

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2778334

Способ электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящих подложках

Патентообладатели: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Авторы: *Калинина Елена Григорьевна (RU), Пикалова Елена Юрьевна (RU)*

Заявка № 2021135506

Приоритет изобретения 03 декабря 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 17 августа 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 03 декабря 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат 68b80077e14e40f0a94edbd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2.03.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов





(51) МПК

[C25D 13/20 \(2006.01\)](#)[H01M 8/10 \(2006.01\)](#)

(52) СПК

[C25D 13/20 \(2022.02\)](#)[H01M 8/10 \(2022.02\)](#)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 20.08.2022)
Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 04.12.2022 по 03.12.2023. При
уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 04.12.2023 по 03.06.2024
размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: [2021135506](#), 03.12.2021(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2021Дата регистрации:
17.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2021

(45) Опубликовано: [17.08.2022](#) Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Van Tassel J. et al. Potential for
integration of electrophoretic deposition into
electronic device manufacture;
demonstrations using silver/palladium.
Journal of Materials Science, 2004, 39(3). RU
2754352 C1, 01.09.2021. RU 2197039 C2,
20.01.2003. US 5395704 A1, 07.03.1995.

Адрес для переписки:
620066, г. Екатеринбург, ул.
Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН,
Архипов Павел Александрович

(72) Автор(ы):

Калинина Елена Григорьевна (RU),
Пикалова Елена Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской
академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU),
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук (ИЭФ УрО
РАН) (RU)

(54) Способ электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящих
подложках

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящую плотную или пористую подложку с использованием подслоя платины и может быть использовано для изготовления твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом. Нанесение подслоя платины на непроводящую керамическую подложку проводят со стороны осаждения последующих слоев электролита капельным методом из суспензии в изопропанол мелкодисперсного порошка платины с концентрацией 10-20 г/л с последующей сушкой при комнатной температуре и припеканием при температуре 850-1000°C в течение 1-1.5 часа. Технический результат заключается в получении плотно сцепленного с подложкой пористого платинового покрытия, создающего высокую электрическую проводимость подложки, позволяющего осуществлять многократные циклы ЭФО и спекания слоя твердого электролита. 2 ил., 1 табл.

Изобретение относится к области электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящую плотную или пористую подложку с использованием подслоя платины и может быть использовано для изготовления твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом.

Область техники

Известно, что проведение электрофоретического осаждения (ЭФО) позволяет создавать плотные слои твердого электролита на поверхности проводящих подложек (T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita. *Electrophoretic Deposition of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells*. J. Am. Ceram. Soc., 79 (4), 913 (1996) [1], а также на поверхности непроводящих пористых подложек при достаточной их пористости (Besra, L.; Compson, C.; Liu, M. *Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application*. J. Power Sources 2007, 173 (1), 130-136) [2].

При этом электрофоретическое осаждение осуществляют в жидкой суспензии осаждаемых частиц под действием внешнего электрического поля. Проводимость подложек является важным фактором, определяющим эффективность осаждения. Известные варианты проведения ЭФО на непроводящие подложки связаны с электрофоретической фильтрацией частиц в пористую структуру подложки по направлению к электроду за счет образования проводящих путей в поровом пространстве подложки, через которые происходит перенос заряда [2].

Так, из источника [1] известен способ получения слоя твердого электролита диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) электрофоретическим осаждением на поверхности пористых подложек NiO-CSZ, состоящих из смеси порошков оксида никеля (NiO) и диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция (CSZ). В соответствии с данным способом на поверхность пористой подложки NiO-CSZ химическим способом наносят платину. При проведении ЭФО полученный слой платины является катодом, а противоэлектродом выступает проволока, скрученная в виде спирали вокруг подложки. Осаждение проводят на непокрытую платиной поверхность пористой подложки, а далее проводят сушку покрытия при комнатной температуре и спекание при температуре 1375°C. Для обеспечения необходимой газоплотности слоя твердого электролита осуществляют несколько последовательных циклов «осаждение-спекание» полученных слоев. При этом слой платины, имеющийся с оборотной стороны подложки сохраняет свои свойства ввиду высокой термической стойкости платины и после изготовления ячейки твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) является токовым коллектором, служащим для присоединения к внешней электрической цепи.

