

Nanoestructura de perovskita doble $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ obtenido por ruta de citrato para supercapacitores

$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite nanostructure prepared by citrate route for supercapacitors

Marcela Alejandra Bavio¹, Julia Elena Tasca²,
Gerardo Gabriel Acosta¹, Araceli Elisabet Lavat²

1 INTELYMEC (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: mbavio@fio.unicen.edu.ar; ggacosta@fio.unicen.edu.ar

2 INMAT (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: jtasca@fio.unicen.edu.ar; alavat@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la perovskita doble $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ como material de electrodo para supercapacitores. El óxido mixto fue preparado por ruta de precursores citrato (CIT). La muestra fue calcinada 4 horas a 800 °C. El material fue caracterizado por DRXP, espectroscopía FTIR y microscopía SEM.

El comportamiento capacitivo del material fue evaluado mediante voltamperometría cíclica y mediciones galvanostáticas de carga/descarga en medio alcalino y ácido. Los perfiles I/V fueron registrados variando las velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s. Las curvas galvanostáticas de carga/descarga se registraron a diferentes densidades de corriente, con valores entre 3 y 17 A/g. Los valores más altos de capacitancia fueron obtenidos en medio alcalino. Se encontraron valores de capacitancia específica de 1681 F/g a una densidad de corriente de 3 A/g, potencia y energía específica de 2903 W/kg y 378 Wh/kg, respectivamente. Mientras que en medio ácido los valores fueron de 492 F/g, 3225 W/kg, 137 Wh/kg de capacitancia, potencia y energía específica, respectivamente. Estos resultados obtenidos permiten considerar a las perovskitas dobles como potenciales materiales de electrodo para supercapacitores.

Palabras clave: perovskita doble, nanoestructuras, supercapacitores, almacenamiento de energía.

ABSTRACT

In this paper, the study of double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ as electrode material for supercapacitors is presented. The mixed oxide was prepared by citrate precursor route (CIT). The sample was calcined for 4 hours at 800 °C. The material was characterized by PXRD, SEM and FTIR spectroscopy.

Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements were used to study the capacitive behavior of the nanomaterial in alkaline and acid solutions. I/V profiles were obtained at varying the scan rates from 10 to 100 mV/s. The galvanostatic charge/discharge curves were recorded at different current density values in the 3-17 A/g range. The higher capacitance values were obtained in alkaline medium. Thus, a specific capacitance of 1681 F/g at a current density of 3 A/g, and a power and an energy specific of 2903 W/kg and 378 Wh/kg, were obtained in KOH. While in acid solution these values were 492 F/g, 3225 W/kg and 137 Wh/kg, respectively. These promising results promote the use of the double perovskites for electrode materials in supercapacitors.

Keywords: double perovskite, nanostructures, supercapacitors, energy storage.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial y tecnológico ha provocado en la actualidad una gran demanda energética en el mundo, y la vida social actual ha generado un aumento importante en el consumo de energía. En adición,

existe una relación inversa entre las reservas de combustibles fósiles y el incremento en la demanda energética. Las principales fuentes de energía que se utilizan en la actualidad son recursos no renovables de acceso cada vez más limitado. Podemos encontrar entre ellos el carbón, gas, petróleo y derivados. Además, el uso de los mismos genera subproductos que han dado lugar a un importante deterioro de la calidad del medio ambiente [1].

La búsqueda de fuentes alternativas de energías limpias y respetuosas del ambiente es uno de los principales temas de desarrollo en el presente milenio. En este sentido, se han desarrollado diversos dispositivos que permiten capturar diferentes formas de energía del medioambiente. Entre las más investigadas se encuentran la biomasa, la energía hidroeléctrica, la energía geotérmica, la energía eólica, la energía solar y la producción electroquímica de energía [2].

Varios artefactos tecnológicos utilizados en la vida cotidiana están adaptándose al uso de este tipo de energías alternativas. El problema que se suscita es que estos dispositivos necesitan un sistema de almacenamiento de energía como paso intermedio entre la captación y su uso, no sólo para evitar perder el excedente de energía, sino también para garantizar una estabilidad en la entrega a los propios dispositivos o a la red eléctrica. Como sistemas de almacenamiento de energía, se utilizan principalmente las baterías y los supercapacitores. Desde el punto de vista tecnológico, una batería y un supercapacitor, son elementos almacenadores de energía, que convierten la energía de un tipo a otro. Los supercapacitores compiten con las baterías con ventaja en la velocidad de respuesta y en el número de ciclos de carga y descarga; pero su capacidad para almacenar energía es sensiblemente menor [3, 4]. Es por ello que en el presente la posibilidad de sustituir a las baterías por supercapacitores se limita a algunas aplicaciones específicas para las que se necesiten potencias elevadas durante períodos breves, y en las que sean necesarios frecuentes ciclos de carga y descarga. No obstante, últimamente se están llevando a cabo estudios en los cuales ambas tecnologías se complementan [5, 6].

Los supercapacitores son dispositivos electroquímicos en los cuales los procesos se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito, por lo que el transporte de carga es electrónico/iónico. El electrodo es la parte clave de los supercapacitores (SCE), por lo que el material de los electrodos es el factor más importante para determinar las propiedades de los SCE; en tanto que la ventana de voltaje de operación del supercapacitor es usualmente dependiente de la estabilidad del electrolito. La capacitancia de estos dispositivos depende en gran medida de las características del material de electrodo; las más importantes son una alta superficie específica, elevada capacidad, debida principalmente a la doble capa eléctrica con una contribución pseudocapacitiva, buena conductividad eléctrica y que sean fácilmente procesables para armar electrodos, usándolos solos o mezclados con plastificantes.

