

**VACUUM INSTALLATION FOR ION-PLASMA DEPOSITION
OF SOLID OXIDE FUEL CELL ELECTROLYTE**

*Vyacheslav Arkadyevich Semenov^a, Sergey Viktorovich Rabotkin,
Mikhail Mikhailovich Pugovkin, Nikolai Fedorovich Kovsharov,
Anna Viktorovna Shipilova, Andrey Alexandrovich Solovyev*

Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskyy pr. 2/3,
634055, Tomsk, Russia

^a semenofvjacheslav@gmail.com

ABSTRACT

The traditional, well-studied and widely used methods for the formation of the electrolyte of a solid oxide fuel cell (SOFC) are the various powder technologies. Despite of their simplicity and low cost, they have limited use in developments, aimed at increasing the power density of the SOFC by minimizing the thickness of the electrolyte. The method of magnetron deposition of thin films is promising for solving this problem. Its advantages include the possibility of independent regulation of the main parameters of the deposition process, obtaining coatings of uniform thickness on substrates of a large area with the necessary structural and operational characteristics. An automated vacuum installation, Electrolyte 1.0, has been developed to deposit a thin film $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ) electrolyte and a $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (GDC) barrier layer on the anodes of the SOFC by reactive dual magnetron sputtering. The installation includes a vacuum chamber, oil-free vacuum pumping system, systems for cooling, gas distribution, substrate positioning, heating and temperature control, electrolyte thickness control, dual magnetron sputtering systems with Zr/Y and Ce/Gd cathodes, an ion source with closed electron drift, power supplies, and control system. The technological process of a two-layer YSZ/GDC electrolyte deposition is fully automated.

KEYWORDS

Vacuum installation; magnetron sputtering; SOFC; thin film electrolyte.

**ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТА ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Вячеслав Аркадьевич Семенов^а, Сергей Викторович Работкин,
Михаил Михайлович Пуговкин, Николай Федорович Ковшаров,
Анна Викторовна Шипилова, Андрей Александрович Соловьев*

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

^a semenofvjacheslav@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Традиционными, хорошо изученными и широко применяемыми на практике методами формирования электролита твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) являются различные порошковые технологии. Несмотря на простоту и дешевизну, они имеют ограниченное применение в разработках, направленных на повышение удельной мощности ТОТЭ за счет минимизации толщины электролита. Перспективным решением этой проблемы является метод магнетронного осаждения тонких пленок. К его достоинствам можно отнести возможность регулирования различных параметров процесса осаждения, получения покрытий одинаковой толщины на подложках большой площади с необходимыми эксплуатационными характеристиками и структурой. В связи с этим была разработана автоматизированная вакуумная установка «Электролит 1.0» для нанесения тонкопленочного $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ) электролита и барьерного слоя $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (GDC) на аноды ТОТЭ планарной конструкции методом реактивного дуального магнетронного распыления. В состав установки входят вакуумная камера, система безмасляной вакуумной откачки, системы охлаждения, газораспределения, позиционирования подложек, нагрева и контроля температуры, контроля толщины наносимых слоев, дуальные магнетронные распылительные системы с Zr/Y и Ce/Gd мишенями, источник ионов с закрытым дрейфом электронов, источники электропитания питания и система управления. Технологический процесс нанесения двухслойного электролита YSZ/GDC полностью автоматизирован.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Вакуумная установка; магнетронное распыление; ТОТЭ; тонкопленочный электролит.

Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой устройства для электрохимического преобразования энергии топлива (водорода, синтез-газа) в электроэнергию. ТОТЭ используют твердый оксидный материал в качестве электролита для транспортировки отрицательных ионов кислорода от катода к аноду [1]. Обычно используют две конструкции ТОТЭ: планарную и трубчатую. Планарная конструкция ТОТЭ является более простой и чаще используется в массовом производстве. Преимущества планарной конструкции перед трубчатой заключаются в более высокой удельной мощности и меньшей себестоимости производственного процесса [2].

Для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) используют такие методы, как шликерное литье, трафаретную печать, химическое и физическое

осаждение из газовой фазы (CVD и PVD), плазменное напыление, электрофоретическое осаждение, нанесение окунанием и т.д. [3]. При этом для изготовления электродов и электролита топливного элемента, как правило, используются разные методы. Это связано с различием требований к слоям топливного элемента по толщине (механической прочности), материалам и структуре.

