



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101682069 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200880016316. 2

C03C 3/064 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 04. 03

C03C 8/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C03C 10/00 (2006. 01)

60/923, 021 2007. 04. 12 US

C03C 14/00 (2006. 01)

C03C 29/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C04B 35/195 (2006. 01)

2009. 11. 16

F16J 15/12 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2008/004341 2008. 04. 03

WO 03/036739 A2, 2003. 05. 01, 说明书第 11 页倒数第 2 段、第 14 页第 1 段至第 16 页表 1.

(87) PCT申请的公布数据

WO 03/036739 A2, 2003. 05. 01, 说明书第 11 页倒数第 2 段、第 14 页第 1 段至第 16 页表 1.

W02008/127565 EN 2008. 10. 23

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

WO 01/09059 A1, 2001. 02. 08, 说明书第 1 页第 1-3 段、第 5 页第 1 段至第 7 页实施例 1、附图 1.

地址 美国纽约州

US 2003/0040420 A1, 2003. 02. 27, 说明书第 1、15-16、24 和 27 段.

(72) 发明人 L·A·兰伯森 R·M·莫伦纳

E·J·桑福德 Y·蒂博特

B·R·韦通

审查员 朱科

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 沙永生 周承泽

(51) Int. Cl.

H01M 8/12 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

C03B 27/012 (2006. 01)

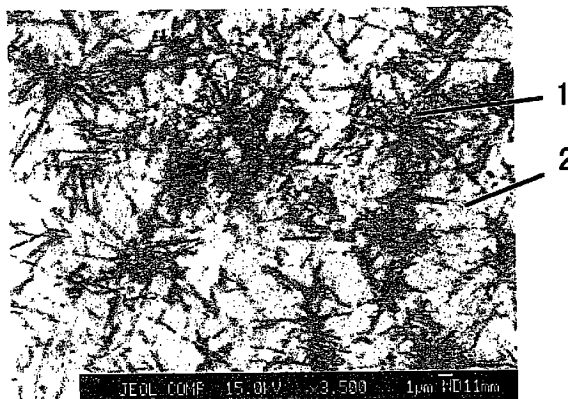
权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

密封材料、使用该材料的装置以及装置的制造方法

(57) 摘要

本发明根据一个实施方式, 涉及固体氧化物燃料电池装置, 该装置中加入了能够在 600-900°C 的温度范围下耐氢气渗透的密封体, 该密封体的 CTE 为  $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 包含以下组分的密封材料: (i) 80-100 重量% 的玻璃料, 所述玻璃料按照摩尔% 包含以下组分: MgO, 0-10% CaO, 0-30% BaO, 30-50% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-30% SiO<sub>2</sub>, 10-30%; 和 (ii) 0-20 重量% 填料。



1. 一种固体氧化物燃料电池装置,该装置包括:

在 600-900 °C 温度耐氢气渗透的密封体,该密封体的 CTE 在  $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  范围,其包括密封材料,该密封材料是玻璃和结晶相的混合物,且该密封材料包括:

(i) 80-100 重量 % 的玻璃料,所述玻璃料按照摩尔 % 包含以下组分:

MgO, 0-10%

CaO, 0-30%

BaO, 30-50%

$\text{B}_2\text{O}_3$ , 15-19%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-30%

$\text{SiO}_2$ , 10-30%; 和

(ii) 0-20 重量 % 填料。

2. 如权利要求 1 所述的固体氧化物燃料电池装置,其特征在于,所述的填料 (i) 选自稳定化的氧化锆、MgO、以及它们的混合物,和 / 或 (ii) 包含钙稳定化的氧化锆、氧化钇稳定化的氧化锆、以及它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的固体氧化物燃料电池装置,其特征在于,该装置还包括金属部件,该部件上有所述的密封材料,在密封体和所述金属部件之间的界面上没有亚铬酸钡界面相。

4. 一种制造燃料电池部件的方法,所述方法包括以下步骤:(i) 提供含铬的不锈钢部件;(ii) 提供陶瓷电解板;(iii) 将所述陶瓷电解板设置在紧靠含铬的不锈钢部件,玻璃料位于电解板和不锈钢部件之间,所述玻璃料按摩尔 % 计包含:MgO, 0-10%;CaO, 0-30%;BaO, 30-50%; $\text{B}_2\text{O}_3$ , 15-19%; $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-30%; $\text{SiO}_2$ , 10-30%;和 (iv) 烧制所述玻璃料,使得该玻璃料是玻璃和结晶相的混合物,因而使玻璃料粘附于所述不锈钢部件和所述陶瓷电解板。

5. 如权利要求 4 所述的制造燃料电池部件的方法,其特征在于,所述烧制步骤在非氧化气氛中进行。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,在非氧化气氛中将所述玻璃料烧制在所述不锈钢部件上,形成密封体,在该密封体和所述不锈钢部件之间的界面上没有亚铬酸钡界面相。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述燃料电池部件在氧化气氛中于至少 700 °C 进行老化,所述燃料电池部件在密封体和不锈钢部件之间的界面上没有亚铬酸钡界面相。

## 密封材料、使用该材料的装置以及装置的制造方法

### 背景技术

#### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及如碱土金属铝-硼硅酸盐玻璃料的玻璃密封料,使用该玻璃料的密封材料和装置。更具体地,这些玻璃料和密封材料适合作为在固体氧化物燃料电池(SOFC)中的密封玻璃料。

#### 背景技术

[0002] 在600-1000°C温度范围进行密封的玻璃料代表了一类中间材料,即,在用于对许多销售的玻璃产品进行低温密封的基于 $B_2O_3$ 或 $P_2O_5$ 的玻璃料与各种用于高温接合高级陶瓷、结构部件的硅酸盐之间的中间材料。

[0003] 低温玻璃料在低于600°C的温度下使用,用来密封如阴极射线管(CRT)、灯泡等的产品。高温玻璃料在高于1000°C的温度下使用,以制造可赋予高温的纤维增强的结构陶瓷的制品。

[0004] 在中间温度范围(600-1000°C)进行密封的一类材料是 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃料。另一种是 $Li_2O$ -改性的 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃料,设计的这种玻璃料可以在900-1000°C使用。在600-800°C进行密封的玻璃料对许多应用都是重要的,特别是用于固体氧化物燃料电池(SOFC)。

[0005] 此外,燃料电池装置中经受大的热循环和热梯度,这会在燃料电池的堆叠部件中诱发热应力。因此,要求所述密封体能够承受高温波动并具有与电解板和框架相适应的膨胀系数。如果密封体以不同于框架或电解板的热膨胀率发生膨胀,则密封体会发生碎裂,或引起电解板碎裂。在密封体或者在电解板上的缺陷都使得必须更换电解装置。

[0006] 因此,对用于固体氧化物燃料电池的替代玻璃料密封化合物的需求成为近年来大量研究的对象。

#### 发明内容

[0007] 本发明一个方面涉及固体氧化物燃料电池装置,该装置中加入了能够在600-900°C的温度范围下耐氢气渗透的密封体,该密封体的CTE为 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 至 $120 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ,包含以下组分的密封材料:

[0008] (i)80-100重量%的玻璃料,所述玻璃料按照摩尔%包含以下组分:

[0009]  $MgO$ , 0-10%

[0010]  $CaO$ , 0-30%

[0011]  $BaO$ , 30-50%

[0012]  $B_2O_3$ , 0-40%

[0013]  $Al_2O_3$ , 10-30%

[0014]  $SiO_2$ , 10-30%;和

[0015] (ii) 0-20 重量% 填料。较好地, 所述填料选自以下的至少一种: 至少部分稳定化的氧化锆, 和 / 或 MgO。

[0016] 根据另一个方面, 本发明涉及晶体材料, 该材料包含: 钡、铝、硼和硅的氧化物的化合物。根据一个实施方式, 这种晶体材料按摩尔基准包含约为化学计量范围的  $42-45\text{BaO}-18-23\text{B}_2\text{O}_3-22-27\text{Al}_2\text{O}_3-8-12\text{SiO}_2$ 。

