ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2024, том 60, № 3, с. 242–250

УДК 546+54-161.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ-БОРОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ В КАЧЕСТВЕ ГЕРМЕТИКА ТОТЭ[1]

© 2024 г. А. О. Жигачев[a, *], С. И. Бредихин[a], Е. А. Агаркова[a, **], Д. В. Матвеев[a]

[a] *Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия*

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

***e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.
После доработки 29.08.2023 г.
Принята к публикации 28.09.2023 г.

В статье изучена возможность применения кальций-боросиликатной стеклокерамики с большим содержанием оксида бора в качестве герметика для твердооксидных топливных элементов. Материал состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B_2O_3, 46 мол. % SiO_2 был рассмотрен как альтернатива существующим стекло- и стеклокерамическим герметикам на основе алюмосиликатов кальция и бария, которые имеют ограниченную адгезию к материалу биполярных пластин в твердооксидных топливных элементах. Проведенное исследование показало, что герметик указанного состава имеет температура размягчения около 920–930°C, что позволяет использовать его для заклейки батарей топливных элементов при температуре 925°C. Использование относительно невысокой температуры заклейки позволит избежать перегрева элемента при заклейке и предотвратит связанную с этим деградацию служебных характеристик. Исследованный герметик показал отличную адгезию к поверхности стали Crofer 22 APU, используемой в качестве материала биполярных пластин. Кроме того, полученный герметик был термомеханически совместим со сталью Crofer 22 APU и с электролитом на основе ZrO_2.

Ключевые слова: ТОТЭ, стеклокерамика, кристаллизация, герметизация

DOI: 10.31857/S0424857024030099, **EDN:** RBBBPU

CALCIUM-BOROSILICATE GLASS-CERAMIC AS A SEALANT FOR SOFC

© 2024 A. O. Zhigachev [a, *], S. I. Bredikhin[a], E. A. Agarkova[a, **], D. V. Matveev[a]

[a] *ISSP RAS, Chernogolovka, Russia*

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

***e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru*

Received on September 23, 2022
Revised on August 29, 2023
Accepted on September 28, 2023

The paper reports study of the applicability of calcium-borosilicate glass-ceramics with high boron oxide content as a sealant for solid oxide fuel cells. Chemical composition of the studied materials was 33 mol% CaO, 21 mol% B_2O_3, 46 mol% SiO_2. The material was studied as an alternative to existing sealants on the base of calcium and barium aluminosilicates, because of the limited adhesion of the latter to steel interconnects in fuel cells. The study has shown that the studied sealant has a softening point of about 920–930°C, which allows one to use for sealing of fuel cells at 925°C. Use of relatively low sealing temperature allows one to avoid overheating of the cell during sealing and to avoid accompanying degradation of the service properties. The studied sealant has demonstrated excellent adhesion to surface of interconnect materials (Crofer 22 APU steel). Furthermore, the studied sealant was found to be thermomechanically compatible with Crofer 22 APU steel and ZrO_2-based electrolytes.

Keywords: SOFC, glass-ceramic, crystallization, sealing

[1] Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (**ТОТЭ**) — перспективные электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию водорода и углеводородного топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит напрямую через электрохимические реакции, минуя стадию сгорания топлива. Совместимость ТОТЭ с углеводородным топливом вместе с высокой эффективностью и практически бесшумной работой делает их привлекательными для промышленной генерации энергии [1].

ТОТЭ совместимы с углеводородным топливом благодаря их высокой рабочей температуре, так большинство коммерческих ТОТЭ имеют рабочую температуру 800–1000°C. Стоит отметить, что в последние двадцать лет проводятся активные работы по созданию ТОТЭ, работающих при средних (600–800°C) и низких температурах (500–600°C) [2, 3], хотя такие установки еще не вышли на уровень промышленного использования. К сожалению, у высокой рабочей температуры имеются и недостатки. Из-за нее возникают дополнительные требования к термомеханической и химической совместимости материалов ТОТЭ, в том числе это осложняет выбор герметизирующего материала.

Герметик в ТОТЭ разделяет топливный и воздушный потоки, изолирует внутренние газовые потоки от окружающей среды и обеспечивает механическую целостность батареи [1]. В качестве герметиков в ТОТЭ используют стекла и стеклокерамики, причем выбор герметика для ТОТЭ — непростая задача, поскольку они должны отвечать целому ряду требований. Первое требование — герметик должен быть термомеханически совместим с электролитом и материалом биполярной пластины (обычно это жаропрочная хромистая сталь), т.е. должен иметь коэффициент температурного расширения (**КТР**) диапазоне $8–12\cdot10^{-6}$ 1/K [4–6]. Второе требование — сильная адгезия между герметиком и стальной поверхностью [4]. Она необходима для прочного механического соединения батареи и для отсутствия газовых протечек по непрочной границе интерфейса. Кроме того, свойства герметика не должны сильно изменяться по мере работы ТОТЭ из-за процессов кристаллизации или химических реакций.

