

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2020.06.013

Y_2O_3 对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃析晶的影响

李琳琳¹, 程 亮², 冯碧霄³

(1. 无锡工艺职业技术学院, 江苏 宜兴 214206; 2. 景德镇陶瓷大学 江西省燃料电池材料与器件重点实验室, 江西 景德镇 333001; 3. 江西博鑫精陶环保科技有限公司, 江西 萍乡 337200)

摘 要: 中温固体氧化物燃料电池在新能源发展领域中占据重要的地位, 而良好的封接玻璃对于其商业化发展影响显著, 以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃为基础, 结合热膨胀曲线、物相分析(XRD)、扫描电镜(SEM)等测试手段, 探究 Y_2O_3 对其析晶行为的影响。结果表明, Y_2O_3 的引入对于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃的热膨胀系数影响较小, 均处于 $11.0-11.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 之间, 但根据其含量的变化与温度转变点的关系, Y_2O_3 有助于提高玻璃的稳定性; XRD 的结果显示, Y_2O_3 的引入有利于析出 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 晶体, 同时抑制 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{SiO}_3$ 晶体的生成, 再结合 SEM 可知 Y_2O_3 的引入有利于细化晶粒, 促进单一晶体的析出, 且 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 晶粒形貌呈片状生长, $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{SiO}_3$ 晶体呈柱状生长。根据 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃的热稳定性及其与半电池间的断面可知, 当封接玻璃中 Y_2O_3 含量为 1mol% 时, 其与固体氧化物燃料电池间的结合性良好。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 封接玻璃; Y_2O_3 ; 析晶行为

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)06-0919-06

Effect of Y_2O_3 on Crystallization Behavior of $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sealing Glass

LI Linlin¹, CHENG Liang², FENG Bixiao³

(1. Wuxi Vocational Institute of Arts & Technology, Yixing 214206, Jiangsu, China;

2. Key Laboratory of Fuel Cell Materials and Devices, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

3. Jiangxi Bocent Advanced Ceramic Co., Ltd., Pingxiang 337200, Jiangxi, China)

Abstract: The intermediate temperature solid oxide fuel cell occupies an important position in the development of new energies, whereas the performance of the sealing glass has a significant impact on its commercialization. The effect of Y_2O_3 on crystallization behavior of $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sealing glass was studied with thermal mechanical analysis, phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and other testing methods. It is found that the introduction of Y_2O_3 has only a very slight effect on thermal expansion coefficient of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sealing glass, with values in the range of $11.0-11.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. However, according to the relationship between the content and the temperature transition point, Y_2O_3 has a positive effect on stability of the glass. XRD results reveal that the introduction of Y_2O_3 is beneficial to the crystallization of $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$, while inhibiting the formation of $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{SiO}_3$. SEM results indicate that the introduction of Y_2O_3 is beneficial to the refinement of the crystalline grains and the precipitation of single crystals. The $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ grains have a sheet morphology, while the $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{SiO}_3$ crystals possess a columnar shape. According to the thermal stability and the cross-section between the glass and the half-cell, the optimal content of Y_2O_3 is 1mol%.

Key words: intermediate temperature solid oxide fuel cell; sealing glass; Y_2O_3 ; crystallization behavior

收稿日期: 2020-08-12。

修订日期: 2020-09-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51662015, 51802132, 51762026); 江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072)。

通信联系人: 程 亮(1981-), 男, 硕士, 副研究员。

Received date: 2020-08-12.

Revised date: 2020-09-21.

Correspondent author: CHENG Liang (1981-), Male, Master, Associate researcher.

