

# DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE INTERCONECTORES MASSIVOS E COMPÓSITOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO<sup>1</sup>

*Fernanda Cendon Gil Ferreira<sup>2</sup>  
Antonio Ladeira da Silva<sup>3</sup>  
José Geraldo de Melo Furtado<sup>4</sup>  
Guilherme Fleury Wanderley Soares<sup>5</sup>*

## Resumo

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são geradores de energia elétrica caracterizados pela elevada eficiência e pela possibilidade de uso em sistemas de cogeração e ciclo combinado. As células unitárias das SOFC são conectadas em série, mediante o uso de interconectores, formando um empilhamento. Este trabalho tem por objetivo investigar e caracterizar aspectos microestruturais e as propriedades de interconectores à base de cerâmicas de cromita de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) dopadas com metais alcalinos terrosos e de revestimentos compósitos metal-cerâmicas cromíticas dopadas aplicados por eletrodeposição sobre aços inoxidáveis ferríticos AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup>. Os corpos de prova produzidos foram avaliados por técnicas de microscopia e por caracterização eletrotérmica. Os resultados obtidos mostram que o uso dos sistemas compósitos permite contornar os problemas de processamento e densificação das cerâmicas massivas e valores de resistência elétrica específica por área inferiores a  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  foram obtidos.

**Palavras-chave:** Interconectores; Células a combustível de óxido sólido; Revestimentos conjugados; Eletrodeposição.

## DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MASSIVE AND COMPOSITE INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

### Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) are power generators characterized by high efficiency. The single unit fuel cells are connected in series by the use of interconnectors to form a stack. This paper aims to investigate and characterize microstructural features and properties of interconnects based on lanthanum chromite massive (bulk) ceramics ( $\text{LaCrO}_3$ ) doped with alkaline earth metals and metal-doped ceramic composite coatings applied by electrodeposition on ferritic stainless steels AISI 441 and Crofer22APU<sup>®</sup>. The specimens produced were evaluated by microscopy techniques and electrothermal characterization. The results show that the use of composite systems can overcome the problems of processing and densification of the massive ceramics. Area specific electric resistance values below  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  were obtained.

**Key words:** Interconnects; Solid oxide fuel cells; Composite coating; Electrodeposition.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Estudante de Engenharia de Produção, estagiária do - Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

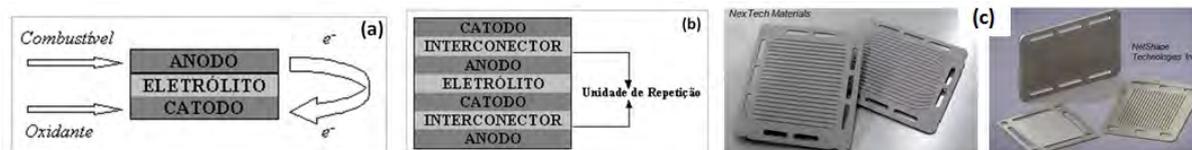
<sup>3</sup> Estudante de Engenharia Química, estagiário do - Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador do - Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Pesquisador do - Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Célula a combustível de óxido sólido (CaCOS; do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) é uma promissora tecnologia para geração de energia elétrica e vem sendo considerada para aplicações em geração estacionária de energia em sistemas altamente eficientes de cogeração, híbridos e operação em ciclo combinado.<sup>(1)</sup> Um sistema CaCOS é constituído de pelo menos sete componentes básicos: alimentação de combustível, anodo, eletrólito (separando os dois eletrodos), catodo, alimentação do agente oxidante (normalmente ar) e dois interconectores, que possibilitam a conexão elétrica das CaCOS unitárias, formando um empilhamento (*stack*) de CaCOS, conforme mostrado na Figura 1.<sup>(2-4)</sup>



(c) NexTech Materials e NetShape Technologies Inc. dos respectivos sites.

**Figura 1.** (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível;<sup>(3)</sup> (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS);<sup>(3)</sup> (c) Exemplos de interconectores metálicos atualmente fabricados para CaCOS.

A cromita de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ), com estrutura tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ , especialmente as dopadas, tem sido objeto de grande interesse tecnológico para aplicações como eletrodos de alta temperatura e interconectores para CaCOS, em função de seu caráter semiconductor (tipo p) sob condições oxidantes e sua estabilidade em temperaturas elevadas, mesmo em condições de baixa pressão parcial de oxigênio, além de boa compatibilidade físico-química com os demais componentes de uma CaCOS.<sup>(1-3)</sup> Contudo, a condutividade elétrica da  $\text{LaCrO}_3$  pura não é suficientemente alta para sua utilização em interconectores de CaCOS, mas pode ser incrementada por dopagem, mediante a substituição de átomos A e B da estrutura do material por íons metálicos divalentes. Diversos autores têm indicado que tanto a condutividade quanto a sinterabilidade da cromita de lantânio podem ser incrementadas pela dopagem substitucional do sítio  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , ou do sítio  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>(3-7)</sup> Dessa forma, os dopantes mais comuns para a  $\text{LaCrO}_{3-\delta}$  são elementos alcalinos terrosos, os quais atuam como aceitadores sobre os sítios trivalentes do La ou do Cr, aumentando a condutividade eletrônica.<sup>(5)</sup> Metais de transição, como Ni, Cu e Co, também são empregados como dopantes do sítio do Cr.<sup>(4-6)</sup> Embora as fases de interesse apresentem condutividade eletrônica e boa estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, é muito difícil a obtenção de cerâmicas densas à base de cromitas de lantânio devido às perdas por volatilização dos óxidos de cromo durante a etapa de sinterização em temperaturas elevadas, bem como em função da formação de uma camada fina de óxido de cromo nas regiões interpartículas no estágio inicial da sinterização.<sup>(6)</sup>

Em trabalhos anteriores<sup>(3,4)</sup> investigou-se o desenvolvimento microestrutural de cerâmicas à base de cromitas de lantânio dopadas com metais alcalinos terrosos, obtendo-se os melhores resultados com a cromita de lantânio com múltipla dopagem  $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{Cr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$  (LCSCM) obtida pelo processo de combustão auto-sustentada utilizando uréia como combustível.

