



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114349349 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 15

(21) 申请号 202210263805.X

(22) 申请日 2022.03.17

(71) 申请人 河北省沙河玻璃技术研究院
地址 054199 河北省邢台市沙河市北环路
66号

(72) 发明人 王兵兵 袁坚 信彩丽 马利特

(74) 专利代理机构 北京市恒有知识产权代理事
务所(普通合伙) 11576

代理人 郭文浩

(51) Int. Cl.

C03C 10/06 (2006.01)

C03C 8/24 (2006.01)

H01M 8/0282 (2016.01)

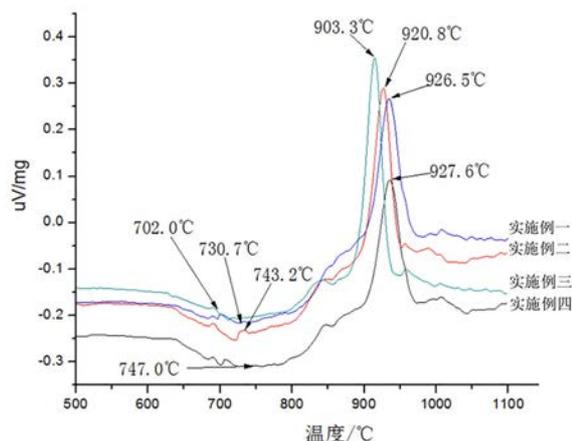
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

一种中高温SOFC封接微晶玻璃及封接材料、
制备方法和使用方法

(57) 摘要

本发明公开一种在中高温SOFC工作环境下具有高热稳定性的封接微晶玻璃及封接材料、制备方法和使用方法,原料组成为SiO₂、Al₂O₃、MO和添加剂。本发明玻璃体系中不含B,彻底解决了封接玻璃中含B物质在工作环境中的挥发,大大提高封接玻璃自身的热稳定性及其与阴极的化学兼容性,封接后热膨胀系数 $>10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,且晶相稳定,制备原料简单,成本低,易得,工艺稳定,达到了实用化和工业化的条件。



1. 一种中高温SOFC封接微晶玻璃,其特征在于,原料组成为SiO₂、Al₂O₃、MO和添加剂,其摩尔比为25~60:1~5:38~50:0~5;

其中MO选自MgO、CaO、SrO、BaO,且至少包括MgO、CaO;

所述添加剂为TiO₂、LaO、SnO₂中的一种或几种的混合物;

微晶玻璃基体中形成Ca (Mg, Al) (Si, Al) ₂O₆晶体。

2. 利用权利要求1所述中高温SOFC封接微晶玻璃制备封接材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将微晶玻璃原料混合均匀,经过1250-1480℃熔制,保温时间1-4小时;对熔制好的玻璃液进行急冷获得玻璃熔块,然后将玻璃熔块粉碎,研磨或者球磨,过筛后获得玻璃粉末;

2) 将玻璃粉末与粘结剂、分散剂和溶剂混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散,流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体,制成玻璃封接材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中粘结剂为环氧树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇中的一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中分散剂为聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中溶剂为松油醇、乙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种的混合物。

6. 封接材料,其特征在于,由权利要求2-5任一项所述制备方法制备得到。

7. 根据权利要求6所述封接材料的使用方法,其特征在于,包括以下步骤:将封接材料置于待封接部位,施加一定的压力,放置电炉中,以5~10℃/min的速率升温,于800-1000℃保温20min~60min,然后降温至700-900℃,保温0.5-2小时,即完成封接。

一种中高温SOFC封接微晶玻璃及封接材料、制备方法和使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体氧化物燃料电池领域,具体涉及一种在中高温SOFC工作环境下具有高热稳定性的封接微晶玻璃及封接材料、制备方法和使用方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFC)采用固体氧化物(陶瓷)电解质,在高温下运行,具有发电效率高,材料成本低,燃料适应性强(如甲烷、煤气、甲醇、酒精、石油液化气等)等优点。但是开发SOFC所面临的主要问题是高温下燃料气和氧化气如何进行有效的隔绝与封接以及封接材料与阴极的相互作用。由于电池的工作温度高(700~850°C),选择合适的封接材料成为制约平板式SOFC发展的关键。

[0003] 由于B2O3可以调节玻璃的特征温度、热膨胀系数、析晶温度等,且B2O3的存在可以改善其封接时封接玻璃的润湿性,增加玻璃封接强度和密封性能,因此,现有的微晶玻璃封接材料均有B的加入。

[0004] 现有技术表明,常用的SOFC密封玻璃主要有硅酸盐密封玻璃、硼硅酸盐密封玻璃、铝硅酸盐密封玻璃和硼铝硅酸盐密封玻璃四大体系,例如Pascual研究的MgO-BaO-SiO₂微晶玻璃,Christian研究的MaO-BaO-SiO₂微晶玻璃,Saswati研究的BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂微晶玻璃,Krainova研究的Na₂O-ZrO₂-CaO-Al₂O₃-SiO₂玻璃,Wang研究的La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂微晶玻璃,研究发现,通过调控通过合理调控 MgO、CaO、SrO、BaO四者的比例可以获得所需的玻璃转化点和玻璃软化点,例如中国专利文献CN103739201A。因此,硅硼酸盐成为最具潜力的封接玻璃品种。

