

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B32B 17/06 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580040626.4

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101072676A

[22] 申请日 2005.10.13

[21] 申请号 200580040626.4

[30] 优先权

[32] 2004.10.15 [33] US [31] 10/966,614

[86] 国际申请 PCT/US2005/036927 2005.10.13

[87] 国际公布 WO2006/044593 英 2006.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.28

[71] 申请人 密苏里大学董事会

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 R·K·布劳 S·T·多斯赖斯  
G·本森

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 任宗华

权利要求书 7 页 说明书 10 页 附图 2 页

## [54] 发明名称

玻璃和玻璃-陶瓷密封剂组合物

## [57] 摘要

用作密封剂或者另外结合到燃料电池组件的玻璃组合物，包括约 40mol% - 约 60mol% 的 RO；约 2mol% - 约 10mol% 的  $M_2O_3$ ；约 35mol% - 约 45mol% 的  $SiO_2$ ；其中 R 选自锌、镓、钙、镁及其组合；M 选自铝、硼、镧、铁及其组合。玻璃包括至少约 5mol% 的氧化锌。热处理后，玻璃至少部分结晶以形成至少一种碱土-锌焦硅酸盐晶相。

1. 玻璃陶瓷材料密封的器件，包括以下组合：

第一衬底；和

结合到第一衬底的密封剂层；

其中密封剂层包括至少三种结合在一起的金属氧化物  
 $RO-M_2O_3-SiO_2$ ；

其中 R 选自锌、锶、钙、镁及其组合；

其中 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合；

其中 RO 以约 45mol % - 约 55mol % 的量存在；

其中  $M_2O_3$  以约 5mol % - 约 10mol % 的量存在；

其中  $SiO_2$  以约 40mol % 的量存在；和

其中 RO 包括以至少约 5mol % 量存在的 ZnO。

2. 权利要求 1 的器件，其中  $M_2O_3$  包括以约 2mol % - 约 5mol % 的量存在的  $Al_2O_3$ 。

3. 权利要求 1 的器件，其中密封剂层包括至少 25mol % 的 ZnO。

4. 权利要求 1 的器件，其中密封剂层包括至少 20mol % 的 MgO。

5. 权利要求 1 的器件，其中第一衬底为基本上氧化钇稳定的氧化锆电解质。

6. 权利要求 1 的器件，其中第一衬底为固体氧化物燃料电池组分。

7. 权利要求 1 的器件，其中第一衬底和密封剂层具有基本上相似的热膨胀系数。

8. 权利要求 1 的器件，其中密封剂层是基本上无定形的。
9. 权利要求 1 的器件，其中密封剂层是基本上结晶的。
10. 权利要求 1 的器件，进一步包括结合到密封剂层上的第二衬底。
11. 玻璃陶瓷材料密封的器件，包括以下组合：  
衬底；和  
结合到衬底的密封剂层；  
其中密封剂层具有组成  $X[(RO) \cdot (M_2O_3) \cdot (SiO_2)]Y(QO_2)$ ；  
其中  $0.95 \leq X \leq 1.0$ ；  
其中  $0 \leq Y \leq 0.05$ ；  
其中 Q 选自钛、锆及其组合；  
其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合；  
其中 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合；  
其中 RO 以约 50mol % 的量存在；  
其中  $M_2O_3$  以约 5mol % 的量存在；  
其中  $SiO_2$  以约 45mol % 的量存在；和  
其中 R 含有至少约 5mol % 量的锌。
12. 权利要求 11 的器件，其中  $Al_2O_3$  以少于约 3mol % 的量存在。
13. 至少两个固体氧化物燃料电池部件之间的连接体，包括：  
至少三种结合在一起的金属氧化物 RO、 $M_2O_3$  和  $SiO_2$ ；  
其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合；  
其中 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合；  
其中连接体基本上与至少两个固体陶瓷部件的热膨胀系数匹配；  
其中 RO 以约 40mol % - 约 60mol % 的量存在；

其中  $M_2O_3$  以约 2mol % - 约 10mol % 的量存在;  
其中  $SiO_2$  以约 35mol % - 约 45mol % 的量存在; 并且  
其中  $ZnO$  以至少约 5mol % 的量存在。

14. 权利要求 13 的连接体, 其为密封。

15. 权利要求 13 的连接体, 其中在 25 - 700℃ 测量的热膨胀系数为约  $80(10^{-7})/^{\circ}C$  - 约  $120(10^{-7})/^{\circ}C$ 。

16. 权利要求 13 的连接体, 进一步包括至少一种其它的金属氧化物。

17. 权利要求 16 的连接体, 其中至少一种其它的金属氧化物选自  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  及其组合。

18. 权利要求 13 的连接体, 其中至少两个固体氧化物燃料电池部件为固体氧化物燃料电池中的氧离子导体和互连。

19. 连接至少两个固体陶瓷部件的方法, 包括以下步骤:

(a) 提供  $RO$ 、 $M_2O_3$  和  $SiO_2$  的混合物, 其基本上与至少两个固体陶瓷部件的热膨胀系数匹配, 其中  $R$  选自锶、钙、镁、锌及其组合, 和  $M$  选自铝、硼、镧、铁及其组合;

(b) 将混合物放置在至少两个陶瓷部件的界面作为预组件;

(c) 将预组件加热到足以使混合物流入所述界面的温度作为组件;

和

(d) 冷却组件并将所述混合物固化, 由此连接至少两个陶瓷部件, 其中  $ZnO$  以至少约 5mol % 的量存在;

其中  $RO$  以约 40mol % - 约 60mol % 的量存在;

其中  $M_2O_3$  以约 2mol % - 约 10mol % 的量存在; 和

其中  $\text{SiO}_2$  以约 35mol% - 约 45mol% 的量存在。

20. 权利要求 19 的方法，其中连接为密封。

21. 权利要求 19 的方法，其中在 25 - 700℃ 测量的热膨胀系数为约  $80(10^{-7})/^\circ\text{C}$  - 约  $120(10^{-7})/^\circ\text{C}$ 。

22. 权利要求 19 的方法，进一步包括至少一种其它的金属氧化物。

23. 权利要求 22 的方法，其中至少一种其它的金属氧化物选自  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及其组合。

24. 权利要求 19 的方法，其中至少两个陶瓷部件为固体氧化物燃料电池的部件

25. 权利要求 19 的方法，其中至少两个陶瓷部件中的一个为氧化钪稳定的氧化锆电解质。

26. 权利要求 19 的方法，进一步包括以下步骤：  
(e) 至少部分结晶化界面层。

27. 权利要求 26 的方法，其中在步骤 (e) 期间形成至少一种碱土-锌焦硅酸盐晶相形式。

28. 将一个陶瓷片连接到第二陶瓷片上的方法，包括以下步骤：

(a) 提供组成为  $\text{RO}$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的玻璃粉末，其基本上与至少两个固体陶瓷部件的热膨胀系数匹配，

其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合，和

其中 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合；

其中 R0 以约 40mol % - 约 60mol % 的量存在;

其中 ZnO 以至少约 5mol % 的量存在;

其中  $M_2O_3$  以约 2mol % - 约 10mol % 的量存在; 并且

其中所述  $SiO_2$  以约 35mol % - 约 45mol % 的量存在;

(b) 将玻璃粉末放置在陶瓷片和第二第二片的界面作为预组件;

(c) 将预组件加热到足以使玻璃粉末软化并流入所述界面的温度形成界面层; 和

(d) 冷却并固化所述界面层, 由此连接陶瓷片和第二片。

29. 权利要求 28 的方法, 进一步包括以下步骤:

(e) 至少部分结晶化界面层。

30. 权利要求 28 的方法, 进一步包括至少一种其它的金属氧化物。

31. 权利要求 30 的方法, 其中所述至少一种其它的金属氧化物选自  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  及其组合。

32. 权利要求 30 的方法, 其中陶瓷片和第二片的一个是固体氧化物燃料电池的部件。

33. 玻璃组合物, 包括:

约 45mol % - 约 55mol % 的 R0;

约 5mol % - 约 10mol % 的  $M_2O_3$ ; 和

约 40mol % - 约 45mol % 的  $SiO_2$ ;

其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合;

其中 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合; 和

其中 ZnO 以至少约 5mol % 的量存在。

34. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 25mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 25mol % 的  $\text{ZnO}$ ;  
约 10mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 和  
约 40mol % 的  $\text{SiO}_2$ 。

35. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 27.5mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 27.5mol % 的  $\text{ZnO}$ ;  
约 5mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 和  
约 40mol % 的  $\text{SiO}_2$ 。

36. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 25mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 25mol % 的  $\text{ZnO}$ ;  
约 5mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
约 5mol % 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 和  
约 40mol % 的  $\text{SiO}_2$ 。

37. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 26mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 26mol % 的  $\text{ZnO}$ ;  
约 2mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
约 2mol % 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 和  
约 44mol % 的  $\text{SiO}_2$ 。

38. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 26mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 13mol % 的  $\text{CaO}$ ;  
约 13mol % 的  $\text{ZnO}$ ;

约 2mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
约 2mol % 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  
约 42mol % 的  $\text{SiO}_2$ ; 和  
约 2mol % 的  $\text{TiO}_2$ 。

39. 权利要求 33 的组合物, 进一步包括:

约 18.5mol % 的  $\text{SrO}$ ;  
约 19.2mol % 的  $\text{CaO}$ ;  
约 13.2mol % 的  $\text{ZnO}$ ;  
约 1.9mol % 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  
约 2.9mol % 的  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;  
约 42.2mol % 的  $\text{SiO}_2$ ; 和  
约 2mol % 的  $\text{TiO}_2$ 。