Diversos materiales de electrodo se han estudiado hasta el momento, e incluyen materiales a base de carbono, polímeros conductores y óxidos de metales de transición. Entre los polímeros conductores se han utilizado politiofeno, polipirrol y polianilina. Sus características principales involucran una superficie específica moderada, un mecanismo pseudocapacitivo de carga/descarga, presentan conductividades eléctricas y capacidades específicas altas y bajo costo. El principal inconveniente con el uso de este tipo de materiales es su degradación con los ciclos de carga-descarga y con los aumentos de temperatura [7,8]. El mayor número de trabajos se ha reportado usando carbonos microporosos como material de electrodo; y la mayoría de los dispositivos disponibles comercialmente usan electrodos de carbono y electrolitos orgánicos [9]. Se han empleado materiales carbonosos como carbones activados [10,11], aerogeles de carbón [12,13], nanotubos de carbono [14,15], nanofibras de carbono [16,17] y carbones nanométricos [18–20]. Debe destacarse que algunos de los materiales carbonosos empleados poseen bajo costo, lo que implica un beneficio adicional para su uso [21,22].

Otro tipo de materiales utilizados son los óxidos de metales de transición, simples o mixtos, que presentan una superficie específica moderada, con un mecanismo dominante pseudocapacitivo o de tipo redox; poseen capacidades específicas y conductividades eléctricas muy elevadas y son fácilmente procesables. Sin embargo, el costo, en algunos casos, es relativamente mayor que los materiales carbonosos, aunque poseen una alta estabilidad química y térmica [23,24].

Los óxidos tipo perovskita ABO_3 han atraído la atención significativamente como materiales para la conversión de energía en baterías metal-aire y como electrodos para celdas de combustible debido a sus características físicas y electrónicas únicas. Entre estas propiedades está la estabilidad estructural de la matriz catiónica que puede acomodar iones móviles de oxígeno bajo polarización eléctrica [25,26].

Por otra parte, en los óxidos mixtos ternarios, tipo perovskita doble $A_2BB'O_6$, las características de espín electrónico, carga y tipo de orbitales de los cationes ubicados en el sitio B-B', generan interesantes propiedades termodinámicas, magnéticas, de transporte eléctrico, estructurales y mecánicas que dan lugar a

importantes aplicaciones técnicas [27]. Un aspecto estructural interesante de las perovskitas dobles $A_2BB'O_6$ es que algunas poseen ordenamiento de los cationes en los sitios B, caracterizado por la presencia de cadenas $-B^{II}-O-B^{VI}-O$ [28]. Este ordenamiento permite explicar el transporte de carga y presencia de valencias mixtas en algunos sistemas y por esto resultan de interés. La otra cuestión relevante es que estos materiales oxidicos tienen un costo relativamente bajo y alta estabilidad química y térmica.

Actualmente, existen escasos trabajos reportados en la literatura sobre materiales con estructura de tipo perovskita doble relacionados a su potencial aplicación como materiales de electrodo en supercapacitores. Sin embargo existen numerosos artículos de perovskitas simples tales como $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ y $LaNiO_3$ [29], $SrRuO_3$ [30], $LaCaMnO_3$ [31], $La_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ [32], o de óxidos mixtos tipo perovskitas $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ [33].

Si bien la mayoría de la bibliografía se refiere al uso de perovskitas simples para supercapacitores [34], existen en estos últimos años artículos que plantean el uso de las perovskitas dobles como materiales de electrodo. De hecho, las conductividades de algunas perovskitas dobles son incluso más altas que los valores de referencia de las simples. Además, muchas perovskitas dobles presentan numerosas vacancias de oxígeno propias de estas estructuras. Estas propiedades favorables sugieren que dichos materiales puede utilizarse como materiales de electrodos para supercapacitores. Así, Liu y col. evaluaron a las perovskitas dobles $PrBaMn_2O_{6.8}$ como material de electrodo para almacenamiento de energía obteniendo una alta capacitancia gravimétrica de 1034,8 F/g a una densidad de corriente de 1 A/g [35]. Por otro lado, Wu y col. obtuvieron a partir de La_2CoNiO_6 valores de capacitancia específica de 335.0 F/g a 0.25 A/g con una tasa de retención de capacitancia específica del 70% durante 1000 ciclos de carga y descarga [36]. Además, Alam y col evaluaron nanoalambres de Y_2NiMnO_6 como materiales de electrodo de supercapacitores presentando una capacitancia específica de 77.76 F/g a 30 mA/g, una densidad de energía de 0.89 W h/kg a 30 mA/g, y una potencia específica de 19.27 W/kg a 150 mA/g, dando una excelente ciclabilidad, mayor a 1800 ciclos, y una retención cercana al 70% [37].

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y estudio de la perovskita doble La_2NiMnO_6 como material de electrodo para supercapacitores en medio alcalino y ácido.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis y caracterización

El óxido mixto de fórmula nominal La_2NiMnO_6 se preparó por la ruta de precursores citrato (CIT). Se pesaron cantidades estequiométricas de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Las sales se disolvieron en 50 mL de agua bidestilada. A la solución obtenida se le adicionó una solución de ácido cítrico en una relación molar 1:1 del ácido respecto del total de iones metálicos. La solución obtenida se calentó lentamente y con agitación continua, sin alcanzar la temperatura de ebullición, hasta obtener un líquido viscoso. Se completó la evaporación en baño de arena a 95°C. El sólido residual fue llevado a horno, previa molienda, con el siguiente programa de calentamiento: 2 horas a 150°C para descomponer los nitratos remanentes, 2 horas a 400°C para completar la descomposición del precursor y finalmente 4 horas a 800 °C.

El material fue caracterizado por Difracción de Rayos X de polvos (DRXP), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un difractómetro Philips PW 3710 con ánodo de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Los espectros FTIR se midieron con un equipo Magna 550, Nicolet, con óptica de CsI, aplicando la técnica de "pellets" de KBr. Las características morfológicas del sólido fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca Carl Zeiss SMT Ltd., modelo MA10. La muestra fue metalizada con una capa de oro para lograr buena resolución de la imagen.

2.2 Preparación del electrodo de trabajo y mediciones electroquímicas

Para preparar el electrodo de trabajo se utilizó como soporte un electrodo de disco de carbono vítreo de 0,071 cm^2 de área geométrica pulido a espejo.

