

SOEC 玻璃陶瓷密封件在水蒸气气氛中气密性研究

宋伊¹, 王晓春^{2*}, 王耀成³, 张雨⁴

(1. 江苏理工学院汽车与交通工程学院, 2367173076@qq.com;

2. 通信作者, 江苏理工学院汽车与交通工程学院, wxc190708@jsut.edu.cn;

3. 江苏理工学院汽车与交通工程学院, 13919988803@163.com;

4. 江苏理工学院汽车与交通工程学院, 15589291981@163.com)

摘要: 本文针对固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, 简称 SOEC)在高温电解水过程中易受水蒸气腐蚀而造成组件间漏气、界面开裂并最终导致电解水效率降低的问题,研究了 SOEC 堆芯与界面密封用玻璃陶瓷密封件,即质量分数为 20%的 Al_2O_3 复合质量分数为 80%的 H3 玻璃(H3-20),在水蒸气体积分数为 50%~90%环境中,温度 650~800 °C 范围内,通气压力由 3.4 kPa 增加至 20.7 kPa 时的气密性。通过分析水蒸气对 H3-20 玻璃陶瓷漏气率与微观结构的影响,结合 H3-20 玻璃陶瓷密封材料与金属连接体及单电池阳极侧的界面结合与元素扩散状态,确定此类玻璃陶瓷密封件在 SOEC 服役环境中的适用性。结果表明,H3-20 玻璃陶瓷密封件在 700 °C,最大通气压力为 20.7 kPa 时,H3-20 玻璃陶瓷密封件漏气率会随水蒸气含量的增多而出现明显下降趋势。其中,当水蒸气含量为 90%时漏气率最大值为 $0.000\ 47\ \text{sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$,密封件表面受到水蒸气腐蚀而出现尺寸不一的孔洞,且孔洞随水蒸气含量的增加而逐渐减小。此外,当工作温度由 650 °C 升高至 800 °C 时,水蒸气含量为 50%时,H3-20 玻璃陶瓷密封件漏气率出现显著降低的趋势,仅为 $0.000\ 25\ \text{sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$,远低于国际标准 $0.04\ \text{sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。再者,通过 H3-20 玻璃陶瓷密封件与单电池阳极侧及金属连接体侧界面微观结构及元素扩散结果可知,H3-20 玻璃陶瓷密封件与相邻组件结合紧密,没有发生明显的腐蚀和元素扩散现象,具有优异的界面相容性。由以上研究结果可知,H3-20 玻璃陶瓷密封件在不同比例水蒸气气氛下均具有优异的气密性,且与相邻组件结合紧密,具有优异的化学相容性,可以应用在 SOEC 电堆的堆芯与侧盖密封区域。

关键词: 固体氧化物电解池;密封件;玻璃陶瓷;气密性;界面相容性

固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell,简称 SOEC)是平板式固体氧化物燃料电池的逆向过程,其功能在于将水电解为氢气和氧气,实现电能向化学能的转换。该装置以其低能

耗,工作运行温度范围广(通常在 600~900 °C),具有较高的能量转化效率,以及能够提供价格便宜、容易制备、无污染清洁能源等优势,成为未来逐步取代内燃机的一大趋势^[1-2]。然而,在高温

[收稿日期] 2025-01-24

[基金项目] 国家自然科学基金青年项目“中温固体氧化物燃料电池 YSZ-玻璃复合密封材料稳定性研究与失效分析”(52202094);常州市基础研究项目“ITSOFC 用玻璃陶瓷密封材料的结构设计与仿真分析”(CJ20241075);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目“SOEC 玻璃密封材料在气体介质中密封性能的研究”(202311463074Y)

湿热环境下, SOEC 产生过热水蒸气, 这可能导致密封件、单电池阳极界面、侧盖处以及金属连接体连接处出现腐蚀氧化现象, 从而引发漏气问题, 对于 SOEC 的性能和使用寿命都会显著降低^[3-4]。因此, 研究 SOEC 密封件在高温水蒸气环境下气密性、热稳定性与密封件界面相容性, 对于确保 SOEC 稳定运行和长期可靠性至关重要。目前研究不同温度范围、通气压力以及不同比例水蒸气条件下, 密封件的密封性能和界面相容性性能变化, 已成为 SOEC 研究领域的热点。

Toruntay 等将 Al_2O_3 添加在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MnO}$ 微晶玻璃中混合制备出一种玻璃陶瓷密封材料, 在高温环境下该材料的相结构趋于稳定, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 50 h 后, 密封件与单电池阳极侧界面相容部分未见明显孔隙与裂纹, 显示出良好的密封性能^[5]。咎青峰等采用两步析晶法制得的 $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 体系微晶玻璃, 玻璃软化温度为 $763\text{ }^\circ\text{C}$, 与 SOEC 的工作运行温度相匹配, 能够满足密封的要求, 其热膨胀系数为 $11.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 与 SOEC 中电解质、连接体等材料匹配, B_2O_3 的添加借助于其高温流动性的特点, 有效地提高了玻璃陶瓷的密封性能^[6]。单庆亮等通过浆料浸渍工艺将 Al_2O_3 融入自愈合陶瓷基复合玻璃相 ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 中, 发现添加适量 Al_2O_3 后, 在高温水蒸气条件下, 陶瓷基复合玻璃相结构稳定、界面扩散现象得到抑制, 玻璃陶瓷材料的热稳定性得到提升, 导致界面孔隙数量减少, 自愈合能力加强, 表面更加平滑, 抗腐蚀和氧化能力得以加强, 有利于提高玻璃陶瓷材料的密封性能^[7]。Wang 等通过 SEM 微观分析发现, 高 SrO 玻璃在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 空气和水蒸气环境中容易在局部缺陷处析晶, 从而导致稳定性下降^[8]。陶瓷密封件能够提高电池整体的密封性

