



**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**  
**Departamento de Ingeniería Electrónica y Automática**

## **TESIS DOCTORAL**

**ANÁLISIS, MODELADO E IDENTIFICACIÓN DE LOS  
CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE DOBLE CAPA**

*Autor: Rodolfo R. Martín Hernández*

Enero 2014



## RESUMEN

Los condensadores Electroquímicos de doble capa, “EDLCs” por sus siglas en inglés, son la clase de supercondensadores más utilizada en las diferentes aplicaciones industriales. Pese a presentar un comportamiento diferente a los condensadores convencionales, por analogía, los fabricantes los caracterizan de forma semejante.

Las técnicas de medida utilizadas, en esta tesis, para obtener los datos experimentales son la espectroscopia de impedancia electroquímica y la carga y descarga a corriente constante. Dichos datos muestran significativas diferencias entre los EDLCs y los condensadores convencionales.

Un buen modelo permite una mejor comprensión del funcionamiento del EDLC en sus diversos entornos. Entre los procedimientos habituales para modelar la dinámica de los sistemas reales se encuentran las ecuaciones diferenciales. En la mayoría de los casos, las ecuaciones diferenciales se basan en derivadas convencionales, produciendo modelos matemáticos suficientemente precisos. Sin embargo, existen una gran variedad de sistemas o fenómenos en los que los modelos matemáticos basados en ecuaciones diferenciales ordinarias no proporcionan soluciones satisfactorias. Uno de estos sistemas son los EDLCs donde, se pueden utilizar la derivada fraccional para mejorar la precisión del mismo.

En la presente tesis han sido objeto de estudio las características de los EDLCs, se han analizado diferentes modelos clásicos y se han desarrollado nuevos modelos fraccionales que son capaces de reproducir, con un mínimo error, su comportamiento en los diferentes entornos de funcionamiento.

Utilizando los datos experimentales se han identificado diferentes modelos, tanto en frecuencia como desde el punto de vista dinámico, estudiando su fidelidad (precisión del modelo) y su accesibilidad (determinación y medida de los parámetros del modelo) con excelentes resultados.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis Directores de Tesis, por su comprensión y su labor de dirección sin cuya ayuda me hubiese sido imposible realizar este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos de la Universidad de Las Palmas por el apoyo recibido ante las situaciones adversas.

Por último, a Laly, Adriana y Paula por su comprensión y por los momentos que este trabajo les ha robado.

Extraigo de esta tesis un gran enriquecimiento personal de la calidad humana de todas las personas que, directa e indirectamente, han participado en el desarrollo de la misma. A todos, GRACIAS.



# ÍNDICE

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1.	Antecedentes .....	3
1.2.	Objetivos .....	5

## CAPITULO II: ESTADO DEL ARTE DE LOS SUPERCONDENSADORES

2.1.	Introducción .....	9
2.2.	Historia de los supercondensadores.....	9
2.3.	Clasificación de los condensadores .....	11
	2.3.1. <i>Los condensadores electrostáticos</i> .....	11
	2.3.2. <i>Los condensadores electrolíticos</i> .....	12
	2.3.3. <i>Los supercondensadores</i> .....	12
2.4.	Condensadores de doble capa electroquímicos (EDLCs).....	14
	2.4.1. <i>Principio de funcionamiento</i> .....	14
	2.4.2. <i>Clases de EDLCs</i> .....	18
	2.4.2.1. <i>Carbón activado</i> .....	18
	2.4.2.2. <i>Aerogel de carbón</i> .....	19
	2.4.2.3. <i>Nanotubos de carbón</i> .....	19
2.5.	<i>Pseudocondensadores</i> .....	20
	2.5.1. <i>Polímeros conductores</i> .....	20

2.5.2. Óxidos metálicos .....	21
2.6. Supercondensadores híbridos .....	21
2.6.1. Compuestos.....	22
2.6.2. Asimétricos.....	22
2.6.3. Tipo batería.....	23
2.7. Fundamentos eléctricos de los supercondensadores .....	23

### **CAPITULO III: EQUIPOS DE MEDIDA**

3.1. Introducción.....	31
3.2. Técnicas de medida .....	31
3.2. Equipo de medida de las características estáticas .....	33
3.3. Equipo de medida de las características dinámicas .....	35

### **CAPITULO IV: CARACTERÍSTICAS DE LOS CONDENSADORES CONVENCIONALES Y EDLCS**

4.1. Introducción.....	45
4.2. Características estáticas de los condensadores convencionales.....	45
4.3. Características estáticas de los EDLCs.....	46
4.4. Características dinámicas de los condensadores convencionales.....	50
4.5. Características dinámicas de los EDLCs.....	53

## CAPITULO V: PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS EDLCS

5.1.	Introducción .....	59
5.2.	Propiedades de los EDLCs proporcionadas por los fabricantes .....	59
5.3.	Propiedades de los ensayos de carga y descarga .....	66
	5.3.1. <i>Resultados experimentales de los ensayos de carga</i> .....	69
	5.3.2. <i>Resultados experimentales de los ensayos de descarga</i> .....	73
5.4.	Resultados de los EDLCs en transitorios de larga duración .....	77
5.5.	Análisis de la de redistribución de carga.....	78
5.6.	Conclusiones .....	80

## CAPITULO VI: MODELADO DE LOS EDLCS

6.1.	Introducción .....	85
6.2.	Modelo teórico .....	86
6.3.	Modelo de constantes distribuidas .....	88
6.4.	Modelos clásicos RC en el dominio de la frecuencia .....	89
6.5.	Modelos dinámicos RC.....	92
	6.5.1. <i>Modelo básico</i> .....	92
	6.5.2. <i>Modelo con capacidad dependiente del voltaje</i> .....	93
	6.5.3. <i>Modelo energético</i> .....	96
6.6.	Modelos fraccionales .....	97
	6.6.1. <i>Modelos frecuenciales con células electroquímicas</i> .....	98
	6.6.2. <i>Modelo frecuencial con polos y ceros fraccionales</i> .....	101
	6.6.3. <i>Modelo dinámico fraccional</i> .....	104
6.7.	Impedancia equivalente de las combinaciones de EDLCs .....	106

## **CAPITULO VII: IDENTIFICACIÓN DE LOS MODELOS ESTUDIADOS**

7.1.	Introducción.....	111
7.2.	Identificación de diferentes modelos en el dominio de la frecuencia ..	112
	7.2.1. Modelos clásicos de redes RC.....	113
	7.2.2. Modelos fraccionales .....	114
	7.2.2.1. Modelos con células electroquímicas.....	115
	7.2.2.2. Modelo con polos y ceros fraccionales.....	119
	7.2.3. Identificación de las combinaciones de EDLCs .....	121
7.3.	Identificación de diferentes modelos dinámicos de carga y descarga..	128
	7.3.1. Modelo básico .....	129
	7.3.2. Modelo con capacidad dependiente del voltaje .....	131
	7.3.3. Modelo fraccional .....	134

## **CAPITULO VIII: CONCLUSIONES PUBLICACIONES Y LÍNEAS FUTURAS**

8.1.	Conclusiones .....	139
8.2.	Publicaciones .....	140
8.3.	Líneas futuras.....	142

<b>ANEXO I:</b>	Ensayos de carga y descarga .....	145
-----------------	-----------------------------------	-----

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	161
-----------------------------------	-------	-----

## SÍMBOLOS PRINCIPALES:

C: Capacidad del condensador.

$C_{0C}$  y  $C_{1C}$ : Parámetros capacitivos, del modelo de capacidad variable, en carga.

$C_{0D}$  y  $C_{1D}$ : Parámetros capacitivos, del modelo de capacidad variable, en descarga.

$C_C$  y  $C_D$ : Capacidad media de carga y descarga en el modelo básico del EDLC.

$C_{dif}$ : Pseudocapacidad que define el valor capacitivo para cada valor de tensión.

$CPE(j\omega)$ : Elemento de fase constante, función de  $C_0$ , (capacidad para  $\omega = 1 \text{ rad/sg}$ ) y de  $n$ .

$C_\alpha$  y  $C_\beta$ : Capacidad de carga y descarga del modelo dinámico fraccional.

$C_m^{V_2-V_1}$ : Capacidad media en el rango de tensión de  $V_2$  hasta  $V_1$ .

d: Anchura entre las armaduras del condensador.

$\Phi$ : Ángulo de desfase entre la tensión y la corriente.

$H(j\omega)$ : Havriliak y Negami, función de 4 parámetros  $\phi$ ,  $\mu$ ,  $\tau_0$ , y  $(C_0-C_\infty)$ .

$i(t)$ : Corriente alterna que circula por el condensador o EDLC.

I: Fazor de la Intensidad resultante.

$\int_0^Q f(t)$ : Integral fraccional entre 0 y Q de la función  $f(t)$ .

K: Parámetro inversamente proporcional capacidad del modelo de polos y ceros fraccionales.

$L_1$ : Tiempo de vida del EDLC a la temperatura  $T_1$ .

$O(j\omega)$ : Impedancia de Warburg finita, función de los parámetros  $Y_0$  y B.

$P_{max}$ : Potencia máxima durante la descarga.

$R_p$ : Resistencia paralelo equivalente del condensador.

$R_s$ : Resistencia serie equivalente media del condensador ó EDLC.

$R_{S1}$ : Resistencia serie equivalente de carga del EDLC.

$R_{S2}$ : Resistencia serie equivalente de descarga del EDLC

S: Área superficial del electrodo condensador.

T: Temperatura de funcionamiento.

V: Fazor del voltaje de excitación.

$v_c(t)$ : Tensión alterna entre las armaduras del condensador o EDLC.

$V_R(t)$ : Caída de voltaje ocasionada por la resistencia  $R_s$  en un condensador o EDLC.

$W(j\omega)$ : La impedancia de Warburg, función de un único parámetro  $Y_{0w}$ .

$W$ : Energía eléctrica almacenada por un condensador.

$w$ : Pulsación del voltaje o corriente alterna.

$w_0$ : Valor de  $w$  donde la fase cambia de sentido en modelo de polos y ceros fraccionales.

$Z(j\omega)$ : Impedancia del EDLC, definida como el cociente entre los fasores de tensión y corriente.

$Z^*$ : Impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado.

$\alpha$ : Pendiente en alta frecuencia del modelo de polos y ceros fraccionales.

$\alpha_d, \beta_d$ : Coeficientes de fraccionalidad del modelo dinámico fraccional.

$\beta$ : Pendiente en baja frecuencia del modelo de polos y ceros fraccionales.

$\Delta q(t)$ : Incremento de carga eléctrica almacenada en el condensador o EDLC.

$\Delta Q_{V_1}^{V_2}$ : Incremento de carga, en un rango de voltaje  $V_1 - V_2$ , en los test de corriente constante.

$\Delta V_C(t)$ : Incremento de voltaje producido por la variación de la carga eléctrica almacenada.

$\Delta V_{cc}$ : Incremento de voltaje producido por la variación de la carga eléctrica almacenada para el modelo de capacidad variable con el voltaje.

$\Delta V_{cd}$ : Decremento de voltaje producido por la variación de la carga eléctrica almacenada para el modelo de capacidad variable con el voltaje.

$\Delta V_{c\alpha}$ : Incremento de voltaje producido por la variación de la carga eléctrica almacenada para el modelo de dinámico fraccional.

$\Delta V_{c\beta}$ : Decremento de voltaje producido por la variación de la carga eléctrica almacenada para el modelo de dinámico fraccional.

$\Gamma(\alpha)$ : Función gamma.

$\varepsilon, \varepsilon_r$ : Error absoluto y error relativo.

$\varepsilon_0$ : Permitividad eléctrica del vacío.

$\varepsilon'_r$ : Permitividad eléctrica relativa del dieléctrico.

$\eta_{1m\acute{a}x}, \eta_{2m\acute{a}x}$ : Coeficientes de variabilidad máximos en los ensayos de descarga.

$\eta_{m\acute{a}x}$ : Coeficiente de variabilidad máximo en los ensayos de carga.

$\sigma$ : Función de error de los diferentes modelos en frecuencia.

$\sigma_{C1}, \sigma_{D1}$ : Funciones de error del modelo dinámico básico en carga y descarga.

$\sigma_{C2}, \sigma_{D2}$ : Funciones de error del modelo de capacidad variable en carga y descarga.

$\sigma_{C3}, \sigma_{D3}$ : Funciones de error del modelo fraccional dinámico en carga y descarga.

# **CAPITULO I**

## **INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Antecedentes

En respuesta al cambiante panorama mundial, la energía se ha convertido en un foco primario de atención de la comunidad científica y política mundial. Una de las formas de energía predominantes, desde hace más de un siglo, es la Energía Eléctrica que se ha convertido en la gran piedra angular de la economía global. Tanto es así, que el desarrollo tecnológico de la industria eléctrica y su estructura de aprovisionamiento de materias primas determinan la evolución de otros sectores de la industria.

Todo esto, junto con las tendencias actuales hacia la conservación y el uso racional de los recursos, hace que cualquier esfuerzo en la mejora de los parámetros que caracterizan, tanto a la transformación, desde cualquier tipo de fuente de energía a energía eléctrica, como su posterior transporte y distribución sea un paso adelante para la obtención de beneficios económicos, sociales y medioambientales.

Una de las características más importantes de la energía eléctrica es que se requiere que en cada instante la oferta sea igual a la demanda, lo que implica una coordinación entre la producción y las decisiones de inversión en generación y transporte de la energía eléctrica. La existencia de subsistemas intermedios que aseguren el suministro de energía a los distintos consumidores de forma flexible y económica mejorara el aprovechamiento energético<sup>[HadJu08], [SahQw09]</sup>. Las redes inteligentes llamadas “smart grid” permiten integrar las energías renovables y los sistemas de almacenamiento en la red eléctrica<sup>[HanXu11]</sup>. La utilización de

supercondensadores en los sistemas de almacenamiento limita el impacto de las fluctuaciones de potencia que pueden introducir las fuentes de energía renovables<sup>[Cheng11]</sup> y mejoran el tiempo de vida y la calidad del sistema eléctrico.

Otro sector importante en el consumo de energía eléctrica es el sector del transporte, responsable de alrededor un cuarto de el consumo de energía mundial total<sup>[Malmb07]</sup> que, hasta el presente, utiliza energía procedente de combustibles fósiles no renovables. Como estos combustibles producen gases de combustión, en forma de CO<sub>2</sub>, son responsables, en gran medida, del aumento de la cantidad de gases invernadero en la atmósfera. Un paso necesario en el desarrollo sostenible es encontrar combustibles y tecnologías alternativas que mejoren los sistemas existentes. Los principales fabricantes de coches demuestran interés en desarrollar tecnologías para reducir la dependencia de petróleo<sup>[Toyota12],[Honda12],[Ford12]</sup>. Estas soluciones ya están siendo comercializadas en vehículos económicos.

Tanto en los vehículos híbridos como los eléctricos o los de pila de combustible<sup>[ThoRaD05],[ThChS09],[MedKu12],[CaoEm12]</sup> utilizan los supercondensadores para satisfacer las demandas puntuales elevadas de potencia. Aceleraciones bruscas, freno regenerativo, paradas y arranques, o fluctuaciones de tensión del sistema principal pueden emplear supercondensadores para una mejor gestión de la energía. Otros tipos de transporte como tranvías y metros<sup>[CilaT11]</sup> también utilizan estos componentes para mejorar su rendimiento energético al permitir la recuperación de la energía de frenado, proporcionando una reducción del coste y mantenimiento del sistema.

Otros sistemas, como los ascensores<sup>[AtNaT07]</sup>, presentan ciclos de carga caracterizados por un equilibrio en la demanda de energética entre los movimientos de subida y bajada. Sin embargo, en cuanto a potencia se refiere, durante la aceleración del movimiento de subida se produce una demanda de potencia mientras, en la desaceleración, de bajada se produce un excedente. Dicho excedente se puede almacenar en un supercondensador y liberarse durante la demanda manteniendo un equilibrio de potencia en el sistema.

Sin embargo, los supercondensadores se consideraban inadecuados como principales fuentes de almacenamiento de energía debido a su bajo valor energético en relación con las pilas secundarias. Debido a la aparición de nuevas tecnologías y nuevos productos químicos la energía específica de los mismos ha aumentado a la vez que se ha reducido su coste. Actualmente, se consideran una alternativa atractiva como fuentes principales de almacenamiento de energía<sup>[Uno11]</sup> debido, sobre todo, a su larga vida.

El comportamiento de los supercondensadores no es sencillo y su caracterización resulta compleja. Los diferentes modelos que han aparecido en la literatura<sup>[Belhac01],[Zubie97],[NeCaT03]</sup> tratan de reproducir su funcionamiento en las diferentes aplicaciones. El funcionamiento de los supercondensadores, principalmente, en la región de difusión ha abierto la puerta a la utilización de modelos fraccionales<sup>[QuRaN06],[MaQuR08]</sup>. No obstante, tanto la caracterización como la obtención de un modelo sencillo y preciso que pueda integrarse en el análisis y simulación de sistemas más complejos es una tarea inacabada.

## 1.2. Objetivos

Los supercondensadores como sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía están en el centro de numerosas investigaciones<sup>[JayBa08],[ShaBh10],[LeKiLe07],[MuTaH08]</sup>. La realización de pruebas y ensayos de caracterización que permitan conocer y determinar su comportamiento es básico. A partir de sus resultados se pueden obtener modelos precisos que mejoren la comprensión de su funcionamiento en los diversos entornos de trabajo. Esta Tesis estudia los supercondensadores desde un punto de vista eléctrico analiza diferentes modelos clásicos y desarrolla nuevos modelos que tengan en cuenta el comportamiento electroquímico de los supercondensadores, permitiendo una mejor integración del mismo en las plataformas de simulación de los sistemas eléctricos.

Los objetivos particulares son los siguientes:

- Adquirir un conocimiento del funcionamiento, caracterización y modelado de los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLCs).
- Seleccionar las técnicas de modelado más apropiadas y, aplicarlas a diferentes EDLCs y entornos de trabajo.
- Realización de pruebas y ensayos que permitan conocer y determinar el comportamiento de los EDLCs.
- Analizar los modelos clásicos más característicos de los EDLCs.
- Analizar y definir nuevos modelos que tengan en cuenta las características específicas de los EDLCs.
- Identificar y comparar los modelos clásicos y los nuevos modelos presentados.

El contenido de esta Tesis está distribuido en 8 capítulos. El capítulo 2 introduce a la historia y clasificación de los diferentes tipos de supercondensadores y sus diferentes técnicas de medida. Los equipos de medida y las características eléctricas básicas de los condensadores y EDLCs se presentan en los capítulos 3 y 4. El 5 analiza las propiedades experimentales y las presentadas por los diferentes fabricantes de EDLCs. Los modelos clásicos y fraccionales se presentan en el capítulo 6. El capítulo 7 identifica los modelos analizados y compara sus resultados. Por último, se finaliza en el capítulo 8 con las conclusiones, futuros trabajos y publicaciones realizadas.

## **CAPITULO II**

# ***ESTADO DEL ARTE DE LOS SUPERCONDENSADORES***



## 2.1. Introducción

Los supercondensadores, también conocidos como ultracondensadores, condensadores electroquímicos de doble capa ó pseudocondensadores, son dispositivos cuyo funcionamiento en los últimos años ha evolucionado considerablemente. Los diferentes nombres que se han acuñado con el transcurso del tiempo han dado lugar a una gran confusión con respecto a la terminología para referenciar los diversos tipos existentes. Antes de comenzar un estudio más profundo, se debe aclarar este confuso panorama presentando, en este capítulo, su historia, su clasificación y sobre todo, describiendo los diferentes tipos de supercondensadores existentes.

## 2.2. Historia de los supercondensadores

El supercondensador, basado en el concepto de la doble capa, aparece descrito, por primera vez, por el físico alemán Hermann von Helmholtz en el año 1853<sup>[Conway]</sup>. Sin embargo, transcurrieron muchos años hasta que la Compañía General Electric desarrolló la primera patente de un condensador basado en una estructura capacitiva de doble capa (“Low voltaje electrolytic capacitor” U.S patent 20800616, 23 Julio 1957). Este condensador constaba de electrodos de carbón poroso y usaba mecanismos capacitivos de doble capa para la carga. En 1966, la compañía Standard Oil de Ohio (Sohio) patentó los supercondensadores para aplicaciones prácticas (US Patent 3288641, 29 Noviembre 1966). En la década de los setenta, la Compañía Eléctrica Japonesa (NEC), con la autorización tecnológica de Sohio, introdujo el primer producto con supercondensadores en el mercado, como un diseño back-up de memoria para ordenadores<sup>[NoNaY01]</sup>.

A partir de ese momento, aparecieron otras compañías, como Maxwell, Siemens, NEC, Epcos, Panasonic<sup>[GuBoB03]</sup> que fabricaron sus propios diseños. Los mayores fabricantes en los 90 fueron Nippon Chemi-Con (NCC) de Japón y NessCap. Otras compañías como Cooper-Bussmann en USA, ESMA en Rusia, ELNA en Japón, Cap-XX en Australia, etc. han introducido sus propios diseños en un mercado en desarrollo<sup>[Namis03]</sup>.

A lo largo de estos años de historia han ido apareciendo diversas aplicaciones de los supercondensadores y aunque, como se ha mencionado en el capítulo I, los sectores de crecimiento más importantes están en los sectores del transporte<sup>[Burke10]</sup> y almacenamiento y estabilización de la energía<sup>[Belya06],[Belya05],[RaSeQ10]</sup> también son utilizados en teléfonos móviles<sup>[PaKoP02]</sup>, pulsos laser<sup>[AdMaP02]</sup>, dispositivos digitales de comunicación<sup>[JaHaH03]</sup> y pequeños aparatos domésticos como portátiles, destornilladores, cámaras de fotos y video, etc <sup>[Gallay05], [MilBu08]</sup>. Además, debido a su estabilidad cíclica y larga vida, son adecuados para aplicaciones que involucran usuarios en lugares remotos, tales como aguas profundas o ambientes de montaña<sup>[Conwa99]</sup>.

Un ejemplo, que demuestra la seguridad y fiabilidad que ha alcanzado esta tecnología, es el uso de estos diseños en los sistemas de potencia de las puertas de emergencia del Airbus A380. Un informe del Departamento de Energía de los EE.UU<sup>[DepEn07]</sup> asigna, como sistemas de almacenamiento, tanta importancia a los supercondensadores como a las baterías.

Por otra parte, las publicaciones relacionadas con estos diseños, que aparecen en el mundo de los negocios y de la investigación, muestran un creciente interés por los mismos tanto desde el mundo del automóvil como desde los sistemas de almacenamiento de energía. El mercado mundial de los supercondensadores movió

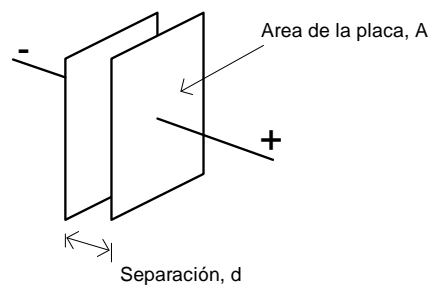
durante el año 2007, 275 millones de dólares y se espera que en el año 2015 mueva, según los estudios, entre 560 y 700 millones de dólares.

## 2.3. Clasificación de los condensadores

Hay tres grandes grupos de condensadores: **electrostáticos**, **electrolíticos** y **supercondensadores**. Las dos primeras categorías, llamados “condensadores convencionales”, están totalmente introducidas en el mercado y sus aplicaciones ya desarrolladas. Sin embargo, la tercera categoría aún se encuentra en desarrollo y sus aplicaciones son cada vez mayores, debido al descubrimiento de nuevos materiales que mejoran el rendimiento de estos dispositivos.

### 2.3.1. Los condensadores electrostáticos

Están constituidos típicamente por dos electrodos metálicos (placas paralelas) separados por un dieléctrico<sup>[Serwa90]</sup>, como se muestra en la figura 1.



**Figura 1. Condensador de placas paralelas simplificado**

El dieléctrico es un material no conductor (plástico, papel, etc.) que se inserta entre las armaduras paralelas del electrodo metálico. La rigidez del material dieléctrico medida en voltios por metro determina el voltaje de funcionamiento del condensador<sup>[Muller71]</sup>.

### **2.3.2. Los condensadores electrolíticos**

Se construyen de forma similar a los electrostáticos, pero tienen un electrolito conductor en contacto directo con los electrodos de metal. Las capacidades electrolíticas de aluminio están hechas de dos láminas conductoras de aluminio y un electrolito de papel empapado<sup>[KiYoK90]</sup>. La capa de óxido, que sirve como dieléctrico, es muy fina y da lugar a una capacidad por unidad de volumen mucho mayor que en las capacidades electrostáticas. El inconveniente que tienen estos condensadores es que el voltaje permitido entre sus terminales no es muy alto debido a la baja rigidez del material dieléctrico.

### **2.3.3. Los supercondensadores**

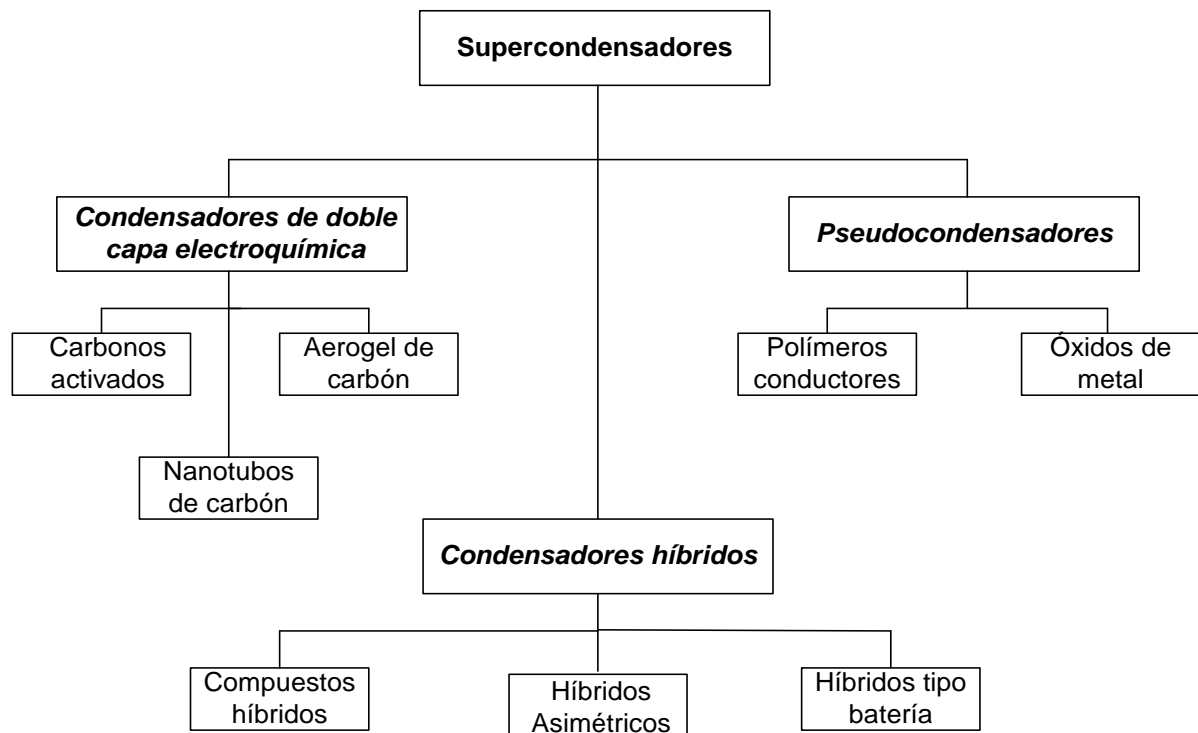
También usan una solución electrolítica pero, la capacidad por unidad de volumen, es mayor que en los dos grupos anteriores debido a que la estructura porosa de sus electrodos genera una elevada superficie. Además, la separación entre el electrolito y los iones de carga en la superficie del electrodo es pequeña. Esto genera una elevada capacidad por unidad de volumen que produce mayor densidad de potencia que en los condensadores convencionales<sup>[Atcit06]</sup>.

Estos diseños se clasifican en dos categorías: los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLCs, por sus siglas en inglés) y los pseudocondensadores. A los que se ha añadido una tercera categoría: los condensadores híbridos. La figura 2 muestra una clasificación de las diferentes clases y subclases de supercondensadores<sup>[Tawir09]</sup>.

Cada clase se caracteriza por su mecanismo para almacenar la carga. Éste puede ser faradaico, no faradaico, ó una combinación de ambos. Los procesos de Faraday, como las reacciones de oxidación-reducción, implican la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. Un dispositivo no faradaico, por el contrario,

no utiliza un mecanismo químico, sino que, las cargas se distribuyen en la superficie, por procesos físicos, que no implican la formación o ruptura de enlaces químicos.

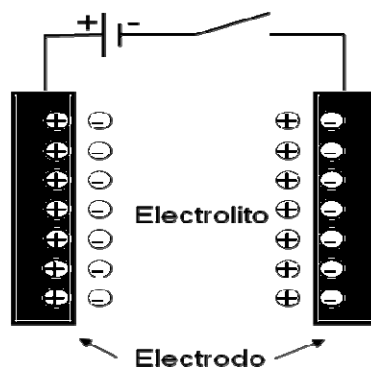
La clasificación, que se muestra en la figura 2, se basa en el material de fabricación de los electrodos. Mientras que los condensadores de doble capa electroquímica (EDLCs) emplean materiales o derivados del carbón, de gran superficie por unidad de área, tales como carbón activado, nanofibras de carbón, aerogeles ó nanotubos de carbón (CNTs)<sup>[FraBe04]</sup>; los pseudocondensadores emplean óxidos de metal como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$  y  $\text{MnO}_2$  o polímeros conductores, como materiales para la fabricación de los electrodos<sup>[ArMaM96]</sup>. En los últimos años, diferentes investigaciones han integrado los materiales de fabricación de los electrodos de EDLCs y pseudocondensadores para obtener una nueva generación de diseños, de gran rendimiento, llamados supercondensadores híbridos<sup>[LoSiL11]</sup>.



**Figura 2. Taxonomía de los supercondensadores. Clasificación y tipos**

## 2.4. Condensadores de doble capa electroquímicos

Después de que los ingenieros de SOHIO eligieran el carbón para fabricar los electrodos del primer supercondensador, los EDLCs se han construido con dos electrodos de carbón, un electrolito, y un separador. En la figura 3 se presenta un esquema simplificado de un EDLC típico.

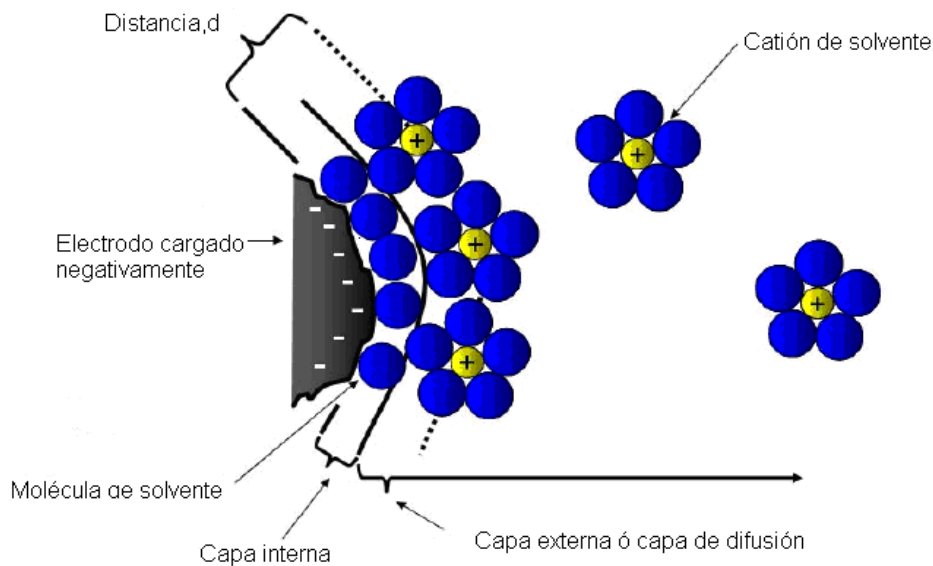


**Figura 3. Esquema básico de un EDLC**

### 2.4.1. Principio de funcionamiento

Como en los condensadores convencionales, el almacenamiento de la carga, en los EDLCs, se hace electrostáticamente. Por tanto, no hay transferencia de carga entre electrodo y electrolito. El principio de funcionamiento reposa en las propiedades capacitivas de la interfase entre un conductor electrónico sólido y un conductor iónico líquido. Como ya se ha dicho, estas propiedades fueron descubiertas, por el físico Helmholtz, en 1853. Posteriormente, Gouy y Chapman, en 1910 y 1913, descubrieron y estudiaron el fenómeno de la distribución de cargas (iones) en el volumen del electrolito. Finalmente, Stern, en 1924, analizó las dimensiones de los iones y de las moléculas del solvente del electrolito<sup>[Belch01]</sup>. Estas aproximaciones son de naturaleza puramente electrostática y no tienen en cuenta las interacciones químicas que puedan existir entre el electrodo y el electrolito. Por consiguiente, los iones mantendrán su carga eléctrica en la superficie del electrodo.

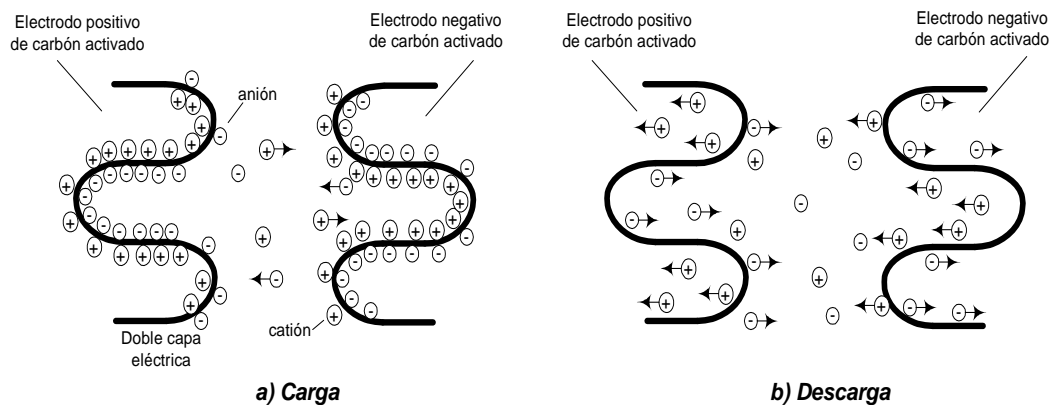
Cuando se aplica un voltaje eléctrico a los electrodos, los electrones se acumulan sobre el electrodo negativo, atrayendo a los cationes cargados positivamente, que se acumulan sobre su superficie, para mantener el equilibrio local de carga. De forma similar, la ausencia de electrones en el electrodo positivo atrae a los aniones cargados negativamente consiguiendo el equilibrio de carga en su superficie. Esta separación de carga electrónica e iónica da lugar a los llamados condensadores de doble capa. La ausencia de verdaderas reacciones químicas permite gran reversibilidad y un tiempo de vida de más de 100.000 ciclos<sup>[Burke07]</sup>.



**Figura 4. Acumulación de cationes simplificada sobre una partícula cargada negativamente**

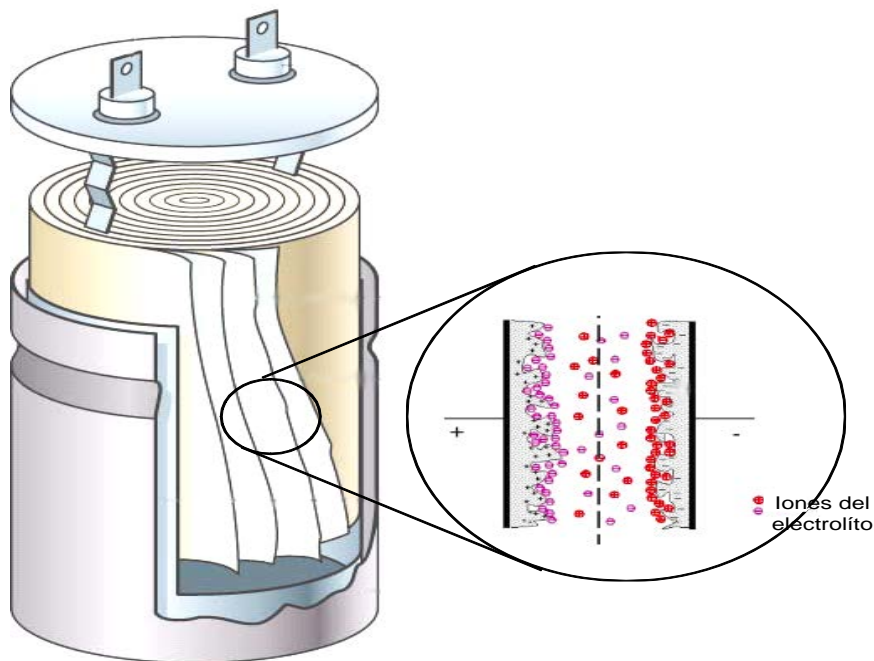
El conjunto de los iones acumulados depende del potencial eléctrico. Un mayor potencial da lugar a una concentración de iones más alta en la superficie y viceversa. Además, con la presencia del potencial eléctrico se forman dos capas en el electrolito cerca de la superficie del electrodo<sup>[Namis03]</sup>; la capa interna (conocida como la capa de Helmholtz) y, la capa externa (ó de difusión). Mientras la primera está compuesta de moléculas de solvente, no conductoras, la capa externa consta de iones disueltos, rodeados por moléculas de solvente, que son atraídos y se mantienen cerca del electrodo por medio de fuerzas electrostáticas. Una acumulación de cationes sobre un electrodo cargado negativamente se muestra en la figura 4. La distancia  $d$  entre los

iones y las partículas del electrodo, es análoga a la separación entre las placas de un condensador convencional, pudiendo llegar a ser del orden de unos pocos amstrongs.



**Figura 5. Funcionamiento de un EDLC durante la carga y descarga**

Tanto durante la carga como durante la descarga el electrolito conduce con la ayuda de los iones disueltos, que se mantienen lejos de la superficie, permitiendo la conducción entre el electrodo positivo y negativo. La figura 5 representa un esquema básico del funcionamiento, tanto durante la carga como durante la descarga, de los EDLCs.



**Figura 6. Estructura interna de los EDLCs de doble capa eléctrica**

La figura 6 muestra un esquema de la estructura interna de un condensador de doble capa. El almacenamiento de la energía, como se ha dicho, se efectúa por la distribución de los iones del electrolito en la superficie de cada electrodo, bajo la influencia electrostática de la tensión aplicada.

En cuanto a la función dieléctrica está asegurada por las moléculas del disolvente del electrolito. Las características de funcionamiento de un EDLC se pueden ajustar cambiando la naturaleza de su electrolito. Se utilizan electrolitos acuosos u orgánicos. Los electrolitos acuosos, tales como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de potasio (KOH), tienen una menor resistencia interna y menores requisitos, con respecto al tamaño de los poros, que los electrolitos orgánicos, como el acetonitrilo. Sin embargo, los electrolitos acuosos tienen voltajes de ruptura menores. Por tanto, para elegir entre un electrolito acuoso u orgánico, se deben considerar las ventajas y las desventajas entre la capacidad, la resistencia equivalente serie y el voltaje de ruptura<sup>[KotCa00]</sup>.

Investigaciones posteriores, demuestran que la disponibilidad de poros en los electrodos es de vital importancia y juega junto con el tamaño y volumen de los poros, un papel esencial en el almacenamiento de la carga<sup>[JuViF04],[WanPi13]</sup>. An et al.<sup>[AnJeH02]</sup> comprobaron que los microporos (<20 Å) y los macroporos (>500 Å) no son apropiados para los electrodos del supercondensador. Los microporos proporcionan un ritmo lento de difusión del electrolito mientras que, los macroporos son demasiado grandes para mantener los iones hidratados. Los mesoporos (20Å - 500 Å) son ideales para almacenar la carga. Frackowiak et al.<sup>[FraBe04]</sup>, demostraron que el ritmo de la accesibilidad electroquímica viene impuesto por la movilidad de los iones dentro de los poros.

## **2.4.2. Clases de EDLCs**

Aunque la naturaleza del electrolito es de gran importancia en el diseño del supercondensador, las diferentes subclases de EDLCs se distinguen, como se ha indicado en el apartado 2.3.3, por el tipo de carbón utilizado en la fabricación de los electrodos. El carbón activado, los aerogeles de carbón, y los nanotubos de carbón son los tres tipos de materiales, derivados del carbón, más usados.

