



Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A



Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín, Francisco José Maldonado Hódar (Editores)
Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2014. ISBN: 978-84-7993-247-3. Enlace: <http://hdl.handle.net/10834/3627>

CAPÍTULO VIII

Almacenamiento de Energía Eléctrica en Materiales Carbonosos

David Salinas Torres¹, Omar Ornelas², Ramiro Ruiz Rosas¹, Diego Cazorla Amorós¹, Emilia Morallón²

¹ Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

² Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

1. Introducción

Como consecuencia del cambio climático y los costes crecientes de los combustibles fósiles, la producción y almacenamiento de energía mediante tecnologías alternativas se ha convertido en uno de los temas de mayor importancia y que más atención reciben por la comunidad científica. Es por ello que se hace necesario el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía de mayores prestaciones y eficiencia si se quieren conseguir objetivos como la descarbonización del transporte, incrementar la eficiencia energética y aumentar la implicación de las energías renovables en la producción energética. En este sentido, el condensador electroquímico o supercondensador ha madurado suficientemente en las últimas dos décadas como para dar respuesta a aquellas aplicaciones que requieren potencias elevadas (Conte, 2010). Estos sistemas funcionan de forma similar a los condensadores electrostáticos convencionales, utilizando como electrodos materiales de alta área específica humedecidos con un electrolito que sirve de transportador de carga (Conway, 1999; Winter 2004). La disponibilidad de una mayor superficie permite alcanzar capacidades de almacenamiento eléctrico varios órdenes de magnitud por encima de los condensadores tradicionales. Esto se consigue manteniendo una elevada potencia específica, de la que carecen las baterías y que se hace muy necesaria en numerosas aplicaciones a día de hoy, como es el caso del coche eléctrico o aquellos alimentados con pilas de combustible (Winter, 2004). Debido a la necesidad de un material inerte, estable, conductor eléctrico y de elevada área específica, los materiales carbonosos son los más utilizados como electrodos (Zhang, 2009). En este capítulo se van a revisar las diferentes formas de almacenamiento de energía para establecer el contexto de los supercondensadores y, a continuación, explicaremos con detalle los diferentes aspectos relacionados con los materiales que intervienen, sus configuraciones y la caracterización de los mismos.

2. Formas de Almacenamiento de Energía

2.1. Procesos farádicos y electrostáticos

El mecanismo de almacenamiento de energía en los condensadores y las baterías es de diferente naturaleza. Este puede ser por acumulación de carga electrostática en la doble capa eléctrica, es decir procesos capacitivos, o bien como procesos farádicos (Conway, 1999; Subramaniam 2012):

- i) Procesos farádicos: estos se dan en las baterías, aunque en supercondensadores también pueden producirse. La liberación de la energía almacenada se produce mediante las reacciones redox que tienen lugar en los electrodos. Las baterías son capaces de almacenar grandes cantidades de energía, pero no son capaces de proporcionar elevadas potencias, debido a que están condicionadas por la propia cinética de la reacción electroquímica. Además, los ciclos de carga y descarga son limitados. Idealmente, si la reacción electroquímica es reversible, estos ciclos podrían darse infinitamente, pero las reacciones electroquímicas reales conllevan siempre cierto grado de irreversibilidad.
- ii) Procesos capacitivos: se dan principalmente en los condensadores y consisten en la acumulación de cargas electrostáticas entre dos placas conductoras paralelas. A diferencia de lo que ocurre en las baterías, el almacenamiento de energía en los condensadores no requiere la existencia de una reacción química, por lo que las irreversibilidades que las mismas pueden introducir son eliminadas. De este modo, un condensador puede ser cargado y descargado casi de forma indefinida. Además, la principal ventaja de esta forma de almacenamiento de energía es la elevada velocidad de propagación de la carga, no sujeta a la cinética propia de una reacción electroquímica. La carga y descarga suceden en intervalos cortos de tiempo, por lo que este tipo de dispositivo es capaz de proporcionar elevadas potencias eléctricas.

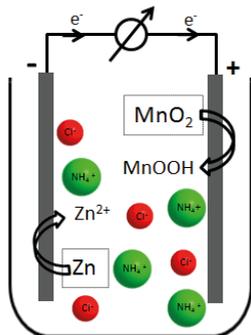
2.2. Baterías y pilas de combustible

Las baterías se pueden definir de manera simple como unidades que emplean una reacción electroquímica (energía química) para producir una corriente eléctrica (energía eléctrica). Estos dispositivos están constituidos generalmente por dos electrodos, uno donde se produce la reacción de oxidación (ánodo) y otro electrodo donde se produce la reacción de reducción (cátodo) en presencia de un electrolito.

Las baterías se pueden clasificar de forma general en los siguientes tipos:

- *Primarias*: emplean especies redox que no pueden regresar a su estado original recargándolas debido a la irreversibilidad de la reacción redox, de modo que cuando los reactivos se

consumen, la batería queda agotada y debe desecharse. Dentro de esta categoría se encuentran, entre otras, la batería seca de Leclanché (Figura 1), la celda alcalina, la de plata-zinc y la de zinc-aire.



Proceso de descarga:

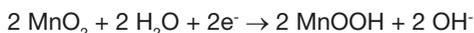
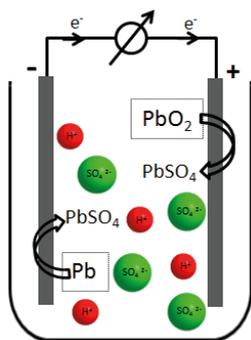


Figura 1: Esquema de la pila de Leclanché y reacciones redox implicadas en los electrodos.

- *Secundarias:* estas presentan similitudes con las primarias, aunque pueden ser descargadas y restauradas hasta su carga inicial, debido a la reversibilidad de las reacciones (Hamann, 1998a). En este apartado podemos destacar el acumulador de plomo (Figura 2), la batería de níquel-cadmio o níquel-hidrógeno.



Proceso de descarga:

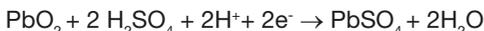


Figura 2: Esquema del acumulador de plomo y reacciones redox implicadas en los electrodos

Dentro de esta categoría están las baterías de ion-litio que son las más utilizadas en el campo de los dispositivos electrónicos (teléfonos móviles, portátiles, reproductores de música, etc). Estas baterías están constituidas por un electrodo de un material carbonoso (ej. grafito),

que actúa como electrodo negativo, y un óxido de litio (ej. LiMO_2), que actúa como electrodo positivo. El electrolito utilizado es una mezcla de una sal de litio (LiPF_6 , LiBF_4 , etc.) con un disolvente orgánico (carbonato de etileno o carbonato de dimetilo entre otros). El funcionamiento de esta batería consiste en el proceso de extracción-inserción de iones litio en los electrodos, que produce el movimiento de electrones de un electrodo a otro. De modo que durante el proceso de descarga el ánodo de grafito libera iones litio que migrarán hacia el cátodo, produciéndose la inserción de éste en la estructura del óxido (Figura 3) y los electrones se moverán por el circuito externo, mientras que en el proceso de carga ocurre el proceso contrario, produciéndose el proceso de inserción de los iones litio en el material carbonoso.

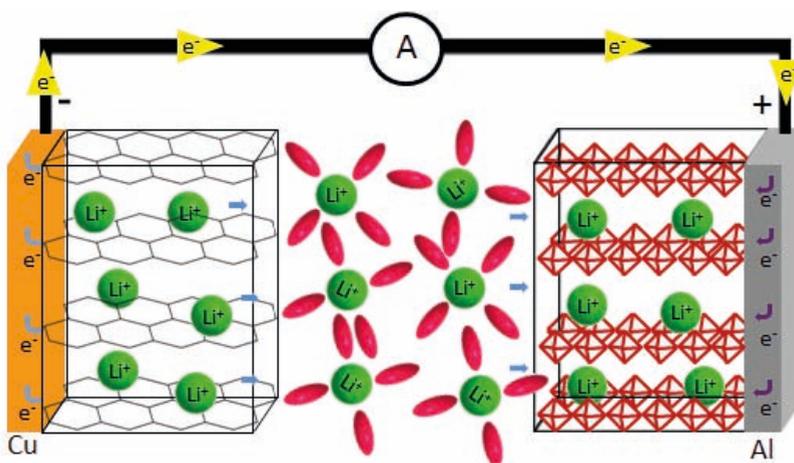
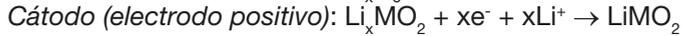
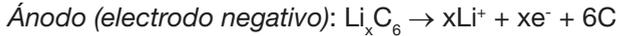


Figura 3. Esquema de una batería de ion-litio durante el proceso de descarga

La elección de un material carbonoso como electrodo negativo (ánodo en el proceso de descarga) en estos dispositivos ha dado lugar a una mejora respecto la pérdida de capacidad, ya que el uso de litio metal como electrodo negativo da lugar a la pérdida de contacto eléctrico entre las partículas por la formación de zonas aislantes. Estas son producidas aparentemente por la reacción química con el disolvente, o bien por la presencia de agua que haya podido entrar de forma accidental durante el montaje (Hammann, 1998b). Estos procesos dan lugar a una expansión de la superficie, generando puntos donde se incrementaría la temperatura y que podrían provocar la explosión de la batería. Por este motivo, la sustitución del litio por un compuesto de intercalación (Li_xC_6) ha mejorado este problema, dando una batería

que en el proceso de descarga atiende a las siguientes semirreacciones en el caso de emplear grafito como ánodo:



Generalmente, las baterías presentan alta densidad de energía, cuyos valores van desde 15 hasta 350 Wh kg⁻¹ (ver Figura 4) (Alonso-Vante, 2003), siendo las baterías de litio las que presentan los mayores valores de energía. Esto podría explicarse porque el litio presenta un potencial extremadamente negativo ($E^\circ = -3.045 \text{ V vs NHE}$) y su capacidad específica teórica es muy elevada. Por tanto, la combinación con un material adecuado da lugar a valores elevados de diferencia de potencial, produciendo valores elevados de energía específica.

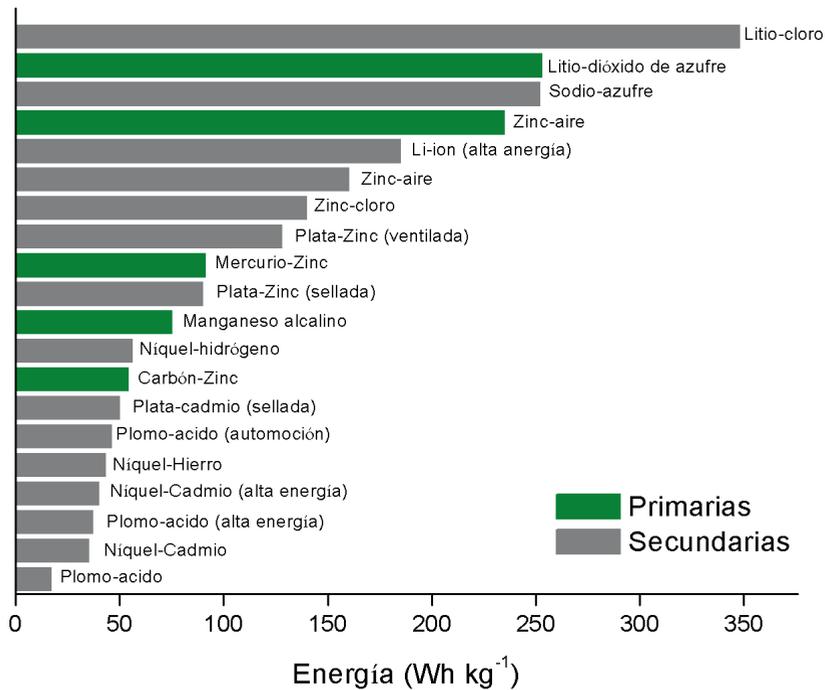


Figura 4. Variación de energía específica para diferentes tipos de baterías.