能, 但关于其在水蒸气环境下的稳定性和密封性能的研究尚不充分。因此本文针对玻璃陶瓷复合密封件在水蒸气气氛下的气密性进行深入研究。

目前的相关研究主要关注于固体氧化物燃料电池 (SOFC) 运行环境下的玻璃陶瓷密封材料的气密性、稳定性以及界面相容性测试。鉴于 SOEC 是 SOFC 的逆向过程, 其运行过程中会产生水蒸气, 会对密封材料在高温环境下的性能造成影响。当前, 大量研究主要集中在常规气氛条件下, 尚未充分考虑水蒸气的影响。气密性对 SOEC 的性能具有显著影响, 因此, 优质的密封材料对于 SOEC 技术的进步具有至关重要的作用。本文主要针对易发生漏气和界面扩散等问题, 对质量分数为 80% 的 H3 ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系微晶玻璃, 简称 H3 玻璃) 和质量分数为 20% 的 Al_2O_3 的复合密封件在宽温域、不同水蒸气比例和通气压力下进行了研究, 在进行界面扩散测试以及不同温度下的气密性测试时, 采用了气体气氛和水蒸气体积比为 5 : 5 的混合环境。

1 密封件制备与性能表征

1.1 密封件制备与升温工艺

文中所采用的 H3 玻璃是通过湿法混料、称量混合、冷淬成渣制备而成。

玻璃熔炼的工艺: 以 $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至熔化温度 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 打开玻璃熔炼炉, 以每次 100 g 的规格倒入铂坩埚, 然后关闭熔炉门, 进行澄清处理, 取出液态玻璃倒入水中水淬, 得到所需玻璃渣。H3 玻璃具体成分和含量如表 1 所示。

表 1 H₃ 玻璃成分及摩尔分数 单位: %

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	BaO	B_2O_3
含量	24	23	26	0	27

首先,将微晶玻璃所需的材料倒入铂坩埚中,使粉体在高温熔炼炉中熔炼成 H3 玻璃。熔炼过程结束后通过水淬法将融化状态的玻璃冷却固化,并将其破碎成玻璃渣。

其次,称取与玻璃碎渣质量相同的大、小氧化锆球磨珠,大、小球磨珠的质量比为 3 : 1,将球磨珠与玻璃碎渣置于球磨罐,使用适量乙醇浸没碎渣与球磨珠,配合行星球磨机(南京大学仪器厂,QM-ISP4 型)进行球磨,球磨完成去除经离心处理后的上层乙醇,并进行过滤,将不含球磨珠的 H3 粉液体置于玻璃皿,经鼓风机烘干后,通过 48 μm 的筛网过筛,以获得颗粒均匀且无残余玻璃渣的 H3 粉体。

最后,为进行后续气密性及 SEM 等测试,制作 H3 玻璃与 CT3000 的流延带,流延成型法用于获取玻璃陶瓷复合密封材料的素胚,其流程包括浆料的混合制备、除泡以及流延成型。

流延带的成型过程如下:首先,将 80% 的 H3 和 20% 的 CT3000 混合均匀作为溶质,选用二甲苯和无水乙醇作为溶剂,并与氧化锆球磨珠在球磨罐中进行 12 h 的球磨;随后,将混合均匀的浆料加入 200 g 的质量分数为 4% 的乙基纤维素黏结剂再次球磨 24 h;然后,将浆料放入真空除泡机中进行除泡,以防止流延产生孔隙影响气密性测试的准确性;最后,将浆料倒入流延机进行流延,并静置 24 h,取下备用。

根据前期的研究以及 H3 玻璃的烧结特性,确立了升温工艺曲线。首先,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 60 min,以确保玻璃密封材料初步反应与低熔点有机挥发物质的挥发。随后,以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 180 min,以保证密封材料在中高温区间内受热均匀并充分反应。接着,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 650 $^{\circ}\text{C}$ 保温 180 min,目的是使流延带中的高

熔点有机物充分挥发,从而使得界面相容情况清晰显现,界面产生自愈合现象,完成玻璃密封件的致密烧结。最后,以相同的速率分别升温至 700、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 且均保温 180 min,完成升温过程,之后在 700 $^{\circ}\text{C}$ 的加热循环下,引入不同比例水蒸气,研究观察界面相容性的情况。具体的气密性试验升温工艺曲线如图 1 所示。

