

Al₂O₃/P₂O₅ 摩尔比对动力锂电池封接玻璃结构与性能的影响

王巍巍^{1,2}, 曹欣¹, 刘俊飞¹, 杨小菲³, 韩娜¹, 李幸聪¹, 石丽芬¹

(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司 先进玻璃材料全国重点实验室, 蚌埠 233000; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 3. 安徽凯盛基础材料科技有限公司, 蚌埠 233000)

摘要: 磷酸盐玻璃以其热膨胀系数高、封接温度低等特点而成为玻璃密封领域的研究热点, 但在动力锂电池封接领域的研究并不多见。针对动力锂电池封接玻璃的性能需求, 本研究制备了 P₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃-R₂O-NaF 系高热膨胀系数玻璃, 表征了 Al₂O₃/P₂O₅ 摩尔比对封接玻璃结构、热学性能、封接性能及化学稳定性的影响。结果表明: 随着 Al₂O₃/P₂O₅ 摩尔比由 0.35 增大至 0.76, 玻璃结构中 P-O-P 桥氧键数量逐渐减少, [AlO₄]四面体含量先增加后减少, 导致磷酸盐玻璃网络结构紧密度先增大后降低, 耐酸性随之变化; 玻璃热膨胀系数先由 164.5×10⁻⁷ °C⁻¹ 降至 160.0×10⁻⁷ °C⁻¹, 再逐渐升高至 175.9×10⁻⁷ °C⁻¹, 封接温度先升高至 588 °C 后又降至 549 °C, 耐酸性先增强后减弱。本研究制备的磷酸盐封接玻璃兼顾了高热膨胀系数、低封接温度与良好的化学稳定性, 为寻求动力锂电池电极的玻璃低温封接工艺提供了理论与技术支撑。

关键词: 动力锂电池; 磷酸盐玻璃; 高热膨胀系数; 封接温度; 耐酸性

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0611-08

Effect of Al₂O₃/P₂O₅ Molar Ratio on Structure and Properties of Sealing Glass for Power Lithium Batteries

WANG Weiwei^{1,2}, CAO Xin¹, LIU Junfei¹, YANG Xiaofei³, HAN Na¹, LI Xingcong¹, SHI Lifan¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Glass Materials, CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd., Bengbu 233000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Anhui Triumph Basic Material Technology Co., Ltd., Bengbu 233000, China)

Abstract: This study presents a new kind of sealing glass based on P₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃-R₂O-NaF system, which exhibits a high coefficient of thermal expansion (CTE) suitable for sealing power lithium batteries. The effects of Al₂O₃/P₂O₅ molar ratio on the structure, thermal properties, sealing performance and chemical stability of the sealing glass were characterized. The results show that as the Al₂O₃/P₂O₅ molar ratio increases from 0.35 to 0.76, the number of P-O-P bridge oxygen bonds within the glass structure gradually decreases, and the content of [AlO₄] tetrahedra initially increases and then decreases, leading to an initial increase in the compactness of the phosphate

收稿日期: 2025-07-06; 收到修改稿日期: 2025-10-28; 网络出版日期: 2025-11-11

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3501103); 安徽省自然科学基金(2408085ME138); 安徽省重点研究与开发计划(2022a05020026)

National Key R&D Program of China (2021YFB3501103); Natural Science Foundation of Anhui Province (2408085ME138); Anhui Provincial Key R&D Program (2022a05020026)

作者简介: 王巍巍(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: wangweiwei@ctiec.net

WANG Weiwei (1988-), male, PhD candidate. E-mail: wangweiwei@ctiec.net

通信作者: 石丽芬, 教授级高级工程师. E-mail: slf@ctiec.net

SHI Lifan, professor. E-mail: slf@ctiec.net

glass network structure, followed by a decrease. Correspondingly, the CTE of the glass firstly decreases from $164.5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ to $160.0 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, and then gradually increases to $175.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, while the sealing temperature initially rises to $588 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and subsequently falls to $549 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The acid resistance of the glass also follows this trend, initially improving and then deteriorating. The phosphate sealing glass prepared in this study displays proper balance among high CTE, low sealing temperature and excellent chemical stability, providing theoretical and technical support for the development of a low-temperature sealing process for the electrodes of power lithium batteries.

Key words: power lithium battery; phosphate glass; high thermal expansion coefficient; sealing temperature; acid resistance

作为国家战略性新兴产业的重要组成部分,我国新能源汽车行业当前正处于高速发展期。动力锂电池因其高比能量、长循环寿命和快速充电等优势,成为电动车辆的核心动力单元^[1-2]。动力锂电池电极盖帽的密封性是决定锂电池安全性能的关键,并且对电池的能量密度也有重要影响^[3]。封接材料的选择与结构设计是确保电极密封性能的核心要素。其中,封接材料的性能直接决定了电池的安全性和可靠性。目前,动力锂电池极柱与金属外壳之间的封接包括塑料密封、陶瓷金属化和玻璃封接^[4]。塑料密封技术开发较早,但存在易老化和不耐受外界温度、应力交变物理场等缺点。陶瓷金属化在封接界面形成化学键合,气密性及封接强度较高,但陶瓷需金属化预处理,工艺复杂。相对而言,玻璃封接的优势在于工艺相对简单,且能与被封接金属氧化膜形成化学键合,从而实现气密性封接和优良电绝缘性^[5-6]。

动力锂电池电极盖帽材料一般为铜(热膨胀系数 $165 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)或铝/铝合金材料(热膨胀系数 $150 \times 10^{-7} \sim 220 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$),所用封接玻璃要求具有高热膨胀系数($150 \times 10^{-7} \sim 220 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)、低封接温度($510 \sim 630 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、良好的化学稳定性(耐酸溶解速率 $< 2 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$)与热机械性。磷酸盐玻璃由于具有高热膨胀系数、低熔化温度等特点,可用于动力锂离子电池电极的密闭封接。Filho 等^[7]研究了 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比对 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ 玻璃的影响,发现随着 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的增大,玻璃中 P--O--Al 含量降低,网络聚合度减弱,导致玻璃转变温度降低($381 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、热膨胀系数升高($163.2 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$),但对化学稳定性缺乏研究。Shih 等^[8]制备了 $50\text{P}_2\text{O}_5\text{--}20\text{Na}_2\text{O--}30\text{CuO}$ (摩尔百分数,下同)玻璃,并添加 Er_2O_3 作为改性剂,发现引入稀土氧化物明显改善玻璃的化学稳定性,耐酸溶解速率最优达 $1.70 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,但热膨胀系数呈下降趋势,且软化温度过低($348 \text{ }^{\circ}\text{C}$),影响烧结排胶,难以满足动力锂电池封装需求。Jiang 等^[9]在 35ZnO--

