

## **EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA COMPOSIÇÃO DE FASES E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA-ESCÂNDIA-CÉRIA**

R. L. Grosso\*; E. N. S. Muccillo  
Centro de Ciência 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**

*Eletrólitos sólidos à base de  $ZrO_2$  têm sido extensivamente estudados por muitos anos para aplicações em células a combustível de óxido sólido (SOFC). O eletrólito sólido zircônia contendo escândia e céria apresenta-se promissor para aplicações em SOFC para temperaturas intermediárias (600 a 800 °C) de operação. Neste trabalho, o  $ZrO_2$  contendo 10% em mol de  $Sc_2O_3$  e 1% em mol de  $CeO_2$  comercial foi sinterizado pelos métodos convencional e de duas etapas. Diferentes condições de sinterização foram analisadas variando a temperatura e o tempo de patamar. Elevados valores de densidade relativa, maiores que 98%, foram obtidos. Resultados de difração de raios X mostram que é necessária uma seleção cuidadosa das condições de sinterização para obtenção da fase cúbica. O crescimento de grãos é limitado nas amostras preparadas pelo método de duas etapas. Amostras selecionadas foram analisadas por medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância.*

Palavras-chave: zircônia-escândia, sinterização, condutividade elétrica.

### **INTRODUÇÃO**

Eletrólitos sólidos à base de  $ZrO_2$  têm sido extensivamente estudados por muitos anos para aplicações em células a combustível de óxido sólido (SOFC). 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. Entretanto, em materiais à base de zircônia, a maior condutividade elétrica é encontrada na zircônia estabilizada com escândia (ScSZ).

Uma das principais desvantagens da zircônia-escândia para este tipo de aplicação é sua relativa baixa estabilidade de fase <sup>(1)</sup>. A fase cúbica do ScSZ, a qual apresenta maior condutividade elétrica, foi obtida apenas em condições muito específicas.

Com a finalidade de melhorar a estabilidade de fases da zircônia-escândia, 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>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(4)</sup>, HfO<sub>2</sub> <sup>(2)</sup>, 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 ScSZ, a condutividade da zircônia-escândia-céria (ScCeSZ) apresenta-se superior à do YSZ em temperaturas intermediárias (600 a 800 °C). Além disso, alguns trabalhos demonstraram que a adição de céria à zircônia-escândia promove a estabilização da fase cúbica numa ampla faixa de temperatura <sup>(2,5-9)</sup>.

Diversos autores tem demonstrado que o ScCeSZ apresenta-se promissor para aplicações em SOFC para temperaturas intermediárias de operação <sup>(2,5-9)</sup>. Lee e colaboradores <sup>(6)</sup> mostraram que a condutividade iônica do ScCeSZ apresenta excelente estabilidade a 800 °C num período de tempo superior a 600 h. Estudos de envelhecimento térmico realizados a 600 °C no ScCeSZ <sup>(7)</sup> demonstraram que a degradação da condutividade em atmosfera de ar é de aproximadamente 6% somente após 3000 h, enquanto que, em atmosfera redutora, chega a 20%. Esse comportamento foi atribuído à redução de cátions Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> <sup>(7)</sup>.

Alguns trabalhos que correlacionam sinterização e condutividade elétrica demonstraram que a adição de agentes de sinterização, como Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode diminuir a temperatura de sinterização do ScCeSZ em torno de 200 °C sem alteração significativa das propriedades elétricas <sup>(5,9)</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 as 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>(10)</sup>. A sinterização em duas etapas, proposta em 2000 por Chen e Wang <sup>(10)</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>(11,12)</sup>.

Neste trabalho, avaliou-se o efeito da sinterização convencional e em duas etapas na densificação, estabilidade de fase e tamanho médio de grãos da zircônia-escândia-céria comercial visando à obtenção de cerâmicas densas em temperaturas relativamente baixas e levando em consideração a condutividade elétrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de partida foi utilizada a zircônia-escândia-céria comercial (*Fuel Cell Materials*). De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante este material possui 10% em mol de  $Sc_2O_3$  e 1% em mol de  $CeO_2$ , área de superfície específica igual a  $11,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e 99,98% de pureza. Este material foi utilizado como recebido.

