



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I634696 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：103117554

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M8/02 (2016.01)* *H01M8/10 (2016.01)*
H01M8/12 (2016.01) *C23C28/00 (2006.01)*
C23C14/14 (2006.01) *C23C14/34 (2006.01)*
C23C16/40 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/21 德國 10 2013 008 472.5

(71)申請人：攀時組成物質有限公司 (德國) PLANSEE COMPOSITE MATERIALS GMBH (DE)

德國

尤利西研究中心有限公司 (德國) FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH

(DE)

德國

應用研究促進協會法蘭霍夫公司 (德國) FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V. (DE)

德國

(72)發明人：海登 馬克斯 HAYDN, MARKUS (AT)；法蘭寇 托馬士 FRANCO, THOMAS
(DE)；歐爾特尼 凱 ORTNER, KAI (DE)；洋 托馬士 JUNG, THOMAS (DE)；
路丁格 馬堤亞斯 RUETTINGER, MATTHIAS (DE)；烏倫布魯克 斯凡
UHLENBRUCK, SVEN (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1960048A

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：4 共 22 頁

(54)名稱

用於固體電解質的多層層排列

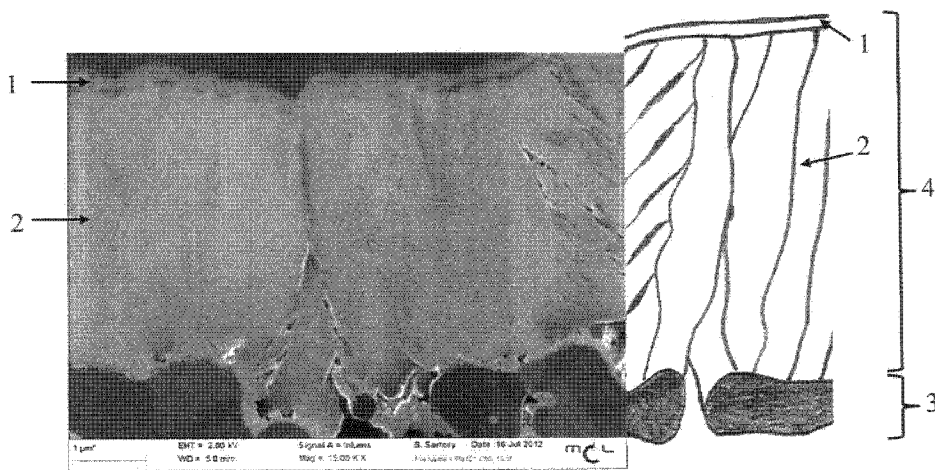
MULTI-LAYERED LAYER ARRANGEMENT FOR A SOLID ELECTROLYTE

(57)摘要

本發明係關於用於電化學功能器件(更特定言之高溫燃料電池)之陰極-電解質-陽極單元，其具有排列在多孔陽極與多孔陰極之間的多層固體電解質。固體電解質藉由氣相沈積法產生且具有至少一個具有較低氧含量之第一層與至少一個具有較高氧含量之第二層的層狀結構，個別層具有除氧之外實質上相同的組成。

The invention relates to a cathode-electrolyte-anode unit for an electrochemical functional device, more particularly a high-temperature fuel cell, having a multi-layered solid electrolyte arranged between a porous anode and a porous cathode. The solid electrolyte is produced by a vapour deposition process and has a layered structure of at least one first layer with lower oxygen content and at least one second layer with higher oxygen content, the individual layers having substantially the same composition except for oxygen.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 具有較低氧含量之層/第一層
- 2 . . . 具有較高氧含量之層/第二層
- 3 . . . 多孔陽極
- 4 . . . 固體電解質

圖2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於固體電解質的多層層排列

MULTI-LAYERED LAYER ARRANGEMENT FOR A SOLID
ELECTROLYTE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於電化學功能器件(更特定言之高溫燃料電池)之陰極-電解質-陽極單元，且關於相關生產方法。

【先前技術】

【0002】 高溫燃料電池(固體氧化物燃料電池-SOFC)使得化學能可直接轉化為電能。SOFC 之電化學活性電池由所謂陰極-電解質-陽極單元(單個電池)組成，其中不透氣的固體電解質排列在透氣陽極與透氣陰極之間。此固體電解質通常由包含傳導氧離子而非電子的金屬氧化物之固體陶瓷材料組成。

【0003】 在 SOFC 操作中，向陽極供應燃料(例如氫氣或習知烴類，諸如甲烷、天然氣、沼氣等)，燃料在彼處催化氧化放出電子。電子獲自燃料電池且經由用電設備流動至陰極。在陰極，氧化劑(例如氧氣或空氣)藉由接受電子而還原。氧離子經由電解質流動至陽極且在相應界面與燃料反應而完成電路。

【0004】 由先前技術已知 SOFC 系統之多樣具體實例，其將簡單概述如下。

【0005】 在技術上最先進的第一變化形式中，電解質為機械支撐的電池組件(電解質支撐電池，ESC)。此處電解質之層厚度相對較大，約 100-150 μm ，且通常由用氧化鈮(YSZ)或氧化釷(ScSZ)穩定之二氧化鋯(YSZ)