Недостатком данного способа является необходимость развитой пористости подложки для создания достаточной плотности проводящих путей в жидкой суспензии, через которые происходит перенос заряда и осуществляется электрофоретическая фильтрация и образование на поверхности подложки осажденного слоя керамических частиц. При недостаточной или неравномерной пористости подложки, а также в случае использования двуслойных подложек с малопористым функциональным слоем на поверхности осуществление данного способа затрудняется или становится невозможным.

Известно создание проводимости поверхности непроводящих подложек пористого допированного гадолинием диоксида церия за счет нанесения химическим способом слоя серебра для осуществления последующего электролитического осаждения никеля (Jamil, Z.; Ruiz-Trejo, E.; Brandon, N.P. *Nickel electrodeposition on silver for the development of solid oxide fuel cell anodes and catalytic membranes*. J. Electrochem. Soc. 2017, 164, D210-D217) [3]. Данный способ, включающий нанесение серебра, создает электрическую проводимость подложки для проведения последующего электроосаждения Ni, однако, не позволяет решить поставленную задачу вследствие значительной диффузии серебра при высокотемпературном спекании твердого электролита.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому способу является способ электрофоретического осаждения, включающий в себя напыление тонкого слоя платины (40 нм) на поверхность непроводящей керамической подложки для последующего электрофоретического осаждения частиц Ag/Pd. (Van Tassel, J., & Randall, C.A. (2004). *Potential for integration of electrophoretic deposition into electronic device manufacture; demonstrations using silver/palladium*. Journal of Materials Science, 39 (3), 867-879. doi:10.1023/b:jmsc.0000012916.92366.48) [4].

Согласно данному способу, проводят напыление тонкого плотного слоя платины толщиной около 40 нм на поверхность непроводящей керамической подложки оксида алюминия, что создает проводимость поверхности и позволяет осуществлять ЭФО. Далее проводят процесс ЭФО частиц Ag/Pd. Способ позволяет осуществлять процесс ЭФО на сторону непроводящей подложки с нанесенным слоем платины, однако он неприменим в технологии ТОТЭ, поскольку плотный слой платины будет препятствовать электрохимической реакции при работе ТОТЭ на поверхности раздела «электрод-электролит».

Сущность изобретения

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в разработке способа электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящую плотную или пористую подложку с использованием подслоя платины, который может быть использован для изготовления твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом.

Для этого предложен способ нанесения подслоя платины на непроводящую керамическую подложку для электрофоретического формирования слоя твердого электролита, отличающийся тем, что нанесение подслоя платины проводят со стороны осаждения последующих слоев твердого электролита капельным методом из суспензии в изопропанол мелкодисперсного порошка платины с размером частиц 2 мкм и концентрацией 10-20 г/л с последующей сушкой при комнатной температуре и припеканием при температуре 850-1000°C в течение 1,0-1,5 часа.

Нанесенный на поверхность непроводящей подложки слой платины является стойким к воздействию высоких температур, при которых проводится спекание нанесенного методом ЭФО слоя электролита, и допускает нагрев до температуры 1500°C без возникновения диффузии в электролит и подложку, что позволяет проводить многократное повторение циклов осаждение-спекание без нарушения проводящих свойств подслоя платины. Припекание слоя платины к подложке, осуществляемое в интервале температур 850-1000°C в течение 1-1,5 часа, обеспечивает прочное сцепление слоя платины с подложкой, а также достаточную степень пористости платинового слоя.

Применение более высокой температуры припекания (более 1000°C) сказывается на ухудшении пористости платинового слоя, вследствие агломерации частиц платины, тогда как понижение температуры ниже 850°C снижает прочность сцепления слоя платины с подложкой. Отсутствие диффузии платины в ходе высокотемпературного спекания в электролит и химического взаимодействия с материалами электролита и подложки исключает возникновение короткого замыкания электролита, а также образования непроводящих фаз. Пористый характер нанесенного покрытия платины, сохраняющийся после проведения высокотемпературного спекания, не препятствует электрохимической реакции при работе ТОТЭ на поверхности раздела «электрод-электролит» и процессам переноса заряда. В то же время, несмотря на пористость платинового покрытия, за счет его высокой проводимости в ходе циклического ЭФО происходит формирование однородного, бездефектного плотного слоя твердого электролита требуемой толщины.

