

4. Resultados.

4.1 Caracterización física de los electrodos.

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

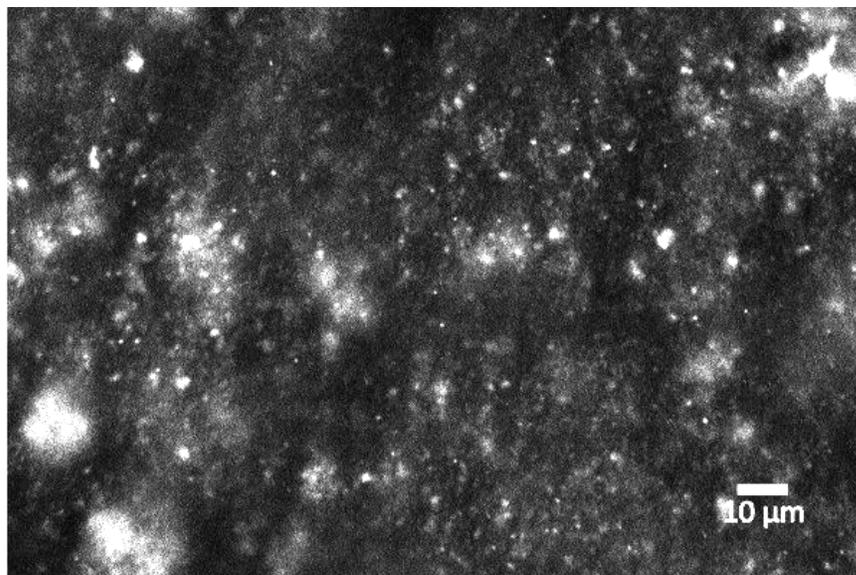


Figura 4.1 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

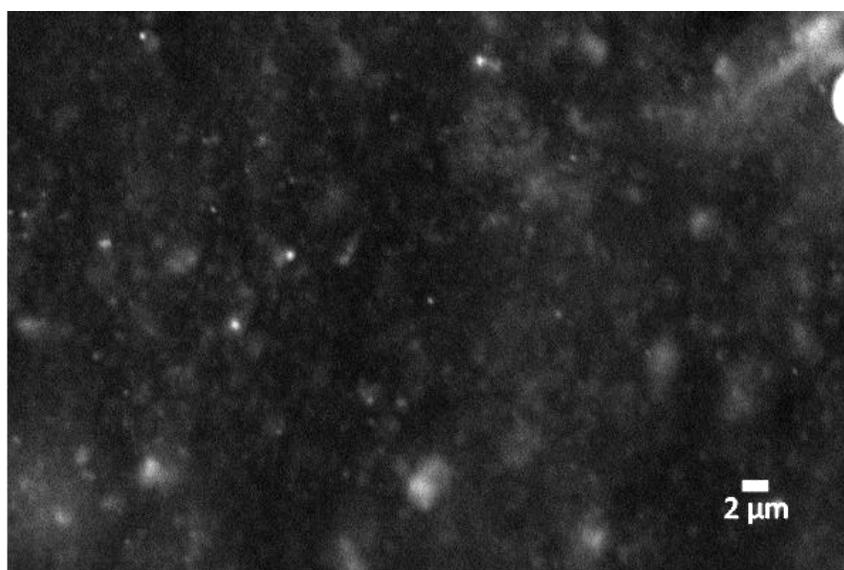


Figura 4.2 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

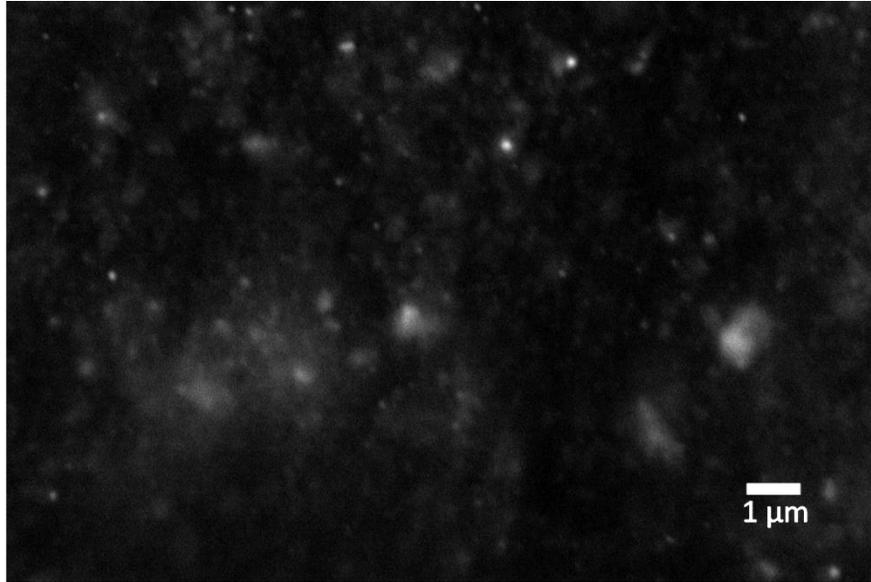


Figura 4.3 Micrografía por SEM de un electrodo – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

