

Научная статья

Original article

УДК 666.266.6



**СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА
БАРИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТОТЭ**

BARIUM-CALCIUM SILICATE GLASS-CERAMIC SEALANTS FOR SOFCS

Жигачев Андрей Олегович, канд. физ.-мат. наук, ФГБУ Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), Россия, г. Черноголовка, zhigachev@issp.ac.ru

Агаркова Екатерина Алексеевна, аспирант, , ФГБУ Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), Россия, г. Черноголовка, stepanova.ea@issp.ac.ru

Бредихин Сергей Иванович, докт. физ.-мат. наук, , ФГБУ Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), Россия, г. Черноголовка, bredikhin@issp.ac.ru

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

Ekaterina Agarkova, PhD student, ISSP RAS, Russia, Chernogolovka, stepanova.ea@issp.ac.ru

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

Аннотация. Важным компонентом твердооксидных топливных элементов является герметик, который обеспечивает разделение газовых потоков и механическую целостность батареи элементов. В настоящей работе мы исследовали герметик системы BaO-CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ с различающимся соотношением BaO-CaO и оценивали его пригодность в качестве высокотемпературного герметика в топливных элементах. Исследование показало, что наиболее подходящую температуру размягчения и термомеханические показатели имеет стекло состава 0,35 BaO, 0,10 CaO, 0,47 SiO₂, 0,07 Al₂O₃, 0,01 B₂O₃ (мольные доли). Однако для применения его в качестве герметика требуется снижение вязкости за счёт введения подвижных, легкоплавких компонентов.

Abstract. Hermetic sealant is an important component of solid oxide fuel cells. Its functions include isolation of gas flows and provision of mechanical strength to a cell battery. In the present study we investigated BaO-CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ with various BaO-CaO ratios and assessed its applicability as a high-temperature sealant in fuel cells. The study has shown that the best combination of thermomechanical properties and softening point is found in 0,35 BaO, 0,10 CaO, 0,47 SiO₂, 0,07 Al₂O₃, 0,01 B₂O₃ (molar fractions) glass. However, its use as a sealant requires lowering its viscosity by introduction of low-melting low-viscosity components into the glass.

Ключевые слова: стеклокерамика, ТОТЭ, фазовый состав.

Keywords: glass-ceramics, SOFC, phase composition

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) перспективные электрохимические устройства для генерации электрической энергии из химической энергии углеводородного или водородного топлива. Преобразование в ТОТЭ происходит напрямую без стадии сжигания топлива и без перевода в механическую энергию вращающихся деталей. Прямое превращение обуславливает высокий КПД энергоустановок на основе ТОТЭ

и их привлекательность для генерации электроэнергии.

Важный компонент ТОТЭ – высокотемпературный герметик, который обеспечивает разделение топливного и воздушного потоков, а также механическое соединение элементов в батарее [1,2]. Высокая рабочая температура ТОТЭ, обычно 800-1000°C, исключает использование в качестве герметиков органических веществ. Для этих целей в ТОТЭ используют стёкла и стеклокерамики. Высокая рабочая температура и хрупкость стекла накладывают довольно жёсткие ограничения на его температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Температурные режимы работы разных компонентов ТОТЭ накладывают ограничения на температуру размягчения стекла, фактически, на температуру, при которой можно склеивать батарею этим герметиком. Не менее важны требования к реакционной способности стёклогерметиков: они не должны содержать реакционно активных и летучих компонентов, но в то же время должны обладать достаточной адгезией к склеиваемым поверхностям. Таким образом, задача создания стеклогерметиков для ТОТЭ нетривиальна и требует одновременно учёта множества требований.

Существует множество систем стёкол разного химического состава, которые используют в ТОТЭ. Однако несогласованность ТКЛР и недостаточная адгезия к склеиваемым поверхностям может вызывать потерю герметизации, что приводит, к своей очереди, к падению мощности установок или даже к сгоранию топлива внутри батареи. В настоящей работе мы рассматриваем стекло системы $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Это стекло рассматривается как перспективный герметик для ТОТЭ, хотя существующие экспериментальные работы демонстрируют разные результаты и разные рекомендованные составы [3–5].

