

*На правах рукописи*



Крайнова Дарья Андреевна

**АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических производств в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Вятский государственный университет».

**Научный руководитель:**

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

**Официальные оппоненты:**

**Шардаков Николай Тимофеевич**, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии стекла ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук.

Защита состоится «26» июня 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/kraynova-darya-andreevna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г

Учёный секретарь диссертационного совета,  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время одной из наиболее острых экологических проблем, на решение которой направлены усилия мирового сообщества, является загрязнение атмосферы углекислым газом. Чтобы снизить количество вредных выбросов, обусловленных низкоэффективными процессами сжигания углеводородного топлива, мировое сообщество совершает переход от традиционных методов генерации энергии к более экологичным. Одним из наиболее перспективных направлений «альтернативной энергетики» является создание автономных источников прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую при помощи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1].

Высокая эффективность ТОТЭ, позволяющая повысить их КПД до 80%, в том числе за счёт использования выделяющейся в ходе работы теплоты, в совокупности с высокой экологичностью обуславливает проведение непрерывных исследований в области разработки и совершенствования основных функциональных материалов – электролитов, электродов и интерконнекторов. Тем не менее, надежность устройств и их финальная мощность также зависят от герметизирующих материалов, используемых для соединения единичных элементов в батарее. Выбор герметиков определяется видом конструкции, свойствами соединяемых материалов и рабочими условиями ТОТЭ.

Разработка герметизирующих материалов является сложной задачей, поскольку они должны обладать не только термомеханической совместимостью с материалами ТОТЭ при высоких температурах (700-900°C для традиционных конструкций), но и сохранять её в течение всего срока службы. Стекла и стеклокерамики получили широкое распространение как герметизирующие материалы несмотря на то, что они подвержены изменению фазового состава и термических свойств в процессе эксплуатации, а также могут взаимодействовать с сочленяемыми функциональными материалами. Поэтому, для разработки надежного стеклогерметика нужно рассматривать не только исходные термические свойства стекол, которые включают в себя характеристические температуры и термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), но и изменения, происходящие в стекле в ходе длительной высокотемпературной выдержки. Изменения зависят, как от процессов кристаллизации в самом стекле, так и от реакционной способности соединяемых материалов и их химической совместимости.

Высокотемпературные стёкла, не содержащие в составе оксида бария, обладают рядом преимуществ: их кристаллизация более прогнозируема, а разнообразие образующихся кристаллических фаз невелико. Как следствие, такие стекла менее

подвержены изменению свойств в ходе эксплуатации, в отличие от барий-содержащих стекол, процессы кристаллизации которых сложны, а влияние образующихся в ходе кристаллизации фаз на свойства герметика трудно прогнозируемо из-за формирования фаз, имеющих ряд модификаций с различной величиной ТКЛР. Кроме того, не содержащие оксид бария стекла меньше подвержены кристаллизации, поэтому её можно контролировать. Например, введение небольших добавок оксида иттрия может увеличить стабильность соединения за счёт подавления процессов кристаллизации [2–4].

В настоящий момент все представленные на рынке варианты коммерческих герметиков, зарекомендовавших себя при создании энергоустановок на основе ТОТЭ, являются зарубежными, что затрудняет их применение в разрабатываемых в России устройствах. Поэтому, необходимо проводить работы по поиску новых составов стеклогерметиков, удовлетворяющих предъявляемым к таким материалам требованиям, и исследованию их свойств в контакте с отечественными функциональными материалами, чего не было сделано ранее.

**Степень разработанности темы исследования.** Существует множество работ, направленных на разработку составов герметиков на основе стекол и стеклокерамик, по результатам которых сформулированы рекомендации для их применения в высокотемпературных электрохимических устройствах. Однако, зачастую, такие материалы не удовлетворяют требованиям по термической совместимости, а поведение герметиков в контакте с сочленяемыми материалами в условиях, моделирующих работу ТОТЭ не исследуется, что не позволяет сделать выводы об их надёжности. Таким образом, реальное соответствие большинства герметизирующих материалов на основе стёкол и стеклокерамик требованиям, предъявляемым к герметикам для ТОТЭ, не доказано.

**Цель** настоящей работы – установление закономерностей изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол с разной склонностью к кристаллизации в зависимости от химического состава и внешних условий; выявление оптимальных составов для применения в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление влияния соотношений стеклообразующих и модифицирующих оксидов, а также введения оксидов хрома и церия на термические свойства стекол системы  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  и их химическую стабильность в контакте с металлическим интерконнектором.

2. Исследование процессов кристаллизации в стекле состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %) в условиях длительной термообработки и выявление их влияния на величину ТКЛР.

3. Выявление процессов химического взаимодействия и кристаллизации, протекающих на границах соприкосновения стеклогерметика  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %) с материалами электролита, анода и интерконнектора в условиях работы ТОТЭ.

4. Установление влияния соотношения  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  на термические свойства и кристаллизацию стекол системы  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3$ .

5. Выявление процессов кристаллизации и химического взаимодействия в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ стеклогерметика состава  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %) в условиях работы ТОТЭ.

6. Установление принципиальной возможности применения разработанных стеклогерметиков составов  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  для герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для конструкций с несущим электролитом и анодом.

**Научная новизна диссертации.** Впервые синтезированы стекла составов  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$  мас. %) и стекла системы  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  с различным соотношением стеклообразующих, модифицирующих оксидов и добавками оксидов хрома и церия.

Выявлены особенности фазообразования в стекле состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %) во время длительной термообработки и установлена зависимость величины ТКЛР от соотношения аморфной и кристаллической фаз.

Для стекол системы  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  установлено, что состав, содержащий 4 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , обладает наименьшей склонностью к кристаллизации в условиях длительной высокотемпературной выдержки.

Для стеклогерметиков с низкой склонностью к кристаллизации впервые продемонстрировано существенное влияние состава газовой фазы на процессы химического взаимодействия и интенсивность фазообразования в области контакта стеклогерметика с металл-содержащими функциональными материалами ТОТЭ.

Продемонстрирована принципиальная возможность коммутации трубчатых ТОТЭ с различной несущей основой с использованием разработанных составов стеклогерметиков.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость заключается в установленных закономерностях изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол в зависимости от химического состава и внешних факторов, в том числе в условиях контакта с различными функциональными материалами ТОТЭ для стеклообразующих систем  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$  с разной склонностью к кристаллизации.