Несмотря на достигнутый прогресс в разработке ТОТЭ, их коммерциализация в качестве источника энергии для стационарных, транспортных и портативных применений все еще ограничена из-за высокой рабочей температуры и высокой стоимости производства [2]. В настоящее время решением этой проблемы видится изготовление топливных элементов с тонкопленочной структурой электролита и электродов на несущей основе (анод, металлическая или керамическая пластина) для снижения рабочей температуры при сохранении производительности.

В Институте сильноточной электроники СО РАН (Томск) в 2004 году было предложено использовать метод магнетронного распыления для нанесения слоев электролита и электродов ТОТЭ. За это время технология магнетронного осаждения электролита непрерывно совершенствовалась и была масштабирована от малоразмерных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции до ТОТЭ размером 100×100 мм² [4], которые могут использоваться в промышленном производстве батарей (стеков) твердооксидных топливных элементов. В 2022 году вышли обзорные статьи [5, 6], в которых подтверждается перспективность данного метода для изготовления средне- и низкотемпературных ТОТЭ, т.е. работающих при температуре 500–800 °С.

Исследователи из Тихоокеанской Северо-Западной Национальной Лаборатории (США) провели сравнение стоимости твердооксидных топливных элементов изготовленных по традиционной технологии (шликерное литье, трафаретная печать, спекание) и методом распыления [7]. Метод магнетронного распыления был изучен с использованием стоимостной модели для прогнозирования ожидаемого снижения затрат. Расчеты показали, что метод распыления не только снижает материальные затраты, но и увеличивает удельную мощность топливного элемента на 50%. Повышенная удельная мощность уменьшит количество повторяющихся элементов, необходимых для создания стека топливных элементов мощностью 270 кВт, в результате чего стоимость стека снизится на 33%.

Целью данной работы являлась разработка пилотной установки для магнетронного осаждения тонкопленочного электролита на коммерчески доступные аноды ТОТЭ с размером достаточным для изготовления стеков мощностью около 1 кВт. Установка не должна обладать высокой производительностью,

но должна включать в себя все системы и устройства, которые при масштабировании позволят повысить производительность до приемлемого для коммерческого производства уровня. Т.е. установка должна представлять собой переходный вариант от лабораторной к промышленной установке и способна обеспечивать мелкосерийное производство полуэлементов (анод + электролит) ТОТЭ. В задачи такой установки входит производство полуэлементов в количестве достаточном для испытания как единичных топливных элементов, так и стеков ТОТЭ. Кроме того, задачами установки являются демонстрация успешного масштабирования технологии и стабильных результатов при продолжительной работе (повторяемости характеристик электролита); оценка пригодности используемых материалов (например, анодов, мишеней для магнетронов); оценка правильности выбранных технических решений; отработка оптимальных режимов осаждения с точки зрения скорости осаждения и остаточных механических напряжений в слое электролита; более точная оценка капитальных и эксплуатационных затрат на производство ТОТЭ; минимизация рисков и финансовых потерь потенциальных инвесторов в производство ТОТЭ планарной конструкции.

1. Описание вакуумной установки

Разработанное оборудование представляет собой однокамерную установку периодического действия, в которой выполнение основных (нанесение электролита) и дополнительных (нагрев, ионная очистка, охлаждение подложки) рабочих операций следует после выполнения холостых операций, таких как напуск воздуха в камеру, загрузка и выгрузка анодных подложек, откачка камеры. Внешний вид и схема установки «Электролит 1.0» приведены на рис. 1.