В нашем исследовании мы ставили целью исследовать стёкла $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ с разными соотношениями BaO-CaO и фиксированным содержанием остальных компонентов. Такой подход позволяет вычлени-

влияние отдельных компонентов на свойства многокомпонентного стекла и выработать рекомендации по оптимизации состава и свойств.

В таблице 1 приведены исследованные нами составы и их условные обозначения дальше в тексте статьи.

Таблица 1.

Химический состав исследованных стекольных композиций

Обозначение состава	Содержание компонентов, мол. %				
	BaO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
B40	40	5	47	7	1
B35	35	10	47	7	1
B30	30	15	47	7	1
B25	25	20	47	7	1

Для приготовления этих стёкол мы смешивали исходные вещества: BaCO₃, CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, B(OH)₃ – в необходимых соотношениях. Все реагенты имели чистоту не ниже 99 % и были поставлены ХимКрафт (Россия). Мы смешивали компоненты и плавил их в корундовом тигле при 1500 °С, а затем закаливали их в дистиллированную воду комнатной температуры. Полученное стекло мы измельчали и изучали его фазовый состав при помощи рентгенофазового анализа (РФИ). Из неистёртых фрагментов мы вырезали прямоугольные параллелепипеды и определяли на них ТКЛР при помощи дилатометра. Мы также определяли фазовый состав герметика после температурной обработки, имитирующей склейку батареи ТОТЭ. Кроме того, мы качественно оценивали пригодность стекла для заклейки ТОТЭ при 950 °С по изменению его внешнего вида. Температура заклейки выбрана из соображений, продиктованных электродными

материалами ТОТЭ. Большая температура может вызвать их деградацию, а меньшая будет слишком близка к рабочей температуре исследуемых нами ТОТЭ (850 °С).

Из дифрактограмм, полученных на закалённом герметике, видно, что полученный герметик после закалки находится в аморфном состоянии. Однако на дифрактограммах образцов В40 и В30 были обнаружены пики алюмината бария и оксида алюминия, соответственно. С учётом того, что эти фазы имеют достаточно высокую точку плавления, а их пики имеют малую ширину, можно уверенно утверждать, что эти пики соответствуют незначительным загрязнениям стекла из-за скола микрочастиц корундового тигля при закалке стекла. В случае с В40, пик алюмината бария указывает на реакцию между стеклом и корундовым тиглем.

На рисунке 1 представлены dilatометрические кривые стёкол. Из кривых видно, что все стёкла имеют схожую температуру размягчения, около 800 °С, что делает их удобными для заклеивания ТОТЭ. Стекло В25 имеет менее выраженное размягчение, происходящее при температуре ~ 750 °С, которое, вероятнее всего, обусловлено увеличением доли оксида кальция. ТКЛР, рассчитанные по dilatометрическим кривым, представлены в таблице 2. Наилучшие для применения в ТОТЭ термомеханические свойства имеют стекла В40 и В25. Их ТКЛР ближе всего к ТКЛР электролита и нержавеющей жаропрочной стали, используемой в ТОТЭ.