## 玻璃和玻璃-陶瓷密封剂组合物

### 发明技术领域

本发明一般地涉及玻璃陶瓷领域，并且更具体而言涉及用于固体氧化物燃料电池的玻璃陶瓷密封剂材料以及其制备方法。

### 发明背景

发现陶瓷材料提高燃料电池的使用效率。虽然其对高温和化学腐蚀环境的固有耐性最适于这些应用，但是仍然存在连接和/或密封各个陶瓷元件或连接陶瓷和金属组分的问题。在固体氧化物燃料电池的情况下，陶瓷电解质用于在高温下分离氧气和转移电荷。然而，这些电解质通常必须密封以防止燃料气体和氧化气体在电解质的任一端混合。该密封不仅应当不透气，还常常用于将燃料电池组分结合在一起。因此，该密封必须适于化学和热极端环境，并且还必须具有与电解质匹配的热膨胀特性。

当前，固体氧化物电解质选自基于一些碱性组分的方案。最通常选择的碱性电解质材料为氧化钇稳定的氧化锆、氧化铈、氧化铋和镓酸镧。根据其中含有的掺杂物的种类和浓度，这些材料的热膨胀系数(CTE)为约  $100 \times 10^{-7}$  - 约  $150 \times 10^{-7}$ 。根据燃料电池的种类和结构，燃料电池通常在约  $700^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度操作。因此，密封剂组合物具有类似于密封剂所施加的电解质(或其它燃料电池组分)的热膨胀特性，由此气密密封保持在环境温度到极限制造温度和/或所得燃料电池的工作温度。此外重要的是在涂布基材和密封剂之间没有不希望和有害的化学作用。此外，密封剂组合物还必须在高度化学还原环境中在延长时间周期内(亦即燃料电池的所需使用寿命，通常约 10000 小时)在燃料电池的预期工作温度(即  $700 - 1000^\circ\text{C}$ )保持稳定。

已经尝试了各种固体氧化物燃料电池密封剂组合物并且已经获得了不同程度的成功。已经尝试了二氧化硅、硼和磷酸盐基玻璃和玻璃-

陶瓷。磷酸盐玻璃易于挥发磷酸盐，其与燃料电池阳极反应以形成磷酸化镍和磷酸氧锆。并且磷酸盐玻璃易于结晶以形成偏磷酸盐和/或焦磷酸盐，其在燃料电池工作温度在潮湿的燃料气体中不是非常稳定。

主要是硼硅玻璃/玻璃陶瓷具有在高温下与湿润的富氢气体反应以形成气体物质  $B_2(OH)_2$  和  $B_2(OH)_3$  的问题。因此，高硼密封剂倾向于在湿润的富氢环境(燃料电池操作中常见)下最终将会腐蚀。

二氧化硅基玻璃和玻璃-陶瓷作为燃料电池密封剂材料更好，然而仍然存在缺点。虽然二氧化硅基玻璃材料通常在燃料电池操作环境下更加稳定，高-硅含量的玻璃与燃料电池电解质的热膨胀系数并不十分匹配，并且密封的组件随着温度周期变化而快速分解。许多硅酸盐基玻璃含有 BaO 组分以得到所需 CTE 的玻璃。BaO 参与与含铬互连材料，其通常发现于固体氧化物燃料电池器件，的有害界面反应，产生损害密封和/或连接机械完整性的产物。

在燃料电池操作温度下，大多数玻璃将在较快速度下结晶。因此重要的是，不仅仅玻璃而且最终形成的结晶材料的热膨胀系数都要与固体氧化物燃料电池电解质匹配。一旦玻璃完全结晶，所得晶体材料通常非常稳定。此外，结晶玻璃在工作温度下通常表现出升高的机械强度，转变以改善密封/连接可靠性。

由于世界对传统烃类燃料需求的增加以及其供给的降低，燃料电池技术变得越来越重要。由于燃料电池的需求增加，同样增加了对具有合适的热、化学和机械性能的密封剂材料的需求。仍然需要可在高达约  $1000^{\circ}\text{C}$  的温度操作具有  $80 \times 10^{-7} - 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  热膨胀并且没有与燃料电池组分有害化学作用的密封剂组合物。本发明基于这种需求。

#### 发明概述

本发明涉及用于密封和连接固体氧化物燃料电池器件组分的玻璃组合物。所述玻璃组合物包括约 45mol% - 约 55mol% 的  $RO$ ；约 5mol% - 约 10mol% 的  $M_2O_3$ ；和约 40mol% - 约 45mol% 的  $SiO_2$ ，其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合，M 选自铝、硼、铁及其组合。ZnO 通常以约 5mol% 的量存在。

