



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Diseño y prototipo de supercondensador  
asimétrico en electrolito acuoso basado en  
materiales carbonosos

Camilo Merino González



Tesis **Doctorales**

Unitat de Digitalització UA  
Unidad de Digitalización UA

UNIVERSIDAD de ALICANTE

**DISEÑO Y PROTOTIPO DE SUPERCONDENSADOR ASIMÉTRICO  
EN ELECTROLITO ACUOSO BASADO EN MATERIALES  
CARBONOSOS**

**CAMILO MERINO GONZÁLEZ**

Tesis presentada para aspirar al  
grado de DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

*Doctorado en Ciencia de Materiales*

Dirigida por:

Diego Cazorla Amorós  
Catedrático de Química  
Inorgánica

Emilia Morallón Núñez  
Catedrática de Química Física



DIEGO CAZORLA AMORÓS, Catedrático de Química Inorgánica y EMILIA MORALLÓN NÚÑEZ, Catedrática de Química Física, ambos de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN QUE:

D. **Camilo Merino González**, Licenciado en Ingeniería Superior de Telecomunicación, ha realizado en los Grupos de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente y Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros, del Instituto Universitario de Materiales de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título: **Diseño y prototipo de supercondensador asimétrico en electrolito acuoso basado en materiales carbonosos**, que constituye su memoria para aspirar al grado de doctor, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante a 14 de octubre de 2020.

Diego Cazorla Amorós  
Catedrático de Química Inorgánica

Emilia Morallón Núñez  
Catedrática de Química Física



## ***Agradecimientos***

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de Tesis, el Profesor Diego Cazorla Amorós y la Profesora Emilia Morallón Núñez la oportunidad otorgada para realizar la presente Tesis Doctoral bajo su supervisión, así como por la dedicación y paciencia mostrada durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a mi familia toda la educación y el esfuerzo que me han brindado durante toda mi vida. Sin ellos no hubiese sido posible.

A Masha, por toda su paciencia y cariño. Por ser la persona especial que eres, quien me inspira cada día y hace que quiera ser la mejor persona que pueda ser.

A Mario y Alejandro, quienes me han acompañado durante todos estos años en esta aventura, nunca os podré estar más agradecido.

A Enrique Navarro, tan genio como persona, eres el maestro del que aprendo cada día, eres el ejemplo al que todo ingeniero se quiere parecer.

A Santiago Antelo, quien me acompañó desde mis inicios y todavía sigue sorprendiéndome. Por todo lo que aún me queda por aprender de ti, te estoy agradecido.

A José Hermida, Enrique Louzao, Santiago Álvarez y Diego Feijóo, por muchos años unidos en la distancia.

A mis amigos los Poomseros.





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*A mis padres*





## ÍNDICE GENERAL

|              |   |
|--------------|---|
| CAPÍTULO I   | Objetivos y estructura general de la Tesis Doctoral |
| CAPÍTULO II  | Introducción general                                |
| CAPÍTULO III | Metodología de diseño y etapas de fabricación       |
| CAPÍTULO IV  | Materiales y técnicas experimentales                |
| CAPÍTULO V   | Resultados y discusión                              |
| CAPÍTULO VI  | Conclusiones  |
| REFERENCIAS  |   |



## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| CAPITULO I Objetivos y estructura de la tesis doctoral.....   | 1  |
| I.1 Introducción .....  | 1  |
| I.2 Objetivos de la Tesis Doctoral .....  | 2  |
| I.3 Estructura de la Tesis Doctoral .....   | 3  |
| CAPITULO II Introducción general .....  | 7  |
| II.1 Introducción .....   | 9  |
| II.2. Dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía y sus principios de funcionamiento ..... | 19 |
| II.2.1. Principios de almacenamiento electroquímico de energía... 19                                    |    |
| II.2.2. Batería de ion Li .....   | 20 |
| II.2.3. Batería Ni-hidruro metálico .....   | 20 |
| II.2.4. Batería Plomo-ácido .....   | 21 |
| II.2.5. Baterías de sal fundida .....   | 22 |
| II.2.6. Baterías de metal-aire .....  | 23 |
| II.2.7. Baterías de flujo .....   | 23 |
| II.2.8. “Power to Gas” .....  | 25 |
| II.2.9. Condensadores .....   | 26 |
| II.3. Condensadores electroquímicos .....   | 28 |
| II.3.1. Modelos de doble capa eléctrica.....  | 30 |
| II.4. Parámetros de los dispositivos supercondensadores.....  | 35 |
| II.4.1. Capacidad del condensador .....   | 35 |
| II.4.2. Circuito equivalente del condensador.....   | 36 |

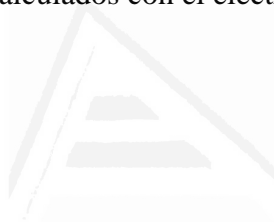
|  |    |
|--|----|
| II.4.3. Energía almacenada y potencia máxima .....   | 40 |
| II.4.4. Voltaje máximo de celda.....   | 41 |
| II.4.5. Configuración del condensador.....   | 43 |
| CAPITULO III Metodología de diseño y etapas de fabricación .....                                 | 47 |
| III.1 Configuración asimétrica en masa .....   | 49 |
| III.1.1. Diseño óptimo del supercondensador asimétrico en masa.                                  | 49 |
| III.1.2. Análisis de tolerancias .....   | 53 |
| III.1.3. Máximo valor de voltaje en el que el dispositivo trabaja de<br>forma segura. ....       | 56 |
| III.1.4. Electrodo de referencia .....   | 59 |
| III.2. Materiales.....   | 60 |
| III.2.1. Material de los electodos .....   | 61 |
| III.2.1.1. Carbón activado .....   | 62 |
| III.2.1.2. Contribución de la textura porosa de los materiales<br>carbonosos a la capacidad..... | 64 |
| III.2.2. Materiales no activos del electrodo .....   | 67 |
| III.2.2.1. Promotores de conductividad.....  | 67 |
| III.2.2.2. Aglomerante.....  | 68 |
| III.2.2.3. Formulación de la tinta. Material activo más material no<br>activo.....               | 70 |
| III.2.3. Colector de corriente.....  | 71 |
| III.2.4. Separador o membrana. ....  | 73 |
| III.2.5. Encapsulado .....   | 74 |
| III.3. Fabricación.....  | 76 |
| III.3.1. Formulación de la tinta .....   | 76 |
| III.3.2. Depósito de los electodos .....   | 76 |
| III.3.3. Secado y calandrado .....   | 78 |
| III.3.4. Pre-acondicionamiento y apilado.....  | 81 |
| III.3.5. Impregnado .....  | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| III.3.6. Sellado y conformado.....  | 84  |
| CAPITULO IV Materiales y técnicas experimentales .....  | 89  |
| IV.1. Introducción .....  | 91  |
| IV.2. Materiales .....  | 91  |
| IV.3. Técnicas de caracterización.....  | 93  |
| IV.3.1. Voltametría cíclica .....   | 93  |
| IV.3.2. Cronopotenciometría o carga-descarga galvanostática .....   | 97  |
| IV.4. Celdas electroquímicas.....   | 99  |
| IV.4.1. Celda electroquímica de tres electrodos .....   | 99  |
| IV.4.2. Celda electroquímica de dos electrodos .....  | 101 |
| IV.4.2.1. Celda tipo Swagelok.....  | 101 |
| IV.4.2.2. Celda electroquímica de botón .....   | 103 |
| IV.4.3. Celda en carcasa rígida.....  | 105 |
| IV.4.4. Celda en bolsa flexible .....   | 107 |
| IV.5. Desarrollo experimental .....   | 109 |
| IV.5.1. Estudio del electrodo de pseudoreferencia.....  | 109 |
| IV.5.1.1. Análisis de estabilidad y caracterización del electrodo<br>de pseudo-referencia.....                                      | 110 |
| IV.5.2. Estudio de la ventana de potencial de estabilidad de los<br>materiales activos y determinación de la capacidad del mismo... | 112 |
| IV.5.2.1. Análisis de estabilidad del colector de corriente.....  | 112 |
| IV.5.2.2. Análisis de la estabilidad y capacidad del electrodo.   | 113 |
| IV.5.3. Estudio del supercondensador asimétrico .....   | 115 |
| IV.5.3.1. Ensayo de durabilidad .....   | 116 |
| IV.5.4. Aproximación al escalado .....  | 117 |
| IV.5.4.1. Estudio voltamétrico de los electrodos escalados. ....  | 118 |
| IV.5.4.2. Estudio de cronoamperometría .....  | 118 |
| IV.5.5. Influencia de tolerancias.....  | 119 |
| CAPITULO V Resultados y discusión.....  | 121 |

|  |     |
|--|-----|
| V.1. Proceso de tinta y depositado.....  | 123 |
| V.2. Estabilidad del separador y colector de corriente .....                         | 129 |
| V.3. Condiciones correctas de sellado .....  | 130 |
| V.4. Estudio del uso de un electrodo de pseudoreferencia .....                       | 130 |
| V.5. Caracterización del carbón activado .....                                       | 135 |
| V.5.1. Capacidad de los electrodos.....  | 141 |
| V.6. Estudio de asimetría y carga superficial en el dispositivo<br>condensador ..... | 146 |
| V.6.1. Diseño de condensador asimétrico y voltaje de operación<br>seguro.....        | 146 |
| V.6.2. Caracterización del condensador asimétrico.....                               | 150 |
| V.6.3. Análisis del efecto del espesor de los electrodos .....                       | 155 |
| V.6.4. Estudio de estabilidad del condensador asimétrico.....                        | 157 |
| V.7. Escalado del condensador asimétrico .....                                       | 164 |
| V.7.1. Evaluación de la resistencia del colector .....                               | 165 |
| V.7.2. Caracterización de los electrodos en escalado .....                           | 167 |
| V.7.3. Condensador asimétrico en escalado a 20 cm <sup>2</sup> .....                 | 172 |
| V.8. Prototipado .....   | 178 |
| V.8.1. Preparación de los electrodos a escala de 100 cm <sup>2</sup> .....           | 178 |
| V.8.2. Prototipo en carcasa rígida.....  | 182 |
| CAPITULO VI Conclusiones .....   | 191 |
| REFERENCIAS.....   | 197 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 1 Datos de celda para análisis de resistencia interna.....  | 116 |
| Tabla 2 Datos de celda tipo botón para análisis de durabilidad .....  | 117 |
| Tabla 3 Datos de masa de los electrodos de gran formato (20 cm <sup>2</sup> ) ....  | 119 |
| Tabla 4 Potencial a circuito abierto de Pt respecto a cada referencia ..  | 132 |
| Tabla 5 Datos estadísticos de la evolución del potencial de un electrodo de Pt medido frente a los electrodos de pseudoreferencia.....                      | 135 |
| Tabla 6 Potenciales de estabilidad y potencial a circuito abierto de ambos electrodos .....   | 140 |
| Tabla 7 Capacidad de los electrodos positivos mediante voltametría cíclica a 1 mV/s .....   | 144 |
| Tabla 8 Valores de capacidad de los electrodos, ventanas de potencial y relación de asimetría calculados con el electrodo escalado a 20cm <sup>2</sup> .... | 172 |



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| Figura 1 Condensador de placas paralelas, (a)(c) placas conductoras (b) dieléctrico .....  | 27        |
| Figura 2 Modelo de Helmholtz de doble capa eléctrica (a), evolución del potencial con la distancia al electrodo (b) .....  | 31        |
| Figura 3 Modelo de Gouy-Chapman (a), evolución exponencial del potencial con la distancia al electrodo (b) .....   | 32        |
| Figura 4 Modelo de Stern (a), evolución del potencial con la distancia al electrodo (b) .....  | 33        |
| Figura 5 Modelo de doble capa de Grahame, (a) Capa interna de Helmholtz (b) Capa externa de Helmholtz (c) Capa difusa .....  | 34        |
| Figura 6 Circuito equivalente de doble capa mediante modelo de Grahame .....   | 37        |
| Figura 7 Resistencias atribuidas al electrodo (a) Resistencias del material y entre partículas (b) Resistencias de adherencia al colector y resistencia de colector .....  | 39        |
| Figura 8 Circuito equivalente simplificado .....   | 40        |
| Figura 9 Diferencias entre dispositivo simétrico y asimétrico (a) potencial para cada electrodo en dispositivo simétrico en un proceso de carga, (b) voltaje de dispositivo simétrico en carga-descarga, (c) potencial para cada electrodo en dispositivo asimétrico en un proceso de carga, (d) voltaje de dispositivo asimétrico en carga-descarga. .... | 52        |
| Figura 10 Componentes de un dispositivo (a) colector de corriente (b) electrodo negativo (c) separador (d) electrodo positivo (e) colector de corriente (f) bolsa de encapsulado .....   | 61        |
| Figura 11 Carbón activado durante la electroadsorción de cationes .....  | 65        |
| Figura 12 Fibra de carbón activada .....   | 66        |
| Figura 13 Esquema de técnicas de depósito, (a) Sistema Mayer Rod (b) Sistema Dr. Blade .....   | 77        |
| Figura 14 Fenómeno de arrastre .....   | 78        |
| Figura 15 (a) Electrodo correcto (b) Fallo por efecto velo (c) Fallo por agrietamiento .....   | 79        |
| Figura 16 Esquema de calandrado .....  | 81        |
| Figura 17 Principales tipos de apilado (a) Jelly roll, (b) Stack up .....  | 82        |
| Figura 18 Ejemplo de supercondensador sin sellado debido a pestaña sin cobertura .....   | 87        |
| <b>Figura 19 Pestaña con recubrimiento .....</b>   | <b>87</b> |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 20 Variación del potencial en un ensayo de voltametría cíclica  | .94 |
| Figura 21 Curvas modelo de voltametría cíclica (a) Procesos capacitivos<br>(b) Procesos redox.....   | 95  |
| Figura 22 Ejemplo de curva de cronopotenciometría y perfil de corriente aplicada. ....   | 97  |
| Figura 23 Esquema de ensayo en configuración de 3 electrodos .....   | 100 |
| Figura 24 Esquema de montaje de configuración de 2 electrodos.....   | 102 |
| Figura 25 Esquema de configuración de celda tipo CR2032.....   | 104 |
| Figura 26 Esquema de celda en carcasa rígida .....   | 106 |
| Figura 27 Esquema de celda en bolsa flexible (tipo Pouch).....   | 108 |
| Figura 28 Disposición de un electrodo de pseudo-referencia con respecto a los dos electrodos en un dispositivo.....  | 110 |
| Figura 29 Ejemplo de mala homogeneización de la tinta (a) y ejemplo de buena homogeneización (b) .....   | 125 |
| Figura 30 Fenómeno de arrastre por malas propiedades del colector y agregados en la tinta.....   | 126 |
| Figura 31 Tren automatizado del proceso roll to roll .....   | 127 |
| Figura 32 Electrodo seco tras 6 horas a baja temperatura asistida con vacío y preparado con la técnica Mayer rod. ....   | 128 |
| Figura 33 Separador de celulosa tras su uso en un supercondensador que ha funcionado a un voltaje de 2,2V .....  | 129 |
| Figura 34 Disposición del electrodo de pseudoreferencia y circuito equivalente .....   | 131 |
| Figura 35 Voltametría cíclica de electrodos de platino en una disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M con diferentes electrodos de pseudoreferencia, Ag/AgCl (azul), Ag/Ag <sup>+</sup> (naranja) e YP50F (gris)..... | 133 |
| Figura 36 Evolución del potencial de un electrodo de Pt frente a cada uno de los electrodos de pseudoreferencia (0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....   | 134 |
| Figura 37 Voltagramas estabilizados obtenidos para un electrodo de YP50F en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs Ag/AgCl a una velocidad de 2 mV/s.....   | 137 |
| Figura 38 Voltagramas estabilizados para un electrodo de YP50F en 0.5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs Ag/AgCl a una velocidad de 2 mV/s.....   | 138 |
| Figura 39 Ensayo galvanostático del electrodo positivo, en rojo curva desde OCV hasta 0,9V, en azul curva desde OCV a 0,8V. ....   | 139 |
| Figura 40 Ensayo galvanostático del electrodo negativo, en amarillo curva desde OCV hasta -1,1V, en rojo curva desde OCV hasta -1,2V, en azul curva desde OCV a -1,3V. 50 mA/g. ....   | 140 |
| Figura 41 Capacidad vs densidad de corriente de cada electrodo .....   | 142 |
| Figura 42 Evolución de voltaje máximo seguro según relación de   |     |

|  |     |
|--|-----|
| asimetría y corriente .....  | 149 |
| Figura 43 Curvas de carga descarga a 0,1 A/g, potenciales de los electrodos positivo (Ewe) y negativo (Ece) a un voltaje de 1,8V .....   | 151 |
| Figura 44 Curvas de carga descarga a 0,1 A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 1,9V.....  | 151 |
| Figura 45 Curvas de carga descarga a 0,1A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 2V.....   | 152 |
| Figura 46 Cronopotenciometría a 0,1A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 2,1V .....   | 152 |
| Figura 47 Evolución de los potenciales límite de electrodo positivo, negativo y potencial a voltaje cero, a voltaje de 2,1V.....   | 153 |
| Figura 48 Capacidad del dispositivo asimétrico en el voltaje de operación seguro.....  | 154 |
| Figura 49 Curvas de carga descarga a 0,1A/g; voltaje de 1,8V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> La línea azul corresponde al potencial del electrodo positivo, la línea naranja para el electrodo negativo y la línea gris al voltaje del dispositivo. .... | 155 |
| Figura 50 Cronoamperometría a 0,1 A/g en electrodo con elevada carga a 1,9V .....  | 156 |
| Figura 51 Evolución de la capacidad del condensador, así como de los electrodos positivo y negativo cuando la densidad de masa es elevada y el voltaje es 1,9V .....   | 156 |
| Figura 52 Curvas de carga descarga durante los primeros ciclos en la celda 1, a 2V, 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 158 |
| Figura 53 Curvas de carga descarga durante los últimos ciclos en la celda 1, a 2V, 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 159 |
| Figura 54 Evolución de capacidad del condensador en la celda 1 de la Tabla 2, a 2V, 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 160 |
| Figura 55 Curvas de carga descarga a 0,5 A/g de celda 2 de la Tabla 5 a 1,8V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 161 |
| Figura 56 Curvas de carga descarga a 9 A/g de celda 2 de la Tabla 5 a 1,8V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 161 |
| Figura 57 Evolución de la capacidad del condensador con número de ciclos en la celda 2 de la Tabla 5, a 1,8V y 9A/g .....  | 162 |
| Figura 58 Capacidad del condensador asimétrico (Celda 2) respecto a la densidad de corriente, para un voltaje de 1,8 V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 163 |
| Figura 59 Esquema de celda de laboratorio y celda de dispositivo escalado .....  | 164 |
| Figura 60 Diagrama de corrientes en electrodo escalado.....  | 165 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 61 Potencia disipada e impedancia del colector en función de la corriente .....   | 167 |
| Figura 62 Voltagramas de los electrodos escalados de 20 cm <sup>2</sup> sin capa de adherencia en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1mV/s .....   | 168 |
| Figura 63 Electrodo introducido en una disolución de electrolito tras la voltametría cíclica.....  | 169 |
| Figura 64 Voltagramas de los electrodos de 20 cm <sup>2</sup> con una capa de adherencia entre el material activo y el colector de corriente. 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mV/s.....   | 170 |
| Figura 65 Electrodo escalado con capa de adherencia tras la realización del estudio de voltametría cíclica.....  | 171 |
| Figura 66 Curvas de carga-descarga obtenidas durante los primeros ciclos del condensador asimétrico a 0,5 A/g y voltaje de 1,8V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 173 |
| Figura 67 Curvas de carga-descarga obtenidas durante los ciclos 100 a 105 del condensador asimétrico a 2 A/g y voltaje de 1,8 V en 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 173 |
| Figura 68 Capacidad del condensador escalado frente al número de ciclos a 1A/g .....   | 174 |
| Figura 69 Capacidad del condensador asimétrico escalado a 20cm <sup>2</sup> frente a la densidad de corriente manteniendo el voltaje en 1,8V .....   | 175 |
| Figura 70 Capacidad del condensador asimétrico en escala 20 cm <sup>2</sup> frente a la densidad de corriente manteniendo el voltaje en 1,8V.....  | 176 |
| Figura 71 Capacidad frente a la densidad de corriente a un voltaje de 1,8V.....  | 177 |
| Figura 72 Electrodos preparados para el prototipo escalado a 100 cm <sup>2</sup> .....   | 180 |
| Figura 73 Curvas carga-descarga obtenidas con el condensador de 100 cm <sup>2</sup> de electrodos. Voltaje del condensador, potenciales de los electrodos positivo (Ewe) y negativo (Ece), así como efecto de la relación de masas en el voltaje máximo seguro del dispositivo ..... | 181 |
| Figura 74 Prototipo de supercondensador en la carcasa rígida.....  | 183 |
| Figura 75 Capacidad del condensador en escalado a 100 cm <sup>2</sup> frente al número de ciclos a diferentes densidades de corriente y voltaje de 1,8V. ....  | 184 |
| Figura 76 Capacidad del condensador escalado a 100 cm <sup>2</sup> frente a densidad de corriente en el prototipo de carcasa rígida .....  | 184 |
| Figura 77 Prototipo de condensador escalado a 100 cm <sup>2</sup> en bolsa flexible .....  | 186 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 78 Evolución de capacidad con el número de ciclos en el prototipo escalado a 100 cm <sup>2</sup> en bolsa flexible ..... | 187 |
| Figura 79 Diagrama de Ragone .....  | 188 |



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# CAPITULO I

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## I.1 Introducción

A lo largo de la última década se han intensificado notablemente los esfuerzos en investigación y desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía. La razón de dicho interés proviene de un incremento de la generación de energía de fuentes renovables y de la necesidad de aumentar su factor de utilización.

Uno de los principales intereses de las investigaciones en este tema, es el de desarrollar nuevos materiales para ser utilizados en los electrodos como materiales activos en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía. Del mismo modo, se comienza a incrementar el número de investigaciones más aplicadas orientadas a desarrollos más avanzados de etapas comerciales de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía.

Los grupos de investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente y Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros, del Instituto Universitario de Materiales, en los que se ha realizado la presente Tesis Doctoral, tienen una amplia experiencia en la síntesis de materiales carbonosos avanzados y otros materiales susceptibles de ser utilizados como electrodos en esta aplicación. La presente Tesis Doctoral se enmarca en el campo del desarrollo de electrodos para aplicaciones en el almacenamiento electroquímico de energía, en concreto para los denominados condensadores electroquímicos o supercondensadores.

## **I.2 Objetivos de la Tesis Doctoral**

Los objetivos generales de la presente Tesis Doctoral comprenden los siguientes puntos:

- (i) Identificación de factores críticos en la fabricación de supercondensadores asimétricos en masa con electrolitos de base acuosa, y basados en materiales carbonosos.

Dado que los supercondensadores hacen uso de electrodos basados en materiales carbonosos porosos de gran superficie específica y la maximización de la densidad de energía no depende únicamente de la capacidad del material activo, la presente Tesis Doctoral se centra en la preparación de electrodos basados en materiales carbonosos porosos de gran superficie específica y en la caracterización completa tanto del material como del dispositivo electroquímico en configuración asimétrica.

- (ii) Desarrollo de un prototipo de supercondensador de  $100 \text{ cm}^2$  de área geométrica de electrodo para evaluar la viabilidad de desarrollo comercial de un dispositivo supercondensador asimétrico en masa con electrolito acuoso.

El segundo objetivo de la presente Tesis Doctoral está centrado en el estudio del comportamiento electroquímico de este dispositivo desde el punto de vista de la estabilidad electroquímica y de la energía del condensador.

- (iii) Condensador electroquímico de  $100 \text{ cm}^2$  de área geométrica con introducción de un electrodo adicional que puede actuar

como pseudoreferencia para la medida de los potenciales de ambos electrodos y para corregir la relación de masas.

La introducción de este tercer electrodo permitirá medir los potenciales alcanzados por ambos electrodos en el supercondensador y aumentar el tiempo de vida del dispositivo ya que será posible corregir el voltaje de carga del condensador en función de la evolución de estos. Asimismo, este electrodo podría emplearse para corregir la relación de masas del condensador, mejorando el tiempo de vida y la energía almacenada.

### **I.3 Estructura de la Tesis Doctoral**

La Tesis Doctoral se encuentra dividida en seis capítulos, en los cuales se desarrollan los contenidos que se presentan a continuación.

#### **Capítulo I. Objetivos y estructura general de la Tesis Doctoral**

Se trata del presente capítulo en el que se exponen los objetivos de la Tesis Doctoral y se introduce la estructura general de la misma.

#### **Capítulo II. Introducción general**

En este capítulo se introducen las tecnologías de almacenamiento electroquímico de energía y las necesidades de la sociedad que impulsan su desarrollo. Se centra en los supercondensadores acuosos, así como en los parámetros más importantes de dichos dispositivos.

### **Capítulo III. Metodología de diseño y etapas de caracterización**

En este capítulo se incluye un recorrido por las diferentes etapas de la fabricación de un condensador electroquímico.

### **Capítulo IV. Materiales y técnicas experimentales**

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados en la Tesis Doctoral. Además, se resumen los fundamentos de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales y los condensadores.

### **Capítulo V. Resultados y discusión**

En este capítulo se incluyen los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral. Se ha realizado la caracterización electroquímica del material activo a utilizar en el dispositivo a escala de  $\text{cm}^2$ , con el fin de diseñar el condensador asimétrico. Se continúa por el estudio del comportamiento en configuración de dispositivo condensador asimétrico. Se finaliza la etapa experimental con un estudio del comportamiento del condensador asimétrico tras el escalado con electrodos de  $100 \text{ cm}^2$  de área geométrica y con la presencia de un electrodo de referencia para extender la vida útil del dispositivo final.

### **Capítulo VI. Conclusiones**

Por último, se indican las conclusiones generales de la Tesis Doctoral.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# CAPITULO II

INTRODUCCIÓN GENERAL



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## II.1 Introducción

El consumo energético mundial ha experimentado un considerable aumento desde el pasado siglo XX hasta la actualidad, como consecuencia del crecimiento de la población. Este aumento en el consumo energético se ha basado fundamentalmente en la utilización de combustibles fósiles. Este consumo de combustibles fósiles repercute en un aumento de los factores que favorecen el cambio climático [1] [2] [3] [4]

El cambio climático está originado por una modificación de los factores atmosféricos y biofísicos de nuestro planeta. Algunos gases de la atmósfera intervienen regulando la temperatura absorbiendo y reteniendo la energía térmica de la radiación solar. La variación de concentración de dichos gases tiene un efecto determinante en el incremento de la temperatura global. Teniendo en cuenta el carácter cíclico de las corrientes de aire, la diferencia de salinidad de los océanos y la disposición de los accidentes geográficos, el cambio climático no se traduce únicamente en una subida de la temperatura a escala global. De hecho, se están produciendo alteraciones climatológicas destacadas con situaciones extremas más frecuentes, cambio en el pH de los océanos, etc. [5], que están cambiando los ciclos y los ritmos biológicos de la flora y la fauna del ecosistema, provocando huracanes y tormentas al modificar los vientos y las corrientes de

aire y afectando directamente a la salinidad del agua oceánica. Todo esto, en definitiva, desemboca en problemas como la desertización de suelos fértiles dedicados al cultivo y la reducción de la masa forestal [6], que puede dar lugar a la extinción masiva de especies, migración de otras y la contaminación de espacios autóctonos [7].

Las consecuencias económicas de dicho cambio climático se auguran devastadoras; fuentes expertas pronostican que el producto interior bruto de EEUU se puede ver reducido anualmente en un 20% [8]. La producción agrícola sufriría una fuerte reducción [9], debido a la desertización y la deforestación, lo que aumentaría el precio del producto agrícola, obligando a reducir intermediarios o llevando a la precariedad del sector. El sector ganadero también se vería afectado, desapareciendo gran parte de la producción. El sector de la alimentación afecta directamente sobre todos los demás sectores, ya que el industrial bajaría su rendimiento y con ello la rentabilidad del sector energético. Tan solo sectores como el de las tecnologías de la información podrían ver levemente mermada su rentabilidad, ya que sus costes únicamente dependen de infraestructura ya creada y su mantenimiento; sin embargo, la reducción del poder adquisitivo de la población tendría un impacto significativo en la economía de dicho sector.

La estrategia principal y la más agresiva para el tratamiento de la desertización, es el de la reducción y/o control del sector ganadero.

Más del 70% de la explotación de los terrenos de cultivo en el planeta está dedicado a la alimentación de ganado para luego explotarlo en consumo humano, provocando durante toda la cadena de suministro del sector alimentario, una emisión de Gases de Efecto Invernadero (GEI) equivalente al 18% del total antropogénico [10]. Este mercado compite en coste desde hace siglos y ello conlleva una inversión, tanto en la terapia transgénica del ganado, como del alimento que lo mantiene. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura en su informe de 2017 [11], la reducción en este sector pasa por cambios en las políticas gubernamentales, gravamen de la actividad ganadera y concienciación del consumidor final [12]. Tan solo un recorte de un 30% reduciría drásticamente la sobreexplotación del terreno agrícola y frenaría la desertización de las principales masas vegetales del planeta.

En cuanto a la dependencia que tiene la red eléctrica de los combustibles fósiles, los principales factores son el consumo industrial, el sector residencial y de servicios.

El sector de la energía abastece tanto al sector residencial y servicios, como al sector industrial. Según los datos aportados por la Agencia Internacional de la Energía, los seres humanos consumimos la mayor parte de la energía dedicada al sector industrial para la producción de cemento, aluminio, acero, vidrio y plástico; con valores cercanos a un 30% del consumo global [13]

[14]. El cemento es el producto que más CO<sub>2</sub> envía a la atmósfera en su producción. Se plantea una estrategia de reducción del uso de éste en la construcción, sustituyéndolo por otros materiales menos dañinos, como son la madera u otro tipo de hormigones más ecológicos. El 35% de la energía global consumida es debida al consumo residencial y servicios. De este consumo, el 80% es dedicado a calefacción y agua caliente sanitaria, siendo principalmente abastecido por combustibles fósiles.

Próximo a un 30% del consumo global de energía, se encuentra en el sector de transporte, siendo un 95% del consumo de este sector destinado al transporte por carretera y, prácticamente en su totalidad, abastecido por combustibles fósiles [15]

En el sector del transporte, se están tomando acciones por parte de los principales constructores de turismos para la implantación de vehículos eléctricos; sin embargo, aunque se están tomando acciones para cambiar la situación, la tecnología de las baterías es todavía costosa y no sostenible. El principal inconveniente que puede encontrar el vehículo eléctrico en su implantación es el de la infraestructura inexistente para una recarga masiva. Dicho inconveniente está ligado al problema del sector energético y su dependencia de los combustibles fósiles.

El sector energético, encargado de abastecer a los demás sectores mediante energía eléctrica, debe obtener dicha energía mediante las distintas fuentes disponibles, así como cumplir con una serie

de requerimientos indispensables para su actividad:

- Eficiencia en la generación
- Eficiencia en la transformación
- Eficiencia en la distribución

La generación es dependiente de combustibles fósiles debido tanto a factores geopolíticos y económicos, como técnicos. La generación y la demanda han de ir acompasadas con un pequeño margen de tolerancia no superior a un 3% [16]. Para ello, las fuentes de generación deben ser controlables a medida que se dan las fluctuaciones de la demanda, por ello, la dependencia de combustibles fósiles es una realidad. Un almacenamiento energético en el sistema eléctrico permitiría que las fuentes renovables, cuya generación presenta intermitencia, se pudiesen implantar como fuente primaria de la generación.

El sector energético actual se basa en un paradigma clásico de productor-consumidor simple y sin almacenamiento. Este paradigma plantea una generación de energía por parte del productor, que debe ser consumida en el momento de ser servida, por lo que la demanda está controlando la oferta y, por ende, la generación de energía. Esta es una de las principales razones de la dependencia del sector de los combustibles fósiles, es decir, la generación de energía es fácilmente gestionable, controlando el flujo de combustible en las centrales de generación. En este paradigma, las fuentes de generación renovables solamente sirven

como apoyo en los momentos de mayor demanda energética, pero no pueden llegar a sustituir a las actuales centrales, basadas en la combustión de combustibles fósiles [17].

Una posible solución proviene de limitar la libertad de ambos, productor y consumidor, a la hora de realizar su labor en función del estado del almacenamiento energético. Cuando el sistema de almacenamiento se encuentra lleno, el productor cesa su actividad hasta que vuelva a quedar espacio. Al mismo tiempo, cuando el buffer está vacío, el consumidor no podrá acceder al servicio (estado que se pretende minimizar). Esta solución puede ser implementada mediante semáforos de acceso o monitores de proceso, en los que ambos conllevan una comunicación entre el productor y el consumidor. Estas características hacen muy complicada la implementación de un sistema de generación, distribución y consumo de energía eficiente.

En un paradigma clásico de generación de energía:

- La generación no se almacena, por lo que el tamaño del sistema de almacenamiento se reduce a las tolerancias de la red de distribución.
- Los consumidores se comunican con los productores a través del valor de tensión en los cables de distribución. Es la tolerancia entre los distintos valores de tensión dentro del margen de seguridad la que define el sistema.

- Los consumidores regulan la demanda de manera libre, la única forma de controlar el exceso de demanda es la denegación de servicio o gravamen de potencia máxima disponible.

La acción de añadir almacenamiento al sistema eléctrico aportaría solución de las siguientes formas: [18] [19] [20] [21]

- Generación:
  - Aprovechamiento de la infraestructura de generación.
  - Distribución de las fuentes de generación.
  - Simultaneidad entre las fuentes de generación.
- Distribución:
  - Reducción de pérdidas en la distribución.
  - Aumento de potencia de servicio en terminal al margen de la potencia en generación.
  - Reducción de fallos en la red y energía no suministrada.
- Consumo:
  - Sincronismo con la generación.
  - Disponibilidad de la potencia puntual independiente de la potencia en generación.
  - Reducción de denegación de servicio.

El almacenamiento electroquímico de rápida respuesta daría solución al suavizado de la curva de la demanda global. A la vez, se podría combinar con almacenamiento químico en forma de combustibles obtenidos a partir de energías renovables, como pueden ser el hidrógeno, etanol... El almacenamiento de energía



en dichos combustibles, generados mediante el exceso de potencia instalada de fuentes renovables en el sistema, hace posible la reutilización de la infraestructura actual de generación y previene situaciones de bajo suministro en caso de baja radiación solar, sequía y bajo rendimiento hidroeléctrico o poco viento.

Las infraestructuras han de ser operativas y para ello, tanto la practicidad como la rentabilidad de éstas, han de considerarse factores críticos en su diseño. Los costes de un sistema de almacenamiento pueden dividirse en dos tipos: costes de implantación y costes de operación.

Los costes de implantación son los derivados de la fabricación de los dispositivos asociados, el transporte, el montaje y el reciclaje de éstos. Estos costes han de dimensionarse de manera que sean mínimos para que la amortización sea lo más rápida posible. Con el fin de reducir el coste de implantación, debe reducirse el coste de diseño y fabricación, pero más impacto tendrá una elevada durabilidad que retrase el reciclaje. El aumento de la durabilidad en un factor de 2 implica una reducción a la mitad del coste total de implantación, dado un mismo coste de fabricación y despliegue [22].

Los costes de operación están asociados al uso y explotación, así como al mantenimiento de esta. Se deben dedicar esfuerzos a un diseño que haga sencilla su operación y su mantenimiento. El uso de tecnologías de almacenamiento robustas y poco sensibles al

ruido de los armónicos de la línea de alimentación desemboca en una reducción de coste asociado a los elementos que completan el sistema eléctrico, pero que no son directamente el dispositivo de almacenamiento (filtros, líneas de alimentación, acopladores de impedancias...)

