



Universidad de Sevilla

Facultad de Física

**CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN DERIVADO DE
BIOMASA PARA APLICACIONES EN ENERGÍA Y
MEDIOAMBIENTE**

Trabajo de Fin de Grado

Autora:

María Casado Fernández

Tutores:

Joaquín Ramírez Rico

Antonio Ramírez de Arellano López

Julio 2023

Agradecimientos

A mis tutores, Joaquín y Antonio, por el tiempo dedicado en la dirección de este trabajo y por estar siempre disponibles: gracias.

A mi familia, por haberme abierto siempre todas las puertas en la vida, por haberme inculcado la curiosidad y el amor por el aprendizaje, por confiar siempre en mi, por haberme dado todo lo que tenían y por todo el amor incondicional: gracias.

A todos mis amigos, sin los cuales nunca hubiera conseguido llegar hasta aquí, por haberme acompañado siempre en este camino, por el apoyo, la empatía, la ayuda, el cariño, los momentos felices, las horas de biblioteca, la fuerza y la confianza cuando me han faltado y por todos los recuerdos bonitos que me llevo de estos cinco años. Tanto a los que están cerca como a los que están lejos: gracias, grazie, merci, thank you.

A todos los profesores que me han hecho crecer desde pequeña y en especial, a Jose Luís, por acercarme un poco más al mundo de la física.

ÍNDICE GENERAL

1. Resumen	1
2. Introducción y objetivos	2
2.1 Supercondensadores de doble capa	2
2.2 Materiales activados de carbono	6
3. Fundamentos teóricos de las técnicas de análisis electroquímico	8
3.1 Comportamiento electroquímico de los EDLC	8
3.2 Medidas en DC	9
3.3 Espectros de impedancia y circuitos equivalentes	14
3.3.1 Circuito R-RC Y R-RC-RC	16
3.3.2 Impedancia Warburg	18
3.3.3 Elemento de fase coonstante	20
4. Método experimental	21
4.1 Construcción de los supercondensadores	21
4.2 Medidas electroquímicas	25
5. Resultados experimentales y discusión	29
5.1 Análisis en DC	29
5.2 Análisis en AC	37
6. Conclusiones	43
7. Referencias	46
ANEXO	50

1. Resumen

El panorama energético mundial actual exige la investigación y el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía eficientes. El supercondensador de doble capa o EDLC (Electrochemical Double Layer Capacitor) es un tipo de dispositivo de almacenamiento de energía cuyo estudio resulta de gran interés debido a sus propiedades electroquímicas. Además de la elevada capacidad de carga que este posee, del orden de entre 1F y 100F, la ausencia de procesos farádicos en su interior le confiere un largo ciclo de vida.

La capacidad de almacenamiento de carga de estos dispositivos se debe principalmente a la composición de sus electrodos, en los que se emplea carbón activado, un material con una elevada porosidad, que aumenta considerablemente el área superficial en la que puede almacenarse la carga. Además, el almacenamiento de carga se produce en una doble capa electrostática, en ausencia de procesos farádicos, lo cual confiere al dispositivo un largo ciclo de vida.

En este trabajo se ha fabricado un supercondensador de doble capa y posteriormente se han empleado distintas técnicas de análisis electroquímico para estudiar las propiedades de tres supercondensadores diferentes. Mediante las técnicas de carga y descarga galvanostática y voltametría cíclica, se ha estudiado el comportamiento de los dispositivos ante señales en DC aplicando ciclos de carga y descarga, se han obtenido valores de las capacidades, se ha analizado la bondad de cada uno de los dispositivos y se han estudiado sus ciclos de vida. Posteriormente se ha realizado un estudio en AC mediante espectroscopía de impedancia compleja aplicando señales de voltaje sinusoidales a distintas frecuencias. Empleando circuitos sencillos, ha sido posible ajustar los diagramas obtenidos y obtener información a cerca del funcionamiento interno de los supercondensadores.

2. Introducción y objetivos

La sociedad actual se enfrenta a la mayor revolución tecnológica de la historia, la cual está teniendo un impacto evidente en la forma de vida de una gran parte de la población. La velocidad desenfrenada con la que se están produciendo los avances tecnológicos en las últimas décadas está provocando una mayor demanda energética. Sólo en 2021, el consumo energético mundial aumentó en un 4.8% con respecto a 2019 [2]. Paralelamente, la urgente necesidad de atenuar el cambio climático exige reducir las emisiones de carbono mediante un proceso de descarbonización y una transición energética hacia un mayor uso de energías renovables. Estas circunstancias conducen a un futuro en el que la demanda energética no cesará de crecer y en el que gran parte del suministro energético no será constante debido a la variabilidad de producción de energía de las fuentes renovables. El presente panorama mundial otorga a los sistemas de almacenamiento de energía un papel fundamental para la sociedad actual así como para las generaciones futuras. Entre los sistemas de almacenamiento de energía se encuentran las baterías, los condensadores y los supercondensadores. Estos último resultan de especial interés debido a sus propiedades electroquímicas y a las ventajas que ofrecen respecto al resto de dispositivos.

En este trabajo se estudiará un tipo concreto de supercondensador, el supercondensador de doble capa o EDLC (Electrostatic Double-Layer Capacitor). En una primera fase se construirán distintos EDLC sobre los que posteriormente se realizarán una serie de medidas electroquímicas para analizar sus propiedades y su rendimiento y para comparar entre sí los distintos dispositivos construidos, con el fin de poner de manifiesto el potencial que tienen estos supercondensadores para almacenar energía de forma sencilla y eficiente.

2.1 Supercondensadores de doble capa

Un supercondensador de doble capa es un dispositivo pasivo de almacenamiento de energía formado por dos electrodos, normalmente de carbón activado, un electrolito y un separador que aísla eléctricamente ambos electrodos. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambos electrodos, la carga se acumula en la superficie de estos y los iones libres del electrolito se difunden a través del separador hacia el electrodo con carga opuesta. Como consecuencia, en cada interfaz

electrolito electrodo se crea una doble capa de carga sin llegar a producirse transferencia de carga entre ambos materiales (imagen 2.1).

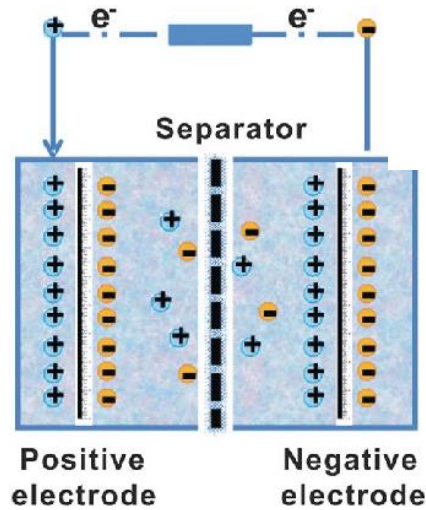


Imagen 2.1: esquema de la estructura de un supercondensador de doble capa. (Fuente: [33]).

Debido a la composición de los electrodos, fabricados con carbones activados mesoporosos (con tamaño de poro medio en el rango 2-5nm) [7], el área superficial de cada electrodo es considerablemente elevada, lo que como veremos resulta en valores de capacitancia muy elevados. Esto es debido a que los iones del electrolito se almacenan en el interior de los poros, pudiéndose así acumular muchos más iones que en un electrodo convencional plano (imagen 2.2). A su vez la distancia entre la doble capa está determinada por el tamaño de los iones del medio líquido del electrolito, y es por tanto muy pequeña.

Estos factores tienen una influencia directa en la capacidad o capacitancia del supercondensador, que es directamente proporcional al área superficial de los electrodos A e inversamente proporcional a la distancia entre ellos d :

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.1)$$

Donde $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} [F \cdot m^{-1}]$ [12] es la constante dieléctrica en el vacío, ϵ_r la constante dieléctrica relativa del medio y la unidad de medida de la capacidad son los Faradios (F).

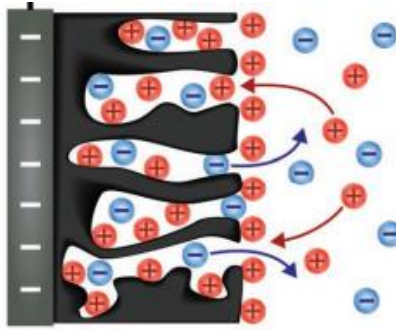


Imagen 2.2: Penetración de los iones del electrolito en la estructura porosa de los electrodos de carbón activado. (Fuente: [9]).

Esta capacidad corresponde a la capacidad debida a cada uno de los electrodos, por tanto la capacidad total del condensador será la suma en serie de la capacidad de cada uno de ellos:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.2)$$

Idealmente, las capacidades de ambos electrodos deben ser iguales. Se tiene entonces que

$$C = \frac{C_1}{2} \quad (2.3)$$

Mientras que en los condensadores convencionales la capacidad es del orden de los micro Faradios, en los supercondensadores la capacidad puede tomar valores de aproximadamente entre 1 y 100F [4]. Esto se traduce en un gran aumento de la energía almacenada en los EDLC, ya que la energía almacenada está relacionada con la capacidad y la tensión aplicada a los electrodos:

$$dE = VdQ = CVdV \quad (2.4)$$

$$E = \int dE = C \int VdV = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.5)$$

El almacenamiento de energía en un supercondensador se lleva a cabo electrostáticamente mediante la adsorción reversible de iones del electrolito en el electrodo de carbón activo, produciéndose la acumulación de carga en la doble capa electrostática. Al ser un proceso no farádico, en el que no hay transferencia de carga entre el electrolito y los electrodos, no se producen reacciones de oxidación y reducción entre estos. Esta gran diferencia con respecto a otros dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías, en la que las cargas se almacenan

farádicamente y las reacciones químicas necesitan un cierto período de tiempo para producirse, otorga a los condensadores una gran potencia, pudiendo cargarse y descargarse con gran velocidad. Además, la ausencia de reacciones farádicas evita la aparición de procesos irreversibles en los electrodos y hace que los supercondensadores puedan ser sometidos a millones de ciclos de carga y descarga sin deteriorarse significativamente, mientras que las baterías solo pueden soportar varios miles de ciclos [7].

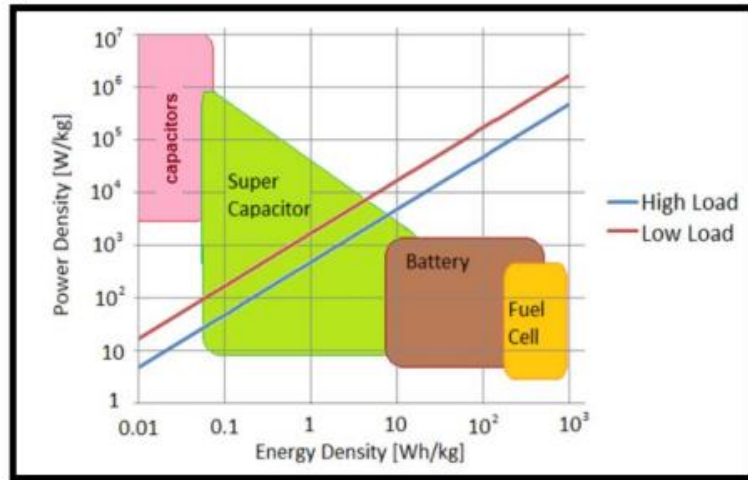


Imagen 2.3: capacidad de potencia frente a la energía específica de condensadores, supercondensadores, baterías y celdas de combustible. (Fuente: [3]).

En la imagen 2.3 se muestra un diagrama de Ragone, en el que se representa la densidad de potencia frente a la densidad de energía de los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica más comunes. Por un lado se tienen los condensadores, que poseen una alta densidad de potencia debido al almacenamiento electrostático de carga pero una baja capacidad de almacenamiento de energía. Por otro lado, las baterías, cuya capacidad de almacenamiento de energía es mucho mayor, presentan una baja densidad de potencia debido a las limitaciones cinéticas de las reacciones electroquímicas que se producen en su interior. En una zona intermedia encontramos a los supercondensadores, que ofrecen densidades de potencia y energía elevadas simultáneamente. Por todos estos motivos, los supercondensadores de doble capa se presentan como un método efectivo de almacenamiento de energía frente a los condensadores convencionales y las baterías.

Debido a su largo ciclo de vida y a su alta potencia, que permite absorber y liberar energía a gran velocidad, los supercondensadores son frecuentemente usados en situaciones de gran demanda

instantánea de energía, por ejemplo en sistemas de frenada regenerativa. Son también utilizados como ayuda para estabilizar el suministro de tensión de las placas solares o para suministrar energía a ascensores sin afectar a la red eléctrica [10]. También se usan supercondensadores más pequeños para aplicaciones de reserva de memoria en juguetes, cámaras, teléfonos móviles, etc. Otro ejemplo es el Airbus A380, actualmente el avión más grande del mundo, que utiliza bancos de EDLC para la apertura de puertas de emergencia [7]. Actualmente se está estudiando la implementación de supercondensadores en vehículos híbridos, ya que pueden actuar como elemento intermedio entre las baterías y el tren de potencia, suministrando o absorbiendo rápidamente grandes cantidades de energía, por ejemplo en aceleraciones o frenadas bruscas [11].

2.2 Materiales activados de carbono

Para alcanzar altas capacidades en los supercondensadores de doble capa, es frecuente emplear electrodos de materiales activados de carbón, que se caracterizan por su estructura porosa. Esta propiedad les confiere una elevada superficie específica, que se traduce en un aumento la capacidad del electrodo [7]. El carbón cuenta con numerosas propiedades físicas que hacen que resulte atractivo para la fabricación de los electrodos [13]:

- Buena conductividad
- Alta estabilidad térmica
- Resistencia a la corrosión
- Disponibilidad y bajo coste
- Procesado sencillo y compatibilidad en materiales compuestos
- Estructura porosa controlable

Los carbones activados se obtienen a partir de precursores orgánicos ricos en carbono, siendo frecuente el uso de biomasa. En primer lugar, el carbón se obtiene mediante un proceso de pirólisis (degradación térmica en ausencia de oxígeno). Sin embargo, el carbón obtenido en la pirólisis no presenta una estructura ordenada, lo que impide su grafitización con un tratamiento térmico posterior. Para lograr carbones grafitizables se recurre a la grafitización catalítica, técnica que mejora el ordenamiento cristalino del carbón. Esto se lleva a cabo mediante la formación de material grafitico a través la reacción química entre carbón amorfo y un metal o compuesto

inorgánico que actúa como catalizador, consiguiéndose grafitización a temperaturas moderadas, incluso por debajo de 1000 °C [3]. Este catalizador es eliminado posteriormente mediante un ataque químico [3]. Posteriormente, para la activación del carbón, es decir, para generar la porosidad, el carbón se somete a un proceso de oxidación con CO₂, vapor de agua o KOH para aumentar la superficie específica y el volumen de los poros [7].

La superficie de los carbones activados es el resultado de una estructura porosa que implica poros de diferentes tamaños. Según su tamaño, los poros pueden clasificarse en: microporos (<2nm), mesoporos (2nm-5nm) y macroporos (<50nm) [13]. El tamaño de los poros dependerá tanto del precursor orgánico empleado como de las condiciones de los procesos de carbonización y activación. La distribución y el tamaño de estos poros tienen una gran importancia en la capacidad de los electrodos. A menor tamaño de los poros, más dificultad tendrá el electrolito para difundirse a través de él y por tanto menor será la capacidad [13]. Actualmente, los mejores valores de capacitancia logrados con carbones activados son de aproximadamente 120 F/g [3].

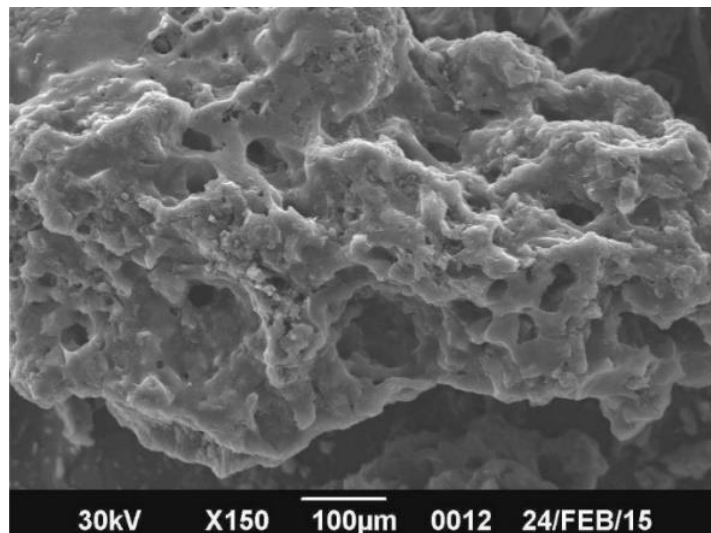


Imagen 2.4: fotomicrografía de la estructura externa de carbón activado mediante la técnica SEM (scanning electron microscopy) (Fuente: [28]).

3. Fundamentos teóricos de las técnicas de análisis electroquímico

3.1 Comportamiento electroquímico de los EDLC

El almacenamiento de la carga en un condensador de doble capa se produce en la doble capa electrostática. Para lograr la separación de cargas en el electrolito, es necesario hacer circular una corriente entre los electrodos, de manera que los aniones y cationes del electrolito se difunden para lograr un equilibrio de cargas en la interfase electrodo electrolito.

