

# Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía



Andrés Cuña, José María Rojo , Violeta Barranco, Juan Bussi, Teresa A. Centeno, Angie Quevedo, Mauricio Gabús y Nestor Tancredi.

Ciclo de charlas sobre proyectos FSE 2009.  
Dirección Nacional de Energía, MIEM.

Montevideo, 2 de Octubre de 2014



Tesis de Doctorado en Química  
Lic. Andrés Cuña

Tutores:

Prof. Dr. Nestor Tancredi (UdelaR)  
Dr. José María Rojo (ICMM-CSIC España)  
Prof. Dr. Juan Bussi (UdelaR)

# *Contenido de la presentación*

- **Introducción a los supercondensadores**

- ¿Qué es un supercondensador?
- ¿Cómo almacena energía?
- ¿Cuales son sus aplicaciones?
- Situación actual en investigación, desarrollo y comercialización
- Desafíos actuales

- **Objetivos generales del proyecto**

- **Tareas experimentales realizadas**

- Preparación y Caracterización de los materiales de carbono
- Armado de los supercondensadores de laboratorio

- **Algunos resultados**

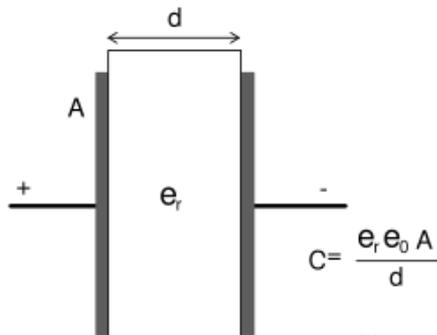
- **Conclusiones**

# Introducción

## ¿Que es un supercondensador?

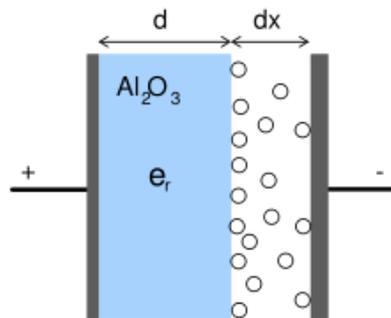
### Tipos de condensadores eléctricos

**Electrostático**



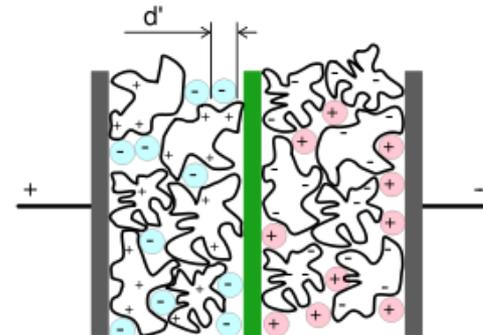
$C \approx 1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-9} \text{ F}$

**Electrolítico**



$C \approx 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} \text{ F}$

**Electroquímico**



$C \approx \text{Mayores a } 1 \text{ F}$

**C = Capacidad eléctrica = Q/V [F]**

**Pueden acumular una cantidad considerable de energía :**

$$W = \frac{1}{2} C (E)^2$$

W = energía acumulada [J]

C = capacidad eléctrica [F]

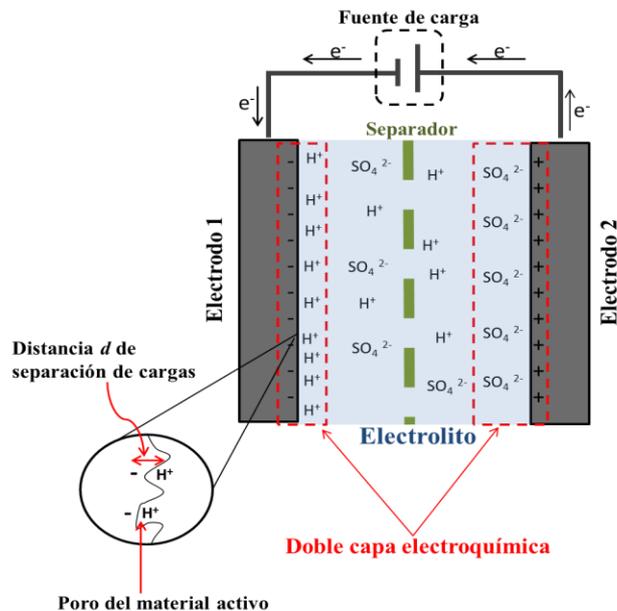
E = potencial eléctrico de funcionamiento del dispositivo [V]

**¡Pueden llegar a miles de Faradios!**

# Introducción

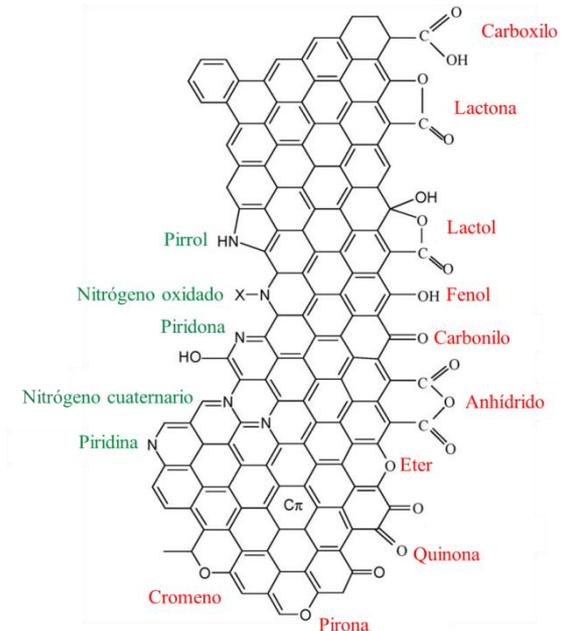
## ¿Cómo se acumula la carga eléctrica en un supercondensador con electrodos de materiales de carbono?