Se preparó una dispersión de la perovskita nanoestructurada y negro de carbono en alcohol isopropílico, y se llevó a baño ultrasónico durante 1 minuto. La proporción en masa de la mezcla fue de un 25% de negro de carbono y 75% de La_2NiMnO_6 . La mezcla fue uniformemente esparcida sobre el electrodo mediante una micropipeta, se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente se le adicionó 10 μL de una solución de Nafion® al 5%. La carga total del material de electrodo fue de 0,62 mg.

Para estudiar el comportamiento capacitivo de la perovskita doble se emplearon técnicas electroquímicas típicas como voltamperometría cíclica y mediciones galvanostáticas de carga/descarga. Todas las medidas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos, utilizando un electrodo de Platino (Pt) y un electrodo de Hidrógeno (RHE), como contraelectrodo y referencia respectivamente. La solución electrolítica fue desaireada mediante el burbujeo con N₂. Para las mediciones electroquímicas se utilizó un Potenciostato / Galvanostato EG & G PAR Modelo 362, acoplado a un osciloscopio Nicolet con una plaqueta adquirentora de datos conectada a una PC.

Las experiencias se llevaron a cabo en dos medios electrolíticos acuosos: 0,5 M de KOH, en el intervalo de potencial de 0,05-0,95 V; y en 0,5M de H₂SO₄, en el intervalo comprendido entre 0,00-1,00 V (vs RHE). Los perfiles I/V fueron registrados variando las velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s. Las curvas galvanostáticas de carga/descarga se registraron a diferentes densidades de corriente, con valores entre 3 y 17 A/g, en los mismos intervalos de potencial que las medidas voltamperométricas.

A partir de las mediciones galvanostáticas de carga/descarga se obtuvieron parámetros como la capacitancia específica (C_m), la energía específica (E_s) y la potencia específica (P_s), aplicando las ecuaciones 1, 2 y 3:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \cdot \Delta t_d}{\Delta V \cdot m} \quad (1)$$

$$E_s = \frac{I \cdot \Delta V \cdot \Delta t_d}{m} \quad (2)$$

$$P_s = \frac{I \cdot \Delta V}{m} \quad (3)$$

donde *C* es el valor experimental de capacitancia, *I* es la corriente de carga/descarga, Δt_d es el tiempo de descarga, ΔV es la ventana de potencial y *m* es la masa del material de electrodo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización por DRXP

La caracterización estructural del material se llevó a cabo mediante análisis de difracción de rayos X de polvos. El patrón de difracción se muestra en la Figura 1. El diagrama de polvo revela que la muestra es cristalina, pudiendo ajustar los picos a un material monofásico sin impurezas. Los parámetros de celda unitarios se calcularon utilizando una versión localmente modificada del programa PIRUM de Werner [38]. Los valores encontrados, se detallan en la Tabla 1. Como puede verse, están en buen acuerdo con los informados anteriormente para estos óxidos [39-42].

Las superestructuras de los óxidos de perovskitas dobles A₂BB'O₆ pueden describirse como una modificación de la estructura simple ABO₃ con las posiciones B ocupadas por la combinación de octaedros BO₆ y B'O₆, de carga y tamaño adecuados. Si B y B' son suficientemente diferentes, en carga y tamaño, se obtiene una superestructura de perovskita doble ordenada. Si los iones de los metales de transición B y B' se encuentran dispuestos de manera alternada dentro de la estructura ordenada, esto permite que los iones óxido se desplacen ligeramente hacia el catión más cargado (tilting), conservando la simetría octaédrica de las unidades BO₆ y B'O₆. La duplicación del parámetro básico de la unidad cúbica en las perovskitas A₂BB'O₆ es una consecuencia de la distribución ordenada de los cationes B y B'. Sin embargo, la presencia de una estructura parcialmente distorsionada con retención de la superestructura es posible, sobre todo cuando existen pequeñas diferencias en sus cargas o radios iónicos [41].

El ordenamiento de los iones Ni²⁺ y Mn⁴⁺ en los sitios cristalográficos 2*c* y 2*d*, correspondientes al sistema cristalino monoclinico (grupo espacial: P2₁/n), es crucial para favorecer la interacción de super intercambio. En el caso de La₂NiMnO₆ la interacción de super intercambio entre los cationes Ni²⁺ y Mn⁴⁺ es responsable del efecto llamado magneto-capacitancia, significativo para los materiales espintrónicos [40]. Según Lin y colaboradores [42], la conductividad del óxido La₂NiMnO₆ sigue el mecanismo de salto de rango variable, y el desorden puede originarse a partir de las vacancias catiónicas distribuidas aleatoriamente.

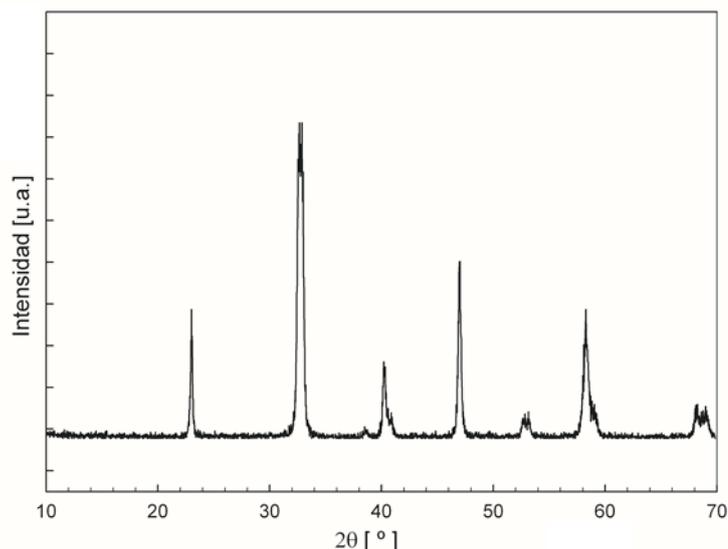


Figura 1: Patrón de DRXP, medido a temperatura ambiente, de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ CIT800