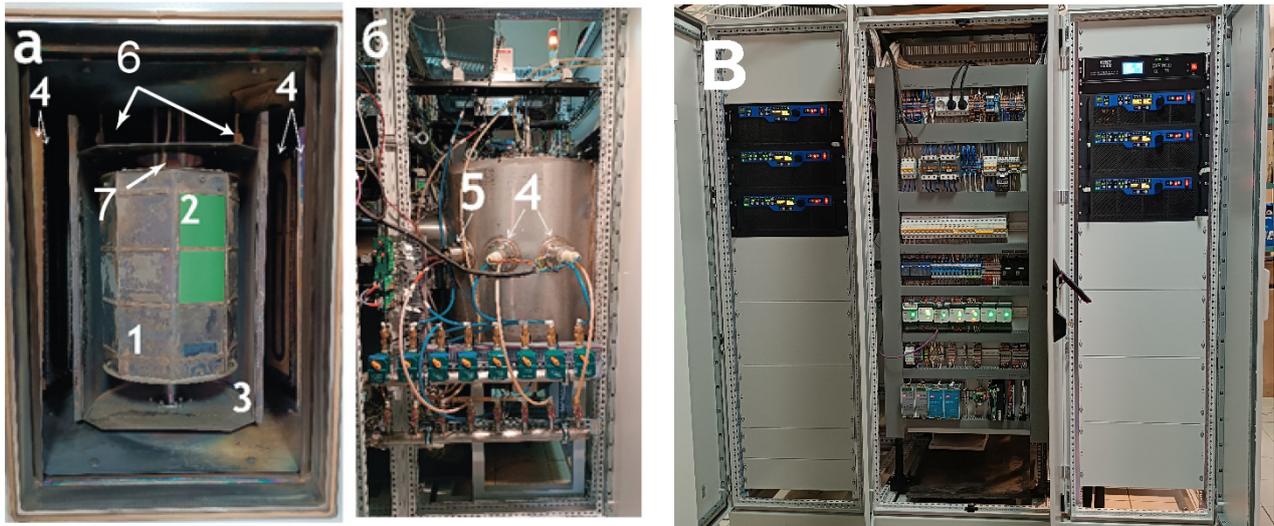


Рис. 2. Внутренний (а) и внешний (б) вид вакуумной камеры, шкаф управления (в) установки:
 1 – вращающийся барабан; 2 – анодные подложки; 3 – защитный экран; 4 – дуальные планарные магнетроны;
 5 – ионный источник, 6 – датчики толщины напыляемого покрытия; 7 – нагреватель подложек

Fig. 2. Internal (a) and external (б) views of the vacuum chamber, control cabinet (в) of the installation:
 1 – rotating drum; 2 – anode substrates; 3 – protective screen; 4 – dual planar magnetrons;
 5 – ion source, 6 – coating thickness measurers; 7 – heater of substrates

Система нагрева и контроля температуры обеспечивает нагрев обрабатываемых образцов до температуры не менее 500 °С с помощью резистивного нагревателя и поддержание необходимой температуры в процессе нанесения электролита. Нагрев подложек необходим для дегазации остаточного газа и паров воды, которые могут остаться в порах анодных подложек после их химической очистки. Предварительный нагрев подложек и поддержание температуры около 400–500 °С позволяет улучшить адгезию и повысить плотность наносимых слоев за счет увеличения подвижности адатомов по поверхности подложки [8].

Для нанесения пленок $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ) электролита и барьерного слоя $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (GDC) в вакуумной камере установлены два дуальных планарных магнетрона с размером мишени 500×100 мм². Длина мишеней (500 мм) превышает вертикальный размер области в которой находятся подложки (300 мм) для того чтобы обеспечить требуемую однородность толщины электролита (не хуже ±10%) по площади анода. Дуаль-

ные магнетроны были выбраны по той причине, что они обеспечивают высокую стабильность работы в реактивных режимах работы за счет устранения проблемы «исчезающего» анода [9, 10]. Помимо этого, дуальная конфигурация с замкнутым магнитным полем обеспечивает более высокий поток ионов на подложку при тех же условиях по сравнению с дуальной конфигурацией с зеркальным полем или с одиночным магнетроном [11]. Реализованная конструкция магнетронов имеет косвенное охлаждение сменной распыляемой мишени.

В состав установки входят два источника питания дуальных магнетронных распылительных систем APEL-M-20DU-800-asymmetric производства ООО «Прикладная электроника» (Томск), которые формируют асимметричные биполярные импульсы. Это позволяет независимо регулировать амплитуду и длительность положительных и отрицательных импульсов. Так же источники питания дуальных магнетронных распылительных систем оснащены системой управления регуляторами расхода газа и автоматической

стабилизацией разрядного напряжения путем контроля скорости натекания кислорода в камеру.

Толщина наносимых оксидных слоев в процессе работы установки контролируется кварцевыми датчиками толщины производства фирмы Inficon (США).

