

BaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系密封玻璃的结构与性质

曾凡蓉^{1,2} 高瑞峰¹ 毛宗强^{*,1} 邱海鸥²

(¹ 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

(² 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

关键词: 固体氧化物燃料电池; 密封; BaO-Al₂O₃-B₂O₃; 红外光谱

中图分类号: O14.23+3; O614.3+1; O613.8+1; TQ171 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)05-0808-05

Structure and Properties of BaO-Al₂O₃-B₂O₃ Glass Sealants

ZENG Fan-Rong^{1,2} GAO Rui-Feng¹ MAO Zong-Qiang^{*,1} QIU Hai-Ou²

(¹Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

(²Faculty of Material Science & Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract: The BaO-Al₂O₃-B₂O₃ glasses manufactured for solid oxide fuel cell(SOFC) sealing were studied. The effect of different $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ on crystal, thermal properties, density and infrared spectra of this system has been discussed. The results show that the trends of crystallization, glass transformation temperature, dilatometric softening temperature and density increase with $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ values. But a typical property deviation occurs when $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ is 0.875, and its coefficient of thermal expansion has the maximum at this point. The changes of properties can attribute to the conversion of boron from tetrahedral coordination to trigonal, breakage of the local glass network and interaction between the network modifiers. These can be proved by infrared spectra of glasses. Thermal properties of some studied samples are suitable for the sealing of SOFC using Sm doped ceria electrolyte and operating at 400~600 °C.

Key words: solid oxide fuel cells; sealing; BaO-Al₂O₃-B₂O₃; infrared spectra

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)具有能量转化效率高(能量利用率可达 60%~80%),不采用贵金属作催化剂,可使用多种燃料,对环境友好,可实现长寿命运行等优点,受到广泛关注。平板式固体氧化物燃料电池(planar SOFC, pSOFC)以其高功率密度、低生产成本等优点,成为 SOFC 的重点研究对象^[1,2]。虽然近年来 pSOFC 已经取得了很大的进展,但是密封问题至今仍未解决。一旦密封出现问题,将造成燃料气和氧化气混合或泄漏,导致电池不能或不正常工作,更严重的还可能引发爆炸,存在极大的安全隐患。因此密封问题的解决

直接影响到 SOFC 的商业化进程。此外,鉴于高温 SOFC 的寿命与成本问题,降低 SOFC 的工作温度,扩展材料选择范围、提高稳定性和可靠性、降低其制造与运行成本,已是大势所趋。

目前用于 SOFC 封接的材料为玻璃、微晶玻璃和活性金属;其中玻璃和微晶玻璃类的密封材料主要有:硅酸盐体系 RO-BaO-SiO₂(R=Mg, Ca, Zn),铝硅酸盐体系 RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂(R=Mg, Ca, Zn),硼硅酸盐体系 BaO-B₂O₃-SiO₂, 铝硅硼酸盐体系 RO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃(R=Mg, Ca, Ba, Sr),磷酸盐体系^[3-7]。已开发的这些密封材料都是为工作温度在 600~1 000 °C 的

收稿日期:2007-10-10。收修改稿日期:2008-03-09。

国家自然科学基金(No.20576063)、国家重点基础研究发展计划(No.2007CB209706)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:maozq@tsinghua.edu.cn

第一作者:曾凡蓉,女,26岁;硕士研究生;研究方向:固体氧化物燃料电池密封材料。

SOFC 研制的。而对于工作在 400~600 ℃ 的低温 SOFC 的密封材料鲜有提及,本文设计了新颖组成的硼酸盐体系玻璃用于其密封。

硼酸盐玻璃作为一种封接材料在真空技术和电子技术中已经得到了广泛的应用,例如 B₂O₃-Li₂O-RO 体系(RO=BeO, MgO, CaO, ZnO, SrO 和 BaO)、B₂O₃-BeO-MgO 体系、Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 体系、B₂O₃-Li₂O-BeO-MgO 体系、B₂O₃-ZnO-PbO 体系、B₂O₃-PbO-SiO₂ 体系等^[8]。考虑到含有碱金属氧化物的体系会腐蚀 SOFC 的其它组元;而组分中含铅,会对环境造成污染,必然会被淘汰,因此本研究选择 BaO-Al₂O₃-B₂O₃ 体系作为低温 SOFC 的密封材料。在本文中对 BaO-Al₂O₃-B₂O₃ 体系玻璃的一些物理性质和红外光谱进行了研究,试图通过对玻璃的红外图谱的解析,来推断玻璃组成的改变对结构和性质的影响,为密封材料的组成及性质的调整提供参考。

