

## 中温固体氧化物燃料电池封接玻璃的研究进展

罗凌虹, 余辉, 黄祖志

(景德镇陶瓷学院 国家日用及建筑陶瓷工程中心, 景德镇 333001)

**摘要:** 封接玻璃是中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)的主要组成部分, 封接玻璃应同时具有适宜的热性能、化学性能、力学性能及与电池元件有良好的粘合能力, 防止 SOFC 在运行过程中气体的泄漏, 并保证玻璃在 IT-SOFC 工作温度及氧化气氛或燃料气氛下长期运行的热稳定性和封接玻璃与其它电池元件之间的界面稳定性。本文综述了关于 IT-SOFC 封接玻璃近十年的研究进展。从玻璃特性和封接玻璃与元件之间的界面反应的角度, 讨论封接玻璃的组分-结构-性能三者之间的关系, 提出了当前 IT-SOFC 封接玻璃研究的主要问题。

**关键词:** 中温固体氧化物燃料电池; 封接玻璃; 玻璃特性; 界面反应

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress of the Sealing Glass for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

LUO Ling-Hong, YU Hui, HUANG Zu-Zhi

(National Eng. Res. Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** Sealing glass plays a crucial role in the intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). A sealing glass should have a combination of desired thermal, chemical and mechanical properties and good adhesive ability with other cell's components in order to prevent gas leakage during the working of the IT-SOFC. It has to be a long-term thermal stability and interface chemical stability with other cell's components at the operating temperatures with an oxidizing or reducing atmospheres, respectively. In this paper, the research progress of the sealing glass in recent ten years was reviewed. From the point of the properties of sealing glass and the interfacial reactions with other cell's components, relations of the composition-structure-property were discussed. Main problems on current research of sealing glass of IT-SOFC were put forward.

**Key words:** intermediate temperate solid oxide fuel cell; seal glass; glass property; thermal stability; interface reaction; review

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环境友好的发电装置, 与传统能源利用方式相比, 具有低污染和高的能量转化率等特点, 成为能源研究领域的热点<sup>[1]</sup>。近年来, 为了推进SOFC的商业化进程, 国内外研究者对SOFC所涉及各领域做了大量研究, 对燃料电池的各组件(阳极<sup>[2]</sup>、电解质<sup>[3]</sup>、阴极<sup>[4]</sup>、连接板<sup>[5]</sup>、封

接材料<sup>[6]</sup>)的制备-结构-性能之间的关系有了很深的认识, 并对各电池元件及电池元件之间在长期运行下微观结构的变化及各界面反应进行了细致深入的研究<sup>[7-9]</sup>, 这为SOFC的长期运行提供了翔实的理论与实践基础。阳极、阴极、电解质及连接板的研究都相对成熟, 各元件的物理化学性能均能满足SOFC在中高温下长时间

收稿日期: 2014-06-09; 收到修改稿日期: 2014-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(51262010, 51162014); 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目  
National Natural Science Foundation of China (51262010, 51162014); Major Disciplines Academic and Technical Leaders Program of Jiangxi Province

作者简介: 罗凌虹(1966-), 女, 博士, 教授. E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

运行及功率输出等要求<sup>[10]</sup>。然而,对于SOFC封接材料的研究相对较少,成为制约SOFC商业化进程的一个关键性因素。目前关于封接材料的研究主要集中于刚性封接材料、压缩封接材料、柔性封接材料等,其中刚性封接材料最具有商业化前景。相比于其他封接材料,玻璃、玻璃-陶瓷封接材料具有以下优点<sup>[11]</sup>:玻璃在软化温度点以上软化并流动,与电池元件相互粘合达到密封;可通过调节玻璃组分获得所需的封接性能;玻璃、玻璃-陶瓷封接材料易加工、性价比较高,且封装和使用较为灵活。封接玻璃作为封接材料,需考虑玻璃中网络形成体、网络改性体及添加剂对相邻的电池元件产生的影响及封接玻璃本身在运行条件下的热性能、力学性能的影响。

本文主要针对玻璃的物理与化学性能及与元件之间的界面反应进行综述,讨论封接玻璃的组分、结构、性能三者之间的关系,提出封接玻璃在SOFC研究及应用中存在的主要问题。

## 1 封接玻璃的性能要求

封接玻璃的热性能主要包括玻璃温度转化点( $T_g$ )、软化点( $T_s$ )和热膨胀系数(CTE);化学性能包括阴极及阳极气氛下玻璃组分的稳定性、玻璃自身的热稳定性及玻璃与相邻器件之间界面的化学稳定性。SOFC需运行40000 h以上并经历数千次的常温-运行温度-常温的热循环,为了保证SOFC密封的长期稳定性,对封接材料基本要求有<sup>[12]</sup>:良好的气密性;热膨胀系数应介于 $(10\sim13)\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ;封接材料与相邻元件之间有很好的结合性能;高温绝缘性;封接材料在运行过程中不能与相邻元件发生化学反应。

玻璃常以 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 或两者复合( $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ )为网络形成体。SOFC封接玻璃以 $\text{B}_2\text{O}_3$ 为网络形成体时,在长期运行时 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的挥发量可达20%,挥发的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 会与阳极或阴极发生反应,降低电池输出功率<sup>[13]</sup>。也有研究者针对 $\text{P}_2\text{O}_5$ 基玻璃作为SOFC的封接材料进行了研究,发现网络形成体 $\text{P}_2\text{O}_5$ 在SOFC运行条件下极易挥发而导致玻璃的热稳定性变差、与元件粘合强度降低及与电池电极发生反应等一系列问题<sup>[14]</sup>。因此以 $\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $\text{P}_2\text{O}_5$ 为网络形成体的SOFC封接玻璃的研究及应用报道较少,研究人员主要针对硅酸盐体系及硼硅酸盐体系封接玻璃做了大量的研究<sup>[15]</sup>。