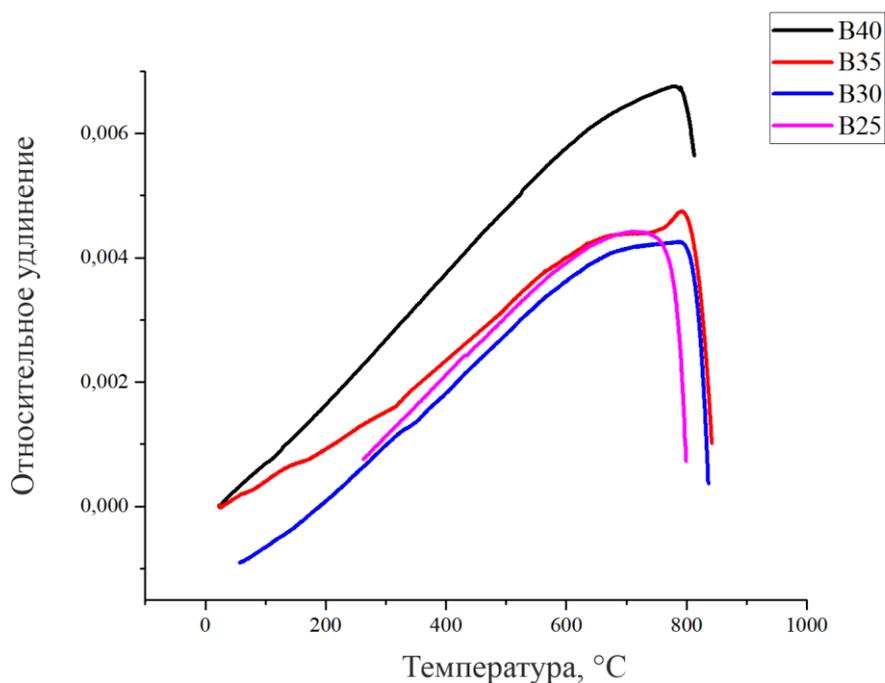


Рисунок 1. Дилатометрические кривые герметиков

Таблица 2.

ТКЛР герметиков разного состава

бозначение состава	ТКЛР, 10^{-6}
В40	10,2
В35	8,0
В30	8,8
В25	9,4

Мы визуальнo оценили степень размягчения герметика при термообработке при 950 °С. Это исследование дополняло результаты, полученные на дилатометре. Поскольку при склеивании ТОТЭ используется порошок герметика, а не сплошные прямоугольные параллелепипеды, то их размягчение может происходить при несколько другой температуре. Кроме

того, здесь начинает играть роль вязкость размягчающегося стекла. Мы провели эксперимент, в котором горку порошка конической формы выдерживали при 950 °С (технологически удобная температура выдержки) в течение 1 часа и оценивали, насколько сливались между собой частички порошка. Эксперимент показал, все исследованные стёкла недостаточно размягчаются и растекаются при такой термообработке. При этом наибольшую степень консолидации порошка показал образец В35. Необходимо отметить нелинейное поведение «заклеивающих» качеств от соотношения ВаО-СаО в этих стёклах.

Возможный подход к улучшению температурного поведения этих герметиков лежит в использовании дополнительных добавок, снижающих вязкость и температуру размягчения, например, В₂О₃, Вi₂О₃, Na₂О₃ и других [2,6]. Альтернативный подход – увеличение длительности и температуры заклейки, хотя такой способ может вызвать деградацию электродных материалов и рост термомеханических напряжений в материале.

Все исследованные герметики имеют подходящие для ТОТЭ ТКЛР и фазовый состав, и несколько большие оптимальных температуры размягчения. Полученные материалы перспективны и могут быть использованы для склеивания батарей ТОТЭ после оптимизации температуры размягчения за счёт введения некоторых добавок. Наиболее многообещающими представляются составы В40 (наиболее подходящий ТКЛР) и В35 (наиболее близкая к желаемой температура размягчения).

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).
 6. J. Ayawanna, N. Kingnoi, N. Laorodphan, Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs, *J. Non. Cryst. Solids*. 509 (2019) 48–53.

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).
 6. J. Ayawanna, N. Kingnoi, N. Laorodphan, Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs, J. Non. Cryst. Solids. 509 (2019) 48–53.

© Жигачев А. О., Агаркова Е. А., Бредихин С. И., 2021 Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №5/2022

Для цитирования: Жигачев А. О., Агаркова Е. А., Бредихин С. И. СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА БАРИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТОТЭ// Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №5/2022