

平板式固体氧化物燃料电池密封材料研究进展

王显玉¹, 杜志鸿^{1,2}, 王 捷^{1,2}, 赵海雷^{1,2}

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 新能源材料与技术北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 平板式固体氧化物燃料电池(SOFC)具有功率密度高、制备工艺简单、电堆紧凑性高等优点, 是目前的主流构型。平板式 SOFC 需经高温密封方能正常运行, 密封技术直接影响电池的效率、寿命和安全性, 是保障 SOFC 安全高效稳定运行的关键环节。密封材料是 SOFC 密封技术的核心, 密封材料的性能直接影响电堆的密封特性, 进而影响电堆的发电性能和运行稳定性。本文针对压密封和刚性密封两种不同密封方式, 分别综述了韧性金属基材料、云母基材料、陶瓷基材料、玻璃和玻璃-陶瓷基材料以及金属钎焊材料等多种密封材料的研究现状, 分析了密封失效的主要原因以及对应的改进措施, 最后对平板式 SOFC 密封材料的发展趋势进行了展望。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 密封材料; 压密封; 刚性密封

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2066-13

网络出版时间: 2025-05-28



固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种全固态发电装置, 可以直接将储存在燃料和氧化剂(空气中的氧)的化学能清洁高效地转化为电能^[1-3], 其具备以下优势: 1) 能量利用率高, 直接发电效率接近 60%, 与微型燃气轮机、蒸汽轮机集成后的发电效率可达 70%以上, 热电联产的能量效率高可达 90%以上; 2) 燃料适应性广, 可以直接在氢气、一氧化碳、天然气、液化气、煤气及生物质气等多种碳氢燃料下工作, 污染物排放水平低, 无 NO_x 或 SO_x 等污染性气体排放; 3) 全陶瓷结构, 无电解液的流失问题; 4) 无需贵金属催化剂, 成本降低空间大。因此, SOFC 在固定式发电站、社区分布式发电站、家庭热电联供系统、交通车辆辅助动力电源及军用电源等领域具有广阔的应用前景^[4]。

SOFC 单体电池主要分为平板式、管式和平管式 3 种构型。管式结构 SOFC 密封相对容易, 稳定性好, 但管状电池的集流路径长、内阻大, 导致电池功率密度低, 且电池制造难度大, 制造成本高^[5-6];

平板式 SOFC 的制备工艺相对简单、制造成本低、电池功率密度高, 平管式 SOFC 又称扁管式 SOFC, 兼具管式和平板式的优势, 但涉及复杂的成型和烧结工艺, 因此平板式 SOFC 是目前 SOFC 领域的主流构型。单个 SOFC 电池的输出功率有限, 无法满足大功率的应用需求, 为应对不同应用场景以及不同功率设备的需求, 需要将多个单电池堆叠组成电堆以实现更高的输出功率。平板式 SOFC 单电池(陶瓷)与金属连接体之间、金属连接体与金属连接体之间及基座与金属连接体之间均需要密封, 一旦密封失效, 燃料气将与空气接触, 存在巨大的安全隐患。SOFC 电堆在高温长期运行过程中也会面临密封失效的问题, 进而导致电堆性能的急剧衰减^[7]。因此, 电堆的密封技术是决定平板式 SOFC 大规模商业化应用的关键^[8-10]。

通常, 密封材料必须满足以下几点要求: 1) 良好的气密性: 美国能源部 SECA 计划要求密封材料的泄漏量小于进气量的 1%, 换算后的泄漏率应低于 0.04 sccm/cm^[11]; 2) 高温电绝缘性: 高温下工作

收稿日期: 2024-12-16。 修订日期: 2025-01-12。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFE0119500)。

第一作者: 王显玉(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 赵海雷(1966—), 女, 博士, 教授;

杜志鸿(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-16. Revised date: 2025-01-12.

First author: WANG Xianyu (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: wangxianyuustb@163.com

Correspondent author: ZHAO Hailei (1966—), female, Ph.D., Professor.

DU Zhihong (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn; zhihongdu@ustb.edu.cn

时密封材料电阻需大于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$; 3) 良好的化学相容性和热稳定性: 在氧化和还原双重气氛下以及潮湿环境下, 与相邻组件不发生反应, 且自身不发生分解和扩散; 4) 良好的热匹配性和机械强度: 与相邻电池组件具有相匹配的热膨胀系数; 5) 优异的热循环稳定性: 热循环次数不低于 3000 次; 6) 高温长期稳定性: 工作寿命不低于 40 000 h。

1 SOFC 密封材料的研究进展

根据电堆密封过程中是否需要施加载荷, 可将 SOFC 的密封方式分为 2 类: 压密封和刚性密封^[12]。其中: 压密封主要使用韧性金属、云母基和陶瓷基等密封材料; 刚性密封主要使用玻璃基、玻璃-陶瓷基以及金属钎焊等密封材料。本文基于上述 2 种密封方式, 对所用密封材料的特点和目前的研究现状进行综述, 分析总结相关密封材料的主要泄漏路径以及相应的改进措施。

1.1 压密封材料

压密封是将密封材料放置在需要密封的 2 个组件表面, 利用外力压缩燃料电池堆, 使得密封材料发生形变形成“密封圈”, 从而达到密封目的。压密封要求材料具备良好的变形能力、稳定性、耐高温等性质。目前, 适用于平板式 SOFC 压密封的材料主要包括以下 3 类: 1) 韧性金属材料, 由于金属键不具有方向性, 所以大多数金属具有良好的延展性和可塑性, 高温加压下可通过形变达到密封效果; 2) 云母和云母基复合材料, 云母具有层状结构, 层与层之间的作用力较弱, 因此具有很高的压缩比, 便于压缩变形, 从而实现电池的密封; 3) 陶瓷基材料, 具有特殊形貌和构型的陶瓷基材料, 具备一定的变形能力, 也可用于电池的压密封。压密封的最大优势是密封材料与相邻部件之间不发生化学反应, 主要依靠外加载荷来实现良好的气密性, 所以对压密封材料的热膨胀系数(TEC)的要求较低。

1.1.1 韧性金属材料 可用于 SOFC 密封的韧性金属材料主要是具有良好延展性和稳定性的金属, 如金、银等贵金属。韧性金属的弹性和塑性变形能力可以提高 SOFC 电堆抗热冲击的能力。对韧性金属垫片施加一个永久的外部压缩载荷, 使其发生塑性变形, 并与密封件两侧粗糙表面形成紧密连锁, 从而达到密封效果。然而, 在 SOFC 工作环境下, 为了避免金属连接体和单电池之间发生短路, 通常需要在金属密封垫片表面涂覆一层致密的不导电

氧化物, 提高其绝缘特性^[13]。金属密封垫圈的形状对密封效果有重要影响, 常见的有 E 形圈、r 形圈、O 形圈、c 形圈以及波纹形圈等。测试使用不同构型密封垫圈 SOFC 电堆的气密性, 发现波纹形圈(泄漏率: 3.6 kPa/min)和 c 形圈(泄漏率: 2.4 kPa/min)的气密性相对较好, 但从经济实用角度看, 波纹形密封垫圈制造成本更低, 是最优选择^[14]。

目前, 使用最多的金属压密封材料是贵金属 Ag。金属 Ag 的延展性和化学稳定性好, 且成本比铂、金等金属低, 是主要的金属压密封材料。但金属 Ag 作为金属压密封材料也存在如下缺点:

1) Ag 具有温度敏感性, 纯银垫片的泄漏率随温度降低而明显升高, 不利于 SOFC 向中低温方向发展, 其在低温下的泄漏率较高, 如在 500 °C, 银垫片的气体泄漏率高达 75.8 Pa/min^[15]; 2) 纯 Ag 的机械强度较低, 会影响密封材料的机械完整性, 导致气密性不佳, 可以通过引入第二相来提高其机械强度, 但第二相的加入往往会导致 Ag 的塑性下降, 因此选择合适的第二相以实现机械强度和塑性变形之间的平衡至关重要; 3) Ag 在氧化和还原双重气氛下的化学稳定性不足, 氧和氢在银中的扩散率和溶解度都很显著(800 °C; H_2 : $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, $6.1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$; O_2 : $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$), 溶解在银中的氧和氢会反应形成水, 暴露在燃料侧的银表面最先开始降解, 形成多孔结构, 导致密封失效^[16-17]。为了解决这个问题, 通常会将 Ag 与玻璃或者云母复合来延长密封剂的使用寿命, 但是复合材料的设计要求两者之间的热膨胀系数相近, 而 Ag 与玻璃、云母之间的热膨胀系数相差较大, 热膨胀系数失配会产生较大的内应力, 导致复合密封材料内部在长时间的高温 and 热循环过程中形成裂纹^[17], 导致气体泄漏, 影响电堆的性能。因此, 虽然 Ag 具有良好的塑性变形能力, 但使用 Ag 作为压密封材料的技术还不成熟, 无法满足 SOFC 的商业应用要求。

