, 不同涂层上的成骨细胞培养结果如图 20 所示。另外, 他们还合成了羟基磷灰石-硫酸庆大霉素 (Hydroxyapatite-gentamycin sulfate, HA-GS) 复合粉末, 并在 Ti 基体上制备了复合涂层, HA-GS 复合涂层具有良好的生物相容性, 并显示出长期的抗菌能力<sup>[183]</sup>。

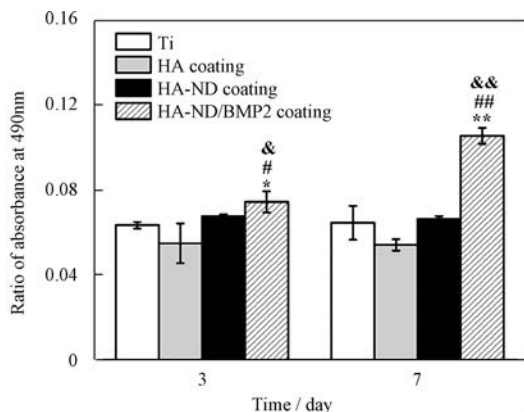


图 20 Ti 基底、HA 涂层、HA-ND 涂层和 HA-ND/BMP2 涂层表面培养的成骨细胞存活率<sup>[182]</sup>

Fig. 20 Cell viability of osteoblasts cultured on surfaces of Ti substrate, HA coating, HA-ND coating, and HA-ND/BMP2 coating<sup>[182]</sup>

除 HA 生物涂层外, 还可以看到采用真空冷喷涂制备钙磷石<sup>[184-185]</sup>、生物玻璃<sup>[186]</sup>以及骨源性 HA<sup>[187]</sup>等生物涂层的报道。Seo 等<sup>[187]</sup>在  $Ti_6Al_4V$  基体上分别制备了均匀致密透明的牛骨、骨灰和工业级 HA 涂层, 经热处理后涂层内结晶度和 Ca/P 比值保持不变, 所有涂层均在液体环境中表现稳定, 具有良好的抗溶解性, 骨源性 HA 也可以被广泛应用于生物医学植入物中。

ZrO<sub>2</sub> 具有较高的强度、韧性和耐磨性, 作为牙科植入物具有许多优点。Cho 等<sup>[188]</sup>制备了 ZrO<sub>2</sub> 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂的涂层, 其成骨反应可与钛的成骨反应相媲美。之后还研究了 HA 包覆 ZrO<sub>2</sub> 粉末制备的复合涂层的体外成骨潜力, 结果表示成骨前附着在 Ti 基体和 HA-ZrO<sub>2</sub> 涂层表面上的细胞数量没有显著差异, 由此可见, HA 提高了复合涂层表面的质量, 有利于成骨反应的进行<sup>[189]</sup>。

### 2.4.3 金属涂层

真空冷喷涂除了可以制备陶瓷涂层之外, 也可以实现室温制备金属涂层, 比如 Ni、Ag、Cu 等易沉积金属。Jung 等<sup>[190-191]</sup>尝试了制备 Ni 金属线, 发现随着喷涂距离的增加, Ni 金属线厚度降低而宽度增大, 制备的 Ni 线电阻率为  $1.83 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ , 这与块材 Ni 的电阻率值 ( $6.9 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ) 接近。Kim 等<sup>[192]</sup>分别在玻璃和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体上制备了 Ag 涂层, 基体的硬度和表面粗糙度影响了 Ag 涂层的沉积, 玻璃基体表面平整, Ag 涂层发生脱离, 而在表面粗糙的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体上涂层与基体结合良好。热处理可以增强 Ag 颗粒间的连通性, 降低沉积 Ag 涂层的电阻率, 电阻率变化如图 21 所示。沉积的 Ag 涂层的电阻率约是块材 Ag 电阻率的 8~10 倍, 退火后可以下降至块材 Ag 电阻率的 2~3 倍。

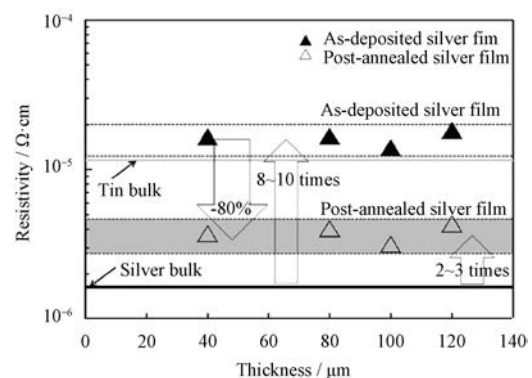


图 21 Ag 涂层退火前后电阻率对比<sup>[192]</sup>

Fig. 21 Comparison of resistivity of as-deposited and post-annealed silver films<sup>[192]</sup>

Cu 作为一种易沉积的金属材料, 也被用于实现表面金属化。Lee 等<sup>[193]</sup>研究了基体粗糙度对 Cu 涂层的电阻率、粘结强度和表面粗糙度的影响, 结果表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体与 Cu 颗粒之间的

结合主要取决于 Cu 颗粒的塑性变形和机械锁合,粗糙的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体比光滑的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体具有更高的结合强度。Cu 涂层中  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  氧化物的生成会使涂层的电阻率升高,Cu 涂层的电阻率在  $9.2\sim 12.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,是块材 Cu 电阻率的 5~7 倍。Cu 颗粒的大小也会影响沉积速率和涂层质量,相较于粒径大于  $5 \mu\text{m}$  的 Cu 粉,采用粒径为  $\Phi 2 \mu\text{m}$  的铜粉具有更高的沉积速率 ( $1.52\pm 0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ ) 和更低的电阻率 ( $9.5\pm 0.4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>[194]</sup>。