E-mail: 1145600713@qq.com

0 引言

平板式中温固体氧化物燃料电池(p-SOFC)因其性能优异、制作成本低、制备技术简单等优势在各领域应用广泛。而目前 p-SOFC 发展的主流方向是阳极支撑型 p-SOFC, 其通常以氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)为固体电解质、 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ (LSM)为阴极、Ni/YSZ 为复合阳极、不锈钢为连接体以及封接材料^[1-3]。由于在实际应用中, p-SOFC 对电池的密封性要求严格, 而封接材料作为其重要的组成部分, 其对于固体氧化物燃料电池发展及应用方面具有十分重要的作用。

常用的封接材料^[4,5]包括压缩封接和刚性封接, 其中, 压缩封接主要是云母基封接, 其主要是在封接材料的表面额外添加负载, 使之达到紧密封接的目的; 而刚性封接材料主要是玻璃或微晶玻璃, 其主要是利用玻璃在高温条件下与电池元件具有良好的结合性。相比较而言, 常用的封接材料^[6-8]是玻璃或微晶玻璃, 其原因是其制备简单, 成本低廉, 性能可调。玻璃具有两种特征温度点, 分别是玻璃温度转化点及玻璃软化点, 当玻璃软化温度点较低时, 在 p-SOFC 高温工作时负载荷的作用下, 玻璃容易流动, 破坏电池其它元件导致电池失效, 故在实际应用中应尽量控制玻璃软化点温度。微晶玻璃的软化温度较高, 为了避免玻璃在燃料电池的工作温度下流动, 故选用微晶玻璃作为封接材料。然而, 玻璃析晶可能会使其热膨胀性能改变, 玻璃与被封接材料的热膨胀系数不匹配容易导致其开裂、变形和脱落等。并且玻璃析晶存在析出多种晶体的可能性, 多晶玻璃的热膨胀系数范围大, 不易控制, 如研究表明^[9], 经过热处理过后的 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃体系热膨胀系数较低, 其原因是该体系在热处理后会析出六方钡长石相($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), 所以应调节玻璃的析晶情况, 通过控制玻璃的热膨胀系数范围以达到玻璃与电池元件结合性良好的目的。

因此, 有必要研究玻璃的析晶行为。

稀土金属氧化物对温度转变点(T_g)和软化点(T_s)的影响与玻璃网络改性剂相似。由于离子半径与电场强度成反比, 所以稀土金属离子半径的增大可以降低 T_g 和 T_s , 稀土元素可以改变材料的析晶行为, 如 Nibedita Sasmal^[10]研究了 La_2O_3 对 $\text{SrO-CaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃体系性能的影响, 考察了其含量对玻璃析晶的影响, 发现其结晶峰强度不断降低, 而其玻璃的结晶峰温度和热稳定性先增加, 当含量达到一定值后降低, 往玻璃中加入氧化钇有可能影响玻璃的析晶情况, 并改变玻璃的封接性能。本研究以 $\text{Na}_2\text{O-BaO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为基础配方, 研究 Y_2O_3 的引入对玻璃析晶行为的影响。通过差热分析确定玻璃的转变温度 T_g 以及析晶温度 T_c ; 采用 XRD 分析氧化钇含量对玻璃析晶情况的影响。

1 实验

1.1 玻璃封接材料的制备

玻璃原料中, 硼酸为优级纯, 氧化钇为 4N 高纯, 其余原料(硼酸、碳酸钙、碳酸钡、碳酸钠、二氧化硅等)均为分析纯。本实验配方见表 1。

玻璃制备工艺具体流程如下: 按比例配料后, 将原料:无水乙醇:球=2:2:1 的比例放入球磨罐中, 密封后放置于行星式球磨机中, 以 400 r/min 球磨 2 h, 使之均匀混合。将所有研磨后的粉料倒入刚玉坩埚中, 放置在 1600 °C 高温井式电炉内, 从室温 25 °C 左右升温 6 h 达到 1100 °C 后再保温 2 h, 此过程的目的是使碳酸盐分解完全且固相反应充分。然后, 从 1100 °C 升温 2 h 达到 1450 °C 后保温 2 h, 其目的是为了让玻璃各组分均化、排气, 减少玻璃中的气体。将高温熔融状态的玻璃液倒入预先准备好的不锈钢模具中, 600 °C 退火 2 h 后, 电炉自然冷却至室温, 得到基础玻璃。将基础玻璃切割并打磨成 5 mm × 5 mm × 40 mm 的玻璃