組成。爲在電解質部分獲得足夠離子導電率，此等燃料電池必須在約 850-1000°C 之相對較高操作溫度下操作。此高操作溫度對所用材料的要求嚴格。因而，嘗試較低操作溫度已導致多種薄層系統的開發。此等系統包括陽極支撐或陰極支撐之電池 SOFC 系統，其中相對較厚的（至少約 200 μm ）機械支撐的陶瓷陽極基板或陰極基板分別連接至薄的電化學活性陽極或陰極功能層。由於電解質層不再必須履行機械支撐作用，故其可變得相對較薄且可因此基於較低歐姆電阻而降低操作溫度。

【0006】 除此等純陶瓷系統之外，已開發 SOFC 薄層系統作爲較新一代，其基於金屬載體基板，稱爲金屬支撐之 SOFC（金屬支撐電池，MSC）。此等金屬-陶瓷複合系統在製造成本、熱及氧化還原可循環性及機械穩定性方面顯示出優於純陶瓷薄層系統的優勢，且此外憑藉其薄層電解質可在約 600°C 至 800°C 之甚至更低操作溫度下操作。由於其特定優勢，其尤其適用於便攜應用，諸如汽車或公用車輛之電源，例如（APU-輔助電源單元）。由先前技術已知的例示性 MSC 由約 1 mm 厚的多孔且因此透氣的金屬載體基板組成且排列在 60-70 μm 厚的陰極-電解質-陽極單元上，層排列實際上具電化學活性。典型地，陽極面向載體基板且在層排列順序上比陰極更接近金屬基板。

【0007】 提高 SOFC 系統（特別對於陽極、陰極或金屬基板支撐之 SOFC）效能的熱切研究活動致力於減小電解質之層厚度，同時維持足夠不透氣性（洩漏率 $< 1.0 \times 10^{-3} \text{ hPa dm}^3/(\text{s cm}^2)$ （使用增壓方法（Dr. Wiesner, Remscheid, 型號：Integra DDV）以壓力差 $\text{dp} = 100 \text{ hPa}$ 在空氣下量測）。

【0008】 除諸如濕式粉末塗佈或網版印刷之濕式陶瓷方法（爲所需的不透氣性隨後燒結電解質（就約 1400°C 釔穩定之氧化鋯（YSZ）之使用來說））之外，陶瓷薄層電解質之已知製造方法包括塗佈方法，諸如物理氣相沈積（PVD）。諸如 PVD 之塗佈方法由於操作溫度降低而具有相當大的優

勢，尤其對於金屬基板支撐之 SOFC。雖然爲了修改主要光滑表面之特性一般使用塗佈方法，但對 SOFC 使用 PVD 所面對之難題爲例如在諸如陽極之多孔基板上沈積儘可能薄的不透氣層。所塗覆電解質層之層生長及微結構（對於透氣性爲關鍵）實質上受基板表面結構（孔隙率、表面粗糙度、裂縫、缺陷等）影響。

【0009】 在電極支撐之 SOFC 之情況下，過去已成功地使用 PVD 達成層厚度低於 $3\ \mu\text{m}$ 之不透氣電解質 (DE 10 2007 015 358 A1)。藉由在 PVD 塗佈操作之前預處理陽極基板表面以減少孔隙率來達成電解質之薄層厚度。舉例而言，包含氧化鎳 (NiO) 混合物及用 8 mol% 氧化釔 (8YSZ) 充分穩定的氧化鋯混合物之陽極中的近表面孔隙可由藉由真空滑鑄所塗覆之 YSZ 懸浮液密封，以在隨後燒結後產生足夠光滑的陽極基板表面結構，在上面可沈積具有緻密結構之電解質 (N. Jordan-Escalona, Production of high-temperature fuel cells via physical vapour deposition, Dissertation, Univ. Bochum 2008)。陽極必需的透氣性在燃料電池第一次操作期間產生，此時陽極中之 NiO 還原成金屬 Ni 且因此陽極之孔隙率升高至約 20% 至 30%。出於優化之目的，由摻雜釷之氧化鈾 (CGO)、YSZ 及 CGO 之多層層總成組成之電解質型式爲已知的 (DE 10 2007 015 358 A1)。

【0010】 嘗試將陽極支撐型 SOFC 所用之此製造方法變換用於金屬基板支撐之 SOFC (MSC) 碰到以下操作困難：由於金屬載體基板，因此 MSC 之操作步驟必須在還原氛圍中發生，且陽極燒結在低氧分壓下發生。在此等條件下，陽極中之 Ni 已主要呈金屬形式且變粗 (可出現高達約 $1\ \mu\text{m}$ 之粒徑)。與電極支撐型 SOFC 之情況下的氧化陽極相比，以還原形式存在且待塗佈之 MSC 之陽極因此具有顯著較大的表面粗糙度及較大的孔隙。爲此之故，對於使用 PVD 產生之 MSC 電解質，目前僅可能在超出約 $5\ \mu\text{m}$ 之電解質層厚度下達成足夠的不透氣性 (Thomas Franco 等人, Development and

