

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© Д. А. Крайнова¹, Н. С. Саетова¹, А. С. Фарленков¹, С. А. Беляков¹, А. В. Кузьмин^{1,2,*}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

² Вятский государственный университет,
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

* E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2020 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 3 февраля 2021 г.

Для создания электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов необходима разработка герметизирующих материалов, обеспечивающих газоплотное соединение единичных элементов и обладающих химической и термической совместимостью с другими функциональными материалами. В данной работе изучено влияние малых добавок Cr_2O_3 на термические свойства и химическую стабильность стеклогерметика состава $54.39\text{SiO}_2-13.78\text{Na}_2\text{O}-1.67\text{K}_2\text{O}-5.02\text{CaO}-12.37\text{MgO}-0.61\text{Y}_2\text{O}_3-11.26\text{Al}_2\text{O}_3-0.9\text{V}_2\text{O}_5$. Показано, что введение оксида хрома приводит к увеличению термического коэффициента линейного расширения по сравнению с исходным составом, но не влияет на величину температуры склейки и фазовый состав стеклокерамики. Разработанные материалы обладают хорошей химической стабильностью в контакте с хромсодержащим сплавом Crofer22APU и могут быть рекомендованы для использования в качестве герметиков для твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент; оксид хрома; стеклогерметик; интерконнектор; термический коэффициент линейного расширения; химическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044461821030087

Среди перспективных источников энергии высокой эффективностью отличаются топливные элементы на основе твердых оксидных электролитов с кислородной проводимостью. Рабочая температура твердооксидных топливных элементов определяется, как правило, электропроводностью электролита, которая достигает приемлемых значений при высоких температурах 700–900°C [1]. В качестве электролита чаще всего используются кубические твердые растворы на основе стабилизированного оксида циркония [например, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) и скандия (SSZ)] [2, 3], обладающие высокой проводимостью, химической устойчивостью и механической прочностью.

Сочленение единичных топливных элементов осуществляется через интерконнекторы, изготовленные

из хромсодержащих сплавов типа Crofer22APU или керамики [2]. Для организации газоплотного соединения, как правило, применяются стеклянные или стеклокерамические материалы — стеклогерметики [4–6]. В стеклогерметиках неизбежно присутствуют оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, необходимые для снижения температур синтеза и размягчения стекла, варьирования его термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Наиболее часто используются силикатные или алюмосиликатные стекла. Керамика на основе оксида циркония инертна по отношению к силикатным стеклам, но на границе стеклогерметик|интерконнектор процессы взаимодействия могут протекать достаточно интенсивно [7]. Наличие хрома в составе интерконнектора приводит как к отравлению электродных

материалов, так и к образованию плохопроводящей окалины на границе за счет взаимодействия с неометаллическими атомами кислорода в стеклогерметике, что негативно сказывается на мощности устройства [8]. Дальнейшая диффузия хрома в слой стеклогерметика может приводить к образованию хроматов щелочных и щелочноземельных элементов, характеризующихся высоким ТКЛР, что может вызвать появление механических напряжений и, как следствие, нарушение герметичности соединения. В условиях продолжительной (до 40 000 ч) работы при повышенных температурах это является серьезной проблемой.

Для предотвращения диффузии хрома из интерконнектора в объем герметика используют различные защитные покрытия (например, шпинели на основе Mn–Co [9], Cr–Mn [10]) и алюминирование, что не всегда приводит к желаемому результату [11]. Другим подходом к улучшению химической совместимости стеклогерметика с интерконнектором является введение в состав стекла оксидов металлов с переменной валентностью, способных вступать в конкурентную реакцию и предотвращать образование хроматов. Например, Чен и др. [12] установили, что добавка MnO_2 в Sr-содержащее боросиликатное стекло позволяет подавить взаимодействие стронция с хромом за счет образования Mn–Cr-окалины на границе герметик|интерконнектор. В [13] выявлено, что одновременное введение в состав стекла Bi_2O_3 и оксидов-модификаторов способствует переходу Bi^{3+} в Bi^{5+} , что является конкурентной реакцией образованию хроматов и предотвращает взаимодействие интерконнектора со стеклогерметиком. Замедлению нежелательной реакции также может способствовать введение в стекло оксида ниобия. Например, благодаря добавке Nb_2O_5 толщина реакционного слоя снизилась с 4 до 2 мкм после выдержки смеси Cr_2O_3 со стеклогерметиком при $650^\circ C$ [14].