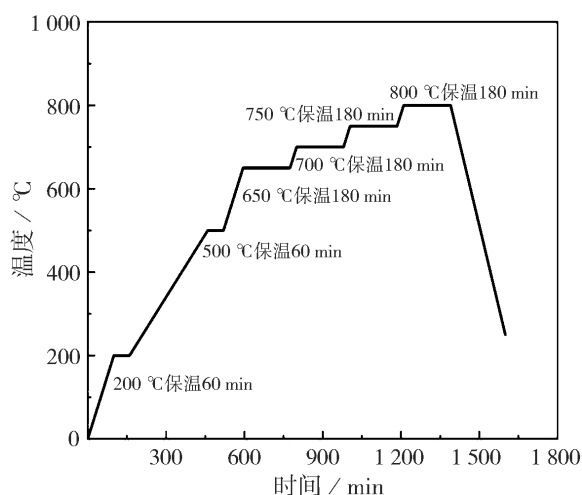


图 1 气密性试验升温工艺曲线

1.2 性能表征

XRD 测试:将 H3 与 CT3000 粉末按质量比 8 : 2 的比例混合,在压片机(武汉圣航,769-YP-15A 型)以 15 MPa 压力下压制为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆形密封件,按既定升温工艺曲线进行烧结后,采用 XRD 衍射仪(德国 BRUKER-AXS, D8-ADVANCE 型)分析样品以确定析晶相种类及成分。扫描范围设定 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$,扫描速率为每分钟 0.2 $^{\circ}$ 。

CTE 测试:将 H3 与 CT3000 粉末混合,在压片机(武汉圣航,769-YP-15A 型)用 15 MPa 压力下压制为 20 mm \times 3 mm \times 3 mm 的长方体密封件,采用热膨胀计(德国耐驰,Netzsch DIL 402C 型)在室温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的加热温度时测定样品的热膨胀系数并分析玻璃化转变温度(T_g)和玻璃化软温度(T_s)。

粒度分析:使用激光粒度仪(英国马尔文,马

尔文 350 型)检测 H3 玻璃粉与 Al_2O_3 陶瓷粉的粒径。这类型号激光粒度仪的数据采集速率是 10 kHz,测量时间为 10 s,可测粒度范围在 0.015 ~ 3 500 μm 。粒度分析原理:不同径粒颗粒在光束中产生的散射光角度不同,颗粒的角度分布不同,径粒大角度小,径粒小角度大。光电探测器通过接收不同径粒各个角度散射光,且对接收后的散射光强进行数学反演得到径粒分布^[9]。

SEM 表征:对通入体积分数为 50% ~ 80% 的水蒸气,在 700 $^{\circ}C$ 下保温 20 h 的方式进行热处理,对玻璃陶瓷流延带进行 SEM 测试和表征。测试前需对不导电的玻璃陶瓷密封材料流延带表面粘贴导电胶布,并进行 50 s 左右的喷金处理,在扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司,Quanta200 型)中观察流延带表面形貌及孔洞变化。

气密性测试:使用混合均匀的浆料制成的流延带进行气密性测试,测试完成后,使用 SEM 观察其界面情况,分析界面相容性以及进行材料的前期性能表征。其中,热膨胀测试旨在验证被玻璃陶瓷密封件与相邻部件热膨胀系数的匹配性对 SOEC 的使用性能和使用寿命的影响^[10-11]。图 2 是玻璃陶瓷密封件气密性测试密封炉原理示意图,由两条管路分别进行气体与水蒸气的通

入,气密性测试系统通过质量流量计进行漏气率测量来评定气密性,使得高温密封炉模拟 SOEC 的环境对于流延带进行气密性检测。

将制备的玻璃陶瓷复合材料(H3 和 CT3000)的流延带置于装有双管道的高温密封炉内进行气密性测试,其升温工艺曲线如图 1 所示。

H3 与 CT3000 混合浆料经过除泡处理后使用流延机(北京东方泰阳,LY250-3 型)流延出厚度为 0.28~0.30 mm 的流延带素胚。将素胚切割成外框尺寸 7 cm×7 cm、内框尺寸 5 cm×5 cm 的回型框。随后,将回型框一侧涂覆一层质量分数为 4% 的乙基纤维素作为黏结剂,以便于粘接在不锈钢夹具上。在不同通气压力(3.4、6.9、10.3、13.8、17.2、20.7 kPa)、不同温度(650、700、750、800 $^{\circ}C$)、不同水蒸气含量(50%、60%、70%、80%、90%)和相对应的通气速率(20、30、47、80、180 mL/min)条件下,对回型框流延带进行气密性测试。气密性数据的获取原理是通过气体流量计记录的实际漏气量与流量计两侧压差大小计算而得^[12-13]。本试验中所采用的气体流量计的精度为 0.000 1 sccm · cm^{-1} 。鉴于在 SOEC 电堆中 13.8 kPa 是常用通气压力,以及 20.7 MPa 作为最大通气压力,本文将重点分析通气压力为 13.8 kPa 和 20.7 kPa 的情况。

