

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

FABRICACIÓN DE ELECTRODOS A PARTIR DE CARBONES EN POLVO

Autora: Cristina Gaya Jurado

Directores: Raúl Díaz Delgado

Juan Ángel Botas Echevarría



ÍNDICE

1. RESUMEN	3
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	6
2.2. DESARROLLO DE SUPERCONDENSADORES	13
2.3. FUNDAMENTOS DE SUPERCONDENSADORES	14
2.4. CLASIFICACIÓN DE SUPERCONDENSADORES	17
2.5. PROPIEDADES DEL CARBÓN PARA LA FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	19
2.6. CARBONES ACTIVADOS PARA CONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA	20
2.7. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDENSADORES	22
3. OBJETIVOS	26
4. METODOLOGÍA	27
4.1. REACTIVOS	27
4.2. ELECTRODOS Y SOPORTES	28
4.3. FABRICACIÓN	29
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1. CARBÓN PICA	40
5.2. PRUEBAS DE ADHERENCIA CON DISTINTOS SOPORTES	43
5.3. EXPERIMENTOS PARA DISMINUCIÓN DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE	44
5.4. EXPERIMENTOS CON NEGRO DE CARBONO PARA MEJORAR LA CONDUCTIVIDAD	45
5.5. PRUEBAS EN DISTINTOS ELECTROLITOS	48
5.6. EXPERIMENTOS CON CARBÓN VULCAN	50
5.7. MONTAJE DEL DIPOSITIVO OPTIMIZADO	55
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FUTURAS	57
8. BIBLIOGRAFÍA	59



1. RESUMEN

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación desarrollado por la fundación IMDEA Energía junto con el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos (Campus de Móstoles, Madrid), en el que se estudia la fabricación y desarrollo de electrodos a partir de distintos carbones en polvo como dispositivos de almacenamiento de energía.

En este último siglo, la humanidad ha incrementado su nivel de desarrollo notablemente, y como consecuencia directa, la demanda energética ha sufrido un crecimiento exponencial. La problemática actual reside en que dicha demanda de energía se cubre principalmente con recursos convencionales, limitados y de gran impacto ambiental, que cada vez más se intentan sustituir por recursos renovables, de menor impacto ambiental pero con un gran inconveniente: su discontinuidad. Esta desventaja abre una importante línea de estudio a los dispositivos de almacenamiento de energía, que permiten mantener el equilibrio entre la demanda energética y la generación de energía a partir de fuentes renovables.

En estos últimos años, esta creciente demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica ha producido un importante desarrollo en el campo de los supercondensadores, dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica que se caracterizan por proporcionar una respuesta muy rápida durante los ciclos de carga y descarga, que desarrollan una gran potencia, soportan un tiempo de vida considerablemente largo y cuyas prestaciones dependen en gran medida de las propiedades de los electrodos. Los materiales de electrodo más empleados son materiales carbonosos de elevada área superficial y buena conductividad. Sin embargo, la



optimización de dichos materiales de electrodo sigue siendo un tema al que se dedican grandes esfuerzos.

En la presente memoria se ha estudiado el comportamiento de carbones en diferentes medios, pudiéndose distinguir dos etapas. En primer lugar, la fabricación de los electrodos a partir de distintos carbones en polvo, etapa en la que aún existiendo abundante bibliografía ha sido necesario explorar la influencia de diversas variables y parámetros hasta conseguir un electrodo estable y homogéneo. Se destacan, entre muchas otras, las proporciones de carbones y aglomerantes, el prensado y los soportes empleados, variables que finalmente se reflejan en la resistencia eléctrica y mecánica que desarrolla el electrodo al sumergirlo en distintos medios líquidos. En segundo lugar, el estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos fabricados en dichos medios, así como el rendimiento desarrollado por los mismos, consecuencia directa del estudio realizado en la primera etapa de este proyecto.

Los resultados obtenidos muestran que los parámetros más importantes en la fabricación de electrodos de carbón son las características de partida del carbón a utilizar, la mezcla con carbones de mayor conductividad, las proporciones respecto al aglomerante, el tipo de soporte y la presión de prensado.

La optimización de todos estos factores ha permitido hasta la fecha el desarrollo de dispositivos supercondensadores que, individualmente, llegan a un voltaje de 2,5 V y 4 F de capacidad.

2. INTRODUCCIÓN

En este último siglo el nivel de desarrollo de la humanidad se ha incrementado considerablemente, y con ello la demanda de energía tanto en el ámbito doméstico como industrial. En la actualidad esta demanda se cubre mediante recursos de energía convencionales, cuya principal desventaja es que son limitados, lo que unido a su impacto ambiental hace que los gobiernos y autoridades promuevan cada vez más el ahorro energético y la generación de energía a partir de fuentes renovables como solución a esta creciente demanda energética. En concreto, la Comisión Europea ha presentado recientemente el Plan 20-20-20 [1], cuyos objetivos son que para el 2020 las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de la combustión de recursos fósiles se reduzcan en un 20% (respecto a 1990) y la energía generada a partir de fuentes renovables represente un 20% del consumo energético de la Unión Europea. Esto genera dos líneas de trabajo: la minimización y captura de las emisiones, y el desarrollo de energías renovables y sistemas de almacenamiento, siendo esta última línea de trabajo la que marca el contexto de la presente memoria.

Ahora bien, el principal inconveniente de los recursos renovables es su discontinuidad en la generación de energía debido a su fuerte dependencia de los factores climáticos. Esto hace que el estudio de los distintos dispositivos de almacenamiento de energía sea uno de los puntos vitales a la hora de poder mantener un equilibrio entre la demanda energética y la generación a partir de fuentes renovables. Dicha energía puede almacenarse bien de forma química, contenida en enlaces, o bien de forma física como energía potencial, cinética, térmica o eléctrica en distintos sistemas de almacenamiento entre los que se destacan las baterías, las baterías de flujo, los condensadores o los supercondensadores, siendo estos últimos el objeto de estudio del presente proyecto.

2.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA:

Los sistemas de almacenamiento de energía [2,3] se clasifican, en base a su naturaleza, en los siguientes tipos:

- **Mecánicos:**
 - Volante de Inercia: elemento totalmente pasivo que aporta al sistema una inercia adicional de modo que le permite almacenar energía cinética. Este volante continúa su movimiento por inercia cuando cesa el par motor que lo propulsa, de forma que el volante de inercia se opone a las aceleraciones bruscas en un movimiento rotativo y se consigue así reducir las fluctuaciones de velocidad angular. En definitiva, suaviza el flujo de energía entre una fuente de potencia y su carga. En la actualidad numerosas líneas de investigación están abiertas a la búsqueda de nuevas aplicaciones de los volantes como son: absorber la energía de frenado de un vehículo reutilizándola posteriormente en su aceleración (KERS), como dispositivos para suavizar el funcionamiento de instalaciones generadoras de energía eléctrica mediante energía eólica y energía fotovoltaica, en ferrocarriles eléctricos que usan un sistema de freno regenerativo que alimenta la energía extraída del frenado nuevamente a las líneas de potencia o en diversas aplicaciones eléctricas industriales. Con los nuevos materiales y diseños se están logrando mayores rendimientos en tales fines.
 - Muelle elástico: resorte elástico capaz de almacenar energía y desprenderse de ella sin sufrir deformación permanente alguna cuando cesan las fuerzas o la tensión a las que es sometido. Suelen fabricarse con materiales muy diversos como acero al carbono, acero inoxidable, acero al cromo silicio, cromo-vanadio, bronce o plástico, de forma que presenten propiedades elásticas con una gran diversidad de formas y dimensiones. Sus principales aplicaciones son desde cables de conexión hasta disquetes, productos de uso cotidiano, herramientas especiales o suspensiones de vehículos. Su propósito, con frecuencia, se adapta a las situaciones en las que se requiere aplicar una fuerza y que ésta sea retornada en forma de energía. Siempre están diseñados para ofrecer resistencia o amortiguar las demandas externas.

- Acumulador hidráulico: depósito capaz de almacenar una cierta cantidad de fluido mediante presión para auxiliar al circuito hidráulico en caso de necesidad, de forma que se compensen pequeñas pérdidas de fluido en el circuito, evite la dilatación y la pérdida de presión asociada de fluidos que cambian de temperatura, mantenga una presión que pueda servir de reserva de energía, contra golpes de ariete: concepto hidráulico que engloba diferentes causas de pérdida de caudal como el cierre de válvulas, parada o puesta en marcha de bombas, etc.; como amortiguador de las pulsaciones de una bomba o como elemento de seguridad que evite accidentes por interrupciones súbitas del generador de potencia. En cualquier caso, el fluido al entrar dentro del acumulador levanta un peso, comprime un muelle o un gas, y almacena el fluido bajo presión. En figura 1 pueden observarse distintos modelos de amortiguadores hidráulicos comerciales.



Figura 1. Amortiguadores hidráulicos comerciales [4].

- **Potenciales**: Una central hidroeléctrica es una instalación donde se transforma la energía potencial asociada a la altura, y cinética asociada al movimiento, en energía eléctrica de forma que el agua cae desde una presa hasta unas turbinas en su base que comienzan a girar y que al estar conectadas a unos generadores producen electricidad. La electricidad viaja desde los generadores hasta unos transformadores, donde se eleva la tensión para poder transportar la electricidad hasta los centros de consumo.

En la figura 2 pueden apreciarse los distintos elementos que componen una central hidroeléctrica.

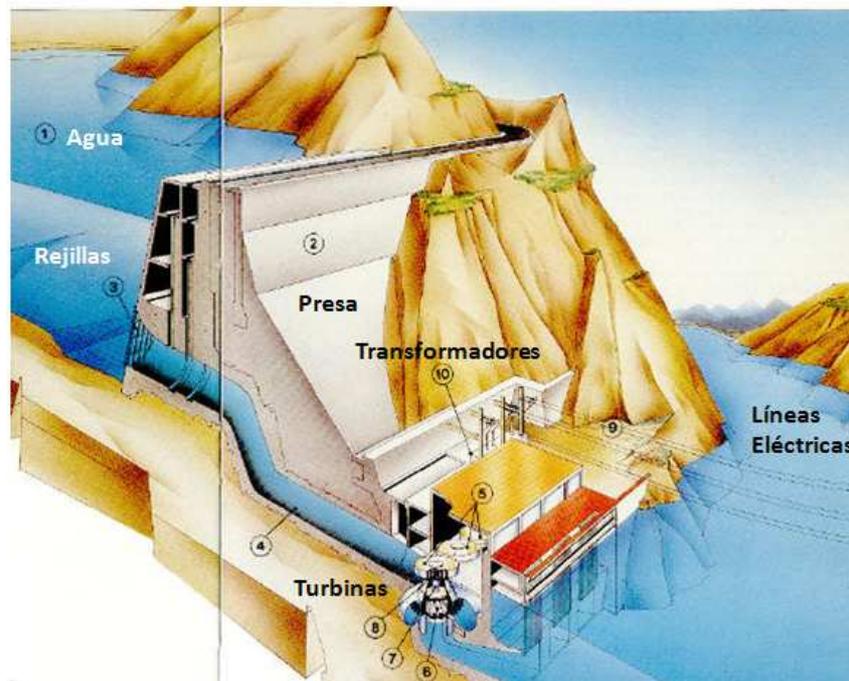


Figura 2. Elementos de una central hidroeléctrica [5].

Actualmente también se están desarrollando centrales hidroeléctricas reversibles, que además de poder transformar la energía potencial del agua en electricidad, tienen la capacidad de hacerlo a la inversa, es decir, aumentar la energía potencial del agua consumiendo para ello energía eléctrica. De esta manera puede utilizarse como un método de almacenamiento de energía. Ahora bien, estas instalaciones están concebidas para satisfacer la demanda energética en horas pico y almacenar energía en horas valle.

- **Térmicos:** El uso de sales fundidas como fluidos transmisores de calor supone un importante avance respecto al uso de otras alternativas actuales como los aceites minerales, pero todavía existen algunos retos a superar. Ahora bien, mediante el uso de sales fundidas se pueden alcanzar temperaturas de hasta 550°C, lo que ha demostrado ser una opción preferente para el almacenamiento de energía térmica en plantas de concentración solar. A continuación, en la figura 3, se muestra el esquema de una instalación de sales fundidas.

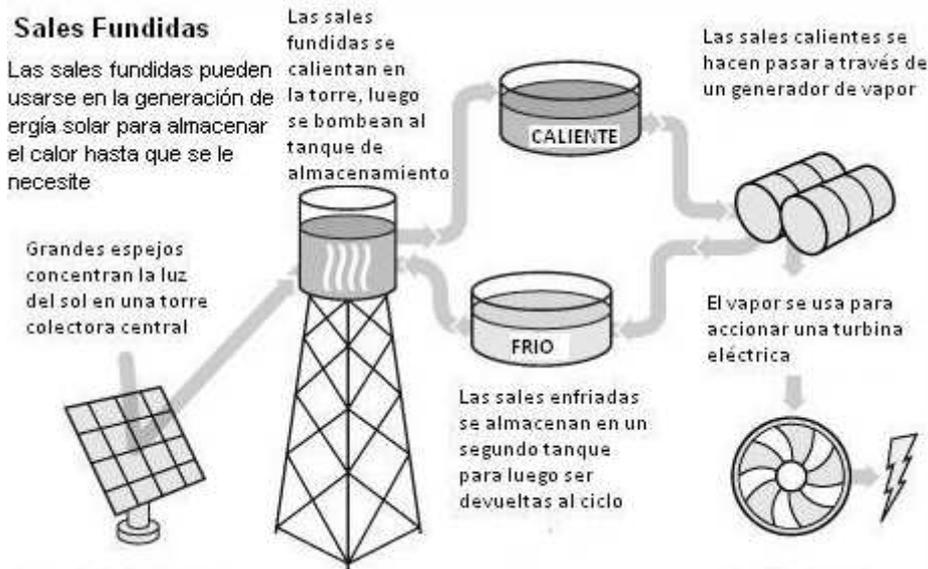


Figura 3. Esquema de una instalación que usa sales fundidas como dispositivo de almacenamiento de energía [6].

La principal ventaja de utilizar sales fundidas como transmisores de calor radica en que elimina la necesidad de usar caros intercambiadores de calor permitiendo alcanzar temperaturas que hacen posible el uso de turbinas de vapor. Además, las sales fundidas son baratas, ecológicas y menos tóxicas e inflamables que los aceites actuales. Como inconvenientes se tienen que las sales fundidas presentan puntos de solidificación a temperaturas de 120 °C a 220 °C por lo que pueden solidificar durante la noche y generar elevadas pérdidas de calor. Además, alrededor de los 600 °C las sales se descomponen y corroen el sistema.