[0017] 根据又一个方面, 本发明涉及制造燃料电池部件的方法, 该方法包括以下步骤: (i) 提供含铬的不锈钢部件; (ii) 提供陶瓷电解板; (iii) 将所述陶瓷电解板设置在紧靠含铬的不锈钢部件, 玻璃料位于电解板和不锈钢部件之间, 所述玻璃料按摩尔% 计包含: MgO, 0-10%; CaO, 0-30%; BaO, 30-50%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0-40%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-30%;  $\text{SiO}_2$ , 10-30%; 和 (iv) 烧制所述玻璃料, 因而使玻璃料粘附于所述不锈钢部件和所述陶瓷电解板。较好地, 所述烧制在非氧化气氛中进行。在一些实施方式中, 在密封体和不锈钢部件之间的边界上不存在亚铬酸钡界面相。

[0018] 在以下的详细描述中提出了本发明的附加特征和优点, 其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言根据所作描述即容易理解, 或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0019] 本发明的密封材料的一个优点是, 能在 (700-900°C) 温度范围密封燃料电池装置的部件, 该密封材料的 CTE 能与这些部件的 CTE 相适应。本发明的密封材料的另一个优点是产生的密封体能够耐受 SOFC 的环境。

[0020] 应理解, 前面的一般性描述和以下的详细描述都只是本发明的示例, 用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步的理解, 附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式, 并与描述一起用于解释本发明的构思和操作。

[0021] 附图简要说明

[0022] 图 1 是示例的固体氧化物燃料电池装置组合件的示意透视图。

[0023] 图 2 是图 1 所示的固体氧化物燃料电池装置组合件的一部分的分解透视图。

[0024] 图 3 是示例的燃料电池装置的透视图。

[0025] 图 4a-4c 是表 1 列出的三种示例组合物的 SEM 显微照片。

[0026] 图 5 是一种密封体实施方式在老化之前的 x- 射线衍射图。

[0027] 图 6 是图 5 的密封体老化之后的 x- 射线衍射图。

[0028] 图 7 是相应于图 6 的密封体的 SEM (扫描电子显微镜) 照片。

[0029] 图 8a 是经热处理的玻璃在老化之后合成产生新的晶相的 x- 射线衍射图。

[0030] 图 8b 是显示图 6 和 8a 的衍射图的重叠效果的 x- 射线衍射图。

[0031] 图 9a 和 9b 显示在由本发明的示例的密封组合物和方法制造的示例实施方式的密封体的玻璃料-金属界面上电子显微探针扫描图。

[0032] 优选实施方式的详细描述

[0033] 下面将详细参考本发明的优选实施方式, 这些实施方式的例子在附图中示出。只要有可能, 在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。图 1 示意地显示本发明的无机电解板的三个实施方式。在附图中燃料电池组合件一般由附图标记 10 表示。

[0034] 图 1 是典型的 SOFC 装置组合件 10 的透视图。图 2 图示说明燃料电池装置组合件

10 的一部分,该组合件包括堆叠的燃料电池装置 12。SOFC 装置组合件 10 包括交替的燃料电池装置 12,各装置由固体电解质层、阴极和阳极板组成。固体电解质一般是钇 (Y) 掺杂的  $ZrO_2$ 。燃料电池装置 12 包括阳极 14、阴极 16 以及电解质 (未示出)。各燃料电池装置 12 还包括分配部件 18,该部件包含多个用于提供电解液、氧化剂或燃料的平行通道 20。通道 20 的轴位于一个公共平面内。

[0035] 分配部件 18 优选由两个波形陶瓷板制成。所述陶瓷板上的波纹平行排列,一个板的波谷结合到另一个板的波峰。这样形成通道 20,其直径约为 2 毫米。

[0036] 如图 2 所示,多孔支承结构 22 包围分配部件 18 并横向延伸。该结构与部件 18 的峰和谷接触,形成多个平行通道,这些通道是固体氧化物燃料电池装置 12 的阳极 14 或阴极 16 的室。它们为固体氧化物燃料电池装置 12 提供电解质的分配和消除。波形陶瓷板在通道 20 之间具有孔,使燃料从通道 20 流入固体氧化物燃料电池装置 10 的阳极 14 或阴极 16 的室。图 3 所示是交替的阳极 14 和阴极 16 以及它们与通道 20 的关系的分解片断图。

[0037] 本发明基于玻璃料 (glass-frit-based) 的密封体可以包封每个电池 12,或者这些密封体形成在各电池 12,一组电池或结合有一个或多个电池 12 的部件之间的阻挡层。基于玻璃料的密封体形成阻挡层时,可以是夹在相邻电池 12 之间的板的形式。结构 22 也可以由本发明的玻璃料构成。本发明的基于玻璃料的密封体能防止氢气从一个电池 12 (或一组电池) 扩散到另一个电池 (或另一组电池)。

[0038] 基于玻璃料的密封体可用于具有不同于图 1-3 所示的构造的 SOFC 装置,一个或多个 SOFC 装置的部件需要密封到另一个部件的任何情况。例如,平面 SOFC 电解板可以用基于玻璃料的密封体密封到金属框架 (如,不锈钢框架) 或者陶瓷框架上。这些密封体可以位于这些部件上面和 / 或与之相邻,或在它们之间。还可以用该基于玻璃料的密封体将其其他金属部件与电解板密封。根据以下实施方式,这些基于玻璃料的密封体包含  $B_2O_3$ , 优选包含钡、铝、硼和硅的氧化物。

[0039] 根据本发明的一个实施方式,固体氧化物燃料电池装置 10 加入了能够在 700-900°C 的中间温度范围的密封温度下耐氢气渗透的密封材料。该密封材料的 CTE 为  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  至  $120 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。该密封材料包含 80-100 重量% (优选 90-100 重量%) 的密封玻璃料和任选研磨料添加剂,例如 0-20 重量% (优选 0-10 重量%) 的稳定化的氧化锆和 / 或  $MgO$ , 使玻璃料和研磨料添加剂的总的重量% 为 100 重量%。所述玻璃料组合物按照摩尔% 包含以下组分:

[0040]  $MgO$ , 0-10%

[0041]  $CaO$ , 0-30%

[0042]  $BaO$ , 30-50%

[0043]  $B_2O_3$ , 5-40%

[0044]  $Al_2O_3$ , 10-30%

[0045]  $SiO_2$ , 10-30。

[0046] 较好地,玻璃料或不含  $ZnO$ , 或者含相对少量的  $ZnO$  ( $< 0.1\%$ )。

[0047] 如果使用研磨料添加剂,该添加剂的平均粒径优选约为 1-20 微米,更优选 1-10 微米,最优选 5-10 微米。玻璃料的平均粒径优选约为 1-80 微米,更优选 5-40 微米,最优选为 10-20 微米。

[0048] 根据一些实施方式,密封材料的玻璃料主要是玻璃质料,含有少量或不含结晶相(小于5体积%)。在这些实施方式中,玻璃料包含 $B_2O_3$ 。较好地,这些实施方式的密封玻璃料包含按照摩尔%计的以下组分:MgO,0-10%;CaO,0-30%;BaO,30-50%; $B_2O_3$ ,10-15%; $Al_2O_3$ ,10-30%和 $SiO_2$ ,10-30%。优选保持低含量的 $B_2O_3$ ,将结晶减至最少。具有少量结晶相或没有结晶相的玻璃料产生软密封体,这种密封体在热循环期间提供减小应力的可能性。