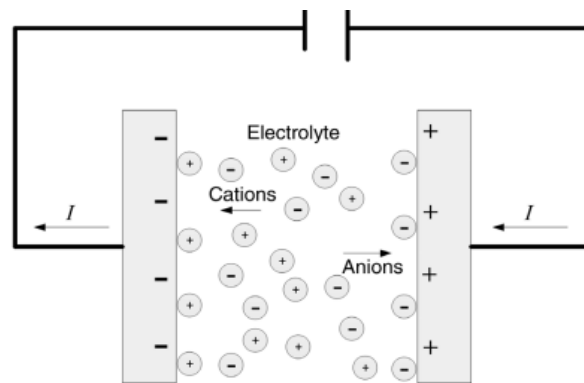


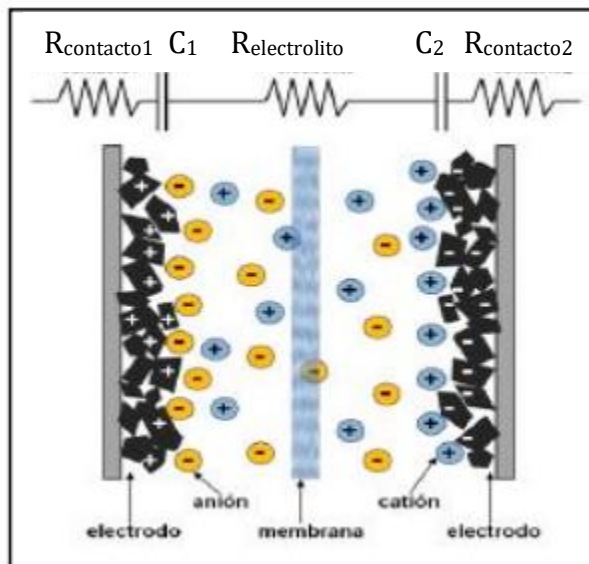
Imagen 3.1: Difusión de iones en el electrolito de un EDLC debido a la polarización de los electrodos.(Fuente: [12])

Para estudiar las propiedades electroquímicas de los EDLCs, es necesario conocer los procesos que se producen en su interior. El modelo más simple con el que se puede describir su comportamiento es el llamado condensador idealmente polarizable, en el que el único mecanismo de almacenamiento de carga es el de la doble capa electrostática. El EDLC puede ser modelado como un condensador en serie con una resistencia que describe al electrolito. Sin embargo, en muchos casos, otros efectos deben ser considerados. Aunque en este tipo de dispositivos el almacenamiento se produce sin reacciones de transferencia de carga, en ocasiones en las medidas electroquímicas se pueden observar efectos debidos a transferencias de cargas. Estos efectos pueden deberse a reacciones entre el electrolito y la superficie del electrodo cuando el EDLC se carga a valores superiores a su ventana electroquímica estable [9]. Una ventana de potencial mal elegida puede producir sobrecargas en el condensador, lo que puede producir reacciones redox como resultado

de la descomposición de grupos superficiales del carbón activado. Además, es necesario tener en cuenta la ventana de tensión de estabilidad del electrolito, ya que, a valores superiores a esta, puede producir reacciones no deseadas, por ejemplo la electrólisis del agua en caso de utilizar electrolitos acuosos

3.2 Medidas en DC

Si suponemos un supercondensador idealmente polarizable, este puede ser descrito como una capacitancia, que representa el almacenamiento de carga en la doble capa electrostática, junto con una resistencia en serie (ESR), que modela la resistencia debido al electrolito y los contactos. (figura 3.2). La ESR es responsable de la disipación de energía almacenada y limita la potencia total y eficiencia energética del supercondensador [9] . Como se ha mencionado previamente, este modelo de circuito equivalente RC es la forma mas sencilla de describir un EDLC.



*Imagen 3.2: Estructura de un supercondensador y circuito equivalente .
(Fuente: [27])*

Se tenía que la capacidad del condensador venía dada por la expresión:

$$C = \frac{Q}{V} \tag{3.1}$$

Donde Q es la carga total almacenada. Si por el condensador circular una intensidad I(t), entonces la carga almacenada en el condensador en un instante de tiempo t vendrá dada por:

$$Q = \int I(t)dt \quad (3.2)$$

A su vez, considerando el circuito equivalente, la diferencia de potencial total en el circuito vendrá dada por la suma de los potenciales de los elementos en serie, es decir la resistencia y el condensador:

$$V(t) = I(t)R_s + \frac{1}{C} \int_0^t I(u)du \quad (3.3)$$

Para estudiar el comportamiento del EDCL usando una señal continua, es posible emplear dos técnicas, la voltametría cíclica y la carga y descarga galvanostática.

La carga y descarga galvanostática consiste en hacer circular una corriente constante I_0 a través del dispositivo para estudiar el comportamiento del potencial en el dispositivo durante la carga y la descarga del mismo. Por la expresión (3.4), se tiene que:

$$V(t) = I_0R_s + \frac{1}{C} I_0t \quad (3.4)$$

Cuando se alcanza cierto potencial preestablecido, el sentido de la corriente se invierte para realizar la descarga del condensador. Entonces, si representamos el potencial en función del tiempo, obtendremos picos de potencial cuyas pendientes corresponderán a $\frac{I_0}{C}$ y la ordenada en el origen I_0R_s . Por tanto, mediante esta representación podremos obtener tanto la capacidad como la resistencia del electrolito y el circuito quedará completamente determinado. Sin embargo, difícilmente se tendrá un condensador ideal, ya que en el interior del supercondensador se dan efectos parásitos que disminuyen su eficiencia. Por un lado, la velocidad de barrido del potencial juega un papel importante. Si esta es muy baja, los iones del electrolitos tendrán tiempo suficiente para difundirse en todos los poros mientras que a velocidades de barrido altas, el tiempo de difusión será menor y la superficie accesible dentro de los poros disminuirá, lo que conlleva a una disminución en la capacidad. . Por otro lado, en el interior de los poros del material activado puede aparecer un gradiente de potencial debido a la difusión de los iones a través de estos, que provoca una diferencia de concentración en el interior del poro. Por tanto cuanto mas largo sea el poro mayores gradientes de campo eléctrico se producirán. Otra de las razones que puede provocar una

ineficiencia en el almacenamiento de energía puede ser una mala conductividad de los electrodos, que aumentará la resistencia equivalente del sistema o una resistencia debido al electrolito demasiado elevada.

Es por ello que al representar las curvas de potencial en función del tiempo, obtendremos picos ligeramente deformados. En la figura (3.3.a) y (3.3.b) se muestran ambas situaciones. Las curvas de potencial reales obtenidas en un ciclo de carga y descarga galvanostática difieren del caso ideal, especialmente al invertir el potencial, donde se observa un pequeño escalón. Esto es una caída óhmica debido a que la inversión de la polarización en el electrolito no es inmediata, pues es necesario que los iones se difundan a través de este hasta alcanzar el electrodo opuesto.

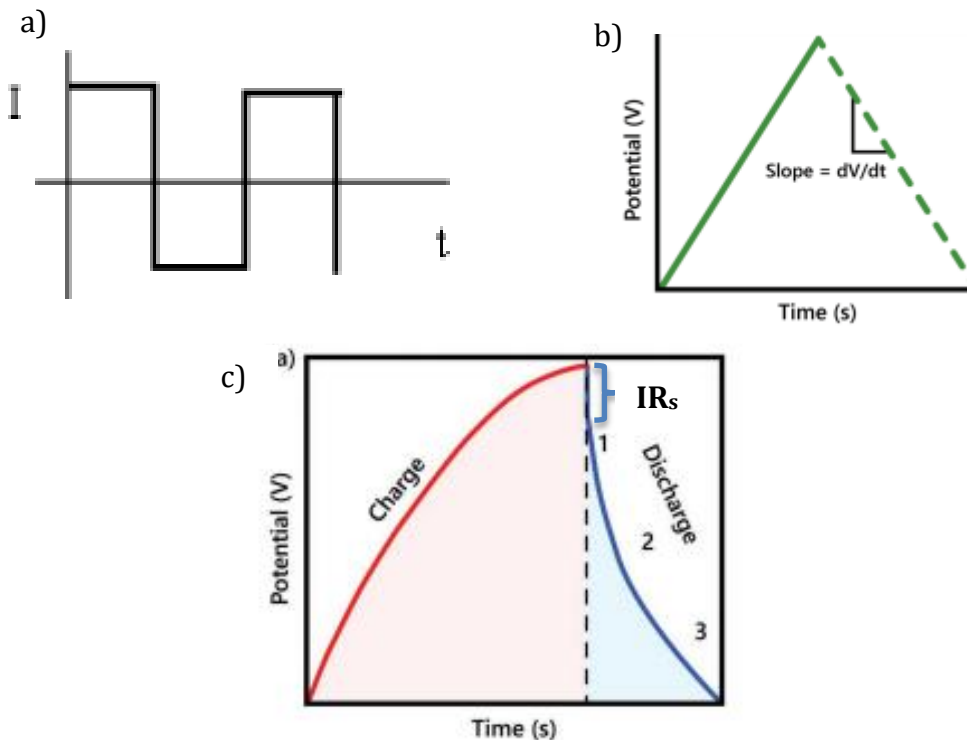


Imagen 3.3: : (a) intensidad de corriente aplicada en la carga y descarga galvanostática. (b) Curva de potencial ideal en una carga y descarga galvanostática. (c) Curva de potencial real en una carga y descarga. (Fuente: [9])

Esta divergencia de las curvas con respecto al caso ideal resulta en tiempos de carga y descarga diferentes tal y como se puede apreciar en la figura 3.3c, y por tanto, distintos valores de la carga (eq 3.2) y con ello de la capacidad. Por este motivo, es necesario definir la eficiencia Coulombiana,

que relaciona la carga que el condensador es capaz de proporcionar en la descarga con la carga que se la ha suministrado.

$$ef_{coul} = \frac{C_{descarga}}{C_{carga}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Contrariamente, en el caso de la voltametría cíclica, se aplica una rampa de potencial al dispositivo, linealmente creciente de la forma $V(t) = rt$, con r la velocidad de barrido del potencial, de manera que ahora el estudio se centra en el comportamiento de la corriente. Derivando la expresión (3.4) se obtiene:

$$\frac{dI(t)}{dt} + \frac{1}{R_s C} I_0 t = \frac{r}{R_s} \quad (3.6)$$

Al integrar la ecuación se obtiene la corriente en función del tiempo:

$$I(t) = rC \left(1 - e^{-\frac{t}{R_s C}} \right) \quad (3.7)$$

El parámetro $R_s C$ se denomina constante del tiempo del circuito τ . Cuando t tiende a infinito, $I_0 = rC$ de forma que midiendo la intensidad se podría determinar la capacidad. Si posteriormente invertimos el signo del potencial, obtendremos la corriente de descarga hasta alcanzar el nuevo valor estacionario, pudiendo obtener la capacidad de descarga. Sin embargo, este método no resulta sencillo. Además, análogamente a la técnica de voltametría cíclica, también se deben considerar los efectos de ineficiencia, que se traducen en intensidades de corriente que no se invertirán de forma inmediata como se muestra en la figura (3.4.b).

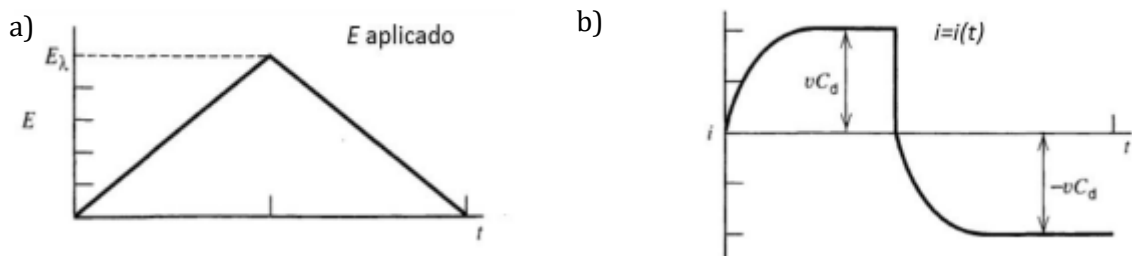


Imagen 3.4: a) Potencial aplicado en un ciclo de galvanomtría. b) Curva real de la intensidad d un supercondensador al que se aplica una rampa de potencial. (Fuente: [3])

Otro tipo de representación que resulta útil, tanto en voltimetría cíclica como en la carga/descarga galvanostática, es la de intensidad frente a la diferencia de potencial. En este caso, se obtendrán curvas cerradas que reciben el nombre de voltamogramas, cuya área será una medida de la capacidad del dispositivo. Las curvas se muestran en la imagen 3.5. Para el caso de un condensador ideal linealmente polarizado, se obtendría una superficie rectangular, ya que al variar el potencial la intensidad se mantendría constante. Sin embargo, dado que el dispositivo no es ideal, se observan voltamogramas con cierta deformación. En las figuras (3.5.b), (3.5.c) y (3.5.d) se muestran las curvas de intensidad frente a voltaje para supercondensadores no ideales. En el caso de considerar una resistencia en serie debida al electrolito, el área de la curva disminuye, lo que se traduce en una disminución de la capacidad del dispositivo (fig 3.5c). Además, cuando se producen fenómenos de transferencia de carga, representados por una resistencia en serie en el circuito equivalente la curva se deforma aún más y aparecen en ella unos picos como los mostrados en la figura 3.3.d.

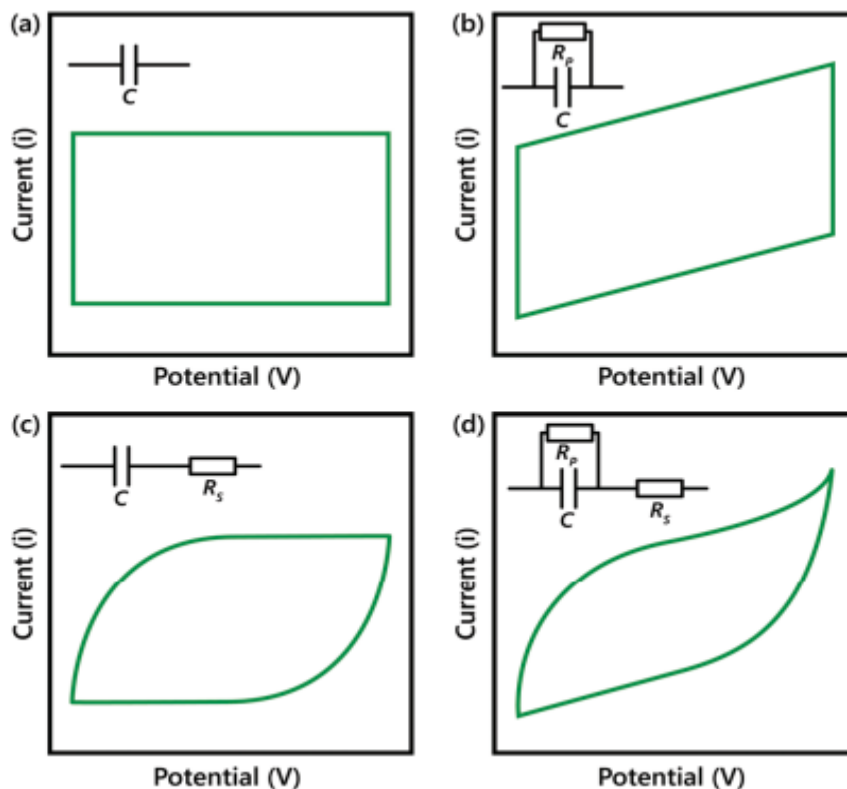


Imagen 3.5: Curvas de voltimetría cíclica para distintos perfiles de condensadores. a) Curva CV condensador ideal. b) Curva CV para un condensador con una resistencia en paralelo. c) Curva CV para un condensador con una resistencia en serie. d) Curva CV para un condensador con resistencia en serie y paralelo. (Fuente: [9])

Finalmente cabe destacar que, cuando se realiza un estudio comparativo entre distintos dispositivos, resulta de gran interés trabajar con la capacidad específica:

$$c = \frac{C}{m} \quad (3.8)$$

Donde m es la masa del electrodo. De esta forma es posible comparar directamente los valores obtenidos al emplear distintos materiales para la fabricación de los electrodos.

3.3 Espectros de impedancia y circuitos equivalentes

Anteriormente se ha descrito el caso más sencillo en el que se modela el supercondensador como un circuito RC por el que circula una corriente continua. En esta sección se estudiará el comportamiento del dispositivo ante una señal alterna aplicando un potencial armónico de la forma $V(t) = V(w)e^{jwt}$, donde V es la amplitud compleja de la excitación y w la frecuencia. En este caso, si el sistema se comporta de forma lineal, la corriente tendrá también un comportamiento armónico de la forma $I(t) = I(w)e^{jwt}$ donde I es la amplitud compleja de la corriente. Si se sustituyen estos valores en la expresión (3.4) se tiene:

$$V(w) = \left(R_s + \frac{1}{jwc} \right) I(w) = Z(w)I(w) \quad (3.9)$$

Con

$$Z(w) = \frac{V(w)}{I(w)} \quad (3.10)$$

Donde se define la impedancia o resistencia compleja como $Z(w) = |Z(w)|e^{i\delta(w)}$. Se observa que la impedancia es proporcional a la capacidad del condensador y inversamente proporcional a la resistencia en serie del electrolito y la frecuencia de la señal aplicada. El módulo de la impedancia se puede obtener a partir de las amplitudes de $V(t)$ y $I(t)$ y δ vendrá dado por el desfase entre ambas señales:

$$|Z(w)| = \frac{|V(w)|}{|I(w)|} \quad (3.11)$$

Si se define la impedancia compleja como $Z = Z' + iZ''$, resulta de gran interés representar la parte compleja frente a la parte imaginaria. Esta representación recibe el nombre de diagrama de Nyquist (imagen 3.6). Cada punto representa la medida de la impedancia para una determinada frecuencia ω . Es por esto que los ejes deben representarse en relación absoluta uno a uno, donde los ejes X e Y forman un cuadrado, ya que el ángulo θ mostrado en la gráfica indica el valor de la diferencia de fase que se ha definido como δ . Midiendo impedancias a distintas frecuencias se puede obtener un espectro de impedancias. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica de análisis muy potente para caracterizar los dispositivos, ya que los experimentos se realizan en sistemas que se encuentran en estado de equilibrio a diferencia de la voltametría cíclica y la carga y descarga galvanostática, que alteran constantemente el estado del sistema debido a su naturaleza dinámica [9].