- **Electroquímicos:** La electricidad es una energía secundaria, resultado de la transformación de una energía primaria, que se caracteriza fundamentalmente por ser una energía no almacenable, es decir, la electricidad producida es instantáneamente consumida o perdida, lo que plantea un problema de almacenamiento. Este problema se soluciona produciéndola rápidamente en sistemas autónomos no conectados a la red como son las baterías basadas en reacciones químicas. Sin embargo, estas tecnologías presentan inconvenientes que limitan su utilización como son su peso, coste, baja productividad, y en algunos casos, la peligrosidad y toxicidad de sus componentes (ácidos, plomo, mercurio, cadmio, etc).

- Baterías: dispositivos que almacenan energía eléctrica mediante procedimientos electroquímicos y que posteriormente devuelven casi en su totalidad de forma que este ciclo sólo puede repetirse un determinado número de veces. Su funcionamiento se basa en un proceso redox reversible en el que uno de los componentes se oxida perdiendo electrones y el otro se reduce ganando electrones, es decir, un proceso en el que los componentes cambian su estado de oxidación. Por lo general, una batería consta de dos electrodos, del mismo o de distinto material, sumergidos en un electrolito. Las baterías más conocidas son las de plomo, las alcalinas, las de níquel-hidruro metálico y las de ión litio.
- Supercondensadores: dispositivos que almacenan la energía eléctrica mediante fuerzas electrostáticas y que constan de dos electrodos sumergidos en un electrolito separados por un material semipermeable que evita que se produzcan cortocircuitos pero que deja pasar los iones del medio electrolítico. Cuando se les aplica una diferencia de potencial se crea una diferencia de densidad de carga entre sus placas y los iones migran hacia la superficie de los electrodos adsorbiéndose en la región interfacial. Cabe destacar que son dispositivos que requieren electrodos fabricados con materiales de elevada área específica, de forma que aumente la capacidad de acumular carga, así como una estructura porosa que permita un rápido movimiento de los iones del electrolito. En la figura 4 puede observarse el circuito equivalente a un supercondensador.

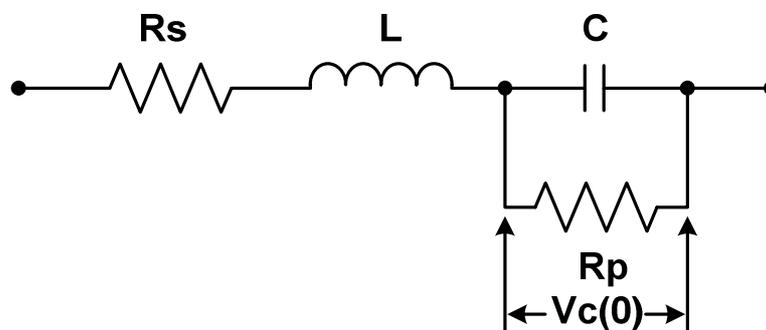


Figura 4. Circuito equivalente a un supercondensador [7].

Los supercondensadores constituyen una de las nuevas formas de almacenamiento de energía. En la figura 5 se compara la densidad de potencia frente a la densidad de energía almacenada de las distintas tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía existentes en el mercado.

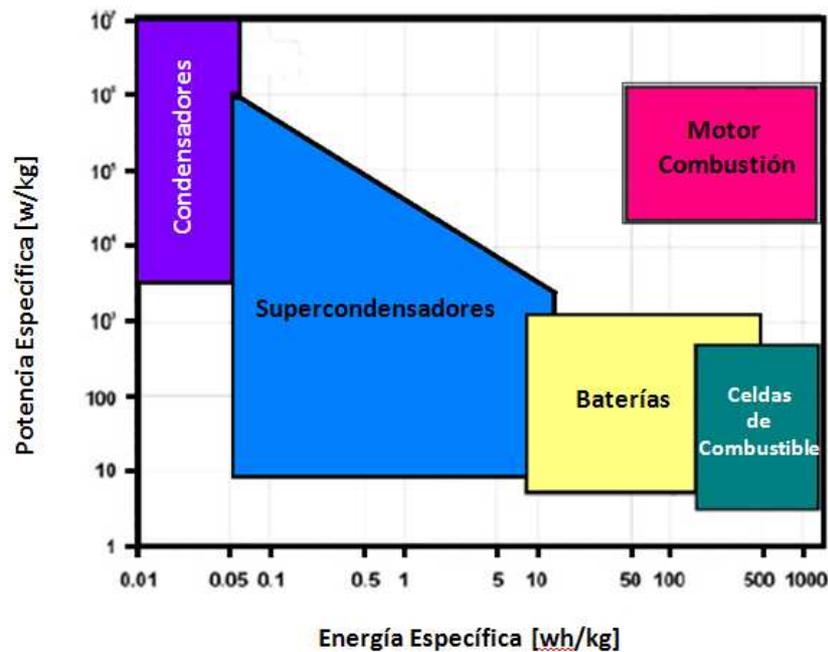


Figura 5. Diagrama de Ragone [8].

Como puede observarse en la figura 5, los supercondensadores tienen una capacidad de almacenamiento de energía de 10 a 1000 veces superior que los condensadores convencionales manteniendo prácticamente la misma densidad de potencia. Esto implica que, presentando prácticamente ambos dispositivos la misma curva de carga-descarga, un supercondensador entrega tanta potencia en un pico de corriente como un condensador clásico, pero con una cantidad de energía muy superior.

En comparación con las baterías recargables, éstas presentan una densidad de energía entre 1 y 500 veces superior, pero su densidad de potencia es de 1 a 3 órdenes de magnitud inferior. A continuación se comentan las principales ventajas que supone el uso de los supercondensadores frente a las baterías:

- ✓ Pueden cargarse y descargarse cientos de miles de veces sin perder rendimiento.
- ✓ El mecanismo de almacenamiento es rápido, del orden de segundos, puesto que sólo implica el movimiento de iones mientras que las baterías al estar basadas en reacciones químicas requieren más tiempo.
- ✓ Los procesos de carga y descarga de un supercondensador no involucran reacciones químicas, por lo que se trata de procesos altamente reversibles que permiten una gran ciclabilidad del dispositivo sin afectar a su rendimiento.
- ✓ Compensan las limitaciones de las baterías para dar pulsos de potencia de hasta minutos de duración.
- ✓ Requieren unas menores necesidades de mantenimiento.
- ✓ Posibilidad de trabajar en condiciones adversas.

Sin embargo, los principales inconvenientes de su uso son:

- ✓ La capacidad de almacenamiento de energía es más limitada.
- ✓ Debido a su baja densidad de energía esta potencia sólo está disponible durante pocos segundos, por lo que sus aplicaciones son sólo a corto plazo.
- ✓ Necesidad de ecualización cuando se emplean bancos de supercondensadores.
- ✓ Costes de fabricación elevados.

La fabricación de estos dispositivos a partir de distintos carbones en polvo constituye el objeto de estudio del presente trabajo.

2.2. DESARROLLO DE SUPERCONDENSADORES:

Los condensadores electroquímicos, generalmente llamados supercondensadores o condensadores de doble capa, son dispositivos de almacenamiento de energía alternativos y/o complementarios a dispositivos de producción o almacenamiento como son las pilas de combustible o las baterías.

El estudio fundamental de los supercondensadores se inició a finales del siglo XIX, cuando Von Helmholtz desarrolla el concepto de doble capa en suspensiones coloidales, que posteriormente se extendió a la superficie de los electrodos. A mediados del siglo XX, General Electric patenta su primer supercondensador basado en el aumento del área de las placas sustituyendo la interfase, hasta entonces cerámica o polimérica, por un material poroso de carbono inmerso en una disolución electrolítica; así como la disminución de la distancia de separación entre las cargas de signo contrario, efectos que combinados aumentaban la capacitancia de estos dispositivos varios órdenes de magnitud. En 1969, la Standard Oil of Ohio presenta los primeros dispositivos con interfase de carbono y solución electrolítica de sal de tetraalquilamonio.

Sin embargo, todos los avances se encontraban con una misma limitación: los problemas derivados de la gran resistencia interna que ofrecían los primeros supercondensadores, limitación que fue solventada durante los 20 años posteriores mediante la optimización de su diseño, llegándose a finales de los 80 al primer supercondensador de un faradio de capacidad, el cual fue perfeccionado por compañías rusas que, a principios de los 90, presentaron el primer supercondensador que superaba los 100 faradios. Actualmente, son numerosas las empresas dedicadas a la producción y distribución de condensadores de carácter electroquímico. Ejemplos de ello son Maxwell Technologies, Siemens, Panasonic o NEC. En la figura 6 pueden observarse distintos modelos de supercondensadores comerciales.

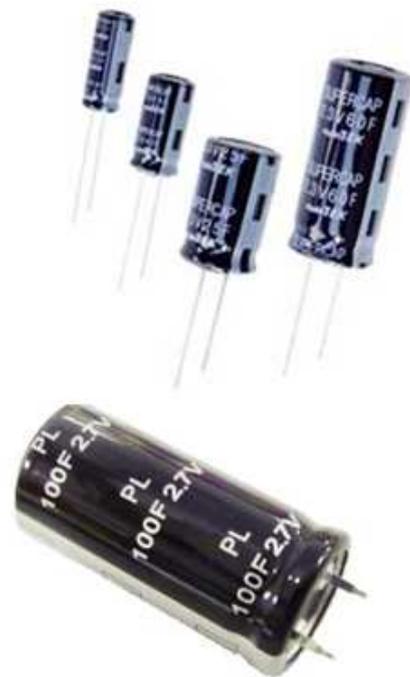


Figura 6. Supercondensadores comerciales ^{[9],[10]}.

2.3. FUNDAMENTOS DE SUPERCONDENSADORES:

Los condensadores electroquímicos, generalmente conocidos como supercondensadores [11] o condensadores de doble capa, son dispositivos muy atractivos para los sistemas portátiles y de automoción debido a su elevada potencia específica y larga durabilidad. En la mayoría de los casos se utilizan asociados a una batería para liberar una gran potencia durante un corto período de tiempo, lo que a su vez proporciona una elevada energía específica. Algunas aplicaciones de los supercondensadores incluyen vehículos híbridos eléctricos, computadoras, sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS), arranque de motores, etc.

En un condensador electroquímico las cargas se acumulan en la doble capa eléctrica existente en la interfase electrodo-electrolito. A diferencia de los acumuladores típicos, este proceso se produce sin ningún tipo de reacción de transferencia de carga. Como se muestra en la figura 7, un condensador electroquímico está constituido por dos electrodos de iones fijos, uno positivo con deficiencia de electrones y otro negativo como consecuencia de un exceso de electrones.

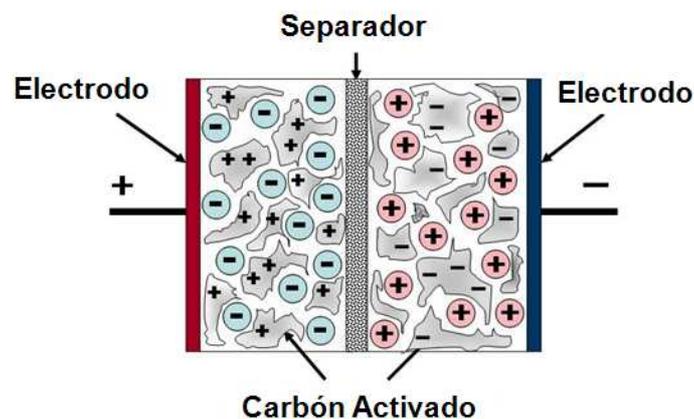


Figura 7. Representación esquemática de un condensador electroquímico.[12]

La capacitancia de cada electrodo viene dada por:

$$C = \frac{\epsilon S}{d} \quad \text{Ecuación [1]}$$

Donde:

ϵ : permitividad o constante dieléctrica de la solución.

S: área superficial de la interfaz electrodo-electrolito, es decir, la superficie del electrodo.

d: anchura de la doble capa eléctrica.

Teniendo en cuenta que la anchura de la doble capa generalmente es menor a 1 nm, la ecuación [1] muestra inmediatamente la ventaja tecnológica de los supercondensadores frente a los condensadores convencionales, dando lugar a capacitancias específicas de aproximadamente 0,1 F/m². Por otra parte, si se utiliza una elevada área superficial de los carbones activados como sustrato para la adsorción de iones, pueden alcanzarse altos valores de capacitancia. Cabe destacar que la capacidad global de los resultados del dispositivo formado por la conexión en serie de dos condensadores C₁ y C₂ sigue la expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Ecuación [2]}$$

Donde C₁ y C₂ representan la capacitancia de cada electrodo. Por lo tanto, en el caso de un condensador construido a partir de electrodos de diferentes capacitancias, el componente con la menor capacitancia contribuye más al valor total de la capacitancia debido a la proporcionalidad inversa en la fórmula anteriormente dispuesta. La capacitancia se expresa en Faradios (F), que es la carga (C) acumulada en un rango definido de voltaje. En función del objetivo de su aplicación, la capacitancia específica puede ser referida a la masa de electrodo (F/g), a su volumen (F/cm³) o a su área superficial (F/cm²).

La cantidad de energía eléctrica W acumulada en un condensador electroquímico es proporcional a la capacitancia C y al cuadrado del voltaje V.

$$W = \frac{1}{2} CV^2 \quad \text{Ecuación [3]}$$

La capacitancia depende esencialmente del material de electrodo empleado, mientras que el voltaje está determinado principalmente por la ventana de estabilidad del electrolito. Si se emplean electrolitos orgánicos se puede trabajar en el rango de 2 a 2,5 V, si se emplean electrolitos iónicos es posible aumentar este rango a los 3,5 - 4 V, mientras que en soluciones acuosas generalmente es menor a 1 V. Por lo tanto, al menos para sistemas simétricos, puede esperarse una capacitancia de aproximadamente un orden de magnitud superior si se emplean electrolitos orgánicos o iónicos en comparación con las soluciones acuosas. Sin embargo, electrolitos no acuosos suelen tener resistencias eléctricas mayores, redundando en un empeoramiento del comportamiento.

Como los electrodos no sufren ninguna transformación de fase, a diferencia de las baterías, la principal ventaja de los condensadores electroquímicos de doble capa reside en su habilidad de propagar la carga dinámica, lo que a su vez permite una rápida liberación de energía, es decir, de potencia. La potencia P de un supercondensador viene dada por:

$$P = \frac{V^2}{4R_s} \quad \text{Ecuación [4]}$$

Donde R_s es la resistencia interna o la resistencia de serie equivalente (ESR) de todo el dispositivo, que es la suma de las resistencias de todos los materiales entre los contactos externos (soporte, carbón, aglomerante, separador y electrolito). Dado que la función principal de los supercondensadores es su uso en aplicaciones que requieren una elevada potencia, es esencial minimizar dicha resistencia usando aditivos que aumenten la conductividad.

