

## SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS DA ZIRCÔNIA-ESCÂNDIA-CÉRIA

R. L. Grosso\*; E. N. S. Muccillo  
Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, CCTM  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000, SP Brasil  
\*roblopeg@gmail.com

### RESUMO

*Estudos recentes demonstram que o sistema cerâmico zircônia-escândia-céria apresenta-se promissor para aplicações como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias de operação (600 a 800 °C). Neste trabalho, o  $ZrO_2$  contendo 10% em mol de  $Sc_2O_3$  e 1% em mol de  $CeO_2$  comercial foi sinterizado utilizando o método de duas etapas. Essa técnica, proposta recentemente, tem como premissa a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos, porque suprime o crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. Diferentes condições de sinterização em duas etapas foram analisadas, variando-se a segunda temperatura ( $T_2$ ) e o tempo de patamar. A temperatura  $T_1$  (temperatura de pico) foi escolhida a partir dos resultados de dilatometria. Elevados valores de densidade relativa, maiores que 98%, foram obtidos. Resultados de difração de raios X das amostras sinterizadas evidenciaram uma fase secundária. A intensidade da fase secundária é função de  $T_1$ , sendo menor quanto maior for a temperatura de pico.*

Palavras-chaves: zircônia-escândia-céria, sinterização em duas etapas, difração de raios X.

### INTRODUÇÃO

Materiais óxidos à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) são amplamente utilizados como eletrólitos sólidos em células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) devido sua elevada condutividade para íons oxigênio e elevada estabilidade química em condições de operação. Dentre todos os condutores de íons oxigênio conhecidos, a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o mais estudado e, em geral, sua condutividade iônica é considerada como padrão no estudo de novos materiais condutores.

A zircônia estabilizada com escândio (ScSZ) apresenta alta condutividade para o íon oxigênio sendo aproximadamente 2,5 vezes superior à condutividade do sistema YSZ. A solução sólida de ScSZ apresenta baixa condutividade eletrônica e alta estabilidade química, quando comparada aos demais condutores de íons oxigênio. Devido a essas características, este sistema passou a ser estudado para aplicações que requerem alta condutividade iônica, sendo um candidato para aplicação como eletrólito sólido em SOFC. No entanto, uma das principais desvantagens da zircônia-escândio para este tipo de aplicação é sua relativamente baixa estabilidade de fase. A transformação de fase reversível cúbica ↔ romboédrica e a estabilidade de fase dependem da composição dos óxidos constituintes. O valor máximo de condutividade iônica neste sistema é obtido para 9% em mol de escândio, mas a degradação térmica (“aging”) é mais severa do que para composições mais ricas em escândio, quando há formação da fase romboédrica diminuindo a condutividade iônica <sup>(1)</sup>.

Com a finalidade de melhorar a estabilidade de fases da zircônia-escândio, diferentes adições de óxidos metálicos têm sido propostas, como: CeO<sub>2</sub> <sup>(2)</sup>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(3)</sup>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(4)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(5)</sup>, HfO<sub>2</sub> <sup>(2)</sup> e Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(2)</sup>, sendo que a adição de céria tem apresentado resultados mais interessantes. Embora a adição de CeO<sub>2</sub> promova uma diminuição da condutividade iônica do sistema ScSZ, a condutividade da zircônia-escândio-céria (ScCeSZ) apresenta-se superior à do YSZ em temperaturas intermediárias (600 a 800 °C). Além disso, a adição de céria na zircônia-escândio promove a estabilização da fase cúbica, não sendo observada a transformação de fase a 580 °C típica entre as fases cúbica e romboédrica.

Em 2003 Yamaji e colaboradores <sup>(6)</sup> testaram o uso do ScCeSZ em células a combustível, tanto como eletrólito sólido como ânodo (Ni-ScCeSZ). A sinterização simultânea de substratos de Ni-ScCeSZ com filmes de ScCeSZ a 1200 °C produziu um eletrólito denso com boa estabilidade química em diferentes pressões parciais de oxigênio. Lee e colaboradores <sup>(7)</sup> mostraram que a condutividade iônica da zircônia contendo 10% em mol de escândio e 1% em mol de céria (10Sc1CeSZ) apresenta excelente estabilidade a 800 °C num período de tempo de 600 h. Isso demonstra que o 10Sc1CeSZ apresenta-se como um forte candidato para aplicação como eletrólito em SOFC de temperaturas intermediárias.

