

## Densificação de Céria-Samária por meio de Sinterização sem Pressão Assistida por Campo Elétrico AC

### Densification of samaria-doped ceria by AC Electric Field-Assisted Pressureless Sintering

S. L. Reis<sup>1</sup>, S.G. M. Carvalho<sup>1</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>, R. Muccillo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,

<sup>2</sup>Universidade Federal do ABC, Santo André, SP 09210-580,

e-mail: shirley.reis@usp.br

#### Resumo

*A solução sólida céria-samária é uma das principais candidatas para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, devido sua alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias de operação (500-750°C). Um dos problemas ainda não solucionados é sua relativa baixa sinterabilidade. Altas temperaturas de sinterização, em geral acima de 1500°C, são necessárias para obter densificação com impermeabilização a gases (> 92% da densidade teórica). Em altas temperaturas pode ocorrer redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup>, com conseqüente aumento na condutividade eletrônica. No entanto, a utilização de métodos de sinterização não convencionais como a sinterização sem pressão assistida por campo elétrico é uma das estratégias para diminuir a temperatura de sinterização e otimizar as propriedades. Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos do método de sinterização isotérmica assistida por campo elétrico AC durante o patamar em uma temperatura fixa. Foram realizados experimentos variando campo elétrico, tempo de aplicação do campo e limite de corrente elétrica. Os resultados mostraram que é possível densificar a céria-samária em temperaturas inferiores às convencionais por meio de sinterização sem pressão assistida por campo elétrico. Amostras sinterizadas com maior temperatura de aplicação do campo elétrico apresentaram maior condutividade elétrica. Amostras sinterizadas convencionalmente em 1500°C/2 h apresentaram menor condutividade elétrica.*

*Palavras-chave: céria-samária, sinterização assistida por campo elétrico, condutividade elétrica.*

#### Abstract

*Ceria-based solid solutions have been considered the main candidates for application as a solid electrolyte in solid oxide fuel cells, due to their high ionic conductivity at intermediate operating temperatures (500-750°C). The main restriction is related to their relatively low sinterability. High sintering temperatures, generally above 1500 ° C, are required to obtain densification with gas sealing (> 92% of theoretical density). At high temperatures a reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> can occur, with consequent increase in the electronic conductivity. However, the use of unconventional sintering methods such as electric field-assisted sintering is one of the strategies for lowering the sintering temperature and optimizing properties. This study, aims to evaluate the effects of the isothermal sintering method assisted by AC electric field at a fixed temperature. Experiments were realized varying electric field, field application time and electric current limit. The results showed that it is possible to densify the ceria-*

*samarium at lower temperatures than conventional ones by electric field-assisted sintering. The increase in the application temperature of the electric field resulted in samples with higher electrical conductivity than the conventionally sintered sample at 1500 °C / 2 h.*

*Keywords: samaria-doped ceria, flash sintering, electric conductivity.*

## INTRODUÇÃO

Soluções sólidas à base de céria contendo samária ou gadolínia têm sido muito estudadas nos últimos anos para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cells) pois apresentam alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias [1].

Céria-samária é um dos principais candidatos para uso como eletrólito sólido em SOFCs devido sua alta condutividade iônica comparada com eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com ítria [2,3]. Um dos principais problemas associado a esses eletrólitos sólidos à base de céria é a relativamente baixa sinterabilidade, mesmo quando são empregados pós sintetizados quimicamente [4]. Para melhorar a sinterabilidade da céria existem algumas abordagens, tais como otimizações na síntese de pós ultrafinos, emprego de aditivos de sinterização, e utilização de métodos de sinterização diferentes do convencional.

A sinterização assistida por campo elétrico consiste em aplicar um campo elétrico em um compacto cerâmico a verde ou pré-sinterizado, a fim de provocar a passagem de corrente elétrica, e conseqüente sinterização por meio de aquecimento Joule. Quando a sinterização se dá em poucos segundos, o processo é denominado sinterização flash. Os primeiros trabalhos que conduziram ao desenvolvimento da técnica de sinterização flash buscavam estudar a influência do campo elétrico na taxa de sinterização da zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria [5-7]. Após a publicação do primeiro trabalho sobre sinterização flash, muitos outros se seguiram buscando utilizar a técnica em outros materiais, estudar o efeito de cada grandeza (natureza e valor do campo elétrico, corrente, tamanho da partícula, etc.) na sinterização e buscando uma possível explicação para tal evento.