$20\text{Na}_2\text{O--}45\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中引入了少量 Si_3N_4 。N 取代玻璃中的 O,与 P 结合形成的 P--N= 和 P--N-- 键比 P--O 键更稳定。玻璃在 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 湿热环境下的质量损失率由 40% 降至 5% 左右,但热膨胀系数从 $174 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 降至 $149 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。Liu 等^[10]通过混合碱效应改善了 $\text{Li}_2\text{O--Na}_2\text{O--CaO--P}_2\text{O}_5$ 玻璃的化学稳定性与软化温度,制备出软化温度为 $366 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、热膨胀系数为 $150 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的封接玻璃。且随着 Li_2O 逐渐取代 Na_2O ,玻璃耐酸性增强至 $2.77 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,但热膨胀系数降低至 $133 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。德国肖特公司^[11-13]设计了 $40\text{P}_2\text{O}_5\text{--}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6\text{B}_2\text{O}_3\text{--}33\text{R}_2\text{O}$ 玻璃,热膨胀系数达到 $167 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、转变温度为 $392 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水中溶解速率为 $1.43 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,但缺乏耐酸性表征。从以往研究中可以看出,目前磷酸盐封接玻璃相较于动力锂电池用封接玻璃的实际需求,还存在以下问题: (1) 热膨胀系数偏低,无法满足电池电极中铝/铜的匹配封接要求; (2) 化学稳定性较差,导致封接玻璃易被电解液腐蚀,降低电池封装气密性,严重威胁电池安全性。

针对目前存在的问题,本研究以低熔点 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--NaF}$ 玻璃体系为研究对象,制备出兼具高热膨胀系数、良好耐酸性以及低封接温度的动力锂电池用封接玻璃,研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比对封接玻璃结构的影响,使用热膨胀仪、烧结影像仪、扫描电子显微镜及溶解速率法等测试手段表征了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比对封接玻璃热学性能、封接性能及化学稳定性的影响。

1 实验方法

1.1 玻璃样品制备

本研究中动力锂电池用封接玻璃为 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--NaF}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比分别为 0.35、0.42、0.49、0.57、0.66 及 0.76, R_2O 为 Na_2O 与 K_2O)、

具体样品名称及配方如表 1 所示, 主要原料为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 B_2O_3 、 NaF 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 及 SiO_2 , 全部为分析纯且购于国药化学试剂有限公司。各组分按化学计量比换算后称取总质量 500 g 的原料, 在自动混料机中混合 2~3 h, 形成均匀配合料, 放入刚玉坩埚中。采用阶梯式升温制度, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min 以分解 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的 H_2O 、 NH_3 , 然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率继续升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 最后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 1 h。熔制完成后将熔融玻璃液浇注成型, 随后转入 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火炉中消除应力, 最后切割玻璃样品, 测试相关性能。剩余玻璃样品使用三头玛瑙研磨机细磨 1~2 h, 过 $75\text{ }\mu\text{m}$ (200 目) 筛后得到玻璃粉末, 用于表征测试。

1.2 性能测试及仪器设备

采用德国 Bruker 公司的 Advance D8 型 X 射线衍射仪(XRD)分析玻璃样品的物相, 样品研磨后过 200 目筛并干燥。使用英国 Renishaw 公司的 inVia Qontor 型拉曼光谱仪测试抛光后的片状玻璃样品的拉曼光谱图。利用美国 Nexus 智能型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪测试样品的红外光谱, 玻璃粉末与 KBr 混合压片, 测试范围为 $400\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 。将退火后的玻璃样品加工成 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的长方体, 采用德国 Linseis 公司生产的 L75VS1000-Platinum 型线性热膨胀仪测试样品热膨胀系数、转变温度与膨胀软化温度。使用北京旭辉新锐公司的 GST-1550 型烧结影像仪监控玻璃的烧结影像, 将玻璃粉压成圆柱形置于铝基板上, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 每 10 s 拍照一次。耐酸性测试采用块状样品悬挂法, 在 0.1 mol/L 盐酸或氢氟酸溶液($98\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴)中侵蚀, 抽滤后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重, 计算得到玻璃单位面积与单位时间的质量损失速率。利用美国 FEI 公司的 Nanosem450 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)

观察侵蚀后玻璃的微观表面形貌。在一定温度下用封接玻璃粉黏结铜/铝样条, 制成十字型样品, 采用日本岛津公司的 AGS-X, 10N-10KN 型电子万能材料试验机按照 GB/T 41742—2022 标准测试封接强度, 以 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 的恒定速度加荷, 直至断裂, 得到最大剪切力 F_m (单位 N)。封接强度 σ_s 按式(1)计算, 式中 S 为封接面积(单位 m^2)。

$$\sigma_s = F_m / S \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 对玻璃结构的影响

图 1 为不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比玻璃的 XRD 图谱。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, LBG-1~LBG-6 均没有出现明显尖锐的析晶峰, 仅在 $2\theta=25^\circ\sim 35^\circ$ 范围出现宽化的散射峰, 证实所制备的玻璃样品具有良好的非晶形成能力。

图 2(a)为不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比玻璃的拉曼光谱图。分别在 318 、 500 、 570 、 605 、 857 、 911 、 1038 及 1190 cm^{-1} 附近出现比较明显的振动峰。 $765\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围的强峰聚集了 Q^0 、 Q^1 和 Q^2 等关键磷酸盐单元。为了获得每个磷酸盐单元的定量变化, 使用高斯-洛伦兹混合函数对该范围内的特征谱进行分峰拟合, 拟合峰位于 840 、 939 、 1037 、 1141 及 1205 cm^{-1} (图 2(b)), 其波峰位置、相对面积及所属结构单元见表 2。拉曼光谱图中某一结构单元相对面积与玻璃中该单元的含量成正比^[14], 一般用 Q^n 表示具有不同数量桥氧的 $[\text{PO}_4]$ 基团, n 代表桥氧数量($n=0, 1, 2, 3$)^[15-17]。根据已有研究^[18-20], 光谱图中 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的低频区域归属于 $[\text{PO}_4]$ 四面体的弯曲振动。 500 cm^{-1} 处的拉曼峰为 $[\text{AlO}_6]$ 伸缩振动, 其峰强度随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加先基本保持不变后又不断增大, 表明 $[\text{AlO}_6]$ 含量先保持稳定后不断增大。 570 、 605 、 840 、 939 、 1037 、 1141 和 1205 cm^{-1} 处的拉曼

