Школа для молодых ученых "Современные аспекты высокоэффективных твердооксидных топливных элементов и энергоустановок на их основе" 16-17 ноября 2017 года

Получение тонкопленочных слоев твердооксидных топливных элементов

А.А. Соловьев

Томский политехнический университет







Актуальность использования тонкопленочных слоев в ТОТЭ

30:00



- Снижение толщины электролита повышает удельную мощность ТЭ при той же рабочей температуре.
- 2) Формирование нанопористых функциональных слоев электродов снижает поляризационное сопротивление электрода.
- Формирование интерфейсных (барьерных) слоев исключает твердофазное взаимодействие между функциональными слоями компонентов ТОТЭ.
- 4) Тонкопленочные электроды можно использовать в качестве модельных электродов для исследования процессов в ТОТЭ.

Методы осаждения пленок



I. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

Основные стадии процесса:

1) генерация газовой фазы;

2) направленный массоперенос частиц вещества от источника к подложке (процесс происходит в вакууме);

3) конденсация частиц на поверхности подложки и образование пленочного покрытия.



Р до 10⁻⁸ Па V_d = 1-1000 нм/мин Пленки: YSZ, Ni/YSZ

 прикатодный, формирующий электрод,
 термоэлектродный катод, 3- анод, 4- поток электронов,
 система магнитной фокусировки, 6- водоохлаждаемый тигель, 7- поток пара, 8- заслонка, 9- подложкодержатель,
 система вакуумирования.

Электронно-лучевое испарение



Поперечное сечение Ni-YSZ пленки

Температура подложки - 650°С Давление - менее 1*10⁻² Па Скорость осаждения - 0,6 µм/мин d_{s-t} - 300 мм



B. Meng et al. Graded Ni–YSZ anode coatings for solid oxide fuel cell prepared by EB-PVD // Materials Science and Technology, 2008, V.24, № 8, p. 997.

Лазерное испарение (Pulsed Laser Deposition).



Пленки: Ni/YSZ, YSZ, LSGM (LaSrGaMgO₃), YSZ/SDC

1 – лазерный луч, 2 – мишень для лазерного испарения,
3 – экран, 4 – капли, 5 – подложка для осаждения
покрытий, 6 – вакуумная камера и система откачки,
7 – система напуска инертного газа

Лазерное испарение (Pulsed Laser Deposition).



Микрофотографии пленок YSZ, осажденных методом лазерного испарения при комнатной температуре (а) и при 600°С (б).

Heiroth S., Lippert T., Wokaun A., Döbeli M., Rupp J.L.M., Scherrer B., Gauck-ler L.J. Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Micro-structural and compositional control // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – P. 489–495.

Лазерное испарение (Pulsed Laser Deposition).



Изменение морфологии поверхности пленки NiO-YSZ (40 об.% Ni), осажденной при комнатной температуре при атмосферном давлении 6, 13 и 20 Па.

(а) - (с) после осаждения;

(d) - (f) после отжига при 700°С и восстановления в 4% H₂ 500°С.

Ho-Sung Noh et al., Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at T≤700°C // J. Am. Ceram. Soc., 92 [12] 3059–3064 (2009).

Магнетронное распыление



Пленки: Анод – Ni/YSZ, Ni/GDC Электролит - YSZ, GDC Катод – LSM, LSC Поверхность подложек из оксида алюминия (a1), поверхность (a2) и поперечное сечение пленок YSZ, осажденных методом магнетронного распыления



Hill T., Huang H. Fabricating Pinhole-Free YSZ Sub-Microthin Films by Magnetron Sputtering for Micro-SOFCs // International Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 2011. – Article ID 479203.

Достоинства и недостатки вакуумных методов физического газофазного осаждения

- Методы вакуумного осаждения отличает относительно высокая стоимость и сложность оборудования, особенно по сравнению с традиционными методами производства, такими ленточное литье, трафаретная печать и т.п.

- Методы вакуумного осаждения также характеризуются относительно низкими скоростями осаждения покрытий.

+ Могут быть получены очень тонкие, газоплотные слои на пористых подложках, что позволяет получать более высокие плотности мощности.

+ Можно создать пленки при температурах, значительно меньших, чем требуется при традиционной керамической обработке. Это позволяет исключить нежелательные межфазные реакции.

+ Вакуумные методы также хорошо подходят для формирования промежуточных слоев малой толщины и состоящих из зерен малых размеров.

+ Способность создавать уникальные структуры, которые не могут быть созданы другими методами.

Химические методы являются безвакуумными, что позволяет упростить технологический процесс и уменьшить стоимость пленок.

Стадии процесса:

 - генерация газовой фазы: образование смеси исходных соединений (прекурсоров) в заданном соотношении и инертного газа-носителя и поступление ее в реакционную камеру с определенной скоростью;

- транспорт частиц газовой фазы к подложке;
- адсорбция частиц газовой фазы на поверхности подложки;

- разложение прекурсоров на поверхности подложки и образование пленки.