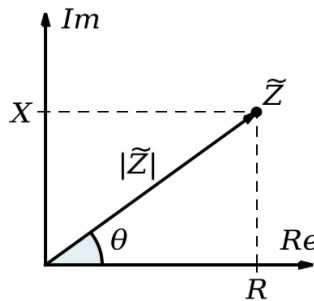


Imagen 3.6: Representación de la impedancia compleja Z en un diagrama de Nyquist.

(Fuente: [31])

Para el caso de un condensador ideal con una resistencia en serie, el diagrama de Nyquist es completamente vertical y el punto de corte con el eje x indica el valor de la ESR. Sin embargo, cuando se representa el diagrama de Nyquist de un condensador real, se obtiene una curva diferente. El punto de intersección del eje real (eje X) en un gráfico de Nyquist da la resistencia en serie equivalente (ESR) de la celda estudiada. Un semicírculo, una región de línea con un ángulo de 45° y una región de línea de ángulo de 90° con respecto al eje real de la impedancia son formas típicas que aparecen en las curvas [9]. Para poder ajustar estas curvas, no es suficiente el modelo RC, sino que es necesario usar otros modelos para describir el supercondensador. Estos modelos serán estudiados con mas detenimiento a lo largo de la sección.

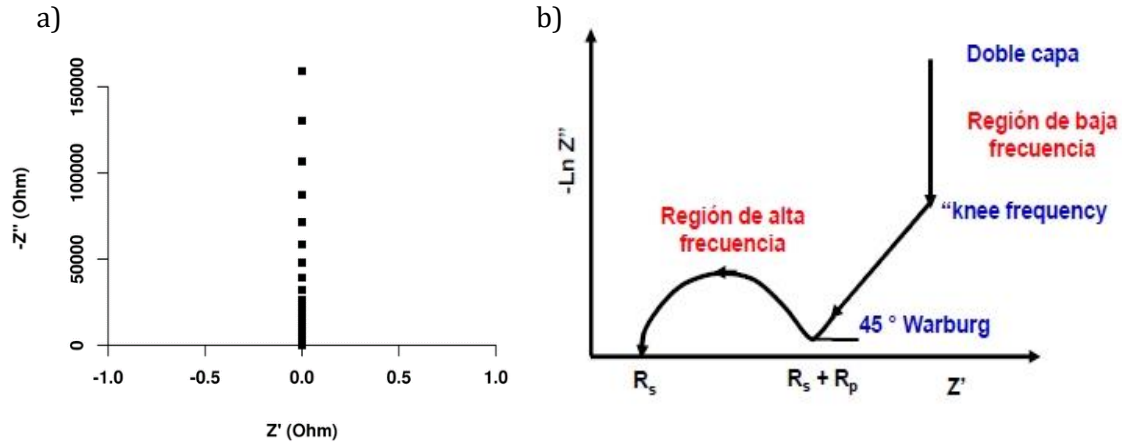


Imagen 3.7: diagrama de Nyquist para impedancia compleja. a) Condensador ideal (Bardini 2015). b) Condensador real (Fuente: [25])

3.3.1 Circuito R-RC y R-RC-RC

En un diagrama de Nyquist de un supercondensador no ideal, es frecuente observar una pequeña circunferencia a altas frecuencias. Una buena forma de modelar este efecto en un circuito equivalente es introducir una resistencia en paralelo con el condensador. En este caso, la impedancia equivalente sería de la forma:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1+i\omega CR_p} \quad (3.12)$$

Estas semicircunferencias son propias de los fenómenos de transferencia de carga. Sin embargo, en un EDLC ideal estos fenómenos no deberían darse. Estas curvas podrían deberse en primer lugar a la presencia de grupos funcionales o dopantes en la superficie de los materiales de carbono, que contribuyen a procesos de transferencia de carga entre la superficie de carbón activado del electrodo y el electrolito [9]. Por otro lado, este efecto de resistencia en paralelo puede deberse a una impedancia en la interfaz entre el colector de corriente y el material activo.[9]. Cuando $\omega \rightarrow \infty$, la impedancia tiende a la resistencia en serie R_s del circuito ya que la parte compleja de la impedancia tiende a cero. A altas frecuencias, el voltaje oscila a una frecuencia rápida en comparación con el tiempo necesario para cargar la doble capa, de manera que esta nunca se llega a cargar de manera significativa y se puede considerar que el condensador se comporta como un cortocircuito. Por otro lado, cuando $\omega \rightarrow 0$, la impedancia tiende a $R_s + R_p$ ya que el tiempo de

oscilación del potencial es grande y en comparación, la doble capa se carga y descarga lentamente de manera que no contribuye al comportamiento global. Como consecuencia toda la corriente fluye a través de la resistencia óhmica (R_s) y farádica (R_p) y el condensador se comporta como un circuito abierto [12]. Otro punto relevante es el punto más alto de la circunferencia, que se corresponde con un valor de la frecuencia $\omega = \frac{1}{R_p C}$. De esta forma, a través de un diagrama de Nyquist, resulta sencillo identificar los valores de ambas resistencias, pues el punto de corte del semicírculo con el eje x a la izquierda se corresponde con el valor resistencia en serie R_s mientras que el punto de corte por la derecha corresponde a $R_s + R_p$ [14]. (figura 3.7).

Además, en la interfaz entre el colector de corriente y el material activo, pueden aparecer pequeñas cavidades en las que se almacene carga de forma parásita. En esta situación, es necesario añadir una nueva capacidad en paralelo con una resistencia (R_2 y C_2 en la imagen 3.8) para modelar el comportamiento del condensador. En la figura (3.8) se esquematizan ambos circuitos equivalentes.

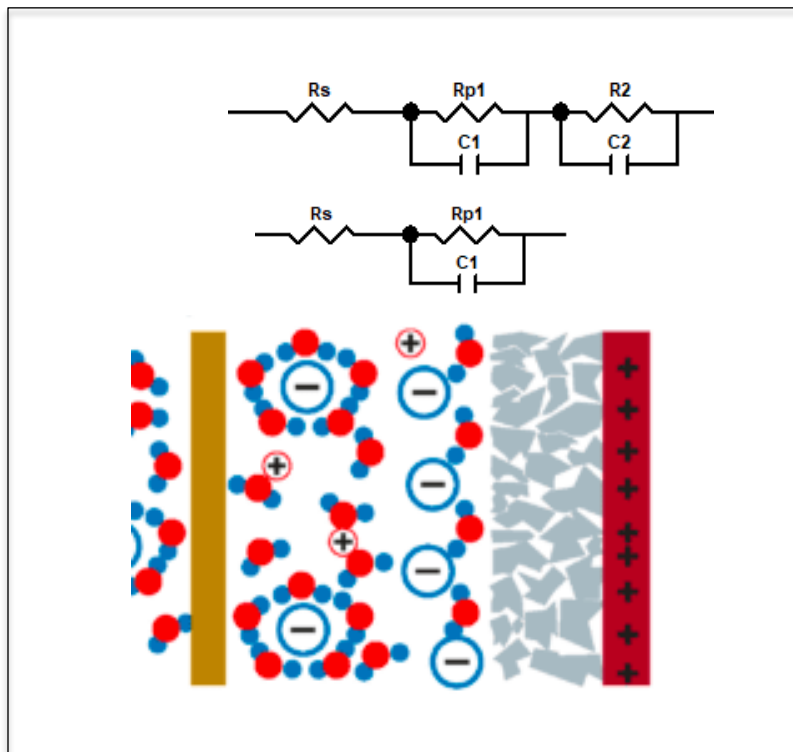


Imagen 3.8: modelo de circuito equivalente R-RC Y R-RC-RC para un EDLC. (Fuente: [34])

3.3.2 Impedancia Warburg

Una impedancia Warburg, en general, se emplea para modelar procesos de transferencia de masa. En el caso de un condensador de doble capa, es posible modelar la difusión de las iones del electrolito en el interior de los poros mediante esta impedancia [15]. Mediante un desarrollo matemático [12] se comprobará que esta impedancia se traduce en una zona del diagrama de Nyquist con pendiente de 45° tal y como se ha mostrado en la figura 3.7.

Considérese el caso de la difusión unidimensional de una sola especie cuya concentración es $c_i(c, t)$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Sea un dominio semi-infinito con una pequeña perturbación alrededor de la concentración inicial c_0 , entonces la solución estacionaria será solo una constante. Es posible entonces considerar una solución separable y resolver únicamente la parte oscilante, cuya solución es una combinación lineal de senos y cosenos:

$$\xi_i(t) = \delta c_i [\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)] = \delta c_i e^{j\omega t} \quad (3.14)$$

donde

$$c_i(t) = \text{Re}[\xi_i(t)] = \delta c_i \cos(\omega t) \quad (3.15)$$

Si se diferencia la ecuación (3.14) y se sustituye en (3.13) se tiene:

$$j\omega \xi_i = D_i \frac{d^2 \xi_i}{dx^2} \quad (3.16)$$

La ecuación diferencial ordinaria para ξ_i se puede resolver. Atendiendo a la expresión (3.10), es necesario expresar tanto el potencial como la corriente como una función de la concentración para obtener la impedancia. Para relacionar el cambio en el voltaje con la concentración en la situación de quasiequilibrio, se puede usar la ecuación de Nernst (eq 3.17). Con esta ecuación es posible calcular los potenciales de reducción fuera de las condiciones normales. Los potenciales de oxidación son iguales pero cambiados de signo porque se trata del proceso inverso.

$$V = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.17)$$

Donde V es el potencial de la celda, V^0 es el potencial estándar de la celda, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, n el número de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday y Q el cociente de reacción. Sin embargo, como la amplitud de las oscilaciones es pequeña, se puede linealizar:

$$V(t) \approx \frac{RT}{nF} \frac{\xi_i(x=0)}{c_0} \quad (3.18)$$

La corriente se relaciona con el flujo en la superficie como:

$$I(t) = -nFAD_i \left. \frac{d\xi_i}{dx} \right|_{x=0} \quad (3.19)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión. A partir de estas expresiones y las condiciones de contorno se llega a:

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{RT}{(nF)^2 AD_i c_0} \sqrt{\frac{D_i}{jw}} = \frac{RT(1-j)}{(n)^2 A c_0 \sqrt{2D_i w}} \quad (3.20)$$

A partir de la ecuación (3.19) es posible obtener la impedancia en una película de espesor finito δ . La solución viene dada por:

$$Z(w) = \frac{RT\delta \tanh \sqrt{\frac{jw\delta^2}{D_i}}}{(nF)^2 AD_i c_0 \sqrt{\frac{jw\delta^2}{D_i}}} \quad (3.21)$$

Al representar esta impedancia en un diagrama de Nyquist, se obtiene una recta con una pendiente de 45° . La impedancia se nivela a medida que la frecuencia disminuye, debido al espesor finito de la capa de difusión. [12]. Esta impedancia recibe el nombre de impedancia Warburg.

Para modelar la difusión en un EDCL se emplea un circuito equivalente que incluye una impedancia Warburg en serie con el condensador como se muestra en la imagen 3.9.

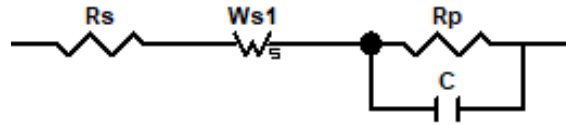


Imagen 3.8: circuito con elemento Warburg en serie

3.3.3 Elemento de fase constante

En numerosas ocasiones, al representar el espectro de impedancias de un supercondensador en un diagrama de Nyquist, aparece una dispersión de las frecuencias que impide ajustar la curva usando únicamente capacidades, resistencias o impedancias Warburg. Esta dispersión de las frecuencias ha sido atribuida según algunos autores a la rugosidad de la superficie del electrodo o superficies heterogéneas[18]. Como resultado, el espectro de impedancias no es una línea vertical, sino que presente una cierta inclinación. Además, cuando se producen fenómenos de transferencia de carga, esta dispersión en ocasiones produce un desplazamiento del centro del semicírculo hacia valores negativos del eje Z' . Para modelar estos efectos, es necesario introducir un elemento de fase constante o CPE (constant phase element) cuya impedancia viene dada por [18]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T (iw)^\alpha} \quad (3.22)$$

T es una constante con unidades $[F \cdot cm^{-2} \cdot s^{\alpha-1}]$ y α un parámetro de ajuste relacionado con la rugosidad de la superficie del electrodo que toma valores entre 0.5 y 1 [18]. Cuando $\alpha = 1$ el elemento de fase constante se comporta como un condensador ideal. En un circuito, el elemento de fase constante se presenta con el símbolo mostrado en la figura 3.11:



Imagen 3.10: elemento de fase constante

4. Método experimental

4.1 Construcción de los supercondensadores

En una primera fase se han fabricado tres supercondensadores de doble capa con formato de pila de botón, que posteriormente se han sometido a un análisis electroquímico. A partir de ahora nos referiremos a ellos como EDLC 1, EDLC 2 Y EDLC 3.

Materiales:

- Carbón activado en polvo comercial
- Negro de carbón
- Fluroruro de vinilo
- Disolvente
- Molino de bolas de ágata
- Agitador magnético
- TQC Sheen Automatic Film Applicator Compact
- Máquina para cortar electrodos circulares
- Peso
- Bases
- Electrolito de hidróxido de potasio 6 molar
- Separadores de acero
- Separador
- Muelles
- Hidraulic Crimping machine de nanografi

Fabricación de los electrodos:

Los electrodos del EDLC 1, han sido fabricados por mí a partir de carbón activado comercial, mientras que los electrodos de los EDLC 2 Y 3 han sido fabricados por el grupo de materiales biomiméticos de la universidad de Sevilla a partir de polvo de carbón activado en el laboratorio. En particular, para los electrodos del EDLC 2 se ha empleado un carbón previamente tratado con un catalizador, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para favorecer la grafitización previa del carbón. Como sustratos se han

empleado grafito en los EDLC 1 Y 2 y níquel en el EDLC 3. A continuación se detallará el proceso de fabricación de los electrodos del EDLC 1.

En primer lugar, el carbón activado se ha sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas de circonia para la obtención de un polvo de carbón más triturado y uniforme, que favorecerá la deposición de la pasta sobre el sustrato.

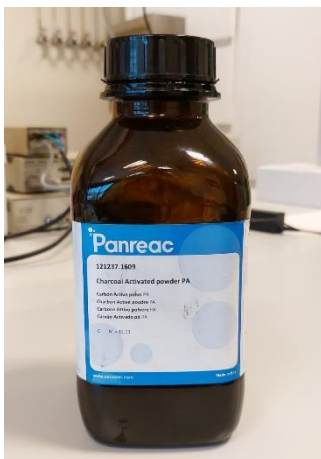


Imagen 4.1: carbón activado comercial

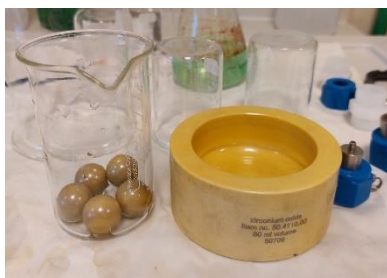


Imagen 4.2: Molino de bolas de circonio



Imagen 4.3: Agitador del molino de bolas

Una vez obtenido el polvo de carbón activado, se preparó una pasta con una composición de 80% de carbón activado, 10% de negro de carbón (conductor) y 10% de fluoruro de vinilideno (aglomerante) a la que se ha añadido un disolvente. Finalmente la mezcla se homogeneizó en un agitador magnético durante aproximadamente 24h.

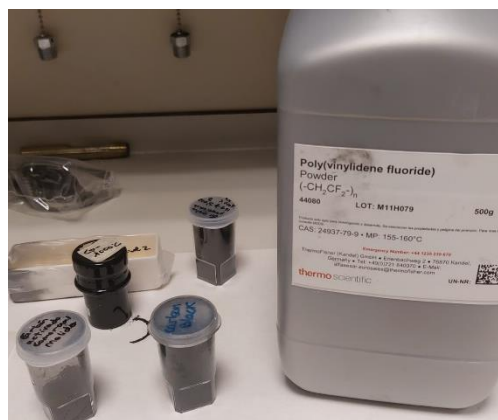


Imagen 4.4: negro de carbón, carbón activado y fluoruro de vinidileno



Imagen 4.5: mezcla de carbón fabricada antes de ser mezclada con el disolvente

Para la deposición de la pasta sobre el sustrato de grafito se ha empleado un aplicador de recubrimientos TQC Sheen Automatic Film Applicator Compact configurado para depositar con un espesor de 100 micras. Debido a la gran sensibilidad de la disposición a irregularidades en el sustrato, se ha llevado a cabo varias veces el proceso hasta lograr una deposición uniforme. Finalmente la pasta depositada sobre el sustrato se deja secar.



Imagen 4.6: Deposición de la pasta sobre el sustrato empleando TQC Sheen Automatic Film Applicator Compact



Imagen 4.7: Deposición de la pasta sobre el sustrato

Caracterización de los electrodos:

Una vez obtenido el material para los electrodos, se han cortado discos de 14 mm de diámetro, que actuarán como electrodos en el dispositivo. Es de gran importancia que ambos electrodos del supercondensador tengan el mismo espesor, ya que este afecta a la capacidad. Para caracterizar la masa de los electrodos se han pesado en primer lugar discos de grafito sin depositar y posteriormente discos con el carbón activado. La masa del material depositado se ha calculado como la diferencia entre ambas. Una vez calculada la masa de la pasta, se ha calculado la masa de carbón activado como el 80% de esta.

