



MÁSTERES de la UAM

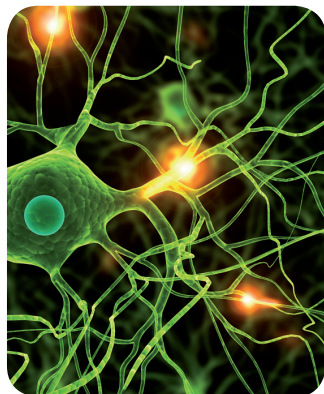
Facultad de Ciencias /13-14

Máster en Energías y
Combustibles para el
Futuro



Desarrollo y caracterización de electrolitos polimé- ricos para supercon- densadores

*David Muñoz-Torrero
Castaño*



AGRADECIMIENTOS

A la directora de proyecto: Rebeca Marcilla, por su dedicación y disponibilidad siempre que la he necesitado.

A Girum, por su paciencia, amabilidad y dedicación.

A mis padres, sin los cuales no hubiese podido estar aquí. Gracias por vuestro apoyo y dedicación completa.

A mis hermanos y cuñados, por ayudarme y apoyarme siempre que lo he necesitado.

A Marta, por ayudarme y animarme constante e incondicionalmente.

A Cleis, Paula, Nacho y al resto del equipo de Procesos Electroquímicos, por el buen ambiente creado y compañerismo ofrecido.

ÍNDICE

RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS.....	6
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	7
3.1. Materiales	7
3.2. Preparación de electrodos	7
3.3. Síntesis del electrolito.	7
3.4. Impregnación del electrodo	8
3.5. Fabricación de supercondensadores	8
3.6. Caracterización químico-física de componentes	8
3.7. Caracterización electroquímica	9
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
4.1. Caracterización químico-física.	11
4.1.1. Morfología de los electrodos.	11
4.1.2. Composición de los electrodos	12
4.1.3. Estabilidad térmica del electrolito.	13
4.2. Caracterización electroquímica del electrolito: conductividad iónica ...	13
4.3. Caracterización electroquímica de los supercondensadores.....	14
4.3.1. Efecto de la proporción electrolito polimérico-carbón activado.....	14
4.3.2. Efecto de la temperatura.	16
4.3.3. Efecto de la concentración del líquido iónico en el electrolito.	17
5. CONCLUSIONES	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20
7. ANEXOS.....	21

RESUMEN

El fuerte crecimiento de las energías renovables y del vehículo eléctrico ha hecho primordial el desarrollo de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía donde se incluyen las baterías y los supercondensadores. La ventaja de estos últimos es su robustez y durabilidad así como su capacidad de suministrar alta potencia. Sin embargo, se trata de dispositivos con una energía específica muy inferior a las baterías. Con el objetivo de aumentar la energía específica de los supercondensadores se han investigado electrolitos con amplio intervalo de estabilidad electroquímica y elevada conductividad iónica como son los líquidos iónicos. Además de cara a evitar los problemas asociados a la naturaleza líquida de los electrolitos (fugas, necesidad de encapsulamiento, etc) se está investigando la sustitución de electrolitos líquidos por electrolitos sólidos o tipo gel empleando matrices poliméricas. La incorporación de líquidos iónicos a estas matrices poliméricas ha demostrado ser una estrategia adecuada para aumentar la conductividad iónica de los polímeros.

Para este trabajo se ha diseñado un electrolito polimérico consistente en una mezcla binaria matriz polimérica-líquido iónico. Como líquido iónico se utilizó $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, debido a sus buenas propiedades (estabilidad electroquímica) demostradas en su uso como electrolito líquido. Como matriz polimérica se utilizó el líquido iónico polimérico polyDADMATFSI. Se trata de un polímero con una estructura química muy similar a la del $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ facilitando su compatibilidad con el líquido iónico elegido (ambos poseen el mismo anión y un catión de la familia del pirrolidinio). Este compuesto fue sintetizado en laboratorio mediante reacción de intercambio aniónico entre el policloruro de dimetildialilamonio (polyDADMAC) y el Bistrifluoro metanosulfonamida de litio (LiTFSI).

Se evaluó la composición y la estabilidad térmica del electrolito polimérico así como de sus componentes mediante infrarrojos (ATR-FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) respectivamente. El electrolito fue sometido a espectroscopia de impedancias con el objetivo de obtener su conductividad iónica para diferentes temperaturas.

Se desarrolló una técnica impregnación del electrolito en electrodos de carbón activado depositado en colectores de corriente de aluminio. Estos electrodos impregnados fueron sometidos a microscopia electrónica de barrido (SEM) y a infrarrojos (ATR-FTIR) para evaluar la morfología, composición y validez de la técnica de impregnación desarrollada.

Los electrodos fueron ensamblados uno frente a otro por su cara electrolítica en celdas Swagelok obteniendo prototipos de supercondensadores a escala laboratorio. Se sometió a caracterización electroquímica a dichos supercondensadores mediante espectroscopia de impedancias y ensayos galvanostáticos de carga-descarga con el fin de obtener los parámetros electroquímicos característicos de los supercondensadores. Se estudió cómo afectaban a estos parámetros las siguientes variables: la proporción en términos máxicos de electrolito polimérico-carbón activado, la temperatura y la proporción de líquido iónico en el electrolito. La tendencia general es que una reducción en la cantidad de electrolito en el dispositivo, un aumento de la temperatura o un aumento de la proporción de líquido iónico en el electrolito favorece las propiedades electroquímicas.

Se obtuvo un electrolito estable mecánica y térmicamente con buenas propiedades electroquímicas que se utilizó como electrolito sólido en supercondensadores. Los supercondensadores se cargaron y descargaron desde 0V hasta 3,5 V obteniéndose valores de energía específica tan altos como 40Wh/kg. Conviene mencionar que se obtienen valores de energía cercanos a los valores para supercondensadores que utilizan electrolitos tipo líquido iónico.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento global de la producción de energía mediante energías renovables y el desarrollo del vehículo eléctrico hacen que hoy en día sea preciso el uso de dispositivos eficientes para la acumulación de energía, ya que las energías renovables no producen energía de manera constante y el vehículo eléctrico necesita sistemas de almacenamiento de energía que le permitan gran autonomía en su funcionamiento. Los diferentes dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía pueden dividirse en baterías (alta energía y baja potencia) y supercondensadores (baja energía y alta potencia). En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos para mejorar las prestaciones de ambos dispositivos [1,2].

1.1. Fundamentos de los Supercondensadores.

Para entender qué es un supercondensador conviene recordar en qué consiste un condensador convencional. Un condensador es un dispositivo eléctrico que tiene la capacidad de almacenar carga eléctrica. Está constituido por dos placas conductoras separadas por un dieléctrico, un material no conductor que al ser sometido a un campo eléctrico puede ser polarizado. Su característica principal es la capacitancia que, medida en faradios (F), representa la cantidad de carga que es capaz de almacenar el condensador cuando se aplica una diferencia de potencial entre sus placas conductoras. La ecuación 1 rige la capacitancia de un condensador convencional (C)

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (1)$$

Como se puede observar, la capacitancia de un condensador (C) aumenta si aumenta la permitividad del dieléctrico (ϵ_r), si aumenta la superficie de los conductores metálicos (A) y si disminuye la separación entre cargas de distinto signo (d).

Mediante el uso de materiales carbonosos de alta área superficial se logra aumentar el área efectiva de los conductores. Además, durante la formación de la doble capa las cargas se aproximan a las cargas de signo contrario hasta distancias próximas al tamaño molecular (interacción electrodo y electrolito) [3]. La combinación de estos fenómenos da lugar a un aumento enorme de la capacitancia y explica el origen del término “supercondensador”.

Los supercondensadores, condensadores electroquímicos o condensadores electroquímicos de doble capa son dispositivos electroquímicos que almacenan energía mediante fuerzas electrostáticas. Están constituidos convencionalmente por dos electrodos enfrentados entre los cuales se deposita un separador empapado en electrolito y dos colectores de corriente situados en las caras externas de los electrodos. La acumulación de energía se basa en la separación de cargas en una doble capa formada en la interfase electrodo/electrolito [4]. El proceso es el siguiente: se aplica un voltaje entre los electrodos quedando éstos cargados eléctricamente y los iones que componen el electrolito migran hacia la superficie del electrodo con carga opuesta, así electrodo y electrolito acumulan energía en lo que se conoce como doble capa (ver figura 1.1).

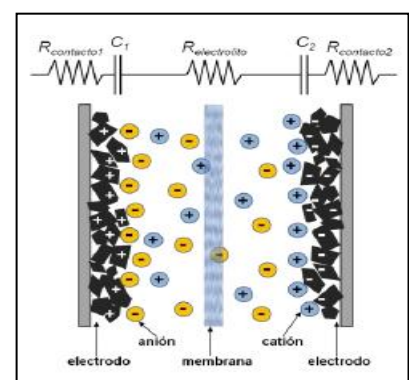


Figura 1.1. Estructura de un supercondensador y su circuito equivalente.

Como se ha comentado anteriormente, el interés por los supercondensadores ha aumentado considerablemente debido a sus propiedades como alta capacitancia, alta potencia, alta ciclabilidad (debido a que no están involucradas reacciones químicas) y tiempos de carga muy cortos [5]. Pero como se observa en la siguiente figura 1.1 aunque en cuanto a densidad de potencia tiene valores muy altos, en cuanto a densidad de energía no alcanzan los valores de las baterías convencionales. Por lo

tanto, las investigaciones sobre estos dispositivos están dirigidas a aumentar su densidad de energía sin comprometer su densidad de potencia.

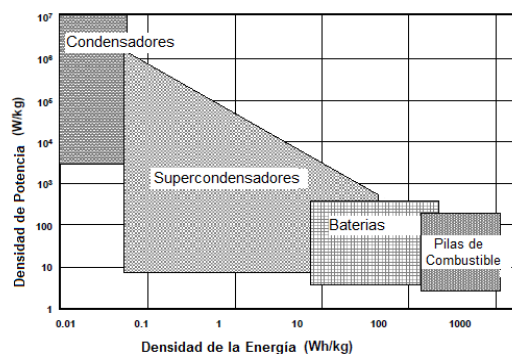


Figura 1.2. Diagrama de Ragone para dispositivos de almacenamiento de energía.

Las ecuaciones que rigen la energía y potencia máxima de un supercondensador son las siguientes:

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (2)$$

Siendo C: capacitancia de supercondensador (dependiente del material activo).
ESR: resistencia en serie equivalente.

$$E_{m\acute{a}x} = \frac{C \cdot V^2}{2 \cdot m} \quad (3)$$

V: voltaje máximo de operación.

Para que un supercondensador tenga buenas prestaciones es de suma importancia la elección del material activo del electrodo pero también del electrolito. El material que compone los electrodos es, generalmente, carbón activado, ya que posee un gran área superficial ($1000\text{-}2000\text{m}^2/\text{g}$) y tiene un coste bajo [6,7]. Como se observa en ambas ecuaciones, tanto la potencia como la energía están relacionadas con el cuadrado del voltaje y éste depende de la ventana electroquímica del electrolito, que nos informa de hasta qué valores de voltaje podemos cargar el supercondensador sin que el electrolito se degrade. Por otro lado, la ESR del supercondensador será menor si el electrolito tiene una conductividad iónica alta. Esto contribuye de manera positiva a la potencia máxima del dispositivo, tal y como se observa en la ecuación (2). Por lo tanto la idea será escoger como electrolito un material que tenga una ventana de estabilidad electroquímica ancha y una conductividad iónica alta.