Практическая значимость работы определяется достигнутыми результатами, которые будут востребованы при создании трубчатых твердооксидных топливных элементов, как с несущим электролитом YSZ, так и с несущим анодом Ni-YSZ:

- Получены стеклокерамические материалы системы  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  для применения в высокотемпературных ТОТЭ с несущим электролитом YSZ с использованием Crofer22APU в качестве интерконнектора.
- Получены стеклогерметики системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$  для применения в среднетемпературных ТОТЭ на несущем аноде Ni-YSZ с использованием Fe-Ni сплава в качестве интерконнектора.
- Изготовлены лабораторные образцы конструкций из нескольких единичных элементов ТОТЭ с использованием стеклогерметиков составов  $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6,6\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}4\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %).

**Методология и методы исследования.** Стекла получены традиционным методом отливки расплава. Стеклополимерные пленки получены путем смешивания порошка стекла с органическим связующим. Для определения химических составов стекол использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Определение фазового состава стеклокристаллических образцов и подтверждение аморфности стекол проведено с помощью рентгенофазового анализа. Коэффициенты термического расширения стекол и стеклокристаллических материалов определены методом высокотемпературной дилатометрии. Температуры стеклования и кристаллизации полученных стекол определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Поведение стеклогерметиков при нагреве исследовано методом оптической нагревательной микроскопии. Растровая электронная микроскопия использовалась для исследования

процессов, происходящих в стеклах и на границе стекло|функциональный материал ТОТЭ в процессе высокотемпературной выдержки.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Среди исследованных стёкол с высокой склонностью к кристаллизации оптимальными термическими свойствами и химической стабильностью в контакте с металлическим интерконнектором обладает герметик состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %). Модификация стекла данного состава путём введения в его состав оксидов хрома и церия не приводит к улучшению свойств герметика.

2. В ходе длительной выдержки герметика состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  в контакте с функциональными материалами ТОТЭ (Crofer22APU|SAN-2|YSZ) выявлено, что в окислительной атмосфере происходит диффузия  $\text{Cr}^{3+}$  сквозь слой стеклогерметика с образованием  $\text{CrAlO}_3$  на границе с YSZ спустя 500 ч. В восстановительной атмосфере значительной диффузии элементов из сплава в стеклогерметик не наблюдается.

3. Замещение оксида циркония на оксид иттрия в стёклах системы  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$  значительным образом влияет на процессы кристаллизации: составы с  $x > 4$  мас.% демонстрируют большую склонность к кристаллизации, чем составы с  $x \leq 4$  мас.%.

4. Величина ТКЛР стекла состава  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  остаётся неизменной после 1000 ч выдержки в условиях работы ТОТЭ благодаря сохранению аморфности. Однако, несмотря на отсутствие кристаллизации в объёме, поведение стеклогерметика в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ в значительной степени зависит, как от природы функционального материала, так и от состава газовой фазы.

5. Стеклогерметики составов  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  обладают необходимыми функциональными свойствами и позволяют реализовать технологию герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для вариантов с несущим электролитом и анодом, соответственно.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), спектрометре Lab Center XRF-1800 (Shimadzu, Япония), дифрактометрах XRD 7000 Maxima (Shimadzu), D/MAX2200VL/PC (Rigaku, Япония), ДРОН-3 (Буревестник, Россия), термоанализаторе STA 449 F1 JUPITER (NETZSCH,

Германия), оптической дилатометрической платформе ODP 868 (TA Instruments, США), растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях всероссийского и международного уровня, а именно Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2017), Пятой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Суздаль, 2018), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018), 15th International Conference on Inorganic Membranes (Dresden, 2018), XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2019), Шестой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2019), 22<sup>nd</sup> Conference on Solid State Ionics (PyeongChang, 2019), Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020), Третьей Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (Санкт-Петербург, 2021), Восьмой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2021).

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, приравненных к журналам из списка ВАК, и тезисах докладов 11 российских и международных конференций.

**Личный вклад соискателя.** Анализ литературных данных, синтез и приготовление образцов, измерения методом оптической нагревательной микроскопии, обработка и анализ экспериментальных данных выполнены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в постановке целей и задач, выборе объектов исследования, дилатометрических исследованиях, интерпретации полученных в ходе исследования результатов и подготовке публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), описания методик исследования (Глава 2), результатов

исследований и их обсуждения (Главы 3, 4), заключения, перечня сокращений и списка цитируемых источников литературы, включающего 159 наименований. Материал изложен на 147 страницах машинописного текста и включает 40 рисунков и 15 таблиц.

Результаты проведенного исследования соответствуют п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п.9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п.12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) и требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней».

**Благодарности.** Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю к.х.н. А.В. Кузьмину за предложенную тему диссертации и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения работы. Автор благодарен Воротникову В.А. и Белякову С.А. за помощь в dilatометрических исследованиях. Автор благодарит сотрудников ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН: за проведенные исследования методом атомно-эмиссионной спектроскопии – Москаленко Н.И.; рентгенофлуоресцентной спектрометрии – Еремина В.А.; дифференциальной сканирующей калориметрии – Ильину Е.А.; растровой электронной микроскопии – Фарленкова А.С, рентгенофазовый анализ – Ходимчук А.В. Автор выражает благодарность Поляковой И.Г. за проведение рентгенофазового анализа образцов. Автор благодарит Саетову Н.С. за помощь в экспериментальных исследованиях и обсуждении результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы, использованные в работе, изложены положения, выносимые на защиту и приведены сведения об апробации диссертационной работы.

В **первой главе** приведен обзор литературы, в котором обсуждены вопросы выбора герметика для коммутации твердооксидных электрохимических устройств. Приведена классификация герметиков, разобраны преимущества и недостатки каждого из подходов к коммутации. По результатам анализа литературных данных показано, что

для коммутации ТОТЭ трубчатой конструкции оптимальными являются герметики на основе стёкол и стеклокерамик.

Приведена краткая информация о подходах, используемых для модификации свойств стеклогерметиков и обсуждены проблемы, связанные с кристаллизацией таких материалов в процессе эксплуатации ТОТЭ и следующим за ней изменением свойств герметика. Показано, что стеклогерметики, содержащие в своём составе оксид бария, более подвержены кристаллизации в условиях эксплуатации ТОТЭ, а состав образующихся в них фаз разнообразен, что может оказывать непредсказуемое влияние на свойства герметика, например, величину термического коэффициента линейного расширения. Поэтому в качестве объектов исследования выбраны алюмосиликатные герметики, не содержащие оксида бария.

