FILMES DE La_{0,7}Sr_{0,3}Mn0_{3- 5} DEPOSITADOS POR SPRAY ELETROSTÁTICO EM LIGA DE Fe-Cr APLICADA COMO INTERCONECTOR DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

L. Conceição ^{(1) (2)}, L. Dessemond ⁽²⁾, E. Djurado ⁽²⁾, R. Muccillo ⁽¹⁾, E.N.S. Muccillo ⁽¹⁾

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970 - S. Paulo, SP, Brasil

(2) LEPMI, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP- Université de Savoie - Université Joseph Fourier, BP75. 38402 Saint Martin d'Hères, France

RESUMO

A redução da temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) para menos de 800°C permite o uso de interconectores metálicos em um sistema do tipo SOFC planar. Os interconectores metálicos têm muitas vantagens, incluindo maior condutividade térmica e elétrica, boa resistência mecânica, e baixo custo de fabricação. O trabalho apresenta os resultados preliminares da deposição do filme denso de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM) pela técnica de deposição por spray eletrostático na liga de aços inoxidável ferrítica SS444-Cr17,3%. Valores da resistência específica por área de (ASR – Area Specific Resistance) para a amostra revestida com o filme de LSM são inferiores a 30 m Ω .cm² e para a não revestida é de 60 m Ω .cm², registrados após 200 h de oxidação. Os resultados indicam a formação de uma camada interfacial do espinélio (Cr, Mn)₃O₄ que bloqueia a difusão do cromo e o crescimento da camada óxida de Cr₂O₃.

Palavras-chave: La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ}, ASR, SOFC, deposição eletrostática.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (*SOFC- "Solid Oxide Fuel Cell"*) tem sido apontada como a tecnologia mais promissora para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica. Uma das principais áreas de aplicação das células atualmente é na produção de energia elétrica de 5 a 200 kW para atender os casos de cargas essenciais, isto é, consumidores que necessitam de suprimento de energia elétrica com alto grau de confiabilidade, como em hospitais, bancos, centros de pesquisa, aeroportos, indústrias, hospitais entre outros ⁽¹⁾. As principais desvantagens das SOFCs estão relacionadas à alta temperatura de operação (800 -

1000°C), que limita a escolha dos materiais empregados a um pequeno universo de cerâmicas avançadas e ligas especiais.

A construção de uma SOFC plana implica no uso de um interconector para ligar o anodo de uma célula ao catodo da célula seguinte na pilha, e para distribuir os gases no anodo e catodo e, ainda, para transportar a corrente eletrônica entre as células e no circuito externo. Por essas razões, o interconector é um elemento-chave para o funcionamento e a segurança em operações de longa duração. Nas últimas décadas vários materiais cerâmicos e ligas metálicas têm sido avaliados para uso como interconectores em SOFC planas.

Com os novos avanços em relação à espessura dos componentes e consequentemente na diminuição da temperatura de operação da célula, os novos materiais atualmente pesquisados para uso potencial como interconectores são ligas à base de ferro e cromo. Entretanto, para que estes materiais venham realmente a ser empregados, são necessárias modificações na superfície dessas ligas Fe-Cr para melhorar a estabilidade térmica e química e bloquear a difusão do cromo para a superfície do eletrodo. Revestimentos com filmes finos de manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM), que normalmente são empregados como catodos em SOFC, podem contribuir para o aumento da aderência da camada de Cr_2O_3 (formada durante a oxidação), diminuindo sua taxa de crescimento e aumentando a condutividade elétrica ⁽²⁾.

O crescimento descontrolado da camada óxida em altas temperaturas e em atmosfera oxidante pode levar a evaporação do Cr e consequentemente à formação de fases do tipo CrO₃ e CrO₂(OH)₂, na superfície do eletrodo, que levam à rápida degradação da célula. A vaporização do Cr depende também da composição e da microestrutura da liga ^(2,3).

O grande desafio atualmente é desenvolver estes materiais (eletrodos) em finas camadas com bom desempenho em temperaturas intermediárias (600 - 800°C) para SOFC, que permite reduzir os custos das células, aumentar a sua durabilidade e diminuir os tempos de acionamento e desligamento. A pesquisa por novos materiais e métodos de preparação de filmes de revestimentos cerâmicos em interconectores metálicos, mais econômicos e simples, é um processo constante em muitos grupos de pesquisa no mundo todo.