1.1.2 云母及云母基材料 云母属于铝硅酸盐矿物, 包含白云母、金云母、绿云母、绢云母和锂云母等。云母具有层状结构, 相邻层之间通过 K^+ 弱键连接, 这种结构使得云母受到外力压缩时, 层与层之间可以相对滑动, 而且具有耐高温、电绝缘、化学稳定性好、抗压能力强等特性, 所以常被选作 SOFC 压密封材料。早期研究的云母压密封材料主要是白云母 $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2]$ 和金云母 $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, 白云母和金云母常被制作

成云母纸用于密封。当前研究更多的为云母基复合密封材料,如高温固力特 866(Thermiculite 866)^[18–21]和云母与 Ag 或玻璃形成的复合密封材料。其中, Thermiculite 866 由化学去角质蛭石(黑云母和金云母经低温热液蚀变的产物)和滑石组成,不含有任何有机黏结剂,且质软,容易切割成所需形状的密封垫片,是目前商业上应用比较成熟的 SOFC 压密封材料。

云母基密封材料主要有 2 条泄漏路径。第 1 条泄漏路径是云母基密封材料与金属连接体或者单电池的接触界面处,与相邻部件之间的界面结合性相关。界面结合性主要受热膨胀系数匹配度和界面粗糙程度的影响。因此,目前对第 1 条泄漏路径的改善途径主要有以下 3 种: 1) 选择热膨胀系数匹配的云母材料。由于金云母的 TEC ($\sim 11.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 相对于白云母的 TEC ($\sim 6.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 更大,与相邻电池组件有更好的热匹配,热稳定性也比白云母更高,所以金云母纸比白云母纸密封效果更好。2) 改善表面粗糙度,降低表面缺陷。白云母除了可以制成云母纸,还可以以片状单晶的形式密封,相较于表面粗糙的云母纸材料,表面相对光滑的单晶密封材料能够有效规避由于接触界面粗糙带来的密封缺陷,因此虽然白云母与相邻电池组件有更大程度的 TEC 不匹配度,但即使在较低的压应力下,白云母单晶的密封效果也要优于金云母纸。如在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 白云母单晶材料在 0.69 MPa 压应力下的泄漏率($<0.1 \text{ sccm/cm}$)比金云母纸在 6.2 MPa 压应力下的泄漏率(0.22 sccm/cm)还要低。研究表明,在任何压应力下,白云母单晶材料的泄漏率比金云母低 $5 \sim 10$ ^[22–24]。而 Thermiculite 866 作为相对成熟的 SOFC 商用压密封材料,其表面缺陷较少,在 20 次高温热循环($150 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)内,电池开路电压的下降速率仅为 0.3 mV/cycle ^[25]。3) 通过在云母基密封材料与相邻电池组件界面处引入额外的中间层,比如玻璃和金属 Ag,堵塞界面处的泄漏路径,降低表面缺陷,也可以极大地改善密封效果。如图 1a 和图 1b 所示^[23–24, 26–27], 复合云母密封件的泄漏率要低于普通云母,比如玻璃-云母复合密封件与传统的纯云母密封相比,在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时泄漏率显著下降,降幅高达 3 个数量级^[23]。Thermiculite 866 在氧化或还原气氛下的热重分析表明其发生了可逆的氧化还原反应,该反应会带来材料变形或降解,影响其与相邻材料的界面结合,导致密封失效^[25]。Rautanen 等^[21]在 Thermiculite

866 上涂覆玻璃粉末,玻璃涂层可以较好地填充 Thermiculite 866 与相邻部件的表面缺陷,有效堵塞界面泄漏路径,泄漏率可降低 $60\% \sim 90\%$,玻璃涂层避免了 Thermiculite 866 与氧化或还原性气体的直接接触,降低了电极毒化或密封失效的风险。复合云母基材料中间层的材料种类对密封效果的影响也非常显著,玻璃作为中间层比银的效果更好^[12, 28–29]。在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.69 MPa 的压应力下,银作为中间层的密封剂的初始泄漏率约为 0.003 sccm/cm ,玻璃和玻璃陶瓷作为中间层的密封剂的泄漏率分别为 $<0.001 \text{ sccm/cm}$, $0.002 \sim 0.003 \text{ sccm/cm}$ ^[28]。

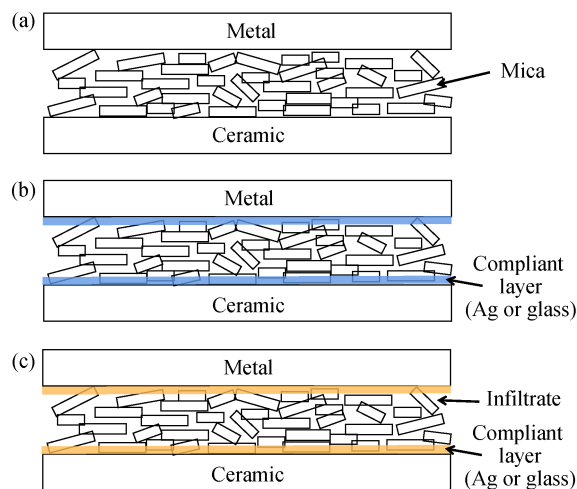


图 1 不同构型云母基密封材料示意图^[8]

Fig. 1 Schematic drawings of mica-based sealing materials with different configurations^[8]

第 2 条泄漏路径来自云母密封材料本身固有的空隙。云母基密封剂的厚度,作用于云母基密封剂上的压应力等因素,都对密封效果有影响。针对第 2 条泄漏路径,可以从以下几个方面进行改善: 1) 对云母进行填充或渗透第二相材料, Thermiculite 866 的片状云母结构中固有的空隙被滑石填充,因此气密性得到了改善。这种材料的气密性、压缩性优于传统的云母纸,相同条件下, Thermiculite 866 的泄漏率仅为普通云母纸的一半^[19],应用于 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 工作温度下的单电池堆中,其密封率高达约 100% ^[18]。“渗透”云母(见图 1c)是利用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 或者 H_3BO_3 渗透云母,其在高温下会生成 Bi_2O_3 或者 B_2O_3 阻塞泄漏通道,从而降低材料的泄漏率^[27]。2) 降低云母基密封材料的厚度,在玻璃-云母复合密封件中,气体通过离散的云母薄片之间的空隙泄漏,降低云母厚度,泄漏率也随之降低,在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.69 MPa 压应力下,

对于金云母厚度为 0.5 mm 的玻璃-云母复合密封件, 初始泄漏率为 ~ 0.08 sccm/cm, 对于中等厚度(~ 0.2 mm)和最薄的云母(~ 0.1 mm)初始泄漏率分别为 ~ 0.05 sccm/cm 和 ~ 0.04 sccm/cm^[30]。3) 增大作用于云母基密封材料上的压应力, 随压应力增大, 云母内部空隙被压缩, 缺陷减少, 气密性增强。

1.1.3 陶瓷基材料 常见的陶瓷基材料, 如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等, 具有良好的热稳定性、化学稳定性, 使其能够适用于 SOFC 密封材料。但从陶瓷基材料的延展性、热膨胀匹配性以及化学相容性等综合因素考虑, 单一的陶瓷基材料难以直接作为 SOFC 压密封剂材料。但通过改变陶瓷材料的形貌, 优化制备工艺或者复合部分金属材料使其具备一定的变形能力, 则可使其用于 SOFC 的密封。目前研究最多的是陶瓷纤维和 Al- Al_2O_3 基压密封材料。

1.1.3.1 陶瓷纤维 陶瓷纤维是一种由 Al_2O_3 - SiO_2 混合物制成的纤维状材料。它可塑性好, 易于制造和安装, 化学稳定性好, 可长时间使用, 弹性恢复率高于 93.35%, 可用于炉内保温和制备高温垫片^[31]。陶瓷纤维的部分特性满足了 SOFC 压密封材料的要求, 但其孔隙率高($>90\%$), 呈现网状结构, 容易形成三维泄漏路径。为了尽可能减少或者消除陶瓷纤维密封材料的泄漏路径, 可以通过渗透第二相材料、陶瓷纤维预压缩以及加大密封压应力等手段来提升陶瓷纤维密封材料的气密性。1) 渗透气相二氧化硅。气相二氧化硅不但具有绝缘性, 而且具有高分散性并呈链状颗粒形态, 通过弱氢键结合在一起形成三维网络, 干燥后形成胶体二氧化硅, 比气相二氧化硅大得多的胶体二氧化硅填充在陶瓷纤维的间隙中, 能够堵塞泄漏路径, 从而有效降低泄漏率, 随着渗透量的增加, 泄漏率明显降低, 但二氧化硅渗透的陶瓷纤维纸的泄漏率仍高达 1.00 sccm/cm, 无法满足 SOFC 的密封要求。2) 陶瓷纤维预压缩不但可以阻塞陶瓷纤维的间隙, 还可以改善表面缺陷, 帮助渗透后的陶瓷纤维纸进一步提高气密性。预压缩前样品内存在大量空隙并且表面布满裂纹, 二氧化硅胶体不能完全填充陶瓷纤维中的这些缝隙, 因此气体通过纤维的裂缝发生泄漏, 而通过预压缩可以弥补这些裂纹或孔洞。预压缩样品的密封性能远远优于没有预压缩的样品, 而且预压缩样品的泄漏对压缩载荷的依赖性较小, 这也表明它更具有密封性^[31]。