### Mecanismo de doble capa



$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

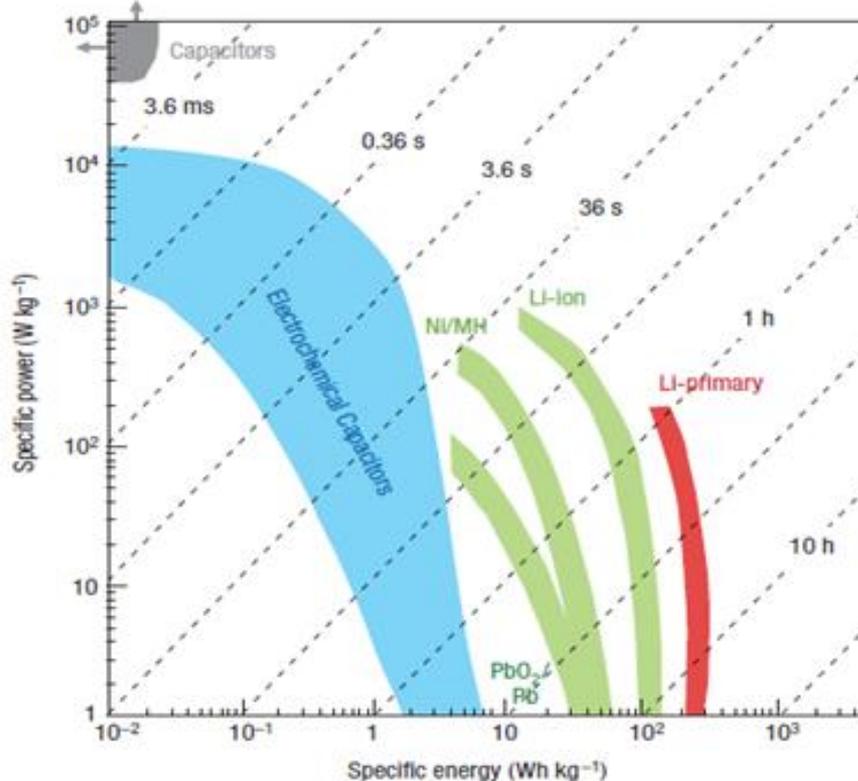
### Mecanismo Pseudocapacitivo



En electrolitos ácidos, algunos grupos funcionales pueden dar **reacciones reversibles del tipo redox**.

## Aplicaciones de los Supercondensadores

**PLOT DE RAGONE**



**Acumulador de energía eléctrica con aplicaciones en :**

- **Sistemas distribuidos de generación eléctrica (aerogeneradores, paneles solares, etc.)**
- **Dispositivo auxiliar de potencia en Celdas de Combustible.**
- **Vehículos eléctricos e híbridos**
- **Dispositivos electrónicos (computadoras, UPS, etc.)**

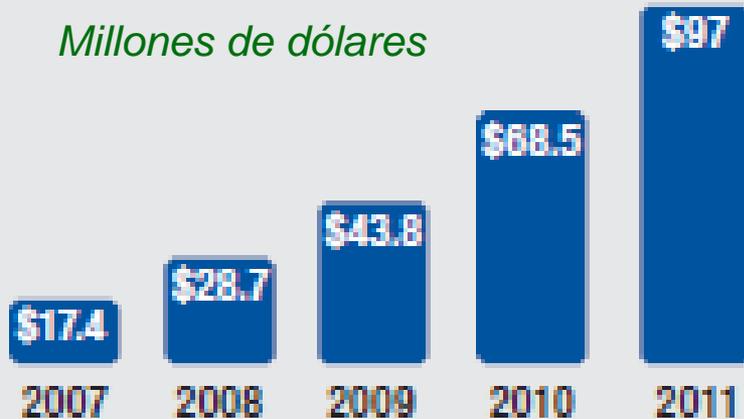
## ***Supercondensadores en el mundo***

- **Congresos anuales dedicados exclusivamente a la divulgación científica, sobre aspectos vinculados a la ciencia básica y aplicada de los supercondensadores. Fuerte liderazgo de Europa (especialmente Francia) y EEUU.**
- **Más de 30 empresas (en EEUU, Japon, Korea, Europa y otros) dedicadas al desarrollo, producción y comercialización de estos dispositivos.**

# Introducción

*Evolución del volumen de ventas de Supercondensadores por parte de la empresa Maxwell Technologies (EEUU).*

Millones de dólares



Maxwell Technologies has grown to be the leading global supplier of ultracapacitors.

## *Supercondensadores en la región y el Uruguay*

- Escasa investigación básica y de desarrollo en América Latina.
- En Uruguay no existía investigación relacionada con el tema, hasta el comienzo de la **tesis doctoral del Lic. Cuña** en Marzo de 2009, y del **proyecto ANII-FSE dirigido por el Prof. Tancredi** en Octubre de 2010.
- A principios de 2009 comienza una colaboración entre el grupo de adsorbentes carbonosos (dirigido por el Prof. Tancredi) de la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Química (**UdelaR, Uruguay**) y el grupo (dirigido por el Dr. José María Rojo) del Departamento de Energía, Medio Ambiente y Tecnologías Sostenibles del **ICMM (CSIC, España)**.

## **Desafíos actuales**

- El principal desafío es aumentar la energía específica almacenada por el dispositivo.

$$W = \frac{1}{2} C (E)^2$$

Está limitado por el electrolito usado. Para los acuosos  $E \leq 1$  V

Está determinada por el material activo del electrodo.