La elección de la batería dependerá del tipo de aplicación. Si se necesitan periodos de vida útil elevados o fiabilidad, se recurrirá a las baterías primarias o secundarias basadas en litio. Sin embargo, además del valor de energía, es importante tener en cuenta el valor de

potencia. Este es el motivo por el que en determinados casos, como en el coche eléctrico, se tiene que recurrir a sistemas híbridos, ya que las baterías por sí solas presentan generalmente valores bajos de potencia, los cuales están limitados por la cinética de las reacciones farádicas que se producen en los electrodos. Por tanto, estos dispositivos se tienen que ver complementados con condensadores o con supercondensadores electroquímicos, que serán abordados más adelante.

Por último, otro dispositivo electroquímico que tiene gran importancia dentro de los sistemas de generación de energía son las pilas de combustible. En este caso los reactivos se van alimentando de forma continua durante la generación de energía eléctrica. El combustible se oxida en el ánodo, produciéndose la reducción de oxígeno en el cátodo. Entre los posibles combustibles empleados, el que mayor interés presenta es el hidrógeno, aunque también han suscitado gran interés las pilas que utilizan el metanol como combustible. En todos estos casos, el ánodo consta de platino o aleaciones de éste soportado sobre negro de carbón y existe una intensa investigación que analiza el uso de otros materiales carbonosos (nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito, etc.) como soporte del catalizador.

Este tipo de dispositivos presentan una elevada eficiencia y han sido utilizados frente a otras fuentes de energía, debido a que presentan una elevada densidad de energía, no producen sustancias tóxicas, etc. Sin embargo, presentan desventajas, entre las que cabe destacar la poca estabilidad, su elevado coste, etc.

Se conocen muchos tipos de pilas de combustibles; los más convencionales se recogen en la Tabla 1.

En conclusión, se puede observar la importancia de los materiales carbonosos en la construcción de las baterías más empleadas, ya que en las baterías de ion-litio los materiales carbonosos han mejorado los problemas de las baterías de litio y en las pilas de combustible son utilizados en gran parte de los componentes de éstas entre las que podemos destacar como soporte de los catalizadores.

Tabla 1. Características de las pilas de combustibles convencionales.

Tipo	Ánodo (combustible / electrodo)	Cátodo (comburente / electrodo)	Electrolito	T (°C) operación
PEM	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	Polímero ácido	25-90
Metanol directo(DMFC)	CH ₃ OH o CH ₃ OH en H ₂ O/ Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	Polímero ácido	60-90
Óxidos sólidos (SOFC)	Gas natural o gasolina / Ni- cermet	O ₂ (aire) / LaMnO ₃	10% Y ₂ O ₃ / ZrO ₂	900
Carbonatos fundidos	H ₂ o gas natural / Ni poroso	O ₂ (aire) / NiO poroso	Li ₂ CO ₃ en LiAlO ₂	550
Ácido fosfórico(PAFC)	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	H ₃ PO ₄ / SiC	200
Alcalina (AFC)	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	KOH (aq.)	25-90

2.3. Condensadores

Los condensadores eléctricos son sistemas de almacenamiento y liberación de energía, cuya estructura tipo sándwich contiene normalmente dos electrodos separados por un material dieléctrico (mica, material cerámico, aire, etc). Entre estos electrodos se aplica una diferencia de potencial externo, produciendo un proceso de carga que dará lugar a la acumulación gradual de carga positiva en un electrodo y carga negativa en el otro. Estas cargas se quedan fijadas en los electrodos cuando se retira el voltaje externo. Una vez finalizado el proceso de carga, cada electrodo tendrá un valor de carga eléctrica igual y de signo opuesto, es decir, la carga neta de un condensador es cero. La carga eléctrica (Q) se relaciona con la diferencia de potencial (V) mediante la siguiente ecuación:

$$Q = C * V \quad (1)$$

Donde la constante de proporcionalidad C se conoce como la capacidad eléctrica, la cual proporciona información sobre la cantidad de culombios necesarios para producir una determinada diferencia de potencial entre placas. La capacidad es independiente de la carga eléctrica almacenada, aunque sí depende de la geometría del dispositivo como se observa en la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 * A}{d} \quad (2)$$

Donde A es el área de los electrodos, d es la separación entre ambos electrodos y ϵ_0 es la constante dieléctrica del material dieléctrico. Por tanto, la capacidad depende del material dieléctrico utilizado como separador, así como del área de los electrodos y de la distancia entre placas. Esta ecuación es aplicable a condensadores plano-paralelos, puesto que si la configuración fuera esférica o cilíndrica habría que tener en cuenta el parámetro del radio externo e interno (Aiping, 2013). Partiendo de la idea de los condensadores convencionales, podemos diferenciar estos de los condensadores electroquímicos, puesto que cuando se introduce un electrodo en una disolución electrolítica se genera una separación de cargas de forma similar a un condensador y que se denomina doble capa eléctrica. Si además, se utilizan electrodos con elevada área se obtienen los denominados supercondensadores. Los materiales carbonosos con elevadas áreas específicas aumentan el valor de capacidad del condensador. Además, en los supercondensadores la formación de la doble capa eléctrica da lugar a una distancia de separación entre las cargas muy pequeña, siendo un factor importante en el valor de capacidad específica y, por tanto, del valor de energía final del supercondensador. Todos estos conceptos y parámetros que influyen en el rendimiento final de estos dispositivos será abordado en los siguientes apartados.

3. Supercondensadores

El término de supercondensador o condensador electroquímico define a los sistemas de almacenamiento de energía compuestos por dos electrodos de elevada porosidad en contacto con un electrolito, los cuales están separados mediante una membrana porosa. La Figura 5 muestra el esquema de un supercondensador, donde puede observarse que un electrodo negativo (ánodo en el proceso de descarga), donde se produce la adsorción de los cationes y otro positivo (cátodo en el proceso de descarga), sobre el que se adsorben los aniones. De esta forma, la mayor parte de la energía es acumulada por la adsorción de los iones del electrolito en la interfase electrodo/electrolito, conocida como la doble capa eléctrica que será desarrollada en el siguiente epígrafe.

Estos sistemas se caracterizan porque, al estar basado su funcionamiento en interacciones electrostáticas, su respuesta a cambios impuestos en el potencial entre electrodos es rápida, lo que se traduce en una potencia elevada, mayor de las habituales para las baterías; en este aspecto son similares a los condensadores de placas paralelas. Sin embargo, la mayor disponibilidad de área en los

condensadores electroquímicos se traduce en densidades energéticas varios órdenes de magnitud superiores que la de los condensadores tradicionales. Como una mayor disponibilidad de área específica en los electrodos se traduce en una mayor densidad de energía acumulada, el material más utilizado como electrodo es el carbón activado, que combina estabilidad térmica y química, bajo precio y buena conductividad eléctrica con las mayores superficies específicas (Pandolfo, 2006).

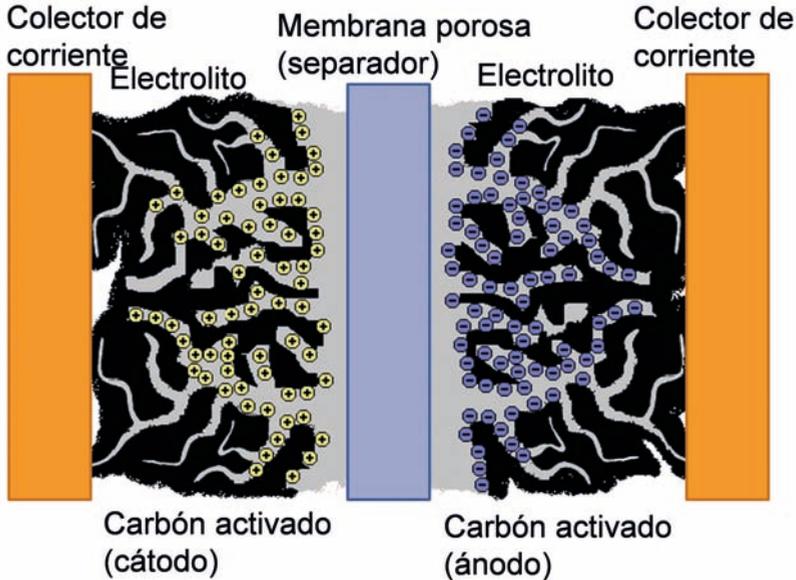


Figura 5. Condensador electroquímico o supercondensador

Al basarse en interacciones no farádicas, la vida media del supercondensador es muy elevada, pudiendo acumular hasta cientos de miles de ciclos de carga y descarga sin sufrir pérdidas notorias de su capacidad de almacenamiento y de conductividad (Pandolfo, 2006). Por la misma razón, la reversibilidad del sistema, medida por la eficiencia coulombica o relación entre el trabajo que devuelve el condensador en su descarga con respecto al empleado para cargarlo, es superior al 95%. Otra de sus ventajas es que los tiempos de carga son bajos, pudiéndose completar en cuestión de segundos o minutos.

Los dos parámetros más importantes en un condensador electroquímico y que determinan sus posibles usos son la energía y la potencia específicas. La Figura 6 representa un diagrama de Ragone,

donde se comparan la energía y la potencia específicas suministrable por distintos dispositivos de almacenamiento y generación de energía. Los condensadores electroquímicos llenan el hueco que hay entre las baterías, las pilas de combustibles y los condensadores tradicionales. Contando con una potencia específica y una energía específica considerables, sus valores no son equiparables a los de los combustibles fósiles; es por ello que, en el caso del transporte, el supercondensador se integra con una batería o pila de combustible, proporcionando los picos de potencia necesarios y amortiguando los picos de corriente (Winter, 2004).

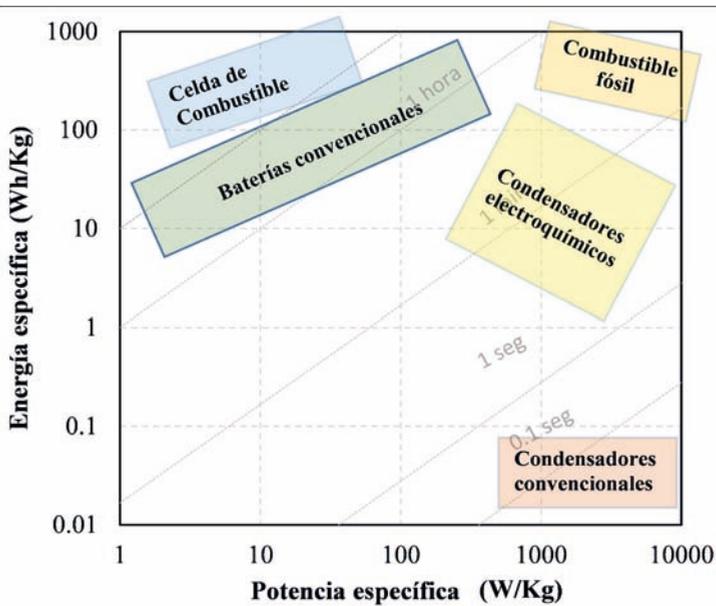


Figura 6. Diagrama de Ragone

3.1. Modelos de la doble capa eléctrica

Para una mayor comprensión sobre los procesos que ocurren en los condensadores electroquímicos es necesario explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica, que tiene lugar en la interfase electrodo/disolución. Este fenómeno consiste en la separación de cargas entre dos fases, causada por la diferencia de potencial que se produce al poner en contacto dos fases con diferente composición química. Por tanto, el esquema de la doble capa eléctrica consiste en dos capas cargadas separadas por una distancia del orden atómico (Sparnaay,

1972), es decir, que para el caso de los condensadores, el electrodo del material carbonoso al ponerse en contacto con el electrolito daría lugar a la formación de la doble capa eléctrica, puesto que los iones se redistribuirían para contrarrestar la carga del electrodo.