研究表明, 渗透陶瓷纤维纸的泄漏率在 20 次循环后仍保持在 0.06 sccm/cm 左右, 虽然比用银和玻璃作中间层的复合云母密封材料略高, 但采用渗透陶瓷纤维纸密封不需要中间层, 工艺相对简单, 且成本更低^[31-32]。3) 通过加大密封载荷可以使纤维纸空隙闭合, 从而降低泄漏率, 但密封载荷不宜过大, 否则会损坏 SOFC。

1.1.3.2 Al- Al_2O_3 基压密封材料 Al- Al_2O_3 基压密封材料具有一定的变形能力和良好的高温电绝缘性, 在 SOFC 工作温度下电阻率高达 $7.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 满足 SOFC 对密封材料的要求。Al 粉在加热过程中变软熔化成液态, 受压应力作用填充于 Al_2O_3 基体的孔隙中, 从而降低孔隙率; Al 氧化生成 Al_2O_3 还会导致体积膨胀, 同时 Al 的氧化反应可以把 Al_2O_3 颗粒联结起来, 在一定程度上增加了漏气通道的弯曲程度, 不但提高了气密性, 还增强了结构稳定性^[33-35]。随着 Al 粉含量的增加, Al- Al_2O_3 封材料泄漏率显著降低。例如, 在 800 °C, 0.35 MPa 的压应力下, 20% (质量分数, 下同) Al- Al_2O_3 的泄漏率为 0.025 sccm/cm, 大约为 10% Al- Al_2O_3 泄漏率(0.047 sccm/cm)的 1/2 和 0% Al- Al_2O_3 泄漏率(0.096 sccm/cm)的 1/4。在相同实验条件下, 20% Al- Al_2O_3 的泄漏率远低于单层云母密封材料。Al- Al_2O_3 复合密封材料中 Al 含量的增加不但降低了泄漏率, 还提高了热循环稳定性, 随着 Al 粉含量的增加, 泄漏率随热循环的增量有明显的改善^[36]。但 Al- Al_2O_3 基密封材料中有较多有机添加剂, 如果升温速率过快, 可能会在密封剂内部形成贯穿气孔, 导致密封失效。

Al- Al_2O_3 基压密封材料的泄漏率和机械完整性仍有待改善, 主要改进措施有: 1) 通过增加压应力来改善 Al- Al_2O_3 基压密封材料的气密性。当压缩孔径减小到亚微米级时, 泄漏率将显著降低; 但 Al_2O_3 结构松散, 无法承受过高压力, 故效果有限^[37-38]。2) 优化密封材料制备工艺。通过控制升温速率, 减少升温过程中有机物挥发造成的孔洞, 或调整分散剂含量使密封剂浆料具有良好的分散性和流动性等, 都可善 Al- Al_2O_3 基材料的密封性能^[35]。3) 复合陶瓷纤维。将适量的陶瓷纤维加入 Al- Al_2O_3 复合密封材料中, 可以增强其塑性能力和力学性能, 并提高其对热循环的耐受性。陶瓷纤维的含量(质量分数)为 20%时, 材料表现出极低的泄漏率, 在 10 个热循环(250~750 °C)过程中, 泄漏率稳定在 0.01 sccm/cm。但如果纤维含量超过一个

临界值(30%), 陶瓷纤维的存在会导致密封件的孔隙增加, 导致材料气密性降低^[39]。

1.2 刚性密封材料

刚性密封材料使用过程中不需要外加载荷, 而是依靠刚性密封件与相邻电池组件之间形成紧密连接达到密封效果。相对来讲, 刚性密封材料的气密性要普遍优于压密封材料。到目前为止, 密封技术的发展主要集中在刚性密封上, 主要的密封材料分为玻璃/玻璃陶瓷密封以及金属钎焊。

1.2.1 玻璃/玻璃陶瓷密封材料 玻璃密封材料成本低廉, 制备工艺简单, 被国内外广泛研究与采用。密封时, 玻璃熔体可渗透到相邻电池组件中, 在界面处形成较强的黏结, 从而达到密封的目的。玻璃密封材料最大的优势是可以通过调整相组成或控制结晶来调节材料的 TEC 以减小与其他相邻电池组件的热膨胀不匹配性问题^[40]。根据化学组成的差异, 常用的玻璃封接材料主要分为 4 类: 硅酸盐体系、硼硅酸盐体系、铝硅酸盐体系和硼铝硅酸盐体系。根据玻璃材料的热力学稳定性, 可将玻璃密封材料分为稳态玻璃和微晶玻璃材料。稳态玻璃指的是密封剂始终保持玻璃形态, 不发生结晶现象; 微晶玻璃又称玻璃陶瓷, 包含至少一种结晶相和一种玻璃相, 结晶相的体积分数可以从 10^{-6} 到接近 100% 不等^[41], 不同结晶相的 TEC 差别较大, 调控结晶相的类型以及含量可以调整微晶玻璃密封剂的热膨胀系数, 改善密封性能。

影响玻璃密封特性的物理性质主要有: 玻璃化转变温度(T_g)、玻璃软化温度(T_s)、结晶温度(T_c)、TEC 和电阻率等, 其中最重要的就是 T_g 和 TEC。而化学性质则包括: 化学稳定性和相容性, 即高温下与燃气、产物水蒸气、相邻电池组件的化学反应等。上述性质均会不同程度地影响玻璃密封材料的密封效果及密封稳定性, 而这些性质主要由玻璃密封材料的组成和微观结构决定。

玻璃密封材料主要由网络形成体、网络修饰体和中间体氧化物以及一些添加剂等组成。如图 2 所示为玻璃网络结构示意图, 网络形成体分别以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体、 $[\text{BO}_3]$ 三角体、 $[\text{PO}_4]$ 四面体为主要骨架, 根据玻璃网络形成体的不同, 大概可以分为 3 类: 硅酸盐体系、硼酸盐体系和磷酸盐体系。与硼酸盐和磷酸盐基玻璃相比, 硅酸盐基玻璃的密封效果和化学稳定性更好。磷酸盐易挥发并与 Ni/YSZ 基阳极反应形成磷化镍和磷酸锆相。此外, 这些磷酸盐玻璃在析晶过程中通常会形成偏磷酸盐或焦

磷酸盐, 高温下这 2 种晶相在还原性气体 H_2 中表现出较低的稳定性^[42]。硼酸盐中的 B_2O_3 在还原性气体 H_2 发生挥发性反应, 形成气态 B_2O_3 、 $\text{B}_2(\text{OH})_2$ 或 $\text{B}_2(\text{OH})_3$ 。当玻璃的网络形成体只有 B_2O_3 时, 会在 H_2 中表现出相当大的失重(高达 20%)。因此, 常用的玻璃密封材料以硅酸盐体系为主, 再添加适量的硼酸盐以获得良好的密封特性。SOFC 的玻璃密封剂常采用 SiO_2 和 B_2O_3 2 种网络形成体, 当 2 种网络形成体($\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)的比例为 0.5 时, 可以作为中温 SOFC 的良好玻璃密封剂, 当比例为 0.15 时, 则适用于高温 SOFC。

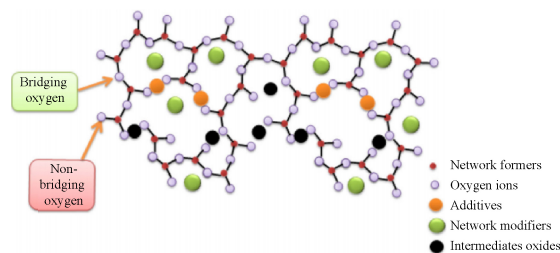


图 2 玻璃网络结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of glass network structure