### **Se buscan desarrollar materiales de electrodos con:**

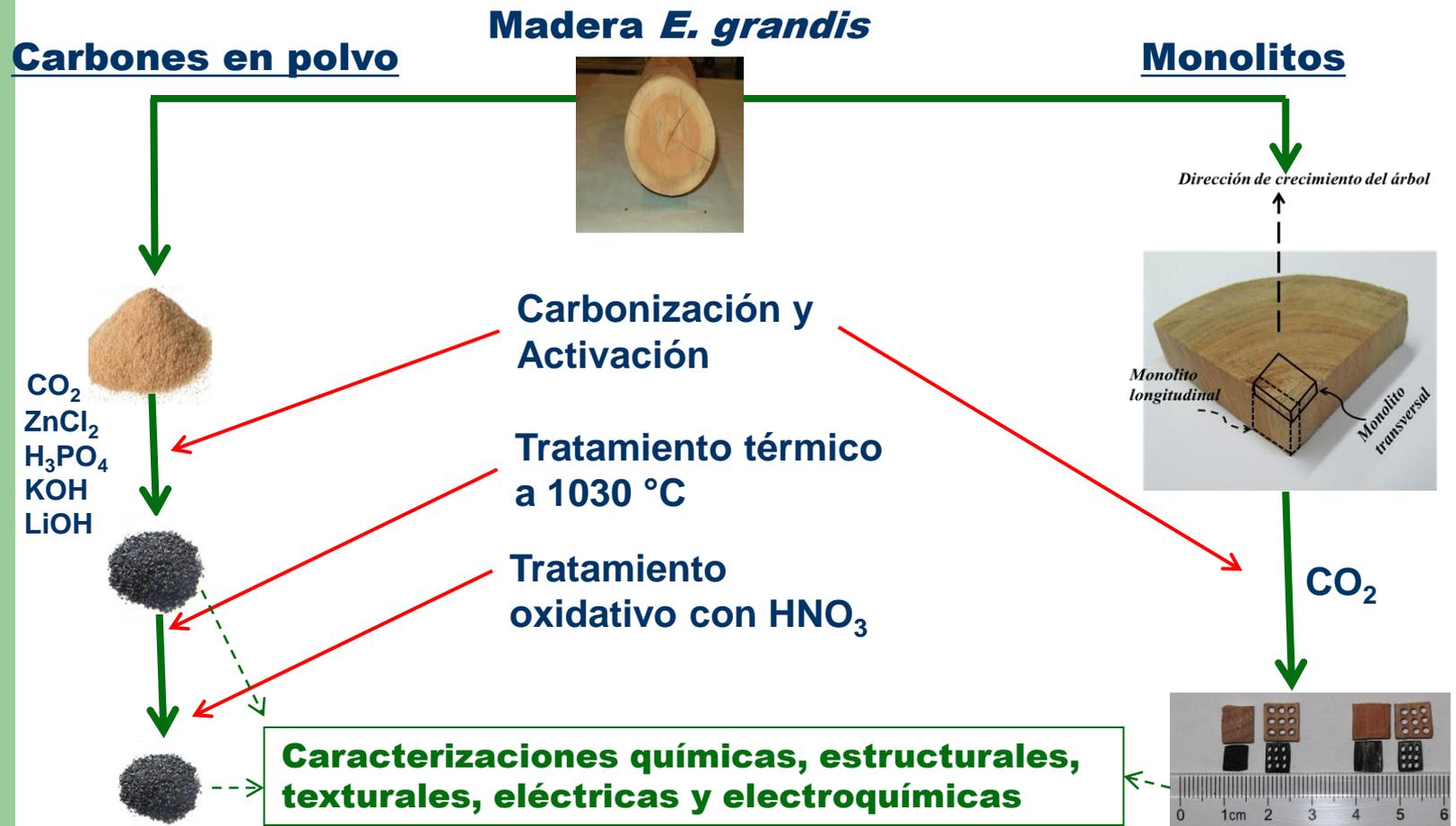
- Elevada superficie específica ( mayor  $C_{DL}$  )
- Grupos funcionales capaces de dar reacciones pseudocapacitivas
- Elevada conductividad eléctrica (mayor potencia eléctrica)
- Bajo costo y amigables con el medio ambiente

## **Objetivos generales del proyecto**

- Preparar y caracterizar diferentes materiales de carbono (carbones en polvo y monolitos) a partir de madera de *E. grandis*.
- Correlacionar las propiedades texturales y químicas de los materiales, con sus propiedades eléctricas y electroquímicas.
- Estudiar el efecto de la anisotropía de la madera en las propiedades texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos obtenidos.

# Experimental

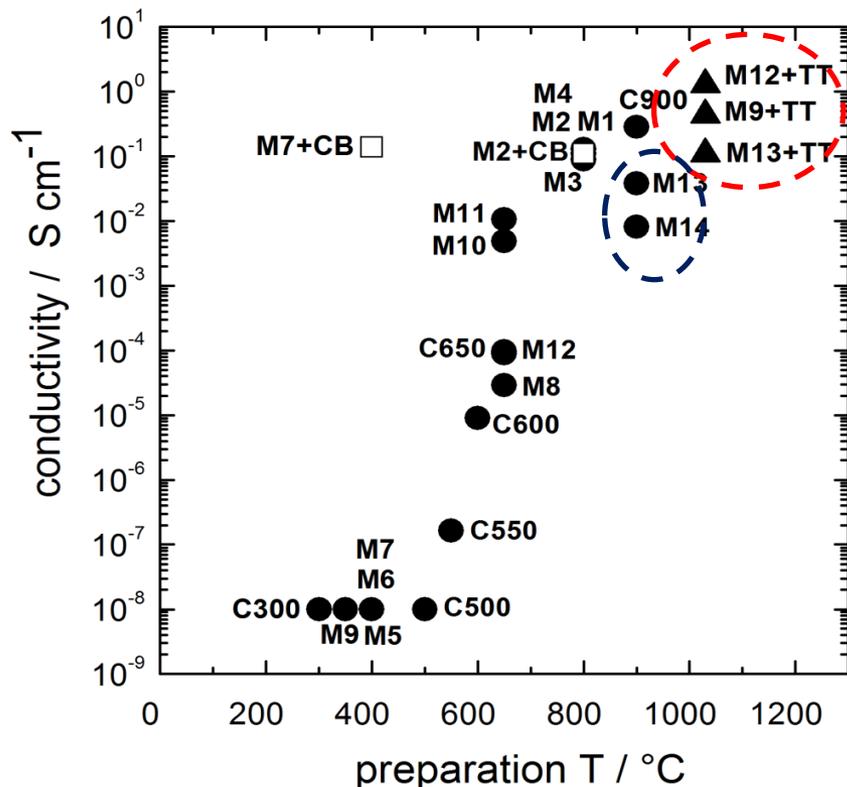
## Preparación y caracterización de los materiales de carbono



# Resultados

## Conductividad eléctrica vs temperatura de preparación de los carbones en polvo

Medidas realizadas con un medidor de impedancia Solartron 1260.



