



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484606 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200780025610. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 07. 05

G23C 14/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G23C 14/08 (2006. 01)

GM534/2006 2006. 07. 07 AT

H01M 8/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 周倩

2009. 01. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/AT2007/000338 2007. 07. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/003113 DE 2008. 01. 10

(73) 专利权人 普兰西欧洲股份公司

地址 奥地利乐特市

(72) 发明人 卡尔·凯勒 乔治·孔施尔特

斯特凡·施利希特尔

乔治·施特劳斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导电层的制备方法

(57) 摘要

本发明描述了通过脉冲溅射工艺来沉积导电层、尤其是沉积钙钛矿导电层的方法。该层对于铁族元素具有低的扩散系数,并且特别适用于固体氧化物燃料电池。

1. 制备导电陶瓷层的方法,所述导电陶瓷层在多孔支撑衬底上制备,其中所述多孔支撑衬底的密度为理论密度的 40%至 70%并且具有主要的开孔结构,其特征在于,所述层通过脉冲溅射方法而沉积在所述支撑衬底上,并且所述层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述层具有钙钛矿结构。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,使用了氧化物陶瓷溅射靶。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,溅射靶中的元素浓度与所述层中各元素的浓度相差至多 5%。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,以 1 千赫至 1000 千赫的脉冲电压频率进行所述层的沉积。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,以 10 千赫至 500 千赫的脉冲电压频率进行所述层的沉积。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,以 100 千赫至 350 千赫的脉冲电压频率进行所述层的沉积。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,在 +100V 至 -1000V 的电压均方根值的条件下进行所述层的沉积。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,在 +100V 至 -500V 的电压均方根值的条件下进行所述层的沉积。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,以 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至 $30\text{W}/\text{cm}^2$ 的平均功率密度进行所述层的沉积。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所使用的工艺气体是压力为 $1\times 10^{-4}\text{mbar}$ 至 $9\times 10^{-2}\text{mbar}$ 的惰性气体,优选为氩气。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述层具有的结构式为 ABO_3 ,其中, A 包括选自 La、Ba、Sr、Ca 中的一种或多种元素,并且 B 包括选自 Cr、Mg、Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 中的一种或多种元素。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,沉积得到密度大于理论密度的 99% 的层。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,沉积得到杂质含量小于 0.5 重量%、优选小于 0.1 重量%的层。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,在固体氧化物燃料电池(SOFC)中使用所述多孔支撑衬底。

16. 多孔支撑衬底,其密度为理论密度的 40%至 70%;其主要地为开孔结构;并且其由铁基合金的烧结颗粒构成,所述铁基合金含有:15 重量%至 35 重量%的 Cr;0.01 重量%至 2 重量%的选自 Ti、Zr、Hf、Mn、Y、Sc、稀土元素中的一种或多种元素;0 重量%至 10 重量%的 Mo 和 / 或 Al;0 重量%至 5 重量%的选自 Ni、W、Nb、Ta 中的一种或多种金属;0.1 重量%至 1 重量%的 O,其余为铁和杂质;所述多孔支撑衬底的特征在于,在所述多孔支撑衬底上沉积有厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的导电陶瓷 PVD 层。

导电层的制备方法

[0001] 本发明涉及具有钙钛矿结构的导电层的制备方法。

[0002] 具有钙钛矿结构的保护层被用于（例如）高温燃料电池（SOFC；固体氧化物燃料电池）。这些高温燃料电池都是在大约 650 至 900℃ 的温度下操作的，因为只有在这样的温度下，才能达到实现高效发电的热力学条件。在平板式 SOFC 电池系统中，将由阴极、固体电解质和阳极形成的独立的电化学电池堆叠成叠堆，并将其通过金属部件（即，所谓的连接体）连接在一起。

[0003] 该连接体还将阳极气体空间和阴极气体空间分隔开。对于确保高温燃料电池的高效性来说，致密的连接体与致密的电解质层一样重要。适合作为连接体的材料也必须具有足够的导电性、并且能够抵抗空气侧的氧化条件和燃料气体侧的还原条件。目前最符合这些要求的是镧铬铁矿（Lanthan-Chromit）、其中掺杂有氧化钇的铬 / 铁合金、和富铬铁素体。