Ни один из перечисленных способов не позволяет полностью предотвратить диффузию хрома из материалов интерконнектора в стеклогерметик. Целесообразно рассмотреть введение оксида хрома в стекло, что позволит уменьшить градиент концентраций ионов хрома между стеклогерметиком и сплавом и замедлить нежелательные процессы диффузии ионов. Например, в работе [15] показано, что добавка оксида хрома способствует более равномерному распределению и уменьшению зерен диоксида в стеклогерметиках, что благоприятно сказывается на их стабильности.

Цель работы — изучение влияния частичной замены оксида алюминия на оксид хрома (0.25–0.5 мас%) в составе разработанного нами ранее перспективно-

го состава стеклогерметика $54.39SiO_2-13.78Na_2O-1.67K_2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y_2O_3-11.26Al_2O_3-0.9V_2O_5$ [16] на его физико-химические свойства и стабильность в контакте с хромсодержащим материалом интерконнектора Crofer22APU.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для синтеза стекол использовали: SiO_2 (technical grade, PanReac), Na_2CO_3 (х.ч., ООО «Химреактивснаб»), K_2CO_3 (х.ч., ООО «Химреактивснаб»), $CaCO_3$ (х.ч., ООО «Химреактивснаб»), $mMgCO_3 \cdot nMg(OH)_2 \cdot pH_2O$ (ос.ч., ООО «АО Реахим»), Y_2O_3 (ИтО-В, Редкийметалл), Al_2O_3 (ч.д.а., ООО «Химреактивснаб»), V_2O_5 (ос.ч., ООО «АО Реахим»), предварительно прокаленные до постоянной массы. Навески были взяты согласно заданным пропорциям с учетом потери массы при прокаливании. Смесь компонентов была спрессована в таблетки для улучшения взаимодействия компонентов шихты и получения однородного стекла. Стекла получали плавлением шихты в корундовом тигле при температуре $1500^\circ C$ с последующей отливкой расплава в стеклоглинообразную форму. После отливки для снятия термических напряжений проводили отжиг стекол при $600^\circ C$ в течение 30 мин. Полученные стекла измельчали в фарфоровой ступке до порошка с размером частиц менее 50 мкм.

Определение фазового состава образца стекол проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V в излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 75^\circ$ при угловой скорости сканирования $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Определение химического состава полученных стекол проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer). Общая ошибка определения не превышала 2–3 отн%.

Для определения характеристических температур и термической стабильности стекол были проведены измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Образец стекла в виде порошка массой 3 мг был помещен в платиновый тигель и нагрет со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур $35-1100^\circ C$. Измерения проводили в потоке воздуха, подаваемого со скоростью $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus.

Температуру склейки определяли по углу смачивания ($<90^\circ$) капли стекла на керамической подложке YSZ. Для этого порошок стекла, смешанный с этило-

вым спиртом, наносили на подложку и нагревали до различных температур. Подробное описание методики определения температуры склейки представлено в работе [16].