Com a possibilidade de redução da temperatura de operação das CaCOS de  $900^\circ\text{C}$ - $1.000^\circ\text{C}$  (HT-SOFC, *high temperature SOFC*) para  $650^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  (IT-SOFC,

*intermediate temperature SOFC*), em função de desenvolvimentos de novos materiais e de aperfeiçoamentos construtivos do dispositivo que permitiram o emprego de eletrólitos de reduzidas espessuras, os quais não necessitam de temperaturas de operação tão elevadas quanto àquelas da primeira geração de CaCOS, tornou-se possível se utilizar interconectores metálicos em substituição aos interconectores puramente cerâmicos (massivos) à base de cromita de lantânio, o que pode representar significativos ganhos em termos da fabricação (via simplificação dos processos) e do desempenho operacional das CaCOS.<sup>(7-9)</sup> Assim, nos últimos anos, aços inoxidáveis ferríticos (AIF) têm sido intensamente considerados para esta aplicação.<sup>(8-13)</sup> No entanto, a cerca de 800°C, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam problemas causados pela volatilização do Cr neles contido e pelo excessivo crescimento da camada do óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de alta resistividade elétrica, a qual tende a aumentar a resistência elétrica de contato (REC) entre o interconector e os eletrodos da CaCOS, causando perda de desempenho e favorecendo a degradação do dispositivo.<sup>(8)</sup>

Quanto a este aspecto, uma solução que tem sido proposta consiste em recobrir o aço inoxidável com metais, tais como o níquel, o cobalto ou o cobre, incorporando ainda partículas de óxidos de terras-raras (tais como Ce, La, Y).<sup>(8,9)</sup> A camada metálica, que logo se oxida completamente, no caso, para NiO, CuO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os quais são semicondutores e apresentam boa condutividade elétrica a 800°C, atua como barreira à volatilização do Cr a partir do substrato de AIF. As partículas de óxidos de terras-raras (também semicondutores compostos) incorporadas à camada, mesmo em pequenos teores, reduzem o crescimento da camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, melhoram sua aderência ao substrato e diminuem a degradação do contato elétrico, que ocorre pela oxidação ao longo do tempo.<sup>(8)</sup> Revisões abrangentes acerca de recobrimentos sobre interconectores metálicos podem ser encontradas nos trabalhos de Shaigan *et al.*<sup>(8)</sup> e Wu e Liu.<sup>(9)</sup>

Seja qual for o processo de fabricação dos interconectores, a caracterização de dois parâmetros básicos é fundamental para avaliar o desempenho deste componente para CaCOS: (i) para os de base metálica, a determinação da constante parabólica de oxidação ( $k_p$ ), mediante a realização de ensaios termogravimétricos e (ii) para qualquer tipo de interconector, a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) por meio de testes eletrotérmicos. Adicionalmente, outros parâmetros podem também ser considerados para a avaliação de materiais para interconectores de CaCOS, notadamente (iii) para os metais, a espessura da camada de óxido de cromo, a qual pode ser determinada por microscopia ou estimada a partir do conhecimento de  $k_p$ ; (iv) também para os metais, o teor de cromo volatilizado (espécies gasosas do tipo Cr<sup>6+</sup>), o qual é geralmente obtido a partir de análises químicas que envolvem o recolhimento dos gases emanados do aquecimento do material; e (v) o coeficiente de expansão térmica (CET), o qual é um importante parâmetro que condiciona a montagem e operação do empilhamento, uma vez que os componentes da CaCOS devem apresentar valores de CET bem próximos, de forma a minimizar a ocorrência de falhas de origem térmica que podem resultar no colapso estrutural do dispositivo.<sup>(8,14,15)</sup>

Neste contexto, no presente trabalho o uso de recobrimentos ou revestimentos de cobre e de níquel, com partículas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub> e LCSCM, aplicados por eletrodeposição sobre aços inoxidáveis ferríticos AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup>, foi avaliado mediante análises gravimétricas, eletrotérmicas e microscópicas. Os substratos (AIF) escolhidos são representativos do universo de materiais metálicos que têm sido considerados para uso em CaCOS: o AISI 441 é o que tem sido mais

considerado para uso em interconectores de CaCOS e o Crofer22APU<sup>®</sup> é um aço que foi especialmente desenvolvido para esta aplicação em regime de temperaturas elevadas.<sup>(8,14)</sup> O uso da cromita LCSCM como componente cerâmico e também do revestimento permitiu incrementar a avaliação comparativa tanto em relação à LCSCM (massiva) quanto acerca do uso de cromita pura nos revestimentos considerados.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

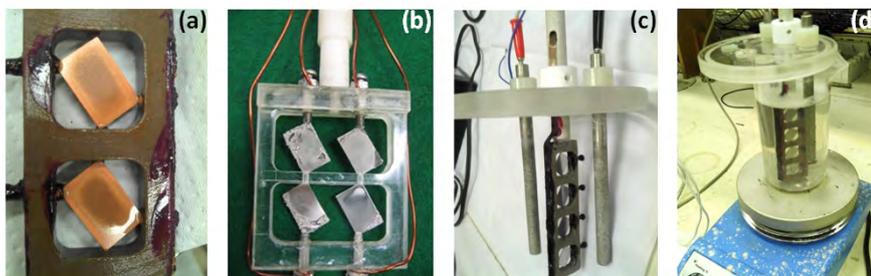
Pós cerâmicos de LCSCM foram preparados pelo método de combustão auto-sustentada a partir da mistura dos nitratos metálicos precursores e de uréia em água deionizada, sob constante agitação e aquecimento até se atingir uma concentração global dos nitratos metálicos da ordem de 2 moles/litro. A mistura residual sofreu auto-ignição, proporcionando a formação de agregados de pós finos.<sup>(3,4)</sup> O pó resultante passou por homogeneização por moagem em água deionizada por 6 h, secagem a 200°C e calcinação a 1.000°C em atmosfera de ar por 2 h. Os agregados foram então cominuídos em moinho de bolas e, para confecção de amostras massivas (interconectores cerâmicos), o pó foi prensado isostaticamente a 190-200 MPa, resultando em pastilhas que foram sinterizadas a 1.450°C (taxa de 5°C/min) por 4 horas. Para uso como revestimento o pó de LCSCM foi preparado até o final da etapa de cominuição e, em seguida, foi disperso no banho de eletrodeposição, formando a respectiva suspensão.