真空冷喷涂工艺制备陶瓷-金属复合涂层来提高无源器件的性能也得到了应用。采用  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cu}$ <sup>[84]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}$ <sup>[83]</sup> 陶瓷-金属复合涂层的电阻器表现出了优异的近零温度系数电阻和高粘接强度。此外,由铁电陶瓷和金属(如 Ag 和 Ni)组成的复合涂层改善了其介电常数等电学性能,并实现了铁电器件的低频操作<sup>[195]</sup>。

### 3 结语与展望

综上所述,真空冷喷涂技术具有材料适用范围广泛、成分不易发生变化、可直接快速制备复合材料以及多种结构涂层的优势。作为一个先进的薄膜或涂层制备工艺,在制备复杂结构薄膜或涂层方面发挥着巨大的作用。经过二十多年的发展,已经实现了多种陶瓷涂层、金属涂层、聚合物涂层以及复合材料涂层的快速低温制备,目前已被广泛应用于表面防护(致密涂层)、传感器(致密或多孔结构)、能源器件(致密电解质、致密或多孔电极)以及 MEMS 器件等众多领域。

日、韩、德、美等发达国家十分重视真空冷喷涂的科学研究和应用开发,已经在电子、汽车、可穿戴设备等领域推广使用。目前正逐步向工业应用迈进,日本 ToTo 公司于 2007 年已实现了真空冷喷涂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  涂层作为等离子腐蚀防护层的商业化。虽然国内的研究起步较早,在基础研究方面不落后于发达国家,但在技术关注度和应用推广方面仍然存在较大差距。面向未来,应该加强真空冷喷涂技术研究,推动真空冷喷涂技术的推广与应用。

结合国内外研究现状,作者认为以下研究方向值得重点关注:

(1) 深入研究真空冷喷涂陶瓷颗粒结合机理。

先前研究已证实在真空冷喷涂制备陶瓷涂层的过程中,陶瓷颗粒发生颗粒破碎和塑性变形,加上后续颗粒的夯实作用实现陶瓷涂层的累加沉积。然而,颗粒间的相互作用机制和可能会发生的化学反应尚不明确。虽然目前已有研究观察到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与 Cu 基体间存在 Cu-O 化学键,为理解结合机理提供依据,但为了更清晰地理解真空冷喷涂颗粒结合机理,仍需要进行系统性的颗粒界面反应研究。

(2) 提高真空冷喷涂粉末沉积效率。

真空冷喷涂技术近些年正逐步向工业应用迈进,而低的粉末沉积效率( $<5\%$ )已成为亟需解决的关键问题之一。到目前为止,国内外还未对如何提高真空冷喷涂粉末沉积效率进行系统性研究。在喷涂过程中适当引入热源比如等离子或激光,可以改善颗粒状态,不仅有利于颗粒间的结合,实现更多颗粒的有效沉积,同时也可提升涂层性能,实现高沉积效率、高质量涂层的直接制备。另外,高粉末沉积效率对粉末原料的要求也值得探讨,未来也有望通过对粉末粒度分布和分散状态进行调控来实现真空冷喷涂高沉积效率。

(3) 提高真空冷喷涂涂层性能。

由于真空冷喷涂涂层的纳米晶结构存在大量的晶格缺陷,使得涂层的介电常数和电导率等电学性能相比烧结块材降低几个数量级。虽然通过远低于陶瓷烧结温度的低温退火处理可以使涂层性能恢复到可接受范围之内,但仍然限制着真空冷喷涂技术在一些含有如塑料等温度敏感型材料器件上的使用。激光作为一种高指向性的高能量束工具,可以实现针对真空冷喷涂层的在线或后续热处理,有望降低热处理对温度敏感材料的影响,实现温度敏感型材料上高性能涂层的制备。

### 参考文献

- [1] LUGINBUHL P, RACINE G-A, LERCH P, et al. Piezoelectric cantilever beams actuated by PZT sol-gel thin film[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1996, 54(1): 530-535.
- [2] BARROW D A, PETROFF T E, SAYER M. Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0-3 composite