Se conocen varios modelos para explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica. El primer modelo fue propuesto por Helmholtz en 1874 (Figura 7).

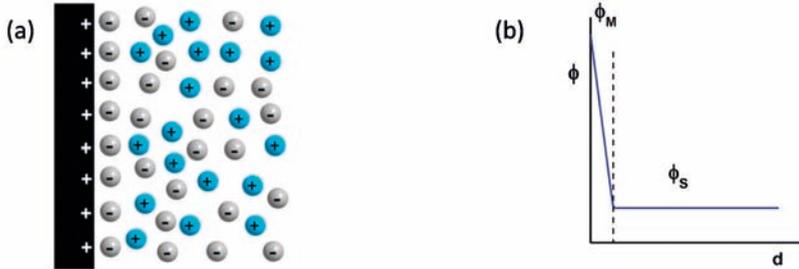


Figura 7. Modelo de Helmholtz (a) y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo (b).

Este modelo está basado en la formación de dos láminas paralelas cargadas de signo opuesto, una localizada en la superficie del electrodo y otra en la disolución (capa rígida). Esta capa de contraiones en la disolución neutraliza la carga superficial del electrodo por interacción electrostática, de forma análoga al condensador plano paralelo. La separación entre ambas capas sería de unos pocos Angstroms. Si atendemos a este modelo, el potencial eléctrico disminuye linealmente conforme la distancia al electrodo aumenta, hasta hacerse nulo en el plano de la capa rígida (Figura 7b).

El modelo que propusieron Gouy y Chapman en 1913 (Figura 8) tiene similitudes con el modelo de Helmholtz, aunque no presenta la capa rígida de iones, ya que estos están sujetos a agitación térmica. Por tanto, no se podría hablar de capa fija sino de la formación de una capa difusa que neutralizaría la carga sobre el electrodo.

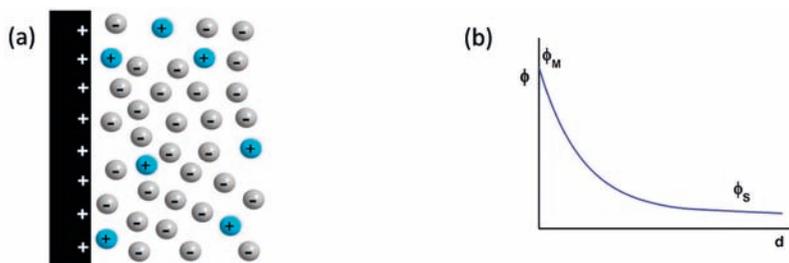


Figura 8. Modelo de Gouy-Chapman (a) y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo (b).

Atendiendo a la formación de la capa difusa, el potencial eléctrico varía de forma exponencial con la distancia al electrodo como se muestra en la Figura 8. Posteriormente, Stern (1924) observó que los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman presentaban ciertas limitaciones para explicar correctamente las propiedades de la doble capa eléctrica y sugirió la combinación de ambos modelos. Por tanto, el modelo se basa en la inmovilización de algunos iones en la superficie del electrodo sin formación de una capa rígida y sin neutralizar completamente la carga del mismo. Por tanto, la compensación de la carga restante se debe a los iones que se distribuyen en la capa difusa. Esta se extiende desde el electrodo hasta el seno de la disolución según la Figura 9. En este caso, el potencial varía de forma lineal en las cercanías del electrodo por la contribución de los iones inmovilizados y conforme aumenta la distancia al electrodo disminuye de forma exponencial por la contribución de la capa difusa.



Figura 9. Modelo de Stern y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo.

Por último, en 1947 D.C. Grahame hizo una adaptación al modelo de interfase electrodo/disolución, teniendo en cuenta la estructura de las disoluciones de los electrolitos, es decir, consideró que los iones se

encuentran solvatados y las características dipolares de las moléculas de agua. Supuso la existencia de diferentes planos de acercamiento a la superficie del electrodo, dependiendo de si el ion estaba solvatado o interaccionaba directamente con el electrodo. A partir de esta suposición, Grahame propuso un modelo que consiste en una capa real, correspondiente al electrodo, una segunda capa virtual constituida por el plano interno de Helmholtz (IHP) en la disolución, donde se supone que los iones han perdido su esfera de solvatación y se encuentran adsorbidos de forma específica, en este caso, la interacción química entre el electrodo y el ion compensa la fuerza de repulsión electrostática si hablamos de un ion de signo contrario a la carga del electrodo, y una tercera capa que es el denominado plano externo de Helmholtz (OHP), donde se encuentran los contraiones solvatados (Figura 10) (Atkins, 1998; Beltran Rusca, 2002).

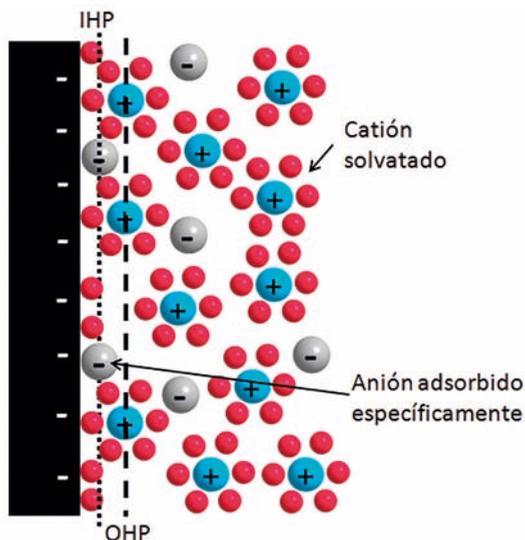


Figura 10. Modelo de Grahame

La distribución de cargas se establece a través de la denominada zona compacta, cuyas dimensiones son próximas a 0.5nm, correspondientes a los diámetros de las moléculas del disolvente e iones, y una zona difusa que va de 1 a 100nm de iones térmicamente distribuidos (Beltran Rusca, 2002; Bleda-Martínez, 2008a). El tamaño de la zona difusa depende de la concentración del electrolito, de forma que para concentraciones muy elevadas (superiores a 0.1 M), el tamaño de la zona difusa es inferior a 1 nm.

3.2. Características de los supercondensadores

3.2.1. Energía almacenada

Cuando se aplica un voltaje, V , a un supercondensador durante un período diferencial de tiempo, se realiza un diferencial de trabajo, dW , para mover una cantidad diferencial de carga dQ que se acumulará en la interfase electrodo/electrolito

$$dW = V \cdot dQ \quad (3)$$

Asumiendo que no hay pérdidas por disipación de calor, W será equivalente a la energía almacenada en el condensador, y considerando que el voltaje está relacionado con la carga desplazada, Q , y la capacidad almacenable en el condensador, C , a través de la ecuación 1, será posible integrar la ecuación 3 como sigue:

$$W = E = \int_0^Q V \cdot dQ = \int_0^Q \frac{Q}{C} \cdot dQ = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (4)$$

Por lo tanto, la energía acumulada en el condensador depende del potencial aplicado y de su capacidad. La energía suele medirse en vatios hora por kilogramo. Los valores habituales rondan los $2\text{-}6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ en electrolito acuoso y hasta $20 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ con electrolitos orgánicos, aunque con configuraciones híbridas asimétricas y materiales para electrodos más avanzados se han alcanzado valores superiores ($\sim 100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Sherrill, 2011). Para las aplicaciones en dispositivos móviles, donde el espacio ocupado por el supercondensador tiene gran importancia, la energía volumétrica es también un factor relevante. Este valor se calcula a partir de la densidad del condensador que incluye todo el dispositivo.

Por otro lado, la potencia máxima suministrable por el condensador viene determinada por la resistencia equivalente en serie, ESR , de la celda.

$$P = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (5)$$

Una resistencia interna muy elevada limita la potencia que puede suministrar el supercondensador y por tanto, sus aplicaciones. Por lo tanto, las tres propiedades principales que determinan la energía y potencia específica de un supercondensador son el voltaje máximo, la capacidad y la resistencia interna o equivalente en serie.

3.2.2. Resistencia equivalente en serie

La resistencia equivalente en serie (ESR) de un condensador engloba la resistencia del material usado como electrodo, la resistencia interfacial entre el electrodo y el colector de corriente, la resistencia iónica, relacionada con la difusividad de los iones que se desplazan en la red porosa y la resistencia iónica relacionada con la difusividad de los iones que han de desplazarse a través de la membrana porosa situada entre los electrodos (Conway, 1999). El espesor del electrodo también influye en la resistencia de la celda y aumenta con el espesor al haber mayor resistencia a la transferencia electrónica desde el electrodo al colector de corriente (Hu, 2009).

En el caso del carbón activado, es habitual mejorar su conductividad mediante el uso de aglomerantes y aditivos conductores. El aglomerante empaqueta las partículas de carbón activado, acercándolas las unas a las otras y, entre los más usados, se encuentran el politetrafluoroetileno o teflón y el polifluoruro de vinilideno o PVDF. El promotor de conductividad, normalmente un negro de carbón, aunque se pueden usar otros materiales más avanzados como los nanotubos de carbono (Chen, 2004), se sitúa entre las partículas conectándolas eléctricamente unas con las otras y con el colector de corriente. Por otro lado, la conductividad del electrolito y la movilidad de los iones encargados de transportar la corriente también influyen en la ESR. Los electrolitos de base acuosa poseen una mayor conductividad que los orgánicos.

Otras formas de reducir la ESR son: I) el uso como electrodo de materiales avanzados de elevada conductividad, como los nanotubos de carbono (Sherrill, 2011); II) la reducción de los caminos difusionales de los iones en la red porosa de los materiales de electrodo, lo cual se consigue mediante el uso de materiales nanoestructurados ordenados como nanotubos de carbono orientados (Chen, 2004) o materiales carbonosos de porosidad jerarquizada (Jiang, 2012); III) la mejora del contacto entre el electrodo y el colector de corriente como, por ejemplo, preparando el material carbonoso que ejerce de electrodo directamente sobre el colector de corriente (Berenguer-Murcia, 2013); o IV) la preparación de materiales carbonosos continuos en forma de monolitos, que al contar con una estructura tridimensional y continua, aumentan notablemente los puntos de contacto eléctrico respecto a un carbón activado en polvo, haciendo innecesario el uso de aglomerantes y promotores de conductividad (Shiraishi, 2013).

3.2.3. Voltaje

El voltaje máximo tolerable depende principalmente de la estabilidad del electrolito usado. En el caso del agua, el potencial termodinámico de descomposición de la misma es 1.23 V. Los electrolitos orgánicos, como el carbonato de propileno y de etileno o el acetonitrilo, son más estables, pudiendo alcanzarse potenciales entre 2.5 y 3.7 V. Recientemente se ha postulado el uso de líquidos iónicos como electrolitos, que permiten alcanzar voltajes de hasta 5.5V (Galinski, 2006).