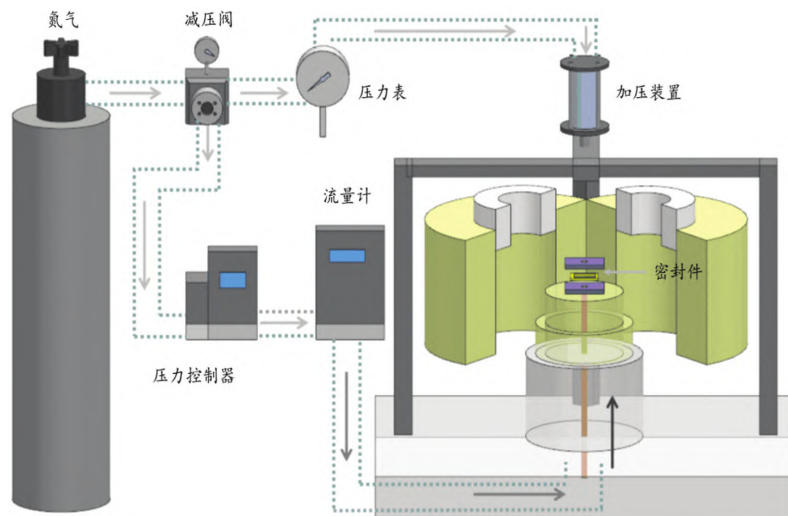


图 2 气密性测试密封炉原理示意图

2 结果与讨论

2.1 粒径分析与热膨胀特性

在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中, H3 玻璃与 CT3000 型的 Al_2O_3 粉体的颗粒平均粒径分别为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$, 图 3a、3b 为 H3 与 CT3000 的微观形貌显微图像, 图 3c 为两种材料的粒度分析的分布图。保证在高温水蒸气下单电池阳极/密封件、密封件/金属连接体热匹配性优异, 具有良好的热稳定性, 从而更好地发挥密封性能。因此, 对 H3 与 CT3000 型 Al_2O_3 的热膨胀系数以及特征温度进行测量, 以评估其是否符合 SOEC 的性能要求。如图 3d

所示, 通过 CTE 测试得, H3 玻璃的热膨胀系数为 $7.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, CT3000 型的 Al_2O_3 的热膨胀系数为 $7.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, H3 玻璃与陶瓷基底热匹配性良好, 能够有效防止 SOEC 在高温水蒸气工作环境下发生开裂。SOEC 中, 阳极材料 $\text{NiO}-\text{YSZ}$ 的热膨胀系数为 $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 电解质材料 $\text{YSZ}-8\text{YS}$ 的热膨胀系数为 $10.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [14]。由此得出, 密封件的两种材料与相邻部件的热膨胀系数相近, 也能进行良好的热匹配。此外, 如图 3d 所示, H3 玻璃的热膨胀曲线呈现出弯曲的形态, 表明其出现软化现象, 玻璃的软化温度为 641°C , 与 SOEC 工作温度和工艺要求相适应。

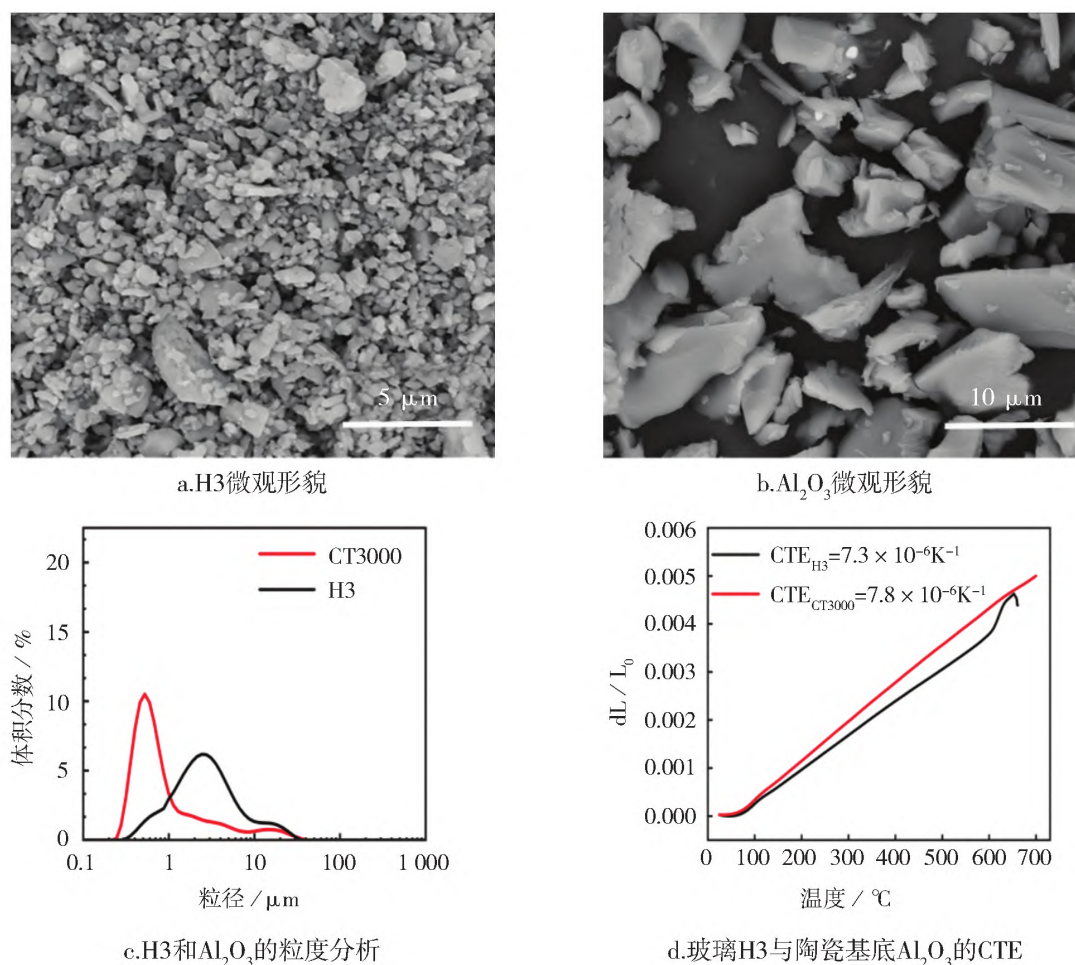


图3 玻璃 H3 与陶瓷基底 Al_2O_3 的微观形貌和粒度分析

2.2 气密性

鉴于高温环境下大量水蒸气对 SOEC 密封件的腐蚀作用及界面扩散问题。根据美国能源部对 SOEC 密封材料标准要求:密封材料的漏气量要低于进气量的 1%,即漏气率不超过 $0.04 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ [14-15]。

