

Na₂O 对固体氧化物燃料电池用透辉石封接 微晶玻璃性能的影响

谭金奇¹, 信彩丽², 屠恒勇³, 韩壮壮¹, 刘冰¹, 袁坚^{1,2}

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 河北省沙河玻璃技术研究院, 沙河 054100;
3. 上海交通大学机械与动力学院燃料电池所, 上海 200240)

摘要: 本文设计和制备了以透辉石为主晶相的 R₂O-RO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系封接微晶玻璃, 用于固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的封接, 研究了 Na₂O 含量 (0% ~ 10%, 摩尔分数) 对封接玻璃热膨胀系数 (CTE)、析晶与烧结润湿特性的影响, 表征了封接件在高温长时间热处理后玻璃与 SUS403 不锈钢的封接界面。结果表明, Na₂O 可以显著改善玻璃的热性能, 所制备的玻璃样品在封接温度范围内经热处理后可获得主晶相为透辉石 (CaMgSi₂O₆) 的微晶玻璃。随着 Na₂O 含量增加, 主晶相透辉石的晶相含量不同, 微晶玻璃的热膨胀系数由未晶化前的 $8.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 提升至 $11.79 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 能够满足 SOFC 封装的热膨胀匹配。当 Na₂O 含量大于等于 8% (摩尔分数) 时, 玻璃中析出高膨胀钙镁黄长石 (Ca₂MgSi₂O₇) 晶相, 不利于封接。将 4% (摩尔分数) 玻璃试样与 SUS403 高温封接后于 850 °C 保温 100 h, 封接界面致密牢固无气孔, 界面处存在 Cr₂O₃ 层以及比封接玻璃本体更致密的透辉石薄层, 这些致密层的存在有利于限制封接玻璃中 Na⁺ 向界面扩散。

关键词: 氧化钠; 透辉石; 高温封接微晶玻璃; 固体氧化物燃料电池; 热膨胀系数; 封接界面

中图分类号: TQ171

文献标志码: A

文章编号: 1001-1625 (2023) 08-2922-06

Effect of Na₂O on Properties of Diopside-Based Sealing Glass-Ceramics for Solid Oxide Fuel Cell

TAN Jinqi¹, XIN Caili², TU Hengyong³, HAN Zhuangzhuang¹, LIU Bing¹, YUAN Jian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hebei Shahe Glass Technology Research Institute, Shahe 054100, China;
3. School of Mechanical Power and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In this paper, R₂O-RO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ based sealing glass-ceramics with diopside as main crystalline phase was designed and prepared for the sealing of solid oxide fuel cell (SOFC). The effect of Na₂O content (0% ~ 10%, mole fraction) on coefficient of thermal expansion (CTE), crystallization and sintering wetting property of sealing glass was analyzed, and the sealing interface between glass and SUS403 stainless steel after high temperature and long time heat treatment was characterized. The results show that Na₂O can significantly improve the thermal properties of glass, the prepared glass samples can be obtained as glass-ceramics with main crystalline phase of diopside (CaMgSi₂O₆) after heat treatment in sealing temperature range. With the increase of Na₂O content, the crystal phase content of main crystal phase diopside is different, and coefficient of thermal expansion of glass-ceramics increases from $8.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ before crystallization to $11.79 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which can meet the thermal expansion match of SOFC sealing. When the Na₂O content is greater than or equal to 8% (mole fraction), the crystalline phase of high expansion calcium akermanite (Ca₂MgSi₂O₇) is precipitated in glass, which is not conducive to sealing. After sealing 4% (mole fraction) glass sample with SUS403 at high temperature for 100 h at 850 °C, the sealing interface is dense and firm without air pores. There is a Cr₂O₃ layer at the interface and a thin layer of diopside which is denser than glass sealing body. The existence of these dense layers is

收稿日期: 2023-02-21; 修订日期: 2023-05-16

作者简介: 谭金奇 (1997—), 男, 硕士研究生。主要从事高温封接微晶玻璃的研究。E-mail: 2317672244@qq.com

通信作者: 袁坚, 博士, 教授。E-mail: janyuan@whut.edu.cn

beneficial to limit the diffusion of Na⁺ from sealing glass to interface.

