



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103274601 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201310224567.2

例 3-4.

(22) 申请日 2013.06.07

CN 101265024 A, 2008.09.17, 全文.

(73) 专利权人 福州大学

CN 103025677 A, 2013.04.03, 全文.

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路 2 号福州大学新区

CN 101484396 A, 2009.07.15, 全文.

(72) 发明人 张腾 陈嘉琳 陈顺润 方丽花
唐电

曾凡蓉等. BaO-A12O3-B2O3 系密封玻璃的结构与性质. 《无机化学学报》. 2008, 第 24 卷 (第 5 期), 第 808-812 页.

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

张腾等. 固体氧化物燃料电池封接玻璃的研究:成分与性能. 《功能材料》. 2010, 第 221-224 页.

代理人 蔡学俊

审查员 朱晓燕

(51) Int. Cl.

C03C 8/24(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103030278 A, 2013.04.10, 权利要求
1-7, 说明书第 0011 段、实施例 1-7.
WO 2013/035500 A1, 2013.03.14, 权利要求
1、5-6, 说明书第 0014 段、0033、0036 段, 表 1 实施

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种含 Nb₂O₅ 封接玻璃及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含 Nb₂O₅ 封接玻璃及其制备和使用方法, 原料组成为 B₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、MO (MgO、CaO、SrO、BaO 中的一种或几种的混合物) 和 Nb₂O₅, 其摩尔比为 0~10 : 0~5 : 25~60 : 20~50 : 5~30。Nb₂O₅ 的添加有效抑制封接玻璃与含 Cr 合金连接体的高温界面反应, 即提高封接玻璃的高温化学稳定性; 同时, Nb₂O₅ 的添加改善封接玻璃的玻璃形成能力, 抑制玻璃的析晶倾向, 确保具有足够玻璃相以释放封接结构中积累的热应力, 解决了封接玻璃与其他元件之间热膨胀系数失配导致封接失效的难题。本发明制备原料简单, 易得, 工艺稳定, 获得以 SiO₂ 为主体的逆性玻璃网络结构, 成本低, 工艺简单、可行, 达到实用化和工业化

B 的条件。

1. 一种含 Nb_2O_5 封接玻璃, 其特征在于: 原料组成为 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MO 和 Nb_2O_5 , 其摩尔比为 5~10 : 0~5 : 40~60 : 25~40 : 10~25; 各原料的摩尔百分数之和为 100%; 其中 MO 为 CaO 和 SrO , 两者的摩尔比为 1:1。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的含 Nb_2O_5 封接玻璃的方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

(1) 将所有原料混合均匀; 经过 1400~1600℃ 熔制, 保温时间 2~4 小时; 对熔制好的玻璃液倒入去离子水中, 进行急冷, 获得玻璃熔块; 然后, 将玻璃熔块粉碎, 研磨, 过筛后获得玻璃粉末;

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

3. 根据权利要求 2 所述的含 Nb_2O_5 封接玻璃的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中所述的粘结剂为环氧树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇中的一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求 2 所述的含 Nb_2O_5 封接玻璃的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中所述的分散剂为鱼油、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物。

5. 根据权利要求 2 所述的含 Nb_2O_5 封接玻璃的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中所述的溶剂为水、乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯、丙酮中的一种或几种的混合物。

6. 一种如权利要求 1 所述的含 Nb_2O_5 封接玻璃的使用方法, 其特征在于: 将玻璃封接材料置于待封接部位, 在电炉中以 1~5℃/min 的速率升温, 400~500℃ 保温 0.5~2 小时, 然后以 1~5℃/min 的速率升温至 750~850℃ 保温 0.5~2 小时, 即完成封接。