1.2. Líquidos iónicos como electrolito

Se han investigado y desarrollado diferentes compuestos como soluciones líquidas acuosas y orgánicas para su aplicación como electrolito en estos dispositivos. Pero, en los últimos años los líquidos iónicos han cobrado importancia debido a que tienen mayor ventana electroquímica que las disoluciones acuosas (1,2V) y orgánicas (2-2,7V) y propiedades mejoradas para su uso como electrolito [8].

Los líquidos iónicos son sales formadas únicamente por iones pero que son líquidas en un intervalo alto de temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente en muchos casos. La mayor parte de los cationes son de naturaleza orgánica, especies químicas muy voluminosas con baja densidad de carga; mientras que los aniones pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica [9, 10]. El tamaño voluminoso de los iones así como su gran asimetría hacen que las fuerzas de interacción electrostáticas sean débiles.

Los líquidos iónicos están siendo investigados en diferentes campos de la ciencia como la química, la física, la ciencia de materiales o la ingeniería [11] y han despertado un gran interés en cuanto a su uso en estas áreas debido a sus propiedades [9]: alta densidad y viscosidad, punto de fusión que oscila entre los -90°C y los 100°C , baja presión de vapor para temperaturas y presiones moderadas, alta estabilidad térmica, versatilidad en cuanto a su diseño y propiedades, baja reactividad y flamabilidad.

En concreto, para ser utilizados como electrolitos, destaca su elevada conductividad iónica unida a su amplio intervalo de estabilidad electroquímica que varía entre 2 y 5V, según líquido iónico y pH del medio. Entre ellos destaca el 1-butil-1-metilpirrolidinio bistrifluoro metanosulfonimida ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) ya

que presenta una de las ventanas de estabilidad electroquímica más anchas, que permite que el supercondensador pueda operar a voltajes altos y aumentar así la cantidad de energía máxima acumulada [12].

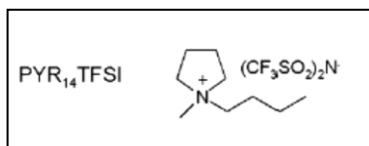


Figura 1.3. Líquido iónico PYR₁₄TFSI

1.3. Uso de electrolitos poliméricos para supercondensadores.

La utilización de un electrolito sólido presenta diversas ventajas frente al uso de un electrolito líquido ya que se obtendrían compuestos mecánicamente estables y fáciles de incorporar a la estructura de un supercondensador. Además, el diseño del mecánico del dispositivo sería más simple, no se necesitaría un sellado hermético ya que se superarían los problemas de fugas asociados a la naturaleza líquida del electrolito.

Sin embargo, los electrolitos sólidos presentan bajas conductividades y, por lo tanto, alta resistencia. Para poder solventar este problema, está siendo objeto de investigación de diversos grupos la incorporación de líquidos iónicos a electrolitos poliméricos, puesto que elevan de manera muy importante la conductividad iónica de la matriz polimérica. Se ha estudiado la adición de líquidos iónicos compatibles con diferentes tipos de polímeros: prefluorados, como es el caso del PDVF, HFP o Nafión; aromáticos, como el polibenzimidazol (PBI) o poliimida (SPI) o hidrocarburos poliméricos, como el poliacrilonitrilo (PAN) y el polióxido de etileno (PEO) [13]. Este último grupo de polímeros ha sido testado como electrolitos sólidos en supercondensadores demostrando su eficacia y su ventaja frente a problemas como la volatilidad de componentes cuando usamos electrolitos orgánicos [14].

En los últimos años se ha sintetizado con éxito una nueva familia de polímeros que recibe el nombre de líquidos iónicos poliméricos y para los cuales se han encontrado numerosas aplicaciones [15]. Los líquidos iónicos poliméricos son polímeros sintetizados a través de la polimerización de monómeros de líquidos iónicos y presentan ventajas frente a las matrices poliméricas convencionales, como su afinidad con los líquidos iónicos. También tienen una gran estabilidad electroquímica incluso a grandes potenciales y valores altos de conductividad iónica respecto a otros electrolitos poliméricos de otras familias [13]. Un ejemplo de este tipo de materiales es el polímero compuesto por sal de litio (LiTFSI), líquido iónico (PYR₁₄TFSI) y líquido iónico polimérico (polyDADMATFSI) que ha sido estudiado para su utilización en baterías de litio [16, 17].

En este trabajo de investigación se ha explorado la posibilidad de utilizar por primera vez electrolitos poliméricos similares a los descritos anteriormente en supercondensadores.

2. OBJETIVOS

Este trabajo de investigación tiene dos objetivos generales: en primer lugar, el desarrollo y caracterización de electrolitos poliméricos basados en líquidos iónicos y, en segundo lugar, la investigación del uso de estos electrolitos poliméricos en supercondensadores. De cara a conseguir estos dos objetivos generales se han definido los siguientes objetivos específicos:

- Obtener un nuevo electrolito polimérico formado por un líquido iónico polimérico y un líquido iónico.
- Conseguir que el electrolito polimérico sea estable tanto mecánica como térmicamente.
- Lograr que éste presente propiedades electroquímicas (conductividad iónica y ventana de estabilidad electroquímica) favorables para su uso en supercondensadores.
- Conseguir que los supercondensadores obtenidos mediante el uso del electrolito polimérico puedan ser cargados con voltajes de operación cercanos a los utilizados para supercondensadores cuyo electrolito es un líquido iónico puro, sin que se produzca la degradación del electrolito.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los supercondensadores obtenidos y ver cómo influyen en éste las variables estudiadas:
 - Proporción electrolito polimérico-carbón activado.
 - Temperatura.
 - Proporción de líquido iónico que contiene el electrolito polimérico
- Evaluar los resultados obtenidos en el contexto general de la investigación en supercondensadores con electrolitos innovadores.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

- Carón PICA: PICTACTIF Supercap BP10 proporcionado por Usine PICA.
- Negro de carbón proporcionado por Sigma-Aldrich.
- Hoja de aluminio de pureza 99% proporcionado por Goodfellow Cambridge Limited.
- Polifluoruro de vinilideno (PVDF) puro proporcionado por Sigma-Aldrich.
- N-metilpirrolidona (NMP) de pureza 99% proporcionado por Acros Organic.
- Poli(cloruro de dimetildialilamonio (polyDADMAC) al 20% de peso en agua proporcionado por Sigma-Aldrich.
- Bistrifluoro metanosulfonamida de litio(LiTFSI) de pureza 99% proporcionado por Solvionic.
- 1-butil-1-metilpirrolidinio bistrifluorometanosulfonimida PYR₁₄TFSI de pureza 99,5% proporcionado por Solvionic.

3.2. Preparación de electrodos

Para la preparación de electrodos se elaboró en primer lugar la tinta de carbón activado. Ésta se preparó mediante la mezcla en proporción másica 80:10:10 de los siguientes productos: carbón PICA como componente activo y con gran área superficial, negro de carbón para mejorar la conductividad eléctrica del carbón activado y PVDF como aglutinante para aumentar la estabilidad mecánica. Para poder preparar la tinta se precisó de la adición del disolvente NMP a razón 7ml/gr de la mezcla elaborada anteriormente. Con el fin de homogeneizar el producto resultante se utilizó un reactor tipo molino de bolas (Anexo 1, Imagen a1.1) bajo las siguientes condiciones de operación: agitación a 250rpm durante 30 minutos.

Como colector de corriente se usó hoja de aluminio de 0,025mm de espesor. Mediante la utilización del doctor blade Erichsen Multicator 411 (Anexo 1, Imagen a1.2) se extendió la tinta de carbón sobre el aluminio. El aluminio impregnado con la tinta se secó durante cuatro horas a 140°C en horno de vacío VacuCell (Anexo 1, Imagen a1.3). Posteriormente se cortaron electrodos de área de 1,13cm² con cortador de discos de precisión, MTI Corporation T-60 Precisión disk cutter (Anexo 1, Imagen a1.4). Se obtuvieron discos con espesores en un rango 0,052 y 0,098mm y cargas másicas entre 3,4 y 1,3mg/cm². En el Anexo 2, Imagen a2.1 se pueden observar varias muestras de los electrodos obtenidos.

3.3. Síntesis del electrolito.

Como electrolito se investigaron membranas poliméricas compuestas por mezclas binarias de líquido iónico polimérico (PIL de inglés “polymeric ionic liquid”) y por líquido iónico (IL del inglés “ionic liquid”) en dos proporciones másicas diferentes (PIL:IL 40:60 y 30:70).

El líquido iónico elegido fue el PYR₁₄TFSI que ha presentado buenos resultados como electrolito líquido en supercondensadores. De cara a obtener buena compatibilidad química entre el IL y el PIL se seleccionó el polyDADMATFSI como matriz polimérica puesto que tiene el mismo anión que el PYR₁₄TFSI y un catión muy parecido [16, 17].

El polyDADMATFSI se sintetizó en base al procedimiento descrito por Appetecchi et al [16], consistente en la reacción de intercambio aniónico entre polyDAMAC y LiTFSI.

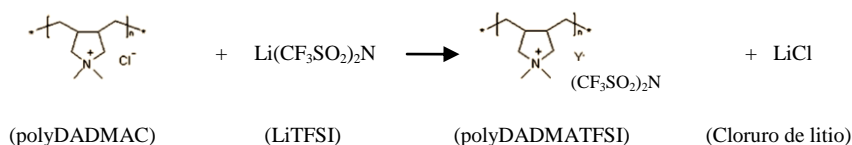


Figura 3.1 Reacción de síntesis de líquido iónico polimérico

Esta reacción, que se da en disolución acuosa y a temperatura ambiente, se resume en los siguientes pasos: en primer lugar, se disuelve en agua destilada el polyDADMAC y el LiTFSI para razones molares de 0,25M y 3M respectivamente. En segundo lugar, se añade gota a gota la disolución de LiTFSI sobre la disolución de polyDADMAC bajo agitación hasta tener 1,2mol de LiTFSI por cada mol de polyDADMAC. Con la adición de cada gota se observa cómo se genera un precipitado blanco en el seno de la disolución. Éste es el polyDADMACTFSI. Una vez finalizada la adición, el precipitado blanco final obtenido se filtra y se lava en kitasato con agua destilada y, posteriormente, se seca en horno de vacío a 100°C durante 12h. Se obtiene un rendimiento de este proceso aproximadamente del 90% en masa de PIL. En el Anexo 2. Imagen a2.2 se muestra una fotografía del material obtenido.

La preparación del electrolito polimérico se realizó disolviendo el PIL en acetona (2,85ml/grPIL) y añadiendo a la disolución la cantidad de IL necesaria según la proporción másica requerida. Para obtener el electrolito sólido se extendió la disolución mediante el uso de doctor blade sobre papel. Posteriormente se secaron en horno a 80°C durante 12h. El resultado final tras la evaporación de la acetona es un electrolito polimérico sólido, transparente y un tanto pegajoso aunque estable mecánicamente. Se obtuvieron discos con ayuda del cortador de discos para los diferentes electrolitos poliméricos sólidos elaborados con un área de 0,783 cm² y espesores entre 0,061-0,075mm. En el Anexo 2. Imagen a2.3 se muestra uno de los discos obtenidos.