### **2.4.2.1. Carbón activado**

El carbón activado es el material más utilizado, en los electrodos de los EDLCs, debido a que es un material poco costoso y posee una elevada superficie por unidad de área. El carbón activado utiliza una compleja estructura porosa compuesta de diferentes formas: microporos, mesoporos y macroporos. Aunque, la capacidad es directamente proporcional a la superficie, la evidencia empírica demuestra que no todas las superficies del electrodo contribuyen de igual forma a la capacidad del dispositivo<sup>[CoBiW97]</sup>. Este fenómeno, se cree que es debido a que los iones del electrolito son demasiado grandes para difundirse en los pequeños microporos. Esto evita que algunos poros contribuyan al almacenamiento de la carga. El proceso de activación se realiza, de tal forma, que la distribución de los poros, su tamaño y su volumen se pueda controlar. Los carbones activados se consiguen por tratamiento con KOH y tienen un alto contenido de oxígeno que influye en sus características electroquímicas. Shi<sup>[ShiH96]</sup> sugiere una gran dependencia de la densidad de potencia con la estructura porosa. Se han estudiado las relaciones entre la superficie por unidad de área, el volumen, el tamaño promedio del poro y la distribución de los mismos. También se ha deducido una relación empírica entre la distribución del tamaño de los poros y la densidad de energía o potencia del dispositivo. Los poros de gran tamaño se correlacionan con una mayor densidad de potencia y los poros de menor tamaño se correlacionan con una densidad de energía superior.

En resumen, un área de investigación, importante en el estudio de los EDLCs, es la distribución del tamaño de los poros en los electrodos de carbón activado<sup>[Tawir09]</sup>. En particular, los investigadores se han centrado en determinar su tamaño óptimo, para un determinado tamaño de los iones, y en la mejora de los métodos utilizados para controlar el tamaño del poro durante la fabricación<sup>[HaAoK11]</sup>. Por otra parte, el carbón activado está normalmente en forma de polvo y necesita aglutinantes tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE)<sup>[BoSiF99]</sup>, con los que se fabrica una pasta que se pueda usar como electrodo práctico.

#### **2.4.2.2. Aerogeles de carbón**

Los aerogeles de carbón son materiales altamente mesoporosos que constan de un esqueleto de sólido rígido continuo y de una continua red de poros. Entre sus características favorables están la buena conductividad eléctrica, la estructura de poros controlable y una superficie por unidad de área altamente utilizable. Debido a su estructura continua y a su estabilidad para unirse químicamente, este tipo de electrodos no necesita la aplicación de un adhesivo adicional. Los electrodos fabricados con aerogeles de carbón tienen menor resistencia interna que los electrodos de carbón activado<sup>[ArBrS05], [PrWiF03], [HwaHy03]</sup>. Por esta razón, la principal área de interés en la investigación de los EDLCs, con esta clase de electrodos, es la obtención de diseños con mayor densidad de potencia.

#### **2.4.2.3. Nanotubos de carbón (CNT)**

Desde que los nanotubos se utilizaron por primera vez como electrodos para supercondensadores por Niu et al.<sup>[NiSiH97]</sup> se han convertido en materiales importantes para la fabricación de electrodos. Su naturaleza altamente porosa, su estabilidad química y térmica y su gran superficie por unidad de área son sus principales ventajas<sup>[LiFeN10]</sup>. En estos electrodos los mesoporos están interconectados, lo que

genera una distribución de carga continua que utiliza la casi totalidad de la superficie disponible.

Debido a que los iones del electrolito se difunden mejor en la red de mesoporosos se obtiene una resistencia interna más baja que conduce densidades de potencia mayores<sup>[DuPan06], [SiKuK09]</sup>. Por otra parte, la eficiencia de su estructura permite densidades de energía comparables con otros materiales basados en el carbón.

Existen nanotubos de carbón de paredes simples (SWCNTs) y nanotubos de carbón multipared (MWCNTs)<sup>[FrJuD01]</sup>. La capacidad de los CNTs se puede aumentar significativamente tratando los CNTs con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico en condiciones extremas. Además, se utilizan aglutinantes, como el PVDF y PTFE, para incrementar la capacidad específica de los EDLCs basados en CNTs.

## **2.5. Pseudocondensadores**

En contraste con los EDLCs, que almacenan la carga electrostáticamente, los pseudocondensadores almacenan la carga faradaicamente a través de la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. Esto se logra a través de electroadsorción, reacciones de oxidación reducción e intercalación de iones. Estos procesos de Faraday pueden permitir a los pseudocondensadores obtener mayor capacidad y densidad de energía que los EDLCs<sup>[CoBiW97]</sup>. Existen dos tipos de materiales que se utilizan para almacenar carga en los electrodos de un pseudocondensador: los polímeros de conductores y los óxidos metálicos.

### **2.5.1. Polímeros conductores**

Los supercondensadores con electrodos fabricados con polímeros conductores tienen, comparados con los EDLCs, una capacidad y conductividad relativamente alta y una resistencia interna y coste, relativamente bajo<sup>[ArMaS01]</sup>. En particular, la

configuración con polímeros del tipo n ó p, tienen un electrodo fabricado con un polímero conductor de carga negativa (dopado n) y otro con carga positiva (dopado p), obteniendo, una mayor densidad de potencia y energía.

Sin embargo, la falta de eficiencia de los materiales fabricados con polímeros conductores, con dopaje negativo, ha impedido que los pseudocondensadores alcancen un mayor desarrollo<sup>[FraBe04]</sup>. Además, la fuerza mecánica en lo polímeros conductores, durante las reacciones de oxidación-reducción, limita la estabilidad de los ciclos de carga y descarga<sup>[FrKhJ06]</sup>, obstaculizando su desarrollo.

### **2.5.2. Óxidos metálicos**

Debido a su alta conductividad, los óxidos metálicos, han sido investigados como posibles materiales para los electrodos del pseudocondensador<sup>[PaLoJ09]</sup>. El material más usado es el óxido de rutenio, cuya alta capacidad se obtiene a través de la inserción, extracción, o intercalación de protones en su estructura amorfa. En su forma hidratada, su capacidad es superior a la de los materiales del carbón y/o polímeros<sup>[KimPo02]</sup>. Además, la resistencia interna del óxido de rutenio hidratado es menor que la de los otros tipos de electrodos. Por tanto, los pseudocondensadores son capaces de lograr una mayor densidad de energía y una densidad de potencia similar a los EDLCs y los pseudocondensadores con polímeros conductores. Sin embargo, este éxito está limitado por su alto coste. Actualmente, se está investigando en el desarrollo de métodos de fabricación y en otros materiales compuestos que reduzcan el coste, sin reducir el rendimiento<sup>[KhPiB06]</sup>.

## **2.6. Supercondensadores híbridos**

Los condensadores híbridos intentan aprovechar las ventajas y mitigar las desventajas de los EDLCs y los pseudocondensadores mejorando sus características de funcionamiento. Al utilizar ambos procesos, faradaicos y no faradaicos, para almacenar

la carga, se han obtenido condensadores híbridos con densidades de energía y potencia superiores a los diseños EDLCs, sin sacrificar ni la estabilidad cíclica ni la accesibilidad que tanto ha limitado el éxito de los pseudocondensadores.

La investigación se ha centrado en tres diferentes tipos de condensadores híbridos que se distinguen por la configuración de sus electrodos: compuestos, asimétricos, y de tipo batería.

### **2.6.1. Compuestos**

Los electrodos de este tipo de diseños integran, en un solo electrodo, los materiales basados en el carbón con los materiales de polímeros conductores o de óxido de metal. De esta forma, se incorporan nuevos mecanismos de almacenamiento de carga, tanto físicos como químicos. Los materiales basados en el carbón aumentan la carga capacitiva y proporcionan una red troncal de gran superficie y los materiales pseudocapacitivos, a través de reacciones faradaicas, son capaces de aumentar aún más la capacidad del electrodo compuesto<sup>[HeYaW13]</sup>.

Se han desarrollado electrodos compuestos contruidos a partir de nanotubos de carbón<sup>[GiGhM13]</sup>. Diferentes investigadores han demostrado que este electrodo es capaz de lograr mayor capacidad que los electrodos con sólo nanotubos de carbón o con sólo electrodos de polímeros de polipirrol<sup>[AnJeH02]</sup>. Además, a diferencia de los polímeros conductores, estos compuestos son capaces de lograr una estabilidad cíclica comparable a los EDLCs<sup>[LoSiL11]</sup>.

### **2.6.2. Asimétricos**

Los híbridos asimétricos combinan los procesos de faradaicos y no faradaicos mediante un electrodo de carbón y un electrodo pseudocapacitivo. El acoplamiento de un electrodo negativo de carbón activado con un electrodo positivo de polímero

conductor mejora el rendimiento del diseño<sup>[ChNaC10],[ChLoK12],[WaHoL12]</sup>. En efecto, la implementación de un electrodo con carga negativa de carbón activado, evita el problema del polímero con dopaje n. A la vez, el electrodo positivo, construido con polímeros conductores, tiene mayor capacidad y menor resistencia que el electrodo de carbón activado. Los condensadores asimétricos híbridos que utilizan estos dos electrodos consiguen una solución de compromiso que proporciona una mayor densidad de energía y potencia que los condensadores electroquímicos de doble capa y una mejor estabilidad cíclica que los pseudocondensadores<sup>[Belya08]</sup>.

### **2.6.3. Tipo batería**

Al igual que los condensadores híbridos asimétricos, los híbridos de tipo batería tienen dos electrodos diferentes; Sin embargo, estos últimos son los únicos que acoplan un electrodo de un supercapacensador con un electrodo de batería. Esta configuración, refleja la demanda de condensadores con mayor densidad de energía y baterías con mayor densidad de potencia y ciclos de vida.

La investigación se ha centrado principalmente en el uso en un electrodo de hidróxido de níquel, dióxido de plomo, y LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) y otro de carbón activado<sup>[AmBaP01]</sup>. Se encuentran menos datos experimentales sobre estos híbridos de tipo batería pero, los disponibles muestran que estos diseños pueden ser capaces de cerrar la brecha entre los supercondensadores y las baterías. A pesar de los resultados prometedores, el consenso general es que será necesario investigar más para determinar el potencial que se puede alcanzar con este tipo de diseños<sup>[BakKu12]</sup>.

## **2.7. Fundamentos eléctricos de los supercondensadores**

Desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas los supercondensadores son dispositivos que almacenan energía eléctrica mediante fuerzas electrostáticas y están constituidos por dos electrodos, sumergidos en un electrolito, separados por un

material semipermeable que evita los cortocircuitos pero que deja pasar los iones del medio electrolítico.

La adquisición de un conjunto de parámetros, que se consideran suficientes para describir las propiedades eléctricas, estáticas o dinámicas, del componente en estudio es fundamental. Este apartado describe algunos parámetros básicos que proporcionan una visión general su comportamiento.

En un supercondensador las cargas se acumulan en la doble capa eléctrica existente en la interfase electrodo-electrolito sin ningún tipo de reacción de transferencia de carga. Por lo se puede definir, un primer parámetro, la capacidad, de cada electrodo como:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad [2.1]$$

Donde:

$\varepsilon_0$ : permitividad del vacío

$\varepsilon_r$ : permitividad relativa del dieléctrico

S: área superficial de la interfaz electrodo-electrolito, es decir, la superficie del electrodo.

d: anchura de la doble capa eléctrica.

Teniendo en cuenta la elevada superficie de los carbones activados y el reducido valor de la anchura de la doble capa se pueden alcanzar valores de capacidad enormes comparados con los condensadores clásicos. Cabe destacar que la capacidad global del dispositivo formado por la conexión en serie de dos condensadores  $C_1$  y  $C_2$  sigue la expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.2)$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  representan la capacidad de cada electrodo. Por tanto, en el caso de un supercondensador, construido con electrodos de diferentes capacidades, el componente de menor capacidad contribuye en mayor medida al valor de la capacidad del dispositivo. La capacidad se expresa en Faradios (F), que es la carga acumulada en un rango definido de voltaje. En función del objetivo de su aplicación, la capacidad puede estar referida a la masa del electrodo (F/g), a su volumen (F/cm<sup>3</sup>) o a su área superficial (F/cm<sup>2</sup>).

La cantidad de energía eléctrica  $W$  almacenada, en un condensador convencional, es proporcional a la capacidad  $C$  y al cuadrado del voltaje aplicado  $V$ , de acuerdo con la siguiente ecuación<sup>[VolSe02]</sup> :

$$W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad [2.3]$$

Sin embargo, para determinar la potencia ó energía consumida por unidad de tiempo hay que considerar que los condensadores se presentan como una capacidad ideal en serie con una "carga externa". Los componentes resistivos internos del mismo (por ejemplo, los electrodos y el material dieléctrico) contribuyen a dicha resistencia. El conjunto de estos componentes resistivos constituye otro parámetro importante y se conoce como la resistencia serie equivalente,  $R_S$ . La potencia máxima durante la descarga  $P_{\max}$ , está limitada por su valor de acuerdo con la siguiente ecuación<sup>[KotCa00]</sup>:

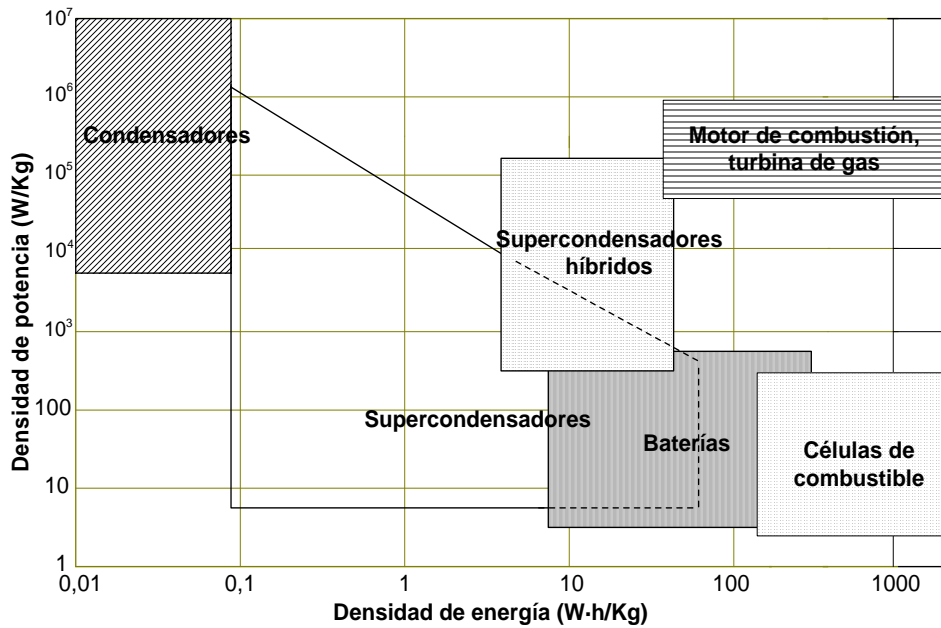
$$P_{\max} = \frac{V^2}{4 \cdot R_S} \quad [2.4]$$

Los condensadores clásicos tienen una densidad de potencia relativamente alta comparada con las baterías electroquímicas o las pilas de combustible. Sin embargo, su densidad de energía, por unidad de masa o volumen, es baja. Es decir, una batería

puede almacenar mayor cantidad de energía que un condensador pero, no puede ofrecerla con rapidez, lo que significa que su densidad de potencia es baja.

Los supercondensadores se rigen por principios básicos semejantes a los condensadores convencionales. Sin embargo, al incorporar electrodos con mayor superficie y dieléctricos mucho más delgados, se produce un aumento de la capacidad y por tanto, de la energía que pueden almacenar. Por otra parte, al mantener la resistencia interna tan baja como los condensadores clásicos, los supercondensadores son capaces de lograr densidades de potencia, relativamente, elevadas. Además, tienen otras ventajas sobre las baterías electroquímicas y las pilas de combustible, como son: menor tiempo de carga y mayor cantidad de ciclos de utilización<sup>[JayBa08]</sup>.

El rendimiento energético del supercondensador, como sistema de almacenamiento de energía, se muestra en la figura 8, en un gráfico denominado "*Diagrama de Ragone*"<sup>[WinBr04]</sup>. Este gráfico presenta la densidad de potencia, en el eje vertical, frente a la densidad de energía, en el eje horizontal, para varios dispositivos de almacenamiento de energía. Se observa que los supercondensadores ocupan una región entre los condensadores y las baterías convencionales. Sin embargo, todavía tienen densidades de energía menores que las baterías de alta gama y las pilas de combustible. Por ello, gran parte del esfuerzo que se realiza en la actualidad se centra en el desarrollo de tipos de supercondensadores que tengan una densidad de energía comparable con las baterías. Estos factores y tendencias se reflejan en la taxonomía de los mismos. La densidad de energía (W·h/kg) y la densidad de potencia (W/kg) son los dos términos principales que se utilizan para comparar los sistemas de almacenamiento y conversión energética pues reflejan, de una manera básica, sus características de funcionamiento.



**Figura 8. Diagrama de Ragone de diferentes sistemas de almacenamiento energético**

La importancia del supercondensador radica en que es un eslabón entre los condensadores convencionales y las baterías. Su utilización para equilibrar diferentes sistemas energéticos aportando sus necesidades de potencia es evidente. Sin embargo, el aumento de su densidad de energía es un objetivo fundamental para el futuro desarrollo de estos diseños y su futura introducción en sistemas eléctricos más complejos.

# **CAPITULO III**

## **EQUIPOS DE MEDIDA**



### 3.1. Introducción

Una vez descritos los diferentes tipos y características básicas de los supercondensadores se describen, en este capítulo, las diferentes técnicas y equipos de medida utilizados, en esta Tesis, para caracterizar el comportamiento estático y dinámico de los EDLCs.

### 3.2. Técnicas de medida

A lo largo de la literatura se presentan cuatro métodos básicos para el análisis del comportamiento de los supercondensadores<sup>[MaPaK00]</sup>. Estos métodos son: la espectroscopia de impedancia electroquímica, la carga/descarga a corriente constante, el ciclo voltamétrico y el ciclo de potencia constante.

*La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica* (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica relativamente moderna, que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos<sup>[BuKaK02]</sup>. Permite la resolución (separación) de las diferentes contribuciones a la impedancia de transferencia electroquímica total de un material. Esta resolución está basada en el hecho de que la constante de tiempo para cada proceso es diferente. Por lo tanto, la

EIS se puede utilizar para investigar el movimiento de las cargas en cualquier tipo de material, sólido o líquido<sup>[BarMa05]</sup>. La EIS utiliza una pequeña señal<sup>[BarMa05]</sup>, generalmente en modo de tensión, para minimizar las alteraciones de las propiedades del medio, es decir, para que el estímulo aplicado no altere las condiciones de equilibrio del sistema. La señal aplicada a las muestras permite relacionar las propiedades del material con las variaciones o cambios obtenidos en su impedancia característica. Ello se debe a la estructura física del material, a los procesos químicos que ocurren en él o a la combinación de ambos. Consecuentemente, la espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica no destructiva que proporciona mediciones robustas.

*El método de la carga/descarga a corriente constante* consiste en el análisis de la respuesta del EDLC cuando se aplica una corriente de carga o descarga constante<sup>[ZhWeS09]</sup>. A pesar de la simplicidad del método, la respuesta del dispositivo no es lineal y permite estimar diferentes parámetros eléctricos del diseño.

*La Voltametría cíclica (CV)*, es otra de las técnicas electroquímicas utilizadas, se basa en aplicar una rampa de tensión lineal y la obtención de la respuesta en corriente del mismo<sup>[PelCo01]</sup>. Se suele utilizar para establecer límites de tensión. Pero, también es importante porque la corriente medida está directamente relacionada con la capacidad del componente<sup>[FaMoG03]</sup>.

*La característica cíclica de potencia (PCC)* es un procedimiento alternativo para calcular los parámetros del dispositivo electroquímico, que combina la energía y la densidad de potencia y proporciona una herramienta para discriminar, de forma clara, las diferentes características de los supercondensadores<sup>[BrViB09]</sup>. El procedimiento consiste en cargar el dispositivo a la potencia deseada hasta que se alcance el nivel de tensión requerida. En este momento se invierte la polaridad de la corriente y se descarga, el dispositivo, a potencia constante hasta que el nivel del voltaje se reduzca a un límite predefinido. A continuación, se invierte nuevamente la polaridad de la corriente y, se reanuda otra vez el ciclo de carga, entre los límites de tensión fijados, hasta que la

medida haya terminado. El proceso se repite durante 2 ciclos completos y se comienza la adquisición de datos a partir del tercer ciclo.

### 3.3. Equipo de medida de las características estáticas

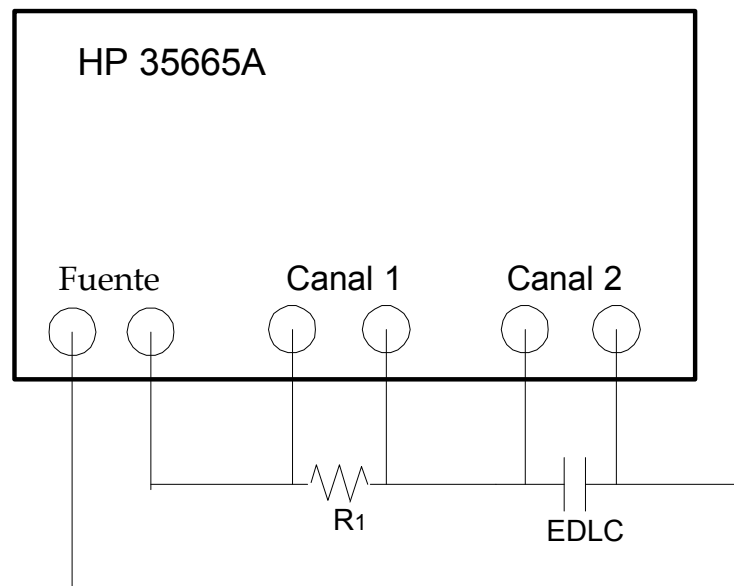
La EIS es la técnica utilizada para medir las características estáticas de los EDLCs analizados en esta Tesis. Como se ha dicho, esta técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de voltaje de frecuencia variable al material estudiado y el registro de su respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia de transferencia electroquímica se define como el cociente entre el voltaje aplicado y la intensidad resultante a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de la impedancia, en un rango de frecuencias adecuado, y se representan los resultados, en unos ejes acorde a los datos obtenidos, es posible relacionarlos con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z^*$ ).

Como se ha dicho, el voltaje de excitación es de muy pequeña amplitud, generalmente, del rango de milivoltios y la corriente resultante estará desfasada un ángulo  $\varphi$  con respecto a la señal de excitación. La impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z^*$ ), definida como el cociente entre el voltaje de excitación y la corriente resultante, viene dada por la ecuación 3.1 y contiene información de cómo evoluciona la respuesta del dispositivo con la frecuencia.

$$Z^* = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t - \varphi)} = Z \frac{\text{sen}(w \cdot t)}{\text{sen}(w \cdot t - \varphi)} \quad (3.1)$$

Donde  $V_0$  es el voltaje de excitación,  $I_0$  es la intensidad resultante,  $w$  es la pulsación y  $\varphi$  es el desfase. De este modo, la impedancia de transferencia electroquímica puede expresarse en función de una magnitud,  $Z_0$ , y un desfase  $\varphi$ .

El equipo de medida utilizado procesa los valores de tensión, tiempo y corriente y obtiene la impedancia de transferencia electroquímica del EDLC, correspondiente a cada frecuencia. La configuración utilizada es sencilla y se muestra en la figura 3.1.

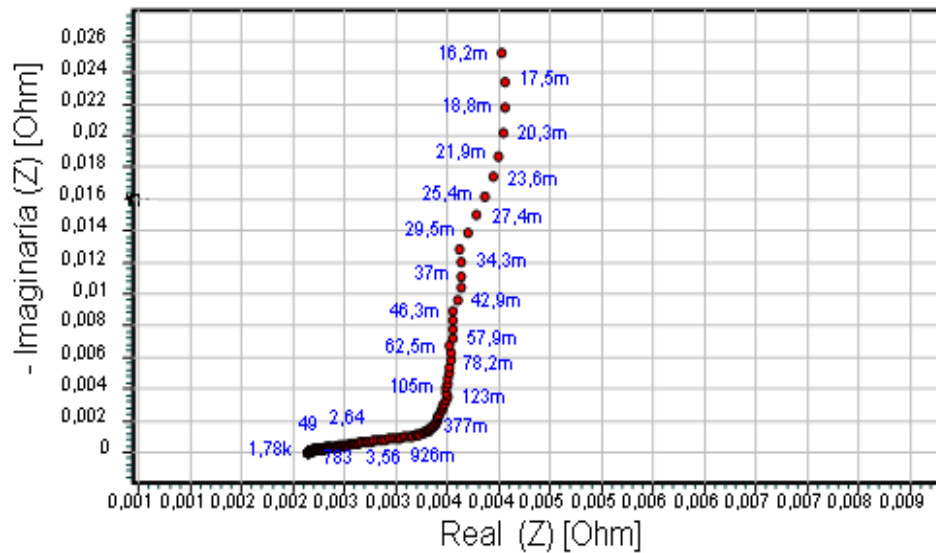


**Figura 3.1. Circuito usado para analizar los EDLCs.**

El analizador dinámico, Hewlett-Packard 35665A, se programó con el fin de obtener 205 muestras, logaritmicamente espaciadas, en el rango de frecuencias de 50mHz a 100Hz que coincide, aproximadamente, con el margen de funcionamiento de las distintas aplicaciones industriales de los EDLCs.

De esta forma, se genera una matriz de 205 filas con 2 columnas. En la primera, aparecen los valores de la frecuencia y en la segunda, los valores de la impedancia equivalente compleja, obtenida a partir de la tensión de excitación y la respuesta en corriente. Como ejemplo, se puede observar, en la figura 3.2, el diagrama de Nyquist

de un EDLC Panasonic de 50F. Donde se representa la parte imaginaria, de la impedancia, multiplicada por -1, frente a su parte real, para cada valor de frecuencia.



**Figura 3.2. Diagrama de Nyquist de un EDLC Panasonic de 50F.**

### 3.4. Equipo de medida de las características dinámicas

La técnica de medida empleada para caracterizar el comportamiento dinámico de los EDLCs, en esta Tesis, es el análisis de su respuesta al aplicar una corriente de carga/descarga constante. El equipo de medida utilizado, se diseñó en el laboratorio y se muestra en la figura 3.3.

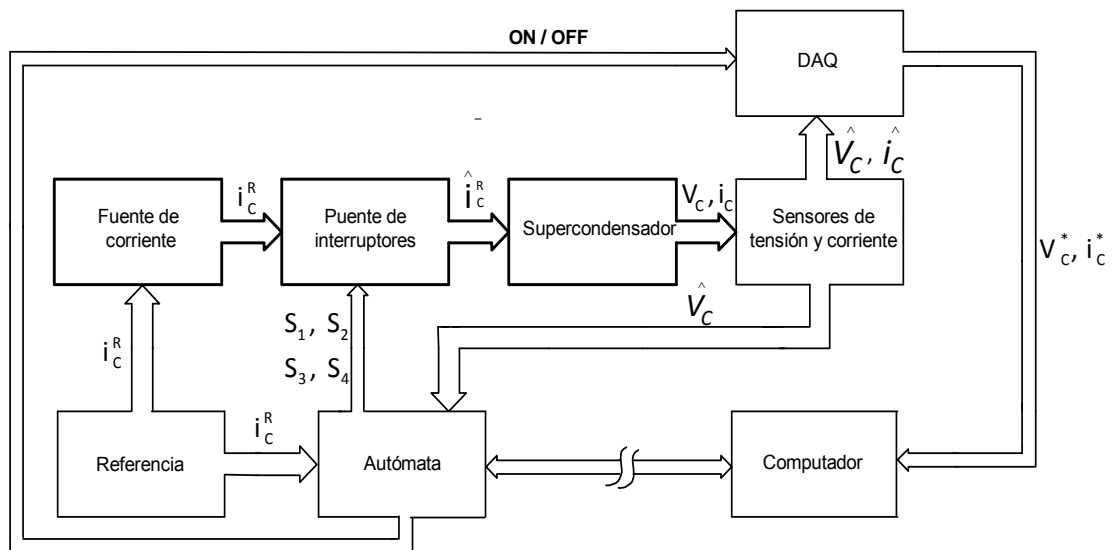
Su diagrama de bloques se presenta en la figura 3.4. La misión de cada bloque se describe en los siguientes párrafos:

Dos de sus bloques esquemáticos: *la fuente de corriente y el puente de interruptores*, se muestran en la figura 3.5, tienen como objetivo inmediato la carga o descarga, a corriente constante, del diseño bajo caracterización. El resto de bloques se

utiliza para realizar el control y la obtención de los datos, en las condiciones requeridas.



**Figura 3.3. Equipo de medida utilizado para analizar los EDLCs.**



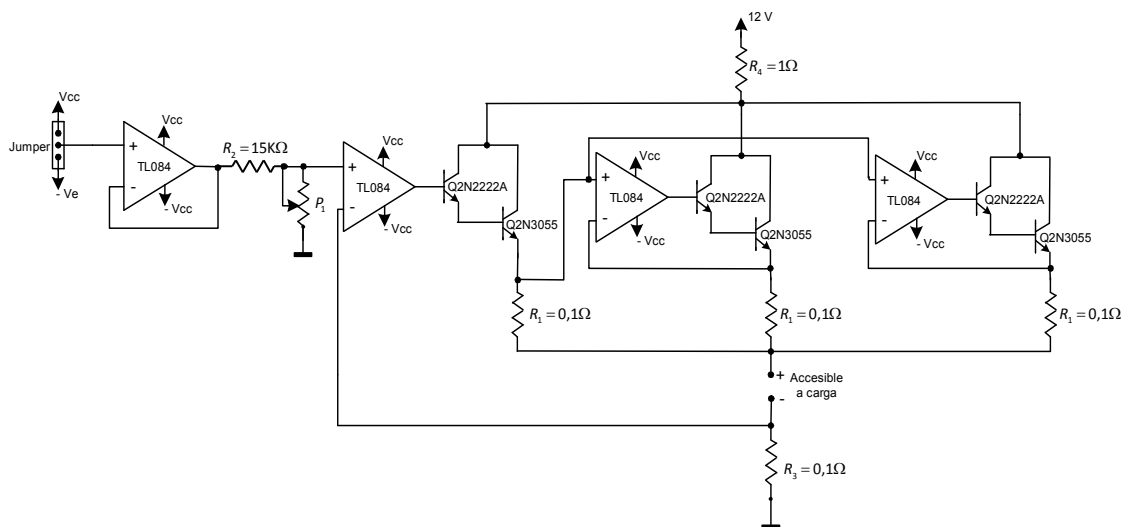
**Figura 3.4. Diagrama de bloques del circuito usado para medir los EDLCs.**

El *bloque de referencia* está constituido por un simple potenciómetro que proporciona, por un lado, el valor escogido de la corriente de carga o descarga ( $i_C^R$ ) al

autómata y, por el otro, suministra la señal de control a la fuente de corriente, a través de un relé, no representado en el diagrama de bloques, que se activa con la señal “referencia” del autómata.



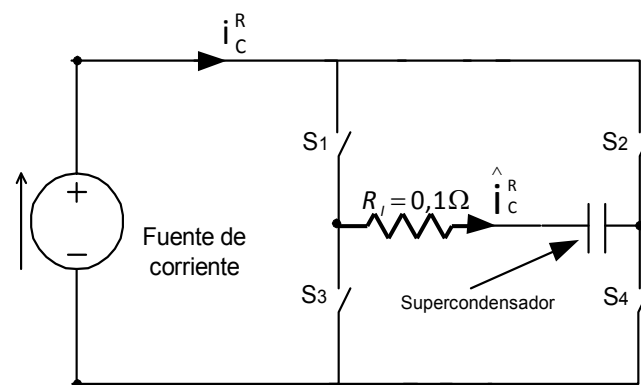
**Figura 3.5. Bloque de referencia, fuente de corriente y puente de interruptores.**



**Figura 3.6. Fuente de corriente.**

La fuente de corriente es capaz de proporcionar los “diferentes” niveles de corriente que precisa el dispositivo. La figura 3.6 representa su esquema electrónico. El control del nivel de corriente se realiza a través de la tensión de entrada  $V_e$  proporcionada por el bloque de referencia.

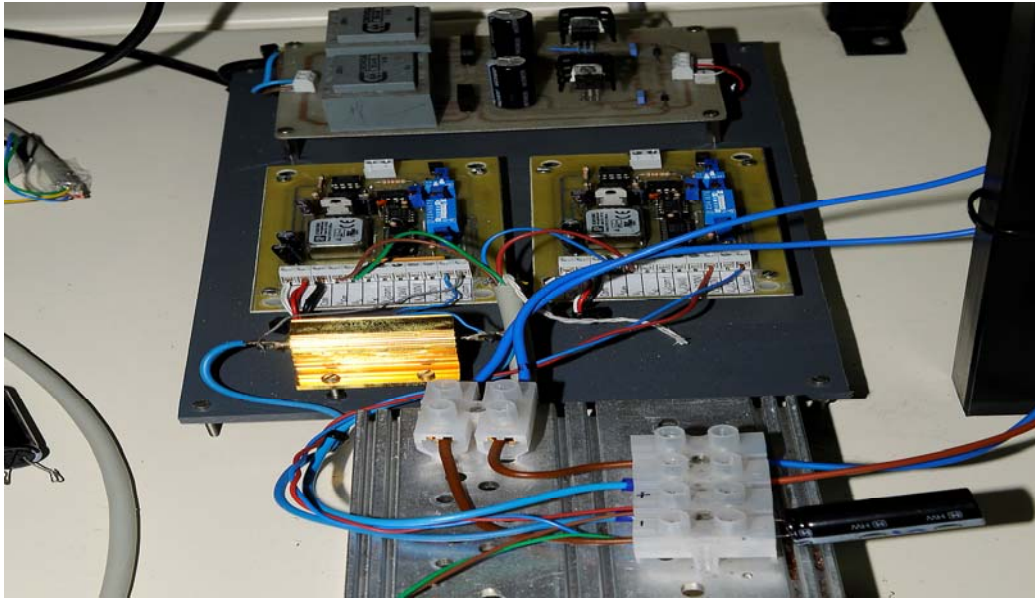
Dicha corriente se suministra al EDLC mediante un puente de interruptores, que pueden conmutar sus estados de conducción o corte, permitiendo que el dispositivo bajo prueba se cargue, descargue ó permanezca en circuito abierto. Estos interruptores están, formados por relés, gobernados por las señales  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$ , procedentes del autómatas. Su conmutación genera la corriente ( $\hat{i}_C^R$ ) que circula por el dispositivo a medir. La figura 3.7 representa un esquema simplificado del puente de interruptores. Su funcionamiento básico es el siguiente: si los interruptores  $S_1$  y  $S_4$  están cerrados y  $S_2$  y  $S_3$  abiertos, se cargará el EDLC. Sin embargo, si  $S_1$  y  $S_4$  están abiertos y  $S_2$  y  $S_3$  cerrados se descargará. Por último, si todos los interruptores están abiertos, el EDLC permanecerá en circuito abierto.



**Figura 3.7. Puente de interruptores.**

Dos sensores de tensión con idéntico esquema, mostrados en la figura 3.8, se utilizan para obtener las señales de voltaje y corriente procedentes del EDLC. La entrada del primer sensor es la tensión del EDLC; la del segundo, será la caída de tensión en la resistencia  $R_i$ , figura 3.7. La misión de este segundo sensor es obtener la corriente que circula a través diseño. Las características más importantes de estos sensores son:

- La alimentación se toma de la alimentación conectada a la parte de control. Con ella se ha alimentado una fuente de CC-CC aislada de 3W utilizada para la parte de potencia del mismo.

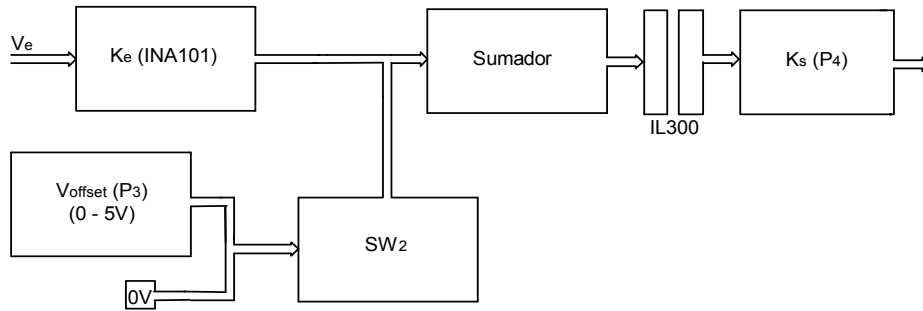


**Figura 3.8. Sensores de tensión.**

- \* La tensión de entrada y la de salida se aíslan mediante el optoacoplador lineal IL-300, que sólo permite el paso de tensiones mayores que cero. Por lo que, para realizar las medidas, se debe sumar una tensión continua regulable mediante el potenciómetro  $P_3$  y el interruptor  $SW_2$ .
- \* Para tensiones desde 1V hasta 1KV el sensor dispone de una entrada (seleccionable mediante interruptores) con un divisor de tensión por décadas. Por el contrario, si la entrada son tensiones menores que 1V se selecciona mediante microinterruptores.

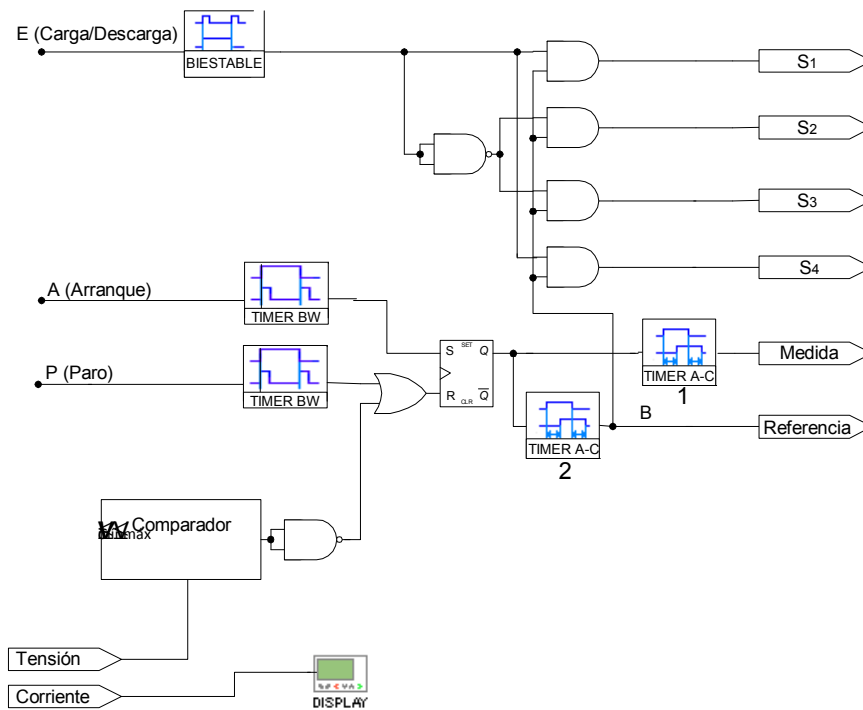
La figura 3.9 presenta un esquema de bloques simplificado del sensor. El valor de la ganancia de tensión de  $K_e$ , se regula con los potenciómetros  $P_1$  y  $P_2$ ; la tensión de offset la regula  $P_3$ . Por último,  $P_4$  sirve para ajustar la ganancia del circuito de acuerdo con la ecuación 3.2.

$$V_s = (K_e \cdot V_e + V_{\text{offset}}) \cdot K_s \quad (3.2)$$



**Figura 3.9. Esquema de bloques del Sensor de tensión.**

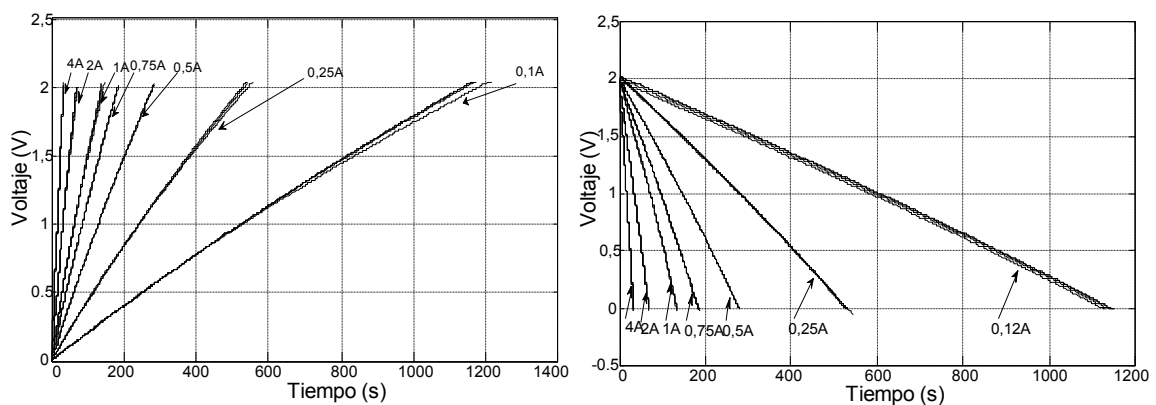
El autómata empleado es el XD26 Millenium3, de la marca Crouzet, que posee 16 entradas y 10 salidas. Se ha implementado un sencillo programa, mostrado en la figura 3.10. Las variables de entrada utilizadas son: la tensión y la corriente procedentes de los sensores. Las variables de salida son las señales  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$  que controlan la abertura ó cierre de los cuatro interruptores del puente, la señal de “referencia” que regula el convertidor analógico digital y el relé de conexión entre el bloque de referencia y la fuente de corriente. De esta forma, la señal de tensión medida se puede enviar al computador para almacenar los datos.