Получаемые в данной работе герметики предназначены для соединения типичных функциональных материалов трубчатых твердооксидных топливных элементов, а именно, электролита YSZ с термическим коэффициентом линейного расширения $(\sim 9.5\text{--}10.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и хромосодержащего сплава Crofer22APU (VDM Metals) с ТКЛР $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в качестве интерконнектора. Вся конструкция предполагает работу при высоких температурах в интервале 700–900°C, до которых она должна быть безопасно нагрета. При высоких температурах стекла склонны к кристаллизации, в результате которой изменяются их термические свойства, поэтому в наших работах мы проводим измерение ТКЛР как исходных стекол, так и кристаллизованных образцов. Кристаллизованные образцы готовили путем прессования порошка стекла и последующего обжига при 950°C. Термическое расширение материалов исследовали с помощью кварцевого dilatометра с цифровым измерителем Tesatronic TT-80 (измерительный щуп TESA GT 21HP, диапазон измерений ± 200 мкм, чувствительность 0.01 мкм) на образцах длиной $\sim 10\text{--}15$ мм. Измерения проведены на воздухе в интервале температур 50–750°C при скорости нагрева 2 град·мин⁻¹. Для проверки dilatометра использовали стандартизованный эталон в виде рубинового монокристаллического стержня. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, подробно изложенной в работе [17].

Для исследования химической совместимости герметика с интерконнектором порошок стекла, смешанный со спиртом, наносили на поверхность пла-

стины сплава Crofer22APU, после чего нагревали до температуры склейки и выдерживали при рабочей температуре 850°C в течение 48 ч. Для получения микрофотографий поперечного сечения на растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments) образцы под вакуумом заливали в эпоксидную смолу и шлифовали на шлифовально-полировальном станке Labopol (Struers) с использованием алмазных суспензий.

Обсуждение результатов

Синтез образцов был проведен по схеме, представленной в экспериментальной части. Для изучения влияния оксида хрома на свойства стеклогерметиков проводили частичное замещение оксида алюминия в составе стекла $54.39\text{SiO}_2\text{--}13.78\text{Na}_2\text{O}\text{--}1.67\text{K}_2\text{O}\text{--}5.02\text{CaO}\text{--}12.37\text{MgO}\text{--}0.61\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(11.26 - x)\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.9\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 0.25$ и 0.5 мол%). Для обозначения составов использовались сокращения типа Cr₂O₃-0, где цифра показывает содержание оксида хрома в стекле. Согласно результатам анализа химического состава, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 1), реальные составы стекол близки к заданным, что свидетельствует о правильности подбора режима синтеза.

Аморфность полученных стекол была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1); пики кристаллических включений на дифрактограммах отсутствуют.

Характеристические температуры стеклования и кристаллизации были определены с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2). На всех кривых в области температур 600–

Таблица 1

Химический состав стекол системы
SiO₂–Na₂O–K₂O–CaO–MgO–Y₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃–Cr₂O₃

Состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃ -0* [16]	54.39	11.26	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	—
Cr ₂ O ₃ -0**	55.30	10.73	5.69	13.92	10.79	1.56	0.94	0.64	—
Cr ₂ O ₃ -0.25*	54.39	11.01	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	0.25
Cr ₂ O ₃ -0.25**	53.14	12.11	5.63	14.07	12.43	0.93	0.88	0.56	0.24
Cr ₂ O ₃ -0.5*	54.39	10.76	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	0.5
Cr ₂ O ₃ -0.5**	51.96	11.62	5.76	14.41	12.37	1.81	0.94	0.54	0.58

* Теоретический состав.

** Результаты анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

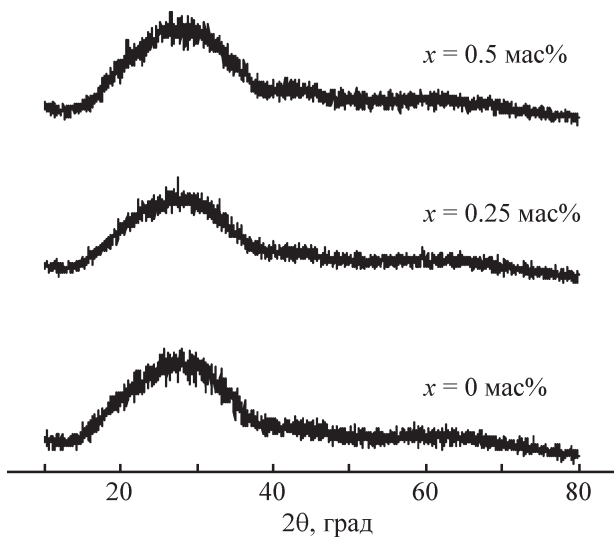


Рис. 1. Дифрактограммы стекол $54.39\text{SiO}_2-13.78\text{Na}_2\text{O}-1.67\text{K}_2\text{O}-5.02\text{CaO}-12.37\text{MgO}-0.61\text{Y}_2\text{O}_3-(11.26-x)\text{Al}_2\text{O}_3-0.9\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (мас%).