Amostras cilíndricas de 3 mm de espessura foram conformadas por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável de diâmetro igual a 10 mm, por meio da aplicação de pressão igual a 45 MPa. Em seguida, foi feita compactação isostática a frio a 100 MPa. Após compactação, as amostras foram sinterizadas ao ar, em duplicata, em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar, em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, 51524).

Para o estudo de sinterização em duas etapas, amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e diversos tempos  $t_2$ , com taxa de aquecimento igual a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A caracterização estrutural do material 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 identificação dos picos de difração foi feita com auxílio das fichas JCPDS 89-5483 e 51-1604 da zircônia-escândia para as fases cúbica e romboédrica, respectivamente.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada por meio dos métodos geométrico e de imersão em água, utilizando o princípio de Arquimedes, e comparada com a densidade teórica do ScCeSZ.

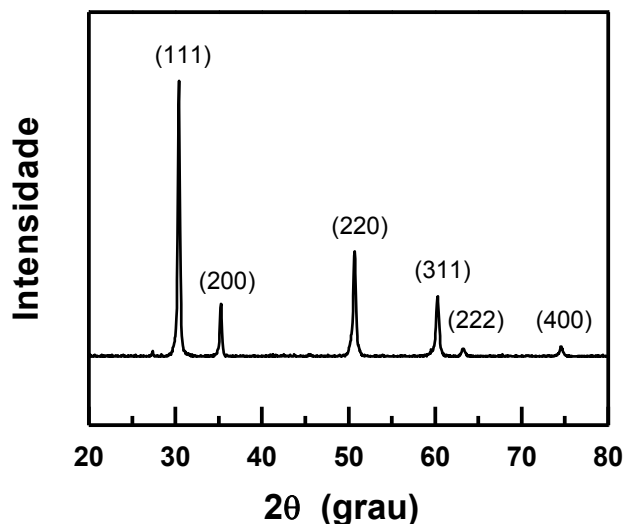
O tamanho médio de grãos ( $G$ ) foi determinado pelo método dos interceptos, numa amostragem superior a 500 grãos, de micrografias de amostras segmentadas, polidas e atacadas termicamente, obtidas por microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30).

A condutividade elétrica foi determinada por meio da técnica de espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz com uma tensão aplicada de 100 mV, utilizando um analisador de impedância HP 4192A. Para as medidas elétricas realizou-se a deposição dos eletrodos em faces opostas das amostras com aplicação de tinta de prata (Cerdec) seguida de cura da resina a 400 °C. Os dados das medidas elétricas foram coletados e analisados por meio de programa computacional <sup>(13)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

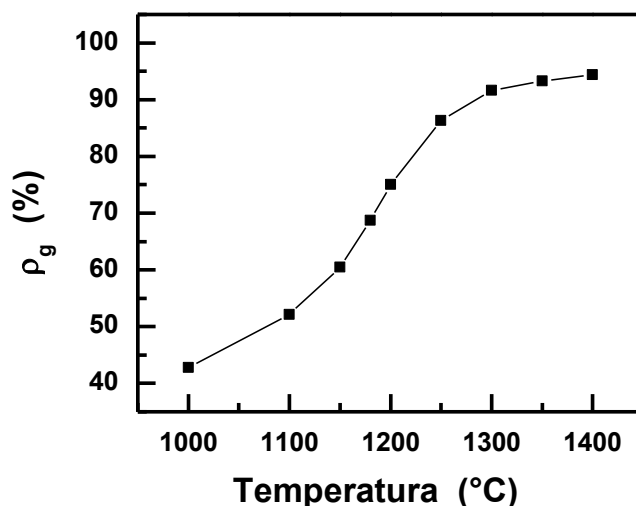
Inicialmente foi realizada a caracterização estrutural do material como recebido por difração de raios X. A partir do difratograma de raios X do pó, mostrado na Figura 1, foi identificada uma única fase cúbica de face centrada (grupo espacial  $Fm3m$ ) por comparação com a ficha JCPDS n° 89-5483 com parâmetro de rede  $a = 5,090 \text{ \AA}$ , o qual é similar ao reportado na literatura <sup>(8)</sup>. Este resultado confirma que a introdução de cério na zircônia-escândia possibilita obter um pó com fase única cúbica à temperatura ambiente.