As amostras metálicas (corpos de prova, CP) dos aços AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup> com 15 mm (comprimento) x 10 mm (largura) x 1 mm (espessura) foram confeccionados a partir das respectivas chapas originais com 1 mm de espessura, mediante lixamento com lixas metalográficas #600 e #1200. Tais amostras foram recobertas, por eletrodeposição, com uma camada de 7 µm a 10 µm de Ni ou de Cu em banhos de sulfato de níquel ou sulfato de cobre, respectivamente. A concentração de partículas de óxidos (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub>) ou de LCSCM em suspensão nos banhos foi de (30,0±0,5) g/litro. A escolha dos parâmetros de deposição tais como a composição exata dos banhos, pH, temperatura e densidade de corrente elétrica foi realizada por experimentação, buscando-se obter camadas com baixa porosidade, que não descolassem ou desprendessem do substrato metálico e que apresentassem adequada incorporação das partículas de óxidos. De uma maneira geral, as eletrodeposições com Ni foram realizadas a 50°C e pH igual a 6,0, ao passo que as eletrodeposições com Cu foram realizadas à temperatura ambiente e pH igual a 3,5. Na Figura 2 são mostrados alguns CPs, diferentes configurações de porta-amostras e parte do aparato experimental empregado no processo de eletrodeposição. O aparato básico para execução do processo de eletrodeposição em laboratório pode ser visto na Figura 3a e nas Figuras 3b e 3c são mostradas duas suspensões empregadas.

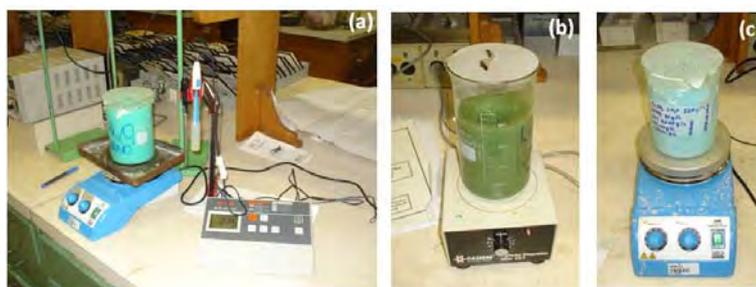
Para as amostras com substratos de AIF os ensaios de oxidação foram efetuados num forno tipo mufla ao ar e a 800°C, com pesagem de cada CP em balança analítica de cinco casas decimais em intervalos de tempo específicos ao longo do período de 1.500 horas. A caracterização eletrotérmica permitiu a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) e a Figura 3 mostra um esquema acerca da configuração utilizada na medição da REA, bem como o respectivo porta-amostra, o forno e os equipamentos de medição (eletrômetros) empregados.

O aspecto microscópico das camadas depositadas e o grau de incorporação das partículas foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). A caracterização eletrotérmica permitiu a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) e a Figura 4 mostra um esquema acerca da configuração utilizada na medição da REA e alternativas existentes para a execução desta medição, ao passo que na Figura 5 tem-se o porta-amostra empregado na medição da REA, o forno e os equipamentos de medição (eletrômetros) empregados.

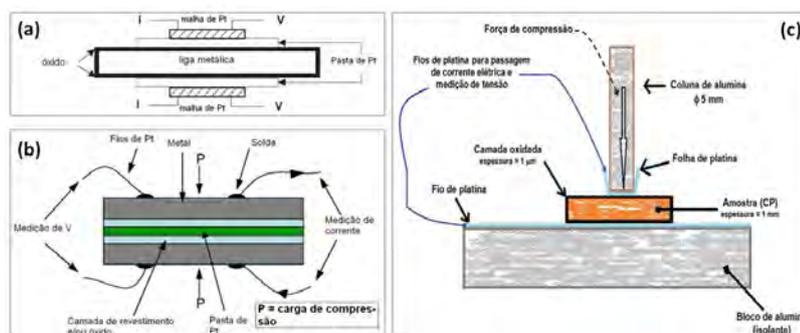


**Figura 2.** (a) e (b) Diferentes configurações de porta-amostras para uso em eletrodeposição; (c) Corpos de prova no porta-amostra para deposição (entre os eletrodos); (d) Limpeza e desengorduramento das amostras.

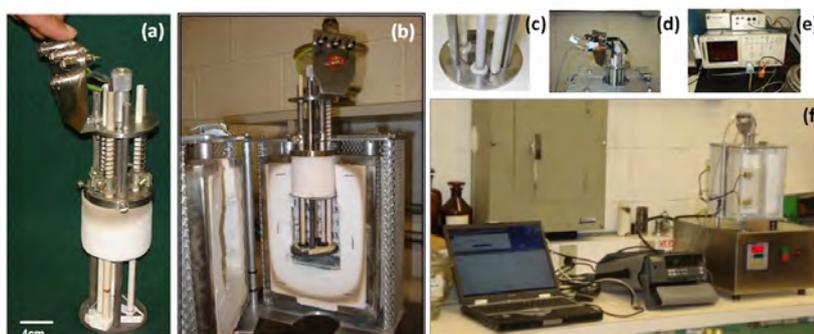


**Figura 3.** (a) Aparato para o processo de eletrodeposição (aquecimento, agitação, controle de pH); (b) e (c) Suspensões (soluções para eletrodeposição + partículas dispersas dos óxidos).

