

Síntesis y caracterización estructural de óxidos de hierro e itrio con sustituciones de circonio, níquel o cobre, para su potencial aplicación como electrodos en celdas de óxido sólido

Laura Fernanda Pinto Silva

Trabajo de Grado para Optar por el título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Director

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Dr. en Química

Codirector

Gilles Henri Gauthier

Dr. en fisicoquímica de sólidos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A todos los que sonríen con mis triunfos, a los que están cerca, y a los que no...

Agradecimientos

Para la culminación de este Trabajo de Grado conté con el apoyo y colaboración de muchos a quien quiero agradecer.

En primer lugar, agradezco a la *Universidad Industrial de Santander*, por permitirme el acceso a la educación superior pública y de calidad, brindarme una formación integral, fortalecer mi sentido de posibilidad y darme herramientas para ser una profesional con responsabilidad social.

A los directores de este trabajo, los profesores *Óscar Andrés Vargas* y *Gilles Henri Gauthier*, por su acompañamiento, orientaciones, y, sobre todo, por su calidad humana e innumerables votos de confianza depositados en mí.

Al grupo de investigación *INTERFASE* y a la profesora *Débora Alcida Nabarlatz*, que desde el inicio me brindaron un espacio abierto de trabajo y me hicieron parte de un grupo de laboratorio inigualable.

A la *Vicerrectoría de Investigación y Extensión*, por su financiación a través del proyecto de investigación interno VIE 2683, “Síntesis y caracterización de materiales pertenecientes al sistema $YFe_{2-x}M_xO_4$ (M: Ti, Ni, Cu) con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)”.

Al *Laboratorio de Difracción de Rayos X* del Parque Tecnológico Guatiguará, y especialmente al profesor José Antonio Henao, por su generosidad y disposición para apoyar siempre a los estudiantes.

Por último, pero siempre más importantes... a mis *familias* y *amigos*, a quienes voy a agradecer en persona.

Tabla de contenido

Introducción.....	14
1. Marco Teórico	16
1.1. Transición Energética e Hidrógeno.....	16
1.2. Celdas de Óxido Sólido	17
1.2.1. Celdas de Combustible de Óxido Sólido	18
1.2.2. Celdas de Electrólisis de Óxido Sólido.....	19
1.3. Electrodo de Aire.....	21
1.4. Materiales para Electrodo de Aire en SOFC y SOEC	22
1.5. Óxidos de Hierro de Tierras Raras.....	23
1.6. Método sol gel	27
2. Objetivos	29
2.1. Objetivo General.....	29
2.2. Objetivos Específicos	29
3. Metodología Experimental.....	30
3.1. Tratamientos Preliminares	30
3.2. Síntesis de Materiales	31
3.2.1. Síntesis de Material con Estequiometría YFe_2O_4 y $YFe_{2-x}M_xO_4$	32
3.2.2. Síntesis de Materiales co sustituidos y Sustituidos con Zr o Ni	33
3.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X.....	33

3.4.	Refinamiento Estructural con el Método de Rietveld.....	34
3.5.	Termogravimetría.....	34
3.6.	Prueba de Compatibilidad de Materiales con Electrolito YSZ.....	35
3.7.	Evaluación de la Estabilidad Térmica	35
4.	Resultados	36
4.1.	Caracterización Estructural.....	36
4.1.1.	Preparación de YFe_2O_4 por el Método Sol-gel.....	36
4.1.2.	Materiales tipo $YFeO_3$	41
4.1.3.	Materiales tipo $YFeO_3$ co-sustituidos con circonio y cobre	43
4.1.4.	Materiales tipo $YFeO_3$ co-sustituidos con circonio y níquel	44
4.1.5.	Materiales tipo $YFeO_3$ sustituidos en sitio B.....	46
4.1.6.	Materiales tipo $YFeO_3$ sustituidos en sitio A.....	50
4.2.	Caracterización mediante termogravimetría.....	53
4.3.	Determinación de compatibilidad química con electrolito	55
4.4.	Evaluación de estabilidad térmica	58
5.	Conclusiones	61
6.	Recomendaciones.....	62
	Referencias bibliográficas	63
	Apéndices	72

Lista de tablas

Tabla 1. Características y pretratamiento aplicado a reactivos para la síntesis	30
Tabla 2. Parámetros de red y composición porcentual de materiales $YFe_{2-x}Cu_xO_4$	72
Tabla 3. Figuras de mérito de ajuste Rietveld de materiales $YFe_{2-x}Cu_xO_4$	72
Tabla 4. Figuras de mérito de ajuste Rietveld de materiales $YFe_{2-x}Ni_xO_4$	75
Tabla 5. Parámetros de celda y composición porcentual de materiales $YFe_{2-x}Ni_xO_4$	75
Tabla 6. Figuras de mérito de ajuste Rietveld de material $YFeO_3$	78
Tabla 7. Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido $YFeO_3$	78
Tabla 8. Figuras de mérito de ajuste Rietveld $YFeO_3$ con doble sustitución Zr/Cu.....	80
Tabla 9. Parámetros de celda y composición porcentual de materiales obtenidos en la síntesis de $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Cu_xO_3$	80
Tabla 10. Figuras de mérito de ajuste Rietveld $YFeO_3$ con doble sustitución Zr/Ni	83
Tabla 11. Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Ni_xO_3$	83
Tabla 12. Figuras de mérito refinamiento de Rietveld para $YFeO_3$ sustituido con Ni	85
Tabla 13. Parámetros de celda y composición porcentual de materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$	85
Tabla 14. Figuras de mérito de ajuste Rietveld de materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$	87
Tabla 15. Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$	87
Tabla 16. Parámetros de red de material $YFeO_3$, antes y después de prueba de compatibilidad	89
Tabla 17. Figuras de mérito de ajuste Rietveld pruebas de compatibilidad para $YFeO_3$	89

Tabla 18. Figuras de mérito de ajuste Rietveld de pruebas de compatibilidad materiales YFe _{1-x} Ni _x O ₃	90
Tabla 19. Parámetros de red de YFe _{0.95} Ni _{0.05} O ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	90
Tabla 20. Parámetros de red de YFe _{0.90} Ni _{0.10} O ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	91
Tabla 21. Parámetros de red de YFe _{0.85} Ni _{0.15} O ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	91
Tabla 22. Figuras de mérito de ajuste Rietveld pruebas de compatibilidad materiales Y _{1-w} Zr _w FeO ₃	93
Tabla 23. Parámetros de red obtenidos para Y _{0.95} Zr _{0.05} FeO ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	93
Tabla 24. Parámetros de red obtenidos para Y _{0.90} Zr _{0.10} FeO ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	93
Tabla 25. Parámetros de red obtenidos para Y _{0.85} Zr _{0.15} FeO ₃ , antes y después de prueba de compatibilidad	94

Lista de figuras

Figura 1. Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido ...	18
Figura 2. Principio de funcionamiento de celda electrolizadora de óxido sólido.....	20
Figura 3. Estructura de óxidos estratificados.....	24
Figura 4. Estructura perovskita de $YFeO_3$	25
Figura 5. Rampas de calentamiento empleadas en la síntesis de ferritas de itrio.....	32
Figura 6. Difractogramas de RX obtenidos para el material YFe_2O_4	36
Figura 7. Difractogramas de RX de los materiales YFe_2O_4 con cobre.....	37
Figura 8. Difractogramas de RX de los materiales YFe_2O_4 con níquel	39
Figura 9. Difractogramas de RX de materiales YFe_2O_4 puro y sustituidos con Ni o Cu en atmósfera reductora	41
Figura 10. Difractograma de RX obtenido para el material $YFeO_3$	42
Figura 11. Difractograma de RX de los materiales $YFeO_3$ con Zr y Cu	43
Figura 12. Difractogramas de RX de materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr y Ni.....	45
Figura 13. Difractogramas de RX de los materiales $YFeO_3$ sustituidos con Ni.....	47
Figura 14. Variación de parámetros de celda para materiales tipo $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ en función del grado de sustitución	48
Figura 15. Tamaño de cristalito y microtensiones en función del grado de sustitución en materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$	49
Figura 16. Difractogramas de RX de materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr	50
Figura 17. Variación de parámetros de celda de $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ en función del grado de sustitución	51

Figura 18. Dependencia de tamaño de cristalito y microtensiones en función del grado de sustitución en materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$	52
Figura 19. Análisis TGA de materiales tipo $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ en atmósfera de aire	53
Figura 20. Análisis TGA de materiales tipo $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ en atmósfera de aire	55
Figura 21. Prueba de compatibilidad química entre material $YFeO_3$ y YSZ.....	56
Figura 22. Difractogramas de RX de mezclas calcinadas a $1200^\circ C$ de YSZ y materiales ..	57
Figura 23. Difractogramas de RX después de 4 ciclos de calcinación a $800^\circ C$	59
Figura 24. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Cu 0.2	73
Figura 25. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Cu 0.4.....	73
Figura 26. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Cu 0.6	73
Figura 27. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Cu 0.8	74
Figura 28. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Ni 0.2	76
Figura 29. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Ni 0.4	76
Figura 30. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Ni 0.6	76
Figura 31. Refinamiento método de Rietveld de material con sustitución Ni 0.8	77
Figura 32. Ajuste refinamiento Rietveld para material $YFeO_3$	78
Figura 33. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr/Cu 0.05 ..	81
Figura 34. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Zr y Cu 0.10.....	81
Figura 35. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Zr y Cu 0.15.....	82
Figura 36. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Zr y Ni 0.05.....	84
Figura 37. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Zr y Ni 0.10.....	84
Figura 38. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Zr y Ni 0.15.....	84
Figura 39. Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ sustituido con Ni, $x=0.05$	86

Figura 40. Refinamiento método de Rietveld de YFeO ₃ sustituido con Ni, x=0.10.....	86
Figura 41 Refinamiento método de Rietveld de YFeO ₃ sustituido con Ni, x=0.15.....	86
Figura 42. Refinamiento método de Rietveld de YFeO ₃ sustituido con Zr, w=0.05.....	88
Figura 43. Refinamiento método de Rietveld de YFeO ₃ sustituido con Zr, w =0.10.....	88
Figura 44. Refinamiento de Rietveld de YFeO ₃ sustituido con Zr, w =0.15.....	88
Figura 45. Refinamiento método de Ritveld de prueba de compatibilidad de YFeO ₃	89
Figura 46. Refinamiento Rietveld de prueba de compatibilidad de YFe _{0.95} Ni _{0.05} O ₃	91
Figura 47. Refinamiento Rietveld prueba de compatibilidad de YFe _{0.90} Ni _{0.10} O ₃	91
Figura 48. Refinamiento Rietveld prueba de compatibilidad de YFe _{0.90} Ni _{0.10} O ₃	92
Figura 49. Refinamiento Rietveld prueba de compatibilidad de Y _{0.95} Zr _{0.05} FeO ₃	94
Figura 50. Refinamiento Rietveld prueba de compatibilidad de Y _{0.90} Zr _{0.10} FeO ₃	94
Figura 51. Refinamiento Rietveld prueba de compatibilidad de Y _{0.90} Zr _{0.10} FeO ₃	95

Tabla de apéndices

Apéndice A. Refinamientos Rietveld de materiales sustituidos con cobre	72
Apéndice B. Refinamiento Rietveld de materiales sustituidos con níquel.....	75
Apéndice C. Refinamiento de Rietveld de material $YFeO_3$	78
Apéndice D. Refinamiento Rietveld de materiales co sustituidos con Zr y Cu	80
Apéndice E. Refinamiento Rietveld de materiales co sustituidos con Zr y Ni	83
Apéndice F. Refinamiento Rietveld de materiales en la síntesis de $YFe_{1-x}Ni_xO_3$	85
Apéndice G. Refinamiento Rietveld para materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr.....	87
Apéndice H. Refinamiento Rietveld pruebas de compatibilidad electrolito/ $YFeO_3$	89
Apéndice I. Refinamiento Rietveld pruebas de compatibilidad electrolito/ $YFe_{1-x}Ni_xO_3$	90
Apéndice J. Refinamiento Rietveld pruebas de compatibilidad electrolito/ $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$	93

Resumen

Título: Síntesis y caracterización estructural de óxidos de hierro e itrio con sustituciones de circonio, níquel o cobre, para su potencial aplicación como electrodos en celdas de óxido sólido*

Autores: Laura Fernanda Pinto Silva **

Palabras claves: ferritas de itrio, método Pechini, ánodo SOEC, cátodo SOFC, estabilidad estructural.

Dentro de los dispositivos usados en las tecnologías para la transición energética, las celdas de óxido sólido (SOC) son dispositivos electroquímicos de alta temperatura que se destacan por sus altos porcentajes de eficiencia. El rendimiento de las SOC depende del buen desempeño de sus componentes principales: ánodo, cátodo y electrolito, los cuales, deben tener propiedades electrocatalíticas adecuadas para las reacciones de interés, estabilidad química y compatibilidad entre ellos en un rango de 500 a 1000°C. Encontrar materiales que cumplan con todos los requisitos es el principal reto en el desarrollo de estos dispositivos. En este trabajo, se planteó la síntesis a través del método sol gel de materiales de composición $YFe_{2-x}M_xO_4$ y $Y_{1-w}Zr_wFe_{1-x}M_xO_3$, con M: Ni o Cu y se evaluó su estabilidad térmica y compatibilidad química con el electrolito circona estabilizada con óxido de itrio (YSZ), para su posible aplicación como electrodo de aire en SOC. Con este propósito, los materiales fueron caracterizados mediante termogravimetría, difracción de rayos X y se realizaron refinamientos de Rietveld. En las condiciones de síntesis empleadas, fue posible obtener ortoferritas ($YFeO_3$) de grupo espacial *Pnma* con presencia de algunas fases secundarias que no son perjudiciales para su aplicación como electrodo de aire. No obstante, en las pruebas de compatibilidad de los materiales se evidenció formación de una fase con alta resistividad ($Y_3Fe_5O_{12}$) y luego de ciclos de calentamiento continuos, los materiales presentaron cambios estructurales, lo cual limita su uso como electrodo.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Dr. Óscar Andrés Vargas. Codirector: Dr. Gilles Henri Gauthier

Abstract

Title: Synthesis and structural characterization of iron and yttrium oxides with zirconium, nickel or copper substitutions for their potential application as electrodes in solid oxide cells*.

Authors: Laura Fernanda Pinto Silva**

Keywords: yttrium ferrites, Pechini method, SOEC anode, SOFC cathode, structural stability.

Among the devices used in energy transition technologies, solid oxide cells (SOC) are high-temperature electrochemical devices that stand out for their high efficiency percentages. The performance of SOCs depends on the good performance of their main components: anode, cathode and electrolyte, which must have electrocatalytic properties suitable for the reactions of interest, chemical stability and compatibility between them in the range of 500 to 1000°C. Finding materials that meet all the requirements is the main challenge in the development of these devices. In this work, the synthesis through the sol gel method of $YFe_{2-x}M_xO_4$ and $Y_{1-w}Zr_wFe_{1-x}M_xO_3$ materials with M: Ni or Cu composition was proposed and their thermal stability and chemical compatibility with the yttrium oxide stabilized zirconia (YSZ) electrolyte was evaluated for their possible application as air electrode in SOC. For this purpose, the materials were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction and Rietveld refinements were performed. Under the synthesis conditions employed, it was possible to obtain Pnma space group orthoferrites ($YFeO_3$) with the presence of some secondary phases which are not detrimental for their application as air electrode. However, in the compatibility tests, the formation of a phase with high resistivity ($Y_3Fe_5O_{12}$) was evidenced and after continuous heating cycles, the materials presented structural changes, which limits their use as electrode.

*Degree work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Dr. Óscar Andrés Vargas. Codirector: Dr. Gilles Henri Gauthier

Introducción

En la búsqueda de la transición energética y la eliminación progresiva de la dependencia de combustibles fósiles, el desarrollo de tecnologías eficientes, sostenibles, escalables y de bajo impacto ambiental se ha posicionado como uno de los principales focos de investigación actual (Harichandan *et al.*, 2022). En este sentido, tecnologías que puedan ser integradas a sistemas de energía renovable toman la delantera y posicionan a las celdas de óxido sólido como una alternativa prometedora en términos de eficiencia energética, disminución de la huella de carbono y aprovechamiento de subproductos (Sreedhar *et al.*, 2020).

Las celdas de óxido sólido son dispositivos de conversión energética a alta temperatura (500-1000°C) que pueden operar como celda de combustible o celda electrolizadora. Las celdas de combustible permiten obtener energía eléctrica a partir de la oxidación de hidrocarburos o sustancias hidrogenadas mientras que, en la celda electrolizadora, se obtiene energía química a través de la producción de hidrógeno o metano usando electricidad. El desempeño de las celdas está estrechamente relacionado con el desempeño de sus componentes, y, por tanto, aunque estos dispositivos alcanzan eficiencias mayores al 60%, para lograr su escalabilidad e implementación, se explora el diseño de electrodos y electrolitos que favorezcan su buen funcionamiento y durabilidad (Dwivedi, 2020).

Dentro de estos componentes se distinguen dos tipos de electrodos, uno asociado a reacciones de especies oxigenadas (electrodo de aire) y el otro relacionado con reacciones de hidrógeno (electrodo de hidrógeno). Particularmente, el electrodo de aire llama la atención por la baja cinética de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, de esta manera,

el uso de materiales como electrodo está restringido por algunos requerimientos: estabilidad de fase, compatibilidad termoquímica con el electrolito, conductividad mixta y alta actividad electroquímica para las reacciones de interés (Tarutin *et al.*, 2023).

Teniendo en cuenta estos aspectos, se ha estudiado una amplia variedad de materiales como electrodo de aire: óxidos con estructura perovskita tipo ABO_3 basados en lantano, bario y estroncio en el sitio A, y manganeso, cobalto, hierro y níquel en el sitio B, son los materiales más estudiados. En este contexto, la manganita de lantano dopada con estroncio o derivados, son los materiales más utilizados como electrodo porque cumplen con gran parte de los requerimientos. Sin embargo, presentan baja conductividad iónica a temperatura inferiores a 800°C y degradación a largo plazo (Zamudio-García *et al.*, 2022). En consecuencia, continuamente se proponen nuevos materiales, no solo para alcanzar desempeños óptimos sino también para evitar la degradación de los componentes.

En esta investigación, a través del método sol gel Pechini se ensayó la síntesis de óxidos de hierro e itrio con sustituciones de circonio, hierro y cobre, para su posible uso como electrodos de aire en celdas de combustible y celdas electrolizadoras de óxido sólido. Con este enfoque, a través de difracción de rayos X, análisis cualitativo para identificación de fases y refinamiento de Rietveld se realizó un análisis estructural de los materiales obtenidos para evidenciar la factibilidad de obtención de las fases cristalinas de interés. Se realizaron pruebas a alta temperatura a la mezcla material/electrolito para determinar su compatibilidad química como electrodo. Asimismo, se realizó un análisis termogravimétrico para evaluar la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos y pruebas de ciclos continuos de calentamiento a temperaturas habituales de funcionamiento de celdas de óxido sólido para evaluar la estabilidad de fases.

1. Marco Teórico

1.1. Transición Energética e Hidrógeno

Actualmente, la demanda energética es cubierta mayoritariamente por combustibles fósiles. Sin embargo, la contribución al calentamiento global por emisión de CO₂ en su uso, disponibilidad limitada, agravado por la crisis de COVID 19 y conflictos políticos internacionales, pone en manifiesto la inminente necesidad de migrar hacia sistemas de energías renovables. Para garantizar el abastecimiento energético, reducción de impactos ambientales y cumplimiento de los objetivos de desarrollo sostenible. En este contexto, el diseño de tecnologías más eficaces para la transición energética ha sido una de los temas de investigación más importantes en las últimas cuatro décadas (Harichandan *et al.*, 2022)

En la búsqueda de la neutralidad de carbono, el hidrógeno se ha posicionado como una alternativa viable para suministro de energía en una transición sostenible y gradual a pequeña y gran escala; particularmente, llama la atención por su contenido energético (energía por unidad de masa de 120.1 MJ/kg), tres veces mayor que el de la gasolina (Abdin *et al.*, 2020). Teniendo en cuenta que es un vector energético, es decir, funciona como un “almacén químico de energía”, el proceso de obtención de energía a partir de hidrógeno consta de tres etapas: (1) producción, (2) almacenamiento y, (3) utilización o uso final.

Para la producción de hidrógeno, moléculas orgánicas o hidrocarburos pueden ser oxidados a través de procesos termoquímicos o bioquímicos. Sin embargo, la electrólisis de agua mediante procesos fotoquímicos o electroquímicos son preferidos sobre otros métodos debido a su bajo costo y obtención de hidrógeno de alta pureza. En cuanto a su etapa de almacenamiento, se han venido desarrollando tecnologías para abordar los desafíos que

conlleven las permeaciones, fugas y cuestiones de seguridad inherentes a las características fisicoquímicas del gas, principalmente su inflamabilidad. Finalmente, en la etapa de utilización se emplean métodos electroquímicos para la producción de energía eléctrica (Griffiths *et al.*, 2021). Debido a sus altas eficiencias de conversión, las celdas de óxido sólido son protagonistas en la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis de agua y a su vez, aprovechamiento de H₂ para la producción de energía eléctrica a través de procesos electroquímicos.

1.2.Celdas de Óxido Sólido

Las celdas de óxido sólido son dispositivos de conversión electroquímica constituidos por dos electrodos y un electrolito, todos ellos en estado sólido. Usando altas temperaturas (500-1000°C), permiten producir electricidad a partir de sustancias que sean susceptibles a ser oxidadas electroquímicamente, o producir de hidrógeno mediante electrólisis. En este sentido, se diferencian dos subgrupos: celdas de combustible de óxido sólido y celda electrolizadora de óxido sólido, SOFC y SOEC respectivamente, por sus siglas en inglés.

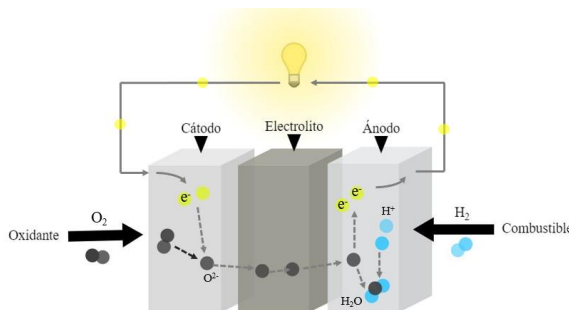
De manera general, para el funcionamiento de estas celdas, un primer electrodo opera bajo atmósfera oxidante y está asociado a la reacción de reducción o evolución de oxígeno, hay un segundo electrodo en condiciones reductoras para la oxidación o evolución de hidrógeno, y, el electrolito transporta iones de un electrodo al otro, según corresponda. En este sentido, la mayor parte de investigación se orienta a la síntesis y caracterización de nuevos materiales que permitan altos rendimientos de conversión, versatilidad de combustibles, estabilidad a largo plazo y facilidad de fabricación de la celda (Zamudio-García *et al.*, 2022).

1.2.1. Celdas de Combustible de Óxido Sólido

La SOFC está compuesta por un electrolito denso intercalado entre dos electrodos (Figura 1). Estos dispositivos convierten energía química en energía eléctrica por oxidación de un combustible y reducción simultánea de un oxidante. Debido a su operación a altas temperaturas (500-1000°C) puede reformar hidrocarburos dentro de la celda y, así, generar electricidad en un solo paso, sin necesidad de hacer combustión, evitando pérdidas de electricidad en un solo paso, sin necesidad de hacer combustión, evitando pérdidas de eficiencia inherentes a procesos termodinámicos convencionales del Ciclo de Carnot. En consecuencia, estas celdas presentan eficiencias de mayores al 60%, y cuando se aprovecha el calor producido en la conversión muestran una eficiencia superior al 80% (Alaswad *et al.*, 2022).