金属和碱土金属氧化物是常用的网络修饰体, 可用于调节玻璃网络结构的链接状态, 从而调控玻璃密封剂的热膨胀系数。由于玻璃密封材料的热膨胀系数通常低于相邻 SOFC 电堆组件, 较大的热膨胀不匹配性容易导致密封界面产生裂纹而使密封失效。碱金属氧化物(Na_2O 和 K_2O)可以破坏玻璃的网络结构, 降低玻璃的黏度, 改善玻璃的润湿性, 提高玻璃体系的 TEC^[43–44]。此外, 碱土金属氧化物(MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO)不仅起到调节玻璃网络链接的作用, 还会在不同玻璃密封体系中生成不同的陶瓷结晶相, 从而调节玻璃密封剂的 TEC。在碱土金属氧化物中, BaO 加入不同玻璃体系中生成的结晶相不同, BaO-MgO-SiO_2 的 TEC 随 BaO 浓度的增加而增大, 因为 BaO 含量的增加促进了结晶相硅酸钡(BaSiO_3)的析出, 而 BaSiO_3 的 TEC 大于原有结晶相硅酸镁(MgSiO_3)^[45]; 而在 $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BCABS)玻璃体系中, 随热处理时间延长, 结晶相 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 发生结构相变, 由六方 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{TEC}=8.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)转变为低热膨胀的单斜相 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{TEC}=2.3\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[46]; 将 CaO 添加到 BaO-CaO-SiO_2 玻璃体系中, 会结晶生成 $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ 相, 其 TEC 约为 $12.0\times 10^{-6}\sim 14.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 与氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质的热膨胀系数接近^[47]; 加入细颗粒 MgO 时, 会加速

BaO–CaO–SiO₂ 玻璃体系的析晶速率, 且析晶相中没有低热膨胀系数的堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)生成^[48]。玻璃陶瓷密封剂中很多结晶相的 TEC 与电池组件相差较大, 可能导致内部产生应力, 形成微裂纹, 最后导致密封失效, 因此玻璃中析出的结晶相对密封剂的密封特性有很大影响。但由于玻璃的组成多样, 结晶过程复杂, 目前对结晶相的调控缺乏确切的理论指导, 只能依靠试错实验获得经验性的结论。

除了调节玻璃的热膨胀系数外, 碱土金属氧化物还会影响玻璃密封胶的力学性能和黏结性。SrO 的加入不仅可以提高 TEC, 还可以提高材料的力学性能, 比较 BaO/SrO–MgO–B₂O₃–SiO₂ 体系在 800 °C 下 800 h 老化前后的力学性能, 发现含 SrO 成分的 SrO–MgO–B₂O₃–SiO₂ 比含 BaO 的玻璃材料具有更高的力学性能^[49]。对于 35AO–50B₂O₃–15SiO₂(A=Ba, Ca, Sr)体系(以下简称 BBS、SBS、CBS), 其显微硬度由高到低分别为: BBS (7.17 GPa)、SBS (7.03 GPa)、CBS (6.98 GPa)^[50]。但碱金属或碱土金属氧化物非常容易与相邻电堆组件发生化学反应, 影响电堆的性能。比如, 碱金属和碱土金属氧化物会与金属连接体(如 Crofer22 APU)中的铬反应并形成铬酸盐(例如 BaCrO₄、SrCrO₄、Na₂CrO₄ 和 K₂CrO₄), 这些铬酸盐的形成会破坏密封材料或导致阴极材料中毒失活。由于碱金属和碱土金属氧化物对调控玻璃密封剂的 TEC 和熔体黏度方面发挥关键作用, 因此是玻璃密封剂的常用添加剂^[51–52]。

此外, 稀土金属氧化物也可作为网络修饰体, 用以调节玻璃的热膨胀系数、玻璃化转变温度和结晶行为, 强化玻璃网络, 改善玻璃密封剂的性能。在 50BaO–(5–x)Al₂O₃–xR₂O₃–30B₂O₃–15SiO₂ 中, Nd₂O₃ 和 Gd₂O₃ 的加入会提高 TEC、T_g 和 T_c^[53]; La₂O₃ 掺入硼酸盐玻璃体系 SrO–CaO–B₂O₃–SiO₂–Al₂O₃ 中, 硼酸盐玻璃的密度、T_g 和 T_s 均有所增加, TEC 有所降低。La₂O₃ 还促进了含硼相 La₅SiBO₁₃ 的形成, 从而显著降低了硼的挥发性, 减少了玻璃与阴极(LSCF)之间的反应^[54]。

过渡金属氧化物也可充当网络修饰体, 具有增强玻璃网络结构、改善玻璃密封剂性能的作用。特别对于硼酸盐玻璃密封剂, 由于[BO₄]比[BO₃]更稳定, 可以通过[BO₃]转化为[BO₄]单元或含硼结晶相来稳定 B–O 网络结构, 可大大减轻硼挥发对电极电催化活性的毒害作用。在 CaO–SrO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–Bi₂O₃ 玻璃体系中加入 Bi₂O₃, 会导致[BO₃]向

[BO₄]单元逐步转化, 从而提高玻璃结构的强度和结构单元的互连性, 含硼相 BiBO₃ 的形成进一步降低了硼的挥发性^[55]; 在 CaO–SrO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–Bi₂O₃ 密封玻璃中掺入 Nb₂O₅ 可以显著减少挥发性硼化合物与 LSCF 阴极之间的不良反应, Nb₂O₅ 的加入使 Si 四面体单元凝聚, 促进[BO₃]向[BO₄]单元的转变, 促进了含硼相(Ca₃B₂O₆ 和 CaB₂Si₂O₈)的形成, 降低了玻璃中硼的挥发性, 从而减少了 LSCF 阴极的中毒问题^[56]; 将 NiO 掺入 CaO–SrO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ 密封玻璃中有利于非桥氧的形成, 并诱导[BO₃]→[BO₄]的转变, 增加 Si–O–B 键强, 从而提高 B–O 网络结构的稳定性, 还有助于玻璃陶瓷密封剂中含硼相 Sr₃B₂SiO₈ 的形成^[57]。以上过渡金属氧化物都是通过抑制硼的挥发来提高玻璃密封剂的稳定性, 同时达到抑制阴极中毒的目的。

研究发现, 玻璃/玻璃陶瓷密封材料的气密性良好, 图 3 列举了几种常见玻璃/玻璃陶瓷密封材料的泄漏率, 观察到泄漏率远远低于 SECA 计划要求的标准(0.04 sccm/cm)^[11, 58–64], 但是仅通过设计玻璃密封剂的组分很难同时满足密封剂对 T_g、T_s、TEC、热稳定性以及机械强度等性能的要求。在玻璃密封材料中添加陶瓷、云母、玻璃纤维等材料, 可以显著提高玻璃密封剂的综合性能。添加 α-Fe₂O₃ 到 30% Na₂O–70% SiO₂ (摩尔分数)玻璃中形成复合密封材料, 可以抑制玻璃的结晶过程, 提高双重气氛下玻璃陶瓷密封剂的烧结性能和化学相容性^[65]。将云母材料加入玻璃密封剂中可以改进其机械性能和热膨胀系数, 将 5% (质量分数)云母(KMg₃AlSi₃O₁₀F₂)晶体粉末加入 K₂O–MgO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ 玻璃体系中, 获得的玻璃–陶瓷复合密封材料的 TEC 为 10.8×10⁻⁶/°C (50~800 °C), 在 10 次热循环(900 °C–RT)内, 气密性没有显著降低, 而且在 800~900 °C 获得的最大体积收缩率为 11%~13%, 保证了其高温下的自愈合性能^[66]; 添加 5% (质量分数)的金云母到 BaO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ 玻璃密封材料, 材料的杨氏模量和断裂韧性分别提高了~13%和~633%, 且不影响其他力学和热学性能, 泄漏率相对于纯 BCAS 玻璃略有上升, 但仍小于 1.2×10⁻⁴ sccm/cm, 满足 SOFC 对气密性的要求^[67]。在玻璃中复合玻璃纤维, 可以在不牺牲高温密封性能的情况下提高密封胶的密封强度, 升高 T_s, 适用于 HT-SOFC 的密封^[58]。