## 2 封接玻璃的组成

玻璃主要由网络形成体、中间体、改性体及添加

剂构成。在硅酸盐、硼硅酸盐体系封接玻璃中,网络结构由网络形成体的阳离子( $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ )与氧离子配位形成的多面体构筑而成。常用的网络改性体为碱金属氧化物( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ )和碱土金属氧化物( $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ),在玻璃网络结构中均匀分布在骨架的空腔内起着平衡氧离子负电荷的作用,且通过提供的氧离子对玻璃网络结构进行改性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 常用作封接玻璃的中间体。另外,通常在玻璃中添加少量的稀土氧化物或过渡金属氧化物以改善玻璃与电池元件的封接性能(润湿性、化学亲和能力)<sup>[12]</sup>。

## 3 玻璃组成对其热性能的影响

### 3.1 对玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 的影响

$T_g$ 与 $T_s$ 是封接玻璃材料的重要参数,封接玻璃的 $T_g$ 应稍低于工作温度,有利于释放玻璃与相邻元件之间的热应力及修复由于应力导致的裂纹<sup>[16]</sup>。应用于IT-SOFC的封接玻璃的 $T_g$ 范围在 $650\sim750^\circ\text{C}$ , $T_s$ 应稍大于IT-SOFC的运行温度( $700\sim800^\circ\text{C}$ ),可以避免玻璃过度流动,因此 $T_s$ 范围在 $750\sim900^\circ\text{C}$ <sup>[16-17]</sup>。封接玻璃中一般含40mol%~70mol%的网络形成体( $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ )<sup>[15]</sup>,网络形成体类型及含量对玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 的影响很大。不同 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比的封接玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 如图1所示,从图1可知,封接玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 随着 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 值的增大而降低。这是由于增加 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量会降低 $\text{Si}^{4+}$ 与 $[\text{BO}_4]$ 四面体形成配位,而降低玻璃内部结构的强度,从而使 $T_g$ 与 $T_s$ 降低;同时随着 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量的增大,也会相应提高B-O与Si-O结构的非桥氧含量,非桥氧数的增加即玻璃网络结构连接度减弱,玻璃相应的 $T_g$ 与 $T_s$ 降低。

封接玻璃一般含20mol%~45mol%的网络改性

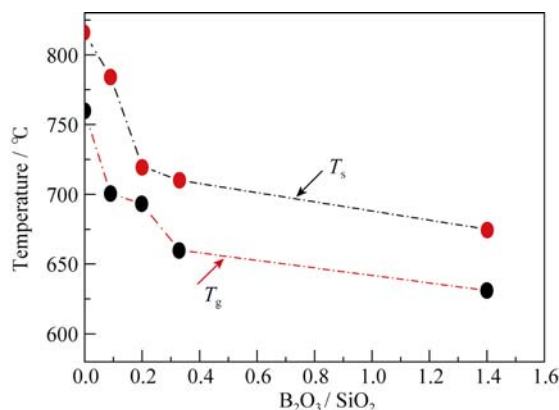


图1  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比值对 $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 的影响<sup>[18]</sup>

Fig. 1  $T_g$  and  $T_s$  as a function of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio in a  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass<sup>[18]</sup>

体, 在玻璃中加入网络改性体可降低玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ 。这是由于在玻璃中加入碱金属或碱土金属氧化物会破坏玻璃的网状结构, 使玻璃网络结构中的桥氧键转变成为非桥氧键, 从而降低玻璃的 $T_g$ 、 $T_s$ 。在相同摩尔数加入量的情况下, 玻璃的 $T_g$ 、 $T_s$ 随着加入的碱金属或碱土金属氧化物的阳离子场强的增加而增加。网络改性体的阳离子场强大小顺序为 $K^+(0.17) < Na^+(0.19) < Li^+(0.23) < Ba^{2+}(0.24) < Sr^{2+}(0.27) < Ca^{2+}(0.33 \sim 0.35) < Mg^{2+}(0.45 \sim 0.51)$ <sup>[19]</sup>。

由于碱金属阳离子的场强更低, 因此含碱金属氧化物的玻璃比含碱土金属氧化物的玻璃的 $T_g$ 和 $T_s$ 更低。如图2所示, 利用碱金属氧化物( $Na_2O+K_2O$ )替代硅酸盐玻璃中的碱土金属氧化物( $MgO+CaO$ ), 从图2可知, 未添加 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 时, 玻璃的 $T_g$ 为745℃。玻璃的 $T_g$ 和 $T_s$ 随着 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 替代( $MgO+CaO$ )的摩尔数的增加而不断降低, 在( $Na_2O+K_2O$ )/( $MgO+CaO$ )为1.7时, 玻璃的 $T_g$ 、 $T_s$ 分别为560℃、596℃。在 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃中, 利用7mol%~8mol%  $CaO$ 替代 $BaO$ 获得 $BaO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃, 发现加入 $CaO$ 使玻璃的 $T_g$ 、 $T_s$ 分别提高了~50℃<sup>[21]</sup>。另外, 在 $SrO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃中, 增加2mol%~5mol%  $CaO$ 会使玻璃的 $T_g$ 、 $T_s$ 分别提高了约30℃<sup>[22]</sup>, 这主要是由于 $Ca^{2+}$ 的场强(0.33~0.35)大于 $Ba^{2+}$ (0.24)与 $Sr^{2+}$ (0.27)。因此可按照网络改性体阳离子场强的大小以调节玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ , 使玻璃能满足SOFC的热性能要求。

SOFC的封接玻璃常用的中间体为 $Al_2O_3$ , 加入量一般为5mol%~10mol%<sup>[12]</sup>。在硅酸盐玻璃中, 当玻璃中的网络改性体(碱金属或碱土金属离子)与 $Al_2O_3$ 的摩尔比大于1时,  $Al^{3+}$ 以 $[AlO_4]$ 四面体并与硅氧四面体组成连续的结构网; 当玻璃中的网络