Figura 1

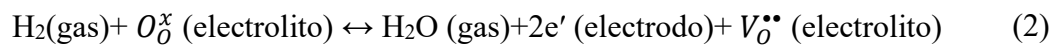
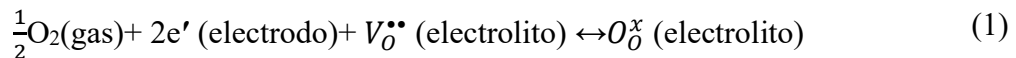
Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido



El cátodo es el electrodo encargado de recibir los electrones provenientes del circuito externo y catalizar la reducción de oxígeno molecular a aniones O^{2-} mediante la inclusión de oxígeno en los sitios vacantes del material. Seguidamente, mediante transporte difusional impulsado por la diferencia de potencial químico los iones O^{2-} producidos en el cátodo migran a través del electrolito hacia el ánodo, donde se han suministrado sustancias susceptibles a ser oxidadas electroquímicamente como hidrógeno, gas natural, metanol,

etanol, entre otros; ahí es donde se realiza la oxidación del combustible que libera electrones hacia el circuito externo para ser transportados hacia el cátodo y generar energía eléctrica.

Utilizando la notación de Kröger–Vink se pueden representar las reacciones asociados a los electrodos. Dicha notación se presenta de la forma X_y^z , donde X hace referencia a la naturaleza química de la especie en el sitio y se escribe el símbolo químico, V en el caso de un sitio vacante, e para un electrón y h , en el caso particular de un hueco electrónico. El subíndice y denota el lugar que debería ocupar la especie en la estructura cristalina (en el caso de un sitio intersticial, se escribe i) y el superíndice z indica la carga eléctrica de la posición sustituida en la estructura: una carga efectiva neutra se representa por medio de una equis, una carga positiva se representa con un punto y una carga negativa se representa por medio de una comilla. La ecuación (1) muestra la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo (Dwivedi, 2020) y la ecuación (2) muestra la reacción asociada a la oxidación de H_2 en el ánodo (Sreedhar *et al.*, 2019):



En este orden de ideas, un buen desempeño de la celda de combustible está estrechamente relacionado con propiedades favorables de sus componentes, especialmente relacionadas con su microestructura, estabilidad química, compatibilidad entre materiales adyacentes y, en el caso de los electrodos, propiedades electrocatalíticas específicas para las reacciones de interés (Dwivedi, 2020).

1.2.2. Celdas de Electrólisis de Óxido Sólido

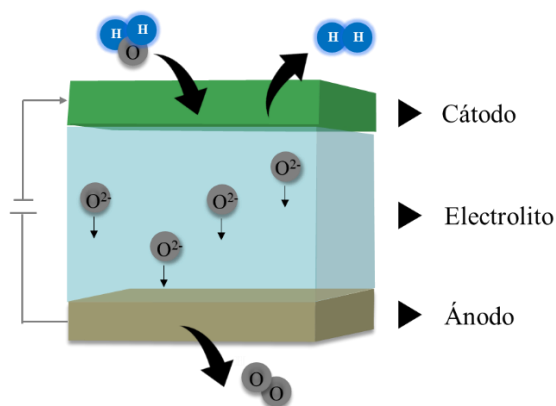
El principio básico de funcionamiento de una SOEC es la electrólisis de agua para la producción de hidrógeno empleando temperatura (típicamente 700-800°C) y energía

eléctrica. Esta tecnología representa una alternativa relevante pues es una de las formas más limpias para producción de H_2 ya que reduce la potencia necesaria para la electrólisis y, por lo tanto, aumenta la eficiencia de conversión. Teniendo en cuenta que el consumo de energía es un factor determinante en el costo del hidrógeno, este aumento en la eficiencia se ve reflejado en reducción en el costo del hidrógeno y lo posiciona como una de las tecnologías más prometedoras (Nechache & Hody, 2021).

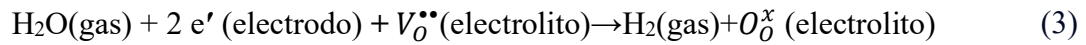
En este caso, aunque la celda también está constituida por dos electrodos y un electrolito conductor de alta densidad, se requiere el suministro de energía eléctrica. Para su funcionamiento se hace circular vapor de agua en el compartimento del cátodo y mediante su reducción se produce H_2 y aniones O^{2-} ; posteriormente dichos iones son transportados hacia el ánodo para formar eventualmente moléculas de O_2 mediante oxidación (ver Figura 2).

Figura 2

Principio de funcionamiento de celda electrolizadora de óxido sólido



Asimismo, la ecuación (3) muestra la reacción asociada al cátodo y la ecuación ((4) la correspondiente al ánodo, según la notación Kröger–Vink:



1.3. Electroodos de Aire

Los electrodos relacionados con reacciones de especies de oxígeno, cátodo SOFC y ánodo SOEC, son conocidos como electrodos de aire y en ellos se produce la reacción de reducción y evolución de oxígeno, respectivamente. Los requisitos que deben cumplir para ser usados en ambas condiciones son análogos ya que el mecanismo para la producción de O^{2-} como cátodo y la producción de O_2 como ánodo constan de las mismas reacciones, solo que ocurren en sentido contrario. Estos procesos están asociados a difusión gaseosa de oxígeno, adsorción de moléculas de O_2 , disociación de O_2 en especies monoatómicas de oxígeno, difusión de especies de oxígeno a través de la superficie hasta los sitios activo, y la combinación de especies de oxígeno con una vacante de oxígeno (Ghamarinia *et al.*, 2023).

En este contexto, para un óptimo desempeño como electrodo de aire, los materiales deben cumplir ciertos requerimientos: estabilidad de fase en condiciones oxidantes y altas temperaturas, compatibilidad química y expansión termoquímica semejante al electrolito, así como alta actividad electroquímica para las reacciones de interés. Igualmente, es importante que sea un conductor mixto, de lo contrario, la reacción solo ocurre en zonas específicas llamadas límite trifásico, donde el electrolito, la fase gaseosa y el electrodo están en contacto entre sí (Alaswad *et al.*, 2022).

Desde esta perspectiva, encontrar materiales que tengan un buen desempeño en todos los aspectos no ha sido tarea sencilla, constantemente se investiga para mejorarlos. En esta búsqueda se distinguen dos enfoques: estructura y composición química, de esta manera,

estructuras tipo perovskita y óxidos complejos modificados han sido las alternativas más exploradas y promisorias (Tarutin *et al.*, 2023).

1.4. Materiales para Electrodo de Aire en SOFC y SOEC

Dentro de la amplia variedad de materiales ensayados para electrodo de aire, se distinguen cuatro estrategias para el diseño de electrodos de alto rendimiento: i) cátodos compuestos, es decir, materiales mezclados con el electrolito o conductores mixtos para mejorar la compatibilidad electrodo-electrolito, ii) materiales dopados para aumentar la difusividad del ion oxígeno; iii) electrodos nanoestructurados para potenciar el rendimiento electrocatalítico y, iv) variación en los métodos de síntesis para modificar la microestructura del electrodo (Ahmad *et al.*, 2022)

Los materiales con mejor desempeño se encuentran en el grupo ii) y, aunque se ha explorado el uso de espinelas (AB_2X_4) y estructuras tipo Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), las perovskitas de fórmula ABO_3 abarcan gran parte de los materiales propuestos como electrodos por sus propiedades estructurales y facilidad para su modulación a través de sustituciones. En esta estructura, el sitio A suele estar ocupado por cationes de mayor tamaño, y en el sitio B se ubican cationes de menor radio iónico; en este sentido, es recurrente encontrar materiales constituidos por tierras raras o metales alcalinotérreos (Ba, Ca, La y Sr) y metales de transición que pueden reducirse (Co, Fe Mn o Ni) (Sahini & Lupyana, 2023a).

Desde este enfoque, en los electrodos a base de lantano se destaca LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$), LSCF ($La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$) y LSC ($La_{1-x}Sr_xCo_{3-\delta}$). En los electrodos basados en bario se enfatiza en BSCF ($Ba_{1-x}Sr_xCo_2Fe_yO_{5-\delta}$) y BCFN ($Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_3$); mientras que, en los materiales basados en estroncio, SSNC ($SrSc_{0.175}Nb_{0.025}Co_{0.8}O_{3-\delta}$) llama

la atención (Sreedhar *et al.*, 2020). Todos estos materiales exhiben un comportamiento aceptable como electrodo, sin embargo, dentro de estos subgrupos, LSM y LSCF son los materiales más utilizados como electrodo de aire.

La manganita de lantano dopada con estroncio (LSM) cumple con gran parte de los requisitos: alta conductividad eléctrica (230 S cm^{-1} a 900 °C), buena resistencia mecánica y coeficiente de expansión térmica semejante a la de los electrolitos más utilizados. No obstante, cuando se usan temperaturas en el rango de 600 a 800 °C , debido a la ausencia de vacantes de oxígeno, tiene una conductividad iónica muy baja y limita la reacción de oxígeno. Además, se ha reportado que a altas temperaturas ($>1200 \text{ °C}$) LSM reacciona con YSZ y forma $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y/o SrZrO_3 dependiendo del contenido de Sr en LSM (Sahu *et al.*, 2004); aunque se han realizado dopajes para mejorar su rendimiento, aún continúa la búsqueda no solo para alcanzar desempeños óptimos sino también para evitar la degradación de los componentes a altas temperaturas (Zamudio-García *et al.*, 2022).

1.5. Óxidos de Hierro de Tierras Raras

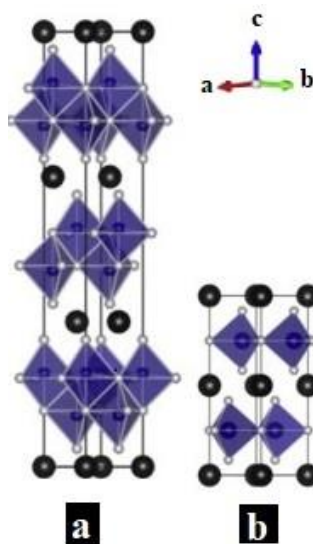
Los óxidos de hierro de tierras raras pertenecen a la familia de óxidos estratificados del tipo $(\text{R}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3)_n(\text{Fe}^{2+}\text{O})_m$, donde R puede ser La, Lu, Y o Yb. En el caso que se tenga $n=1$ y $m=0$, se obtiene el compuesto RFeO_3 , y cuando $n=1$ y $m=1$, se conforma el óxido RFe_2O_4 .

Las ferritas de tierras raras, RFe_2O_4 , presentan estructuras hexagonales estratificadas descritas como bicapas de bipirámides de hierro y oxígeno alternadas con octaedros de R y átomos de oxígeno con bordes compartidos tanto en el interior de las bicapas de FeO_5 como en el interior de las capas de RO_6 , y estas a su vez están conectadas entre sí por esquinas

compartidas (ver Figura 3a). En estos materiales, Fe está presente en dos estados de oxidación, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; además, ambos iones coexisten aleatoriamente y en cantidades iguales en los llamados sitios bipiramidales trigonales (Iida *et al.*, 1989). Estos sitios son de particular interés ya que son poco comunes en estructuras de estado sólido de óxidos de metales de transición (Grajczyk & Subramanian, 2015) y han permitido realizar cambios estructurales y en las propiedades físicas del material mediante sustitución catiónica (Grajczyk *et al.*, 2013).

Figura 3

Estructura de óxidos estratificados a) $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ y b) $R\text{FeO}_3$. Las esferas negras representan los poliedros RO_6 , las esferas de color gris representan los átomos de oxígeno y se hace alusión a los átomos Fe con el color azul.



Nota: Adaptado de Grajczyk & Subramanian (2015)

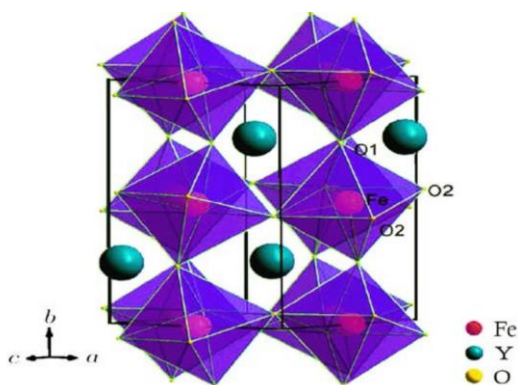
Asimismo, estos materiales tienen la capacidad de almacenamiento de oxígeno debido a la oxidación reversible del hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), lo que a su vez, resulta favorable para que actúen como un conductor eléctrico (Nicoud *et al.*, 2017). Se ha evidenciado que este

tipo de materiales exhibe un buen comportamiento a altas temperaturas en aplicaciones en las que actúan como conductor iónico (Blom, 2014).

En el caso de los materiales $YFeO_3$, se forma una estructura hexagonal constituida por una capa de antiprismas trigonales RO_6 que tienen bordes compartidos alternada con una sola capa de bipirámides trigonales FeO_5 de esquinas compartidas, como se muestra en la Figura 3b. Particularmente, esta fase hexagonal $YFeO_3$ con grupo espacial $P6_3/mmc$ solo es estable a ciertas temperaturas (600-800°C), al aumentar la temperatura de calcinación suele convertirse a fases ortorrómbicas tipo perovskita de grupo espacial $Pnma$, ampliamente conocidas como ortoferritas (Lazarević *et al.*, 2017). La ortoferrita $RFeO_3$ está conformada por octaedros de FeO_6 conectados por las esquinas a lo largo del eje b . Cuatro átomos de oxígeno conectados por las esquinas, y cationes de itrio en los huecos octaédricos para equilibrar la carga, teniendo 4 unidades fórmula por celda unidad (Ver Figura 4).

Figura 4

Estructura perovskita de $YFeO_3$.



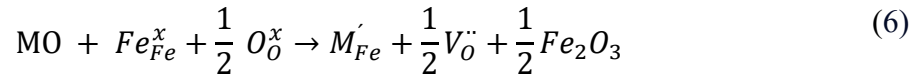
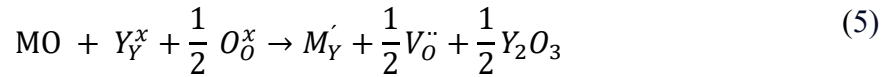
Nota: Adaptado de Lazarević *et al.*, 2017

Debido a sus características estructurales, sus principales aplicaciones están relacionadas con sus propiedades magnéticas y ópticas a temperatura ambiente por su posible par de valencia mixta $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Gil *et al.*, 2011). No obstante, su uso ha escalado a aplicaciones que requieren de alta temperatura como electrodos en celdas de óxido sólido (T. A. Nguyen *et al.*, 2020)

Teniendo en cuenta que en la estructura perovskita de YFeO_3 se diferencian dos tipos de oxígeno: i) los átomos unidos al hierro, O_1 , y, ii) los átomos de oxígeno unidos al itrio, O_2 , en términos de difusión de oxígeno se ha establecido que la ruta $\text{O}_1\text{-O}_1$ (1.02 eV) es la más favorable, seguida por $\text{O}_1\text{-O}_2$ (1.14 eV) y, por último, $\text{O}_2\text{-O}_2$ (2.24 eV), la cual, debido a su elevada barrera de potencial, sucede a través de la ruta $\text{O}_2\text{-O}_1\text{-O}_2$. En este sentido, se enfatiza en el potencial de conductor iónico de estos materiales, especialmente al realizar sustituciones con metales de interés ya que las vacancias generadas en el proceso de estabilización de carga estructural a raíz del cambio en los estados de oxidación de los cationes facilitan el movimiento del oxígeno en la red cristalina y, por lo tanto, repercuten directamente en la conductividad iónica del material (Gnidenko & Chigrin, 2022).

Por lo anteriormente expuesto, materiales tipo RFeO_3 y RFe_2O_4 con $\text{R}=\text{Y}$ pueden representar una alternativa promisorio para electrodos de aire en celdas de óxido sólido debido a sus características estructurales para favorecer la difusión de oxígeno, la existencia del par redox de hierro y a su vez, la posible compatibilidad con el electrolito YSZ por su composición química, que evita la formación de fases aislantes a base de La o Sr como sucede con el material LSM. Adicionalmente, a través de sustituciones con cationes como Zr, Cu y Ni, puede ayudar a estabilizar las estructuras de interés, aumentar las vacancias de oxígeno

y mejorar su desempeño como electrodo. La creación de vacancias de oxígeno por el dopaje con cationes divalentes (M) en reemplazo de itrio o hierro en la estructura se representa en la ecuación (5) y (6), respectivamente.



1.6. Método sol gel

Debido a la conversión incompleta por dificultades en el transporte de masa y la falta de homogeneidad de los precursores en la síntesis de estado sólido, otras rutas de síntesis han sido exploradas. En esta dirección, destaca el método de síntesis sol gel, en el cual se obtienen productos sólidos a partir de precursores acuosos mediante reacciones de hidrólisis y condensación. De manera general, para el desarrollo de este método se adiciona un ácido alfa-hidroxicarboxílico a soluciones precursoras para lograr la complejación de los cationes y formación de quelatos. Seguidamente, se añade un alcohol polihidroxilado para iniciar reacciones de esterificación y mediante calentamiento/agitación de la solución se evapora el solvente para obtener un gel. Para obtener el producto cerámico buscado, el gel es sometido a procesos de calcinación para eliminar la materia orgánica mediante combustión (Rudisill *et al.*, 2013).

Desde este punto de vista, se han ensayado con diversas rutas sol-gel variando el alcohol o ácido para evitar la segregación de fases durante la síntesis. Por ejemplo, una de las rutas más utilizadas es la ruta Pechini, en la cual se busca retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica para tener mayor control sobre el crecimiento del producto

cerámico. En esta síntesis se preparan soluciones precursoras a partir de nitratos metálicos, se usa ácido cítrico como ácido alfa-hidroxicarboxílico y etilenglicol como alcohol poli hidroxilado. De esta manera, se obtiene una solución homogénea de complejos metal/citrato que luego forma una red polimérica covalente que se calcina para eliminar la matriz orgánica y formar el producto cerámico. En este sentido, esta ruta es muy utilizada para la síntesis de óxidos ternarios y cuaternarios a temperaturas y tiempos de sinterización menores porque permite que los metales se dispersen homogéneamente por toda la red (Danks *et al.*, 2016).

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Obtener fases de ferritas tipo YFe_2O_4 y $YFeO_3$, con sustituciones de níquel, cobre o circonio mediante el método de síntesis sol-gel para su posible aplicación como electrodos en celdas de óxido sólido.

2.2. Objetivos Específicos

- Identificar el grado de sustitución más favorable en la formación de fases de estequiometría $YFe_{2-x}M_xO_4$ y $Y_{1-w}Zr_wFe_{1-x}M_xO_3$, donde M: Ni o Cu a través del método sol gel.
- Realizar un análisis estructural comparativo de las ferritas de itrio basado en el efecto del grado de sustitución con circonio, níquel o cobre.
- Determinar la estabilidad térmica y compatibilidad química de los materiales sintetizados con el electrolito de circona estabilizada con oxido de itrio (YSZ) para su posible aplicación como electrodos en celdas de óxido sólido.

3. Metodología Experimental

3.1. Tratamientos Preliminares

Inicialmente, previo a la medición de las cantidades estequiométricas para la síntesis de los materiales, se realizaron tratamientos a los reactivos para su conservación y eliminación de humedad o volátiles adsorbidos. La Tabla 1 contiene las especificaciones de los precursores empleados y el respectivo tratamiento aplicado.

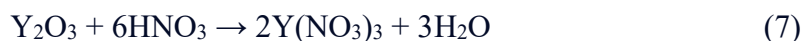
Tabla 1

Características y pretratamiento aplicado a reactivos para la síntesis

Reactivo	Fórmula	Pureza	Proveedor	Pretratamiento
Ácido cítrico hidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.5%	PanReac AppliChem	Almacenamiento a temperatura < 30°C
Ácido nítrico	HNO_3	65%	Merck	Almacenamiento a temperatura < 30°C
Carbonato de níquel anhidro	$NiCO_3$	99%	Alfa Aesar	Calcinación a 110°C durante 2 horas
Circona estabilizada con óxido de itrio	$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$	8 mol% Y_2O_3	Fuel cell materials	Calcinación a 1000°C durante 2 horas
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	99%	PanReac AppliChem	Almacenamiento a temperatura < 30°C
Óxido de itrio	Y_2O_3	$\geq 99.9\%$	Alfa Aesar	Calcinación a 1000°C durante 2 horas
Óxido de cobre (II)	CuO	99.7%	Alfa Aesar	Calcinación a 500°C durante 2 horas
nitrato de circonilo hidratado	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	99.9%	Alfa Aesar	Almacenamiento en desecador < 30°C
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 99.95\%$	Sigma Aldrich	Almacenamiento en desecador < 30°C

3.2. Síntesis de Materiales

La síntesis de las ferritas de hierro se realizó mediante el método sol gel Pechini. En todos los casos, se inició con la disolución de Y_2O_3 en ácido nítrico para la formación del nitrato correspondiente y el catión Y^{3+} en solución. Con este fin, cantidades estequiométricas de óxido de itrio (III) y ácido nítrico (según Ecuación (7)) fueron agregadas en un balón de destilación, el cual se conectó a un sistema de reflujo para evitar pérdidas de solvente y producción de vapores ácidos. Se agitó la mezcla a 300 rpm y se mantuvo su temperatura a $200^\circ C$ con la ayuda de un baño maría de glicerina hasta obtener una solución transparente, indicativo de la reacción total de Y_2O_3 .



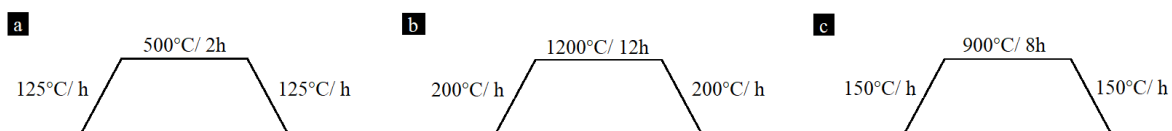
Paralelamente, se prepararon las demás soluciones precursoras con los cationes de interés (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} o Zr^{4+}) según correspondía. Acorde a la composición buscada en el material, dichas soluciones fueron mezcladas mediante agitación durante 30 minutos en un vaso de precipitados. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionó gota a gota la cantidad establecida de solución de ácido cítrico (previamente diluido) para la complejación de los cationes disueltos en solución. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos más, verificando que la agitación se mantuviera en todo el volumen. Posteriormente, se adicionó etilenglicol para iniciar la esterificación, se mantuvo la agitación y la solución se calentó a $90^\circ C$; a medida que avanzó el proceso de evaporación, se retiró el agitador magnético y se observó la formación del gel alrededor de 12 a 15 horas después. Se usó una relación molar de 1:2:2 de cationes en solución, ácido cítrico y etilenglicol, respectivamente.

El gel obtenido se calcinó durante dos horas a $500^\circ C$ para eliminar la materia orgánica. El polvo resultante fue molturado, y empleando una prensa hidráulica CARVER

212041 se elaboraron pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro a una presión de 5000 psi. Finalmente, estos materiales densificados, fueron calcinados según el programa de temperatura establecido (Figura 5).

Figura 5

Rampas de calentamiento empleadas en la síntesis de ferritas de itrio



Nota. Programa de temperatura para a) eliminación de materia orgánica, b) síntesis de materiales YFe_2O_4 y c) síntesis de materiales tipo $YFeO_3$.

A continuación, se detallan las especificaciones del procedimiento experimental para cada una de las estequiometrías deseadas en los veinticinco materiales obtenidos.