Во **второй главе** описаны методики синтеза стекол и получения стеклополимерных композиций, методы исследования полученных материалов и их свойств.

Стекла получены традиционным методом закаливания расплава. Проверка соответствия реального химического состава заданному проводилось методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре последовательного действия Lab Center XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Дифрактограммы для расчёта степени кристалличности образцов были получены на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu, Япония); обработка данных проведена с помощью программного обеспечения XRD Crystallinity (Shimadzu, Япония). Коэффициенты термического линейного расширения материалов определены методом высокотемпературной дилатометрии в кварцевой ячейке с использованием измерителя Tesatronic TT-80 (TESA Technology, Швейцария). Температуры стеклования и кристаллизации полученных стекол определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 JUPITER (NETZSCH, Германия). Температуры склейки стеклогерметиков определены методом оптической нагревательной микроскопии на оптической дилатометрической платформе ODP 868 (TA Instruments, США). Исследования методом растровой электронной микроскопии проводили на приборе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

**Третья глава** посвящена исследованию влияния катионного состава на физико-химические свойства стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Исследовано влияние соотношений традиционных модифицирующих ( $\text{CaO/MgO}$ , SAN-2) и стеклообразующих ( $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , SAN-4, 5, 6), а также соотношение модифицирующих и стеклообразующих оксидов ( $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ , SAN-3) на термические свойства и поведение в контакте с функциональными материалами. Снижение концентрации оксидов кальция и натрия в стеклах системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  приводит к снижению величины ТКЛР. Увеличение содержания оксида бора снижает температуру склейки и увеличивает ТКЛР стеклокристаллических материалов. Во время термообработки во всех составах образуются диопсид и нефелин, что приводит к увеличению ТКЛР.

По результатам исследований установлено, что оптимальными свойствами и лучшей химической стабильностью в контакте со сплавом Crofer22APU обладает герметик состава  $54,4\text{SiO}_2\text{-}13,7\text{Na}_2\text{O}\text{-}1,7\text{K}_2\text{O}\text{-}5,0\text{CaO}\text{-}12,4\text{MgO}\text{-}0,6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}11,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,9\text{B}_2\text{O}_3$  (SAN-2). Поэтому на примере данного герметика исследовано влияние частичного замещения оксидов иттрия и алюминия оксидом церия и оксида алюминия оксидом хрома на физико-химические свойства герметика и его совместимость с сочленяемыми материалами.

Показано, что введение добавок оказало значительное влияние на величину ТКЛР, незначительно меняя при этом другие свойства. Так, введение оксида хрома значительно повышает ТКЛР стекол и стеклокристаллических образцов (рисунок 1а). ТКЛР полученных герметиков ( $11,2\text{-}11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) значительно выше ТКЛР традиционных электролитов на основе диоксида циркония ( $9\text{-}10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). В целом, увеличение ТКЛР  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -содержащих стекол согласуется с представленными в литературе данными [5; 6]. Значительное увеличение ТКЛР при введении оксида хрома ограничивает возможность применения данных стекол для коммутации ТОТЭ на несущем электролите, поскольку в условиях длительной работы ТОТЭ возможно нарушение целостности соединения из-за разницы величин коэффициентов термического расширения керамики и стеклогерметика. Тем не менее, данные стеклогерметики обладают хорошей термической совместимостью с анодными материалами на основе NiO-YSZ.

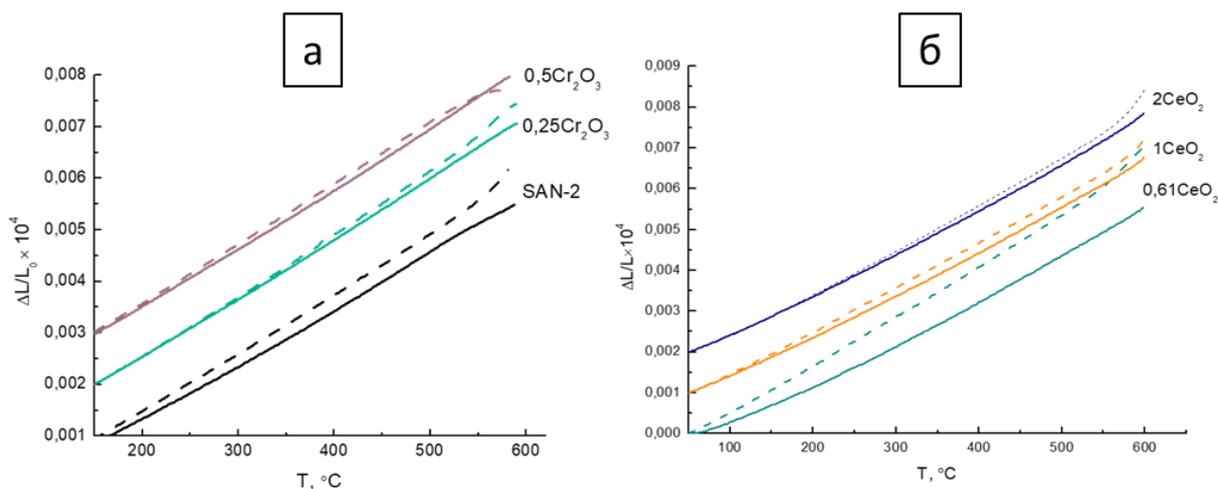


Рисунок 1 – Дилатометрические кривые стекол (непрерывная линия) и стеклокерамик (пунктирная линия) системы  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3(\text{a})/\text{CeO}_2(\text{б})$

Введение оксида церия приводит к значительным различиям в ходе дилатометрических кривых стекла и стеклокерамики (рисунок 1б), что может быть связано с изменением фазового состава образца второго типа, однако, дальнейшее увеличение его содержания постепенно уменьшает эти различия. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что введение в состав стекла оксида церия приводит к изменению механизма кристаллизации. Так, например, в работе [7] установлено, что введение в состав стекла даже 1 мол. % оксида церия приводит к изменению механизма кристаллизации с двумерного на объёмный. Тем не менее, замещение оксидов иттрия и алюминия на  $\text{CeO}_2$  значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и стеклокерамики. В целом, на данном этапе исследований добавки оксидов хрома и церия не оказали решающего положительного влияния на свойства стеклогерметика.