Метод распылительного пиролиза (Spray Pyrolysis)



Пленки электролитов на основе ZrO₂, CeO₂

14

Установка для распылительного пиролиза с плазменным асисстированием:

 4 - газовые баллоны, 2 - раствор прекурсора, 3 - распылитель,
 5 - фитинг, 6 - корпус керамической камеры, 7 - в.ч. индуктивная катушка, 8 - внешний кулер, 9 - держатель образца, 10 - подложка,
 11 - внутренний кулер, 12 - вакуумный насос Метод распылительного пиролиза (Spray Pyrolysis)



Поперечное сечение ТОТЭ с напыленным электролитом

1000 600 770°C 500 800 Cell Voltage [mV] 400 Power [mW/cm² 600 300 400 200 200 □— Voltage 100 Power 0 200 400 800 600 1000 Cell Current [mA/cm²]

Сравнение характеристик ТОТЭ с тонкой пленкой YSZ, напыленной на NiO/YSZ анод с использованием разных типов распылителя.

D. Perednis, and L.J. Gauckler. SOLID OXIDE FUEL CELLS WITH YSZ FILMS PREPARED USING SPRAY PYROLYSIS.

8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), 2003, Paris, France; The Electrochemical Society; p. 970-975

Метод атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition)



Базируется на последовательных химических реакциях между газами-реагентами и твёрдым телом

Этапы процесса:

- 1) Действие первого прекурсора.
- Удаление из реактора непрореагировавших прекурсоров и газообразных продуктов реакции.
- Действие второго прекурсора или другая обработка для активирования поверхности перед применением первого прекурсора.
- 4) Удаление из реактора остатков реагентов.

T= 200÷400 °C Рабочее давление 0,1÷10 кПа.

Метод атомно-слоевого осаждения



d_{YSZ}=60 nm Pt электроды Подложка Si+Si₃N₄ При t=350°C P=270 мBт/см².

Shim J. H., Chao C., Huang H., Prinz F. B. Atomic Layer Deposition of Yttria stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 3850–3854.

Метод атомно-слоевого осаждения



Микрофотография 3D-ячейки TOTЭ Pt/YSZ/Pt с нанопленочным электролитом, полученным методом атомно-слоевого осаждения (а) и вольт-амперная и мощностная характеристики топливных ячеек с 3D- и 2D-электролитом YSZ (б)

Elam J. W., Dasgupta N. P., Prinz F. B. ALD for clean energy conversion, utilization, and storage // MRS Bulletin. – 2011. – V. 36. – P. 899–906.

Химическое газофазное осаждение из металлоорганических соединений (MOCVD)

В качестве прекурсоров используют металлоорганические соединения



Скол YSZ пленки, нанесенной на пористый NiO/YSZ анод при температуре подложки 948 К

V_d=1-3 мкм/ч



Gelfond N.V., Bobrenok O.F., Predtechensky M.R., Morozova N.B., Zherikova K.V., Igumenov I.K. Chemical Vapor Deposition of Electrolyte Thin Films Based on Yttria-Stabilized Zirconia // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45. – № 6. – P. 659–665.

Основные стадии химического осаждения пленок из растворов прекурсоров:

- приготовление раствора прекурсоров;
- нанесение раствора на поверхность подложки;
- низкотемпературная обработка, при которой происходит высушивание, пиролиз органических соединений и формирование аморфной пленки;
- высокотемпературная обработка, при которой образуется плотная кристаллическая пленка требуемого состава.

МЕТОД ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Основан на жидкофазном разложении металлоорганических солей, алкоксидов металлов, солей неорганических кислот с образованием золя и последующим переводом его в гель.

Основные стадии:

- 1) приготовление раствора прекурсоров и перевод его в золь;
- 2) нанесение золя на подложку;
- превращение золя в гель и низкотемпературная обработка (сушка);
- высокотемпературная термообработка для синтеза конечного продукта материала пленки и формирования плотного покрытия с хорошей адгезией.

Метод центрифугирования

- используется для получения тонких пленок на плоских подложках.

Схема процесса нанесения золя методом центрифугирования



Метод центрифугирования





(b)







Для получения сплошных пленок YSZ на пористых подложках требуется высокая вязкость прекурсора и многократное осаждение.

(c)
 (d)
 СЭМ-снимки поверхности пленок YSZ,
 нанесенных на пористые подложки LSM после
 (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) циклов осаждения и
 отжига при 600 °C в течение 2 часов.

C.C. Chen, M.M. Nasrallah and H.U. Anderson. Synthesis and characterization of YSZ thin film electrolytes // Solid State Ionics 70/71 (1994) 101-108.

Нанесение золя методом окунания



погружение вытягивание испарение

Стадии формирования YSZ электролита:

- погружение пористой подложки на 10 с,
- сушка при комнатной температуре в течение 2 ч,
- обжиг при 1100°С,
- повторение процедуры до формирования сплошного покрытия.

Нанесение золя методом окунания









Подложка - NiO-YSZ. Газонепроницаемая мембрана имела толщину 10 µм и была нанесена за 10 циклов.

СЭМ поверхности YSZ с многочисленными трещинами (a), после дополнительного окунания 1 раз (б), три раза (с) и пять раз (d).