Los condensadores electroquímicos pueden ser de dos tipos dependiendo del mecanismo de almacenamiento de carga. En los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLCs), se produce una atracción electrostática entre los iones y la superficie cargada del electrodo que es generalmente de carbón activado. Los electrones involucrados en la carga de la doble capa son los electrones deslocalizados de la banda de conducción del electrodo de carbón. La capacitancia de los carbones activados está limitada por su capacitancia superficial específica y por su área superficial específica. En el segundo tipo de condensadores, denominados pseudocondensadores, los electrones están involucrados además en rápidas reacciones de transferencia de carga, pudiendo ser transferidos entre los reactivos redox anódicos o catódicos, aunque pueden llegar o provenir de la banda de conducción del electrodo. En este caso, en contraposición a los procesos de las baterías redox, la carga transferida es proporcional al voltaje como en un condensador real, por lo tanto se denomina pseudocapacitancia. Los materiales de electrodo con propiedades pseudocapacitoras son generalmente óxidos metálicos (MnO_2 , RuO_2) o polímeros conductores. La pseudocapacitancia también puede realizarse a través de un dopaje especial del carbón mediante la presencia de heteroátomos, por ejemplo de oxígeno y nitrógeno. Los valores de capacitancia están estrictamente conectados con la naturaleza y la superficie de la interfase electrodo-electrolito, así como la cantidad de aditivo pseudocapacitivo.

2.4. CLASIFICACIÓN DE SUPERCONDENSADORES:

Los condensadores electroquímicos se clasifican atendiendo a diferentes criterios [13]. Éstos principalmente son: en función del electrodo utilizado, el electrolito empleado y el diseño de la celda considerado.

- **Electrodo:** Los materiales más empleados en la fabricación de electrodos son:
 - **Carbón:** su accesibilidad, bajo coste, fácil procesabilidad, diferentes presentaciones, porosidad, funcionalidad de superficie, polarizabilidad, y su estabilidad química en distintas soluciones y un amplio rango de temperaturas permite que las propiedades electroquímicas de los materiales basados en este elemento sean variadas. Esta diversidad de propiedades ha hecho que los electrodos de carbón se hayan convertido en un material muy atractivo para el diseño de dispositivos de almacenamiento de energía. Cabe destacar que entre los diferentes materiales de carbono los carbones activos son especialmente atractivos. Estos materiales han sido sometidos a un proceso a alta temperatura (500-800°C), donde tiene lugar bien una reacción con gases oxidantes tales como CO₂, aire o vapor de agua; o bien reacciones en estado sólido entre el carbón y otro compuesto incluido en la mezcla inicial (KOH, HNO₃, etc.) con el objetivo de aumentar su porosidad.
 - **Óxidos de metales de transición:** una forma de aumentar la capacitancia de un supercondensador es mediante efectos pseudocapacitivos. Estos efectos consisten en procesos redox que tienen lugar en la superficie del carbón y que varían en función de los grupos funcionales presentes en ésta y/o con la presencia de especies electroactivas (Ru, W, Mo, Mn, etc.) insertadas en el carbón mediante quimisorción, deposición, impregnación o electrodeposición. De esta forma, los procesos redox pueden llegar a aumentar el valor de la capacitancia entre 10 y 100 veces el valor original.
 - **Polímeros conductores:** otra vía para aumentar unas cinco veces el valor original de la capacidad que presenta un supercondensador es modificar los materiales carbonosos con polímeros conductores obtenidos mediante



electropolimerización del monómero correspondiente (anilina, pirrol o tiofeno). Sin embargo, este método presenta como inconveniente el hinchamiento y contracción de los polímeros durante el ciclado, lo que puede ocasionar una indeseada y progresiva degradación de los electrodos.

Cabe destacar que los carbones modificados tanto por óxidos metálicos como con polímeros conductores son altamente competitivos sólo cuando superan requisitos básicos como son una alta ciclabilidad, buena retención de carga, baja autodescarga y una operación a un potencial adecuado.

- **En función del electrolito:** la estabilidad del electrolito es un factor clave a la hora de poner en funcionamiento los condensadores electroquímicos, pues el potencial de operación de estos dispositivos de almacenamiento de energía está determinado por el potencial de descomposición del electrolito. En el caso de los electrolitos acuosos el potencial está restringido aproximadamente a un voltio debido a que el potencial termodinámico del agua toma un valor de 1,23 V. Este potencial de descomposición puede desplazarse hasta valores de 3 a 5 V en el caso de utilizar electrolitos orgánicos. Sin embargo, estos últimos suelen ser muy poco conductores, haciéndose necesaria la adición de algún tipo de sal soporte que aumente su conductividad como por ejemplo el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.

En definitiva, las características del material del electrodo y del electrolito deben ser consideradas en común y no por separado, ya que de ello depende el rendimiento final del dispositivo.

2.5. PROPIEDADES DEL CARBÓN PARA LA FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA:

El crecimiento exponencial del mercado ha creado una demanda en continuo aumento de fuentes de energía de gran potencia, ligeras y compactas. Entre los muchos temas que son objeto de investigación tanto en la industria como en los laboratorios académicos el desarrollo de nuevos materiales es uno de los más importantes, donde durante muchos años los carbones se han mostrado como un material básico para la realización de fuentes de alto rendimiento de energía como son los supercondensadores, las baterías de ión litio o las pilas de combustible. Los factores clave que determinan la selección del carbón [11] para este objetivo son su accesibilidad, bajo coste, fácil procesabilidad, diferentes presentaciones (polvo, fibras, espumas, tejidos, materiales compuestos), porosidad y funcionalidad de su superficie. Además, los electrodos de carbón son polarizables y químicamente estables en diferentes soluciones (ácidas, básicas, apróticas) y en un amplio rango de temperaturas, que junto con su carácter anfótero, su comportamiento como donador-aceptor de electrones y la presencia simultánea de grupos ácidos y básicos superficiales permite que las propiedades electroquímicas de los materiales basados en este elemento sean amplias. Como consecuencia, una gran variedad de materiales de carbono ha sido considerada como materiales de electrodo para el almacenamiento de energía, entre los que se destacan los grafitos, coques, carbones activados, aerogeles, xerogeles o nanotubos.

Las principales características del carbón para toda aplicación electroquímica son una buena conductividad y mojabilidad. En general, la mojabilidad mejora con una rica funcionalidad superficial, mientras que la conductividad eléctrica depende principalmente de las condiciones de tratamiento térmico, nanotextura, hibridación del carbón y el contenido de heteroátomos. El electrolito también puede descomponerse al reaccionar con los grupos superficiales del carbón causando la degradación del rendimiento durante la ciclación de estos sistemas, por lo que el tipo de funcionalidad superficial debe estar perfectamente adaptada al dispositivo desarrollado. Además, cada aplicación incluye propiedades electroquímicas nanotexturales completamente diferentes del carbón caracterizado por su superficie específica, presencia de microporos y mesoporos, su razón y formas. Es bien sabido que para un buen desarrollo de los supercondensadores se requiere una elevada área superficial, así como que el tamaño de poro debe adaptarse al tamaño de los iones con el fin de garantizar una propagación de carga rápida.

2.6. CARBONES ACTIVADOS PARA CONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA (EDLCs):

Uno de los factores cruciales ^[11] para capturar una gran cantidad de iones en la interfase electrodo-electrolito es desarrollar una elevada área superficial en el carbón. Generalmente, cuanto mayor es el área superficial del carbón, mayor es su capacidad de acumular carga. Sin embargo, esta superficie debe ser electroquímicamente accesible a los iones. Por tanto, a parte de los elevados valores de área superficial determinada por los microporos donde los iones son adsorbidos formando la doble capa, la presencia de mesoporos es esencial para un rápido transporte de los iones en el volumen del material del electrodo. La disponibilidad y mojabilidad de los poros, con dimensiones adaptadas al tamaño de los cationes y aniones solvatados que deben ser transportados desde la solución de electrolito, es crucial para un buen desarrollo del condensador. Además del máximo valor de capacitancia, que puede conseguirse con una buena interfase electrolito-carbón, una rápida transferencia de carga puede cumplir la llamada frecuencia de respuesta, es decir, la capacidad de extraer energía a elevadas frecuencias.

Los carbones activados preparados a partir de distintos precursores y mediante diversos procesos son ampliamente utilizados en los supercondensadores. Los precursores carbonosos naturales resultan de gran interés debido a su bajo coste y gran disponibilidad. Entre los muchos procedimientos físicos y químicos de activación del carbón, la activación con KOH parece ser la más apta para obtener carbones de gran porosidad, donde los microporos contribuyen eficientemente al valor de la capacitancia. Sin embargo, teniendo en cuenta los bajos valores de la capacitancia superficial se puede asumir que no todos los microporos son efectivos en la acumulación de carga. Por esta razón, es fácil entender por qué la capacitancia generalmente no es proporcional al área superficial. Considerando que los carbones más activos se caracterizan por una distribución de poros relativamente ancha, está claro que los microporos no acoplados al tamaño de los iones solvatados no toman parte en la carga de la doble capa eléctrica. Además, aunque el tamaño del poro fuera suficientemente grande, los microporos pueden llenarse en diferentes proporciones, lo que afecta considerablemente a la frecuencia y la potencia, ya que los carbones altamente microporosos suponen una cierta limitación a la difusión, efecto que puede observarse a rápidas velocidades de barrido durante las voltametrías.

Los materiales óptimos para la fabricación de EDLCs deben ser muy microporosos para asegurar un gran capacidad y a la vez tener una suficiente proporción de mesoporos para una rápida propagación de la carga en un corto tiempo de contacto. La clave para cumplir ambas condiciones es diseñar carbones con microporos y mesoporos interconectados en una buena proporción. Sin embargo, incluso cuando se alcanzan estas condiciones y como consecuencia de la diferencia de tamaño de los cationes y aniones solvatados, es obvio que la eficiencia de estos materiales optimizados puede ser diferente para ambos electrodos. Por ello, se estudian condensadores asimétricos con electrodos de carbón activo y diferentes distribuciones de diámetro de poro aptas al tamaño de ambos iones, y así evitar su diferencia de tamaño.

Aunque se ha demostrado que la nanotextura juega un papel clave en la determinación de las propiedades de un EDLC, la carga de la doble capa pertenece a un complejo proceso en el que, además de la accesibilidad de los microporos, depende también de un gran número de parámetros tales como la afinidad de los iones del electrolito por el material del electrodo, el carácter hidrófobo-hidrófilo, las partículas conductoras, así como su tamaño. Entre todos, la funcionalidad superficial es ciertamente un parámetro importante que puede ser tomado en consideración a la hora de explicar las dificultades al establecer una relación directa entre la capacitancia y los parámetros nanotexturales del carbón.

Aunque la mayoría del trabajo con el carbón basado en EDLCs se centra en obtener elevados valores de capacitancia, la aplicación práctica de estos dispositivos está determinada esencialmente por muchos otros importantes parámetros. Generalmente, los materiales de carbón se estudian en celdas de tres electrodos por las que pasa un rango limitado de potencial. Cuando los mismos materiales se estudian en una celda de dos electrodos los resultados pueden ser diferentes. Primero, dependiendo de los tamaños de los cationes y aniones, la eficiencia de la porosidad puede ser diferente en cada electrodo. En segundo lugar, a diferencia de la celda de tres electrodos, el potencial con el que cada electrodo opera no puede ser controlado de una manera tan precisa. Tercero, en cualquier electrolito pueden darse diversos procesos redox de descomposición en cada uno de los electrodos, dependiendo de su polaridad. Por lo tanto, incluso cuando las investigaciones preliminares de los carbones activos muestran mayores valores de capacitancia, deben investigarse otros parámetros para demostrar la aplicación de estos sistemas. Para ser aplicable, un condensador debe desarrollar una baja degradación durante la ciclación, una rápida propagación de carga, y una baja autodescarga.

2.7. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDENSADORES:

Las principales aplicaciones de los supercondensadores se derivan de las ventajas que presentan estos dispositivos de almacenamiento de energía [2,3], entre las que se destacan los elevados períodos de operación con largos ciclos de funcionamiento, las condiciones de operación que incluyen amplios rangos de voltaje, intensidad de corriente y temperatura, una gran rapidez de carga, fácil monitorización de la misma, alta eficiencia, no inclusión de elementos tóxicos, y un fácil mantenimiento. Cabe destacar que la vida útil de un supercondensador supera los 20 años con pérdidas de voltaje de aproximadamente un voltio.

La aplicación más importante de los supercondensadores es el almacenamiento de energía a distintas escalas, bien desde sistemas microelectrónicos integrados en memorias de ordenadores, flashes de cámaras, teléfonos móviles; hasta dispositivos más complejos como son medios de transporte, grandes sistemas eléctricos o incluso fuentes primarias de energía renovable.

- **Apoyo energético:**

- **SAI - UPS:** Los Sistemas de Alimentación Ininterrumpida, conocidos por sus siglas en inglés UPS e incorrectamente generalizados como “No break”, son dispositivos que tras un apagón pueden proporcionar energía eléctrica a todos los dispositivos que tenga conectados, denominados cargas críticas. Además, mejoran la calidad de la energía eléctrica que llega a los aparatos, filtrando subidas y bajadas de tensión y eliminando armónicos de la red en el caso de usar corriente alterna. Su principal aplicación es la protección de grandes instalaciones informáticas, aparatos médicos e industriales, en definitiva, equipos que requieran una alimentación constante y de calidad por necesitarlos, en todo momento, operativos y sin fallos.



Figura 8. SAI comercializado típicamente [14].

- Sistemas Elevadores: los ascensores presentan ciclos de carga caracterizados típicamente por un equilibrio en la demanda de energía entre los movimientos de subida y bajada. Sin embargo, en cuanto a potencia se refiere, durante la aceleración del movimiento de subida se produce una demanda de potencia mientras que en la desaceleración de la bajada se produce un excedente. Este excedente puede almacenarse en un supercondensador y liberarse durante la demanda de forma que también pueda mantenerse un equilibrio de potencia. En la siguiente imagen (Figura 9) puede apreciarse el montaje.

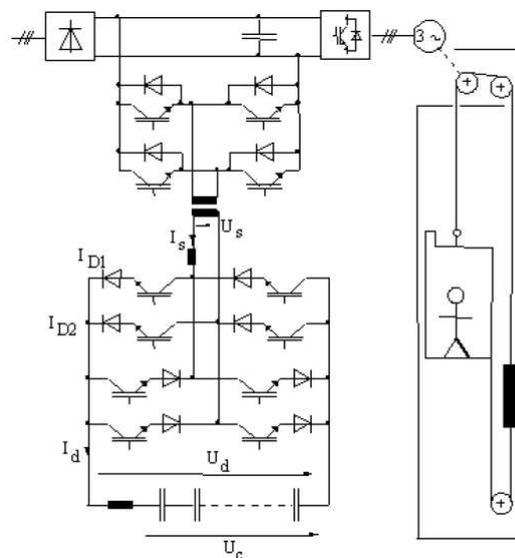


Figura 9. Montaje de un ascensor que almacena la energía excedente de la bajada en supercondensadores [15].

