

文章编号: 1000-324X(2006)04-0867-06

中温 SOFC 密封玻璃热稳定性研究

彭 练^{1,2}, 朱庆山¹, 谢朝晖¹, 黄文来¹

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应重点实验室, 北京, 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要: 研究了一种热稳定性好的中温固体氧化物燃料电池密封玻璃. 研究表明, 此密封玻璃的热膨胀系数(室温~631°C)为 $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$, 与 8YSZ 电解质的热膨胀系数 $10.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ (室温~631°C)接近, 并且在 700°C 热处理 300h 后, 该密封玻璃的热膨胀系数几乎没有变化. 粘度实验表明, 玻璃在 700°C 下具有足够的刚性, 适合于运行温度在 700°C 左右 SOFC 的密封. 化学相容性的研究显示, 在 700°C 下与 8YSZ 反应 300h 后没有发现显著的界面反应.

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 密封玻璃; 热稳定性; 热膨胀系数

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将燃料的化学能直接转化为电能电化学装置, 具有效率高、污染排放低、燃料适应性广等优点. SOFC 有板式和管式等结构, 板式 SOFC 具有功率密度高、制备工艺简单、制备成本低等优点, 中温(600~800°C)板式 SOFC 是当前国内外研究的热点^[1,2]. 板式 SOFC 的难点之一是需要高温密封, 虽然板式 SOFC 的研究已解决了很多技术挑战, 但是密封问题至今尚未解决, 成为板式 SOFC 发展的主要障碍之一^[3,4].

目前, SOFC 密封材料的研究主要集中在: 金属、云母和玻璃(包括玻璃陶瓷)上. 金属由于高温抗氧化性差以及导电等原因而仍处于探索阶段^[3]. 云母由于需要引入额外的加压装置从而加大了 SOFC 系统的复杂性, 且目前密封性能尚待提高, 还处于发展初期^[5]. 玻璃以及玻璃陶瓷具有价格低廉、容易大规模制备等优点而被广泛研究与采用^[1~3,6~16]. 然而, 玻璃作为密封材料也面临一些挑战, 其中最为突出的就是玻璃的热稳定性差. 正如文献所述, 现有的密封玻璃在高温下的最初几小时就开始析晶, 随着时间的延长, 玻璃的热膨胀系数可能发生显著变化^[4], 最终会因热应力过大导致密封失效. Sohn 等人的研究表明, 其开发的密封玻璃(陶瓷)经 800°C 热处理 300h 后, 热膨胀系数便下降了 7.1%, 有的甚至下降了 20.8%^[8], 热膨胀系数的较大变化会产生显著的热应力, 危及 SOFC 的稳定运行. 因此, 如何提高玻璃的热稳定性是当前研究的重点之一.

本文设计了一种与 8YSZ 电解质热膨胀系数相近的密封玻璃, 研究了该玻璃在 700°C 下的热稳定性, 同时还考察了玻璃与 8YSZ 在 700°C 化学相容性以及玻璃的形状随温度的变化趋势.

收稿日期: 2005-08-11, 收到修改稿日期: 2005-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(20406023)

作者简介: 彭 练(1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 朱庆山. E-mail: qszhu@home.ipe.ac.cn

2 实验

2.1 玻璃的制备

按比例称取分析纯的 SiO_2 、 B_2O_3 、 BaCO_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 ZrO_2 , 于玛瑙研钵中充分研磨. 将粉料放入铂合金坩埚中, 置于箱式电阻炉中, 空气气氛下升温至 1300°C , 恒温 5h, 然后让玻璃随炉自然冷却至室温取出.

2.2 玻璃的热性能测试

将玻璃切割成 $15\text{mm}\times 4\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的长方体, 用高温热膨胀仪 (L75/1550, LINSEIS, 德国) 在空气气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至玻璃的膨胀软化点, 测试玻璃的膨胀行为. 通过热膨胀曲线可以确定玻璃的转变温度 (T_g) 和膨胀软化点 (T_f). 为了保证测定热膨胀系数的可靠性, 每种玻璃取两根样品, 每根样品测试三次, 取六次结果的平均值作为该玻璃的热膨胀系数. 使用 DSC-TG 测试仪 (NETZSCH STA 449C, 德国) 测定玻璃的转变温度 (T_g)、析晶温度 (T_c)、析晶峰值温度 (T_p) 以及液相温度 (T_{liq}), 测试在空气气氛中进行, 温度范围为室温至 1300°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3 热稳定性实验

将两块自然冷的玻璃放入炉子中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 920°C , 然后使炉温降至 700°C , 在 700°C 分别保温 100 和 300h 后, 再使炉温自然冷至室温. 将热处理后的玻璃切割成 $15\text{mm}\times 4\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的长方体以测试热处理后的热膨胀系数.

