

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2822175

Высокотемпературный герметик для твёрдооксидных топливных элементов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) (RU)*

Авторы: *Бредихин Сергей Иванович (RU), Жигачев Андрей Олегович (RU), Матвеев Данила Викторович (RU), Агаркова Екатерина Алексеевна (RU)*

Заявка № 2023127539

Приоритет изобретения 26 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 02 июля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 26 октября 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429bba0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК
C03C 8/24 (2024.01); C03C 3/062 (2024.01); H01M 8/10 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023127539, 26.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2023

Дата регистрации:
02.07.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.10.2023

(45) Опубликовано: 02.07.2024 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул.
Академика Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

(72) Автор(ы):

Бредихин Сергей Иванович (RU),
Жигачев Андрей Олегович (RU),
Матвеев Данила Викторович (RU),
Агаркова Екатерина Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук (ИФТТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 9487433 B2, 07.11.2016. RU
2273609 C2, 10.04.2006. CN 103739201 A,
23.04.2014. EP 3890080 A1, 06.10.2021. CN
114349349 A, 15.04.2022. CN 105174719 A,
23.12.2015. ПАПКО Л.Ф. и др.
Высокотемпературные стеклогерметики для
твёрдооксидных топливных элементов. Труды
БГТУ, 2018, серия 2, N2, с.94-99.

(54) **Высокотемпературный герметик для твёрдооксидных топливных элементов**

(57) **Формула изобретения**

Высокотемпературный герметик для твёрдооксидных топливных элементов, содержащий SiO₂ и Al₂O₃, отличающийся использованием В₂O₃, СаО и ВаО, со следующим содержанием компонентов, мол. %: SiO₂ - 40-50, ВаО - 16-27, СаО - 15-25, В₂O₃ - 10-18, Al₂O₃ - 2-10.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 8/24 (2024.01); C03C 3/062 (2024.01); H01M 8/10 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023127539, 26.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2023Дата регистрации:
02.07.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.10.2023

(45) Опубликовано: 02.07.2024 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул.
Академика Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

(72) Автор(ы):

Бредихин Сергей Иванович (RU),
Жигачев Андрей Олегович (RU),
Матвеев Данила Викторович (RU),
Агаркова Екатерина Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук (ИФТТ РАН)
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 9487433 B2, 07.11.2016. RU
2273609 C2, 10.04.2006. CN 103739201 A,
23.04.2014. EP 3890080 A1, 06.10.2021. CN
114349349 A, 15.04.2022. CN 105174719 A,
23.12.2015. ПАПКО Л.Ф. и др.
Высокотемпературные стеклогерметики для
твердооксидных топливных элементов. Труды
БГТУ, 2018, серия 2, N2, с.94-99.

(54) Высокотемпературный герметик для твердооксидных топливных элементов

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам высокотемпературных герметиков и может быть использовано для герметичного соединения разнородных компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) при температуре 920-980°C для долговременной работы в температурном диапазоне 800-900°C. Высокотемпературный герметик содержит, мол. %: SiO₂ - 40-50, BaO - 16-27, CaO - 15-25, B₂O₃ -

10-18, Al₂O₃ - 2-10. Техническим результатом является повышение адгезии к ZrO₂ электролиту и к стальным коммутирующим компонентам, термомеханической совместимости предлагаемой композиции с компонентами ТОТЭ, а также сочетание температур размягчения и вязкости при температуре заклейки, обеспечивающие герметичное заклеивание ТОТЭ без растекания герметика. 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C03C 8/24 (2006.01)
C03C 3/062 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C03C 8/24 (2024.01); C03C 3/062 (2024.01); H01M 8/10 (2024.01)(21)(22) Application: **2023127539, 26.10.2023**(24) Effective date for property rights:
26.10.2023Registration date:
02.07.2024

Priority:

(22) Date of filing: **26.10.2023**(45) Date of publication: **02.07.2024 Bull. № 19**

Mail address:

**142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, ul.
Akademika Osipyana, 2, IFTT RAN**

(72) Inventor(s):

**Bredikhin Sergej Ivanovich (RU),
Zhigachev Andrej Olegovich (RU),
Matveev Danila Viktorovich (RU),
Agarkova Ekaterina Alekseevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut fiziki tverdogo tela
imeni YU.A. Osipyana Rossijskoj akademii nauk
(IFTT RAN) (RU)****(54) HIGH-TEMPERATURE SEALANT FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS**

(57) Abstract:

FIELD: fuel industry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions of high-temperature sealants and can be used for tight connection of dissimilar components of solid oxide fuel cells (SOFC) at temperature of 920–980 °C for long-term operation in temperature range of 800–900 °C. High-temperature sealant contains, they say: %: SiO₂—40–50, BaO—16–27, CaO—15–25, B₂O₃—10–18, Al₂O₃—2–10.

