

Proyecto de Fin de Carrera

Ingeniería Industrial



**ESTUDIO DE LOS SUPERCONDENSADORES  
Y SU VIABILIDAD COMO SISTEMA DE  
ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO EN  
INSTALACIONES FOTOVOLTAICAS**

Autor: Eva Clara Pérez Lobo

Tutor: Dr. D. Isidoro Lillo Bravo

**Dpto. de Ingeniería Energética  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2016





Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Industrial

# **ESTUDIO DE LOS SUPERCONDENSADORES Y SU VIABILIDAD COMO SISTEMA DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO EN INSTALACIONES FOTOVOLTAICAS**

Autor:

Eva Clara Pérez Lobo

Tutor:

Dr. D. Isidoro Lillo Bravo

Dpto. de Ingeniería Energética  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2016



Proyecto Fin de Carrera: ESTUDIO DE LOS SUPERCONDENSADORES Y SU VIABILIDAD COMO  
SISTEMA DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO EN INSTALACIONES FOTOVOLTAICAS

Autor: Eva Clara Pérez Lobo

Tutor: Dr. D. Isidoro Lillo Bravo

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal



*A mi familia y amigos*  
*A mis profesores*





---

# Agradecimientos

---

Me gustaría aprovechar estas líneas para agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado durante estos años en mi paso por la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.

En primer lugar me gustaría agradecer a mi familia el haberme dado la oportunidad de hacer esta carrera y haberme apoyado en los buenos y en los malos momentos durante todos estos años. A mi padre, por ser mi consejero y ayudarme siempre que lo he necesitado. La voz de mi conciencia es la tuya. A mi hermano, por animarme a hacer lo que me gusta y por esos ratos de charlas que me ayudaron a desconectar cuando lo necesitaba. Y a mi madre por enseñarme que nunca hay que dejar de luchar. Sin ellos no sería quién soy ahora mismo.

También me gustaría agradecer a mis compañeros de clase y amigos, que han sido mi apoyo moral en mi paso por la Escuela. Gracias a ellos los días de estudio en la biblioteca no fueron tan malos.

Finalmente, no quería dejar pasar la oportunidad de agradecer al tutor de este Trabajo Fin de Carrera, Isidoro Lillo Bravo, por su dirección y sus valiosas sugerencias en momentos de duda, así como por el respeto a mis ideas y el apoyo que me ha brindado durante la realización de este proyecto.

A todos, muchas gracias.



---

# Resumen

---

Los supercondensadores son una nueva tecnología en vías de desarrollo caracterizados por almacenar la energía electrostáticamente en la superficie de un material, en lugar de químicamente como en el caso de las baterías. Con muy pocas aplicaciones comerciales, el estudio de estos dispositivos no se ha perseguido hasta que los avances en la ciencia de los materiales han permitido alcanzar un mejor rendimiento en la fabricación y reducción de costes. La clave del alto rendimiento del supercondensador es la gran área superficial que estos dispositivos tienen disponible para almacenar la carga. En este proyecto estudiaremos las razones físicas, el funcionamiento interno de los supercondensadores, así como las características eléctricas y las limitaciones que representan el comportamiento de los supercondensadores.

Viendo el potencial de los supercondensadores como sistema de almacenamiento energético, nos planteamos la posibilidad de incorporarlo en los sistemas de producción eléctrica de energía renovable solar fotovoltaica, ya que puede proporcionar almacenamiento energético amigable con el medio ambiente. Los resultados nos muestran que los supercondensadores se pueden utilizar para mejorar la calidad de la energía proporcionada por los sistemas fotovoltaicos, caracterizados por su poca fiabilidad para las redes eléctricas, y podrían ser una solución aceptable en comparación con los sistemas de almacenamiento energético formado por las baterías de litio.



---

## Abstract

---

Uniquely in supercapacitors, the electrostatic charge is stored electrostatically on the surface of the material rather than chemically as is the case with batteries. With no commercial applications since the nearly years, the breakthrough was not pursued until advances in materials sciences and manufacturing improved performance and reduced costs. The key to capacitor performance is therefore a large surface area which is available to carry charge. This project will study the physics of the supercapacitor behaviour as well as their parameter measurement and we will try to model their performance through electrical models.

Considering the high potencial of supercapacitors as energy storage system, this paper proposes the integration of a supercapacitor bank with an on-grid photovoltaic plant, in order to enhance the supply reliability of large-scale PV power plants, thereby enabling high penetration of PV-generated electricity into the electrical grid. Results show that supercapacitors can be used to enhance the quality of the energy production given by PV systems, known for their low realibility as for the electrical grid concerns. Supercapacitors could be a suitable solution to this, compared with ion litio batteries as energy storage systems for on grid PV plants.



# Índice

Agradecimientos .....	9
Resumen .....	11
Abstract .....	13
Índice .....	15
Índice de Tablas.....	19
Índice de Figuras .....	21
Notación .....	25
<b>1 Introducción .....</b>	<b>29</b>
PARTE I .....	<b>33</b>
<b>2 Qué son los Supercondensadores.....</b>	<b>35</b>
2.1 <i>Historia</i> .....	35
2.2 <i>Diseño básico</i> .....	36
<b>3 Principios de Almacenamiento en los Supercondensadores .....</b>	<b>39</b>
3.1 <i>Doble Carga Interfacial</i> .....	39
3.2 <i>Pseudocapacidad</i> .....	42
<b>4 Clasificación de los Supercondensadores.....</b>	<b>45</b>
4.1. <i>Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs)</i> .....	46
4.1.1 Carbón Activado .....	46
4.1.2 Aerogel .....	46
4.1.3 Nanotubos de Carbono (CNTs).....	47
4.1.4 Grafito.....	47
4.1.5 Carbones derivados de carburos (CDCs).....	48
4.1.6 Otros .....	48
4.2 <i>Pseudocondensadores</i> .....	48
4.2.1 Óxidos Metálicos .....	49
4.2.2 Polímeros conductores.....	52
4.3 <i>Supercondensadores híbridos</i> .....	54
4.3.1 Supercondensadores compuestos .....	54
4.3.2 Supercondensadores asimétricos (Pseudo/EDLC) .....	55
4.3.3 Supercondensador tipo batería.....	55
4.4. <i>Electrolito</i> .....	56
4.4.1. Acuoso .....	56
4.4.2. Orgánico .....	57
<b>5 Características de los Supercondensadores .....</b>	<b>59</b>
5.1. <i>Capacidad</i> .....	59
5.1.1. Factores que afectan a la capacidad. ....	60
5.2. <i>Tensión de funcionamiento</i> .....	64

5.3.	<i>Curvas de carga y descarga</i> .....	65
5.4.	<i>Estado de carga (SOC) y profundidad de descarga (DOD)</i> .....	66
5.5.	<i>Resistencia interna y ESR</i> .....	67
5.5.1.	Parámetros que afectan a la resistencia .....	68
5.6.	<i>Capacidad Energética y Potencial</i> .....	70
5.7.	<i>Esperanza de Vida</i> .....	72
5.8.	<i>Autodescarga, pérdidas del SC</i> .....	74
5.9.	<i>Polaridad</i> .....	75
<b>6.</b>	<b>Principios de Almacenamiento y Clasificación de las Baterías</b> .....	<b>77</b>
6.1.	<i>Baterías de plomo ácido</i> .....	77
6.1.1.	Baterías de plomo-ácido ventiladas (VLA) .....	78
6.1.2.	Baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA) .....	78
6.2.	<i>Baterías de Ión-Litio</i> .....	79
6.3.	<i>Baterías rédox</i> .....	80
6.4.	<i>Características de las baterías</i> .....	80
6.4.1.	Capacidad .....	80
6.4.2.	Profundidad de descarga .....	82
6.4.3.	Tensión de salida .....	82
6.4.4.	Vida útil .....	84
<b>7.</b>	<b>Comparación entre los dispositivos de almacenamiento</b> .....	<b>87</b>
7.1.	<i>Ventajas y desventajas: Baterías</i> .....	87
7.1.1.	Baterías de plomo-ácido .....	88
7.1.1.1.	Ventajas .....	88
7.1.1.2.	Desventajas .....	88
7.1.2.	Baterías Ion-Litio .....	88
7.1.2.1.	Ventajas .....	88
7.1.2.2.	Desventajas .....	89
7.1.3.	Batería Redox .....	89
7.1.3.1.	Ventajas .....	89
7.1.3.2.	Desventajas .....	89
7.2.	<i>Ventajas y desventajas: Supercondensadores</i> .....	89
7.2.1.	Ventajas .....	89
7.2.2.	Desventajas .....	90
7.3.	<i>Tabla resumen</i> .....	91
7.4.	<i>Aplicaciones</i> .....	92
7.4.1.	Dispositivos de Almacenamiento energético .....	92
7.4.2.	Almacenamiento híbrido: Supercondensadores y baterías .....	92
7.4.2.1.	Topología 1 .....	92
7.4.2.2.	Topología 2 .....	93
7.4.2.3.	Topología 3 .....	94
7.4.2.4.	Topología 4 .....	94
7.4.3.	Reactancias controladas .....	95
<b>PARTE II</b>	.....	<b>97</b>
<b>8.</b>	<b>Modelado de un Sistema de Supercondensadores</b> .....	<b>99</b>
8.1.	<i>Circuito Clásico Equivalente</i> .....	99
8.2.	<i>Comportamiento del modelo utilizando valores de un SC real</i> .....	101
<b>9.</b>	<b>Los Sistemas Fotovoltaicos y el Almacenamiento Energético</b> .....	<b>109</b>
9.1.	<i>La red eléctrica</i> .....	110
9.2.	<i>Almacenamiento energético</i> .....	111
9.2.1.	Reducir las oscilaciones de potencia .....	111



9.2.2.	Desplazar la hora de la generación .....	113
9.2.3.	Compensar las perturbaciones.....	114
<b>10.</b>	<b>Almacenamiento Como Fuente de Alimentación Suplementaria.....</b>	<b>115</b>
10.1.	<i>Uso de supercondensadores .....</i>	<i>119</i>
10.2.	<i>Almacenamiento con baterías.....</i>	<i>124</i>
<b>11</b>	<b>Suavizado de las Fluctuaciones .....</b>	<b>127</b>
11.1.	<i>Compensación con supercondensadores.....</i>	<i>130</i>
11.2.	<i>Compensación con baterías.....</i>	<i>134</i>
<b>12.</b>	<b>Conclusión.....</b>	<b>135</b>
<b>13.</b>	<b>Líneas Futuras .....</b>	<b>139</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>141</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>149</b>
	<b>Anexo 1. - Materiales de AC para EDLC .....</b>	<b>151</b>
	<b>Anexo 2. - Resultados de los estudios de Sugimoto et al.....</b>	<b>153</b>
	<b>Anexo 3. - Polímeros conductores en Supercondensadores.....</b>	<b>155</b>
	<b>Anexo 4. - Distintas combinaciones de materiales para la creación de SC híbridos.....</b>	<b>157</b>
	<b>Anexo 5. – Hojas de Datos.....</b>	<b>159</b>
	<i>Fabricante - NESSCAP.....</i>	<i>159</i>
	<i>Fabricante - Maxwell.....</i>	<i>163</i>
	<i>Fabricate – GCAP.....</i>	<i>165</i>



# Índice de Tablas

---

Tabla 3-1 Comparación entre la Doble Carga Intersticial y la Pseudocapacidad	43
Tabla 4-1 Comparación de las propiedades de los distintos materiales de supercondensadores	53
Tabla 4-2 Densidad, resistividad iónica y ventana de tensión para varios electrolitos	56
Tabla 5-1 Capacidad gravimétrica, BET y DFT específicas superficiales, Capacidad normalizada, longitud de apantallamiento del campo eléctrico la densidad de poros de la pared.	62
Tabla 5-2 Condiciones de los ciclos de carga y descarga en un experimento.	73
Tabla 6-1 Densidad electrolito VS % carga de la batería	81
Tabla 10-1 Solar radiation database used: PVGIS-CMSAF.	115
Tabla 10-2 Tabla de resultados	118
Tabla 11-1 Tabla de resultados	129



# Índice de Figuras

Figura 2-1 Construcción típica de un condensador convencional	36
Figura 2-2 La construcción típica de un supercondensador incluye dos electrodos con elevada superficie, inmersos en una solución electrolítica y separados por una membrana que es únicamente permeable para el electrolito y permite el paso de iones cargados, pero evita la corriente directa entre los electrodos.	36
Figura 2-3 Detalles de construcción de un supercondensador. 1. Terminales. 2. Ventilación. 3. Disco de sellado hermético. 4. Lata de aluminio. 5. Polo positivo. 6. Separador. 7. Electrodo. 8. Colector. 9. Electrodo. 10. Polo negativo.	37
Figura 3-1 Representación de la doble capa eléctrica formada en el seno de un líquido (agua) en contacto con un sólido cargado negativamente.	40
Figura 4-1 Familia de supercondensadores	45
Figura 4-2 (a) Modelo de láminas de grafeno separadas por CNTs (Wang et al. 2011) (b) Estructura de grafeno dopada con nitrógeno (Hassan et al. 2013)	47
Figura 4-3 Tipos de estructuras cristalinas del MnO <sub>2</sub>	51
Figura 4-4 Comparación entre las capacidades específicas de los diferentes tipos de materiales de electrodos de pseudocondensadores, así como con los carbones y compuestos de óxido de rutenio con distintos tipos de carbones <sup>[46]</sup>	52
Figura 4-5 Ilustración del mecanismo de carga y descarga de los polímeros conductores entre dos estados de dopado: (a) Dopado P y (b) Dopado N	53
Figura 4-6 Comparación de las distintas tecnologías de materiales de los supercondensadores en función de su capacidad específica	55
Figura 4-7 Densidad de energía de los SCs en función de la capacidad específica y para varios rangos de tensión, con distintos electrolitos	57
Figura 5-1 Condiciones del dimensionado de la capacidad de los supercondensadores.	60
Figura 5-2 Capacidad gravimétrica vs SBET	61
Figura 5-3 Capacidad gravimétrica vs S <sub>DFT</sub> .	61
Figura 5-4 Curvas voltamétricas para a un condensador ideal, (b) un EDLC y (c) un pseudocondensador.	62
Figura 5-5 Curvas voltamétricas de un supercondensador con electrodos de grafito para diferentes rangos de tensión	63
Figura 5-6 Curvas voltamétricas obtenidas en 0.1 mol L <sup>-1</sup> de electrolito MgSO <sub>4</sub> con electrodos de AC. 63	63
Figura 5-7 Distribución de la tensión en el seno de un supercondensador.	64
Figura 5-8 Perfil de carga de un supercondensador.	65
Figura 5-9 Perfil de descarga de un supercondensador.	66
Figura 5-10 Relación entre DoD-Amperios hora y DoD-energía para SCs.	67
Figura 5-11 Norma IEC 62391:2006 para el cálculo de Ri	68

Figura 5-12 Tendencias de la resistencia interna normalizada.	69
Figura 5-13 Comparación respuesta en frecuencia (a) Condensador (b) EDLC <sup>[106]</sup>	69
Figura 5-14 Tabla de Ragone: Densidad de Potencia vs Densidad de Energía <sup>[51]</sup>	71
Figura 5-15 Dependencia de la esperanza de vida con la tensión aplicada y la temperatura.	72
Figura 5-16 Degradación de la capacidad con el número de ciclos	72
Figura 5-17 Variaciones de los parámetros de SCs bajo condiciones experimentales	73
Figura 5-18 Descarga el supercondensador debido a las resistencias de fuga.	75
Figura 6-1(a) Batería Pb-ácido cargada (b) Batería Pb-ácido descargada	78
Figura 6-2 (a) Batería Ion-Li cargada (b) Batería Ion-Li descargada	79
Figura 6-3 Variación de la capacidad con la intensidad y la temperatura para una batería Ion-Litio	82
Figura 6-4 Variación en la tensión de una batería de Pb-ácido de 12V a 25°C	82
Figura 6-5 Variación en la tensión de una batería de Pb-ácido de 12V a 1°C	82
Figura 6-6 Variación de la tensión con la temperatura y la intensidad para una batería Ion-Litio	83
Figura 6-7 Régimen de descarga de una batería de Ion-Litio	83
Figura 6-8 Carga de una batería de Plomo-ácido. Dependencia con la temperatura.	84
Figura 6-9 Degradación de la capacidad con el DoD y el número de ciclos para una batería de Pb-ácido.	85
Figura 7-1 Esperanza de vida en ciclos de las baterías y los supercondensadores	90
Figura 7-2 Comparativa de las propiedades	91
Figura 7-3	93
Figura 7-4 <sup>[114]</sup>	94
Figura 7-5 <sup>[114]</sup>	94
Figura 7-6 <sup>[114]</sup>	95
Figura 8-1 Circuito clásico equivalente	99
Figura 8-2 Circuito clásico equivalente sometido al método de la carga (a)/descarga (b) a corriente constante propuesto por la norma IEC 62391:2006. ESR: Resistencia en serie equivalente, EPS: Resistencia en paralelo equivalente, I: intensidad de carga/descarga constante, V: tensión en bornes del SC, C: capacidad del SC, $V_{SC}$ : tensión a la que se encuentra sometida la capacidad, y $t_{SC}$ : duración de la carga/descarga.	100
Figura 8-3 Distribución de la tensión durante la carga a intensidad constante 100 A	101
Figura 8-4 Distribuciones de tensiones durante la carga para varias intensidades	102
Figura 8-5 Variación de la energía en el supercondensador	102
Figura 8-6 Distribución de tensiones en la descarga para varias intensidades constantes	103
Figura 8-7 Variación de la energía durante la edscarga y estado de carga del supercondensador	103
Figura 8-8 Curvas de carga V-I de (a) un EDLC y (b) una batería Ion-Li	104
Figura 8-9 Curvas de descarga V-I de (a) un EDLC y (b) una batería Ion-Li	104
Figura 8-10 El modelo equivalente de las tres ramas <sup>[80]</sup> .	105
Figura 8-11 Distribuciones de intensidad y tensión para suministrar una potencia constante de 285 W	106
Figura 8-12 Tiempo que el supercondensador puede soportar distintas potencias constantes	106
Figura 8-13 Distribuciones de tensión e intensidad para suministrar distintos valores e intensidades constantes	107

Figura 8-14 Descarga a la potencia máxima del supercondensador	107
Figura 8-15 Profundidad de descarga equivalente a la variación de tensión durante la descarga	108
Figura 9-1 Mapa Global de Objetivos en la Energía Renovables. IRENA 2015	109
Figura 9-2 Esquema simplificado de una red eléctrica <sup>[105]</sup>	110
Figura 9-3 Radiación Solar a lo largo de un periodo de 4800 segundos	111
Figura 9-4 Potencia de referencia y potencia generada por el campo fotovoltaico	112
Figura 9-5 Potencia suministrada por el supercondensador	112
Figura 9-6 Variación de la tensión en bornes del SC	112
Figura 9-7 Variación de la tensión aguas arriba	112
Figura 9-8 Intensidad de salida del SC	113
Figura 9-9 SOC (%)	113
Figura 10-1 Potencia generada por la planta fotovoltaica.	117
Figura 10-2 Potencia generada por la planta fotovoltaica y potencia constante a intervalos inyectada en la red.	117
Figura 10-3 Potencia a compensar por el ESD	119
Figura 10-4 Distribuciones de tensión e intensidad a la salida del banco de supercondensadores	122
Figura 10-5 (a) Potencia suministrada por el ESD (b) Distribución de Intensidad y Tensión en el ESD	123
Figura 10-6 Variación de la energía en el supercondensador	124
Figura 11-1(a) Producción de la planta utilizando Pvgis (b) P2 de la planta a la que se le han introducido fluctuaciones en la irradiación.	127
Figura 11-2 $\Delta P$ (%) para el caso estudiado	128
Figura 11-3 Relación entre la producción real y la esperada	128
Figura 11-4 Caída en escalón de la producción de la planta (en rojo) y potencia entregada a la red (en verde)	130
Figura 11-5 Efecto del banco de supercondensadores en el sistema.	132
Figura 11-6 Distribución de tensiones e intensidades a la salida del banco de supercondensadores.	132
Figura 11-7	133





## Notación

$dq$	Variación de carga almacenada
$dV$	Variación de potencial
$E$	Campo eléctrico
$\delta$	Espesor de la doble capa eléctrica
$\delta_{SC}$	Longitud de Apantallamiento del Campo Eléctrico
$\delta_w$	Espesor de la Pared Porosa
$C$	Capacidad
$C_d$	Capacidad constante diferencial
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$S$	Área supercifial
$C_T$	Capacidad Total
$C_p$	Capacidad Electrodo Positivo
$C_n$	Capacidad Electrodo Negativo
$C_g$	Capacida Gravimétrica
$C_v$	Capacidad Volumétrica
$C_s$	Capacidad Superficial
$C_{DC}$	Capacidad a Corriente Continua
$W$	Energía
$W_s$	Energía Superficial
$W_{eff}$	Energía Efectiva
$W_{max}$	Energía Máxima
$P$	Potencia
$P_s$	Potencia Específica
$P_{eff}$	Potencia Efectiva
$P_{max}$	Potencia Máxima
$P_{loss}$	Pérdidas
$ESR$	Resistencia Serie Equivalente
$R_i$	Resistencia interna
$L_x$	Esperanza de Vida Estimada
$L_0$	Esperanza de Vida Normalizada
$T_0$	Temperatura Máxima Especificada
$T_x$	Temperatura de Funcionamiento de la Celda
$SOC$	Estado de Carga
$C_{cell}$	Capacidad de la Celda
$V_{cell}$	Tensión máxima de la Celda
$\#serie$	Número de Supercondensadores en Serie

#paralelo	Número de Supercondensadores en Paralelo
RC	Resistencia/Condensador
DC	Corriente Continua
AC	Corriente Alterna
d	Espesor del dieléctrico
E <sup>-</sup>	Electrones libres
M <sup>+</sup>	Iones metálicos libres
H <sup>+</sup>	Protones libres
Cr	Elemento Cromo
Mn	Elemento Manganeseo
Co	Elemento Cobalto
Ni	Elemento Níquel
Fe	Elemento Hierro
Cu	Elemento Cobre
V	Elemento Vanadio
Ru	Elemento Rutenio
MgSO <sub>4</sub>	Sulfato de Magnesio
Mg <sup>2+</sup>	Ion Magnesio
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion Sulfato
KOH	Hidróxido de Potasio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
RuO <sub>2</sub>	Óxido de Rutenio
MnO <sub>2</sub>	Óxido de Manganeseo
IrO <sub>2</sub>	Óxido de Iridio
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Cobalto
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Hierro
NiO	Óxido de Níquel
Co(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cobalto
Ni(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Níquel
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de Vanadio
TiS <sub>2</sub>	Sulfuro de Titanio
PANI	Polianilina
PPy	Polipirrol
PTH	Politiofeno
SC	Supercondensador
EDLC	Condensadores Electroquímicos de Doble Capa Eléctrica
CC	Condensador Convencional
AC	Carbón Activado
CAC	Consolidado Amorfo de Carbono
AFC	Tejido de Fibra de Carbono
CNT	Nanotubos de Carbono
SWNT	Nanotubos de Carbono Single-Layer
MWNT	Nanotubos de Carbono Multi-Layer
S <sub>BET</sub>	Área Superficial Específica

$S_{DFT}$

Densidad Funcional Teórica



# 1 INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores son una nueva tecnología en vías de desarrollo caracterizados por almacenar la energía electrostáticamente en la superficie de un material, en lugar de químicamente como en el caso de las baterías. La clave del alto rendimiento de los supercondensadores es la gran área superficial que tienen disponible para almacenar la carga electrostáticamente, almacenándola en una doble capa mucho más delgada que la que puede lograrse con cualquier dieléctrico. Con muy pocas aplicaciones comerciales hasta hace relativamente pocos años, el estudio de estos dispositivos no se ha perseguido hasta que los avances en la ciencia de los materiales han permitido alcanzar un mejor rendimiento en la fabricación y reducción de costes. Estos dispositivos se basan en materiales de alto rendimiento que permiten una muy alta densidad de potencia. En función de los materiales que se utilicen para la construcción de los electrodos, se clasifican en distintos tipos de supercondensadores. En el **Capítulo 2** se resume la historia del desarrollo de los supercondensadores desde su primera aparición, así como de su diseño básico, el de los condensadores convencionales y el de las baterías.

Se sabe que el almacenamiento energético en los supercondensadores se realiza mediante dos métodos: la atracción electrostática entre la superficie de los electrodos y los iones de carga opuesta que se acumulan sobre ellas, y mediante la transferencia de reacciones farádicas entre electrolito y electrodo. En el **Capítulo 3** hablaremos del modo en el que funcionan estos dos métodos, exclusivos de estos dispositivos y que les confieren unas características que posteriormente compararemos con las de las baterías.

El material más extensamente investigado hasta los días presentes es el carbono activo, sin embargo se han llevado a cabo estudios recientes que buscan mejorar la eficiencia de los supercondensadores. Entre estos materiales se encuentran el tejido de fibra de carbono (AFC), derivados de carburo de carbono (CDC), aerogeles, grafito (grafeno), o nanotubos de carbono o grafeno (CNTs) así como materiales poliméricos y óxidos metálicos. En el **Capítulo 4** se recogen los distintos tipos de supercondensadores que existen en función del material que utilicen. Posteriormente, en el **Capítulo 5**, hablamos sobre las características eléctricas generales de los supercondensadores y de sus limitaciones, y estableceremos los valores promedios que cada tipo de supercondensador tiene para estas características (capacidad, tensión de funcionamiento, temperatura máxima...). Finalmente en el **Capítulo 6** repasaremos los tipos de baterías utilizadas como almacenadores en sistemas renovables, y también resumiremos sus características en función del tipo. En el **Capítulo 7** realizaremos una comparación entre supercondensadores y baterías que nos permitirá una elección adecuada del dispositivo más apropiado para cada aplicación.

Comparando sus características se ha llegado a la conclusión de que a pesar de que las baterías tienen densidades de energía muy superiores, las altas esperanzas de vida, rápidas cargas y descargas, así como reducidas corrientes de autodescarga, bajo mantenimiento y poca peligrosidad de los supercondensadores, los convierte en potencialmente uno de los mejores sistemas de almacenamiento posibles.

Lamentablemente sus desventajas son unas de las características más importantes en los sistemas de almacenamiento que son la densidad de energía y el alto precio, además de la necesidad de un sistema de control complejo.

Contar con modelos fiables nos permite determinar si un elemento puede ser utilizado en una aplicación particular y probar posibles modificaciones u optimizaciones en el diseño del sistema. En el **Capítulo 8** se han identificado dos modelos eléctricos que representan el funcionamiento del supercondensador: El primero es el modelo clásico, cuyos parámetros vienen recogidos en la normativa, y es utilizado para modelar las cargas y descargas. El segundo es el modelo de las tres ramas, útil para estudiar a los supercondensadores en aplicaciones con largos periodos de funcionamiento. Sin embargo, debido a la poca madurez tecnológica de estos dispositivos, aún no existe un modelo ampliamente aceptado que permita modelar a los supercondensadores fielmente para cualquier tipo de aplicación. El circuito clásico equivalente se ha utilizado en los capítulos posteriores y ha demostrado su validez representando el comportamiento de los supercondensadores.

En el **Capítulo 9** se estudia la situación actual de las plantas fotovoltaicas en cuanto a su incorporación en la red eléctrica y se habla sobre la integración de almacenamiento de energía en las mismas. Los operadores de las plantas de generación de energía renovable conectadas a la red pueden utilizar tecnologías de almacenamiento para ayudar en la integración de esta energía renovable en la red. En esencia, utilizar un banco de almacenamiento ayuda a transformar las variabilidades incontrolables y prácticamente impredecibles en predecibles y controladas – transforma una generación renovable en algo parecido a una generación convencional.

En el **Capítulo 10** se plantea una situación en la que queremos convertir una planta fotovoltaica en productora de potencia constante por tramos. Para ello se diseña el tamaño que deberían tener dos sistemas de almacenamiento, formados por supercondensadores y baterías de litio respectivamente, así como también utilizaremos el modelo eléctrico definido en los capítulos anteriores para predecir el comportamiento del sistema formado por supercondensadores.

Finalmente, en el **Capítulo 11** se definirá el concepto de ratio de variabilidad de la producción y se diseñarán dos sistemas de almacenamiento (supercondensadores y baterías de litio) para suavizar las fluctuaciones bruscas en la potencia de salida de las plantas fotovoltaicas de modo que se reducirían las perturbaciones de frecuencia en la red que el uso de este tipo de plantas conlleva.

En el **Capítulo 12** haremos un resumen de los resultados obtenidos y compararemos los sistemas de almacenamiento diseñados, llegando a la conclusión de que los supercondensador son una opción viable para plantas generadoras con una producción variable, pues ayudan a reducir dicha variabilidad, pero sin embargo su poca comerciabilidad y la necesidad de un sistema de control complejo que eleva su su precio explican por qué aún no son una tecnología muy utilizada.







# PARTE I

---



# 2 QUÉ SON LOS SUPERCONDENSADORES

---

*“It is not known exactly what is taking place in the component if it is used for energy storage, but it leads to an extremely high capacity.”*

- H. Becker. 1957 -

**E**n la actualidad existen muchos tipos de condensadores, y cada uno de ellos tiene una función específica. El supercondensador no es más que una variación del condensador electrolítico, pero que posee una capacidad de almacenamiento energético considerablemente mayor (cubriendo la brecha existente entre electrolíticos y baterías recargables). El primer obstáculo que nos encontramos al iniciar el estudio de los supercondensadores es la cantidad de nombres que recibe indiferenciadamente: supercondensador, ultracondensador, condensador electroquímico de doble capa, pseudocondensador... Esta terminología puede llevar a confusión y cabe aclarar que la mayoría de estos nombres hacen referencia a distintos tipos de supercondensadores, en función de su modo de almacenamiento energético, aunque en muchas situaciones se utilicen como sinónimos. Antes de entrar en más detalle estableceremos el término supercondensador (SC) como el nombre que utilizaremos para referiremos al conjunto de todos ellos.

## 2.1 Historia

La mayoría de los investigadores atribuyen el primer modelo de supercondensador al físico alemán Hermann von Helmholtz en 1853, que estudiaba el efecto de la doble capa eléctrica sobre el que se sustenta el funcionamiento de dicho dispositivo. Sin embargo, no fue hasta principios de 1950 cuando se presentó la primera patente de SC de la mano de la Compañía General Electric <sup>[47]</sup>. El condensador desarrollado por General Electric reemplazaba la interfaz cerámica o polimérica que se sitúa habitualmente entre las placas del condensador, por electrodos de carbón poroso (permitiendo así aumentar el área de la placa y por tanto la capacidad del condensador) y utilizaba los mecanismos capacitivos de doble capa desarrollados por Helmholtz para almacenar la carga. En 1957 H. Becker, que desconocía la teoría del profesor Helmholtz, desarrolló un “condensador de baja tensión con electrodos de carbón poroso”. En su trabajo explica cómo la energía se almacena tanto en los poros del material carbonoso como en los poros de las láminas de aluminio, y escribió: “Se desconoce qué ocurre en el dispositivo cuando se utiliza para almacenar energía, pero da lugar a una capacidad extremadamente alta”.

En 1966, la compañía Standard Oil de Ohio (SOHIO) desarrolló una de las primeras aplicaciones comerciales de los SC<sup>1</sup>. Sin embargo, no fue hasta 1978 cuando, en colaboración con la Compañía Eléctrica Japonesa (NEC), lanzaron la patente de un dispositivo de almacenamiento de energía; dispositivo utilizado por primera vez para la copia de seguridad de los datos de memoria de ordenadores y cámaras de alta tecnología. A partir de este momento, compañías como Maxwell Technologies, Siemens, NEC, Epcos y Panasonic

---

<sup>1</sup> US patent 3288641, 29 Noviembre 1966

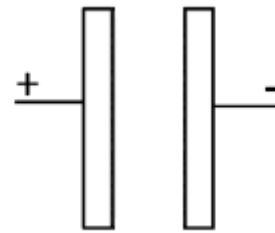
comenzaron a fabricar sus propios diseños.

Durante todos estos años han aparecido diversas aplicaciones de los supercondensadores, sobre todo para los sectores de transporte, almacenamiento y estabilización de la energía, aunque a día de hoy también son utilizados en teléfonos móviles, dispositivos digitales de comunicación y pequeños aparatos domésticos como portátiles, destornilladores, cámaras de fotos y video, etc.

Los mayores avances tecnológicos que se han llevado a cabo a lo largo de la historia para mejorar la densidad energética de los SC son los que se han citado al principio de este capítulo, desarrollados entre 1960 y 1990. Sin embargo, en los últimos años, el descubrimiento de nuevos materiales de electrodos ha vuelto a situar a los SC en el centro de numerosos estudios. Además, estos estudios nos han ofrecido una mayor comprensión de qué es lo que ocurre exactamente en el interior de los poros del material, permitiéndonos jugar con los comportamientos electrostático y farádico, ambas naturalezas del almacenamiento energético de los SC.

## 2.2 Diseño básico

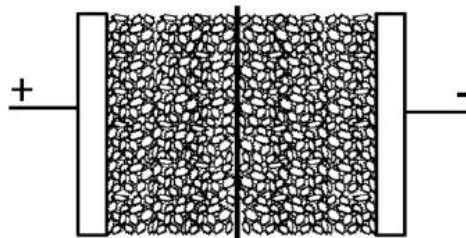
Para explicar el diseño de un supercondensador, es conveniente hablar primero sobre el diseño de un condensador convencional. Los condensadores convencionales están formados por una pareja de placas (electrodos) fabricadas con materiales conductores de corriente, separadas por una sustancia no conductora o dieléctrico (*Figura 2-1*)



*Figura 2-1 Construcción típica de un condensador convencional*

Al conectarse a un campo eléctrico aparece una diferencia de potencial que provoca la polarización del medio dieléctrico, y da lugar a la acumulación de carga positiva en una cara y negativa en la otra. Por lo tanto, la energía almacenada en los condensadores tiene naturaleza electrostática, y depende principalmente de la diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos.

La constante de proporcionalidad es la capacidad (C), que se define teóricamente como el cociente entre la carga acumulada (Q) y la diferencia de potencial aplicada (V), ( $C = Q/V$ ). En función del dieléctrico utilizado, el condensador puede soportar mayores o menores diferencias de tensión (si aumentamos demasiado el campo eléctrico puede sobrepasarse la tensión de ruptura del dieléctrico), lo que da lugar a una mayor o menor capacidad de almacenamiento. La capacidad de los condensadores convencionales, sin embargo, oscila únicamente en el rango de los microfaradios y por ello no son los más adecuados para aplicaciones de almacenamiento energético.



*Figura 2-2 La construcción típica de un supercondensador incluye dos electrodos con elevada superficie, inmersos en una solución electrolítica y separados por una membrana que es únicamente permeable para el electrolito y permite el paso de iones cargados, pero evita la corriente directa entre los electrodos.*

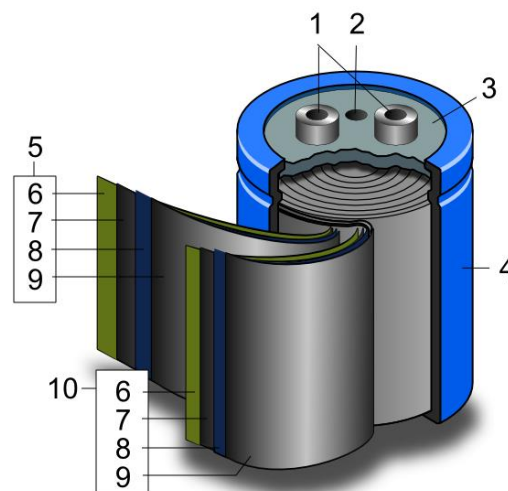
En el caso de los SC, los electrodos están recubiertos por un material poroso, como por ejemplo carbones, que da lugar a un aumento del área de las placas y por tanto de la capacidad. Este salto tecnológico tan sencillo lleva a capacidades de varios órdenes de magnitud superiores a la de los condensadores.

Entre los electrodos, en lugar de un dieléctrico, se sitúa un líquido electrolítico de tipo acuoso u orgánico y una membrana ion-permeable (separador) utilizada como aislante y que protege a los electrodos del cortocircuito (*Figura 2-2*). El electrolito, conductor iónico, impregna los poros de los electrodos y sirve como conexión eléctrica entre ambos a través del separador.

Cuando el SC se conecta a un campo eléctrico, aparece una diferencia de potencial y los iones del electrolito se acumulan en las interfases electrodo-electrolito de signo opuesto.

En este caso, el comportamiento del supercondensador no sólo depende de la tensión aplicada, sino que está sujeto a muchos factores. Los cuales son, tal y como Pandolfo y Hollenkamp publican en su artículo “*Carbon properties and their role in supercapacitors*”<sup>[4]</sup>, la estructura molecular del material del electrodo, así como su densidad y tamaño de poros, las propiedades intrínsecas del electrolito, y la conductividad eléctrica de ambos, y finalmente pero no menos importante, la naturaleza de la interfase electrodo-electrolito.

Finalmente, esta estructura se sitúa entre dos colectores metálicos y todo el conjunto se enrolla en el interior de una carcasa cilíndrica, normalmente fabricada con aluminio, o se dobla y se sitúa en el interior de una carcasa rectangular, donde se contiene el electrolito. Por último, se sella herméticamente para asegurar un comportamiento estable durante toda su vida útil.



**Figura 2-3** Detalles de construcción de un supercondensador. 1. Terminales. 2. Ventilación. 3. Disco de sellado hermético. 4. Lata de aluminio. 5. Polo positivo. 6. Separador. 7. Electrodo. 8. Colector. 9. Electrodo. 10. Polo negativo.

Finalmente, vamos a hablar sobre las baterías. Las baterías son dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química, y que posteriormente la devuelve casi en su totalidad. Este ciclo puede repetirse un determinado número de veces, dado por la vida útil del dispositivo. Durante la carga, el electrodo positivo se oxida, liberando electrones y el electrodo negativo es reducido captando dichos electrones. El electrolito puede ser un mero medio para el transporte de electrones, como en el caso de las baterías Ion-Litio, o puede ser un participante activo en la reacción electroquímica, como en el caso de las baterías de Plomo-ácido.

Desde el punto de vista de los sistemas de almacenamiento energético, los supercondensadores cubren la brecha existente entre los condensadores electrolíticos y las baterías. Pueden almacenar desde cientos a miles de veces más cantidad de energía (de decenas a centenas de faradios por gramo) que los primeros, aunque su densidad energética sigue estando por debajo de las baterías.



# 3 PRINCIPIOS DE ALMACENAMIENTO EN LOS SUPERCONDENSADORES

---

Como se ha comentado en el capítulo anterior, el fenómeno más característico de los supercondensadores es el denominado efecto de la doble capa eléctrica, definido por Helmholtz en 1853. Explicábamos que los supercondensadores están contruidos a partir de dos electrodos porosos que se encuentran inmersos en electrolito, a diferencia de los condensadores convencionales que tienen un dieléctrico entre sus placas. Esto les hace funcionar de una forma similar al modo en el que trabajan las baterías.

El fenómeno de la doble capa ocurre en la interfase electrodo-electrolito, y en ella se dan dos tipos de almacenamiento. La suma de la intervención de ambos constituye la capacidad final de un supercondensador:

- **Doble carga interfacial**, almacena la energía electrostática producida por la separación de carga en la doble capa de Helmholtz.
- **Pseudocapacidad**, almacenamiento electroquímico de la energía obtenida mediante reacciones redox farádicas (con transferencia de carga) entre el electrodo y electrolito.

Para poder diferenciar la capacidad promedio asociada a cada fenómeno deben emplearse técnicas de medición específicas, que veremos más adelante. Y aunque la cantidad de carga almacenada por unidad de volumen en los SC es principalmente función del tamaño de los electrodos, la forma en la que influyen estos principios puede modificarla enormemente. En el siguiente capítulo (**Capítulo 4**) hablaremos sobre los diferentes SC que surgen en función del modo de almacenamiento que utilicen, así como los diferentes tipos de baterías (**Capítulo 6**) con intención de recoger todas sus características y comparar ambos dispositivos. Por otro lado, en este capítulo nos centraremos en explicar la física del funcionamiento de los SCs.

## 3.1 Doble Carga Interfacial

El estudio de la distribución de carga en la interfase electrodo-electrolito ha sido motivo de interés científico desde los aportes realizados por Helmholtz, a mediados del siglo XIX. Otros nombres destacados por sus contribuciones son Gouy (1910), Chapman (1913), Stern (1924) y Grahame (1947), entre otros <sup>[48][49]</sup>. Un pequeño repaso a la historia del desarrollo de los SC puede verse en el **Capítulo 2.1**. El objetivo de estos estudios era el de elaborar un modelo de la variación de potencial dentro del supercondensador, desde la superficie metálica del electrodo hasta el seno de la solución.

Como dijimos, un SC está formado por dos electrodos, conectados eléctricamente vía el electrolito y separados mecánicamente por el separador. El área donde la superficie metálica del electrodo entra en contacto con el líquido electrolítico establece una frontera común entre ambas fases. Es en esta interfase donde ocurre el fenómeno de la **doble capa eléctrica**.

En la *Figura 3-1* podemos observar lo que ocurre cuando aplicamos una diferencia de potencial en los bornes del supercondensador. Cuando esto ocurre, los iones cargados del electrolito se desplazan hacia las superficies de los electrodos de signo opuesto, generándose dos capas: una capa formada por el entramado superficial del electrodo (sólido e insoluble) (cargada negativamente en el ejemplo de la *Figura 3-1*), y la otra capa, que recibe el nombre de **plano externo de Helmholtz (OHP** por sus siglas en inglés), tiene carga opuesta, y se origina a partir de los iones distribuidos por el electrolito que se han movido y acumulado en la superficie del electrodo polarizado, para mantener el equilibrio local de carga.

Estas dos capas forman la doble capa eléctrica, y entre ellas queda atrapadas (adheridas físicamente a la superficie del electrodo mediante absorción) un conjunto de moléculas de disolvente, formando el **plano interno de Helmholtz (IHP)** y actuando como un dieléctrico a tamaño molecular.

La cantidad de carga almacenada por el electrodo está determinada por la cantidad de contra-cargas almacenadas en el OHP. Como puede verse, el almacenamiento de la doble carga intersticial tiene naturaleza electrostática, almacenando energía de la misma forma que lo haría en los condensadores convencionales.

El espesor de la película cargada en el electrodo es de unos 0,1 nm, y depende fundamentalmente de la densidad de electrones que tenga el material por el que están contruidos, ya que los átomos de un sólido son estacionarios.

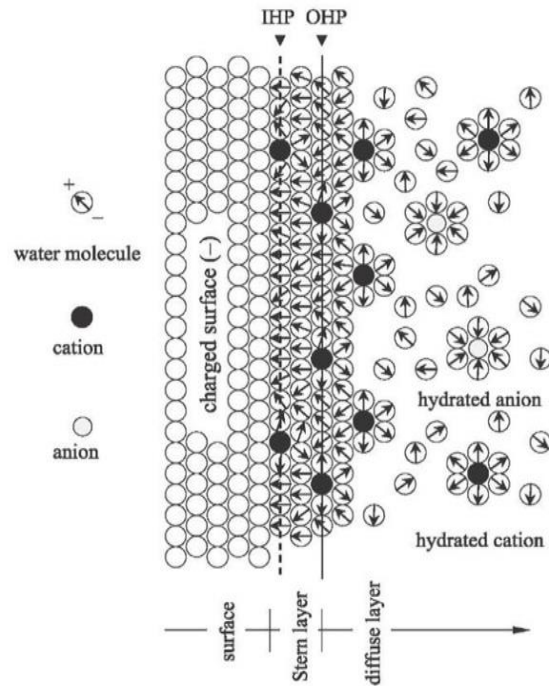
En el electrolito, el espesor de la IHP se encuentra en el rango de 0,1 a 10 nm (longitud de apantallamiento de Debye <sup>[59]</sup>), y depende del tamaño de las moléculas del disolvente y de la libertad de movimiento y concentración de iones. El espesor total de la doble capa es la suma de ambos.

El hecho de tener un espesor tan pequeño de la IHP crea un campo eléctrico E muy fuerte sobre las moléculas de solvente. Esto puede comprobarse de forma muy simple:

**Ejemplo 3-1.** Para una diferencia de potencial de  $U = 2 \text{ V}$  y un espesor molecular de  $d=0,4 \text{ nm}$  (espesor promedio de la doble capa de un supercondensador), la fuerza del campo eléctrico será:

$$E = \frac{U}{d} = \frac{2 \text{ V}}{0,4 \text{ nm}} = 5000 \frac{\text{kV}}{\text{mm}} \tag{3-1}$$

Podemos comparar este valor con el que obtendríamos con un condensador electrolítico - el condensador con espesor de capa de dieléctrico más pequeño de entre los condensadores convencionales.



*Figura 3-1 Representación de la doble capa eléctrica formada en el seno de un líquido (agua) en contacto con un sólido cargado negativamente.*



*Este tipo de condensadores tienen una capa de dieléctrico de aluminio, con un espesor de ~1,4 nm/V. Por lo que para un condensador sometido a 2 V se tendrá un espesor de 2,8 nm. En este caso el campo eléctrico será  $2V/2,8nm = 714,3 \text{ kV/mm}$ , alrededor de 7 veces más pequeño que el de la doble capa eléctrica.*

$$E = \frac{U}{d} = \frac{2 \text{ V}}{2,8 \text{ nm}} = 714,3 \frac{\text{kV}}{\text{mm}} \quad (3-2)$$

Los enlaces que mantienen a las moléculas de la capa IHP sujetas a la superficie del electrodo son fuerzas de naturaleza física-electrostática, antes que enlaces químicos. Los enlaces químicos también se dan en la doble capa (en las moléculas que quedan absorbidas en ella), pero sólo como enlaces polarizados.

Finalmente, la cantidad de carga intersticial eléctrica total almacenada es la suma de la cantidad de iones acumulados sobre las capas del electrodo y la OHP, y de la cantidad de moléculas de disolvente absorbidas por la IHP.

Según esto, la interfaz de cada electrodo puede considerarse como un condensador convencional, pero con el espesor,  $\delta$ , de una molécula. De acuerdo con esta analogía, podríamos definir una **capacidad constante diferencial**,  $C_d$ , función del espesor de la película cargada y la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon$ :

$$C_d = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad (3-3)$$

Si se conociese el área de los electrodos, este valor podría calcularse usando la fórmula estándar de un condensador convencional:

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (3-4)$$

Donde puede apreciarse que cuanto menor sea la distancia entre planos, mayor sea la permitividad de los materiales y mayor sea el área superficial de la interfaz electrodo-electrolito, es decir, la superficie del electrodo, mayor será la capacidad del condensador.

Como los supercondensadores están formados por dos electrodos, la carga eléctrica almacenada en la capa de Helmholtz de un electrodo es duplicada (con polaridad opuesta) en el otro electrodo. Técnicamente, podríamos considerar al SC como dos condensadores en serie (Ecuación 3-5):

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_N} \quad (3-5)$$

Siendo  $C_P$  y  $C_N$  la capacidad de los electrodos positivo y negativo, respectivamente. Por tanto, en el caso de un supercondensador, construido con electrodos de diferentes capacidades, el componente de menor capacidad contribuye en mayor medida al valor de la capacidad del dispositivo. Como veremos en el **Capítulo 5**, estos valores de capacidad son puramente teóricos, pues como múltiples estudios de la literatura han demostrado, no representan el comportamiento real de un supercondensador, sin embargo es una aproximación que nos ayuda a comprender el funcionamiento del dispositivo.

### 3.2 Pseudocapacidad

En general, sabemos que el almacenamiento energético en los supercondensadores se realiza mediante dos métodos: la atracción electrostática entre la superficie de los electrodos y los iones de carga opuesta que se acumulan sobre ellas, y mediante la transferencia de reacciones farádicas entre electrolito y electrodo.

Aunque a principios de los años 90 se renovó el interés por el desarrollo de los SC, como representa, por ejemplo, el comienzo de una Serie de Seminarios de Florida Educational sobre Condensadores de Doble-Capa-Eléctrica y Dispositivos Relacionados en 1991 (y que siguen en la actualidad), en realidad la distinción entre la pseudocapacidad y capacidad de doble carga intersticial no se ha llegado a comprender completamente hasta el tiempo presente.

Se denomina **pseudocapacidad** a la transferencia de carga farádica entre el electrolito y la superficie del electrodo debida a una sucesión de reacciones rédox reversibles, electroabsorción, intercalación de moléculas o una combinación de dichos procesos.

El término “farádico” asociado a estos procesos indica que obedecen la ley de Faraday, es decir, se sabe que la extensión de la reacción originada por una transferencia de carga será proporcional a la electricidad suministrada. Las **reacciones farádicas reversibles** consisten en la quimi - sorción en la superficie del electrodo de cationes (o aniones, en función de la polaridad del electrodo) provenientes del electrolito [2]. El funcionamiento de este fenómeno en la superficie de un electrodo cargado negativamente puede visualizarse en la *Figura 3-2*.

La diferencia fundamental entre las reacciones rédox dadas en las baterías y en los SC está en que, en los últimos, el ión se absorbe sin formar enlaces químicos con los átomos del electrodo (únicamente se da una transferencia de carga) y las reacciones tienen lugar de forma realmente rápida. Es decir, los átomos o iones disueltos que forman parte del proceso de pseudocapacidad simplemente se distribuyen sobre la superficie de los electrodos, adhiriéndose a su estructura atómica.