Una infraestructura demanda una durabilidad suficiente para mantener los costes en un rango competitivo, de forma que el coste global sea tan bajo que mantenga la rentabilidad en un paradigma de cambio y renovación constante [23].

En el ámbito de las tecnologías susceptibles de ser utilizadas para dotar de almacenamiento electroquímico a un sistema eléctrico, los costes de fabricación por unidad de energía almacenada no pueden reducirse significativamente. La economía de escala juega un papel muy importante y los estudios más recientes sitúan un descenso de dichos costes en menos de un 50% a lo largo de los próximos 30 años [24]. Sin embargo, este aspecto supone un cuello de botella para el desarrollo de sistemas con grandes capacidades, como se han planteado para horizontes temporales cercanos como 2025 [25]. Es el coste de la energía almacenada, asociado a las tecnologías actuales de almacenamiento, el indicativo más práctico en lugar del coste de la fabricación. Este coste, que es elevado, es una consecuencia de la escasa durabilidad de las soluciones electroquímicas, que, siendo atractivas para multitud de mercados, se plantean insuficientes

para una infraestructura masiva de almacenamiento estacionario. Cuando la demanda de almacenamiento energético aumenta, el coste de implantación y reciclaje no son los únicos factores limitantes. El cuidado del medio ambiente y la minimización de riesgos se plantea como un inconveniente a superar [26]. El uso de tecnologías electroquímicas como las baterías de ion litio, conllevaría el uso de una cantidad elevada de disolvente orgánico que, junto con los metales (Co, Mn, Ni...), utilizados en la composición de los electrodos, suponen un grave problema a la seguridad medioambiental. La baja durabilidad que presentan estas tecnologías de cara a ser implantadas en una infraestructura aboga por una política de reciclaje y gestión de residuos que, de ser ineficiente, podría suponer una contaminación masiva de aguas subterráneas, terrenos de cultivo y pasto para la ganadería. Del mismo modo, no solamente se encuentra el riesgo de vertido, pues existe un claro riesgo de explosión y ello previene la cercanía de estas infraestructuras a núcleos poblados.

A lo largo de esta tesis se pretende desarrollar un condensador electroquímico, viable desde el punto de vista económico y respetuoso con el medio ambiente, para su posible uso como dispositivo primario de almacenamiento de energía en infraestructuras de generación de energía.

## **II.2. Dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía y sus principios de funcionamiento**

### **II.2.1. Principios de almacenamiento electroquímico de energía.**

Los dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía se pueden clasificar según el mecanismo de almacenamiento [27] [28]:

- **Procesos capacitivos:** consisten en la acumulación de cargas electrostáticas en la interfase electrodo/electrolito, en los dispositivos que se denominan condensadores electroquímicos. Se trata de procesos rápidos, no sometidos a la cinética de la reacción electroquímica y que, por ello, permiten una densidad de potencia elevada, aunque la densidad de energía es menor que en las baterías.
- **Procesos farádicos:** contemplan reacciones electroquímicas en la interfase electrodo/electrolito en los dispositivos denominados baterías. La cinética de las reacciones electroquímicas reduce la potencia máxima de los dispositivos basados en reacciones farádicas en comparación con los condensadores electroquímicos. Las baterías tienen estos procesos como predominantes y permiten almacenar grandes cantidades de energía en detrimento de la vida útil y la potencia máxima.

### II.2.2. Batería de ion Li

Las baterías de ion Li utilizan una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico y el cátodo está constituido principalmente por espinelas de litio como  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  y como ánodo se utiliza grafito, el cual inserta entre sus capas los iones de litio. [29] Las baterías de ion Li presentan una alta densidad de energía, pero su vida útil es baja y se usa en dispositivos eléctricos de consumo. La durabilidad de estas baterías se reduce a unos centenares de ciclos [30] aunque el desarrollo de estas ha permitido aumentar este número a valores superiores a 1500 ciclos [31].

De ningún modo, una infraestructura de generación y distribución eléctrica puede ser sostenible con una durabilidad estimada de 4 años, por lo cual, las tecnologías de almacenamiento basadas en ion Li no son rentables para nivel de red.

### II.2.3. Batería Ni-hidruro metálico

Las baterías de níquel-hidruro metálico, constan de un cátodo de  $\text{NiOOH}$  y un ánodo de un hidruro metálico en disolución acuosa de  $\text{KOH}$ . Su química es similar a las baterías de Ni-Cd pero a diferencia de estas, son menos peligrosas para el medio ambiente. La reacción principal por la que almacenan energía es la carga de hidrógeno en el hidruro metálico. Esta reacción presenta una gran autodescarga, pudiendo reducir el estado de carga de la batería a

0% en tan solo 75 días [32]. No es un impedimento para su uso en aplicaciones de almacenamiento inmediato en infraestructuras de generación y distribución eléctrica, pero su eficiencia cercana al 60% obligaría a un sobredimensionado excesivo de la red de generación. Del mismo modo que las baterías de ion Li, presenta una durabilidad de unos 1000 ciclos [33] que se plantea insuficiente para un despliegue masivo de este tipo de baterías en el almacenamiento energético de fuentes renovables.

#### II.2.4. Batería Plomo-ácido

Como ánodo se usa Pb y como cátodo  $PbO_2$  y el electrolito es una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Se trata de una tecnología barata y puede manejar gran cantidad de corriente sin sufrir degradación, pero presenta una muy baja energía específica. Su longevidad ronda los 400 ciclos [34].

Aunque la tecnología de reciclaje y la infraestructura para llevarla a cabo está implantada, no es factible el desarrollo de infraestructuras de red del orden de GWh con esta tecnología. Esto es debido a su escasa ciclabilidad y su baja densidad energética y, además, contribuiría al uso de grandes cantidades de sustancias contaminantes.

### II.2.5. Baterías de sal fundida

Las baterías de sal fundida se caracterizan por emplear como electrolito una sal, o mezcla de sales, fundida [35]. Un ejemplo muy conocido de este tipo de baterías son las denominadas ZEBRA que fueron desarrolladas en Sudáfrica en 1986 [36]. Estas baterías presentan una buena ciclabilidad y densidad de energía, pero trabajan a una temperatura entre 275°C y 450°C. Estas altas temperaturas resultan en problemas de aislamiento y corrosión de los materiales de la carcasa que contiene el sistema y los colectores de corriente.

El ánodo está formado por sodio líquido y el cátodo por cloruro de níquel y como electrolito se emplea, por ejemplo, tetracloroaluminato de sodio que funde a temperaturas inferiores a 200°C. Como separador se emplea una cerámica de  $\beta$ -alúmina [37]. Todos los componentes son reciclables lo que hace de esta batería medioambientalmente viable.

La aplicación directa de este tipo de baterías es la del vehículo eléctrico [38]. Estas baterías presentan densidades de energía superiores a 100 Wh/kg y un factor de potencia 1 a 2, es decir, cada kWh permite un pico de potencia de 2 kW, que son propiedades suficientes para usarse en el vehículo eléctrico. La durabilidad de las baterías ZEBRA se ha demostrado que es superior a 15 años.

En cuanto al desarrollo de una infraestructura de almacenamiento

a nivel de red en sistemas de generación y distribución eléctrica, las baterías ZEBRA presentan una muy buena relación entre la densidad de energía, la durabilidad y el coste. Sin embargo, no son suficientes a nivel de potencia para cubrir toda la demanda de este sector [39]. Para ello, deberán compatibilizarse con tecnologías de alta potencia. Su uso quedaría restringido para almacenamiento a medio plazo.

#### II.2.6. Baterías de metal-aire

Consisten en un ánodo metálico (Zn, Al...) y un cátodo en el que se produce la reducción de oxígeno trabajando en medio alcalino. Como fuente de oxígeno se utiliza el aire del entorno.

La tecnología más avanzada de este tipo son las baterías de zinc-aire, siendo su principal uso dispositivos biomédicos como audífonos. Presentan muchos problemas debido al crecimiento dendrítico del metal en el ánodo y la baja velocidad de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo, que necesita de catalizadores de elevado coste.

#### II.2.7. Baterías de flujo

Las baterías de flujo [40] presentan un funcionamiento similar a las baterías convencionales, salvo por el hecho de que los electrodos se encuentran disueltos y están separados por una membrana.



Las desventajas que presentan este tipo de baterías se asocian a la necesidad de tener en constante movimiento ambos fluidos, las diferencias en la viscosidad cuando están cargadas y descargadas, riesgos de fugas, etc. Todo esto genera un reto tecnológico que desemboca en la necesidad de bombas y subsistemas en movimiento cuyo coste de mantenimiento reduce la eficiencia a menos de un 50%. Se trata de sistemas completos de ingeniería más que un dispositivo al uso.

Estos dispositivos se presentan como una opción de almacenamiento de energía a gran escala, aunque todavía requieren de desarrollo para su implantación masiva.

### II.2.8. “Power to Gas”

Más que tratarse de una tecnología, se trata de una corriente tecnológica que busca soluciones para almacenar energía procedente de fuentes renovables en forma de combustible. Las soluciones aportadas se prevén como las mejores opciones cuando se trata de almacenamiento de energía a gran escala. Permiten el comercio, la reserva estratégica y el transporte de la energía de manera fácil y con pocas pérdidas [41].

En general, esta tecnología consiste en la conversión de energía eléctrica procedente de energías renovables en un combustible gas. Las tecnologías actuales más desarrolladas se basan en la obtención de hidrógeno mediante electrólisis del agua. Tras esta obtención, el hidrógeno puede inyectarse en la red de gas natural, emplearse para la síntesis de metano por hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , o puede mezclarse con biogás generado a partir de biomasa [42]. En un proceso de descarbonización del sistema eléctrico, otro combustible susceptible de almacenar hidrógeno en una tecnología “Power-to-gas” sería el amoníaco  $\text{NH}_3$ , pero debido a su carácter corrosivo y contaminante, su almacenamiento como urea reclama más atención. [43]

### II.2.9. Condensadores

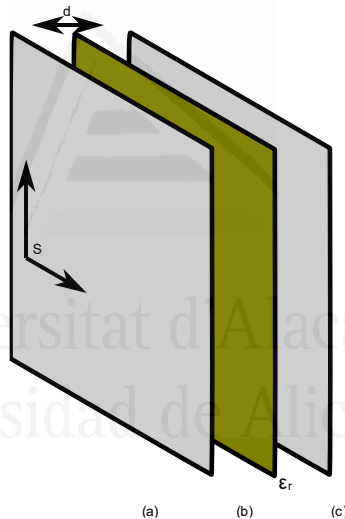
Los condensadores clásicos son dispositivos que almacenan su energía mediante mecanismos electrostáticos. Están compuestos por dos placas conductoras paralelas separadas por un dieléctrico (Figura 1). Este dieléctrico se polariza manteniendo la carga en ambas placas conductoras. La energía almacenada en estos dispositivos está relacionada con el tipo de dieléctrico a utilizar, la superficie de las caras enfrentadas y la distancia de separación de estas.

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{S}{d}$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa del material, S define la superficie enfrentada de las placas conductoras y “d” la distancia entre ellas. Estos dispositivos admiten tanto voltaje como permita el dieléctrico y permiten gestionar gran cantidad de corriente; sin embargo, no almacenan mucha energía y su uso queda relevado a filtrado y acondicionado de señales [44].

Un electrodo dentro de una disolución electrolítica constituye un condensador como consecuencia de la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/disolución. Puesto que un dispositivo electroquímico está compuesto por dos electrodos, se

establecen así dos condensadores en serie, ya que se generan dos interfases electrodo/disolución, una en cada electrodo. Estos dispositivos son los que denominamos “condensadores electroquímicos”. Si, además, en los electrodos se utilizan materiales porosos de elevada área específica, como carbones activados [45], se obtienen los denominados “supercondensadores” o “ultracondensadores” [46].



**Figura 1 Condensador de placas paralelas, (a)(c) placas conductoras (b) dieléctrico**

Los supercondensadores muestran densidades de energía de hasta 10 Wh/kg y potencias muy elevadas del orden de 20 kW/kg [47]. Estos dispositivos son ampliamente utilizados en sistemas de alta potencia y su uso está extendido en ascensores, filtros de

señal de potencia, arranques de sistemas eléctricos, etc.

Casi la totalidad de los supercondensadores que se comercializan utilizan disolventes orgánicos, que permiten al dispositivo alcanzar valores de voltaje de hasta 2,7 V [48]. Sin embargo, los electrolitos acuosos permiten una mayor potencia de trabajo a coste de una menor densidad de energía. La durabilidad de los supercondensadores ronda entre 100.000 y 1.000.000 ciclos [49], lo que podría llegar a justificar un mayor coste por kWh de cara a la implantación en aplicaciones donde la descarga tiene lugar en minutos, como podrían ser las estaciones de carga de vehículos eléctricos.

### **II.3. Condensadores electroquímicos**

A lo largo de este apartado se describirá el funcionamiento de los condensadores electroquímicos, que denominaremos supercondensadores y se explicarán los conceptos básicos que se van a utilizar en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Los supercondensadores se dividen [50]:

- Según su electrolito:
  - Orgánicos
  - Acuosos
- Según las características de sus electrodos:

- Simétricos
- Asimétricos

Los supercondensadores orgánicos, cubren casi toda la oferta que existe en el mercado. Esto es debido a que presentan un voltaje de trabajo de alrededor 2,7 V, superior al 1,2 V de los condensadores acuosos [51] [52] [53] [54] [55] [56].

Los supercondensadores acuosos son los que contienen un electrolito en agua. Pueden ser ácidos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , básicos como  $\text{KOH}$  o neutros como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El tamaño de los iones solvatados es menor que en disolventes orgánicos, lo cual favorece una mayor conductividad y, por ende, una menor resistencia interna del dispositivo. Los supercondensadores simétricos son aquellos que presentan los mismos materiales y las mismas cantidades tanto en el cátodo como en el ánodo. No aprovechan toda la ventana de potencial de estabilidad de los electrodos, pero son sencillos de construir y abaratan el coste.

Los supercondensadores asimétricos son aquellos que presentan distintos materiales y/o diferentes masas para ambos electrodos [57]. Los supercondensadores asimétricos en masa hacen uso de una relación de masas entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para maximizar la ventana de potencial en la que pueden trabajar estos dispositivos [58]. Sin embargo, los supercondensadores asimétricos basados en diferentes materiales para ambos electrodos o supercondensadores híbridos

utilizan óxidos metálicos u otros compuestos en los que se producen reacciones farádicas rápidas en la superficie de los mismos que aumentan la densidad energética del dispositivo [59] [60].

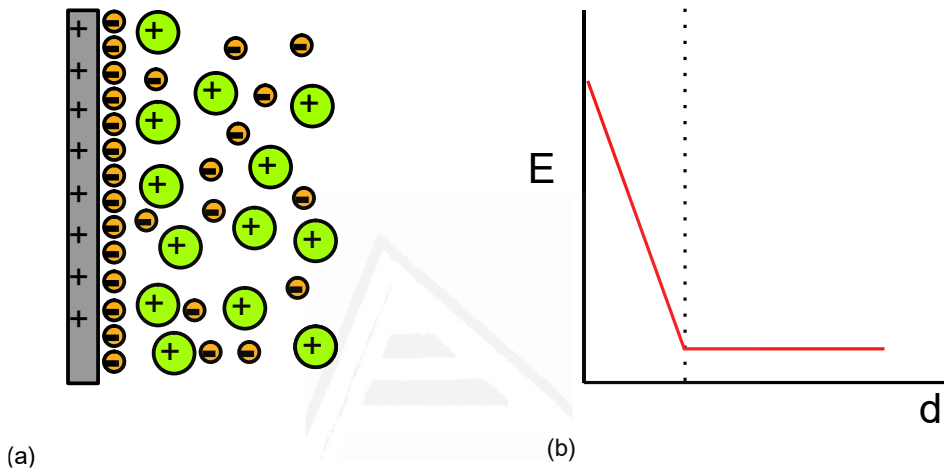
Recientes estudios apuntan que, en una configuración asimétrica con diferente masa en los electrodos, es posible trabajar a valores cercanos a 2 V en un electrolito acuoso basado en sulfato de sodio [61] [62] [63]. Además, el electrolito neutro es más ecológico que un electrolito ácido o básico, por tanto, éste será elegido para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

### II.3.1. Modelos de doble capa eléctrica

Con el fin de explicar el mecanismo mediante el cual un supercondensador almacena la energía eléctrica, es necesario explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica que se genera cuando un electrodo se pone en contacto con una disolución de un electrolito.

Existen varios modelos de doble capa eléctrica. En 1874 el físico alemán Helmholtz describió la doble capa como dos láminas paralelas cargadas con signos opuestos. Una de estas capas se localiza en la superficie de electrodo y la otra en la disolución (Figura 2). La separación entre dichas capas sería de unos pocos Angstroms y dicha carga superficial quedaría neutralizada por los

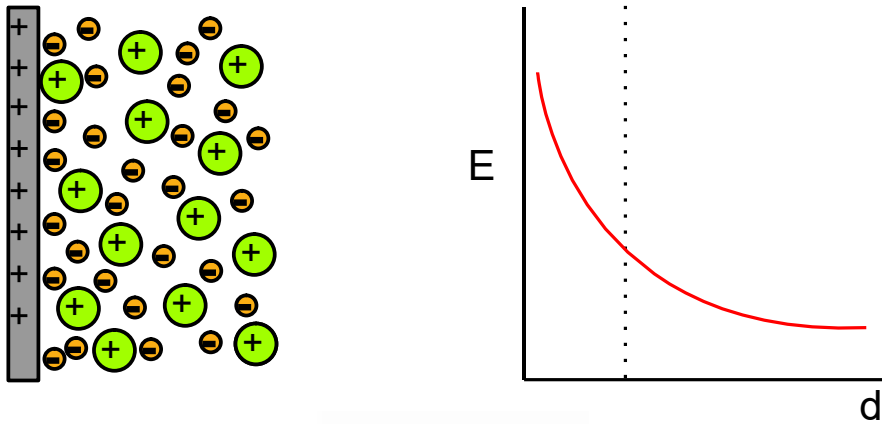
iones de la disolución. En este modelo, el potencial eléctrico desciende de manera lineal con la distancia al electrodo, siendo nulo en la capa de la disolución. [28]



**Figura 2** Modelo de Helmholtz de doble capa eléctrica (a), evolución del potencial con la distancia al electrodo (b)

Más adelante, en 1913, se propuso un nuevo modelo en el cual la capa de iones de la disolución no se consideraría rígida. Esto se atribuye a que los iones están sometidos a fenómenos como agitación térmica por lo que forman una capa difusa que neutraliza la carga del electrodo. A este nuevo modelo, el cual mantiene muchas similitudes con Helmholtz, se le denomina modelo de Gouy-Chapman (Figura 3). En este modelo el potencial eléctrico se reduce de manera exponencial a la distancia al electrodo.





(a)

(b)

**Figura 3 Modelo de Gouy-Chapman (a), evolución exponencial del potencial con la distancia al electrodo (b)**

Fue en 1924 cuando se reunieron las premisas del modelo de Helmholtz y de Gouy-Chapman en un nuevo modelo denominado modelo de Stern. Dicho modelo postula la existencia de iones inmovilizados en la superficie del electrodo, pero sin llegar a formar una capa rígida. La carga es compensada tanto por los iones próximos como por los de la capa difusa. La evolución del potencial con la distancia presenta una primera etapa lineal para seguidamente comportarse de manera exponencial (Figura 4).

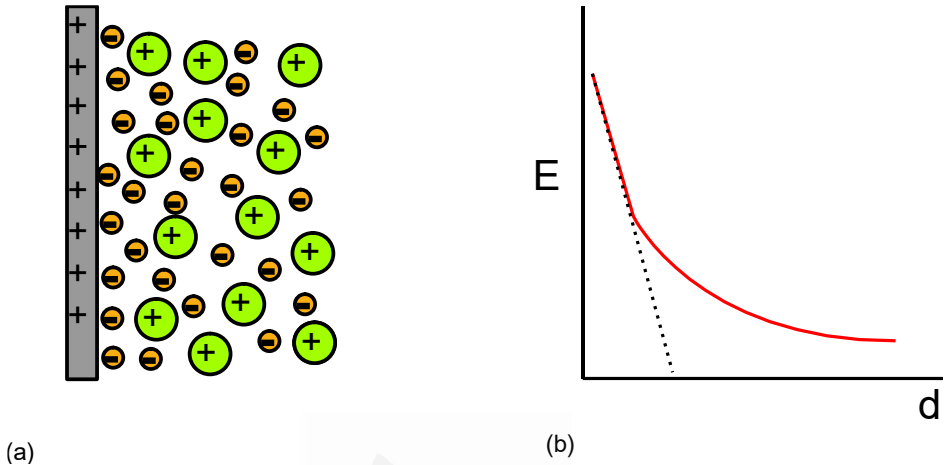


Figura 4 Modelo de Stern (a), evolución del potencial con la distancia al electrodo (b)

Finalmente, en 1947, Grahame propuso su modelo teniendo en cuenta la estructura del electrolito y la solvatación de los iones. De esta manera, el modelo supone diferentes planos de acercamiento a la superficie del electrodo. Por un lado, se encuentran los iones solvatados y, por otro, los iones directamente adsorbidos en la superficie del electrodo y las moléculas de agua (Figura 5). El modelo propone una serie de capas tal como sigue:

- Capa interna de Helmholtz: capa virtual donde los iones carecen de esfera de solvatación e interactúan directamente con el electrodo, anulando la carga eléctrica entre ambos.
- Capa externa de Helmholtz: capa donde se encuentran los iones solvatados en la disolución.

La distribución de cargas se realiza entre la capa compacta y una capa difusa donde los iones se encuentran distribuidos térmicamente. El tamaño de esta capa difusa depende de la concentración del electrolito [64].

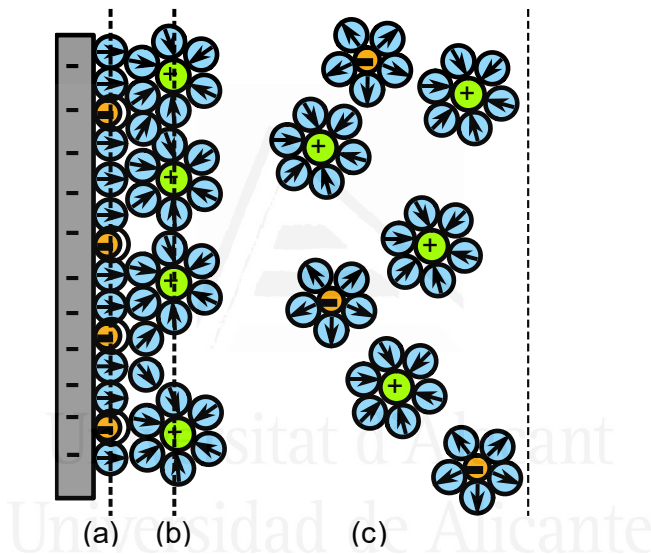


Figura 5 Modelo de doble capa de Grahame, (a) Capa interna de Helmholtz (b) Capa externa de Helmholtz (c) Capa difusa

## II.4. Parámetros de los dispositivos supercondensadores

### II.4.1. Capacidad del condensador

La capacidad de un supercondensador viene determinada por dos posibles mecanismos de almacenamiento. Los procesos capacitivos, que se dan en la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/electrolito, son el mecanismo predominante en aquellos que basan sus electrodos en materiales de alta porosidad, como los carbones activados. Sin embargo, también pueden presentar mecanismos de pseudocapacidad, al utilizar materiales que presenten reacciones redox rápidas y reversibles en su superficie, como los óxidos metálicos [65].

La capacidad (C, Faradios) está definida como el cociente de la carga almacenada (Q, Culombios) entre la diferencia de potencial de los electrodos donde se almacena, correspondiente al voltaje del supercondensador (voltaje, V, voltios).

$$C = \frac{Q}{V}$$

Como se observa, este valor es dependiente del voltaje al que está sometido el dispositivo, lo que definirá su utilización y sus curvas de comportamiento.

La capacidad específica está referida a la masa del material de los dos electrodos (F/g) [66].

#### II.4.2. Circuito equivalente del condensador

Dado que un supercondensador presenta dos electrodos, el circuito equivalente debe contener dos condensadores en serie y, por tanto, no se plantea de manera sencilla [28]. Primero se ha de considerar el circuito equivalente de cada doble capa eléctrica por separado. En la bibliografía [67] [68], se propone un circuito equivalente, donde se consideran las capacidades de la capa interna de Helmholtz y la capa de difusión, pero también la capacidad inducida por los iones adsorbidos en la superficie del electrodo. En la Figura 6 se muestra el circuito equivalente según este modelo. En él se consideran, además, las impedancias asociadas a los procesos de difusión, resistencias de adsorción provocadas por el intercambio de cargas en la interfase electrodo/electrolito, y una resistencia en serie asociada a todas las impedancias ajenas a la doble capa eléctrica.

La capacidad de la doble capa eléctrica se modela mediante un elemento de fase constante o Warburg. Estos elementos modelan un condensador imperfecto añadiendo un factor de calidad:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_{CPE}} = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n}$$

Donde  $Z_{CPE}$  es la impedancia de la doble capa como elemento de fase constante. Cuando “n” tiene el valor 1 se trata de un condensador puro, mientras que si tiene valor 0 se trata de un elemento “resistencia” puro.

En este modelo de la Figura 6, se tiene en cuenta la capacidad de la capa de Helmholtz ( $CPE_H$ ) en paralelo con una capacidad de la capa difusa ( $CPE_{BULK}$ ); esta combinación, se encuentra en paralelo con otro elemento de fase constante que modela la capacidad de los iones adsorbidos en la superficie del electrodo ( $CPE_{ADS}$ ). En cuanto a las impedancias reales que se pueden observar en el circuito equivalente, estas son las proporcionadas por la resistencia de transferencia de carga ( $R_{INT}$ ) y la resistencia de difusión ( $R_{BULK}$ ). La configuración de estas dos impedancias define la resistencia de interfase. Más allá, las impedancias debidas a la disolución se modelan con una impedancia en serie.

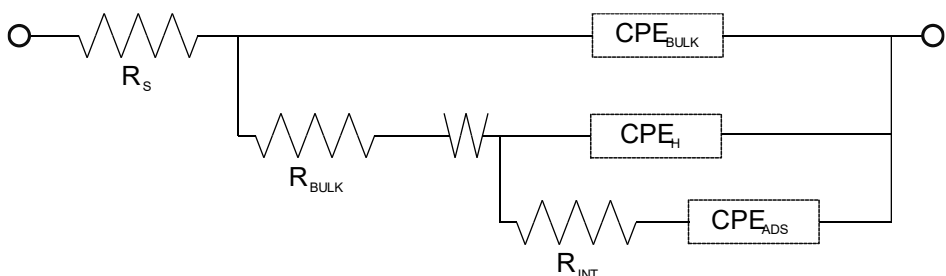
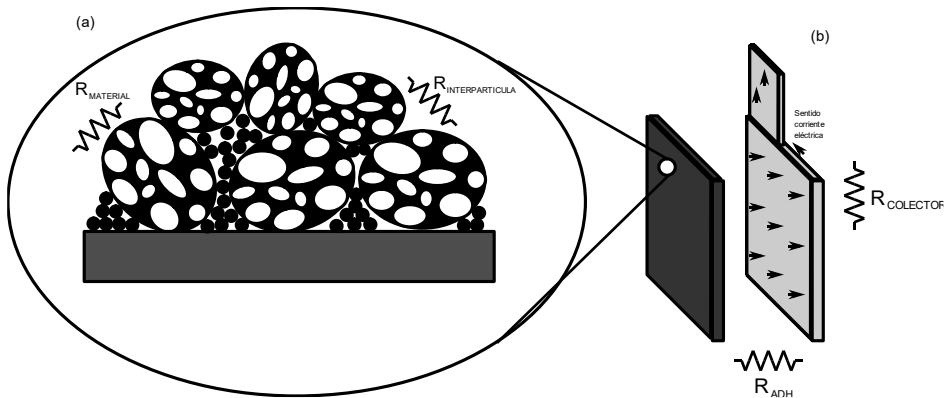


Figura 6 Circuito equivalente de doble capa mediante modelo de Grahame

Dado que las impedancias y capacidades internas de la doble capa eléctrica dependen de los materiales usados en el electrolito y en los electrodos, en el funcionamiento final del dispositivo afectan otros factores como la resistencia en serie asociada a los espacios inter-partícula, colector de corriente y resistencia entre electrodos, y se engloban en la llamada resistencia en serie del dispositivo equivalente. En esta Tesis Doctoral se estudiará reducir esta resistencia, para un funcionamiento adecuado del condensador a escala de alrededor de  $100 \text{ cm}^2$ . La Figura 7 muestra un esquema donde se ubican las diferentes impedancias, que influyen en la resistencia en serie del dispositivo equivalente.



**Figura 7 Resistencias atribuidas al electrodo (a) Resistencias del material y entre partículas (b) Resistencias de adherencia al colector y resistencia de colector**

Dado que en esta Tesis Doctoral se pretende desarrollar un dispositivo que trabaje a baja frecuencia, se abordará la fabricación para minimizar la contribución de las impedancias reales obviando las de la doble capa, dejando el circuito equivalente simplificado. En dicho circuito, se modelan las diferentes resistencias como una suma de ellas en serie ( $R_{\text{Serie}}$ ) con la capacidad ( $C_{\text{Total}}$ ) [28]. Del mismo modo, al no ser un dispositivo perfecto, se modela la corriente de pérdidas con una resistencia en paralelo ( $R_{\text{PERDIDAS}}$ ) (Figura 8).



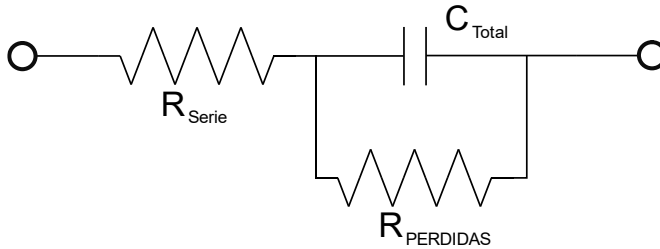


Figura 8 Circuito equivalente simplificado

#### II.4.3. Energía almacenada y potencia máxima

La cantidad de energía almacenada al aplicar un voltaje a lo largo de un tiempo definido es dependiente de la carga acumulada en la interfase electrodo/electrolito. Cuando hablamos de términos infinitesimales, un diferencial de trabajo se define como el diferencial de carga multiplicado por el voltaje aplicado. [28]

$$dW = V \cdot dQ$$

Considerando un estado ideal sin pérdidas, toda la carga se almacena en el dispositivo, por lo que integrando la ecuación anterior y considerando la capacidad constante, se obtendría el trabajo total almacenado.

$$W = \int_0^Q V dQ = \int_0^Q \frac{Q}{C} dQ = \frac{1}{2} CV^2$$

Por lo tanto, la energía acumulada en el condensador depende del voltaje aplicado y de su capacidad. La energía suele presentarse referida a la masa de los dos electrodos como energía específica, pero como se verá más adelante, no resulta inmediato extrapolar los valores de capacidad de un estudio de caracterización del material a un dispositivo.

Por otro lado, la potencia máxima que el dispositivo puede suministrar está limitada por la resistencia equivalente en serie ( $R_{Serie}$ ), según la ecuación

$$P = \frac{V^2}{4R_{Serie}}$$

Tal como queda definido por las ecuaciones anteriores, la resistencia equivalente en serie, el voltaje máximo y la capacidad son los principales factores que contribuyen a una mayor o menor energía y potencia específicas en los supercondensadores.

#### II.4.4. Voltaje máximo de celda

El voltaje máximo está limitado por la estabilidad del electrolito utilizado. Los electrolitos basados en medio acuoso tienen un potencial termodinámico de descomposición del agua a 1,23 V. Esto supone un voltaje de celda estable en torno a 1 V [69]. Los electrolitos basados en disolventes orgánicos son más estables y

permiten alcanzar valores de 2,7 V. En el mercado actual, son los electrolitos basados en disolvente orgánico aquellos que ocupan prácticamente la totalidad de este.

Comparativamente, los electrolitos orgánicos presentan un coste mayor con respecto a aquellos basados en medio acuoso. Además, estos últimos poseen ventajas frente a los basados en disolvente orgánico, respecto a la resistencia equivalente en serie y potencia máxima. Pero las principales razones por las que no se han impuesto los supercondensadores basados en electrolito acuoso son:

- Entorno corrosivo para los colectores de corriente y separadores.
- Uso de colectores de corriente pesados (acero inoxidable, baja energía específica) o costosos (material carbonoso, alto coste del colector no activo).
- Bajo voltaje máximo de celda (la energía específica del dispositivo baja considerablemente respecto al homólogo orgánico).

Pese a que en ambos dispositivos los electrodos están basados en carbones activados, el coste de dichos materiales es elevado comparado con el coste de los materiales no activos o incluso el electrolito, por lo cual, el principal factor limitante es la baja energía específica que repercute en un elevado coste por kWh almacenado.

Aumentar la energía específica de un dispositivo en electrolito acuoso a niveles comparables a la energía específica de

dispositivos con electrolito orgánico, supondría romper la brecha de coste y abrir las puertas a dispositivos medioambientalmente sostenibles.

#### II.4.5. Configuración del condensador

La configuración del dispositivo es otro de los parámetros más importantes. Variando las diferentes configuraciones posibles, se pueden ajustar valores como el voltaje máximo o mecanismos de almacenamiento de energía [70].

La configuración simétrica de un dispositivo implica el uso del mismo material y la misma masa en ambos electrodos. Es la configuración más sencilla y menos costosa de fabricar y, aunque sea la más limitante dado que no permite mejorar ningún parámetro, es la más robusta.

La configuración asimétrica en masa, en la cual se entrará en detalle más adelante, permite aprovechar la ventana de potencial máximo de trabajo de ambos electrodos del dispositivo [71]. Ajustando la relación de masas en ambos electrodos se mantiene la misma carga en ambos electrodos con el mayor voltaje posible. Se trata de la configuración estudiada en esta Tesis Doctoral con el fin de aumentar la energía específica del dispositivo.

La configuración híbrida presenta asimetría en cuanto a los materiales de los electrodos. En este caso, un electrodo puede

presentar un mecanismo de almacenamiento capacitivo y otro con mecanismo farádico, o bien, dos electrodos con diferente mecanismo farádico de almacenamiento [72]. Se trata de la configuración que mayor energía específica puede alcanzar al aumentar significativamente el voltaje máximo, aunque no presenta la misma vida útil que la configuración simétrica y, aunque no exclusiva, principalmente está ligada al uso de disolventes orgánicos.

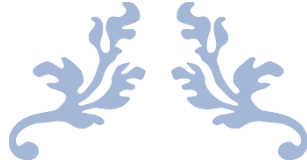


Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# CAPITULO III

METODOLOGÍA DE DISEÑO Y ETAPAS DE  
FABRICACIÓN



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





### III.1 Configuración asimétrica en masa

#### III.1.1. Diseño óptimo del supercondensador asimétrico en masa.

Cuando se pretende optimizar el voltaje máximo al que puede trabajar un supercondensador asimétrico, hay que aprovechar por completo la ventana de potencial en la que cada uno de los electrodos es estable en el electrolito.

