



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería

**Supercapacitor con electrodos
recubiertos con nanotubos de carbono**
Tesis profesional

Que para obtener el título de
Ingeniero Eléctrico Electrónico

Presenta:

Diego Arturo Alvarado Castañeda

Director:

Dr. Doroteo Mendoza López



2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mi familia; mi Madre, mi Hermana y mi Abuela, por su apoyo y dedicación durante todos estos años, gracias.

Al Dr. Doroteo Mendoza, por su apoyo, consejos y la oportunidad de desarrollar el presente trabajo.

A la UNAM, a la Facultad de Ingeniería y al Instituto de Investigaciones en Materiales, por la educación que recibí en sus aulas y por el apoyo para el desarrollo del presente trabajo.

A Omar Novelo y a Carlos Flores, por el apoyo en la obtención de micrografías por SEM y TEM.

A mis profesores, por los conocimientos que me transmitieron.

A Gerardo Rayo, por su apoyo y consejos.

Y por ultimo; al lector, por si interés.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Referencias.	2
2. Supercapacitor con electrodos recubiertos con nanotubos de carbono.	3
2.1 Capacitores.	3
2.2 El capacitor electroquímico de doble capa.	5
2.3 Comparación con baterías recargables.	8
2.4 La doble capa eléctrica.	10
2.5 Modelo eléctrico de un EDLC.	14
2.6 EDLCs con electrodos de carbono.	16
2.7 Nanotubos de carbono.	20
2.8 EDLCs con Nanotubos de Carbono.	21
2.9 Referencias.	22
3. Detalles experimentales.	25
3.1 Tinta conductiva compuesta por nanotubos de carbono.	25
3.1.1 Tintas compuestas con nanomateriales.	25
3.1.2 Caracterización de los MWCNT.	25
3.1.3 Preparación de la tinta.	30
3.1.4 Impregnación de los electrodos.	30
3.2 Circuito de prueba.	30
3.3 Celda de prueba.	31
3.4 Selección del electrolito.	33
3.5 Referencias.	34
4. Resultados.	35
4.1 Caracterización física de los electrodos.	35
4.2 Resistencia de hoja.	39
4.3 Caracterización eléctrica	40
4.4 Referencias.	43
5. Conclusiones.	44
5.1 Tinta a base de MWCNT.	44
5.2 Supercapacitor con electrodos recubiertos con nanotubos de carbono.	44
5.3 Trabajo a futuro.	45
5.4 Referencias.	45
A. Anexo	46
A1. Otras alternativas examinadas.	46
A2. Software utilizado.	47
A3. Detalles de simulación.	47
A4. Lista de figuras.	48
A5. Lista de tablas.	50

1. Introducción.

El encarecimiento y agotamiento de los recursos energéticos ha dado lugar además de la búsqueda de fuentes alternas de energía, a la necesidad de incrementar la eficiencia con la que estos recursos son utilizados.

Si bien los combustibles fósiles pueden ser utilizados en demanda, es decir, cuando son requeridos, muchas de las fuentes alternativas de energía solo están disponibles en determinados periodos de tiempo, por ejemplo la energía solar obviamente solo está disponible cuando esta soleado, mientras que la energía eólica solo está disponible cuando el clima lo permite. Para que estas fuentes alternativas de energía puedan tener una mayor utilización es necesario almacenar la energía que generan para cuando ésta sea requerida.

Existen varias formas de almacenar energía eléctrica, por ejemplo bombeando agua a un reservorio a mayor altura, comprimiendo aire en tanques de almacenamiento, obteniendo hidrógeno por medio de electrólisis de agua, almacenando energía inercial (flywheels), almacenando energía térmica en fluidos (por ejemplo sal fundida) o en baterías electroquímicas, siendo esta última alternativa la más utilizada en la actualidad.

Para mejorar la eficiencia de los sistemas energéticos se han aplicado enfoques como la mejora de los métodos de control, la utilización de alternativas más eficientes (por ejemplo la sustitución de lámparas incandescentes por fluorescentes o LED) o el aprovechamiento de la energía consumida pero no utilizada. En esta última opción se pueden tomar enfoques como la utilización de la energía térmica de desecho para aclimatación o cogeneración, o la regeneración de energía inercial en energía eléctrica. La regeneración es el enfoque que se utiliza en medios de transporte híbridos, como por ejemplo en trenes o en automóviles; en el caso de los trenes, la energía regenerada puede ir de vuelta a la red de alimentación (en el caso de trenes eléctricos), o al igual que en los automóviles híbridos, ser almacenada en el vehículo para volver a ser utilizada por el mismo. Este almacenamiento generalmente se realiza por medio de baterías electroquímicas.

Sin embargo las baterías electroquímicas tienen limitaciones importantes, como un número limitado de ciclos de vida útil y la capacidad de cargarse o entregar energía dentro de ciertos límites de corriente. Por otro lado, la energía eléctrica también puede ser almacenada por medio de capacitores, los cuales tienen mayores límites de funcionamiento, pero carecen de suficiente densidad de almacenamiento de energía para ser utilizados en muchas aplicaciones.

Los supercapacitores son dispositivos con características intermedias entre las de los capacitores y las de las baterías recargables, sin embargo sus características no los hacen candidatos para reemplazar a ninguno de los 2 (menor densidad de energía que las baterías, menor velocidad de carga y descarga que los capacitores), pero los hacen candidatos para

complementarlos, por ejemplo, un sistema de almacenamiento de energía híbrido con baterías y supercapacitores almacenaría la mayor parte de la energía en baterías y utilizaría a los supercapacitores para picos de corriente de carga o descarga, prolongando la vida útil de las baterías.

Durante décadas se ha hablado de las aplicaciones potenciales de los nanomateriales, sin embargo pocas han llegado a estar disponibles comercialmente, principalmente por el alto costo de estos materiales. Parte de este alto costo se debe a la pureza que deben de tener estos materiales para presentar características útiles y parte a la poca producción que se realiza debido a la falta de aplicaciones comerciales. Para incrementar la demanda y reducir el costo de estos materiales se debe de encontrar aplicaciones comerciales que utilicen pequeñas cantidades de materiales de pureza baja o intermedia y que por lo tanto no incrementen demasiado los costos de fabricación.

Entre las aplicaciones de nanomateriales con mayor factibilidad de llegar a estar disponibles comercialmente a corto plazo se encuentra su utilización en la fabricación de supercapacitores. En los últimos años se ha estudiado la aplicación de nanotubos de carbono como material para la fabricación de electrodos de supercapacitores ^[1.1, 1.2, 1.3, 1.4], sin embargo la mayor parte de estos estudios ha utilizado nanotubos de alta pureza, y por lo tanto alto costo, lo que deja en duda la factibilidad de su aplicación en sistemas comerciales.

Para el presente trabajo se propone estudiar la factibilidad de la utilización de nanotubos de carbono de bajo costo para la fabricación de electrodos de supercapacitores, con el objetivo de desarrollar métodos confiables para su eventual aplicación comercial.

1.1 Referencias.

[1.1] Signorelli, R. *et al.* "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures". *Proceedings of the IEEE, 2009*. Volumen 97 1837pp. DOI: [10.1109/JPROC.2009.2030240](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240)

[1.2] Kang S.J, *et al.* "Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications" *Nano Letters, 2007*. Volumen 7 3343pp. DOI: [10.1021/nl071596s](https://doi.org/10.1021/nl071596s)

[1.3] Hu, L. *et al.* "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009*. Volumen 106 21490pp. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)

[1.4] Kaempgen, M. *et al.* "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters, 2009*. Volumen 9 1872pp. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)

2. Supercapacitor con electrodos recubiertos con nanotubos de carbono.

2.1 Capacitores.

Un capacitor es un componente electrónico pasivo lineal que almacena energía dentro de un campo eléctrico y está compuesto básicamente por 2 conductores separados por una región dieléctrica.

El modelo de capacitor más simple es el llamado de placas paralelas, que consiste en 2 placas metálicas con área A separadas por una distancia d ; entre las placas se encuentra una región dieléctrica uniforme con permitividad ϵ . Cuando se aplica una diferencia de potencial (V) entre las placas, se forma una deficiencia o exceso de cargas (q) en cada placa. La capacitancia (C) es la relación entre la carga eléctrica en una de las placas y la diferencia de potencial entre ambas placas, es decir:

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

La unidad de la capacitancia es el Farad (F). Partiendo de su definición se le puede derivar en unidades base del SI como:

$$F = \frac{C}{V} = \frac{C^2}{J} = \frac{C^2}{N \cdot m} = \frac{s^2 \cdot C^2}{m^2 \cdot kg} = \frac{s^4 \cdot A^2}{m^2 \cdot kg} \quad (2)$$

En el modelo de placas paralelas (figura 2.1), se considera que en cada una de las placas existe una densidad de carga ρ en su superficie definida como:

$$\pm \rho = \frac{\pm q}{A} \quad (3)$$

Asumiendo que la longitud de los lados de las placas es mucho mayor que su separación d , el campo eléctrico E en el centro del dispositivo será uniforme y tendrá una magnitud:

$$E = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

El voltaje entre las placas se puede definir como la integral del campo eléctrico entre las placas, es decir:

$$V = \int_0^d E \, dz = \int_0^d \frac{\rho}{\epsilon} \, dz = \frac{\rho \cdot d}{\epsilon} = \frac{q \cdot d}{\epsilon \cdot A} \quad (5)$$

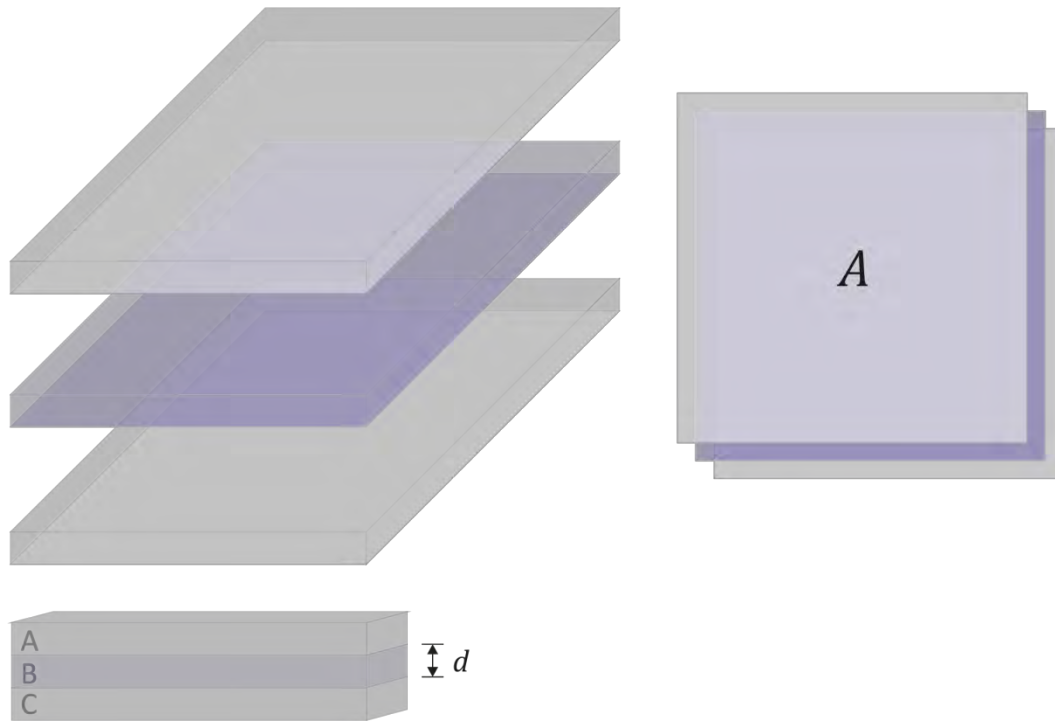


Figura 2.1 Capacitor de placas paralelas, A es el ánodo, B el dieléctrico, C el cátodo, A el área de las placas y d la distancia entre placas.

Sustituyendo **(1)** en **(5)** se tiene:

$$\frac{q \cdot d}{\epsilon \cdot A} = \frac{q}{C} \quad (6)$$

De donde se obtiene:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (7)$$

Siendo ϵ_r la permitividad relativa del dieléctrico y ϵ_0 La permitividad eléctrica del vacío. De la ecuación anterior podemos ver que la capacitancia es directamente proporcional al área de las placas y la permitividad del dieléctrico, e inversamente proporcional a la separación entre cargas (en este caso la separación entre placas).

Al igual que a un resistor o un inductor, el capacitor posee una relación voltaje-corriente perfectamente definida. Considerando a la capacitancia como una constante, se puede obtener esta relación partiendo de la definición de capacitancia **(1)**:

$$q = C \cdot v$$

$$\frac{dq}{dt} = i(t) \therefore i(t) = C \frac{dv}{dt} \quad (8)$$

La potencia instantánea entregada a un capacitor es:

$$P = v \cdot i = v \cdot C \frac{dv}{dt} \quad (9)$$

Por lo tanto la energía almacenada en un capacitor es:

$$W = \int_{-\infty}^t p \, dt = C \cdot \int_{-\infty}^t v \frac{dv}{dt} \, dt = C \cdot \int v \, dv = \frac{C \cdot v^2}{2}$$

$$W = \frac{C \cdot v^2}{2} \quad (10)$$

De la ecuación **(10)** se puede observar que la energía que es posible almacenar en un capacitor crece linealmente con su capacitancia y cuadráticamente con su voltaje de operación. De lo anterior parece obvio que si se desea utilizar algún capacitor para almacenar energía, es más eficaz incrementar su voltaje de operación que el valor de su capacitancia, sin embargo esto solo puede hacerse hasta cierto límite, ya que el voltaje de operación de un capacitor está limitado por el voltaje de ruptura del medio dieléctrico que utiliza.

Antes de que se le aplique un voltaje a un capacitor, las moléculas del material dieléctrico están en una posición neutral libre de estrés, pero en el momento que se aplica un voltaje, el campo eléctrico generado, ocasiona que las moléculas del dieléctrico roten, se estiren, separen y orienten sus cargas negativas y positivas en distintas direcciones. A este fenómeno se lo conoce como polarización de un dieléctrico ^[2.1].

Cuando el voltaje es incrementado más allá del máximo gradiente de voltaje del dieléctrico, se origina una falla (por ejemplo una grieta) que permite el flujo de corriente a través del material. La resistencia dieléctrica (en V/cm) del material, determina éste punto. En la tabla 2.1 se presentan valores de resistencia dieléctrica de varios materiales, permitividad relativa, capacitancia de un capacitor de placas paralelas de 0.01 m² (100 cm²) y separación de 0.0001 m (100 μm) entre placas, voltaje máximo de operación del capacitor propuesto y energía almacenada.

Material	Resistencia dieléctrica (V/cm)	Permitividad relativa ε _r	Capacitancia (nF)	Voltaje (V)	Energía (J)
Aire	32,000	1	0.885	320	0.000,000,453
Papel aceitado	600,000	3 – 4	3.54	6,000	0.062,720
Mica	720,000	4 – 8	7.08	7,200	0.183,513
Vidrio	80,000	5 – 10	8.85	800	0.002,832
Porcelana	300,000	7	6.195	3,000	0.027,877
Titanatos	40,000	100 – 10000	8,850	400	0.780

Tabla 2.1 Capacidad de almacenamiento de energía de capacitores de alto voltaje.

A pesar de que es peligroso operar un capacitor tan cerca del voltaje de ruptura del dieléctrico, en ninguno de los casos propuestos se logra obtener un almacenamiento significativo de energía, por lo que si se quiere crear un capacitor con una alta capacidad de almacenamiento de energía, la mejor alternativa es incrementar su capacitancia.

2.2 El capacitor electroquímico de doble capa.

El capacitor electroquímico de doble capa (Electrochemical Double Layer Capacitor o EDLC) también conocido como ultracapacitor o supercapacitor es un tipo de capacitor que aprovecha el efecto de doble capa eléctrica para obtener mayores valores de capacitancia que los capacitores convencionales.

Los EDLCs presentan una densidad de energía (en W·h/kg) y potencia (en W/kg) intermedia entre la de los capacitores electrolíticos y las baterías recargables (tabla 2.2), lo que los convierte en una alternativa para complementar (no sustituir) a los anteriores en aplicaciones como los sistemas de distribución de potencia en circuitos electrónicos y el frenado regenerativo en sistemas de transporte.

Parámetro	Baterías Recargables	EDLCs	Capacitores electrolíticos
Tiempo de descarga típico (s)	1,000 – 10,000	1 - 30	$10^{-6} - 10^{-3}$
Densidad de energía (W·h/kg)	20 - 100	1 - 10	< 0.1
Densidad de potencia (W/kg)	50 - 200	1,000 – 2,000	>10,000
Eficiencia de Carga/Descarga	0.7 – 0.85	0.9 – 0.95	~1
Ciclos de vida útil	500 – 2,000	>100,000	>10 ⁹

Tabla 2.2 Comparación de figuras de merito entre baterías recargables, EDLCs y capacitores electrolíticos ^[2.2].

La primera patente de lo que ahora se conoce como EDLC fue concedida a Becker de GE en 1957 ^[2.3], en ella se propone un capacitor de bajo voltaje basado en un material poroso de carbono con una superficie específica grande (m^2/g). En 1970 Boos de Standard Oil patentó un capacitor electrolítico que utiliza electrodos compuestos de una pasta de carbón activado, separados por una membrana porosa dieléctrica ^[2.4]. En los 80's NEC puso a la venta los primeros EDLCs comerciales utilizados para proveer energía de respaldo a sistemas de almacenamiento de datos basados en DRAM ^[2.5].

Prácticamente todos los EDLCs comerciales ^[2.6] utilizan la estructura propuesta por Boos, la cual se compone de 2 electrodos metálicos (colectores de corriente) recubiertos de un material altamente poroso, que a su vez se encuentran inmersos en un electrolito pero físicamente separados por una membrana permeable a los iones del electrolito (figura

2.2). En contraste un capacitor electrolítico convencional ^[2.7] se compone de 1 electrodo metálico (Ánodo) que ha sido tratado químicamente (a través de un proceso de fresado químico) para incrementar su superficie y posteriormente anodizado (para formar una capa de oxido que cumple la función de dieléctrico) y una capa de papel impregnado de un electrolito que cumple la función de cátodo (figura 2.3), frecuentemente se utiliza un segundo electrodo metálico que en conjunto con el papel impregnado cumplen la función del cátodo, sin embargo este segundo electrodo no es sometido a un proceso de anodizado.

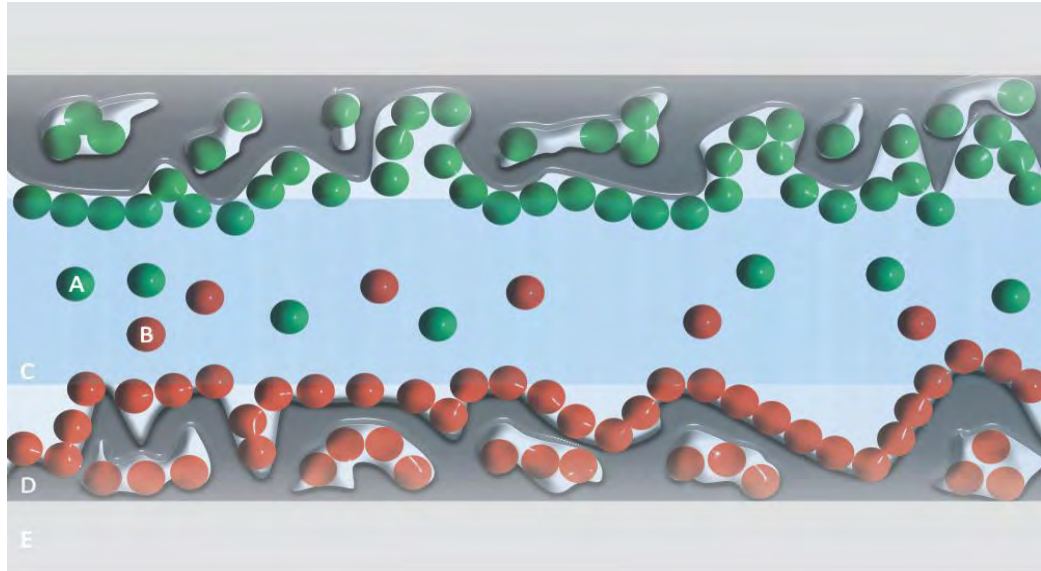


Figura 2.2 Estructura de un EDLC. A es un anión, B es un catión, C es el separador, D el material poroso y E el colector de corriente.

