

Caratterizzazione microstrutturale ed elettrica di $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ applicato come rivestimento protettivo in pile a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)

a cura di: **R.Spotorno, P.Piccardo, S. Barison, S. Fasolin**

In questo lavoro, un rivestimento protettivo di $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ è stato depositato su un acciaio inossidabile ferritico AISI 441 mediante magnetron sputtering ottenendo uno strato denso e adeso al substrato. I campioni sono stati invecchiati in forno per 250 ore a 800°C in flusso di aria applicando una corrente continua di $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ con lo scopo di valutarne il comportamento alle condizioni di esercizio nel comparto catodico di una pila a combustibile ad ossidi solidi (SOFC). Il composto ha dimostrato un'ottima stabilità chimica, compatibilità meccanica con l'acciaio ed efficacia nel limitare la diffusione del cromo proveniente dal substrato. Inoltre, durante l'invecchiamento e il raffreddamento è stata misurata la resistenza elettrica specifica (ASR) del campione in modo da valutarne l'evoluzione nel tempo e l'effetto della temperatura. La conducibilità elettrica del campione è risultata termicamente attivata, e direttamente proporzionale alla temperatura. I valori di ASR si sono stabilizzati durante l'invecchiamento a $0.23 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

PAROLE CHIAVE: RIVESTIMENTI PROTETTIVI - OSSIDAZIONE A CALDO - SPINELLI - CU-MN - SOFC

R.Spotorno, P.Piccardo
Università degli Studi di Genova

S. Barison, S. Fasolin
Istituto ICMATE - Consiglio Nazionale delle Ricerche

INTRODUZIONE

Le celle a combustibile sono dispositivi in grado di trasformare elettrochimicamente l'energia chimica contenuta nell'idrogeno o idrocarburi in energia elettrica senza passaggi intermedi. Per questa caratteristica esse presentano un'elevata efficienza energetica che, associata alla modularità, flessibilità nell'utilizzo del combustibile e assenza di rumori, vibrazioni ed emissioni nocive, le rendono dispositivi

interessanti per sopperire ai fabbisogni energetici sempre in aumento con un ridotto impatto ambientale. Le SOFCs sono una classe di celle a combustibile che utilizzano un elettrolita solido, il quale permette la conduzione di ioni di ossigeno dal catodo all'anodo. La loro temperatura di esercizio è compresa tra 600°C e 1000°C , garantisce un buon rendimento e rende superfluo l'uso di catalizzatori [1]. La densità di potenza erogata da una singola cella (circa 1

W/cm²) ne limita le applicazioni dirette rendendo necessaria la costruzione di pile, sistemi formati da più celle connesse che consentono di raggiungere tensioni e correnti elettriche adeguate per qualsiasi applicazione. L'assemblaggio di più celle prevede l'introduzione di componenti aggiuntivi tra cui gli interconnettori, che permettono di collegare elettricamente più celle mantenendone separati i flussi dei gas reagenti.

Per il corretto funzionamento della pila, l'interconnettore deve possedere diverse caratteristiche tra cui: (i) elevata conducibilità elettrica; (ii) resistenza all'ossidazione a caldo; (iii) impermeabilità ai gas; (iv) stabilità meccanica; (v) compatibilità chimica e meccanica con gli altri componenti della pila; (vi) elevata conducibilità termica; (vii) bassi costi di produzione e lavorazione [2,3].

Gli acciai inossidabili ferritici sono i materiali più utilizzati come interconnettori per SOFC date le loro caratteristiche meccaniche, coefficiente di espansione termica simile ai materiali costituenti le celle e la formazione di ossidi protettivi a base cromo che li rendono resistenti alle alte temperature mantenendone elevata la conducibilità elettrica [3].

Tuttavia, alle condizioni operative delle SOFC, per la presenza di ossigeno e vapore d'acqua al comparto catodico, il cromo tende a reagire formando specie volatili che impoveriscono lo strato di ossido superficiale e si depositano sulla superficie catodica compromettendone l'attività catalitica [4].

La contromisura a questo fenomeno consiste nell'applicare dei rivestimenti protettivi sull'acciaio che, oltre a mantenere adeguate caratteristiche chimiche e fisiche dell'interfaccia interconnettore/elettrodo, limitano la diffusione di ossigeno e acqua verso il substrato e la migrazione di cromo verso l'elettrodo prevenendone l'avvelenamento.