[0004] 为了减少铬在使用中的蒸发，所以将具有钙钛矿结构的导电层沉积在连接体上。

[0005] 钙钛矿目前被用于制备 SOFC 的阴极，根据其性质和掺杂程度的不同，其具有混合导体的性质，即，钙钛矿既能传导电子也能传导离子。即使在高氧分压下，钙钛矿也是热力学稳定的；并且为了改善接触连接情况，钙钛矿也被施加于连接体的朝向阴极的一侧。

[0006] 对于连接体的涂覆而言，除了简单地采用含有钙钛矿陶瓷的接触浆料对表面进行涂覆之外，人们也对诸如 APS（大气等离子喷涂，Atmospheric Plasma Spraying）、VPS（真空等离子喷涂，Vacuum Plasma Spraying）、浸涂或湿粉喷涂之类的工艺进行了评价，或将这些工艺用于半工业化规模中。这些喷涂工艺也用于制备高温燃料电池中的具有电化学活性的电池层。VPS 和 APS 是在真空或大气条件下进行的喷涂工艺。在这些工艺中，粉末在等离子流中熔化，当粉末颗粒撞击到衬底表面上时，会立即固化成厚度为几个微米的平面形式。在该技术中，一定程度的残余孔隙率是不可避免的。为了尽可能获得气密结构，需要沉积厚度为大约 30 μm 至 50 μm 的厚层。因此，大量的陶瓷材料被施加于衬底表面，这会相应地使成本增加。此外，在层较厚的情况下，电子传输率会降低。永久性的孔隙率也会降低电子电导率。

[0007] 此外，还测试了 CVD 工艺，所述 CVD 工艺基于氯化物和其在 1100℃ 至 1300℃ 的沉积温度下与水蒸汽的反应。使用该工艺制备了厚度为 20 μm 至 50 μm 的层。该工艺的成本也较高，并且高的沉积温度也是不利的。

[0008] 为了更有效地解决以往连接体在接触连接时发生的问题，人们已经开发出新的平板式 SOFC 设计，其中包括最近提出的所谓的 MSC（金属支撑型电池，Metal Supported Cell）设计，其中，将电化学电池直接施加于多孔支撑衬底。这些多孔金属支撑衬底既可用于阴极侧也可用于阳极侧。

[0009] 针对阳极侧的 MSC 设计能够获得高的功率密度，并形成一种廉价的替代品。

[0010] 由 NiO-YSZ（用氧化镍 - 钇稳定化的氧化锆）构成并且直接与多孔金属支撑衬底产生实质接触的阳极被用于 MSC 设计。由于传统上这些支撑衬底由铬含量较高的铁基合金构成，所以在 650℃ 至 900℃ 下使用时，镍会从阳极扩散到支撑衬底中，或者铁和铬会从支

撑衬底扩散到 NiO-YSZ 阳极中。这种相互扩散现象的结果是,在接触区形成 Fe-Cr-Ni 扩散区。与支撑衬底相比,该扩散区具有相当高的热膨胀系数。这可能导致剥落,进而导致严重劣化或完全失效。可以通过钙钛矿扩散阻隔层来防止这种相互扩散。到目前为止,可以通过沉积多孔层来达到以上目的,因为使用其他方法会导致支撑衬底不再透气。等离子喷涂的扩散阻隔层也被施加于连接体的阴极侧。但是由于这种层具有固有的高孔隙率,所以在这种情况下使用的层很厚,因此成本很高,这是不利的。

[0011] 因此,本发明的目的是提供这样一种工艺,该工艺首先能够廉价地制备薄的、致密的导电陶瓷层。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种导电陶瓷扩散阻隔层,该导电陶瓷扩散阻隔层被施加于多孔支撑衬底上,而不会显著影响支撑衬底的透气性。

[0013] 通过独立权利要求来达到上述的目的。在这种情况下,通过脉冲溅射工艺来沉积导电陶瓷层(其优选具有钙钛矿结构)。根据本发明的工艺能够将薄而致密的功能性陶瓷层均匀地施加在致密但多孔的衬底材料表面。上述施加层的传质作用局限于缺陷机理。例如,即使在温度超过 600°C 时,本发明的所述层中的铬的扩散率也非常低。这使得使用非常薄的层(其厚度优选为 0.1 μm 至 5 μm) 作为扩散阻隔层成为可能。如果厚度小于 0.1 μm ,则阻隔效应是不足的。如果厚度大于 5 μm ,则该层易于剥落。薄层的使用使得金属连接体/层系统的电子传输率提高。