- [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76-77: 113-118.
- [3] NAIQING Z, KENING S, DERUI Z, et al. Study on properties of LSGM electrolyte made by tape casting method and applications in SOFC [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(1, Supplement 1): 90-92.
- [4] LIU T, WANG Y, ZHANG Y, et al. Steam electrolysis in a solid oxide electrolysis cell fabricated by the phase-inversion tape casting method [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 61: 106-109.
- [5] LEE B Y, CHEON C I, KIM J S, et al. Low temperature firing of PZT thick films prepared by screen printing method [J]. *Materials Letters*, 2002, 56(4): 518-521.
- [6] LEE H-B, YANG H J, WE J H, et al. Thin-film thermoelectric module for power generator applications using a screen-printing method [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5): 615-619.
- [7] OKADA M, TOMINAGA K, ARAKI T, et al. Metalorganic chemical vapor deposition of c-axis oriented PZT thin films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(4R): 718.
- [8] MENG G, SONG H, DONG Q, et al. Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1): 29-34.
- [9] NAGATA A, OKAYAMA H. Characterization of solid oxide fuel cell device having a three-layer film structure grown by RF magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2002, 66(3): 523-529.
- [10] TSUCHIYA K, KITAGAWA T, NAKAMACHI E. Development of RF magnetron sputtering method to fabricate PZT thin film actuator [J]. *Precision Engineering*, 2003, 27(3): 258-264.
- [11] HORWITZ J S, GRABOWSKI K S, CHRISEY D B, et al. In situ deposition of epitaxial  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$  thin films by pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 59(13): 1565-1567.
- [12] SUN X W, KWOK H S. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(1): 408-411.
- [13] OIKAWA M, TODA K. Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films by an electron beam evaporation technique [J]. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, 1976, 29(8): 491-492.
- [14] NING T H. Electron trapping in  $\text{SiO}_2$  due to electron beam deposition of aluminum [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(7): 4077-4082.
- [15] NAKANISHI Y, MIYAKE A, KOMINAMI H, et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 142(1): 233-236.
- [16] OHBA Y, MIYAUCHI M, TSURUMI T, et al. Analysis of bending displacement of lead zirconate titanate thin film synthesized by hydrothermal method [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32(9S): 4095.
- [17] SHIMOMURA K, TSURUMI T, OHBA Y, et al. Preparation of lead zirconate titanate thin film by hydrothermal method [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, 30(9S): 2174.
- [18] KASHU S, FUCHITA E, MANABE T, et al. Deposition of ultra fine particles using a gas jet [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1984, 23(12A): L910.
- [19] AKEDO J, ICHIKI M, KIKUCHI K, et al. Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1998, 69(1): 106-112.
- [20] AKEDO J, LEBEDEV M. Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$ ) thick films deposited by aerosol deposition method [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(Part 1, No. 9B): 5397-5401.
- [21] AKEDO J. Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(2): 181-198.
- [22] CAO F, PARK H, BAE G, et al. Microstructure evolution of titanium nitride film during vacuum kinetic spraying [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(1): 40-43.
- [23] PARK H, KIM J, LEE S B, et al. Correlation of fracture mode transition of ceramic particle with critical velocity for successful deposition in vacuum kinetic spraying process [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(3): 327-339.
- [24] KIM M S, CHUN D M, CHOI J O, et al. Room temperature deposition of  $\text{TiO}_2$  using nano particle deposition system (NPDS): Application to dye-sensitized solar cell (DSSC) [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2011, 12(4): 749-752.
- [25] CHUN D M, CHOI J O, LEE C S, et al. Effect of stand-off distance for cold gas spraying of fine ceramic particles under low vacuum and room temperature using nano-particle deposition system (NPDS) [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(8-9): 2125-2132.
- [26] SCHUBERT M, HANFT D, NAZARENUS T, et al. Powder aerosol deposition method - novel applications in the field of sensing and energy technology [J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(5): 1930005.
- [27] EXNER J, NAZARENUS T, HANFT D, et al. What happens during thermal post-treatment of powder aerosol deposited functional ceramic films: Explanations based on an experiment-enhanced literature survey [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): 1908104.
- [28] MA K, LI C J, LI C X. Narrow and thin copper linear pattern deposited by vacuum cold spraying and deposition behavior simulation [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020.
- [29] WANG L S, LI C X, MA K, et al.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  electrolytes prepared by vacuum cold spray under heated gas for improved performance of SOFCs [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13773-13781.
- [30] KIM J, KWON H, PARK H, et al. Microstructural features affecting optical properties of vacuum kinetic sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 9: 114-123.
- [31] BAE H, CHOI J, CHOI G M. Electrical conductivity of Gd-

- doped ceria film fabricated by aerosol deposition method[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 236: 16–21.
- [32] KIM E S, LIANG J G, WANG C, et al. Inter-digital capacitors with aerosol-deposited high-K dielectric layer for highest capacitance value in capacitive super-sensing applications[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1–9.
- [33] NAM S-M, MORI N, KAKEMOTO H, et al. Alumina thick films as integral substrates using aerosol deposition method[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(8A): 5414–5418.
- [34] JOHNSON S D, KUB F J, JR C R E. ZnS/diamond composite coatings for infrared transmission applications formed by the aerosol deposition method[C]. *Window and Dome Technologies and Materials XIII International Society for Optics and Photonics*, 2013, 8708: 87080T.
- [35] KIM H, YANG S, PAWAR R C, et al. Role of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the dry deposition of NiO micro-sized particles at room temperature[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5937–5944.
- [36] PARK S I, KIM S, CHOI J O, et al. Low-cost fabrication of WO<sub>3</sub> films using a room temperature and low-vacuum air-spray based deposition system for inorganic electrochromic device applications[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 589: 412–418.
- [37] HANFT D, GLOSSE P, DENNELER S, et al. The aerosol deposition method: A modified aerosol generation unit to improve coating quality[J]. *Materials*, 2018, 11(9): 1572.
- [38] PARK J H, PARK D S, HAHN B D, et al. Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of alpha-alumina films deposited by granule spray in vacuum[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3584–3590.
- [39] PALNEEDI H, MAURYA D, GENG L D, et al. Enhanced self-biased magnetoelectric coupling in laser-annealed Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thick film deposited on Ni foil[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11018–11025.
- [40] KIM Y, AHN C W, CHOI J J, et al. Next generation ceramic substrate fabricated at room temperature[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 6637.
- [41] HWANG G T, ANNAPUREDDY V, HAN J H, et al. Self-powered wireless sensor node enabled by an aerosol-deposited PZT flexible energy harvester[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(13): 1600237.
- [42] LEE M W, PARK J J, KIM D Y, et al. Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2011, 42(11): 771–780.
- [43] LI C, SINGH N, ANDREWS A, et al. Mass, momentum, and energy transfer in supersonic aerosol deposition processes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 129: 1161–1171.
- [44] SAKAI S, TANIMOTO H, MIZUBAYASHI H. Mechanical behavior of high-density nanocrystalline gold prepared by gas deposition method[J]. *Acta Materialia*, 1998, 47(1): 211–217.
- [45] REYES L F, SAUKKO S, HOEL A, et al. Structure engineering of WO<sub>3</sub> nanoparticles for porous film applications by advanced reactive gas deposition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1415–1419.
- [46] RAO N P, TYMIAK N, BLUM J, et al. Hypersonic plasma particle deposition of nanostructured silicon and silicon carbide[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29(5): 707–720.
- [47] HAFIZ J, WANG X, MUKHERJEE R, et al. Hypersonic plasma particle deposition of Si-Ti-N nanostructured coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188: 364–370.
- [48] YAMADA I, MATSUO J, TOYODA N, et al. Materials processing by gas cluster ion beams[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, 34(6): 231–295.
- [49] NAKATSU O, MATSUO J, OMOTO K, et al. Titanium-dioxide film formation using gas cluster ion beam assisted deposition technique[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003, 206: 866–869.
- [50] ASSADI H, GÄRTNER F, STOLTENHOFF T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(15): 4379–4394.
- [51] CHAMPAGNE V K, HELFRITCH D, LEYMAN P, et al. Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(3): 330–334.
- [52] NIKBAKHT R, SEYEDEIN S H, KHEIRANDISH S, et al. Asymmetrical bonding in cold spraying of dissimilar materials[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 621–632.
- [53] LI W, YANG K, ZHANG D, et al. Interface behavior of particles upon impacting during cold spraying of Cu/Ni/Al mixture[J]. *Materials and Design*, 2016, 95: 237–246.
- [54] PARK H, KWON H, LEE C. Inflight particle behavior in the vacuum kinetic spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(7): 1616–1631.
- [55] AKEDO J. Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: Densification mechanism of ceramic layers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 1834–1839.
- [56] YIN S, MEYER M, LI W, et al. Gas flow, particle acceleration, and heat transfer in cold spray: A review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(5): 874–896.
- [57] KIM J, LEE J I, PARK D S, et al. Enhancement of interface anchoring and densification of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(1): 014903.
- [58] WANG L S, ZHOU H F, ZHANG K J, et al. Effect of the powder particle structure and substrate hardness during vacuum cold spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4390–4398.
- [59] KHANSUR N H, ECKSTEIN U, LI Y, et al. Revealing the effects of aerosol deposition on the substrate-film interface using NaCl coating[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(10): 5763–5771.
- [60] SCHUBERT M, HAHN M, EXNER J, et al. Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films[J]. *Functional Materials Letters*, 2017, 10(4): 1750045.
- [61] NAOE K, NISHIKI M, SATO K. Microstructure and electron

