

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 189–193

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 189–193

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYPB

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## РАЗРАБОТКА И ТЕСТИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОТРУБЧАТОГО ТИПА

И. В. Ковалев, Е. С. Тропин<sup>✉</sup>, М. П. Попов, А. П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Иван Вячеславович Ковалев**, младший научный сотрудник, [kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com](mailto:kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-8006-4893>

**Евгений Сергеевич Тропин**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [evg2306@mail.ru](mailto:evg2306@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

**Михаил Петрович Попов**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [popov@solid.nsc.ru](mailto:popov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

**Немудрый Александр Петрович**, доктор химических наук, директор, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Аннотация.** Предложена модификация метода фазовой инверсии, позволяющая контролировать геометрические параметры (диаметры, толщину стенки, степень соосности) анодных микротрубчатых подложек твердооксидных топливных элементов с высокой точностью. Благодаря особенностям процесса фазовой инверсии, протекающего одновременно с плавлением растворителя, были получены анодные микротрубки, обладающие повышенными значениями пористости и газопроницаемости по сравнению с трубками, полученными традиционным методом экструзии с фазовой инверсией.

**Ключевые слова:** микротрубчатые твердооксидные топливные элементы, фазовая инверсия, кермет, пористость, газопроницаемость

**Благодарности.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

**Для цитирования:** Ковалев И. В., Тропин Е. С., Попов М. П., Немудрый А. П. Разработка и тестирование высокопористых анодов твердооксидных топливных элементов микротрубчатого типа // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 189–193. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYPB

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Development and testing of highly porous anodes of microtubular solid oxide fuel cells

I. V. Kovalev, E. S. Tropin<sup>✉</sup>, M. P. Popov, A. P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Ivan V. Kovalev**, [kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com](mailto:kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-8006-4893>

**Evgeniy S. Tropin**, [evg2306@mail.ru](mailto:evg2306@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

**Mikhail P. Popov**, [popov@solid.nsc.ru](mailto:popov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

**Alexander P. Nemudry**, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Abstract.** A modification of the phase inversion method that enables high-precision control of the geometric parameters (diameter, wall thickness, and degree of alignment) of anode microtubular substrates of solid oxide fuel cells was proposed. Due to unique properties of the phase inversion process, which occurs simultaneously with solvent melting, anode microtubes with increased porosity and gas permeability were obtained compared to the microtubes obtained by traditional phase inversion extrusion method.

**Keywords:** microtubular solid oxide fuel cells, phase inversion, cermet, porosity, gas permeability

**Acknowledgments.** The study was supported by grant No. 21-79-30051-P from the Russian Science Foundation (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

**For citation:** Kovalev I. V., Tropin E. S., Popov M. P., Nemudry A. P. Development and testing of highly porous anodes of microtubular solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 189–193 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYPB

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Микротрубчатые твердооксидные топливные элементы (МТ ТОТЭ) считаются перспективными электрохимическими устройствами для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, в том числе, в портативных приложениях, благодаря повышенной плотности мощности, быстрому выходу на рабочий режим и превосходной устойчивости к редокс- и термоциклированию [1–3]. Для повышения эффективности работы и надежности таких устройств важным является выбор метода изготовления поддерживающих микротрубок, который должен обеспечивать получение изделий с воспроизводимыми геометрическими параметрами: внешним и внутренним диаметром, толщиной стенки, высокой степенью соосности. Другим критически важным аспектом является обеспечение высокой газопроницаемости массивной пористой трубки для снижения диффузионных затруднений при подводе топлива к зоне электрохимической реакции и снижения поляризационного сопротивления на аноде. Зачастую для достижения приемлемой газопроницаемости используют большие объемы порообразователей, что может в конечном итоге приводить к нежелательным изменениям в реологическом поведении шликеров, а также к снижению механической прочности изделий [4].

Данное исследование направлено на решение проблем изготовления и эксплуатации микротрубчатых подложек ТОТЭ. Была предложена модификация метода фазовой инверсии, направленная на получение возможности варьирования геометрических параметров анодов ТОТЭ

микротрубчатого типа с высокой пористостью и газопроницаемостью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микротрубчатые анодные подложки были получены методом крио-фазовой инверсии. Пасту изготавливали на основе композитного материала NiO/YSZ (кермета), растворителя диметилсульфоксид (ДМСО) (х.ч., АО «ЭКОС-1») и полимера ацетил целлюлозы (АЦ) (SIGMA-ALDRICH, Co., США), взятых в массовом соотношении 7:7:1 соответственно. Кермет и АЦ предварительно просушивали в сушильном шкафу при 100°C в течение 1 ч, затем растворяли полимер в растворителе и гомогенизировали полученный раствор с керметом с помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) при скорости вращения фрезы 3000 об/мин в течение 2 ч с дальнейшей дегазацией при 70 об/мин в течение 15 мин. Полученную пасту под давлением, создаваемым пневматической системой, заливали в трубчатые кварцевые ячейки с внутренним диаметром  $6.00 \pm 0.05$  мм с последующей установкой внутри ячейки металлического стержня. Далее помещали ячейки в емкость с этиловым спиртом, которая находилась в морозильной камере при –28°C на 12 ч. Полученные заготовки извлекали из ячеек и погружали в дистиллированную воду комнатной температуры для удаления диметилсульфоксида и полимеризации пасты. Образцы держивали в дистиллированной воде в течение 12 ч для завершения процесса фазовой инверсии, извлекали и просушивали при 60°C в течение 2 ч. После сушки производили предварительный обжиг