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

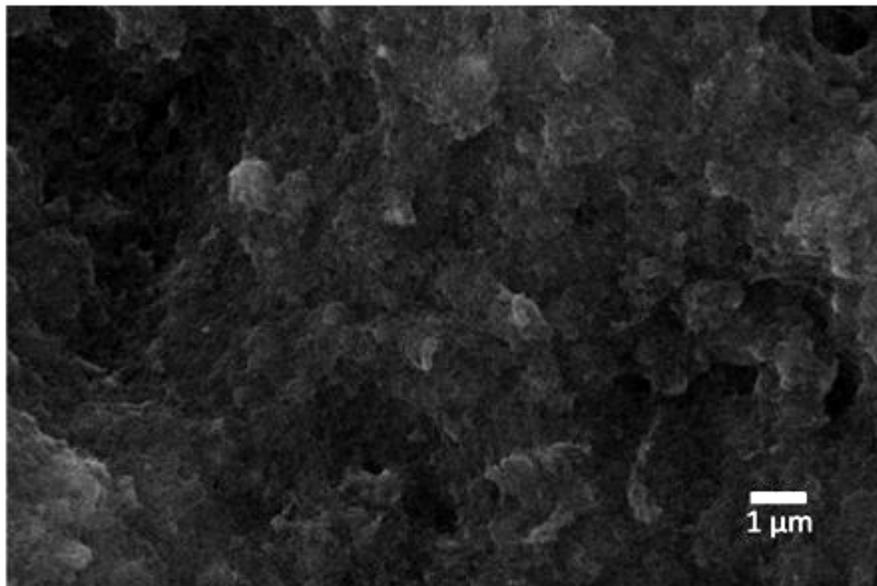


Figura 4.4 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

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

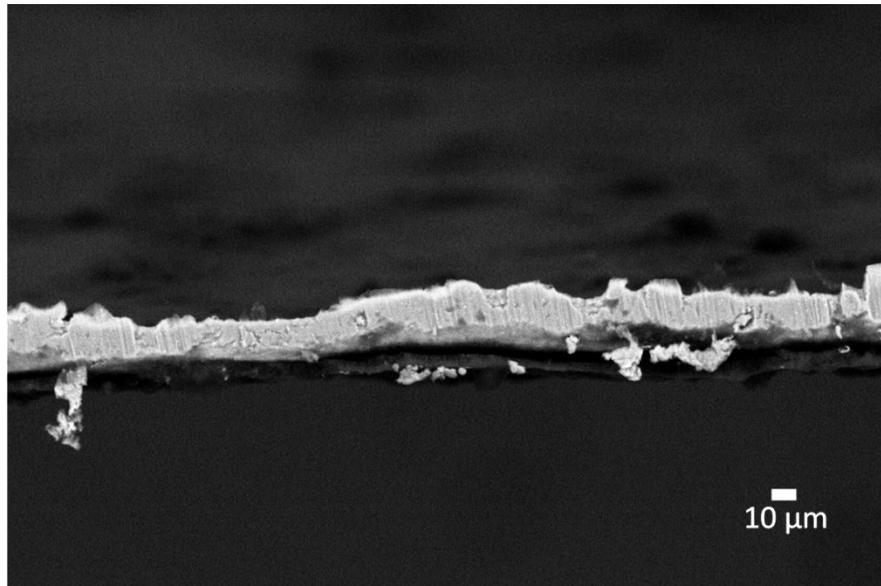


Figura 4.5 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

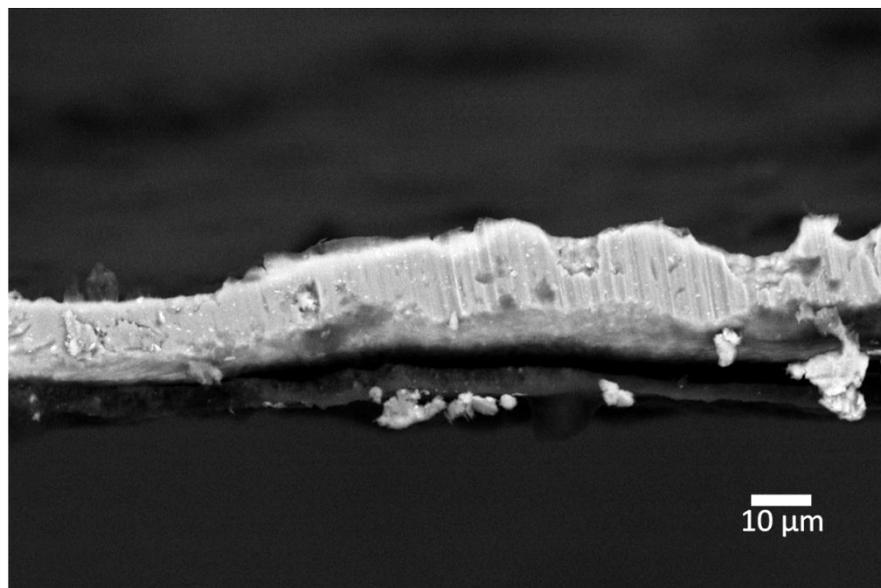