- energy-loss spectroscopy analysis of interface between Cu substrate and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film formed by aerosol deposition method [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23( 8) : 1333-1338.
- [62] JAMI H, JABBARZADEH A. Ultrafast thermomechanical effects in aerosol deposition of hydroxyapatite nanoparticles on a titanium substrate [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 382: 125173.
- [63] SAROBOL P, CHANDROSS M, CARROLL J D, et al. Room temperature deformation mechanisms of alumina particles observed from in situ micro-compression and atomistic simulations [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25( 1-2) : 82-93.
- [64] PARK H, KWON J, LEE I, et al. Shock-induced plasticity and fragmentation phenomena during alumina deposition in the vacuum kinetic spraying process [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 100: 44-47.
- [65] LIU Y, WANG Y, SUO X, et al. Impact-induced bonding and boundary amorphization of TiN ceramic particles during room temperature vacuum cold spray deposition [J]. *Ceramics International*, 2016, 42( 1) : 1640-1647.
- [66] KIM K S, LEE K A. Room temperature impact-induced deposition of pure SiC coating layer by vacuum kinetic spraying [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103( 1) : 54-59.
- [67] IMANAKA Y, AMADA H, KUMASAKA F, et al. Nanoparticulated dense and stress-free ceramic thick film for material integration [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2013, 15( 11) : 1129-1135.
- [68] KIM H K, LEE S H, LEE S G, et al. Densification mechanism of  $\text{BaTiO}_3$  films on Cu substrates fabricated by aerosol deposition [J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11( 3) : 388-397.
- [69] AKEDO J. Room temperature impact consolidation and application to ceramic coatings: Aerosol deposition method [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, 128( 3) : 101-116.
- [70] CHO S H, YOON Y J. Multi-layer  $\text{TiO}_2$  films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 547: 91-94.
- [71] YANG G J, LI C J, FAN S Q, et al. Influence of annealing on photocatalytic performance and adhesion of vacuum cold-sprayed nanostructured  $\text{TiO}_2$  coating [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16( 5-6) : 873-880.
- [72] CHOI J J, OH S H, NOH H S, et al. Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509( 5) : 2627-2630.
- [73] CHOI J J, CHOI J H, RYU J, et al. Low-temperature fabrication of nano-structured porous ( La, Sr ) ( Co, Fe )  $\text{O}_{3-\delta}$  cathodes by aerosol deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 545: 186-189.
- [74] YANG G J, LI C J, LIAO K X, et al. Influence of gas flow during vacuum cold spraying of nano-porous  $\text{TiO}_2$  film by using strengthened nanostructured powder on performance of dye-sensitized solar cell [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519( 15) : 4709-4713.
- [75] YAO H L, YANG G J, FAN S Q, et al. Ceramic nano-particle/substrate interface bonding formation derived from dynamic mechanical force at room temperature: Hrtm examination [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24( 4) : 720-728.
- [76] HE X L, YANG G J, LI C J, et al. Room temperature cold sprayed  $\text{TiO}_2$  scattering layer for high performance and bending resistant plastic-based dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 122-129.
- [77] YANG G J, LIAO K X, LI C J, et al. Formation of pore structure and its influence on the mass transport property of vacuum cold sprayed  $\text{TiO}_2$  coatings using strengthened nano-structured powder [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21( 3-4) : 505-513.
- [78] PIECHOWIAK M A, HENON J, DURAND-PANTEIX O, et al. Growth of dense  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34( 5) : 1063-1072.
- [79] LEE D W, NAM S M. Factors affecting surface roughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films deposited on Cu substrates by an aerosol deposition method [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2010, 11( 1) : 100-106.
- [80] AKEDO J. Aerosol deposition method for fabrication of nano crystal ceramic layer [J]. *Materials Science Forum*, 2004, 449-452: 43-48.
- [81] NAKADA M, OHASHI K, LEBEDEV M, et al. Electro-optical properties of ( Pb, La ) ( Zr, Ti )  $\text{O}_3$  films prepared by aerosol deposition method [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42( Part 1, No. 9B) : 5960-5962.
- [82] LI J, ZHANG Y, MA K, et al. Microstructure and transparent super-hydrophobic performance of vacuum cold-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  aerogel composite coating [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27( 3) : 471-482.
- [83] CHO M Y, LEE D W, KO P J, et al. Adhesive mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  composite film via aerosol deposition process for application of film resistor [J]. *Electronic Materials Letters*, 2019, 15( 2) : 227-237.
- [84] CHO M Y, LEE D W, KIM W J, et al. Fabrication of  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  hybrid composite films with near zero TCR and high adhesive strength via aerosol deposition [J]. *Ceramics International*, 2018, 44( 15) : 18736-18742.
- [85] KIM H J, YOON Y J, KIM J H, et al. Application of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based polyimide composite thick films to integrated substrates using aerosol deposition method [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 161( 1) : 104-108.
- [86] CHOI J J, HAHN B D, RYU J, et al. Preparation and characterization of piezoelectric ceramic-polymer composite thick films by aerosol deposition for sensor application [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, 153( 1) : 89-95.
- [87] LIU Y, DANG Z, WANG Y, et al. Hydroxyapatite/graphene-nanosheet composite coatings deposited by vacuum cold spraying for biomedical applications: Inherited nano-structures and enhanced properties [J]. *Carbon*, 2014, 67: 250-259.
- [88] MOHAMMED M M M, ABD-ELRAHIM A G, CHUN D M. One-step deposition of a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -graphene hybrid prepared by vacuum kinetic spray for high energy density hybrid super-