Tabla 1: Parámetros de celda refinados y valores calculados de superficie específica y tamaño de cristallita

ÓXIDO	PARÁMETROS DE CELDA [Å]	SUPERFICIE ESPECÍFICA * [m ² /g]	TAMAÑO DE CRISTAL** [nm]
$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (t=0,82)	a: 5,524(9) b: 7,725(9) c: 5,458(2) α : 89,94°	41,7(0)	20,7(0)

* La superficie específica fue estimada en base a las medidas de DRX considerando las partículas esféricas, utilizando la fórmula $S=6000/(D\rho)$; con D = tamaño de cristal [nm], ρ = densidad [g/cm³], S = superficie específica [m²/g] [43]

** A partir de la ecuación de Scherrer, con el ancho de pico (a la mitad de la altura de pico).

Según Golschmidt [44], en las perovskitas simples ABO_3 , el factor de tolerancia t, definido como $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, es cercano a la unidad si se conserva una estructura cúbica ideal. Sin embargo, también se encuentra la estructura de perovskita para valores de t inferiores ($0,75 < t \leq 1$). En tales casos la estructura distorsiona a tetragonal, romboédrica y otras simetrías inferiores. El "desajuste" estructural provoca la rotación de los poliedros $\text{BO}_6 / \text{B}'\text{O}_6$, dando lugar a simetrías inferiores y estructuras distorsionadas. De acuerdo con la Tabla 1, en la perovskita investigada el factor t calculado es 0,82, y está comprendido dentro del intervalo permitido para el factor de tolerancia.

El diagrama de polvo de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ puede ser indexado en el sistema cristalino ortorrómbico o pseudo-monoclínico ($P2_1/n$) ($Z=2$) con $\beta \approx 90^\circ$, en acuerdo con los datos publicados por otros autores [39, 40], ya que la distorsión monoclinica es muy pequeña (el valor de β es $89,94^\circ$) y los valores de a y c muy similares.

Por otra parte, se estudió la evolución de los patrones de DRXP del óxido obtenido por procedimiento CIT, dentro del rango térmico de 150 a 800°C, para evaluar la formación de la estructura perovskita. Los cambios en la cristalinidad y el tamaño de partícula a través de la calcinación del precursor de citrato se analizaron más profundamente. El precursor sólido extraído del baño de arena es amorfo y da como resultado un polvo poco cristalino después de la calcinación a 150°C. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, los picos se vuelven más intensos y delgados, lo que sugiere el aumento tanto de la cristalinidad como del tamaño del cristal. El tamaño medio de los cristales obtenidos a 800°C, estimado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer aplicada al pico de mayor intensidad (121), situado en torno a los 32° en 2 θ , se encuentra en la escala nanométrica.

La superficie específica puede estimarse por el mismo procedimiento, suponiendo que todas las partículas son esféricas [43], como se detalla en la Tabla 1. Según los datos, la superficie media de las

partículas no es alta. Sin embargo, deberían esperarse mayores valores efectivos debido a la porosidad de los materiales, resultante de la liberación de gases desarrollados a partir del procedimiento de síntesis del precursor de citrato.

3.2 Espectroscopia FTIR

El patrón espectral infrarrojo del material investigado es bastante simple, mostrando dos bandas fuertes y bien definidas, como se muestra en la Figura 2. Dichas bandas son típicas de los óxidos con estructura tipo perovskita, muy similares a otros previamente investigados. Las dos bandas características (a 400 y 600 cm^{-1}) se asocian principalmente a los modos antisimétricos F_{1u} (triple degeneración) de estiramiento y deformación de los octaedros MnO_6 , que suelen ser los enlaces más fuertes en estas estructuras [45,46].

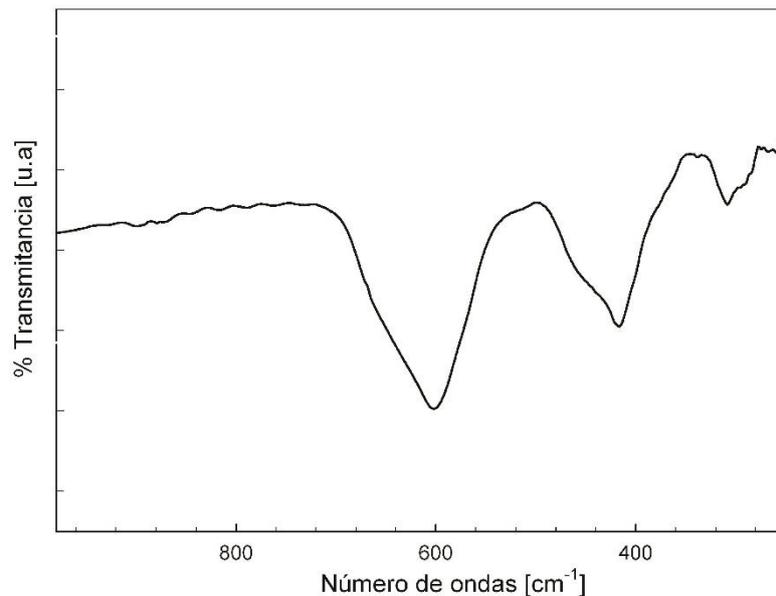


Figura 2: Espectro FTIR para La₂NiMnO₆ CIT800

En este tipo de óxidos mixtos se espera que el comportamiento vibracional sea bastante complejo debido a la presencia de los dos cationes metálicos B y B' de diferentes cargas y tamaños. Sin embargo, a pesar de los importantes acoplamientos vibracionales entre los poliedros 6-coordinados BO_6 , los enlaces $\text{Mn(IV)} - \text{O}$ se consideran algo más fuertes que los enlaces $(\text{Ni(II)} - \text{O})$ y $(\text{La(III)} - \text{O})$. En consecuencia, deberían dominar los espectros vibracionales, al menos en la región de alta energía. De esta manera, la banda fuerte y ancha en la energía más alta situada a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) puede ser asignada al estiramiento antisimétrico de bloques de construcción de octaedros de MnO_6 . La segunda banda en la región de baja energía ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4)) implica los modos de deformación de los mismos poliedros, probablemente acoplados con las otras unidades NiO_6 o con la vibración La-O . La absorción adicional de baja intensidad a $\sim 308 \text{ cm}^{-1}$, probablemente puede estar relacionada con el estiramiento de La-O , como se encuentra en otros materiales de óxidos que contienen cationes lantánidos trivalentes [41].

