

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ PELO MÉTODO DE RIETVELD

T. J. Pereira, A. A. Cavalheiro, M. J. Saeki, S. Domingues, A. O. Florentino
Universidade Estadual Paulista Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01
CEP 17033-360 Bauru – SP PABX: (14) 3103-6000 e-mail: tiagojp@fc.unesp.br
Departamento de Química, Faculdade de Ciências UNESP Bauru;
Instituto de Biociências - UNESP Botucatu

RESUMO

Neste trabalho as perovskitas do tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) foram sintetizadas pelo método de precursores poliméricos e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Por medidas de difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld observou-se que a quantidade de fase perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ é dependente da temperatura de calcinação utilizada. A total eliminação da matéria orgânica dos precursores se mostrou necessária para a formação da fase perovskita. A amostra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ apresentou-se 100% na fase perovskita R-3cH a 700°C. Instabilidades estruturais e flutuação composicional foram observadas em amostras contendo cobalto. A 700°C, as amostras $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ apresentaram-se também na fase estroncianita Pmcn, um rearranjo estrutural da fase perovskita com simetria R-3cR. Os carbonatos são eliminados com o aumento na temperatura de calcinação para 1050°C, o que levou a um aumento na quantidade de fase perovskita e estabilização da fase perovskita R-3cH para todas as composições.

Palavras-chave: SOFC, Método Pechini, Método de Rietveld, Cátodo.

INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de Óxidos (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pelo melhor desempenho ⁽¹⁻³⁾. Tecnicamente, a confecção destas células encontra algumas limitações quanto à seleção e processamento dos materiais. Isto se deve, principalmente, às altas temperaturas utilizadas (~1000°C) para se ter uma boa condutividade dos íons O^{2-} no eletrólito, o que favorece processos de tensões térmicas e fadiga dos componentes, provocando perdas das propriedades físico-químicas e desempenho ^(4,5).

A redução da temperatura de operação aumenta o tempo de vida da célula e permite a utilização de uma série de outros materiais, o que aumenta a flexibilidade mecânica do conjunto e reduz o custo de fabricação. Porém, a diminuição da temperatura de operação diminui a densidade de corrente, devido principalmente a sobrepotenciais do cátodo. Com isso, se faz necessário desenvolver novos materiais, os quais devem apresentar alta condutividade elétrica mista (eletrônica e iônica) e alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio, com coeficiente de expansão térmico (TEC) próximo ao do eletrólito para evitar tensões mecânicas^(4,6,7). Além disso, deve apresentar baixa reatividade química com os materiais vizinhos e manter uma microestrutura porosa estável durante a operação da célula.

Um grupo de materiais que possuem estes requisitos é as perovskitas do tipo ABO_3 , especialmente as que contem lantânio e estrôncio no sítio A e/ou cobalto e ferro no sítio B, por conferir ao material alta condutividade eletrônica e iônica e alta atividade catalítica para o oxigênio⁽⁵⁻¹²⁾. Para manter o bom desempenho das células, é importante preparar pós de alta qualidade, com estequiometria e microestrutura controladas. Na maioria dos casos, a presença de fases secundárias pode favorecer reações com materiais circunvizinhos e diminuir a eficiência do sistema, de forma que materiais monofásicos são preferidos. Atualmente existem inúmeras técnicas de preparação de pós cerâmicos para utilização como eletrodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC), como o método dos precursores poliméricos^(13,14), sol gel⁽¹⁵⁾, reações de estado sólido⁽¹⁰⁾, etc. Os métodos via úmida são preferidos pois promove a dispersão entre componentes em nível atômico, facilidade de dopagem, uniformidade no tamanho das partículas do pó e requer tratamentos em temperaturas reduzidas. O método de precursores poliméricos parte de reagentes de baixo custo e permite obter materiais monofásicos. Este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização por meio de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etileno glicol).

Assim, neste trabalho as perovskitas do tipo $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_3$ ($0 \leq y \leq 1$) foram sintetizadas pelo método de precursores poliméricos e sua estrutura, caracterizadas por medidas de difração de raios X e refinamento pelo Método de Rietveld. O estudo será importante para a obtenção de eletrodos deste material.

MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do procedimento utilizado para a síntese das perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0, 0.5$ e 1) está representado da figura 1. Quantidades estequiométricas dos nitratos $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%) e/ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) foram dissolvidos previamente em solução aquosa de ácido nítrico e adicionados a uma solução de ácido cítrico. Após homogeneização, adicionou-se etileno glicol, mantendo a solução sob agitação e aquecimento ($\sim 70^\circ\text{C}$) até a formação de uma resina altamente viscosa. Em seguida esta resina polimérica foi levada a tratamentos térmicos diferenciados em ar a $400, 700$ e 1050°C , por um período de 4 horas.

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) utilizando o método do pó. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Rigaku com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 20 mA , velocidade de varredura de $1,2 \text{ grau/min}$ e intervalo de 15 a 100° (2 -teta). Os dados coletados foram utilizados para o refinamento estrutural e análise quantitativa de fases através do método de Rietveld.

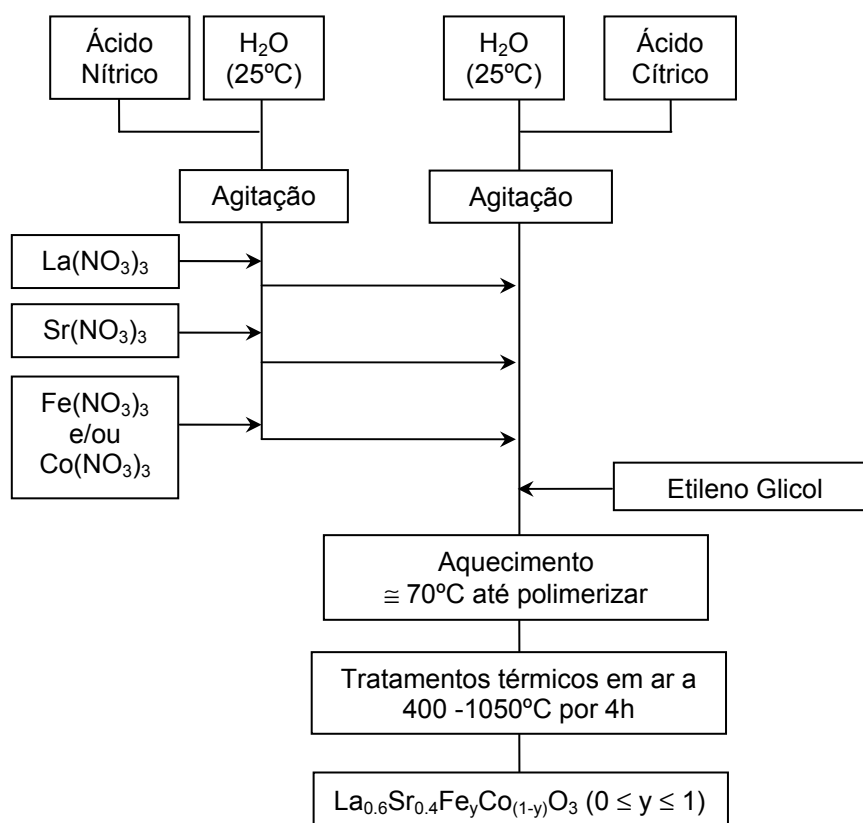


Figura 1. Fluxograma da preparação de perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (LSFC) e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) pelo método de Pechini.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de determinar a temperatura de calcinação adequada para se obter amostras cristalinas, bem como suas estruturas, as amostras precursoras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (LSFC) e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) foram submetidas a tratamentos em diferentes temperaturas. A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X para a condição de calcinação de 400°C por 4 horas.

