



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112768738 B

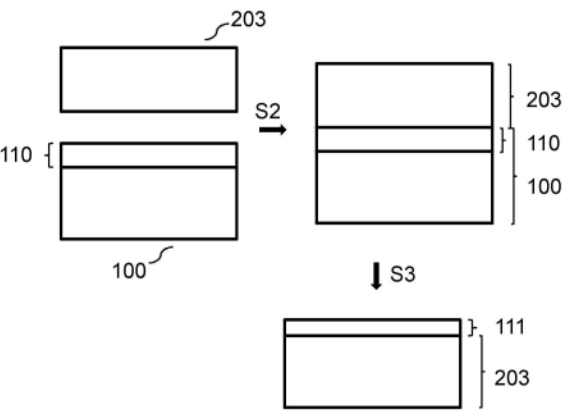
(45) 授权公告日 2024. 06. 21

(21) 申请号 202110249969.2	(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127 专利代理师 庞东成 肖轶
(22) 申请日 2016.04.01	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112768738 A	(51) Int.Cl. H01M 8/1253 (2016.01)
(43) 申请公布日 2021.05.07	
(30) 优先权数据 1500671 2015.04.02 FR	(56) 对比文件 CN 104412440 A, 2015.03.11 CN 103828036 A, 2014.05.28
(62) 分案原申请数据 201610202494.0 2016.04.01	审查员 李冈效
(73) 专利权人 索泰克公司 地址 法国伯尔宁	
(72) 发明人 布鲁诺·吉瑟兰	

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称
高级固体电解质和制造方法

(57) 摘要
本发明提供了高级固体电解质和制造方法。本发明涉及一种制造包含固体电解质层的器件的方法,所述方法特征在于包括:提供包含结晶固体电解质层的主体基板、将所述结晶固体电解质层从主体基板转移到受体基板。



1. 一种提供结晶固体电解质层(111)的方法,其特征在于,所述方法包括:

- 提供具有处于主体基板(100)的一个表面上的结晶固体电解质层的主体基板(100),
- 将所述结晶固体电解质层从所述主体基板(100)转移到受体基板(203),

其中,层转移技术(S11)包括将所述主体基板(100)与受体基板(203)组装的步骤(S2)和将主体基板(100)薄化的步骤(S3),在所述组装步骤(S2)中所述固体电解质层位于所述主体基板(100)与所述受体基板(203)之间,

其中,所述薄化步骤(S3)包括:在所述主体基板中形成弱化区(320)从而限定出所述主体基板中包含要转移的层的部分的步骤(S4),和将所述弱化区(320)分离从而将所述部分转移到所述受体基板的步骤(S5),其中所述形成弱化区(320)的步骤(S4)通过植入原子和/或离子物种来实施,并且

其中,所述结晶固体电解质层(111)是单晶层。

2. 如权利要求1所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其特征在于,所述主体基板(100)包括结晶固体电解质材料的本体基板(101)、或设置在支持基板(102)上的结晶固体电解质供体层(110)。

3. 如权利要求2所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其特征在于,通过沉积技术将所述结晶固体电解质供体层(110)设置在所述支持基板(102)上。

4. 如权利要求2所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其特征在于,通过化学气相沉积将所述结晶固体电解质供体层(110)设置在所述支持基板(102)上。

5. 如权利要求1所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述分离步骤(S5)通过至少一种以下方式实施:退火,施加热应力,施加机械应力,应用照射手段,以及蚀刻。

6. 如权利要求5所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述分离步骤(S5)通过应用激光束实施。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质材料的离子电导率大于 0.01S/cm 。

8. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质材料的对于氢离子、氧离子、锂离子或钠离子的离子电导率大于 0.01S/cm 。

9. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质层(111)厚度为 10nm 至 $100\mu\text{m}$,厚度变化率小于 5% 。

10. 如权利要求9所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质层(111)的厚度变化率小于 1% 。

11. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质层(111)的缺陷密度小于预定水平。

12. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质层(111)的缺陷密度小于 $5/\text{cm}^2$ 。

13. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,所述结晶固体电解质层(111)的材料是钙钛矿材料和/或选自氧化锆、二氧化铈、镓酸盐、氧化铝的组。

14. 如权利要求1至6中任一项所述的提供结晶固体电解质层(111)的方法,其中,在所述结晶固体电解质层转移到所述受体基板上之后,还剩余有一部分所述主体基板,该部分

所述主体基板可进一步用作主体基板以随后转移结晶固体电解质层。

15. 一种固体氧化物燃料电池的制造方法, 所述固体氧化物燃料电池包含: 负极、正极、所述负极和正极之间的结晶固体电解质层、以及处于所述负极和所述正极的与所述结晶固体电解质层相对的侧的电极, 所述方法包括进行权利要求1至14中任一项所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述负极和/或所述正极上。

16. 一种氧传感器的制造方法, 所述氧传感器包含两个电极和处于所述两个电极之间的结晶固体电解质层, 所述方法包括进行权利要求1至14中任一项所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述两个电极的至少一个上。

17. 一种电池的制造方法, 所述电池包含负极、正极、处于所述负极和正极之间的结晶固体电解质层、以及处于所述负极和所述正极的与所述结晶固体电解质层相对的侧的电极, 所述方法包括进行权利要求1至14中任一项所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述负极和/或所述正极上。

18. 一种供体结构体(701)的制造方法, 所述供体结构体(701)包含具有主表面的供体基板(700)和处在所述主表面上的多个结晶固体电解质层部分, 其中所述多个结晶电解质层部分中的每一个部分均通过权利要求1至14中任一项所述的方法获得。

高级固体电解质和制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的申请号为201610202494.0,申请日为2016年04月01日,发明名称为“高级固体电解质和制造方法”。

技术领域

[0002] 本发明一般地涉及固体电解质层材料的制造方法,所述固体电解质层材料对诸如电化学转换装置或传感器(特别是固体氧化物燃料电池和氧传感器)等应用特别有价值。