本发明的目的是提供改善的玻璃状燃料电池密封剂组合物。本发明的相关目的和优点将通过以下说明而显而易见。

#### 附图简述

图 1 为固体电解质、玻璃和基本上类似于玻璃陶瓷材料的结晶相的热膨胀系数/温度(°C)曲线图。

图 2 为本发明一个实施方案(陶瓷片和金属衬底之间玻璃状密封)的显微照片。

#### 优选实施方案描述

为了加强对本发明原理的理解并且表现其当前了解的最佳操作模式,将参考附图中所述的实施方案并使用特定的语言。然而应当理解的是没有限制由此指定的本发明范围,并且本发明相关的普通技术人员能够遇见对说明书装置的这种改变和进一步改进,以及本发明所述原理的其它应用。

通过氧离子扩散通过氧电解质例如钇稳定的二氧化锆(YSZ),固体氧化物燃料电池(SOFC)将通过燃烧简单的燃料释放的化学能转化为电能。为了达到最佳的操作效率,SOFC 在高温(通常超过 700°C)操作。为了防止燃料与氧化剂气体在电池组外混合并且为了防止电池组内燃料和氧化剂的泄漏,SOFC 的操作通常需要气密密封。该密封此外用来电分离电池的组分。SOFC 气密密封的需要非常严格。密封在燃料电池的高温操作和化学腐蚀性环境条件下在很长时间周期内基本上保持结构稳定。密封还应当与其它燃料电池材料化学匹配。并且当其热循环时,密封不应促进燃料电池上明显压力的产生。通常,所需密封剂材料具有基本上与燃料电池组分的 CTE(例如 YSZ 电解质,约  $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )相匹配的热膨胀系数(CTE)。最后,密封应当润湿并且结合到待密封的电池组分上,并且在低于其它电池组分最低操作温度的温度下密封。

基于碱土铝硅酸盐的玻璃组合物已经建议用于 SOFC 密封。这些材料对 SOFC 中使用的多种材料具有产生刚性气密密封的必要热性质;然而问题在于与燃料电池材料的长期、高温相容性,特别是对于含有氧

化钡的玻璃组分,通常加入以提高密封剂 CTE 与待密封的 SOFC 组分的 CTE 的匹配度。

本发明涉及 SOFC 密封玻璃的新组合物,其与早期用于这些应用的玻璃组合物相比产生更好的化学和热稳定性。本发明玻璃为不含氧化钡的碱土-锌硅酸盐,使用选自不同氧化物的添加剂改性,所述氧化物包括  $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  和  $TiO_2$ , 以得到所需化学和热性能的组合。表 1 列出本发明多种例示性玻璃组合物的摩尔组成, 并且表 2 列出本发明例示性玻璃组合物的热性质。

表 1

玻璃 编号	组成 (mol %)											
	SrO	CaO	ZnO	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$GeO_2$	BaO	$TiO_2$	$ZrO_2$	$Cr_2O_3$	$La_2O_3$
6	25.0	—	25.0	—	10.0	40.0	—	—	—	—	—	—
7	27.5	—	27.5	—	5.0	40.0	—	—	—	—	—	—
16	20.0	20.0	10.0	2.0	3.0	45.0	—	—	—	—	—	—
18	19.6	19.6	9.8	2.0	2.9	44.1	—	—	2.0	—	—	—
19	19.2	19.2	9.6	1.9	2.9	43.2	—	—	4.0	—	—	—
20	16.7	16.7	16.7	2.0	3.0	45.0	—	—	—	—	—	—
21	16.4	16.4	16.4	2.0	2.9	44.1	—	—	2.0	—	—	—
22	16.5	16.5	16.5	2.0	3.0	44.6	—	—	1.0	—	—	—
23	27.5	—	27.5	2.0	3.0	40.0	—	—	—	—	—	—
24	25.0	13.5	13.5	5.0	3.0	40.0	—	—	—	—	—	—
25	24.5	13.2	13.2	4.9	2.9	39.2	—	—	2.0	—	—	—
26	24.3	13.1	13.1	4.9	2.9	38.8	—	—	3.0	—	—	—
27	18.5	19.2	13.2	1.9	2.9	42.2	—	—	2.0	—	—	—
28	18.5	19.2	13.2	1.9	2.9	38.2	4.0	—	2.0	—	—	—
29	20.0	20.0	10.0	2.0	3.0	43.0	2.0	—	—	—	—	—
30	19.6	19.6	9.8	2.0	2.9	42.1	2.0	—	2.0	—	—	—
33	18.5	19.2	13.2	1.9	2.9	42.2	—	—	—	—	2.0	—
37	—	26.0	26.0	4.0	2.0	42.0	—	—	—	—	—	—

38	26.0	-	26.0	4.0	2.0	42.0	-	-	-	-	-	-
39	26.0	-	26.0	7.0	2.0	39.0	-	-	-	-	-	-
40	26.0	13.0	13.0	4.0	2.0	42.0	-	-	-	-	-	-
41	26.0	-	26.0	2.0	2.0	44.0	-	-	-	-	-	-
42	26.0	13.0	13.0	2.0	2.0	42.0	-	-	2.0	-	-	-
43	18.5	19.2	13.2	1.9	-	42.2	-	-	2.0	-	-	2.9