Tanto para os ensaios de oxidação quanto para a medição da REA e do CET, diversos CPs foram avaliados e todos os respectivos valores numéricos que serão apresentados adiante são valores médios considerados em conjunto com suas respectivas faixas de dispersão absoluta em relação a estes valores médios. Para todos os sistemas que utilizam níquel como metal base do recobrimento, seis amostras (CPs) foram avaliadas para cada caso AIF/metalo/óxido; para os demais sistemas, incluindo-se os cerâmicos massivos, foram avaliadas cinco amostras para cada caso. O coeficiente de expansão térmica (CET) foi determinado mediante análise termodilatométrica.



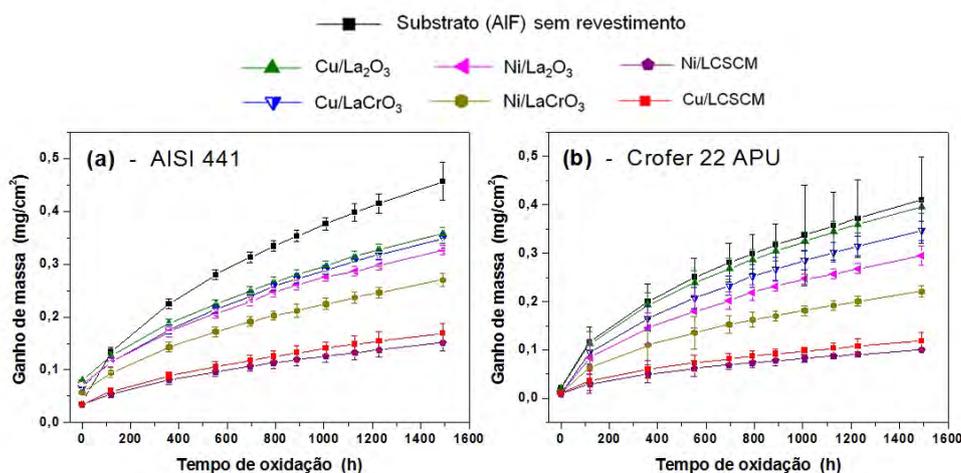
**Figura 4.** (a) e (b) Esquemas de configurações que são comumente empregados para medição da resistência elétrica específica por área (REA); (c) Esquema acerca da medição da REA empregado neste trabalho.



**Figura 5.** (a) Dispositivo/porta-amostra (alojado no forno) para medição de REA; (b) Porta-amostra alojado no forno para medição de REA em altas temperaturas; (c) e (d) Detalhes do porta-amostra e das conexões – em (c) vê-se uma pastilha massiva de LCSCM; (e) Fonte para aplicação de corrente; (f) Aparato empregado na medição da REA (computador, *data-logger*, forno).

### 3 RESULTADOS

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos através da caracterização gravimétrica dos CPs metálicos submetidos ao ensaio de oxidação a 800°C, mostrando as respectivas curvas de ganho de massa versus tempo para as amostras de aços AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup>, sem e com revestimentos, ao ar. A partir destes resultados foi possível determinar os valores da constante parabólica de oxidação para os sistemas estudados (Tabela 1).



**Figura 6.** Resultados acerca do ganho de massa de amostras com substratos metálicos (AIF) do sistemas estudados ao longo de 1.500 horas de ensaio de oxidação ao ar e a 800°C.

**Tabela 1.** Valores do parâmetro  $k_p$  (constante parabólica de oxidação) para os sistemas estudados

$k_p$ ( $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) x $10^{-14}$ *	Substrato – Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)	
	AISI 441	Crofer 22 APU <sup>®</sup>
<b>Sem Revestimento</b>	8,78	6,02
<b>Com Revestimentos</b>		
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70	1,49
Ni/LaCrO <sub>3</sub>	0,98	0,45
Ni/LCSCM	0,56	0,23
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	2,16
Cu/LaCrO <sub>3</sub>	2,01	1,91
Cu/LCSCM	0,72	0,31

\* Os valores de  $k_p$  são do tipo  $M \times 10^{-14}$ , onde  $M$  é o valor lido na tabela.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos acerca da resistência elétrica específica por área, REA [(mΩ.cm<sup>2</sup>)], para até 800 horas de exposição das amostras ao ensaio de oxidação a 800°C ao ar, para as amostras de aços AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup> sem e com revestimentos, bem como para as cerâmicas massivas (neste caso, a 800°C e a 950°C). A Tabela 3 apresenta os resultados de CET para os sistemas estudados.

**Tabela 2.** Valores de REA após 800h em ensaio de oxidação para os sistemas estudados

REA (mΩ.cm <sup>2</sup> )	Sistemas Estudados		
	Cerâmica	Substrato – Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)	
		AISI 441	Crofer 22 APU <sup>®</sup>
LCSCM (800°C)	156,5 ± 23,8		
LCSCM (950°C)	13,4 ± 3,5		
<b>Metal/revestimento/óxidos</b>			
<b>Sem revestimento</b>		42,7 ± 5,0	28,5 ± 2,9
<b>Com Revestimentos</b>			
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		17,2 ± 3,6	10,9 ± 1,8
Ni/LaCrO <sub>3</sub>		11,6 ± 2,0	10,2 ± 2,0
Ni/ LCSCM		9,1 ± 1,6	8,2 ± 1,4
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18,7 ± 5,2	14,4 ± 5,2
Cu/LaCrO <sub>3</sub>		12,1 ± 2,0	11,0 ± 2,2
Cu/ LCSCM		10,4 ± 1,5	9,6 ± 1,0

