

基于 $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系探究 BaCO_3 的 残余量及其对玻璃热性能的影响

刘亮光, 罗凌虹, 吴也凡, 程 亮, 徐 序, 王乐莹

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西省燃料电池材料与器件重点实验室, 景德镇 333403)

摘 要: 采用中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC, Intermediate Temperature-Solid Oxide of Fuel Cell)封接玻璃 $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系探究三种熔制工艺(1300℃保温 1 h; 1400℃保温 1 h; 1400℃保温 3 h)对玻璃原料 BaCO_3 的残余量及玻璃热性能的影响。利用差热-热重分析(DTA-TG)对配方粉体和不同熔制工艺获得玻璃的热性能进行表征, 根据 DTA-TG 数据进行了计算并验证 BaCO_3 的残余量。通过傅里叶红外光谱、XRD 和热膨胀系数测定仪对样品进行了表征。结果表明: 采取 1300℃保温 1 h 制备的玻璃中仍有 59wt% BaCO_3 未分解, 并且析出的单斜 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体降低了玻璃的膨胀系数; 1400℃保温 3 h 制备的玻璃由于 Al_2O_3 含量增加, 玻璃软化点(T_s)明显升高(>800℃), 1400℃保温 1 h 制备的玻璃在室温到玻璃温度转变点范围内的膨胀系数为 $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。因此对于本实验玻璃配方, 1400℃保温 1 h 是最为合适的熔制工艺, 可以用于 SOFC 电堆的封接。

关 键 词: 碳酸钡; 烧制工艺; 差热-热重分析; 热性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Residual Amount of BaCO_3 on Glass Thermal Property Based on $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

LIU Liang-Guang, LUO Ling-Hong, WU Ye-Fan, CHEN Liang, XU Xu, WANG Le-Ying

(Jiangxi Province Key Laboratory of Fuel Cell Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: A $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system for the sealing glass in intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) was prepared. The effects of three fusion processes (heating at 1300℃ for 1 h, heating at 1400℃ for 1 h, and heating at 1400℃ for 3 h) were explored with focus on the residual amount of BaCO_3 and the thermal properties of the glasses by thermal-thermogravimetric analysis (DTA-TG). Samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometer (XRD) and thermal expansion coefficient meter. The results showed that 59wt% BaCO_3 retained undecomposed in the glass prepared *via* heat treatment at 1300℃ for 1 h and its expansion coefficient decreased due to devitrification of monoclinic $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Softening temperature (>800℃) of the glass produced *via* heating at 1400℃ for 3 h increased obviously owing to the increment of Al_2O_3 amount. The expansion coefficient of the glass produced *via* heat treatment at 1400℃ for 1 h was $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ from room temperature to the glass transition temperature, indicating the process of heat treatment at 1400℃ for 1 h

收稿日期: 2017-08-22; 收到修改稿日期: 2018-02-07

基金项目: 国家自然科学基金(51662015, 51462011); 江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072)

National Natural Science Foundation of China (51662015, 51462011); Science and Technology Landing Program of Jiangxi Provincial Education Department (KJLD13072)

作者简介: 刘亮光(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 478718955@qq.com

通讯作者: 罗凌虹, 教授. E-mail: luolinhong@tsinghua.org.cn

the optimal condition in three candidates for the specific formula, which was found to be eligible for SOFC sealing.

Key words: barium carbonate; fusion; DTA-TG; thermal properties

硼硅酸盐体系玻璃以其膨胀系数可调、软化点低、热稳定性好和价格便宜而被广泛地用作固体氧化物燃料电池(SOFC)封接玻璃。SOFC 封接玻璃应满足的基本条件是玻璃转变点低(500~650℃)和膨胀系数较高(膨胀系数接近电解质材料氧化钇稳定的氧化锆和连接板之间,前者为 $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 后者为 $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[1-3],从而尽可能地减小在降温 and 升温过程中由于玻璃与封接元件膨胀系数不匹配所产生的应力。目前 SOFC 封接玻璃中,研究较多的体系是 BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 硼硅酸盐玻璃体系^[4-6]。玻璃网络改性剂在玻璃的网络结构中起到断网的作用,单独或同时加入碱金属和碱土金属氧化物都可以降低玻璃的熔融温度,同时也会明显改变玻璃的热膨胀系数^[7-8]。玻璃的导电性能与玻璃中离子的迁移相关,由于 SOFC 封接玻璃必须是绝缘材料,所以为了尽可能抑制离子的迁移,玻璃的网络改性剂一般为碱土金属氧化物,尽可能不加入碱金属氧化物。碱土金属氧化物原子半径越大,场强越大,膨胀系数也越大^[9-10]。故本实验采用加入较多的碳酸钡改性体来降低玻璃的熔融温度和提高玻璃的膨胀系数。在 SOFC 封接玻璃的研究中对玻璃的制备工艺探讨甚少,但是文献中对碳酸钡的分解温度及分解情况说法不一^[11-13],没有定论。对玻璃熔制过程中碳酸钡分解的研究就更少,而这种情况下碳酸钡的分解更复杂,这可能是学术研究与行业制备中忽视的一个关键技术问题,因此本文对此进行了较为详尽的考察。