En otras palabras, los iones de electrolito absorbidos dentro de la doble capa de Helmholtz actúan como donantes y/o receptores de electrones entre los átomos de los electrodos y electrolito, dando como resultado una corriente farádica.

Pseudocapacitance with specifically adsorbed ions

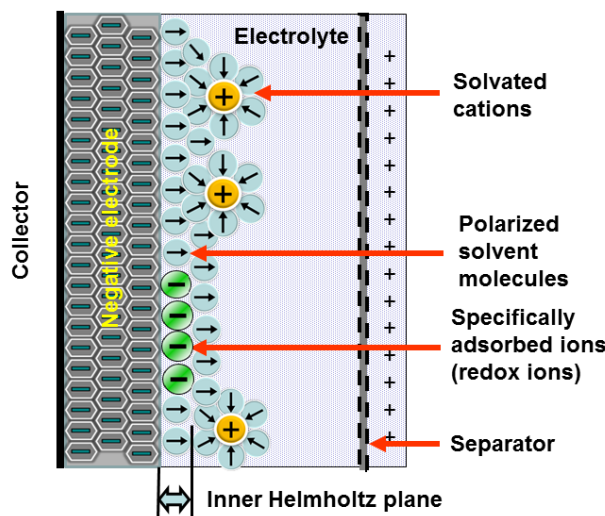


Figura 3-2 Funcionamiento de la pseudocapacidad

En cambio, en las baterías, las reacciones rédox farádicas se asocian a las reacciones químicas que se dan entre el electrolito y el material de los electrodos, normalmente acompañadas de cambios de fase. A pesar de que estos procesos químicos son procesos reversibles, el número de ciclos de carga y descarga que las baterías pueden afrontar está limitado, ya que el efecto de una repetitiva transformación química del material activo en las placas tiende a disminuir su cohesión. El resultado es una pérdida progresiva de capacidad hasta que la batería se vuelve inservible. En cambio, los supercondensadores tienen una esperanza de vida muy superior, aunque desgraciadamente el material de los electrodos también se ve dañado por las reacciones farádicas, provocando una degradación de la capacidad. Aun así, comparado con las baterías los procesos farádicos de los SC son mucho más rápidos y más estables.

Como hemos dicho, los fenómenos que originan pseudocapacidad son de tres tipos:

- Reacciones rédox, superficiales y volumétricas (funcionamiento descrito arriba):



- Intercalación quasi-2D: inclusión reversible de una molécula, o átomo, entre otras moléculas, al igual que ocurre con la doble carga interfacial.
- Electroabsorción, deposición de átomos metálicos o H: (2D) Depende de la composición de los electrodos y electrolito.



En los procesos de descarga, se invierte la transferencia de carga y los iones o átomos abandonan la doble capa para distribuirse a través del electrolito.

La habilidad de los electrodos para producir pseudocapacidad depende fuertemente de la afinidad química que tengan los materiales de los mismos con los iones del electrolito, de la cantidad de reagentes presentes, de la estructura y dimensiones de los poros del electrodo y de la cantidad de superficie disponible. Así mismo, la cantidad de carga almacenada finalmente por los pseudocondensadores varía proporcionalmente con el potencial aplicado:

$$dq = C \cdot dU \quad (3-9)$$

Debe tenerse en cuenta que la pseudocapacidad farádica ocurre únicamente cuando se da el fenómeno de la doble capa eléctrica. Es decir, es un fenómeno que no puede existir sin el otro, y contribuye a aumentar la capacidad final del material y su densidad de energía. La pseudocapacidad, comparada con la de la doble capa (~10  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), tiene un valor mucho mayor (100-400  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) ya que involucra a la mayor parte del electrodo y no sólo a su superficie.

*Tabla 3-1 Comparación entre la Doble Carga Intersticial y la Pseudocapacidad*

Doble Carga Intersticial	Pseudocapacidad
4 No farádica.	1. Involucra procesos farádicos.
5 Capacidad constante con el potencial, excepto para el potencial a carga cero.	2. Capacidad varía proporcionalmente con el potencial.
6 Carga y descarga reversible.	3. Pueden superponerse diferentes efectos.
7 Tiene límite de tensión.	4. Muy reversible, pero sufren el daño intrínseco a la presencia de reacciones farádicas
	5. Tiene límite de tensión.

Resumiendo, la formación de la doble capa eléctrica es una propiedad universal de la superficie de un material polarizado. Y la pseudocapacidad es una propiedad adicional que depende tanto del tipo de material como del electrolito.

En el caso de electrodos de carbono nanoporoso en electrolito orgánico, la capacidad de la doble carga interfacial aporta la mayor contribución. Por otro lado, se puede observar una mayor contribución por parte de la pseudocapacidad cuando se combinan un medio acuoso como electrolito con electrodos fabricados con polímeros conductores o metales óxidos. Del mismo modo, se puede mejorar la capacidad de los carbones de estructura nanoporosa enriqueciéndolos con heteroátomos (nitrógeno y oxígeno) <sup>[52]</sup>.

## 4 CLASIFICACIÓN DE LOS SUPERCONDENSADORES

Como describíamos en el capítulo anterior, la energía eléctrica se almacena en los supercondensadores por medio de dos fenómenos: la doble carga intersticial, donde ocurre una atracción electrostática entre los iones y la superficie cargada de los electrodos, y mediante la pseudocapacidad, de forma electroquímica. Los supercondensadores se pueden definir entonces en tres grandes grupos, en función del tipo de almacenamiento que utilicen en mayor medida, y que depende del material utilizado para la construcción de los electrodos <sup>[3]</sup>:

- **Condensadores Electroquímicos de Doble Capa Eléctrica (EDLCs):** Donde el electrodo se construye generalmente con materiales de carbono; en los que el efecto de la doble carga interfacial tiene mayor peso que el de la pseudocapacidad.
- **Pseudocondensadores:** constituidos por ambos tipos de procesos (tanto el farádico como al no-farádico) y son construidos con polímeros conductores u óxidos de metales, principalmente metales de transición ( $MnO_2$ ,  $RuO_2$ , entre otros).
- **Condensadores híbridos:** De igual manera que los pseudocondensadores, éstos involucran tanto al proceso físico como al químico, pero son fabricados como compuestos combinados constituidos por las tres clases de materiales anteriores, por pares (por ejemplo: Carbono-óxido metálico, Carbono-polímero conductor, polímero Conductor-óxido metálico) o por ternas (como Carbono-óxido metálico-polímero conductor).

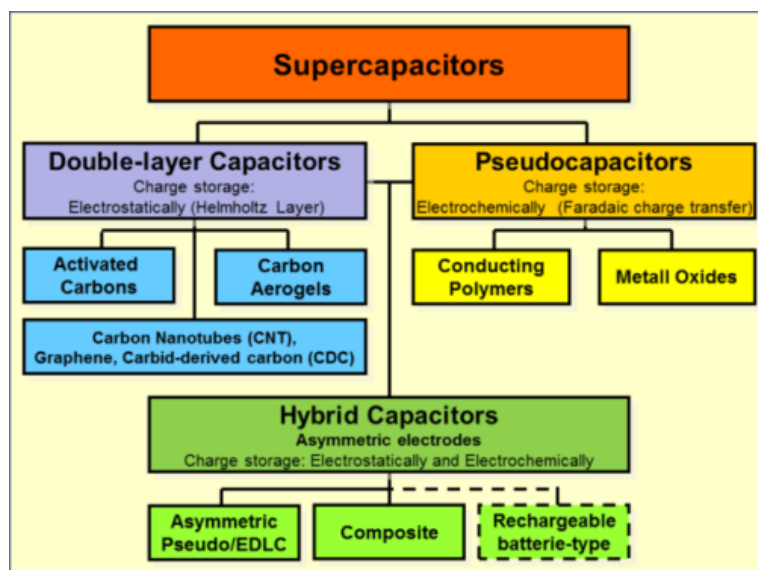


Figura 4-1 Familia de supercondensadores

## 4.1. Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs)

Los **condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica** son un tipo de SC que busca almacenar la carga mayormente mediante el efecto de la doble carga interfacial. En este sentido, este tipo de SC busca tener un área superficial lo más elevada posible para poder capturar una gran cantidad de iones en la interfase electrodo-electrolito. Generalmente, cuanto mayor es el área superficial del electrodo, mayor es su capacidad de acumular carga. Sin embargo, esta superficie debe ser electroquímicamente accesible a los iones. La disponibilidad y mojabilidad de los poros, con dimensiones adaptadas al tamaño de los cationes y aniones solvatados que llegan del electrolito es crucial para un buen funcionamiento del SC. Los factores que, como el tamaño de poro, afectan a las características eléctricas de los supercondensadores se verán en el **Capítulo 5**. Por ahora basta con saber que con una buena interfase electrodo-electrolito puede conseguirse una transferencia de carga rápida que nos lleve a altas capacidades.

Los materiales óptimos para la fabricación de EDLCs deben de ser muy microporosos para asegurar una gran capacidad y a su vez también deben tener una suficiente proporción de mesoporos para ayudar a que los iones no queden aglomerados, ayudando en la difusión y la por tanto la carga se propague más rápidamente.

El material más utilizado es el carbón activo, que tiene una excelente combinación de propiedades, aunque existen más posibilidades que jugando con la estructura molecular, adición de inoculantes, etc., buscan mejorar la funcionalidad superficial...

### 4.1.1 Carbón Activado

El **carbón activo (AC)** es una forma extremadamente porosa del carbono que ha sido sometido a un proceso de activación. Los procesos de activación pueden ser térmicos o químicos y nos permiten controlar el tamaño y la distribución de los poros<sup>[8]</sup>. La técnica más utilizada es la activación mediante el uso de hidróxido de potasio (KOH).

A lo largo del tiempo se han realizado numerosos estudios del carbono activado como material de electrodo. La activación le otorga al AC una capacidad específica muy elevada, del orden de 100 a 200 F/g con electrolitos acuosos y de 50 a 150 F/g con electrolitos orgánicos<sup>[7] [9]</sup>. En 2009, Wang et al. y Wen et al. consiguieron obtener capacidades de 160 y 225 F/g, respectivamente con AC tratado con KOH en electrolito acuoso<sup>[10] [11]</sup>. Zhu et al. (2011) sintetizó grafeno activado con KOH, obteniendo una capacidad específica superior a 166 F/g, combinado con electrolito inorgánico<sup>[17]</sup>.

La mayor desventaja de los carbones activos es que presentan una baja conductividad. Otra versión del carbón activado para electrodos de EDLC es el **consolidado amorfo de carbono (CAC)**, producido a partir de polvo de AC, que ha sido prensado hasta alcanzar. En el **ANEXO 1** se adjunta una tabla con las diferentes versiones del AC para electrodos de EDLCs declaradas recientemente en la literatura<sup>[27]</sup>.

### 4.1.2 Aerogel

Los **aerogeles** de carbono son materias muy porosas, preparados por pirolisis de aerogeles orgánicos, sustituyendo el componente líquido por un componente gaseoso. Presentan una conductividad más elevada que los materiales de carbón activo y son muy livianos.

En los distintos estudios con este tipo de material se han llegado a conseguir densidades gravimétricas de alrededor de 400-1200 m<sup>2</sup>/g y capacidades volumétricas de 104 F/cm<sup>3</sup>, dando lugar a densidades energéticas de 325 kJ/kg (90 Wh/kg) y densidades de potencia de 20 W/g<sup>[4]</sup>.

Con este tipo de material conseguimos unos electrodos extremadamente delgados, con un espesor del rango de cientos de micrómetros (µm) y con un tamaño de poro uniforme. Además, otra ventaja del aerogel

frente al AC es que los electrodos fabricados con este material proporcionan buena estabilidad mecánica y contra vibraciones, por lo que son ideales para supercondensadores utilizados en aplicaciones sometidas a vibraciones.

#### 4.1.3 Nanotubos de Carbono (CNTs)

Los **nanotubos de carbono (CNTs)** son una asociación de moléculas de carbono que forman una nanoestructura cilíndrica con huecos en sus paredes. Mediante una cuidadosa manipulación de varios parámetros es posible producir nanoestructuras en conformaciones variadas y controlar su orden cristalino. Esta morfología tubular a nanoescala ofrece una combinación ideal de baja resistividad y una estructura porosa fácilmente accesible por el electrolito.

Teóricamente podrían alcanzarse densidades energéticas superiores a 8 kW/kg, pero sus características dependen de los métodos de preparación, aumentando mucho su precio, y en realidad se obtienen niveles de capacidad más bajos de lo que podría obtenerse con otro tipo de materiales<sup>[19]</sup>. Para nanotubos puros (es decir, sin catalizadores residuales o carbono amorfo), la capacidad específica varía entre 15 y 80 F/g con un área superficial dentro del rango de  $\sim 120$  a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[19][24]</sup>.

#### 4.1.4 Grafeno

El **grafeno** es un material que recientemente ha despertado un gran interés debido a sus propiedades<sup>[12]</sup>. Es una estructura nanométrica 2D de átomos de carbono cohesionados en una malla con configuración hexagonal semejante a una capa de panal de abeja<sup>[14]</sup>.

De este arreglo peculiar se obtienen sus propiedades: elevada área superficial teórica de unos  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ , que llevaría a capacidades de 550 F/g si toda el área superficial fuese completamente utilizada<sup>[15]</sup>. Y en este caso podría obtenerse una densidad energética específica de 85,6 Wh/kg a temperatura ambiente, lo que igualaría a las baterías híbridas de níquel y metal pero con una densidad de potencia de 100 a 1000 veces mayor. Sin embargo, como en todas las nano-estructuras y especialmente en las láminas de grafeno, las aglomeraciones limitan la capacidad específica entre 100 y 200 F/g. Es decir, ocurre lo que hemos mencionado anteriormente en otras situaciones, no toda la superficie del electrodo es accesible por el electrolito.

Debido a que este material tiene un gran potencial, se han realizado una considerable cantidad de estudios para desarrollar técnicas que reduzcan esta aglomeración. Por ejemplo, Wang et al. sugirió incorporar estructuras de nanotubos de carbono (CNTs) como separadores entre las láminas de grafeno, mejorando drásticamente la capacidad hasta 318 F/g. Zhu et al. utilizó grafeno activado con KOH para conseguir un aumento del área superficial teórica de hasta  $3100 \text{ m}^2/\text{g}$ ; permitiendo que las láminas antes cubiertas quedasen expuestas, y también favorecía la creación de nuevos poros. Hassan et al. dopó los planos de grafeno con átomos de nitrógeno, lo que aumentaba la conductividad eléctrica y promovía la interacción del electrolito con los iones de grafeno demostrando una capacidad de 194 F/g de valor.<sup>[16][17][18]</sup>

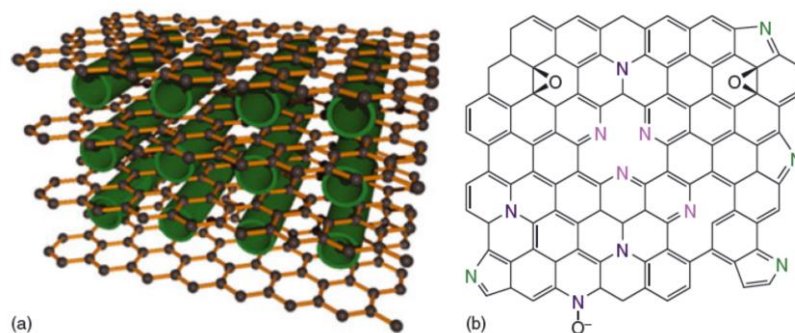


Figura 4-2 (a) Modelo de láminas de grafeno separadas por CNTs (Wang et al. 2011) (b) Estructura de grafeno dopada con nitrógeno (Hassan et al. 2013)

### 4.1.5 Carbones derivados de carburos (CDCs)

Los **carbones derivados de carburo** se sintetizan extrayendo el metal de los precursores del carburo. Los métodos más ampliamente utilizados son la cloración a alta temperatura y la descomposición a vacío:



Una de las principales ventajas de utilizar los CDCs frente a los carbones activados es que tanto el diámetro de poro como los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón se pueden controlar con relativa facilidad. Sin embargo, el precio de estos materiales es mucho más elevado que el de los AC.

### 4.1.6 Otros

Hemos nombrado las tecnologías de carbono más estudiadas a día hoy, y que tienen un gran potencial como electrodos de supercondensadores. Además, estas estructuras son utilizadas, como veremos a continuación, en los pseudocondensadores y condensadores híbridos. Sin embargo, existen más opciones que se encuentran recogidas en una tabla, junto con sus valores promedios de capacidad, conductividad, área superficial específica, etc., en el *ANEXO 1*.

## 4.2 Pseudocondensadores

Los **pseudocondensadores** son pues, un tipo de SC donde el material de los electrodos permite que la pseudocapacidad tenga el mayor peso a la hora del almacenamiento energético. Aunque no debe olvidarse que la pseudocapacidad no puede existir sin el efecto de la doble capa; y es posible que se presente pseudocapacidad en los electrodos de los EDLCs.

Estos procesos electroquímicos farádicos incluyen la transferencia de electrones en la superficial del electrodo. De manera similar a la carga y descarga de las baterías, la carga transferida en estas reacciones depende de la tensión de las especies que sufren la oxidación-reducción, por lo que estos procesos pueden dar lugar a pseudocondensadores con mayores capacidades y densidades de energía que los EDLCs <sup>[23]</sup>, pero sufren de una baja densidad de potencia y una menor esperanza de vida. Lo primero se debe a la mala conductividad eléctrica de los materiales electroactivo, mientras que lo segundo se debe a que la sucesión de los múltiples ciclos de reacciones rédox pueden dañar al material, lo que lleva a que el SC soporte un número menor de ciclos.

Científicos de los materiales, químicos e ingenieros han estudiado un amplio abanico de materiales electroactivo, formado por óxidos/hidróxidos metálicos de transición (RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Co(OH)<sub>2</sub> y Ni(OH)<sub>2</sub>), polímeros conductores (polianilina, polipirrol, politiofeno y sus derivados). Recientemente, también se ha explorado la incorporación de aditivos orgánicos con capacidad rédox en electrodos de carbono <sup>[33]</sup>.

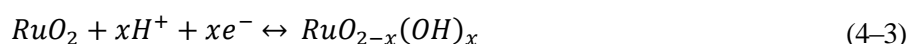


### 4.2.1 Óxidos Metálicos

Estos materiales presentan bajas conductividades eléctricas pero son capaces de proporcionar valores altos de capacidad. El más extensamente investigado ha sido el **óxido de rutenio (RuO<sub>2</sub>)**. Los estudios de B. E. Conway <sup>[28]</sup> <sup>[29]</sup> describen cómo los electrodos fabricados con metales de transición presentan altas cantidades de pseudocapacidad. En general, los materiales más utilizados son aquellos derivados de Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu y V, debido a que presenta múltiples estados de oxidación.

El óxido de rutenio es un metal precioso con múltiples fases redox [es decir, Ru (IV) / (III) y Ru (III) / (II)] <sup>[6]</sup> <sup>[7]</sup> <sup>[27]</sup>. Con los electrodos de RuO<sub>x</sub>, el efecto de la doble capa influye, únicamente, un 10% en el total de la carga acumulada por el supercondensador. La combinación óxido de rutenio - electrolito ácido, como por ejemplo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se viene estudiando desde los últimos 30 años, y gracias a ello se sabe que las capacidades específicas reales del RuO<sub>x</sub> se encuentran en el rango de ~720 F/g <sup>[35]</sup> (considerablemente menor que su capacidad teórica) y con una densidad energética de ~26.7 Wh/kg (96.12 kJ/kg). En el caso de los estudios realizados con óxido de rutenio en combinación con electrolito básico o alcalino, como el KOH, se han llegado a obtener capacidades del orden de 710 F/g <sup>[60]</sup>.

El mecanismo por el que el rutenio reacciona con el electrolito es distinto en función del electrolito utilizado. En presencia de soluciones ácidas, según la reacción de la *Ecuación 4-1*, tiene lugar una transferencia reversible de electrones y una electroabsorción de protones en la superficie de las partículas de RuO<sub>2</sub>, donde el estado de oxidación del Ru puede cambiar de Ru (II) a Ru (IV) <sup>[29]</sup> <sup>[61]</sup>:



Y, por otro lado, en una solución alcalina, se ha sugerido componer electrodos de carbono/rutenio de modo que cuando éstos se cargan el RuO<sub>2</sub> del electrodo se oxida a RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RuO<sub>4</sub><sup>-</sup>, y RuO<sub>4</sub>, y cuando se descarga se reduce a RuO<sub>2</sub>.

En general, está demostrado que la capacidad es altamente dependiente de factores como el área superficial específica, la cristalinidad, el electrolito con el que se combine, etc. Estos factores afectan del siguiente modo en el comportamiento:

- 1) **El área superficial.** Como la pseudocapacidad del RuO<sub>2</sub> deriva principalmente de las reacciones que tienen lugar en su superficie, un área superficial elevada representa una mayor cantidad de lugares donde pueden desarrollarse dichas reacciones y en consecuencia una mayor capacidad. Es lógico extrapolar la razón de la cantidad de estudios enfocados en aumentar el área superficial específica del RuO<sub>2</sub>. Se han explorado diferentes formas de aumentar el área superficial de los electrodos, manteniendo el concepto de superficies con poros lo suficientemente grandes como para permitir la difusión de iones. Estos métodos de construir los electrodos son, por ejemplo, depositar películas de RuO<sub>2</sub> directamente sobre sustratos rugosos, revestir materiales de alta área superficial con películas finas de RuO<sub>2</sub>, hacer electrodos de espesor nanométrico, etc.
- 2) **El agua combinada con el RuO<sub>x</sub>.** Como se deduce de la *Ecuación 4-3*, las transiciones redox reversibles dependen en gran medida de los procesos de intercambio de protones/cationes. La conductividad cuasimetálica del RuO<sub>2</sub> permite una transferencia fácil de los electrones en, y a través de la matriz del electrodo, por lo que el factor a optimizar es la transferencia de cationes. Como nos informa la literatura <sup>[61]</sup>, el óxido de rutenio hidratado (RuO<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O) ha llegado a mostrar capacidades tan altas como ~900 F/g y cuando se reducía el contenido en agua (RuO<sub>2</sub>·0,03H<sub>2</sub>O) la capacidad también se reducía hasta ~29 F/g. Sugimoto et al <sup>[62]</sup>, también demostró la importancia de las regiones hidratadas (ya sean atrapadas entre las partículas o en una capa intermedia). Resumiendo, la hidratación del óxido de rutenio nos permite aumentar las propiedades capacitivas. Los resultados de los estudios de Sugimoto et al. se adjuntan en el ANEXO 2.

- 3) **La cristalinidad del  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .** La pseudocapacidad de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  también depende del grado de cristalinidad. Cuando la estructura es muy cristalina, tiene dificultades para expandirse y contraerse por lo que limita el proceso de difusión. La cristalinidad del  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  depende del proceso de síntesis y la temperatura del tratamiento.
- 4) **El tamaño de las partículas de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .** Cuando las partículas de óxido de rutenio que forman el electrodo son de pequeño tamaño, no sólo se acorta la distancia que deben recorrer las moléculas de electrolito durante la difusión, sino que además se facilita el transporte de los protones en el seno del material, aumentando el área superficial específica y mejorando las zonas electroactivas. Por lo tanto, cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor la capacidad gravimétrica y el uso eficiente del supercondensador. Se puede controlar el tamaño de las partículas de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de diferentes formas, en función del método de preparación.
- 5) **Electrolito utilizado.** Los valores de la capacidad específica de los electrodos de RuOx varía en función del electrolito utilizado. Con algunos electrolitos, los electrodos de  $\text{RuO}_2$  pueden incluso llegar a comportarse como un condensador de doble capa. Sin embargo, para otros, el comportamiento pseudocapacitivo del RuOx depende de la cantidad del mismo. La concentración de electrolito también puede afectar a la forma en la que actúan los electrodos de RuOx. Por ejemplo, con electrolito KOH, cuando la concentración es mayor que 0,5 M, la capacidad aumenta linealmente con la concentración del mismo, y para concentraciones menores de 0,5 M la capacidad cae en picado.

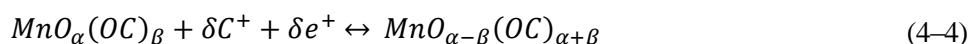
A pesar de que el óxido de rutenio tiene unas propiedades excelentes, su elevado coste es un gran impedimento para su uso práctico. De hecho, el 90% del precio de un supercondensador depende del material del electrodo. Por lo tanto, se ha llevado a cabo la búsqueda intensiva de una alternativa. Se pueden encontrar dos alternativas en la literatura: crear materiales compuestos con rutenio y otro tipo de material, o bien el uso de otro tipo de óxido metálico que demuestre un comportamiento electroquímico similar al del  $\text{RuO}_2$ , pero con un precio más asequible. Estos materiales alternativos incluyen al  $\text{MnO}_2$ , NiO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

La creación de los materiales compuestos se puede hacer de dos formas: mediante el dopaje de partículas de otros óxidos metálicos en una base de óxido de rutenio, o depositando partículas de óxido de rutenio hidratado sobre otros materiales de bajo coste.

En cuanto a lo que al estudio de otro tipo de materiales se refiere, en general, los **óxidos de manganeso** ( $\text{MnOx}$ ) son los siguientes en la escala de interés. Tienen baja toxicidad y bajo precio, además de capacidades teóricas en el rango de 1100 a 1300 F/g<sup>[41]</sup>. Numerosos estudios han demostrado que estos óxidos son unos materiales muy prometedores en el campo de los supercondensadores<sup>[36][41][44]</sup>.

La capacidad de los óxidos de manganeso es principalmente pseudocapacitiva, la cual se atribuye a las transiciones rédox reversibles envueltas en el intercambio de protones y/o cationes con el electrolito, así como a las transiciones entre Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III), y Mn(VI)/Mn(IV).

El mecanismo de transferencia propuesto se expresa en la *Ecuación 4-4*.

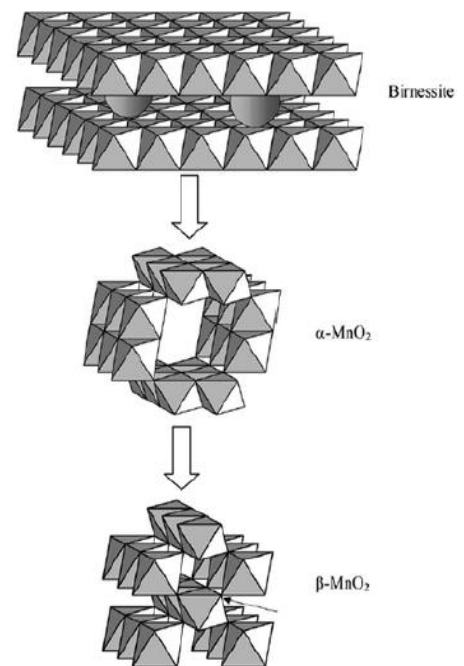


Donde  $\text{C}^+$  representa a los protones y cationes de los metales alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) del electrolito, y  $\text{MnO}_\alpha(\text{OC})_\beta$  y  $\text{MnO}_{\alpha-\delta}(\text{OC})_{\beta+\delta}$  representa a  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en estados altos y bajos de oxidación, respectivamente. La *Ecuación 4-4* sugiere que ambos, protones y cationes alcalinos, están envueltos en los procesos rédox, y que el material MnOx debe tener una alta conductividad iónica y electrónica.

Al igual que ocurría con el rutenio, existen ciertos factores físicos y químicos que afectan a la pseudocapacidad de los electrodos de MnOx:

- 1) **Cristalinidad.** Si la cristalinidad es muy elevada, las reacciones de transferencia de cationes se encuentran limitadas. En este caso, se puede jugar un poco más con este factor, puesto que la conductividad del manganeso no es tan buena como la del rutenio, y un alto grado de cristalinidad mejora la conductividad. En consecuencia debe encontrarse un equilibrio entre conductividad y transporte entre poros.
- 2) **Estructura cristalina.** Los materiales de  $MnO_2$  cristalizados pueden presentar muchas estructuras cristalinas diferentes, incluyendo  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ - $MnO_2$ . Entre ellas, las estructuras  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ - $MnO_2$  tienen una estructura de túnel (unidades  $2 \times 2$  octaédricas en el caso de  $\alpha$ - $MnO_2$ , la estructura más larga, y  $1 \times 1$  para  $\beta$ - $MnO_2$ , la fase más compacta y densa), mientras que los  $\delta$ - $MnO_2$  se presentan en una estructura de capa relativamente abierta (como puede verse en la *Figura 4-3*)

- 3) **Morfología.** No cabe duda de que la morfología del  $MnO_2$  está intrínsecamente relacionada con el área específica superficial y por tanto con la capacidad. Además de que juega un papel crucial en su comportamiento electroquímico. En la literatura podemos encontrar óxido de manganeso preparado de múltiples formas, como por ejemplo, nanocables, nanocintas, microesferas a flores, nanohaces, nanorods y nanocilindros a flores. En función de la morfología utilizada, el área específica puede variar de entre 20 a 150  $m^2/g$ . Normalmente, la morfología se controla mediante el proceso de preparación. En general, las estructuras unidimensionales resultan en longitudes de transporte/difusión más cortas, dando lugar a capacidades altas y cinéticas rápidas, y además soportan mejor los cambios en el volumen durante la carga y descarga, lo que mejora el ciclo de vida.



*Figura 4-3 Tipos de estructuras cristalinas del  $MnO_2$*

- 4) **Espesor del electrodo.** En general, la capacidad específica disminuye al aumentar el espesor del electrodo (o película) debido a la mala conductividad del  $MnO_2$ . Hay muchas publicaciones sobre este asunto. Por ejemplo, cuando se incrementa la capa nanoestructurada de  $MnO_2$  de 50 a 200  $\mu g/cm^2$ , la capacidad específica cae de 400 a 177 F/g.
- 5) **Área superficial específica y estructura porosa.** Al igual que ocurría con el  $RuO_2$ , cuanto mayor sea el área superficial, más espacio para que ocurran las reacciones y por tanto mayor pseudocapacidad. Es decir, cuanto mayor sea el área superficial, más cantidad de zonas activas para albergar las reacciones redox. Al mismo tiempo, la estructura porosa del material puede ofrecer una mayor cantidad de vías para que el electrolito entre en contacto con el electrodo, y disminuyendo la polarización electroquímica y la disolución del óxido de manganeso. Es decir, con la alta porosidad se libera al electrodo del estrés creado durante los procesos de carga y descarga, protegiéndolo de daños físicos. Por lo que cuanto más poroso sea el óxido, mayor la ciclabilidad.
- 6) **Factores químicos.** Un factor útil para el transporte de iones de electrolito es, al igual que ocurría con el  $RuO_2$ , la hidratación del óxido. Cuanto mayor sea el contenido en agua, mejor será la conductividad, y la pseudocapacidad. El estado de oxidación también es otro factor importante que afecta al comportamiento electroquímico.  $Mn(III)$  muestra una conductividad mucho menor en comparación con  $MnO_2$ .

## 4.2.2 Polímeros conductores

Los **polímeros conductores** son otro tipo de material atractivo para su uso en pseudocondensadores, ya que tienen muchas ventajas que los hacen adecuados como materiales de electrodo, tales como un bajo costo, respetan el medio ambiente, y tienen una alta conductividad y capacidad, además de tener un amplio rango de tensiones admisibles, y una actividad redox fácil de ajustar mediante modificaciones químicas.

La pseudocapacidad de estos materiales deriva, generalmente, de la oxidación y reducción reversible de los enlaces dobles  $\pi$ -conjugados de las redes poliméricas. Cuando se da la oxidación, los iones se transfieren a la estructura interna del polímero, y cuando tiene lugar la reducción, los iones se liberan de la estructura interna al electrolito. Es decir, las reacciones redox tienen lugar a través de todo el volumen del polímero y no sólo en la superficie. Y como las reacciones de carga y descarga no envuelven ningún tipo de alteración estructural tal como cambios de fase, los procesos son muy reversibles.

Los polímeros pueden cargarse positiva o negativamente mediante adición de iones en la matriz para equilibrar la carga inyectada. Por lo tanto, la conductividad electrónica puede inducirse mediante la oxidación o reducción, lo que genera electrones de tipo N en las cadenas del polímero. Este proceso de oxidación-reducción recibe el nombre de “dopado”. Cargar a los polímeros positivamente se denomina como “dopado P” mientras que cargarlos negativamente se llama “dopado N” [42].

Los supercondensadores basados en polímeros conductores pueden adoptar tres configuraciones diferentes: la Tipo I (simétrica), formada por dos electrodos de polímero de tipo P, denominados como supercondensadores P-P, los Tipo II (asimétricos), P -P', utiliza dos polímeros con diferentes rangos de oxidación-reducción, y los Tipos III (simétrico), N-P, utiliza el mismo polímero para cada electrodo, uno tipo P y otro tipo N.

Los polímeros conductores más comunes en las aplicaciones con SCs son la **polianilina (PANI)**, **polipirrol (PPy)**, **politiofeno (PTH)** y sus correspondientes derivados. En el ANEXO 3 puede encontrarse una tabla para varios polímeros conductores adecuados para SCs donde se muestra sus capacidades, electrolito con el que se combinan y los rangos de potencia aplicables.

En dicha tabla puede verse como los valores de capacidad que PANI, PPy y PTH pueden obtener en electrolitos acuosos y no acuosos [27], 80 - 100, y 78 - 117 F/g respectivamente, son valores muy lejanos a los de las capacidades teóricas de dichos materiales. Esto es debido a un serio problema que sufren los polímeros conductores, por la que su ciclabilidad se ve comprometida. Durante los procesos de carga y descarga de los electrodos, debido a que muchos electrones abandonan o entran en la estructura, los electrodos sufren una hinchazón o encogimiento que daña a la estructura y que puede reducir su esperanza de vida incluso hasta en mil ciclos. Por ejemplo, un SC formado por electrodos de PPy que muestra una capacidad inicial de 120 F/g sufre una reducción de hasta un ~50% en los primeros 1000 ciclos a una densidad de corriente constante de 2 mA/cm<sup>2</sup>.

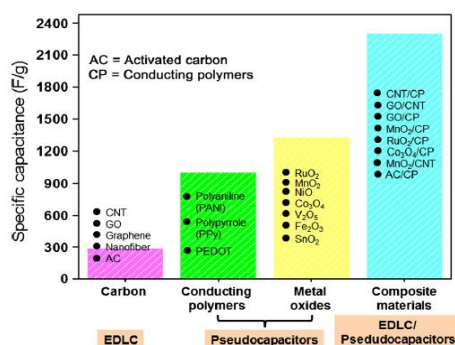


Figura 4-4 Comparación entre las capacidades específicas de los diferentes tipos de materiales de electrodos de pseudocondensadores, así como con los carbones y compuestos de óxido de rutenio con distintos tipos de carbones [46]

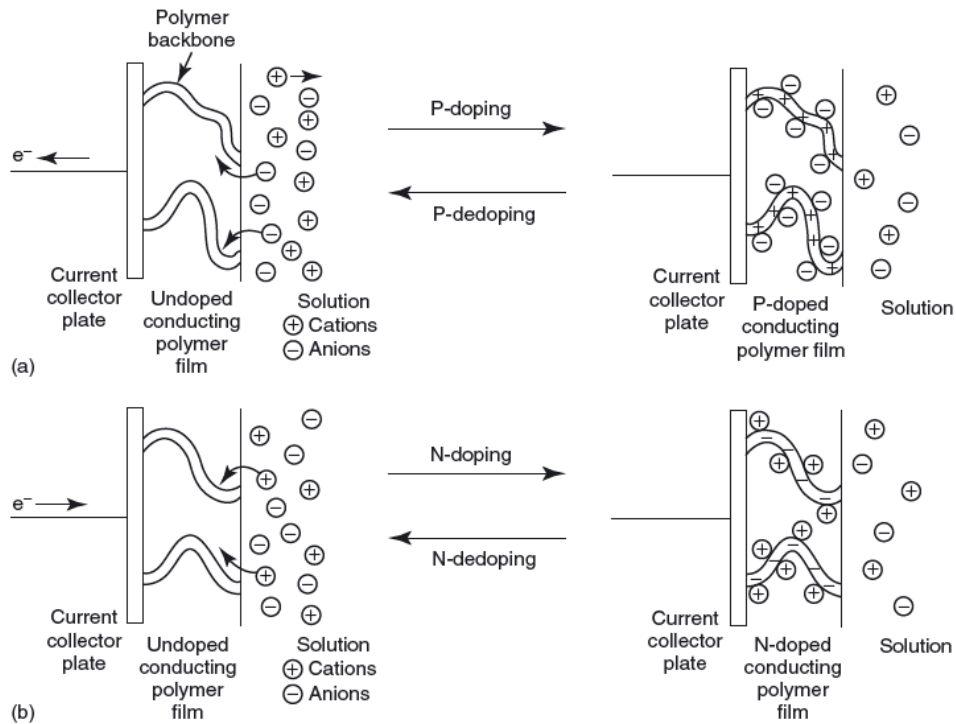


Figura 4-5 Ilustración del mecanismo de carga y descarga de los polímeros conductores entre dos estados de dopado: (a) Dopado P y (b) Dopado N

Por lo tanto, se han llevado a cabo numerosos estudios con el propósito de diseñar electrodos estables contruidos con estos polímeros.<sup>[43]</sup> Se ha demostrado que la combinación de los polímeros conductores y soportes de carbono podría ser un enfoque eficaz. Wang et al.<sup>[13]</sup> demostró cómo mejoraba la capacidad comparando el comportamiento de PANI (216 F/g) con el de PANI dopado con óxido de grafeno (531 F/g).

Tabla 4-1 Comparación de las propiedades físico-químicas de los distintos materiales de supercondensadores Muy alto: ☺☺☺☺, Alto: ☺☺☺, Medio: ☺☺, Bajo: ☺, Muy bajo: ☹

Propiedades fisicoquímicas	Materiales de carbono	Óxidos metálicos	Polímeros conductores
Capacidad no farádica (doble capa)	☺☺☺☺	☺☺	☺☺
Capacidad farádica (pseudocapacidad)	☹	☺☺☺☺	☺☺☺☺
Conductividad	☺☺☺☺	☺	☺☺☺☺
Densidad energética	☺	☺☺☺	☺☺
Densidad de potencia	☺☺☺	☺	☺☺
Coste	☺☺	☺☺☺	☺☺
Estabilidad química	☺☺☺☺	☺	☺☺☺
Ciclo de vida	☺☺☺☺	☺☺	☺☺
Facilidad de fabricación	☺☺	☺	☺☺☺
Flexibilidad	☺☺	☹	☺☺☺

### 4.3 Supercondensadores híbridos

Los supercondensadores híbridos tratan de aprovechar las ventajas de los EDLCs y pseudocondensadores y minimizar sus desventajas para obtener mejores rendimientos. Para ello utilizan procesos tanto farádicos como no farádicos para almacenar carga, por lo que alcanzan densidades de energía mayores que los EDLCs. Según los materiales utilizados en los electrodos así como los mecanismos de almacenamiento de carga que tienen lugar en el dispositivo, los supercondensadores híbridos se clasifican en **compuestos, asimétricos e híbridos tipo batería**.

#### 4.3.1 Supercondensadores compuestos

Además de los polímeros conductores, moléculas orgánicas como las quinonas han sido objeto de estudios debidos a sus propiedades redox reversibles. Son electrodos que combinan materiales de carbono y materiales electroactivo. De esta forma se crean nuevos mecanismos de almacenamiento de carga, tanto físicos como químicos. Los materiales basados en el carbón aumentan la carga capacitiva y proporcionan un entramado de gran superficie, mientras que los materiales pseudocapacitivos, a través de reacciones farádicas, son capaces de aumentar aún más la capacidad del electrodo compuesto. Diferentes tipos de carbón han sido modificados anclando estas moléculas con el objetivo de aumentar significativamente la capacitancia específica y con ello la densidad de energía. La ventaja de incorporar quinonas a los electrodos de carbón es que se dispone de un material compuesto.

La combinación del RuO<sub>2</sub> con materiales de carbono, tales como carbono activado, aerogeles, CNTs, nanofibras de carbono, etc. se ha estudiado intensamente durante los últimos años, ya que consigue un nivel mayor de capacidad que aquellos fabricados únicamente por carbón o RuO<sub>2</sub>. Por ejemplo, C. Lin et al.<sup>[63]</sup> consiguió capacidades de 256 F/g cuando inyectaba Ru (en una proporción del 14% en relación con el aerogel) en la estructura de un aerogel, M. Kim et al.<sup>[64]</sup> consiguieron valores de capacidad de 647 F/g con un 60% de RuO<sub>2</sub> en combinación con carbón negro, los experimentos de J. K. Lee et al.<sup>[65]</sup> dieron capacidades de 682 F/g con la combinación RuO<sub>2</sub>/MCNT, en un radio de 2:1, capacidades de ~850 F/g<sup>[66]</sup> para electrodos compuestos por carbono-RuO<sub>2</sub>, y 900 F/g<sup>[67]</sup> para óxido RuO<sub>2</sub> espolvoreado bajo presión sobre carbón conductivo (Ver *Figura 4-4*)

En cuanto a los compuestos que utilizan polímeros, se ha demostrado que son capaces de lograr una estabilidad cíclica comparable a los EDLCs. Por ejemplo, en comparación con los polímeros puros, que sufrían de pérdidas de capacidad de hasta un 50%, los SCs basados en dos electrodos idénticos, compuestos mediante MnO<sub>2</sub>/PPy proporcionan una capacidad específica mucho mayor del orden de ~180 F/g, o ~200 F/g mediante MnO<sub>2</sub>/Carbono, además de mostrar, únicamente, una degradación del ~10% durante los primeros 1.000 ciclos. Incluso se ha observado que su comportamiento permanece relativamente estable durante los siguientes 4.000 ciclos, a una corriente constante de 2 mA/cm<sup>2</sup><sup>[68]</sup>.

Zhang et al.<sup>[69]</sup> mostró que un electrodo compuesto por PANI y CNT poseía una gran área superficial específica y alta conductividad, tenía una capacidad específica alta (1,030 F/g) y también alta estabilidad (únicamente perdía un 5,5% de capacidad después de 5000 ciclos).

En el ANEXO 4 se presentan algunos materiales que han sido estudiados recientemente por la comunidad científica con el propósito de ser empleados como materiales activos en electrodos de supercondensadores. Encontramos materiales basados en carbono, tanto como en óxidos metálicos y polímeros conductores, y algunos permiten una configuración simple o una combinación triple, con el único propósito de incrementar la capacidad específica del material.

### 4.3.2 Supercondensadores asimétricos (Pseudo/EDLC)

Los híbridos asimétricos (también denominados simplemente “híbridos”) se componen de un electrodo que almacena carga mediante procesos farádicos y otro que lo hace mediante procesos electrostáticos. Es decir, uno de los electrodos estará formado por un material carbonoso de alta superficie específica, mientras que el otro será de tipo pseudocapacitivo, por ejemplo un óxido de un metal de transición como el  $MnO_2$  o un polímero conductor como la polianilina (PANI). El electrodo pseudocapacitivo suele ser un material compuesto, es decir el  $MnO_2$  o el polímero en cuestión están generalmente mezclados con un material carbonoso para mejorar la conductividad y el área superficial del electrodo.

La ventaja de estos dispositivos es que, debido a la utilización de un material pseudocapacitivo, la capacidad de celda es de dos a cuatro veces mayor que la de un EDLC (Figura 4-6). Además, si se realiza un diseño asimétrico del sistema empleando diferente masa para electrodos positivo y negativo, es posible utilizar la totalidad de la ventana de estabilidad del electrolito, con el electrodo basado en carbón activo operando a potenciales negativos y el electrodo basado en  $RuO_2$  o  $MnO_2$  operando a potenciales positivos<sup>[52] [70] [71]</sup>. En este caso se garantiza que los electrodos individuales no operen fuera de sus ventanas de potencial respectivas, consiguiéndose de esta forma un correcto funcionamiento del dispositivo.

Otro ejemplo son los supercondensadores que utilizan carbón activado en un electrodo y  $PbO_2$  o  $NiOOH$  en el otro, utilizando electrolito ácido o alcalino respectivamente. Variantes comerciales de ambos diseños han sido desarrolladas para algunos nichos de aplicación.

Las energías específicas típicas para estos dispositivos se sitúan en el rango de 8-10 Wh/kg. Wu et al. (2010) ensambló un SC de gran densidad energética procesado a partir de  $MnO_2$  y grafeno consiguiendo una densidad energética de 30.4 Wh/kg. Para los supercondensadores basados en  $NiOOH$  en 25 Wh/kg para los supercondensadores basados en  $PbO_2$ , valores muy superiores a los EDLCs en medio acuoso con 1-5 Wh/kg.

El mayor inconveniente es que, puesto que hay reacciones de oxidación-reducción involucradas, el tiempo de vida se reduce a unos pocos miles de ciclos e incluso a sólo unos centenares de ciclos dependiendo del óxido, el electrolito y el carbón usados.

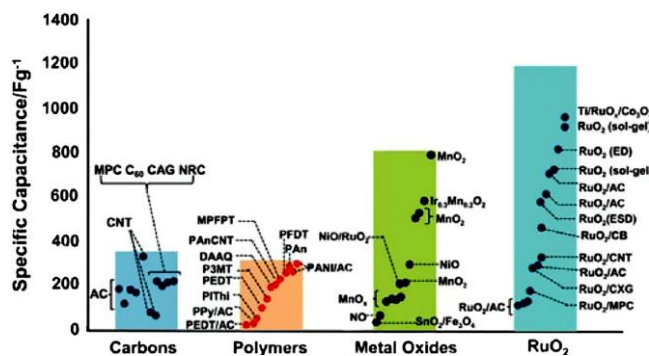


Figura 4-6 Comparación de las distintas tecnologías de materiales de los supercondensadores en función de su capacidad específica

### 4.3.3 Supercondensador tipo batería

Son muy similares a los híbridos asimétricos, con la diferencia de que el “tipo batería” presenta procesos de inserción y desinserción de cationes (principalmente  $Li^+$ ) en uno de los electrodos. El otro electrodo es un electrodo carbonoso donde el mecanismo de almacenamiento es puramente electrostático. La mayor ventaja de estos sistemas es de nuevo la alta densidad de energía, debida fundamentalmente a las altas tensiones de operación de estos dispositivos. Su principal inconveniente es de nuevo la menor vida útil y la menor potencia específica en comparación con los EDLCs.

Un ejemplo son los condensadores de carbones activos en un electrodo y titanato de litio ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ) en el otro, que al utilizar electrolitos orgánicos alcanza rangos de tensión de 3V. Se han construido prototipos de este

supercondensador con capacidades de 500 F y un peso de 43 g, con energías de 10.4 Wh/kg y densidades potencia de 793 W/kg. A pesar de los resultados prometedores, el consenso general es que será necesario investigar más para determinar el potencial que se puede alcanzar con este tipo de diseños.

#### 4.4. Electrolito

La estabilidad del electrolito es un factor clave a la hora de poner en funcionamiento los supercondensadores, pues el potencial de operación de éstos está determinado por el potencial de descomposición del electrolito. En el caso de los electrolitos acuosos, el potencial está restringido, aproximadamente, a 1 V debido a que el potencial termodinámico del agua toma un valor de 1,23 V. Este potencial de descomposición puede desplazarse hasta valores de 3 a 5 V en el caso de utilizar electrolitos orgánicos. Sin embargo, estos últimos suelen ser muy poco conductores, haciéndose necesaria la adición de algún tipo de sal soporte que aumente su conductividad, como, por ejemplo, el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio. Los electrolitos están compuestos por un disolvente y/o de productos químicos disueltos, que se disocian en cationes y aniones (positivos y negativos). Cuantos más iones contenga el electrolito, mejor será su conductividad.

En los supercondensadores, el electrolito actúa como la conexión eléctrica entre los dos electrodos, además de proporcionar las moléculas implicadas en la doble capa de Helmholtz y entregar los iones para pseudocapacidad. Determina las siguientes características del supercondensador: el voltaje de funcionamiento, el rango de temperatura, la capacidad y la ESR. Por ejemplo, para un mismo electrodo de AC, un SC con electrolito acuoso alcanza valores de capacidad de 160 F/g, mientras que con un electrolito orgánico se alcanzan 100 F/g.

El electrolito debe ser químicamente inerte y no atacar –químicamente- a los otros materiales del supercondensador, de forma que se garantice un comportamiento estable de los parámetros eléctricos a largo plazo.

*Tabla 4-2 Densidad, resistividad iónica y ventana de tensión para varios electrolitos*

<b>Electrolito</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Resistividad (Ω/cm)</b>	<b>Tensión (V)</b>
KOH	1,29	1,9	1
Ácido sulfúrico	1,2	1,35	1
Carbonato de propileno	1,20	52	2,5-3
Acetonitrilo	0,78	18	2,5-3
Líquidos iónicos	1,3-1,5	125 (25°C) – 28 (100°C)	4-3,25

##### 4.4.1. Acuoso

El agua es, relativamente, un buen disolvente para los productos químicos inorgánicos. Tratada con ácidos tales como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bases tales como hidróxido de potasio (KOH), o sales tales como sales de fosfonio cuaternario, perclorato de sodio (NaClO<sub>4</sub>), perclorato de litio (LiClO<sub>4</sub>) o hexafluoruro de litio arseniato (LiAsF<sub>6</sub>), el agua ofrece relativamente altos valores de conductividad (aproximadamente de 100 a 1000 mS/cm).



