

等离子喷涂致密 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜的氧传输行为

牛少鹏^{1,2}, 周克崧^{1,2}, 徐丽萍², 邓畅光², 毛杰², 曾威²

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

(2. 广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510651)

摘要: 采用超音速等离子喷涂 (SAPS) 和等离子物理气相沉积方法 (PS-PVD) 制备了结构致密的钙钛矿型 (ABO_3) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 透氧膜。利用氧程序升温脱附 (O_2 -TPD)、XPS 等手段, 比较了 2 种膜在 200~900 °C 间物种在表面及体相中的传递变化情况。 O_2 -TPD 结果显示: SAPS 膜的物理吸附氧脱附量、化学吸附氧脱附量和晶格氧脱附量分别超过 PS-PVD 膜的 2 倍、3 倍和 6 倍; 而 XPS 结果显示: SAPS 膜表面吸附氧与晶格氧 O 1s 峰面积比也高于 PS-PVD 膜。以上结果表明 SAPS 膜对氧具有更好的吸附及解离能力、更多的本征氧空位及更高的空位生成能力。

关键词: 超音速等离子喷涂; 低压等离子物理气相沉积; 透氧膜; 氧传输行为

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3697-06

透氧膜是一类致密的、同时具有氧离子导电性能和电子导电性能的陶瓷功能薄膜。在 700 °C 以上高温条件下, 当膜两侧存在氧浓度梯度时, 氧则会以氧离子空位扩散的形式从高氧压分侧向低氧压分侧进行迁移, 同时电子反向迁移来完成整个过程的电荷补偿。由于该过程只允许氧以氧离子的形式渗透通过, 其它气体分子无法透过, 因此理论上可以得到 100% 的纯氧。这种对氧的绝对选择特性使得透氧膜在氧分离、富氧燃烧和涉氧化工过程 (天然气制合成气) 等方面具有很好的应用前景^[1-7]。

然而, 由于传统的透氧膜成型-烧结制备方法存在周期长, 制备出的膜脆性大、机械强度低、高温下不易连接密封等缺点, 导致透氧膜目前仍难以进入工业应用^[8]。为解决这些问题, 有研究者提出由致密膜层和多孔材料支撑体组成的复合结构透氧膜^[9-13]。其中, 多孔金属支撑透氧膜的制备受到密切关注^[14,15]。与多孔陶瓷材料相比, 多孔金属在强度韧性、与膜材料热膨胀匹配以及连接密封等方面具有很大的优势, 十分有利于未来透氧膜器件化和工业应用^[16]。但是由于传统制备过程中, 多孔金属支撑体与膜材料共烧结环节极易导致膜层断裂及多孔金属支撑氧化和致密化, 难以成功制备由多孔金属支撑的复合膜^[17]。因此, 有必要开发新型制备方法以避免上述弊端。

等离子喷涂方法则可实现现在多孔金属支撑上直接沉积透氧膜, 避免后续烧结流程。在显著提高透氧膜制备效率的同时, 上述弊端亦可得到较大改善。然而目前常规的大气等离子喷涂涂层结构较为疏松, 涂层致密性无法满足透氧膜的要求。而近来新发展的低压等离子物理气相沉积技术 (PS-PVD) 则具有喷枪功率高 (可达 180 kW)、等离子体射流长 (可达 2 m) 等特点, 使得粉末粒子可获很高的速度和温度, 为制备致密陶瓷涂层提供了有效手段^[18,19]。以之为基础, 国外相关研究人员已利用 PS-PVD 技术成功制备了由多孔高温合金支撑的 LSCF 片式透氧膜^[20-25]。作为另外一种新型等离子喷涂技术, 超音速等离子喷涂 (SAPS) 具有喷枪功率高 (也可达 180 kW)、射流速度快 (可超过 2~3 倍音速) 的特点, 也可用于制备致密陶瓷涂层^[26,27]。不仅如此, SAPS 技术无需真空系统, 所使用工作气体为廉价的压缩空气及少量丙烷气体, 在制备成本和操作简易度上相比 PS-PVD 更具优势。然而目前来看, 利用 SAPS 技术制备多孔金属支撑型透氧膜仍鲜见报道, 因此有必要开展这方面工作。