Como la energía depende del voltaje al cuadrado, es evidente que el uso de electrolitos orgánicos o de líquidos iónicos constituye de entrada una gran ventaja. Desgraciadamente, ambos electrolitos son perjudiciales para la salud, además de altamente contaminantes y potencialmente inseguros por su inestabilidad. Además, la capacidad de los materiales usados como electrodo suele ser de dos a cuatro veces menor en estos electrolitos debido a la menor mojabilidad, mayor dificultad para acceder a toda la porosidad del material y a la supresión de fenómenos pseudocapacitivos en los mismos. Por otro lado, la resistencia eléctrica en serie es también un orden de magnitud mayor que para electrolitos de base acuosa (Inagaki, 2010). Algunos de los materiales empleados como electrodo muestran sobrevoltajes para ambas reacciones de descomposición del electrolito, lo que se aprovecha para aumentar el potencial de la celda en electrolitos acuosos. Por ello, es posible encontrar condensadores electroquímicos con potenciales de trabajo de hasta 2.1V en medio acuoso, permitiendo el uso de un electrolito más económico y seguro (Fic, 2012).

3.2.4. Capacidad

Existen dos mecanismos por los que se almacena energía en un supercondensador como se comentó anteriormente. El primero consiste en la formación de la doble capa eléctrica por adsorción de los iones del electrolito en el interior de la porosidad del electrodo, mientras que la segunda es conocida como pseudocapacidad, que provee energía mediante reacciones redox rápidas y reversibles que ocurren en la superficie del electrodo. El primer mecanismo es el tradicionalmente empleado en los condensadores donde el carbón activado ejerce como electrodo, mientras que para integrar el segundo en estos dispositivos se hace necesario el uso de materiales activos como polímeros conductores y óxidos metálicos, que pueden ser usados de forma másica o bien nanoestructurados sobre la superficie

de un material poroso, como un carbón activado (Inagaki, 2010, Pandolfo, 2006). También se han encontrado contribuciones de la pseudocapacidad derivada de la presencia de heteroátomos en forma de grupos funcionales en los carbones activados, lo que se detallará más adelante.

3.2.4.1. Determinación de la capacidad

La capacidad de los supercondensadores de doble capa eléctrica, teóricamente es independiente del voltaje, y depende principalmente del área disponible específica, que se determina como la parte del área específica total correspondiente a la porosidad accesible al electrolito. La capacidad de los condensadores pseudocapacitivos, por el contrario, depende de la concentración de especies superficiales electroactivas y de la ventana de potencial donde se aproveche su capacidad al máximo. La determinación de la capacidad de un material electródico válido para su uso en un supercondensador es, por tanto, de gran importancia. Las técnicas electroquímicas más usadas para la determinación de la misma son la voltametría cíclica y los ciclos de carga y descarga galvanostáticas (cronopotenciometría) que se puede realizar en una célula electroquímica de 3 electrodos o en una de 2 electrodos. En el primer caso se lleva a cabo la caracterización del material electródico, mientras que en el segundo caso, se obtiene información del comportamiento del supercondensador en condiciones más cercanas a su uso.

Como se ha comentado, la configuración de celda electroquímica más habitual para la caracterización electroquímica del material electródico es la de 3 electrodos, se muestra un ejemplo en la Figura 11. La celda se llena del electrolito y está compuesta por un electrodo de trabajo, que consiste en el colector de corriente con el material electródico a caracterizar adosado a él, un contraelectrodo inerte que se sumerge en el mismo electrolito y sirve para cerrar el circuito, y un electrodo de referencia, que es a veces alejado de los electrodos de trabajo y contraelectrodo mediante un capilar Luggin. Las células de 2 electrodos consisten en la preparación de los dos electrodos separados por una membrana en disposición de sándwich.

Para llevar a cabo la caracterización del material es necesario considerar varios aspectos (Stoller, 2010). La masa de fase activa y el espesor del electrodo deben ser conocidos. Se recomienda usar una masa suficiente, que pueda ser determinada con precisión. El espesor del electrodo debe ser similar al de la aplicación para la que se destinará el material, ya que es uno de los factores determinantes

de la ESR. El colector de corriente debe ser estable e inerte en el electrolito seleccionado y en la ventana de potencial a analizar.

En la voltametría cíclica, el potencial al que se encuentra el electrodo (célula de 3 electrodos) se varía con el tiempo a una velocidad de barrido constante, v , entre dos límites de potencial, V_0 y V_x , registrándose la corriente que circula entre contraelectrodo y electrodo de trabajo. Si estamos caracterizando el supercondensador en una célula de 2 electrodos, lo que se varía es el voltaje de la célula, es decir, la diferencia entre electrodo positivo (ánodo) y electrodo negativo (cátodo). La corriente está directamente relacionada con la capacidad a través de la velocidad de barrido, si se desprecia la variación de la capacidad con el tiempo:

$$\frac{Q}{t} = i = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t} \quad (6)$$

$$C = \frac{i}{\partial V / \partial t} = \frac{i}{v} \quad (7)$$

Esta expresión permite estimar la capacidad a partir de la corriente media en la ventana de potenciales seleccionada.

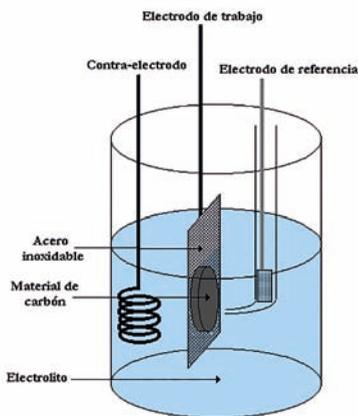


Figura 11. Celda de tres electrodos.

Además de la capacidad del material, también se pueden detectar los posibles procesos redox que se producen en el electrodo y la ventana de estabilidad del electrolito y del electrodo. La Figura 12 muestra dos voltagramas típicos para un electrodo (célula de 3 electrodos) cuyo mecanismo es de doble capa eléctrica y otro que presenta

pseudocapacidad, respectivamente. El primero de ellos presenta forma rectangular, ya que en estos materiales la capacidad es constante con el potencial. El segundo muestra procesos redox, V_R , de especies o grupos funcionales superficiales.

Otra técnica adecuada para estimar la capacidad del material electrodo y del supercondensador es la cronopotenciometría o carga-descarga galvanostática. A modo de ejemplo, la Figura 13 muestra un ciclo de carga y descarga de un supercondensador en célula de dos electrodos. En estos análisis, se aplica una corriente constante entre ambos electrodos, produciéndose una variación del voltaje con el tiempo partiendo un voltaje cero. Llegado a un determinado valor de potencial, la polaridad de la corriente es revertida. El proceso donde se incrementa el potencial del dispositivo es denominado carga, mientras que el inverso es la descarga constituyendo un ciclo.

De los experimentos de cronopotenciometría se puede determinar la caída óhmica que corresponde a la resistencia de material o del condensador (ESR) y que puede determinarse a diferentes corrientes. Esta caída óhmica debe ser descontada cuando se calcule la capacidad del material, la cual se puede estimar de la siguiente expresión:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V - IR_{\Omega}} \quad (8)$$

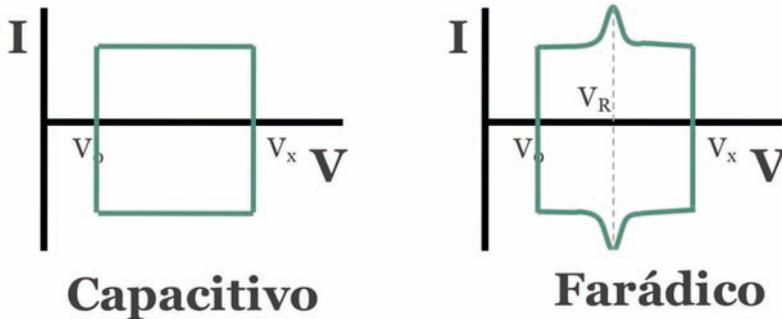


Figura 12. Voltagramas típicos de electrodos con comportamiento de doble capa ideal (a) y pseudocapacitivo (b)

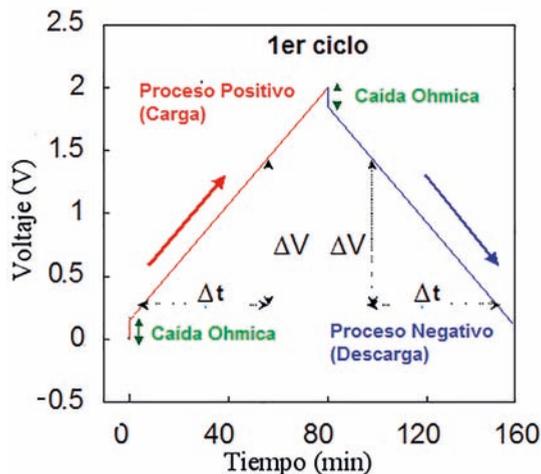


Figura 13. Ciclo de carga-descarga galvanostática

Merece la pena recordar que cuando se trabaja en una celda de tres electrodos, la capacidad medida en los experimentos de carga-descarga galvanostática es referida a un solo electrodo (electrodo de trabajo), siendo cuatro veces mayor de la obtenida en un célula de dos electrodos, ya que en este tipo de disposición de condensador simétrico se dispone de dos condensadores en serie (correspondientes a cada electrodo) y por tanto la capacidad obtenida experimentalmente corresponde con la mitad de cada electrodo. Es decir, la capacidad específica, C , de un electrodo de doble capa es similar a la de un condensador de placas paralelo y viene determinada por la ecuación 2. La capacidad total del condensador (C) formado por dos electrodos se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$1/((m_+ + m_-) \cdot C) = (1/(m_- \cdot C_-)) + (1/(m_+ \cdot C_+)) \quad (9)$$

Donde m_+ y m_- corresponden a la masa del electrodo positivo y a la masa del electrodo negativo respectivamente; C_+ y C_- a la capacidad del electrodo positivo y a la capacidad del electrodo negativo respectivamente. Por lo que la capacidad cuando trabajamos con electrodos de diferente material o de diferente masa vendrá siempre determinada por la del electrodo de menor capacidad.

Además de las técnicas mencionadas hasta ahora, es posible usar otra serie de técnicas electroquímicas para, por ejemplo, estudiar la cinética de formación de la doble capa (impedancia o saltos potenciométricos) o la estabilidad de los electrodos (experimentos potencioestáticos y donde además la celda se termostatiza a elevadas o bajas temperaturas). En los experimentos potencioestáticos se somete al condensador a un potencial elevado durante un largo periodo de tiempo para a continuación determinar la caída de capacidad específica, lo que permite simular el proceso de envejecimiento del condensador durante su vida útil, siendo una de las técnicas más adecuadas para establecer la durabilidad de los electrodos (Weingarth, 2013).

3.2.5. Tipos de configuraciones del condensador

Cuando el supercondensador se compone de dos electrodos de iguales materiales y masas, se habla de condensador simétrico. Este es el formato más frecuente y de más sencilla implementación industrial, aunque no tiene por qué ser el más óptimo en cuanto a energía y potencia para el material usado como electrodo.