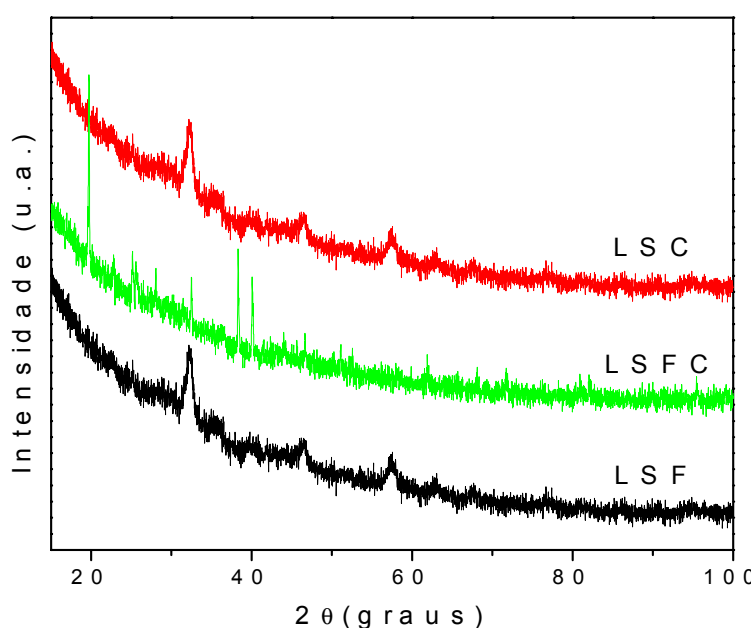


Figura 2. Difração de raios X dos sistemas LSF, LSFC e LSC tratadas termicamente a 400°C por 4 horas.

Podemos observar na figura 2 que o tratamento térmico a 400°C já é suficiente para iniciar o processo de cristalização, pelo menos com as amostras contendo ferro ou cobalto. Os difratogramas apresentam picos de baixa intensidade e alargados caracterizando materiais de baixa cristalinidade. A amostra contendo ferro e cobalto mostrou ser amorfo nessa temperatura.

Elevando-se a temperatura para 700°C por 4 horas (Figura 3) obteve-se um padrão de difração mais bem definido, com picos intensos. Na tabela 1 são apresentados os resultados do refinamento estrutural para os sistemas LSF e LSFC, considerando-se duas diferentes estruturas: R-3cH e R-3cR. Para a composição

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ a metodologia de preparação utilizada permitiu obter um pó monofásico com estrutura trigonal de simetria R-3cH, não sendo encontradas fases secundárias. Entretanto, há possibilidade do resíduo orgânico ainda persistir nesta temperatura uma vez que a estrutura apresentou distorção dos parâmetros de rede, como pode ser verificado comparando-se o resultado da Tabela 1 com aquele da referência ICSD:78065.

Na amostra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, a comparação entre o difratograma experimental (linha pontilhada) e o gráfico de Rietveld (linha contínua) para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ indica a presença de SrCO_3 como fase secundária e a necessidade de temperaturas superiores à 700°C para obtenção de pós monofásicos. O perfil residual (diferença entre os difratogramas calculado e observado), apresentado na parte inferior da figura 4, mostra a boa qualidade de refinamento e que cerca de 30% de estrôncio segrega-se para formar a fase estroncianita, SrCO_3 .

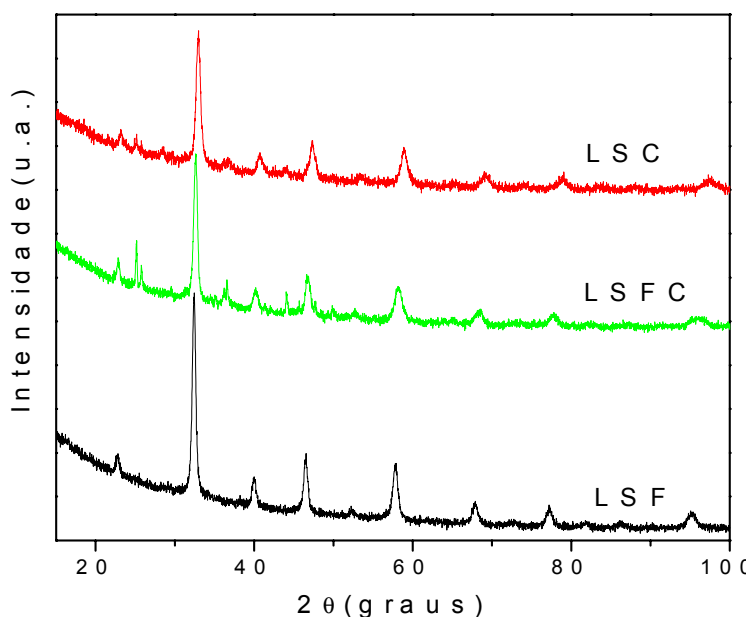


Figura 3. Difração de raios X das perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ tratadas termicamente a 700°C por 4 horas.