Industrialization of Metal-Supported SOFC; 10th European SOFC Forum 2012; Lucerne, Switzerland)。此類 MSC 之實施例由圖 1 所示。在該種情況下，約 5 μm 厚的 8YSZ 電解質藉由濺鍍方法塗覆於包含 Ni 及 8YSZ 之混合物的預燒結陽極上。陽極之載體為粉末冶金產生之基於鐵鉻合金之載體基板，其中 CGO 之擴散障壁層位於金屬基板與陽極之間。在供應氧氣作為反應性氣體的情況下，電解質由金屬 ZrY 濺鍍靶產生。由於層生長，因此電解質具有桿狀結構，其中個別桿狀物可能散布電解質之整個厚度且沿著顆粒邊界形成氣體能夠擴散穿過之間隙。因此，為了達成足夠的不透氣性，電解質必須具有相應厚度。

【0011】 在減小藉助於塗佈方法所產生之電解質之透氣性的先前技術中，亦已知塗佈操作後進行熱處理步驟的混合方法。

【0012】 一個該實例見於 EP 2 083 466 A1 中，其中藉助於濺鍍法塗覆之電解質在隨後的燒結步驟中壓實。在 EP 2 083 466 A1 中，為形成電解質，首先藉助於 RF（射頻）磁控濺鍍方法在陽極層上沈積第一層氧化濺鍍靶（例如 8YSZ），且在隨後的步驟中藉助於反應性濺鍍方法（DC 或 RF）自金屬濺鍍靶塗覆第二層，例如 $\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x}$ 。此陽極電極單元隨後在約 1400°C 下進行燒結操作約 6 小時之持續時間，隨後在最後步驟中塗覆陰極層。缺點為兩個生產單元需要兩個不同濺鍍靶，且為了使電解質層固結而必需的高溫燒結步驟昂貴及耗時。此外，由於操作溫度高，因此此方法不適用於 MSC。

【0013】 產生合併塗佈方法與隨後熱處理步驟組合之不透氣的極薄電解質層的另一途徑揭示於 EP 1513623 B1 中。在 EP 1513623 B1 中，使用鈮-鋯（YZ）濺鍍靶藉助於 DC 濺鍍方法塗佈細孔鋁基板（孔隙直徑至多 200 nm），此後在氧化氛圍中在約 300°C-400°C 下將金屬沈積之 YZ 氧化成 YSZ 且在約 700°C 下進行最後熱處理步驟以形成均勻的膜。以此方式獲得不透氣的單層設計電解質，層厚度小於 500 nm。在實際應用中，該方法僅有有限

的變換可能性，尤其在 MSC 之情況下，因為一方面在 MSC 之情況下基板孔徑較大，另一方面以氧化物層存在之鋁須導電以用作電極。

【0014】 此外，由以下專利文獻已知電解質之多種多層層系統：例如 WO 2007/045111 A1、WO 02/17420 A1 或 WO 2005/057685。

【0015】 對於 MSC，特別需要持續開發電解質。施加於電化學功能器件（諸如 SOFC）之電解質之要求可概述如下：在操作溫度下之高氧離子導電率及低電子導電率、在所用製程氣體氛圍（空氣氛圍或燃料氣體氛圍）中之化學及機械穩定性、與隨後功能層之良好黏附特性、及足以使陽極側之製程氣體（燃料氣體）與陰極側之製程氣體（空氣）隔開的不透氣性。

【發明內容】

【0016】 本發明所基於之問題為提供便宜的陰極-電解質-陽極單元用於電化學功能器件，更特定言之高溫燃料電池，其中該電解質滿足上述要求且具有極低歐姆電阻。用於產生此類陰極-電解質-陽極單元之方法特別適用於 MSC。

【0017】 此問題由具有申請專利範圍獨立項之特徵的標的物及方法解決。

【0018】 本發明提出一種陰極-電解質-陽極單元，其中排列在陰極與陽極之間的固體電解質具有多層具體實例且藉助於物理氣相沈積產生。物理氣相沈積特別包括濺鍍（陰極霧化（atomization））、反應性濺鍍（反應性陰極霧化）、藉助於電子束之氣相沈積（電子束物理氣相沈積）、雷射束蒸發（脈衝雷射沈積）或可比較的塗佈方法或此等塗佈方法之組合。固體電解質具有至少一個第一層及至少一個第二層之層結構，其中第二層具有比第一層高的氧含量且兩層除氧之外具有實質上相同的組成物（下至痕量元素）。兩層因此主要在其氧含量上有差異。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 展示先前技術 MSC。

圖 2 展示 MSC 橫截面之實施例，

圖 3 展示 MSC 橫截面之另一實施例，

圖 4 展示中空陰極氣流濺鍍法之示意性簡圖。

【實施方式】

【0020】 具有較低氧含量之第一層可以金屬形式塗覆；具有較高氧含量之第二層可以氧化物陶瓷形式塗覆。以金屬形式塗覆意指預先已轉化為氣相之金屬化合物沈積（藉助於例如濺鍍法）；以氧化物陶瓷形式塗覆意指此金屬化合物之氧化物沈積。此處金屬氧化物可例如使用由金屬氧化物組成之（濺鍍）靶或使用金屬靶在氧氣作為反應性氣體供應的情況下（反應性濺鍍）沈積。作為該方法不可避免的結果，由於例如塗佈單元中之殘餘氧氣，一些氧氣可插入以金屬形式塗覆之層，且因此以金屬形式塗覆之層不需要為純金屬且可具有非金屬相。然而，以金屬形式塗覆之層具有顯著低於以氧化物陶瓷形式塗覆之層的氧含量。第一層因此呈低於化學計算量的形式。「低於化學計算量」意指在所討論之層沈積時，氧的插入低於在沈積層中所必需達成的化學計算比。構成由本發明提供之解決方案基礎的概念為，與相關金屬氧化物之氧化物陶瓷層相比，以金屬形式塗覆之層可有利地以顯著更壓實且緻密的形式沈積，因為在另外相同的方法條件下金屬熔融溫度低於相應金屬氧化物。以金屬形式沈積之層中的桿狀物一般小於以相應的氧化物陶瓷形式沈積之層中的桿狀物。此外，作為在具有較低或較高氧含量之層（以金屬形式及以氧化物陶瓷形式塗覆之層）之間轉換的結果，具有塗佈過程特徵之電解質的桿狀結構（其中在藉由 PVD 產生之習知 8YSZ 電解質的情況下，個別桿狀物能夠典型地延伸穿過電解質之整個厚度）被中斷，且微晶沿生長方向之伸長程度被侷限於夾層厚度。由於電解