**Figura 3.10. Programa del autómata.**

Una vez que se arranque el programa, mediante A, el computador comienza a capturar los datos del diseño en estudio. Sin embargo, las señales  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$ , que controlan los interruptores del puente y la salida referencia, sufren un retraso debido al tiempo de puesta en marcha del temporizador "Timer A-C 2". El tiempo de duración de la adquisición de datos se fija con el temporizador "TIMER A-C 1". No obstante, con unos niveles de tensión inferiores a  $V_{\min}$  ó superiores a  $V_{\max}$  ó con la entrada P, se produce también un cero en la señal de referencia que abre los interruptores e interrumpe la adquisición de los datos. Por último, con la entrada E se escoge si el EDLC se carga ( $E=1$ ), ó se descarga ( $E=0$ ).

El convertidor analógico/digital (DAQ por sus siglas en Inglés) utilizado es el NIUSB-6009, compatible con LabVIEW. Posee 8 entradas analógicas de 14 bits a 48ks/sg y 2 salidas de 12 bits a 150s/sg, así como, 12 E/S digitales. El DAQ recibe la orden de puesta en marcha o paro del autómatas y captura las señales analógicas del sensor para digitalizarlas y almacenarlas en un computador mediante el programa LabVIEW Signal Express. Posteriormente, para obtener los diferentes parámetros eléctricos, se tratan los datos experimentales mediante el software Matlab. La figura 3.11 muestra la tensión de salida para los diferentes ensayos de carga y descarga realizados al EDLC Panasonic de 70F. Se puede ver que se han efectuado cuatro ensayos para cada valor de corriente.



**Figura 3.11. Voltaje de salida en los ensayos dinámicos de carga y descarga a corriente constante.**

## **CAPITULO IV**

# **CARACTERÍSTICAS DE LOS CONDENSADORES CONVENCIONALES Y EDLCS**



## 4.1. Introducción

Este capítulo, presenta y compara las características eléctricas estáticas y dinámicas de los condensadores convencionales y los EDLCs. Las similitudes y diferencias básicas entre sus propiedades eléctricas se muestran escuetamente para, en capítulos posteriores, desarrollarlas con mayor profundidad.

## 4.2. Características estáticas de los condensadores convencionales

Los condensadores convencionales están constituidos por dos electrodos metálicos separados por un dieléctrico que puede ser no conductor (Condensadores electrostáticos) o conductor (Condensadores electrolíticos). La ecuación que relaciona la tensión entre sus armaduras con la corriente que circula por el mismo viene dada por:

$$v_c(t) = \frac{1}{C} \cdot \int i(t) \cdot dt \quad (4.1)$$

Si el fasor de corriente  $I$  se define como:  $i(t) = \Re_e [I \cdot e^{j\omega t}]$ , se puede obtener el fasor de tensión  $V = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \cdot I$ .

El modelo tradicional de su impedancia, se determina como el cociente entre los fasores de tensión y corriente<sup>[BeaFi07]</sup>:

$$Z(j\omega) = \frac{V}{I} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (4.2)$$

La capacidad,  $C$ , es un valor constante y representa la carga acumulada por el dispositivo en un rango definido del voltaje, aunque también, se puede expresar por la ecuación 2.1. Su unidad es el Faradio (F).

No obstante, aunque la ecuación 4.2 refleja el comportamiento del condensador, con bastante exactitud, no se puede considerar la más precisa. Entre los diferentes trabajos científicos relacionados con las características eléctricas de los condensadores, se puede destacar la publicación de Westerlund y Ekstam<sup>[WesEk94]</sup>. Dichos científicos, se apoyaron en la ley empírica de la corriente a través de un condensador, propuesta por M. J. Curie en 1889, para demostrar que el modelo de la ecuación 4.2 se puede mejorar. Propusieron un nuevo modelo para caracterizar, de una forma más exacta, la impedancia del condensador. La ecuación 4.3 refleja dicho modelo.

$$Z(j\omega) = \frac{1}{(j \cdot \omega)^\alpha \cdot C_\varphi} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (4.3)$$

Teniendo en cuenta esta última expresión la corriente  $i(t)$ , a través del condensador, en función de la tensión  $v(t)$ , se puede expresar por la ecuación 4.4:

$$i(t) = C_\varphi \cdot \frac{d^\alpha v(t)}{dt^\alpha}; \quad 0 < \alpha < 1 \quad (4.4)$$

donde  $d^\alpha v(t)/dt^\alpha$ , es la derivada fraccional del voltaje con respecto al tiempo. Westerlund y Ekstam observaron que, para los diferentes condensadores clásicos, el valor de  $\alpha$  era aproximadamente de 0,999.

### 4.3. Características estáticas de los EDLCS

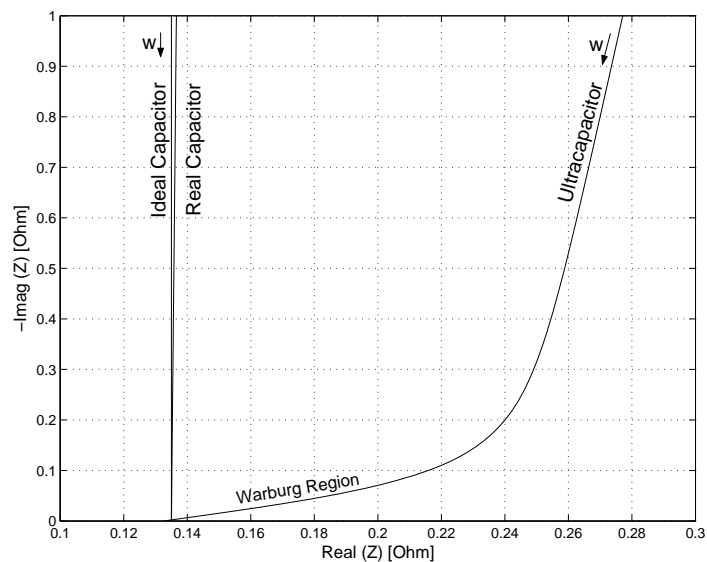
Las diferencias entre la “estructura interna” de los condensadores convencionales y los EDLCS, presentadas en el capítulo II, dan lugar a propiedades

eléctricas distintas. El análisis de su impedancia es una forma de valorar estas similitudes y diferencias.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

1) Diagrama de Nyquist, que representa la parte imaginaria de la impedancia, multiplicada por -1, en el eje de ordenadas; frente a la parte real de la impedancia, en el eje de abscisas. Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\varphi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log w$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada a su comportamiento en frecuencia.



**Figura 4.1. Diagrama de Nyquist de un condensador ideal, otro de Westerlund Ekstam y de un EDLC.**

El diagrama de Nyquist es un método de análisis para comparar las similitudes y diferencias de los condensadores convencionales y EDLCS. La figura 4.1 representa tres diagramas de Nyquist: El de un condensador ideal, dado por la ecuación (4.2); el de un condensador utilizando la aproximación Westerlund y Ekstam, dado por la ecuación (4.3); y, por último, el de los valores experimentales de un EDLC.

De acuerdo con las ecuaciones 4.2 y 4.3, la variación de la parte real de la impedancia es constante para el condensador ideal y muy pequeña para el modelo de Westerlund. Sin embargo, el comportamiento de un EDLC es muy diferente y tiene tres zonas con características muy distintas<sup>[ItSuS06]</sup> como se muestra en el diagrama de Nyquist de la figura 4.2, obtenido para un EDLC Panasonic de 4,7F, con tres zonas con características y pendientes distintas:

- La primera zona, llamada “región de frecuencias bajas”, presenta una pendiente cercana a los 90°. En concreto, un ángulo entre 88° y 89,5°.

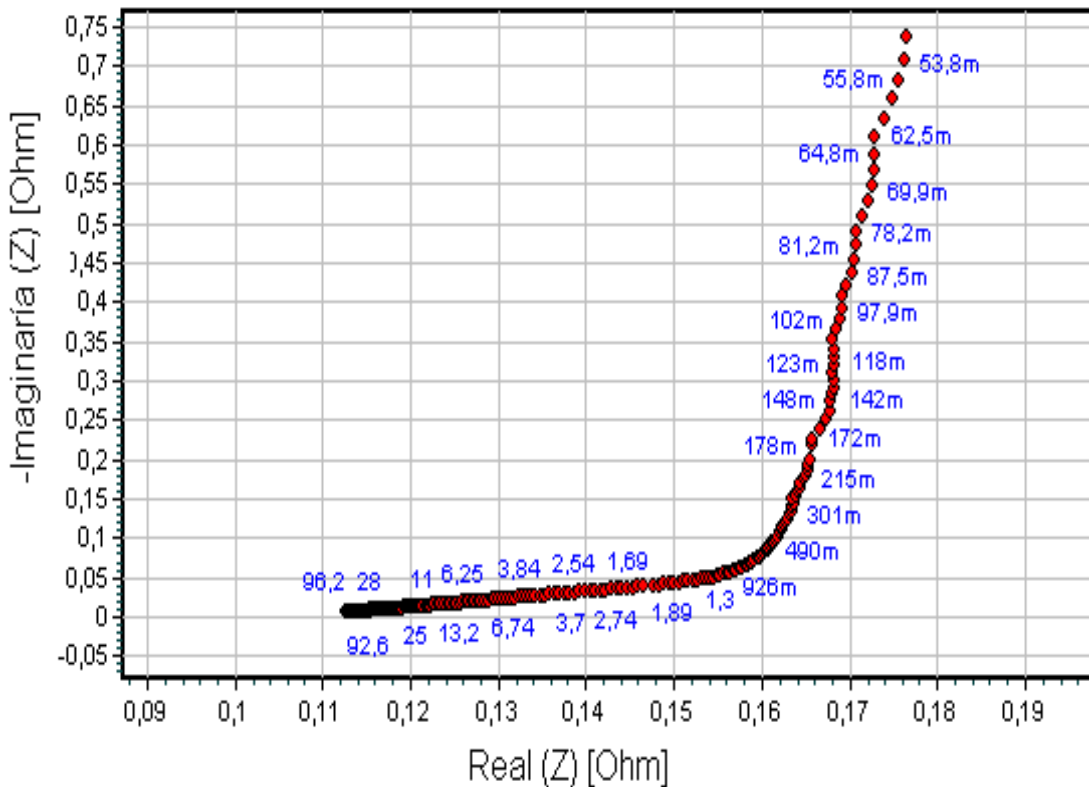


Figura. 4.2. Diagrama de Nyquist de un EDLC Panasonic de 4,7F.

- La segunda zona es “un codo de frecuencias” que representa la frecuencia donde comienzan los fenómenos de difusión, de los iones del electrolito, en los poros del electrodo <sup>[WeSuW11]</sup>.
- La tercera zona que se alcanza al aumentar la frecuencia, se denomina “zona o región de Warburg” <sup>[Conway99]</sup>. Esta región se identifica por un proceso de difusión controlada, determinante, en el valor de la impedancia resultante. La pendiente de esta zona está próxima a los 45°.

Al seguir aumentando la frecuencia, el comportamiento del dispositivo llega a ser inductivo <sup>[LaViB07]</sup>. Sin embargo, las frecuencias superiores a los 100Hz se encuentran por encima del espectro de frecuencia de las diferentes aplicaciones industriales de estos componentes. Por esta razón, ni se analizan ni se muestran en la figura 4.2.

El diagrama muestra que, para el Panasonic de 4,7F, la zona de baja frecuencia se extiende hasta los 500mHz y su pendiente es ligeramente inferior a los 90°. Para frecuencias superiores a 900mHz, se alcanza la “región de Warburg”, donde la impedancia del dispositivo depende de los fenómenos de difusión y transporte, relacionados con la porosidad de los electrodos y su pendiente se aproxima a los 45°.

En resumen, su comportamiento en frecuencia es muy diferente a un condensador convencional y solamente, para frecuencias muy bajas, presentan una zona con una pendiente semejante al modelo de Westerlund. Además, al aumentar la frecuencia se alcanza la zona de difusión cuya pendiente, cercana a los 45°, abre las puertas a la utilización de “modelos fraccionales” que pueden caracterizar con mayor precisión este tipo de respuesta.

## 4.4. Características dinámicas de los condensadores convencionales

Un condensador real presenta un comportamiento dinámico ligeramente diferente al de una capacidad ideal. Su modelo real añade a su capacidad ideal, una resistencia en paralelo para identificar el dieléctrico y las corrientes de fuga del material protector. Además, al existir pérdidas en el dieléctrico, dependientes de la frecuencia, esta resistencia debe ser función de la frecuencia. Por otra parte, los electrodos del condensador y los terminales de conexión, tienen una resistencia finita, que se modela como una resistencia en serie con su valor capacitivo. Por último, los terminales del condensador y el arrollamiento de las láminas de los electrodos poseen una inductancia que se debe considerar en un modelo de una capacidad real.

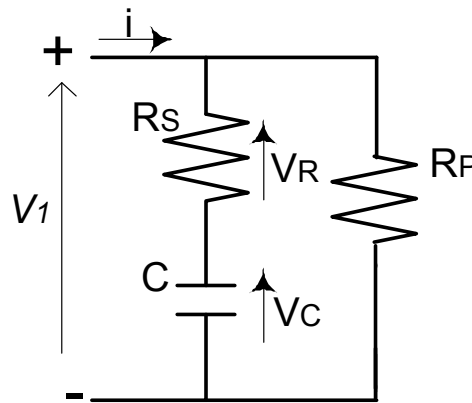
No obstante, para la mayoría de las aplicaciones, cuando no se trabaja en alta frecuencia el modelo, mostrado en la figura 4.3, constituido por tres parámetros es suficiente para caracterizar el diseño.

Dos de estos parámetros, la capacidad ideal (C), y la resistencia serie equivalente ( $R_s$ ), son responsables del comportamiento en carga y descarga del condensador<sup>[LeTeM07]</sup>. El tercer parámetro, la resistencia paralelo ( $R_p$ ), se añade para caracterizar los transitorios de larga duración, como la corriente de fugas.

Las ecuaciones que representan la variación del voltaje de un condensador clásico, durante la carga o descarga, están constituidas por dos términos:

- El ocasionado por la resistencia serie,  $R_s$ , que da lugar a una caída de voltaje y representa la disipación de energía en el condensador.

$$v_R(t) = R_s \cdot i(t) \quad (4.5)$$



**Figura 4.3. Modelo del condensador convencional.**

- El producido por la variación de la carga eléctrica almacenada que modifica el voltaje entre las armaduras del condensador. Expresado analíticamente, implica una relación lineal entre las variaciones del voltaje y la carga almacenada. La constante de proporcionalidad es la inversa de la capacidad.

$$v_c(t) - v_c(0) = \frac{q(t) - q(0)}{C} \Rightarrow \Delta v_c(t) = \frac{\Delta q(t)}{C} \quad (4.6)$$

Además, como la variación de la carga eléctrica almacenada en un condensador es la integral en el tiempo de la corriente que fluye a través del mismo.

$$\Delta q(t) = \int_0^t i(\tau) \cdot d\tau \quad (4.7)$$

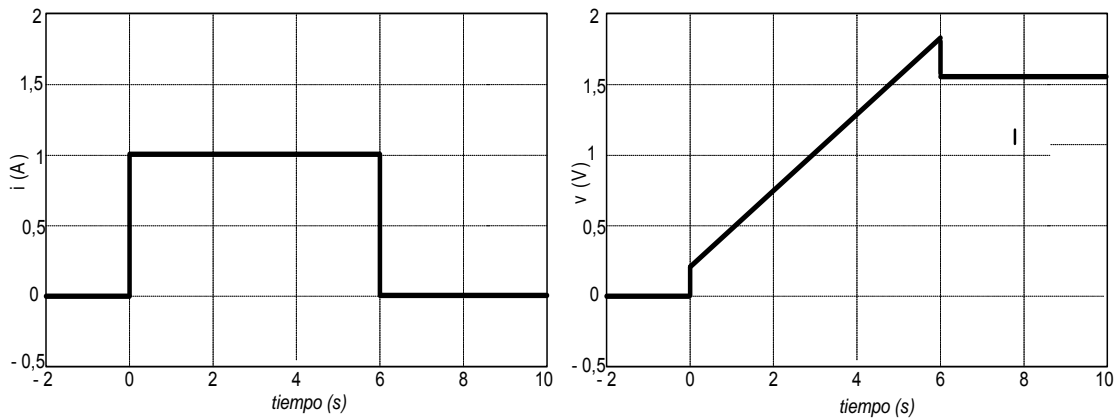
Se deduce que la variación del voltaje total del condensador se puede expresar por:

$$\Delta v(t) = v_R(t) + \Delta v_c(t) = R_s \cdot i(t) + \frac{1}{C} \cdot \int_0^t i(\tau) \cdot d\tau \quad (4.8)$$

Para una corriente de carga constante  $I$ , la solución de la ecuación 4.8, será:

$$v(t) = v(0) + R_s \cdot I + \frac{1}{C} \cdot t \tag{4.9}$$

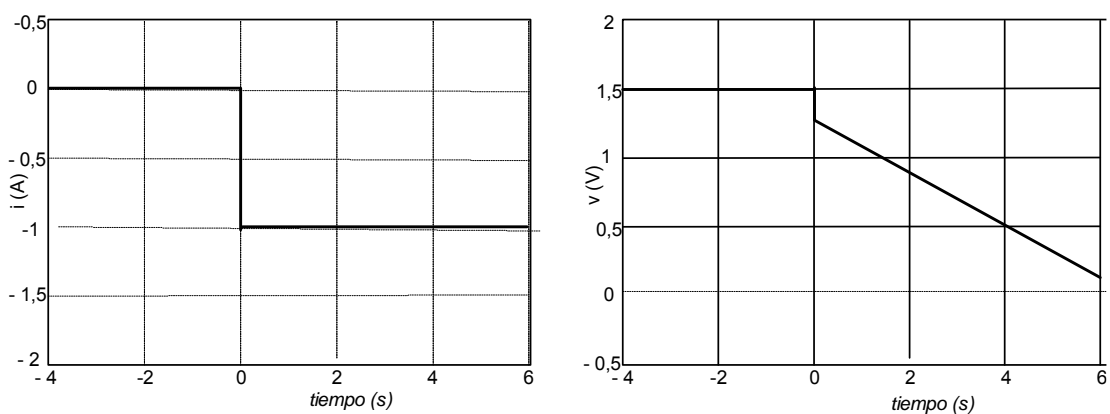
En la figura 4.4 se muestra la solución gráfica de la ecuación 4.9 cuando se aplica al condensador, inicialmente descargado, un pulso de 1A. El modelo del condensador utilizado viene dado por ( $R_s=0,2\Omega$  y  $C=5F$ ).



**Figura 4.4. Simulación de la respuesta del modelo del condensador para un pulso de carga a corriente constante.**

La solución de la ecuación 4.8 durante la descarga, se representa en la figura 4.5 para un pulso de -1A, y viene dada por la siguiente ecuación:

$$v(t) = v(0) - R_s \cdot I - \frac{1}{C} \cdot t \tag{4.10}$$



**Figura 4.5. Simulación de la respuesta del modelo del condensador para un pulso de descarga a corriente constante.**

La resistencia paralelo,  $R_p$ , de la figura 4.3 modela el efecto de la corriente de fugas y por tanto, el efecto del almacenamiento energético a largo plazo. Debido a su gran valor, la influencia de esta resistencia es despreciable en los transitorios de carga/descarga. Sin embargo, en los fenómenos de larga duración es la responsable de su comportamiento.

Su valor se obtiene cargando el condensador a una tensión inicial  $V_1$  y midiendo, posteriormente, la evolución de la tensión de salida en circuito abierto. Si la tensión alcanzada por el diseño, al cabo de un tiempo  $T$ , es  $V_2$ , el valor de  $R_p$ , viene dado por la ecuación de descarga del condensador a tensión constante<sup>[Fiore01]</sup> :

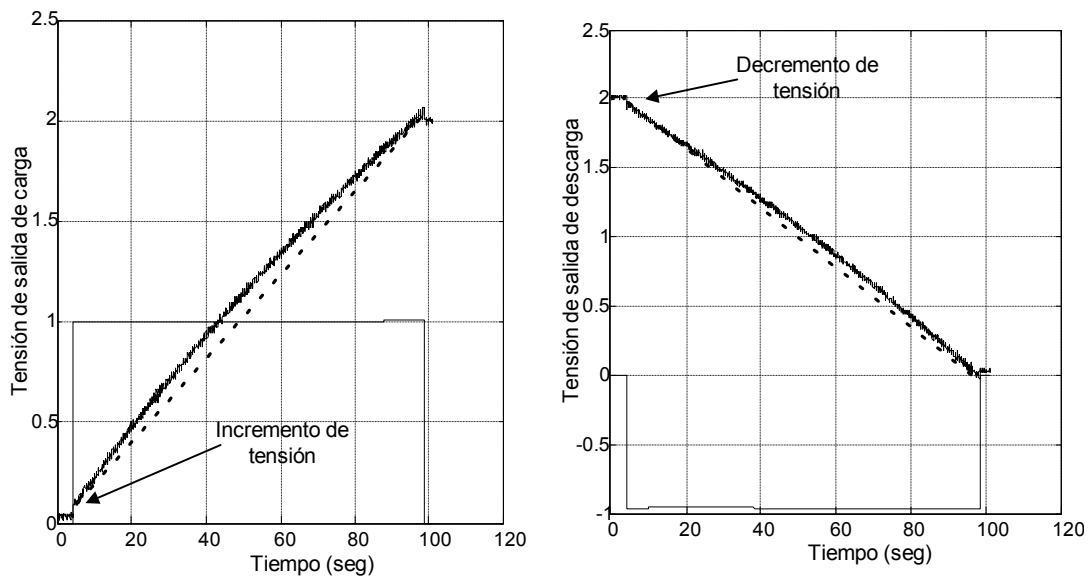
$$v(t) = V_1 \cdot e^{-\frac{t}{R_p C}} \Rightarrow R_p = -\frac{t_t}{C \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (4.11)$$

Donde  $C$  es la capacidad del diseño,  $V_1$  el voltaje inicial y  $V_2$  el voltaje alcanzado en el tiempo de  $t_t$ .

## 4.5. Características dinámicas de los EDLCs

Una vez presentado el modelo dinámico del condensador clásico y el cálculo de los tres parámetros básicos que lo caracterizan se describirán los distintos tipos de ensayos que se realizaron para caracterizar las similitudes y diferencias entre ambos componentes.

En primer lugar, en la figura 4.6, se analiza el comportamiento real de los EDLCs en carga y descarga. Para ello, se aplica un pulso de corriente constante, de valor modular 1A a un EDLC Panasonic de 50F y se observa la evolución de su tensión.



**Figura 4.6. Tensión de salida de un Panasonic de 50F cuando se carga y descarga con un pulso de corriente constante de 1A.**

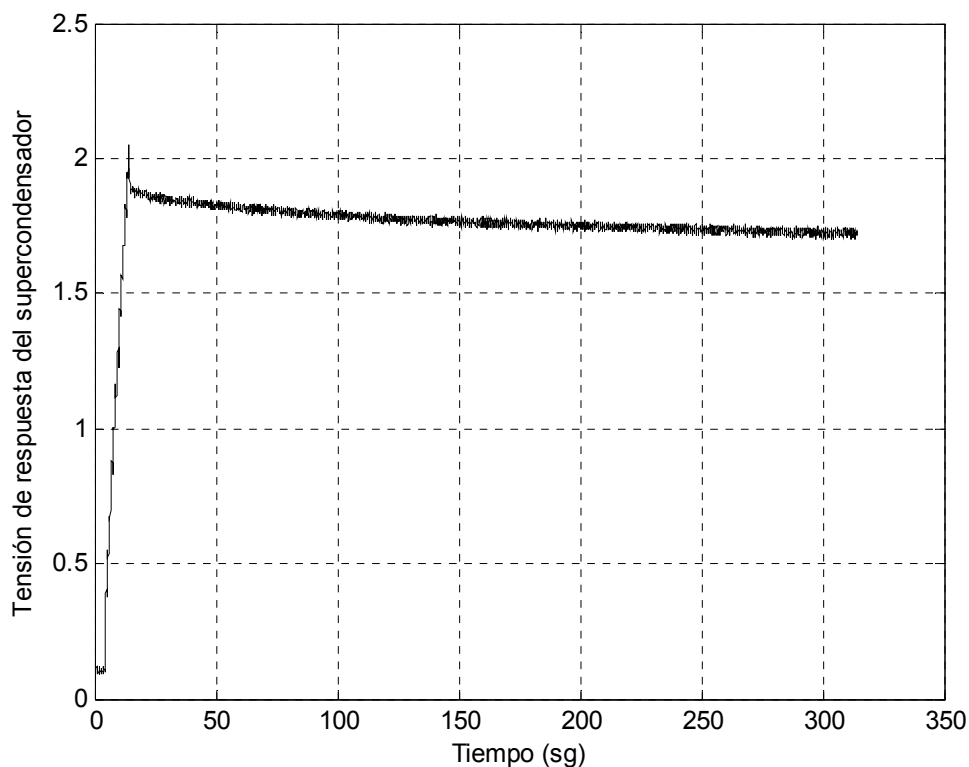
A diferencia de los condensadores convencionales, su voltaje de carga/descarga no es lineal como se muestra en la figura. Por tanto, la razón entre el incremento del voltaje y el de carga no son constantes lo que implica que la capacidad no será constante como en los condensadores convencionales y depende del margen de tensión utilizado. Esta conclusión muestra que su modelo no es tan sencillo como el de un condensador convencional. En capítulos posteriores, se analizará, con mayor profundidad, el valor capacitivo de los EDLCs.

Los incrementos o decrementos de tensión en el componente, al principio y al final del pulso de corriente, mostrados en la figura 4.6, permitir el cálculo de otro parámetro básico, la resistencia serie.

Por tanto, con este tipo de ensayos se puede determinar su valor capacitivo y su resistencia serie. No obstante, un EDLC es diferente a un condensador convencional, por lo que se debe tener en cuenta una serie de consideraciones previas como: el estado de carga previo a la medida, el valor de la corriente de carga/descarga, el margen de tensión en el que se efectúa la medida, etc.

El comportamiento en los ensayos de autodescarga marca de las mayores diferencias entre los EDLCs y los condensadores convencionales. La autodescarga<sup>[YaZhX06]</sup> es un fenómeno producido por la redistribución de la carga en los electrodos del supercondensador al finalizar el período de carga o descarga. En la figura 4.7 se observa su influencia en la tensión, en circuito abierto, de un EDLC durante los 300 segundos posteriores a la finalización de un pulso de corriente constante de valor 2A.

Mientras la tensión de un condensador convencional permanecería prácticamente constante, la tensión del EDLC disminuye un valor apreciable, debido al efecto de la redistribución de la carga en los electrodos.



**Figura 4.7. Evolución de la tensión de salida en un EDLC en circuito abierto**

Para analizar el comportamiento del EDLC durante periodos de tiempo largos se deberá cargar, durante más de 12 horas, a tensión constante. Posteriormente, se aplicará la ecuación 4.10 que rige el comportamiento de los condensadores convencionales. Sin embargo, un EDLC no sigue dicha ecuación pues, al aplicar la misma, el valor de  $R_p$  depende del tiempo en que se realice la medida.

Por tanto, un condensador convencional se puede caracterizar mediante tres parámetros: una capacidad ideal y una resistencia en serie,  $R_s$ , para identificar los transitorios de carga y descarga; a los que se deberá añadir una resistencia en paralelo,  $R_p$ , para caracterizar los fenómenos de larga duración. Pero, estos tres parámetros son insuficientes para describir el comportamiento del EDLC y su caracterización necesita circuitos equivalentes o modelos más complejos que identifiquen con mayor fidelidad el funcionamiento real del componente.

# **CAPITULO V**

## **PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS EDLCS**



## 5.1. Introducción

En este capítulo se analizan los EDLCs utilizando: tanto la información suministrada por los diversos fabricantes, como los datos experimentales obtenidos con los diferentes componentes analizados. Mientras los primeros proporcionan parámetros sencillos y con amplio margen de tolerancia; los resultados experimentales demuestran que caracterizar sus propiedades no es tan simple y la identificación de sus parámetros podría resultar relativamente compleja.

## 5.2. Propiedades de los EDLCs proporcionadas por los fabricantes

Este apartado muestra las propiedades que suministran los fabricantes, en sus hojas de datos, de los condensadores electroquímicos de doble capa. En general, suministran información tanto de la vida útil del diseño como de sus diferentes parámetros eléctricos.

Comienzan con el tiempo de vida del diseño, función del número de horas de funcionamiento y del almacenamiento en condiciones óptimas de temperatura y humedad cuya expresión viene dado por la ecuación 5.1.

$$L = L_1 \cdot 2^{\left(\frac{T_1 - T}{10}\right)} \quad \text{donde: } \begin{cases} L_1 = \text{Tiempo de vida a la temperatura } T_1 \\ T = \text{Temperatura de trabajo} \\ L = \text{Tiempo de vida a la temperatura } T \end{cases} \quad (5.1)$$

Esta ecuación no tiene en cuenta los posibles ciclos de carga y descarga, a los que se ha sometido el diseño, que genera un aumento de la temperatura en el interior del componente que se debe considerar para el cálculo de su tiempo de vida.

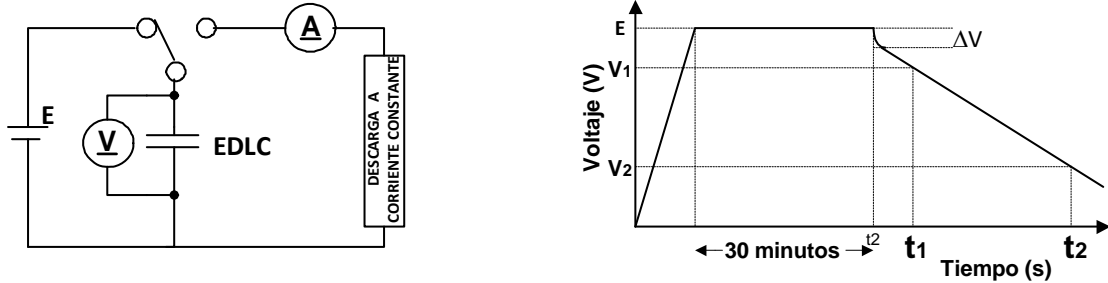
Por otra parte, los diferentes fabricantes aceptan un modelo compuesto de pequeñas capacidades con diferentes valores de resistencia interna asociados que implicarán la aparición de diferentes constantes de tiempo, con sus parámetros eléctricos dependientes de las condiciones de funcionamiento. Por ello, advierten que para medir la capacidad total del diseño, de forma estandarizada, hay que definir tanto el margen de voltaje utilizado como la corriente de carga y descarga. Por último, también reconocen que otros fenómenos, como la autodescarga,<sup>[YaZhX06]</sup> influyen en dichos cálculos.

Pese a todo lo expuesto, los fabricantes, en sus hojas de características<sup>[Panas13]</sup>, se limitan a proporcionar los datos de los tres parámetros que definen a un condensador convencional: el valor capacitivo, la resistencia equivalente serie y la resistencia equivalente en paralelo. Indicando su cálculo, de forma estandarizada.

De los procedimientos para obtener el valor capacitivo, el más utilizado es el método de descarga a corriente constante que consiste en cargar el EDLC a una tensión próxima al máximo voltaje de funcionamiento, durante 30 minutos, y después, descargarlo con una corriente constante de 10mA/F, aproximadamente. La figura 5.1 muestra el esquema de bloques del circuito empleado para dicha medida y la forma del voltaje de respuesta.

El valor capacitivo del diseño vendrá dado, según los fabricantes, por la ecuación 5.2, que rige la descarga de cualquier tipo de condensador a corriente constante<sup>[Fiore01]</sup>:

$$C = I \cdot \frac{(t_2 - t_1)}{(V_2 - V_1)} \tag{5.2}$$



**Figura 5.1. Método de medida capacidad y resistencia interna**

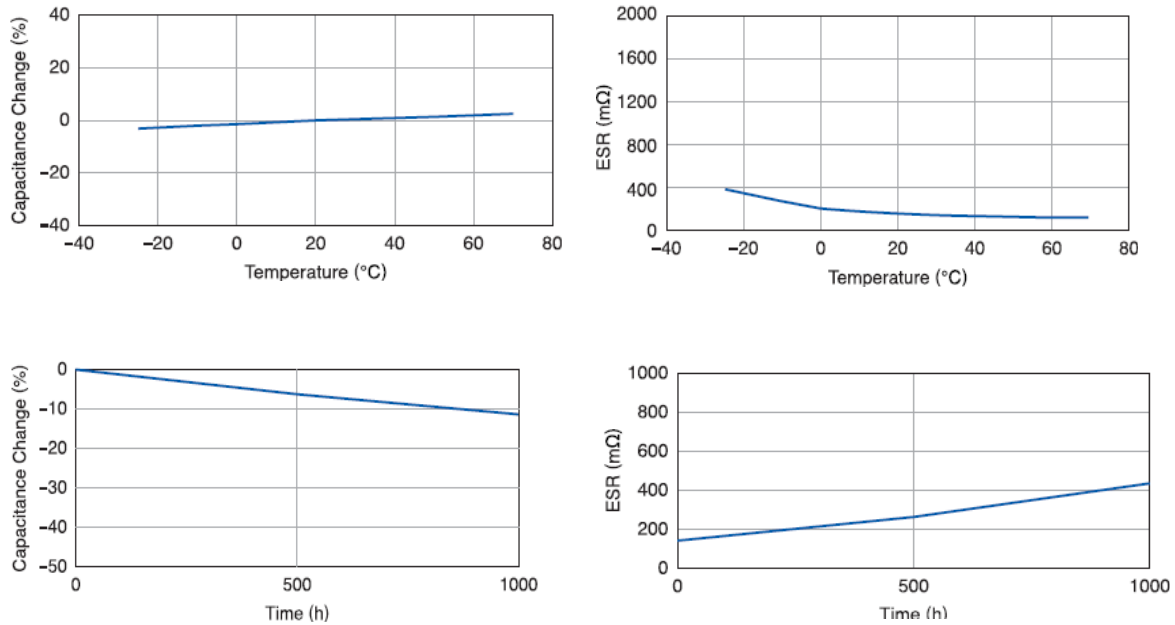
donde  $\left\{ \begin{array}{l} V_1 \text{ es el voltaje de comienzo de la medida y es igual a } 0,8 \cdot E. \\ V_2 \text{ es el voltaje final de la medida y es } 0,4 \cdot E. \\ t_1 \text{ es el tiempo desde el comienzo de la descarga hasta alcanzar el voltaje } V_1. \\ t_2 \text{ es el tiempo desde el comienzo de la descarga hasta alcanzar el voltaje } V_2. \\ I \text{ es la corriente de descarga.} \end{array} \right.$

Para calcular la resistencia interna, el método normalmente empleado utiliza el mismo circuito que para calcular la capacidad. Su valor se calcula en el salto de voltaje según la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{\Delta V}{I} \tag{5.3}$$

donde  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta V \text{ es la caída de voltaje} \\ I \text{ es la corriente de descarga} \end{array} \right.$

Tanto C como  $R_s$  dependen de la temperatura y del tiempo de vida del dispositivo. Por eso, suelen proporcionar las curvas de variación de la capacidad y resistencia interna en función de la temperatura y del tiempo de funcionamiento de alguno de sus EDLCs, para que el usuario extrapole este comportamiento para otros diseños. Por ejemplo, en la figura 5.2 se muestra las curvas suministradas por Nichicon Corp. para un diseño “Evercap”, serie UW, de 12F<sup>[Nich13]</sup>.



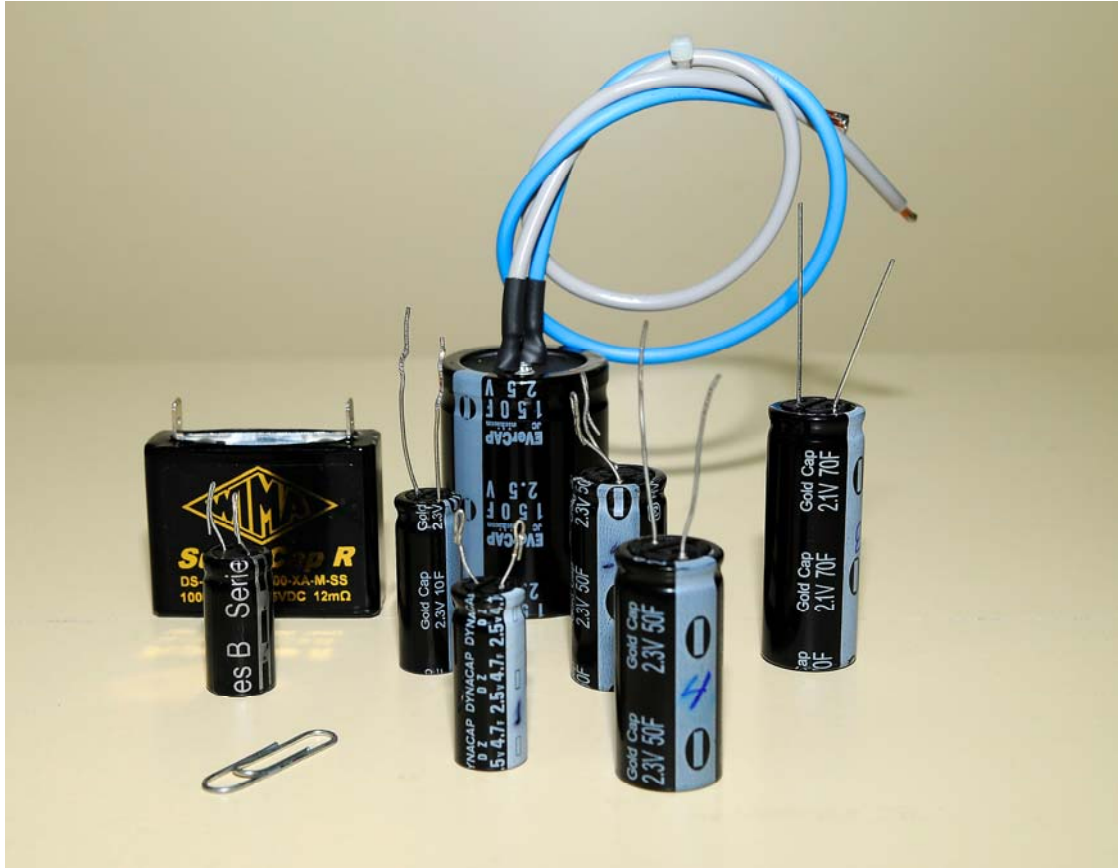
**Figura 5.2. Curvas suministradas para el EDLC "Evercap" de 12F, serie UW, de Nichicon.**

Se observa que mientras un aumento de temperatura hace que su valor capacitivo aumente y la  $R_s$  disminuya; un mayor tiempo de funcionamiento hace que su valor capacitivo disminuya y  $R_s$  aumente.

En la figura 5.3 se muestran algunos de los EDLCs estudiados pertenecientes a diferentes empresas como: Panasonic Corp., Elna Co. Ltd, Cooper Industries, Inc, Epcos, Nichicon Corp. y Wima. A continuación, se presenta un resumen de las características principales obtenidas de las hojas de especificaciones de los citados fabricantes.

Se puede comenzar por los ya clásicos "Gold Capacitors" de Panasonic. Estos EDLCs fueron desarrollados en los laboratorios de investigación de "Matsushita Electric Industrial Company" en 1972 e introducidos en el mercado mundial en 1978. Todos los diseños de esta serie poseen dos electrodos de carbón activado y un electrolito orgánico. A lo largo de los años, se han desarrollado diversas series cuyos valores capacitivos alcanzan desde los 0,047F hasta los 70F. Este estudio analiza varios diseños, pertenecientes a la serie HW, apropiados para aplicaciones como baterías de

almacenamiento de células solares y fuentes de alimentación secundarias. Los valores capacitivos estudiados fueron 4,7F, 10F, 50F y 70F, cuyas características se muestran en la tabla 5.1.