3.2.1. Síntesis de Material con Estequiometría YFe_2O_4 y $YFe_{2-x}M_xO_4$ con M : Ni o Cu

En búsqueda de la obtención de YFe_2O_4 se usaron dos precursores: óxido de itrio y nitrato de hierro. Se pesaron y disolvieron las cantidades estequiométricas requeridas y se siguió el procedimiento descrito en la sección 3.2. Adicionalmente, se realizaron síntesis en atmósfera reductora de (H_2/N_2) y temperatura de 1100°C.

En cuanto a la síntesis de materiales $YFe_{2-x}M_xO_4$ con $M=Cu$, para la preparación de la solución de cobre, se mantuvo una temperatura de 80°C y, con agitación constante, se disolvió el óxido de cobre en ácido nítrico; en el caso $M=Ni$, se disolvió el carbonato de níquel en agua destilada ligeramente acidulada. De esta manera, a partir de las soluciones precursoras de óxido de itrio, nitrato de hierro, y níquel o cobre, se realizó la síntesis sol-gel de materiales $YFe_{2-x}(Ni, Cu)_xO_4$ con valores de x de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8

3.2.2. *Síntesis de Materiales co sustituidos (Zr y Ni o Cu) y Sustituidos con Zr o Ni*

En el caso de los materiales de doble sustitución de itrio por circonio en el sitio A de la perovskita $YFeO_3$ y la introducción de níquel o cobre en el sitio B ($Y_{1-w}Zr_wFe_{1-x}M_xO_3$), se prepararon 6 materiales. En todos los casos se adicionó la cantidad requerida para que w tomara el valor de 0.05 y se varió x en tres niveles: 0.05, 0.1 y 0.15 con M: Ni o Cu. Como se ha descrito anteriormente, se prepararon soluciones precursoras con óxido de itrio, nitrato de hierro, carbonato de níquel y óxido de cobre. Adicionalmente, usando agitación constante y temperatura mayor a 80°C se disolvió nitrato de circonilo en medio acidulado hasta obtener la mayor transparencia posible en la solución. Una vez preparadas dichas soluciones, se siguió el proceso de síntesis establecido.

En el caso de una única sustitución, bien fuera con níquel o con circonio, se usaron las soluciones correspondientes para obtener materiales de composición $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ o $Y_1Fe_{1-x}Ni_xO_3$ donde w o x tomaron valores de 0.05, 0.10 y 0.15.

3.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X

Finalizado el proceso de sol-gel, los materiales obtenidos fueron molturados y se tomó su registro de datos por difracción de rayos X para análisis cualitativo y cuantitativo en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Se tomaron mediciones desde valores de 2θ igual a 4° hasta 70° usando barrido a pasos de tamaño 2θ de 0.02035° con radiación $\text{Cu } K\alpha_1$, 40kV de voltaje, corriente de 40 mA y un detector Lineal LynxEye. Posteriormente, para la identificación de fases cristalográficas, los patrones de difracción obtenidos fueron analizados mediante el software Diffract Suite EVA, usando como referencia la base de datos PDF-2 2021 del Centro Internacional de Datos de

Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). En la elección de la fase asignada se tuvo en cuenta el grado de ajuste visual en la ubicación de los picos y el valor de las figuras de mérito más alto.

3.4. Refinamiento Estructural con el Método de Rietveld

Una vez identificadas las fases cristalográficas en cada material, se procedió a realizar el refinamiento de Rietveld para corroborar el nivel de ajuste y el porcentaje de fases asignadas. Para tal fin, se utilizaron los archivos .cif correspondientes a cada una de las fases cristalográficas identificadas para ser tomadas como base del refinamiento; en el caso de los materiales sustituidos, se realizó la modificación respectiva en los sitios cristalográficos en el archivo para realizar el ajuste. Se tomó como criterio la idoneidad del valor de las figuras de mérito dentro de los rangos establecidos para ser indicador del buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados mediante el modelo. Los refinamientos presentados se realizaron usando el programa TOPAS, el cual permitió obtener información acerca de los parámetros de red y tamaño de cristalito (usando la ecuación de Scherrer) para las diferentes fases presentes en los materiales preparados.

3.5. Termogravimetría

Para estudiar la ganancia o pérdida de masa durante el tratamiento térmico en atmósfera de aire (oxidante), condición de funcionamiento tradicional de ánodo SOEC y cátodo SOFC, se realizó un análisis de termogravimetría. En la toma de datos se incrementó la temperatura desde 100 a 950°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min en aire. Este análisis se realizó a los materiales tipo $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ y $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ para evaluar la influencia

de la sustitución en el sitio A o B en el comportamiento térmico de los materiales; los resultados obtenidos se reportan y discuten en la sección 4.2.

3.6. Prueba de Compatibilidad de Materiales con Electrolito YSZ

Para la evaluación de la compatibilidad química de los materiales y el electrolito, YSZ, mediante molturación se mezcló el material y electrolito (YSZ) en proporción 50/50 en peso. Una vez homogenizada la mezcla, se fabricó una pastilla a 1000 psi y se sometió a calcinación durante 12 horas a 1200°C. El material resultante fue molturado y analizado mediante difracción de rayos X para evaluar el cambio en las estructuras cristalinas luego del proceso a alta temperatura.

3.7. Evaluación de la Estabilidad Térmica

Teniendo en cuenta las variaciones de temperatura intrínsecas en el funcionamiento de una celda de combustible, se sometieron los materiales y la mezcla material/electrolito a rampas de calentamiento y enfriamiento para evaluar la estabilidad de fases en función de periodos pronunciados y secuenciales de calentamiento. Se fabricaron pastillas a 1000 psi, las cuales se calentaron a 5°C/min hasta llegar a 800°C. Se mantuvo esta temperatura durante 8 horas y se enfrió nuevamente a la misma velocidad; este proceso constituyó un ciclo. De esta manera, se realizaron 1, 2, 3, y 4 ciclos de calentamiento consecutivos, finalizado cada ciclo se analizó el polvo resultante mediante difracción de rayos X para evidenciar cambios en la estructura cristalina.

4. Resultados

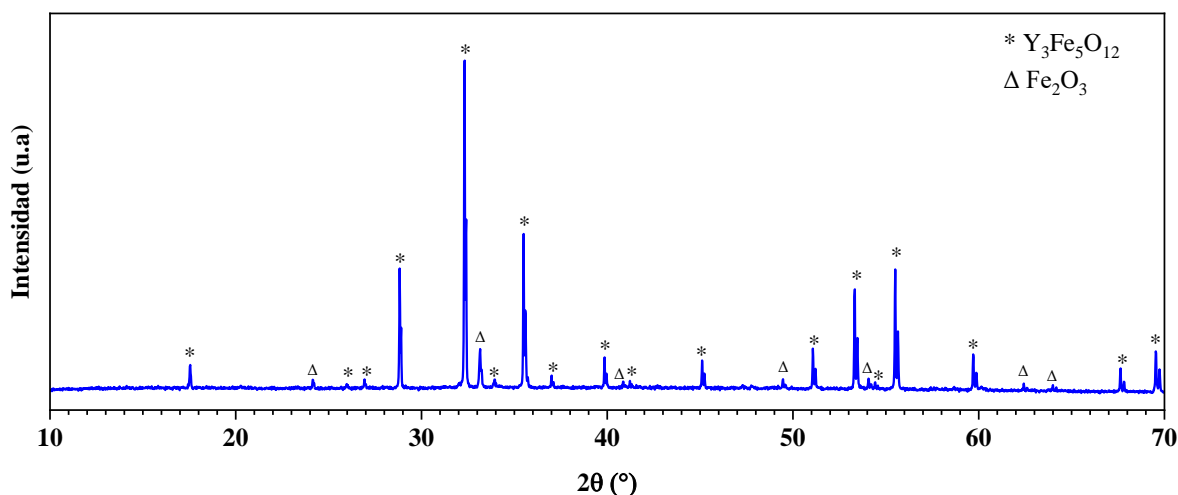
4.1. Caracterización Estructural

4.1.1. Preparación de YFe_2O_4 por el Método Sol-gel

En la Figura 6 se muestra el difractograma del óxido mixto a base de hierro e itrio, obtenido por calcinación a 1200°C durante 12 horas en atmósfera de aire. Se obtuvo un material totalmente cristalino, sin la presencia de regiones amorfas, en el cual se identificaron las fases $Y_3Fe_5O_{12}$ (PDF No 01-073-1377) y Fe_2O_3 (PDF No 01-071-5088) en una proporción de 82.25% y 17.75%, respectivamente. Esta composición porcentual fue hallada mediante refinamiento de Rietveld y, en este caso, no se identificaron picos asociados a la fase buscada, YFe_2O_4 .

Figura 6

Difractogramas de RX obtenidos para el material YFe_2O_4



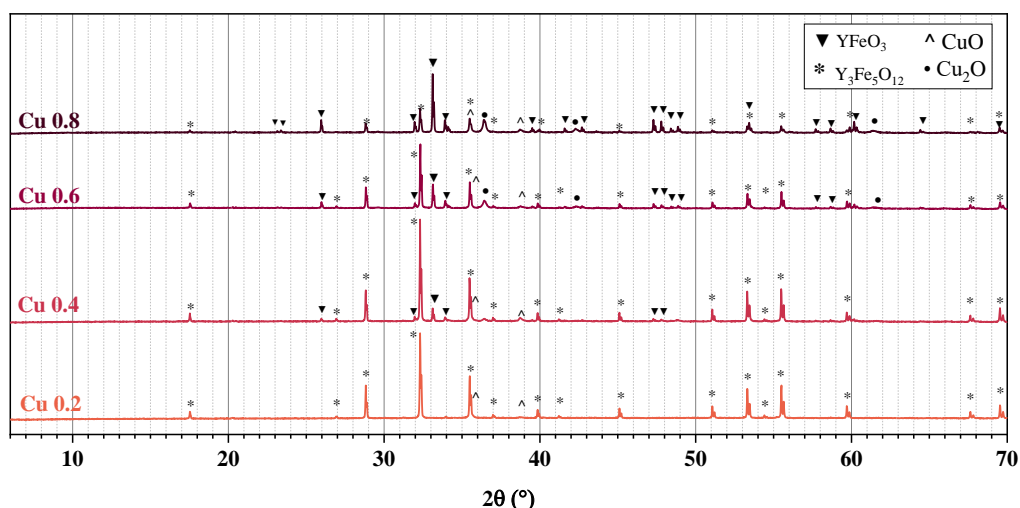
Según el diagrama de fases para el sistema de óxidos de hierro e itrio a 1200°C con un método convencional de síntesis, estado sólido, a esta temperatura pueden obtenerse varias fases cristalinas estables: Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$ y YFe_2O_4 (Kimizuka & Katsura, 1975). Por lo tanto, la formación del granate de hierro e itrio ($Y_3Fe_5O_{12}$) y

hematita (Fe_2O_3) es consecuente, ya que son dos de las fases reportadas. El reto al sintetizar YFe_2O_4 se centra en obtener la equimolaridad $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ necesaria en la formación de la estructura con sitios bipiramidales trigonales. En este sentido, se prevé que la sustitución de hierro por cationes de metales de transición con valencia $2+$, como el Ni^{2+} o Cu^{2+} con configuración electrónica y radio iónico similar (Ni^{2+} : 0.69 \AA , Cu^{2+} : 0.73 \AA , Fe^{2+} : 0.78 \AA), pueda ayudar a estabilizar la estructura, teniendo en cuenta la más baja estabilidad de Fe^{2+} a altas temperaturas en atmósferas oxidantes.

Se ensayó con sustituciones de Cu o Ni en proporciones $x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 para sintetizar $\text{YFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$. En el caso de los materiales $\text{YFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, los picos observados en el difractograma fueron atribuidos a $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (PDF No 01-073-1377) y CuO (PDF No 01-089-5896) cuando el grado de sustitución fue de 0.2 ; al aumentar el contenido de cobre adicionado en una proporción de $x = 0.4$ aparecieron picos adicionales en valor de 2θ igual a 26° , tres picos en la región de 32° a 34° , y dos más entre 47° y 48° , correspondientes a la fase YFeO_3 (PDF No 01-082-8508). tal como se observa en la Figura 7.

Figura 7

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales YFe_2O_4 sustituidos con cobre



Adicionalmente, cuando $x = 0.6$ y $x = 0.8$ se formó otra fase secundaria derivada del cobre, Cu_2O (PDF No 01-071-3645); cabe resaltar que no se observan regiones amorfas o picos característicos de la fase YFe_2O_4 , en ninguno de los patrones de difracción registrados.

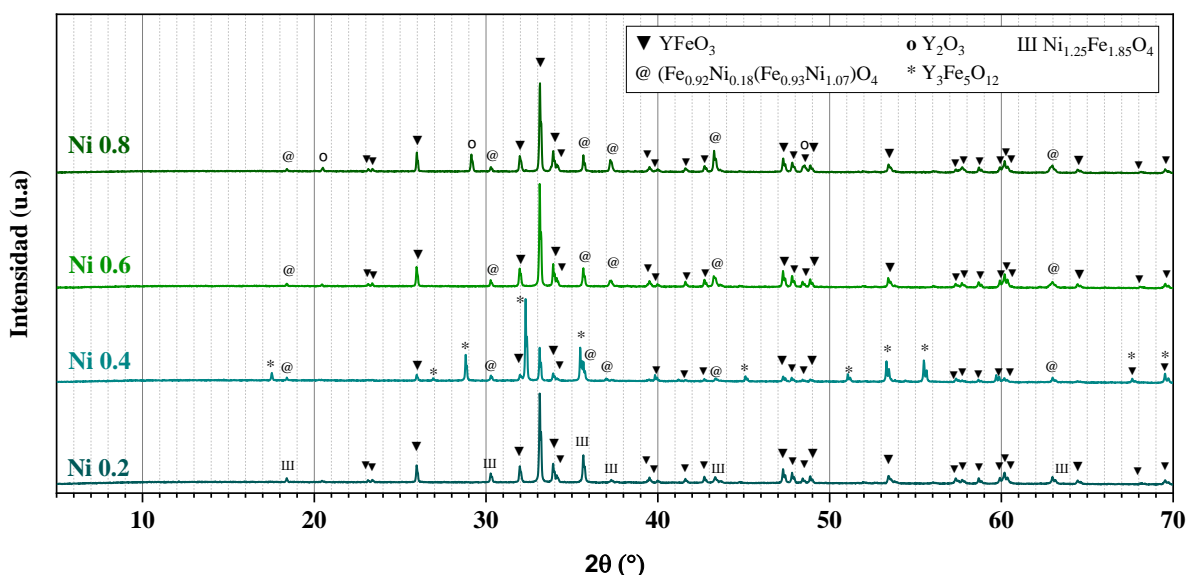
Se han encontrado evidencias para sugerir que YFeO_3 se forma como una fase intermedia y reacciona con Fe_2O_3 para producir $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ entre 1000°C y 1100°C con cortos tiempos de reacción (6 horas); por esta razón, en la síntesis de este tipo de óxidos de itrio es común obtener la combinación de YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y fases secundarias, incluso, empleando las cantidades estequiométricas requeridas (Ali *et al.*, 2013). Considerando las condiciones experimentales empleadas, tiempo, temperatura y atmósfera de síntesis, en este trabajo, se obtienen resultados similares en los productos formados. Cabe resaltar que según los cálculos realizados en el refinamiento Rietveld (Apéndice A), la proporción de ferritas de itrio varía en función de la cantidad de cobre empleada. El porcentaje de fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ disminuye a medida que aumenta el contenido de cobre, y, por el contrario, la formación de YFeO_3 aumenta cuando el contenido de cobre es mayor.

En estudios similares se ha demostrado la influencia de la adición de un catión divalente (Co^{2+}) en la formación de estas ferritas y, a su vez, la aparición de óxidos metálicos como fases secundarias (Bryuzgina *et al.*, 2022). Teniendo en cuenta que los materiales fueron sintetizados a la misma temperatura, se evidencia que la estabilidad de la fase perovskita es favorecida con el aumento de cobre adicionado, a su vez, hay mayor presencia de óxidos de cobre porque hay un exceso de cobre respecto al sitio B, ya que se usaron cantidades estequiométricas en busca de la estructura AB_2O_4 en lugar de ABO_3 . Del mismo modo, se reporta la no estabilización de la estructura YFe_2O_4 con las sustituciones ensayadas.

En la Figura 8 se presentan los patrones de difracción para las muestras con adición de níquel y calcinación a 1200°C durante 12 horas en atmósfera de aire. Con base en el análisis cualitativo de identificación de fases y refinamiento de Rietveld (Apéndice B), se observa que para todos los grados de sustitución ensayados se favorece la formación de $YFeO_3$ (PDF No 01-082-8508), obteniendo esta fase en porcentajes de 69.90%, 24.27%, 74.14% y 68.11% para Ni_x con $x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 , respectivamente. Por otro lado, solo se observó formación de $Y_3Fe_5O_{12}$ (PDF No 01-073-1377) cuando la sustitución fue de 0.4. Asimismo, se evidencia formación de espinelas de hierro y níquel ($Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$, PDF No 01-088-0380 o $(Fe_{0.92}Ni_{0.18}(Fe_{0.93}Ni_{1.07})O_4$, PDF No 01-070-8730) y en el caso de la mayor sustitución 0.8, se identifica otra fase secundaria: Y_2O_3 , PDF No 01-071-0049.

Figura 8

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales YFe_2O_4 sustituidos con níquel



Con las sustituciones realizadas se evidencia una segregación de fases que contienen hierro, níquel o itrio y no se observa formación de la ferrita YFe_2O_4 . En este tipo de síntesis,

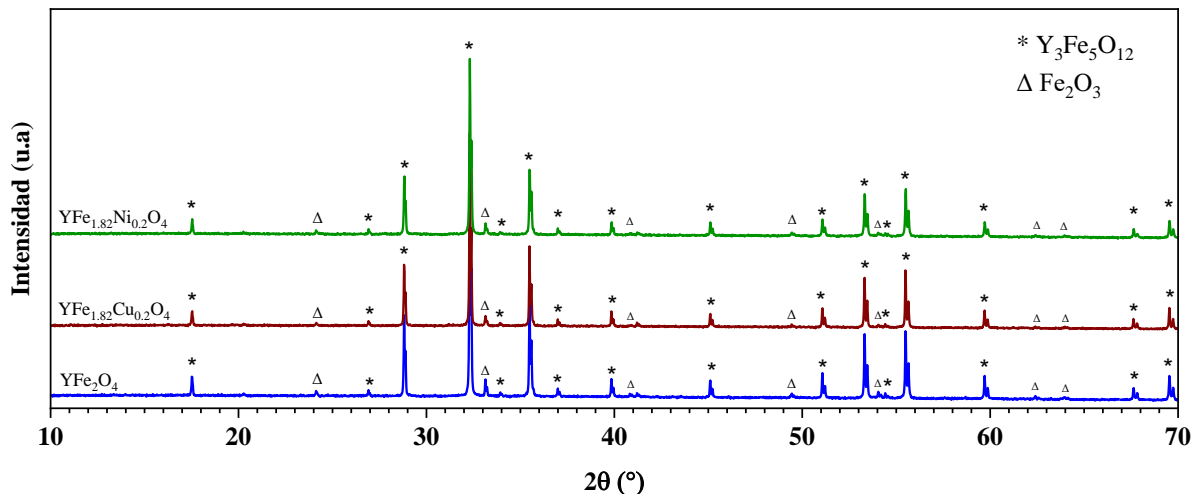
en los rangos de sustitución empleados, con matrices de hierro itrio y adición de cationes divalentes (M^{2+}), ya se ha reportado la formación característica de $YFeO_3$ y espinelas de este tipo, a temperaturas incluso menores, 800°C . Además, se ha concluido que un mayor grado de sustitución conlleva a una mayor formación de fases secundarias (Berezhnaya *et al.*, 2018; T. K. C. Nguyen & Nguyen, 2023). En el caso de la sustitución $x=0.4$ se identificó la fase $Y_3Fe_5O_{12}$, aunque esta fase pudo haberse formado por la alta temperatura, no es congruente con los resultados en los otros materiales, por lo tanto, puede ser atribuible a un error experimental.

Se ha reportado en la literatura que a esta temperatura y mediante reacciones de estado sólido, se suelen obtener ferritas tipo $A^{3+}Fe_2O_4$ sólo cuando se controla la atmósfera de síntesis para garantizar presiones parciales de oxígeno bajas (Kimizuka *et al.*, 1974). Por lo tanto, continuando en la búsqueda de la fase YFe_2O_4 , se empleó una atmósfera de síntesis reductora (nitrógeno 5%) para intentar estabilizar los cationes Fe^{2+} a altas temperaturas. Se realizaron tres pruebas en estas condiciones empleando precursores para obtener el material sin sustituir, $YFe_{1.82}Cu_{0.2}O_4$, y $YFe_{1.8}Ni_{0.2}O_4$. En ninguno de los casos se obtuvieron resultados exitosos (ver Figura 9).

Sin embargo, aprovechando la presencia de la fase $YFeO_3$ de estructura tipo perovskita, tomando en cuenta sus ampliamente conocidas ventajas para modular propiedades de interés a través de sustituciones, se decidió orientar el trabajo hacia materiales de este tipo, los cuales fueron sintetizados. Para este propósito, se propuso una co-sustitución en el sitio A y B con circonio/cobre o circonio/níquel.

Figura 9

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales YFe_2O_4 puro y sustituidos con Ni o Cu, sintetizados en atmósfera reductora

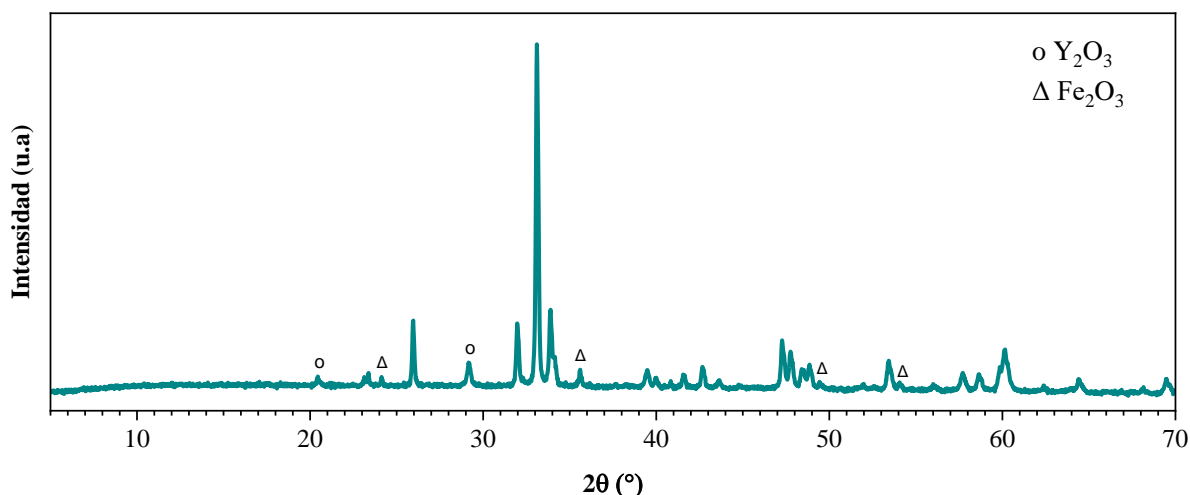


4.1.2. Materiales tipo $YFeO_3$

Inicialmente, se sintetizó la estructura base ($YFeO_3$) para hacer un contraste en las ferritas con y sin sustitución. Con esto, además, se corroboró la obtención de la estructura bajo las condiciones de estudio empleadas. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 10. La fase mayoritaria formada corresponde a $YFeO_3$ (PDF No 01-082-8508); sin embargo, se observan algunos picos adicionales de Fe_2O_3 (PDF No 01-071-5088) y Y_2O_3 , PDF No 01-071-0049. En el caso de Y_2O_3 , la presencia de la fase secundaria puede atribuirse además a un remanente presente por una disolución incompleta en el ácido nítrico durante la preparación de las soluciones precursoras.

