第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200260

# 应用于大尺寸平板型固体燃料电池电堆的 $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO 基密封材料软化特性及其验证

卢晶晶[1]，缪馥星[1]，任海森[2]，官万兵[3]

(1. 宁波大学，冲击与安全工程教育部重点实验室，浙江 宁波 315211；2. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 201899；
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，浙江 宁波 315201)

**摘　要：**设计研制了 $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO 基密封材料，对其高温晶化与软化、热性能、界面黏结特性开展了原位观察，并进行了电堆实际应用验证。结果表明：在不高于 1 100 ℃时该密封材料均为非晶态，850 ℃开始软化，900~1 000 ℃出现球化。热重分析表明密封材料在 0~960 ℃的质量损失较小，约为 0.06%；密封材料与连接板、电池界面黏结紧密，利于固体氧化物燃料电池(SOFC)电堆密封应用。采用研制的密封材料组装了 2 个 5 单元 SOFC 短堆，分别进行了热循环与稳定性研究。结果表明：2 个 5 单元电堆的开路电压达到 6.0 V，平均开路电压 1.2 V，电堆 1 热循环前后在 35 A(0.56 A/cm$^2$)条件下输出功率为运行无衰减，电堆 2 在 27 A(电流密度 0.43 A/cm$^2$)进行恒流放电，运行 300 h 较为稳定。

**关键词：**密封玻璃；软化温度；球化温度；电池堆；固体氧化物燃料电池
**中图分类号：**TM911.4　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)01–0020–06
**网络出版时间：**2020–12–18



## Softening Characteristics and Verification of $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO Based Sealing Materials for Large-Scale Anode-Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell Stacks

*LU Jingjing*[1], *MIAO Fuxing*[1], *REN Haisen*[2], *GUAN Wanbing*[3]
(1. Key Laboratory of Impact and Safety Engineering (Ningbo University), Ministry of Education, Ningbo 315211, Zhejiang, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;
3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

**Abstract:** $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO-based sealing material was developed. The properties of high-temperature crystallization/softening, thermal behavior and interfacial bonding of the sealing material were observed *in situ*. The results show that the sealing material begins to soften at 850 ℃, spheroidizes at 900–1 000 ℃ and keeps amorphous at <1 100 ℃. In addition, the sealing material has a slight mass loss according to the thermal analysis, and it is bonded with the interconnect and the cell tightly, which is conducive to the application in solid oxide fuel cell (SOFC) stack. Two 5-cell solid oxide fuel cell (SOFC) stacks were assembled by the sealing material. The cycling and stability performance of SOFC stacks were tested. The results indicate that the open circuit voltage (OCV) of the stack reaches 6.0 V, showing an average OCV of 1.2 V for single cells. The stack 1 is operated under cycling conditions, showing no degradation before and after cycling. The stack 2 is operated under stability conditions, exhibiting no degradation for 300 h operation.

**Keywords:** sealed glass; softening temperature; spheroidizing temperature; stack; solid oxide fuel cell

收稿日期：2020–04–10。　修订日期：2020–05–24。
基金项目：国家重点研发项目(2018YFB1502600)；国家自然科学基金重点项目(11932005)；宁波市 2025 重大科技专项(2019B10043)。
第一作者：卢晶晶(1997—)，男，本科生。
通信作者：缪馥星(1980—)，女，副教授；
官万兵(1980—)，男，博士，研究员。

**Received date:** 2020–04–10.　**Revised date:** 2020–05–24.
**First author:** LU Jingjing (1997–), male, Undergraduate.
**E-mail:** m15058486639@163.com
**Correspondent authors:** MIAO Fuxing (1980–), female, Associate Professor;
GUAN Wanbing (1980–), male, Professor.
**E-mail:** miaofuxing@nbu.edu.cn; wbguan@nimte.ac.cn

为了有效防止燃料气体和氧化气体漏气或串气、稳定电池开路电压、保持气体在电堆内部顺畅流通以及发生良好的电化学反应，并维持电池稳定的运行，平板式固体氧化物燃料电池(SOFC)电堆中单体电池与连接板须有优异的高温密封性能[1–2]。由于 SOFC 运行环境复杂，高温密封材料通常要求在氧化和还原气氛中与其接触的电池和连接板保持良好热匹配、化学稳定性、电绝缘性能以及封接过程中良好的界面浸润和应力释放能力[3–4]。