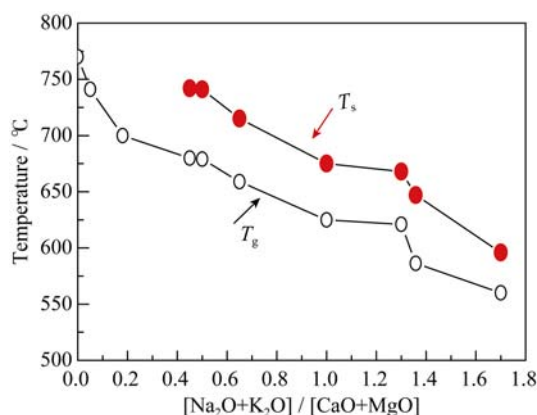


图2 ( $Na_2O+K_2O$ )/( $CaO+MgO$ )摩尔比值对硅酸盐封接玻璃的 $T_g$ 和 $T_s$ 的影响<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Variation of  $T_g$  and  $T_s$  with ( $Na_2O+K_2O$ )/( $CaO+MgO$ ) molar ratio in silicate glass composition<sup>[20]</sup>

改性体(碱金属或碱土金属离子)与 $Al_2O_3$ 的摩尔比小于1时,  $Al^{3+}$ 则以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在, 此时 $Al_2O_3$ 在玻璃中则起网络改性体的作用。对于硼硅酸盐玻璃,  $Al^{3+}$ 主要是以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在, 且当 $Al^{3+}$ 摩尔数大于网络改性体阳离子摩尔数时,  $B^{3+}$ 和 $Al^{3+}$ 都能在结构中形成四面体<sup>[25]</sup>。因此当 $Al_2O_3$ 在玻璃中以网络形成体存在时,  $Al_2O_3$ 加入量的增加会提高玻璃的 $T_g$ 与 $T_s$ ; 而当 $Al_2O_3$ 在玻璃中以网络改性体存在时,  $Al_2O_3$ 加入量的增加会降低玻璃的 $T_g$ 和 $T_s$ 。如在 $SrO-Al_2O_3-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃中, 当 $Al_2O_3$ 的含量从9.5mol%增加到17mol%时, 玻璃的 $T_g$ 从625℃提高至645℃<sup>[23]</sup>。而对 $CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃的研究发现当 $Al_2O_3$ 的含量从6.9 mol%增加至17.0mol%时,  $T_g$ 从638℃降至608℃<sup>[24]</sup>。

添加助剂对玻璃的热性能具有一定的调节作用, 如在 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃中, 添加3mol%  $ZrO_2$ 会使玻璃的 $T_g$ 提高15~20℃<sup>[25]</sup>。 $TiO_2$ 、 $NiO$ 和 $ZnO$ 等其它过渡金属氧化物对玻璃热性能的影响都有研究报道<sup>[26-28]</sup>。

### 3.2 对玻璃热膨胀系数的影响

玻璃的热膨胀系数需与相邻元件热膨胀系数相匹配以避免热应力失配导致两者之间的界面产生裂纹。理想的情况是 $CTE_{glass}$ 与 $CTE_{component}$  (电解质:  $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 连接板:  $(11.0 \sim 15.0) \times 10^{-6} K^{-1}$ , 阳极:  $(10 \sim 14.0) \times 10^{-6} K^{-1}$ )<sup>[29]</sup>的差值不超过 $1 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 若 $CTE_{glass} < CTE_{component}$ , 玻璃在运行过程中受到拉应力; 而当 $CTE_{glass} > CTE_{component}$ , 则玻璃受压应力<sup>[30]</sup>。在实际研究过程中发现,  $CTE_{glass}$ 须在 $(10.0 \sim 12.0) \times 10^{-6} K^{-1}$ 之间, 才能满足对SOFC的封接要求<sup>[12]</sup>。

网络形成体类型对玻璃热膨胀系数的影响较大, 如在 $SrO-Al_2O_3-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃中,  $B_2O_3/SiO_2$ 比对玻璃热膨胀系数的影响如图3所示<sup>[31]</sup>。从图3可知, 随着 $B_2O_3/SiO_2$ 比值的增加,  $CTE$ 会提高 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-6} K^{-1}$ , 这主要由于随着 $B_2O_3$ 的含量增加, 玻璃中不对称结构及非桥氧数含量(降低玻璃网络结构连接度)也随之增加, 从而提高了玻璃的 $CTE$ <sup>[32]</sup>。从图4还可看出, 当 $0.35 < B_2O_3/SiO_2 < 1.4$ 时, 玻璃的热膨胀系数变化不明显。

改变网络改性体的含量及类型是调节玻璃 $CTE$ 的有效方法。封接玻璃的 $CTE$ 一般会随着网络改性体含量的增加而增大。当加入量相同时, 玻璃的热膨胀系数随网络改性体阳离子场强的增大而降低。在 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 封接玻璃中, 当 $BaO$ 含量从20mol%增加至40mol%, 玻璃的 $CTE$ 由 $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$

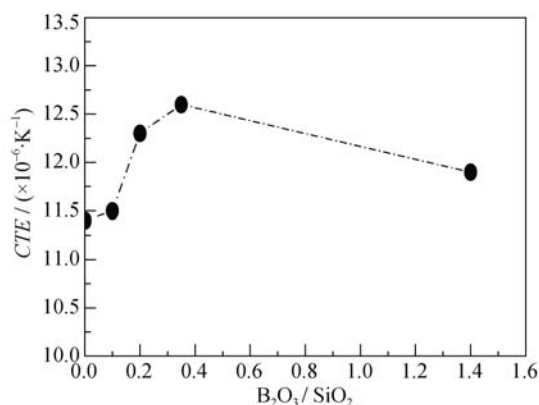


图 3  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  对  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃热膨胀系数的影响<sup>[31]</sup>

Fig. 3 CTE as a function of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio in  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass<sup>[31]</sup>

提高至  $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[33]</sup>。在  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃中, 当  $\text{SrO}$  含量由  $35.31 \text{ mol}\%$  增加至  $41.76 \text{ mol}\%$  时, 玻璃的  $\text{CTE}$  由  $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  增加至  $9.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[34]</sup>。另外, 对  $\text{BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  封接玻璃研究发现: 当  $\text{BaO/MgO}$  比值由  $0.67$  提高至  $4.0$  时, 玻璃的  $\text{CTE}$  由  $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  提高至  $12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[35]</sup>。这是由于  $\text{BaO}$  比  $\text{MgO}$  的阳离子场强更低, 在相同摩尔加入量下,  $\text{BaO}$  对玻璃结构稳定性具有更强的破坏作用, 从而提高了玻璃的  $\text{CTE}$ 。

