

高温电解水蒸气制氢用 SOEC 微晶玻璃密封材料制备

胥青峰, 邓长生, 张 勇, 林旭平, 马景陶, 董利民, 王 晨

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 与高温气冷核反应堆耦合下的高温固体氧化物燃料电池 (SOEC) 电解水蒸气制氢是目前已知效率最高最先进的制氢技术之一, 是有效利用核能的一种途径, 因此是当前国际能源环保领域的热点课题和首选方案。此方法需要在高温下长期运行, 且在系统开启和检修等运行环节中必然会遇到热循环和热疲劳, 因此需要高性能的密封材料。选择 Ba-Ca-Si-Al-B-La-O 体系微晶玻璃作为研究对象, 研究其制备和热处理析晶工艺。研究发现通过两步析晶法, 获得了整体均匀析晶的微晶玻璃密封材料, 在工作温度下热膨胀系数可达到 $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 可与电解质、连接体等材料形成热匹配。该材料的软化温度约为 763 $^{\circ}\text{C}$, 在 SOEC 堆的工作温度下可实现密封。

关键词: 微晶玻璃; SOEC; 制氢; 热膨胀系数

中图分类号: TG321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)S2-1140-04

核热高温水电解制氢是目前已知效率最高最先进的制氢技术之一。由于该技术可以和先进核反应堆耦合, 实现大规模高效率发电和制氢而不产生温室气体排放, 所以是当前国际能源环保领域的热点课题和首选方案。我国高温气冷堆的研究处于国际领先水平, 是继美国、法国和日本之后拥有这项技术的国家。

其基本原理为温度 750~950 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 1~5 MPa 的过热蒸汽通入电解池, 在电能的作用下水蒸气发生电解产生氢和氧, 分离后获得氢气。此系统中用于制备氢气的固态氧化物电解槽 (SOEC) 是固态氧化物燃料电池 (SOFC) 的逆过程, 材料设计制备与固态氧化物燃料电池几乎完全相同。电解池部件包括电解质 (YSZ)、金属材料、薄膜材料等多种材质, 为了将这些材料和气路进行分割和密封, 需要高性能的密封材料^[1]。

首先, 密封材料需要与上述材料接触并紧密结合; 其次, 密封材料在工作过程中会同时接触氧化性和还原性气体; 另外, 为了电解池在降温过程中保持其完整性, 并可多次使用, 还要求其热膨胀性能与电池的其他部件相匹配^[2,3]。

因此, 适用于此系统的密封材料需要具备以下特点: (1) 气密性好, 可长期稳定的分离水蒸气、 H_2 和 O_2 ; (2) 热化学、热力学性能与所接触的电解池组件相匹配; (3) 化学稳定性好, 在工作条件下不能与所

接触的组件发生反应, 不能恶化电解质或连接体的性能; (4) 高温电绝缘性; (5) 同时具有适宜的焊接粘度和工作粘度。

普通的无机密封胶已无法满足这些苛刻的要求, 因此研究开发一种新型密封材料对于 SOEC 和 SOFC 均具有重要的意义。目前对于固体氧化物燃料电池密封材料的研究主要集中在玻璃/玻璃陶瓷体系、压力密封材料 (云母体系) 和金属钎料等^[4]。

玻璃和玻璃陶瓷密封材料是 SOFC 中研究较为集中和深入的一类密封材料。现在已有报道使用玻璃材料作为密封剂的氧化物燃料电池运行超过了 1000 h, 且没有出现明显的性能降低^[4]。然而, 在研究中发现, 大量的玻璃密封材料中由于使用了碱金属, 它们的存在往往会导致 Cr 的挥发, 容易引起阴极的污染, 因此有一些研究者采用碱土金属来代替, 取得了较好的结果^[5]。因此拟采用玻璃陶瓷材料作为密封材料, 并对其晶化过程进行初步的研究。

1 实 验

本项目拟采用玻璃陶瓷材料作为密封材料, 对其晶化过程进行深入研究, 研究添加剂的协同作用, 获得性能优异的密封材料。选择 $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为基础玻璃体系, 同时添加 B_2O_3 和 La_2O_3 作为助剂。