3.2.5.1. Condensador asimétrico

En esta disposición asimétrica, un material electródico posee una capacidad distinta en función de la ventana de potencial en que vaya a trabajar una vez dispuesto como electrodo positivo o negativo en el supercondensador; esto es especialmente marcado en los materiales con comportamiento pseudocapacitivo, donde la capacidad depende del potencial, pero ocurre también cuando el tamaño del catión y del anión difiere mucho y la estructura porosa del material tiene tamaños similares a los iones (Salitra, 2000).

En ese caso, es posible variar la masa de cada electrodo, buscando una relación de masas que optimice o bien la energía o bien la ventana de potencial. En el primer caso, se ha demostrado que la relación de masas que maximiza la densidad de energía en electrodos de distinta capacidad gravimétrica es (Snook, 2009):

$$\frac{m_+}{m_-} = \sqrt{\frac{C_-}{C_+}} \quad (10)$$

En el segundo caso, la masa de fase activa se ajusta para que ambos electrodos usen su máxima ventana de trabajo, que viene limitada por el potencial al que se descompone el electrolito sobre el electrodo o

el potencial al que el electrodo comienza a degradarse. Habitualmente en fase acuosa el material usado como electrodo positivo tiene una ventana máxima más pequeña, lo que limita el voltaje máximo en configuración simétrica, ya que el electrodo negativo deja sin usar parte de su ventana de estabilidad. Para calcular la masa que hace que ambos electrodos trabajen en todo su potencial de estabilidad, se iguala la carga almacenada o suministrada por cada electrodo, teniéndose que:

$$Q = Q_+ = Q_- \quad (11)$$

$$Q = m_+ \cdot C_+ \cdot \Delta V_+ = m_- \cdot C_- \cdot \Delta V_- \quad (12)$$

$$m_+/m_- = (C_- \cdot \Delta V_-)/(C_+ \cdot \Delta V_+) \quad (13)$$

De esta forma es posible aumentar el potencial de trabajo a costa de una pequeña disminución de la capacidad. Como la energía depende de forma lineal con la capacidad pero de forma cuadrática con el voltaje, la pérdida de capacidad es compensada con creces con la ganancia en voltaje.

3.2.5.2. Condensador híbrido

En estos condensadores se opta por el uso de distintos materiales como electrodo positivo y negativo, usualmente uno muestra comportamiento de batería y otro de supercondensador. De esta forma se pretende aunar la energía de uno con la potencia de otro, obteniéndose como principal ventaja respecto al supercondensador tradicional que el sistema opera en un intervalo de potencial más amplio. El ejemplo más habitual es aquel donde se sustituye el electrodo positivo (cátodo) de una batería de ion litio por un electrodo de carbón activado. Usando un electrodo negativo de grafito prelitado y un carbón activado comercial de área específica aparente de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ como electrodo positivo se han conseguido energías específicas superiores a los $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ con una potencia máxima de $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Khomenko, 2008). Para que la potencia del supercondensador obtenido no sea baja y se convierta en una batería mediocre, es necesario mejorar las velocidades de los procesos redox del lado del electrodo tipo batería. Por ejemplo, Naoi y col prepararon nanocristales de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sobre nanofibras y nanotubos de carbono que, al ser dispuestas como electrodo negativo en conjunción con un carbón activado como electrodo positivo, mejoraban sustancialmente el rendimiento del condensador convencional preparado a partir del mismo carbón activado (Naoi, 2010).

4. Contribución a la capacidad de la doble capa eléctrica: porosidad y área superficial

Aunque de la ecuación 2 cabría esperar que a mayor área específica, mayor capacidad específica, se ha demostrado que esta relación muestra un límite. Esto se debe a que mayores áreas específicas sólo son posibles con la presencia de poros de tamaño muy estrecho, llegándose a un tamaño menor del de los iones solvatados que ejercen de transportadores de carga (Salitra, 2000). También se ha apreciado que, contra lo que cabría esperar en un principio, tamaños de poro similares a los de los iones sin solvatar se traducen en grandes capacidades específicas, debido al efecto de confinamiento del ión en el interior del poro (Chmiola, 2006).

Para clarificar estos efectos, se ha estudiado la relación entre la estructura porosa, el área específica y la capacidad de una amplia gama de materiales carbonosos (Bleda-Martínez, 2010); (Lozano-Castelló, 2003), con áreas específicas aparentes entre 200 y 3000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Al determinar la capacidad de estos materiales carbonosos en medio orgánico (LiClO_4 en carbonato de propileno) y en medio acuoso (sulfato sódico en agua), teniendo en cuenta que en estos electrolitos sólo se produce el fenómeno de doble capa y no son importantes los fenómenos de pseudocapacidad, se observa una relación lineal entre el área BET y la capacidad, (Figura 14). Sin embargo, se puede observar que en los carbones activados de menor área la capacidad medida es inferior a la de la tendencia observada, lo cual es debido a la inaccesibilidad del electrolito a la porosidad más estrecha (que es la mayoritaria en materiales con un bajo grado de activación) por impedimento estérico, lo que se traduce en un efecto tamiz (Salitra, 2000). Por otro lado, la presencia de cierta mesoporosidad puede ser beneficiosa puesto que facilita el acceso a la microporosidad. Esto se entiende mejor en la Figura 15, donde se muestra un canal que asemeja a un microporo de un tamaño similar al del ion portador de carga. Sólo en la parte más externa y por tanto más accesible de este canal se podrá adsorber el ión y formar la doble capa. Su acceso al interior de la microporosidad sería un proceso muy lento. Si se insertara un mesoporo en la mitad de este microporo, el área accesible del mismo se duplicaría y la distancia que debe recorrer para alcanzar partes internas de los microporos es menor, por lo que la cinética del proceso aumenta. Este efecto dejaría de ser beneficioso cuando el microporo es suficientemente ancho como para ser mojado

completamente por el electrolito, ya que la mesoporosidad se traduce en una pérdida de área específica, al contribuir a ella en menor medida que la microporosidad por meras cuestiones geométricas.

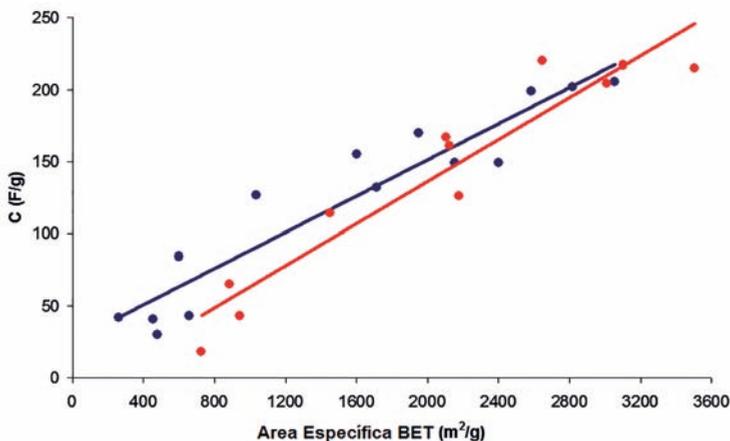


Figura 14. Relación entre la capacidad y el área específica aparente para los carbones activados en medio acuoso (Na_2SO_4 , azul) y medio orgánico (LiClO_4/PC , rojo).

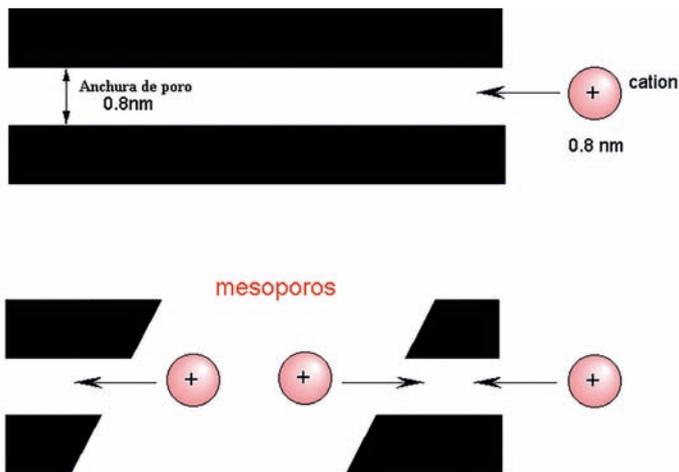


Figura 15. Accesibilidad de los iones a la microporosidad estrecha.

Por otro lado, también hay que tener en cuenta para comprender la influencia de la porosidad del material en el comportamiento del condensador, que los tamaños del catión y anión empleados en el electrolito son diferentes. Esto implica que la velocidad con la que se transporta la carga será menor para el ion solvatado de menor tamaño y que, además, pueden producirse fenómenos de tamiz relacionados con uno de los iones (Shiraishi, 2002).

Por último, además de la distribución de tamaños de poro, la interconectividad de los mismos, su disposición y el tamaño de la partícula donde se encuentran juegan también un papel esencial en la cinética de la formación de la doble capa, así como en la mojabilidad de la red porosa y, por tanto, de la capacidad del material. Bleda-Martínez y col (Bleda-Martínez, 2010) demostraron la importancia de la disposición de los poros en cuanto a la accesibilidad al electrolito comparando la pérdida de capacidad a elevadas frecuencias en el espectro de impedancia de fibras de carbón activadas y de carbones activados con superficie específica y distribución de tamaños de poro similares. En las fibras de carbón activadas la microporosidad se encuentra dispuesta fundamentalmente de forma perpendicular al eje, siendo su tortuosidad (relación entre el radio de la fibra y el camino medio que debe recorrer un ion para llegar desde la superficie de la fibra hasta el centro) baja. Por el contrario, el carbón activado posee una red porosa altamente desordenada, con una tortuosidad más elevada. Así, el carbón activado mostró una pérdida de capacidad casi completa cuando su capacidad se determinó a elevadas frecuencias (lo que equivale a elevada potencia) en electrolito Na_2SO_4 0.5 M. Sin embargo, las fibras de carbón activadas de similar proporción de microporosidad estrecha mostraron tan solo una pérdida del 75% de la capacidad con respecto a la obtenida a baja frecuencia, Figura 16. Esta relación entre microporosidad estrecha y pérdida de la capacidad a elevada potencia se mitiga cuando el portador de carga es el protón, caso del electrolito $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Por tanto, materiales con una porosidad más accesible serán los adecuados para aplicaciones donde se requiera elevada potencia.

En este ámbito, los materiales carbonosos de porosidad jerarquizada, donde los macroporos, mesoporos y microporos están dispuestos de tal forma que minimizan el camino difusional de los iones en la partícula carbonosa (Li, 2012) y los materiales carbonosos nanomoldeados por réplica de óxidos porosos, donde la porosidad posee distribuciones de tamaños de poro muy homogéneas y la misma está altamente ordenada e interconectada (Nishihara, 2012), pueden ser muy útiles

para preparar supercondensadores que aúnen grandes energías y potencias específicas.

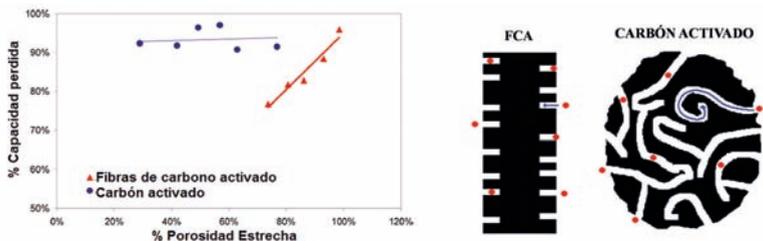


Figura 16. Pérdida de capacidad frente a la cantidad de microporos estrechos para carbones activados y fibras de carbón activadas.

