

Научная статья

Original article

УДК 621.352.6



**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СаО/МgО НА СВОЙСТВА
БАРИЙБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ
ДЛЯ ТОТЭ**

**THE EFFECT OF CaO/MgO CONTENT ON PROPERTIES OF BARIUM
BOROSILICATE GLASS-CERAMIC SEALANTS FOR SOFCS**

Жигачев Андрей Олегович, канд. физ.-мат. наук, Институт физики твердого тела РАН, Россия, г. Черноголовка, zhigachev@issp.ac.ru

Агаркова Екатерина Алексеевна, канд. физ.-мат. наук, Институт физики твердого тела РАН, Россия, г. Черноголовка, stepanova.ea@issp.ac.ru

Бредихин Сергей Иванович, докт. физ.-мат. наук, Институт физики твердого тела РАН, Россия, г. Черноголовка, bredikhin@issp.ac.ru

Andrey O. Zhigachev, candidate of physical-mathematical sciences, ISSP RAS, Russia, Chernogolovka, zhigachev@issp.ac.ru

Ekaterina A. Agarkova, candidate of physical-mathematical sciences, ISSP RAS, Russia, Chernogolovka, stepanova.ea@issp.ac.ru

Sergey I. Bredikhin, doctor of physical-mathematical sciences, ISSP RAS, Russia, Chernogolovka, bredikhin@issp.ac.ru

Аннотация. Для обеспечения надёжной и безопасной работы твердооксидных топливных элементов важным является газоплотное соединение между собой

разнородных компонентов топливного элемента. Для этих целей используются герметики на основе стекла. В настоящей работе мы исследовали герметик системы $\text{SiO}_2\text{-BaO-CaO/MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с меняющимся соотношением CaO/MgO , оценивали его применимость в качестве высокотемпературного герметика для топливных элементов. По результатам настоящего исследования, наиболее перспективным является герметик, не содержащий MgO , характеризующийся наилучшей комбинацией высокотемпературного поведения и структурой интерфейса герметик-сталь.

Annotation. Airtight joining of the components of solid oxide fuel cells is crucial for safe and reliable operating of the fuel cell batteries. Glass-based sealant systems are used for the purpose. The present study covers the behavior of $\text{SiO}_2\text{-BaO-CaO/MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sealant with varying CaO/MgO ratio. The sealant was studied in terms of its applicability at high-temperature solid oxide fuel cells. According to the present study the MgO -free sealant was found to be the most promising for the application due to its combination of high-temperature behavior and structure of steel-sealant interface.

Ключевые слова: ТОТЭ, стеклокерамика, фазовый состав, температура размягчения.

Keywords: SOFC, glass-ceramics, phase composition, softening point

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой перспективные электрохимические устройства, которые позволяют генерировать электрическую энергию из химической энергии топлива. В качестве топлива в ТОТЭ можно использовать водород или продукты паровой конверсии углеводородов. Переход энергии из химической в электрическую происходит без горения топлива и без стадии механической энергии. Благодаря прямому превращению удастся достигнуть высокого КПД, что делает ТОТЭ привлекательными для стационарной энергогенерации.

Ключевой компонент ТОТЭ – высокотемпературный герметизирующий материал на основе стекла или стеклокерамики. Этот материал обеспечивает взаимную герметизацию воздушного и топливного газовых потоков, кроме того он служит для механического соединения элементов в батарее [1,2]. К герметикам

предъявляется ряд требований: во-первых, они должны быть термомеханически совместимы с другими компонентами ТОТЭ, что обусловлено высокой рабочей температурой ТОТЭ, обычно, 800-1000 °С. Во-вторых, потенциальный герметик должен иметь подходящие температуры размягчения и стеклования, чтобы обеспечить подвижность стекла при заклейте и способность к вязкой деформации при рабочей температуре батареи ТОТЭ. Кроме того, предъявляются требования к химической стойкости герметиков: их фазовый и химический состав должен быть стабильным в рабочих условиях ТОТЭ на протяжении нескольких сотен часов работы, они не должны содержать летучих элементов, способных вступать в реакцию с электродами ТОТЭ.