表 1 玻璃原料配方(mol%)
Tab. 1 Glass raw material formula (mol%)

Glass	Raw materials	H_3BO_3	CaCO_3	BaCO_3	Na_2CO_3	SiO_2	Y_2O_3
BCAS0		15.2	15.0	34.2	1.3	34.3	0
BCAS1		15.2	15.0	34.2	1.3	34.3	1.0
BCAS3		15.2	15.0	34.2	1.3	34.3	2.0
BCAS4		15.2	15.0	34.2	1.3	34.3	3.0

长条以测试其平均热膨胀系数。剩下的熔融玻璃淬冷处理后干燥,用碾钵磨成颗粒均匀的细玻璃粉。一部分粉末装袋送样进行差热分析,获得 DTA 曲线图,通过分析曲线走势,从而确定玻璃特征温度(转变温度 T_g 、析晶温度 T_c)。将剩余玻璃粉置于碾钵中,加入适量 5wt.% 的 PVB 粘结剂与玻璃粉均匀混合,直至获得干燥、颗粒均匀的细粉。将细粉用粉末压机(型号为 769YP-24B)压片和压条。再将片与条同时放进快速升温炉内升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min,并进行相关测试,以获得其对应的性能变化。为了测试封接玻璃的稳定性,将玻璃片以及与电解质(氧化钇稳定的氧化锆)相互接触的的玻璃片,一同放置于快速升温炉内,先升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min,再于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 100 h,以研究封接玻璃在电池中的实际应用。

1.2 样品表征

本实验运用德国 Netzsch 公司生产的型号为 STA449C 的热膨胀仪测定样品的平均线膨胀系数,其升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围处于室温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$;再利用 Netzsch 公司生产的 STA449C 型综合热分析仪测定玻璃的差热分析(DTA)曲线,确定玻璃样品的特征温度即转变温度(T_g)、析晶温度(T_c)。将干燥后的玻璃粉末试样在空气气氛下进行测试,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温。采用德国 BRUKER/AXS 公司的 X 射线衍射仪,型号为 D8 ADVANCE (连续扫描、管压 40 kV,管电流 100 mA、Cu Ka 射线 $\lambda=1.53\text{ \AA}$ 、扫描角度为 $2\theta=5-70^\circ$ 、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$)。由日本电子公司生产的场发射扫描电子显微镜观察试样的微观形貌,其型号为 JSM-6700E。具体操作为将试样微晶玻璃在 5% 的 HF 溶液浸 30 s 后,立即放置于超声波洗涤器中洗涤,20 min 后将试样送检。

2 实验结果与讨论

2.1 热膨胀性能测试(CTE)

热膨胀性能是衡量封接材料密封性能的重要指标之一,要确保实验中玻璃对燃料电池的封接稳定性,热膨胀系数必须处于 $9.5-12.0\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。实验中对所有退火玻璃样品进行热膨胀系数测定,测试结果如图 1。从图中可知,四组玻璃的热膨胀系数在 $11.0\times 10^{-6}-11.6\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,均处于热膨胀系数所要求的范围内^[11-13],且所有玻璃样品的软化点都小于 $700\text{ }^\circ\text{C}$,说明在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的封接温度下,可以得到较好的流动性,确保其对燃料电池

的紧密结合。

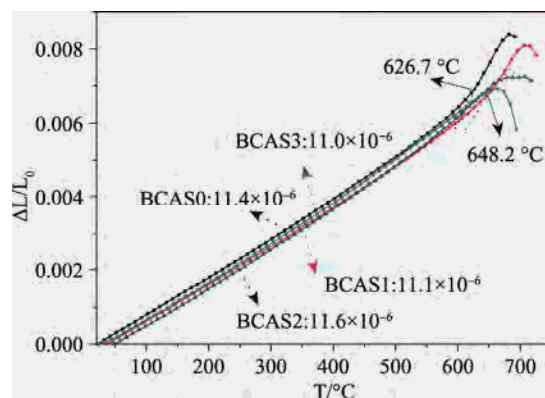


图 1 玻璃热膨胀系数曲线图

Fig. 1 Curves of the thermal expansion coefficient of the original glass

2.2 差热分析(DTA)