1 实验方法

1.1 实验试剂与仪器

化学试剂:碳酸钡(BaCO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸钠(Na₂CO₃),分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;二氧化硅(SiO₂),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧化铝(Al₂O₃),分析纯,上海久亿试剂有限公司;硼酸(H₃BO₃),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;碳酸钙(CaCO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇缩丁醛(PVB),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

试验设备:QM-3SP2 型行星式球磨机, DHG 系

列电热恒温鼓风干燥箱, ACCULAB VICON 电子精密天平, 1600℃ 高温井式电炉, 769YP-15A 粉末压片机。采用德国 Netzsch 公司的 STA449C 综合热分析仪、美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 傅里叶变换红外光谱仪、德国 Netzsch 公司的 402E 热膨胀仪和 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS, D8-Advance)分别对样品粉料进行差热-热重分析、对所制备的玻璃粉体进行红外光谱分析、测试样品的线膨胀系数和对热处理后的样品进行析晶相分析。

1.2 玻璃样品制备

采用本实验室前期研究的固体氧化物燃料电池封接玻璃 BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 体系的配方^[14]。具体配方如下: 28.7mol% SiO₂、3.9mol% Al₂O₃、25.6mol% H₃BO₃、28.7mol% BaCO₃、12.4mol% CaCO₃ 和 0.7mol% Na₂CO₃。

本实验基于同种配方在三种不同的制作工艺下进行制备,在井式炉中利用同一升温程序进行加热,将实验工艺记为 A、B、C,工艺 A 为 1300℃ 保温 1 h 后直接开炉淬水;工艺 B 为 1400℃ 保温 1 h 淬水;工艺 C 为 1400℃ 保温 3 h 淬水。由 A、B、C 工艺制备的玻璃分别记为 A、B、C 玻璃。玻璃制备工艺如图 1 所示。

将 A、B、C 三种玻璃粉,利用 PVB 造粒后,分别在干压成型机以 8 MPa 的压力压制成 5 mm×5 mm×20 mm 的条状,放入快速升温炉烧制,在 850℃ 保温 10 min,对烧结后的试条进行线性热膨胀系数测试。