[0014] 如果将本发明的所述层施加于多孔支撑衬底上,则不会形成封闭的顶层。这样,支撑衬底的主要的开孔结构得以保留。因此,该经涂覆的支撑衬底具有良好的传输性能和接触连接性能。优选的是,所述多孔支撑衬底的密度为理论密度的 40% 至 70%;并且,优选的是,所述多孔支撑衬底由铁基合金的烧结颗粒构成,所述铁基合金含有:15 重量%至 35 重量%的 Cr;0.01 重量%至 2 重量%的选自 Ti、Zr、Hf、Mn、Y、Sc、稀土元素中的一种或多种元素;0 重量%至 10 重量%的 Mo 和 / 或 Al;0 重量%至 5 重量%的选自 Ni、W、Nb、Ta 中的一种或多种金属;0.1 重量%至 1 重量%的 O,其余为铁和杂质。

[0015] PVD 工艺尚未被用来对连接体涂以陶瓷材料,这是因为迄今为止,人们认为,难以对反应性 PVD 工艺进行工艺管理,因此不可能实现复杂的层材料的化学计量沉积、并使其获得所需要的层性能(诸如高密度和良好的导电性),因此 PVD 工艺不适于沉积导电陶瓷层,尤其不适于沉积具有钙钛矿结构的介电层。

[0016] 在溅射时,所述层是由电中性粒子形成的,所述电中性粒子因工艺的不同而具有不同的能量。因此,作为靶的涂覆材料位于衬底的对面。在溅射过程中,采用阳离子轰击靶。在衬底(支架)和靶之间施加电压,这样,阳离子加速向靶运动,并在靶上打出原子或分子,然后所述原子或分子作为中性粒子沉积在衬底上而不会受到外场的影响,并形成薄的功能层。为了产生溅射工艺所需的阳离子,使用了独立的辉光放电的原理。阳极和阴极之间的空间被抽空,然后充以工艺气体。在阳极和阴极之间施加电压。这样,便基本形成了三个区域:阴极暗区、准中性过渡区和阳极区。因此,阴极和阳极之间的工序可以归纳为以下步骤:气体原子的电子轰击电离、在阴极处由离子诱导的电子发射、在阳极处由电子诱导的二次发射、以及离子轰击溅射。

[0017] 使用脉冲溅射等离子体可以显著提高所利用的靶电流和电弧电流。而更高的电流强度意味着能够获得显著提高的涂覆速率。

[0018] 使用氧化物陶瓷溅射靶使得可以以非反应性方式实施该工艺,并且这样能获得高的工艺稳定性并降低技术复杂性。由于等离子激发程度相对较高,可增加多电荷粒子的含量和这些粒子的动能,这使得在无需衬底偏压的情况下即可提供涂层。这样提高了层的性能,例如提高了层的密度、粘附性、电导率和耐化学性。

[0019] 溅射靶中的元素浓度与层中各元素的浓度相差至多5%。因此,即使在未加热的衬底上,本发明的工艺也能够实现陶瓷层(优选钙钛矿层)的化学计量沉积。所制备的层的表面是光滑且化学稳定的。

[0020] 在这种情况下,以1千赫至1000千赫的脉冲电压频率进行层的沉积。在沉积介电材料时,若频率低于1千赫或进行直流操作时,则不能实施稳定的涂覆工艺;而是会出现飞弧和电弧放电现象。

[0021] 当频率超过1000千赫时,用于电压供应的技术支出和控制工艺阻抗所需的适配单元的数量会变得过大,从而不能进行经济地涂覆。在频率被选择为10千赫至500千赫时,优选为100千赫至350千赫时,该工艺变得尤为经济。在这种情况下,电压的均方根值为+100V至-1000V,优选为+100V至-500V。交流电压的电压均方根值是指对应于相同的热效应的直流电压值。峰值振幅与均方根值的比值被称为峰值因数,(例如)对于正弦曲线而言该比值为1.41。当该值低于规定的限值时,粒子能量过低,从而不能进行所需的溅射工艺。当该值高于规定的限值时,粒子能量太高,会造成不利的后果,诸如溅射到蒸发层之外、因高场强而造成的飞弧现象、注入到衬底中、不利的温度升高等等,这会阻碍具有钙钛矿结构的层的沉积。