相对于玻璃网络形成体及网络改性体, 添加剂对玻璃的  $\text{CTE}$  的影响较小, 研究表明,  $2.0 \text{ mol}\% \sim 3.0 \text{ mol}\%$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NiO}$  等过渡金属氧化物的加入对  $\text{CTE}$  的影响一般较小<sup>[36]</sup>。

### 3.3 对玻璃析晶的影响

封接玻璃的析晶会导致玻璃性能发生变化, 如析出的晶体与玻璃本身热膨胀系数不同而导致玻璃相与晶相界面处产生裂纹。如  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  封接玻璃在  $750^\circ\text{C}$  热处理  $1000 \text{ h}$  后析出钡长石、钙长石和  $\text{BaSiO}_3$ , 通过 SEM 观察到玻璃中具有较多的裂纹或孔洞<sup>[37]</sup>。玻璃的析晶主要是由于在玻璃制备过程中形成的晶核、玻璃网络结构的非均匀性、表面缺陷及玻璃内部存在的残余应力所导致的<sup>[32]</sup>。

玻璃的析晶能力随着非桥氧数的增加而减弱。纯硅酸盐封接玻璃相比于硼硅酸盐封接玻璃具有更高的析晶温度。如图 4 所示, 在  $\text{BaO-Ca-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  封接玻璃中, 当玻璃中不含  $\text{B}_2\text{O}_3$  时, 玻璃的析晶温度为  $926^\circ\text{C}$ ; 而随着  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比值增大至  $0.56$  时, 玻璃的析晶温度为  $810^\circ\text{C}$ 。这是由于随着  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比值的增加, 玻璃中非对称结构单元数也随之增加, 从而降低了玻璃的析晶温度<sup>[38]</sup>。

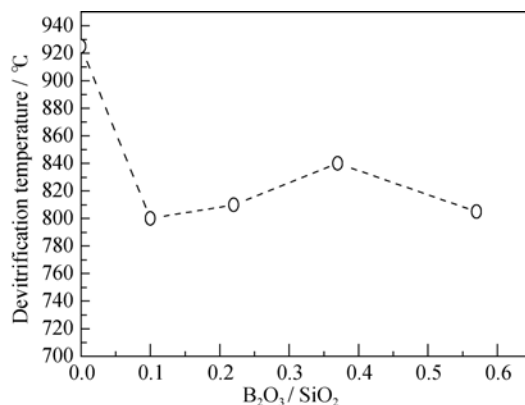


图 4  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  对  $\text{BaO-Ca-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃析晶温度的影响<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Devitrification temperature change with  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio in  $\text{BaO-Ca-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses<sup>[38]</sup>

网络改性体阳离子场强越大, 玻璃的析晶温度越高, 如在硼硅酸盐封接玻璃中, 玻璃的析晶温度按  $\text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$  顺序依次升高<sup>[39]</sup>。采用  $\text{MgO}$  替代  $\text{BaO}$ , 玻璃的析晶温度从  $837^\circ\text{C}$  提高至  $920^\circ\text{C}$ <sup>[40]</sup>。在网络改性体的作用下, 热处理时间对玻璃析晶的影响非常大, 如常用的  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  封接玻璃在  $750^\circ\text{C}$  进行热处理, 随着热处理时间的延长, 生成的  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的晶体结构由单斜晶系向六方晶系转变<sup>[41]</sup>, 并且也会生成  $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 、 $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_3\text{SiO}_5$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.01}\text{SiO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  相<sup>[41-43]</sup>。而在  $\text{BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃中, 会逐步生成  $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{BaMgSiO}_4$  晶体<sup>[44]</sup>。析出晶体与玻璃的  $\text{CTE}$  差值较大, 对玻璃的封接强度及性能会产生较大影响。为了获得具有较佳热稳定性的封接玻璃, 研究者主要通过减少或采用其它碱土金属替代  $\text{BaO}$  的用量来改善玻璃的热稳定性<sup>[45]</sup>。

在玻璃中加入适量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可抑制玻璃的析晶, 可在一定程度上改善玻璃的热稳定性<sup>[27]</sup>。但当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在玻璃中起网络改性体作用时, 会降低玻璃的析晶温度。如在  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃体系中, 加入  $10 \text{ mol}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  会提高玻璃的分相几率<sup>[41]</sup>。

添加物也会引起玻璃的析晶, 如加入  $5 \text{ mol}\%$   $\text{La}_2\text{O}_3$  的  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃在  $800^\circ\text{C}$  进行热处理, 延长热处理时间和增加热处理次数会提高  $\text{Ba}_4\text{La}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_4$  晶体的析出量<sup>[36]</sup>。而在  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃中添加  $3 \text{ mol}\% \sim 10 \text{ mol}\%$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 则在玻璃中析出  $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相, 析出晶相是由于  $\text{La}^{3+}$  (场强为  $0.43$ ) 场强较高而易使玻璃产生分相<sup>[31]</sup>。

另外, 封接玻璃的析晶也与热处理工艺参数有



关。玻璃的析晶温度随着升温速率的提高而增大, 且热处理温度对玻璃析出的晶体类型及晶粒尺寸具有一定的影响。

## 4 玻璃化学稳定性

SOFC 封接玻璃的化学稳定性包括玻璃本身的化学稳定性及玻璃与相邻元件界面处的化学稳定性。玻璃本身的化学稳定性主要是由于玻璃自身的挥发导致玻璃组分及玻璃的结构发生变化, 如玻璃中的碱金属氧化物( $K_2O$ 、 $Na_2O$ )和  $B_2O_3$  在 SOFC 运行条件下较易挥发; 而碱土金属氧化物及  $Al_2O_3$  在玻璃中一般难于挥发<sup>[46]</sup>。硅酸盐玻璃中的  $SiO_2$  在干燥的气氛下不会发生挥发, 但在高温及湿气氛下易以  $Si(OH)_4$  的形式挥发, 这是由于发生以下反应<sup>[47]</sup>:



SOFC测试时的运行温度一般在750℃左右, 硅酸盐玻璃会与水蒸气发生反应生成 $Si(OH)_4$ <sup>[48]</sup>, 且生成 $Si(OH)_4$ 的量与时间成正比, 生成的 $Si(OH)_4$ 会富集在阳极中的Ni颗粒周围及电解质与阳极层的界面处, 如图5所示<sup>[49]</sup>。上述反应一般发生在含碱金属氧化物的硅酸盐玻璃中, 在只含碱土金属氧化物玻璃中上述反应并不明显, 如 $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃在湿还原气氛下没有发生明显的 $SiO_2$ 损耗<sup>[50]</sup>。

封接玻璃中的 $B_2O_3$ 在SOFC运行情况下(特别是在阳极侧), 封接玻璃中的 $B_2O_3$ 易挥发出来与水蒸气发生如下反应<sup>[51]</sup>:



有研究表明在含碱土金属氧化物的硼硅酸盐玻璃中, 随着玻璃中  $B_2O_3$  的含量从 2mol%增至 20mol%, 封接玻璃在运行过程中的质量损耗从 0.03 mg/cm<sup>2</sup> 提高至 0.16 mg/cm<sup>2</sup><sup>[46]</sup>。

玻璃与相邻元件之间的反应主要包括界面扩散和玻璃在界面处与其它元件之间的化学反应。玻璃与阳极及电解质之间界面化学稳定性较好, 对封接性能的影响相对较小。而玻璃与金属连接板之间的界面反应决定了封接玻璃在SOFC中的封接能力及适用性。因此, 关于封接玻璃与电池元件之间的界面反应多集中于玻璃与不锈钢连接板之间界面的研究。适用于SOFC的金属连接板一般含22.0wt%的Cr<sup>[52]</sup>, 如Crofer22APU、AISI446、AISI430与AL29-4C不锈钢合金。玻璃与金属连接板的组分、周围气氛及封接工艺决定两者之间界面的反应程度, 如研究 $BaO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃与Crofer22APU界面情况发现, 连接板的表面改性可抑制Cr的扩散。在

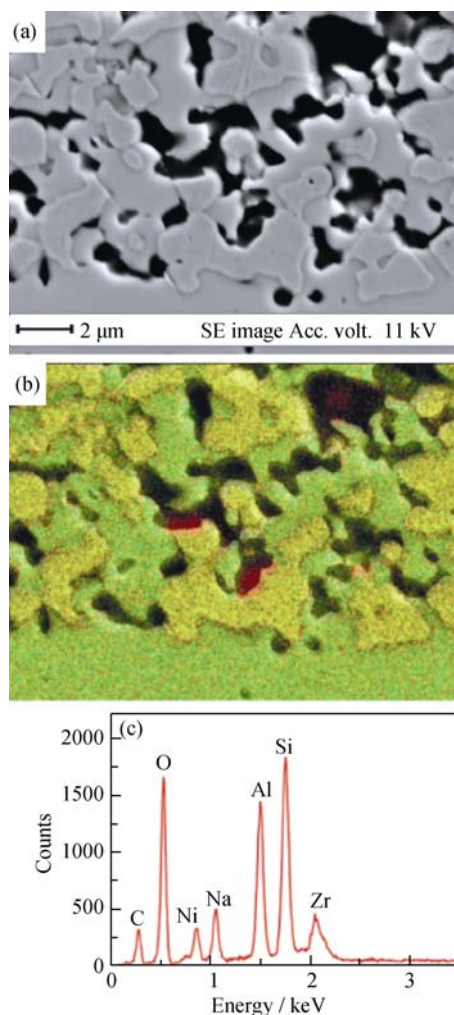


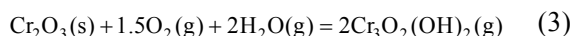
图5 阳极的 (a)微观结构, (b) a区的EDS(绿色点 Zr, 黄色为 Ni, 红色为 Si 和(c)靠近电解质侧的EDS 元素分析<sup>[49]</sup>

Fig. 5 (a) SEM image of the anode, (b)EDS pattern of the same region as in (a) (Zr is green, Ni is yellow, and Si is red). For clarity the element pattern for Al and Na have not been overlaid) and (c) EDS point analysis of the Na and Al containing silicate impurity closest to the electrolyte in (b)<sup>[49]</sup>

玻璃中添加  $B_2O_3$  可提高玻璃在不锈钢连接板材料上的润湿性, 但 $B_2O_3$ 的存在会加剧玻璃与不锈钢之间界面扩散<sup>[53]</sup>。如在  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $BaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  与  $BaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  玻璃中加入 10mol%~15mol%  $B_2O_3$  可明显提高玻璃与不锈钢之间的粘结能力<sup>[54]</sup>, 但玻璃与连接板之间界面层的厚度由 1~2 μm 增加至 20 μm<sup>[55]</sup>。

在SOFC运行条件下封接玻璃中的碱金属易与不锈钢发生反应生成 $Na_2CrO_4$ 或 $K_2CrO_4$ <sup>[56]</sup>。含碱土金属氧化物的封接玻璃, 如 $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 与 $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 硅酸盐玻璃在850℃热处理后均能与Crofer22很好的粘合封接<sup>[52]</sup>, 但上述玻璃与Crofer22封接后会形成多孔且布满裂纹的中间层。这是由于析出的晶体( $SrCrO_4$ 、 $BaCrO_4$ )与玻璃

的 $CTE$ 不匹配及玻璃在界面处的流动性变差所导致。因为不锈钢合金在湿的还原气氛下易发生以下反应<sup>[57]</sup>。



玻璃与不锈钢合金挥发出的 $\text{CrO}_3$ 及 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 形成 $\text{BaCrO}_4$ 、 $\text{SrCrO}_4$ 的热膨胀系数 $((21.0\sim 23.0)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1})$ 与玻璃的热膨胀系数 $((10.0\sim 12.0)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1})$ 差异太大,从而导致界面形成大量的裂纹与孔洞,如图6所示。