背景技术

[0003] 对全球变暖的普遍担忧已经引起了许多研究,以便于发现相对于利用化石燃料的替代方案,其中之一是开发所谓的固体氧化物燃料电池(SOFC)。大功率燃料电池的工业规模生产还未实现,主要是由于这些器件的较高生产成本和有限使用寿命。较高生产成本是由于耗时的制造技术,而有限使用寿命与电池的高工作温度有关。这种高工作温度是实现作为固体电解质使用的材料的高离子电导率所必需的,因为离子电导率是温度依赖性材料参数。研究的主要实际趋势涉及到开发具有更高离子电导率和/或较低厚度的固体电解质层,以便能够降低电池的工作温度。然而,固体电解质层的厚度需要相对于材料的品质进行选择,特别是为了避免电短路(对于此类参数对其很重要的应用而言)和/或维持作为限制因素的气密性,这两者特别是对于SOFC更是如此。进一步对于低厚度而言,厚度的均匀性因为通常用作SOFC电解质的某些材料的多晶形态而受到极大影响。粒度尺寸代表了厚度的下限,低于该下限时材料的性质可能发生改变,并且不能再有保证。

[0004] 近期发表于Advances in Manufacturing(第2卷,第3期,212-221页)的综述文章描述了近来利用热喷涂技术和物理气相沉积(PVD)制造SOFC电解质层进行的努力。

[0005] 就关于热喷涂所关注方面而言,关于喷涂参数以及对沉积层的后处理已经有所发展,但这些发展均不能提供厚度小于10 μm 的固体电解质层,也不能实现与高品质本体材料(例如,氧化钇稳定的氧化锆(YSZ))相当的高离子电导率。

[0006] PVD通常具有可以制造相当高化学计量比品质的薄膜的优势,但对于SOFC的情形,由于电极材料(充当生长基板,这是这种电池的先决条件)的高孔隙率而难以应用PVD。对材料品质的这种影响对这种PVD固体电解质层本已经非常低的机械稳定性有所影响。其他薄膜沉积技术也遭遇了相似的问题,例如脉冲激光沉积,例如见Journal of Physics: Conference Series 59,2007,140-143。已经在像50 cm^2 至100 cm^2 那样大的区域上获得了厚度为300nm至1200nm的YSZ膜的大面积沉积,但这种结果仅可用于非孔隙基板,例如通过脉冲激光沉积而沉积的YSZ层的情形中的Si。

[0007] 上述问题适用于涉及固体形式电解质材料的所有应用,然而本发明不限于上述情况。例如,本发明还涉及氧传感器,特别是基于还称为能斯特电池的工作原理的那些应用,其中固体电解质层层夹在两个金属电极(特别是铂制电极)之间。本发明还可用于其它领域,例如Li离子电池。

[0008] 本发明的目的是提出固体电解质层材料的制造方法,所述固体电解质层材料特别

对诸如电化学转换装置或传感器(特别是固体氧化物燃料电池和氧传感器)等应用有价值,并克服了上述问题。另一目的是提出器件的制造方法和包含所述固体电解质层的器件。特别是,涵盖了诸如Li离子或Na离子或H离子电池、非氧化学传感器、气体分离单元、固体氧化物电解装置电池(SOEC)等应用。再一个目的是提出可进行固体电解质材料的多次转移的结构供体基板。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种从主体基板通过层转移技术提供固体电解质层的方法。

[0010] 特别地,本发明涉及一种制造包含固体电解质层的器件的方法,特征在于其包括提供包含结晶固体电解质层的主体基板,和将所述结晶固体电解质层从所述主体基板转移到受体基板。

[0011] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,所述方法特征在于所述主体基板包括结晶固体电解质材料的本体基板(bulk substrate)、或设置在支持基板上的结晶固体电解质供体层。

[0012] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,所述方法特征在于固体电解质供体层通过沉积技术、特别是化学气相沉积设置在支持基板上;或独立地从另一供体基板通过与已经描述的层转移技术相似的第二层转移技术设置在支持基板上。

[0013] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,层转移技术包括将主体基板与受体基板组装的步骤和将主体基板薄化的步骤,在所述组装步骤中,所述固体电解质层位于主体基板与受体基板之间。

[0014] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,薄化步骤包括:在所述主体基板中形成弱化区从而限定出所述主体基板中包含要转移的层的部分的步骤,和将弱化区分离从而将所述部分转移到所述受体基板的步骤。

[0015] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述形成弱化区的步骤通过植入原子和/或离子物种来实施。

[0016] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述形成弱化区的步骤包括形成主体基板中的释放层,所述释放层在分离步骤期间被活化从而发生分离。

[0017] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述分离步骤通过至少一种以下方式实施:退火,施加热应力,施加机械应力,应用照射手段、特别是激光束,以及蚀刻。

[0018] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述固体电解质材料的离子电导率,特别是对于氢离子、氧离子、锂离子或钠离子的离子电导率大于0.01S/cm。

[0019] 这对于能够降低某些装置应用(例如SOFC)的运行温度而言特别有利,因为离子电导率是温度依赖性参数。本发明使得可以改变电解质材料材料性质,从而能够将这种参数(例如离子电导率)在任何期望的温度调节达到预定值。因此,即使在低于600℃、更优选低于450℃的运行温度,也能够获得大于0.01S/cm的高离子电导率。

[0020] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层方法,其中,所述固体电解质层厚度为10nm至100μm,厚度变化率小于5%,更优选小于1%。

[0021] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述固体电解质层的缺

陷密度小于预定水平,特别是小于 $5/\text{cm}^2$ 。

[0022] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述固体电解质层是单晶层。

[0023] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,所述固体电解质层的材料是钙钛矿材料和/或选自氧化锆、二氧化铈、镓酸盐、氧化铝的组。

[0024] 其他有利实施方式涉及提供固体电解质层的方法,其中,在所述固体电解质层转移到所述受体基板上之后,还剩余有部分所述主体基板,该部分所述主体基板可进一步用作主体基板以随后转移固体电解质层。

[0025] 另外,本发明还涉及包括通过本发明要求保护的转移步骤获得的固体电解质层的装置,特别是化学传感器、燃料电池、电解装置、气体分离单元或电池。

[0026] 另外,本发明还涉及固体氧化物燃料电池的制造方法,所述固体氧化物燃料电池包含:负极、正极、所述负极和正极之间的固体电解质层、以及处于所述负极和所述正极与所述固体电解质层相对的侧的电极,所述方法包括进行本发明所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述负极和/或所述正极上。

[0027] 另外,本发明还涉及氧传感器的制造方法,所述氧传感器包含两个电极和处于所述两个电极之间的固体电解质层,所述方法包括进行本发明所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述负极和/或所述正极上。