[0022] 经证明,以 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至 $30\text{W}/\text{cm}^2$ 的平均功率密度进行层的沉积是有利的。如果平均功率密度低于 $1\text{W}/\text{cm}^2$,则涂覆速率过慢,因此涂覆持续时间过长,不适于工业生产。如果平均功率密度高于 $30\text{W}/\text{cm}^2$,则靶的输入能量过大,这会造成钙钛矿靶材料发生热损坏。

[0023] 所使用的工艺气体是惰性气体,优选是氩气,其压力为 1×10^{-4} 毫巴(mbar)至 9×10^{-2} mbar。如果压力低于 1×10^{-4} mbar,则不能引发溅射工艺。如果压力高于 9×10^{-2} mbar,则由于对工艺会产生过多的影响,而使得溅射层的粒子的自由程长度变得过小。这会降低溅射层粒子的动能,其意味着不能获得所希望的层性能。

[0024] 陶瓷层优选具有结构式为 ABO_3 的钙钛矿结构。这种情况下的晶体结构为立方晶系、斜方晶系或四方晶系。A包括选自La、Ba、Sr、Ca中的一种或多种元素。B包括选自Cr、Mg、Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn中的一种或多种元素。层密度优选大于其理论密度的99%,并且其杂质含量小于0.5重量%,优选小于0.1重量%。

[0025] 以下结合实施例对本发明进行更详细的说明。

[0026] 图1示意性地示出了钙钛矿层在多孔衬底上的设置情况。

[0027] 图2示出了多孔衬底在850℃下老化1000小时之后的EPMA测量结果,所述多孔衬底上沉积有LSC层和Ni层。

[0028] 实施例1

[0029] 通过脉冲的、非反应性直流工艺对多孔支撑衬底进行涂覆,所述多孔支撑衬底具有以下组成:26重量%的Cr、0.5重量%的 Y_2O_3 、2重量%的Mo、0.3重量%的Ti和0.03重量%的Al,其余为Fe。利用装有直径为72毫米的LSM靶($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}$ 氧化物)的爱德华兹溅射镀膜机进行镀覆。将溅射功率设置为400W,电压设置为149V,电流设置为2.01A,频率

设置为 350 千赫（脉冲持续时间为 $1.1\ \mu\text{s}$ ），并且将工艺压力设置为 $5\times 10^{-3}\text{mbar}$ 。由此制备的 LSM 层厚 $3\ \mu\text{m}$ ，其组成为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}$ 氧化物（LSM）。图 1 示意性地示出了沉积层在多孔衬底上的设置情况。

[0030] 实施例 2

[0031] 通过脉冲的、非反应性直流工艺对多孔且致密的支撑衬底进行镀覆，所述支撑衬底的组成为：26 重量%的 Cr、0.5 重量%的 Y_2O_3 、2 重量%的 Mo、0.3 重量%的 Ti 和 0.03 重量%的 Al，其余为 Fe。利用装有直径为 72 毫米的 LSC 靶（ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}$ 氧化物）的爱德华兹溅射镀膜机进行镀覆。将溅射功率设置为 400W，电压设置为 149V，电流设置为 2.01A，频率设置为 350 千赫（脉冲持续时间为 $1.1\ \mu\text{s}$ ），并且将工艺压力设置为 $5\times 10^{-3}\text{mbar}$ 。由此制备的 LSC 层厚 $3\ \mu\text{m}$ ，并且其组成为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 。

[0032] 然后，采用 $50\ \mu\text{m}$ 厚的 APS 镍层对所述 LSC 层进行镀覆。采用这种铁 / 铬合金（多孔的和非多孔的）-LSC 层（ $3\ \mu\text{m}$ ）-APS 镍层（ $50\ \mu\text{m}$ ）的结构来对薄的 LSC 层在镍到铁的扩散或铁到镍的扩散方面的阻隔作用进行研究。在这种情况下，在 850°C 至 1000°C 下将该结构在空气中老化 100 小时。使用 EPMA 测量记录了扩散性能（图 2）。在所述测试条件下，所述 LSC 层防止了镍到铁的扩散或铁到镍的扩散。沉积的 LSC 层具有高的电导率（对应于使用的靶）、大于 99.9% 的高密度、均匀的层结构和光滑的表面（其平均粗糙度值与衬底的平均粗糙度值相等）。采用本工艺的结果是，通过 EPMA 和 EDX 测量不到任何外来原子杂质。