目前常规的 SOFC 密封材料，主要包括玻璃[5]和玻璃–陶瓷基[6]、金属[7]以及云母基[8]等。它们有各自的优缺点，如：金属密封可经受一定的塑性变形，但容易被氧化和腐蚀，不绝缘，长期稳定性有待提高；云母基密封材料不需要很精确的热匹配，但运行时需要施加较高的外部载荷，热循环性能待提升；玻璃和玻璃–陶瓷基密封材料，易于规模化、封接简单、成本低，但稳定性与热匹配要求更高，目前应用最为广泛。

目前在 SOFC 实际电堆中，以密封玻璃材料作为密封体系的应用居多[9–12]。针对电堆应用热循环与长期稳定性运行需求，国内外研究者对密封玻璃开展了较多的研究，其中主要材料体系有 $SiO_2$-$Al_2O_3$ 基或 $SiO_2$-BaO 基等，如 $SiO_2$-BaO-$B_2O_3$ 基[13]与 $SiO_2$-$Al_2O_3$-$LiO_2$ 基[14]与 $SiO_2$-$Al_2O_3$-BaO-CaO 体系[15]、$SiO_2$-$Al_2O_3$-CaO 体系[16]、$SiO_2$-BaO-MgO 体系[17]等，这些体系材料在一定温度下均会产生一定的析晶现象，通常认为这有助于密封材料与电堆部件间的界面黏结与封装。然而，有些体系的密封材料并未在实际电堆中得到应用验证，有些体系则因为某些元素会和金属部件发生化学反应而难以应用。

Guan 等[18]率先报道了一种非晶体体系的密封材料，并应用 SOFC 电堆单元开展了超过 1 000 h 与 40 次以上的热循环性能验证。Krainova 等[19]在前期研究基础上报道了一种非晶态密封玻璃，对其相关特性开展了详细研究，并进行了 100 h 的非 SOFC 电堆实际应用的性能评估。

综合而言，现有对密封材料研究报道，主要大量集中在密封材料与电堆元部件热匹配与化学稳定性等特性研究[20–22]。而对于 SOFC 电堆开发而言，密封材料还影响着电池与连接板的界面接触调控[23–24]。因此，有关密封材料在电堆成型工况下软化特性的研究报道甚少。本工作基于前期研究基础，对非晶态玻璃体系 $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO 的材料软化特性进行研究，并对其在大尺寸平板型电池与电堆中进行应用验证。

## 1　实验

将 $Al_2O_3$、$SiO_2$、CaO 等无机材料配置成名义成分(质量分数，下同)分别是 12% $Al_2O_3$、43% $SiO_2$、31% CaO 和 10% $B_2O_3$，ZnO、MgO 各为 2%混合物。对应原料分别为化学纯的 $SiO_2$、$Al_2O_3$、$CaCO_3$、$H_3BO_3$、ZnO、MgO。$SiO_2$ 为玻璃主体原料。$B_2O_3$ 为助溶剂，可降低玻璃软化温度。碱土金属氧化物(RO，R=Mg、Ca)可调节玻璃热膨胀系数。$Al_2O_3$ 可提高玻璃化学稳定性、热稳性。ZnO 等添加剂可调节密封过程中的流动性，改善工作过程中成分挥发问题。制备过程如下：将原料经行星球磨混合均匀后置于白金坩埚中在升降高温炉中 1 400 ℃保温 4 h，熔制均匀的玻璃熔体倒入去离子水中淬冷，得到玻璃碎渣，再将其破碎成微米级的玻璃粉末材料。