Наиболее часто сейчас используют следующие герметики для ТОТЭ:

1. Стеклокерамики на основе алюмосиликата бария. Часто их состав их близок к 45–55 мол. % SiO_2, 5–15 мол. % B_2O_3, 20–30 мол. % BaO, 5–15 мол. % Al_2O_3 вместе с небольшими количествами некоторых других оксидов. Эти материалы имеют КТР $10.5–11\cdot10^{-6}$ 1/K, близкий к КТР циркониевых и цериевых электролитов. Они демонстрируют неплохую адгезию к жаропрочным сталям, таким как Crofer 22 APU [7–13].

2. Стеклокерамики на основе диопсида — $CaMg(Si_2O_6)$. Их примерный химический состав 15–20 мол. % CaO, 25–35 мол. % MgO, 45–50 мол. % SiO_2 и небольшие количества Al_2O_3, SiO_2, и B_2O_3 [9, 14, 15]. Эти герметики имеют КТР около $10\cdot10^{-6}$ 1/K и неплохую адгезию к Crofer 22 APU.

3. Модифицированное натрий-известковое стекло, модификация заключается в увеличении доли CaO и добавлении оксида алюминия. Его иногда рассматривают как герметик для ТОТЭ [7].

Указанные выше материалы, особенно стеклокерамики на основе алюмосиликата бария, обеспечивают герметизацию ТОТЭ и довольно прочное механическое соединения соседних элементов батареи. Однако процесс герметизации ТОТЭ этими материалами включает нагрев целой батареи выше рабочей температуры батареи на 100–150°C. Например, для батарей, работающих при 850°C заклейка производится при 950°C (стекло Schott G018-394). Выдержка при повышенной температуре обычно занимает несколько часов, она необходима для образования реакционного слоя на границе герметик/сталь для достаточной адгезии. Длительная выдержка при высокой температуре может привести к изменению структуры электродов и дополнительным термомеханическим напряжениям в зонах контакта разнородных материалов [16], приводя к ухудшению рабочих характеристик батареи. Таким образом, желательно использовать герметик, который будет быстро реагировать с материалом биполярной пластины с образованием прочного интерфейса, который останется стабильным при рабочей температуре батареи [4].

В настоящей работе мы исследовали $CaO–SiO_2–B_2O_3$ герметик с высоким содержанием оксида бора (21 мол. %). Мы выбрали эту систему, поскольку есть литературные данные, показывающие, что боросиликатное стекло с большим содержанием оксида бора имеет КТР в диапазоне $8–10\cdot10^{-6}$ 1/K, температуру стеклования около 650–700°C и температуру

размягчения близкую к 900–1000°C [16–19]. Основной целью исследования было изучение адгезии герметика $CaO–SiO_2–B_2O_3$ к жаропрочной стали Crofer 22 APU в условиях кратковременной заклейки (термообработки) и при температурах ниже, чем обычно используются для коммерческих герметиков. Кроме того, мы оценивали его термомеханическую совместимость после температурной обработки с Crofer 22 APU.

Герметики системы $CaO–SiO_2–B_2O_3$ в настоящее время не используются в ТОТЭ, но находят широкое применение в герметизации микроэлектронных компонентов, работающих около комнатной температуры [20–22]. Ограниченное применение этих герметиков при высокой температуре связано с летучестью оксида бора в аморфных соединениях и отравление катодных материалов [23, 24]. Однако в настоящем исследовании мы надеялись снизить подвижность оксида бора за счет достижения высокой степени кристаллизации герметика и реакции со сталью с образованием соединений, связывающих оксид бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы приготовили герметик состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B_2O_3, 46 мол. % SiO_2. Такой выбор состава был основан на предыдущих публикациях о применении стекла на основе боросиликатов кальция [20–22]. В качестве исходных материалов для приготовления герметика мы использовали карбонат кальция, борную кислоту и диоксид кремния. Все использовавшиеся реактивы имели чистоту не менее 99% (Хемкрафт, Россия). Для равномерного перемешивания исходных компонентов мы добавляли бидистиллированную воду и перемешивали при помощи лабораторного миксера в течение 5 мин, затем оставляли в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 15 ч для полного удаления воды.

Высушенную массу мы помещали в платиновый тигель и нагревали в воздухе до 1500°C со скоростью нагрева 2.5°C/мин. Низкая скорость нагрева была выбрана для полного разложения исходных веществ до начала плавления смеси, чтобы избежать возможного разбрызгивания вещества. Мы выдерживали расплав при 1500°C в течение часа для образования гомогенного расплава, затем закаливали его в бидистилированной воде.