La tensión de disociación de los electrolitos es de 1,15 V por electrodo (2,3 V de tensión de ruptura del condensador) y una temperatura de funcionamiento relativamente baja. Se utilizan en supercondensadores con baja densidad de energía y alta densidad de potencia.

#### 4.4.2. Orgánico

Los electrolitos con disolventes orgánicos tales como acetonitrilo, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, carbonato de dietilo,  $\gamma$ -butirolactona y soluciones con sales de amonio cuaternario o sales de amonio de alquilo tal como tetraetilamonio tetrafluoroborato de  $(N(Et)_4BF_4)$  o de trietilo (metyl) tetrafluoroborato  $(NMe(Et)_3BF_4)$  son más caros que los electrolitos acuosos, pero tienen una tensión de disociación más alta, de  $\sim 1,35$  V por electrodo (una tensión del SC de 2,7 V), y un rango de temperatura más alta.

La conductividad eléctrica inferior de los disolventes orgánicos (de 10 a 60 mS/cm) lleva a una densidad de potencia más baja, pero, como la densidad de energía se ve incrementada con el cuadrado de la tensión, se tiene una densidad de energía mejor.

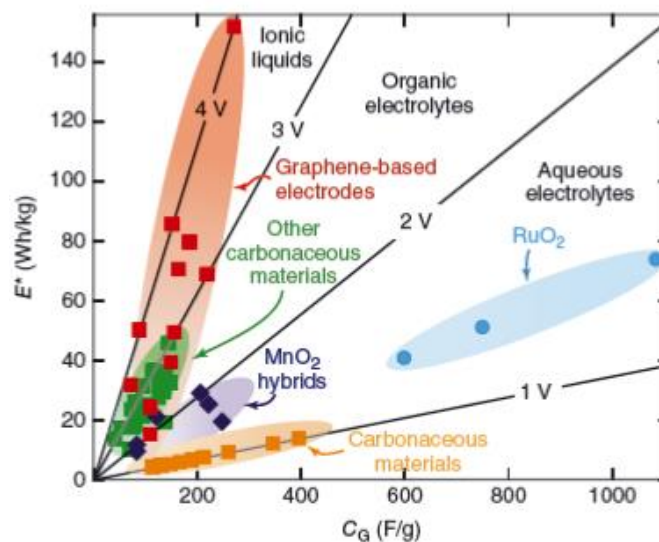


Figura 4-7 Densidad de energía de los SCs en función de la capacidad específica y para varios rangos de tensión, con distintos electrolitos



## 5 CARACTERÍSTICAS DE LOS SUPERCONDENSADORES

Una vez que hemos definido los distintos tipos de supercondensadores, y un poco sus características básicas, vamos a recoger aquí estas características, junto con sus limitaciones y compararemos sus valores aproximados en función de los tipos de supercondensadores que existen. Las características más importantes que definen un supercondensador son la capacidad, la tensión máxima, la resistencia interna, la corriente máxima, la corriente nominal, la de autodescarga, la energía específica y la potencia específica.

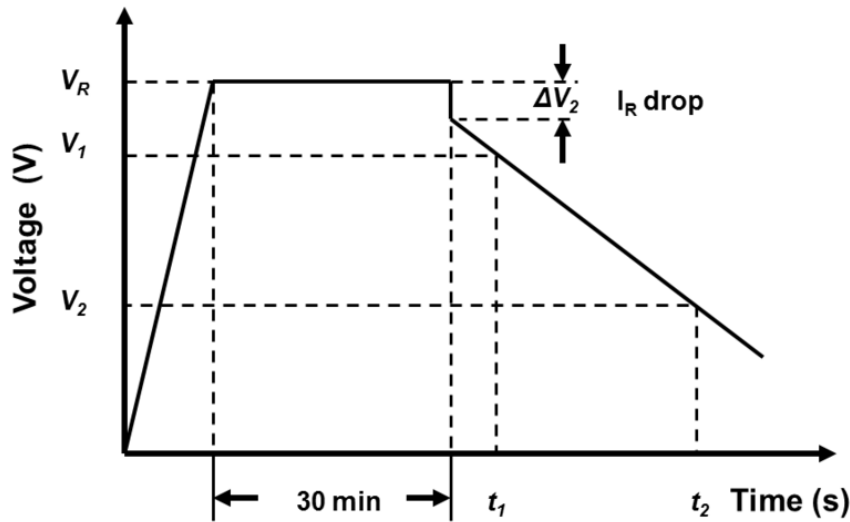
### 5.1. Capacidad

La capacidad se expresa en faradios (F), y representa la cantidad de carga que un supercondensador puede acumular para un rango definido de tensión. En función del objetivo de su aplicación, la capacidad puede referirse a la masa del electrodo lo que se denomina capacidad específica (F/g), a su volumen o volumétrica (F/cm<sup>3</sup>) y/o al área superficial.

Como sabemos, esta carga se almacena en los supercondensadores mediante los procesos de doble carga interfacial y pseudocapacidad pero diferenciar la capacidad promedio asociada a cada fenómeno es un proceso complejo, que requiere de técnicas de medición específicas. Los principales métodos de caracterización se pueden resumir en los siguientes: método de carga / descarga a corriente constante, método resistivo, ensayo de ciclos de tensión, cronoamperometría, ensayo de ciclos a potencia constante, espectroscopia de impedancia y método de resistencia negativa. Este PFC se va a centrar en el método de carga/descarga a corriente constante, que es el definido por la Norma Estándar IEC 62391 -1 y -2. La capacidad obtenida mediante este método se denomina “Capacidad Nominal”.

Este método consiste en cargar el supercondensador hasta que la tensión alcance la tensión nominal de la celda. Tras esto, el condensador permanece cargado durante 30 minutos para posteriormente se descargar con una intensidad constante,  $I_{descarga}$ . La capacidad se calcula entonces como:

$$C_{Total} = I_{descarga} \cdot \frac{t_2 - t_1}{V_1 - V_2} \quad (5-1)$$



DATOS:

Las tensiones  $V_1$  y  $V_2$  corresponden con el 80% y 40% de la tensión nominal, respectivamente.

Los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  son los que tarda el SC en alcanzar dichos niveles de tensión desde que comienza a descargarse.

Figura 5-1 Condiciones del dimensionado de la capacidad de los supercondensadores.

En la figura anterior se define el ensayo de corriente constante. Se muestra el perfil del voltaje en los terminales del supercondensador durante el ensayo. Si el intervalo de tiempo es menor (es decir, si la velocidad de descarga es mayor), la capacidad es menor. Esto quiere decir que esta capacidad nominal representa la velocidad con la que, para una intensidad dada, el supercondensador se descarga. El valor de la corriente de descarga viene especificado en los estándares IEC, distinguiéndose cuatro clases:

- Clase 1, para aplicaciones de respaldo de memoria (memory backup)  $mA = 1 \cdot C (F)$
- Clase 2, almacenamiento energético,  $mA = 0,4 \cdot C(F) \cdot V (V)$
- Clase 3, potencia,  $mA = 4 \cdot C(F) \cdot V(V)$
- Clase 4, potencia instantánea,  $mA = 40 \cdot C(F) \cdot V(V)$

### 5.1.1. Factores que afectan a la capacidad.

1) El **área superficial**. Después de todo lo visto hasta ahora, es inmanente pensar que el diseño y la fabricación de los electrodos busca, en principio, obtener un área superficial lo más elevada posible ya que la cantidad de carga almacenada, y por tanto al capacidad específica, es función del área. La concepción inicial es que al aumentar el número de poros de la pared aumenta el área superficial, sin embargo en la práctica esta situación es más complicada.

En la literatura, a menudo se asume que el área superficial específica,  $S_{BET}$  ( $m^2/g$ ) es equivalente al área de la interfase electrodo/electrolito, y que debe existir algún tipo de proporcionalidad entre la capacidad y la  $S_{BET}$ . Sin embargo, en la *Figura 5-2* podemos ver que no es del todo así. En la parte inicial de la curva, como intuíamos la capacidad aumenta prácticamente de forma lineal con la  $S_{BET}$ , y sin embargo para valores altos de  $S_{BET}$ , la capacidad decae rápidamente.

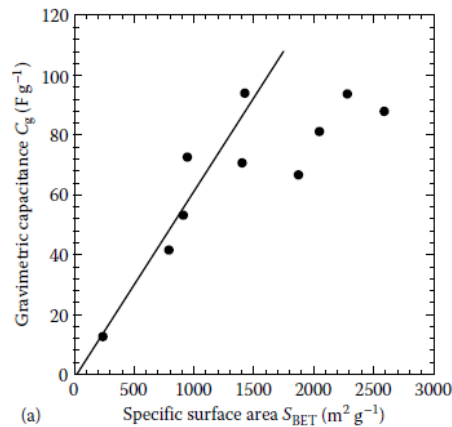


Figura 5-2 Capacidad gravimétrica vs SBET

Este fenómeno es debido en parte al hecho de que el modelo BET sobreestima los valores del área superficial. Utilizando el modelo de la densidad funcional teórica (DFT) obtenemos un área superficial específica más precisa. Como puede verse en la siguiente gráfica, la variación de la capacidad gravimétrica vs  $S_{DFT}$  muestra una región de proporcionalidad más extendida que con el modelo de la BET, pero aun así sigue observándose saturación cuando el área superficial es muy elevada.

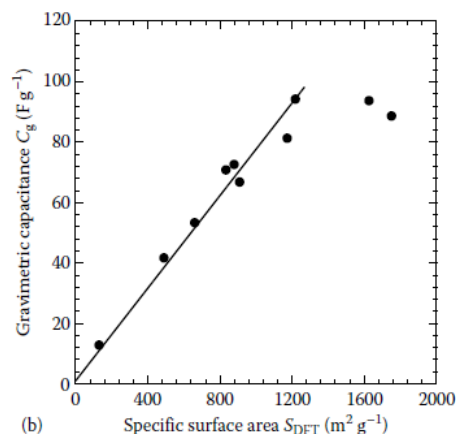


Figura 5-3 Capacidad gravimétrica vs  $S_{DFT}$ .

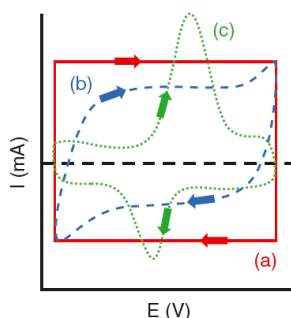
Esta saturación es debida a que al aumentar la cantidad de poros en la pared del electrodo, el espesor de la pared disminuye pudiendo llegar a ser despreciable, y en consecuencia el campo eléctrico no decae a cero dentro de las paredes de los poros, como hubiese hecho para paredes más tupidas o en el seno del material <sup>[58]</sup>. Esto da lugar a una limitación de capacidad por saturación.

La siguiente tabla muestra la capacidad normalizada (capacidad gravimétrica entre área específica superficial DFT) para varios materiales de carbono juntos con la longitud de apantallamiento del campo eléctrico ( $\delta_{SC}$ ) y el espesor de la pared porosa ( $\delta_w$ ). El ratio entre el espesor de la pared y la longitud de apantallamiento del campo decrece con el incremento de la capacidad. De todos modos, para áreas superficiales de alrededor de  $1200 m^2/g$ , el espesor promedio de la pared puede llegar a estar muy cerca de la longitud de apantallamiento del campo. Por lo tanto, la limitación de la capacidad por saturación observada puede ser también una restricción a la hora de diseñar la distribución de poros de los electrodos.

**Tabla 5-1** Capacidad gravimétrica (C), BET y DFT específicas superficiales, Capacidad normalizada (C), longitud de apantallamiento del campo eléctrico ( $\delta_{SC}$ ) la densidad de poros de la pared ( $\delta_W$ ) [58]

	C(Fg <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>DFT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C(mFcm <sup>-2</sup> )	$\delta_{SC}$ (nm)	$\delta_W$ (nm)	$\delta_W / \delta_{SC}$
Vulcan XC72	13	240	132	9.6	0.16	6.91	43.42
W30	41	790	491	8.5	0.20	1.85	9.25
W37	53	913	682	7.8	0.23	1.33	5.82
MM192	66	1875	910	7.3	0.25	1.00	3.93
Blackpearl 2000	70	1405	832	8.5	0.20	1.09	5.50
W54.5	72	950	850	8.5	0.20	1.07	5.43
Picatif	81	2048	1172	6.9	0.28	0.78	2.80
K1500	94	1429	1219	7.7	0.23	0.75	3.19
K2200	94	2286	1613	5.8	0.36	0.56	1.58
K2600	88	2592	1744	5.0	0.43	0.52	1.20

2) **Velocidad de barrido (Variación de la tensión).** La técnica de la voltametría cíclica nos permite evaluar datos cuantitativos y cualitativos relativos a los fenómenos electroquímicos que se producen en los materiales activos del electrodo. Esta técnica consiste en aplicar una tensión al electrodo, y se va variando dicha tensión en sentido positivo y negativo dentro de ese rango (Por ejemplo si la tensión de operación de un SC es 2,5V, la curva voltamétrica se dibujará entre -2,5V y +2,5V). En este barrido de tensiones se produce una intensidad dependiente del tiempo, y el trazado de dicha intensidad enfrentada al potencial representa una curva de ciclo voltamétrico.



**Figura 5-4** Curvas voltamétricas para a un condensador ideal, (b) un EDLC y (c) un pseudocondensador.

Una curva rectangular representa el comportamiento ideal de un condensador, sin embargo debido a que el comportamiento de los materiales no es ideal, las curvas para los EDLCs y los pseudocondensadores aparecen deformadas. En estas curvas puede verse como cuando la tensión varía lentamente (velocidad de barrido) (5 mv/s), las curvas se asemejan al comportamiento rectangular ideal de un condensador, como se puede ver en la *Figura 5-5*. Sin embargo, aumentar el rango de la tensión (50 mv/s) se el rectángulo se distorsiona. Lo que nos lleva a la siguiente característica

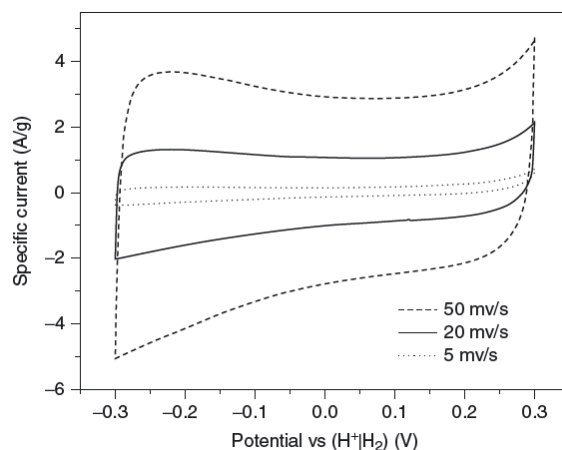


Figura 5-5 Curvas voltamétricas de un supercondensador con electrodos de grafito para diferentes rangos de tensión

Como cabía esperar, la  $C$  está afectada por la velocidad de barrido. Algunos autores afirman que esta dependencia se debe a la estructura porosa del material activo. A velocidades de barrido bajas, los iones del electrolito tienen tiempo para difundir en los poros más pequeños, lo que produce un aumento significativo en los valores de capacidad específica. Sin embargo, a velocidades de barrido altas, los iones disponen de mucho menos tiempo para difundir en estos poros, con lo que la fracción de superficie accesible se reduce, provocando una disminución en los valores de capacidad. Esto coincide con lo visto en la definición de la expresión de la capacidad.

3) El **tamaño de los iones del electrolito**. Como acabamos de decir, hay proporcionalidad con la distribución de poros de un electrodo y su capacidad, sin embargo si el tamaño de dichos poros no coincide con el tamaño de los iones libres del electrolito, la IHP albergará menos cantidad de moléculas de disolvente y por tanto la capacidad variará. <sup>[4]</sup> <sup>[5]</sup> En [52] se demuestra que los iones del electrolito no pueden acceder al interior de los poros de tamaño más pequeño que el tamaño de hidratación. En la Figura 5-6 se muestran las curvas voltamétricas obtenidas en dicho texto <sup>[52]</sup> cuando se utiliza electrolito  $MgSO_4$ , y el tamaño de los poros del electrodo (0,58nm) es mucho mayor que el de los iones, así como la curva para un tamaño de poros menor (0,51nm).

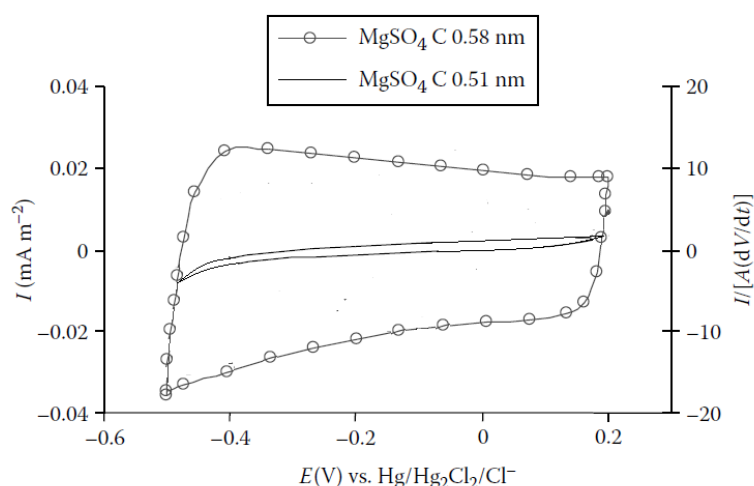


Figura 5-6 Curvas voltamétricas obtenidas en 0.1 mol L<sup>-1</sup> de electrolito  $MgSO_4$  con electrodos de AC.

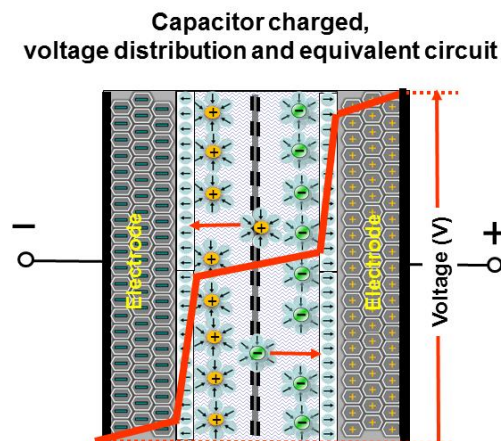
Puede observarse como cuando el tamaño de los poros es de 0,51 nm, la corriente eléctrica en el electrolito es prácticamente despreciable para todo el rango de tensiones, lo que implica que el tamaño de los iones de  $Mg^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  es mayor que el de los poros.

Por lo que nuevamente se demuestra que los tamaños respectivos de iones y poros y la forma en la que los poros se conectan con la superficie exterior de las partículas de carbono influyen fuertemente en los valores de capacidad, especialmente bajo altas densidades de corrientes de operación. En consecuencia, no sólo el área superficial específica, sino también la nanoestructura de los carbones, deben ser tomadas seriamente en cuenta cuando intentamos visualizar y comprender el comportamiento capacitivo de los materiales.

4) **Conductividad eléctrica.** La conductividad eléctrica de los materiales es una propiedad muy importante a tener en cuenta, ya que puede determinar la adecuación material como electrodo en un supercondensador. Cuanto mayor sea la conductividad, mayor será su contribución a reducir la resistencia equivalente del sistema, y por tanto ayudará a reducir la potencia de la celda.

## 5.2. Tensión de funcionamiento

Como sabemos, cuando se aplica una tensión a un supercondensador, este se va cargando hasta alcanzar la tensión máxima que puede soportar la célula. Para poder operar de forma segura es necesario que la tensión permanezca siempre dentro de los límites marcados por esta tensión, denominada tensión nominal o tensión máxima del supercondensador. Este valor está marcado por la ruptura del electrolito, que es la tensión para la cual se produce la descomposición en sus componentes. Por ejemplo, el agua se separaría en hidrógeno y oxígeno. Las moléculas pierden entonces su capacidad de separar las capas cargadas de la doble capa y podría producirse un cortocircuito. Los supercondensadores estándar con electrolito acuoso normalmente tienen una tensión nominal de 2,1 a 2,3 V y los condensadores con disolvente orgánico de 2,5 a 2,7 V. Por lo tanto, a largo plazo, mantener al SC por debajo de su tensión nominal mejora el comportamiento de los parámetros eléctricos.



*Figura 5-7 Distribución de la tensión en el seno de un supercondensador.*

Los supercondensadores pueden trabajar dentro de todo el rango de tensiones establecido por su valor máximo. Esto permite que puedan ser totalmente descargados sin sufrir degradación. Por otro lado, tienen la desventaja de que la carga de los mismos empieza desde cero voltios (siendo la cantidad de carga que se va almacenando proporcional a la tensión aplicada), lo que quiere decir que los SCs ven cambios de tensión mucho mayores a lo que estamos acostumbrados con otros dispositivos, como las baterías.



La mayor dificultad que presentan los supercondensadores es que su tensión nominal es muy baja. Para alcanzar los valores de tensión que requieren la mayoría de aplicaciones, los SCs se tienen que conectar en serie. Dos leyes electrodinámicas gobiernan la distribución de la tensión entre células. Al trabajar en continua, la tensión depende de la resistencia interna del supercondensador: cuanto mayor sea la resistencia mayor será la tensión. En alterna la tensión depende de la capacidad: cuanto mayor sea la capacidad del supercondensador, más tiempo tardará en cambiar su tensión.

### 5.3. Curvas de carga y descarga.

Las cargas a tensión-intensidad constante y las descargas a intensidad constante son las más comunes en las baterías, y como esto depende de los cargadores y no del dispositivo los SCs también son cargados de esta manera. Sin embargo, mientras que las baterías electroquímicas descargan a tensión constante dentro del rango de tensión utilizable, la tensión de los supercondensadores va disminuyendo de forma lineal, disminuyendo la gama de potencia disponible, por lo que la descarga en los SCs debe realizarse de forma diferente. Por ejemplo, si una fuente de potencia se descarga de 6V hasta 4,5V y después se desconecta, debido a la descarga lineal del supercondensador el límite inferior de tensión se alcanza en el primer cuarto del ciclo de descarga, quedándose la energía almacenada restante inutilizable los siguientes tres cuartos. Una solución es utilizar un regulador de tensión que nos ayude a recuperar la energía que se queda estancada en la banda de baja tensión.

Las Figuras 5-8 y 5-9 muestran las características de las curvas de carga y descarga de los supercondensadores. Durante la carga, la tensión aumenta linealmente y la intensidad sufre una caída en escalón cuando el SC está lleno. Durante la descarga, la tensión cae linealmente. Para mantener la potencia eléctrica a tensión constante es necesario utilizar el regulador mencionado, que seguirá absorbiendo más y más intensidad. La descarga llega a su fin cuando requerimientos de la carga demandada no pueden cumplirse.

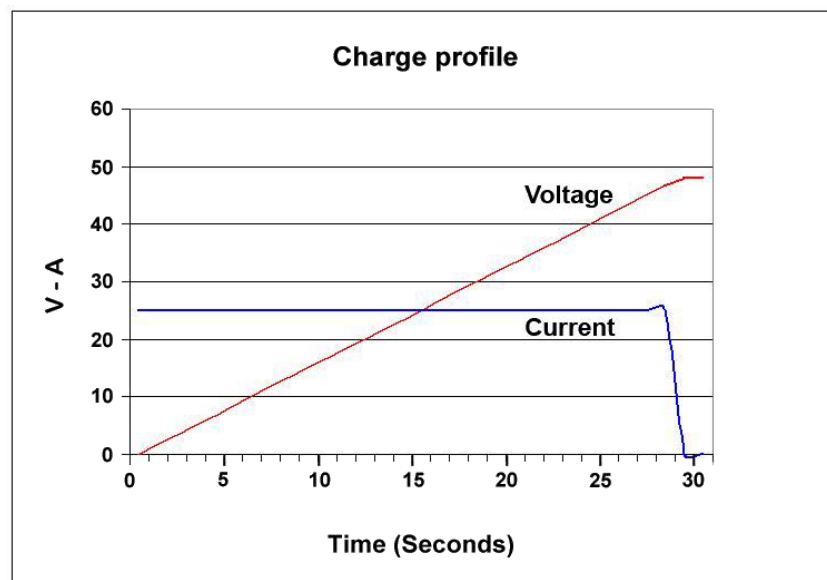


Figura 5-8 Perfil de carga de un supercondensador.

En la Figura 5-8 puede verse como durante la carga del supercondensador la tensión aumenta linealmente a intensidad constante. Cuando el condensador está completo la corriente cae a cero.

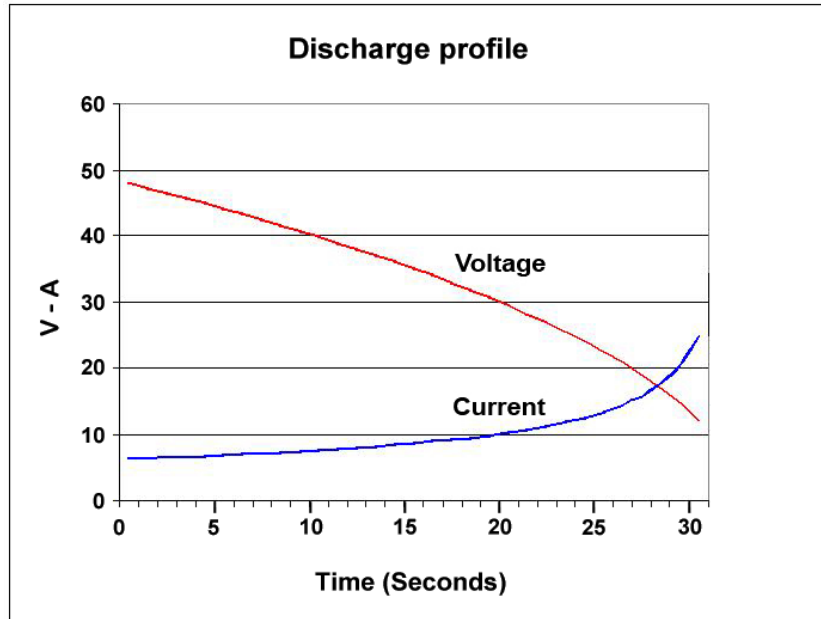


Figura 5-9 Perfil de descarga de un supercondensador.

En el caso de la descarga la tensión decae linealmente. Un regulador de tensión ideal hará aumentar la intensidad al ir cayendo la tensión para mantener el nivel de potencia eléctrica constante.

La carga de un supercondensador dura aproximadamente entre 1 y 10 segundos. Las características de la misma son similares a las de las baterías y la intensidad de carga está limitada, en gran medida, a los límites de capacidad de manejo del cargador. La carga inicial puede realizarse muy rápidamente, y debe de tenerse en cuenta que un supercondensador vacío tiende a succionar toda la corriente de entrada, por lo que deben de tomarse algunas protecciones. Los supercondensadores no están sujetos a sobrecarga y no es necesario instalar dispositivos de detección del estado de carga, ya que la intensidad dejará de entrar automáticamente.

#### 5.4. Estado de carga (SOC) y profundidad de descarga (DOD).

Por lo dicho en el apartado anterior, suponiendo que disponemos de un regulador de tensión que nos permita una descarga ideal del dispositivo, es posible llegar al 100% de la descarga de un supercondensador por lo que estos términos asociados a baterías no son utilizados para los supercondensadores. No obstante, como el objetivo de este proyecto es estudiar la viabilidad de los supercondensadores como sistemas de almacenamiento, y una comparación con las baterías será necesaria, vamos a definir estos conceptos utilizando una analogía.

- **State of Charge (SOC).** Especifica la cantidad de capacidad disponible en el dispositivo, respecto a su capacidad nominal. El SOC se expresa en tanto por ciento (0% = vacío; 100% = completo).
- **Profundidad de Descarga (DOD).** Representa la cantidad de energía que se puede extraer del supercondensador. También se indica como % de la capacidad nominal (100% = vacío; 0% = completo).

Debido a que la profundidad de la descarga es un parámetro muy importante en las baterías, se ha querido definir un parámetro similar para los supercondensadores en función de la definición de energía descargada VS energía máxima almacenable. Así podemos obtener una DoD en amperios horas y en energía:

$$D_{Ah} = \frac{V_{cha} - V_{EoD}}{V_R - V_{cut-off}} \quad (5-2)$$

$$D_E = \frac{V_{cha}^2 - V_{EoD}^2}{V_R^2 - V_{cut-off}^2} \quad (5-3)$$

Donde  $V_R$ ,  $V_{cha}$ ,  $V_{cut-off}$  y  $V_{EoD}$  son respectivamente la tensión nominal (o tensión máxima), la tensión de carga, la tensión límite y la tensión end-of-discharge. La relación entre  $D_{Ah}$  y  $D_E$  para un SC con un rango de tensión de [0; 2,5] V se muestra en la siguiente gráfica.

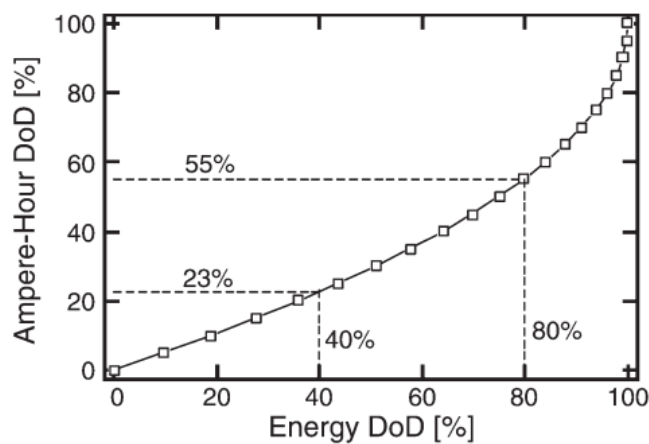


Figura 5-10 Relación entre DoD-Amperios hora y DoD-energía para SCs.

Obtenida mediante la ecuación que se obtiene de despejar  $V_{EoD}$  de  $D_{Ah}$  y sustituirla en  $D_E$ :

$$D_E = \frac{V_{cha}^2 - \left( V_{cha} - D_{Ah}(V_R - V_{cut-off}) \right)^2}{V_R^2 - V_{cut-off}^2} \quad (5-4)$$

## 5.5. Resistencia interna y ESR

Otro parámetro que se puede obtener a partir de los experimentos de carga-descarga es la resistencia interna del supercondensador. Durante la carga y descarga de un supercondensador, las cargas (iones) del electrolito atraviesan la membrana del separador para dirigirse al interior de la estructura porosa de los electrodos. Las pérdidas que ocurren durante este movimiento pueden medirse con la resistencia DC interna,  $R_i$ . La  $R_i$  es dependiente con el tiempo y, como hemos dicho, se calcula mediante el método de la carga/descarga a corriente constante definido por la norma IEC.

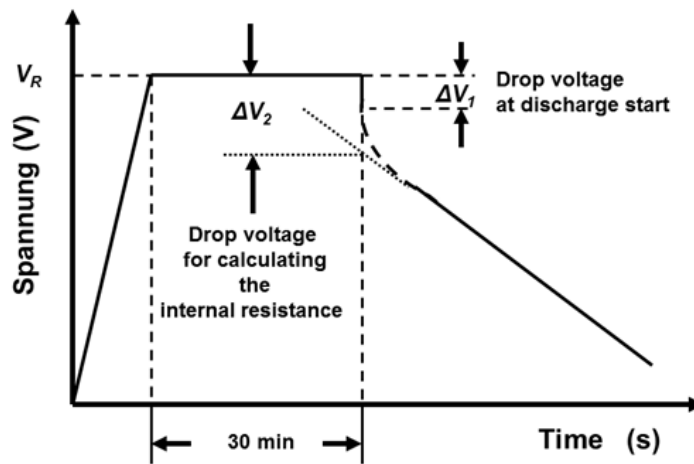


Figura 5-11 Norma IEC 62391:2006 para el cálculo de  $R_i$

Su medida viene propuesta como la diferencia entre la caída de tensión  $\Delta V_2$  que se da en el momento en el que empieza la descarga, siendo dicha corriente de descarga  $I_{descarga}$ , dividido entre  $I_{descarga}$ .

$$R_i = \frac{\Delta V_2}{I_{descarga}} \quad (\Omega) \quad (5-5)$$

Normalmente se expresa en  $\Omega \text{ cm}^2$ , por lo que se multiplica por el área geométrica del electrodo (A).

Por otro lado está la ESR, resistencia interna AC. Cuantitativamente, el conjunto de las fuentes que provocan estas pérdidas está formado por la resistencia intrínseca del electrolito, la resistencia de difusión del electrolito, en el interior y a través de la estructura porosa de los electrodos, y finalmente la resistencia de contacto entre el material activo y el colector. Por lo tanto, ESR y  $R_i$  tienen la misión de medir la misma cosa, pero la resistencia AC puede medir el efecto de cada una de estas fuentes por separado mientras que la resistencia DC mide la suma de todas ellas. En situaciones donde las contribuciones específicas de los diferentes componentes en la resistencia global no son realmente importantes (como en el caso de la estimación de la densidad de potencia, donde únicamente interesa conocer la resistencia global) se pueden considerar como la misma cosa. De hecho, en múltiples estudios de la literatura se habla únicamente de un tipo de resistencia a la que se denomina ESR cuando en realidad se está refiriendo a la resistencia interna, por lo tanto es importante notar que en ciertas ocasiones, cuando no se hace distinción entre ambas, las siglas ESR hacen referencia a la  $R_i$ .

La ESR no es relevante para el cálculo de las corrientes pico o de irrupción que del supercondensador. Es mucho más pequeña que  $R_i$  y se mide a 1 kHz. Principalmente afecta a la eficiencia energética y a la densidad de potencia y puede describirse como:

$$ESR = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (5-6)$$

### 5.5.1. Parámetros que afectan a la resistencia

a) El **número de ciclos**. La Figura 5-12 muestra la tendencia de la resistencia interna normalizada de los supercondensadores, donde “normalizada” quiere decir que mide el ratio de la resistencia interna al inicio de cada periodo en comparación con la resistencia interna inicial. En esta figura puede apreciarse como la resistencia va aumentando con el número de ciclos.

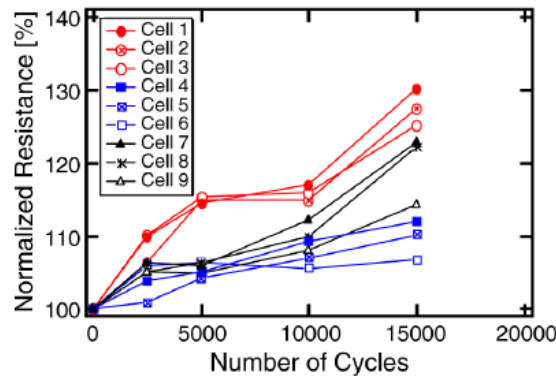


Figura 5-12 Tendencias de la resistencia interna normalizada.

b) La **temperatura**. Del mismo modo, la resistencia interna aumenta con la temperatura debido a que se acelera la degradación del SC como veremos más adelante. En las aplicaciones de alta potencia, la resistencia interna y la capacidad son los factores más importantes debido a que al aumentar la resistencia interna, el efecto Joule aumenta la temperatura. En el caso de aplicaciones con ratios de intensidad más bajos, la capacidad es el factor más importante. Sin embargo, el aumento de la resistencia interna parece ser despreciable en la cantidad de energía disponible de los supercondensadores.

c) La **frecuencia**. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés: Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica de medición basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material o dispositivo, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos. A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos dejan de ser capaces de seguir al campo, y por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten

Cuando comparamos la respuesta en frecuencia de un condensador convencional con la de un SC, como puede verse en la *Figura 5-11*, se observa como sus respuestas en frecuencia son diferentes. En el caso de un CC, la línea vertical que corresponde al comportamiento capacitivo se mantiene constante durante todo el intervalo de frecuencia, mientras que en un SC, el comportamiento capacitivo sólo se produce a frecuencias muy bajas (entre 0,1 Hz y 0,6 Hz), apareciendo otros fenómenos a frecuencias mayores.

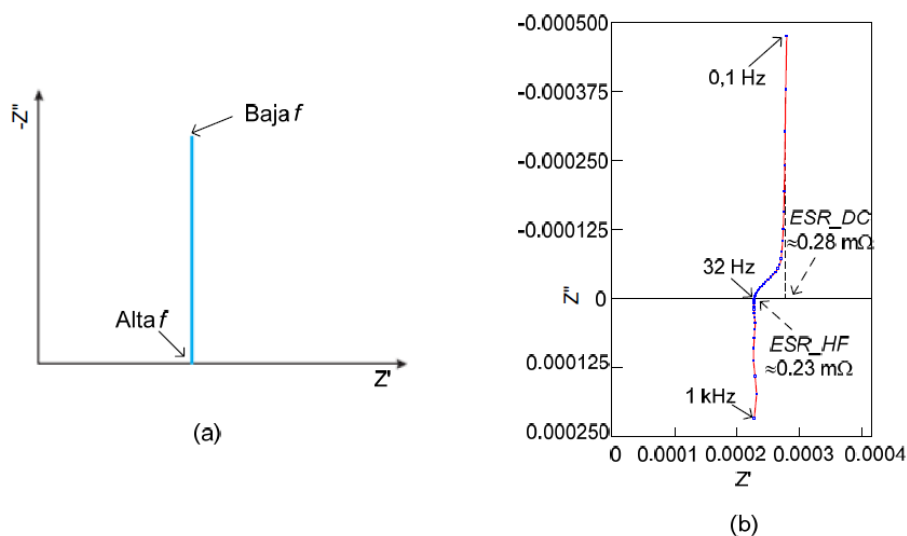


Figura 5-13 Comparación respuesta en frecuencia (a) Condensador (b) EDLC [106]

Esta dependencia con la frecuencia puede explicarse mediante las diferentes distancias que los iones deben desplazarse en los poros del electrodo. El área inicial del poro, es decir, la zona de entrada hacia el interior del poro, es fácilmente accesible para el electrolito, por lo que la resistencia eléctrica es baja. Cuanto mayor sea la profundidad del poro, es decir, cuanto mayor sea la distancia que deben recorrer los iones del electrolito, mayor será la resistencia.

## 5.6. Capacidad Energética y Potencial

La energía  $W_{max}$  que puede ser almacenada por un condensador viene dada por la fórmula:

$$W_{max} = \frac{1}{2} C_{total} \cdot V_{loaded}^2 \text{ (Wh)} \quad (5-7)$$

Donde se hace una simplificación de la realidad, ya que se asume un comportamiento ideal del supercondensador (sin caída óhmica y sin desviaciones de la curva de descarga), dando lugar a la expresión de la energía máxima.

Sin embargo, solo parte de la energía almacenada está disponible debido a la caída de tensión y la constante de tiempo sobre la resistencia interna, lo que significa que algo de la carga almacenada es inaccesible. La cantidad de energía efectiva  $W_{eff}$  es reducida por la diferencia de tensión utilizada entre  $V_{max}$  y  $V_{min}$  y puede representarse como:

$$W_{eff} = \frac{1}{2} C \cdot (V_{max}^2 - V_{min}^2) \quad (5-8)$$

La cantidad de energía que puede ser almacenada por un supercondensador, por masa de éste, es la llamada **energía específica** (Wh/kg). La cantidad de energía que puede ser almacenada en un condensador por volumen de éste es la **densidad de energía**, medida volumétricamente en vatios-hora por litro (Wh/l), aunque a menudo se refiere a la energía específica de los SC como densidad de energía.

Desde el 2013, las energías específicas de los SC comerciales se mueven dentro del rango de 1 a 30 Wh/kg <sup>[1]</sup>. En comparación, un condensador electrolítico puede almacenar alrededor de 0,01-0,3 Wh/kg, mientras que una batería convencional podría albergar de 30 a 40 Wh/kg, y las baterías más modernas de ion-litio llegan hasta los 100-265 Wh/kg. Los supercondensadores pueden, por tanto, almacenar de 10 a 100 veces más energía que los condensadores electrolíticos, pero únicamente llegan a un décimo de la capacidad de las baterías.

Aunque las densidades de los supercondensadores sean insuficientes comparadas con las baterías, los SC, al igual que los condensadores, mantienen una resistencia interna relativamente baja, por lo que son capaces de lograr densidades de potencia elevadas. La **densidad de potencia** describe la velocidad a la cual la energía puede ser suministrada. La potencia media del supercondensador se calcula teniendo en cuenta la energía real a través de la siguiente ecuación:

$$P_{eff} = \frac{W_{eff}}{t_d} \text{ (kW)} \quad (5-9)$$

Donde  $t_d$  es el tiempo de descarga. IEC 62391-2 establece otra ecuación para el cálculo de la potencia efectiva, definida como:

$$P_{eff} = \frac{1}{8} \frac{V^2}{R_i} \quad (5-10)$$

Al igual que la energía máxima, otra ecuación muy utilizada para el cálculo de la potencia es la expresión para la potencia máxima:

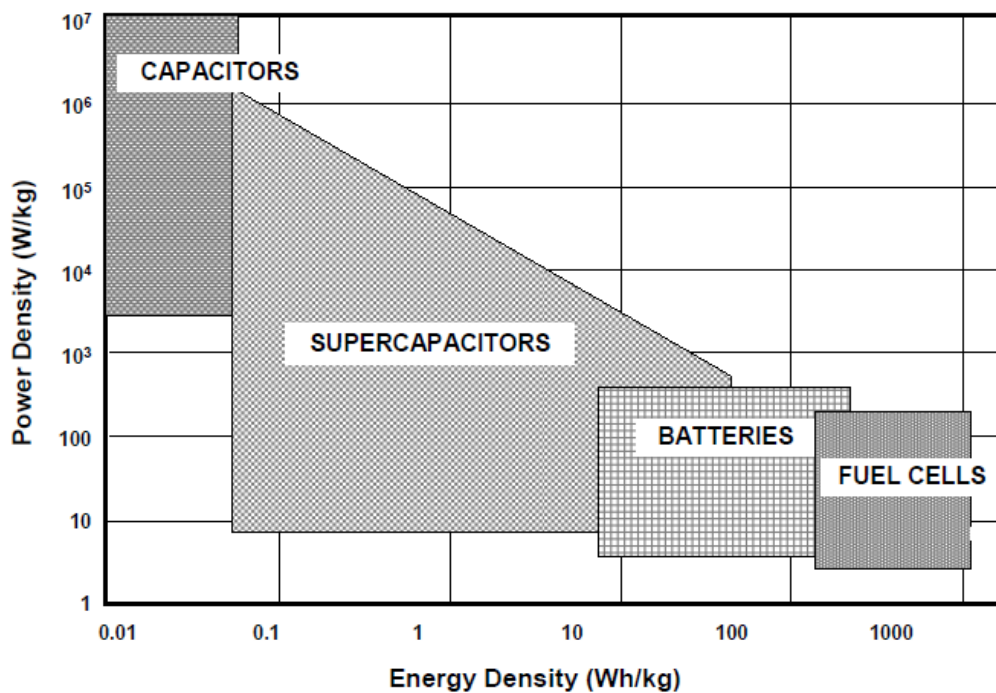
$$P_{max} = \frac{V^2}{4R_i} \quad (5-11)$$

Donde  $V$  (en V) es el potencial máximo (limitado por la tensión de ruptura del electrolito); y  $R_i$  es la resistencia interna (en  $\Omega$ ) que tiene en cuenta la contribución de todos los elementos del dispositivo: la resistencia del material electroactivo, la resistencia entre el contacto del colector con el electrodo, la resistencia de difusión de los iones del electrodo y la resistencia iónica del electrolito.

La densidad de potencia de los supercondensadores es típicamente del orden de 10 a 100 veces mayor que para las baterías y puede alcanzar valores mayores a 15 kW/kg. Es decir, una batería puede almacenar mayor cantidad de energía que un condensador pero no puede ofrecerla con rapidez, lo que significa que su densidad potencial es baja.

El rendimiento energético del supercondensador y de diferentes tipos de sistemas de almacenamiento energético se recoge en la *Figura 5-14*, en un gráfico denominado "**Diagrama de Ragone**"<sup>[51]</sup>.

Este gráfico presenta la densidad de potencia, en el eje vertical, frente a la densidad de energía, en el eje horizontal, por lo que es una forma sencilla de comparar las diferentes tecnologías.



*Figura 5-14* Tabla de Ragone: Densidad de Potencia vs Densidad de Energía<sup>[51]</sup>

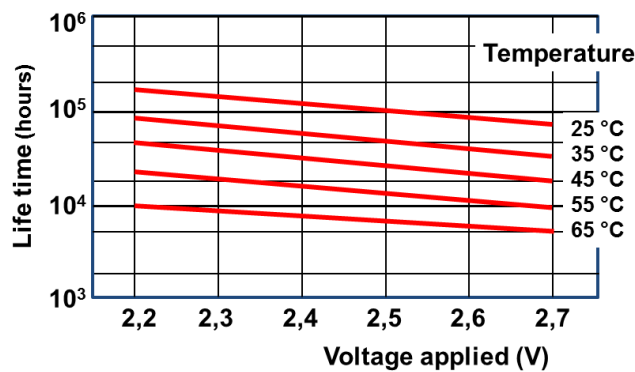
Como se ha dicho, los supercondensadores ocupan una región entre los condensadores y las baterías convencionales. Por ello, gran parte del esfuerzo que se realiza en la actualidad se centra en el desarrollo de tipos de supercondensadores que tengan una densidad de energía comparable con las baterías.

### 5.7. Esperanza de Vida

Los supercondensadores presentan una esperanza de vida mucho mayor que las baterías. Al no ser dependientes de posibles cambios químicos (excepto en los SCs con electrodos poliméricos) su esperanza de vida depende mayormente de la velocidad de evaporación del electrolito. Los estudios en la literatura nos dicen que la descomposición del electrolito y el electrodo aumentan con la tensión y la intensidad. Al igual que cualquier otro dispositivo, al pasar la corriente por el SC se desprende un cierto calor. Es decir, se tienen pérdidas ocasionadas por el calor interno debidas al efecto Joule,  $P_{loss}$ , que como dijimos anteriormente depende del valor de la resistencia interna y, obviamente, la intensidad que circule por él:

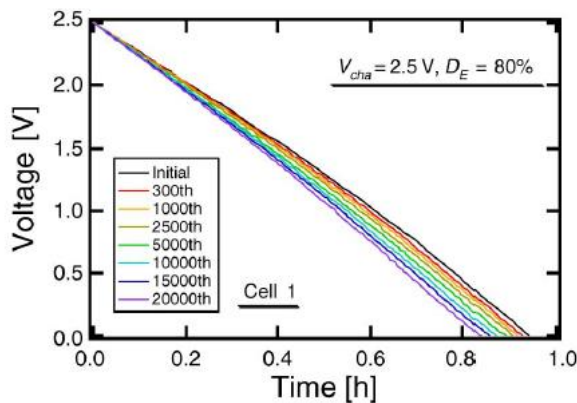
$$P_{loss} = R_i \cdot I^2 \tag{5-12}$$

Para no superar la temperatura máxima de operación, las corrientes de funcionamiento del SC se definen utilizando este parámetro. En cuanto a la tensión de operación, la formación de gas en el líquido electrolítico depende del voltaje. Cuanto menor sea la tensión, menor será el desarrollo del gas y mayor la esperanza de vida. No existe ninguna regla que relacione la tensión y la esperanza de vida. Las curvas de la dependencia de la tensión, mostradas en la *Figura 5-15*, son el resultado empírico de un fabricante.



*Figura 5-15 Dependencia de la esperanza de vida con la tensión aplicada y la temperatura.*

Por otro lado, como cabía esperar, la esperanza de vida también limitada el número de ciclos. En la *Figura 5-16* puede verse como a medida que aumenta el número de ciclos, la inclinación de la curva de descarga se vuelve más empinada debido al envejecimiento. Como la pendiente de la tensión es inversamente proporcional a la capacidad ( $dV/dt = I/C$ ), la tendencia mostrada por las curvas de descarga resultantes representan cómo la capacidad va degradándose debido al envejecimiento.



*Figura 5-16 Degradación de la capacidad con el número de ciclos*



De acuerdo con la norma IEC/EN 62391-2, disminuciones de la capacidad del orden de un 30%, o resistencias internas del orden de unas cuatro veces mayores a la especificada en la hoja de datos, están consideradas como “fallos de ruptura”, lo que implica que el componente ha alcanzado el final de su vida útil. Esto quiere decir, que aunque el supercondensador pueda seguir operando, lo hará pero con capacidades reducidas. Normalmente estos cambios en los parámetros son inaceptables para el correcto funcionamiento de las aplicaciones para las que se diseñaron. En la siguiente gráfica puede verse como la capacidad normalizada disminuye con el número de ciclos, la temperatura, la tensión y la profundidad de descarga.