Inúmeras técnicas de deposição de filmes de revestimento cerâmico têm sido desenvolvidas nesses últimos anos ^(4,5,6,7), dentre estas técnicas de deposição de filmes finos destaca-se a técnica de deposição eletrostática por spray (ESD - *Electrostatic Spray Deposition*) ^(8,9), que é bastante moderna e muito utilizada para a deposição de filmes, pois o processo possui inúmeras vantagens em relação às outras técnicas, tais como: é um dispositivo experimental simples de baixo custo, a deposição pode ser efetuada em condições ambiente, permite uma larga escolha de precursores, é fácil o controle dos parâmetros, permite um bom controle da morfologia e da estequiometria das camadas depositadas. Enfim, outra vantagem é a possibilidade de depositar sobre os substratos de forma mais complexa em 3D^(8,9). O objetivo inicial deste trabalho é a deposição de filmes cerâmicos à base de LSM em substrato metálicos pela técnica de ESD, avaliando principalmente a estabilidade térmica, adesão e homogeneidade do filme LSM ao substrato, antes e após o ensaio de oxidação a 800C durante 200 h em fluxo de ar.

MATERIAIS E MÉTODOS

Aço ferrítico inoxidável SS444 (ArcelorMittal, Brasil) comercial contendo 17,36% em massa de cromo (Tabela 1), foi utilizado como substrato, com dimensões de 10 mm x 10 mm x 1 mm. A superfície dos substratos foi polida utilizando lixas (SiC) 400, 600, 1200 e 2400. Em seguida os substratos foram lavados com água deionizada, álcool isopropílico e acetona durante 10 min. e, em seguida, secos em estufa a 100°C. Os filmes à base de manganita de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) com estequiometria La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃₋₅, foram depositados sobre os substratos metálicos por deposição spray eletrostática (ESD).

As soluções dos sais com concentração de 0,02 mol/L foram preparados a partir dos precursores do La(NO₃). $6H_2O$ (Prolabo, 99%, França), SrCl₂. $6H_2O$ (Strem Chemicals, 99%, EUA), e Mn(NO₃)₃. $6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,99%, EUA). Em seguida a solução dos sais foi misturada a uma solução orgânica contendo etanol (C₂H₅OH, 99,9%, Prolabo, França), ebutil carbitol (CH₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH, 99%, Acros Organics, Bélgica), na proporção em volume de 67:33.

Os parâmetros empregados na deposição de filmes de ESD como relação distâncias do bico-spray ao substrato (d), taxa do fluxo da solução (Q), tempo de deposição (t) e Temperatura do substrato (Tp) foram extraídos da literatura ⁽⁹⁾, e

estão listados na Tabela 2. A temperatura de deposição refere-se à superfície do substrato, de frente para o pulverizador, obtida após a calibração de temperatura com um termopar tipo K. Tensões de aproximadamente 6 kV foram utilizadas para a geração de aerossol apropriada e com boa estabilidade de pulverização. As amostras foram sinterizados a 800°C durante 2 h em ar, com taxas de aquecimento e arrefecimento de 2°C min⁻¹.

Amostra	Filme	Conc. (mol)	Substrato	Fluxo da solução (mL/h)	Distância (mm)	Tempo (min)	Tp. (°C)
1	LSM	0,02	SS444 .	0,67	20	60	300
2				0,50	40	60	450

Tabela 1: Parâmetros empregados na deposição por ESD ⁽⁹⁾.

A morfologia das amostras com filmes de LSM depositados no substrato metálico SS444, após o ensaio de oxidação, foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento modelo *ZEISS Ultra 55* com tensão de aceleração de 20 kV, com detector de elétrons retroespalhados.

Para a determinação da resistência específica por área (*ASR – Area Specific Resistance*) dos interconectores metálicos (SS444) não revestidos e revestidos com filmes de LSM, foram realizados ensaios em função do tempo e da temperatura em atmosfera de ar, condicionadas em um forno de alta temperatura. Estas ligas são expostas a uma atmosfera de ar e em alta temperatura (800°C), simulando a operação da SOFC, por um longo período de tempo (200, 500, 1000 e 4000 h) formando a camada óxida em ambos os lados da liga. A ASR reflete a condutividade elétrica da liga e a espessura da camada óxida formada, calculada de acordo com as Equações (A) e (B):

$$R = V/I \tag{A}$$

(B)

$$ASR = \frac{1}{2}R.S$$

sendo que *V* é a queda de tensão, *I* é a corrente constante, R é a resistência elétrica (Ohm), S é a área recoberta com a malha de Pt, e o fator ½ considera que a R é uma contribuição da formação da camada óxida nas duas faces do substrato.