Diversas condições de sinterização convencional foram realizadas com o objetivo de verificar faixas de temperatura e tempo adequados para a realização da sinterização em duas etapas, bem como, servir de método comparativo.



**Figura 1.** Difratoograma de raios X do pó de ScCeSZ como recebido.

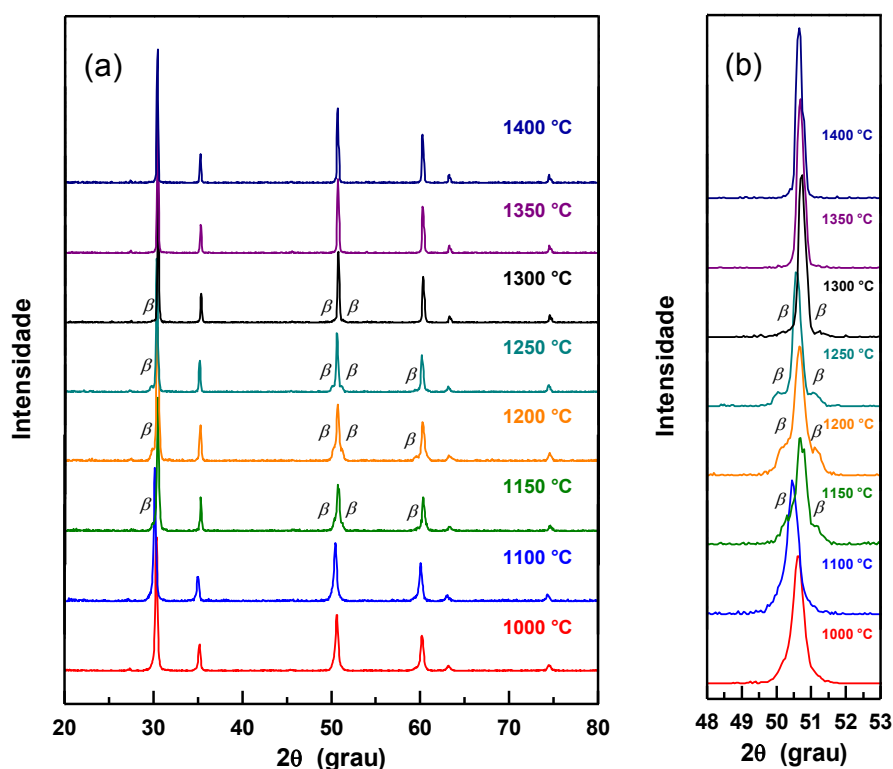
A Figura 2 mostra o comportamento da densidade relativa, obtida pelo método geométrico de amostras sinterizadas em tempo de patamar nulo, em função da temperatura. O aumento da temperatura promoveu o aumento da densidade relativa, como esperado. Para temperaturas superiores a 1250 °C há diminuição na taxa de densificação, ou seja, a densidade aumenta mais lentamente com a temperatura.



**Figura 2.** Curva de densidade relativa em função da temperatura de amostras sinterizadas em tempo de patamar nulo.

No entanto, após sinterização das amostras entre 1150 e 1300 °C, em tempo de patamar nulo, ocorreu a formação de uma fase secundária, a qual é evidenciada nos difratogramas de raios X na Figura 3. Os picos nos difratogramas com a marcação ( $\beta$ ) são atribuídos à fase romboédrica <sup>(1)</sup>.

A sinterização a 1200 °C promoveu a maior quantidade de fase  $\beta$ , como pode ser evidenciado pelos picos em destaque na Figura 3b. O aumento da temperatura de sinterização promoveu a predominância de uma estrutura cúbica com pequena quantidade da fase secundária. Apenas a partir de 1350 °C, o material apresentou-se cúbico monofásico. Esse comportamento, reportado para o ScCeSZ desenvolvido pela empresa DKKK<sup>(14)</sup> também foi observado na zircônia-escândio contendo 1% em mol de alumina<sup>(4)</sup>.