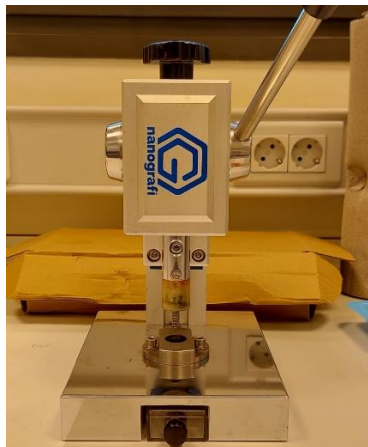


Imagen 4.8: cortador de discos de 14 mm



Imagen 4.9: electrodo circular de 14 mm de diámetro



Imagen 4.10: Peso

El valor medio obtenido para la masa de carbón activado de los electrodos para cada uno de los tres supercondensadores construidos se muestra en la tabla 4.3.

Masa media de material activo en los electrodos		
Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
(3.3 ± 0.5) mg	(6.0 ± 0.5) mg	(1.9 ± 0.5) mg

Tabla 4.3: masa media de material activo en cada electrodo

Montaje del supercondensador:

Una vez obtenidos y caracterizados los electrodos, estos se han sumergido en el electrolito, en este caso hidróxido de potasio con una concentración 6M.

Posteriormente, se ha procedido al montaje de la pila de botón. El orden del montaje ha sido: base, muelle, separador de acero, electrodo, separador blanco, electrodo, separador de acero y un muelle. Los electrodos se han colocado con las caras depositadas enfrentadas entre sí y con todos los elementos cuidadosamente alineados (imagen 4.11).

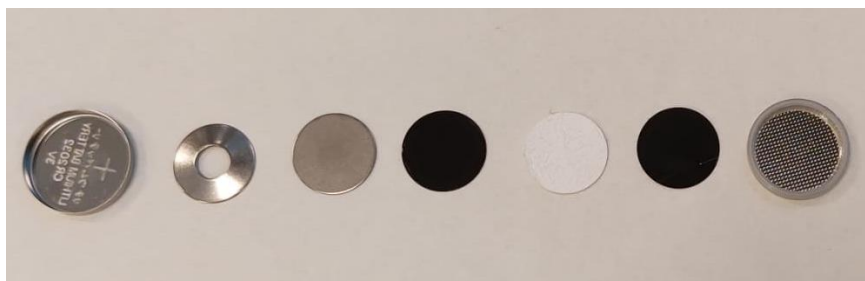


Imagen 4.11: elementos del EDLC ordenados por orden de colocación de izquierda a derecha

Una vez finalizado el montaje las pilas se secaron y posteriormente se cerraron con una prensa hidráulica de crimpado con una presión máxima de 1000Psi. En la figura 4.13 se muestran los tres EDLC listos para ser medidos.

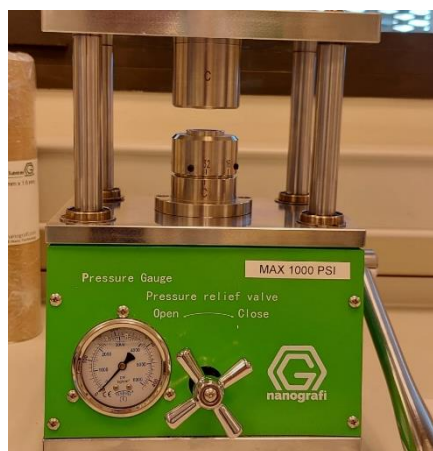


Imagen 4.12: Hidraulic crimping machine de nanografi



Imagen 4.13: Resultado final de los tres EDLC

4.2 Medidas electroquímicas

En este trabajo se han empleado tres técnicas de análisis electroquímico para analizar y comparar los tres supercondensadores de doble capa previamente fabricados. En primer lugar se ha llevado a cabo un análisis en DC mediante las técnicas de carga y descarga galvanostática y voltametría cíclica que han permitido estudiar el proceso de carga y descarga de los dispositivos, así como el estudio de sus capacidades y su posible deterioro tras mil ciclos de carga y descarga. En segundo

lugar, mediante la técnica de análisis de impedancia compleja en AC, se ha podido estudiar en profundidad el comportamiento interno del dispositivo, ajustando las curvas de impedancia obtenidas mediante modelos de circuitos que permiten obtener una visión de los procesos físicos que ocurren en el interior de los EDLC. El equipamiento utilizado para esta caracterización se describe a continuación.

Materiales:

- Equipo de prueba de carga y descarga de baterías Arbin's HPS
- Software MITS Pro Arbin para visualizar los resultados de la carga y la descarga
- Potenciostato/Galvanostato con analizador de respuesta de frecuencia Interface 1010E Gamry
- Software para visualizar los espectros de impedancia Gamry Echen Analyst Software
- Software para ajustar los espectros de impedancia mediante circuitos equivalentes Z-View Software



Imagen 4.14: HPS battery test system y Interface 1010E Gamry midiendo distintos EDLC

Análisis en DC

Para llevar a cabo las técnicas de carga y descarga galvanostática y voltametría cíclica, se ha empleado un Arbin HPS, un instrumento que permite realizar ciclos de carga y descarga en sistemas de almacenamiento de energía y que permite programar los experimentos mediante el software Mits Pro.

En primer lugar se han realizado 4 ciclos de voltametría cíclica en cada dispositivo. Para ello se ha aplicado a cada supercondensador un potencial $V(t)$ linealmente creciente con el tiempo desde 0.2V

hasta 0.8V. Al llegar a 0.8 V el potencial se invierte y el dispositivo se descarga hasta llegar al punto de partida. En cada ciclo de voltametría se ha repetido este proceso 5 veces. Las velocidades de barrido se muestran en la tabla 4.2.1.

En el caso de la carga y descarga galvanostática, se han realizado 4 ciclos de carga y descarga en cada EDLC. En cada ciclo, se ha aplicado una corriente constante de manera que el dispositivo se ha cargado desde 0.2V hasta 0.8V para poder obtener resultados comparables con los de voltametría cíclica. Una vez llegado a este punto, la corriente se invierte para proceder a la descarga del condensador hasta el punto de partida. En cada ciclo nuevamente se ha repetido el proceso cinco veces, siendo la diferencia entre cada ciclo el valor de corriente aplicado. Las intensidades empleadas encada ciclo se muestran en la tabla 4.2.1.

	Voltametría	Carga y descarga galvanostática		
Ciclo	Velocidad de barrido	Intensidad EDLC 1	Intensidad EDLC 2	Intensidad EDLC 3
1	0.01V/s	0.0329 mA	0.0601 mA	0.0186 mA
2	0.02V/s	0.329 mA	0.601 mA	1.86 mA
3	0.05V/s	3.291 mA	6.012 mA	18.6 mA
4	0.1V/s	16.451 mA	30.043 mA	93.01 mA

Tabla 4.2.1: valores de la velocidad de barrido y la intensidad aplicados en los ciclos de carga y descarga en voltametría y carga y descarga galvanostática

Para realizar un estudio de envejecimiento de los dispositivos, los supercondensadores se han sometido a 10 ciclos de 100 cargas y descargas cada uno, es decir, a un total de 1000 cargas y descargas.

Todos los datos obtenidos han sido tratados y analizados con el programa OriginLab.

Análisis en AC

Para estudiar la respuesta de los EDLC a una señal alterna, se ha empleado el instrumento Interface 1010E Gamry Potenciostat EIS-capable (imagen 4.14). A cada dispositivo se le han aplicado señales de voltaje sinusoidal para distintos valores de frecuencias superponiendo además un potencial DC entre 0V y 0.8V.

Para visualizar las curvas de espectros de impedancia generadas se ha empleado el software Gamry Echem Analyst.

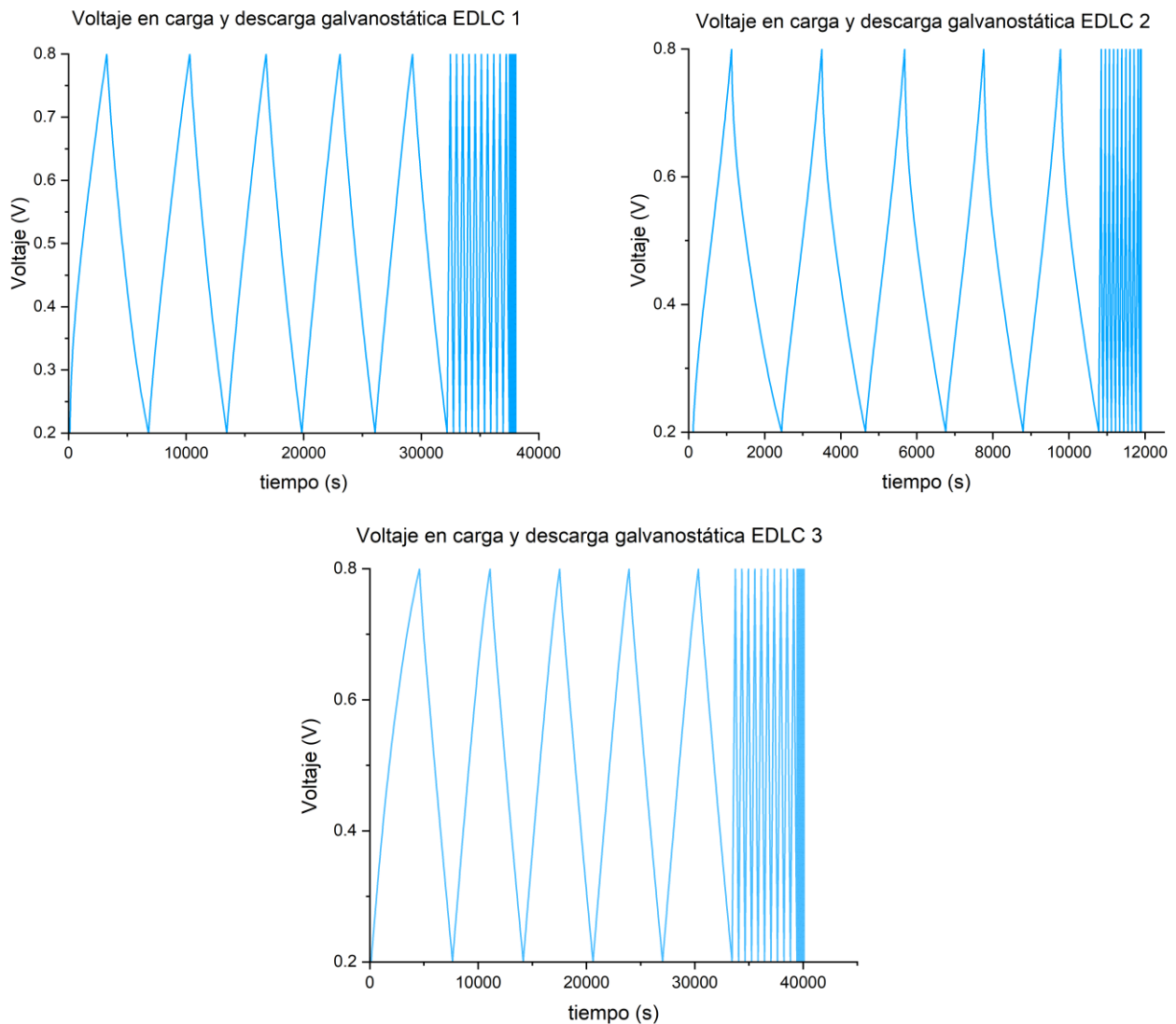
Mediante el uso del programa Z-View se han podido diseñar modelos de circuitos que ajusten las curvas.

Finalmente para el estudio del envejecimiento en AC se han medido los espectros de impedancia antes y después de realizar las 1000 cargas y descargas.

5. Resultados experimentales y discusión

5.1 Análisis en DC

En primer lugar se muestran las curvas de potencial obtenidas al realizar la carga y descarga galvanostática de los tres supercondensadores. Debido a la alta velocidad de barrido de los ciclos 3 y 4 resulta complejo visualizar todas curvas simultáneamente.



*Imagen 5.1: curvas de potencial obtenidas por carga y descarga galvanostática.
a) Curva EDLC 1. b) Curva EDLC 2. c) Curva EDLC 3*

Se observa que las curvas obtenidas, a diferencia de las rampas de potencial que se obtendrían en un dispositivo ideal, presentan una cierta curvatura propia de los supercondensadores reales. En concreto, la mayor divergencia con respecto al caso ideal se obtiene en el EDLC 2, lo cual lleva a pensar en primera instancia que este dispositivo podría tener la menor eficiencia.

Si se analizan con detenimiento los picos obtenidos, para los valores del voltaje posteriores al instante de la inversión de la polarización, se observa un drástico cambio en la pendiente de la curva. La pendiente es especialmente notable en el EDLC 1, (figura 5.1.a) mientras que resulta difícil notar su presencia en el EDLC 3 (figuras 5.1.b y 5.1.c). Como se ha explicado en el marco teórico de este trabajo en la sección 3.2, esta pequeña caída óhmica está relacionado con la resistencia en serie que habíamos asociado al condensador, suma de la resistencia que experimentan los iones al difundirse a través del electrolito cuando se establece una polarización entre los electrodos junto con las posibles caídas óhmicas que puedan aparecer en la interfase entre el electrodo y el electrolito.

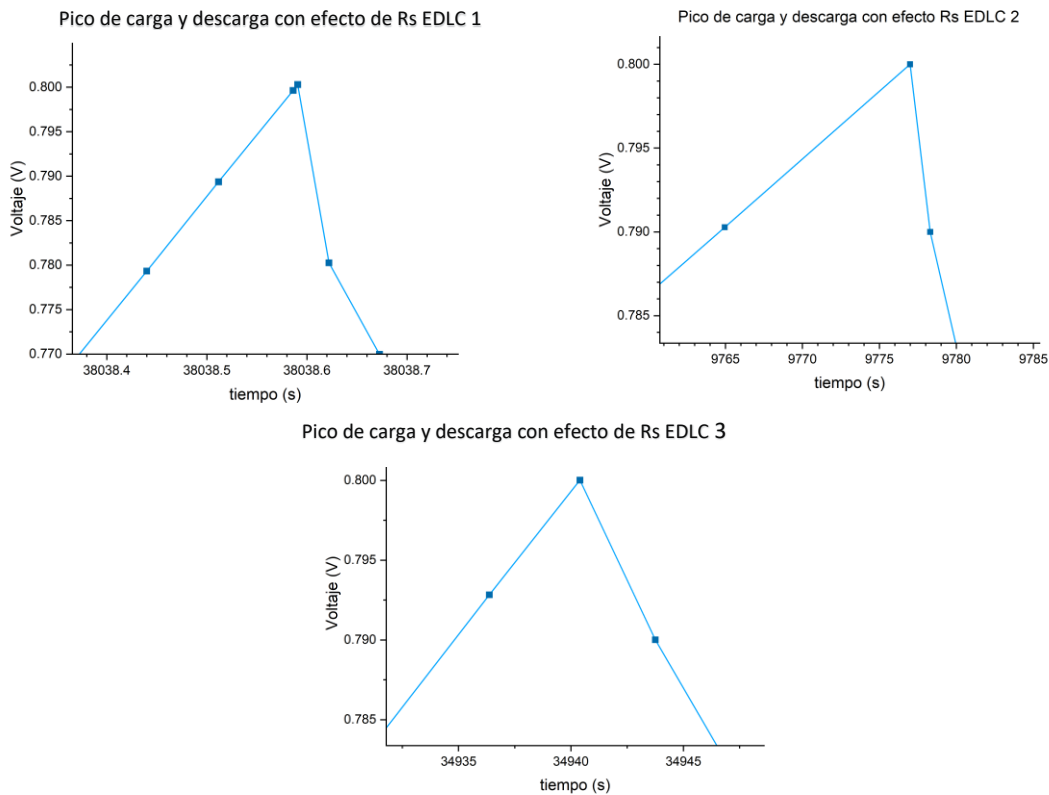


Imagen 5.2: caída óhmica en los picos de potencial: a) EDLC1. b)EDLC2. c)EDLC 3

Atendiendo a la expresión (3.5), es posible calcular la capacidad de cada uno de los EDLC a partir de las pendientes de las curvas, así como las resistencias en serie asociadas a cada uno de ellos a partir de las ordenadas en el origen. Para el cálculo de la capacidad, se ha obtenido el valor medio de las pendientes de carga y descarga en cada ciclo (M), pudiendo así calcular la capacidad como:

$$C = \frac{I}{M}$$

Por otro lado, el incremento de voltaje en la caída óhmica se corresponde con $V = I \cdot R_s$, de manera que midiendo la diferencia de potencial obtenida a partir de la gráfica es posible calcular la resistencia en serie.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de las resistencias en serie, la capacidad y la capacitancia obtenidos para cada EDLC.

R_s EDLC 1	R_s EDLC 3	R_s EDLC 3
1.21 Ω	166 Ω	53.76 Ω

Tabla 5.1: cálculo de los valores de las resistencias en serie

EDLC 1					
Ciclo	Intensidad (A)	C_{carga} (F)	C_{carga} (F/g)	$C_{descarga}$ (F)	$C_{descarga}$ (F/g)
1	0.0329 mA	0.184 ± 0.007	55.866 ± 0.007	0.17 ± 0.01	53 ± 3
2	0.329 mA	0.148 ± 0.001	45.1 ± 0.4	0.15 ± 0.01	45 ± 4
3	3.291 mA	0.131 ± 0.001	40.7 ± 0.3	0.14 ± 0.01	40 ± 3
4	16.451 mA	0.122 ± 0.001	37.2 ± 0.4	0.122 ± 0.008	37 ± 2

Tabla 5.1: cálculo de los valores medios de la capacidad y la capacitancia del EDLC 1 en carga y descarga galvanostática

EDLC 2					
Ciclo	Intensidad (A)	C _{carga} (F)	c _{carga} (F/g)	C _{descarga} (F)	c _{descarga} (F/g)
1	0.0601 mA	0.108 ± 0.003	18.3±0.6	0.12 ± 0.02	18 ± 2
2	0.601 mA	0.0609 ± 0.0006	10.1±0.1	0.06±0.03	9 ± 4
3	6.012 mA	0.017 ± 0.005	2.8±0.9	0.014±0.007	2 ± 1
4	30.043 mA	0.004 ± 0.001	0.7 ± 0.2	0.004±0.001	0.6 ± 0.2

Tabla 5.2: cálculo de los valores medios de la capacidad y la capacitancia del EDLC 2 en carga y descarga galvanostática

EDLC 3					
Ciclo	Intensidad (A)	C _{carga} (F)	c _{carga} (F/g)	C _{descarga} (F)	c _{descarga} (F/g)
1	0.0186 mA	0.108 ± 0.004	58 ± 2	0.098 ± 0.003	53 ± 1
2	1.86 mA	0.093 ± 0.001	49.8 ± 0.7	0.093 ± 0.003	50 ± 2
3	18.6 mA	0.0884 ± 0.0004	47.8 ± 0.2	0.088 ± 0.003	48 ± 2
4	93.01 mA	0.0847 ± 0.0007	45.6 ± 0.4	0.085 ± 0.003	45 ± 2

Tabla 5.3: cálculo de los valores medios de la capacidad y la capacitancia del EDLC 3 en carga y descarga galvanostática.