Figura 10

Difractograma de RX obtenido para el material $YFeO_3$



La regla de Goldschmidt establece el criterio de factor de tolerancia “ t ” para predecir el tipo de estructura que tendrá una perovskita, con base en el tamaño de los iones que hagan parte de su red. La ecuación (8) muestra cómo se calcula t para una perovskita de tipo ABO_3 . Cuando t toma valores entre 0.9 a 1, la perovskita adopta un sistema cúbico; en el caso de que sea menor a 0.9 (en un rango de 0.7-0.9), bien sea porque el catión del sitio A es muy pequeño o porque el catión del sitio B es muy grande, no se logra obtener una estructura cúbica, y suelen obtenerse estructuras ortorrómbicas, romboédricas o tetragonales (Jacobson *et al.*, 2015).

$$t = \frac{r_A + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_B + r_{O^{2-}})} \quad (8)$$

Según la ecuación (8), y sabiendo que el radio iónico de Y^{3+} es 0.9 Å, el de Fe^{3+} es 0.65 Å y el anión O^{2-} tiene un radio de 1.4 Å, la ferrita $YFeO_3$ tiene un factor de tolerancia de 0.79. Como se mencionó, no proporciona un sistema cúbico y corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico, perteneciente al grupo espacial $Pnma$, con constantes de celda

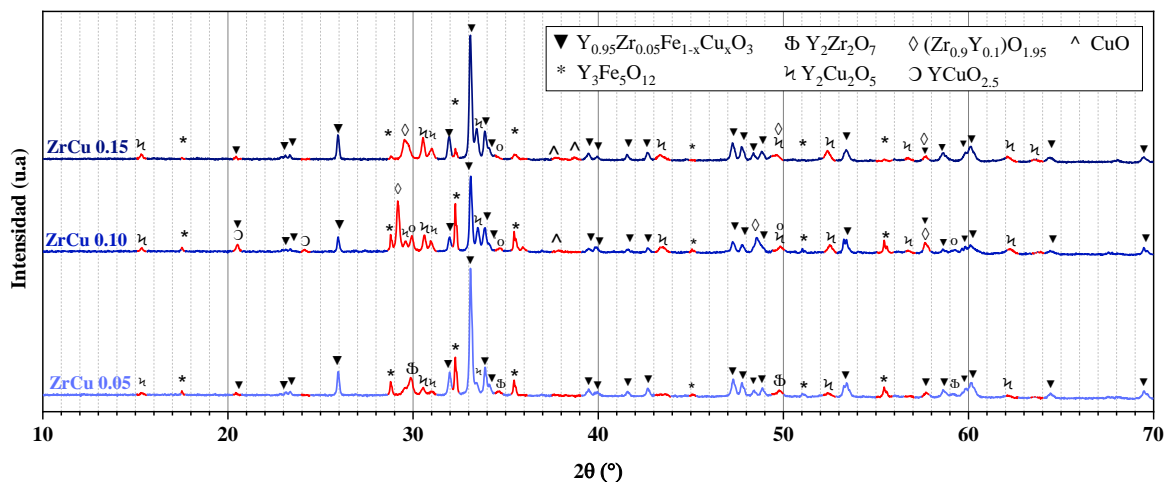
$a=5.5918 \text{ \AA}$, $b = 7.6086 \text{ \AA}$ y $c = 5.2847 \text{ \AA}$, según lo indicó el refinamiento de Rietveld (Apéndice C).

4.1.3. Materiales tipo $YFeO_3$ co-sustituídos con circonio y cobre

Por la diferencia de valencia entre los cationes (Y^{3+} y Zr^{4+}), los grados de sustitución a ensayar se seleccionaron teniendo en cuenta la conservación de la neutralidad de la carga de la estructura. En la Figura 11 se muestran los resultados de la caracterización cualitativa mediante DRX de los materiales sintetizados para la obtención de $YFeO_3$ con doble sustitución de circonio y cobre ($Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Cu_xO_3$). Utilizando el grado de sustitución más baja se obtuvieron algunas fases secundarias: $Y_3Fe_5O_{12}$ (PDF No 01-073-1377), $CuFe_2O_4$ (PDF No 01-074-8585), $Y_2Zr_2O_7$ (PDF No 01-081-8080) y $Y_2Cu_2O_5$ (PDF No 01-073-6705). Cuando la sustitución con Cu fue mayor a 0.05, aparecieron picos característicos en el difractograma en la región de 2θ igual a 24° , 30° , 36° , 38° y 48° , atribuibles a fases minoritarias: Y_2O_3 (PDF No 01-071-0049), $Y_2Cu_2O_5$ (PDF No 01-073-6705), $YCuO_{2.5}$ (PDF No 01-075-3875) y CuO (PDF No 01-089-5896).

Figura 11

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr y Cu



El co-dopaje en óxidos compuestos de tierras raras de tipo perovskita está sujeto a rangos de solubilidad para la obtención de materiales monofásicos (Omari *et al.*, 2018). Aunque en todos los casos se observó la formación de la ferrita de itrio buscada, en los rangos de sustitución planeados no se obtuvo una solubilidad total de circonio y cobre en la estructura $YFeO_3$. Según el refinamiento Rietveld realizado (Apéndice D), el porcentaje más alto (57.69%) se produjo cuando el grado de sustitución fue de 0.15.

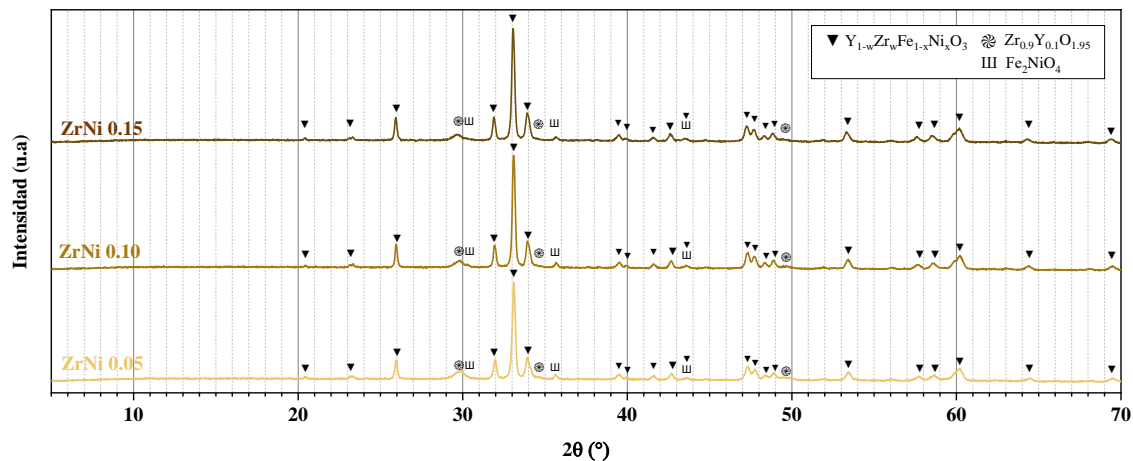
Se ha reportado que las sustituciones con cationes divalentes de metales de transición pueden representar beneficios para la eficiencia de reacciones redox inherentes a los electrodos y generación de vacantes de oxígeno sin afectar la estructura cristalina para ayudar al almacenamiento de oxígeno (Bhavisha *et al.*, 2023), sin embargo, con base en los resultados obtenidos, no es aconsejable introducir cobre en estas proporciones ya que conlleva a la formación de varias fases secundarias estables en esta temperatura (Torrance *et al.*, 1987).

4.1.4. Materiales tipo $YFeO_3$ co-sustituídos con circonio y níquel

Usando nitrato de circonio y carbonato de níquel se planteó la síntesis de materiales tipo $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Ni_xO_3$. Como se observa en la Figura 12, a diferencia de la anterior sustitución con cobre, se pudo obtener la ferrita de itrio ($YFeO_3$, PDF No 01-082-8508) con pocas fases secundarias hasta $x = 0.15$. Se observaron máximos de reflexión cerca de 29° , 34.5° , 35.5° , 43.5° y 49.5° , correspondientes a Fe_2NiO_4 (PDF No 01-076-6120) y $(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$ (PDF No 01-084-2546).

Figura 12

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr y Ni



Particularmente, dependiendo del grado de sustitución, varió la proporción de $YFeO_3$, y en todos los casos el porcentaje fue mayor al 80%, siendo 81.38%, 85.31% y 86.59% para $x = 0.05$, 0.10 y 0.15, respectivamente. En este contexto, a pesar de su similitud en radios iónicos, es recomendable realizar sustituciones de níquel en lugar de cobre, para minimizar la formación de fases secundarias.

En la síntesis de materiales para electrodos de celdas de óxido sólido, la adición de cationes a la estructura para formar enlaces metal-oxígeno más fuertes ha sido muy explorada para ayudar a la estabilización de la perovskita de interés (Fernández-Roperro *et al.*, 2014). Óxidos de cobalto sustituidos con circonio han sido empleados como electrodos para reducción de oxígeno; sin embargo, el alto costo del cobalto, baja estabilidad y la reactividad de fase con electrolitos de uso común limitan su uso como electrodos. Por lo tanto, electrodos a base de materiales que contienen hierro han sido estudiados por el alto rendimiento, bajo costo y rápida cinética de difusión de iones gracias a su alta concentración de vacantes de oxígeno (J. Wang *et al.*, 2015). Con relación a esto, se espera que la introducción de Zr y Ni

simultáneamente en las ferritas de itrio ayude a la estabilización y mejora de las características buscadas de un electrodo; sin embargo, como sucedió en nuestro caso, usando el método sol gel, dichas sustituciones pueden conducir a la formación de fases adicionales, generalmente óxidos mixtos y espinelas (He *et al.*, 2019).

Como se ha observado, la síntesis de estas perovskitas tiene algunas limitantes que pueden sugerir problemas atribuibles a las propiedades de los reactivos, diferencias de solubilidad, cinéticas de reacción y/o disponibilidad de iones de sustitución en la síntesis. En la búsqueda de determinar las condiciones idóneas para un material monofásico, se optó por hacer una única sustitución, en el sitio A o en el sitio B de la perovskita de interés. En este sentido, al disminuir la cantidad de cationes inmersos en la red formada en el proceso de gelificación, se pretende disminuir la segregación de fases observada en las síntesis realizadas hasta este punto.

4.1.5. Materiales tipo $YFeO_3$ sustituidos en sitio B

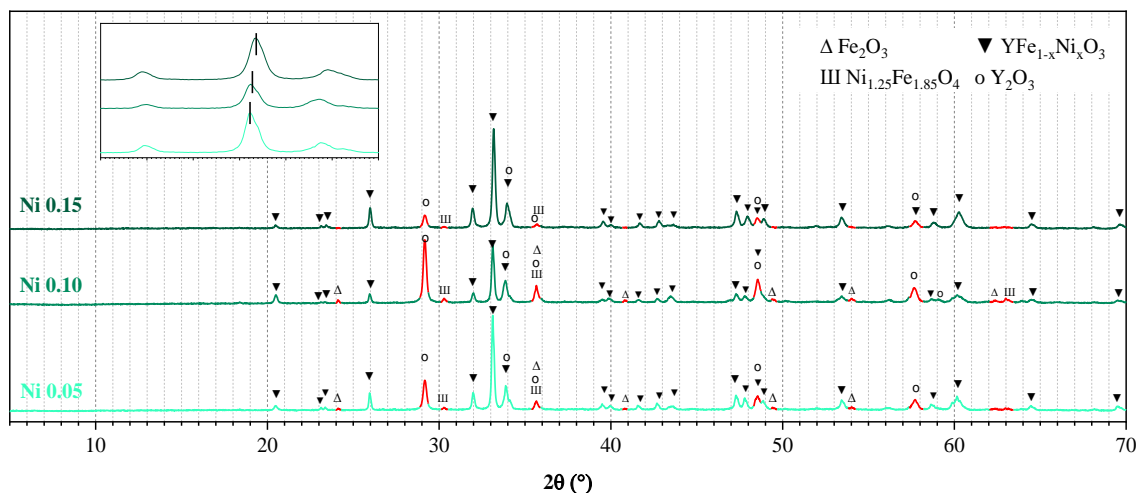
El registro de datos de DRX e identificación de fases cristalinas de los polvos obtenidos en la síntesis de materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ con $x = 0.05, 0.10$ y 0.15 , se muestran en la Figura 13. La perovskita se obtuvo como fase mayoritaria en todos los casos y se identificó con el PDF No 01-082-8508, correspondiente a $YFeO_3$. Con las cantidades de níquel ensayadas, se obtuvieron tres fases secundarias: Y_2O_3 PDF No 01-071-0049, $Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$ PDF No 01-088-0380 y Fe_2O_3 PDF No 01-071-5088; asimismo, usando el mayor grado de sustitución ($x = 0.15$) se obtuvo la menor proporción de fases secundarias y mayor cantidad de ferrita de itrio (86.28%). Aunque la espinela de hierro no era la fase buscada, también ha

sido estudiada como electrodos en celdas de óxido sólido por su buen comportamiento de conducción mixta (Chin *et al.*, 2023).

Recientemente, la sustitución planteada ha sido ensayada por otros autores usando el método de coprecipitación y se obtuvieron materiales monofásicos solo en muestras con $x \leq 0.25$; en lo sucesivo, cuando se aumentó el contenido de níquel, hubo formación de NiO y Y_2O_3 , e incluso, al aumentar x hasta 1, sólo fue posible obtener estas fases secundarias, sin la presencia de $YFeO_3$ (T. A. Nguyen *et al.*, 2020). En este sentido, se ha encontrado que es un factor recurrente la obtención de fases derivadas como espinelas y óxidos de hierro o níquel; además, cuando se emplean otros cationes de metales de transición semejantes como manganeso (A. T. Nguyen *et al.*, 2019) y cobalto (Tien *et al.*, 2018).

Figura 13

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales $YFeO_3$ sustituidos con solo Ni



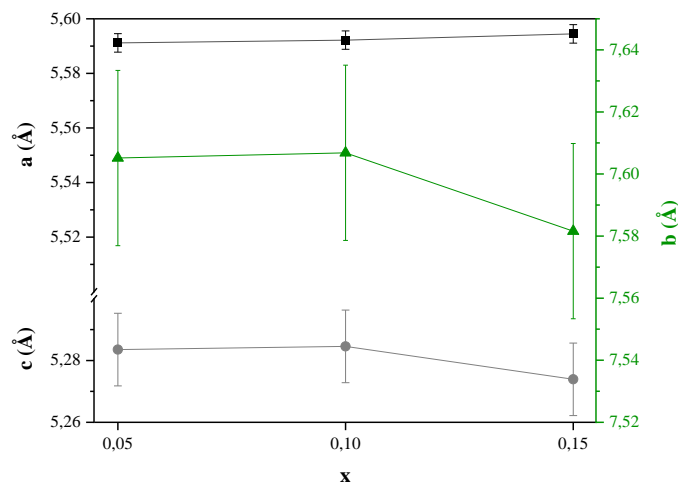
Nota: En el recuadro se muestra la ampliación de la zona de 2θ entre 31.5° y 34.5° de los difractogramas

Enfocando la atención en la fase de ferrita ortorrómbica obtenida y los resultados del presente trabajo, en el recuadro de la Figura 13 se puede evidenciar corrimiento de los picos

asignados a la fase $YFeO_3$ hacia valores de ángulo 2θ más grandes cuando se aumenta el contenido de níquel. Según el fundamento teórico de la técnica de caracterización DRX, dicho corrimiento está asociado a la variación de los parámetros de celda (Pecharsky & Zavalij, 2009) y en este caso, donde se usó la misma temperatura de síntesis para todos los materiales, la variación de los parámetros de red se atribuye al cambio en la estructura (hinchamiento o contracción) por el grado de sustitución y no a cambios en la temperatura de calcinación como se ha reportado en otros casos (T. A. Nguyen *et al.*, 2020). En la Figura 14 se muestra la variación de los parámetros de red en función del grado de sustitución empleado, lo cual es evidencia de la sustitución deseada.

Figura 14

Variación de parámetros de celda para materiales tipo $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ en función del grado de sustitución



Nota: Los círculos (●) representan los valores del parámetro c, los cuadrados (■) están relacionados con el parámetro a. Los triángulos (▲) representan los valores de b relacionados en el eje y de la derecha.

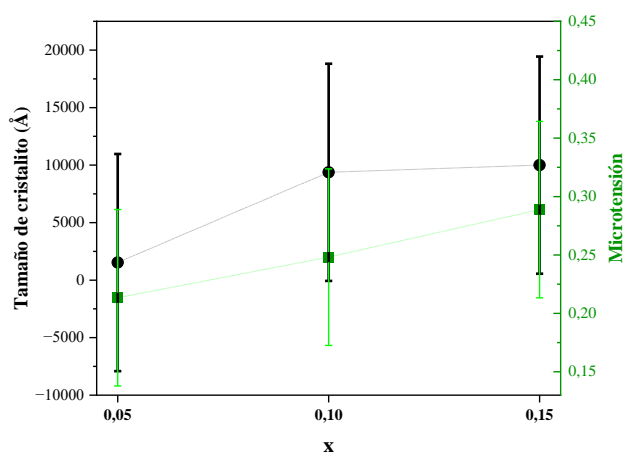
Los cambios en parámetros de celda a causa de las sustituciones realizadas pueden relacionarse a efectos de Jahn Teller y distorsiones por el cambio de cargas y radios iónicos.

En este sentido, existe diferencia en la distribución electrónica de Fe (III) y Ni (II), ya que Fe (III) con su configuración [Ar] 3d⁵, tiene 5 electrones desapareados, cada uno distribuido en un orbital y su campo octaédrico no se ve afectado. Sin embargo, en el caso de Ni (II) con dos electrones desapareados ([Ar] 3d⁸), tiene mayor densidad electrónica en los ejes *b* y *c*, por tanto, la longitud de enlace del eje *b* y *c* disminuyeron, y en el eje *a*, aumenta (T. A. Nguyen *et al.*, 2020). Según la Figura 14, este efecto es más pronunciado en el eje *a*.

Adicionalmente, se evidenció variación en el tamaño de cristalito y tensión de red por la sustitución con níquel. Según la Figura 15, el tamaño de cristalito y la tensión en la estructura aumentó con el aumento de níquel incorporado. De esta manera, los picos del difractograma correspondientes a $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ se ensanchan a medida que los cristalitos se vuelven más pequeños (ver recuadro Figura 13). Asimismo, el incremento en la tensión de red es atribuida al incremento de micro estrés, límites de grano y dislocaciones, que a su vez, están relacionadas con los mecanismos de balance de carga en la estructura a raíz de la diferencia de carga de los iones sustituidos: Fe⁺³ y Ni⁺² (Venkateswarlu *et al.*, 2014).

Figura 15

Dependencia de tamaño de cristalito y microtensiones en función del grado de sustitución en materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$

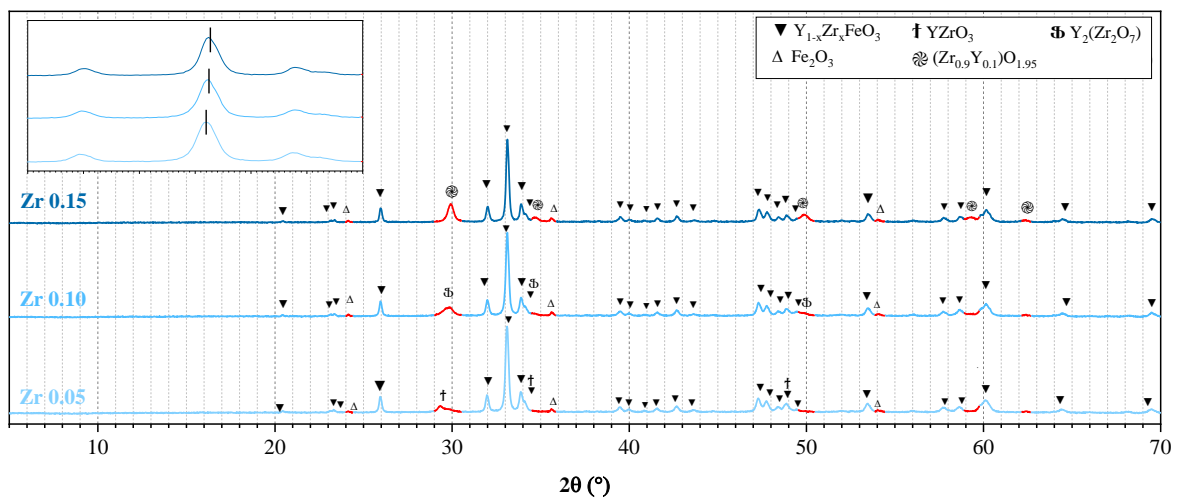


4.1.6. Materiales tipo $YFeO_3$ sustituidos en sitio A

Los picos observados en los difractogramas de la Figura 16, correspondientes a polvos obtenidos de la síntesis para $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$, se ajustan bien a la fase identificada con el PDF No 01-082-8508, asignado a la estructura ortorrómbica de $YFeO_3$, con grupo espacial $Pnma$. En todo el rango de sustitución ensayado se obtuvo en proporción minoritaria óxido de hierro (Fe_2O_3 , PDF No 01-071-5088) y la fase tipo ZrO_2 dopada con itrio, $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ (PDF No 01-084-2546). Adicionalmente, a través de los cálculos realizados en el refinamiento Rietveld (Apéndice G), se evidenció que con esta sustitución se alcanzaron altos porcentajes de $YFeO_3$: 85.52%, 77.85% y 73.94% para $x = 0.05$, 0.10 y 0.15, respectivamente.

Figura 16

Difractogramas de RX obtenidos para los materiales $YFeO_3$ sustituidos con Zr



Nota: En el recuadro se muestra la ampliación de la zona de 2θ entre 31.5° y 34.5° de los difractogramas

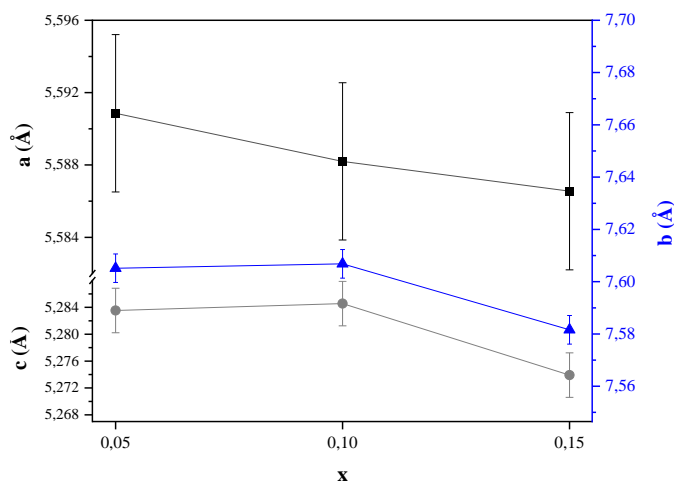
Según lo establecido en la regla de Goldschmidt como criterio para determinar en qué proporción es posible la sustitución en determinada estructura cristalina, es necesario que la diferencia entre los radios iónicos de los cationes no sea mayor al 15% para una sustitución

completa; si difieren entre 15-30% puede producirse una sustitución limitada. En caso de que la carga iónica difiera hasta en una unidad, se puede efectuar el intercambio si se logra equilibrio de carga en la estructura. En este caso, tomando el radio iónico de Zr^{4+} como 0.72 Å y el de Y^{3+} como 0.9 Å, la diferencia obtenida es del 18%, por tanto, se considera que la sustitución es posible, pero, de manera limitada.