Благодаря хорошей стабильности в контакте со сплавом интерконнектора и термической совместимости с материалами ТОТЭ, состав SAN-2 выбран в качестве наиболее перспективного. Образовавшиеся во время длительной выдержки данного герметика при температуре  $850^\circ\text{C}$  кристаллические фазы представлены нефелином и диопсидом; изменение фазового состава приводит к повышению ТКЛР стеклокерамики до  $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  после 1000 ч выдержки, степень кристалличности при этом составляет 76% (Рисунок 2). После 500 ч выдержки скорость роста кристаллической фазы значительно снижается, поэтому, можно предположить, что значение ТКЛР останется неизменным при увеличении времени выдержки. Таким образом, герметик SAN-2 останется термически совместимым с материалами анода и интерконнектора.

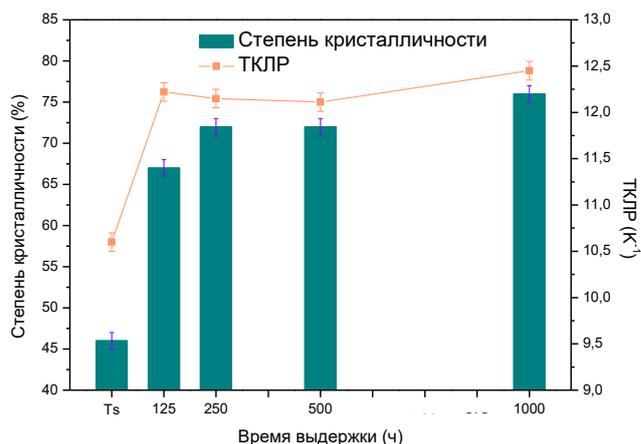


Рисунок 2 – Зависимость степени кристалличности и ТКЛР стекла от времени выдержки при температуре 850°C

Для наблюдения процессов, которые могут происходить при работе ТОТЭ с использованием стеклогерметика SAN-2, исследовались соединения YSZ|стекло SAN-2|Crofer22APU, прошедшие выдержку при температуре 850°C. Выдержка соединения в окислительной атмосфере в течение 500 ч приводит к диффузии ионов Cr<sup>3+</sup> из сплава через слой герметика (~180 мкм). Таким образом, ионы Al<sup>3+</sup> из стекла и Cr<sup>3+</sup> из сплава образуют вблизи электролита алюминат хрома (CrAlO<sub>3</sub>). Схема данного процесса и элементный анализ образовавшегося на границе соединения представлены на рисунке 3.

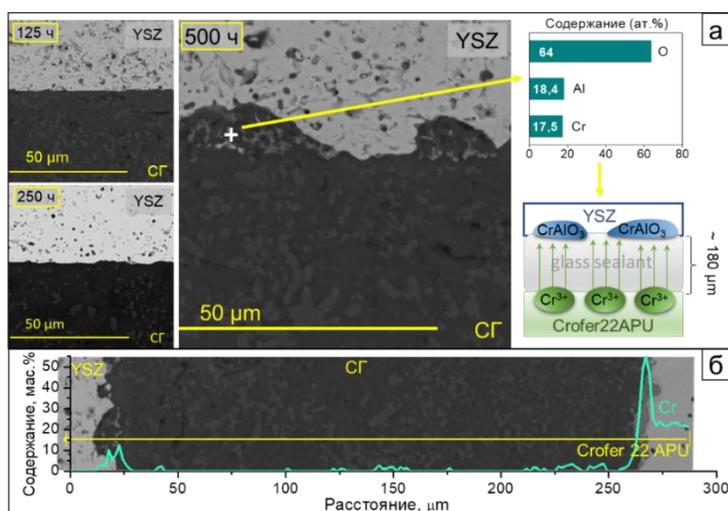


Рисунок 3 – Микрофотографии границы YSZ|SAN-2 после выдержки в окислительной атмосфере при 850°C в течение 125, 250 и 500 ч (а) и распределение хрома по объёму стеклогерметика (б)

Ввиду хорошей термической совместимости стекла с материалом анода исследованы соединения SAN-2|NiO(Ni)-YSZ, которые подвергались выдержке в течение 125, 250 и 500 ч в окислительной и восстановительной атмосферах при температуре 850°C. Карты распределения полученных соединений (рисунок 4) подтверждают стабильность фазового состава стеклогерметика в рабочих условиях в контакте с различными материалами.

После длительной выдержки соединений SAN-2|NiO(Ni)-YSZ не наблюдается взаимодействия материалов. Увеличение пористости керамики при восстановлении анода приводит к более глубокому и обширному проникновению стекла по сравнению с окислительной атмосферой. Такое проникновение носит физический характер, но может сказаться на электрохимических характеристиках ячейки, поэтому следует понизить рабочую температуру ТОТЭ, что возможно при использовании конструкции на несущем аноде. В данной работе рассмотрено поведение стеклогерметика при температуре, превышающей реальную рабочую температуру ТОТЭ на несущем аноде и даже в этих условиях соединение сохраняет целостность на протяжении всего испытания.

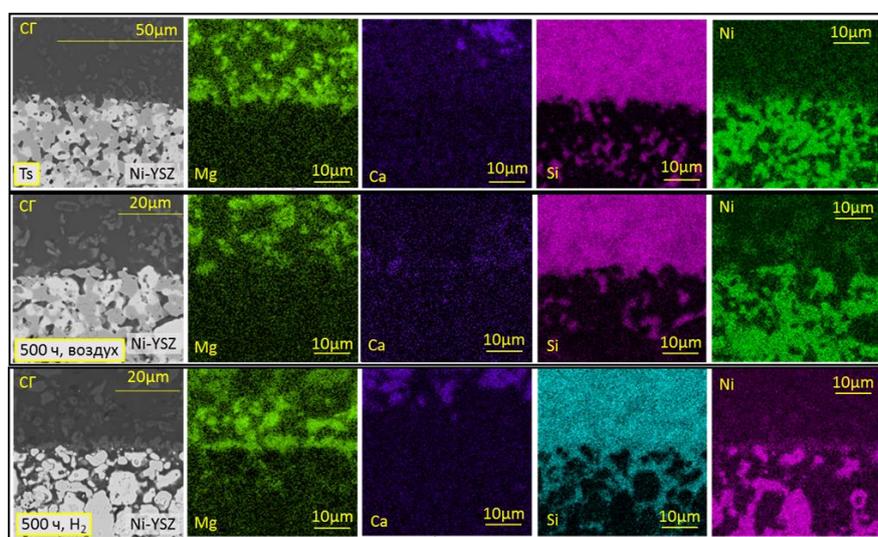


Рисунок 4 – Микрофотографии и карты распределения элементов шлифов образцов SAN-2| NiO(Ni)-YSZ после склейки ( $T_s$ ) и выдержки в течение 500 ч при температуре 850°С в окислительной (500 ч, воздух) и восстановительной атмосферах (500 ч,  $H_2$ )