3.4. Impregnación del electrodo

El montaje de supercondensadores suele hacerse mediante la colocación del disco de electrolito polimérico sólido entre dos electrodos de carbón. Sin embargo, en este caso, los supercondensadores montados mediante esta técnica no tenían capacidad para acumular energía. Esto se debe a que gran parte de la superficie de carbón no estaba en contacto con el electrolito.

Para superar este problema se ideó una técnica de impregnación que mejorase el contacto del electrodo con el electrolito. Esta técnica consiste en añadir gota a gota y con micropipeta el electrolito polimérico disuelto en acetona cubriendo toda la superficie del electrodo de manera uniforme. Así se consigue que el electrolito disuelto penetre en los poros del carbón del electrodo impregnando toda el área superficial del electrodo. Posteriormente, los electrodos impregnados mediante esta técnica se secaron en horno de vacío a 130° durante 2 horas y media para eliminar la acetona y el agua. En el Anexo 2. Imagen a2.4 se muestra un electrodo impregnado.

3.5. Fabricación de supercondensadores.

Los supercondensadores empleados se montaron en celdas metálicas Swagelok de dos electrodos (Anexo 1, Imagen a1.5). Dentro de las celdas se dispusieron los electrodos uno frente a otro por la parte impregnada con el electrolito. Este proceso se llevó a cabo en caja de guantes MBraun Systems Unilab 6899 MB-20-G (Anexo 1, Imagen a1.6) con atmósfera controlada (H₂O y O₂ < 0,1 ppm.) evitando la presencia de humedad, que pueda disminuir la ventana electroquímica del electrolito.

3.6. Caracterización químico-física de componentes

3.6.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de evaluar la morfología de los electrodos se obtuvieron imágenes SEM de la superficie, el corte transversal y la base de los electrodos tanto impregnados con electrolito como sin impregnar. Las imágenes fueron obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido Table Top Microscope, modelo TM-1000 (Anexo 1, Imagen a1.7), a 15KV de voltaje de aceleración bajo vacío.

Además, este equipo contaba con un analizador EDX, a partir del cual se puede obtener para un punto de la muestra seleccionado un análisis de la composición para determinados elementos como el flúor, cloro o azufre entre otros. Así se pudo determinar la presencia de elementos exclusivos del electrolito en el interior de los electrodos que indicasen si la impregnación había sido exitosa.

3.6.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

Para evaluar la composición del electrolito se realizó espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Mediante esta técnica se estudiaron muestras de los siguientes compuestos: polímero precursor (polyDADMAC), PIL puro (pDAMATFSI), IL puro (PYR₁₄TFSI) y membranas con 60% en masa de IL.

También se investigó la penetración del electrolito en los electrodos de carbón. Para ello, se llevaron a cabo espectroscopias de infrarrojos tanto de la superficie como de la base de electrodos de carbón PICA impregnados y sin impregnar.

Estas medidas se obtuvieron por medio del espectrofotómetro Thermo scientific instrument, modelo Thermo Nicolet 6700 (Anexo 1, Imagen a1.8) mediante reflexión total atenuada (ATR). Los resultados se obtuvieron tras 128 barridos a una resolución de 4cm⁻¹ en un rango de 4000 a 500 cm⁻¹.

3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para obtener información sobre la estabilidad térmica de las muestras estudiadas se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) del IL puro (PYR₁₄TFSI), del polímero precursor (polyDADMAC), del PIL (polyDADMATFSI) y de las membranas elaboradas con 60% de IL. Los experimentos se llevaron a cabo en el equipo de DSC-TGA de T.A. Instruments SDT modelo Q600 (Anexo 1, Imagen a1.9). Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura inicial 30°C hasta temperatura final de 650°C en rampa de 5°C/min en atmósfera de aire con un caudal de 100ml/min.

3.7. Caracterización electroquímica

3.7.1. Espectroscopia de impedancia

Se realizaron espectroscopias de impedancia tanto al electrolito polimérico sólido, con la finalidad de obtener su conductividad iónica, como a los supercondensadores, con el fin investigar su comportamiento electroquímico. Ésta técnica se define como un método para caracterizar las propiedades electroquímicas de materiales [18] y consiste en la aplicación de voltaje en corriente alterna que abarca un amplio intervalo de frecuencias para observar la respuesta electroquímica sobre el objeto de interés. Esta respuesta electroquímica es la impedancia, una representación del cociente entre voltaje e intensidad máximos, Z , y el ángulo de la diferencia de fase entre intensidad y voltaje, θ . La representación de cada uno de los valores de impedancia para cada frecuencia se denomina espectro de impedancia y suele representarse mediante el diagrama de Nyquist donde la impedancia real (ReZ) se representa en el eje horizontal y la impedancia imaginaria (ImZ) en el eje vertical.

Los espectros de impedancia se realizaron en potenciostato-galvanostato multicanal Bio-logic SA, modelo VMP3 s/n 0188 (Anexo 1, Imagen a1.10) bajo un rango de frecuencias de 1MHz a 1mHz para una perturbación en voltaje de amplitud 10mV, para caracterizar el electrolito y de 200kHz a 10mHz para una perturbación en voltaje de amplitud 10mV, para los supercondensadores.

3.7.1.1. Conductividad iónica

La conductividad iónica se define como: capacidad que tiene un material para transportar iones (a mayor movilidad de iones, mayor conductividad menor resistencia) y viene definida por la siguiente expresión:

$$\sigma (S/cm) = \frac{e}{R \cdot A} \quad (4) \quad \text{siendo} \quad \begin{array}{l} e, \text{ es el espesor (cm)} \\ R, \text{ resistencia } (\Omega) \\ A, \text{ área de la membrana (cm}^2\text{)} \end{array}$$

Para calcular la conductividad iónica se ensamblaron los electrolitos poliméricos sólidos ya cortados que contenían un 60% de proporción en IL en celdas metálicas Swagelok y se realizaron espectroscopias de impedancia para diferentes temperaturas controladas (desde -30°C hasta 120°C) en cámara ambiental Binder, modelo MK 53 (E2) (Anexo 1, Imagen a1.11). A partir de los diagramas de Nyquist obtenidos se obtuvo la resistencia R como el corte de la línea recta obtenida

con el eje real. En el Anexo 3, Imagen a3.1 se encuentra un ejemplo gráfico. Mediante la ecuación (4) se calculó la conductividad iónica.

3.7.1.2. Resistencia de supercondensadores

Se realizaron espectroscopias de impedancia para los supercondensadores (tanto para temperatura ambiente como para 60°C) con el propósito de estudiar la resistencia de estos. En el Anexo 3. Figura a3.2 se muestra un ejemplo del diagrama de Nyquist obtenido para un supercondensador:

Como se observa en la imagen, a frecuencias muy altas (cercanas a 200 kHz) la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero y la resistencia medida (R_e) es la intersección de la curva con el eje x o eje R_e (Z). Esta resistencia se asocia fundamentalmente con la resistencia del potencióstato y las conexiones. También a altas frecuencias se observa la presencia de un semicírculo cuyo diámetro se relaciona con la resistencia asociada a la estructura porosa del carbón de los electrodos y la existencia de grupos funcionales (R_i). La suma de estas dos resistencias se relaciona habitualmente con la resistencia en serie equivalente (ESR) obtenida también de los ensayos de carga/descarga. La línea que aparece tras el semicírculo nos informa sobre el comportamiento capacitivo del supercondensador, siendo el último punto de ésta la inversa de la capacitancia [6, 7].

3.7.2. Ensayos de carga-descarga.

Se trata de una técnica electroquímica que consiste en la aplicación de una intensidad de corriente constante al supercondensador entre dos potenciales determinados. En estos ensayos se mide la diferencia de potencial entre los electrodos para la carga (intensidades positivas) y la descarga (intensidades negativas) en función del tiempo [4]. A partir de estos ensayos podemos obtener los siguientes parámetros del supercondensador.

Eficiencia coulombica (%):
$$\eta = \frac{Q^+}{Q^-} \quad (5) \quad \text{siendo} \quad Q^+: \text{carga almacenada en la carga}$$

$$Q^-: \text{carga almacenada en la descarga}$$

Capacitancia $\left(\frac{F}{g}\right)$
$$C_{am} = \frac{4 \cdot I}{m \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (6) \quad \text{Siendo} \quad I: \text{intensidad aplicada}$$

$$m: \text{masa total de carbón activado}$$

$$\frac{dV}{dt}: \text{derivada del voltaje respecto del tiempo (pendiente de la recta de descarga)}$$

Resistencia en serie equivalente $(\Omega \cdot cm^2)$
$$ESR = \frac{A \cdot \Delta V}{2 \cdot I} \quad (7) \quad \text{siendo} \quad \Delta V: \text{caída óhmica}$$

$$A: \text{área del electrodo}$$

Energía específica real $\left(\frac{W \cdot h}{kg}\right)$
$$E_{real} = \frac{I \cdot \int_{t_i}^{t_f} V dt}{m} \quad (8) \quad \text{siendo} \quad \int_{t_i}^{t_f} V dt: \text{área bajo la curva para la}$$

$$\text{descarga.}$$

Energía máxima $\left(\frac{W \cdot h}{kg}\right)$
$$E_{máx} = \frac{C \cdot V^2}{2 \cdot m} \quad (9) \quad \text{siendo} \quad C: \text{capacitancia específica}$$

$$V: \text{voltaje máximo}$$

Potencia media $\left(\frac{kW}{kg}\right)$
$$P_{media} = \frac{E_{real}}{t_d} \quad (10) \quad \text{siendo} \quad t_d: \text{tiempo de descarga}$$

Potencia máxima $\left(\frac{kW}{kg}\right)$
$$P_{máx} = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (11)$$

Estos ensayos se realizaron con potencióstato-galvanostato multicanal Bio-logic SA, modelo VMP3 s/n 0188 (Anexo 1, Imagen a1.10). Se fijaron densidades de corriente de 5mA/cm², 2mA/cm² y 1mA/cm² con voltaje desde 0 hasta 3,5V. En las curvas de carga y descarga se representa el voltaje frente al tiempo. En el Anexo 3. Figura a3.3 se presenta una figura como ejemplo de carga-descarga.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización químico-física.

4.1.1. Morfología de los electrodos.

Con el objetivo de investigar la morfología de los electrodos pero, sobre todo, para dilucidar si el electrolito polimérico penetraba en todo el electrodo, se obtuvieron imágenes mediante SEM de la superficie, del corte transversal y de la base de los electrodos. En la siguiente figura se compara la superficie de un electrodo antes (Fig.4.1 a) y después de la impregnación con el electrolito polimérico (Fig. 4.1 b)).

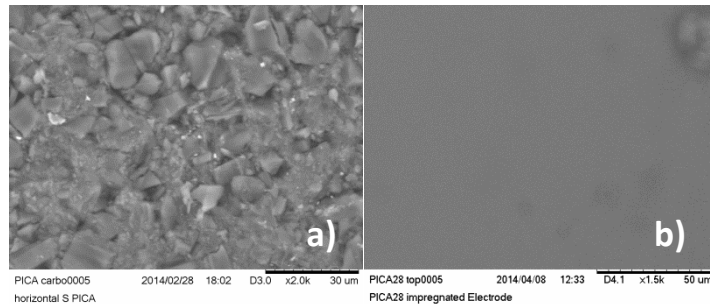


Figura 4.1. Imagen de superficie del electrodo sin electrolito a) y con electrolito b).

En la Fig. 4.1 a) se observa una superficie irregular en la que se distinguen claramente las partículas de carbón activado. Mediante la impregnación con el electrolito y posterior secado, la imagen SEM muestra una superficie uniforme correspondiente al electrolito polimérico (Fig. 4.1 b)). Esto se debe a que el electrolito cubre la superficie del electrodo en su totalidad.