1 实验部分

1.1 密封玻璃的组分设计及制备

该密封材料是应用于工作温度为 550 ℃ 左右的低温 SOFC,需要与热膨胀系数(CTE)为 $1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

左右的 SOFC 的其他组元(电解质、连接体等)进行封接。单纯的硼酸盐玻璃在热稳定性和化学稳定性方面是不够的,因此在组成中加入了网络中间体 Al₂O₃。经核磁共振^[9,10]研究发现:由网络外体引入的“游离”氧,首先满足 Al³⁺的四配位,剩余的才对硼起作用。即当 $n_{\text{RO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 1$ 时,Al³⁺全部以[AlO₄]存在^[11],进入玻璃网络结构中参与玻璃网络的形成,可以使玻璃的稳定性得到改善。网络外体选择 RO(碱土金属氧化物)。其中,加入大量的 BaO,是为了提高该体系玻璃的 CTE,而少量的 SrO,是在不改变玻璃主体成分的基础上,通过改变与 BaO 的比例,在小范围内调节该体系的 CTE 以达到目标要求。添加少量的 NiO,可以提高密封玻璃对金属连接体材料的润湿性能^[12]。La₂O₃ 的引入是考虑到它不仅可以提高硼酸盐玻璃的稳定性,而且对体系 CTE 的贡献超过 BaO^[13]。

密封玻璃的制备采用高温熔融法,原料配比见表 1。按比例称取分析纯的 B₂O₃、Al₂O₃、BaCO₃、SrCO₃、NiO 和 La₂O₃,混合均匀后将粉料压片,放入铂金坩锅,置于管式电阻炉中,升温至 1 100 ℃,保温 2 h;然后,把熔体倾倒在铜板上,得到玻璃。再经 450 ℃ 退火 1 h 即可。

表 1 玻璃的组成

Table 1 Composition of glasses

	B ₂ O ₃	BaO	SrO	Al ₂ O ₃	NiO	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	$n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$
	/ mol%							
a	35	40	5	10	5	5	45	1.143
b	38	37	5	10	5	5	48	0.974
c	40	35	5	10	5	5	50	0.875
d	42	33	5	10	5	5	52	0.786
e	45	30	5	10	5	5	55	0.667

1.2 密封玻璃的性能测试

在玛瑙研钵中将玻璃磨成粉末,用 DSC-TG 热分析仪(STA 409PC/PG,NETZSCH,德国)对样品进行差示扫描量热(DSC)分析(在氩气气氛中进行,温度范围为 40~850 ℃,升温速率为 10 ℃·min⁻¹)。根据样品的 DSC 曲线,得到玻璃的转变温度(T_g)和初始析晶温度(T_i);将样品加工成 3 mm×5 mm×30 mm 长条,两端抛光,用高温热膨胀仪(DIL402EP,NETZSCH,德国)测试玻璃的热膨胀系数(在空气气氛中进行,升温速率为 10 ℃·min⁻¹)。根据热膨胀曲线得到玻璃的 CTE(25~550 ℃)和膨胀软化点温度(T_f)。将样品加工成规则块状,抛光,用 Archimedes 法测定其密度。将玻璃粉末和 KBr 混合压片,用红外

光谱仪(FTIR-8400,SHIMADZU,日本)测定样品的红外光谱,测定范围为 1 600~400 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