表 2

玻璃 编号	性质				
	玻璃转化温度 (℃)	软化温度 (℃)	结晶温度 (℃)	热膨胀 (玻璃, 100-600℃) ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	热膨胀 (晶体, RT-700°) ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )
6	716	775	898	79	70
7	696	775	815/920	82	82
16	720	751	929	100	104
18	720	755	920-940	102	120-115
19	720	755	908	100	102
20	700	730	922	86	90
21	695	732	845	86	88
22	700	736	911	90	82
23	690	723	818-897	89	91-78
24	681	704	864	93	95
25	682	717	862	93	94
27	700	730	904	95	105
26	688	719	790-881	97	97
28	456-705	735	820-904	95	-
29	713	704	911	92	100
30	715	746	890	91	95
31	698	733	808-895	93	85

33	714	749	914	93	96
37	649	738	865-961	68	75
38	660	744	910	84	55
39	649	727	865	92	72
40	715	744	871	94	104
41	682	765	913	79	74
42	702	720	875	100	100
43	718	738	888	108	108

本发明玻璃组合物通常具有比其它研制用于 SOFC 密封应用的玻璃更低的二氧化硅和氧化铝含量，并且不含有氧化钡。例如，某些现有技术的玻璃通常具有 >50mol % 的  $\text{SiO}_2$ ，>10mol % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，和 >30mol % 的  $\text{BaO}$ 。

在本发明玻璃中，加入至少 5mol % 氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ) 以改性新玻璃的粘度并降低密封温度 (通常小于约  $900^\circ\text{C}$ ，并且更通常小于约  $850^\circ\text{C}$ )。由于某些 SOFC 使用了不能暴露于超过约  $900^\circ\text{C}$  甚至更低温度的材料，密封温度的降低是所需的。本发明玻璃组合物中减少的二氧化硅和氧化铝含量促进了碱土-锌焦硅酸盐晶相的生成，其促进了由本发明玻璃/玻璃-陶瓷组合物制成的密封和连接体的所需热和化学性质。

本发明玻璃在密封温度结晶以形成具有密封地或连接地结合到多种普通 SOFC 材料并在重复的 SOFC 热循环期间和在 SOFC 热和化学操作条件下 (即在超过约  $700^\circ\text{C}$  的温度和高碱性/还原条件下) 保持稳定所需范围 ( $100 - 120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ) CTE 的玻璃-陶瓷。例如，图 1 表示玻璃 #27 在结晶前后的 CTE 曲线以及 YSZ (典型的 SOFC 电解质材料) 的 CTE 曲线。密封玻璃和 YSZ 的 CTE 的高度匹配是非常希望的，因为其确保最小化机械压力，所述机械压力否则当 SOFC 在室温和操作温度循环时将增大。图 1 还表明 G#27 玻璃-陶瓷 14 天等温热处理后的 CTE 曲线，在此期间已经存在了玻璃的结晶。结晶玻璃的 CTE 没有可观测到的改变，表明由这些材料制成的 SOFC 密封的热-机械性质不会随着运行时间而

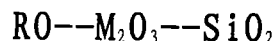
变化。

本发明玻璃组合物湿润并且结合到用于燃料电池互连的 SOFC 组分材料如 YSZ 和 Fe/Cr 合金。这些在图 2 中说明, 图 2 是由 #25 玻璃粉末的糊剂制成的在 850℃ 密封在 YSZ 和 Fe/Cr 合金衬底之间的密封的扫描电子显微照片。在密封或随后模拟 SOFC 运行条件的等温热处理后 (例如 750℃/28 天) 没有观察到有害截面反应产物的形成。本发明玻璃/玻璃-陶瓷组合物在高温下与 Fe/Cr 互连材料的相容性特别优于通常用于 SOFC 的已知密封玻璃组合物, 特别是含有 BaO 的那些。

本发明的一个实施方案包括在至少两个固体氧化物燃料电池部件之间的连接体。所述连接体具有至少三种结合在一起金属氧化物 RO、 $M_2O_3$  和  $SiO_2$ , 其中 R 选自锌、锶、钙、镁、铍及其组合。组合物包括至少 5mol% 的 ZnO。M 选自铝、硼、镧和铁。连接体基本上与至少两个固体陶瓷部件的热膨胀系数匹配。在从环境温度 (约 25℃) 到约 700℃ 测定时, 连接体的热膨胀系数为  $80 - 150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 更典型为约  $100 - 120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

