

用于中温固体氧化物燃料电池的 Al_2O_3 /微晶玻璃复合密封材料的制备与性能

司运祥^{1,2}, 潘尚可¹, 任海深², 林慧兴²

(1. 宁波大学, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘 要: 通过流延法制备了一种新型的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃(BCBAS)系复合密封材料, 其具有突出的机械性能和较高的导热性能。结果表明, 片状 Al_2O_3 可有规律定向分布在 BCBAS 玻璃基体中。随着片状 Al_2O_3 质量分数从 0 增加到 25%, BCBAS 玻璃的主要结晶相从 $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{SiO}_3$ 转变为 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 和 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 并进一步转变为 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 BaAl_2O_4 相。同时复合密封材料的导热系数从 $0.892 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增加到 $1.255 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 弯曲强度和 Vickers 硬度分别从 96 MPa 增加到 140 MPa, 444 HV 增加到 677 HV。当片状 Al_2O_3 的质量分数不大于 20% 时, 密封材料与连接件之间的抗拉强度保持在 4 MPa 以上。20% Al_2O_3 ~80% BCBAS 微晶玻璃的复合密封材料表现出优异的综合性能: 导热系数为 $1.203 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、弯曲强度为 136 MPa、Vickers 硬度为 677 HV、密封件的抗拉强度为 4.22 MPa, 在抗热震性能上体现出较大的优势, 使其成为中温固体氧化物燃料电池密封应用的潜在候选材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 复合密封材料; 微晶玻璃; 片状三氧化二铝

中图分类号: O734 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2653-09

网络出版时间: 2023-08-09



Preparation and Performance of Al_2O_3 /Glass-Ceramic Composite Sealing Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

SI Yunxiang^{1,2}, PAN Shangke¹, REN Haishen², LIN Huixin²

(1. Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China, 2 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: To provide direction and guidance for the microstructure design and development of sealing materials for high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cell, a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic (BCBAS)-based composite sealing material with superior mechanical properties and a high thermal conductivity was prepared via tape casting. According to the analysis by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, the lamellar Al_2O_3 is regularly distributed in the BCBAS glass-ceramic matrix. The main crystallization phase of BCBAS glass transforms from $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{SiO}_3$ into $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ and $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and further into $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and BaAl_2O_4 phases when the lamellar Al_2O_3 content increases from 0 to 25% (in mass fraction). The thermal conductivity of biomimetic sealants increases from $0.892 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ to $1.255 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, and the bending strength and Vickers hardness with higher than 10 of the Weibull modulus β increase from 96 MPa to 140 MPa and 444 HV to 677 HV as the lamellar Al_2O_3 content increases from 0 to 25% (in mass fraction), indicating the mechanical properties and thermal conductivity of the sealant. The sealing tensile strength of the biomimetic sealant with the mass fraction of lamellar $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20\%$ maintains above 4 MPa. The composite with 20% Al_2O_3 ~80% BCBAS glass exhibits the superior comprehensive properties (i.e., thermal conductivity of $1.203 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, bending toughness of 136 MPa, Vickers hardness of 677 and sealing strength at 4.22 MPa), thus being a potential candidate for application of intermediate-temperature solid oxide fuel cell.

Keywords: solid oxide fuel cell; composite sealing materials; glass-ceramic; lamellar aluminium oxide

收稿日期: 2023-05-04。 修订日期: 2023-05-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52002387)。

第一作者: 司运祥(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 任海深(1989—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-05-04. Revised date: 2023-05-17.

First author: SI Yunxiang (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 2011086135@nbu.edu.cn

Correspondent author: REN Haishen (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: renhaishen@mail.sic.ac.cn

中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)因其高的能量转换效率、高的能量密度、成本低廉和低污染,已经成为能源领域的一个热门研究课题^[1–2]。为了满足不同应用场合的需求,对于 ITSOFC 的密封显得极为重要。理想的 ITSOFC 密封材料必须具有良好的热循环稳定性、良好的化学相容性、高的密封强度,以及在 700~800 °C 中温环境下的热稳定性^[3–4]。富含碱土的硅酸盐玻璃基密封材料因其性能可调控的优势,已广泛应用于 ITSOFC 的密封。然而,玻璃基密封材料仍存在以下 3 个主要问题限制了其进一步应用,包括玻璃材料本身的化学稳定性^[3–4],玻璃材料与 Fe–Cr 金属互连的界面的化学相容性^[4],以及在热–机械–材料蠕变多应力场耦合下的抗冲击性^[5–6]。这些问题主要是由玻璃密封材料和 ITSOFC 界面在放电过程中热与力场耦合作用产生的,其主要原因为玻璃本身和密封对象间的缓慢化学反应产生的界面应力和在热场下材料的蠕变行为。在力和热场的耦合作用下,结合处会产生因压应力或拉应力而造成的失效行为,进而导致因密封界面开裂造成电池结构的破坏。因此为了提高玻璃基密封材料的应用可靠性,其热循环稳定性显得及其重要。研究人员通过在玻璃基密封材料中加入 Al_2O_3 和 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)陶瓷粉体,陶瓷粉体的添加极大地提高了玻璃基密封材料的热循环稳定性、气密性和机械强度^[7–10]。但 Al_2O_3 和 YSZ 在玻璃基密封材料中的稳定性较差,易产生低膨胀第二相。Brochu 等^[7]发现 B_2O_3 – Al_2O_3 – MgO – CaO – BaO – SrO 和 YSZ 的复合密封材料在 800 °C 保温 50 h 后,玻璃基体会和 YSZ 反应会产生新的低膨胀相 BaZrO_3 ($7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),进而导致复合密封材料的热膨胀系数大幅度下降(从 $9.70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 降到 $7.57 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。玻璃/ Al_2O_3 复合密封材料在 750~800 °C 长时间保温或热循环过程中,会逐渐形成 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 Al_2SiO_5 等低膨胀单斜相^[8–10]。上述工作并未通过对添加的陶瓷粉末的微观结构设计,来调控复合密封材料的机械性能和热稳定性,从而性能不够理想。