玻璃中不可控的结晶过程可能会导致玻璃密封材料产生分层和微裂纹, 影响密封材料的机械强

度和热循环稳定性。为了解决这个问题,可以在 BaO–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ (简称 H-2) 和 CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ (简称 H-3) 玻璃体系中加入 20% (质量分数) Al₂O₃ 陶瓷颗粒,以减少结晶相对玻璃密封剂气密性和密封强度的负面影响^[60]。对于 20% (质量分数) Al₂O₃–H-2 玻璃复合密封材料, Al₂O₃ 陶瓷颗粒和结晶相 BaAl₂Si₂O₈ 两者热膨胀系数接近,分布在玻璃基体中通过良好的润湿性紧密结合,可以有效降低热循环过程中因应力集中而导致微裂纹形成的概率,机械强度相较于纯 H-2 玻璃密封材料提高了 74%;而 20% (质量分数) Al₂O₃–H-3 复合玻璃密封材料的机械强度相较于纯 H-3 玻璃密封材料提高了 143%;热循环测试表明,当输入气体压力固定在 68 kPa 时,经过 10 次热循环后,20% (质量分数) Al₂O₃–H-2 复合密封材料泄漏率稳定在 0.0044 sccm/cm, 20% (质量分数) Al₂O₃–H-3 复合密封材料泄漏率稳定在 0.0022 sccm/cm,均保持致密结构,未检测到微裂纹产生,说明陶瓷粉体的加入对增强玻璃基密封件的机械强度和抗热震稳定性发挥着重要作用^[60]。将 5% (质量分数) Al₂O₃ 与 K₂O–Na₂O–BaO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ 玻璃体系复合(简称 GA5),氧化铝颗粒作为陶瓷填料嵌入玻璃基体中,有利于 K[AlSi₃O₈] 结晶相的形成,结晶相嵌入玻璃基体中形成一个三维的“框架结构”,可以稳定玻璃的网络结构,减少自由移动的离子,有助于缓解 SOFC 电堆中局部温度过高引起的玻璃过度软化。其在 750 °C 时保持良好的气密性,1000 h 后泄漏率保持在 10⁻⁴ sccm/cm 以下,说明陶瓷颗粒的引入不仅增强了机械强度,而且有利于提高玻璃陶瓷密封剂的长期稳定性^[61]。20% (质量分数) YSZ 与商用玻璃密封剂 BaO–ZnO–MgO–B₂O₃–SiO₂ 玻璃体系复合(简称 H1-20),即使在较高的输入气体压力(20.4 kPa)下,在 10 个热循环(750~300 °C)后的泄漏率仍低于 0.02 sccm/cm,密封后的全电池在 5 个热循环后的最大功率密度几乎没有下降,在 750 °C 下保持在 0.52 W/cm²,结果说明加入 YSZ 陶瓷粉末有利于玻璃陶瓷密封剂的热循环稳定性和长期稳定性^[62]。通过加入陶瓷粉末形成玻璃–陶瓷复合密封材料可以进一步改善玻璃密封材料的综合性能,因此玻璃–陶瓷密封材料是目前的主流密封材料之一。

1.2.2 金属钎焊材料 金属钎焊是利用高温下熔融状态的液态金属钎料填充金属连接体与陶瓷之间的间隙,并与之相互作用,冷却时形成牢固的

接头,达到密封效果。接头以金属为主,因此具有良好的塑性变形能力,对于高温下产生的热应力包容性更高,在热循环稳定性方面具有明显优势。在高温下平板式 SOFC 常用的钎焊工艺主要分为活性金属钎焊和空气反应钎焊。

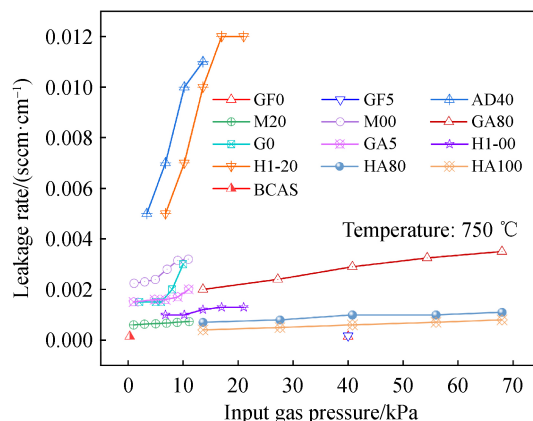


图3 玻璃/玻璃陶瓷密封剂及其复合材料的泄漏率^[11, 58–64]
Fig. 3 Leakage rate of glass/glass ceramic sealants and their composite sealants^[11, 58–64]

活性金属钎焊(AMB)是在钎料中加入活性金属元素如 Ti、Zr 或 Hf,与陶瓷反应,如 YSZ,在界面处生成反应层,降低界面能,增强与金属和陶瓷之间的浸润性,以达到更好的密封效果。活性金属钎焊常在真空或保护气下操作,与空气反应钎焊工艺相比,这需要更高的生产成本。AMB 主要的材料体系有: Ag–Cu–Ti, Au–Ni–Ti, Ag–Pd–Ga, Ag–Cu–Pb 等。AMB 密封材料在高温氧化条件下,往往会发生严重氧化,生成脆性氧化物和 Cr₂O₃ 沉积物,生成孔洞和裂纹,导致密封效果降低^[68–69]。

空气反应钎焊(RAB)是使用溶解在贵金属溶剂中的熔融氧化物来预浸润陶瓷表面,用氧化物提高贵金属在陶瓷表面的润湿性,以这种方式塑造一个新的表面,该表面更容易被剩余的熔融金属润湿填充。RAB 可以直接在空气中进行,不用真空或惰性气氛,生产成本更低。RAB 材料主要由贵金属(Ag, Pt, Au, Pd)和氧化物(CuO, V₂O₅, Nb₂O₅, SiO₂)组成,贵金属在陶瓷上的润湿性较差,与氧化物结合或在 YSZ 电解质上预先沉积 Cu 涂层^[70],可以提高钎料在 YSZ 陶瓷上的润湿性能。

目前研究最多的金属钎焊材料是 Ag–CuO 体系,该密封材料主要面临 3 方面的挑战: 1) Ag 的热膨胀系数较高, Ag 基钎料热膨胀系数为 20.0×10⁻⁶/°C,与 SOFC 组件(TEC~12.3×10⁻⁶/°C)存在较

大的热膨胀失配,密封接头在加热和冷却过程中会产生较大热应力,是导致电堆密封失效的主要原因。复合热膨胀系数较低的材料可以改善钎焊材料的热膨胀性能,如在 Ag-CuO 体系中添加 YSZ ($8.9 \sim 10.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $20 \sim 800^{\circ}\text{C}$)^[71], Al_2O_3 ($6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $20 \sim 800^{\circ}\text{C}$)和 Al_2TiO_5 ($1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $25 \sim 1000^{\circ}\text{C}$)等形成的复合钎焊材料,其中 Ag-CuO- Al_2O_3 ^[72]和 Ag-CuO- Al_2TiO_5 ^[73]的 TEC 分别降低至 $16.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $16.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,但仍与相邻 SOFC 电池组件相差较大。复合负热膨胀系数材料 LiAlSiO_4 可以有效降低 Ag 基钎焊材料的 TEC^[74],在 Ag-CuO 体系中添加 6%~8% (质量分数) LiAlSiO_4 ,复合钎焊材料的 TEC 降低至 $12.0 \sim 14.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ($25 \sim 800^{\circ}\text{C}$),显著提高与典型 SOFC 电池组件的热膨胀匹配性。2) 钎焊材料中的 CuO 会与未添加涂层的金属连接体(例如 Crofer 22 APU)之间发生反应,在钎焊与金属连接体界面形成 Cu/Cr/Mn/Fe 氧化物层,其厚度可超过 20 μm ,该反应区机械强度低,容易发生密封泄漏。可以在金属连接体表面制备氧化铝保护层^[75-76]和 Mn-Co 尖晶石涂层^[77],防止其与钎焊材料的反应。3) Ag-CuO 体系的机械强度较低,在冷热循环过程中产生的应力容易破坏密封接头的结构完整性,导致密封失效。使用 Al_2O_3 颗粒作为增强体添加到 Ag-CuO 体系中,可以显著提升材料的机械强度,纳米 Al_2O_3 颗粒使裂纹的扩展路径变长,并吸收了更多的断裂能,对防止裂纹扩展和提高接头强度起着重要作用^[70]。在 Ag 基体中引入非晶态 SiO_2 来代替 CuO,接头的最大抗剪强度达到 47 MPa,在 800°C 下的初始断裂能为 96.5 J/m^2 ,在氧化或还原气氛下老化 500 h 后断裂能下降了 8%和 15%,分别为 88.9 、 81.7 J/m^2 ,相较于传统的 Ag-CuO 体系,虽然初始断裂能较高 (111.0 J/m^2),但在氧化或还原气氛下老化 500 h 后,断裂能分别为 76.07 J/m^2 和 69.7 J/m^2 ,说明非晶态 SiO_2 的引入提高了接头的长期稳定性^[78]。

2 SOFC 密封材料失效原因以及未来发展趋势

2.1 SOFC 密封材料失效原因

通过总结当前各种密封材料的研究现状,发现 SOFC 密封失效的原因主要有 2 个方面:1) 密封材料的热膨胀系数与相邻 SOFC 电池组件不匹配,高温下产生的热应力会导致 SOFC 密封材料在工作过

程中形成孔洞和裂纹,破坏密封材料的机械完整性,造成气体泄漏,导致密封失效。虽然压密封相对于刚性密封件,对于热膨胀系数的要求较低,但是热膨胀系数相差太大,依然会对电池堆栈的气密性产生严重影响,金属 Ag 无论是用于压密封还是空气反应钎焊密封,都会因为热膨胀系数较大与相邻的 SOFC 组件不匹配产生较大的内应力,在长时间的高温 and 热循环条件下容易形成裂纹。同样,对于云母基压密封材料,金云母比白云母的热膨胀系数大,与金属连接体和陶瓷电解质的失配更小,所以密封效果更好。2) 密封材料在高温以及在氧化还原双重气氛下发生分解或与其相邻的 SOFC 组件发生界面化学反应,从而丧失密封能力。玻璃材料在高温下会析晶,生成的结晶相会影响玻璃密封材料的热膨胀系数,随着时间延长,结晶相增多,最终可能会因为热应力过大而导致密封失效;而云母基密封剂中的 K、Na、Mg 等元素,在高温下与金属连接体表面的氧化层发生反应,加速 Cr 的挥发,对金属连接体造成严重腐蚀^[79];对于玻璃-云母复合密封剂,在老化实验中云母会与玻璃发生反应而导致泄漏加剧^[80];空气反应钎焊 Ag-CuO 体系中的 CuO 也会与金属连接体中的 Cr 反应,生成脆性氧化物,影响密封剂的气密性,导致密封失效。