- Vehículos híbridos y eléctricos: en este caso, la función principal de los supercondensadores es satisfacer demandas puntuales y elevadas de potencia como aceleraciones bruscas, freno regenerativo, paradas y arranques, o fluctuaciones de tensión del sistema principal; de modo que almacenan la energía generada por una pila de combustible, por placas solares en la superficie del vehículo o durante el frenado, y la reutilizan posteriormente en la aceleración o el arranque del motor (véase Figura 10). En el caso de los vehículos híbridos, los motores diesel están equipados con supercondensadores de forma que el motor se pone en funcionamiento una vez que el vehículo está en marcha. De esta forma, se obtiene un ahorro de combustible del 20 al 25% y una considerable reducción de la contaminación acústica.

Actualmente, en París se están probando autobuses híbridos de la empresa MAN, y en el año 2000 la NASA determinó que el uso de supercondensadores podía acelerar a 157 pies en 10 segundos con las mínimas pérdidas de energía para

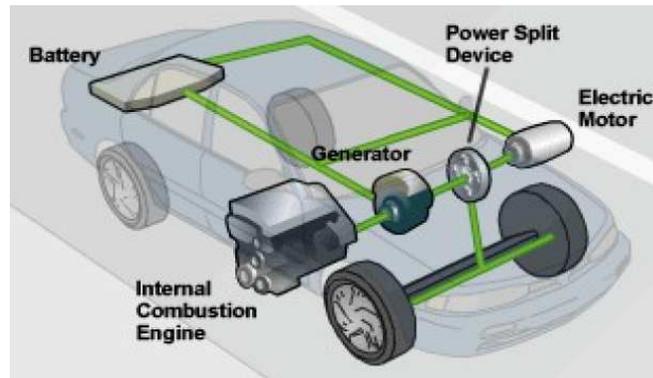


Figura 10. Esquema de propulsión de vehículos y producción-almacenamiento de energía [16].

autobuses de transporte. Cabe destacar que la gran mayoría de las firmas automovilísticas actualmente poseen prototipos de este tipo de vehículos: Opel Hydrogen 3 (2005), Peugeot, Honda CFX (2006-09), Seat León Twin Drive Ecomotive (2009), Opel Ampera (2009), etc. Actualmente, ya se comercializan el Toyota Prius II, Honda Civic, Accord e Insight, Lexus GS 450, Ford Escape y Fusión, Mercedes-Benz S400, etc.

- **¿Sustituto o complemento de las baterías?** En la actualidad [17] se está planteando el uso de módulos supercondensadores como sustitutos de las baterías debido a que estos dispositivos compiten con ventaja frente a estas últimas en velocidad de respuesta y en número de ciclos de carga y descarga. Sin embargo, los supercondensadores presentan como desventaja que su capacidad para almacenar energía es sensiblemente menor. En términos cuantitativos, la potencia disponible en un kilogramo de supercondensadores es diez veces mayor que en una batería de ión-litio, mientras que la energía almacenada es de veinte a treinta veces menor. Por otra parte, los supercondensadores llegan a admitir más de 500.000 ciclos de carga y descarga durante su vida útil, mientras que una batería de ión-litio difícilmente puede alcanzar los 5.000. En definitiva, la posibilidad de sustituir las baterías por supercondensadores está limitada a determinadas aplicaciones específicas para las que se necesiten potencias elevadas durante cortos periodos de tiempo en los que sean frecuentes los ciclos de carga y descarga. Con unas propiedades tan distintas y complementarias, en lugar de buscar la sustitución de las baterías por los supercondensadores resulta mucho más atractivo buscar aplicaciones donde ambas tecnologías se combinen, como por ejemplo es el caso del uso de supercondensadores en vehículos eléctricos.



- **Acoplamiento a energías renovables:** La naturaleza indeterminada de las energías renovables hace necesaria la utilización de un sistema de planificación en la red eléctrica donde una de las soluciones es el almacenamiento de energía. Una planta de generación de energía renovable asociada a un sistema de almacenamiento de energía puede comportarse como una planta generadora de potencia constante durante periodos de tiempo acordados.
 - **Sistemas de inyección de potencia a plantas fotovoltaicas:** Una de las aplicaciones es la utilización de supercondensadores como buffer para el almacenamiento de energía a partir de la celda fotovoltaica. A este módulo se le denomina buffer primario puesto que es la primera fuente de alimentación del sistema. Sin él el sistema tendría que operar utilizando las baterías cada vez que la luz incidente fuera tan baja como para que la celda fotovoltaica no proporcionase la energía necesaria para la operación y recargar las baterías cuando fuese posible. Este tipo de operación hace uso directo de la cantidad de ciclos de recarga de las baterías y no sería fiable después de un año por el deterioro de la calidad. Contar con un buffer primario a partir de supercondensadores permite hacer un uso más inteligente de la energía, estableciendo periodos de carga de las baterías, determinar el ciclo de trabajo en función de la energía almacenada, así como amortiguar efectos de nubes u objetos que tapen temporalmente la radiación solar.
 - **Almacenamiento de energía eólica:** En este caso, los supercondensadores proporcionan soporte de tensión, corrección del factor de potencia, mejora de armónicos en la red y mitigación de fenómenos transitorios. Un ejemplo de instalación es en las turbinas eólicas avanzadas para el accionamiento de paso variable, dando así tanto una calidad de potencia de salida como una respuesta rápida a cualquier cambio del viento.



3. OBJETIVOS

El presente proyecto aborda la fabricación de electrodos a partir de carbón en polvo, así como el estudio de las variables que mejoran su rendimiento como dispositivo supercondensador. Los objetivos perseguidos durante la realización de la investigación han sido:

- Desarrollo de una técnica de fabricación de electrodos a partir de distintos carbones en polvo.
- Caracterización superficial de los carbones utilizados en la fabricación de los electrodos.
- Estudio de las variables que afectan a la resistencia, estabilidad y homogeneidad del electrodo fabricado.
- Evaluación del comportamiento y rendimiento desarrollado por el electrodo en diversos medios electrolíticos.
- Exploración de variables que puedan mejorar los resultados obtenidos de forma que se optimice el electrodo fabricado.
- Englobar los resultados óptimos obtenidos del estudio de los anteriores puntos en un montaje experimental como dispositivo de almacenamiento de energía.
- Evaluación del comportamiento y rendimiento desarrollado por dicho montaje.

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS:

Los reactivos utilizados en la realización del presente proyecto de investigación se recogen en las siguientes tablas, clasificados por su estado físico (Tablas 1 y 2).

Tabla 1. Reactivos líquidos

Reactivo	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Laboratorio	Aplicación
Acetonitrilo	C_2H_3N	99,5	Sigma-Aldrich	Electrolito
Agua Milli-Q	H_2O	12,5 $M\Omega \cdot cm$ 0,08 $\mu S/cm$ a 21 °C	Sistema Milli-Q de Millipore	Electrolito
Etanol	C_2H_5OH	99	Scharlau	Fluidificante de la mezcla de carbones
PTFE	$[CF_2CF_2]_n$	60	Sigma-Aldrich	Aglomerante de la mezcla de carbones

Tabla 2. Reactivos sólidos

Reactivo	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Laboratorio	Aplicación
Carbón Pictif Supercap BP10	C	99,9	Pica	Fabricación de los electrodos
Carbón Vulcan XC72R	C	99,9	Cabot	
Negro de Carbono	C	99,9	Alfa Aesar	
Sulfato de potasio	K ₂ SO ₄	99	Scharlau	Electrolito soporte
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	99	Sigma - Aldrich	Electrolito soporte

4.2. ELECTRODOS Y SOPORTES:

Los electrodos empleados en la realización del presente proyecto se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Electrodos utilizados

Electrodo	Material	Laboratorio	Función
Trabajo	Mezcla de carbones en estudio		Electrodo objeto de estudio
Referencia	Ag/AgCl	BAS, Inc.	Establecer diferencia de potencial
Contraelectrodo	Malla Pt (99,9%)	Sigma - Aldrich	Estabilizar potencial de medida

Los soportes empleados en la fabricación de los electrodos a partir de distintos carbones en polvo han sido los indicados en la tabla 4.

Tabla 4. Soportes para electrodo

Electrodo	Pureza (%)	Espesor (mm)	Laboratorio
Lámina de Aluminio	99	0,25	Goodfellow
Malla de Aluminio 37% área abierta	99	0,25	Goodfellow

4.3. FABRICACIÓN:

Para la fabricación de los electrodos a partir de distintos carbones en polvo, se requiere:

Material:

- ✓ Vaso de precipitados de 250 mL.
- ✓ Espátula.
- ✓ Balanza electrónica.
- ✓ Pipetas Pasteur.
- ✓ Varilla de vidrio.
- ✓ Papel de Aluminio.
- ✓ Papel de filtro.
- ✓ Soporte.
- ✓ Molde para prensa.
- ✓ Prensa.

Reactivos: pueden consultarse en el apartado 4.1. de la presente sección, ordenados en base a su estado físico (tablas 1 y 2), donde además se indican sus características más relevantes.

Pasos: los pasos seguidos para llevar a cabo la fabricación de los electrodos a partir de los distintos carbones en polvo se resumen en los siguientes puntos:



1. Pesar en la balanza electrónica las cantidades de los distintos carbones a ensayar, así como el PTFE en las proporciones indicadas, haciendo uso de una espátula y de una pipeta Pasteur respectivamente.
2. Añadir unas gotas de agente fluidificante para facilitar la mezcla de los distintos componentes.
3. Mezclar los distintos componentes hasta obtener una masa lo más homogénea posible, que generalmente se despegar en su totalidad de las paredes del recipiente cuando el grado de mezcla de los componentes es satisfactorio.
4. Estirado de la masa:
 - 4.1. Experimentos con carbón PICA: estirar la masa con una varilla de vidrio sobre una superficie hasta conseguir una lámina lo más fina posible con una superficie totalmente homogénea.
 - 4.2. Experimentos con carbón VULCAN: estirar la masa sobre el soporte previamente recortado con la forma y dimensiones del molde de prensa. La masa quedará parcialmente embebida en el soporte.
5. Recortado de la masa:
 - 5.1. Experimentos con carbón PICA: recortar la lámina de carbón obtenida con la forma y dimensiones del molde de prensa.
 - 5.2. Experimentos con carbón VULCAN: como se ha indicado en el punto 4.2., la masa se estira directamente sobre el soporte.
6. Prensado de la masa: se lleva a cabo en una prensa de la casa Carver modelo 3853-0 con moldes circulares realizados a medida:
 - 6.1. Experimentos con carbón PICA: se toma el molde de la prensa limpio y seco con acetona y se coloca el vástago inferior. Sobre éste se coloca una forma de papel de filtro, a continuación una forma de papel de aluminio, seguida de la lámina de carbón recortada encima de la que se coloca el soporte correspondiente (lámina o malla de aluminio) y una última forma de papel de filtro. Por último se coloca el vástago superior y se introduce en la prensa bien alineado para que la presión se reparta uniformemente. Se aplica la presión

correspondiente y se espera el tiempo oportuno, tras lo cual se extra el molde de la prensa, se extrae el vástago superior, y el compuesto (tipo “sándwich”) formado por el papel de filtro, el papel de aluminio y el electrodo anclado al soporte elegido. Se separan el papel de filtro y de aluminio, obteniéndose el electrodo prensado.

- 6.2. Experimentos con carbón VULCAN: el montaje es análogo al llevado a cabo con el carbón PICA, salvo por la disposición de las formas entre los vástagos del molde de la prensa. El orden que siguen dichas formas es el siguiente: se coloca primero una forma de papel de filtro, a continuación una de papel de aluminio, seguida del electrodo embebido en el soporte de malla de aluminio, a continuación se disponen otra forma de papel de aluminio y una última de papel de filtro. Los pasos a seguir una vez completada la disposición de las formas es similar a la ya explicada en el carbón PICA.
7. Caracterización del electrodo: el electrodo se somete a diversas pruebas de resistencia, mojabilidad, voltametrías, etc. algunas de las cuales se explican con mayor detalle en el apartado 4.4. “Técnicas de Caracterización” de la presente sección.

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

A continuación se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en el presente proyecto para la determinación tanto de las propiedades estructurales y superficiales de los electrodos como para la caracterización electroquímica de los electrolitos.

- **Técnica de Carga/Descarga Galvanostática:**

La técnica de carga y descarga galvanostática consiste en aplicar una corriente continua y constante durante un intervalo determinado de tiempo hasta alcanzar el límite de potencial fijado para la carga. De este modo, los iones migran hacia la superficie de los electrodos y quedan almacenados en ella, momento en el cual se dice que el sistema está cargado. Ahora bien, si en un momento determinado se invierte la corriente

aplicada durante un lapso de tiempo, el sistema procederá a descargarse liberando energía. La representación de los valores de potencial frente al tiempo muestra el proceso de carga y descarga del sistema. Para un condensador ideal la curva obtenida debe ser perfectamente triangular, como se muestra en la figura 11.

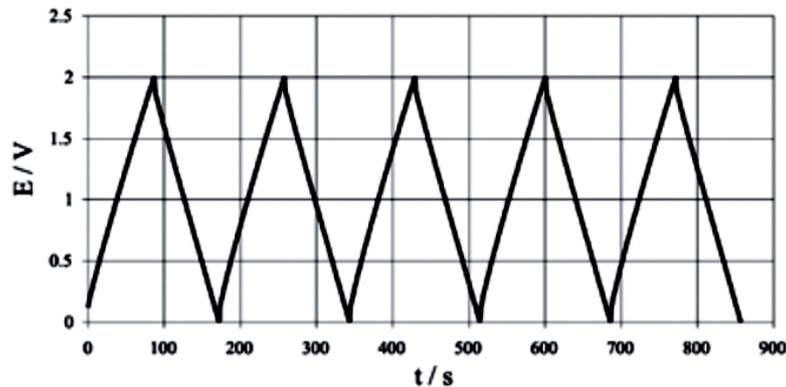


Figura 11. Ensayo de carga y descarga para un EDLC ideal [18].

Como puede observarse en la Figura 12 al representar el potencial (E) frente al tiempo (t), se obtiene una respuesta lineal con pendiente positiva al cargar el sistema y con pendiente negativa al descargarlo.