質不進行任何隨後的燒結過程，故微晶在生長方向之形態及較佳定向得以保留。一般而言，此對於電解質之氧離子導電率為正向的。最初，以金屬形式塗覆之低於化學計算量之層對於氧離子具有零或極低導電率，但當電解質配置於空氣或含氧氛圍中（例如在陰極-電解質-陽極單元之第一次操作的初始數分鐘期間）及氧離子插入以金屬形式沈積之層時，電解質之氧離子導電率顯著增加。個別電解質層之化學組成在該種情況下為實質上相同的，但晶系中之結構差異（例如其中最初以金屬形式塗覆之低於化學計算量之層及以氧化物陶瓷形式塗覆之層中之微晶可能經歷不同之結晶化）可繼續得以保留。作為氧插入之結果，最初低氧含量之以金屬形式塗覆之層體積增加，且因此，以金屬形式塗覆之層可另外壓實且任何間隙尺寸可減小。鑒於下至痕量元素可比較的組成，電解質之邊緣層相對於彼此在化學上穩定，且具有可比較的熱膨脹係數。

【0021】 在第一基礎具體實例中，電解質具有兩層：具有較低氧含量之第一層，其較佳以金屬形式塗覆，及具有較高氧含量之第二層，其較佳以氧化物陶瓷形式塗覆。除氧含量及任何雜質或痕量元素以外，兩層之化學組成不存在差異。特別在電極材料含有稀土元素或鹼土元素之情況下，電解質與電極之間可存在至少一個其他功能層，諸如 CGO 擴散障壁層。具有較低氧含量之金屬層典型地作為頂層塗覆於具有較高氧含量之氧化物陶瓷層。

【0022】 在一個較佳具體實例中，具有不同含氧量（以氧化物陶瓷形式及以金屬形式塗覆）之層之間重複轉換多次，在此情況下電解質由至少三個夾層之層系統組成，其中以金屬形式塗覆之具有較低氧含量的第一層及以氧化物陶瓷形式塗覆之具有較高氧含量的第二層以交替方式堆疊排列。以氧化物陶瓷形式及以金屬形式塗覆之個別層的組成較佳相同。

【0023】 因此，在三層電解質層系統之情況下，層排列之順序因此如

下：具有較高氧含量之夾層、具有較低氧含量之夾層、具有較高氧含量之夾層（且以氧化物陶瓷形式/金屬形式/氧化物陶瓷形式塗覆），或具有較低氧含量之夾層、具有較高氧含量之夾層、具有較低氧含量之夾層（且以金屬形式/氧化物陶瓷形式/金屬形式塗覆）。本發明之優勢尤其顯現為具有不同氧含量之層之間的多次轉換；在有利的具體實例變型中，多層電解質可具有總共四個夾層（亦即，總共兩個以氧化物陶瓷形式塗覆之具有較高氧含量之層及兩個以金屬形式塗覆之具有較低氧含量之層交替排列）直至總共 50 個夾層（亦即，總共 25 個以氧化物陶瓷形式塗覆之具有較高氧含量之層及 25 個以金屬形式塗覆之具有較低氧含量之層交替排列）。對於給定的電解質總厚度，較大數目個交替塗覆的薄夾層有利於電解質之不透氣性，因為在微晶顆粒邊界可形成延伸穿過整個夾層厚度之伸長間隙，微晶之桿狀、柱狀結構被更頻繁地中斷。此外，藉由多次重複具有不同氧含量之層，上面塗覆電解質之基板中可能的層缺陷能夠得以更有效地修復。然而，應注意，極大數目個夾層可能由於夾層間之大界面而對電解質之氧離子輸送能力具有不利結果。雖然小於 200 nm 之層厚度可通常藉助於氣相沈積法而得以實現，但發現夾層（以金屬形式或氧化物陶瓷形式塗覆）之最小厚度宜為約 200 nm。以金屬形式塗覆之具有較低氧含量之夾層的層厚度不超過 800 nm，更特定言之 500 nm，因為稍後插入氧意味著體積增加且因此夾層具有剝落或脫層之風險。因此，對於給定洩漏率，可藉由使用本發明之多層電解質減小層厚度且因此減小歐姆電阻。