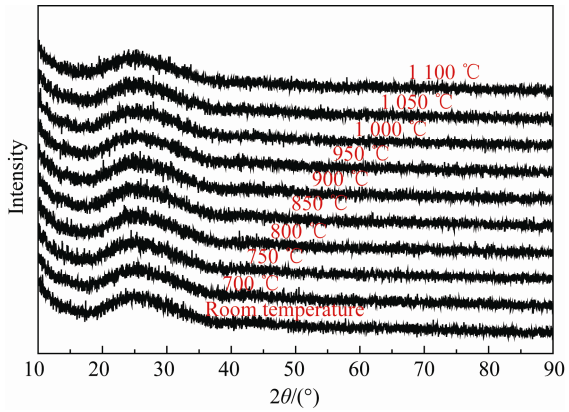
采用德国 Bruker D8 Advance 型的 X 射线衍射仪(XRD)观察样品的高温原位晶相；采用美国珀金-埃尔默公司 Pyris Diamond TG/DTA 热分析仪器对密封材料进行热重分析；将破碎后的密封粉体材料压制成直径 6 mm、高度 3 mm 的小圆柱，置放于湖南省湘潭华丰仪器制造有限公司 SJY-Ⅱ-17 型高温影像烧结仪内，按照 1 ℃/min 程序升温至 1 100 ℃，对其软化与球化特性进行观察。随后，按照 Jin 等[25–26]前期工作报道的方法与步骤，采用丝网印刷将该密封材料涂覆在连接板两侧，并组装成 5 单元电池堆进行性能评估与验证。采用的电池为阳极支撑平板型 Ni-YSZ/YSZ/LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$)，连接板为 SUS430 铁素体不锈钢，连接板表面涂覆双涂层 $Ni_{80}Cr_{20}$/$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_3$，即 NiCr/LSM 材料作为高温涂层防护。电池阴极有效面积 63 $cm^2$，电堆烧制成型封接温度为 880~900 ℃，在烧结过程中保持 15~30 N/$cm^2$ 机械压力。电堆组装封接完成后，采用宁波拜特测控技术有限公司 BT-500 型检测系统对电堆性能进行评估。采用日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜观察密封材料与电池、连接板的界面结构。

## 2　结果与讨论

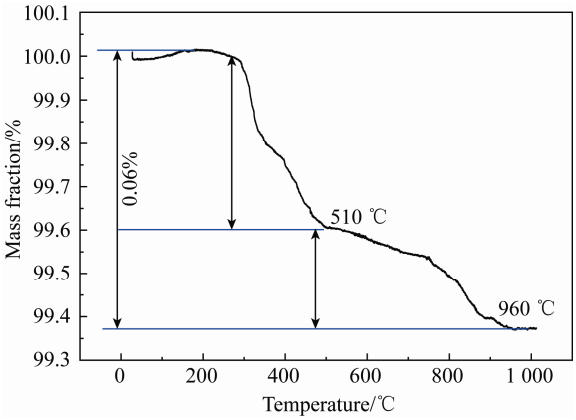
图 1a 为 $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO 基密封材料从室温到 1 100 ℃的原位 XRD 谱。在此温度范围内，该密封材料一直为非晶玻璃相，该密封材料与作者前期报

道的 $SiO_2$-$Al_2O_3$ 基(CAS-I)主体原料一致，均为非晶态玻璃相[18]，所不同的是本工作的密封材料因为添加了 $B_2O_3$ 等助溶剂，软化与球化温度更低一些。Krainova 等[19]报道的密封玻璃体系主体与本工作基本一致，所不同的是微量添加剂略有不同。图 1b 为 $Al_2O_3$-$SiO_2$-CaO 基密封材料的质量损失分析曲线。由图 1b 可见，密封材料存在 2 个阶段的质量损失，第 1 阶段发生在 292~510 ℃，第 2 阶段发生在 510~960 ℃，960 ℃后保持稳定。但该密封材料的总质量损失率约为 0.06%，即密封过程变形不大，利于电堆实际应用。

图 2 为 750~1 000 ℃的影像烧结照片。由图 2 可见，密封材料在约 850 ℃出现软化，900 ℃开始球化，球化温度为 900~1 000 ℃，在此温度范围内比较适合密封工艺调节，该密封材料球化温度范围宽泛，有利于电堆组装烧制成型。图 3 为密封材料与电池、密封材料与连接体的界面 SEM 照片，其中图 3a 和图 3b 是密封材料与电池、连接体材料两者在非实际电堆工况下的各自界面形貌。图 3c 是密封材料组装成电堆运行后的界面形态结构，界面结构紧密、形态均匀。通常情况下，如果烧结工艺升温速率过快(如 3~5 ℃/min)，密封材料易形成孔洞(如图 3a 所示)。因此，对于 SOFC 实际电堆而言，采用该密封材料，烧结成型速率不宜过快，以 1~2 ℃/min 为宜，且在排胶过程中需要在一定的温度下停顿保温。