Key words: sodium oxide; diopside; high temperature sealing glass-ceramics; solid oxide fuel cell; coefficient of thermal expansion; sealing interface

0 引言

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是以氢气(H₂)或碳氢化合物等为燃料,通过氧化还原反应将化学能转变为电能的装置,具有能量转换效率高、燃料种类多、可提供高质余热等特点,是目前各国竞相研究开发的重点,也是我国未来能源政策的战略性选择之一^[1-3]。

SOFC 通常在高温(750~1 000 °C)下工作,封装材料作为 SOFC 的重要组成部分,其主要作用是将阴极、电解质、阳极组成的单电池与金属连接件结合构成电堆,同时防止电池中燃料气体和氧化气体的混合及泄漏,因此,SOFC 的封接稳定性是电池器件长效运行的关键因素之一。SOFC 自身较高的工作温度以及复杂的化学反应工况对封装材料提出了很高的要求^[4-6]。玻璃作为无机封装材料,具有热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)可调、化学稳定性好等优点,常被应用于传感器、电气绝缘子、电路板等场景下元器件的封装^[7],但是,大多数封接玻璃如铋酸盐玻璃、钒酸盐玻璃、铅硅酸盐玻璃等,封接温度在 400~700 °C,热膨胀系数通常低于 $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。SOFC 中常用的典型的电解质材料为氧化钇稳定的氧化锆(YSZ),阳极为镍(Ni)与 YSZ 形成的多孔复合材料,阴极为掺杂锶的锰酸镧(LSM)与 YSZ 形成的多孔复合材料,电解质 YSZ 的 CTE 约为 $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,SOFC 中用作连接件的 SUS403 或 404 不锈钢的 CTE 为 $(11 \sim 12) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,因此,大多数的商用封接玻璃很难满足 SOFC 的特殊使用要求。通过在玻璃中析出晶体获得微晶玻璃,可赋予玻璃较高的热膨胀系数及较高的软化温度,因此设计和制备高温封接用微晶玻璃是解决上述问题的有效途径之一^[8-9]。目前研究较多的含 BaO 铝硅酸盐玻璃体系,通过在玻璃中可控析出 BaSiO₃,CTE 可以达到 $(10.5 \sim 12.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,但是,有研究^[10-11]表明富钡铝硅酸盐玻璃在长时间保温下析出钡长石 BaAl₂Si₂O₈,并发生由六方相至低膨胀的单斜相(CTE 约为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的晶型转变,导致封接失效,也有研究^[12]报道 BaO 可能在封接界面与金属连接件中的铬(Cr)反应生成 BaCrO₄(CTE 约为 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),BaCrO₄ 与玻璃和金属连接件的热膨胀系数不匹配,产生较大的热应力导致界面开裂,最终引起封接失效。

在硅酸盐玻璃组成体系中,透辉石(CaMgSi₂O₆)的 CTE 约为 $11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,具有高的热稳定性,相应的微晶玻璃被认为是有可能适用于 SOFC 的封接材料^[13]。玻璃组成中引入氧化钠作为玻璃网络外体,可以调整玻璃黏度,改善封接界面润湿,同时对于调整玻璃的热膨胀系数也具有重要的作用。然而,关于碱金属氧化物(Na₂O、K₂O 等)在 SOFC 工作条件下对电池整体性能的影响一直存在争议,有学者认为封接玻璃中的碱金属离子易发生迁移,使 Crofer22APU 表面氧化铝涂层溶解,并进一步与 Crofer22APU 中的 Cr 发生反应,在玻璃-金属界面形成铬酸盐,导致玻璃与金属脱粘^[14],但相应的试验数据并不够充分。本文制备了以透辉石为主晶相的封接微晶玻璃,研究了 Na₂O 对玻璃的析晶及封接特性的影响,并对玻璃与 SUS403 不锈钢的封接界面进行了表征。