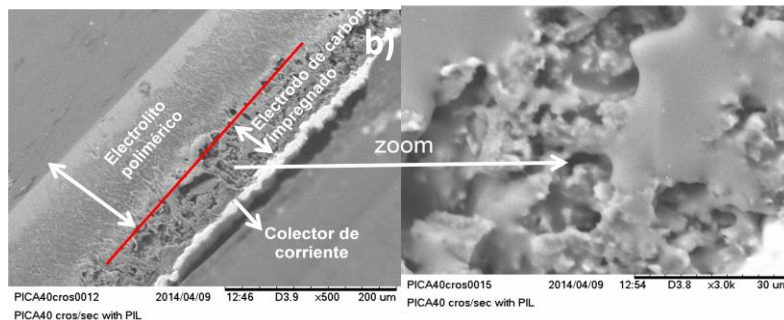


Figura 4.2. Imagen de la sección transversal del electrodo impregnado (Fig. 4.2. a) y con aumento de la zona del electrodo carbonoso con el electrolito polimérico embebido (Fig. 4.2. b)).

En la Fig. 4.2. a) se observa a la izquierda de la línea roja la capa superficial del electrolito polimérico y, a la derecha, el carbón activado de un electrodo ya impregnado. La segunda imagen se corresponde con la zona de carbón activado aumentada. En ella se observa que la estructura porosa del carbón está completamente recubierta por electrolito que ha penetrado hasta el colector de corriente. En la figura a4.1 del anexo 4 podemos observar imágenes SEM de la base del electrodo.

Además se realizó EDX de la superficie del electrodo sin impregnar (Anexo 4, Figura a4.2), y se comparó con la superficie, el corte transversal y la base del electrodo impregnado (Anexo 4, Figuras: a4.3, a4.4 y a4.5 respectivamente). Los datos revelan que existe presencia de azufre (S) procedente del electrolito en todas las zonas analizadas del electrodo impregnado, mientras que en el electrodo no impregnado no. Esto quiere decir que mediante la técnica de impregnación el electrolito ha penetrado en la estructura porosa del carbón cubriéndolo desde la superficie hasta la base.

Dependiendo de la masa de electrolito polimérico respecto de carbón activado usado, el espesor de la zona de separación de los supercondensadores será mayor o menor. A mayor masa de electrolito cabe esperar mayor espesor de la zona de separación, por lo tanto mayor resistencia del supercondensador. Para poder corroborar esto, se impregnaron electrodos con diferentes cantidades de electrolito, se obtuvo la proporción de electrolito-carbón activado en masa ($P_{\text{electrodo}}$) y se tomaron tanto imágenes de

la superficie como de la sección transversal de los electrodos. Esto queda ratificado mediante el Anexo 4, Tabla a4.1.

4.1.2. Composición de los electrodos

Tal y como se describe en el procedimiento experimental, se realizaron infrarrojos para evaluar cualitativamente la composición de los electrolitos y de la superficie de los electrodos (antes y después de la impregnación). A continuación se representan los resultados mediante gráficas de absorbancia en función de la longitud de onda para los diferentes materiales analizados.

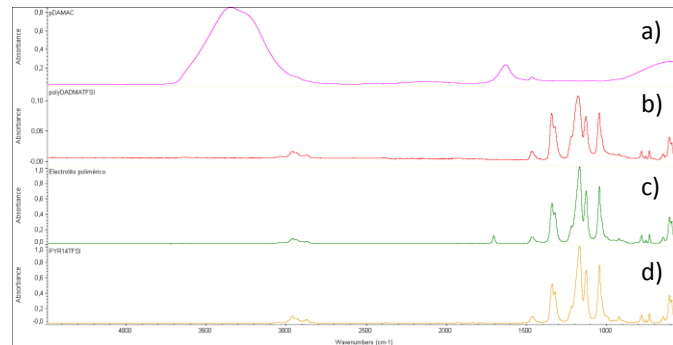


Figura 4.3. Espectroscopia IR de diferentes compuestos:

a) polyDADMAC, b) polyDADMATFSI, c) Electrolito polimérico (60% en IL), d) PYR₁₄TFSI

Se observa que todos los compuestos, excepto el polímero precursor, presentan picos de absorción entre las longitudes de onda de 1500 y 1000 cm^{-1} atribuibles al anión TFSI en los compuestos. Esto ha sido referenciado bibliográficamente con los trabajos de A.-L. Pont et al [16] A partir de este ensayo se puede concluir que la reacción de intercambio aniónico de polyDADMAC se llevó a cabo con éxito obteniéndose polyDADMATFSI.

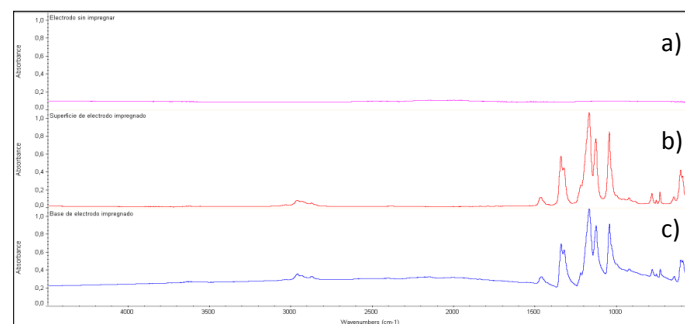


Figura 4.4. Espectroscopia IR de la superficie de un electrodo no impregnado (Fig. 4.4 a), para electrodo impregnado (Fig. 4.4 b) y para la base del electrodo impregnado (Fig. 4.4c).

La Fig. 4.4 b) es la espectroscopia de infrarrojos de la superficie de un electrodo impregnado y en ella se observan los picos de absorción atribuibles al TFSI, mientras que para el carbón no impregnado (Fig. 4.4 a)) no. Esto corrobora que mediante la técnica de impregnación del electrodo se obtiene polímero en la superficie del mismo. También se realizaron infrarrojos de la base de los electrodos, encontrando los mismos picos de absorción atribuibles al anión TFSI (Figura 4.4 c)). Esto corrobora que mediante la técnica de impregnación desarrollada el electrolito penetra en el carbón activado hasta la base, cubriendo la superficie porosa del carbón en su totalidad. Este hecho es imprescindible para que se produzca la eficaz acumulación de energía por fuerzas electrostáticas en los electrodos que conforman el supercondensador.

4.1.3. Estabilidad térmica del electrolito

Se realizaron análisis de termogravimetría TGA con el fin estudiar la estabilidad térmica del polímero precursor (polyDADMAC), el PIL (polyDADMATFSI), el IL puro (PYR₁₄TFSI) y el electrolito polimérico (60% en IL). Los resultados se muestran en la siguiente figura.

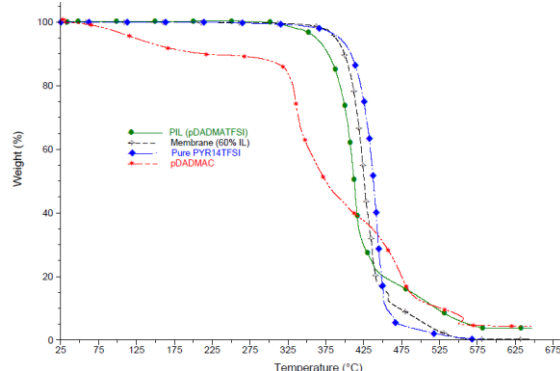


Figura 4.5. TGA del PIL, IL, polímero precursor y electrolito (60% en IL).

Se observa que el compuesto con menor estabilidad térmica es el precursor polyDADMAC cuya pérdida de peso inicial se debe a la pérdida de agua. El polyDADMATFSI, obtenido tras el intercambio aniónico del cloro (Cl) por TFSI, presenta una estabilidad significativamente mayor, de hasta 350°C [17]. Esto está en línea con algunas publicaciones científicas en las que se asocian las propiedades físico-químicas (incluida la estabilidad térmica) de este tipo de electrolitos poliméricos con el tipo de anión [19]. El IL puro PYR₁₄TFSI presenta la mayor estabilidad térmica, alrededor de 400°C. El electrolito polimérico presenta una estabilidad intermedia a la de sus componentes y puede considerarse muy elevada para este tipo de compuestos.

4.2. Caracterización electroquímica del electrolito: conductividad iónica.

El estudio de la conductividad iónica se llevó a cabo según el proceso descrito en el apartado 3.7.1.1 del procedimiento experimental. A continuación se muestran los resultados.

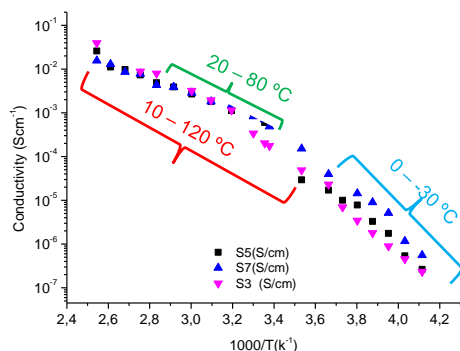


Figura 4.6. Conductividad iónica del electrolito polimérico 60% de IL.

En la figura 4.6 se puede observar que la conductividad iónica aumenta al aumentar la temperatura (valores a la izquierda del gráfico). Esto quiere decir que a mayor temperatura la movilidad de los iones será mayor y por lo tanto la resistencia menor. Estos valores están en concordancia con los encontrados en la bibliografía. En este trabajo también se han utilizado electrolitos poliméricos en supercondensadores que contenían mayor proporción de líquido iónico (70%). Para este caso la conductividad del electrolito será aún mayor, ya que, como se encuentra en la bibliografía, el incremento de la proporción en líquido iónico en el electrolito incrementa la conductividad iónica. [17]

4.3. Caracterización electroquímica de los supercondensadores.

Se ensamblaron supercondensadores a partir de electrodos impregnados en celdas Swagelok mediante el proceso descrito en el apartado 3.5 del procedimiento experimental. Estos fueron sometidos a ensayos galvanostáticos de carga-descarga y espectroscopia de impedancias.

Mediante estos ensayos y a través de las ecuaciones enunciadas en el procedimiento experimental se obtuvieron los valores de las siguientes propiedades electroquímicas: Eficiencia, η (Ec. (5)); Capacitancia, C_{am} (Ec. (6)); Resistencia en serie equivalente, ESR (Ec. (7)); Energía específica real, E_{real} (Ec. (8)), Energía máxima, E_{max} (Ec. (9)); Potencia media, P_{media} (Ec. (10)) y Potencia máxima, $P_{máx}$ (Ec. (11)). Se analizó cómo afectan a las propiedades electroquímicas la variación de los siguientes parámetros: la proporción de electrolito polimérico-carbón activado, la temperatura y la composición de electrolito polimérico.

4.3.1. Efecto de la proporción electrolito polimérico-carbón activado.

Con el fin de evaluar la influencia de la cantidad de electrolito polimérico en el comportamiento electroquímico del supercondensador se ensamblaron supercondensadores utilizando electrodos de carbón impregnados con diferentes cantidades de electrolito y se ensayaron mediante experimentos de carga-descarga a temperatura ambiente. Se definió la proporción electrolito-carbón activado (P) como la masa de electrolito dividido entre la masa de carbón activado. La nomenclatura de los supercondensadores será la siguiente: su nombre comenzará por “SC” seguido del valor P en números enteros. En la tabla a5.1 del anexo 5 se muestran las características de los diferentes supercondensadores utilizados y la nomenclatura que recibirán durante toda la memoria.