2.4 化学相容性实验

将玻璃加工成 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的长方体置于致密的 8YSZ 基体 (相对密度超过 98%) 上, 放入电炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 920°C 以确保玻璃与 8YSZ 润湿, 然后降至 700°C , 并分别保温 100 和 300h, 待炉温自然冷至室温后, 用 SEM (剑桥 S-360, 英国) 研究玻璃与 8YSZ 的界面反应情况.

2.5 玻璃的形变实验

将玻璃切成 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的长方体置于致密 8YSZ 基体上, 采用高温显微镜 (自己组装) 研究玻璃的软化行为. 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 890°C 并从 600°C 开始, 每 10°C 拍摄一张照片. 通过温度-形变实验可定性考察玻璃的棱角钝化温度, 封接温度 (球点温度) 以及半球温度.

3 结果和讨论

3.1 密封玻璃的设计

通常, 适合于 SOFC 的密封玻璃需要满足以下几个要求^[7,8]: (1) 与各被封接材料的热膨胀系数 (CTE) 要尽可能地匹配, 以缓解热应力; (2) 具有良好的长期热稳定性; (3) 具有合适的粘度, 以保证合适的封接温度以及玻璃在 SOFC 工作温度下不会四处流动; (4) 与被封接材料具有很好的化学相容性, 不发生显著的化学反应; (5) 具有电绝缘性. 只有从上述要求出发, 才能设计出合适的密封玻璃.

本研究从粘度和热稳定性的角度确定了硅硼网络体系, 从热膨胀匹配性的角度引入了 BaO 以提高玻璃的热膨胀系数, 从化学相容性的角度引入了 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 以改善玻

璃与电解质 8YSZ 的化学相容性. 经过理论设计及实验研究, 确定了成为 SiO_2 38.3mol%、 B_2O_3 27.4mol%、 BaO_2 31.3mol%、 La_2O_3 0.6mol%、 Y_2O_3 0.8mol%、 ZrO_2 1.6mol% 的密封玻璃^[17].

3.2 玻璃的热性能表征

图 1 是玻璃的 DSC 曲线, 由该曲线可确定此玻璃的转变温度 T_g 为 650°C . 其后出现一个吸热峰, 该吸热峰对应的温度为玻璃转变速率最大的温度. 之后开始出现一个放热峰, 即为玻璃的析晶温度 (T_c), 图中显示 $T_c = 774^\circ\text{C}$, 另外, 玻璃的析晶峰值温度 $T_p = 795^\circ\text{C}$, 在玻璃的析晶峰值温度时, 玻璃的析晶速率达到最大. 再之后出现第二个吸热峰, 为晶体熔化温度, 也就是玻璃的液相温度 (T_{liq}), 图中显示 $T_{liq} = 893^\circ\text{C}$. 图 2 是玻璃的热膨胀曲线, 由热膨胀曲线确定的玻璃转变温度 T_g 为 631°C , 与由 DSC 测试仪测出的 T_g 接近. 由图 2 所示的热膨胀曲线计算得到的热膨胀系数为 $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ($\text{RT} \sim 631^\circ\text{C}$), 与相同温度区间内 8YSZ 的热膨胀系数 $10.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 接近, 说明此密封玻璃与 8YSZ 热膨胀系数具有很好的匹配性.

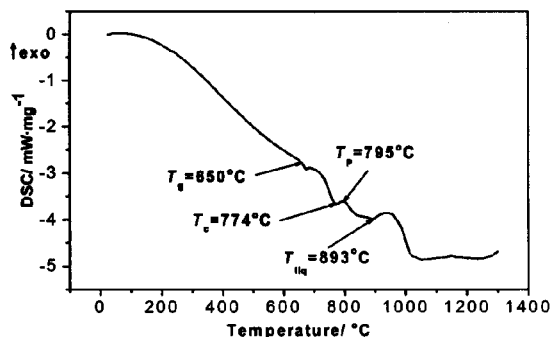


图 1 玻璃的 DSC 曲线 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气中)

Fig. 1 DSC curve of the newly developed sealing glass ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air)