本研究之前的工作已完成了 SAPS 制备 LSCF 透氧膜的工艺优化, 制备了由多孔不锈钢支撑的 LSCF 片式膜、管式膜, 并在此基础上比较了 SAPS 与 PS-PVD 2 种方法所制备膜在沉积效率、高温稳定性和

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 广州市基金 (201707010455)

作者简介: 牛少鹏, 男, 1988 年生, 博士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640, E-mail: wearegenius@163.com

透氧通量等性能上的差异^[28]。结果表明, SAPS 膜在沉积效率、结构与化学稳定性上均优于 PS-PVD 膜。但由于所用多孔不锈钢支撑在透氧测试中有氧化, 使得 2 种膜的透氧通量结果严重失真, 两者实际透氧能力也未能真实体现。尽管如此, 经相同时间透氧测试 (700、900 °C 各 1 h) 后发现, SAPS 膜多孔支撑的氧化程度远比 PS-PVD 膜支撑严重。而这一现象与热稳定性测试 (空气气氛, 850 °C/5 h) 后两支撑体所呈现氧化情况也基本一致。

由此猜测 SAPS 膜在氧转移能力上可能强于 PS-PVD 膜, 从而导致支撑体的更多氧化。为验证这一猜测, 本工作对透氧过程中不同氧物种在膜表面及体相中的传递过程进行研究。对于钙钛矿型透氧膜透氧过程而言, 高氧分压侧的氧分子在膜表面进行吸附和解离, 并形成氧离子; 在低氧分压侧的膜表面, 氧离子组合成氧分子并脱附至气相, 这一过程与透氧膜在氧程序升温脱附过程中氧的传递现象十分类似。因此, 本工作借助氧程序升温脱附技术 (O₂-TPD), 通过模拟膜渗透侧的实际操作条件, 考察膜材料在升温过程中膜表面及晶格中氧的传递变化行为。同时利用 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 对 2 种膜的氧物种差异进行了研究。

1 实验

SAPS 喷涂粉末采用美科公司提供的团聚型、粒径较大的 LSCF 粉末 (Metco 6830A, 粒径 15~45 μm)。PS-PVD 方法要求粉末粒径不能过大, 因此选用 Metco 6830 粉末, 粒径范围为 5~25 μm。2 种粉末形貌见图 1。

选用不经打砂的薄铁片作为喷涂基体, 以便膜层剥取。剥取后膜层用于 O₂-TPD 和 XPS 测试。另外, 在多孔 316L 基体上进行喷涂制膜, 以用于膜层截面形貌观察。

SAPS 膜采用乌克兰 PLAZER 180 PL-S 型超音速等离子喷涂系统, 喷涂工艺为: 电流 250~260 A, 功率 120~125 kW, 压缩空气 0.3~0.5 MPa, 丙烷 2.3~2.5 L/min, 喷距 210~230 mm。

PS-PVD 膜采用欧瑞康美科的 Multicoat PS-PVD 系统制备, 工艺如下: 电流 2400~2600 A, 功率 115~120 kW, 氩气 80~100 L/min, 氦气 15~20 L/min, 喷距 1000 mm, 舱压 150~200 Pa, 另外, 喷涂过程中需充填 2~4 L/min 氧气, 以防止 LSCF 膜发生不可逆的结构转变。

采用扫描电镜 (SEM, JSM-5910、8100) 观察粉末与膜层形貌, 采用 Bruker-2 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶、0.02°/s, 40 kV) 对粉末、膜层进行物相分析。