【0024】 一種特別適用於生產多層電解質之材料為摻雜有鹼土元素或稀土元素之鋯 $\text{Ln}_y\text{Zr}_{1-y}$ ，其中 $\text{Ln} = \text{Y}、\text{Sc}、\text{Yb}$ 或 Er 且 $0.08 \leq y \leq 0.12$ ，用於以金屬形式沈積之夾層；及呈一定化學計算比之對應氧化物 $\text{Ln}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_{2-x}$ ，其中 $\text{Ln} = \text{Y}、\text{Sc}、\text{Yb}$ 或 Er 且 $0.08 \leq y \leq 0.12$ ，用於以氧化物陶瓷形式塗覆之夾層。亦合適為摻雜鈾 $\text{A}_x\text{Ce}_{1-x}$ ，其中 $\text{A} = \text{Gd}、\text{Sm}、\text{Y}$ 或 Ca 且 $0.05 \leq x \leq 0.3$ ，用於以

金屬形式塗覆之夾層；及對應的摻雜氧化鈾 $A_xCe_{1-x}O_{2-x}$ ，其中 $A = Gd、Sm、Y$ 或 Ca 且 $0.05 \leq x \leq 0.3$ ，用於以氧化物陶瓷形式塗覆之層。一些氧可能已插入以金屬形式沈積之夾層中，但氧含量低於化學計算量且顯著低於以氧化物陶瓷形式塗覆之夾層中的氧含量。

【0025】 本發明之關鍵優勢為可避免昂貴、耗能且耗時的在高溫下的燒結操作以便生產多層電解質。採用物理氣相沈積法作為製造電解質之塗佈法。在此方法中，將電解質物質轉化為氣相且供應至待塗佈基板，氣相在此凝結。在交替順序中，具有較低氧含量之層與具有較高氧含量之層（以金屬形式或氧化物陶瓷形式塗覆之層）堆疊塗覆於諸如電極之多孔基板或視情況選用之另一功能層（若功能層提供在電極與電解質之間）。本發明之塗佈法特別包括濺鍍沈積法，諸如 DC 濺鍍、RF 濺鍍、離子束濺鍍、磁控濺鍍或反應性濺鍍。

【0026】 經證明特別有利的為所謂中空陰極氣流濺鍍（一種特定濺鍍沈積法），其中固體材料在中空陰極輝光放電中藉由陰極霧化被侵蝕，且藉助於流經中空陰極的工作氣體（通常為氬氣）運輸至位於中空陰極外部之基板，在基板以層形式沈積。圖 4 展示此方法之示意性簡圖。濺鍍靶 11 具有中空陰極形式，通常呈平行排列之兩個矩形板形式或呈短管形式，工作氣體 13 流經濺鍍靶，自中空陰極之背面開口 14 流入且在正面開口 15 排出，且其如此運載霧化陰極材料。中空陰極用冷卻系統 12 冷卻。靶由輝光放電之工作氣體離子霧化，同時中空陰極之幾何形狀加強輝光放電。輝光放電由臨界電壓 16 引發。典型工作壓力為 0.2-0.8 毫巴。由於過程壓力相對較高，因此高能電漿粒子在去基板的途中損失其大部分能量，使得可產生低應力層。

【0027】 氧化物層可在反應性操作中產生。為此目的，在中空陰極之開口供應氧氣 17 作為反應性氣體，在中空陰極之開口處，工作氣體與霧化

陰極材料之混合物以流動形式自中空陰極排出。作為工作氣體流動之結果，反應性氣體不能穿透至靶表面，藉此防止電漿不穩定性或反應性磁控濺鍍經常出現之此類速率減小。由於不需要磁場，故靶侵蝕為均勻的且可操作極高功率密度，對高塗佈速率有利。與本發明有關之中空陰極氣流濺鍍的一個具體優勢為在塗佈操作期間在以金屬形式及氧化物陶瓷形式塗覆之層之間轉換可易於藉由在另外相同的參數下分別打開及關閉反應性氧氣供應，且使得多層電解質可在一個生產單元中相繼且不中斷地產生，無需冷卻樣品或在塗佈程序之間打開塗佈室來實現。因此，可使個別層之間獲得極好接觸及黏附。由於生產單元中之殘餘氧，故一些氧亦可插入以金屬形式塗覆之層，且以金屬形式塗覆之層因此無需為純金屬且可具有非金屬相。然而，其氧含量顯著低於以氧化物陶瓷形式塗覆之層。另外，在基板上，可在陽極與基板架 19 之間施加偏壓 18，以便增加基板上工作氣體離子之能量輸入及壓實沈積層。加熱基板架（陶瓷加熱器 20）可有利於層形成。為能夠塗佈相對較大區域，具有待藉由塗佈塗覆之樣品 21 的基板架 19 必須在濺鍍源前移動。此可藉由前後移動或藉由使基板架在濺鍍源前緩慢經過來實現。與偏壓一樣，基板溫度、工作氣體流動、反應性氣體流動及前門檻與基板表面之間的距離在塗佈速率及沈積層結構中起作用。用於中空陰極氣流濺鍍之裝置描述於例如 EP1520290 B1 中。

【0028】 本發明之陰極-電解質-陽極單元可用於陽極支撐及陰極支撐之 SOFC，尤其用於 MSC，其中該陰極-電解質-陽極單元應用於金屬載體基板且支撐在金屬載體基板上。或者，例如其可用於電解槽或電化學氣體分離之膜技術中。