630°C наблюдаются перегибы, обусловленные процессом стеклования, а при температурах 890–905°C появляются экзотермические пики, свидетельствующие о протекании процесса кристаллизации.

Температура стеклования повышается по мере увеличения концентрации оксида хрома (табл. 2). Введение оксида хрома в состав стекла приводит к росту температуры кристаллизации по сравнению с исходным стеклом, однако дальнейшее увеличение содержания Cr_2O_3 приводит к снижению температуры кристаллизации T_c , так как оксид хрома действует

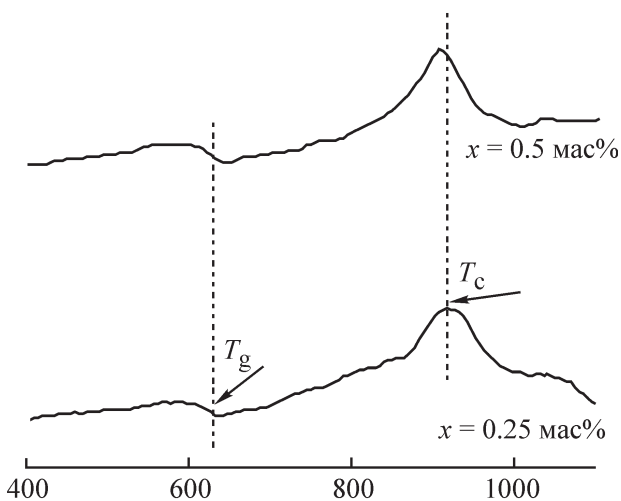


Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии стекол $54.39\text{SiO}_2-13.78\text{Na}_2\text{O}-1.67\text{K}_2\text{O}-5.02\text{CaO}-12.37\text{MgO}-0.61\text{Y}_2\text{O}_3-(11.26-x)\text{Al}_2\text{O}_3-0.9\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (мас%).

Таблица 2

Характеристические температуры исследованных стекол

Состав	Температура стеклования T_g , °C	Температура кристаллизации T_c , °C
Cr_2O_3-0 [16]	608	893
$\text{Cr}_2\text{O}_3-0.25$	619	916
$\text{Cr}_2\text{O}_3-0.5$	617	904

в качестве зародышеобразователя [18]. Ранее нами было установлено, что частичное замещение оксида алюминия на оксид церия оказывает подобное влияние на температуру стеклования, увеличивая ее относительно исходного состава, и значительно сильнее влияет на температуру кристаллизации, увеличивая ее до ~950°C [19].

Коэффициенты термического расширения определены для стекол, а также для стеклокерамических образцов, фазовый состав которых представлен фазами диопсида, нефелина (рис. 3) и остаточной стеклянной фазой.

При замещении оксида алюминия оксидом хрома ТКЛР стекол заметно возрастает, однако последующее увеличение концентрации оксида хрома почти не оказывает влияния на величину ТКЛР (рис. 4, табл. 3). Следует отметить, что расхождение в значениях ТКЛР, рассчитанных по методике, предложен-