如图 4 所示,在高温密封炉的温度设定为 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$,加载压力为 0.2 MPa 条件下,随着水蒸气体积分数由 50% 依次增加 10% 至 90%,通气压力随 3.4、6.9、10.3、13.8、17.2、20.7 kPa 这 6 个数值不断升高时,玻璃陶瓷流延带的漏气率在通气压力由 3.4 kPa 到 20.7 kPa 变化时,呈现出先上升后趋于稳定的趋势。

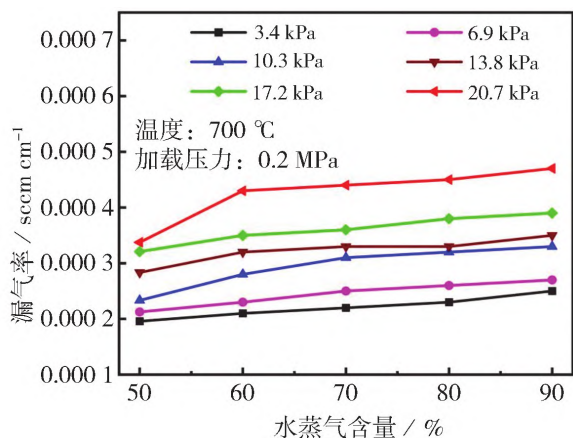


图 4 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加载压力为 0.2 MPa , 不同通气压力、不同水蒸气含量下玻璃密封件的漏气率

由于在 SOEC 电堆中 13.8 kPa 为常用通气压力,以及 20.7 kPa 为最大通气压力,本文将以 13.8 kPa 和 20.7 kPa 的通气压力着重分析,在温度设定 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水蒸气体积分数为 50% 和 90% 的条件下, $\text{H3-Al}_2\text{O}_3$ 的玻璃密封件在 13.8 kPa 和 20.7 kPa 的漏气率分别为 $0.00028 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $0.00035 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $0.000375 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $0.00047 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当压力达到 20.7 kPa 时,漏气率由 $0.000375 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 上升至 $0.00047 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$,增长速度较缓并趋于稳定。在水蒸气含量为 60% 时,漏气率基本稳定在 0.00045

$\text{sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$,远小于国际标准值 $0.04 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由此可知, H3-20 玻璃陶瓷密封件在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、通入水蒸气含量在 50%~80% 的范围内均具有优异的气密性。

在完成 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气密性测试后, H3-20 玻璃陶瓷流延带喷金处理后进行 SEM 测试,加载压力为 0.2 MPa 下,通入 4 种不同水蒸气比例,测试结果的电镜微观形貌图如图 5 所示。

图 5a、5b、5c 和 5d 分别展示了在水蒸气体积分数在 50%、60%、70%、80% 时的微观形貌。在 4 种不同水蒸气含量下,密封件均未出现裂缝,仍具有良好的微观形貌,这与前述的漏气率测试结果相一致。根据漏气率数据可以判断,该材料气密性良好,孔洞相对于裂缝对气密性的影响较小。

孔洞的形成和变化的规律:有机物质的挥发,氧化硼和氧化硅的反应及其挥发导致孔洞增大;水蒸气的持续冲刷使得原本的孔洞间隙扩大,相邻的孔洞在水蒸气含量增加的情况下会在孔洞间产生通道,致使漏气率有所上升。

然而,随着水蒸气体积分数由 50% 增加至 80%,其孔洞数量明显减少,孔隙由密集粗大逐渐变得稀疏狭小,表面平整度和光滑度得到改善,表面析出晶体数量减少。 H3 在高温环境下保持表面的致密性和紧凑性,只出现极少量析晶,对玻璃相的结构影响可忽略不计 [16]。且试验温度高于 H3 玻璃软化温度,高温导致的玻璃软化流动能够填补由析晶产生的微孔孔隙,提高表面光滑度。因此, H3 玻璃中的微量析晶对孔径的增加影响甚微。

合理增加水蒸气含量有利于促进界面发生良好的化学反应,减少孔洞的形成。这是由于玻

璃受高温水蒸气侵蚀下,玻璃表面的某些离子吸附了大气中的水分子,这些水分子以 OH^- 离子基团的形式覆在玻璃表面形成水膜,能够阻挡更多水蒸气冲刷密封件表面,减少孔洞的数量,从而使气密性趋于稳定。同时水膜与氧化硼、二氧化

硅发生反应,产生水解反应,导致氧化键断裂重排,孔隙变大或变少^[17]。质量分数为 80% 的 H_3 与质量分数为 20% 的 Al_2O_3 复合玻璃陶瓷密封件在高温水蒸气条件下孔洞较少,展现出优异的长期稳定性,保证了良好的气密性。