Alguns trabalhos que correlacionam sinterização e condutividade iônica demonstraram que a adição de 1% em mol de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pode diminuir a temperatura de sinterização do ScCeSZ em torno de 280 °C sem alteração significativa das propriedades elétricas<sup>(8)</sup>. Entretanto, o uso de agentes de sinterização pode provocar efeitos indesejados, tais como: formação de fases secundárias, segregação do aditivo nos contornos de grão e microtrincas, influenciando fortemente nas propriedades do material.

Recentemente foi proposta na literatura uma nova abordagem para a sinterização, na qual o aquecimento é realizado em forno convencional, mas o processo é dividido em duas etapas<sup>(9)</sup>. A sinterização em duas etapas, proposta em 2000 por Chen e Wang<sup>(9)</sup>, tem como premissa a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos, porque suprime o crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. Este método se baseia na densificação sem crescimento de grão no estágio final de sinterização. Assim, a amostra é inicialmente conduzida a uma alta temperatura por tempo quase nulo, sendo em seguida resfriada rapidamente até uma temperatura inferior na qual permanece por um tempo específico. Segundo os autores, a eficácia da densificação neste caso se deve à supressão da migração dos contornos de grão (responsável pelo crescimento dos grãos) ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão (responsável pela eliminação da porosidade). Para que o processo seja otimizado, os autores mostraram que uma densidade relativa em torno de 75% deve ser obtida na primeira etapa de sinterização.

Posteriormente, alguns trabalhos foram publicados utilizando a sinterização em duas etapas em diversos materiais apresentando elevados valores de densidade com tamanho de grãos reduzidos<sup>(10-14)</sup>.

Neste trabalho, avaliou-se a densificação e a microestrutura de cerâmicas de 10Sc1CeSZ sinterizadas pelo método de duas etapas. A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X e a densificação foi acompanhada por dilatométrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de partida foi utilizado o  $\text{ZrO}_2$  contendo 10% em mol de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e 1% em mol de  $\text{CeO}_2$  comercial, 10Sc1CeSZ (Fuel Cell Materials).

Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação uniaxial com matriz de aço inoxidável de diâmetro igual a 10 mm, e com 3 mm de espessura. Em seguida, foi feita compactação isostática a 100 MPa. Para o estudo do método de sinterização em duas etapas as amostras foram sinterizadas ao ar em diferentes temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e diversos tempos  $t_2$ , com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min.

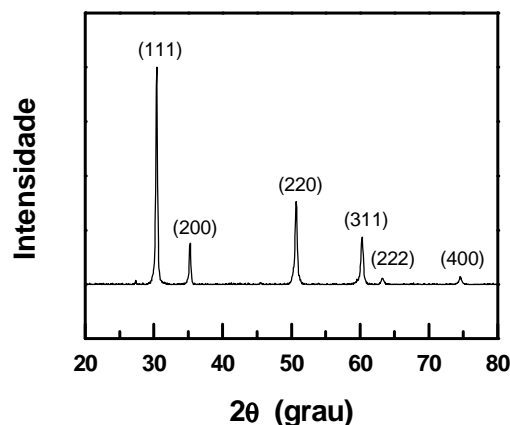
A caracterização estrutural do material como recebido e após sinterização foi feita por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) utilizando a radiação  $K_\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), e filtro de Ni, na faixa angular de  $2\theta$  entre 20 e 80°.

A análise da retração linear do compacto a verde foi feita por dilatometria (Setaram modelo Labsys) desde a temperatura ambiente até 1380 °C em atmosfera estática de ar sintético.

Para determinar a densidade relativa utilizou-se a densidade teórica do 10Sc1CeSZ como sendo 5,73 g/cm<sup>3</sup>, calculada a partir do parâmetro de rede ( $a = 5,090 \text{ \AA}$ )<sup>(15,16)</sup>. A densidade aparente das amostras foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes. Em seguida, amostras segmentadas foram polidas e atacadas termicamente para revelação dos contornos de grão, e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL30 e LEO STEREOSCAN 440).