Por outro lado foram encontrados índices satisfatórios para ambas estruturas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (R-3cH e R-3cR), com melhor resultado de fator de estrutura para R-3cR. Encontrou-se ainda que a deficiência de estrôncio quando se assume que a estrutura é R-3cH é de 3.3%, enquanto que para estrutura R-3cR o

valor encontrado é 4.9%. O valor é menor que a quantidade determinada da fase estroncianita (30% em mol). Uma vez que as tentativas de refinamento incluindo a presença de ferro e cobalto no sítio A da estrutura perovskita resultaram em piores índices de refinamento de adequação ao modelo estrutural, a hipótese para justificar a diferença da deficiência de estrôncio na fase perovskita é a de que a fase estroncianita contenha alguma quantidade de ferro e cobalto na sua estrutura. Os parâmetros de rede encontrados no refinamento da estroncianita Pmnc são significativamente menores do que aqueles encontrados na literatura ($a = 5.107 \text{ \AA}$, $b = 8.414 \text{ \AA}$, $c = 6.029 \text{ \AA}$ e $v = 259.07 \text{ \AA}^3$), mostrando que esta hipótese pode ser válida. A escolha da fase Pmnc para o refinamento da estroncianita, dentre suas duas possíveis estruturas ortorrômbica dessa fase (Pnma e Pmnc), deve-se ao fato dos índices de refinamento e parâmetros de rede do Pmnc ter sido mais adequados a este modelo de estrutura.

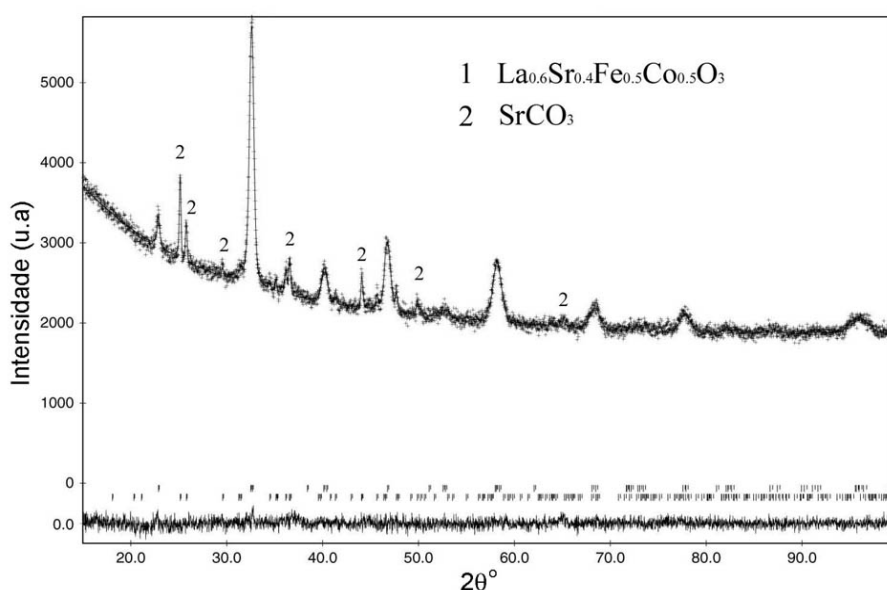


Figura 4. Gráfico de Rietveld para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 700°C por 4 horas.

Tabela 1. Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária para as amostras obtidas a 700°C por 4 horas.