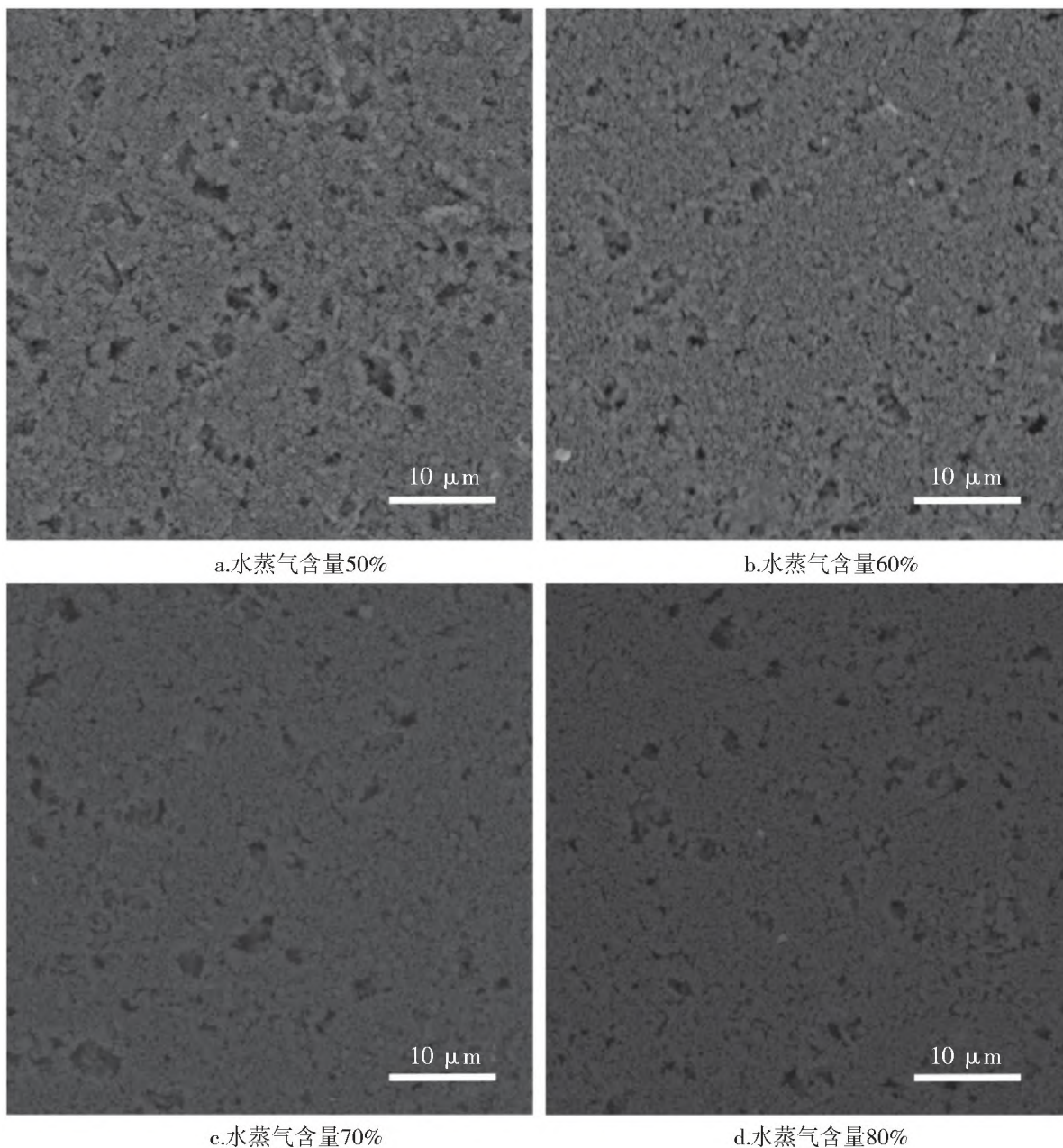


图 5 700 °C 加载压力为 0.2 MPa 通入不同比例水蒸气含量下 SEM

如图 6 所示,在温度范围为 650~800 °C 的宽温域内,通入 50% 水蒸气的条件下,加载压力为 0.2 MPa,通气压力由 3.4 kPa 升至 20.7 kPa

时,玻璃密封件的漏气率随着温度的升高呈现出降低趋势,在 13.8、20.7 kPa 的通气压力下,漏气率分别从 $0.000\ 375\ \text{scm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 降至

0.000 146 sccm · cm⁻¹、从0.000 427 5 sccm · cm⁻¹降至0.000 25 sccm · cm⁻¹。在两种测试条件下,漏气率均极低,且在650~800 °C的温度范围内,最高漏气率为0.000 043 75 sccm · cm⁻¹,均低于进气量的1%(即最大漏气率不超过0.04 sccm · cm⁻¹),具有良好的结构稳定性。通气压力为20.7 kPa的条件下,当温度为650 °C时,漏气率为0.000 437 5 sccm · cm⁻¹,而当温度升高到800 °C时,漏气率降低至0.000 25 sccm · cm⁻¹。这是由于温度升高,玻璃软化流动堵塞了孔洞。当通气压力较小时,漏气率较小,但随着通气压力的增大,玻璃流动增加,导致部分孔洞裸露在玻璃表面,增大漏气率。在高温以及通入高含量水蒸气的环境中,玻璃陶瓷密封件的流延带具有较高的热稳定性,能有效地阻碍材料与其他物质反应而产生变性,保持了良好的气密性。