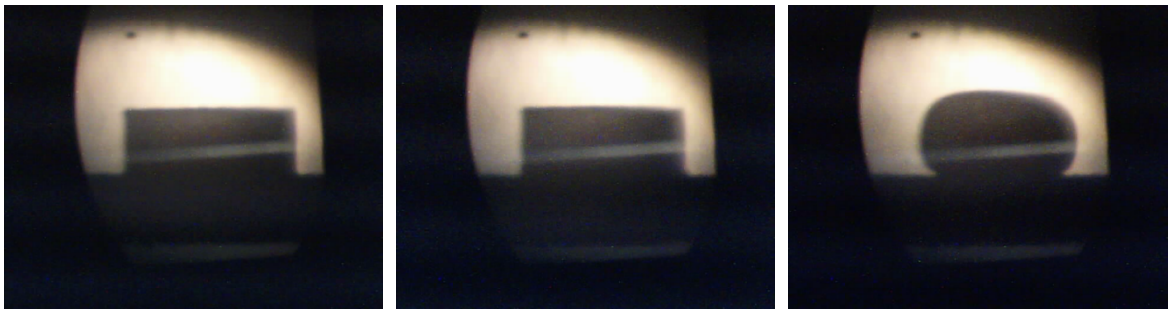

(a) XRD spectra



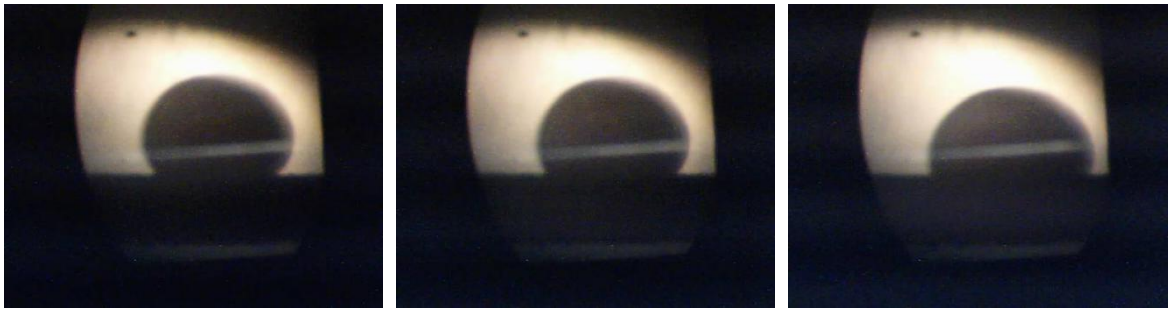

(b) TG curves

图 1　密封材料的原位 XRD 谱与 TG 曲线

Fig. 1　*In-situ* XRD spectra and thermogravimetric curves (TG) of sealing material



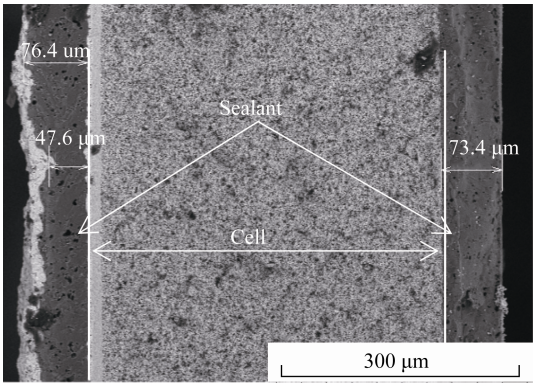
(a) 750 ℃　(b) 800 ℃　(c) 850 ℃



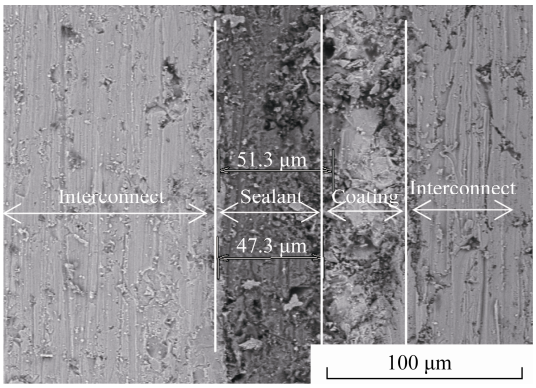
(d) 900 ℃　(e) 950 ℃　(f) 1 000 ℃

图 2　密封材料的影像烧结图片

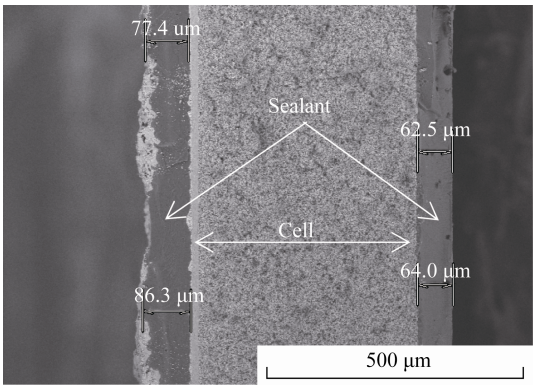
Fig. 2　Sintering images of sealing materials