**Figura 3.** Difratogramas de raios X de amostras de ScCeSZ sinterizadas a várias temperaturas por tempo de patamar nulo na faixa de  $2\theta$  entre (a) 20 e 80° e (b) 48 e 53°.

Para uma análise mais detalhada da densificação do material em função do tempo, várias condições de sinterização pelo método convencional foram estudadas. A Tabela I lista os valores de densidade relativa, determinada pelo método da imersão, tamanho médio de grãos, determinados pelo método dos interceptos, e a estrutura cristalina encontrada por difração de raios X de amostras sinterizadas pelo método convencional. A intensidade (forte ou fraca) de fase secundária ( $\beta$ ) é indicada para cada condição de sinterização estudada.

A densificação do ScCeSZ torna-se efetiva a partir de 1150 °C. Para temperaturas inferiores a 1150 °C é necessário tempo de patamar muito extenso (cerca de 10 h) para se atingir uma densidade relativa próxima de 90%. O aumento da temperatura promoveu a diminuição gradual da fase secundária  $\beta$  e a predominância da fase cúbica. Considerando o tempo de patamar de 2 h, nenhum pico referente à fase romboédrica foi identificado somente para temperaturas igual ou superior a 1200 °C.

Em relação ao tamanho médio de grãos, o aumento da temperatura e do tempo promoveu o aumento exponencial, como esperado. A 1070 °C, o aumento do tempo de 10 para 15 h de patamar, apresentou pouca influência no aumento dos grãos. Porém, a quantidade de fase  $\beta$  encontrada foi muito significativa. De outro modo, a 1200 °C, o aumento do tempo favoreceu o crescimento de grãos e promoveu a efetiva densificação do material.

**Tabela I.** Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho_H$ ), tamanho médio de grãos (G) e estrutura cristalina de amostras de ScCeSZ sinterizadas pelo método convencional.

T (°C)	Tempo (h)	$\rho_H$ (%)	G ( $\mu\text{m}$ )	Estrutura*
1070	10	89,9 ± 0,3	0,30 ± 0,03	C + $\beta$ Forte
	15	92,7 ± 0,3	0,32 ± 0,05	C + $\beta$ Forte
1150	0	60,4 ± 0,3*	-	C + $\beta$ Forte
	0,2	76,8 ± 0,7*	-	C + $\beta$ Forte
	0,5	82,5 ± 0,5*	-	C + $\beta$ Forte
	2	91,6 ± 0,5	-	C + $\beta$ Forte
1200	0	75,0 ± 0,3*	~ 0,1**	C + $\beta$ Fraca
	0,2	90,4 ± 0,3	0,32 ± 0,05	C + $\beta$ Fraca
	0,5	96,6 ± 0,3	0,53 ± 0,06	C + $\beta$ Fraca
	0,7	96,7 ± 0,3	0,54 ± 0,09	C + $\beta$ Fraca
	2	99,9 ± 0,5	0,67 ± 0,12	C + $\beta$ Fraca
	5	99,9 ± 0,3	0,70 ± 0,13	C
1250	15	99,7 ± 0,5	1,42 ± 0,22	C
	0	85,4 ± 0,4	0,36 ± 0,05	C + $\beta$ Fraca
1300	1	98,4 ± 0,3	0,73 ± 0,14	C
	0	93,2 ± 0,8	0,52 ± 0,08	C + $\beta$ Fraca
1350	0	97,8 ± 0,3	0,91 ± 0,17	C
1400	0	99,5 ± 0,2	1,51 ± 0,29	C
	1	99,3 ± 0,5	2,28 ± 0,40	C
1500	10	99,9 ± 0,4	4,94 ± 0,86	C + $\beta$ Fraca

\* Densidade geométrica relativa.

\*\* Valor estimado pela micrografia da superfície de fratura.

\* c = cúbica,  $\beta$  = romboédrica.

Os resultados de difração de raios X mostram, de forma geral, que é necessária uma seleção cuidadosa das condições de sinterização para obtenção do material cúbico monofásico.