差热分析法^[14]指的在一定实验温度下,采用某种物理化学性质稳定并且不发生任何物理、化学反应的物质作为参比物,试样作为未知物。在同样的环境中以等量、等速变温的条件下,时刻测定并记录未知物与参比物的温度差的变化。实验中未知物无论发生什么化学反应或物理变化都会引起温度的变化。而温度的变化会引起差热曲线的变化,当曲线凸起时,说明该温度点物质是放热反应,反之则为吸热反应。玻璃具有自发析晶趋势,当玻璃析晶时会放出热量,使曲线呈现明显的放热峰,故通过差热分析的测试,再根据曲线的变化,可以发现在升温过程中玻璃的物相变化规律,确定玻璃的转变温度 T_g (吸热峰)和析晶温度 T_c (放热峰)。所有退火玻璃样品的 DTA 曲线如图 2 所示,通过图中可以得到各组试样特征温度。从图中可以发现,BCAS0、BCAS1、BCAS3 组分的玻璃试样在加热过程中整体变化趋势相似,且在 BCAS 系列玻璃中,随着 Y_2O_3 含量的增加,析晶峰值温度 T_c 无明显变化,但玻璃转变温度 T_g 在一直持续增加。这说明 Y_2O_3 的引入对 BCAS 系列玻璃的析晶温度的提高无明显影响,但 T_g 的增加又说明玻璃的稳定性随着 Y_2O_3 含量的增加具有一定程度的提高,这可能是由于稀土金属氧化物 Y_2O_3 作为中间体氧化物,其离子场强高于碱土金属氧化物,强化了玻璃的网络结构,这与其他研究者的结果相一致^[15,16]。

2.3 BCAS 玻璃的物相分析

不同晶体的内部结构不同,原子的分布也不同。在 X 射线的作用下,不同的晶体各自对应不

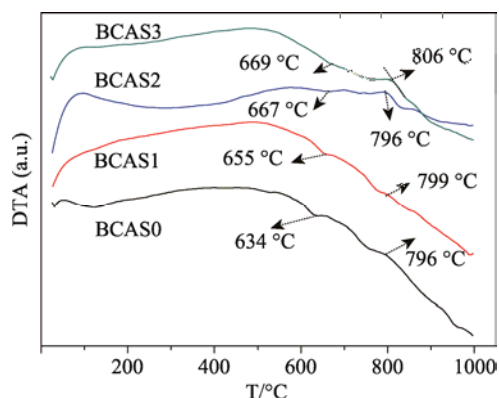
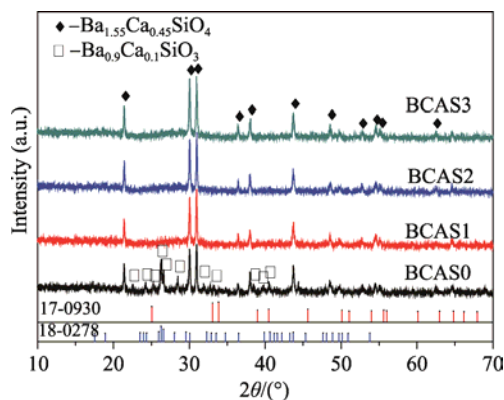


图 2 玻璃的差热分析曲线

Fig. 2 Differential thermal analysis curves of glass

图 3 Y_2O_3 含量不同的微晶玻璃粉末的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of the glass-ceramic powders with different contents of Y_2O_3

