

平板式 SOFC 封接的实验研究

杨鹏飞, 谢斌

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:为了解决平板式固体氧化物燃料电池(planar SOFC)的密封问题,在大气中采用 Ag-8CuO+2YSZ 新型复合钎料对平板式 SOFC 单电池进行了封接实验,研究了 YSZ((Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}) 陶瓷颗粒的加入对钎缝显微组织的影响,通过多次热循环实验,以及单电池开路电压的测试对钎焊质量进行了评价.结果表明:YSZ 与 Ag-CuO 组织结合紧密,陶瓷颗粒均匀分布在钎料基体中,有利于改善接头性能,降低接头的热膨胀不均匀性,抑制钎缝内孔洞的生成.经过 15 次热循环实验(200~750 °C),单电池的开路电压稳定在 1.02~1.09 V 之间,证明该钎料适用于 750 °C 工作的平板式 SOFC 的密封.

关键词:固体氧化物燃料电池;空气钎焊;封接;掺杂;热循环

中图分类号:TG454;TQ050 **文献标识码:**A

Study on sealing planar SOFC

YANG Peng-fei, XIE Bin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A novel composite brazing of Ag-8CuO+2YSZ was used in air to seal anode-supported planar solid oxide fuel cell (SOFC) so as to prevent leakage. The effects of YSZ ((Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}) addition on the microstructure of Ag-CuO solders joint were investigated, and the open-circuit potential (OCP) of a single cell as a function of thermal cycle number was tested to value the sealing effect. SEM microstructures of joints show that the interface between YSZ particulates and Ag-CuO matrix is tight, and that the YSZ ceramic particles are evenly distributed in the brazing metal matrix, which is conducive to improving the brazed joint's performance, reducing the CTE mismatch of the brazed joint, and inhibiting the formation of holes. The single cell sealed with the above sealing material could keep good open circuit voltage of 1.09~1.02 V when operating in 750 °C for 15 cycles, which shows that it is suitable for planar SOFC.

Key words: solid oxide fuel cell (SOFC); air Braze; sealing; dope; thermal cycling

0 引言

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)具有能量转化效率高、环境友好(SO_x、NO_x

排放低,无噪声污染)、燃料适应性广(可通过内部重整直接用包括氢气、天然气、汽油、石油液化气等各种燃料)等突出优点,是公认的高效绿色能源转换技术,在大型电站、分布式供电系统、军事等领域具有

收稿日期:2008-05-10;修回日期:2008-11-12

基金项目:中国高技术研究发展(863)计划(2007AA05Z156)和中国科学院知识创新工程重大项目(KJCX1. YW. 07)资助.

作者简介:杨鹏飞,男,1982年生,硕士.研究方向:固体氧化物燃料电池封装. E-mail:pfyoung@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:谢斌,博士/副研究员. E-mail:bxie@ustc.edu.cn

广阔的应用前景,成为各国竞相研究的热点^[1]. SOFC有管式、串节密封式、瓦楞式及平板式等结构.其中平板式SOFC具有体积紧凑、电流采集流程短、功率密度高、制备工艺简单、制造成本低等优点,一直是国内外SOFC研发的焦点.虽然平板式SOFC已成功解决了很多技术挑战,但是密封问题至今尚未解决,成为制约平板式SOFC发展的主要技术难点^[2].封接材料的作用是在SOFC整个使用过程中分隔阴、阳两极,确保两种工作气体(氧气和燃料气体)不发生混合,保持气密性.这种材料首先要求必须在600~800℃下工作,还要求在封接过程中与其接触的PEN结构表面和连接体材料表面有良好的浸润、粘附能力,而且为保障密封长期有效,该材料还应该在氧化-还原气氛中化学性能稳定(防止由于高温元素扩散导致的电池材料性能的退化)、与其接触材料保持热匹配(防止在封接和长时间使用时因温度变化而产生的热内应力破坏电池)等.

当前SOFC封接主要采用3种技术:玻璃、玻璃-陶瓷封接,压力密封和钎焊^[2~5].钎焊是采用(或过程中自动生成)比母材熔化温度低的钎料,操作温度采取低于母材固相线而高于钎料液相线的一种焊接技术.钎焊时钎料熔化为液态而母材保持为固态,液态钎料在母材的间隙中或表面上润湿、毛细流动、填充、铺展、与母材相互作用(溶解,扩散或产生金属间化合物)、冷却凝固形成牢固的接头,从而将母材联结在一起^[7].Weil等发现,使用一种氧化物(如CuO, V₂O₅等)能够增强封接界面的浸润性,同时也可以和贵金属(如Au, Ag, Pt等)形成熔融浸润状态,从而发展一种可以在直接在空气中操作而无需用焊剂处理的反应空气钎焊技术(reactive air brazing, RAB)^[5,6,8~10].图1是本工作中钎焊应用在SOFC与连接体封接的示意图,要求焊后及使用过程中钎缝封接材料与连接体及PEN紧密结合,钎缝内组织致密,并拥有较高的电导率.