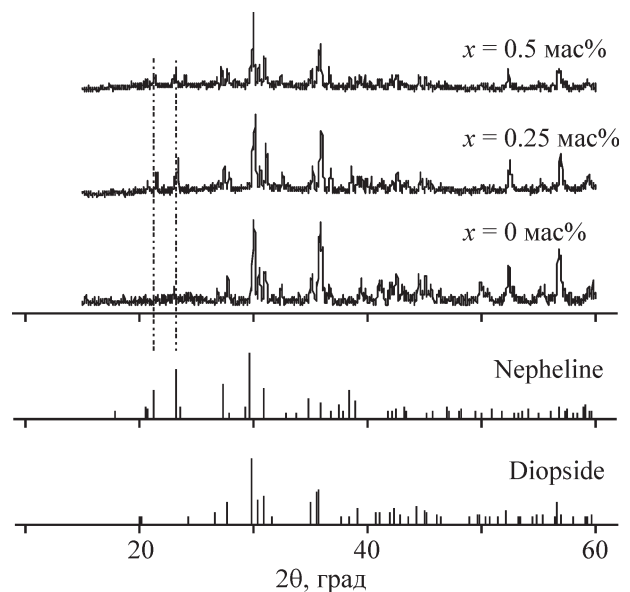


Рис. 3. Дифрактограммы стеклокерамических образцов системы $54.39\text{SiO}_2-13.78\text{Na}_2\text{O}-1.67\text{K}_2\text{O}-5.02\text{CaO}-12.37\text{MgO}-0.61\text{Y}_2\text{O}_3-(11.26-x)\text{Al}_2\text{O}_3-0.9\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (мас%).

Таблица 3

Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), рассчитанные для интервала температур 298–673 К

Состав	ТКЛР стекла, рассчитанный по методике Аппена α_A , 10^6 K^{-1}	$\alpha_{298-673}$, 10^6 K^{-1}	
		стекло	стеклокерамика
Cr_2O_3 -0 [16]	9.4	9.8	10.6
Cr_2O_3 -0.25	9.3	11.2	11.5
Cr_2O_3 -0.5	9.7	11.2	11.3
ТКЛР функциональных материалов $\alpha_{298-673}$, 10^6 K^{-1}			
Керамика $0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$		9.5 [16]	
Хромосодержащий сплав Crofer22APU		12 [16]	

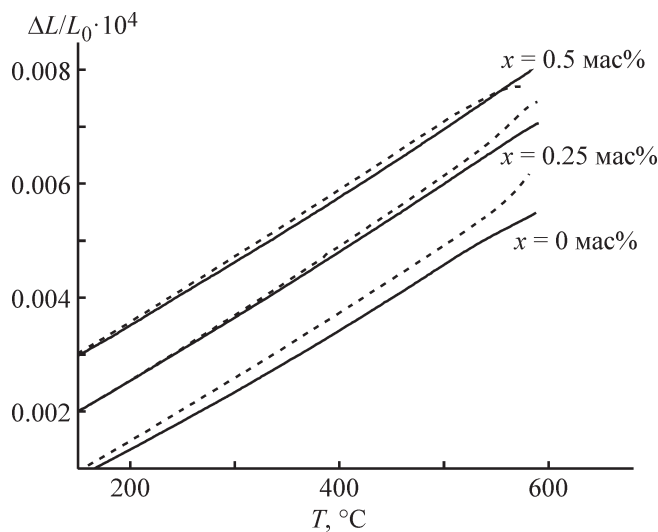


Рис. 4. Дилатометрические кривые стекол (непрерывная линия) и стеклокерамик (пунктирная линия) системы $54.39\text{SiO}_2-13.78\text{Na}_2\text{O}-1.67\text{K}_2\text{O}-5.02\text{CaO}-12.37\text{MgO}-0.61\text{Y}_2\text{O}_3-(11.26-x)\text{Al}_2\text{O}_3-0.9\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (мас%).

ной Аппеном,* и определенных экспериментально (табл. 3), также возрастает при увеличении концентрации оксида хрома в его составе. Это связано с тем, что методика расчета теоретического значения ТКЛР не содержит поправочного коэффициента для Cr_2O_3 , поэтому вместо него был взят коэффициент для Al_2O_3 . Данный подход не позволил точно спрогнозировать величину ТКЛР стекол — между расчетными и экспериментальными данными наблюдается большое расхождение.