【0029】 參照圖 2 及 3，使用以下實施例更詳細地闡明本發明。圖 2 及圖 3 中之實施例展示 MSC 橫截面，且為基於圖 1 所示之先前技術 MSC 之發明性發展。該等圖已示意性地在一側加以補充以說明結構。MSC 之金

屬載體基板根據 AT 008 975 U1 在各種情況下藉由粉末冶金產生，且由具有額外混合氧化物部分（0.01-2 wt%，較佳選自 Y、Sc 及稀土金屬之群及/或選自 Ti、Al 及 Cr 之群之混合氧化物）之鐵素體鐵鉻合金（Fe>50 wt%及 15 wt%至 35 wt% Cr）組成，且具有 30-60%之孔隙率。CGO 擴散障壁層藉助於 PVD 塗覆於充當載體之此多孔金屬基板上，以避免金屬基板與隨後陽極之間的相互擴散。陽極採用約 30 μm 至 50 μm 厚的 Ni-8YSZ 金屬陶瓷的多層分度陽極層複合物形式，及藉由濕式陶瓷途徑（網版印刷法）產生且隨後在還原氛圍中在約 1200°C 下燒結五小時。電解質層在中空陰極氣流濺鍍單元中採用金屬 ZrY 濺鍍靶（Zr 85.2 at%、Y 14.8%）藉由氣相沈積產生。金屬靶可自例如 MaTecK 有限公司或 Sindlehauser Materials 有限公司購得。在實際塗佈之前，基板在超音波浴中預先用液體清潔劑清潔。抽空塗佈程序室（室容積約 200 l，泵單位吸入容量 1000 m^3/h ）且將基板緩慢加熱（每分鐘最大 20 K）至約 500°C，且隨後在約 0.1 毫巴操作壓力及約 400 sccm Ar 體積流量下，用氬電漿（藉由施加標稱偏壓>100 V 之中頻 DC 脈衝偏壓、200 kHz 及 1 μs 計數器脈衝持續時間產生）清潔。此「精細離子清潔」方法後為適當塗佈程序。下文陳述之參數係關於 250 mm 設計長度之氣流濺鍍源，且需要例如按線性比例調適用於不同尺寸的濺鍍源。所用製程氣體為氬氣，體積流量為約 5000 sccm（根據給定源設計長度及約 0.5 毫巴操作壓力形成中空陰極放電）；所用反應性氣體為氧氣，體積流量為約 60 sccm。陰極與陽極之間的源電壓為約 330 V，且在此情況下在電漿中實現約 5000 W 之功率。在塗佈過程中，在基板（樣品）與陰極之間設定約 30-150 V 之標稱中頻偏壓（200 kHz，1 μs 計數器脈衝持續時間）（標稱偏壓之位準視包括濺鍍層之所需密度及/或所存在基板之類型的因素而定，且亦視基板與源前端之距離（在此情況下約 40 mm）而定，且可由熟習此項技術者調適用於具體情況）。在實施例 1（圖 2）中產生約 4 μm 厚的電解質，其中，前 3.5 μm 已在氧氣

供應下沈積，且已在不供應氧氣作為反應性氣體的情況下塗覆約 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的頂層。電解質因此包含 $3.5\ \mu\text{m}$ 具有較高氧含量之層及 $0.5\ \mu\text{m}$ 具有較低氧含量之頂層。

【0030】 實施例 2(圖 3)係關於具有總共 8 個夾層之電解質層總成：由以金屬形式塗覆之層開始，在各種情況下交替塗覆（不使用反應性氣體塗覆約 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的夾層及在反應性氣體供應下塗覆約 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的夾層）。

【0031】 在各種情況下，在此電解質上藉助於 PVD 方法塗覆 1 至 $2\ \mu\text{m}$ 厚的另一 CGO 保護層。此保護層防止電解質與陰極材料之間的化學反應，特定言之銦酸鋇（ LaSrZrO 、 SrZrO ）之形成。總之，藉由網版印刷方法塗覆 $20\ \mu\text{m}$ 至 $60\ \mu\text{m}$ 厚且由鑲鋇鈷鐵氧化物（LSCF， $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ ）製成之多孔陰極，樣品可能在網版印刷之前視情況進行額外電漿處理。陰極在電池操作初始數小時期間當場激活。在圖 1 至圖 3 所示之實施例下，在各種情況下不存在 CGO 保護層或不存在陰極。

【0032】 在兩個例示性具體實例中，可看見電解質之多層結構。由先前技術已知之圖 1 之實施例之可延伸穿過電解質之整個厚度的電解質的柱狀結構中斷且限制於夾層之厚度。以金屬形式及氧化物陶瓷形式沈積之層中的微晶在形態及所形成之晶系方面有差異。鑒於以氧化物陶瓷形式沈積之層中的個別桿狀物形成 8YSZ 典型的正方晶系或立方晶系且在生長方向上較佳以柱狀方式排列，以金屬形式沈積之層中的微晶由於不存在氧原子而較小且一般已在其他晶系中結晶析出。然而，在 X 射線繞射相分析（所用儀器：得自 Bruker 之 AXS D4 Endeavor）中，以金屬形式沈積之層未展示任何純金屬相，而實際上為六方相（具有 Zr_3O 的特徵）及立方相（具有 YZrO_3 的特徵），此可歸結於自反應性轉換為金屬較長時間的生產單元中存在殘餘氧。若電解質儲存於空氣中（在 500°C 下，保持時間 20 小時），則可另外發現具有 ZrO_2 特徵的單斜晶相。