Tra i diversi tipi di rivestimenti recentemente studiati, gli spinelli conduttivi sono spesso applicati per le loro adeguate proprietà elettriche, capacità di assorbire varie specie di cromo, stabilità e compatibilità con i substrati ed elettrodi [5,6].

In questo lavoro uno spinello a base Cu-Mn è stato applicato mediante la tecnica di magnetron sputtering su un acciaio inossidabile ferritico AISI 441. L'evoluzione delle proprietà elettriche e microstrutturali è stata caratterizzata alle condizioni operative per 250 ore.

MATERIALI E METODI

Uno spinello di rame e manganese con un rapporto stechiometrico rispettivamente di 1.2-1.8 è stato applicato su substrati di AISI 441 (composizione in tabella 1) [7] mediante magnetron sputtering.

La scelta del rapporto stechiometrico è stata dettata dalla stabilità del composto [8], e dalla convenienza nel trovarsi in eccesso di manganese, nel caso in cui composizioni come il $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dovessero risultare privilegiate, dal momento che l' Mn_3O_4 presenta migliori proprietà elettriche e meccaniche rispetto al CuO.

Il metodo di deposizione ha previsto l'impiego di due target a base rame e manganese come sorgenti dei rispettivi elementi per la deposizione sui substrati di acciaio. Per la procedura è stato scelto di applicare prima lo strato di manganese con uno spessore di 1.5 μm e in seguito 0.97 μm di rame per ottenere la composizione $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$. A seguito della deposizione dei due strati metallici i campioni sono stati trattati per 2 ore a 800°C in aria statica per garantire l'interdiffusione degli elementi nei due strati e la loro ossidazione per la formazione della fase desiderata.

Un campione è stato collegato mediante un circuito a 4 fili a un galvanostato/potenziostrato (Solartron SI 1287) per l'effettuazione di misure elettriche durante il test. Il contatto elettrico sul campione è stato realizzato mediante reti di platino. Il campione è stato testato per 250 ore a 800°C in flusso di aria (50 cc·min⁻¹) applicando una corrente continua di 0.5 A·cm⁻² con lo scopo di valutarne il comportamento alle condizioni di esercizio nel comparto catodico di una SOFC. Le misure elettriche sono state inoltre effettuate durante il raffreddamento del campione al termine dell'esperimento per valutare la resistenza elettrica in funzione della temperatura.

La qualità dei rivestimenti dal punto di vista microstrutturale, adesione al substrato e effetto barriera alla diffusione del cromo è stata valutata a seguito di osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM EVO 40, Zeiss equipaggiato con analizzatore EDX PentaFET) sulle sezioni trasversali dei campioni preparate dopo essere inglobati a freddo in resina epossidica, lucidati con carte abrasive e panni insieme a sospensioni di alcol e pasta diamantata con granulometrie decrescenti fino a 0.25 μm .

Tab. 1 - Composizione chimica dell'AISI 441 / *AISI 441 chemical composition.*

Designazione	Fe wt%	Cr wt%	C wt%	Mn wt%	Si wt%	Nb wt%	Ti wt%
441ss-std	Bal.	18	0.009	0.35	0.34	0.5	0.22

RISULTATI E DISCUSSIONE

La sezione trasversale del rivestimento applicato mediante magnetron sputtering ha evidenziato la presenza di due strati densi e ben distinti corrispondenti ai materiali depositati in sequenza (Figura 1a). L'analisi composizionale ha riscontrato la presenza di ferro e cromo in percentuali minori del 2 e 0.5% rispettivamente (Spettri 1 e 2, Tabella 2).

A seguito del trattamento termico di ossidazione degli strati depositati, la sezione trasversale del campione ha mostrato uno strato di ossido omogeneo, adeso al substrato metallico e di elevata densità (Figura 1b). Alcune porosità chiuse e di dimensioni ridotte sono state riscontrate nella parte più esterna del rivestimento, lontane dall'interfaccia con il metallo. L'analisi composizionale (Spettro 3, Tabella 2) ha confermato la presenza di una singola fase a base Cu-Mn con minori contenuti di ferro, e cromo. Del primo è stato riscontrato un aumento rispetto al campione non ossidato evidenziandone la tendenza a diffondere dall'acciaio per effetto della temperatura.