^a Amostra	^b Perovskita LS(F,C)					^c Estroncianita SrCO_3					^d La_2O_3	
	%P	a (Å)	c (Å)	α (°)	V (Å ³)	%P	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	%P	a (Å)
LSF-H	100	5.514	13.575	-	357.40	0	-	-	-	-	0	-
LSFC-H	70.7	5.504	13.379	-	350.98	29.3	5.106	8.410	6.036	259.2	0	-
LSC-H	75.3	5.410	13.338	-	338.10	23.7	6.004	5.119	8.367	257.2	1.0	4.509
LSF-R	100	5.518	-	59.496	117.42	0	-	-	-	-	0	-
LSFC-R	70.6	5.504	-	59.607	116.84	29.4	5.104	8.407	6.034	258.9	0	-
LSC-R	68.2	5.412	-	60.282	112.80	29.8	6.006	5.115	8.368	257.1	1.4	4.510

^a Nomenclatura: os termos *H* e *R* referem-se às estruturas *R-3cH* e *R-3cR*, respectivamente.

^b Fase 1: (*R-3cH*: PDF n.º. 82-1961 & ICSD n.º. 78065 e *R-3cR*: PDF n.º. 89-1267 & ICSD n.º. 86124).

^c Estrutura refinada da fase estroncianita possui simetria *Pmcn* (PDF n.º. 5-418 & ICSD n.º. 202793).

^d Estrutura refinada da fase La_2O_3 possui simetria *Im-3m* (PDF n.º. 40-1284 & ICSD n.º. 44692).

Fazendo-se uma análise geral dos dados disponíveis na literatura, a cobaltita de lantânio e estrôncio com fórmula geral $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ tem estrutura romboédrica *R-3cR* para $x \leq 0.3$ (PDF n.º 46-704 & ICSD n.º 56536) e assume uma estrutura romboédrica *R-3cH* quando valores de x são maiores que este valor (PDF n.º 87-1081 & ICSD n.º 86945). Como os parâmetros de rede refinados para esta amostra se mostram menores do que a literatura, esperar-se-ia uma estrutura romboédrica *R-3cH* para a composição de cobaltita contendo 0,3 mol% de estrôncio. Mas o índice de Bragg se mostrou maior (5.00%) quando utilizada a estrutura *R-3cR* (3.87%), conseqüência da distorção dos parâmetros de rede da cela unitária. O parâmetro c deveria ser menor do que 13.195Å e o parâmetro a mais próximo de 5.4406Å para a simetria *R-3cH*. Sendo assim, a fase pode ser mais bem descrita pela simetria *R-3cR*, apesar de estar posicionada no limite morfotrópico das duas fases (*R-3cH* e *R-3cR*). Como foi encontrado a separação de uma quantidade em torno de 30mol% de carbonato de estrôncio (estroncianita) para a amostra LSC-R, supõe-se que $\frac{1}{3}$ do conteúdo nominal de estrôncio tenha deixado a estrutura, restando em torno de $\frac{2}{3}$ dele na estrutura perovskita. Aliado ao fato de haver 1.4mol% de La_2O_3 (2.8mol% de La) livre, após cálculo estequiométrico para normalização do fator de ocupação do sítio A para 100%, a estequiometria da fase perovskita passa a ser $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$. Esta composição está de acordo os parâmetros de rede para a composição situada no limite morfotrópico das duas fases, entre as simetrias *R-3cH* e *R-3cR*.

Apesar de grande parte do estrôncio presente no sistema LSC se encontrar na forma de carbonatos (23,7mol%), não significa que o lantânio deva também deixar o sistema e transformar em óxido de lantânio (1,00mol%) pois, o cobaltita de lantânio existe na forma sem estrôncio. Acreditamos que seja este o motivo da quantidade significativa do estrôncio estar presente na forma de carbonato, pois a estrutura é estável sem o estrôncio, aliado ainda a estabilidade do carbonato de estrôncio. Observando os parâmetros de rede da fase estroncianita (próximos ao da literatura, com $V = 256.8\text{Å}^3$), pode-se inferir que esta fase apresenta-se bem estável e com boa pureza. O mesmo ocorre para a fase de óxido de lantânio que apresentou um parâmetro de rede muito próximo ao da literatura ($a = 4.510 \text{ Å}$), significando que estas fases secundárias são estáveis.