2.1 密封玻璃结构的红外光谱分析

图 1 是不同 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的玻璃红外吸收光谱。该体系玻璃产生的吸收峰分别位于 1 340、1 200、1 020、850、720、600 和 500 cm⁻¹ 处。在 1 340 cm⁻¹ 处出现的吸收峰被认为是由[BO₃]和[BO₄]相连的 B-O-B 键的反对称伸缩振动引起的,在 1 200、850 和 720 cm⁻¹ 处出现的吸收峰被认为是 [BO₃] 中 B-O 键的特征振动峰,其中 720 cm⁻¹ 处的吸收峰还可能

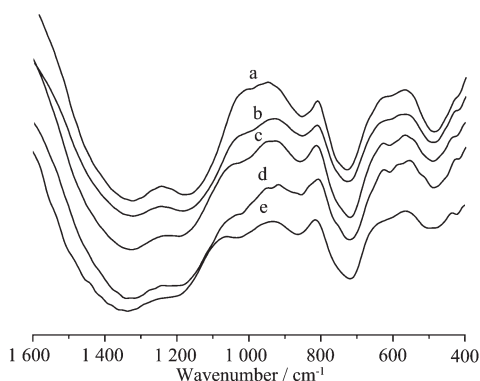


图 1 不同 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的玻璃红外吸收光谱

Fig.1 Infrared spectra of the glasses with different $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$

是由 $[\text{AlO}_4]$ 中 Al-O 键的振动所引起,而 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则被认为是 $[\text{BO}_4]$ 的特征振动峰^[14-17]。这几处吸收峰在硼酸盐玻璃的红外光谱中比较常见,对于各峰的解释也比较趋于一致。而在 600 和 500 cm^{-1} 处出现的吸收峰比较少见,结果分析也各不相同^[14,18,19],在本研究中倾向于认为: 600 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 B-O 键的摇摆振动^[19],而 500 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{R}^{2+}\text{-O}$ 的特征振动峰^[14]。

从图中可以发现,随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的逐渐下降, $1\,340$ 、 $1\,200$ 、 $1\,020$ 和 850 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强和变宽; 720 cm^{-1} 处吸收峰的变化比较复杂,在样品 a 和 c 中的强度稍高于其他样品; 600 cm^{-1} 处的吸收峰先增强,后减弱,在样品 c 中吸收峰的强度达到最大;而 500 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐减弱和变宽。红外光谱强吸收带的逐渐宽化,说明玻璃网络的无序程度增大^[20],这样会减小玻璃的析晶趋势。

根据硼酸盐玻璃的核磁共振研究证明^[9]:在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃体系中,当 Al_2O_3 的含量为 $10\text{mol}\%$, CaO 的含量为 $30\text{mol}\%\sim 50\text{mol}\%$ 时, Al_2O_3 全部以 $[\text{AlO}_4]$ 存在于玻璃的网络结构中。随 CaO 含量的增加, $[\text{BO}_4]$ 先增加后减少,在 CaO 含量为 $40\text{mol}\%$ 时, $[\text{BO}_4]$ 基团的含量达到最高。在本体系中, BaO 和 SrO 给出“游离”氧的能力均大于 CaO ; La_2O_3 给出“游离”氧的能力与 CaO 相同^[21];从键能的大小来判断, NiO 属于网络外体,文献和专著中很少提及它对玻璃网络结构有特殊作用,在本体系中 NiO 的量较少,暂不考虑 NiO 的影响。因此,当 BaO 、 SrO 和 La_2O_3 总的含量稍低于 $40\text{mol}\%$ 时, $[\text{BO}_4]$ 的含量就达到最高,根据表 1 的组成计算,可以发现,样品 e 中 $[\text{BO}_4]$ 的含量最高,这与 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的强度变化相应。当 B_2O_3 逐渐增多、 BaO 逐渐减少时,虽

然玻璃中“游离”氧的含量下降,但是仍然有多余的“游离”氧存在,增加的 B_2O_3 一部分转变为 $[\text{BO}_3]$,一部分转变为 $[\text{BO}_4]$,将玻璃结构中的断链连接起来,这会使 $1\,340$ 、 $1\,200$ 、 $1\,020$ 和 850 cm^{-1} 处的吸收峰增强, 500 cm^{-1} 处的吸收峰减弱。