Apesar disso, poucos trabalhos foram reportados na literatura nos quais a sinterização assistida por campo elétrico sem aplicação de pressão tenha sido empregada para a céria-samária [8-10]. A condutividade iônica da céria depende da concentração das vacâncias de oxigênio e da quantidade dos aditivos empregados, além do tamanho do raio iônico do íon dopante. Assim, para obter a condutividade iônica ideal, é necessário que a concentração de

aditivos seja de 20% [11]. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da sinterização assistida por campo elétrico AC na cerâmica  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada a céria-sâmara comercial ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ , Fuel Cell Materials, EUA) com área de superfície específica de  $36,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Foram preparadas amostras cilíndricas com diâmetro 5 mm e espessura 5 mm por compactação uniaxial a 65 MPa. A densidade a verde foi  $\sim 45\%$  DT. (D.T.: densidade teórica =  $7,14 \text{ g cm}^{-3}$ ). Os compactos foram sinterizados pelo método convencional com taxa de aquecimento e de resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e pelo método de sinterização assistida por campo elétrico.

No caso da sinterização assistida por campo elétrico, o compacto a verde foi inserido em uma câmara porta-amostra de alumina entre dois eletrodos de platina conectados a uma fonte de tensão comercial (Pacific Power Source 118-ACX), projetada para aplicar voltagens AC de até 100 V com frequência variando de 15 Hz a 1200 Hz, e limite de corrente 20 A. Quando a corrente elétrica atinge um valor pré-fixado, a tensão aplicada é automaticamente reduzida a fim de manter constante a corrente elétrica. Há um pico de potência quando se dá a mudança do regime de controle de tensão para controle de corrente, e então passa a um estado quase constante, pois a potência é obtida pelo produto da tensão (V) pela corrente (I). Neste trabalho a frequência foi fixada em 1000 Hz [12].

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes, e difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) na faixa  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo  $0,05^\circ$  e tempo de contagem 2 s, com radiação  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. Foi utilizado o arquivo ICSD #28-792 para indexação dos perfis de difração. A observação da microestrutura foi feita por microscopia eletrônica de varredura (FEI Inspect F50). O tamanho médio de grãos foi determinado por meio do método dos interceptos [13]. A análise de retração linear dos compactos foi feita em dilatômetro (Anter, Unitherm 1161) com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1500^\circ\text{C}$ , em atmosfera ambiente. Medidas da condutividade iônica foram realizadas por espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, entre  $280$  e  $420^\circ\text{C}$ . Para estas medidas foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A acoplado a um controlador HP

362, com tensão AC de 100 mV. Eletrodos de prata foram empregados nestas medidas. Os dados foram coletados e analisados por meio de um programa computacional [14].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um parâmetro importante no estudo da sinterização assistida por campo elétrico é o valor da corrente elétrica que passa pela amostra durante a sinterização. Sabe-se que a densidade final obtida está fortemente associada ao valor de corrente limite utilizada durante a sinterização. Foram então feitas análises da influência da corrente na sinterização flash isotérmica; para isto as amostras foram aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1100^{\circ}\text{C}$ , sendo nessa temperatura aplicado um campo elétrico de  $200\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  com 0,9 A e 1,5 A de corrente limite por 5 min.

A Figura 1 mostra os valores do campo elétrico e densidade de corrente durante a sinterização.