Figura 4.6 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 2,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

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

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

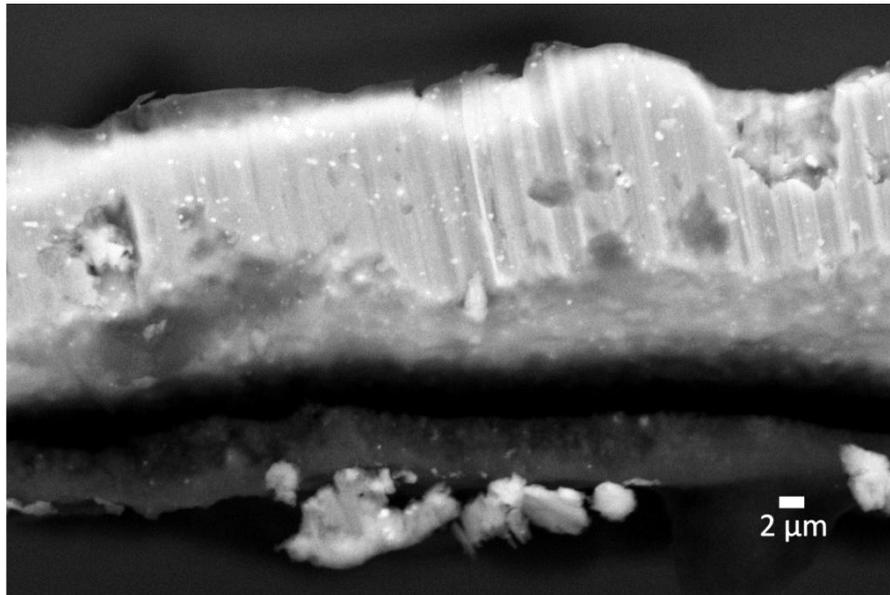


Figura 4.7 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 5,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