Схема соединения единичных трубчатых элементов ТОТЭ представлена на рисунке 5а. Единичные ячейки на несущем электролите, покрытые электродами, соединены между собой интерконнектором, представляющим собой ступенчатое кольцо из токопроводящего сплава. Для создания газонепроницаемого соединения и во избежание смешения рабочих газов на интерконнектор надето кольцо из высокотемпературного герметика со стороны меньшего диаметра, а второе такое же кольцо вставлено в интерконнектор со стороны с большим диаметром. Для обеспечения надежного электрического контакта электродных слоев с интерконнектором места соединения покрыты соответственно анодной и катодной пастой. Также на рисунке 5б представлена микрофотография поперечного сечения двух ячеек ТОТЭ, соединенных интерконнектором Crofer22APU и стеклогерметиком SAN-2.

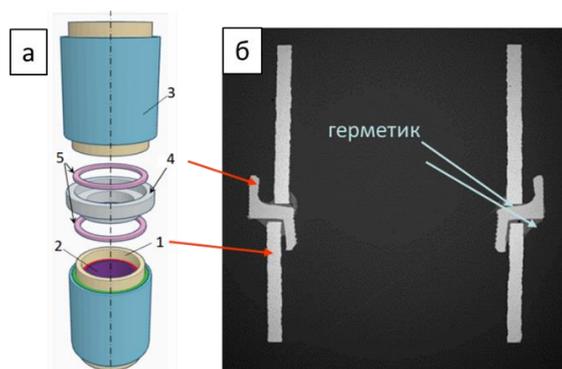


Рисунок 5 – Схема соединения трубчатых элементов ТОТЭ (а) и микрофотография соединения двух единичных элементов (б)

Стеклокерамический герметик обеспечивает прочное соединение трубчатых единичных элементов ТОТЭ как после герметизации, так и в течение 250 ч при рабочей температуре 850°С.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния оксида иттрия на термические свойства и кристаллизационную способность стекол системы  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$  мас. %), рассматриваемых в качестве герметиков для среднетемпературных ТОТЭ.

Методом ДСК определено, что температуры кристаллизации исследуемых стекол выше рабочей температуры ТОТЭ 850°С (рисунок 6), что говорит о низкой склонности к кристаллизации исследованных материалов. Такие стекла могут сохранять свои первоначальные свойства во время работы устройства и тем самым повышать надежность соединения.

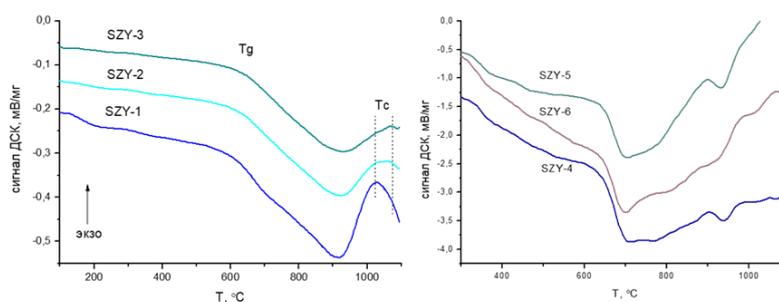


Рисунок 6 – ДСК кривые стекол системы  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 0$  (SZY-1); 2 (SZY-2); 4 (SZY-3); 6 (SZY-4); 8 (SZY-5); 10 (SZY-6) мас. %)

Оксид иттрия имеет двойственную природу и может выступать как стеклообразователем, так и модификатором [8], что в случае стеклогерметиков положительно сказывается на свойствах стекла. Согласно [2], введение небольших (до 6

мол. %) добавок  $Y_2O_3$  подавляет процесс кристаллизации и повышает характеристические температуры. Аналогичные результаты получены в [9], и авторы связывают изменение свойств материала с положением ионов иттрия в сетке стекла. Рост энергии активации кристаллизации в стеклах системы  $ZnO-B_2O_3-SiO_2$  при сверхстехиометрической добавке  $Y_2O_3$  (до 6 мол. %) отмечен в работе [10]. Также установлено, что даже небольшая добавка (до 1 мас. %) иттрия позволяет ингибировать образование кристаллических фаз с высоким значением ТКЛР [11]. Ряд исследований, посвященных влиянию  $Y_2O_3$  на кинетику кристаллизации алюмосиликатных стекол, также показал, что добавка  $Y_2O_3$  повышает стабильность их стеклообразного состояния [3; 4]. На основании приведенного выше литературного обзора можно сделать вывод, что  $Y_2O_3$ -содержащие стекла представляют интерес для изучения с точки зрения их повышенной долговременной стабильности и низкой кристаллизационной способности.

Исследование влияния содержания оксида иттрия на кристаллизацию стекол проведено методом рентгенофазового анализа (РФА) образцов, полученных путем выдержки прессованных таблеток на инертной платиновой подложке в течение 125 ч при  $850^\circ C$ , рентгенограммы образцов представлены на рисунке 7.