2 结果与讨论

2.1 玻璃中碳酸钡的残留及含量测定

按玻璃的原料配方进行球磨混合后,将混合后的粉料以及 A 玻璃粉体粉碎后进行差热-热重分析,结果如图 2 和图 3 所示,图中 TG 的起始位置与

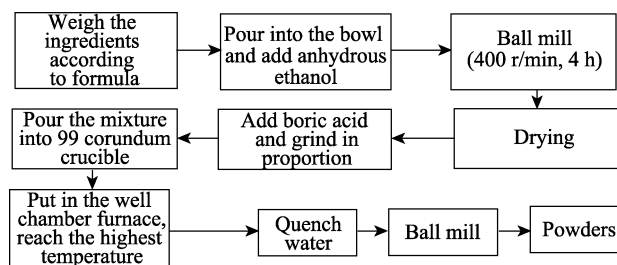


图 1 玻璃制备工艺

Fig. 1 Schematic diagram of glass preparation process

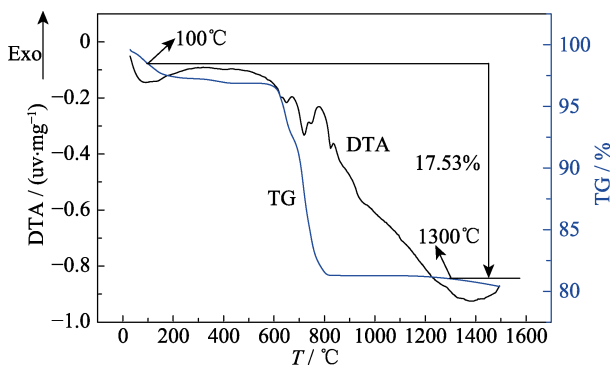


图 2 原配方粉体的差热-热重分析图
Fig. 2 DTA-TG curves of the original formula powders

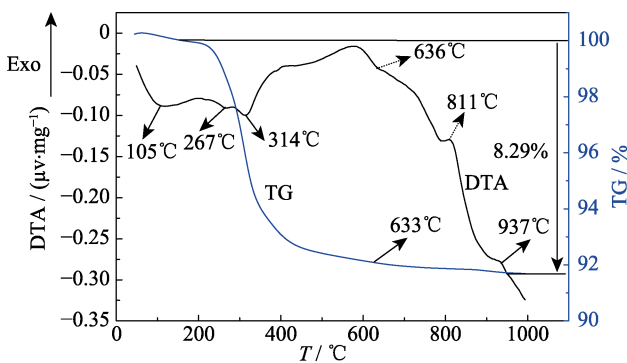


图 3 A 玻璃粉体的差热-热重分析图
Fig. 3 DTA-TG curves of A glass powders

第一个峰的结束点相对应,以排除粉体中水分所带来的误差。

图 2 中粉体的质量为 25.168 mg,对比玻璃的配方各原料间的比例关系,可计算出原配方粉料中可分解组份量及其理论分解量如表 1 所示。

由图 2 可知原配方粉体在 100~1300℃实际气体损失量为 17.53%。再通过公式(1)求得粉体中未分解出的气体质量占剩余总质量的百分比:

$$M\% = (M1 - M2) / (M3 - M2) \times 100\% \quad (1)$$

其中, $M\%$ 为粉体中未分解出的气体质量占剩余总质量的百分比; $M1$ 为粉体理论损失总量; $M2$ 为粉体实际损失量; $M3$ 为粉体总质量。

表 1 原配方粉料中可分解组份量及其理论分解量
Table 1 Theoretical and realistic decomposition content of the initial powder prepared with formula

Initial ingredient (content/mg)	Product	Product quantity/mg	Theoretical total loss, $M1$ /mg	Real total loss, $M2$ /mg
BaCO ₃ (13.179)	CO ₂	2.9384	5.9396	4.4120
CaCO ₃ (2.9286)	CO ₂	1.2886		
Na ₂ CO ₃ (0.2746)	CO ₂	0.1140		
H ₃ BO ₃ (3.6608)	H ₂ O	1.5986	2.0610	
	B ₂ O ₃	2.0610		

从图 2 的差热-热重曲线中也可以发现,粉体在 1380℃处有一个吸热峰,且同时伴有质量损失,这表明在 1300℃后仍然存在分解反应。同时根据公式(1)与表 1 可知,在 A 工艺的制备条件下所得到的 A 玻璃中存在 8.1wt% 未分解出的气体。但由于硼硅酸盐玻璃熔制过程中,硼酸在 450℃时分解成 B₂O₃ 与 H₂O,且在 1000℃以下,大约有 10wt% 的氧化硼 (0.2061 mg)挥发^[15-16],本研究中考考虑该项损失。则实际 $M\% = (5.9396 + 0.2061 - 4.4120) / (25.168 - 4.4120) \times 100\% = 8.35\text{wt}\%$ 。因为碳酸钡的分解温度明显高于碳酸钙和碳酸钠,且有文献报道纯碳酸钡的分解温度为 1450℃^[11](也有文献报道玻璃熔制过程中,由于碳酸钡与 SiO₂、Al₂O₃ 等反应促进了碳酸钡分解生成 CO₂),所以可利用 BaCO₃ 的分解方程式计算出未排出的 8.35wt% CO₂ 来源于未分解的 59wt% BaCO₃。

为了进一步验证采用 A 工艺所制备的 A 玻璃中仍存在未分解的碳酸钡及其含量。本研究分析了 A 玻璃粉的 DTA-TG,如图 3 所示。发现 A 玻璃粉存在 8.29wt% 的质量损失,该质量损失率与图 2 的计算结果(原配方粉体在 1300℃熔制玻璃后依然存在 8.35wt% 未排出的 CO₂)基本一致。而在本实验中高温下会发生质量损失的只有碳酸盐,故以上两个实验表明玻璃在熔制的过程中有一部分碳酸钡未分解完全。