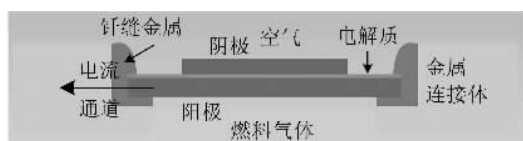


图1 平板式SOFC电池与连接体钎焊封接的示意图

Fig.1 Schematic of planar SOFC cell brazed to interconnect

尽管针对平板式SOFC的Ag-CuO系钎料备受关注,但仍存在一些不足之处,例如钎料热膨胀系数

不匹配、钎缝内存在孔洞等问题直接影响了钎焊接头的力学性能以及SOFC使用中的可靠性^[11]和热循环能力.在Ag-CuO系钎料中添加第三种成分组成复合钎料(包括钎料基体和增强相),可以使钎料拥有更好的可靠性,因为增强相可以提高钎料的强度,降低钎料的热膨胀系数,达到降低残余应力的目的,同时增强相在钎缝中的均匀分布可以抑制孔洞的产生,达到提高接头高温强度和气密性的目的.

基于上述要求,首先研究了(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}(YSZ)陶瓷颗粒作为增强相的复合钎料Ag-8CuO+2YSZ的制备方法;然后分析了YSZ陶瓷颗粒对Ag-8CuO钎料钎焊接头显微组织的影响;最后,利用该钎料实际封装单电池,通过对固定燃料气体流量下电池开路电压的输出大小随热循环过程的变化,来判断封接材料的耐热冲击能力和密封性能.

1 实验材料

1.1 母材

实验用的母材分别是利用流延及高温烧结制备的NiO-YSZ陶瓷和商品化的FeCrAl合金.其中耐热性优良的FeCrAl合金(牌号1Cr21Al4),因具有较高的性价比而被选用为本实验室电池堆的连接体材料,其组织为铁素体,热膨胀系数13.5×10⁻⁶/℃,熔点1500℃,最高使用温度1100℃.阳极NiO-YSZ的主要成分为NiO 55%,YSZ 45%.分别将FeCrAl合金和NiO-YSZ陶瓷切成尺寸为30mm×30mm×1mm的试样和25mm×25mm×0.5mm的试样.封接前FeCrAl连接面经过砂纸细致打磨以去除氧化膜.而NiO-YSZ的连接面则是烧结后的自然表面.所有试样均在丙酮和酒精溶液中进行超声波清洗,最后用冷风吹干,备用.

1.2 钎焊材料

根据Weil等对Ag-CuO系钎料焊接氧化锆基陶瓷的文献报道,CuO含量在1mol%~8mol%的焊接性较好(较好的润湿性和封接强度)^[11,12],通过四点弯曲实验对封接接头抗弯强度的测定表明,CuO含量在8mol%时封接强度最高^[12],断口形貌表现为发生在钎料基体上的韧性断裂.因而本实验选用基体金属粉体为Ag-8Cu(反应空气钎焊过程中Cu被氧化为CuO),Ag粉平均颗粒尺寸为1μm,Cu粉平均颗粒尺寸为0.5μm.增强体YSZ陶瓷粉平均颗粒尺寸为0.5μm.

制备方法:首先按照预先设计好的原料配方将

Ag 粉、Cu 粉按摩尔比(Cu 8 mol%)混合,放入不锈钢球磨罐中,倒入适量酒精,在德国 Retsch 公司的 PM100 行星式球磨机上球磨 120 min,球磨机转速 250 r/min,每 15 min 自动转向一次,将金属粉体磨细并充分混合.然后向球磨罐中加入 2%(质量比)的 YSZ 陶瓷颗粒,以相同工艺参数再次球磨 120 min,将陶瓷颗粒充分分散.混合均匀的粉体在烘箱内烘干后,即制备成所需的复合钎料粉体.

1.3 单电池片

热循环测试使用的单电池为阳极支撑的平板式 SOFC(阳极 NiO-YSZ,电解质 YSZ,阴极 LSM),其制备工艺如下:首先采用双层流延工艺制备阳极电解质生坯,再把流延片在 1 400 °C 烧结 5 h,之后将其切割成 31 mm×31 mm 的薄片,在电解质表面中心位置采用丝网印刷工艺涂敷一层 LSM 阴极,尺寸 20 mm×20 mm,最后在 1 150 °C 烧结 2 h.