通过改变玻璃的封接工艺参数、连接板表面预氧化及连接板表面涂层等方法可以改善玻璃与不锈钢连接板之间的界面稳定性。降低玻璃封接时的升温速率可有效控制玻璃与连接板之间的界面反应。如采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接SOFC时,将升温速率从 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,可降低界面处的孔隙率和孔径<sup>[58]</sup>。对于 $\text{SrO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃,提高封接温度可在一定程度上抑制界面形成 $\text{SrCrO}_4$ <sup>[59]</sup>。

通过对金属连接板的表面进行改性(预氧化、表面涂层)可提高玻璃与连接体之间的结合能力,并有效抑制金属连接板中Cr的扩散。如图7所示,可明显看到经表面涂敷 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 改性后的金属连接板可有效降低界面层厚度及减少界面的裂纹和孔洞<sup>[60]</sup>。

关于封接玻璃与电极之间的界面反应及机理的研究相对较少。在研究SOFC的长期稳定性时,玻璃在氧化与还原气氛下各物质的挥发(Si、B、Na、K)对电极微观结构的变化具有一定影响,因此研究封接玻璃在SOFC运行条件下的化学稳定性是非常有必要的。

## 5 玻璃的力学性能

用于SOFC的封接玻璃的弹性模量一般在 $30\sim 100\text{ GPa}$ 之间<sup>[61]</sup>,但玻璃在长期工作温度下的析

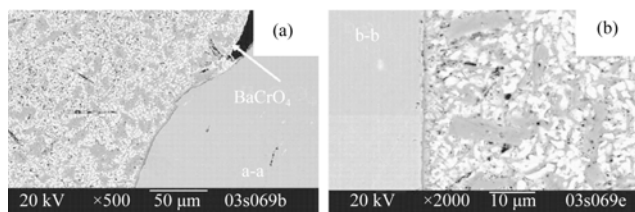


图6 G18玻璃与Crofer22 APU在 $850^\circ\text{C}$ 热处理1 h,后在 $750^\circ\text{C}$ 处理24 h后的界面反应<sup>[57]</sup>

Fig. 6 Interfacial reactions between G18 sealing glass and stainless steel Crofer22 APU were joined with G18 through heat treatment at  $850^\circ\text{C}$  for 1 h, followed by  $750^\circ\text{C}$  for 24 h<sup>[57]</sup>  
(a) the edge area A and (b) the interior region B<sup>[58]</sup>

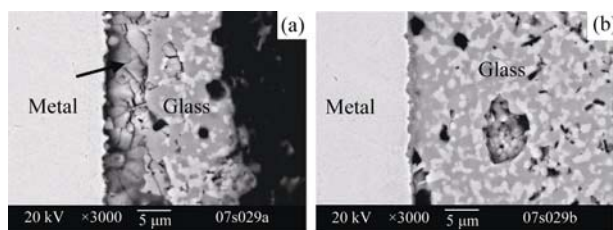


图7 玻璃/金属连接板的粘合界面形貌照片<sup>[60]</sup>

Fig. 7 Cross-section view of the glass/metal interface<sup>[60]</sup>

(a) Without treatment, and (b) Crofer22 APU surface coated with  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$

晶会对玻璃的弹性模量产生影响,如 $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃经 $750^\circ\text{C}$ 、1000 h的热处理后,弹性模量从 $78.0\text{ GPa}$ 降至 $60.8\text{ GPa}$ <sup>[62]</sup>。由于玻璃与连接板之间的结合强度决定了SOFC的封接效果,为了使玻璃与连接板之间具有高的粘合强度,则应保证两者之间的热应力降到最小值,热应力主要是由于玻璃与不锈钢的弹性模量不同而产生的,热应力可定义为<sup>[25]</sup>。

$$\sigma = \Delta E \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \quad (5)$$

$\Delta E$ 为玻璃与相邻元件之间的弹性模量差值, $\Delta \alpha$ 、 $\Delta T$ 分别为 $CTE$ 及温度差。

裂纹的形成及生长主要是由于热应力大于玻璃的抗拉强度或界面的结合强度所引起,若产生过大的压应力则会导致玻璃与连接板之间产生分层。热循环产生的热应力主要是由于热循环前后温度差及材料的本身性能随温度发生变化所导致的<sup>[63]</sup>。Zhu等<sup>[64]</sup>基于 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃,根据经典陶瓷力学理论建立了封接玻璃在SOFC应用中的裂纹生长理论模型,发现 $CTE$ 的不匹配与封接玻璃层的厚度是影响封接玻璃裂纹生长的两个主要因素,当玻璃与金属连接体之间的 $\Delta \alpha = 1.0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,且封接玻璃层的厚度为 $0.4\text{ mm}$ 以下,才能避免玻璃层形成裂纹。

相对于碱金属氧化物,碱土金属玻璃的弹性模量与不锈钢之间的弹性模量更为匹配,从而降低了玻璃与连接板之间的热应力,而表现出更好的结合强度。如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 和 $\text{SrO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 与Crofer 22APU弹性模量分别为 $2.0\text{ MPa}$ 、 $7\text{ MPa}$ <sup>[62-63]</sup>。

玻璃析晶和玻璃与连接板之间的界面反应会使玻璃的热循环能力下降。如 $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 与AISI441可经受100次的热循环( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ )<sup>[65]</sup>, $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 只能经受40次的热循环( $75^\circ\text{C}/\text{min}$ )<sup>[66]</sup>。Zhu等<sup>[67]</sup>在研究 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 封接玻璃的热循环能力时发现,导致封接玻璃能力变差的主要原因是由于玻璃与不锈钢合金之间发生反应形成了 $\text{BaCrO}_4$ 。