Dopo l'invecchiamento a 800°C per 250 ore il rivestimento è risultato ancora ben adeso al substrato ma caratterizzato da una maggior porosità nella sezione, vicina all'interfaccia metallo/ossido (Figura 1c). La composizione del rivestimento è rimasta stabile mantenendo costante il rapporto tra rame e manganese lungo la sezione come evidenziato dalle analisi EDX (Figura 1d). La presenza di ferro è risultata omogenea lungo la sezione del rivestimento mentre il cromo ha presentato un picco all'interfaccia tra i due materiali e un andamento decrescente nel rivestimento allontanandosi dal substrato. Il picco relativo al cromo evidenzia la formazione di uno strato di ossido sulla superficie dell'acciaio per effetto dell'ossidazione a caldo [3]. Tale ossido, già visibile nel campione ossidato (Figura 1b), corrisponde allo strato nero all'interfaccia tra i due materiali e risulta stabile e compatto sulla superficie dell'acciaio. L'andamento del profilo del cromo nel rivestimento ne indica l'efficacia nel limitarne la diffusione [9]. Il coefficiente di diffusione del

cromo nel $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ è stato stimato risolvendo la seconda legge di Fick mediante interpolazione della funzione errore complementare del profilo EDX [10], risultando di $1.53 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, un ordine di grandezza superiore rispetto a dati in letteratura [9,11].

L'ASR (Figura 2a) ha presentato un aumento molto rapido nelle prime ore di misura raggiungendo un picco di $1.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo due ore a 800°C per poi diminuire e stabilizzarsi a $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo 17 ore. L'andamento dell'ASR nelle successive ore di misura ha presentato oscillazioni attorno a tale valore fino alla fine dell'esperimento a 250 ore con un valore di $0.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'ASR misurata è risultata eccessiva per l'applicazione in SOFC, che prevede un massimo di $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [3], tuttavia l'ottimizzazione degli spessori depositati può portare alla diminuzione della resistenza elettrica al di sotto del valore limite.

Il grafico di Arrhenius (Figura 2b) evidenzia l'andamento decrescente dell'ASR all'aumentare della temperatura indicando una mobilità delle cariche elettriche termicamente attivata con energie di attivazione superiori rispetto a quelle del $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ [12,13], probabilmente a causa dell'elevato contributo dello strato di ossido ricco in cromo formatosi sul substrato [14]. Un ulteriore effetto della presenza di ossidi di Cr all'interfaccia tra il substrato e il rivestimento può essere la variazione della pendenza dell'ASR nel grafico di Arrhenius al di sopra dei 600°C, associata a un aumento nell'energia di attivazione da 0.52 a 0.67 eV [11,14].