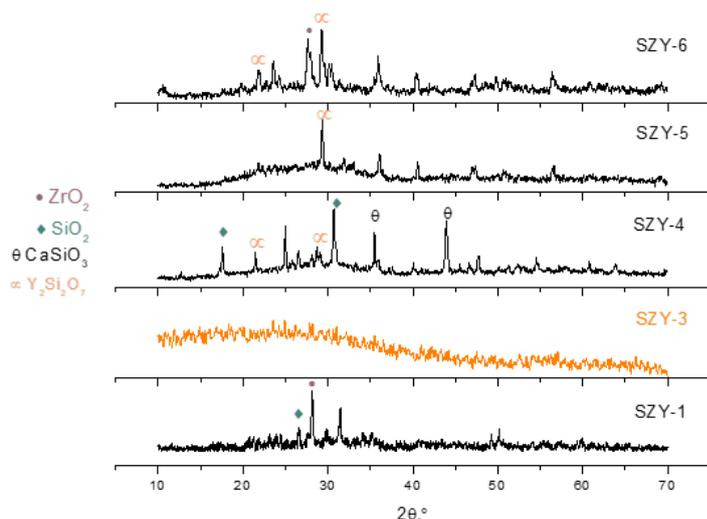


Рисунок 7 – РФА после выдержки стекол системы  $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-(10,6-x)ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-xY_2O_3$  ( $x = 0$  (SZY-1); 2 (SZY-2); 4 (SZY-3); 6 (SZY-4); 8 (SZY-5); 10 (SZY-6) мас. %) при  $850^\circ C$  в течение 125 ч

Выдержка образцов при температуре  $850^\circ C$  приводит к кристаллизации во всех составах кроме SZY-3, который остается полностью аморфным. Состав кристаллической фазы меняется в зависимости от изменения соотношения  $ZrO_2/Y_2O_3$ . На рентгенограмме состава, не содержащего оксид иттрия, наблюдаются пики оксидов циркония и кремния. В стеклах содержащих больше 6 мас.%  $Y_2O_3$  образуется силикат иттрия  $Y_2Si_2O_7$ , более интенсивные пики которого наблюдаются на рентгенограмме состава с максимальным содержанием  $Y_2O_3$ . Наиболее разнообразный состав кристаллической фазы наблюдается в стекле состава SZY-4, где одновременно присутствуют силикаты  $Y_2Si_2O_7$  и  $CaSiO_3$  и

одна из модификаций  $\text{SiO}_2$ . Изменение свойств такого стекла предсказать достаточно сложно, поэтому наиболее перспективным составом является  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  (SZY-3), который не подвержен кристаллизации в данных условиях.

В составе SZY-3 не образуется кристаллических включений также и при более длительной выдержке в течение 1000 ч, что подтверждается данными РФА, и результатами dilatометрических измерений полученных образцов, значение ТКЛР которых остается практически неизменным (ТКЛР, определенный в интервале  $50-500^\circ\text{C}$  составил  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для прессованного образца без длительной термообработки и  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для образца прошедшего выдержку в течение 1000 ч).

Исследования SZY-3 в контакте с материалами ТОТЭ – анодом NiO-YSZ и Fe-Ni сплавом интерконнектора показали, что процессы кристаллизации в стекле чувствительны как к материалу подложки, так и к атмосфере. На границе NiO(Ni)-YSZ|SZY-3 (рисунок 8) наблюдали образование фаз, обогащённых кальцием и алюминием, при выдержке в окислительной атмосфере и образование фаз, обогащенных кальцием и иттрием при выдержке в восстановительной атмосфере. При этом, основной объем стеклогерметика оставался аморфным.

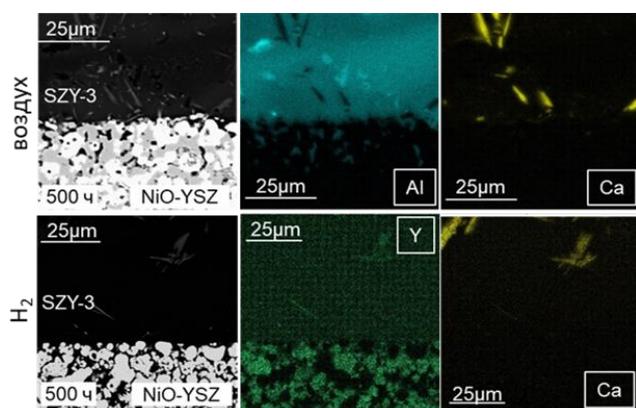


Рисунок 8 – Микрофотографии соединения SZY-3|NiO(Ni)-YSZ и карты распределения элементов после выдержки в течение 500 ч при температуре  $850^\circ\text{C}$  в окислительной (воздух) и восстановительной ( $\text{H}_2$ ) атмосферах

Выдержка герметика SZY-3 в контакте с Fe-Ni сплавом в атмосфере воздуха приводит к диффузии катионов железа в герметик и образованию слоя  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  за счет реакции между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с поверхности стали и кристаллами  $\text{SiO}_2$ , которые могли образоваться из-за кристаллизации на границе материалов. Соединение рассчитано по данным рентгеноспектрального микроанализа, полученным на образцах после выдержки в течение 500 ч (рисунок 9). ТКЛР соединения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12]) достаточно близок к ТКЛР соединяемых материалов, следовательно, его образование не должно увеличивать механические напряжения на границе герметик|сплав при

эксплуатации ТОТЭ. Образования кристаллических фаз при выдержке в окислительной атмосфере не наблюдается.

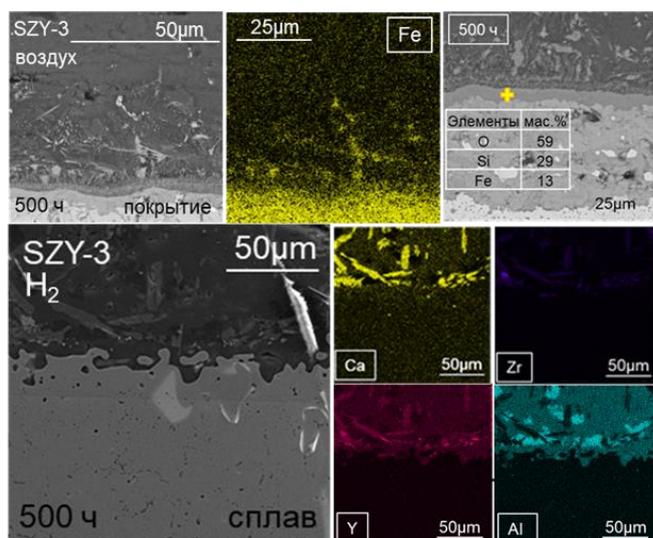


Рисунок 9 – Микрофотографии границы SZY-3|Fe–Ni сплав после выдержки в течение 500 ч при температуре 850°C в окислительной (воздух) и восстановительной (H<sub>2</sub>) атмосферах

При этом в восстановительной атмосфере наблюдается выделение кристаллических фаз, образованных Ca, Zr, Y и Al. Также, на картах распределения элементов видно, что области обогащенные Ca, Zr, Y совпадают, что говорит о возможном образовании твердого раствора замещения, поскольку данные элементы имеют близкий ионный радиус. В то же время герметик остается полностью аморфным при выдержке на инертной платиновой подложке при 850°C в течение 1000 ч. Это может быть связано как с параметрами подложки (отсутствие диффузии ионов), так и с параметрами стекла: при нанесении герметика на подложку из анода или сплава его толщина составляла ~0,2 мм, а толщина спрессованных таблеток составляла ~2 мм.