表 1 LBG-1~LBG-6 磷酸盐玻璃的配料比(% , 摩尔分数)

Table 1 Chemical composition of LBG-1~LBG-6 phosphate glasses (% , in molar)

Component	LBG-1	LBG-2	LBG-3	LBG-4	LBG-5	LBG-6
P_2O_5	32.3	30.8	29.3	27.8	26.3	24.8
Al_2O_3	11.4	12.9	14.4	15.9	17.4	18.9
B_2O_3	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
Na_2O	13	13	13	13	13	13
K_2O	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
NaF	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
TiO_2	6	6	6	6	6	6
SiO_2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

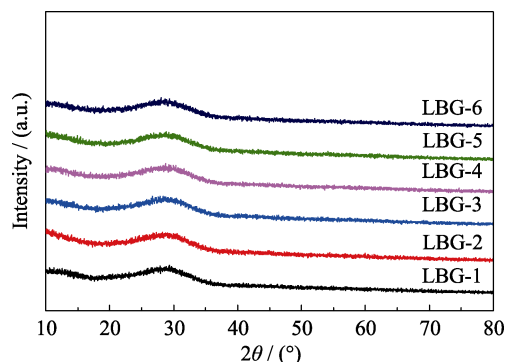


图 1 LBG-1~LBG-6 玻璃的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LBG-1~LBG-6 glasses

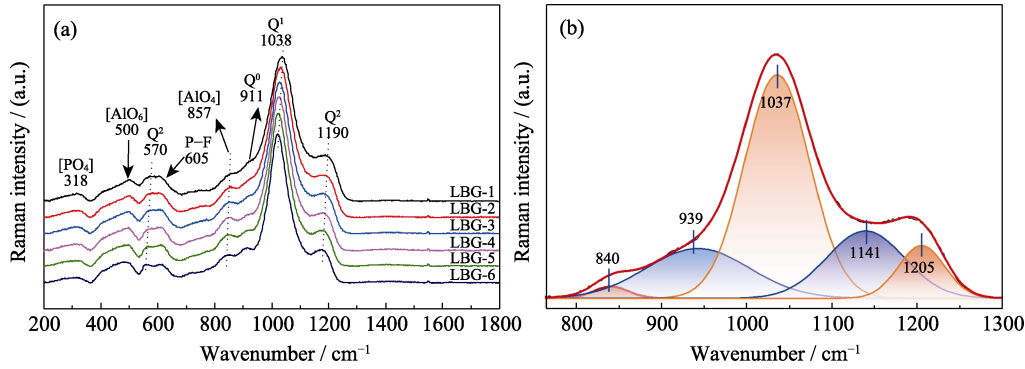


图 2 (a) LBG-1~LBG-6 玻璃的拉曼光谱图和(b) LBG-1 在 765~1300 cm^{-1} 的分峰拟合图
Fig. 2 (a) Raman spectra of LBG-1~LBG-6 and (b) Gaussian deconvolution of LBG-1 within 765–1300 cm^{-1} range

峰分别归属于玻璃中 Q^2 结构单元的 P–O–P 对称振动、P–F 伸缩振动、 $[\text{AlO}_4]$ 弯曲振动、玻璃中 Q^0 结构单元的反称伸缩振动、 Q^1 结构单元的 P–O–P 对称振动、玻璃中 Q^2 结构单元的 P–O–P 伸缩振动和非对称振动。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比从 0.35 增加到 0.76, 位于 1037、1141 及 1205 cm^{-1} 附近的拉曼峰强度逐渐减弱并出现向低波数方向移动的趋势。这是因为 P_2O_5 含量减少使得 P–O–P 桥氧键数量减少, 且高电荷 Al^{3+} 吸引氧原子电子云, 弱化邻近的 P–O–P 键, 使其更易极化, 振动频率下降。840 cm^{-1} 附近的拉曼峰强度先增强后减弱, 表明玻璃网络中 $[\text{AlO}_4]$ 含量先增加后减少。939 cm^{-1} 附近的 Q^0 峰强度先降低后逐渐升高, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比从 0.35 增大到 0.42 导致正磷酸盐四面体首先被重新连接成线性分子链, 增强了玻璃网络结构。但 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比大于 0.42 (LBG-2~LBG-6) 时, Q^0 含量随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大而逐渐增加, 网络结构紧密性下降。

图 3(a) 为不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比玻璃的 FT-IR 光谱图。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比从 0.35 增加到 0.76, 玻璃样品在 486、550、716、975、1062 及 1156 cm^{-1} 处出现明显吸收峰, 其红外强峰范围主要在 785~1250 cm^{-1} 。为了获得主要结构单元的定量变化, 使用高斯-洛伦兹混合函数对 785~1250 cm^{-1} 之间的特征谱进行分峰拟合(图 3(b)), 拟合振动峰位于 857、

970、1064 及 1156 cm^{-1} 。根据文献报道^[21-26], 486、550、716、857、970、1064 和 1156 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 $[\text{AlO}_4]$ 弯曲振动、 $[\text{AlO}_6]$ 弯曲振动、P–O–P 键的非对称伸缩振动、P–O–B 对称伸缩振动、P–O–P 键的对称伸缩振动、 $[\text{PO}_4]$ 四面体中 $(\text{PO}_3)^{2-}$ 非对称伸缩振动和 O–P–O 的非对称伸缩振动。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, 位于 486 cm^{-1} 处的特征峰强度先增强后减弱, 表明玻璃网络结构中 $[\text{AlO}_4]$ 含量先增加后减少。位于 550 cm^{-1} 处的特征峰强度从 LBG-2 至 LBG-6 逐渐增强, 表明随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比超过 0.42, 玻璃网络结构中 $[\text{AlO}_6]$ 含量逐渐增多。716、857、970、1064 及 1156 cm^{-1} 附近的吸收峰强度有逐渐减弱趋势, 表明网络结构中 P–O–P 及 P–O–B 桥氧键的含量减少。