La presencia de las dos bandas características bien definidas, propias del comportamiento espectroscópico observado en materiales con estructura de perovskita doble [45] se corresponde con la asignación de material monofásico observado por DRXP.

3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del óxido mixto La₂NiMnO₆ analizada por SEM se muestra en la Figura 3. Como puede verse, las partículas tienen bordes redondos y tamaños uniformes, irregularmente conglomeradas. Esta observación está en buen acuerdo con el tamaño de cristalita estimado por DRXP. Este tipo de morfología ha sido observada por otros autores para estas mismas perovskitas dobles sintetizadas por métodos de química suave, a partir de soluciones de los metales [47,48]

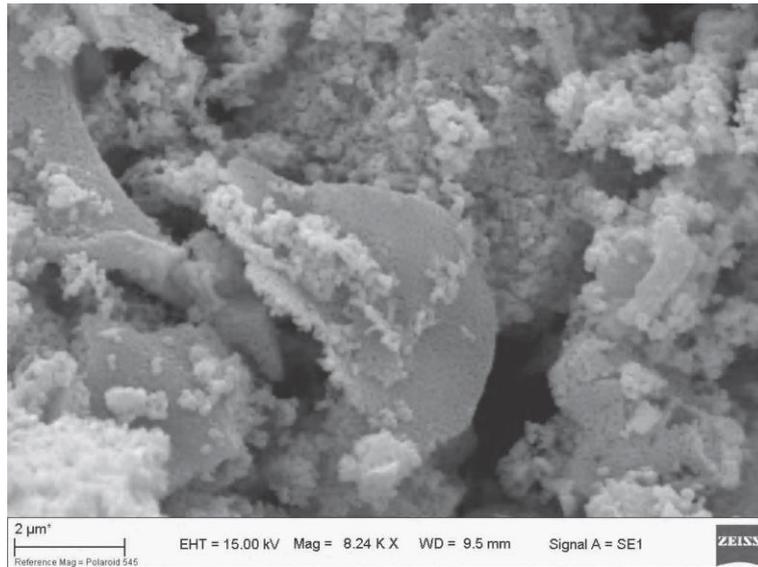


Figura 3: MicroscopíaSEM de la perovskita $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ CIT800

3.4 Voltamperometría cíclica

El comportamiento electroquímico de la perovskita doble fue evaluado mediante voltamperometría cíclica en dos medios diferentes, se utilizaron como electrolitos: KOH 0,5M y H_2SO_4 0,5M. Se realizaron medidas a diferentes velocidades de barrido entre 10-100 mV/s.

En la Figura 4 se presentan los voltamperogramas de la muestra en medio ácido (Figura 4 a) y en medio alcalino (Figura 4 b) a diferentes velocidades de barrido. Puede observarse que las densidades de corriente en medio alcalino son muy superiores (tres órdenes de magnitud) a las encontradas en medio ácido, lo que indica una mayor capacitancia del material en dicho medio. Puede observarse que, en ambos extremos de pH, existe una desviación del comportamiento ideal de un capacitor, debido a que en los voltamperogramas, los barridos anódicos y catódicos no presentan una forma completamente simétrica y rectangular, atribuible a los aportes de una pseudocapacitancia. Este efecto es más pronunciado en medio alcalino. En ambos electrolitos un incremento en la velocidad de barrido da como respuesta un aumento en la densidad de corriente, esta situación se corresponde con un aumento en los niveles de potencia de la carga/descarga. Sin embargo, la capacitancia específica disminuye con el aumento de las velocidades de barrido en los dos medios. Esto puede atribuirse a que a altas velocidades de barrido, la respuesta de corriente es debida a la superficie exterior de los poros; es decir, a las capas externas de los materiales de electrodo debido a la insuficiencia de tiempo para la penetración de la señal (de carga o potencial) en los poros, mientras que las bajas velocidades aseguran que la señal pueda “penetrar” en los poros (especialmente en los poros de meso y nanoescala), lo que produce una respuesta de carga más elevada. Este efecto, conocido como efecto de *deLevie* de electrodos porosos) depende de la concentración del electrolito y del diámetro y forma de los poros [49].

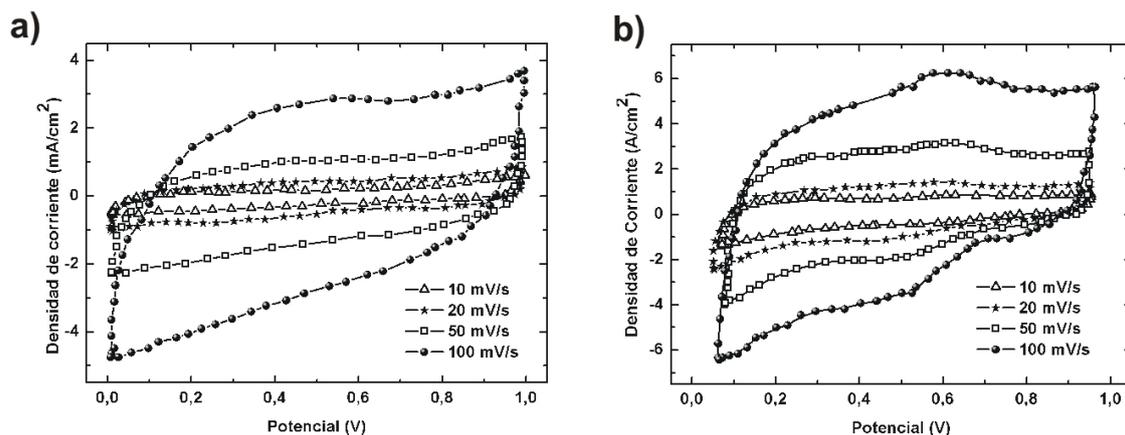


Figura 4: Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ soportada en carbono vítreo en a) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$ 0,5 M y b) $\text{KOH}_{(\text{ac})}$ 0,5 M.