- capacitor[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 244: 122701.
- [89] HOSSAIN S, CHU W S, LEE C S, et al. Photocatalytic performance of few-layer Graphene/WO<sub>3</sub> thin films prepared by a nano-particle deposition system [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 226: 141–150.
- [90] KATO T, IWASAKI S, ISHII Y, et al. Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> and their electrochemical properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 65–72.
- [91] EXNER J, FUIERER P, MOOS R. Aerosol codeposition of ceramics: Mixtures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(3): 717–723.
- [92] FAN S Q, LI C J, LI C X, et al. Preliminary study of performance of dye-sensitized solar cell of nano-TiO<sub>2</sub> coating deposited by vacuum cold spraying[J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(7): 1703–1709.
- [93] KHANSUR N H, ECKSTEIN U, SADL M, et al. Fabrication of porous thick films using room-temperature aerosol deposition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(1): 43–47.
- [94] SAHNER K, KASPAR M, MOOS R. Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 139(2): 394–399.
- [95] EXNER J, SCHUBERT M, HANFT D, et al. Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub> oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016, 230: 427–433.
- [96] BEKTAS M, SCHÖNAUER-KAMIN D, HAGEN G, et al. BaFe<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>- A material for temperature independent resistive oxygen sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 208–213.
- [97] BEKTAS M, STÖCKER T, HAGEN G, et al. On the defect chemistry of BaFe<sub>0.89</sub>Al<sub>0.01</sub>Ta<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, a material for temperature independent resistive and thermoelectric oxygen sensors [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 316: 1–8.
- [98] EXNER J, ALBRECHT G, SCHONAUER-KAMIN D, et al. Pulsed polarization-based nox sensors of YSZ films produced by the aerosol deposition method and by screen-printing [J]. *Sensors*, 2017, 17(8): 1715.
- [99] ANNAPUREDDY V, KIM Y, HWANG G-T, et al. Room-temperature solid-state grown Wo<sub>3-delta</sub> film on plastic substrate for extremely sensitive flexible No<sub>2</sub> gas sensors [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(1): 1700811.
- [100] CINDEMIR U, TRAWKA M, SMULKO J, et al. Fluctuation-enhanced and conductometric gas sensing with nanocrystalline NiO thin films: A comparison [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242: 132–139.
- [101] LIANG J G, KIM E S, WANG C, et al. Thickness effects of aerosol deposited hygroscopic films on ultra-sensitive humidity sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 265: 632–643.
- [102] LIANG J G, WANG C, YAO Z, et al. Preparation of ultra-sensitive humidity sensing films by aerosol deposition [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 851–863.
- [103] CHO M Y, KIM S, KIM I S, et al. Perovskite-induced ultrasensitive and highly stable humidity sensor systems prepared by aerosol deposition at room temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(3): 1907449.
- [104] KIM H, PARK S, PARK Y, et al. Fabrication of a semi-transparent flexible humidity sensor using kinetically sprayed cupric oxide film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 274: 331–337.
- [105] RYU J, KIM K Y, CHOI J J, et al. Highly dense and nanograined NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> negative temperature coefficient thermistor thick films fabricated by aerosol-deposition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(12): 3084–3087.
- [106] RYU J, PARK D S, SCHMIDT R. In-plane impedance spectroscopy in aerosol deposited NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> negative temperature coefficient thermistor films [J]. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, 2011, 109(11): 113722.
- [107] RYU J, HAN G, LEE J P, et al. Co and Fe doping effect on negative temperature coefficient characteristics of nanograined NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films fabricated by aerosol-deposition [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(5): 3422–3426.
- [108] KANG J E, RYU J, HAN G, et al. LaNiO<sub>3</sub> conducting particle dispersed NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite NTC thermistor thick films by aerosol deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534: 70–73.
- [109] SCHUBERT M, MUENCH C, SCHURMAN S, et al. Characterization of nickel manganite NTC thermistor films prepared by aerosol deposition at room temperature [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(2): 613–619.
- [110] SCHUBERT M, MUENCH C, SCHURMAN S, et al. Thermal treatment of aerosol deposited NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NTC thermistors for improved aging stability [J]. *Sensors*, 2018, 18(11): 3982.
- [111] SCHUBERT M, MÜNCH C, SCHURMAN S, et al. Novel method for NTC thermistor production by aerosol Co-deposition and combined sintering [J]. *Sensors*, 2019, 19(7): 1632.
- [112] FAN S Q, LI C J, YANG G J, et al. Fabrication of nano-TiO<sub>2</sub> coating for dye-sensitized solar cell by vacuum cold spraying at room temperature [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5–6): 893–897.
- [113] LI Y, HE X L, LIAN C X, et al. In situ formation of continuous charge transfer pathways for highly efficient, solvent-free, polymer electrolyte-based dye-sensitized solar cells [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 4013–4020.
- [114] HEO J, SUDHAGAR P, PARK H, et al. Room temperature synthesis of highly compact TiO<sub>2</sub> coatings by vacuum kinetic spraying to serve as a blocking layer in polymer electrolyte-based dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(3): 328–337.
- [115] CHOI J J H, CHOI J J H, RYU J, et al. Microstructural evolution of YSZ electrolyte aerosol-deposited on porous