图 3 的结果表明残留在 A 玻璃中的物质在 1000℃以下分解完全,大部分在 633℃以下完成。这可能是因为 在硼硅酸盐玻璃制备过程中, BaCO₃ 随温度升高不断分解,高温下被周围熔融的反应物所包裹,导致反应停止,未分解完全的 CO₃²⁻残留在制备好的玻璃中。当熔融玻璃淬水、球磨机球磨后,未分解的 CO₃²⁻裸露在外,导致其在 633℃以下就基本分解完全。图 3 中在 636℃处有一个吸热峰,表示玻璃的温度转变点(T_g),而 811℃、937℃出现两个放热峰,可能是析晶所致。

为了更为直观的表征 A 玻璃粉中存在碳酸根,根据碳酸根在盐酸中易于分解的原理,取适量的 A 玻璃粉体,加入一定量浓盐酸,静置一段时间后出现气泡,且玻璃粉逐渐变成了胶状物。这一现象进一步表明玻璃粉中存在碳酸根离子。

2.2 玻璃与碳酸钡的红外光谱图分析

为进一步验证 A 玻璃中含有未完全分解的碳酸钡。对纯碳酸钡与 A 玻璃粉分别进行红外光谱分析,结果如图 4 所示。由图可知,两条曲线的波峰基本吻合,在波数 1500 cm⁻¹处,玻璃粉与 BaCO₃ 对应的峰有所偏移,原因是玻璃中的其他物质对目标物质

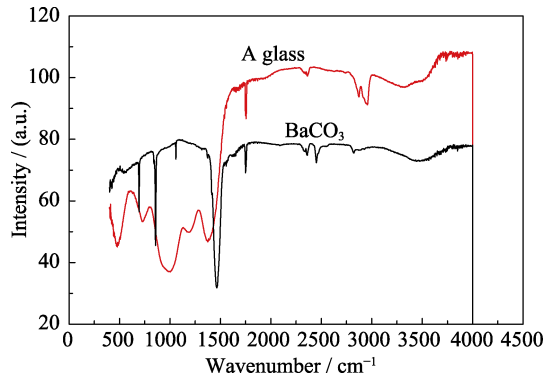


图 4 BaCO₃ 与 A 玻璃粉的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of BaCO₃ and A glass powders

BaCO₃ 存在干扰, 可能是 SiO₂ 导致其位置发生偏移^[17-18]; 而在波数 1500~2000 cm⁻¹ 范围内^[19]为碳氧双键特征振动峰, 图中两者所对应的波峰比较吻合, 进一步证实了 A 玻璃中确实含有 CO₃²⁻。

2.3 不同工艺下碳酸钡的分解

为了确保 BaCO₃ 完全分解, 将 A 玻璃粉、B 玻璃粉与 C 玻璃粉体进行热重分析, 结果如图 5 所示。

从图 5 可观察到, 曲线 b、c 处于基本水平状态, 而曲线 a 中基线向下倾斜, 存在质量损失, 说明在 1400℃ 保温 1 h/3 h BaCO₃ 能分解完全, 促使 BaO 参与玻璃成键, 同时也提高了玻璃的稳定性。

2.4 不同工艺下玻璃的热膨胀分析

图 6 为三种工艺所制备的玻璃的热膨胀系数随温度变化的关系曲线。根据这三条曲线, 可得到表 2 所示的玻璃的热性能。

A、B、C 三种工艺所制备得到的玻璃粉体用于压成型机以 8 MPa 压力制成 5 mm×5 mm×20 mm 的条状, 在快速升温炉 850℃ 下保温 10 min。从图 6 可以观察到从室温至玻璃转变温度点内, 玻璃的热膨胀系数呈线性变化, 并从表 2 可知: 首先, 同种配方不同工艺条件下制备的玻璃粉体中, 曲线 b、c 的热膨胀系数近似相等, 但与曲线 a 差异较大, 可能是各玻璃中的晶体含量不同的结果。结合图 7 可知, A 玻璃的热膨胀系数较小可能是由于 A 玻璃在熔制