En la figura 5.3 se representan los valores de la capacitancia frente a la potencia específica (figura 5.4), la cual se ha calculado derivando ecuación (2.5) considerando el valor de ΔV la ventana de potencial empleada $0.8V - 0.2V = 0.6V$ e I la intensidad máxima de cada ciclo

$$P = \frac{\Delta V \cdot I}{m}$$

Los mayores valores se obtiene para el EDLC 3, entre $(57.0 \pm 2.0)F/g$ y $(45.5 \pm 0.4) F/g$, mientras que los peores valores se obtienen para el EDLC 2, entre $(17.9 \pm 0.6) F/g$ y $(0.74 \pm 0.23) F/g$. A pesar de haber empleado un carbón activado previamente tratado con un catalizador en el EDLC

2, que en principio mejoraría la estructura porosa de este, se han obtenido los peores resultados. En realidad no es un resultado sorprendente, ya que si tenemos en cuenta la masa de carbón activado de cada electrodo, vemos que el espesor de los electrodos del EDLC 2 es muy alto en comparación con el de los otros dispositivos, perjudicando así la conductividad. Los mejores resultados se han obtenido para el supercondensador 3, cuyo espesor es el menor de todos. Además se observa que para este supercondensador, el decaimiento de la capacidad con la velocidad de barrido es menor, alcanzándose un valor mínimo de $(45.5 \pm 0.4)\text{F/g}$. Respecto al EDLC 1, en una posición intermedia, los valores de capacitancia obtenidos se asemejan a los del EDLC 3 para velocidades de barrido bajas, mientras que al aumentar esta, pierde capacidad.

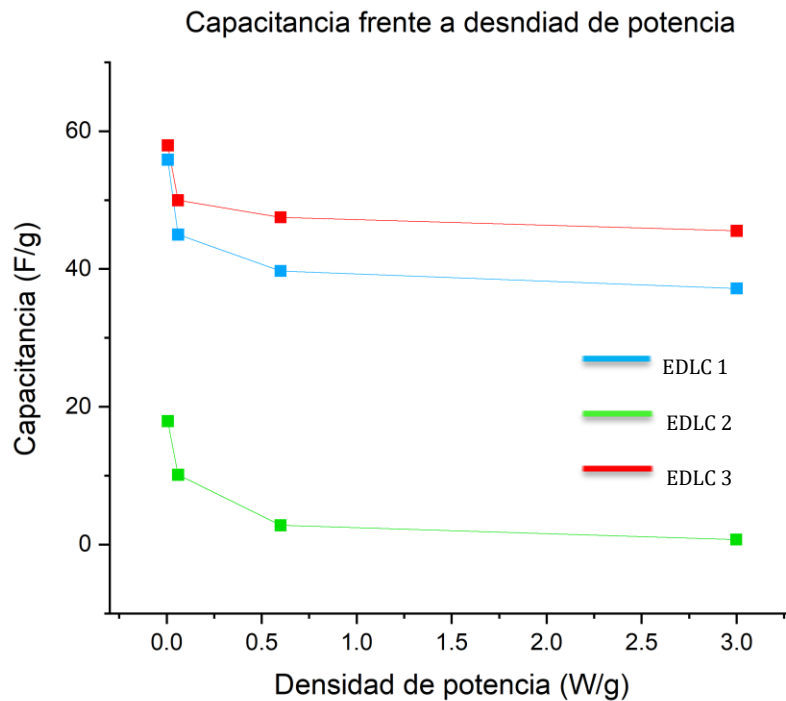


Imagen 5.3: capacitancia frente a la densidad de potencia para los tres EDLC

Obviando el comportamiento del EDLC 2, cuyas características hemos visto que no son las más óptimas, se observa que a medida que aumentamos la potencia de los dispositivos, en nuestro caso con valores máximos de 3 W/g, la capacitancia de carga no presenta grandes disminuciones y se tienen valores relativamente elevados, en torno a 40 F/g para el EDLC 2 Y 50F/g para el EDLC 3.

(figura 5.6). Observamos aquí una propiedad fundamental de los supercondensadores de doble capa debido al almacenamiento de energía no farádico.

En el estudio de voltametría se ha centrado la atención en los voltamogramas de cada uno de los supercondensadores, es decir, la intensidad frente al voltaje aplicado. Resulta de gran interés comparar el área encerrada en cada una de las curvas, pues estas están relacionadas directamente con los valores de capacidad del dispositivo. Además, en función de la forma de la curva podemos tener una idea de si se dan en el dispositivo fenómenos como la transferencia de carga. En la figura 5.5 se muestran los voltamogramas obtenidos experimentalmente para las cuatro velocidades de barrido del potencial.

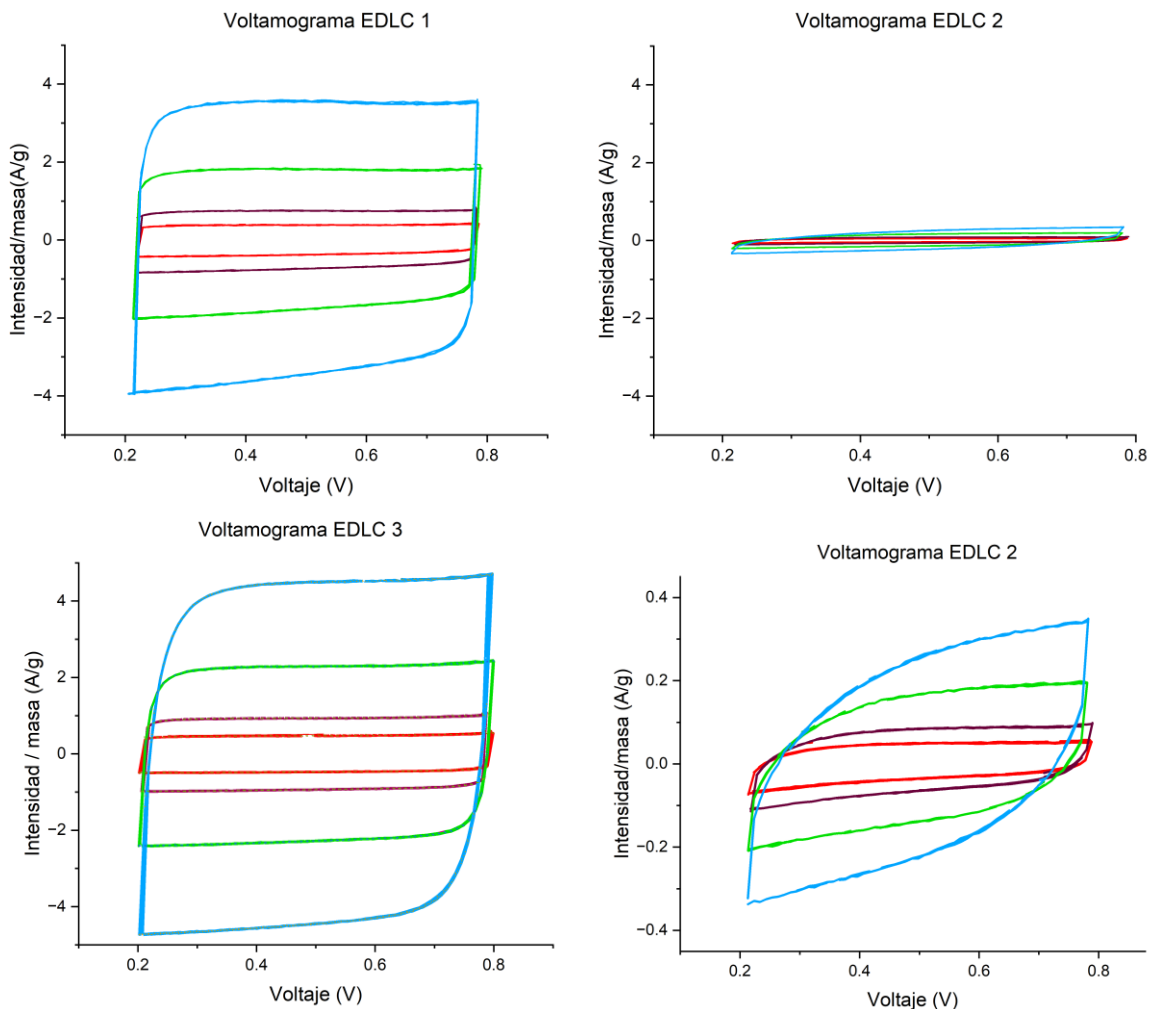


Imagen 5.4: voltamogramas obtenidos en carga y aescarga galvanostática: a) EDLC1. b)EDLC2. c)EDLC 3. d) EDLC 2 ampliado

Los voltamogramas obtenidos, cuya área es una medida de la capacitancia de los EDLC, son totalmente congruentes con los resultados obtenidos mediante la carga y descarga galvanostática. Se observa que el mayor área, y por tanto la mayor capacitancia, se obtienen para el EDLC 3, mientras que el área encerrada en la curva del EDLC 2 es muy pequeña. En cuanto a la forma de las curvas, vemos que para el EDLC 3 (imagen 5.5.c) se tiene una curva más cercana al voltamograma cuadrado que se obtendría en un electrodo ideal (imagen 3.5.a) aunque tiene una forma más redondeada causada por la resistencia en serie (imagen 3.5.c). Contrariamente, en los electrodos del EDLC 2 se observa una gran inclinación de la curva (imagen 5.5.d) causada por la resistencia en paralelo propia de los fenómenos de transferencia de carga (imagen 3.5.d), además de la curva redondeada debido a la resistencia en serie. Estos resultados, una vez más, nos llevan a concluir que el EDLC 2, presenta una gran ineficiencia frente a los otros dispositivos que se ponen de manifiesto no solo en los valores de la capacitancia sino también en la forma de los voltamogramas, difiriendo notablemente de la situación ideal. En cuanto a los EDLC 1 Y 3, la diferencia entre ellos es menos notable, difiriendo prácticamente solo en el valor de la capacidad y no en la forma de la curva.

Para finalizar el estudio en DC, se ha calculado la capacidad total de los supercondensadores a partir de los valores previamente obtenidos, teniendo en cuenta que ambos electrodos se disponen en paralelo y considerándolos idénticos (eq 2.3), así como la eficiencia energética η_e de cada uno de los EDLC (eq 3.1) . A partir de los valores de la capacitancia se han obtenidos los siguientes resultados:

Ciclo	EDLC 1		
	$c_{\text{carga}} \text{ (F/g)}$	$c_{\text{descarga}} \text{ (F/g)}$	η_e
1	27.933 ± 0.004	26 ± 2	94 %
2	22.5 ± 0.2	22 ± 2	99 %
3	20.4 ± 0.2	20 ± 2	98 %
4	18.6 ± 0.2	19 ± 1	99 %

Tabla 5.4: capacitancia total del EDLC 1 y eficiencia energética por ciclo obtenidos en carga y descarga galvanostática.

Ciclo	EDLC 2		
	c carga (W/g)	c descarga(W/g)	η_e
1	9.2 ± 0.3	9.1 ± 0.5	99 %
2	5.07 ± 0.05	5 ± 1	95 %
3	1.4 ± 0.5	1.2 ± 0.6	84 %
4	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.2	86 %

Tabla 5.5: capacitancia total del EDLC 2 y eficiencia energética por ciclo obtenidos en carga y descarga galvanostática

Ciclo	EDLC 3		
	c carga (W/g)	c descarga(W/g)	η_e
1	28 ± 1	26.1 ± 0.7	94 %
2	24.9 ± 0.4	24.9 ± 0.8	99 %
3	23.9 ± 0.1	23.8 ± 0.8	99 %
4	22.8 ± 0.2	22.7 ± 0.9	99 %

Tabla 5.6: capacitancia total del EDLC 3 y eficiencia energética por ciclo obtenidos en carga y descarga galvanostática

Para concluir el estudio en DC, se presentan los resultados obtenidos en las medidas de envejecimiento. En la gráfica 5.5 se muestran los valores de la capacidad frente al número de ciclos. Al finalizar cada ciclo de 100 cargas y descargas, se observan puntos por encima de las curvas. Esto es debido a que en ese instante se pausan las medidas en DC para realizar espectroscopia de impedancias y los condensadores se relajan. Es notable que tras realizar un gran número de ciclos, no solo las capacidades no disminuyen sino que aumentan. Esto puede deberse a que los dispositivos se acomodan tras su reiterado uso. Esta característica resulta de gran interés, pues demuestra una de las propiedades más características de los supercondensadores de doble capa, su largo ciclo de vida debido al almacenamiento de energía no farádico. (sección 2.1)

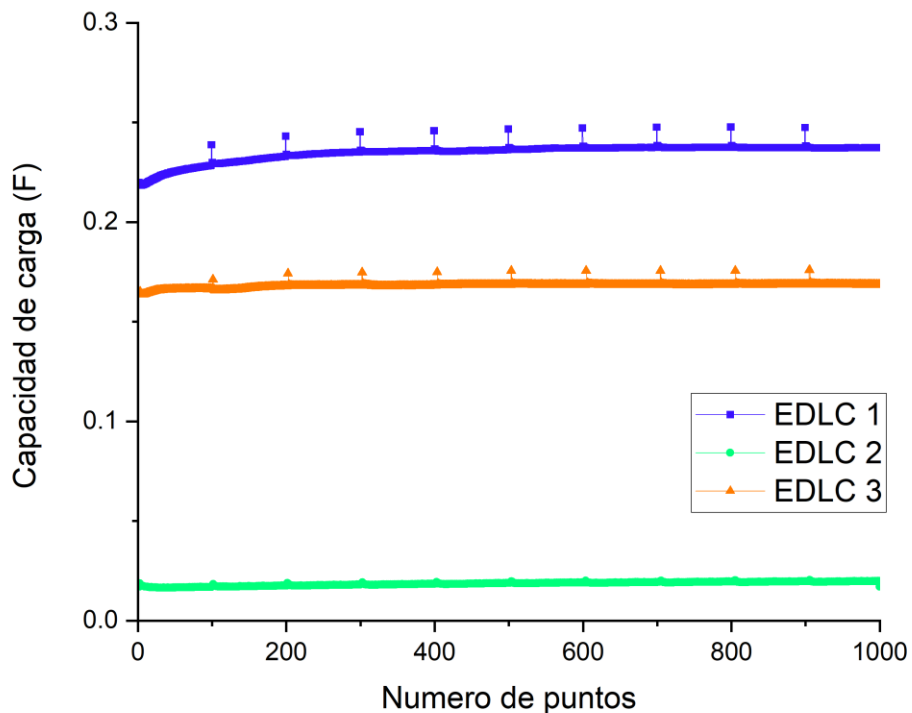


Imagen 5.5: capacidad frente al número de ciclos obtenidos en las medidas de envejecimiento .

5.2 Análisis en AC

En esta sección se analiza el comportamiento en AC de los supercondensadores, con el objetivo de identificar los fenómenos de difusión y transferencia de carga que aparecen en los dispositivos. Para ello, se han aplicado voltajes sinusoidales con una amplitud de 10mV, superpuestos a una tensión DC de 0V, 0.2V, 0.4V, 0.6V y 0.8V, se ha representado los espectro de impedancias en un diagrama de Nyquist y se han ajustado las curvas utilizando modelos de circuitos equivalentes. En las siguientes imágenes se muestran las curvas obtenidas con sus respectivos ajustes, así como los circuitos empleados y los valores de sus parámetros.