Просушенные частицы герметика мы измельчали в механической мельнице (Fritsch Pulverisette 2), с использованием пестика и ступки из ZrO_2 для минимизации загрязнения материала по время истирания. Мы проводили рентгенофазовый анализ (РФА) свежеприготовленного герметика и герметика сразу после термической обработки в чистом виде и в контакте со сплавом Crofer 22 APU. РФА использовался для определения наличия и состава кристаллических фаз. РФА проводился на дифрактометре SmartLab SE (Rigaku, Япония) с медным анодом.

Для исследования высокотемпературного поведения герметика мы насыпали его небольшое количество на пластину Crofer 22 APU размером 20 × 20 × 2 мм. Порошок герметика образовывал горку диаметром примерно 10 мм и высотой 10 мм. Пластину с порошком мы затем помещали в печь и нагревали до 850–975°C со скоростью 2°C/мин, выдерживали в течение часа и с той же скоростью охлаждали. Низкие скорости нагрева и охлаждения были выбраны для уменьшения термомеханических напряжений при нагреве и охлаждении, выбранные скорости нагрева близки к тем, что обычно используются при герметизации ТОТЭ. Герметик после высокотемпературной обработки мы измельчали до получения тонкого порошка и исследовали его состав при помощи РФА. Из спеченного герметика мы вырезали столбики и с помощью дилатометра измеряли КТР материала на воздухе. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 3°C/мин, базовая линия дилатометра была снята на стандартном образце из оксида алюминия. Для исследования КТР мы использовали дилатометр L75 Vertical (LINSEIS, Германия).

Кроме этого, мы исследовали микроструктуру поверхности раздела герметик/сталь. Для этого мы наносили герметик на пластину Crofer 22 APU, для нанесения использовался дозатор F4200N (Fisnar, Дания). Свеженанесенный герметик высушивали, а затем накрывали такой же пластиной стали Crofer 22 APU. Полученную структуру мы затем нагружали силой 1 Н и нагревали в печи по описанной выше схеме до 850–975°C. В центре пластины мы размещали ограничитель из ZrO_2 толщиной 150 мкм. Это было сделано для того, чтобы получать слой герметика контролируемой толщины. После охлаждения мы готовили поперечный срез склейки, полировали и готовили ее СЭМ-изображение при помощи сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия).

Для элементного анализа среза мы применяли энергодисперсионную ренгтеновскую спектроскопию (ЭДРС) с использованием, встроенной в электронный микроскоп, приставки INCA (Oxford Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы измельченного герметика $CaO–SiO_2–B_2O_3$. Кристаллические пики в материале отсутствуют, вместо них наблюдаются гало аморфной структуры. В порядке слева направо они соответствуют межатомным расстояниям 9.251 Å, 3.138 Å и 2.017 Å. Среди этих расстояний только 2.017 Å можно четко соотнести с длиной связи B—O [25]. Другие расстояния можно соотнести как с Si–O, так и Ca–O, которые имеют длину связи 1.60–1.65 Å и 2.45–2.54 Å соответственно [26–28]. Они могут соответствовать не расстоянию между соседними атомами, а расстоянию между соседними “нитями” структуры стекла.

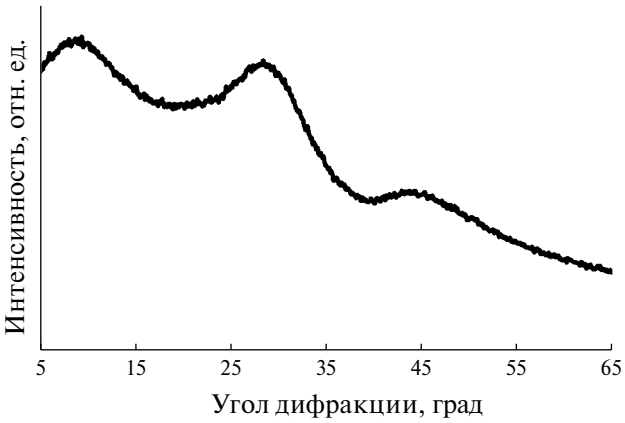

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная на закаленном из расплава герметике $CaO–SiO_2–B_2O_3$.