同的衍射花样。衍射线的排布规律取决于晶胞的形状、大小、位向三个方面，衍射线强度则由原子的种类及其在晶胞中的具体位置决定^[14]。因此，不同的晶体对应不同的衍射图谱，故通过 X 射线衍射分析对试样进行定性物相分析，从而了解试样的晶化行为。为了探究四种玻璃的晶化随 Y_2O_3 含量的变化，结合 DTA 的结果，将四种玻璃以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保温 10 min ，自然降温后利用 XRD 衍射仪进行物相分析，分析结果如图 3 所示。从图中可以看出，BCAS0、BCAS1、BCAS2、BCAS3 试样的主晶相都是 $Ba_{1.55}Ca_{0.45}SiO_4$ (卡片号为 17-0930)。然而，BCAS0 中除了析出主晶相 $Ba_{1.55}Ca_{0.45}SiO_4$ 之外，还会析出少量 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}SiO_3$ 晶相 (卡片号：18-0278)。但引入 Y_2O_3 后，玻璃中只析出 $Ba_{1.55}Ca_{0.45}SiO_4$ 晶相，且随着 Y_2O_3 的含量增加，其衍射峰位置未发生明显的变化，说明 Y_2O_3 的存在在一定程度上抑制了 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}SiO_3$ 晶相析出。通过比较 BCAS1、BCAS2、BCAS3 三种玻璃的衍射峰强值，可以发现，随着 Y_2O_3 含量的增加，其强度不断增大，这说明 Y_2O_3 的引入有利于 $Ba_{1.55}Ca_{0.45}SiO_4$ 晶相的生成。

2.4 显微结构分析

将热处理过的玻璃分别利用浓度为 5% 氢氟酸浸泡 30 s，再利用 SEM 观察微晶玻璃表面晶体的形貌，由于 BCAS1、BCAS2、BCAS3 三种玻璃的析晶相一致，故本节仅列出 BCAS0 与 BCAS1 玻璃中的晶体形貌，结果如图 4 所示。其中图 4(a) 表示 BCAS0 玻璃热处理后的晶体形貌，图 4(b) 表示 BCAS1 玻璃热处理后的晶体形貌，从图 4(a) 图中可看出，玻璃内部存在着两种晶体形貌，一种是柱状，另一种为片状，而从图 4(b) 图中仅存在一种晶体形貌 (片状)，再结合图 3 中 XRD 的结果可知，片状晶体为 $Ba_{1.55}Ca_{0.45}SiO_4$ ，而柱状晶体为 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}SiO_3$ 。另外，从图中还可以发现，图 (b) 中片状晶体的尺寸相较于图 (a) 中更小，且整体微观形貌更加均匀，这说明 Y_2O_3 的存在有利于细化晶粒，提高封接玻璃自身的均匀性。

2.4 含 Y_2O_3 的封接玻璃的热稳定性分析

基于固体氧化物燃料电池本身在中温条件下长时间运行，而封接玻璃作为一种介稳态物质，在燃料电池的工作条件下，其稳定性有可能发生

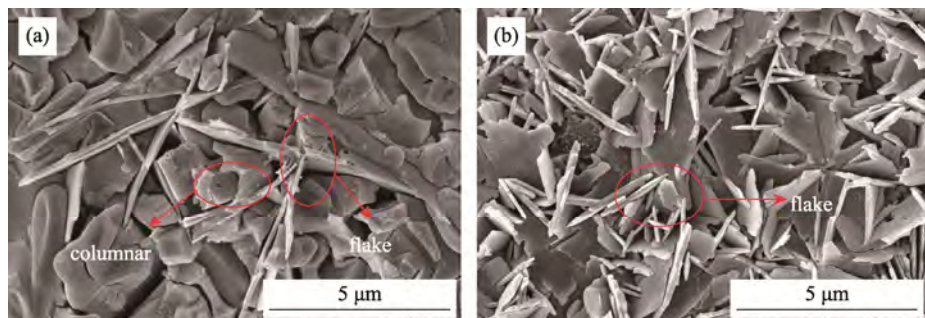


图 4 微晶玻璃经 HF 腐蚀后的 SEM 图像：(a) BCAS0，(b) BCAS1

Fig. 4 SEM images of the glass-ceramics after HF corrosion: (a) BCAS0 and (b) BCAS1