**Figura 5.3 EDLCs analizados en esta Tesis.**

Un segundo tipo de EDLCs, perteneciente a la serie DZ “Dynacap”, de la empresa japonesa Elna Co. Ltd, se muestra en la tabla 5.2. Los valores capacitivos estudiados son: 4,7F, 10F y 50F. El fabricante los considera ideales para aplicaciones de alimentación de pantallas de LED, fuentes de alimentación secundarias y baterías de almacenamiento de células solares.

Se observa que los valores proporcionados en dichas tablas son similares y llama la atención, tanto la enorme tolerancia de la capacidad y resistencia interna como su gran variación con la temperatura y el tiempo de utilización del EDLC.

<b>Rango de temperatura</b>	-25° a 70°C			
<b>Máx. voltaje de funcionamiento</b>	2,3V DC, con excepción diseño de 70F que es 2,1V DC			
<b>Tolerancia de la capacidad</b>	-20 a 40%			
<b>Resistencia interna diseños estudiados, medida a 1kHz</b>	Valor capacidad (F)	4,7	10	Valores > 22F
	Resistencia interna (mΩ)	> 300	> 200	> 100
<b>Características a baja y alta temperatura</b>	Variación capacidad	±30% valor medido inicialmente a 20°C		
	Resistencia interna	≤ 4 veces el valor inicial medido a 20°C		
<b>Duración</b>	<i>Después de 1000h de aplicación 2,3V DC a 70°C</i>			
	Variación capacidad	±30% valor medido inicialmente		
	Resistencia interna	≤ 2 veces el valor inicial especificado		
<b>Vida útil</b>	Después de 1000h de almacenamiento a 70°C sin carga el EDLC alcanzará los límites especificados en la duración			
<b>Resistencia de humedad</b>	Después de 500h de almacenamiento a 55°C, 90-95% RH el EDLC alcanzará los límites especificados en la duración			

**Tabla 5.1. Características proporcionadas por el fabricante de los EDLCs “Gold Capacitors” serie HW de Panasonic.**

<b>Rango de temperatura</b>	-25° a 70°C					
<b>Máximo voltaje funcionamiento</b>	2,5V DC					
<b>Tolerancia valor capacitivo</b>	-20 a 80%					
<b>Resistencia interna diseños estudiados, medida a 1kHz</b>	Valor capacidad (F)	4,7	10	20	50	
	Resistencia interna (mΩ)	200	200	200	80	
<b>Características a baja y alta temperatura</b>	Variación capacidad	±30% valor medido inicialmente a 20°C				
	Resistencia interna	≤ 5 veces el valor inicial medido a 20°C				
<b>Duración</b>	<i>Después de 1000h de aplicación 2,3V DC a 70°C</i>					
	Variación capacidad	±30% valor medido inicialmente				
	Resistencia interna	≤ 4 veces el valor inicial especificado				
<b>Vida útil</b>	Después de 1000h de almacenamiento a 70°C sin carga el EDLC alcanzará los límites especificados en la duración					

**Tabla 5.2. Características proporcionadas por los fabricantes de los EDLCs “Dynacap” serie DZ de Elna.**

Un tercer grupo de EDLCs se muestra en la tabla 5.3. En concreto, se presentan dos condensadores “PowerStor”, de la empresa americana Cooper Bussmann que utilizan electrodos de aerogel para conseguir resistencias internas de pequeño valor. Son adecuados para aplicaciones con pulsos de potencia, convertidores DC/DC, fuentes de alimentación secundarias, etc. Se analizaron dos diseños: un condensador de 4,7F de la serie A y otro de 10F de la serie HB.

<b>Rango de temperatura</b>	-25° a 70°C			
<b>Máximo voltaje funcionamiento</b>	2,5V DC			
<b>Tolerancia valor capacitivo</b>	Serie A	-20% a 80%		
	Serie HB	-10% a +30%		
<b>Resistencia interna diseños estudiados, medida a 1kHz</b>	Valor capacidad (F)	4,7 (A)	10 (HB)	
	Resistencia interna (mΩ)	25	60	
<b>Duración</b>	Después de 1000h de aplicación 2,5V DC a 70°C			
	Variación capacidad	≤ 30% valor medido inicialmente		
	Resistencia interna	≤ 200% veces el valor inicial especificado		
<b>Vida útil</b>	Después de 1000h de almacenamiento a baja (-25°C) o alta (85°C) temperatura alcanzará los límites especificados en la duración			

**Tabla 5.3. Características proporcionadas por los fabricantes de los EDLCs “PowerStor” de las series A y HB de Cooper Bussmann.**

Por último, se presentan dos EDLCs de mayor valor capacitivo: un “Evercap” de la serie JC de 150F, manufacturado por la compañía japonesa Nichicon Corp. y un “superCap R” de 100F, fabricado por la empresa alemana Wina, suministradora de empresas como Siemens y Bosch, etc. Estos diseños son apropiados para proteger o reemplazar las baterías en el campo de la automoción, sistemas de potencia eólicos, UPS y sistemas de tranvías. El resumen de las características de ambos fabricantes se muestra en siguiente tabla:

	<b>Nichicon 150F</b>		<b>Wina100F</b>
<b>Rango de temperatura</b>	-25° a 60°C		-30°- 65°C
<b>Máximo voltaje funcionamiento</b>	2,5V DC		2,5V DC
<b>Tolerancia valor capacitivo</b>	±20 %		±20 %
<b>Resistencia interna a 1kHz</b>	40mΩ		12mΩ
<b>Rango de corriente</b>			30A
<b>Pulso de corriente</b>			200A
<b>Máx. Energía almacenada 20%</b>			313J±20%
<b>Corriente de fugas</b>	0,5·C(mA); Después 30 m. de aplicación del voltaje 2,5V		--
<b>Características a baja y alta temperatura</b>	Variación capacidad	$\left[ \frac{C_{(-25^{\circ}\text{C})}}{C_{(20^{\circ}\text{C})}} \right] \cdot 100 \geq 70\%$	--
	Resistencia interna	≤ 5 veces el valor inicial a 20°C	--
<b>Duración</b>	Después de 2000h de aplicación 2,5V DC a 60°C		--
	Variación capacidad	±30% valor inicial	--
	Resistencia interna	≤ 300% veces el valor inicial	--
	Corriente de fugas	Menor o igual al valor inicial	--
<b>Vida útil</b>	Después de 2000h de almacenamiento a 60°C, el EDLC alcanzará los límites especificados en la duración		--

**Tabla 5.4. Características proporcionadas por los fabricantes de los EDLCs de la serie JC de Nichicon y SuperCap R de Wina.**

### 5.3. Análisis de los ensayos de carga y descarga

Una vez presentadas las características proporcionadas por los diferentes fabricantes se analizan sus resultados experimentales con objeto de compararlos y obtener una buena caracterización de los EDLCs. El análisis dinámico de la carga en los ensayos, a corriente constante, permite comprobar su comportamiento capacitivo básico y determinar el funcionamiento de los condensadores electroquímicos de doble capa.

Cada fabricante proporciona un protocolo para calcular el valor capacitivo, donde fija el tiempo que el diseño debe estar cargado o descargado, con anterioridad;

el valor de la corriente de carga ó descarga; el margen de tensión en el que se efectúa la medida; etc.

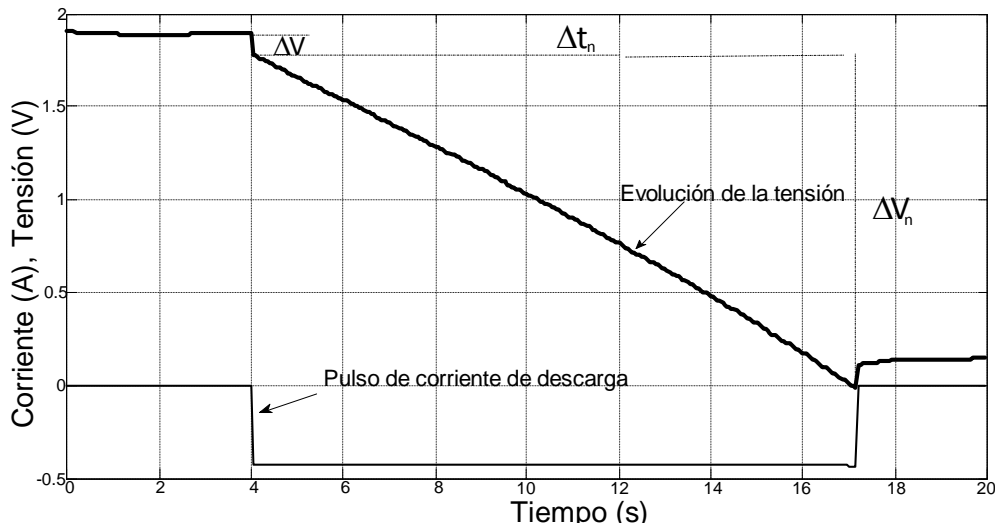
En un condensador convencional, el cociente entre el incremento de carga y el de voltaje es una constante que define su capacidad. Por analogía, los fabricantes, en sus hojas de datos, calculan el valor capacitivo de un EDLC como la razón entre el incremento o decremento de carga y el de tensión. Sin embargo, este cociente denominado “**capacidad media o integral**” no es constante y depende del margen de tensión utilizado.

En general, debido a la influencia de la corriente en su valor capacitivo, recomiendan realizar su medida durante la descarga con una corriente aproximada de 5-15mA/F<sup>[Kurzw04]</sup>. Sin embargo, a veces utilizan diferentes valores de corriente e incluso, fabricantes como Cooper-Bussmann,<sup>[Coope13]</sup> calculan la capacidad durante la carga. En todos los casos, se obtiene dividiendo el incremento de la carga que se extrae o suministra ( $\Delta Q_n$ ) por la tensión perdida o alcanzada ( $\Delta V_n$ ) en el margen de tensión considerado.

Teniendo en cuenta que la caída de potencial,  $I \cdot R$ , no se incluye en su cálculo, se muestra en la figura 5.4, como se obtienen los parámetros necesarios, utilizados en la ecuación 5.4, para la determinación de la capacidad media de un ensayo de descarga.

$$C_m = \frac{\Delta Q_n}{\Delta V_n} = I \cdot \left( \frac{\Delta t_n}{\Delta V_n} \right) \quad (5.4)$$

Donde,  $I$  es la corriente de descarga,  $\Delta Q_n$  la carga total extraída e  $\Delta V_n$  la disminución de tensión del dispositivo.



**Figura 5.4. Determinación de la Capacidad y  $R_s$ .**

En anteriores capítulos se ha mostrado que la variación del voltaje con la carga no es constante en los EDLCs. Esto implica que su capacidad tampoco lo será y dependerá del rango de tensión considerado. Por tanto, para caracterizar estos diseños necesitamos no sólo definir la capacidad media, en un rango de tensión considerado, sino un parámetro que tenga en cuenta la dependencia de la capacidad con el voltaje, denominado "**Capacidad diferencial**"<sup>[LaViB07]</sup>. Este parámetro constituye una pseudocapacidad y su valor viene dado por la expresión:

$$C_{\text{dif}} = \frac{dQ}{dv} \quad (5.5)$$

Por otra parte, respecto al método, utilizado por los fabricantes, para el cálculo de la resistencia interna o resistencia DC, basado en los ensayos de carga/descarga, se presentó en la ecuación 5.3. Para ello, como se observa en la figura 5.4, se dividen los valores absolutos del escalón de tensión instantánea, ( $\Delta V$ ), por del salto de corriente, ( $\Delta I$ ). El inconveniente de este método es que el valor de resistencia interna no es preciso ni reproducible con exactitud.

Un método alternativo consiste en medir la  $R_s$  o impedancia AC, mediante un puente LCR a 1kHz, alcanzando un rango de medida preciso y reproducible. Los resultados obtenidos muestran que el valor de la resistencia interna DC está entre 1,1 y 1,5 veces el valor de la  $R_s$  o valor de la impedancia AC a 1kHz<sup>[Coope13]</sup>.

### **5.3.1. Resultados experimentales de los ensayos de carga**

En su funcionamiento real, un EDLC está sometido a distintos valores de corriente y tensión que modifican cualquier condición de medida prefijada. Por eso, en nuestro caso, se han efectuado ensayos a corriente constante, con diferentes valores, que permiten la caracterización del diseño con diversas condiciones de funcionamiento. Se han realizado ensayos de carga y descarga a 13 EDLCs con valores de corriente de 0,12A, 0,25A, 0,5A, 0,75A, 1A, 2A y 4A. Además, para no alcanzar su voltaje de ruptura, se programó el equipo de medida para no superar 2,1V, repitiendo cada ensayo cuatro veces.

La duración de los ensayos es casi idéntica a los de un condensador convencional. Por ello, y con las corrientes mencionadas, utilizando la ecuación 5.2, se obtienen ensayos con períodos muy diferentes. Por ejemplo, para un EDLC de 100F, oscilarán entre 52s y 1750s.

Para el análisis del comportamiento dinámico del diseño es fundamental un estudio de la evolución de la carga en función del voltaje e intensidad. La tabla 5.5 muestra su evolución para todos los ensayos de carga efectuados al EDLC Elna P de 10F.

En dicha tabla, la columna de la izquierda muestra la corriente de carga de los ensayos presentados en la 2ª columna y, las columnas de la derecha presentan el incremento de carga,  $\Delta Q_0^{V_1}$ , cuando el voltaje varía entre 0 y  $V_1$ . Las distintas filas representan los ensayos efectuados resaltando, mediante sombreado, el valor promedio y desviación estándar de los ensayos con idéntico nivel de intensidad.

Un análisis de los resultados muestra que el comportamiento durante la carga de los EDLC's es diferente a los condensadores clásicos por las siguientes razones:

	Nº Ensayos	$C_m^{1,849}$	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,849V}$
<b>0,12A</b>	587	13,11	5,73	12,09	19,08	24,05
	589	13,31	5,97	12,48	19,38	24,20
	591	12,13	5,49	11,44	17,80	22,35
	593	12,34	5,63	11,66	18,10	22,80
<b>Media</b>		12,62	5,71	11,92	18,58	23,35
<b><math>\sigma</math></b>		0,58	0,20	0,46	0,79	1,07
<b>0,25A</b>	501	12,46	5,59	11,72	18,30	23,29
	503	12,24	5,56	11,60	18,02	22,86
	505	12,56	5,75	11,96	18,52	23,53
	507	12,44	5,71	11,82	18,30	23,29
<b>Media</b>		12,56	5,65	11,78	18,29	23,25
<b><math>\sigma</math></b>		0,13	0,09	0,15	0,21	0,24
<b>0,5A</b>	345	12,73	5,64	11,90	18,64	23,52
	347	12,11	5,48	11,49	17,85	22,38
	349	12,06	5,49	11,45	17,77	22,28
	351	12,18	5,54	11,55	17,93	22,52
<b>Media</b>		12,27	5,54	11,60	18,05	22,67
<b><math>\sigma</math></b>		0,31	0,07	0,21	0,40	0,57
<b>0,75A</b>	493	12,28	5,52	11,59	18,09	22,77
	495	12,02	5,49	11,51	17,79	22,23
	497	11,90	5,47	11,40	17,62	21,98
	499	11,94	5,49	11,41	17,65	22,06
<b>Media</b>		12,03	5,49	11,48	17,79	22,26
<b><math>\sigma</math></b>		0,17	0,02	0,09	0,21	0,36
<b>1A</b>	29	12,34	5,42	11,53	18,13	22,87
	30	11,92	5,41	11,32	17,61	21,99
	31	11,89	5,41	11,32	17,57	21,98
	32	11,77	5,34	11,23	17,41	21,75
<b>Media</b>		11,98	5,40	11,35	17,68	22,15
<b><math>\sigma</math></b>		0,25	0,04	0,13	0,31	0,48
<b>2A</b>	89	12,02	5,34	11,36	17,77	22,14
	90	11,72	5,44	11,26	17,37	21,64
	91	11,51	5,21	11,09	17,16	21,21
	92	11,47	5,22	11,02	17,11	21,17
<b>Media</b>		11,68	5,30	11,18	17,35	21,54
<b><math>\sigma</math></b>		0,25	0,11	0,16	0,30	0,49

**Tabla 5.5. Ensayos de carga realizados al Elna P de 10F.**

- El incremento de carga es función del nivel de intensidad, siendo generalmente mayor a bajos niveles de inyección. Es decir, para llegar a un mismo nivel de

voltaje, el valor promedio de los ensayos de menor intensidad da lugar a un mayor incremento de carga.

$$\Delta Q_0^{1,849V}(0,12A) > \Delta Q_0^{1,849V}(0,5A) > \Delta Q_0^{1,849V}(1A) > \Delta Q_0^{1,849V}(2A) \quad (5.6)$$

- El cociente entre el incremento de carga y el de voltaje no es constante y depende del intervalo de tensión considerado. Este cociente representa la capacidad media y se incrementa con la tensión alcanzada. Utilizando el valor promedio de los ensayos de 0,5A, de la tabla 5.5, se obtiene:

$$\frac{\Delta Q_0^{0,5V}}{0,5v} < \frac{\Delta Q_0^{1V}}{1v} < \frac{\Delta Q_0^{1,5V}}{1,5v} < \frac{\Delta Q_0^{1,849V}}{1,849v} \Rightarrow \quad (5.7)$$

$$C_m^{0,5V} < C_m^{1V} < C_m^{1,5V} < C_m^{1,849V} \Rightarrow 11,08F < 11,6F < 12,03F < 12,26F$$

Se puede definir un parámetro que estime la variación de carga en función del rango de voltaje que se denominará “*coeficiente de variación de carga*”. Su expresión será el cociente entre la diferencia de los valores máximo y mínimo de la capacidad media y la capacidad media máxima, en el rango de tensión considerado. Su valor para el promedio de los ensayos de 0,5A, desde 0,5v a 1,849v, expresado en %, será:

$$\eta_r = \frac{C_m^{1,849} - C_m^{0,5}}{C_m^{1,849}} = \frac{\frac{22,67C}{1,849v} - \frac{5,54C}{0,5v}}{\frac{22,67C}{1,849v}} \cdot 100 = 9,62\% \quad (5.8)$$

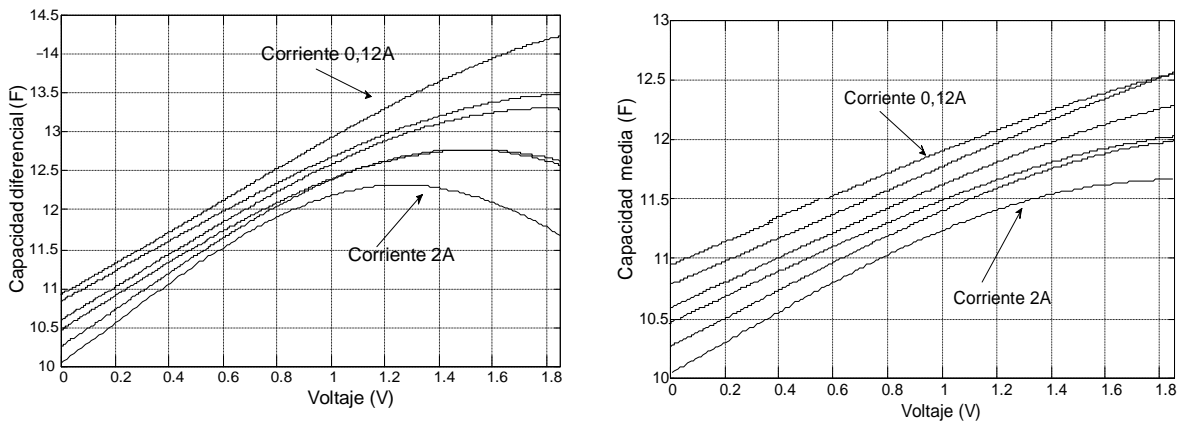
Como se puede ver en la figura 5.5 la capacidad media máxima en los ensayos de carga se produce para la máxima tensión alcanzada y la mínima al comienzo del ensayo. El coeficiente de variación de carga máximo, del ensayo anterior, será:

$$\eta_{r\max} = \frac{C_{m\max} - C_{m\min}}{C_{m\max}} \cdot 100 = \frac{12,32 - 10,59}{12,32} \cdot 100 = 14,04\% \quad (5.9)$$

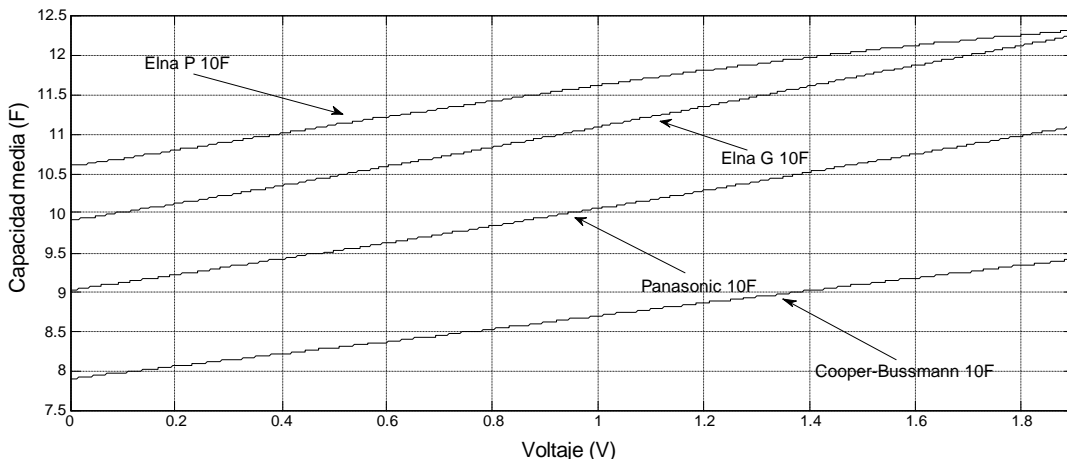
Teniendo en cuenta que la definición de  $C_{dif}$  se puede obtener la capacidad media por la ecuación:

$$C_m^{V_1} = \frac{1}{V_1} \int_0^{V_1} C_{dif} \cdot dv \tag{5.10}$$

Se muestra en la figura 5.5 la evolución de  $C_{dif}$  y  $C_m$  de los ensayos promedio de carga del Elna P de 10F. Se observa que  $C_{dif}$  aumenta con el voltaje. Sin embargo, con corrientes de carga mayores a 80mA/F, en los ensayos de 1A y 2A (100mA/F, 200mA/F), su valor disminuye al acercarse a su valor de ruptura. Lo que se refleja en un menor crecimiento de la capacidad media al final del ensayo.



**Figura 5.5. Evolución de  $C_{dif}$  y  $C_m$  del Elna P de 10F durante la carga.**



**Figura 5.6. Evolución de  $C_m$  de carga con corrientes de 50mA/F para diferentes EDLCs.**

La figura 5.6 analiza la evolución de la capacidad media para 4 diseños de 10F (Elna P, Elna G, Panasonic y Cooper-Bussmann) cuando la corriente es de 50mA/F. Se observa que  $C_m$  aumenta con el voltaje y el comportamiento de los 4 diseños es semejante. Sus diferencias principales residen en sus respectivos valores capacitivos.

En general, como se puede observar en el anexo I, todos los ensayos de carga tienen un comportamiento semejante. La evolución de la carga, el coeficiente de variabilidad máximo y la capacidad media de los ensayos promedio de carga, obtenidos para los 13 EDLCs analizados, se muestran en dicho anexo.

### **5.3.2. Resultados experimentales de los ensayos de descarga**

Los ensayos de descarga se realizaron, después de cargar los EDLCs a corriente constante, con una corriente de idéntico valor modular y diferente signo. La tabla 5.6 muestra la evolución de la carga del Elna P de 10F durante dichos ensayos.

Como en la tabla 5.5, la primera y segunda columnas representan la corriente de descarga y los diferentes ensayos realizados y las columnas de la derecha ( $\Delta Q_{V_1}^{V_2}$ ) el decremento de carga cuando el voltaje aplicado disminuye entre el voltaje al inicio del ensayo,  $V_1$ , y el valor alcanzado,  $V_2$ . El análisis de la tabla 5.6 muestra el siguiente comportamiento:

- De manera similar, a los ensayos de carga, para llegar a un mismo nivel de tensión el decremento de carga es superior en los ensayos con mayor tiempo de duración, es decir, con niveles de corriente menores.

$$\Delta Q_{1,78V}^{0V}(0,12A) > \Delta Q_{1,78V}^{0V}(0,5A) > \Delta Q_{1,78V}^{0V}(1A) > \Delta Q_{1,78V}^{0V}(2A) \quad (5.11)$$

- De la misma manera que durante la carga, el cociente entre el decremento de carga y el de voltaje, no es constante. Sin embargo, su comportamiento en descarga es muy diferente al de carga.

	Nº Ensayos	$C_m^{1,78V-0V}$	$\Delta Q_{1,78V}^{1,28V}$	$\Delta Q_{1,78V}^{0,78V}$	$\Delta Q_{1,78V}^{0,28V}$	$\Delta Q_{1,78V}^{0V}$
<b>0,12A</b>	588	12,69	-6,31	-12,66	-18,85	-22,32
	590	13,50	-6,71	-13,43	-20,01	-23,60
	592	14,51	-7,20	-14,41	-21,30	-25,25
	594	12,23	-6,00	-12,11	-18,10	-21,43
<b>Media</b>		13,00	-6,55	-13,15	-19,56	-23,14
<b><math>\sigma</math></b>		1,00	0,49	1,00	1,50	1,78
<b>0,25A</b>	502	12,54	-6,38	-12,81	-19,01	-22,31
	504	12,06	-6,08	-12,24	-18,24	-21,44
	506	12,62	-6,39	-12,83	-19,08	-22,44
	508	12,56	-6,38	-12,76	-18,99	-22,29
<b>Media</b>		12,45	-6,31	-12,66	-18,83	-22,12
<b><math>\sigma</math></b>		0,26	0,13	0,28	0,40	0,46
<b>0,5A</b>	346	12,51	-6,38	-12,83	-19,01	-22,22
	348	12,59	-6,42	-12,87	-19,09	-22,40
	350	12,40	-6,28	-12,66	-18,80	-22,08
	352	12,35	-6,27	-12,58	-18,71	-21,96
<b>Media</b>	0,5A	12,46	-6,34	-12,73	-18,90	-22,17
<b><math>\sigma</math></b>		0,11	0,07	0,13	0,18	0,19
<b>0,75A</b>	494	12,35	-6,18	-12,57	-18,75	-21,92
	496	12,28	-6,09	-12,46	-18,62	-21,83
	498	12,33	-6,08	-12,41	-18,63	-21,92
	500	12,16	-6,03	-12,31	-18,44	-21,63
<b>Media</b>		12,28	-6,09	-12,44	-18,61	-21,83
<b><math>\sigma</math></b>		0,08	0,06	0,11	0,13	0,14
<b>1A</b>	177	12,32	-5,98	-12,45	-18,67	-21,90
	178	12,30	-5,99	-12,42	-18,65	-21,89
	179	12,34	-6,02	-12,43	-18,70	-21,85
	180	12,22	-5,94	-12,33	-18,52	-21,72
<b>Media</b>		12,30	-5,98	-12,41	-18,63	-21,84
<b><math>\sigma</math></b>		0,05	0,03	0,05	0,08	0,09
<b>2A</b>	237	11,94	-5,30	-11,66	-18,11	-21,19
	238	11,86	-5,38	-11,63	-17,87	-21,04
	239	11,69	-5,24	-11,44	-17,63	-20,78
	240	11,99	-5,57	-11,81	-18,04	-21,31
<b>Media</b>		11,87	-5,37	-11,63	-17,91	-21,08
<b><math>\sigma</math></b>		0,13	0,14	0,15	0,18	0,23

**Tabla 5.6. Ensayos de descarga realizados al condensador Elna P de 10F.**

De la tabla 5.16, se obtienen los siguientes resultados para el promedio de los ensayos de 0,5A:

$$\frac{\Delta Q_{1,78V}^{1,28V}}{1,28-1,78} = 12,62F, \quad \frac{\Delta Q_{1,78V}^{0,78V}}{0,78-1,78} = 12,66F, \quad \frac{\Delta Q_{1,78V}^{0,28V}}{0,28-1,78} = 12,68F \quad \text{y} \quad \frac{\Delta Q_{1,78V}^{0V}}{0-1,78} = 12,4F \quad (5.12)$$

Como  $C_m$  es máxima para un valor de tensión intermedio, se necesitan dos coeficientes de variación de carga para caracterizar su evolución durante el ensayo:

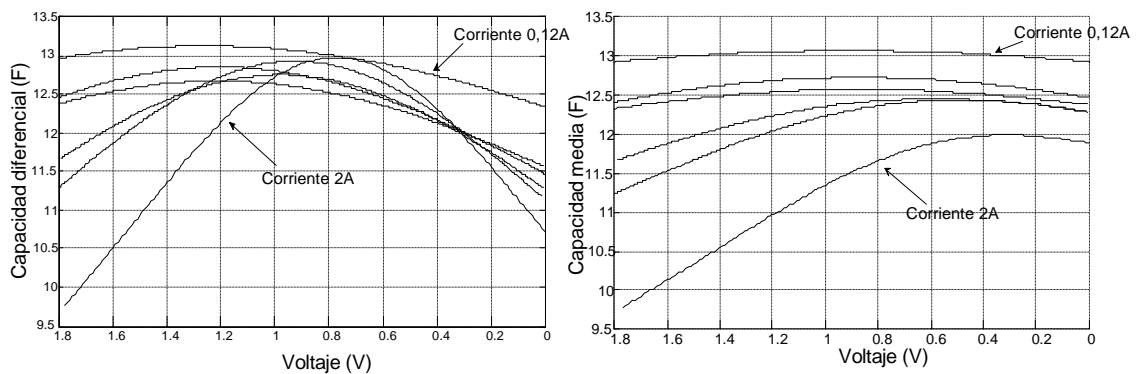
- $\eta_{1m\acute{a}x}$ , estima el decremento de carga entre el comienzo del ensayo y la tensión,  $V_2$ , donde se produce la capacidad media máxima.
- $\eta_{2m\acute{a}x}$ , estima el decremento de carga entre  $V_2$  y el final del ensayo.

El valor de dichos coeficientes para el promedio de los ensayos de descarga de 0,5A será:

$$\eta_{1m\acute{a}x} = \frac{12,72 - 12,36}{12,72} \cdot 100 = 2,83\% \quad (5.13)$$

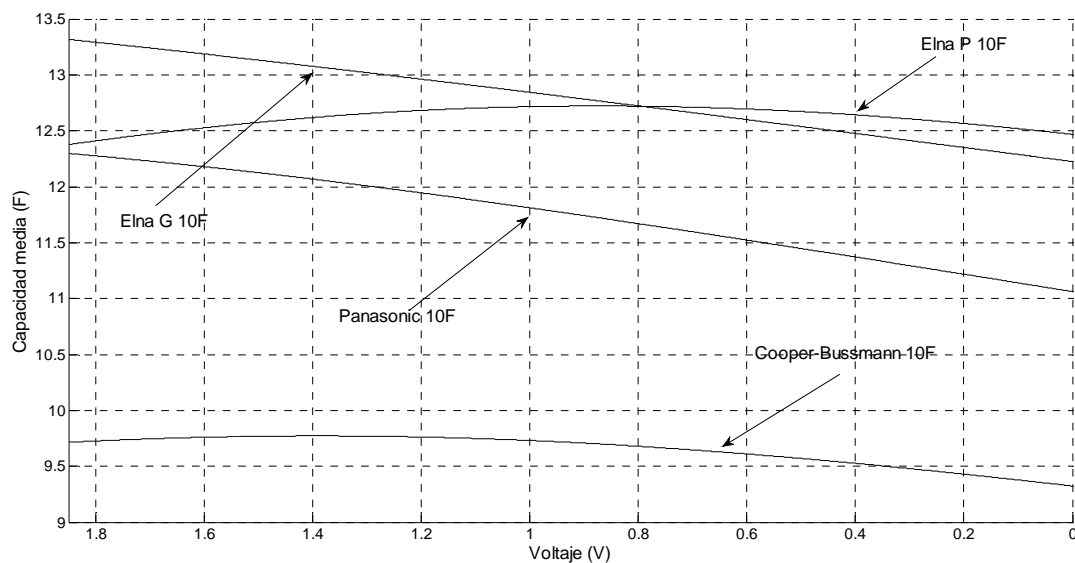
$$\eta_{2m\acute{a}x} = \frac{12,72 - 12,46}{12,72} \cdot 100 = 2,04\%$$

La figura 5.7 analiza la  $C_{dif}$  y la  $C_m$  para el Elna P de 10F. Se observa que el valor máximo de  $C_{dif}$  se produce en valores de tensión intermedios dando lugar a una  $C_m$ , casi constante pero, disminuyendo, ligeramente, para valores próximos al inicio como al final del ensayo. Sin embargo, en los ensayos con niveles de inyección altos la  $C_m$  disminuye, de forma notable, al inicio del ensayo.



**Figura 5.7. Evolución de  $C_{dif}$  y  $C_m$  en la descarga del Elna P de 10F.**

Con objeto de comprobar si este comportamiento se puede generalizar se muestra, en la figura 5.8, la evolución de  $C_m$  para 4 EDLCs de 10F (Elna P, Elna G, Panasonic y Cooper-Bussmann) con una corriente de descarga de 50mA/F. Se observa que mientras el comportamiento del Elna P y del Cooper-Bussmann son semejantes, el del Elna G y Panasonic son diferentes. En estos dos últimos componentes la  $C_m$  siempre disminuye cuando lo hace el voltaje. No obstante, tanto la variación de  $C_m$  como el coeficiente de variación de carga son de menor magnitud al de los ensayos de carga.



**Figura 5.8. Evolución de  $C_m$  de descarga con corrientes de 50mA/F para diferentes EDLCs.**

Como se puede ver en el anexo I, el comportamiento en descarga de las distintas familias de EDLCs es diferente. Se han realizado ensayos en la familia Panasonic con corrientes entre 1,7mA/F y 425mA/F y, en general, la capacidad media disminuye con el decremento de tensión. La excepción se produce cuando la corriente de inyección alcanza valores superiores a 210mA/F donde tiene lugar una disminución de la  $C_m$  al inicio del ensayo de descarga.

El Wina de 100F presenta un comportamiento semejante aunque, sólo se han hecho ensayos con corrientes entre 1,2mA/F y 40mA/F. El Nichicon de 150F, con bajos niveles de inyección, presenta un comportamiento semejante a las 2 familias descritas.

Sin embargo, cuando se alcanza una corriente de descarga de 26mA/F, comienza a disminuir la  $C_m$ , al inicio del ensayo.

Los componentes fabricados por Elna Co. Ltd presentan un comportamiento diferente entre sí. Mientras el Elna P tiene una  $C_m$ , para corrientes entre 12mA/F y 50mA/F, casi constante que disminuye, al inicio del ensayo, para corrientes mayores. Otros modelos como el Elna de 50F y el Elna G tienen una disminución de la  $C_m$  con el decremento de tensión y a medida que la corriente de inyección aumenta presentan una disminución de la  $C_m$  al inicio del ensayo.

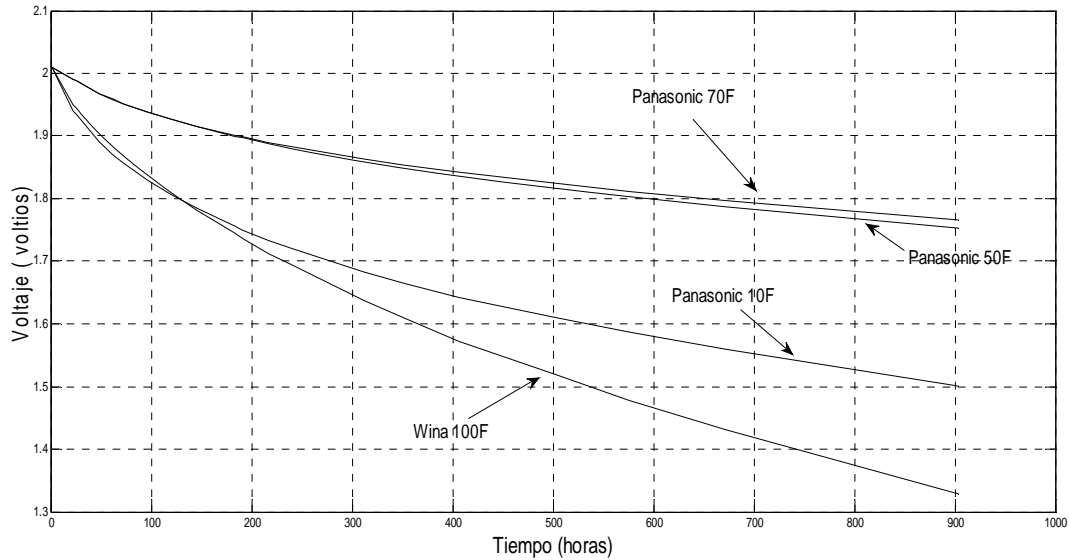
Los Cooper-Bussmann sólo se han realizado ensayos con corrientes entre 50mA/F y 425mA/F y presentan un comportamiento donde  $C_m$  es menor al inicio del ensayo, del mismo modo que el Epcos de 5F donde se han realizado ensayos entre 100mA/F y 400mA/F.

En resumen, como se puede ver en el anexo I, el comportamiento de los EDLCS es diferente en carga y en descarga. Durante la carga la capacidad media, que se denominará  $C_C$ , siempre se incrementa con la tensión. Sin embargo, durante la descarga la capacidad media, se denominará  $C_D$ , y su comportamiento depende del valor de la corriente de inyección y de la familia a que pertenezca. En efecto,  $C_D$  se puede incrementar con la tensión (en menor medida que durante la carga), ó presentar su valor máximo a voltajes intermedios del ensayo.

#### **5.4. Análisis de los transitorios de larga duración**

Para obtener los parámetros de los EDLCS, en transitorios de larga duración, los fabricantes y algunos autores<sup>[PuCaB09]</sup>, calculan la resistencia paralelo equivalente al igual que en los condensadores convencionales, mediante la ecuación 4.10. Para ello, se carga el EDLC durante 12h a una tensión constante,  $V_1$ . Posteriormente, se analiza la evolución de la tensión de salida, en circuito abierto, en un período superior a 24h.

La Figura 5.9 muestra la evolución de dicha tensión durante 904 horas para cuatro diferentes EDLCs (Panasonics de 10F, 50F, 70F y Wina 100F).



**Figura 5.9. Evolución de la tensión en circuito abierto de los EDLCs.**

Aplicando la ecuación 4.10, y considerando el valor capacitivo constante, se obtiene el siguiente valor de  $R_p$ :

$$R_p = \frac{3600 \cdot t \text{ (horas)}}{C \cdot L_n \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} \tag{5.14}$$

En la tabla 5.7 se muestra que la constante de tiempo de descarga  $\tau = R_p \cdot C$ , depende del instante en que se efectúa la medida. Siendo su valor muy diferente si se mide 22 horas ó 904 horas después de comenzar la descarga.

	$\tau$ (22 horas)	$\tau$ (240 horas)	$\tau$ (406 horas)	$\tau$ (904 horas)
Wina 100F	30,6 días	58,5 días	69 días	91 días
Panasonic 70F	92,7 días	149,6 días	186,8 días	275,3 días
Panasonic 50F	92,7 días	153,2 días	193,8 días	291 días
Panasonic 10F	26,1 días	64,4 días	83,9 días	129 días

**Tabla 5.7. Valor  $\tau$  para diferentes EDLCs.**

Los valores de la tabla 5.7 muestran que si utilizamos los valores capacitivos proporcionados por el fabricante para el supercondensador Wina se obtiene una  $R_p$  variable entre 26,43k $\Omega$  y 78,66k $\Omega$  si se mide a las 22 horas ó 904 horas. Por tanto, como ocurre en los ensayos de carga y descarga, los resultados experimentales muestran que las ecuaciones proporcionadas por los fabricantes tampoco caracterizan el comportamiento del diseño durante períodos de tiempo largos.