一种含 Nb₂O₅封接玻璃及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体氧化物燃料电池领域,具体涉及一种含 Nb₂O₅封接玻璃及其制备和使用方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFC)采用固体氧化物(陶瓷)电解质,在高温下运行,具有发电效率高,材料成本低,能兼容各种燃料(如甲烷、煤气、甲醇、酒精、石油液化气等)等优点。但是开发 SOFC 所面临的主要问题是在高温下燃料气和氧化气如何进行有效的隔绝与封接。由于电池的工作温度高(700 ~ 750℃),选择合适的封接材料和封接技术成为制约平板式 SOFC 发展的关键。为解决封接材料与含 Cr 不锈钢的封接失效问题,国内外研究者采用了:①对含 Cr 合金连接体进行预氧化,以减少封接材料与含 Cr 合金的界面反应;②对含 Cr 合金连接体涂覆保护层,以限制 Cr 的扩散;③通过改进玻璃的配方控制界面反应,如美国 Sandia 国家实验室的 Loehman 还尝试向玻璃基体添加饱和浓度的 Cr₂O₃以抑制 Cr 的扩散;④利用碱金属氧化物(如 Na₂O 和 K₂O)取代易发生反应的碱土金属氧化物等方法,但以上方法均未能圆满解决界面反应导致的封接失效问题。

[0003] 针对封接材料与其他元件间由于热膨胀系数失配(如封接玻璃 $11\sim13\times10^{-6}/K$,含铬不锈钢合金连接体 $\sim13\times10^{-6}/K$)导致热应力的产生,进而诱发裂纹的萌生和扩展,以致封接最终失效的缺陷,国内外研究投入大量精力开发在高温下能够长期维持玻璃态的自愈合封接材料,试图通过玻璃相的粘滞性流动释放封接界面积累的热应力。然而,用于改善封接玻璃粘度的网络配体离子(如 IIA 族)与含 Cr 合金连接体在 SOFC 工作温度下容易发生反应,生成如 BaCrO₄、SrCrO₄ 和 CaCrO₄ 等具有极高热膨胀系数($18\sim20\times10^{-6}/K$)的产物,再次造成与封接界面其他元件的热膨胀系数失配,破坏封接结合力,严重制约封接材料和 SOFC 的使用寿命,尤其是在热循环过程的稳定性。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提供了一种含 Nb₂O₅封接玻璃及其制备和使用方法,通过添加适当含量的 Nb₂O₅,可使材料的化学稳定性进一步提高。

[0005] 本发明是通过如下技术方案实施的:

[0006] 一种含 Nb₂O₅封接玻璃的原料组成为 B₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、MO (MgO、CaO、SrO、BaO 中的一种或几种的混合物) 和 Nb₂O₅,其摩尔比为 0~10 :0~5 :25~60 :20~50 :5~30。

[0007] 制备如上所述的含 Nb₂O₅封接玻璃的方法包括以下步骤:

[0008] (1)将原料混合均匀;经过 1400~1600℃熔制,保温时间 2~4 小时;对熔制好的玻璃液倒入去离子水中,进行急冷,获得玻璃熔块;然后,将玻璃熔块粉碎,研磨或者球磨,过筛后获得玻璃粉末;

[0009] (2)将玻璃粉末与粘结剂、分散剂和溶剂混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体,制成玻璃封接材料。

[0010] 所述步骤(2)的粘结剂为环氧树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇中的一种或几种的混合物。

[0011] 所述步骤(2)的分散剂为鱼油、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物。

[0012] 所述步骤(2)的溶剂为水、乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯、丙酮中的一种或几种的混合物。

[0013] 将玻璃封接材料置于待封接部位，在电炉中以 1~5°C /min 的速率升温，400~500°C 保温 0.5~2 小时，然后以 1~5°C /min 的速率升温至 750~850°C 保温处理 0.5~2 小时，即完成封接。

[0014] 本发明的显著优点在于：

[0015] (1) 本发明由于加入 Nb₂O₅有效地抑制含 Cr 不锈钢合金连接极中 Cr 离子向封接材料的扩散，显著提高封接玻璃的化学稳定性；

[0016] (2) Nb₂O₅还能够显著提高封接玻璃的玻璃形成能力，抑制玻璃的析晶倾向，确保具有足够玻璃相以释放封接结构中积累的热应力，解决了封接玻璃与其他元件之间热膨胀系数失配导致封接失效的难题；

[0017] (3) 本发明选择的制备原料简单，易得，工艺稳定。选用相应的氧化物为源物质，使它们均匀混合，熔化和后续热处理中始终保持高比例的混合和分配状态，获得以 SiO₂为主体的逆性玻璃网络结构，成本低，工艺简单、可行，达到了实用化和工业化的条件。