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 对玻璃热学性能的影响

图 4 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比对玻璃样品热膨胀系数的调控规律。由图 4 可知, 玻璃的热膨胀系数随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, 先由 $164.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 降至 $160.0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 再逐渐升高至 $175.9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 这是由 Al_2O_3 含量增加和 P_2O_5 含量减少共同决定的。玻璃材料的热膨胀行为本质上取决于其原子间结合能与微观结构特征^[27]。在本研究体系中, Al_2O_3 在玻璃中的配位形式为 $[\text{AlO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 而 P_2O_5 则可以通过 $[\text{PO}_4]$ 四面体构建玻璃网络骨架^[28]。图 4(b) 显示, 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的

表 2 LBG-1~LBG-6 的拉曼光谱(765~1300 cm^{-1})分峰参数(波峰位置 C 和相对面积 A)及其所属结构单元

Table 2 Deconvolution parameters (band center C and relative area A) of Raman spectra between 765–1300 cm^{-1} and band assignments of structural units of LBG-1~LBG-6

LBG-1		LBG-2		LBG-3		LBG-4		LBG-5		LBG-6		Assignment
C/ cm^{-1}	A	C/ cm^{-1}	A	C/ cm^{-1}	A	C/ cm^{-1}	A	C/ cm^{-1}	A	C/ cm^{-1}	A	
840	1.5	835	2.1	832	2.0	831	1.9	829	1.8	826	1.6	ν_b $[\text{AlO}_4]$
939	18.5	941	15.6	938	16.7	939	17.9	938	18.6	937	19.8	ν_{as} (Q^0)
1037	52.6	1032	51.4	1028	50.2	1025	49.6	1022	49.2	1019	48.4	ν_s (Q^1)
1141	18.7	1136	18.1	1133	16.8	1131	15.3	1129	13.6	1128	12.7	ν_s (Q^2)
1205	8.8	1203	8.6	1198	8.2	1194	7.3	1292	6.5	1290	5.6	ν_{as} (Q^2)

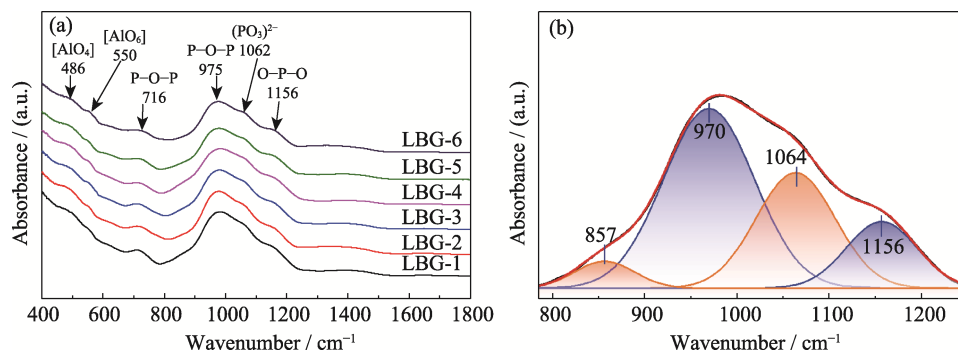


图3 (a) LBG-1~LBG-6 玻璃的 FT-IR 光谱图和(b) LBG-1 在 $785\sim1250\text{ cm}^{-1}$ 的分峰拟合图
Fig. 3 (a) FT-IR spectra of LBG-1~LBG-6 and (b) Gaussian deconvolution of LBG-1 within $785\sim1250\text{ cm}^{-1}$ range

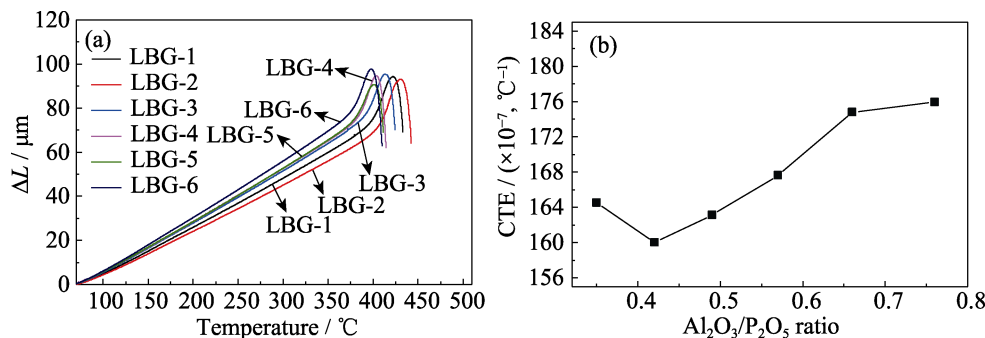


图4 (a) LBG-1~LBG-6 的膨胀-温度曲线和(b)热膨胀系数变化曲线
Fig. 4 (a) Expansion-temperature curves and (b) variation of thermal expansion coefficient of LBG-1~LBG-6

增加, 玻璃热膨胀系数呈现先降低后升高的非线性变化规律。从拉曼光谱图和 FT-IR 光谱图分析可知, 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比增加, 玻璃网络中 $[\text{AlO}_4]$ 含量先增加后减少, 而 $[\text{AlO}_6]$ 含量则先保持基本不变后逐渐升高。这是因为从 LBG-1 至 LBG-2 阶段, $[\text{AlO}_4]$ 含量增加使得玻璃网络交联度提高, 原子振动受限导致热膨胀系数降低。但当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比超过 0.42 后, $[\text{AlO}_6]$ 配位形式占主导, 同时伴随 P-O-P 桥氧键的断裂, 造成磷酸盐玻璃网络结构疏松化, 最终表现为玻璃的热膨胀系数逐渐升高。

如图 5 所示, 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大, 玻璃的转变温度(T_g)和膨胀软化温度(T_d)呈现先上升后下降的变化规律。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, 引入适量 Al_2O_3 促使磷酸盐玻璃的结构发生显著变化, Al^{3+} 开始时主要以 $[\text{AlO}_4]$ 形式存在, 促使原有的链状或层状磷酸盐网络逐渐向三维架状结构转变, 从而增强网络连接度。此结构演变过程与玻璃的表征结果相符, 解释了 T_g 和 T_d 初始升高的现象。当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比超过 0.42 后, $[\text{AlO}_6]$ 的占比显著增大, 同时 P-O-P 桥氧键数量减少, 造成玻璃网络结构的完整性下降, 致密程度降低。这导致玻璃的 T_g 和 T_d 出现逐渐降低的趋势。因此, Al_2O_3 作为网络中间体氧化物, 其存在形式对高膨胀磷酸盐玻璃的特征温度具有显著影响。