## 6 结语

封接材料是 IT-SOFC 关键材料之一, 寻找合适的封接材料对促进 SOFC 商业化具有重要意义。硅酸盐玻璃及硼硅酸盐玻璃作为中温固体氧化物燃料电池的封接材料, 以其封接性能良好、易通过组分调节性能且制备简单而受到人们广泛关注。通过对硅酸盐玻璃及硼硅酸盐封接玻璃体系的组分与性能之间的关系进行分析, 并对封接玻璃本身的热力学稳定性及玻璃与电池元件之间界面反应机理进行探讨, 可知在运行过程中玻璃组分(K、Na、B、Si)的挥发会导致电极的电化学性能发生衰减, 且玻璃与金属连接板之间的界面反应会严重影响 SOFC 的密封性。因此, 在保证封接玻璃具有稳定而适宜的热性能基础上, 如何抑制封接玻璃中的元素挥发及与不锈钢之间界面的破坏性反应是今后封接玻璃的研究重点。

## 参考文献:

- [1] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, *et al.* Good enough, double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. *Science*, 2006, **312**: 254–257.
- [2] SINGH A, KRISHNAN V V. Anode characterization and SOFC performance using Ni-YSZ anodes formed by Ni impregnation methods. *ECS Transactions*, 2008, **6(21)**: 25–32.
- [3] DING J, LIU J, YIN G Q. Fabrication and characterization of low-temperature SOFC stack based on GDC electrolyte membrane. *J. Membr. Sci.*, 2011, **3719(1/2)**: 219–225.
- [4] TOMKIEWICZ A C, MELONI M, MCINTOSH S. On the link between bulk structure and surface activity of double perovskite based SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 2014, **260(1)**: 55–59.
- [5] SEO H S, YUN D W, KIM K Y. Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38(5)**: 2432–2442.
- [6] SMEACETTO F, SALVO M, SANTARELLI M, *et al.* Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38(11)**: 588–596.
- [7] HAANAPPEL V A C, SHEMET V, GROSS S M, *et al.* Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions. *J. Power Sources*, 2005, **150(1)**: 86–100.
- [8] NORBERT H MENZLER, SEBOLD D, MOHSINE Z, *et al.* Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmospheres. *J. Power Sources*, 2005, **152(1)**: 156–167.
- [9] SMEACETTO F, SALVO M, LEONE P, *et al.* Performance and testing of joined Crofer22APU-glass-ceramic sealant-anode supported cell in SOFC relevant conditions. *Mater. Lett.*, 2011, **65(6)**: 1048–1052.
- [10] PARK J L, LIM T H, LEE S B, *et al.* Fabrication and operation of a 6 kW class interconnector-type anode-supported tubular solid oxide fuel cell stack. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **35(24)**: 12884–12893.
- [11] LU K, LI W L. Study of an intermediate temperature solid oxide fuel cell sealing glass system. *J. Power Sources*, 2014, **245(1)**: 752–757.
- [12] MAHAPATRA M K, LU K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells—a review. *Mater. Sci. Eng. R*, 2010, **67(5/6)**: 65–85.
- [13] CHEN K, AI N, ZHAO L, *et al.* Effect of volatile boron species on the electrocatalytic activity of cathodes of solid oxide fuel cells I. (La, Sr) MnO<sub>3</sub> based electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160(9)**: 183–190.
- [14] ANANTHANARAYANAN A, KOTHIYAL G P L, Montagne, *et al.* The effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the structure, sintering and sealing properties of barium calcium aluminum boro-silicate (BCABS) glasses. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **130(3)**: 880–889.
- [15] MAHAPATRA M K, LU K. Seal glass for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2010, **95(21)**: 7129–7139.
- [16] SCOTT WEIL K. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. *J. Miner. Metal & Mater. Soc.*, 2006, **58(8)**: 37–44.
- [17] JEFFREY W FERGUS. Sealants for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2005, **147(1/2)**: 46–57.
- [18] MAHAPATRA M K, LU K, BODNAR R J. Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass. *Appl. Phys. A*, 2009, **95(2)**: 493–500.
- [19] SCHOLZE H. Glass Nature, Structure, and Properties, Springer Verlag, New York, 1991.
- [20] LEE S, MYSEN B, CODY G. Oxygen-17 nuclear magnetic resonance study of the structure of mixed cation calcium-sodium silicate glasses at high pressure: implications for a molecular link to element partitioning between silicate liquids and crystals. *J. Phys. Chem. B.*, 2008, **112**: 11756–11761.
- [21] LARA C, PASCUAL M J, PRADO M O. Sintering of glasses in the system RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. *Solid State Ionics*, 2004, **170**: 201–208.
- [22] BROCHU M, GAUNTT B D, SHAH R G, *et al.* Loehman. Comparison between barium and strontium-glass composites for sealing SOFCs. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2006, **26(15)**: 3307–3313.
- [23] OJHA P K, RATH S K, CHONGDAR T K. Physical and thermal behaviour of Sr-La-Al-B-Si based SOFC glass sealants as function of SrO content and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio in the matrix. *J. Power Sources*, 2011, **196**: 4594–4598.
- [24] KIM H, YANG J F, HAN C H, *et al.* Barium-free glass-ceramic sealants from the system CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> for application in the SOFC. *Mater. Sci. Forum*, 2011, **695**: 1–4.