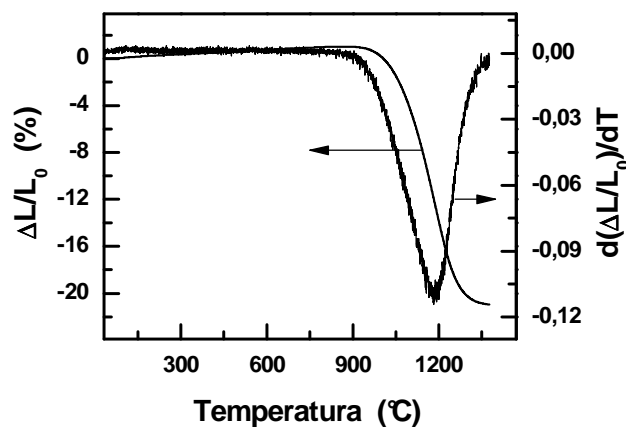
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X do pó de 10Sc1CeSZ como recebido. Foi identificada uma única fase cúbica de face centrada (grupo espacial  $Fm3m$ ) por comparação com a ficha JCPDS n° 89-5483.



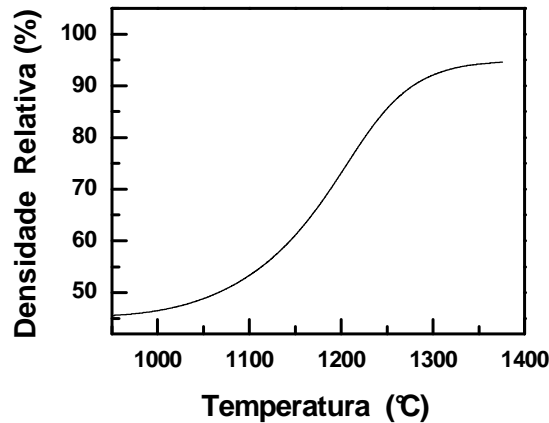
**Figura 1.** Difratograma de raios X do pó de 10Sc1CeSZ como recebido.

A Figura 2 mostra a curva de retração linear de um compacto a verde de 10Sc1CeSZ obtida através de dilatometria. A variação dimensional até 1050 °C é desprezível. A retração linear do compacto ocorreu entre 1050 °C e 1380 °C, sendo que a retração total até 1380 °C foi de 21%. A derivada da retração linear mostra um único ponto de inflexão associado à máxima retração do material a 1180 °C. Estes resultados estão de acordo com a curva de retração linear do 10Sc1CeSZ preparado por “*flame spray*”<sup>(15)</sup>.



**Figura 2.** Retração linear do compacto de 10Sc1CeSZ.

A Figura 3 mostra o comportamento da densidade relativa obtida dos dados de retração linear, em função da temperatura. Observa-se um aumento da densidade relativa com o aumento da temperatura na região de altas temperaturas. De acordo com os trabalhos pioneiros de sinterização em duas etapas, a temperatura de pico ( $T_1$ ) deve ser selecionada de acordo com uma densidade relativa em torno de 75% da densidade teórica<sup>(9)</sup>. Dessa forma, para a cerâmica de 10Sc1CeSZ, foi utilizada  $T_1$  igual a 1200 °C, que é próxima à temperatura na qual a taxa de retração é máxima (1180 °C).



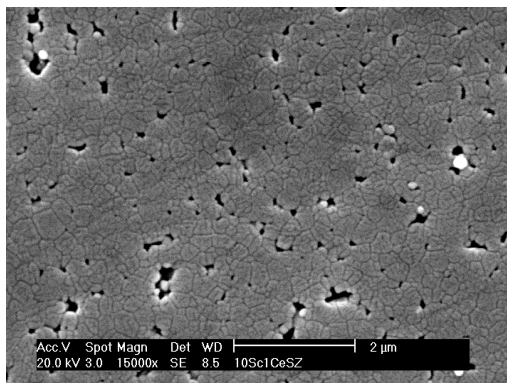
**Figura 3.** Curva de densidade relativa de 10Sc1CeSZ em função da temperatura de sinterização obtida a partir da retração linear.