2.2 SOFC 密封材料未来发展趋势

密封材料是 SOFC 的关键材料之一,新型密封材料的开发和性能的优化对于 SOFC 的商业化应用具有重要意义,为了改善密封材料的气密性,推动密封材料的发展,未来需要在以下几个方面进行改进:

1) 提升密封材料的高温稳定性与化学兼容性:未来的密封材料将更加注重在宽温区间的化学和热力学稳定性,确保在氧化和还原环境下的兼容性,减少化学反应和成分扩散。

2) 改进热膨胀系数匹配:优化密封材料热膨胀系数,使之与 SOFC 组件相匹配可以减少因热循环引起的热应力,避免在反复加热和冷却过程中密封材料与 SOFC 组件发生分层或开裂,从而提高密封件的可靠性和耐久性,刚性密封对密封剂 TEC 匹配度的要求比压密封更高,特别是金属钎焊中金属的 TEC 相对于 SOFC 相邻组件较高,筛选负热膨胀的材料与之复合,预期会极大降低 TEC,提高 TEC 匹配度。

3) 玻璃-陶瓷复合密封材料:玻璃-陶瓷复合材料结合了玻璃的良好密封性和陶瓷的高温稳定性,

是未来 SOFC 密封材料发展的重要方向, 未来研究应倾向于优化玻璃陶瓷配方以减少晶化倾向, 复合能够在氧化、还原以及高水蒸气下稳定存在且抗湿的材料成分, 以增强抗老化能力, 延长使用寿命。

4) 发展自修复密封材料: 自修复技术被广泛应用于先进材料领域, 未来的 SOFC 密封材料可能会探索引入自修复特性。当密封材料在使用中因微裂纹等问题导致密封失效时, 自修复机制可以在高温下自动愈合裂纹, 提高密封材料的长期稳定性和可靠性。

5) 提升耐化学腐蚀与抗氧化性: SOFC 密封材料需要耐受各种燃料气体和氧化气氛下的腐蚀。未来密封材料的发展将更加关注抗化学腐蚀性, Thermiculite 866 作为目前较成熟的商业密封剂, 未来可考虑与化学稳定性强的陶瓷基材料复合, 提高其在含水蒸气、CO₂、H₂ 等环境下的耐久性, 以延长 SOFC 电堆的使用寿命。

6) 开发低成本高性价比密封材料, 优化生产工艺, 提高制造效率, 降低材料和制造成本: 为了实现 SOFC 的商业化推广, 降低密封材料的成本是另一个重要发展方向。未来的研究需要注重开发具有高性价比的密封材料, 减少对昂贵原材料的依赖; 同时优化制备工艺, 简化制备流程, 缩短生产周期, 促进密封材料的商业化发展。

7) 开发环境友好型密封材料: 随着环保要求的提升, 未来的密封材料将更注重对环境的友好性, 避免使用有害或不可降解的成分。开发符合环保要求的密封材料将有助于降低 SOFC 系统全生命周期的环境影响。

3 结论

固体氧化物燃料电池(SOFC)密封材料的研究对于推动 SOFC 技术的应用具有重要意义。密封材料不仅要在高温、高压和化学腐蚀环境下保持长期稳定, 还需具备优良的热膨胀匹配和可靠的气体隔离性能, 以确保 SOFC 电堆的整体性能和寿命。未来, SOFC 密封材料的发展应聚焦玻璃-陶瓷复合材料的研究。玻璃-陶瓷复合材料不仅具备优异的化学稳定性和热膨胀匹配性, 还能在高温下提供良好的机械强度和密封性能, 适应 SOFC 长期稳定运行的要求。通过调整玻璃和陶瓷的组成配比及热处理工艺, 可以优化复合材料的微观结构, 进一步提升其气密性、自修复能力和耐久性。因此, 开发高性能玻璃-陶瓷复合密封材料将有效解决现有 SOFC

密封材料的可靠性问题, 为 SOFC 的商业化推广和大规模应用提供重要的材料支持, 加速清洁能源技术的普及, 为全球低碳经济和能源转型做出贡献。

参考文献:

- [1] LI W Q, WANG Y, LIU W N. A review of solid oxide fuel cell application[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2020, 619(1): 012012.
- [2] MOHD AFFANDI N S, OSMAN N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective[J]. Mater Today Proc, 2022, 66: 3981–3984.
- [3] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(54): 27643–27674.
- [4] BOLDRIN P, BRANDON N P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications[J]. Nat Catal, 2019, 2: 571–577.
- [5] LI G D, GOU Y J, QIAO J S, et al. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications[J]. J Power Sources, 2020, 477: 228693.
- [6] ZHANG X B, JIN Y M, LI D, et al. A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2021, 506: 230135.
- [7] YAN D, LIANG L J, YANG J J, et al. Performance degradation and analysis of 10-cell anode-supported SOFC stack with external manifold structure[J]. Energy, 2017, 125: 663–670.
- [8] 桑绍柏, 李炜, 蒲健, 等. 平板式SOFC用密封材料研究进展[J]. 电源技术, 2006, 30(11): 871–875.
SANG Shaobai, LI Wei, PU Jian, et al. Chin J Power Sources, 2006, 30(11): 871–875.
- [9] 赵先兴, 李景云, 蔡润田, 等. 固体氧化物燃料电池密封材料发展现状[J]. 电池工业, 2021, 25(3): 155–159.
ZHAO Xianxing, LI Jingyun, CAI Runtian, et al. Chin Battery Ind, 2021, 25(3): 155–159.
- [10] MAHAPATRA M K, LU K. Seal glass for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(21): 7129–7139.
- [11] ZHANG W, WANG X P, DONG Y, et al. Development of flexible ceramic-glass seals for intermediate temperature planar solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(14): 6036–6044.
- [12] FERGUS J W. Sealants for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2005, 147(1/2): 46–57.
- [13] BRAM M. Characterisation and evaluation of compression LoadedSealing concepts for SOFC stacks[J]. Proc Vol, 2003(1): 888–897.
- [14] BRAM M. Application of metallic gaskets in SOFCStacks[J]. Proc Vol, 2001(1): 875–884.
- [15] DUQUETTE J, PETRIC A. Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack[J]. J Power Sources, 2004, 137(1): 71–75.
- [16] SINGH P, YANG Z G, VISWANATHAN V, et al. Observations on the structural degradation of silver during simultaneous exposure to oxidizing and reducing environments[J]. J Mater Eng Perform, 2004, 13(3): 287–294.
- [17] MAJEWSKI A J, DHIR A. Application of silver in microtubular solid oxide fuel cells[J]. Mater Renew Sustain Energy, 2018, 7(3): 16.