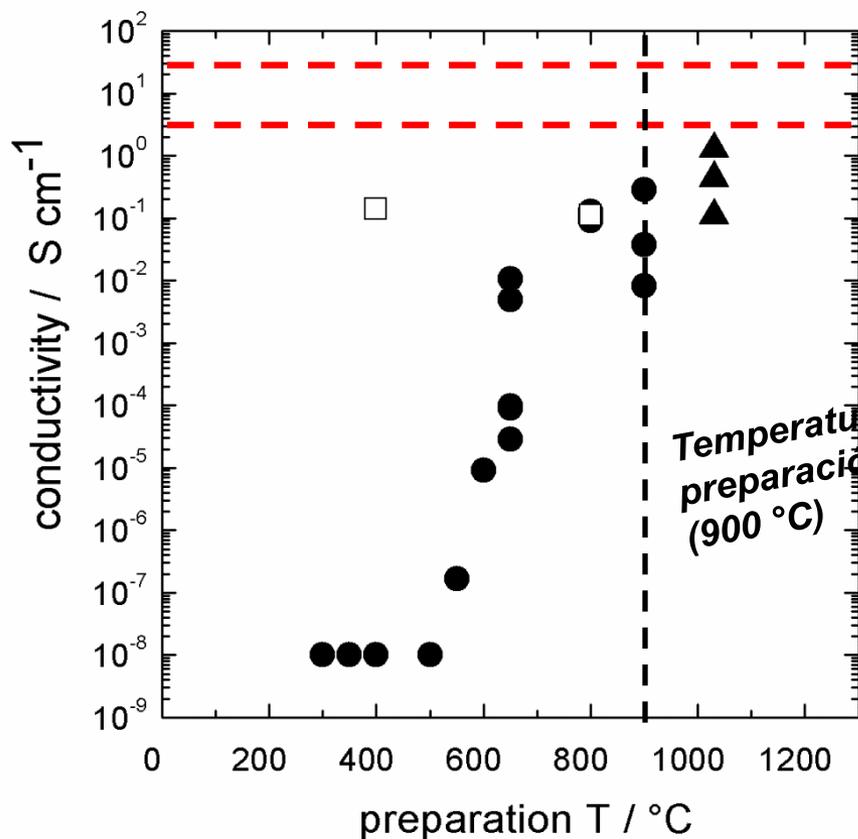
- ✓ La conductividad eléctrica depende marcadamente de la temperatura máxima de preparación.
- ✓ Es independiente del método o agente activante utilizado.
- ✓ Aumenta drásticamente en el rango comprendido entre los 500 y 700 °C aprox, estabilizándose a partir de los 900 °C.
- ✓ La presencia de de grupos funcionales oxigenados influye negativamente en la conductividad eléctrica.
- ✓ El tratamiento térmico favorece el aumento de la conductividad eléctrica

# Resultados

## Conductividad eléctrica de los monolitos

Medidas realizadas con un medidor de impedancia Solartron 1260.

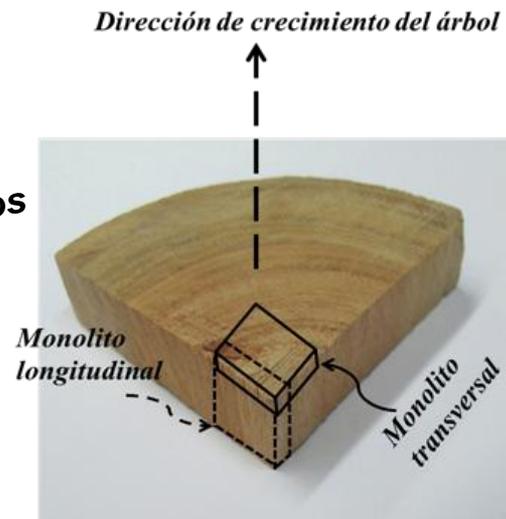
Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura para los carbonos en polvo.



Transversales (hasta 27 S.cm<sup>-1</sup>)

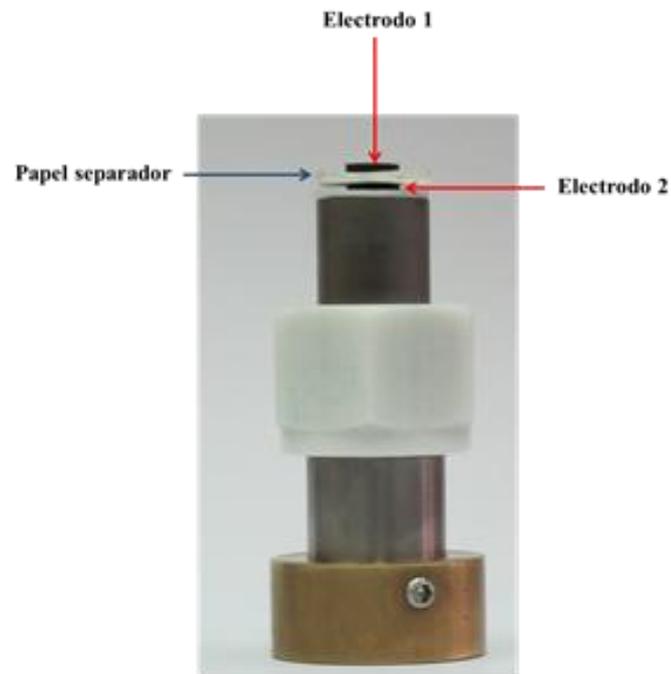
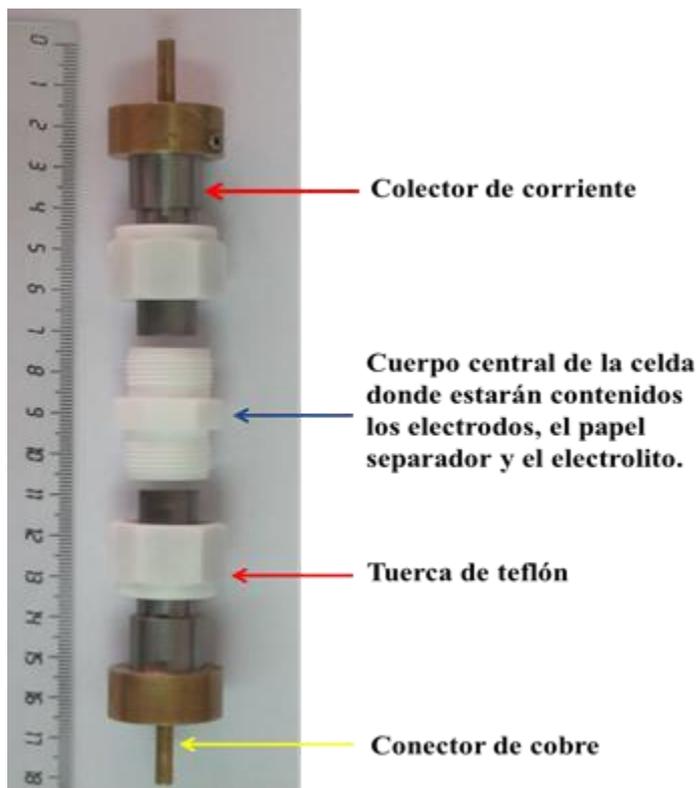
Longitudinales (hasta 17 S.cm<sup>-1</sup>)