附图说明

[0018] 图 1 为传统的硼硅系玻璃(不含 Nb₂O₅)与 Cr₂O₃粉末在 800°C 下固相反应产物的紫外光谱图。

[0019] 图 2 为添加 5% Nb₂O₅的玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。

[0020] 图 3 为添加 10% Nb₂O₅的玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。

[0021] 图 4 为添加 18% Nb₂O₅的玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。

[0022] 图 5 为添加 25% Nb₂O₅的玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。

[0023] 图 6 为添加 30% Nb₂O₅的玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。

具体实施方式

[0024] 一种封接玻璃的原料组成为 B₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、MO (MgO、CaO、SrO、BaO 中的一种或几种的混合物) 和 Nb₂O₅，其摩尔比为 0~10 :0~5 :25~60 :20~50 :5~30。

[0025] 制备如上所述的封接玻璃的方法包括以下步骤：

[0026] (1) 将原料混合均匀；经过 1400~1600°C 熔制，保温时间 2~4 小时；对熔制好的玻璃液倒入去离子水中，进行急冷，获得玻璃熔块；然后，将玻璃熔块粉碎，研磨或者球磨，过筛后获得玻璃粉末；

[0027] (2) 将玻璃粉末与粘结剂、分散剂和溶剂混合成浆料，在球磨机中球磨均匀分散；流延成型，自然干燥，然后裁剪成所需形状的胚体，制成玻璃封接材料。

[0028] 所述步骤(2)的粘结剂为环氧树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇中的一种或几种的混合物。

[0029] 所述步骤(2)的分散剂为鱼油、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物。

[0030] 所述步骤(2)的溶剂为水、乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯、丙酮中的一种或几种的混合物。

[0031] 将玻璃封接材料置于待封接部位,在电炉中以 1~5°C/min 的速率升温,400~500°C 保温 0.5~2 小时,然后以 1~5°C/min 的速率升温至 750~850°C 保温处理 0.5~2 小时,即完成封接。

[0032] 表 1 为实施例 1~5 中的封接玻璃组分表(摩尔百分数)

[0033]

	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SrO	Nb ₂ O ₅
实施例 1	10	5	60	10	10	5
实施例 2	10	5	40	18	17	10
实施例 3	5	2	25	25	25	18
实施例 4	0	0	45	15	15	25
实施例 5	0	0	50	10	10	30

[0034] 实施例 1 :材料的制备与封接

[0035] 按照表 1 的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(CaO、SrO、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Nb₂O₅),用行星球磨机球磨 24 小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以 3°C/min 加热至 1500°C,保温 1 小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过 100 目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与聚丙烯醇、鱼油、乙醇和甲苯(重量比依次为 81%、3%、0.5%、9%、6.5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以 2°C/min 的速率升温,在 450 °C 保温 1 小时,然后以 2°C/min 的速率升温至 750°C 保温处理 2 小时,即完成封接。图 2 表明,添加 5% Nb₂O₅的封接玻璃与 Cr₂O₃粉末在 800°C 下进行固相反应 24 小时后的反应率为相应的不含 Nb₂O₅的封接玻璃的 78%。从差热分析表明,添加 5% Nb₂O₅的封接玻璃的玻璃转变温度为 734°C,析晶温度为 857°C,玻璃形成能力为 123°C。

[0036] 实施例 2 :材料的制备与封接

[0037] 按照表 1 的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(CaO、SrO、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Nb₂O₅),用行星球磨机球磨 24 小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以 3°C/min 加热至 1580°C,保温 1 小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过 100 目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与甲基纤维素、聚丙烯醇、正丁醇和丙酮(重量比依次为 83%、1.5%、2.5%、8.5%、4.5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封

接部位,在电炉中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 400°C 保温1小时,然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 780°C 保温处理2小时,即完成封接。该例为优选组成。图3表明,添加 10% Nb_2O_5 的封接玻璃与 Cr_2O_3 粉末在 800°C 下进行固相反应24小时后的反应率为相应的不含 Nb_2O_5 的封接玻璃的62%。从差热分析表明,添加 10% Nb_2O_5 的封接玻璃的玻璃转变温度为 734°C ,析晶温度为 883°C ,玻璃形成能力为 149°C 。