- NiO-YSZ[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(12): 3249–3254.
- [116] EXNER J, KITA J, MOOS R. In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(21): 13619–13634.
- [117] WANG L S, LI C X, LI G R, et al. Enhanced sintering behavior of LSGM electrolyte and its performance for solid oxide fuel cells deposited by vacuum cold spray[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4751–4761.
- [118] CHOI J J, CHO K S, CHOI J H, et al. Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(1): 115–121.
- [119] BAE H, CHOI J, KIM K J, et al. Low-temperature fabrication of protonic ceramic fuel cells with  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes coated by aerosol deposition method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(6): 2775–2784.
- [120] BAE H, CHOI G M. Novel modification of anode microstructure for proton-conducting solid oxide fuel cells with  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 431–438.
- [121] KIM J H, KANG Y M, BYUN M-S, et al. Study on the chemical stability of Y-doped  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZrO}_{3-\delta}$  films deposited by aerosol deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(3): 1015–1021.
- [122] CHOI J J, LEE J H, PARK D S, et al. Oxidation resistance coating of LSM and LSCF on SOFC metallic interconnects by the aerosol deposition process[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(6): 1926–1929.
- [123] CHOI J J, PARK D S, HAHN B D, et al. Oxidation behavior of ferritic steel alloy coated with highly dense conducting ceramics by aerosol deposition[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(8): 2601–2606.
- [124] CHOI J J, RYU J, HAHN B D, et al. Oxidation behavior of ferritic steel alloy coated with LSM-YSZ composite ceramics by aerosol deposition[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2010, 492(1–2): 488–495.
- [125] CHOI J J, RYU J, HAHN B D, et al. Ni-containing conducting ceramic as an oxidation protective coating on metallic interconnects by aerosol deposition[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1614–1618.
- [126] CHOI J J, PARK D S, SEONG B G, et al. Low-temperature preparation of dense (Gd, Ce)  $\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  composite buffer layer by aerosol deposition for YSZ electrolyte-based SOFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(12): 9809–9815.
- [127] CHOI J J, RYU J, HAHN B D, et al. Dense spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  film coating by aerosol deposition on ferritic steel alloy for protection of chromic evaporation and low-conductivity scale formation[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(3): 843–848.
- [128] CHOI J J, RYU J, HAHN B D, et al. Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(24): 12878–12883.
- [129] POPOVICI D, NAGAI H, FUJISHIMA S, et al. Preparation of lithium aluminum titanium phosphate electrolytes thick films by aerosol deposition method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3847–3850.
- [130] KHAN A, AHN C W, RYU J, et al. Effect of annealing on properties of lithium aluminum germanium phosphate electrolyte thick films prepared by aerosol deposition[J]. *Metals and Materials International*, 2014, 20(2): 399–404.
- [131] INADA R, OKADA T, BANDO A, et al. Properties of garnet-type  $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$  solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(3): 350–355.
- [132] HANFT D, EXNER J, MOOS R. Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the aerosol deposition method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361: 61–69.
- [133] CHOI J J, AHN C W, RYU J, et al. Li-ion conducting  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  electrolyte thick films fabricated by aerosol deposition [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, 68(1): 12–16.
- [134] USUI H, KIRI Y, SAKAGUCHI H. Effect of carrier gas on anode performance of Si thick-film electrodes prepared by gas-deposition method [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(23): 7006–7010.
- [135] USUI H, NISHINAMI H, IIDA T, et al. Anode properties of Cu-coated Si thick film electrodes prepared by electroless deposition and gas-deposition[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 329–331.
- [136] USUI H, KASHIWA Y, IIDA T, et al. Anode properties of Ru-coated Si thick film electrodes prepared by gas-deposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3649–3654.
- [137] USUI H, UCHIDA N, SAKAGUCHI H. Improved anode performance of Ni-P-coated Si thick-film electrodes for Li-ion battery [J]. *Electrochemistry*, 2012, 80(10): 737–739.
- [138] USUI H, UCHIDA N, SAKAGUCHI H. Influence of order in stepwise electroless deposition on anode properties of thick-film electrodes consisting of Si particles coated with Ni and Cu[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10244–10248.
- [139] USUI H, SHIBATA M, NAKAI K, et al. Anode properties of thick-film electrodes prepared by gas deposition of Ni-coated Si particles [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 2143–2148.
- [140] AHN C W, CHOI J J, RYU J, et al. Microstructure and electrochemical properties of iron oxide film fabricated by aerosol deposition method for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 336–340.
- [141] KIM I, NAM T, KIM K, et al.  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  thin film electrode by aerosol deposition[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 64.
- [142] IWASAKI S, HAMANAKA T, YAMAKAWA T, et al. Preparation of thick-film  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes by