**Tabela 3.** Valores de CET (coeficiente de expansão térmica) para os sistemas estudados

CET (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	Sistemas Estudados		
	Cerâmica	Substrato – Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)	
		AISI 441	Crofer 22 APU <sup>®</sup>
LCSCM <sup>(1)</sup>	9,8 ± 0,3		
<b>Metal/revestimento/óxidos<sup>(2)</sup></b>			
<b>Sem revestimento</b>		12,2 ± 0,4	12,1 ± 0,2
<b>Com Revestimentos</b>			
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12,5 ± 0,5	11,8 ± 0,7
Ni/LaCrO <sub>3</sub>		11,6 ± 0,3	11,7 ± 0,6
Ni/ LCSCM		11,5 ± 0,3	12,0 ± 0,4
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12,2 ± 0,6	12,3 ± 0,6
Cu/LaCrO <sub>3</sub>		12,4 ± 0,6	11,9 ± 0,6
Cu/ LCSCM		12,0 ± 0,4	12,1 ± 0,5

Intervalos de análise: <sup>(1)</sup> 25-1.000°C; <sup>(2)</sup> 25-800°C.

## 4 DISCUSSÃO

Em termos de interconectores para sistemas CaCOS, as cerâmicas cromíticas massivas foram os materiais mais empregados nos sistemas HT-SOFC, para os quais essencialmente não era possível empregar ligas metálicas. Com o aparecimento de sistemas IT-SOFC, as ligas metálicas inicialmente estudadas para emprego como interconectores foram aquelas que já eram empregadas em altas temperaturas em diversas aplicações, tais como os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, as chamadas superligas de alto teor de níquel (como Inconel e Haynes 230) e as ligas com alto teor de cromo (> 30% Cr).<sup>(8,9,16,17)</sup>

Ao serem expostos a uma atmosfera contendo oxigênio em alta temperatura, os aços inoxidáveis ferríticos formam uma camada protetora de óxido composta principalmente de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Passada uma fase inicial relativamente curta de formação

da camada, o seu crescimento ocorre mais lentamente, por processos difusionais. A cinética de oxidação na segunda fase apresenta uma dependência parabólica com o tempo.<sup>(8,18)</sup> A mesma evolução é observada quando se mede o ganho de massa da amostra de aço, ao invés da espessura da camada. Os gráficos mostrados na Figura 4 evidenciam o ganho de massa que ocorre mediante a oxidação do material em temperatura elevada (800°C), tipicamente a temperatura de operação da CaCOS em regime. Com base nos resultados de ganho de massa em função do tempo de oxidação, as curvas podem ser representadas por equações de crescimento parabólico do tipo:

$$(\Delta M/A)^2 = k_0 + k_p \cdot t, \quad (1)$$

Onde,  $\Delta M$  [g] é o ganho de massa,  $A$  [cm<sup>2</sup>] é a área exposta à oxidação,  $k_0$  é constante [g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>] (valor inicial),  $k_p$  é a constante parabólica de oxidação [g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>] e  $t$  [s] é o tempo.

O aumento da espessura da camada de oxidação leva ao aumento da resistência elétrica da mesma, o que é indesejável. Ademais, a espessura alcançada pela camada de óxido ao longo do tempo de operação da CaCOS deve ser tão pequena quanto possível, restrição esta automaticamente aplicável ao ganho de massa específico. Isto porque o crescimento excessivo da camada de óxido resulta em alterações dimensionais e facilita seu desprendimento (*spalling*) total ou parcial do substrato, devido a tensões térmicas, além de poder bloquear os canais de ar e combustível do interconector. Baseando-se nesta restrição, atualmente considera-se que a constante parabólica de oxidação na temperatura de operação deve ser menor que  $1 \times 10^{-14}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup> e, idealmente, menor que  $1 \times 10^{-15}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>. Estes valores limites derivam de cálculos da espessura da camada de óxido ao fim de 40.000h de operação,<sup>(18)</sup> que é uma meta convencionalmente adotada para a mínima vida útil da CaCOS.<sup>(8,9,14)</sup>

A partir dos gráficos da Figura 6 nota-se que os ganhos de massa para todos os sistemas baseados no AISI 441 ou no Crofer22APU<sup>®</sup> são semelhantes. Os melhores resultados em termos do comportamento associado à minimização do ganho de massa foram obtidos para os sistemas AISI 441 e Crofer22APU<sup>®</sup> revestidos por Ni/LCSCM e Cu/LCSCM. Dessa forma, foi verificado que o uso da LCSCM como componente do revestimento compósito foi benéfico para ambos os substratos metálicos, seja com o Ni ou com o Cu como metal-base do revestimento. Os valores de  $k_p$ , obtidos a partir dos resultados mostrados na Figura 6 e mediante regressão com base na Equação 1, apresentados na Tabela 1 corroboram estas afirmações, pois, de fato, os menores valores de  $k_p$  foram obtidos com os sistemas Ni/LCSCM e Cu/LCSCM sobre Crofer22APU<sup>®</sup>, respectivamente,  $0,23 \times 10^{-14}$  e  $0,31 \times 10^{-14}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>. Estes mesmos revestimentos sobre o aço AISI 441 apresentam resultados um pouco maiores, respectivamente,  $0,56 \times 10^{-14}$  e  $0,72 \times 10^{-14}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>, mas ainda assim bastante satisfatórios - denotando resultados condizentes com a meta geralmente considerada (ainda que avaliados numa faixa menor de tempo) - quando comparados aos dos demais sistemas e, principalmente, aos dos substratos (AIF) sem revestimento. Também o revestimento Ni/LaCrO<sub>3</sub> apresentou valores de  $k_p$  inferiores a  $1 \times 10^{-14}$  para ambos os substratos. De forma geral, os menores valores de  $k_p$  foram obtidos quando o substrato foi o Crofer22APU<sup>®</sup>.