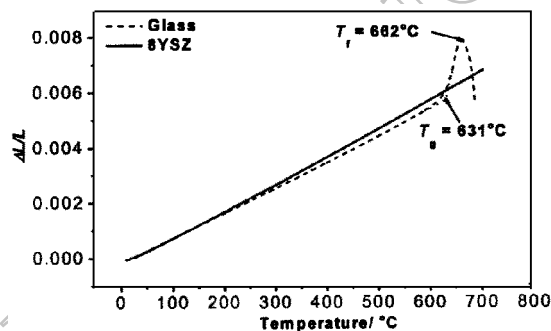


图 2 玻璃的热膨胀曲线 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气中)

Fig. 2 Thermal expansion curve of the newly developed sealing glass ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air)

3.3 玻璃的软化行为

图 3 是玻璃形状随温度变化的情况. 从图中可以看出, 玻璃在 700°C 时形状没有发生任何改变, 这样玻璃在 700°C 工作时便具有较好的刚性. 在 770°C 时玻璃棱角开始钝化. 在 810°C 时, 玻璃的轮廓已变成弧形, 这个温度相应于玻璃的球形温度, 在这个温度下, 玻璃可以用于 SOFC 封接. 玻璃在 840°C 时已接近半球, 可与 8YSZ 充分浸润, 这个温度就是该玻璃的半球温度.

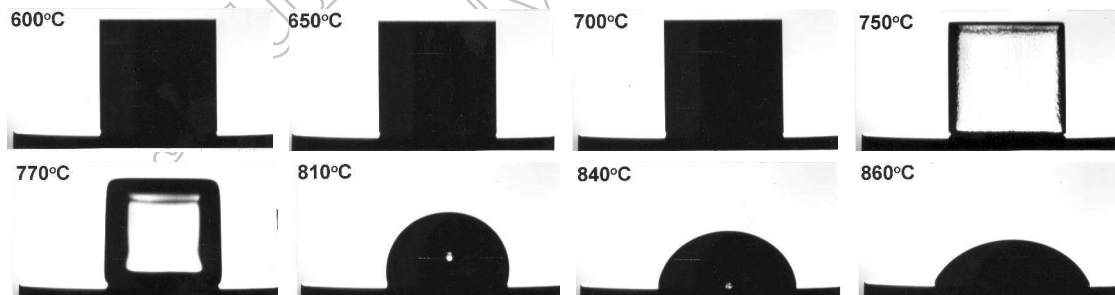


图 3 不同温度下玻璃的软化行为 (升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 3 Shape change of the sealing glass as a function of temperature (heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

3.4 玻璃的热稳定性

玻璃因在高温下容易发生析晶而可能使其热膨胀系数发生显著变化, 从而影响“密封”的长期稳定性, 因此密封玻璃的热稳定性好坏是关系到其能否真正用于 SOFC 的关键. 图 4 是玻璃的热膨胀系数在 SOFC 操作温度下随热处理时间的变化, 可以看出玻璃的热膨胀系数在热处理 100 及 300h 后, 分别为 $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $9.7 \times 10^{-6}/\text{K}$, 300h 后的变化仅为 1%, 在实验仪器的误差范围内 (仪器误差为 $\pm 1\%$), 显示了该密封玻璃具有非常好的热稳定性. 图 5 是玻璃在 700°C 下 300h 热处理前后与 8YSZ 单位热膨胀量的对比, 可以看出, 玻璃在保温 300h 后单位长度的热膨胀量几乎没有变化, 且与 8YSZ 的单位热膨胀量匹配得很好. 由上可知, 该玻璃适合于 700°C 下操作的 SOFC 的密封, 在室温 $\sim 631^\circ\text{C}$, 玻璃单位长度的热膨胀量与 8YSZ 的接近, 而在 $631\sim 700^\circ\text{C}$, 玻璃可以通过内部的松散结构耗散热应力. 因此, 在整个室温 $\sim 700^\circ\text{C}$, 玻璃和 8YSZ 之间不会产生太大的热应力.