(a) Sealant and cell under non-real stack




(b) Sealant and interconnect under non-real stack




(c) Sealant and cell after operation in real stack

图 3　密封材料与电堆部件的界面微观形貌

Fig. 3　Cross-section microstructures of sealant between stack components

5 单元电堆电压–电流(*I*–*V*)曲线如图 4 所示。由图 4 可见，750 ℃时、$H_2$ 与空气比例为 6.3/19.0 mL/(min·cm$^2$)流量下，5 单元电堆开路电压均接近甚至超过 6.0 V，单体平均开路电压高达 1.2 V。依据 Nernst 方程[27]，对开路电压进行理论计算，电池的开路电压在 1.217~1.300 V 之间。因此，电堆单体电池开路电压接近理论电压，表明该材料具有优异的密封性能。

从图 4 还可以看到，电堆 1 在单体平均电压 0.7 V 下输出功率约为 148.0 W，对应功率密度约为 0.47 W/cm$^2$，电堆 2 在单体平均电压 0.7 V 下输出功率约为 94.5 W，对应功率密度约为 0.30 W/cm$^2$，电堆 1 的输出功率密度接近大面积单体电池单独测试的输出性能。因为电堆 1 是在密封材料的球化温度下进行工艺调节研制获得，在一定程度上能够改善界面接触，进而获得良好的电输出性能。电堆 2 的输出性能略低，这是因为电堆 2 的外部载荷更低，密封材料在球化温度下还不能完全达到电堆 1 的良好界面接触效果。

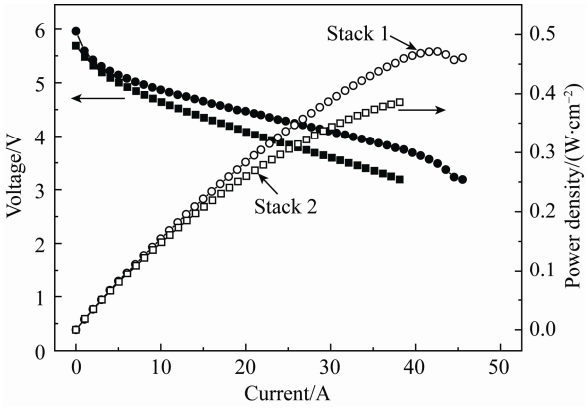
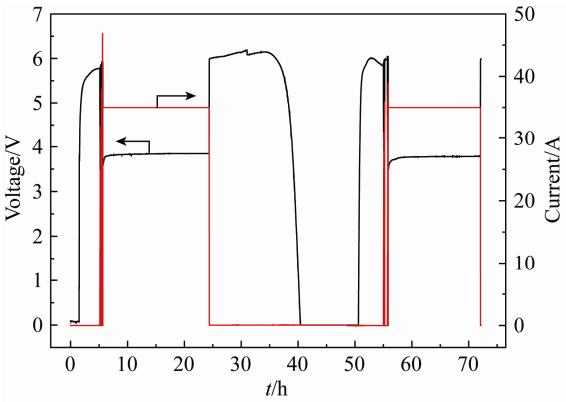



图 4　5 单元电堆在 750 ℃的电压–电流曲线(电堆 1-30 N/cm$^2$; 电堆 2-15 N/cm$^2$)

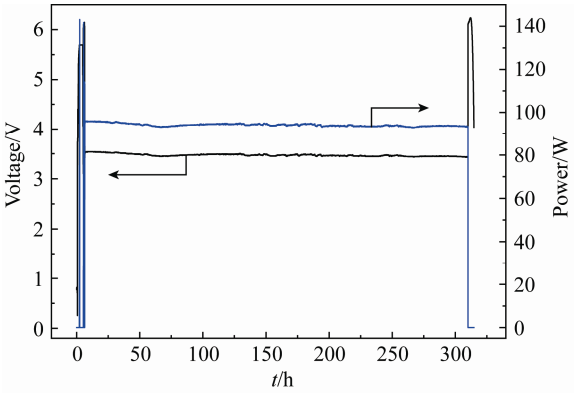
Fig. 4　Voltage–current curves of 5-cell stack at 750 ℃ (stack 1-30 N/cm$^2$; stack 2-15 N/cm$^2$)