A Tabela I lista as condições de sinterização pelo método de duas etapas e a densidade relativa das amostras. Conforme mencionado anteriormente,  $T_1$  foi selecionada a partir da retração linear (dilatometria), no entanto, para análise da influência de  $T_1$  no processo de sinterização, avaliou-se também  $T_1$  igual a 1250 °C e 1300 °C. Nestes experimentos o tempo  $t_1$ , correspondente ao patamar na temperatura  $T_1$  é igual a 0 h, ou seja, a amostra é aquecida até  $T_1$  e imediatamente resfriada até  $T_2$  onde permanece pelo tempo  $t_2$ . Como pode ser visto na Tabela I, para  $T_1$  igual a 1200 °C, o aumento de  $T_2$  (para  $t_2 = 5$  h) permite aumentar a densidade relativa de 79 a 92%. Para as condições de  $T_2$  e  $t_2$  fixas e iguais a 1100°C e 5 h, respectivamente, o aumento de 100 °C em  $T_1$  permitiu obter quase 100% de densidade. É importante também notar que para  $T_1$  igual a 1200 °C a amostra atingiu 79% da densidade teórica, valor próximo ao da curva de retração linear.

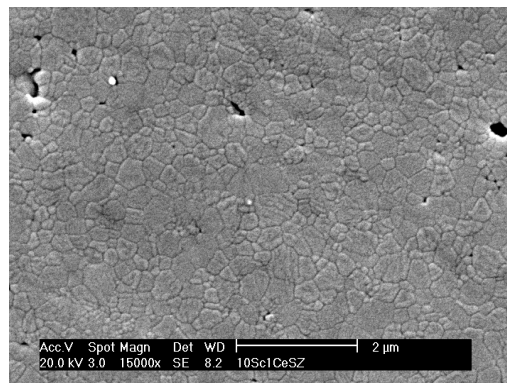
A Figura 4 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras selecionadas. O aumento da temperatura  $T_2$  e do tempo  $t_2$  promove o aumento no tamanho dos grãos.

**Tabela I.** Densidade relativa ( $\rho_r$ ) de amostras 10Sc1CeSZ sinterizadas em duas etapas.

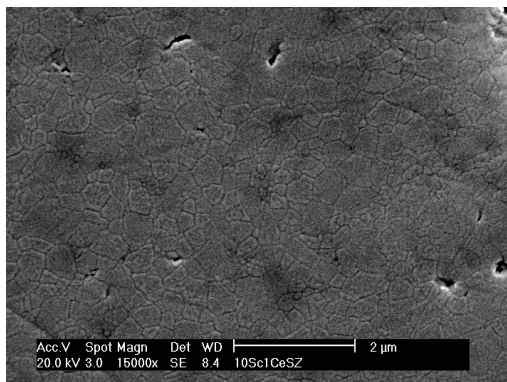
$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	Tempo (h)	$\rho_r$ (%)
1200	1000	5	$79 \pm 2$
	1050	5	$85 \pm 2$
	1070	5	$91 \pm 2$
	1100	5	$92 \pm 2$
1200	1070	10	$\sim 100 \pm 2$
	1100	10	$\sim 100 \pm 2$
1200	1070	15	$\sim 100 \pm 2$
	1100	15	$\sim 100 \pm 2$
1250	1070	15	$\sim 100 \pm 2$
	1100	15	$97 \pm 2$
1300	1100	5	$\sim 100 \pm 2$