- aerosol deposition and its application to all-solid-state batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 1086–1090.
- [143] KIM I, PARK J, NAMA T H, et al. Electrochemical properties of an as-deposited  $\text{LiFePO}_4$  thin film electrode prepared by aerosol deposition [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 646–651.
- [144] AHN C W, CHOI J J, RYU J, et al. Microstructure and electrochemical properties of graphite and C-coated  $\text{LiFePO}_4$  films fabricated by aerosol deposition method for Li ion battery [J]. *Carbon*, 2015, 82: 135–142.
- [145] TAKAI S, SAKAGUCHI H, TANAKA K, et al. Cathode performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thick films prepared by gas-deposition for lithium rechargeable battery [J]. *Electrochemistry*, 2008, 76(4): 293–296.
- [146] INADA R, OKUNO K, KITO S, et al. Properties of lithium trivanadate film electrodes formed on garnet-type oxide solid electrolyte by aerosol deposition [J]. *Materials*, 2018, 11(9): 1570.
- [147] SHAKIR I. High energy density based flexible electrochemical supercapacitors from layer-by-layer assembled multiwall carbon nanotubes and graphene [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 129: 396–400.
- [148] MOHAMMED M M M, CHUN D-M. Electrochemical performance of few-layer graphene nano-flake supercapacitors prepared by the vacuum kinetic spray method [J]. *Coatings*, 2018, 8(9): 302.
- [149] MOHAMMED M M M, CHUN D-M. All-solid-state supercapacitor based on  $\text{MoS}_2$ -graphite composite prepared by the vacuum kinetic spray method [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28(5): 963–973.
- [150] MOHAMMED M M M, CHUN D-M. Deposition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  on nickel substrate using vacuum kinetic spray and its application to high-performance supercapacitor [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(18): 17481–17490.
- [151] AKEDO J, RYU J, RYU J, et al. Aerosol deposition (ad) and its applications for piezoelectric devices [M]. Woodhead Publishing, 2017: 575–614.
- [152] JEONG C K, HAN J H, PALNEEDI H, et al. Comprehensive biocompatibility of nontoxic and high-output flexible energy harvester using lead-free piezoceramic thin film [J]. *APL Materials*, 2017, 5(7): 074102.
- [153] KUO C L, LIN S C, WU W J. Fabrication and performance evaluation of a metal-based bimorph piezoelectric MEMS generator for vibration energy harvesting [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(10): 105016.
- [154] SONG D S, CHOI J O, AHN S H. Room-temperature fabrication of a flexible thermoelectric generator using a dry-spray deposition system [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(4): 2286–2290.
- [155] BABA S, SATO H, HUANG L, et al. Formation and characterization of polyethylene terephthalate-based ( $\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}$ ) $_2\text{Te}_3$  thermoelectric modules with  $\text{CoSb}_3$  adhesion layer by aerosol deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 56–60.
- [156] ASAL N, MATSUDA R, WATANABE M, et al. Novel high resolution optical scanner actuated by aerosol deposited PZT films [C]//IEEE The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2003: 247–250.
- [157] AKEDO J, LEBEDEV M, SATO H, et al. High-speed optical microscanner driven with resonance of lam waves using  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thick films formed by aerosol deposition [J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2005, 44(9B): 7072–7077.
- [158] PARK J H, AKEDO J, SATO H. High-speed metal-based optical microscanners using stainless-steel substrate and piezoelectric thick films prepared by aerosol deposition method [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, 135(1): 86–91.
- [159] JUNG J, ANNAPUREDDY V, HWANG G T, et al. 31-mode piezoelectric micromachined ultrasonic transducer with PZT thick film by granule spraying in vacuum process [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(21): 212903.
- [160] JUNG J H, HAHN B D, YOON W H, et al. Halogen plasma erosion resistance of rare earth oxide films deposited on plasma sprayed alumina coating by aerosol deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(10): 2451–2457.
- [161] ASHIZAWA H, KIYOHARA M. Plasma exposure behavior of yttrium oxide film formed by aerosol deposition method [J]. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2017, 30(4): 357–361.
- [162] KIM Y, KWON H, PARK H, et al. Correlation of plasma erosion resistance and the microstructure of  $\text{YF}_3$  coatings prepared by vacuum kinetic spray [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020.
- [163] KWON H, KIM Y, PARK H, et al. The importance of intimate inter-crystallite bonding for the plasma erosion resistance of vacuum kinetic sprayed  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 493–499.
- [164] CHOI S, JEONG D Y, KIM H. Plasma resistance of quartz with a glass coating layer by aerosol deposition [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2018, 117(6): 328–333.
- [165] HENON J, PIECHOWIAK M A, DURAND-PANTEIX O, et al. Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder: Comparison to a dense material sintered by spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(4): 1179–1189.
- [166] TANAKA M, KITAOKA S, YOSHIDA M, et al. Structural stabilization of EBC with thermal energy reflection at high temperatures [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(13): 4155–4161.
- [167] SHIBUYA T, MIZUNO T, IUCHI A, et al. Formation of mullite coating by aerosol deposition and microstructural change after heat exposure [J]. *Materials Transactions*, 2020, 61(3): 540–547.
- [168] LEE W H, KIM H J, LEE D W, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nanodiamond composite coatings with high durability and hydrophobicity prepared by aerosol deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(22): 4679–4684.
- [169] CHO M Y, PARK S J, KIM S M, et al. Hydrophobicity and