O aumento na temperatura final de calcinação para 1050°C leva ao aumento na quantidade de fase perovskita, apesar do aparecimento de novas fases secundárias. Foi investigada a influência das duas diferentes temperaturas de pré-calcinação (400 e 700°C, respectivamente) na estrutura. Os dados da difratometria são apresentados nas Figuras 5 e 6 e os do refinamento pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 2. Em ambas condições as estruturas refinadas apresentaram melhores resultados para a estrutura R-3cH, em concordância com a literatura. Isso mostra que o tratamento térmico a altas temperaturas foi suficiente para eliminar completamente os carbonatos (SrCO_3), porém favoreceu a formação de novas fases (Co_3O_4 para LSFC e LSC) e ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ para LSF). O aparecimento da fase de Co_3O_4 nas amostras contendo cobalto (LSC e LSFC) pode estar associada à instabilidade da composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, uma vez que não há referência à existência desta fase na literatura nas bases de dados PDF nem ICSD. A fase que mais se aproxima desta composição é encontrada na referência PDF nº 49-284, cuja composição é $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$, o que pode justificar a segregação do cobalto na forma de óxido.

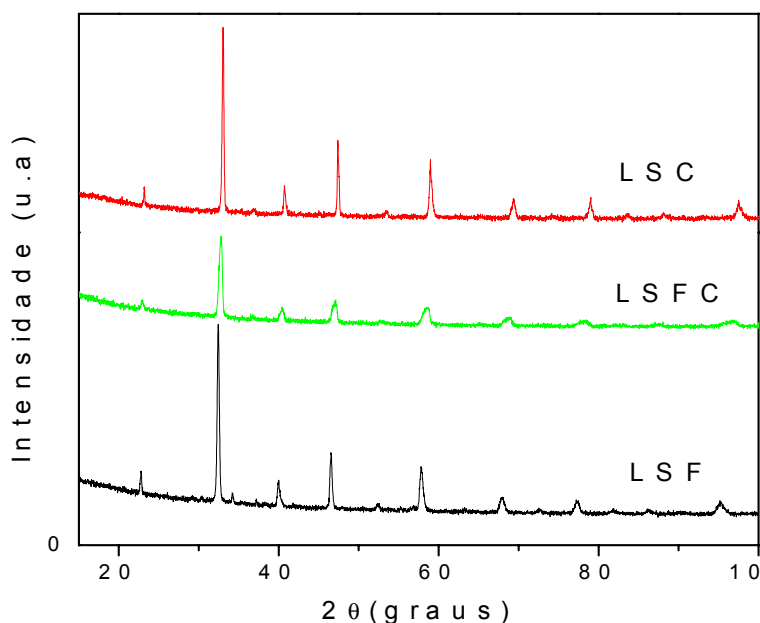


Figura 5. Difração de raios X dos sistemas LSF, LSFC e LSC tratadas termicamente a 400 e em seguida a 1050° C por 4h.