采用 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 O₂-TPD

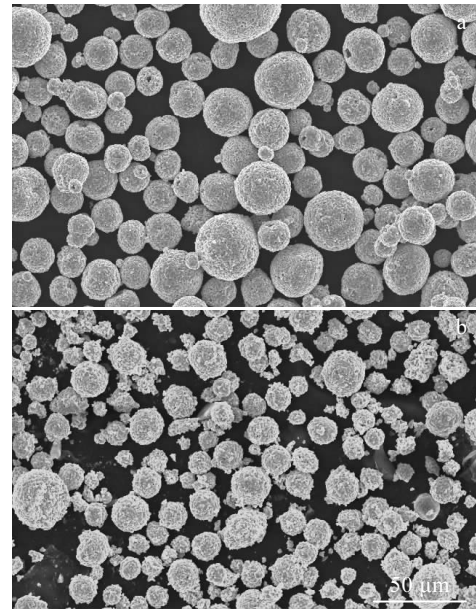


图 1 2 种 LSCF 粉末的形貌

Fig.1 Morphologies of two kinds of LSCF powders: (a) 6830A and (b) 6830

测试, 测试试样质量均为 100 mg。实验条件: 200 °C 下采用氧气吹扫 2 h 进行氧饱和吸附; 然后以 10 °C/min 的升温速度升至 900 °C, 同时采用氦气吹扫使氧脱附并记录。采用 Escalab 250Xi 型光电子能谱仪进行 XPS 分析。实验条件: Al K α 射线为激发源, 靶电压 15 kV, 发射电流 15 mA, 真空度 1.0×10^{-7} Pa。采用 Ar 离子轰击清理 5 min 并记录结果, 再对原样品继续轰击 15 min 并记录结果。

2 结果与讨论

2.1 膜层微观组织与结构

图 2a、2b 分别是 SAPS 膜和 PS-PVD 膜截面形貌背散射电子图片。图中可观察到, 两膜层厚度约为 80 μm。两膜层均呈典型的层状结构, 膜层致密程度高。粒子熔融程度高, 几乎未在膜层中观察未熔颗粒。粒子扁平化程度高, 堆叠粒子间结合界面基本消失。

图 3 为 LSCF 粉末和膜层的 XRD 图谱。LSCF 粉末与涂层均为钙钛矿结构。其中, SAPS 膜为典型的热喷涂快冷组织, 其衍射峰强度低, 半峰宽宽度较大, 表明膜层组织多为结晶度低、晶粒尺寸较小的半稳态钙钛矿结构。而 PS-PVD 由于是在近真空环境中进行, 沉积过程中基体表面温度可达到 1000 °C 以上, 熔融粒子沉积之后得以进行缓慢冷却, 因此, PS-PVD 膜则显示具有更多结晶良好的钙钛矿组织, 其结晶程度

接近于原始粉末。另外，观察到两膜层的 XRD 衍射峰相对于粉末均向小角度发生偏移。这是由于膜层在

沉积过程中存在过冷度，膜层的体相结构保持在凝固瞬间的晶格膨胀状态。而由于 SAPS 膜沉积时其过冷度远超 PS-PVD 膜，因此在谱图中显示 SAPS 膜的偏移幅度也明显大于 PS-PVD 膜。

2.2 O₂-TPD 测试

图 4 是 SAPS 膜和 PS-PVD 膜的 O₂-TPD 曲线。一般而言，钙钛矿型 (ABO_3) 透氧膜的 O₂-TPD 曲线会存在两类氧脱附峰，图中分别以 α 氧和 β 氧表示。 α 氧脱附峰通常出现在 600 °C 以下，其中位于 300 °C 左右的 α_1 峰是膜表面物理吸附的氧化物峰，位于 300~600 °C 温度区间 α_2 峰为膜表面化学吸附氧峰。 β 氧脱附峰一般出现在 700 °C 以上，反映膜内部晶格氧的脱附传递过程^[29]。