1 实验

1.1 原材料

选择 MgO(CaO)-Al₂O₃-SiO₂ 相图中与透辉石主晶相对应的组成区域,K₂O、ZnO 和少量 B₂O₃ 作为助熔剂,SrO 与 CaO、MgO 作为碱土金属氧化物引入体系。所设计的玻璃的摩尔组成为:10%~15% CaO、10%~15% MgO、40%~55% SiO₂、1%~3% Al₂O₃、1%~3% K₂O、3%~8% ZnO、1%~4% B₂O₃ 和 1%~3% SrO。试验所用原料均为化学纯试剂(购自国药集团),将原始玻璃组成记为 N0,分别以 2%、4%、6%、8%、10%(摩尔分数)的 Na₂O 置换相应的 SiO₂,得到的玻璃组成相应记为 N1~N5。

1.2 玻璃样品制备

称取与设计组成相应的原料混合均匀后置于刚玉坩埚中,在高温电炉中以 3 °C/min 的升温速率升温至 1 490 °C 保温 2 h,将熔制好的玻璃熔体水淬后烘干,用玛瑙研钵研磨并筛分粒径小于等于 48 μm 的玻璃粉

末样品;将玻璃粉与质量分数为4.5%的聚乙烯醇溶液按质量比20:1在玛瑙研钵中混合均匀,分别在金相试样镶嵌机上压制制备尺寸为 $\phi 10$ mm的棒状试样和 $\phi 22$ mm的圆片试样,将 $\phi 10$ mm棒状试样于880 °C封接热处理1 h,将 $\phi 22$ mm的圆片试样置于马弗炉中以5 °C/min的升温速率分别升温至700、750、800、850、900 °C后取出,待试样冷却后测量试样直径变化并计算烧结收缩率,用于表征玻璃的封接润湿特性;以SUS403不锈钢作为SOFC连接件材料,将尺寸为10 mm \times 10 mm的不锈钢试样事先在酒精中超声清洗1 h,将基础玻璃粉末与异丙醇以质量比5:2的比例混合制备玻璃浆料,用抹刀将玻璃浆料均匀涂覆于不锈钢试样表面,浆料层的厚度约为1 mm,涂覆后的不锈钢试样置于高温炉中以5 °C/min的升温速率升至880 °C保温1 h完成封接,然后降至850 °C保温100 h后冷却至室温。

1.3 测试与表征

使用德国Netzsch DSC404 F3型热分析仪对基础玻璃进行差热分析,以获得玻璃的特征温度并以此确定玻璃的封接温度,升温速率为10 °C/min,测试温度范围为28~1 200 °C;使用上海麟文仪器有限公司的2012STD型卧式热膨胀仪测量微晶玻璃热膨胀系数,升温速率为5 °C/min;采用Rigaku Ultima IV型X射线仪对研磨后的微晶玻璃样品进行XRD分析,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描范围为10°~70°,扫描速度为1 (°)/min;使用扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌,并用X射线能谱(EDS)分析测试断面的元素分布。

2 结果与讨论

2.1 玻璃的特征温度

图1为玻璃样品的DSC曲线,图中 T_g 为玻璃转变温度, T_p 为析晶峰温度, T_x 为析晶初始温度,封接试验中通常将 T_g 以上50~70 °C作为封接玻璃的封接初始温度^[15],将析晶峰温度 T_p 作为封接玻璃的析晶热处理温度, T_x 和 T_g 的差值 $\Delta T(\Delta T = T_x - T_g)$ 可以衡量玻璃的封接烧结和润湿特性^[16]。在高于封接初始温度后,玻璃因软化而发生黏性烧结、气泡排除以及收缩致密,随着处理温度继续升高,玻璃黏度降低,玻璃与被封接表面发生润湿铺展,但另一方面,玻璃的析晶会导致黏度增大,一定程度上抑制玻璃的黏性流动。 ΔT 越小,意味着烧结润湿和析晶过程有较大重叠,封接过程中烧结和润湿不足,造成封接失败。由图1可见,随着 Na_2O 含量的增加,样品的玻璃转变温度 T_g 均显著降低,由N0的680.0 °C降至N5的603.0 °C,同时玻璃的析晶初始温度 T_x 和析晶峰温度 T_p 也呈降低趋势,析晶初始温度 T_x 由N0的863.8 °C逐渐降低至N5的836.1 °C,析晶峰温度 T_p 由N0的895.9 °C降低至N5的863.1 °C,因此,试验中将880.0 °C设定为封接保温温度。图1中N0~N5相应的 T_x 和 T_g 的差值 ΔT 逐渐增大,分别为177.0、180.1、195.1、226.8、221.7、233.1 °C,即玻璃可进行烧结及黏性流动润湿的温度范围逐渐增大,更有利于玻璃的封接。