[0038] 实施例3:材料的制备与封接

[0039] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(CaO 、 SrO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5),用行星球磨机球磨24小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 1550°C ,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过100目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与环氧树脂、聚丙烯酰胺、异丙醇和甲苯(重量比依次为80%、2%、1.5%、9.5%、7%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 480°C 保温1小时,然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 790°C 晶化处理2小时,即完成封接。该例为优选组成。图4表明,添加 18% Nb_2O_5 的封接玻璃与 Cr_2O_3 粉末在 800°C 下进行固相反应24小时后的反应率为相应的不含 Nb_2O_5 的封接玻璃的49%。从差热分析表明,添加 18% Nb_2O_5 的封接玻璃的玻璃转变温度为 734°C ,析晶温度为 890°C ,玻璃形成能力为 156°C 。

[0040] 实施例4:材料的制备与封接

[0041] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(CaO 、 SrO 、 SiO_2 、 Nb_2O_5),用行星球磨机球磨24小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 1590°C ,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过100目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、异丙醇和丙酮(重量比依次为80%、3%、2%、10%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 480°C 保温1小时,然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 770°C 保温处理2小时,即完成封接。该例为优选组成。图5表明,添加 25% Nb_2O_5 的封接玻璃与 Cr_2O_3 粉末在 800°C 下进行固相反应24小时后的反应率为相应的不含 Nb_2O_5 的封接玻璃的36%。从差热分析表明,添加 25% Nb_2O_5 的封接玻璃的玻璃转变温度为 733°C ,析晶温度为 896°C ,玻璃形成能力为 163°C 。

[0042] 实施例5:材料的制备与封接

[0043] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(CaO 、 SrO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5),用行星球磨机球磨24小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 1300°C ,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;研磨,过100目筛,得到玻璃粉体。将玻璃粉与甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇、异丙醇和二甲苯(重量比依次为84%、2%、0.5%、1.5%、7%、5%)混合成浆料,在球磨机中球磨均匀分散;流延成型,自然干燥,然后裁剪成所需形状的胚体;将胚体置于待封接部位,在电炉中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 480°C 保温1小时,然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C 保温处理2小时,即完成封接。图6表明,添加 30% Nb_2O_5 的封接玻璃与 Cr_2O_3 粉末在 800°C 下进行固相反应24小时后的反应率为相应的不含 Nb_2O_5 的封接玻

璃的 33%。从差热分析表明,添加 30% Nb_2O_5 的封接玻璃的玻璃转变温度为 733℃,析晶温度为 901℃,玻璃形成能力为 168℃。

[0044] 本发明通过上述实施获得具有流动性和高温化学稳定性的封接玻璃。其显著的效果集中体现在高温化学稳定性的提高方面。对封接材料与 Cr_2O_3 粉末在高温下固相反应的产物通过紫外光谱测定 Cr (VI) 的吸收强度,可以定量评价材料的化学稳定性,参见本课题组于 2010 年发表在《Journal of Power Sources》的页数在 6795 至 6797 的文章。反应率越低,表明封接材料的高温化学稳定性越好。另外,本课题组近期工作发现,与传统的硼硅系封接玻璃(不含 Nb_2O_5)相比,采用添加 Nb_2O_5 可以显著提高封接材料的封接性能。图 1 为传统的硼硅系封接玻璃(不含 Nb_2O_5)与 Cr_2O_3 粉末在高温下固相反应产物的紫外光谱图。图 2 为添加 5% Nb_2O_5 的封接玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。图 3 为添加 10% Nb_2O_5 的封接玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。图 4 为添加 18% Nb_2O_5 的封接玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。图 5 为添加 25% Nb_2O_5 的封接玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。图 6 为添加 30% Nb_2O_5 的封接玻璃在平行实验条件下的紫外光谱图。从五张图的对比可以清晰看到,封接封接玻璃的化学稳定性随 Nb_2O_5 添加量的提高而增加趋势。表 2 为不同 Nb_2O_5 添加的封接玻璃的玻璃转变温度,析晶温度以及玻璃形成能力。

[0045] 表 2 为不同 Nb_2O_5 添加的封接玻璃的玻璃转变温度,析晶温度以及玻璃形成能力

[0046]