Поскольку нанесение подслоя платины проводят со стороны осаждения последующих слоев электролита, ЭФО осуществляют на фронтальную сторону подложки, на нанесенный слой платины, который соединен с внешней электрической цепью. В этом случае не требуется развитой пористости подложки для осуществления процесса ЭФО, как в случае размещения проводящего слоя с оборотной стороны подложки.

Таким образом, при использовании заявленного способа образуется плотно сцепленное с подложкой пористое платиновое покрытие, создающее высокую электрическую проводимость подложки, позволяющее осуществлять многократные циклы ЭФО и спекания слоя твердого электролита. При этом способ не требует применения специфического и дорогостоящего вакуумного оборудования, позволяет создавать газоплотные слои твердого электролита на непроводящей подложке, например, на никель-керметном несущем аноде ТОТЭ, путем однократной модификации ее поверхности, что существенно упрощает технологию формирования твердооксидных электрохимических устройств и, тем самым, решает поставленную в изобретении задачу.

Новый технический результат, достигаемый использованием изобретения, заключается в получении плотно сцепленного с подложкой пористого платинового покрытия, создающего высокую электрическую проводимость подложки, позволяющее осуществлять многократные циклы ЭФО и спекания слоя твердого электролита.

Краткое описание чертежей

Изобретение иллюстрируется рисунками, где на фиг. 1 представлена схема проведения процесса ЭФО на нанесенный слой платины; на фиг. 2 - поперечное сечение слоя электролита SDC после окончательного спекания при температуре 1500°C в течение 5 часов на пористой анодной подложке NiO-SDC с платиновым подслоем.

В таблице приведены результаты проведения циклов «осаждение-спекание» слоя электролита SDC на анодной подложке NiO-SDC с подслоем платины: толщина, режимы спекания и характер покрытия.

Осуществление изобретения

В результате проведенных экспериментов были изготовлены функциональные элементы ТОТЭ, включающие в себя слои тонкопленочного твердого электролита на непроводящей анодной подложке с подслоем платины.

Мелкодисперсный порошок платины со средним размером частиц 2 мкм получали путем прокаливании хлорплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ при 600°C. На основе данного порошка Pt была изготовлена суспензия в изопропанол с концентрацией 10 г/л. Суспензию готовили по точной навеске порошка с последующей ультразвуковой обработкой в течение 25 минут. Формирование слоя платины на поверхность непроводящей подложки (никелевый кермет NiO-SDC) осуществляли капельным методом путем нанесения суспензии с помощью пипетки, равномерно распределяя суспензию по поверхности подложки, с последующим сушкой при комнатной температуре в чашке Петри.

Припекание слоя осуществляли при температуре 900°C, в течение 1 часа. Удельный вес нанесенной платины в слое составил 13.3 мг/см². Затем проводили ЭФО слоя электролита из суспензии SDC с концентрацией 10 г/л в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об.%) на поверхность анодной подложки NiO-SDC с нанесенным подслоем платины. ЭФО проводили в режиме: напряжение 100 В, время 2 мин, сушка слоя электролита после ЭФО - 24 часа в чашке Петри при комнатной температуре путем последовательного проведения четырех циклов «осаждение-спекание» с увеличением общей толщины электролита до 32.7 мкм при финальном спекании при температуре 1500°C, 5 часов.

Сформированный на непроводящей подложке подслой платины соединяли с электродом внешней электрической цепи (катод), при этом противоэлектродом являлась стальная пластина (анод), расположенная на выбранном расстоянии около 10-15 мм (фиг. 1). Подложку и электроды размещали на непроводящем держателе и помещали в жидкую суспензию осаждаемых частиц электролитного материала. Между электродами внешней электрической цепи создавали разность потенциалов, что вызывает движение частиц в суспензии по направлению к электроду под действием электрического поля вследствие возникновения на них избыточного электрического заряда. В случае положительного избыточного электрического заряда на частицах движение происходит по направлению к катоду (электрод с отрицательным потенциалом), как показано на фиг. 1.