近年来,复合材料微观结构的仿生构建已经成为材料研究和工程应用领域的焦点和热点。外骨骼、牙齿、贝壳等结构性生物材料由于其独特的层片状结构及其增韧机制,既具有较高的强度,又具有优良的断裂韧性^[11–12]。因此,本工作在 BaO – CaO – B_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 玻璃基体中加入片状 Al_2O_3 ,通过流延法达到层片状增强的目的,来提高密封材料的结构稳定性,最后与最有潜力的 SOFC 连接体材料

Crofer 22 APU 进行封接,评估所制备的密封材料的适用性^[28]。

1 实验

1.1 实验原料和制备方法

采用传统的高温熔制法制备 BaO – CaO – B_2O_3 – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 (BCBAS)玻璃。根据 56.1– BaO , 12.1– CaO , 10– B_2O_3 , 4.5– Al_2O_3 , 17.3– SiO_2 (其中 56.1、12.1、10、4.5、17.3 表示质量百分数)的比例进行称量,混合均匀后以 5 °C/min 的升温速率,升温至 1550 °C 后保温 2 h,再经淬冷、研磨、干燥和过筛等步骤得到所需玻璃粉。制备玻璃对应原料分别为碳酸钡(纯度大于 99.0%)、碳酸钙(纯度大于 99.0%)、硼酸(纯度大于 99.0%)、氧化铝(纯度大于 99.0%)、石英砂(纯度大于 99.0%)。片状氧化铝 BCBAS 基玻璃中添加片状 Al_2O_3 (纯度大于 99.0%)的质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20%和 25%。复合密封材料分别命名为 GA100、GA95、GA90、GA85、GA80 和 GA75,按比例配比好的粉体加入 75 g 乙醇二甲苯作溶剂、加入 2 g 鱼油(4N,上海晶材新材料科技有限公司)作分散剂,配比完成后球磨 1 h,再加入 12 g 聚乙烯醇缩丁醛(4N,上海晶材新材料科技有限公司)作粘结剂、6 g 邻苯二甲酸二辛酯(4N,上海晶材新材料科技有限公司)和 3 g 聚乙二醇 400 (4N,上海晶材新材料科技有限公司)作增塑剂行星球磨 1 h。后经过脱泡、流延、叠片等工艺制成素胚,后以 5 °C/min 的升温速率素胚升温至 850 °C 保温 1 h,再在 750 °C 保温 1 h,后自然冷却至室温制得密封材料。

1.2 性能测试与表征

密度: 根据国标《GB2413-81》的体积密度测定方法,通过 Archimedes 原理对样品密度进行测定,具体计算公式如下:

$$\rho = \frac{m_3}{m_2 - m_1} \quad (1)$$

式中: m_1 为 90 °C 水煮后样品充分吸水后在常温水中的质量; m_2 为 90 °C 水煮后样品充分吸水后在空气中的质量; m_3 为样品充分干燥后的质量; ρ 为计算的样品的密度,单位为 g/cm^3 ,测量密度为导热测试提供数据。

导热系数: 采用德国 NETZSCH 公司生产的 LFA467 型激光导热仪来测定复合密封材料的导热系数。样品尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,以液氮为背景测定其导热系数。

X 射线衍射(XRD): XRD 是测定晶体类型的方法, 具体步骤为: 将烧结完成的复合密封材料研磨成粉末, 过 200 目筛。采用德国布鲁克公司制造的 D8 ADVANCE 进行测定, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。

扫描电子显微镜(SEM): 采用日本 HITACHI 公司的 TM3030 扫描电子显微镜, 在观察前将样品的侧面进行抛光, 然后进行超声清洗, 再观察其显微形貌。

抗弯强度: 三点抗弯测试的样品尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 36\text{ mm}$, 使用济南试验试验机有限公司制造的微机控制电子万能试验机 WDW-10 进行测定, 跨距为 30 mm, 力的加载速率为 0.5 mm/min。

密封材料与连接件之间的抗拉强度测试: 密封材料的尺寸为 $0.6\text{ mm}\times 1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$, crofer 22 APU 的尺寸为 $2\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。抗拉强度试验机采用中国济南凯恩试验机制造有限公司的 KNWN-W5000 微机控制拉力试验机, 力的加载速率为 0.5 mm/min。

Vickers 硬度: 硬度测试是评价材料力学性能的一个重要指标, 测试前需要将样品进行抛光、超声清洗, 采用美国英斯特朗公司生产的 T2100B TUKON 型硬度仪, 试验力为 1 kg、保压时间为 10 s, 通过软件计算其 Vickers 硬度。

热膨胀系数(CTE): CTE 是衡量密封材料的一个重要性能。采用德国 NETZSCH 公司的 DIL402 型热膨胀仪, 将烧结完成的 BCBAS 基复合密封材料加工成 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的标准尺寸, 测试温度范围为 $30\sim 850^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

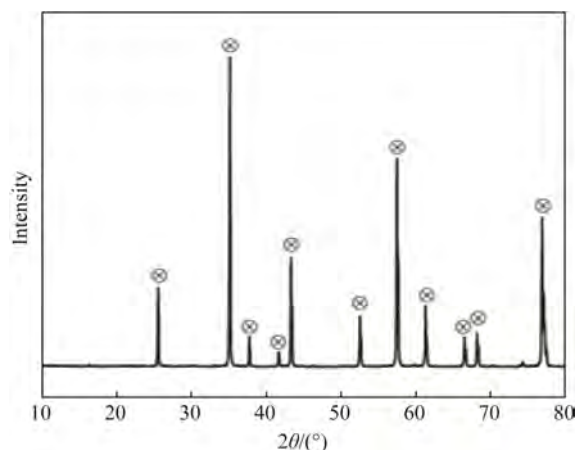
2 结果与讨论

2.1 片状氧化铝的形貌及物相分析

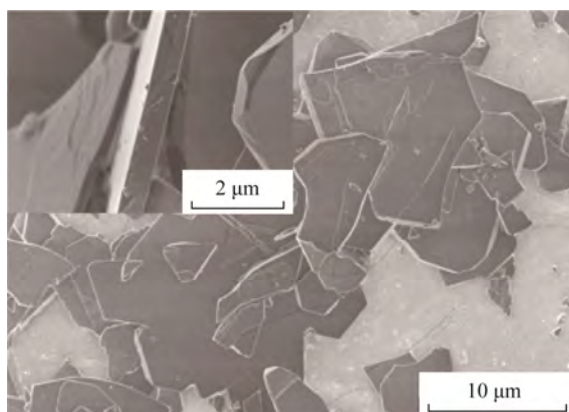
添加的片状 Al_2O_3 的 XRD 谱和 SEM 照片如图 1 所示, 可观察到无 Al_2O_3 (JCPDS 88-0826) 外的其它杂峰, 说明片状 Al_2O_3 组分单一。其厚度约为 580 nm, 尺寸大多集中在 $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 整体形貌较规整。