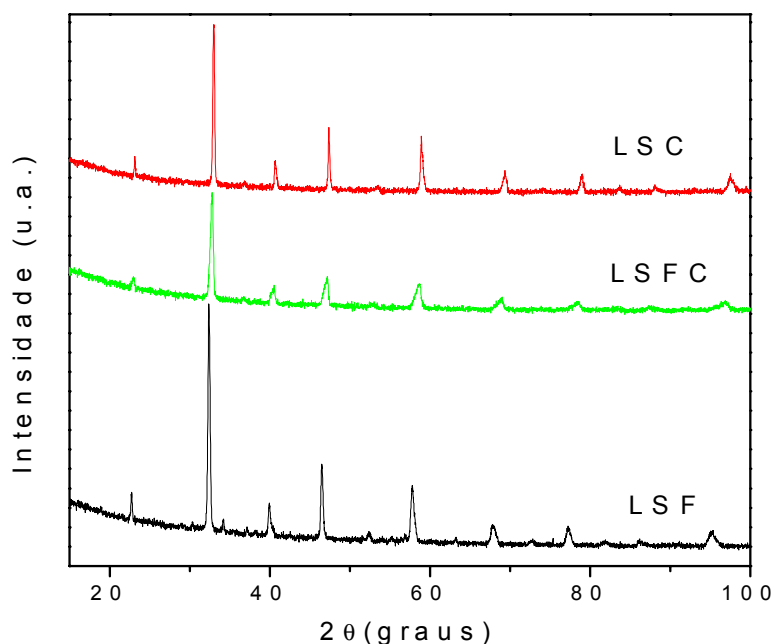


Figura 6. Difração de raios X dos sistemas LSF, LSFC e LSC tratadas termicamente a 700°C e posteriormente a 1050° por 4 horas.

Tabela 2. Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ calcinado 1050°C por 4h.

^a Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH				^b Co ₃ O ₄ Cúbico		^c SrFe ₁₂ O ₁₉ Hexagonal			
	%P	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å ³)	%P	<i>a</i> (Å)	%P	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å ³)
LSF4	98.2	5.5113	13.578	356.6	-	-	1.8	5.8735	23.099	690.1
LSFC4	96.6	5.4705	13.353	346.1	3.4	8.068	-	-	-	-
LSC4	96.9	5.4157	13.311	338.1	3.1	8.077	-	-	-	-
LSF7	98.0	5.5112	13.562	356.7	-	-	2.0	5.8755	23.084	690.2
LSFC7	98.2	5.4599	13.421	346.5	1.8	8.181	-	-	-	-
LSC7	95.6	5.4154	13.308	338.0	4.4	8.081	-	-	-	-

^a Os números 4 e 7 referem-se às temperaturas de pré-calcinação a 400 e 700°C, respectivamente.

^b Estrutura refinada da fase Co₃O₄ possui simetria Fd3-m (PDF n°. 76-1802 & ICSD n°. 36256).

^c Estrutura refinada da fase SrFe₁₂O₁₉ possui simetria P63/mmc (PDF n°. 84-1531 & ICSD n°. 69023).

Para a amostra LSF, no entanto, o motivo para o aparecimento da fase SrFe₁₂O₁₉ pode ser mais complexo. Uma hipótese é a ocorrência de flutuação composicional da perovskita na composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, já que a estrutura R-3cH só é permitida para valores de estrôncio acima de 0,4. Valores menores que 0,4, como a composição $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ provocam a transformação de fase para estrutura ortorrômbica Pbnm (PDF n° 89-1269). O padrão de difração é muito semelhante ao da estrutura R-3cH de composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, sendo que a principal diferença está no pico situado em 22.6° (2-teta), que é mais intenso para a estrutura Pbnm. A sua presença é assinalada pelo ligeiro aumento na intensidade do referido pico, como pode ser observado no difratograma LSF da Figura 6, porém a presença em pequena quantidade em coexistência com a fase R-3cH dificulta o refinamento.

Quanto mais fase Pbnm é formada, mais fase R-3cH deve sofrer decomposição, devido à demanda por lantânio da fase Pbnm, o que resulta em segregação de ferro e estrôncio. A influência dessas fases secundárias na eficiência das células a combustível será avaliada posteriormente por meio de testes eletroquímicos, na próxima etapa deste trabalho.

CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos permitiu a síntese de grande quantidade de fase perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ quando a temperatura de calcinação é suficientemente alta para a completa eliminação da matéria orgânica dos precursores. O processo de cristalização tem início à 400°C, com a eliminação de grande parte da matéria orgânica, mas a formação de quantidades significativas de fase perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ só ocorre para a temperatura de 700°C. O refinamento estrutural e a análise quantitativa de fases através do método de Rietveld mostraram que para a composição sem cobalto é possível obter 100% de fase $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ R-3cH nestas condições de calcinação. Para as amostras contendo cobalto ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$) foi identificada a presença da fase secundária de estroncianita Pmcn, além da fase perovskita na estrutura R-3cR, que pode estar relacionada à deficiência de estrôncio na fase perovskita. A deficiência está associada à estabilidade térmica de perovskitas com composições deficientes em estrôncio e estabilidade do carbonato de estrôncio. O aumento na temperatura de calcinação para 1050°C leva ao aumento na quantidade de fase perovskita e uma transformação de fases nos pós, resultando em completa eliminação dos carbonatos e em estrutura perovskita R-3cH para todas as composições. Foi identificada a formação de pequenas quantidades de Co_3O_4 para as composições contendo cobalto, o que foi associado à instabilidade da composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ e de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal para a composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, associada à flutuação composicional desta amostra.