一般认为氧脱附峰面积的大小反映升温过程中氧脱附量的多少，而氧脱附量则与膜的吸附解离能力(α_1 峰)、本征氧空位数量 (α_2 峰) 和氧空位再生能力 (β 峰) 相关^[29]。比较上图曲线并结合表 1 则发现，SAPS 膜各脱附峰面积均明显高于 PS-PVD 膜，其中 SAPS 膜的 α_1 峰超过 PS-PVD 膜 2 倍， α_2 、 β 氧峰分别超过 PS-PVD 膜 3 倍和 6 倍，这表明 SAPS 膜表面吸附解离能力、体相氧空位数量及再生能力均强于 PS-PVD 膜。较强的吸附解离能力使得 SAPS 膜表面物理吸附氧浓

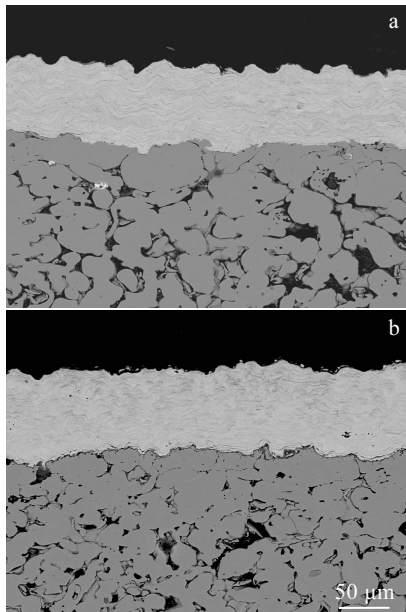


图 2 2 种膜的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of two kinds of membranes: (a) SAPS and (b) PS-PVD

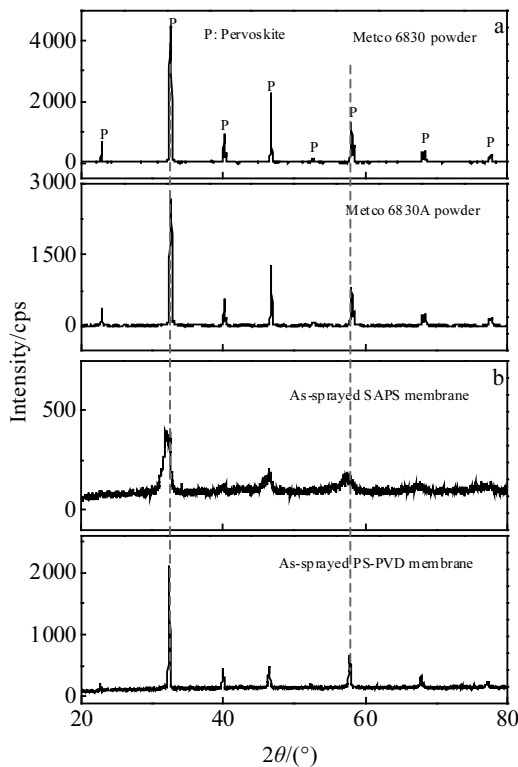


图 3 LSCF 粉末与膜层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of LSCF powders (a) and membranes (b)

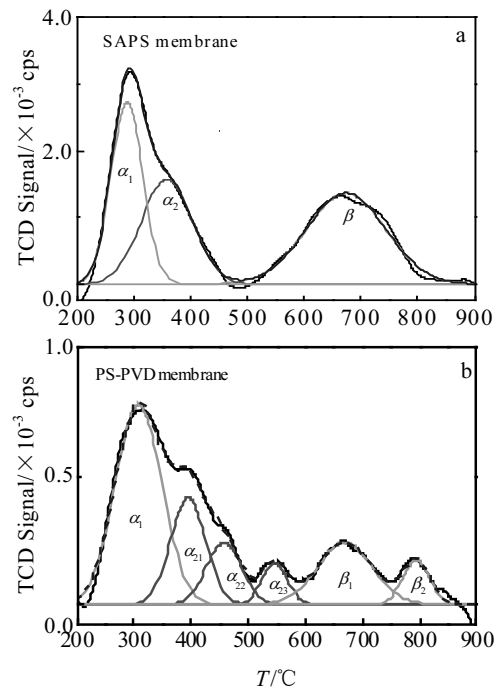


图 4 2 种膜的 O₂-TPD 曲线

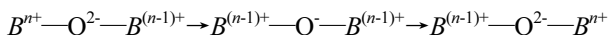
Fig.4 O₂-TPD curves of two kinds of membranes: (a) SAPS and (b) PS-PVD