EFFECT: high adhesion to ZrO₂ electrolyte and to steel switching components, thermomechanical compatibility of the proposed composition with SOFC components, as well as a combination of softening temperatures and viscosity at gluing temperature, providing tight sealing of SOFC without spreading of sealant.

1 cl, 2 dwg

Изобретение относится к составам высокотемпературных герметиков и может быть использовано для герметичного соединения поверхностей элементов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) электролит-поддерживающей конструкции с рабочей температурой 800-900°C.

5 Известна композиция (патент CN 103739201 (A), МПК C03C 10/00; C03C 8/24, опубл. 23.04.2014). Сущность изобретения: используется стеклогерметик на основе системы $ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-MgO/CaO/SrO/BaO-Bi_2O_3$ с молярным содержанием компонентов 0-15:0-15:0-5:20-50:20-40:10-30. Использование этой химической системы позволяет регулировать коэффициент термического расширения за счет образования кристаллов $Ca_2ZnSi_2O_7$ фазы и снижать волатильность оксида бора за счет связывания его в $Bi_4B_2O_9$.
10 Недостатком этой композиции является использование в составе герметика Bi_2O_3 , который в атмосфере топливного потока ТОТЭ восстанавливается, что приводит к появлению электронной проводимости герметика и увеличению потерь в электрохимическом устройстве. Кроме того, описанный герметик нельзя использовать в высокотемпературных ТОТЭ.

15 Другая известная композиция (патент CN 105174719 (A), МПК C03C 10/00; C03C 3/062; C03C 3/085; C03C 8/02; C04B 35/16; C04B 35/195; C04B 41/00; C04B 41/50; C04B 41/87; H01M 8/02; H01M 8/12, опубл. 23.12.2015). Сущность изобретения: стеклогерметик на основе химической системы $BaO-SiO_2-Al_2O_3$, кристаллизующейся в фазы: санборнит ($BaO \cdot 2SiO_2$) и гексацельзиан ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), и имеющий при работе остаточные количества аморфной фазы. Использование этой композиции позволяет добиться хорошего согласования коэффициентов термического расширения стеклогерметика и других компонентов топливного элемента. Недостаток этой композиции заключается в том, что она применима для герметизации соединений ограниченного класса
20 компонентов: ее нельзя использовать для герметизации контакта с жаропрочными сталями, такими как Crofer 22 APU, использующимися в качестве коммутационного материала ТОТЭ.

25 Наиболее близким решением является композиция герметика, заявленная в патенте (CN 114349349 (A), МПК C03C 10/06; C03C 8/24; H01M 8/0282, опубл. 15.04.2022). Сущность изобретения состоит в использовании химической системы $SiO_2-Al_2O_3-MO$, где MO - оксид двухвалентного металла. Использование этого решения позволяет увеличить стабильность катода электрохимической установки за счет отсутствия в стекле летучего оксида бора, который может в некоторых случаях вызывать деградацию
30 катодного материала. Кроме того, заявленное решение позволяет получить коэффициент термического расширения больше $10,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К, что делает стекло термомеханически совместимым с другими компонентами ТОТЭ. Недостаток этого изобретения заключается в том, что отсутствие бора в композиции ухудшает адгезию стекла к поверхности коммутационных материалов (сталь Crofer 22 APU) в ТОТЭ, что может
35 приводить к появлению участков несмачиваемости на интерфейсе герметик/сталь и, соответственно, к нарушению герметичности интерфейса.

40 Технический результат настоящего изобретения заключается в улучшении комплекса характеристик герметика для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции, в частности, в улучшении адгезии к поверхности коммутационного материала из жаропрочной стали, улучшении адгезии к электролиту на основе ZrO_2 , в улучшении термомеханической совместимости герметика и других компонентов ТОТЭ и в оптимизации температуры размягчения герметика.