进一步基于DSC曲线,根据Ozawa公式和Matusita-Sakka方程^[17-18]计算得到玻璃的动力学参数(n, m)和结晶活化能 E ,如表1所示,其中, n 是Avrami参数, m 是晶相生长的维度。5组样品的结晶活化能在223.2~318.7 kJ \cdot mol⁻¹,可以看出,加入 Na_2O 后玻璃的析晶活化能在不同程度上发生降低,表明 Na_2O 的加入能够促进玻璃析晶,表现为在DSC曲线中除 T_p 处的析晶放热峰外,N3~N5在750~780 °C出现逐渐明显的弱放热峰。

图2(a)为 $\phi 22$ mm玻璃试样进行纽扣试验后的形貌,图2(b)为相应的烧结收缩率曲线。以 $\Delta\phi_T/\phi_0$ 作为达到该温度的烧结收缩率, ϕ_0 为试样初始直径, $\Delta\phi_T$ 为温度 T 时试样的直径变化量,6组样品的烧结收缩率均在800 °C左右达到最大值,即玻璃在800 °C时已完成烧结致密化过程。N0的最大烧结收缩率为7.7%,而N1~N5的最大烧结收缩率分别为18.2%、19.5%、21.4%、20.0%、20.5%,说明随 Na_2O 含量增

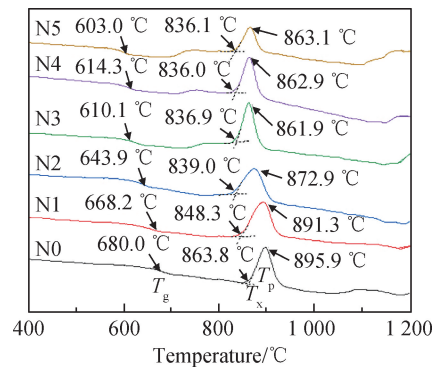


图1 玻璃试样的DSC加热曲线

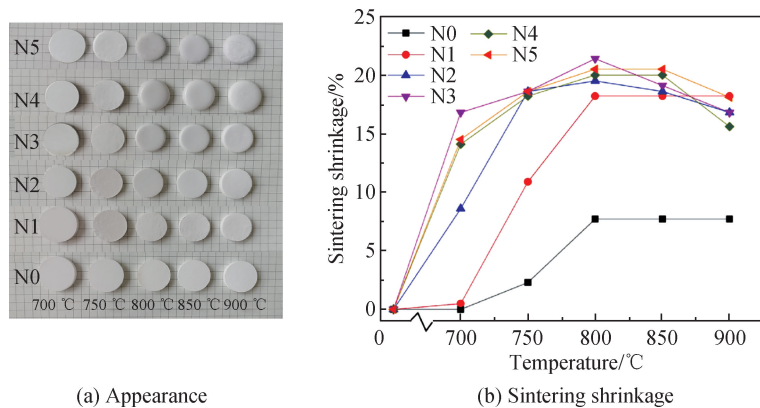
Fig. 1 DSC heating curves of glass sample

加,玻璃的烧结致密化程度提高,这与 DSC 的分析结果一致。封接玻璃纽扣试样的烧结收缩来自玻璃粉颗粒之间的黏性烧结,从 DSC 测试结果中可以看出,N0 ~ N5 的 ΔT 逐渐增大,即玻璃烧结及黏性流动润湿的温度范围逐渐增大。随着 Na₂O 含量增加,玻璃中液相含量增加,过量液相会阻碍玻璃中气泡排除,导致玻璃的烧结收缩率降低。另外,N3 ~ N5 在 750 ~ 780 °C 出现逐渐明显的弱放热峰,表明 N3 ~ N5 样品的析晶倾向增大,即析晶引起的黏度增大会抑制烧结收缩,因此,N4、N5 的烧结收缩率降低。N2 ~ N5 试样在 800 °C 以后烧结收缩率下降表明试样的流动性增大,具有更好的润湿特性。