[0005] 然而,本课题组研究发现硼硅酸盐玻璃封接材料在SOFC运行环境下,由于含硼物质的挥发(J. Am. Ceram. Soc., 2008, Volume 91, Issue 8, P2564 - 2569)严重降低玻璃本身的热稳定性,同时,含硼物质的挥发还会导致封接玻璃中大量的孔洞的产生,影响封接材料的气密性;另外,近期相关研究也发现,硼硅酸盐玻璃封接材料在SOFC运行过程中含硼物质剧烈挥发继而在阴极上沉积并与其发生反应,导致阴极催化性能的严重衰减(J. Electrochem. Soc. 2013, Volume 160, Issue 3, PF301 -F308.)。

[0006] 因此,本发明特对微晶玻璃体系进行改进,消除硼元素对封接玻璃的危害。

发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明提供了一种中高温SOFC封接微晶玻璃,并利用微晶玻璃制备封接材料,以及封接材料的制备和使用方法,该封接微晶玻璃中不含B,彻底解决了封接玻璃中含B物质在工作环境中的挥发,从而大大提高封接玻璃自身的热稳定性及其与阴极的化学兼容性,同时,本发明制备的微晶玻璃基体中Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆晶体的形成,也有助于提高封接玻璃与SOFC其他组件的热膨胀系数匹配度。

[0008] 本发明是通过如下技术方案实施的:

一方面,本发明提供了一种中高温SOFC封接微晶玻璃,原料组成为 SiO_2 、 Al_2O_3 、MO和添加剂,其摩尔比为25~60:1~5:38~50:0~5,其中MO选自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ,且至少包括 MgO 、 CaO ;

所述添加剂为 TiO_2 、 LaO 、 SnO_2 中的一种或几种的混合物;

微晶玻璃基体中形成 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ 晶体。

[0009] 另一方面,本发明提供了一种利用上述中高温SOFC封接微晶玻璃制备封接材料的制备方法,包括以下步骤:

1)将微晶玻璃原料混合均匀,经过1250-1480℃熔制,保温时间1-4小时;对熔制好的玻璃液进行急冷获得玻璃熔块,然后将玻璃熔块粉碎,研磨或者球磨,过筛后获得玻璃粉末;

2)将玻璃粉末与粘结剂、分散剂和溶剂混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散,流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体,制成玻璃封接材料。

[0010] 优选地,步骤2)中粘结剂为环氧树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇中的一种或几种的混合物。

[0011] 利用权利要求1所述中高温SOFC封接微晶玻璃制备封接材料的制备方法步骤2)中分散剂为聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物。

[0012] 利用权利要求1所述中高温SOFC封接微晶玻璃制备封接材料的制备方法步骤2)中溶剂为松油醇、乙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种的混合物。

[0013] 第三方面,本发明提供了一种封接材料,由上述制备方法制备得到。

[0014] 本发明的显著优点在于:

(1) 含B的封接微晶玻璃的热稳定性低,失重率高达4%,无B的封接微晶玻璃的热稳定性高,失重率可以控制在0.5%。并且,该封接微晶玻璃中不含硼,可完美解决封接玻璃中含B物质在工作环境中的挥发的问题,从而提高封接玻璃自身的热稳定性及其与阴极的化学兼容性;

(2) 封接后热膨胀系数 $>10.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,满足SOFC对封接材料膨胀系数的要求($10 \sim 12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),且晶相稳定;

(3) 该封接微晶玻璃在封接时润湿接触角 θ 为 $30^\circ \sim 60^\circ$,具有较佳的润湿封接性能,润湿接触角过低($\theta < 30^\circ$),在封接时,玻璃液会流出封接区域,从而造成对SOFC电池的污染,影响SOFC电池的性能;润湿接触角过高($\theta > 60^\circ$),在封接时,玻璃液的润湿效果一般,会大大降低电池的封接强度和气密性;

(4) 本发明选择的制备原料简单,成本低,易得,工艺稳定。选用相应的氧化物为源物质,使它们均匀混合,熔化和后续热处理中始终保持高比例的混合和分配状态,工艺简单、可行,达到了实用化和工业化的条件。

附图说明

[0015] 图1为四个实例封接微晶玻璃的DSC差热分析图。

[0016] 图2为实例一封接微晶玻璃,在封接温度下的超高温接触角测试图。

[0017] 图3为实例二封接微晶玻璃,封接后和封接后保温500h后的热膨胀系数测试图。

[0018] 图4为实例二封接微晶玻璃,封接后和封接后保温500h后的XRD衍射图。

[0019] 图5为实例三封接微晶玻璃与SOFC电解质封接后的微观形貌图。

[0020] 图6为实例四封接微晶玻璃与SOFC阳极电池片封接后的微观形貌图。

[0021] 图7为实施例四封接微晶玻璃含B量为0%的封接微晶玻璃在工作温度(850℃)下保温热稳定性(失重)的对比。

[0022] 图8为实施例五封接微晶玻璃含B量为15%的封接微晶玻璃在工作温度(850℃)下保温热稳定性(失重)的对比。

[0023] 图9为实施例六封接微晶玻璃含B量为7.5%的封接微晶玻璃在工作温度(850℃)下保温热稳定性(失重)的对比。

具体实施方式

[0024] 中高温SOFC封接微晶玻璃,原料组成为 SiO_2 、 Al_2O_3 、M0和添加剂,其摩尔比为25~60:1~5:38~50:0~5,其中M0选自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ,且至少包括 MgO 、 CaO 。

[0025] 利用中高温SOFC封接微晶玻璃制备封接材料的制备方法,包括以下步骤:

1)将微晶玻璃原料混合均匀,经过1250-1480℃熔制,保温时间1-4小时;对熔制好的玻璃液进行急冷获得玻璃熔块,然后将玻璃熔块粉碎,研磨或者球磨,过筛后获得玻璃粉末;