2.2 复合密封材料的物相分析

为了分析添加不同质量百分比的片状 Al_2O_3 对复合密封材料的物相影响, 采用 XRD 测定并分析了不同 Al_2O_3 /BCBAS 复合密封材料的物相。由图 2a 可见, 片状 Al_2O_3 的加入改变了 BCBAS 微晶玻璃中结晶相的类型和含量。在 GA100 中存在 $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{SiO}_3$ (JCPDS 18-0278)、 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ (JCPDS 17-0930) 和六方 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 12-0725)



(a) XRD pattern of lamellar Al_2O_3



(b) SEM image of lamellar Al_2O_3

图 1 片状 Al_2O_3 的 XRD 谱和微观形貌

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of lamellar Al_2O_3 powder

3 种不同晶相的衍射峰。在 GA95、GA90、GA85、GA80 和 GA75 中, 除了上述的 3 种析晶相外还形成 BaAl_2O_4 (JCPDS 17-0306) 相。此外, 随着片状 Al_2O_3 质量分数的增加, $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 BaAl_2O_4 的衍射峰逐渐增强, 而 $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{SiO}_3$ 的峰强逐渐减弱, 并在高于 10% (质量分数) 时消失。当 Al_2O_3 质量分数超过 20% 时, 复合材料的主晶相从 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 和 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 转变为 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 BaAl_2O_4 。在前期玻璃熔制时, BaO 与 SiO_2 反应生成 Ba_2SiO_4 晶体, 继续升温高时, Ca^{2+} 固溶进入 Ba_2SiO_4 晶体形成 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 晶体, 同时还生成 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{SiO}_3$ [31-33], 结合图 2b 的元素线扫结果可知新相 BaAl_2O_4 的生成与片状氧化铝的加入有关, 结合文献可知, BaO 与 Al_2O_3 在高温条件下会生成 BaAl_2O_4 [30], 通过观察片状氧化铝的附近的 Ba、Al、O 等元素的分布, 可知 GA95~GA75 中产生的 BaAl_2O_4 为 BCBAS 玻璃中 BaO 与 Al_2O_3 在高温下的产物。

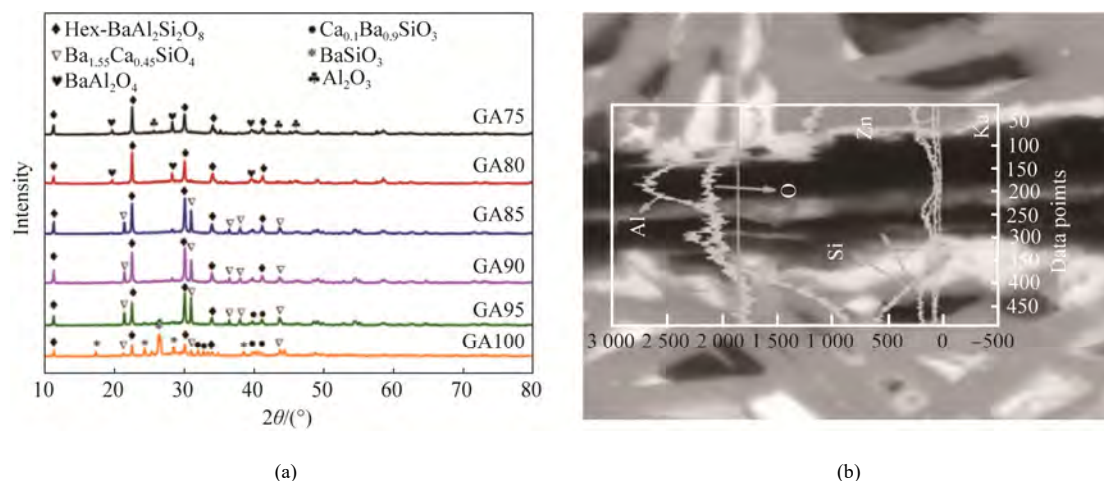


图2 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BCBAS}$ 复合密封材料的 XRD 谱(a)和片状氧化铝与 BCBAS 玻璃反应界面元素线扫结果(b)
Fig. 2 (a) XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BCBAS}$ glass composite sealants with various lamellar Al_2O_3 content and (b) EDS compositional profiles across the interface of lamellar Al_2O_3 and BCBAS glass

2.3 复合密封材料的 SEM 和 EDS 结果分析

图3为GA100~GA75的显微形貌照片,所有的样品都具有致密的微观结构且孔隙率低,这证明了片状 Al_2O_3 添加有利于增加玻璃材料的致密性,明显优于之前报道中的玻璃/陶瓷密封材料^[8, 14]。随着片状 Al_2O_3 的增加,晶相的种类和晶粒大小发生了变化。根据图4 GA80的元素分布图结合XRD谱可知,在所有GA75~GA95中均观察到黑色的片状结

构是 Al_2O_3 。在GA95、GA90和GA85密封材料中存在10~15 μm 的 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 相的白色棒状晶粒和10~30 μm 的 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的灰色条状晶粒^[15],而 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 相在GA80和GA75中消失,这一结果与XRD的分析结果一致。