В настоящей исследовании мы рассматриваем стекло системы $\text{SiO}_2\text{-BaO-CaO/MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это стекло рассматривается как перспективный герметик для ТОТЭ, однако существующие работы демонстрируют различные результаты и даже неодинаковое влияние компонентов на свойства герметика и разные рекомендованные составы [3–5].

В нашем исследовании мы ставили целью исследовать стёкла $\text{SiO}_2\text{-BaO-CaO/MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разными содержанием CaO и MgO и фиксированным содержанием остальных компонентов. Такой подход позволяет вычленить влияние компонентов на свойства герметика и разработать рекомендации по оптимизации состава и свойств.

В таблице 1 приведены составы, исследованных нами герметиков, а также показаны их условные обозначения.

Таблица 1.

Химический состав исследованных композиций герметика

Композиция	Содержание компонента, мол.					
	SiO_2	BaO	CaO	MgO	B_2O_3	Al_2O_3
С	0,33	0,33	0,20	0	0,09	0,05
СМ	0,33	0,33	0,10	0,10	0,09	0,05

М	0,33	0,33	0	0,20	0,09	0,05
---	------	------	---	------	------	------

Для приготовления этих составов герметиком перемешивали исходные вещества: BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{V}(\text{OH})_3$ – в рассчитанных соотношениях. Все реагенты имели чистоту не ниже 99 масс. % и были поставлены компанией ХимКрафт (Россия). Мы смешивали компоненты и плавил их в платиновом тигле при 1500 °С до получения однородной стекольной массы, а затем закаливали их в дистиллированную воду. Полученное вещество мы измельчали до порошка с $d_{50} = 5\text{-}10$ мкм и изучали его фазовый состав при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Мы также определяли фазовый состав герметика после термообработки, имитирующей склейку батареи ТОТЭ при 980 °С. Температура заклейки выбрана из соображений, продиктованных ограничениями электродных материалов ТОТЭ: большая температура может вызвать их деградацию (спекание), а меньшая будет слишком близка к рабочей температуре ТОТЭ (850 °С), а, следовательно, герметик будет либо слишком жидким при рабочей температуре, либо слишком вязким при температуре заклейки.

Результаты РФА, полученные на герметике после закалки, видно, что полученный герметик после закалки находится в аморфном состоянии, то есть не содержит кристаллических включений. Соответственно, любые кристаллические фазы, появляющиеся после термообработки, высаживаются из относительно однородного в химическом и фазовом плане материала.

На рисунке 1 показаны дилатометрические кривые стеклогерметика после термообработки при 950 °С, имитирующей заклежку батареи этим герметиком. Соответственно, дилатометрические кривые получены на частично кристаллизовавшихся стёклах. Из кривых видно, что все герметики имеют схожие КТР, расчёт показывает, что они лежат в интервале $11,2\text{-}11,6 \cdot 10^{-6}$ 1/К, что делает их термомеханически совместимыми с остальными элементами ТОТЭ. Различное поведение герметиков при нагреве указывает на разницу в концентрации аморфной

фазы, то есть на разную степень кристаллизации: наибольшая степень наблюдается в образце «С», а наименьшая в «СМ».