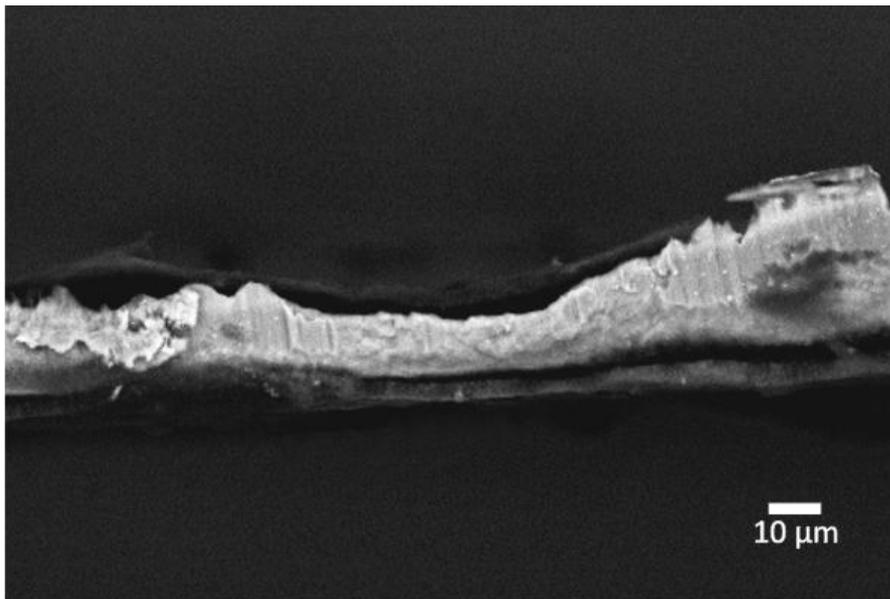


Figura 4.8 Micrografía por SEM de un corte vertical de un electrodo – Magnificación 1,000 X @ 20 kV – Detector de electrones dispersados de fondo.

4.2 Resistencia de hoja.

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

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

Tabla 4.1 Resistencia de hoja de los electrodos.

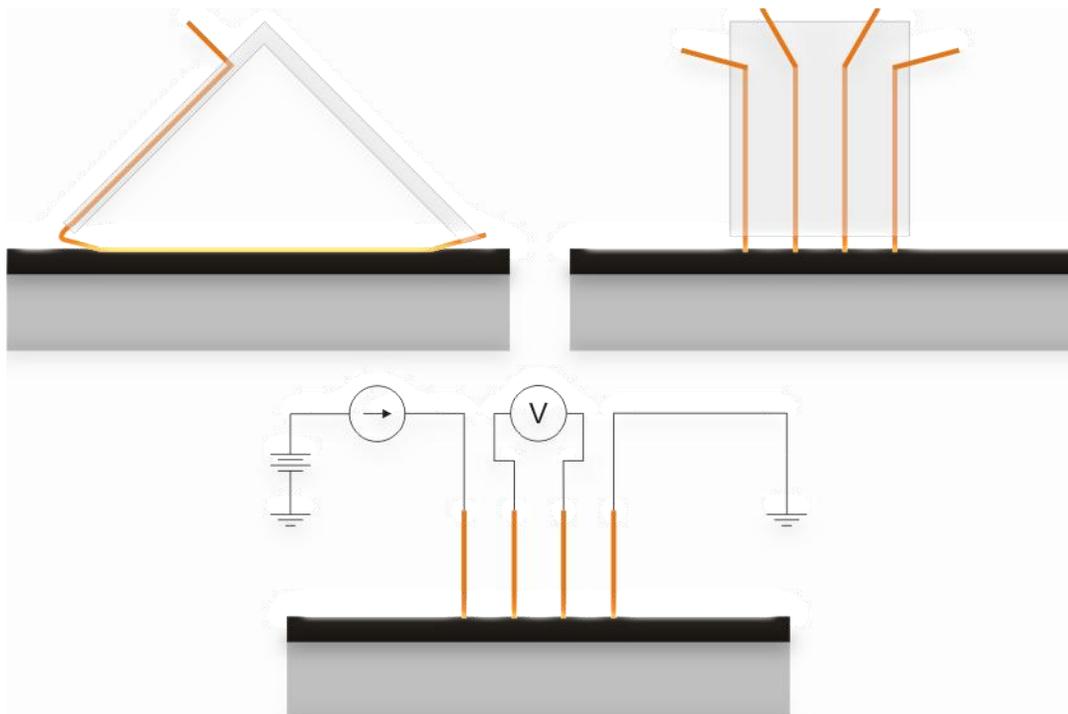


Figura 4.9 Dispositivo y circuito para medir la resistencia de hoja de los electrodos, la distancia entre cada punta es de 1 mm.