С использованием стеклогерметика SZY-3 изготовлены единичные элементы по схеме, представленной на рисунке 10а, где 1 – электролит, 2 – катод, 3 – анод, 4 – интерконнектор, 5 – стеклогерметик, 6 – проводящий материал.

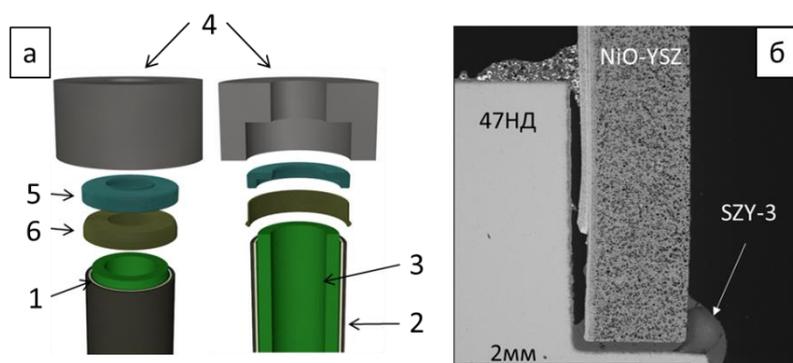


Рисунок 10 – Схема соединения ТОТЭ на несущем аноде (а) и микрофотография полученного соединения (б)

В качестве материалов несущей основы и интерконнектора в конструкции использованы анод Ni-YSZ и сплав марки 47НД. На микрофотографии соединения (рисунок 10б) видно, что герметик SZY-3 обеспечивает хорошее соединение материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе данных можно выделить следующие результаты и сформулировать основные выводы:

1. Среди исследованных стёкол с высокой склонностью к кристаллизации оптимальными термическими свойствами и химической стабильностью в контакте с металлическим интерконнектором обладает герметик состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %). Модификация стекла данного состава путём введения в его состав оксидов хрома и церия не приводит к улучшению свойств герметика. Введение оксида хрома приводит к снижению характеристических температур и значительному увеличению величины ТКЛР. Введение диоксида церия не оказывает значительного влияния на величину ТКЛР стекла, но оказывает влияние на процессы кристаллизации, происходящие в герметике в процессе термообработки, что может привести к значительному изменению его величины в процессе эксплуатации. Таким образом, указанный выше состав является оптимальным для применения в качестве герметика ТОТЭ.

2. Исследование поведения стекла состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  (мас. %) в условиях работы ТОТЭ показало, что величина ТКЛР зависит от количества кристаллической фазы. Наиболее значительные изменения происходят в течение первых 125 ч выдержки, после чего не происходит значительного увеличения степени кристалличности и ТКЛР соответственно.

3. В ходе длительной выдержки герметика состава  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  в контакте с функциональными материалами ТОТЭ (Crofer22APU|SAN-2|YSZ) выявлено, что в окислительной атмосфере происходит диффузия  $\text{Cr}^{3+}$  сквозь слой стеклогерметика с образованием  $\text{CrAlO}_3$  на границе с YSZ спустя 500 ч. В восстановительной атмосфере значительной диффузии элементов из сплава в герметик не наблюдается. Испытания в контакте с материалом анода показали отсутствие взаимодействия и взаимной диффузии элементов.

4. Замещение оксида циркония оксидом иттрия в стёклах системы  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$  не оказывает значительного влияния на термическое поведение герметиков, однако значительным образом влияет на процессы

кристаллизации. Так, составы с  $x > 4$  мас.% демонстрируют большую склонность к кристаллизации, чем составы с  $x \leq 4$  мас.%. Наибольшей стабильностью с точки зрения кристаллизации обладает герметик состава  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ .

5. Благодаря низкой склонности к кристаллизации, величина ТКЛР стекла состава  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  остаётся неизменной после 1000 ч выдержки в условиях работы ТОТЭ, что позволит снизить механические напряжения, возникающие при сочленении единичных топливных элементов в батарее. Однако, несмотря на отсутствие объёмной кристаллизации, поведение стеклогерметика в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ в значительной степени зависит, как от природы функционального материала, так и от состава газовой фазы. Показано, что процессы фазообразования и химического взаимодействия вблизи границ стеклогерметик|анод и стеклогерметик|интерконнектор протекают более интенсивно в окислительной среде, приводя к образованию соединения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  на границе стеклогерметик|интерконнектор и формированию кристаллических фаз, обогащённых Al и Ca, вблизи границы стеклогерметик|анод.

6. На примере лабораторных образцов показана принципиальная возможность применения разработанных стеклогерметиков составов  $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$  для герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для конструкций с несущим электролитом и анодом соответственно.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuterbekov, K.A. Classification of Solid Oxide Fuel Cells. / K.A. Kuterbekov, A. V. Nikonov, K.Z. Bekmyrza, N.B. Pavzderin, A.M. Kabyshev, M.M. Kubenova, G.D. Kabdrakhimova, N. Aidarbekov. – 2022. – V. 12. – № 7. – 1059.
2. Singh, K. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the crystallization behavior of  $\text{SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses / K. Singh, N. Gupta, O.P. Pandey // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42. – № 15. – P. 6426–6432.
3. Seidel, S. The crystallization of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  glass-ceramics with and without the addition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -a combined STEM/XANES study / S. Seidel, C. Patzig, T. Höche, M. Krause, M. Ebert, Y. Hu, L. Zuin, A. Gawronski, Ch. Russel // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – № 67. – 62934.
4. Zheng, W. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses / W. Zheng, J. Cheng, L. Tang, J. Quan, X. Cao // Thermochemica Acta.

– 2007. – V. 456. – № 1. – P. 69–74.

5. Goel, A. The effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on crystallization and properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -containing diopside glass-ceramics / A. Goel, D.U. Tulyaganov, V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, J.M.F. Ferreira // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – № 13. – P. 3065–3076.

6. Goswami, M. Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on solubility and thermo-physical properties of  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / M. Goswami, R. Kumar, A.S. Patil, A.K. Sahu, G.P. Kothiyal // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – V. 1447. – № 1. – P.609–610.