为了进一步验证密封材料在电堆应用中的稳定性，首先对电堆 1 进行热循环性能检测，如图 5a 所示。由图 5a 可见，在 750 ℃、$H_2$ 与空气比例为 6.3/19.0 mL/(min·cm$^2$)条件下以 35 A (0.56 A/cm$^2$)恒流放电，电堆总体运行电压 3.77 V (单体平均电压 0.75 V)，运行功率 132 W，稳定运行 20 h 无衰减。经过 1 次彻底热循环(先从 750 ℃降至 30 ℃，然后从 30 ℃升至 750 ℃进行测试，升温与降温速率约为 1 ℃/min)，在相同条件下以 35 A (0.56 A/cm$^2$)恒流放电，运行电压 3.788 V (平均 0.758 V)，运行功率 132.5 W，运行 17 h 后仍无衰减。电堆 1 在热循环前，5 单元电堆开路电压 5.936 V，单体平均开路电压 1.187 V；经过 1 次热循环后，相同测试条件下，开路电压 6.043 V，单体平均开路电压 1.209 V，表明热循环下密封材料性能优异。

在电堆 1 热循环性能验证的基础上，将电堆 2 进行更长时间的稳定性检测，如图 5b 所示。从图 5b 可见，电堆 2 在 750 ℃、$H_2$ 与空气比例为 6.3/19.0 mL/(min·cm$^2$)条件下以 27 A (电流密度




(a) Cycling curves of stack 1




(b) Stability curves of stack 2

图5　5单元电堆的热循环与长期稳定运行的电压–时间曲线

Fig. 5　Voltage–time curves of cycling and stability of 5-cell stacks

0.43 A/cm$^2$)进行恒流放电，初始运行电压 3.4 V，运行功率 92.8 W，电堆运行约 300 h 较为稳定。停止放电后，开路电压迅速恢复到 6.18 V，平均单体 1.236 V，表明长期稳定运行下密封材料性能优异。将电堆拆卸发现密封材料主要黏结在电池两侧，其断面微观结构如图 3c 所示。密封材料几乎未发现气孔、非常致密，与电池界面黏结紧密，表明该密封材料与电池界面润湿性能极好、密封性能佳。

## 3　结论

研制了名义成分包括 12% (质量分数，下同)的 $Al_2O_3$、43%的 $SiO_2$、31%的 CaO、10%的 $B_2O_3$、2%ZnO 和 2%MgO 的密封玻璃。高温影像烧结成像结果表明该密封材料在 850 ℃发生完全软化，900~1 000 ℃出现球化，在不高于 1 100 ℃时均为非晶态。热重分析表明密封材料在 0~960 ℃的总体质量损失约为 0.06%。密封材料与电堆关键部件界面黏结紧密、结构均匀。采用研制的密封材料组装 5 单元 SOFC 电堆，电堆平均单体电池电压达到 1.2 V，接近理论开路电压，且在热循环与 300 h 稳定运行工况下，电堆基本无衰减。实际电堆性能测试结果表明密封材料具有优异的密封与循环性能。

**参考文献**:

[1] MARTIN B, STEPHAN R, PERE D, et al. Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks[J]. J Power Sources, 2004, 138: 111–119.

[2] ERTUGRUL T Y, CELIK S, MAT M D. Optimum processing parameters to improve sealing performance in solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2015, 41: 9834–9842.

[3] 罗凌虹, 余辉, 黄祖志. 中温固体氧化物燃料电池封接玻璃的研究进展[J]. 无机材料学报, 2015, 494: 113–121.
LUO Linghong, YU Hui, HUANG Zuzhi. J Inorg Mater (in Chinese), 2015, 494: 113–121.

[4] LU K, LI W. Study of an intermediate temperature solid oxide fuel cell sealing glass system[J]. J Power Sources, 2014, 245: 752–757.

[5] 郑锐, 王绍荣, 聂怀文, 等. $SiO_2$-CaO-$Al_2O_3$-$B_2O_3$ 微晶釉在平板式中温固体氧化物燃料电池密封中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32: 294–298.
ZHENG Rui, WANG Shaorong, NIE Huaiwen, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32: 294–298.