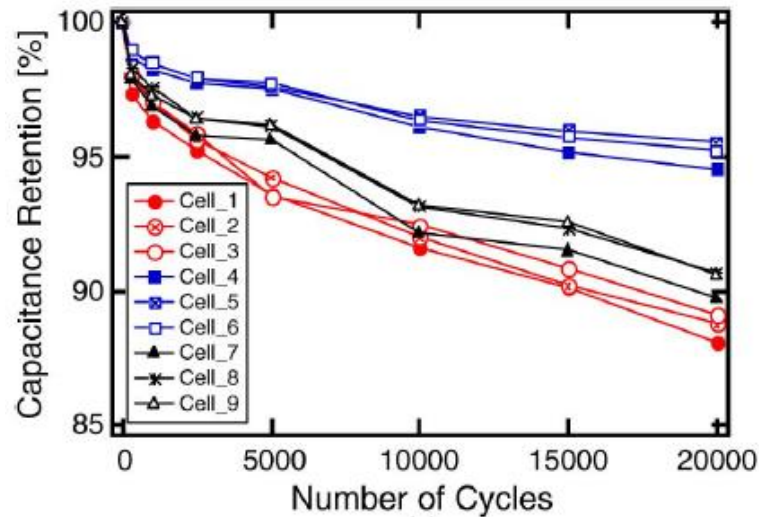


Figura 5-17 Variaciones de los parámetros de SCs bajo condiciones experimentales

Las condiciones de cada célula eran las siguientes:

Tabla 5-2 Condiciones de los ciclos de carga y descarga en un experimento.

Célula	Descarga (35 min)		Carga (65 min)		Temperatura (°C)
	D <sub>E</sub> (%)	Potencia (W)	Intensidad (A)	Tensión (V)	
1	80	1,786	0,768	2,5	40
2	40	0,893	0,313	2,5	40
3	40	0,893	0,35	2,3	40
4	80	1,786	0,768	2,5	0
5	40	0,893	0,313	2,5	0
6	40	0,893	0,35	2,3	0
7	80	1,786	0,768	2,5	30
8	40	0,893	0,313	2,5	30
9	40	0,893	0,35	2,3	30

Los resultados muestran cómo el factor que afecta en mayor medida a la degradación es la temperatura. La tensión afecta muy levemente, sobre todo a bajas temperaturas. Al contrario, el aumento de la intensidad parece tener mayor efecto a bajas temperaturas, y volviéndose leve conforme aumenta. La degradación de todos ellos estaba por encima del 88% para más de 20.000 ciclos, o en años 3,8 años.

La esperanza de vida real de las aplicaciones con supercondensadores, también llamada “vida de servicio” o “vida de carga”, ronda los 10 - 15 años, o más si se encuentra a temperatura ambiente. Los fabricantes no pueden probar unos periodos tan largos, por lo que lo especifican en las hojas de datos con la notación “tiempo de prueba (horas)/temperatura máx. (°C)”. Con este valor y otras expresiones derivadas de datos históricos, la esperanza de vida puede ser estimada cuando las condiciones de temperatura son menores.

La esperanza de vida proporcionada por la hoja de datos puede utilizarse para estimar la esperanza de vida real en un diseño dado. La “regla de los 10 grados”, utilizada para los condensadores electrolíticos que no llevan electrolito sólido, puede utilizarse para esta estimación. Esta regla utiliza la ecuación de Arrhenius, una fórmula simple de la dependencia de la temperatura con la velocidad de la reacción. Cada reducción de 10 °C en la temperatura de operación, se doble la vida estimada.

$$L_x = L_0 \cdot 2^{\frac{T_0 - T_x}{10}} \quad (5-13)$$

Con:

$L_x$  = esperanza de vida estimada

$L_0$  = esperanza de vida de las especificaciones

$T_0$  = Temperatura máxima especificada

$T_x$  = temperatura actual de funcionamiento de la celda.

Calculado con esta fórmula, los condensadores especificados con 5000 h a 65 °C tienen una esperanza de vida estimada de 20.000 h a 45 °C.

## 5.8. Autodescarga, pérdidas del SC

El almacenamiento de energía eléctrica en la doble capa se realiza a través de la separación de los portadores de carga que se encuentran dentro de los poros (distancias de tamaño molecular). Debido a estas distancias tan pequeñas, pueden ocurrir irregularidades, que dan lugar a pequeños intercambios de portadores de carga y que lleva a una descarga gradual. Esta auto-descarga se llama corriente de fuga. Las fugas dependen de la capacidad, la tensión, la temperatura y la estabilidad química de la combinación electrodo/electrolito. A temperatura ambiente las fugas son tan pequeñas que se especifica como tiempo de auto-descarga. El tiempo de auto-descarga de los supercondensadores se especifica en horas, días o semanas. Como ejemplo, un 5,5V/F Panasonic “Goldcapacitor” especifica una caída de tensión a 20 °C de 5,5 V a 3V en 600 horas (25 días o 3,6 semanas) para un condensador de doble celda.

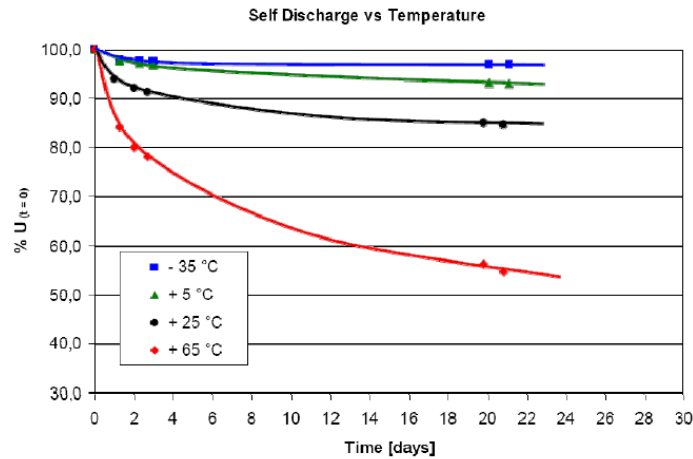


Figura 5-18 Descarga el supercondensador debido a las resistencias de fuga.

## 5.9. Polaridad

Ya que el ánodo y el cátodo de un supercondensador simétrico están formados por el mismo material, teóricamente no debería existir polaridad y no deberían de producirse fallos catastróficos. Sin embargo, invertir la carga de un supercondensador disminuye su capacidad, por lo que es recomendable mantener la polaridad resultante de la formación de los electrodos durante su producción. Los supercondensadores asimétricos son inherentemente polares.

Los supercondensadores no deben operar con polaridad opuesta, lo que impide su uso en operaciones en AC. Una barra en el terminal catódico identifica la parte polarizada del componente.

El término “ánodo” y “cátodo” puede llevar a confusión, porque la polaridad cambia en función de si los componentes se consideran como generador o consumidor de corriente. Para un acumulador o una batería el cátodo tiene polaridad positiva y el ánodo negativo. Para los condensadores el cátodo tiene polaridad negativa y el ánodo positiva. Esto requiere atención especial si el supercondensador es sustituido o utilizado en paralelo con baterías.



## 6. PRINCIPIOS DE ALMACENAMIENTO Y CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS

Como dijimos al principio de este proyecto, la intención del mismo es la de evaluar la viabilidad de los supercondensadores como sistema de almacenamiento para una planta fotovoltaica. Para tal fin se considera necesaria la comparación con la tecnología mayormente utilizada en el almacenamiento: las baterías. Con intención de compararlas con los supercondensadores recogeremos aquí una pequeña introducción (al igual que hicimos con los anteriores) del funcionamiento químico interno de cada tipo de batería, que es función de la tecnología utilizada.

En el **Capítulo 2** se habló ya del mecanismo de funcionamiento que permite la utilización de las baterías, que es su capacidad de transformar la energía eléctrica en química y viceversa. De hecho, esta reversibilidad se da sólo en un tipo de baterías, que son las recargables, mientras que el otro tipo serían las pilas a las que estamos acostumbrados, que únicamente pueden realizar esta transformación en una sola dirección. Por supuesto existen muchos tipos de baterías, ya que es una tecnología ampliamente estudiada, sin embargo en este proyecto nos centraremos en aquellas susceptibles de ser utilizadas en una instalación fotovoltaica, que son: baterías de Ion-Litio, de Plomo-ácido, baterías GEL y en algún caso las rédox.

### 6.1. Baterías de plomo ácido

Es el tipo de batería más común por su buena relación calidad-precio, y a una gran adaptabilidad a las condiciones de carga variables, lo cual es muy útil frente a las variaciones de intensidad que sufren los generadores fotovoltaicos. Es la de menos densidad de energía por unidad de masa y volumen, pero sin embargo tiene buena densidad de potencia, lo que las hace junto con sus bajos costes muy atractivos para su uso en automoción.

Cada celda de una batería de plomo ácido está formada por dos electrodos metálicos (plomo) inmersos en un electrolito (ácido sulfúrico). Cuando se somete al conjunto a una tensión cada electrodo toma una polaridad diferente. Cuando la batería está cargada, el electrodo positivo tiene un depósito de dióxido de carbono y el negativo es plomo. Al descargarse la reacción química que toma lugar hace que, tanto la placa positiva como la negativa, tengan un depósito de sulfato de plomo.

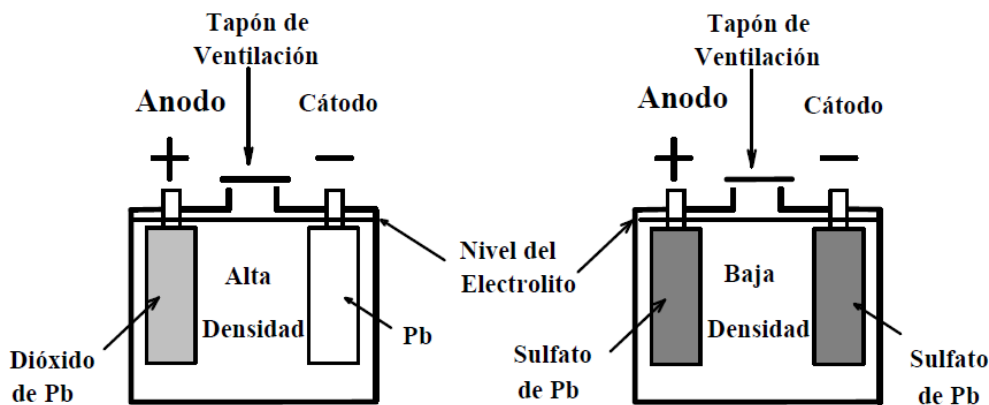


Figura 6-1(a) Batería Pb-ácido cargada (b) Batería Pb-ácido descargada

En este momento se puede hacer una división en dos grupos:

- Las **de electrolito inundado o ventiladas (VLA)**, donde los electrodos se encuentran sumergidos en exceso de electrolito líquido.
- Las **selladas o reguladas por válvula (VRLA)**, donde el electrolito se encuentra inmovilizado en un separador absorbente o en un gel.

### 6.1.1. Baterías de plomo-ácido ventiladas (VLA)

En las baterías de Pb-ácido, el electrolito interviene en forma activa en el proceso electroquímico, variando la proporción de ácido en la solución con el estado de carga del acumulador. Cuando la batería está descargada, la cantidad de ácido en la solución disminuye y viceversa si la batería está cargada. Como el proceso químico libera gases (hidrógeno y oxígeno) se necesita que el conjunto tenga ventilación al exterior. El diseño de las tapas de ventilación permite la evacuación de estos gases.

A su vez, las baterías VLA pueden ser desglosadas en tres categorías:

- **De arranque:** Proveen un buen nivel de corriente a bajo coste y tienen una durabilidad menor al resto. Recomendables para instalaciones con un consumo reducido.
- **Deep-cycle o ciclo profundo:** Diseñadas para aplicaciones donde sean necesarias las descargas profundas.
- **Estacionarias:** Son capaces de almacenar mayor cantidad de energía y sobre todo duran mucho más, en torno a los 15-20 años, haciéndolas especialmente indicadas para consumos altos.

### 6.1.2. Baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA)

En este tipo de baterías, también llamadas “secas”, el electrolito no se encuentra en estado líquido, es decir, el electrolito está inmovilizado. Esto se hace así para que no emanen gases al exterior, y por tanto el peligro de corrosión es nulo.

En comparación con las VLA, presentan un ciclo más corto. Se presentan dos grupos mayoritarios, dependiendo de cómo se inmovilice al electrolito:

- **Baterías AGM (Absorbed Glass Mat)**, donde el electrolito se mantiene por un separador poroso absorbente, generalmente fabricado en fibra de vidrio, que actúa como una esponja. Por ello son baterías selladas y no sufren evaporación, siendo especialmente indicadas para caravanas o sitios cerrados sin ventilación.

Tienen altas tasas de corriente eléctrica en la carga y descarga, por lo que pueden hacer frente a motores de arranque sin ser dañadas. Las baterías AGM también tienen una resistencia mayor a las temperaturas altas y duran más tiempo que las de Pb-ácido abiertas.

- **Baterías GEL**, donde se añade un agente gelificante al electrolito líquido a fin de que éste adopte consistencia de gel. Por tanto son también baterías selladas como las AGM y no precisan de mantenimiento. En cambio, sufren a temperaturas extremas, aumentando el volumen del gel (y la presión interna). Este deterioro ocasiona mal funcionamiento y una vida útil menor. El frío en cambio, aumenta la resistencia interna y dificulta la disponibilidad de energía. En definitiva, las baterías GEL son aptas para instalaciones que primen la disponibilidad de energía antes que la disponibilidad de potencia.

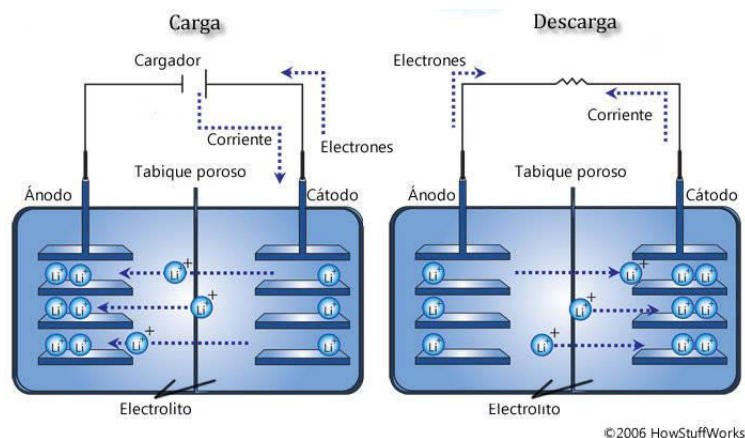
Hay que tener en cuenta también que las baterías selladas tienen un índice de auto descarga muy bajo. Es decir, mantienen la energía durante mucho tiempo, aunque estén sin usarse.

## 6.2. Baterías de Ión-Litio

Las baterías de Ión-Litio de fosfato de hierro ( $\text{LiFePO}_4$ ) son las baterías más seguras de entre las baterías de Ión-Litio, y por tanto las baterías que más posibilidades ofrecen en el campo de las energías renovables. Este tipo de baterías están formadas por celdas que utilizan compuestos con inserciones de litio como electrodos positivo y negativo. Durante las cargas y descargas, los iones de litio  $\text{Li}^+$  circulan entre ambos.

Los materiales comercialmente más utilizados para el electrón positivo es el grafico, mientras que para el electrodo negativo se usa óxido de litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), fosfato de litio cobalto ( $\text{LiFePO}_4$ ) o bien óxido de litio manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).

Las baterías de iones de litio proporcionan más densidad energética que las baterías de plomo-ácido, lo que da lugar a una mayor autonomía del modelo en un diseño más ligero, ya que el litio es el material más liviano que existe.



©2006 HowStuffWorks

Figura 6-2 (a) Batería Ion-Li cargada (b) Batería Ion-Li descargada

### 6.3. Baterías rédox

Las baterías rédox de vanadio, también conocidas por sus siglas VRB, forman parte de un tipo especial de baterías donde los electrolitos almacenados en tanques circulan a través de las celdas gracias a un sistema de bombeo. Este tipo de baterías utiliza iones de vanadio en diferentes estados de oxidación y utiliza esta capacidad del vanadio para hacer una batería que sólo tiene un elemento electroactivo en lugar de dos.

Las principales ventajas de las baterías rédox de vanadio son que pueden ofrecer capacidad casi ilimitada simplemente mediante el uso de tanques de almacenamiento más grandes, que se puede dejar completamente descargada durante largos periodos de tiempo sin efectos nocivos, que se pueden recargar simplemente sustituyendo el electrolito si no hay fuente de alimentación disponible para cargarlas y que si los electrolitos se mezclan accidentalmente no ocurre ningún efecto negativo.

Las principales desventajas son que tienen una proporción pobre de energía-volumen y que el sistema es muy complejo en comparación con las baterías de almacenamiento estándares.

### 6.4. Características de las baterías

Hay tres características que son las más importantes para definir una batería: la cantidad de energía que puede almacenar, la máxima corriente que puede entregar y la profundidad de descarga que puede sostener. Para una batería dada, la cantidad de energía que puede ser acumulada puede calcularse multiplicando el valor de la tensión nominal por la capacidad (Ah), es decir:

$$W = V_n \cdot C \quad (6-1)$$

#### 6.4.1. Capacidad

Al igual que ocurría con el supercondensador, la capacidad de una batería es un parámetro que se deriva de un régimen de descarga. Es decir, si una batería que inicialmente está cargada al 100% se descarga a corriente constante hasta que la energía almacenada en la misma sea el 20% de su valor inicial, el valor de dicha corriente de descarga multiplicado por el número de horas que tardó en descargarse es el valor Ah de esa batería.

Un valor típico de la duración de un régimen de descarga es 20 h. Por ejemplo, si una batería solar tiene una capacidad de  $C = 200$  Ah, quiere decir que esa batería tardará 20 h en entregar 200 Ah cuando  $I = 10$  A. Este concepto se puede extender para corrientes menores, por ejemplo esa misma batería a  $I = 5$  A, en 20 h habrá dado 100Ah. Del mismo modo se deduce que esa batería en 10 h con  $I = 10$  A dará 100 Ah.

Existe una tendencia natural a extender este concepto para corrientes de descarga en exceso del máximo determinado por el método de prueba establecido por el fabricante. Es decir, si el fabricante te dice que  $I_{\max} = 10$  A, ese valor no se puede superar. El proceso electroquímico no puede ser acelerado sin que la batería incremente su resistencia interna. Este incremento disminuye la tensión de salida, limitando la capacidad de sostener corrientes muy elevadas. Por lo tanto, el régimen de descarga no es más que la velocidad de la intensidad a la que fluye la descarga.

Otra forma de medir la capacidad de las baterías (o su nivel de carga) es mediante la densidad del electrolito. Por ejemplo, en las baterías de pb-ácido, si la densidad específica del ácido sulfúrico puro es aproximadamente de  $1.835 \text{ kg/dm}^3$ , la del agua  $1.000 \text{ kg/dm}^3$  y la de la disolución de ambos suele estar a razón de 36% de ácido, para un elemento cargado podemos deducir que la densidad del electrolito es  $1,270 \text{ kg/dm}^3$ .



Y así:

*Tabla 6-1 Densidad electrolito VS % carga de la batería*

Densidad a 30°C	Tensión a 30°C	% de la carga de la batería
1.295	2.14	100
1.280	2.13	90
1.265	2.12	80
1.245	2.10	70
1.230	2.07	60
1.210	2.06	50
1.190	2.05	40
1.165	2.03	30
1.150	2	20
1.130	1.99	10
1.110	1.97	0

La concentración de electrolito influye en el avance de la reacción y en la difusión de los iones en la solución. Cuanto mayor sea la concentración del electrolito más grande será la tensión de descarga y mayor el grado de transformación del material activo, traduciéndose en un aumento de la capacidad de la batería. Del mismo modo, la cantidad de material activo en los electrodos también influye en el valor final de la capacidad. A mayor cantidad de material activo depositado en las placas corresponde una mayor generación de intensidad eléctrica, al tener mayor número de moléculas activas donadoras y receptoras de electrones.

Hay que tener en cuenta que existe una influencia de la temperatura en la densidad del electrolito y por tanto en la capacidad. Al aumentar la temperatura la viscosidad del electrolito disminuye y mayor es por tanto la velocidad de difusión de los iones, por lo que aumenta la velocidad global de la reacción, lo que se traduce en un aumento de la capacidad de la batería. Un aspecto que hay que tener en cuenta para las baterías respecto a la temperatura de operación es que hay que evitar que se congele el electrolito, por lo que hay que tener en cuenta este aspecto en lugares donde las temperaturas ambiente sean muy bajas.

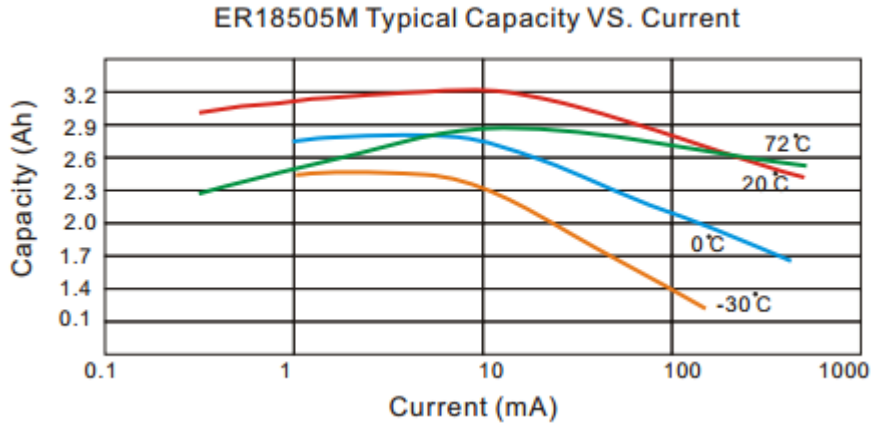


Figura 6-3 Variación de la capacidad con la intensidad y la temperatura para una batería Ion-Litio

### 6.4.2. Profundidad de descarga

La profundidad de descarga (DOD) representa la cantidad de energía que puede extraerse de una batería. Es la relación porcentual entre la energía efectiva (la que puede conseguirse) y la energía total de la batería. Una batería que descargue poco puede durar mucho más que una batería que se descargue completamente. En las baterías normalmente el DOD está limitado al 80%.

### 6.4.3. Tensión de salida

La tensión de salida de las baterías no permanece constante durante la carga o descarga. Dos variables determinan su valor: el estado de carga y la temperatura del electrolito. Las Figuras 6-3 y 6-4 muestran estas variaciones de tensión, tanto para el proceso de carga como para el de descarga.

Los valores están dados usando diferentes valores de corriente, para dos temperaturas de trabajo: 25°C y 1°C. Las curvas a 25°C reflejan el comportamiento a temperatura nominal y las de 1°C están cercanas al punto de congelación del agua. Los valores dados por las curvas corresponden a una batería de 12V nominal. Si la batería es de 6V, los valores de estas curvas de dividirían entre dos, si el banco de baterías tiene un valor

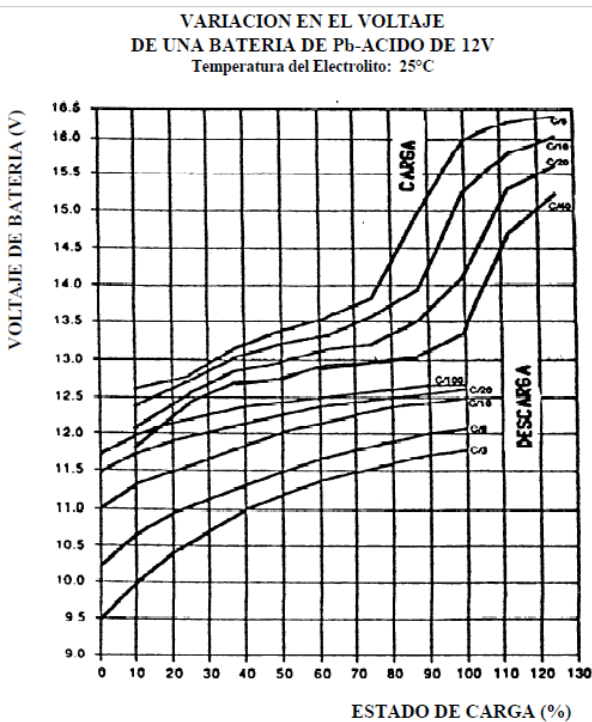


Figura 6-4 Variación en la tensión de una batería de Pb-ácido de 12V a 25°C

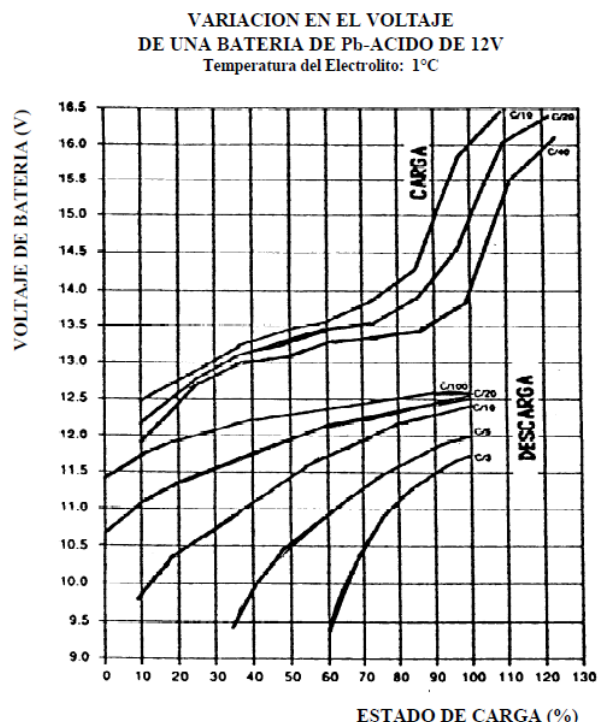


Figura 6-5 Variación en la tensión de una batería de Pb-ácido de 12V a 1°C

nominal múltiplo de 12V, los valores se multiplican por dicho múltiplo.

Para comprender el efecto que tiene la temperatura en el comportamiento de la batería es útil recordar que cualquier reacción química es acelerada al aumentar la temperatura. Las curvas de descarga muestran que a baja temperaturas la caída de tensión es mucho más severa que la que se observa para la misma intensidad a 25°C.

La baja temperatura retarda la reacción química, lo que se traduce en un brusco aumento de la resistencia interna de la batería lo que provoca una caída de la tensión. Se observa así mismo que si se mantiene constante la temperatura del electrolito, la tensión cae al aumentar la intensidad de descarga.

Para la carga se observa que la tensión correspondiente a un estado de intensidad dado es siempre menor al disminuir la temperatura. Es conveniente, como dijimos, no superar la intensidad máxima dada por el fabricante.

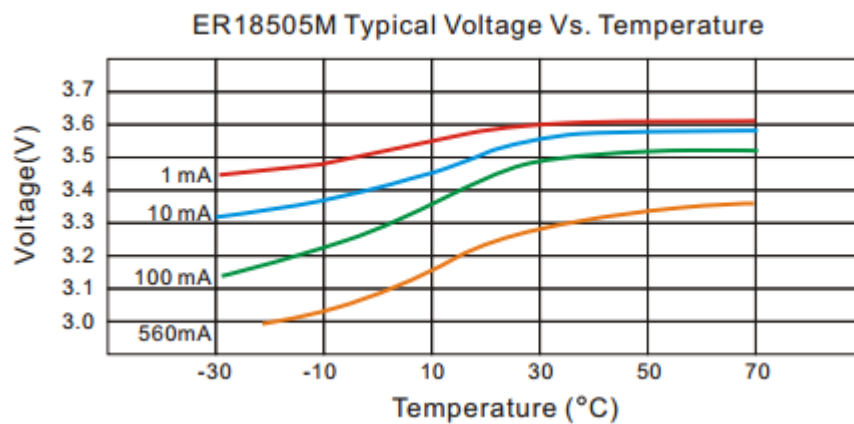


Figura 6-6 Variación de la tensión con la temperatura y la intensidad para una batería Ion-Litio

El tiempo de carga, multiplicado por la corriente de carga debe ser un 15% mayor a la capacidad en Ah de la batería para compensar las pérdidas durante el proceso.

A diferencia de los supercondensadores, las baterías cuando se descargan lo hacen a tensión constante.

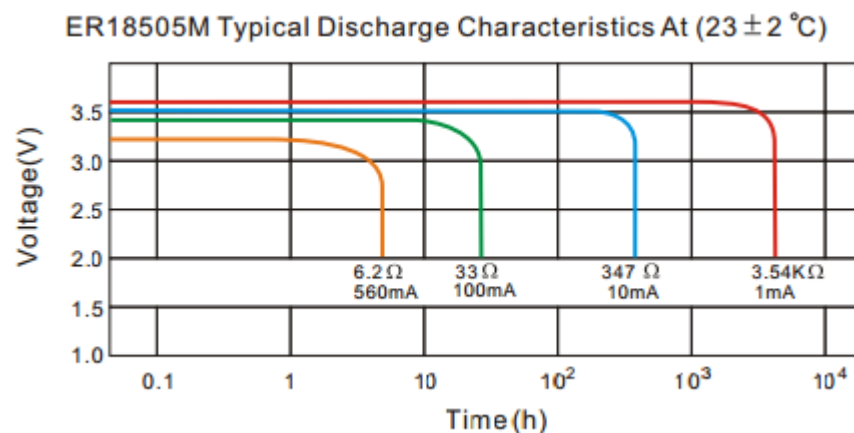
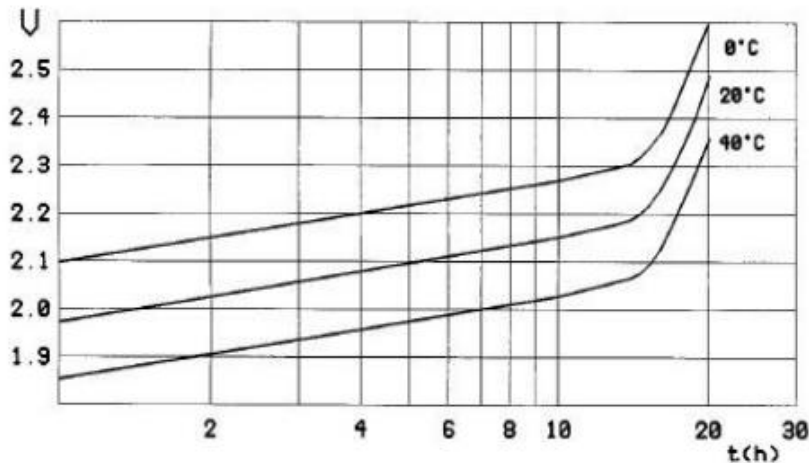


Figura 6-7 Régimen de descarga de una batería de Ion-Litio

El gráfico de la *Figura 6-7* presenta, para una sola célula de batería de Ion Litio, el nivel de tensión de la batería correspondiente a un consumo constante de corriente. Nunca se debe bajar de la tensión mínima de la batería. Se obtiene la tensión mínima cuando la batería ha suministrado casi la totalidad de energía que tenía acumulada. En el caso de la carga de la batería, la tensión aumenta rápidamente cuando la batería se acerca a su plena capacidad de acumulación de energía. Se puede observar en la *Figura 6-8* la diferencia de potencial según la temperatura. Esta característica es utilizada por ciertos reguladores para optimizar la carga.



*Figura 6-8 Carga de una batería de Plomo-ácido. Dependencia con la temperatura.*

#### 6.4.4. Vida útil

La mayor o menor duración de una batería depende tanto de sus condiciones de funcionamiento en los ciclos de carga y descarga como de las condiciones externas. La vida útil se suele medir mediante el número de ciclos de carga-descarga a una determinada profundidad de descarga. Los factores que influyen en la vida útil de las baterías de pb-ácido son:

- **Sobrecarga:** Cuando se ha alcanzado el 90% de carga de la batería y se sigue introduciendo corriente en la misma, ésta no se invierte en su totalidad en transformar los materiales activos de la batería y a este fenómeno se le denomina sobrecarga. Esta sobrecarga produce los siguientes efectos negativos:
  - Desprendimiento de  $H_2$  en las placas negativas y de  $O_2$  en las placas positivas. Como consecuencia, existe pérdida de electrolito y al quedar parte de los electrodos sin recubrir por el electrolito los materiales activos de éstos sufren daños irreversibles.
  - Corrosión de los electrodos. Al final del proceso de carga, la polarización del electrodo eleva su tensión aumentando la reacción de oxidación del electrodo.
- **Descarga profunda:** Cuando se tienen altos valores de descarga diarios, la vida útil de las baterías de pb-ácido decrece; ya que en una batería de pb-ácido totalmente descargada se producen cristales de sulfato de plomo que dificultan su recombinación en forma de plomo elemental u óxido de plomo, disminuyendo la materia activa y en consecuencia la capacidad de la batería. A este fenómeno se le denomina sulfatación. En este tipo de baterías no se recomienda una descarga superior al 80%, es decir, la profundidad de descarga máxima debe ser inferior al 80%.

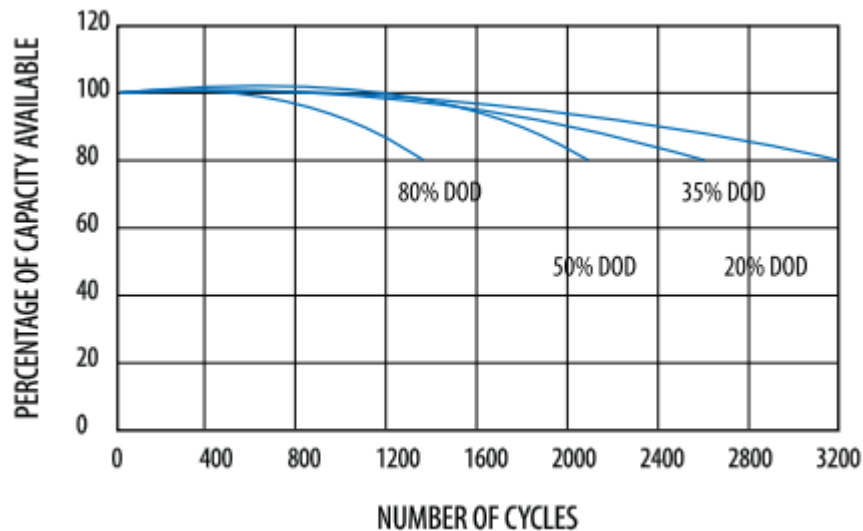


Figura 6-9 Degradación de la capacidad con el DoD y el número de ciclos para una batería de Pb-ácido.

DOD	No. of cycle (DIN)	Life span (year)
80	1250	4.2
70	1450	4.8
60	1700	5.7
50	2050	6.8
35	2600	8.7
20	3200	10.7

- Estratificación del electrolito:** Una parte del electrolito, la más pesada, se queda en la parte inferior del vaso. Debido a la existencia de un gradiente de densidad, por efecto de la gravedad, del electrolito entre la parte inferior y superior del vaso se produce un deterioro no homogéneo del mismo que hace disminuir su vida útil.
- Temperatura:** Cuanto mayor es la temperatura de operación menor es la durabilidad de las baterías de pb-ácido. Las temperaturas bajas aumentan la duración de las baterías, pero si lo son demasiado el electrolito corre el riesgo de congelarse. En este caso, se descubre adecuado mantener altos niveles de carga, ya que a mayor concentración de la vida útil viene a ser del 50% por cada 10°C de aumento en la temperatura de operación de la batería.
- Estado de carga:** Cuando una batería opera a bajos estados de carga el material activo pierde adherencia, desprendiéndose de las rejillas, con la consecuente reducción de la actividad.
- Autodescarga:** Una batería de pb-ácido tiene una autodescarga que ronda los siguientes valores, según su temperatura: 2% a -5°C, 2-3% a 25°C, 5-6% a 30°C y 10% a 45°C, aproximadamente; triplicándose el último valor cuando la batería está llegando al final de su vida útil y presenta una fuerte estratificación del electrolito.



## 7. COMPARACIÓN ENTRE LOS DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO

---

**T**ras haber estudiado diferentes posibilidades de dispositivos de almacenamiento, en este capítulo recogeremos las ventajas y desventajas de trabajar con cada uno de ellos, así como una comparación entre sus capacidades energéticas (capacidad de almacenamiento y potencia) y sus respectivos precios. Los factores más importantes que influyen en los aspectos económicos de las tecnologías de almacenamiento son los costes de capital y la utilización de la energía

### 7.1. Ventajas y desventajas: Baterías.

Las baterías componen la tecnología de almacenamiento más extendida y conocida a día de hoy. La mayor virtud de las baterías en comparación con los supercondensadores es que tienen una mayor densidad de energía. Sin embargo, el hecho de estar basadas en procesos químicos puede ser determinante para cuestiones clave, como el precio (si en su construcción se utilizan componentes caros) o la limitación en la capacidad de carga y descarga (las reacciones químicas se producen a unas determinadas velocidades y no se pueden acelerar de forma arbitraria) o la limitación del número de ciclos de utilización (pues las reacciones químicas aun siendo reversibles no vuelven a su estado inicial en un 100%)

Por su naturaleza, no son dispositivos capaces de absorber grandes picos de potencia durante las cargas ni proporcionarlas en las descargas sin que ello repercuta en su vida útil. Esto no es un factor favorable en sistemas que requieran rápidos picos de potencia. La vida útil de las baterías depende, en gran parte, de un manejo adecuado lo que afecta directamente a la economía del sistema. Otra característica desfavorable es la propia autodescarga con el tiempo, debida a las corrientes de fugas. Finalmente, un inconveniente no menos importante es la alta toxicidad de los metales pesados que forman parte de algunos tipos de baterías y que constituyen un problema medioambiental grave. Normalmente, la elección de la tecnología de almacenamiento busca una solución de compromiso entre las actualizaciones tecno-económicas y cuestiones ambientales.

Las baterías más utilizadas en sistemas de almacenamiento de energía de fuentes renovables (solar, eólica...) son las baterías estacionarias de Pb-ácido, sin embargo los valores de profundidad de descarga, densidad de energía y potencia, y otras características de las baterías de Ion-Litio las están convirtiendo en las nuevas favoritas.

### 7.1.1. Baterías de plomo-acido

#### 7.1.1.1. Ventajas

- Bajo coste inicial (pero su coste de mantenimiento puede ser alto si se requieren muchos ciclos de carga y descarga) : ~150-200 \$/kWh
- Tecnología conocida
- Rápida disponibilidad (cantidades, tamaños y diseños)
- Trabaja bien con las corrientes de carga alta
- Comportamiento moderadamente bueno a bajas y altas temperaturas (~[-20;40]°C)
- La auto-descarga es de aproximadamente 40% por año, una de las mejores en las baterías recargables.
- Celdas de voltaje elevado en comparación con otro tipo de celdas (por encima de 2.40V/celda)
- Componentes fácilmente reciclables

#### 7.1.1.2. Desventajas

- Tiene una de las energías específicas más baja: ~10-30 Wh/kg (en función de la tecnología)
- Potencia específica baja (~5 kW)
- Ciclo de vida relativamente corto (No admiten sobrecargas ni descargas profundas) (~1500 ciclos)
- Mantenimiento elevado (una carga periódica completamente saturada es esencial para prevenir la sulfatación de la batería, siempre se debe almacenar en un estado de carga. Dejar la batería en una condición de alta carga hace que aparezca la sulfatación y e imposibilita la recarga.)
- Amenaza medioambiental (plomo y ácido sulfúrico)

### 7.1.2. Baterías Ion-Litio

#### 7.1.2.1. Ventajas

- Selladas, no requieren mantenimiento
- Larga vida útil (500-3000 ciclos)
- Amplio rango de temperatura de trabajo (~[-20;50] °C)
- Baja tasa de autodescarga. (72% por año)
- Capacidad de carga rápida
- Descarga lineal, mientras la batería se está descargando su voltaje varía muy poco, es por eso que no necesitan de un regulador de voltaje
- Alto voltaje por celda. (Cada batería proporciona 3,7 voltios)
- Alta energía específica y densidad de energía (~150 Wh/kg y ~1,7 kW)
- No presenta efecto “memoria”



### 7.1.2.2. Desventajas

- Coste inicial moderado (~1000 \$/kWh)
- Necesidad de un circuito de protección
- Degradación a altas temperaturas
- Pérdida de capacidad cuando se sobrecargan
- Daños irreversibles en descargas por debajo del límite

### 7.1.3. Batería Redox

#### 7.1.3.1. Ventajas

- Larga esperanza de vida (3000 ciclos)
- Capacidad sin límite al aumentar el tamaño de los tanques de electrolito
- No se daña al realizar descargas 100% DOD
- No se daña al permanecer descargada por largos periodos de tiempo
- Puede ser cargada por simple sustitución del electrolito
- No se daña si accidentalmente se mezclan los electrolitos
- Trabaja a temperatura ambiente

#### 7.1.3.2. Desventajas

- No son apropiadas para aplicaciones de pequeña escala
- Bajo voltaje por celda (1,25 V)
- Potencia moderada
- Energía específica pobre (~10 Wh/kg)
- Necesidad de sistema auxiliar para circulación y control de temperatura (~[10;50]°C)
- El diseño del sistema debe asegurar la seguridad de todas las baterías

## 7.2. Ventajas y desventajas: Supercondensadores.

### 7.2.1. Ventajas

#### a. Potencia

La mayor diferencia entre baterías y supercondensadores es que los segundos son acumuladores de carga por medios físicos y no químicos. Las cargas se desplazan mucho más rápido que los iones (de litio, por ejemplo) y pueden por ello ofrecer mucha más potencia (~5 kW/kg)

#### b. Los periodos de carga

Esta característica es una consecuencia directa de la anterior. Las baterías, al basarse en reacciones químicas requieren de un tiempo largo de carga (del rango de horas) al contrario de los supercondensadores que tienen cargas del orden de minutos-segundos

### c. Los ciclos de carga.

Otra característica estrella de los supercondensadores es que son capaces de cargarse y descargarse ciento de miles (incluso millones) de veces sin perder rendimiento, mientras que como vimos, las baterías solo funcionan correctamente con una cantidad limitada de ciclos de carga/descarga.

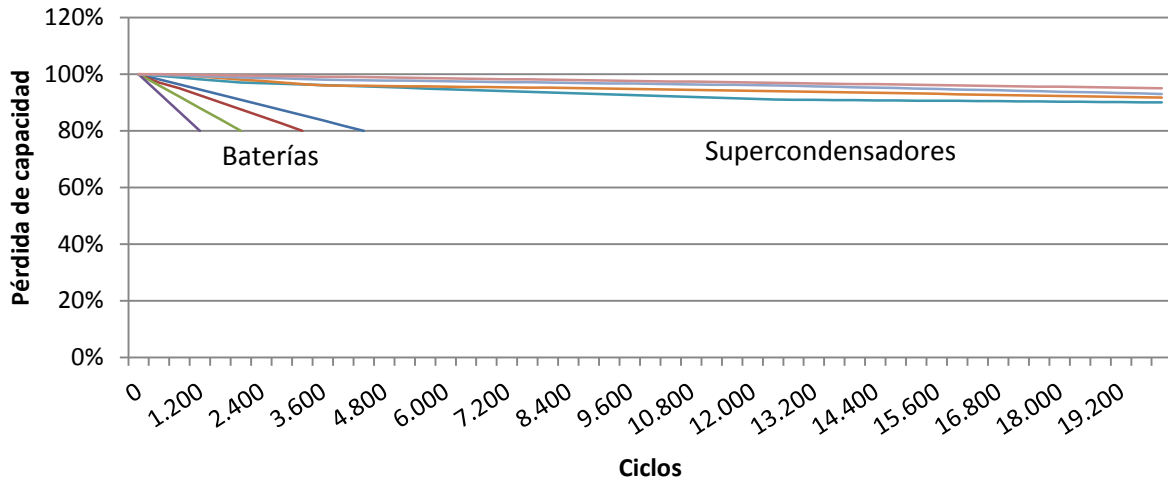


Figura 7-1 Esperanza de vida en ciclos de las baterías y los supercondensadores

### d. Pueden soportar altos valores de corriente

### e. Alta eficiencia

### f. Gran rango de tensión y temperatura

### g. Sin mantenimiento

Se pueden colocar en lugares remotos y no requieren de puertos de acceso.

### h. El tamaño y peso.

Los supercondensadores son mucho más livianos que las baterías

### i. Seguros

Son más seguros que las baterías ya que no explotan si hay un cortocircuito.

## 7.2.2. Desventajas

### a. Densidad energética.

Normalmente los supercondensadores almacenan entre una quinta y una décima parte de lo correspondiente a una batería.

### b. Incapaz de utilizar el espectro de energía completo.

No sufren daños por descargas profundas, pero necesitan de reguladores que les ayuden a extraer su energía.

### c. Las células tienen bajas tensiones.

Las conexiones en serie son necesarias para obtener tensiones más altas. Se requiere de un balance de tensión si más de tres condensadores están conectados en serie.

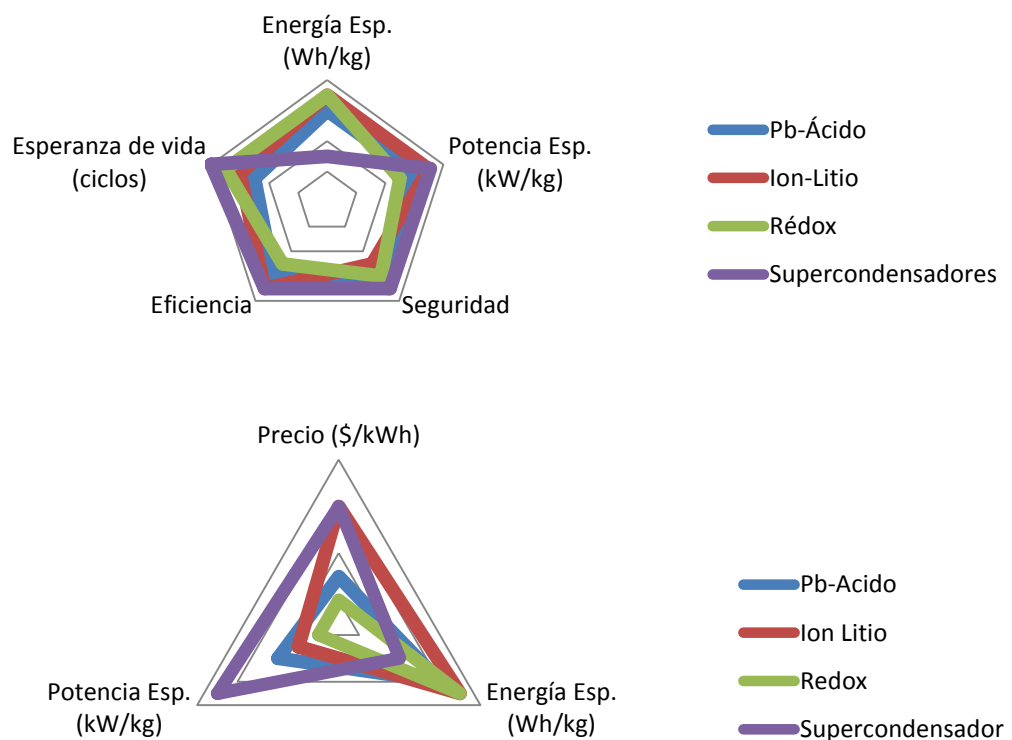
**d. Alta autodescarga.**

La autodescarga es considerablemente más alta que la de una batería electroquímica. Por la naturaleza, la tensión que limita el circuito compensa para la autodescarga. Su tasa de auto descarga es muy alta, pierden la mitad de la carga en un mes

**e. Precio elevado.**

**7.3. Tabla resumen**

	<b>Plomo-Ácido</b>	<b>Ión-Litio</b>	<b>Redox</b>	<b>EDLCs</b>
<b>Tensión Nominal (V)</b>	~2	~3,7	~1,25	~[2,2 – 3,8]
<b>Energía Esp. (Wh/kg)</b>	~[10-30]	~150	~10	~[10-15]
<b>Potencia Esp. (kW/kg)</b>	~	~[0,3-2]	~	~[3-14]
<b>Eficiencia</b>	~80%	~89%	~75%	~90%
<b>Ciclos</b>	~1.500	~2.000	~3.500	~10.000
<b>SoC</b>	~80%	~90%	~95%	~100%
<b>Precio (\$/kWh)</b>	~[150-200]	~1.000	~700	~1.000



*Figura 7-2 Comparativa de las propiedades*

## 7.4. Aplicaciones

De entre todas las nuevas posibles aplicaciones que surgen con el desarrollo de los supercondensadores, sobresale su uso como elevador de carga en los vehículos híbridos y eléctricos, usos en el campo de la tracción, el arranque de motores, aplicaciones para la calidad y fiabilidad de las instalaciones de suministro de energía, etc. En general, cuando utilizamos a los supercondensadores en el campo de la generación conectada a red, pueden ser adaptados para las siguientes aplicaciones:

### 7.4.1. Dispositivos de Almacenamiento energético

Dos parámetros son los que determinan si una tecnología es asequible o no como un sistema de almacenamiento. Una es la cantidad de energía que es capaz de almacenar. La segunda es la velocidad a la que pueden suministrar dicha energía. Esto depende principalmente del ratio de respuesta del dispositivo de almacenamiento. Uno de los usos más extendidos de supercondensadores es su uso en sistemas microelectrónicos, memorias de computadoras, relojes y cámaras de alta precisión. Su uso permite mantener el funcionamiento de los dispositivos durante horas e incluso días.

Recientemente se está estudiando el uso de supercondensadores en sistemas ESD. Aunque las baterías parecen la mejor opción para este tipo de aplicación, el coste asociado al mantenimiento y sus cortas esperanzas de vida hace que se estudie la viabilidad de otras opciones. Esto se estudiará más profundamente en los Capítulos 10 y 11.