C. Xia, et al., Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process // Solid State Ionics 133 (2000) 287–294.

Достоинства и недостатки методов химического газофазного осаждения

Достоинства:

- возможность получения однородных пленок с высокой адгезией на подложках сложной формы;
- скорость осаждения может варьироваться от очень низкой (доли нанометра в час) для выращивания эпитаксиальных пленок до высокой (десятки микрометров в час) для получения толстых покрытий;
- относительная экономичность.

Недостатки:

- необходимостью высокой температуры (600°С и выше) ограничивает выбор подложек;
- токсичность и огнеопасность ряда летучих прекурсоров;
- возможность протекания нежелательных побочных реакций, приводящих к загрязнению пленки примесями;
- возможное отклонение состава пленки от желаемого (для многокомпонентных материалов).

III. Результаты, полученные в Институте сильноточной электроники СО РАН и Томском политехническом университете



А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская «Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO₂:Y₂O₃ электролитом» // Электрохимия, 2011, Т. 47, № 4, с. 524–533.



Current-voltage characteristics of single fuel cell with YSZ electrolyte deposited by magnetron sputtering. LSM cathode. H_2 : 40 ml min⁻¹, air: 150 ml min⁻¹.





SEM photo of the cross section of the solid oxide fuel cell with the Ni-Al support



A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, A.I. Kirdyashkin, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.S. Maznoy, V.D. Kitler, A.O. Borduleva. Solid oxide fuel cell with Ni–Al support // International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) pp. 14077-14084.

Single fuel cell with double layer YSZ (3 μ m)+ CGO (1 μ m) electrolyte



SEM image of the cross section of double layer YSZ + CGO electrolyte on the NiO/YSZ anode NiO/YSZ - YSZ+CGO - LSCF/CGO



 $P_{max} = 1150 \text{ mW/cm}^2 \text{ at } 800^{\circ}\text{C}$

А.А. Соловьев, А.В. Шипилова, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов, С.В. Работкин. СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЛЕНОЧНЫМИ ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ YSZ И CGO, ФОРМИРУЕМЫМИ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ // ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2016, том 52, № 7, с. 741–748.

Deposition of a Thin-film CGO Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells



SEM picture of CGO film on NiO/YSZ anode

—**—** 750°C 900 700 —•— 700°C —**▲**— 650°C 600 800 – 600°C 500 700 U, ⊒V P, mW/cm² 400 600 300 500 200 100 400 n 800 1000 1200 1400 200 400 600 J, mA/cm²

> Current- voltage characteristics of fuel cell with NiO/YSZ anode, CGO electrolyte and LSCF/CGO cathode

A.A. Solovyev, A.N. Kovalchuk, I.V. Ionov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, D.N.Terentev. Deposition of a Thin-film CGO Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells // Key Engineering Materials, 2016, Vol. 685, pp. 776-780.

ФОРМИРОВАНИЕ NiO/YSZ АНОДНЫХ СЛОЕВ ТОТЭ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ





арактеристики топливных ячеек: 1 - без функционального NiO/YSZанодного слоя, 2 - с функциональным анодным слоем (60 об.% NiO) (2). Т = 800°С.

И.В. Ионов, А.А. Соловьев, А.М. Лебединский, А.В. Шипилова, Е.А. Смолянский, А.Н. Ковальчук, А.Л. Лаук. ФОРМИРОВАНИЕ NiO/YSZ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНОДНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ // ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2017, том 53, № 6, с. 751–760.

ФОРМИРОВАНИЕ NiO/GDC АНОДНЫХ СЛОЕВ ТОТЭ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ



SEM image of the SOFC with nanostructured anode functional layer. Ni/GDC AFL (Ni 40 at. %), GDC electrolyte, LSCF/GDC cathode

500 1000 400 800 300 200 (mV//cm²) U (mV) 600 500°C 400 100 200 400°C 0 600 900 1200 300 1500 $J (mA/cm^2)$

> I-V characteristics of the anode-supported SOFC with GDC electrolyte and NiO/GDC AFL (Ni 40 at. %) at 400-600 °C.

I.V. Ionov, A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, A.M. Lebedynskiy, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, V.A. Semenov. Reactive co-sputter deposition of nanostructured cermet anodes for solid oxide fuel cells // Japanese Journal of Applied Physics 57,(2018)

Масштабирование технологии изготовления ТОТЭ планарной конструкции

NiO/YSZ – **YSZ+CGO** - LSCF/CGO



Топливная ячейка 100*100 мм



Стек из 10-ти топливных ячеек 100*100 мм

Вольт-амперная характеристика стека из 10 топливных ячеек 100*100 мм



T=750°C, расход водорода – 5 л/мин, расход азота – 5 л/мин, расход воздуха – 20 л/мин.

 $P_{\text{макс.}} = 200 \text{ BT} (P_{yg} = 330 \text{ MBT/cm}^2).$

Заключение

Для осаждения пленок применяется широкий спектр методов. Выбор наиболее подходящего метода зависит от химического состава пленки, характеристик подложки, технологичности метода и экономической целесообразности.

Thank you for your attention!

andrewsol@mail.ru