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

4.3 Caracterización eléctrica.

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

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

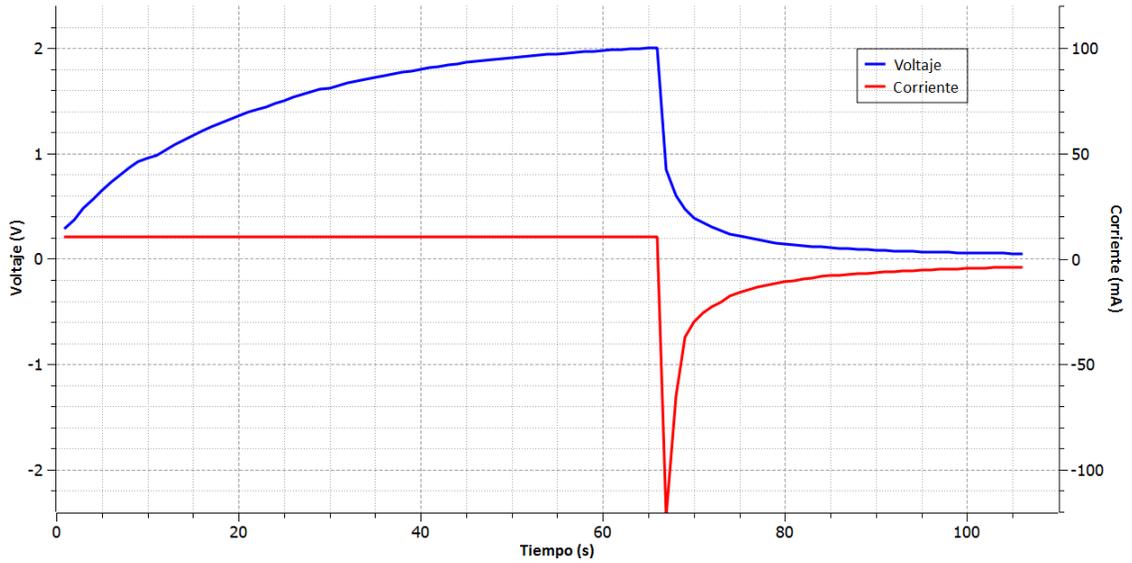


Figura 4.10 Curva de carga – descarga para el EDLC A.