Como se observa en el recuadro de la Figura 16, hay un desplazamiento de los picos de la fase $YFeO_3$ en función del grado de sustitución, dicha variación está asociada a cambios en los parámetros de red y se toma como evidencia de que se efectuó la sustitución deseada en la estructura. De esta manera, con los rangos de sustitución ensayada, incluso con la mayor cantidad, se logró incorporar Zr en la red cristalina. Asimismo, dicha variación mostró una tendencia en función del grado de sustitución (Figura 17).

Figura 17

Variación de parámetros de celda para materiales tipo $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ en función del grado de sustitución



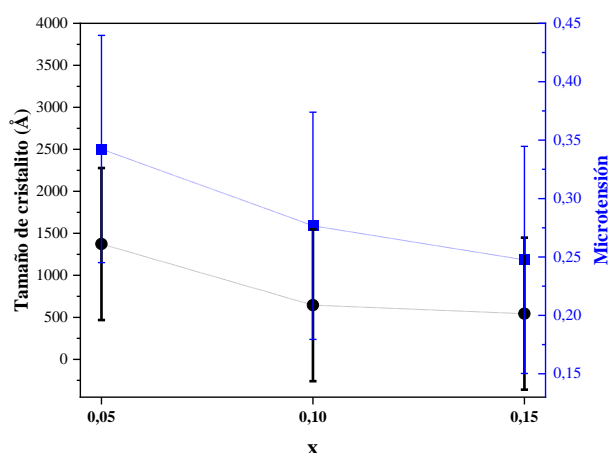
Nota: Los círculos (●) representan los valores del parámetro c, los cuadrados (■) están relacionados con el parámetro a. Los triángulos (▲) representan los valores de b relacionados en el eje y de la derecha.

Con el aumento de Zr en la estructura, todos los parámetros de red (a , b y c) decrecieron; este comportamiento está relacionado con el cambio del tamaño de los cationes, es decir, al sustituir un catión con mayor radio iónico (Y^{3+}) por uno de menor tamaño (Zr^{4+}), las distancias interatómicas se acortan y, por consiguiente, los parámetros son más pequeños y el volumen de la celda disminuye. Este comportamiento es típico en estas sustituciones, y en el mismo sentido, cuando el catión introducido a la red es más grande puede llevar a un aumento del tamaño de la celda unidad (Bharadwaj *et al.*, 2020).

En adición, usando la sustitución de 0.05 se obtuvo el mayor tamaño de cristalito y la mayor cantidad de fase deseada. Cuando se aumentó el grado de sustitución, disminuyó el tamaño, como se observa en la Figura 18. Esta tendencia puede atribuirse a la menor heterogeneidad química en la muestra, de esta manera, a mayor cantidad de impurezas, el tamaño de cristalito de $YFeO_3$ fue menor. Del mismo modo, se observa variación en la tensión de red cuando el contenido de Zr aumenta; lo cual se relaciona con los mecanismos de balance de carga en la estructura, en este caso, por la inclusión de circonio.

Figura 18

Dependencia de tamaño de cristalito y microtensiones en función del grado de sustitución en materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$



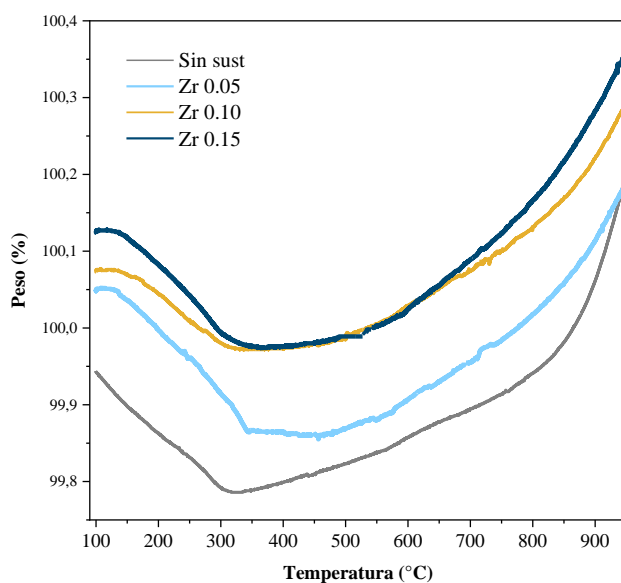
Con el fin de evaluar algunas propiedades de interés para la aplicación de los materiales como electrodos de aire en celdas de óxido sólido, y la influencia de la sustitución en el sitio A o B sobre ellas, se realizó análisis TGA, pruebas de compatibilidad con electrolito YSZ y evaluación de la estabilidad térmica a las series $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ y $YFe_{1-x}Ni_xO_3$.

4.2. Caracterización mediante termogravimetría

Los resultados del análisis TGA de los materiales con estequiometría $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ son mostrados en la Figura 19. Tal como se observa en la gráfica, en la primera parte del calentamiento (90-350°C) se evidencia una ligera pérdida de masa, atribuible a eliminación de agua y especies fisi- o quimisorbidas en las muestras. Sin embargo, se registra un aumento de masa cuando se aumenta la temperatura desde 350°C hasta 950°C. En todos los casos se evidencia una ganancia de masa cercana al 0.5%.

Figura 19

Análisis TGA de materiales tipo $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ en atmósfera de aire



Las vacancias generadas en el proceso de estabilización de carga estructural a raíz del cambio en los estados de oxidación de los cationes facilitan el movimiento del oxígeno en la red cristalina y, por lo tanto, repercuten directamente en la conductividad iónica del material. Generalmente, en óxidos ternarios se genera reducción cationes por aumento de temperatura, lo que a su vez, conlleva a pérdidas de masa por la eliminación de oxígeno y es una de las propiedades relevantes para su comportamiento de conducción mixta (Kasyanova *et al.*, 2021). Sin embargo, en este caso, se registra aumento de masa, el cual puede ser atribuido a procesos de reequilibrio de las valencias de hierro, pues el material inicialmente pudo estar parcialmente reducido.

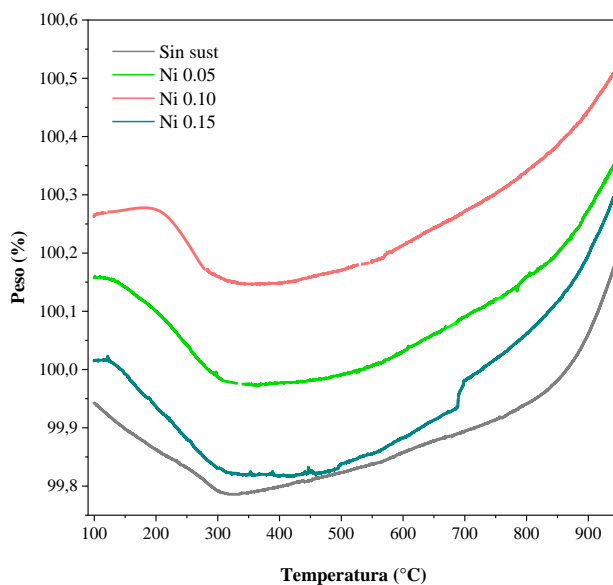
Análogamente, los polvos obtenidos en la síntesis de $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ fueron analizados mediante termogravimetría y los resultados son mostrados en la Figura 20. Del mismo modo, se observa una pérdida de masa en el rango de $90^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$, inherente a desorción de moléculas desde la superficie de las muestras seguido de un aumento de masa cuando la temperatura se aumentó secuencialmente hasta $950^{\circ}C$. En este caso, la ganancia de masa osciló entre 0.4 y 0.5%; como ya se mencionó, este aumento puede estar relacionado con cambios por reequilibrios de carga, en este caso de hierro y níquel.

Con los datos registrados, tanto en la sustitución con circonio como níquel, no es posible establecer un cambio notorio en el comportamiento de los materiales a raíz de las sustituciones realizadas. Adicionalmente, según lo reportado en la sección 4.1.5 y 4.1.6 para los materiales analizados, por no tratarse de materiales monofásicos, estos procesos de reequilibrio no solo puede estar dándose en la estructura de interés ($YFeO_3$) sino en otras

como la espinela de hierro níquel, para las cuales también se ha reportado este comportamiento (Chin *et al.*, 2023).

Figura 20

Análisis TGA de materiales tipo $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ en atmósfera de aire



4.3. Determinación de compatibilidad química con electrolito

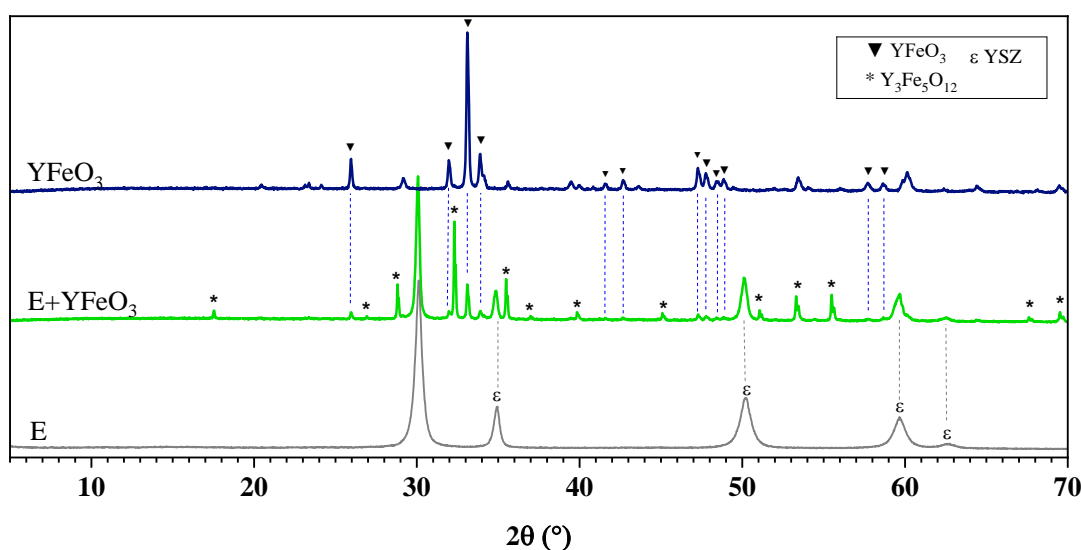
En la Figura 21 se presentan los difractogramas del material obtenido en la síntesis para $YFeO_3$, el electrolito YSZ y, conjuntamente, el patrón de difracción obtenido de la mezcla 50:50 en peso del material $YFeO_3$ y YSZ luego de ser calcinado durante 12 horas a 1200°C .

Mediante análisis cualitativo de identificación de fases se evidencia que las fases correspondientes al electrolito $((ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.09})_{0.917}$ PDF No. 01-070-4432 y la fase ortorrómbica $YFeO_3$ PDF No. 01-081-9331 siguen estando presentes en la mezcla luego del calcinado. Aunque los picos asignados en el material inicial a las fases Y_2O_3 y Fe_2O_3 no fueron observados luego de la prueba de compatibilidad, se identificó la formación de una

nueva fase a base de hierro, itrio y oxígeno ($Y_3Fe_5O_{12}$ PDF No.01-073-1377). De esta manera, a través de refinamiento de Rietveld (Apéndice H) se encontró una composición porcentual de 54.52, 14.98 y 30.50% para la fase de electrolito, $YFeO_3$ y $Y_3Fe_5O_{12}$, respectivamente.

Figura 21

Prueba de compatibilidad química entre material $YFeO_3$ y YSZ



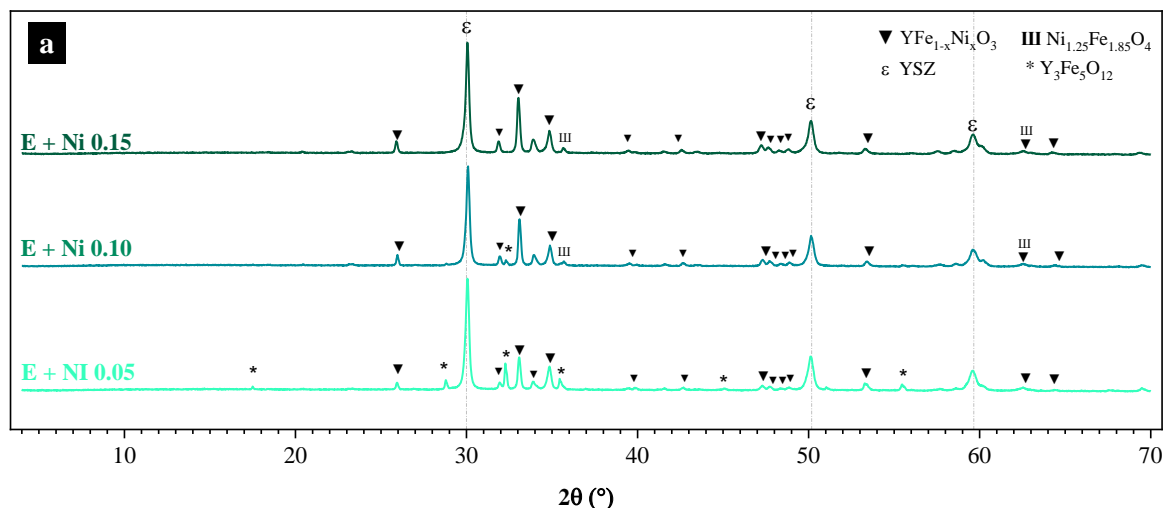
La prueba de compatibilidad se realizó a 1200°C teniendo en cuenta que la construcción de celdas de óxido sólido comúnmente requiere temperaturas superiores a 1000°C para la deposición de los electrodos (Rehman *et al.*, 2023). No obstante, usando esta temperatura de sinterización, puede darse la transición de fase de $YFeO_3$ a $Y_3Fe_5O_{12}$, cuyos elementos constitutivos son los mismos: Y^{3+} , Fe^{3+} , y O^{2-} (Chen *et al.*, 2016). En consecuencia, la temperatura usada resulta un factor determinante para la formación de $Y_3Fe_5O_{12}$, fase estable desde 800 a 1200°C y la cual no resulta conveniente para aplicaciones en electrodos de celdas de óxido sólido por su alta resistividad (Jacob & Rajitha, 2012).

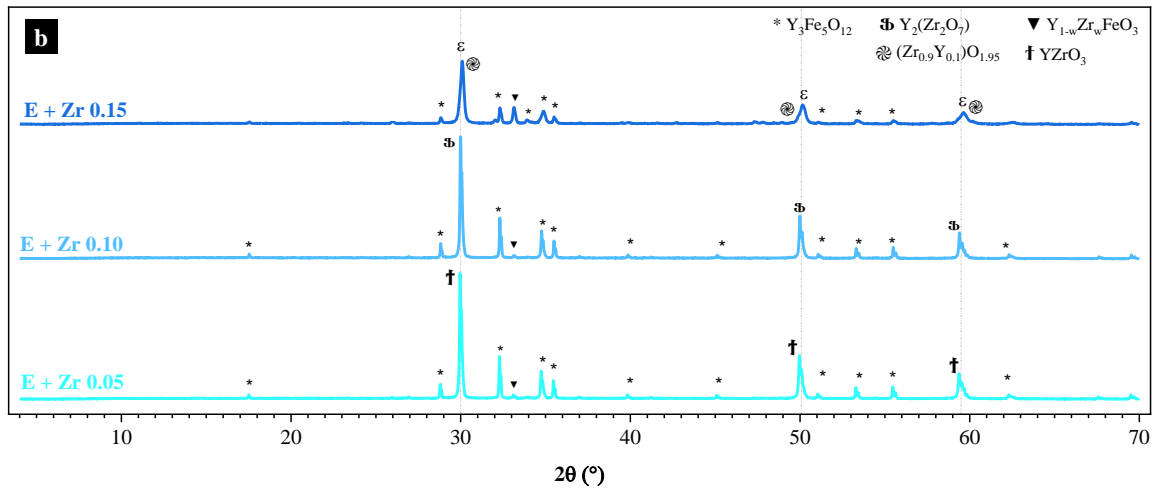
Adicionalmente, la alta temperatura y los gradientes de potencial químico a raíz de diferencias en composición, provoca movilidad catiónica, fenómeno común en procesos de sinterización (Sahini & Lupyana, 2023b). Lo anterior, sumado a la mezcla mecánica y densificación del material, propicia la difusión de especies como Y^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} y O^{2-} , lo cual se ve reflejado en cambios en las constantes de celda de las fases involucradas (Apéndice H).

De igual manera, cuando se realizó esta prueba de compatibilidad bajo las mismas condiciones a los materiales sustituidos se observó la formación de la fase $Y_3Fe_5O_{12}$, no obstante, en los materiales con níquel, se obtuvo una menor formación de esta, tal como se observa en la Figura 22a.

Figura 22

Difractogramas de RX de mezclas calcinadas a $1200^\circ C$ de YSZ y materiales de composiciones a) $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ o, b) $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$





En el caso de las fases sustituidas con circonio (Figura 22b), la fase YFeO_3 fue casi imperceptible en los difractogramas y la formación de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pudo detectarse con claridad por los múltiples picos de reflexión. Por otro lado, los óxidos de circonio itrio persistieron, aunque con cambios en sus parámetros de celda. Esta variación en el tamaño de la celda unitaria, como se mencionó anteriormente, está relacionada con fenómenos de difusión de especies para alojarse dentro de las estructuras, bien sea en los sitios cristalográficos o en intersticios. En este caso, no solo por parte de Y^{3+} , Fe^{3+} , y O^{2-} , sino también de Ni^{2+} y Zr^{4+} . En el Apéndice J se presentan los resultados del refinamiento Rietveld para estas pruebas.

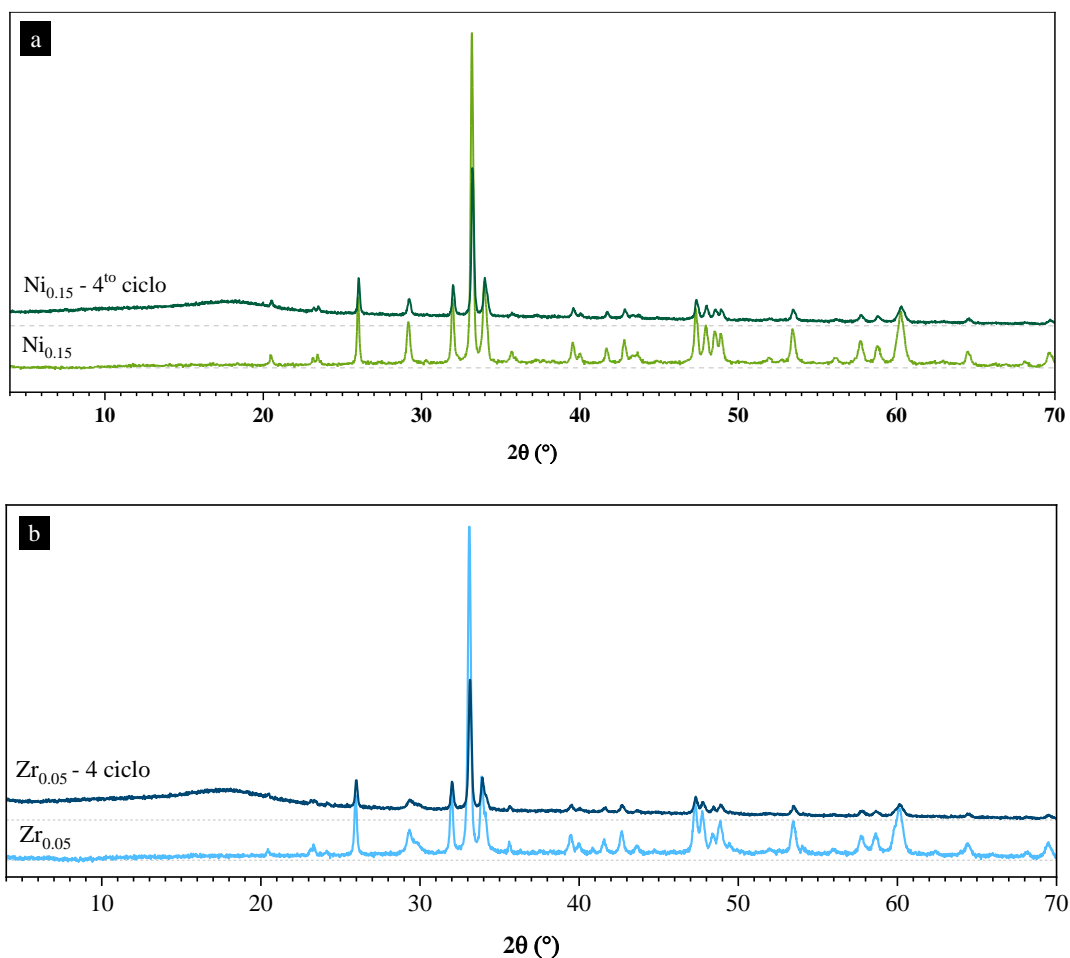
4.4. Evaluación de estabilidad térmica

Usando como criterio de selección la menor cantidad de fases secundarias obtenidas, se eligió un material de la serie $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ y otro de la serie $\text{Y}_{1-w}\text{Zr}_w\text{FeO}_3$ para evaluar su estabilidad térmica. Los difractogramas obtenidos para los materiales sustituidos luego de 4 ciclos sucesivos de calentamiento de 800°C durante 12 horas son presentados en la Figura 23. En los dos casos, se mantiene la presencia de picos característicos de las fases identificadas, sin embargo, en la región de 2θ entre 10 y 25° se obtuvo una región de

amorficidad en los patrones de difracción, además, en el material sustituido con níquel se observa la disminución de intensidad de los picos asociados a la espinera de hierro ($2\theta = 36^\circ$).

Figura 23

Difractogramas de RX después de 4 ciclos de calcinación a 800°C de a) $\text{YFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ y b) $\text{Y}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{FeO}_3$



Teniendo en cuenta las condiciones de funcionamiento de un electrodo de aire en celdas de óxido sólido, este cambio en la estructura cristalina representa una limitante, ya que modifica sus características estructurales y, a su vez, se verá reflejado en su desempeño aún en cortos periodos de tiempo; especialmente para la aplicación de ánodo SOEC; pues se

ha reportado que el principal contribuyente a la degradación de la celda es el deterioro del ánodo (Y. Wang *et al.*, 2020). En este sentido, el posible deterioro de la estructura por efecto de los ciclos térmicos puede atribuirse a procesos de re-oxidación de los cationes y los cambios de tamaño iónico que vienen asociados a ellos (Prakash *et al.*, 2014). Asimismo, procesos de delaminación y desintegración de granos junto con la disolución de impurezas pueden contribuir al cambio estructural observado.

5. Conclusiones

Con la ruta de síntesis sol gel Pechini y los rangos de dopaje seleccionados no fue posible obtener materiales monofásicos YFe_2O_4 o YFeO_3 . La fase YFe_2O_4 no se logró sintetizar, aun cuando se usó níquel o cobre para intentar estabilizar la estructura. En contraste, con todas las sustituciones y co-sustituciones planteadas para la síntesis de YFeO_3 , se obtuvo la fase deseada con estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial $Pnma$. Asimismo, aunque se obtuvieron fases secundarias, dentro de las sustituciones ensayadas, la co-sustitución con Zr/Ni permitió obtener los porcentajes más altos de la ortoferrita, siendo mayores al 80%.

Los dopajes realizados con circonio o níquel en los sitios A o B de la perovskita YFeO_3 fueron exitosos; se confirmó la variación de los parámetros de red a , b y c en función del grado de sustitución y el tipo de sustituyente. Adicionalmente, se obtuvieron fases secundarias tipo espinela y óxidos de itrio circonio, las cuales no son necesariamente perjudiciales en la aplicación de los materiales como electrodos.