Для оценки смачивания поверхности материала биполярных пластин и электролита исследованным герметиком мы определяли геометрические параметры капли герметика по фотографиям склейки, в том числе по снимкам в оптическом микроскопе, сделанным в плоскости, перпендикулярной плоскости стальной пластинки или электролита. Выдержка герметика $CaO–SiO_2–B_2O_3$ в течение 1 ч при 850°C не вызывает заметных изменений в геометрии порошка. Повышение температуры до 875°C приводит к смягчению угловатости порошка и образованию тонкого (~100 мкм) слоя темно-синего цвета. При 950°C происходит сглаживание рельефа горки и увеличению толщины синего слоя до ~300 мкм. При этой

Таблица 1. Геометрические характеристики капель герметика при разных температурах заклейки

Температура выдержки, °C	Высота капли, мм	Толщина реакционного слоя, мм	Угол смачивания, град
$CaO–SiO_2–B_2O_3$ на стали Crofer 22 APU			
850	5.60	0.10	72
900	5.50	0.30	67
925	4.75	0.45	58
950	2.15	0.6	30
Schott 394 на стали Crofer 22 APU			
950	5.50	–	70
$CaO–SiO_2–B_2O_3$ на ZrO_2-электролите			
850	5.55	–	66
900	5.40	–	61
925	4.45	–	50
950	1.95	–	25
Schott 394 на ZrO_2-электролите			
950	5.50	–	63

температуре поверхность герметика становится гладкой, образовывая слегка смачивающую стальную пластину каплю, что можно видеть по углу смачивания. Для образцов, нагретых до 975°C, мы наблюдали растекание герметика по пластине, демонстрирующее прекрасное смачивание стали и низкую вязкость герметика. При достижении температуры 900°C происходило образование тонкого слоя синего цвета на границе металл/герметик. Этот слой, вероятно, содержал продукты реакции материала биполярной пластины и герметика. На границе твердый электролит (ZrO_2)/герметик мы не наблюдали окрашенного реакционного слоя.

Эксперименты с порошком стекла Schott 394 проводились только при 950°C, поскольку это рекомендованная производителем температура заклейки. Степень размягчения герметика при данной температуре была похожа на $CaO–SiO_2–B_2O_3$ при 875°C. Наблюдалась значительная разница в цвете контакта поверхности герметик–сталь: цвет был насыщенно-желтым против темно-синего для $CaO–SiO_2–B_2O_3$.

В табл. 1 приведены геометрические характеристике капель герметика на поверхностях стали Crofer 22 APU и на поверхности твердого электролита на основе ZrO_2. Для информативности полученных геометрических характеристик мы использовали одинаковые по массе и форме навески герметика.

Из таблицы видно, что герметик $CaO–SiO_2–B_2O_3$ хорошо смачивает поверхность стали при всех исследованных температурах, а при 950°C начинается растекание герметика — нежелательный процесс, поскольку он может привести к нарушении сплошности слоя герметика и, соответственно, к нарушению герметизации. Мы наблюдали также хорошее смачивание поверхности твердого электролита исследованным герметиком.

Мы проводили рентгеновский анализ белой и синей областей герметика после термической обработки при 950°C, которые представляют собой зоны непрореагировавшего герметика и зону реакции герметика со сталью. На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы соответствующих участков.

Герметик, не находившийся в контакте со стальной пластиной, полностью кристаллизовался (нижняя кривая на рис. 2). Пики на дифрактограммах соответствуют CaB_2O_4, SiO_2 (кристобалит) и $CaSiO_3$. Количество аморфной фазы в зоне непрореагировавшего герметика пренебрежительно мало. Соотношение площадей кристаллических пиков разных фаз позволило оценить содержание разных элементов в герметике после термической обработки: оно было близким к расчетному значению (отклонение <5%). Рентгеновский анализ реакционой зоны показывает наличие тех же кристаллических фаз со схожим молярным содержанием, лишь с некоторым увеличением интенсивности пиков $CaSiO_3$ по сравнению с CaB_2O_4, что может быть индикацией того, что часть оксида бора участвует в реакции со стальной пластиной, не формируя борат кальция. Продукты реакции, скорее всего, аморфны, что можно видеть по наличию аморфного гало на рисунке.

Рентгенофазный анализ не позволил обнаружить какие-либо кристаллические фазы содержащих железо или хром (основные компоненты

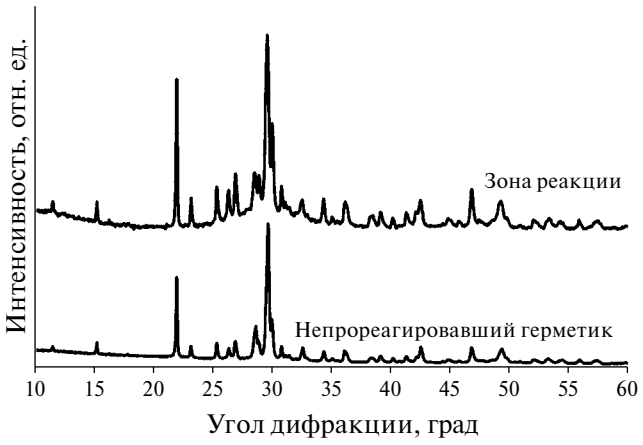

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы герметика после термообработки при 950°C.