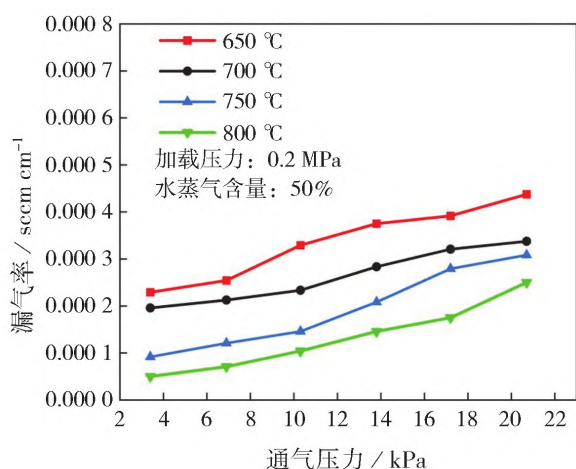


图6 加载压力0.2 MPa,通入50%水蒸气含量时不同温度的密封件的漏气率

2.3 界面相容性

在SOEC的运行环境中,密封件需要和连接体协同工作,为保持良好的密封性能,须保证连接体与密封件界面无化学反应和界面扩散情况,界面相容性对于密封性也有重要影响^[18]。漏气现象的出现可能是由于材料内部存在缝隙,但根

据气密性测试的结果,可以基本排除这一可能性。因此,连接体与密封件界面的漏气现象成为需要验证的另一种情况,界面相容性的测试能够判断密封件与连接体是否紧密结合以保证密封效果。通过将H3-Al₂O₃玻璃陶瓷密封件流延带与模拟连接体的430钢板在700 °C的温度下、通入50%含量的水蒸气烧制2 h后,使用SEM测试观察有无明显组织缺陷和扩散现象。本试验中通过进行阳极/密封材料、连接体/密封材料之间的线扫EDS测试,如图7a和7b所示,观察元素组成是否发生改变以及是否存在扩散现象。结果显示,在700 °C条件下长期通入50%水蒸气含量的情况下,密封件与连接体、密封件与单电池阳极界面部分的元素组成基本保持不变,表明其在水蒸气中具有良好的长期稳定性。

为进一步验证密封件在SOEC中具有良好的密封性能,本文对密封件、阳极以及连接体的截面处进行微观形貌分析,以此观察密封件在SOEC中的界面相容性。由图7可看出,各层的分界线均十分清晰。图7c为阳极与密封件的界面相容的微观形貌图,图中显示,在通入50%水蒸气、700 °C条件下,界面相容情况良好,界面紧密,无明显缝隙和组织缺陷的情况,此时密封件能够有效地阻隔两电极之间的气体环境,为阳极提供支撑作用的同时,提升了阳极电解的效率。图7d为连接体与密封件的界面相容的微观形貌图,连接体与密封件之间也具有清晰的界线,并且结合紧密,无明显孔洞。因此,可以得出结论,密封件与SOEC中的其他部件具有良好的界面相容性。