表 1 2 种膜的氧脱附峰面积
Table 1 Oxygen desorption peak area of two kinds of membranes

Membrane	Oxygen desorption peak area					
	α_1	α_2			β	
		α_{21}	α_{22}	α_{23}	β_1	β_2
SAPS	0.19	0.18			0.24	
PS-PVD	0.080	0.032	0.019	0.010	0.029	0.010
		0.049			0.039	

度得到提高，从而增加了表面氧分子→氧离子→晶格氧转化的氧化学势梯度；而 SAPS 膜所具有的较多的本征氧空位及空位再生能力则为氧的体相传播提供了更多的路径。上述 2 点是透氧膜快速传氧的关键因素，由此也表明了 SAPS 膜氧传输速率、传氧能力可能会强于 PS-PVD 膜。

图 4b 中可观察到，PS-PVD 膜在 400~550 °C 区间 α_2 峰和 650~800 °C 区间 β 峰位置上出现了较多次级峰。由于晶格氧、表面化学吸附氧脱附需伴随电子迁移，即通过 B 位副族元素离子变价来实现 ($Fe, Co^{4+} \rightarrow Fe, Co^{3+} \rightarrow Fe, Co^{2+}$)。电子在 B 位离子间迁移遵循 Zerner 双交换机理^[30]，其过程如下：



在上述过程中，B—O 的键长直接影响电子的传递，键长越小，电子越易进行传递。对于 PS-PVD 膜，随着温度升高，其晶格也逐渐膨胀，晶格膨胀虽有利于 O 传输，但增加的 B—O 键长使得电子迁移时需越过不同能量的能垒，因此在曲线中则呈现出对应不同温度的晶格氧、化学吸附氧的脱附峰。但对于 SAPS 膜，次级峰现象不明显（图 4a），这可能由 SAPS 膜微观结构所致。图 3 中 XRD 谱图已显示，由于 SAPS 膜在沉积过程中过冷度非常高，其体相结构的晶格膨胀程度高于 PS-PVD 膜，因此在升温过程中 SAPS 膜晶格变化相对较小，从而导致电子迁移能垒的能量差异缩小，在曲线上则呈现相对单一的化学吸附氧和晶格氧脱附峰。相比于 PS-PVD 膜，SAPS 膜在窄温度区间（350~450 °C）电子的连续传输对同时进行的氧离子传输稳定性也有所帮助。

另外在上述曲线中也可观察到 2 种膜主 β 峰温度均为 650 °C 左右，比文献中报道同类型材料烧结膜的 β 峰位置低 150 °C 左右^[28]，表明热喷涂制备膜可能在较低温度下就具有强烈的晶格氧传输能力，预示热喷涂膜可能在较低温度下即具备透氧能力。较低温度透氧使得透氧膜对多孔支撑材料要求、密封温度要求和

透氧分离所需其他条件的要求均有所降低，有利于应用发展，因此该现象值得进一步研究。

2.3 XPS 测试

图 5 是 2 种膜表面 O 元素的 XPS 窄扫描谱图。在 O 1s 的 XPS 谱中，较低结合能的 O 1s 峰（528.8 eV 左右）由 LSCF 膜中的晶格氧（ $O_{晶}$ ）产生，通常认为以 O^{2-} 形式存在；较高结合能的 O 1s 峰（531.5 eV 左右）为表面吸附氧（ $O_{吸}$ ）^[31]。