2.4 复合密封材料的热性能表征

图5和表1分别为GA100~GA75的热膨胀曲线和热膨胀系数的变化。由图5可见,随着 Al_2O_3 质

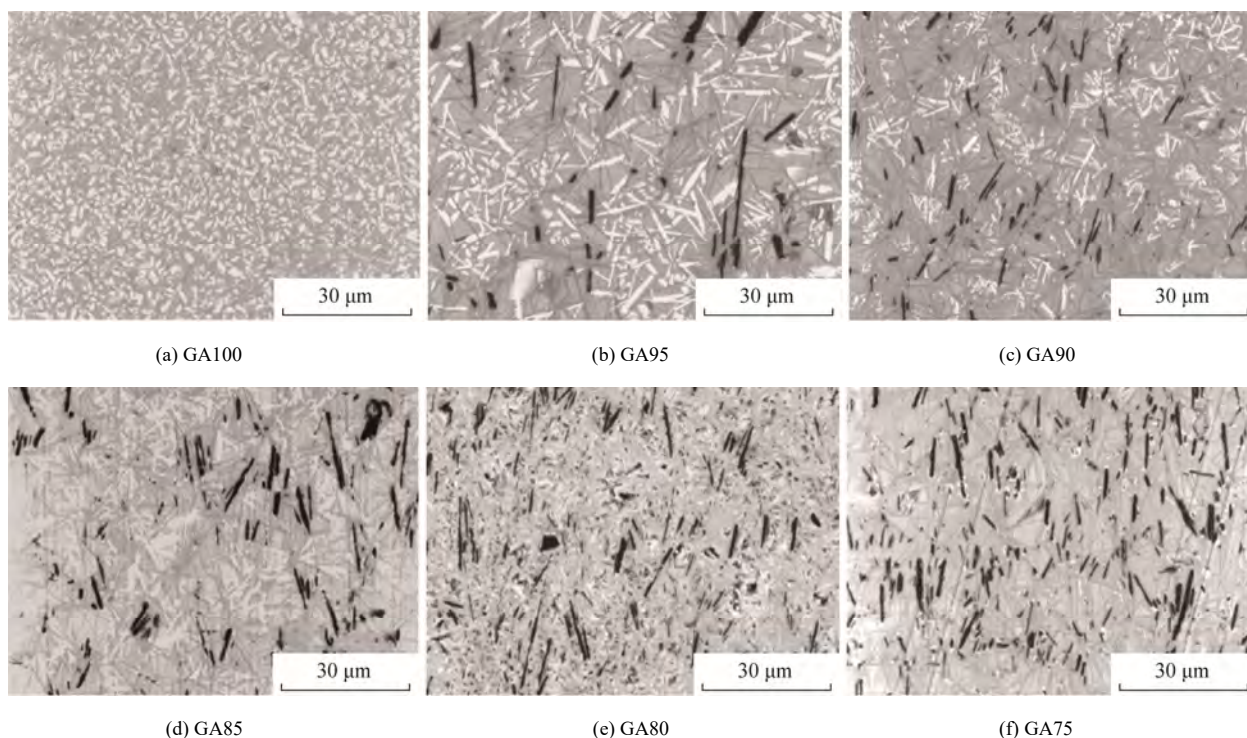


图3 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BCBAS}$ 复合密封材料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of different $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BCBAS}$ composite sealants

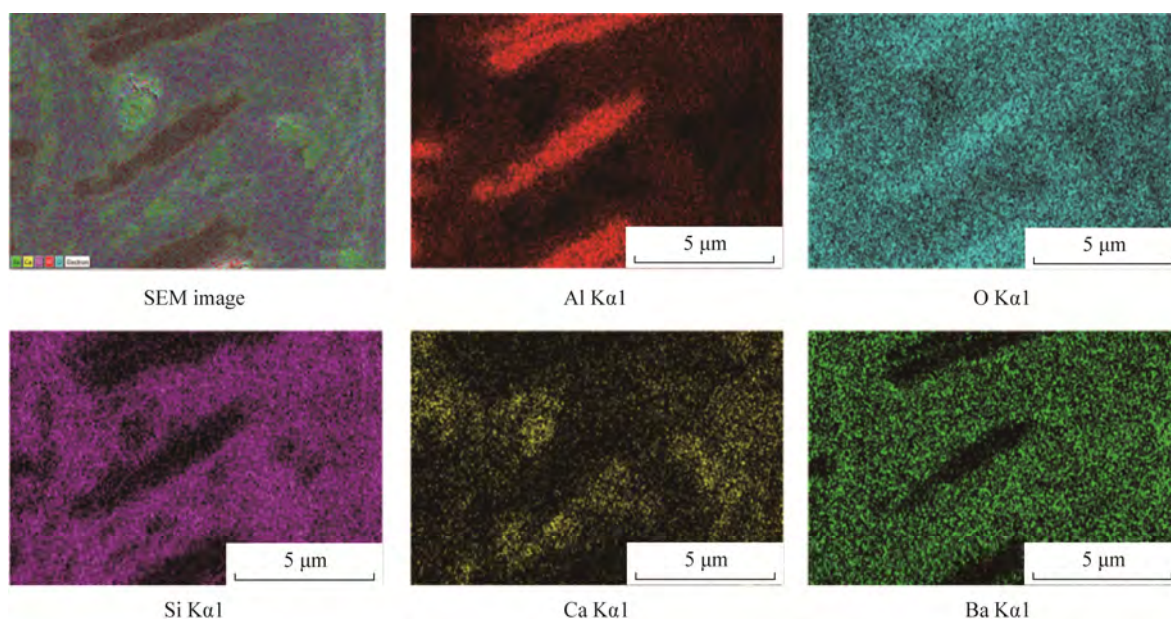
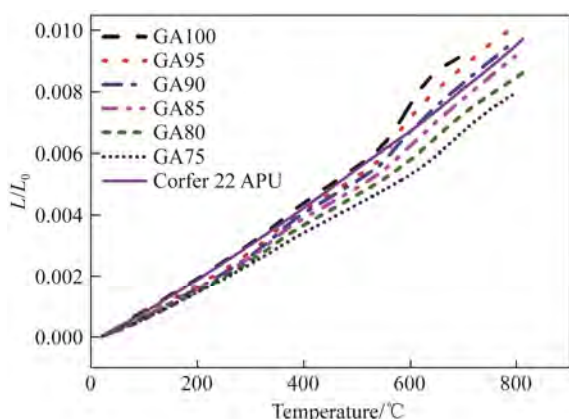


图 4 GA80 复合密封材料的元素分布

Fig. 4 Element-distribution mapping of GA80 composite sealants

图 5 不同 Al_2O_3 /BCBAS 复合密封材料的热膨胀曲线Fig. 5 Thermal expansion curves of different Al_2O_3 /BCBAS composite sealants表 1 不同 Al_2O_3 /BCBAS 复合密封材料的热性能Table 1 Thermodynamic properties of different Al_2O_3 /BCBAS composite sealants