### 7.4.2. Almacenamiento híbrido: Supercondensadores y baterías.

Una de las ventajas de utilizar sistemas de almacenamiento es evitar que las plantas generadoras sufran de picos de tensión bruscos. La carga demandada por la red,  $R$ , depende del valor de la impedancia equivalente de la misma. Las técnicas de regulación utilizadas para alcanzar el punto de máxima potencia en plantas como las fotovoltaicas utilizan reguladores MPPT. Poner un ESD en paralelo con el generador puede lograr que se trabaje en el MPP casi de forma natural.

La eficiencia de la regulación de la energía FV mediante los sistemas híbridos batería-supercondensador se basan en el diseño razonable de la topología. En función de la posición relativa de los dispositivos se pueden definir las siguientes categorías:

#### 7.4.2.1. Topología 1

La composición de la topología de 1 se muestra en la *Figura 7-3*. Aquí, la batería está conectada en paralelo al supercondensador, a través del regulador de potencia. Bajo el control del inversor, el sistema híbrido intercambia potencia / energía precisa y rápida con el generador FV para suavizar la energía fluctuante. El controlador de potencia es responsable de regular la magnitud y la dirección de la potencia de carga y descarga de la batería.

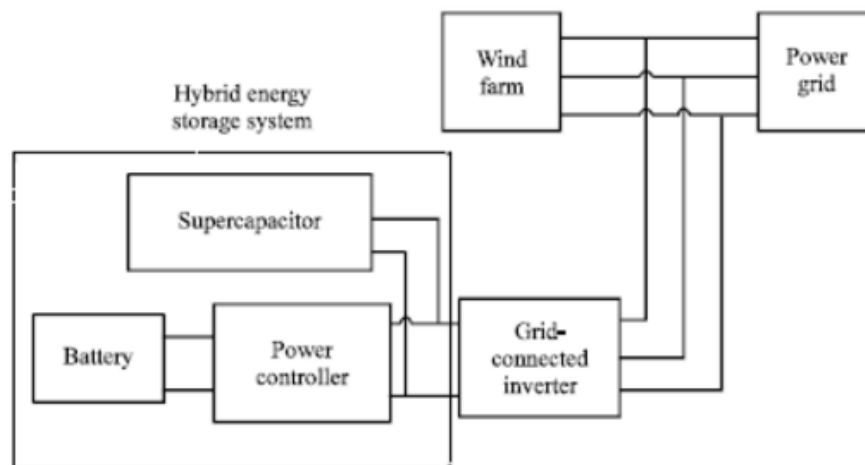


Figura 7-3

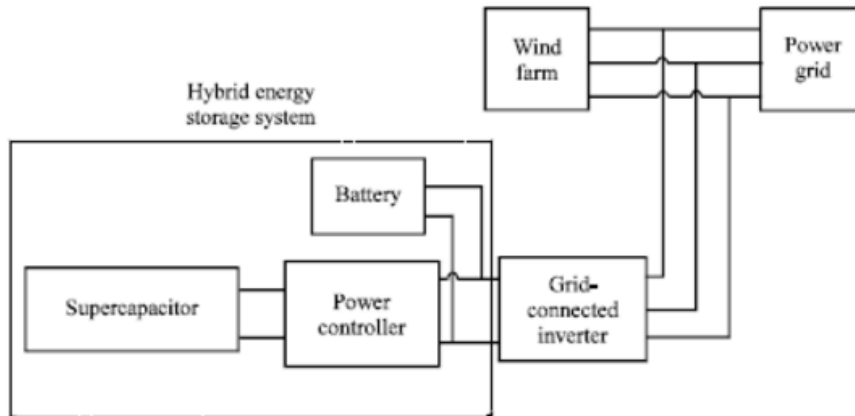
La diferencia entre la potencia suministrada por el generador y la de carga/descarga del sistema híbrido la compensa el supercondensador. De este modo, la batería puede evitar las cargas y descargas por encima de la potencia nominal, ayudando a prolongar su vida útil.

En este caso, toda la potencia que fluye hacia y desde el sistema híbrido es controlada por el inversor de red. El supercondensador soporta todas las variaciones bruscas de tensión que se dan durante el proceso de carga-descarga, sin embargo, es esencial tomar medidas para mantener la tensión dc del inversor estable en todo momento.

#### 7.4.2.2. Topología 2

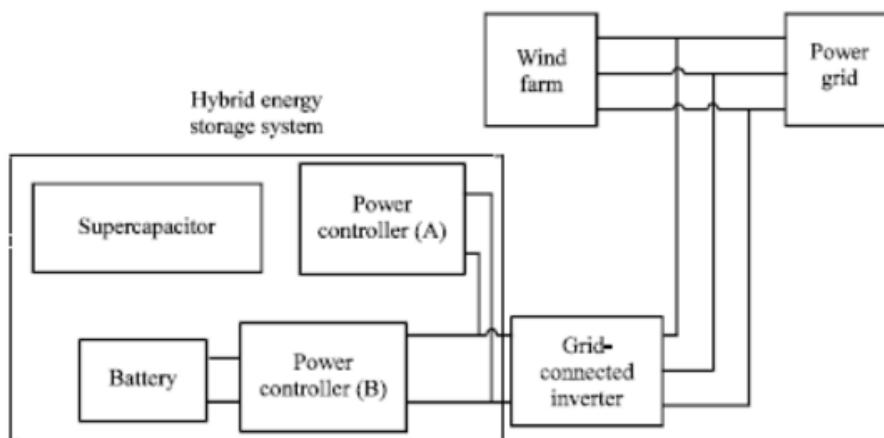
Esta topología consiste en conectar la batería aguas arriba del controlador, mientras que el supercondensador está conectado en paralelo. En este caso, el regulador controla la carga-descarga del SC, mientras que la batería compensa la diferencia de la potencia de carga-descarga que le llega al sistema híbrido y la que le llega al supercondensador. Es un sistema ampliamente utilizado en el campo de los vehículos eléctricos, aunque un ejemplo más cercano al nuestro se puede encontrar en [115], donde se lleva a cabo una investigación sobre la eficacia de equilibrar las fluctuaciones de la potencia de un generador eólico. De acuerdo con las características de la batería y supercondensador utilizados en dicho estudio, los autores proponen un algoritmo de control basado en equilibrar las fluctuaciones de potencia en función de las diferencias en la frecuencia entre batería y SC, respectivamente.

En cuanto a la tensión dc del inversor, en este caso se mantiene relativamente estable en comparación con topología 1, ya que la batería se conecta en paralelo, mejorando su estabilidad. Y al igual que ocurría en la primera topología, toda la potencia de carga-descarga del sistema está controlada por el inversor, pero a diferencia de la misma, la batería soporta muchos procesos de carga y descarga para compensar la diferencia de potencia.

Figura 7-4<sup>[114]</sup>

### 7.4.2.3. Topología 3

La composición de la topología de 3 se muestra en la *Figura 7-5*. Aquí, la batería y el supercondensador están conectados al inversor a través de unos controladores de potencia (A) y (B). Cada controlador regula la carga y descarga de su sistema de almacenamiento, de forma independiente alargando la vida útil de ambos, y por otra parte, el sistema de control de la potencia que le llega a todo el sistema híbrido se puede manejar de forma activa<sup>[116][117]</sup>.

Figura 7-5<sup>[114]</sup>

### 7.4.2.4. Topología 4

Finalmente, la cuarta topología se muestra en la *Figura 7-6*. En este caso también hay dos controladores, pero ahora conectados en serie. El supercondensador se conecta aguas arriba del regulador (A), y todo el sistema se conecta con el inversor dc a través del regulador (B), que controla la potencia que le llega a todo el sistema híbrido por parte del generador. Gracias al controlador (A) la carga y descarga de la batería se puede regular de forma precisa, lo que alargará su esperanza de vida.

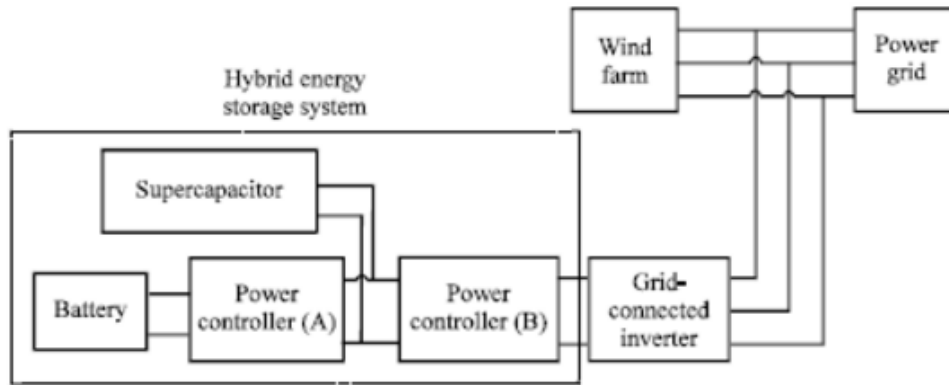


Figura 7-6<sup>[114]</sup>

### 7.4.3. Reactancias controladas

Esta es realmente la aplicación que se les está dando en la actualidad. Tienen como función disminuir las variaciones de la potencia demandada por la red eléctrica cuando son variaciones asociadas a variaciones de la componente reactiva. Su función es compensar los incrementos de demanda de potencia reactiva corrigiendo las correspondientes variaciones del  $\cos\phi$  de forma que se mantenga aproximadamente constante a un valor de referencia fijo.





# PARTE II

---



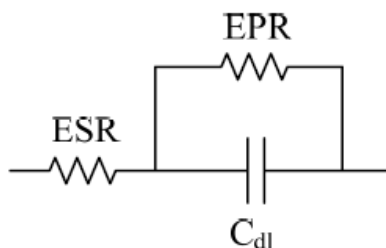
## 8. MODELADO DE UN SISTEMA DE SUPERCONDENSADORES

Hasta ahora hemos estudiado a los supercondensadores y a las baterías como sistemas aislados, viendo los procesos físicos y químicos que se desarrollan en su interior y la forma en la que se ven condicionados. Conocer la cantidad de energía durante un tiempo determinado (autonomía) de un sistema de almacenamiento, determinar la máxima potencia que el sistema puede aportar, predecir su vida útil, entre otras características, es determinante para utilizar dicho sistema en cualquier aplicación

### 8.1. Circuito Clásico Equivalente

Aunque conocemos el valor de los parámetros de un supercondensador, nos queda por ver la forma de modelarlo en un sistema. Puede parecer intuitivo tras todo lo visto hasta ahora, pero en realidad existen muchas posibilidades ya que los supercondensadores tienen un comportamiento complejo, que no permite un modelo único (o no se ha conseguido desarrollar hasta el momento).

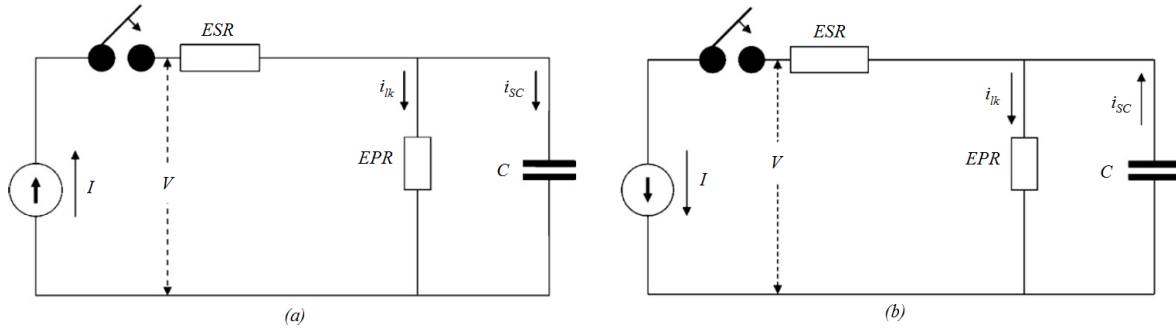
El más estudiado de todos ellos, y el que utilizaremos en este PFC, es el circuito descrito por la norma IEC 62391: 2006 llamado “Clásico Equivalente”. Este modelo básico mostrado en la *Figura 8-1* fue sugerido por de Levie para modelar el comportamiento de los EDLCs. Está formado por una capacidad, una resistencia en serie equivalente y una resistencia en paralelo.



*Figura 8-1* Circuito clásico equivalente

Para sacar las ecuaciones que modelan el comportamiento de este circuito asumiremos como condición inicial que el supercondensador se encuentra descargado completamente al inicio de la carga. Si conectamos al dispositivo a una fuente de intensidad constante como se muestra en la *Figura 8-2 (a)*, el circuito se encuentra cerrado en  $t = 0$ . Cuando  $t \geq 0$ , la carga comienza y la tensión en bornes del supercondensador puede expresarse como:

$$C \cdot \frac{dV_{SC}}{dt} + \frac{V_{SC}}{EPR} - I = 0 \quad (8-1)$$



**Figura 8-2** Circuito clásico equivalente sometido al método de la carga (a)/descarga (b) a corriente constante propuesto por la norma IEC 62391:2006. ESR: Resistencia en serie equivalente, EPS: Resistencia en paralelo equivalente, I: intensidad de carga/descarga constante, V: tensión en bornes del SC, C: capacidad del SC,  $V_{SC}$ : tensión a la que se encuentra sometida la capacidad, y  $t_{SC}$ : duración de la carga/descarga.

Resolviendo la Ecuación 8-1 con condiciones iniciales  $t = 0$  y  $V_{SC} = 0$ , podemos obtener la siguiente ecuación:

$$V_{SC} = I \cdot EPR \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{EPR \cdot C}\right)\right) \quad (\text{proceso de carga}) \quad (8-2)$$

Y por consiguiente, la tensión en bornes del SC puede expresarse como:

$$V = I \cdot ESR + I \cdot EPR \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{EPR \cdot C}\right)\right) \quad (\text{proceso de carga}) \quad (8-3)$$

Donde puede verse que para  $t = 0$ ,  $V = I \cdot ESR$ , y cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $V = I \cdot ESR + I \cdot EPR$ . En este caso, la tensión en bornes del supercondensador aumenta aproximándose a su tensión máxima, que es  $V_{SC}^0$  y que coincide con  $I \cdot EPR$  a medida que  $t$  tiende a infinito.

Una vez que el SC está completamente cargado a la tensión máxima  $V_{SC}^0$ , empieza el proceso de descarga, utilizando de nuevo una corriente constante  $I$ . La ecuación integral utilizada para describir esta situación es:

$$\frac{1}{C} \int_{t=0}^t i_{SC} dt + i_{SC} EPR - (V_{SC}^0 + I \cdot EPR) = 0 \quad (8-4)$$

Resolviendo esta ecuación, queda:

$$i_{SC} = \frac{V_{SC}^0 + I \cdot EPR}{EPR} \exp\left(-\frac{t}{EPR \cdot C}\right) \quad (8-5)$$

y la tensión  $V_{SC}$  puede describirse como:

$$V_{SC} = V_{SC}^0 - \frac{1}{C} \int_0^t i_{SC} dt = V_{SC}^0 - (V_{SC}^0 + I \cdot EPR) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{EPR \cdot C}\right)\right] \quad (8-6)$$

La tensión en bornes de SC puede expresarse como:

$$V = -I \cdot ESR + V_{SC}^0 - (V_{SC}^0 + I \cdot EPR) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{EPR \cdot C}\right)\right] \quad (\text{proceso de descarga}) \quad (8-7)$$

El tiempo que el supercondensador tarda en descargarse completamente, denotado por  $t_{td}$ , puede obtenerse entonces introduciendo  $V_{SC} = 0$  y resolviendo la ecuación con  $t$  como incógnita, resultando en:

$$t_{td} = -EPR \cdot C \cdot \ln \left( \frac{I \cdot EPR}{V_{SC}^0 + I \cdot EPR} \right) \quad (8-8)$$

## 8.2. Comportamiento del modelo utilizando valores de un SC real.

De entre todos los modelos proporcionados por fabricantes que buscamos para el Capítulo 5 vamos a escoger un EDLC de Maxwell, ya que las especificaciones dadas en las hojas de datos de esta marca han sido calculadas utilizando el circuito clásico equivalente, por lo que aseguramos que los resultados que obtendremos serán bastante fieles a los calculados por Maxwell Technologies.

Utilizaremos el modelo K2-2.85V/3400F, cuya hoja de datos puede encontrarse en el ANEXO 5.

Utilizando la *Ecuación 8-3* podemos obtener la variación de la tensión en bornes del SC cuando se carga con intensidad constante. Cuando la tensión alcanza la máxima soportable por la celda, el supercondensador se encuentra cargado y la intensidad cae a cero.

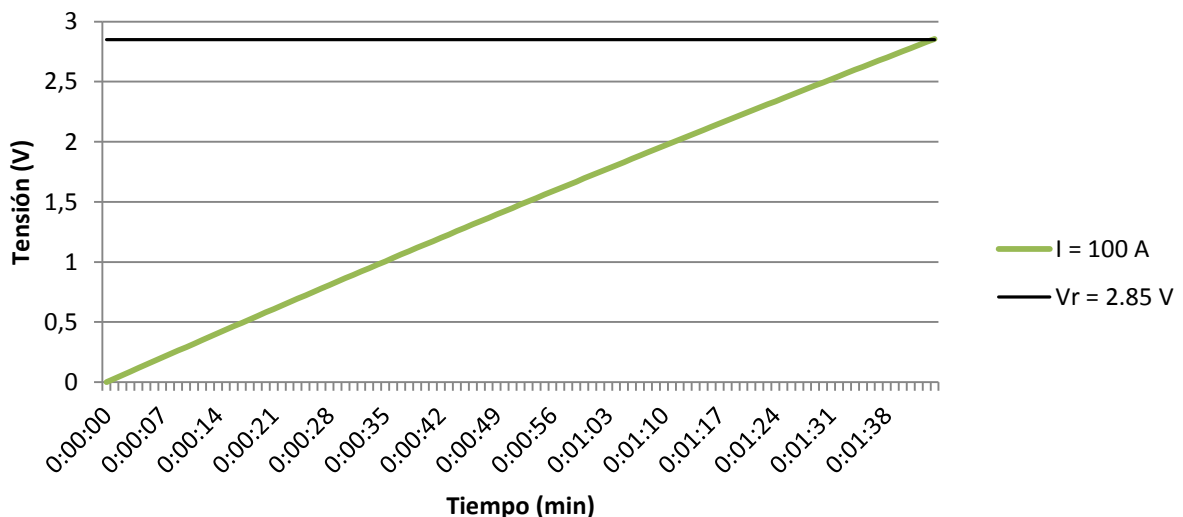


Figura 8-3 Distribución de la tensión durante la carga a intensidad constante 100 A

En este ensayo se puede ver que la carga completa del SC se realiza en 1,44 minutos. Obviamente, si aumentamos la intensidad de carga se tardaría menos tiempo en cargar al supercondensador. Como se comentó en el Capítulo 5, los valores de capacidad de los SCs se ven afectados por la velocidad a la que se lleva a cabo la distribución de los iones en los poros del electrodo.

Por lo tanto debe haber un límite en la velocidad de carga del supercondensador.

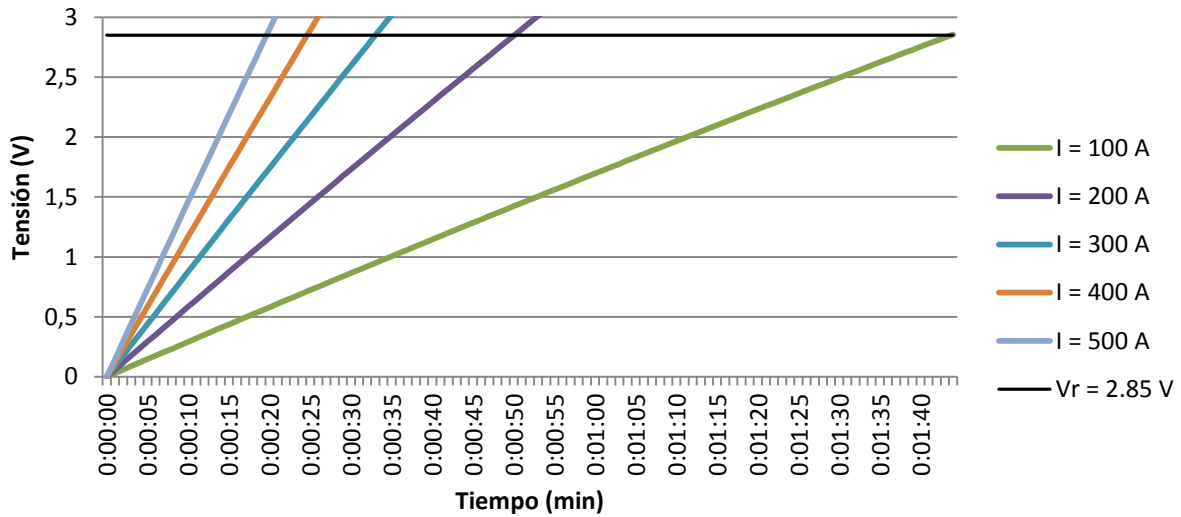


Figura 8-4 Distribuciones de tensiones durante la carga para varias intensidades

En la Figura 8-4, la carga a  $I = 500 \text{ A}$  supone una velocidad de barrido de  $0,15 \text{ V/s}$ . Supercondensadores con una distribución de poros de gran tamaño, como los EDLCs de carbones activos, sufrirán menos de esta dependencia, mientras que los pseudocondensadores, al depender en gran medida de transferencias farádicas encontrarán más difícil adaptar la velocidad de dichas reacciones.

Finalmente, observamos la evolución de la energía almacenada en el interior del SC. Al ser la intensidad constante, la energía almacenada va de la mano de la tensión y presenta un incremento lineal.

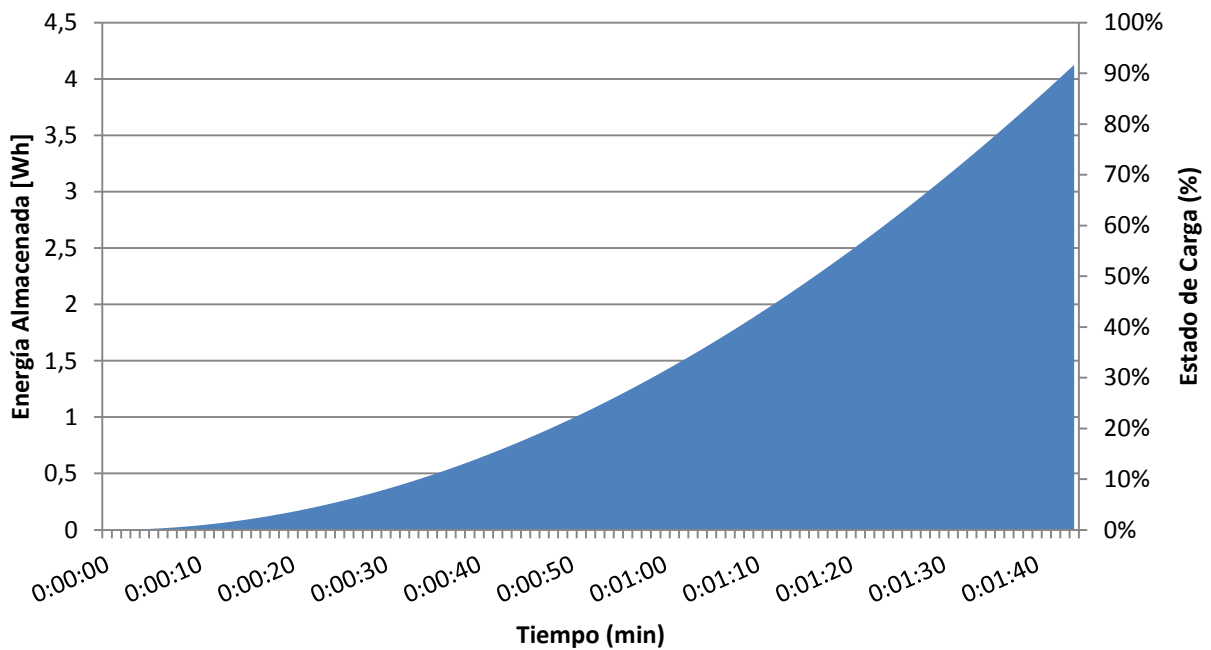


Figura 8-5 Variación de la energía en el supercondensador

Del mismo modo que hemos calculado el comportamiento del SC a carga constante, podemos calcular la descarga. Directamente para varias intensidades de descarga:

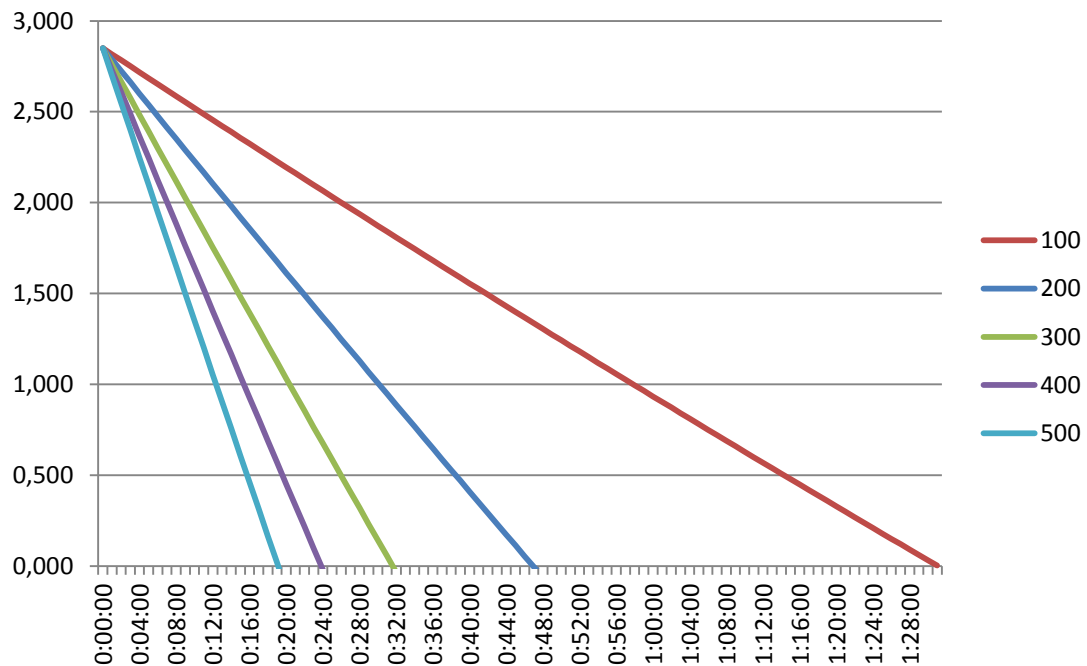


Figura 8-6 Distribución de tensiones en la descarga para varias intensidades constantes

Como sabemos, los supercondensadores pueden ser totalmente descargados sin sufrir degeneración, el problema se encuentra en el circuito al que se encuentran conectados. Una protección que se puede tomar es dejar un poco de energía remanente, aunque la profundidad de descarga puede ser mucho mayor que en las baterías.

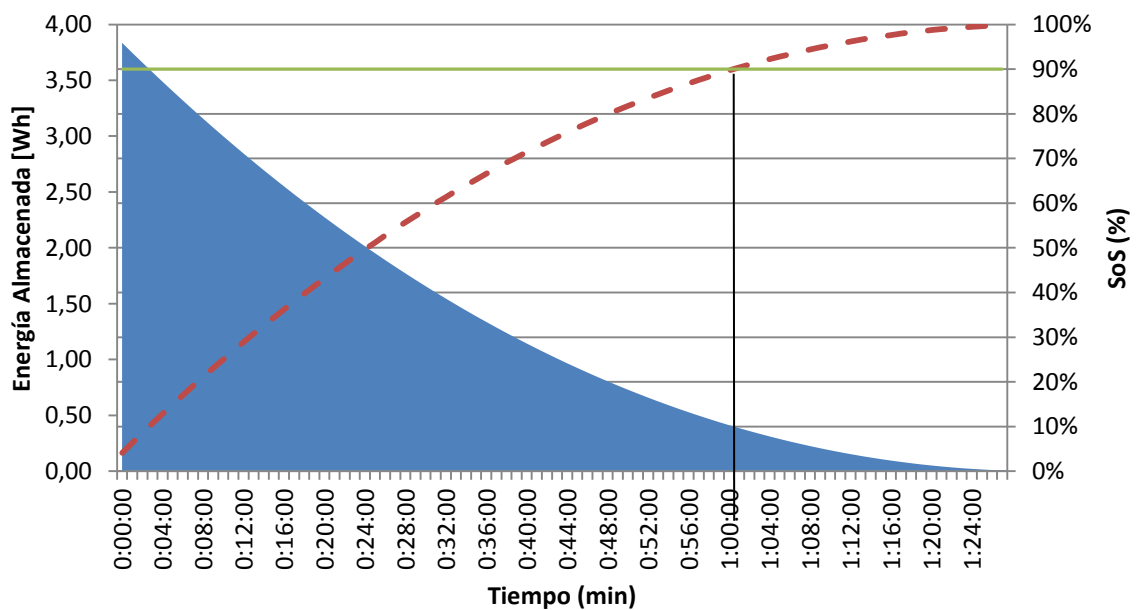


Figura 8-7 Variación de la energía durante la edscarga y estado de carga del supercondensador

**Diferencias entre la carga y descarga en baterías y supercondensadores**

**Carga**

Los supercondensadores se cargan a intensidad contante, mientras que su tensión varía de cero (descargado) hasta la tensión máxima de la celda (Tensión nominal). Este proceso tiene una duración del orden de segundos-minutos.

Las baterías se cargan a intensidad prácticamente constante, hasta alcanzar cierto nivel de carga (~70%) para después caer drásticamente. El primer tramo de intensidad constante toma unas 5-8 horas y el 30% restante de la carga toma unas 7-10 horas.

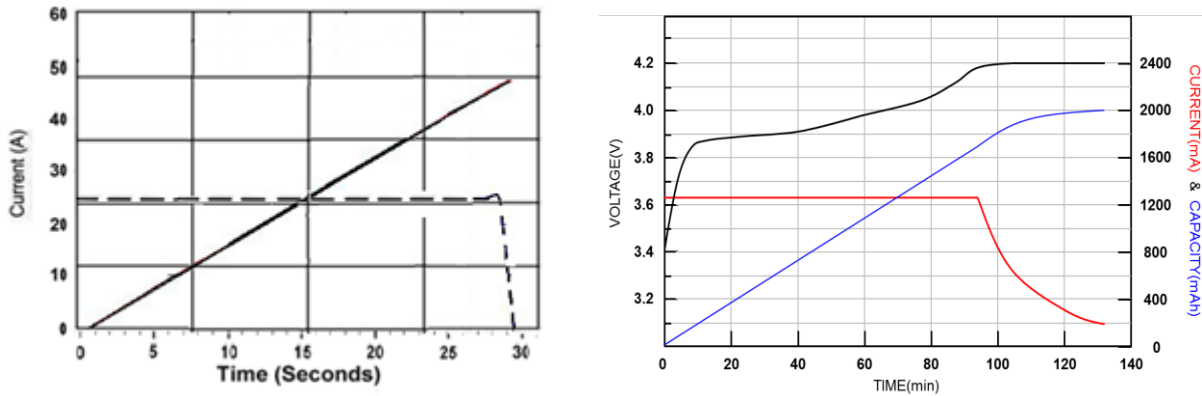


Figura 8-8 Curvas de carga V-I de (a) un EDLC y (b) una batería Ion-Li

**Descarga**

Las baterías, nuevamente, se descargan a intensidad constante. La tensión en las baterías permanece prácticamente constante durante todo el proceso, hasta llegar a determinada DoD en donde la tensión cae drásticamente.

La tensión en los supercondensadores varía dentro de toda la ventana de potencia admisible, disminuyendo con pendiente casi constante mientras que la intensidad (si se utiliza un regulador) debe de ir incrementándose con la descarga del SC.

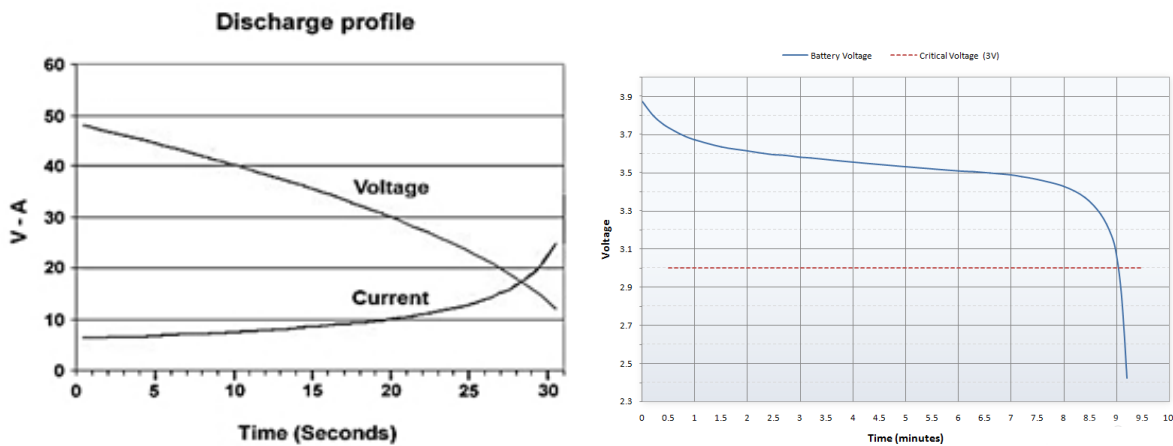


Figura 8-9 Curvas de descarga V-I de (a) un EDLC y (b) una batería Ion-Li

Si queremos utilizar al supercondensador como sistema de almacenamiento de un sistema fotovoltaico, probablemente necesitemos caracterizar la eficiencia a largo plazo del almacenamiento de los SCs cuando se combinan con aplicaciones de alta y baja potencia.



El problema con el que nos encontramos a continuación es que si queremos utilizar al supercondensador como sistema de almacenamiento, puede darse la situación en la que se quiera dar una determinada potencia, constante, durante una cantidad de tiempo. Sin embargo, el modelo proporcionado por la norma 62391: 2006 sólo permite analizar la respuesta del supercondensador cuando se aplica una corriente constante de carga o descarga.

Algunos investigadores de la Universidad de Toronto se propusieron desarrollar un modelo sencillo que ilustrara con precisión el comportamiento de un supercondensador en los primeros 30 minutos de un ciclo de carga o descarga <sup>[80]</sup>.

El valor de la duración de la respuesta del supercondensador dentro de este rango de tiempo deriva de la misma característica que hace a los supercondensadores tener tan alta capacidad: la increíble porosidad de los materiales por los que están hechos. La carga, para poder desplazarse a través de los poros del material, puede tomar muchos caminos diferentes y de diferentes longitudes. Esto da lugar a una carga desigual, cuando se dan ciclos de carga rápidos, lo que a su vez, da lugar a efectos de redistribución de carga. Hay que señalar que la redistribución de carga es, en parte, responsable de los saltos de tensión en los terminales del SC, y es en parte también la razón por la que la estimación de energía almacenada no debe basarse en la tensión en bornes del condensador. <sup>[81]</sup>

Se pueden utilizar un número arbitrario de ramas para hacer un modelo del supercondensador; sin embargo se sugiere utilizar tres, ya que es el número mínimo de ramas necesarias para obtener un modelo razonablemente exacto de la conducta del SC durante un período de tiempo de treinta minutos, y simple a la vez. Cada rama del circuito equivalente posee una constante de tiempo significativamente diferente.

Las constantes de tiempo de cada rama deberían variar ampliamente entre ellas (idealmente al menos un orden de magnitud de separación) de modo que en cada momento sea el comportamiento de una de ellas la que domine el comportamiento global del modelo.

Esto, a su vez hace, que los parámetros de cada rama sean mucho más fáciles de determinar, lo que permite que el modelo se puede utilizar más fácilmente, así como de forma más precisa. La primera rama, la "rama inmediata", tiene la constante de tiempo más pequeña y modela la respuesta inmediata frente a la carga (en los primeros segundos). La segunda rama, que los autores denominan la "rama retardada", modela la mayor parte de lo que ocurre durante los primeros minutos de carga. La rama final, la "rama de largo plazo", modela lo que ocurre durante los últimos 10 minutos.

La primera rama contiene un condensador dependiente de la tensión, con el fin de simular el comportamiento de dependencia que muestran los supercondensadores, que las demás ramas no contienen por simplicidad. Y finalmente, se incluye una resistencia en paralelo para simular los efectos de fuga y auto-descarga en el supercondensador. Este modelo fue desarrollado para modelar grandes supercondensadores y pierde algo de precisión cuando se aplica a SCs pequeños.

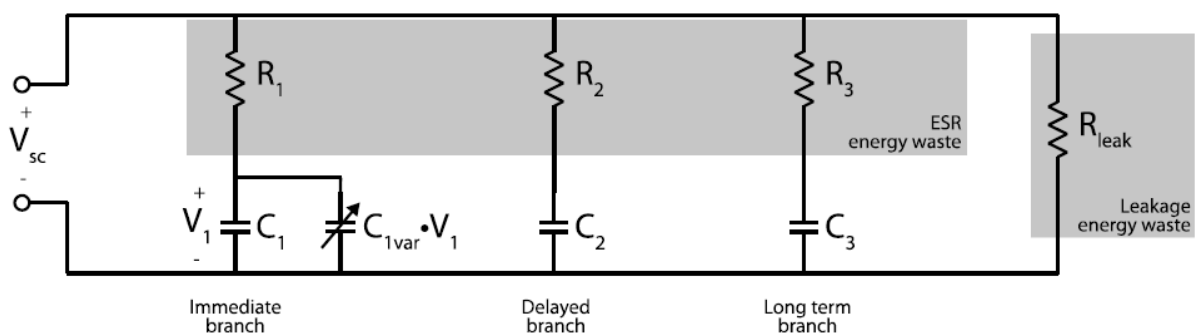


Figura 8-10 El modelo equivalente de las tres ramas <sup>[80]</sup>.

Como nosotros estamos trabajando con un SC relativamente pequeño, y no disponemos de un laboratorio donde poder obtener los valores de los parámetros de cada rama, supondremos que los comportamientos obtenidos mediante el uso del modelo clásico equivalente es una aproximación aceptable.

Manteniendo la potencia constante, la distribución de tensiones e intensidades sería:

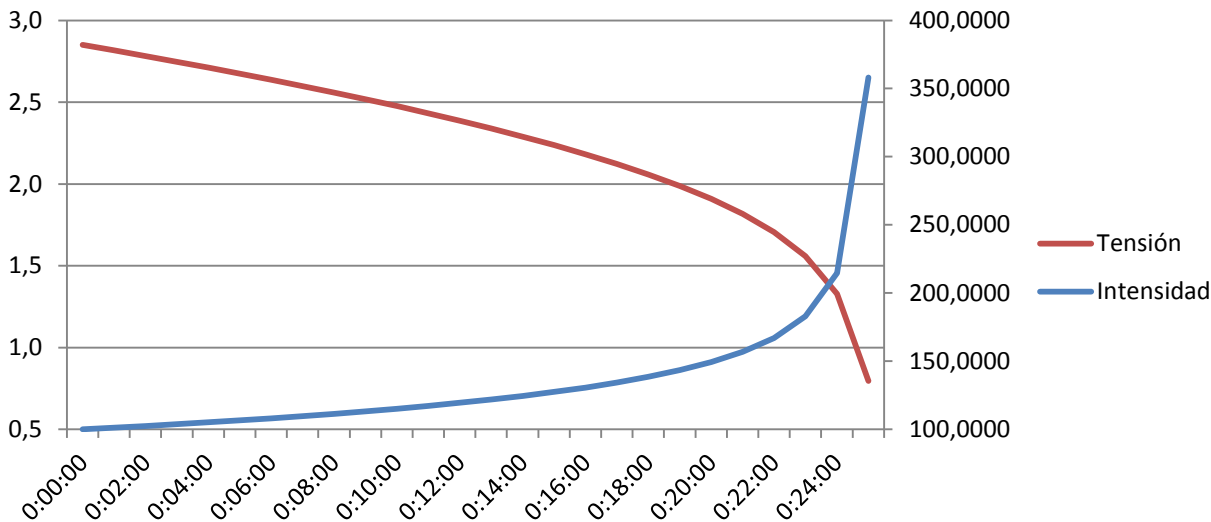


Figura 8-11 Distribuciones de intensidad y tensión para suministrar una potencia constante de 285 W

Donde se ha utilizado un proceso iterativo. Potencias mayores podrán ser soportadas durante menos tiempo:

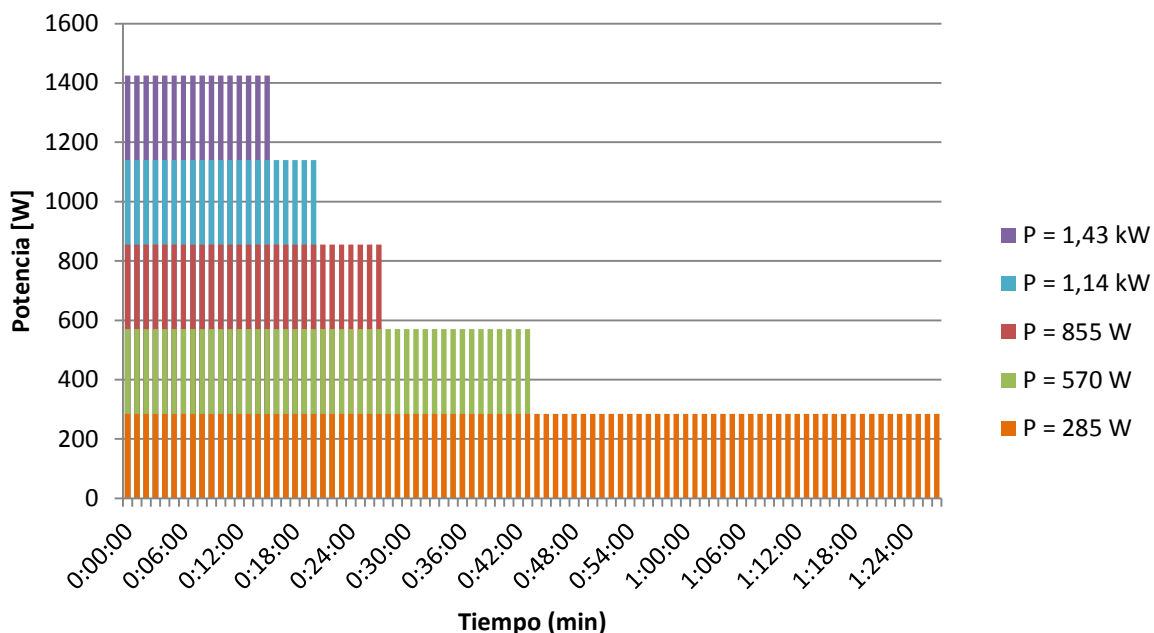


Figura 8-12 Tiempo que el supercondensador puede soportar distintas potencias constantes

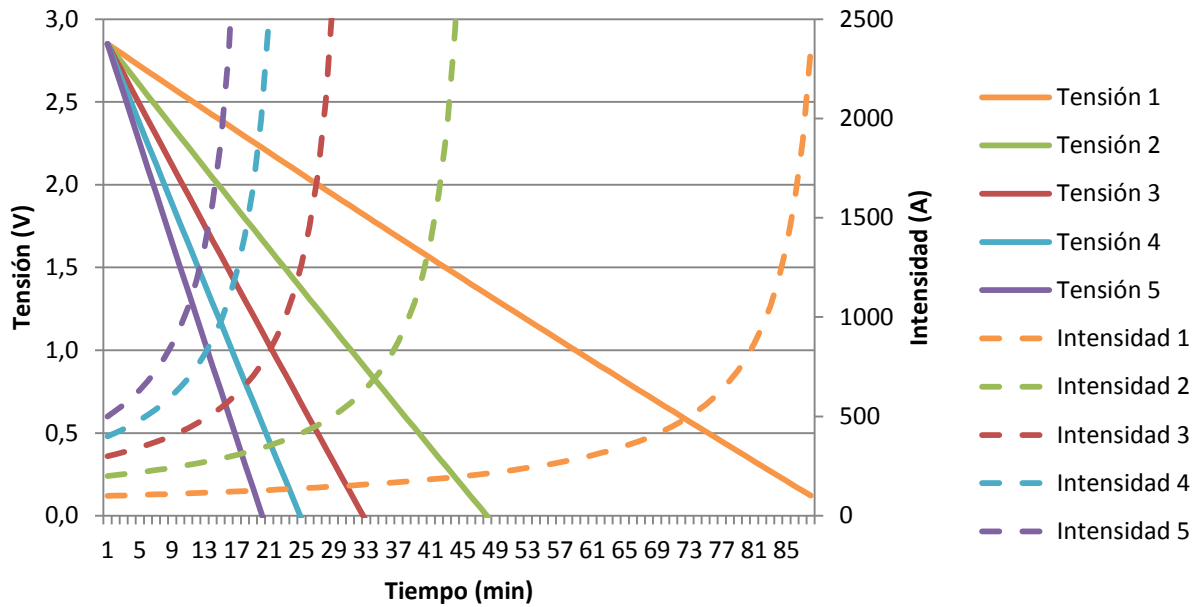


Figura 8-13 Distribuciones de tensión e intensidad para suministrar distintos valores e potencias constantes

Las velocidades de barrido en estos ejemplos han sido, respectivamente para 1, 2... y 5: 0,52 mV/s, 1,03 mV/s, 1,53 mV/s, 2,1 mV/s y 2,5 mV/s.