La siguiente figura muestra los perfiles de carga-descarga de los diferentes supercondensadores cuando se cargan hasta 3,5V a una densidad de corriente (j) 2mA/cm².

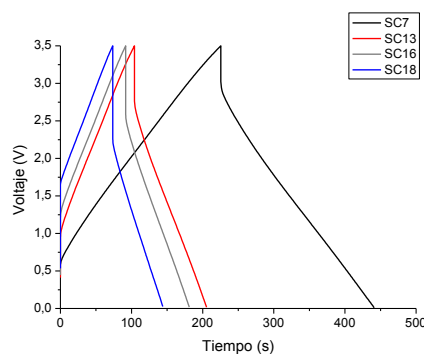


Figura 4.7. Curva de carga-descarga de los supercondensadores cargados hasta 3,5V.

Como se observa en la figura la caída óhmica es menor para menor proporción de electrolito polimérico- carbón activado (P), por lo que cabe esperar una menor resistencia ESR. Así mismo, la capacitancia, que es inversamente proporcional a la pendiente de descarga, tiene valores parecidos a simple vista para los supercondensadores estudiados. Otro factor a tener en cuenta es el área por debajo de la curva de descarga, que está relacionada con la cantidad de energía específica real. Bajo estos resultados se observa que a menores P la energía específica real es mayor. Para confirmar la tendencia que se observa en la Fig. 4.7, se calcularon los parámetros de resistencia equivalente en serie (ESR) y capacitancia (C_{am}) mediante las ecuaciones (7) y (6) respectivamente para los distintos supercondensadores estudiados. Los resultados se muestran en las siguientes figuras, en las que se representa la ESR y C_{am} para las diferentes densidades de corriente estudiadas, cargadas hasta 3,5V y a temperatura ambiente.

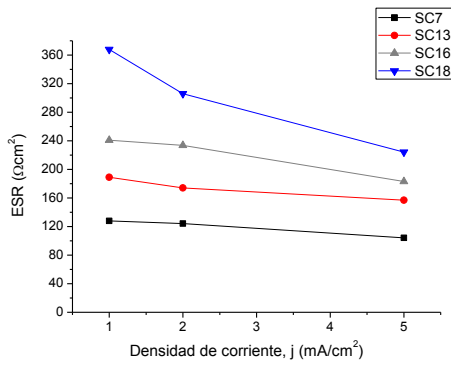


Figura 4.8. ESR frente a j para diferentes proporciones P a temperatura ambiente.

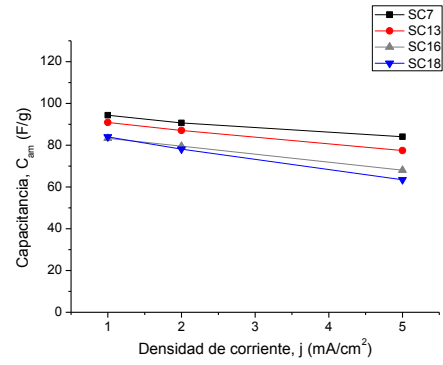


Figura 4.9. C_{am} frente a j para diferentes proporciones P a temperatura ambiente.

Como se observa en la figura 4.8, la ESR decrece notablemente al disminuir el parámetro P (entre el 60% y un 40% dependiendo de la densidad de corriente). Esto se debe a que a mayor proporción de electrolito-carbón activado, el espesor de la zona de separación es mayor y por lo tanto mayor la resistencia. En cuanto a la capacitancia se observa un ligero aumento al disminuir P. Pese a ello, los valores son parecidos para todos los supercondensadores, como se observó en la Fig. 4.7.

La energía específica real (E_{real}) se calculó a partir de los ensayos de carga-descarga mediante la ecuación (8). A continuación se representan los valores de energía obtenidos frente a la densidad de corriente aplicada en la descarga (Figura 4.10).

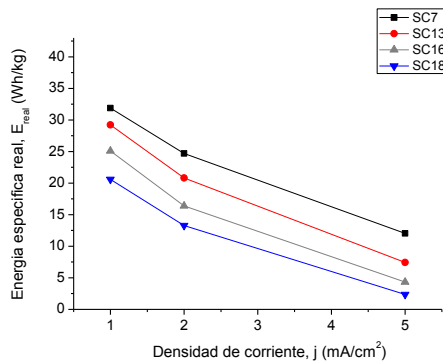


Figura 4.10. E_{real} frente a j para diferentes proporciones P a temperatura ambiente.

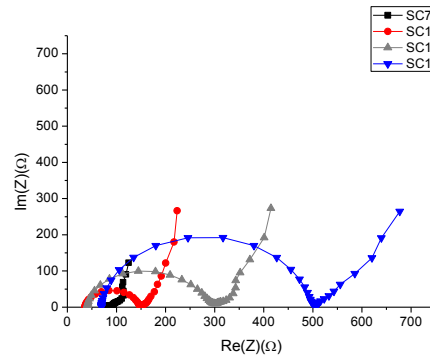


Figura 4.11. Diagramas de Nyquist. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

En la figura 4.10 se observa que la disminución de la proporción electrolito-carbón activado hace aumentar la energía almacenada. Esto se debe a que el electrolito polimérico existente entre los electrodos de carbón tiene un mayor espesor contribuyendo al aumento de la resistencia del supercondensador. Esto indica que un aumento de la resistencia tiene un efecto claro en la energía real. Los resultados de las espectroscopias de impedancia se representaron mediante diagramas de Nyquist, en el cual la resistencia de los supercondensadores se lee como el valor de la resistencia real (Ω) al final del semicírculo. Esta impedancia es equivalente a la ESR obtenida anteriormente mediante ensayos galvanostáticos. En la figura 4.11 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos a temperatura ambiente. Con ellos se contrasta que para un valor P menor, la resistencia de los supercondensadores es menor.

Mediante los resultados obtenidos se pudo comprobar que para proporciones P bajas los supercondensadores tienen propiedades electroquímicas mejoradas. Se realizaron ensayos con proporciones menores de 7, pero no se obtuvieron buenos resultados debido a que el espesor de la zona de separación era mínimo y la impregnación no era completa, generándose con ello cortocircuitos e imposibilitándose la carga de los supercondensadores hasta 3,5V.

4.3.2. Efecto de la temperatura.

Para estudiar el efecto que la temperatura tiene en el comportamiento electroquímico de los supercondensadores, se realizaron los mismos ensayos que a temperatura ambiente pero fijando la temperatura en 60°C. En el Anexo 6, Figura a6.1 se muestran los perfiles de carga-descarga tanto para temperatura ambiente (TA) como para 60°C de los supercondensadores SC7 y SC18. Sólo se presentan estos dos supercondensadores porque son aquellos que tienen menor y mayor proporción electrolito-polímero y porque incluir más datos puede dificultar el análisis visual de los resultados. En esta figura se puede observar que a mayor temperatura disminuye la caída óhmica por lo que cabe esperar una disminución de la resistencia con la temperatura y una mayor energía específica real. La pendiente de la descarga no sufre modificaciones importantes para el aumento de la temperatura por lo que se espera que la modificación de la capacitancia en función de la temperatura no sea elevada.

A continuación se muestran las gráficas de ESR, capacitancia y energía frente a densidad de corriente y los diagramas de Nyquist a 60°C, comparadas con las obtenidas a temperatura ambiente.

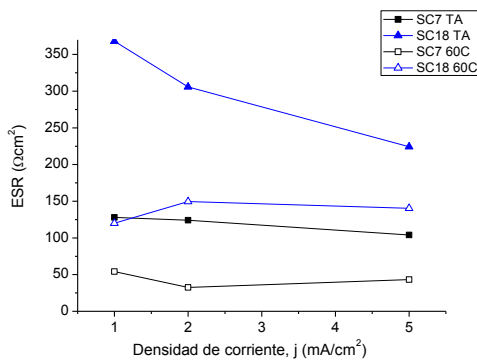


Figura 4.12. ESR frente a j para SC7 y SC18 a temperatura ambiente y a 60°C

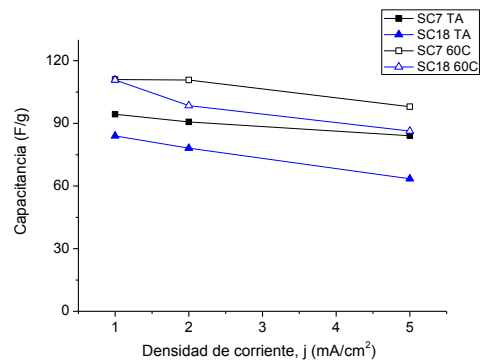


Figura 4.13. C_{am} frente a j para SC7 y SC18 a temperatura ambiente y a 60°C

Como se observa en la Figura 4.12 el aumento de la temperatura hace decrecer la ESR entre un 50% y 70% para ambos supercondensadores. Esto se debe a que el electrolito polimérico tiene una conductividad iónica mayor al aumentar la temperatura debido a que los iones se mueven con mayor facilidad a través de la matriz electrolítica. En la figura 4.13 se observa que la capacitancia también aumenta con la temperatura.

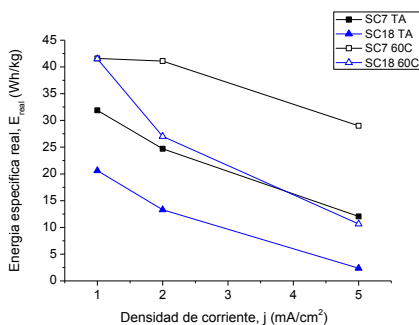


Figura 4.14. E_{real} frente a j para SC7 y SC18. Ensayos a temperatura ambiente y 60 °C. Carga 3,5V.

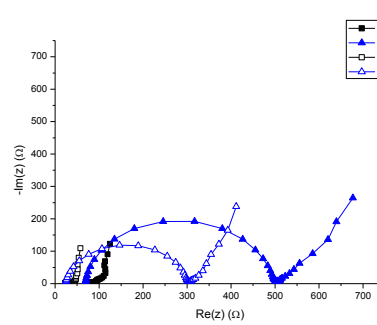


Figura 4.15. Diagramas de Nyquist para SC7 y SC18 a diferentes temperaturas.

Como se observa en la figura 4.14 el aumento de la temperatura provoca un aumento de la energía específica real para los supercondensadores, siendo éste más significativo para el SC18. Esto quiere decir que el efecto de la temperatura es más importante para supercondensadores con mayor proporción de electrolito, es decir, con mayor resistencia. A través de los resultados obtenidos, se puede afirmar que la tendencia respecto a la proporción electrolito-carbón activado es similar para temperatura ambiente que para 60°C.

Los diagramas de Nyquist (Figura 4.15) obtenidos reflejan el mismo comportamiento que el estudio de ESR a partir de ensayos galvanostáticos: el aumento de la temperatura disminuye la resistencia.

Además cabe destacar que se observa una disminución del diámetro del semicírculo con la temperatura. Esto nos informa de que la resistencia del electrolito es menor.

4.3.3. Efecto de la concentración del líquido iónico en el electrolito.

Para investigar cómo afecta la composición del electrolito polimérico en el comportamiento de los supercondensadores, se realizaron ensayos de caracterización electroquímica para supercondensadores cuyo electrolito tenía mayor proporción de IL (70% frente al 60% anterior).