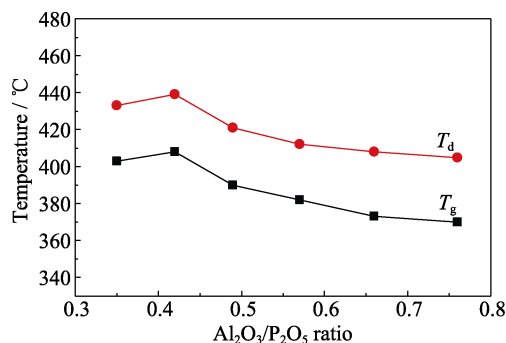


图5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比对玻璃 T_g 和 T_d 的影响
Fig. 5 Effects of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ molar ratio on T_g and T_d of glasses

2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 对玻璃化学性能的影响

图 6(a) 为玻璃样品在 $98\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 mol/L 盐酸溶液中侵蚀 2 h 的溶解速率曲线。可以看出随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, 玻璃溶解速率呈现先下降后升高的趋势, 这是因为 Al_2O_3 取代 P_2O_5 进入玻璃网络中, 初始时主要形成 $[\text{AlO}_4]$ 结构单元, 使玻璃向三维架状结构转变。由于 Al^{3+} 作为网络形成体的作用强于 $[\text{AlO}_4]$ 结构, 玻璃网络交联度提高, 结构更加致密, 从而抑制了 H^+ 与玻璃内部离子的交换, 提升了化学稳定性, 因此溶解速率降低^[29-30]。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比进一步增加, 玻璃网络中 $[\text{AlO}_6]$ 含量迅速增多, 且 P-O-P 桥氧数量减少, 造成玻璃

的网络疏松, 结构稳定性变差, 溶液中的 H^+ 与玻璃内部离子交换加剧, 使得盐酸溶液进一步侵蚀玻璃。此外, 图 6(a) 给出了玻璃样品在盐酸溶液中侵蚀 2 h 后的溶液 pH 变化情况。溶液 pH 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大略有下降, 后又逐步上升, 说明玻璃中的碱性基团在被侵蚀的过程中消耗的 H^+ 量先减少后增加, 这与玻璃的质量损失速率变化一致。为了更真实地模拟动力锂电池电解液内部实际酸性环境对封接玻璃的腐蚀情况, 测试了在 0.1 mol/L 氢氟酸溶液中侵蚀 2 h 后的玻璃的质量损失速率。如图 6(a) 所示, 玻璃在氢氟酸溶液中的溶解速率高于在盐酸溶液中的, 这是由于 F^- 会破坏玻璃表面 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 分子链, 降低了玻璃的结构稳定性。

图 6(b) 中, 随着在 98 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 mol/L 盐酸溶液中侵蚀时间的延长, 玻璃溶解速率逐渐降低并趋于平稳。这是由于玻璃被酸侵蚀后表面生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 AlPO_4 等不溶化合物, 这些成分共同形成玻璃防护层, 减缓了盐酸溶液对玻璃表面的进一步腐蚀。从图 7 盐酸侵蚀后的玻璃表面 SEM 照片可以看出, 侵蚀后玻璃表面呈现碎片状且有圆棒状晶粒出现。

随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增加, 碎片尺寸有减小的趋势, 形成更多裂缝, 导致盐酸对玻璃进一步侵蚀的效果变差, 所以后期溶解速率随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大而升高。

2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 对玻璃封接性能的影响

压制成圆柱型的玻璃粉试样在烧结过程中表现出明显的温度依赖性。如表 3 和表 S1 所示, 随着烧结温度上升, 试样依次经历体积收缩、边缘钝化、半球化直至最终塌陷等形态变化。这一现象源于玻璃粉颗粒间的接触界面及内部孔隙结构在高温下的演变。当温度超过软化温度后, 试样内部逐渐形成液相, 显著促进了烧结致密化^[31]。以 LBG-1 封接玻璃为例, 在 500~536 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, 试样表面开始趋于圆润, 并在此阶段达到最大收缩率。温度升至 536 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 玻璃粉微粒逐渐熔融形成连续液相。随着温度持续升高, 在黏性流动和重力作用下, 试样的几何稳定性逐渐丧失, 柱状结构逐步演变为半球形, 最终完全摊平。

在玻璃粉封接工艺中, 棱角钝化温度和半球温度是两个关键参数^[32]。前者为圆柱试样棱边转为圆

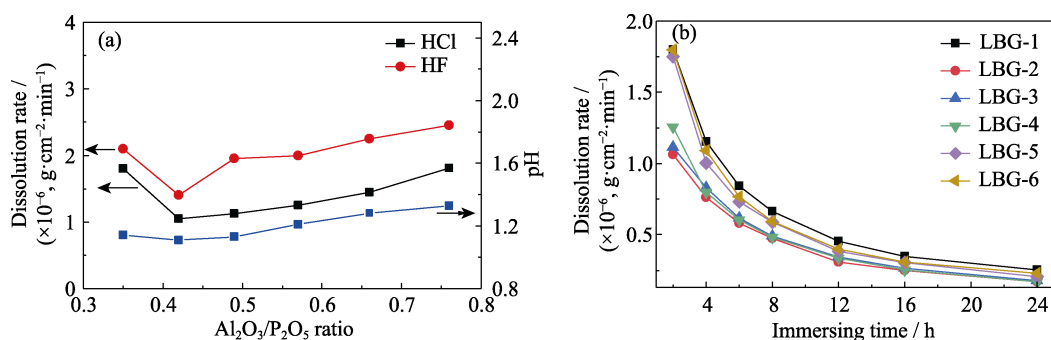


图 6 LBG-1~LBG-6 (a) 在盐酸与氢氟酸溶液中的溶解速率、在盐酸溶液中的 pH 以及 (b) 溶解速率随时间的变化曲线
Fig. 6 (a) Dissolution rate in HCl and HF, pH in HCl, and (b) dissolution rate varied with immersing time for LBG-1~LBG-6