【0033】 在後續操作中，由於氧插入，因此金屬層中亦產生正方晶系或立方晶系。

【0034】 根據本發明，產生 $4\ \mu\text{m}$ 厚的不透氣電解質。實施例 1（圖 2）中之電解質具有 $7.6\ 10^{-4}\ \text{hPa}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-2}$ 之洩漏率；實施例 2（圖 3）中之電解質具有 $2.9\ 10^{-4}\ \text{hPa}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-2}$ 之洩漏率（在各種情況下，在室溫下，在空氣中使用增壓方法（Dr. Wiesner, Remscheid, 型號：Integra DDV）以壓力差 $\text{dp} = 100\ \text{hPa}$ 量測）。除痕量元素以外，電解質不具有除釔、鋯及氧以外之元素。

【符號說明】

【0035】

1：具有較低氧含量之層/第一層

2：具有較高氧含量之層/第二層

3：多孔陽極

4：固體電解質

11：濺鍍靶

12：冷卻系統

13：工作氣體

14：背面開口

15：正面開口

16：臨界電壓

17：氧氣

18：偏壓

19：基板架

20：陶瓷加熱器

21：樣品

I634696

發明摘要

※ 申請案號：103117554

※ 申請日：103/05/20

※IPC 分類：

H01M 8/02 (2016.01)
H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/12 (2016.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於固體電解質的多層層排列

MULTI-LAYERED LAYER ARRANGEMENT FOR A SOLID
ELECTROLYTE

【中文】

本發明係關於用於電化學功能器件（更特定言之高溫燃料電池）之陰極-電解質-陽極單元，其具有排列在多孔陽極與多孔陰極之間的多層固體電解質。固體電解質藉由氣相沈積法產生且具有至少一個具有較低氧含量之第一層與至少一個具有較高氧含量之第二層的層狀結構，個別層具有除氧之外實質上相同的組成。

【英文】

The invention relates to a cathode-electrolyte-anode unit for an electrochemical functional device, more particularly a high-temperature fuel cell, having a multi-layered solid electrolyte arranged between a porous anode and a porous cathode. The solid electrolyte is produced by a vapour deposition process and has a layered structure of at least one first layer with lower oxygen content and at least one second layer with higher oxygen content, the individual layers having substantially the same composition except for oxygen.