[0028] 另外,本发明还涉及电池的制造方法,所述电池包含负极、正极、所述负极和正极之间的固体电解质层、以及处于所述负极和所述正极与所述固体电解质层相对的侧的电极,所述方法包括进行本发明所述的方法从而将结晶固体电解质层转移到所述负极和/或所述正极上。

[0029] 另外,本发明还涉及供体结构体的制造方法,所述供体结构体包含具有主表面的供体基板和处在所述主表面上的多个结晶固体电解质层部分,其中所述多个结晶电解质层部分中的每一个部分均通过本发明所述的将结晶固体电解质层转移到供体基板主表面上的方法获得。

[0030] 所述制造方法的优势在于其开启了提供高品质固体电解质材料层的可能性,该固体电解质材料层具有良好限定的性质,例如非常好的厚度均一性、高离子电导率、和非常好的电绝缘性,乃至极低的层厚度。

[0031] 因为转移层的材料性质可独立调节,特别是因为电解质不直接在电极上生长因而这些性质不取决于电极材料性质(形态、孔隙率、缺陷和位错密度),该方法还给出了相对于现有制造技术而言更多的灵活性。

[0032] 界面性质、特别是已经针对分子键合或直接键合进行了改善的界面性质由于可对电极和电解质层进行的适应表面处理进一步得到增强,特别是对于这些层的粗糙度或化学表面完成而言。

[0033] 以下将例如利用有利实施方式和参考附图来更详细地描述本发明。所描述的实施方式仅是可能的构造,其中各特征可相互独立实施或可省略。图中给出的相似元件标以相同的附图标记。对于步骤,在开头添加了额外的S。对于不同附图中示出的等同元件或步骤相关的描述部分可以省去。

附图说明

[0034] 图1A示意性地示出了本发明实施方式通过层转移技术提供固体电解质层的方法。

[0035] 图1B、1C和1D示意性地示出了用于本发明实施方式的通过层转移技术提供固体电解质层的方法的主体基板。

[0036] 图2示意性地示出了本发明实施方式通过层转移技术提供固体电解质层的方法。

[0037] 图3A、3B和4示意性地示出了本发明实施方式通过层转移技术提供固体电解质层的方法的弱化区的形成。

[0038] 图5示意性地示出了本发明实施方式的电化学转换装置。

[0039] 图6示意性地示出了本发明实施方式的电化学转换传感器。

[0040] 图7示意性地示出了本发明实施方式的供体结构体(或也称为结构化供体基板)。

具体实施方式

[0041] 下面将参考具体实施方式描述本发明。对于本领域技术人员而言显而易见的是,根据权利要求范围可以将任何实施方式的特征和可选方案相互独立地与任何其他实施方式的特征和可选方案组合。

[0042] 图1A示意性显示根据本发明实施方式通过层转移技术S11提供固体电解质层111的方法。示意性表明的是,固体电解质层111与主体基板100分离,从而留下剩余的主体基板100'。根据以下关于本发明各种实施方式的讨论将明晰,固体电解质层111可以以何种方式包含在主体基板100中,而固体电解质层111以何种方式得到分离。

[0043] 图1B示意性显示由本体基板101整体形成的主体基板100。还示意性示出了固体电解质供体层110,其邻近主体基板100的一面存在。根据以下描述将明晰,所述固体电解质供体层110可以以何种方式限定在主体基板100中。

[0044] 图1C示意性显示主体基板100,其包含支持基板102,在支持基板102上设置固体电解质供体层110。这种固体电解质供体层110可通过数种技术获得,例如但不限于脉冲激光沉积、物理气相沉积、化学气相沉积、喷涂、蒸发、溅射或原子层沉积。支持基板102以及生长技术的选择直接影响固体电解质供体层110的材料性质,并且这些性质还可以根据所预计的应用很好地进行调整。

[0045] 图1D示意性显示主体基板100,其包括支持基板202,其上通过本发明要求保护的从供体基板200的层转移技术S11提供了固体电解质供体层210。这给予了考虑通过表面处理或热处理来制备固体电解质层111的两面(其通过根据本发明的层转移技术从固体电解质供体层210转移获得)的机会和灵活性,而最初的供体基板在固体电解质层111被整合到其最终层叠体或装置中之前并不适合所述表面处理或热处理。

[0046] 为固体电解质选择的材料是掺杂的(掺杂剂X)氧化锆系材料($\text{ZrO}_2\text{-X}$)。作为掺杂剂,可以选择大量的二价和三价金属氧化物(Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 、 CaO 、 MgO 等)。在有利的实施方式中,优选这些材料的单晶相,因为其与多晶相相比有更高的结晶品质和更低的缺陷密度。多晶相的晶粒转而使高温四方相或立方相稳定于室温。特别是,在 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系统中,在 1000°C , $2.5\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 使四方相(t)稳定, $8.5\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 使立方相(c)稳定。四方相通常见于小晶粒($0.5\mu\text{m}$)材料,其具有高的机械强度、韧性和耐热冲击性,并且在 1000°C 的离子电导率为 0.055Scm^{-1} 。相比之下,具有大晶粒的立方相具有更低强度(在室温),但在 1000°C 的离

子电导率为约 0.15Scm^{-1} 。对于多晶材料,应注意到有利的实施方式可能在于将材料织构化(texturing),即,将晶粒的取向与表面对齐,这由于材料的均匀性更好、厚度均一性和粗糙度的控制更好、以及从制造角度而言的再现性更好而具有优势。然而,优选使用单晶材料。在多晶材料中,为了确保整体致密的材料,需要将厚度优先于平均晶粒尺寸进行选择。

[0047] 然而,本发明不限于这些种类的材料,也可以考虑其他材料,例如 $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 或掺杂的(CaO 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3) 二氧化铈系材料,特别是氧化钐掺杂的二氧化铈,或例如已知的掺杂有锶和镁的钙钛矿系没食子酸镧(LSGM)。应注意二氧化铈系材料可遭受氧损失,需要在负极侧进行保护。另外,应注意LSGM例如与可能用于SOFC的某些负极材料不相容,例如NiO。这种材料缺陷和不相容性表明需要能够消除这种问题的替代性制造方法。对于本发明,所述替代性制造方法是提供位于负极和二氧化铈系材料之间或LSGM和某些负极材料之间的适合的保护涂层。