- [18] LEE S H, JANG Y H, SHIN H Y, et al. Reliable sealing design of metal-based solid oxide fuel cell stacks for transportation applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(57): 30280–30292.
- [19] NGUYEN X V, CHANG C T, JUNG G B, et al. Study of sealants for SOFC[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(46): 21812–21819.
- [20] RAUTANEN M, HIMANEN O, SAARINEN V, et al. Compression properties and leakage tests of mica-based seals for SOFC stacks[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9(5): 753–759.
- [21] RAUTANEN M, THOMANN O, HIMANEN O, et al. Glass coated compressible solid oxide fuel cell seals[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 243–248.
- [22] SIMNER S P, STEVENSON J W. Compressive mica seals for SOFC applications[J]. *J Power Sources*, 2001, 102(1/2): 310–316.
- [23] CHOU Y S, STEVENSON J W, CHICK L A. Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(1): 130–136.
- [24] CHOU Y S, STEVENSON J W. Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(2): 376–383.
- [25] AICART J, KUHN J, KESLER O. Performance of non-destructive compressive seals for reversible solid oxide cells[J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(1): 90–99.
- [26] SANG S B, PU J, JIANG S P, et al. Prediction of H_2 leak rate in mica-based seals of planar solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 182(1): 141–144.
- [27] CHOU Y S, STEVENSON J W. Compressive mica seals for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Eng Perform*, 2006, 15(4): 414–421.
- [28] CHOU Y S, STEVENSON J W. Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2003, 115(2): 274–278.
- [29] BRAM M, RECKERS S, DRINOVAC P, et al. Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks[J]. *J Power Sources*, 2004, 138(1/2): 111–119.
- [30] CHOU Y S, STEVENSON J W. Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells: Effect of mica thickness[J]. *J Power Sources*, 2003, 124(2): 473–478.
- [31] LE S R, SUN K N, ZHANG N Q, et al. Novel compressive seals for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(2): 901–906.
- [32] LE S R, SUN K N, ZHANG N Q, et al. Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 168(2): 447–452.
- [33] SANG S B, LI W, PU J, et al. Novel Al_2O_3 -based compressive seals for IT-SOFC applications[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(1): 77–82.
- [34] 桑绍柏, 李炜, 蒲健, 等. 平板式ITSOFC用 Al_2O_3 基压密封材料研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 841–846.
- SANG Shaobai, LI Wei, PU Jian, et al. *J Inorg Mater*, 2008, 23(4): 841–846.
- [35] 梁晓鹏, 李凯, 张伟, 等. SOFC氧化铝基密封材料的成型工艺及相关性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2014, 35(4): 356–360.
- LIANG Xiaopeng, LI Kai, ZHANG Wei, et al. *J Ceram*, 2014, 35(4): 356–360.
- [36] DAI Z, PU J, YAN D, et al. Thermal cycle stability of Al_2O_3 -based compressive seals for planar intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(4): 3131–3137.
- [37] 桑绍柏. 固体氧化物燃料电池密封材料设计与性能优化[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- SANG Shaobai. Design and performance optimization of sealing materials for solid oxide fuel cells[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [38] 李炜. 固体氧化物燃料电池压缩密封材料的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- LI Wei. Study on compression sealing material for solid oxide fuel cell[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [39] LI R Z, LIANG X P, WANG X C, et al. Improvement of sealing performance for Al_2O_3 fiber-reinforced compressive seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 21953–21959.
- [40] SINGH K, WALIA T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell[J]. *Int J Energy Res*, 2021, 45(15): 20559–20582.
- [41] DEUBENER J, ALLIX M, DAVIS M J, et al. Updated definition of glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 501: 3–10.
- [42] LARSEN P H, POULSEN F W, BERG R W. The influence of SiO_2 addition to $2MgO-Al_2O_3-3.3P_2O_5$ glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 1999, 244(1): 16–24.
- [43] CHOU Y S, STEVENSON J W, CHOI J P. Alkali effect on the electrical stability of a solid oxide fuel cell sealing glass[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(3): B348.
- [44] SDIRI N, ELHOUCHEH H, ELAKERMI E, et al. Structural investigation of amorphous $Na_2O-P_2O_5-B_2O_3$ correlated with its ionic conductivity[J]. *J Non Cryst Solids*, 2015, 409: 34–42.
- [45] KAUR N, KAUR G, KUMAR D, et al. Mechanical and thermal properties of SrO/BaO modified $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ glasses and their compatibility with solid oxide fuel cell components[J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 118: 248–254.
- [46] HUANG Z Z, LUO L H, LIU L G, et al. Effect of Al_2O_3 addition on the non-isothermal crystallization kinetics and long-term stability of BCABS sealing glass for IT-SOFCs[J]. *J Adv Ceram*, 2018, 7(4): 380–387.
- [47] YANG Z G, STEVENSON J W, MEINHARDT K D. Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys[J]. *Solid State Ion*, 2003, 160(3–4): 213–225.
- [48] GUNAWAN, SULISTYO, SETYAWAN I. Progress in glass-ceramic seal for solid oxide fuel cell technology[J]. *J Adv Res Fluid Mech Therm Sci*, 2021, 82(1): 39–50.
- [49] RODRÍGUEZ-LÓPEZ 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(11): 3579–3594.
- [50] SALINIGOPAL M S, GOPAKUMAR N, ANJANA P S. Alkaline earth based borosilicate glasses as sealants in solid oxide fuel cell applications[J]. *Silicon*, 2020, 12(1): 101–107.
- [51] SABATO A G, ROST A, SCHILM J, et al. Effect of electric load and dual atmosphere on the properties of an alkali containing diopside-based glass sealant for solid oxide cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 415: 15–24.
- [52] COILLOT D, MÉAR F O, NONNET H, et al. New viscous sealing glasses for electrochemical cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(11): 1511–1520.

- 9351–9358.
- [53] SALINIGOPAL M S, GOPAKUMAR N, ANJANA P S, et al. Synthesis and characterization of $50\text{BaO}-(5-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{R}_2\text{O}_3-30\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}$) glass–ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 535: 119956.
- [54] LIU H L, LUO W, LIN C X, et al. Reducing the reaction between boron-containing sealing glass–ceramics and lanthanum-containing cathode: Effect of La_2O_3 [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(4): 1103–1107.
- [55] FANG L H, LIU H L, ZHAO D D, et al. Reducing the reaction between boron-containing sealing glass–ceramics and lanthanum-containing cathode: Effect of Bi_2O_3 [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(16): 4463–4468.
- [56] ZHAO D D, FANG L H, TANG D, et al. Controlling the reaction between boron-containing sealing glass and a lanthanum-containing cathode by adding Nb_2O_5 [J]. *J Power Sources*, 2016, 325: 549–554.
- [57] REN M Y, YANG P, XU J, et al. Effect of nickel doping on structure and suppressing boron volatility of borosilicate glass sealants in solid oxide fuel cells[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2179–2185.
- [58] SAFARZADEH Kermani P, GHATEE M, IRVINE J T S. Characterization of a barium–calcium–aluminosilicate glass/fiber glass composite seal for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Boletín De La Soc Española De Cerámica Y Vidrio*, 2023, 62(4): 304–314.
- [59] REN H S, GE W J, CHEN L, et al. Low thermal stress and excellent gas tightness in $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass–ceramic for long-term ITSOFC application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(3): e20197.
- [60] LI R Z, YANG J J, YAN D, et al. Performance of Al_2O_3 particle reinforced glass-based seals in planar solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 7504–7510.
- [61] GUO M Y, JIN Y Q, ZHANG R J, et al. Low leakage rate of silicate glass modified with Al_2O_3 for solid oxide fuel cell[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(7): 3264–3270.
- [62] WANG X C, LI R Z, YANG J J, et al. Effect of YSZ addition on the performance of glass–ceramic seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(16): 8040–8047.
- [63] LI R Z, PENG L, WANG X C, et al. Investigating the performance of Glass/ Al_2O_3 composite seals in planar solid oxide fuel cells[J]. *Compos Part B Eng*, 2020, 192: 107984.
- [64] Kermani P, GHATEE M, YAZDANI A. Synthesis and characterization of barium aluminosilicate glass as the sealant for solid oxide fuel cell application[J]. *Adv Ceram Prog*, 2020, 6(3): 25–30.
- [65] LIN D W, TAN S W, LIN F, et al. Improving the sealing performance of glass–ceramics for SOFCs applications by a unique ‘composite’ approach: A study on $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass–ceramic system[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(13): 4488–4494.
- [66] GARAI M, SINGH S P, KARMAKAR B. Mica ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) based glass–ceramic composite sealant with thermal stability for SOFC application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(45): 23480–23488.
- [67] SAFARZADEH Kermani P, REZAEI N, GHATEE M. Barium–calcium aluminosilicate glass/mica composite seals for intermediate solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 21679–21687.
- [68] CHAO C L, CHU C L, FUH Y K, et al. Interfacial characterization of nickel–yttria-stabilized zirconia cermet anode/interconnect joints with Ag–Pd–Ga active filler for use in solid-oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(3): 1523–1533.
- [69] LIN K L, SINGH M, ASTHANA R. Effect of short-term aging on interfacial and mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ)/stainless steel joints[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(3): 1041–1053.
- [70] SI X Q, CAO J, SONG X G, et al. Evolution behavior of Al_2O_3 nanoparticles reinforcements during reactive air brazing and its role in improving the joint strength[J]. *Mater Des*, 2017, 132: 96–104.
- [71] 杨鹏飞, 谢斌. 平板式SOFC封接的实验研究[J]. *中国科学技术大学学报*, 2009, 39(4): 380–384.
- YANG Pengfei, XIE Bin. *J Univ Sci Technol China*, 2009, 39(4): 380–384.
- [72] SI X Q, CAO J, SONG X G, et al. Reactive air brazing of YSZ ceramic with novel Al_2O_3 nanoparticles reinforced Ag–CuO– Al_2O_3 composite filler: Microstructure and joint properties[J]. *Mater Des*, 2017, 114: 176–184.
- [73] WANG Z M, YANG J H, QI F G, et al. Interfacial characterization and mechanical properties of reactive air brazed ZrO_2 ceramic joints with Ag–CuO– Al_2TiO_5 composite filler metal[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(20): 29128–29138.
- [74] SI X Q, CAO J, TALIC B, et al. A novel Ag based sealant for solid oxide cells with a fully tunable thermal expansion[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 831: 154608.
- [75] SI X Q, CAO J, RITUCCI I, et al. Enhancing the long-term stability of Ag based seals for solid oxide fuel/electrolysis applications by simple interconnect aluminization[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(5): 3063–3074.
- [76] 司晓庆, 李淳, 郑庆伟, 等. Ag–CuO– Al_2O_3 复合钎料空气反应钎焊SOFC及服役性能[J]. *焊接学报*, 2020, 41(5): 1–6.
- SI Xiaqing, LI Chun, ZHENG Qingwei, et al. *Trans China Weld Inst*, 2020, 41(5): 1–6.
- [77] WANG X Y, SI X Q, GAO J W, et al. Effects of the Mn–Co spinel coating on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{AISI 441}$ reactive air brazed joint: Microstructure, strength, and stability[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(3): 5154–5160.
- [78] WANG Z Q, LI C, SI X Q, et al. Brazing YSZ ceramics by a novel SiO_2 nanoparticles modified Ag filler[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16493–16501.
- [79] WIENER F, BRAM M, BUCHKREMER H P, et al. Chemical interaction between Crofer 22 APU and mica-based gaskets under simulated SOFC conditions[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(8): 2643–2651.
- [80] CHOU Y S, STEVENSON J W, HARDY J, et al. Material degradation during isothermal ageing and thermal cycling of hybrid mica seals under solid oxide fuel cell exposure conditions[J]. *J Power Sources*, 2006, 157(1): 260–270.