3 结论

1) CTE测试在室温到900 °C温度范围内,玻璃H3与陶瓷Al₂O₃通过CTE测试得出的热膨

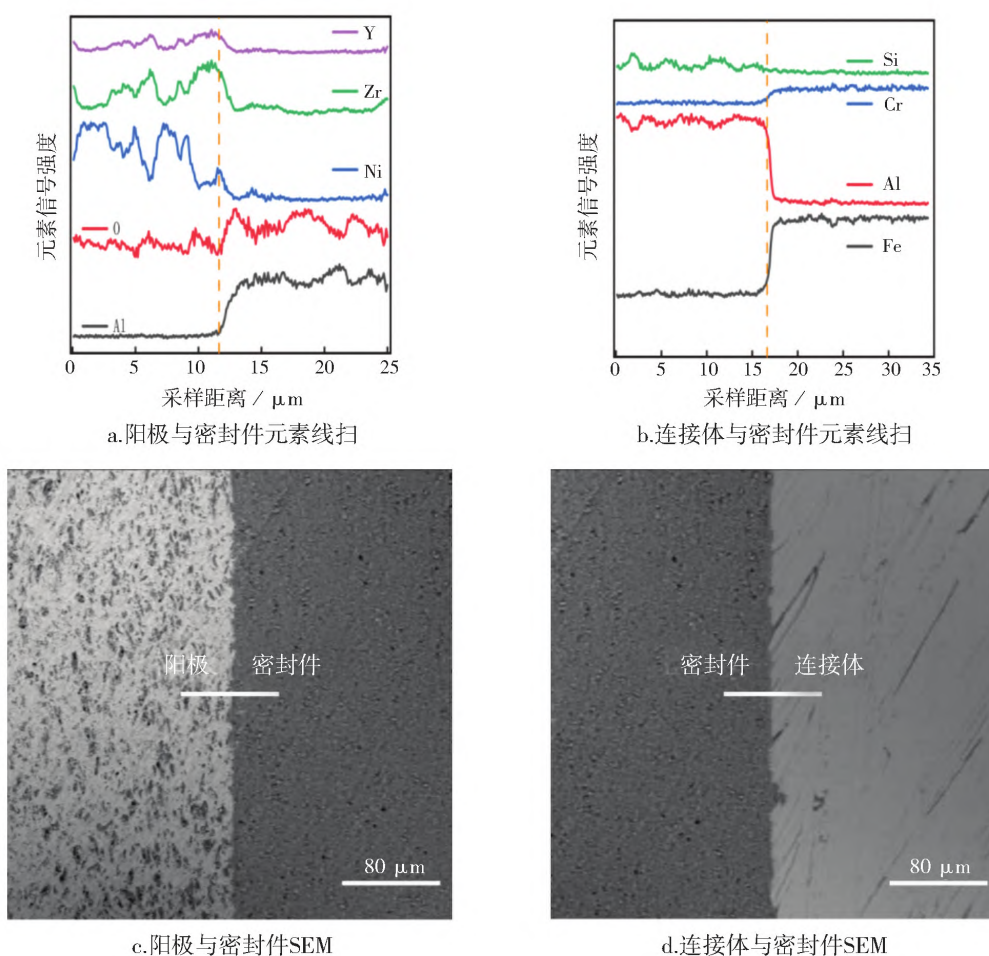


图7 SOEC 部件与密封件元素线扫分布图谱、SOEC 部件与密封材料界面相容的情况

胀系数分别为 $7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 两者热膨胀系数相近, 与 SOEC 其他部件有良好的热匹配。H3 玻璃的转变和软化温度分别为 $591 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $641 \text{ }^\circ\text{C}$, 与 SOEC 热工艺相匹配。

2) 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、保温 20 h、加载压力为 0.2 MPa 的条件下, 随着通入水蒸气的比例升高, 玻璃密封材料的漏气率均呈现上升并趋于平稳趋势, 且 13.8 kPa 相对于 20.7 kPa 增速较缓。H3 与 Al_2O_3 以质量比 8 : 2 混合制成的玻璃密封件在高温水蒸气中有优异的密封性能和长期稳定性。

3) 连接体与密封材料、阳极与密封材料均有清晰明显的界限, 且无分层现象, 没有明显的

界面扩散和组织缺陷的情况。由此可知, H3-20 玻璃陶瓷密封件与相邻组件均具有良好的化学相容性。

参考文献

- [1] 勾匀婕, 李广东, 王振华, 等. 固体氧化物电解池技术的应用前景与挑战 [J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(6): 28-37.
- [2] 郭美婷. 固体氧化物电池堆性能分析与优化设计 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021: 1.
- [3] 薛海涛, 刘星宇, 陈定, 等. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 增强 SiC 质耐火材料抗高温水蒸气腐蚀性能研究 [J]. 耐火材料, 2025, 59(1): 8-12.
- [4] 李影. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷制备及其高温 CMAS 熔盐与水

- 蒸气/氧腐蚀行为[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021:2.
- [5] TORUNTAY F, GAMZE A, CIGDEM T, et al. Fabrication of glass ceramic sealants with ceramic fiber filler for solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3):3779-3789.
- [6] 咎青峰, 邓长生, 张勇, 等. 高温电解水蒸气制氢用 SOEC 微晶玻璃密封材料制备[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(增刊2):1140-1143.
- [7] 单庆亮, 胡建宝, 李浩林, 等. 航空发动机用自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2023, 66(19):48-58.
- [8] WANG X, OU D R, ZHAO Z, et al. Stability of SrO-La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass sealants in high-temperature air and steam[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6):7514-7523.
- [9] 董青云. 激光粒度测试的原理与方法[C]//国际粉体检测与控制联合会工业应用委员会, 中国建筑材料联合会粉体技术分会. 2016 全国粉体加工与应用市场信息交流会论文集. 丹东: 丹东市百特仪器有限公司, 2016:48.
- [10] 周毅, 姜宏, 李长久, 等. CeO₂/Pr₂O₃ 掺杂 SrO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ 系统封接玻璃的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(增刊1):95-99.
- [11] ZWEIN O, GONON M, ABDELOUHAB S, et al. Thermoelastic properties of polycrystalline strontium titanium silicate Sr₂TiSi₂O₈ synthesized via the reactive sintering method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(6):117224.
- [12] ZHANG W, WANG X, DONG Y, et al. Development of flexible ceramic-glass seals for intermediate temperature planar solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(14):6036-6044.
- [13] LI R, LIANG X, WANG X, et al. Improvement of sealing performance for Al₂O₃ fiber-reinforced compressive seals for intermediate temperature solid oxid fuel cell[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17):21953-21959.
- [14] 王晓春. 中温固体氧化物燃料电池 YSZ-玻璃复合密封材料的结构设计性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019:40-41.
- [15] 余浩波. 中温固体氧化物燃料电池用 Al₂O₃ 基粉体级配型密封材料的性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023:42-54.
- [16] 吴昊, 侯彬, 洪嘉旺, 等. 铂薄膜电阻温度传感器玻璃密封材料的稳定性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2024, 45(2):290-299.
- [17] 何峰. 微晶玻璃制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017:50-51.
- [18] 李瑞珠. 中温固体氧化物燃料电池玻璃-Al₂O₃ 复合材料密封特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021:48.

(责任编辑:王军辉)