En la figura 12, se muestra que también es posible encontrar sistemas que presenten una caída óhmica consecuencia de la resistencia de los iones al movimiento hacia o desde los electrodos y por el mecanismo que ocurre en la interfase electrodo-electrolito.

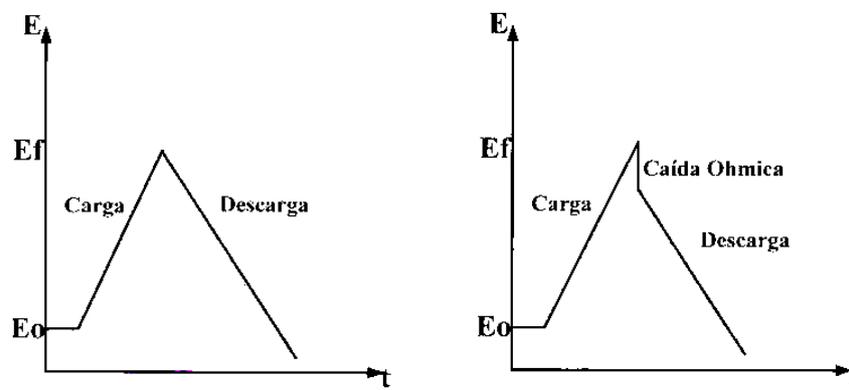


Figura 12. Curvas de carga y descarga para supercondensadores.

La importancia de la técnica de carga/descarga galvanostática radica en que permite conocer el tiempo que el supercondensador tarda en almacenar cierta cantidad de energía y el tiempo que invierte en la liberación de la misma, así como la eficiencia, energía y potencia específicas del condensador electroquímico, estas últimas calculadas a partir de los datos de la curva de descarga según las expresiones siguientes:

Potencia Específica (W/kg): $P = \frac{\Delta E \cdot I}{m}$ Ecuación [5]

Energía Específica (W·h/kg): $W = \frac{P \cdot td}{3600 (s)}$ Ecuación [6]

Eficacia del supercondensador: $\eta (\%) = \frac{\Delta td}{\Delta tc} \cdot 100$ Ecuación [7]

Así mismo, cabe destacar que el potencial máximo de carga, dada la estabilidad de los electrodos de carbono, generalmente viene dado por la ventana de potencial electroquímico de estabilidad del electrolito, mientras que el límite de potencia suele establecerse como cero. Las intensidades de carga y descarga son seleccionadas de manera que el tiempo para las mismas no fuese mayor que el límite a partir del cual se pierda interés para una posible aplicación industrial.

• **Voltametría Cíclica:**

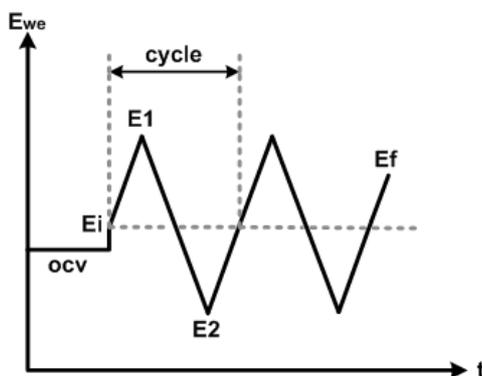


Figura 13. Esquema del proceso seguido en una voltametría cíclica [19].

La voltametría o voltamperometría cíclica es un método que se basa en aplicar al electrodo de trabajo (WE) una variación lineal del voltaje, denominado barrido de potencial, en sentido tanto directo como inverso entre los límites de la ventana de estabilidad del electrolito. Generalmente se lleva a cabo a velocidades de barrido comprendidas entre 1 y 100 mV/s, y se mide simultáneamente la corriente.

En el caso de un EDLC con baja resistencia la curva I-V, como puede apreciarse en la figura 14, tiene forma rectangular.

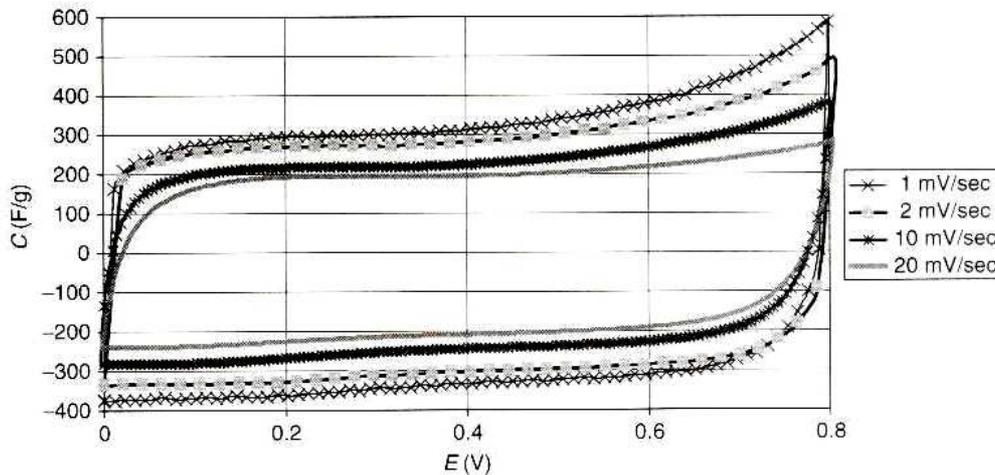


Figura 14. Voltametría cíclica para un EDLC con baja resistencia en la curva I-V [11].

En este tipo de perturbación la pendiente de la variación de potencial se conoce como “velocidad de barrido”. Cabe destacar que el potencial final del barrido no tiene necesariamente que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen tres valores de potencial importantes: el potencial inicial E_0 , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . Dicho rango de potencial se fija de forma que se eviten reacciones secundarias no deseadas en el electrolito.

En el caso de tener una disolución acuosa, los potenciales son limitados de manera que no se almacenen los valores para los que se produzcan reacciones de oxidación del agua y reducción de protones, ya que en el electrodo de trabajo se producirá desprendimiento de gas (O_2 y H_2 respectivamente) provocando el deterioro del mismo.

Para un proceso reversible, propio de los supercondensadores, la curva I vs E generada por el sistema es simétrica y similar a la que se presenta en la siguiente figura:

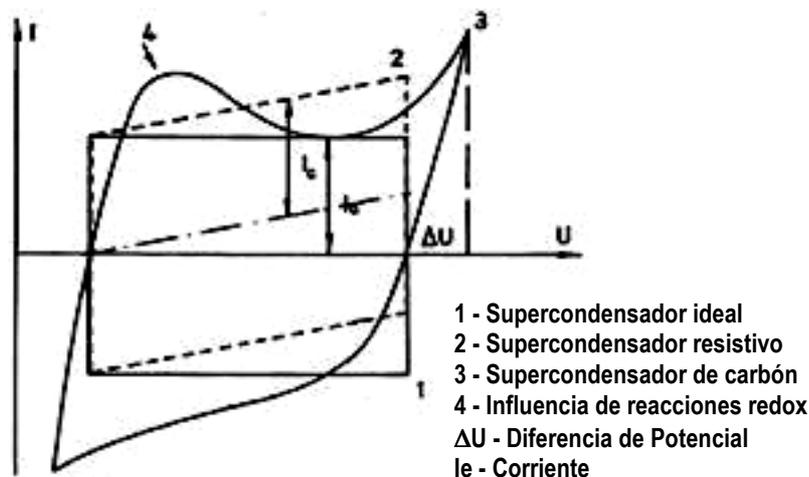


Figura 15. Voltametrías típicas de supercondensadores [20].

Cabe destacar que el barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo tantas veces como sea necesario. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico (hacia potenciales positivos), se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Del mismo modo sucede en sentido inverso: en los alrededores del potencial de corte catódico (potencial negativo), cuando se alcanza el potencial oportuno, se produce la reacción de reducción y la intensidad de la corriente aumenta (en valor absoluto) hasta obtener otro máximo. El ciclo finaliza a un valor de potencial que, durante el presente proyecto, ha sido coincidente con el valor de potencial inicial.

Además, la corriente presenta un máximo expresado por la ecuación Randles-Sevcik que a 298 K puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$I_p = 269 \cdot n^{1,5} \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot v^{0,5} \cdot C \quad \text{Ecuación [8]}$$

Donde:

- | | |
|--------------------------------|---|
| I_p : corriente del pico (A) | D: coeficiente de difusión (cm^2/s) |
| n: número de electrones | v: velocidad de barrido (V/s) |
| A: área (cm^2) | C: concentración del electrolito (mol/cm^3) |

El valor de la capacitancia se puede calcular a partir de la pendiente de las rectas galvanostáticas o bien a partir de la corriente I medida en la curva voltamétrica usando la siguiente expresión donde v representa la velocidad de lectura del voltaje.

$$C = \frac{I}{v} \quad \text{Ecuación [9]}$$

Ahora bien, en general suelen obtenerse valores más fiables de capacitancia a partir de las medidas de la descarga galvanostática.

Para analizar la evolución de la intensidad de corriente en el sistema es necesaria la utilización de tres electrodos: uno de trabajo (WE), otro de referencia (RE) y un último auxiliar (CE) de un metal noble de elevada área superficial que minimice las interferencias. Como se ha indicado anteriormente en el punto “4.2. *Electrodos y soportes*” del presente apartado, los electrodos empleados en las voltametrías cíclicas realizadas en el presente trabajo han sido el electrodo de trabajo objeto de estudio, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una malla de platino como contraelectrodo. Su disposición se indica en la figura 16.

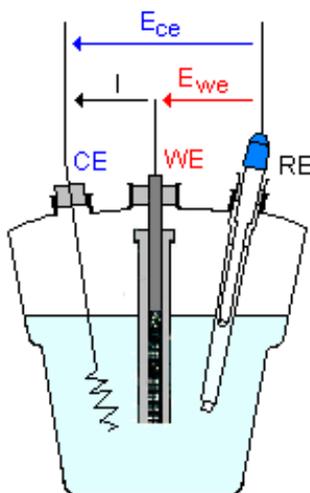


Figura 16. Disposición experimental de los electrodos en una celda [19].

En definitiva, la relevancia de esta técnica de caracterización radica especialmente, en el ámbito de la electroquímica, en estudios de procesos redox, mecanismos de reacción en procesos electroquímicos, propiedades electrocatalíticas o determinación de la capacidad específica de los electrodos, entre muchas otras.

- **Isoterma B.E.T.:**

La isoterma B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller, 1983) describe la adsorción física de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido y es relevante en importantes técnicas de análisis, como por ejemplo la medida de la superficie específica de un material. El método B.E.T se basa en la teoría de Langmuir, cuyas hipótesis principales son las siguientes:

- ✓ La superficie es intrínsecamente homogénea.
- ✓ La superficie tiene una serie de centros activos, los cuales pueden adsorber moléculas, donde cada molécula ocupa una posición; cuando están todos los centros ocupados no se produce la adsorción de nuevas moléculas.
- ✓ Todos los centros activos son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas.

La teoría B.E.T. asume estas hipótesis y las extiende a la formación de multicapas. Además, presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las capas sucesivas que sí presentan el mismo valor del calor de adsorción y que es igual al calor latente de evaporación. La ecuación de B.E.T suma todas las cantidades adsorbidas en cada una de las capas llegando a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{v_m \cdot \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \left(\frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{v_m \cdot c} \quad \text{Ecuación [10]}$$

Donde:

Po: presión de vapor de saturación a una temperatura dada.

P: presión de equilibrio a una temperatura dada.

v_m: capacidad de la monocapa.

c: constante cuya expresión es:

$$c = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{RT} \quad \text{Ecuación [11]}$$

H₁: calor de adsorción de la monocapa.

H₂: calor latente de vaporización del adsorbato.

La ecuación B.E.T. presenta una relación lineal entre los factores $\frac{P}{P_0}$ y $\frac{P}{v_m \cdot (P_0 - P)}$

por lo que definiendo el parámetro $\phi = \frac{P}{P_0}$ se puede representar la ecuación de la isoterma como una recta, donde normalmente el intervalo de linealidad se cumple en el rango:

$$0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$$

Las isotermas B.E.T. permiten determinar el área o superficie específica de un sólido mediante la adsorción de moléculas de gas sobre su superficie. Generalmente, se emplea N_2 a 77 K, valor que corresponde a su temperatura de ebullición ya que cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de los sólidos. Las gráficas resultado son del tipo indicado en la figura 17.

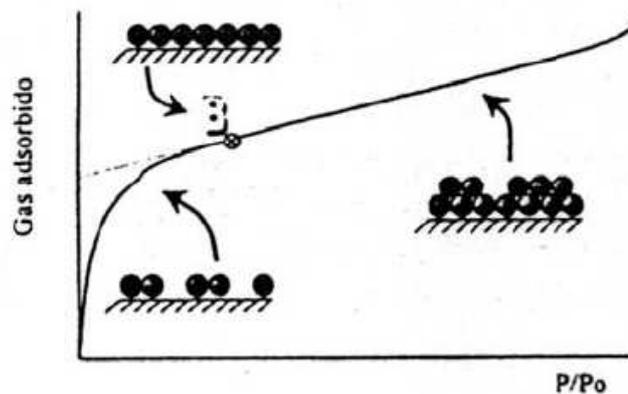


Figura 17. Isotherma en la que se muestran las zonas de llenado de la monocapa y la multicapa^[21].

Además, si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato (a_m), el área se puede calcular a partir de n_m , según la expresión:

$$A_{BET} = v_m \cdot N_A \cdot a_m \quad \text{Ecuación [12]}$$

Donde:

N_A : número de Avogadro.

a_m : área de cada molécula de adsorbato. Para el N_2 toma el valor de $0,162 \text{ nm}^2$

Se considera que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida.

- **Microscopía de Barrido Electrónico (SEM):**

El microscopio de barrido electrónico [22], generalmente conocido por sus siglas en inglés S.E.M. (Scanning Electron Microscope), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta de un filamento que genera un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos hasta unas decenas de keV (50KeV), para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales que pueden captarse con detectores adecuados para cada una de ellas. Éstos captan una señal y la convierten en una señal electrónica que se proyecta en un tubo de rayos catódicos. Entre los diferentes detectores, se destacan (ver Figura 18): un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersador que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. En la mayoría de las aplicaciones donde se emplea esta técnica se selecciona un área determinada de la superficie de la muestra y se genera una

imagen en dos dimensiones que representa la variación espacial de las propiedades antes mencionadas. El rango de áreas para la muestra varía desde 1 cm hasta 5 micras en cualquier técnica SEM convencional y la imagen puede ser ampliada de 20 a 30.000 veces con una excelente resolución.