[6] LIN C K, CHEN K Y, WU S H, et al. Mechanical durability of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant/steel interconnect joint under thermo-mechanical cycling[J]. Renew Energ, 2019, 138: 1205–1213.

[7] MARTIN B, LESZEK N, NIKHIL S, et al. Interaction of sealing material mica with interconnect steel for solid oxide fuel cells application at 600 ℃[J]. J Power Sources, 2011, 196: 5889–5896.

[8] TUCKER M C, JACOBSON C P, JONGHE L C D, et al. A braze system for sealing metal-supported solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 160: 1049–1057.

[9] HARBOE S, SCHREIBER A, MARGARITIS N, et al. Manufacturing cost model for planar 5kW SOFC stacks at Forschungszentrum Julich[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45: 8015–8030.

[10] FANG Q P, BLUM L, STOLTEN D, et al. Electrochemical performance and degradation analysis of an SOFC short stacks following operation of more than 100,000 hours[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166: F1320–1325.

[11] YANG J J, HUANG W, WANG X C, et al. Study on component interface evolution of a solid oxide fuel cell stack after long term operation[J]. J Power Sources, 2018, 387: 57–63.

[12] YANG J J, YAN D, HUANG W, et al. Improvement on durability and thermal cycle performance for solid oxide fuel cell stack with external manifold structure[J]. Energy, 2018, 149: 903–913.

[13] PENG L, BAI Y, ZHU Q S. Thermal cycle stability of sealing glass for 8YSZ coated Cr-containing metal interconnect[J]. J Electrochem Energy, 2016, 13: 041002.

[14] BAI Y, PENG L, ZHU Q S, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of stoichiometric lithium disilicate-based glasses with $Al_2O_3$ additives[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 445: 116–122.

[15] ZHENG R, WANG S R, NIE H W, et al. $SiO_2$-CaO-$B_2O_3$-$Al_2O_3$ ceramic glaze as sealant for planar IT SOFC[J]. J Power Sources, 2014, 128: 165–172.

[16] SAETOVA N S, KARAINOVA D A, KUZMIN A V, et al.

Alumina-silica glass-ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells[J]. J Mater Sci, 2019, 54: 4532–4545.

[17] RODRIGUEZ L S, WEI J, LAURENTI K C, et al. Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO-MgO-$B_2O_3$-$SiO_2$[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37: 3579–3594.

[18] GUAN W B, ZHAI H J, JIN L, et al. Temperature measurement and distribution inside planar SOFC stacks[J]. Fuel Cells, 2012, 12(1): 24–31.

[19] KRAINOVA D A, SAETOVA N S, KUZMIN A V, et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of $Y_2O_3$ addition[J]. Ceram Int, 2020, 46: 5193–5200.

[20] PAPKO L F, DYADENKO M V, KUZMIN A V, et al. Thermal properties of $Na_2O$-MgO-$TiO_2$-$Al_2O_3$-$B_2O_3$-$SiO_2$ glass and prospects for their use for sealing solid oxide fuel cells[J]. Russ J Appl Chem, 2019, 92: 902–908.

[21] LI Z N, YANG J J, YAN D, et al. Evaluation and application of a novel BaO-CaO-$SiO_2$-CoO-$B_2O_3$ based glass-ceramic sealing material for solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Energy, 2017, 14: 041006.

[22] DEV B, WALTER M E. Thermomechanical properties of cycled ceramic/glass composite seals for solid oxide fuel cells[J]. J Fuel Cell Sci Tech, 2015, 12: 031009.

[23] GUAN W B, ZHAI H J, JIN L, et al. Temperature measurement and distribution inside planar SOFC stacks[J]. Fuel Cells, 2012, 12: 24–31.

[24] GUAN W B, JIN L, MA X, et al. Investigation of impactors on cell degradation inside planar SOFC stacks[J]. Fuel Cells, 2012, 12: 1085–1094.

[25] JIN L, GUAN W B, NIU J Q, et al. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 240: 796–805.

[26] JIN L, GUAN W B, MA X, et al. Quantitative contribution of resistance sources of components to stack performance for planar solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 253: 305–314.

[27] ZHANG Y X, CHEN Y, YAN M F. An open circuit voltage equation enabling separation of cathode and anode polarization resistance of ceria electrolyte based solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 357: 173–178.