样品	玻璃转变点/℃	析晶温度/℃	玻璃形成能力/℃
传统硼硅封接玻璃	734	815	81
5% Nb_2O_5	734	857	123
10% Nb_2O_5	734	883	149
18% Nb_2O_5	734	890	156
25% Nb_2O_5	733	896	163
30% Nb_2O_5	733	901	168

[0047] 由表 2 的对比可以明显看出,封接玻璃的玻璃转变点温度随成分变化较小,而析晶温度显著提高,玻璃形成能力相应增强,抑制了玻璃的析晶倾向,确保了具有足够玻璃相以释放封接结构中积累的热应力,适合燃料电池封接。

[0048] 本发明主要涉及固体氧化物燃料电池(SOFC)领域,但是并不限于 SOFC,还可以用于类似金属和陶瓷之间的封接。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

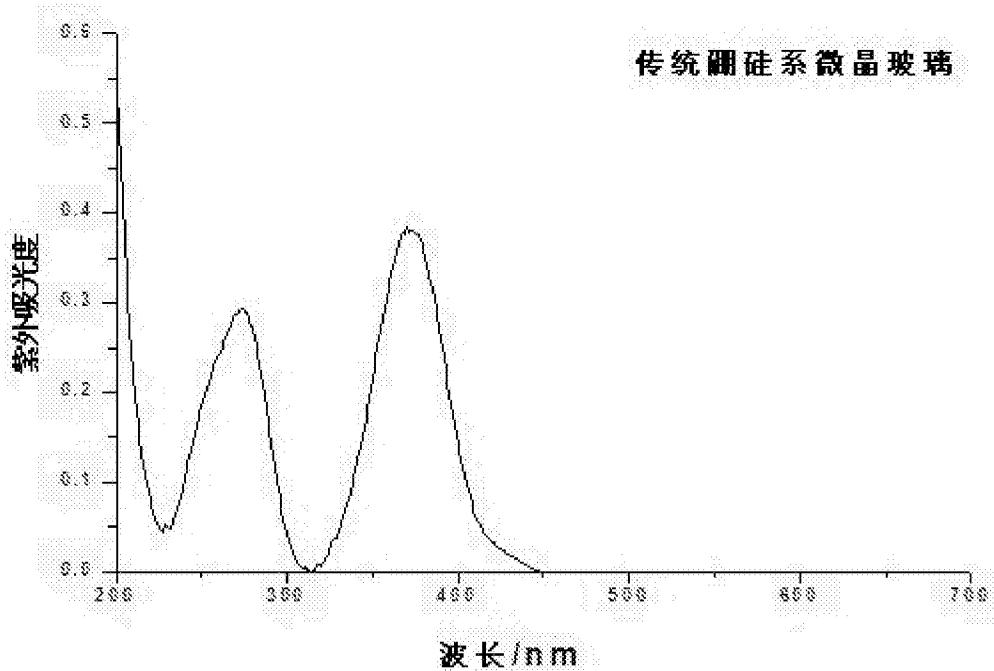


图 1