Lable	CTE/($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (30–550 $^{\circ}\text{C}$)	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
GA100	11.80	0.892
GA95	11.28	1.014
GA90	10.89	1.098
GA85	10.35	1.113
GA80	9.76	1.203
GA75	9.11	1.255
Crofer 22 APU	11.60	19.600
8YSZ	9.70	3.000

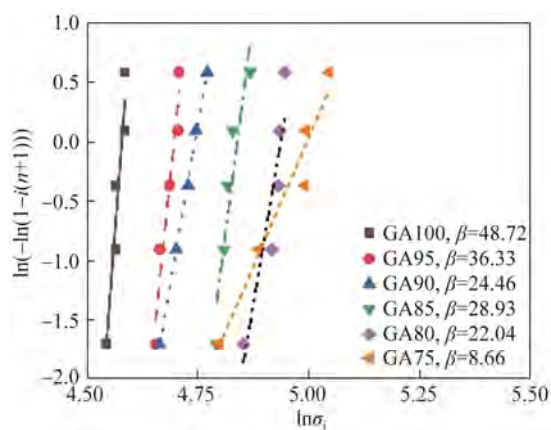
CTE is thermal expansion coefficient.

量分数的增加, 复合密封材料的热膨胀系数从 $11.80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 逐渐下降到 $9.11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (30~550 $^{\circ}\text{C}$),

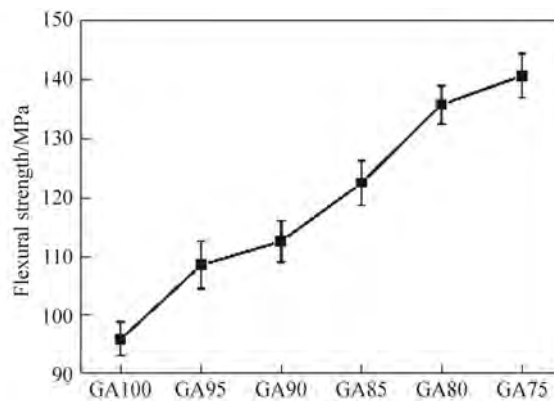
这主要是因为复合材料的热膨胀系数与其组成紧密相关^[21–22]。由于低膨胀相 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 和 Al_2O_3 ($7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 的增加, 以及高膨胀相 BaSiO_3 ($12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 和 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ [$(10 \sim 12) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$] 的质量分数减少, 导致热膨胀系数下降^[16–17]。从导热系数方面分析, 片状 Al_2O_3 有利于提高 Al_2O_3 /BCBAS 复合密封材料的导热系数, 如表 1 所示。在片状 Al_2O_3 质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20% 和 25% 时, 导热系数分别为 0.892 W/(m·K)、1.014 W/(m·K)、1.098 W/(m·K)、1.113 W/(m·K)、1.203 W/(m·K)、1.255 W/(m·K)。这是由于 Al_2O_3 具有较高的导热系数 30 W/(m·K)^[18], 因此随着其质量分数的增加, 复合密封材料导热系数会增加。较高的导热有利于热量的释放和传导, 能大幅度的减少因热冲击或热循环引起材料失效行为^[19–20]。

2.5 复合密封材料力学性能表征

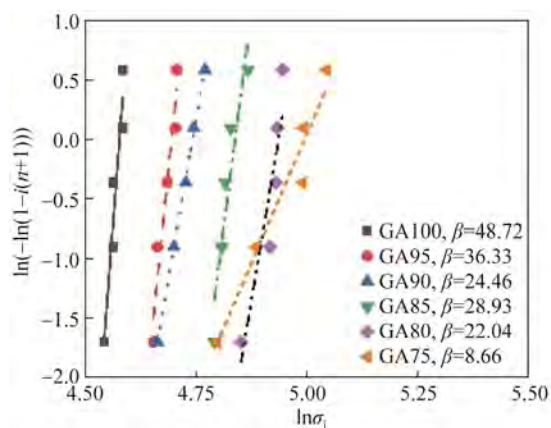
图 6 为 GA100~GA75 复合密封材料的抗弯强度和线性拟合后的 Weibull 分布。所有的 Weibull 模量 β 都高于 10, 表明材料具有较高的应用可靠性。随着片状 Al_2O_3 质量分数从 0% 增加到 25%, 弯曲强度从 96 MPa 增加到 140 MPa。如图 6c 和 6d 所示, Al_2O_3 /BCBAS 复合密封材料的弹性模量从 83 GPa 增加到 109 GPa, 而且 Weibull 模量 β 均高于 10。在片状 Al_2O_3 质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20% 和 25% 时, Vickers 硬度分别约为 444、536、566、586、677 HV 和 568 HV, 这表明通过流延法制备的 Al_2O_3 /玻璃复合密封材料具备优异的机械性能。



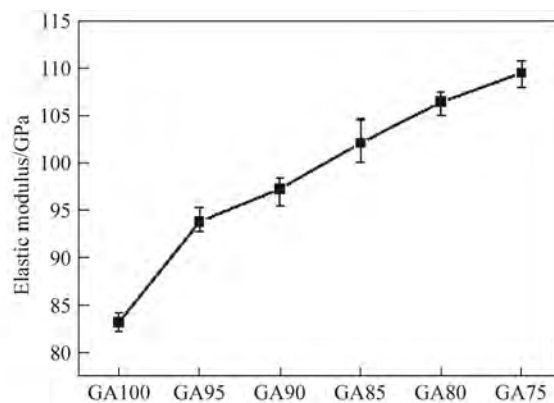
(a) Bending strength



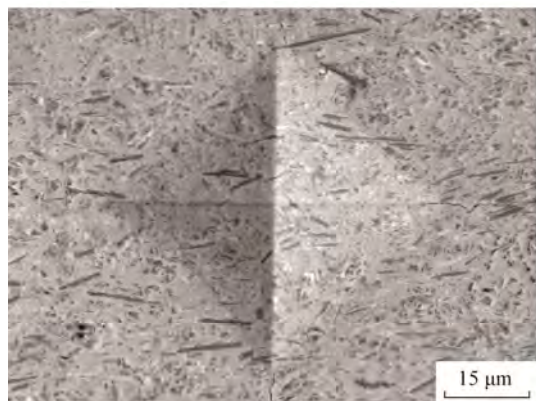
(b) Weibull distribution of bending strength