Si se caracteriza la evolución de la tensión de salida en descarga mediante la combinación de dos procesos exponenciales dados por la ecuación 5.15 y se determinan los valores de los parámetros A, B,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  para los cuatro supercondensadores. Se observa, en la tabla 5.8, un coeficiente de correlación (r) y un error cuadrático medio (RMSE) que demuestran un excelente ajuste.

$$v(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5.15)$$

	A	B	$\tau_1$ (días)	$\tau_2$ (días)	r	RMSE
Wina 100F	0,1971	1,809	4,92	120,2	0,9994	0,005098
Panasonic 70F	0,1144	1,895	6,30	478,9	0,9997	0,001365
Panasonic 50F	0,1118	1,898	5,82	508,1	0,9996	0,001485
Panasonic 10F	0,2212	1,789	3,77	210	0,9986	0,006213

**Tabla 5.8. Parámetros obtenidos en transitorios de larga duración para diferentes EDLCS.**

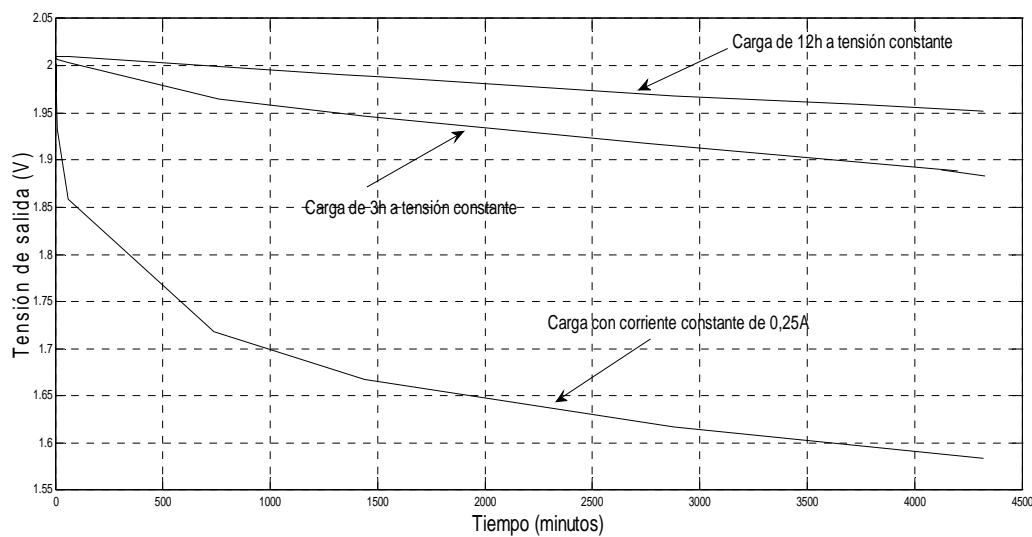
Los dos procesos exponenciales son muy diferentes. Mientras, el primero tiene un valor inicial pequeño y una constante de tiempo de unos pocos días; el segundo, tiene un mayor valor inicial y una constante de tiempo superior a 100 días.

## 5.5. Análisis de la redistribución de carga

Otra diferencia importante entre los EDLCS y los condensadores convencionales es que el procedimiento previo de carga influye en su posterior descarga. La figura

5.10 muestra la evolución de la tensión de salida durante las 72h horas posteriores a la finalización del proceso de carga. Se han utilizado tres métodos diferentes para cargar el EDLC:

- A tensión constante durante 12h.
- A tensión constante durante 3h.
- Con una corriente constante de 0,25A.



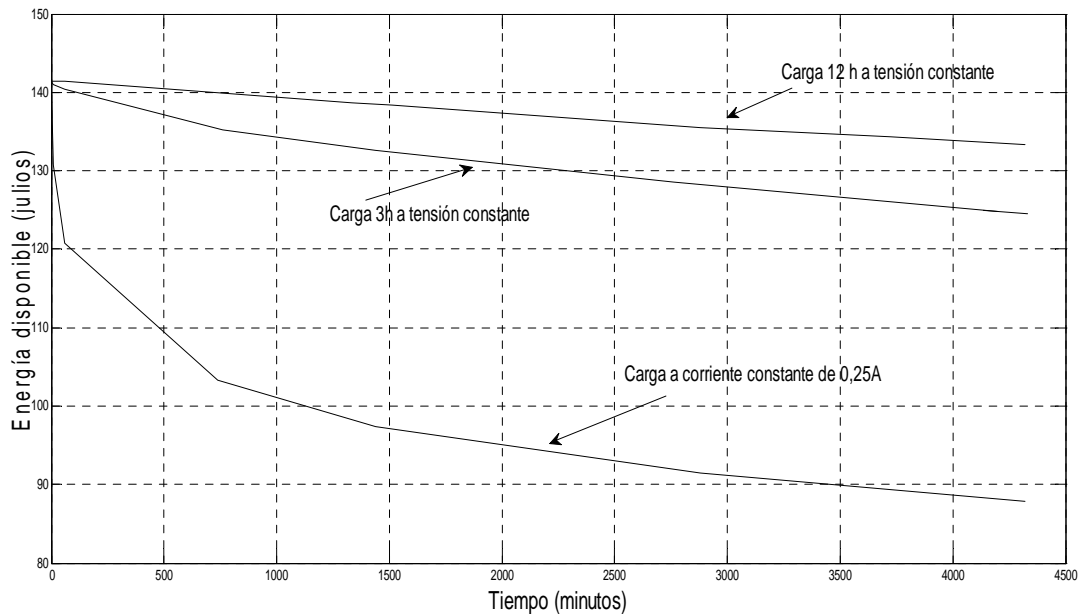
**Figura 5.10. Evolución del voltaje por la redistribución de carga del Panasonic de 70F.**

La figura 5.10 muestra que cuando se carga el EDLC, durante 12 horas, la redistribución de carga ó “autodescarga” es menor. La disminución de la tensión se debe, principalmente, a la corriente de fugas. Sin embargo, con el segundo método, el EDLC no se encuentra totalmente cargado y la redistribución interna de carga da lugar a una mayor disminución en su voltaje. Por último, con el tercer supuesto, el componente se encuentra con menor carga y el efecto de la redistribución es notable, dando lugar a una disminución del voltaje del EDLC significativamente mayor.

Desde el punto de vista energético, estos resultados son muy importantes ya que, si se considera que la energía almacenada viene dada, como en un condensador convencional, por la ecuación 2.3. Dicha energía puede disminuir de forma notable, en

función del supuesto de carga considerado. La energía almacenada en el Panasonic de 70F a una tensión de 2,01V será:

$$W = \frac{1}{2} \cdot 70 \cdot 2,01^2 = 141,4 \text{ julios} \quad (5.16)$$



**Figura 5.11. Energía disponible por efecto de la redistribución de carga.**

Sin embargo, al cabo de 72h, dependiendo del método de carga utilizado, el EDLC tiene un voltaje de 1,95V, 1,88V ó 1,583V. Por tanto, aplicando la ecuación 5.16 la energía extraíble disminuye un 5,7%, 12% ó 37,2%, respectivamente. La figura 5.11 muestra la evolución de la energía extraíble con los tres métodos de carga.

## 5.6. Conclusiones

Los parámetros que proporcionan los fabricantes son insuficientes para determinar el comportamiento real de los EDLCs por varias razones:

- El comportamiento real de los EDLCs es diferente en carga y descarga.

- El valor capacitivo en carga y descarga no es constante y depende de la corriente de inyección y del rango de voltaje.
  
- En los transitorios de larga duración el valor de la resistencia paralelo equivalente no se puede obtener con exactitud con un simple proceso exponencial.
  
- La redistribución de carga depende del método de carga utilizado.

Por tanto, el modelo proporcionado por los fabricantes es insuficiente para caracterizar los EDLCs. Se precisan modelos que sean capaces de identificar su comportamiento de manera precisa y fiel como los que se analizan y desarrollan en los próximos capítulos.

# **CAPITULO VI**

## **MODELADO DE LOS EDLCS**



## 6.1. Introducción

Un modelo debe ser una herramienta eficaz que permita una mejor comprensión del funcionamiento del dispositivo en los diversos entornos, con el menor grado de complejidad posible, sin penalizar ni la fidelidad (precisión del modelo) ni la accesibilidad (determinación y medida de los parámetros del modelo). Una reproducción exacta del comportamiento real del EDLC generará modelos con demasiados parámetros y con una complicación excesiva e innecesaria para caracterizar sus diferentes aplicaciones industriales. Por eso, es fundamental para la integración del diseño en el análisis de diferentes sistemas industriales desarrollar modelos sencillos que sean capaces de reproducir, con un mínimo error, su comportamiento en los diferentes entornos de funcionamiento.

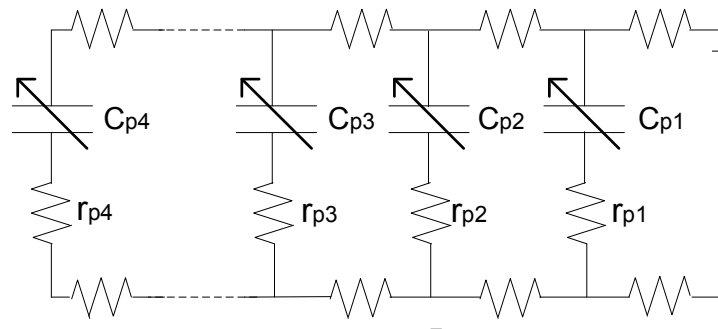
En este capítulo se presentan tanto los diferentes modelos “clásicos” que han ido apareciendo en la literatura como los modelos que tienen en cuenta los distintos fenómenos presentes en los EDLCs. En concreto, se comienza con la presentación del modelo teórico y el de constantes distribuidas. Se continúa con los modelos clásicos, basados en células RC, tanto dinámicos como en el dominio de la frecuencia. Posteriormente, se estudia un modelo de capacidad variable con la tensión. Finalmente, se desarrollan diversos modelos basados en el “comportamiento fraccional” de los EDLCs. En esta línea, se proponen dos tipos diferentes de modelos en el dominio de la frecuencia: los sustentados en elementos electroquímicos y los basados en polos y ceros fraccionales. Posteriormente, se analiza un modelo dinámico fraccional. Se finaliza el capítulo utilizando el modelo de polos y ceros fraccionales para

caracterizar las asociaciones en serie y en paralelo de EDLCs en el dominio de la frecuencia.

### 6.2. Modelo teórico

Como ya se ha visto, un EDLC se compone, esquemáticamente, de dos electrodos porosos, impregnados de electrolito, conectados a un colector metálico y separados por una membrana aislante porosa (para asegurar la conducción iónica).

La estructura porosa de los electrodos y su naturaleza voluminosa da lugar a que las cargas almacenadas, en la doble capa, no se puedan modelar con exactitud por una capacidad no lineal y una resistencia sino que se precisa de una red compleja, de capacidades no lineales, interconectadas entre sí por resistencias de acceso a los poros<sup>[Levie63]</sup>. Esto da lugar a circuitos equivalentes complejos que son capaces de reflejar el comportamiento de los electrodos porosos, así como, de explorar la relación empírica entre el tamaño del poro, la superficie, la capacidad, y la resistencia interna<sup>[Levie64]</sup>. La figura 6.1 muestra un posible modelo teórico de un electrodo.



**Figura 6.1. Modelo teórico del electrodo.**

Las resistencias presentes en la figura dependen de numerosos parámetros como son:

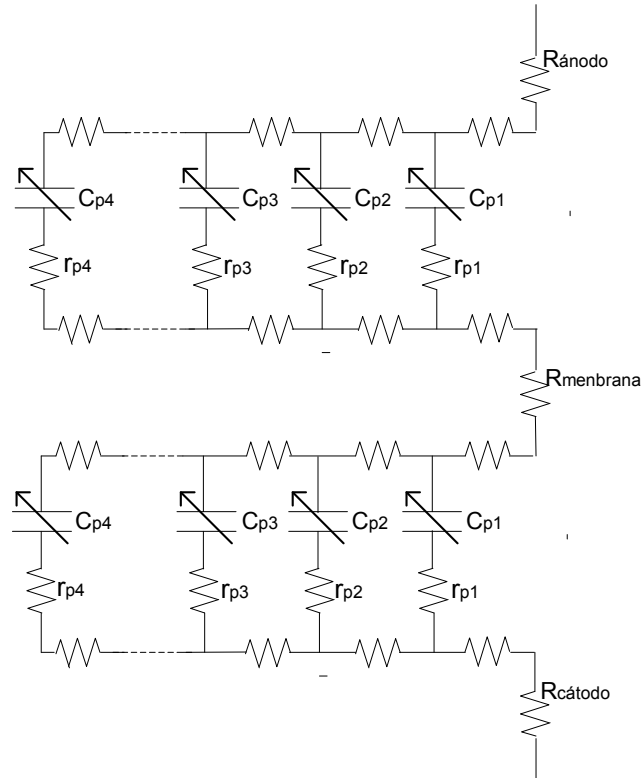
- La resistividad del electrolito función de la concentración de portadores y de su movilidad.
- La resistividad de los materiales del electrodo.
- El tamaño de los poros.
- La tecnología de embalaje.

El modelo teórico del EDLC se representa en la figura 6.2<sup>[FaGas07]</sup>. En dicha figura aparecen los dos electrodos, las resistencias asociadas a los colectores metálicos y la resistencia de la membrana de separación. Este modelo tiene en cuenta los diferentes fenómenos asociados al almacenamiento de la carga:

- Almacenamiento de la carga no lineal.
- Comportamiento eléctrico tipo línea de transmisión, como se observa en las cargas y descargas parciales.
- Redistribución interna de la carga almacenada.

Con este modelo se intentan predecir las características de funcionamiento de los electrodos porosos y reflejar el comportamiento de la doble capa en la interfase entre el electrodo poroso y el electrolito<sup>[ConPe03]</sup>. Por último, para completar el modelo se debe añadir una resistencia de fugas.

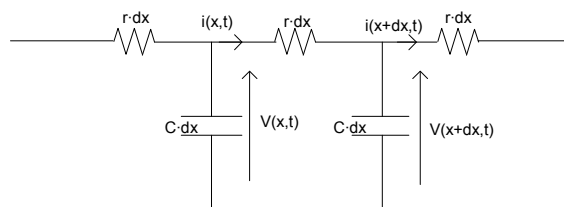
Sin embargo, el elevado número de ramas de este modelo convierte la determinación de sus parámetros en una tarea prácticamente imposible de realizar. Por tanto, aunque el circuito de la figura 6.2 puede servir como de base para futuros diseños se deben buscar modelos, más simplificados, que presenten una mayor accesibilidad en el cálculo de sus parámetros.



**Figura 6.2. Modelo teórico del EDLC.**

### 6.3. Modelo de constantes distribuidas

La estructura porosa de los electrodos confiere a los supercondensadores un comportamiento eléctrico del tipo “línea de transmisión”<sup>[BeRaD00]</sup>. La figura 6.3 representa una línea de transmisión caracterizada por una resistencia lineal,  $r$ , y una capacidad lineal,  $C$ .



**Figura 6.3. Línea de constantes distribuidas.**

Considerando  $r$  y  $C$  constantes, se pueden obtener dos relaciones, una para la tensión y otra para la corriente, dadas por la ecuación 6.1.

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} = r \cdot C \cdot \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 i(x,t)}{\partial x^2} = r \cdot C \cdot \frac{\partial i(x,t)}{\partial t} \end{cases} \quad (6.1)$$

La solución de estas ecuaciones ha sido obtenida por numerosos autores en la literatura<sup>[CarLa59]</sup>. La formulación analítica del modelo de constantes distribuidas es una posible herramienta de trabajo para el estudio de estos diseños. Pero, su utilización da lugar a muchas imprecisiones por dos razones principales: la primera es que la capacidad del EDLC no puede ser constante, pues, contradice las propiedades de la doble capa eléctrica, lo que ocasiona una solución analítica mucho más ardua; la segunda es que los electrodos no son de espesor uniforme, lo que implica una distribución no uniforme de capacidad y resistencia a lo largo del diseño.

### 6.4. Modelos RC clásicos en el dominio de la frecuencia

La naturaleza distribuida de una línea de transmisión se puede modelar por un esquema equivalente de redes RC de orden superior a la unidad cuya solución se asemejará más a la de una línea de constantes distribuidas cuanto mayor sea el orden del sistema RC.

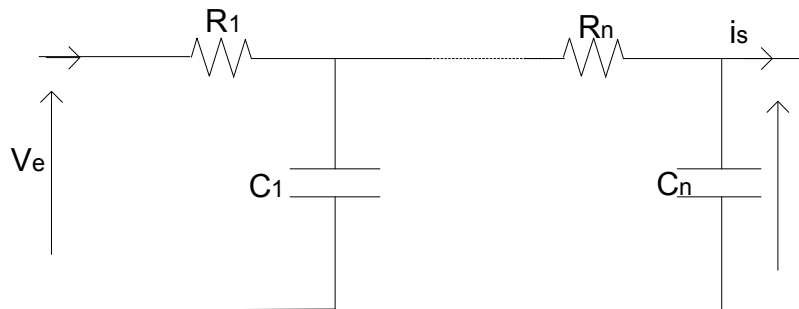


Figura 6. 4. Modelo general de una línea de constantes localizadas.

Con esta filosofía, se puede obtener un modelo simplificado. La figura 6.4, representa una cadena de  $n$  células idénticas RC. Donde,  $R$ , es la resistencia total del diseño y  $C$ , la capacidad total. Cada célula tendrá una resistencia,  $R_i$  y una capacidad,  $C_i$ , dada por la ecuación 6.2

$$\begin{cases} R_i = \frac{R}{n} \\ C_i = \frac{C}{n} \end{cases} \quad (6.2)$$

Tanto la capacidad como la resistencia no tienen una distribución uniforme a lo largo del diseño. Un comportamiento, más acorde con la realidad, considerará células RC con constantes de tiempo diferentes. Este tipo de circuitos se han utilizado en el modelado de los supercondensadores<sup>[Conwa02]</sup>. Un modelado excesivamente complejo puede dar lugar a circuitos con un número enorme de parámetros,<sup>[YaZhX06]</sup> complicando su diseño práctico y haciendo inviable su realización. Los investigadores, que emplean modelos prácticos de circuitos RC, no deben alcanzar la decena de parámetros, para no complicar su diseño<sup>[NeCaT03]</sup>.

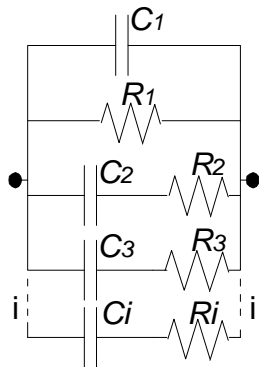
El modelado estructurado de circuitos con células RC, supone que la impedancia matemática puede ser representada, directamente en el dominio de la frecuencia, como una construcción, compuesta de elementos conectados bajo diferentes leyes, de conformidad con el comportamiento real del sistema objeto de la investigación. Cada elemento intenta describir un proceso físico, que tendrá lugar en la impedancia objeto, y se podrá determinar mediante una identificación del modelo con los datos experimentales. En la figura 6.5 se representan los tres diferentes tipos de estructuras RC que se analizan en este trabajo<sup>[Vladi04]</sup>.

- La estructura Maxwell, se usa para ajustar los procesos en paralelo, tiene una impedancia equivalente que se expresa en la ecuación 6.3:

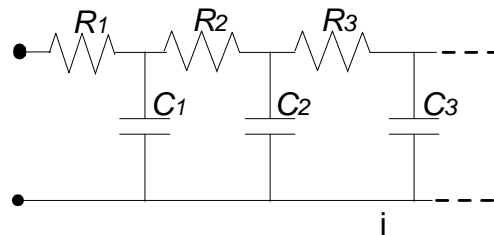
$$Z(j\omega) = \left\{ R_1^{-1} + j\omega C_1 + \sum_{k=1}^n \left[ R_k + (j\omega C_k)^{-1} \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad (6.3)$$

- La estructura Voigt está formada por mallas, de impedancia  $Z_k(j\omega)$ , conectadas en serie. La corriente que circula por cada una de las ramas es igual y los fenómenos modelados por cada rama dependen de su propia constante de tiempo. Su impedancia equivalente viene dada por la ecuación 6.4:

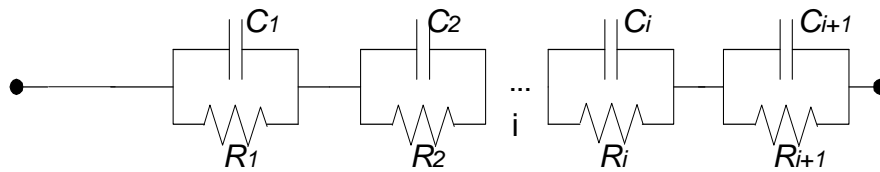
$$Z(j\omega) = \sum_{k=1}^n Z_k(j\omega) = \sum_{k=1}^n (R_k^{-1} + j\omega C_k)^{-1} \quad (6.4)$$



a) Topología Maxwell



b) Topología en escalera



c) Topología Voigt

**Figura 6.5. Modelos clásicos estructurados.**

- La estructura en escalera consta de un número de celdas que corresponden al fenómeno ajustado. El modelo tiene una estructura típica en escalera y la impedancia total se expresa por la ecuación 6.5 :

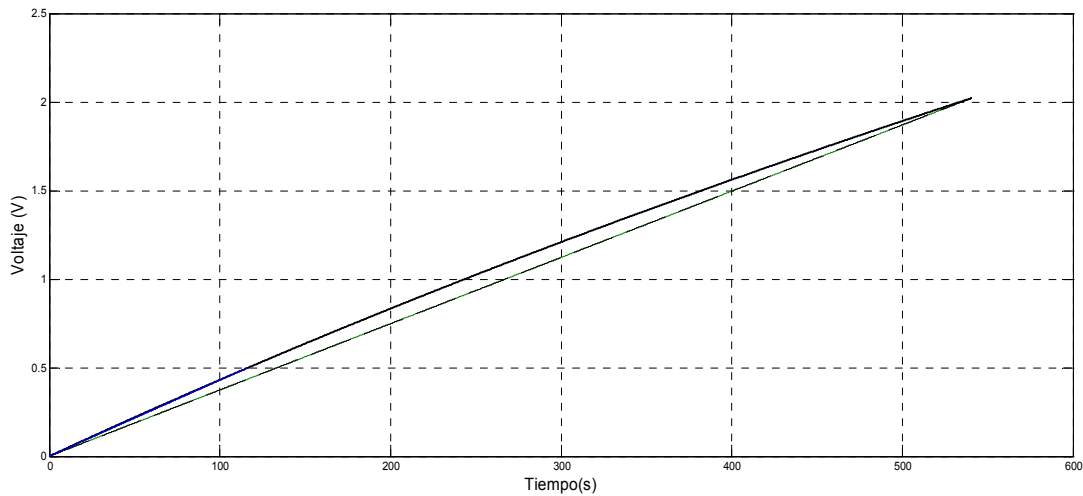
$$\begin{aligned}
 Z(j\omega) &= Z_1(j\omega) + \left\{ Z_2^{-1}(j\omega) + \left[ Z_3(j\omega) + (Z_4^{-1}(j\omega) + \dots)^{-1} \right]^{-1} \right\}^{-1} \\
 &= R_1 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_3 + \frac{1}{j\omega C_3} \dots}}}}}
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

## 6.5. Modelos dinámicos RC

Este apartado desarrolla diferentes modelos dinámicos clásicos. En concreto, se analiza el modelo básico, proporcionado por los fabricantes y otros modelos que utilizan capacidades variables con la tensión para identificar las características de carga y descarga de los EDLCS.

### 6.5.1. Modelo básico

El modelo básico RC, que caracteriza el comportamiento dinámico de los EDLCS, es semejante al presentado en la figura 4.3. Los tres parámetros<sup>[PeMoG08]</sup> que caracterizan dicho modelo son: la capacidad media, la resistencia serie equivalente y la resistencia paralelo equivalente. Se demostró, en el capítulo anterior, que estos parámetros son insuficientes para describir con exactitud el comportamiento de los EDLCS. Sin embargo, debido a su simplicidad, se utiliza por los diferentes fabricantes<sup>[Tecat12]</sup> e incluso, por algunos autores, en la literatura<sup>[DiVeG08]</sup>. La figura 6.8 muestra como el modelo básico es incapaz de ajustar las características experimentales del voltaje de salida de un EDLC.



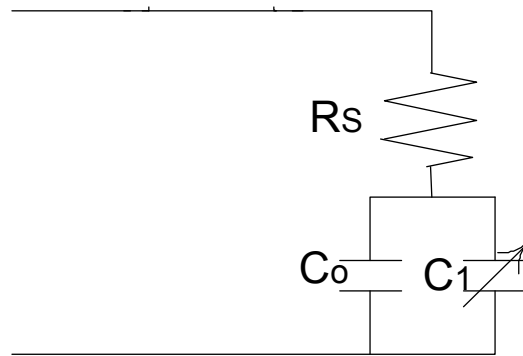
**Figura 6.8. Voltaje de salida de un EDLC con carga a corriente constante.**

### 6.5.2. Modelo con capacidad dependiente del voltaje

A lo largo de la literatura, diversos autores como R. Bonert y L. Zubieta<sup>[ZubBo00]</sup> modelan las características de carga y descarga, de los EDLCs, mediante una capacidad de valor constante,  $C_0$ , en paralelo con otra, que depende linealmente del voltaje,  $C_1$ . El conjunto de ambas capacidades constituye una pseudocapacidad dada por la ecuación 6.9<sup>[GuBoB03]</sup>:

$$C_{\text{dif}} = C_0 + C_1 \cdot v \quad (6.9)$$

Este modelo, que caracteriza su comportamiento de carga y descarga, se representa en la figura 6.9. Tres parámetros:  $R_s$ ,  $C_0$  y  $C_1$ , modelan el EDLC, durante la carga o la descarga, con mayor precisión que el modelo básico. No obstante, teniendo en cuenta los datos experimentales, mostrados en el anexo I, sus valores capacitivos, serán diferentes en carga y en descarga.



**Figura 6.9. Modelo de capacidad variable en carga o descarga del EDLCS.**

Si el EDLC está inicialmente descargado se puede aplicar el teorema del valor medio y la capacidad media del modelo vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{1}{V_1} \cdot \int_0^{V_1} C_{dif} \cdot dv = C_0 + \frac{C_1}{2} \cdot V_1 \quad (6.10)$$

Es decir, mientras que la capacidad integral es la definición utilizada para especificar la capacidad del EDLC, la capacidad diferencial define el valor de la "capacidad instantánea" y será la utilizada en el modelado de cualquier acción de carga o descarga.

Al igual que en un condensador clásico, las ecuaciones que reflejan la variación del voltaje de un EDLC, durante la carga o descarga, se pueden expresar como sigue:

$$v(t) = v(0) + R_{s1} \cdot i(t) + \Delta v_{cc}(t), \quad i(t) > 0 \quad (6.11)$$

$$v(t) = v(0) + R_{s2} \cdot i(t) + \Delta v_{cd}(t), \quad i(t) < 0 \quad (6.12)$$

Estas ecuaciones están constituidas por dos términos:

- El provocado por la resistencia serie que causa una caída de voltaje y representa la disipación de energía en el condensador.

$$v_R(t) = R_S \cdot i(t) \quad (6.13)$$

- El producido por la variación de la carga eléctrica almacenada,  $\Delta v_{cc}(t)$  y  $\Delta v_{cd}(t)$ , que modifican el voltaje entre las armaduras del condensador. Esta relación es lineal con el aumento de la carga para el modelo básico RC. Sin embargo, para el modelo de capacidad variable dicha relación no es lineal con la variación de la carga eléctrica almacenada y para un aumento de tensión entre  $V_1$  y  $V_2$  viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta v_{cc} = \frac{\int_{Q_1}^{Q_2} dq}{\frac{1}{V_2 - V_1} \cdot \int_{V_1}^{V_2} C_{dffc} \cdot dv} = \frac{\Delta Q}{C_{0C} + \frac{C_{1C}}{2} \cdot (V_2 - V_1)} \quad (6.14)$$

Para la descarga, se produce un decremento no lineal de carga. Como los coeficientes  $C_0$  y  $C_1$  tienen diferentes valores en carga y descarga, la expresión de  $\Delta v_{cd}(t)$  cuando la tensión disminuye entre  $V_3$  y  $V_4$  viene dada por:

$$\Delta v_{cd} = \frac{-\Delta Q'}{C_{0D} + \frac{C_{1D}}{2} \cdot (V_3 - V_4)} \quad (6.15)$$

Las ecuaciones que definen la variación de voltaje del modelo de carga o descarga a intensidad constante son:

$$\Delta V = R_{S1} \cdot I + \frac{\Delta Q}{C_{0C} + \frac{C_{1C}}{2} \cdot (V_2 - V_1)}, \quad i(t) > 0 \quad (6.16)$$

$$-\Delta V = R_{S2} \cdot I - \frac{\Delta Q'}{C_{0D} + \frac{C_{1D}}{2} \cdot (V_3 - V_4)}, \quad i(t) < 0 \quad (6.17)$$

### 6.5.3. Modelo energético

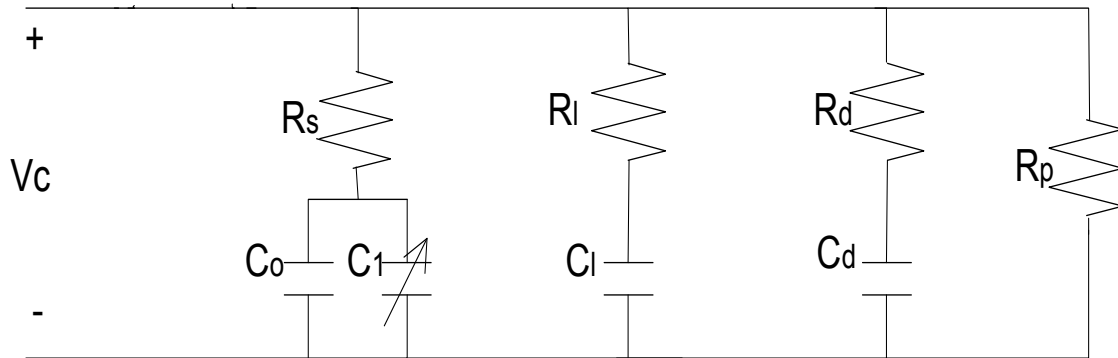
Un modelo más completo, que modele no sólo los transitorios de carga y descarga sino la redistribución de carga en los electrodos del dispositivo y la corriente de fugas, deberá ser más complejo y no se desarrollará su análisis en esta Tesis. No obstante, los modelos que tienen en cuenta estos fenómenos, desarrollados en la literatura, se fundamentan en la división de la energía electrostática del diseño en dos, tres o más partes o subconjuntos<sup>[BeRaD00]</sup>:

- La energía almacenada o disponible rápidamente.
- La energía almacenada o disponible en un tiempo intermedio
- La energía almacenada o disponible más lentamente.
- La energía que se disipa por la corriente de fugas.

Esto dará lugar a modelos con dos, tres o más células RC diferentes<sup>[[DiVeG08], [ZubBo00]</sup>, dependiendo de la precisión y complejidad del modelo que se precise. La primera célula, tendría en cuenta la evolución de la energía en los acontecimientos de carga y descarga y la variación de la capacidad con la tensión aplicada al diseño y es equivalente al modelo desarrollado en el apartado anterior. La segunda, ( $R_i$ ,  $C_i$ ) complementaría la primera y describiría la redistribución interna de la energía después de dichos acontecimientos. Una tercera célula ( $R_d$ ,  $C_d$ ) completaría las anteriores, y modelaría fenómenos mucho más lentos. Por último, como ya se ha desarrollado en el modelo básico, una resistencia  $R_p$  modelaría la corriente de fugas.

La figura 6.10 representa dicho modelo. La constante de tiempo  $R_5 \cdot (C_1 // C_0)$  debe ser, al menos, 10 veces menor que  $R_i \cdot C_i$  y 100 veces menor que la constante de tiempo  $R_d \cdot C_d$ . El cálculo de los parámetros de este tipo de circuitos, con tres células RC

de constantes de tiempo diferentes, puede ser consultada en la Tesis de Luis Zubieta<sup>[Zubie97]</sup>.



**Figura 6.10. Modelo energético con capacidad variable.**

## 6.6. Modelos fraccionales

En general, un circuito eléctrico equivalente que contenga un número finito de resistencias, bobinas y condensadores no modela, con la exactitud deseada, las medidas experimentales de impedancia. Por ello, se propone la utilización de modelos fraccionales para buscar una mayor aproximación a los datos experimentales<sup>[RiReL04]</sup>  
[QuRaN06].

La idea de la derivada no entera es tan antigua como el cálculo ordinario. El cálculo fraccional se ha utilizado para el modelado de diferentes fenómenos físicos y en teoría de control<sup>[SaPoL04]</sup>. En la naturaleza se observan sistemas con comportamiento fraccional. Hay muchos ejemplos de aplicaciones reales del mismo: en control de máquinas eléctricas<sup>[GrDuT07]</sup>, control de convertidores de potencia<sup>[CaViF06]</sup>, en la descripción de materiales viscoelásticos que se utilizan en los amortiguadores y brazos flexibles<sup>[ViFeF97]</sup>, en pilas de combustible<sup>[HaRuK04]</sup>, en la estimación del estado de carga de sistemas electroquímicos, como las baterías<sup>[SaAoO06]</sup>, etc.

### 6.6.1. Modelos frecuenciales con células electroquímicas

Una clase de modelos fraccionales, en el dominio de la frecuencia, utiliza elementos eléctricos distribuidos, llamados “elementos electroquímicos” que se definen por funciones empíricas de impedancia y se desarrollan, especialmente, para la descripción de algunos de los procesos que tienen lugar en el interior del supercondensador. Estos elementos corresponden a un conjunto de resistencias y condensadores organizados como una matriz fractal<sup>[Lili86]</sup>. A continuación, se muestran algunos de estos elementos electroquímicos, cuya función de transferencia se representa por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } W(j\omega) &= \frac{1}{Y_{0w} \cdot \sqrt{j\omega}}, & \text{b) } O(j\omega) &= \frac{\coth(B\sqrt{j\omega})}{Y_{0w} \cdot \sqrt{j\omega}}, \\
 \text{c) } CPE(j\omega) &= \frac{1}{C_0 \cdot (j\omega)^n}, & \text{d) } H(j\omega) &= \frac{1}{s \cdot (C_0 - C_\infty) \cdot [1 + (j\omega \cdot \tau_0)^\mu]^\Phi}
 \end{aligned}
 \tag{6.18}$$

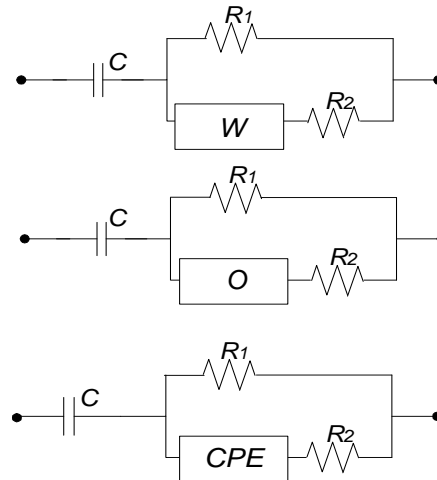
La impedancia de Warburg,  $W(j\omega)$ <sup>[Walte86]</sup>, se introduce, para la descripción de la impedancia, cuando la capa de difusión es de espesor casi infinito. Su utilización, es fundamental, cuando los efectos de la difusión dominan completamente el mecanismo de la reacción electroquímica. Depende de la frecuencia y del voltaje de perturbación. Para obtener una reacción electroquímica, controlada por la difusión, la corriente debe de estar desfasada  $45^\circ$  respecto de la tensión suministrada. Con esta relación de fase, las componentes real e imaginaria del vector de impedancia son iguales en todas las frecuencias. En términos de circuitos eléctricos equivalentes, el comportamiento de la impedancia de Warburg (cambio de fase de  $45^\circ$ ) está a medio camino entre el de una resistencia (desfase de  $0^\circ$ ) y un condensador (desfase de  $90^\circ$ ). Por lo tanto, no hay un circuito eléctrico equivalente simple para la impedancia de Warburg. Como se observa, en la ecuación 6.18-a, la impedancia de Warburg es función de un único parámetro  $Y_{0w}$ .

La impedancia de Warburg, es sólo válida cuando la capa de difusión es de espesor infinito, si la capa de difusión está limitada, la impedancia obedece a la ecuación 6.18-b, llamada impedancia de Warburg finita,  $O(j\omega)^{[BaVe97]}$ . Esta impedancia es función de dos parámetros  $Y_0$  y  $B$ .

El elemento de fase constante de la ecuación 6.18-c, es un elemento que surgió como respuesta a la desviación respecto del comportamiento capacitivo ideal, de los sistemas reales. La expresión matemática del  $CPE(j\omega)$  se asemeja a un condensador, aunque el ángulo de desfase es algo menor de  $-90^\circ$ , a todas las frecuencias. La impedancia  $CPE(j\omega)$  es función de dos parámetros: De  $C_0$ , capacidad cuando  $\omega = 1 \text{ rad/sg}$ , y del orden  $n$ , cuyo valor se encuentra entre 0 y 1. Existen varias explicaciones físicas para el comportamiento del “elemento electroquímico” CPE, la principal es que compensa la rugosidad del electrodo, lo que modifica la distribución de carga de la doble capa y por tanto, su impedancia<sup>[Mural97]</sup>. Se han propuesto varias teorías de la doble capa, aunque ninguna ha sido universalmente aceptada. Actualmente se trata al exponente como una constante empírica sin hacer énfasis en la base física.

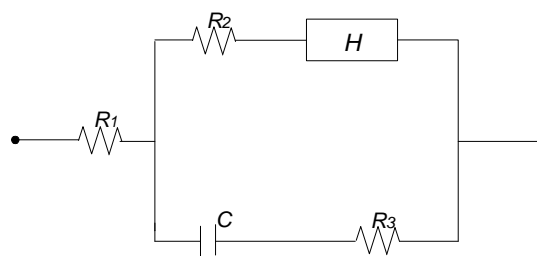
La función de Havriliak y Negami<sup>[NiOs03]</sup>, mostrada en la ecuación 6.18-d, es una de las funciones más versátiles en el dominio de la frecuencia y genera curvas asimétricas para la impedancia, dependientes de logaritmo de la frecuencia. Se caracteriza con 4 parámetros. El parámetro  $\mu$  ( $0 < \mu \leq 1$ ), es una medida de la amplitud de la curva de la impedancia simétrica y el  $\Phi$  ( $0 < \Phi \leq 1$ ) es un parámetro que da la forma asimétrica de las curvas de impedancia. Si  $\mu = \Phi = 1$ , se obtiene una función simétrica predicha por el modelo de Debye. Por el contrario, si  $\mu \neq 1$  y  $\Phi = 1$ , tenemos la función de Cole-Cole, donde el diagrama de relajación es más ancho que en el proceso de Debye. Por último, si  $\mu = 1$  y  $\Phi \neq 1$ , se obtiene una función de Cole-Davidson y el perfil de relajación es asimétrico<sup>[Miski09]</sup>.

En la figura 6.11 se presentan tres diferentes topologías<sup>[MaQuR07]</sup> que se han elegido con el fin de obtener modelos simplificados, minimizando el número de parámetros. Las tres topologías tienen cuatro, cinco y cinco parámetros, respectivamente.



**Figura 6.11. Modelos fraccionales basados en las funciones de Warburg, Warburg de contorno y CPE.**

Por último, la figura 6.12 presenta un modelo con la intención lograr un ajuste mucho más preciso, en todo el rango de frecuencia analizado. Esto, penaliza el número de parámetros pues, se precisan 8 parámetros para identificar dicho modelo<sup>[MaQuR08]</sup>.



**Figura 6.12. Modelo fraccional basado en la función de Havriliak-Negami.**

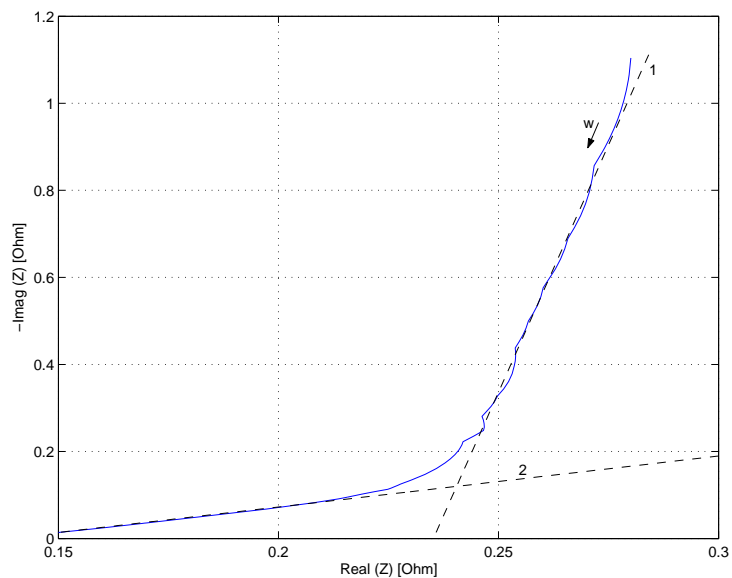
### 6.6.2. Modelo frecuencial con polos y ceros fraccionales

Otra clase de modelos fraccionales, en el dominio de la frecuencia, son los modelos matemáticos fraccionales<sup>[RiReL04]</sup>. Un modelo sencillo de la carga/descarga del

supercondensador estaría formado por una resistencia en serie con una capacidad fraccional, como se refleja en la ecuación 6.19.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{k}{(j\omega)^\alpha} \quad (6.19)$$

Donde se ha utilizado el modelo capacitivo de Westeland<sup>[WesEk94]</sup>, propuesto en la ecuación 4.2, para reemplazar el valor de  $\alpha = 1$ , del condensador convencional, por un valor fraccional, próximo a 1, que caracterice mejor la pendiente del EDLC.