[0049] 根据这些实施方式,密封玻璃料主要是玻璃和晶体的混合物(含有例如约30-60体积%结晶相)。这些实施方式的密封玻璃料例如包含按照摩尔%计的以下组分:MgO,0-10%;CaO,0-30%;BaO,30-50%; $B_2O_3$ ,约15-19%; $Al_2O_3$ ,10-30%和 $SiO_2$ ,10-30%。优选将 $B_2O_3$ 含量保持在中等水平,以保证适度结晶。

[0050] 根据一些实施方式,所述密封玻璃料主要是结晶材料(含最小约70体积%结晶相,在一些实施方式中为80体积%(或更高)结晶相),该玻璃料含有 $B_2O_3$ 。一些实施方式含有大于90体积%结晶相。这些实施方式的密封玻璃料例如包含按照摩尔%计的以下组分:MgO,0-10%;CaO,0-30%;BaO,30-50%; $B_2O_3$ ,约19-40%; $Al_2O_3$ ,10-30%和 $SiO_2$ ,10-30%。优选有高浓度的 $B_2O_3$ ,以保证高结晶度,所述浓度例如至少为:20,21,22,23,24,25,27,30,33或35摩尔%。

[0051] 实施例

[0052] 由下面的三个实施例进一步阐明本发明的密封玻璃料,所述玻璃料的组成按照摩尔%示出。

[0053] 表1

[0054]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
类型 (在 850°C 烧制 1 小时后)	结晶(相 a) + 玻璃质	玻璃质	玻璃质
类型 (在 725°C 老化 > 200 小时后)	结晶(相 a+相 b)	玻璃质 + 结晶(相 a)	玻璃质 (最少量结晶 - 相 a)
组成 (摩尔)	BaO 40 $Al_2O_3$ 20 $B_2O_3$ 20 $SiO_2$ 20	BaO 40 $Al_2O_3$ 26 $B_2O_3$ 17 $SiO_2$ 17	BaO 40 $Al_2O_3$ 24 $B_2O_3$ 12 $SiO_2$ 24

[0055] 其中:“a”相是稳定化的钡霞石(hexacelsian)类型,组成为 $BaO-Al_2O_3-2.8SiO_2$ ; b相是含Ba、Al、B和Si的氧化物的新相。将在下面的说明书中详细描述b相。

[0056] 表1所示的数据是对适合用作燃料电池装置中的密封剂材料的三种铝硼硅酸钡密封组合物例子的数据。熔化后,通过干球磨将各组合物制成平均粒径小于80微米,例如10-20微米的玻璃料。三个实施例的组合物都满足了对SOFC密封材料的高CTE值和高软化点的要求。虽然不要求有填料,但可以加入填料以提高CTE。填料的例子有稳定化的氧化锆(CTE约为 $12.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ )或氧化镁(CTE约为 $15.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ),填料的用量例如为0-20重

量%，优选 5-10 重量%。

[0057] 图 4a-4c 是由表 1 所示的玻璃料材料制成的密封体的 SEM(扫描电子显微镜)显微照片。图 4a 对应于实施例 1 的玻璃料,图 4b 对应于实施例 2 的玻璃料,图 4c 对应于实施例 3 的玻璃料。通过以下方式构成各密封体:首先将玻璃料球磨至尺寸为 10-20 微米,将玻璃料施用在燃料电池金属框架上,然后将玻璃料在 850°C 烧制约 1 小时。图 4a 显示对应于实施例 1 的玻璃料的密封体。这种玻璃料是高结晶的,外观残留有少量的玻璃相。图 4b 显示对应于实施例 2 的玻璃料的密封体,该密封体由分布在玻璃状基质内的晶体互锁阵列组成。图 4c 显示对应于实施例 3 的玻璃料的密封体,该密封体基本上全部是玻璃质的,只有很少量的晶体存在。下面表 2 示出三种由表 1 的示例玻璃料构成的密封体按照体积%表示的定量相分析数据(通过对面积测量值的 SEM 图像分析获得),示例玻璃料包括刚烧制成的和老化之后的。表 2 示出实施例 1 中含玻璃料材料的密封体主要是晶体,只有约 10-15% 的玻璃相,而实施例 3 中获得的密封体是极端的玻璃体,玻璃体含量约 85-95%。对应于实施例 2 的玻璃料的密封体是最初为玻璃状,但在老化期间部分结晶为玻璃和晶体的混合物的玻璃料。

[0058] 表 2

[0059]

玻璃料	刚烧制成(850°C-1 小时, N <sub>2</sub> )			老化后(725°C, 空气)			老化时间(小时)
	孔隙率	晶体	玻璃体	孔隙率	晶体	玻璃体	
实施例 3	4.8	1.2	93.9	6.4	7.4	86.2	167
实施例 2	4.0	0.92	95.1	2.5	31.6	65.9	1063
实施例 1	6.2	82.9	10.9	15.8	67.5	16.7	167

[0060] 由按照摩尔%计包含以下组分的玻璃料构成密封体显示优异的性质: MgO, 0-10%; CaO, 0-30%; BaO, 30-50%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 至少 19% (优选至少 20%) 和小于 40%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-30%; SiO<sub>2</sub>, 10-30% (如表 1 的实施例 1 玻璃料)。密封材料以铝-硼硅酸盐玻璃开始,烧制之后(如,在 700-900°C),在烧制期间和延长老化期间几乎完全结晶(如晶体含量大于 80%),未预期硼硅酸盐-基玻璃或铝-硼硅酸盐玻璃会产生这种现象。典型地,硼硅酸盐或铝-硼硅酸盐玻璃结晶成方石英或者碱金属/碱土金属硅酸盐相,具有大量(大于 40 体积%)的富含硼酸盐的残余玻璃相。发明人发现,除了已知的钡霞石型化合物(以摩尔为基准,大致组成为 BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.8SiO<sub>2</sub>),例如实施例 1 的玻璃料结晶为以前未知的相,是一种络合物铝-硼硅酸钡的晶体化合物,其组成(摩尔%)约为 42-45BaO-18-23B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-22-27Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8-12SiO<sub>2</sub>,例如,45BaO-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub>。完全结晶产生的玻璃相最少(小于 25%,通常小于 20%,优选小于 15%,更优选小于 10%),向密封体提供能长期处于高温的优点,硬质刚性的密封体能良好地避免变形和滑移。另外新相(如,45BaO-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub>)结合起所有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此使任何挥发因素最小化。形成的材料是高度结晶的,晶体含量优选大于 80%,更优选大于 90%。

[0061] 下面列出几个密封材料例子的相鉴定结果,由 x-射线衍射数据获得。按照以上对实施例 1-3 所述,制备这些组合物,研磨并烧制。组合物中形成的铝硼硅酸钡相的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量低至 19 摩尔%,例如 19-25 摩尔%。还存在有效的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值,因为在 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.22 时,即使 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量足够高,但也不会形成铝硼硅酸钡相。在同样 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下,但是 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/

$\text{Al}_2\text{O}_3$  比值较小时,形成铝硼硅酸钡相。

[0062] 表 3

[0063]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BaO	40	40	40	40	40	40	40		39
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	26	24	18	19	21	22	22	20
$\text{B}_2\text{O}_3$	20	17	12	22	21	19	18	20	22
$\text{SiO}_2$	20	17	24	20	20	20	20	19	19
$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.00	0.65	0.50	1.22	1.10	0.90	0.82	0.90	1.10
850°C -1 小时	a 相	玻璃	玻璃	a 相	a 相	a 相	a 相	a 相	a 相
850°C -1 小 时 +750°C -24 小时	a 和 b 相 (强)	a 和 b 相	玻璃 (既非 a 也 非 b 相)	a	a 和改 进的 b 相	a 和 强 b 相	a	a 和 强 b 相	a 和 强 b 相

[0064] a 相是钡霞石相 ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.8\text{SiO}_2$ ), b 相是新的铝硼硅酸钡相 (如,  $45\text{BaO} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ )。