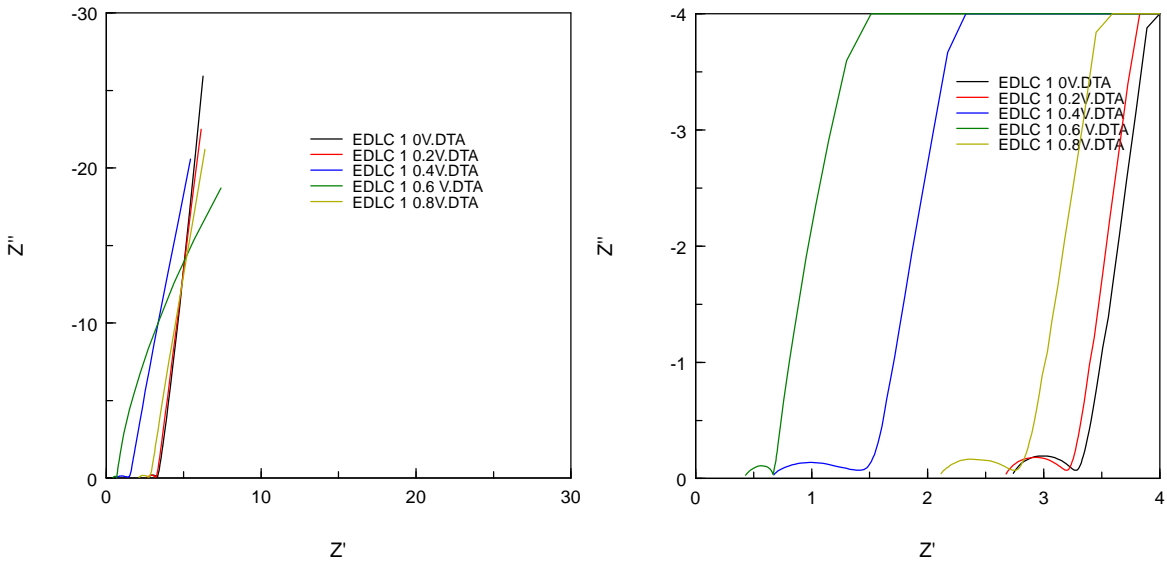


Imagen 5.6: a)diagrama de Nyquist EDLC 1 para voltajes sinusoidales con offset 0V, 0.2V, 0.4V, 0.6V y 0.8V. b)diagramas ampliados

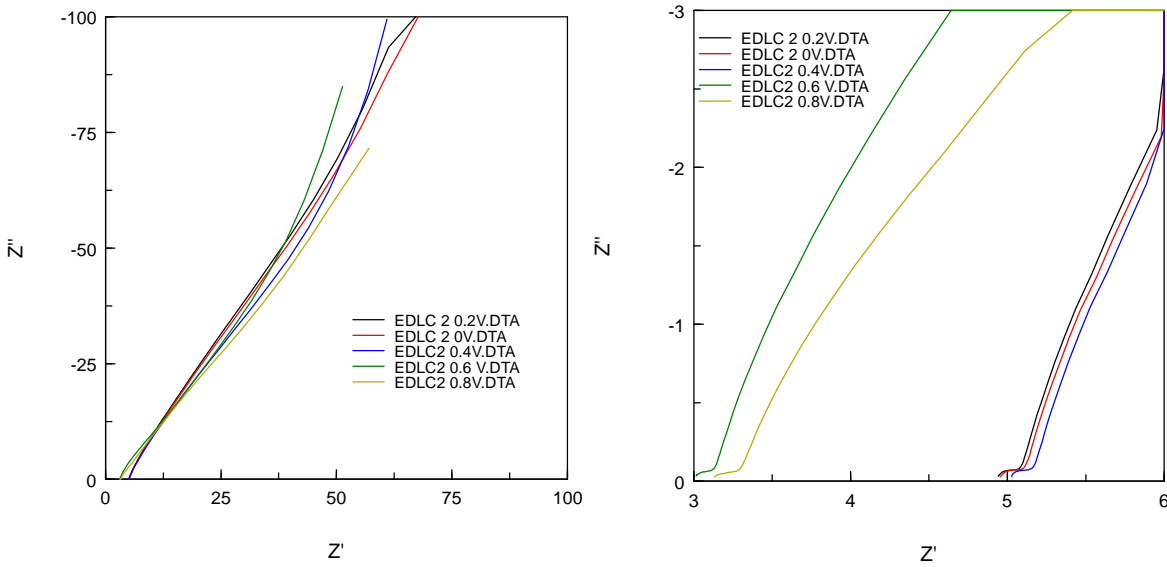


Imagen 5.6: a)diagrama de Nyquist EDLC 2 para voltajes sinusoidales con offset 0V, 0.2V, 0.4V, 0.6V y 0.8V. b)diagramas ampliados

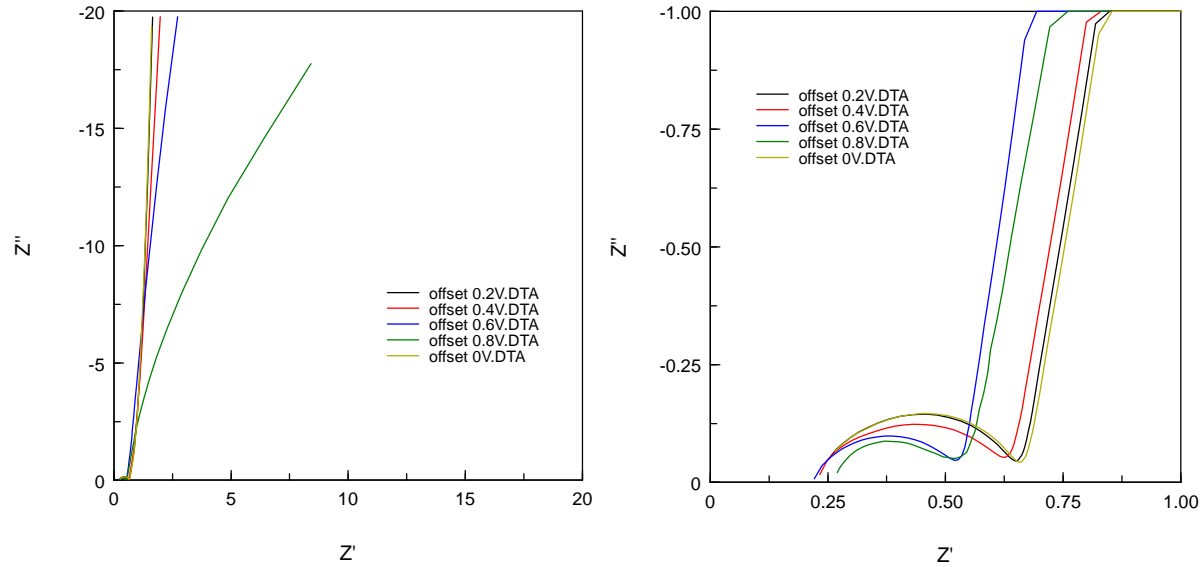


Imagen 5.6: a) diagrama de Nyquist EDLC 3 para voltajes sinusoidales con offset 0V, 0.2V, 0.4V, 0.6V y 0.8V. b) diagramas ampliados

En primer lugar, destaca la presencia de las semicircunferencias propias de los fenómenos de transferencia de carga para todos y cada uno de los valores de potenciales aplicados.. En los diagramas de Nyquist se observa que la resistencia en serie disminuye a medida que aumenta el voltaje. Además, es notable que a medida que aumentamos el potencial aplicado, los espectros de impedancia pierden la verticalidad del caso ideal, dándose la situación extrema para el caso de 0.8V. Para esta señal, en los EDLC 1 Y 3 podemos observar el inicio de una segunda semicircunferencia que no termina de completarse ya que no se han alcanzado frecuencias lo suficientemente bajas en el experimento. Esta segunda semicircunferencia, tal y como se explicó en teoría, es propia de fenómenos capacitivos en la interfaz colector-material activo. Justo después de la circunferencia, se observa una pequeña zona con pendiente de aproximadamente 45°, correspondiente a la impedancia Warburg de difusión. Por otro lado, en el EDLC 2 observamos unas curvas mas distorsionadas para las resulta más complicado identificar las distintas regiones. En el EDLC 1, las curvas para los offsets 0V y 0.2V han sido ajustadas con el circuito 5.11.a mientras que las curvas para, 0.4V, 0.6V y 0.8V han sido ajustados con el circuito 5.11.b. En el EDLC 3, todas las y las curvas han sido ajustadas con el circuito 5.11.a excepto la curva para el

offset de 0.8V, que ha sido ajustada con el circuito 5.11.b. Las curvas del EDLC 2 no han podido ajustarse.

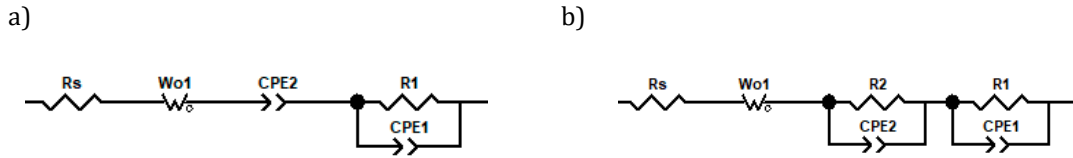


Imagen 5.11: circuitos empleados para modelar los espectros de impedancia

En el anexo se muestran los datos de la resistencia en serie R_s , la resistencia de transferencia de carga R_p , las constantes T para los elementos de fase CPE_1-T y CPE_2-T y los parámetros α_1 y α_2 de los CPE obtenidos del ajuste así como la representación gráfica de los diagramas de Nyquist con sus ajustes.

Finalmente se mostrará el estudio del envejecimiento realizado en AC. Se ha medido un espectro de impedancias antes y después de realizar los ciclos de carga y descarga. En las siguientes gráficas se muestran ambos resultados para los tres EDLC.

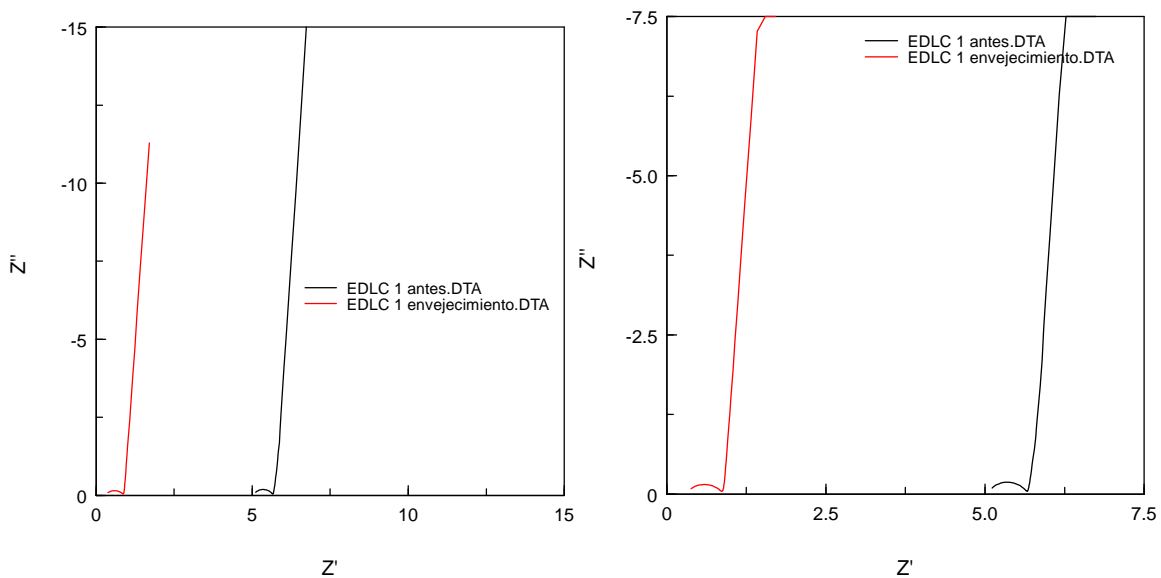


Imagen 5.12: Diagrama de Nyquist del EDLC 1 antes y después del envejecimiento

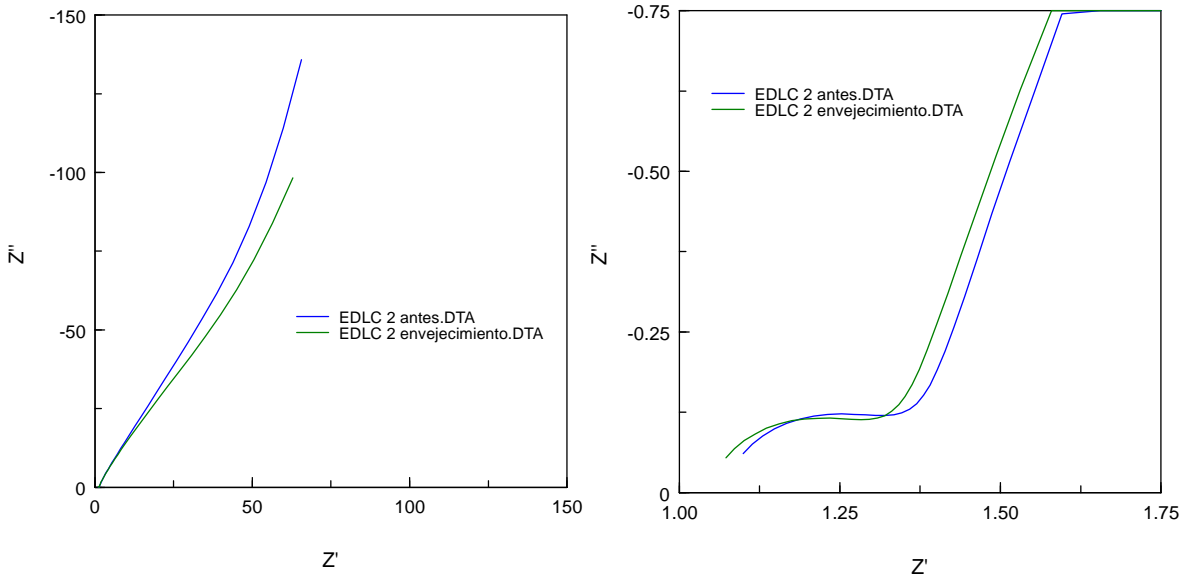


Imagen 5.13: Diagrama de Nyquist del EDLC 2 antes y después del envejecimiento

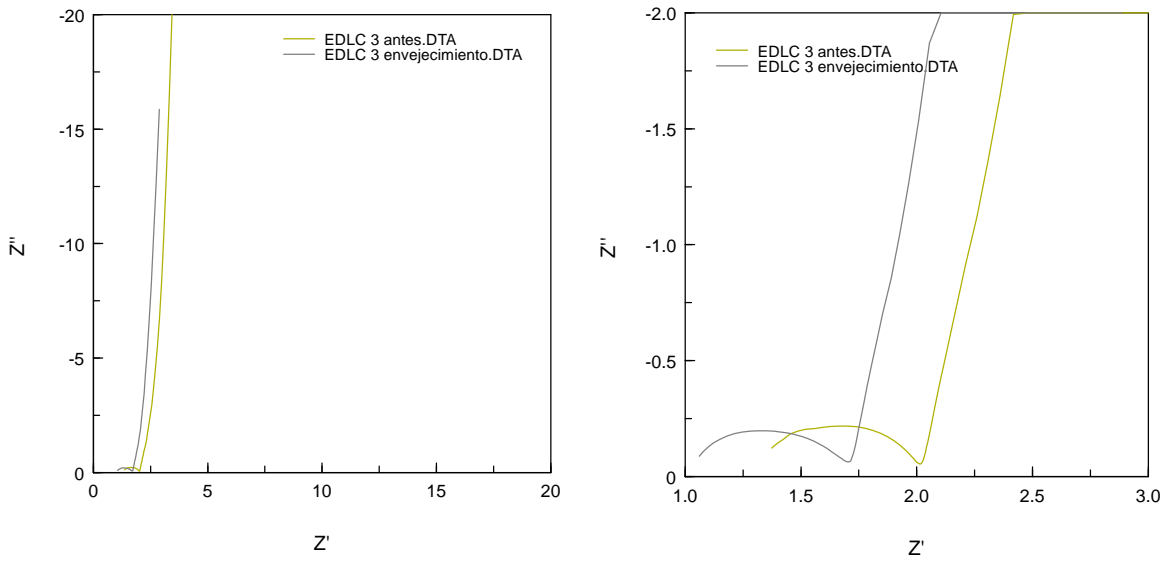


Imagen 5.13: Diagrama de Nyquist del EDLC 3 antes y después del envejecimiento

Se observa que tras someter el EDLC 1 a un gran número de ciclos, se tiene un desplazamiento en el eje Z' , es decir, un aumento de las resistencias, tanto R_s como R_p . Contrariamente, en los EDLC 2 y 3, se observa que ambas resistencias disminuyen tras realizar las medidas de envejecimiento, es decir que no solo los dispositivos sufren deterioro, sino que mejoran su capacidad tal y como se mostró en los experimentos en DC.

6. Conclusiones

En este trabajo se ha elaborado un supercondensador de doble capa con electrodos de carbón activado comercial sobre sustrato de níquel (EDLC 1) para posteriormente analizarlo electroquímicamente junto a otros dos supercondensadores de doble capa, uno de ellos con electrodos de polvo de carbón activado sobre sustrato de grafito (EDLC 2) y el otro con electrodos de carbón previamente catalizado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sobre sustrato de níquel (EDLC 3). A través de pruebas de voltametría cíclica y carga y descarga galvanostática, así como un estudio en AC de la espectroscopía de impedancia de cada uno de los EDLC, se han puesto de manifiesto las características generales de este tipo de dispositivo de almacenamiento de energía a la vez que se ha comparado el funcionamiento de cada uno de ellos en función de su composición. Para los tres EDLC, con masas de material activo en sus electrodos $m_1 = (3.3 \pm 0.5)$ mg, $m_2 = (6.0 \pm 0.5)$ mg y $m_3 = (1.9 \pm 0.5)$ mg, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Al realizar 4 ciclos de carga y descarga galvanostática con distintos valores de intensidad entre 0.0601 mA y 30.043 mA, se han obtenido valores de capacitancia específica de entre aproximadamente 19 - 28 F/g para el EDLC 1, 0.4 - 9.2 F/g para el EDLC 2 y 22.8 - 28 F/g para el EDLC 3. A su vez, se han calculado las resistencias en serie de los dispositivos debida a la resistencia del electrolito y la conductividad de los electrodos, obteniéndose los valores $R_1 = 1.21 \Omega$, $R_2 = 166 \Omega$ y $R_3 = 53,76 \Omega$.
 - Con estos resultados se ha puesto de manifiesto la importancia del espesor del material activo en los electrodos, ya que para el dispositivo 2, con un espesor alto en comparación del resto de los dispositivos, se han obtenido resultados muy desfavorables a pesar de haber empleado un catalizador para favorecer la grafitización del carbón activado.
 - Los valores de las resistencias obtenidos son proporcionales al espesor del material activo, obteniéndose el menor valor para el EDLC 3 y el mayor para el EDLC 1, lo cual pone de manifiesto la disminución de la conductividad en los electrodos al aumentar la masa de carbón depositada.
 - Para los tres supercondensadores se han obtenido valores de capacidad de descarga inferiores a los de carga, teniéndose una eficiencia coulombiana en los distintos

ciclos de entre 94%-99% para el EDLC1, 86%- 99% para el EDLC 2 y 94%-99% para el EDLC 3.