Для достижения названного технического результата, в качестве основного стеклообразующего оксида используется SiO_2 с содержанием 40-50 мол. %; в качестве модификаторов сети используются малые количества оксида алюминия и оксиды щелочноземельных металлов. Отличительной чертой предлагаемого решения является использование в композиции 10-18 мол. % B_2O_3 для улучшения адгезии к поверхности коммутационных материалов на основе жаропрочной стали и для управления температурой размягчения герметика. Кроме того, предлагаемая композиция, в отличие от прототипа, не предполагает использования оксидов редкоземельных элементов, что снижает стоимость герметика.

Готовится смесь следующим образом: готовится паста на водной основе, содержащая SiO_2 , BaCO_3 , CaCO_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 . Содержание компонентов подбирается таким образом, чтобы итоговый состав герметика после разложения исходных компонентов был, мол. %: SiO_2 - 40-50%, BaO - 16-27%, CaO - 15-25%, B_2O_3 - 10-18%, Al_2O_3 - 2-10%.

Пример

Для получения 1 кг стекла заявляемой композиции с содержанием компонентов, мол. %: 42% SiO_2 , 20% BaO , 18% CaO , 18% B_2O_3 , 2% Al_2O_3 , необходимо взять следующее количество исходных веществ: SiO_2 - 312,98 г, BaCO_3 - 489,35 г, CaCO_3 - 223,56 г, H_3BO_3 - 277, 21 г, Al_2O_3 - 25,34 г.

Выбор состава обусловлен основными ролями каждого из представленных компонентов: SiO_2 - основной стеклообразующий оксид, повышение вязкости; BaO , CaO - снижение температуры размягчения, регулировка скорости кристаллизации, коэффициента термического расширения; B_2O_3 - улучшение текучести и адгезии стекла к жаропрочной стали; Al_2O_3 - регулировка скорости кристаллизации, коэффициента термического расширения.

После приготовления пасты производится ее сушка до прекращения потери массы. Затем ее плавка при 1500°C , обеспечивающая расплавление всех исходных компонентов и их равномерное перемешивание. Закалку расплава для получения стекла производится в дистиллированную воду с последующим перетиранием до состояния порошка.

Получаемое таким образом стекло можно использовать для герметизации ТОТЭ при температуре заклейки $920-980^\circ\text{C}$ и температуре работы электрохимического устройства $800-900^\circ\text{C}$. Предполагаемый вариант использования стекла для герметизации - приготовление паст на основе системы α -терпинеол-герметик-поливинилбутираль для нанесения герметика методом литья на движущуюся подложку или методом дозированного нанесения (печать при помощи робота-дозатора).

На Фиг. 1 показано изображение интерфейса сталь-герметик, полученное в сканирующем электронном микроскопе, демонстрирующее его малодефектность и сплошность при соблюдении режима заклейки. Анализ элементного состава на интерфейсе герметик-сталь указывает на образование реакционного слоя толщиной несколько мкм, основными составляющими которого являются Cr (из стали), Ca и B (из герметика).

При заклейке электрохимического устройства герметиком заявляемой композиции по указанной выше схеме наблюдается значительная степень кристаллизации герметика с образование смешанных силикатов кальция-бария общего состава $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$. Кроме того, комплексное исследование показало наличие небольших количеств CaB_2O_4 .

Высокая степень кристаллизации герметика при заклейке приводит к коэффициенту термического расширения герметика, стабильному при работе электрохимического

устройства, поскольку процессы кристаллизации почти полностью завершены. Дилатометрическая кривая, иллюстрирующая температурное расширение герметика после заклейки (поведение герметизирующей прокладки), показана на Фиг. 2. Средний коэффициент термического расширения в диапазоне 100-800°C составляет $11,3 \pm 10,2 \cdot 10^{-6}$ 1/К, что делает представленную композицию термомеханически совместимой с электролитом на основе ZrO_2 и с коммутационными материалами на основе жаропрочной стали.