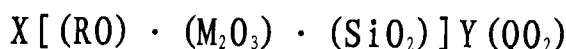
玻璃中相对较低的二氧化硅和氧化铝含量和氧化铍的加入使得玻璃特征在于低的软化温度并在约 850℃ 以上具有低的粘度, 并且在约 800℃ 以下结晶后具有显著更高的粘度。希望燃料电池密封剂玻璃具有相对较低的粘度 (通常在约 900℃ 以上, 更通常在约 850℃ 以上), 粘度充分低以使得玻璃可以容易地流到电解质或其它燃料电池组分衬底上。还希望燃料电池密封剂玻璃在燃料电池操作温度 (约 700℃ - 800℃) 具有相对较高的粘度, 以使得密封不容易变薄或损伤和/或加入密封剂的任何燃料电池连接体不会变弱。虽然 boria (氧化硼或  $B_2O_3$ ) 的加入将也会促进密封剂玻璃组合物的所需粘度特性, boria 已知是高度挥发性的并且即便是在中等浓度存在时也会在潮湿氢环境下与燃料电池材料反应。因此需要将 boria 的浓度保持在约 5mol% 以下, 更希望将 boria 的浓度保持在约 3mol% 以下。

用于形成密封材料的玻璃前体通常具有可以表示如下的组成:



其中 R0 典型地以约 40mol% - 约 60mol%，更典型地以约 45mol% - 约 55mol% 的量存在，并且还更典型地 R0 以约 50mol% 的量存在； $M_2O_3$  典型地以约 2mol% - 约 10mol%，和更典型地以约 2mol% - 约 5mol% 的量存在；和  $SiO_2$  典型地以约 35mol% - 约 45mol%，和更典型地以约 40mol% 的量存在。

玻璃-陶瓷组合物还可另外含有至少一种其它的金属氧化物，包括但不限于氧化钛、氧化锆及其组合，以改性玻璃相或最终结晶密封的性质。这种组合物可表示为



其中 X 典型地为约 0.95 - 约 1.0，并且 Y 典型地为约 0 - 约 0.05。Q 典型地选自钛、锆及其组合。如上所述，R 选自锶、钙、镁、锌及其组合，并且 M 选自铝、硼、镧、铁及其组合。使人感兴趣的性质包括但不限于湿润、玻璃转化温度 ( $T_g$ )、玻璃软化温度 ( $T_s$ )、热膨胀系数、化学和热稳定性及其组合。

玻璃和结晶玻璃-陶瓷的热膨胀系数典型地为约  $80 - 150 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ，对于使人感兴趣的普通燃料电池组分，玻璃-陶瓷和结晶玻璃-陶瓷的热膨胀系数更典型地为约  $100 - 120 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。玻璃的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 和软化温度 ( $T_s$ ) 典型地为约  $650 - 800^{\circ}C$ 。基本上相同的热膨胀系数此处定义为密封材料的 CTE 在密封的材料约 20% 以内，优选约 10% 以内，更优选约 5% 以内。

根据本发明，连接第一固体陶瓷部件片到第二 (典型地为陶瓷或金属) 片的方法通常包括以下步骤：

(a) 提供组成为  $R_0$ 、 $M_2O_3$  和  $SiO_2$  的粉末化玻璃，其基本上与第一和第二片的热膨胀系数匹配，其中 R 选自锶、钙、镁、锌及其组合，M 选自铝、硼、铁及其组合；

(b) 将粉末化玻璃放置在第一和第二组件的界面作为预组件；

(c) 将预组件加热到足以使混合物流入所述界面的温度作为组件；

和

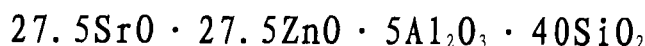
(d) 冷却组件并将所述混合物固化，由此连接至少两个陶瓷部件。



如上所述, ZnO 典型地以至少约 5mol % 的量存在。RO 典型地以约 45mol % - 约 55mol % 的量存在,  $M_2O_3$  通常以约 5mol % - 约 10mol % 的量存在, 并且  $SiO_2$  通常以约 40mol % - 约 45mol % 的量存在。在 SOFC 的情况下, 第一陶瓷片典型地为 YSZ 电解质衬底, 并且第二片典型地为 Fe/Cr 金属互连。

#### 实施例 1

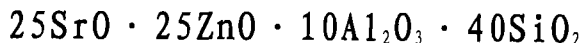
玻璃组合物具有 27.5mol % 氧化锶、27.5mol % 氧化锌、5mol % 三氧化二铝和 40mol % 二氧化硅。化学式如下式所示:



由此组合物得到的玻璃测量具有 696°C 的玻璃转化温度  $T_g$ 、737°C 的膨胀测定软化点、815°C 的峰值结晶温度和  $82 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

#### 实施例 2

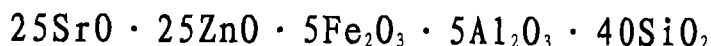
玻璃组合物具有 25mol % 氧化锶、25mol % 氧化锌、10mol % 三氧化二铝和 40mol % 二氧化硅。化学式如下式所示:



由此组合物得到的玻璃测量具有 716°C 的玻璃转化温度  $T_g$ 、775°C 的膨胀测定软化点、898°C 的峰值结晶温度和  $82 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

#### 实施例 3

玻璃组合物具有 25mol % 氧化锶、25mol % 氧化锌、5mol % 三氧化二铁、5mol % 三氧化二铝和 40mol % 二氧化硅。化学式如下式所示:

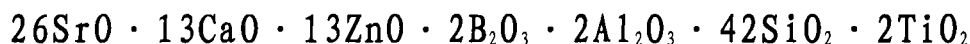


由此组合物得到的玻璃测量具有 716°C 的玻璃转化温度  $T_g$ 、775°C 的膨胀测定软化点、898°C 的峰值结晶温度和  $82 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

#### 实施例 4

玻璃组合物具有 26mol % 氧化锶、13mol % 氧化钙、13mol % 氧化锌、2mol % 三氧化二硼、2mol % 三氧化二铝和 42mol % 二氧化硅。化

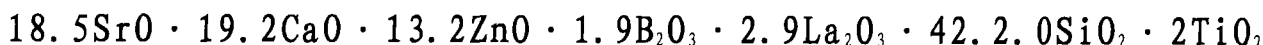
学式如下式所示:



由此组合物得到的玻璃测量具有 702℃ 的玻璃转化温度  $T_g$ 、720℃ 的膨胀测定软化点、875℃ 的峰值结晶温度和  $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

#### 实施例 5

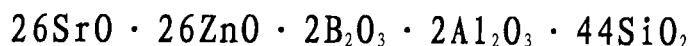
玻璃组合物具有 18.5mol % 氧化锶、19.2mol % 氧化钙、13.2mol % 氧化锌、1.9mol % 三氧化二硼、2.9mol % 三氧化二镧、42.2mol % 二氧化硅和 2mol % 二氧化钛。化学式如下式所示:



由此组合物得到的玻璃测量具有 718℃ 的玻璃转化温度  $T_g$ 、738℃ 的膨胀测定软化点、888℃ 的峰值结晶温度和  $108 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

#### 实施例 6

玻璃组合物具有 26mol % 氧化锶、13mol % 氧化钙、13mol % 氧化锌、2mol % 三氧化二硼、2mol % 三氧化二铝和 42mol % 二氧化硅和 2mol % 二氧化钛。化学式如下式所示:



由此组合物得到的玻璃测量具有 682℃ 的玻璃转化温度  $T_g$ 、765℃ 的膨胀测定软化点、913℃ 的峰值结晶温度和  $79 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  的 CTE。具有大约这些组成的玻璃将具有上述相同的性质。

虽然本发明已经在附图和前述说明中说明和详细公开, 其将被认为是说明目的而非限制。应当理解的是上述说明书中已经描述了实施方案的最佳方式和需要。应当理解的是本领域技术人员可以容易地对上述实施方案作出无限个非实质性改变和改进, 并且在当前说明书中描述所有这些实施方案的变化是不切实际的。因此, 应当理解的是所有这些改变和改善落入本发明需要保护的范围之内。