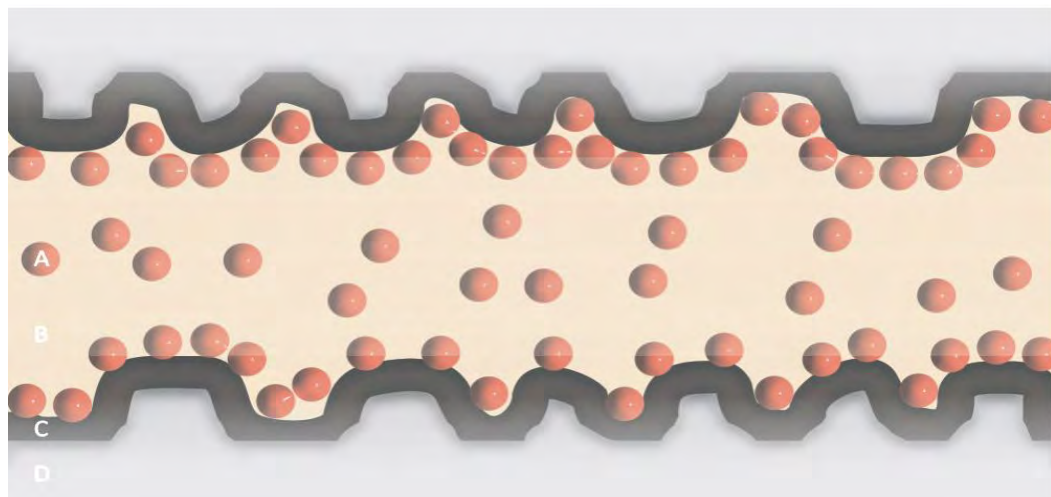


Figura 2.3 Estructura simplificada de un capacitor electrolítico. A es un ion, B es el papel impregnado o cátodo, C la capa de oxido y D el ánodo, nótese que el electrodo superior e inferior son ánodos.

Al comparar las figuras 2.2 y 2.3 se puede observar 3 diferencias estructurales fundamentales, en primer lugar la estructura del capacitor electrolítico no es simétrica, lo que implica que el ánodo no puede funcionar como cátodo y viceversa, en contraste la estructura de un EDLC es simétrica, o en otras palabras los EDLCs son capacitores no polarizados.

La segunda diferencia es el método usado para incrementar la superficie efectiva de los electrodos y por ende su capacitancia; en el caso del capacitor electrolítico, a un electrodo metálico se le somete a un proceso de fresado químico, que si bien incrementa la superficie efectiva del electrodo también daña al metal, limitando la cantidad de superficie efectiva que es posible obtener. Por el contrario en un EDLC la superficie efectiva depende de la porosidad de un material externo, lo que ha dado lugar a la utilización de materiales conductores nano-porosos, como el carbón activado, el cual puede tener una superficie efectiva de hasta $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

La tercera diferencia es el mecanismo por medio del cual se separan las cargas eléctricas (exceso o deficiencia de electrones en los electrodos o los iones en el electrolito); En el capacitor electrolítico las cargas son separadas por la capa de óxido que recubre al ánodo; el grueso de esta capa es el factor que pone límite al voltaje de operación del capacitor. En contraste un EDLC carece de un material dieléctrico tradicional, las cargas son separadas por medio de una diminuta barrera llamada capa Helmholtz.

Utilizando el modelo del capacitor de placas paralelas como una aproximación, se puede ver en la ecuación (7) que entre menor sea la separación de cargas (que en el modelo mencionado se asume que se encuentran en la superficie de las placas), mayor será el valor de capacitancia. En el caso del capacitor electrolítico, la capa de óxido que separa las cargas puede tener un grosor del rango de micrómetros ($1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$), mientras que una capa Helmholtz tiene un grosor del rango de angstroms ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)

2.3 Comparación con baterías recargables.

Las baterías se clasifican básicamente en 2 grupos, las primarias (no recargables) y las secundarias (recargables). Las baterías primarias son relativamente económicas y llegan a tener mayor densidad de energía que las secundarias, pero al estar limitadas a un único uso se reduce su aplicación a sistemas que no agoten su carga en tiempos relativamente cortos. Las baterías secundarias son más costosas, pero al ser posible utilizarlas varias veces han encontrado aplicación en sectores tan diversos como los sistemas de comunicaciones y los sistemas transporte.

Sin embargo, las baterías secundarias están limitadas en cuanto a su vida útil, siendo esta de algunos cientos de ciclos de carga y descarga. Este límite se origina debido a que las baterías almacenan energía a través de reacciones de oxidación reducción, las cuales no

son totalmente reversibles. Por ejemplo la conversión de dióxido de plomo y de plomo metálico a sulfato de plomo en una batería de plomo-ácido limita su vida útil a entre 1000 y 3000 ciclos, dependiendo de la velocidad de carga y descarga, además de la temperatura y la geometría de las celdas.

Los EDLCs almacenan carga electrostáticamente (de manera similar a un capacitor convencional) y a través de procesos de oxidación-reducción (de manera similar a una batería). Dentro del contexto de los EDLCs, se le denomina pseudocapacitancia al aporte de capacidad de almacenamiento de energía que proveen las reacciones de oxidación-reducción dentro del capacitor.

Sin embargo los EDLCs convencionales (basados en materiales porosos de carbono) almacenan energía principalmente a través de procesos electrostáticos (también llamados no farádicos); las cargas eléctricas se acumulan en la doble capa eléctrica formada en la interfaz entre la superficie de los electrodos y el electrolito. Por el contrario, el almacenamiento de energía por medio de pseudocapacitancia se basa en procesos farádicos (reacciones de transferencia de carga heterogéneas a través de materiales de distinta fase, típicamente entre sólidos y líquidos) ^[2.6]. La capacitancia efectiva de un EDLC se compone por la suma de la capacitancia originada en la doble capa y la pseudocapacitancia. Ambas no son constantes y dependen principalmente del voltaje instantáneo del capacitor. En los EDLC basados en óxidos de rutenio y algunos polímeros conductores, la pseudocapacitancia se vuelve un componente importante para determinar la capacidad de almacenamiento de energía, pero debido a que el presente trabajo se enfoca a EDLCs convencionales no se tratará el tema más a fondo, de estar interesado en el tema se sugiere consultar la referencia ^[2.6].

En cuanto a capacidad de almacenamiento de energía, de la tabla 2.2 se puede ver que las baterías secundarias tienen densidades de energía al menos 10 veces mayores que los EDLC. Esta diferencia se origina en que en los EDLCs la densidad está limitada principalmente por la superficie accesible de los electrodos, mientras que en las baterías está limitada por la cantidad de material del electrodo ^[2.6]. La tabla 2.3 da una comparación de la capacidad de almacenamiento de carga en unidades de cargas fundamentales por átomo.

Dispositivo	Almacenamiento
Batería	1 - 3 e ⁻ /átomo de material
EDLC	0.17 – 0.20 e ⁻ /átomo de superficie accesible

Tabla 2.3 Comparación de capacidad de almacenamiento de carga.

Otro factor que limita a las baterías secundarias es su densidad de potencia, la cual es al menos 10 veces menor que las de los EDLCs (tabla 2.2), ocasionando que sea más lento recargarlas y que entreguen menores corrientes al descargarlas. Esto se debe a que la velocidad de las reacciones de oxidación-reducción en el interior de las celdas de las baterías es inferior a la velocidad de carga o descarga de los EDLCs, siendo esta última limitada por la conductividad del electrolito y del material del que se componen los electrodos.

Al igual que las baterías, los EDLC pueden ser fabricados con electrolitos acuosos o no acuosos y orgánicos o inorgánicos; se han estimado densidades volumétricas de energía de $5,500 \text{ Wh/m}^3$ para un EDLC que utiliza un electrolito que contiene ácido sulfúrico y de $20,000 \text{ Wh/m}^3$ para electrolitos no acuosos ^[2.8*].

Cabe destacar que el uso de electrolitos acuosos generalmente origina que un EDLC tenga una ESR menor (resistencia equivalente en serie - Equivalent Series Resistance), pero también un voltaje de operación bajo de máximo 2 veces el potencial estándar para la electrolisis del agua ($\sim 2.5 \text{ V}$), mientras que el uso de electrolitos no acuosos permite un mayor voltaje de operación ($\sim 5 \text{ V}$ en algunos casos), pero también incrementa la ESR. En otras palabras; el uso de un electrolito no acuoso permite una mayor densidad de energía, pero también menor densidad de potencia que el uso de un electrolito acuoso.

2.4 La doble capa eléctrica.

Una doble capa eléctrica es una estructura de separación y acumulación de cargas que ocurre en la interfaz de un electrodo cuando se encuentra inmerso en un electrolito.

En un EDLC, un circuito externo origina un campo eléctrico entre los electrones en la banda de conducción del material de los electrodos y la acumulación de cargas provenientes de un exceso de cationes o aniones, atraídos o repelidos electrostáticamente pero separados físicamente del electrodo por una distancia muy pequeña.

Se han propuesto diversos modelos analíticos para caracterizar a una doble capa eléctrica, entre ellos se encuentran los modelos de Helmholtz ^[2.9], Gouy-Chapman ^[2.10], Gouy-Chapman-Stern ^[2.11] y de Grahame ^[2.12].

El modelo más antiguo de una doble capa eléctrica se le atribuye a Helmholtz. En él se trata a la doble capa como un capacitor en que una capa uniforme de iones es absorbida por la superficie de un electrodo. Posteriormente Gouy y Chapman introdujeron un modelo en el cual un exceso de iones era distribuido de manera no uniforme alrededor de un electrodo; la concentración de iones era mayor en la superficie del electrodo y ésta se reducía de manera exponencial hasta equilibrarse con la concentración del resto de la solución. Para ilustrar este concepto se recurrió a una simulación por medio de análisis

de elementos finitos (Finite Element Analysis - FEA), en la figura 2.4 se observa un capacitor compuesto de 2 electrodos de carbono con una superficie grande, que a su vez están inmersos en un material con propiedades similares a una solución de ácido sulfúrico. Sobre la estructura del capacitor se grafica en colores sólidos la densidad volumétrica de energía y en contorno el potencial eléctrico. La simulación solo incluye fenómenos electrostáticos.

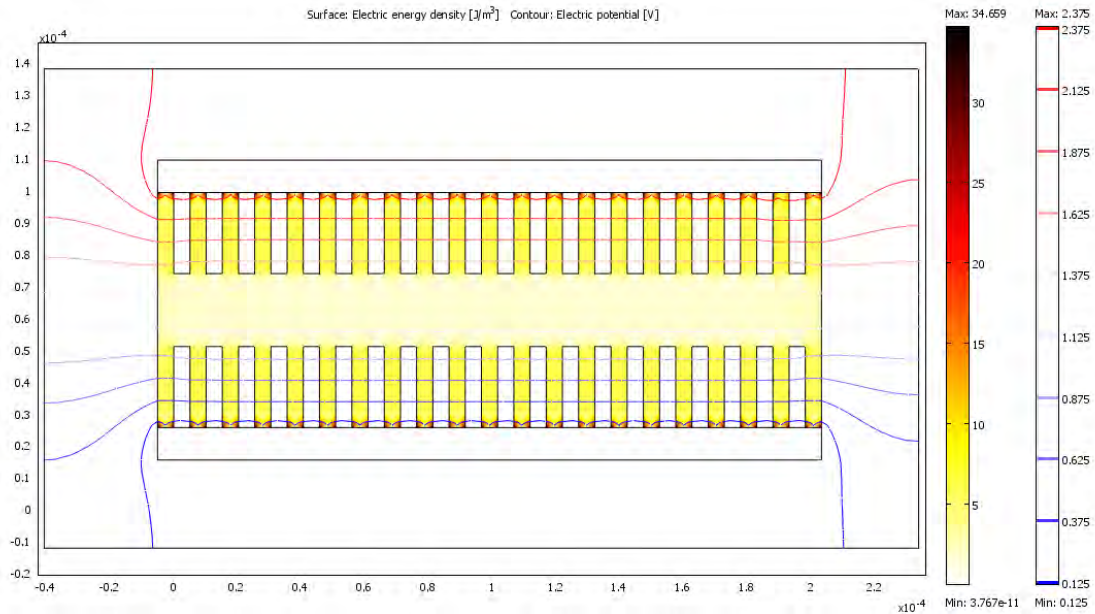


Figura 2.4 Simulación por FEA de la densidad de energía en distintas regiones de un capacitor.

De la figura anterior se puede observar que las regiones con mayor densidad volumétrica de energía se encuentran cerca de la superficie de los electrodos.

Sin embargo el modelo Gouy-Chapman predice una concentración de iones en la superficie del electrodo poco realista debido a que asume que los iones son infinitamente pequeños y se pueden acercar infinitamente a la superficie del electrodo.

Para resolver estos problemas Stern combinó los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman en el ahora llamado modelo Gouy-Chapman-Stern. Este modelo involucra un plano en el que reside una porción del exceso de iones y una capa difusa similar a la del modelo Gouy-Chapman.

En la actualidad el modelo Gouy-Chapman-Stern (GCS) es el más utilizado, sin embargo aun tiene ciertas limitaciones, por ejemplo:

- Los iones son modelados como cargas puntuales
- Se asume que las interacciones en la capa difusa son exclusivamente electrostáticas
- Se asume que la permitividad de la doble capa es la misma en todas las regiones
- La viscosidad de la solución es constante

En la figura 2.5 se muestra el modelo GCS. En él, a la región más cercana al electrodo se le llama capa Helmholtz, Stern o interna, y consiste principalmente de moléculas del solvente. A esta primera capa se le puede dividir en plano Helmholtz interior (PHI) y exterior (PHE). El PHI se encuentra a la distancia X_1 (con respecto al electrodo), que además es donde se encuentra el centro de los iones que han sido absorbidos específicamente (iones que poseen afinidad química por una superficie en adición a la interacción electrostática ^[2.13]). El PHE se encuentra a la distancia X_2 y representa la menor distancia a la cual los iones disueltos en el solvente se pueden aproximar al electrodo. Estos iones disueltos son absorbidos de manera no específica debido a que la interacción entre éstos y el electrodo involucra exclusivamente fuerzas electrostáticas y por ende no depende de las propiedades químicas de los iones. Esto último es una de las limitantes del modelo, sin embargo su validez depende de las propiedades químicas del electrolito utilizado.

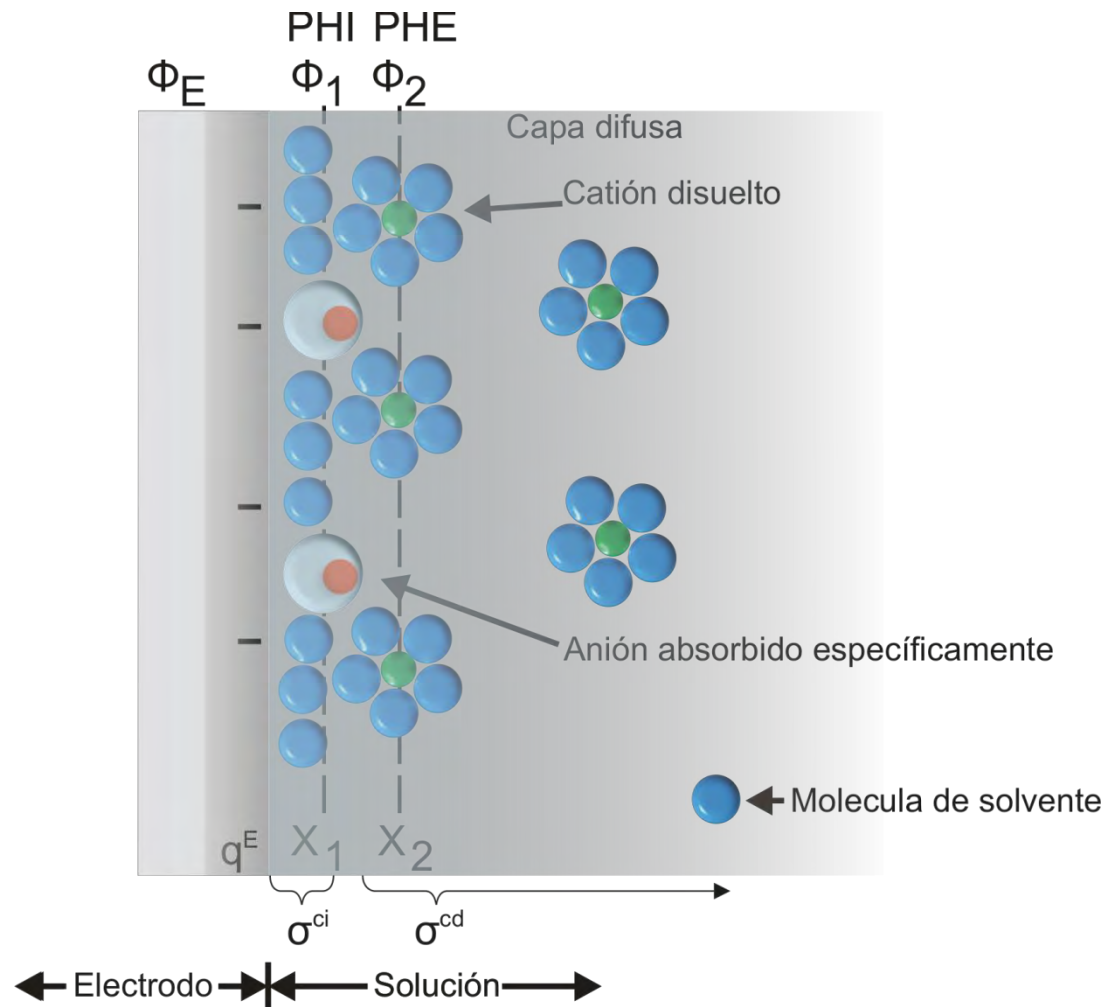


Figura 2.5 Modelo de Gouy-Chapman-Stern para una doble capa. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_1 el del PHI, Φ_2 el del PHE, q^E es la carga en el electrodo, σ^{ci} es la densidad de carga en la capa interna y σ^{cd} la densidad de carga en la capa difusa ^[2.14].

Debido a la agitación térmica de la solución, los iones no absorbidos específicamente son distribuidos desde el PHE en dirección del resto de la solución y forman una capa difusa tridimensional cuyo espesor está determinado por la concentración de iones en la solución. La densidad total de carga de la doble capa está compuesta por la densidad de carga proveniente de los iones específicamente absorbidos en la capa interna y la densidad de cargas de la capa difusa. Es decir, la capacitancia efectiva de la doble capa (C_{DL}) se compone por una llamada capacitancia Helmholtz (C_H) asociada a los iones absorbidos específicamente y una capacitancia asociada a la región difusa de la doble capa (C_{diff}).