в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1200°C в течение 1 ч с изотемпературной выдержкой при 330°C длительностью 2 ч для удаления полимера. Окончательный обжиг проводили при 1400°C в течение 1 ч. Погрешность определения температуры в морозильном и сушильном шкафах составляла  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , в муфельных печах  $\pm 1.0^\circ\text{C}$  при температурах ниже 1200°C и  $\pm 1.3^\circ\text{C}$  при температурах выше 1200°C. Микроструктуру подложек изучали на их сломах методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM 1000 (Hitachi, Япония). Восстановление оксида никеля в составе кермета проводили в смеси аргона и водорода при 600°C в течение 1 ч.

Газопроницаемость анодных микротрубок измеряли на специально разработанном испытательном стенде (ООО «Неосиб», г. Новосибирск). Стенд включал регулятор расхода газа (РРГ) и дифференциальный датчик давления. Трубку фиксировали внутри герметичного металлического цилиндра, внутрь которого (и снаружи испытываемой трубки) с помощью РРГ подавали поток ( $W$ ) водорода в диапазоне 0.3–6.0 л/ч. Измерения проводили при  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . В результате прохождения потока газа через стенку пористой тру-

бки площадью  $S$  ( $\text{м}^2$ ) внутри металлического цилиндра создавалось избыточное давление  $\Delta p$  (бар), пропорциональное потоку газа, которое фиксировали датчиком давления. Давление газа на выходе из трубки соответствовало атмосферному. Обработка зависимости избыточного давления от потока газа, рассчитывали значения газопроницаемости  $\sigma$  ( $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$ ):

$$\sigma = \frac{W}{\Delta p \cdot S}.$$

Полученные значения газопроницаемости микротрубок сравнивали со значениями для подложек, полученных стандартным методом экструзии с фазовой инверсией.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты СЭМ спеченных подложек, полученных методами экструзии и крио-фазовой инверсии. В стандартном методе экструзии жидкая паста коагулирует при контакте с водой как с внешней, так и внутренней стороны, что приводит к образованию уплотнения в центре трубки (отмеченная красным зона на рис. 1, а) и большому разбросу линейных размеров трубки. Метод крио-фа-

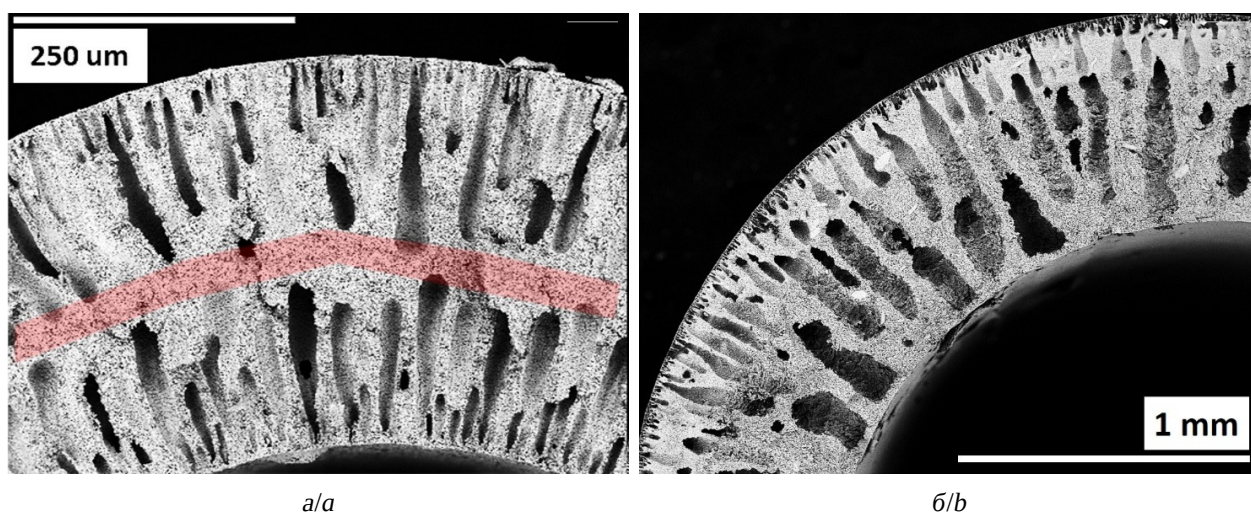


Рис. 1. Данные СЭМ анодных подложек, изготовленных методами экструзии (а) и крио-фазовой инверсии (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. SEM data of anode substrates produced by extrusion (a) and cryo-phase inversion (b) methods (color online)

зовой инверсии предполагает коагуляцию замороженной пасты, где процесс выхода растворителя происходит одновременно с его плавлением и только с внешней стороны, что позволяет избежать образования уплотнений внутри подложки (рис. 1, б). Более того предлагаемый метод концептуальным образом приводит к воспроизводимости линейных размеров подложек в том случае, если литьевые формы обладают высоким качеством и изготовлены при помощи высокоточного оборудования.