玻璃组分中 Al_2O_3 的含量是不变的,则网络结构中 $[\text{AlO}_4]$ 的量是不变的,因此, 720 cm^{-1} 处的吸收峰强度的变化主要和 $[\text{BO}_3]$ 的量有关。从样品 e 到 c, BaO 的含量逐渐增加,即“游离”氧的含量在不断增加,将促使 $[\text{BO}_4]$ 向 $[\text{BO}_3]$ 转化和网络结构的断链^[13],造成 720 和 600 cm^{-1} 处吸收峰的增强。当 BaO 的含量继续增加时, B_2O_3 的含量减少的,断链进一步增多,使 $[\text{BO}_3]$ 的量减少, 720 cm^{-1} 处吸收峰减弱;此时网络外体开始起积聚的作用,出现 $\text{R}^{2+}\text{-O}$ 的吸收峰,并且随 BaO 含量的增加而逐渐增多,表现为 500 cm^{-1} 处吸收峰逐渐增强。

2.2 密封玻璃的性质

根据低温 SOFC 密封材料对热性能的基本要求,考察了玻璃的 T_g 、 T_c 、 T_g 、 T_f 和 CTE。图 2 和图 3 分别是密封玻璃的 T_g 和 T_c 、 T_g 、 T_f 和 CTE 随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的变化情况,从图中可以看出随着 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的增加, T_g 和 T_f 逐渐增大,而 (T_c-T_g) 的值逐渐减少,并且三者均在 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}=0.875$ 处出现异常现象;而 CTE 则随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的增加,先增大后减小,在该处出现极大值。

在玻璃 c 中, $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}=0.875$,此处网络形成体的含量为 $50\text{mol}\%$,为正常玻璃和“反常”玻璃的分界点^[20],玻璃结构中配位数的转变、断链及积聚的反应并不是简单的直线变化,而是随玻璃结构状态的改变,有一系列的平衡状态^[13],试推断如下:在正常硼酸盐玻璃中对玻璃结构起主导作用的,是硼配位数的转变及网络结构的断链;而在“反常”玻璃中,则主要受阴阳离子间的吸引力,即网络外体的积聚作用的影响。根据前面的分析,样品 e 中 $[\text{BO}_4]$ 的相对含量最高,从样品 e 到样品 d,随 BaO 含量的增加,将促使 $[\text{BO}_4]$ 向 $[\text{BO}_3]$ 转化和网络结构的断链,玻璃的结构趋向于松弛,造成 T_g 的减小和 CTE 的增大;从样品 c 到样品 a,网络外体的积聚作用占主导地位,随 BaO 含量的增加,阴阳离子间的吸引力增强,造成 T_g 的增大和 CTE 的减小。 (T_c-T_g) 的值反映了玻璃析晶的难易程度,值越小,玻璃越容易析晶。随着网络外体离子 BaO 逐渐取代网络生成体 B_2O_3 ,网络结构的

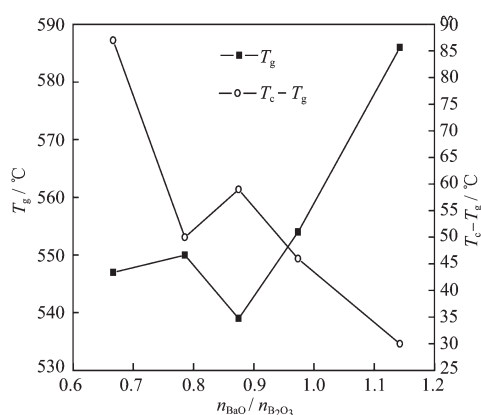


图2 密封玻璃的转变温度(T_g)以及结晶温度(T_c)和转变温度的差值随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的变化

Fig.2 T_g and $(T_c - T_g)$ changes of the glasses with different $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$