表 1 玻璃粉末的动力学参数和结晶活化能

Table 1 Kinetic parameters and crystallization activation energy of glass powders

Sample	N0	N1	N2	N3	N4	N5
<i>n</i>	3.2	3.2	3.2	3.7	3.8	3.9
<i>m</i>	2.2	2.2	2.2	2.7	2.8	2.9
<i>E</i> /(kJ · mol ⁻¹)	318.7	308.2	281.9	240.6	250.9	223.2



(a) Appearance

(b) Sintering shrinkage

图 2 玻璃试样在不同温度下烧结后的外观形貌和烧结收缩率

Fig. 2 Appearance and sintering shrinkage of glass samples after sintering at different temperatures

2.2 微晶玻璃物相分析及晶相稳定性

图 3 为玻璃样品经 880 °C 保温 1 h 后的 XRD 谱。N0 ~ N4 的主晶相均为透辉石 (CaMgSi₂O₆, PDF#86-0932), N4 中开始出现少量钙镁黄长石 (Ca₂MgSi₂O₇, PDF#76-0841); N5 样品中透辉石的衍射强度明显降低,同时钙镁黄长石的衍射强度显著增加并成为主晶相。钙镁黄长石的热膨胀系数为 $32.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19], 远高于透辉石的热膨胀系数 ($11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 有可能造成封接玻璃的热膨胀系数过大。

设定 850 °C 为 SOFC 工作温度,考察玻璃试样在 SOFC 常规工作温度下长时间保温的析晶稳定性。图 4 为 880 °C 热处理 1 h 再 850 °C 保温 100 h 后微晶玻璃的 XRD 谱。对比图 3 可见,6 组玻璃样品中均没有产生新的析晶峰,且 6 组样品析晶峰的峰值也无显著变化,表明该玻璃晶相组成具有良好的稳定性。

2.3 热膨胀分析

微晶玻璃的热膨胀系数取决于玻璃中析出的主晶相以及残余玻璃相的特性,一方面,试样中析出的透辉石晶相可使微晶玻璃获得较高的热膨胀系数;另一方面,Na₂O 作为网络外体氧化物,其断网作用使玻璃网络结构疏松,导致微晶玻璃中残余玻璃相的 CTE 也增加。图 5 为不同 Na₂O 含量的封接玻璃的热膨胀曲线。

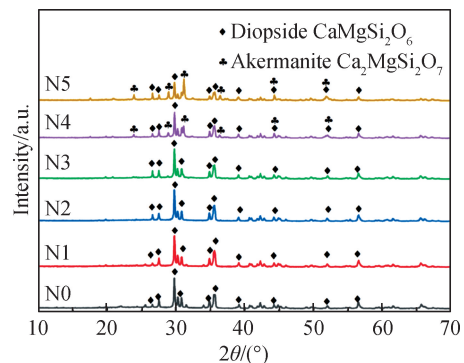


图 3 880 °C 保温 1 h 后微晶玻璃的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of glass-ceramics after holding at 880 °C for 1 h

从图5可观察到N0~N5样品的CTE随Na₂O含量的增加呈明显上升趋势,由N0的8.22×10⁻⁶ K⁻¹增加到N5的11.79×10⁻⁶ K⁻¹。Na₂O在玻璃结构中的断网作用通常会降低玻璃的软化温度,N0的膨胀软化温度约为700℃,而N1~N5在500~900℃没有出现明显的膨胀软化点,其膨胀软化温度远远高于N0。N1~N5的软化温度及变化趋势与N0不同是因为试样中存在析晶行为,可以认为,就软化温度而言,在该封接玻璃组成体系中,Na₂O对析晶的促进作用大于其作为网络外体的断网作用,这有利于封接件在SOFC工作温度下的安全运行。