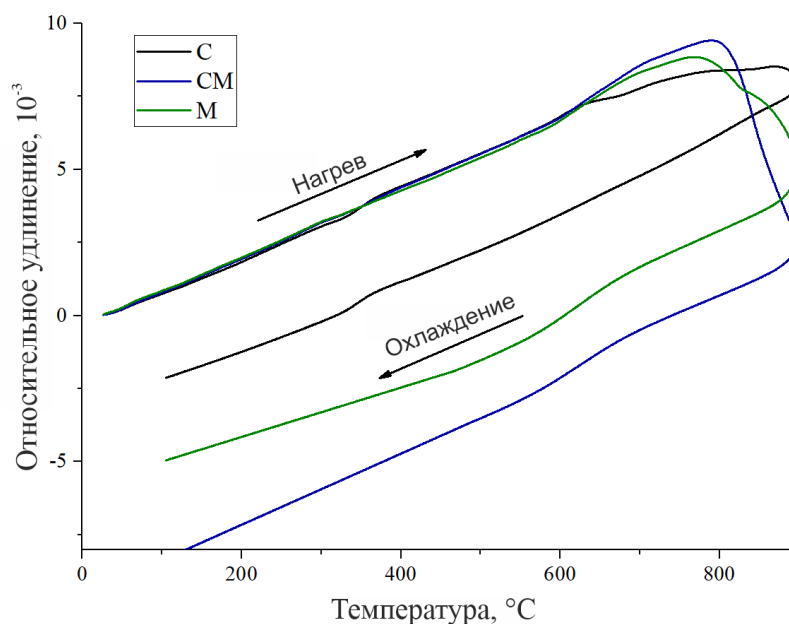


Рисунок 1. Дилатометрические кривые исследованных составов

Большой интерес представляет разница в температурах размягчения и образования сферы исследованных герметиков до кристаллизации. Эти данные позволяют оценить, какой из герметиков лучше подходит для заклеивания ТОТЭ с типичной рабочей температурой около 850 °С, чему соответствует заклейка этих ТОТЭ при 950 °С. В таблице 2 приведены значения характерных температур поведения стекла, рассчитанные по результатам высокотемпературной микроскопии.

Таблица 2.

Характерные температуры исследованных герметиков

Герметик	Температура спекания, °С	Температура размягчения, °С	Температура образования сферы, °С	Температура образования полусферы, °С
С	710	800	820	980
СМ	710	950	---	990

М	710	980	>1050	>1050
---	-----	-----	-------	-------

Было обнаружена сильная зависимость температуры размягчения и температуры образования сферы от соотношения CaO/MgO: большая концентрация первого приводила к снижению температур. Из таблицы 2 следует, что наиболее привлекателен с точки зрения заклейки ТОТЭ при примерно 950 °С состав «С», который уже при 800 °С размягчается, а при 820 °С образует сферу (собирается в каплю). Считается наиболее удачным, когда герметик имеет температуру размягчения немного ниже рабочей температуры ТОТЭ, а температуру образования полусферы несколько ниже температуры заклейки.

Все исследованные герметики имеют подходящие для ТОТЭ ТКЛР, обеспечивающие термомеханическую их совместимость с другими элементами ТОТЭ. Однако наблюдаются значительные различия в их высокотемпературном поведении, большее содержание оксида кальция способствует снижению температуры размягчения и позволяет использовать состав «С» в качестве герметика для ТОТЭ.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-3060.2022.1.2).

Литература:

1. D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, J. Power Sources. 242 (2013) 486–502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.099>.
2. 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. (2021).
3. A.A. Reddy, D.U. Tulyaganov, M.J. Pascual, V. V Kharton, E. V Tsipis, V.A. Kolotygin, J.M.F. Ferreira, Diopside–Ba disilicate glass–ceramic sealants for SOFCs:

Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 3073–3086.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.074>.

4. P. Namwong, N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon, T. Chairuangsi, A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs, *Chiang Mai J. Sci.* 37 (2010) 231–242.
5. Z. Li, J. Yang, D. Yan, P. Feng, J. Pu, Evaluation and Application of a Novel BaO--CaO--SiO₂--CoO--B₂O₃ Based Glass-Ceramic Sealing Material for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*. 14 (2017).

References:

1. D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications - A brief review, *J. Power Sources*. 242 (2013) 486–502.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.099>.
2. 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.* (2021).
3. A.A. Reddy, D.U. Tulyaganov, M.J. Pascual, V. V Kharton, E. V Tsipis, V.A. Kolotygin, J.M.F. Ferreira, Diopside–Ba disilicate glass–ceramic sealants for SOFCs: Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 3073–3086.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.074>.
4. P. Namwong, N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon, T. Chairuangsi, A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs, *Chiang Mai J. Sci.* 37 (2010) 231–242.
5. Z. Li, J. Yang, D. Yan, P. Feng, J. Pu, Evaluation and Application of a Novel BaO--CaO--SiO₂--CoO--B₂O₃ Based Glass-Ceramic Sealing Material for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*. 14 (2017).

© Жигачев А. О., Агаркова Е. А., Бредихин С. И. 2023 *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №6/2023*

Для цитирования: Жигачев А. О., Агаркова Е. А., Бредихин С. И. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САО/МГО НА СВОЙСТВА БАРИЙБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ// *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №6/2023*