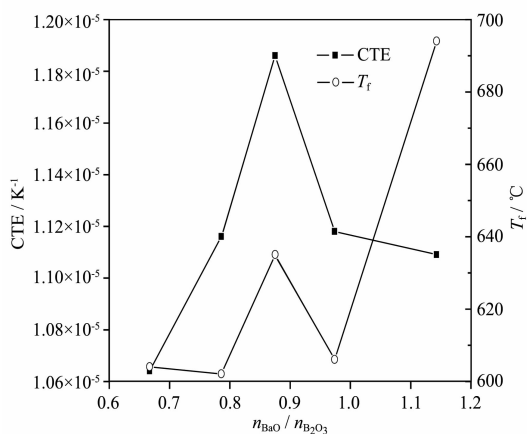


图3 密封玻璃的 CTE(25~550 °C)和 T_f 随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的变化

Fig.3 CTE (25~550 °C) and T_f changes of glasses with different $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$

完整性下降,断链增多,玻璃整体析晶趋势增大。 $(T_c - T_g)$ 值反映的析晶趋势,与玻璃红外光谱的分析结果一致。

结合图2和图3的数据,可以看出玻璃b、c和d的热性能为: T_g 范围为539~555 °C, T_f 范围为604~639 °C,平均热膨胀系数范围是 $1.12 \times 10^{-5} \sim 1.18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (25~550 °C)。基本符合以钐掺杂的氧化铈 (SDC) 为电解质 (CTE $\approx 1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 25~550 °C),工作温度在550 °C左右的SOFC的密封材料的要求。综合考虑这些因素,在本体系中样品c为最合适的选择。

图4是密封玻璃的密度随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的变化情况。从图中可以看出,玻璃密度变化的整体趋势是逐渐增大的,在 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0.875$ 处出现异常。

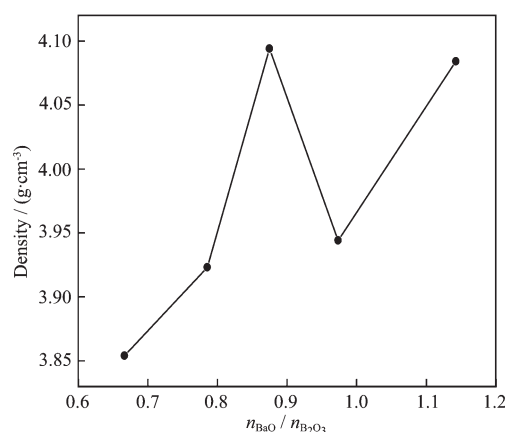


图4 玻璃密度随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的变化

Fig.4 Density changes of glasses with different $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$

玻璃密度与成分的关系: $d = \frac{M}{V_M}$, 其中 M 为分

子量, V_M 为分子的体积。分子体积标志着组成玻璃结构单元的堆积紧密程度,由玻璃网络的体积与网络空隙填充程度两个方面来决定^[1]。随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的增大,即 BaO 逐渐取代 B₂O₃ 时,式中 M 是增大的, V_M 的变化较复杂。Ba²⁺属于半径较大的离子,从整体上将造成 V_M 的增大,从密度的整体变化趋势来讲,在本体系中 M 的影响为主要的。根据上面的分析,从样品e到样品d,随 BaO 含量的增加,将促使[BO₄]向[BO₃]转化和网络结构的断链,玻璃的结构趋向于松弛,从样品b到样品a,网络外体的积聚作用占主导地位,因此样品e到样品d分子体积增加的程度超过从样品b到样品a,体现在密度上的变化为:样品e到样品d的密度增幅小于从样品b到样品a。而 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0.875$ 处出现的异常情况可能与 La₂O₃ 在硼酸盐玻璃中的特殊作用^[13]有关:在高硼区,由于 La³⁺电场强度高,容易产生积聚的作用;在低硼区,由于 La³⁺半径大,容易使玻璃的骨架破坏,而产生析晶。因此密度出现异常也是有可能的,这与 $(T_c - T_g)$ 中的异常现象是相吻合的。