Para terminar este estudio volvemos a la hoja de datos. Vemos que la tensión máxima que puede soportar el dispositivo son 2.500 A, si no, se produciría la ruptura del electrolito. Del mismo modo sabemos que la potencia máxima que este SC puede proporcionar son 6,7 kW/kg. Si la celda pesa 0,52 kg esto supone que cada celda puede darnos 3,48 kW. Queremos comprobar cuanto tiempo tarda el supercondensador en descargarse a su potencia máxima, teniendo en cuenta que no puede superarse la intensidad máxima. El resultado se muestra en la siguiente gráfica:

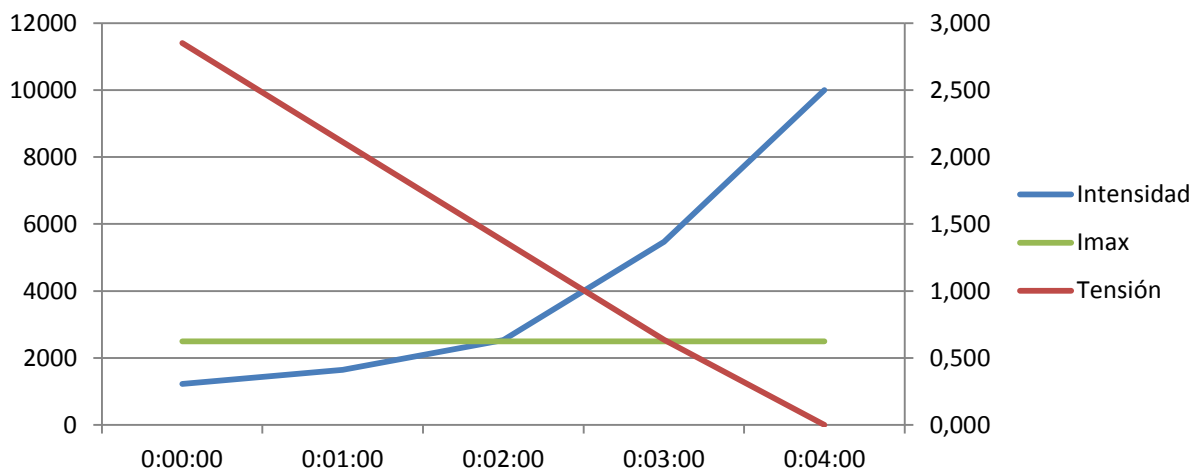
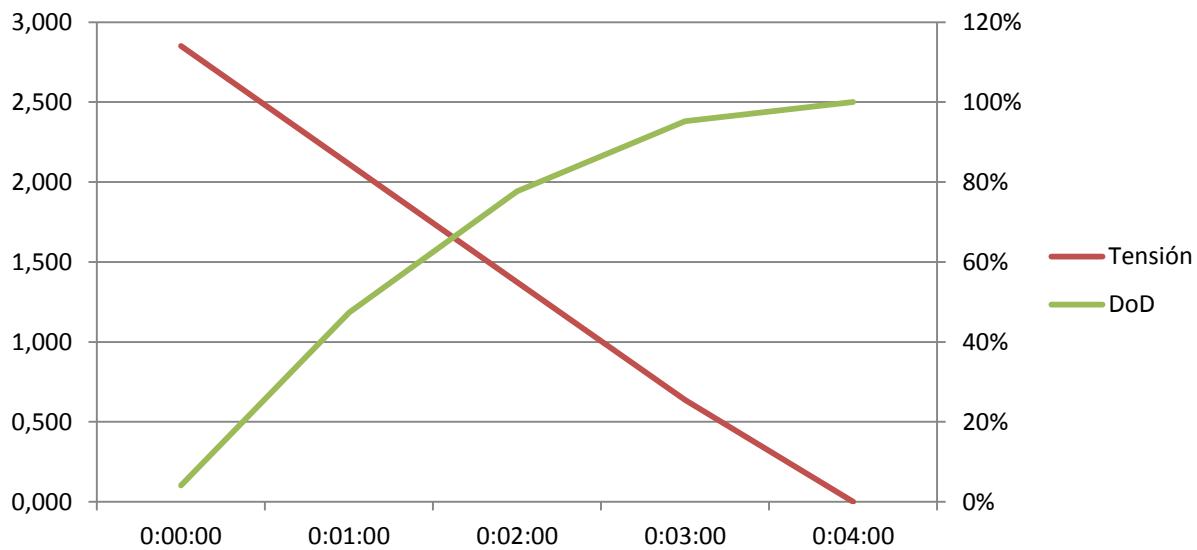


Figura 8-14 Descarga a la potencia máxima del supercondensador

Donde observamos la siguiente conclusión: Durante la descarga a su potencia máxima, un regulador de intensidad debe de ir aumentando la susodicha para mantener la potencia de descarga constante. Por consiguiente, llega un momento que los requerimientos de carga necesitan de una intensidad superior a la máxima para satisfacer la demanda. Debido a que esto supone la ruptura del electrolito y el aumento de la resistencia interna, hemos llegado a un límite. Para este supercondensador en concreto, este valor de intensidad se alcanza alrededor de los 1,5 V, lo que quiere decir que el SC se ha descargado un 73% (DoD)

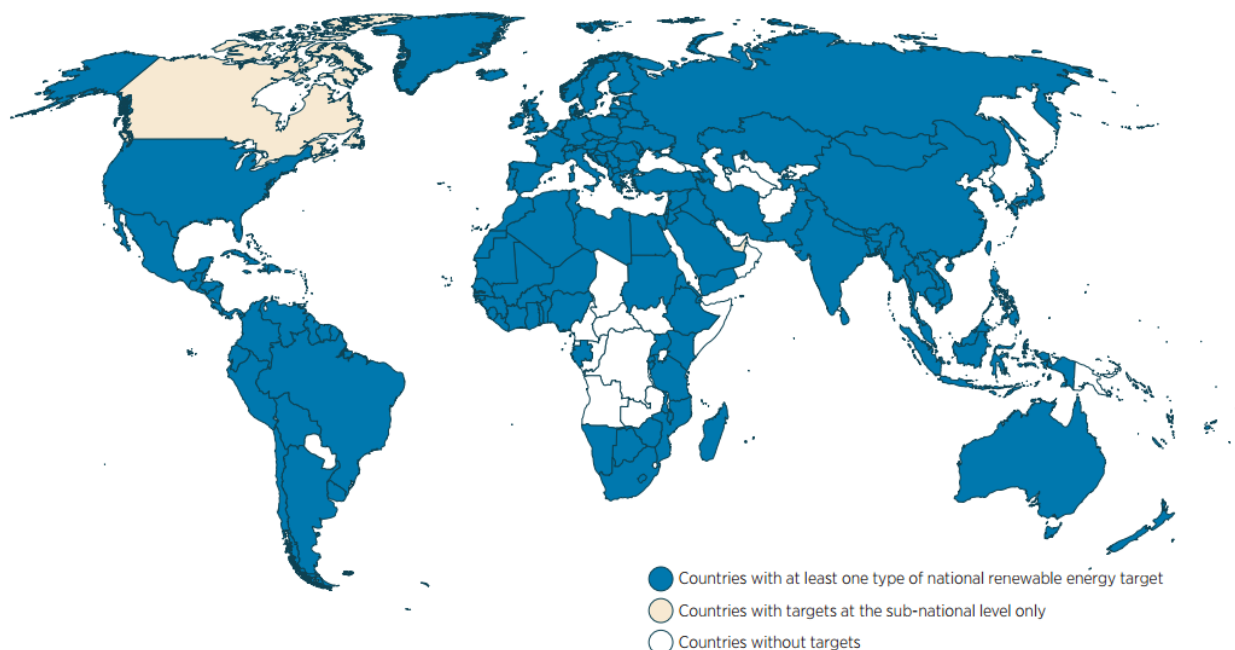


*Figura 8-15 Profundida de descarga equivalente a la variación de tensión durante la descarga*

El SC tarda 54,88 segundos en hacer esto, lo que supone una velocidad de barrido de 24 mV/s.

## 9. LOS SISTEMAS FOTOVOLTAICOS Y EL ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO

El almacenamiento energético está recibiendo mucha atención en este momento debido a su gran potencial como punto clave para el cambio a una energía menos dependiente de combustibles fósiles y más limpia. El uso de las energías renovables es cada vez más común, y se pretende seguir aumentando la proporción de las mismas en la producción energética mundial. En concreto, la Unión Europea ha adquirido el compromiso para el año 2020 de que el 20% de la energía total generada se produzca a partir de fuentes energéticas renovables <sup>[101]</sup>. En la *Figura 9-1* se presenta un mapa mundial donde los países sombreados son aquellos con al menos un objetivo renovable para los próximos años.

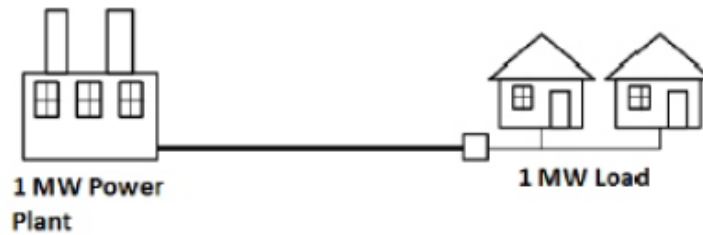


*Figura 9-1 Mapa Global de Objetivos en la Energía Renovables. IRENA 2015*

De entre todas las alternativas renovables, el número de plantas fotovoltaicas conectadas a red ha crecido rápidamente en los últimos años. No obstante, la variabilidad de la irradiación solar y las consecuentes fluctuaciones en la potencia de salida que esto conlleva dan lugar a preocupaciones con respecto a la fiabilidad de la red eléctrica. Las tensiones ocasionadas en la red, relacionadas con las continuas oscilaciones de la tensión y la frecuencia debidas a esta generación irregular son el mayor factor limitante en la futura expansión de estos sistemas.

## 9.1. La red eléctrica

Cuando se habla de equilibrio de una red, nos referimos al equilibrio entre la carga y la demanda. Para cualquier red eléctrica, ya sea una red grande que cubre la mayor parte de un país, como una red aislada pequeña con un solo generador, el Operador de la Red debe asegurarse de que la capacidad de generación y la demanda de potencia están equilibradas en todo momento. En el escenario más simple de una red que consista únicamente en un generador y una carga del mismo tamaño, como se muestra en la *Figura 9-2*, el equilibrio se logra cuando se asegura una cantidad de energía disponible que proporcione la potencia necesaria cada vez que la carga se encienda. <sup>[105]</sup>



*Figura 9-2 Esquema simplificado de una red eléctrica* <sup>[105]</sup>

La desventaja de este planteamiento tan simple es que el generador va a consumir combustible independientemente de si se está produciendo potencia o no. Por lo que si la carga se utiliza con poca regularidad, entonces es posible que la cantidad de combustible utilizado para mantener al generador funcionando durante el modo de espera pueda ser mucho mayor que la cantidad de combustible utilizado para alimentar a la carga. Idealmente, si la demanda de carga se conociese de antemano, el generador se podría activar justo antes de que la carga comenzase, y se apagaría justo después de que se acabase. La cantidad de tiempo requerido para que el generador se encienda antes que la carga también debe de tenerse en cuenta. Desafortunadamente, en la mayoría de las redes de energía reales, el tiempo exacto de la demanda de carga no se conoce de antemano.

Para las redes eléctricas más grandes, donde una única carga no representa una parte sustancial de la capacidad total, la solución a este problema es establecer el nivel de generación un poco por encima de la demanda en ese momento, dejando una carga de fondo para acomodar a posibles cargas futuras que se conecten a la red. Como las cargas se activan y desactivan continuamente, la generación tiene que fluctuar mucho para poder mantener la ventana búfer. En redes eléctricas como la de España, este proceso se está ajustando constantemente (para mantener la ventana búfer un poco por encima de la demanda). Los operadores de la red están bajo una presión constante para mejorar la eficiencia y reducir el consumo de combustible y el tamaño de la ventana de búfer. Pero esto puede dar como resultado la reducción de la fiabilidad de la red y el aumento de las caídas de tensiones y cortes de energía.

Los que nos lleva a la siguiente característica de la red eléctrica: su calidad. Como se ha comentado, las fluctuaciones en la potencia de salida de los generadores afectan negativamente a la calidad de la red. En concreto, variaciones de potencia de menos de 10 min se absorben por la red como fluctuaciones de frecuencia, que pueden ocasionar un mal funcionamiento de los equipos eléctricos o electrónicos conectados a ella, y en ocasiones pueden llegar a dañarlos permanentemente, trayendo como consecuencia principalmente pérdidas económicas importantes. Esto afecta sobre todo a redes relativamente pequeñas, como las instaladas en islas. Fue precisamente el Operador de Red de una isla, la Autoridad de Energía Eléctrica de Puerto Rico, quien abrió la veda a la regulación de la potencia FV al imponer una tasa de variabilidad de la potencia de salida del 10% por minuto a aquellas plantas conectadas a su red <sup>[109]</sup>.

## 9.2. Almacenamiento energético

Según lo comentado anteriormente, la incorporación de **sistemas de almacenamiento energético (ESDs)** podría ayudar a obtener una energía producida por las plantas FV de mayor calidad. Por un lado, nos permitiría un mayor control sobre la potencia de salida, ayudando a obtener una producción constante durante periodos de tiempo acordados, y por otro ayudaría a corregir las perturbaciones ocasionadas en la red. Esto mejoraría el sistema en una o varias de las siguientes maneras <sup>[102] [103] [96] [97]</sup>.

- **Reduciendo las oscilaciones de potencia:** Suavizado de la potencia de salida FV, almacenando energía durante los periodos de alta generación y liberándola cuando la potencia de salida del sistema caiga debido a la presencia de nubes o cualquier otro factor restringente. Los ESDs en este caso deben tener un tiempo de respuesta igual a la velocidad de cambio de las fluctuaciones, y deben de ser capaces de suministrar la energía en periodos cortos de tiempo.
- **Desplazando la hora de la generación de pico:** cuando la carga pico no se da alrededor del mediodía, lo que corresponde aproximadamente a la producción pico de la planta, el ESD puede actuar como un amortiguador, almacenando la energía durante este periodo de producción máxima e inyectándola durante el período de mayor demanda. En este caso el ESD debe ser capaz de almacenar energía durante unas pocas horas.
- **Compensando las perturbaciones en la red:** La descarga de un ESD ayuda a corregir las perturbaciones de frecuencia al mantener la alimentación de un circuito de corriente continua frente a un hueco o un corte breve. Es apropiada para huecos y cortes inferiores a un segundo.

### 9.2.1. Reducir las oscilaciones de potencia

Plantas fotovoltaicas estándar (sin almacenamiento) pueden presentar una variabilidad del 90% al 70% por minuto, respectivamente para tamaños de 1 MW y 10 MW <sup>[110]</sup>. Esto implica directamente el uso de algún sistema de almacenamiento para suministrar/extraer potencia desde la planta FV para suavizar los picos de potencia, llegando incluso a ser posible producir potencia constante por un intervalo de tiempo acordado. Se pueden encontrar múltiples estudios en la literatura que nos muestran cómo afecta el almacenamiento a las distintas variables de la planta <sup>[91] [98] [100]</sup>.

Un ejemplo muy esclarecedor que nos ayuda a comprender el funcionamiento del sistema de almacenamiento y el objetivo de este PFC se da en [92], donde se ha diseñado un bando de supercondensadores para una planta fotovoltaica y nos muestran cómo varían los parámetros del mismo durante su funcionamiento. Para una cierta irradiación variable a lo largo del periodo de tiempo estudiado:

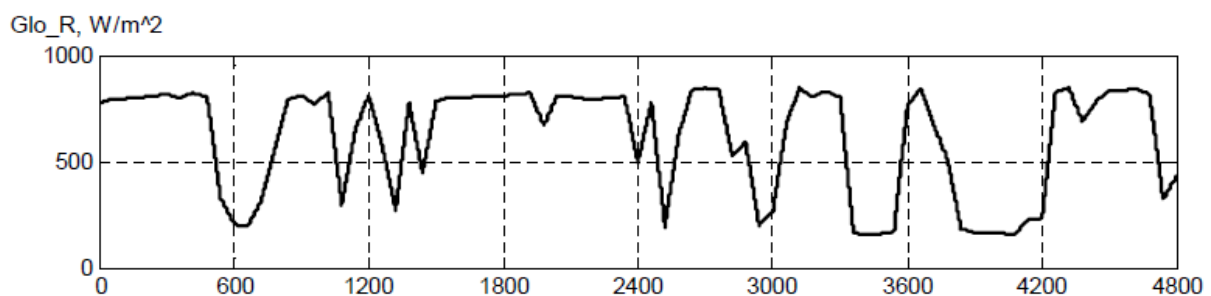
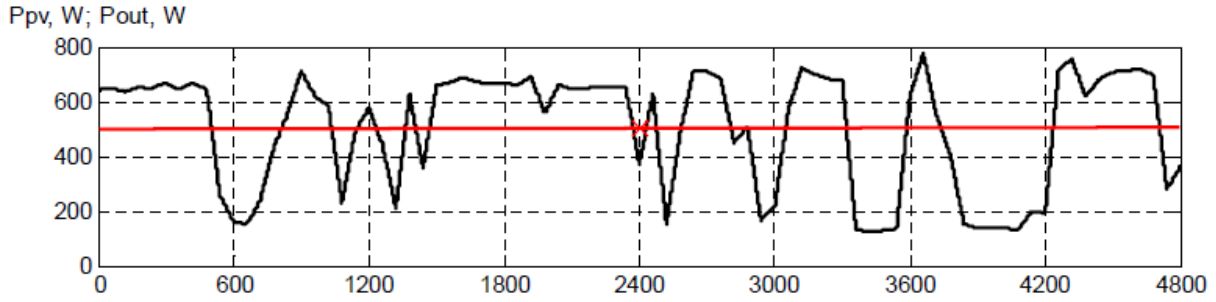


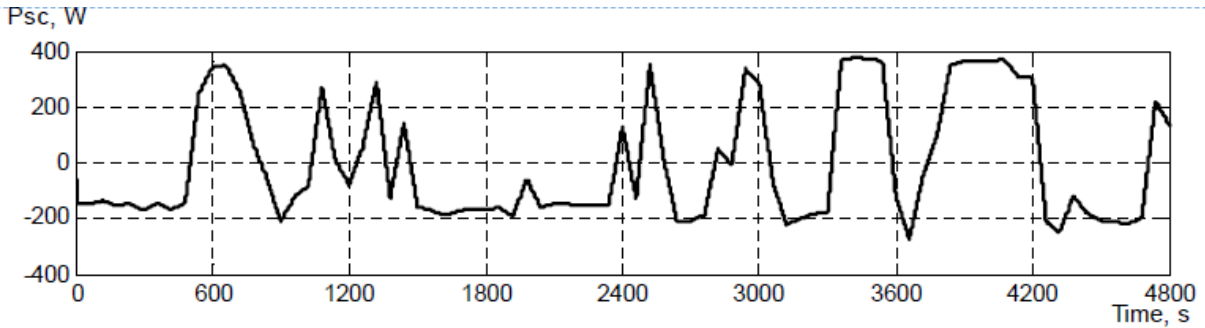
Figura 9-3 Radiación Solar a lo largo de un periodo de 4800 segundos

Se pretende inyectar a la red una potencia constante, representada abajo mediante la línea de color rojo, mientras que la producción real de la planta es dependiente de la radiación y por consiguiente presenta gran variabilidad (curva negra):



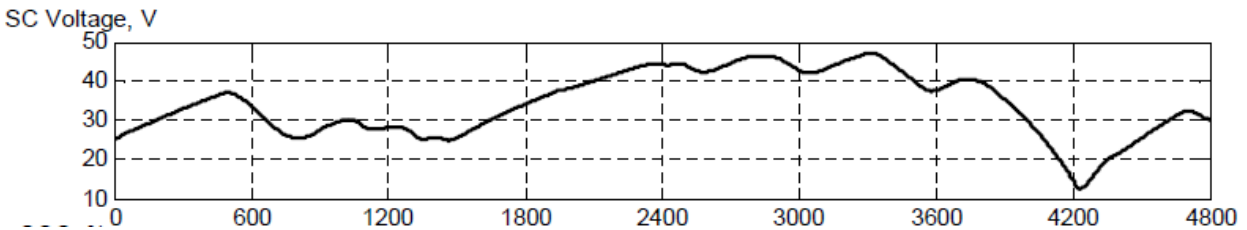
*Figura 9-4 Potencia de referencia y potencia generada por el campo fotovoltaico*

Se observa que la potencia producida por el campo FV tiene cambios muy grandes y que ésta puede ser mayor o menor que la de referencia. La diferencia entre ambas es la que debe ser cubierta por el ESD, en este caso compuesto de supercondensadores. En la *Figura 9-5* se muestra la potencia de salida del sistema de SCs. La suma de ambas producciones, la del generador y la del ESD debe ser igual a la entregada a la red, mostrada en la *Figura 9-4* anterior.

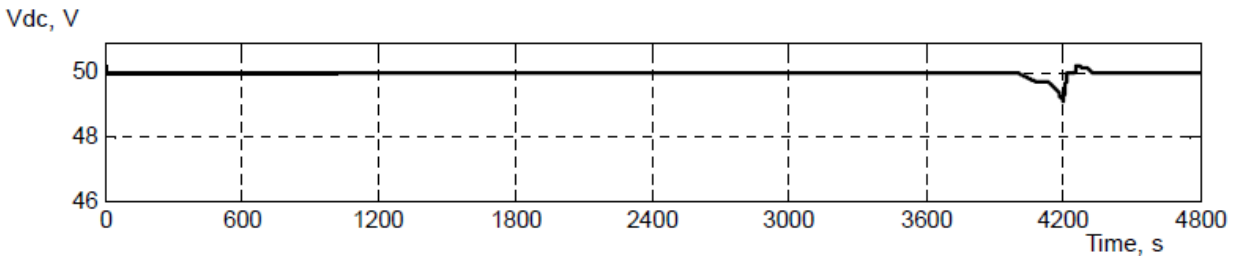


*Figura 9-5 Potencia suministrada por el supercondensador*

Aunque la tensión en el embarrado eléctrico aguas arriba debe ser constante, la tensión del SC varía durante la carga y la descarga. Por ello será necesario utilizar un regulador que mantenga la tensión constante en el embarrado eléctrico del circuito intermedio CC.



*Figura 9-6 Variación de la tensión en bornes del SC*



*Figura 9-7 Variación de la tensión aguas arriba*

La variación que se muestra alrededor de los 4200 segundos es debida a que justo en ese momento el supercondensador se encontraba descargando cerca de una DoD del 100% y se somete a un cambio brusco. La intensidad crece rápidamente para compensar dicha demanda, como puede verse en la *Figura 9-8*, y el regulador que el autor del proyecto ha escogido no puede respetar la tensión de referencia.



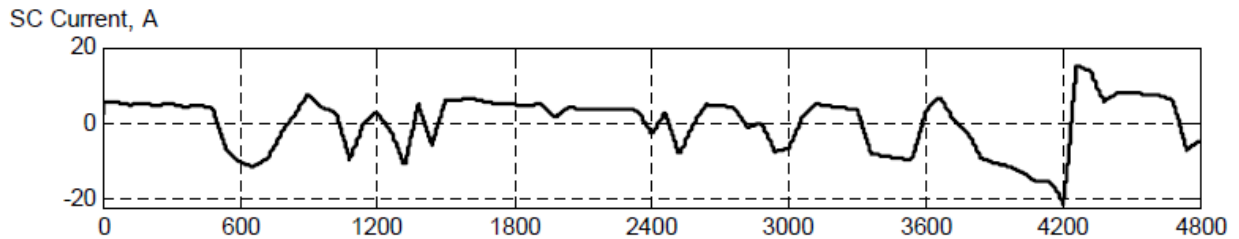


Figura 9-8 Intensidad de salida del SC

El SOC se muestra en la Figura 9-9.

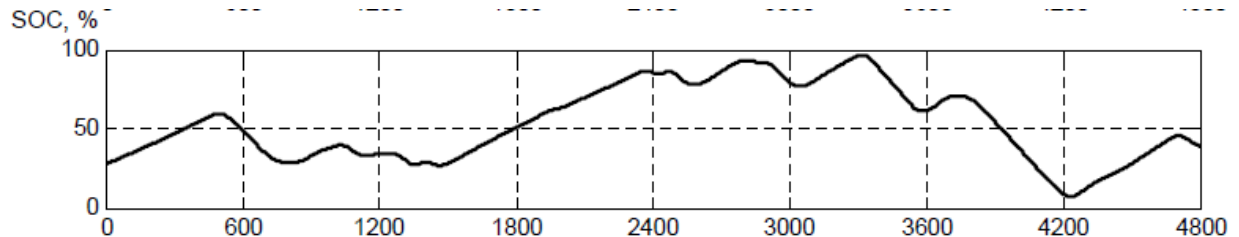


Figura 9-9 SOC (%)

Como se ha dicho, esto es un ejemplo de cómo un ESD puede tener una producción constante durante ciertos periodos de tiempo. En función del tipo de ESD, estos periodos podrán ser más o menos largos, y como vemos, el sistema de almacenamiento más adecuado debe ser capaz de soportar un gran número de ciclos con cargas y descargas muy rápidas.

### 9.2.2. Desplazar la hora de la generación

Una de las características deseables de un ESD es que la autodescarga del mismo sea mínima. Si se desea desplazar la hora de la producción, la energía almacenada en el ESD permanecerá ahí por un cierto periodo de tiempo.

Los ESDs, al estar constituidos por múltiples celdas unitarias que se asocian en estructuras serie/paralelo, requieren de circuitos para el reparto equilibrado de la tensión total. Como vimos en la descripción de las propiedades de los supercondensadores y las baterías, la distribución de la tensión (y por tanto de la energía almacenada) es función principalmente de la capacidad y de la resistencia de fugas. Por lo que el parámetro que más influye en el desequilibrio de carga entre varias unidades conectadas en serie, es la diferencia entre las distintas resistencias de fuga que presentan las mismas.

Por lo que en este tipo de uso, más que en ninguna otra aunque igualmente necesario, es especialmente importante la utilización de circuitos de balance. Un punto a favor para los supercondensadores es que los sistemas modulares (como por ejemplo los de Maxwell Technologies) ya están equipados con un circuito activo de equilibrado de tensión, que protegen y monitoriza cada celda dentro del módulo.

### 9.2.3. Compensar las perturbaciones

La preocupación sobre las fluctuaciones de la potencia producida por plantas fotovoltaicas se viene expresando desde hace más de 25 años <sup>[107] [108]</sup>. Debido a la creciente incorporación de esta tecnología en la red eléctrica, ahora este asunto está atrayendo una gran atención e interés. Como hemos visto, la tasa de variación en la producción de salida de las plantas fotovoltaicas es muy alta, pudiendo presentar una variabilidad del 90% al 70% por minuto. Algunos Operadores de Red están empezando a poner un límite sobre este valor.

Con un ESD se puede conseguir que estas variaciones no sean tan bruscas. Cuando la variación de la potencia sobrepasa el límite impuesto por la tasa de variabilidad  $r_{\max}$ , el ESD contrarresta la diferencia. Los resultados mostrados por [112] confirman que con el uso de baterías en paralelo se consigue una mayor potencia generada por el sistema, pues se trabaja más cerca del punto de máxima potencia.

Las variaciones en la potencia de salida se pueden definir de forma simple mediante la fórmula:

$$\Delta P_{\Delta t}(t) = \frac{[P_{PV}(t) - P_{PV}(t - \Delta t)]}{P^*} \times 100 \quad (9-1)$$

Que no es más que el ratio de la diferencia entre la potencia producida por el generador fotovoltaico  $P_{PV}(t)$  y la potencia producida en el periodo anterior, entre la potencia nominal del inversor  $P^*$ .

Dada la potencia de salida de una planta FV y el intervalo de tiempo en el que se quiere de mantener los límites de la variación dentro de un rango (por ejemplo 10 %/min), es posible calcular la potencia a compensar por el ESD.

# 10. ALMACENAMIENTO COMO FUENTE DE ALIMENTACIÓN SUPLEMENTARIA

Después de lo visto en el capítulo anterior, se ha decidido estudiar el funcionamiento de un ESD a lo largo de un día en una planta fotovoltaica cuando se decide mantener la producción de la misma constante por tramos. El motivo de por qué esta situación es interesante es porque se transforma una planta intrínsecamente irregular en suministradora de potencia constante por periodos de tiempo acordados previamente.

Para determinar la potencia constante que debe ser inyectada en cada periodo, utilizaremos dos condiciones de modo que el ESD no afecte negativamente al rendimiento de la planta:

- La primera condición es que la potencia que se inyecta en la red coincida con el valor medio de la potencia de generación estimada.
- La segunda condición impuesta es que el valor medio de la variación de la energía almacenada en el ESD en el periodo de inyección constante sea nulo.

La planta FV a la que le vamos a aplicar el ESD va a ser una teórica, propuesta por este proyecto. Utilizando el Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS), desarrollado por la Comisión Europea, para obtener unos valores de irradiación solar en la localidad de Sevilla, y estableciendo el tamaño en  $W_p$  de nuestra planta podemos determinar su producción. Como este proyecto no se quiere centrar en el diseño de una planta fotovoltaica, sino simplemente utilizar la potencia de salida de una, tomaremos la irradiación horizontal.

*Tabla 10-1 Solar radiation database used: PVGIS-CMSAF. Inclination of plane: 0 deg. Orientation (azimuth) of plane: 0 deg. Results for: January. PVGIS © European Communities, 2001-2012 Reproduction is authorised, provided the source is acknowledged.*

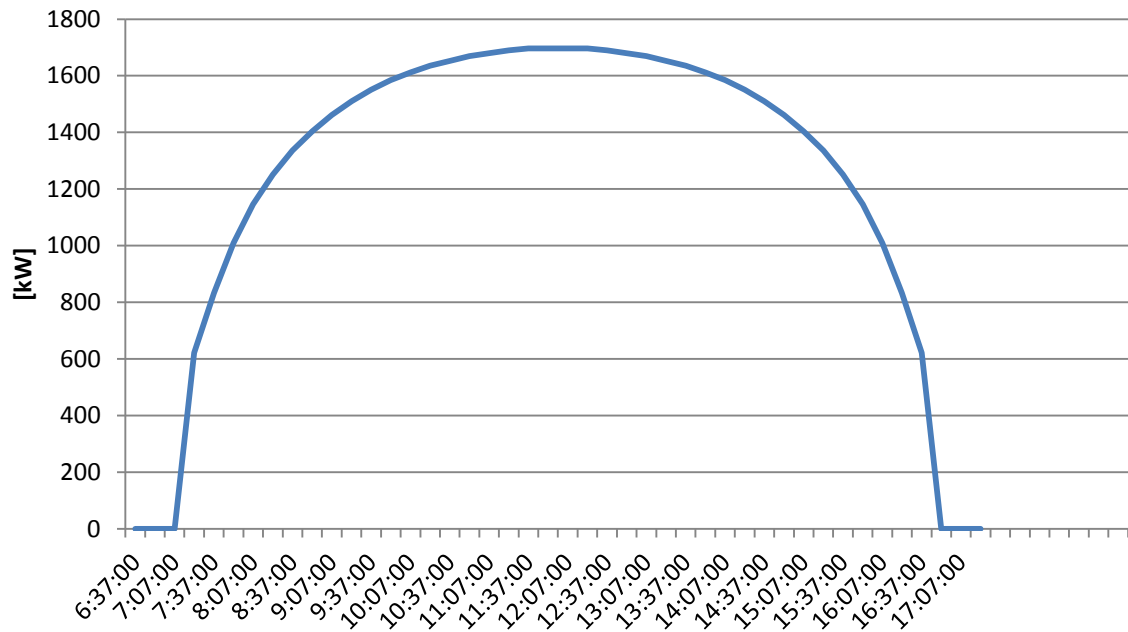
Time	$G$	$G_d$	$G_c$	$DNI$	$DNI_c$	$A$	$A_d$	$A_c$
7:22	43	35	35	183	353	248	62	410
7:37	70	47	68	245	473	356	106	573
7:52	98	58	108	297	573	424	121	686
8:07	128	69	152	337	650	473	129	770
8:22	158	78	196	368	710	513	135	835
8:37	187	86	240	393	758	544	141	887
8:52	215	94	283	413	798	570	146	929
9:07	241	100	325	430	830	592	150	963
9:22	266	106	364	444	857	610	153	992
9:37	289	111	401	456	880	625	156	1020
9:52	309	115	435	466	899	637	158	1030
10:07	328	119	466	474	915	647	159	1050

<b>10:22</b>	344	122	493	481	928	655	161	1060
<b>10:37</b>	359	125	517	486	939	662	162	1070
<b>10:52</b>	370	127	537	491	947	667	163	1080
<b>11:07</b>	380	128	553	494	954	672	163	1090
<b>11:22</b>	387	130	566	497	959	675	164	1090
<b>11:37</b>	392	130	574	499	962	677	164	1100
<b>11:52</b>	394	131	578	499	964	677	164	1100
<b>12:07</b>	394	131	578	499	964	677	164	1100
<b>12:22</b>	392	130	574	499	962	677	164	1100
<b>12:37</b>	387	130	566	497	959	675	164	1090
<b>12:52</b>	380	128	553	494	954	672	163	1090
<b>13:07</b>	370	127	537	491	947	667	163	1080
<b>13:22</b>	359	125	517	486	939	662	162	1070
<b>13:37</b>	344	122	493	481	928	655	161	1060
<b>13:52</b>	328	119	466	474	915	647	159	1050
<b>14:07</b>	309	115	435	466	899	637	158	1030
<b>14:22</b>	289	111	401	456	880	625	156	1020
<b>14:37</b>	266	106	364	444	857	610	153	992
<b>14:52</b>	241	100	325	430	830	592	150	963
<b>15:07</b>	215	94	283	413	798	570	146	929
<b>15:22</b>	187	86	240	393	758	544	141	887
<b>15:37</b>	158	78	196	368	710	513	135	835
<b>15:52</b>	128	69	152	337	650	473	129	770
<b>16:07</b>	98	58	108	297	573	424	121	686
<b>16:22</b>	70	47	68	245	473	356	106	573
<b>16:37</b>	43	35	35	183	353	248	62	410
<b>16:52</b>	21	21	11	0	0	9	8	5

Establecemos que la planta va a tener una potencia instalada de 4.000 kWp. Sabiendo la irradiación y la potencia instalada de la planta, podemos saber su producción simplemente por la multiplicación de ambas, tal y como expresa la ecuación del rendimiento de una planta FV:

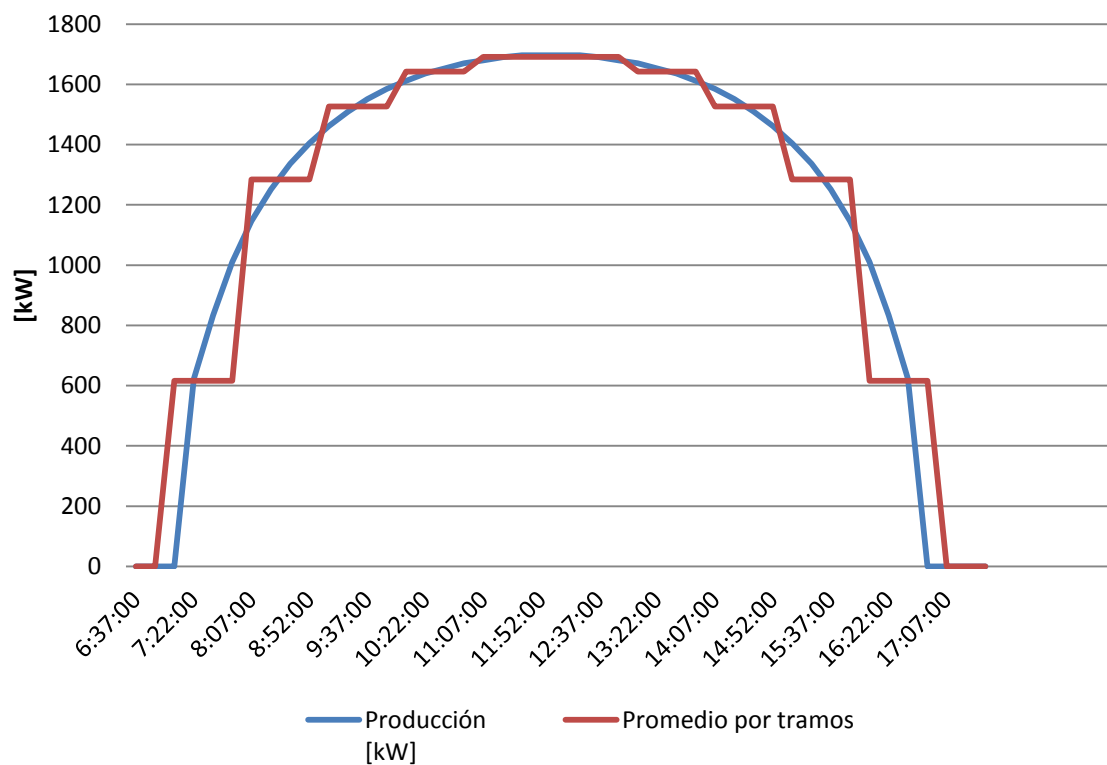
$$PR = \frac{P_{inv} [kWh]}{I [kW/m^2] \cdot h. s. p. [h] \cdot P^* [kWp]} \quad (10-1)$$

Representándola, se comprueba la variación y discontinuidad de la potencia generada a lo largo de un día:



*Figura 10-1 Potencia generada por la planta fotovoltaica.*

Donde hemos utilizado un PR de 85%. El mercado diario Español se estructura en sesiones diarias, con 24 periodos de programación consecutivos, por lo tanto si queremos hacer que la producción de la planta conectada a la red sea constante por tramos, lo lógico es hacer coincidir dichos tramos con los periodos de compra y venta del mercado. En la *Figura 10-2* puede observarse cómo sería la producción de salida de la planta cuando se mantiene constante durante estos intervalos de tiempo, con la imposición de las condiciones especificadas al comienzo de este capítulo.



*Figura 10-2 Potencia generada por la planta fotovoltaica y potencia constante a intervalos inyectada en la red.*

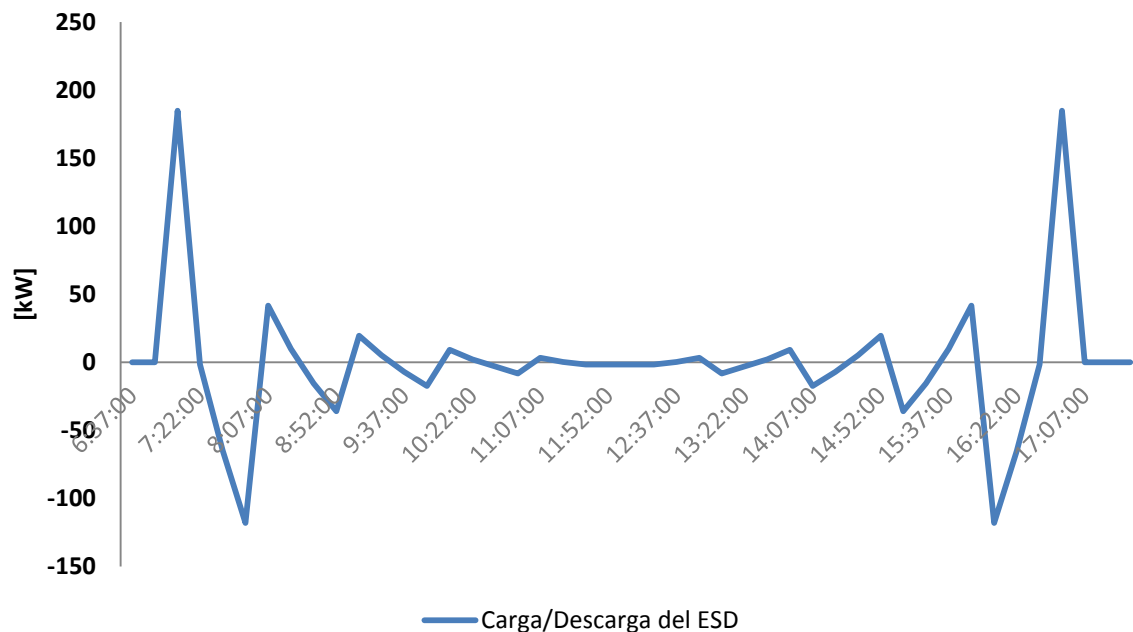
Tabla 10-2

Time	DNI [W/m <sup>2</sup> ]	Irradiación [kW/m <sup>2</sup> ]	Producción [kW]	Promedio por tramos	Diferencia
6:52:00	0	0	0	0	0
7:07:00	0	0	0	616,25	184,875
7:22:00	183	0,183	622,2	616,25	-1,785
7:37:00	245	0,245	833	616,25	-65,025
7:52:00	297	0,297	1009,8	616,25	-118,065
8:07:00	337	0,337	1145,8	1284,35	41,565
8:22:00	368	0,368	1251,2	1284,35	9,945
8:37:00	393	0,393	1336,2	1284,35	-15,555
8:52:00	413	0,413	1404,2	1284,35	-35,955
9:07:00	430	0,43	1462	1526,6	19,38
9:22:00	444	0,444	1509,6	1526,6	5,1
9:37:00	456	0,456	1550,4	1526,6	-7,14
9:52:00	466	0,466	1584,4	1526,6	-17,34
10:07:00	474	0,474	1611,6	1642,2	9,18
10:22:00	481	0,481	1635,4	1642,2	2,04
10:37:00	486	0,486	1652,4	1642,2	-3,06
10:52:00	491	0,491	1669,4	1642,2	-8,16
11:07:00	494	0,494	1679,6	1690,65	3,315
11:22:00	497	0,497	1689,8	1690,65	0,255
11:37:00	499	0,499	1696,6	1690,65	-1,785
11:52:00	499	0,499	1696,6	1690,65	-1,785
12:07:00	499	0,499	1696,6	1690,65	-1,785
12:22:00	499	0,499	1696,6	1690,65	-1,785
12:37:00	497	0,497	1689,8	1690,65	0,255
12:52:00	494	0,494	1679,6	1690,65	3,315
13:07:00	491	0,491	1669,4	1642,2	-8,16
13:22:00	486	0,486	1652,4	1642,2	-3,06
13:37:00	481	0,481	1635,4	1642,2	2,04
13:52:00	474	0,474	1611,6	1642,2	9,18
14:07:00	466	0,466	1584,4	1526,6	-17,34
14:22:00	456	0,456	1550,4	1526,6	-7,14
14:37:00	444	0,444	1509,6	1526,6	5,1
14:52:00	430	0,43	1462	1526,6	19,38
15:07:00	413	0,413	1404,2	1284,35	-35,955
15:22:00	393	0,393	1336,2	1284,35	-15,555
15:37:00	368	0,368	1251,2	1284,35	9,945
15:52:00	337	0,337	1145,8	1284,35	41,565
16:07:00	297	0,297	1009,8	616,25	-118,065
16:22:00	245	0,245	833	616,25	-65,025
16:37:00	183	0,183	622,2	616,25	-1,785
16:52:00	0	0	0	616,25	184,875

Teniendo en cuenta esto, pueden darse dos situaciones <sup>[99]</sup>:

- (a) Exceso de potencia,  $P_{PV} - P_{red} > 0$ : En este caso la planta fotovoltaica está produciendo por encima del valor acordado,  $P_{red}$ , y la potencia extra generada la podemos utilizar para cargar el banco de almacenamiento.
- (b) Exceso de demanda,  $P_{PV} - P_{red} < 0$ : La energía ofertada por el campo fotovoltaico no es suficiente por lo que el ESD y los paneles operan juntos para producir la potencia requerida.

La diferencia entre la potencia generada por la planta fotovoltaica y la inyectada/absorbida en la red debe ser la consumida o generada por el sistema de almacenamiento, produciendo una curva de funcionamiento como la mostrada en *Figura 10-3* y que corresponde con la potencia a compensar por el ESD.



*Figura 10-3 Potencia a compensar por el ESD*

Es decir, la primera pendiente de potencia, el cual se corresponde con los primeros 15 minutos del primer periodo, es lo que debe absorber el ESD. Por lo tanto, el tamaño del sistema de almacenamiento debe ser tal que pueda soportar la situación más exigente: 46,3 kWh. Esta energía es la que corresponde con el área encerrada bajo la curva en la *Figura 10-3* durante las 07:20 y 08:00 horas.

## 10.1. Uso de supercondensadores

El ESD se formará por unidades SCs conectadas en serie y paralelo. Una vez que sabemos el tamaño del banco podemos calcular el valor de la capacidad de los supercondensadores. Lo primero que debemos de tener en cuenta es que, como dijimos en Capítulos anteriores, un supercondensador tiene una DoD del ~75% cuando se le somete a condiciones extremas. Normalmente no se encontrará trabajando en esta situación, por lo que la DoD dependerá de las características de los reguladores de carga y no del supercondensador (la vida útil del supercondensador no se ve afectada por descargas profundas)

Suponiendo las peores condiciones posibles, el banco de supercondensadores deberá tener un tamaño de 68,5 kWh, donde se ha utilizado un rendimiento del supercondensador del 90%.

Una vez sabiendo esto, y utilizando las ecuaciones descritas en el Capítulo 5 de este proyecto vamos a calcular el número de celdas que constituyen el banco de supercondensadores. Según la *Ecuación 5-7*:

$$C_T = \frac{W^*}{\frac{1}{2} V_T^2} \quad (10-2)$$

*\*Ecuación 5-7*

Donde  $V_T$  es la tensión en el embarrado eléctrico, que como vimos en el Capítulo 5 permanece constante gracias a un regulador de tensión. La capacidad del sistema será entonces: 1,52 F. Teniendo en cuenta que cuando los supercondensadores se conectan en serie o en paralelo reaccionan de una forma muy similar a como lo hacen los condensadores convencionales, tenemos:

$$C_T = C_{cell} \frac{\#paralelo}{\#serie} \quad (10-3)$$

$$V_T = V_{cell} \#serie \quad (10-4)$$

$$R_{iT} = R_{i_{cell}} \frac{\#serie}{\#paralelo} \quad (10-5)$$

$$LC_T^* = LC_{cell} \#paralelo \quad (10-6)$$

*\*LC ≡ Corrientes de fugas  
\*No aumentan si se conectan en serie*

$V_T$  depende del regulador al que esté conectado. Al estar estudiando un sistema conectado a red los equipos de la planta estarán diseñados para soportar grandes tensiones. Supongamos que el regulador mantiene la tensión del banco de SCs constante a 300V. Como sabemos los EDLCs tiene una tensión de celda que ronda alrededor de los 2,7 V. Utilizando estos datos obtenemos que nuestro banco de supercondensadores deberá estar formado por:

$$\#serie = \frac{V_{max}}{V_{cell}} = \frac{300}{2,7} = 111,11 \approx 112 \text{ SCs} \quad (10-7)$$

$$C_{cell} = \frac{C_T \#serie}{\#paralelo} = 170,7 \approx 171 \text{ F} \quad (10-8)$$

Donde hemos obtenido que necesitamos 112 SCs de, como mínimo 171 F. Mirando a las hojas de datos del fabricante Maxwell Electronics vemos que el primer modelo que satisface estas condiciones es el BCAP0310 P270 T10<sup>9</sup>, con las características:

$$C_{cell} = 310 \text{ F}$$

$$V_{cell} = 2,7 \text{ V}$$

$$R_i = 2,2 \text{ m}\Omega$$

$$I_{max} = 250 \text{ A}$$

$$E_s = 5,2 \text{ Wh/kg}$$

$$P_{max} = 14 \text{ kW/kg}$$



Utilizando estos nuevos parámetros podemos ajustar los valores de nuestro sistema. Tendremos  $\#serie = V_{max}/V_{cell} = 112 \text{ SCs}$ ;  $\#paralelo = C_T \#serie / C_{cell} \cong 1 \text{ SC}$ .

Con un regulador distinto, que mantenga la tensión a un nivel diferente, es posible conseguir un banco de supercondensadores de mayor o menor tamaño. Por ejemplo, otra distribución de SCs capaz de satisfacer las condiciones impuestas para el sistema serían 18 SCs en serie y 4 filas en paralelo cuando la tensión en bornes del banco de almacenamiento es 48 V. Esto daría un total de 72 SCs. Sin embargo, al conectar SCs en paralelo debería utilizarse un balance pasivo que evite la disminución de la esperanza de vida de los dispositivos y la correcta carga/descarga del ESD.

---

### **Métodos de balance Pasivo y Activo**

*La capacidad, resistencia y pérdidas por fugas nunca son iguales en dos supercondensadores, incluso aunque hayan sido manufacturados a la vez. Es importante asegurarse de que, cuando conectamos supercondensadores en serie y en paralelo, la tensión en cada celda sea la misma o se produciría un desequilibrio, lo que da lugar a rupturas del electrolito, generación de gas, aumento de la resistencia interna y disminución de la esperanza de vida. Durante los periodos de carga, el desequilibrio lo causa los valores de capacidad, es decir, un supercondensador conectado en serie, con menor capacidad que el resto se cargará a tensión mayor para soportar la misma intensidad que todos los demás. Del mismo modo, cuando las celdas están cargadas durante un determinado periodo de tiempo, el supercondensador con mayor pérdida por fugas disminuirá su tensión.*

#### Balance Pasivo

*Es una técnica para compensar las desviaciones entre las resistencias internas de los SCs durante la carga y la descarga. Consiste en utilizar una resistencia de bypass, de mismo valor que las resistencias de los SCs, en paralelo con cada celda. Esto reduciría las corrientes de fugas ya que las celdas con mayor tensión descargarían a través de la resistencia en paralelo a un ratio mayor que las demás.*

*Esta técnica de balance solo es recomendable para aplicaciones que no requieran la carga y descarga regular del supercondensador, y que pueda soportar la intensidad adicional de las resistencias.*

#### Balance Activo

*Para aplicaciones con una fuente limitada de energía o sometido a una cantidad de ciclos considerable es preferible utilizar un balance activo ya que únicamente requiere de altas intensidades cuando se desequilibra la tensión de alguna celda. El circuito activo obliga a la tensión de cada celda conectada en serie a permanecer bajo una tensión de referencia fijada.*

*Estas características convierten a los circuitos de balance activo ideales para aplicaciones donde las celdas sufren ciclos de carga y descargas frecuentes, así como para aquellos con una fuente finita de energía.*

---

Debido a que los supercondensadores Maxwell ya incluyen un balance activo en sus módulos y la conexión en paralelo no es recomendable (ya que nuestro sistema va a estar sometido a múltiples ciclos de carga y descarga), escogemos la distribución de 112 SCs conectados en serie. El precio de los dispositivos Maxwell BCAP3400 P285 K04 es de 45\$ la pieza, por lo que debe realizarse una inversión de 5.015\$ únicamente en los supercondensadores. Debe tenerse en mente que para el correcto funcionamiento de este sistema, es necesario invertir también en un regulador de tensión. Como este proyecto no se centra en el diseño del sistema de control, de los catálogos encontrados para aplicaciones más pequeñas obtenemos que el precio aproximado de un regulador de tensión es de 3,25 \$/V, por lo que para nuestra aplicación deberíamos invertir unos 975\$, haciendo un total del 5.990\$.