En un dispositivo óptimo, la carga almacenada en el electrodo positivo es igual a la almacenada en el electrodo negativo y el voltaje que alcanza el dispositivo es equivalente a la diferencia de los potenciales que alcanzan los dos electrodos.

$$Q_+[C] = Q_-[C]$$

Si la capacidad de cada uno de los electrodos se refiere a la masa del electrodo, se puede establecer la carga en función de la capacidad de los materiales y la ventana de potencial máximo que alcanzan, según la siguiente ecuación:

$$Q_x[C] = m_x[g] * C_x \left[ \frac{F}{g} \right] * \Delta E_x[V]$$

Siendo “ $\Delta E$ ” la ventana de potencial que alcanza el electrodo, “ $C$ ” la capacidad específica del material y “ $m$ ” la masa del electrodo. Se puede obtener una relación de masas óptima que permita

asegurar un funcionamiento seguro al voltaje máximo de dispositivo.

$$m_+[g] * C_+ \left[ \frac{F}{g} \right] * \Delta E_+[V] = m_-[g] * C_- \left[ \frac{F}{g} \right] * \Delta E_-[V]$$

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- * \Delta E_-}{C_+ * \Delta E_+}$$

La capacidad de un electrodo se determina mediante voltametría cíclica o cronopotenciometría a diferentes velocidades de barrido o densidades de corriente, obteniéndose valores variables. Sin embargo, tras la fabricación de un dispositivo, la relación de masas se convierte en un dato invariable; pero, como la capacidad varía con la corriente, siempre se produce una desviación del punto óptimo de relación de masas e imposibilita el alcanzar el voltaje máximo sin salir del intervalo de estabilidad de los materiales.

Dado que las masas de cada electrodo son diferentes en la configuración asimétrica, la densidad de corriente que circula por cada electrodo es diferente.

$$m_+ \neq m_-$$

$$I_+ \left[ \frac{A}{g} \right] \neq I_- \left[ \frac{A}{g} \right]$$

Tomando el valor de capacidad como variable dependiente de los valores de densidad de corriente y espesor o masa de electrodo, ambas están correlacionadas, por lo que se obtienen sendas funciones de capacidad.

$$C_+ \rightarrow C_+(I_+, m_+)$$

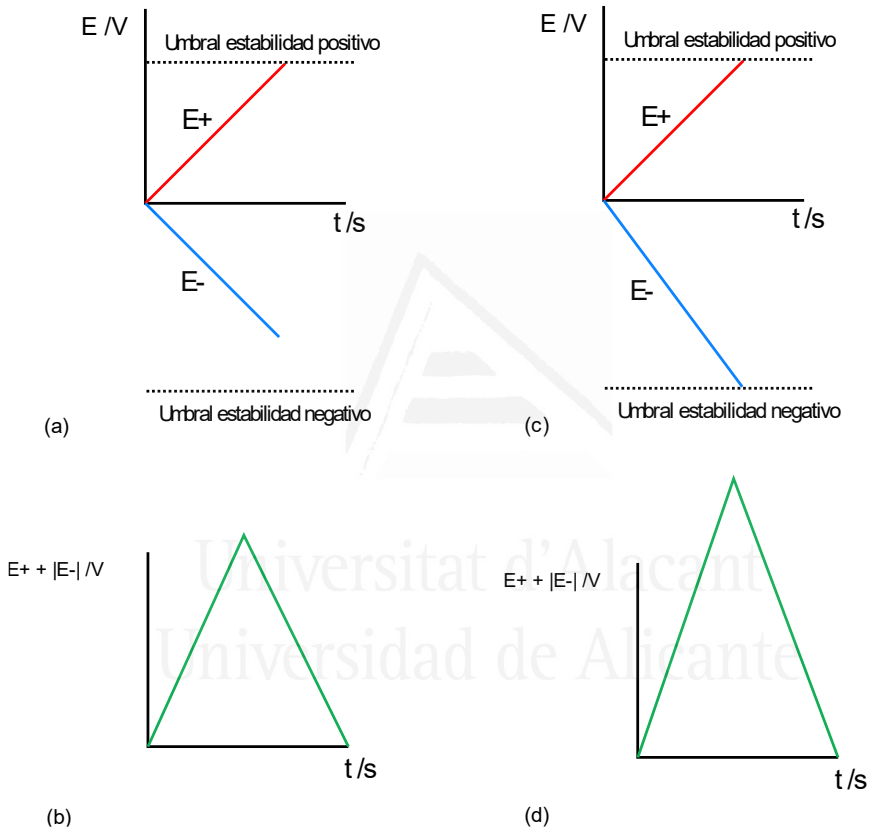
$$C_- \rightarrow C_-(I_-, m_-)$$

Por tanto, es importante destacar el hecho de que la relación de masas es un valor constante tras la fabricación del dispositivo, pero ni la capacidad de los electrodos ni su relación es constante ya que a lo largo del funcionamiento del dispositivo pueden trabajar a diferentes densidades de corriente.

Debido a esta variación entre una relación de masas óptima y otra fijada en construcción, debido a diferentes densidades de corriente, es necesario estudiar muy detenidamente cada electrodo a la hora de realizar un diseño orientado a la fabricación, ya que no es inmediata la extrapolación de los valores de dispositivos de pequeño tamaño al depender la capacidad de la masa.

En la Figura 9 se puede observar la diferencia entre la evolución

de los potenciales de cada electrodo y el voltaje de celda simétrica (a) (b) y la evolución de sendos electrodos y voltaje de celda en una configuración asimétrica (c) (d).



**Figura 9** Diferencias entre dispositivo simétrico y asimétrico (a) potencial para cada electrodo en dispositivo simétrico en un proceso de carga, (b) voltaje de dispositivo simétrico en carga-descarga, (c) potencial para cada electrodo en dispositivo asimétrico en un proceso de carga, (d) voltaje de dispositivo asimétrico en carga-descarga.

La ventana de potenciales de estabilidad de ambos electrodos es otro parámetro a estudiar. Puesto que si se sobrepasa el umbral de potencial en el que los electrodos son estables en el electrolito de trabajo, se producen reacciones redox de descomposición del electrolito y/o del electrodo, así como de los componentes del dispositivo como carcasa, colectores de corriente, etc., siendo esto uno de los principales puntos de fallo en los supercondensadores [73]

Por tanto, hay que limitar el voltaje máximo para no sobrepasar los umbrales de potencial de ambos electrodos, que llevan al dispositivo a un punto de fallo, sin socavar la capacidad total del mismo que lo mantenga competitivo en el mercado.

### III.1.2. Análisis de tolerancias

Dado que el principal punto de fallo durante el uso del supercondensador es sobrepasar el potencial de estabilidad de al menos uno de los electrodos, se toma como condición de diseño el máximo voltaje para el cual, dada una relación de masas, ambos electrodos se encuentren siempre dentro del potencial umbral de estabilidad. Para ello, se han de tener en cuenta como variables, las tolerancias de cada uno de los parámetros de diseño.

Las capacidades de ambos electrodos tienen una variación en el

intervalo de trabajo que se puede considerar como tolerancia del valor de diseño. Se toma el valor medio, varianza y desviación típica de la capacidad obtenida tomando los valores máximo y mínimo de corriente a las que se pretende trabajar en el dispositivo:

$$\bar{C}_x = \frac{C_x(I_x \min, m_x) + C_x(I_x \max, m_+)}{2}$$
$$D_{\bar{C}_x} = \frac{|C_x(I_x \min, m_x) - \bar{C}_x| + |C_x(I_x \max, m_+) - \bar{C}_x|}{2}$$
$$\sigma_{C_x}^2 = \frac{|C_x(I_x \min, m_x) - \bar{C}_x|^2 + |C_x(I_x \max, m_+) - \bar{C}_x|^2}{2}$$
$$\sigma_{C_x} = \sqrt{\frac{(C_x(I_x \min, m_x) - \bar{C}_x)^2 + (C_x(I_x \max, m_+) - \bar{C}_x)^2}{2}}$$

Calculando todos estos estadísticos a partir de un análisis de capacidad de cada electrodo y utilizando la media como valor y la desviación típica como error, se procede al análisis de tolerancias de los demás valores.

El potencial a circuito abierto es el valor de potencial medido respecto a un electrodo de referencia en ausencia de corriente

para cada uno de los electrodos (potencial de equilibrio). Las ventanas de potencial de cada uno de los electrodos vienen definidas como la diferencia entre el valor del potencial umbral de estabilidad y el potencial a circuito abierto, por tanto, un desplazamiento de este valor provoca cambios en la relación de las ventanas de potencial, aumentando una y disminuyendo la otra. La tolerancia de este valor es atribuida al método de medición, el electrodo de referencia utilizado y su estabilidad en el medio, así como a la composición del electrolito y sus impurezas.

Denominando  $e_{EOC}$  al error del potencial a circuito abierto, las ventanas de potencial quedan definidas como sigue:

$$V_+ = \text{Potencial Umbral electrodo positivo}$$

$$V_- = \text{Potencial Umbral electrodo negativo}$$

$$|\Delta V_-| = |V_-| - |EOC|$$

$$\Delta V_+ = V_+ - EOC$$

Al considerar fijos los valores de potenciales umbrales de estabilidad definidos en diseño y añadir el error a la medida de potencial a circuito abierto se define:

$$EOC \rightarrow EOC \pm e_{EOC}$$

Las dos condiciones que se pueden dar en base al error definido son:



$$\begin{cases} |\Delta V_+| + e_{EOC} \rightarrow |\Delta V_-| - e_{EOC} \\ |\Delta V_+| - e_{EOC} \rightarrow |\Delta V_-| + e_{EOC} \end{cases}$$

III.1.3. Máximo valor de voltaje en el que el dispositivo trabaja de forma segura.

Los valores de potencial umbral que no pueden sobrepasar cada uno de los electrodos, son valores fijados en diseño. El valor de voltaje del dispositivo equivale a la suma de las ventanas de potencial de cada uno de los electrodos.

$$\Delta V = \Delta V_+ + |\Delta V_-|$$

Se define cada una de las ventanas de potencial respecto al voltaje máximo:

$$\Delta V_+ = \Delta V - |\Delta V_-|$$

$$|\Delta V_-| = \Delta V - \Delta V_+$$

Dado que la relación de masas es una constante definida en fabricación, se definen las ecuaciones de uso como:

$$\frac{m_+}{m_-} = cte = R = \frac{C_- * \Delta V_-}{C_+ * \Delta V_+}$$

Dándose los casos

$$R = \frac{C_- * (\Delta V - \Delta V_+)}{C_+ * \Delta V_+}$$

$$R = \frac{C_- * \Delta V_-}{C_+ * (\Delta V - |\Delta V_-|)}$$

Se define el voltaje máximo como:

$$\Delta V = \Delta V_+ * \left( \frac{C_+ * R}{C_-} + 1 \right)$$

O bien:

$$\Delta V = |\Delta V_-| * \left( \frac{C_-}{C_+ * R} + 1 \right)$$

Para definir el valor máximo de voltaje que no sobrepasa ninguno de los valores de potencial umbral, pese a las tolerancias de los valores de diseño, se ha de utilizar el valor mínimo de las soluciones de las siguientes ecuaciones:

$$\min \left\{ \begin{array}{l} \left( \Delta V = (\Delta V_+ - e_{EOC}) * \left( \frac{(\overline{C_+} \pm \sigma_{C_+}) * R}{(\overline{C_-} \pm \sigma_{C_-})} + 1 \right) \right) \\ \left( \Delta V = (|\Delta V_-| + e_{EOC}) * \left( \frac{(\overline{C_-} \pm \sigma_{C_-})}{(\overline{C_+} \pm \sigma_{C_+}) * R} + 1 \right) \right) \\ \left( \Delta V = (\Delta V_+ + e_{EOC}) * \left( \frac{(\overline{C_+} \pm \sigma_{C_+}) * R}{(\overline{C_-} \pm \sigma_{C_-})} + 1 \right) \right) \\ \left( \Delta V = (|\Delta V_-| - e_{EOC}) * \left( \frac{(\overline{C_-} \pm \sigma_{C_-})}{(\overline{C_+} \pm \sigma_{C_+}) * R} + 1 \right) \right) \end{array} \right.$$

Al utilizar el valor mínimo que resuelva alguna de estas ecuaciones, se garantiza que, ante cualquier configuración de tolerancias, el dispositivo queda protegido al no sobrepasar ninguno de sus electrodos los valores de potencial umbral de estabilidad en las condiciones de uso.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### III.1.4. Electrodo de referencia

Tanto el potencial a circuito abierto, como los potenciales umbrales de los electrodos han de ser medidos respecto a un electrodo de referencia dentro de la disolución. La correcta selección del electrodo a utilizar como referencia determina la minimización de la tolerancia, aumentando el voltaje máximo de trabajo seguro del dispositivo.

Añadir un electrodo de referencia a un supercondensador supone un elemento de seguridad excelente a la hora de alargar la vida útil del mismo. La razón que subyace sobre esta afirmación es la de evitar alcanzar los valores de potencial umbral durante la carga del dispositivo deteniendo esta mediante sistemas de control incorporados al dispositivo.

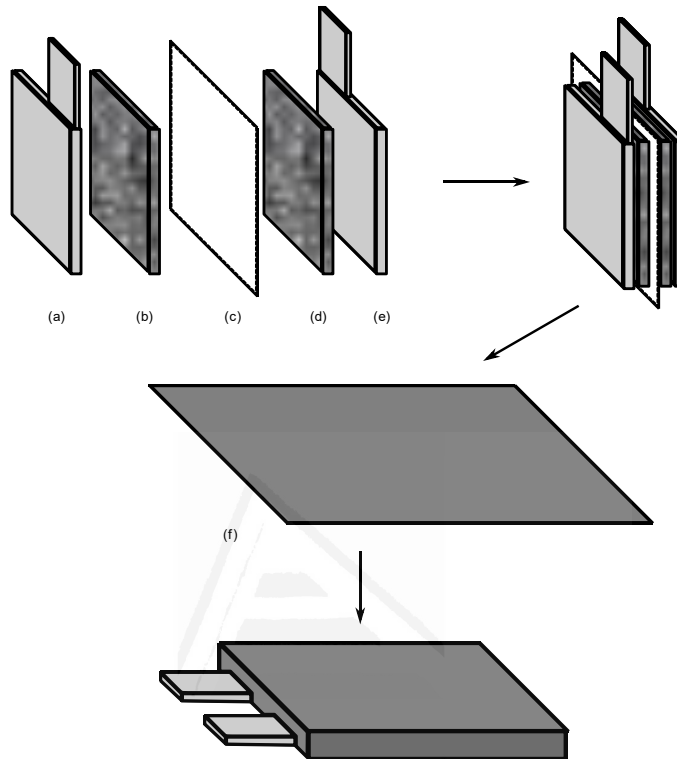
Ya que los electrodos de referencia habituales no pueden ser utilizados de manera indefinida, se propone el uso de electrodos de pseudoreferencia que, aunque no tengan un potencial fijo para múltiples disoluciones, al ser caracterizados en la disolución de trabajo, se comporten de manera estable.

Como electrodo de referencia, se propone el uso de materiales carbonosos porosos aglomerados mediante polímeros fluorados [74]. Esta propuesta de electrodo es de gran interés en esta Tesis Doctoral, ya que permitiría utilizar el mismo material activo de los electrodos, como electrodo de pseudoreferencia.

También se pretende estudiar, como propuesta, el uso de plata metálica (Ag) en el dispositivo como electrodo de pseudoreferencia.

### **III.2. Materiales**

El diseño de supercondensadores implica numerosos componentes tanto activos como pasivos. El comportamiento final del dispositivo no puede ser definido por ningún componente aislado, sino que cada propiedad queda descrita por un conjunto de componentes. En la Figura 10 se esquematizan los principales componentes de un dispositivo. A continuación, se comentan cada uno de estos componentes.



**Figura 10** Componentes de un dispositivo (a) colector de corriente (b) electrodo negativo (c) separador (d) electrodo positivo (e) colector de corriente (f) bolsa de encapsulado

### III.2.1. Material de los electrodos

Los materiales de los electrodos (material activo) son los encargados de almacenar la energía. Entre los más destacados se encuentran los materiales carbonosos de alta porosidad, como los carbones activados, los nanotubos de carbono, las fibras de carbón activadas y materiales basados en grafeno [75]. Su gran superficie específica y química superficial los hacen idóneos para

esta aplicación [76] [77].

Los principales mecanismos de almacenamiento en materiales carbonosos son [78] [79]:

- i. Procesos capacitivos, en los cuales la energía es almacenada de forma electrostática en la formación de la doble capa eléctrica. La distribución de porosidad, así como la elevada superficie específica del material, son las claves en la capacidad de estos materiales.
- ii. Procesos farádicos. Estos procesos farádicos se producen por los grupos funcionales en superficie. Mayoritariamente son grupos oxigenados y nitrogenados.

### **III.2.1.1. Carbón activado**

Los carbones activados son los principales materiales utilizados para la fabricación de supercondensadores, esto es debido a su alta porosidad, conductividad y versatilidad en su química superficial. [78] [77]

Los carbones activados suelen ser esencialmente microporosos aunque también pueden contener meso y macroporosidad. Según la IUPAC, los poros de un material se clasifican, de acuerdo con su tamaño, en [80]:

- ❖ Microporos (<2nm)

- ❖ Mesoporos (2-50nm)
- ❖ Macroporos (>50nm)

La síntesis de carbones activados consta principalmente de dos etapas: carbonización y activación [81]. La carbonización es el tratamiento térmico en atmosfera inerte de un precursor obteniendo un material con alto contenido en carbono. Tras esta carbonización, se procede con la activación mediante dos posibles métodos:

- i. Activación física: en la que se realiza un tratamiento térmico a alta temperatura (típicamente entre 800-1100°C) en atmósfera oxidante, principalmente CO<sub>2</sub>, vapor de agua o mezcla de ambos. Este método de síntesis genera una gran superficie específica, pero también un ensanchamiento de la distribución de tamaños de poro, siendo difícil conseguir una distribución de tamaños de poro estrecha en la región de la microporosidad.
- ii. Activación química: en la que se utiliza un agente de activación (NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o ZnCl<sub>2</sub>) mezclado con el precursor carbonoso y se calienta a altas temperaturas, entre 400°C y 900°C, bajo atmósfera inerte.

El proceso de activación química presenta las ventajas de obtener un mayor rendimiento de producto final, utilizar una menor temperatura que la activación física [82] y la obtención de carbones activados de elevada microporosidad [83] [84]. Sin embargo, presenta las desventajas de utilizar productos químicos más



corrosivos y necesitar una etapa posterior de lavado.

### **III.2.1.2. Contribución de la textura porosa de los materiales carbonosos a la capacidad**

Como se indicó previamente, los parámetros más importantes que contribuyen a la capacidad de un material son: superficie específica, el tamaño de los poros, así como su distribución.

Sería inmediato pensar que, aumentando la superficie específica del material, sería suficiente para elevar la capacidad de éste, sin embargo, hay que tener en cuenta, además, la distribución y el tamaño de los poros [85]. El aumento del número de microporos del tamaño de los iones sin solvatar repercute en un aumento de capacidad [85]. Esto se atribuye a la adsorción de dichos iones sin solvatar en el interior de los poros; sin embargo, una distribución de tamaños de microporos demasiado estrecha dificultaría la entrada del ion dentro del poro, desfavoreciendo la formación de la doble capa eléctrica. Si se da un tamaño de microporos adecuado, la presencia de mesoporosidad favorece la transferencia de materia y la accesibilidad a los microporos, permitiendo un aumento de la capacidad y de la potencia. Sin embargo, con una buena distribución de tamaños de microporos, la presencia de mesoporos puede que únicamente repercuta en una pérdida de superficie específica y una disminución de la capacidad.

La disposición de los poros juega también un papel fundamental en la cinética del proceso. Una disposición desordenada como la de un carbón activado supone una disminución de la capacidad a velocidades de carga o descarga elevadas respecto a fibras de carbón activadas [86].

En la Figura 11 se esquematiza una partícula de carbón activado. En la ampliación se indica que los iones solvatados en la superficie externa pueden entrar sin esfera de solvatación en los microporos de tamaño cercano al de los iones. Además, también puede darse la entrada iones solvatados en microporos de mayor tamaño que también contribuirá a la capacidad de almacenamiento de carga. El esquema además muestra la tortuosidad de la porosidad de los carbones activados convencionales que reducen la potencia.

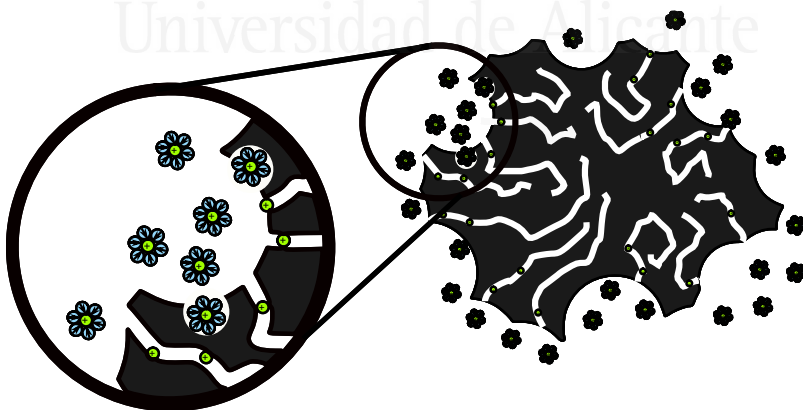
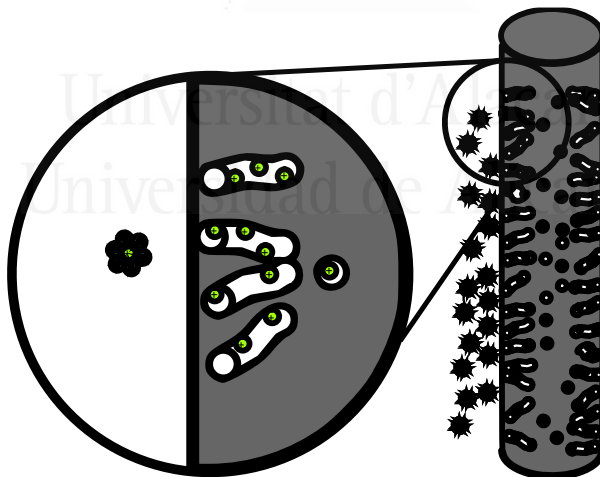


Figura 11 Carbón activado durante la electroadsorción de cationes

Las fibras de carbón activadas presentan una buena disposición de poros perpendiculares al eje de las fibras, lo que facilita mucho más la inserción de los iones. Este factor, propicia una mayor potencia [86].

En la Figura 12 se observa un esquema de una fibra de carbón activada. La diferencia principal entre una partícula de carbón activado irregular y una fibra de carbón activada es el orden en su estructura de poros, lo que permite en una partícula fibrosa el desarrollar una movilidad iónica mayor a lo largo de toda su superficie específica.



**Figura 12** Fibra de carbón activada

### III.2.2. Materiales no activos del electrodo

Los carbones activados presentan una buena conductividad eléctrica para su uso como materiales de almacenamiento de energía; sin embargo, este atributo no es suficientemente alto y es necesario el uso de promotores de conductividad. Del mismo modo, el material se presenta en forma pulverulenta y esto hace necesario el uso de aglomerantes para la manufactura de los electrodos.

#### III.2.2.1. Promotores de conductividad

El principal componente de la resistencia interna del electrodo es el decremento de la conductividad por la falta de contacto entre partículas. El uso de promotores de conductividad, como negro de carbón para rellenar el espacio entre las partículas de material activo, optimiza la conductividad del conjunto. Tras alcanzar el límite de percolación, no se percibe un aumento de la conductividad del electrodo, ya que el aumento de la cantidad de promotor de conductividad no actúa de manera activa en el almacenamiento energético.

Dada la influencia de los procesos de fabricación en la distribución

de las partículas, la optimización de la cantidad de promotor de conductividad respecto al material activo ha de estudiarse para cada caso en particular.

### **III.2.2.2. Aglomerante**

Dado que los materiales utilizados en el electrodo están en forma pulverulenta, es necesario el uso de un aglomerante que fije dichas partículas entre ellas y al colector de corriente.

Los aglomerantes deben presentar las siguientes características:

- i. Estabilidad química, puesto que no debe reaccionar con ninguno de los componentes del electrodo ni del electrolito, garantizando su estabilidad a lo largo del tiempo.
- ii. Estabilidad electroquímica, ya que debe ser estable en los intervalos de potencial de trabajo del dispositivo.
- iii. Propiedades mecánicas, puesto que ha de poseer unas propiedades de resistencia mecánica y flexibilidad, que cumplan los requisitos de la aplicación.
- iv. Baja temperatura de secado, con el fin de ahorrar energía durante el secado, y evitar la degradación del electrodo durante la manufactura.

Los polímeros fluorados como el politetrafluoroetileno (PTFE) o fluoruro de polivinilideno (PVDF) se utilizan actualmente de forma habitual en la industria. Esto es debido a su alta resistencia química, siendo su principal inconveniente que la preparación de los electrodos con este tipo de aglomerantes requiere el uso de

disolventes orgánicos altamente polares como 1-N-metil-2-pirrolidona. Este disolvente es altamente tóxico y presenta una serie de inconvenientes a la hora de una explotación industrial. Aunque sea el estándar de la industria en la actualidad, son muchos los esfuerzos actuales por cambiar al uso de aglomerantes basados en disolvente acuoso [87].

Entre los aglomerantes que pueden usarse en disolución acuosa, que reclaman más atención en los últimos años [88] [89] son: poliuretanos, ácidos poliacrílicos, carboximetil celulosa y cauchos modificados.

La proporción de aglomerante no puede ser calculada matemáticamente, ya que depende de los tamaños de partícula de los materiales activos, así como del promotor de conductividad añadido. La menor densidad volumétrica de los materiales utilizados como aglomerante ( $\text{g/cm}^3$ ) respecto a las densidades de los materiales activos, puede hacer que un aumento del porcentaje de éste aumente significativamente el volumen total del electrodo para una misma masa de electrodo. Por lo cual, la proporción de aglomerante debe ajustarse para cada caso para evitar fallos mecánicos como la resistencia al pelado del electrodo.

### **III.2.2.3. Formulación de la tinta. Material activo más material no activo.**

La etapa de formulación de los electrodos es aquella en la cual se mezclan los materiales activos, promotores de conductividad y aglomerantes con sus disolventes para la formación de una tinta. Dicha tinta ha de poseer diferentes características en función del proceso de manufactura deseado [90]:

- i. Homogeneidad: una tinta no homogénea desemboca en aglomeraciones e imperfecciones del electrodo, destrucción del colector de corriente durante el calandrado o, incluso, una mala distribución del aglomerante y una mala adherencia.
- ii. Reología: dependiendo del proceso de manufactura descrito, se estiman los valores técnicos de viscosidad entre 1000 cP y 10000 cP [91]. Si la tinta está demasiado líquida, el contenido sólido es menor y no será posible depositar sobre el colector de corriente una película de grosor definido por diseño. Si es demasiado espesa, no será posible distribuir uniformemente el electrodo sobre el colector.

Usualmente se realiza una molienda previa del material activo junto con el promotor de conductividad. Tras esa molienda se disuelve el aglomerante en el disolvente con la cantidad mínima necesaria para ajustar la reología cuando se añadan el material activo y el promotor de conductividad. Tras un correcto mezclado, es imprescindible la homogeneización llevada a cabo por mezcladoras industriales en depósitos de acero pulido con grado

específico de tratamiento superficial. El tratamiento superficial de los depósitos de mezclado evita el desprendimiento de partículas, que puedan contaminar el electrodo. Tras la homogeneización, se garantiza que todas las partículas de material activo y las de la carga de conductividad están dispersas de manera uniforme en la disolución del aglomerante.

### III.2.3. Colector de corriente

El colector de corriente tiene además la función de facilitar el agarre mecánico de los conectores y minimiza la resistencia eléctrica proporcionando un camino de baja impedancia para la corriente eléctrica.

El colector de corriente debe cumplir con las siguientes características:

- i. Debe tener una buena conductividad eléctrica.
- ii. Buena resistencia química y electroquímica, ya que el colector de corriente está sometido a condiciones de voltaje elevado. En estas condiciones puede sufrir corrosión especialmente en medios acuosos.
- iii. Buena disponibilidad y coste adecuado, ya que al tratarse de un componente pasivo del dispositivo y de gran presencia dentro de



este, no debe presentar un coste elevado para poder ser utilizado en un entorno industrial.

Los principales materiales utilizados en la industria de los dispositivos de almacenamiento de energía son: cobre, aluminio, acero inoxidable y níquel [90]. El cobre es principalmente utilizado como ánodo en baterías de Li-ion, ya que presenta una alta conductividad y resistencia a la corrosión en disolvente orgánico. El aluminio presenta una alta conductividad y baja densidad, es abundante y se puede encontrar fácilmente en formatos aplicables a la industria. Es el principal material usado como colector de corriente en los cátodos de baterías de Li-ion y en supercondensadores basados en disolvente orgánico. Se evita el uso de aluminio como colector de corriente en el ánodo de baterías y compuestos de Li-ion debido a la facilidad que posee para formar aleaciones. Tanto el cobre como el aluminio se evitan en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento en medio acuoso debido a su escasa resistencia a la corrosión dentro de ese ambiente. El acero inoxidable y el níquel son materiales resistentes a la corrosión, pero presentan bajas conductividades y son difíciles de conseguir en el formato necesario para la industria. Aun así, son los primeros considerados a la hora de utilizar medios acuosos.

#### III.2.4. Separador o membrana.

El separador es el componente que evita el contacto eléctrico entre los electrodos, minimizando la distancia entre los dos electrodos. Son aislantes eléctricos y al mismo tiempo permiten una gran movilidad iónica a través de ellos. Pueden estar compuestos, entre otros, por materiales celulósicos, policloruro de vinilo, poliolefinas, polipropileno, polietileno...

Este componente debe cumplir con las siguientes propiedades:

- i. Buenas propiedades mecánicas y elevada resistencia eléctrica, el espesor de este material debe ser mínimo para reducir la resistencia y la caída óhmica entre los electrodos. Un material con propiedades mecánicas pobres no toleraría la presión ni las tensiones y acabaría por desarrollar un cortocircuito en el dispositivo.
- ii. Estabilidad química y electroquímica: el material estará sometido a potenciales elevados en cada una de sus caras y, además, ha de ser estable en el electrolito utilizado.
- iii. Estabilidad térmica: el material ha de ser estable en el intervalo de temperaturas de trabajo del dispositivo.

Entre los principales mecanismos de fallo de un dispositivo, los relacionados con el separador tienen que ver con el bloqueo de los poros que permiten la movilidad iónica. Algunos fabricantes aportan configuraciones de tres capas en el separador [92], con el fin de jugar con diferentes puntos donde puede fundir el material y así evitar cortocircuitos por exceso de temperatura debido a

sobrecorriente.

En el caso de los separadores utilizados en medio acuoso, estos han de contar con un carácter hidrófilo que permita una correcta impregnación y retención del electrolito.

En los últimos años, con la atención puesta en los dispositivos flexibles, se han llevado a cabo numerosos estudios en electrolitos tipo gel, sólidos o semi-sólidos [93] [94] [95] [90]. Pese a que cuentan con las ventajas de evitar pérdidas de electrolito y facilitar su encapsulado, poseen una menor movilidad iónica, lo que repercute en una menor potencia.

### III.2.5. Encapsulado

El componente de encapsulado realiza la función de sellar el dispositivo para evitar el contacto con agentes externos, a la vez que mantiene la geometría y disposición de todos los componentes. Se pueden clasificar de la siguiente forma:

- i. Rígidos: suelen ser carcasas de acero inoxidable, cuyos contactos se encuentran separados por una junta de PTFE. Son los más utilizados en la industria y su geometría está estandarizada bajo normativa IEC 61960. Su estructura rígida facilita la robotización de la manufactura y apilamiento.
  
- ii. Flexibles: se trata de un sistema de bolsa de conformado, donde el material a utilizar consta de una película, que está compuesta por dos capas poliméricas de distinto punto de fusión con una

capa de aluminio entre ellas. El objetivo de las capas poliméricas de distinto punto de fusión es el de facilitar el termosellado del dispositivo, evitando cortocircuitos. Es la solución que menos peso adicional aporta; sin embargo, en gran número de aplicaciones este empaquetamiento se introduce en otro rígido para incluirlo en sistemas más grandes de forma robotizada.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### **III.3. Fabricación**

El proceso de fabricación de un supercondensador de forma automatizada es muy complejo, cuyos detalles suelen estar protegidos por los fabricantes para su ventaja competitiva, y que consta de varias partes. Cada una de las fases de manufactura conlleva múltiples posibles mecanismos de fallo, lo cual hace necesario el uso de precisos y estrictos controles de calidad estandarizados.

#### **III.3.1. Formulación de la tinta**

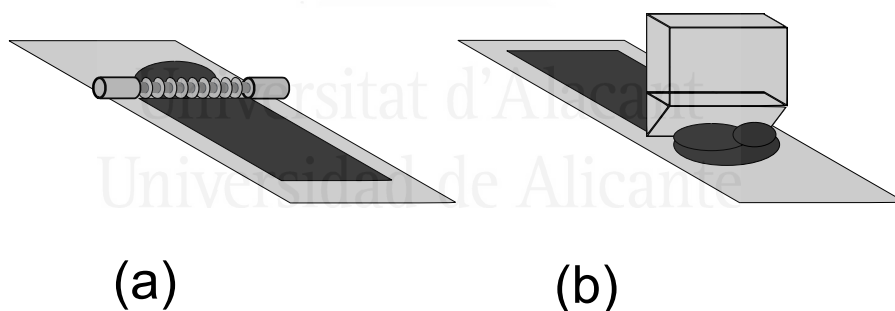
En esta primera etapa, se forma la tinta tal como se ha definido previamente en la sección III.2.2.3. Formulación de la tinta. Material activo más material no activo. Es la etapa en la que más atención hay que prestar de cara a un correcto funcionamiento posterior del electrodo, así como al correcto desarrollo de las posteriores etapas de fabricación, ya que si no se realiza correctamente da lugar a múltiples modelos de fallo que se verán más adelante.

#### **III.3.2. Depósito de los electrodos**

Para el depósito de los electrodos en el colector de corriente, se utilizan los siguientes métodos:

- i. “Doctor Blade”: esta técnica consiste en extender y uniformizar el depósito mediante una cuchilla de espesor rectificado, dejando un espaciado definido por el diseño entre el colector de corriente y la misma.
- ii. “Mayer Rod”: esta técnica es similar a la anterior; sin embargo, en lugar de utilizar una cuchilla emplea una varilla, a la cual se le ha electrosoldado un cable en espiral, el cual tiene calibrado su diámetro y garantiza la altura del depósito a lo largo de todo el ancho de la varilla.

Ambos métodos se muestran de forma esquemática en la Figura 13.

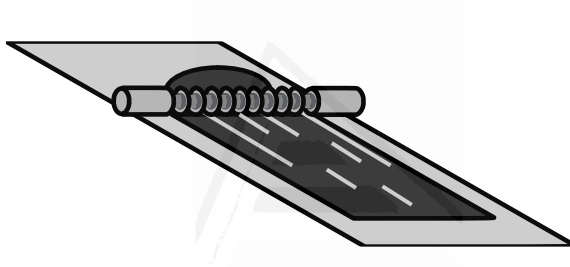


**Figura 13** Esquema de técnicas de depósito, (a) Sistema Mayer Rod (b) Sistema Dr. Blade

A lo largo de esta etapa han de considerarse diversos factores. La reología de la tinta define la velocidad de depósito e, incluso, si es

demasiado espesa, podría necesitar la ayuda de bombas peristálticas.