Temperatura máxima de preparación de los monolitos (900 °C)



# Resultados

## **Armado de los supercondensadores de laboratorio**



**Electrolito :  $H_2SO_4$  2M (ácido)  
 $Et_4NBF_4$  1M (orgánico)**

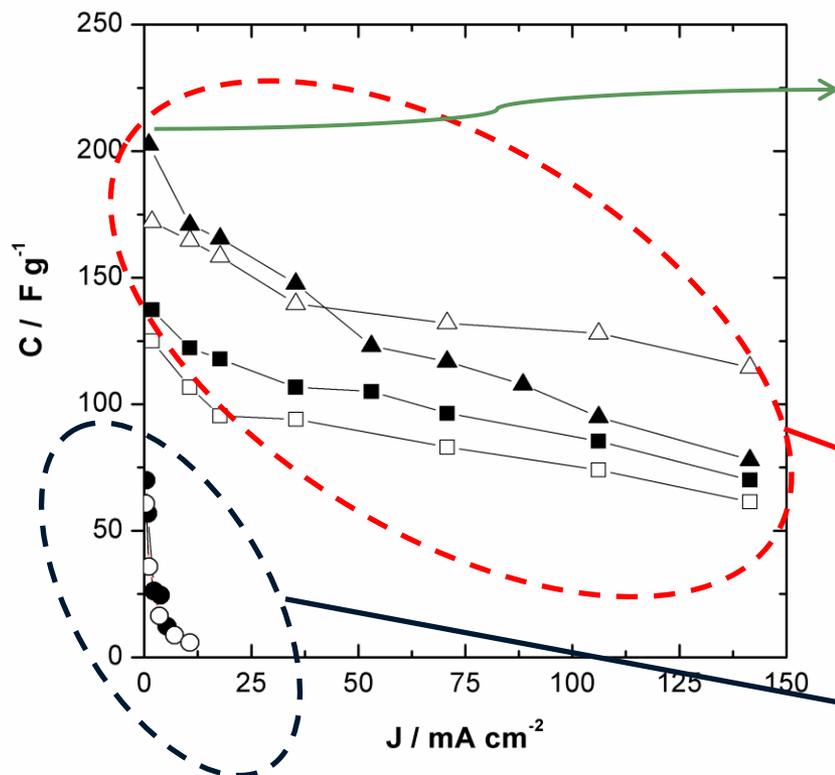
**Celda simétrica tipo Swagelok**

**Masa electrodos : 20 – 50 mg**

# Resultados

## Curva Capacidad eléctrica específica (en $H_2SO_4$ 2 M) vs densidad de corriente para algunos carbones en polvo

Medidas realizadas en un potencióstato-galvanóstato Solartron 1286



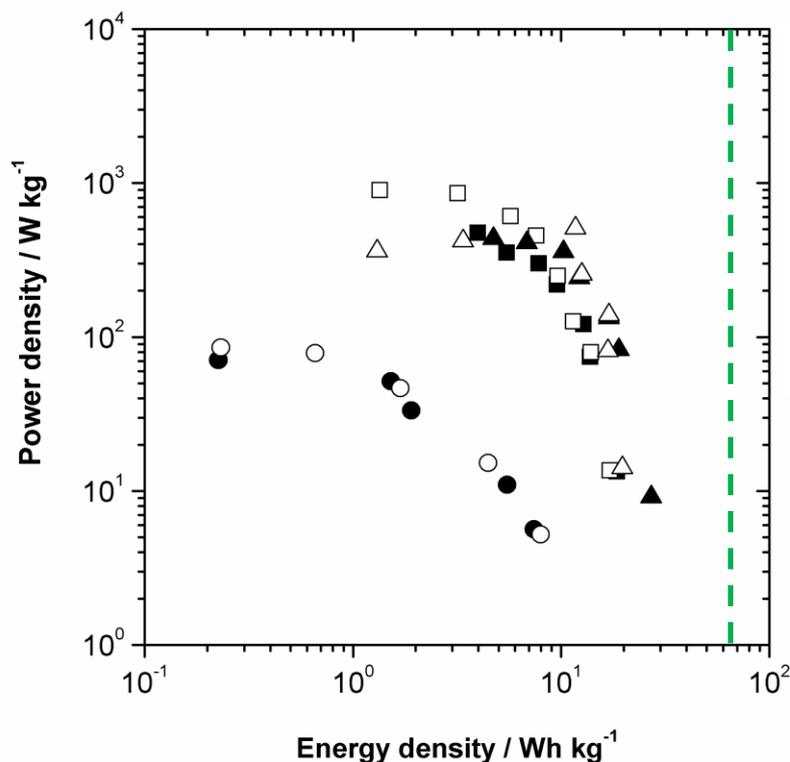
Carbón funcionalizado mediante tratamiento oxidativo con  $HNO_3$  (aumento del contenido de grupos funcionales oxigenados).

Carbones obtenidos a mayores temperaturas, activados con  $CO_2$  y  $ZnCl_2$

Carbones obtenidos mediante activación con aire (menor área superficial y mayor contenido de grupo funcionales)