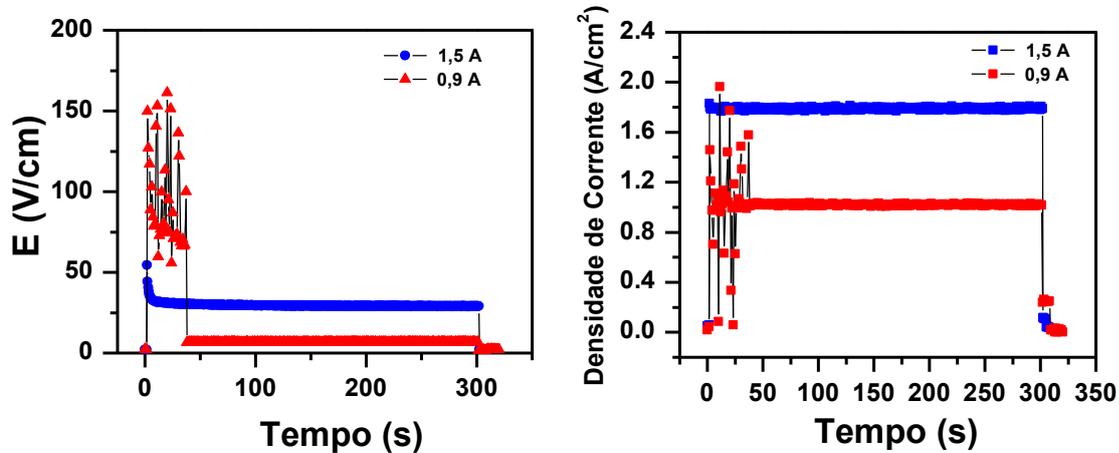


Figura 1: Perfis da evolução de campo e densidade de corrente em função do tempo durante a sinterização assistida por campo elétrico, para as amostras de céria-samária com diferentes valores de corrente elétrica limite.

O aumento do valor da corrente de 0,9 A para 1,5 A promoveu um aumento nos valores de densidade relativa de 85 para 88% da densidade teórica. Os valores de campo e densidade de corrente foram maiores para as amostras sinterizadas com corrente limite de 1,5 A.

Para análise da influência do tempo de aplicação do campo elétrico na sinterização flash isotérmica, as amostras foram aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo nessa temperatura aplicado um campo elétrico de  $200\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  com 1,5 A de corrente limite por 5 min e 10 min.

Não houve mudança nos valores de densidade relativa, que foram de 82% da densidade teórica para ambos os tempos. As principais diferenças estão associadas à integridade física das amostras para tempos elevados. Assim, tempos maiores que 5 min prejudicam a resistência mecânica das amostras.

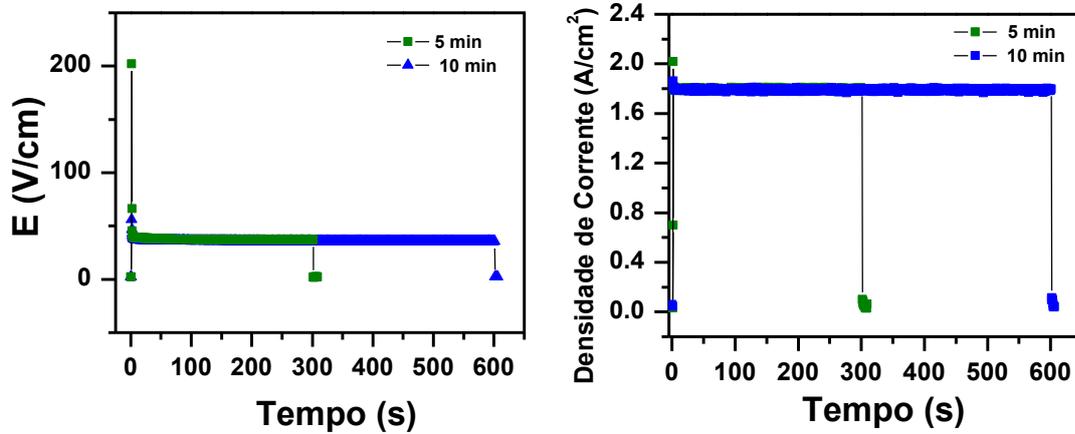


Figura 2: Perfis da evolução de campo e densidade de corrente em função do tempo durante a sinterização assistida por campo elétrico, para as amostras de céria-samária com diferentes tempos de aplicação do campo elétrico.

Para verificar a influência da intensidade do campo elétrico na sinterização flash, as amostras foram aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1100^{\circ}\text{C}$ , sendo nessa temperatura aplicados campos elétricos de 100 e  $200\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  com 1,5 A de corrente limite por 5 min. A Figura 3 mostra os valores do campo elétrico e densidade de corrente durante a sinterização.