En el Anexo 6, Figura a6.2 se muestran los perfiles de carga-descarga tanto para temperatura ambiente (TA) como para 60°C de los supercondensadores SC18 y SC20, que presentan distinta proporción de líquido iónico (60 y 70% respectivamente) pero tienen una proporción electrolito-carbón activado similar. En esta figura se observa que una mayor concentración en líquido iónico deriva en una menor caída óhmica. Por tanto, se espera una menor resistencia ya que al aumentar el porcentaje de IL que contiene el electrolito la conductividad iónica es mayor. Las pendientes de descarga son similares para cada condensador independientemente de la temperatura. Lo que sí se observa es que para el SC18 cuyo electrolito contiene un 60% en IL, la pendiente parece menor que para SC20. El área debajo de la curva de descarga es similar para ambos supercondensadores a 60°C. Sin embargo, a temperatura ambiente el área del SC18 es menor que para el SC20.

A continuación se muestran las gráficas de ESR, capacitancia y energía frente a densidad de corriente y los diagramas de Nyquist para el supercondensador SC18, que contiene un 60% de IL, y para el SC20 que tiene una 70% de IL.

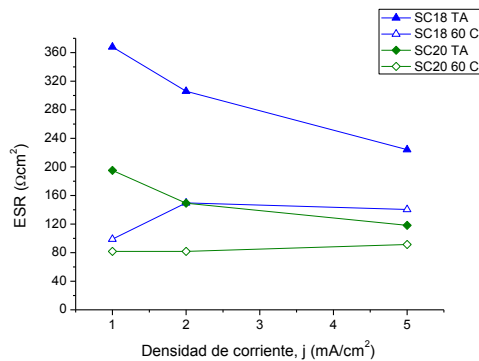


Figura 4.16. ESR frente a j para SC18 y SC20 a temperatura ambiente y a 60°C.

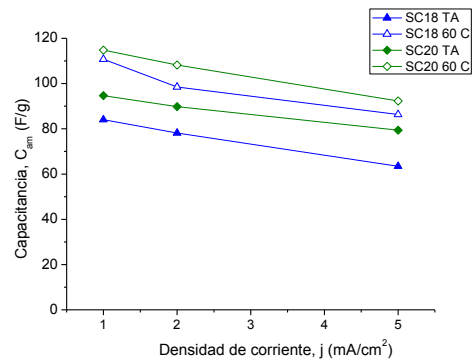


Figura 4.17. C_{am} frente a j para SC18 y SC20 a temperatura ambiente y a 60°C.

Como se adelantaba anteriormente se comprueba que la ESR disminuye sustancialmente cuando se emplea mayor cantidad de IL en el electrolito debido a la mayor movilidad de los iones. Aunque en la Figura a6.2 del Anexo 6 se obtengan valores de pendiente mayores para SC20 que para SC18, se obtienen valores de capacitancia mayores debido a que la masa del SC20, que es inversamente proporcional a la capacitancia (6), es mucho menor.

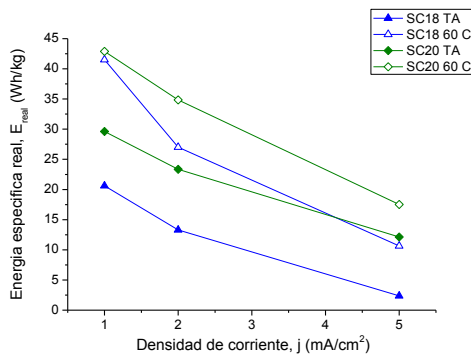


Figura 4.18. E_{real} frente a j para SC18 y SC20 a temperatura ambiente y 60°C. Carga 3.5V.

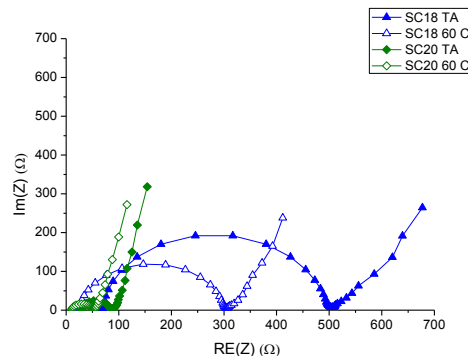


Figura 4.19. Diagramas de Nyquist obtenidos por espectroscopia de impedancias Electrolyto con 60 y 70% en IL

Como se puede observar en la Figura 4.18, un aumento en la concentración del IL aumenta la energía específica tanto a temperatura ambiente como a 60°C. Esto se debe a que al aumentar el contenido en líquido iónico la movilidad de los iones en el electrolito aumenta, reduciendo por tanto la resistencia y la caída óhmica del supercondensador. Mediante los diagramas de Nyquist que aparecen en la Figura 4.19, se confirma que el uso de un mayor porcentaje en IL disminuye la resistencia.

En el Anexo 6, Figura a6.3, se puede ver un Diagrama de Ragone en el que se representa potencia real (eje y) frente la energía real (eje x) a escala logarítmica para los SC7, SC18, SC20. Mediante éste se constata que la potencia aumenta con la disminución de la proporción electrolito-carbón, con el aumento de la temperatura y con el aumento en la proporción del líquido iónico en el electrolito.

En la tabla a6.1 del anexo 6 se comparan los resultados obtenidos para el supercondensador que mejores prestaciones tiene (SC7) bajo condiciones de carga de 3,5V y densidad de corriente 5mA/cm², frente a un supercondensador con PYR₁₄TFSI investigado en el grupo, para ensayos de carga-descarga bajo condiciones de carga de 3,5V y densidad de corriente 5mA/cm². Los valores de E_{real} y ESR a 60°C para el SC7 y para el supercondensador con PYR₁₄TFSI son parecidos. Es decir, el electrolito polimérico (polyDADMATFSI- PYR₁₄TFSI) presenta prestaciones similares al PYR₁₄TFSI en su uso como electrolito en supercondensadores.

Si se compara el electrolito polimérico (polyDADMATFSI-PYR₁₄TFSI) con otros electrolitos poliméricos con líquido iónico cuyo polímero no es un PIL, se observa que mientras nuestro electrolito polimérico se puede cargar hasta valores de 3,5V, el resto no supera los 2-2,5V. Es decir, nuestro electrolito podrá almacenar mayor energía que el resto. [14, 21, 22]

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo de investigación son las siguientes:

- La reacción de intercambio iónico entre el polyDADMAC y el LiTFSI da lugar a un nuevo polímero con anión TFSI compatible con el líquido iónico (PYR₁₄TFSI). El electrolito polimérico obtenido mediante la mezcla del líquido iónico (PYR₁₄TFSI) con el polyDADMATFSI es un material novedoso con propiedades electroquímicas adecuadas para su uso como electrolito en supercondensadores.
- Este electrolito es estable tanto mecánicamente, pudiéndose obtener membranas autosoportadas, cómo térmicamente, ya que permite ser usado en un amplio rango de temperaturas sin que sufra degradación.
- El electrolito sintentizado con 60% en IL tiene una conductividad iónica alta, aunque como era de esperar, menor que la del líquido iónico puro [17]. Esto quiere decir que se ha conseguido diseñar un material sólido con buenas características para su uso como electrolito polimérico en supercondensadores.
- Mediante la técnicas de impregnación desarrollada se han obtenidos electrodos con carbón activado con una gran área superficial impregnada con un electrolito polimérico sólido diseñado por sus condiciones favorables para su uso en supercondensadores. La optimización del proceso de impregnación pasa por cubrir adecuadamente el carbón activo del electrodo y tener una capa superficial lo más fina posible para minimizar la resistencia pero suficiente para evitar el cortocircuito.
- Los supercondensadores ensamblados con este electrolito polimérico han podido cargarse con voltajes de operación máximos de 3,5V, similares a los utilizados para los líquidos iónicos.
- Se puede afirmar que trabajando con proporciones bajas de electrolito-carbón se obtienen mejoras en las propiedades electroquímicas de los supercondensadores: mayor acumulación de energía; mayor capacitancia, es decir, mayor aumento de la capacidad eléctrica por gramo de masa; y menor resistencia, posibilitando tanto una mejora en la acumulación de energía como en la potencia suministrada por el supercondensador, siendo la proporción óptima encontrada $P=7$.
- El aumento de la temperatura mejora las propiedades electroquímicas del supercondensador, sobre todo en términos de energía específica real y de disminución de la ESR.
- Al aumentar la proporción de IL en el electrolito se mejoran las propiedades electroquímicas (mayor energía específica real, mayor capacitancia, menor ESR) tanto a temperatura ambiente como a 60°C. Sin embargo a 60°C estas mejoras son menos significativas.
- La potencia real obtenida aumenta con la disminución de la proporción P, con el aumento de la temperatura y con el aumento en la proporción de IL en el electrolito.
- Los valores de E_{real} , C_{am} y ESR del SC7 son parecidos a los obtenidos mediante el uso de electrolitos líquidos basados en PYR₁₄TFSI [20]. Esto quiere decir que se ha conseguido un electrolito de propiedades mecánicas mejoradas y prestaciones similares a los líquidos iónicos.
- Con la gran mayoría de los electrolitos poliméricos utilizados en la bibliografía los supercondensadores no se caracterizaban más allá de 2-2,5V. Esto significa que nuestros supercondensadores, operando a 3,5V son capaces de almacenar mayor cantidad de energía que los publicados hasta la fecha.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Andrew f. Burke. Proceedings of the IEEE. Vol. 95, nº 4 (2007)
- [2] M. Y. Ayad, M. Becheril, A. Henni. Renewable Energy 36 (2011). 2627.
- [3] www.madrimasd.org, Los supercondensadores, una tecnología emergente para el almacenamiento de energía. (2010)
- [4] B.E. Conway. Electrochemical Supercapactors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academics and Plenum, New York 1999.
- [5] J. P. C. Triguero, R. L. Lavall, G.G. Silva. J. Power Sources 256 (2014) 264.
- [6] S. Vaquero, R. Diaz, M. Anderson, J. Palma, R. Marcilla. Electrochimica Acta 86 (2012) 241.
- [7] J.Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarquee, M. Chesneau. J. Power Sources 101 (2001) 109.
- [8] M. Galinsk, A. Lewandoski, I. Stepniak. Electrochimica Acta 51 (2006) 5567.
- [9] A. R. Salvador. Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Vol. 102, nº1 (2008) 79.
- [10] T. Welton. Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 2459.
- [11] J. Palomar, J. Lemus, N. Alonso-Morales, J. Bedia, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez. Chemical Communication 48 (2012) 10046.
- [12] A. Balducci, R. Dugas, P.L.Taberna, P.Simón, D.Plée, M. Mastrogostino, S. Psserini. J. Power Sources 165 (2007) 922.
- [13] Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang. J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 2719.
- [14] A. Lewandowski, A. Swiderska. Solid State Ionic, 161 (2003) 243.
- [15] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti. Progress in Polymer Science 38, Issue 7 (2013) 1009.
- [16] G.B.Appetecchi, G.-T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza. J. Power Sources 195 (2010) 3668
- [17] A.-L- Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes. J. Power Sources 188 (2009) 558.
- [18] J.R. MacDonal, W.R. Kenan, Impedance spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems, Jhon Wiley & Sons, 1987.
- [19] R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes. J. of Polymer Science 42, Issue 1 (2004) 208.
- [20] Paula Navalpotro. Trabajo Fin de Master: Desarrollo de nuevos electrolitos basado en líquidos iónicos y su aplicación en supercondensadores (2013).
- [21] C.P.Pandey, A. C. Rastogi, C.R. Westgate. J. of Power Sources 245 (2014) 857.
- [22] M. Yamagata, K. Soeda, S.Ikebe, S. Yamazaki, M. Ishikawa. Electrochimica Acta 100 (2013) 275.