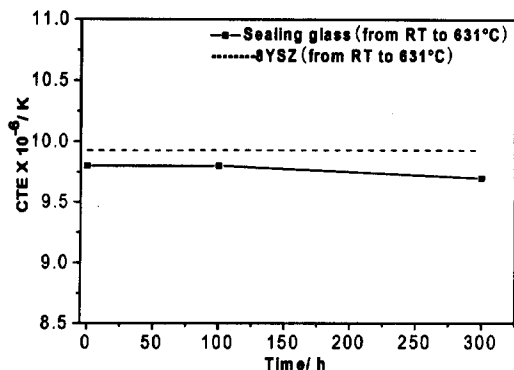


图 4 700°C 下玻璃的热膨胀系数随热处理时间的变化

Fig. 4 CTE variation of sealing glass as a function of annealing time at 700°C

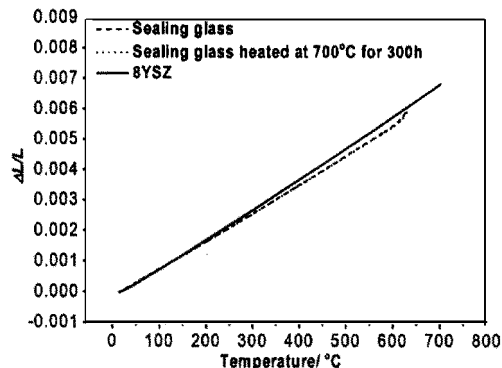


图 5 玻璃在 700°C 下 300h 热处理前后与 8YSZ 单位热膨胀量的对比

Fig. 5 Thermal expansion behaviors of the sealing glass before and after annealing at 700°C for 300h

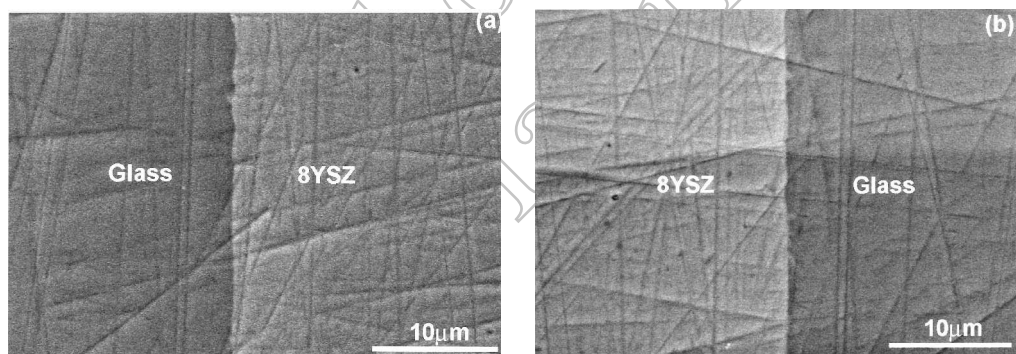


图 6 玻璃 /8YSZ 界面在 700°C 热处理 100h(a) 和 300h(b) 后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of cross-sectional views of the glass/8YSZ interfaces after heat-treatment at 700°C for 100h (a) and 300h (b), respectively

3.5 玻璃与 8YSZ 的化学相容性

图 6 是玻璃与 8YSZ 在 700°C 热处理 100 和 300h 后的界面电镜照片. 由图可见, 玻璃与 8YSZ 之间不仅粘结得很牢固而且界面没有任何反应层. 玻璃在热处理 300h 后也没有发生明显的变化. 玻璃与 8YSZ 在 700°C 热处理 100 和 300h 后的界面元素分布如图 7 所示. 从

图中可以看出, 热处理 100h 后扩散层厚度约为 $3\mu\text{m}$, 而热处理 300h 后扩散层厚度约为 $5\mu\text{m}$. 因此, 该玻璃与 8YSZ 具有较好的化学相容性.