Os valores de tamanho médio de grãos encontrados para o material da *Fuel Cell Materials* estão de acordo com os resultados reportados para o ScCeSZ preparado por mistura de óxidos <sup>(7)</sup> e produzido pela empresa DKKK <sup>(6)</sup>.

De acordo com os trabalhos pioneiros de sinterização em duas etapas, a temperatura de pico deve ser selecionada de acordo com uma densidade relativa em torno de 75% da densidade teórica para materiais que sinterizam por meio de reações em estado sólido <sup>(10)</sup>. Dessa forma, para a cerâmica de ScCeSZ, a princípio, foi utilizada  $T_1$  igual a 1200 °C. No entanto, nessas condições, o ScCeSZ apresentou quantidade significativa de fase romboédrica (Figura 3). Dessa forma, para análise da influência de  $T_1$  no processo de sinterização, principalmente, em relação à estrutura cristalina, avaliou-se também  $T_1$  igual a 1250, 1300, 1350 e 1400 °C.

Dessa forma, diversos experimentos de sinterização em duas etapas foram realizados, variando a temperatura de pico ( $T_1$ ),  $T_2$  e tempo de patamar ( $t_2$ ).

Os valores de densidade hidrostática e a estrutura cristalina encontrada para cada condição estudada são listados na Tabela II. O tamanho médio de grãos de algumas amostras também é apresentado. Para  $T_1$  igual a 1200 °C, o aumento de  $T_2$  (para  $t_2 = 5$  h) permite aumentar a densidade relativa de 77 para 90%. A completa densificação do material foi alcançada utilizando  $T_1$  maior que 1200 °C ou aumentando  $t_2$  (> 5 h).

É importante ressaltar que para  $T_1$  menor que 1350 °C as amostras mesmo densas apresentam composição de fase (cúbica + romboédrica), exceto na condição  $T_1$  igual a 1300 °C seguido de  $T_2$  igual a 1200 °C por 5 h.

O efeito do tempo ( $t_2$ ) no tamanho médio de grãos depende da temperatura  $T_2$ . Assim, por exemplo, quando  $T_2$  igual a 1350 °C o aumento de  $t_2$  (5, 10 e 15 h) revela que não há variação significativa no tamanho médio de grãos. Este resultado está de acordo com a premissa da técnica de sinterização em duas etapas onde ocorre densificação sem crescimento de grão no segundo estágio de sinterização. Entretanto, quando  $T_2$  igual a 1100 °C,  $G$  aumenta de ~0,3 para ~0,45  $\mu\text{m}$  com o aumento de  $t_2$ . Este resultado também está de acordo com o método de sinterização proposto por Wang <sup>(10)</sup>, onde há uma região específica, denominada janela cinética (*kinetic window*), na qual não ocorre o crescimento de grão, mas fora desta faixa pode ocorrer o crescimento de grãos ou não acontecer a densificação.



Quando  $T_1$  é igual ou superior a 1350 °C, independentemente de  $T_2$  e  $t_2$ , a estrutura cristalina resultante é sempre cúbica. Nesta situação, a tamanho médio de grãos aumenta tanto com a temperatura ( $T_2$ ) quanto com o tempo ( $t_2$ ).

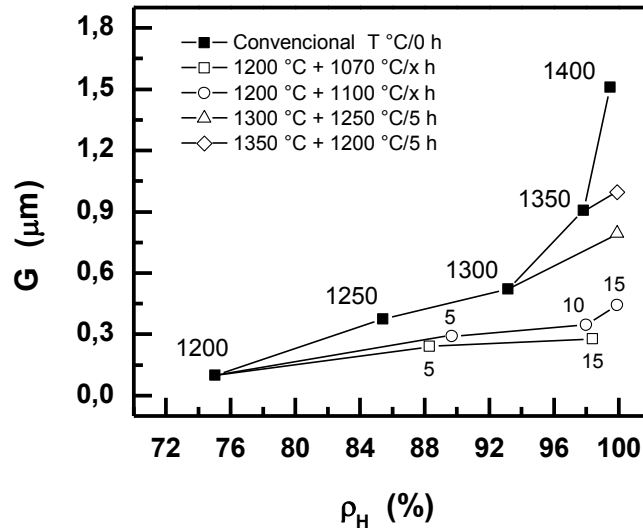
**Tabela II.** Valores de densidade hidrostática relativa ( $\rho_H$ ), tamanho médio de grãos ( $G$ ) e estrutura cristalina de amostras de ScCeSZ sinterizadas em duas etapas.