Progress on Sealing Materials for Planar Solid Oxide Fuel Cells

WANG Xianyu¹, DU Zhihong^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, ZHAO Hailei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Municipal Key Lab for Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Planar solid oxide fuel cells (SOFCs) offer several advantages, *i.e.*, high power density, simplified fabrication processes, and excellent stack compactness, thus making them the predominant architecture in SOFC technology. However, high-temperature sealing remains a major challenge for planar SOFC stacks. Sealing technology is critical in determining the safety, efficiency, and overall stability of SOFC systems. The sealing material as the core component of this technology directly affects the stack hermeticity, thereby impacting its power output and long-term operational reliability.

Planar solid oxide fuel cells (SOFCs) utilize two primary sealing methods, *i.e.*, compressive and rigid sealing, which are distinguished *via* the application of compressive load during the sealing process. Compressive sealing materials suitable for planar SOFCs include metal, mica-based, and ceramic-based compressive seals, each offering unique properties such as excellent deformability, high stability, and superior high-temperature resistance. 1) Metal Compressive Seals: Silver (Ag) is the most widely used metal compressive sealing material due to its outstanding ductility, chemical stability, and lower cost, compared to platinum and gold. However, Ag also has several drawbacks, including temperature sensitivity, low mechanical strength, and limited chemical stability under both oxidizing and reducing atmospheres, hindering its suitability for commercial SOFC applications. 2) Mica-based Compressive Seals: Mica-based compressive sealing materials feature a distinctive layered structure, with adjacent layers held together by weak K^+ interactions. This unique arrangement enables an interlayer sliding under compressive stress, enhancing their adaptability as sealing materials. The main gas leakage pathways in mica-based compressive sealing materials occur through the mica itself and the contact interfaces between mica and adjacent components. These leakage pathways can be mitigated *via* introducing an intermediate layer or infiltrating with wetting materials. Thermiculite® 866 is one of the most commercially advanced mica-based compressive sealing materials. It is based upon the mineral vermiculite and contains no organic binder or any other organic component. Thermiculite® 866 is soft and highly conformable, allowing for both macro- and micro-sealing to be readily achieved. In addition, it also maintains its sealing properties without relaxation or creep, even under high-temperature conditions. 3) Ceramic-based Compressive Seals: Ceramic-based materials with a great thermal and chemical stability are challenging to use directly as compressive sealing materials for SOFCs, considering their ductility, thermal expansion coefficient (TEC), and chemical compatibility. However, it is feasible to modify the morphology, optimize the manufacturing process or incorporate metallic components to improve their deformability, making them suitable for seals. In summary, the development and optimization of compressive sealing materials are crucial for enhancing the performance and durability of planar SOFCs. Each type of sealing material presents distinct advantages and challenges, necessitating ongoing research to address these issues and improve SOFC technology.

Rigid sealing materials generally provide a superior gas tightness, compared to compressive seals, making them a focal point in the development of planar solid oxide fuel cells (SOFCs). These rigid seals primarily encompass glass, glass-ceramic, and metal brazing techniques. 1) Glass and Glass-ceramic Seals: Glass and glass-ceramic materials are among the most commonly used sealing materials in planar SOFCs. Adjusting the phase composition or controlling the crystallization process of these materials allows for tailoring their TEC, effectively minimizing thermal expansion mismatches with adjacent cell components. However, solely designing the composition of glass sealants to meet comprehensive performance requirements, such as glass transition temperature (T_g), softening temperature (T_s), TEC, thermal stability, and mechanical strength, poses some challenges. Incorporating ceramics, mica, or glass fibers into glass sealants can significantly enhance their overall properties. A research indicates that glasses and particularly glass-ceramics are ideal sealant candidates due to their properties, including thermal expansion, can be tailored to be compatible with other fuel cell materials. 2) Metal Brazing: Brazing is a high-temperature joining technique wherein a molten metal filler material fills the gap between metal and ceramic components, interacting with the substrates and solidifying upon cooling to form a robust, hermetic joint. Brazing techniques are primarily categorized into active metal brazing (AMB) and air reaction brazing (RAB). AMB is typically conducted under vacuum or a protective gas atmosphere, leading to higher production costs, compared to RAB. The Ag-CuO system as one of the most preferred RAB materials faces several challenges, *i.e.*, high TEC, poor chemical stability, and low mechanical strength, significantly hindering its long-term stability in SOFC applications. In summary, while rigid sealing materials offer superior gas tightness essential for the efficient operation of planar SOFCs, some challenges remain in optimizing their properties to ensure long-term stability and compatibility with other cell components. Ongoing research and development efforts focus on addressing these challenges to enhance the performance and durability of SOFC systems.

Solid oxide fuel cells (SOFCs) hold a significant promise for efficient energy conversion, however, some challenges associated

with sealing materials impede their widespread commercialization. Two primary causes of sealing failure are identified:

1) Thermal Expansion Mismatch: Differences in the thermal expansion coefficients (TEC) between sealing materials and adjacent SOFC components can induce thermal stresses at high operating temperatures. These stresses may lead to the formation of pores and cracks, compromising the mechanical integrity of the seal and resulting in gas leakage.

2) Decomposition and Interfacial Reactions: Exposure to high temperatures and environments with both oxidizing and reducing conditions can cause decomposition of sealing materials. In addition, chemical reactions at the interfaces between seals and SOFC components can also occur, ultimately leading to a sealing failure.

Addressing these issues is crucial for the commercial application of SOFCs. Future research should focus on:

1) Enhancing high-temperature stability and chemical compatibility: Developing materials that remain stable and chemically inert under SOFC operating conditions.

2) Improving TEC matching: Tailoring the TEC of sealing materials to closely align with those of adjacent components to minimize thermal stresses.

3) Enhancing resistance to chemical corrosion and oxidation: Creating seals that can withstand corrosive environments and resist oxidation over prolonged periods.

4) Optimizing glass-ceramic formulations: Adjusting compositions to reduce crystallization tendencies, thereby improving mechanical properties and durability.

5) Developing self-healing materials: Innovating materials capable of autonomously repairing minor damages, extending the operational lifespan of seals.

6) Advancing cost-effective solutions: Streamlining manufacturing processes to reduce costs without compromising quality.

7) Promoting environmentally friendly technologies: Ensuring that new sealing materials and processes with a minimal environmental impact, aligning with sustainable development goals.

Summary and prospects Advancements in sealing materials are pivotal for the progression of solid oxide fuel cell (SOFC) technology. These materials must maintain a long-term stability under extreme operating conditions, *i.e.*, high temperatures, elevated pressures, and chemically aggressive environments. In addition, they also require excellent thermal expansion compatibility and gas impermeability to ensure the structural integrity and operational longevity of SOFC stacks. Future developments in SOFC sealing materials should focus on glass-ceramic composites, offering superior chemical stability, tailored thermal expansion behavior, and robust mechanical properties at elevated temperatures. These characteristics make them well-suited for ensuring the long-term stability of SOFC systems. The microstructure of these composites can be engineered to enhance gas tightness, self-healing capabilities, and overall durability *via* optimizing the composition of glass and ceramic phases, as well as refining heat treatment processes. The development of high-performance glass-ceramic composite sealing materials will address the critical challenges associated with the existing SOFC sealing technologies, providing some essential solutions for the commercialization and large-scale deployment of SOFC systems. Advancements in this field will facilitate a widespread adoption of clean energy technologies, contributing to the global transition toward a low-carbon economy and sustainable energy infrastructure.

Keywords solid oxide fuel cell; sealing material; compressive sealing; rigid sealing