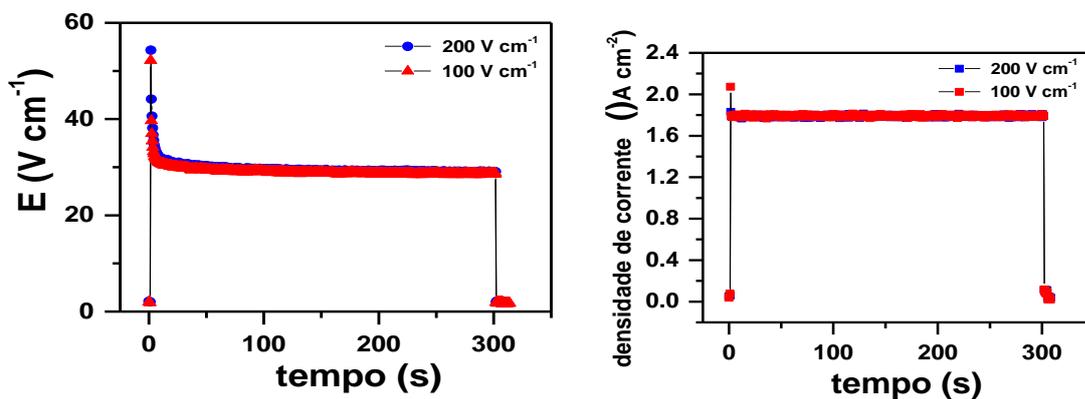


Figura 3: Perfis da evolução de campo e densidade de corrente em função do tempo durante a sinterização assistida por campo elétrico, para as amostras de céria-samária com diferentes valores de campo elétrico.

As densidades obtidas neste caso foram 87% e 88% para os campos aplicados de 100 e  $200\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A influência do campo elétrico nas características finais dos compactos se mostrou menor do que para outras variáveis.

A partir dos resultados obtidos, para avaliar o efeito da temperatura para aplicação do campo elétrico utilizou-se para todas as amostras um campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$ , a corrente de 1,5 A e um tempo de aplicação do campo de 5 min.

A Figura 4 apresenta os resultados de dilatometria obtidos para amostras de céria-samária. As amostras foram submetidas ao campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  por 5 min quando a temperatura da amostra atingiu  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , limitando a corrente em 1,5 A. Em outra amostra foi realizado um tratamento térmico de aquecimento e resfriamento a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e patamar de  $1500^\circ\text{C}$  (sinterização convencional).

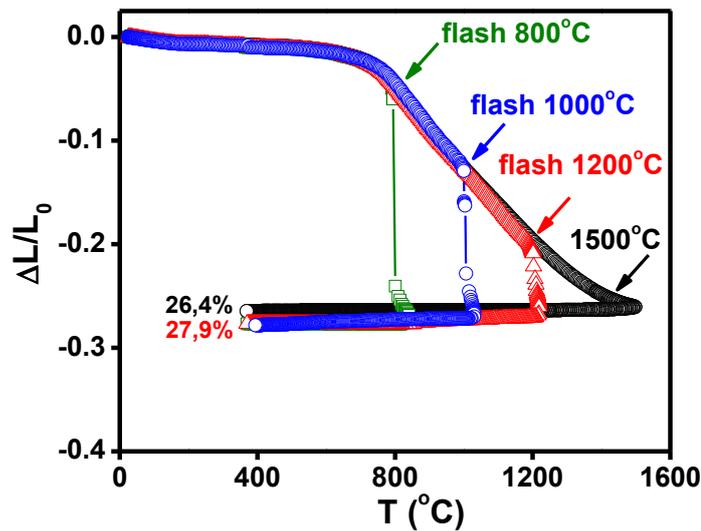


Figura 4: Curvas dilatométricas de cerâmicas de céria-samária (SDC) sinterizadas sob aplicação de campo elétrico de  $200 \text{ V cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$ .