При введении Cr_2O_3 в состав стеклогерметика величины ТКЛР аморфных и стеклокерамических образцов различаются незначительно, что позволяет снизить механические напряжения из-за процесса

кристаллизации в ходе склейки. Схожий эффект наблюдался при введении оксида церия в стеклогерметика аналогичного состава, однако до добавки в 2 мас% различие между ТКЛР стекол и кристаллизованных образцов достаточно велико (например, ТКЛР состава с 0.61 мас% CeO_2 составил $9.03 \cdot 10^{-6}$ и $11.50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для аморфного и кристаллического образцов соответственно) [19]. В целом увеличение ТКЛР Cr_2O_3 -содержащих стекол согласуется с представленными в литературе данными. Так, в [20] ТКЛР стекол с добавкой Cr_2O_3 изменяется нелинейно и достигает пикового значения при концентрации 2 мол% ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). В работе [21] добавка Cr_2O_3 увеличивает ТКЛР стеклокерамик по сравнению с исходными образцами, но его величина остается почти неизменной после выдержки при температуре 900°C в течение 300 ч.

На дилатометрических кривых (рис. 4) невозможно отметить температуры, соответствующие переходу материалов в вязкотекучее состояние, но можно выделить температуры их размягчения, которые равны $\sim 610^\circ\text{C}$. Это значение несколько ниже значений T_g , определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Разница в величинах, определенных разными методами, связана с различными скоростями нагрева и приложением дополнительной нагрузки к образцу при дилатометрических измерениях. При введении в состав стекла оксида хрома удалось сохранить подходящую для используемых функциональных материалов температуру склейки 1090°C .

Исследование взаимодействия полученных стекол со сплавом Crofer22APU после выдержки при рабочей температуре в течение 48 ч было проведено методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рис. 5). Для всех исследованных составов не наблюдается взаимодействия стеклогерметика с керамикой, однако на гра-

* Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. С. 311.

нице стекло|Crofer22APU четко виден тонкий слой хрома, являющийся результатом его диффузии из материала сплава в стекло. Ввиду ограничений метода энергодисперсионного анализа не удалось точно определить толщину этого слоя, тем не менее на микрофотографиях видно, что значительных изменений толщины по мере увеличения содержания оксида хрома не наблюдается.

При термообработке по режиму склейки в стекле происходит образование кристаллических фаз, таких как диопсид ($MgSi_2O_6$) и нефелин ($Al_4K_{0.675}Na_3Si_4O_{16}$), которые являются типичными продуктами кристаллизации магний- и кальцийсодержащих алюмосиликатных стекол, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и полученными микрофотографиями. Образования хромсодержащих фаз не обнаружено ни в объеме стекла, ни на границе стекло|сплав. Также не наблюдается значительной диффузии хрома из материала интерконнектора в объем стекла.

Частичное замещение оксида алюминия оксидом хрома в стекле системы $54.39SiO_2-13.78Na_2O-1.67K_2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y_2O_3-(11.26-x)Al_2O_3-0.9B_2O_3-xCr_2O_3$ ($x = 0.25$ и 0.5 мас%) приводит к значительному увеличению величины ТКЛР, что ограничивает возможность применения хромсодержащих стекол для коммутации элементов конструкции, полученных с использованием керамики на основе YSZ. Несмотря на то что во время склейки не

наблюдается растрескивания керамики YSZ, в условиях длительной работы твердооксидного топливного элемента возможно нарушение ее целостности из-за разницы величин коэффициентов термического расширения керамики и стеклогерметика. Тем не менее данные стеклогерметики являются термически совместимыми с анодными материалами на основе NiO-YSZ.

Выводы

Изучено влияние частичного замещения оксида алюминия оксидом хрома на физико-химические свойства стеклогерметиков состава $54.39SiO_2-13.78Na_2O-1.67K_2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y_2O_3-(11.26-x)Al_2O_3-0.9B_2O_3-xCr_2O_3$ ($x = 0.25$ и 0.5 мас%) и их химическую стабильность в контакте с электролитной керамикой YSZ и хромсодержащим сплавом интерконнектора Crofer22APU. Установлено, что введение минимального количества Cr_2O_3 приводит к существенному увеличению ТКЛР стеклогерметика. Последующее увеличение концентрации оксида хрома практически не оказывает влияния на величину ТКЛР. Характеристические температуры стеклования и кристаллизации исследуемых материалов в зависимости от концентрации Cr_2O_3 изменяются незначительно, а температура склейки не изменяется. Методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа показано, что хромсодержащие стеклогерметики демонстрируют высокую химическую устойчивость в контакте с материалом интерконнектора при высоких температурах.