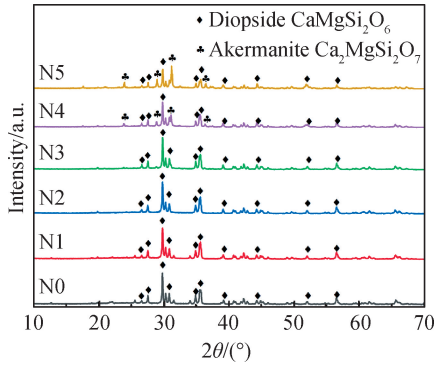


图4 850℃保温100h后微晶玻璃的XRD谱
Fig.4 XRD patterns of glass-ceramics after holding at 850℃ for 100 h

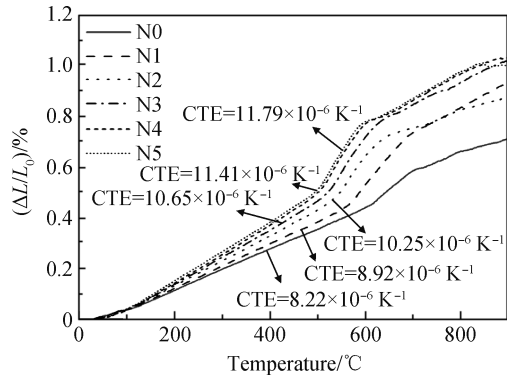


图5 不同Na₂O含量的封接玻璃的热膨胀曲线
Fig.5 Thermal expansion curves of sealing glass with different Na₂O content

2.4 封接界面表征

图6(a)为N2/SUS403在空气中850℃热处理100h后封接界面的SEM照片,图6(b)为N2/SUS403不锈钢结合界面EDS线扫描图。图6(a)中不锈钢和封接微晶玻璃之间无裂纹、分离或剥落现象,保持了良好的界面结合。封接玻璃层内无明显气泡,可清晰观察到短柱状透辉石析晶,同时,在界面的SUS403一侧可观察到一个厚度约为3 μm的灰白色区域,EDS线扫描结果显示此灰白色区域的Cr和O含量高于SUS403本体。Abe等^[20]的研究表明,当O₂含量较高时,O₂会同时与金属中的Cr与Fe反应形成氧化物,而当O₂含量较低时,O₂更倾向于与Cr发生反应形成Cr₂O₃。Smeacetto等^[21]也发现SACN(SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O)玻璃与Crofer22APU在空气中800℃老化400h后,Crofer22APU中的Cr从界面处向SACN玻璃扩散30 μm。由此可见,封接界面处氧含量较低,金属中的Cr发生扩散并在玻璃与金属封接界面处与O₂发生氧化反应,从而导致界面处形成Cr₂O₃层。在界面处的微晶玻璃一侧,还可以观察到一个厚度约3 μm的浅色薄层,这可能与透辉石在界面处的异相核化有关^[22]。界面处较为致密的透辉石层以及Cr₂O₃层有利于限制封接玻璃中Na⁺向界面的扩散,因此图6中没有观察到Na⁺在界面的扩散。

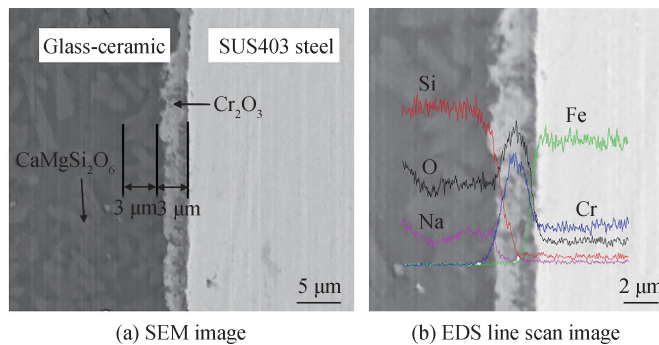


图6 N2/SUS403不锈钢结合界面的SEM照片和EDS线扫描图
Fig.6 SEM image and EDS line scan image of N2/SUS403 stainless steel bonding interface