# Resultados

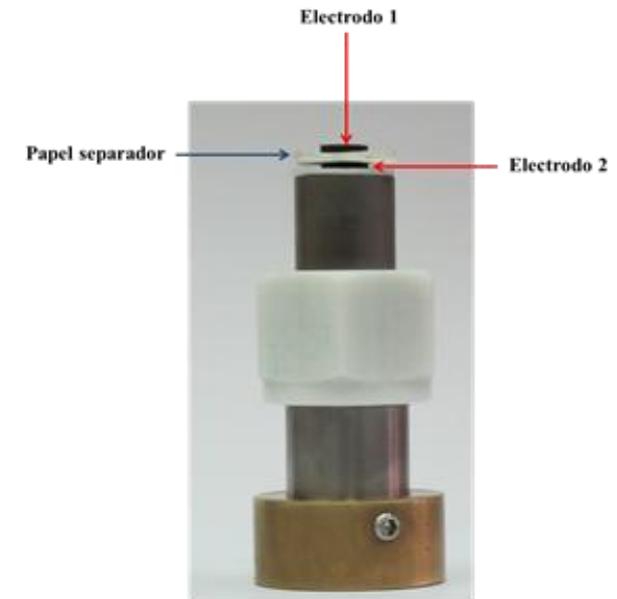
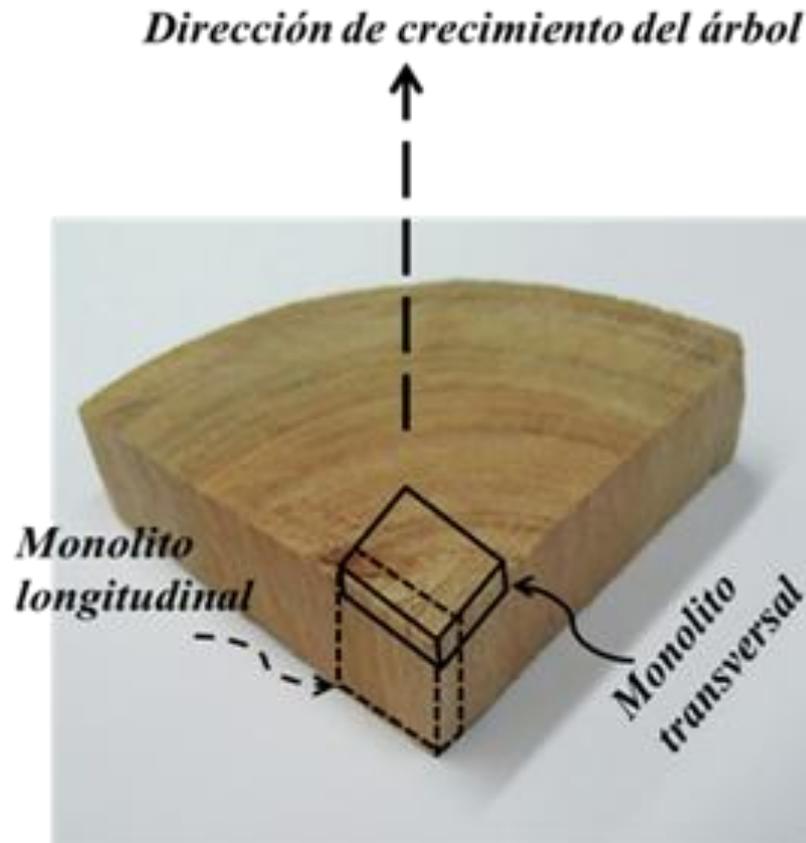
## Plot de Ragone para algunos carbones en polvo



- ✓ Energía específica máxima con electrolito ácido  $\approx 30 \text{ Wh kg}^{-1}$
- ✓ Potencia específica máxima  $\approx 900 \text{ W kg}^{-1}$
- ✓ Mayores valores de energía y potencia se obtienen para los carbones con mayor contribución debida a la doble capa.
- ✓ Energía específica máxima con electrolito orgánico  $\approx 60 \text{ Wh kg}^{-1}$