Выбор соотношения компонентов композиции, в частности, выбор доли V_2O_3 , позволяет добиться подходящих температур размягчения и образования капли герметика, обеспечивающих надежную заклепку сборки ТОТЭ при температурах безопасно низких для электродов электрохимического устройства. Кроме того, это позволяет добиться достаточно высокой вязкости герметика при рабочей температуре ТОТЭ и не допустить вытекания герметика во время работы батареи.

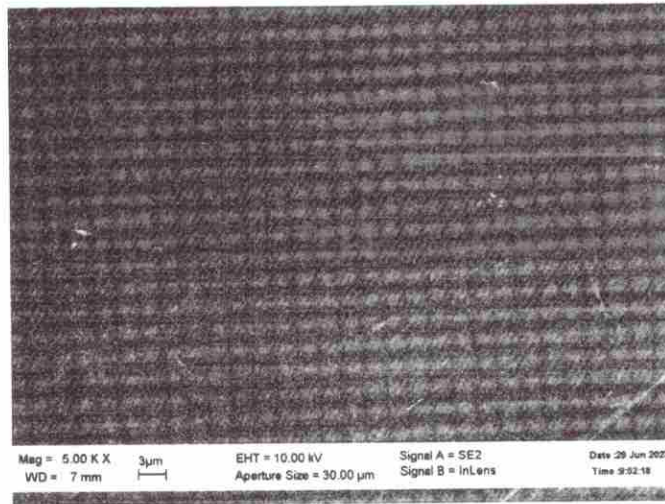
Предлагаемая композиция не содержит оксидов щелочных металлов и оксидов металлов с переменной валентностью, что приводит к практическому полному отсутствию электронной проводимости в герметике и к низкой ионной проводимости. Это обеспечивает привлекательные электроизоляционные свойства герметика и делает незначительными потери мощности устройства за счет тока через герметик.

Кроме того, отсутствие оксидов щелочных металлов в предлагаемой композиции вместе со связанностью оксида бора на границе герметик-сталь обеспечивает долгосрочную стабильность химического состава и физических свойств герметика в рабочих условиях ТОТЭ: высокая температура, окислительная или восстановительная атмосфера.

(57) Формула изобретения

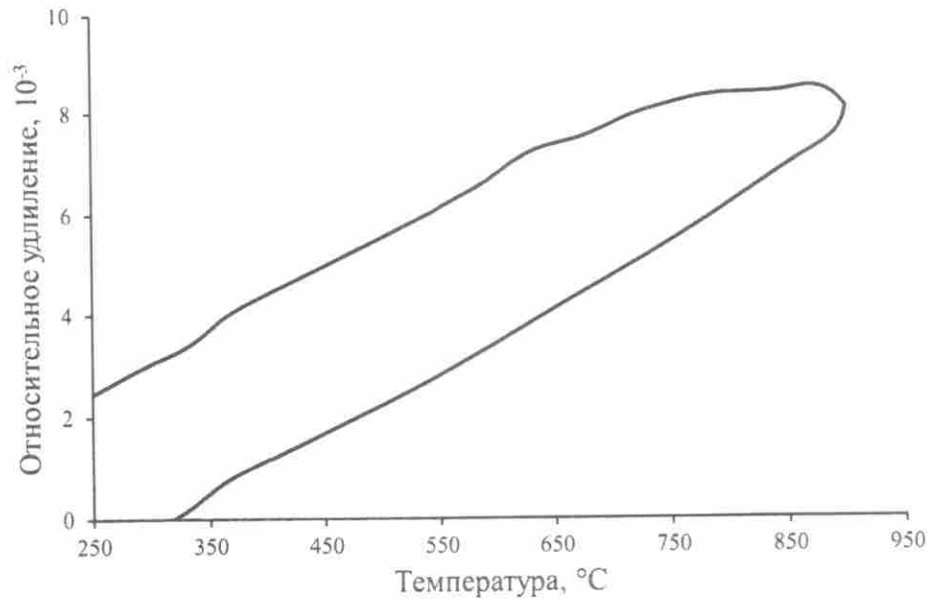
Высокотемпературный герметик для твердооксидных топливных элементов, содержащий SiO_2 и Al_2O_3 , отличающийся использованием V_2O_3 , CaO и BaO , со следующим содержанием компонентов, мол. %: SiO_2 - 40-50, BaO - 16-27, CaO - 15-25, V_2O_3 - 10-18, Al_2O_3 - 2-10.

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2