Como um resultado do crescimento da camada de óxidos, relacionado ao ganho de massa acima considerado, ocorre um incremento da resistividade elétrica da camada superficial do material do interconector, o que para uma CaCOS acaba por

promover o aumento da REC entre os componentes da CaCOS unitária e de todo o empilhamento, resultando em perdas de desempenho e de eficiência. Dessa forma, a análise da REA dos interconectores é fundamental. Nas avaliações de interconectores, costuma-se medir a evolução da REA com a oxidação através de um arranjo (Figura 4). A medição é efetuada na temperatura de interesse, que, para os metais, é de 800°C em praticamente todos os trabalhos reportados da literatura e para os cerâmicos é geralmente entre 900°C e 1.000°C. A resistência dos fios, lâmina, malha ou pasta de platina bem como do seu contato com os interconectores é desprezada ou estimada por ensaios à parte. De acordo com a literatura,<sup>(8,9,14,17,19)</sup> é geralmente aceito que a REA não deve exceder a 100 mΩ.cm<sup>2</sup> em 40.000 h de operação. Este limite provém de uma meta estabelecida pelo DoE (Departamento de Energia, dos EUA) em seu programa SECA (*State Energy Conversion Alliance*) de desenvolvimento de CaCOS.<sup>(20)</sup>

Dos resultados apresentados na Tabela 2, se verifica que, para todos os casos estudados, a adoção de revestimentos permitiu reduzir significativamente os valores de REA para a faixa de tempo considerada. Da mesma forma que na avaliação de ganho de massa, os melhores resultados relacionados à minimização da REA foram obtidos com os sistemas Ni/LCSCM e Cu/LCSCM sobre Crofer22APU<sup>®</sup>, e em seguida, sobre o aço AISI 441; ao qual se segue o sistema Ni/LaCrO<sub>3</sub> sobre Crofer22APU<sup>®</sup>. Evidentemente, estes resultados estão relacionados, pois se espera que os materiais ou interconectores que apresentam menores ganhos de massa (menores espessuras de camadas de óxidos) resultem igualmente em menores valores da REA, o que, de fato, ficou evidenciado nos resultados mostrados na Figura 6 e nas Tabelas 1 e 2.

Para os sistemas estudados, os valores de REA obtidos são semelhantes àqueles obtidos por Shaigan<sup>(17)</sup> que também estudou sistemas deste tipo, da mesma forma produzidos por eletrodeposição, mostrando igualmente que a resistência à oxidação pode ser incrementada mediante a dispersão de partículas de óxidos (notadamente de cromita de lantânio) no revestimento de níquel. A julgar pelos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2 esta observação tem um caráter geral para todos os sistemas estudados no presente trabalho e, ainda mais para o uso da LCSCM, a qual não foi avaliada na literatura como componente de revestimento<sup>(8,9,11,17)</sup>, ainda que aperfeiçoamentos de processo e caracterização em longa duração devam ser considerados, como de resto ocorre nos principais trabalhos acerca de interconectores metálicos.<sup>(8-12,18,19)</sup> Já Yan<sup>(21)</sup> avaliou o uso direto de recobrimentos cerâmicos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> sobre AISI 430 e AISI 441 e mediante testes de oxidação encontrou valores de  $k_p$  na faixa  $2-5 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , em geral maiores aos obtidos para os revestimentos metal-cerâmica estudados no presente estudo.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, de forma geral, vê-se que para os dois substratos ocorre significativa redução dos valores de REA (após 800 h) para todos os revestimentos quando em comparação com os respectivos substratos sem revestimentos, denotando que, dessa forma, todos os revestimentos considerados cumpriram sua função básica de preservar os substratos de AIF ao longo do tempo de envelhecimento considerado no presente trabalho. Entretanto, certamente muita otimização ainda deve ser considerada, pois, após 800 h, todos os valores da Tabela 2 são inferiores a 100 mΩ.cm<sup>2</sup>, mas este intervalo de tempo é cinquenta vezes menor que o mínimo considerado na literatura.

Comparativamente, o sistema cerâmico massivo LCSCM essencialmente são sofre os mesmos problemas apresentados pelos sistemas de base metálica quando da oxidação em temperaturas elevadas. Dessa forma, como pode ser visto da Tabela 2,

o valor da REA a 800°C para este sistema é da ordem de 156 mΩ.cm<sup>2</sup>, mas que se reduz para cerca de 13 mΩ.cm<sup>2</sup> a 950°C, valor este compatível com os apresentados pelos sistemas de base metálica a 800°C, uma vez que a cerâmica massiva deve ser empregada em maiores níveis de temperatura.

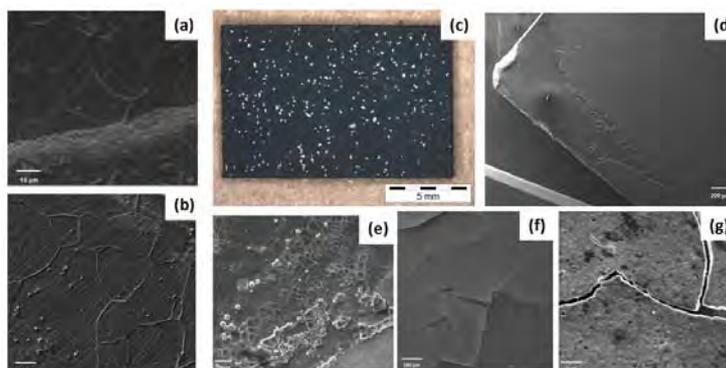
O valor da REA para o interconector e sua camada de óxido depende da espessura da camada de óxido, da sua condutividade e também da presença ou ausência de trincas, descontinuidades e vazios no interior da camada de óxido ou na sua interface com o substrato metálico.<sup>(17,22)</sup> Dessa forma, características morfológicas e estruturais também influenciam os valores da REA, bem como de outro importante parâmetro a ser considerado para o desempenho do interconector (bem como de qualquer outro componente da CaCOS), o coeficiente de expansão térmica (CET), o qual, para os sistemas estudados neste trabalho, pode ser visto na Tabela 3. Verifica-se que os valores do CET são aceitáveis estão usualmente na faixa de  $9,9 \times 10^{-6}$  a  $11,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , ainda que se deva considerar a necessidade de redução da dispersão dos resultados.<sup>(6,11,12)</sup>