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (11)$$

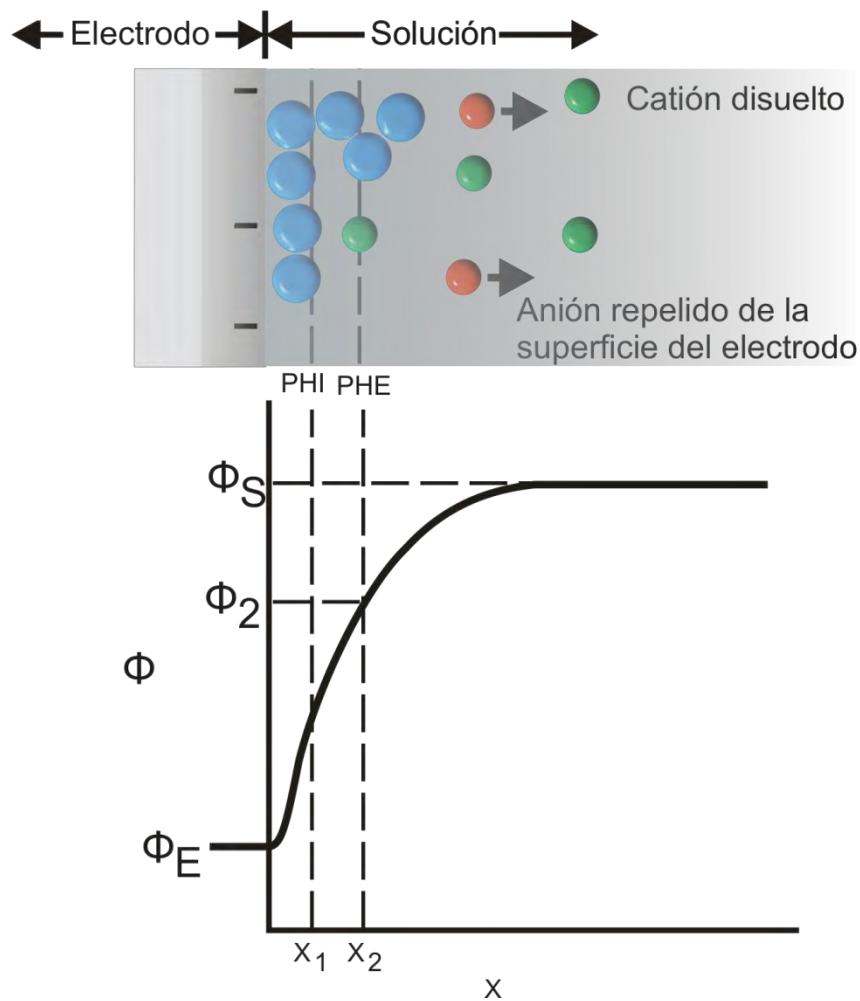


Figura 2.6 Perfil del potencial a través de una doble capa eléctrica sin involucrar iones absorbidos específicamente. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_2 el del PHE, ambos con respecto al potencial de la solución Φ_S .

La capacitancia Helmholtz es de especial importancia para los EDLCs, debido a que depende directamente de la superficie accesible de los electrodos y puede tener valores grandes de entre 10 y 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dependiendo del potencial del electrodo, la naturaleza química de su superficie y del solvente, además del tipo de iones y su solubilidad en el solvente presente en el electrolito.

El potencial de la capa interna es distinto del potencial de la capa difusa con respecto del potencial de la solución o del electrodo, esto se muestra en la figura 2.6. El potencial del electrodo es la diferencia entre los potenciales del electrodo y un electrodo de referencia, el cual es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio conocido en el electrolito que se esté utilizando. Estrictamente este potencial de equilibrio es cercano al potencial de la solución, pero para cuestiones prácticas se les considera iguales ^[2.15].

2.5 Modelo eléctrico de un EDLC.

Un capacitor real puede ser modelado eléctricamente por medio de una red como la de la figura 2.7, en la cual se modela un capacitor ideal como la única fuente de capacitancia en paralelo con una resistencia EPR (resistencia equivalente en paralelo - Equivalent Parallel Resistance) que modela la auto descarga del capacitor y a su vez en serie con una resistencia que modela la resistencia de salida (ESR), que limita la velocidad de carga y descarga del capacitor además de su eficiencia. Al trabajar con frecuencias altas es recomendable añadir al modelo una inductancia en serie ESI (inductancia equivalente en serie - Equivalent Series Inductance).

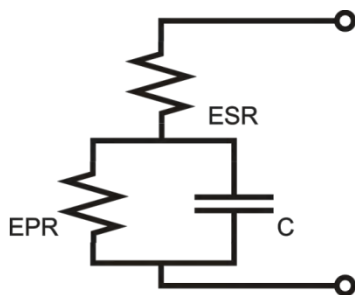


Figura 2.7 Circuito equivalente de un capacitor real para frecuencias bajas.

Sin embargo el modelo anterior no puede ser aplicado para los EDLCs ^[2.16], debido a que no toma en cuenta diversos factores, entre ellos:

- La conductividad del electrolito
- La porosidad del material que recubre los electrodos
- La porosidad del separador
- La calidad de la conexión entre el recubrimiento y los electrodos.

Adicionalmente, para el modelado se debe considerar que un EDLC práctico utiliza 2 dobles capas en serie, como se puede observar en la figura 2.2. Esto tiene implicaciones interesantes, por ejemplo la capacitancia efectiva del EDLC es la mitad de la de cada una de las dobles capas utilizadas y el voltaje máximo de operación es 2 veces el potencial estándar para la descomposición eléctrica del solvente del electrolito, que en el caso del agua es de cerca de 2.5 V; exceder este voltaje ocasiona la acumulación de gases dentro del empaque del EDLC, que a su vez puede ocasionar que explote.

Debido a estos factores, el modelo eléctrico real de un EDLC es mucho más complicado que el de un capacitor convencional. En la figura 2.8 se presenta un circuito equivalente que toma en cuenta las limitaciones mencionadas anteriormente.

En el circuito equivalente de la figura 2.8, la capacitancia se encuentra distribuida a lo largo de cada doble capa, esto es debido a que ciertas partes del material que recubre al electrodo no están haciendo un contacto eléctrico directo con el colector de corriente, y por lo tanto se deben de modelar como una capacitancia en serie con una resistencia, además las resistencias R_{px} modelan la auto descarga del capacitor, que es mucho mayor que la experimentada por los capacitores electrostáticos o electrolíticos convencionales. La conductividad iónica del electrolito se modela como $R_{membrana}$ y la resistividad de los colectores de corriente como $R_{ánodo}$ y $R_{cátodo}$.

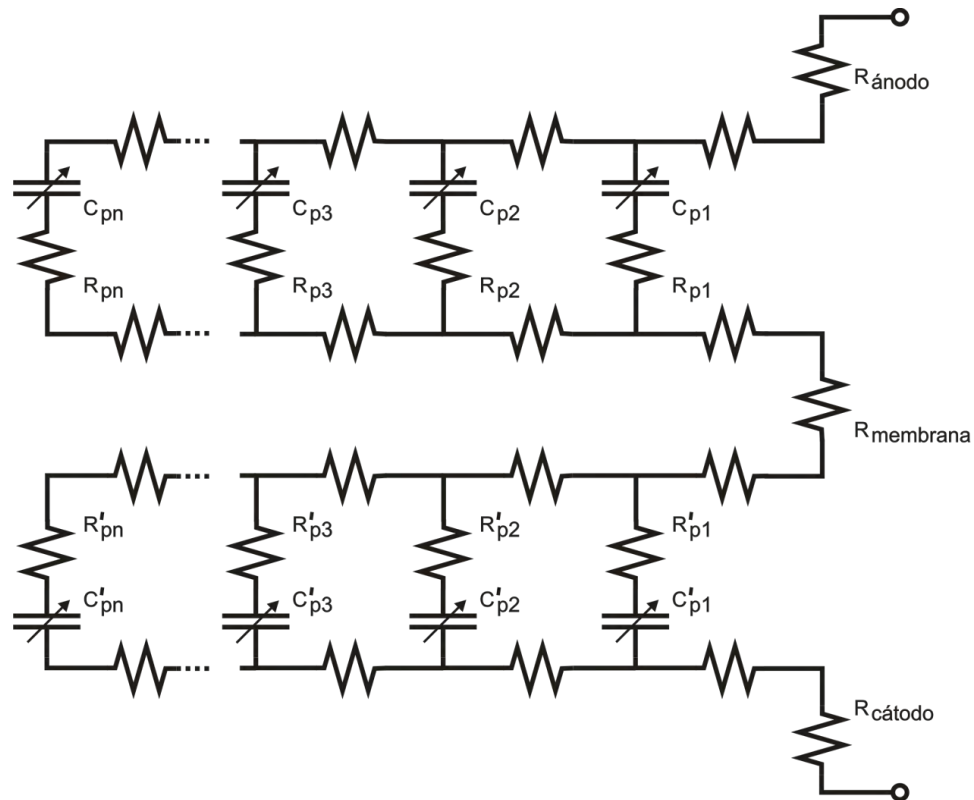


Figura 2.8 Circuito equivalente de un EDLC.

Si bien el circuito equivalente de la figura 2.8 es una buena aproximación a un EDLC real, es tan complicado que no es de utilidad práctica debido a que no es posible obtener valores para muchos de sus componentes. Se han propuesto diversos modelos más sencillos ^[2.16], algunos no toman en cuenta la capacitancia variable de la doble capa, y la mayoría simplifica el aporte de capacitancia de las 2 dobles capas en una sola doble capa. Un modelo suficientemente sencillo pero que entrega resultados comparables con los de un EDLC real es el llamado modelo de 2 ramas y se muestra en la figura 2.9.

El modelo de 2 ramas asume que la capacitancia de la primera rama (izquierda) es la que aporta la mayor capacidad de almacenamiento y se compone de una capacitancia constante y una variable que es proporcional al voltaje del EDLC ($K_v V$). La segunda rama (centro) modela la variación de capacitancia que se puede tener conforme envejezca el EDLC. La última rama modela la tasa de auto descarga del dispositivo.

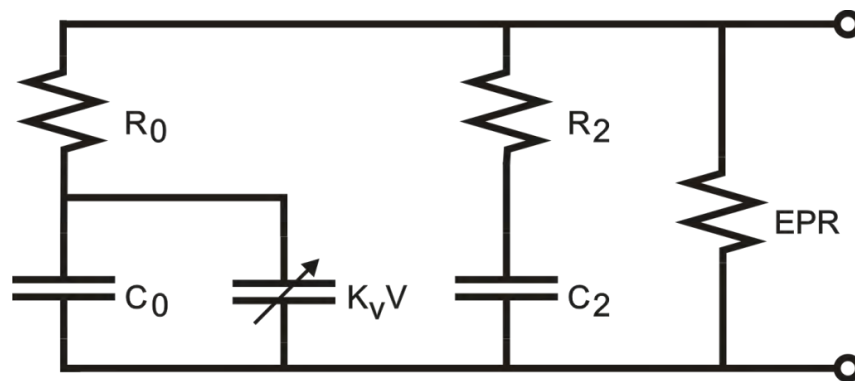


Figura 2.9 Modelo de 2 ramas.

La principal ventaja del modelo es que se pueden determinar sus parámetros al cargar el dispositivo con corriente constante, para mayor información ver la referencia 16.

2.6 EDLCs con electrodos de carbono.

Si bien se puede construir EDLCs en base a óxidos de rutenio y polímeros conductores ^[2.6], los materiales de carbono han atraído el mayor interés debido a cuestiones económicas y a tener mayor confiabilidad (al no obtener altos valores de capacitancia por una contribución importante de pseudocapacitancia).

El carbono es uno de los elementos químicos de los cuales se conoce el mayor número de formas alotrópicas, si bien las más conocidas son el diamante, el grafito y el carbono amorfo, el desarrollo de microscopios electrónicos y nuevas técnicas de síntesis ha dado lugar al descubrimiento de una gran cantidad de formas con propiedades físicas interesantes.

A las formas alotrópicas del carbono se le puede clasificar en 5 categorías de acuerdo a la hibridación de sus orbitales:

Formas alotrópicas del carbono	
sp^3	Diamante, Lonsdaleita
sp^2	Grafito, Grafeno, Fullerenos, Nanotubos, Carbón vítreo
sp	Carbón lineal acetilénico
sp^2 y sp^3	Carbón amorfo, Nanoespuma, Nanobuds
Otros	Atómico, Biatómico, Tricarbono

Tabla 2.4 Formas alotrópicas del carbono de acuerdo a la hibridación de sus orbitales.

A continuación se da una breve descripción de las formas alotrópicas mencionadas ^[2.17]:

- **Diamante:** Es un material cristalino transparente en el cual cada átomo de carbono tiene un enlace covalente con otros 4 átomos en manera similar a un tetraedro, estos tetraedros a su vez forman una red tridimensional de anillos de 6 átomos (Figura 2.10a); es el material más duro que se conoce, además de ser un excelente conductor térmico pero mal conductor eléctrico.
- **Lonsdaleita:** También llamado diamante hexagonal debido a presentar una estructura cristalina similar a la del diamante pero con una celda unitaria hexagonal (Figura 2.10c). Se ha encontrado naturalmente en zonas cercanas a impactos de meteoritos, puede ser sintetizado al comprimir grafito ^[2.18].
- **Grafito:** Es un material quebradizo oscuro formado por capas de grafeno superpuestas (Figura 2.10b), es de las formas alotrópicas más estables y un buen conductor eléctrico.
- **Grafeno:** Es una hoja del grueso de un átomo compuesta por una estructura similar a una malla hexagonal con átomos de carbono en los vértices, es un semiconductor con banda de prohibición nula y posee la mayor conductividad térmica conocida.
- **Fullerenos:** Son moléculas de carbono en forma de esferas, elipsoides o tubos, poseen estructuras como las de las figuras 2.10d, e, f y h. Es una familia muy extensa y de reciente descubrimiento, podrían tener aplicaciones en campos tan variados como medicina y superconductividad.
- **Nanotubos:** Son parte de la familia de los fullerenos, básicamente son hojas de grafeno enrolladas para formar un tubo con un diámetro de pocos nanómetros pero longitudes de hasta algunos centímetros (figura 2.10h). Pueden ser semiconductores o metálicos y poseen una alta conductividad térmica y el mayor modulo elástico conocido.
- **Carbón vítreo:** Es una forma resistente a altas temperaturas y químicamente inerte.
- **Carbón lineal acetilénico:** Es una cadena estilo polímero compuesta exclusivamente de carbono con enlaces triples y simples alternados.

- Carbón amorfo: Es un alótropo sin estructura cristalina a gran escala, a pequeña escala puede poseer estructuras similares a la del diamante y del grafito (figura 2.10g).
- Nanoespuma: Consiste de una estructura de átomos de carbono acomodados tridimensionalmente de forma análoga a la espuma, es similar a un aerogel pero con una densidad aun más baja. Su conductividad eléctrica es baja y debido a que posee electrones sin pareja puede ser magnetizado.
- Nanobud: Es básicamente un nanotubo con un fullereno como apéndice, combina las características de un nanotubo con la mayor reactividad química de los demás fullerenos.

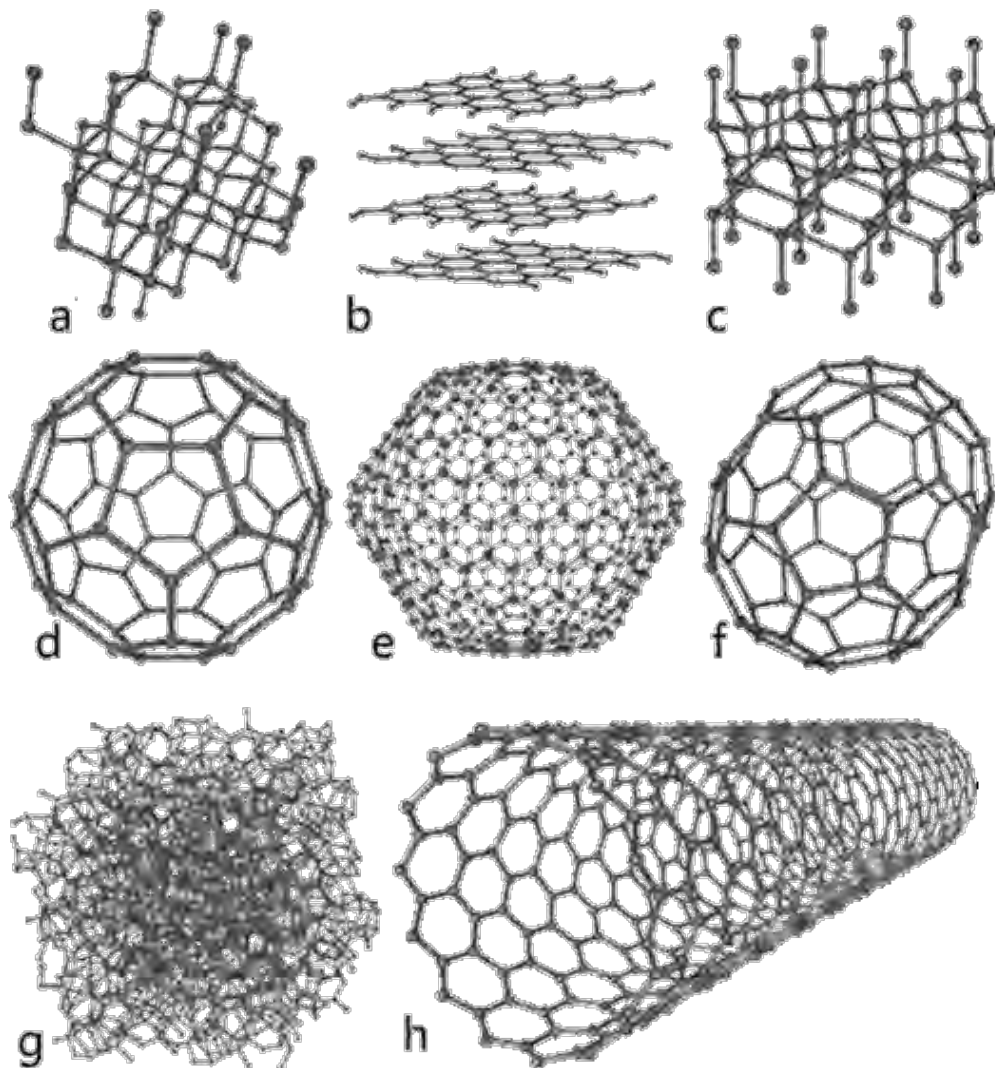


Figura 2.10 Algunas formas alotrópicas del carbono ^[2.19]; a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleita, d) C60 (Buckyball), e) C540, f) C70, g) Carbón amorfo, h) nanotubo de carbono de una pared.

- Atómico: Individualmente tiene una vida muy corta, ya que se combina con otros átomos para formar compuestos u otros alótropos.
- Diatómico: También es poco estable consiste de 2 átomos de carbono con un cuádruple enlace. Se le ha detectado en la cola de cometas.
- Tricarbono: También es poco estable, se le ha detectado en la cola de cometas.

Además a los alótropos del carbono se les puede clasificar por tener estructuras cuasi cerodimensionales (0-D, por ejemplo algunos Fullerenos), cuasi unidimensionales (1-D, por ejemplo los nanotubos de carbono), cuasi bidimensionales (2-D, por ejemplo el grafeno) y tridimensionales (3-D, por ejemplo el diamante y el grafito).

Los materiales de carbono de interés para EDLCs deben tener superficies específicas altas del rango de cientos de m^2/g . Entre estos materiales se encuentran el carbón activado, los aerogeles de carbono, tela de carbono y los nanotubos de carbono.

El carbón activado es similar al grafito, pero ha sido sometido a un proceso que le ha formado cavidades microscópicas en su interior. Puede tener una superficie específica de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Los aerogeles de carbono son materiales de muy baja densidad compuestos de partículas nanométricas unidas por medio de enlaces covalentes, pueden tener una superficie específica de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Las telas de carbono pueden ser fabricadas mediante la pirolisis de telas de compuestos orgánicos o por medio de fibras delgadas de carbono tejidas, son mayoritariamente grafito.