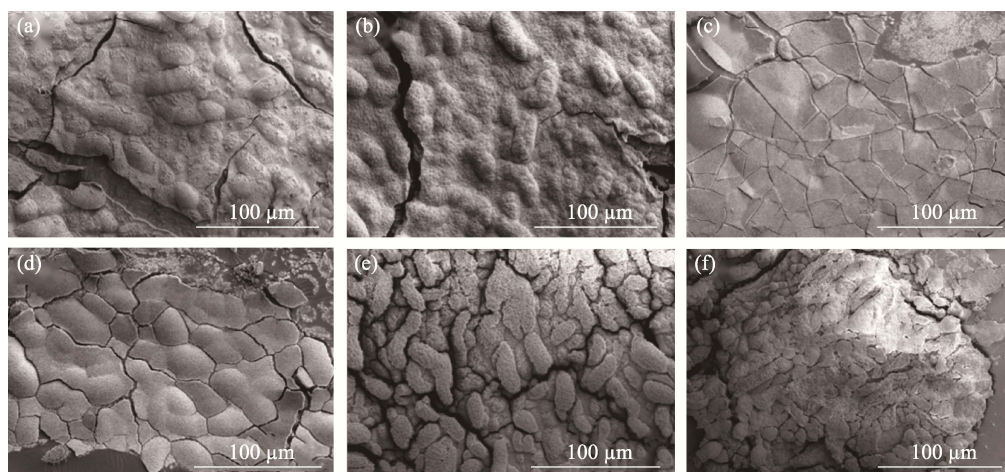


图 7 玻璃试样在盐酸中侵蚀 2 h 后的表面 SEM 照片
Fig. 7 Surface SEM images of glasses after being corroded in HCl for 2 h
(a) LBG-1; (b) LBG-2; (c) LBG-3; (d) LBG-4; (e) LBG-5; (f) LBG-6

弧形时的临界温度, 代表封接过程的开始; 后者为圆柱高度与底面半径相当时的温度, 代表封接完成的上限温度。根据表 3 结果, $584\text{ }^\circ\text{C}$ 即为 LBG-1 玻璃的封接温度。LBG 组所有试样的烧结形貌随温度变化见补充材料表 S1。

如图 8(a) 所示, 玻璃粉的封接温度随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大先上升至 $588\text{ }^\circ\text{C}$, 后又逐渐降低至 $549\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是由于随着 Al_2O_3 取代量的增加, 玻璃中 $[\text{AlO}_4]$ 结构单元数量增多, Al^{3+} 充当网络形成体的强化效应优于 $[\text{AlO}_6]$, 使得玻璃结构更加致密, 所以封接温度升高。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的进一步增大, 网络结构中 $[\text{AlO}_6]$ 含量迅速增多, 且 P-O-P 桥氧数量减少, 造成玻璃的网络逐渐疏松, 结构稳定性下降, 形成玻璃液相温度降低, 使得玻璃粉封接温度又逐渐降低至 $549\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 8(a) 中, 各玻璃试样半球烧结后的直径随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比的增大先减小后逐渐增大, 表明玻璃粉的烧结流动

表 3 玻璃试样 LBG-1 在不同温度下的烧结形貌

Table 3 Sintering morphologies of LBG-1 at different temperatures

Sample	Initial temperature	Corner softening temperature	Hemispheric temperature
LBG-1	$500\text{ }^\circ\text{C}$	$536\text{ }^\circ\text{C}$	$584\text{ }^\circ\text{C}$

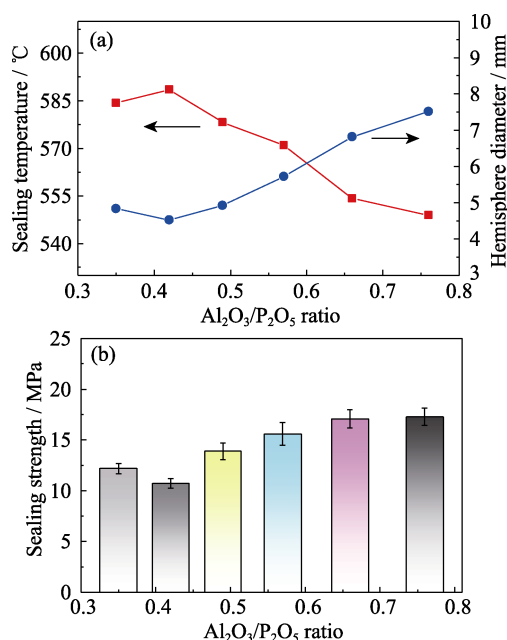


图 8 LBG-1~LBG-6 玻璃的(a)封接温度、半球直径和(b)封接强度

Fig. 8 (a) Sealing temperature, hemispherical diameter and (b) sealing strength of LBG-1~LBG-6 glasses

性呈现先减弱后增强趋势, 这也是由该磷酸盐玻璃网络结构先紧密后疏松导致的。流动性对玻璃粉的封接效果具有重要影响, 封接时良好的烧结流动性易于提升玻璃液分布均匀性, 可以在较低温度下、更短时间内完成封接。如图 8(b)所示, 玻璃粉的封接强度与烧结流动性呈现相同的变化趋势, 即先从 12.20 MPa 降低至 10.73 MPa 后又逐渐升高至 17.35 MPa , 这是由于热膨胀匹配性的提高增强了封接强度, 且良好的流动性确保玻璃与基材之间有足够大的有效接触面积进行界面反应, 形成强韧的化学键合, 提升封接强度。

鉴于动力锂电池电极用封接玻璃需具备高热膨胀系数、低封接温度以及良好的化学稳定性等特性, 对比 LBG 组中各玻璃性能, 尽管 LBG-4 的耐酸性更为优异, 但其热膨胀系数较低 ($167.6 \times 10^{-7}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), 不利于膨胀匹配; LBG-6 虽拥有最高的热膨胀系数, 但其耐酸性不佳 (溶解速率 $1.81 \times 10^{-6}\text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$), 不利于封接的长期稳定性。综合考量, LBG-5 在热膨胀系数 ($174.8 \times 10^{-7}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)、封接温度 ($554\text{ }^\circ\text{C}$) 和耐酸性 (溶解速率 $1.45 \times 10^{-6}\text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$) 之间达成了较佳平衡。