3.5 Medidas galvanostáticas de carga/descarga

La Figura 5 muestra las curvas galvanostáticas de carga/descarga de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ en medio ácido y alcalino, a las diferentes densidades de corriente. Puede observarse que existe una pequeña caída de potencial (caída IR) durante el comienzo del proceso de descarga. Esto es atribuido a una baja resistencia interna del material de electrodo. En ambos medios el perfil no es simétrico, lo que se correspondería con un capacitor no ideal, debido a los procesos faradaicos que se dan en el material de electrodo.

En la Tabla 2 se presentan las capacitancias específicas en relación a la corriente de carga/descarga aplicada. En los dos medios estudiados un incremento en la densidad de corriente implica una disminución en la capacitancia de los mismos. Sin embargo, a bajas densidades de corriente, el tiempo de carga es mayor que el tiempo de descarga dando una reducción en la eficiencia energética. Al igual que las mediciones realizadas por voltamperometría, las capacitancias mayores son obtenidas en medio alcalino. Este hecho presenta una buena correlación entre ambos estudios electroquímicos. Los mayores valores de capacitancia obtenidos alcanzan los 1681 F/g en medio alcalino, a una densidad de corriente de 3 A/g. Para esta misma densidad de corriente en medio ácido el valor obtenido es de 492 F/g, lo que implica una disminución del 70%, haciendo evidente la influencia del valor de pH para el estudio del material de electrodo.

Tabla 2: Capacitancias específicas obtenidas mediante medidas galvanostáticas de carga/descarga a diferentes densidades de corriente.

DENSIDAD DE CORRIENTE (A/g)	CAPACITANCIAS ESPECÍFICAS (F/g)	
	KOH 0,5M	H ₂ SO ₄ 0,5M
3	1681	492
8	936	365
17	672	258

La capacidad de entregar energía en tiempos cortos es una de las claves para el uso de supercapacitores en diferentes tecnologías. La relación entre energía específica y potencia específica es mostrada a través del gráfico Ragone (Figura 6) [50]. Los valores más altos de energía y potencia son obtenidos en medio alcalino, al igual que la capacitancia. Los valores de energía caen de 378 a 150 Wh/kg a medida que se incrementa la corriente desde 3 a 17 A/g; pero la potencia específica aumenta desde 2,9 a 14,5 kW/h en medio alcalino y de 3,21 a 16,1 kW/h en medio ácido. Puede observarse que en medio alcalino se obtienen mayores valores de densidad energética a bajas corrientes y en medio ácido se obtienen mayores valores de potencia a altas densidades de corriente. Estos prometedores resultados ubican a la perovskita doble $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ como potencial material de electrodo para supercapacitores.

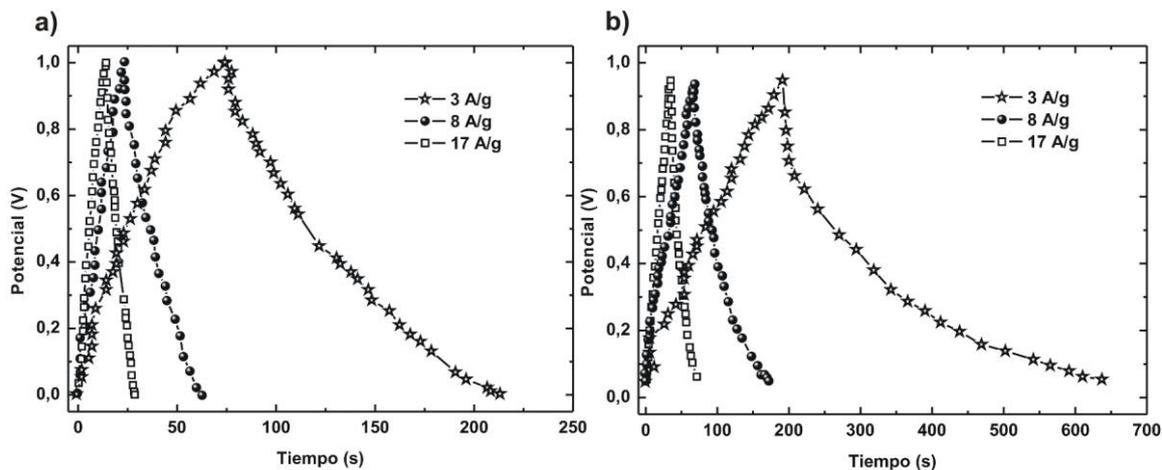


Figura 5: Curvas galvanostáticas de carga/descarga para $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ soportada en carbono vítreo, evaluada a distintas densidades de corriente en: a) medio ácido y b) medio alcalino.

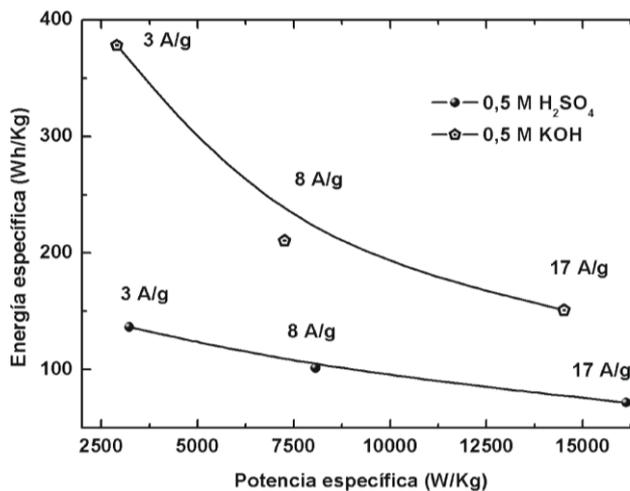


Figura 6: Energía y potencia específicas calculadas a partir de las mediciones galvanostáticas en medio ácido y alcalino.