При отрицательном избыточном электрическом заряде на частицах движение происходит по направлению к аноду, в этом случае изменяют полярность электродов. Значение разности потенциалов между электродами и время проведения процесса ЭФО выбирают в зависимости от типа осаждаемого материала, используемой дисперсионной среды суспензии, необходимой толщины покрытия и его качества.

Циклическое осаждение позволяет достигнуть требуемой для оптимального функционирования ТОТЭ общей толщины электролита, в то время как однократное нанесение слоя электролита требуемой толщины (например, 10 мкм) в большинстве случаев приводит к его растрескиванию при сушке или спекании. Результаты ЭФО приведены в таблице. По данным электронной микроскопии платины на поверхности спеченного слоя (1450°C, 5 часов) электролита SDC не обнаружено, присутствуют только элементы электролита SDC в количестве, близком к номинальному: Се - 28 ат. %, Sm - 7 ат. %, О - 65 ат. %.

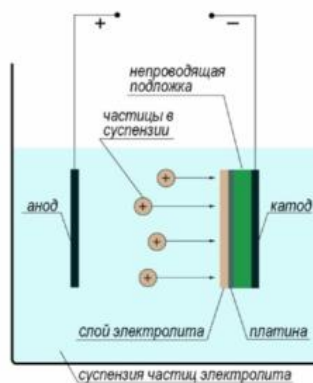
Кроме того, на изображении поперечного сечения (фиг. 2), показано, что проводящий слой Pt не диффундирует ни в подложку, ни в наносимые на нее слои электролита даже при высокой температуре спекания. Установлено, что однократное нанесение проводящего слоя Pt на первом этапе позволяет наносить многослойное покрытие, содержащее предварительно спеченные низкопроводящие слои SDC электролита без диффузии материала проводящего слоя (платины) в подложку и наносимый слой. При этом, после припекания слоя электролита слой платины остается пористым, не препятствующим электрохимической реакции при работе ТОТЭ на поверхности раздела «электрод-электролит».

Таким образом, заявляемый способ позволяет получать плотно сцепленное с подложкой пористое платиновое покрытие, создающее высокую электрическую проводимость подложки, позволяющее осуществлять многократные циклы ЭФО и спекания слоя твердого электролита.

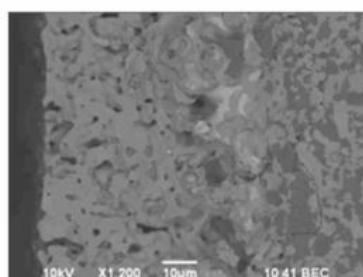
Формула изобретения

Способ нанесения подслоя платины на непроводящую керамическую подложку для электрофоретического формирования слоя твердого электролита, отличающийся тем, что нанесение подслоя платины проводят со стороны осаждения последующих слоев

твёрдого электролита капельным методом из суспензии в изопропанол
мелкодисперсного порошка платины с размером частиц 2 мкм и концентрацией 10-20
г/л с последующей сушкой при комнатной температуре и припеканием при
температуре 850-1000°C в течение 1,0-1,5 часа.



Фиг.1



Фиг.2

Таблица

Стадия	Толщина осажденного электролита на текущей стадии, мкм	Суммарная толщина электролита, мкм	Режим спекания на текущей стадии	Характер покрытия
1	8.0	8.0	1400 °C, 3 часа	Рыхлое, пористое покрытие, разрывов в пленке нет
2	7.3	15.3	1400 °C, 3 часа	Рыхлое, пористое покрытие, разрывов в пленке нет
3	8.2	23.5	1450 °C, 5 часов	Пористое покрытие, разрывов в пленке нет
4	9.2	32.7	1500 °C, 5 часов	Плотное покрытие, разрывов и пор в пленке нет