- En el estudio de la voltametría cíclica, se han obtenido las curvas de intensidad frente a potencial para los 3 supercondensadores, aplicando potenciales con distintas velocidades de barrido.
 - Los voltamogramas obtenidos, cuya área es una medida directa de la capacidad, han sido congruentes con los resultados de la carga y descarga galvanostática.
 - Gracias a la forma de la curvas se ha podido tener una idea de los distintos procesos parásitos que se han dado en el interior de los dispositivos, permitiendo complementar el estudio de la bondad de cada uno de ellos. Para los EDLC 1 Y 3 se han obtenido curvas propias de dispositivos con una resistencia en serie debido al electrolito y a la conductividad de los electrodos, con la ligera presencia de una resistencia en paralelo, mientras que en el EDLC 2 el efecto de la resistencia en paralelo ha sido muy notable. Esto puede deberse a reacciones de los grupos funcionales del material activo con el electrolito, así como efectos capacitivos parásitos en la interfaz material activo-sustrato.
- Se han realizado experimentos de envejecimiento, sometiendo a los dispositivos a 1000 ciclos de carga y descarga. Los resultados obtenidos han sido muy positivos, ya que no solo la capacidad de los supercondensadores no ha disminuido sino que además ha mejorado ligeramente. Con esta medida se ha puesto de manifiesto el largo ciclo de vida de los condensadores de doble capa, debido a la ausencia de reacciones farádicas en el proceso de almacenamiento de energía.
- En el estudio en AC, se han obtenido los espectros de impedancia de los 3 dispositivos aplicando señales de voltaje sinusoidal con distintas frecuencias superponiendo potenciales en DC con distintos valores. Las curvas han podido ajustarse mediante modelos de circuitos que han permitido modelar los distintos procesos dados en el interior de los supecondensadores.
 - Con el modelo de circuitos se ha podido comprobar que a mayores valores del potencial, los fenómenos de transferencia de carga se hacen más presentes, y es

necesario modificar el modelo de circuito empleado para valores inferiores del potencial, lo cual lleva a pensar que se está superando la ventana de potencial estable de los dispositivos.

- En todos los diagramas de Nyquist se han visualizado las circunferencias propias de la transferencia de carga y se han obtenido valores de los parámetros de los circuitos correspondientes a las resistencias en serie y en paralelo. Además se ha obtenido que conforme se aumenta el valor del potencial, las curvas se desplazan hacia la izquierda en el eje X, es decir los valores de las resistencias disminuyen.
- Para el EDLC 2 se han obtenido unos diagramas de Nyquist demasiado distorsionados con respecto a los modelos que se han considerados, por lo que no ha resultado posible hacer el ajuste mediante el modelo de circuito.
- Para el estudio del envejecimiento en AC, se han medido los espectros de impedancias antes y después de realizar 1000 ciclos de carga y descarga y se ha visto que los valores de las resistencias, tanto en serie como en paralelo, han disminuido al finalizar las medidas. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en DC, pues indican una leve mejora de los supercondensadores tras las pruebas de envejecimiento y ponen de manifiesto su largo ciclo de vida.
- Como experimento futuro, sería interesante repetir todas las medidas con un supercondensador de doble capa empleando un material activo previamente tratado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)$ como en el caso del EDLC 2 pero reduciendo su espesor con el fin de comprobar cuánto afecta este a los resultados y para poder valorar verdaderamente el efecto del catalizador, ya que con los resultados obtenidos en este trabajo no se ha conseguido.

7. Referencias

- [1]. *Este es el estado de la energía mundial en gráficos.* (2022). Foro Económico Mundial.
<https://es.weforum.org/agenda/2022/08/este-es-el-estado-de-la-energia-mundial-en-graficos/>
- [2]. Estadísticas de consumo energético mundial. (2022). *Enerdata*.
<https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>
- [3]. Gutiérrez Pardo, A. (2014). *Materiales biomiméticos de base carbono para electrodos en sistemas de almacenamiento de energía.* Tesis doctoral, Universidad de Sevilla.
- [4]. Voltimum. (2015). *¿Qué son los supercondensadores?* Voltimum España. <https://www.voltimum.es/articulos-tecnicos/que-son-supercondensadores>
- [5]. Vangari, Manisha & Pryor, Tonya & Jiang, Li. (2013). Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, p. 72-79.
10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.
- [6]. JL, B. (2022). Supercondensadores. *ElectrónicaOnline*.
<https://electronicaonline.net/componentes-electronicos/condensador/supercondensadores/>
- [7]. Simon, P. & Gogotsi, Yury. (2008). Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature materials*. 7. 845-54. 10.1038/nmat2297.
- [8]. Jalal, N. M., Ibrahim, R. I., & Oudah, M. K. (2021). A review on Supercapacitors: types and components. *Journal of physics*, 1973(1), 012015.

- [9]. Mathis, T. et al, Kurra N., Wang X., Pinto D., Simon, P., Gogotsi Y. (2019). Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials*. USA: John Wiley and Sons.
- [10]. G, J. C. (2021). Supercapacitores. Usos y Aplicaciones. *Capacitores.Net*.
<https://capacitores.net/supercapacitores/>
- [11]. Administrador. (2022). Condensadores como acumuladores de energía en los vehículos eléctricos. *Tutorica*. <https://tutorica.com/blog/acumuladores-de-energia-en-vehiculo-electrico-condensadores/>
- [12]. Thomas F. Fuller, John N. Harb (2018). *Electrochemical engineering*. USA: John Wiley and Sons.
- [13]. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, Volume 157, Issue 1, 2006, pp.11-27, ISSN 0378-7753.
- [14]. Bastidas, M. et al. Buelvas, L. M., Márquez, M. T. C., Rodríguez, K. (2010). Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. *Información tecnológica*.
- [15]. Moya, A.A.. (2018). Identification of characteristic time constants in the initial dynamic response of electric double layer capacitors from high-frequency electrochemical impedance. *Journal of Power Sources*. 397. 10.1016/j.jpowsour.2018.07.015.
- [16]. Huang, J. (2018). Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. *Electrochimica Acta*, 281, 170-188.

- [17]. Morales, U. P. et al. Camargo, A., Flórez, J. J. O. (2010). Impedancia electroquímica - interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. (*DOAJ: Directory of Open Access Journals*).
- [18]. Rammelt, U., Reinhard, G. (1990). On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(6), 1045-1049.
- [19]. Jorcin, J. et al. Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1473-1479.
- [20]. Quintana, J. M. et al. Nuez, I. , Ramos, A. P. , Marrer, S. (2020). *Ensayo experimental con supercondensadores para su utilización como sistema de almacenamiento de energía*.
- [21]. Laheäär, A. et al. Przygocki, P. , Abbas, Q. , Béguin, F. (2015). Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 60, 21-25.
- [22]. Rubén, A. et al. Saavedra, M., Asunción, M., Arija, B. (2014). *Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero*. Universidad Carlos III de Madrid
- [23]. Gómez-Biedma, S. et al- Soria, E., VIVó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27. Recuperado en 03 de julio de 2023, de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005&lng=es&tlng=es.

- [24]. Álvarez Lameiras, F. (2014). *Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética*. Trabajo de fin de grado, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid.
- [25]. Marino, I. (2019). Baterías Li-S y Supercondensadores. *Ingeniero Marino*. <https://ingenieromarino.com/baterias-li-s-y-supercondensadores/>
- [26]. Martín Hernández, R. (2014). *Análisis, modelado e identificación de los condensadores electroquímicos de doble capa*. Tesis doctoral, Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- [27]. Muñoz-Torrero Castaño, D. (2014). *Desarrollo y caracterización de electrolitos poliméricos para supercondensadores*. Universidad Autónoma de Madrid.
- [28]. Rojas-Morales, J. L. et al. Gutiérrez-González, E. C., De Jesús Colina-Andrade, G. (2016b). Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola. *Ingeniería Investigación y Tecnología*.
- [29]. Pérez Lobo, E.C. *Los supercondensadores y su viabilidad como sistema de almacenamiento energético en instalaciones fotovoltaicas*. Proyecto de fin de carrera, Universidad de Sevilla.

- [30]. Orazem, M. (n.d.). *Electrochemical Impedance Spectroscopy Contents Contents*.
- [31]. Team, T. (2014, 8 enero). Impedancia. *Tuningpedia.org*.
<https://www.tuningpedia.org/diccionario/impedancia>
- [32]. Bardini, Luca. (2015). *EIS 101, an introduction to electrochemical spectroscopy*. What was a website is now available as a self-contained PDF.
- [33]. Cao, Z., & Wei, B. (2013). A perspective: carbon nanotube macro-films for energy storage. *Energy and Environmental Science*, 6(11), 3183-3201. <https://doi.org/10.1039/c3ee42261e>
- [34]. Redeweb, & Redeweb. (2022). Principios y usos de los EDLC | Revista Española de Electrónica. *Revista Española de Electrónica | Todas las noticias de electrónica actualizadas a diario*. <https://www.redeweb.com/actualidad/principios-y-usos-de-los-edlc/>
- [35]. *Diagrama de Nyquist para la medición de impedancia de baterías de iones de litio* | Hioki. (s. f.). <https://www.hioki.com/us-es/learning/electricity/nyquist.html>

ANEXO

Ajustes EDLC 1

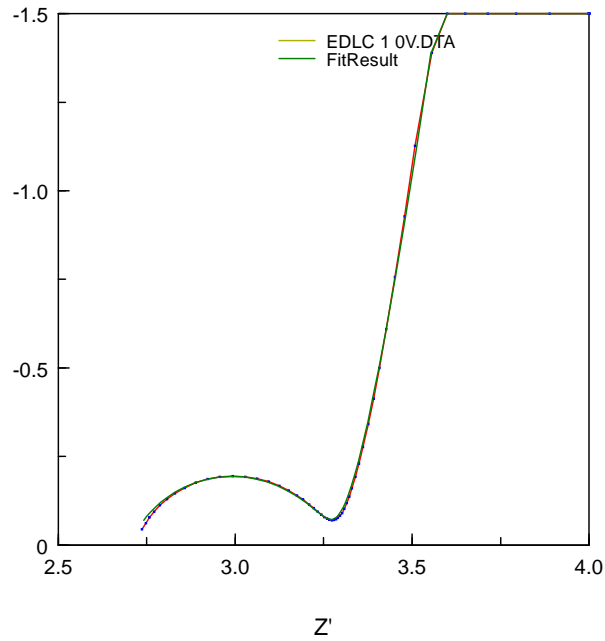
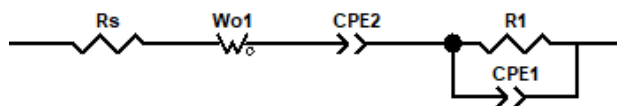


Figura A.1: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 1 0V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	2.708	N/A	N/A
Wo1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	2.464E-10	8.6788E-06	3.5222E06
Wo1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	2.552E-20	2.1966E-15	8.6064E06
Wo1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.24548	0.0081317	3.3126
CPE2-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.061365	0.0003734	0.60849
CPE2-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.94569	0.0022607	0.23905
R1	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.55473	N/A	N/A
CPE1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.0005047	4.6294E-06	0.91726
CPE1-P	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.75637	N/A	N/A

Figura A.2: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 1 a 0V

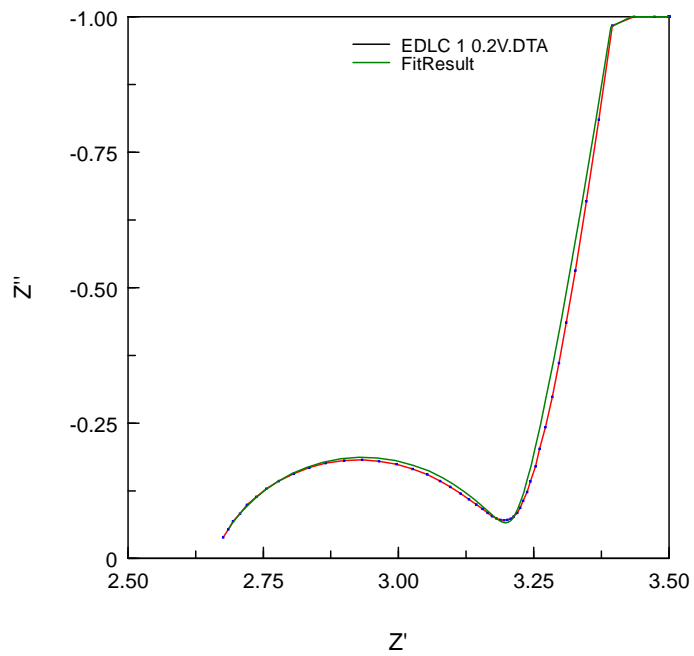
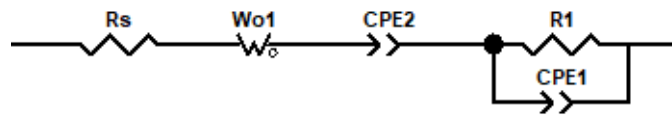


Figura A.3: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 1 0.2V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	2.71	N/A	N/A
Wo1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	4.0799E-8	0.0012814	3.1408E06
Wo1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	1.000E-20	1E-20	100
Wo1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.10098	0.0054021	5.3497
CPE2-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.067729	9.5686E-05	0.14128
CPE2-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.92465	0.0011695	0.12648
R1	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.53473	N/A	N/A
CPE1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.00074993	5.7647E-05	7.687
CPE1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.72384	0.0066609	0.92022

Figura A.4: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 1 a 0.2V

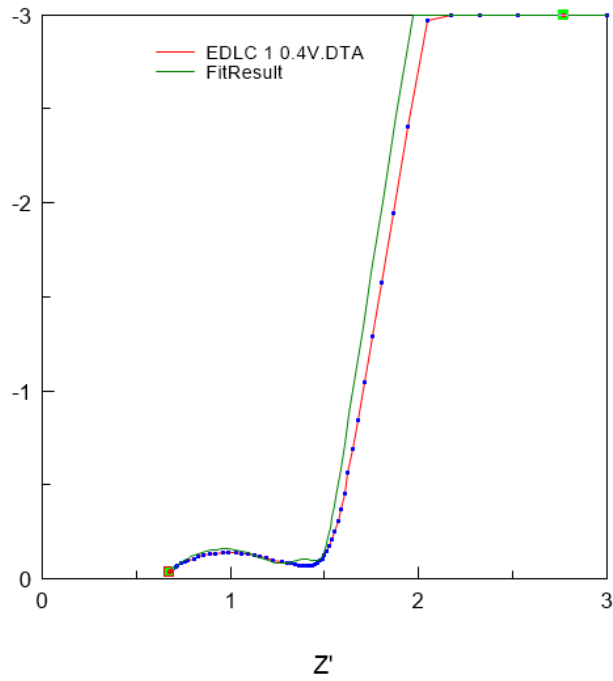


Figura A.5: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 1 0.4V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.65	N/A	N/A
Ws1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.20429	0.027749	13.583
Ws1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.00027114	2.5608E-05	9.4446
Ws1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	1.649	0.15309	9.2838
R2	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.65536	0.033159	5.0597
CPE2-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.0045848	0.00082581	18.012
CPE2-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.587	0.015905	2.7095
R1	<input type="checkbox"/> Free(+)	330	106.62	32.309
CPE1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.075397	0.00066488	0.88184
CPE1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.90836	0.0055216	0.60786

Figura A.6: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 1 a 0.4V

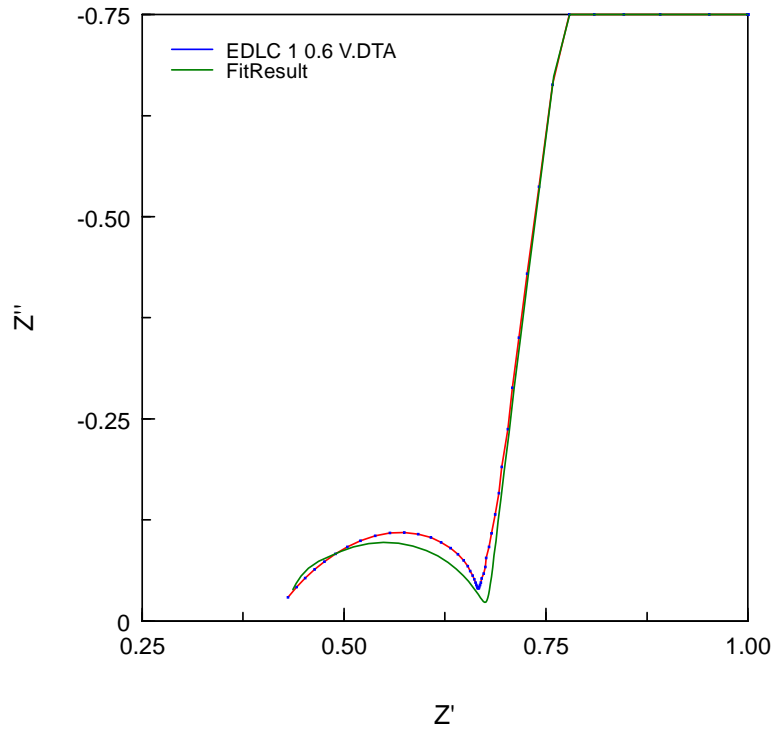


Figura A.7: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 1 0.6V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.41	N/A	N/A
Ws1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.064239	0.076558	119.18
Ws1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	1.878E-5	1.2086E-05	64.356
Ws1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.49222	0.065377	13.282
R2	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.20371	0.077349	37.97
CPE2-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.00064131	0.00043042	67.116
CPE2-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.80737	0.071423	8.8464
R1	<input type="checkbox"/> Free(+)	77.41	3.6802	4.7542
CPE1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.074896	0.00043016	0.57434
CPE1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.9284	0.0027532	0.29655