Mediante ciclos térmicos y difracción de rayos X se determinó que los materiales de composición $\text{Y}_{1-w}\text{Zr}_w\text{FeO}_3$ no son estables térmicamente y, las mezclas electrodo/electrolito presentan reactividad química, produciendo una fase secundaria de alta resistividad, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. En el caso de los materiales $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FeO}_3$ se evidenció mayor estabilidad y poca formación de esta fase secundaria, a pesar de la alta temperatura (1200°C). Sin embargo, el comportamiento de los materiales resulta limitante para su aplicación como electrodo de aire en celdas de combustible y electrolizadoras de óxido sólido.

6. Recomendaciones

Probar como precursores para la síntesis nitratos de los metales de interés para ensayar si se obtienen materiales monofásicos YFeO_3 , evitando la posible segregación de fases por remanencia de los óxidos usados para la síntesis.

Realizar pruebas de compatibilidad a los materiales con el electrolito a temperaturas menores, para evaluar su aplicación como electrodos en caso de utilizar métodos de construcción de las celdas que no requieran temperaturas tan altas.

Analizar los materiales $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X (EDS) para obtener información sobre la morfología y una aproximación de composición zonificada de la muestra. Asimismo, analizar muestras luego de procesos de calentamiento mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para determinar los estados de oxidación predominantes de hierro y níquel, información que puede servir como evidencia de posibles procesos de re-oxidación de los cationes.

Referencias bibliográficas

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- Ahmad, M. Z., Ahmad, S. H., Chen, R. S., Ismail, A. F., Hazan, R., & Baharuddin, N. A. (2022). Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(2), 1103-1120. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.094>
- Alaswad, A., Baroutaji, A., Rezk, A., Ramadan, M., & Olabi, A.-G. (2022). Advances in Solid Oxide Fuel Cell Materials. En A.-G. Olabi (Ed.), *Encyclopedia of Smart Materials* (pp. 334-340). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11743-6>
- Ali, W. F. F. W., Othman, M., Ain, M. F., Abdullah, N. S., & Ahmad, Z. A. (2013). Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(7), 1317-1324. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.016>
- Berezhnaya, M. V., Al'myasheva, O. V., Mittova, V. O., Nguen, A. T., & Mittova, I. Ya. (2018). Sol-Gel Synthesis and Properties of $Y_{1-x}B_xFeO_3$ Nanocrystals. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(4), 626-631. <https://doi.org/10.1134/S1070363218040035>
- Bharadwaj, P. S. J., Kundu, S., Kollipara, V. S., & Varma, K. B. R. (2020). Structural, optical and magnetic properties of Sm^{3+} doped yttrium orthoferrite ($YFeO_3$) obtained by sol-gel synthesis route. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 32(3), 035810-035810.

- Bhavisha, M., Balamurugan, S., Ashika, S. A., Venkatesha, N. J., Maiyalagan, T., & Sakthivel, A. (2023). Combustion synthesis of copper-doped perovskite $\text{SrFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ nanomaterials and its potential application on hydroxylation of anisole, a biomass model component. *Materials Today Sustainability*, 21, 100266. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100266>
- Blom, C. (2014). *Development of Rare Earth Metal Iron Oxides as Mixed Ionic and Electronic Conductors*.
- Bryuzgina, A. V., Urusova, A. S., & Cherepanov, V. A. (2022). Subsolidus phase diagram for the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$ system and stability boundary of $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 309, 123009. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123009>
- Chen, F., Zhang, Z., Wang, X., Ouyang, J., Feng, Z., Su, Z., Chen, Y., & Harris, V. G. (2016). Room temperature magnetoelectric effect of $\text{YFeO}_3\text{--Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ferrite composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 465-469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.268>
- Chin, W., Huang, J., Liu, Y., Wu, Y., & Lee, Y. (2023). Correlation between the thickness of NiFe_2O_4 and hydrogen production performance for solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.476>
- Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.
- Dwivedi, S. (2020). Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(44), 23988-24013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>

- Fernández-Ropero, A. J., Porrás-Vázquez, J. M., Cabeza, A., Slater, P. R., Marrero-López, D., & Losilla, E. R. (2014). High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *Journal of Power Sources*, 249, 405-413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.118>
- Ghamarinia, M., Babaei, A., Zamani, C., & Aslannejad, H. (2023). Application of the distribution of relaxation time method in electrochemical analysis of the air electrodes in the SOFC/SOEC devices: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 15, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100503>
- Gil, D. M., Navarro, M. C., Lagarrigue, M. C., Guimpel, J., Carbonio, R. E., & Gómez, M. I. (2011). Synthesis and structural characterization of perovskite YFeO_3 by thermal decomposition of a cyano complex precursor, $\text{Y}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(3), 889-896.
- Gnidenko, A. A., & Chigrin, P. G. (2022). Lattice oxygen diffusion in $\text{YFeO}_{3-\delta}$ perovskite: DFT study. *Computational Condensed Matter*, 33, e00767. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00767>
- Grajczyk, R., Berthelot, R., Muir, S., Sleight, A. W., & Subramanian, M. A. (2013). Structural and magnetic investigation of Fe^{3+} and Mg^{2+} substitution into the trigonal bipyramidal site of InGaCuO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 199, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.010>
- Grajczyk, R., & Subramanian, M. A. (2015). Structure–property relationships of YbFe_2O_4 – and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ –type layered oxides: A bird’s eye view. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1), 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.09.001>

- Griffiths, S., Sovacool, B. K., Kim, J., Bazilian, M., & Uratani, J. M. (2021). Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options. *Energy Research & Social Science*, 80, 102208. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2021.102208>
- Harichandan, S., Kar, S. K., Bansal, R., Mishra, S. K., Balathanigaimani, M. S., & Dash, M. (2022). Energy transition research: A bibliometric mapping of current findings and direction for future research. *Cleaner Production Letters*, 3, 100026. <https://doi.org/10.1016/j.clpl.2022.100026>
- He, W., Fan, J., Zhang, H., Chen, M., Sun, Z., & Ni, M. (2019). Zr doped BaFeO_{3-δ} as a robust electrode for symmetrical solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(60), 32164-32169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.091>
- Iida, J., Kakugawa, S., Kido, G., Nakagawa, Y., Takekawa, S., & Kimizuka, N. (1989). High field magnetization of single crystals YFe₂O₄, YbFe₂O₄ and LuFe₂O₄. *Physica B: Condensed Matter*, 155(1), 307-310. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(89\)90519-X](https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90519-X)
- Jacob, K. T., & Rajitha, G. (2012). Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of YFeO₃, YFe₂O₄ and Y₃Fe₅O₁₂. *Solid State Ionics*, 224, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.07.003>
- Jacobsson, T. J., Pazoki, M., Hagfeldt, A., & Edvinsson, T. (2015). Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on CH₃NH₃SrI₃. *Journal of Physical Chemistry. C*, 119(46), 25673-25683.

- Kasyanova, A., Tarutin, A., Lyagaeva, J., Fu, X.-Z., & Medvedev, D. (2021). Double-doped YFeO₃ as new electrodes for protonic ceramic fuel cells. *Ceramics International*, 47(16), 22821-22829. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.300>
- Kimizuka, N., & Katsura, T. (1975). Standard free energy of formation of YFeO₃, Y₃Fe₅O₁₂, and a new compound YFe₂O₄ in the Fe-Fe₂O₃-Y₂O₃ system at 1200°C. *Journal of Solid State Chemistry*, 13(3), 176-181. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90116-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90116-4)
- Kimizuka, N., Takenaka, A., Sasada, Y., & Katsura, T. (1974). A series of new compounds A₃+Fe₂O₄ (A = Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). *Solid State Communications*, 15(8), 1321-1323. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)91372-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)91372-6)
- Lazarević, Z. Ž., Jovalekić, Č., Gilić, M., Ivanovski, V., Umićević, A., Sekulić, D., & Romčević, N. Ž. (2017). Yttrium orthoferrite powder obtained by the mechanochemical synthesis. *Science of Sintering*, 49(3), 277-284.
- Nechache, A., & Hody, S. (2021). Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111322>
- Nguyen, A. T., Pham, V. N. T., Nguyen, T. T. L., Mittova, V. O., Vo, Q. M., Berezhnaya, M. V., Mittova, I. Y., Do, T. H., & Chau, H. D. (2019). Crystal structure and magnetic properties of perovskite YFe_{1-x}MnxO₃ nanopowders synthesized BY CO-PRECIPIATION method. *Solid State Sciences*, 96, 105922. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011>
- Nguyen, T. A., Pham, V., Chau, D. H., Mittova, V. O., Mittova, I. Y., Kopeychenko, E. I., Nguyen, L. T. T., Bui, V. X., & Nguyen, A. T. P. (2020). Effect of Ni substitution on

- phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured YFeO₃ perovskite. *Journal of Molecular Structure*, 1215, 128293. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128293>
- Nguyen, T. K. C., & Nguyen, A. T. (2023). Structural, optical and magnetic properties of Y-doped CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(5), 448. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09914-6>
- Nicoud, S., Huvé, M., Hernandez, O., Pautrat, A., Duttine, M., Wattiaux, A., Colin, C., Kabbour, H., & Mentré, O. (2017). Comprehensive Study of Oxygen Storage in YbFe₂O_{4+x} (x ≤ 0.5): Unprecedented Coexistence of FeO_n Polyhedra in One Single Phase. *Journal of the American Chemical Society*, 139(47), 17031-17043. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06409>
- Omari, E., Omari, M., & Barkat, D. (2018). Oxygen evolution reaction over copper and zinc co-doped LaFeO₃ perovskite oxides. *Polyhedron*, 156, 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.031>
- Pecharsky, Vitalij., & Zavalij, Peter. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition* (2nd ed. 2009.). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
- Prakash, B. S., Kumar, S. S., & Aruna, S. T. (2014). Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149-179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.043>
- Rehman, S. U., Hassan, M. H., Kim, H.-S., Song, R.-H., Lim, T.-H., Hong, J.-E., Joh, D.-W., Park, S.-J., Lee, J.-W., & Lee, S.-B. (2023). Designing the nano-scale architecture of

- the air electrode for high-performance and robust reversible solid oxide cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 333, 122784. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122784>
- Rudisill, S. G., Hein, N. M., Terzic, D., & Stein, A. (2013). Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement. *Chemistry of Materials*, 25(5), 745-753. <https://doi.org/10.1021/cm303761z>
- Sahini, M. G., & Lupyana, S. D. (2023a). Perspective and control of cation interdiffusion and interface reactions in solid oxide fuel cells (SOFCs). *Materials Science and Engineering: B*, 292, 116415. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116415>
- Sahini, M. G., & Lupyana, S. D. (2023b). Perspective and control of cation interdiffusion and interface reactions in solid oxide fuel cells (SOFCs). *Materials Science and Engineering: B*, 292, 116415. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116415>
- Sahu, A. K., Ghosh, A., Suri, A. K., Sengupta, P., & Bhanumurthy, K. (2004). Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia. *Materials Letters*, 58(26), 3332-3336. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.076>
- Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P., & Agarwal, A. (2020). An overview of degradation in solid oxide fuel cells-potential clean power sources. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(6), 1239-1270. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04584-4>
- Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P., & Singh, S. A. (2019). Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)*, 848, 113315-.

- Tarutin, A. P., Filonova, E. A., Ricote, S., Medvedev, D. A., & Shao, Z. (2023). Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 57, 103185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>
- Tien, N. A., Diem, C. H., Linh, N. T. T., Mittova, V. O., Huong, D. T., & Mittova, I. Y. (2018). Structural and magnetic properties of $\text{YFe}^{1-x}\text{Co}^x\text{O}^3$ ($0:1 \leq x \leq 0:5$) perovskite nanomaterials synthesized by coprecipitation method. *Nanosystems : Physics, Chemistry, Mathematics*, 9(3), 424-429. ProQuest One Academic. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-424-429>
- Torrance, J. B., Engler, E. M., Lee, V. Y., Nazzal, A. I., Tokura, Y., Ramirez, M. L., Vazquez, J. E., Jacowitz, R. D., & Grant, P. M. (1987). Broad Search for Higher Critical Temperature in Copper Oxides. En *Chemistry of High-Temperature Superconductors* (Vol. 351, pp. 85-94). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1987-0351.ch009>
- Ungár, T. (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8), 777-781. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>
- Venkateswarlu, K., Sandhyarani, M., Nellaippan, T. A., & Rameshbabu, N. (2014). Estimation of Crystallite Size, Lattice Strain and Dislocation Density of Nanocrystalline Carbonate Substituted Hydroxyapatite by X-ray Peak Variance Analysis. *International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering, ICAMME 2014*, 5, 212-221. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.260>

- Wang, J., Saccoccio, M., Chen, D., Gao, Y., Chen, C., & Ciucci, F. (2015). The effect of A-site and B-site substitution on $\text{BaFeO}_{3-\delta}$: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 297, 511-518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.016>
- Wang, Y., Li, W., Ma, L., Li, W., & Liu, X. (2020). Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 55, 35-55. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.026>
- Zamudio-García, J., Caizán-Juanarena, L., Porrás-Vázquez, J. M., Losilla, E. R., & Marrero-López, D. (2022). A review on recent advances and trends in symmetrical electrodes for solid oxide cells. *Journal of Power Sources*, 520, 230852. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230852>

Apéndices

Apéndice A. Refinamientos Rietveld de materiales sustituidos con cobre

En la Tabla 1 y Tabla 2 se presentan las figuras de mérito, parámetros de celda y composición porcentual de las fases identificadas con base en los resultados obtenidos a través de refinamiento Rietveld. Asimismo, se muestra el ajuste obtenido en cada caso y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados (Figura 24 a Figura 27).

Tabla 2

Parámetros de red y composición porcentual de materiales $YFe_{2-x}Cu_xO_4$

Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Cu0.2	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	01-073-1377	90.67	12.3806539	-	-	Ia-3d
	CuO	01-089-5896	9.33	4.5782760	3.4599334	5.1183872	C2/c
Cu0.4	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	01-073-1377	76.47	12.3809641	-	-	Ia-3d
	CuO	01-089-5896	12.11	4.6900024	3.4194995	5.1331898	C2/c
	Y FeO ₃	01-082-8508	11.43	5.5950637	7.6062829	5.2836355	Pnma
Cu 0.6	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	01-073-1377	52.00	12.3820433	-	-	Ia-3d
	CuO	01-089-5896	8.81	4.7073540	3.4195845	5.1242981	C2/c
	Y FeO ₃	01-082-8508	24.56	5.5954411	7.6068777	5.2836093	Pnma
	Cu ₂ O	01-071-3645	14.64	4.2707202	-	-	Pn-3m
Cu0.8	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	01-073-1377	22.58	12.3807211	-	-	Ia-3d
	CuO	01-089-5896	10.65	4.6880487	3.4286934	5.1247328	C2/c
	Y FeO ₃	01-082-8508	47.66	5.5949372	7.6055934	5.2828753	Pnma
	Cu ₂ O	01-071-3645	19.11	4.2702572	-	-	Pn-3m

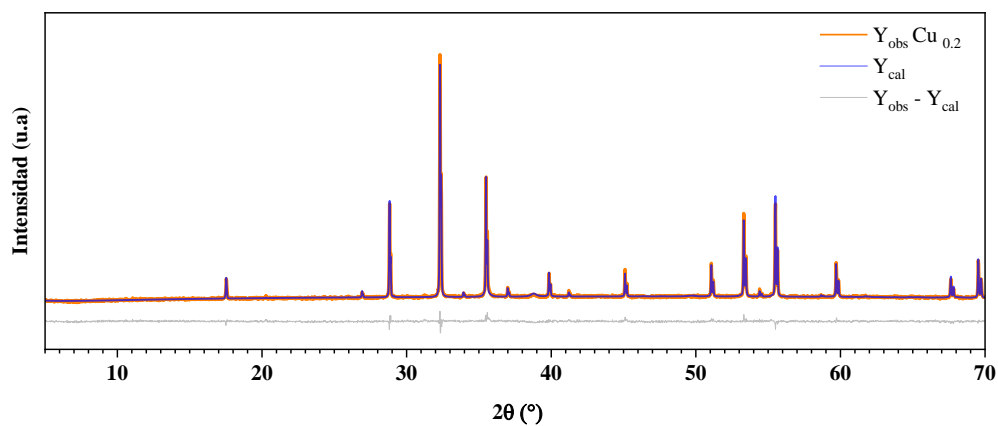
Tabla 3

Figuras de mérito de ajuste Rietveld de material $YFe_{2-x}Cu_xO_4$

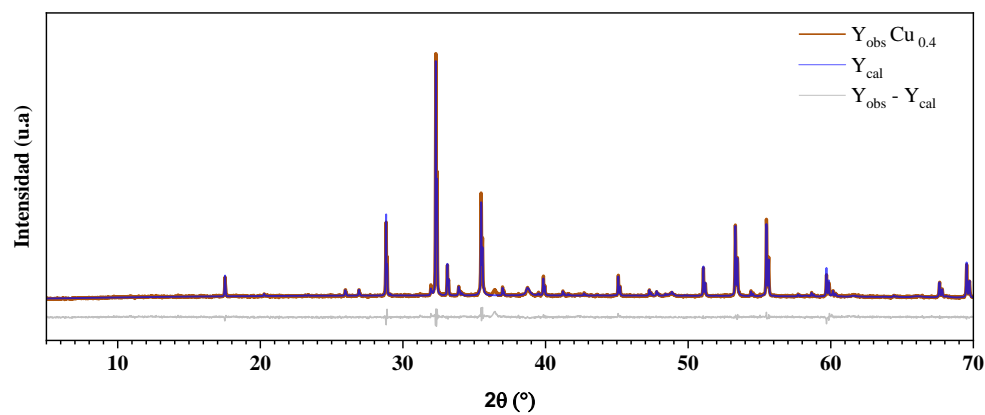
Sustitución Cu _x	R _p	R _{wp}	R _{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
x=0.2	2.10	2.70	2.10	1.28	1.64
x=0.4	2.22	3.02	2.04	1.48	2.19
x=0.6	2.57	3.36	2.40	1.40	1.96
x=0.8	2.41	3.15	2.37	1.33	1.77

Figura 24

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Cu 0.2

**Figura 25**

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Cu 0.4

**Figura 26**

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Cu 0.6

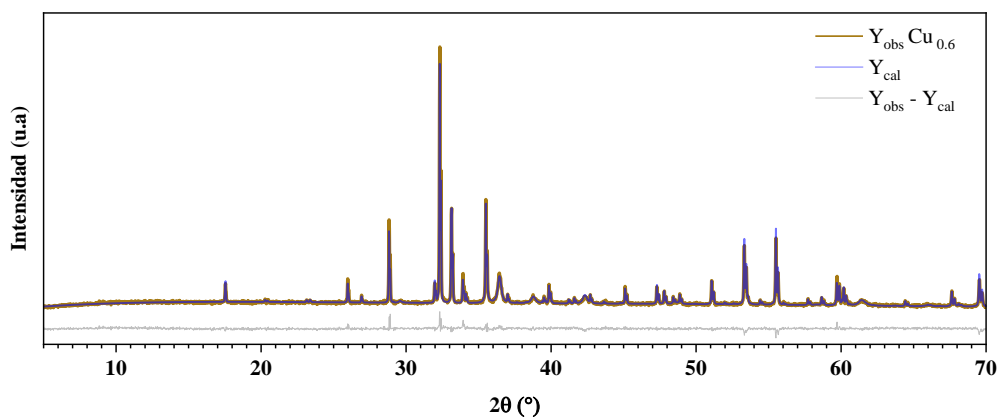
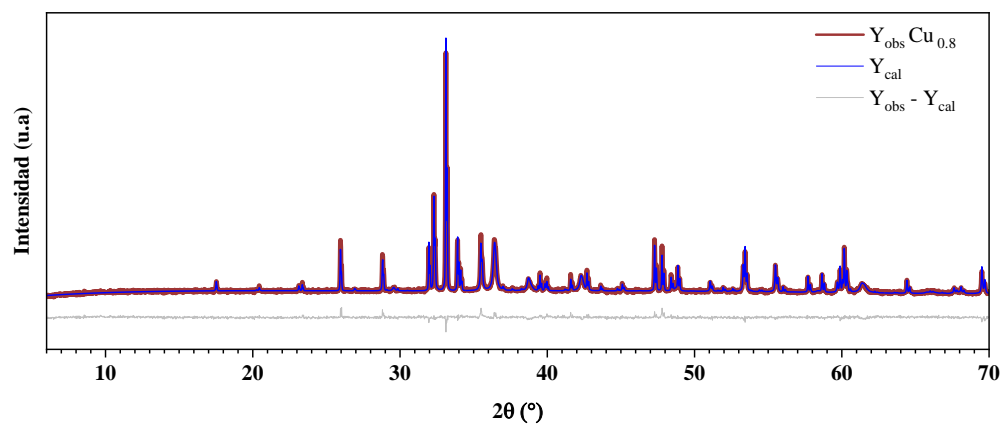


Figura 27

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución $Cu_{0.8}$



Apéndice B. Refinamiento Rietveld de materiales sustituidos con níquel

En la Tabla 4 y Tabla 5 se presentan las figuras de mérito del refinamiento Rietveld realizado junto con los parámetros de celda y composición porcentual de las fases identificadas, calculados a partir del mismo. Adicionalmente, de la Figura 28 a la Figura 31 se muestran los ajustes obtenidos en cada caso y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 4

Figuras de mérito de ajuste Rietveld de material $YFe_{2-x}Ni_xO_4$

Sustitución Ni	R _p	R _{wp}	R _{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
Ni 0.2	2.03	2.64	1.98	1.33	1.77
Ni 0.4	2.00	2.55	1.96	1.30	1.69
Ni 0.6	2.42	4.07	2.02	2.02	4.08
Ni 0.8	3.11	6.61	2.09	2.02	4.08