2 实验方法与过程

封接前,首先将混合好的钎料倒入研钵中,按固含量 85%(质量比)的比例加入粘结剂,搅拌均匀,配制成膏状钎料.再将焊膏均匀涂敷在 FeCrAl 合金表面,涂层厚度 0.5~1 mm.将 NiO-YSZ 阳极片放置在该面上,利用焊膏在常温下的粘结性自上而下装配好.然后在阳极片上载以重物,放入高温炉中分别在 150 °C 和 500 °C 恒温 5 h 以充分去除有机溶剂,接着加热到 980 °C,保温 15 min,随后炉中自然冷却.

将焊接接头用酚醛树脂在镶嵌机中封装,并用抛光机机械打磨接头纵截面,再用 0.5 μm Al₂O₃ 抛光粉抛光至表面光滑.硝酸 10 mL+95mL CH₃OH 溶液浸蚀表面.应用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)对钎焊界面形态进行观察,同时借助能谱仪(EDX)对界面微观组织进行成分分析.

单电池热循环测试中用 Ag-8CuO+2YSZ 复合钎料将单电池片封装在 FeCrAl 合金加工的电池盒上.将银带冲压成型的电流收集装置固定在阴极表面作为电极,与电池阳极相连的电池盒壳体作为另一电极.电池测试在氢—氧气氛下进行. H₂ 流量 50 mL/min, O₂ 来源为自然流动的空气气氛.测试时,每次在测试温度点(750 °C)停留 15 min 之后才开始测试,目的是使电池输出性能稳定.

升温:测试装置以 5 °C/min 升温至 600 °C,再用 45 min 升到 750 °C;降温:采用随炉冷却方式降温到

200 °C.然后再以相同的升温程序升到 750 °C,就这样循环 15 次.另外在每次测试前及测试结束后均将 99.99% 的高纯氮气以 10 mL/min 的气流量通入到电池盒的腔体内,对电池片进行保护处理.

3 实验结果及分析

3.1 封接接头的微观组织

Weil 等采用 Ag-CuO 焊料实现了氧化锆基陶瓷与不锈钢之间的焊接,焊缝有很好的机械强度和耐高温的性能,但他们也同时指出了 Ag-CuO 的缺点——含 CuO 2 mol%~8 mol% 钎料在焊接后的钎缝中均可以发现间断的孔洞^[10],虽然彼此并不联通,但这无疑会对钎焊的质量和寿命产生重大的影响.这一点在本实验室的封接实验中也得到了印证,如图 2 所示,为采用 Ag-8CuO 钎料封接的接头结构,内部存在明显的大尺寸孔洞.

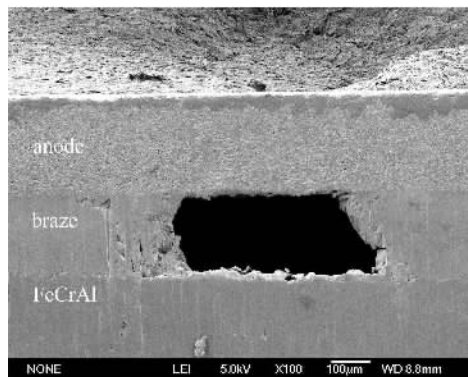


图 2 采用 Ag-8CuO 钎料封接的接头

Fig. 2 Cross-section image map of anode/Ag-8CuO/FeCrAl joint

针对 Ag-CuO 钎料的这个致命的问题,本文提出了一种新的改进方法,即在原钎料的基础上掺杂陶瓷颗粒制备复合钎料的办法.图 3 是采用 2%(质量分数)YSZ 颗粒的 Ag-8CuO+2YSZ 钎料连接 NiO-YSZ 陶瓷与 FeCrAl 合金的钎缝结构,与单纯采用 Ag-8CuO 钎料相比(图 2),有效提高了钎料的填缝能力,抑制了毫米级大尺寸孔洞的生成.