Распределительная часть, источники электропитания, контроллеры ввода-вывода, исполнительные механизмы вакуумного оборудования размещены в задней части установки (рис. 2, в).

Система автоматизации вакуумной установкой предназначена для автоматического выполнения процесса напыления электролита, исключения аварийных ситуаций, связанных с человеческим фактором и обеспечения повторяемости процесса напыления. Основным узлом управления системы автоматики является персональный компьютер, который через последовательные интерфейсы (RS232, RS485) осуществляет опрос и управление устройствами. Программное обеспечение, разработанное в среде Delphi для операционной системы Windows, позволяет управлять установкой в ручном и автоматическом режиме. Для работы в автоматическом режиме используются заранее подготовленные технологические карты, в которых прописывается процесс работы всех систем вакуумной установки.

2. Технологический процесс осаждения двухслойного электролита

Технологический процесс осаждения двухслойного электролита можно разделить на несколько основных этапов:

– Предварительная очистка анодных пластин в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне, изопропиловом спирте, дистиллированной воде с последующей загрузкой в вакуумную камеру.

– Откачка вакуумной камеры до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

– Нагрев анодных пластин до температуры 450 °С.

– Финишная очистка поверхности анодных пластин ионным источником при напряжении разряда 2 кВ и токе 100 мА.

– Нанесение слоя YSZ электролита на анодные пластины в переходном или оксидном режиме работы магнетрона при мощности разряда 10 кВт и давлении 0,1 Па.

– Нанесение слоя GDC электролита в переходном или оксидном режиме работы магнетрона при мощности разряда 4 кВт и давлении 0,1 Па.

– Остывание анодных пластин с нанесенным YSZ/GDC электролитом в вакуумной камере до температуры 100 °С

В данной установке реализована система стабилизации рабочего режима по электрическим параметрам магнетронного разряда. Суть метода заключается в том, что при изменении парциального давления реактивного газа происходит изменение состояния поверхности мишени (окисление или восстановление) и, следовательно, изменение коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии (в большинстве случаев). Это влечет за собой изменение напряжения и тока магнетронного разряда. Задача системы стабилизации состоит в изменении потока реактивного газа при отклонении одного из электрических параметров разряда, например напряжения, от установленного оператором. При этом второй параметр, например ток, стабилизируется источником питания магнетронов.

Перед началом цикла нанесения покрытия выбирается стабилизируемый электрический параметр магнетронного разряда и скорость регулирования. При этом сам источник переводится в режим стабилизации мощности разряда. Оператор, регулируя скорость потока кислорода в вакуумную камеру, запускает процесс в рабочем режиме. Далее производится включение системы стабилизации и происходит автоматическое поддержание электрических параметров разряда корректировкой расхода химически активного газа (кислорода).

Скорость роста покрытия зависит от режима осаждения и составляет 4 нм/мин в оксидном режиме и 10–30 нм/мин в переходном режиме в зависимости от расхода кислорода.

3. Результаты и их обсуждение

На данной установке получено несколько партий полуэлементов ТОТЭ с несущим NiO/YSZ анодом производства фирмы CERA-FC Co. (Корея) с двухслойным YSZ/GDC электролитом размером 100×100 мм². Качество электролита было оценено путем исследования его микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе и измерения вольтамперных характеристик единичных ТОТЭ с данным электролитом. Фото анодов с YSZ/GDC электролитом, а также изображение его микроструктуры после отжига при температуре 1200 °С в воздушной атмосфере приведены на рис. 3. Толщина слоя YSZ, измеренная с помощью электронного микроскопа, равнялась 5 мкм, а слоя GDC – 1,2 мкм. При этом суммарная толщина слоев YSZ и GDC согласно кварцевым датчикам толщины составила 5,95 мкм, т.е. немного меньше.

Из одного из полученных на установке образцов 100×100 мм² с помощью лазера были вырезаны образцы диаметром 20 мм для изготовления единичных ТОТЭ и проведения их электрохимических испытаний. На данные образцы методом трафаретной печати был нанесен La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ (LSC, CERA-FC Co., Корея) катодный функциональный слой толщиной около 20 мкм с последующим его спеканием при температуре 1050 °С в воздушной атмосфере. Площадь катода равнялась 1 см². Непосредственно перед установкой образцов в испытательный стенд [12] на катодный функциональный слой наносился контактный слой LSC пасты методом окрашивания. Испытание ТОТЭ включало в себя нагрев до температуры 800 °С, выдержку при данной температуре в течение 30 мин и восстановление анода, измерение вольтамперных характеристик и спектров импеданса при температурах 800, 750 и 700 °С. Расход водорода составлял 120 мл/мин; расход воздуха – 500 мл/мин. Результаты измерения вольтамперных и мощностных характеристик топливного элемента диаметром 20 мм со структурой NiO/YSZ анод || YSZ/GDC электролит || LSC катод приведены в табл. 1.