La homogeneización es de suma importancia en esta fase de la manufactura, debido a que agregados en la tinta provocarían un efecto de arrastre (Figura 14), al no poder ser distribuidos adecuadamente por la cuchilla o la barra.



**Figura 14 Fenómeno de arrastre**

### III.3.3. Secado y calandrado

La etapa de secado es una de las más importantes del proceso de manufactura. Durante el secado se evapora el disolvente de la tinta para dejar conformado el electrodo sobre el colector de corriente. Esta etapa depende del tipo de disolvente a utilizar. El más usado en la industria es la N-metil-2-pirrolidona para la disolución del PVDF. El punto de ebullición de dicho disolvente ronda los 200°C por lo cual, los materiales de los electrodos deben soportar dicha temperatura. De no ser posible, se puede realizar un secado en

vacío. En el caso de la manufactura de los supercondensadores basados en materiales carbonosos, el material soporta la temperatura, pero se han de realizar controles de calidad para evitar los siguientes mecanismos de fallo:

- i. Efecto velo: cuando se realiza un secado a alta velocidad, el disolvente es forzado a la superficie, desplazando el aglomerante hasta la superficie del electrodo. Se aprecia un leve velo blanco, que aumenta radicalmente la resistencia a la impregnación con el electrolito y al paso de corriente iónica.
- ii. Agrietamientos: cuando se realizan secados no asistidos por vacío y forzados a alta temperatura, no se consigue una superficie de electrodo uniforme, ya que se rompe la distribución de la película debido a tensiones superficiales.

En la Figura 15 se observa un esquema de los electrodos: correcto (a), fallido por depósito de aglomerante en la superficie (b) y fallido por agrietamiento de la superficie del electrodo (c)

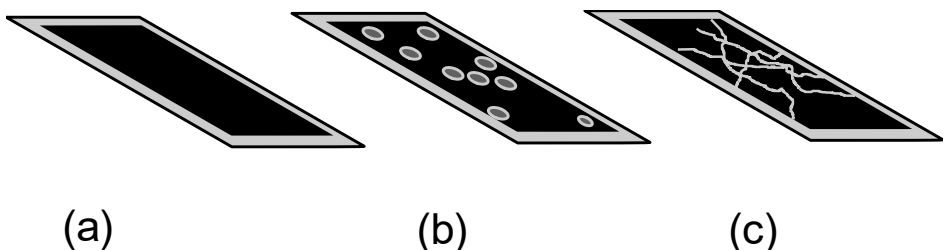


Figura 15 (a) Electrodo correcto (b) Fallo por efecto velo (c) Fallo por agrietamiento



El uso de tintas más espesas a la hora de depositar minimiza la probabilidad de aparición de velo sobre el electrodo. Sin embargo, el efecto del agrietamiento solamente se minimiza con una temperatura homogénea de secado, a la par que con una tinta bien homogénea.

Tras el secado, el proceso de calandrado garantiza la uniformidad del espesor a lo largo de toda la superficie del electrodo. No solamente homogeneiza la superficie, sino que, además, facilita la predicción del volumen final del dispositivo y su empaquetamiento.

El proceso de calandrado utiliza dos rodillos de acero inoxidable cuya superficie está rectificada. Dichos rodillos describen una ventana de espesor que se especifica por diseño. Es esta ventana la que determina el espesor final del electrodo. En la Figura 16 se puede observar un esquema del proceso de calandrado del electrodo en el que un colector de corriente metálico no sufre apenas deformación respecto al electrodo de material carbonoso que sí la sufre.

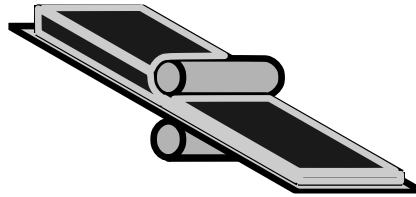


Figura 16 Esquema de calandrado

Es de vital importancia definir un correcto prensado a la hora de terminar la preparación del electrodo. Una excesiva presión provocará la rotura del colector de corriente o un empaquetamiento que dificulte enormemente la impregnación de electrolito. Del mismo modo, la ausencia de calandrado o el uso de baja presión, puede provocar una elevada resistencia interna, debido al bajo contacto entre partículas.

Una vez finalizada esta fase, se puede almacenar el electrodo ya manufacturado para su posterior ensamblaje.

#### III.3.4. Pre-acondicionamiento y apilado

Tras la etapa de calandrado, el electrodo pasa por una etapa de corte y apilado de capas. La función de esta fase es la de conformar un dispositivo con una elevada superficie de electrodo, con el menor volumen posible. Entre las topologías más utilizadas se encuentran:

- i. Enrollado (“Jelly roll”): los dos electrodos de alta superficie se enfrentan con el separador entre ellos, finalmente se enrollan sobre si mismos. El peso específico es menor ya que solamente hay una pestaña para el ánodo y otra para el cátodo (Figura 17 (a)).
- ii. Apilado (“Stack up”): los electrodos se apilan unos sobre otros con el separador entre ellos, finalmente se sueldan las pestañas de cada uno para una conexión en paralelo. Esta topología presenta un mayor peso específico, ya que cada electrodo ha de poseer su propia pestaña; sin embargo, permite un mejor manejo de altas corrientes (Figura 17 (b)).

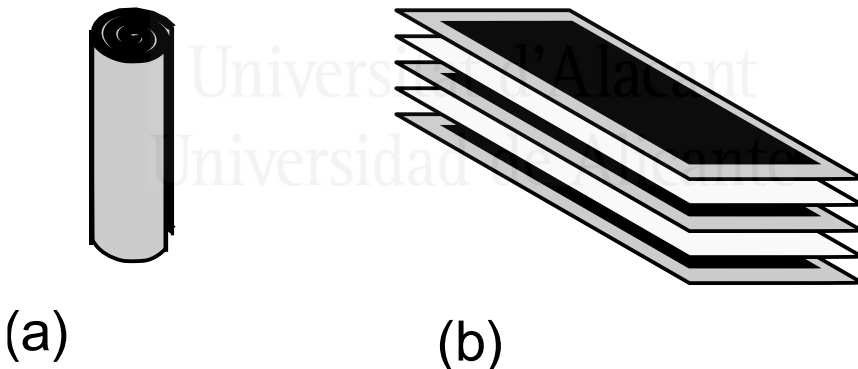


Figura 17 Principales tipos de apilado (a) Jelly roll, (b) Stack up

### III.3.5. Impregnado

La etapa de impregnado con el electrolito es una de las más críticas. En el caso de utilizar electrolitos acuosos, la impregnación está dificultada en electrodos de carácter hidrofóbico, como es el caso de electrodos que usan carbones activados y aglomerantes como PVDF.

El proceso de impregnación con disolventes orgánicos cuenta con el problema del mayor tamaño del ion solvatado. Sin embargo, no sufre de problemas derivados del carácter hidrofóbico de los materiales que componen el electrodo.

Este proceso de impregnación puede realizarse de las siguientes maneras:

- i. Impregnación por difusión: es el mecanismo más básico que no aporta garantías fehacientes de una buena impregnación homogénea de forma repetitiva. El electrodo apilado se sumerge en el electrolito y se deja reposar un tiempo mientras difunde el electrolito. Esta etapa suele llevarse a cabo a una temperatura moderadamente más elevada que la ambiente, sin llegar a perjudicar a los materiales, para facilitar la reducción de la viscosidad y con ello la impregnación.
- ii. Impregnación asistida por vacío y/o sobrepresión: se asiste el proceso de impregnación por difusión mediante la aplicación de vacío, lo que fuerza la retirada de gases adsorbidos en el carbón

activado, antes de adicionar el electrolito al apilado de los electrodos. Una vez que se ha sumergido el apilado, puede continuarse con una etapa de sobrepresión, donde se aumenta la presión atmosférica en el entorno de la celda para favorecer la difusión a lo largo de toda la porosidad. El uso de presiones diferentes a la atmosférica requiere de especial atención a los puntos de ebullición y presión de vapor de los diferentes componentes.

- iii. Impregnación favorecida por tratamiento electroquímico: en el caso de los dispositivos en medio acuoso, el ciclado a bajos voltajes mejora la impregnación del electrolito.

### III.3.6. Sellado y conformado

La etapa de sellado es la etapa final de la fabricación de un supercondensador. Presenta múltiples desafíos, ya que tiene que garantizar una estanqueidad adecuada evitando la permeabilidad a gases entre el interior y el exterior de la celda. El uso de juntas y materiales sensibles a la corrosión debe estar restringido al mínimo imprescindible.

Con el fin de robotizar una producción de dispositivos, el uso de carcasas rígidas está muy extendido. Resulta mucho más sencillo introducir el apilado en la carcasa de acero inoxidable y posteriormente sellar dicha carcasa con ultrasonidos o mediante presión con una junta de PTFE.

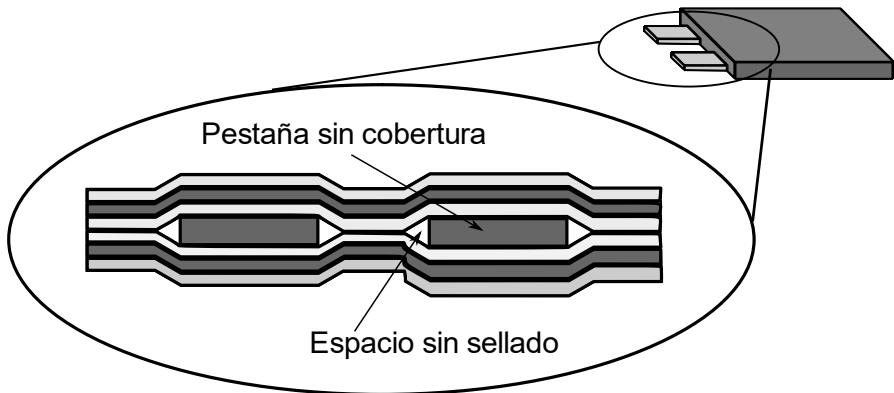
Con el fin de rebajar el peso específico de los dispositivos de almacenamiento, se realizan empaquetamientos con bolsas flexibles, compuestas por dos capas plásticas con una lámina de aluminio interna. El fin de las capas plásticas es la de proteger de contactos químicos y eléctricos a la capa de aluminio, así como facilitar su sellado térmico.

Las principales fases en esta etapa de manufactura son:

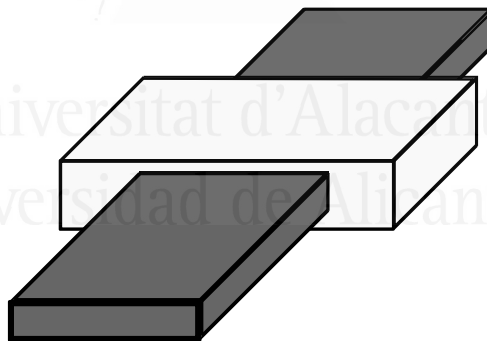
- i. Soldadura de las pestañas: las pestañas que servirán de contacto entre los electrodos del dispositivo y el exterior han de ser soldadas tanto a los electrodos como a la parte correspondiente de la carcasa en el caso de empaquetamiento rígido. En el caso de utilización de bolsa flexible, se utilizan pestañas especiales de las cuales se hablará a continuación. El mecanismo de soldadura típico utilizado es mediante ultrasonidos, ya que la unión debe ser robusta y resistente al ataque de electrolito. Sin embargo, existen otros tipos de soldadura sin adición de material, basadas en descarga eléctrica o láser.
- ii. Sellado del empaquetado. Esta fase es diferente para sistemas rígidos o flexibles. Llegados a este punto, se ha finalizado la fase de impregnación y la siguiente etapa es la de extraer el producto final de la cadena de manufactura. En el caso de carcasas rígidas se realiza normalmente por presión de una pieza sobre una junta de PTFE, la cual se deforma sellando el conjunto con gran valor de estanqueidad. Algunos dispositivos presentan, incluso, válvulas de no retorno, para extraer automáticamente el exceso de gas durante el uso del dispositivo. Para el sellado de la bolsa

flexible, tras una primera fase de ciclado para la formación de la SEI (aspecto de gran importancia en el caso de baterías de ion-Li), se extraen los gases y el exceso de electrolito con vacío. Este vacío conforma la celda y se sella de nuevo dejándola compacta. El sellado de este tipo de bolsa se vale de fundir térmicamente una de las capas plásticas de la bolsa. Se utilizan tanto técnicas de termosellado clásicas como ultrasonidos.

El sellado de bolsa flexible, aunque llama la atención por la flexibilidad de la geometría de los dispositivos, presenta un desafío de cara al sellado en el área de las pestañas de la celda. Dichas pestañas han de contenerse parcialmente embebidas en una película plástica de material afín a la capa plástica de la bolsa. De no ser así, aparecerían brechas en el sellado a los bordes de estas. En la Figura 18 se muestra un esquema del fallo en el sellado debido a un espacio próximo a la pestaña metálica. Dicho mecanismo de fallo se soluciona utilizando una pestaña embebida en dos capas de polímero de alta y baja temperatura de fusión tal como se muestra en la Figura 19. Este recubrimiento evita la formación de espacios entre el metal y la película polimérica de la bolsa de sellado.



**Figura 18** Ejemplo de supercondensador sin sellado debido a pestaña sin cobertura



**Figura 19** Pestaña con recubrimiento







# CAPITULO IV

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## IV.1. Introducción

En este capítulo se resumen las técnicas de caracterización electroquímica que se han utilizado a lo largo de esta Tesis Doctoral, así como los materiales utilizados.

## IV.2. Materiales

Dado que el objetivo de esta Tesis Doctoral es la de desarrollar un prototipo escalado de supercondensador asimétrico en masa basado en electrolito acuoso, se ha seleccionado como material activo un carbón activado comercial.

El material activo utilizado es un carbón activado proveniente de carbonización de cáscara coco y posterior activación física. La referencia es YP50F de la casa japonesa Kuraray. Presenta una superficie específica de 1600 m<sup>2</sup>/g y una excelente estabilidad. Por estas razones, es uno de los principales materiales utilizados en la industria de supercondensadores.

Como electrolito se ha utilizado una disolución acuosa 0,5M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se ha seleccionado dicho electrolito por ser benigno medioambientalmente y su capacidad de alcanzar 2 V de voltaje máximo en un supercondensador en configuración asimétrica.

Como colector de corriente, se ha seleccionado acero inoxidable de aleación S304. Su elevada resistencia a la corrosión en medio acuoso en los potenciales que se desea trabajar, lo hacen la opción más lógica. En algunos casos, ha sido necesario utilizar un recubrimiento conductor para facilitar la adherencia del electrodo al colector. En ese caso, se utilizó una dispersión de grafito coloidal proporcionado por la casa japonesa Hitachi, bajo la referencia Hitasol GA-715.

El separador utilizado en esta Tesis Doctoral es papel de celulosa. La razón para usar dicho material es la de reducir costes y realizar un dispositivo medioambientalmente viable.

El encapsulado en este caso ha sido estudiado en dos topologías diferentes:

- i. Rígida: Se ha prototipado una caja de metacrilato con varillas roscadas de acero inoxidable S304.
- ii. Flexible: Se ha utilizado un material compuesto formado por una lámina de aluminio de 153  $\mu\text{m}$  de espesor recubierta por una de las caras con una película de nylon y por la otra con una capa de polipropileno colado (CPP). Este material ha sido proporcionado por la casa coreana TOPnC bajo la referencia TCMP 153.

### IV.3. Técnicas de caracterización

Se han utilizado, principalmente, técnicas electroquímicas de caracterización. Estas técnicas pueden llevarse a cabo mediante dos tipos de configuraciones:

- i. Configuración de tres electrodos: permite la caracterización del material usado como electrodo.
- ii. Configuración de dos electrodos: permite analizar el comportamiento electroquímico del condensador.

#### IV.3.1. Voltametría cíclica

En la técnica de voltametría cíclica se somete al electrodo a una variación lineal del potencial con el tiempo. Se registra la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo, a la vez que el potencial del electrodo de trabajo se mide frente a un electrodo de referencia por el que no pasa corriente. La configuración de tres electrodos se utiliza principalmente para el análisis y caracterización de un material en un electrolito determinado. La configuración de dos electrodos caracteriza el comportamiento del dispositivo en unas condiciones más próximas a las reales de funcionamiento del condensador, además de estudiar la estabilidad del dispositivo trabajando los dos electrodos en conjunto.

En esta técnica, la variación del potencial respecto al electrodo de

referencia se establece de manera lineal y cíclica tal como se puede apreciar en la Figura 20.

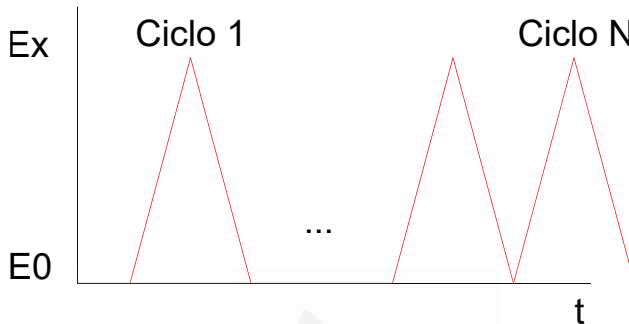


Figura 20 Variación del potencial en un ensayo de voltametría cíclica

Para estimar la capacidad específica del material del electrodo de trabajo a estudiar, se divide la carga acumulada por la ventana de potencial (considerando tanto el barrido positivo como el negativo) y se referencia a la masa del electrodo.

$$C_{3E} \left[ \frac{F}{g} \right] = \frac{Q [C]}{2 * m[g] * \Delta E [V]}$$

Siendo la carga

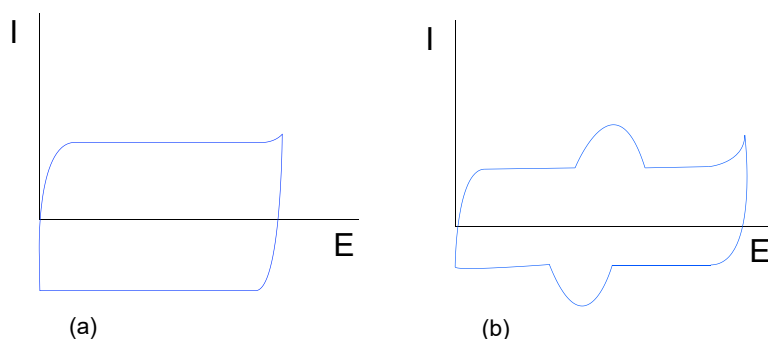
$$Q = \int_{E_0}^{E_x} I [A] * dt [s]$$

Siendo  $E_0$  y  $E_x$  el potencial inicial y potencial final en uno de los

barridos en el cual se desea calcular la capacidad específica;  $m$  es la masa activa del electrodo, y  $\Delta E$  es la diferencia de potencial ( $E_x - E_0$ ).

Durante el análisis de una voltametría cíclica se pueden detectar procesos redox. Estos procesos pueden estar relacionados con mecanismos de pseudocapacidad, o bien, mecanismos de degradación de los electrodos o el electrolito.

La curva típica de una voltagrama cíclico en un material carbonoso presenta principalmente una curva voltamétrica rectangular debido a procesos capacitivos (Figura 21 (a)). Cuando se observan procesos redox, se asocian a procesos farádicos correspondientes a procesos que ocurren en la superficie del electrodo como consecuencia de la presencia, principalmente, de grupos oxigenados superficiales (Figura 21(b)).



**Figura 21** Curvas modelo de voltametría cíclica (a) Procesos capacitivos (b) Procesos redox



En una configuración de dos electrodos, se estudia el comportamiento del dispositivo como condensador. La capacidad estimada por este sistema tiene en cuenta la masa de los dos electrodos, puesto que se mide la capacidad total del dispositivo y, por tanto, corresponde a dos condensadores en serie, uno en cada electrodo. Así, la capacidad total teórica puede determinarse según la siguiente ecuación, si se conocen los valores para cada uno de los electrodos.

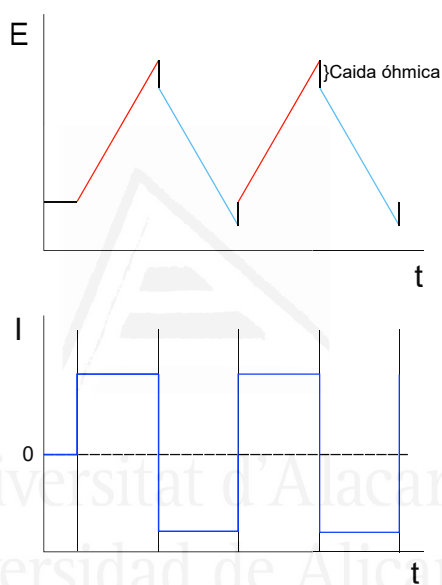
$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{C_1 + C_2}{C_1 \cdot C_2}$$

$$C_T = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}$$

### IV.3.2. Cronopotenciometría o carga-descarga galvanostática

En la cronopotenciometría se registra el potencial a lo largo del tiempo del electrodo de trabajo cuando se le aplica una corriente constante al electrodo o al dispositivo de dos electrodos.



**Figura 22** Ejemplo de curva de cronopotenciometría y perfil de corriente aplicada.

Analizando los datos de los experimentos de cronopotenciometría tanto en dos como en tres electrodos, se determina la caída óhmica debida a las ineficiencias del sistema. Con los datos de corriente aplicada y la evolución del potencial a lo largo del tiempo, se calcula la energía específica del material. En la Figura 22 se

puede observar una evolución de las curvas de potencial en una cronopotenciometría cuando se aplica el perfil de corriente indicado.

$$C_{esp} \left[ \frac{F}{g} \right] = \frac{I [A] * \Delta t [s]}{\Delta E [V] - \Delta E_{\Omega} [V]} * \frac{1}{m [g]}$$

Siendo  $\Delta E_{\Omega}$  la caída óhmica de potencial.

Cuando se realiza en el supercondensador, se registra el voltaje con el tiempo y de nuevo se determina la capacidad del dispositivo. En este caso, es posible seguir el potencial de uno de los electrodos si se introduce un electrodo de referencia, y el potencial del otro electrodo se determina por diferencia con el voltaje medido.

La realización de gran cantidad de ciclos de carga-descarga galvanostática (cronopotenciometría) en configuración de dos electrodos es un método extendido para la caracterización de la durabilidad/estabilidad de un dispositivo.

## IV.4. Celdas electroquímicas

### IV.4.1. Celda electroquímica de tres electrodos

Para llevar a cabo el estudio electroquímico del material usado como electrodo, se usó una célula de tres electrodos fabricada en vidrio Pyrex y se realizó el siguiente protocolo de limpieza.

- a. Inmersión en disolución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  durante 6 horas.
- b. Limpieza con disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico.
- c. Lavados sucesivos con agua ultrapura

Todos los experimentos se realizaron en una disolución acuosa 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  desoxigenada mediante burbujeo de nitrógeno.

En la Figura 23 se presenta un esquema del montaje de un experimento en celda de tres electrodos.

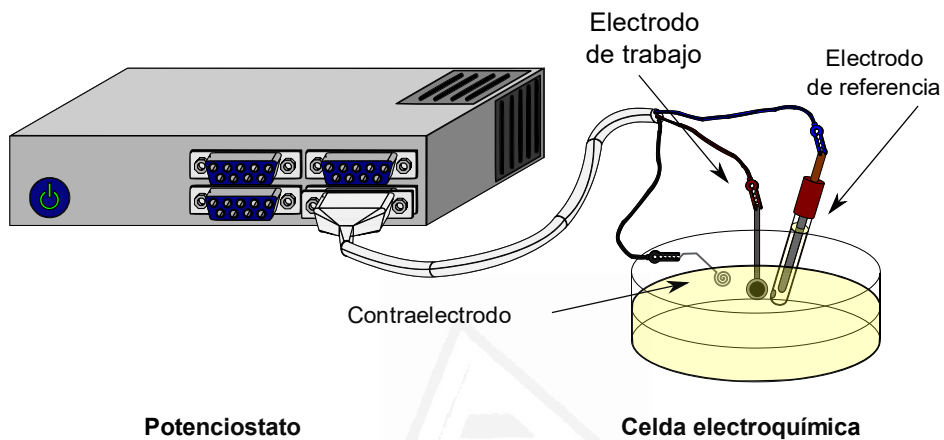


Figura 23 Esquema de ensayo en configuración de 3 electrodos

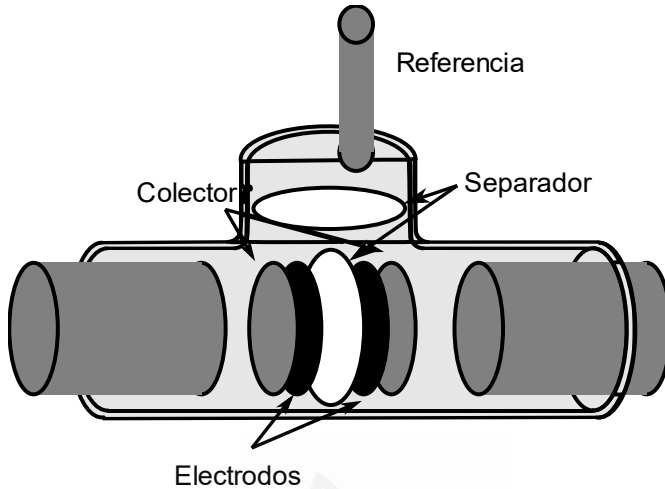
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### IV.4.2. Celda electroquímica de dos electrodos

##### IV.4.2.1. Celda tipo Swagelok.

El estudio electroquímico del supercondensador se ha realizado con una celda electroquímica de dos electrodos. Además, se ha introducido un electrodo de referencia para la medida del potencial de los electrodos. Se utilizaron celdas Swagelok tipo T de PTFE. Dichas celdas de PTFE utilizan vástagos enroscados de acero para ejercer presión y actuar como colectores de corriente. El proceso de montaje sigue las siguientes pautas:

- i. Se procede a la limpieza de todos los vástagos y los componentes de PTFE de la celda. Se realiza en un baño de ultrasonidos en etanol y acetona.
- ii. Se procede a la limpieza con agua ultrapura de los componentes de la celda y su posterior secado.
- iii. Se realiza el montaje en seco de los electrodos con sus vástagos a presión.
- iv. Se añade electrolito en exceso a la celda por la tercera entrada de la T.
- v. Se introduce el electrodo de referencia y se conecta al potenciostato.
- vi. Se ejecuta el experimento.



**Figura 24** Esquema de montaje de configuración de 2 electrodos

En la Figura 24 se muestra un esquema de montaje de una celda Swagelok tipo T para el análisis de un material en configuración de dos electrodos, el electrodo de referencia se utiliza sólo para medir el potencial de uno de los electrodos durante el ciclado, el del otro electrodo se determina por diferencia con el voltaje de célula.

#### IV.4.2.2. Celda electroquímica de botón

La celda de botón se utiliza para estudiar el comportamiento electroquímico del supercondensador. El tipo de celda estándar utilizado durante esta Tesis Doctoral es el CR2032, el cual indica, 20 mm de diámetro de circunferencia y 3,2 mm de espesor de celda.

Este tipo de celda consta de dos piezas de acero inoxidable, normalmente aleación SS304, las cuales contienen un muelle del mismo material que ejerce presión sobre los dos electrodos separados por la membrana, cuando se sella la celda a presión mediante una junta de PTFE.

Los pasos de montaje se resumen como sigue:

- i. Se disponen los componentes de la celda.
- ii. Se introduce sobre la carcasa del ánodo el colector de corriente.
- iii. Se sitúa sobre él el electrodo a utilizar como ánodo.
- iv. Se dispone el separador y se añade el electrolito a convenir.
- v. Se sitúa el electrodo a utilizar como cátodo.
- vi. Se sitúa el colector de corriente y se ejerce un poco de presión con una pinza plástica.
- vii. Se sitúa el muelle.
- viii. Se dispone la carcasa correspondiente al cátodo por encima.
- ix. Se lleva el conjunto a la prensa de sellado y se ejerce una presión de 1200 kg/m<sup>2</sup>.
- x. Se introduce en el potencióstato y se ejecuta el experimento.



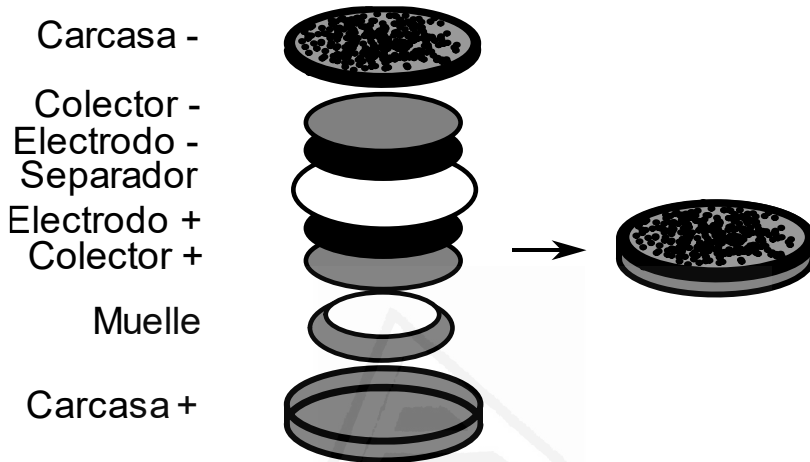


Figura 25 Esquema de configuración de celda tipo CR2032

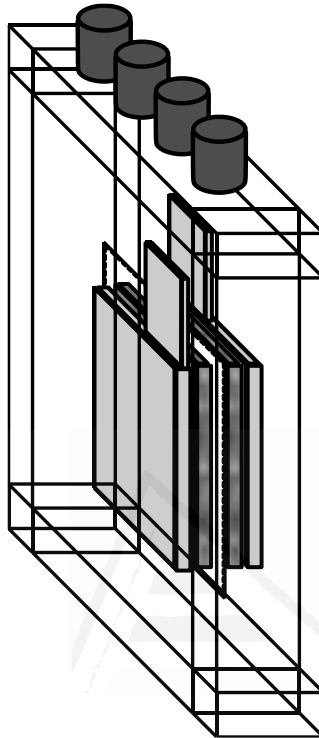
En la Figura 25 se observa un esquema de montaje de una celda tipo botón bajo un estándar 2032 que se ha utilizado para el análisis del material en configuración de 2 electrodos.

#### IV.4.3. Celda en carcasa rígida

La celda rígida ha sido prototipada para el análisis del supercondensador en escala de hasta 100 cm<sup>2</sup>. Se ha realizado a partir de una pieza de metacrilato mecanizada para evitar fugas de electrolito. La conexión eléctrica se realiza con varillas roscadas de acero SS304 con un diámetro de 10 mm y sendas tuercas para la sujeción de los electrodos.

El montaje se plantea de forma resumida en los siguientes pasos:

- i. Apilado de los electrodos dejando la pestaña larga de cada uno enfrentada al colector de corriente y utilizando papel de celulosa como separador.
- ii. El colector de corriente es un tubo roscado de acero S304 que traslada el contacto eléctrico desde el interior de la carcasa rígida al exterior de esta. La conexión se mantiene mediante la presión ejercida por una tuerca, la pestaña larga de los electrodos extiende la conexión eléctrica al colector de tubo roscado.
- iii. Tras la conexión de los electrodos a los colectores, se añade electrolito en exceso.
- iv. Para garantizar el mínimo espacio entre los electrodos, se rellena el volumen sobrante con goma EVA.



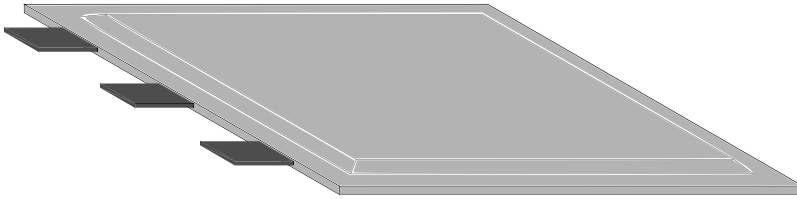
**Figura 26 Esquema de celda en carcasa rígida**

En la Figura 26 se presenta un esquema de la celda electroquímica en carcasa rígida desarrollada para el estudio de un material en configuración tanto de dos como de tres (o cuatro) electrodos, pero de un formato escalado.

#### IV.4.4. Celda en bolsa flexible

La bolsa flexible se ha utilizado para realizar el estudio del supercondensador en escala de hasta 100 cm<sup>2</sup>. Esta celda utiliza el mismo apilado que en la celda rígida; sin embargo, precisa que las pestañas estén embebidas en una película termoplástica para poder ser sellada con garantías. El montaje, aunque precisa de maquinaria específica, es sencillo:

- i. Se pliega la película polimérica y se introduce el apilado de electrodos por un lateral.
- ii. Se sella el lado de las pestañas embebidas en polímero. En este punto el apilado debe quedar fijo y estable.
- iii. Se sella el otro lateral de la bolsa dejando únicamente el lado trasero abierto.
- iv. Se añade electrolito en exceso y se sella el lado trasero.
- v. Se realizan ciclos de impregnación. Varios ciclos de voltametría cíclica para forzar el movimiento de iones.
- vi. Se reabre el lado trasero de la celda
- vii. Se retira mediante sometimiento de la celda a un ciclo de vacío el exceso de electrolito y después se sella definitivamente.



**Figura 27 Esquema de celda en bolsa flexible (tipo Pouch)**

En la Figura 27 se incluye un esquema de una configuración de celda tipo “pouch cell”



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

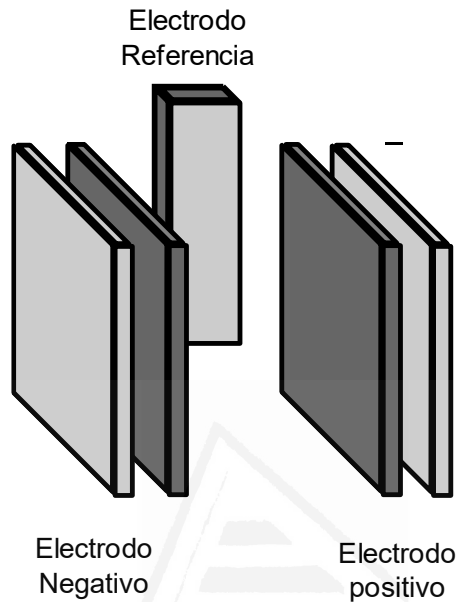
## **IV.5. Desarrollo experimental**

Se detallan a continuación los ensayos y las condiciones de estos a lo largo del desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral.

### **IV.5.1. Estudio del electrodo de pseudoreferencia**

En esta etapa del experimental se pretende evaluar la viabilidad de introducir un electrodo de referencia dentro del dispositivo para poder monitorizar el potencial de los electrodos y garantizar el funcionamiento continuado durante la vida útil del dispositivo, al mismo tiempo que sirva de soporte para dispositivos externos de control. Entre las características del material que se quiere utilizar como electrodo de referencia, se busca una estabilidad química y electroquímica dentro de la ventana de potencial donde va a trabajar el dispositivo.

En la Figura 28 se muestra un esquema de la disposición de los diferentes electrodos en un dispositivo, el cual incluiría la operación de un tercer electrodo de pseudo-referencia.



**Figura 28 Disposición de un electrodo de pseudo-referencia con respecto a los dos electrodos en un dispositivo**

La disposición del electrodo de pseudo-referencia dentro del dispositivo sería lo más equidistante posible de ambos electrodos, positivo y negativo.