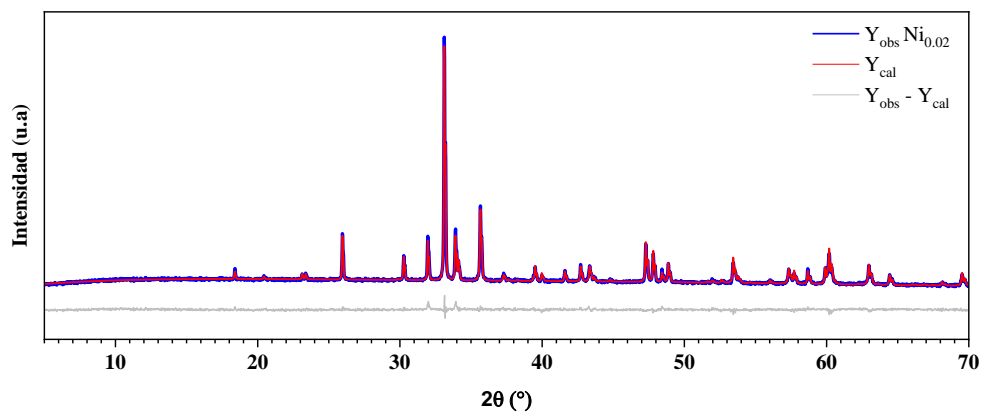
Tabla 5

Parámetros de celda y composición porcentual de materiales $YFe_{2-x}Ni_xO_4$

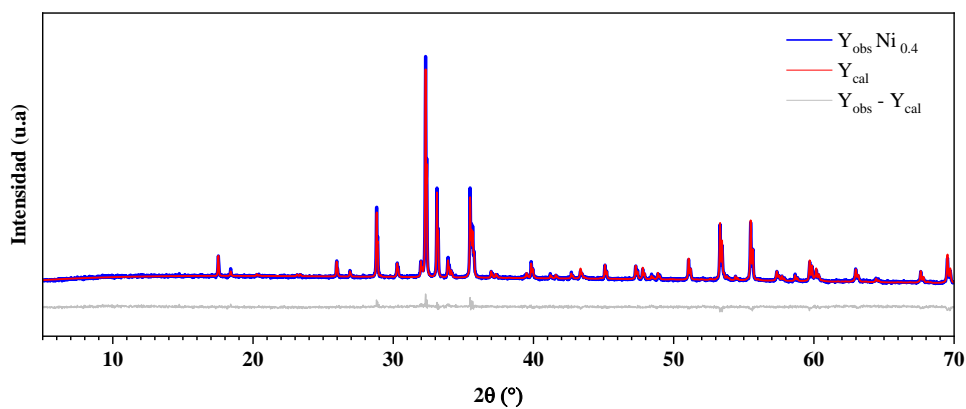
Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Ni0.2	Y FeO ₃	01-082-8508	69.90	5.5933812	7.6013252	5.2820976	Pnma
	Ni _{1.25} Fe _{1.85} O ₄	01-088-0380	30.10	8.2414854	-	-	Fd-3m
Ni0.4	Y FeO ₃	01-082-8508	24.27	5.5927293	7.6058419	5.2833848	Pnma
	Ni _{1.25} Fe _{1.85} O ₄	01-088-0380	18.25	8.3404779	-	-	Fd-3m
	Fe ₅ Y ₃ O ₁₂	01-073-1377	57.48	12.3812223			Ia-3d
Ni0.6	YFeO ₃	01-082-8508	74.14	5.5938489	7.5996571	5.2806047	Pnma
	(Fe _{0.92} Ni _{0.18} (Fe _{0.93} Ni _{1.07})O ₄	01-070-8730	25.86	8.3416333			Fd-3m
Ni0.8	Y FeO ₃	01-082-8508	68.11	5.5935321	7.6007773	5.2820439	Pnma
	(Fe _{0.92} Ni _{0.18} (Fe _{0.93} Ni _{1.07})O ₄	01-070-8730	24.19	8.3443315			Fd-3m
	Y ₂ O ₃	01-071-0049	7.69	10.6028340			Ia-3

Figura 28

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Ni 0.2

**Figura 29**

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Ni 0.4

**Figura 30**

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Ni 0.6

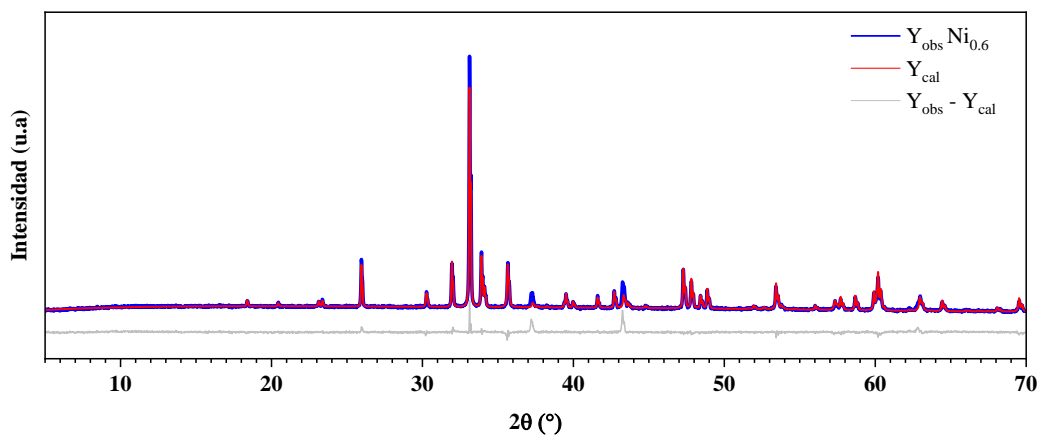
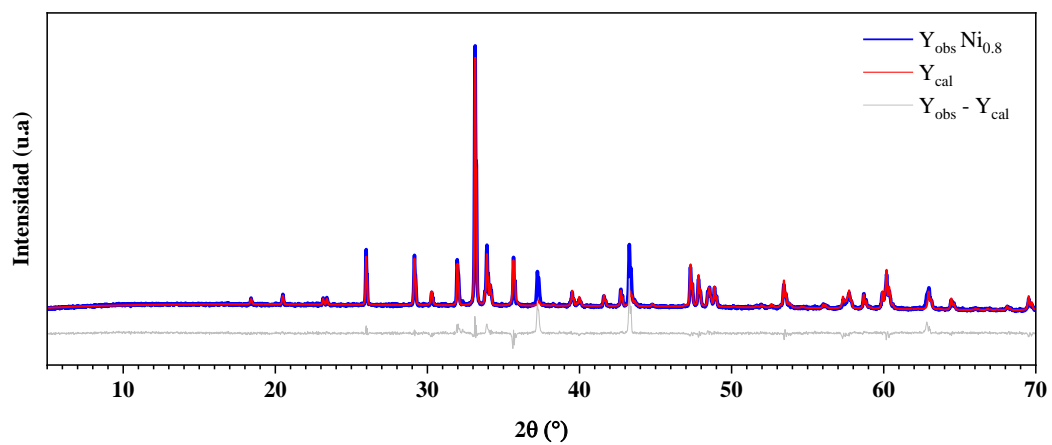


Figura 31

Refinamiento método de Rietveld de material YFe_2O_4 con sustitución Ni 0.8



Apéndice C. Refinamiento de Rietveld de material $YFeO_3$

En las Tabla 6 y

Tabla 7 está contenida la información de la calidad del ajuste del Refinamiento realizado para la síntesis del material $YFeO_3$, asimismo, el valor de los parámetros calculados con base a este. Se obtuvo un buen grado de ajuste entre datos experimentales y calculados, tal como se observa en la Figura 32.

Tabla 6

Figuras de mérito de ajuste Rietveld de material $YFeO_3$

R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi = R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$
2.24	2.88	2.31	1.25	1.56

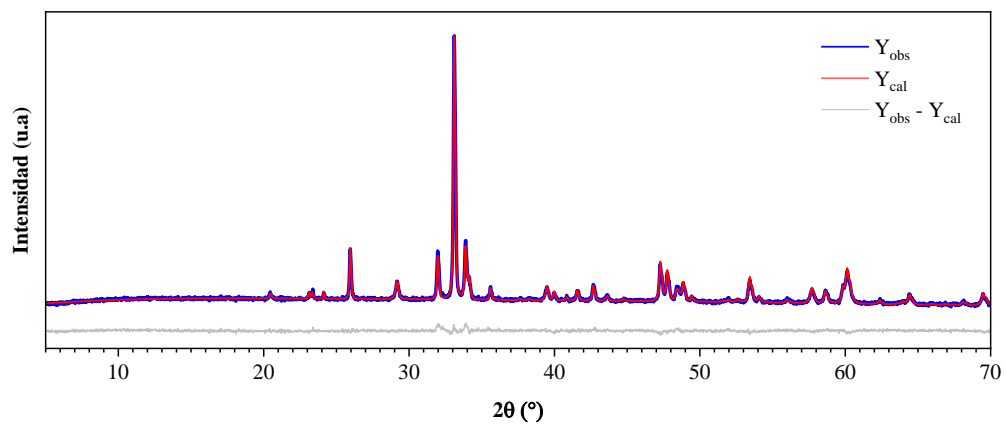
Tabla 7

Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $YFeO_3$

Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$YFeO_3$	$YFeO_3$	01-082-8508	85.61	5.5918	7.6086	5.2847	Pnma
	Y_2O_3	01-071-049	5.60	10.5938	--	-	la-3
	Fe_2O_3	01-071-5088	8.79	5.0379	13.7428	-	R-3c

Figura 32

Ajuste refinamiento Rietveld para material $YFeO_3$



Apéndice D. Refinamiento Rietveld de materiales co sustituidos con circonio y cobre

En la Tabla 8 se presentan las figuras de mérito correspondientes a los refinamientos Rietveld realizados a los materiales sustituidos con circonio y níquel ($Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Cu_xO_3$). Asimismo, la Tabla 9 muestra la composición porcentual de las fases identificadas. En la Figura 33, Figura 34 y Figura 35 se muestra el ajuste obtenido en cada caso y diferencia existente entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 8

Figuras de mérito de ajuste Rietveld $YFeO_3$ con doble sustitución Zr/Cu

Sustitución Zr/Cu	R _p	R _{wp}	R _{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
ZrCu0.05	2.54	3.27	2.32	1.41	1.99
ZrCu0.10	3.16	4.15	2.32	1.79	3.20
ZrCu0.15	2.91	3.80	2.33	1.63	2.66

Tabla 9

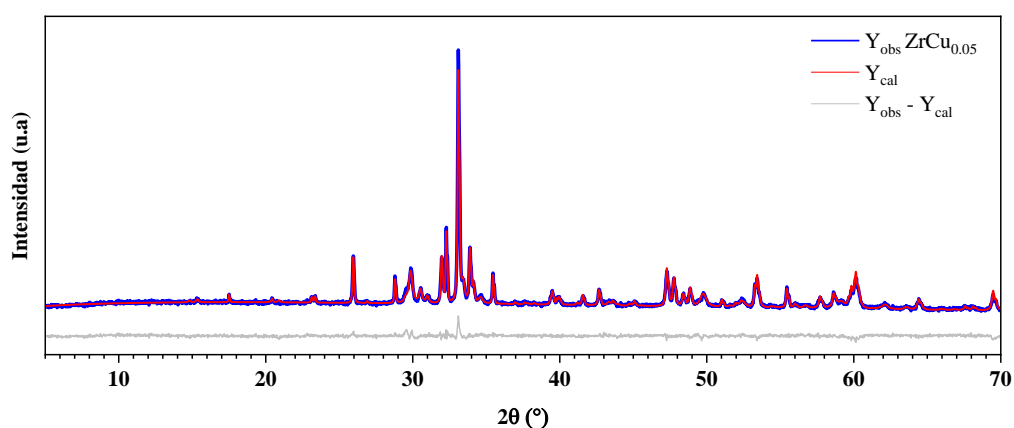
Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Cu_xO_3$

Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
ZrCu0.05	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$	01-082-8508	37.90	5.5916936	7.6079762	5.2833843	Pnma
	$Y_3Fe_5O_{12}$	01-073-1377	9.36	12.3848952	-	-	Ia-3d
	$CuFe_2O_4$	01-074-8585	40.46	7.4529886	-	-	227
	$Y_2(Zr_2O_7)$	01-081-8080	5.89	5.1784806	-	-	Fm-3m
	$Y_2Cu_2O_5$	01-073-6705	6.39	6.0483108	11.5296840	6.9829969	Pnma
ZrCu0.10	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	01-082-8508	36.71	5.5961613	7.6093833	5.2865968	Pnma
	$Y_3Fe_5O_{12}$	01-073-1377	16.90	12.3888351	-	-	Ia-3d
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	12.42	5.2973007	-	-	Fm-3m
	Y_2O_3	01-071-0049	6.03	10.3385329	-	-	Ia-3
	$Y_2Cu_2O_5$	01-073-6705	19.15	6.0382156	11.5475116	6.9617313	Pnma
	$YCuO_{2.5}$	01-075-3875	3.14	6.1613156	7.3959712	-	P63
	CuO	01-089-5896	5.65	4.5755053	3.4240507	5.0637255	C2/c
ZrCu0.15	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.85}Cu_{0.15}O_3$	01-082-8508	57.69	5.5964360	7.6083023	5.2846310	Pnma

$Y_3Fe_5O_{12}$	01-073-1377	3.39	12.3819716	-	-	Ia.-3d
$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	8.49	5.2129427	-	-	Fm-3m
Y_2O_3	01-071-0049	0.60	10.3693466	-	-	Ia-3
$Y_2Cu_2O_5$	01-073-6705	22.55	6.0477880	11.5289633	6.9789208	Pnma
YCu_2	04-003-0464	3.72	4.2809597	6.6837725	7.37777367	Imma
$YCuO_{2.5}$	01-075-3875	0.58	6.2388495	7.3011885	-	P63
CuO	01-089-5896	3.03	4.7653336	3.3941012	5.1154388	C2/c

Figura 33

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Cu 0.05

**Figura 34**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Cu 0.10

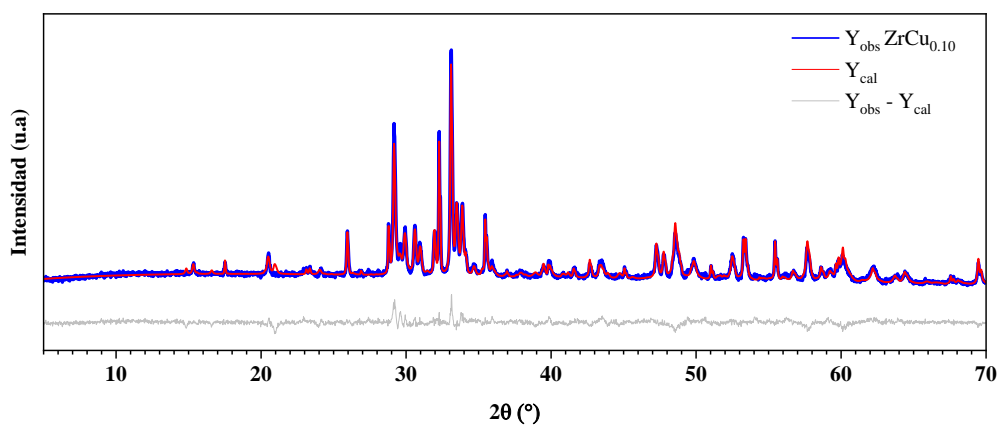
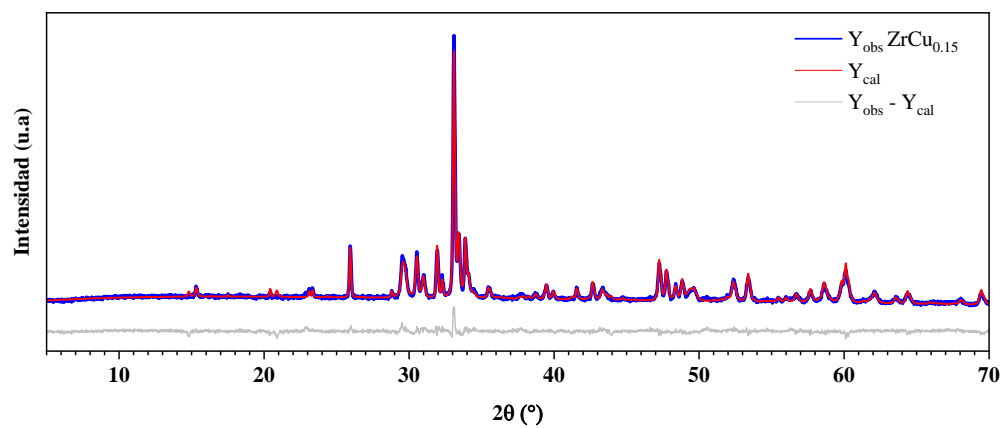


Figura 35

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Cu 0.15



Apéndice E. Refinamiento Rietveld de materiales co sustituidos con circonio y níquel

Para los materiales obtenidos en la síntesis de $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Ni_xO_3$, las figuras de mérito del refinamiento Rietveld, los parámetros de celda y composición porcentual de las fases identificadas, calculados a partir de los mismos son mostrados en la Tabla 10 y Tabla 11. Adicionalmente, en la Figura 36, Figura 37 y Figura 38 se muestran los ajustes obtenidos en cada caso y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 10

Figuras de mérito de ajuste Rietveld $YFeO_3$ con doble sustitución Zr/Ni

Sustitución Zr/Ni	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
ZrNi0.05	2.48	3.12	2.41	1.30	1.69
ZrNi0.10	2.58	3.30	2.41	1.37	1.88
ZrNi0.15	2.64	3.39	2.42	1.40	1.96

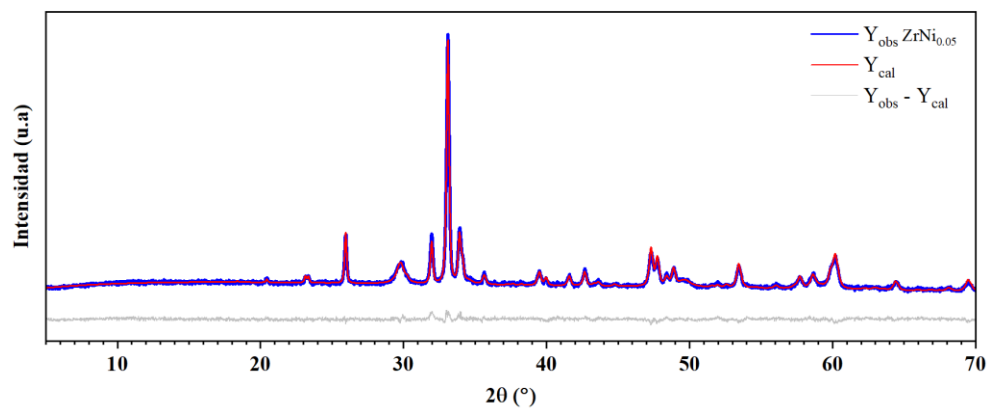
Tabla 11

Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{1-x}Ni_xO_3$

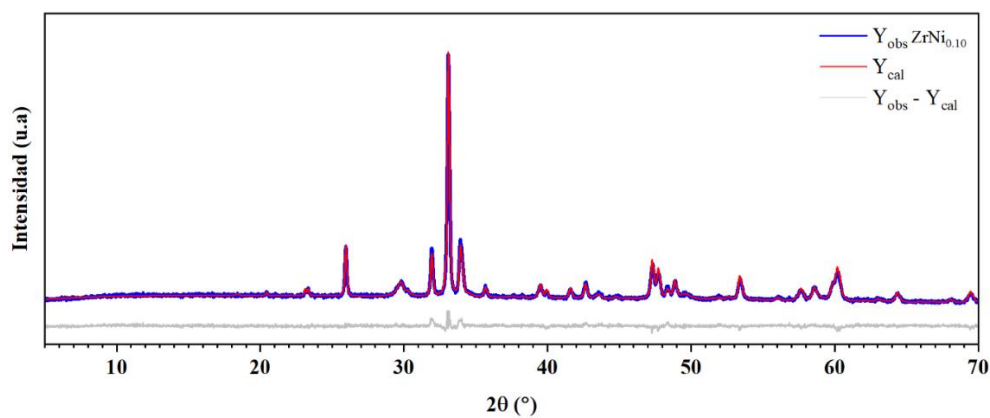
Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
ZrNi0.05	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$	01-082-8508	81.38	5.5909272	7.6087988	5.2786768	Pnma
	Fe_2NiO_4	01-076-6120	5.26	8.3411862	-	-	Fd-3m
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	13.36	5.1869486	-	-	Fm-3m
ZrNi0.10	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.95}Ni_{0.10}O_3$	01-082-8508	85.31	5.5979005	7.6159758	5.2784929	Pnma
	Fe_2NiO_4	01-076-6120	5.25	8.3361499	-	-	Fd-3m
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	9.43	5.1936005	-	-	Fm-3m
ZrNi0.15	$Y_{0.95}Zr_{0.05}Fe_{0.95}Ni_{0.15}O_3$	01-082-8508	86.59	5.6043061	7.6209770	5.2814160	Pnma
	Fe_2NiO_4	01-076-6120	5.32	8.3382979	-	-	Fd-3m
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	8.09	5.2113870	-	-	Fm-3m

Figura 36

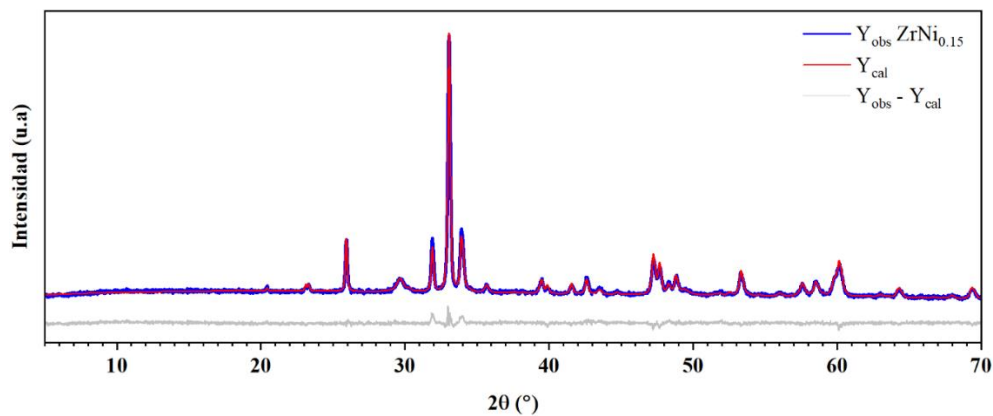
Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Ni 0.05

**Figura 37**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Ni 0.10

**Figura 38**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de Zr y Ni 0.15



Apéndice F. Refinamiento Rietveld de materiales en la síntesis de $YFe_{1-x}Ni_xO_3$

Las figuras de mérito que reflejan la calidad del ajuste del refinamiento realizado a los difractogramas obtenidos en la síntesis de los materiales $YFeO_3$ sustituidos con níquel son mostrados en la Tabla 12. Análogamente, el valor de los parámetros de celda calculados con base en este, se muestran en la Tabla 13. Se obtuvieron buen grado de ajuste entre datos experimentales y calculados, tal como se observa en la Figura 39, Figura 40 y Figura 41.