收稿日期: 2009-06-14

基金项目: 北京市教育委员会共建项目资助

作者简介: 胥青峰, 男, 1976 年生, 博士, 副研究员, 清华大学核能与新能源技术研究院精细陶瓷室, 北京 100084, 电话: 010-89796112, E-mail: zanqf@tsinghua.edu.cn

图 1 为进行密封材料制备和性能研究的基本工艺路线。将所有的氧化物原料按配方的比例配料，倒入尼龙球磨罐中，用行星磨进行球磨混料。混料后经烘干、过筛后，放于 99 瓷氧化铝坩埚中。在硅钼棒电炉中加热至 1500 ℃，保温 1 h 后，将熔融的玻璃倒入预先加热的石墨模具中。冷却后用电炉退火，获得所需的基础玻璃材料。

微晶玻璃材料为基础玻璃材料，经晶化处理获得。根据基础玻璃的差热曲线，测得其玻璃化转变温度和析晶温度，制定适宜的热处理工艺。在电炉中经形核和晶化处理后，就可获得所需的微晶玻璃密封材料。

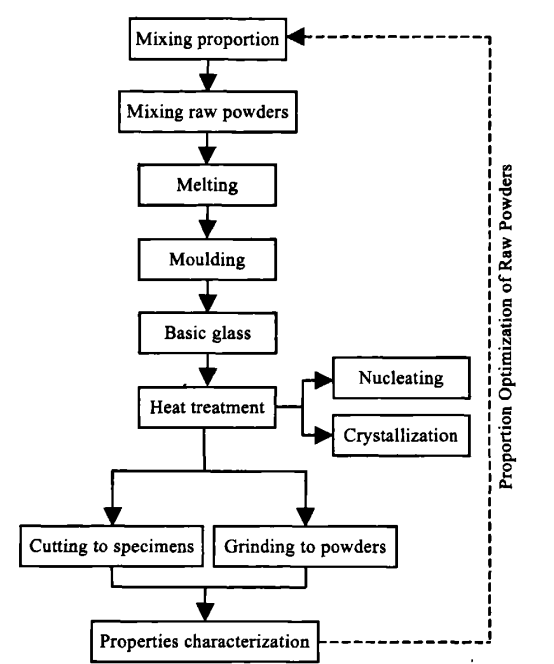


图 1 密封材料制备和性能研究路线图
Fig.1 Chart of preparation and properties of seal materials

差热分析采用综合热分析系统（NETZSCH STA 409 PC/PG）。样品为基础玻璃粉体，空气气氛，测量范围为室温至 1100 ℃，升温速度为 10 ℃/min。热膨胀系数采用热膨胀仪在空气气氛中进行测量，样品由热处理后经机加工制得，样品尺寸为 5 mm×3 mm×30 mm，表面磨平即可。测量温度范围为室温至 800 ℃。

2 结果与讨论

2.1 配方体系选择

表 1 中列举了常用于密封材料的玻璃体系、析出晶相及其热膨胀系数的值。SOEC 系统中的密封材料需要消除其与氧化铝、连接体材料间产生的热失配，

就要求其具有与此 2 种材料相同或接近的热膨胀系数。通常的玻璃材料或微晶玻璃材料热膨胀系数均较小（ $1\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 以下），因此为了在密封玻璃中对整体析晶后的材料的热膨胀性能进行调节，需要引入高热膨胀系数的晶相。表中热膨胀系数较大的主要有正硅酸钙（ Ca_2SiO_4 ）、正硅酸钙钡（ $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ ）、硅酸钡（ BaSiO_3 ）等。它们基本属于 Ba-Ca-Si-O 体系，因此选择 BaO-CaO-SiO_2 作为基本玻璃的组成。

表 1 常见玻璃体系中析出晶相的热膨胀系数
Table 1 Coefficients of thermal expansion of crystalline phases in glass-ceramics^[4]