2)将玻璃粉末与粘结剂、分散剂和溶剂混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散,流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体,制成玻璃封接材料。

[0026] 表1 实施例中的封接微晶玻璃组分表(摩尔比)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	SrO	TiO_2	LaO	SnO_2	B_2O_3
实施例一	55.7	2.5	14.4	9	9.3	7.6	1	0.5	0	0
实施例二	51.3	3.5	11.7	12.6	5.2	13.9	1.5	0.3	0	0
实施例三	57	3	11.7	7.9	4.5	14	0	0.7	1.2	0
实施例四	48.8	4.5	17.6	8.2	5.1	13.8	3	0.8	0	0
实施例五	48.8	4.5	10.6	8.2	5.1	6.3	3	0.8	0	15
实施例六	48.8	4.5	13.6	8.2	5.1	10.8	3	0.8	0	7.5

实施例一

按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨1小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于高温升降炉的空气气氛中,以5℃/min加热至1450℃,保温1.5小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中水淬,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过200目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与环氧树脂、松油醇和聚乙烯醇(重量比依次为80%、3%、2%、15%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以8℃/min的速率升温,在900℃保温30min,然后自然降温至850℃晶化处理2小时,即完成封接。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为730.7℃,最高析晶峰为926.5℃。图2可以看出其封接润湿角为38.7°,该实例

封接性能优异。

[0027] 实施例二

按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨1.5小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以4℃/min加热至1400℃,保温2小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过200目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与甲基纤维素、聚乙烯醇、正丁醇和乙醇(重量比依次为81%、3%、3%、8%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以10℃/min的速率升温,在850℃保温40min,然后自然降温至800℃晶化处理3小时,即完成封接。该例为优选组成。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为743.2℃,最高析晶峰为920.8℃。图3、图4可以看出该实例热膨胀系数为 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,满足SOFC对封接材料膨胀系数的要求($10 \sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),封接过程中析出的主要晶体为 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$,且保温500h后,该实例封接微晶玻璃样品热膨胀系数、析出主要晶相均无明显变化,证明该实例热稳定性优异。

[0028] 实施例三

按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨30min混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于高温升降炉中,以5℃/min加热至1420℃,保温2小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中水淬,干燥获得玻璃熔体的碎块,研磨后过250目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与环氧树脂、聚丙烯酰胺、正丁醇(重量比依次为84%、1.5%、2.5%、12%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以10℃/min的速率升温,在880℃保温40min,然后自然降温至800℃晶化处理4小时,即完成封接。该例为优选组成。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为702.0℃,最高析晶峰为903.3℃。图5可以看出该实例封接微晶玻璃封接后与电解质片结合非常紧密,且封接玻璃层整体气泡较少且独立,满足封接材料对气密性的要求。

[0029] 实施例四

按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨2小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以10℃/min加热至1280℃,保温2.5小时;然后取出坩埚,将熔体倒入去离子水中水淬,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过300目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、松油醇和乙醇(重量比依次为84%、2%、1%、8%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以10℃/min的速率升温,在880℃保温40min,然后自然降温至800℃晶化处理4小时,即完成封接。该例为优选组成。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为747.0℃,最高析晶峰为927.6℃。图6可以看出该实例封接微晶玻璃封接后与阳极电池片结合非常紧密,且封接玻璃层整体气泡较少且独立,满足封接材料对气密性的要求。图7展示了含B量为0%的封接玻璃在工作温度(850℃)下保温热稳定性(失重)图,图7显示无B玻璃的热稳定性高,失重率控制在0.5%以内。

[0030] 实施例五

按照表1的各组分的配比(含B 15%,在实施例四的基础上减少碱土金属的含量,硼替代了一些碱土金属的作用),称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨2小时混合均

匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以10°C/min加热至1280°C,保温2.5小时;然后取出坩埚,将熔体倒入去离子水中水淬,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过300目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、松油醇和乙醇(重量比依次为84%、2%、1%、8%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以10°C/min的速率升温,在880°C保温40min,然后自然降温至800°C晶化处理4小时,即完成封接。该例为优选组成。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为747.0°C,最高析晶峰为927.6°C。图6可以看出该实例封接微晶玻璃封接后与阳极电池片结合非常紧密,且封接玻璃层整体气泡较少且独立,满足封接材料对气密性的要求。图8展示了含B量为15%的封接玻璃在工作温度(850°C)下保温热稳定性(失重)图,图7显示含B15%的玻璃的热稳定性高,失重率达到4%,显著高于无B微晶玻璃的热稳定性。

[0031] 实施例六

按照表1的各组分的配比(含B 7.5%,在实施例四的基础上减少碱土金属的含量,硼替代了一些碱土金属的作用),称取一定量的分析纯原料,用行星球磨机球磨2小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以10°C/min加热至1280°C,保温2.5小时;然后取出坩埚,将熔体倒入去离子水中水淬,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过300目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、松油醇和乙醇(重量比依次为84%、2%、1%、8%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以10°C/min的速率升温,在880°C保温40min,然后自然降温至800°C晶化处理4小时,即完成封接。该例为优选组成。图1表明,该实例的封接玻璃的玻璃转变点为747.0°C,最高析晶峰为927.6°C。图6可以看出该实例封接微晶玻璃封接后与阳极电池片结合非常紧密,且封接玻璃层整体气泡较少且独立,满足封接材料对气密性的要求。图8展示了含B量为15%的封接玻璃在工作温度(850°C)下保温热稳定性(失重)图,图8显示含B 7.5%的玻璃的热稳定性高,失重率达到3%,显著高于无B微晶玻璃的热稳定性。