改变,故为了对比分析 Y_2O_3 含量对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃的热稳定性的影响,将 BCAS1、BCAS2、BCAS3 三种玻璃同时放置于电炉中,在燃料电池的工作温度下(750°C)保温 100 h 后自然降温,而后运用 X 射线衍射仪对三种玻璃的物相进行分析,结果如图 5 所示。从图中可以看出,三种玻璃的主晶相均为 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$,但 BCAS2、BCAS3 两种玻璃在保温 100 h 后,其晶体的衍射峰除 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 的衍射峰外,还存在 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶体的衍射峰,这是由于在封接玻璃中引入了 Y_2O_3 ,当 Y_2O_3 含量较低时,其作为网络形成体参与玻璃网络成键,提高玻璃的稳定性;当 Y_2O_3 含量高于 1mol% 时,则有可能作为改性体,从而降低玻璃的稳定性^[10]。基于此,当 Y_2O_3 含量为 1mol% 时,封接玻璃的稳定性最高。

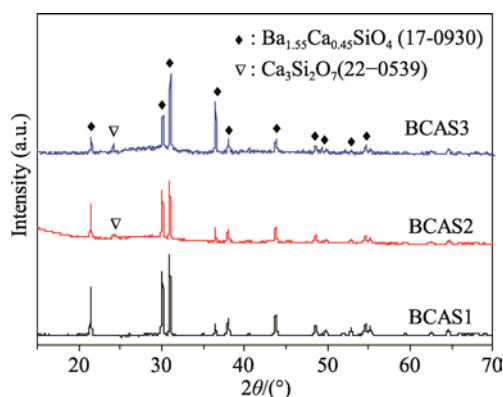


图 5 BCAS1、BCAS2、BCAS3 在 750°C 保温 100 h 后的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of BCAS1, BCAS2, and BCAS3 after being incubated at 750°C for 100 h

2.5 微晶玻璃对 YSZ 封接

为了研究该体系的玻璃在固体氧化物燃料电池的封接性能,需要观察和分析经过一定处理后

的试样与 YSZ 薄片在热处理后的结合情况。将制备好各组分的微晶玻璃粉试样与有机粘结剂均匀混合,先将试样粉末置于玛瑙研钵中,再加入乙基纤维素与试样研磨混合,并且在研磨途中加入松油醇,将三种物质混合均匀后可得到流动性的微晶玻璃浆料。将浆料均匀涂抹在 YSZ 阳极片和 YSZ 电解质片上,并放入恒温干燥箱中以 70°C 的温度烘干,最后,放置于电炉中进行热处理。图 6 是以 BSCA1 为代表探究玻璃试样分别与阳极材料 Ni-8YSZ、电解质材料 YSZ 经热处理后的界面 SEM 图。图 6(a)为 BSCA1 玻璃对燃料电池电解质的封接界面图,该图的最上层为玻璃,中间层为 YSZ 电解质,最下层为燃料电池的阳极材料;图 6(b)为电池阳极的封接界面图,最上层为玻璃,最下层为燃料电池的阳极材料,从图 6 的 SEM 图可以看出,该玻璃经过热处理后与燃料电池的阳极材料以及电解质材料的封接效果较好,无裂缝,且致密性良好。

3 结 论

(1) 以硼硅酸盐体系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 为基础配方,通过固态熔融法制备适合封接固体氧化物燃料电池的封接玻璃。研究发现,随着玻璃中氧化钇含量的增加,封接玻璃的热膨胀系数为 $11.0 \times 10^{-6} - 11.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,且玻璃的软化点均小于 700°C ,在 800°C 的封接温度下玻璃的流动性较好;结合差热分析与 XRD 可知,随着氧化钇含量的增加,玻璃的转变温度持续增加,但其析晶峰温度无明显变化。

(2) 氧化钇的加入会抑制 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{SiO}_3$ 晶体的生成,促进玻璃析出单一晶体。通过 SEM 观察玻璃的析晶形貌,析晶形式为表面析晶,而且 Y_2O_3 的存在有利于晶粒细化,并提升封接玻璃自身的