A amostra submetida a sinterização convencional retraiu 26% até  $1500^\circ\text{C}$ . A aplicação do campo elétrico promoveu o aumento na retração dos compactos, alcançando 27,9%. A sinterização assistida por campo elétrico mostra-se um caminho promissor para o aumento de valores de densidade dos compactos de céria-samária em temperaturas inferiores ao das amostras sinterizadas convencionalmente. A densidade aparente das amostras sinterizadas sob aplicação de campo elétrico em  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  foram 82%, 88% e 92%, respectivamente. A amostra sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  alcançou 96% D.T.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X de amostras de céria-samária sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  sob aplicação de campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h. As amostras sinterizadas apresentaram reflexões referentes à fase cúbica da céria

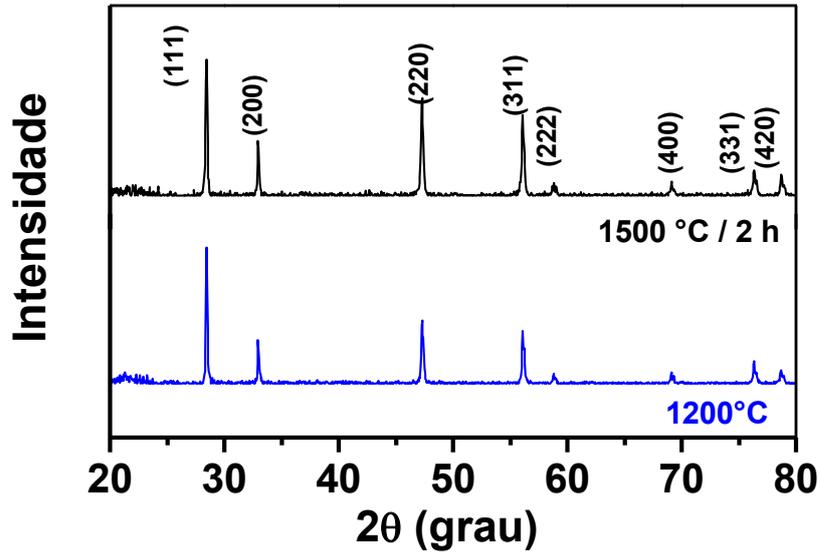


Figura 5: Difratogramas de raios X de cerâmicas de céria-samária sinterizadas a 1200°C sob aplicação de campo elétrico de  $200 \text{ V cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min e sinterizada convencionalmente a 1500°C/ 2 h.

A Figura 6 mostra as micrografias obtidas para as amostras sinterizadas convencional a 1500 °C por 2 h e sob aplicação de campo elétrico a 800°C, 1000°C e 1200°C. As imagens foram coletadas no centro de superfícies paralelas das amostras polidas.