3 结论

随 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比值的增大,玻璃的 T_g 、 T_f 和密度逐渐增大,而 $(T_c - T_g)$ 逐渐减少,并且三者均在 $n_{\text{BaO}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0.875$ 处出现异常现象;玻璃的 CTE 先增大后减小,在此处出现极大值。玻璃性质的变化可以归结为:BaO 所供给游离氧含量的增加,引起网络结构中的硼由[BO₄]向[BO₃]转变,相应网络的断链和网络

外体积聚作用的增加,使玻璃性质发生改变。该变化,与玻璃红外吸收峰的变化相对应。密封玻璃 b、c 和 d 的热性能基本符合以 SDC 为电解质、工作温度在 550 ℃左右的低温 SOFC 密封材料的要求。

参考文献:

- [1] Schafer W, Koch A, Schmidt U H, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,86~88:1235~1239
- [2] MAO Zong-Qiang(毛宗强). *Fuel Cells*(燃料电池). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.335
- [3] Sohn S B, Choi S Y, Kim G H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**,297:103~112
- [4] Lara C, Pascual M J, Duran A. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**,348:149~155
- [5] Bahadur D, Lahl N, Singh K, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**,151(4):A558~A562
- [6] Yang Z G, Meinhardt K D, Stevenson J W. *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**,150(8):A1095~A1101
- [7] Schwickert T, Sievering R, Geasee P, et al. *Mat.-Wiss.U. Werkstofftech*, **2002**,33:363~366
- [8] CHEN Fu(陈福), YIN Hai-Rong(殷海荣), WU Li-Hua(武丽华), et al. *Journal of Shanxi University of Science & Technology*(Shanxi Keji Daxue Xuebao), **2005**,23(4):33~36
- [9] Bishop S G, Bray P J. *Physics and Chemistry of Glasses*, **1966**,7(3):73~81
- [10] Gresch R, Muller-Warmuth W, Dutz H. *J. Non-Crystalline Solids*, **21**(1976):31~40
- [11] GAN Fu-Xi(干福熹), et al. *Optical Glass, Vol.1, The Second Edition*(光学玻璃(上册)). Beijing: Science Press, **1982**.49~54,205~206
- [12] WANG Min-Quan(王民权), GE Man-Zhen(葛曼珍), CHENG Feng(程峰), et al. *Proceedings of 1984 Beijing International Glass Conference*(1984年北京国际玻璃学术讨论会论文集). Beijing: China Architecture & Building Press, **1984**.497~502
- [13] GAN Fu-Xi(干福熹), et al. *Optical Glass, Vol.2, The Second Edition*(光学玻璃(中册)). Beijing: Science Press, **1982**.373~385
- [14] GAN F X, HUANG G S, CHEN S Z. *J. Non-Crystalline Solids*, **52**(1982):203~210
- [15] SONG Xiao-Lan(宋晓岚), YANG Guan-Zhong(杨贯中). *Journal of Hunan University of Technology*(Hunan Daxue Xuebao), **1998**,25(4):45~50
- [16] XIE Zhi-Ying(谢智莹), DENG Zai-De(邓再德), YANG Gang-Feng(杨钢锋), et al. *Journal of Wuhan University of Technology*(Wuhan Ligong Daxue Xuebao), **2005**,27(5):33~36
- [17] GAN Fu-Xi(干福熹), HUANG Guo-Song(黄国松), LIN Feng-Yin(林凤英). *Acta Optica Sinica*(Guangxue Xuebao), **1984**,4(4):339~347
- [18] GUO Feng-Qi(郭凤岐), LE Xiong-Jun(乐雄军), CUI Wan-Qiu(崔万秋). *Journal of Wuhan University of Technology*(Wuhan Ligong Daxue Xuebao), **1987**,1:61~68
- [19] Krogh-Moe J. *Physics and Chemistry of Glasses*, **1965**,6(2):46~54
- [20] GAN Fu-Xi(干福熹), et al. *Science and Technology of Modern Glass, Vol.1*(现代玻璃科学技术(上册)). Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, **1988**.24,140
- [21] GAN Fu-Xi(干福熹), et al. *Physical Properties Calculation and Component Design of Inorganic Glass*(无机玻璃物理性质计算和成分设计). Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, **1988**.16,50