- [25] SOHN S B, CHOI S Y, KIM G H, *et al.* Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(2): 254–260.
- [26] LARA C, PASCUAL M J, KEDING R, *et al.* Electrical behaviour of glass–ceramics in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Zn) for sealing SOFCs. *J. Power Sources*, 2006, **157**(1): 377–384.
- [27] ZHENG R, WANG S R, NIE H W, *et al.* SiO<sub>2</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic glaze as sealant for planar IT-SOFC. *J. Power Sources*, 2004, **128**(2):165.
- [28] CHOU Y S, STEVENSON J W, Xia G G, *et al.* Electrical stability of a novel sealing glass with (Mn, Co)-spinel coated Crofer22APU in a simulated SOFC dual environment. *J. Power Sources*, 2010, **195**(17):5666–5673.
- [29] LAOSIRIPOJANA N, WIYARATN W. Reviews on solid oxide fuel cell technology. *Engine J.*, 2009, **13**(1):65–83.
- [30] DONALD I W, METCALFE B L, LEE A. Interfacial reactions in glass-ceramic-to-metal seals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**: 715–720.
- [31] MAHAPATRA M K, LU K. Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass. *Appl. Phys. A*, 2009, **95**(2): 493–500.
- [32] OJHA P K, RATH S K, CHONGDAR T K, *et al.* Physical and thermal behaviour of Sr-La-Al-B-Si based SOFC glass sealants as function of SrO content and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio in the matrix. *J. Power Sources*, 2011, **196**(10):4594–4598.
- [33] LIM E S, KIM B S, LEE J H, *et al.* Effect of BaO content on the sintering and physical properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *J. Non-Cryst Solids*, 2006, **352**(8): 821–826.
- [34] LEY K L, KRUMPELT M, KUMAR R, *et al.* glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: part I. physical properties. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**:1489–1493.
- [35] LARA C, PASCUAL M J, DURAN A. Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Zn). *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **348**:149–155.
- [36] SOHN S B, CHOI S Y, KIM G H, *et al.* Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(2): 254–260.
- [37] REDDY A A, TULYAGANOV D U, GOEL A, *et al.* Diopside-Mg orthosilicate and diopside-Ba disilicate glass-ceramics for sealing applications in SOFC: sintering and chemical interactions studies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(17):588–596.
- [38] MAHAPATRA M K, LU K. Effects of nickel on network structure and thermal properties of a new solid oxide cell seal glass. *J. Power Sources*, 2008, **185**(2):993–1000.
- [39] TAYLOR P, CAMPBELL A B, OWEN D G. Liquid immiscibility in the systems X<sub>2</sub>O-MO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (X=Na, K; M=Mg, Ca, Ba) and Na<sub>2</sub>O-MgO-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(2): 347–351.
- [40] LARA C, PASCUAL M J, KEDING R, *et al.* Electrical behaviour of glass–ceramics in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Zn) for sealing SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2006, **157**: 377–384.
- [41] LAHL N, SINGH K, SINGHEISER L, *et al.* Crystallisation kinetics in AO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses (A = Ba, Ca, Mg). *J. Mater. Sci.*, 2006, **35**(12): 3089–3096.
- [42] CHOU Y S, STEVENSON J W, Singh P. Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass. *Solid State Ionics*, 2008, **185**(2):1001–1008.
- [43] LARA C, PASCUAL M J, PRADO M O, *et al.* Sintering of glasses in the system RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. *Solid State Ionics*, 2004, **170**(3/4): 201–208.
- [44] PASCUAL M J, GUILLET A, DURAN A. Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO-BaO-SiO<sub>2</sub> for solid oxide fuel cells (SOFC). *J. Power Sources*, 2007, **169**:40–46.
- [45] PENG L, ZHU Q. The development of thermally stable sealing glass in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system for planar sOFC applications. *J. Fuel Cell Sci. Technol*, 2008, **5**(3):3121.
- [46] ZHANG T, FAHRENHOLTZ W G, Reis S T, *et al.* Borate volatility from SOFC sealing glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(8):2564.
- [47] CHENG C T, LANAGAN M, JONES B, *et al.* Crystallization kinetics and phase development of PbO-BaO-SrO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Based glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005: 3037–3042.
- [48] TOMOZAWA M, ITO S, MOLINELLI J. Hygroscopicity of glasses with high water content. *J. Non-Cryst Solids*, 1984, **64**(1/2): 269–278.
- [49] HAUCH A, EBBESEN S D, JENSEN S H, *et al.* Solid oxide electrolysis cells: microstructure and degradation of the Ni/yttria-stabilized zirconia electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(9):B1184–B1193.
- [50] WINCEWICZ K C, COOPER J S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources*, 2005, **140**(2):280–296.
- [51] OGASAWARA K, KAMEDA H, SAKURAI M T. Chemical stability of ferritic alloy interconnect for SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(7): B657–B663.
- [52] WU J W, LIU XINGBO. Recent development of SOFC metallic interconnect. *J. Mater. Sci & Tech.*, 2010, **26**(4):293–305.
- [53] GHOSH S, SHARMA A D, KUNDU P, *et al.* Glass-Ceramic Sealants for planar IT-SOFC: a bilayered approach for joining electrolyte and metallic interconnect. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(5):B473–B478.
- [54] 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. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(13):2521–2527.
- [55] YANG Z, XIA G, MEINHARDT K D, *et al.* Chemical stability of glass seal interfaces in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Eng. Perform*, 2004, **13**(3):327–334.



- [56] MAHAPATRA M K, LU K. Interfacial study of Crofer 22 APU interconnects SABS seal glass for solid oxide fuel/electrolyzer cells. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(20): 5569–5578.
- [57] YANG Z, MEINHARDT K D, STEVENSON J W. Chemical compatibility of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with the ferritic stainless steel interconnect in SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(10):A1095–A1101.
- [58] CHOU Y S, STEVENSON J W, SINGH P. Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass. *J. Power Sources*, 2008, **185**(2):1001–1008.
- [59] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M. *et al.* Glass–ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(1):61–68.
- [60] CHOU Y S, STEVENSON J W, SINGH P. Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect. *J. Power Sources*, 2008, **184**(1):238–244.
- [61] STEPHENS E V, VETRANO J S, KOEPPPEL B J, *et al.* Experimental characterization of glass–ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models. *J. Power Sources*, 2009, **193**(2):625–631.
- [62] MALZBENDER J, STEINBRECH R W. Symmetric shear test of glass-ceramic sealants at SOFC operation temperature. *J. Mater. sci.*, 2007, **42**(15):6297–6301.
- [63] CHIU Y T, LIN C K. Thermo-mechanical fatigue properties of a ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect. *J. Power Sources*, 2012, **219**(1/2):112–119.
- [64] ZHANG T, ZHU Q S, XIE Z H. Modeling of cracking of the glass-based seals for solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*, 2009, **188**(1):177–183.
- [65] SINGH R N. Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC). *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 2007, **4**(2):134–144.
- [66] MÜLLER A, GOSWAMI S, BECKER W, *et al.* Assessment of the Sealing Joints within SOFC Stacks by numerical Simulation. *Fuel Cells*, 2006, **6**(2):107–112.
- [67] PENG L, ZHU Q S. Thermal cycle stability of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sealing glass. *J. Power Sources*, 2009, **194**(2):880–885.