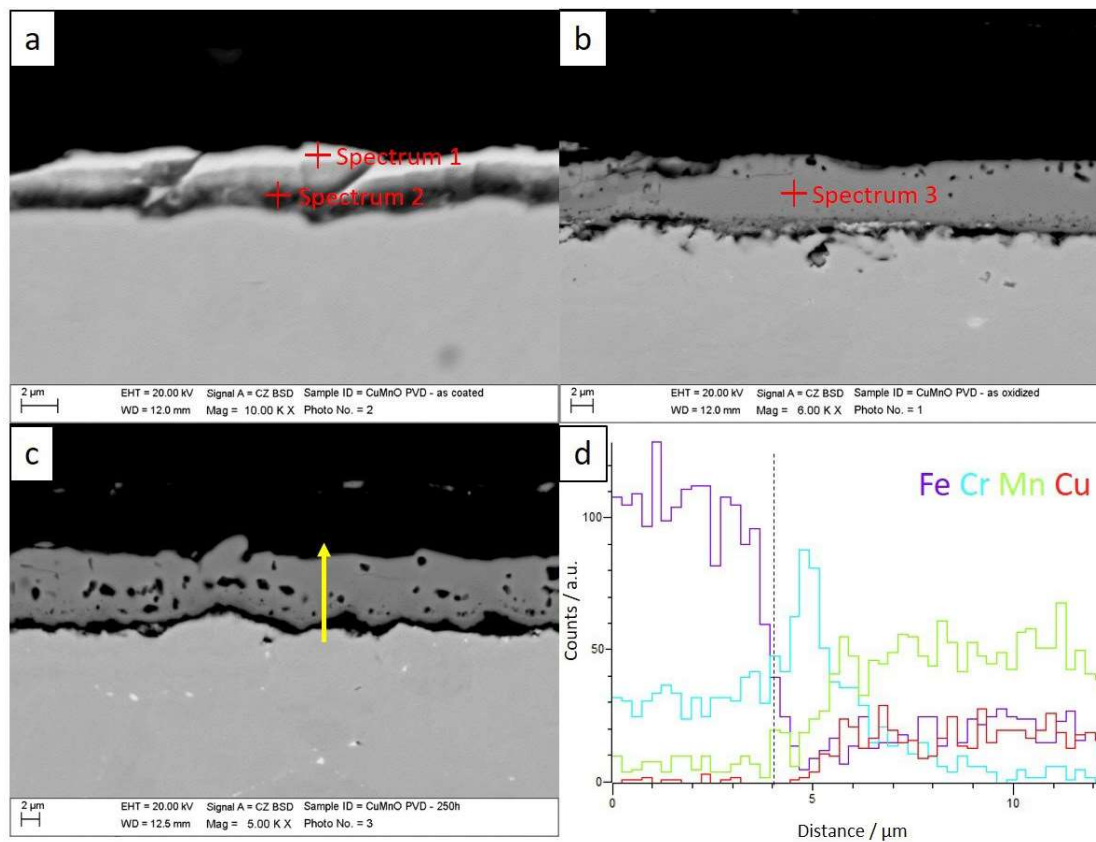


Fig. 1 - Micrografia SEM-BSE su sezioni trasversali dei campioni a) dopo deposizione; b) ossidato; c) invecchiato 250 ore; d) analisi EDX effettuata lungo la freccia indicata in c) / SEM-BSE images of cross sections of samples a) as deposited; b) oxidized; c) aged for 250 hours; d) EDX analysis performed along the arrow indicated in c).

Tab. 2 - Analisi EDX nei punti indicati in Figura 1; i risultati sono espressi in percentuale atomica / EDX analysis performed in the positions indicated in Figure 1; results are in atomic percentage.

Spettro	O	Cr	Mn	Fe	Cu
Spettro 1	4.83	0.48	1.17	1.23	92.28
Spettro 2	7.65	0.67	71.76	1.94	17.99
Spettro 3	53.91	0.28	25.14	5.65	15.02

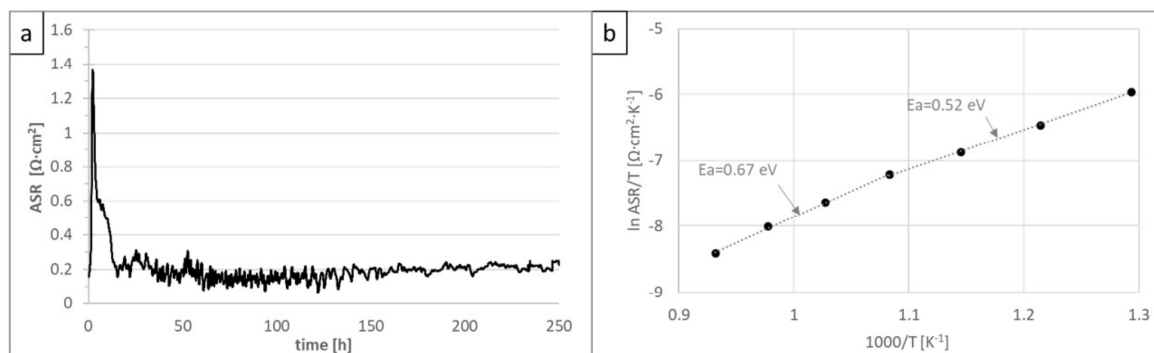


Fig. 2 - a) Evoluzione dell'ASR del rivestimento durante l'invecchiamento di 250 ore; b) Dipendenza dalla temperatura dell'ASR del rivestimento / a) Evolution of the coating ASR during aging for 250 hours at 800°C; b) Temperature dependence of the coating ASR.