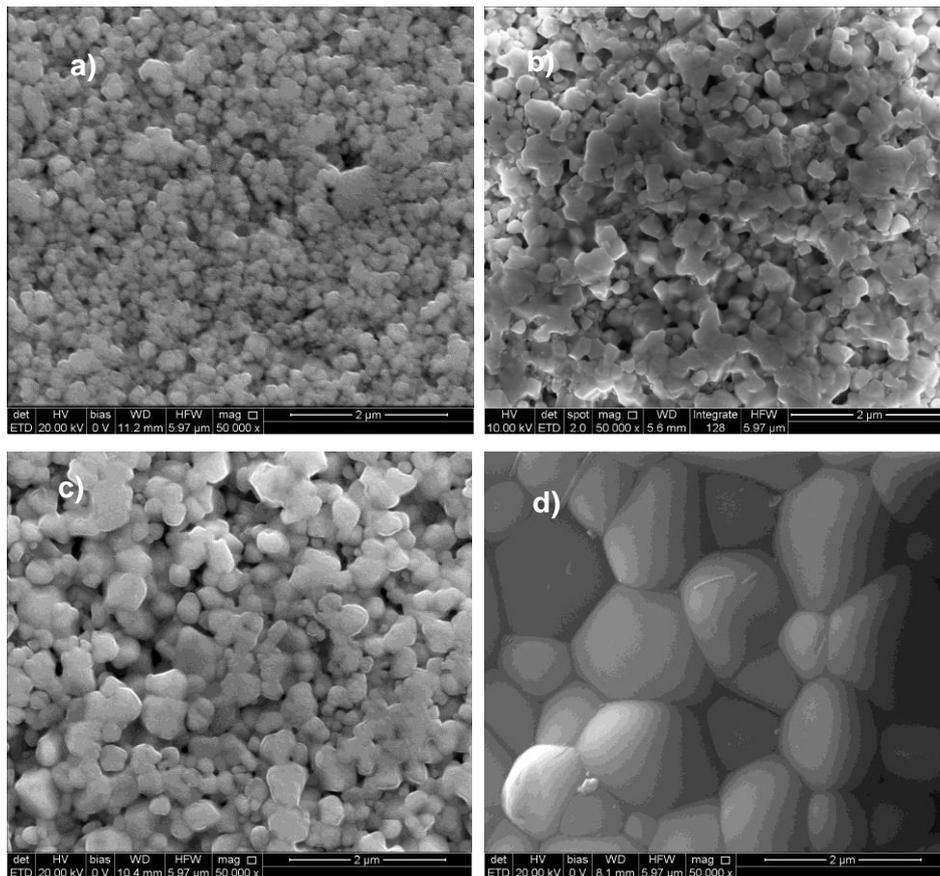


Figura 6. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de céria-samária sinterizadas sob aplicação de campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min (a)  $800^\circ\text{C}$ , (b)  $1000^\circ\text{C}$  e (c)  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h.

As amostras consistem de grãos homogêneos com relação a tamanho e morfologia. As imagens são típicas da céria-samária e nenhuma diferença perceptível foi observada em diferentes regiões. As amostras sinterizadas sob aplicação de campo apresentam grãos submicrométricos e as convencionalmente possuem grãos micrométricos e maiores tamanhos médios de grão quando comparados a das amostras sinterizadas sob aplicação de campo.

A Figura 7 mostra diagramas de impedância para as amostras com sinterização assistida por campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min, sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h. Esses diagramas apresentam a parte imaginária em função da parte real da impedância, normalizadas pelas dimensões das amostras. Desta forma, os diâmetros dos semicírculos correspondem às resistividades dos grãos (alta frequência) e dos contornos de grão (baixa frequência). Os números nos diagramas indicam o logaritmo decimal da frequência (em Hz).

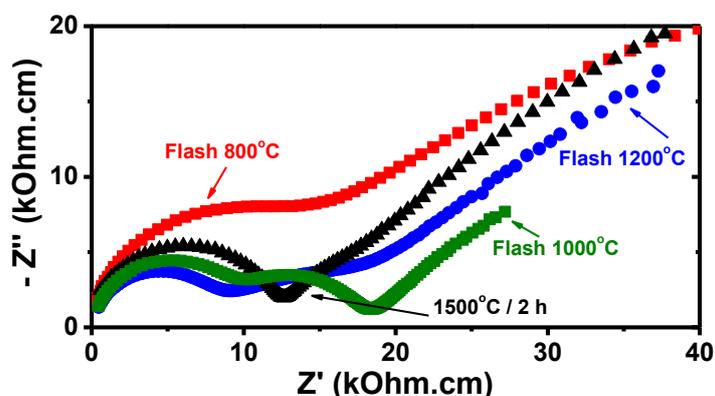


Figura 7. Diagramas de impedância das amostras de cerâmicas de céria-samária sinterizadas sob aplicação de campo elétrico de  $200 \text{ V/cm}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min a  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h. Temperatura de medida:  $270^\circ\text{C}$ .

O aumento da temperatura na qual o campo elétrico é aplicado promoveu uma diminuição da resistividade elétrica dos grãos de  $15,3 \text{ Ohm.cm}$  ( $800^\circ\text{C}$ ),  $10,8 \text{ Ohm.cm}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) e  $9,5 \text{ Ohm.cm}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ). A resistividade elétrica da amostra sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  foi  $12,7 \text{ Ohm.cm}$ . A resistividade elétrica dos grãos é relativamente menor para as amostras sinterizadas sob aplicação de campo, que pode ser devido à difusão dos íons de samário localizados na região de carga espacial do grão devido ao intenso aquecimento Joule causado

pelo pulso de corrente elétrica [15]; essa difusão poderia promover um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, que é o portador de carga da condutividade elétrica.

A deconvolução dos diagramas de impedância obtidos nas medidas de condutividade elétrica permitiu construir os gráficos de Arrhenius. A Figura 8 mostra o comportamento da condutividade elétrica dos grãos e dos contornos de grão para as amostras sinterizadas sob aplicação de campo de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  com corrente limite de 1,5 A durante 5 min a  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizada convencionalmente a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h.