A otimização do processo de eletrodeposição pode contribuir para aperfeiçoar as características microscópicas superficiais, proporcionando condições de incrementar o desempenho eletrotérmico do dispositivo. De fato, o objetivo do estudo de otimização de processo (no caso, de eletrodeposição) é aumentar a uniformidade dos resultados, reduzindo tanto a heterogeneidade físico-química dos revestimentos metal/óxido metálico sobre os substratos quanto à variabilidade estatística destes resultados. As Figuras 7a e 7b exemplificam a condição do aparecimento do revestimento conjugado sobre um substrato puramente metálico. Nos trabalhos de Jablonski e Alman<sup>(23,24)</sup> com Crofer22APU<sup>®</sup> revestido com óxidos de Ce, Y e La, além de ligas Ni-(18-25)Mo-(8-15)Cr-1Ti-0,5Mn, também foram obtidos, em testes de oxidação a 800°C, valores de REA condizentes com os reportados neste trabalho, mas em tempos inferiores. Situação semelhante pode ser vista no trabalho de Li et al.<sup>(25)</sup> que avaliaram ligas especialmente desenvolvidas para aplicações em células a combustível de alta temperatura de operação.

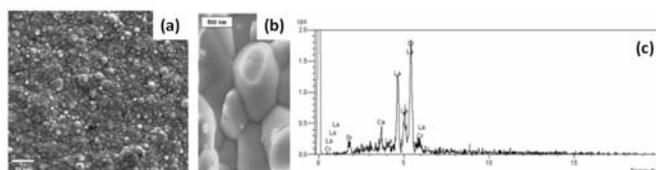
Em todo caso, o objetivo último da otimização de processo é evitar a ocorrência de falhas no processo de revestimento que podem comprometer a qualidade dos interconectores obtidos. Falhas estas que podem ser evidenciadas logo após o processo de fabricação, o que resulta em descarte e aumento de custos, ao apenas verificadas após ensaios de oxidação em temperaturas elevadas ou no próprio regime de operação, o que resulta em falhas eletrotermomecânicas, ocasionado perdas de desempenho ou mesmo da destruição do dispositivo e da CaCOS. Na Figura 7c tem-se uma amostra de aço AISI 441 (escura, com pontos brilhantes de descolamento de revestimento) após 1.500h de oxidação a 800°C. A amostra apresenta descolamentos pontuais da camada de oxidação depois de retirada do forno e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Já na Figura 7(d) verifica-se a desagregação e falta de revestimento nas vizinhanças de uma borda da placa metálica, e nas Figuras 7(e), 7(f) e 7(g) têm-se exemplos de ruptura, fragmentação e descolamento do revestimento após 1.500 h de oxidação a 800°C.

Conforme as análises e considerações anteriores o uso da cromita LCSCM permitiu aperfeiçoar características de interesse (notadamente, reduzir  $k_p$  e REA) em comparação ao uso da cromita não dopada (bem como em relação ao óxido de lantânio). Estes resultados podem ser interessantes como base para futuros desenvolvimentos, uma vez que se pode contornar os problemas de baixa densificação das cromitas puras, usando-as como componentes de revestimentos compósitos. A Figura 8 mostra fotomicrografias do sistema Ni/LCSCM/Crofer22APU<sup>®</sup>

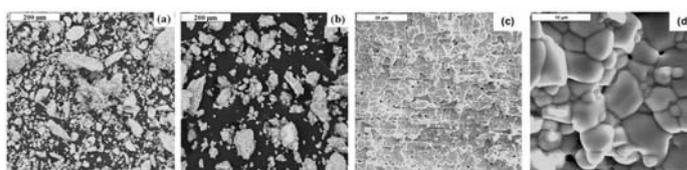
e a Figura 9 mostra características microestruturais de sistemas massivos de LCSCM. Particularmente interessante pode ser o condicionamento dos tamanhos e da distribuição de tamanhos das partículas do pó de LCSCM (Figuras 9a e 9b) através do controle da relação óxidos/uréia na síntese, o que permite aperfeiçoar as propriedades tanto de sistemas massivos – incrementando a densificação, conforme mostrado nas Figuras 9c e 9d – quanto do revestimento composto.



**Figura 7.** (a) e (b) Fotomicrografias evidenciando a presença do revestimento conjugado sobre o substrato metálico. Exemplos de defeitos que podem resultar do processo de eletrodeposição estudado: (c) Amostra de aço AISI 441 (escura, com pontos brilhantes de descolamento) após 1.500 h de oxidação a 800°C. A amostra apresenta descolamentos pontuais da camada de oxidação após retirada do forno e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente; (d) desagregação e falta de revestimento nas vizinhanças de uma borda da placa metálica; (e) agregação, baixa dispersão e descolamento do revestimento; (f) e (g) exemplos ruptura, trinca e descolamento do revestimento após 1.500 h de oxidação a 800°C.



**Figura 8.** (a) Sistema Ni/LCSCM/Crofer22APU<sup>®</sup>; (b) região densificada de uma cerâmica LCSCM; (c) espectro EDS característico da região mostrada em (b).



**Figura 9.** (a) e (b) Fotomicrografias (MEV) dos pós LCSCM calcinados preparados com diferentes relações óxidos/uréia, o que permite controlar os tamanhos de partículas e seu estado de aglomeração; (c) e (d) Fotomicrografias (MEV) dos compactos sinterizados (1.450°C/4h) de cerâmicas LCSCM produzidas neste trabalho.