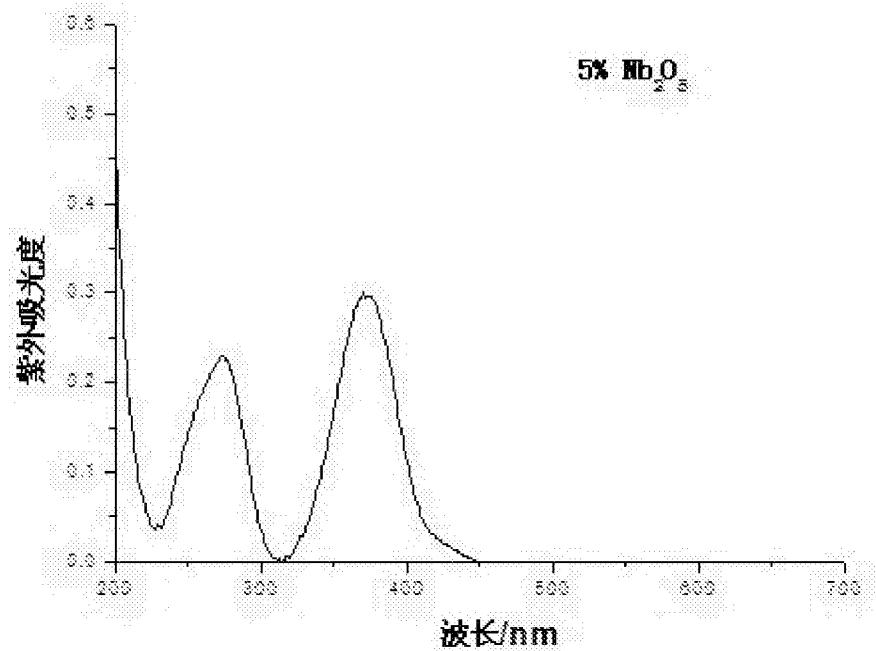


图 2

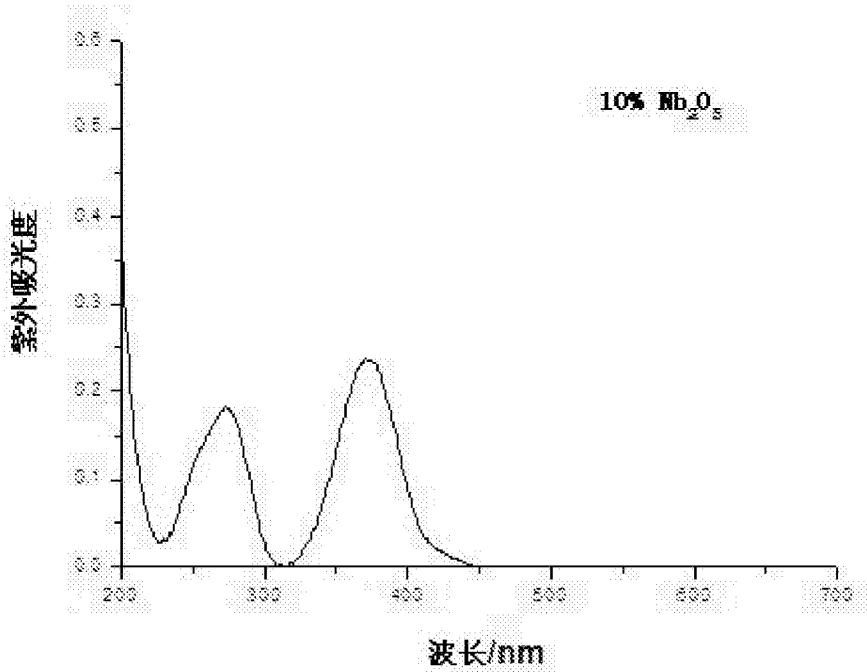


图 3

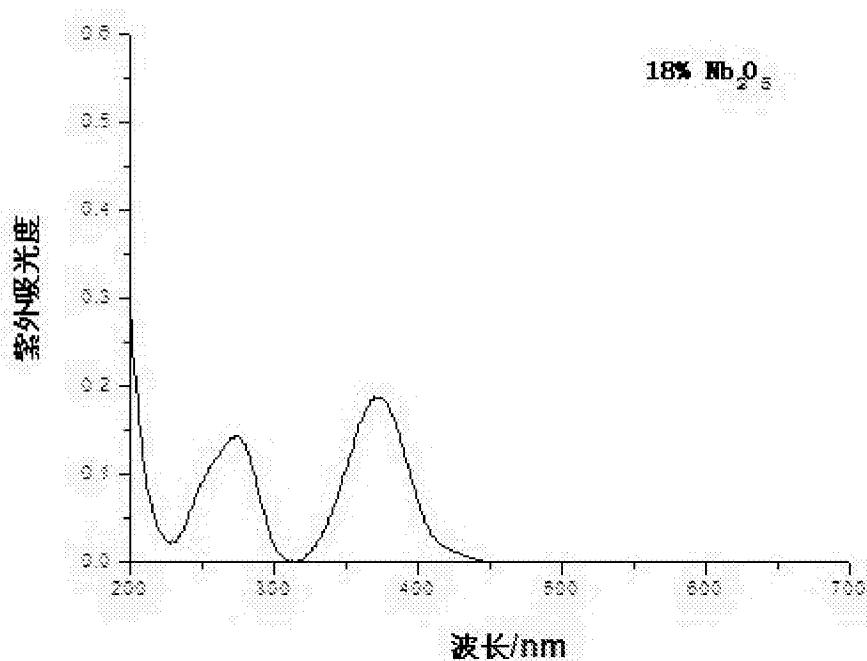


图 4

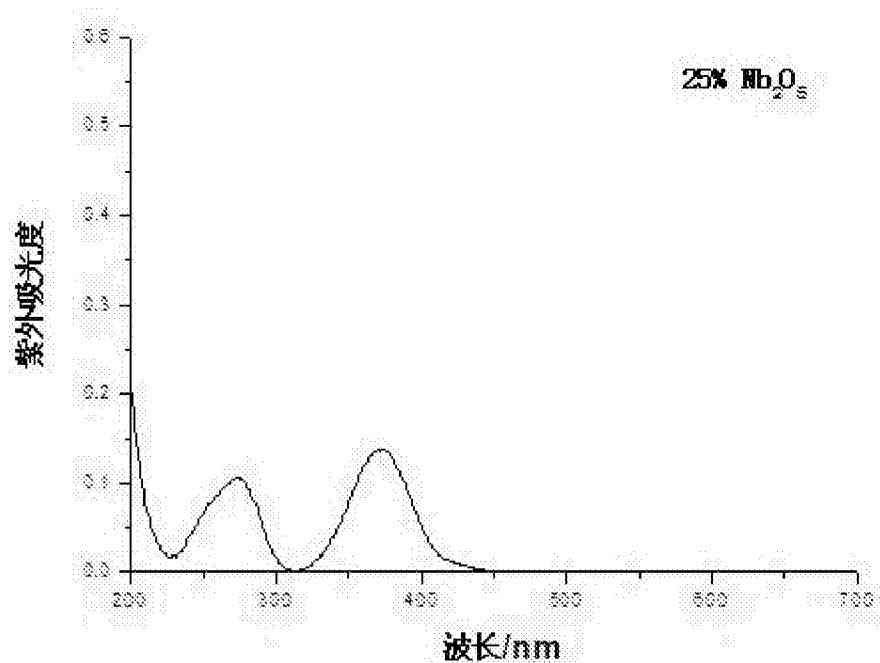


图 5

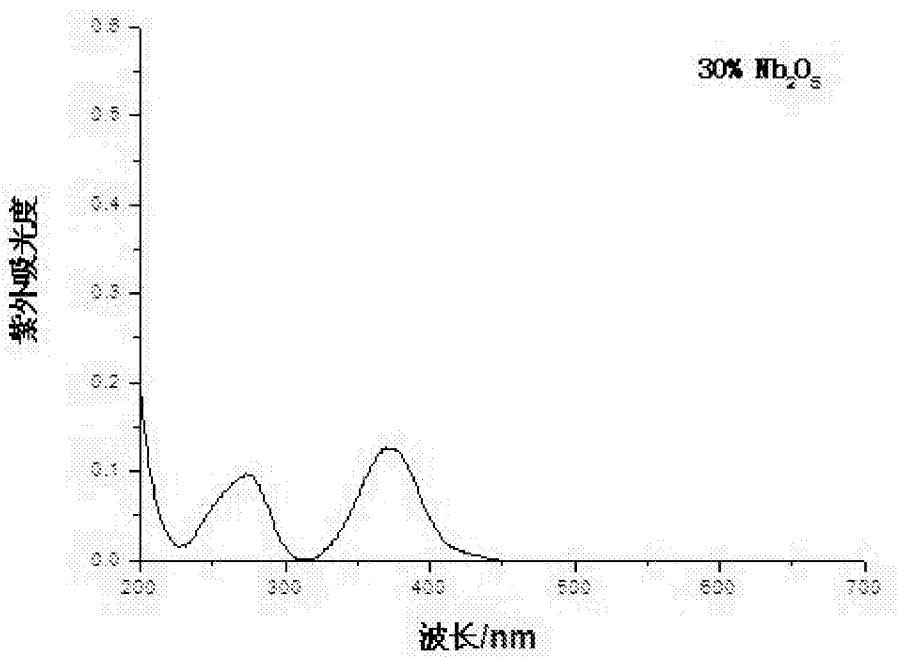


图 6