Разработанные материалы могут быть использованы для коммутации твердооксидных топливных элементов с NiO-YSZ несущим анодом.

Благодарности

Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Авторы выражают благодарность С. В. Плаксину за помощь в исследовании фазового состава, Н. И. Москаленко за помощь в определении химического состава, Е. А. Ильиной за помощь в измерении термических характеристик материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

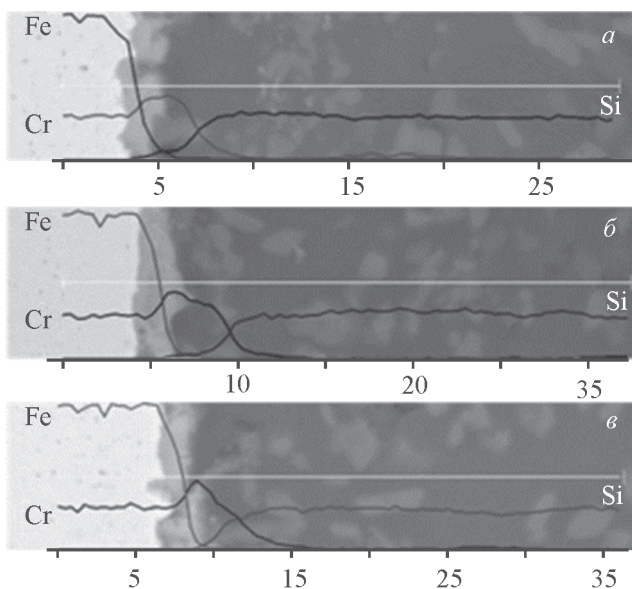


Рис. 5. Профили распределения элементов на границе сплав|стеклогерметик (Cr_2O_3-0 — *a*, $Cr_2O_3-0.25$ — *b*, $Cr_2O_3-0.5$ — *в*) после выдержки при температуре $850^\circ C$ в течение 48 ч.

Информация о вкладе авторов

Д. А. Крайнова синтезировала исследуемые материалы, проводила обработку и анализ экспериментальных данных и работала над текстом статьи; Н. С. Саева проводила обработку и анализ экспериментальных данных и работала над текстом статьи; А. С. Фарленков проводил исследования методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа, обработку и анализ экспериментальных данных; С. А. Беляков проводил дилатометрические изменения, обработку и анализ экспериментальных данных; А. В. Кузьмин планировал эксперимент и работал над текстом статьи.

Информация об авторах

Кузьмин Антон Валериевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Крайнова Дарья Андреевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0886-3885>

Саева Наилия Саетовна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0721-3944>

Фарленков Андрей Сергеевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5507-7783>

Беляков Семен Александрович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9237-8307>