$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$t_2$ (h)	$\rho_H$ (%)	$G$ ( $\mu\text{m}$ )	Estrutura*
1200	1000	5	76,7 $\pm$ 0,25*	-	C + $\beta$ Forte
	1050	5	82,1 $\pm$ 0,42*	-	C + $\beta$ Forte
	1070	5	88,3 $\pm$ 0,47	0,24 $\pm$ 0,03	C + $\beta$ Forte
	1100	5	89,7 $\pm$ 0,49	0,29 $\pm$ 0,04	C + $\beta$ Forte
1200	1070	10	99,0 $\pm$ 0,23	0,25 $\pm$ 0,05	C + $\beta$ Forte
	1100	10	98,0 $\pm$ 0,21	0,35 $\pm$ 0,05	C + $\beta$ Forte
1200	1070	15	98,4 $\pm$ 0,31	0,28 $\pm$ 0,05	C + $\beta$ Forte
	1100	15	99,9 $\pm$ 0,39	0,44 $\pm$ 0,12	C + $\beta$ Forte
1250	1070	15	98,3 $\pm$ 0,44	-	C + $\beta$ Forte
	1100	15	94,0 $\pm$ 0,30	-	C + $\beta$ Forte
1300	1100	5	99,4 $\pm$ 0,19	-	C + $\beta$ Fraca
	1200	5	99,9 $\pm$ 0,53	0,79 $\pm$ 0,17	C
1300	1070	10	98,6 $\pm$ 0,18	-	C + $\beta$ Fraca
	1100	10	95,0 $\pm$ 0,35	-	C + $\beta$ Fraca
1300	1100	15	97,8 $\pm$ 0,20	-	C + $\beta$ Fraca
1350	1200	2	99,9 $\pm$ 0,24	0,74 $\pm$ 0,14	C
1350	1200	5	99,9 $\pm$ 0,82	0,99 $\pm$ 0,17	C
1400	1200	2	99,9 $\pm$ 0,22	1,27 $\pm$ 0,23	C
1400	1100	5	99,3 $\pm$ 0,27	1,12 $\pm$ 0,14	C
	1200	5	99,9 $\pm$ 0,27	1,08 $\pm$ 0,19	C
1400	1100	10	98,6 $\pm$ 0,23	-	C

\* Densidade geométrica relativa.

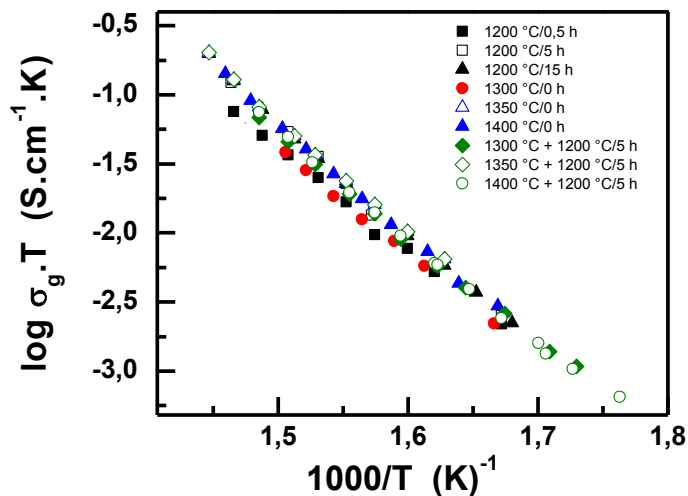
\* c = cúbica,  $\beta$  = romboédrica.