5. Contribución de la química superficial

Un factor que ha cobrado relevancia en la investigación sobre nuevos materiales carbonosos para supercondensadores, es la contribución de la química superficial. Puesto que la capacidad de la doble capa eléctrica de los materiales carbonosos depende de su porosidad, ésta alcanza un valor límite determinado por la máxima porosidad que se puede generar y utilizar en un material. La adición de grupos funcionales puede tener diferentes efectos beneficiosos como: aumentar el área accesible al electrolito, puesto que mejoran la mojabilidad del material, contribuir a la capacidad por fenómenos de pseudocapacidad, mejorar la conductividad o la estabilidad electroquímica del material. Por el contrario, también pueden repercutir negativamente en el comportamiento del material al reducir la estabilidad del material y disminuir la conductividad eléctrica, como sucede con los grupos funcionales oxigenados (Bleda-Martínez, 2005; Qu, 2009).

En este apartado nos centraremos en la contribución de los grupos oxigenados y nitrogenados en el comportamiento de materiales carbonosos porosos.

5.1. Grupos funcionales oxigenados

La influencia de los grupos funcionales oxigenados se ha estudiado de forma muy intensa en los últimos años. Se conoce que los grupos superficiales oxigenados no sólo influyen en el potencial de carga cero, sino también en el ángulo de contacto con el electrolito en condiciones de humectación completa de los poros de los electrodos de materiales

carbonosos, además de poder experimentar procesos redox (Bleda-Martínez, 2008b). Por tanto, los motivos más importantes por los que los grupos funcionales oxigenados pueden tener un efecto positivo en el comportamiento de un material carbonoso como electrodo en supercondensadores son el aumento de la mojabilidad y los procesos redox que pueden ocurrir. Los grupos oxigenados superficiales pueden experimentar procesos reversibles de oxidación-reducción, lo cual contribuiría a la pseudocapacidad (Chen, 2004). Esta contribución por pseudocapacidad también se ha propuesto en medio orgánico (Bleda-Martínez, 2010), donde la mojabilidad no es un factor limitante. Estos resultados, y otros propuestos por distintos investigadores confirman la importancia de los fenómenos redox en este tipo de materiales. Por otro lado, hay que tener en cuenta que una oxidación importante del material carbonoso reduce tanto su estabilidad como su conductividad eléctrica, resultando perjudicial para esta aplicación. Por tanto, hay que tener en cuenta todos estos factores para optimizar la modificación de la química superficial del material.

Bleda-Martínez y col. demostraron que existe una muy buena correlación entre la capacidad y el número de grupos oxigenados superficiales que desorben como CO (quinonas y anhídridos). Por tanto, si se selecciona adecuadamente la química superficial del material carbonoso y su conductividad es posible mejorar notablemente la capacidad del material (Bleda-Martínez, 2005).

5.2. Grupos funcionales nitrogenados

A diferencia de los grupos funcionales oxigenados, que se forman espontáneamente en la superficie del material carbonoso por contacto con un oxidante, por ejemplo el aire, la introducción de grupos funcionales nitrogenados es más complicada. Los materiales carbonos porosos dopados con nitrógeno pueden ser sintetizados mediante diversos métodos (Raymundo-Piñero, 2002, Shen, 2013):

- I. Carbonización, seguida o no de activación química (con hidróxidos alcalinos, ácido fosfórico,...) o activación física (con CO₂ o vapor de H₂O), de un material rico en nitrógeno, por ejemplo, materiales poliméricos como melamina, poliacrilonitrilo, polianilina, etc.
- II. Reacción entre un compuesto nitrogenado (NH₃, NO, urea,...) y un material carbonoso poroso.
- III. Carbonización hidrotérmica de un precursor adecuado como, por ejemplo, glucosa o alcohol furfúrico.

A pesar de que se pueden formar diferentes tipos de grupos funcionales nitrogenados, el número de tipos de grupos funcionales que se detecta habitualmente tras un tratamiento térmico a temperaturas altas (superiores a 800°C), no es muy elevado (Figura 17) (Raymundo-Piñero, 2003). Los grupos funcionales nitrogenados pueden aumentar el carácter básico del material carbonoso (Salinas-Torres, 2013). Estos grupos pueden tener una contribución importante en esta aplicación ya que pueden (Bandosz, 2006): contribuir a la capacidad del material por fenómenos de pseudocapacidad, mejorar la mojabilidad, facilitar los procesos de transferencia electrónica y elevar la estabilidad del material carbonoso.

Los efectos de pseudocapacidad en estos grupos nitrogenados se asocian a la presencia de grupos piridínicos o pirrólicos. Estos grupos localizados en los bordes de las láminas gráficas son fácilmente accesibles al electrolito y aumentan la basicidad del material de carbón a través de la deslocalización π de las láminas de grafeno, debido a que estos grupos nitrogenados son ricos en electrones (Koh, 2000). Por otro lado, se ha demostrado que los grupos de nitrógeno cuaternario por cálculos de teoría del funcional de la densidad debilitan la conjugación π en las láminas de grafeno haciendo que éstos puedan adquirir una mayor carga positiva cuando se utilizan como electrodos positivos y por lo tanto aumentando la capacidad de estos materiales (Zhu, 2005). Moreno-Castilla y col. han observado una muy buena correlación entre la capacidad interfacial (por unidad de área) y los grupos nitrogenados tipo pirrol y piridínico en medio ácido para diferentes xerogeles de carbono (Moreno-Castilla, 2012).

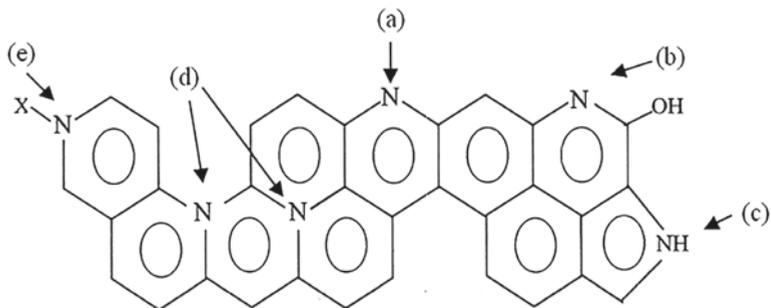


Figura 17. Tipos de grupos funcionales que contienen nitrógeno en los materiales carbonosos: a) Piridina, b) Piridona, c) Pirrol, d) aminas cuaternarias, e) aminas oxidadas.

6. Supercondensadores híbridos asimétricos

Entre las opciones más prometedoras para incrementar la densidad de energía de los supercondensadores se encuentran la construcción de dispositivos en modo híbrido asimétrico, los cuales estarían constituidos por dos electrodos diferentes. Los materiales de ambos electrodos pueden ser diferentes o los mismos, en cuyo caso se emplean diferentes masas. Ambos electrodos se combinarían adecuadamente con el objetivo de aumentar la ventana de potencial (voltaje) de trabajo (Bélanger, 2008; Naoi, 2008).

Respecto a la elección de los materiales como electrodos, la amplia mayoría de los investigadores han utilizado el carbón activado como electrodo negativo, ya que presenta bajo coste, elevada área superficial específica y buena polarizabilidad. Además, pueden presentar heteroátomos (O, N, P,...) que pueden aumentar la capacidad específica (Conway, 1999; Hulicova, 2005; Hulicova-Jurcakova 2009; Raymundo-Piñero 2006). Por otro lado, los materiales utilizados como electrodo positivo presentan una mayor variedad, donde se han utilizado polímeros conductores, óxidos metálicos, materiales compuestos con diferentes materiales carbonosos (Demarconnay, 2011; Salinas-Torres, 2013). Uno de los polímeros conductores más utilizados es la polianilina (PANI) en medio ácido, que presenta una elevada pseudocapacidad; otro polímero interesante es el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). En este caso, la pseudocapacidad no es tan elevada como en el caso de la PANI; sin embargo, el dispositivo opera en ventanas de voltaje de hasta 1.8V en medio acuoso (Frackowiak, 2006). El uso como electrodo positivo de los polímeros conductores está limitado por su estabilidad. Además, estos presentan cambios de volumen, debidos a la difusión de iones en el interior de la estructura, que confieren unas pobres propiedades mecánicas, reduciendo la estabilidad respecto los ciclos de carga-descarga del dispositivo, aunque esto puede solucionarse como se detallará más adelante.

Por otro lado, se pueden utilizar los óxidos metálicos que trabajan en ventanas de potencial mayores, aumentando la densidad de energía del supercondensador. Entre los óxidos más estudiados se encuentra el óxido de rutenio con capacidades de $700 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, pero el coste de este óxido es elevado. De ahí que otros metales de transición más baratos, como los óxidos de hierro, manganeso o vanadio hayan sido ampliamente estudiados (Du, 2009; Malak, 2010; Qui, 2009). Entre estos óxidos, el óxido de vanadio es el que mayor capacidad

específica presenta, pero ésta disminuye rápidamente tras el ciclado de carga-descarga. En cuanto al Fe_3O_4 y al MnO_2 pueden trabajar hasta potenciales de 1.8V y 2V en medio acuoso, respectivamente. Estos valores de ventana de potencial de trabajo junto con el mayor valor de capacidad que presenta el MnO_2 respecto el Fe_3O_4 hace atractivo el uso del óxido de manganeso como electrodo positivo.

6.1. Optimización de un condensador híbrido asimétrico

La construcción de un condensador asimétrico tiene necesariamente un proceso previo de optimización, para evitar que la ventana de potencial de los electrodos, constituidos por diferentes materiales, se desplace a potenciales donde se produzca la degradación del material y con ello la disminución de la capacidad. En este sentido, para la elección del electrodo negativo se buscan materiales con elevada capacidad específica y alto sobrevoltaje a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, mientras que el electrodo positivo debe ser relativamente estable a la oxidación.

Una vez caracterizados ambos materiales en celda de tres electrodos, se tiene que distribuir el potencial aplicado entre ellos y éste dependerá de su capacidad. Por tanto, en un dispositivo asimétrico necesariamente debe ser optimizada la relación de masa entre los dos electrodos para mejorar su rendimiento de acuerdo a la ecuación 10.

6.2. Estudio de un condensador híbrido asimétrico

La optimización de la relación de masas para el montaje de un dispositivo híbrido asimétrico, mejoraría los valores de densidad de energía y de potencia respecto al dispositivo simétrico utilizando como electrodo solo uno de los materiales que conformarían el asimétrico. Salinas y col. (Salinas-Torres, 2013) estudiaron un condensador híbrido asimétrico constituido por un carbón activado como electrodo negativo y, como electrodo positivo, fibras de carbón activadas que contienen una película de polímero (polianilina) en el interior de su porosidad (Salinas-Torres, 2012) (CA/FCA-PANI). No obstante, examinaron el comportamiento de un dispositivo simétrico (CA/CA) y otro dispositivo asimétrico con las fibras de carbón activadas en ausencia de polímero. Por tanto, en la construcción de los dispositivos utilizaron un carbón activado, unas fibras de carbón activadas comerciales (A20) y esta fibra de carbón activada modificada con una película delgada de PANI preparada mediante método químico y electroquímico (A20_Q

y A20_E), evitando así las pobres propiedades mecánicas que presentaría la polianilina.