CONCLUSIONI

L'applicazione di $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ mediante magnetron sputtering su acciaio inossidabile ferritico AISI 441 ha portato all'ottenimento di un rivestimento monofasico, denso e adeso al substrato anche a seguito di trattamenti termici di invecchiamento in aria a 800°C per 250 ore dimostrando un'ottima stabilità chimica e compatibilità meccanica con l'acciaio. Tale composto è inoltre risultato efficace nel limitare la diffusione di cromo dalla superficie dell'acciaio. Per quanto riguarda le proprietà elettriche, l'acciaio rivestito con il $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ ha

mostrato un meccanismo di conducibilità termicamente attivato con dei valori di ASR stabilizzati a 0.23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ durante il test di 250 ore a 800°C. L'andamento della curva di ASR ha confermato la stabilità del composto applicato come rivestimento. Tuttavia per l'applicazione in SOFC sono necessari valori inferiori a 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, probabilmente ottenibili mediante un'ottimizzazione degli spessori applicati.

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro presentato è stato svolto nell'ambito di un assegno di ricerca finanziato dall'Associazione Italiana di Metallurgia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. LARMINIE, A. DICKS, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition, Wiley (2003).
- [2] K.C. WINCEWICZ, J.S. COOPER, Journal of Power Sources, nr. 140 (2005), p. 280.
- [3] J. WU, X. LIU, Journal of Material Science & Technology, nr. 26 (2010), p. 293.
- [4] S.P. JIANG, Y.D. ZHEN, Solid State Ionics, nr. 179 (2008), p. 1459.
- [5] N. SHAIGAN, W. QU, D. G. IVEY, W. CHEN, Journal of Power Sources, nr. 195 (2010), p. 1529.
- [6] R. SPOTORNO, P. PICCARDO, F. PERROZZI, S. VALENTE, M. VIVIANI, A. ANSAR, Fuel Cells nr. 15 (2015) p. 728.
- [7] P. D. JABLONSKI, C. J. COWEN, J. S. SEARS, Journal of Power Sources, nr. 195 (2010), p. 813.
- [8] A.-M. AZAD, A. HEDAYATI, M. RYDÉN, H. LEION, T. MATTISSON, Energy Technology, nr. 1 (2013), p. 59.
- [9] M. GALBO, K. J. YOON, U. B. PAL, S. GOPALAN, S. N. BASIL, Energy Technology 2015: Carbon Dioxide Management and Other Technologies, The Minerals, Metals & Materials Society, (2015).
- [10] K. RIGHTER, A. J. CAMPBELL, M. HUMAYUN, Geochimica et Cosmochimica Acta, nr. 69 (2005), p. 3145.
- [11] W. Huang, S. Gopalan, U. B. Pal, S. N. Basu, Journal of Electrochemical Society, nr. 155 (2008) p.B11617.
- [12] N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, G.M. Choi, Ceramics International nr. 40 (2014) p. 12219.
- [13] B. E. Martin, A. Petric, Journal of Physics and Chemistry of Solids, nr. 68 (2007) p. 2262.
- [14] K. Huang, P. Hou, and J. B. Goodenough, Solid State Ionics, nr. 129 (2000), p.237.

Microstructural and electrical characterization of $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ coating for application in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) stacks

KEYWORDS: COATINGS - HOT CORROSION - SPINELS - CU-MN - SOFC

In this work, $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ was applied by means of magnetron sputtering on AISI 441 ferritic stainless steel as protective coating. Samples were aged for 250 hours at 800°C in flowing air applying a DC electric load of 0.5 A·cm⁻² to reproduce the operating conditions of the cathode compartment of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) stack. The coating resulted mechanically compatible with the steel and chemically stable exhibiting also good efficiency in limiting the chromium diffusion from the substrate. Additionally, the Area Specific Resistance (ASR) of the sample was measured during aging and cooling in order to evaluate its evolution over time and the temperature effects. The electrical conductivity resulted thermally activated, proportionally to the temperature. The ASR was stabilizing during aging to a value of 0.23 Ω·cm² after 250 hours.