- transparency of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based poly-tetra-fluoro-ethylene composite thin films using aerosol deposition [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 16548–16555.
- [170] WANG Z, CHEN X, GONG Y, et al. Superhydrophobic nanocoatings prepared by a novel vacuum cold spray process [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 325: 52–57.
- [171] SETO N, ENDO K, SAKAMOTO N, et al. Hard  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  film coating on industrial roller using aerosol deposition method [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(8): 1373–1381.
- [172] RYU H S, LIM T S, RYU J, et al. Corrosion protection performance of YSZ coating on AA7075 aluminum alloy prepared by aerosol deposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 160(1): 42–47.
- [173] RYU H S, RYU J, PARK D-S, et al. Electrochemical corrosion properties of nanostructured YSZ coated AZ31 magnesium alloy prepared by aerosol deposition [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 158(2): C23.
- [174] RYU H S, PARK D S, HONG S H. Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 219: 82–87.
- [175] CHEANG P, KHOR K A. Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings [J]. *Biomaterials*, 1996, 17(5): 537–544.
- [176] KLOCKE A, KORBMACHER H M, HUCK L G, et al. Plasma arc curing lights for orthodontic bonding [J]. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 2002, 122(6): 643–648.
- [177] ZHITOMIRSKY I, GAL-OR L. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997, 8(4): 213–219.
- [178] LEE J, AOKI H. Hydroxyapatite coating on Ti plate by a dipping method [J]. *Bio-medical Materials and Engineering*, 1995, 5(2): 49–58.
- [179] HAHN B D, PARK D S, CHOI J J, et al. Dense nanostructured hydroxyapatite coating on titanium by aerosol deposition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(3): 683–687.
- [180] HAHN B D, CHO Y L, PARK D S, et al. Effect of fluorine addition on the biological performance of hydroxyapatite coatings on Ti by aerosol deposition [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2013, 27(5): 587–594.
- [181] HAHN B D, PARK D S, CHOI J J, et al. Effect of the HA/ $\beta$ -TCP ratio on the biological performance of calcium phosphate ceramic coatings fabricated by a room-temperature powder spray in vacuum [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(4): 793–799.
- [182] LI D, CHEN X, GONG Y, et al. Synthesis and vacuum cold spray deposition of biofunctionalized nanodiamond/hydroxyapatite nanocomposite for biomedical applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(12): 1700363.
- [183] LI D, GONG Y, CHEN X, et al. Room-temperature deposition of hydroxyapatite/antibiotic composite coatings by vacuum cold spraying for antibacterial applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 330: 87–91.
- [184] LEE D W, SHIN M C, KIM Y N, et al. Brushite ceramic coatings for dental brace brackets fabricated via aerosol deposition [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 1044–1051.
- [185] CHO M Y, LEE D W, KIM I S, et al. Evaluation of structural and mechanical properties of aerosol-deposited bio-ceramic films for orthodontic brackets [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6702–6711.
- [186] ECKSTEIN U R, DETSCH R, KHANSUR N H, et al. Bio-active glass coating using aerosol deposition [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 14728–14732.
- [187] SEO D S, LEE J K, HWANG K H, et al. Influence of starting powders on hydroxyapatite coatings fabricated by room temperature spraying method [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(8): 6032–6038.
- [188] CHO Y D, YOON W J, WOO K M, et al. Molecular regulation of matrix extracellular phosphoglycoprotein expression by bone morphogenetic protein-2 [J]. *Journal of Biological Chemistry*, ASBMB, 2009, 284(37): 25230–25240.
- [189] CHO Y, HONG J, RYOO H, et al. Osteogenic responses to zirconia with hydroxyapatite coating by aerosol deposition [J]. *Journal of Dental Research*, 2015, 94(3): 491–499.
- [190] JUNG K, SONG W J, CHUN D M, et al. Coating of Ni powders through micronozzle in a nano particle deposition system [J]. *Metals and Materials International*, 2010, 16(3): 465–467.
- [191] JUNG K, SONG W, CHUN D M, et al. Nickel line patterning using silicon supersonic micronozzle integrated with a nanoparticle deposition system [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(5 PART 2): 05EC09.
- [192] KIM Y H, LEE J W, KIM H J, et al. Silver metallization for microwave device using aerosol deposition [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(S1): S201–S204.
- [193] LEE D W, KWON O Y, CHO W J, et al. Characteristics and mechanism of Cu films fabricated at room temperature by aerosol deposition [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11: 162.
- [194] LEE D W, CHO M Y, KIM I S, et al. Experimental and numerical study for Cu metal coatings at room temperature via powder spray process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 353: 66–74.
- [195] YOON Y J, CHO S H, JIHOON K I M, et al. Growth of  $\text{BaTiO}_3$ -Ag hybrid composite films at room temperature by aerosol deposition [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(S): 735–739.