## 5 CONCLUSÃO

A eletrodeposição de níquel e de cobre em banhos contendo partículas de óxidos metálicos de lantânio em suspensão foi avaliada e permitiu obter camadas compósitas que oferecem perspectivas de proteção a interconectores de aços inoxidáveis ferríticos, empregados em células a combustível de óxido sólido, contra os efeitos da prolongada oxidação a 800°C.

Os sistemas metal-partícula que apresentaram melhores resultados, em termos da minimização do crescimento da camada superficial de óxidos e da redução da

resistência elétrica específica por área, foram aqueles de fazem uso dos metais níquel e cobre com partículas de cromita de lantânio com múltipla dopagem,  $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{Cr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$ , sobre os aços Crofer22APU<sup>®</sup> e AISI 441. Para tais sistemas foram obtidos valores da constante parabólica de oxidação condizentes com as metas internacionalmente consideradas na literatura. Estes sistemas serão futura e adicionalmente analisados em ensaios de oxidação e medições de resistência elétrica de contato a 800°C em intervalos de tempo superiores a 2.000 horas.

Comparativamente, ainda que as propriedades de cromitas massivas possam ser aperfeiçoadas mediante múltipla dopagem e controle da síntese dos pós, o seu emprego como componente de um revestimento compósito aplicado sobre aços inoxidáveis ferríticos parece apresentar maiores possibilidades de ganhos em virtude da tendência tecnológica de redução da temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido.

## Agradecimentos

Este trabalho se insere numa linha de pesquisa que estava sendo conduzida pelo pesquisador Guilherme Fleury Wanderley Soares quando ele faleceu em outubro de 2011. Muitos experimentos, estudos e anotações foram por ele deixados, constituindo-se na base no presente trabalho, e os demais autores têm procurado dar continuidade a estes estudos e desenvolvimentos. Deixamos aqui registrado nosso agradecimento a nosso profícuo e saudoso amigo.

## REFERÊNCIAS

- 1 COTTRELL, C. A., GRASMAN, S. E., THOMAS, M., MARTIN, K. B., SHEFFIELD, J. W. Strategies for stationary and portable fuel cell markets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 7969-7975, 2011.
- 2 BLUM, L., DEJA, R., PETERS, R., STOLTEN, D. Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11056-11067, 2011.
- 3 FURTADO, J. G. M., OLIVEIRA, R. N. Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. In: 62<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. Anais do 62<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, Vitória: ABM, 2007. 1 CD.
- 4 FURTADO, J. G. M., OLIVEIRA, R. N., SERRA, E. T., SOARES, C. M. Desenvolvimento microestrutural e caracterização de cerâmicas à base de cromita de lantânio para aplicação em células a combustível de óxido sólido. In: XVII CBECIMAT, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do XVII CBECIMAT, Foz do Iguaçu: 2006. 1 CD.
- 5 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, v. 140, p.280-296, 2005.
- 6 SFEIR, J.  $\text{LaCrO}_3$ -based anodes: stability considerations. *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 276-285, 2003.
- 7 CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 430-442, 2013.
- 8 SHAIGAN, N., QU, W., IVEY, D. G., CHEN, W. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 1529-1542, 2010.
- 9 WU, J., LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 26, n. 4, p. 293-305, 2010.

- 10 DHEERADHADA, V. S., CAO, H., ALINGER, M. J. Oxidation of ferritic stainless steel interconnects: Thermodynamic and kinetic assessment. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 1975-1982, 2011.
- 11 TONDO, E., BONIARDI, M., CANNOLETTA, D. Electrodeposition of yttria/cobalt oxide and yttria/gold coatings onto ferritic stainless steel for SOFC interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 4772-4778, 2010.
- 12 FROITZHEIM, J., MEIER, G. H., NIEWOLAK, L. Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. *Journal of Power Sources*, v. 178, p. 163-173, 2008.
- 13 XIN, X., WANG, S., QIAN, J., LIN, C., ZHAN, Z. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 471-476, 2012.
- 14 SHAO, Z., ZHOU, W., ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 804-874, 2012.
- 15 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, v. 140, p.280-296, 2005.
- 16 FLORIO, D. Z., VARELA, J. A. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
- 17 SHAIGAN, N. Protective/Conductive Coatings for Ferritic Stainless Steel Interconnects Used in Solid Oxide Fuel Cells. Tese de Doutorado. University of Alberta, Canada, 2009.
- 18 COOPER, L., BENHADDAD, S., WOOD, A., IVEY, D. G. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 184, p. 220-228, 2008.
- 19 WEI, W., CHEN, W., IVEY, D. G. Oxidation resistance and electrical properties of anodically electrodeposited Mn–Co oxide coatings for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Journal of Power Sources*, v. 186, p. 428–434, 2009.
- 20 DOE. Office of Fossil Energy Fuel Cell Program - 2012 Portfolio. Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). DOE/NETL-2012-1584, p. 116-124, 2012.
- 21 YAN, Y. Protective Coatings of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on Porous Stainless Steel Supports for Use in Intermediate Temperature Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells. Dissertação de Mestrado. University of Toronto, Canada, 2012.
- 22 FONTANA, S., AMENDOLA, R, CHEVALIER, S., PICCARDO, P., CABOCHE, G., VIVIANI, M., MOLINS, R., SENNOUR M. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 652–662, 2007.
- 23 JABLONSKI, P. D., ALMAN, D. E. Oxidation resistance and mechanical properties of experimental low coefficient of thermal expansion (CTE) Ni-base alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3705-3712, 2007.
- 24 JABLONSKI, P. D., ALMAN, D. E. The Performance of Ce Surface Treated Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. Office of Fossil Energy, Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). DOE/NETL-TPR-1799 report, 2007.
- 25 LI, Y., WU, J., JOHNSON, C., GEMMEN, R., SCOTT, X. M., LIU, X. Oxidation behavior of metallic interconnects for SOFC in coal syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 1489-1496, 2009.