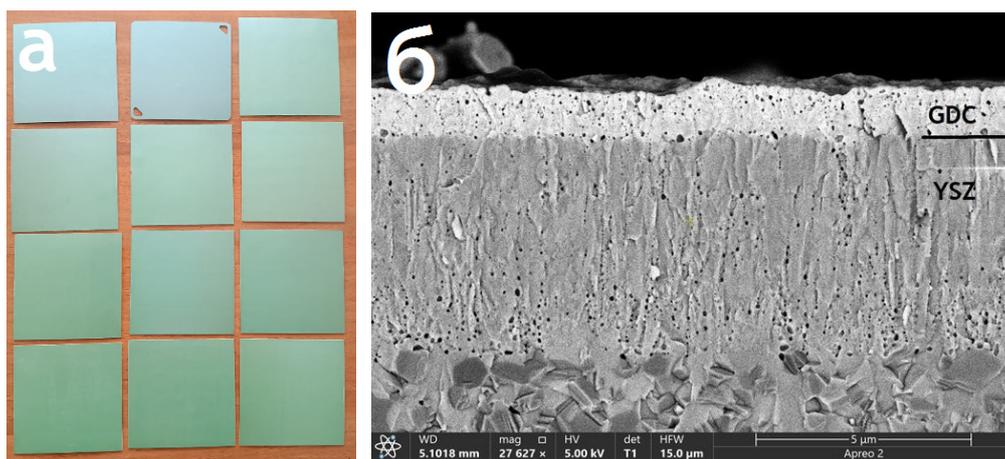


Рис. 3. Фото анодов с нанесенным на них YSZ/GDC электролитом, а также изображение микроструктуры электролита (сканирующая электронная микроскопия)

Fig. 3. Photo of anodes with YSZ/GDC electrolyte, as well as image of electrolyte microstructure (scanning electron microscopy)

Таблица 1. Характеристики ТОТЭ с двухслойным YSZ/GDC электролитом, осажденным методом магнетронного распыления

Table 1. Characteristics of SOFC with bilayer YSZ/GDC electrolyte deposited by magnetron sputtering

Температура, °С / Temperature, °C	НРЦ, В / OCV, V	P_{max} , мВт/см ² / P_{max} , mW/cm ²	R_{Om} , Ом·см ² / R_{Om} , Ohm·cm ²
800	1,107	1904	0,056
750	1,121	1590	0,078
700	1,131	1231	0,112

Примечание: НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; P_{max} – максимальная плотность мощности; R_{Om} – омическое сопротивление ТОТЭ, определенное из спектров импеданса

Note: OCV – open circuit voltage; P_{max} is the maximum power density; R_{ohm} is the SOFC ohmic resistance determined from the impedance spectrum

Несмотря на наличие закрытой пористости в слое электролита были получены высокие значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) – не ниже 1,1 В, что свидетельствует о достаточной газонепроницаемости слоев электролита. Плотность мощности ТОТЭ при температуре 800 °С составила 1,9 Вт/см². Это даже превышает значения, полученные нами ранее (1,25 Вт/см² при 800 °С) для ТОТЭ с аналогичным YSZ/GDC электролитом, но NiO/YSZ анодом производства фирмы SOFCMAN (Китай) [13].

Следует учитывать, что в составе стека плотность мощности единичного ТОТЭ размером 100×100 мм² будет в 2–3 раза меньше чем у ТОТЭ малого размера (с активной площадью катода 1 см²). Это объясняется тем, что чем больше площадь топливного элемента, тем труднее обеспечить надежный электрический контакт между электродами и интерконнекторами стека. Как правило, в стеках увеличивается омическое сопротивление на границе электрод/интерконнектор [14, 15]. Это сопротивление зависит от конструкции стека, и его минимизация является отдельной технической задачей, на решение которой будут направлены будущие исследования.