[0065] 例如,当使用实施例 1 的玻璃料组合物时,烧制时产生的第一结晶相是钡霞石型组合物,按照摩尔基准计包含大致的  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2.8\text{SiO}_2$ , 其与大量残余玻璃共存。图 5 显示玻璃料 (实施例 1 的组合物) 在 750°C 初始烧制 1 小时后玻璃料的 x- 射线衍射图。由铜  $\text{K}-\alpha$  辐射源 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) 产生这些数据,并显示随  $2\theta$  位置变化的衍射强度。(所有峰是  $\text{BAS}_{2.8}$ 。) 该图示出钡霞石型相,在  $7.94 \text{ \AA}$ 、 $3.91 \text{ \AA}$ 、 $2.97 \text{ \AA}$  和  $2.59 \text{ \AA}$  有主要衍射峰,以及显著的残余玻璃 (集中在  $2\theta$  约  $29^\circ$  的非定形光晕 (amorphous halo))。表 4 示出在  $2\theta$  为  $5-70^\circ$  的范围,与钡霞石相有关的  $2\theta$ 、d- 间距和峰强度。

[0066] 表 4



[0067]

2- $\theta$	D(A)	强度%
11.141	7.9357	16.6
22.74	3.9073	100
30.041	2.9722	93.7
34.601	2.5902	44.7
39.483	2.2805	16.1
41.78	2.1603	31.7
49.137	1.8526	24.3
55.398	1.6572	15.6
58.821	1.5686	25.5
62	1.4956	19

[0068] 在老化期间(图6),残余玻璃被新发现的结晶相替代(在该实施方式中,该结晶相是 $45\text{BaO}-20\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ ),与钡霞石相一起存在,可由在 $750^\circ\text{C}$ 老化24小时的密封体样品的x-射线衍射图可知。这些数据是按照和图5数据相同的方式获得。图6图示说明新发现的结晶相,在 $5.30\text{ \AA}$ ,  $3.70\text{ \AA}$ ,  $3.21\text{ \AA}$ ,  $3.17\text{ \AA}$ ,  $2.92\text{ \AA}$ ,  $2.60\text{ \AA}$ ,  $2.39\text{ \AA}$ ,  $2.28\text{ \AA}$ 和 $2.12\text{ \AA}$ 具有主衍射峰,该结晶相与图5中所述的钡霞石相一起存在,并且残余玻璃量相对较少(例如,小于10体积%)。由图7所示的SEM可知,该密封体的微结构包括两个相(相1是钡霞石型),具有分散在新相(相2)的基质中的钡霞石相的深色针状晶体。图7是显示新相2(在该照片中为浅色部分)的显微照片,新相2是连续的(即,并不孤立凹陷中)。密封体样品的微探针分析显示新相具有 $45\text{BaO}-20\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ 的组成。当对应于这种组成制造新玻璃然后烧制和老化时,提供图8a所示的x-射线衍射图。表5总结了新相的x-射线衍射峰的资料。

[0069] 表5

[0070]	2- $\theta$	d(A)	高度%
[0071]	11.24	7.8655	25.5
[0072]	15.82	5.5974	1.9
[0073]	16.72	5.298	46.8
[0074]	20.279	4.3756	8.8
[0075]	22.521	3.9448	100
[0076]	24.121	3.6866	28.5
[0077]	24.54	3.6246	23.1
[0078]	27.78	3.2088	74.8
[0079]	28.24	3.1575	58.4
[0080]	28.98	3.0786	2
[0081]	30.04	2.9723	58
[0082]	30.7	2.9099	14.4
[0083]	33.92	2.6407	31.6

[0084]	35.8	2.5062	3.4
[0085]	37.76	2.3805	13.7
[0086]	39.759	2.2653	14.8
[0087]	41.16	2.1913	20.9
[0088]	42.7	2.1158	10.4
[0089]	44.422	2.0377	9.8
[0090]	45.943	1.9737	4.9
[0091]	47.4	1.9164	4.6
[0092]	49.161	1.8518	10.6
[0093]	51.78	1.7641	5
[0094]	53.501	1.7114	4.9
[0095]	54.68	1.6772	6.1
[0096]	57.061	1.6128	4.4
[0097]	58.521	1.5759	7.8
[0098]	60.801	1.5222	5
[0099]	62.1	1.4934	3.6
[0100]	71.6	1.3168	3.4
[0101]	73.1	1.2935	4.4

[0102] 图 8b 显示包含钡霞石和新相的混合物（即两种相或两种晶体结构）的前述图 6 和图 8a 的重叠。应注意，图 6 中非钡霞石的峰与图 8a 中的峰形成良好排列。

[0103] 因此，根据该实施方式，晶体材料包括含钡、铝、硼和硅的氧化物的新颖化合物。该化合物可以用粉末 x-射线衍射图仪来表征，对至少以下平面内间距（按埃计的 d-间距， $\pm 1\%$ ，或  $\pm 0.05$ ），结晶材料的峰强度相对于在 3.17 埃的峰不小于 10%（优选至少 15%，最优选至少 20%）：5.30, 3.70, 3.21, 3.17, 2.92, 2.60, 2.39, 2.28 和 2.12。较好地，对至少以下平面内间距（按埃计的 d-间距， $\pm 1\%$ ，或  $\pm 0.05$ ），结晶材料的其他峰的强度相对于在 3.17 埃的峰不小于 15%：4.50, 3.64, 2.88, 2.65, 2.24, 2.20, 2.04。

[0104] 对应于实施例 3 的组成的玻璃料的密封材料（玻璃相含量最高）具有最低的软化点（842°C）。具有最高结晶含量的玻璃料（实施例 1）的密封材料的软化范围的粘度高得多，大于 1000°C（在这一实施例中为 1021°C）。惊奇地是，含实施例 2 的玻璃料（玻璃和含晶体的玻璃料）的密封材料的软化点也高于 1000°C（在这个实施例中为 1085°C），原因是晶体的互锁特性。这些高软化范围粘度使密封体能够在最高至少 900°C 的操作温度下发挥作用。

[0105] 由与表 1 中的实施例 1-3 所示类似的玻璃料制成的密封体和涂层的 CTE 值在室温至开始粘性流（例如 500-600°C，或更高）的温度下在  $80 \times 10^{-7}$  至  $120 \times 10^{-7}$  范围。例如，对一些实施方式 CTE 范围为  $8 \times 10^{-7}$  至  $105 \times 10^{-7}$ 。这些值在老化之后没有可察觉的变化。对对应于表 1 的实施例 1 和 2 的烧制的玻璃料，在长期老化之前（于 850°C 烧制 1 小时之后）和于 725°C 长期老化 500 小时后测量 CTE 值。这些 CTE 值与用于燃料电池电极，互连件和支承结构的材料的 CTE 值匹配。将制得的密封体（和涂料）施用于不锈钢金属基材并且牢固粘合。

[0106] 如果金属基板、部件或框架是改进抗氧化性的高 Cr 含量的铁不锈钢,当密封体或涂层在空气中烧制时经常会形成亚铬酸钡界面相。(该相是通过含 Ba 玻璃料与不锈钢中的 Cr 反应形成的)。该相常常会因为形成界面应力而导致密封体或涂层分层。申请人发现,当在无氧气氛(如 100% N<sub>2</sub>)中进行烧制时没有形成这种界面相,密封体和涂层也是粘着的。当在无氧气氛中进行密封时没有观察到涂层/密封体发生分层。在 100% N<sub>2</sub>中烧制形成的密封体进行空气老化,在 725°C 条件下 1063 小时后显示没有形成亚铬酸钡界面相。