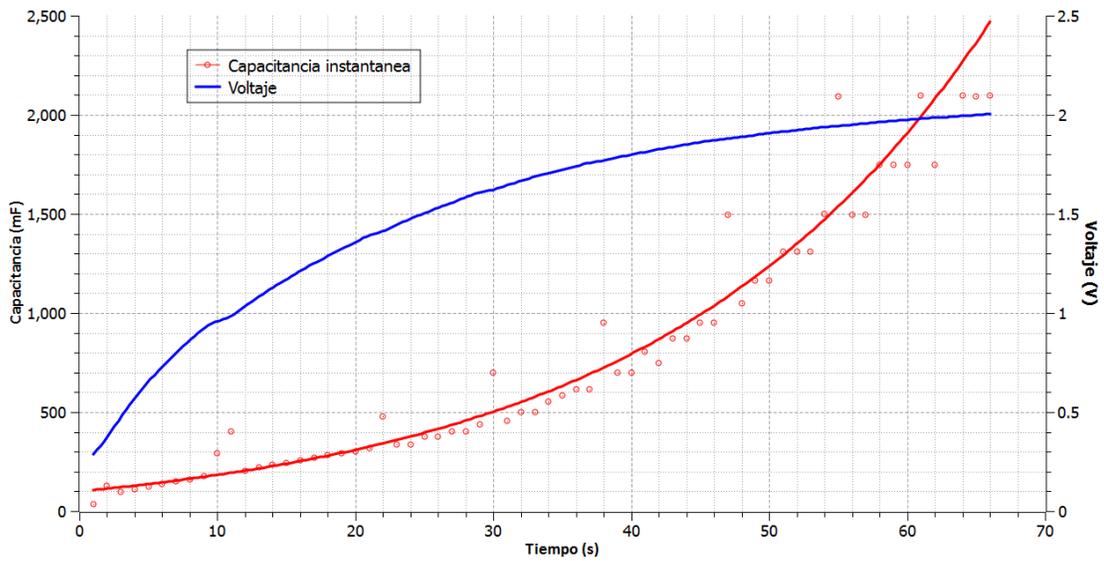


Figura 4.11 Capacitancia instantánea.

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

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

Tabla 4.2 Parámetros eléctricos para el modelo de 2 ramas.

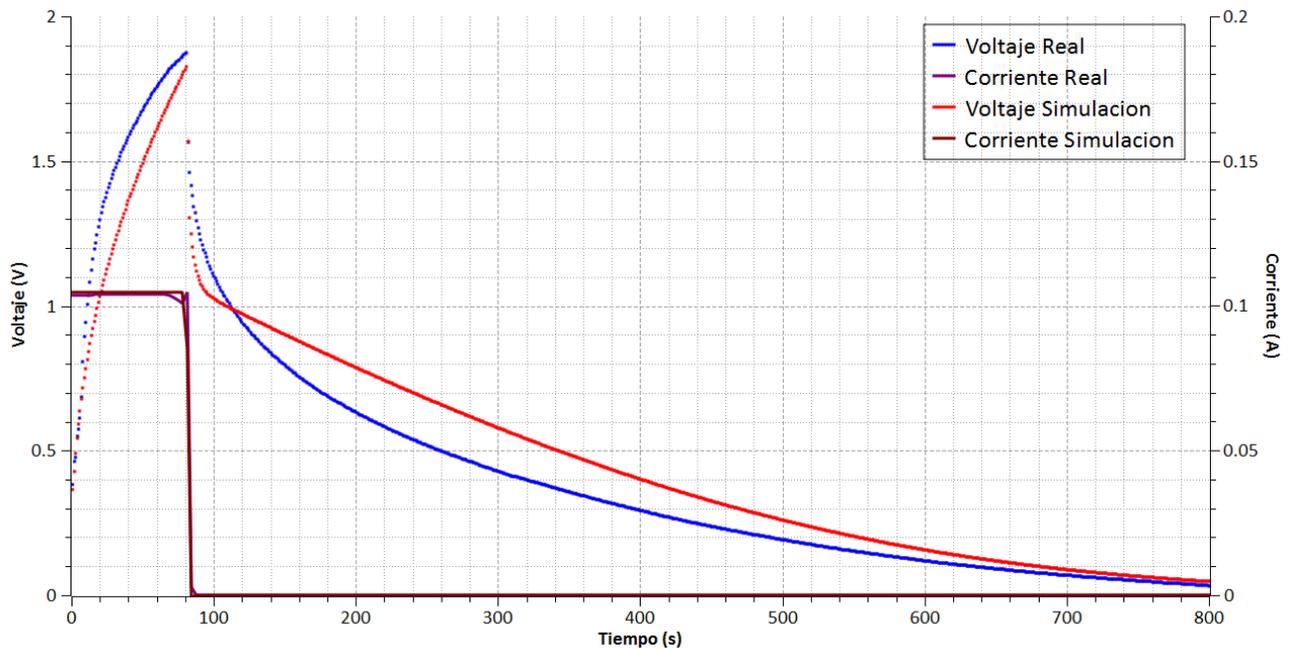


Figura 4.12 Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, sin resistor de descarga.