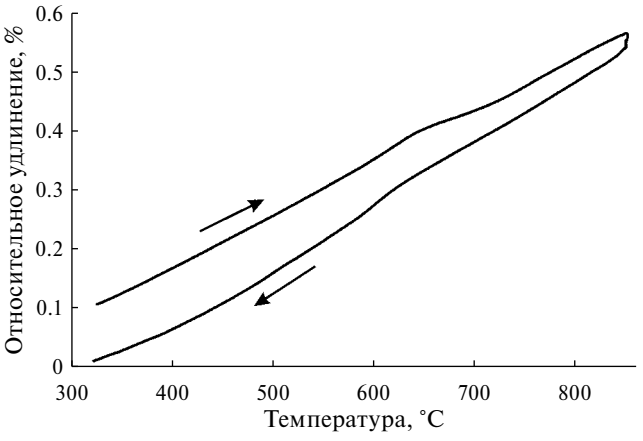

Рис. 3. Дилатометрическая кривая исследуемого нами герметика после выдержки при 950°C в течение 1 ч.

Crofer 22 APU стали) в синей области. Однако само появление синей окраски может быть связано с присутствием ионов Cr^{3+} в контактной области герметика. Таким образом, можно предположить, что аморфная фаза образуется в результате взаимодействия, по крайней мере оксида бора и компонентов стальной пластины. Разумеется, другие компоненты герметика так же могут участвовать в образовании аморфных фаз.

Для оценки термомеханической совместимости герметика и Crofer 22 APU мы вырезали столбики прямоугольного сечения из герметика после термической обработки при 950°C. Образцы удалось изготовить только из участка непрореагировавшего герметика, так как реакционная зона была слишком тонкой (~300 мкм). При герметизации ТОТЭ толщина слоя герметика составляет около 300 мкм, поэтому его состав будет близок к составу зоны реакции, наблюдаемой в настоящей работе. Однако дилатометрические данные, полученные для зоны герметика без контакта со сталью (рис. 3), могут дать приблизительную информацию о КТР герметика в реакционной зоне из-за близости их фазового состава.

Следует отметить, что представленные на рис. 3 данные получены для герметика после термической обработки и не иллюстрируют свойства исходного стекла. Вместо этого они отражают свойства герметика после процедуры герметизации. Эти данные, мы считаем, важнее для оценки термомеханической совместимости герметика и стальной пластины. Средний КТР герметика в диапазоне 400–850°C составляет $8.9\cdot10^{-6}\pm0.3$ 1/K, это ниже, чем у стали Crofer 22 APU ($11–12\cdot10^{-6}$ при 800–900°C) и ZrO_2-электролита ($10.5–11\cdot10^{-6}$ 1/K), однако эти значения близки к КТР стекла Schott 394 — $8.6\cdot10^{-6}$ 1/K. Это позволяет нам предположить, что полученный нами герметик с КТР $8.9\cdot10^{-6}$ 1/K термомеханически совместим с Crofer 22 APU и электролитами на основе диоксида циркония.

СЭМ-изображения среза склейки сталь–герметик–сталь представлены на рис. 4. Рис. 4а и 4б соответствуют сборке с использованием герметика $CaO–SiO_2–B_2O_3$. Как можно видеть, на интерфейсе образуется зона химической реакции герметика со сталью, состоящая из продолговатых кристаллических образований с преимущественной ориентацией перпендикулярно границе раздела фаз. Зона взаимодействия непрерывна, она наблюдается по всей поверхности герметик–сталь. Несколько образцов мы выдерживали при рабочей температуре ТОТЭ (850°C) в течение 100 ч для изучения стабильности реакционной зоны. СЭМ-изображения образцов сразу после температурной обработки и после старения практически не отличаются друг от друга, поэтому можно говорить о том, что сформировавшаяся на интерфейсе структура стабильна при рабочей температуре ТОТЭ.