图中可观察到，在 Ar 离子轰击清理 5、15 min 后，SAPS 膜表面 $O_{吸}/O_{晶}$ 面积比均要高于 PS-PVD 膜，表明 SAPS 膜具有更好的表面吸附氧能力，这与上文 O_2 -TPD 测试结果是一致的。

图 5a 中 SAPS 膜经轰击 15 min 后，其 $O_{晶}$ 峰位明显向高结合能移动。而同样轰击 15 min 后，PS-PVD 膜的 $O_{晶}$ 峰位置并未发生太大变化（图 5b）。这表明 Ar 离子轰击清理造成的膜晶格破坏对 SAPS 膜晶格氧 O 1s 峰化学偏移并无太大影响。这种偏移可能仍然是由 SAPS 膜晶格膨胀的体相结构引起。由于晶胞指数的增加拉长了 O 离子与 A、B 位离子配位键长，使得 O 周围电子密度降低，从而导致晶格 O 1s 峰出现较高结合能位置。而晶格 O 1s 峰结合能增大，是有利于氧离子体相扩散和氧空位产生的。这一现象与上文 O_2 -TPD 获

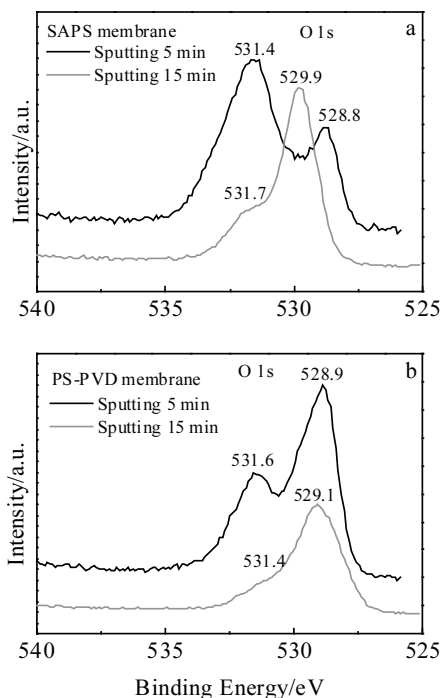


图 5 2 种膜表面 O 元素窄扫描谱

Fig.5 Narrow XPS scanning spectra of O element of two kinds of membranes: (a) SAPS and (b) PS-PVD

得结果是相符合的。

3 结 论

1) SAPS 制备的 LSCF 透氧膜在表面吸附解离能力、本征氧空位数量及空位产生能力均优于 PS-PVD 膜。

2) SAPS 膜在传输氧时具有更大的氧化学势梯度和更多的传输途径,从而有效提高了 SAPS 膜的传氧速率和能力,也预示着 SAPS 膜在透氧能力上会强于 PS-PVD 膜。