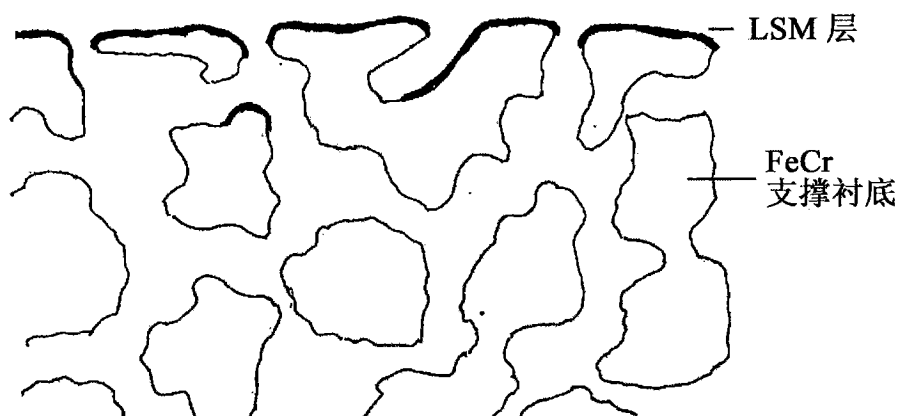


图 1

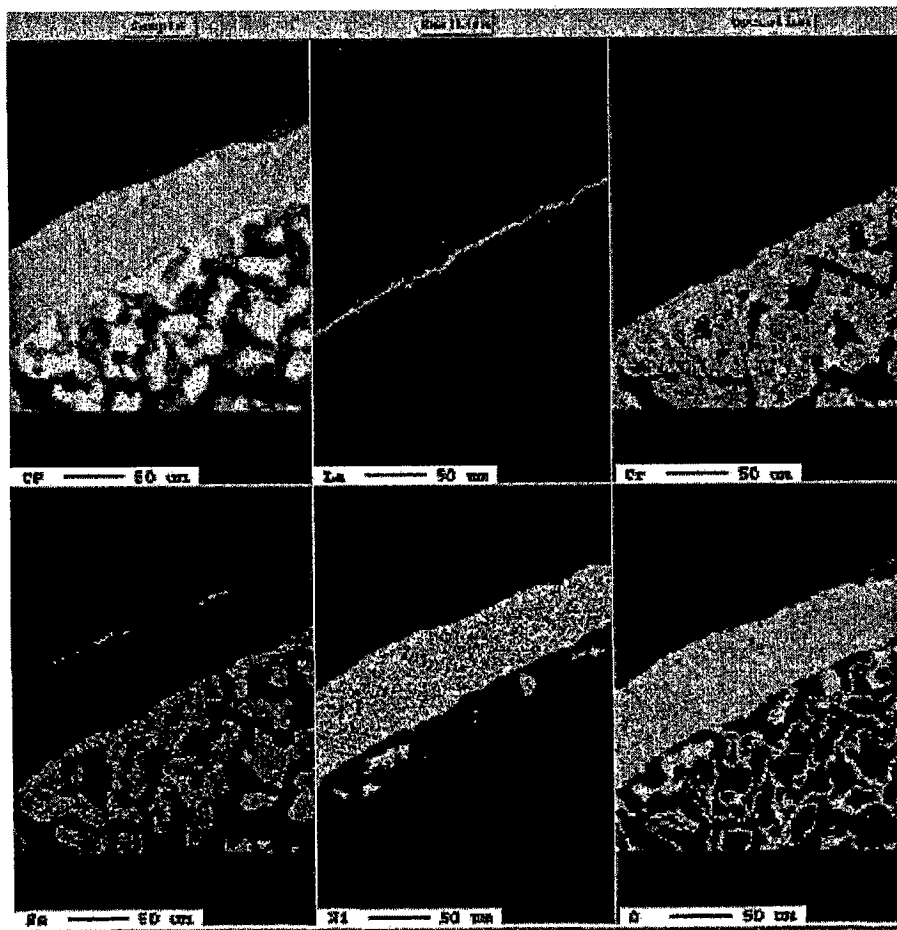


图 2