Glass system	Phase	$\alpha/\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Mg-Si-O	(MgSiO_3)	7~9
Ca-Si-O	(CaSiO_3)	4~9
	(Ca_2SiO_4)	10~14
Ba-Al-Si-O	($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	7~8
	($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	2~3
	($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	5~7
Ba-Ca-Si-O	($\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$)	12~14
Mg-Al-Si-O	($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{18}$)	1
Ba-Si-O	(BaSiO_3)	9~13
	(BaSi_2O_5)	14
Sr-Al-Si-O	($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	8~11
	($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	3
	($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	5~8

图 2 为添加 5% Al_2O_3 （质量分数，下同）的 BaO-CaO-SiO_2 体系的相图。图中灰色区域为符合本研究要求的配方区域。T. Schwickert 等人^[6]认为在这一区域中的配方，可以形成前述热膨胀系数较大的晶相，如正硅酸钙（ Ca_2SiO_4 ）、正硅酸钙钡（ $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ ）、硅酸钡（ BaSiO_3 ）等（见表 1）。

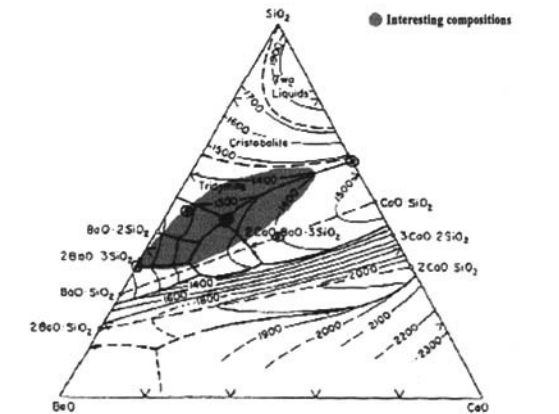


图 2 含 5% Al_2O_3 的 BaO-CaO-SiO_2 体系中所关注的配比区域
Fig.2 Interesting compositions in the BaO-CaO-SiO_2 -system with 5% Al_2O_3 ^[6]

另外, 为进一步提高密封材料的整体密封性能及优化密封工艺, 选择 B_2O_3 和 La_2O_3 作为添加剂。添加 B_2O_3 可以有效提高玻璃在高温下的流动性, 这有利于提高 SOEC 的高温密封效果。但同时可能会降低热膨胀系数和玻璃的稳定性。 La_2O_3 可以进一步提高材料的热膨胀系数, 同时提高了玻璃化转变温度 T_g 和熔融温度 T_M [7]。因此, 主要研究组分为 $BaO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-La_2O_3$ 的微晶玻璃体系。

2.2 差热分析

图 3 为本体系中某一配方所制备的基础玻璃的差热曲线和热失重曲线。由图中可以看出, 在 450 和 635 $^{\circ}C$ 出现了 2 个吸热峰, 同时质量变化很小 (由初始质量分别降至 99.7% 和 99.6%), 由此推断这 2 个吸热峰分别代表了玻璃化转变过程和析晶过程。因此, 本配方玻璃的玻璃化转变温度 T_g 约为 450 $^{\circ}C$, 析晶温度 T_c 则约为 635 $^{\circ}C$ 。

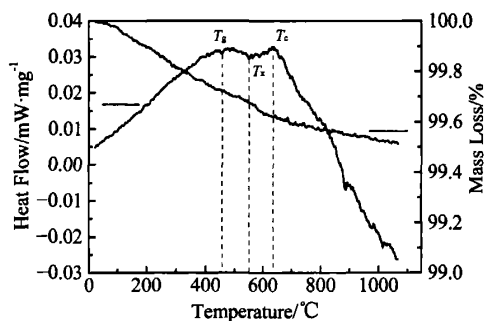


图 3 所制备基础玻璃的差热曲线和热失重曲线

Fig.3 DSC and TGA curves of as-prepared based-glass

为了使密封材料性能均匀, 采用两步析晶法获得整体析晶的微晶玻璃材料。针对上述样品的析晶工艺, 以 500 $^{\circ}C$ 下保温 1 h 进行形核, 随后在 750 $^{\circ}C$ 下保温 2 h 使晶体生长, 随炉冷却后获得微晶玻璃密封材料。

2.3 热膨胀系数

热膨胀系数是密封材料的一个重要性能指标, 为了密封材料与电解质、连接体等电解池组件达到很好的热匹配, 防止工作和停堆过程中开裂, 要求密封材料的热膨胀系数达到 $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以上 [3,4]。