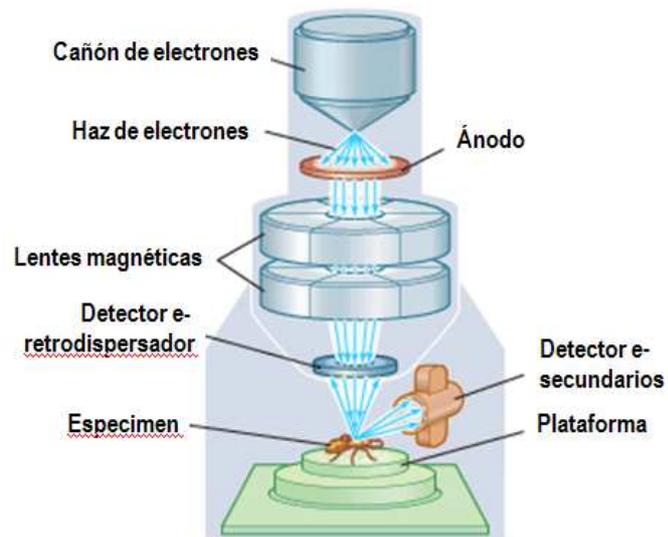


Figura 18. Esquema de un microscopio de barrido electrónico [23]



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la experimentación del presente proyecto.

5.1. CARBÓN PICA:

El material de partida para la realización del presente proyecto ha sido carbón Pica, en concreto el carbón de referencia Picactif Supercab BP 10 de los laboratorios PICA.

Dado que uno de los aspectos más importantes para el rendimiento como supercondensador de un electrodo de carbón son sus características superficiales, esto es, su porosidad, superficie específica, presencia de microporos y mesoporos, así como la proporción entre ambos, se ha empezado caracterizando este carbón mediante adsorción-desorción de N_2 a 77 K, cuyo fundamento se ha abordado en la sección 4.4. "*Técnicas de Caracterización*", del presente proyecto. El equipo empleado para llevar a cabo dicha caracterización ha sido un Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System de Quantachrome Instruments.

Los resultados obtenidos para la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del carbón Pica se muestran en las figuras 19 y 20.

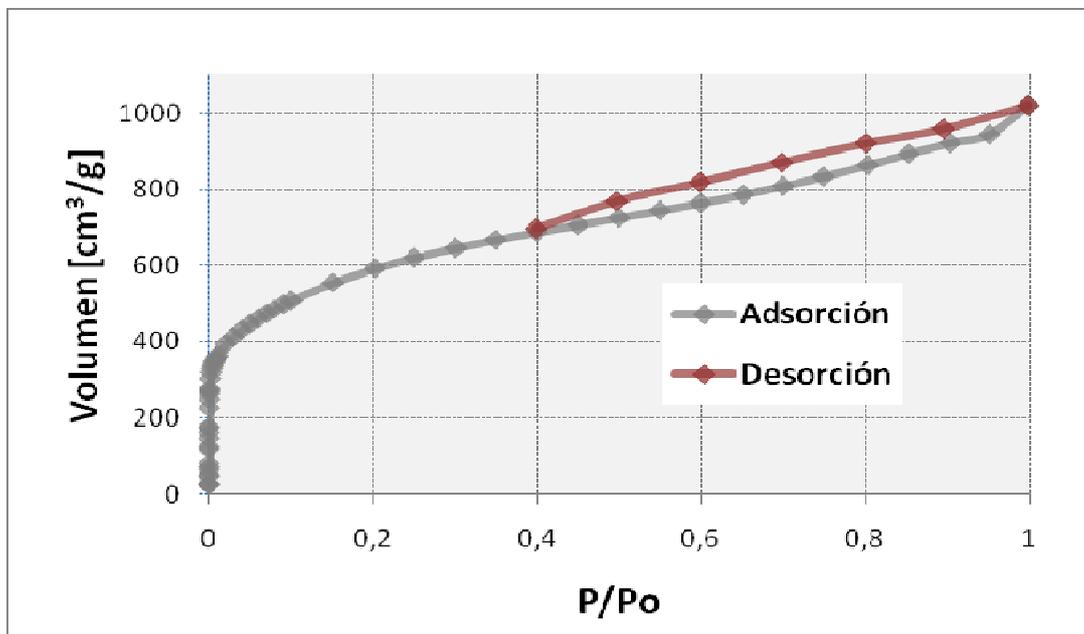


Figura 19. Adsorción-Desorción de N_2 a 77 K para carbón Pica

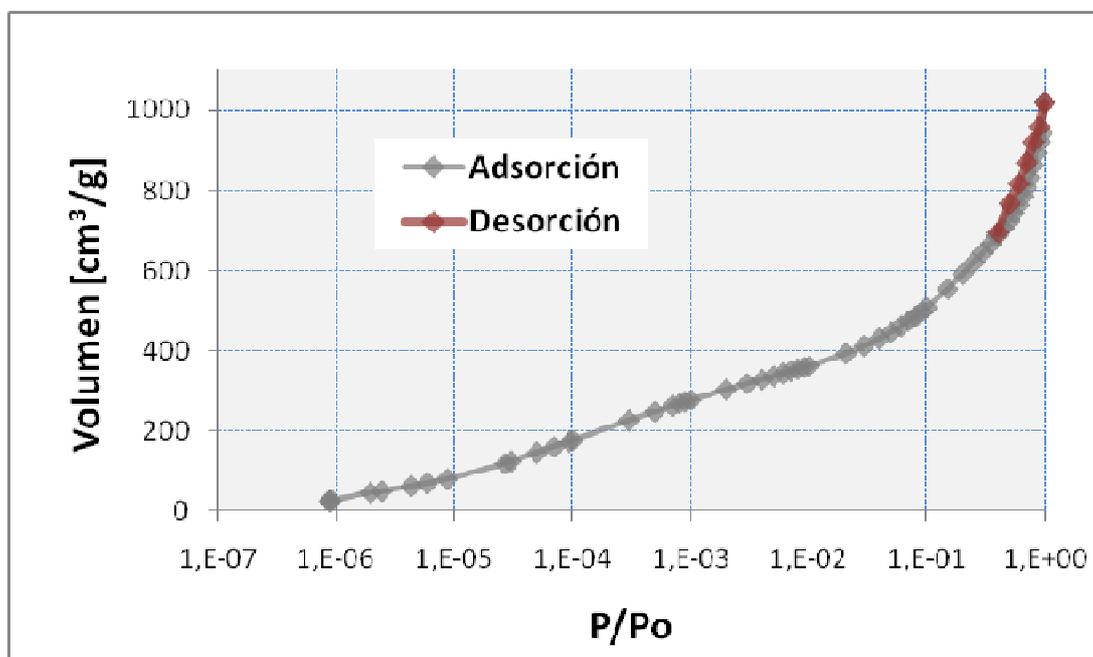


Figura 20. Adsorción-Desorción de N_2 a 77 K en escala logarítmica para carbón Pica

En la figura 21 se muestran la clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción.

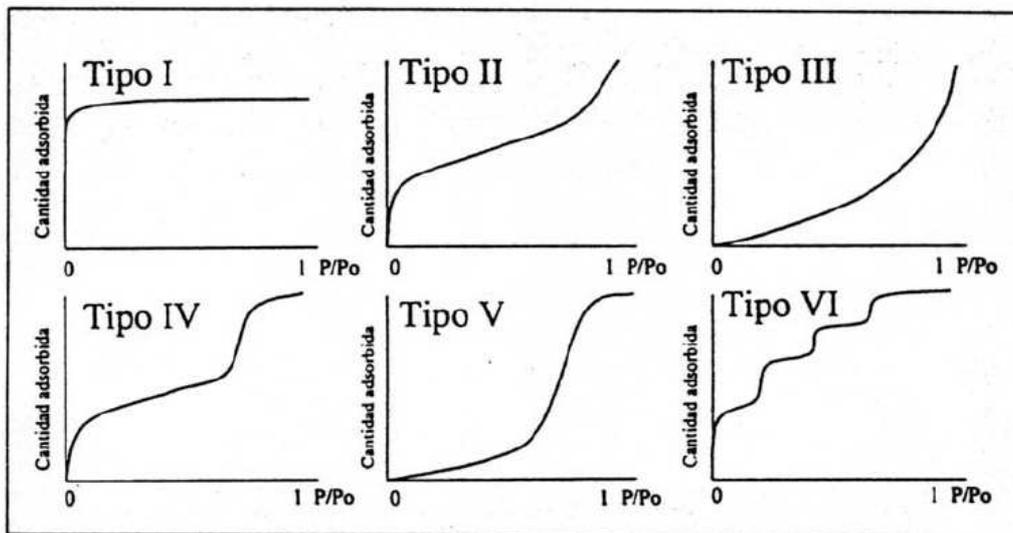


Figura 21. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción [21]

A la vista de la clasificación anterior, puede afirmarse que la isoterma obtenida para la muestra de carbón Pica se ajusta a una isoterma tipo I. En este tipo de isoterma la adsorción tiene lugar a bajas presiones relativas y es característica de sólidos microporosos.

Los resultados más relevantes del ajuste a la isoterma B.E.T. se recogen en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados B.E.T. para carbón Pica

Área Específica (m ² /g)	2,021·10 ³
Vol. total de poro (cm ³ /g)	1,581
Diámetro medio de poro (Å)	5,2

Cabe destacar que el valor obtenido para el diámetro medio de poro a partir de su distribución es de unos 5,2 Å, lo que corresponde a un sólido microporoso de acuerdo a la clasificación de IUPAC.

Por último comentar que los dos carbones objeto de estudio en este proyecto (carbón Pica y Vulcan, como se verá más adelante) se escogieron por la abundante bibliografía que hay de su uso en dispositivos electroquímicos [24],[25] y por primar el uso de carbones comerciales que abarataran el dispositivo final.

5.2. PRUEBAS DE ADHERENCIA CON DISTINTOS SOPORTES:

El objetivo de estos primeros experimentos es buscar aquel soporte que mejor ancle el carbón de forma que permita una buena resistencia al sumergir el mismo en una disolución de electrolito. Para ello, se exploraron los siguientes parámetros basándose en la bibliografía sobre el tema [26], [27], [28]:

- ✓ Proporción entre cantidades de carbón Pica y aglomerante PTFE presentes en el electrodo.
- ✓ Tiempo y presión en la prensa.
- ✓ Soportes: láminas de aluminio, láminas de aluminio lijadas y mallas de aluminio.

En la tabla 6 se recogen los experimentos realizados y sus resultados correspondientes. Cabe mencionar que, salvo que se diga lo contrario, las tablas que se mostrarán en toda la sección de resultados no indican resultados de experimentos individuales, sino conclusiones de series de experimentos realizadas en cada una de las condiciones especificadas.

Tabla 6. Resultados Serie 1. Experimentos de adhesión al soporte

Exp	1	2	3	4	5	6
% PTFE respecto a carbón Pica	40					
Soporte	Lámina Al			Lámina Al lijada		
Prensa	30' a 20 Tm	60' a 20 Tm	60' a 10 Tm	30' a 20 Tm	60' a 20 Tm	60' a 10 Tm
Resultados						
Anclaje al soporte	✗	✗	✗	✓	✓	✗
Resistencia al contacto con electrolito	✗	✗	✗	✓	✓	✗

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 6, se puede afirmar que:

- Los electrodos no se soportan sobre láminas de aluminio lisas, mientras que quedan perfectamente anclados en el caso de utilizar una lámina de aluminio lijada. Cabe destacar que se sustituyó la configuración de las dos láminas de aluminio lijadas por una lámina lijada y una forma de papel de aluminio, para poder desprender esta última forma y así evitar un deterioro de la superficie del electrodo al despegar una de las láminas de aluminio lijadas.
- Un mayor tiempo de prensado no afecta significativamente a que los electrodos se anclen al soporte ensayado en cada caso, mientras que una disminución de la presión de prensado sí que es crítica.

En conclusión:

- Los soportes que mejor anclan los electrodos son los que presentan una superficie rugosa en cuyas irregularidades el electrodo tenga un elevado número de puntos de anclaje.
- Una etapa de prensado de 30 minutos a 20 Tm de presión ha demostrado ser suficiente para alcanzar los objetivos en las condiciones experimentales descritas en este apartado.

5.3. EXPERIMENTOS PARA DISMINUCIÓN DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE:

El objetivo de esta serie de experimentos es disminuir la cantidad de aglomerante presente en el electrodo, ya que cuanto mayor sea la cantidad de aglomerante en el mismo menor será su conductividad y mayores las posibles reacciones secundarias. Ahora bien, una disminución muy acusada de la cantidad de aglomerante da lugar a que el electrodo presente una mala resistencia mecánica y no se ancle correctamente al soporte, por lo que es de gran relevancia encontrar el punto de equilibrio entre estas dos contribuciones.

En la tabla 7 se presentan los ensayos realizados así como sus resultados correspondientes:

Tabla 7. Resultados Serie 2. Experimentos para la disminución de aglomerante en el electrodo

Exp	7	8
% PTFE respecto a carbón PICA	10	5
Soporte	Lámina Al lijada	
Prensa	30' a 20 Tm	30' a 20 Tm
Resultados		
Anclaje al soporte	✘	✘
Resistencia al contacto con electrolito	✘	✘

Tal y como se puede observa en la tabla 7, en primera instancia fue imposible alcanzar una buena adherencia del electrodo al soporte si se disminuía el porcentaje de aglomerante. Sin embargo, la bibliografía indica que es posible trabajar con porcentajes de aglomerante del 5-10% [27], [28], [29], por lo que se hizo una serie de experimentos idéntica a la anterior cuyo objetivo era minimizar la cantidad de carbono presente en el electrodo, obteniendo por tanto electrodos lo más finos posible. Se comprobó que esto hace posible tener electrodos resistentes y estables incluso con sólo un 5-10% de aglomerante, por lo que se procedió a explorar otros parámetros.

5.4. EXPERIMENTOS CON NEGRO DE CARBONO PARA MEJORAR LA CONDUCTIVIDAD:

El objetivo de esta serie es verificar, como se indica en la bibliografía, que la presencia de carbón negro en la composición del electrodo mejora notablemente su conductividad. Esto se debe a que estructuralmente el carbón negro es mesoporoso de forma que favorece una rápida propagación de la carga en un breve periodo de tiempo. Ahora bien, una excesiva cantidad de

negro de carbono en el electrodo reduce drásticamente su área superficial y su resistencia mecánica, impidiendo que el electrodo se ancle al soporte.

En la tabla 8 se recogen los ensayos realizados así como sus resultados correspondientes:

Tabla 8. Resultados Serie 3. Experimentos para mejorar la conductividad.