На рис. 2 приведены зависимости избыточного давления от величины потока водорода через стенку трубки.

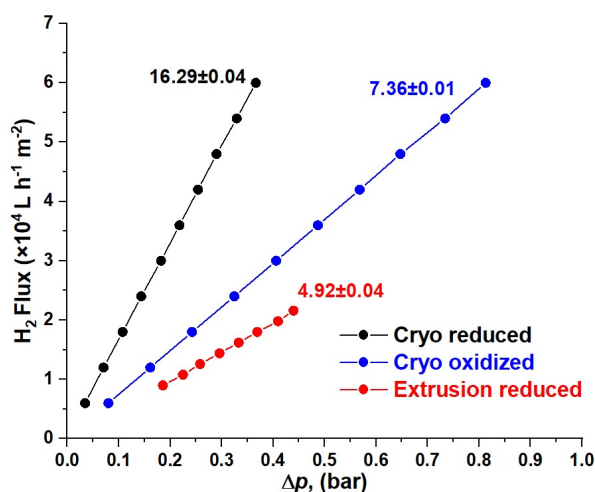


Рис. 2. Зависимость избыточного давления от потока водорода для анодных подложек, полученных разными методами (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of excess pressure on hydrogen flow for anode substrates obtained by different methods (color online)

Газопроницаемость микротрубок, полученных экструзией в окисленном состоянии кермета не удалось измерить имеющимся в распоряжении методом, так как при минимальных потоках водорода в пределах имеющейся калибровки расходомера значение избыточного давления превышало предел измерения датчика давления. Тем не менее, удалось зафиксировать газопроницаемость образцов после восстано-

ления ( $\sigma = 4.92 \pm 0.04 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1}$ ), что позволяет утверждать о том, что значение газопроницаемости окисленных трубок находится ниже установленного значения. Из рис. 2 видно, что значения газопроницаемости микротрубок, полученных методом крио-фазовой инверсии значительно выше таковых для метода экструзии даже в окисленном состоянии кермета (~ в 1.5 раза). При нормировке стандартных значений газопроницаемости на толщину стенки восстановленных подложек (~750 мкм и около 400 мкм для методов крио-фазовой инверсии и экструзии, соответственно) прирост газопроницаемости составляет ~6.2 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При реализации традиционного метода экструзии в процессе фазовой инверсии растворитель имеет возможность двигаться как в направлении внутреннего, так и в направлении внешнего коагулянта. В результате в центре стенки трубки образуется более плотный слой материала, разделяющий два более пористых слоя, имеющих продолговатую (finger-like) форму [5]. В предложенном нами методе растворитель не имеет возможности двигаться в направлении внутреннего пространства трубки, так как в нем установлен металлический стержень, являющийся частью литьевой формы. Таким образом, более плотный слой материала вблизи центра стенки трубки не образуется. К тому же особенности фазовой инверсии, протекающей одновременно с плавлением растворителя, позволяют получить более высокую пористость и поры с формой, близкой к сферической. Сочетание двух факторов, описанных выше, позволяют получать анодные микротрубки как с более воспроизводимыми геометрическими параметрами, так и с повышенными значениями газопроницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kendall K. Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, vol. 7, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02350.x>
2. Sivtsev V., Lapushkina E., Kovalev I., Guskov R., Popov M., Nemudry A. Microtubular solid oxide fuel cells with a two-layer LSCF/BSCFM5 cathode. *Green Carbon.*, 2023, vol. 1, no. 2, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.greenca.2023.11.002>
3. Yang C., Jin C., Chen F. Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, no. 5, pp. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.02.024>
4. Monzón H., Laguna-Bercero M. A. The influence of the reducing conditions on the final microstructure and performance of nickel-yttria stabilized zirconia cermets. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 221, pp. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.152>
5. Lu X., Li T., Bertei A., Cho J. I. S., Heenan T. M. M., Rabuni M. F., Li K., Brett D. J. L., Shearing P. R. The application of hierarchical structures in energy devices: New insights into the design of solid oxide fuel cells with enhanced mass transport. *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, pp. 2281–2634. <https://doi.org/10.1039/c8ee01064a>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 07.11.2025;  
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025  
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 07.11.2025;  
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025