图 4 为所制备密封材料的热膨胀系数随温度升高的变化曲线。温度低于 650 $^{\circ}C$ 时, 热膨胀系数变化很小, 约为 $9.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。温度继续升高时, 热膨胀系数明显增加, 在 763 $^{\circ}C$ 时, 达到最大值 $11.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

随后温度继续升高, 密封材料发生了软化现象。

因此, 该材料的软化点 T_s 为 763 $^{\circ}C$, 工作温度 (800~900 $^{\circ}C$) 下可为 SOEC 提供软密封。停堆冷却过程中, 较高温度下可以保证其与周围组件的热匹配。

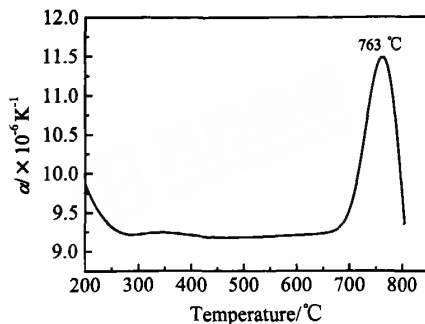


图 4 玻璃陶瓷密封材料热膨胀系数随温度的变化曲线

Fig.4 Curve of α of glass-ceramic sealants with temperature increasing

3 结 论

$BaO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-La_2O_3$ 体系微晶玻璃可满足 SOEC 在热匹配和密封工艺方面的要求; 该玻璃体系的软化温度为 763 $^{\circ}C$, 符合 SOEC 的工艺要求; 析晶后密封微晶玻璃材料的热膨胀系数达到 $11.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, 与电解质 (ZrO_2) 等 SOEC 相关材料匹配。

参考文献 References

- [1] Piao Jinhua (朴金花), Sun Kening (孙克宁), Zhang Naiqing (张乃庆) et al. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报) [J], 2004, 33(6): 909
- [2] Sohn S B, Choi S Y, Kim G H et al. *J Non-Cryst Solids*[J], 2002, 297: 103
- [3] Sohn S B, Choi S Y, Kim G H et al. *J Am Ceram Soc*[J], 2004, 87(2): 254
- [4] Fergus J W. *J Pow Sourc*[J], 2005, 147: 46
- [5] Jiang S P, Christiansen L, Hughan B et al. *J Mater Sci Lett*[J], 2001, 20(8): 695
- [6] Schwickert T, Sievering R, Gesee P et al. *Mat-Wiss U Werkstofftech*[J], 2002, 33: 363
- [7] Ley K L, Krumpelt M, Kumar R et al. *J Mater Res*[J], 1996, 11(6): 1489

Preparation of Glass-Ceramics as Sealants of SOEC Stack for Producing Hydrogen by Electrolyzing Vapor at High Temperature

Zan Qingfeng, Deng Changsheng, Zhang Yong, Lin Xuping, Ma Jingtao, Dong Limin, Wang Chen
(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: It is an advanced method for producing hydrogen by electrolyzing vapor at high temperature, especially using SOEC stacks coupling with HTR, which is also an effective way to use nuclear. The system will work at high temperature, 800~900 °C, for long time. And the thermal cycles and thermal creep will happen for many times when the system open and prepared. Hence, sealing materials with excellent performances are needed. Glass-ceramics are good candidate materials. In this paper, glass-ceramics of Ba-Ca-Si-Al-B-La-O system were selected, and processing of preparation and heat treatment were studied. The glass-ceramics materials with homogenous crystallization were prepared by two-step Crystallizing Method. Its coefficient of thermal expansion (α) was $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at work temperature of SOEC stacking, which indicated that the as-prepared sealants would be matched with electrolytes (ZrO_2) and interconnect (steel or alloy). In addition, the soft temperature (T_s) was 763 °C, and it was suitable for sealing processing.

Key words: glass-ceramics; SOEC; hydrogen; coefficient of thermal expansion (α)

Biography: Zan Qingfeng, Ph. D., Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796112, E-mail: zanqf@tsinghua.edu.cn