Exp	9	10	11
% Carbón Pica	90	0	85
% Negro de Carbono	5	95	10
% PTFE	5		
Soporte	Lámina Al lijada		
Prensa	30' a 20 Tm		
Resultados			
Anclaje al soporte	✓	✗	✗
Resistencia al contacto con electrolito	✓	✗	✗
Resistencia a Prueba de Ultrasonidos	✓	✗	✗

Cabe destacar que una de las series de ensayos realizados, en concreto el ensayo 10 cuyas condiciones pueden apreciarse en la tabla 8, consistió en la fabricación de un electrodo exclusivamente de negro de carbono y el aglomerante correspondiente a una proporción del 5%. Al amasar la mezcla se observó que las partículas de negro de carbono se repelían entre sí, lo que también explica por qué añadir una cantidad excesiva de negro de carbono disminuye la resistencia mecánica del electrodo. En definitiva, incrementar el porcentaje de carbón negro presente en el electrodo se traduce en que hay un mayor número de interacciones electrostáticas de repulsión que provocan que el electrodo se disgregue, restándole una considerable resistencia mecánica. Tras observar este efecto, es clave alcanzar un equilibrio entre la contribución positiva del aumento de conductividad y el efecto negativo de la pérdida de resistencia mecánica que simultáneamente se producen al aumentar la cantidad de negro de

carbono añadido al electrodo. Experimentalmente, se ha comprobado que añadir negro de carbono en una proporción comprendida entre el 5 y el 10% de la masa del electrodo satisface el equilibrio entre aumento de conductividad y pérdida de resistencia mecánica. Esto ha permitido desarrollar electrodos estables y homogéneos que presentan el comportamiento deseado al ser introducidos en el seno de una disolución de electrolito. Por último destacar que para comprobar fehacientemente la resistencia de los electrodos preparados con dicha proporción de negro de carbono, éstos han sido sometidos a una prueba de ultrasonidos, que han superado satisfactoriamente. Finalmente se consiguió un electrodo óptimo con un 10% de negro de carbono usando como soporte una malla de aluminio, por lo que éstos fueron los electrodos usados en las diferentes medidas electroquímicas de los siguientes apartados.

A continuación, en la figura 22, se pueden observar distintas fotografías de los electrodos óptimos obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (S.E.M.) cuyo fundamento ha sido tratado en la sección “4.4 técnicas de caracterización” del presente proyecto.

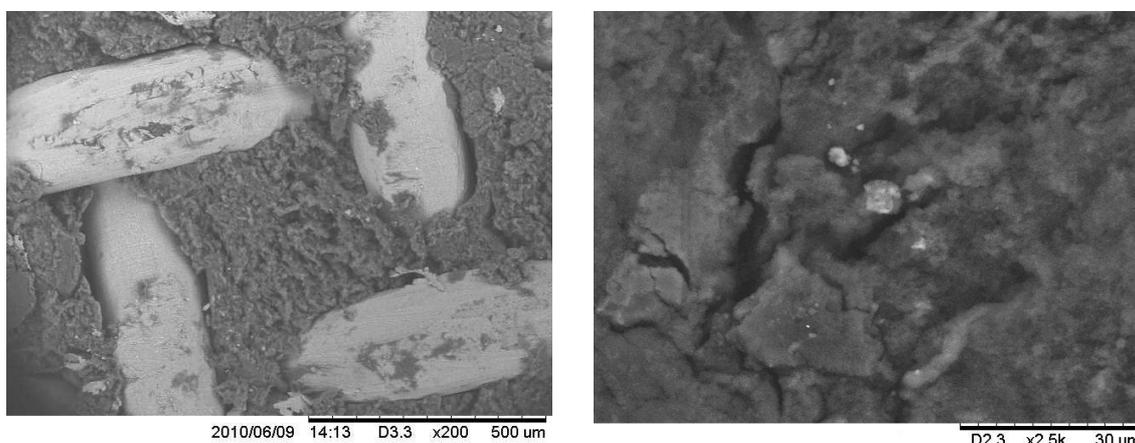


Figura 22. Imágenes SEM de electrodo de carbón Pica con 10% de carbón negro soportado sobre malla de aluminio después de ciclar en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo.

Como puede apreciarse en la imagen izquierda de la figura 22, la malla de aluminio presenta un entretejido cuadrado, su superficie es ligeramente rayada de forma que en su interior se depositan partículas de carbón, y existe un buen anclaje del soporte al electrodo. Así mismo, puede observarse que el electrodo presenta una amplia superficie de contacto que permite una mayor capacidad de acumular carga. Por último destacar que los pequeños puntos blancos que

pueden apreciarse en la imagen derecha de la figura 22 son debidos a que el electrodo se ha ciclado en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo, y que tras haberlo lavado con agua ha sido imposible limpiar toda la superficie quedando alguna partícula cristalina de dicha sal.

5.5. PRUEBAS EN DISTINTOS ELECTROLITOS:

El objetivo de la siguiente serie de experimentos es determinar la reproducibilidad del comportamiento de los electrodos fabricados a partir de carbón Pica en dos medios electrolíticos de distinta naturaleza.

La conductividad en medios líquidos [29] está relacionada con la presencia de sales en disolución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica cuando el líquido es sometido a un campo eléctrico. Ahora bien, a priori puede pensarse que cuanto mayor es la concentración de una sal en la disolución mayor cantidad de iones conducirán la corriente eléctrica, de modo que aumente su conductividad. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta la disminución de la conductividad molar que se produce al aumentar la concentración de un electrolito como resultado de los efectos de disminución de la movilidad de los iones libres.

Los electrolitos seleccionados para llevar a cabo las voltametrías cíclicas de los electrodos fabricados han sido las siguientes disoluciones:

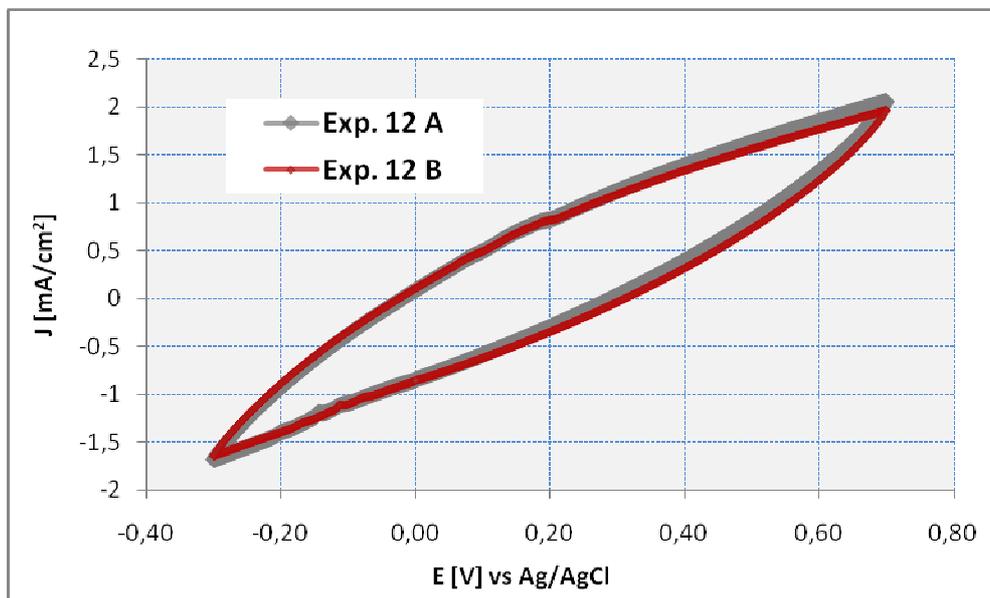
- Sulfato potásico 0,1 M en medio acuoso.
- Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M en acetonitrilo.

En la tabla 9 se recogen las condiciones experimentales de esta serie de experimentos.

Tabla 9. Condiciones experimentales de la Serie 4 para estudio de la influencia y reproducibilidad en distintos electrolitos

Exp	12	13
% PTFE respecto a carbón Pica	5	
% Negro de Carbono	10	
Soporte	Malla Aluminio	
Prensa	30' a 20 Tm	
Electrolito Voltametría	0,1 M K ₂ SO ₄ en medio acuoso	0,1 M Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo

A continuación, en la figura 23, se muestran las voltametrías obtenidas en dos experimentos representativos del experimento 12 de la tabla anterior:

Figura 23. Voltametrías a 50 mV/s en disolución acuosa de 0,1 M de K₂SO₄ representativa de la tabla 9.

Las áreas de las curvas obtenidas a partir de la técnica de la voltametría cíclica informan acerca de la capacitancia de los electrodos, y para esta serie de experimentos sus valores se recogen en la tabla 10.

Tabla 10. Capacitancias de los experimentos de la figura 23.

Exp	Capacitancia (mF/cm ²)
A	7,9
B	8,0

Como se puede apreciar tanto en la figura 23 como en los valores recogidos en la tabla 10, la reproducibilidad de los experimentos en una disolución 0,1 M de K₂SO₄ es excelente. Sin embargo, no se observa este mismo comportamiento para los electrodos ensayados en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo, lo que se asocia a las propiedades fisicoquímicas del carbón Pica, a diferencia del carbón Vulcan que como se verá posteriormente, sí presenta una reproducibilidad excelente en ambos medios electrolíticos para los mismos parámetros que se han explorado para el carbón Pica.

5.6. EXPERIMENTOS CON CARBÓN VULCAN:

El objetivo de las distintas series de experimentos que se llevan a cabo con el carbón Vulcan es determinar que la técnica desarrollada para la fabricación de electrodos a partir de carbón Pica es igualmente aplicable a otros tipos de carbones. Para el carbón Pica, se ha determinado que los siguientes parámetros en la fabricación conducen a electrodos perfectamente estables y homogéneos que desarrollan un buen rendimiento al ser sumergidos en distintos electrolitos:

- Empleo de mallas de aluminio como soporte del electrodo.
- Emplear una relación carbón Pica-aglomerante del 5%.
- Emplear una proporción de negro de carbono del 10%.
- Someter al electrodo a una etapa de prensa de 30 minutos a 20 Tm.

Antes de pasar a estudiar la influencia de dichas variables en la fabricación de electrodos a partir de carbón Vulcan, es importante caracterizar los aspectos superficiales del mismo. Para ello, al igual que se ha hecho con el carbón Pica, el carbón Vulcan ha sido caracterizado a partir de la técnica B.E.T. cuyos fundamentos y relevancia de resultados ya han sido anteriormente comentados.

En la tabla 11 se recogen los resultados más relevantes de la técnica B.E.T..

Tabla 11. Resultados B.E.T. para carbón Vulcan

Área Específica (m ² /g)	2,647 10 ⁻²
Vol. total de poro (cm ³ /g)	1,104
Diámetro medio de poro (Å)	4,6

A la vista de los resultados obtenidos a partir de la isoterma B.E.T., que presenta la misma forma que la del carbón Pica, puede afirmarse que el carbón Vulcan también es, como el Pica, microporoso con un diámetro medio de poro a partir de su distribución de 4,6 Å, pero con un área superficial claramente inferior.

En la tabla 16 se recogen los experimentos realizados para estudiar el comportamiento de los electrodos fabricados a partir de carbón Vulcan.

Tabla 12. Condiciones experimentales de Serie 5 para estudio de la influencia de carbón negro.

Exp	14	15
% PTFE respecto a carbón Vulcan	10	
% Negro de Carbono	10	0
Soporte	Malla Aluminio	
Prensa	30' a 20 Tm	

A continuación, en la figura 24, se muestran unas voltametrías representativas de los experimentos de la tabla 12 usando como electrolito una disolución 0,1 M de K₂SO₄.

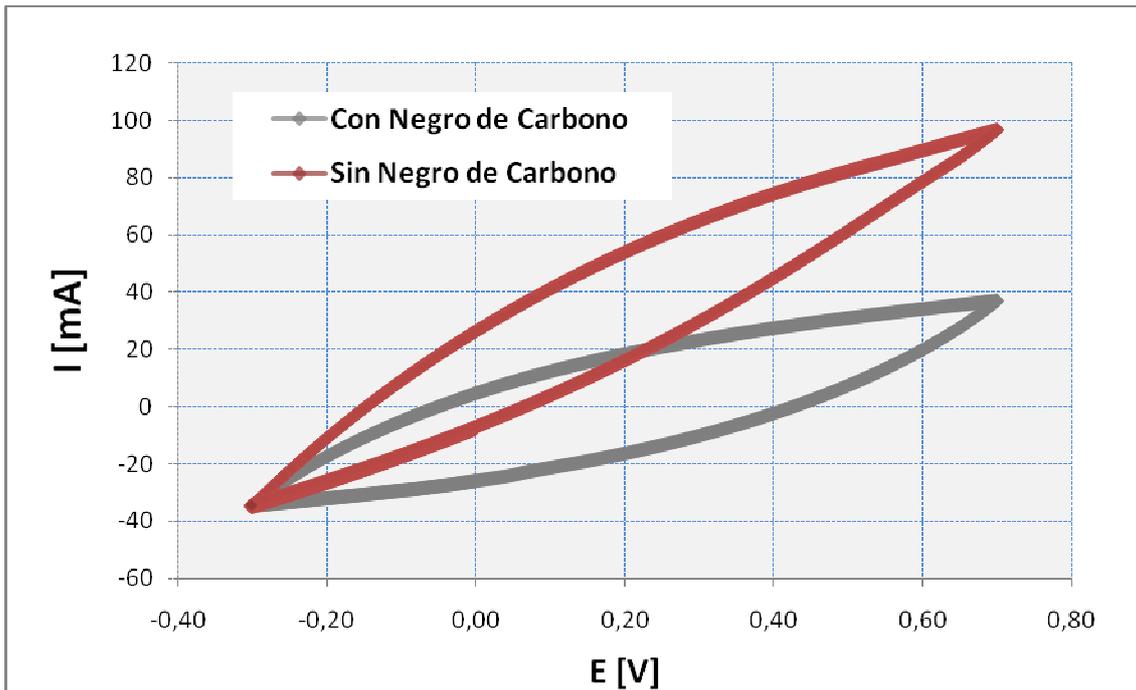


Figura 24. Influencia de la adición de negro de carbono al carbón Vulcan.
Las voltametrías se realizaron a 50 mV/s.

En base a la ley de Ohm, cuya expresión es:

$$V = I \cdot R \quad \text{Ecuación [13]}$$

La pendiente de la voltametría es la resistencia (R , Ω) que ofrece el electrodo de trabajo, de forma que a mayor pendiente mayor valor de la resistencia y, como puede apreciarse en la Figura 24 y de conformidad a lo conocido en base a la bibliografía, añadir negro de carbono al electrodo aumenta su conductividad. Sin embargo, ya se ha comentado que un exceso de negro de carbono supone una pérdida de resistencia mecánica en el electrodo, por lo que siempre debe alcanzarse un equilibrio entre la ganancia de conductividad y la pérdida de resistencia mecánica en el mismo.