[0048] 可以不取决于在最终器件中使用的材料上生长所直接强加的约束而利用本体基板101或者在支持基板102上提供固体电解质供体层110,这种可能性提供了优异的整合至最终装置中的固体电解质层111的设计灵活性和品质。因此可以使所述固体电解质层111中的缺陷密度保持低于 $5/\text{cm}^2$,厚度低于 $2\mu\text{m}$,同时实现大于5%的厚度均一性,即使对多晶材料也是如此。离子电导率值高达 0.01S/cm ,特别是同时保持良好的电子绝缘行为和针对所涉及气体物种的高气密性。

[0049] 图2示意性显示包括固体电解质供体层110的主体基板100与受体基板203的组装步骤S2,和对所组装的结构体薄化的步骤S3,从而使得固体电解质层111保留在受体基板203上。组装步骤S2可通过任何键合技术实现,例如直接键合、热压键合、共晶键合、陶瓷介导的键合或任何其它已知的适当技术。优选直接键合,因为其提供了长期的结合稳定性和无缺陷的键合界面,显示出良好的电化学行为,特别是高离子电导率和低导电率。在组装步骤S2之前,可对受体基板203的表面以及固体电解质供体层110进行准备,例如通过蚀刻、研磨或抛光(特别是化学机械抛光)步骤或这些步骤的组合、或任何其它表面处理技术或甚至热处理来进行,从而降低表面粗糙度和/或表面存在的缺陷数量。图2中示意性显示的薄化步骤S3可通过数种技术进行,其中一些技术在下文中更详细描述。例如,薄化步骤S3可通过对主体基板100研磨并随后蚀刻的组合来实施,如果主体基板100的材料极为廉价并且很容易获得(使得这种牺牲步骤就工业化而言具有成本效率),则这种方式可能具有吸引力。薄化步骤S3的其他可能方式可以是沿弱化区320断裂,弱化区320例如通过植入离子和/或原子物种获得或通过引入对蚀刻具有选择性敏感性的隐埋提拉层330获得,从而限定出可转移到受体基板203上的固体电解质供体层110。组装步骤S2的其他可能方式可以通过沉积序列提供受体基板203,例如为汽相或液相沉积、溅射、蒸发、喷涂沉积、旋涂等任何沉积技术。

[0050] 图3A示意性指示了主体基板100完全由本体基板101形成的图1B所示情况,并且显示出形成弱化区320的步骤S4,该步骤通过植入离子和/或原子物种、特别是H或He或其组合穿过主体基板100的一个面进行,从而限定固体电解质供体层110。在图3B中,示意性显示了相似的技术方面,不过其指示的是图1C和1D中所示的情况,其中固体电解质供体层110或210分别设置在主体基板102或202上。由于这种固体电解质供体层110可能与支持基板102或202的材料不同,弱化区320可形成在固体电解质供体层110或210中,或形成在支持基板

102或202中,或形成在其间的中间层中。

[0051] 通常,在H⁺离子(和/或He离子)的情况下,以50keV至1MeV的植入能量和通常为 $2 \times 10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ 至 $12 \times 10^{17} \text{H}^+/\text{cm}^2$ 的植入剂量实施植入,这样使得可以将弱化区320限定在植入表面之下约0.2 μm 至10 μm 的深度。

[0052] 图4示意性显示出关于图2所示薄化步骤S3的另一有利实施方式。图4显示出主体基板100,其包含支持基板102或202和固体电解质供体层110或210,二者中间形成释放层(通常也称为提拉层)330,其充当用于薄化步骤S3的弱化区320。在如关于图1C示意性显示的实施方式所述在支持基板上生长固体电解质供体层110过程中,或者在图1D示意性显示的层转移技术S11过程中,可以引入这种提拉层330,从而将提拉层330提供在支持基板上或转移之前的待转移层上、或其组合上。

[0053] 在如图2所示将(图3A、3B、或4的)主体基板100与受体基板203组装后,可通过退火或通过施加热应力和/或机械应力对所形成的弱化区320进行薄化步骤S3,例如在200℃至900℃实施持续数秒至数小时的热处理可在弱化区320处引入断裂,从而使得分离步骤S5发生。插入刀片可起到施加机械应力的作用。其他可能方式可以是通过应用照射手段、特别是激光束进行分离的步骤S5。这可通过以下方式来实现:在弱化区的植入物种的存在导致吸收的改变,并应用调谐至该选择性吸收峰的激光束。另一可能方式可以是在提拉层330中的选择吸收,提拉层330在这种选择照射下解离。优选的是主体基板100的其余部分对所述照射基本上透明,甚至更优选的是主体基板100的其余部分以及固体电解质层在所述照射过程中受到保护免于在提拉层330区域中最终发生热解离,例如通过在提拉层330和相邻层之间存在热扩散屏蔽层。分离步骤S5的另一可能方式是对弱化区施加选择性蚀刻液,这可容易地例如通过适当选择提拉层330的材料来实现。

[0054] 涉及弱化区形成步骤S4和分离步骤S5的层转移技术S11的主要优点是可以将剩余的主体基板100'再用于进一步制造。这在所述基板的成本特别高时尤其值得注意。在对剩余主体基板100'相当简单的表面处理(例如但不限于化学机械抛光)之后,剩余主体基板100'可重复利用作本发明的主体基板100或支持基板102。不过,也可以考虑主体基板100的材料相对廉价而重复利用不具有真正经济价值的情况。在此情况下,薄化步骤S3可等同与通过任何常规薄化技术(蚀刻、研磨或抛光)对主体基板的移除。

[0055] 其他有利实施方式可包括多重转移。

[0056] 一个实施方式因此涉及从同一主体基板100上随后进行层转移。这在固体电解质供体层110可设置为相当厚的层时是有利的,同时保持了适当的高品质。对剩余主体基板100'在层转移之后的表面处理可能对于优化剩余主体基板100'以便于随后根据本发明进行另一固体电解质层的转移是至关重要的。

[0057] 另一实施方式涉及利用中间处理基板。从主体基板100上将固体电解质层111转移到中间处理基板,中间处理基板本身随后可充当新主体基板。这在图1D中示意性显示。这在例如在可能起作用的所述层两侧的固体电解质层111的结晶终止不同时是有利的。从中间处理基板向受体基板203的转移因此不会改变所述终止或取向,从而使得可以进行进一步优化并在材料选择上有更多灵活性。其他原因可证明使用中间处理基板的合理性。例如,由于其能够使得将电解质层从其原主体基板上分离的步骤和将其组装在最终支持基板上的步骤不相关联,因此可以获得更灵活的处理窗口。另一原因可以是对电解质层的表面处理