如图 9 所示, LBG-5 玻璃粉在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后开始出现析晶, 查阅文献[33]并与标准 PDF 卡片对比可知, 其主晶相为 T-AlPO_4 。随着烧结温度由 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 析晶峰有增强趋势, 表明适当提高烧结温度可促进玻璃中形成晶核, 有利于晶体生长。封接玻璃适量析晶有利于提高玻璃的机械强度和热稳定性, 进而提升封接强度。但析晶过多会导致质点迁移受限, 从而不利于样品的烧结和流散, 且玻璃内大尺寸晶相的生成与长大容易导致玻璃产生微裂纹, 降低封接强度^[31, 34]。基于动力锂电池电极盖帽器件上金属铝与铜的熔点限制, 降低烧结温度有利于延长器件寿命和降低制造成本。需要注意的是, 在实际封装工艺中, 封接玻璃可能会发生部分析晶, 晶相的种类、分布及残余玻璃相将对封接

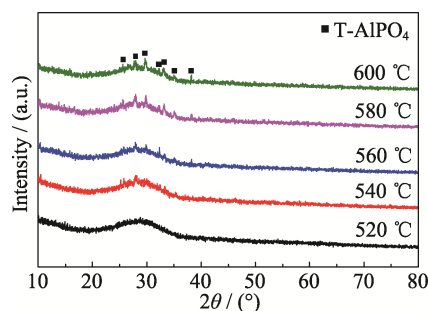


图 9 LBG-5 在不同烧结温度时的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of LBG-5 sintered at different temperatures

体的长期化学稳定性产生重要影响。基于本研究所测定的基础玻璃性能,推测析出晶相有望进一步提升材料的耐酸性。关于析晶后样品的详细性能及其可靠性研究,将是下一步工作的重点。

3 结论

本研究以高温熔融法制备了一种高热膨胀系数、低封接温度和良好耐酸性的 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-NaF}$ 系封接玻璃,并对其网络微观结构、热学性能、封接性能及耐酸性能进行了系统研究。结果表明,适当提高 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比可以达到同时提高玻璃热膨胀系数和增强耐酸性的效果。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比从 0.35 增大至 0.76,磷酸盐玻璃网络结构紧密度先增大后降低,耐酸性随之先增强后逐渐减弱,玻璃热膨胀系数提高至 $175.9 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,封接温度达到 $549 \text{ }^\circ\text{C}$ 。封接玻璃 LBG-5 具有较高的热膨胀系数 ($174.8 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)、较低的封接温度 ($554 \text{ }^\circ\text{C}$)、良好的耐酸性,兼顾了高热膨胀系数与良好化学稳定性,可作为动力锂电池电极封接材料的潜在材料。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250283> 查看。

参考文献:

- [1] 瞿国春, 赵世佳, 王建斌. 我国新能源汽车产业高质量发展战略研究. 中国软科学, 2025, **1**(6): 1.
- [2] ZHANG Q, HUANG Z Y, LIU B Y, *et al.* Sustainable lithium supply for electric vehicle development in China towards carbon neutrality. *Energy*, 2025, **320**(4): 135243.
- [3] SHAO D, HU L Y, ZHANG J Y, *et al.* Advanced low-temperature preheating strategies for power lithium-ion batteries applied in electric vehicles: a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, **19**(11): 100817.
- [4] 戚世瀚. 离子型电解液添加剂设计, 机理与锂电池中的应用. 长沙: 湖南大学博士学位论文, 2022.
- [5] 秦亚莉, 杨续来. 锂离子电池膨胀特性检测方法研究进展. 仪器仪表学报, 2023, **44**(12): 22.
- [6] 胡水, 冯生, 冯庆, 等. 一种锂电池用耐蚀封接玻璃材料及其制备方法: CN201010561976.8. 2011-05-25.
- [7] FILHO J C, ZILIO S C, MESSIAS D N, *et al.* Effects of aluminum substitution by potassium in the $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ phosphate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **819**(1): 152359.
- [8] SHIH P Y. Thermal, chemical and structural characteristics of erbium-doped sodium phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **84**(1): 151.
- [9] JIANG X T, LI Z Y, ZHUANG H Y, *et al.* Stable phosphate-based glass for low-temperature sealing applications: effect of Si_3N_4 dopant. *Ceramics International*, 2018, **44**(16): 20227.
- [10] LIU H L, LIU S Q, KANG J F, *et al.* Co-improvements of chemical stability and glass transition temperature via a mixed alkali effect in low-melting $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ sealing glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2025, **648**(1): 123309.
- [11] HARTL H W. Feedthrough: US2014/0099533A1. 2013-12-10.
- [12] HARTL H W. Feed-through: US2017/0222195A1. 2017-04-12.
- [13] DAHLMANN U L, KROLL F L, WILHELM S L, *et al.* Feedthrough: US10044010B2. 2015-10-14.
- [14] GOJ P, WAJDA A, STOCH P. Raman imaging as a useful tool to describe crystallization of aluminum/iron-containing polyphosphate glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021 **41**(8): 4572.
- [15] ZHANG L, HUANG L, DING J, *et al.* Effect of both acid and base etching on phosphate laser glass surfaces. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(6): 627.
- [16] ZENG J L, ZHU H Z, DING Y, *et al.* Effects of Al_2O_3 and B_2O_3 on the structural features of iron phosphate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1261**(5): 132928.
- [17] MAURO J C. Decoding the glass genome. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2018, **22**(2): 58.
- [18] JLASSI I, SDIRI N, ELHOUCHEH H, *et al.* Raman and impedance spectroscopy methods of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ glass system doped with MgO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **645**(10): 125.
- [19] MOGU-MILANKOVIC A, PAVIE L, REIS S, *et al.* Structural and electrical properties of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2010, **356**(11): 715.
- [20] MAHDY E A, IBRAHIM S, ABO-MOSALLAM H A. The influence of Bi_2O_3 on structural and enhancing physical properties of $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, **309**(11): 128406.
- [21] BASHIR A, JHA P K, MATTU N K, *et al.* The network former/modifier behavior of CuO in $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Ceramics International*, 2024, **50**(23): 50766.
- [22] KALPANAL S, VINOTHKUMAR P, SENTHIL T S. Investigation on single rare earth Dy^{3+} doped silver boro-phosphate glass for radiation shielding and led application. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2024, **130**(5): 346.
- [23] SENAPATI A, BARIK S K, PARIDA P K, *et al.* Influence of CeO_2 on glass formation, structural and thermal properties of sodium niobium phosphate glass. *Ceramics International*, 2023, **49**(24): 40716.
- [24] LI X Y, LU A X, YANG H M. Structure of $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses probed by Raman and IR spectroscopy. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2014, **389**(4): 21.
- [25] MA P F, LI R H, ZHANG L. Sol-Gel-derived mesoporous calcium aluminum phosphate bioactive glasses with high surface area. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(1): 107.
- [26] LV P, CAO Y T, FU Z Y, *et al.* Ion-irradiation response in the mechanical properties and structure of a boron-doping iron phosphate glass. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2024, **626**(2): 122800.
- [27] 卢安贤. 无机非金属材料导论. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 34.
- [28] 沈雪峰, 何茜, 宁天翔, 等. Al_2O_3 对 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 体系低熔点玻璃结构和性能的影响. 陶瓷学报, 2021, **42**(1): 108.
- [29] 王任乐, 任进军. 碱铝磷酸盐玻璃的近程结构及化学稳定性. 硅酸盐学报, 2024, **52**(12): 3685.
- [30] KALAHE J, LU X, RILEY B J, *et al.* Structure-property relations of sodium iron phosphate nuclear waste glasses: effects of iron redox ratio and glass composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, **108**(2): 20174.
- [31] 王俊. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系低熔点玻璃封接性能的研究. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2011.
- [32] 王巍巍, 李金威, 曹欣, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 比及 β -锂霞石粉对 MEMS 封接玻璃结构与性能的影响. 硅酸盐通报, 2022, **41**(11): 3990.
- [33] YANG W D, HUANG J F, CAO L Y, *et al.* Influence of AlPO_4 crystalline structure on microstructure and antioxidation property of multi-layer coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 527.
- [34] KHACHATRYAN H, BAEK S H, LEE S N, *et al.* Metal to glass sealing using glass powder: ion induced crystallization of glass. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **226**(3): 331.