O comportamento térmico das amostras foi avaliado pela ASR em função da temperatura, realizando ensaios com variação da temperatura na faixa de 600 – 900°C (com intervalos de 50°C) através da equação de Arrhenius. Para as medidas de ASR foi utilizado um módulo de duas pontas quatro fios, como ilustrado na Figura 1. As medidas da ASR foram realizadas nas amostras durante a oxidação a 800°C por 200 h em ar. Pontos de contato com malhas de platina (*Pt*) foram utilizados para recobrir toda a superfície da amostra em ambos os lados. Um potenciostato *Autolab (Eco Chemie)* foi usado para aplicar uma corrente (I) de10 mA através dos eletrodos de Pt e a tensão (V) da amostra foi medida usando um multímetro (HP 3457A). A baixa corrente de10 mA aplicada, está de acordo com a lei de Ohm, o que indica que a polarização interfacial é insignificante dentro da faixa de corrente aplicada.



Figura 1: Esquema ilustrativo das medidas de resistência específica por área.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Morfológica

O aspecto morfológico da superfície das duas amostras revestidas com o filme LSM pela técnica ESD são mostrados na Figura 4. Pode ser observado que para a amostra 1, onde foi adotada uma maior vazão do volume da solução precursora, uma menor distância da agulha injetora e o substrato aquecido a 300°C o filme apresenta fissuras em toda extensão da amostra. Estas fissuras podem ser atribuídas às condições empregadas na deposição, por exemplo, o aumento no volume da solução sendo injetada com uma baixa temperatura do substrato ocorre aglomerações de gotículas líquidas atomizadas não pulverizadas na superfície do substrato ^(8,9). Durante o tratamento térmico do filme esse excesso de solvente evapora-se e com isso ocorre a formação de trincas e/ou fissuras no filme cerâmico.

Uma baixa distância da agulha injetora empregada também pode contribuir para o aumento do grau de aglomeração dessas gotículas.

Para a amostra 2 observa-se que ao diminuir a vazão da solução na agulha injetora, elevando a temperatura do substrato e aumentando a distância entre a agulha injetora e o substrato, é possível de obter um filme denso e livre de trincas. O aumento da distância da agulha favorece a formação de um cone maior das gotículas, o que favorece a melhor dispersão na superfície do substrato, isso combinado com o aumento da temperatura do substrato ocorre a evaporação completa do solvente durante a deposição, proporcionando filmes mais densos.



Figura 2: Micrografias obtidas em MEV de filmes de LSM depositados sobre o substrato SS444 pela técnica de ESD, sintetizados a 800°C por 2 h em fluxo de ar.

O quanto as gotas formadas secarão e consequentemente a quantidade de líquido remanescente nelas ao alcançarem o substrato é algo que influencia fortemente na obtenção de camadas densas ou porosas. Os principais parâmetros que contribuem para uma maior evaporação das gotas são: aumento da temperatura do substrato, da distância agulha-substrato, a diminuição do fluxo e solventes com menor ponto de ebulição ⁽⁹⁾.

A Figura 3 mostra micrografias obtidas em MEV da superfície das amostras pré - oxidadas a 800°C por 2 h e oxidadas a 800°C por 200 h em fluxo de ar. Após o ensaio de oxidação a amostra não apresenta sinais de fissuras e indícios de descolamento do filme. O tamanho das partículas do filme de LSM aumentou de 100 para 200 nm após a oxidação, o que pode ser atribuído a dois efeitos: o processo de sinterização que o material sofre durante o longo tempo de oxidação a alta temperatura, e a formação das camadas óxidas do Cr_2O_3 e do espinélio (Cr, Mn)₃O₄.

O crescimento do tamanho das partículas observado pode ser explicado pelo efeito de coalescência, onde partículas menores têm uma maior fração dos átomos na superfície que as partículas maiores. O aspecto denso e de poucos poros fechados da amostra pode ser benéfico, tendo uma maior tolerância à tensão e melhora na estabilidade termomecânica durante a operação da célula em alta temperatura ⁽¹⁰⁾.



Figura 3: Micrografias obtidas em MEV da superfície do filme de LSM depositados sobre o substrato SS444 pela técnica de ESD (amostra 2), pré- oxidada e oxidada a 800°C por 200 h em fluxo de ar.

Caracterização Elétrica

A Figura 4 mostra as variações de ASR para as amostras investigadas durante a oxidação a 800°C por 200 h em fluxo de ar. Para a amostra SS444 não revestida, ocorre uma queda no valor da ASR para 15 m Ω .cm² no início do ensaio, ficando estável em 15 m Ω .cm² por 60 h. Posteriormente, uma súbita variação ocorre aumentado a ASR para 50 m Ω .cm² e seguido por um rápido decréscimo 50 m Ω .cm² mantendo-se assim por todas as 200 h de oxidação. Esse resultado das variações nos valores da ASR pode ser atribuído a fissuras ou quebras que ocorrem na camada óxida do Cr₂O₃ formada na superfície da liga metálica. A diminuição da ASR inicial para ligas de Fe-Cr também já foi observada e descrita na literatura ⁽¹¹⁾.