7. Wang, J. Crystallization properties of magnesium aluminosilicate glass-ceramics with and without rare-earth oxides / J. Wang, C. Liu, G. Zhang, J. Xie, J. Han, X. Zhao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – V. 419. – P. 1–5.

8. Kumar, V. Effect of  $\text{A}_2\text{O}_3$  (A = La, Y, Cr, Al) on thermal and crystallization kinetics of borosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells / V. Kumar, O.P. Pandey, K. Singh // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – № 5. – P. 1621–1628.

9. Mahdy, E.A. Influence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the structure and properties of calcium magnesium aluminosilicate glasses / E.A. Mahdy, S. Ibrahim // *Journal of Molecular Structure*. – 2012. – V. 1027. – P. 81–86.

10. Wang, M. Glass transition and crystallization of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / M. Wang, L. Fang, M. Li, X. Zhang, Y. Hu, Z. Liu, R. Dongol // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 4. – P. 4351–4359.

11. Li, B. Influence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Addition on Crystallization, Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glass–Ceramic for Ceramic Ball Grid Array Package / B. Li, W. Li, J. Zheng // *Journal of Electronic Materials*. – 2018. – V. 47. – № 1. – P. 766–772.

12. Takeda, M. Physical properties of iron-oxide scales on Si-containing steels at high temperature / M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, S. Fujimoto // *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50. – № 9. – P. 2242–2246.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

### *Статьи*

1. **Крайнова Д. А.**, Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, С. Т. Жаркинова, Н. С. Саева, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин, В. А. Еремин, Е. А. Шерстобитова, С. В. Першина, М. В. Дяденко, Xiaoa Zhang, Shengling Jiang // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т.90. – №. 8. – С. 1047-1053.

2. Saetova N. S. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells. / N. S. Saetova, **D. A. Krainova**, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkina, N. M.

Porotnikova, A. S. Farlenkov, N. I. Moskalenko, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko, S. Ghosh // J. Mat. Sci. – 2019. –V. 54. – №. 6. – P. 4532-4545.

3. **Krainova D. A.** Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of  $Y_2O_3$  addition / **D. A. Krainova**, N. S. Saetova, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, V. A. Eremin, M. V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens // Ceram. Int. – 2020. –V. 46. – №. 4. – P. 5193-5200.

4. **Krainova, D. A.** Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / **D. A. Krainova**, N. S. Saetova, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, I. G. Polyakova, A. V. Kuzmin // Ceram. Int. – 2021. –V. 47. – №. 7. – P. 8973-8979.

5. **Крайнова Д. А.** Влияние добавок оксида хрома на стабильность стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. С. Фарленков, С. А. Беляков, А. В. Кузьмин // Журнал прикладной химии. –2021. – Т. 94. –№. 3. – С. 338-345.

6. **Krainova D. A.** Behaviour of 54.4  $SiO_2$ -13.7  $Na_2O$ -1.7  $K_2O$ -5.0  $CaO$ -12.4  $MgO$ -0.6  $Y_2O_3$ -11.3  $Al_2O_3$ -0.9  $B_2O_3$  HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / **D. A. Krainova** N. S. Saetova, I. G. Polyakova, A. S. Farlenkov, D. A. Zamyatin, A. V. Kuzmin // Ceram. Int. – 2022. – V. 48. – №. 5. – P. 6124-6130.

#### *Тезисы докладов*

1. **Крайнова Д. А.** Влияние оксида церия на свойства алюмосиликатных стеклокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, С. Т. Жаркинова, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, В. А. Еремин, Е. А. Шерстобитова, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин // Материалы Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». Минск, Республика Беларусь. – 2017. – С. 252-254.

2. **Крайнова Д. А.** Стеклогерметики системы  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $CaO$ - $Na_2O$ - $Y_2O_3$  для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, А. Г. Кушпелев, С. Т. Жаркинова, А. А. Расковалов, Н. С. Саетова, Н. И. Москаленко, А. С. Фарленков, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин // Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Санкт-Петербург, Россия. – 2017. – С. 93.

3. **Крайнова Д. А.** Новые некристаллизующиеся алюмосиликатные стеклогерметики для высокотемпературных электрохимических устройств / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник трудов Пятой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". Суздаль, Россия. – 2018 – С. 153-155.

4. **Крайнова Д. А.** Свойства алюмосиликатных стеклокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с

международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва, Россия. – 2018. – С. 471-474.

5. **Крайнова Д. А.** Исследование стеклокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саева, А. В. Кузьмин, А. А. Расковалов, М. В. Дяденко // Тезисы докладов XVII всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. ан СССР Н. А. Торопова. Санкт-Петербург, Россия. – 2018. – С. 39.

6. Kuzmin A.V. Modification of alumina-silica glass-ceramic materials for solid oxide fuel cell / A.V. Kuzmin, **D. A. Krainova**, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkina, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, V. A. Eremin, N. I. Moskalenko, E. A. Sherstobitova, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko // Abstracts of 15th International Conference on Inorganic Membranes. Dresden, Germany. – 2018. – P. 254.

7. **Крайнова Д. А.** Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саева, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник трудов шестой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черногловка, Россия. – 2019. – С. 209-211.

8. **Крайнова Д. А.** Исследование стабильности алюмосиликатных стеклогерметиков при рабочей температуре ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саева, А. В. Кузьмин // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург, Россия. – 2019. – С. 276.

9. Saetova N. Glass Sealants for Proton Ceramic Fuel Cells / N. Saetova, **D. Krainova**, V. Vorotnikov, A. Kuzmin // 22nd Conference on Solid State Ionics. – PyeongChang, South Korea. – 2019. <http://sigongji.ssi-22.org/abstract/P-TUE-167.pdf>

10. **Крайнова Д. А.** Стеклогерметики для ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом / **Д. А. Крайнова**, Н.С. Саева, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук, И.Г. Полякова, А.В. Кузьмин // Сборник трудов Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черногловка, Россия. – 2020. – С. 148-149.

11. **Крайнова Д. А.** Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саева, И. Г. Полякова, А. В. Кузьмин. // Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021. – Санкт-Петербург, Россия. – 2021. – С. 63-64.

Крайнова Дарья Андреевна

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 22.04.2024 Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная Печать офсетная

Усл. печ. л. 1,0. Заказ № 7858 Тираж 90 экз.

Отпечатано в типографии  
ООО «Издательство УМЦ УПИ»  
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2  
тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17