[0032] 实施例四、实施例五和实施例六证实:

含B的封接微晶玻璃的热稳定性低,失重率高达4%,无B的封接微晶玻璃的热稳定性高,失重率可以控制在0.5%。

[0033] 本实施例提供的封接微晶玻璃中不含硼,可完美解决封接玻璃中含B物质在工作环境中的挥发的问题,从而提高封接玻璃自身的热稳定性及其与阴极的化学兼容性;

封接后热膨胀系数 $>10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,满足SOFC对封接材料膨胀系数的要求($10 \sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),且晶相稳定;

该封接微晶玻璃在封接时润湿接触角 θ 为 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$,具有较佳的润湿封接性能,润湿接触角过低($\theta < 30^{\circ}$),在封接时,玻璃液会流出封接区域,从而造成对SOFC电池的污染,影响SOFC电池的性能;润湿接触角过高($\theta > 60^{\circ}$),在封接时,玻璃液的润湿效果一般,会大大降低电池的封接强度和气密性;

本发明通过上述实施获得了适合在中温SOFC运行环境下使用的封接玻璃,其显著的效果集中体现在封接材料热稳定性的提高方面。

[0034] 本发明主要涉及中温固体氧化物燃料电池(SOFC)领域,但是并不限于SOFC,还可

以用于类似金属和陶瓷之间的封接。