A ASR da liga comercial SS444 não revestida aumenta à medida que o óxido do Cr_2O_3 cresce durante a oxidação (Figura 4A). Vários fatores podem contribuir para este aumento da resistência, o principal é atribuído ao crescimento da camada óxida e a difusão do cromo para camadas externas onde podem ocorrer formações de fases do tipo CrO_3 e $CrO_2(OH)_2$. Quando combinadas as tensões no crescimento da camada óxida podem levar a fissuras e consequentemente à quebra da mesma. O aumento na espessura da camada óxida que ocorre durante a oxidação é proporcional ao aumento da ASR ⁽¹²⁾. Além do crescimento da camada óxida de Cr_2O_3 , o que pode contribuir também para o aumento da ASR, é a possibilidade de ocorrer oxidações internas em ligas que apresentam porosidades, com rachaduras e fragmentação do metal que diminuem a estabilidade química e a resistência à corrosão em alta temperatura.

As análises de ASR realizadas com os substratos revestidos com o filme denso de LSM mostraram que os valores ASR são bem baixos, sendo que no intervalo de tempo entre 10 – 40 h e observado um sensível aumento da ASR em seguida diminui para em torno de 28 m Ω .cm², mantendo-se durante todas as 200 h de oxidação. Este bom resultado pode ser atribuído à formação de uma fina camada interfacial de (Cr, Mn)₃O₄ que possui baixa resistência e boa estabilidade com o filme de revestimento, que já foi observado em outros trabalhos na literatura ⁽²⁾. E também a baixa ASR se deve a boa disposição do filme de LSM sobre o substrato, formando uma barreira na difusão do Cr⁺³, com isso inibe o crescimento das camadas óxidas de Cr₂O₃ e consequentemente o aumento da ASR ⁽²⁾.



Figura 4: Medidas de ASR para as amostras SS444 não revestidas, revestidas com filme de LSM (A), Curvas de *Arrhenius* da amostra SS4444 revestidas com LSM antes e após oxidação a 800°C por 200 h em ar.

É importante observar que o valor de ASR registrado neste trabalho para ligas SS444 revestidas com filme LSM depositados por ESD é inferior a alguns valores de ASR para ligas especialmente desenvolvidas para esta aplicação, como a Crofer 22APU⁽¹³⁾. Os valores de ASR preliminares determinados aqui são abaixo do limite superior da ASR de 100 m Ω .cm² normalmente aceito para aplicação como interconector de SOFC⁽¹⁴⁾.

As curvas de Arrhenius mostram um comportamento tipico do material semicondutor com uma maior E_a (0,81 eV) observada para amostra após a oxidação (Figura 4B) pode ser atribuída a energia de ativação total ($E_{a-total}$) somadas as contribuições do filme LSM e dos óxidos semicondutores Cr_2O_3 e espinélio (Cr, $Mn)_3O_4$. Considerando que a $E_{a-total}$ do filme de LSM situa-se entre 0,10 - 0,24 eV ⁽¹⁵⁾, o aumento da energia de ativação após o ensaio de oxidação pode ser atribuído unicamente ao crescimento das fases óxidas.

CONCLUSOES

Foram observadas através as superfícies dos filmes de LSM depositados por ESD, e os parâmetros empregados na deposição influem fortemente e permitem a obtenção de camadas densas. Parâmetros que contribuem para uma maior evaporação das gotas como: aumento da temperatura do substrato, da distância agulha-substrato, diminuição do fluxo e solventes com menor ponto de ebulição são muito importante para obtenção da microestrutura desejada e serão futuramente melhor avaliados.

As análises de ASR realizadas pelo método *DC* de 2 pontas 4 fios com os substratos não revestidos e revestidos com o filme denso de LSM, mostraram que para a amostra revestida, os valores ASR são bem baixos, em torno de 28 m Ω .cm². Os valores de ASR determinados neste trabalho para a liga comercial SS444 são menores em relação a valores de ASR de ligas especialmente desenvolvidas para esta aplicação citadas na literatura, como a Crofer 22APU, e são bem abaixo do valor de 0,1 Ω .cm² geralmente aceito como limite para interconectores metálicos aplicados em SOFC.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E., Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 6, 433, 2002.