有更多灵活性,这对其两面均适用。

[0058] 图5示意性地示出了电化学转换装置510,其包括接触结构体503、负极501、正极502和设置在所述负极501和正极502之间的固体电解质层111。如上所述,电化学转换装置510不限于其中使用固体电解质层111的SOFC应用,还可以涉及与例如Li离子电池相似的系统。在SOFC的情况下,接触结构体503不仅提供了电接触,还包含了从燃料转移气体的手段,而在Li离子电池中基本上电接触是必要的,因为离子由于电化学电势差从负极转移至正极并插层在其间(反之亦然),但没有发生导致或利用如氧或氢挥发性物种的还原或氧化过程。

[0059] 根据应用,适当选择所涉及的材料。在SOFC情况下,负极材料可在多孔Ni-YSZ陶瓷、Cu-YSZ陶瓷、钛酸锶或其他常见材料中选择,而正极材料可在伴有二氧化铈系夹层的钙钛矿系 LaMnO_3 中选择,以确保相对于YSZ电解质材料的化学稳定性。可以选择其他正极材料,例如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) 或 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 或 $\text{Ln}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF,其中 $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) 或 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)。

[0060] 在Li系电池的情况下,选择的固体电解质材料是LiPON或 Li_3PO_4 ,负极和正极材料可从本领域公知材料中选择,例如 LiCO_2 、Li、TiOS。

[0061] 对关于图5的实施方式以示例性方式进行进一步阐释。不过本发明不限于上述事例,技术方面对其他应用也具有意义。关于图5,给出了对SOFC而言公知的经典结构,负极501由NiO-YSZ制成,正极502由LSM制成,固体电解质层111由单晶YSZ制成。标准电极用作接触结构体503。

[0062] 该过程开始是通过通常已知用于例如烧结的技术来提供负极501。可选的是,提供的负极已经形成有电极,或相应电极可在过程中晚些时候形成。有利的是,对负极501进行平面化步骤,从而提供具有低粗糙度的表面,特别是通过原子力显微镜 (AFM) 测定小于0.6nm rms,这样更适用于经由键合技术进行组装的步骤。不过,作为另选可提供如本说明书其他部分所述的平面化层和/或结合层。

[0063] 从中获得固体电解质层111的主体基板100由单晶相的YSZ制成,例如尺寸为 $20 \times 20\text{mm}$ 的正方形形式。对单晶YSZ植入氢 H^+ ,从而获得用于后续的通过分割的转移所需的弱化区320。通常,利用50keV至1MeV的植入能量和 $2\text{E}+16/\text{cm}^2$ 至 $1.2\text{E}+17/\text{cm}^2$ 的植入剂量进行所述植入,这产生与固体电解质供体层110分离的弱化区320,弱化区320的厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ (取决于确切的植入参数)。

[0064] 在固体电解质供体层110与负极501组装后,通过在 300°C 至 1000°C 进行持续数秒至数小时(取决于退火温度)的热处理来进行弱化区320处的分割(splitting)。在通过所述分割进行转移后,对所转移的层进行可选的平面化步骤可能适合于后续提供正极502。LSM正极材料可通过任何已知的沉积手段直接沉积在所转移的层上,例如流延成型、烧结、汽相或液相沉积、溅射、蒸发、烧结、喷涂、溶胶-凝胶技术、丝网印刷等;或者可通过上述对正极施加的键合和/或转移技术来组装分开提供的正极。例如,可通过LSM基板在上述平面化YSZ层上的层压或直接键合来进行组装,平面化YSZ层已经根据本发明实施方式转移到负极上。可选地在 500°C 至 1400°C 进行持续数秒至数小时(取决于退火温度)的热处理,以增加组装结构体的整体机械稳定性。最后,通过通常已知的技术在负极(如果尚未形成)和正极侧设置金属电极。

[0065] 本发明实施方式提供固体电解质层111的方法优点在于所述方法可用于避免对固体电解质层111所选的材料与对负极501或正极502所选的材料的不相容。

[0066] 一种不相容可能是基于所述负极501和正极502具有某种材料和形态(例如高孔隙度),从而在所选应用中可优化性能。例如在SOFC的情况下选择高孔隙度,以便于使氧或氢穿透各材料层,并增加电解质材料层对各离子的离子电导率。不过,这种相当不均匀的形态对已经在所述负极或正极材料上生长的层有负面影响,因此不会得到本发明所述的高品质(例如单结晶性)和低缺陷密度。

[0067] 其他不相容性涉及在某些层的生长或沉积过程中施加的热预算,其由于下层结构体中的扩散或相变而可能具有不利效果。

[0068] 并且,由于固体电解质层111可设置在负极501或正极502上,提高了所述电化学转换装置510制造方法的灵活性。在进行所述组装之前,固体电解质层111和其他结构体可接受处理以改善组装后的界面,例如抛光以降低粗糙度,使其更适合于例如键合过程,特别是直接键合。另外,还可以在于固体电解质层111和/或其他结构体上组装前提供键合层和/或将层平面化,从而提供更好的键合品质。

[0069] 例如,可以在负极501上提供固体电解质层111,而相似的分析也适用于在正极502上的提供。组装后或组装过程中的热处理可能是必要的,以便于确保组装结构体的机械完整性,处理温度为500℃至1400℃,处理时间为数秒至数小时(取决于退火温度)。随后,可以选择将包含正极502和其接触结构体503的结构体组装在固体电解质层111的自由表面。或者,如果生长或沉积技术之间不存在不相容性(例如对另一对应物所述生长过程中施加了过高的热预算),可以选择在固体电解质层111的自由表面上分别生长正极502和其接触结构体503。这种灵活性还表现在以下事实:电化学转换装置510的组成部分中的每一个在与电化学转换装置510的其他组成部分组装之前可进行其适当的单独处理,例如热退火、化学处理、扩散掺杂。负极501和正极502因此例如可在正极502的氧解离和加合、以及负极501中H₂或CO的电化学氧化和其他燃料加工的催化活性方面进行优化。另外,负极501和正极502的电导率均由于处理的灵活性而增加;对于各组成部分的化学和机械稳定性也是这样。例如,在电化学转换装置510中CTE(热膨胀系数)的校齐可能具有的意义是为了提高机械稳定性,由此提高高运行温度下装置的寿命。CTE的这种调整可通过材料选择来进行。因此获得了整体优化的装置。