Teóricamente la capacitancia específica de los materiales de carbono debería aumentar con su superficie específica, sin embargo estudios ^[2,20] en materiales con poros de volúmenes y distribuciones distintas han arrojado que esto no es necesariamente cierto en todos los casos prácticos, siendo importantes factores como la afinidad entre la superficie y los iones, además del tamaño de estos últimos. Para mejorar o adecuar las características químicas y físicas de estos materiales se les somete a menudo a procesos de separación de fases, activación química o térmica, etc.

Método	Resultado
Oxidación en fase líquida o gaseosa	Incrementa la superficie, porosidad y la concentración de grupos funcionales, disminuye la densidad
Tratamiento con plasma	Incrementa la superficie, porosidad, concentración de grupos funcionales y la actividad electrocatalítica para reducción de oxígeno, disminuye la resistencia eléctrica.
Tratamiento térmico en ambiente inerte	Incrementa la densidad, disminuye la superficie, porosidad y la concentración de grupos funcionales.

Tabla 2.5 Modificación de materiales de carbono para EDLCs.

Debido a que la mayoría de estos materiales son macroscópicamente similares al polvo

es necesario utilizar un agente que permita la producción de películas de estos materiales, entre los más populares se encuentran polímeros como el politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) o excipientes como la Metil-Celulosa. Aunque en ocasiones estos materiales se sintetizan directamente sobre o con forma de electrodos, teniendo la desventaja de un proceso de fabricación más complicado, pero conservando una composición mayoritariamente de carbono.

Otro camino para mejorar los valores de capacitancia que es posible obtener con materiales de carbono es introducir grupos funcionales para aumentar la contribución de la pseudocapacitancia. Algunos de estos métodos se enumeran en la tabla 2.5.

2.7 Nanotubos de carbono.

Como ya se ha mencionado, los nanotubos de carbono (CNT - Carbon NanoTube) son una forma alotrópica del carbono cuasi unidimensional perteneciente a la familia de los fullerenos. Poseen estructuras tubulares con diámetros de algunos nanómetros y longitudes de al menos varios micrómetros. Se les puede visualizar como una (SWCNT - Single Wall Carbon NanoTubes) o más (MWCNT - Multi-Walled Carbon NanoTubes) capas de grafeno enrolladas. En la figura 2.11 se muestran micrografías de nanotubos con 5, 2 y 7 paredes. Se le atribuye su descubrimiento y primera descripción a lijima ^[2.21], aunque existen trabajos anteriores en los que aparecen estructuras similares ^[2.22, 2.23].

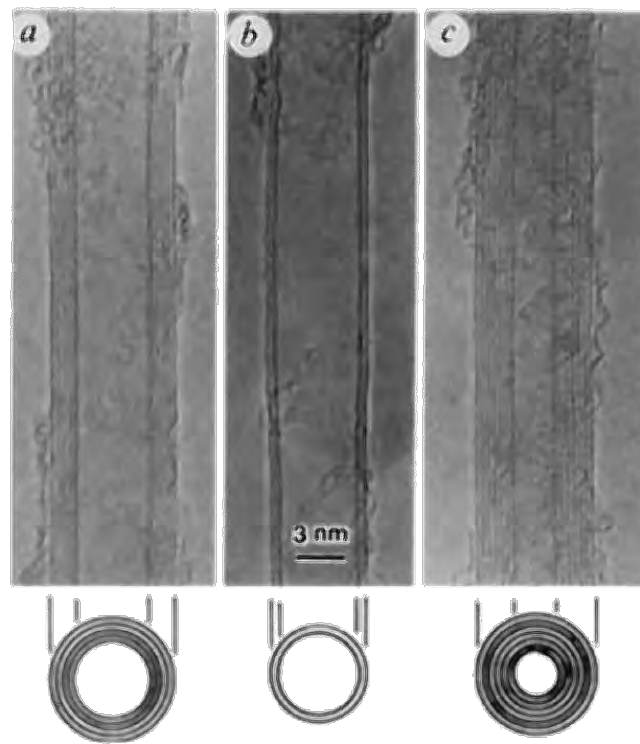


Figura 2.11 Micrografías por TEM de MWCNT de 5, 2 y 7 paredes ^[2.21].

Los CNT poseen propiedades físicas de interés para aplicaciones en campos como ciencia de materiales, óptica, electrónica y nanotecnología. La resistencia a la tensión y el módulo elástico de MWCNT individuales puede ser de 150 y 900 GPa respectivamente ^[2.24]. Los CNT metálicos pueden soportar una densidad de corriente de 4×10^9 A/cm² ^[2.25]. Los MWCNT presentan superconductividad a temperaturas menores a 12 K ^[2.26]. Todos los CNT son excelentes conductores térmicos a lo largo de su eje mayor, alcanzando valores de $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (el cobre alcanza $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^[2.27], además son estables a temperaturas de hasta 1000 K en aire y 3000 K en vacío ^[2.28].

La superficie accesible de CNT individuales y agrupados puede ser calculada en función del diámetro del tubo, su número de paredes y el número de tubos agrupados, siendo ésta de hasta $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ para CNT individuales de 1 nm de diámetro y de hasta $400 \text{ m}^2/\text{g}$ para grupos de CNT de 7 nm de diámetro ^[2.29].

En base a las propiedades físicas únicas de los CNT se ha propuesto su utilización en aplicaciones como: Almacenamiento de hidrogeno, almacenamiento de energía, cosechadores de energía, dispositivos electrónicos, emisores de electrones, vías en circuitos integrados, materiales compuestos, puntas para microscopios de fuerza atómica y sensores de distintos tipos (por ejemplo de humedad o presión).

2.8 EDLCs con Nanotubos de Carbono.

La utilización de nanotubos de carbono para fabricar electrodos para EDLCs se ha enfocado en 3 alternativas:

- 1) Recubrir un colector de corriente metálico con una pintura o tinta compuesta mayoritariamente por CNTs.
- 2) Crecer CNT directamente sobre un sustrato conductor.
- 3) Formar una película de CNTs que también cumpla las funciones del colector de corriente.

La primera alternativa emplea un concepto similar al usado por EDLCs disponibles comercialmente ^[2.30], su principal ventaja es que se adapta fácilmente a métodos de fabricación existentes, su desventaja es que requiere la utilización de un agente fijador para adherir el material poroso al colector de corriente.

La segunda alternativa se basa en crecer grupos de CNTs directamente sobre un colector de corriente ^[2.31], su principal ventaja es que logra un mejor contacto eléctrico entre los nanotubos y el colector de corriente que la primer alternativa, su mayor desventaja es que pocos sustratos conductores se prestan al crecimiento directo nanotubos sobre ellos, lo que a su vez provoca que esta alternativa sea de alto costo.

La última alternativa se basa en la fabricación de una película de CNTs por impresión ^[2.32] o impregnación ^[2.33] sobre un sustrato que puede cumplir la función de soporte mecánico o de separador, sus principales ventajas son que elimina la necesidad de utilizar un colector de corriente metálico y permite la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles, sus desventajas son que ofrece menor confiabilidad que la primera alternativa y puede presentar una ESR mayor.

Debido a que los nanotubos de carbono son un material de descubrimiento reciente, la principal barrera a su adopción en aplicaciones comerciales ha sido su alto costo de fabricación y refinación. Dependiendo de las características y del grado de pureza de los nanotubos, éstos pueden alcanzar precios superiores a 100 USD/g. Existen nanotubos de grado industrial de menor calidad con precios cercanos a 1 USD/g, sin embargo sus características ocasionan que no sean viables para muchas aplicaciones. Afortunadamente estos nanotubos de bajo costo son viables para ser utilizados como material para la fabricación de electrodos de EDLCs, ya que aun con menor grado de pureza, siguen conservando una alta superficie específica y defectos como tubos rotos o mayor contenido de ceniza no afectan demasiado el mecanismo por medio del cual un EDLC obtiene altos valores de capacitancia.

2.9 Referencias.

[2.1] Nouri, H. *et al.* "Capacitor storage". *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. Volumen 4 34pp. ISBN: [978-0-471-13946-1](#)

[2.2] Cahela, D.R. Tatarchuk, B.J. "Overview of electrochemical double layer capacitors". *IECON*, 1997. Volumen 3 1068pp. DOI: [10.1109/IECON.1997.668430](#)

[2.3] Becker, H.I. "Low voltage electrolytic capacitor". US Patent: [2,800,616](#)

[2.4] Boos, D.L. "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes". US Patent: [3,536,963](#)

[2.5] Schindall, J. "The charge of the ultracapacitors". *IEEE Spectrum*, 2007. Volumen 44 42p. DOI: [10.1109/MSPEC.2007.4378458](#)

[2.6] Conway, B.E. "Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications". *Kluwer Academic -Plenum Publishers*, 1999. ISBN: [0-306-45736-9](#)

[2.7] Rubycon Corporation "Manufacture of aluminum electrolytic capacitor". <http://www.rubycon.co.jp/en/products/alumi/pdf/Process.pdf>

[2.8] Ballard, G.C. *et al.* "Operating principles of the ultracapacitor" *IEEE Transactions on Magnetics*, 1989. Volumen 25 102pp. DOI: [10.1109/20.22515](#)

- [2.9] Von Helmholtz, H. "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche - Sobre algunas leyes referentes a la distribución de corrientes eléctricas en materiales conductores con aplicación a experimentos en electricidad animal" *Annalen der Physik – Anales de la Física*. 1853. Volumen 165 353pp. DOI: [10.1002/andp.18531650702](https://doi.org/10.1002/andp.18531650702)
- [2.10] Chapman, D. L. "A contribution to the theory of electrocapillarity". *Philosophical Magazine Letters*, 1913. Volumen 25 475pp.
- [2.11] Stern, O." Zur Theorie der elektrolytische doppelschicht – Sobre la teoría de la doble capa electrolítica". *Zeitschrift für Elektrochemie – Revista para electroquímica*, 1924. Volumen 30 508pp.
- [2.12] Grahame, D.C. "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" *Chemical Reviews*, 1947. Volumen 41 441pp. DOI: [10.1021/cr60130a002](https://doi.org/10.1021/cr60130a002)
- [2.13] McNaught, A.D. *et al.* "IUPAC Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book". *Blackwell Scientific Publications*, 1997. DOI: [10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook)
- [2.14] Frackowiak, E. Beguin, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon*, 2001. Volumen 39 937pp. DOI:[10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
- [2.15] Nagy, Z. *et al.* "Electrochemistry Dictionary".
<http://electrochem.cwru.edu/ed/dict.htm> >
- [2.16] Faranda, R. *et al.* "A new simplified model of Double-Layer Capacitors" *International Conference on Clean Electrical Power 2007*. Volumen 1 706pp. DOI: [10.1109/ICCEP.2007.384288](https://doi.org/10.1109/ICCEP.2007.384288)
- [2.17] Contribuyentes de Wikipedia, "Allotropes of carbon". *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon>
- [2.18] El Goresy, A. *et al.* "A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia". *Comptes Rendus Geosciences – Reportes de Geociencias*, 2003. Volumen 335 889pp. DOI: [10.1016/j.crte.2003.07.001](https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.07.001)
- [2.19] Ströck, M. "Eight Allotropes of Carbon". *Wikipedia, The Free Encyclopedia*.
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png>
- [2.20] Shi, H. "Activated carbons and double layer capacitance". *Electrochimica Acta*, 1996. Volumen 41 1633pp. DOI: [10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5)
- [2.21] Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 1991. Volumen 363 603pp. DOI:[10.1038/363603a0](https://doi.org/10.1038/363603a0)

- [2.22] Monthieux, M. Kuznetsov, V.L. "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?". *Carbon*, 2006. Volumen 44 1621pp.
DOI:[10.1016/j.carbon.2006.03.019](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019)
- [2.23] Radushkevich, L.V. Lukyanovich, V.M. "Sobre estructuras de carbón sintetizadas por descomposición termica de CO en contacto con metales". *Revista de química física*, 1952. Volumen 26 88pp.
<<http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf>>
- [2.24] Demczyk, B.G. *et al.* "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Materials Science and Engineering*, 2002. Volumen 334 173pp. DOI:[10.1016/S0921-5093\(01\)01807-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01807-X)
- [2.25] Hong, S. Myung, S. "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility". *Nature Nanotechnology*, 2007. Volumen 2 207pp. DOI: [10.1038/nnano.2007.89](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.89)
- [2.26] Haruyama, J. *et al.* "Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters*, 2006. Volumen 96 057001pp. DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.057001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.057001)
- [2.27] Pop, E. *et al.* "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature". *Nano Letters*, 2006. Volumen 6 96pp. DOI: [10.1021/nl052145f](https://doi.org/10.1021/nl052145f).
- [2.28] Thostenson, E. *et al.* "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology*, 2005. Volumen 65 491pp. DOI: [10.1016/j.compscitech.2004.11.003](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003).
- [2.29] Peigney, A. *et al.* "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes" *Carbon*, 2001. Volumen 39 507pp. DOI: [10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [2.30] Acheson Industries. "DAG EB-815". Product datasheet.
<<http://www.docstoc.com/docs/7939400/DagEB815>>
- [2.31] Signorelli, R. *et al.* "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures". *Proceedings of the IEEE*, 2009. Volumen 97 1837pp. DOI: [10.1109/JPROC.2009.2030240](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240)
- [2.32] Kaempgen, M. *et al.* "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2009. Volumen 9 1872pp. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)
- [2.33] Hu, L. *et al.* "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. Volumen 106 21490pp. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)

3. Detalles experimentales.

3.1 Tinta conductiva compuesta por nanotubos de carbono.

3.1.1 Tintas compuestas con nanomateriales.

Debido a la dificultad de trabajar con materiales de escala nanométrica como los nanotubos de carbono se han desarrollado distintas técnicas para fabricar y manipular estructuras macroscópicas como arreglos, fibras o películas de nanotubos. Estas técnicas van desde el crecimiento directo en donde van a ser utilizados ^[3.1], la transferencia física de arreglos por medio de adhesivos ^[3.2] o la impregnación de un material con una tinta ^[3.3].

La utilización de una tinta presenta ventajas como la posibilidad de utilizar cualquier técnica para el crecimiento de los nanotubos y el utilizar un método de fabricación sencillo y de bajo costo. La fabricación de películas por medio de tintas generalmente conserva las propiedades únicas de los materiales ^[3.3].

Una tinta es un líquido complejo, en su composición generalmente se utilizan solventes, materiales activos, resinas, lubricantes y surfactantes. Cuando se trabaja con materiales activos nano estructurados, éstos generalmente son mezclados con un agente surfactante para que se dispersen uniformemente en el solvente y en ocasiones se añade un agente adherente, aunque también se puede utilizar solamente el material activo y el solvente ^[3.4], ya que la utilización de adhesivos y otros aditivos reduce la conductividad de la películas. Después de ser impregnada la tinta (y evaporado el solvente), a la película formada se le puede someter a procesos para la remoción del surfactante y otros componentes no deseados en caso de que hayan sido utilizados.

La utilización de agentes adherentes mejora la flexibilidad de la película resultante y su adherencia a otros materiales. Estos agentes adherentes deben de tener buena resistencia química y estabilidad térmica.

Para el presente trabajo se utilizó una tinta compuesta por MWCNT (especificados con un diámetro de entre 13 y 16 nm, entre 3 y 15 paredes, longitud de entre 1 y 10 μm y adquiridos a través de MUTR.co.uk) disueltos en etanol con polivinilpirrolidona (PVP) como agente adherente.

3.1.2 Caracterización de los MWCNT.

Para caracterizar el material utilizado se recurrió a micrografías por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM – Transmission Electron Microscope) JEOL 1200EX y un microscopio electrónico de barrido (SEM – Scanning Electron Microscope) Leica-Cambridge Stereoscan 440, además de espectroscopia por

dispersión de energía de rayos X (EDS, Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) utilizando un detector Oxford Pentafet ISIS.

Las muestras fueron preparadas depositando una suspensión de MWCNT y etanol sobre papel aluminio (en el caso de SEM y EDS) y sobre rejillas para TEM.

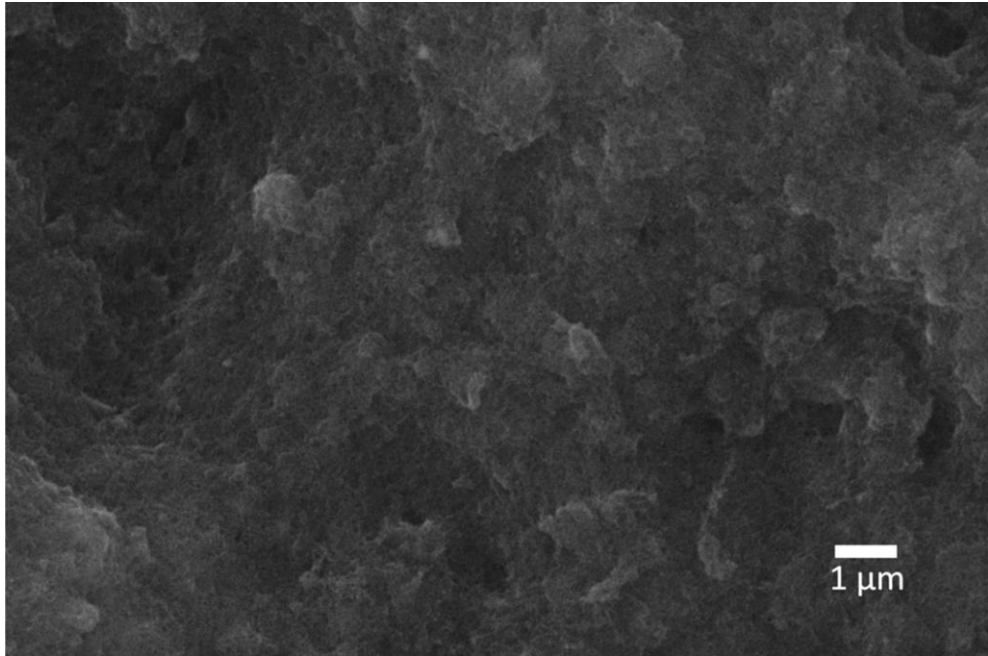


Figura 3.1 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

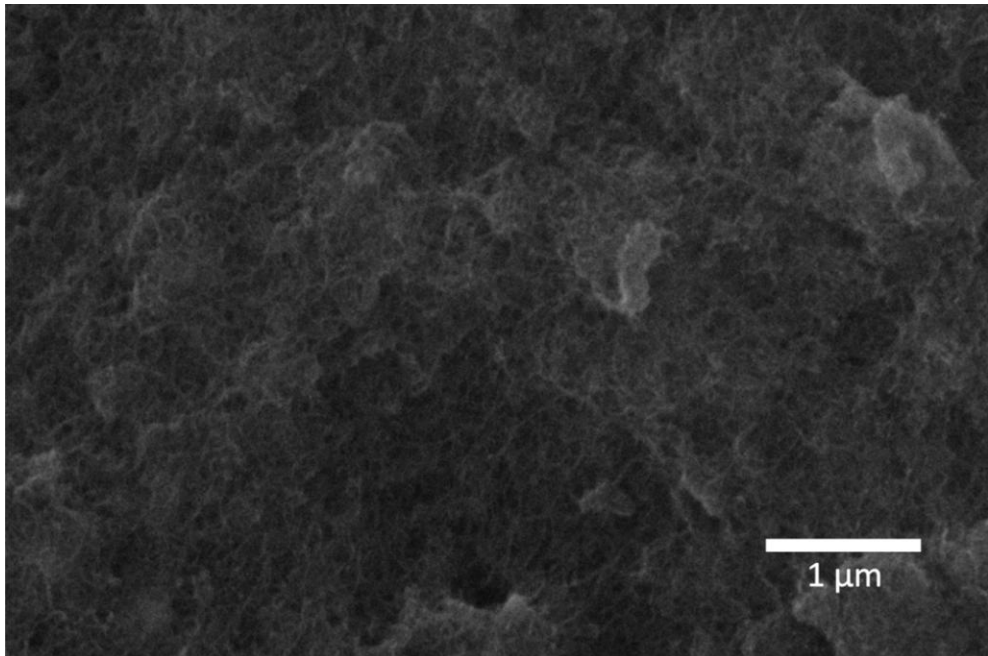


Figura 3.2 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 25,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