[0035] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

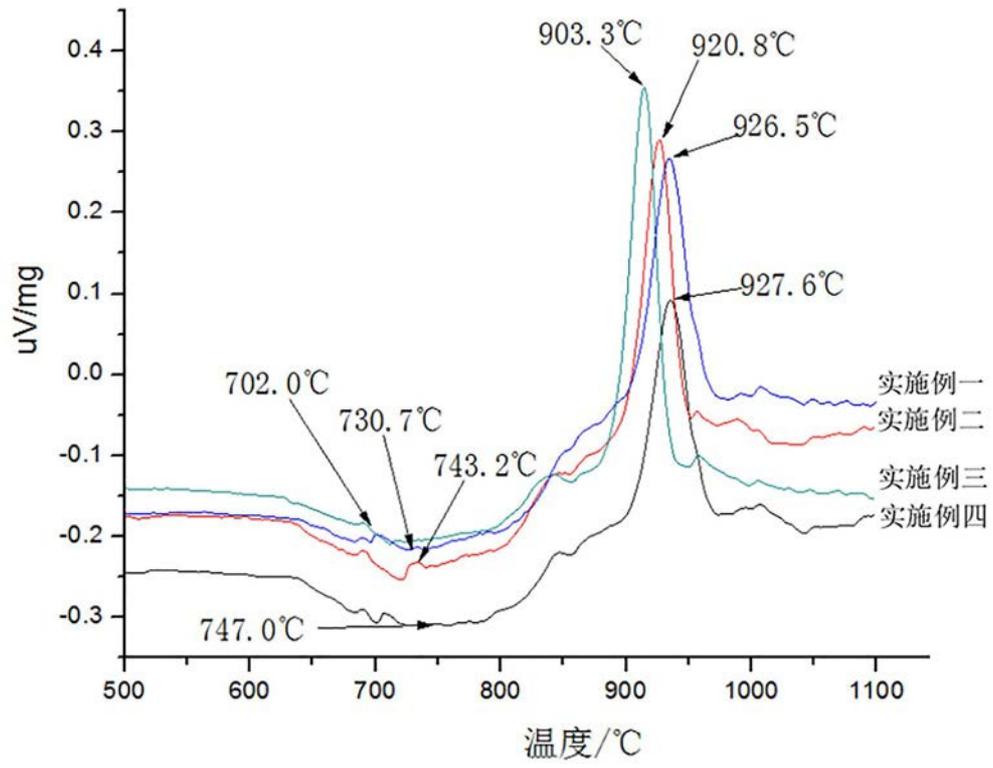


图 1

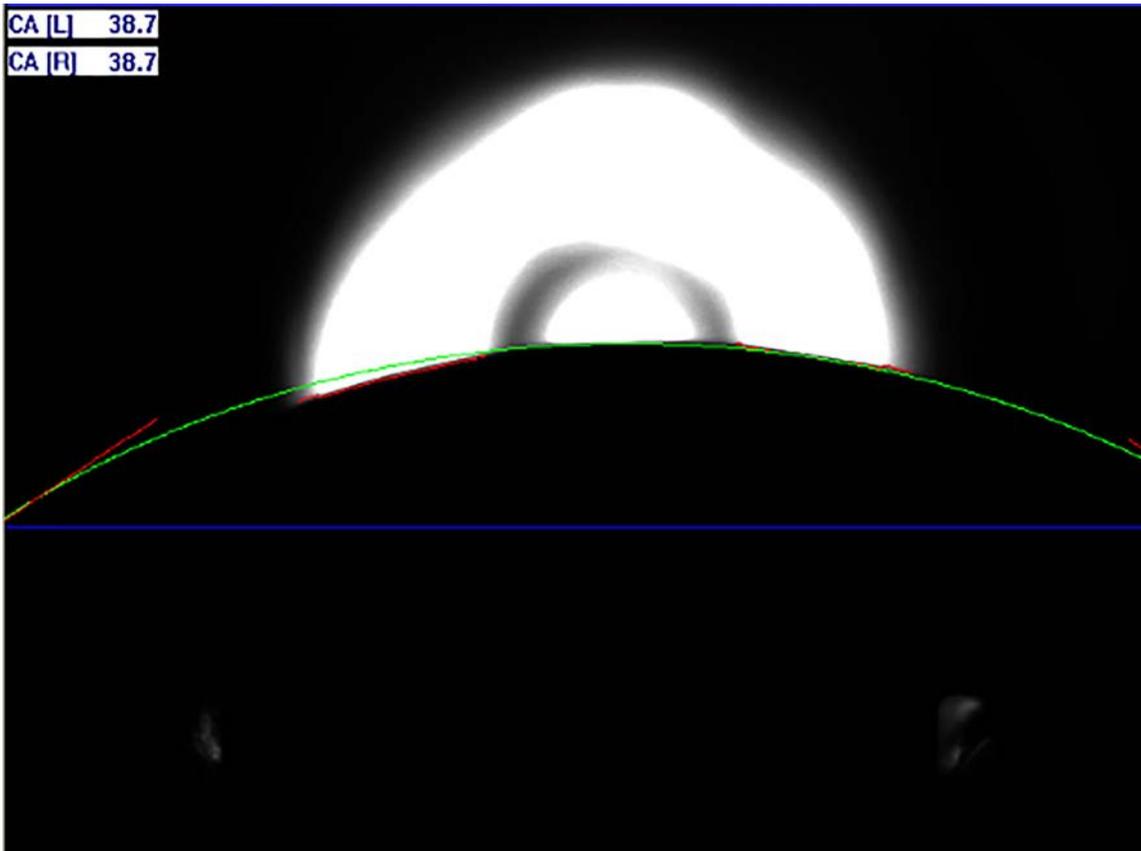


图 2

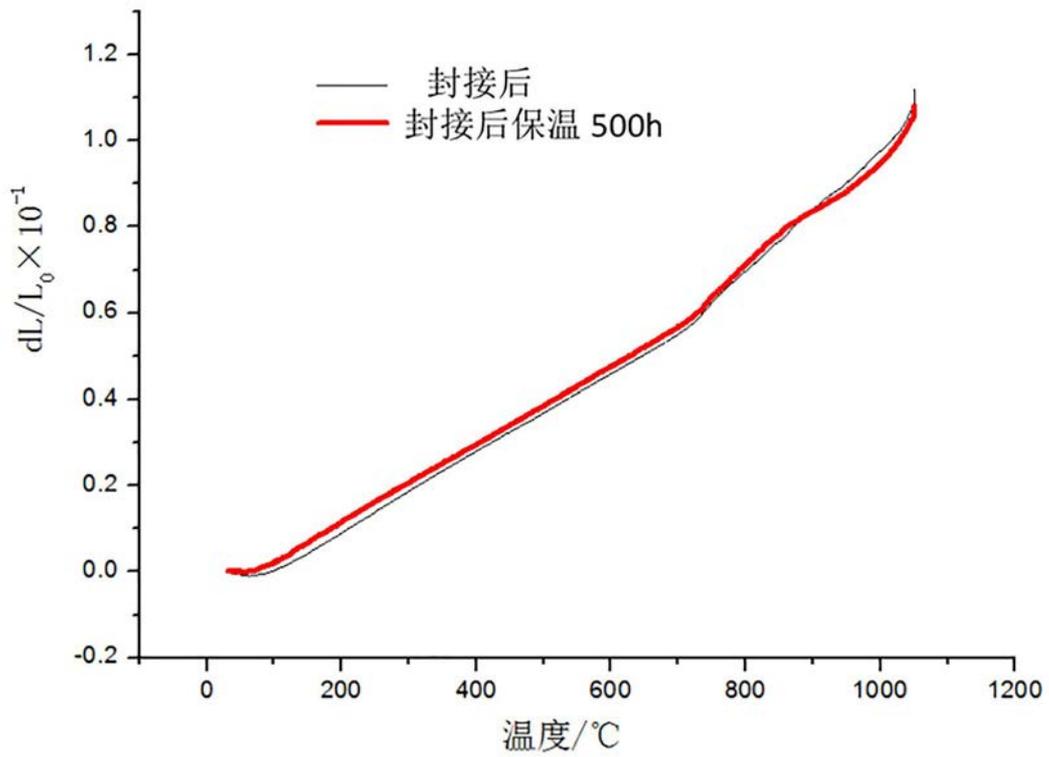


图 3

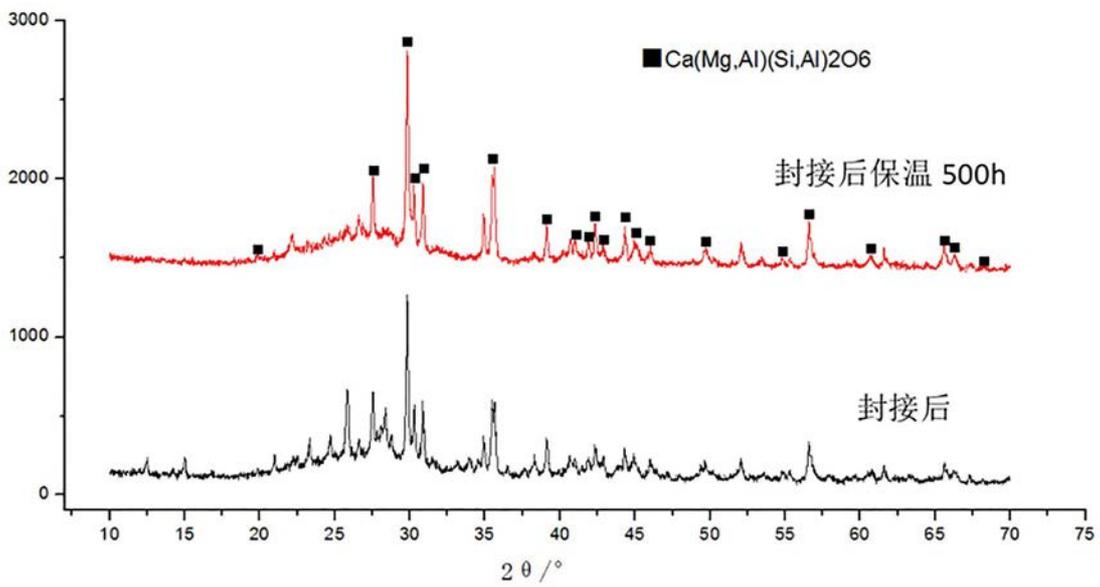


图 4