[0070] 如上所述,本发明涉及利用固体电解质层的应用,例如用于通过输入燃烧物或燃料例如氢和氧而产生电(和热)的SOFC。立即变得清楚的是,利用相同的构造可以实现逆功能,即,利用电和电解产生燃烧物,因此这也适用于本说明书的所有描述要素,如图5所示示意性显示。本申请因此还涉及固体氧化物电解器电池(SOEC)。

[0071] 对于燃料电池模式以及逆电解装置模式,公知的是可替代性使用质子(H⁺离子)传导或氧离子传导。已知这些落在术语质子交换膜燃料电池(PEMFC)名下,本发明也可适用于这样的质子系统:其中通过从主体基板进行层转移的技术获得质子膜,而不是例如利用已经形成的聚合物膜。

[0072] 固体氧化物电解质膜还可用于气体分离,如氧气分离或氢气分离。在这些情况中,可能需要的是电解质不仅允许通过膜发生离子传导,还可以发生反电荷载流子如电子或空穴的传导。膜材料的选择取决于目标气体物种。在氧的情况下,例如通常使用钙钛矿,如

$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 或 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。再例如,钙钛矿还可以用于氢(质子)的情况,例如 LaScO_3 和 $\text{ACe}_{1-x-y}\text{X}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ 形式的更一般性氧化物,其中 $\text{A}=\text{Ba}$ 、 Sr , X 和 $\text{Y}=\text{Y}$ 、 Yb 、 Zr 、 Tm 。还可以使用其他材料如 SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 。在这些应用中,一个主要挑战是以受控方式提高膜的电导率,目的是更薄且更均匀致密的层。在这些应用中,这种膜可见于用于从周围空气中提取纯氧气的空气分离单元,见于提取氢后去除 CO_2 的天然气精炼,和多种其他应用。

[0073] 图6示意性显示如何将固体电解质用于化学传感器,如氧传感器。在汽车行业中,这样的氧传感器可用于例如准确限定空气/燃料比,从而优化对发动机燃烧效率的控制。它们还可以放置在排气系统中,或链中在燃烧室之前更早期的位置。基于对离子导电材料的利用,还存在数种不同原理作为这种传感器的工作机理。其中之一基于能斯特效应,其中当存在氧压($p\text{O}_2$)梯度时,产生跨传感器的电势。如图6所示意性显示,固体电解质层111分开为电化学传感器610的A侧和B侧。在固体电解质层111的两侧,例如利用公知的技术和适合于该种应用的材料设置有接触结构体603。特别是,电解质层111的气密性非常重要,并可通过本发明的层转移技术进行调节,因为所述层可以在基板上以高品质制备而非以接触结构体603的材料制成。不过接触结构体需要一定气体孔隙,以便于与固体电解质层111接触。可以在传感器的一侧使用已知氧浓度和压力的参比室。第二种氧传感器测定作为氧压力($p\text{O}_2$)的函数的陶瓷电导率的变化。无论传感器基于什么原理,其准确性和其灵敏度精确依赖于对离子传导膜的性质和尺寸的控制,这给予了本发明真正的优点。在相同原理下,利用气体传感器和离子导电膜也可检测除氧之外的其他气体。

[0074] 图7示意性地示出了一个有利的实施方式,一种高级结构化的供体基板,即,供体结构体701,其包含在尺寸足以接纳多个固体电解质供体层110的大尺寸供体基板700的主表面上组装的多个固体电解质供体层110。图7所示的各层和基板的尺寸和形状不具有限制性,并且仅出于示例性来选择。这种供体结构体或结构化的供体基板701对于作为最终SOFC模块中的多个SOFC的串联的大规模应用是有利的。可容易获得高密度的固体电解质110供体层,由此通过关于本发明说明的一种技术或通过应用陶瓷胶水或其他适当粘合材料例如聚合物系材料,可在供体基板700上提供固体电解质供体层110。从图7所示单一结构化供体基板701将固体电解质层111一次多重转移到至少具有相同尺寸的受体基板203上提供了以下可能性:容易将SOFC制造整合在工业可行环境中,并可以并行处理大面积的电解质膜。

[0075] 在迄今处理的大多数实例中,选择YSZ、特别是单晶YSZ作为固体电解质材料。根据应用和需要通过电解质选择性传送的物种,可以考虑其他固体电解质材料。特别是对于电化学电池应用,还可以利用Li离子或Na离子传导。对于Na离子传导,NaS电池通常将 β -氧化铝用于固体电解质材料。在假设分别开发单晶或高品质多晶供体材料的基础上,替代方案是使用本发明所述的层转移技术来通过沉积实现所述材料。这同样适用于具有固体电解质材料如 LiPON 或 Li_3PO_4 的Li离子电池。本文关注的其他熟知电解质材料有 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON)、 Na_2CO_3 和 AgI 。