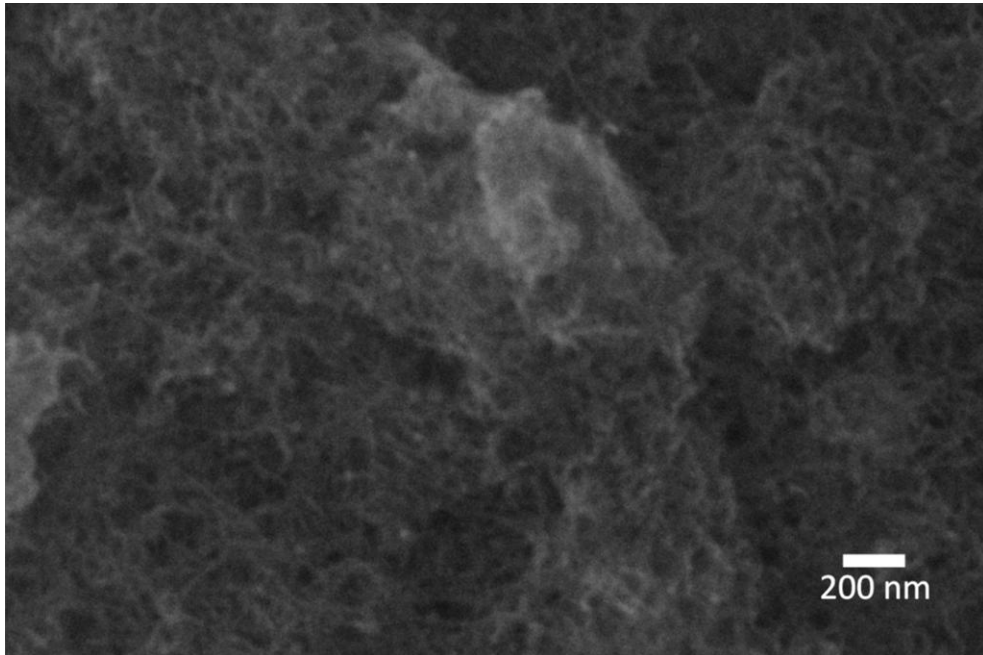


Figura 3.3 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 50,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

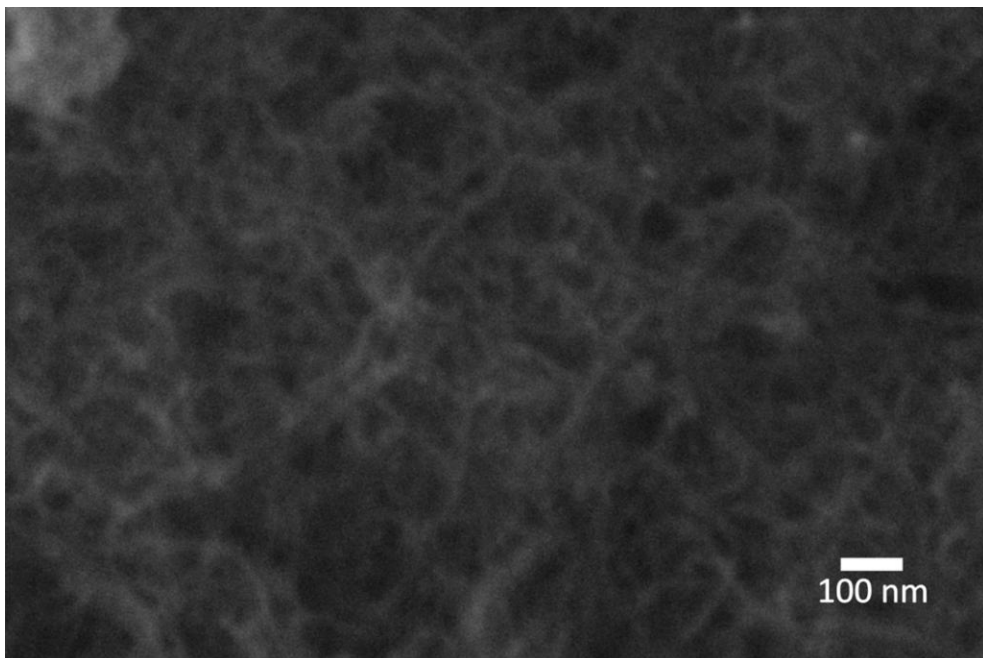


Figura 3.4 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se observa una estructura rugosa compuesta por MWCNT, en las figuras 3.3 y 3.4 se pueden observar nanotubos individuales pero con poco detalle. Para comprobar las especificaciones del material se recurrió a micrografías por TEM (Figuras 3.5, 3.6 y 3.7).

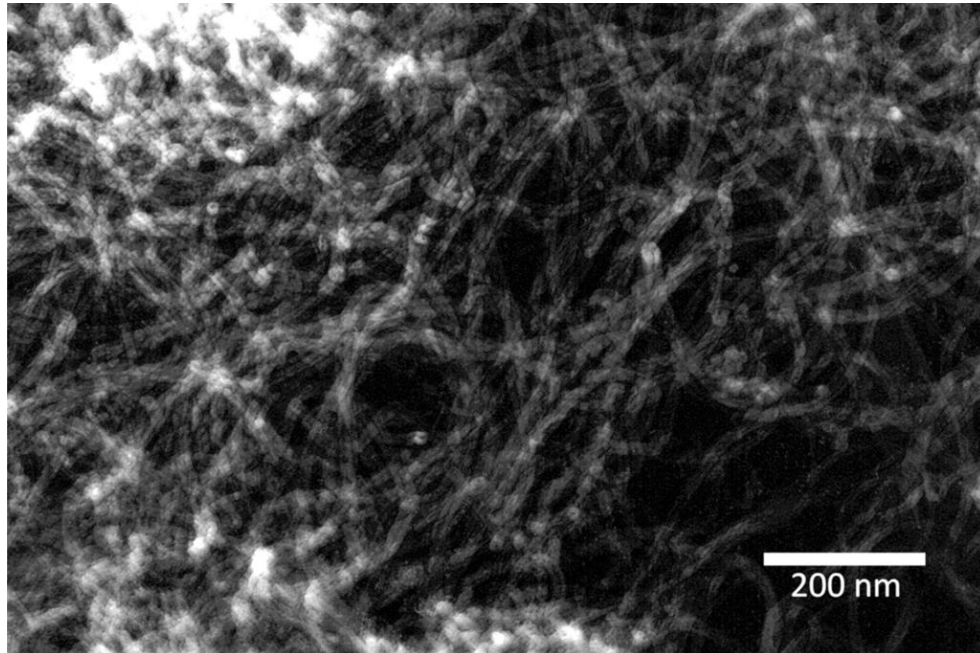


Figura 3.5 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 30,000 X @ 120 kV.

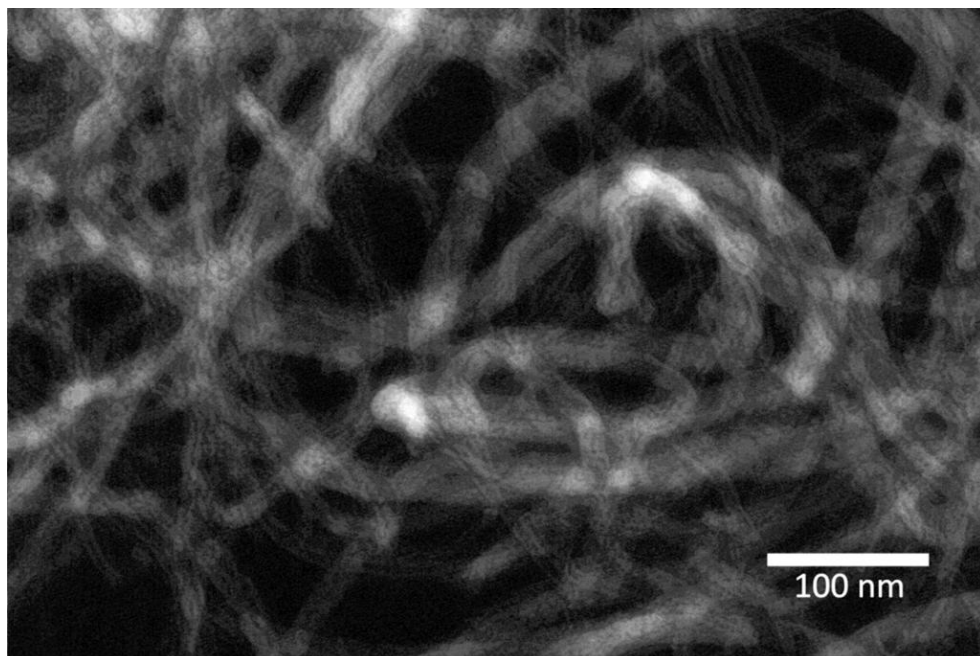


Figura 3.6 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 60,000 X @ 120 kV.

En las figuras 3.5 y 3.6 se puede observar claramente la estructura del material, la cual se presenta como una estructura porosa con tubos alineados aleatoriamente, en la figura 3.7 se puede observar que el diámetro exterior de los tubos es de entre 10 y 20 nm, mientras el diámetro interior es de cerca de 5 nm.

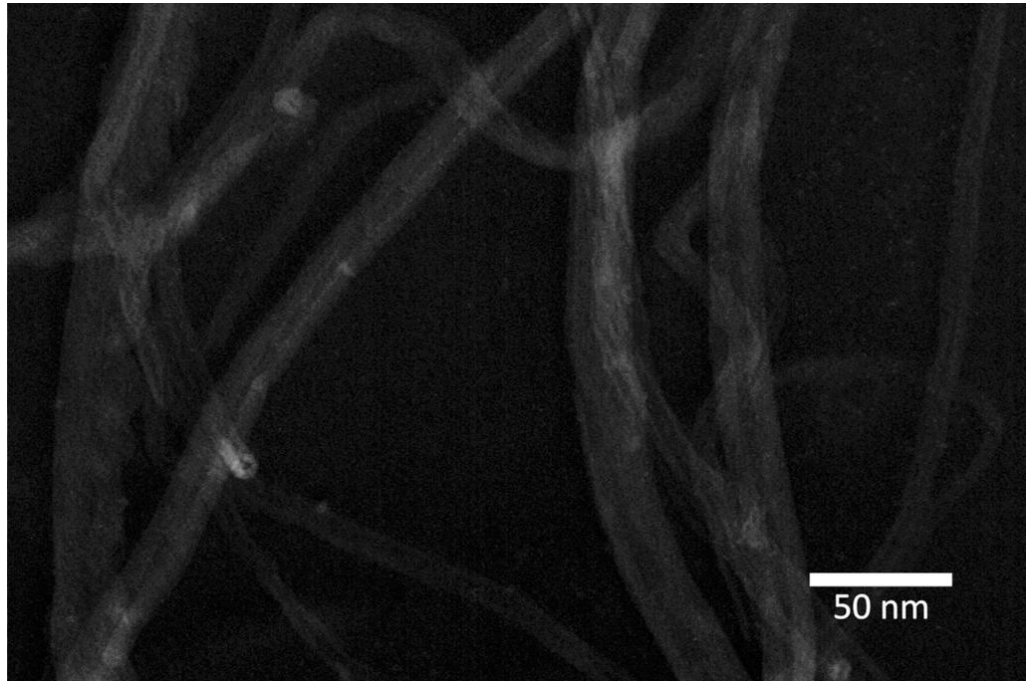


Figura 3.7 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 120 kV.

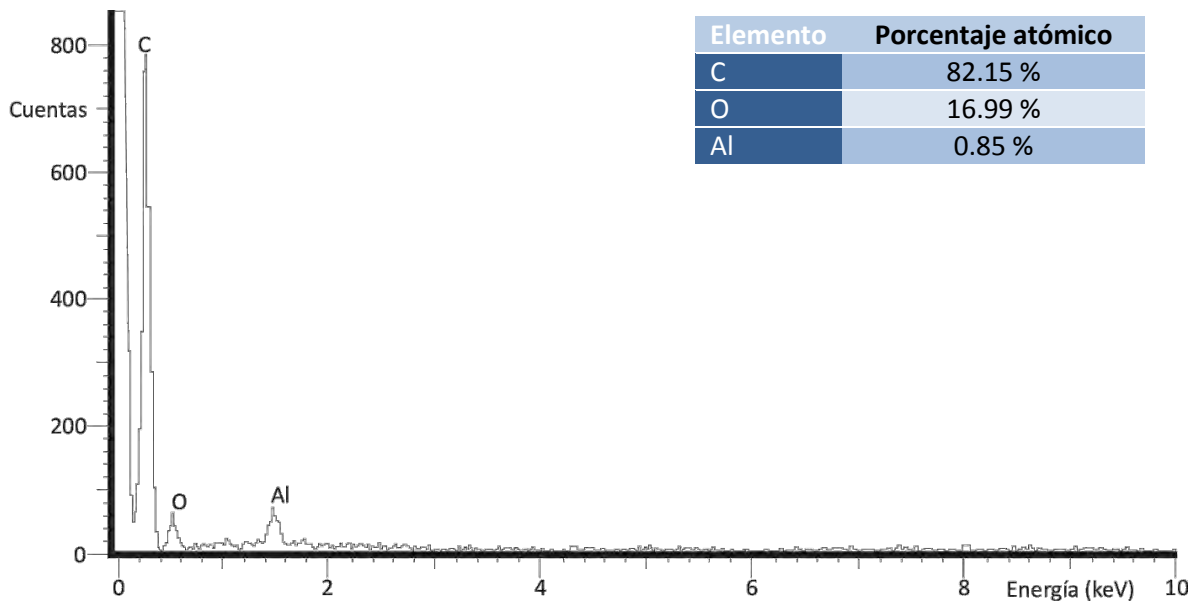


Figura 3.8 EDS del material.

En la figura 3.8 se presenta el análisis por EDS del material. Se puede observar que el material está compuesto mayoritariamente por carbono, con cantidades menores de oxígeno y aluminio, posiblemente residuos del proceso de síntesis del material o contaminantes adquiridos al preparar las muestras (recuérdese que la película de MWCNT se depositó sobre papel aluminio).

3.1.3 Preparación de la tinta.

Para la tinta se preparó una suspensión de 500 mg de MWCNT con 50 mg de PVP en 100 ml de etanol, para homogenizar la tinta se utilizó un mezclador ultrasónico Cole Parmer 8891 de 100 W a 42 kHz durante 3 horas. La PVP es de grado K-30 y fue adquirida a través de Droguería Cosmopolita.

3.1.4 Impregnación de los electrodos.

Como colectores de corriente se utilizó segmentos de papel aluminio de 16 μm de espesor. Después de limpiarlos con acetona, se depositó una pequeña cantidad de la tinta y se esparció uniformemente utilizando una espátula. La remoción del solvente se realizó dejando que éste se evaporara al ambiente y posteriormente se colocaron en una campana de vacío durante 1 día.

Para determinar el peso del recubrimiento se comparó el peso de segmentos rectangulares antes y después de aplicar la tinta.

3.2 Circuito de prueba.

Para simplificar el análisis de los EDLC fabricados, se decidió caracterizarlos por medio de curvas de carga y descarga; para lo cual se construyó un circuito para automatizar el proceso (figura 3.9). La carga se efectúa a corriente constante mientras que la descarga se realiza a través de un resistor en paralelo (R_d).

Para el subcircuito de carga se utilizó el clásico LM317 (U2) en modo de regulador de corriente^[3.5]; cuando el LM317 está operando genera un voltaje de 1.25 V entre las terminales ADJ y V_o , aprovechando esto se coloca un resistor (R_i) entre estas terminales, lo que ocasiona que la corriente a través del resistor sea de:

$$i = 1.25/R_i$$

Siendo i la corriente de salida del subcircuito. La alimentación del LM317 está regulada por medio de un regulador de voltaje 7805 (U1), esto tiene el objetivo de reducir el ruido en el subcircuito de regulación de corriente y de impedir que el voltaje en el capacitor llegue a más de 2.5 V. El voltaje máximo en el capacitor es:

$$V_{EDLC}^{MAX} = 5 - V_{Dropout} - i \cdot R_i$$

$V_{Dropout}$ es el voltaje entre las terminales V_i y V_o del LM317^[3.5] y 5 el voltaje de salida del 7805. Por ejemplo con $i = 10 \text{ mA}$, $V_{Dropout} = 1.5$ y se tiene:

$$V_{EDLC}^{MAX} = 5 - 1.5 - 1.25 = 2.25 \text{ V}$$

La conmutación entre el circuito de carga y de descarga se realiza a través de un relevador electromecánico (SW1) controlado por medio de un circuito externo, por

ejemplo un generador de señales. El transistor bipolar (Q1) tienen la función de acoplar al relevador con el circuito de control externo y el diodo (D1) la de proteger contra picos de voltaje originados por el colapso del campo magnético del relevador, C1 y C2 tienen como objetivo estabilizar el regulador 7805.

Para capturar los datos de voltaje y corriente en el EDLC se utilizó un osciloscopio HP 54600A y dos multímetros Unitrend UT60E.

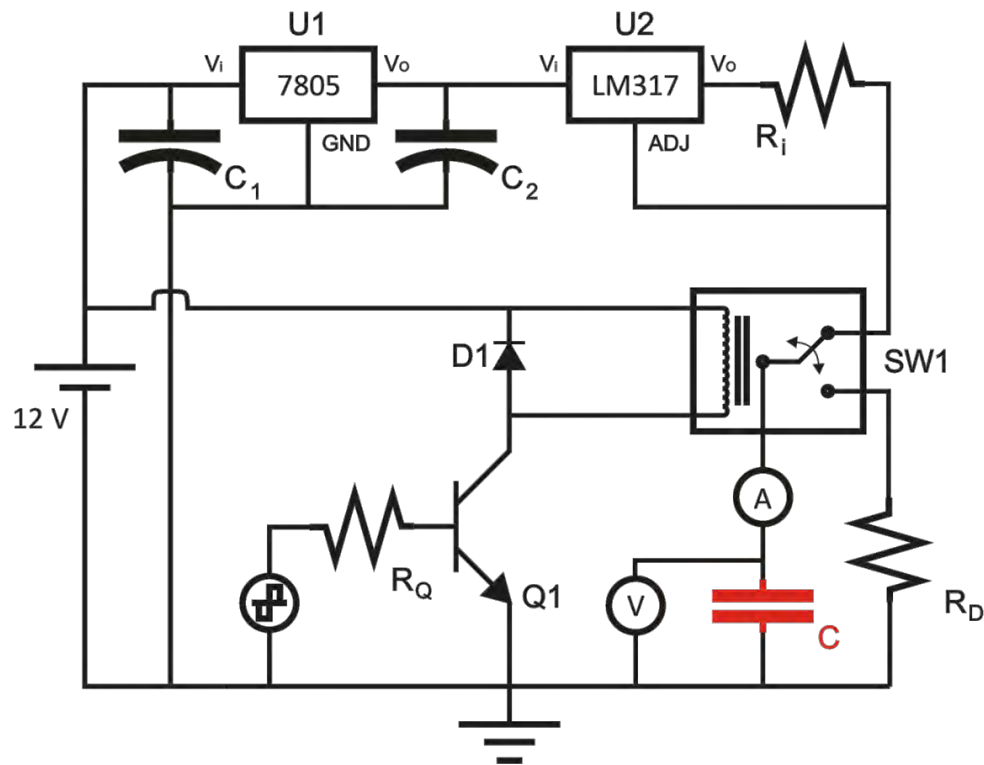


Figura 3.9 Diagrama del circuito para carga y descarga.