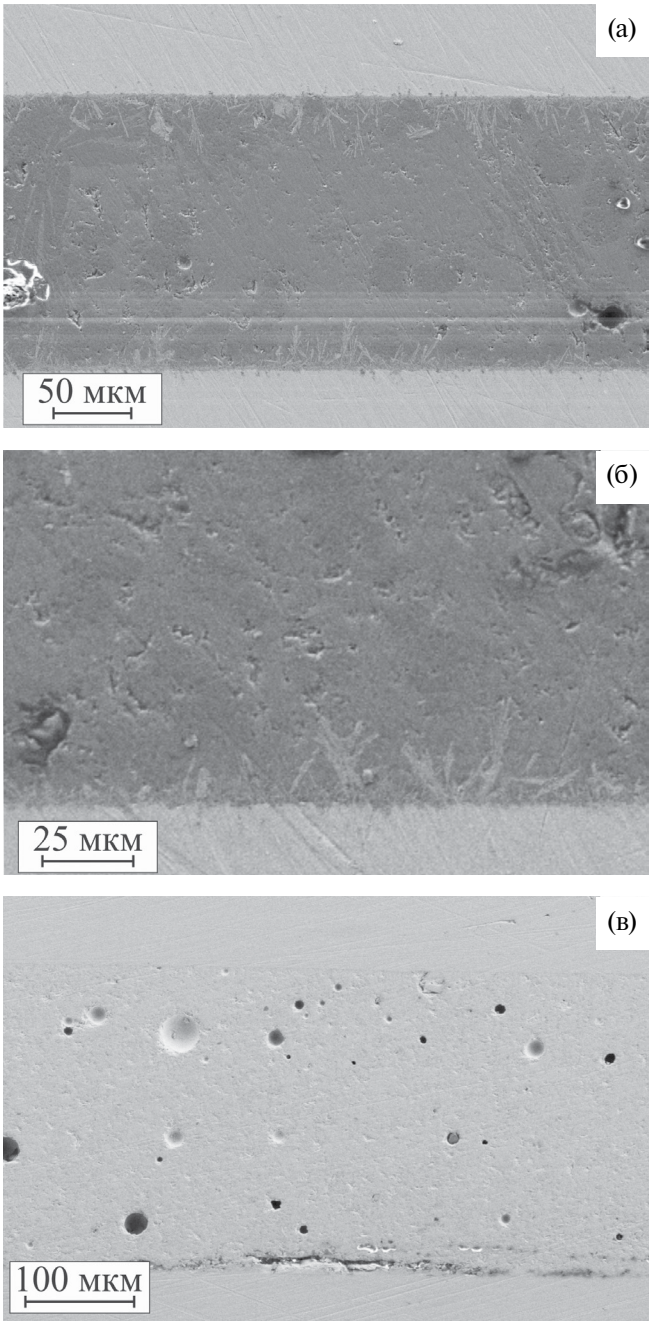

Рис. 4. СЭМ-изображения сборки сталь–герметик после обработки при 950°C в течение часа. Герметик состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B_2O_3, 46 мол. % SiO_2 (а, б), коммерческий герметик Schott 394 (в).

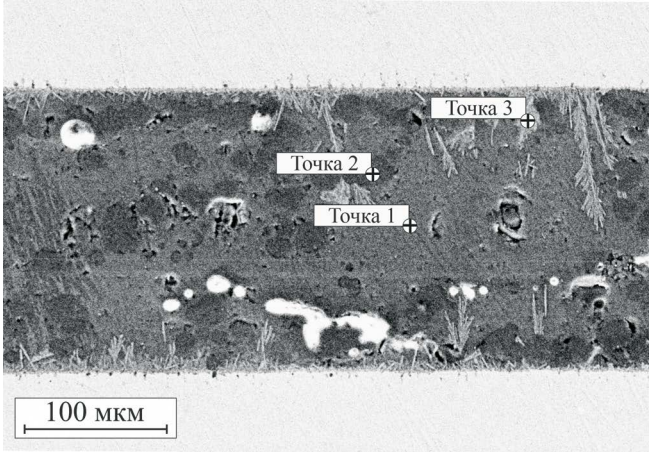

Рис. 5. СЭМ-снимок области, на которой проводились ЭДРС-измерения.

Таблица 2. Элементный состав в точках, представленных на рис. 6

Атом	Содержание, мол. %		
	точка 1	точка 2	точка 3
Si	11.1	33.0	13.0
Ca	22.2	0.7	1.8
O	65.7	66.0	58.2
Cr	0.6	0.1	26.7
Fe	0.4	0.2	0.3

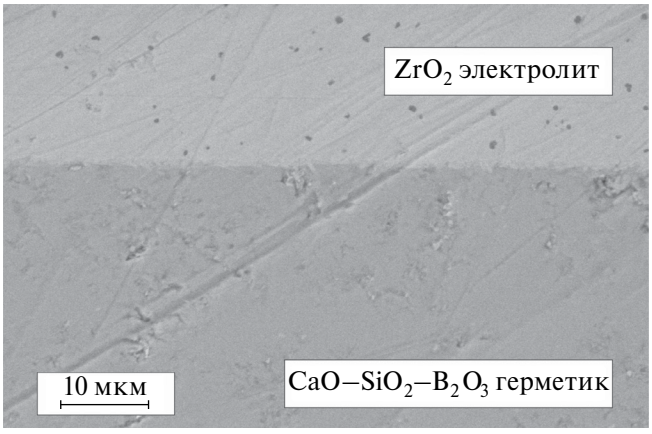

Рис. 6. СЭМ-изображение интерфейса герметик–электролит на основе ZrO_2 после склейки при 950°C.

В образце с использованием Schott 394 область взаимодействия не выражена, как можно видеть на рис. 4в. На СЭМ-изображении сборки с герметиком Schott 394 видны области с отслоением герметика стали (центральная область верхней части на рис. 4в). Такое отслоение возможно из-за плохой адгезии в сочетании с термическими напряжениями на поверхности.