[0107] 铁不锈钢部件上的密封体或涂层存在的一个问题是这些金属部件可“浸提”Cr,在金属表面形成 Cr 和 / 或氧化铬,因此损害密封体的粘合性和整体性。Cr/ 氧化铬表面区域在操作燃料电池装置的高温环境下趋于更快速生长,这会导致燃料电池装置和燃料电池系统因为界面应力引起的分层而失效。申请人发现,当密封体在非氧化环境中烧制时,在密封体-金属界面上没有形成氧化铬。图 9a 和 9b 显示在密封体-金属界面(实施例 2 的密封体和含 Cr 不锈钢部件之间)上的电子微探针扫描图。图 9a 显示在 100% N<sub>2</sub>中于 850°C 烧制 1 小时的样品的扫描图。该图显示,在密封体-金属界面没有观察到富含亚铬酸盐相,其铬浓度很低(< 1 重量%)。图 9b 显示于 750°C 在空气中老化 1063 小时后的类似样品(100% N<sub>2</sub>中于 850°C 进行烧制)。应注意,没有观察到亚铬酸盐界面相,尽管进行了长期空气老化,铬分布实质上与图 9a 中所示的相同。两个图都显示铬分布在界面上随距离变化,从金属部件中的高铬含量变化到在界面和密封体中实质上无铬。(因为微探针的有限尺寸,界面上的铬分布并不是突然降低至零的)。

[0108] 因为密封体中 BaO 含量是促使形成富含铬的界面的因素之一,(如,当玻璃料按照摩尔%计含有以下组分时:MgO, 0-10%;CaO, 0-30%;BaO, 30-50%;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-40%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-30%和 SiO<sub>2</sub>, 10-30),在非氧化气氛中烧制包含这种玻璃料的密封材料能防止形成富含铬的界面。应注意,在非氧化环境中烧制其他密封体和 / 或涂层也能防止在随后的空气老化期间形成富含铬的界面。

[0109] 因此,尽管在空气中进行延长老化,但是在密封体-金属的界面没有富集铬。因此,当燃料电池部件或装置在氧化气氛中于至少 700°C 老化时,在密封体和不锈钢部件之间的界面上没有亚铬酸钡界面相,所述密封是在无氧气氛中进行的。

[0110] 根据本发明的实施方式,制造密封的燃料电池部件的方法包括以下步骤:(i) 提供金属部件(例如,含铬不锈钢部件);(ii) 提供陶瓷电解板;(iii) 使所述陶瓷电解板的位置靠近所述含铬不锈钢部件与含钡玻璃料;和(iv) 烧制该玻璃料,因而使玻璃料与所述不锈钢部件和所述陶瓷电解板粘合。较好地,权利要求 14 的方法中,所述燃料电池部件在氧化气氛中于至少 700°C 进行老化,所述部件在密封体和不锈钢部件之间的界面上没有亚铬酸钡界面相。

[0111] 根据一个实施方式,用于制备铝硼硅酸钡晶体材料的方法包括在 700-900°C 对粉状玻璃进行热处理,所述玻璃按摩尔%计包含以下组分:

[0112] MgO, 0-10%

[0113] CaO, 0-30%

[0114] BaO, 30-50%

[0115] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 大于 19%但小于 40%;

[0116] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-30%

[0117]  $\text{SiO}_2$ , 10-30%

[0118] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是,可以在不偏离本发明的范围和精神的前提下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明意图覆盖本发明的修改和变动,只要这些修改和变动在权利要求书和其等同项的范围之内即可。