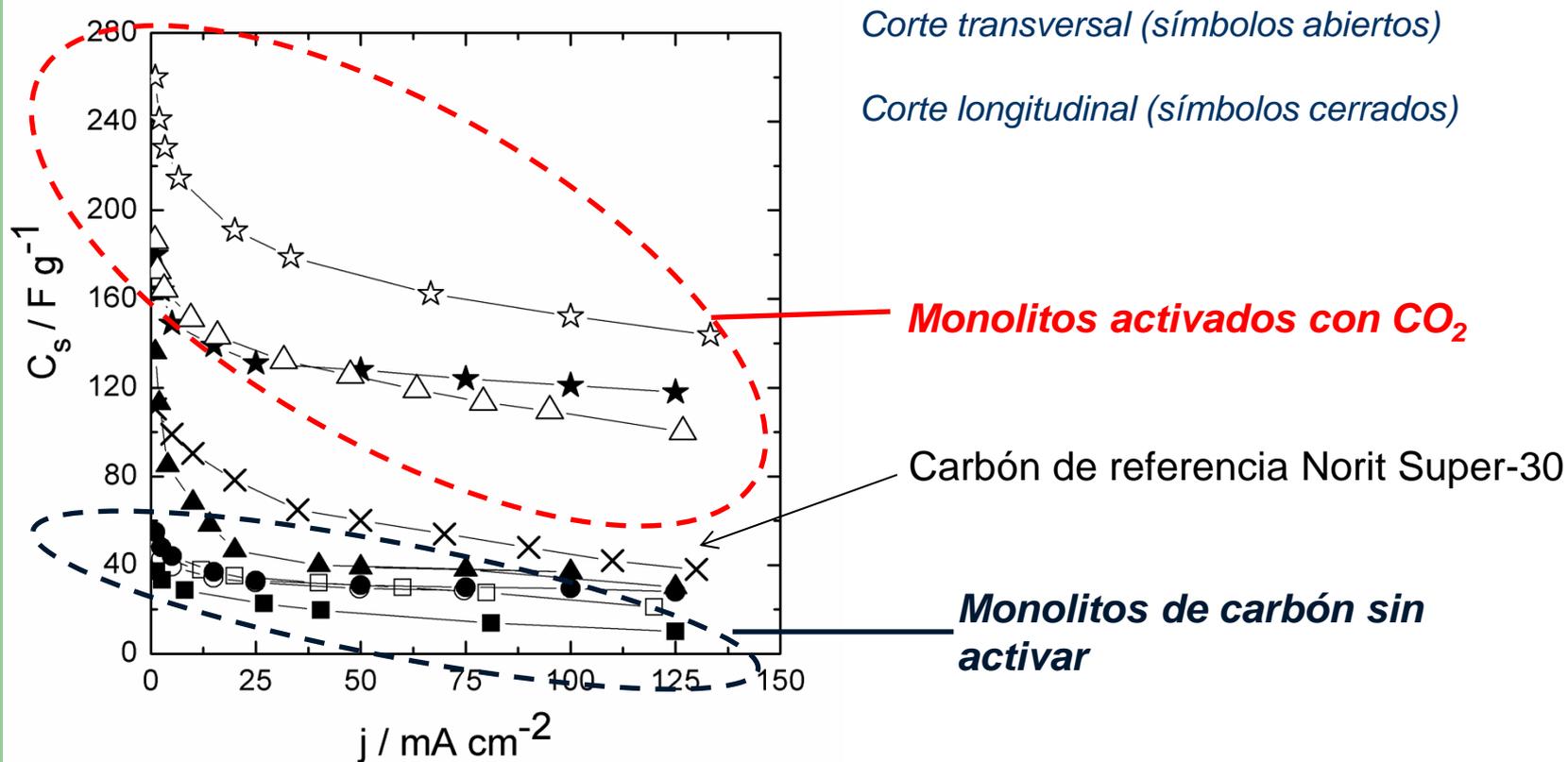
# Resultados

## Caracterizaciones monolitos Comparación diferentes cortes



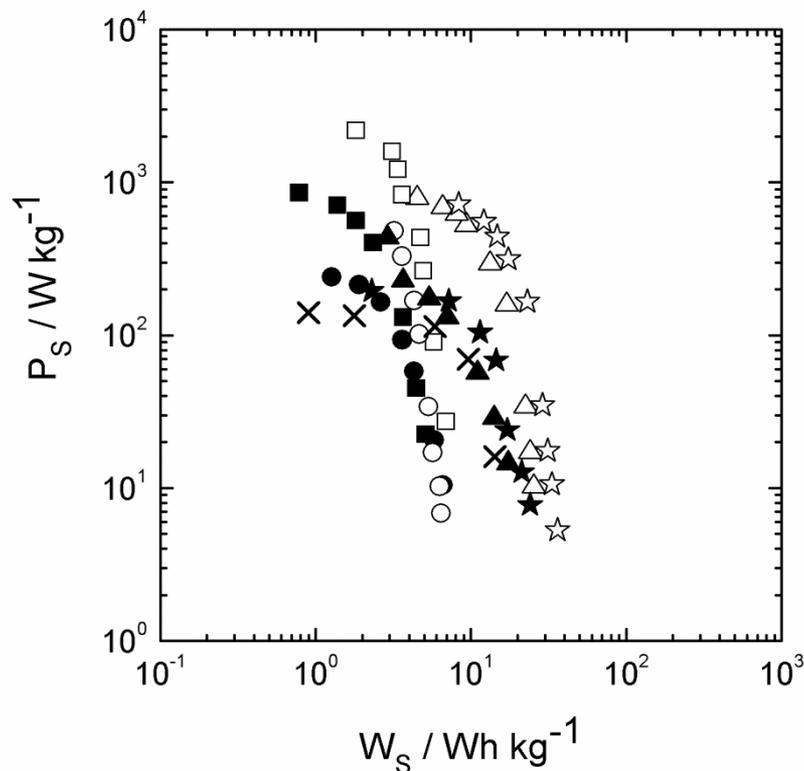
# Resultados

## Curva Capacidad eléctrica específica (en $H_2SO_4$ 2 M) vs densidad de corriente para los monolitos de carbón



# Resultados

## Plot de Ragone para los monolitos estudiados



- ✓ Energía específica máxima  $\approx 36 \text{ Wh kg}^{-1}$
- ✓ Potencia específica máxima  $\approx 2180 \text{ W kg}^{-1}$
- ✓ Mayores valores de energía y potencia se obtienen para los carbones con mayor contribución debida a la doble capa.

*Corte transversal (símbolos abiertos)*

*Corte longitudinal (símbolos cerrados)*

# Resultados

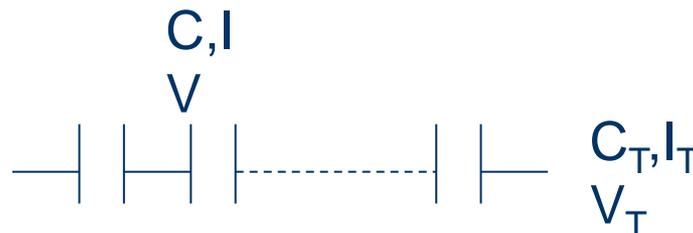
## Análisis de los resultados desde el punto de vista de una aplicación real

### Batería ion-litio de Notebook



Voltaje de funcionamiento: 10.2 V  
Energía acumulada: 40 Wh

### Asociación en serie de Supercondensadores



- Con el mejor carbón en polvo obtenido:  
**5** Supercondensadores de dos electrodos cada uno (**250 g cada electrodo**) con electrolito orgánico.
- Con el mejor monolito obtenido:  
**10** Supercondensadores de dos electrodos cada uno (**250 g cada electrodo**) con electrolito ácido.

## Carbones en polvo

- **El residuo de madera de Eucalyptus grandis puede ser un buen precursor en la preparación de materiales de carbono para electrodo de supercondensadores.**
- **La conductividad eléctrica de los carbones en polvo preparados puede llegar hasta los  $1 \text{ S cm}^{-1}$  (adecuada para la aplicación).**
- **El uso de electrolito orgánico permite alcanzar una energía específica máxima de  $30 \text{ Wh kg}^{-1}$  en electrolito ácido y  $60 \text{ Wh kg}^{-1}$  en electrolito orgánico.**