REFERÊNCIAS

1. Badwal, S. P. S.; Foger K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, ***Ceramics International***, v.22, p. 257-265, 1996.

2. Song, C.; Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, **Catalysis Today**, v. 77 p. 17-49, 2002.
3. Yamamoto, O.; Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
4. Murata, K.; Fukui, T.; Abe, H.; Naito, M.; Nogi, K.; Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3-a} cathodes for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 257–261, 2005.
5. Inagaki, T.; Miura, K.; Yoshida, H.; Maric, R.; Ohara, S.; Zhang, X.; Mukai, K.; Fukui, T.; High-performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte II. LaSr/CoO cathode, **Journal of Power Sources**, v.86, p. 347–351, 2000.
6. Mai, A.; Haanappel, V.A.C.; Uhlenbruck, S.; Tietz, F.; Stover, D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition. **Solid State Ionics**, v.176, p.1341 – 1350, 2005.
7. Florio, D. Z.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R.; Materiais cerâmicos para células a combustível, **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.
8. Zhanga, J.; Jia, Y.; Gao, H.; Hea, T.; Liu, J.; Composite cathode La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃–Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}–Ag for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.395, p. 322–325, 2005.
9. Simner, S. P.; Anderson, M. D.; Pederson, L. R.; Stevenson, J. W.; Performance Variability of La(Sr)FeO₃ SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors **Journal of The Electrochemical Society**, v.152 (9) p. A1851-A1859, 2005.
10. Figueiredo, F.M.; Marques, F.M.B.; Frade, J.R.; Electrochemical permeability of LaSrCoO materials. **Solid State Ionics**, v. 111, p. 273–281, 1998.
11. Taniguchi, I.; van Landschoot, R. C.; Schoonman, J.; Fabrication of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ thin films by electrostatic spray deposition, **Solid State Ionics**, v.156, p. 1- 13, 2003.
12. Uchida, H.; Arisaka, S.; Watanabe, M.; High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells - La(Sr)CoO₃ cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte, **Electrochemical And Solid State Letters**, v.2 (9), p. 428-430, 1999.
13. Popa, M.; Kakihana, M.; Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO₃) by the polymerizable complex route, **Solid State Ionics**, v.151, p. 251-257, 2002.
14. Tai, L. W.; Lessing, P. A.; Modified Resin Intermediate Processing Of Perovskite Powders .1. Optimization Of Polymeric Precursors, **Journal Of Materials Research**, v.7 (2), p. 502-510, 1992.

15. Kleveland K, Einarsrud MA, Grande T.; Sintering of LaCoO₃ based ceramics
Journal Of The European Ceramic Society, v. 20 (2), p. 185-193, 2000.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_yCo_(1-y)O₃
BY RIETVELD METHOD

ABSTRACT

In this work, the La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_yCo_{1-y}O₃ perovskite (0 ≤ y ≤ 1) was synthesized by polymeric precursor method and influence of calcination temperature on its structure was investigated. The X-ray diffraction technique and Rietveld Structural Refinement Method showed that the amount of perovskite phase depends on the temperature and, the total elimination of organic matter of the precursors is required for the perovskite phase formation. At 700°C, the La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ sample structures 100% in R-3cH perovskite phase. Structural instabilities and compositional fluctuation were observed for the samples containing cobalt (La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O₃ and La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃). The presence of a Pmcn strontianite phase and a structural rearrangement of perovskite phase for R-3cR symmetry were observed. Finally, the carbonates are fully eliminated when the temperature of calcination increases to 1050°C, leading to an increasing in the amount of perovskite phase and its structure stabilization into R-3cH symmetry for all of compositions.

Key-words: (SOFC, Pechini Method, Rietveld Method, Cathode)