3 结 论

1) Na₂O的加入能将玻璃的热膨胀系数提升至 $11.79 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,可满足固体氧化物燃料电池的封接匹配,同时,其高于850 °C的软化温度可满足SOFC较高的工作温度。

2)随着Na₂O含量的增加,玻璃的烧结收缩致密化程度提高,润湿性能得到改善。

3)850 °C保温100 h后没有发现新的晶相形成,说明试样具有良好的热稳定性。Na₂O能促进析晶,但当Na₂O含量大于8% (摩尔分数)时,体系中出现具有高热膨胀系数的钙镁黄长石,不利于SOFC的封接匹配。

4)试样与SUS403的封接界面致密牢固,界面处形成的Cr₂O₃层和透辉石致密层有利于限制封接玻璃中的Na⁺向界面扩散。

参 考 文 献

- [1] SINGHAL S C, KENDALL K. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and application [M]. New York: Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [2] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review [J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 141-337.
- [3] FERGUS J W. Sealants for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1/2): 46-57.
- [4] MAHAPATRA M K, LU K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells: a review [J]. Materials Science and Engineering Reports, 2010, 67(5/6): 65-85.
- [5] MAHAPATRA M K, LU K. Seal glass for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(21): 7129-7139.
- [6] TULYAGANOV D U, REDDY A A, KHARTON V V, et al. Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications: a brief review [J]. Journal of Power Sources, 2013, 242: 486-502.
- [7] RECEVEUR R A M, LINDEMANS F W, DE ROOIJ N F. Microsystem technologies for implantable applications [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17(5): R50-R80.
- [8] RITUCCI I, AGERSTED K, ZIELKE P, et al. A Ba-free sealing glass with a high coefficient of thermal expansion and excellent interface stability optimized for SOFC/SOEC stack applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 15(4): 1011-1022.
- [9] SINGH K, WALIA T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(15): 20559-20582.
- [10] MEINHARDT K D, KIM D S, CHOU Y S, et al. Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant [J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(1): 188-196.
- [11] YANG Z. Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys [J]. Solid State Ionics, 2003, 160(3/4): 213-225.
- [12] YANG Z, XIA G, KERRY D, et al. Chemical stability of glass seal interfaces in intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, 13(3): 327-334.
- [13] SMEACETTO F, DE MIRANDA A, CHRYSANTHOU A, et al. Novel glass-ceramic composition as sealant for SOFCs [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 3835-3842.
- [14] CHOU Y S, STEVENSON J W, CHOI J P. Alkali effect on the electrical stability of a solid oxide fuel cell sealing glass [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(3): B348.
- [15] SMEACETTO F, CHRYSANTHOU A, SABATO A G, et al. Glass-to-metal seals for solid oxide cells at the Politecnico di Torino: an overview [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(2): 1017-1028.
- [16] CHUNG J, INOUE H, YOSHIMOTO K, et al. Optical properties of novel oxyfluoride glasses on the systems of LaF₃-LaO_{3/2}-NbO_{5/2} and LaF₃-LaO_{3/2}-NbO_{5/2}-AlO_{3/2} [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(8): 3963-3972.
- [17] YILMAZ S, ATES A, ERCENK E. Crystallization kinetics of basalt-based glass-ceramics for solid oxide fuel cell application [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 134(1): 291-295.
- [18] SINOUE H, BIH L, MANOUN B, et al. Thermal analysis and crystallization of the glasses inside the BaO-SrO-TiO₂-NaPO₃ system [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(2): 883-890.
- [19] MERLINI M, GEMMI M, ARTIOLI G. Thermal expansion and phase transitions in åkermanite and gehlenite [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32(3): 189-196.
- [20] ABE F, KUTSUMI H, HARUYAMA H, et al. Improvement of oxidation resistance of 9 mass% chromium steel for advanced-ultra supercritical power plant boilers by pre-oxidation treatment [J]. Corrosion Science, 2017, 114: 1-9.
- [21] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M, et al. Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(1): 61-68.
- [22] SABATO A G, CEMPURA G, MONTINARO D, et al. Glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application: characterization and performance in dual atmosphere [J]. Journal of Power Sources, 2016, 328: 262-270.