4. CONCLUSIONES

La perovskita doble $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ puede ser utilizada como material de electrodo en supercapacitores aportando valores de capacitancia específica de hasta 1681 F/g cuando se utiliza como electrolito KOH y valores menores de capacitancia en el caso de H_2SO_4 . En ambos medios resulta ser un material estable. Para determinar su potencial uso como material de electrodo en supercapacitores se evaluaron capacitancias, potencias y energía específicas.

Se encontraron valores de capacitancia específica de 1681 F/g a una densidad de corriente de 3 A/g, potencia y energía específica de 2903 W/kg y 378 Wh/kg, respectivamente, en medio alcalino. Mientras que, en medio ácido los valores fueron de 492 F/g, 3225 W/kg, 137 Wh/kg de capacitancia, potencia y energía específicas, respectivamente. Comparando los resultados obtenidos para $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ con los escasos datos encontrados en la literatura, encontramos que Wu y col. [36] reportaron valores de capacitancia de 335 F/g para $\text{La}_2\text{CoNiO}_6$ a una densidad de corriente de 0,25 A/g en medio alcalino, en tanto que por otra parte, Alam y col [37] investigaron la perovskita doble Y_2NiMnO_6 encontrando una capacitancia específica de 77,76 F/g a 30 mA/g. Estos trabajos presentan valores de capacitancia menores a los obtenidos en el presente trabajo, lo que indica que los resultados para $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ aportan datos específicos y prometedores a fin de considerar a esta perovskita doble como posible material de electrodo en supercapacitores.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MANAHAN, S.E., *Introducción a la química ambiental*. España, Editorial Reverté, 2006.
- [2] KOTHARI, D.P., SINGAL, K.C., RANJAN, R., *Renewable Energy Sources and Emerging Technologies*. 2008.
- [3] LI, X., WEI, B., “Supercapacitors based on nanostructured carbon”, *Nano Energy*, v. 2, pp. 159–173, Ago. 2013.
- [4] WINTER, M., BRODD, R. J. “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?”, *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–69, Oct. 2004.
- [5] WANG, G., DAI, Z., GUAN, Y., *et al.*, “Power management of hybrid power systems with Li-Fe batteries and supercapacitors for mobile robots”, *Advances in Mechanical Engineering*, v. 2014, May.2014.
- [6] CAMARA, M. B., GUSTIN, F., GUALOUS, H., *et al.*, “Supercapacitors and battery power management for hybrid vehicle applications using multi boost and full bridge converters”, In: *2007 European Conference on Power Electronics and Applications*, pp. 1–9, Sept. 2007.
- [7] BAVIO, M. A., ACOSTA, G. G., KESSLER, T., “Energy storage in symmetric and asymmetric supercapacitors based in carbon cloth/polyaniline-carbon black nanocomposites,” *International Journal of Energy Research*, v. 39, n. 15, pp. 2053–2061, Sept. 2015.
- [8] MASTRAGOSTINO, M., ARBIZZANI, C., SOAVI, F., “Polymer-based supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, v. 97–98, pp. 812–815, Jul. 2001.
- [9] CHEN, W. C., WEN, T. C., “Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, v. 117, n. 1–2, pp. 273–282, May 2003.
- [10] ZHANG, Y., FENG, H., WU, X., *et al.*, “Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 11, pp. 4889–4899, Jun. 2009.
- [11] WANG, H., YOSHIO, M., THAPA, A. K., *et al.*, “From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 375–380, Feb. 2007.
- [12] TAIRA AIDA, M. M., MURAYAMA, I., YAMADA, K., “Analysis of Capacity Loss and Improvement of Cycle Performance for a High-Voltage Hybrid Electrochemical Capacitor,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 8, pp. A798–A804, Jun. 2007.
- [13] FANG, B., BINDER, L., “Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 6916–6921, Agos. 2007.
- [14] LIU, X. M., ZHANG, R., ZHAN, L., *et al.*, “Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte,” *New Carbon Materials*, vol. 22, pp. 153–158, Jun. 2007.
- [15] HONDA, Y., HARAMOTO, T., TAKESHIGE, M., *et al.*, “Aligned MWCNT sheet electrodes prepared by transfer methodology providing high-power capacitor performance.” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, pp. A106–110, Feb. 2007.
- [16] KATAKABE, T., KANEKO, T., WATANABE, M., *et al.*, “Electric double-layer capacitors using bucky gels consisting of an ionic liquid and carbon nanotubes,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 152, pp. A1913–1925, Agos. 2005.
- [17] XU, B., WU, F., CHEN, S., *et al.*, “Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 4595–4598, Mar. 2007.
- [18] KIM, S. U., LIM, K. H., “Carbon nanofiber composites for the electrodes of electrochemical capacitors”, *Chemical Physics Letters*, v. 400, pp. 253–257, Dic. 2004.
- [19] SIVAKKUMAR, S. R., KO, J. M., KIM, D. Y., *et al.*, “Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO composite electrodes for electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 7377–7385, Sept. 2007.
- [20] HONDA, H. M. K., YOSHIMURA, M., KAWAKITA, K., *et al.*, “Electrochemical Characterization of Carbon Nanotube/Nanohoneycomb Diamond Composite Electrodes for a Hybrid Anode of Li-Ion Battery and Super Capacitor”, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A532–A541, Feb. 2004.
- [21] EIKERLING, M., KORNY SHEV, A. A., LUST, E., “Optimized structure of nanoporous carbon-based double-layer capacitors”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 152, pp. E24–33, Ene. 2005.