Список литературы

- [1] *Irshad M., Siraj K., Raza R., Ali A., Tiwari P., Zhu B., Rafique A., Ali A., Kaleem Ullah M., Usman A.* A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. N 3. 75. <https://doi.org/10.3390/app6030075>
- [2] *Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Progr. Mater. Sci.* 2015. V. 72. P. 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- [3] *Hwang K. J., Shin M., Lee M. H., Lee H., Oh M. Y., Shin T. H.* Investigation on the phase stability of yttria-stabilized zirconia electrolytes for high-temperature electrochemical application // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 7. P. 9462–9467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.026>
- [4] *Goel A., Pascual M. J., Ferreira J. M.* Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Influence of Bi₂O₃ doping // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. N 13. P. 6911–6923. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.106>
- [5] *Yang Z., Stevenson J. W., Meinhardt K. D.* Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys // *Solid State Ionics.* 2003. V. 160 N 3–4. P. 213–225. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00160-7)
- [6] *Bansal N. P., Gamble E. A.* Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis // *J. Power Sources.* 2005. V. 147. N 1–2. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.010>
- [7] *Kaur G., Pandey O. P., Singh K.* Chemical interaction study between lanthanum based different alkaline earth glass sealants with Crofer22APU for solid oxide fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. N 4. P. 3883–3889. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.104>
- [8] *Kaur G.* Solid oxide fuel cell components. Cham: Springer Int. Publ., 2016. P. 222. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25598-9>
- [9] *Sabato A. G., Chrysanthou A., Salvo M., Cempura G., Smeacetto F.* Interface stability between bare, MnCo spinel coated AISI 441 stainless steel and a diopside-based glass-ceramic sealant // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 3. P. 1824–1834. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.150>
- [10] *Smeacetto F., Chrysanthou A., Moskalewicz T., Salvo M.* Thermal cycling of Crofer22APU-sealant-anode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000 h // *Mater. Lett.* 2013. V. 111. P. 143–146. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.025>
- [11] *Chou Y. S., Stevenson J. W., Singh P.* Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. N 2. P. 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.004>
- [12] *Chen S., Lin J., Yang H., Tang D., Zhang T.* Controlling the redox reaction at the interface between sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of competitive reaction // *J. Power Sources.* 2014. V. 267. P. 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.004>
- [13] *Zhang Q., Fang L., Shen J., Pascual M. J., Zhang T.* Tuning the interfacial reaction between bismuth-containing sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of ZnO // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. N 12. P. 3797–3806. <https://doi.org/10.1111/jace.13779>
- [14] *Zhang Q., Du X., Tan S., Tang D., Chen K., Zhang T.* Effect of Nb₂O₅ doping on improving the thermo-mechanical stability of sealing interfaces for solid oxide fuel cells // *Sci. Rep-UK.* 2017. V. 7. N 1. ID 5355. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05725-y>
- [15] *Zhang S., Zhang Y., Qu Z.* Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO–MgO–SiO₂–(Na₂O)

- glass ceramics with different CaO/MgO ratio // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 9. P. 11216–11225.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.106>
- [16] *Krainova D. A., Saetova N. S., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Eremin V. A., Ananyev M. V., Steinberger-Wilckens R.* Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y₂O₃ addition // *Ceram. Int.* 2020. V. 46 N 4. P. 5193–5200.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.266>
- [17] *Saetova N. S., Krainova D. A., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Zharkina S. T., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Moskalenko N. I., Ananyev M. V., Dyadenko M. V., Ghosh S.* Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. N 6. P. 4532–4545.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3181-8>
- [18] *Barbieri L., Leonelli C., Manfredini T., Pellacani G. C., Siligardi C., Tondello E., Bertinello R.* Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr₂O₃ in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glassy system // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. N 23. P. 6273–6280.
<https://doi.org/10.1007/BF00354571>
- [19] *Крайнова Д. А., Жаркинова С. Т., Саетова Н. С., Расковалов А. А., Кузьмин А. В., Еремин В. А., Шерстобитова Е. А., Першина С. В., Дяденко М. В., Zhang X., Jiang S.* Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1047–1053 [*Krainova D. A., Zharkina S. T., Saetova N. S., Raskovalov A. A., Kuz'min A. V., Eremin V. A., Sherstobitova E. A., Pershina S. V., Dyadenko M. V., Zhang X., Jiang S.* Influence of cerium oxide on properties of glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1278–1284.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217080146>].
- [20] *Goswami M., Kumar R., Patil A. S., Sahu A. K., Kothiyal G. P.* Effect of Cr₂O₃ on solubility and thermo-physical properties of BaO–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass system // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1447. N 1. P. 609–610.
<https://doi.org/10.1063/1.4710151>
- [21] *Goel A., Tulyaganov D. U., Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Ferreira J. M.* The effect of Cr₂O₃ addition on crystallization and properties of La₂O₃-containing diopside glass-ceramics // *Acta Mater.* 2008. V. 56. N 13. P. 3065–3076.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.036>
-