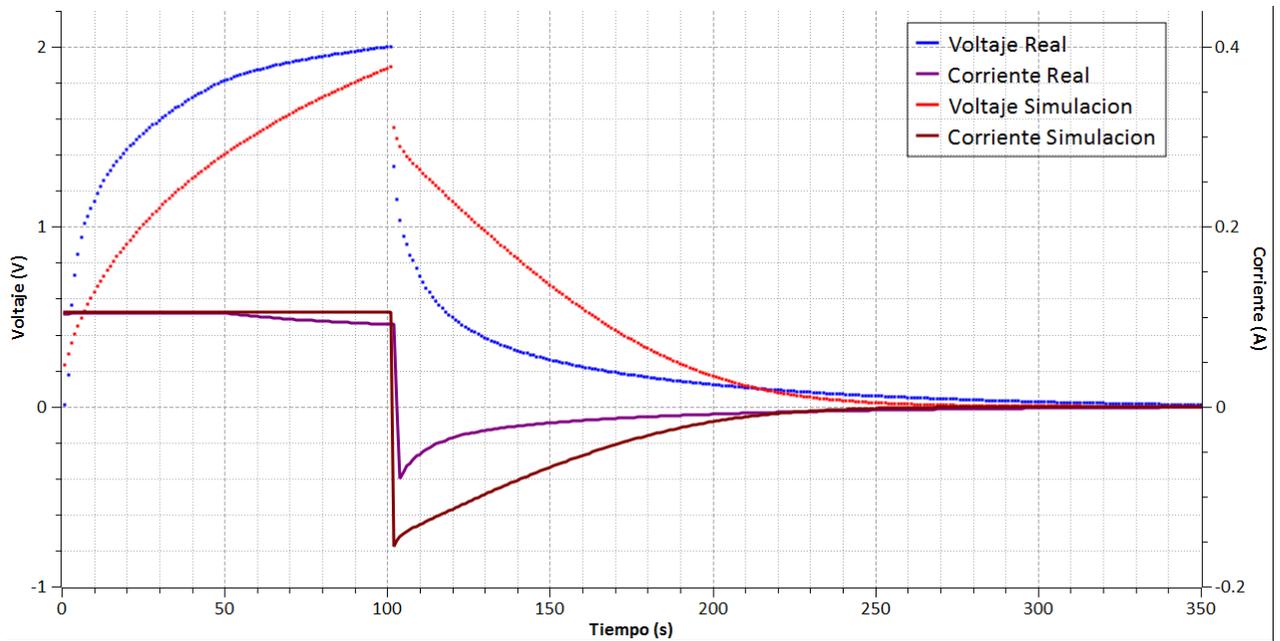


Figura 4.13 Comparación entre el modelo de 2 ramas y el comportamiento de EDLC B, con resistor de descarga.

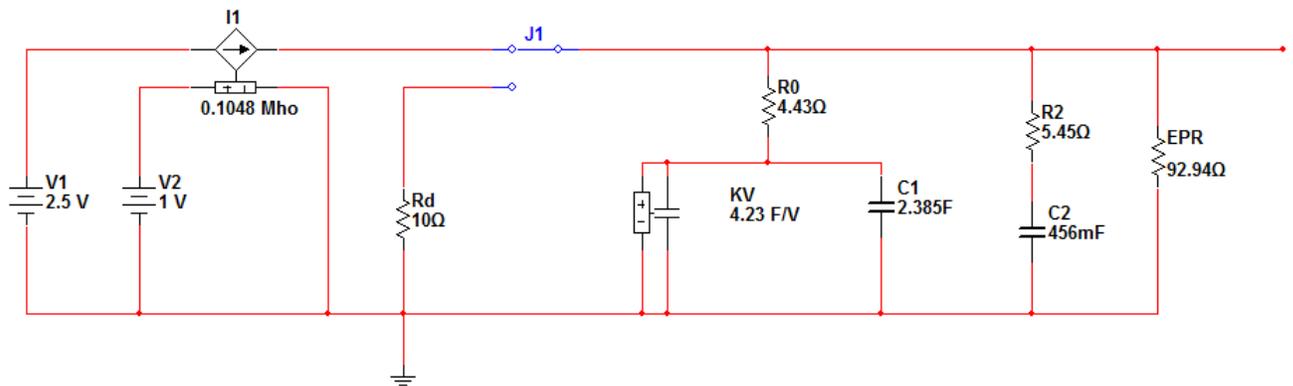


Figura 4.14 Modelo utilizado para la simulación (ver Anexo A.4 para mas detalles).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 4.4 Costo del EDLC B.

4.4 Referencias.

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

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

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