

Стеклогерметики BaO-SiO<sub>2</sub>-CaO/MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для ТОТЭ и ТОЭЛЭ  
электролит-поддерживающей конструкции

**А.О.Жигачев<sup>1</sup>, А.Р.Искандерова<sup>2</sup>, Д.В.Жигачева<sup>1</sup>, Е.А.Агаркова<sup>1</sup>, С.И.Бредихин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

<sup>2</sup>Государственный университет просвещения, 141014, Мытищи, Московская обл., ул.  
Веры Волошиной, д. 24

Glass sealants BaO-SiO<sub>2</sub>-CaO/MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for electrolyte-supported  
SOFCs and SOECs

**A.O.Zhigachev<sup>1</sup>, A.R.Iskanderova<sup>2</sup>, D.V.Zhigacheva<sup>1</sup>, E.A.Agarkova<sup>1</sup>, S.I.Bredikhin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician  
Ossipyan, 2

<sup>2</sup>State University of Education, 142432, Mytishchi, Moscow region, Vera Voloshina str., 24

*e-mail: zhigachev@issp.ac.ru*

Топливные элементы – перспективные электрохимические устройства для преобразования химической энергии водородного или углеводородного топлива в электрическую, минуя стадию сжигания. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) первого поколения (электролит-поддерживающей конструкции) – разновидность топливных элементов, окисляющих углеводородное топливо или водород при высокой температуре, как правило, при 800-1000 °С. На этой электрохимической технологии основаны и твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ), которые работают в «обратном» направлении: потребляют внешний электрический ток для электролиза, чаще всего, воды для получения и запасаания водорода.

Для эффективной и безопасной работы ТОТЭ и ТОЭЛЭ необходимо обеспечить механическое соединение отдельных элементов между собой, надёжную герметизацию газовых потоков и газоплотное отделение внутреннего пространства батареи от внешней среды. Из-за высокой рабочей температуры в качестве герметиков нельзя использовать клеи на органической основе, вместо этого применяются неорганические системы. В ТОТЭ и ТОЭЛЭ применяют различные по составу и свойствам герметики. В качестве наиболее популярных можно отметить составы на основе алюмосиликатов бария, некоторые боросиликатные композиции, составы на основе натрий-кальциевого стекла [1].

В настоящей работе мы исследовали один из вариантов герметика, в основе которого лежит алюмосиликат бария. Мы изучали систему состава 0,33 BaO – 0,33 SiO<sub>2</sub> – 0,20 (CaO+MgO) – 0,09 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Здесь и далее указаны молярные доли оксидов в веществе. SiO<sub>2</sub> выступает в качестве основного стеклообразующего компонента, BaO – снижает температуру размягчения и повышает коэффициент теплового расширения (КТР) стекла, CaO и MgO нужны для регулировки КТР, температуры размягчения и адгезии к стали. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> улучшает текучесть стекла и замедляет кристаллизацию, похожую роль играет и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2,3]. Конкретно мы исследовали влияние соотношения CaO и MgO на температуру размягчения стекла, на его КТР и на адгезию к стали Crofer, используемой в ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Мы исследовали составы, содержащие 0,20 CaO, 0,10 CaO + 0,10 MgO и 0,20 MgO, дальше по тексту они обозначены, соответственно: «состав С», «состав СМ», состав «М».

Плавка стекла производилась при 1500 °С в течение 5 часов. Выдержка была нужна для полного проплавания исходной смеси и для выравнивания концентрации элементов

в объёме. Стекло закачивали в дистиллированную воду при комнатной температуре. Температуру размягчения и плавления стекла мы оценивали на высокотемпературном микроскопе, режим исследования повторял режим заклейки, используемый в батареях ТОТЭ и ТОЭЛЭ: нагрев до 500 °С со скоростью 1,5 °С/мин, выдержка 1,5 часа, нагрев до 950 °С со скоростью 1 °С/мин, выдержка 3 часа, охлаждение со скоростью 1,5 °С. Фазовый состав до и после имитации заклейки оценивали на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500. Определение КТР проводили на dilatометре Linseis L75/N1, эксперименты проводили на прямоугольных параллелепипедах, вырезанных из стекла после термообработки, повторяющей условия заклейки. Для оценки адгезии к поверхности стали Crofer 22 APU (распространённый материал металлических биполярных пластин в ТОТЭ и ТОЭЛЭ) мы готовили склейки сталь-стекло-электролит ( $\text{ZrO}_2$ ), готовили их шлифы в поперечном сечении и получали изображения структуры при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 50VP (CarlZeiss).

Наши исследования показали, что замена CaO на MgO вызывает заметное повышение температуры размягчения. Так, для образца «С» температура размягчения составляет 790 °С, для «СМ» – 980 °С, а для «М» – 1020 °С. Учитывая, что заклейка при температуре более 1000 °С нежелательная из-за изменения структуры стали Crofer 22 APU и соответствующего роста электрического сопротивления батареи, более подходящим является состав «С». Использование богатых магнием составов «СМ» и «М» возможно при введении большего количества оксидов, облегчающих плавление, например, оксида бора. Однако их введение может вызвать дрейф других характеристик, например, КТР или качества адгезии.

Рентгенофазовый анализ показал, что вещество после закалки находится в аморфном состоянии – получается именно стекло. После термообработки в режиме заклейки герметик полностью кристаллизуется, образуя, так называемую, жёсткую заклейку. Такая заклейка более уязвима к механическим напряжениям, но при этом минимизируется риск выдавливания герметика при работе батареи или дрейфа КТР из-за постепенной кристаллизации герметика. В составе «С» основные обнаруженные фазы – смешанный силикаты бария-кальция, в составе «СМ» –  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgSiO}_3$ , смешанный силикат бария-кальция, в составе «М» –  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgSiO}_3$ .

КТР исследованных составов был близок, средний КТР в интервале 200-750 °С для состава «С» составил  $11,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$  1/К, для состава «СМ» –  $11,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$  1/К, а для состава «М» –  $11,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$  1/К. Наблюдается некоторое снижение КТР по мере роста доли MgO, но значения для всех составов находятся в зоне термомеханической совместимости с другими компонентами батареи.

СЭМ изображения демонстрируют постепенное появление реакционного слоя на границе металл-стекло при увеличении доли магния. Реакционный слой способствует адгезии стекла к металлу и делает склейку более устойчивой к термоциклированию или внешним механическим напряжениям. С этой точки зрения составы с большим количеством MgO представляются более перспективными для герметизации ТОТЭ и ТОЭЛЭ.

Полученные нами результаты показывают, что исследованные составы можно использовать для герметизации батарей ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Несмотря на полную кристаллизацию после заклейки, эти составы имеют подходящий КТР, который делает их термомеханически совместимыми со сталью Crofer 22 APU и электролитом на основе диоксида циркония. С точки зрения адгезии к поверхности стали более перспективным представляется состав «М» из-за образования реакционного слоя на поверхности стали. Однако состав «М» имеет недостаток – слишком высокая температура размягчения, не позволяющая использовать его напрямую для заклейки. Температуру размягчения можно понизить, увеличив долю  $\text{B}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-3060.2022.1.2

#### **Литература**

- [1] R. Singh, “Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC)”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol.4, N2, pp.134-144 (2007).
- [2] N. Laorodphan, P. Namwong, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannagon, T. Chairuangstri, “A low silica, barium borate glass–ceramic for use as seals in planar SOFCs”, *J. Non-Cryst. Sol.*, vol.355, N1, pp. 38-44 (2009).
- [3] K. Singh, T. Walia, “Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, N15, pp. 20559-20582 (2021).