Tabla 12

Figuras de mérito refinamiento de Rietveld para $YFeO_3$ sustituido con Ni

Sustitución Ni	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
Ni0.05	1.80	2.26	1.95	1.16	1.34
Ni0.10	1.75	2.20	1.97	1.12	1.25
Ni0.15	1.91	2.43	1.95	1.25	1.56

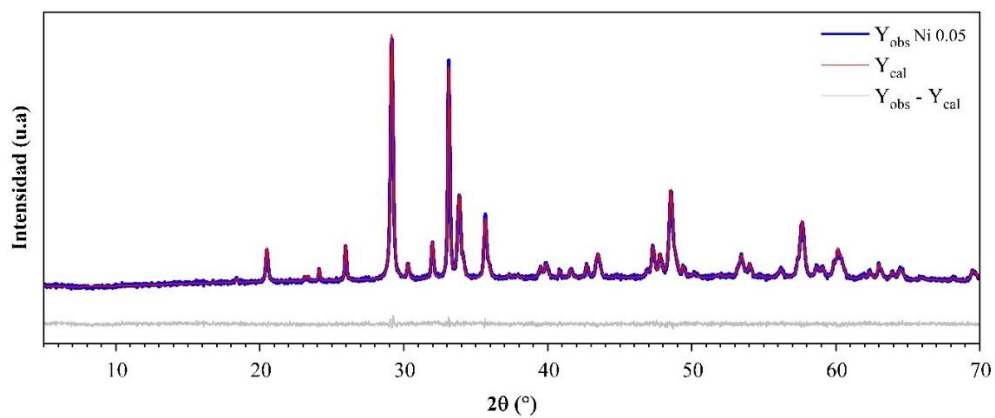
Tabla 13

Parámetros de celda y composición porcentual de material obtenido en la síntesis de $YFe_{1-x}Ni_xO_3$

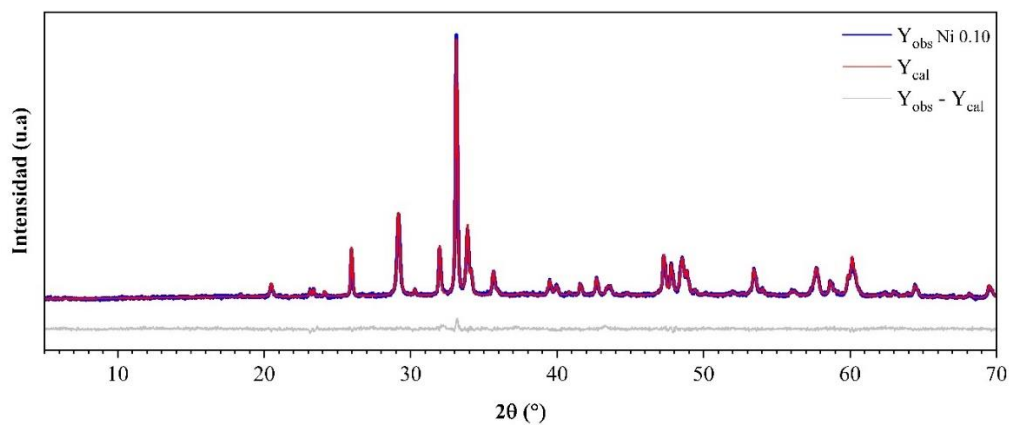
Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Ni0.05	$YFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$	01-082-8508	67.33	5.5911821	7.6051490	5.2835291	Pnma
	Y_2O_3	01-071-0049	19.73	10.5968010	-	-	Ia-3
	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$	01-088-0380	5.7	8.3385342	-	-	Fd-3m
	Fe_2O_3	01-071-5088	7.25	5.0396763	-	13.7522971	R-3c
Ni0.10	$YFe_{0.90}Ni_{0.10}O_3$	01-082-8508	37.63	5.5921966	7.6068265	5.2845620	Pnma
	Y_2O_3	01-071-0049	37.14	10.5997049	-	-	Ia-3
	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$	01-088-0380	11.25	8.3394150	-	-	Fd-3m
	Fe_2O_3	01-071-5088	13.98	5.0408580	-	13.7566546	R-3c
Ni0.15	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	01-082-8508	86.28	5.5944775	7.5815883	5.2739138	Pnma
	Y_2O_3	01-071-0049	8.13	10.5926339	-	-	Ia-3
	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$	01-088-0380	5.60	8.3394514	-	-	Fd-3m

Figura 39

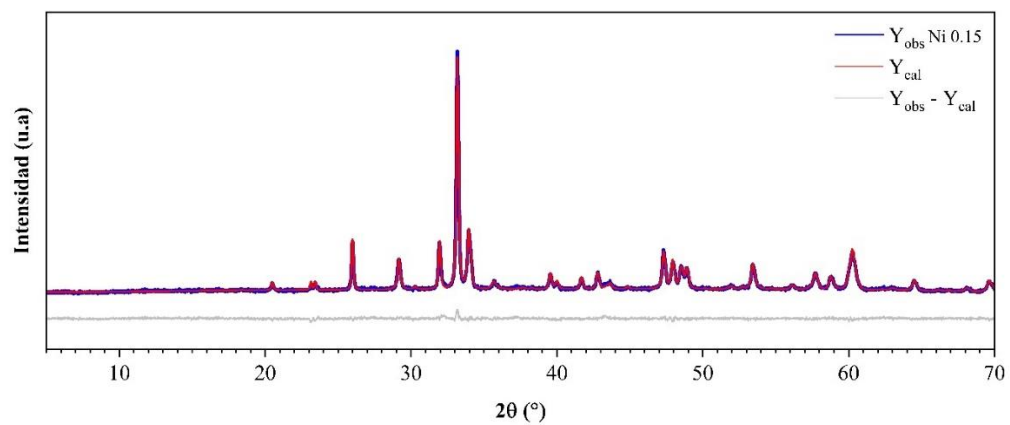
Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.05$

**Figura 40**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.10$

**Figura 41**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.15$



Apéndice G. Refinamiento Rietveld para materiales $YFeO_3$ sustituidos con circonio

En la Tabla 14 y Tabla 15 se presentan las figuras de mérito que refleja la buena calidad del ajuste del Refinamiento realizado para la síntesis del material ($Y_{1-w}Zr_wFeO_3$) y los porcentajes de fases cristalinas calculadas. En la Figura 42, Figura 43 y Figura 44 se muestra el ajuste entre datos experimentales y calculados.

Tabla 14

Figuras de mérito de ajuste Rietveld de materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$

Sustitución Zr	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
Zr0.05	1.93	2.45	1.98	1.24	1.54
Zr0.10	1.86	2.31	1.98	1.17	1.37
Zr0.15	1.92	2.43	2.00	1.21	1.46

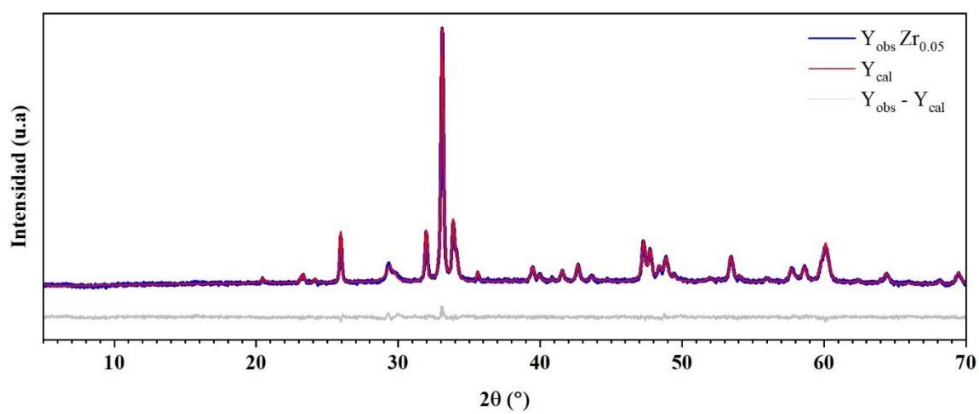
Tabla 15

Parámetros de celda y composición porcentual de materiales obtenidos en la síntesis de $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$

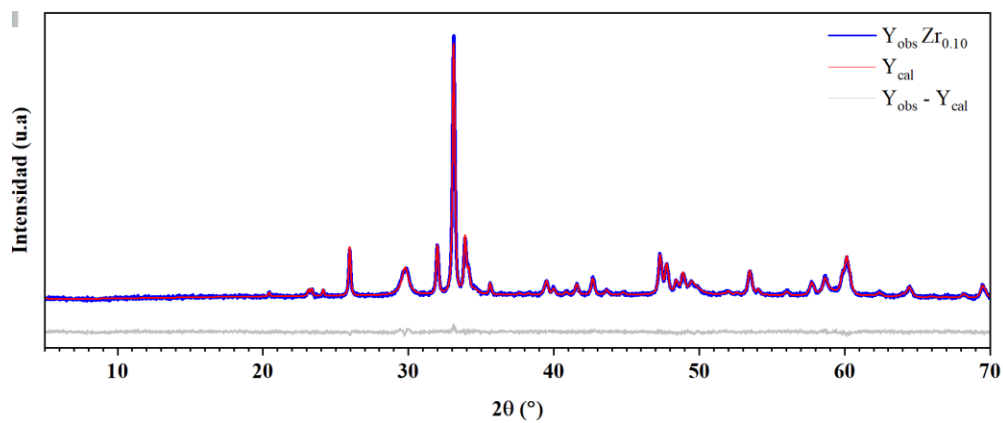
Nombre muestra	Fases identificadas			Parámetro de celda			Grupo espacial
	Fórmula	PDF	% Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Zr0.05	$Y_{0.95}Zr_{0.05}FeO_3$	01-082-8508	85.52	5.5908649	7.6121105	5.2851286	Pnma
	Fe_2O_3	01-071-5088	5.93	5.0354891	-	13.7390446	R-3c
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	8.56	5.2547704	-	.	Fm-3m
Zr0.10	$Y_{0.90}Zr_{0.10}FeO_3$	01-082-8508	77.85	5.5881978	7.6086129	5.2828187	Pnma
	Fe_2O_3	01-071-5088	7.13	5.0343990	-	13.7521340	R-3c
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	15.02	5.1915909	-	-	Fm-3m
Zr0.15	$Y_{0.85}Zr_{0.15}FeO_3$	01-082-8508	73.94	5.5865463	7.6067343	5.2819186	Pnma
	Fe_2O_3	01-071-5088	7.79	5.0361673	-	13.7497719	R-3c
	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	01-084-2546	18.27	5.1664634	-	-	Fm-3m

Figura 42

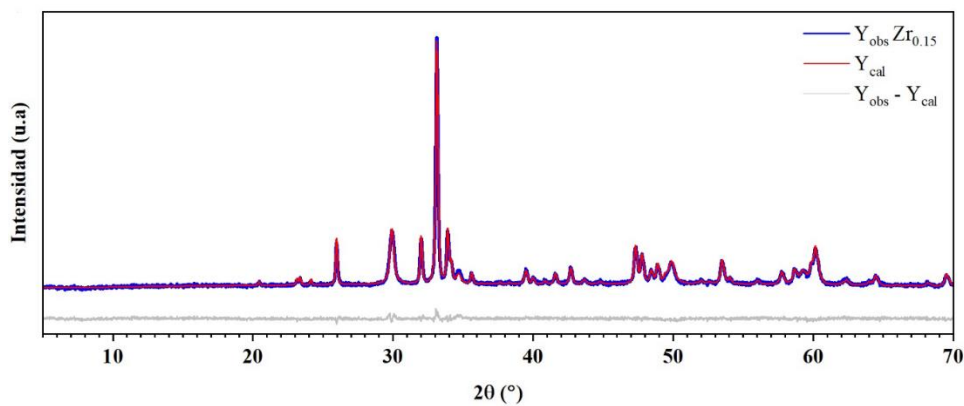
Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $x=0.05$

**Figura 43**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $x=0.10$

**Figura 44**

Refinamiento método de Rietveld de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $x=0.15$



Apéndice H. Refinamiento Rietveld para pruebas de compatibilidad electrolito/YFeO₃

En la Tabla 16 se presentan los parámetros de red determinados para las fases de interés antes y después de realizar la prueba de compatibilidad. Asimismo, en la

Tabla 17 se presentan las figuras de mérito para el ajuste realizado. Finalmente, en la Figura 45 se puede ver el buen ajuste de los datos experimentales y calculados.

Tabla 16

Parámetros de red de material YFeO₃, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes		Después	
	YSZ	YFeO ₃	YSZ	YFeO ₃
a (Å)	3.6293869	5.5918	3.6371204	5.5933348
b (Å)	-	7.6086	-	7.6109892
c (Å)	5.1303941	5.2847	5.1558359	5.2861564

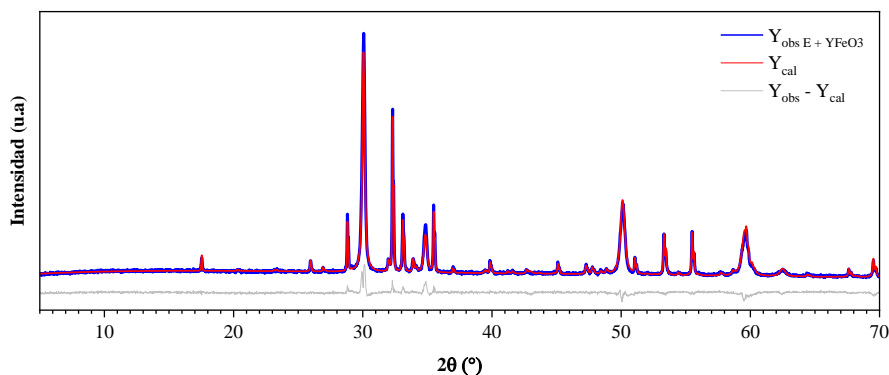
Tabla 17

Figuras de mérito de ajuste Rietveld pruebas de compatibilidad material YFeO₃

R _p	R _{wp}	R _{exp}	$\chi = R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$
3.73	4.93	2.72	1.81	3.28

Figura 45

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de YFeO₃



Apéndice I. Refinamiento Rietveld para pruebas de compatibilidad

electrolito/materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$

En la Tabla 18 se presentan las figuras de mérito correspondientes a los refinamientos de Rietveld realizados para los materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$. A partir de estos ajustes, se calcularon los porcentajes de las fases cristalinas presentes, los resultados son presentados en la Tabla 19, Tabla 20 y Tabla 21. Adicionalmente, el ajuste de los datos experimentales con los calculados se muestran en las Figura 46, Figura 47 y Figura 48.

Tabla 18

Figuras de mérito de ajuste Rietveld pruebas de compatibilidad materiales $YFe_{1-x}Ni_xO_3$

Sustitución Ni	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi^2=R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2=(R_{wp}/R_{exp})^2$
Ni0.05	3.99	5.29	2.66	1.99	
Ni0.10	3.96	5.24	2.82	1.86	
Ni0.15	3.92	5.22	2.61	2.00	

Tabla 19

Parámetros de red obtenidos para $YFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes		Después	
	YSZ	$YFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$	YSZ	$YFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$
a (Å)	3.6293869	5.5911821	3.6349689	5.5926977
b (Å)	-	7.6051490	-	7.6114594
c (Å)	5.1303941	5.2835291	5.1433041	5.2797898

Tabla 20

Parámetros de red obtenidos para $YFe_{0.90}Ni_{0.10}O_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes			Después		
	YSZ	$YFe_{0.90}Ni_{0.10}O_3$	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$	YSZ	$YFe_{0.90}Ni_{0.10}O_3$	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$
a (Å)	3.6293869	5.5921966	8.3385342	3.6346871	5.5955191	8.3327856
b (Å)	-	7.6068265	-	-	7.6134062	-
c (Å)	5.1303941	5.2845620	-	5.1405551	5.2768729	-

Tabla 21

Parámetros de red obtenidos para $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes			Después		
	YSZ	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$	YSZ	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	$Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4$
a (Å)	3.6293869	5.5921966	8.3394514	3.6332940	5.6010969	8.3282736
b (Å)	-	7.6068265	-	-	7.6189848	-
c (Å)	5.1303941	5.2845620	-	5.1383741	5.2781272	-

Figura 46

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.05$

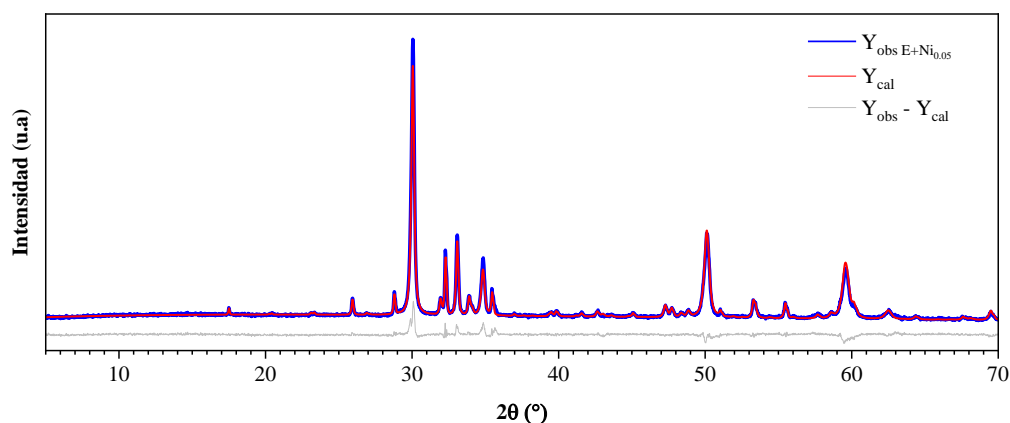
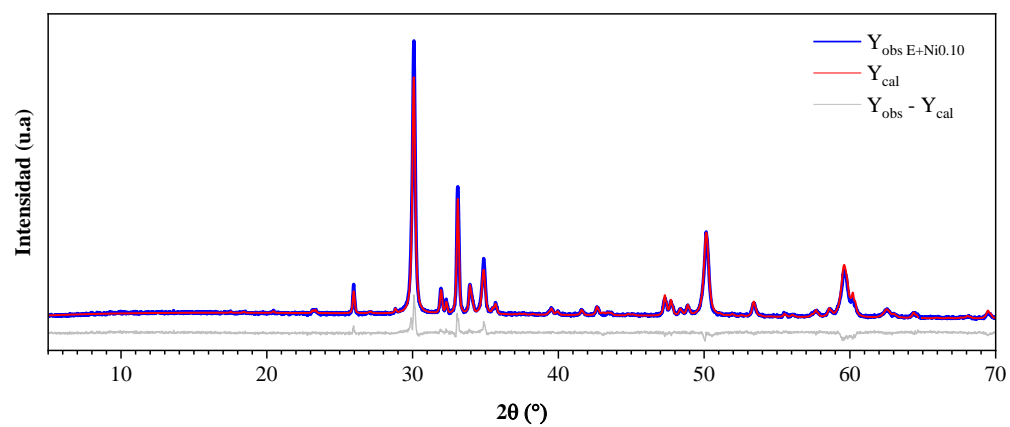
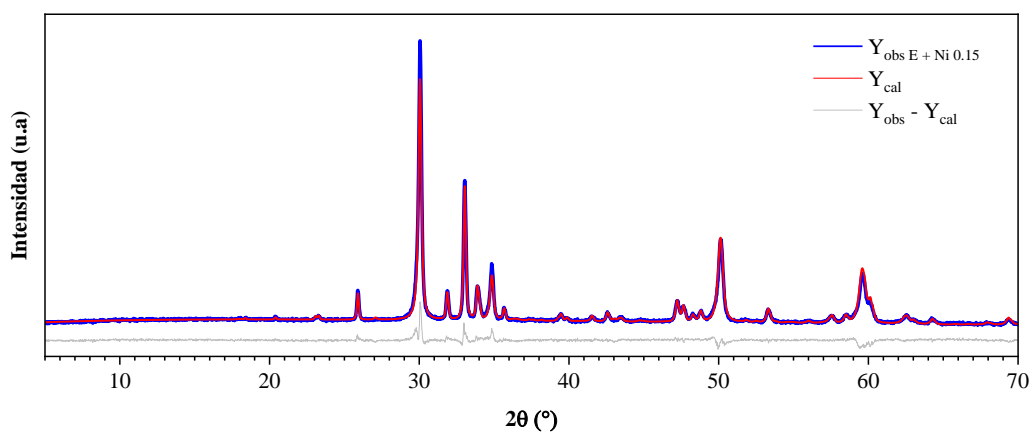


Figura 47

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.10$

**Figura 48**

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de níquel $x=0.15$



Apéndice J. Refinamiento Rietveld para pruebas de compatibilidad con electrolito y materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$

Las figuras de mérito de los refinamientos de Rietveld realizados para los materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$ se muestran en la Tabla 22. En la Tabla 23 y Tabla 24 se muestran los porcentajes de las fases cristalinas presentes. Asimismo, el ajuste de los datos experimentales con los calculados se muestra en las Figura 49, Figura 50 y Figura 51.

Tabla 22

Figuras de mérito de ajuste Rietveld pruebas de compatibilidad materiales $Y_{1-w}Zr_wFeO_3$

Sustitución Zr	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi = R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$
Zr0.05	3.82	5.07	2.93	1.73	2.99
Zr0.10	4.25	5.65	2.99	1.89	3.57
Zr0.15	3.77	4.75	3.01	1.58	2.50

Tabla 23

Parámetros de red obtenidos para $Y_{0.95}Zr_{0.05}FeO_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes			Después		
	YSZ	$Y_{0.95}Zr_{0.05}FeO_3$	$YZrO_3$	YSZ	$Y_{0.95}Zr_{0.05}FeO_3$	$YZrO_3$
a (Å)	3.6293869	5.5921966	10.5094358	3.6465583	5.5895724	10.2815457
b (Å)	-	7.6068265	-	-	7.6070823	-
c (Å)	5.1303941	5.2845620	-	5.1572355	5.2853552	-

Tabla 24

Parámetros de red obtenidos para $Y_{0.90}Zr_{0.10}FeO_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes			Después		
	YSZ	$Y_{0.90}Zr_{0.15}FeO_3$	$Y_2(Zr_2O_7)$	YSZ	$Y_{0.90}Zr_{0.15}FeO_3$	$Y_2(Zr_2O_7)$
a (Å)	3.6293869	5.5881978	5.1914368	3.6346518	5.5932867	5.1573324
b (Å)	-	7.6086129	-	-	7.6089520	-
c (Å)	5.1303941	5.2828187	-	5.1552217	5.2827403	-

Tabla 25

Parámetros de red obtenidos para $Y_{0.85}Zr_{0.15}FeO_3$, antes y después de prueba de compatibilidad

Parámetros	Antes			Después		
	YSZ	$Y_{0.85}Zr_{0.15}FeO_3$	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$	YSZ	$Y_{0.85}Zr_{0.15}FeO_3$	$(Zr_{0.9}Y_{0.1})O_{1.95}$
a (Å)	3.6293869	5.5865463	5.1664634	3.6339008	5.5876925	5.1637412
b (Å)	-	7.6067343	-	-	7.6081483	-
c (Å)	5.1303941	5.2819186	-	5.1448373	5.2841080	-

Figura 49

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $w=0.05$

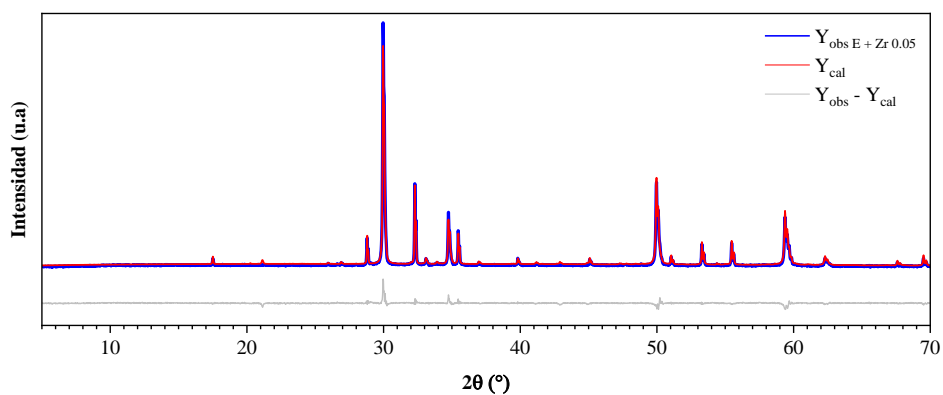


Figura 50

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $w=0.10$

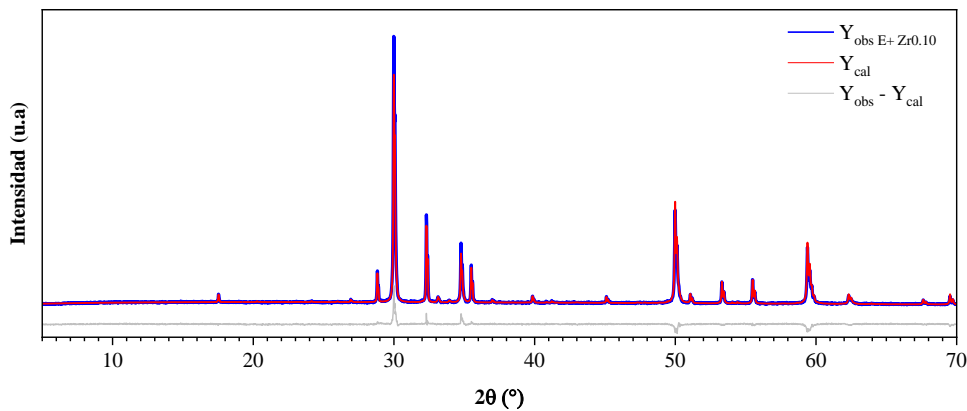


Figura 51

Refinamiento método de Rietveld de prueba de compatibilidad de $YFeO_3$ con sustituciones de circonio $w=0.15$