7. ANEXOS

Anexo 1. Equipos utilizados

- Equipos utilizados en la preparación del electrodo



Imagen a1.1. Molino de bolas

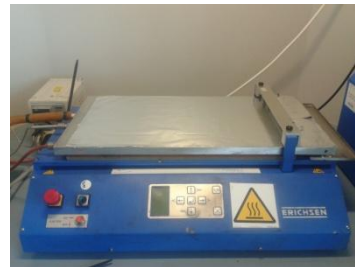


Imagen a1.2. Doctor blade



Imagen a1.3. Horno de vacío



Imagen a1.4. Cortador de discos "puncher"

- Equipos utilizados para la fabricación de supercondensadores



Imagen a1.5. Celda ensamblada



Imagen a1.6. Caja de guantes

- Equipos utilizados para la caracterización físico-química



Imagen a1.7. SEM



Imagen a1.8. IR



Imagen a1.9. TGA

- Equipos utilizados para la caracterización electroquímica



Imagen a1.10. Galvanostato-potenciostato



Imagen a1.11. Cámara Binder

Anexo 2. Imágenes de componentes.

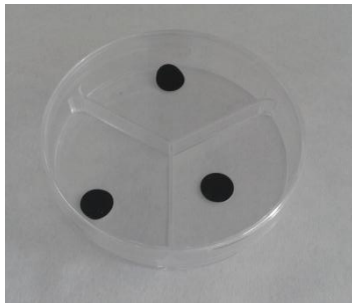


Imagen a2.1. Electrodos de carbón sin impregnar

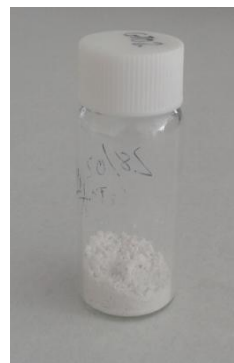


Imagen a2.2. Líquido iónico polimérico sintetizado (polyDADMATFSI)

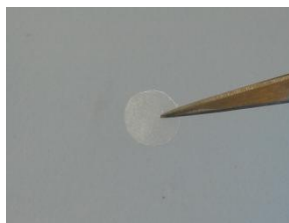


Imagen a2.3. Disco de electrolito polimérico.

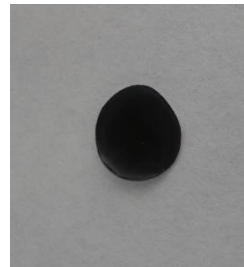


Imagen a2.4. Electrodo de carbón impregnado

Anexo 3. Caracterización electroquímica

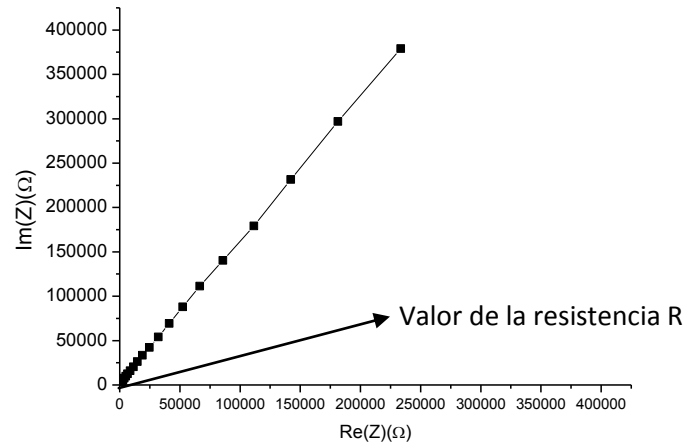


Figura a3.1. Ejemplo gráfico de diagrama de Nyquist para estudio de la conductividad del electrolito polimérico.

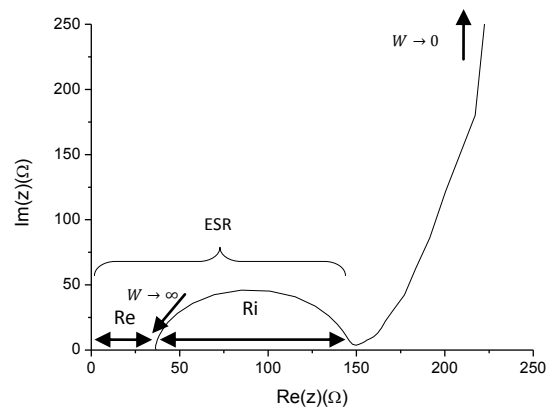


Figura a3.2 Diagrama de Nyquist para el estudio de la resistencia de supercondensadores.

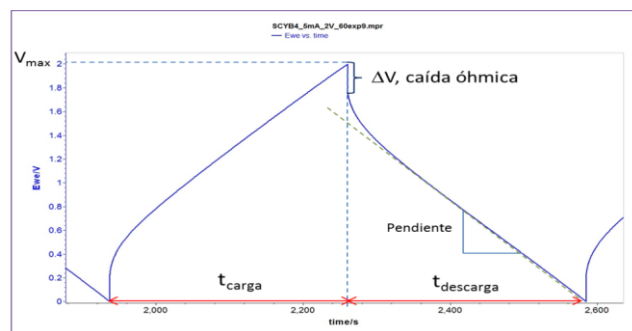


Figura a3.3 Gráfica de carga y descarga de un supercondensador.

Anexo 4. Estudio de la morfología mediante SEM.

- Imagen SEM de la base de los electrodos (sin colector de corriente)

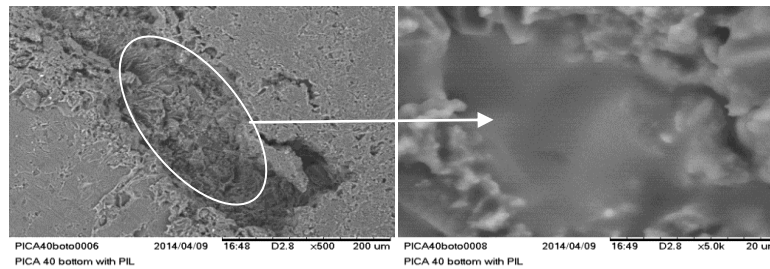


Figura a4.1. En la derecha, base del electrodo. En la imagen de la izquierda parte central de la imagen derecha con resolución aumentada.

- Análisis EDX de diferentes partes del electrodo estudiado en el SEM.

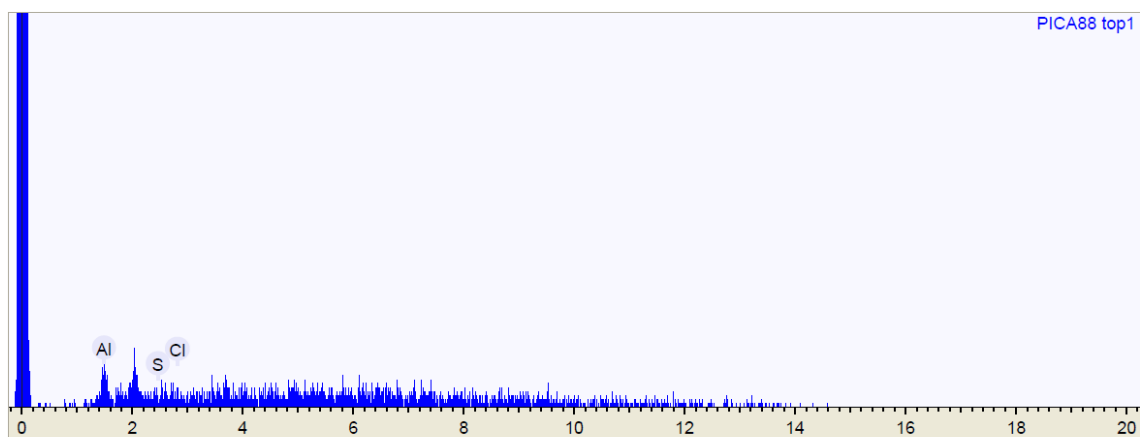


Figura a4.2. Análisis EDX de la superficie del carbón no impregnado con electrolito.

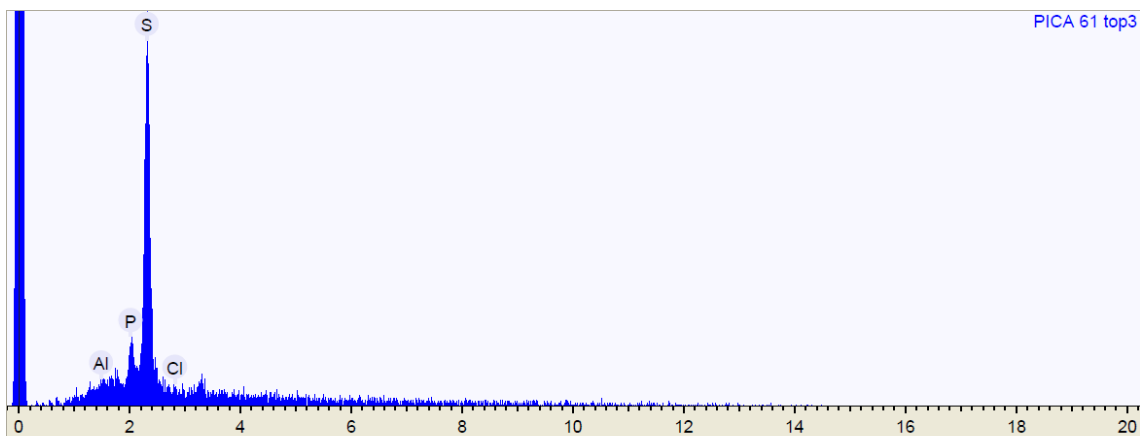


Figura a4.3. Análisis EDX de la superficie del carbón impregnado con electrolito.

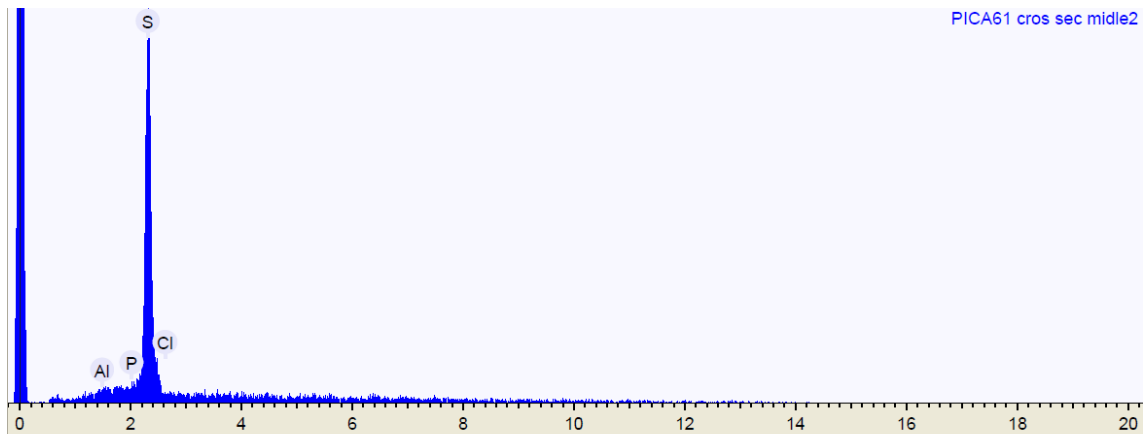


Figura a4.4. Análisis EDX de la sección transversal del carbón impregnado con electrolito.