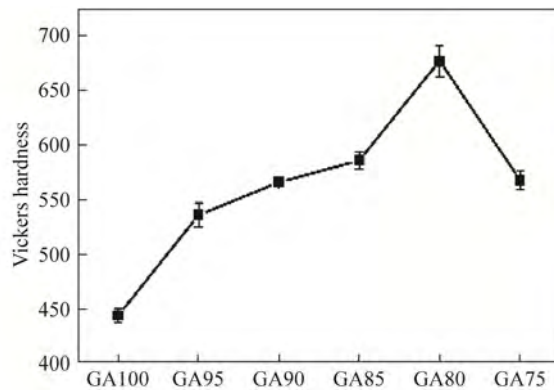
(c) Elastic modulus of elastic modulus



(d) Weibull distribution of elastic modulus



(e) SEM image of Vickers impression for GA80



(f) Vickers hardness of GA80

图6 不同 Al₂O₃/BCBAS 复合密封材料的机械性能Fig. 6 Mechanical properties of Al₂O₃/BCBAS composite sealants with various lamellar Al₂O₃ content

2.6 复合密封材料的密封测试

图 7a 为密封材料与连接件之间的抗拉强度测试夹层结构示意图, 其中蓝色部分为密封材料, 两侧黑色金属为 Crofer 22 APU。测试的数据结果如图 7b 所示, 在片状 Al₂O₃ 质量分数分别为 GA100、GA95、GA90、GA85、GA80、GA75 时, 在室温下结合强度分别为 18.56、7.31、4.89、4.38、4.22、0.89 MPa。

在 GA100 中其结合强度最高, 为 18.56 MPa。GA100 和 GA95 从 CTE 曲线上观察到在 600 °C 开始出现软化, 不满足 ITSOFC 的温度范围使用要求(700~800 °C)。GA90~GA80 在满足密封材料结合强度的基础上, 其 CTE 曲线在 800 °C 以内并没有发现明显的软化现象, 在使用温度上满足需求。为了更好地验证其良好的适用性, 进一步观察 GA90~GA80 的密封区域

微观形貌。通过对图 8 密封材料和 Crofer 22 APU 夹层结构的界面微观结构发现, GA100 和 GA95 密封界面附近存在裂纹, 这会直接影响密封材料的气密性, 说明材料自身的力学性能有限, 而 GA90 和 GA85 密封界面附近出现了较大的不均匀晶粒, 其原因是热处理过程出现的二次结晶导致的^[34]。在实际高温环境应用过程中, 这种异常的晶粒会与其它相产生热膨胀失配的情况, 导致材料的密封失效。GA80 和 GA75 的界面清晰且无任何裂纹和异常析晶现象, 但 GA75 的封接结合强度仅为 0.89 MPa。

综合来看, GA80 不仅具有良好的结合强度, 还具有良好的热稳定性和密封适用性, 证明其为 ITSOFC 密封材料的良好选项。图 9 为 GA80 与 Crofer 22 APU 密封界面的元素分布情况, Crofer 22 APU 一处明显的黄色斑点为制样导致, 并非元素迁移。同时仔细观察 Crofer 22 APU 中, 发现有少量的 Si 和 Ba 元素, 但在玻璃基体中并没有发现 Crofer 22 APU 中的主要元素, 如 Fe。结果说明 GA80 与 Crofer 22 APU 存在 Si 和 Ba 元素迁移到 Crofer 22 APU 中的情况。

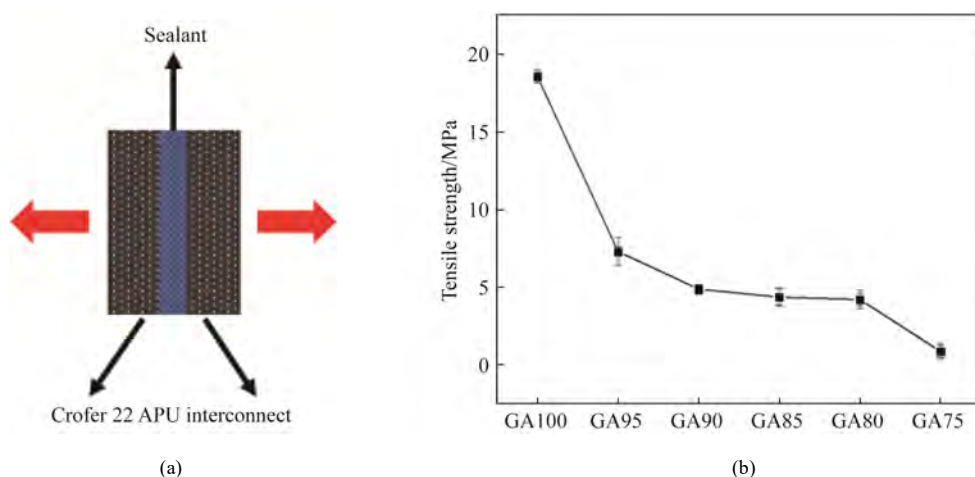


图 7 密封材料和 Crofer 22 APU 的夹层结构图(a)和 850°C 下密封后的拉伸强度(b)

Fig. 7 Sandwich structure diagram of the sealing materials and Crofer 22 APU (a) and the sealing tensile strength after sealing at 850°C (b)