图 4 是钎缝内部组织在不同放大倍数下的电镜照片,从图 4(a)可以看出,与单纯的 Ag-8CuO 钎料相比,钎缝的结构已经明显不同.钎缝主要由两部分组成,一是 Ag-CuO 钎料,另一部分是分布在钎料基体上的 YSZ 颗粒.由于钎焊温度远低于 YSZ 颗粒的熔点,因此在钎焊过程中,YSZ 颗粒并不融化,即形成固态 YSZ 颗粒与液态钎料共存的状态,在一定

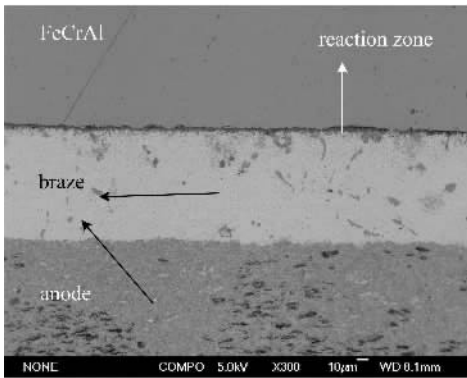


图 3 采用 Ag-8CuO+2YSZ 复合钎料封接的接头
Fig. 3 Cross-section image map of anode/Ag-8CuO+2YSZ/FeCrAl joint

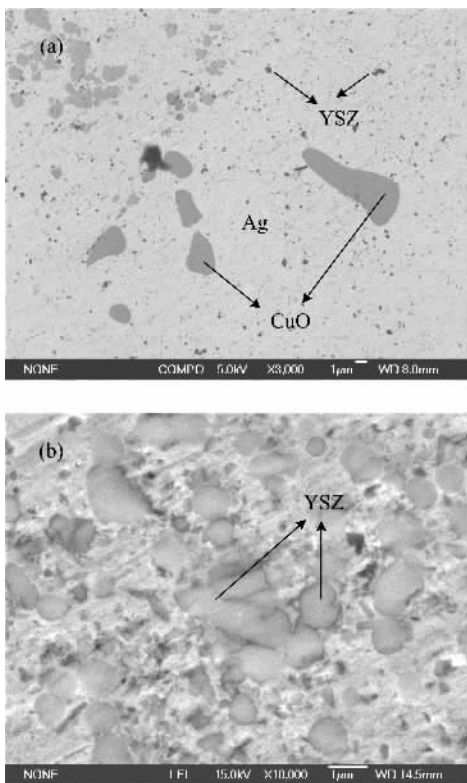


图 4 钎缝内部组织

Fig. 4 Micrographs of the composite materials

压力下,形成 YSZ 颗粒在钎缝中的再分布.可以看出黑色细小的 YSZ 颗粒在钎缝中分布是比较均匀的,没有明显的偏聚,这对提高钎缝的性能无疑是有利的.

从图 4(b)的钎缝组织照片可以看出,钎缝组织比较致密,很少发现疏松、孔洞等缺陷,同时 YSZ 陶瓷颗粒与 Ag-8CuO 基体结合比较紧密.这样,钎缝组织实际上成为以 YSZ 为增强相,以 Ag-CuO 组织

为基体的局部金属基复合材料,而不是单纯的钎料和陶瓷颗粒的简单混合物.由于 Ag-8CuO 钎料热膨胀系数相对较大(约 $20.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ^[13]),加入热膨胀系数较小的 YSZ($10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ^[12])陶瓷颗粒后,可以达到降低钎料合金的热膨胀系数的目的,从而减小与母材(阳极和不锈钢)的热膨胀系数差,有利于降低残余应力,提高接头高温强度.

Weil 等对 CuO 2 mol%~8 mol%钎料研究表明,随着 CuO 含量的增加,孔洞尺寸有逐渐减少的趋势^[10],这可能是钎料未与母材形成良好的润湿造成的.从图 3 中可以看出,钎料与不锈钢形成的反应层连续、致密、均匀,有利于发挥提高接头性能的作用.分析认为,尽管陶瓷颗粒的加入降低了液体钎料的流动性,但另一方面在颗粒之间及颗粒与液态钎料之间能够形成较强的毛细作用,在提高钎料的填缝能力的同时,也促进了活性元素 CuO 扩散到钎料与母材的界面上进行反应,从而形成 CuO 局部的浓度差,使得 CuO 不断扩散至界面层附近进行反应,生成致密的反应层.在阳极一侧,由于毛细作用钎料渗入多孔阳极表层微孔区,产生机械和化学结合,有利于提高接头的机械强度和气密性.复合钎料的毛细作用促进了活性元素扩散到母材表面,改善了润湿性,从而抑制了孔洞的形成.

利用复合钎料封接 SOFC 具有很大的优越性,可以提高接头的强度和其他综合指标,特别是能够显著提高接头的高温性能,同时增加气密性.

3.2 热循环测试

如果封接件内部应力很大,受到热冲击后就有可能造成封口漏气或陶瓷炸裂.因此可通过封接件所能承受的热冲击(热循环)次数或最高热冲击温度来判断封接件的可靠性.