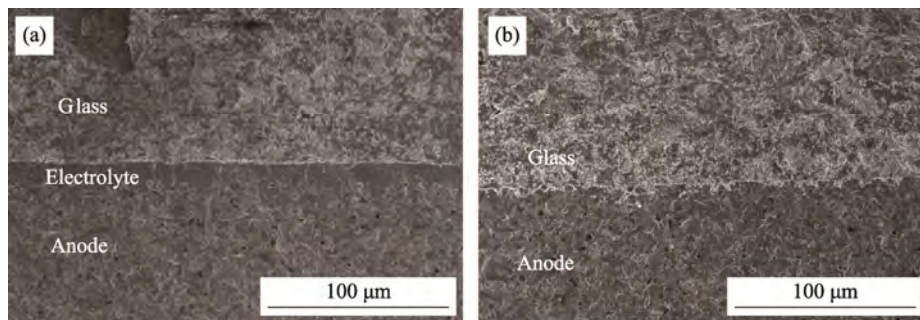


图 6 BSCA1 对燃料电池的封接界面图:(a) 玻璃-YSZ,(b) 玻璃-阳极

Fig. 6 Interface diagram between BSCA1 and fuel cell: (a) glass-YSZ and (b) glass-anode

均匀性, $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 晶体呈片状。结合含 Y_2O_3 封接玻璃在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 100 h 后的物相可知, 当 Y_2O_3 含量为 $1\text{mol}\%$ 时, 其稳定性最佳, 而且根据 SEM 可知, BSCA1 封接玻璃与固体氧化物燃料电池间的结合性良好。

参考文献:

- [1] BRANDON N P, SKINNER S, STEELE B C H. Recent advances in materials for fuel cells [J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33(1): 183-213.
- [2] VOHS J M, GORTE R J. High - performance SOFC cathodes prepared by infiltration [J]. Advanced Materials, 2010, 21(9): 943-956.
- [3] FERGUS J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells [J]. Materials and Engineering. A, Structural Materials, 2005, A397(1/2): 271-283.
- [4] LESSING P A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(10): 3465-3476.
- [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] LIN S E, CHENG Y R, WEI W C J. Synthesis and long-term test of borosilicate-based sealing glass for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(11): 1975-1985.
- [7] ZHU P Q. The development of thermally stable sealing glass in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system for planar SOFC applications [J]. Journal of Fuel Cellence & Technology, 2008, 3(3): 1171-1176.
- [8] LUO L H, YUH, HUANGZZ. Research progress of the sealing glass for intermediate temperature solid oxide fuel cell [J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(2): 113-120.
- [9] HUANG Z Z, LUO LL, LIU L G, et al. Effect of Al_2O_3 addition on the non-isothermal crystallization kinetics and long-term stability of BCABS sealing glass for IT-SOFCs [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2018, 7(4): 380-387.
- [10] SASMAL N, GARAI M, MOLLA A. R, et al. Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline-earth borosilicate sealant glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 387: 62-70.
- [11] FERGUS J W. Sealants for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1-2): 46-57.
- [12] RAM M, TSUR Y. Eliminating chemical effects from thermal expansion coefficient measurements [J]. Journal of Electroceramics, 2009, 22(1-3): 120-124.
- [13] CHOU Y, STEVENSON J W, SINGH P. Thermal cycle stability of a novel glass-mica composite seal for solid oxide fuel cells: Effect of glass volume fraction and stresses [J]. Journal of Power Sources, 2005, 152(1): 168-174.
- [14] 曹春娥, 顾幸勇, 王艳香, 等. 无机材料测试技术[M]. 南昌: 江西高校出版社, 2011.
- [15] LI P, WANG S, LIU J, et al. Effects of B_2O_3 content and sintering temperature on crystallization and microstructure of CBS glass-ceramic coatings [J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 1180-1188.
- [16] GOEL A, TULYAGANOV D U, KHARTON V V, et al. The effect of Cr_2O_3 addition on crystallization and properties of La_2O_3 -containing diopside glass-ceramics [J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3065-3076.