## Monolitos de carbón

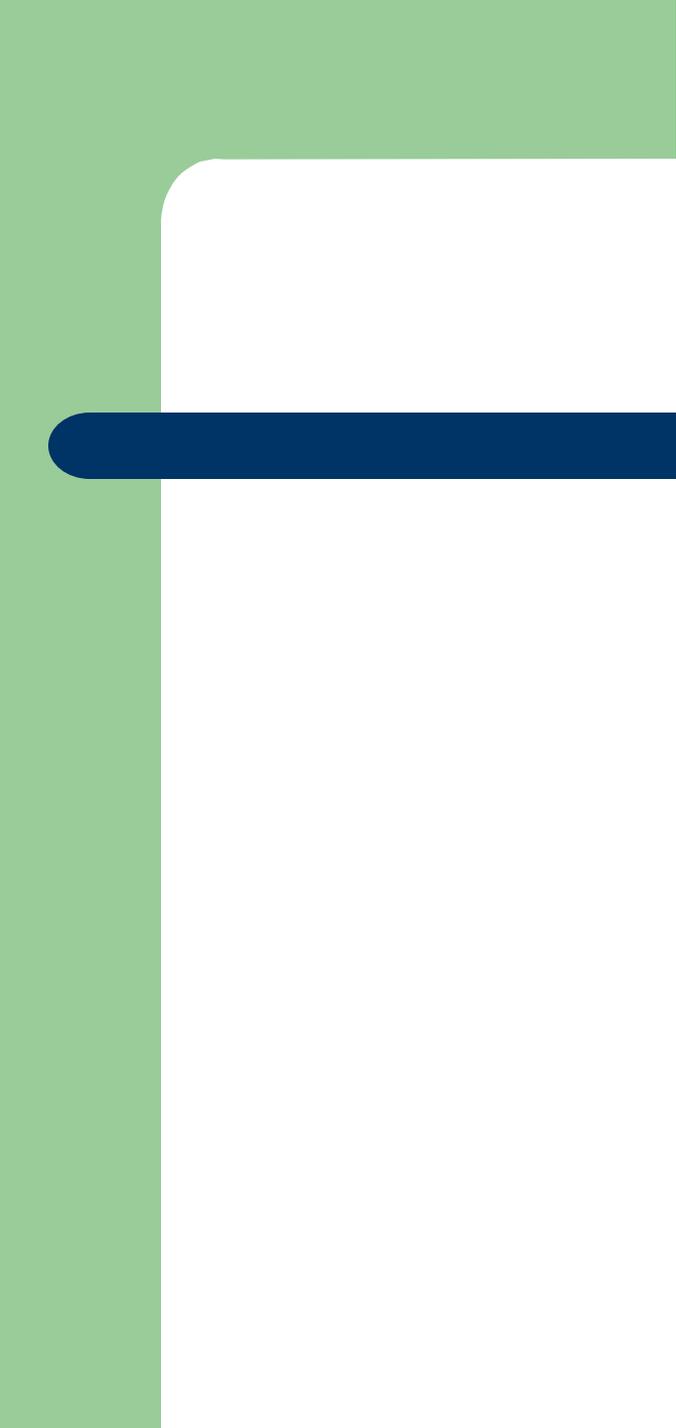
- Los monolitos de carbón obtenidos mantienen la integridad estructural que tiene la madera previo a la carbonización y/o activación.
- La **anisotropía de la madera** afecta marcadamente a las propiedades del monolito obtenido. Los monolitos del **corte transversal** presentan las mejores propiedades eléctricas y electroquímicas.
- La conductividad eléctrica llega hasta los **27 S cm<sup>-1</sup>** (muy buena para la aplicación).
- La energía específica máxima obtenida es del orden de los **36 Wh kg<sup>-1</sup>** en electrolito ácido.

# *Trabajos actuales y futuros*

- Trabajo en colaboración con la Facultad Tecnológica de Sao Pablo. Estudio de fibras de carbono obtenidas a partir de PAN textil.
- Trabajo en colaboración con el Laboratorio de Pesquisa en Corrosión (UFRGS, Brasil). Estudio de monolitos de carbón funcionalizado, mediante modelado electroquímico.
- Preparación y caracterización de **grafeno** como material activo de electrodo de supercondensadores. Trabajo de iniciación a la investigación propuesto junto a los estudiantes **Martín Bragança y Santiago Pérez**.

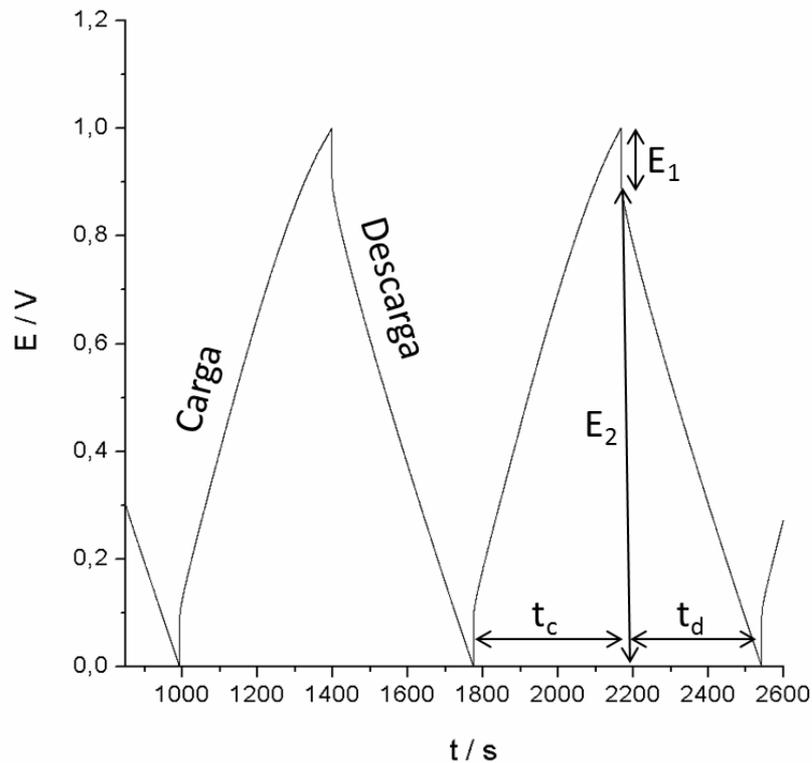
# Agradecimientos

- **Proyecto ANII PR\_FSE\_2009\_1\_09 (Uruguay)**
- **ANII: beca de Posgrado Nacional (2009-2011)**
- **AECID: beca para estancia de investigación predoctoral en el ICMM, España (2009-2011)**
- **Proyecto MAT 2011-25198 (España)**
- **PEDECIBA-QUÍMICA**



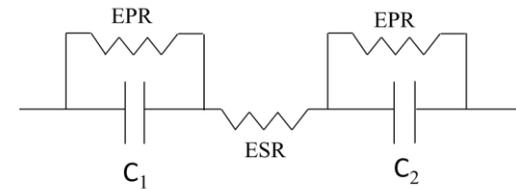
# Resultados

## Determinación de la capacidad eléctrica específica de los materiales



**Curva galvanostática de carga y descarga.  
Equipo de medida: Solartron 1286**

$$C_{celda} (F) = \frac{i t_d}{E_2}$$



$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{1}{C_{electrodo1}} + \frac{1}{C_{electrodo2}}$$

$$C (F g^{-1}) = 2 \frac{i t_d}{m_c E_2}$$

$$W = \frac{1}{2} C (E_2)^2$$