#### **IV.5.1.1. Análisis de estabilidad y caracterización del electrodo de pseudo-referencia**

Para estudiar la estabilidad y caracterizar al electrodo de referencia, se realiza una voltametría cíclica utilizando un electrodo

de platino como electrodo de trabajo y utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(sat). A continuación, se realiza el mismo estudio, en la misma disolución electrolítica, con los diferentes materiales a ser estudiados como electrodos de pseudoreferencia, de esta forma se puede ajustar el potencial del electrodo de pseudoreferencia.

Se ha realizado en celdas electroquímicas de tres electrodos. Como contraelectrodo se ha utilizado un hilo de platino (0.5 mm de diámetro). Como materiales a analizar para ser usados como pseudo-referencia se han utilizado un hilo de plata (1 mm de diámetro) y un electrodo de carbón activado YP50F soportado en un colector de corriente de acero inoxidable SS304.

Para realizar el depósito del electrodo de referencia de carbón activado se ha realizado una tinta con una proporción de 90% carbón activado YP50F de la casa Kuraray, un 5% de negro de carbón como carga de conductividad y un 5% de PVDF en polvo suministrado por la compañía MTI, todo ello disuelto en NMP con un peso de 8/15 de NMP respecto al contenido total en sólido. Tras la homogeneización de la tinta, se ha utilizado una varilla especial para uso de la técnica "Mayer Rod" para aplicar capas homogéneas del material. Dicha técnica consta de una varilla metálica que presenta una espiral roscada cuya mella tiene las medidas de espesor deseado, al arrastrar dicha varilla sobre el sustrato, los surcos restantes conservan el espesor de dicha mella. En este caso la capa aplicada tiene un espesor de 100  $\mu\text{m}$  que se



deposita sobre el sustrato de acero inoxidable de 100  $\mu\text{m}$  de espesor. El disolvente orgánico NMP se ha dejado secar a 120°C asistido con vacío durante 6 horas.

El electrolito utilizado es una disolución 0,5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua ultrapura.

Tras la caracterización del potencial del electrodo de pseudo-referencia y su estabilidad en el electrolito, se ha de evaluar su evolución a lo largo del tiempo. Para este análisis, se ha repetido un estudio voltamétrico durante más de 40 horas y se ha comparado la evolución de ambos electrodos.

IV.5.2. Estudio de la ventana de potencial de estabilidad de los materiales activos y determinación de la capacidad del mismo.

El objetivo de esta etapa experimental es la de evaluar tanto la ventana de potencial donde los electrodos son estables, como evaluar la capacidad de dichos electrodos en la ventana de estabilidad.

#### **IV.5.2.1. Análisis de estabilidad del colector de corriente**

En esta etapa se realizó un estudio mediante voltametría cíclica del colector de corriente que se va a utilizar. Se empleó como electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (sat). Se va abriendo la ventana de potencial ligeramente cada ciclo hacia valores de potenciales

más positivos, para llegar a observar donde tiene lugar la oxidación del material.

Para este análisis se utilizó como contraelectrodo un hilo de platino. Como electrodos de trabajo se usaron los materiales susceptibles de ser usados como colectores de corriente, en concreto una lámina de acero inoxidable SS304 de 20 mm de ancho y 70 mm de longitud y una rejilla de níquel de las mismas dimensiones, usando como electrolito una disolución 0,5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### **IV.5.2.2. Análisis de la estabilidad y capacidad del electrodo**

En esta etapa se realizó un estudio mediante voltametría cíclica en una celda de tres electrodos.

Se realizó el análisis utilizando como contraelectrodo un hilo de platino y como electrodo de pseudo-referencia un carbón activado YP50F depositado sobre acero inoxidable SS304 tal y como se ha explicado en la sección IV.5.1.1.

El material a analizar se depositó sobre un sustrato de acero inoxidable SS304. Se trata de carbón activado YP50F con proporción 90% carbon activado, 5% negro de carbón como carga de conductividad y 5% PVDF como aglomerante. Un proceso estándar de fabricación de la tinta es:

- i. Se introduce en un vaso de precipitados de 25 ml la cantidad de 5,3 mL de NMP.

- ii. Se eleva la temperatura a 75°C.
- iii. Se añade 0,5 g de PVDF y se somete a agitación hasta su disolución.
- iv. Se mezcla en un mortero una cantidad de 9 g de YP50F y 0,5 g de negro de carbón.
- v. Se añade la mezcla anterior a la disolución de aglomerante mientras se somete el conjunto a agitación.
- vi. Si se ve necesario, se corrige la viscosidad de la tinta con acetona hasta la reología deseada.

En esta etapa se realizó un estudio de voltametría cíclica en una celda de tres electrodos. Se ha utilizado un contraelectrodo de platino en la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M y como electrodo de pseudo-referencia un depósito de YP50F sobre acero inoxidable SS304.

Se realizan análisis de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido y distintas ventanas de potencial. En una muestra se ha analizado la ventana de potencial hacia potenciales menos positivos manteniendo constante el límite superior de potencial y, en otra muestra diferente, manteniendo constante el límite inferior de potencial, se varía el límite superior de potencial hacia valores más positivos con el fin de determinar la capacidad y la ventana de estabilidad de los electrodos positivos y negativos. En todos los casos, el potencial de inicio (límite superior o límite inferior, respectivamente) ha sido el potencial de circuito abierto.

Se realizaron dos análisis, el primero con una ventana de potencial desplazada progresivamente 50 mV hacia valores menos positivos y el segundo desplazada 50 mV hacia valores más positivos.

Con este análisis se completa el estudio de la sección anterior y se puede determinar la capacidad del electrodo positivo y negativo, así como las variaciones de la capacidad y del potencial a circuito abierto.

#### IV.5.3. Estudio del supercondensador asimétrico

El principal objetivo de esta etapa experimental es obtener un análisis de un diseño asimétrico de supercondensador y su viabilidad a la hora de implementarlo en un producto.

Se realizó un diseño en asimetría de masas de un condensador y se evaluó tanto en régimen galvanostático como en régimen potenciométrico (voltametría cíclica). Se ha realizado el estudio en celdas Swagelok tipo T con un electrodo de referencia para determinar el potencial de cada electrodo. En dicho estudio se someten las muestras a un ciclado barriendo el voltaje máximo desde 1,8 V hasta 2,1 V.

Los datos de las muestras analizadas son los siguientes:

- Número de celda
- Masa total del electrodo positivo
- Masa total del electrodo negativo
- Porcentaje de material activo en los electrodos

- Material del colector de corriente: acero SS304
- Masa total de electrodo en la celda
- Masa total de material activo
- Electrodo de referencia utilizado
- Relación de masas de la celda (R)

Dichos datos se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 1 Datos de celda para análisis de resistencia interna**

| CELDA | Positivo<br>[mg] | Negativo<br>[mg] | Colector | Total<br>[mg] | Activo<br>[mg] | R    |
|-------|------------------|------------------|----------|---------------|----------------|------|
| 1     | 2.780            | 1.105            | SS304    | 3.885         | 3.5            | 2.51 |
| 2     | 3.825            | 1.935            | SS304    | 5.76          | 5.18           | 1.97 |

La superficie geométrica de los electrodos es  $0,23 \text{ cm}^2$ . En la segunda muestra se ha utilizado una mayor masa de electrodo respecto a la primera. El objetivo es evaluar los efectos de la resistencia interna del dispositivo y aproximarse al límite máximo de masa y espesor de electrodo de esta configuración.

#### **IV.5.3.1. Ensayo de durabilidad**

Se ensaya en celda tipo botón (COIN R2032) en configuración asimétrica y mediante cronopotenciometría. La corriente utilizada

en primera instancia es superior a la calculada mediante los métodos determinados en el capítulo anterior para una relación de asimetría dada. Se pretende constatar cómo afecta la densidad de corriente a la ventana de estabilidad.

Tras evaluar la pérdida de capacidad al realizar ciclos a una corriente superior a la óptima, se realiza el mismo ciclado con un voltaje de celda seguro.

La Tabla 2 recoge los datos sobre las masas totales de los electrodos positivo y negativo, así como el porcentaje de masa de material activo, el material de colector de corriente, la masa total de material de electrodo, la masa de material activo y la relación de masas de cada celda.

**Tabla 2 Datos de celda tipo botón para análisis de durabilidad**

| CELDA | POSITIVO<br>[mg] | NEGATIVO<br>[mg] | %<br>AC | Colector | TOTAL<br>[mg] | ACTIVO<br>[mg] | R    |
|-------|------------------|------------------|---------|----------|---------------|----------------|------|
| 1     | 8,65             | 4,70             | 90      | SS304    | 13,35         | 12,01          | 1,84 |
| 2     | 3,41             | 1,80             | 90      | SS304    | 5,21          | 4,69           | 1,89 |

#### IV.5.4. Aproximación al escalado

El principal objetivo de esta etapa experimental es la de replicar los resultados de un diseño asimétrico de la etapa anterior a una escala mayor. Para ello, se ha realizado un prototipado de los electrodos para ser usados en dispositivos supercondensadores

de gran formato de 20 y 100 cm<sup>2</sup>.

#### **IV.5.4.1. Estudio voltamétrico de los electrodos escalados.**

Para la evaluación de la estabilidad de los electrodos escalados, se han realizado dos ensayos de voltametría cíclica con dos electrodos elaborados en condiciones diferentes. En una primera instancia, se realizan dichos ensayos sobre electrodos elaborados con un colector de corriente sin una capa previa conductora de adherencia y, en segunda instancia, sobre electrodos con dicha capa previa.

La construcción de los electrodos de 100 cm<sup>2</sup> supone utilizar una masa de 492 mg depositados sobre el colector de corriente de lámina de acero inoxidable SS304 de 100 μm.

#### **IV.5.4.2. Estudio de cronoamperometría**

Se realiza un ensayo de cronoamperometría de un dispositivo de gran formato de 20 cm<sup>2</sup>. Las dimensiones de los electrodos son 40 mm x 50 mm. Los electrodos se han elaborado utilizando una capa de adherencia previa de una dispersión coloidal de grafito sobre un colector de corriente de acero SS304. Posteriormente se utiliza la técnica “Mayer Rod” para el depósito de los electrodos. Para la

elaboración de estos electrodos induciendo una relación de asimetría, se utilizaron varillas de 200  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 3 Datos de masa de los electrodos de gran formato (20 cm<sup>2</sup>)**

| MUESTRA         | ESPESOR [mm] | masa ELECTRODO [g] | COLECTOR |
|-----------------|--------------|--------------------|----------|
| <b>POSITIVO</b> | 0,2          | <b>0,071</b>       | SS304    |
| <b>NEGATIVO</b> | 0,1          | <b>0,035</b>       | SS304    |

#### IV.5.5. Influencia de tolerancias

El objetivo de esta etapa experimental es la de evaluar cuantitativamente los errores derivados de la fabricación del dispositivo y las posibles opciones para mitigar estos efectos.

Se calculará la masa mínima necesaria para realizar correcciones en los casos donde la relación de asimetría sufre desviaciones de la óptima. Tras este cálculo, se ha construido un electrodo de corrección cuya finalidad es modificar el valor de relación de asimetría aportando su masa al cortocircuitarse con uno de los electrodos según la necesidad. Se realizó un estudio de cronopotenciometría para evaluar dicha acción.





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## V.1. Proceso de tinta y depositado

A lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral se han elaborado numerosas tintas del material activo para su depósito sobre un colector de corriente. Dado que las condiciones para la elaboración de dichas tintas no son fijas y dependen de factores como el tamaño de partícula, el aglomerante y el disolvente utilizado; no es posible establecer una receta universal y esta tendrá que ser establecida para cada proceso de producción concreto. No obstante, se comentarán a continuación las claves utilizadas.

La receta utilizada en esta Tesis Doctoral ha sido: material activo (AC YP50F), promotor de conductividad (negro de carbón) y aglomerante polifluoruro de vinilideno (PVDF). Lo ideal es utilizar la mayor proporción de material activo con el objetivo de maximizar la energía específica del dispositivo. Las recetas ensayadas han sido (AC:promotor:aglomerante):

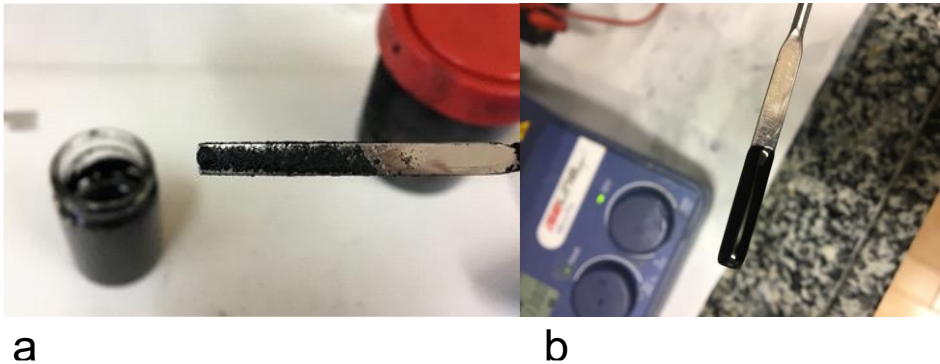
- 90:5:5: Se garantiza un equilibrio entre conductividad y alta capacidad del electrodo. Presenta un secado fácil y no sufre de agrietamiento con los espesores de trabajo.
- 80:10:10: se garantiza estabilidad mecánica, pero se reduce la capacidad del electrodo y aumenta el aglomerante, lo cual redundaría en mayor resistencia interna del electrodo.
- 80:15:5: se consigue la mayor conductividad y respuesta a altas corrientes; sin embargo, se penaliza la capacidad máxima del

electrodo y también la estabilidad mecánica frente a tratamientos agresivos como fricción o pelado del electrodo.

Por tanto, la composición final utilizada ha sido 90:5:5.

Una vez definida la composición de la tinta, hay que considerar el proceso de homogeneización. Para llevar a cabo dicho proceso, se realiza una molienda previa a baja energía del material activo y el promotor de conductividad. El uso de esta molienda previa garantiza una mayor interacción entre las partículas y una buena dispersión de estas.

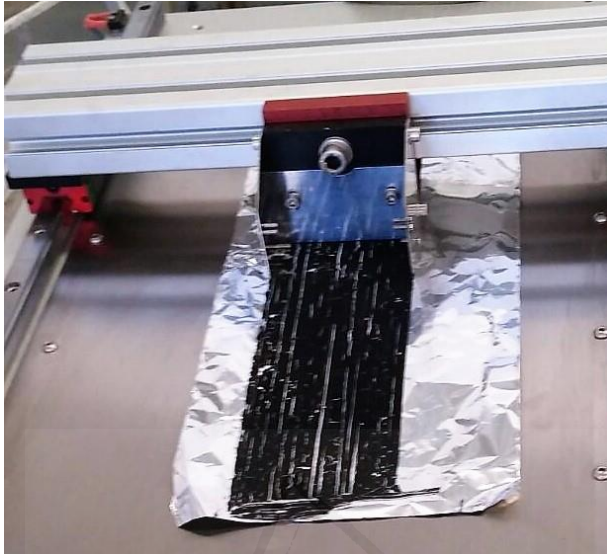
Tras la molienda, se ha de disolver el aglomerante en el disolvente seleccionado que en este caso ha sido N-metil pirrolidona (NMP), para ello, se calienta a 90°C una cantidad de masa de NMP de 8/15 de la suma de la masa activa, la masa del promotor y de la masa del aglomerante. En primer lugar, se añade el aglomerante a la NMP y se agita hasta una completa disolución del mismo. Posteriormente, se añade paulatinamente la molienda de material activo y promotor de conductividad. Se ha de agitar y mezclar durante 4 horas hasta obtener una tinta homogénea. Si es necesario, se añade más disolvente para facilitar la dispersión hasta obtener una tinta con la homogeneidad y textura como en la Figura 29. En ningún caso superará el valor de 19/8 en masa de disolvente con relación a la masa del contenido en sólido.



**Figura 29** Ejemplo de mala homogeneización de la tinta (a) y ejemplo de buena homogeneización (b)

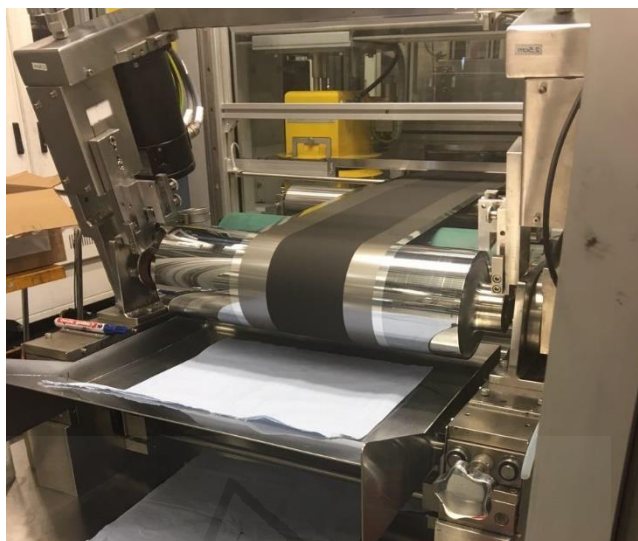
En la Figura 29 se puede observar el resultado de una mala homogeneización de la tinta, lo cual dará como resultado un depósito no homogéneo (Figura 30).

Tras la correcta preparación de la tinta, se ha de proceder al depositado sobre el colector de corriente. Para esta Tesis Doctoral se ha utilizado una lámina de 100  $\mu\text{m}$  de espesor de acero inoxidable SS304. El espesor del colector de corriente ha de reducirse al mínimo imprescindible debido a que se buscan la mayor energía específica y la mayor potencia específica posibles. Sin embargo, las propiedades mecánicas del colector de corriente han de garantizar su procesabilidad, un espesor demasiado fino y una mala homogeneización de la tinta puede suponer un mecanismo de fallo del colector durante el depositado como se muestra en la Figura 30.



**Figura 30 Fenómeno de arrastre por malas propiedades del colector y agregados en la tinta**

Como técnica industrial, un método de depósito utilizado es el denominado “Doctor Blade”. En dicho método de depositado, se utiliza una cuchilla rectificada con un espaciado controlado entre el colector de corriente y el filo de esta para homogeneizar la superficie depositada. Como se prima la producción por superficie, se utilizan tintas homogéneas con alta viscosidad y se utilizan bombas peristálticas para infundir presión sobre la tinta hacia la cuchilla. En la Figura 31 se observa un ejemplo de tren automatizado de depósito rollo a rollo.

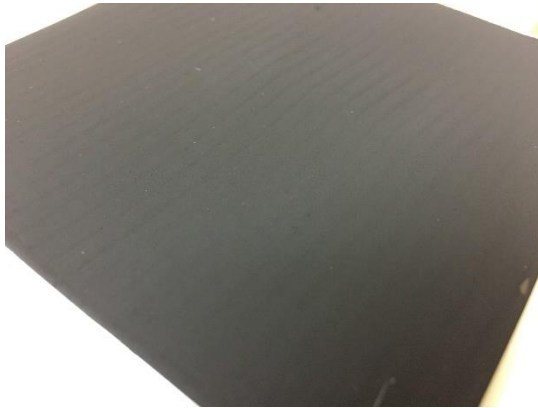


**Figura 31 Tren automatizado del proceso roll to roll**

En esta Tesis Doctoral se ha empleado otra técnica de depósito denominada “Mayer rod”. En esta técnica la alimentación del material se realiza mediante una varilla roscada cuyo surco está rectificadado a alta precisión. En la Figura 32 se observa un electrodo correcto depositado mediante esta técnica.

Cuando un electrodo se ha depositado correctamente, se ha de proceder al secado de este. En esta Tesis Doctoral se ha optado por un método de secado a baja temperatura asistido por vacío. En un proceso típico se seca el electrodo en una estufa de vacío a 140°C durante 6 horas.





**Figura 32 Electrodo seco tras 6 horas a baja temperatura asistida con vacío y preparado con la técnica Mayer rod.**



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## V.2. Estabilidad del separador y colector de corriente

El separador utilizado típicamente en celdas electroquímicas de medio acuoso es una membrana de fibra de vidrio. Sin embargo, con el fin de utilizar materiales más viables medioambientalmente, se ha optado por estudiar el uso de celulosa.

El principal inconveniente del uso de este separador es que el cambio de pH local en los electrodos cuando el voltaje es superior a 2V y el elevado potencial del electrodo positivo, puede producir la oxidación del separador por la cara del electrodo positivo. En la Figura 33 se muestra una inspección post mortem de un separador celulósico en una celda de botón que ha trabajado a voltajes de 2,2V en medio sulfato sódico.



**Figura 33 Separador de celulosa tras su uso en un supercondensador que ha funcionado a un voltaje de 2,2V**

Dado que a lo largo de esta Tesis Doctoral el dispositivo que se plantea trabajará a los voltajes que permitan un funcionamiento estable en el tiempo y en ningún caso se superará el voltaje de 2V, este material celulósico servirá como separador (o membrana).

### **V.3. Condiciones correctas de sellado**

A la hora de sellar una celda de tipo rígido o flexible, es importante la retirada del oxígeno para evitar su reacción con los electrodos. Para ello, se ha burbujeado nitrógeno en el electrolito durante 15 minutos y en paralelo se ha mantenido la celda rígida seca sin electrolito en una cámara de vacío durante 15 minutos. Tras estos tratamientos se añade el electrolito en el interior de la celda rígida y se cierra esta mediante una junta con tornillos. Para una celda tipo bolsa flexible, se realiza un sellado mediante pinza térmica que funde las capas de la bolsa garantizando una unión sin fisuras.

### **V.4. Estudio del uso de un electrodo de pseudoreferencia**

Con el fin de monitorizar los potenciales de ambos electrodos en el supercondensador, se ha incluido un electrodo de pseudoreferencia en el dispositivo escalado. Se han estudiado un hilo de plata, así como un electrodo de carbón activado. En la Figura 34 se presenta un esquema de la disposición del electrodo

de pseudoreferencia dentro del dispositivo.

## DISPOSICIÓN REFERENCIA

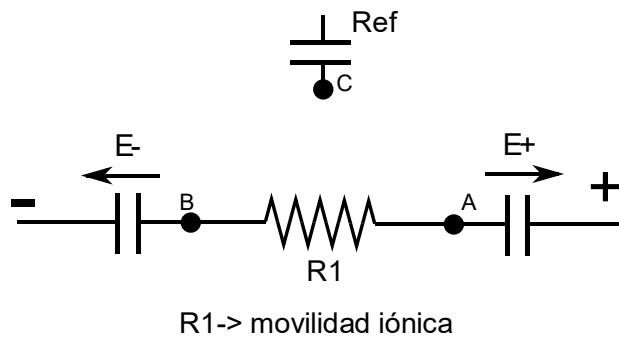
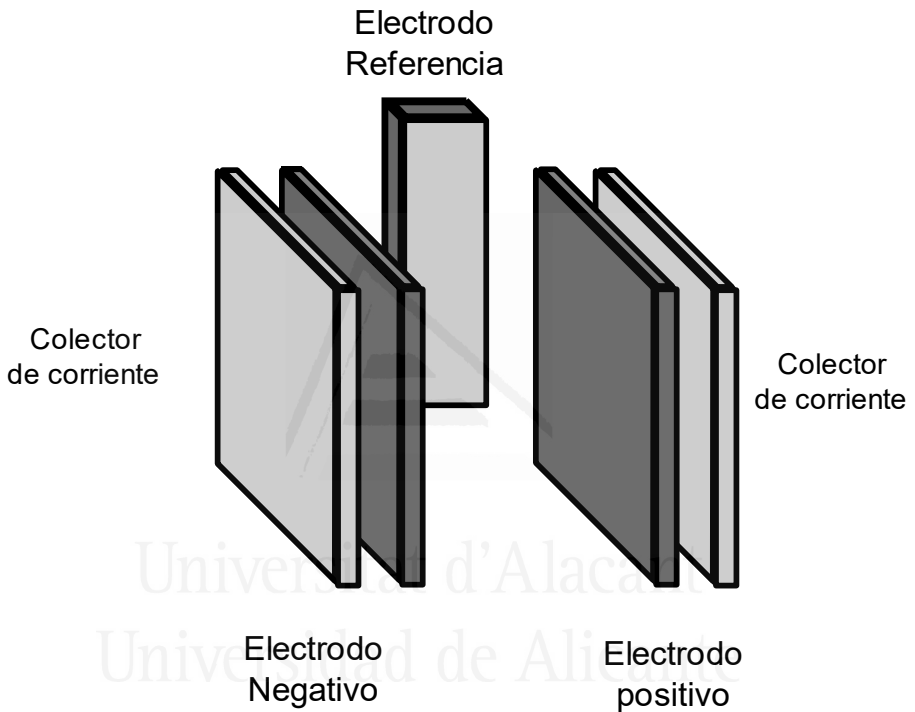
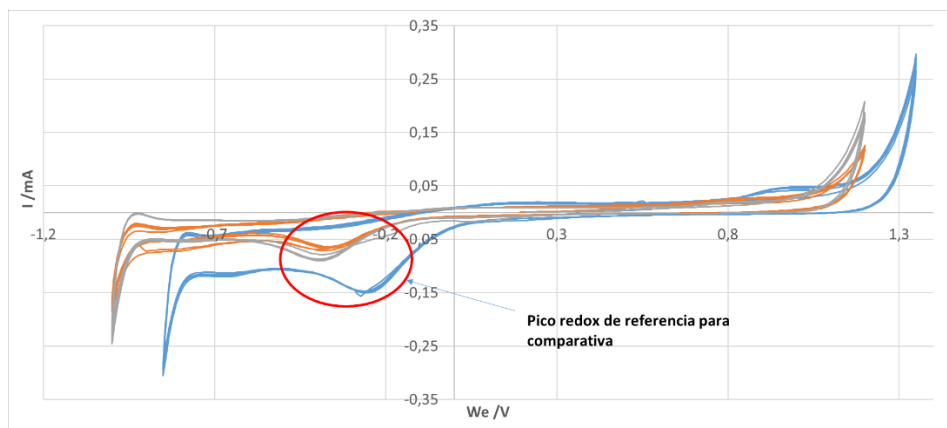


Figura 34 Disposición del electrodo de pseudoreferencia y circuito equivalente

**Tabla 4 Potencial a circuito abierto de Pt respecto a cada referencia**

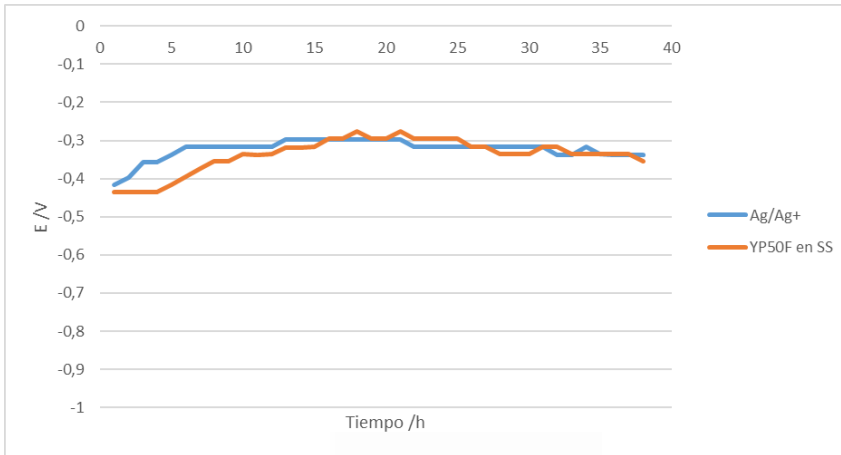
| Ag/AgCl | Ag/Ag+ | YP50F sobre SS304 |
|---------|--------|-------------------|
| 0.356V  | 0.190V | 0.207V            |

Con el fin de estudiar la estabilidad y los valores de potencial de estos electrodos de referencia, se ha medido el potencial de un electrodo de platino introducido en la disolución frente a cada uno de los electrodos propuestos como pseudoreferencia. En la Tabla 4 se muestran los potenciales medidos con el electrodo de platino introducido en la disolución de trabajo (0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y cada uno de los electrodos de referencia utilizados, además, se ha medido frente a un electrodo de referencia como el Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>, pudiendo observarse que con ambos electrodos de pseudoreferencia el valor es muy parecido con una diferencia de 17mV. Uno de los principales intereses de añadir un electrodo de referencia en el dispositivo, es poder medir el potencial que alcanzan cada uno de los electrodos y así controlar en qué momento el dispositivo empieza a trabajar fuera de la ventana de estabilidad de ambos electrodos. Esto permitiría incrementar el tiempo de vida del condensador. De ahí que sea importante utilizar un electrodo de pseudoreferencia que sea estable en el tiempo de funcionamiento del dispositivo.



**Figura 35 Voltametría cíclica de electrodos de platino en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M con diferentes electrodos de pseudoreferencia, Ag/AgCl (azul), Ag/Ag<sup>+</sup> (naranja) e YP50F (gris)**

En la Figura 35 se muestra el resultado de las curvas de voltametría cíclica utilizando como electrodo de trabajo y como contraelectrodo sendos electrodos de platino, y utilizando como electrodos de referencia: un electrodo de Ag/AgCl, un hilo de plata (Ag/Ag<sup>+</sup>) y un electrodo de carbón activado YP50F sobre una rejilla de acero inoxidable SS304. Para el análisis comparativo se ha utilizado el pico redox (señalado en la Figura 35) correspondiente a la reducción de los óxidos de platino generados durante el barrido positivo y que se observa claramente en el voltograma. Su posición se ha evaluado a lo largo de varias horas de funcionamiento.



**Figura 36 Evolución del potencial de un electrodo de Pt frente a cada uno de los electrodos de pseudoreferencia (0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

La Figura 36 muestra que el potencial medido con ambos electrodos aumenta aproximadamente durante 10 horas y alcanza un valor constante a partir de este momento. Además, ambos electrodos de referencia dan un valor similar. Se aprecia en la Tabla 5, que, tras el estudio de estabilidad, la desviación estándar es ligeramente mayor en el electrodo utilizado como referencia de carbón activado, y los valores obtenidos con ambos electrodos de pseudoreferencia son muy parecidos.

El hecho de utilizar el mismo material para electrodo activo y como pseudoreferencia permite simplificar los procesos de fabricación y los mecanismos de control externos al dispositivo. Por este motivo un pseudoreferencia de carbón activado YP50F puede ser muy interesante.

**Tabla 5 Datos estadísticos de la evolución del potencial de un electrodo de Pt medido frente a los electrodos de pseudoreferencia**

| $\Delta V$                      | <i>Ag/Ag<sup>+</sup></i> | <i>YP50F</i> |
|---------------------------------|--------------------------|--------------|
| <b>MEDIA</b>                    | -0,315                   | -0,317       |
| <b><math>\sigma</math></b>      | 0,026                    | 0,045        |
| <b><math>\sigma(est)</math></b> | 0,010                    | 0,015        |

### V.5. Caracterización del carbón activado

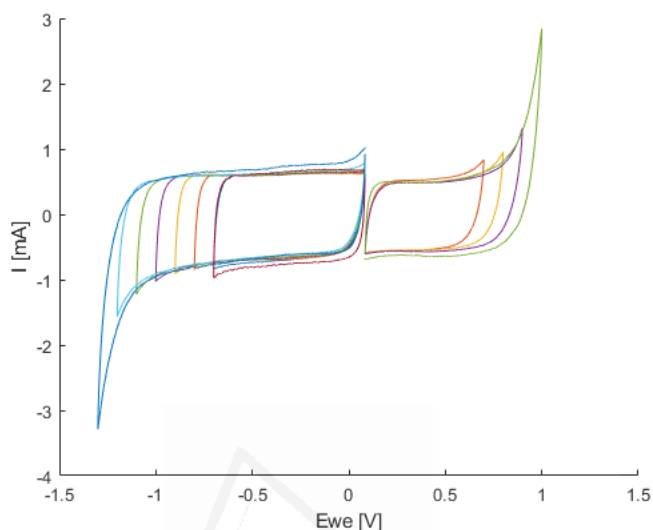
En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en la caracterización del carbón activado en célula de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia el desarrollado en el apartado anterior, de carbón activado, con el fin de analizar la capacidad del material en el electrolito utilizado y su ventana de potenciales de estabilidad.

Mediante voltametría cíclica se ha estudiado la ventana de potenciales de estabilidad del material carbonoso, para ello, se ha aumentado paulatinamente el límite superior de potencial hacia valores más positivos manteniendo el límite inferior de potencial a circuito abierto (OCV) y, en otro experimento, se ha variado el límite inferior de potencial hacia valores menos positivos y manteniendo el límite superior al potencial a circuito abierto. De esta forma se está evaluando la ventana de potenciales de



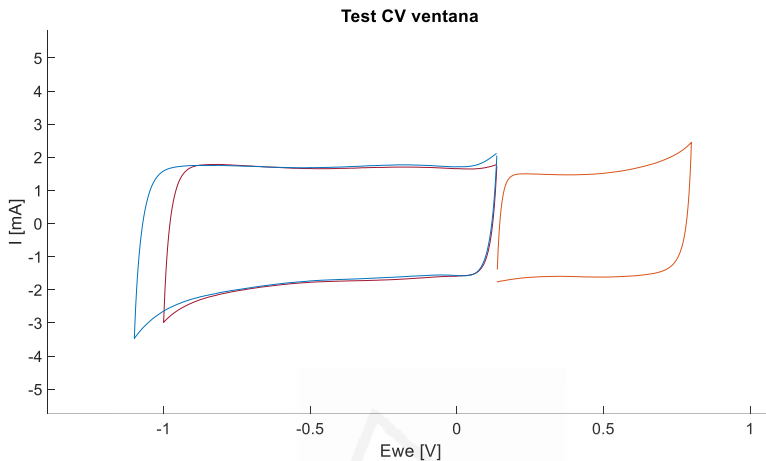
estabilidad tanto del electrodo positivo como el negativo. En ambos estudios, los electrodos utilizados están compuestos por carbón activado YP50F con una proporción 90:5:5 usando PVDF como aglomerante, la masa típica utilizada en las muestras de cada electrodo varía entre 6 mg y 12 mg. El electrodo de pseudoreferencia utilizado para la caracterización ha sido un depósito de carbón activado YP50F con una receta 90:5:5 con PVDF como aglomerante y como colector de corriente, una lámina de acero inoxidable S304 de 100  $\mu\text{m}$  de espesor y 1  $\text{cm}^2$ . Los resultados se expresan respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl dado que se trata de un electrodo de referencia conocido, lo que es más sencillo a fines comparativos para posteriormente realizar un estudio de diferentes electrodos de referencia en celda de 3 electrodos.

Los voltagramas obtenidos se muestran en la Figura 37. Esta figura muestra que la oxidación del carbón activado comienza a producirse a partir de 0,8V; sin embargo, la reducción comienza aproximadamente a -1,2V.