⁽²⁾ FERGUS, J.W.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D.P.; ZHANG, J. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance". Green chemistry and chemical engineering series – CRC Press pp.179, 2009.

⁽³⁾ HILPERT, K.; DAS, D.; MILLER, M.; PECK, D.P.; WEIB, R. Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes. *J. Electrochem. Soc.*, 143, pp. 3642 - 3647, 1996.

⁽⁴⁾ YANG, Z; XIA, G-G.; MAUPIN, G. D.; STEVENSON, J. W. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. Surface and Coatings Technology, 2001, pp. 4476 - 4483, 2006.

⁽⁵⁾ KAJIMURA, A.; HIROKAZU S.; SHOJI O.; MINORU S.; CHIE K.; NOZOMI S.; MASAMICHI I. Preparation of La(Sr)CrO₃ – $_{\delta}$ thin film interconnector by high deposition rate laser ablation method". Solid State Ionics, 82, pp. 107-111, 1995.

⁽⁶⁾ BRYLEWSKI, T.; PRZYBYLSKI, K.; MORGIEL, J. Microstructure of Fe– 25Cr/(La,Ca)CrO₃ composite interconnector in solid oxide fuel cell operating conditions. Materials Chemistry and Physics, 81, pp. 434-437, 2003.

⁽⁷⁾ BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of solgel dip coating. Thin Solid Films, v. 201, pp.97-108, 1991.

⁽⁸⁾ TANIGUCHI, I.; LANDSCHOOT, R.C.v.; SCHOONMAN, J. Fabrication of La₁₋ _xSr_xCo_{1-y}FeyO₃ thin films by electrostatic spray deposition. Solid State Ionics, v. 156, pp.1-13, 2003.

⁽⁹⁾ PRINCIVALLE, A.; PEREDNIS, D.; NEAGU, R.; DJURADO, E. Microstructural Investigations of Nanostructured La(Sr)MnO_{3- δ} Films Deposited by Electrostatic Spray Deposition. Chem. Mater. v.16, 3733-3739, 2004.

⁽¹⁰⁾ YOO, J.; WOO, S.-K.; YU, J.H.; LEE, S.; PARK, G.W. $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ and $(Mn_{1.5}Co_{1.5})O_4$ double layer coated by electrophoretic deposition on Crofer22 APU for SOEC interconnect applications. International Journal of Hydrogen Energy, 34, pp.1542-1547, 2009.

⁽¹¹⁾ YANG, Z.; WALKER, M.S.; SINGH, P.; STEVENSON, J.W.; NORBY, T. Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steels under SOFC Interconnect Exposure Conditions. J. Electrochem. Soc., 151, pp. B669 – 678, 2004.

⁽¹²⁾ EBRAHIMIFAR, H.; ZANDRAHIMI, M. Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications. Solid State lonics, 183, pp.71-79, 2011.

⁽¹³⁾ CHU, C-L.; WANG, J-Y.; LEE, S. Effects of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ protective coating on SOFC interconnect by plasma-sputtering. International Journal of Hydrogen Energy, 33, pp. 2536, 2008.

⁽¹⁴⁾ ZHEN, Y.D.; JIANG, S.P.; ZHANG, S.; TAN, V.Interaction between metallic interconnect and constituent oxides of (La, Sr)MnO₃ coating of solid oxide fuel cells. Journal of the European Ceramic Society. 26, pp.3253-3264, 2006.

⁽¹⁵⁾ GAUNDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; DESSEMOND, L.; STEVENS, P. Evaluation of sol-gel process for the synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$

cathodic multilayers for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, 133, pp. 214-22, 22004.

FILMS OF La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ DEPOSITED BY ELECTROSTATIC SPRAY ON Fe-Cr ALLOY APPLIED AS INTERCONNECT OF SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC)

ABSTRACT

The reduction of the operating temperature of solid oxide fuel cell (SOFC) to less than 800°C allows the use of metallic interconnects in planar SOFC systems. Metallic interconnectors exhibit many benefits, including thermal and electrical conductivity increased, good mechanical strength and low manufacturing cost. This work shows preliminary results on dense films of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM) prepared by electrostatics spray deposition on ferritic stainless steel SS444-Cr17.3%. The Area Specific Resistance (ASR) values for the LSM-coated samples are less than 30 m Ω .cm² and the uncoated are 60 m Ω .cm² registered after 200 h of oxidation. The results indicate the formation of an interfacial (Cr, Mn)O₃ spinel layer, which blocks the chromium diffusion and prevents the growth of oxide scale Cr₂O₃.

Key-words: La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ}, ASR, SOFC, electrostatic spray deposition.