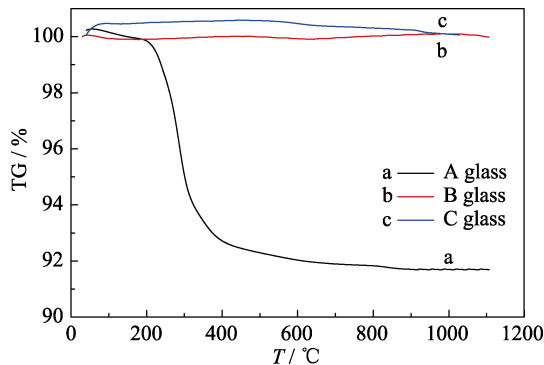


图 5 A、B 与 C 玻璃粉的热重分析
Fig. 5 TG curves of A, B and C samples

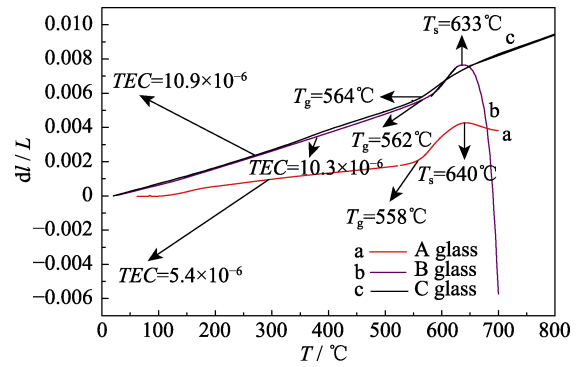


图 6 不同工艺条件下玻璃的热膨胀曲线
Fig. 6 Thermal expansion curves of the samples obtained under different process conditions

表 2 不同工艺条件下各玻璃的热性能参数
Table 2 Thermal parameters of glass under different processes

Process	Transition temperature, $T_g/^\circ\text{C}$	Softening temperature, $T_s/^\circ\text{C}$	Expansion coefficient, $TEC/(\times 10^{-6}, \text{K}^{-1})$
A	558	640	5.4
B	562	633	10.3
C	564	>800	10.9

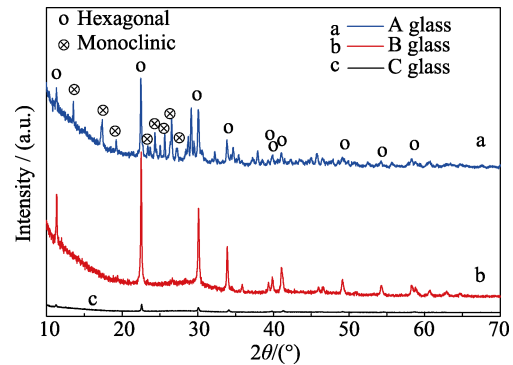


图 7 A、B、C 玻璃在 850℃ 热处理 10 min 后的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of A, B and C glass treated at 850℃ for 10 min

过程中形成了分相, 从图 3 中也可以知道 A 玻璃有两个析晶温度点, 说明玻璃在 850℃ 保温 10 min 后形成两种晶相, 这两种晶型是六方钡长石和单斜钡长石, 其中六方 BaAl₂Si₂O₈ (77–1085) 的热膨胀系数为 $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 单斜 BaAl₂Si₂O₈ (38–1450) 的热膨胀系数为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[20]。由于 A 玻璃中形成了低热膨胀系数的单斜钡长石相, 导致了玻璃的热膨胀系数减小。B 玻璃与 C 玻璃在 850℃ 保温 10 min 后只产生了六方钡长石相, 故 C 玻璃在刚性条件下的热膨胀系数与 B 玻璃相差不大, 而却与 A 玻璃的热膨胀系数相去甚远, 三者热膨胀系数分别为 $5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。在 XRD 图谱(图 7)中,

C 玻璃所形成的六方钡长石的衍射峰强度明显低于 B 玻璃,原因可能是 C 玻璃在 1400℃保温 3 h 的熔制过程中对刚玉坩埚有一定的腐蚀,导致玻璃中引入了部分的氧化铝,加强了玻璃的网络结构,同时抑制了玻璃析晶,造成 C 玻璃软化点高于 800℃。三种不同的工艺中,玻璃的转变点都在 560±4℃。由于 C 玻璃的软化点高于 800℃,不适合封接,由工艺 B 所制备的玻璃更加适用于固体氧化物燃料电池的封接。