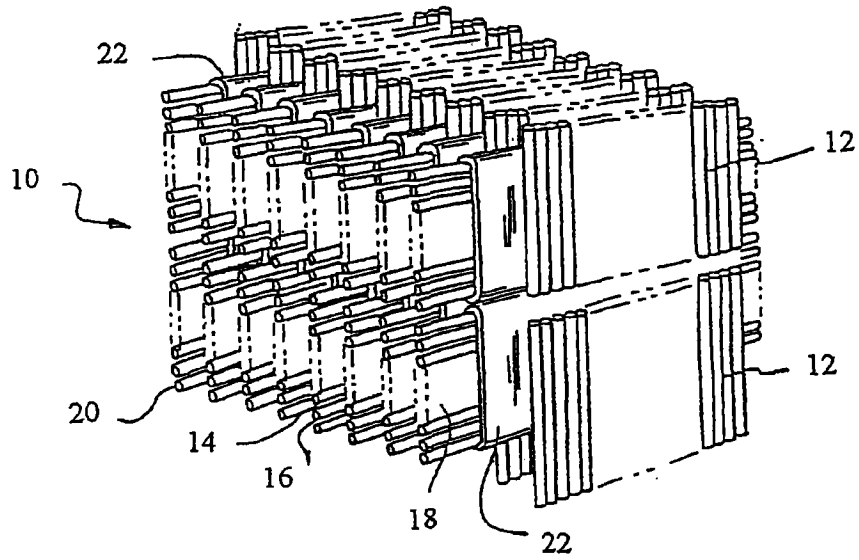


图 1

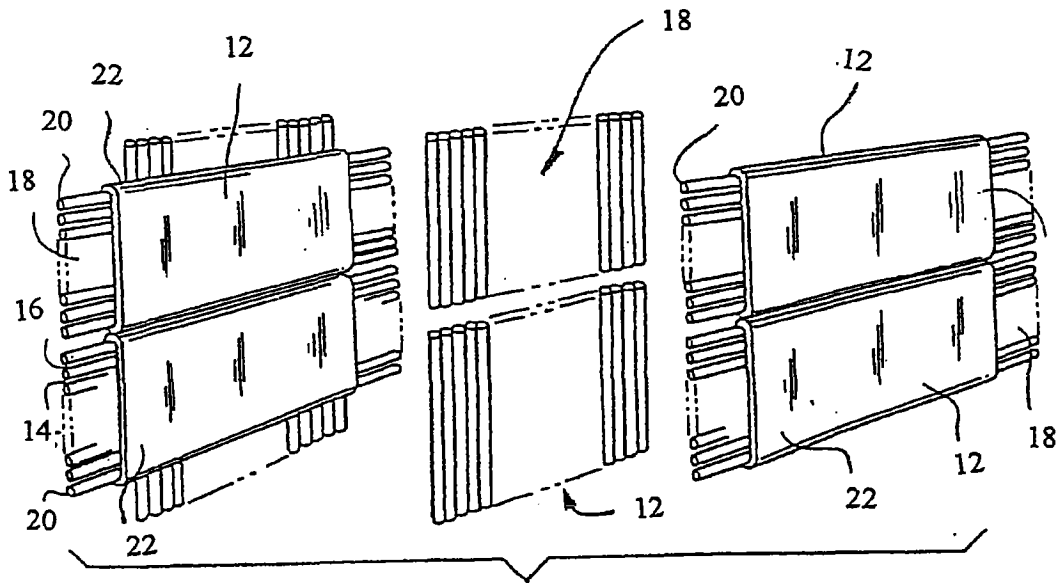


图 2

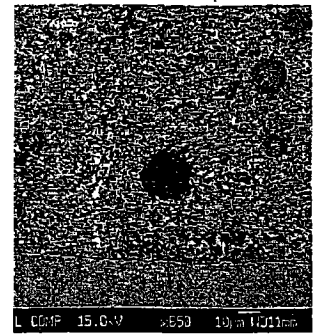
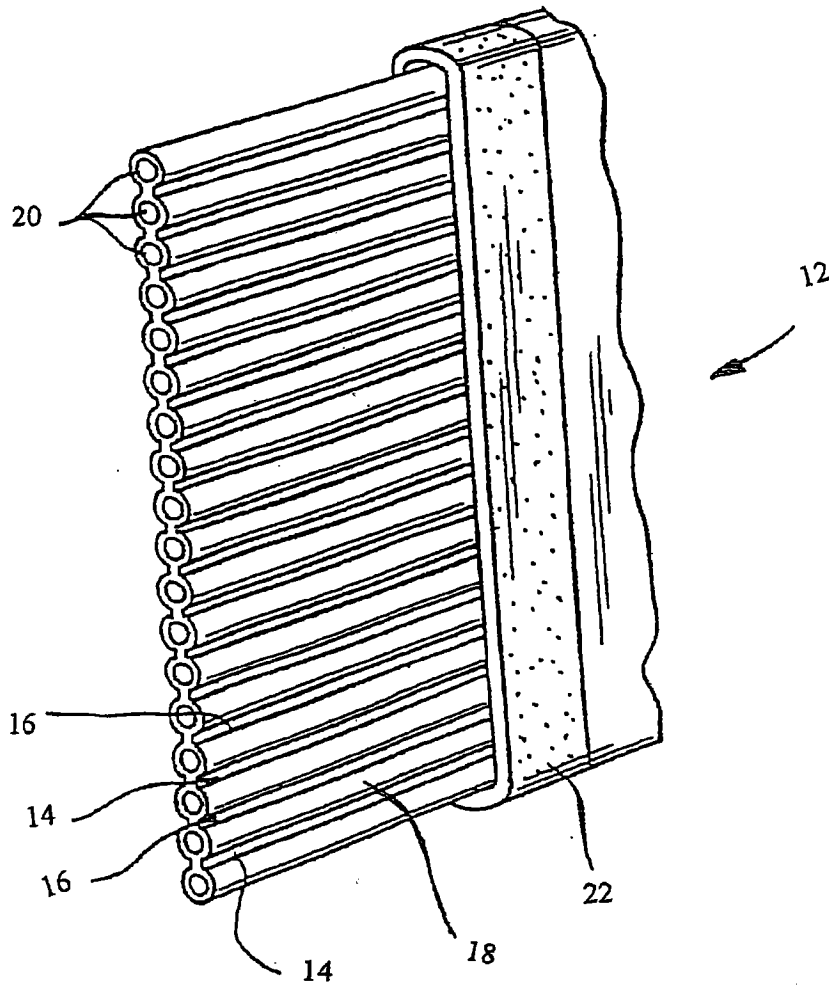