Для ЭДРС-анализа склейки герметик–сталь мы готовили склейки с выдержкой при 940°C в течение 3 ч. Увеличенная длительность термообработки была необходима для того, чтобы расширить зону взаимодействия герметик–сталь и облегчить получение экспериментальных данных. Увеличенное время выдержки при высокой температуре приводит к интенсивному росту зоны реакции с образованием дендритов глубоко в слой герметика. На рис. 5 показаны точки, в которых исследовался элементный состав материала на поперечном сечении склейки герметик–сталь, а в табл. 2 приведены данные о содержании элементов. Следует отметить, что метод ЭДРС не позволяет обнаружить бор, поэтому бор не указан в табл. 2.

Серая область (точка 1 на рис. 5) состоит преимущественно из Ca, Si и O, с небольшими количествами Cr и Fe. Элементный состав в точке 1 не может быть описан как смесь исключительно $CaSiO_3$ и SiO_2 из-за соотношений Ca/Si и Ca/O. Это указывает на наличие фазы бората кальция в зоне точки 1. Темная область (точка 2) демонстрирует наличие почти чистого SiO_2 с небольшим содержанием $CaSiO_3$. Образование отдельных области диоксида кремния указывает на его отдельную кристаллизацию из аморфной фазы при заклейке. Выросты на интерфейсе (точка 3) содержат значительное количество Cr и Si и немного Ca, что показывает, что на поверхности герметик/сталь герметик взаимодействует преимущественно с Cr. Соотношения мольных долей Cr/Si и Cr/Ca позволяет нам уверенно предположить, что продукт реакции содержит значительное количество бора. Это согласуется и с данными РФА, полученными в реакционной зоне.

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения интерфейса герметик-электролит, полученные нагревом склейки сталь–герметик–электролит до 940°C и выдержки в течение 3 ч. Граница двух материалов плотная, без трещин и отслоений. Это указывает на хорошую адгезию герметика к поверхности твердого электролита, а также на близость коэффициентов термического расширения исследованного герметика и ZrO_2-электролита. В то же время мы не наблюдали образования выраженной реакционной зоны на интерфейсе герметик–электролит. Это связано с низкой взаимной реакционной способностью нашего герметика и ZrO_2-электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный нами герметик состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B_2O_3, 46 мол. % SiO_2 может быть использован для герметизации ТОТЭ с рабочей температурой около 850°C. Он обладает хорошей адгезией к поверхности стали Crofer 22 APU и к поверхности электролитов на основе ZrO_2-основного электролитического материала твердооксидных топливных элементов. Исследованный герметик имеет КТР $8.9 \cdot 10^{-6}$ 1/K, сопоставимый с КТР коммерческих герметизирующих материалов и делающий его термомеханически совместимым с Crofer 22 APU и электролитами на основе ZrO_2. СЭМ-изображения границы герметик/сталь демонстрируют, что между компонентами происходит взаимодействие, обеспечивающее сильную адгезию на границе. Кратковременное старение при рабочей температуре 850°C в течение 100 ч не приводит к заметному изменению морфологии границы, что указывает на стабильность интерфейса. СЭМ- изображения также демонстрируют хорошее смачивание и сильную адгезию исследованного герметика к поверхности ZrO_2-электролита, что позволяет рассматривать исследованный герметик в качестве материала для твердооксидных топливных элементов первого поколения с ZrO_2-электролитами.