La elección del electrodo negativo y positivo viene determinada por el estudio previo de los materiales en celda de tres electrodos en el mismo medio electrolítico que utilizaron en el supercondensador asimétrico. En primer lugar, estudiaron la ventana de estabilidad, tanto del carbón activado como de la fibra de carbón activada original y modificada. En la Figura 18 se muestra la respuesta del carbón activado en medio ácido. El voltagrama entre 0 y 1V presenta una forma cuasi-rectangular, indicando que la principal contribución a la capacidad es el proceso de carga-descarga de la doble capa eléctrica. Sin embargo, se observa un proceso de oxidación sobre 0.65 V durante el barrido positivo y el correspondiente proceso de reducción de este a 0.48V en el barrido negativo correspondientes a los grupos oxigenados en la superficie de carbón activado que contribuyen a la pseudocapacidad (Bleda-Martínez, 2006).

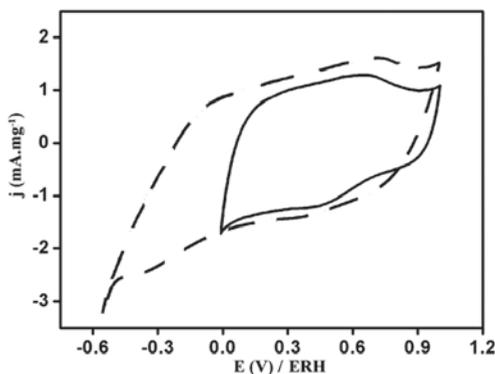


Figura 18. Voltagramas cíclicos estabilizados del electrodo de carbón activado en $0.5M H_2SO_4$ en celda de tres electrodos. $v = 5mV.s^{-1}$.

Además, se observa que a potenciales más negativos no se produce la reacción de desprendimiento de hidrógeno hasta que no se supera el potencial de $-0.5V$, indicando un elevado sobrepotencial para esta reacción. Teniendo en cuenta este fenómeno, junto con los valores de capacidad específica mostrados en la Tabla 3, se puede concluir que este carbón activado es un material apropiado para ser utilizado como electrodo negativo.

Tabla 3. Capacidad específica obtenida en experimentos de carga-descarga galvanostática a $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

Materiales de electrodo	C ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)
CA	300
A20	150
A20_Q	200

Los datos de capacidad recogidos en la Tabla 3 muestran que las fibras de carbón con polianilina A20_Q presentan mayores valores de capacidad que las fibras originales debido a la presencia de diversos procesos redox asociados a los procesos redox de la PANI que confieren pseudocapacidad al material carbonoso. Es importante destacar que la película de la polianilina está localizada en el interior de la porosidad de las fibras de carbón activadas y que posee un espesor medio de 0.5 nm (Salinas-Torres 2012).

Esta película de polianilina no impide la entrada y salida de aniones en el interior de la porosidad de las fibras, ya que el tamaño de poro es suficientemente ancho para las fibras modificadas (Salinas-Torres, 2012). Además, el espesor de la película (0.5 nm) evita que se produzcan cambios de volumen durante los procesos de carga-descarga, siendo ésta una ventaja importante en comparación con otros materiales compuestos por PANI y otros materiales carbonosos estudiados en la bibliografía.

Atendiendo al estudio de los materiales en celda de tres electrodos, se construyó el condensador híbrido asimétrico formado por A20_Q como electrodo positivo y CA como electrodo negativo y para un voltaje de 1.6V.

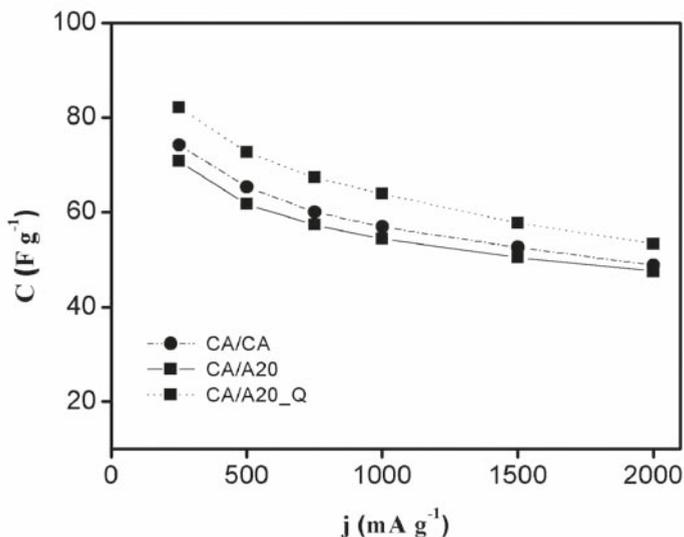


Figura 19. Evolución de la capacidad con la densidad de corriente para el CA/CA, CA/A20 y CA/A20_Q en ventana de 1.6V en 0.5M H_2SO_4 .

En la Figura 19 se muestra la variación de la capacidad para los tres condensadores para corrientes desde 250 hasta 2000 mA.g^{-1} para la ventana de voltaje de 1.6V. Los valores de la capacidad para el condensador asimétrico preparado con FCA-PANI aumentan alrededor de un 20% en la mayor parte las corrientes estudiadas. Se observa que para todos los condensadores la capacidad decrece con la densidad de corriente debido a los problemas de difusión. Sin embargo, el condensador simétrico decrece de forma acusada, alcanzando un valor de capacidad similar al asimétrico CA/A20 a 2000 mA.g^{-1} , mientras que la disminución de la capacidad observada en el condensador asimétrico CA/A20_Q es menor. La diferencia de la estructura porosa y la mayor tortuosidad para el CA explica este comportamiento. Estos resultados revelan el papel importante de la PANI en el condensador asimétrico, ya que la presencia del polímero mejora la conductividad del electrodo y proporciona carga a través de los procesos redox de dopado-desdopado del polímero, mejorando las propiedades electroquímicas. Además, la oxidación de las fibras de carbón activadas decrece y, probablemente, la reacción de desprendimiento de oxígeno se produce a potenciales más positivos.

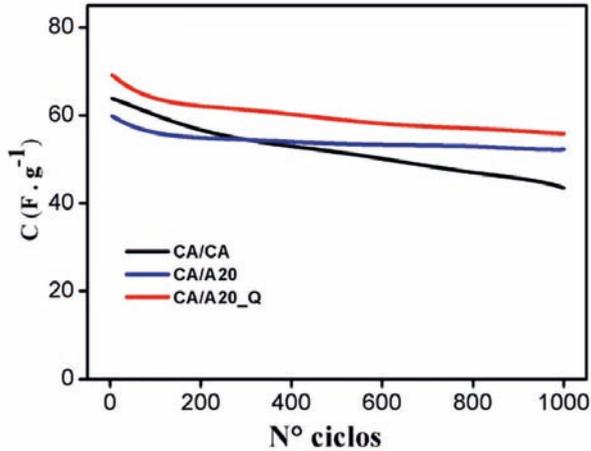


Figura 20. Evolución de la capacidad específica frente al número de ciclos para CA/CA, CA/A20 y CA/A20_Q a 1.6V en 0.5M H₂SO₄, j = 500 mA.g⁻¹. Celda de dos electrodos.

Para completar la caracterización de los condensadores, se estudiaron los cambios en los mismos tras un número elevado de ciclos de carga descarga. La Figura 20 muestra la evolución de la capacidad específica para los tres condensadores con el número de ciclos de carga-descarga a una densidad de corriente de 500 mA.g⁻¹. Se observa que el condensador CA/A20_Q es el que mayor valor de capacidad presenta con el número de ciclos, ya que retiene un 80% de la capacidad inicial. Además, otro aspecto a señalar es la acusada disminución de la capacidad para el condensador simétrico, indicando el peor rendimiento en comparación con el condensador CA/A20_Q, como consecuencia de los cambios importantes que ocurren en el electrodo positivo después de 1000 ciclos con una ventana de voltaje de 1.6V.

La Tabla 4 recoge los valores de potencial y energía obtenidos para todos los condensadores, observándose la mejora sustancial en los dispositivos con configuración asimétrica respecto a la simétrica. Además, la presencia de la polianilina incrementa alrededor del 20% la energía específica y un 25% la potencia específica del condensador.

Tabla 4. Valores de energía y potencia en una ventana de voltaje de 1.6V.

Dispositivo	P_{\max} (kW kg ⁻¹)	P_{\max} (kW cm ⁻³)	E (W h kg ⁻¹)	E (W h cm ⁻³)
CA/CA	0.5	0.1	15.3	2.2
CA/A20	1.7	0.3	18.1	2.7
CA/A20_Q	2.1	0.6	20.0	5.7

Estos valores son concordantes con los recogidos en la bibliografía para condensadores electroquímicos basados en carbón activado (Simon, 2008), que son capaces de liberar energías específicas entre 1,7 y 18 W h kg⁻¹ y potencias que oscilan entre 1.2 y 6.4 kW kg⁻¹, dependiendo del medio utilizado. Generalmente, los mayores valores de densidad energía corresponden a medio orgánico. Sin embargo, los valores obtenidos para el condensador asimétrico CA/A20_Q en medio sulfúrico son similares a los obtenidos en medios orgánicos con dispositivos simétricos. Sin embargo, la comparación entre diferentes tipos de condensadores es complicada por la cantidad de parámetros que pueden afectar en el rendimiento del condensador, tales como la arquitectura de la célula, ventana de voltaje, espesor del electrodo, etc. (Stoller, 2010).

Atendiendo a los valores de energía específica y potencia específica que presentan estos condensadores con disposición asimétrica y empleando medio acuoso, podrían ser una de la soluciones para sustituir a los condensadores simétricos con electrolito orgánico que, si bien presentan valores de densidad de energía mayores que en el caso de condensadores simétricos en medio acuoso, tienen por el contrario un impacto ambiental negativo.

7. Conclusiones

Los materiales carbonosos son ampliamente empleados en el almacenamiento y producción de energía eléctrica. Esto es así gracias a su elevada superficie específica, tamaño y distribución de porosidad, a su conductividad eléctrica, a su notable estabilidad química y a la posibilidad de modificar su química superficial para adecuarla al electrolito usado para portar la carga.

En el caso concreto de los condensadores electroquímicos o supercondensadores, los materiales carbonosos son la mejor elección cuando se consideran conjuntamente los requerimientos de potencia y energía específica, tanto en electrolitos orgánicos, acuosos y líquidos iónicos.

En términos de energía, los materiales carbonosos poseen capacidades específicas muy elevadas gracias a su desarrollada área específica, sobre la que se almacena energía en la doble capa. Además, se puede dotar a su superficie de heteroátomos, óxidos metálicos nanoestructurados e incluso de polímeros electroactivos, que participan en el almacenamiento de energía mediante procesos redox reversibles, aumentando aún más su capacidad. Este es el caso de los grupos superficiales de oxígeno y de nitrógeno que se pueden encontrar frecuentemente en su superficie, que son fácilmente incorporables mediante métodos químicos y electroquímicos y que dotan de pseudocapacidad en electrolito acuoso a los materiales carbonosos.

En términos de potencia, es posible dotar a los materiales de carbono con una porosidad jerarquizada, con un tamaño de poro adecuado o con una baja tortuosidad, como en el caso de las fibras de carbón activadas, lo que facilita la difusión de los iones y con ello el transporte de carga. También es posible aumentar la potencia máxima mejorando el contacto con los colectores de corriente, recurriendo a aditivos promotores de conductividad de base carbonosa o cambiando la conformación en que se presenta el material.

El electrolito también juega un papel crucial en este sentido, ya que el potencial máximo aplicable, del que dependen tanto la energía como la potencia del dispositivo, depende de la estabilidad del mismo. El uso de electrolitos de base acuosa es preferible desde el punto de vista ambiental y económico, siendo posible aumentar la ventana de potencial en base acuosa mediante la incorporación de heteroátomos que evitan tanto la descomposición del electrolito como la corrosión del electrodo de carbono.