图 4a

图 3

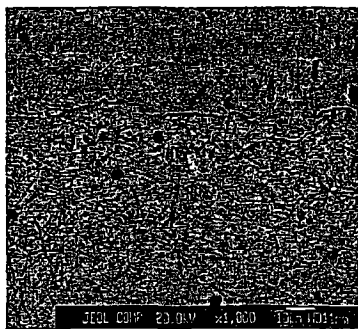


图 4b

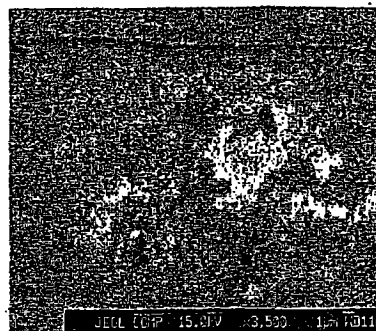


图 4c

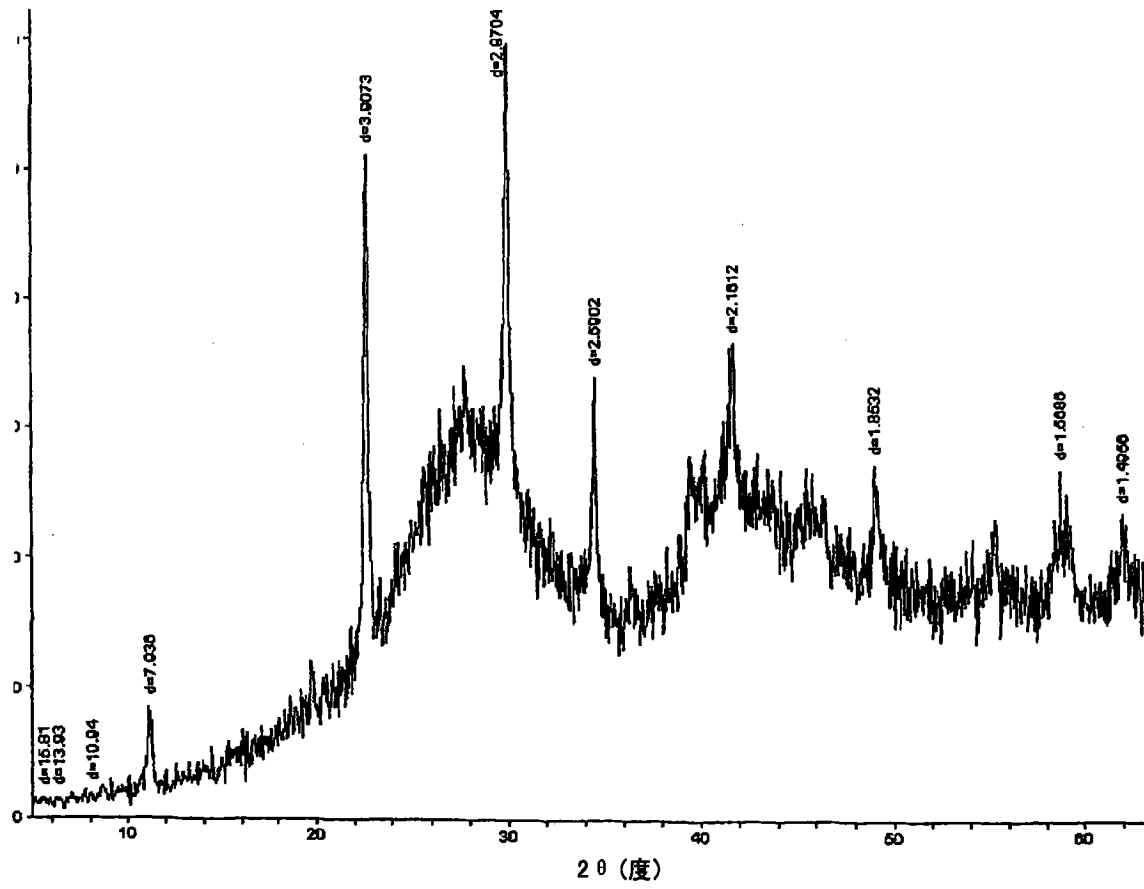


图 5

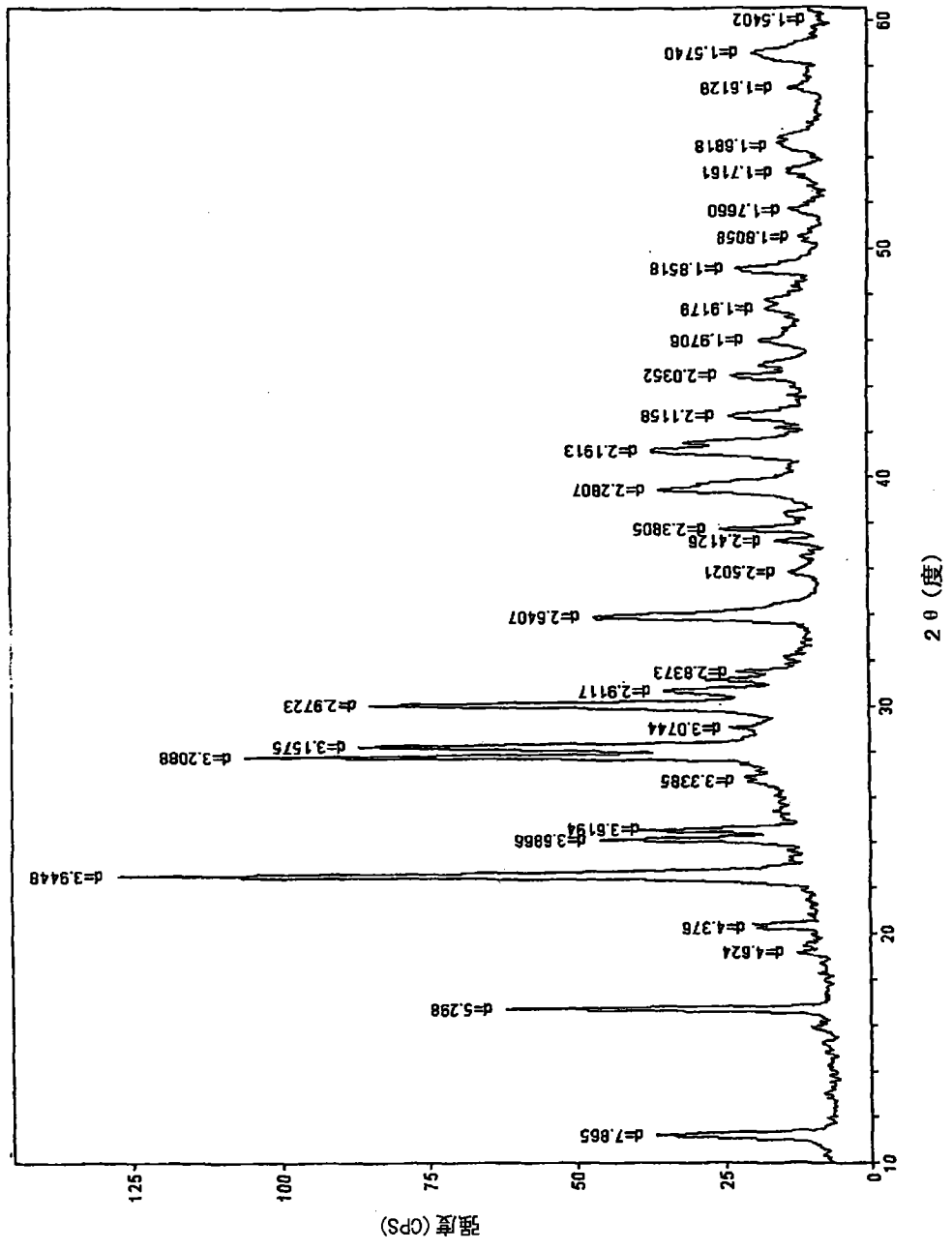


图 9