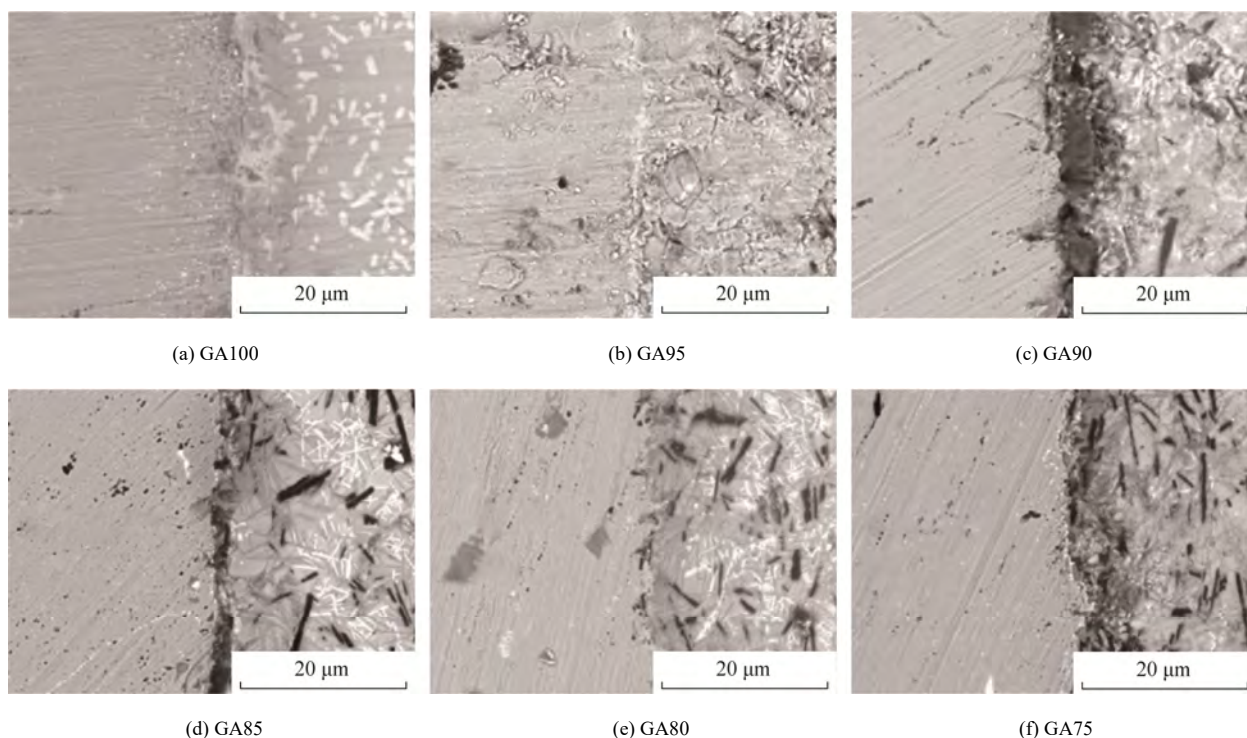


图 8 密封材料和 Crofer 22 APU 的夹层结构的微观形貌

Fig. 8 Sandwich structure microstructure of the seal material and Crofer 22 APU

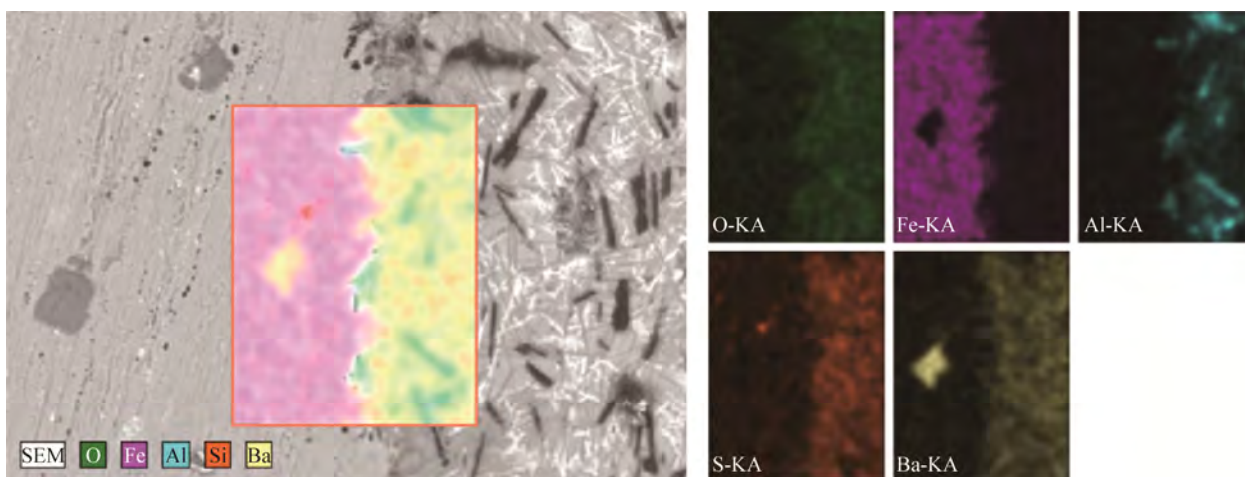


图9 GA80 与 Crofer 22 APU 密封界面的元素分布图

Fig. 9 Elemental distribution at the sealing interface between GA80 and Crofer 22 APU

3 结论

通过流延法制备了一种具备高抗弯强度、高 Vickers 硬度和高导热系数的 Al_2O_3 /玻璃陶瓷密封材料，并对其析晶行为、微观结构、热力学性能和机械性能进行了系统研究。结果表明，嵌入玻璃基体的片状 Al_2O_3 有助于提高密封材料的机械性能和热力学性能。随着片状 Al_2O_3 质量分数从 0% 到 25%， Al_2O_3 /BCBAS 密封材料的导热系数从 $0.892 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增加到 $1.255 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，弯曲强度和 Vickers 硬度分别从 96 MPa 增加到 140 MPa、444 HV 增加到 677 HV。GA80 密封材料兼备较高的热导率 $1.203 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、良好的弯曲强度 136 MPa，最高的 Vickers 硬度 677 HV、优异的抗拉强度 4.22 MPa 和优异的温度稳定性。并且在密封测试中，GA80 材料显示出良好的适配性，进一步验证了其可作为 ITSOFC 密封材料的潜在材料之一。

参考文献:

- [1] HE W D, LV W Q, DICKERSON J H. Solid oxide fuel cells with improved gas transport[M]//Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells. Cham: Springer, 2014: 45–70.
- [2] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 141–337.
- [3] 罗凌虹, 余辉, 黄祖志. 中温固体氧化物燃料电池对接玻璃的研究进展[J]. 无机材料学报, 2015, 30(2): 113–121.
LUO Linghong, YU Hui, HUANG Zuzhi. J Inorg Mater (in Chinese), 2015, 30(2): 113–121.
- [4] SINGH K, WALIA T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell[J]. Intern J Energy Res, 2021, 45(15): 20559–20582.
- [5] SHANG S P, LU Y J, CAO X L, et al. A model for oxidation-induced stress analysis of Ni-based anode-supported planar solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(31): 16956–16964.
- [6] WANG C, YANG J J, HUANG W, et al. Numerical simulation and analysis of thermal stress distributions for a planar solid oxide fuel cell stack with external manifold structure[J]. Int J Hydrog Energy, 2018, 43(45): 20900–20910.
- [7] BROCHU M, GAUNTT B D, SHAH R, et al. Comparison between Barium and strontium-glass composites for sealing SOFCs[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(15): 3307–3313.
- [8] LI R Z, YANG J J, YAN D, et al. Performance of Al_2O_3 particle reinforced glass-based seals in planar solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2021, 47(6): 7504–7510.
- [9] ZHANG W H, YAN D, DUAN J B, et al. Development of Al_2O_3 /glass-based multi-layer composite seals for planar intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2013, 38(35): 15371–15378.
- [10] ZHANG W, WANG X P, DONG Y, et al. Development of flexible ceramic-glass seals for intermediate temperature planar solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(14): 6036–6044.
- [11] MEYERS M A, MCKITTRICK J, CHEN P Y. Structural biological materials: Critical mechanics-materials connections[J]. Science, 2013, 339(6121): 773–779.
- [12] LI A J, LIAO X B, ZHANG H R, et al. Nacre-inspired composite electrolytes for load-bearing solid-state lithium-metal batteries[J]. Adv Mater Deerfield Beach Fla, 2020, 32(2): e1905517.
- [13] CHEN Y Y, YANG Y G, LENG Y, et al. Molecular dynamics simulations to structure-properties relationship of $\text{MgO-BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 602: 122078.
- [14] LIU W N, SUN X, KHALEEL M A. Predicting Young's modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing[J]. J Power Sources, 2008, 185(2): 1193–1200.
- [15] HEYDARI F, MAGHSOUDIPOUR A, HAMNABARD Z, et al. Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 552: 119–124.

- [16] LUO L H, LIN Y C, HUANG Z Z, et al. Application of $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic seals in large size planar IT-SOFC[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(8): 9239–9243.
- [17] RODRÍGUEZ-LÓPEZ S, PASCUAL M. Sintering/crystallization and viscosity of sealing glass-ceramics[J]. *Crystals*, 2021, 11(7): 737.
- [18] ZHAO Z B, DU X Y, WANG Y, et al. Preparation of a novel bi-layer modified alumina-based hybrid material and its effect on the thermal conductivity enhancement of polymer composites[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 15483–15492.
- [19] MURATA K, NISHIMURA N, DOI N. Development of ceramic gas separator for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(7): A873.
- [20] LEE J C, KWON H C, KWON Y P, et al. Porous ceramic fiber glass matrix composites for solid oxide fuel cell seals[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2007, 300(1/2): 150–153.
- [21] RODRÍGUEZ-LÓPEZ S, WEI J, LAURENTI K C, et al. Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system $\text{BaO/SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(11): 3579–3594.
- [22] ABDOLI H, ALIZADEH P, BOCCACCINI D, et al. Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application[J]. *Mater Lett*, 2014, 115: 75–78.
- [23] FEST S, REINSCH S, MUELLER R. Milling, sintering and crystallization of $11\text{BaO-25CaO-64SiO}_2$ glass powder[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2014, 5(3): 236–247.
- [24] LÜ X Z, LIN H X. Investigation on low-temperature reactive viscous flow sintering behavior of lanthanum-borate glass-ceramic with BaTi_4O_9 ceramic filler[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4035–4046.
- [25] REN H S, XIE T Y, DANG M Z, et al. Sintering mechanism and microwave dielectric properties of $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-BBZ}$ composite for LTCC technology[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(15): 12863–12869.
- [26] LI R Z, PENG L, WANG X C, et al. Investigating the performance of Glass/ Al_2O_3 composite seals in planar solid oxide fuel cells[J]. *Compos Part B Eng*, 2020, 192: 107984.
- [27] TIMURKUTLUK B, ALTAN T, CELIK S, et al. Glass fiber reinforced sealants for solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(33): 18308–18318.
- [28] 肖旭. 固体氧化物燃料电池铁素体连接体材料的性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- XIAO Xu. Study on properties of ferrite connector materials for solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [29] HEYDARI F, MAGHSOUDIPOUR A, HAMNABARD Z, et al. Evaluation on properties of $\text{CaO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci Technol*, 2013, 29(1): 49–54.
- [30] 刘勇, 陈晓银, 杨竹仙, 等. BaO 改性 Al_2O_3 的高温热稳定性[J]. 复旦学报(自然科学版), 2000, 39(4): 374–378.
- LIU Yong, CHEN Xiaoyin, YANG Zhuxian, et al. *J Fudan Univ* (in Chinese), 2000, 39(4): 374–378.
- [31] 徐利华. 基于 XRD 与差热-热重探究 $\text{Ba}_{1.55}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4$ 晶体的合成机理[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(7): 1286–1293.
- XU Lihua. *J Synth Cryst* (in Chinese), 2020, 49(7): 1286–1293.
- [32] 李瑞珠. 中温固体氧化物燃料电池玻璃- Al_2O_3 复合材料密封特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- LI Ruizhu. The investigation of glass-alumina composite seals in intermediate temperature solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [33] 张巧. 固体氧化物燃料电池用 BCABS 玻璃基复合密封材料的制备与研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2021.
- ZHANG Qiao. Study on preparation and performance of BCABS glass-based composite sealing material for solid oxide fuel cell (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University of Technology, 2021.
- [34] 王匀, 陈万荣, 王雪鹏, 等. 温度对玻璃-金属封接性能的影响研究[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(8): 49–52.
- WANG Yun, CHEN Wanrong, WANG Xuepeng, et al. *Electron Compon Mater* (in Chinese), 2014, 33(8): 49–52.