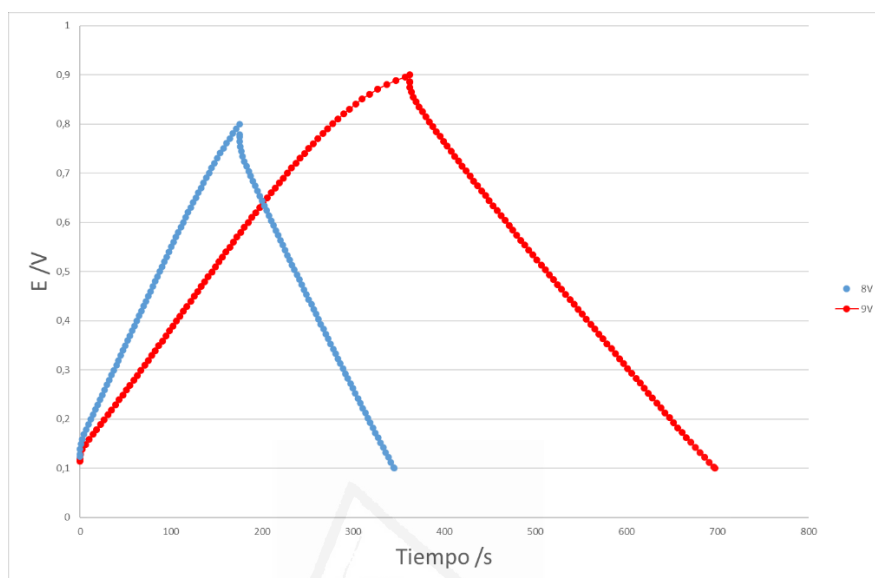
**Figura 37** Voltagramas estabilizados obtenidos para un electrodo de YP50F en 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs Ag/AgCl a una velocidad de 2 mV/s

En la Figura 38 se observa el comportamiento del material YP50F dentro de los valores de estabilidad tanto para ser utilizado como electrodo positivo o como electrodo negativo. Como conclusión, se obtiene que los límites máximos de potencial referidos a un electrodo de referencia Ag/AgCl es de 0,8V como electrodo positivo y -1,2V como electrodo negativo; por tanto, la ventana máxima de potencial en la que se puede considerar estable un dispositivo asimétrico es de 2V, siendo considerado 1,7V un valor conservador que garantizará el correcto funcionamiento del dispositivo y, por tanto, se elegirá 0,7V como potencial límite superior del electrodo positivo y -1V para el electrodo negativo.



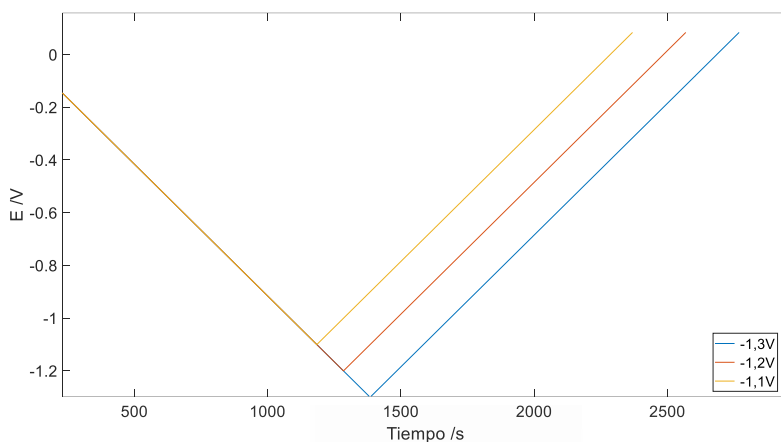
**Figura 38** Voltagramas estabilizados para un electrodo de YP50F en 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs Ag/AgCl a una velocidad de 2 mV/s

Tras este análisis se estudia el comportamiento en condiciones galvanostáticas (corriente constante de 50 mA/g) de cada uno de los electrodos, positivo y negativo, en una celda de 3 electrodos. En la Figura 39 se puede observar cómo al aumentar el potencial del electrodo positivo por encima de 0,8V, la curva sufre una pequeña variación en su pendiente indicando la presencia de procesos redox, lo que está de acuerdo con el estudio por voltametría cíclica y con la elección del potencial máximo para el electrodo positivo mencionado anteriormente.



**Figura 39** Ensayo galvanostático del electrodo positivo, en rojo curva desde OCV hasta 0,9V, en azul curva desde OCV a 0,8V.

En la Figura 40 se presenta el estudio galvanostático a la corriente constante de 50 mA/g en el electrodo negativo. La curva presenta un carácter lineal correspondiente al comportamiento capacitivo durante toda la ventana de potencial incluso hasta valores de -1,3V vs Ag/AgCl. Dicho resultado concuerda con los valores mostrados en la Figura 37.



**Figura 40** Ensayo galvanostático del electrodo negativo, en amarillo curva desde OCV hasta -1,1V, en rojo curva desde OCV hasta -1,2V, en azul curva desde OCV a -1,3V. 50 mA/g.

En la Tabla 6 se resumen los datos de potencial a circuito abierto y potenciales de estabilidad de ambos electrodos, así como el voltaje teórico del dispositivo, determinados del estudio galvanostático (los valores de potencial están referidos al del electrodo de pseudoreferencia empleado). En negrita se indican los valores correspondientes a la ventana de estabilidad seleccionada mediante esta técnica.

**Tabla 6** Potenciales de estabilidad y potencial a circuito abierto de ambos electrodos

|           | <b>OCV [V] vs</b> | <b><math>V_{POSITIVO}</math> [V]</b> | <b><math>V_{NEGATIVO}</math> [V]</b> | <b><math>\Delta V</math> [V]</b> |
|-----------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <b>AC</b> | 0,008             | 0,65                                 | -1,35                                | 2                                |
|           | <b>0,008</b>      | <b>0,6</b>                           | <b>-1,3</b>                          | <b>1,9</b>                       |

### V.5.1. Capacidad de los electrodos

A la hora de realizar un diseño de dispositivo supercondensador asimétrico en masa, es necesario evaluar la capacidad de cada uno de los electrodos en la ventana de potencial a la que van a trabajar.

En primer lugar, se ha determinado la capacidad de cada electrodo mediante un estudio galvanostático para diferentes densidades de corriente. El cálculo de la capacidad se realiza dividiendo la carga por la ventana de potencial del electrodo de trabajo, tal como se muestra en la siguiente ecuación.

$$C_{3E} = \frac{\int I * dt}{m * \Delta V}$$

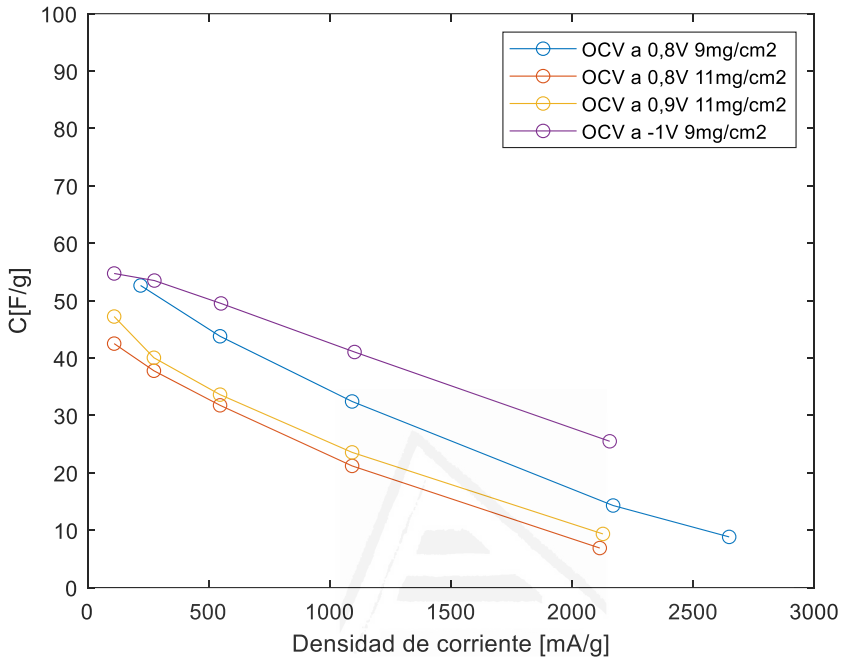


Figura 41 Capacidad vs densidad de corriente de cada electrodo

En la Figura 41 se muestra el resultado de los ensayos de evolución de capacidad respecto a la densidad de corriente para diferentes electrodos positivos (con diferentes masas y potenciales máximos) y para un electrodo negativo. De estos datos se concluye:

- La pendiente de la curva de capacidad frente a corriente es muy similar y se puede considerar idéntica a efectos de diseño.
- Una relación de masas fija entre electrodo positivo y negativo lleva implícita una relación de densidades de corriente entre ambos electrodos también fija, lo cual, influirá en el

comportamiento del dispositivo según la corriente a la cual se quiera utilizar.

- La capacidad del material es proporcional a la masa de material depositado por superficie, si bien cuando se incrementa mucho la masa, se pueden producir problemas de difusión, así como de caída óhmica que repercuten negativamente en sus prestaciones. De hecho, los resultados experimentales muestran que un electrodo con una carga  $>10 \text{ mg/cm}^2$  implica una importante caída óhmica que afecta a la corriente máxima que se puede aplicar al dispositivo.
- Elevar el potencial superior de 0,8V a 0,9V no supone una mejora considerable de la capacidad del electrodo positivo, lo cual indica que el ampliar y reducir este valor con el fin de ajustar los parámetros de diseño no es relevante.

La conclusión tras la evaluación del comportamiento lineal de pérdida de capacidad con el aumento de corriente es que el dispositivo ha de ser diseñado para corrientes bajas y posteriormente limitar el voltaje máximo al que se someterá para no salirse de los parámetros de estabilidad fijados por diseño en el intervalo de corriente de trabajo.

Una vez analizado el efecto de la corriente y de la masa en el comportamiento de los electrodos, se ha evaluado la capacidad de los electrodos que se utilizará en el diseño del condensador. Para esto, se han realizado medidas de voltametría cíclica a baja velocidad de barrido (menor o igual a 1 mV/s) y a diferentes ventanas de potencial. Mediante la integración de la curva de



corriente a lo largo del ciclo se determina la capacidad.

Para evaluar la capacidad se han seleccionado las siguientes ventanas de potencial:

- i. Desde OCV a 0,7V vs Ag/AgCl a 1mV/s
- ii. Desde OCV a 0,8V vs Ag/AgCl a 1mV/s
- iii. Desde OCV a -1V vs Ag/AgCl a 1mV/s
- iv. Desde OCV a -1,1V vs Ag/AgCl a 1mV/s
- v. Desde OCV a -1,2V vs Ag/AgCl a 1mV/s

La Tabla 7 muestra los valores obtenidos. En dicha tabla se observa como la capacidad del electrodo a bajas velocidades de barrido varía poco respecto a la ventana de potencial seleccionada, lo cual es esencialmente útil de cara a las ecuaciones de diseño.

**Tabla 7 Capacidad de los electrodos positivos mediante voltametría cíclica a 1 mV/s**

| CV | Potencial Limite [V] | t medio ciclo [s] | Capacidad [F/g] |
|----|----------------------|-------------------|-----------------|
| 1  | 0,7                  | 615               | 76              |
| 2  | 0,8                  | 715               | 75              |
| 3  | -1,001               | 1084              | 95              |
| 4  | -1,101               | 1184              | 96              |
| 5  | -1,201               | 1284              | 97              |

Las funciones de capacidad de cada electrodo están determinadas

por sendas funciones dependientes de la masa del electrodo y la densidad de corriente; dichas funciones, aunque similares, son diferentes para el electrodo positivo y negativo. Este hecho imposibilita la optimización de un dispositivo hasta el 100% de la ventana de potencial donde podría trabajar para asegurar su durabilidad.

$$C_+[F/g] = f_1(m_+, I_+)$$

$$C_-[F/g] = f_2(m_-, I_-)$$

Tomando tanto la capacidad como la densidad de corriente como funciones diferentes de variables diferentes dependientes de la masa de cada electrodo, es inmediato determinar que la relación de masas no puede ser calculada sin tener en cuenta la condición de corriente de trabajo ni las tolerancias de fabricación.

$$m_+[g] \neq m_-[g] \rightarrow I_+[A/g] \neq I_-[A/g]$$

$$f_1(m_+, I_+) \neq f_2(m_-, I_-)$$

El rango de potencial donde un electrodo es estable debe ser calculado no solo para una relación de masas determinada, sino también para un rango de corriente de trabajo determinado.

## V.6. Estudio de asimetría y carga superficial en el dispositivo condensador

El diseño asimétrico se basa en que la carga almacenada en cada electrodo es la misma, pero de signo contrario. Por lo tanto, la carga almacenada en cada electrodo depende de su masa. Partiendo de un potencial a circuito abierto determinado por el propio material, se determina la ventana máxima que se pretende alcanzar tanto a valores positivos como negativos de potencial respecto al electrodo de referencia. Puesto que la capacidad específica (C) para cada uno de los electrodos es:

$$C = \frac{Q}{\Delta V * m} \rightarrow Q = C * \Delta V * m$$

### V.6.1. Diseño de condensador asimétrico y voltaje de operación seguro

Debido a la naturaleza cambiante de los elementos a utilizar en el dispositivo, se estipula un error en la medida de cada uno de los valores que intervienen en la ecuación. Sobre todo, aquellos que intervienen en la ventana de potencial. Si se ajusta al máximo el uso de la ventana de potencial estable, el error introducido en cada valor como OCV, C<sub>+</sub> o C<sub>-</sub>, llevarán a sobrepasar los límites de estabilidad de al menos un electrodo, degradando el dispositivo ya

que la propia relación de asimetría se ve afectada por la capacidad de ambos electrodos.

Se toma como principal fuente de error el potencial a circuito abierto [OCV]; la relación de asimetría (R), constante determinada previamente, presenta también un error de fabricación y los valores límite de potencial estable son los definidos por la etapa previa:

$$R = cte = \frac{m_+[g]}{m_-[g]} = \frac{(\Delta V_-)[V] * (C_-)[F/g]}{(\Delta V_+)[V] * (C_+)[F/g]}$$

Utilizando esta ecuación, se fija el valor R (relación de asimetría) como valor de construcción con un error determinado objetivo.

Tal como se indicó en el capítulo de estudio de la ventana de potencial y capacidad, la capacidad de los electrodos es una función tanto de la corriente como de la masa de estos. Al establecer una relación de masas fija, lo óptimo sería determinar una corriente de trabajo en la que el potencial máximo de trabajo de cada electrodo sea seguro. Así, el voltaje del supercondensador ( $\Delta U$ ) sería:

$$\Delta U = \Delta V_+ + |\Delta V_-|$$

$$|\Delta V_-| = \Delta U - \Delta V_+$$

$$\Delta V_+ = \Delta U - |\Delta V_-|$$

Teniendo en cuenta estos datos, el máximo valor de voltaje en el que un dispositivo es seguro se determina como el mínimo valor que cumpla con las dos ecuaciones siguientes:

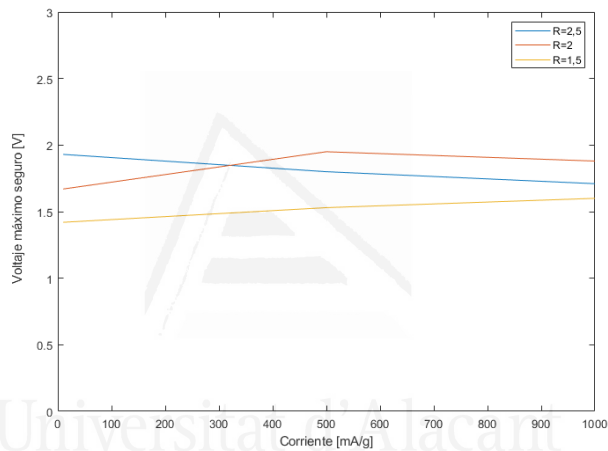
$$\Delta U [V] = \Delta V_+ * \left( \frac{C_+ * R}{C_-} + 1 \right)$$

$$\Delta U [V] = |\Delta V_-| * \left( \frac{C_-}{C_+ * R} + 1 \right)$$

Se han definido como valores de tolerancia la desviación típica del electrodo de pseudoreferencia, determinado en el apartado anterior V.4. Estudio del uso de un electrodo de pseudoreferencia, 1 F/g de error en las medidas de capacidad, y como fijada en fabricación la relación de masas de los electrodos con un valor de 2,5. Este valor de relación de asimetría se ha determinado como valor próximo al óptimo teórico cuando se trabaja a bajas corrientes usando los datos obtenidos en el apartado V.5.1. Capacidad de los electrodos.

Dado que la capacidad del material tanto como electrodo negativo como electrodo positivo decrecen con la corriente, el hecho de fijar una relación de asimetría positiva provoca que el electrodo negativo pierda capacidad más rápidamente que el electrodo positivo a medida que la corriente del dispositivo aumenta ya que la densidad de corriente será mayor en este electrodo. Cuanto mayor sea la relación de asimetría, mayor pérdida de capacidad se producirá en el electrodo negativo comparado con el electrodo positivo. Debido a este hecho, se ha procedido a calcular el voltaje máximo seguro en un dispositivo partiendo de tres relaciones de asimetría diferentes y a diferentes densidades de corriente; las relaciones de asimetría estudiadas son 1,5; 2 y 2,5. Los resultados

se observan en la Figura 42. Como conclusión, para aplicaciones que precisen de un alto rango de corrientes de trabajo, se recurriría a un voltaje bajo y a una relación de asimetría de 1,5. Para un mayor voltaje, pero más enfocado a altas corrientes, se recurriría a una relación de asimetría próxima a 2. Por último, a bajas corrientes, la relación de asimetría óptima es de 2,5.



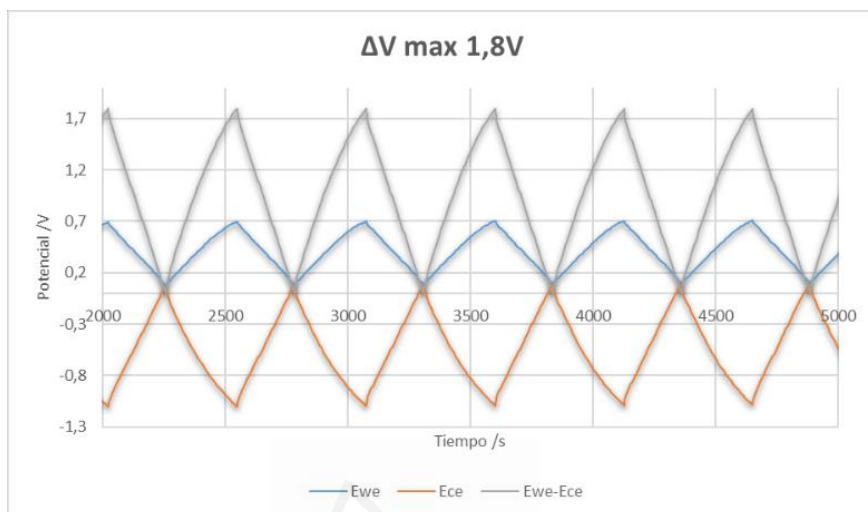
**Figura 42 Evolución de voltaje máximo seguro según relación de asimetría y corriente**

El diseño anterior garantiza que, sin superar el voltaje máximo seguro en el dispositivo, no se superarán los límites de 0,8V vs Ag/AgCl ni -1,2V vs Ag/AgCl en cualquiera de los electrodos, garantizando la seguridad y estabilidad del dispositivo.

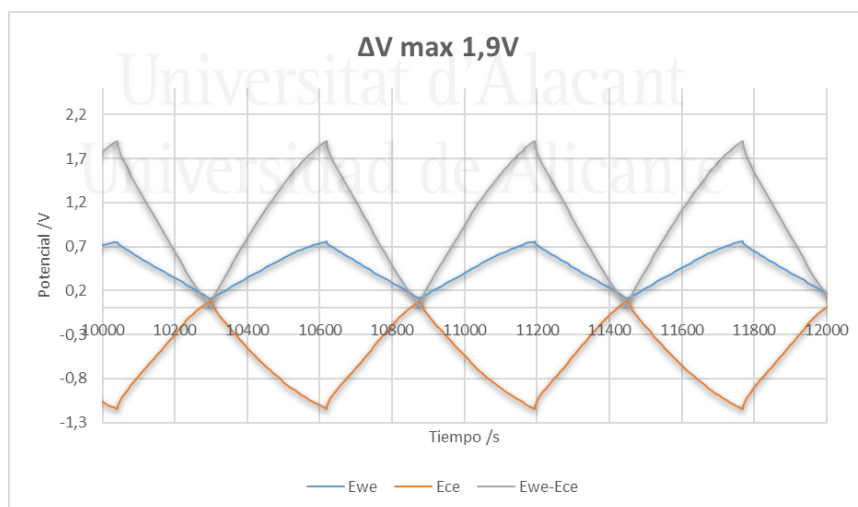
### V.6.2. Caracterización del condensador asimétrico

Se ha evaluado el concepto de voltaje máximo, así como un análisis de estabilidad según la masa de electrodo depositada (y, por tanto, del espesor del electrodo), en celdas Swagelok de dos electrodos con un electrodo de referencia externo de Ag/AgCl con una superficie de electrodo de  $0,23 \text{ cm}^2$ . Los datos de las celdas se encuentran definidos en la Tabla 1.

Se ha evaluado el comportamiento de ambos electrodos en la celda 1 respecto al electrodo de referencia a lo largo de cientos de ciclos aumentando el voltaje del dispositivo desde 1,8V hasta 2,1V a una corriente de 0,1A/g. En la Figura 43 se muestra la evolución del potencial de ambos electrodos cuando el voltaje es 1,8V. En la Figura 44 se muestra la misma evolución cuando el voltaje es 1,9V y posteriormente los resultados de la carga hasta 2V y 2,1V, Figura 45 y Figura 46, respectivamente. En estas figuras se ha definido al potencial del electrodo positivo como  $E_{we}$ , al del electrodo negativo como  $E_{ce}$  y al voltaje del dispositivo ( $\Delta U$ ) como  $E_{we}-E_{ce}$ .



**Figura 43** Curvas de carga descarga a 0,1 A/g, potenciales de los electrodos positivo (Ewe) y negativo (Ece) a un voltaje de 1,8V



**Figura 44** Curvas de carga descarga a 0,1 A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 1,9V



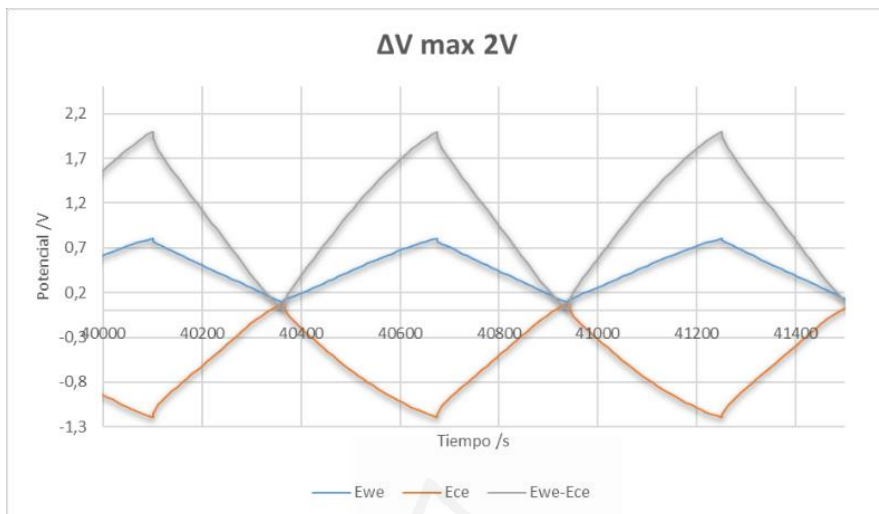


Figura 45 Curvas de carga descarga a 0,1A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 2V

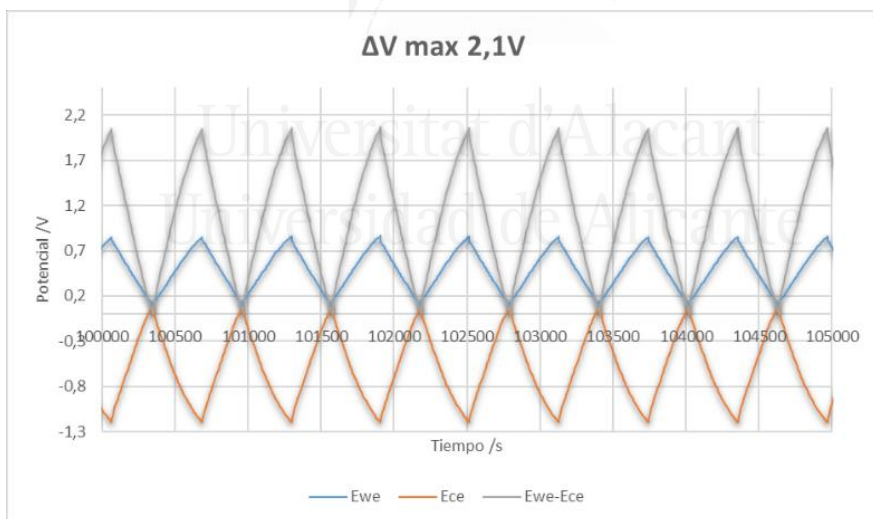
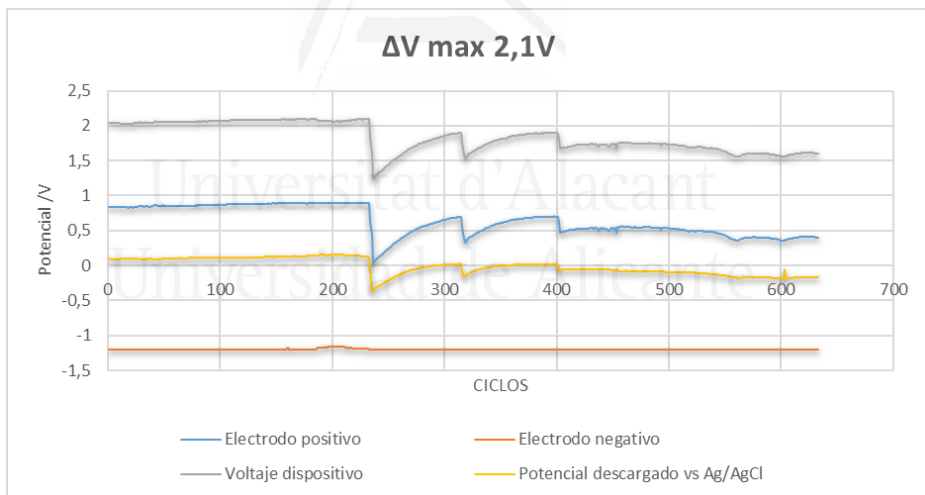


Figura 46 Cronopotenciometría a 0,1A/g, potenciales de los electrodos positivo y negativo a un voltaje de 2,1V

Se puede observar que el dispositivo está bien diseñado, puesto que los potenciales que se alcanzan en ambos electrodos corresponden con los del diseño teórico. Cuando el voltaje aumenta hasta 2.1V, el potencial del electrodo positivo aumenta por encima del valor estable de 0,8V respecto a Ag/AgCl concordando con los datos obtenidos en el estudio de estabilidad.

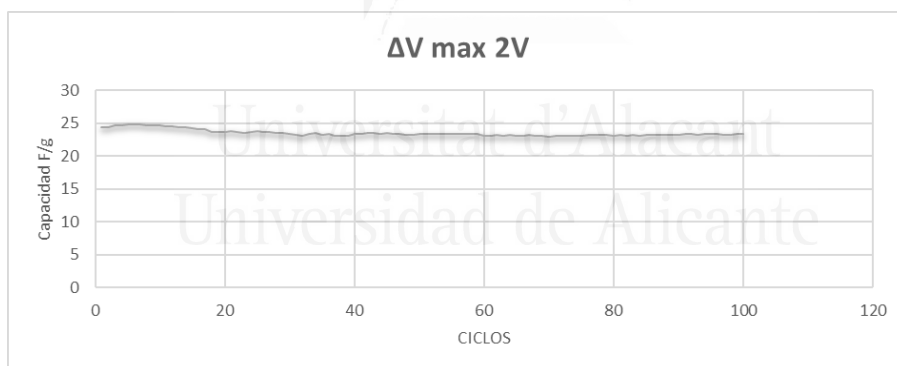
A continuación, se estudia la evolución de los potenciales límite en ambos electrodos a lo largo de los ciclos para el voltaje de 2,1 V, para identificar el componente de fallo del supercondensador (Figura 47).



**Figura 47 Evolución de los potenciales límite de electrodo positivo, negativo y potencial a voltaje cero, a voltaje de 2,1V**

La Figura 47 muestra la variación de los potenciales de ambos

electrodos, el voltaje del condensador y el potencial tras la descarga (a voltaje cero) con el número de ciclos. Se puede observar que el fallo del dispositivo ocurre porque el electrodo positivo alcanza un potencial muy superior al umbral cuando se decide trabajar a estos voltajes. Por tanto, se establece que el electrodo positivo es el punto de fallo dominante al trabajar con altos voltajes. Al realizar un ciclado por debajo del voltaje máximo, el potencial del electrodo positivo no alcanza el valor límite de trabajo seguro (0,8V vs Ag/AgCl), por lo que se observa un comportamiento estable en la capacidad del condensador con el número de ciclos (Figura 48).

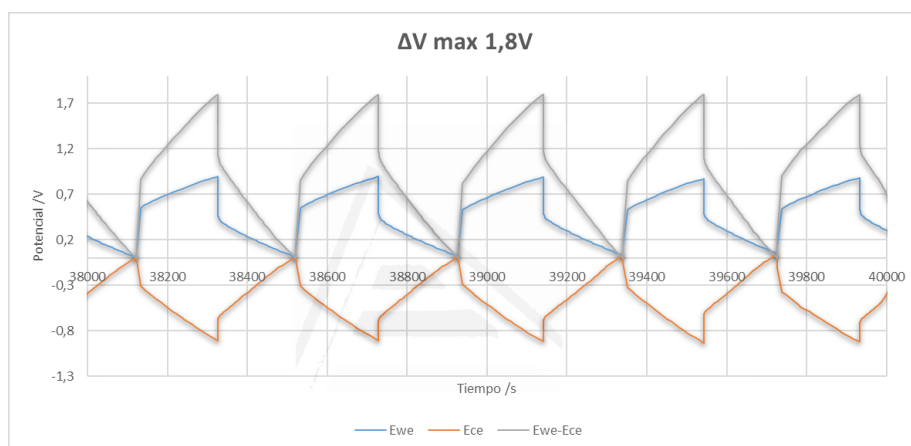


**Figura 48** Capacidad del dispositivo asimétrico en el voltaje de operación seguro

Además, el valor de la capacidad del condensador asimétrico es en torno a 25 F/g respecto a la masa total de los electrodos en 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### V.6.3. Análisis del efecto del espesor de los electrodos

Con el fin de estudiar el efecto del espesor de los electrodos y así poder realizar un escalado de los mismos, se ha repetido el estudio del condensador asimétrico usando la celda 2 (Tabla 1) que se ha construido con una mayor masa de electrodo.



**Figura 49** Curvas de carga descarga a  $0,1A/g$ ; voltaje de  $1,8V$  en  $0,5M Na_2SO_4$  La línea azul corresponde al potencial del electrodo positivo, la línea naranja para el electrodo negativo y la línea gris al voltaje del dispositivo.

La Figura 49 muestra las curvas de carga-descarga obtenidas en estas condiciones. Puede observarse una resistencia muy alta en ambos electrodos, siendo mucho mayor en el electrodo positivo.

La Figura 50 muestra los cronopotenciogramas a  $1,9V$  y la Figura 51 presenta los valores de capacidad de ambos electrodos en estos experimentos. Estos resultados muestran que en estas condiciones se produce una degradación muy importante de los

materiales.

Se puede considerar que la densidad superficial máxima del electrodo positivo tiene que ser alrededor de 12 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad superficial del electrodo negativo ha de ser considerada para alcanzar la relación de asimetría deseada.

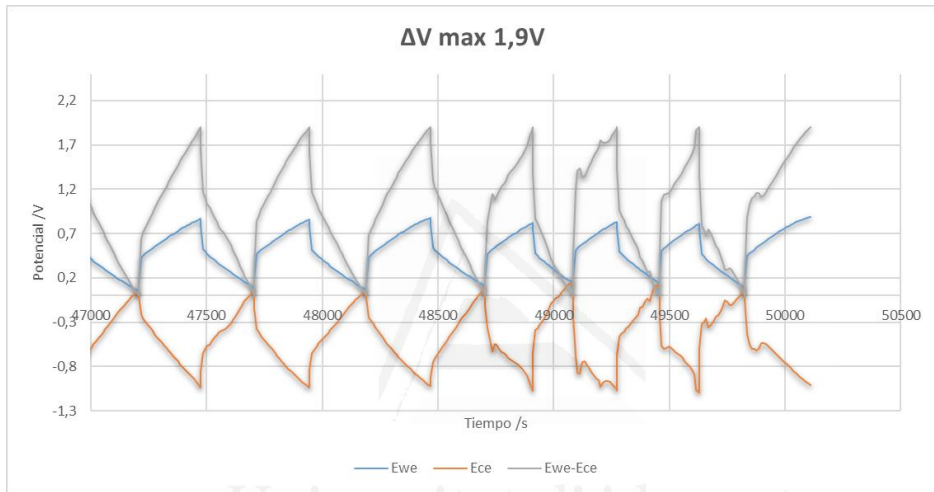


Figura 50 Cronoamperometría a 0,1 A/g en electrodo con elevada carga a 1,9V

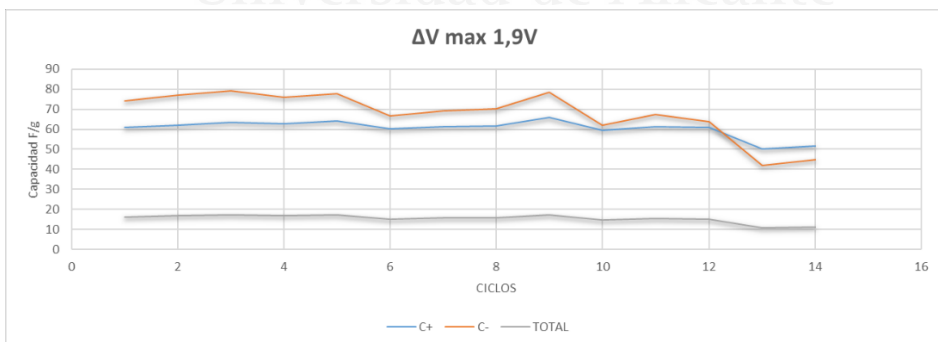


Figura 51 Evolución de la capacidad del condensador, así como de los electrodos positivo y negativo cuando la densidad de masa es elevada y el voltaje es 1,9V

#### V.6.4. Estudio de estabilidad del condensador asimétrico

El estudio de la estabilidad con el número de ciclos se ha ensayado en una celda tipo botón CR2032 en una configuración asimétrica. Se han ensayado dos condensadores con masas totales diferentes (Tabla 2) mediante cronopotenciometría y durante unos 5000 ciclos de carga-descarga, la superficie de los electrodos utilizada es de  $0,785 \text{ cm}^2$ .

El ensayo de la celda 1 de la Tabla 2 se ha realizado a un voltaje superior al estable considerando las tolerancias de fabricación, por lo cual, se espera una estabilidad baja. En ambas células los electrodos positivos se encuentran por debajo del valor máximo de  $12 \text{ mg/cm}^2$  definido en el apartado anterior. Sin embargo, una mayor densidad superficial y un mayor valor de la relación de asimetría deben provocar una menor estabilidad para el electrodo positivo al aumentar la densidad de corriente a un mismo valor de voltaje de dispositivo.

En la Figura 52 se presentan los primeros ciclos de carga descarga a un voltaje de 2V y para una densidad de corriente de 50 mA/g. Se observa una baja caída óhmica y una buena eficiencia culómbica ( $\approx 98\%$ ).