Por último, frente a la disposición tradicional de dos electrodos de material carbonoso simétricos, tanto en composición como en cantidad y espesor, es posible usar una disposición híbrida, con dos materiales distintos como cátodo y ánodo, conjugando las ventajas de ambos, como poseer pseudocapacidad al trabajar en un determinado

potencial o ser más estables frente a la degradación en potenciales anódicos o catódicos. Además, las ventanas de estabilidad de potencial de un material se pueden aprovechar al máximo optimizando la relación de masa cátodo a ánodo de forma que ambos electrodos alcancen el potencial máximo de estabilidad, lo que permite aumentar el voltaje máximo del mismo dispositivo con respecto a cuando se disponen los electrodos de forma simétrica.

8. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO, Generalitat Valenciana y FEDER por la ayuda económica recibida (Proyectos MAT2010-15273, PROMETEO2013/038; PRI-PIBJP-2011-0766)

9. Referencias

AIPING, Y. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery*. New York: CRC Press, pp. 6-7.

ALONSO-VANTE, N. (Ed.) (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*, Vol. IB, Buenos Aires: e-libro.net, pp. 132-133.

ATKINS, P.W. (1998). *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, pp. 877-879.

BANDOSZ, T.J. ANIA, C.O. (2006). «Surface chemistry of activated carbons and its characterization», en Bandosz, T.J. (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2006, pp. 159-229.

BÉLANGER, D. BROUSSE, T. LONG, J.W. (2008). «Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors», *Electrochemical Society Interface* 17, pp. 49-52.

BELTRAN RUSCA, R. NUÑEZ DELGADO, J. (editores). (2002). *Química Física*, Vol. 2, Barcelona, Ariel.

BERENQUER-MURCIA, Á. RUIZ-ROSAS, R., GARCÍA-AGUILAR, J. NUEANGNORAJ, K. NISHIHARA, H. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. KYOTANI, T. (2013). «Binderless thin films of zeolite-templated carbon electrodes useful for electrochemical microcapacitors with ultrahigh rate performance», *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, pp. 10331–10334.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. PENG, C. ZHANG, A. CHEN, GEORGE Z. (2008). «Electrochemical methods to enhance the capacitance in activated carbon/ polyaniline composites», *Journal of The Electrochemical Society* 155(9), pp. A672-A678.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2006). «Chemical and electrochemical characterization of porous carbón materials», *Carbon* 44, pp. 2642-2651.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. (2010). «Kinetics of Double-Layer Formation: Influence of Porous Structure and Pore Size Distribution», *Energy & Fuels* 24, pp. 3378–3384.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. MACIÁ-AGULLÓ, J.A. LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2005). «Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials», *Carbon* 43, pp. 2677–2684.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. (2008b). *Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/Polímero conductor: supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, 2008, pp. 18.

CHEN, Q.L. XUE, K.H. SHEN, W. TAO, F.F. YIN, S.Y. XU, W. (2004). «Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors», *Electrochimica Acta* 49, pp. 4157–4161.

CHMIOLA, J. YUSHIN, G. GOGOTSI, Y. PORTET, C. SIMON, P. TABERNA, P.L. (2006). «Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer», *Science* 313, pp. 1760–1763.

CONTE, M. (2010). «Supercapacitors Technical Requirements for New Applications», *Fuel Cells* 10, pp. 806–818.

CONWAY, B.E. (Ed.) (1999). *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Kluwer Academic.

DEMARCONNAY, L. RAYMUNDO-PIÑERO, E. BÉGUIN, F. (2011). «Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/ MnO₂ supercapacitor», *Journal of Power Sources* 196, pp. 580-586.

DU, X. WANG, C. CHEN, M. JIAO, Y. WANG, J. (2009). «Electrochemical performances of nanoparticle Fe₃O₄/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution», *Journal of Physical Chemistry C* 113, pp. 2643-2646.

FIC, K. LOTA, G. MELLER, M. FRACKOWIAK, E. (2012). «Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors», *Energy & Environmental Science* 5, pp. 5842-5850.

FRACKOWIAK, E. KHOMENKO, V. JUREWICZ, K. LOTA, K. BÉGUIN, F. (2006). «Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites», *Journal of Power Sources* 153, pp. 413-418.

GALIŃSKI, M. LEWANDOWSKI, A. STĘPNIAK, I. (2006). «Ionic liquids as electrolytes», *Electrochimica Acta* 51, pp. 5567-5580.

HAMANN, C.H. (Ed.) (1998). *Electrochemistry*, Toronto: Wiley-VCH, pp.340-341.

HAMANN, C.H. (Ed.) (1998). *Electrochemistry*, Toronto: Wiley-VCH, pp.357-358.

HU, L.B. CHOI, J.W. YANG, Y. JEONG, S. LA MANTIA, F. CUI, L.F. CUI, Y. (2009). «Highly Conductive Paper for Energy-Storage Devices», *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106, pp. 21490-21494.

HULICOVA, D. YAMASHITA, J. SONEDA, Y. HATORI, H. KODAMA, M. (2005). «Supercapacitors prepared from melamine-based carbon», *Chemistry of Materials* 17, pp. 1241-1247.

HULICOVA-JURCAKOVA, D. PUZIY, M.A. PODDUBNAYA, O.I. SUÁREZ-GARCÍA, F. TASCÓN, J.M.D. LU, G.Q. (2009). «Highly stable performance of supercapacitors from phosphorous-enriched carbons», *Journal of American Chemical Society* 131, pp. 5026-5027.

INAGAKI, M. KONNO, H. TANAIKE, O. (2010). «Carbon materials for electrochemical capacitors», *Journal of Power Sources* 195, pp. 7880-7903.

JIANG, H. LEE, P.S. LI, C. (2012). «3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors», *Energy & Environmental Science* 6, pp. 41-53.

KHO, M. NAKAJIMA, T. (2000). «Adsorption of aromatic compounds on C_xN-coated activated carbons», *Carbon* 38, pp. 1947-1954.

KHOMENKO, V. RAYMUNDO-PIÑERO, E. BÉGUIN, F. (2008). «High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte», *Journal of Power Sources* 177, pp. 643–651.

LI, Y. FU, Z.Y. SU, B.L. (2012). «Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage», *Advanced Functional Materials* 22, pp. 4634–4667.

LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. SHIRAIISHI, S. KURIHARA, H. OYA, A. (2003). «Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte», *Carbon* 41, pp. 1765–1775.

MALAK, A. FIC, K. LOTA, G. VIX-GUTERL, C. FRACKOWIAK, E. (2010). «Hybrid materials for supercapacitor application», *Journal of Solid State Electrochemistry* 14, pp. 811-816.

MORENO-CASTILLA, C. DAWIDZIUK, M.D. CARRASCO-MARÍN, F. MORALLÓN, E. (2012). «Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics», *Carbon* 50, pp. 3324-3332.

NAOI, K. ISHIMOTO, S. ISOBE, Y. AOYAGI, S. (2010). «High-rate nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors», *Journal of Power Sources* 195(18), pp. 6250-6254.

NAOI, K. SIMON, P. (2008). «New Materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors», *Electrochemical Society Interface* 17, pp. 34-37.

NISHIHARA, H. KYOTANI, T. (2012). «Templated Nanocarbons for Energy Storage», *Advanced Materials* 24, pp. 4473–4498.

PANDOLFO, A.G. HOLLENKAMP, A.F. (2006). «Carbon properties and their role in supercapacitors», *Journal of Power Sources* 157, pp. 11-27.

QU, Q.T. SHI, Y. LI, L.L. GUO, W.L. WU, Y.P. ZHANG, H.P. GUAN, S.Y. HOLZE, R. (2009). « $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ nanoribbons as cathode material for asymmetric supercapacitor in K_2SO_4 solution», *Electrochemistry Communications* 11, pp. 1325-1328.

RAYMUNDO-PIÑERO, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2003). «The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres», *Carbon* 41(10), pp. 1925–1932.

RAYMUNDO-PINERO, E. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. FIND, J. WILD, U. AND SCHLOGL, R. (2002). «Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin», *Carbon* 40(4), pp. 597–608.

RAYMUNDO-PIÑERO, E. LEROUX, F. BÉGUIN, F. (2006). «A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer», *Advanced Materials* 18, pp. 1877-1882.

SALINAS-TORRES, D. SIEBEN, J.M. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. (2013). «Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbón fibre-PANI electrodes», *Electrochimica Acta* 89, pp. 326-333.

SALINAS-TORRES, D. SIEBEN, J.M., LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. BURGHAMMER, M. RIEKEL, C. CAZORLA-AMORÓS, D. (2012). «Characterization of activated carbon fiber/polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering», *Carbon* 50, pp.1051-1056.

SALITRA, G. SOFFER, A. ELIAD, L. COHEN, Y. AURBACH, D. (2000). «Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions», *Journal of The Electrochemical Society* 147, pp. 2486–2493.

SHEN, W. FAN, W. (20123). «Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application», *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4), pp. 999-1013.

SHERRILL, S.A. BANERJEE, P. RUBLOFF, G.W. LEE, S.B. (2011). «High to ultra-high power electrical energy storage», *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, pp. 207-214.

SHIRAIISHI, S. KURIHARA, H. SHI, L. NAKAYAMA, T. OYA, A. (2002). «Electric Double-Layer Capacitance of Meso/Macroporous Activated Carbon Fibers Prepared by the Blending Method I. Nickel-Loaded

Activated Carbon Fibers in Propylene Carbonate Solution Containing LiClO_4 Salt», *Journal of The Electrochemical Society* 149, pp. A855–A861.

SHIRAIISHI, S. YUKIKO, E. ONDA, K. TSUKADA, H. (2013) «Electric double layer capacitor using seamless activated carbon electrode», Carbon Conference 2013, Libro de actas.

SIMON, P. BURKE, A. (2008). «Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more», *The Electrochemical Society Interface* 17, pp. 38–43.

SNOOK, G.A. WILSON, G.J. PANDOLFO, A.G. (2009). «Mathematical functions for optimisation of conducting polymer/activated carbon asymmetric supercapacitors» *Journal of Power Sources* 186, pp. 216–223.

SPARNAAY, M.J. (1972). *The electrical double layer*, Oxford: Pergamon Press, pp. 1–19.

STOLLER, M.D. RUOFF, R.S. (2010). «Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors» *Energy & Environmental Science* 3, pp. 1294–301.

SUBRAMANIAM, C.K. MAIYALAGAN, T. (2012) «Double layer energy storage in graphene - a study.» *Micro and Nanosystems* 4, pp. 180–185.

WEINGARTH, D. NOH, H. FOELSKE-SCHMITZ, A. WOKAUN, A. KÖTZ, R. (2013). «A reliable determination method of stability limits for electrochemical double layer capacitors», *Electrochimica Acta* 103, pp. 119–124.

WINTER, M. BRODD, R.J. (2004). «What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?», *Chemical Reviews* 104, pp. 4245–4269.

ZHANG, L.L. ZHAO, X.S. (2009). «Carbon-based materials as supercapacitor electrodes», *Chemical Society Reviews* 38, pp. 2520–2531.

ZHU, Z.H. HATORI, H. WANG, S.B. LU, G.Q. (2005). «Insights into hydrogen atom adsorption on and the electrochemical properties of nitrogen-substituted carbon materials», *Journal of Physical Chemistry B* 109, pp. 16744–16749.