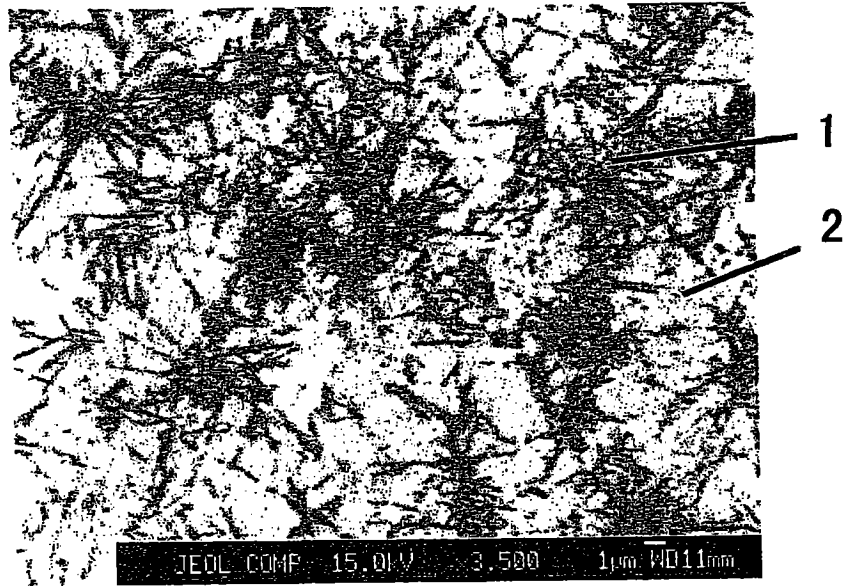


图 7

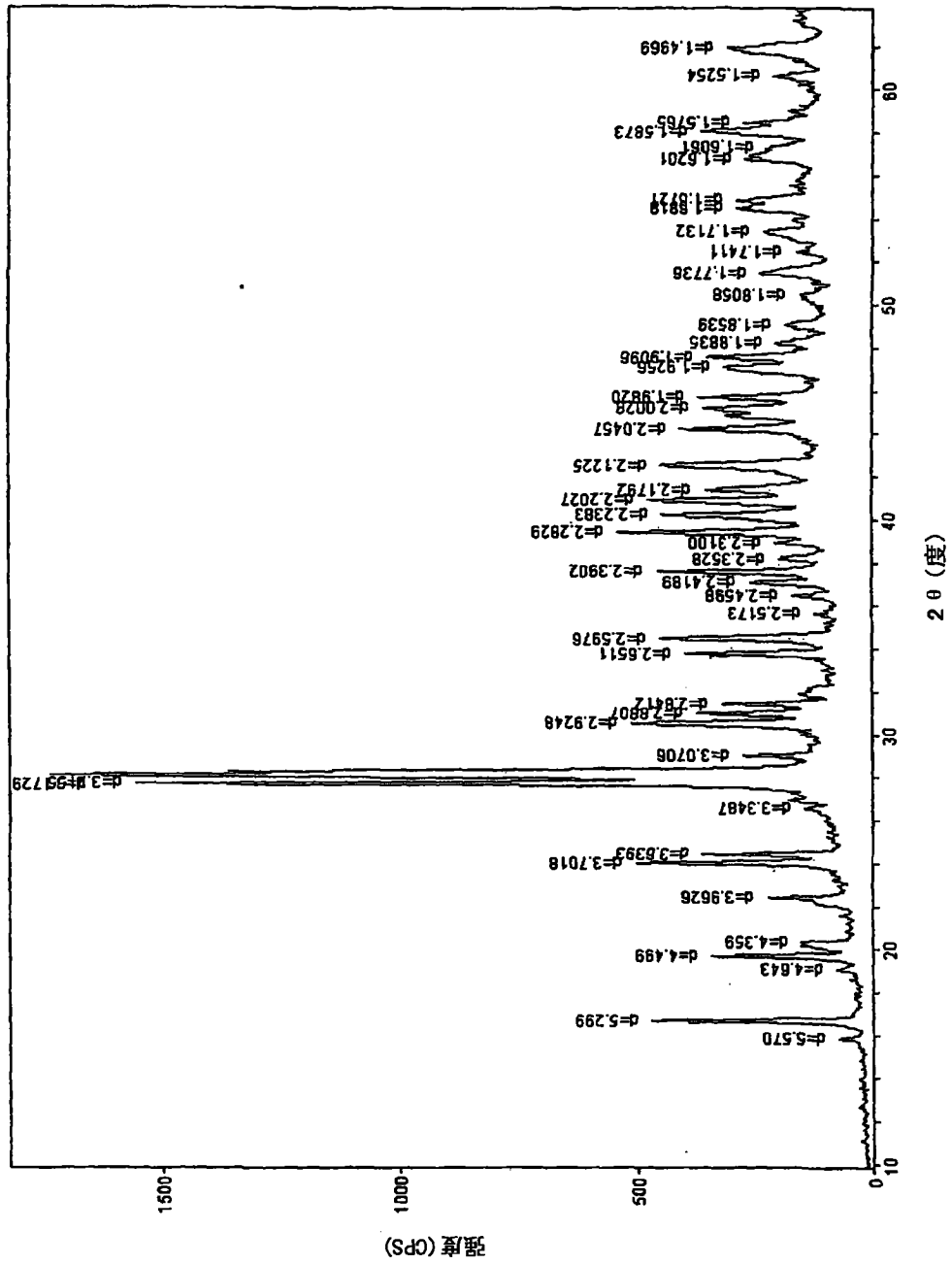


图 8a

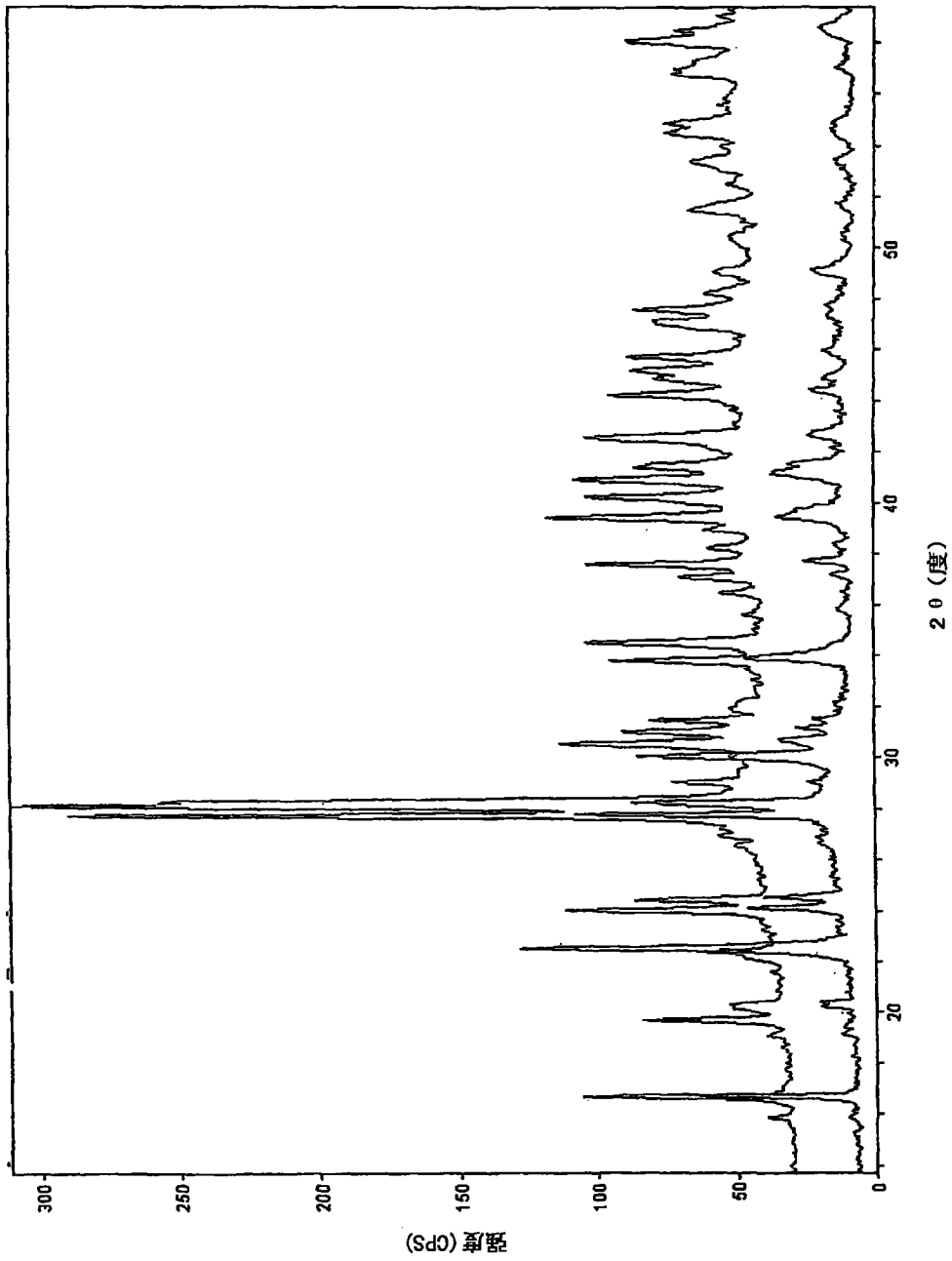


图 8b

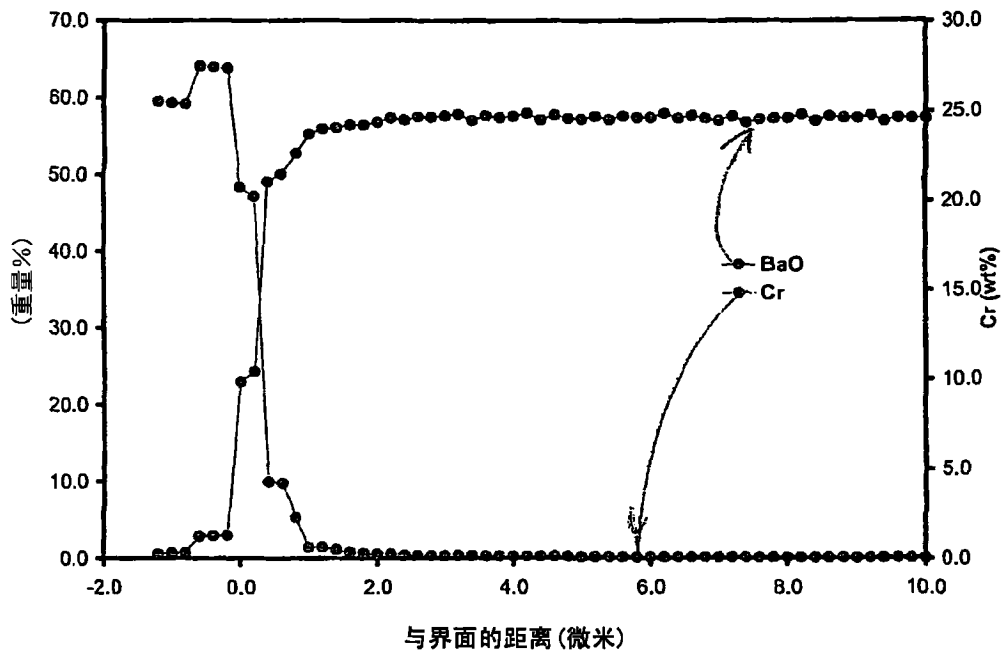


图 9a

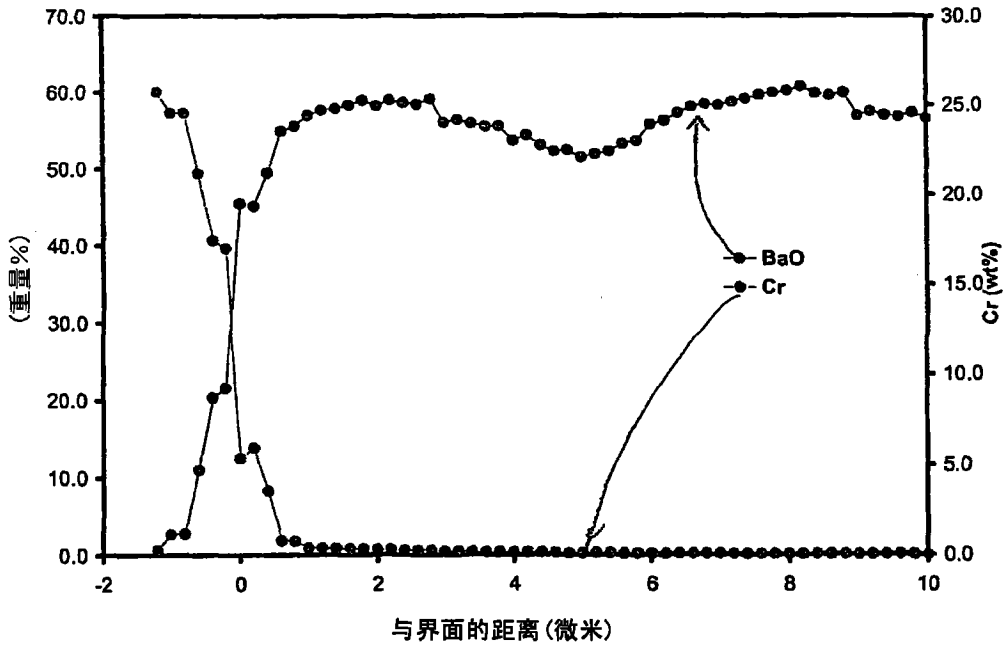


图 9b