参考文献 References

- [1] Teraoka Y, Zhang H M, Furukawa S *et al. Chem Lett*[J], 1985, 14(11): 1743
- [2] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K *et al. Solid State Ionics*[J], 1991, 48(3-4): 207
- [3] Bouwmeester H J M. *Catal Today*[J], 2003, 82(1-4): 141
- [4] Chen C, Feng S, Ran S *et al. Angew Chem Int Edit*[J], 2003, 42: 5196
- [5] Den Exter M, Vente J F, Jansen D *et al. Energy Procedia*[], 2009, 1(1): 455
- [6] Czaperek M, Zapp P, Bouwmeester H J M *et al. J Membr Sci*[J], 2010, 359(1-2): 149
- [7] Wei Y Y, Yang W S, Caro J *et al. Chem Eng J*[J], 2013, 220: 185
- [8] Zhu Xuefeng(朱雪峰), Yang Weishen(杨维慎). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2009, 30(8): 801
- [9] Büchler O, Serra J M, Meulenber W A *et al. Solid State Ionics*[J], 2007, 178(1-2): 91
- [10] Middleton H, Diethelm S, Ihringer R *et al. J Eur Ceram Soc* [J], 2004, 24(6): 1083
- [11] McCool B, Xomeritakis G, Lin Y S *et al. J Membr Sci*[J], 1999, 161(1-2): 67
- [12] Van der Haar L M, Verweij H. *J Membr Sci*[J], 2000, 180(1): 147
- [13] Baumann S, Meulenber W A, Buchkremer H P. *J Eur Ceram Soc*[J], 2013, 33(7): 1251
- [14] Betz M, Schulze-Küppers F, Baumann S *et al. Adv Sci Tech* [J], 2010, 72: 93
- [15] ISBN 978-3-89336-765-8[S], 2011
- [16] Xing Y, Baumann S, Uhlenbruck S *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2013, 33(2): 287
- [17] Xing Y, Baumann S, Sebold D *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(3): 861
- [18] Azzurri F, Capannelli G, Comite A *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 44: 1243
- [19] Hospach A, Mauer G, Vaßen R *et al. J Therm Spray Tech*[J], 2012, 21(3-4): 435
- [20] Zotov N, Hospach A, Mauer G *et al. J Therm Spray Tech*[J], 2012, 21(3-4): 441
- [21] Jarligo M O, Mauer G, Bram M *et al. J Therm Spray Tech*[J], 2014, 23(1-2): 213
- [22] Pinacci P, Louradour E, Wimbert L *et al. Energy Procedia*[J], 2013, 37: 1030
- [23] Zotov N, Baumann S, Meulenber W A *et al. J Membr Sci*[J], 2013, 442: 119
- [24] Marcano D, Mauer G, Sohn Y J *et al. J Membr Sci*[J], 2016, 503: 1
- [25] Marcano D, Mauer G, Sohn Y J *et al. J Therm Spray Tech*[J], 2016, 25(4): 631
- [26] Ou Xian(欧 献), Deng Changguang(邓畅光), Wang Richu (王日初) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2014, 35(S2): 180
- [27] Mao Jie(毛 杰), Deng Chunming(邓春明), Kuang Ziqi(邝子奇) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(1): 143
- [28] Niu S P, Zhou K S, Xu L P *et al. Surf Coat Tech*[J], 2016, 307: 963
- [29] Jin Wanqin(金万勤), Xu Nanping(徐南平). *Mixed Oxygen Ion and Electron Conducting Membrane: Design, Fabrication and Application*(混合导体氧渗透膜: 设计、制备与应用)[M]. Beijing: Science Press, 2013: 71
- [30] Yi Jianxin(易建新). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. 2006
- [31] Zhu Yongfa(朱永法), Zong Ruilong(宗瑞隆), Yao Wenqing (姚文清) *et al. Analytical Chemistry of Materials*(材料分析化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 297

Oxygen Transportation Behavior of Dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Transport Membrane Prepared by Plasma Spraying Technologies

Niu Shaopeng^{1,2}, Zhou Kesong^{1,2}, Xu Liping², Deng Changguang², Mao Jie², Zeng Wei²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The gas-tight perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) oxygen transport membranes were prepared by supersonic air-gas plasma spraying (SAPS) and low pressure plasma spraying-physical vapor deposition (PS-PVD). The surface exchange and bulk diffusion of the oxygen species of the two membranes were compared by O_2 -TPD and XPS. The O_2 -TPD results show that the desorptions of the physical, chemical adsorbed oxygen and the lattice oxygen of the SAPS membrane were 2, 3 and 6 times respectively more than those of the PS-PVD membrane. The XPS results show a higher proportion of adsorbed oxygen of the SAPS membrane than that of the PS-PVD membrane. All the above results demonstrate that the SAPS membrane has better adsorption and dissociation abilities on oxygen, and also possesses more intrinsic oxygen vacancies and higher capacity of vacancy formation.

Key words: SAPS; PS-PVD; oxygen transport membrane; oxygen transport behavior

Corresponding author: Zhou Kesong, Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, E-mail: kszhou2004@163.com