3.3 Celda de prueba.

Utilizando una topología de EDLC basada en el diseño de Boos^[3,6], se construyó una celda de prueba consistente en 2 placas de bronce que presionan un arreglo multicapas (figura 3.10) que consiste en dos soportes (placas para la fabricación de circuitos impresos, compuestas por una capa de resina epóxica y una capa de cobre) que facilitan la conexión de los electrodos con el circuito de carga y descarga, dos electrodos recubiertos con MWCNT y un separador de papel (75 g/m² marca Fotobond de Kimberly-Clark). Encapsulando a los electrodos y al separador, se encuentra una placa de poliestireno (sello) que tiene como objetivo impedir la evaporación del electrolito y el contacto eléctrico directo entre el ánodo y el cátodo.

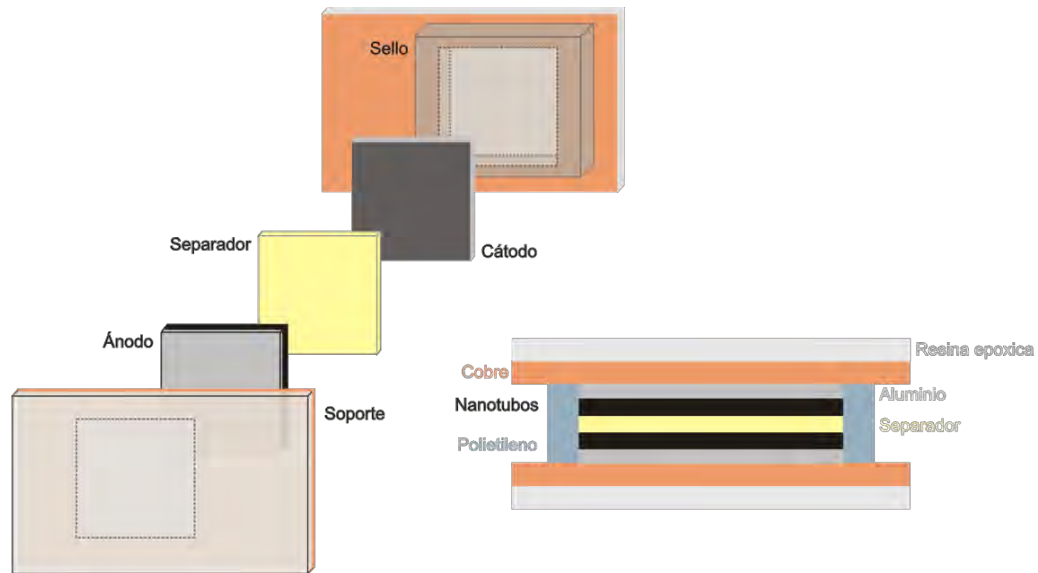


Figura 3.10 Diagrama de la celda de prueba.

La celda de prueba se construyó con el objetivo de hacer prototipos rápidos de combinaciones de tintas, electrolitos y separadores de distintas características (ver anexo). Una vez seleccionada la alternativa con mayor potencial se construyeron capacitores cilíndricos compuestos por un separador y 2 electrodos enrollados y encapsulados en una lata para capacitor convencional o en un empaque de polipropileno. Para simplificar el ensamble, al separador se le impregna con el electrolito después de realizar el enrollado. En la figura 3.11 se muestra un diagrama de esta configuración y un detalle de la conexión entre los electrodos y las terminales del dispositivo, la conexión entre las terminales de cobre y los colectores de corriente de aluminio se realizó con tinta de plata.

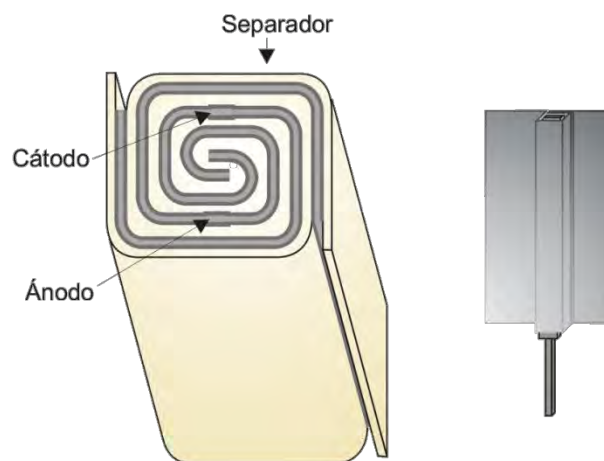
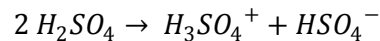


Figura 3.11 Diagrama del EDLC con electrodos enrollados.

3.4 Selección del electrolito.

Como electrolito se utilizó una solución de ácido sulfúrico anhídrido (H_2SO_4) en etanol anhídrido (CH_3CH_2OH) en proporción 1:9 por volumen. Se empleó etanol como solvente debido a que en pruebas empíricas se encontró que los MWCNT utilizados absorbían al menos 3 veces más etanol que agua, esto puede deberse a daños que sufren los nanotubos después del proceso de refinación que efectúa el fabricante. Se han reportado arreglos de nanotubos con mayor capacidad de absorción de etanol, gasolina, diesel y otros compuestos orgánicos que de agua ^[3.7].

Se considera que el ácido sulfúrico no reacciona con el solvente para formar otros compuestos debido a que la energía liberada al hacer la mezcla es similar a la liberada al utilizar agua deionizada (tomando en cuenta el calor específico y densidad del agua de 4.18 J/gK , 1 g/cm^3 y del etanol de 2.438 J/gK , 0.789 g/cm^3 , se compararon mezclas de 10 ml a la misma proporción por volumen a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en probetas de vidrio con aislamiento térmico externo, alcanzando después de 2 minutos en el caso del agua una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y en el caso del etanol después de 5 minutos $60 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que equivale a una energía liberada por la reacción de cerca de 600 J en ambos casos), por lo tanto se considera que las especies que participan como iones provienen de la auto protólisis del ácido sulfúrico y éstas son las siguientes:



Debido a la utilización de etanol como solvente, la temperatura de operación del dispositivo se limita a las regiones del diagrama de fases (figura 3.12) del etanol en las cuales sigue siendo líquido.

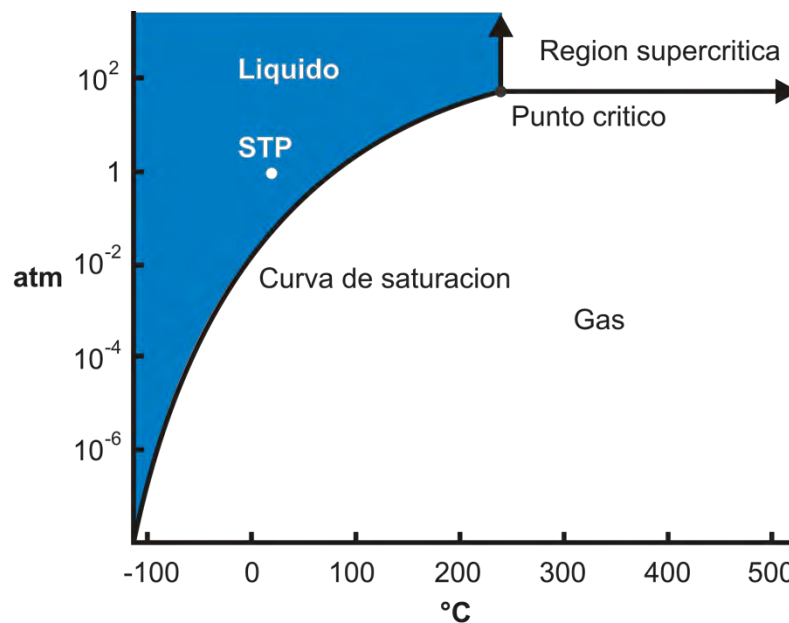


Figura 3.12 Diagrama de fases para el etanol.

Adicionalmente se probaron electrolitos alternativos como soluciones de hidróxido de potasio (KOH) y electrolitos soportados en copolimero de poliacrilamida ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$) y en alcohol polivinílico ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$), pero fueron descartados por su bajo desempeño, para mayor información ver el anexo.

3.5 Referencias.

- [3.1] Signorelli, R. *et al.* "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures". *Proceedings of the IEEE, 2009*. Volumen 97 1837pp. DOI: [10.1109/JPROC.2009.2030240](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240)
- [3.2] Kang S.J, *et al.* "Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications" *Nano Letters, 2007*. Volumen 7 3343pp. DOI: [10.1021/nl071596s](https://doi.org/10.1021/nl071596s)
- [3.3] Hu, L. *et al.* "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009*. Volumen 106 21490pp. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)
- [3.4] Kaempgen, M. *et al.* "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters, 2009*. Volumen 9 1872pp. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)
- [3.5] National Semiconductor. "LM117/LM317A/LM317 3-Terminal Adjustable Regulator". <<http://www.national.com/ds/LM/LM117.pdf>>
- [3.6] Boos, D.L. "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes". US Patent: [3,536,963](https://patent.google.com/patent/3536963)
- [3.7] Gui, X. *et al.* "Carbon Nanotube Sponges". *Advanced Materials, 2009*. Volumen 22 617pp. DOI: [10.1002/adma.200902986](https://doi.org/10.1002/adma.200902986)

4. Resultados.

4.1 Caracterización física de los electrodos.

Para caracterizar a los electrodos se obtuvieron micrografías por medio de microscopía electrónica de barrido utilizando un detector de electrones dispersados de fondo (Back-scattered Electron Detector) con el fin de observar con mayor claridad las áreas en las que se deposita el agente adherente de la tinta (PVP).

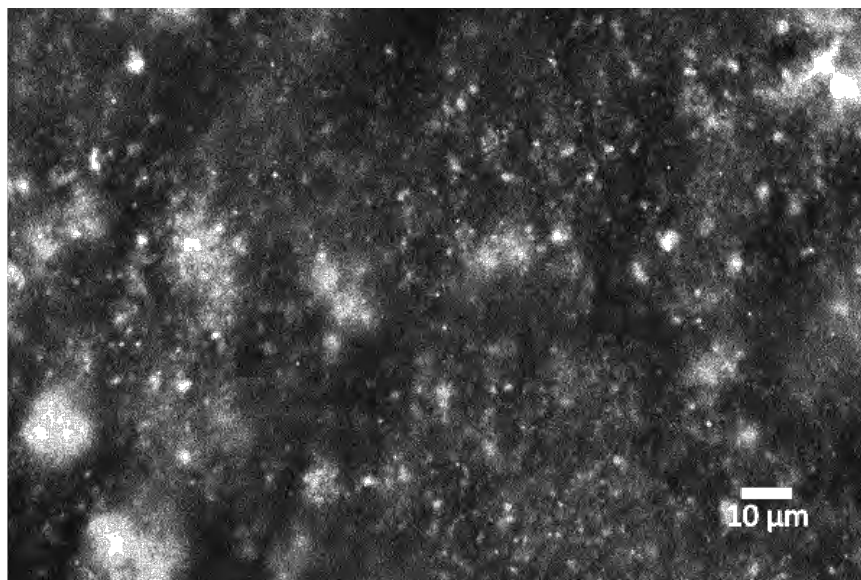


Figura 4.1 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

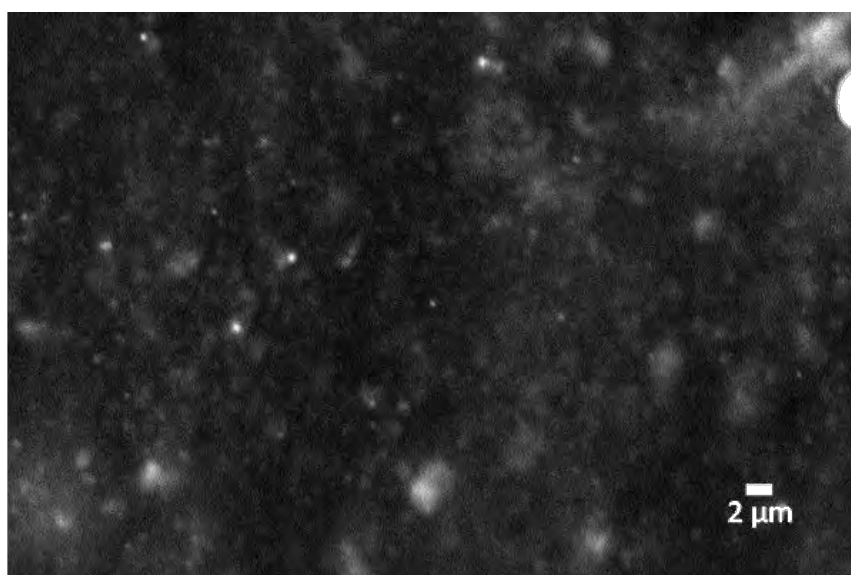


Figura 4.2 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

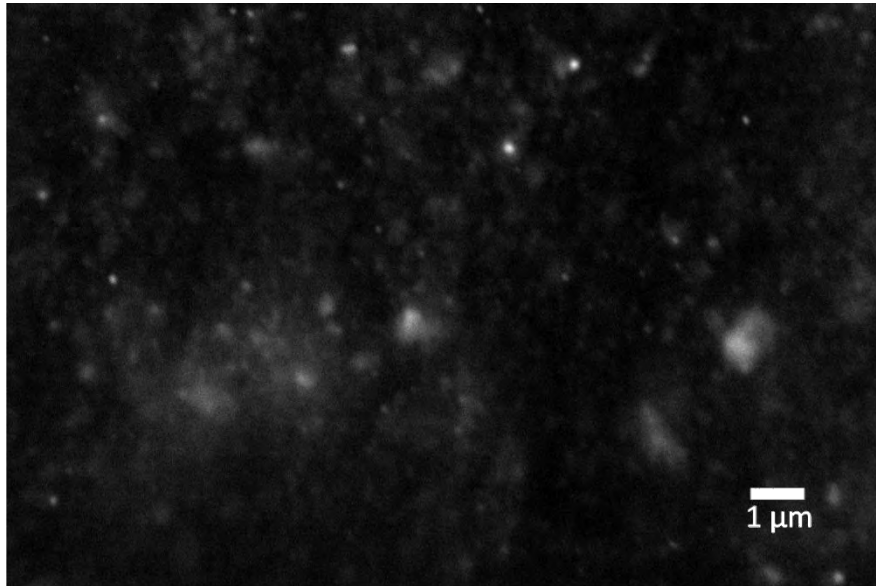


Figura 4.3 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se puede observar que el material claro (PVP) se agrupa en pequeños cúmulos que posiblemente cubren huecos en la película, dándole mayor flexibilidad. Comparando una película formada exclusivamente por MWCNT con una formada a partir de la tinta, se puede observar que en la figura 4.3 la PVP se agrupa de manera similar a la distribución de huecos de la figura 4.4.

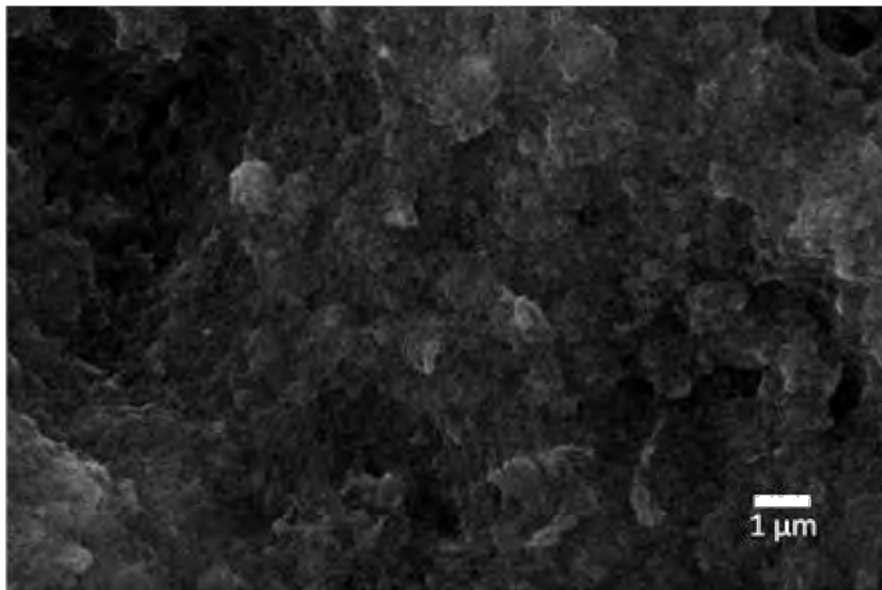


Figura 4.4 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se observan cortes verticales de un electrodo, el material claro es aluminio mientras que el material oscuro es la película formada a partir de la tinta.

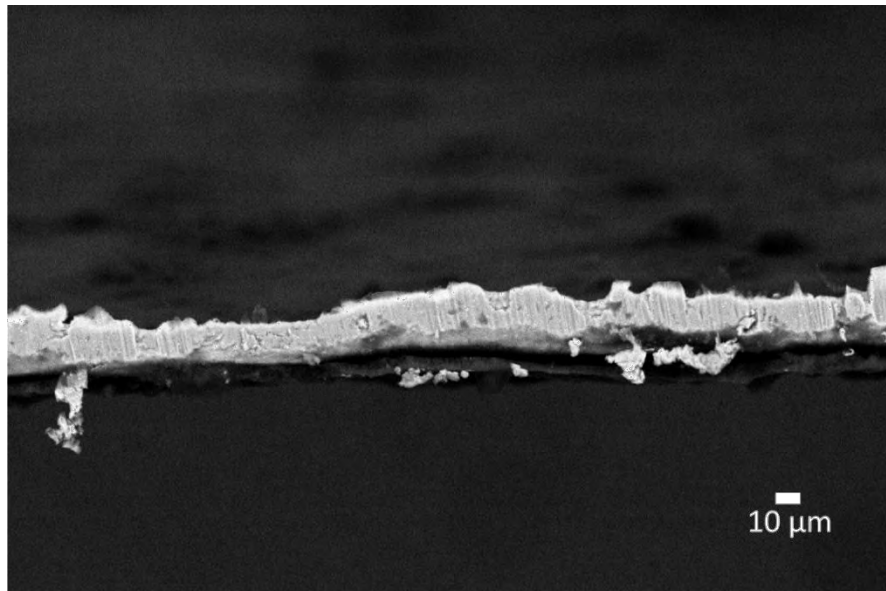


Figura 4.5 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

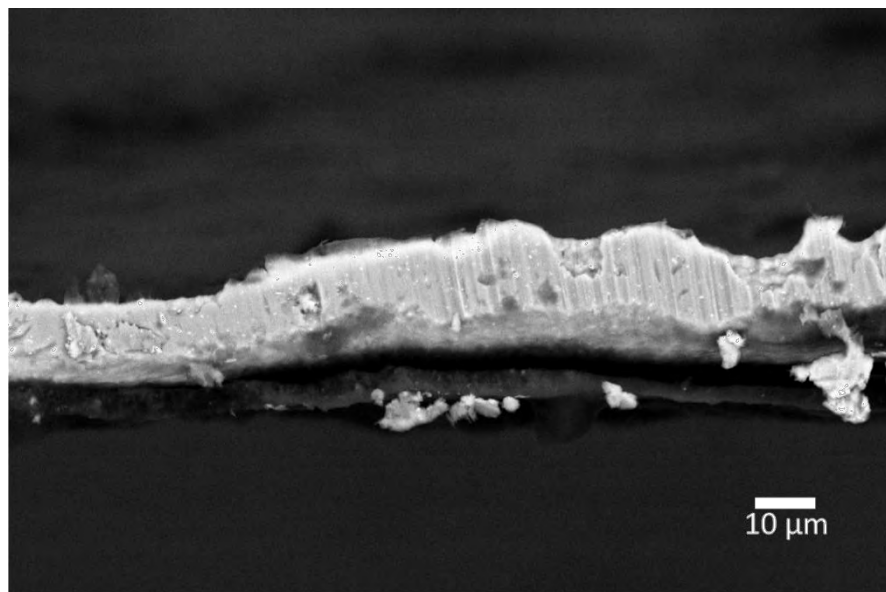


Figura 4.6 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

De las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se puede observar que el aluminio tiene un grosor de entre 12 y 15 μm mientras que el recubrimiento tiene un grosor de entre 3 y 5 μm , el material claro que está por debajo de la película (para mayor detalle ver la figura 4.7) es

aluminio y se debe a desechos provenientes de cortar el electrodo para la preparación de la muestra. El material claro que se observa dentro del recubrimiento de los electrodos es PVP. En la figura 4.8 se observa más claramente el recubrimiento en ambos lados del aluminio, en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7, un doblez en el aluminio impide observar la capa superior.