Однако мы хотели бы отметить, что выдержка в течение 100 ч дает лишь предварительную информацию о стабильности интерфейса герметик–сталь и самого герметика, и стоит проводить дальнейшие эксперименты с более долгой выдержкой. Особый интерес представляет стабильность герметика во влажной атмосфере при рабочей температуре, как и эксперименты по изучению долговременной стабильности ТОТЭ, герметизированных исследованным составом. Данные эксперименты позволят оценить влияние содержания оксида бора на отравление электродов и изучить стабильность диэлектрических и термомеханических свойств герметика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена частично при финансовой поддержке гранта Президента РФ, проект МК-3060.2022.1.2 (изготовление герметика и температурные испытания), и частично при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-79-30071 П (исследования микроструктуры и фазового состава).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, P., and Assabumrungrat, S., Reviews on solid oxide fuel cell technology, *Eng. J.*, 2009, vol. 13, p. 65.
2. Shao, Z. and Tadé, M.O., *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, 2016, 266 p.
3. Kaur, G., *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects*, Elsevier Science, 2019, 516 p.
4. Sing, R. Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC), *Intern. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2007, vol. 4, p. 134.
5. Lessing, P.A., A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells, *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 3465.
6. Tietz, F., Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics,* 1999, vol. 5, p. 129.
7. Singh, K. and Walia, T., Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell, *Intern. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, p. 20559.
8. Ghosh, S., Kundu, P., Das Sharma, A., Basu, R.N., and Maiti, H.S., Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass--ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 28, p. 69.
9. Fergus, J.W., Sealants for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2005, vol. 147, p. 46.
10. Sohn, S.-B., Choi, S.-Y., Kim, G.-H., Song, H.-S., and Kim, G.-D., Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell, *J. Non. Cryst. Solids,* 2002, vol. 297, p. 103.
11. Meinhardt, K.D., Kim, D.-S., Chou, Y.-S., and Weil, K.S., Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass--ceramic sealant, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 188.
12. Kermani, P.S., Ghatee, M., and Yazdani, A., Synthesis and Characterization of Barium Aluminosilicate Glass as the Sealant for Solid Oxide Fuel Cell Application, *Adv. Ceram. Prog.*, 2020, vol. 6, p. 25.
13. Puig, J., Ansart, F., Lenormand, P., Antoine, L., and Dailly, J., Sol-gel synthesis and characterization of barium (magnesium) aluminosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells, *J. Non. Cryst. Solids*, 2011, vol. 357, p. 3490.
14. Reddy, A.A., Tulyaganov, D.U., Pascual, M.J., Kharton, V.V., Tsipis, E.V., Kolotygin, V.A., and Ferreira, J.M.F., Diopside–Ba disilicate glass–ceramic sealants for SOFCs: Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 3073

15. Reddy, A.A., Tulyaganov, D.U., Goel, A., Pascual, M.J., Kharton, V.V., Tsipis, E.V., and Ferreira, J.M.F., Diopside — Mg orthosilicate and diopside — Ba disilicate glass–ceramics for sealing applications in SOFC: Sintering and chemical interactions studies, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 12528.
16. Xie, J., Hao, W., and Wang, F., The analysis of interfacial thermal stresses of solid oxide fuel cell applied for submarine power, *Intern. J. Energy Res.,* 2018, vol. 42, p. 2010.
17. Yan, T., Zhang, W., Mao, H., Chen, X., and Bai, S., The effect of CaO/SiO_2 and B_2O_3 on the sintering contraction behaviors of $CaO–B_2O_3–SiO_2$ glass-ceramics, *Intern. J. Mod. Phys. B*, 2019, vol. 33, p. 1950070.
18. Veron, E., Garaga, M.N., Pelloquin, D., Cadars, S., Suchomel, M., Suard, E., Massiot, D., Montouillout, V., Matzen, G., and Allix, M., Synthesis and structure determination of $CaSi_{1/3}B_{2/3}O_{8/3}$: a new calcium borosilicate, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 4250.
19. Dai, B., Zhu, H., Zhou, H., Xu, G., and Yue, Z., Sintering, crystallization and dielectric properties of $CaO–B_2O_3–SiO_2$ system glass ceramics, *J. Cent. South Univ.*, 2012, vol. 19, p. 2101.
20. Chang, C.-R. and Jean, J.-H., Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable $CaO–B_2O_3–SiO_2$ glass-ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, p. 1725.
21. Chiang, C.-C., Wang, S.-F., Wang, Y.-R., and Wei, W.-C.J., Densification and microwave dielectric properties of $CaO–B_2O_3–SiO_2$ system glass–ceramics, *Ceram. Intern.*, 2008, vol. 34, p. 599.
22. Shao, H., Wang, T., and Zhang, Q., Preparation and properties of $CaO–SiO_2–B_2O_3$ glass-ceramic at low temperature, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 484, p. 2.
23. Zhu, H., Liu, M., Zhou, H., Li, L., and Lv, A., Study on properties of $CaO\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ system glass-ceramic, *Mater. Res. Bull.*, 2007, vol. 42, p. 1137.
24. Rodríguez-López, S., Haanappel, V.A.C., Durán, A., Muñoz, F., Mather, G.C., Pascual, M.J., and Gross-Barsnick, S.M., Glass–ceramic seals in the system $MgO–BaO–B_2O_3–SiO_2$ operating under simulated SOFC conditions, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 15335.
25. Zhang, T., Fahrenholtz, W.G., Reis, S.T., and Brow, R.K., Borate volatility from SOFC sealing glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, p. 2564.
26. Inoue, H., Aoki, N., and Yasui, I., Molecular dynamics simulation of the structure of borate glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, vol. 70, p. 622.
27. Henderson, G.S., A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*, 1995, vol. 183, p. 43.
28. Mastelaro, V.R., Zanotto, E.D., Lequeux, N., and Cortès, R., Relationship between short-range order and ease of nucleation in $Na_2Ca_2Si_3O_9$, $CaSiO_3$ and $PbSiO_3$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*, 2000, vol. 262, p. 191.