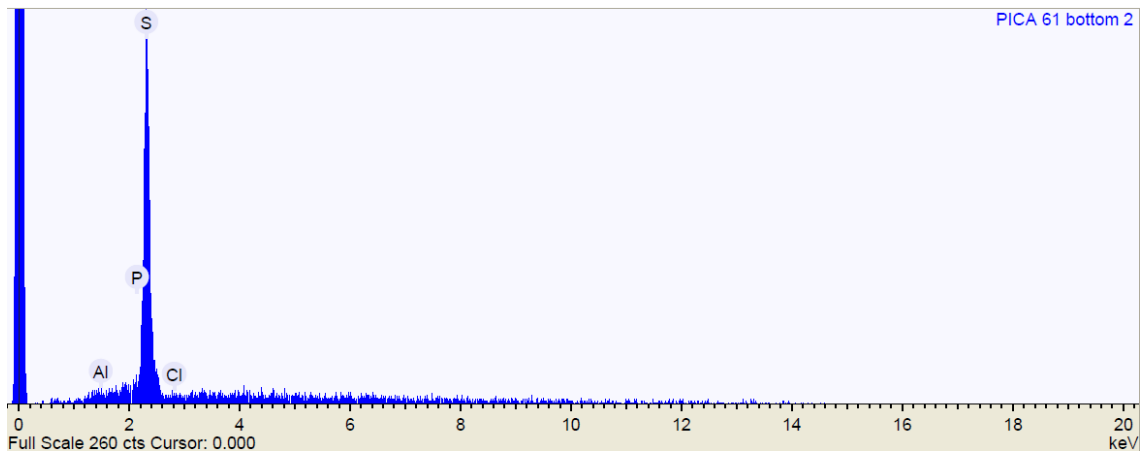
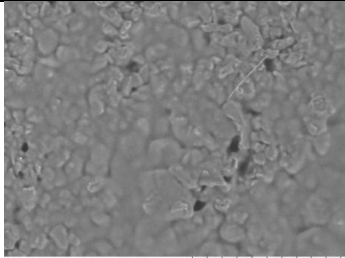
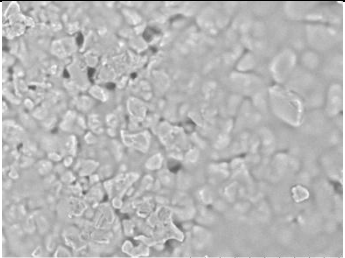
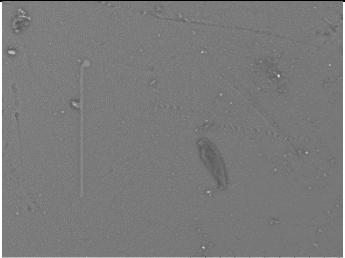
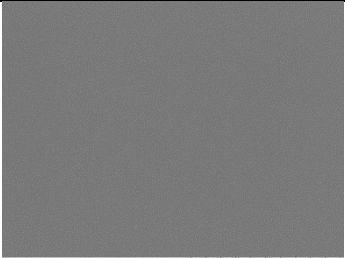
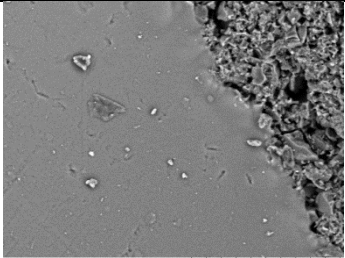
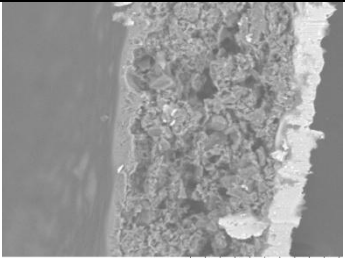
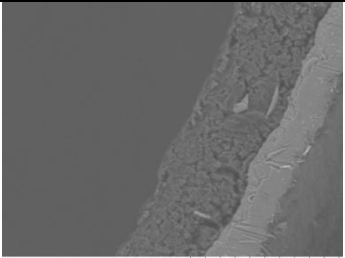
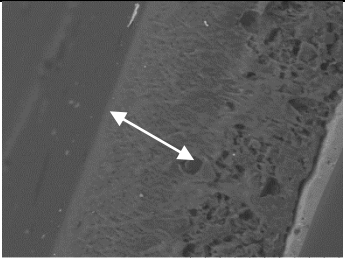
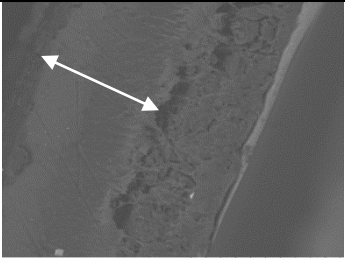
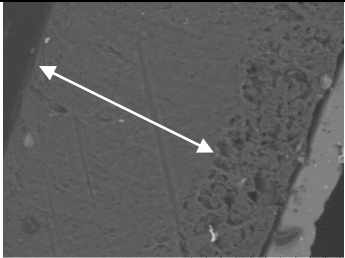


Figura a4.5. Análisis EDX de la base del carbón impregnado con electrolito.

- Estudio del espesor del electrodo.

Tabla a4.1. Imágenes SEM de electrodos impregnados tanto de la superficie como de la sección transversal con diferentes $P_{electrodo}$

$P_{electrodo}$	2	4	7	10	15
Superficie	 156Top 0001 156/Top side x1.0k 100 um	 159Top 0009 159/Top side x1.0k 100 um	 PICA40 top0007 2014/04/08 17:50 D3.2 x1.0k 100 um PICA40 top of electrode	 PICA28 top0003 2014/04/08 12:24 D4.1 x1.0k 100 um PICA28 impregnated Electrode	 PICA61 top0006 2014/04/09 11:45 D3.2 x1.0k 100 um PICA61 top with PIL
Sección transversal	 156 cross 0004 156/cross_section x1.0k 100 um	 159 cross 0001 159/cross_section x1.0k 100 um	 PICA40cros0002 2014/04/09 12:21 D4.2 x1.0k 100 um PICA40 cros/sec with PIL	 PICA28 sid0001 2014/04/08 14:00 D5.8 x1.0k 100 um PICA28 crosse/section view	 PICA61cros0001 2014/04/09 13:18 D5.1 x1.0k 100 um PICA61 cros/sec with PIL

Marcado en blanco queda el espesor de la zona de separación.

En la imagen para $P_{electrodo} = 15$ se observa la superficie en un borde, de ahí que se observe en perspectiva parte de la zona carbonosa.

Anexo 5. Datos de los supercondensadores.

Tabla a5.1. Supercondensadores estudiados. Características generales.

Supercondensador	Masa de carbón activado (mg PICA)	Masa de electrolito polimérico (mg)	% IL	P
SC7	7,8	57,1	60	7
SC13	4,0	53,2	60	13
SC16	4,2	64,5	60	16
SC18	4,0	70,1	60	18
SC20	3,1	60,0	70	20

Anexo 6. Perfiles carga-descarga para $2\text{mA}/\text{cm}^2$

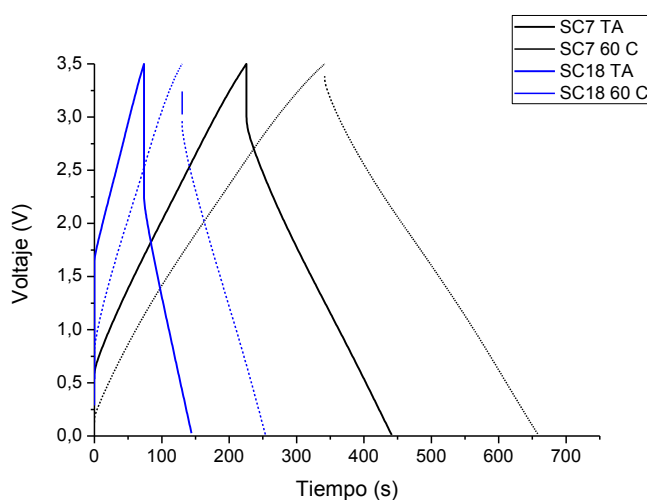


Figura a6.1. Curva de carga-descarga de los supercondensadores SC7 y SC18 para temperatura ambiente y 60° cargados hasta de 3,5V.

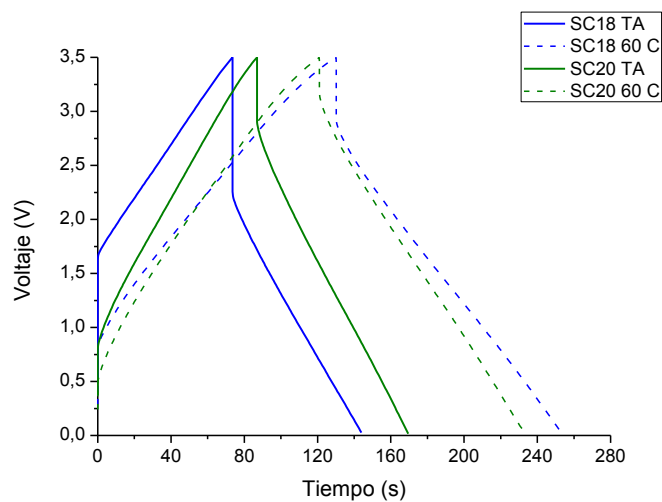


Figura a6.2. Curva de carga-descarga de los supercondensadores SC18 (60% en IL) y SC20 (70% en IL) para temperatura ambiente y 60° cargados hasta de 3,5V.

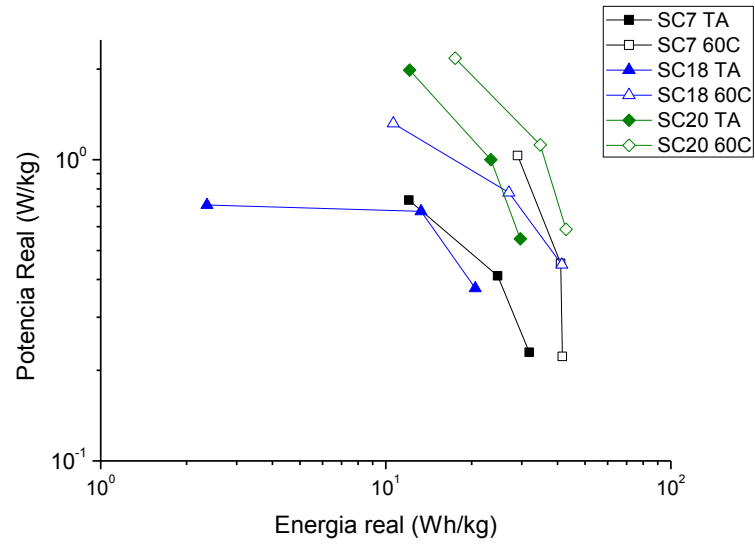


Figura a6.3. Diagrama de Ragone. Para SC7, SC18 y SC20 para temperatura ambiente y 60°C.

Tabla a6.1. E_{real} , C_{am} y ESR para supercondensador con electrolito $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y SC7.

	Supercondensador ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ puro)		SC7	
	Temp. Ambiente	60°C	Temp. Ambiente	60°C
E_{real} (Wh/kg)	20	35	12	28
C_{am} (F/g)	110	90	84	97
ESR (Ωcm^2)	55	35	104	43