补充材料

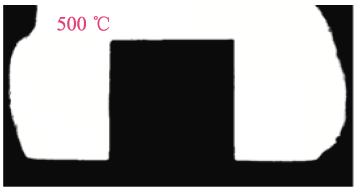
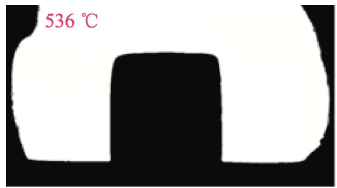
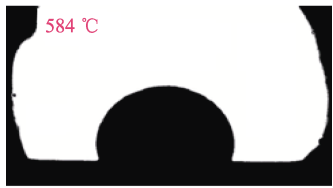
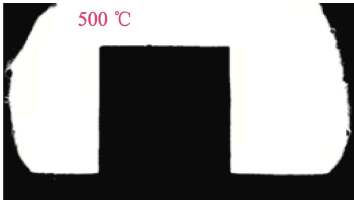
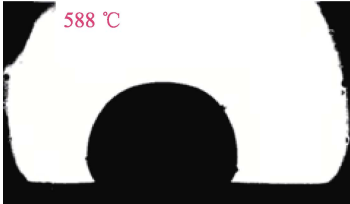
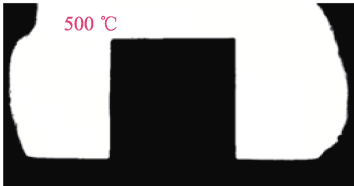
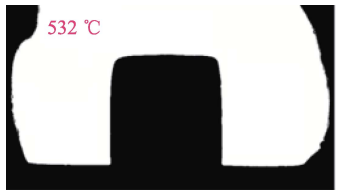
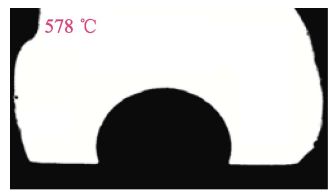
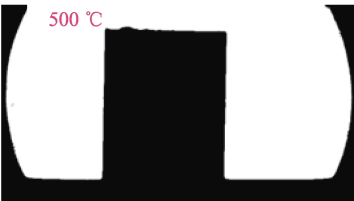
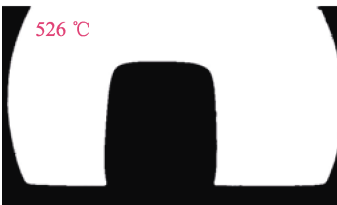
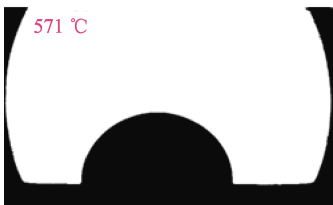
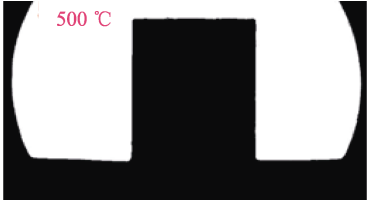
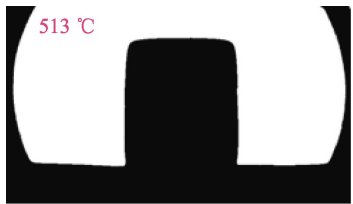
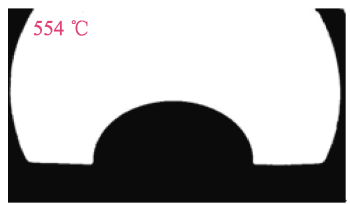
Al₂O₃/P₂O₅ 摩尔比对动力锂电池封接玻璃结构与性能的影响

王巍巍^{1,2}, 曹欣¹, 刘俊飞¹, 杨小菲³, 韩娜¹, 李幸聪¹, 石丽芬¹

(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司 先进玻璃材料全国重点实验室, 蚌埠 233000; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 3. 安徽凯盛基础材料科技有限公司, 蚌埠 233000)

表 S1 玻璃试样在不同温度下的烧结形貌

Table S1 Sintering morphologies of glasses at different temperatures

Sample	Initial temperature	Corner softening temperature	Hemispheric temperature
LBG-1			
LBG-2			
LBG-3			
LBG-4			
LBG-5			
LBG-6	