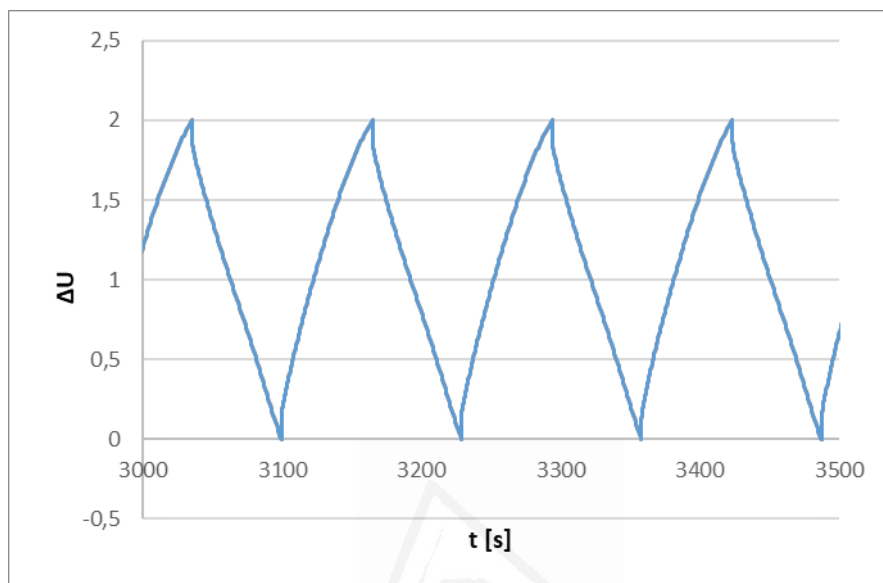
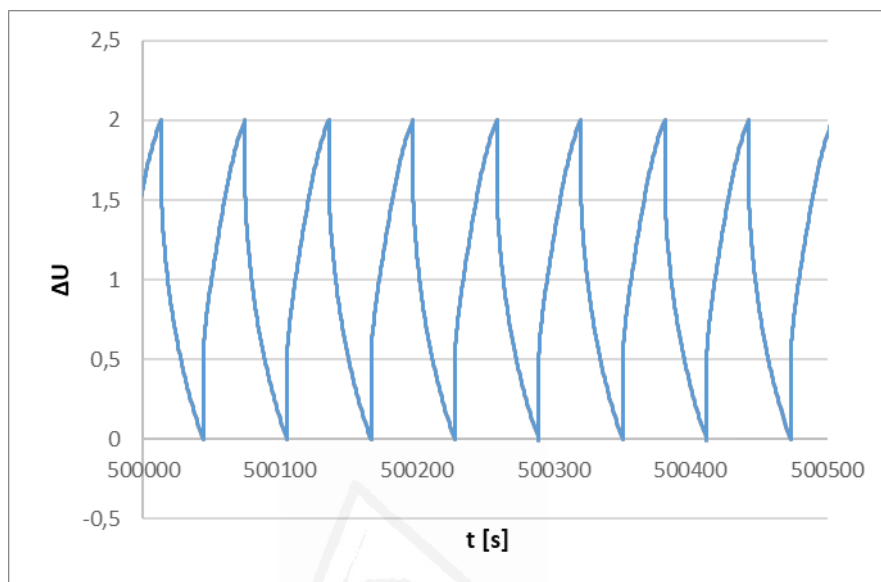


Figura 52 Curvas de carga descarga durante los primeros ciclos en la celda 1, a 2V, 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

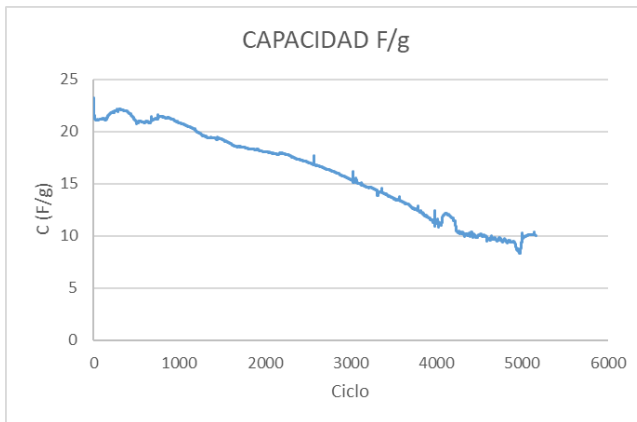
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



**Figura 53** Curvas de carga descarga durante los últimos ciclos en la celda 1, a 2V, 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La Figura 53 muestra los últimos ciclos de carga descarga galvanostáticos realizados en los que se aprecia el aumento de la caída óhmica cuando se alcanza un número de ciclos cercano a los 5000. La Figura 54 muestra la evolución de la capacidad con el número de ciclos, y en la que se puede observar que la capacidad se mantiene constante durante los primeros 1000 ciclos y después comienza a disminuir de forma constante hasta alcanzar de nuevo un valor constante de aproximadamente el 47% del valor inicial.

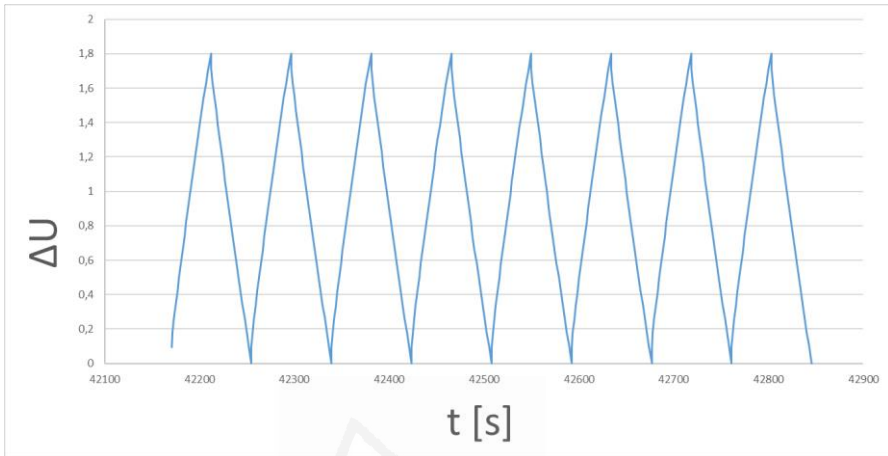




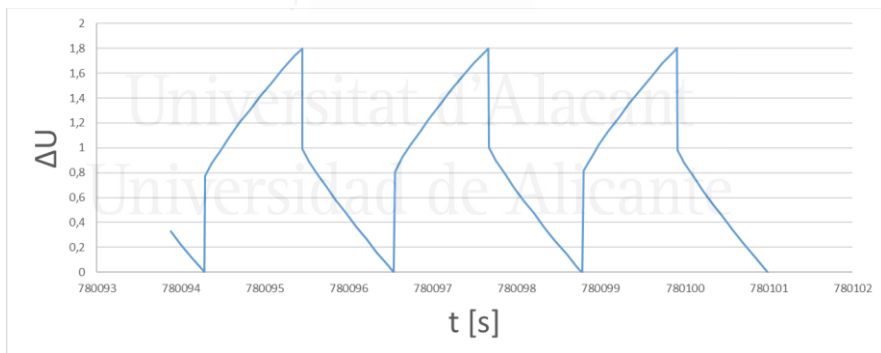
**Figura 54 Evolución de capacidad del condensador en la celda 1 de la Tabla 2, a 2V, 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La caída de capacidad presenta un carácter lineal lo que sugiere degradación de los electrodos puesto que se sobrepasa en cada ciclo el umbral de potencial de estabilidad de los mismos.

La segunda celda (celda 2) se ha estudiado a un voltaje de 1,8V en el que se asegura que se trabaja dentro del intervalo de potenciales de estabilidad de los electrodos. Además, se han empleado masas menores en la preparación de los electrodos, por lo que el espesor de los mismos es menor, lo que favorece la estabilidad durante su uso. La curva de carga descarga obtenida para este condensador (celda 2 en la Tabla 2) para una densidad de corriente de 0,5 A/g, a lo largo de los primeros ciclos, se muestra en la Figura 55. Tras 1000 ciclos se aumenta la corriente hasta 9 A/g donde se aprecia un aumento de la caída óhmica del condensador (Figura 56).



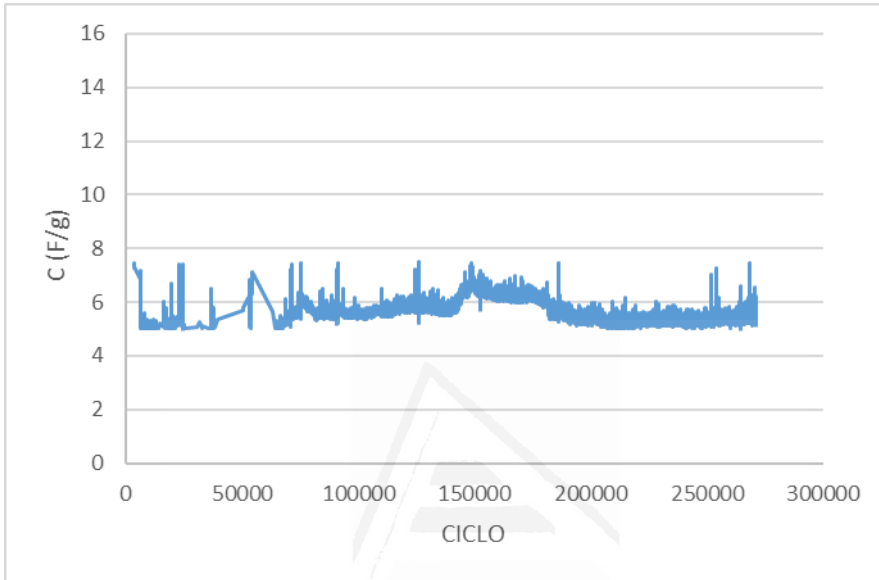
**Figura 55** Curvas de carga descarga a 0,5 A/g de celda 2 de la Tabla 5 a 1,8V en 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Figura 56** Curvas de carga descarga a 9 A/g de celda 2 de la Tabla 5 a 1,8V en 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

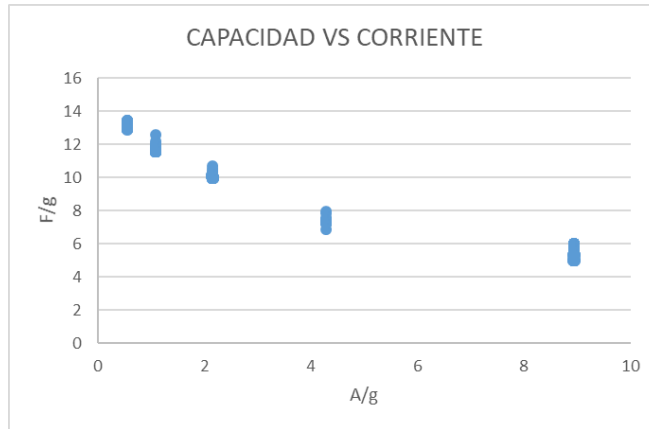
Se observa en la Figura 57, la evolución de la capacidad a lo largo de más de 270000 ciclos sin caída apreciable de esta. Confirmando que el proceso de diseño en base a voltaje máximo

es correcto.



**Figura 57 Evolución de la capacidad del condensador con número de ciclos en la celda 2 de la Tabla 5, a 1,8V y 9A/g**

La Figura 58 muestra la capacidad del condensador respecto a la densidad de corriente. Podemos observar que la capacidad disminuye con la densidad de corriente; así a 2 A/g la capacidad es 71% de la inicial y a 9 A/g sólo el 35%. La evolución es la que cabe esperar para este tipo de condensador.



**Figura 58** Capacidad del condensador asimétrico (Celda 2) respecto a la densidad de corriente, para un voltaje de 1,8 V en 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### V.7. Escalado del condensador asimétrico

Los electrodos utilizados en un dispositivo comercial utilizan una topología diferente a los montajes de laboratorio. Del mismo modo, en el caso de un dispositivo comercial, el flujo de corriente ha de atravesar el colector de corriente en su totalidad hasta llegar a la pestaña donde sufrirá un pequeño cuello de botella. En la Figura 59 se aprecia un esquema de la circulación de la corriente en un dispositivo de laboratorio y su homólogo escalado. Es por esto por lo que el diseño es muy susceptible a los factores tecnológicos y tolerancias de fabricación.

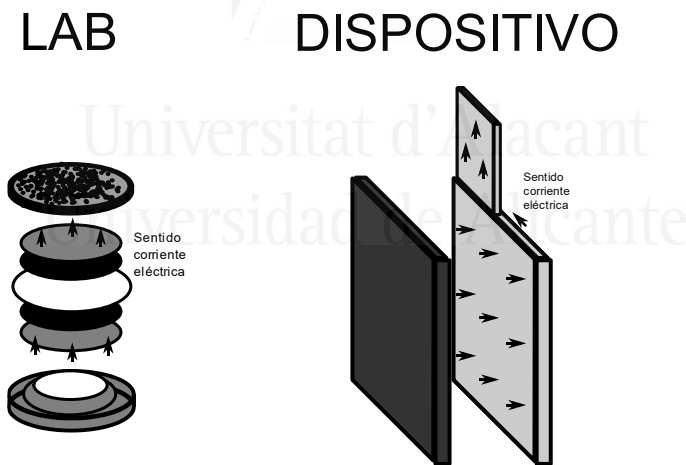


Figura 59 Esquema de celda de laboratorio y celda de dispositivo escalado

### V.7.1. Evaluación de la resistencia del colector

La mayor resistencia en el electrodo soportado se produce en la interfase electrodo-colector. Este efecto es variable con la corriente; se procede a evaluarlo a continuación.

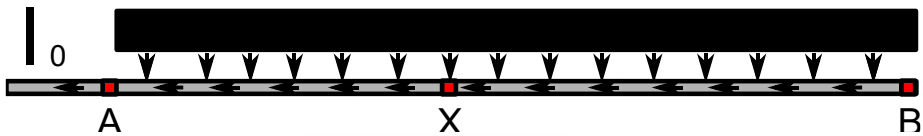


Figura 60 Diagrama de corrientes en electrodo escalado

En la Figura 60 se muestra que la resistencia en el punto A no presenta un cálculo inmediato ya que la corriente está distribuida uniformemente (considerando perfectamente homogéneo el electrodo y que sea nula la resistencia en la interfase entre electrodo y colector). Para calcular dicha contribución, se utiliza la potencia disipada a lo largo de todo el electrodo, la cual se determina por las contribuciones infinitesimales de corriente en cada punto x.

Definiendo la resistencia en un determinado punto “x” así como la corriente que circula por dicho punto como:

$$R_{(x)}[\Omega] = \rho[\Omega m] * \frac{x[m]}{(ancho * espesor)[m^2]}$$

$$I_{(x)}[A] = \frac{I_0 [A]}{Area [m^2]} * ancho[m] * (B - x)[m]$$

Se determina la resistencia real del colector como la potencia total

disipada con relación al cuadrado de la corriente que circula por él:

$$Z_{(A)}[\Omega] = \frac{P [W]}{I_0^2 [A]}$$

Determinando la potencia total disipada por el colector como la contribución de cada uno de los puntos del mismo:

$$P[W] = \int_A^B I_{(x)}^2[A] * R_{(x)}[\Omega] * dx$$

$$P[W] = \left(\frac{I_0}{Area}\right)^2 * ancho * \frac{\rho}{espesor} * \int_A^B (B-x)^2 * x * dx$$

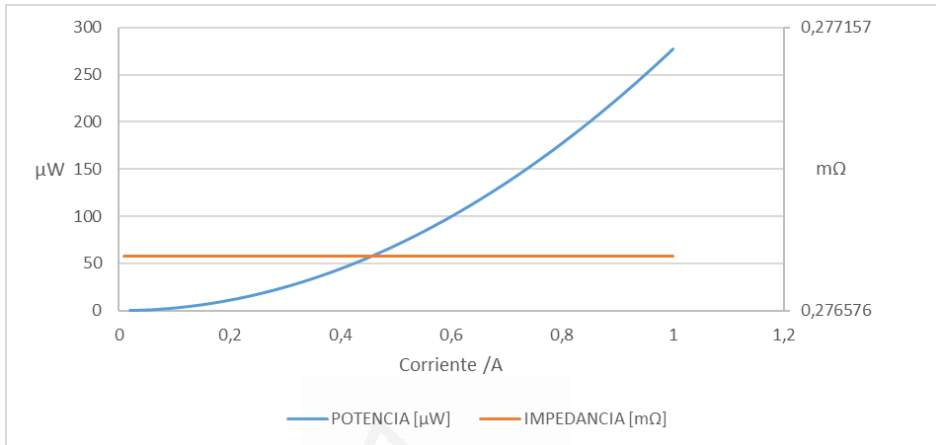
$$P[W] = \left(\frac{I_0}{Area}\right)^2 * ancho * \frac{\rho}{espesor} * \left(B^2 \left[\frac{x^2}{2}\right]_A^B - 2B \left[\frac{x^3}{3}\right]_A^B + \left[\frac{x^4}{4}\right]_A^B\right)$$

Tomando como valores dimensionales del colector de corriente:

- Largo: 77mm
- Ancho: 50mm
- Espesor: 0,02mm
- Material: acero inoxidable SS304
- Resistividad:  $7,00 \cdot 10^{-7} \Omega/m$

Realizando un barrido de corriente desde 0,02 A hasta 1 A, la potencia disipada y la resistencia real se muestran en la Figura 61. Como se puede observar, la impedancia real del electrodo es mucho menor que la resistencia del colector en el origen de la pestaña. Esto es debido a la distribución homogénea de la contribución de corriente que garantiza la mínima resistencia en el

punto en el que circula la mayor corriente.



**Figura 61 Potencia disipada e impedancia del colector en función de la corriente**

El hecho de obtener valores un orden de magnitud inferior a mili ohmios permite entender la mayor importancia de otros factores en la resistencia interna como son la resistencia entre colector de corriente y electrodo, además de la conductividad del electrodo.

#### V.7.2. Caracterización de los electrodos en escalado

Con el fin de caracterizar los electrodos en escalado y así determinar los efectos de la resistencia entre colector de corriente y electrodo, se ha realizado un depósito de material de electrodo de 100 μm de espesor y medidas 40mm x 50mm sobre una lámina de acero inoxidable con un ancho de 50 mm y una longitud de 77 mm mediante la técnica “Mayer Rod” tal como se ha descrito en el



Capítulo 3. La composición del electrodo es la misma que en estudios anteriores: 90% de carbón activado, 5% de negro de carbón y 5% de PVDF, con una masa total de 495 mg y de densidad de carga depositada de  $12,78 \text{ mg/cm}^2$ . El electrodo se ha estudiado en una celda de tres electrodos utilizando un electrodo de pseudoreferencia de  $\text{Ag/Ag}^+$ .

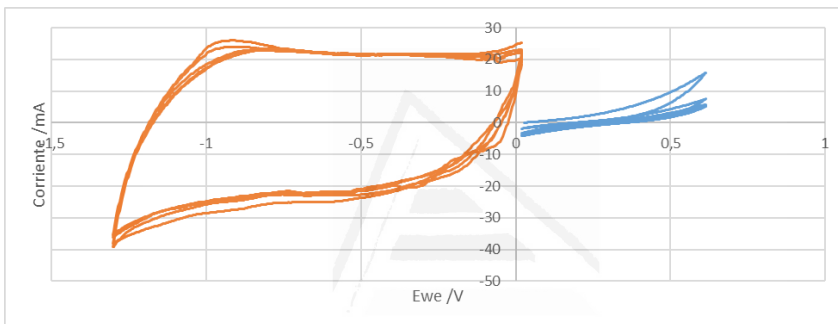
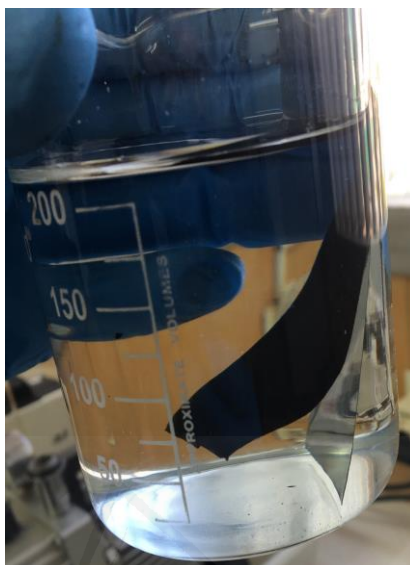


Figura 62 Voltamogramas de los electrodos escalados de  $20 \text{ cm}^2$  sin capa de adherencia en  $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  a  $1\text{mV/s}$

La Figura 62 muestra los voltamogramas obtenidos en las ventanas de potenciales negativos y positivos con respecto al potencial a circuito abierto. Se puede observar que el voltagrama entre  $-1,3\text{V}$  y  $0\text{V}$  muestra una forma rectangular similar a la obtenida con un electrodo pequeño (Figura 38). Sin embargo, cuando se aumenta el potencial hacia valores más positivos la corriente disminuye drásticamente indicando una pérdida completa de capacidad que puede indicar una pérdida de contacto entre el electrodo y el colector de corriente, lo que daría lugar a una resistencia muy alta.

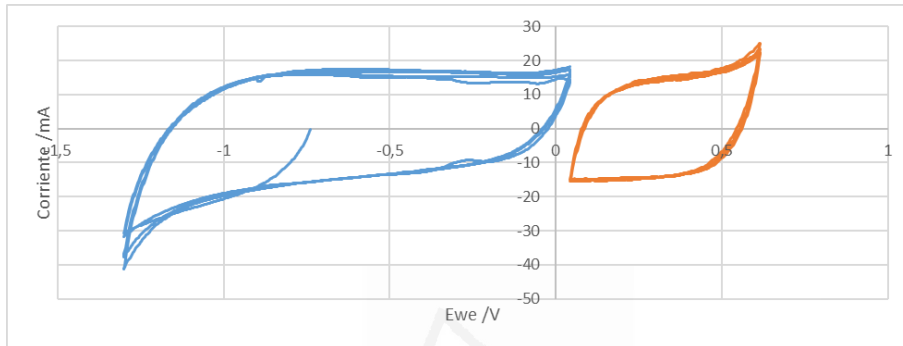


**Figura 63 Electrodo introducido en una disolución de electrolito tras la voltametría cíclica**

La pérdida de adherencia se observa claramente en la Figura 63 en la que se muestra una fotografía del electrodo introducido en la disolución de electrolito tras el voltagrama a potenciales positivos. La integridad del electrodo despegado sugiere que la composición del electrodo, en lo que respecta a la proporción de aglomerante, es adecuada.

Para solventar esta pérdida de adherencia, se puede recurrir a diversos tipos de aglomerantes como resinas poliacrílicas, resinas de uretano, vinílicas y un largo etc. En esta Tesis Doctoral se ha recurrido a incorporar una capa de adhesivo conductor de la casa Hitachi bajo la referencia Hitasol GA-715. El uso de un adhesivo

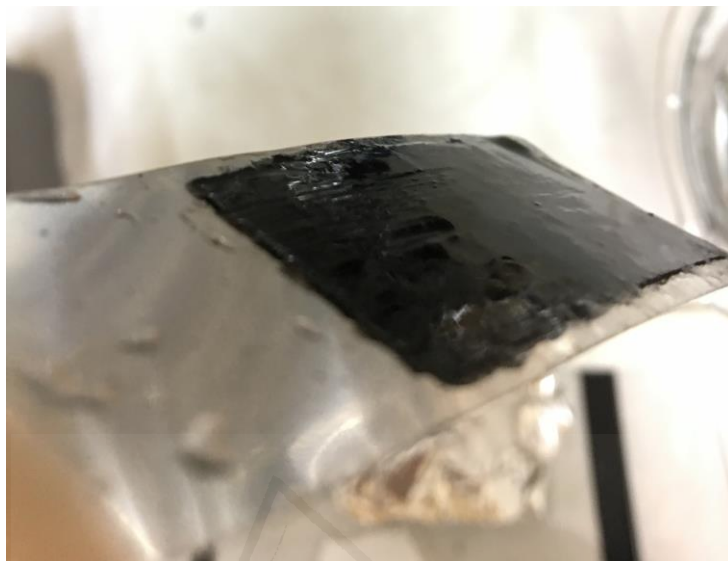
conductor es una de las opciones que se emplea comercialmente. Se ha preparado un segundo electrodo con las mismas dimensiones y masa depositada en esta segunda experiencia.



**Figura 64 Voltagramas de los electrodos de 20 cm<sup>2</sup> con una capa de adherencia entre el material activo y el colector de corriente. 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 mV/s**

La Figura 64 muestra los voltagramas obtenidos con este electrodo en el que se observan unos perfiles voltamétricos similares a los obtenidos con un electrodo pequeño. Se puede ver que la curva voltamétrica ahora es estable dentro de cada una de las ventanas de potencial tal como fueron los resultados obtenidos en electrodos de menor tamaño.

En la Figura 65 se observa una imagen de un electrodo bien adherido al colector de corriente tras haber sido sometido a un análisis de voltametría cíclica. Se puede observar que el depósito del electrodo se mantiene estable y adherido al colector de corriente.



**Figura 65 Electrodo escalado con capa de adherencia tras la realización del estudio de voltametría cíclica.**

En la Tabla 8 se muestran los datos de capacidad de cada electrodo y de ventana de potencial calculados a partir de los voltagramas de la Figura 64, así como la relación de masas necesarias para alcanzar el máximo voltaje de dispositivo asimétrico y las ventanas de potencial de electrodo adecuadas.

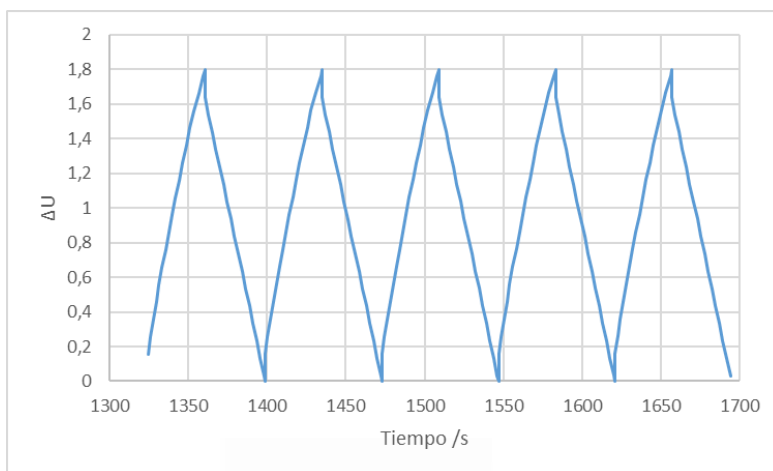
**Tabla 8 Valores de capacidad de los electrodos, ventanas de potencial y relación de asimetría calculados con el electrodo escalado a 20cm<sup>2</sup>**

| <b>C<sub>+</sub></b><br><b>[F/g]</b> | <b>C<sub>-</sub></b><br><b>[F/g]</b> | <b>ΔV<sub>+</sub> [V]</b> | <b>ΔV<sub>-</sub> [V]</b> | <b>R</b> |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| 73,4                                 | 92,1                                 | 0,65                      | 1,34                      | 2,58     |

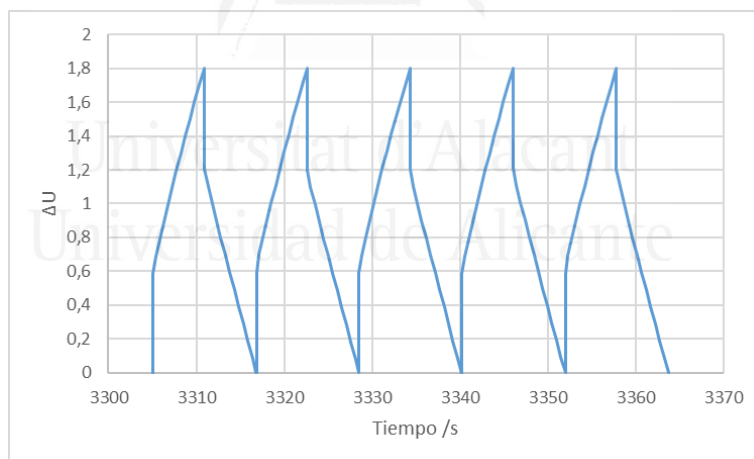
### V.7.3. Condensador asimétrico en escalado a 20 cm<sup>2</sup>

Para estudiar el comportamiento del condensador asimétrico escalado a 20 cm<sup>2</sup> se prepararon 2 electrodos con adhesivo conductor Hitasol GA-715 y las características descritas en la Tabla 3.

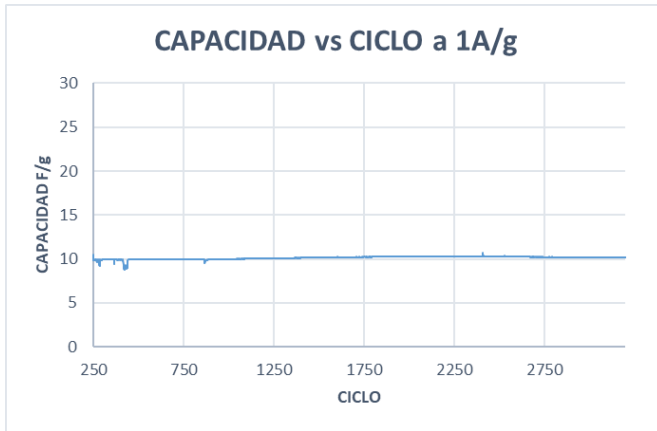
La relación de masas resultante ha sido 2,02, menor a la óptima estimada de 2,58 debido a ineficiencias en los medios de fabricación, por lo que el potencial del electrodo positivo sufrirá menor estabilidad, lo que impide utilizar el voltaje máximo de 2V. Cumpliendo con las condiciones de diseño de voltaje seguro y las tolerancias definidas, en el estudio, se ha seleccionado un voltaje de 1,8V para realizar el análisis de cronopotenciometría. En las Figura 66 y 67 se presentan las curvas de carga descarga de los primeros ciclos a una corriente de 0,5 A/g y de 2 A/g. Tras un aumento significativo de la corriente, se observa un aumento de la caída óhmica del dispositivo (Figura 67).



**Figura 66** Curvas de carga-descarga obtenidas durante los primeros ciclos del condensador asimétrico a 0,5 A/g y voltaje de 1,8V en 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

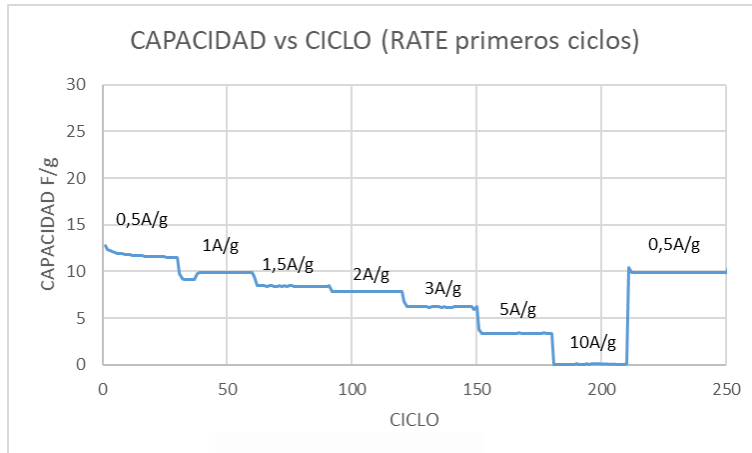


**Figura 67** Curvas de carga-descarga obtenidas durante los ciclos 100 a 105 del condensador asimétrico a 2 A/g y voltaje de 1,8 V en 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figura 68 Capacidad del condensador escalado frente al número de ciclos a 1A/g**

Como se puede comprobar, la caída óhmica se reduce a densidad de corriente bajas y al voltaje empleado como seguro. Además, podemos observar que la capacidad del condensador se mantiene constante a la densidad de corriente elevada y el funcionamiento del condensador es estable a 1 A/g, densidad de corriente en la que el dispositivo se pretende utilizar y a lo largo de gran número de ciclos (Figura 68).

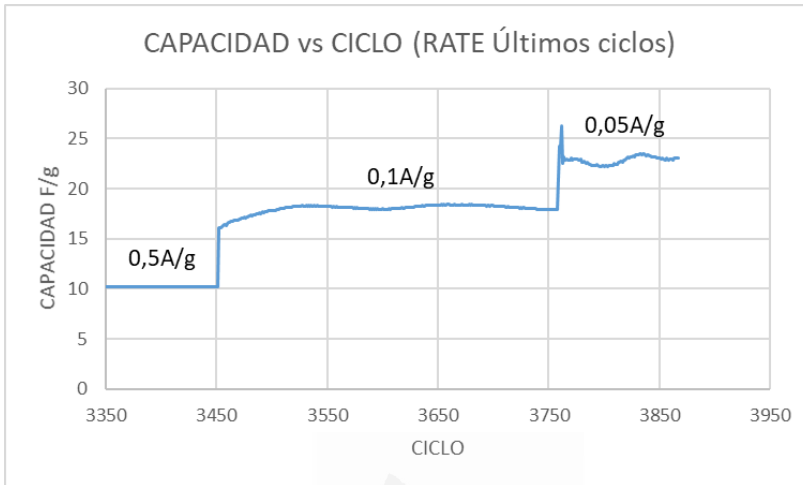


**Figura 69 Capacidad del condensador asimétrico escalado a 20cm<sup>2</sup> frente a la densidad de corriente manteniendo el voltaje en 1,8V**

La Figura 69 presenta la primera etapa de un análisis galvanostático a diferentes densidades de corriente. Se aprecia claramente como tras un aumento de la corriente, se reduce la capacidad del dispositivo. Sin embargo, tras reducir la densidad de corriente de nuevo, se recuperan los valores de capacidad a valores cercanos a los obtenidos previamente a dicho aumento, mostrando que el condensador funciona correctamente al voltaje de diseño.

La Figura 70 muestra la segunda etapa del estudio en la que se reduce todavía más la corriente de ensayo, observándose que los resultados concuerdan con los valores obtenidos del análisis del material en celdas tipo botón definidos en el apartado V.6.2. Caracterización del condensador asimétrico.





**Figura 70** Capacidad del condensador asimétrico en escala 20 cm<sup>2</sup> frente a la densidad de corriente manteniendo el voltaje en 1,8V

En la Figura 71 se presenta la capacidad del condensador, sin deterioro, en función de la corriente aplicada. Se observa claramente la caída de capacidad respecto a la corriente de ciclado como cabe esperar para este tipo de condensadores. Pese a que una mayor escala reduce la capacidad de corriente máxima del dispositivo, pudiendo alcanzar hasta 8 A/g en celda de botón y no más de 5 A/g en el dispositivo escalado, la respuesta en corriente es de tendencia similar.

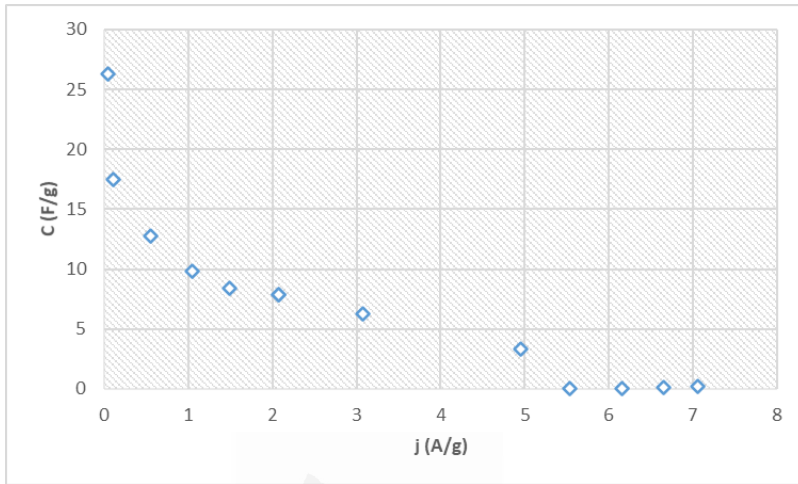


Figura 71 Capacidad frente a la densidad de corriente a un voltaje de 1,8V

## **V.8.Prototipado**

Para evaluar el procedimiento de preparación de los electrodos y su validez para su escalado en gran formato, se ha aumentado el tamaño de estos y se ha replicado parte de los procesos de fabricación.