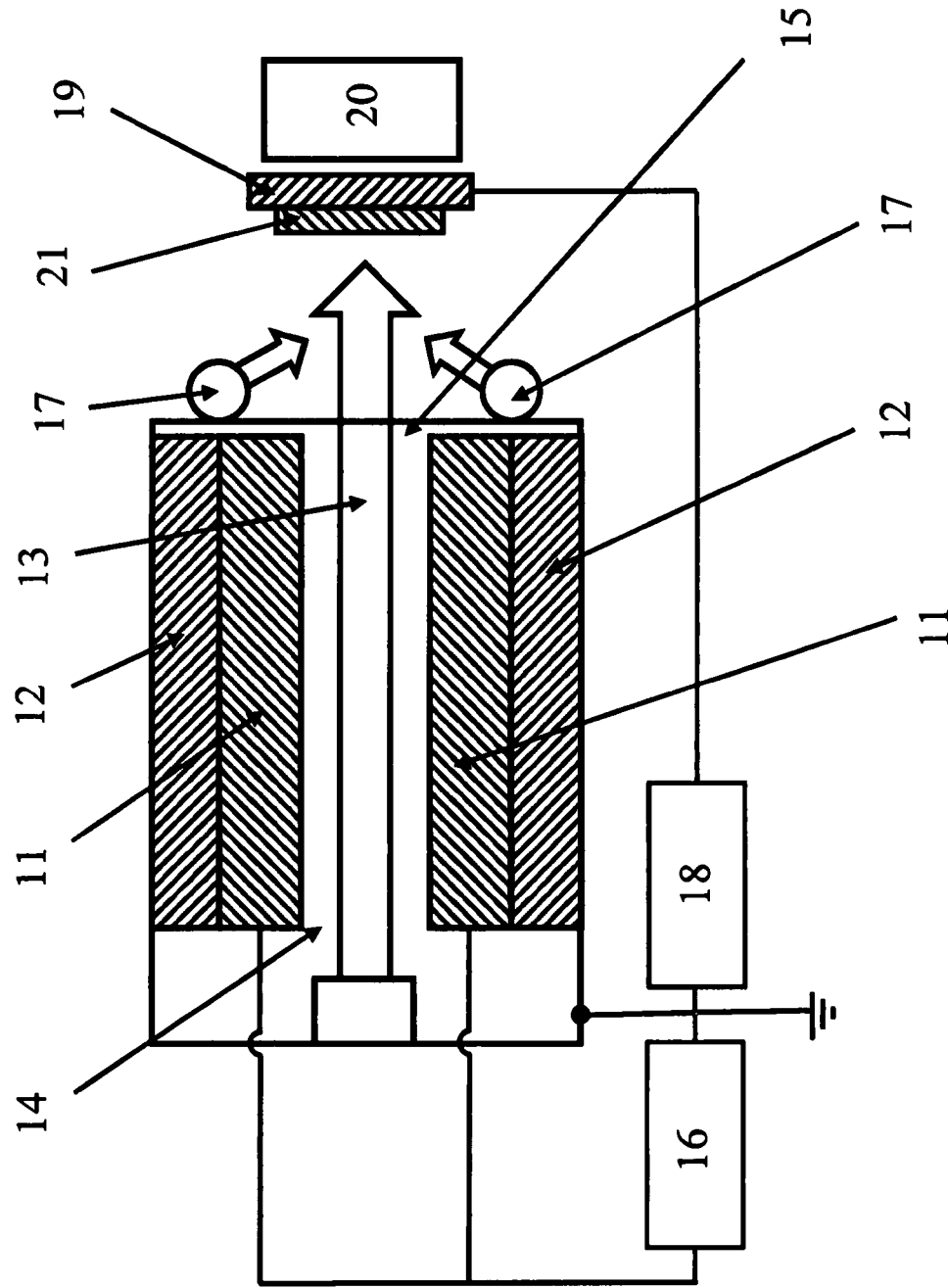


圖4

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：具有較低氧含量之層/第一層

2：具有較高氧含量之層/第二層

3：多孔陽極

4：固體電解質

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於電化學功能器件之陰極-電解質-陽極單元，該陰極-電解質-陽極單元包含排列在多孔陽極（3）與多孔陰極之間的多層固體電解質（4），該固體電解質藉由物理氣相沈積法產生且包含至少一個第一層（1）及至少一個第二層（2）之層結構，該第二層（2）包含比該第一層（1）高的氧含量，且該第一及第二層具有除氧之外實質上相同的組成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該電化學功能器件為高溫燃料電池。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該固體電解質包含交替層順序，其中具有較低氧含量之第一層（1）與具有較高氧含量之第二層（2）交替堆疊排列。
4. 如申請專利範圍第 3 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該固體電解質由總共至少兩個具有較低氧含量之第一層（1）與至少兩個具有較高氧含量之第二層（2）之交替層順序組成。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該或該等具有較低氧含量之第一層（1）與該或該等具有較高氧含量之第二層（2）形成不同晶體結構。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該或該等具有較低氧含量之第一層（1）在各種情況下具有 200 nm 與 800 nm 之間的層厚度。
7. 如申請專利範圍第 6 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該層厚度在 300 nm 與 500 nm 之間。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該或該等具有較高氧含量之第二層（2）在各種情況下具有 200

nm 與 800 nm 之間的層厚度。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該固體電解質之層厚度在 1 μm 與 10 μm 之間。
10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該或該等第一層（1）由摻雜有鹼土元素或稀土元素之 Zr 組成或由 Gd 摻雜之 Ce 及低於化學計算量插入之氧組成，且該或該等第二層由相應化學計算量氧化物形成。
11. 如申請專利範圍第 10 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該摻雜有鹼土元素或稀土元素之 Zr 為由 Y 摻雜之 Zr 或由 Sc 摻雜之 Zr。
12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於至少一個其他層排列在該多層固體電解質與該等電極之間。
13. 如申請專利範圍第 12 項之陰極-電解質-陽極單元，其特徵在於該至少一個其他層為擴散障壁層。
14. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之陰極-電解質-陽極單元之用途，其係用於金屬基板支撐之燃料電池中、陽極支撐之燃料電池中或陰極支撐之燃料電池中。
15. 一種用於生產以金屬形式（1）及氧化物陶瓷形式（2）塗覆之層交替排列之多層固體電解質的方法，該多層固體電解質用於電化學功能器件，該方法基於氣相沈積法，包含以下步驟：
 - a. 提供（多孔）基板
 - b. 交替產生以金屬形式（1）或氧化物陶瓷形式（2）塗覆之層，其中該以金屬形式塗覆之層（1）係藉由沈積預先（藉助於濺鍍方法）轉化為氣相之金屬混合物來產生，
且該以氧化物陶瓷形式塗覆之層（2）係藉由在氧氣或含氧氣體作為反應性氣體供應下，沈積預先轉化為氣相（或氣體混合物）之該金屬混

合物來產生，

- c. 單次或多次重複步驟 b) 以便獲得以金屬形式 (1) 及氧化物陶瓷形式 (2) 塗覆之層交替堆疊排列之層順序。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其特徵在於該電化學功能器件為高溫燃料電池。
 17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其特徵在於該基板係藉助於氣流濺鍍法來塗佈。
 18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其特徵在於該基板係藉助於中空陰極氣流濺鍍法來塗佈。
 19. 如申請專利範圍第 15 項至第 18 項中任一項之方法，其特徵在於該或該等以金屬形式塗覆之層 (1) 之層厚度在 200 nm 與 800 nm 之間。
 20. 如申請專利範圍第 15 項至第 18 項中任一項之方法，其特徵在於該或該等以氧化物陶瓷形式塗覆之層 (2) 之層厚度在 200 nm 與 800 nm 之間。
 21. 如申請專利範圍第 15 項至第 18 項中任一項之方法，其特徵在於層厚度在 500 nm 與 3 μ m 之間的以氧化物陶瓷形式塗覆之層 (2) 作為第一層塗覆於該基板上，且可能隨後以氧化物陶瓷形式塗覆之層 (2) 具有 200 nm 與 800 nm 之間的層厚度。