A Figura 4 mostra as curvas de tamanho médio de grãos em função da densidade relativa para amostras sinterizadas pelo método convencional (símbolo cheio), em tempo de patamar nulo, e para algumas condições em duas etapas (símbolo vazio). Conforme apresentado anteriormente na Tabela I (sinterização convencional), a completa densificação é alcançada a 1400 °C, onde  $G$  é igual a 1,51  $\mu\text{m}$ . Contudo, pode-se observar que por meio da sinterização em duas etapas é possível suprimir ao menos parcialmente o crescimento de grãos.



**Figura 4.** Tamanho médio de grãos em função da densidade hidrostática relativa de amostras sinterizadas pelos métodos convencional e de duas etapas.

A Figura 5 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para diversas amostras sinterizadas pelos métodos convencional e de duas etapas. Observa-se que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento: uma única inclinação no intervalo de temperatura de 300 a 450 °C. No entanto, as amostras sinterizadas a 1200 °C por 0,5 h e 1300 °C por 0 h apresentaram condutividade ligeiramente inferior. Esse comportamento é atribuído à fase secundária romboédrica. Os valores de condutividade elétrica de amostras cúbicas monofásicas de ScCeSZ estão de acordo com os valores reportados na literatura (2,5,7-9).



**Figura 5.** Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do grão de amostras de ScCeSZ sinterizadas em diferentes condições.

## CONCLUSÃO

A temperatura e o tempo de sinterização apresentam forte influência na estabilização da fase cúbica na zircônia-escândia-céria.

O método de sinterização em duas etapas, para o ScCeSZ comercial, mostrou-se eficaz em relação à supressão ao menos parcial do crescimento de grãos. No entanto, para a obtenção da cerâmica monofásica, a temperatura de pico deve ser substancialmente elevada.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado, à FAPESP, CNPq e IPEN pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) FUJIMORI, H.; YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2885-2893, 1998.
- (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) TIETZ, F.; FISCHER, W.; HAUBERH, T.; MARIOTTO, G. Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 100, p. 289-295, 1997.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) OMAR, S.; BONANOS, N. Ionic conductivity ageing behaviour of 10 mol.%  $Sc_2O_3$ -1 mol.%  $CeO_2$ - $ZrO_2$  ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 6406-6410, 2010.

- (8) 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.
- (9) MORI, M.; LIU, Y.; MA, S.; HASHIMOTO, S.; TAKEI, K. Investigation of Li dopant as a sintering aid for ScSZ electrolyte for IT-SOFC. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 45, n. 12, p. 760-765, 2008.
- (10) CHEN, I.W.; WANG, X.W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
- (11) KIM, H.T.; HAN, Y.H. Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 30, p. 1719-1723, 2004.
- (12) 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.
- (13) KLEITZ, M.; KENNEDY, J.H. Resolution of multicomponents impedance diagrams. In: Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, **Electrodes and Electrolytes**, ed. Vashishta, P.; Mundy, J.N.; Shenoy, G.K. North-Holland, Amsterdam, p.185-188, 1979.
- (14) YARMOLENKO S.; SANKAR, J.; BERNIER, N.; KLIMOV, M.; KAPAT, J.; ORLOVSKAYA, N. Phase stability and sintering behavior of 10 mol % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1 mol %CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> ceramics. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v.6, p. 021007, 2009.

## EFFECT OF THE SINTERING TEMPERATURE AND TIME ON PHASE ASSEMBLAGE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ZIRCONIA-SCANDIA-CERIA

### ABSTRACT

*ZrO<sub>2</sub>-based solid electrolytes have been extensively studied over the last decades for application in solid oxide fuel cells (SOFCs). Zirconia containing scandia and ceria solid electrolyte is a potential candidate in SOFCs operating at intermediate temperatures (600 - 800 °C). In this work, commercial ZrO<sub>2</sub> containing 10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1 mol% CeO<sub>2</sub> was sintered by the conventional and two-step methods. Several sintering conditions were evaluated by varying the temperature as well as the residence time. High values of sintered density (> 98%) were obtained. A careful selection of the sintering conditions is necessary in order to obtain a single cubic phase, as revealed by X-ray diffraction results. The grain growth can be controlled in specimens sintered by the two-step method. The electrical conductivity show similar behavior for the grain component independent on the sintering method.*

Key-words: scandia-zirconia, sintering, electrical conductivity.