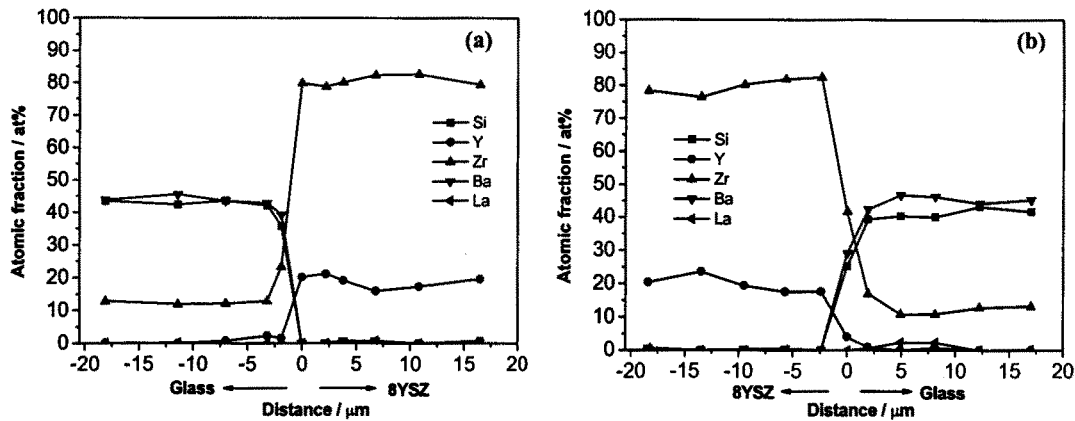


图 7 玻璃/8YSZ 界面在 700°C 热处理 100h(a) 和 300h(b) 后的界面元素分布

Fig. 7 Typical elemental profiles for different elements at the interfaces of 8YSZ/glass after annealing at 700°C for 100h (a) and 300h (b), respectively

4 结论

1. 玻璃的热膨胀系数 $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ (室温 $\sim 631^{\circ}\text{C}$) 与 8YSZ 的热膨胀系数 $10.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ (室温 $\sim 631^{\circ}\text{C}$) 相近. 热稳定性实验表明该玻璃具有非常好的热稳定性, 在 700°C 热处理 300h 后, 其热膨胀系数几乎没有变化 (在仪器的误差范围之内).

2. 该玻璃可在 810°C 实现与 8YSZ 封接, 同时与 8YSZ 具有很好的化学相容性, 在 700°C 与 8YSZ 反应 300h 后, 未见明显界面反应. 因此, 该玻璃是 700°C 左右运行的中温 SOFC 的理想密封材料.

参考文献

- [1] Yang Z G, Stevenson J W, Meinhardt K D. *Solid State Ionics*, 2003, **160**: 213–225.
- [2] Schwickert T, Sievering R, Geasee P, et al. *Materialwiss Werkst*, 2002, **33**: 363–366.
- [3] Loehman R E, Dumm H P, Hofer H. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2002, **23 (3)**: 699–710.
- [4] Weil K S, Coyle C A, Hardy J S, et al. *Fuel Cells Bulletin*, 2004, **5**: 11–16.
- [5] Bram M, Reckers S, Drinovac P, et al. *Electrochemical Society Proceedings*, 2003, **7**: 888–897.
- [6] Ley K L, Krumpelt M, Kumar R, et al. *Journal of Materials Research*, 1996, **11 (6)**: 1489–1493.
- [7] Eichler K, Solow G, Otschik P, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**: 1101–1104.
- [8] Sohn S B, Choi S Y, Kim G H, et al. *Journal of American Ceramic Society*, 2004, **87 (2)**: 254–260.
- [9] 郑 锐, 等 (ZHENG Rui, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2004, **19(1)**: 37–42.
- [10] Sohn S B, Choi S Y, Kim G H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **297**: 103–112.
- [11] Zheng R, Wang S R, Nie H W, et al. *Journal of Power Sources*, 2004, **128**: 165–172.
- [12] Tuller H L, Schoonman J, Riess I. *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 389–397.
- [13] Taniguchi S, Kadowaki M, Yasuo T, et al. *Journal of Power Sources*, 2000, **90**: 163–169.
- [14] Lahl N, Singheiser L, Hilpert K, et al. *Electrochemical Society Proceedings*, 1999, **99 (19)**: 1057–1066.
- [15] Lahl N, Singh K, Singheiser L, et al. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**: 3089–3096.

- [16] Larsen P H, James P F. *Journal of Materials Science*, 1998, **34**: 2499–2507.
- [17] 朱庆山, 彭 练, 黄文来, 谢朝晖. 一种固体氧化物燃料电池密封策略及密封玻璃. 中国发明专利, 02124834.6, 2005.

Thermal Stability Investigation of a Newly Developed Sealing Glass as IT-SOFC Sealant

PENG Lian^{1,2}, ZHU Qing-Shan¹, XIE Zhao-Hui¹, HUANG Wen-Lai¹

(1. Multiphase Reaction Lab, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A sealing glass, based on the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system, was developed for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs). The coefficient of thermal expansion (CTE) of the glass is $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ($\text{RT} \sim 631^\circ\text{C}$), very close to that of 8YSZ electrolyte. The glass shows a very good thermal stability, even after heat-treatment at 700°C for 300h, little change in CTE detected. The investigations also reveal that the glass is chemically compatible with 8YSZ electrolyte and no obvious interfacial reaction can be observed after the glass contacting with 8YSZ at 700°C for 300h.

Key words intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs); sealing glass; thermal stability; coefficient of thermal expansion

Journal of Inorganic Materials