**Figura 6.13. Diagrama de Nyquist del EDLC representando las pendientes de cada región de funcionamiento.**

En el diagrama de Nyquist de la figura 6.13 se distinguen dos regiones, con pendientes muy diferentes, claramente diferenciadas,. Dichas regiones se pueden modelar de forma independiente:

- En la región de bajas frecuencias, de pendiente similar a los condensadores clásicos, se reemplaza el índice de la derivada de la parte capacitiva ( $\alpha \approx 1$ ), por una derivada fraccional, de valor próximo a 1, de acuerdo con la pendiente de dicha región.

- En la región de frecuencias medias, denominada región de Warburg, donde dominan los efectos de difusión, el diagrama de Nyquist presenta una pendiente alrededor de  $45^\circ$ , se sustituye el valor de  $\alpha$  por un valor próximo a 0,5.

En el diagrama de la figura 6.13 se observa, en línea de trazos, las pendientes - Imag(Z)/Real(Z) de la región de baja frecuencia (1) y de la región de Warburg (2). En la primera, la pendiente es casi constante y cercana a  $90^\circ$ , mientras que en la segunda se observa una pendiente próxima a  $45^\circ$ , con lo cual  $\alpha \approx 0,5$ .

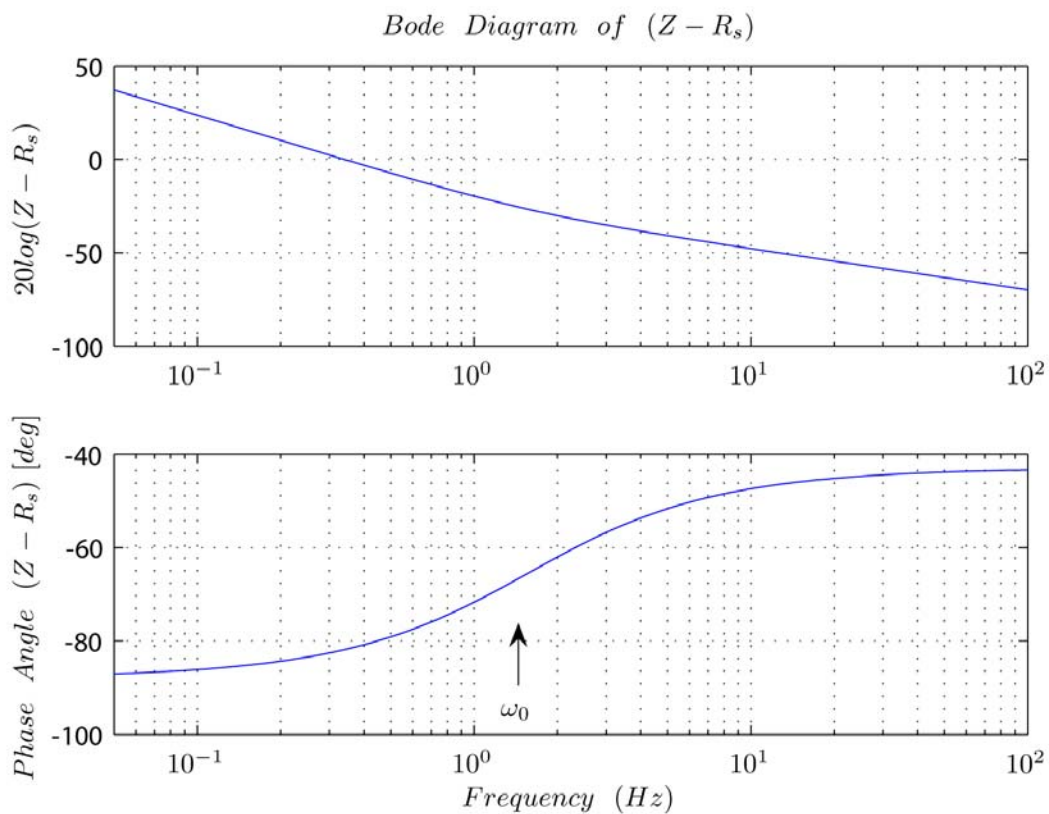
Si tenemos en cuenta el diagrama de Bode de las regiones de funcionamiento del EDLC y seguimos los pasos habituales para su trazado en todo el margen de frecuencia analizado<sup>[Ogata02]</sup>, se puede proponer la ecuación 6.20 para modelar la impedancia del EDLC en las dos regiones de funcionamiento<sup>[QuRaN06]</sup>:

$$Z_e(j\omega) = R_s + K \cdot \frac{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta} \quad (6.20)$$

donde  $\omega_0$ , representa el valor de la frecuencia cuando cambia el sentido de la fase,  $\beta$  es la pendiente en baja frecuencia, y  $\alpha$  la pendiente en alta frecuencia.

Por tanto, los 5 parámetros que necesita este modelo se obtienen de forma lógica y sencilla y tienen un significado físico real. El diagrama de Bode de la figura 6.14 nos ayuda a analizar su obtención:

- $R_s$  es la resistencia serie del EDLC para la mayor frecuencia en estudio.
- $K$  es un parámetro inversamente proporcional a la capacidad.



**Figura 6.14. Diagrama de Bode del supercondensador Panasonic de 4,7F.**

- Los parámetros,  $\beta$  y  $(\beta - \alpha)$ , están relacionadas con la fase a la frecuencia mínima y máxima, respectivamente. Se deducen de los diagramas de Bode mostrados en la figura 6.14.
- $\omega_0$ , es la frecuencia en la que cambia el sentido de la fase del diagrama de la figura 6.14.

### 6.6.3. Modelo dinámico fraccional

Por último, se utiliza la matemática fraccional para obtener un sencillo modelo dinámico. Las ecuaciones 6.11 y 6.12 caracterizan los modelos de carga y descarga de un EDLC. Estas ecuaciones se pueden reescribir para adaptarlas a la nomenclatura fraccional<sup>[RaMaQ09], [RaQuM10\*]</sup>.

$$v(t) = v(0) + R_{S1} \cdot i(t) + \Delta v_{c\alpha}(t), \quad i(t) > 0 \quad (6.21)$$

$$v(t) = v(0) + R_{S2} \cdot i(t) + \Delta v_{c\beta}(t), \quad i(t) < 0 \quad (6.22)$$

Donde los parámetros  $R_{S1}$  y  $R_{S2}$  son equivalentes a las resistencias serie en carga y descarga. Por otra parte, los términos  $\Delta v_{c\alpha}(t)$  y  $\Delta v_{c\beta}(t)$  están relacionados con la variación de la carga eléctrica almacenada que no será proporcional a la variación del voltaje.

La integral entera se puede definir empleando la siguiente nomenclatura:

$$\Delta v_c(t) = \frac{1}{C} \cdot \int_0^Q dq = \frac{1}{C} \cdot {}_0 I_Q^1 1 \quad (6.23)$$

Utilizando la integral fraccional<sup>[Vinag01]</sup> de la carga se pueden resolver los términos  $\Delta v_{c\alpha}(t)$  y  $\Delta v_{c\beta}(t)$  de las ecuaciones 6.21 y 6.22 que modelan la variación de la carga eléctrica. Es posible establecer las siguientes ecuaciones para la variación de tensión en la carga y descarga:

$$\Delta v_{c\alpha}(t) = \frac{\Delta q_\alpha(t)}{C_\alpha} = \frac{{}_0 I_Q^{\alpha_d} 1}{C_\alpha} \quad (6.24)$$

$$\Delta v_{c\beta}(t) = \frac{\Delta q_\beta(t)}{C_\beta} = \frac{{}_0 I_Q^{\beta_d} 1}{C_\beta} \quad (6.25)$$

donde  $C_\alpha$  y  $C_\beta$  son constantes

Por tanto, usando la integral fraccional en las expresiones 6.21 y 6.22 se tiene:

$$v(t) = v(0) + R_{S1} \cdot i(t) + \frac{1}{C_\alpha} \cdot {}_0 I_Q^{\alpha_d} 1; \quad i(t) > 0 \quad (6.26)$$

$$v(t) = v(0) + R_{S2} \cdot i(t) + \frac{1}{C_\beta} \cdot {}_0 I_Q^{\beta_d} 1; \quad i(t) < 0 \quad (6.27)$$

Utilizando la integración fraccional, se obtiene una ecuación integral de orden no entero, con coeficientes constantes ( $R_{S1}$ ,  $R_{S2}$ ,  $\frac{1}{C_\alpha}$ ,  $\frac{1}{C_\beta}$ ), que describen el comportamiento de los EDLCs durante su funcionamiento en carga y descarga.

Teniendo en cuenta la integral fraccional de una constante <sup>[Podlub99]</sup>.

$${}_0 \mathbf{I}_Q^{\alpha_d} 1 = \frac{1}{\Gamma(1 + \alpha_d)} \cdot Q^{\alpha_d} \quad t > 0, \alpha_d \in \mathfrak{R} \quad (6.28)$$

Las expresiones 6.26 y 6.27 quedan de la siguiente forma:

- Para una corriente constante mayor que cero ( $i(t) = i > 0$ ), donde el incremento de carga es  $Q$ , la solución de la ecuación 6.26 es:

$$\Delta V = + R_{S1} \cdot i + \frac{1}{C_\alpha} \cdot \frac{Q^{\alpha_d}}{\Gamma(1 + \alpha_d)}; \quad i(t) > 0 \quad (6.29)$$

- Para una corriente constante menor que cero ( $i(t) = i < 0$ ), donde el decremento de carga es  $Q'$  la solución de la ecuación 6.27 es la siguiente:

$$-\Delta V = R_{S2} \cdot i - \frac{1}{C_\beta} \cdot \frac{Q'^{\beta_d}}{\Gamma(1 + \beta_d)}; \quad i(t) < 0 \quad (6.30)$$

## 6.7. Impedancia equivalente de las combinaciones de EDLCs

La baja tensión de ruptura de los EDLCs hace necesaria su conexión en serie. Además, la conexión en paralelo puede aumentar la potencia de suministro. Por tanto, un estudio de sus combinaciones serie/paralelo es necesaria para un análisis de un sistema eléctrico más complejo.

Para evitar desequilibrios de tensión es necesario el uso de circuitos de eculización cuyo efecto y la de los demás circuitos pasivos no se considerará en la red equivalente a  $n$  modelos individuales.

En este apartado se analiza la relación entre la impedancia de un EDLC y de sus combinaciones serie o paralelo. La obtención de estas relaciones, en los modelos RC de más de tres parámetros es complicada y los resultados prácticos no son buenos. Sin embargo, con los modelos fraccionales se pueden obtener relaciones simples entre los parámetros del EDLC y sus asociaciones<sup>[MaQuR08\*]</sup>.

De todos los modelos analizados, en el plano frecuencial, el modelo de polos y ceros fraccionales consigue buenos resultados<sup>[MaQuR08\*\*]</sup>. Debido a que los 5 parámetros que caracterizan este modelo poseen un claro significado físico que permite la caracterización de cualquier diseño o asociación.

Teniendo en cuenta el modelo de polos y ceros fraccionales dado en la ecuación 6.20. La impedancia equivalente de la asociación en serie de  $n$  dispositivos con el mismo valor capacitivo de una misma familia tecnológica se puede representar por la ecuación 6.31:

$$Z_e^{n s}(j\omega) = \sum_{i=1}^n Z_e(j\omega) = n \cdot R_s + n \cdot k \cdot \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta} = n \cdot Z_e(j\omega) \quad (6.31)$$

Por otra parte, la impedancia equivalente de la asociación de  $m$  diseños en paralelo vendrá dada por la ecuación 6.32:

$$\frac{1}{Z_e^{m p}(j\omega)} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{Z_e(j\omega)} \quad (6.32)$$

donde

$$Z_e^{m p}(j\omega) = \frac{R_s}{m} + \frac{k}{m} \cdot \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta} = \frac{Z_e(j\omega)}{m} \quad (6.33)$$

De las ecuaciones 6.31 y 6.33 se deduce que, para una determinada familia tecnológica, los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega_0$  permanecen, prácticamente, constantes para cualquier combinación, serie o paralelo. Sin embargo, los parámetros  $R_s$  y  $k$  habrá que multiplicarlos o dividirlos por el número de células asociadas en serie o paralelo, respectivamente. Resultando, dentro de una misma familia, que la impedancia equivalente de cualquier asociación o diseño es, únicamente, función de su valor capacitivo y de su resistencia en serie<sup>[RaQuM10]</sup>.

Los diseños pertenecientes a otra familia presentan diagramas de Bode con pendientes distintas. Por tanto, sus “parámetros tecnológicos”:  $\omega_0$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$ , serán diferentes en cada familia y los “parámetros propios”:  $R_s$  y  $k$ , definirán el diseño o asociación analizada.

## **CAPITULO VII**

### ***IDENTIFICACIÓN DE LOS MODELOS ESTUDIADOS***



## 7.1. Introducción

Este capítulo utiliza los datos experimentales para identificar los parámetros que caracterizan los diferentes modelos analizados.

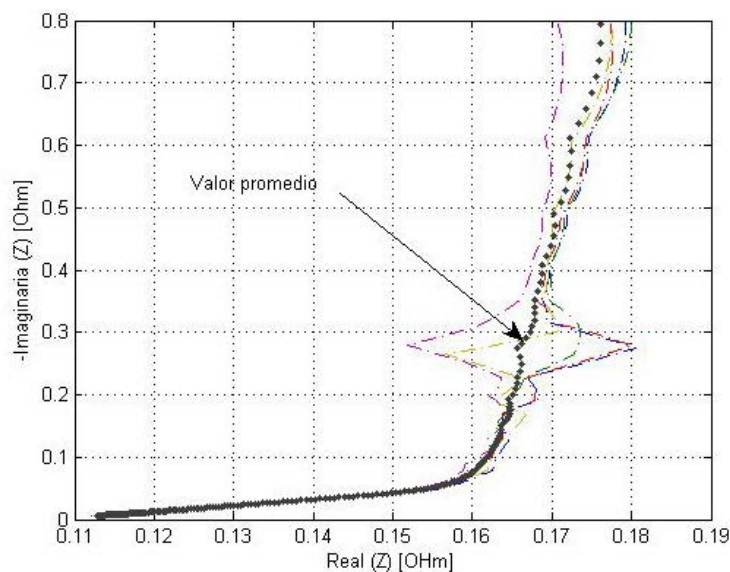
Primeramente, se identifican modelos en el dominio de la frecuencia utilizando tanto los resultados analíticos experimentales como sus diagramas de Nyquist correspondientes. Se pone, un énfasis especial, en la fidelidad (precisión) y la accesibilidad (número de parámetros) de cada modelo. Se comienza por los modelos clásicos estructurados, basados en células RC. Posteriormente, se analizan los modelos fraccionales, realizando un estudio comparativo de las bondades y defectos, de cada modelo y se extraen conclusiones. Se finaliza con un análisis del modelo de polos y ceros fraccionales para deducir relaciones, entre los parámetros, que definen el modelo de un EDLC y él de sus asociaciones en serie y en paralelo.

Posteriormente, se identifican los tres modelos dinámicos de carga y descarga estudiados: el básico, el de capacidad variable con el voltaje y el modelo dinámico fraccional y se realiza un estudio comparativo precisando sus bondades, defectos.

## 7.2. Identificación de diferentes modelos en el dominio de la frecuencia

Los datos experimentales en el dominio de la frecuencia se obtuvieron, utilizando la espectroscopía de impedancia electroquímica, para un conjunto de EDLCs formado por componentes Panasonic de 4,7F y 10F y Epcos de 5F. Para obtener datos, reales y fiables, se realizaron diferentes barridos a cada EDLC. La figura 7.1 representa el diagrama de Nyquist de 5 diferentes componentes Panasonic de 4,7F. Se observa, en línea de trazos, el diagrama de Nyquist de los cinco condensadores analizados y con trazo más grueso su valor promedio.

Con estos datos experimentales se procede, mediante un software adecuado, a su identificación con el modelo deseado. Para ello, utilizando el programa Matlab, se comparan los modelos matemáticos con los datos experimentales, procurando obtener un error mínimo. La función de peso escogida para optimizar los parámetros y cuantificar el error de los datos reales, respecto al modelo escogido, viene dada por la ecuación 7.1<sup>[MaQuR08\*]</sup>.



**Figura 7.1. Diagrama de Nyquist de los supercondensadores Panasonic de 4,7F.**

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left( Z_{\text{exp}_i}^R - Z_{\text{cal}_i}^R \right)^2 + \left( Z_{\text{exp}_i}^I - Z_{\text{cal}_i}^I \right)^2}{N-1}} \quad (7.1)$$

Donde N es el número de muestras,  $Z^R$  y  $Z^I$  representan, respectivamente, la parte real y la parte imaginaria de la impedancia. Finalmente,  $Z_{\text{exp}}$  y  $Z_{\text{cal}}$  representan, respectivamente, los datos obtenidos experimentalmente y la impedancia del modelo calculado.

### **6.2.1. Modelos clásicos de redes RC**

Se comienza con los modelos clásicos RC. Comparando los datos experimentales, representados en la figura 7.1, con las ecuaciones 6.3, 6.4 y 6.5 que definen dichos modelos. De esta forma, se generan los parámetros que minimizan la función de coste para cada uno de los EDLC.

En la tabla 7.1, se muestran los valores obtenidos para de los parámetros de los modelos RC del Panasonic de 4,7F. Como se observa, cada una de las columnas de la tabla representa un parámetro del modelo correspondiente. La función de peso, se muestra en la columna de la derecha. Cada fila representa los diferentes ensayos realizados y, la última fila de cada modelo, los parámetros del valor promedio de los cinco componentes analizados.

Se han utilizado células RC de seis parámetros, debido a que el ajuste con 4 parámetros da lugar a un error excesivo y un aumento de 6 a 8 parámetros complica la accesibilidad del modelo y casi no mejora su fidelidad.

<b>Células Maxwell</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>σ</b>
<b>4,7F</b>	33,6921	0,001	0,1724	3,9877	0,3898	0,1038	0,0042
	28,9872	0,001	0,1723	3,9966	0,3878	0,1065	0,0038
	34,2312	0,0010	0,1757	4,0056	0,4003	0,1043	0,0046
	43,3978	0,0009	0,1744	4,0127	0,4229	0,0948	0,0041
	35,0455	0,001	0,1748	4,0606	0,4087	0,0998	0,0035
<b>Promedio</b>	34,4772	0,001	0,1734	4,012	0,3988	0,1024	0,0037
<b>Células Escalera</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>σ</b>
<b>4,7F</b>	0,1181	0,7727	0,0619	2,9485	1,2479	0,4505	0,0039
	0,1166	0,7896	0,0625	2,9693	1,4484	0,4387	0,0035
	0,117	0,7849	0,063	2,9777	1,4385	0,4326	0,0041
	0,1159	0,8015	0,0624	3,0023	1,4499	0,3653	0,004
	0,1169	0,7841	0,0621	2,9832	1,0342	0,4651	0,0036
<b>Promedio</b>	0,1167	0,7886	0,0624	2,9806	1,3324	0,4197	0,0034
<b>Células Voigh</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>σ</b>
<b>4,7F</b>	0,1201	0,001	0,0443	1,2826	33,5275	4,1324	0,0042
	0,1186	0,001	0,0442	1,3139	28,8244	4,1506	0,0038
	0,119	0,001	0,0449	1,3044	34,0679	4,1511	0,0046
	0,1176	0,001	0,0431	1,2838	43,241	4,14	0,0041
	0,1188	0,001	0,0442	1,2867	34,8834	4,201	0,0035
<b>Promedio</b>	0,1186	0,001	0,0439	1,2924	35,5398	4,1524	0,0036

**Tabla 7.1. Parámetros de las células RC del supercondensador de 4,7F**

Con un procedimiento idéntico para los Panasonic de 10F se obtienen los resultados mostrados en la tabla 7.2.

### **7.2.2. Modelos fraccionales**

Los resultados de las tablas anteriores muestran un error semejante para los tres modelos RC analizados. En este apartado, se analizan diferentes modelos fraccionales y se comparan, sus resultados, con los modelos RC.

Células Maxwell	R <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	σ
10F	14,,1915	0,0019	0,0861	8,5005	0,2364	0,1645	0,0021
	13,9454	0,0019	0,086	8,6211	0,2247	0,1812	0,0017
	13,494	0,0019	0,0851	8,5603	0,2271	0,1736	0,0021
	12,9379	0,0018	0,0884	8,5143	0,2435	0,1625	0,0021
	15,5556	0,0018	0,0866	8,5506	0,2402	0,1645	0,002
Promedio	12,8802	0,0018	0,0869	8,4987	0,2349	0,1699	0,0019
Células Escalera	R <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	σ
10F	0,062	1,7124	0,0297	6,7077	2,7251	0,5153	0,002
	0,0633	1,6562	0,0301	6,3992	1,7347	0,7543	0,0021
	0,0608	1,7341	0,0298	6,7318	2,4884	0,5481	0,002
	0,0637	1,6897	0,0301	6,71	2,3726	0,5717	0,002
	0,0626	1,7539	0,0301	6,7463	3,0996	0,4671	0,002
Promedio	0,0622	1,7129	0,03	6,6669	2,2705	0,5751	0,0018
Células Voigh	R <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	σ
10F	0,0627	0,0019	0,0197	2,6379	14,1092	8,7683	0,0021
	0,0618	0,0019	0,0203	2,7155	13,8634	8,9088	0,0017
	0,0615	0,0019	0,0198	2,6758	13,4130	8,8421	0,0021
	0,0644	0,0018	0,0202	2,6161	12,5831	8,7934	0,0021
	0,0633	0,0018	0,0197	2,6761	15,4726	8,8106	0,002
Promedio	0,063	0,0018	0,0201	2,6712	12,7972	8,7834	0,0019

Tabla 7.2. Parámetros y función de coste de las células RC del supercondensador de 10F

### 7.2.2.1. Modelos fraccionales con células electroquímicas

Se comienza comparando los parámetros de los modelos electroquímicos, representados en las figuras 6.11 y 6.12, con los datos experimentales<sup>[MaQuR08]</sup>.

La tabla 6.3 muestra los resultados para los diseños de 4,7F y 10F, utilizando el modelo de Warburg, presentado en el apartado 6.6.1. Si se tiene en cuenta la definición de impedancia de Warburg, dada en la ecuación 6.18-a, este modelo sólo necesita 4 parámetros. Por otra parte su función de coste, mostrada en la columna de la derecha es menor que en los modelos RC. Por tanto, este modelo fraccional presenta mejor fidelidad y accesibilidad que los modelos RC de 6 parámetros.

Modelo Warburg	C <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	W	R <sub>2</sub>	σ
4,7F	4,1934	0,1827	0,6095	0,2360	0,0033
	4,2199	0,1835	0,6389	0,2351	0,0027
	4,2182	0,1862	0,6087	0,2435	0,0035
	4,1976	0,1829	0,5377	0,2562	0,0037
	4,2651	0,1844	0,5717	0,2468	0,0030
Promedio	4,2194	0,1834	0,5955	0,2416	0,0028
Modelo Warburg	C <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	W	R <sub>2</sub>	σ
10F	8,8982	0,0892	1,0815	0,1320	0,0017
	9,0480	0,0893	1,1487	0,1267	0,0012
	8,9787	0,0898	1,110	0,1328	0,0017
	8,9327	0,0902	1,130	0,1293	0,0017
	8,9371	0,0889	1,0629	0,1328	0,0016
Promedio	8,9227	0,0901	1,1387	0,1305	0,0014

Tabla 7.3. Parámetros del modelo de Warburg para los condensadores de 4,7F y 10F

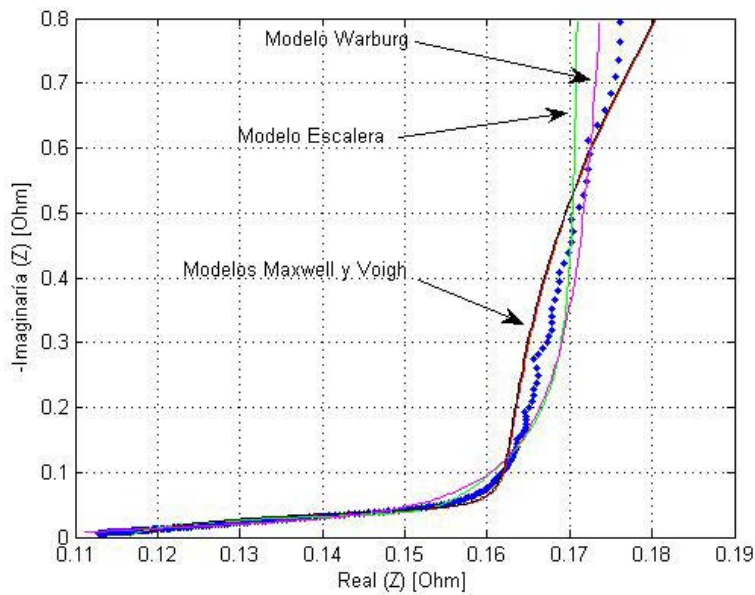


Figura 7.2. Diagrama de Nyquist del promediado de los EDLCs Panasonic de 4,7F y los modelos RC y Warburg.

Una forma, intuitiva y práctica, de examinar la bondad del ajuste es comparar el diagrama de Nyquist de los modelos analizados con el valor promedio de los datos reales. La figura 7.2 muestra el diagrama de Nyquist de los tres modelos RC y del modelo de Warburg y los compara con el diagrama de Nyquist, en línea de puntos, del valor promedio de los ensayos del EDLC Panasonic de 4,7F. Se observa como los

resultados de los modelos RC, de Maxwell, Voight y Escalera son peores que los del modelo de Warburg.

CPE	$C_1$	$R_1$	$Q-Y_0$	$n$	$R_2$	$\sigma$
4,7F	4,1741	0,1750	0,3524	0,6424	0,2936	0,0029
	4,1986	0,1763	0,3976	0,6221	0,2843	0,0023
	4,1958	0,1787	0,3653	0,6326	0,2987	0,0031
	4,1712	0,1747	0,2675	0,6841	0,3360	0,003
	4,2382	0,1761	0,3010	0,6691	0,3177	0,0023
Promedio	4,1951	0,1756	0,3345	0,6506	0,3077	0,0022
Warburg finito	$C_1$	$R_1$	$O-Y_0$	$B$	$R_2$	$\sigma$
4,7F	4,1974	0,1829	0,6094	8,4986	0,2360	0,0033
	4,2198	0,1835	0,6388	8,0481	0,2351	0,0027
	4,2183	0,1862	0,6087	8,9501	0,2435	0,0035
	4,1976	0,1829	0,5376	7,7203	0,2562	0,0037
	4,2650	0,1844	0,5716	8,08376	0,2468	0,0030
Promedio	4,2194	0,1834	0,5954	8,3072	0,2416	0,0028
CPE	$C_1$	$R_1$	$Q-Y_0$	$n$	$R_2$	$\sigma$
10F	8,8638	0,0886	0,7193	0,6024	0,1556	0,0016
	9,0066	0,0863	0,7273	0,6171	0,1524	9,889e-4
	8,9434	0,0872	0,7447	0,60	0,1558	0,0017
	8,901	0,0878	0,7955	0,5877	0,1491	0,0017
	8,8965	0,0859	0,6507	0,6250	0,1615	0,0015
Promedio	8,8915	0,0877	0,8050	0,5867	0,1502	0,0014
Warburg finito	$C_1$	$R_1$	$O-Y_0$	$B$	$R_2$	$\sigma$
10F	8,9417	0,0892	1,0803	1,8954	0,1318	0,0016
	9,0914	0,0895	1,1690	2,1550	0,1265	0,01
	9,0245	0,0898	1,1052	1,8719	0,1326	0,0016
	8,9794	0,0901	1,1226	1,8492	0,1291	0,0016
	8,9789	0,0890	1,0715	2,0031	0,1326	0,0015
Promedio	8,9693	0,0901	1,1363	1,8922	0,1303	0,0013

**Tabla 7.4. Parámetros de los modelos fraccionales electroquímicos de 5 parámetros**

La tabla 7.4 muestran los resultados de los otros dos “modelos electroquímicos” de la figura 6.11. Ambos modelos tienen 5 parámetros y contienen una célula de fase constante y una célula de impedancia de Warburg finita, respectivamente. Su función de coste se obtiene al comparar los datos experimentales con los modelos definidos en las ecuaciones 6.18-b y 6.18-c. Se observa que pese a

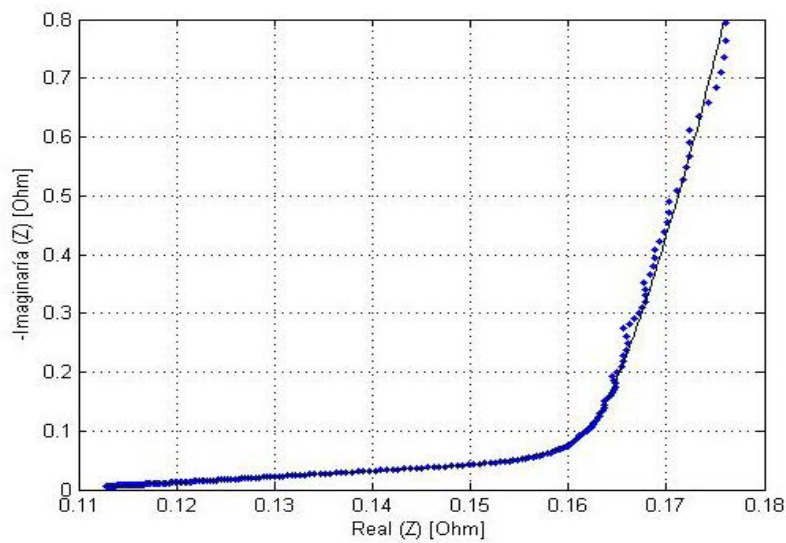
tener mayor número de parámetros que el modelo de Warburg casi no mejoran el error cometido.

No obstante, con objeto de encontrar un modelo mas preciso, se ensaya con un modelo electroquímico de 8 parámetros, representado en la figura 6.12. Los resultados obtenidos son excelentes, pero, el aumento del número de parámetros pueden hacer este modelo poco atractivo. Dicho modelo utiliza una célula electroquímica de Havriliak-Negami<sup>[MaQuR07]</sup>, definida en la ecuación 6.18-d. Al observar los resultados de la tabla 6.5, como en todos los casos  $\Phi = 1$ , se puede simplificar, obteniendo la “función de Cole-Cole”<sup>[GriMa05]</sup> que sólo precisa 7 parámetros. Los resultados mostrados en la tabla mejoran la función de coste a costa de empeorar su accesibilidad.

Havriliak-Negami	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	H-C	$\tau$	$\mu$	$\Phi$	C	R <sub>3</sub>	$\sigma$
4,7F	0,0734	0,0476	1,1247	0,1718	0,4844	1	3,2004	0,1289	0,0025
	0,0779	0,0397	1,2666	0,1788	0,4803	1	3,1083	0,1267	0,0017
	0,0968	0,0138	1,4574	0,1065	0,5392	1	2,8566	0,1196	0,0029
	0,1103	0,0006	1,4840	0,0629	0,5651	1	2,7695	0,1036	0,0026
	0,0720	0,0565	1,0198	0,1678	0,4775	1	3,3578	0,1303	0,0017
Promedio	0,0768	0,0441	1,1281	0,1537	0,4896	1	3,2080	0,1268	0,0016
Havriliak-Negami	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	H-C	$\tau$	$\mu$	$\Phi$	C	R <sub>3</sub>	$\sigma$
10F	0,055	0,002	3,3753	0,1045	0,535	1	5,7816	0,0490	0,0013
	0,0539	0,0019	3,4386	0,1022	0,5566	1	5,8268	0,0522	6,263e-4
	0,0564	0,0021	4,0208	0,1673	0,5115	1	5,2002	0,0535	0,0015
	0,0537	0,0025	3,4334	0,1095	0,5225	1	5,834	0,0494	0,0014
	0,0565	0,0023	3,4680	0,119	0,5241	1	5,7696	0,0503	0,0013
	0,0542	0,0036	3,1547	0,0996	0,5397	1	6,002	0,0499	0,0013
Promedio	0,0545	0,0029	3,4540	0,1192	0,5277	1	5,766	0,051	9,988e-4

**Tabla 7.5. Parámetros del modelo de Havriliak-Negami de los diseños de 4,7F y 10F**

La figura 7.3 muestra el diagrama de Nyquist de la función promedio del modelo electroquímico de 7 parámetros para el Panasonic de 4,7F. Se observa una excelente fidelidad.



**Figura 7.3. Diagrama de Nyquist del valor promedio de los EDLCs de 4,7F y su modelo fraccional de 7 parámetros.**

**7.2.2.2. Modelo con polos y ceros fraccionales**

Otro tipo de modelos fraccionales es el de polos y ceros fraccionales, dado por la ecuación 7.2:

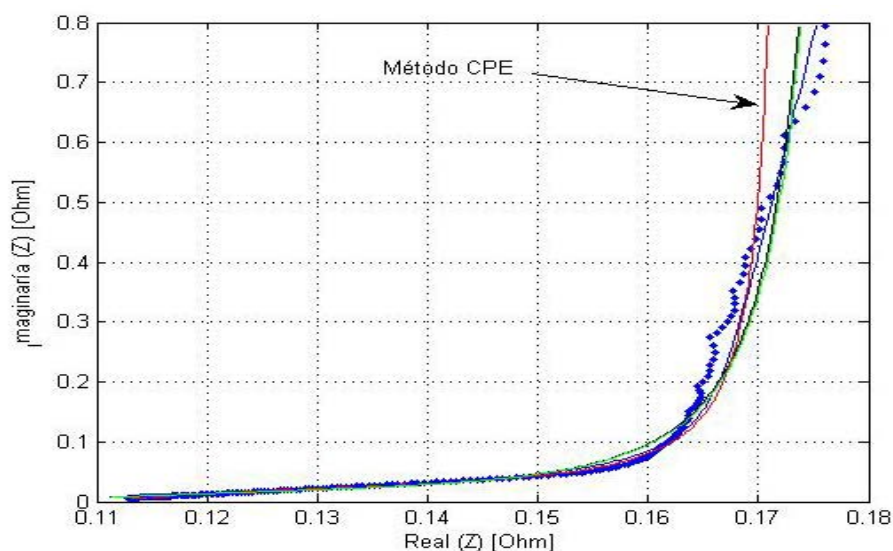
$$Z_e(j\omega) = R_s + k \cdot \frac{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta} \tag{7.2}$$

Polos y ceros	Rs	K	W <sub>0</sub>	α	β	σ
4,7F	0,1008	0,2433	2,3649	0,6257	0,99	0,003
	0,1009	0,2428	2,3740	0,6183	0,9876	0,0022
	0,1036	0,2421	2,3165	0,6202	0,9902	0,0032
	0,1048	0,2421	2,4119	0,6339	0,9934	0,0032
	0,1003	0,2389	2,3244	0,6326	0,9916	0,0024
Promedio	0,1022	0,2433	2,3584	0,6261	0,9906	0,0022
Polos y ceros	R <sub>s</sub>	K	W <sub>0</sub>	α	β	σ
10F	0,0512	0,1151	2,5527	0,6539	0,9869	0,0015
	0,0508	0,1131	2,409	0,6411	0,9883	8,94e-4
	0,0507	0,1187	2,5855	0,6305	0,9768	0,0016
	0,0517	0,1142	2,5237	0,647	0,9861	0,0016
	0,0515	0,1143	2,5235	0,6509	0,9888	0,0015
Promedio	0,0514	0,1151	2,5148	0,6458	0,9857	0,0012

**Tabla 7.6. Parámetros del modelo de polos y ceros fraccionales de los EDLCs de 4,7F y 10F.**

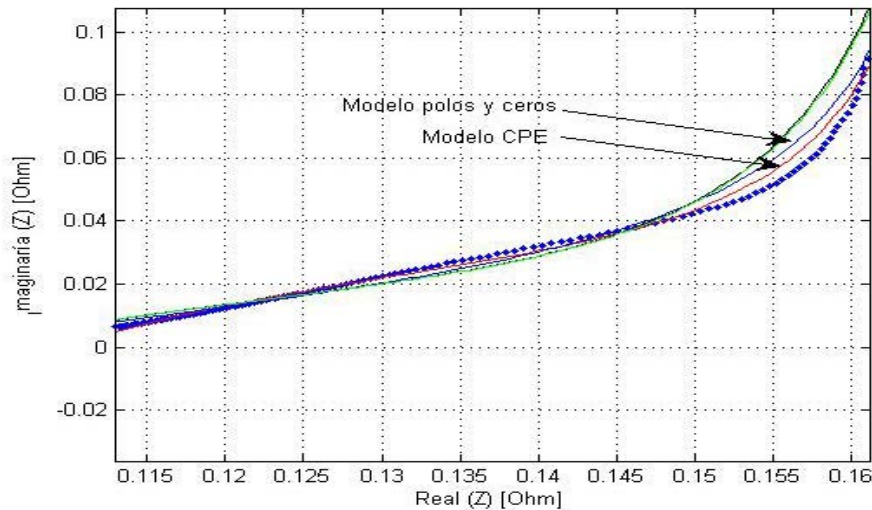
Este modelo necesita 5 parámetros cuyos valores se muestran en la tabla 7.6 se obtienen al comparar la ecuación 7.2 con los datos reales, de los EDLCs de 4,7F y 10F. Se observa, que el valor del error es comparable con los modelos electroquímicos desarrollados.

La figura 7.4 muestra el diagrama de Nyquist de los tres modelos electroquímicos de 4 y 5 parámetros y del modelo de polos y ceros fraccionales, junto con, el valor promedio de los datos experimentales del EDLC de 4,7F. Se observa que el modelo de Warburg infinito y el de polos y ceros fraccionales son los que mejores resultados obtienen en todo el margen de frecuencia analizado.



**Figura 7.4. Diagrama de Nyquist del promediado y sus modelos fraccionales de 5 parámetros para el Panasonic de 4,7F.**

Sin embargo, la figura 7.5 muestra una ampliación de la región de “Warburg” y se advierte que el modelo con la célula CPE presenta mejores resultados para frecuencias superiores a 100-200 mHz.



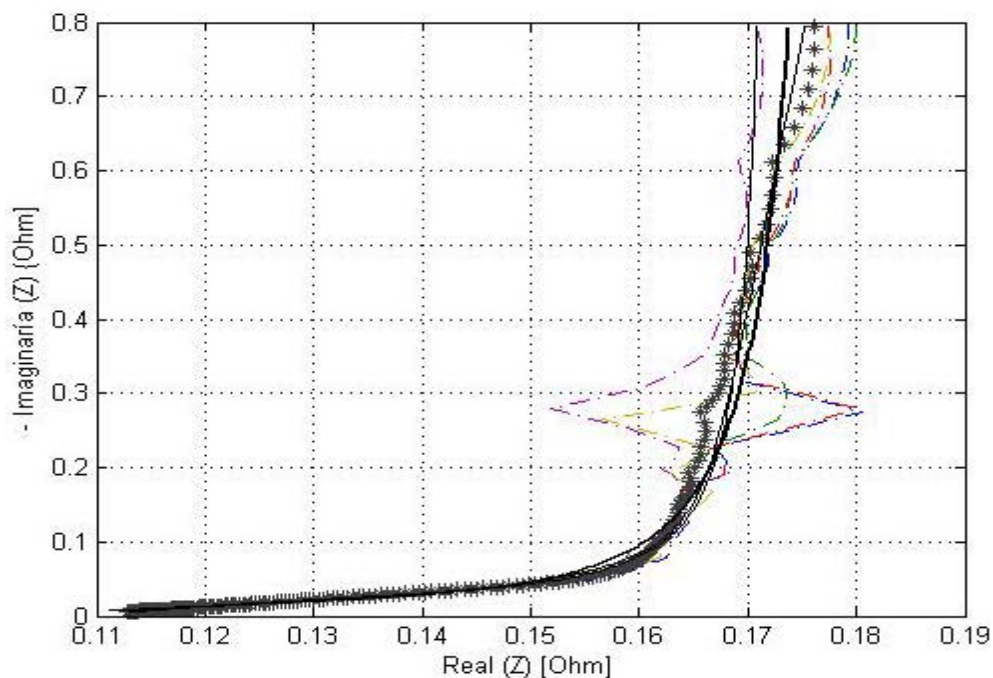
**Figura 7.5. Diagrama de Nyquist de la región de Warburg del promediado y sus modelos fraccionales de 5 parámetros para el EDLC de 4,7F.**

Los resultados de los datos experimentales demuestran que en el dominio de la frecuencia los modelos fraccionales tienen una mejor fidelidad y accesibilidad que los RC y el margen de tolerancia de cualquiera de los modelos fraccionales presentados es suficiente para caracterizar el EDLCs. Puesto que, como se observa en la figura 7.6, todos los modelos fraccionales están dentro del margen de tolerancia experimental de los diseños analizados.