Las áreas de las curvas obtenidas a partir de la técnica de la voltametría cíclica informan acerca de la capacitancia de los electrodos, y para los experimentos de la fig. 24 sus valores se recogen en la tabla 13.

Tabla 13. Capacitancias de los experimentos de la figura 24.

Exp	Capacitancia (mF/cm ²)
Con negro de carbono	8,6
Sin negro de carbono	8,2

Como puede observarse en la tabla 13 y a partir de lo conocido a priori de la bibliografía, vuelve a llegarse a la misma conclusión: añadir negro de carbono a la mezcla del electrodo aumenta su conductividad. Sin embargo, un exceso del mismo compromete la resistencia mecánica del electrodo y, por disminución del área superficial, acaba también disminuyendo la capacitancia.

Una vez estudiada la influencia del negro de carbono en electrodos de carbón Vulcan, y tras observar que presentan la misma tendencia de incrementar la conductividad del electrodo (aunque a costa de disminuir su resistencia mecánica) que la desarrollada por el carbón Pica, se pasa a estudiar el comportamiento de dichos electrodos en el seno de distintos medios electrolíticos, así como su reproducibilidad.

Las condiciones experimentales de esta serie se recogen en la tabla 14.

Tabla 14. Condiciones experimentales de Serie 6 para estudio de la influencia y reproducibilidad en el electrolito.

Exp	16	17
% PTFE respecto a carbón Vulcan	5	
% Negro de Carbono	10	
Soporte	Malla Aluminio	
Prensa	30' a 20 Tm	
Electrolito Voltametría	0,1 M K ₂ SO ₄ en medio acuoso	0,1 M Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo

Las áreas de las curvas obtenidas a partir de la técnica de la voltametría cíclica informan acerca de la capacitancia de los electrodos, y para la serie de experimentos en K_2SO_4 0,1M se situó en $7,95 \pm 0,3$ mF/cm². A continuación, en la figura 25, pueden observarse las curvas obtenidas para las voltametrías de un par de electrodos representativos realizadas en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.

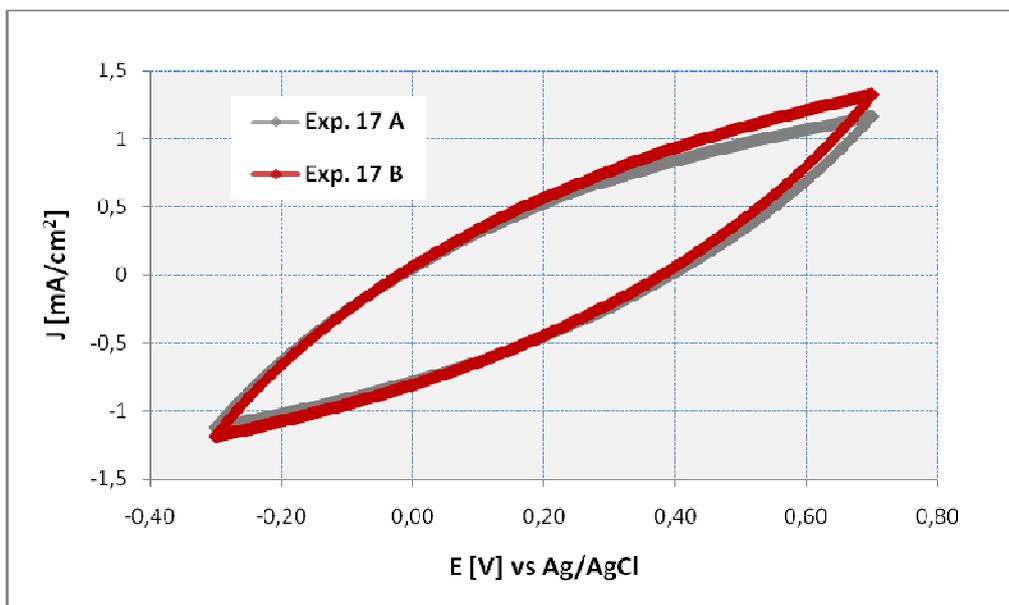


Figura 25. Voltametrías a 50 mV/s representativas de la serie de experimentos 17 de la tabla 14.

Las áreas de las curvas obtenidas a partir de la técnica de la voltametría cíclica informan acerca de la capacitancia de los electrodos, y para los experimentos de la fig. 25 sus valores se recogen en la tabla 15.

Tabla 15. Capacitancias de la figura 25.

Exp	Capacitancia (mF/cm ²)
A	6,6
B	6,8

Como puede observarse tanto en la figura 25 como en los valores recogidos en la tabla 15, usar una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio de concentración 0,1 M, como electrolito da lugar a resultados que presentan muy buena reproducibilidad. Comparando los valores de

capacitancia desarrollados en una disolución 0,1 M de K_2SO_4 frente a los desarrollados por electrodos de las mismas características en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, puede observarse que para estos últimos la capacitancia del dispositivo es menor, pero el intervalo de potenciales al cual se puede llegar es de 2,5 V frente a 1,3 V en medio acuoso, por lo que la capacitancia total en medio acetonitrilo es mayor que en medio acuoso.

Cabe destacar que, en este caso, no se puede comparar el comportamiento desarrollado al sumergir los electrodos fabricados con carbón Vulcan en una disolución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio respecto con los fabricados con carbón Pica en una disolución de las mismas características, por no ser estables estos últimos en dicha disolución. En disolución acuosa de K_2SO_4 0,1 M las capacitancias de ambos tipos de carbono son similares a pesar de la gran diferencia de áreas superficiales. Esto es debido a la mejor conductividad eléctrica del carbón Vulcan, e ilustra perfectamente el equilibrio necesario en cualquier material que se quiera usar como electrodo en un dispositivo supercondensador.

5.7. MONTAJE DEL DIPOSITIVO OPTIMIZADO:

En el presente apartado se aborda brevemente el objetivo último de este proyecto: aplicar todas las variables e influencias estudiadas del electrodo en un montaje como dispositivo de almacenamiento de energía.

Como se ha determinado en los puntos anteriores del presente capítulo "*Resultados y Discusión*", el electrodo óptimo se caracteriza por:

- Carbón que pueda trabajar en acetonitrilo, en este caso sólo el Vulcan.
- Una relación carbón Vulcan- aglomerante de un 5%
- Un contenido de negro de carbono del 10%
- Una etapa de prensa de 30 minutos a 20 Tm.
- Una malla de aluminio como soporte del electrodo.
- Uso de una capa fina de carbono.

Una vez elaborados los dos electrodos de un dispositivo, el montaje del mismo se realiza introduciendo dichos electrodos en una bolsa de aluminio recubierta interiormente de polietileno y perfectamente sellada, en cuyo interior se dispone el medio electrolítico. En la figura 26 se muestra una ilustración del montaje del dispositivo. Cabe destacar que los extremos salientes que se observan en la parte superior de la bolsa son prolongaciones de la malla de aluminio utilizada como soporte del electrodo y sirven de terminales de conexión.



Figura 26. Montaje del dispositivo optimizado

Por último destacar que varios de estos montajes han sido sometidos a la técnica de caracterización de carga y descarga, cuyos fundamentos han sido abordados en el capítulo “4.4 Técnicas de Caracterización” del presente proyecto, presentando resultados reproducibles. Los resultados obtenidos para uno de estos dispositivos sometido a cargas y descargas cíclicas a una intensidad de 10 mA tanto para la carga como para la descarga se presentan en la figura 27.

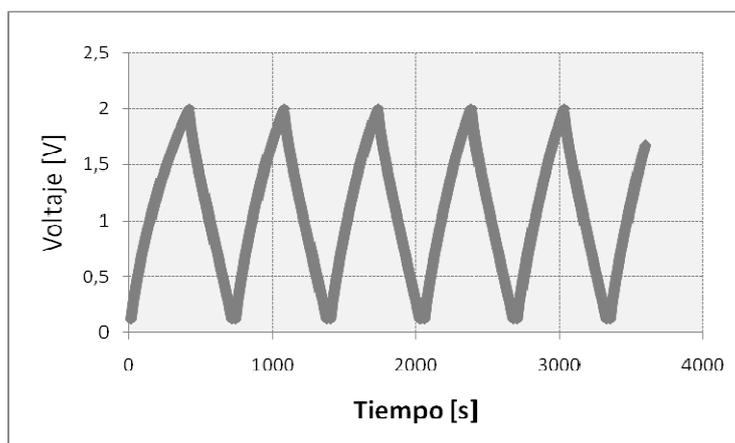


Figura 27. Ensayo de carga y descarga para montaje experimental a una intensidad de carga y descarga de 10 mA.

Actualmente, cada uno de estos dispositivos tiene un potencial máximo de trabajo de 2,5 V y una capacitancia de 4 Faradios.



6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FUTURAS

De la etapa de caracterización previa de los carbones como base en la fabricación de dispositivos supercondensadores para el almacenamiento de energía se concluye que los carbones deben presentar las siguientes características:

- Una superficie microporosa caracterizada por una elevada área superficial que capture gran cantidad de iones en la interfase electrodo-electrolito, de forma que desarrolle una gran capacidad de acumulación de carga.
- Una proporción adecuada de mesoporos que haga que su superficie sea electroquímicamente accesible a los iones, de forma que se garantice un rápido transporte de los mismos.
- Una buena conductividad eléctrica.

De la fabricación de electrodos a partir de distintos carbones en polvo se puede concluir que los parámetros óptimos para dicha fabricación son:

- El empleo de mallas de aluminio como soportes del electrodo por tener más área superficial y puntos de anclaje.
- Unas relaciones carbón-aglomerante del 5% para un anclaje óptimo y sin interferencias.



- Un contenido de negro de carbono del 10%, que aporta conductividad al electrodo manteniendo el equilibrio entre dicho parámetro y la pérdida de resistencia mecánica.
- Etapas de prensa de 30 minutos a 20 Tm, que demuestran ser suficientes para un buen anclaje del electrodo al soporte.
- El uso de finas capas de carbono en el electrodo.
- El uso de una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio de concentración 0,1 M en acetonitrilo permite obtener resultados reproducibles con buenos valores de capacitancia.
- Se ha llegado a desarrollar dispositivos supercondensadores de voltaje 2,5V y 4 F de capacidad.

Las cuestiones a tener en cuenta para mejorar los resultados obtenidos en el presente proyecto incluyen:

- Estudio de otros tipos de carbón.
- Estudio de la influencia de someter el electrodo fabricado a posibles tratamientos térmicos y químicos, como recubrimientos por ejemplo por la técnica dip-coating con óxidos de metales de transición tales como MnO_2 , RuO_2 o polímeros, que le aporten propiedades pseudocapacitoras.
- Estudio de la naturaleza y la concentración del electrolito.

8. BIBLIOGRAFÍA

A continuación se detallan las referencias consultadas para la realización del presente proyecto de investigación:

- [1]. **Objetivos del plan 20-20-20**, <http://www.ecoactualidad.com/tag/plan-202020/>
- [2]. Strzelecki, R. M. and Benysek, G.; "**Power Electronics in Smart Electrical Energy Networks**"; Springer, London: 2008.
- [3]. Bullinger, H.J., "**Technology Guide Principles – Applications – Trend**"; Springer, Berlin: 2009.
- [4]. **Amortiguadores hidráulicos comerciales**,
http://img.directindustry.es/images_di/photo-g/acumulador-hidraulico-45757.jpg
- [5]. **Centrales hidroeléctricas**,
http://www.jenijos.com/CENTRALESHIDROELECTRICAS/centrales_hidroelectricas.htm
- [6]. **Instalación de sales fundidas**,
http://grupos.emagister.com/debate/sal_fundida_para_generar_electricidad/1685-696302
- [7]. Frackowiak, E.; Béguin, F. , "**Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors**"; Carbon. 2001, 39,937.

- [8]. Kötz, R., Carlem, M., "**Principles and applications of electrochemical capacitors**"; Electrochemical Acta, 2000, 45, 2483.
- [9]. Nuintek Co. Ltd., <http://www.ecplaza.net/search/0s1nf20sell/supercapacitor.html>
- [10]. Tecate Group, <http://www.supercondensadores.com/>
- [11]. Gogotsi, Y., "**Carbon nanomaterials**"; Taylor & Francis Group, 2006.
- [12]. **Representación esquemática de un condensador EDLC cargado**,
"Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia";
Bisquert, J. <http://www.enerize.com/superCap.php>
- [13]. Shukla, A.K., Sampath, S. and Vijayamohan, K.; "**Electrochemical Capacitors: Energy storage beyond batteries**"; Current Science. Vol 79. No 12. 25 December 2000.
- [14]. **Sistema de Alimentación Ininterrumpida comercial**,
<http://www.blauden.com/sistema-alimentacion-ininterrumpida-ellipse-asr-750va>
- [15]. **Supercondensadores para almacenar energía excedente en la bajada de ascensores**,
Barrade, P.; "*Energy storage and applications with supercapacitors*";
http://leiwwww.epfl.ch/publications/barrade_anae_03.pdf
- [16]. **Propulsión de vehículos híbridos y eléctricos**,
<http://gitel.unizar.es/contenidos/cursos/AEI/pdfs/prototipos.pdf>
- [17]. **Supercondensadores, una tecnología emergente para el almacenamiento de energía**,
http://www.madrimasd.org/informacionIdi/analisis/analisis/analisis.asp?id=44183&sec=Home_Infoldi
- [18]. **Ensayo de carga y descarga para un EDLC ideal**,
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532006000600003&script=sci_arttext
- [19]. **Proceso de voltametría cíclica**, EC-Lab Software
- [20]. **Voltametrías típicas de supercondensadores**,
<http://students.chem.tue.nl/ifa03/energy.html>
- [21]. **Isotermas IUPAC de adsorción-desorción**,
<http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>
-



- [22]. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.; ***"Principios de análisis instrumental"***. Quinta Edición. McGrawHill. España 2001
- [23]. **Esquema de un microscopio electrónico de barrido**,
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic-art/380582/110970/Scanning-electron-microscope>
- [24]. Brousse, T. et al., J. Power Sources, 173 (2007), 633.
- [25]. Muller, S. et al., Electrochimica Acta 39 (1994), 1661.
- [26]. Conway, B.E.; ***"Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and technological applications"***. Kluwer Academic/Plenun Publishers. New York 1999.
- [27]. Bagotsky, V.S.; ***"Fundamentals of Electrochemistry"***. The electrochemical Society Series. Wiley Second Edition 2006.
- [28]. Dyer, C., Moseley, P., Ogumi, Z., Rand, D., Scrosati, B. ***"Encyclopedia of Electrochemical power sources"***. Editor in chief Jürgen Garche. Elsevier. Amsterdam, 2009.
- [29]. González, E.A. et al., Rev. Fac. Cienc. Pontif. Univ. Javer., 10(1), (2005), 25.