采用 Ag-8CuO+2YSZ 封接材料对单电池实施封接,测量多次循环下的开路电压.实验结果表明金属连接体与单电池 PEN 结构彼此形成紧密连接,单电池工作性能稳定,在工作温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间反复循环 15 次后,开路电压结果如图 5 所示,稳定在 $1.02\sim 1.09\text{ V}$ 之间,实现 SOFC 性能基本不下降.

4 结论

(I) 平板式 SOFC 是当今世界研究的热点,而其中的封接问题至关重要.我们研制的 Ag-8CuO+2YSZ 膏状复合钎料,在适当的工艺措施条件下,可

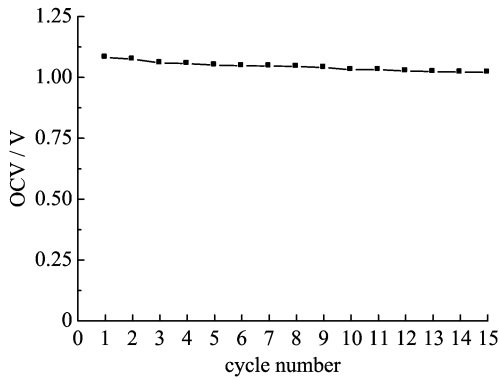


图 5 多次热循环的开路电压

Fig. 5 The open-circuit potential (OCP) of a single cell as a function of thermal cycle number

以实现 pSOFC 陶瓷电池片与 FeCrAl 合金在大气下的直接焊接连接。

(II) 焊后钎缝的微观组织表明: YSZ 陶瓷颗粒与 Ag-CuO 基体组织结合紧密, 陶瓷颗粒在钎料基体中分布比较均匀, 形成了局部金属基复合材料组织。由于颗粒之间及颗粒与母材之间能够形成较强的毛细作用, 提高了活性元素 CuO 扩散的能力, 从而提高了钎料的润湿性, 抑制了钎缝内孔洞的生成, 有利于提高钎缝的综合性能。陶瓷颗粒对于钎料影响的具体机理还有待于我们进一步的深入研究和探讨。

(III) 研制的 Ag-8CuO+2YSZ 钎料与电池片和 FeCrAl 连接体紧密连接, 在 750 °C 的工作温度下能保证界面的气密性。通过对其封装的单电池的输出电压的测试, 可以看出该钎料对电池性能没有明显影响, 耐热冲击能力较为优秀。总之, Ag-8CuO+2YSZ 较为适合作为平板式 SOFC 的密封材料, 已经应用于我们的电池堆的制备中。

参考文献(References)

[1] Meng Guang-yao. Ceramic membrane fuel cells: research progress and prospect [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2008, 38(6): 576-593.
孟广耀. 陶瓷膜燃料电池研究进展与展望[J]. 中国科学技术大学学报, 2008, 38(6): 576-593.

[2] ZHU Qing-shan, PENG Lian, HUANG Wen-lai, et al. Present status and development trends of sealing materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 284-290.

[3] Lessing P A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 3 465-3 476.

[4] Fergus J W. Sealants for solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2005, 147: 46-57.

[5] Weil K S. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells [J]. JOM, 2006, 58 (8): 37-44.

[6] Weil K S, Coyle C A, Hardy J S, et al. Alternative planar SOFC sealing concepts [J]. Fuel Cells Bulletin, 2004, 2004(5): 11-16.

[7] Zhang Qi-yun, Zhuang Hong-shou. Manual of Brazing and Soldering [M]. Beijing: China Machine Press, 1998:1-1.
张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998:1-1.

[8] Kim J Y, Hardy J S, Weil K S. Novel metal-ceramic joining for planar solid oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152: J52-J58.

[9] Weil K S, Kim J Y, Hardy J S. Reactive air brazing: A novel method of sealing SOFCs and other solid-state electrochemical devices [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(2): A133-A136.

[10] Weil K S, Coyle C A, Darsell J T. Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver copper oxide air-brazed seals [J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 97-104.

[11] Kim J Y, Hardy J S, Weil S. Dual-atmosphere tolerance of Ag CuO-based air braze [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 32 (16): 3 655-3 663.

[12] Kim J Y, Hardy J S, Weil K S. Effects of CuO content on the wetting behavior and mechanical properties of a Ag CuO braze for ceramic joining [J]. J Amer Ceram Soc, 2005, 88 (9): 2 521-2 527.

[13] Kim J Y, Hardy J S, Weil K S. Ag Al based air braze for high temperature electrochemical devices [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 32(16): 3 754-3 762.