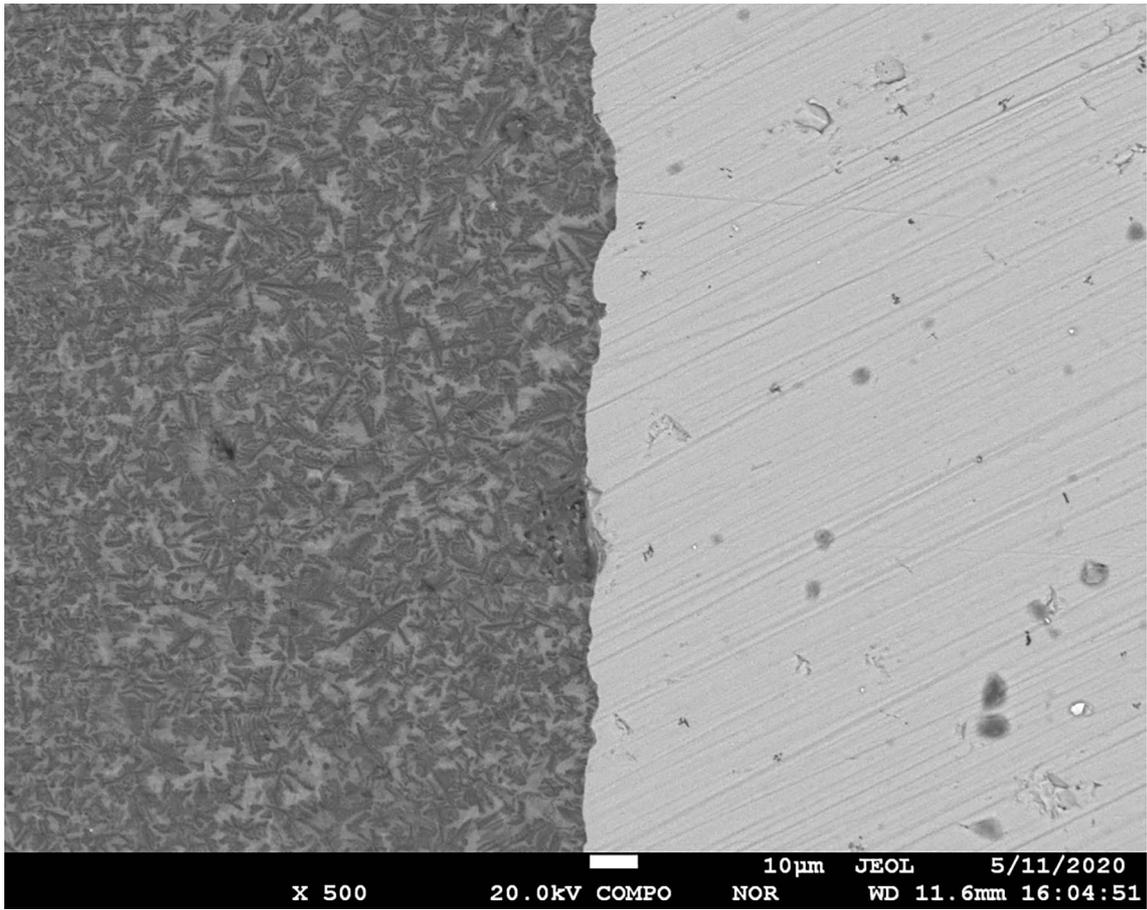


图 5

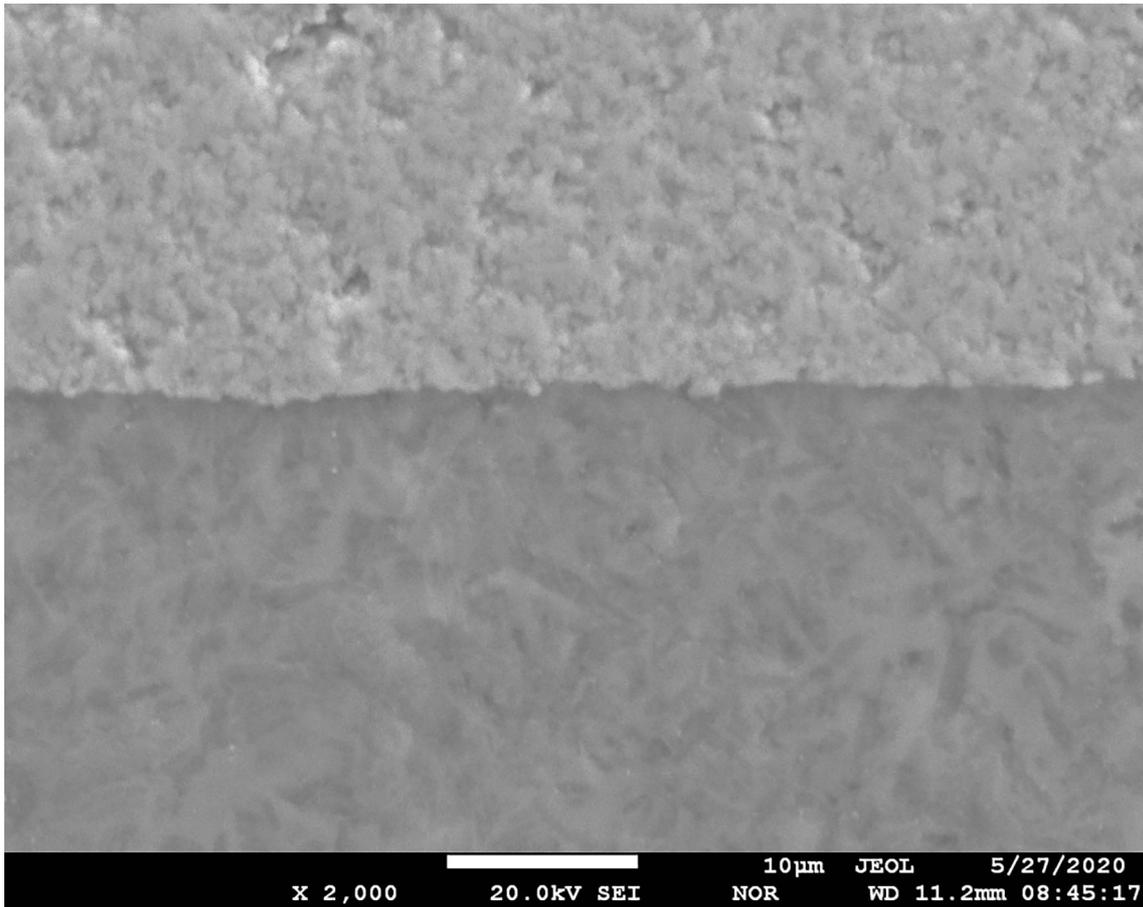


图 6

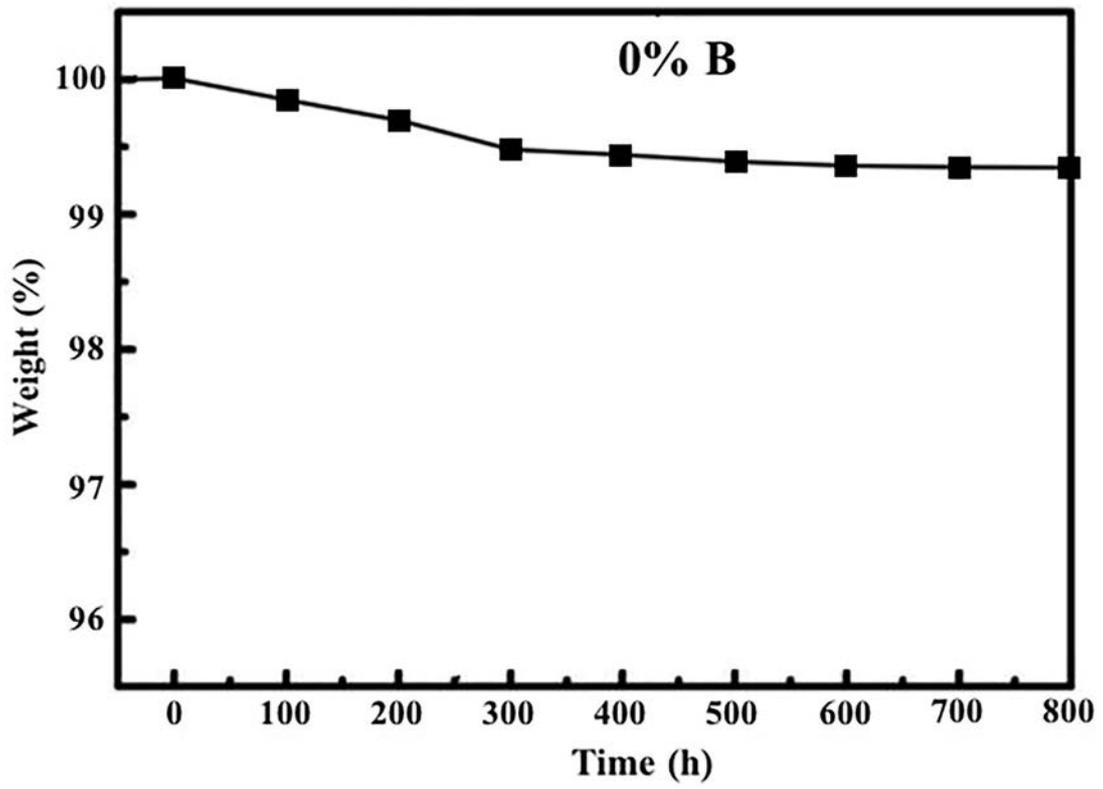


图 7

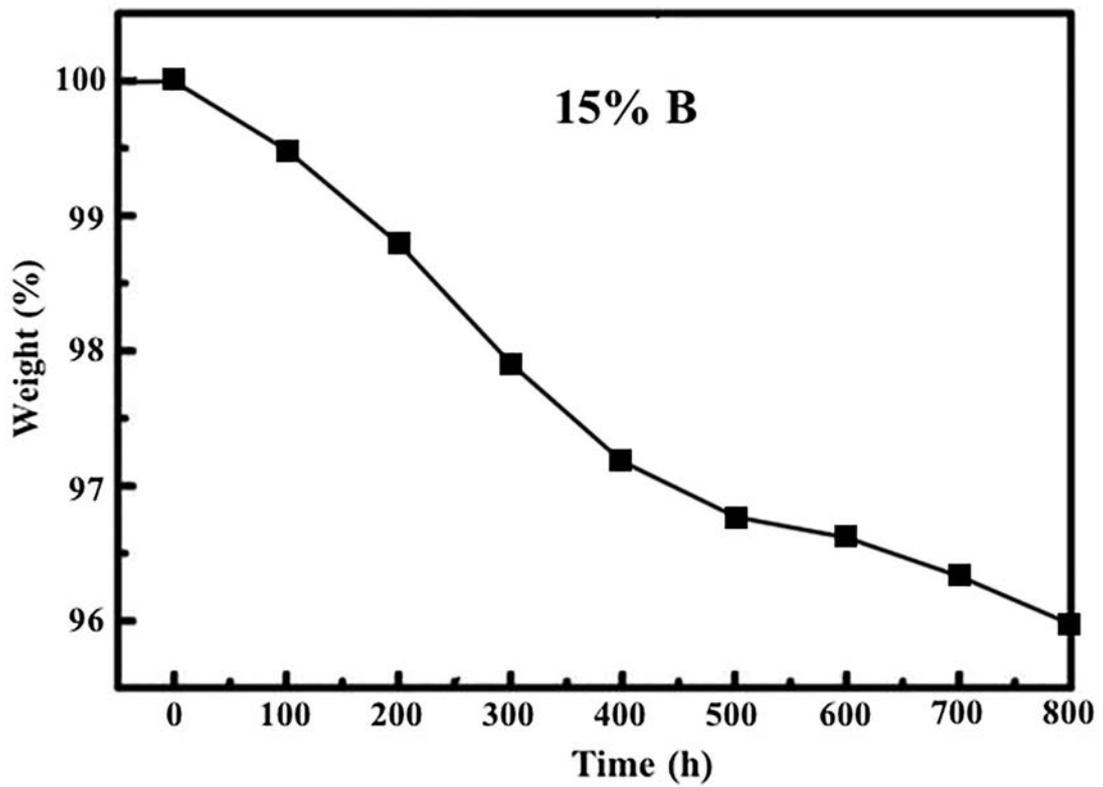


图 8

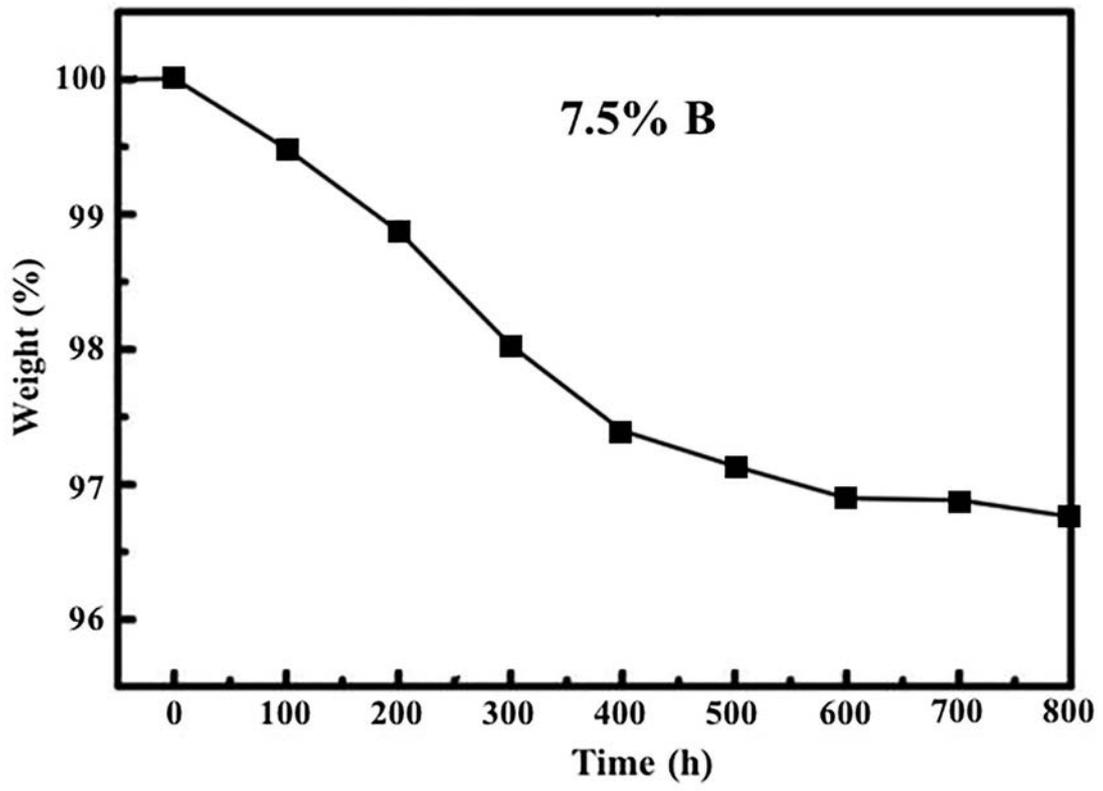


图 9