Выводы

В работе представлена установка для нанесения YSZ/GDC электролита на планарные аноды ТОТЭ размером 100×100 мм².

С помощью данного оборудования получены ТОТЭ с высоким значением напряжения разомкнутой цепи (не менее 1,1 В при температуре 700–800 °С) и удельной мощности (1,9 Вт/см² при температуре 800 °С и активной площади катода 1 см²).

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348, мероприятие № 2.1.2).

The work was supported financially by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 075-15-2021-1348, activity No. 2.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mendonça C., Ferreira A., Santos D. M. F. Towards the Commercialization of Solid Oxide Fuel Cells: Recent Advances in Materials and Integration Strategies // Fuels. 2021. V. 2, Iss. 4. P. 393–419. DOI: 10.3390/fuels2040023.
- Zakaria Z., Mat Z. A., Hassan S. H. A., Kar Y. B. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature // International Journal of Energy Research. 2020. V. 44, Iss. 2. P. 594–611. DOI: 10.1002/er.4907.
- Deepi A. S., Priya S. D., Nesaraj A. S., Selvakumar A. I. Component fabrication techniques for solid oxide fuel cell (SOFC) – A comprehensive review and future prospects. // International Journal of Green Energy. 2022. V. 19, Iss. 14. P. 1600–1612. DOI: 10.1080/15435075.2021.2018320.
- Solovyev A. A., Ionov I. V., Lauk A., Linnik S., Shipilova A. V., Smolyanskiy E. Fabrication and

performance investigation of three-cell sofc stack based on anode-supported cells with magnetron sputtered electrolyte // *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. 2018. V. 15, Iss. 4. Article number 044501. DOI: 10.1115/1.4039705.

5. Yang Y., Zhang Y., Yan M. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology // *Separation and Purification Technology*. 2022. V. 298. Article number 121627. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121627.

6. Liang F., Yang J., Zhao Y., Zhou Y., Yan Z., He J. C., Yuan Q., Wu J., Liu P., Zhong Z., Han M. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47, Iss. 87. P. 36926–36952. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.237.

7. Whyatt G. A., Weimar M. R., Chick L. A., Gotthold D. W. Cost Study for Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cell Power Systems. United States: DOE Report, 2013. DOI: 10.2172/1126362.

8. Nédélec R., Uhlenbruck S., Sebold D., Haanappel V. A. C., Buchkremer H.-P., Stöver D. Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering // *Journal of Power Sources*. 2012. V. 205. P. 157–163. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.054.

9. Sellers J. C. The disappearing anode myth: strategies and solutions for reactive PVD from single magnetrons // *Surface and Coatings Technology*. 1997. V. 94–95. P. 184–188. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00438-6.

10. Кривобоков В. П., Сочугов Н. С., Соловьев А. А. Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2008. 103 с.

11. Kelly P. J., Arnell R. D. The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system // *Surface and Coatings Technology*. 1998. V. 108–109. P. 317–322. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00566-0.

12. Solov'ev A. A., Sochugov N. S., Shipilova A. V., Efimova K. B., Tumashevskaya A. E. Mid-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film $ZrO_2:Y_2O_3$ Electrolyte // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011. V. 47, Iss. 4. P. 494–502. DOI: 10.1134/S1023193511040185.

13. Solovyev A. A., Shipilova A. V., Ionov I. V., Kovalchuk A. N., Rabotkin S. V., Oskirko V. O. Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC // *Journal of Electronic Materials*. 2016. V. 45. P. 3921–3928. DOI: 10.1007/s11664-016-4462-0.

14. Wu W., Wang G. L., Guan W. B., Zhen Y. F., Wang W. G. Effect of Contact Method between Interconnects and Electrodes on Area Specific Resistance in Planar Solid Oxide Fuel Cells // *Fuel Cells*. 2013. V. 13, Iss. 5. P. 743–750(). DOI: 10.1002/fuce.201300028.

15. Solovyev A., Burmistrov I., Rabotkin S., Shipilova A., Yalovenko D. V., Semenov V., Bredikhin S. I. Electrochemical Characterization of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with PVD-Coated Electrolyte // *ECS Trans.* 2021. V. 103. P. 105–112. DOI: 10.1149/10301.0105ecst.