### **V.8.1. Preparación de los electrodos a escala de 100 cm<sup>2</sup>**

Para la realización de los electrodos que irán en el prototipo se ha utilizado la técnica de depósito basada en varilla “Mayer Rod”. Como colector de corriente se ha utilizado una lámina de acero inoxidable S304 y sobre dicha lámina se ha aplicado una película de adhesivo conductor Hitasol GA-715. La receta utilizada en la elaboración del electrodo ha sido 90% carbón activado YP50F de la casa Kuraray, 5% negro de carbón como carga de conductividad y 5% PVDF. El proceso de elaboración de la tinta ha sido el descrito en apartados anteriores con una proporción de 8/15 de disolvente NMP por masa de contenido en sólido de la tinta; como contenido en sólido se considera la masa del aglomerante, masa activa y promotor de conductividad.

El electrodo utilizado como positivo se ha depositado utilizando una varilla con espesor de película depositada de 200  $\mu\text{m}$ , mientras

que, para el electrodo utilizado como negativo, se ha utilizado una varilla con un espesor de película depositada de 100  $\mu\text{m}$ . La relación de masas esperada es de 2. Por último, se ha realizado un tercer electrodo con el fin de añadir la función de corrección de la relación de masas y se ha añadido un electrodo de pseudoreferencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  para medir el potencial de los electrodos de trabajo del dispositivo y poder controlar el voltaje de cada uno de ellos.

En la Figura 72 se muestran los tres electrodos preparados. El electrodo positivo depositado posee una masa de 1,037g. El electrodo negativo depositado posee 0,618g, lo cual aporta una masa activa total de 1.65g en el condensador y una relación de masas de 1,68, valor que es menor al óptimo (2,5) atendiendo al espesor de electrodo depositado y la densidad de electrodo de  $0,6\text{g}/\text{cm}^3$ . El tercer electrodo ha contado con una masa de 0,289g.

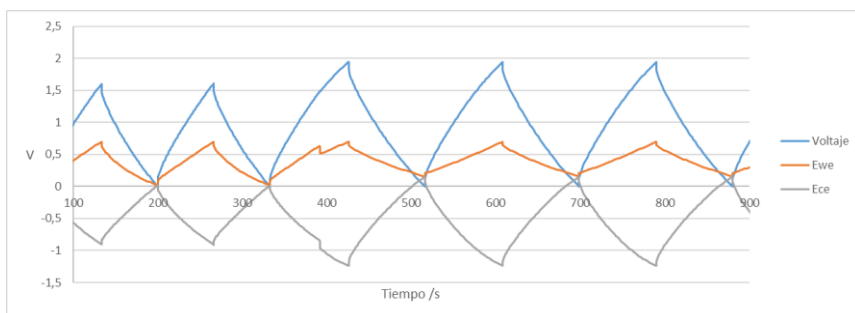


**Figura 72 Electrodo preparados para el prototipo escalado a 100 cm<sup>2</sup>**

A continuación, se muestra en la Figura 73 el comportamiento de la celda en régimen galvanostático controlando los potenciales de los electrodos, terminando el proceso de carga cuando se alcanza el valor de 0,7V en el electrodo positivo respecto a un electrodo de pseudo-referencia de Ag/Ag<sup>+</sup>. Como se observa, con la relación de masas conseguida en la preparación, cuando el electrodo positivo alcanza 0,7 V, el potencial del electrodo negativo queda muy por debajo del valor más negativo al que puede trabajar, por lo que no se está empleando toda la capacidad de almacenar energía del condensador. De esta forma, el voltaje de trabajo del condensador no puede ser superior a 1,6V con el fin de evitar el deterioro del electrodo positivo.

Por este motivo, durante el tercer ciclo, se ha cortocircuitado dentro de la celda el tercer electrodo con el fin de sumar su masa activa al electrodo positivo modificando la relación de masas a un valor de 2,14. El resultado del ensayo muestra cómo tras cortocircuitar el tercer electrodo y sumar su masa al electrodo positivo se pueden alcanzar valores de voltaje del condensador de 1,9V, manteniendo los potenciales de los electrodos positivo y negativo dentro de sus valores de estabilidad.

En resumen, se puede concluir que la incorporación del tercer electrodo puede ser una buena estrategia, no sólo para usarlo como electrodo de pseudoreferencia, que permita seguir los potenciales de los electrodos, sino también para rectificar la relación de masas que es crucial para conseguir el máximo voltaje de trabajo en el condensador y la máxima energía almacenada.

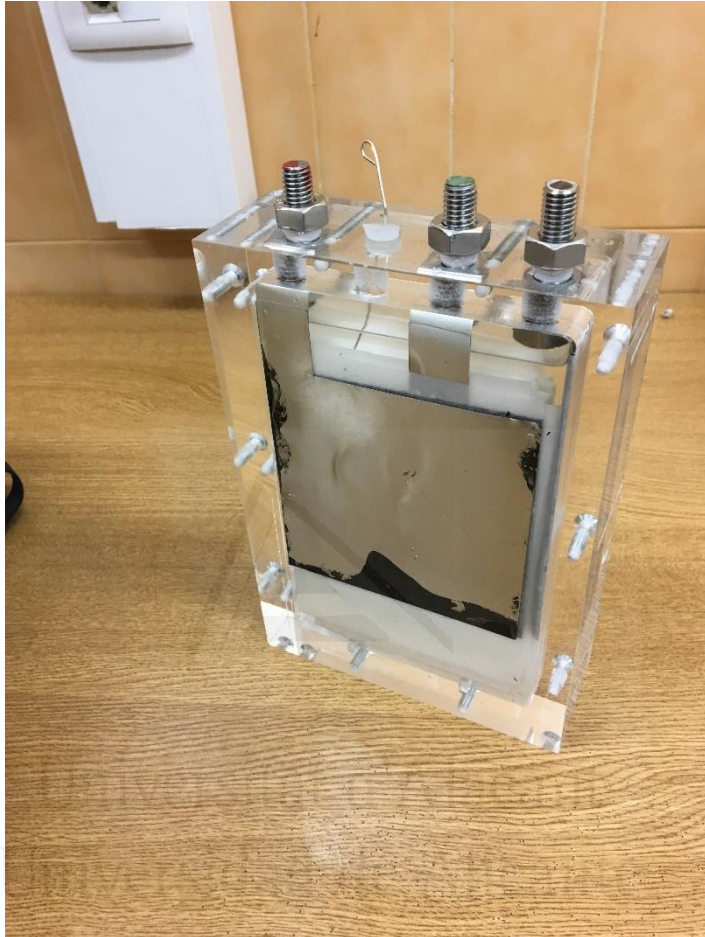


**Figura 73** Curvas carga-descarga obtenidas con el condensador de 100 cm<sup>2</sup> de electrodos. Voltaje del condensador, potenciales de los electrodos positivo (Ewe)

**y negativo (Ece), así como efecto de la relación de masas en el voltaje máximo seguro del dispositivo**

### V.8.2. Prototipo en carcasa rígida

Se ha ensayado el comportamiento del condensador una vez montados los componentes en una carcasa rígida cuyo montaje se muestra en la Figura 74. En este montaje, se ha cortocircuitado el tercer electrodo con el electrodo positivo para corregir el valor de la relación de masas a un valor de 2,14. Tal como se observó en la Figura 73 el valor de voltaje seguro podría alcanzar 1,9V, sin embargo, al encontrarse por debajo del valor de relación de masas óptimo se ha optado por realizar los ensayos con un voltaje máximo de 1,8V.



**Figura 74** Prototipo de supercondensador en la carcasa rígida



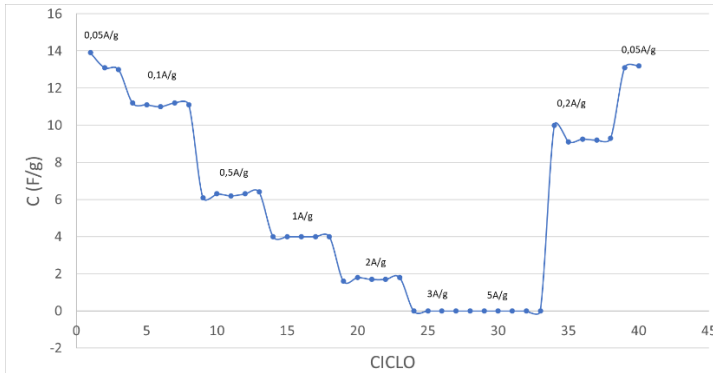


Figura 75 Capacidad del condensador en escalado a  $100 \text{ cm}^2$  frente al número de ciclos a diferentes densidades de corriente y voltaje de 1,8V.

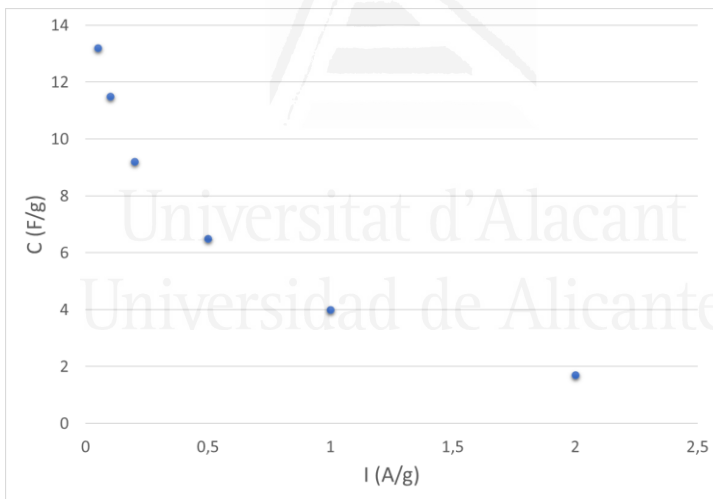


Figura 76 Capacidad del condensador escalado a  $100 \text{ cm}^2$  frente a densidad de corriente en el prototipo de carcasa rígida

Las Figuras 75 y 76 muestran los valores de capacidad obtenidos con el condensador escalado a  $100 \text{ cm}^2$  a diferentes densidades

de corriente manteniendo el voltaje en 1,8V. Podemos observar en la Figura 75 que, al aumentar la densidad de corriente, la capacidad disminuye como era de esperar, y si se vuelve a los valores iniciales de densidad de corriente, la capacidad vuelve a aumentar a valores cercanos a los iniciales. Este resultado nos indica que el prototipo está funcionando correctamente. Además, en la Figura 76 se aprecia que el descenso de la capacidad con la densidad de corriente es más elevado que el observado con el dispositivo preparado con electrodos más pequeños. Sin embargo, la caída de capacidad sigue una curva con la misma tendencia en ambos casos lo que sugiere una mayor resistencia al trabajar con densidades de corriente más elevadas y electrodos de mayor tamaño.

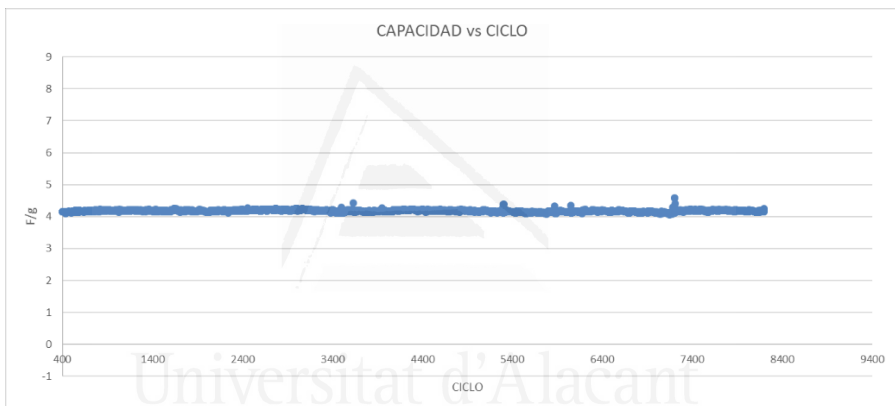
Tras haber realizado el análisis de los electrodos y su comportamiento en carcasa rígida, se han desmontado los electrodos e introducido en una bolsa flexible. En la Figura 77 se aprecia un prototipo cuyos electrodos han sido extraídos del ensayo de carcasa rígida. En este montaje se ha realizado el estudio de durabilidad.



**Figura 77 Prototipo de condensador escalado a 100 cm<sup>2</sup> en bolsa flexible**

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

En el estudio de durabilidad, se han realizado más de 8000 ciclos a una corriente de 1 A/g, no observándose apenas cambio en la capacidad del condensador cuando se trabaja en un voltaje máximo seguro de 1,8V (Figura 78).



**Figura 78 Evolución de capacidad con el número de ciclos en el prototipo escalado a 100 cm<sup>2</sup> en bolsa flexible**

En la Figura 79 se presenta el diagrama de Ragone para el condensador desarrollado que se compara con los estándares de las diferentes tecnologías de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía. Se concluye que el método de escalado hasta 100 cm<sup>2</sup> es coherente con los resultados obtenidos y abre las puertas de un modelo de desarrollo de nuevas

tecnologías para dispositivos comerciales puesto que se ha demostrado que la incorporación de un electrodo de pseudoreferencia y un electrodo auxiliar que puede utilizarse para corregir la masa de los electrodos positivo o negativo y puede ser muy útil para controlar el funcionamiento del condensador durante su uso, permitiendo mejorar su tiempo de vida útil.

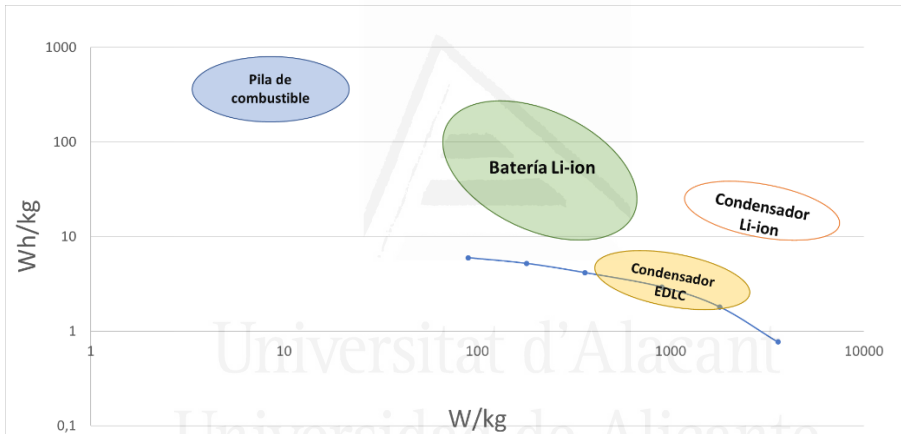
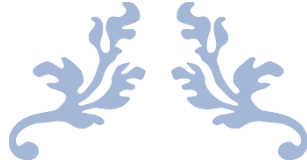


Figura 79 Diagrama de Ragone



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# CAPITULO VI

CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





Las principales conclusiones de esta Tesis Doctoral son el establecimiento de los factores críticos en la fabricación de supercondensadores asimétricos en masa basados en materiales carbonosos porosos en electrolitos de base acuosa, así como el desarrollo de un prototipo de dispositivo supercondensador con un electrodo de pseudoreferencia para controlar los potenciales de ambos electrodos. El uso de un electrolito acuoso a pH neutro es beneficioso desde el punto de vista medioambiental, lo cual es de gran interés.

Durante el estudio de la configuración asimétrica se ha utilizado un carbón activado comercial y se han analizado los factores de densidad superficial de masa, así como la densidad de corriente aplicada en cada electrodo en su efecto sobre la capacidad.

Se ha determinado la imposibilidad de fijar un valor óptimo de relación de asimetría ya que este depende de la corriente a la que funcione el dispositivo. Debido a este factor, se ha determinado un método de diseño en el cual se establece el voltaje máximo de trabajo donde ambos electrodos funcionan dentro de la ventana segura.

Se ha realizado la caracterización del material activo a utilizar y el análisis en celdas tipo botón bajo el estándar 2032. Tras realizar esta caracterización, se ha procedido a realizar un escalado de los electrodos hasta dimensiones de  $100 \text{ cm}^2$  para posteriormente evaluar factores críticos en la fabricación.

Durante la fabricación de un dispositivo supercondensador

asimétrico en masa basado en electrolitos de base acuosa, han de tenerse en cuenta factores como la ausencia de oxígeno en todo el sistema, cuya reducción durante el ciclado provocaría la aparición de especies reactivas que deteriorarían diversos componentes del dispositivo. Otro factor es la adherencia al colector de corriente como principal fuente de resistencia en serie del dispositivo. Dado el carácter hidrófobo del material activo y la base acuosa del electrolito, la adherencia a dicho colector reclama especial atención. El colector de corriente seleccionado en esta Tesis Doctoral ha sido una aleación de acero inoxidable 304, debido a coste y disponibilidad en laminados finos. Sin embargo, se hace necesaria una aplicación de adhesivo conductor de base orgánica. Se ha utilizado una suspensión de grafito coloidal sobre una resina orgánica comercial. La adherencia a dicha película es significativamente mayor y hace que los electrodos presenten una mayor reproducibilidad.

Tras realizar un estudio sobre electrodos a una escala de 100 cm<sup>2</sup>, se ha logrado replicar la capacidad obtenida en los ensayos de escala de laboratorio, sin embargo, se aprecia un aumento significativo de la resistencia en serie de los electrodos al trabajar con corrientes más altas y electrodos de mayor tamaño.

A la hora de añadir un electrodo de referencia al dispositivo, es necesario que dicho electrodo sea estable en el tiempo y en el electrolito utilizado. Se han analizado un pseudo-referencia de Ag/Ag<sup>+</sup> y un electrodo de carbón activado. Tras corroborar que

ambos electrodos son susceptibles de ser utilizados en la aplicación, se ha visto que el uso de carbón activado presenta un potencial más estable en el tiempo.

Se ha realizado con éxito el prototipado de un dispositivo supercondensador asimétrico en masa basado en un material carbonoso poroso comercial en electrolito acuoso a una escala de 100 cm<sup>2</sup> en una celda tipo “pouch cell”.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## Referencias

- [1] C. McGlade y P. Ekins, «The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 C,» *Nature*, vol. 517, nº 7533, p. 187, 2015.
- [2] F. Barbir, T. Veziroglu y H. Plass Jr, «Environmental damage due to fossil fuels use,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 15, nº 10, pp. 739--749, 1990.
- [3] N. Abas, A. Kalair y N. Khan, «Review of fossil fuels and future energy technologies,» *Futures*, vol. 69, pp. 31--49, 2015.
- [4] R. Kumar Pachauri, M. Allen, V. R. Barros, J. Broome, W. Cramer, R. Christ, J. Church, L. Clarke, Q. Dahe, P. Dasgupta y O. , Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Ipcc, 2014.
- [5] M. E. Mousavi, J. L. Irish, A. E. Frey, F. Olivera y B. L. Edge, «Global warming and hurricanes: the potential impact of hurricane intensification and sea level rise on coastal flooding,» *Climatic Change*, vol. 104, pp. 575--597, 2011.
- [6] S. M. Borrás Jr, J. C. Franco y Z. Nam, «Climate change and land: Insights from Myanmar,» *World Development*, vol. 129, p. 104864, 2020.
- [7] R. Mendelsohn, W. D. Nordhaus y D. Shaw, «The impact of global warming on agriculture: a Ricardian analysis,» *The American economic review*, pp. 753--771, 1994.
- [8] W. R. Cline, *The economics of global warming.*, Institute for International Economics, 1992.
- [9] A. Arneth, H. Barbosa, T. Benton, K. Calvin, E. Calvo, S. Connors, A. Cowie, E. Davin, F. Denton, R. van Diemen, F. Driouech, A. Elbehri, J. Evans, M.

- Ferrat , J. Harold , E. Haughey , M. Herrero y J. House , «Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems,» IPCC, 2019.
- [10] T. Garnett, «Livestock-related greenhouse gas emissions: impacts and options for policy makers,» *environmental science & policy*, vol. 12, nº 4, pp. 491--503, 2009.
- [11] [www.fao.org](http://www.fao.org), «El trabajo de la FAO sobre el cambio climático,» 2017.
- [12] Q. Schiermeier, «Eat less meat: UN climate-change report calls for change to human diet,» *Nature Publishing Group*, vol. 572, nº 7769, pp. 291-292, 2019.
- [13] [www.iea.org](http://www.iea.org), «Agencia Internacional de la Energía,» 2017. [En línea]. Available: [www.iea.org](http://www.iea.org).
- [14] IEA, «Tracking Industry,» IEA, [En línea]. Available: <https://www.iea.org/reports/tracking-industry-2019>. [Último acceso: 2019].
- [15] G. J. Offer, D. Howey, M. Contestabile, R. Clague y N. Brandon, «Comparative analysis of battery electric, hydrogen fuel cell and hybrid vehicles in a future sustainable road transport system,» *Energy policy*, vol. 38, nº 1, pp. 24--29, 2010.
- [16] [www.ree.es](http://www.ree.es), «Annual Report Summary 2016,» 2017.
- [17] A. Evans, V. Strezov y T. J. Evans, «Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, nº 6, pp. 4141--4147, 2012.
- [18] N. S. Wade, P. Taylor, P. Lang y P. Jones, «Evaluating the benefits of an electrical energy storage system in a future smart grid,» *Energy policy*, vol. 38, nº 11, pp. 7180--7188, 2010.

- [19] B. Dunn, H. Kamath y J.-M. Tarascon, «Electrical energy storage for the grid: a battery of choices,» *Science*, vol. 334, nº 6058, pp. 928--935, 2011.
- [20] P. J. Hall y E. J. Bain, «Energy-storage technologies and electricity generation,» *Energy policy*, vol. 36, nº 12, pp. 4352--4355, 2008.
- [21] M. Baumann, B. Zimmermann, H. Dura, B. Simon y M. Weil, «A comparative probabilistic economic analysis of selected stationary battery systems for grid applications,» de *2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*, IEEE, 2013, pp. 87--92.
- [22] R. J. y R. , «Economics of electric energy storage for energy arbitrage and regulation in New York,» *Energy Policy*, vol. 35, nº 4, pp. 2558--2568, 2007.
- [23] K. Mongird, V. V. Viswanathan, P. J. Balducci, M. J. E. Alam, V. Fotedar, V. S. Koritarov y B. Hadjerioua, «Energy Storage Technology and Cost Characterization Report,» 7 2019. [En línea]. Available: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1573487>.
- [24] «Bloomberg New Energy Finance,» 2017. [En línea]. Available: [www.bloomberg.com](http://www.bloomberg.com).
- [25] E. S. A. «A Vision for Energy Storage in 2025,» 11 2017. [En línea]. Available: [https://energystorage.org/wp/wp-content/uploads/2019/06/esa\\_whitepaper\\_exec\\_summ\\_final-1.pdf](https://energystorage.org/wp/wp-content/uploads/2019/06/esa_whitepaper_exec_summ_final-1.pdf).
- [26] Z. Yang, Z. Jianlu, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon y J. Liu, «Electrochemical Energy Storage for Green Grid,» *Chemical reviews*, vol. 111, nº 5, pp. 3577--3613, 2011.
- [27] S. Chittur Krishnaswamy y T. Thandavarayan, «Double layer energy storage in graphene-a study,» *Micro and Nanosystems*, vol. 4, nº 3, pp. 180--185, 2012.
- [28] B. Evans Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer Science & Business Media, 2013.



- [29] M. Yoshio, R. J. Brodd y A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*, vol. 1, Springer, 2009.
- [30] J. Li, E. R. Murphy, J. Winnick y P. A. Kohl, «Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge--discharge cycling,» *Journal of Power Sources*, vol. 102, nº 1, pp. 294--301, 2001.
- [31] X. Zeng, M. Li, D. Abd El-Hady, W. Alshitari, A. S. Al-Bogami, J. Lu y K. Amine, «Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles,» *Advanced Energy Materials*, vol. 9, nº 27, p. 1900161, 2019.
- [32] F. Feng y D. Northwood, «Self-discharge characteristics of a metal hydride electrode for Ni-MH rechargeable batteries,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 30, nº 12, pp. 1367--1370, 2005.
- [33] P. Wolfs, «An economic assessment of "second use" lithium-ion batteries for grid support,» de *2010 20th Australasian Universities Power Engineering Conference*, 2010, pp. 1--6.
- [34] G. Albright, J. Edie y S. Al-Hallaj, «A comparison of lead acid to lithium-ion in stationary storage applications,» *AllCell Technologies LLC*, 2012.
- [35] E. J. Plichta y W. Behl, «High temperature rechargeable molten salt battery». US Patente 5.035.963, 30 julio 1991.
- [36] J. Sudworth, «The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery,» *Journal of power sources*, vol. 100, nº 1-2, pp. 149--163, 2001.
- [37] J. L. Sudworth, «Zebra batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 51, nº 1-2, pp. 105--114, 1994.
- [38] C.-H. Dustmann, «Advances in ZEBRA batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 127, nº 1, pp. 85--92, 2004.

- [39] B. Fassler, P. Kepplinger y J. Petrasch, «Field testing of repurposed electric vehicle batteries for price-driven grid balancing,» *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 40--47, 2019.
- [40] P. Vanýsek y V. Novák, «Redox flow batteries as the means for energy storage,» *Journal of Energy Storage*, pp. 435--441, 2017.
- [41] A. Lewandowska-Bernat y U. Desideri, «Opportunities of Power-to-Gas technology,» *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 4569--4574, 2017.
- [42] E. Moiola, R. Mutschler y A. Züttel, «Renewable energy storage via CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> conversion to methane and methanol: assessment for small scale applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, pp. 497-506, 2019.
- [43] Y. Zhao, B. P. Setzler, J. Wang y Y. Yan, «Direct Ammonia Fuel Cell Enabled By Precious-Metal-Free Cathode,» de *233rd ECS Meeting (May 13-17, 2018)*, ECS, 2018, pp. 1997--1997.
- [44] N. Malik, *Circuitos electrónicos: Análisis, simulación y diseño*, Prentice Hall, 1996.
- [45] M. Inagaki, H. Konno y O. Tanaike, «Carbon materials for electrochemical capacitors,» *Journal of power sources*, vol. 195, nº 24, pp. 7880--7903, 2010.
- [46] A. Burke, «Ultracapacitors: why, how, and where is the technology,» *Journal of power sources*, vol. 91, nº 1, pp. 37--50, 2000.
- [47] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An y R. S. Ruoff, «Graphene-based ultracapacitors,» *Nano letters*, vol. 8, nº 10, pp. 3498--3502, 2008.
- [48] B. W. Ricketts y C. Ton-That, «Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes,» *Journal of Power Sources*, vol. 89, nº 1, pp. 64--69, 2000.

- [49] M. Uno y K. Tanaka, «Accelerated charge--discharge cycling test and cycle life prediction model for supercapacitors in alternative battery applications,» *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, nº 12, pp. 4704--4712, 2011.
- [50] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Méndez, R. Santamaría y C. Blanco, «An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, nº 2, pp. 1084--1092, 2015.
- [51] C. Peng, S. Zhang, X. Zhou y G. Z. Chen, «Unequalisation of electrode capacitances for enhanced energy capacity in asymmetrical supercapacitors,» *Energy & Environmental Science*, vol. 3, nº 10, pp. 1499--1502, 2010.
- [52] J. Zhang y X. Zhao, «On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance,» *ChemSusChem*, vol. 5, nº 5, pp. 818--841, 2012.
- [53] R. Kotz y M. Carlen, «Principles and applications of electrochemical capacitors,» *Electrochimica acta*, vol. 45, nº 15-16, pp. 2483--2498, 2000.
- [54] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood y E. E. Kwon, «Recent advancements in supercapacitor technology,» *Nano Energy*, vol. 52, pp. 441--473, 2018.
- [55] J. R. Miller, «Perspective on electrochemical capacitor energy storage,» *Applied Surface Science*, vol. 460, pp. 3--7, 2018.
- [56] Y. Wang, Y. Song y Y. Xia, «Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications,» *Chemical Society Reviews*, vol. 45, nº 21, pp. 5925--5950, 2016.
- [57] Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn y R. B. Kaner, «Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors,» *Chemical reviews*, vol. 118, nº 18, pp. 9233--9280, 2018.

- [58] K. Nueangnoraj, R. Ruiz-Rosas, H. Nishihara, S. Shiraishi, E. Morallon, D. Cazorla Amorós y T. Kyotani, «Carbon--carbon asymmetric aqueous capacitor by pseudocapacitive positive and stable negative electrodes,» *Carbon*, vol. 67, pp. 792--794, 2014.
- [59] P. K. Sharma, A. Arora y S. Tripathi, «Review of supercapacitors: Materials and devices,» *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 801--825, 2019.
- [60] Z. Weng, F. Li, D.-W. Wang, L. Wen y . H.-M. Cheng, «Controlled electrochemical charge injection to maximize the energy density of supercapacitors,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, nº 13, pp. 3722--3725, 2013.
- [61] J. H. Chae y G. Z. Chen, «1.9 V aqueous carbon--carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances,» *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 248--254, 2012.
- [62] A. Slesinski, K. Fic y E. Frackowiak, «New Trends in Electrochemical Capacitors,» *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 72, pp. 247--286, 2018.
- [63] I. Prado Piñeiro, D. Salinas Torres, R. Ruíz Rosas, E. Morallón Núñez y D. Cazorla Amorós, «Design of Activated Carbon/Activated Carbon Asymmetric Capacitors,» *Frontiers in Materials*, vol. 3, p. 16, 2016.
- [64] J. Núñez Delgado y J. Bertrán, *Química Física*, Barcelona: Ariel, 2002.
- [65] M. Bleda Martínez, J. Maciá Agulló, D. Lozano Castelló, E. Morallón Núñez, D. Cazorla Amorós y A. Linares Solano, «Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials,» *Carbon*, vol. 43, pp. 2677-2684, 2005.
- [66] D. Cazorla Amorós, D. Lozano Castelló, E. Morallón Núñez, M. Bleda Martínez, A. Linares Solano y S. Shiraishi, «Measuring cycle efficiency and capacitance

- of chemically activated carbons in propylene carbonate,» *Carbon*, vol. 48, p. 1451–1456, 2010.
- [67] J. Kang, J. Wen, S. H. Jayaram, A. Yu y X. Wang, «Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 587--598, 2014.
- [68] MURATA, «www.murata.com,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.murata.com/~media/webrenewal/products/capacitor/edlc/techguide/electrical/c2m1cxs-053.ashx>. [Último acceso: 2020].
- [69] M. He, K. Fic, E. Fra, P. Novak, E. J. Berg y o. , «Ageing phenomena in high-voltage aqueous supercapacitors investigated by in situ gas analysis,» *Energy & Environmental Science*, vol. 9, nº 2, pp. 623--633, 2016.
- [70] F. J. García Mateos, R. Ruíz Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez Mirasol y T. Cordero, «Controlling the Composition, Morphology, Porosity, and Surface Chemistry of Lignin-Based Electrospun Carbon Materials,» *Frontiers In Materials*, vol. 6, p. 114, 2019.
- [71] F. Soavi, L. G. Bettini, P. Piseri, P. Milani, C. Santoro, P. Atanassov y C. Arbizzani, «Miniaturized supercapacitors: key materials and structures towards autonomous and sustainable devices and systems,» *Journal of power sources*, vol. 326, pp. 717--725, 2016.
- [72] G. Z. Chen, «Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores,» *International Materials Reviews*, vol. 62, nº 4, pp. 173--202, 2017.
- [73] H. Gualous, R. Gallay, M. A. Al Sakka, a. oukaour, B. Tala-Ighil y B. Boudart, «Calendar and cycling ageing of activated carbon supercapacitor for automotive application,» *Microelectronics Reliability*, vol. 52, nº 9--10, pp. 2477--2481, 2012.

- [74] J. Lee, N. Jäckel, D. Kim, M. Widmaier, S. Sethuraman, P. Srimuk, C. Kim, S. Fleischmann, M. Zeiger y V. Presser, «Porous carbon as a quasi-reference electrode in aqueous electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 1800--1805, 2016.
- [75] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu y B. Z. Jang, «Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density,» *Nano letters*, vol. 10, nº 12, pp. 4863--4868, 2010.
- [76] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque y M. Chesneau, «Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors,» *Journal of power sources*, vol. 101, nº 1, pp. 109--116, 2001.
- [77] A. Slesinski, K. Fic y E. Fraçkowiak, «New Trends in Electrochemical Capacitors,» *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 72, pp. 247-286, 2018.
- [78] L. L. Zhang y X. S. Zhao, «Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,» *Chemical Society Reviews*, vol. 38, nº 9, pp. 2520--2531, 2009.
- [79] F. Beguin, E. R. Piñero y E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, Crc Press, 2009.
- [80] K. S. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),» *Pure and applied chemistry*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1985.
- [81] F. Rodriguez Reinoso y H. Marsh, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [82] C. Moreno Castilla, F. Carrasco Marín, M. V. López Ramón y M. Á. Alvarez Merino, «Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons,» *Carbon*, vol. 39, nº 9, pp. 1415--1420, 2001.
- [83] M. Á. Lillo Rodenas, D. Cazorla Amorós y Á. J. Linares Solano, «Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism,» *Carbon*, vol. 41, nº 2, pp. 267--275, 2003.

- [84] Á. Linares Solano, D. Lozano Castelló, M. Á. Lillo Ródenas y D. Cazorla Amorós, «Carbon activation by alkaline hydroxides: preparation and reactions, porosity and performances,» *Chem. Phys. Carbon*, vol. 30, p. 1, 2006.
- [85] M. Á. Álvarez Merino, F. Carrasco Marín y F. J. Maldonado Hódar , de *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.*, Universidad Internacional de Andalucía, 2014.
- [86] M. J. Bleda Martínez, D. Lozano Castelló, D. Cazorla Amorós y E. Morallón Núñez, «Kinetics of double-layer formation: influence of porous structure and pore size distribution,» *Energy & fuels*, vol. 24, nº 6, pp. 3378-3384, 2010.
- [87] D. Larcher y J.-M. Tarascon, «Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage,» *Nature Chemistry*, vol. 7, nº 1, p. 19, 2015.
- [88] N. Loeffler, T. Kopel, G.-T. Kim y S. Passerini, «Polyurethane Binder for Aqueous Processing of Li-Ion Battery Electrodes,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, nº 14, pp. A2692--A2698, 2015.
- [89] A. Kazzazi, D. Bresser, A. Birrozzi y J. von Zamory, «Comparative Analysis of Aqueous Binders for High-Energy Li-Rich NMC as a Lithium-Ion Cathode and the Impact of Adding Phosphoric Acid,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, nº 20, pp. 17214--17222, 2018.
- [90] A. Yu, V. Chabot y . J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications*, Nueva York: CRC press, 2017.
- [91] W. Bauer y D. Nötzel, «Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries,» *Ceramics International*, vol. 40, nº 3, pp. 4591--4598, 2014.

- [92] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard y S. Pandalwar, «Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries,» *Journal of power sources*, vol. 77, nº 1, pp. 34--41, 1999.
- [93] K. Takada, «Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 394, pp. 74--85, 2018.
- [94] M. Dirican, C. Yan, P. Zhu y X. Zhang, «Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 136, pp. 27-46, 2019.
- [95] S. Chen, L. Qiu y H.-M. Cheng, «Carbon-Based Fibers for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices,» *Chemical Reviews*, vol. 120, nº 5, pp. 2811-2878, 2020.