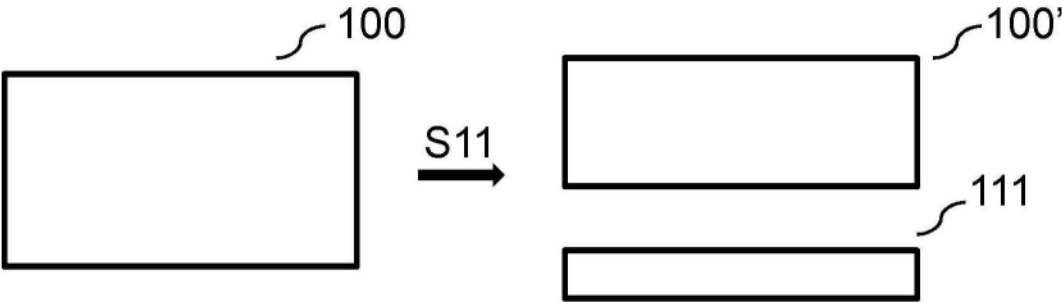


图1A

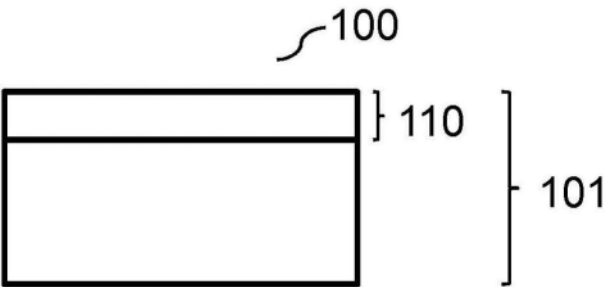


图1B

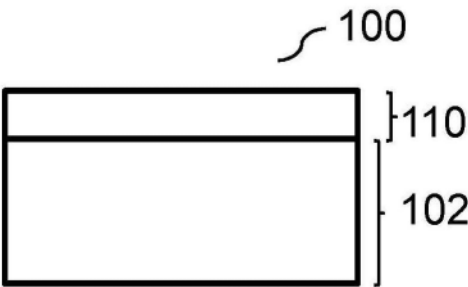


图1C

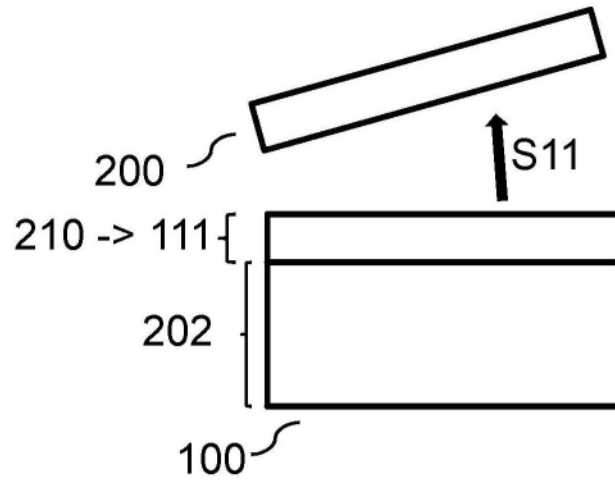


图1D

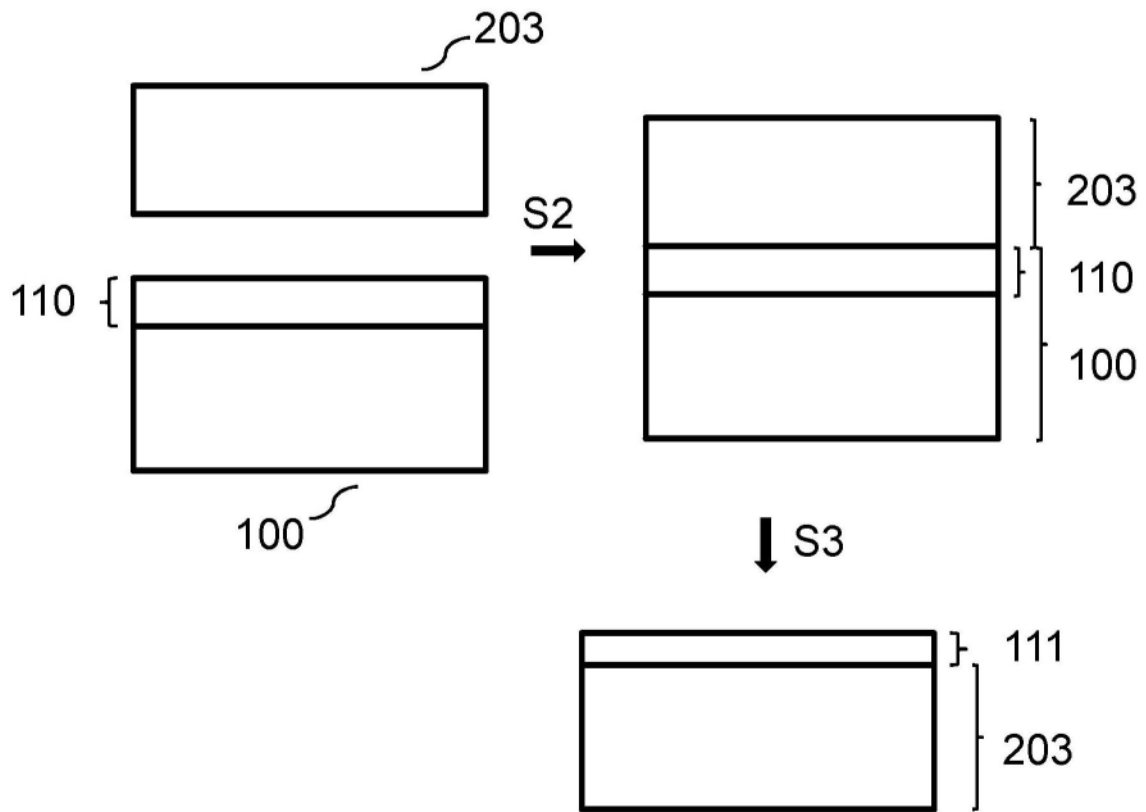


图2