- [22] AREPALLI, S., FIREMAN, H., HUFFMAN, C., *et al.*, “Carbon-nanotube-based electrochemical double-layer capacitor technologies for spaceflight applications”, *JOM. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*.pp. 1–6, Dic. 2005.
- [23] PANDOLFO, A. G., HOLLENKAMP, A. F., “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, v. 157, no. 1, pp. 11–27, Abr. 2006.
- [24] LIU, X., ZHANG, X., FU, S., “Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors”, *Materials Research Bulletin*, v. 41, pp. 620–627, Mar. 2006.
- [25] YUSHIN, G., “Metal oxide nanoparticles for High energy electrochemical capacitors”, *Reports: DNI10 49045-DNI10. ACS*.
- [26] MEFFORD, J. T., HARDIN, W.G., DAI, S. H., *et al.*, “Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO₃ perovskite pseudocapacitor electrodes”, *Nature materials*, v. 13, pp. 726–732, Jul. 2014.
- [27] LI, S., LIU, H., YAN, L., *et al.*, “Mn-substituted Ca–La–hexaaluminate nanoparticles for catalytic combustion of methane”, *Catalysis Communications.*, v. 8, Mar. 2007.
- [28] VASALA, S., KARPPINEN, M., “A₂B'B''O₆ perovskites: A review”, *Progress in Solid State Chemistry*, v. 43, pp 1-36, 2015.
- [29] ARJUN, N., PAN, G-T, YANG, T.C.K., “The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications”, *Results in Physics*, v. 7, pp 920–926, Feb 2017.
- [30] WILDE, P.M., GUTHER, T.J., OESTEN, R., *et al.*, “Strontium ruthenate perovskite as the active material for supercapacitors”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 461, pp. 154–160, Ene 1999.
- [31] TABARIA, T., SINGHB, D., CALISANC, A., *et al.*, “Microwave assisted synthesis of La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x = 0, 0.2 and 0.4): Structural and capacitance properties”, *Ceramics International*, v. 43, pp. 15970–15977, Ago 2017.
- [32] CAO, Y., LIN, B., SUN Y., *et al.*, “Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution”. *Electrochim. Acta*, v. 178, pp Agos 2015.
- [33] MIAO, F., TAO, B., CHU, P.K., “Fabrication of nanocomposite electrode based on Bi_{4-x}Nd_xTi₃O₁₂ perovskite supported by silicon microchannel plates for high performance electrochemical capacitors”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 619, pp 748–753, Ene 2015.
- [34] ZHU, L., RAN, R., TADÉ, M., *et al.*, “Perovskite materials in energy storage and conversión”, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, vol 11, pp 338–369, May 2016.
- [35] LIU, Y., WANG, Z., VEDER, J-P M., *et al.*, “Highly Defective Layered Double Perovskite Oxide for Efficient Energy Storage via Reversible Pseudocapacitive Oxygen-Anion Intercalation”, *Advanced Energy Materials*, v. 8, Ene 2018.
- [36] WU, Y.B., BI, J., WEI, B-B., “Preparation and Supercapacitor Properties of Double-Perovskite La₂CoNiO₆ Inorganic Nanofibers”, *Acta Physico-Chímica Sinica*, v. 2, pp. 315–321, Feb. 2015.
- [37] ALAM, M., KARMAKAR, K., PALA, M., *et al.*, “Electrochemical supercapacitor based on double perovskite Y₂NiMnO₆ nanowires”, *Royal Society of Chemistry Advances.*, v. 6, pp. 114722-114726, Nov 2016.
- [38] WERNER, P. E. “A Fortran program for least-squares refinement of crystal-structure cell dimensions”, *Ark. Kemi.*, v. 31, pp. 513–516, Dic. 1969.
- [39] DASS, R. I., YAN, J.Q., GOODENOUGH, J. B., “Oxygen stoichiometry, ferromagnetism, and transport properties of La_{2-x}NiMnO_{6+TM}” *Physical Review B*, v. 68, pp. 064415, Agos. 2003.
- [40] LEKSHMI, P. N., VASUNDHARA, M., RAAMA, M, *et al.*, “Structural, magnetic and dielectric properties of rare earth based double perovskites RE₂NiMnO₆ (RE=La, pr , Sm , Tb),” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 448, pp. 285–289, Sept. 2014.
- [41] ANDERSON, M. T., GREENWOOD, K. B., TAYLOR, G. A., *et al.*, “B-Cation arrangements in double perovskites” *Progress in Solid State Chemistry*, v. 22, pp 197-233, May. 1993.
- [42] LIN, Y. Q., CHEN, X. M., LIU, X. Q., “Relaxor-like dielectric behavior in La₂NiMnO₆ double perovskite ceramics,” *Solid State Communications*, v. 149, n. 19–20, pp. 784–787, May. 2009.
- [43] GEORGE, M., JOHN, A. M., NAIR, S. S., *et al.*, “Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe₂O₄ powders”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 302, pp 190-195, Jul 2006.

- [44] HYDE, B. G., ANDERSON, S., “*Inorganic crystal structures*”, England and New York. Wiley-Interscience , 1989.
- [45] LAVAT, A. E., BARAN, E. J., “IR-spectroscopic characterization of $A_2BB'O_6$ perovskites”, *Vibrational Spectroscopy*, v. 32, n. 2, pp. 167–174, May. 2003.
- [46] LAVAT, A. E., BARAN, E. J., “Structural and IR-spectroscopic characterization of some new Sr_2LnSbO_6 perovskites”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 460, n. 1–2, pp. 152–154, Jul. 2008.
- [47] SHEIKH, Md. S., GHOSH, D., DUTTA, A., *et al.*, “Lead free double perovskite oxides Ln_2NiMnO_6 ($Ln=La, Eu, Dy, Lu$), a new promising material for photovoltaic application”, *Materials Science & Engineering B*, v. 226, p.p. 10-17, dic. 2017.
- [48] LAN Ch., ZHAO, SH., XU, T., *et al.*, “Investigation on structures, band gaps and electronic structures of lead free La_2NiMnO_6 double perovskite materials for potencial application of solar cell”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 655, p.p. 208-2014, ene. 2016
- [49] NIU, J., PELL, W. G., CONWAY, B. E., “Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material”, *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 725–740, Jun. 2006.
- [50] CHRISTEN, T, CARLEN, M. W., “Theory of Ragone plots,” *Journal of Power Sources*, pp. 210–216, Mar. 2000.