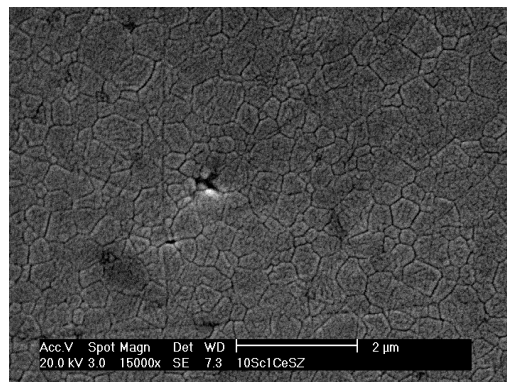
(a) 1200 °C + 1070 °C/5 h



(b) 1200 °C + 1100 °C/5 h



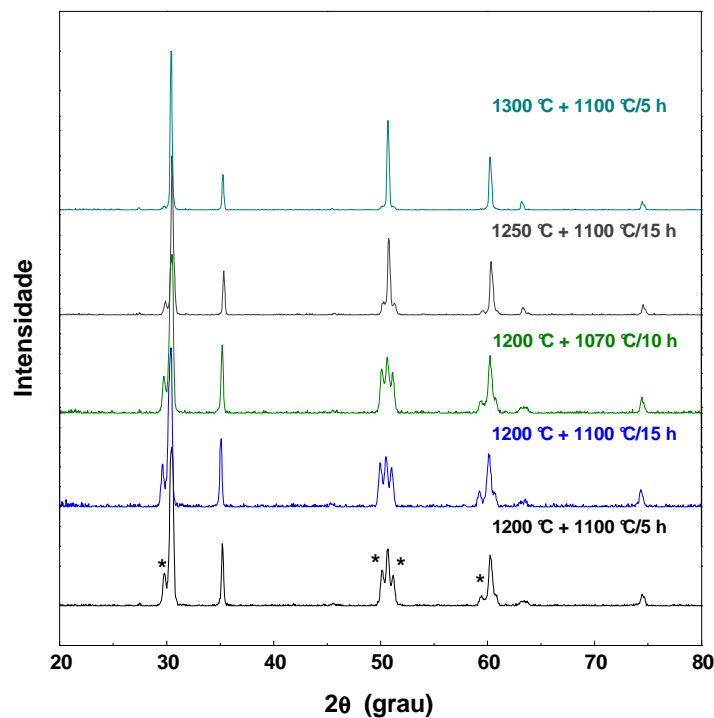
(c) 1200 °C + 1100 °C/10 h



(d) 1200 °C + 1100 °C/15 h

**Figura 4.** Micrografias de amostras de 10Sc1CeSZ sinterizadas em duas etapas: (a) 1200 °C + 1070 °C/5 h, (b) 1200 °C + 1100 °C/5 h, (c) 1200 °C + 1100 °C/10 h e (d) 1200 °C + 1100 °C/15 h.

Embora uma boa homogeneidade microestrutural e grãos com tamanho nanométrico possam ser observados através das micrografias da cerâmica de 10Sc1CeSZ na Figura 4, as condições de sinterização em duas etapas analisadas promoveram a formação da fase romboédrica, a qual é evidenciada pelos difratogramas de raios X na Figura 5. Os picos nos difratogramas com a marcação (\*) são atribuídos à fase romboédrica <sup>(1)</sup>. Para as condições de sinterização analisadas considerando-se  $T_1 = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  observa-se de forma qualitativa que o aumento do tempo de patamar favorece a formação da fase romboédrica. No entanto, o aumento de  $T_1$  promoveu a predominância de uma estrutura cúbica com pequena quantidade da fase secundária.



**Figura 5.** Difratogramas de raios X de amostras sinterizadas de 10Sc1CeSZ.

## CONCLUSÕES

O processo de sinterização em duas etapas, para o  $\text{ZrO}_2$  contendo 10% em mol de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e 1% em mol de  $\text{CeO}_2$  comercial, mostrou-se eficaz e adequado para obtenção de cerâmicas densas, com boa homogeneidade microestrutural e tamanho de grão nanométrico. No entanto, para a obtenção da cerâmica de 10Sc1CeSZ monofásica a temperatura de pico deve ser substancialmente elevada.



## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado, à FAPESP, CNPq, IPEN/CNEN-SP e Pró Reitoria de Pós Graduação da USP pelo apoio financeiro. Ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN pela medida de dilatometria.