3 结论

本研究主要研究了三种不同熔制工艺制备 BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 体系的 SOFC 封接玻璃。利用 DTA-TG、FT-IR 等手段分析和计算出 BaCO₃ 的残余量,最高温度为 1300℃保温 1 h 的玻璃中含有约 59wt% 的 BaCO₃ 未分解。最高温度为 1400℃保温 1 h/3 h 制备的玻璃中 BaCO₃ 完全分解,在刚性条件下其热膨胀系数分别为 10.3×10⁻⁶ K⁻¹ 和 10.9×10⁻⁶ K⁻¹,而在 1300℃保温 1 h 制备的样品的热膨胀系数仅为 5.4×10⁻⁶ K⁻¹。综合比较后可知,1400℃保温 1 h 制备的玻璃更加适用于燃料电池的封接。

参考文献:

- [1] KIM E A, CHOI H W, YANG Y S. Effects of Al₂O₃ on (1-x) [SrO-SiO₂-B₂O₃]-xAl₂O₃ glass sealant for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 14621-14626.
- [2] MAHAPATRA M K, LU K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells—a review. *Materials Science and Engineering R*, 2010, **67**(5): 65-85.
- [3] WANG XIU LING, OU DING RONG, ZHAO ZHE. *et al.* Stability of SrO-La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass sealants in high-temperature air and steam. *Ceramics International*, 2016, **42**(6): 7514-7523.
- [4] ZHANG WEI HAO, YAN DONG, PU JIAN, *et al.* Development of Al₂O₃/glass-based multi-layer composite seals for planar intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(35): 15371-15378.
- [5] MAVIAEL J SILVA DA, JOSE F BARTOLOME, ANTONIO H DE AZA, *et al.* Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂) ternary system modified with B₂O₃ addition: a different approach to access. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(3): 631-644.
- [6] LIN S E, CHENG Y R, WEI W C J. BaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ sealing glass for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, **358**(2): 174-181.
- [7] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M, *et al.* Characterization and performance of glass-ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported electrolyte in planar SOFCs. *Journal of European Ceramic Society*, 2008, **28**(13): 2521-2527.
- [8] MAHAPATRA M K, LU K, REYNONDS W T JR. Thermophysical properties and devitrification of SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ based glass sealant for solid oxide fuel/electrolyzer cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **179**(1): 106-112.
- [9] XIAO ZHUO HAO, LU AN XIAN. Relationship between thermal expansion coefficient and composition of R₂O-MO-Al₂O₃-SiO₂ system glass. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2005, **36**(4): 566-570.
- [10] LUO LING HONG, YU HUI, HUANG ZU ZHI. Research progress of the sealing glass for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(2): 113-121.
- [11] ARVANITIDIS I, SICHE D, SEETHARAMAN S. A study of the thermal decomposition of BaCO₃. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 1996, **27**(3): 409-416.
- [12] HANCOCK J D, SHARP J H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **55**(2): 74-77.
- [13] MAITR S, BANDYOPADHYAY N, PAL J. Application of non-Arrhenius method for analyzing the decomposition kinetics of SrCO₃ and BaCO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(1): 337-341.
- [14] LUO LINGHONG, LIN YOU CHEN, HUANG ZU ZHI. Application of BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic seals in large size planar IT-SOFC. *Ceramics International*, 2015, **41**(8): 9239-9243.
- [15] QIAN DA XING, ZHOU NAI, SUN DAO BING, *et al.* Some technological factors affect the volatilization of boron in glass melting. *Journal of Building Materials*, 1998, **1**(2): 197-200.
- [16] HANS VAN LIMPT, RUUD BEERKENS. Modelling the evaporation of boron species. Part 1. Alkali-free borosilicate glass melts. *Glass Technology: European Journal of Glass Science Technology Part A*, 2011, **52**(3): 77-87.
- [17] PENG LIN, ZHAO GAO LING, YING HAO, *et al.* Infrared spectra of alkali-free aluminoborosilicate glass structure. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(7): 856-860.
- [18] VISHAL KUMAR, RUPALI, PANDEY O P. Thermal and crystallization kinetics of yttrium and lanthanum calcium silicate glass sealants for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(22): 14971-14976.
- [19] 曹春娥, 顾幸勇, 王艳香, 等. 无机材料测试技术. 南昌: 江西高校出版社, 2011: 311-323.
- [20] FU YEN PEI, CHANG CHIN CHUNG, LIN CHENG HSIUNG. Solid-state synthesis of ceramics in the BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Ceramics International*, 2004, **30**(1): 41-45.