Utilizando el modelo clásico equivalente descrito en el Capítulo 5 podemos observar cómo varían las variables del banco de supercondensadores funcionando bajo estas condiciones. Al conectarse en serie, la intensidad que circula por cada supercondensador es la misma. Los valores de los parámetros del circuito equivalente de todos los supercondensadores conectados en serie son:

SUPERCONDENSADOR			
	Equiv.	Ud.	
C	2,76785714	310	F
R	246,4	2,2	mΩ
Vn	302,4	2,7	V
I <sub>max</sub>	250	250	A
E <sub>max</sub>	302,848	5,2	Wh/kg
P <sub>max</sub>	815360	14.000	W/kg
Peso	58,24	0,006	kg
#serie			112
#paralelo			1

Una vez sacado esto, obtenemos las variaciones de tensión e intensidad siguientes:

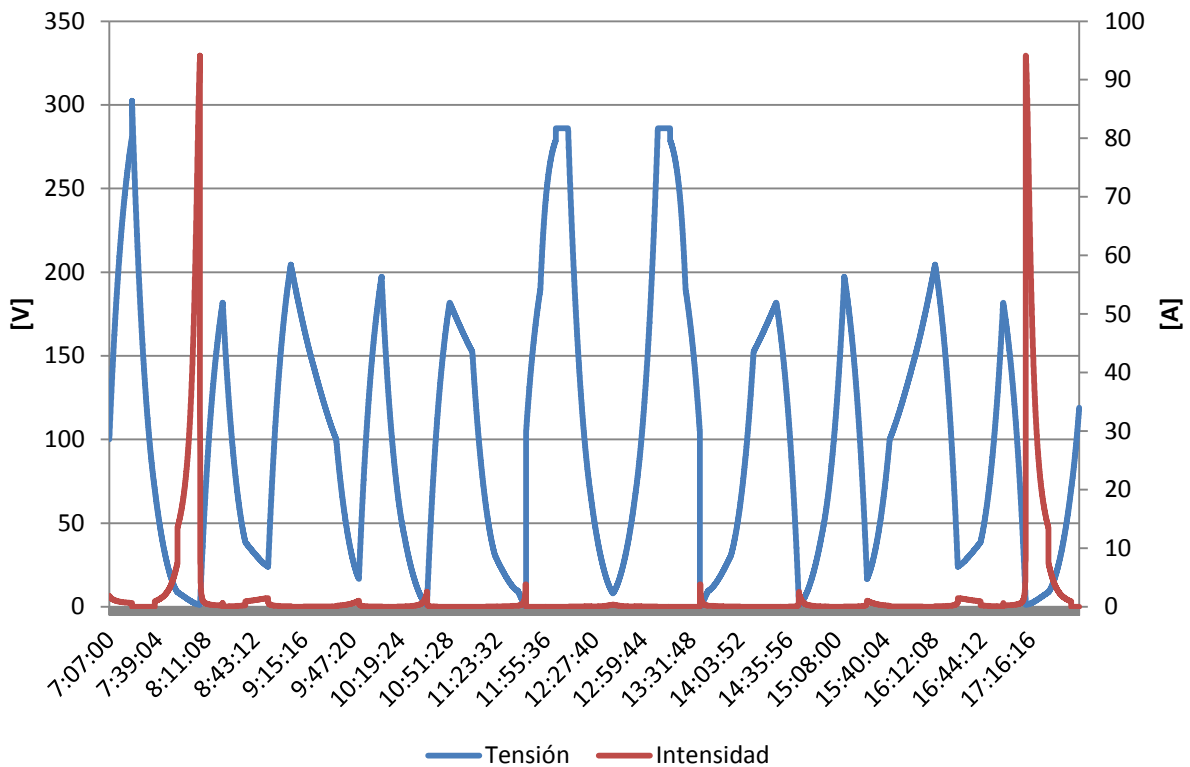


Figura 10-4 Distribuciones de tensión e intensidad a la salida del banco de supercondensadores

Como habíamos establecido en las condiciones del problema, el ESD se carga y se descarga en cada periodo. Se observan pendientes distintas en un mismo periodo porque los datos obtenidos por PVGIS son quinceminutales; cada periodo de una hora se divide en 4 de 15 minutos, como se observaba en la *Tabla 10-2*.

Cuando analizamos un único periodo de una hora, resulta más sencillo ver cómo responde el supercondensador ante las imposiciones de potencia. En la siguiente figura se muestra una ampliación de la gráfica anterior, para el primer periodo del día (el más exigente). Puede verse cómo ni la tensión ni la intensidad superan los límites establecidos por el fabricante del supercondensador.

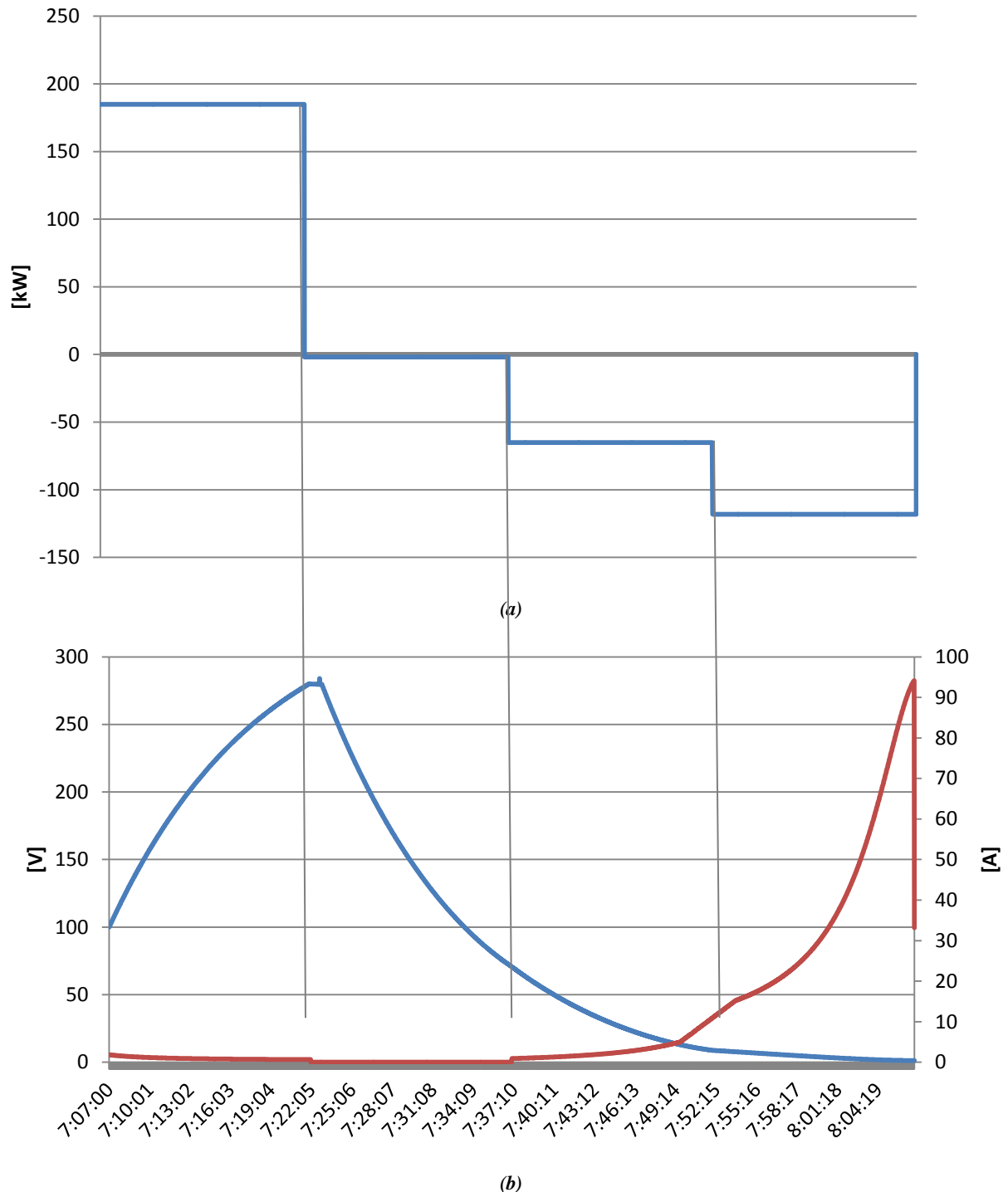


Figura 10-5 (a) Potencia suministrada por el ESD (b) Distribución de Intensidad y Tensión en el ESD

El balance de energía en el supercondensador por cada periodo debe de ser cero. Efectivamente:

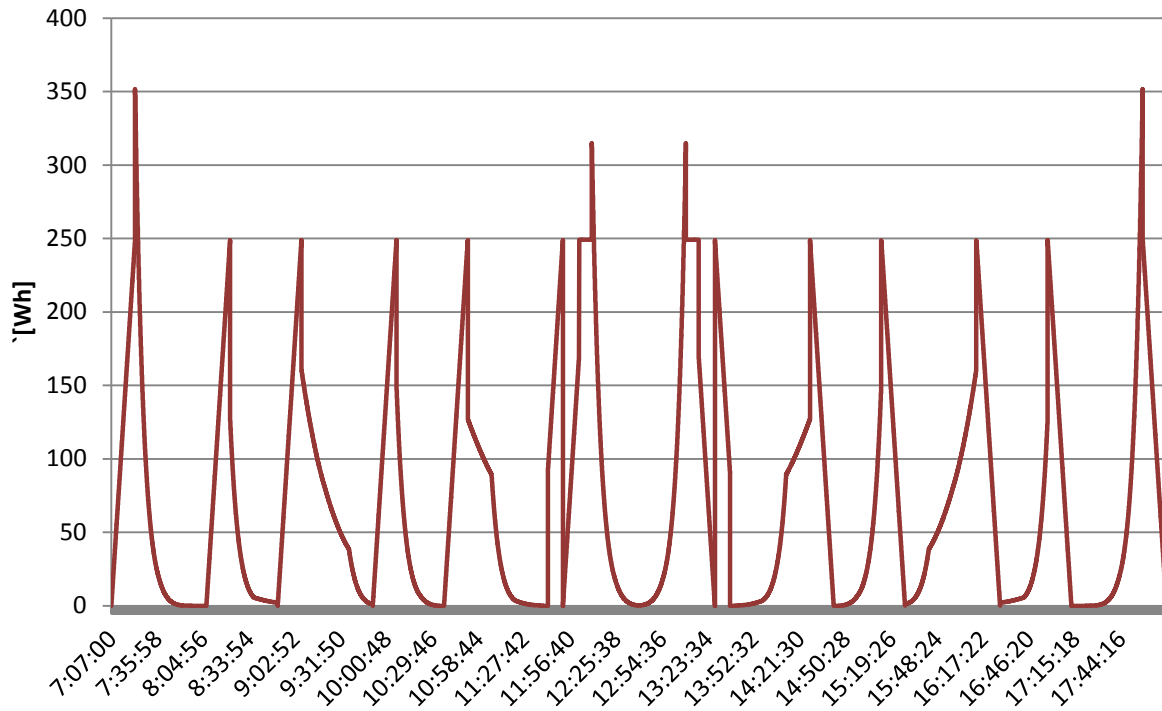


Figura 10-6 Variación de la energía en el supercondensador

Con esto demostramos que los supercondensadores tienen el comportamiento que se esperaba y que es posible su utilización para la compensación de la potencia por tramos en una planta fotovoltaica.

## 10.2. Almacenamiento con baterías

Vemos ahora el tamaño que se tendría para un ESD capaz de compensar las mismas variaciones pero compuesto por baterías. Al ser un sistema de gran tamaño escogemos las baterías de litio, con eficiencia del 90% y una DoD del 85% y recordando que  $E_b = 46,3 \text{ kWh}$

$$W_b = \frac{N * E_b}{\eta_b * P_{fd}} = 60,42 \text{ kWh} \quad (10-9)$$

\*N≡ número de periodos

Donde hemos utilizado  $N = 1$ , pues queremos un sistema equivalente al realizado con los supercondensadores, capaz de compensar la potencia por periodos de una hora. La capacidad de descarga en cada vaso en una hora será:

$$C_1 = \frac{W_b}{V_{nb}} = 201,39 \text{ Ah} \quad (10-10)$$

Donde  $V_{nb}$  es la tensión en bornes del banco de baterías. La batería se conectará a un regulador que evite la descarga profunda y la sobredescarga. Del mismo modo que hicimos en el diseño del banco de supercondensadores, utilizamos una tensión de 300 V. Si la tensión de cada celda de litio es 3,85 V aproximadamente, tenemos que necesitamos un total de 78 celdas para mantener la tensión.

Suponiendo un precio de 800 \$/kWh, este sistema nos costaría unos 48.336 \$



# 11 SUAVIZADO DE LAS FLUCTUACIONES

Como se dijo en el capítulo 9, uno de los modos de utilizar los ESDs es evitando que las plantas fotovoltaicas sufran picos de tensión bruscos. La diferencia con el capítulo anterior es, que en lugar de mantener la potencia constante por tramos, el ESD compensa las variaciones de potencia bruscas debidas a la variabilidad de la radiación suministrando o absorbiendo potencia en el momento en el que ocurren para obtener una curva final de producción menos escarpada. De esta forma se puede mantener la tasa de variabilidad dentro de unos límites, lo cual ayuda a reducir el impacto de las plantas fotovoltaicas en las perturbaciones de frecuencia de la red, lo cual no ocurría con el caso del capítulo anterior. Cuando la tasa de variabilidad supera un límite de referencia, por ejemplo 5%/15min, un sistema de control entra en funcionamiento y el ESD se activa, suministrando o absorbiendo potencia para que la curva de producción final de la planta no sufra caídas o subidas repentinas.

Para estudiar este caso vamos a considerar la planta FV del capítulo anterior de 4 kWp. Debido a que la radiación obtenida por Pvgis es una estimación, no presenta fluctuaciones. Para poder estudiar el comportamiento del suavizado de la potencia le introducimos unas fluctuaciones nosotros mismos. Vamos a suponer que las condiciones de irradiación son ideales durante todo el día excepto para los períodos comprendidos entre las 13:22 y 14:37, donde un banco de nubes cubre la planta casi en su totalidad, llegando a disminuir la producción incluso un 90% en un determinado momento.

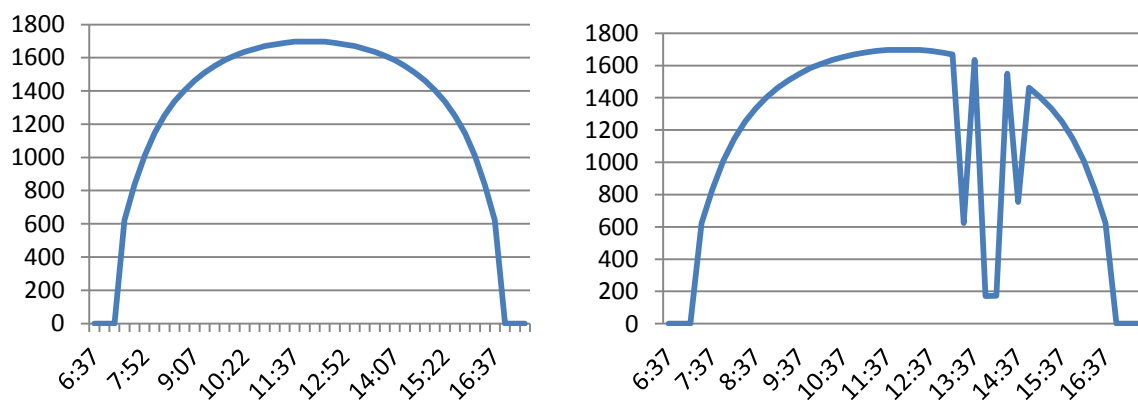


Figura 11-1(a) Producción de la planta utilizando Pvgis (b) P2 de la planta a la que se le han introducido fluctuaciones en la irradiación.

Utilizando la Ecuación 9-1 definida en el Capítulo 9, podemos obtener las variaciones que presenta la planta a lo largo del día:

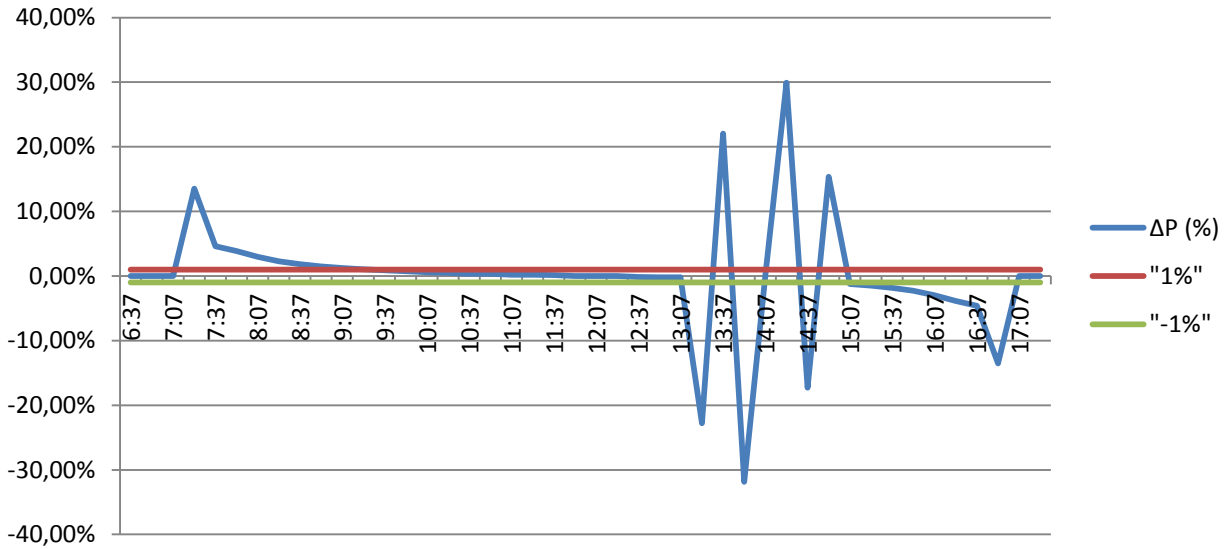


Figura 11-2 ΔP (%) para el caso estudiado

Donde se ha remarcado una tasa de variabilidad máxima del 1%/15min. Con esto es posible determinar la cantidad de tiempo que las fluctuaciones sobrepasan la tasa de variabilidad a lo largo del día.

La variación en la irradiación se ha cogido a propósito, ya que una fluctuación en escalón del 90% es la peor situación que puede darse. Si representamos la producción como un porcentaje de la producción real y la que se espera producir en un día sin fluctuaciones, obtenemos una gráfica como la de la Figura 11-5. Como veremos, entre las 13:50 y 14:00 la planta cae un 90%. Si representamos esto como un escalón, podemos observar cómo la intención del ESD, que es la de suavizar la caída de modo que la tasa de variación esté siempre dentro de los límites, Figura 11-6.

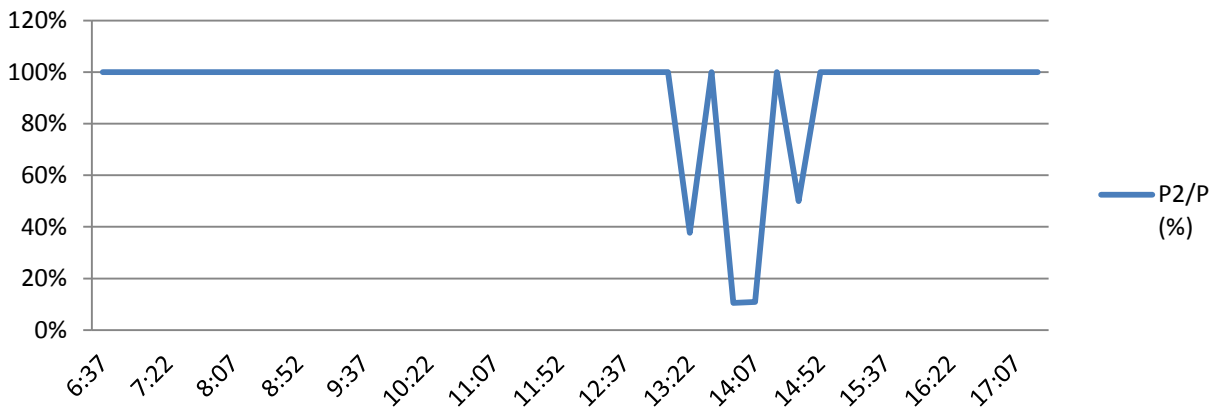


Figura 11-3 Relación entre la producción real y la esperada

Despejando de nuevo de la Ecuación 9-1:

$$\Delta P (\%) = \frac{P_{PV} - P_{PV}(t - \Delta t)}{P^*} \tag{11-1}$$

\*Ecuación 9-1



Tabla 11-1

Time	DNI [W/m <sup>2</sup> ]	Producción [kW]	DNI2 [W/m <sup>2</sup> ]	Producción2 [kW]	P2/P (%)
6:37	0	0	0	0	100%
6:52	0	0	0	0	100%
7:07	0	0	0	0	100%
7:22	183	622,2	183	622,2	100%
7:37	245	833	245	833	100%
7:52	297	1009,8	297	1009,8	100%
8:07	337	1145,8	337	1145,8	100%
8:22	368	1251,2	368	1251,2	100%
8:37	393	1336,2	393	1336,2	100%
8:52	413	1404,2	413	1404,2	100%
9:07	430	1462	430	1462	100%
9:22	444	1509,6	444	1509,6	100%
9:37	456	1550,4	456	1550,4	100%
9:52	466	1584,4	466	1584,4	100%
10:07	474	1611,6	474	1611,6	100%
10:22	481	1635,4	481	1635,4	100%
10:37	486	1652,4	486	1652,4	100%
10:52	491	1669,4	491	1669,4	100%
11:07	494	1679,6	494	1679,6	100%
11:22	497	1689,8	497	1689,8	100%
11:37	499	1696,6	499	1696,6	100%
11:52	499	1696,6	499	1696,6	100%
12:07	499	1696,6	499	1696,6	100%
12:22	499	1696,6	499	1696,6	100%
12:37	497	1689,8	497	1689,8	100%
12:52	494	1679,6	494	1679,6	100%
13:07	491	1669,4	491	1669,4	100%
13:22	486	1652,4	183	622,2	38%
13:37	481	1635,4	481	1635,4	100%
13:52	474	1611,6	50	170	11%
14:07	466	1584,4	51	173,4	11%
14:22	456	1550,4	456	1550,4	100%
14:37	444	1509,6	222	754,8	50%
14:52	430	1462	430	1462	100%
15:07	413	1404,2	413	1404,2	100%
15:22	393	1336,2	393	1336,2	100%
15:37	368	1251,2	368	1251,2	100%
15:52	337	1145,8	337	1145,8	100%
16:07	297	1009,8	297	1009,8	100%
16:22	245	833	245	833	100%
16:37	183	622,2	183	622,2	100%
16:52	0	0	0	0	100%
17:07	0	0	0	0	100%
17:22	0	0	0	0	100%

Obtenemos:

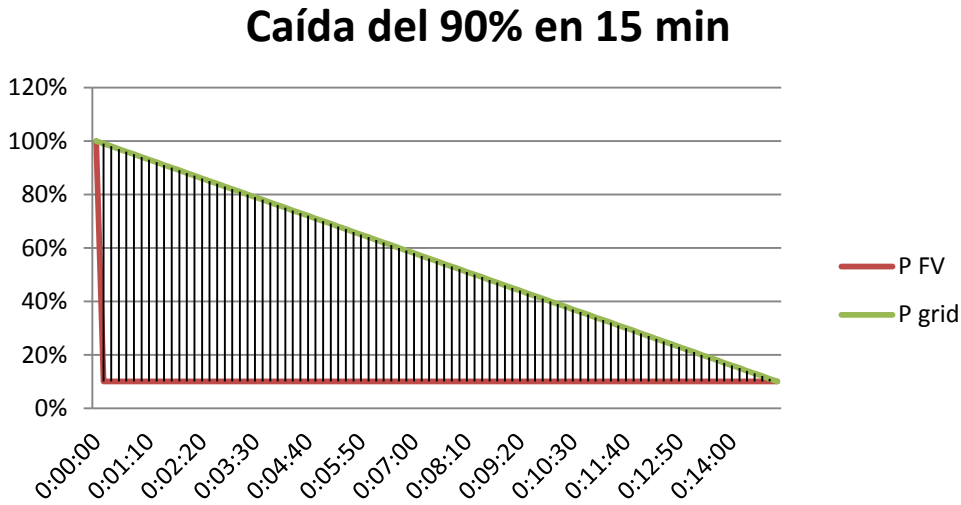


Figura 11-4 Caída en escalón de la producción de la planta (en rojo) y potencia entregada a la red (en verde)

Donde la línea roja representa la potencia de salida del generador, que depende de la irradiación la cual ha caído bruscamente, mientras que la línea verde representa la potencia inyectada a la red, resultado de la presencia del ESD. El área rallada dentro del triángulo es la energía que el ESD debe tener para poder compensar esta situación.

### 11.1. Compensación con supercondensadores

Para poder compensar una caída del 90% en la planta, el sistema de supercondensadores debe tener una capacidad igual al área contenida en el triángulo de la Figura 11-6. Del mismo modo que hicimos en el capítulo anterior, suponemos un rendimiento del SC del 90% y una DoD del 75%. En estas condiciones el ESD de supercondensadores debe tener 2.04 kWh, lo que lleva a:

$$C_T = \frac{W^*}{\frac{1}{2} V_T^2} = 0,1 F \tag{11-2}$$

\*Ecuación 5-7

Como sabemos los EDLCs tiene una tensión de celda que ronda alrededor de los 2,7 V. Utilizando estos datos obtenemos que nuestro banco de supercondensadores deberá estar formado por:

$$\#serie = \frac{V_{max}}{V_{cell}} = \frac{300}{2,7} = 111,11 \approx 112 SCs \tag{11-3}$$

$$C_{Cell} = \frac{C_T \#serie}{\#paralelo} = 7,45 \approx 8 F \tag{11-4}$$

Donde hemos obtenido que necesitamos 112 SCs de como mínimo 8 F. Mirando a las hojas de datos del fabricante Maxwell Electronics vemos que el primer modelo que satisface estas condiciones es el BCAP0010 P270 T01<sup>9</sup>, con las características:

$$C_{cell} = 10 F$$

$$V_{cell} = 2,7 V$$

$$R_i = 75 m\Omega$$

$$I_{max} = 7,2 A$$

$$E_s = 2,9 Wh/kg$$

$$P_{max} = 6,9 kW/kg$$

Utilizando estos nuevos parámetros podemos ajustar los valores de nuestro sistema. Tendremos  $\#serie = V_{max}/V_{cell} = 112 SCs$ ;  $\#paralelo = C_T \#serie / C_{cell} \cong 1 SC$ . El circuito equivalente de esta distribución tendrá los siguientes parámetros:

SUPERCONDENSADOR equivalente		
	Equiv.	Ud.
<b>C</b>	<b>0,08928571</b>	<b>10</b>
<b>R</b>	<b>8400</b>	<b>75</b>
<b>Vmax</b>	<b>302,4</b>	<b>2,7</b>
<b>Imax</b>	<b>7,2</b>	<b>7,2</b>
<b>Emax</b>	<b>168,896</b>	<b>2,9</b>
<b>Pmax</b>	<b>401856</b>	<b>6900</b>
<b>Peso</b>	<b>58,24</b>	<b>0,0035</b>
<b>#serie</b>		<b>112</b>
<b>#paralelo</b>		<b>1</b>

El precio de cada celda es de 3,27 \$/ud., por lo que en total habría que realizar una inversión del 366\$, que junto con el regulador de tensión necesario para mantener constante la tensión a la salida del banco hace un total de 1.341\$

Para calcular el comportamiento del banco de supercondensadores introduciremos como dato la distribución de potencia que debe ser compensada por el mismo. Por ejemplo, para el caso de la caída del 90% haremos que la producción caiga con pendiente constante durante 15 minutos en lugar de en escalón como ocurriría sin almacenamieto, como se mostraba teóricamente en la *Figura 11-6*. El resultado con el banco de supercondensadores que hemos diseñado sería el siguiente:

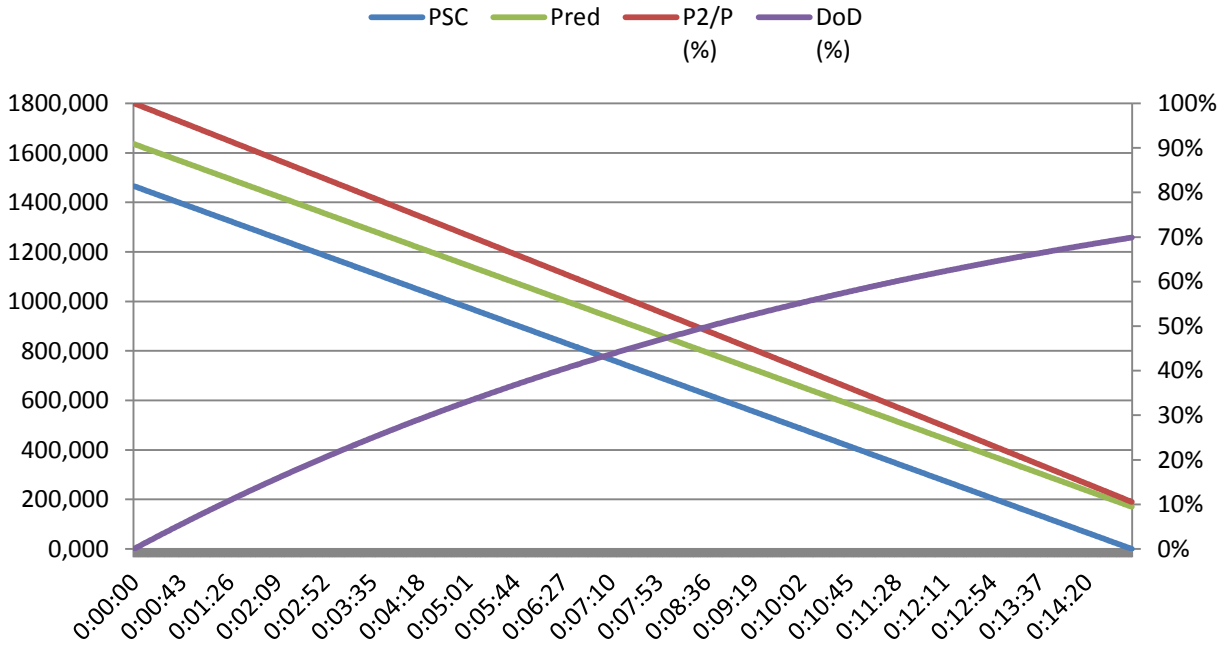


Figura 11-5 Efecto del banco de supercondensadores en el sistema.

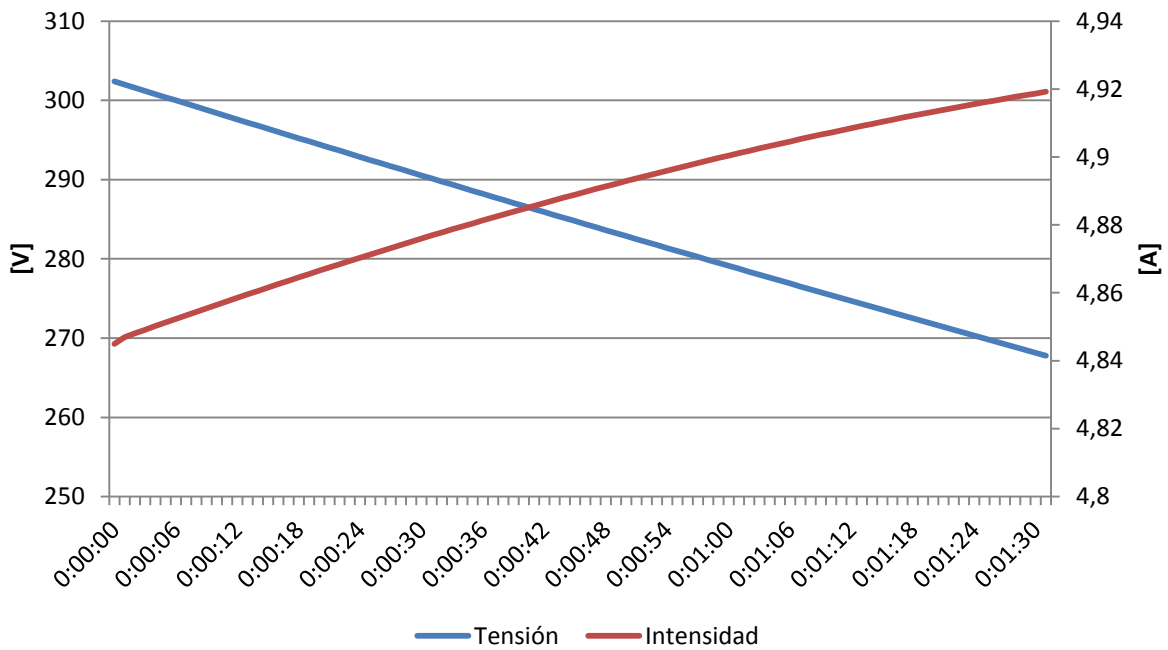


Figura 11-6 Distribución de tensiones e intensidades a la salida del banco de supercondensadores.

Finalmente, cuando lo aplicamos para todas las caídas que sufre la planta a lo largo del día, el supercondensador deberá proporcionar curvas de pendiente constante durante todas estas fluctuaciones, que también supondremos en escalón:

			$P_{sc}$	$P_{red}$	$P_{fluctuaciones}/P_{ideal}$
carga	descarga	13:07:00	1499,4	1669,4	100%
		13:22:00	452,2	622,2	38%
carga	descarga	13:37:00	1465,4	1635,4	100%
		13:52:00	0	170	11%
descarga	carga	14:07:00	3,4	173,4	11%
		14:22:00	1380,4	1550,4	100%
descarga	descarga	14:37:00	584,8	754,8	50%
		14:52:00	1292,0	1462	100%

En la Figura 11-7 se representan las distribuciones de tensión e intensidad a la salida del banco de supercondensadores. La razón de la forma de esta curva es que no hemos mantenido una potencia de salida constante, por lo que la tensión del supercondensador varía en función de las ecuaciones del modelo clásico equivalente y en función de la intensidad, la cual se adapta para que junto con la tensión se proporcione la potencia de salida. Se han realizado 3 iteraciones en la búsqueda de estas curvas. Para no superar la intensidad máxima de la celda, se ha impuesto que las cargas del supercondensador se realicen a intensidad constante. (La pendiente en intensidad observada entre las 14:05 y 14:13 es el resultado necesario del cambio entre producir 3,4 kW y 1380,4 kW; la tensión durante ese periodo no es que sea constante es que tiene una pendiente muy pequeña de 0,17 kW/s que no puede apreciarse en la figura).

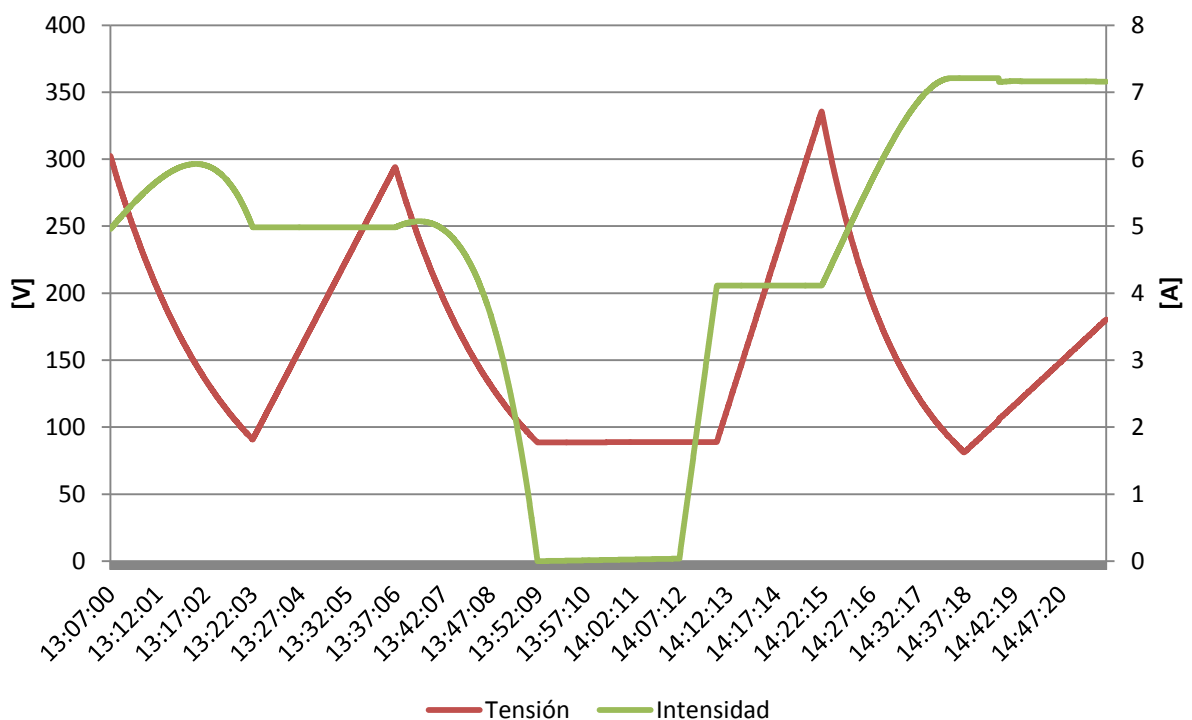


Figura 11-7

En esta situación, aunque el banco de supercondensadores es mucho más barato, se ha hablado de la utilización de un regulador que me mantenga la tensión constante a la salida del ESD y un sistema de control que cargue el dispositivo con intensidad constante.

## 11.2. Compensación con baterías

Igual que en capítulo anterior, vemos ahora el tamaño que se tendría para un ESD capaz de compensar las mismas variaciones pero compuesto por baterías. Las baterías de litio tienen un rendimiento del 90% y una DoD del 85% y recordando que  $E_b = 2,04 \text{ kWh}$

$$W_b = 2,66 \text{ kWh}$$

La capacidad de descarga en cada vaso en una hora será:

$$C_{10} = 88,68 \text{ Ah}$$

Del mismo modo que hicimos en el diseño del banco de supercondensadores, utilizamos una tensión de 300 V. Si la tensión de cada celda de litio es 3,85 V aproximadamente, tenemos que necesitamos un total de 78 celdas para mantener la tensión.

Suponiendo un precio de 800 \$/kWh, este sistema nos costaría unos 2.128 \$

## 12. CONCLUSIÓN

Este proyecto se ha realizado un estudio del arte de los supercondensadores, desde las bases de su funcionamiento hasta los distintos métodos de dimensionado y modelado del dispositivo, analizado sus distintas propiedades e intentando ofrecer un conjunto de ecuaciones que caracterizen sus parámetros, y se han comparado con las propiedades de las baterías, llegando a la conclusión de que a pesar de que las baterías tienen densidades de energía muy superiores, sus altas esperanzas de vida, rápidas cargas y descargas, así como reducidas corrientes de autodescarga, bajo mantenimiento y poca peligrosidad, los convierte en potencialmente uno de los mejores sistemas de almacenamiento posibles. Lamentablemente sus desventajas son unas de las características más importantes en los sistemas de almacenamiento que son la densidad de energía y el alto precio, además de la necesidad de un sistema de control complejo.

Finalmente se han estudiado dos situaciones, una en la que se utiliza un sistema de almacenamiento en una planta fotovoltaica para convertir su producción en constante por unos tramos específicos, y otra en la que el sistema de almacenamiento se utiliza para amortiguar fluctuaciones bruscas de la potencia de salida en un día con severas variaciones de la radiación. En ambos casos se ha diseñado tanto un sistema formado por supercondensadores y otro formado por baterías de litio.

Los resultados muestran que los tamaños necesarios para dichos sistemas son muy grandes, y por lo tanto tienen un precio elevado.

<b>Caso 1</b>		<b>Caso 2</b>	
ESD = 46,3 kWh		ESD = 2.04 kWh	
<b>Supercondensadores</b>			
$C_{cell}$	<b>310 F</b>	$C_{cell}$	<b>10 F</b>
Precio (\$/ud.)	<b>45</b>	Precio (\$/ud.)	<b>3,27</b>
Precio total	<b>5.990 \$</b>	Precio total	<b>2.040 \$</b>
<b>Baterías</b>			
$C_1$	<b>201,39 Ah</b>	$C_{100}$	<b>886,8 Ah</b>
Precio (\$/kWh)	<b>800</b>	Precio (\$/kWh)	<b>800</b>
Precio total	<b>48.336 \$</b>	Precio total	<b>21.280 \$</b>

Como en el primer caso definimos periodos de una hora, no es posible escoger una batería sin las curvas de descarga de los fabricantes. De todas formas, se observa que en ambos casos la utilización de baterías de litio supone una gran inversión de capital, y teniendo en cuenta que van a estar sometidas a muchos ciclos, por lo que alcanzarán pronto el límite de sus ciclos de vida, no parecen una opción lógica.

Por otro lado, los supercondensadores pueden soportar un número de ciclos de carga y descarga muchísimo más elevado y su precio parece en principio más asequible sin embargo no se ha tenido en cuenta el precio del sistema de control. Aún así, han demostrado ser capaces de compensar las fluctuaciones bruscas con rapidez y parecen ser una solución aceptable que reduciría las perturbaciones de frecuencia en la red, convirtiendo a las plantas fotovoltaicas en más fiables y pudiendo ampliar su futura incorporación en la red eléctrica.







## 13.

## LÍNEAS FUTURAS

---

El trabajo realizado en este proyecto se configura como una fuente de posibles líneas de investigación. La investigación efectuada ha puesto de manifiesto nuevos objetivos susceptibles de constituir líneas de investigación a desarrollar en el futuro. De conformidad con la línea abierta por este proyecto, se pueden enumerar las siguientes tareas:

- Estudio de los materiales para electrodo y electrolito, así como los procesos de producción de los supercondensadores que mejoren las prestaciones de estos dispositivos.
- Obtención de modelos para caracterizar a los supercondensadores en todas sus regiones de funcionamiento.
- Hibridación de supercondensadores y baterías para conseguir sistemas de almacenamiento de larga duración.
- Estudio de los sistemas de control de los supercondensadores para reducir su precio.



## Bibliografía

- [1]. EEE. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz. (1997) The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources*, Volume 66, Issues 1–2, Pages 1-14, ISSN 0378-7753.
- [2]. D.R. Guerrero González (2011) Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Basados en Óxidos de Manganeso con Uso Potencial en Electrodo para Dispositivos de Almacenamiento de Energía. Tesis. Universidad Nacional de Colombia.
- [3]. C. Gaya Jurado (2010) Fabricación de Electrodo a Partir de Carbones en Polvo. Trabajo de Fin de Carrera. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid.
- [4]. A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. (2006) Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157, 11.
- [5]. E.G. Calvo, A. Arenillas, J.A. Menéndez, M. González, J.C. Viera. (2009) Propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales utilizados en supercondensadores
- [6]. B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang. (2009) Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. University of Waterloo, Waterloo, Canada. National Research Council Canada, Vancouver, Canada
- [7]. P. Simon, Y. Gogotsi. (2008) Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7 (11), 845–854.
- [8]. D.Y. Qu. (2002) Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 109 (2), 403–411.
- [9]. E. Frackowiak. (2007) Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (15), 1774–1785.
- [10]. Wang, X.F., Wang, D.Z., and Liang, J. (2003) Performance of electric double layer capacitors using active carbons prepared from petroleum coke by KOH and vapor re-etching. *Journal of Materials Science & Technology*, 19 (3), 265–269.
- [11]. Wen, Z.B., Qu, Q.T., Gao, Q., et al. (2009) An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol-formaldehyde resin. *Electrochemistry Communications*, 11 (3), 715–718.
- [12]. Wang, Y., Shi, Z.Q., Huang, Y., et al. (2009) Supercapacitor devices based on graphene materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (30), 13103–13107.
- [13]. Wang, H.L., Hao, Q.L., Yang, X.J., et al. (2009a) Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11 (6), 1158–1161.

- [14]. Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3), 183–191.
- [15]. Liu, C.G., Yu, Z.N., Neff, D., et al. (2010) Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Letters*, 10 (12), 4863–4868.
- [16]. Wang, Y., Wu, Y.P., Huang, Y., et al. (2011) Preventing grapheme sheets from restacking for high-capacitance performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (46), 23192–23197.
- [17]. Zhu, Y.W., Murali, S., Stoller, M.D., et al. (2011) Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332 (6037), 1537–1541.
- [18]. Hassan, F.M., Chabot, V., Li, J.D., et al. (2013) Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (8), 2904–2912.
- [19]. E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, F. B´eguin. (2002) *Fuel Process. Technol.* 77/78 (2002) 213.
- [20]. Rakhi, R.B., Chen, W., Cha, D.Y., and Alshareef, H.N. (2012) Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance. *Nano Letters*, 12 (5), 2559–2567.
- [21]. Chin, S.F., Pang, S.C., and Anderson, M.A. (2010) Self-assembled manganese dioxide nanowires as electrode materials for electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 64 (24), 2670–2672.
- [22]. Saravanakumar, B., Purushothaman, K.K., and Muralidharan, G. (2012) Interconnected V2O5 nanoporous network for highperformance supercapacitors. *ACS AppliedMaterials&Interfaces*, 4 (9), 4484–4490.
- [23]. Lee, J.W., Ahn, T., Kim, J.H., et al. (2011) Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and templatefree method for high perform
- [24]. E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. B´eguin, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage*, 35.
- [25]. E. Frackowiak, F. B´eguin, *Carbon* 39 (2001) Carbon materials for the electrochemical storage 937.
- [26]. F. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. B´eguin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, 2421.
- [27]. Jun Yan, Qian Wang, Tong Wei, and Zhuangjun Fan (2014). Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1300816
- [28]. Conway, B.E. (1991) Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy-storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (6), 1539–1548.
- [29]. Conway, B.E. (1999) *Electrochemical Supercapacitors*, Plenum Publishing, New York.
- [30]. Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009) Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38 (9), 2520–2531.
- [31]. Hu, C.C., Chang, K.H., Lin, M.C., and Wu, Y.T. (2006) Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO<sub>2</sub> for next generation supercapacitors. *Nano Letters*, 6 (12), 2690–2695.

- [32]. Yuan, C.Z., Zhang, X.G., Su, L.H., et al. (2009). Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (32), 5772–5777.
- [33]. Kim, B.K., Chabot, V., and Yu, A. (2013) Carbon nanomaterials supported Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 109, 370–380.
- [34]. Gao, Y.Y., Chen, S.L., Cao, D.X., et al. (2010) Electrochemical capacitance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays supported on nickel foam. *Journal of Power Sources*, 195 (6), 1757–1760.
- [35]. Zheng, J.P. and Jow, T.R. (1995) A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1), L6–L8.
- [36]. Pang, S.C., Anderson, M.A., and Chapman, T.W. (2000) Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol–gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2), 444–450.
- [37]. Liu, K.C. and Anderson, M.A. (1996) Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1), 124–130.
- [38]. Lin, C., Ritter, J.A., and Popov, B.N. (1998) Characterization of sol–gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (12), 4097–4103.
- [39]. Reddy, R.N. and Reddy, R.G. (2006) Porous structured vanadium oxide electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 156 (2), 700–704.
- [40]. V.D. Patake, S.M. Pawar, V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande (2010) The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films. *Current Applied Physics*. 2010, 10, 99–103.
- [41]. Guoping Wang, Lei Zhang and Jiujun Zhang (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 797–828.
- [42]. Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., et al. (1994) Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 47 (1–2), 89–107.
- [43]. Zhou, H.H., Chen, H., Luo, S.L., et al. (2005) The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (8), 574–580.
- [44]. J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky (2007). Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 356–361.
- [45]. R.N. Reddy, R.G. Reddy, (2003) Sol–gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Sources* 124 330–337.
- [46]. Guihua Yu, Xing Xie, L. J. Pan, Zhenan Bao, Yi Cui. (2013) Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy (Impact Factor: 10.33)*. 2(2):213–234.
- [47]. US patent 20800616, (1957) Low voltage electrolytic capacitor with porous carbon electrodes.
- [48]. Susana Vaquero Morata. (2015) Diseño y Caracterización de Supercondensadores de Alta Energía Basados en Materiales Carbonosos. Universidad Autónoma de Madrid.