## REFERÊNCIAS

- (1) BADWAL, S.P.S.; CIACCHI, F.T.; MILOSEVIC, D. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. **Solid State Ionics**, v. 136/137, p. 91-99, 2000.
- (2) ARACHI, Y.; ASAI, T.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; IMANISHI, N.; KAWATE, K.; TAMAKOSHI, C. Electrical conductivity of  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  doped with  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ , and  $Ga_2O_3$ . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. A520-A523, 2001.
- (3) POLITOVA, T.I.; IRVINE, J.T.S. Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells-influence of yttria content in system  $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ . **Solide State Ionics**, v. 168, p. 153-165, 2004.
- (4) CHIBA, R.; ISHIL, T.; YOSHIMURA, F. Temperature dependence of ionic conductivity in  $(1-x)ZrO_2-(x-y)Sc_2O_3-yYb_2O_3$  electrolyte material. **Solid State Ionics**, v. 91, p. 249-256, 1996.
- (5) TIETZA, F.; FISCHER, W.; HAUBERH, T.; MARIOTTO, G. Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 100, p. 289-295, 1997.
- (6) YAMAJI, K.; KISHIMOTO, H.; XIONG, Y.P.; HORITA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H. Fabrication of anode supported electrolyte with CeScSZ electrolyte and  $NiO$ -CeScSZ anode by EPD techniques. **Solid Oxide Fuel Cell VIII**, The Electrochemical Society Proceedings, PV2003-07, p.1011-1018, 2003/04.
- (7) LEE, D.S.; KIM, W.S.; CHOI, S.H.; KIM, J.; LEE, H.W.; LEE, J.H. Characterization of  $ZrO_2$  co-doped with  $Sc_2O_3$  and  $CeO_2$  electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 33-39, 2005.
- (8) LIU, M.; HE, C.; WANG, J.; WANG, W.G.; WANG, Z. Investigation of  $(CeO_2)_x(Sc_2O_3)_{(0.11-x)}(ZrO_2)_{0.89}$  ( $x = 0.01-0.10$ ) electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, n. 1, p. 319-323, 2010.
- (9) CHEN, I.W.; WANG, X.W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.

- (10) KIM, H.T.; HAN, Y.H. Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 30, p. 1719-1723, 2004.
- (11) BODISOVÁ, K.; SAJGALIK, P.; GALUSEK, D.; SVANCAREK, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 330-332, 2007.
- (12) MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.M.; SADRNEZHAADT, S.K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 56-63, 2008.
- (13) BINNER, J.; ANNAPOORANI, K.; PAUL, A.; SANTACRUZ, I.; VAIDHYANATHAN, B. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 973-977, 2008.
- (14) WANG, C.J.; HUANG, C.Y.; WU, Y.C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 35, p. 1467-1472, 2009.
- (15) HELL, A.; VITAL, A.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T. Flame spray synthesis and characterisation of stabilised ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> electrolyte nanopowders for SOFC applications at intermediate temperatures. **Journal of Electroceramics**, v. 22, p. 40-46, 2009.
- (16) LAGUNA-BERCERO, M.A.; SKINNER, S.J.; KILMER, J.A. Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilized zirconia. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 126-131, 2009.

## TWO STEP SINTERING OF ZIRCONIA-ESCANDIA-CERIA

### ABSTRACT

*Recent reports show that the ceramic system based on zirconia-scandia-ceria is a good candidate to act as solid electrolyte in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (600-800 °C). In this work, commercial ZrO<sub>2</sub> containing 10 mol% scandium oxide and 1 mol% cerium oxide was sintered by the two stage method. This technique was proposed to in order to obtain ceramic materials with high density along with fine grain sizes, because it avoids the grain growth occurring in the last stage of sintering. A number of experimental conditions were fully exploited by varying the dwell temperature ( $T_2$ ) and the dwell time. The peak temperature ( $T_1$ ) was chosen from linear shrinkage results. High (>98%) density values were obtained using this method. The medium grain size was evaluated for selected sintered samples. X-ray diffraction patterns reveal a secondary (rhombohedral) phase in sintered samples. The intensity of the secondary phase is a function of  $T_1$  being small for relatively higher peak temperatures.*

Key-words: zirconia-escandia-ceria, two step sintering, X-ray diffraction.