Figura A.8: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 1 a 0.6V

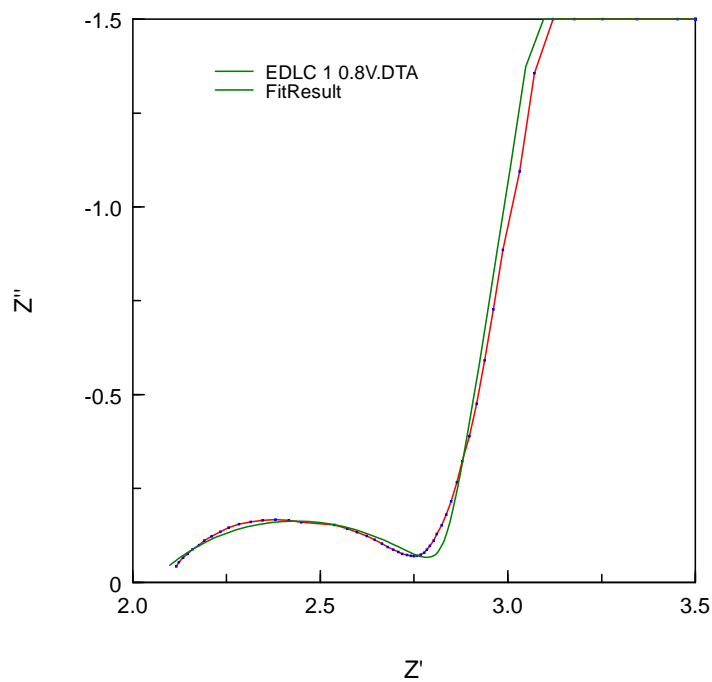
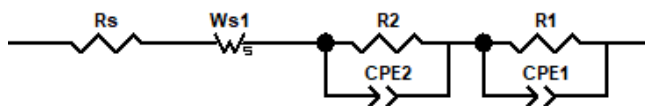


Figura A.9: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 1 0.8V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	1.203	N/A	N/A
Ws1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	1.116	0.016107	1.4433
Ws1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	3.4493E-6	1.0838	3.1421E07
Ws1-P	<input type="checkbox"/> Free(+)	1.3984E-8	0.0049242	3.5213E07
R2	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.78415	0.022314	2.8456
CPE2-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.0041512	0.00023137	5.5736
CPE2-P	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.57085	N/A	N/A
R1	<input type="checkbox"/> Free(+)	836.3	236.36	28.263
CPE1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.072507	0.00027109	0.37388
CPE1-P	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.90721	N/A	N/A

Figura A.10: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 1 a 0.8V

Ajustes EDLC 3

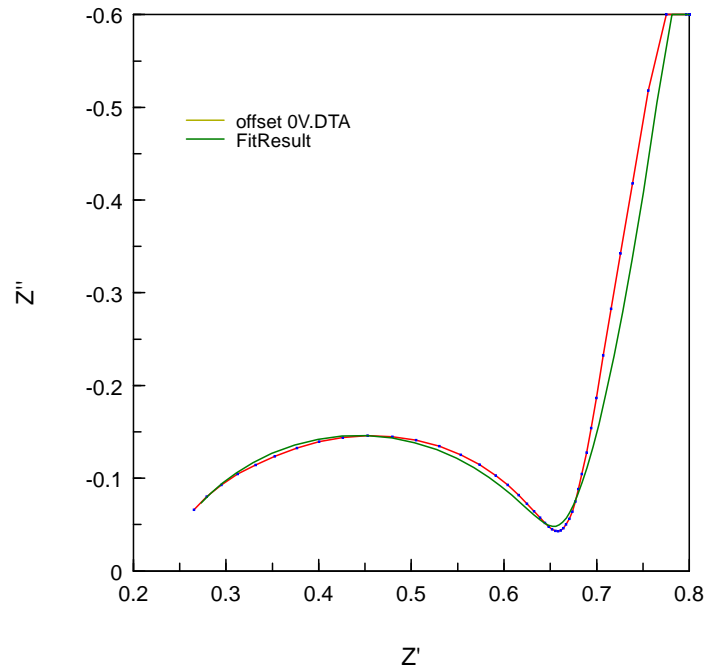


Figura A.11: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 3 0V

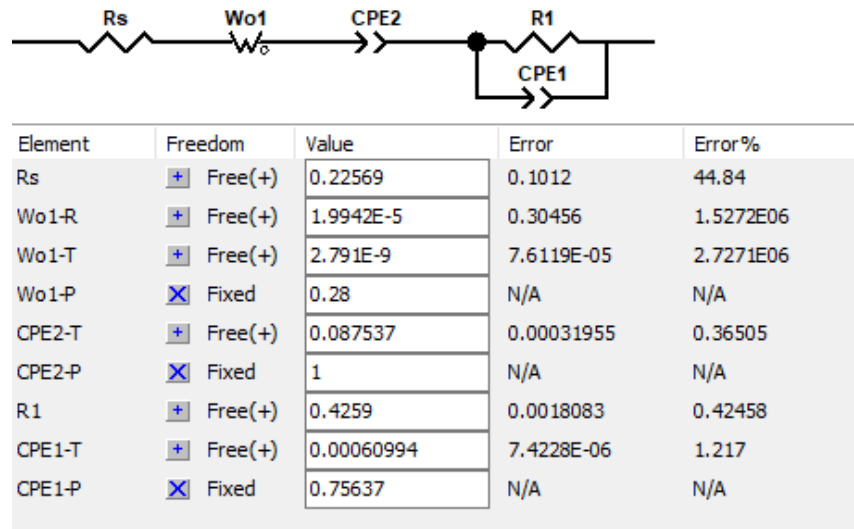


Figura A.12: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 3 a 0V

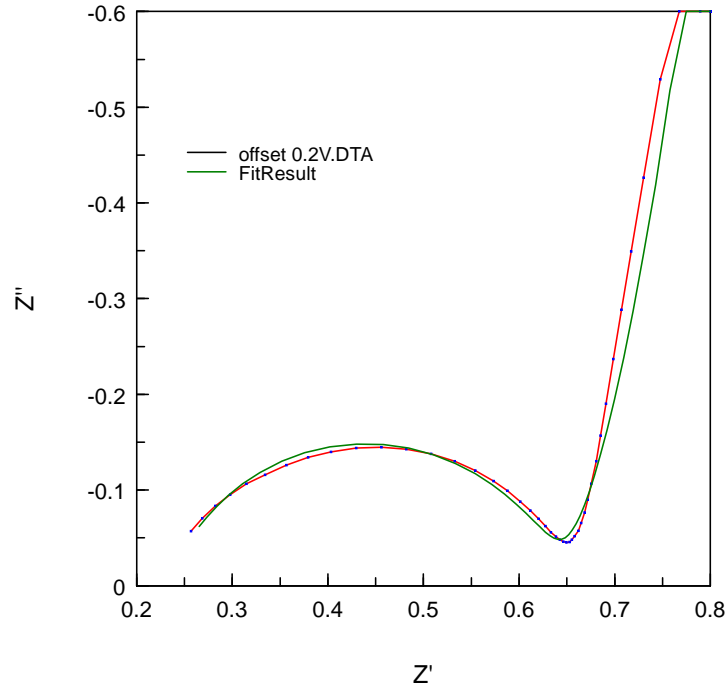
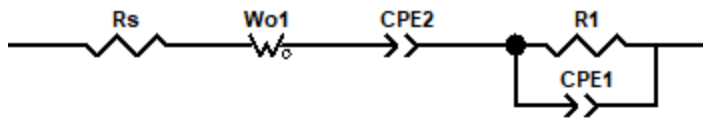


Figura A.13: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 3 0.2V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
R_s	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.23275	0.010639	4.571
W_o1-R	<input type="checkbox"/> Free(+)	2.15E-7	0.030348	1.4115E07
W_o1-T	<input type="checkbox"/> Free(+)	5.276E-13	1.3517E-07	2.562E07
W_o1-P	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.27548	N/A	N/A
$CPE2-T$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.08569	0.0003104	0.36224
$CPE2-P$	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	1	N/A	N/A
$R1$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.40395	0.0029349	0.72655
$CPE1-T$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.00047795	3.1524E-05	6.5957
$CPE1-P$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.79518	0.0066481	0.83605

Figura A.14: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 3 a 0.2V

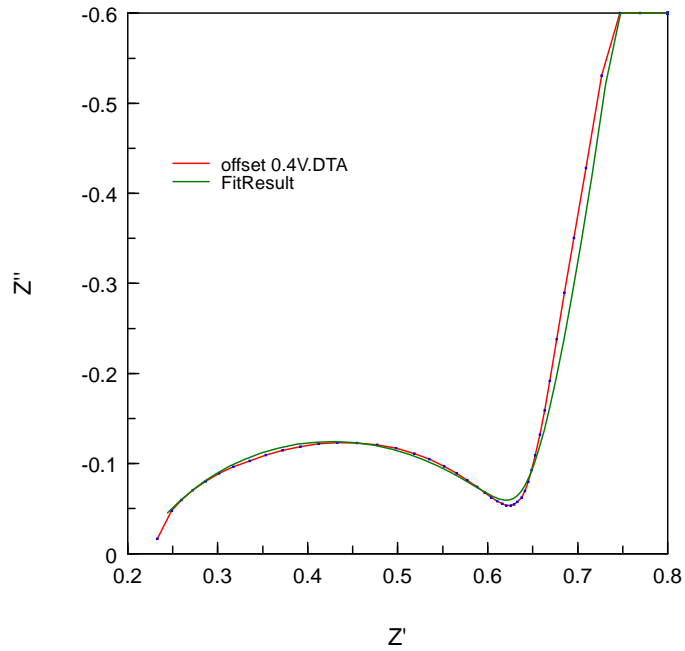


Figura A.15: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 3 0.4V

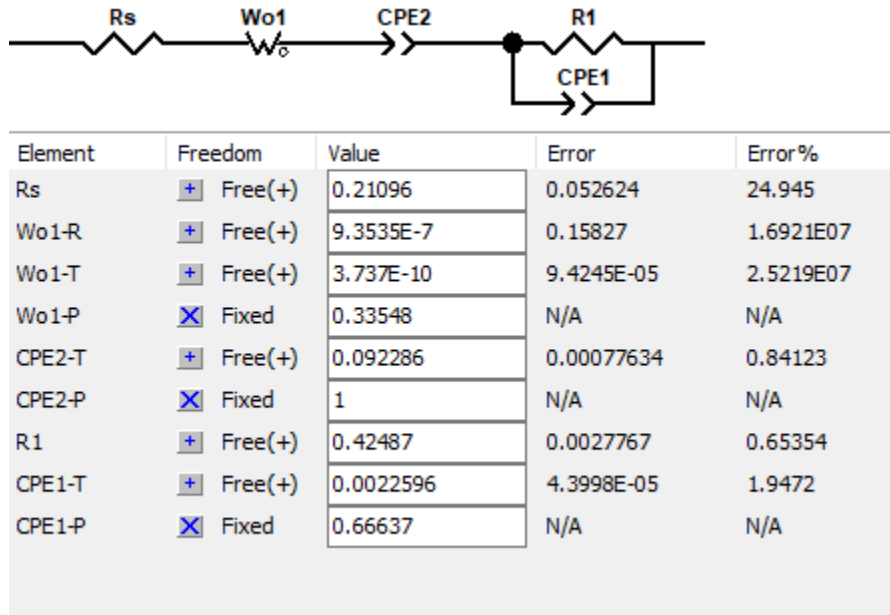


Figura A.16: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 3 a 0.4V

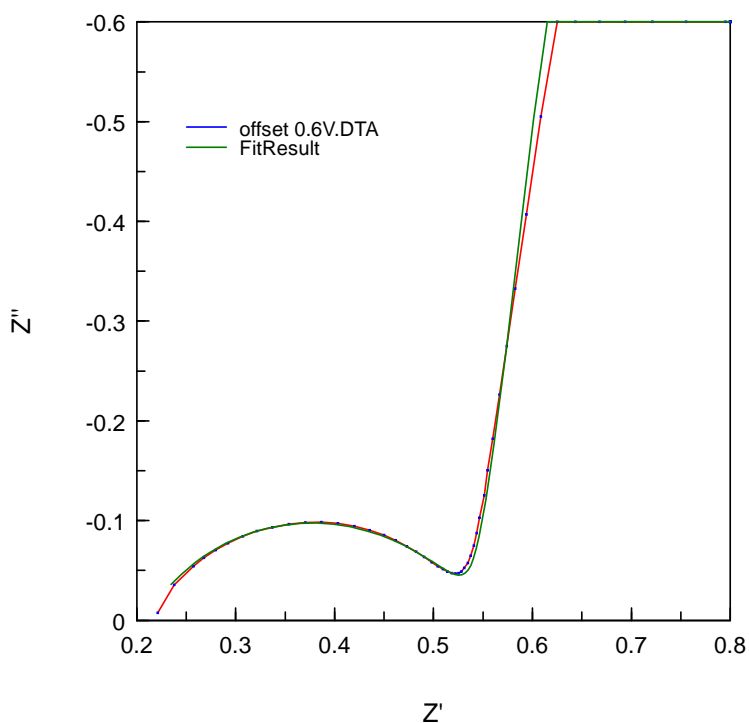
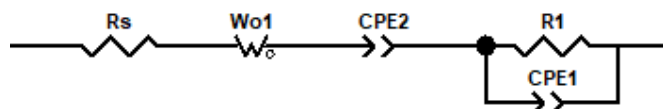


Figura A.17: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 3 0.6V



Element	Freedom	Value	Error	Error%
R_s	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.20775	0.0023986	1.1546
W_{o1-R}	<input type="checkbox"/> Free(+)	4.988E-11	1.4582E-05	2.9234E07
W_{o1-T}	<input type="checkbox"/> Free(+)	2.474E-15	1.0778E-09	4.357E07
W_{o1-P}	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.33548	N/A	N/A
$CPE2-T$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.082831	0.00073138	0.88298
$CPE2-P$	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.94	N/A	N/A
$R1$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.33473	0.00291	0.86936
$CPE1-T$	<input type="checkbox"/> Free(+)	0.0028232	7.372E-05	2.6112
$CPE1-P$	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0.66637	N/A	N/A

Figura A.18: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 3 a 0.6V

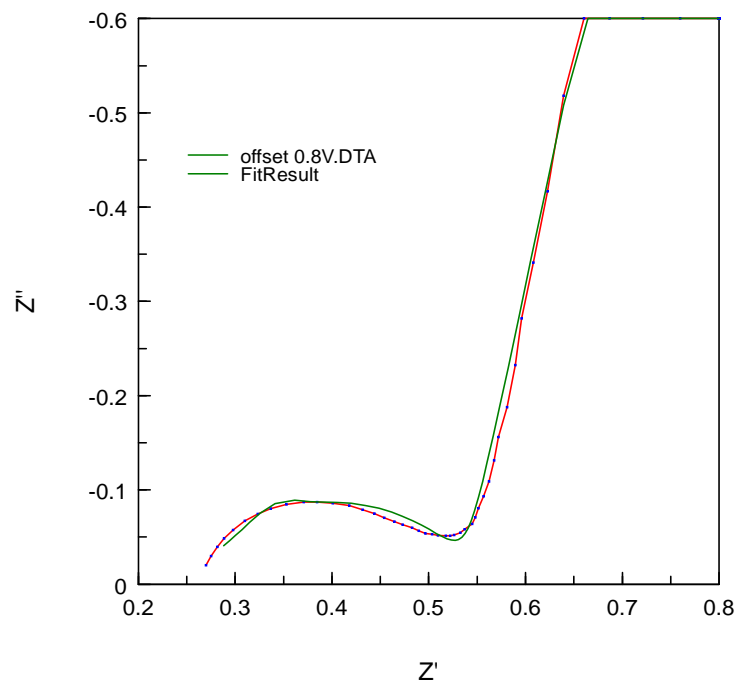


Figura A.19: Ajuste diagrama de Nyquist EDLC 3 0.8V

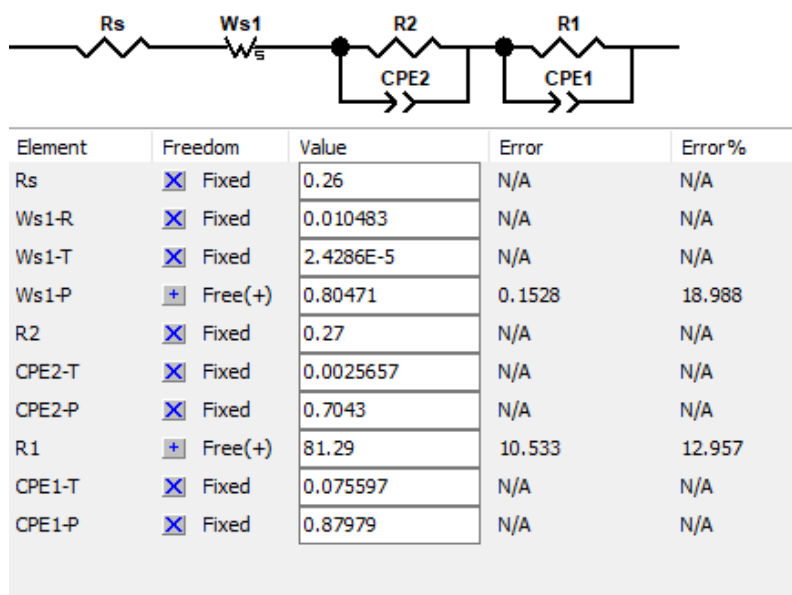


Figura A.20: Parámetros del ajuste mediante modelo de circuito para el EDLC 3 a 0.8V