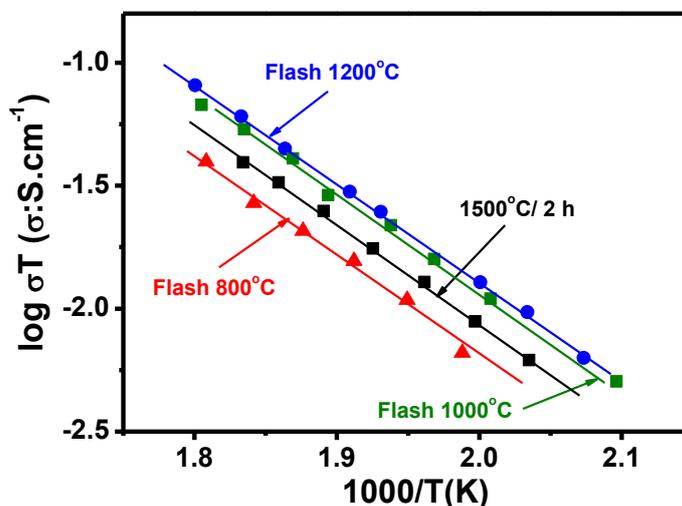


Figura 8. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos para as amostras de céria-samária sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , com campo elétrico de  $200 \text{ V.cm}^{-1}$  com 1,5 A de corrente limite por 5 min, e amostras sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h.

As amostras apresentam um comportamento típico de Arrhenius com a variação linear do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura na faixa estudada. O aumento da temperatura em que ocorre a aplicação do campo elétrico promoveu o aumento da condutividade elétrica dos grãos. Os valores de energia de ativação para a condutividade dos grãos foi 0,74 eV para todas as condições.

## CONCLUSÕES

É possível densificar a céria-samária em temperaturas inferiores às usuais e com isso minimizar a redução do  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$ , por meio do método de sinterização assistida por campo elétrico AC, e aplicando o campo elétrico durante o patamar em uma temperatura fixa (sinterização flash isotérmica). Os aumentos do valor do campo elétrico aplicado e da corrente elétrica limite promoveram o aumento na densidade relativa. O aumento na temperatura de aplicação do campo elétrico resultou em amostras com condutividade elétrica maior em relação à amostra sinterizada convencionalmente em  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Inaba, H. Tagawa, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1.
- [2] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 527.
- [3] B. C. H. Steele, Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95.
- [4] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1255.
- [5] S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee, R. Raj, A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1856.
- [6] D. Yang, R. Raj, H. Conrad, Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2935.
- [7] D. Yang, H. Conrad, Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field. *Scripta Mater.*, 63 (2010) 328.
- [8] J. Li, L. Guan, W. Zhang, M. Luo, J. Song, X. Song, S. An, Sintering behavior of samarium doped ceria under DC electrical field, *Ceram. Int.* 44, (2018) 2470.
- [9] T. Jiang, Z. Wang, J. Zhang, X. Hao, D. Rooney, Y. Liu, W. Sun, J. Qiao, K. Sun, Understanding the flash sintering of rare-earth-doped ceria for solid oxide fuel cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1717.
- [10] L. Spiridigliozzi, M. Biesuz, G. Dell'Agli, E. Di Bartolomeo, F. Zurlo, V. M. Sglavo, Microstructural and electrical investigation of flash-sintered Gd/Sm-doped ceria, *J Mater Sci* 12 (2017)
- [11] Y. Zheng, Y. Shi, H. Gu, L. Gao, H. Chen, L. Guo, Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 775.
- [12] S. G. M. Carvalho, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, AC electric field assisted pressureless sintering zirconia: 3 mol% yttria solid electrolyte, *Phys. Status Solidi A* 2018, 1700647.
- [13] M. I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443.
- [14] M. Kleitz, J. H. Kennedy, Resolution of multicomponents impedance diagrams. In: *Proc. Intern. Conf. Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes*, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, p. 1858, 1979.
- [15] S. G. M. Carvalho, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, Electrical Behavior and Microstructural Features of Electric Field-Assisted and Conventionally Sintered 3 mol % Yttria-Stabilized Zirconia. *Ceramics*. 2018, 1, 3-12.