Dicha figura muestra, en línea de puntos, el valor promedio de los datos experimentales, en línea de trazos, los diferentes ensayos realizados a los Panasonic de 4,7F. Por último, en línea continua, los resultados de los diferentes modelos fraccionales de 4 o 5 parámetros estudiados.

### **7.2.3. Identificación de las combinaciones de EDLCs**

Este apartado utiliza el modelo de polos y ceros fraccionales para obtener los parámetros experimentales de las asociaciones serie/paralelo de EDLCs con idéntico valor capacitivo y compara sus resultados con los alcanzados al aplicar las ecuaciones 6.31 y 6.32 al modelo promedio del EDLC correspondiente.



**Figura 7.6. Diagrama de Nyquist de los EDLCs de 4,7F, su valor promedio y de los diferentes modelos fraccionales.**

Las tablas 7.7 y 7.8 muestran los parámetros experimentales de las diferentes combinaciones, de los diseños Panasonic de 4,7F y 10F. Las letras S y P, de la columna izquierda, significan serie y paralelo y el número muestra la cantidad de diseños asociados. Las columnas centrales muestran los diferentes parámetros, donde el subíndice L se emplea para caracterizar los datos experimentales, obtenidos en el laboratorio. La columna  $\sigma_L$  expresa el error cometido al identificar los datos experimentales con las distintas combinaciones.

Tanto de dichas tablas como de las ecuaciones del modelo teórico se deduce que *los denominados "parámetros tecnológicos",  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $w_0$* , permanecen, prácticamente, constantes y son independientes de la asociación empleada. Sin embargo, para cualquier combinación serie/paralelo, los parámetros  $R_s$  y  $K$  habrá que

multiplicarlos o dividirlos por el número de células asociadas en serie o paralelo [MaQuR08\*\*] y se analizan en los siguientes párrafos.

Asociación	$R_{sL}$	$K_L$	$w_{oL}$	$\alpha_L$	$\beta_L$	$\sigma_L$
S5	0,5190	1,2055	2,4336	0,6343	0,9915	0,0113
S4	0,4180	0,9692	2,3840	0,6120	0,9901	0,0093
S3	0,3049	0,7330	2,4337	0,6145	0,9858	0,0104
S2	0,2018	0,4896	2,4878	0,6246	0,9873	0,0075
1	0,1022	0,2433	2,3584	0,6261	0,99	0,0022
P2	0,0512	0,1219	2,3880	0,6172	0,988	0,0015
P3	0,0331	0,0815	2,4090	0,6123	0,9847	0,0011
P4	0,0250	0,0608	2,3908	0,6188	0,9883	7,679e-4
P5	0,0208	0,0490	2,4191	0,6018	0,983	7,028e-4

**Tabla 7.7. Parámetros experimentales de las combinaciones del modelo con polos y ceros fraccionales para el Panasonic de 4,7F.**

Asociación	$R_{sL}$	$K_L$	$w_{oL}$	$\alpha_L$	$\beta_L$	$\sigma_L$
S5	0,2600	0,5728	2,4693	0,6405	0,9875	0,0049
S4	0,2095	0,4619	2,4630	0,6371	0,9857	0,006
S3	0,1576	0,3426	2,5922	0,660	0,9898	0,0041
S2	0,1034	0,2290	2,5464	0,6484	0,9869	0,0022
1	0,0514	0,1151	2,5148	0,6458	0,9857	0,0015
P2	0,0250	0,0577	2,5006	0,6298	0,9831	7,6924e-4
P3	0,0170	0,0383	2,5187	0,6444	0,9855	5,1353e-4
P4	0,0131	0,0288	2,5725	0,6480	0,9873	3,38343e-4
P5	0,0098	0,0231	2,4629	0,6355	0,9841	2,1777e-4

**Tabla 7.8. Parámetros experimentales de las combinaciones del Panasonic 10F del modelo con polos y ceros fraccionales.**

El valor del parámetro K para las diferentes combinaciones de los diseños de 4,7 y 10F se muestran en las tablas 7.9 y 7.10. La columna 3<sup>era</sup> muestra el valor teórico,  $K_T$ , conseguido utilizando las ecuaciones 6.31 y 6.32 y el modelo promediado del diseño. El valor experimental,  $K_L$ , se muestra en la 4<sup>a</sup> columna. Por último, Las columnas 5<sup>a</sup> y 6<sup>a</sup> presentan el error absoluto,  $\epsilon$ , y el error relativo,  $\epsilon_r$ , del parámetro K, definido según las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\epsilon &= K_T - K_L \\ \epsilon_r(\%) &= \frac{K_T - K_L}{K_L} \cdot 100\end{aligned}\quad (7.3)$$

Asociación	C(F)	$K_L$	$K_T$	$\epsilon$	$\epsilon_r(\%)$
S5	0,940	1,2055	1,2165	0,0110	0,91
S4	1,175	0,9692	0,9732	0,0040	0,41
S3	1,566	0,7330	0,7299	-0,0031	-0,42
S2	2,350	0,4896	0,4866	-0,0030	-0,61
1	4,700	0,2433	0,2433	0	0
P2	9,400	0,1219	0,1217	0,0002	0,16
P3	14,10	0,0815	0,0811	-0,0004	-0,49
P4	18,80	0,0608	0,0608	0	0
P5	23,50	0,0490	0,0487	-0,0003	-0,61

**Tabla 7.9. Error absoluto y relativo del parámetro K del Panasonic de 4,7F.**

Asociación	C(F)	$K_L$	$K_T$	$\epsilon$	$\epsilon_r(\%)$
S5	2	0,5728	0,5755	0,0027	0,47
S4	2,5	0,4619	0,4609	-0,001	-0,21
S3	3,33	0,3426	0,3453	0,0027	0,78
S2	5	0,2290	0,2302	0,0012	0,52
1	10	0,1151	0,1151	0	0
P2	20	0,0577	0,0575	-0,00015	-0,25
P3	30	0,0383	0,0393	0,00106	2,70
P4	40	0,0288	0,0287	0,00003	0,10
P5	50	0,0231	0,0230	0,00008	0,34

**Tabla 7.10. Error absoluto y relativo del parámetro K del Panasonic de 10F.**

Asociación	C(F)	$R_{SL}(m\Omega)$	$R_{ST}(m\Omega)$	$\epsilon$	$\epsilon_r(\%)$
S5	0,940	0,5190	0,5110	-0,0080	-1,541
S4	1,175	0,4180	0,4088	-0,0009	-0,215
S3	1,566	0,3090	0,3066	-0,0024	-0,776
S2	2,350	0,2018	0,2044	0,0026	1,288
1	4,700	0,1022	0,1022	0	0
P2	9,400	0,0512	0,0511	-0,0001	-0,195
P3	14,10	0,0331	0,0341	0,0001	0,302
P4	18,80	0,0250	0,0255	0,0005	2,000
P5	23,50	0,0208	0,0205	-0,0003	-1,442

**Tabla 7.11. Error absoluto y relativo del parámetro  $R_s$  del Panasonic de 4,7F.**

El valor del parámetro  $R_s$ , para las diferentes combinaciones de los diseños de 4,7 y 10F, se muestran en las tablas 7.11 y 7.12. Las columnas 3ª y 4ª muestran los valores de  $R_{ST}$ , obtenido con las ecuaciones 6.31 y 5.32, y,  $R_{SL}$ , obtenido mediante los datos experimentales del laboratorio. Las columnas 5ª y 6ª, presentan el error absoluto,  $\epsilon$ , y el error relativo,  $\epsilon_r$ , obtenidos mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= R_{ST} - R_{SL} \\ \varepsilon_r(\%) &= \frac{R_{ST} - R_{SL}}{R_{SL}} \cdot 100\end{aligned}\quad (7.4)$$

Asociación	C(F)	R <sub>SL</sub> (mΩ)	R <sub>ST</sub> (mΩ)	ε	ε <sub>r</sub> (%)
S5	2	0,260	0,2570	0,0030	1,153
S4	2,5	0,2095	0,2056	-0,0039	-1,861
S3	3,33	0,1576	0,1542	-0,0034	-2,157
S2	5	0,1034	0,1028	0,0006	0,580
1	10	0,0514	0,0514	0	0
P2	20	0,025	0,0257	0,0007	2,800
P3	30	0,017	0,0171	0,0001	0,580
P4	40	0,0131	0,0129	0,0002	1,526
P5	50	0,0098	0,0102	0,0004	4,081

**Tabla 7.12. Error absoluto y relativo del parámetro R<sub>s</sub> del Panasonic de 10F.**

Los resultados demuestran que los parámetros K y R<sub>s</sub>, teóricos y de laboratorio, son semejantes e incluso se puede deducir que para los dos diseños Panasonic analizados:

- El parámetro K es inversamente proporcional al valor capacitivo y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K \approx \frac{1,15}{C} \quad (7.5)$$

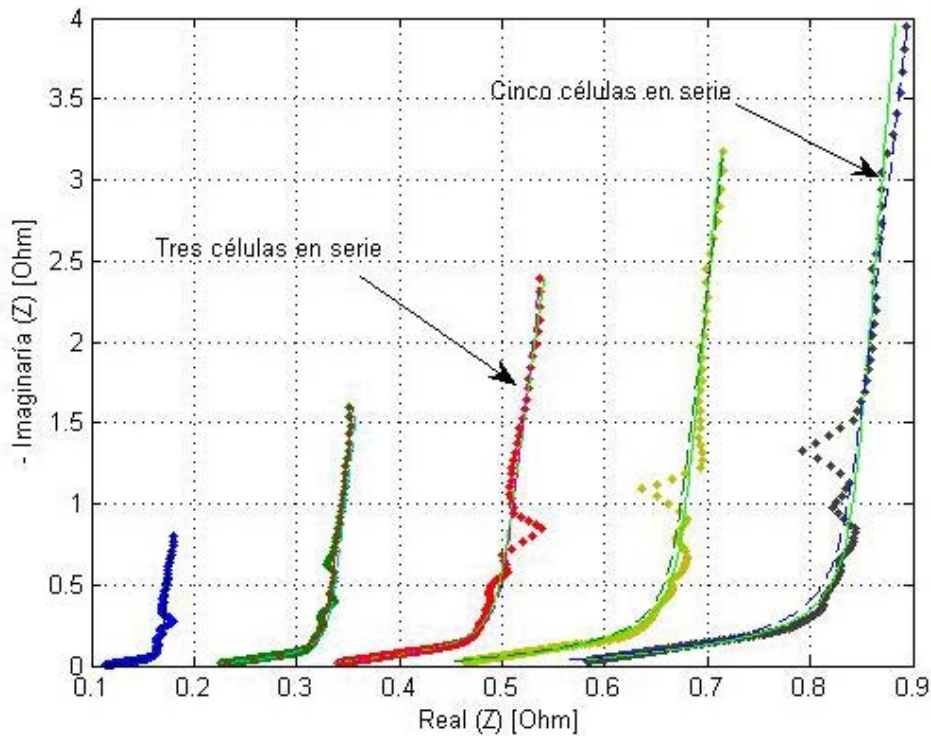
- El parámetro R<sub>s</sub> es inversamente proporcional al valor capacitivo y representa la parte resistiva de la impedancia del diseño. Está relacionada con la capacidad de acuerdo con la relación:

$$R_s \approx \frac{0,49}{C} \quad (7.6)$$

Por tanto, para la familia de EDLCs Panasonic, "Gold Capacitors", el modelo presentado en la ecuación 7.2 se puede transformar, con las limitaciones expresadas,

en un modelo con un único parámetro, su valor capacitivo, y se puede expresar por la ecuación:

$$Z_e(j\omega) = \frac{0,49}{C} + \frac{1,15}{C} \cdot \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{2,5}\right)^{0,64}}{(j\omega)^{0,98}} \quad (7.7)$$



**Figura 7.7. Diagrama de Nyquist de las combinaciones en serie del Panasonic de 4,7F.**

Estos resultados analíticos se pueden ver gráficamente mediante los diagramas de Nyquist de las figuras 7.7 y 7.8 donde se muestran los diagramas de las combinaciones serie y paralelo de los diseños de 4,7F. El modelo teórico se representa en línea de trazos; el modelo de los datos experimentales, en línea fina continua; por último, los datos experimentales se representan en línea de puntos gruesa. Se puede ver que las pequeñas diferencias, entre el modelo teórico y el experimental, no son significativas.

Por último, con objeto de comparar sus resultados y extraer conclusiones, se experimenta con una nueva familia de EDLCs de diferente fabricante. En concreto, se analizan 3 nuevos diseños de 5F, fabricados por Epcos, y sus diferentes combinaciones en serie y paralelo.

Como en las tablas 7.7 y 7.8, las subcolumnas teóricas, con el subíndice T, se obtienen al aplicar las ecuaciones 6.31 y 6.32 a los parámetros del modelo promediado del diseño. Las subcolumnas de los parámetros experimentales, con el subíndice L, son los valores experimentales de las combinaciones de los diseños Epcos de 5F. Se observa, que los parámetros teóricos y experimentales son semejantes entre si, aunque, distintos a los de la familia Panasonic.

La tabla 7.13 representa los valores obtenidos para los parámetros teóricos y de laboratorio, de las asociaciones serie/paralelo. Como en el caso de las tablas 7.7 y 7.8, el valor de los “parámetros tecnológicos”,  $w_0$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$ , es prácticamente constante, para los diseños y combinaciones de la nueva familia.

Los parámetros  $R_s$  y  $K$  dependen de la combinación efectuada y los resultados de la tabla 7.13, demuestran que los parámetros  $K$  y  $R_s$ , teóricos y de laboratorio, son semejantes y por tanto:

Asociación	$R_s$		K		$w_{0L}$	$\alpha_L$	$\beta_L$	$\sigma_L$
	$R_{sL}$	$R_{sT}$	$K_L$	$K_T$				
S2	1,553	1,555	0,8732	0,8718	1,8135	0,5640	0,9674	0,0082
1	0,777		0,4398		1,7841	0,5493	0,9637	0,006
2	0,779	0,777	0,4330	0,4359	1,6902	0,5657	0,9757	0,0035
3	0,775		0,4350		1,7666	0,5744	0,9709	0,0034
P2	0,397	0,388	0,2195	0,2196	1,7914	0,5558	0,9658	0,0031

**Tabla 7.13. Parámetros obtenidos para las combinaciones de las supercapacidades de 5F Epcos del modelo basado en polos y ceros fraccionales.**

El parámetro  $K$  es inversamente proporcional a la capacidad y su valor se obtiene mediante la expresión:

$$K \approx \frac{2,18}{C} \quad (7.8)$$

El parámetro  $R_s$  es también inversamente proporcional al valor de la capacidad y vendrá dado por:

$$R_s \approx \frac{3,885}{C} \quad (7.9)$$

Teniendo en cuenta las limitaciones expresadas, el modelo de esta familia se puede expresar con el valor capacitivo, como único parámetro, por la siguiente ecuación:

$$Z_e(j\omega) = \frac{3,88}{C} + \frac{2,18}{C} \cdot \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{1,78}\right)^{0,56}}{(j\omega)^{0,97}} \quad (7.10)$$

Los resultados obtenidos muestran que de los cinco parámetros del modelo de polos y ceros fraccionales, los llamados “parámetros tecnológicos”,  $\omega_0$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$ , poseen un valor constante para cada familia de EDLCs; los otros dos parámetros dependen del valor capacitivo de la asociación y su valor es diferente para cada familia.

### 7.3. Identificación de los modelos dinámicos de carga y descarga

En este apartado se identifican y comparan los tres modelos estudiados para caracterizar el comportamiento dinámico en carga y descarga de los EDLCs: el modelo básico, utilizado por los diferentes fabricantes; el de capacidad variable con el voltaje  $y$ ; por último, un sencillo modelo fraccional, presentado en el apartado 6.6.3.

Los datos experimentales necesarios para la identificación de estos modelos se obtuvieron mediante los ensayos de carga y descarga, a corriente constante, descritos en el capítulo V.

La identificación se realizó mediante el software Matlab, comparando los datos experimentales con el modelo escogido, procurando obtener un error mínimo. La función de peso elegida para optimizar la tensión de salida y cuantificar su error se define por la ecuación 7.11.

$$\sigma(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{\text{exp}_i} - V_{\text{cal}_i})^2}{N-1}} \cdot 100 \quad (7.11)$$

Donde N es el número de muestras de la tensión de salida y  $V_{\text{exp}}$ ,  $V_{\text{cal}}$  representan los valores de tensión experimental y calculada con el modelo escogido.

### **7.3.1. Modelo básico**

En el apartado 5.3.2 se mostró como obtener los parámetros de este modelo y la tabla 7.14 muestra los resultados de la capacidad media de carga y descarga de los ensayos con el mismo nivel de corriente, la resistencia serie promedio de todos los ensayos realizados a cada EDLC y la función de error de carga " $\sigma_{c1}$ " y de descarga " $\sigma_{d1}$ " de los trece EDLCs estudiados. Los valores de la tabla se obtuvieron utilizando el promediado de los ensayos con el mismo nivel de corriente en el margen de tensión mostrado.

La observación de dicha tabla confirma que los valores de la capacidad media en carga y en descarga son diferentes y un decremento de su valor, casi generalizado, al aumentar la corriente de inyección.

PANASONIC 70F $0V - 1,925V$ $1,965V - 0V$						PANASONIC 50F $0V - 1,831V$ $1,822 - 0V$					
Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,12A	71,3	68,7	12,4	8,75%	3,14%	0,12A	48,4	50,5	19,55	5,42%	3,10%
0,25A	70,5	67,6		8,01%	3,30%	0,25A	49,4	47,7		8,44%	3,72%
0,5A	68,9	67,5		5,55%	3,68%	0,5A	48,7	47,8		7,70%	3,88%
1A	69,8	66,6		5,80%	3,96%	1A	47,6	47,3		6,59%	4,20%
2A	68,4	66,5		4,96%	4,26%	2A	46,6	47,1		5,86%	4,46%
4A	69,1	67,0		5,83%	4,13%	4A	46,5	47,5		6,16%	4,66%
PANASONIC 10F $0V - 1,831V$ $1,822 - 0V$						PANASONIC 4,7F $0V - 1,827V$ $1,827 - 0V$					
Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,12A	10,7	11,2	51,5	4,57%	2,66%	0,12A	5,1	5,0	103	5,48%	2,32%
0,25A	10,9	11,2		4,93%	3,44%	0,25A	4,9	5,1		4,40%	2,48%
0,5A	11,0	11,1		6,46%	3,78%	0,5A	5,0	5,1		6,17%	2,94%
1A	10,9	11,0		5,21%	3,65%	1A	4,8	5,1		4,70%	2,41%
2A	10,8	10,9		5,49%	3,85%	2A	4,7	5,0		4,52%	2,39%
ELNA 50F $0V - 1,961V$ $1,947 - 0V$						ELNA 4,7F $0V - 1,827V$ $1,827 - 0V$					
Corriente	$C_{mC}$	$C_{mD}$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,5A	61,8	60,6	15,7	5,70%	2,43%	0,5A	5,5	5,5	40,2	7,44%	4,54%
1A	60,8	60,3		5,46%	2,68%	1A	5,4	5,4		7,66%	2,78%
2A	62,0	59,1		4,95%	2,25%	2A	5,2	5,1		6,48%	2,30%
4A	60,1	59,3		4,71%	1,87%						
ELNA P 10F $0V - 1,849V$ $1,78V - 0V$						ELNA G 10F $0V - 1,849V$ $1,73V - 0V$					
Corriente	$C_{mC}$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,12A	12,7	13,2	30,9	3,65%	0,49%	0,12A	13,0	12,2	23,5	9,66%	1,90%
0,25A	12,4	12,4		4,59%	0,77%	0,25A	12,2	12,3		6,43%	2,29%
0,5A	12,3	12,5		3,83%	1,14%	0,5A	12,2	12,3		6,57%	2,51%
0,75A	12,0	12,3		3,30%	1,07%	0,75A	12,3	12,2		7,47%	2,95%
1A	12,0	12,3		3,74%	1,14%	1A	12,2	12,2		7,37%	2,45%
2A	11,7	11,9		2,95%	2,64%	2A	11,6	11,2		2,95%	0,97%
COOPER-BUSSMANN 10F $0V - 1,832V$ $1,802V - 0V$						NICHICON 150F $0V - 1,9655V$ $1,935V - 0V$					
Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,5A	9,2	9,4	17,2	4,42%	2,35%	0,5A	148,0	145,9	14,4	11,63%	6,09%
1A	9,0	9,1		4,73%	2,06%	1A		141,2		6,29%	
2A	8,7	8,9		4,40%	1,43%	2A	143,6	140,0		8,92%	6,42%
					4A	140,5	141,0	8,94%		6,69%	
COOPER-BUSSMANN 4,7F $0V - 1,76V$ $1,82V - 0V$						WINA 100F $0V - 1,96V$ $1,95V - 0V$					
Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,5A	4,8	4,5	45,2	8,62%	1,93%	0,12A	112,1	111,1	21,5	7,38%	1,42%
1A	4,6	4,4		9,88%	2,01%	0,25A	114,7	108,2		9,76%	2,06%
2A	4,3	4,1		8,95%	2,40%	0,5A	111,5	107,1		8,54%	2,66%
					0,75A	109,4	106,6	6,56%		2,94%	
					1A	109,9	105,1	7,44%		3,56%	
					2A	109,6	104,8	6,68%		3,37%	
EPCOS 5F $0V - 1,527V$ $1,622V - 0V$											
Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$	Corriente	$C_C$	$C_D$	$R_S(m\Omega)$	$\sigma_{C1}$	$\sigma_{D1}$
0,5A	3,5	3,6	184,8	5,15%	3,63%	4A	109,2	102,28		6,18%	2,40%
1A	3,4	3,6		5,87%	2,32%						
2A	3,3	3,2		9,18%	2,20%						

**Tabla 7.14. Parámetros y función de error del modelo básico de los 13 EDLCs estudiados.**

Debido a la no linealidad de la carga con el voltaje, la capacidad media depende del margen de tensión de medida. Para que dicho margen sea idéntico en todos los ensayos de carga o descarga se han truncado todos los ensayos de un mismo EDLC en un valor de voltaje fijado.

Los resultados de la función de error muestran un mayor error en los ensayos de carga. En general la fidelidad de este modelo no es buena. La excepción, los ensayos de descarga del Elna P de 10F donde, sobre todo en baja inyección, la fidelidad mejora.

### 7.3.2. Modelo con capacidad dependiente del voltaje

Como se ha mostrado, en el apartado 6.5.2, numerosos autores han intentado modelar la no linealidad de la carga/descarga de los EDLCs mediante una pseudocapacidad variable con la tensión cuyo valor viene dado por la siguiente expresión:

$$C_{cv} = C_0 + C_1 \cdot v \quad (7.12)$$

La tabla 7.15 muestra los resultados obtenidos con el modelo de capacidad variable para los EDLCs estudiados, de acuerdo a las ecuaciones 7.13 y 7.14.

$$\Delta V = R_s \cdot I + \frac{\Delta Q}{C_{0C} + \frac{C_{1C}}{2} \cdot (V_2 - V_1)}, \quad i(t) > 0 \quad (7.13)$$

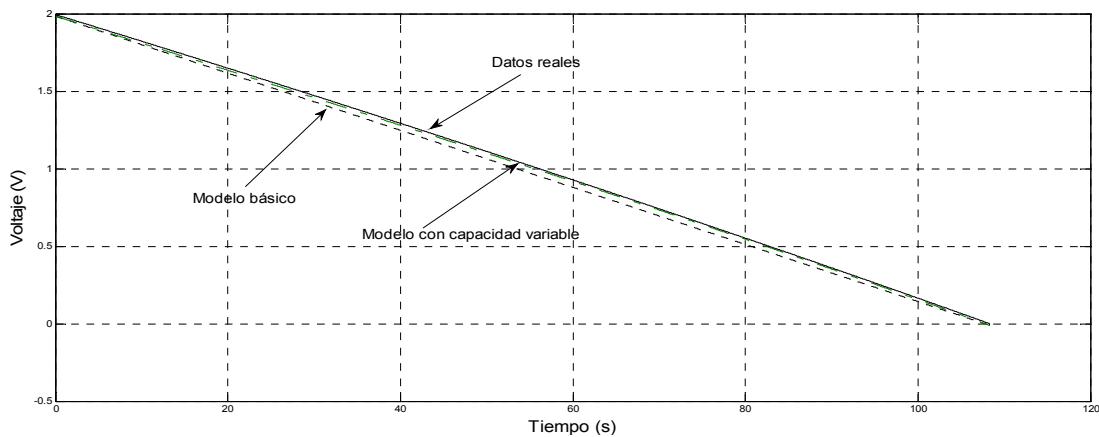
$$-\Delta V = R_s \cdot I - \frac{\Delta Q'}{C_{0D} + \frac{C_{1D}}{2} \cdot (V_3 - V_4)}, \quad i(t) < 0 \quad (7.14)$$

PANASONIC 70F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,925V \\ 1,965V - 0V \end{matrix} \right\}$								PANASONIC 50F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,831V \\ 1,822 - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,12A	11,8	56,2	6,3	62,4	12,4	0,17%	0,83%	0,12A	9,2	38,9	5,9	43,9	19,55	0,10%	0,45%	
0,25A	12,7	55,5	6,5	60,9		0,16%	0,29%	0,25A	10,5	37,5	6,7	40,3		0,19%	0,49%	
0,5A	10,8	56,9	7,1	60,2		0,20%	0,80%	0,5A	9,9	37,5	7,0	40,2		0,08%	0,36%	
1A	11,7	56,5	7,6	58,9		0,12%	0,33%	1A	9,6	37,5	7,4	39,5		0,10%	0,80%	
2A	9,7	57,6	8,0	58,6		0,06%	0,50%	2A	9,1	38,2	7,5	39,6		0,12%	0,29%	
4A	11,2	56,7	7,7	59,5		0,04%	0,96%	4A	8,0	38,6	7,1	41,2		0,53%	0,94%	
PANASONIC 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,831V \\ 1,822 - 0V \end{matrix} \right\}$								PANASONIC 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,827V \\ 1,827 - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,12A	2,2	9,0	1,1	10,1	51,5	0,34%	0,37%	0,12A	1,2	4,1	0,6	4,4	103	0,11%	2,58%	
0,25A	2,5	9,0	1,4	9,7		0,17%	1,35%	0,25A	1,1	4,2	0,7	4,4		0,08%	4,26%	
0,5A	2,3	8,9	1,5	9,6		0,10%	0,25%	0,5A	1,0	4,1	0,7	4,4		0,14%	0,36%	
1A	2,1	9,0	1,4	9,6		0,08%	0,28%	1A	1,0	4,0	0,6	4,5		0,30%	2,76%	
2A	2,0	9,1	1,4	9,7		0,35%	0,08%	2A	0,9	4,0	0,4	4,7		0,75%	1,54%	
ELNA 50F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,961V \\ 1,947 - 0V \end{matrix} \right\}$								ELNA 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,827V \\ 1,827 - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,5A	8,6	52,8	4,4	56,1	15,7	0,20%	0,72%	0,5A	1,4	4,3	0,8	4,8	40,2	0,32%	0,80%	
1A	9,4	51,6	4,7	55,6		0,28%	0,31%	1A	1,3	4,2	0,5	5,0		0,57%	3,88%	
2A	7,8	54,1	3,8	55,9		0,56%	1,87%	2A	1,1	4,2	0,4	4,8		0,35%	0,68%	
4A	7,4	52,7	3,1	56,3		0,76%	0,82%									
ELNA P 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,849V \\ 1,78V - 0V \end{matrix} \right\}$								ELNA G 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,849V \\ 1,73V - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,12A	1,8	11,0	0,3	12,6	30,9	0,21%	0,66%	0,12A	3,3	9,7	0,9	11,1	23,5	0,41%	0,57%	
0,25A	1,4	11,1	0,4	12,0		0,35%	1,00%	0,25A	2,8	9,7	1,1	11,1		0,21%	0,06%	
0,5A	1,5	10,9	0,5	12,0		0,48%	0,90%	0,5A	2,5	9,8	1,2	11,0		0,09%	0,99%	
0,75A	1,3	10,9	0,2	12,1		0,57%	1,24%	0,75A	2,8	9,7	1,5	10,8		0,22%	0,97%	
1A	1,3	10,8	0,0	12,3		0,74%	1,76%	1A	2,8	9,6	1,3	10,8		0,41%	0,74%	
2A	1,0	10,7	-0,6	12,5		0,95%	2,17%	2A	1,0	10,7	0,3	11,3		0,95%	4,94%	
COOPER-BUSSMANN 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,832V \\ 1,802V - 0V \end{matrix} \right\}$								NICHICON 150F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,9655V \\ 1,935V - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,5A	1,5	7,8	0,8	8,6	17,2	0,14%	0,79%	0,5A	46,1	101,5	26,7	118,5	14,4	0,41%	1,36%	
1A	1,5	7,6	0,6	8,5		0,25%	0,68%	1A			26,9	114,2		0,73%		
2A	1,4	7,6	0,2	8,7		0,47%	1,31%	2A	37,7	107,1	27,2	115,3		0,16%	2,46%	
								4A	37,2	104,4	26,8	114,9		0,17%	1,18%	
COOPER-BUSSMANN 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,76V \\ 1,82V - 0V \end{matrix} \right\}$								WINA 100F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,96V \\ 1,95V - 0V \end{matrix} \right\}$								
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,5A	1,4	3,6	0,1	4,5	45,2	1,17%	1,60%	0,12A	27,8	86,3	4,7	106,3	21,5	0,38%	0,61%	
1A	1,4	3,3	-0,1	4,4		1,46%	1,94%	0,25A	24,1	88,3	6,6	101,4		0,27%	0,71%	
2A	1,3	3,2	-0,2	4,3		1,88%	3,61%	0,5A	22,8	87,5	8,6	98,3		0,23%	2,28%	
								0,75A	21,4	88,2	9,1	97,3		0,07%	0,79%	
EPCOS 5F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,527V \\ 1,622V - 0V \end{matrix} \right\}$																
Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	Corriente	C <sub>1C</sub>	C <sub>0C</sub>	C <sub>1D</sub>	C <sub>0D</sub>	R <sub>s</sub> (mΩ)	σ <sub>C2</sub>	σ <sub>D2</sub>	
0,5A	0,9	2,8	0,6	3,0	184,8	0,57%	0,57%	2A	21,0	89,2	10,2	94,5	21,5	0,24%	0,61%	
1A	1,0	2,7	0,4	3,2		1,13%	1,45%	4A	19,7	90,3	7,0	95,4		0,36%	0,84%	
2A	1,4	2,3	-0,1	3,3		2,03%	2,43%									

**Tabla 7.15. Parámetros y función de error del modelo de capacidad variable de los 13 EDLCs estudiados.**

En las columnas, se muestran los parámetros de carga " $C_{0C}$  y  $C_{1C}$ " y descarga " $C_{0D}$  y  $C_{1D}$ ", la resistencia equivalente promedio de los ensayos de carga y descarga " $R_S$ " y la función de error en carga " $\sigma_{c2}$ " y en descarga " $\sigma_{d2}$ " para el promediado de los ensayos con el mismo nivel de corriente de los 13 EDLCs analizados

El rango de tensión utilizado para cada EDLC, también se presenta. Se observa que la variación de la capacidad con la tensión aplicada, representada por el coeficiente  $C_1$ , es mayor durante la carga. Por tanto, al igual que el modelo básico es necesario la utilización de distintos valores para los parámetros  $C_0$  y  $C_1$  en carga y descarga.

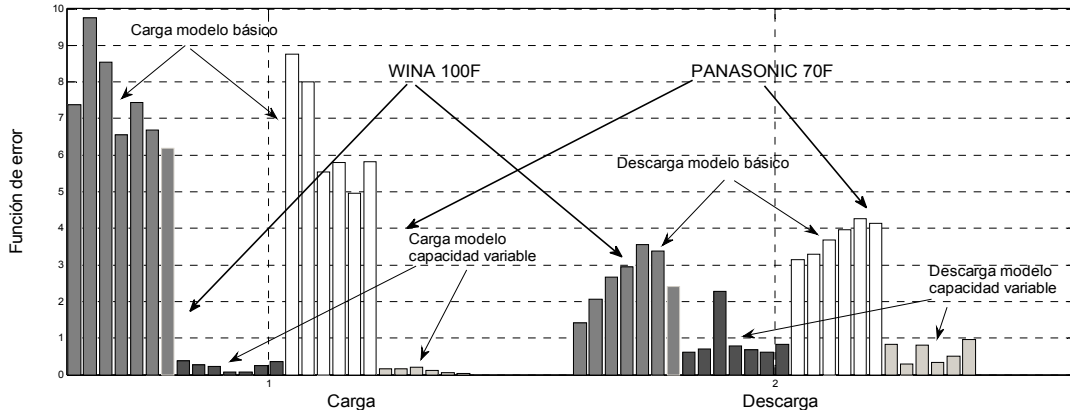


**Figura 7.8. Evolución del voltaje experimental y de los modelos básico y de capacidad variable.**

La función de error obtenida con este modelo es mucho menor que con el modelo básico, sobre todo durante la carga. La figura 7.8 muestra de una forma gráfica la tensión de salida real y la obtenida con los dos modelos anteriores para un ensayo de descarga.

Como se puede deducir de las tablas 7.14 y 7.15 y de la figura 7.9 la función de error del modelo básico es mucho mayor al modelo de capacidad variable sobre todo durante la carga donde este último modelo es más preciso. En los ensayos de alta inyección, suele aumentar  $\sigma_2$  del modelo de capacidad variable. La razón de este

fenómeno, se debe a que la  $C_{dif}$  no sigue un modelo lineal en alta inyección lo que implicará un peor ajuste del modelo polinomial.



**Figura 7.9. Representación de la función de error de los modelos básico y de capacidad variable del Wina 100F y Panasonic 70F.**

### 7.3.3. Modelo fraccional

El modelo fraccional presentado en el apartado 6.6.3 es función de tres parámetros: la resistencia serie representada por  $R_{S1}$ , la capacidad  $C_\alpha$ , y el coeficiente de fraccionalidad  $\alpha_d$ . Estos parámetros tienen diferentes valores en descarga y se representarían por  $R_{S2}$ ,  $C_\beta$  y  $\beta_d$ . Si suponemos  $R_S$  el valor promedio de la resistencia equivalente serie de todos los ensayos efectuados al EDLC bajo prueba se obtienen las 7.15 y 7.16 que relacionan dichos parámetros:

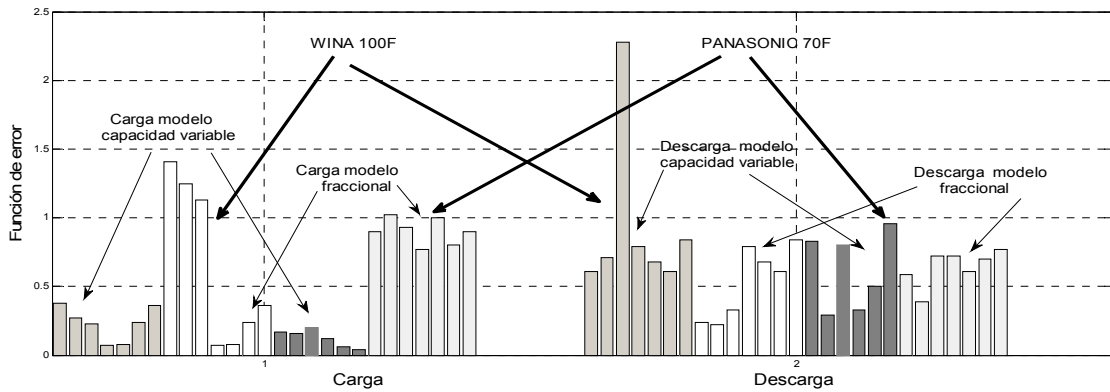
$$\Delta V = R_S \cdot i + \frac{1}{C_\alpha} \cdot \frac{Q^{\alpha_d}}{\Gamma(1+\alpha_d)}; \quad i(t) > 0 \tag{7.15}$$

$$-\Delta V = R_S \cdot i - \frac{1}{C_\beta} \cdot \frac{Q^{\beta_d}}{\Gamma(1+\beta_d)}; \quad i(t) < 0 \tag{7.16}$$

En las columnas de la tabla 7.16 se muestran el promedio de la resistencia equivalente serie de todos los ensayos efectuados a cada EDLC y los parámetros de carga ( $\alpha_d$  y  $C_\alpha$ ) y de descarga ( $\beta_d$  y  $C_\beta$ ) de los ensayos con el mismo nivel de corriente para los 13 EDLCs analizados.

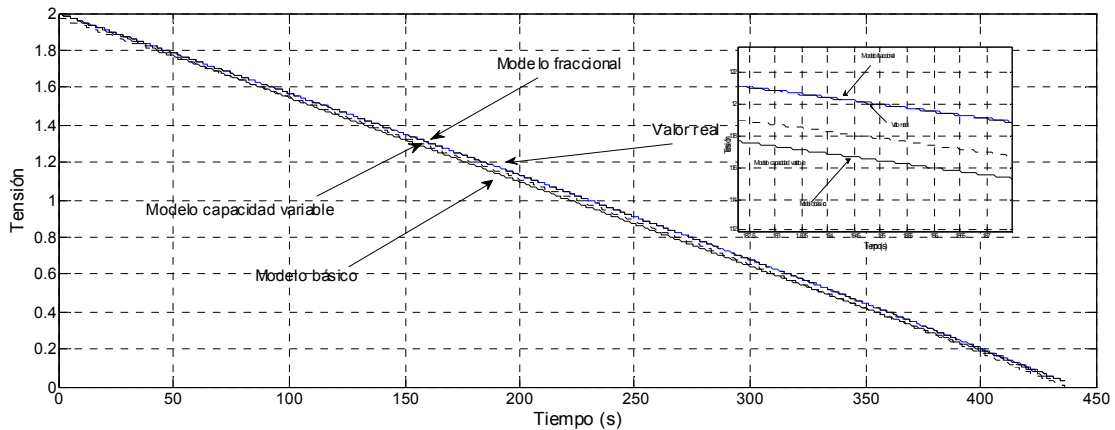
PANASONIC 70F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,925V \\ 1,965V - 0V \end{matrix} \right\}$								PANASONIC 50F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,831V \\ 1,822 - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
0,12A	0,90	43,7	0,94	49,6	12,4	0,90%	0,59%	0,12A	0,92	32,9	0,94	37,1	19,55	0,66%	0,73%
0,25A	0,90	42,6	0,95	53,3		1,02%	0,39%	0,25A	0,88	28,9	0,92	33,6		1,21%	0,77%
0,5A	0,91	45,5	0,95	52,5		0,93%	0,72%	0,5A	0,88	29,1	0,91	32,5		1,11%	0,65%
0,75	0,92	46,6	0,95	53,1		0,77%	0,72%	1A	0,89	29,3	0,90	31,0		1,03%	0,61%
1A	0,91	44,2	0,94	49,9		1,00%	0,61%	2A	0,90	30,4	0,91	32,2		0,96%	0,74%
2A	0,92	46,9	0,94	50,0		0,80%	0,70%	4A	0,90	31,1	0,93	35,8		0,76%	0,75%
4A	0,91	45,3	0,95	52,6		0,90%	0,77%								
PANASONIC 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,831V \\ 1,822 - 0V \end{matrix} \right\}$								PANASONIC 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,827V \\ 1,827 - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
0,12A	0,91	8,4	0,94	9,5	51,5	1,05%	0,41%	0,12A	0,89	4,1	0,91	4,1	103	1,01%	0,32%
0,25A	0,88	8,2	0,92	8,8		1,31%	0,28%	0,25A	0,90	4,2	0,89	4,0		1,01%	0,63%
0,5A	0,89	8,2	0,93	9,2		1,08%	0,69%	0,5A	0,90	4,2	0,93	4,4		0,98%	0,67%
1A	0,90	8,4	0,93	9,1		1,03%	0,61%	1A	0,90	4,1	0,91	4,3		1,06%	0,20%
2A	0,91	8,6	0,95	9,5		0,93%	0,81%	2A	0,92	4,2	0,95	4,7		1,12%	0,43%
ELNA 50F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,961V \\ 1,947 - 0V \end{matrix} \right\}$								ELNA 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,827V \\ 1,827 - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
0,5A	0,92	43,0	0,96	51,0	15,7	0,61%	0,52%	0,5A	0,87	4,3	0,93	4,9	40,2	1,17%	0,81%
1A	0,91	41,2	0,95	48,6		0,69%	0,31%	1A	0,88	4,3	0,91	4,5		1,17%	0,54%
2A	0,92	43,4	0,94	45,5		0,53%	0,25%	2A	0,91	4,4	0,98	5,0		1,31%	0,79%
4A	0,92	42,6	0,97	53,0		0,53%	0,36%								
ELNA P 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,849V \\ 1,78V - 0V \end{matrix} \right\}$								ELNA G 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,849V \\ 1,73V - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
0,12A	0,93	10,3	0,99	12,9	30,9	0,56%	0,38%	0,12A	0,88	8,8	0,96	11,3	23,5	1,40%	0,27%
0,25A	0,94	10,3	0,97	11,4		0,46%	0,36%	0,25A	0,88	8,8	0,95	10,5		1,19%	0,57%
0,5A	0,93	10,1	0,98	11,8		0,45%	0,31%	0,5A	0,89	9,0	0,96	10,9		1,07%	0,75%
0,75A	0,94	10,2	0,97	11,3		0,37%	0,49%	0,75A	0,88	8,8	0,92	9,9		1,05%	0,33%
1A	0,93	10,0	0,97	11,3		0,42%	0,81%	1A	0,87	8,6	0,94	10,4		1,12%	0,63%
2A	0,94	10,1	1,02	12,8		0,48%	1,24%	2A	0,94	10,1	0,92	9,3		0,48%	1,02%
COOPER-BUSSMANN 10F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,832V \\ 1,802V - 0V \end{matrix} \right\}$								NICHICON 150F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,9655V \\ 1,935V - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
0,5A	0,91	7,5	0,96	8,4	17,2	0,79%	0,50%	0,5A	0,83	60,2	0,91	90,4	14,4	1,69%	1,24%
1A	0,91	7,3	0,96	8,3		0,87%	0,34%	1A			0,89	77,6		0,81%	
2A	0,92	7,4	0,97	8,4		0,82%	0,61%	2A	0,86	67,9	0,87	70,8		1,33%	0,52%
								4A	0,86	65,7	0,90	82,7		1,40%	1,01%
COOPER-BUSSMANN 4,7F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,76V \\ 1,82V - 0V \end{matrix} \right\}$								WINA 100F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,96V \\ 1,95V - 0V \end{matrix} \right\}$							
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$	Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$
00,5A	0,84	3,6	0,96	4,3	45,2	1,12%	0,93%	0,12A	0,87	59,1	0,95	88,6	21,5	1,41%	0,24%
1A	0,83	3,4	0,98	4,3		1,47%	1,20%	0,25A	0,89	62,7	0,96	87,3		1,25%	0,22%
2A	0,85	3,4	0,98	4,1		1,62%	1,35%	0,5A	0,89	63,0	0,93	73,9		1,13%	0,33%
								0,75A	0,9	65,1	0,96	86,5		0,92%	0,49%
								1A	0,89	62,7	0,95	81,8		1,06%	0,72%
								2A	0,89	63,4	0,95	83,2		0,93%	0,69%
EPCOS 5F $\left. \begin{matrix} 0V - 1,527V \\ 1,622V - 0V \end{matrix} \right\}$ EPCOS 5F															
Corriente	$\alpha_d$	$C_\alpha$	$\beta_d$	$C_\beta$	$R_s$ (m $\Omega$ )	$\sigma_{C3}$	$\sigma_{D3}$								
0,5A	0,87	3,0	0,92	3,1	184,8	1,00%	0,89%	4A	0,90	65,6	0,98	90,2	0,83%	0,55%	
1A	0,86	2,9	0,93	3,2		1,24%	0,76%								
2A	0,83	2,7	1,03	3,5		1,94%	1,34%								

Tabla 7.16. Parámetros y función de error del modelo fraccional de los 13 EDLCs estudiados.