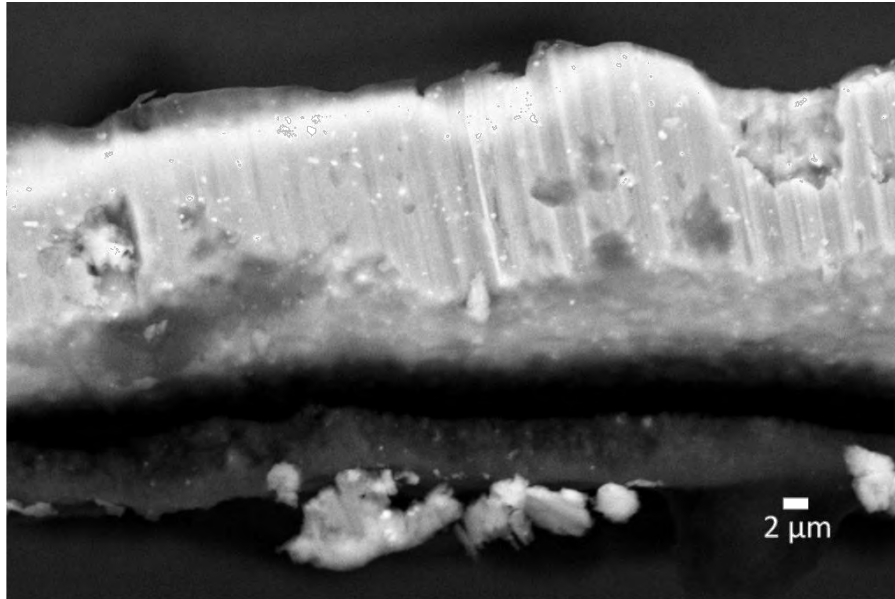


Figura 4.7 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

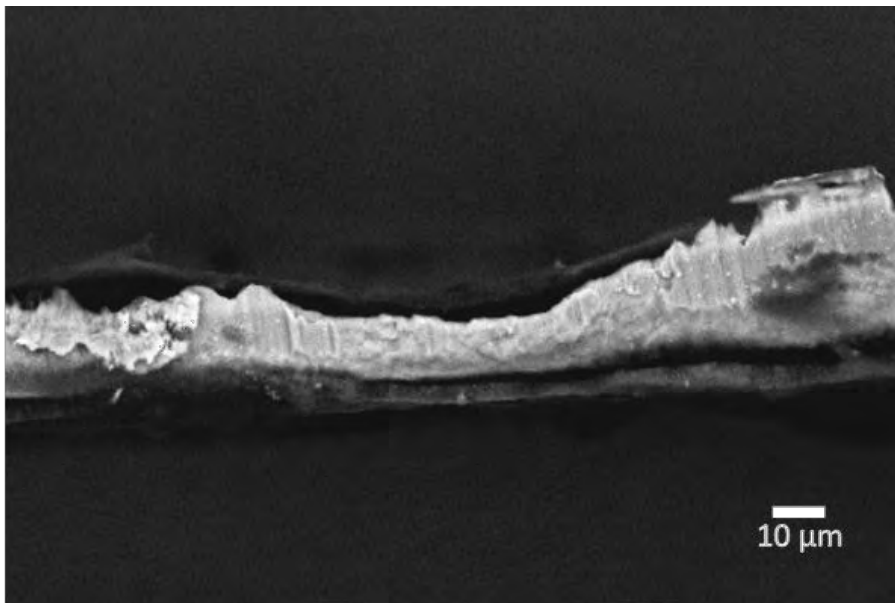


Figura 4.8 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

4.2 Resistencia de hoja.

La resistencia de hoja es un parámetro crítico que limita el rendimiento del dispositivo. Para obtener este parámetro se prepararon 2 muestras. Para la muestra A, se depositó una película de MWCNT de $\sim 5 \mu\text{m}$ de grosor sobre papel aluminio, para la muestra B se depositó una película de $\sim 5 \mu\text{m}$ de grosor formada a partir de la tinta sobre papel aluminio, ambas muestras tienen una superficie de 1 cm^2 . La medición se realizó en base al método de las 4 puntas ^[4.1] (figura 4.9), después de aplicar factores de corrección se obtuvieron los siguientes resultados:

Película	$R_s @ 100 \mu\text{A}$	$R_s @ 1 \text{ mA}$	Promedio
MWCNT	$0.954 \Omega/\blacksquare$	$1.02 \Omega/\blacksquare$	$0.988 \Omega/\blacksquare$
Tinta	$1.16 \Omega/\blacksquare$	$1.12 \Omega/\blacksquare$	$1.145 \Omega/\blacksquare$

Tabla 4.1 Resistencia de hoja de los electrodos.

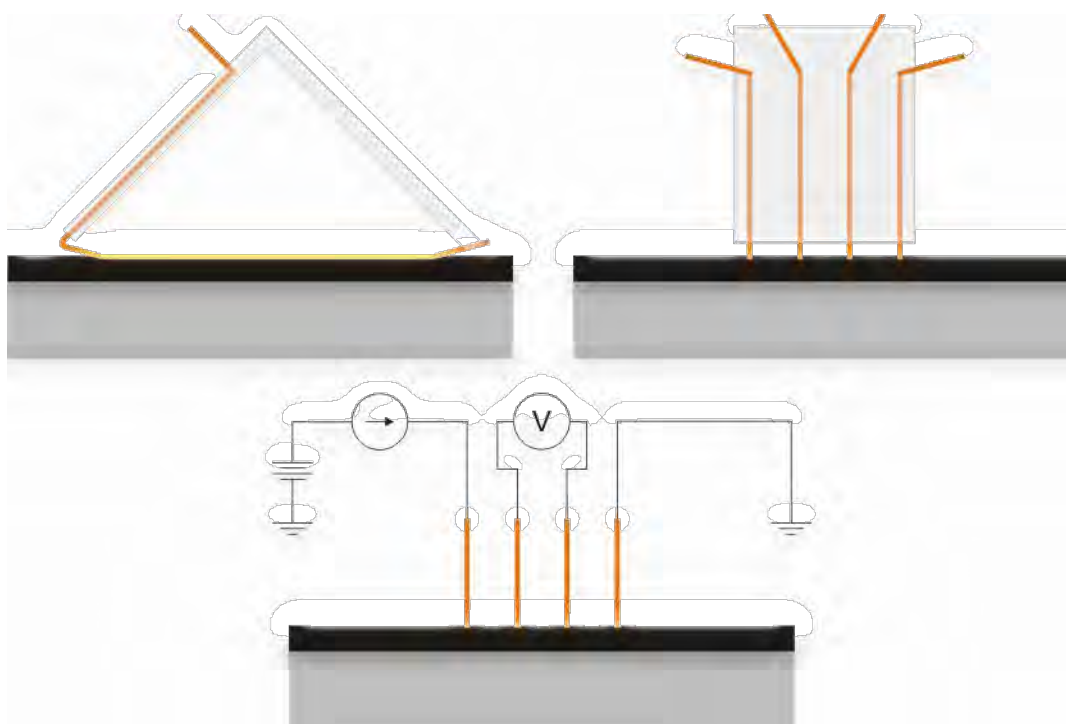


Figura 4.9 Dispositivo y circuito para medir la resistencia de hoja de los electrodos, la distancia entre cada punta es de 1 mm.

De la tabla 4.1 se puede observar que la adición de PVP a la tinta no aumenta demasiado la resistencia de hoja de los electrodos, siendo su efecto menor al 15 %, pero aumentando considerablemente la flexibilidad de la película.

4.3 Caracterización eléctrica.

En la figura 4.10 se presenta una curva de carga y descarga de un EDLC cilíndrico (EDLC A) luego de 5000 ciclos de carga – descarga. En la figura 4.11 se presenta la capacitancia instantánea del dispositivo utilizando la relación voltaje corriente para un capacitor ideal **(1)** ($i(t) \approx 10.48 \text{ mA}$, $R_d = 10 \Omega$ y una frecuencia de muestreo de 1 Hz).

$$i(t) = C \frac{dv}{dt} \therefore C \cong \frac{i(t)}{\frac{\Delta v}{\Delta t}} \quad (1)$$

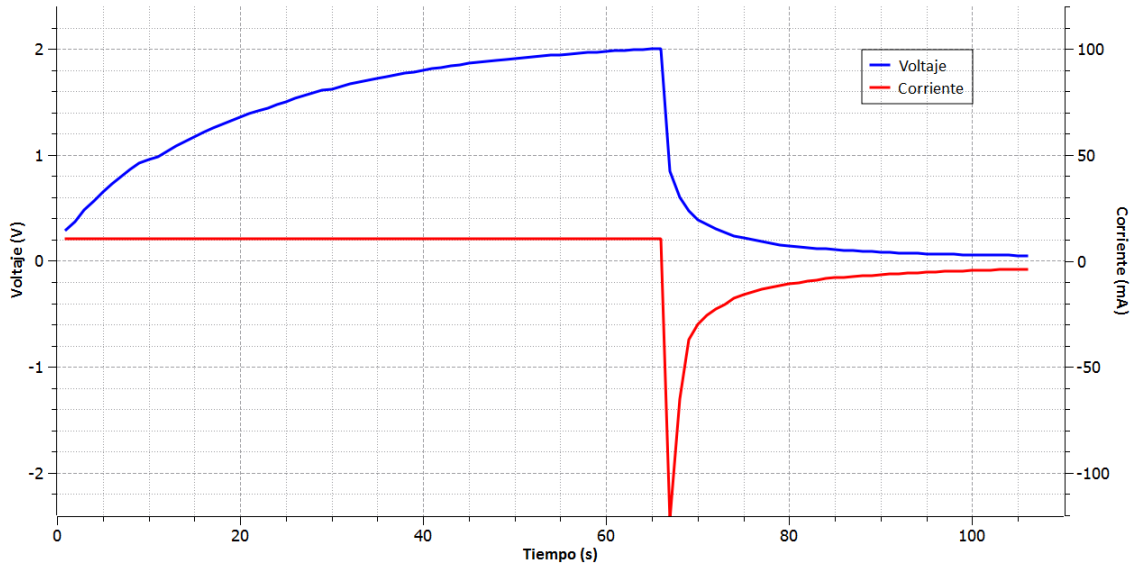


Figura 4.10 Curva de carga – descarga para el EDLC A.

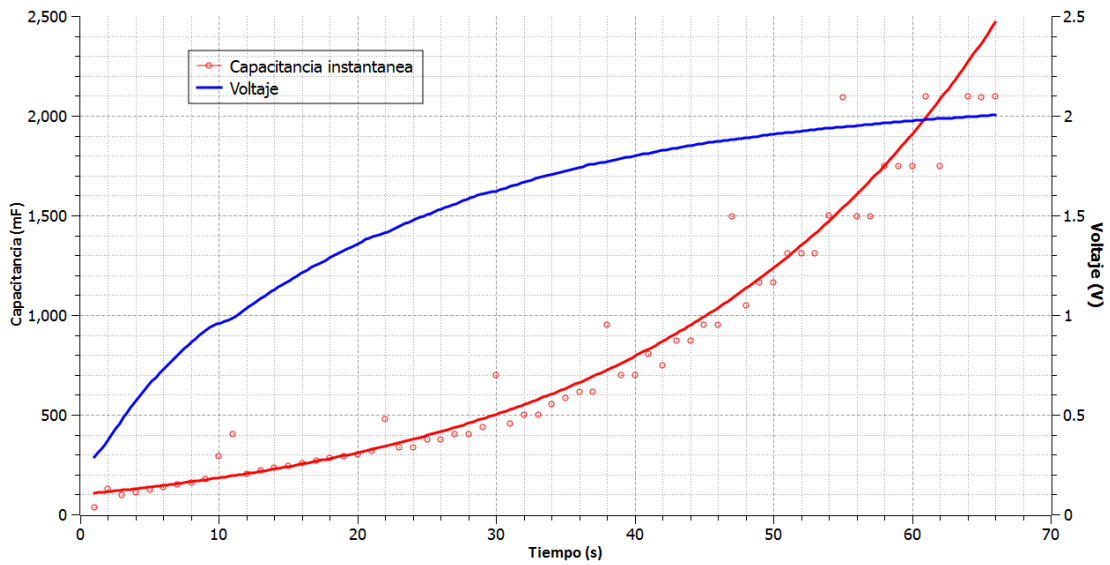


Figura 4.11 Capacitancia instantánea.

Como la capacitancia del dispositivo varía en relación con el voltaje en sus terminales, no se puede modelar al dispositivo como un capacitor con pérdidas. De entre 5 EDLC fabricados, el llamado EDLC A es el que presenta mayor variación de capacitancia en relación a su voltaje de operación, parte de ello se debe a una débil conexión entre los colectores de corriente y las terminales del dispositivo. Para caracterizar a los EDLC se recurrió al modelo de 2 ramas^[4.2] (Ver sección 2.5 Modelo eléctrico de un EDLC). En la tabla 4.2 se presentan los parámetros para el EDLC B (después de 5000 ciclos de carga y descarga, capturando datos en **0.8** y en **1.8 V**, $i(t) \approx 104.8 \text{ mA}$, $R_d = 10 \Omega$ y una frecuencia de muestreo de 1 Hz). En las figuras 4.12 y 4.13 se compara una simulación por SPICE del modelo de la figura 4.14 con los datos obtenidos del EDLC real.

Parámetro	Valor
R0	4.43 Ω
C0	2.385 F
Kv	4.23 F/V
R2	5.45 Ω
C2	0.456 F
EPR	92.94 Ω

Tabla 4.2 Parámetros eléctricos para el modelo de 2 ramas.

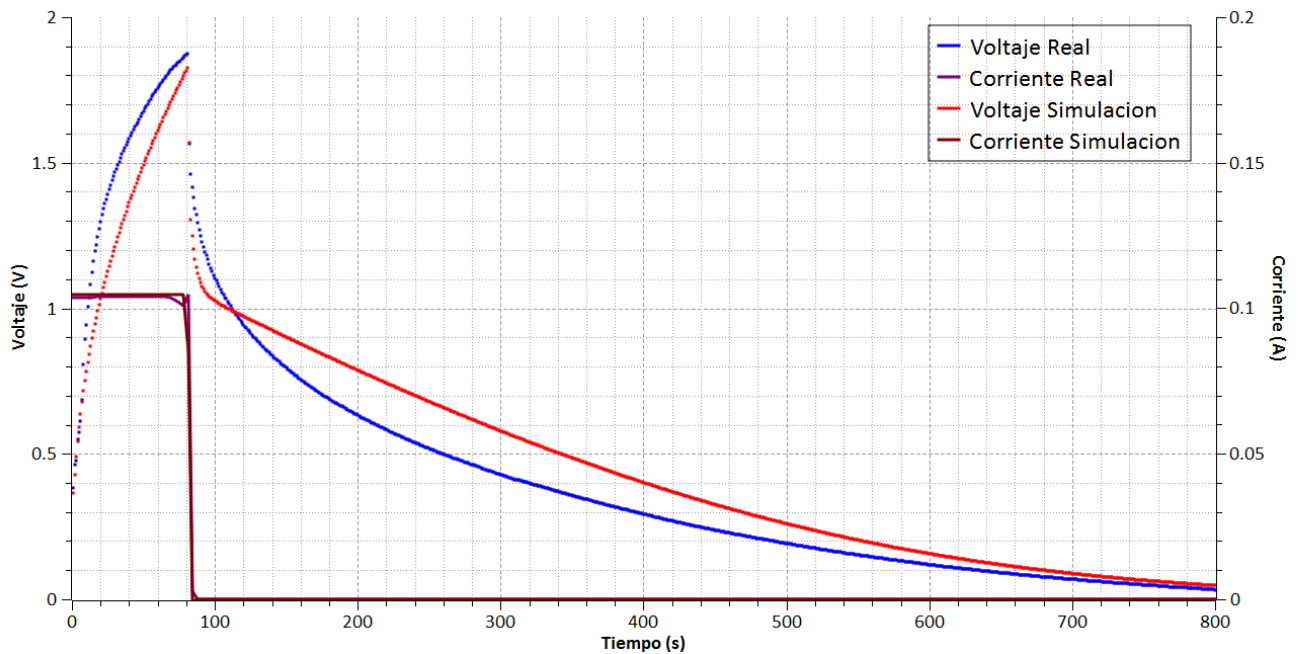


Figura 4.12 Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, sin resistor de descarga.

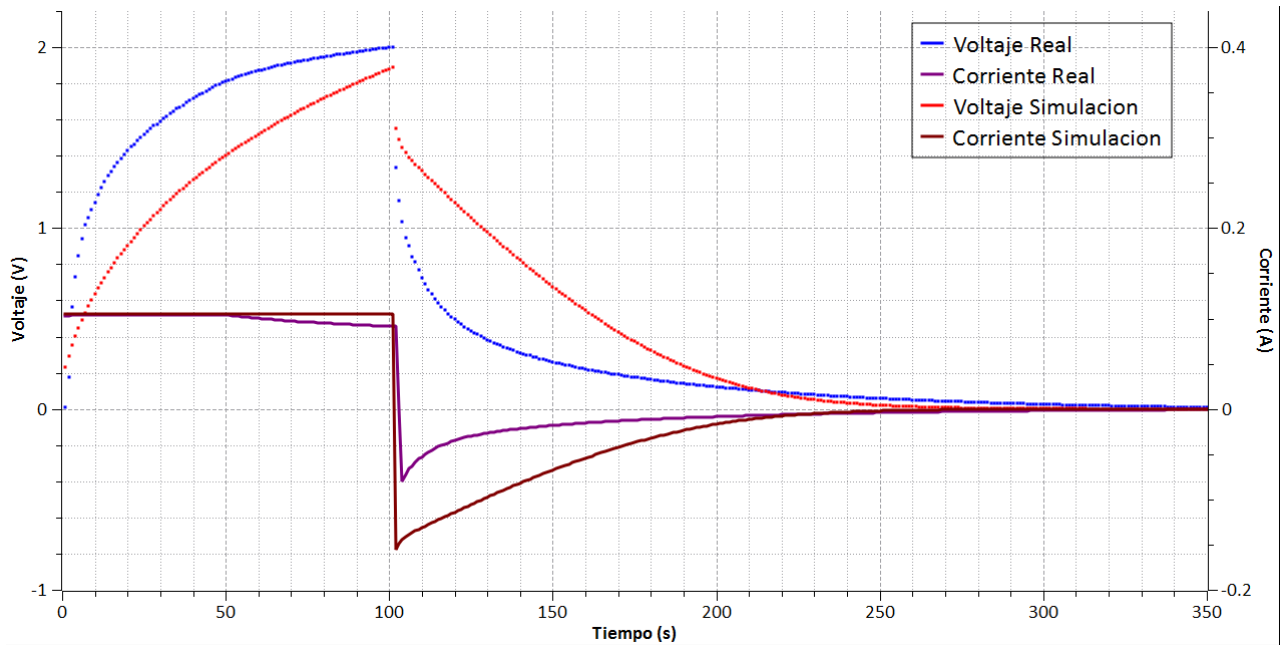


Figura 4.13 Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, con resistor de descarga.