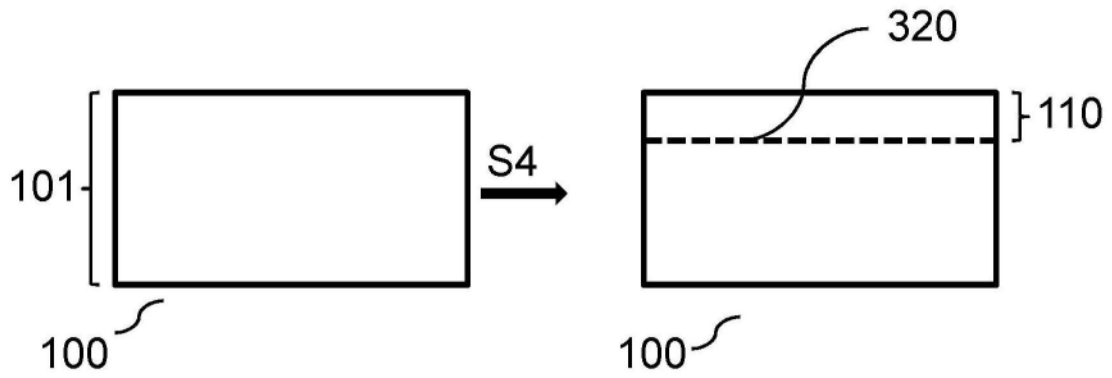


图3A

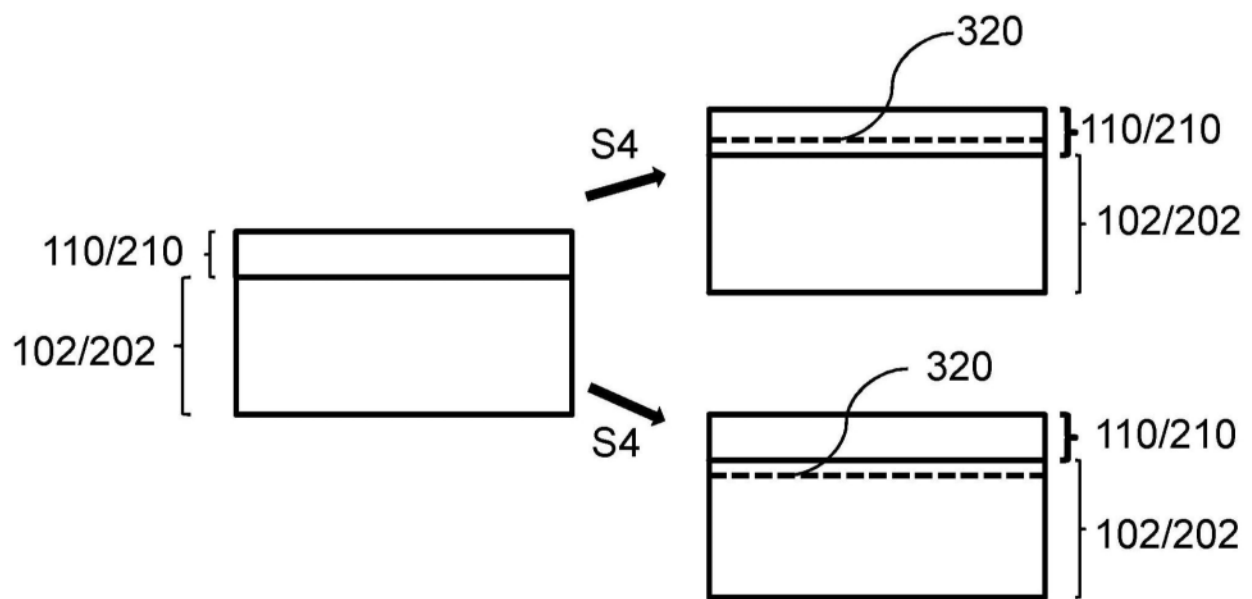


图3B

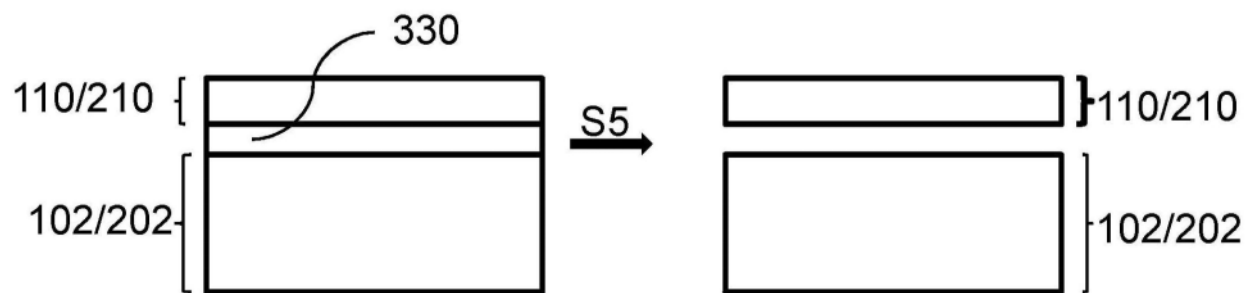


图4



图5

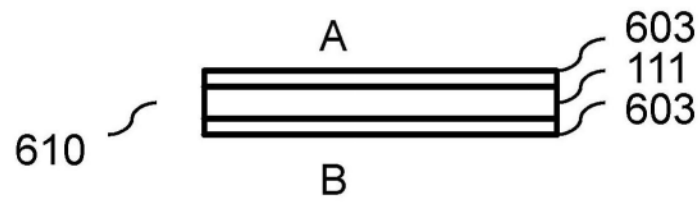


图6

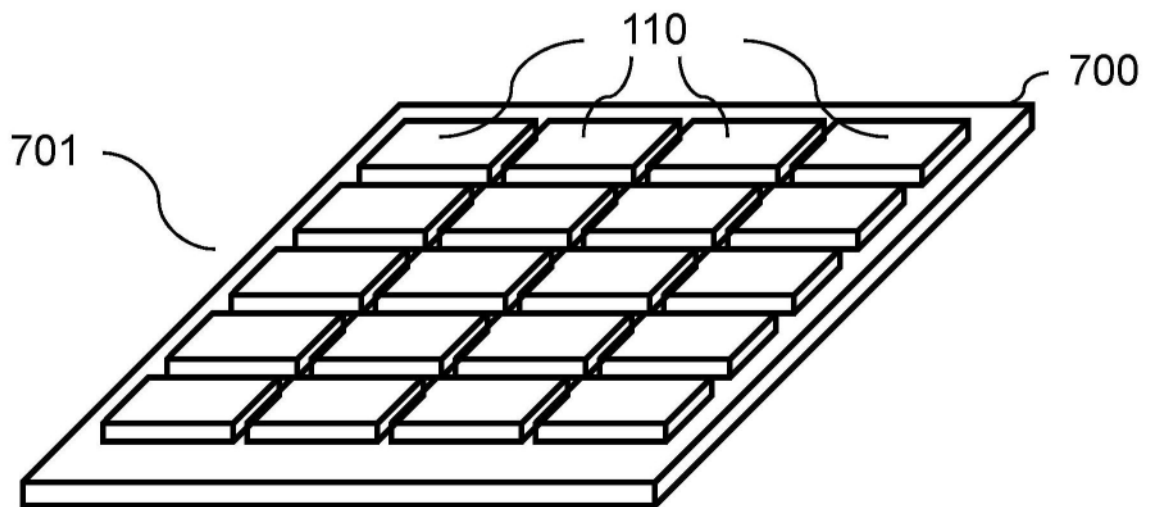


图7