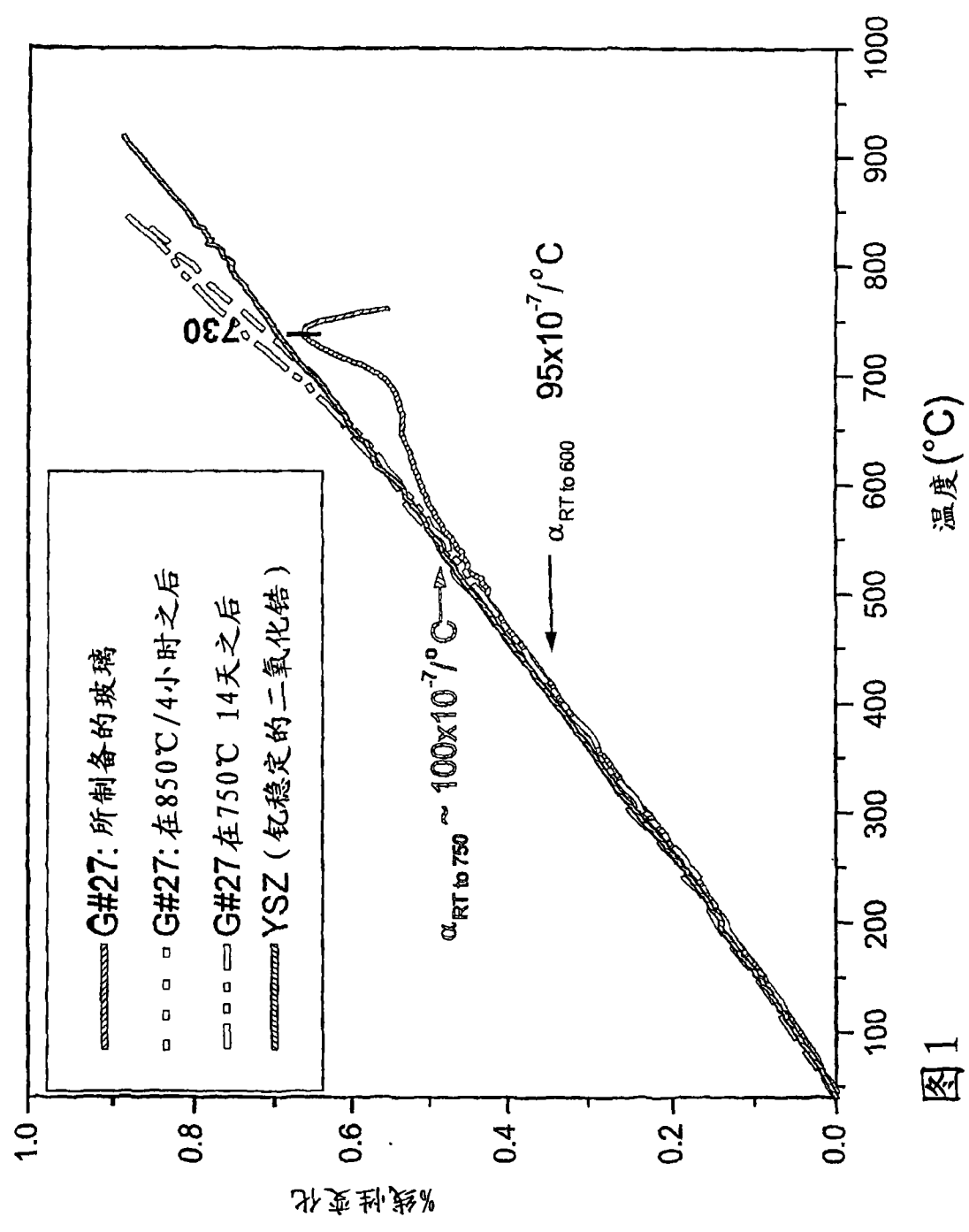


图1

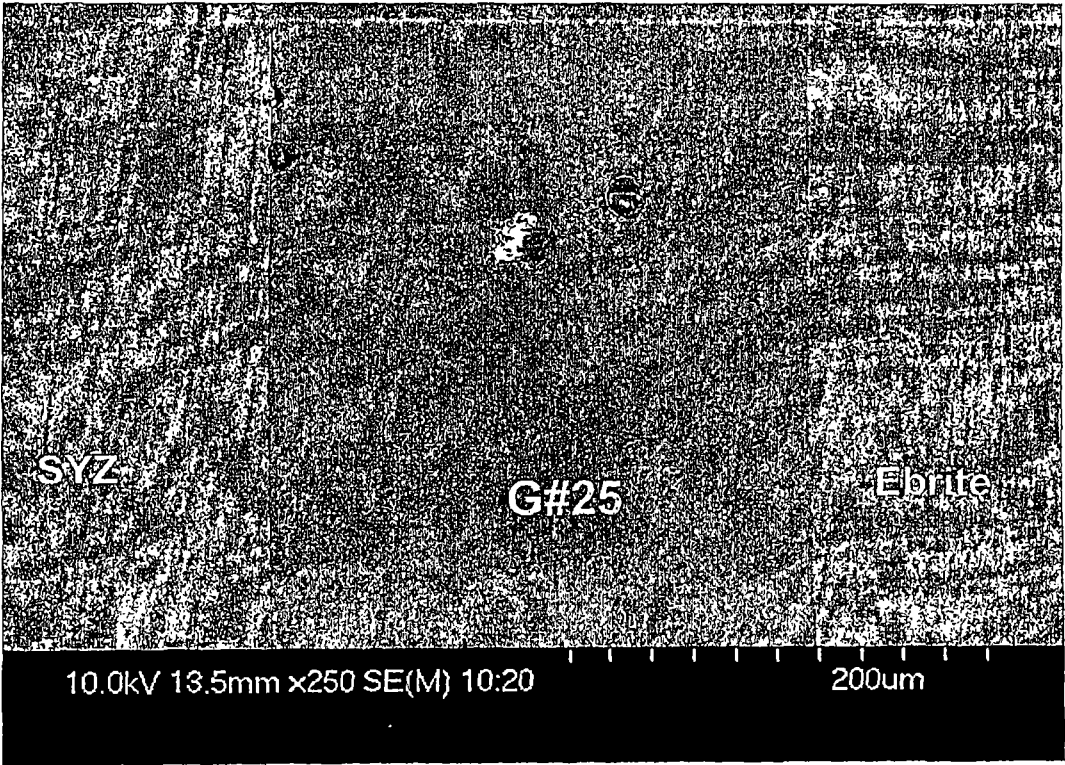


图 2