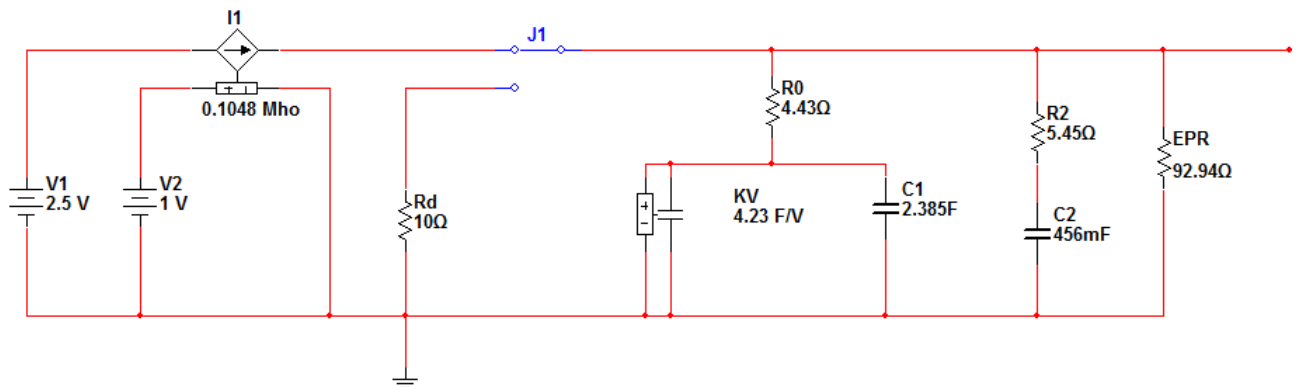


Figura 4.14 Modelo utilizado para la simulación (ver Anexo A.4 para más detalles).

Al comparar las curvas obtenidas con el modelo de 2 ramas con las reales del dispositivo, se puede observar que cualitativamente presentan un comportamiento similar, aunque con la apariencia de mayores pérdidas en la curva de descarga y una forma ligeramente distinta en la curva de carga. Esto se debe en parte a que el circuito de carga no logra mantener una corriente de 104.8 mA cuando el EDLC tiene un voltaje superior a 1.9 V y a que el modelo de 2 ramas fue creado para caracterizar capacitores con menores pérdidas y capacitancias mayores a 100 F.

Las discrepancias en las curvas de carga y descarga pueden deberse a que el valor de EPR varía con el voltaje del dispositivo y la capacitancia KV no varía linealmente (ver figura 4.11 como una aproximación). El modelo de 2 ramas puede ser modificado para incluir

una capacitancia variable no lineal y una EPR variable, sin embargo para los fines del presente trabajo nos proporciona una aproximación aceptable.

De los valores obtenidos con el modelo de 2 ramas, se puede aproximar la capacitancia efectiva del dispositivo como $K \cdot V + C1 + C2$, lo que nos da **7.071 F @ 1 V**, y **13.416 F @ 2.5 V**. Cabe mencionar que el valor bajo de EPR limita bastante el desempeño del dispositivo, ya que ocasiona que parte importante de la energía utilizada para la carga y de la energía que almacena el dispositivo sea desperdiciada.

Los electrodos del EDLC B tienen una superficie de 600 cm^2 , y el peso de su recubrimiento es de aproximadamente 348 mg, lo que le da una capacitancia específica de cerca de **20.31 F/g @ 1 V** y de cerca de **38.55 F/g @ 2.5 V**, lo cual es un valor comparable con lo alcanzado al utilizar carbón activado (entre 20 y 100 F/g) ^[4.3].

El costo de la tinta requerida para la fabricación de EDLC B es de:

Concepto	Costo unitario	Cantidad	Costo (MXN)
PVA	0.5 MXN/g	0.03163 g	0.0158
MWCNT	12 MXN/g	0.31636 g	3.796
Etanol anhidrido	338 MXN/L	0.03480 L	11.76
Total			15.57

Tabla 4.3 Costo de la tinta utilizada para el EDLC B.

Es costo de los materiales para fabricar el EDLC B fue:

Concepto	Costo unitario	Cantidad	Costo (MXN)
Tinta			15.57
Aluminio	41.666 MXN/m ²	0.06 g	2.49
Empaque			10
Varios (Terminales, silicon, etc.)			8
Total			36.06

Tabla 4.4 Costo del EDLC B.

4.4 Referencias.

^[4.1] Runyan, W. R. Shaffner, T. J. "Semiconductor measurements and instrumentation" McGraw-Hill, 1975. Capitulo 3 72pp. ISBN: [0-070-54273-2](#)

^[4.2] Faranda, R. *et al.* "A new simplified model of Double-Layer Capacitors" *International Conference on Clean Electrical Power 2007. Volumen 1 706pp.* DOI: [10.1109/ICCEP.2007.384288](#)

^[4.3] Frackowiak, E. Beguin, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". Carbon, 2001. *Volumen 39 937pp.* DOI: [10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](#)

5. Conclusiones.

5.1 Tinta a base de MWCNT.

La tinta fabricada para el presente trabajo presenta una adherencia y flexibilidad adecuada para la fabricación de recubrimientos para electrodos, y podría tener otras aplicaciones, por ejemplo escudo contra interferencia electromagnética, como compuesto conductor térmico para disipadores de calor en aplicaciones de electrónica, como aditivo para la fabricación de materiales compuestos, o incluso como soporte para la regeneración de tejidos orgánicos ^[5.1].

Como ya se ha mencionado, las principales ventajas de utilizar una tinta para depositar el recubrimiento de los electrodos es la simplificación del proceso de fabricación de EDLCs y la posibilidad de adaptarse a procesos de fabricación actuales con pocas modificaciones (por ejemplo utilizando las mismas máquinas que son utilizadas para cortar, enrollar y empaquetar electrodos de capacitores electrolíticos).

5.2 Supercapacitor con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono.

Se logró probar la factibilidad de fabricar EDLCs con MWCNT de grado industrial, aunque los dispositivos fabricados para el presente trabajo aun tienen la necesidad de mejorar sus características para que su aplicación comercial sea viable, principalmente la resistencia equivalente en paralelo de los dispositivos.

El costo de los materiales para fabricar el EDLC B fue de aproximadamente 36 MXN, siendo el componente más caro el etanol anhídrido utilizado como solvente para la tinta. El costo se compara favorablemente con el precio de EDLCs comerciales de 10 F de entre 50 y 170 MXN (precios del 2010 en DigiKey.com), demostrando la viabilidad de la eventual aplicación comercial de nanotubos de carbono de grado industrial para la fabricación de EDLCs.

Los valores de capacitancia obtenidos son altamente variables en relación al voltaje de operación del dispositivo. Esto se debe a que el principal aporte de capacitancia proviene de la parte variable, como se muestra en el modelo eléctrico utilizado, obteniéndose **7.071 F @ 1 V**, y **13.416 F @ 2.5 V**. Esta variabilidad tiene ventajas y desventajas; ocasiona que la aplicación práctica de los dispositivos sea más compleja, pero permite que buena parte del almacenamiento de energía se realice a un mayor voltaje, a diferencia de un capacitor convencional, en el cual aunque le quede el 50 % de carga, podría ya no tener energía aprovechable por el circuito que alimenta (por ejemplo un capacitor cargado hasta 3.6 V alimentando un LED rojo, ya no puede proporcionarle energía para su operación a menos de 1.8 V aunque aun tenga el 50 % de su carga, mientras que a un EDLC hipotético en condiciones similares podría quedarle solamente el 25 % de su carga). Los valores de capacitancia específica de entre **20.31 F/g @ 1 V** y **38.55 F/g @ 2.5 V**, son competitivos en cuanto a lo que se ha logrado con carbón

activado (entre 20 y 100 F/g)^[5.2], pero inferiores a los logrados en otros estudios que han utilizado nanotubos de carbono como material para electrodos de EDLCs (entre 36 y 200 F/g)^[5.3, 5.4].

5.3 Trabajo a futuro.

Para mejorar las características de los EDLCs se pueden tomar varias alternativas, por ejemplo:

- Agregar otros materiales a la tinta, como carbón activado, nanotubos de mayor calidad o nano alambres metálicos^[5.3].
- Someter los nanotubos a procesos de activación térmica o química.
- Utilizar colectores de corriente más gruesos y/o pre-enrollarlos antes de recubrirlos; para reducir los daños que sufren el recubrimiento y los electrodos al ser enrollados.
- Utilizar un separador más delgado y resistente, como por ejemplo tela de polipropileno hidrofílico.
- Utilizar un solvente de menor calidad para reducir el costo de la tinta.
- Utilizar un electrolito que soporte mayor voltaje.
- Utilizar una máquina para el enrollado de los electrodos.
- Utilizar empaques herméticos para encapsular los EDLCs.
- Mejorar la conexión entre los colectores de corriente y las terminales de los EDLCs.

5.4 Referencias.

^[5.1] Simmons, T.J. et al. "Antiseptic single wall carbon nanotube bandages". *Carbon*, 2009. *Volumen 47 1561pp*. DOI: [10.1016/j.carbon.2009.02.005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.005)

^[5.2] Frackowiak, E. Beguin, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon*, 2001. *Volumen 39 937pp*. DOI: [10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)

^[5.3] Hu, L. et al. "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. *Volumen 106 21490pp*. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)

^[5.4] Kaempgen, M. et al. "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2009. *Volumen 9 1872pp*. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)

A. Anexo.

A.1 Otras alternativas examinadas.

Durante el desarrollo del presente trabajo se intentaron otros enfoques y alternativas para la fabricación de EDLCs. En la tabla 6.1 se describen brevemente y las razones por las que fueron descartadas.

Alternativa	Descartado por...
Electrodos sin colector de corriente metálico. Depositando una película de MWCNT sobre un sustrato aislante transparente de acetato o de polietileno.	Baja conductividad y poca resistencia de los sustratos contra la corrosión.
Electrolito soportado en hidrogel (Copolimero de poliacrilamida).	Baja conductividad y alta viscosidad (poca fluidez que limita la topología con la que se puede fabricar EDLCs).
Electrolito soportado en PVA (alcohol polivinílico).	Baja conductividad y alta viscosidad (aunque sus características son mejores que las de la alternativa que utiliza hidrogel, distan de ser ideales para EDLCs).
Solución de KOH como electrolito	Altamente corrosivo para los colectores de corriente, curvas de descarga con pérdidas excesivas.
Tinta sin aditivos.	Mayor dificultad de aplicar sobre los colectores de corriente, forma un recubrimiento quebradizo no apto para ser enrollado.
Apilar ánodo-separador-cátodo-separador-ánodo....	Mayor dificultad para fabricar EDLCs; requiere cortar muchos segmentos de papel aluminio, y luego conectarlos todos con las terminales del dispositivo, dando lugar a una mayor ESR.
Fabricación de un capacitor electrostático electrodos compuestos por nanotubos de carbono y azufre polimerizado como dieléctrico.	Poca estabilidad del dieléctrico (con el tiempo el azufre polimerizado se convierte en otras formas alotrópicas más estables y quebradizas).
Utilización de nanotubos sintetizados por CVD utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como catalizador soportado en Al_2O_3 y CS_2 como precursor.	Dificultad para fabricar cantidades grandes de nanotubos.

Tabla A1. Otras alternativas examinadas para la fabricación de EDLCs con CNTs.

A2. Software utilizado.

Software	Usado para...
Corel DRAW X3	Ilustraciones
Corel PHOTO-PAINT X3	Retoque de imágenes
COMSOL Multiphysics 3.4	Simulación por análisis de elementos finitos
Multisim 10.1	Simulación por SPICE
SciDAVis 0.2.3	Gráficas

Tabla A2. Software utilizado.

A3. Detalles de simulación.

Netlist para el circuito de la simulación:

```

### Multisim Component KV ###
* !!!BEGIN-INTERACT
* : Farads_per_Volt +++++f2 ;
* 0.0 VARIABLE Resistor_Current
* 0.0 VARIABLE Applied_Voltage
* 0.0 VARIABLE Resulting_Capacitance
*:OUT_DATA
* GET_INSTANCE Vsource ::V Vsns i ==> *_Resistor_Current
* *_Resistor_Current 1.0e6 f.* ==> *_Applied_Voltage
* *_Applied_Voltage f.abs ==> *_Applied_Voltage
* Farads_per_Volt *_Applied_Voltage f.*
==> *_Resulting_Capacitance
* *_Resulting_Capacitance VALUE 0
SET_ANIMATION_TEXT_BYID
* *_Resulting_Capacitance.SET_INSTANCE Capacitor ::C C1
capacitance
* ;
*:ON_USER_UPDATE
* 0.0 ==> *_Resistor_Current
* 0.0 ==> *_Applied_Voltage
* 0.0 ==> *_Resulting_Capacitance
* ;
* !!!END-INTERACT
xKV 2 0 2 0 Voltage_Controlled_CapacitorKV
.subckt Voltage_Controlled_CapacitorKV 1 2 3 4
R1 1 1a 1e6
Vsns 1a 2 DC 0
C1 3 4 10e-6
.ends

### Multisim Component C1 ###
cC1 2 0 2.385

### Multisim Component R0 ###
rR0 9 2 4.43 vresR0
.model vresR0 r( )

### Multisim Component V1 ###
vV1 4 0 dc 2.5 ac 0 0
+ distof1 0 0
+ distof2 0 0

### Multisim Component R2 ###
rR2 9 5 5.45 vresR2
.model vresR2 r( )

### Multisim Component C2 ###
cC2 5 0 0.456

### Multisim Component EPR ###
rEPR 9 0 92.94 vresEPR
.model vresEPR r( )

### Multisim Component Rd ###
rRd 0 1 10 vresRd
.model vresRd r( )

### Multisim Component I1 ###
gI1 4 3 7 0 0.1048

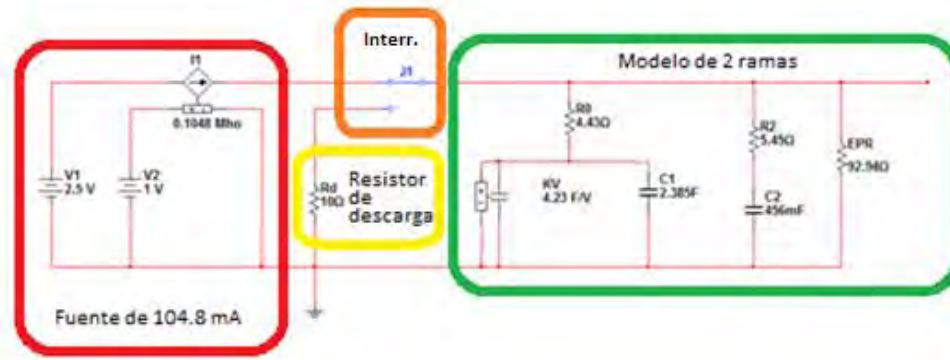
### Multisim Component V2 ###
vV2 7 0 dc 1 ac 0 0
+ distof1 0 0
+ distof2 0 0

### Multisim Component J1 ###
* !!!BEGIN-INTERACT
* : time_on +++++f2 ;
* : time_off +++++f4 ;
* 1e-8 constant low
* 1e30 constant high
* low VARIABLE resistance
* : IS_ON
* time_off time_on f.< if
* TIME time_off f.< if
* true
* else TIME time_on f.< if
* false
* else
* true
* endif endif
* else
* TIME time_on f.< if
* false
* else TIME time_off f.< if
* true
* else
* false
* endif endif
* endif
* ;
*: UPDATE_SWITCH
* IS_ON if
* 1 ==> *_animation_state
* high resistance GRADUAL_CHANGE_AT_RUN
* else
* 0 ==> *_animation_state
* low resistance GRADUAL_CHANGE_AT_RUN
* endif
* ;
*:BEGIN_PLOT
* UPDATE_SWITCH
* ;
*:OUT_DATA
* UPDATE_SWITCH
* ;
*:GRADUAL_CHANGE_AT_RUN locals| ref value |
* value SET_INSTANCE Resistor ::R r1 resistance
* high low f.+ value f.- SET_INSTANCE Resistor ::R r2 resistance
* ;
*:BEGIN_ANALYSIS UPDATE_SWITCH ;
* !!!END-INTERACT

xJ1 1 9 3 TDSwitchJ1

.subckt TDSwitchJ1 1 2 3
R1 2 1 1e30
R2 2 3 1e-8

```



La sección del circuito encerrada en rojo tiene la función de proporcionar 104 mA de corriente hasta llegar a 2.5 V, la sección en amarillo descarga al modelo a través de un resistor de 10 Ω, el interruptor de la sección naranja realiza la conmutación entre el subcircuito de carga y de descarga, inicialmente se encuentra en la posición de descarga y es conmutado al llegar a 0.0001 s, y otra vez al llegar a 100 s. Por último el modelo de 2 ramas se encuentra en la sección en verde.

A4. Lista de figuras.

Identificador	Descripción	Página
2.1	Capacitor de placas paralelas, A es el ánodo, B el dieléctrico, C el cátodo, A el área de las placas y d la distancia entre placas.	4
2.2	Estructura de un EDLC. A es un anión, B es un catión, C es el separador, D el material poroso y E el colector de corriente.	7
2.3	Estructura simplificada de un capacitor electrolítico. A es un ion, B es el papel impregnado o cátodo, C la capa de oxido y D el ánodo, nótese que el electrodo superior e inferior son ánodos.	7
2.4	Simulación por FEA de la densidad de energía en distintas regiones de un capacitor.	11
2.5	Modelo de Gouy-Chapman-Stern para una doble capa. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_1 el del PHI, Φ_2 el del PHE, q^E es la carga en el electrodo, σ^{ci} es la densidad de carga en la capa interna y σ^{cd} la densidad de carga en la capa difusa.	12
2.6	Perfil del potencial a través de una doble capa eléctrica sin involucrar iones absorbidos específicamente. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_2 el del PHE, ambos con respecto al potencial de la solución Φ_s .	13
2.7	Circuito equivalente de un capacitor real para frecuencias bajas.	14
2.8	Circuito equivalente de un EDLC.	15
2.9	Modelo de 2 ramas.	16
2.10	Algunas formas alotrópicas del carbono; a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleita, d) C60 (Buckyball), e) C540, f) C70, g) Carbón amorfo, h) nanotubo de carbono de una pared.	18
2.11	Micrografías por TEM de MWCNT de 5, 2 y 7 paredes	20
3.1	Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.	26

3.2	Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 25,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.	26
3.3	Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 50,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.	27
3.4	Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.	27
3.5	Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 30,000 X @ 120 kV.	28
3.6	Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 60,000 X @ 120 kV.	28
3.7	Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 120 kV.	29
3.8	EDS del material.	29
3.9	Diagrama del circuito para carga y descarga.	31
3.10	Diagrama de la celda de prueba.	32
3.11	Diagrama del EDLC con electrodos enrollados.	32
3.12	Diagrama de fases para el etanol.	33
4.1	Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	35
4.2	Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	35
4.3	Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	36
4.4	Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.	36
4.5	Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	37
4.6	Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	37
4.7	Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	38
4.8	Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.	38
4.9	Dispositivo y circuito para medir la resistencia de hoja de los electrodos, la distancia entre cada punta es de 1 mm.	39
4.10	Curva de carga – descarga para el EDLC A.	40
4.11	Capacitancia instantánea.	40
4.12	Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, sin resistor de descarga.	41
4.13	Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, con resistor de descarga.	42
4.14	Modelo utilizado para la simulación.	42

A5. Lista de tablas

Identificador	Descripción	Página
2.1	Capacidad de almacenamiento de energía de capacitores de alto voltaje.	5
2.2	Comparación de figuras de merito entre baterías recargables, EDLCs y capacitores electrolíticos.	6
2.3	Comparación de capacidad de almacenamiento de carga.	9
2.4	Formas alotrópicas del carbono de acuerdo a la hibridación de sus orbitales.	17
2.5	Modificación de materiales de carbono para EDLCs.	19
4.1	Resistencia de hoja de los electrodos.	38
4.2	Parámetros eléctricos para el modelo de 2 ramas.	41
4.3	Costo de la tinta utilizada para el EDLC B.	43
4.4	Costo del EDLC B.	43
A1.	Otras alternativas examinadas para la fabricación de EDLCs con CNTs.	46