- [49]. Rodolfo R. Martín Hernández. (2014) Análisis, Modelado e Identificación de los Condensadores Electroquímicos de Doble Capa. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- [50]. B.E. Conway, W.G. Pell, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid components.
- [51]. Marin S. Halper, James C. Ellenbogen (2006). Supercapacitors: A Brief Overview. (Technical report). MITRE Nanosystems Group. Retrieved 2014-01-20.
- [52]. Béguin, Francois; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, Elzbieta (2009). "8 Electrical Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors". *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press. pp. 329–375. doi:10.1201/9781420055405-c8. ISBN 978-1-4200-5540-5.
- [53]. Estudio de Métodos de Medida para Supercondensadores
- [54]. N. Khan', N. Mariun', M. Zaki' and L. Dinesh' Transient Analysis of Pulsed Charging in Supercapacitors
- [55]. Spyker RL, Nelms RM. (2000) Classical equivalent circuit parameters for a doublelayer capacitor. *IEEE Trans Aerospace Electr Syst*;36:829–36.
- [56]. Zubieta L, Bonert R. (2000) Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications. *IEEE Trans Ind Appl*; 36:199–205.
- [57]. De Levie R. (1963) On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochem Acta* 1963;8:751–80.
- [58]. Barbieri, O., et al., (2005) *Carbon*, 43, 1303.
- [59]. PC Clemmow & JP Dougherty (1969). Addison-Wesley  $\lambda_D$ , ed. *Electrodynamics of particles and plasmas*. Redwood City CA. pp. §7.6.7, p. 236 ff. ISBN 0201479869.
- [60]. N.L. Wu, S.L. Kuo, M.H. Lee. (2002) Preparation and optimization of RuO<sub>2</sub>-impregnated SnO<sub>2</sub> xerogel supercapacitor. *Journal of Power Sources* 104 62-65.
- [61]. J. W. Long, K. E. Swider, C.I. Merzbacher, D.r. Rolison. (1999) Voltammetric characterization of Ruthenium Oxide-Based Areogels and Other RuO<sub>2</sub> Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Material. *Langmuir*, 15, 780-785.
- [62]. Sugimoto W, Iwata H, Yokoshima K, Murakami Y, Takasu Y. (2005) Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance. *J Phys Chem B*. 109(15):7330-8.
- [63]. C. Lin, J. A. Ritter and B. N. Popov, J. (1999), Development of Carbon-Metal Oxide Supercapacitors from Sol-Gel Derived CarbonRuthenium Xerogels. *Journal of the Electrochemical Societ*, 146, 3155.
- [64]. M Min, K Machida, JH Jang, K Naoi. (2006), Hydrous RuO<sub>2</sub>/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2), A334-A338
- [65]. J. K. Lee, H. M. Pathan, K. D. Jung, O. S. Joo, (2006) Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by loading carbon nanotubes with ruthenium oxide. *Journal of Power Sources* 159 1527
- [66]. M. Ramani, Lj. Arsov, B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White. (2001). Studies on Activated Carbon Capacitor Materials Loaded with Different Amounts of Ruthenium Oxide. *J. Power*



- Sources, 93 (1-2), pp. 209-214.
- [67]. J.W. Long, K.E. Swider, C.I. Merzbacher, D.R. Rolison. (1999). Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO<sub>2</sub> solids: The nature of capacitance for energy storage by supercapacitors. *Langmuir*; 15(3); 780-5.
- [68]. R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu. (2008). Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta* 53, 7690–7695
- [69]. H Zhang, G Cao, Z Wang, Y Yang, Z Shi, Z Gu. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications* 10 (7), 1056-1059
- [70]. M.S. Hong, S.H. Lee, S.W. Kim. (2002). Use of KCL aqueous electrolyte for 2V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor. *Electrochemical and Solid-State Letters* 5(10): A227 - A230.
- [71]. V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, (2006). Optimisation of an asymmetric Manganese oxide/Activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium, *J. Power Sources*, 153, pp. 183-190.
- [72]. Pawan Sharma \*, T.S. Bhatti, (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management* 51 2901–2912.
- [73]. A.S. Weddell, G.V. Merrett, T.J. Kazmierski, B.M. Al-Hashimi, Accurate Supercapacitor Modeling for Energy-Harvesting Wireless Sensor Nodes, *IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS–II: EXPRESS BRIEFS*.
- [74]. T. Zhu, Z. Zhong, T. He, and Z.-L. Zhang, (2011). “Energy-synchronized computing for sustainable sensor networks,” *Ad Hoc Networks*, vol. In Press, p. 13.
- [75]. T. Zhu, Y. Gu, T. He, and Z.-L. Zhang, (2010). “eshare: a capacitor-driven energy storage and sharing network for long-term operation,” in *Proc. ACM Conf. Embedded Networked Sensor Syst.*, ser. SenSys '10. New York, NY, USA: ACM, pp. 239–252.
- [76]. Burke, A. (2007) R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 53, no 3, pp. 1083-1091.
- [77]. Miller, J.R., Burke, A. F. (1994) Electric vehicle capacitor test procedures manual. Idaho National Engineering Laboratory, US Department of Energy, DOE/ID-10491.
- [78]. Lajnef, W., Vinassa, J. M., Briat, O., Azzopardi, S., and Woirgard, E. (2007) Characterization methods and modeling of ultracapacitors for use as peak power sources. *Journal of Power Sources*, vol. 168, no.2, pp. 553-560.
- [79]. BARSOUKOV, E., y MACDONALD, J., ROSS (ed.). (2005) Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons.
- [80]. N. Gekakis, A. Nadeau, M. Hassanaliheragh, Y. Chen, Z. Liu, G. Honan, F. Erdem, G. Sharma and T. Soyata, (2014) "Modeling of Supercapacitors as an Energy Buffer for Cyber-Physical Systems," *Cyber Physical Systems - A Computational Perspective*.
- [81]. Nadeau, A., Sharma, G., & Soyata, T. (2014). State-of-Charge Estimation for Supercapacitors: A Kalman Filtering Formulation. *Proceedings of the 2014 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing* (pp. 2213-2217).
- [82]. S. Ban, J. Zhang, L. Zhang, K. Tsay, D. Song, X. Zou, (2013). Charging and discharging

- electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent, *Electrochimica Acta* 90, 542– 549
- [83]. Weddell, A. S., Merrett, G. V., Kazmierski, T. J., & Al-Hashimi, B. M. (2011). Accurate Supercapacitor Modeling for Energy Harvesting Wireless Sensor Nodes. *IEEE Transactions on Circuits And Systems II: Express Briefs*, 911-915.
- [84]. Thounthong P, Mungporn P. Davat B, (2010) “A Nonlinear Control Approach to the Energy Management of Solar Power Plant with Supercapacitor for Grid-Independent Applications”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 4244-4175.
- [85]. Sikkabut S, Fuengwarodsakul N.H, Sethakul P. and Thounthong P, (2013). “Control Strategy of Solar/Wind Energy Power Plant with Supercapacitor Energy Storage for Smart DC Microgrid”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 1792-4673.
- [86]. Coelho R.F, Schimtz L, Martins D.C, (2011). “Grid-Connected PV -Wind-Fuel Cell Hybrid System Employing a Supercapacitor Bank as Storage Device to Supply a Critical DC Load”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 1250-4577.
- [87]. Zheng H, Li S, Zang C, Zheng W, (2013). “Coordinated Control for Grid Integration of PV Array, Battery Storage, and Supercapacitor”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 1303-4799.
- [88]. Zhang Y., Jiang Z. and Yu X, (2009). “Small-signal modeling and analysis of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 4241-4244.
- [89]. Zhu Y., Zhuo F and Shi H, (2013). “Power Management Strategy Research for a Photovoltaic-Hybrid Energy Storage System”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 482-4799.
- [90]. Jayasinghe S.D.G, Vilathgamuwa D.M, (2013). “A Direct Integration Scheme for Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage Systems with the Use of Grid Side Inverter”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 978, no. 1, pp. 1388-1393.
- [91]. X. Han, X. Ai, Y. Sun, (2014). "Research on large-scale dispatchable grid-connected PV systems", *J. Mod. Power Syst. Clean Energy* 2(1):69–76
- [92]. V. Lazarov, Z. Zarkov, H. Kanchev, L. Stoyanov, B. François, "Compensation of power fluctuations in PV systems with supercapacitors", *Alternative Energy Sources* 9-10/2012
- [93]. A. Andreotti, F. Mottola, M. Pagano and G. Velotto, (2008). Design of ultracapacitor based filter for isolated PV source feeding pulsing load. *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 78, pp. 1038-1046.
- [94]. M.Uzunoglu, O. C. Onar and M. S. Alam, (2009). Modeling, control and simulation of a PV/FC/UC based hybrid power generation system for stand-alone applications. *Renewable Energy*, vol. 34, pp. 509-520, 3.
- [95]. Q. Zhang, W. Deng, J. Wu, F. Ju, J. Li, (2004) Dynamic Power Demand Prediction for Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage System of Electric Vehicle with Terrain Information. *IEEE* 978-1-4799-5857-3/14.
- [96]. J. M. Carrasco, L. G Franquelo, J. T. Bialasiewicz, E. Galvan, R. C. P.Guisado, M. A. M. Prats, I. Leon, and N. Moreno-AJfonso, (2006). "Power electronic systems for the grid integration of renewable energy sources: A survey," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 53, no. 4, pp. 1002-1016.

- [97]. Y. Zhu, F. Zhuo, H. Shi, (2013). Power Management Strategy Research for a Photovoltaic-Hybrid Energy Storage System, IEEE 978-1-4799-0482-2/13.
- [98]. L. Reyes-Chamorro, M. Paolone, A. Bernstein, J. Le Boudec, (2015) A SuperCapacitor Agent for Providing Real-Time Power Services to the Grid, IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Latin America (ISGT LATAM).
- [99]. Coelho R.F, Schimtz L, Martins D.C, (2011) "Grid-Connected PV -Wind-Fuel Cell Hybrid System Employing a Supercapacitor Bank as Storage Device to Supply a Critical DC Load", IEEE Transactions on Industry Applications, vol. 978, no. 1, pp. 1250-4577.
- 100]. S. D. G. Jayasinghe, D. M. Vilathgamuwa, U. K. Madawala, (2011). A Direct Integration Scheme for Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage Systems with the Use of Grid Side Inverter, IEEE, 978-1-4244-8085-2/11/.
- 101]. M.A. Guerrero, E. Romero, M. Milanés, V. Miñambres, E. González, Aplicación de Sistemas de Almacenamiento de Energía con Supercondensadores en Plantas de Generación Fotovoltaica, Sistemas Eléctricos y Electrónicos de Potencia (PE&ES), Escuela de Ingeniería Industriales, Universidad de Extremadura, Badajoz, España.
- 102]. Yu-Pei Huang, Ko-Wei Weng and Peng-Fei Tsai, (2011) Evaluation of the Stability Improvement in Power Generation of a Concentration Photovoltaic Module with Supercapacitors, IEEE, 978-1-4673-0066-7/12/.
- 103]. Azauri Albano.O.Jr., Carlos D. Maciel, Adriano A.Pereira, Lúcio R.Barbosa, (2010) Active and Reactive Power Energy Improving The Grid Quality, Department of Electrical Engineering. SP-Brasil
- 104]. Overview of power processing structures for embedding Energy Storage in PV power converters
- 105]. K. Zipp, (2014) Ultracapacitor Storage Can Help Build A Reliable Solar Grid, <http://www.solarpowerworldonline.com/2014/01/ultracapacitorsgridscalesolarsmoothing/>.
- 106]. S. P. Castaño Solís, (2014) Modelado y caracterización funcional en régimen dinámico de sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. Aplicación a supercondensadores y baterías de iones de litio. Tesis, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Leganés.
- 107]. Jewell, W.T., Ramakumar, R., (1987). The effects of moving clouds on electric utilities with dispersed photovoltaic generation. IEEE Transactions on Energy Conversion EC-2 (4), 570–576
- 108]. Jewell, W.T., Unruh, T.D., (1990). Limits on cloud-induced fluctuation in photovoltaic generation. IEEE Transactions on Energy Conversion 5 (1), 8–14.
- 109]. PREPA, (2012). Puerto Rico Electric Power Authority Minimum Technical Requirements for Photovoltaic Generation (PV) Projects
- 110]. Marcos, J., Marroyo, L., Lorenzo, E., Alvira, D., Izco, E., (2010). Power output fluctuations in large scale PV plants: one year observations with one second resolutions and a derived analytic model. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19 (2), 218–227.
- 111]. Kakimoto, Naoto, Satoh, H., Takayama, S., Nakamura, K., (2009). Ramp-rate control of photovoltaic generator with electric double-layer capacitor. IEEE Transactions on Energy Conversion 24 (2), 465–473
- 112]. R. Carbone, (2009) "Grid-Connected Photovoltaic Systems with Energy Storage" Department I.M.E.T. Università degli Studi Mediterranea, Italy 978-1-4244-2544-0/08.
- 113]. Javier Marcos, Iñigo de la Parra, Miguel García and Luis Marroyo, (2014). Control Strategies to

- Smooth Short-Term Power Fluctuations in Large Photovoltaic Plants Using Battery Storage Systems, *Energies*, 7, 6593-6619; doi:10.3390/en7106593
- 114]. Peng Yu, Shumin Sun, Guanglei Li, Yong Zhang, Yan Cheng, Peng Zhao, Qingbo Mao and Shuai Zhao, (2014). A Review on the Energy Storage Technique for Real-time Wind Power Regulation. *Information Technology Journal*, 13: 1474-1483.
- 115]. Hongxin, J., F. Yang, Z. Yu and H. Weiguo, (2010). Design of hybrid energy storage control system for wind farms based on flow battery and electric double-layer capacitor. *Proceedings of the Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*, March 28-31, 2010, Chengdu, China, pp: 1-6.
- 116]. Abbey, C., K. Strunz and G. Joos, (2009). A knowledge-based approach for control of two-level energy storage for wind energy systems. *IEEE Trans. Energy Convers.*, 24: 539-547.
- 117]. Antonishen, M.P., H.Y. Han, T.K.A. Brekken, A. von Jouanne and A. Yokochi et al., (2012). Methodology to enable wind farm participation in automatic generation control using energy storage devices. *Proceedings of the Power and Energy Society General Meeting*, July 22-26, 2012, San Diego, CA, USA., pp: 1-7.

# ANEXOS

---



# ANEXO 1. - MATERIALES DE AC PARA EDLC

Fuente de carbono	Método de activación	$S_{\text{esp}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	C [ $\text{Fg}^{-1}$ ]	Pot. [V]	Scan rate	$E_{\text{max}}$ [ $\text{Wh kg}^{-1}$ ]	Ciclos de vida	CR <sup>b)</sup> [%]	Electrolito [ $\text{molL}^{-1}$ ]
Coal tar pitch	KOH	1003	224 (2)	1.0	$0.1 \text{ Ag}^{-1}$	7.84	1000	98.5	KOH (6)
Mesophase pitch	KOH	2258	145 (2)	2.5	20 A	31	-	-	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$ (1)
Coke	KOH	1397	350.9 (2)	1.0	$2 \text{ mAc m}^{-2}$	-	6000	40	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Lignite	KOH	2580	377 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	500	92.8	KOH (3)
Petroleum coke	KOH	1590	330 (2)	1.0	$0.02 \text{ Ag}^{-1}$	21.2	200	93.5	KOH (6)
Deoiled asphalt	NaOH	1778	235 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	KOH (7)
Green needle coke	KOH	1000	348 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	3347	91.4	KOH (6)
Camellia oleifera shell	$\text{ZnCl}_2$	1935	374 (3)	1.0	$0.2 \text{ Ag}^{-1}$	-	5000	91.3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Rice hull	NaOH	3969	368 (3)	1.0	$2 \text{ mVs}^{-1}$	-	-	-	KOH (6)
Coconut shell	Steam	1532	192 (2)	0.8	$1.0 \text{ Ag}^{-1}$	38.5	3000	61.3	KOH (6)
Walnut-shell	KOH	2390	202.8 (2)	0.9	$1 \text{ mAc m}^{-2}$	-	1000	79.4	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (3)
Argan seed shells	KOH	2100	355 (3)	0.75	$0.125 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Beer lees	KOH	3557	188 (2)	0.9	$1 \text{ mAc m}^{-2}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.1)
Sugar cane bagasse	$\text{ZnCl}_2$	1788	300 (2)	1.0	$0.25 \text{ Ag}^{-1}$	10.0	5000	83	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Coffee grounds	$\text{ZnCl}_2$	1019	368 (2)	1.2	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	20.0	10000	95	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Corn grains	KOH	3199	257 (2)	0.9	$1 \text{ mAc m}^{-2}$	-	-	-	KOH(6)
Coffee endocarp	$\text{CO}_2$	709	176 (3)	0.9	10 mA	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Sunflower seed shell	KOH	2509	311 (2)	0.9	$0.25 \text{ Ag}^{-1}$	$\sim 9.0$	-	-	30%KOH
Pig bones	KOH	2157	185 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	KOH (7)
Cellulose	KOH	2457	187 (2)	2.3	$0.1 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	$\text{TEABF}_4$ (1)
Potato starch	KOH	2342	335 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	900	$\sim 90$	KOH (6)
Bamboo	KOH	1293	55 (2)	-	$1 \text{ mAc m}^{-2}$	-	-	-	30% $\text{H}_2\text{SO}_4$
Eucalyptus wood	KOH	2967	232 (2)	2.3	$0.1 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	$\text{TEABF}_4$ (1)
Apricot shell	NaOH	2074	339 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	KOH (6)
Pistachio shells	Steam	1096	120 (3)	1.0	$10 \text{ mVs}^{-1}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5)
Fish scale	KOH	2273	168 (2)	1.0	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	-	-	-	KOH (7)
Wheat straw	KOH	2316	251.1 (2)	2.0	$2 \text{ mVs}^{-1}$	-	-	-	$\text{MeEt}_3\text{NBF}_4$ (1.2)
Rubber wood saw	$\text{CO}_2$	683.6	33.7 (3)	1.0	$1 \text{ mVs}^{-1}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Firwoods	KOH	1064	180 (3)	1.0	$10 \text{ mVs}^{-1}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5)
Tea leaves	KOH	2841	330 (3)	1.0	$1.0 \text{ Ag}^{-1}$	-	2000	92	KOH (2)
D-glucosamine	KOH	571	300 (3)	0.8	$0.1 \text{ Ag}^{-1}$	$\sim 50.0$	2000	93	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Sucrose	$\text{CO}_2$	2102	163 (2)	0.6	$1 \text{ mVs}^{-1}$	-	10000	100	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Phenolic resin	$\text{CO}_2$	1025	56.0 (2)	3.5	$2 \text{ mAc m}^{-2}$	70.0	-	-	$\text{EMImBF}_4$
BDD copolymer	$\text{H}_3\text{PO}_4$	633	220 (2)	1.0	$5.0 \text{ Ag}^{-1}$	16.3	-	-	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
Polyfurfuryl alcohol	KOH	2600	150 (2)	2.5	$0.15 \text{ Ag}^{-1}$	32.0	5000	$\sim 90$	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$ (1)
PANI	KOH	1976	455 (3)	1.0	$1 \text{ mVs}^{-1}$	-	2000	88.7	KOH (6)
PPy	KOH	3432	290 (2)	2.3	$0.1 \text{ Ag}^{-1}$	-	10000	92	$\text{EMImBF}_4$

 Tabla A 1 AC materials for EDLC electrodes reported recently in the literature <sup>[27]</sup>

<sup>a)</sup>The numbers 2 and 3 refer to two- and three-electrode tests, respectively. ; <sup>b)</sup>CR = capacitance retention





## ANEXO 2. - RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE SUGIMOTO ET AL.

Scan rate mV/s	Capacidad específica F/(gRuO <sub>2</sub> )		
	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> ·0.3H <sub>2</sub> O	RuO <sub>2</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O
2	24	124	342
5	22	112	331
20	19	93	316
50	18	82	304
200	16	68	280
500	15	61	256

Tabla A 2 Capacidad específica obtenida mediante voltametría cíclica con varias scan rates para RuO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O



## ANEXO 3. - POLÍMEROS CONDUCTORES EN SUPERCONDENSADORES

Polímero conductor	Capacidad Específica (F/g)	Electrolito	Rango de tensión (V)	Corriente de carga o Velocidad
Ppy-20wt%MWNTs/PANI-20wt% MWNTs	320 (Type II)	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.6	5 mV s <sup>-1</sup>
PANI-20 wt% MWNTs	670 (3-Electrode)	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.8-0.4	2 mV s <sup>-1</sup>
	344 (Type I)		0-0.6	
Ppy-20 wt% MWNTs	506 (3-Electrode)	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.6-0.2	5 mV s <sup>-1</sup>
	192 (Type I)		0-0.5 (vs. Hg Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
	290 (3-Electrode)	1.0 M KCl	-0.4-0.6 (vs. SCE)	2 mV s <sup>-1</sup>
	276 (Type I)	1.0 M KCl	0-1.0 (vs. SCE)	3 mA cm <sup>-2</sup>
Ppy-CNTs/PmeT-CNTs	87 (Type II)	1.0 M LiClO <sub>4</sub> in AC	0-1.0	0.62 A g <sup>-1</sup>
PPy-65 wt% carbon	433 (3-Electrode)	6.0 M KOH	-1.0-0(vs. Hg HgO)	1 mV s <sup>-1</sup>
Ppy-graphene	165 (Type I)	1.0 M NaCl	0-1.0	1 A g <sup>-1</sup>
Ppy-MCNTs	427 (3-Electrode)	1.0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.4-0.6 (vs. Ag AgCl)	5 mV s <sup>-1</sup>
Ppy-29.22 wt% mica	197 (3-Electrode)	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8 (vs. SCE)	10 mA cm <sup>-2</sup>
Ppy-67.36 wt% mica	103 (3-Electrode)			
Ppy-RuO <sub>2</sub>	302 (3-Electrode)	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.7 (vs. Hg HgO)	0.5 mA cm <sup>-2</sup>
Ppy-MnO <sub>2</sub>	602 (3-Electrode)	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.5-0.5 (vs. Ag AgCl)	50 mV s <sup>-1</sup>
PANI-Ti	740 (3-Electrode)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8 (vs. Ag Ag <sup>+</sup> )	3 A g <sup>-1</sup>
PANI-80wt% graphene	158 (3-Electrode)	2.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8 (vs. AgCl Ag)	0.1 A g <sup>-1</sup>
PANI-50wt% graphene	207 (3-Electrode)			
PANI-10wt% graphene	320 (3-Electrode)			

MPANI/CNTs	1030 (3-Electrode)	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.7 (vs. SCE)	5.9 A g <sup>-1</sup>
PANI-Si	409 (3-Electrode)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8 (vs. AgCl Ag)	40 mA cm <sup>-2</sup>
	80	6.0 M KOH		
PEDOT-MCNTs (80:20)	160 (AC as the negative electrode)	1.0 M TEABF <sub>4</sub> in AN	0-1.5	0.2 A g <sup>-1</sup>

Nota: PPy: Polipirrol; PANI: Polianilinas; Tipo I, II definidas por A.Rudge et al.; PEDOT: Poli (3,4-etilenodioxitiofeno); PTh: Poli (tiofeno); PMeT: Poli (3-metiltiofeno); PFPT: Poli [3-(4-fluorofenil)tiofeno]; AN: Acetonitrilo; TEABF<sub>4</sub>: Tetraetilamonio Terafluoroborato; PC: Propileno Carbonato; 3-electrode: Célula estándar de 3-electrodos; SCE: Electrodo de calomelanos saturado; AC: Carbono Activado.

# ANEXO 4. - DISTINTAS COMBINACIONES DE MATERIALES PARA LA CREACIÓN DE SC HÍBRIDOS

Electrodo	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad Específica (F/g)	Electrolito
MnO <sub>2</sub> /Carbón activado	N. R.	380 (máxima)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (No reporta concentración)
MWCNT/PANI/MnO <sub>2</sub> (M/P/M)	N. R.	330	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MnOx/CNT	N. R.	568 (máxima)	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MnO <sub>2</sub> /PPy	N. R.	~620	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SS-CNT-MnO <sub>2</sub>	N. R.	~869	0,65M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
(Grafito exfoliado/ MnO.nH <sub>2</sub> O) EG/MnO <sub>2</sub> Composición= ~2% m de EG	258 m <sup>2</sup> /g Comp.	~170 F/g MnO <sub>2</sub>	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
(Grafito exfoliado/ MnO.nH <sub>2</sub> O) EG/MnO <sub>2</sub> Composición= ~13% m de EG	255 m <sup>2</sup> /g Comp.	~180 F/g MnO <sub>2</sub>	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
(Grafito exfoliado/ MnO.nH <sub>2</sub> O) EG/MnO <sub>2</sub> Composición= ~24% m de EG	237 m <sup>2</sup> /g Comp.	220 F/g MnO <sub>2</sub>	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MnO <sub>2</sub> /EG	185	398	6M KOH
MnO <sub>2</sub> /Aerogel de carbono (CA)	N. R.	219	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MnO <sub>2</sub> /C	N. R.	165	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PEDOT-PSS-PANI-MnO <sub>2</sub>	N. R.	61,5	0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
λ-MnO <sub>2</sub> / Carbón**	523	80	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

$\lambda$ -MnO <sub>2</sub> / Carbón***	1144	110	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Grafeno/ MnO <sub>2</sub> (78% wt de MnO <sub>2</sub> )	N. R.	310	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
RuO <sub>2</sub> /MWNT	N. R.	147	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> /MWNT	N. R.	166	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> /MWNT	N. R.	95	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MWNT-PPy	N. R.	~ 192	0,5M KCl
RuO <sub>2</sub> /WACNP WACNP= Polipirrol nanoestructurado en forma de cono bien alineado.	N. R.	~ 302	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
VACNTs VACNTs = Nano-tubos de carbono verticalmente alineados.	N. R.	CNTs (tal como fue desarrollado sobre el papel de carbono) = ~ 50 (Con base en la masa de CNTs).	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
VACPANI-NW VACPANI-NW= Nano-alambres de PANI (polímero conductor) verticalmente alineados.	N. R.	CNTs (posteriormente oxidado electro-químicamente) = ~ 200 (Con base en la masa de CNTs).	1M HClO <sub>4</sub>

# ANEXO 5. – HOJAS DE DATOS

## Fabricante - NESSCAP

# Products

## EDLC Electric Double Layer Capacitor

### I Small

Capacitance (F)	3 ~ 50
Voltage (V)	2.3 and 2.7
Solvent	Propylene carbonate and acetonitrile
Terminal type	Radial lead
Form factor	Cylindrical
Major application	AMR, Consumer electronics, SSD and more



Nesscap's small-sized EDLC cells range from 3F to 50F in capacitance with operating voltages ranging from 2.3V to 2.7V. These cells can be used in various types of applications which mainly require smaller amounts of capacitance but immediate pulse power, such as, AMR (Automatic Meter Reading), consumer electronics and SSDs (Solid State Drives)

### I Medium

Capacitance (F)	90 ~ 360
Voltage (V)	2.3 and 2.7
Solvent	Propylene carbonate and acetonitrile
Terminal type	Snap in
Form factor	Cylindrical
Major application	Flashlight, Windmill pitch control system, Robotics, DVR (Dynamic Voltage Restorer), Indoor crane and more



Nesscap's medium-sized EDLC cells range from 90F to 360F in capacitance with operating voltages ranging from 2.3V to 2.7V. These 'snap in' type cells offer more durable connectivity & functionality to meet the requirements of industrial applications, such as, windmill pitch control systems, robotics, DVR (Dynamic Voltage Restorer), and indoor cranes. Other applications include power tools and LED flashlights.

### I Large prismatic

Capacitance (F)	600 ~ 5000
Voltage (V)	2.7
Solvent	Acetonitrile
Terminal type	Screw
Form factor	Prismatic
Major application	Tram, Military, Vehicle and more



Nesscap's large-sized prismatic EDLC cells range from 600F to 5000F in capacitance with operating voltage of 2.7V. These cells were originally developed and used for heavy duty motive applications such as tram, military, and other vehicles. These cells provide an optimized structural advantage due their prismatic footprint for integration in space constrained applications.

### I Large cylindrical

Capacitance (F)	650 ~ 3000
Voltage (V)	2.7
Solvent	Acetonitrile
Terminal type	Weldable and Threaded
Form factor	Cylindrical
Major application	Transit bus, Heavy duty vehicle, Hybrid vehicle, Harbor crane and more



Nesscap's large-sized cylindrical EDLC cells range from 650F to 3000F in capacitance with operating voltage of 2.7V. These cells were developed to meet market requirements for robustness, compact size, high energy density, and long cycle life. These cells incorporate superior leakage protection and industry lead in shock, rotation and vibration safeguards. These cells are available with threaded or weldable terminals.

## Pseudocapacitor

Capacitance (F)	50 ~ 300
Voltage (V)	2.3
Solvent	Propylene carbonate and acetonitrile
Terminal type	Radial lead and Snap in
Form factor	Cylindrical
Major application	Flashlight, Solar tile and more



Nesscap's small and medium-sized Pseudocapacitor cells range from 50F to 300F in capacitance with operating voltage of 2.3V. This proprietary technology is one of the first commercially available hybrid capacitor products on the market. A Pseudocapacitor will store approximately twice the energy of a typical EDLC of the same size and weight with lower cost per unit of energy. There is a growing and significant opportunity for Pseudocapacitors especially in portable and handheld products.

## Module

Capacitance (F)	1.5 ~ 500
Voltage (V)	5 ~ 125
Solvent	Acetonitrile
Terminal type	Radial lead and screw
Form factor	Various
Major application	AMR, Consumer electronics, Transit bus, Heavy duty vehicle, Tram, Windmill pitch control system and more



Nesscap offers multi-cell modules with operating voltages of 5V, 16V, 48V, 64V, 86V, and 125V, to satisfy higher voltage requirements of many integrated systems. These standardized multi-cell modules can simply be connected in series to meet even higher voltage requirement. 5V modules (composed of two 2.7V 3F cells connected in series) are typically used for AMR and other applications which require small amount of capacitance and mainly used for small pulse power. 16V and higher voltage modules are composed of large cylindrical cells target the automotive and industrial application such as transit bus and heavy duty vehicles.



# Lineup

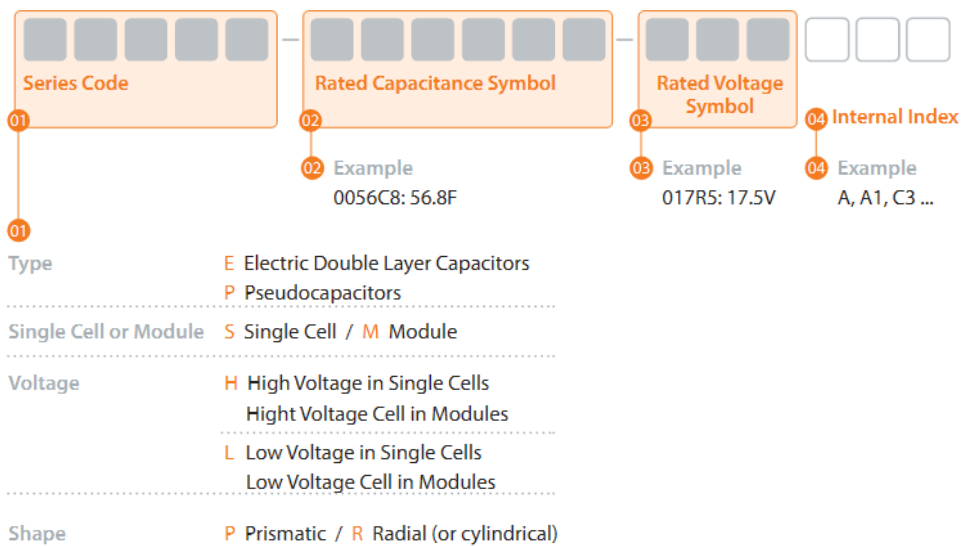
## Overall Product Matrix

Series	Size	Rated Voltage (V, DC)	Rated Capacitance (F)	Max. ESR (mΩ)	Dimension(mm)				Volume (ml)	Weight (g)	Part Number
					AC	D	L	W			
EDLC	Small	2.3	5	<123	10	20			1.6	2.4	ESLSR-0005C0-002R3
		2.3	7	<35	8	30			1.5	2.2	ESLLR-0007C0-002R3
		2.3	10	<70	10	30			2.4	3.6	ESLSR-0010C0-002R3
		2.3	25	<38	16	25			5	7.6	ESLSR-0025C0-002R3
		2.3	60	<23	18	40			10.2	13.5	ESLSR-0060C0-002R3
		2.7	3	<61	8	20			1	1.5	ESH5R-0003C0-002R7
		2.7	5	<29	10	20			1.6	2.3	ESH5R-0005C0-002R7
		2.7	6	<26	8	30			1.5	2.3	ESH5R-0006C0-002R7
		2.7	10	<26	10	30			2.4	3.2	ESH5R-0010C0-002R7
		2.7	25	<21	16	25			5	6.5	ESH5R-0025C0-002R7
	Medium	2.7	50	<14	18	40			10.2	11.3	ESH5R-0050C0-002R7
		2.3	120	<16	22	45			17.1	23	ESLSR-0120C0-002R3
		2.7	90	<6	22	45			17.1	21.5	ESH5R-0090C0-002R7
		2.7	100	<9	22	45			17.1	21	ESH5R-0100C0-002R7
		2.7	360	<3.2	36	64			65.1	67	ESH5R-0360C0-002R7A
		Large Prismatic	2.7	600	<0.64		90	60	28	151	210
	2.7		1700	<0.50		165	60	28	277	385	ESH5P-1700C0-002R7
	2.7		3500	<0.28		165	60	52	515	685	ESH5P-3500C0-002R7
	2.7		5000	<0.25		165	60	72	713	930	ESH5P-5000C0-002R7
	Large Cylindrical Weldable		2.7	650	<0.50	60.2	51.5			164	205
		2.7	1200	<0.40	60.2	74			228	280	ESH5R-1200C0-002R7A5
		2.7	1600	<0.34	60.2	85			259	335	ESH5R-1600C0-002R7A5
		2.7	2000	<0.28	60.2	102			307	390	ESH5R-2000C0-002R7A5
		2.7	3000	<0.22	60.2	138			410	530	ESH5R-3000C0-002R7A5
		Large Cylindrical Threaded	2.7	650	<0.50	60.2	52.5			223	210
	2.7		1200	<0.40	60.2	75			288	285	ESH5R-1200C0-002R7A5T
	2.7		1600	<0.34	60.2	86			319	340	ESH5R-1600C0-002R7A5T
	2.7		2000	<0.28	60.2	103			367	395	ESH5R-2000C0-002R7A5T
	2.7		3000	<0.22	60.2	139			470	535	ESH5R-3000C0-002R7A5T
	Pseudocapacitor	Small	2.3	50	<24	16	25			5	7.6
2.3			120	<18	18	40			10.2	15	PSHLR-0120C0-002R3
Medium		2.3	220	<14	22	45			17.1	23	PSHLR-0220C0-002R3
		2.3	300	<12	22	45			19	25.2	PSHLR-0300C0-002R3
Module	Standard	5	1.5	<110	9.5	23	17.5			3.4	EMHSR-0001C5-005R0
		5	2.5	<53	12	23	21.5			5	EMHSR-0002C5-005R0
		16	108	<3.6		422	73	68.5	2.11L	4.0kg	EMHSR-0108C0-016R05
		16	200	<2.9		422	73	91	2.80L	4.4kg	EMHSR-0200C0-016R05

Series	Size	Rated Voltage (V, DC)	Rated Capacitance (F)	Max. ESR (mΩ) AC	Dimension(mm)				Volume (ml)	Weight (g)	Part Number
					D	L	W	T			
Module	Standard	16	266	<2.5	422	73	102	3.14L	4.9kg	EMHSR-0266CO-016R0S	
		16	333	<2.0	422	73	119	3.66L	5.4kg	EMHSR-0333CO-016R0S	
		16	500	<1.6	422	73	155	4.77L	6.3kg	EMHSR-0500CO-016R0S	
		16	108	<3.6	227	136	70	2.77L	3.0kg	EMHSR-0108CO-016R0V	
		48	36	<10.8	430	200	68.5	5.89L	8.0kg	EMHSR-0036CO-048R0S	
		48	66	<8.6	430	200	91	7.82L	10.1kg	EMHSR-0066CO-048R0S	
		48	88	<7.3	430	200	102	8.77L	11.6kg	EMHSR-0088CO-048R0S	
		48	111	<6.0	430	200	119	10.23L	13.1kg	EMHSR-0111CO-048R0S	
		48	166	<4.8	430	200	155	13.33L	16.9kg	EMHSR-0166CO-048R0S	
		64	83	<8.1	420	297	121	15.09L	15.0kg	EMHSR-0083CO-064R0S	
		64	125	<6.4	420	297	157	19.58L	19.0kg	EMHSR-0125CO-064R0S	
		86	62	<10.8	542	297	123	19.79L	21.0kg	EMHSR-0062CO-086R0S	
		86	93	<8.4	542	297	159	25.59L	26.0kg	EMHSR-0093CO-086R0S	
		125	62	<12.7	715	426	246	74.92L	57.0kg	EMHSR-0062CO-125R0S	

\* If there is no module you want on the list, please contact us at marketing@nesscap.com or 82-31-289-0721~6.

## Part Number System



Fabricante - Maxwell


DATASHEET
K2 ULTRACAPACITORS - 2.85V/3400F
NEW

### FEATURES AND BENEFITS

- DuraBlue™ Shock and Vibration Technology
- Up to 1,000,000 duty cycles or 10 year DC life\*
- Highest power and energy
- Up to 18 kW/kg of Specific Power<sup>2</sup>
- Up to 4.00 Wh of Stored Energy<sup>2</sup>
- Threaded terminals or laser-weldable posts

### TYPICAL APPLICATIONS

- High shock and vibration environments
- Automotive subsystems
- Wind turbine pitch control
- Hybrid vehicles
- Rail
- Heavy industrial equipment
- UPS & telecom systems



### PRODUCT SPECIFICATIONS

ELECTRICAL	BCAP3400
Rated Capacitance <sup>1</sup>	3,400 F
Minimum Capacitance, initial <sup>1</sup>	3,400 F
Typical Capacitance, initial <sup>1,2</sup>	3,550 F
Maximum Capacitance, initial <sup>1</sup>	3,740 F
Typical ESR <sub>DC</sub> , initial <sup>1,2</sup>	0.22 mΩ
Maximum ESR <sub>DC</sub> , initial <sup>1</sup>	0.28 mΩ
Test Current for Capacitance and ESR <sub>DC</sub> <sup>1</sup>	100 A
Rated Voltage	2.85 V
Absolute Maximum Voltage <sup>3</sup>	3.0 V
Absolute Maximum Current	2,500 A

POWER & ENERGY	
Minimum Usable Specific Power, P <sub>d</sub> <sup>5</sup>	6.7 kW/kg
Typical Usable Specific Power, P <sub>d</sub> <sup>2,5</sup>	8.5 kW/kg
Minimum Impedance Match Specific Power, P <sub>max</sub> <sup>6</sup>	14 kW/kg
Typical Impedance Match Specific Power, P <sub>max</sub> <sup>2,6</sup>	18 kW/kg
Minimum Specific Energy, E <sub>max</sub> <sup>7</sup>	7.4 Wh/kg
Typical Specific Energy, E <sub>max</sub> <sup>2,7</sup>	7.7 Wh/kg
Minimum Stored Energy, E <sub>stored</sub> <sup>8,12</sup>	3.84 Wh
Typical Stored Energy, E <sub>stored</sub> <sup>2,8,12</sup>	4.00 Wh

SHOCK & VIBRATION	
Vibration Specification	ISO 16750-3, Tables 12 & 14
Shock Specification	SAE J2464, IEC 60068-2-27, -29

### TYPICAL CHARACTERISTICS

TEMPERATURE	BCAP3400
Operating temperature range (Cell case temperature)	
Minimum	-40°C
Maximum	65°C
Storage temperature range (Stored uncharged)	
Minimum	-40°C
Maximum	70°C

ELECTRICAL	
Leakage Current at 25°C, typical <sup>4</sup>	15 mA


LIFE	
DC Life at High Temperature <sup>1</sup> (held continuously at Rated Voltage & Maximum Operating Temperature)	1,500 hours
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	25%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	110%
Projected DC Life at 25°C <sup>1</sup> (held continuously at Rated Voltage)	10 years
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%
Projected Cycle Life at 25°C <sup>1,10,11</sup>	1,000,000 cycles
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%
Test Current	100 A
Shelf Life (Stored uncharged at 25°C)	4 years

### SAFETY

Short Circuit Current, typical (Current possible with short circuit from rated voltage. Do not use as an operating current.)	10,000 A
Certifications	UL810a, RoHS, REACH

\*Results may vary. Additional terms and conditions, including the limited warranty, apply at the time of purchase. See the warranty details for applicable operating and use requirements.

Page 1 Document number: 3000619-EN.1 maxwell.com



DATASHEET K2 ULTRACAPACITORS - 2.85V/3400F



PRODUCT SPECIFICATIONS (Cont'd)

THERMAL	BCAP3400
Thermal Resistance (R <sub>th</sub> , Case to Ambient), typical <sup>9</sup>	3.2°C/W
Thermal Capacitance (C <sub>th</sub> ), typical	640 J/°C
Maximum Continuous Current (ΔT = 15°C) <sup>9</sup>	131 A <sub>RMS</sub>
Maximum Continuous Current (ΔT = 40°C) <sup>9</sup>	211 A <sub>RMS</sub>

PHYSICAL	BCAP3400
Mass, typical	520 g
Terminals	Threaded or Weldable
Maximum Terminal Torque (K04)	14 Nm

MOUNTING RECOMMENDATIONS

Do not reverse polarity. Please refer to document number 1016419, available at maxwell.com for welding recommendations.

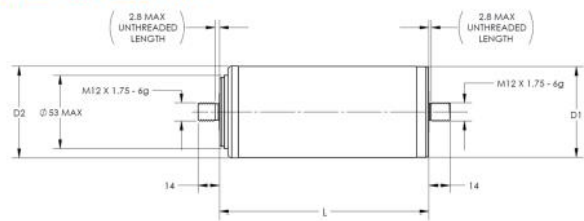
MARKINGS

Products are marked with the following information: Rated capacitance, rated voltage, product number, name of manufacturer, positive terminal, warning marking, serial number.

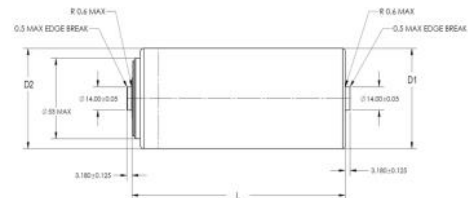
NOTES

- Capacitance and ESR<sub>DC</sub> measured at 25°C using specified test current in K2 2.7V Series Datasheet.
- Typical values represent mean values of a production sample.
- Absolute maximum voltage, non-repeated. Not to exceed 1 second.
- After 72 hours at rated voltage. Initial leakage current can be higher.
- Per IEC 62391-2,  $P_d = \frac{0.12V^2}{ESR_{DC} \times \text{mass}}$
- $P_{max} = \frac{V^2}{4 \times ESR_{DC} \times \text{mass}}$
- $E_{max} = \frac{\frac{1}{2} CV^2}{3,600 \times \text{mass}}$
- $E_{stored} = \frac{\frac{1}{2} CV^2}{3,600}$
- $\Delta T = I_{RMS}^2 \times ESR \times R_{ca}$
- Cycle using specified test current per waveform in K2 2.7V Series Datasheet.
- Cycle life varies depending upon application-specific characteristics. Actual results will vary.
- Per United Nations material classification UN3499, all Maxwell ultracapacitors have less than 10 Wh capacity to meet the requirements of Special Provisions 361. When packaged according to the regulation, both individual ultracapacitors and modules composed of those ultracapacitors shipped by Maxwell can be transported without being treated as dangerous goods (hazardous materials).

BCAP3400 P285 K04



BCAP3400 P285 K05



Part Description	Dimensions (mm)			Package Quantity
	L (±0.3mm)	D1 (±0.2mm)	D2 (±0.7mm)	
BCAP3400 P285 K04/05	138	60.4	60.7	15

Product dimensions are for reference only unless otherwise identified. Product dimensions and specifications may change without notice. Please contact Maxwell Technologies directly for any technical specifications critical to application. All products featured on this datasheet are covered by the following U.S. patents and their respective foreign counterparts: 6643119, 7295423, 7342770, 7352558, 7384433, 7440258, 7492571, 7508651, 7580243, 7791860, 7791861, 7859826, 7883553, 7935155, 8072734, 8098481, 8279580.



**Maxwell Technologies, Inc.**  
**Global Headquarters**  
 3888 Calle Fortunada  
 San Diego, CA 92123  
 USA  
 Tel: +1 858 503 3300  
 Fax: +1 858 503 3301



**Maxwell Technologies SA**  
 Route de Montena 65  
 CH-1728 Rossens  
 Switzerland  
 Tel: +41 (0)26 411 85 00  
 Fax: +41 (0)26 411 85 05



**Maxwell Technologies, GmbH**  
 Leopoldstrasse 244  
 80807 München  
 Germany  
 Tel: +49 (0)89 / 4161403 0  
 Fax: +49 (0)89 / 4161403 99



**Maxwell Technologies, Inc.**  
**Shanghai Trading Co. Ltd.**  
 Unit A2,C 12th Floor  
 Huarun Times Square  
 500 Zhangyang Road,  
 Pudong New Area  
 Shanghai 200122,  
 P.R. China  
 Phone: +86 21 3852 4000  
 Fax: +86 21 3852 4099



**Maxwell Technologies Korea Co., Ltd.**  
 Room 1524, D-Cube City  
 Office Tower, 15F #662  
 Gyeongin-Ro, Guro-Gu,  
 Seoul, 152-706  
 South Korea  
 Phone: +82 10 4518 9829

MAXWELL TECHNOLOGIES, MAXWELL, MAXWELL CERTIFIED INTEGRATOR, ENABLING ENERGY'S FUTURE, BOOSTCAP, C CELL, D CELL and their respective designs and/or logos are either trademarks or registered trademarks of Maxwell Technologies, Inc. and may not be copied, imitated or used, in whole or in part, without the prior written permission from Maxwell Technologies, Inc. All contents copyright © 2014 Maxwell Technologies, Inc. All rights reserved. No portion of these materials may be reproduced in any form, or by any means, without prior written permission from Maxwell Technologies, Inc.





**Fabricate – GCAP**

**Product Description**



**GTCAP super capacitor battery 5000F 2.7V**

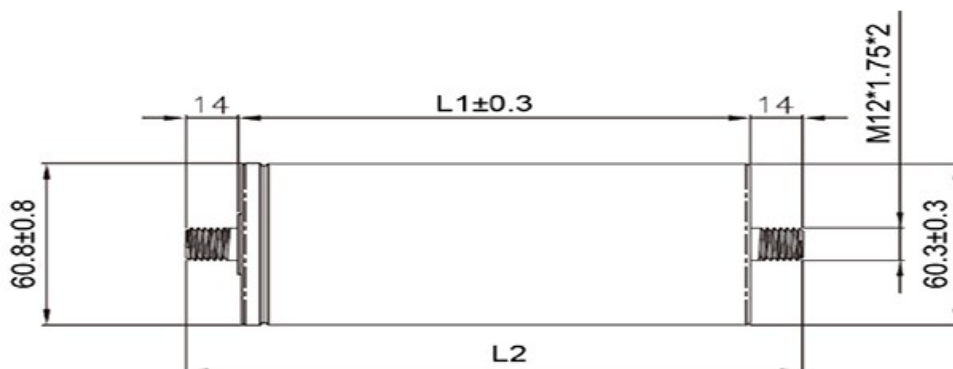
1. Brand: GTCAP
2. Capacitance: 5000F
3. Part Number: GTSP-2R7-508ZW
4. ESR: 0.23ohm DC 0.21ohm AC 1KHz
5. Operating Temperature: -40°C ~+70°C
6. Cycle life: 1,000,000 times
7. Votage: 2.7V
8. Terminal Type: W(weldable)

**Technical Parameter**

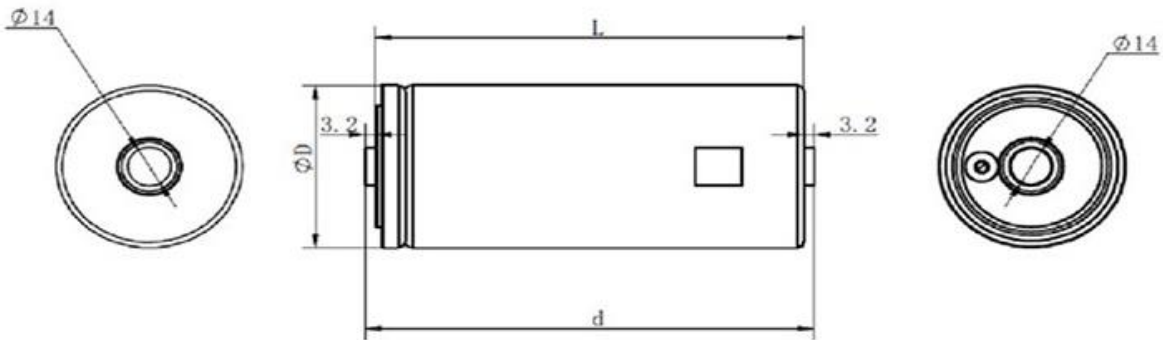
**GTCAP super capacitor battery 5000F 2.7V**

An super capacitor (also called ultracapacitor, electric double-layer capacitor) differs from an ordinary capacitor in two important ways: its plates effectively have a much bigger area and the distance between them is much smaller, because the separator between them works in a different way to a conventional dielectric. The plates are made from metal coated with a porous substance such as powdery, activated charcoal, which effectively gives them a bigger area for storing much more charge.

Part Number	Rated Voltage	Surge Voltage	Cap	Max ESR(mΩ)		Max. Energy
				DC	AC 1KHZ	
GTSP-2R7-657ZW/T	2.7	2.85	650	0.59	0.49	0.66
GTSP-2R7-128ZW/T	2.7	2.85	1200	0.47	0.40	1.22
GTSP-2R7-158ZW/T	2.7	2.85	1500	0.41	0.38	1.52
GTSP-2R7-208ZW/T	2.7	2.85	2000	0.32	0.25	2.03
GTSP-2R7-308ZW/T	2.7	2.85	3000	0.26	0.22	3.04
GTSP-2R7-508ZW/T	2.7	2.85	5000	0.23	0.21	5.06



Dimension(mm)					
GT Part Number	Voltage	Capacitance	D (Max)	L1(±0.3)	L2(±0.5)
GTSP-2R7-657UT	2.7V	650F	60.8	60	88
GTSP-2R7-128UT	2.7V	1200F	60.8	80	108
GTSP-2R7-158UT	2.7V	1500F	60.8	90	118
GTSP-2R7-208UT	2.7V	2000F	60.8	120	146
GTSP-2R7-308UT	2.7V	3000F	60.8	138	166
GTSP-2R7-358UT	2.7V	3500F	60.8	165	193



Dimension(mm)					
GT Part Number	Voltage	Capacitance	D (Max)	L(±0.3)	d(±0.5)
GTSP-2R7-657UW	2.7V	650F	60.8	51.5	57.9
GTSP-2R7-128UW	2.7V	1200F	60.8	74	80.4
GTSP-2R7-158UW	2.7V	1500F	60.8	85	91.4
GTSP-2R7-208UW	2.7V	2000F	60.8	102	108.4

## Main Application

### GTCAP super capacitor battery 5000F 2.7V

- \*Pitching control system of Wind Turbine Generator
- \*Solar energy conversion system
- \*Hybrid drive trains
- \*Mass transportation braking energy recovery system
- \*UPS/DVC/HEV
- \*Heavy duty machinery
- \*Locomotive engine startup system
- \*CVG robots to transport goods inside workshop