**Figura 7.10. Representación de la función de error de los modelos de capacidad variable y fraccional del Wina 100F y Panasonic 70.**

Como se puede deducir de las tablas 7.15 y 7.16 y de la figura 7.10 la función de error  $\sigma_3$  es comparable con la del modelo de capacidad variable aunque, en deneral, obtiene mejores resultados en los ensayos de descarga y peores en los de carga.



**Figura 7.11. Representación de los datos reales y de los diferentes modelos estudiados.**

La figura 7.11 muestra de forma gráfica los datos reales y los de los tres modelos estudiados para un ensayo de descarga del Wina de 100F. Donde se observa como el modelo básico presenta una peor fiabilidad que los otros modelos y como la tensión conseguida con el modelo fraccional es casi indistinguible a la tensión real obtenida.

Por tanto, los modelos fraccionales, tanto en frecuencia como dinámicos, consiguen una mejor precisión, con el mismo número de parámetros, que los modelos clásicos.

## **CAPITULO VIII**

# **CONCLUSIONES, PUBLICACIONES Y LÍNEAS FUTURAS**



## 8.1. Conclusiones

La presente Tesis desarrolla una metodología para el estudio de los EDLCs, comparando su comportamiento experimental; tanto con los datos suministrados por los fabricantes, como con el comportamiento de los condensadores clásicos.

Analizado su funcionamiento en frecuencia, a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Las zonas de funcionamiento de los EDLCs son diferentes a las del condensador convencional. Además, debido a los fenómenos de difusión controlada, se ha comprobado que en determinados rangos de frecuencia poseen un comportamiento fraccional.
- Utilizando tanto elementos electroquímicos como modelos matemáticos fraccionales, se obtuvieron diferentes tipos de modelos fraccionales más precisos y con menor número de parámetros que los modelos clásicos.
- Se han analizado y modelado, de forma sencilla, las asociaciones, serie y paralelo, de EDLCs pertenecientes a una misma familia tecnológica.

Desde el punto de vista dinámico, han sido objeto de análisis diferentes EDLCs, utilizando el método de carga y descarga a corriente constante. Para los transitorios de larga duración se ha investigado su respuesta, en circuito abierto, después de distintos procesos de carga. Las conclusiones más destacadas son:

- El comportamiento del EDLC es diferente en carga y descarga, siendo función del nivel de corriente y del rango de tensión considerado.
- Las características proporcionadas por los fabricantes para el análisis de estos componentes no son precisas y los parámetros que suministran no definen su funcionamiento real con exactitud.
- Las condiciones previas de carga influyen, en gran medida, en la posterior autodescarga y por tanto, en sus características energéticas.
- Se han analizado e identificado tres sencillos modelos para la caracterización dinámica de los transitorios de carga y descarga: Los dos primeros son modelos clásicos que utilizan la capacidad media y la capacidad variable con el voltaje, respectivamente, para modelar las variaciones de carga. El tercero es un simple modelo fraccional que mejora los resultados anteriores sin aumentar el número de parámetros necesarios para su caracterización.

## 8.2. Publicaciones

Durante la realización de este trabajo y hasta la fecha se han presentado a diferentes congresos y revistas los siguientes artículos técnicos:

- Rodolfo Martín, José J. Quintana, Alejandro Ramos, Ignacio de la Nuez, **“Modeling of Electrochemical Double Layer Capacitors by Means of Fractional Impedance.”**,

publicado en Journal of Computational and Nonlinear Dynamics, ASME, vol. 3, pp. 0213031-0213036. Abril 2008.

- Rodolfo Martín, José J. Quintana, Alejandro Ramos, Ignacio de la Nuez, **“Fractional equivalent impedance of electrochemical double layer Capacitors combinations.”**, Journal européen des systemes automatisés (JESA), vol. 42 nº 6-7-8/2008.

- Rodolfo Martín, José J. Quintana, Alejandro Ramos, Ignacio de la Nuez, **“Modeling of Electrochemical Double Layer Capacitors by Means of Fractional Impedance.”**, publicado en el libro de actas del congreso Proceeding of the ASME, IDETC/CIE 2007. Las Vegas (USA). 4-7 Septiembre 2007.

- Rodolfo Martín, José J. Quintana, Alejandro Ramos, Ignacio de la Nuez, **“Modeling electrochemical double layer capacitor, from classical to fractional impedance.”**, publicado en el libro de Actas del Congreso Electrotechnical Conference, 2008. MELECON 2008. The 14th IEEE Mediterranean. Corsica (Francia). 2008.

- Alejandro Ramos, Rodolfo Martín, José J. Quintana, Ignacio de la Nuez, **“Esquema de control para un convertidor de carga-descarga para supercondensadores.”** publicado en el libro de actas del Congreso SAAEI-07. Puebla (México). 2007.

- Alejandro Ramos, José J. Quintana, Rodolfo Martín, Ignacio de la Nuez, **“Identificación de los condensadores electrolíticos de doble capa mediante impedancia fraccional.”**, publicado en el libro de actas del Congreso SAAEI-08. Cartagena (España). 2008.

- Alejandro Ramos, José J. Quintana, Rodolfo Martín, Ignacio de la Nuez, **“Dynamical Identification of Electrochemical Capacitors by means of Fractional Models.”**, publicado en el libro de actas del congreso Symposium on Fractional Signals and Systems Lisbon09. Lisboa (Portugal). 2009.

- Alejandro Ramos, José J. Quintana, Lidia Segura, Rodolfo Martín, Ignacio de la Nuez, **“Control strategy control for energy storage with electrochemical capacitors.”**, publicado en el *libro de actas del Congreso IEEE-ICIT 2010*. Viña del Mar (Chile). 2010.
- Alejandro Ramos, José J. Quintana, Rodolfo Martín, Ignacio de la Nuez, **“Fractional equivalent impedance for series and parallel combinations of electrochemical capacitors.”**, publicado en el libro de actas del Congreso: The 4th IFAC Workshop Fractional Differentiation and its applications (FDA 10). Extremadura (España). 2010.
- Alejandro Ramos, José J. Quintana, Rodolfo Martín, Ignacio de la Nuez, **“Caracterización de la dinámica de los condensadores electroquímicos mediante la integral de orden no entero.”**, publicado en el libro de actas del Congreso SAAEI-2010. Bilbao (España). 2010.

### 8.3. Líneas Futuras

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

- Análisis y modelado fraccional del comportamiento de los EDLCs en transitorios de larga duración.
- Análisis y modelado de los fenómenos de redistribución de carga con condiciones previas de carga diferentes.

- Obtención de modelos dinámicos para caracterizar los EDLCs en todas sus regiones de funcionamiento.
- Análisis del comportamiento energético de los EDLCs: Valoración del rendimiento energético. Cálculo de la disponibilidad de potencia.
- Integración de los nuevos modelos fraccionales en sistemas eléctricos más complejos como los convertidores de potencia.

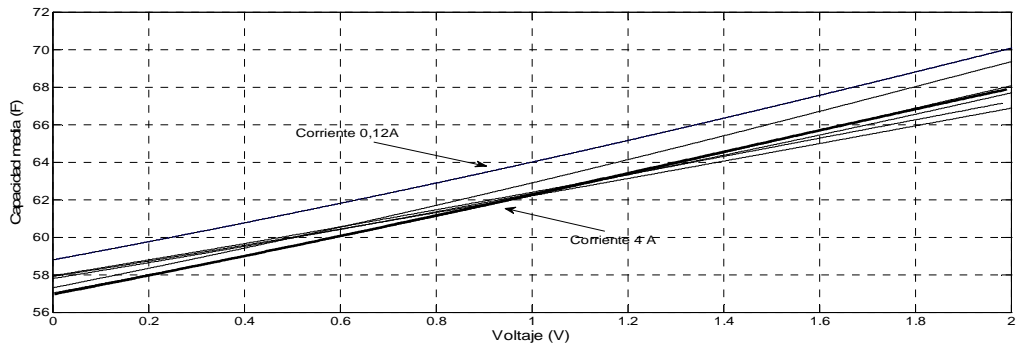
# **ANEXO I**

Este anexo muestra los valores de la carga y coeficiente de variabilidad máximo y la evolución de la capacidad media en para los valores promedio de corriente de todos los ensayos de carga/descarga de los trece EDLCs analizados según el rango de tensión alcanzado.

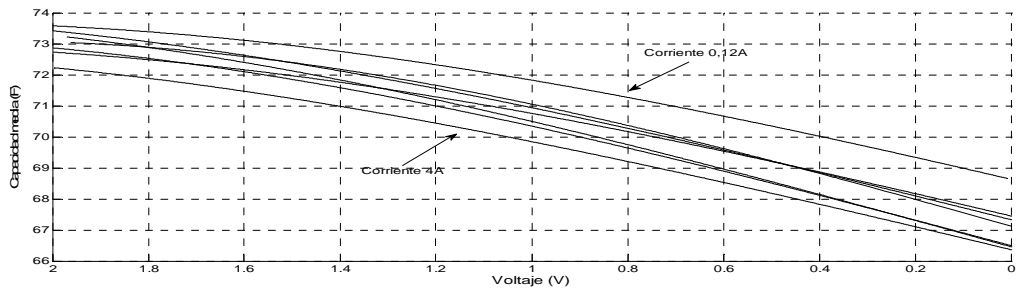


C A R G A	Intensidad	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,925V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,965V}^{1,465V}$	$\Delta Q_{1,965V}^{0,965V}$	$\Delta Q_{1,965V}^{0,465V}$	$\Delta Q_{1,965V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	30,6	64,0	100,4	137,2	16,2		-36,5	-71,8	-105,5	-135,1	6,67
	0,25A	30,0	62,9	99,1	135,8	17,5		-36,0	-70,8	-103,9	-132,9	7,28
	0,5A	30,0	62,3	97,3	132,6	14,7		-36,2	-70,9	-103,8	-132,6	8,3
	0,75A	30,0	62,2	96,8	131,0	13,4		-35,6	-69,8	-102,2	-130,6	8,1
	1A	29,7	62,2	97,6	133,3	16,2		-35,9	-70,3	-102,8	-130,9	8,7
	2A	30,0	62,4	97,1	131,7	13,7		-36,0	-70,3	-102,6	-130,6	9,4
	4A	29,7	62,2	97,6	133,0	16,0		-36,2	-70,8	-103,5	-131,7	8,1

**Tabla 1. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Panasonic de 70F**



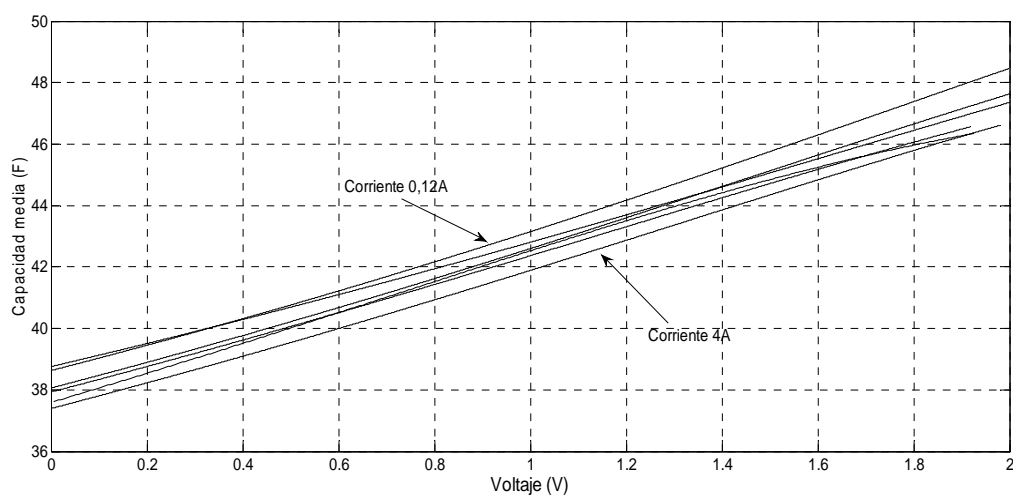
**Figura 1. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Panasonic 70F**



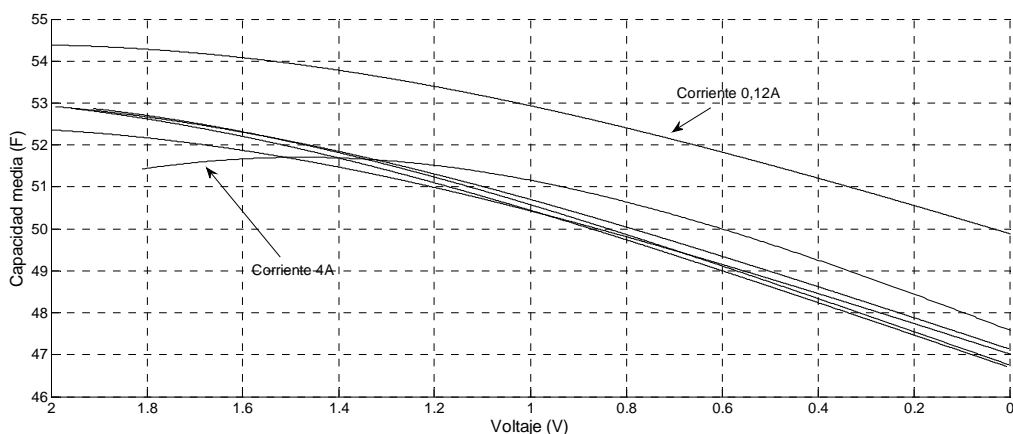
**Figura 2. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Panasonic 70F**

C A R G A	Intensidad	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,917V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,815V}^{1,315V}$	$\Delta Q_{1,815V}^{0,815V}$	$\Delta Q_{1,815V}^{0,315V}$	$\Delta Q_{1,815V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	20,3	42,8	67,6	92,7	18,4		-27,0	-53,0	-77,4	-91,8	8,2
0,25A	20,4	43,1	68,6	94,8	20,2	-25,8	-50,4	-73,2	-86,6	10,2		
0,5A	20,1	42,6	67,7	93,3	20,0	-26,0	-50,7	-73,4	-86,7	10,9		
1A	19,8	41,9	66,5	91,4	19,7	-25,9	-50,3	-72,7	-85,8	11,6		
2A	20,0	42,3	67,0	89,3	18,5	-25,9	-50,3	-72,5	-85,5	11,5		
4A	19,9	42,4	67,1	89,2	18,8	-25,8	-50,6	-73,3	-86,3	7,5		

**Tabla 2. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Panasonic de 50F**



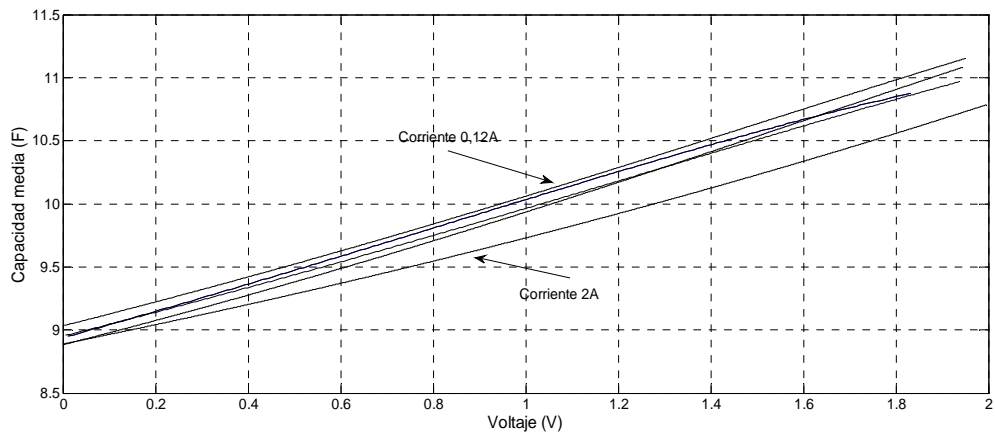
**Figura 3. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Panasonic 50F**



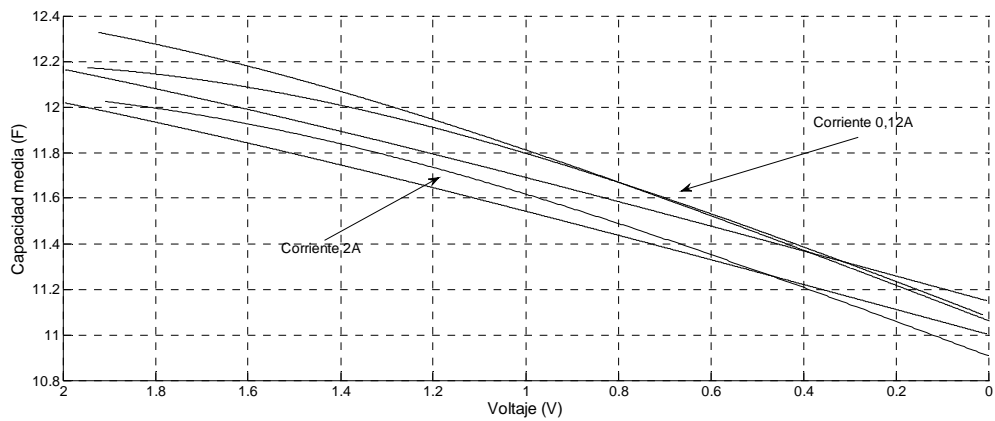
**Figura 4. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Panasonic 50F**

C A R G A	Intensidad	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,831V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,822V}^{1,322V}$	$\Delta Q_{1,822V}^{0,822V}$	$\Delta Q_{1,822V}^{0,322V}$	$\Delta Q_{1,822V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	4,6	9,7	15,3	19,4	17,5		-6,0	-11,7	-17,1	-20,5	8,3
	0,25A	4,7	9,9	15,8	20,0	19,8		-6,0	-11,8	-17,1	-20,4	8,9
	0,5A	4,8	10,0	15,9	20,2	19,0		-6,0	-11,7	-17,1	-20,3	10,3
	1A	4,7	9,9	15,8	19,9	18,3		-5,9	-11,5	-16,8	-20,0	9,2
	2A	4,6	10,0	15,8	19,8	17,6		-5,9	-11,5	-16,8	-19,9	8,5

**Tabla 3. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Panasonic de 10F**



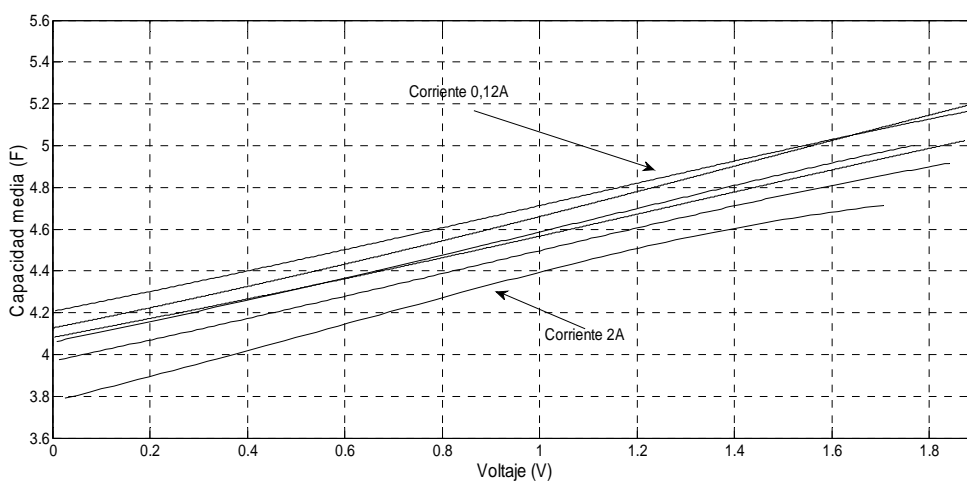
**Figura 5. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Panasonic 10F**



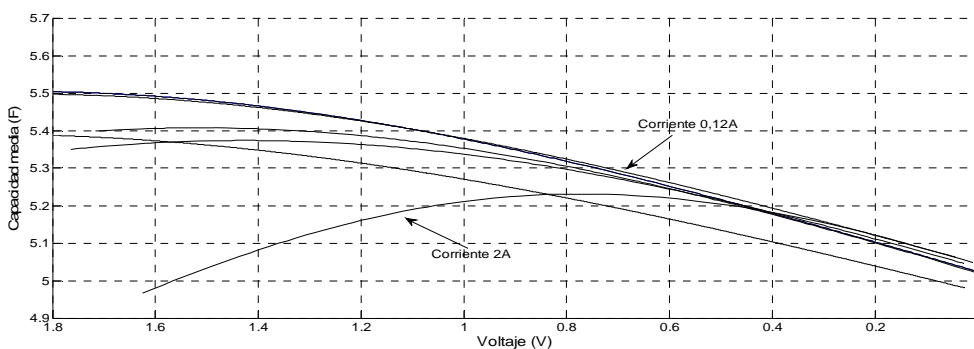
**Figura 6. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Panasonic 10F**

C A R G A	Inte.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,644V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,644V}^{1,144V}$	$\Delta Q_{1,644V}^{0,644V}$	$\Delta Q_{1,644V}^{0,144V}$	$\Delta Q_{1,644V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	2,2	4,7	7,4	8,3	21,0		-2,7	-5,3	-7,7	-8,3	7,6	-
	0,25A	2,1	4,6	7,2	8,1	18,7		-2,7	-5,3	-7,8	-8,4	7,9	-
	0,5A	2,2	4,7	7,5	8,3	18,4		-2,7	-5,3	-7,7	-8,4	8,7	-
	1A	2,1	4,5	7,1	7,9	19,1		-2,7	-5,3	-7,7	-8,3	6,1	0,4
	2A	2,0	4,4	6,9	7,7	19,5		-2,6	-5,2	-7,6	-8,2	3,4	5,1

**Tabla 4. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Panasonic de 4,7F**



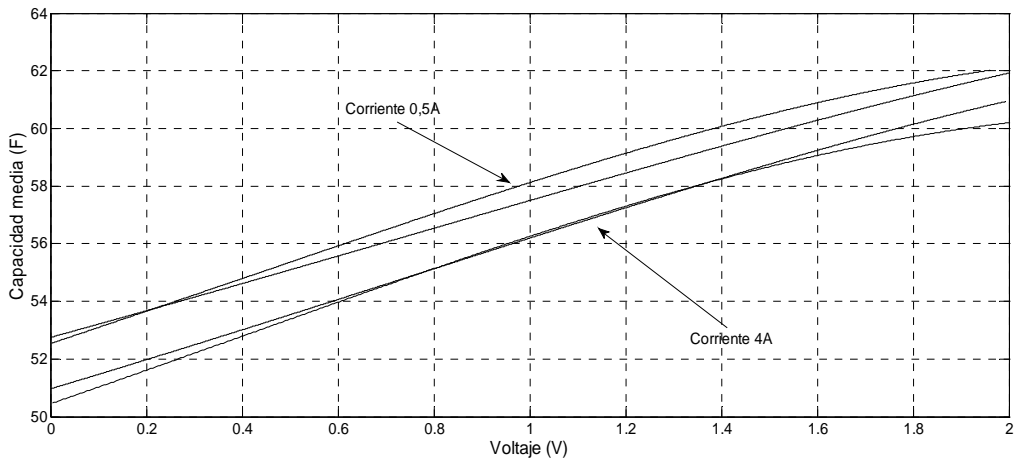
**Figura 7. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Panasonic 4,7F**



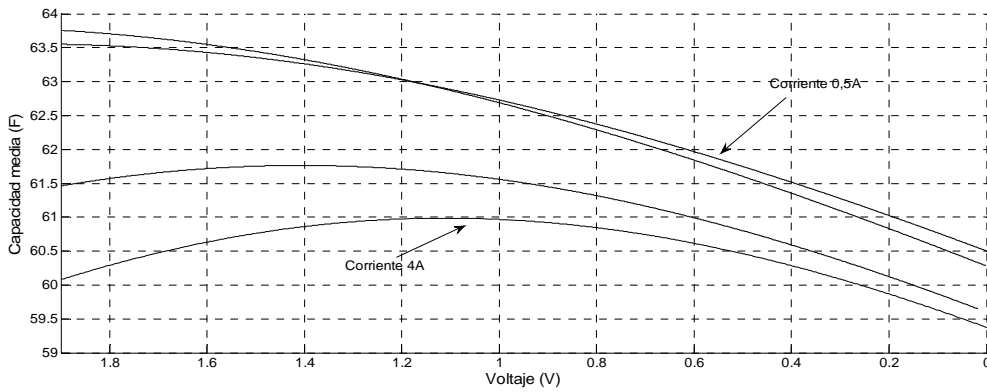
**Figura 8. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Panasonic 4,7F**

C A R G A	Intens.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,5V}$	$\Delta Q_{0V}^{1,96V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R A	$\Delta Q_{1,947V}^{1,447V}$	$\Delta Q_{1,947V}^{0,947V}$	$\Delta Q_{1,947V}^{0,447V}$	$\Delta Q_{1,9478V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,5A	27,5	57,5	89,8	121,1	14,8		-31,7	-62,7	-92,6	-118,0	4,8	-
	1A	26,7	56,2	88,1	119,2	16,3		-31,7	-62,6	-92,3	-117,5	5,4	-
	2A	27,7	58,1	90,7	121,6	15,2		-30,8	-61,5	-90,9	-115,0	3,4	0,58
	4A	26,6	56,1	87,8	117,7	16,2		-30,4	-61,0	-90,6	-115,6	2,7	1,75

**Tabla 5. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Elna 50F**



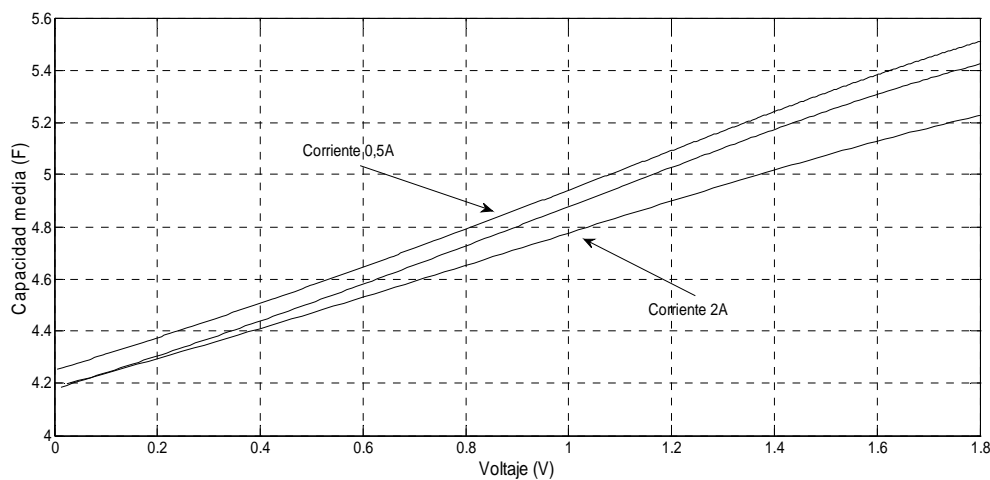
**Figura 9. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Elna 50F**



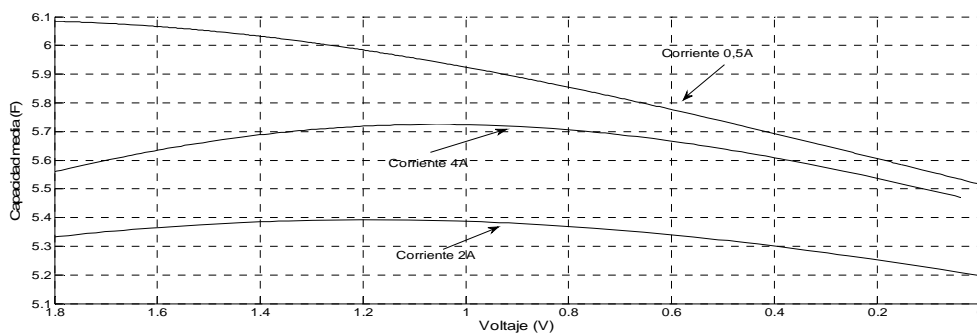
**Figura 10. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Elna 50F**

C A R G A	Intens.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,827V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,827V}^{1,327V}$	$\Delta Q_{1,827V}^{0,827V}$	$\Delta Q_{1,827V}^{0,327V}$	$\Delta Q_{1,827V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,5A	2,3	4,9	8,0	10,1	23,2		-3,0	-5,8	-8,5	-10,1	9,4	-
	1A	2,2	4,8	7,8	9,9	23,5		-2,8	-5,7	-8,3	-9,9	4,4	3,1
	2A	2,1	4,7	7,6	9,6	19,9		-2,7	-5,3	-7,9	-9,4	3,17	1,1

**Tabla 6. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Elna 4,7F**



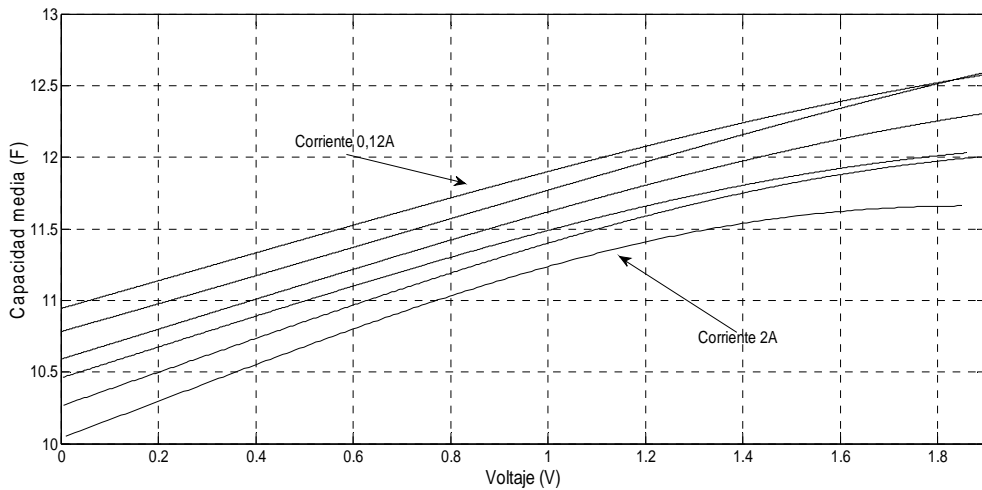
**Figura 11. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Elna 4,7F**



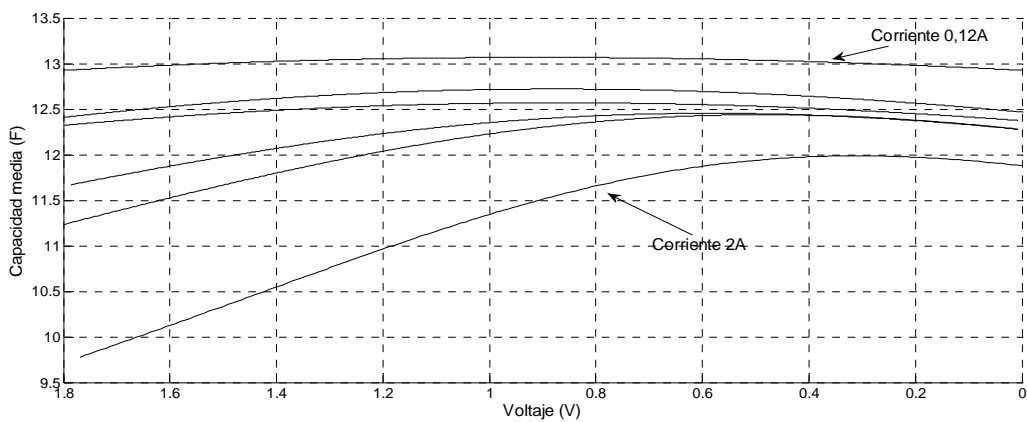
**Figura 12. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Elna 4,7F**

C A R G A	Intensi.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,849V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,73V}^{1,23V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0,73V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0,23V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	5,71	11,92	18,62	23,51	14,7		-6,70	-13,40	-19,98	-23,55	1,14	1,45
	0,25A	5,65	11,78	18,29	22,96	13,1		-6,31	-12,66	-18,83	-22,12	1,53	2,4
	0,5A	5,54	11,60	18,05	22,67	14,0		-6,34	-12,73	-18,90	-22,17	2,0	2,8
	0,75A	5,49	11,48	17,79	22,26	13,0		-6,09	-12,44	-18,61	-21,83	1,3	6,2
	1A	5,40	11,35	17,68	22,12	14,5		-5,98	-12,41	-18,63	-21,84	1,2	10
	2A	5,30	11,18	17,35	21,54	13,8		-5,37	-11,63	-17,91	-21,08	0,85	26,7

**Tabla 7. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Elna P 10F**



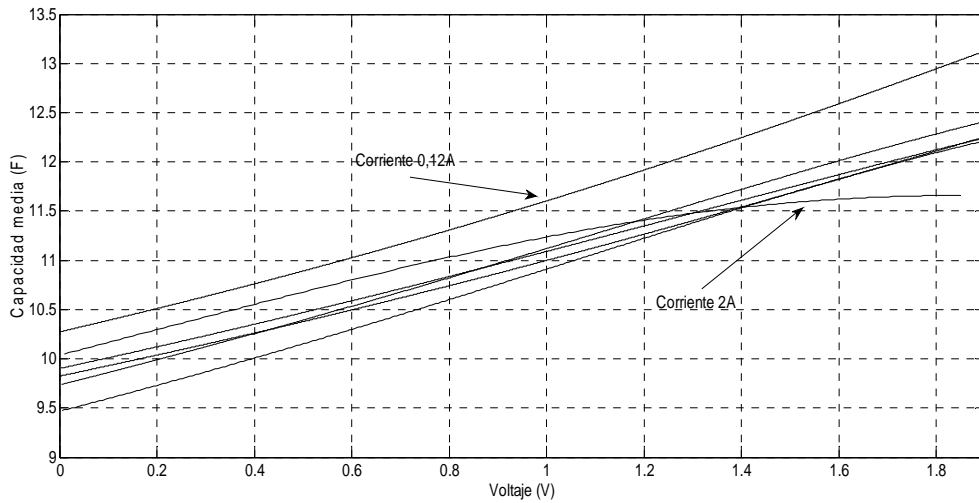
**Figura 13. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Elna P 10F**



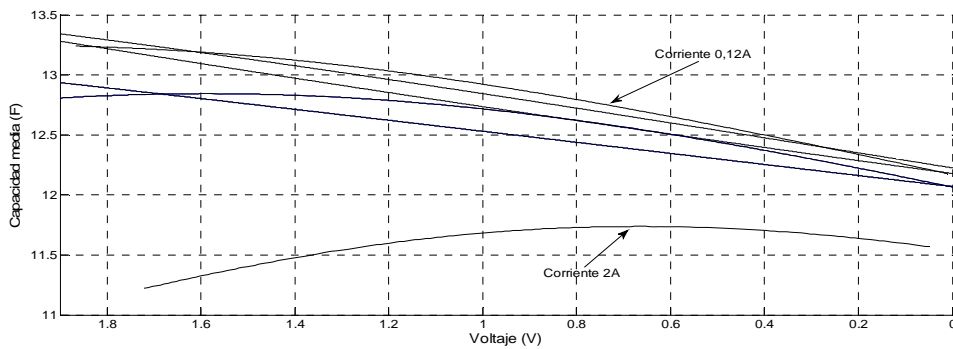
**Figura 14. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Elna P 10F**

C A R G A	Intensi.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,849V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,73V}^{1,23V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0,73V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0,23V}$	$\Delta Q_{1,73V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	5,4	11,8	18,6	24,1	21,4		-6,4	-12,5	-18,4	-21,1	7,0	-
0,25A	5,2	11,0	17,5	22,9	20,4	-6,5	-12,7	-18,6	-21,3	8,5	-		
0,5A	5,2	11,1	17,6	22,6	19,5	-6,5	-12,8	-18,7	-21,3	8,5	-		
0,75A	5,2	11,1	17,8	22,8	21,5	-6,5	-12,8	-18,7	-21,2	8,1	-		
1A	5,0	10,9	17,5	22,5	14,5	-6,4	-12,7	-18,5	-21,1	0,3	6,1		
2A	5,3	11,2	17,3	21,5	13,8	-5,7	-11,7	-17,4	-19,4	1,4	4,3		

**Tabla 8. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Elna G 10F**



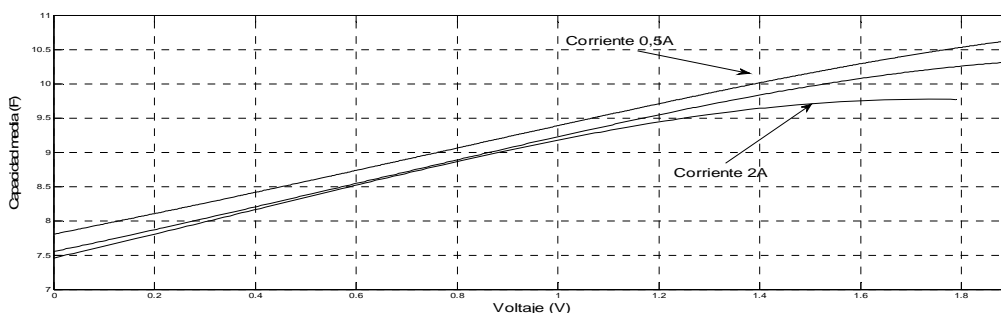
**Figura 15. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Elna G 10F**



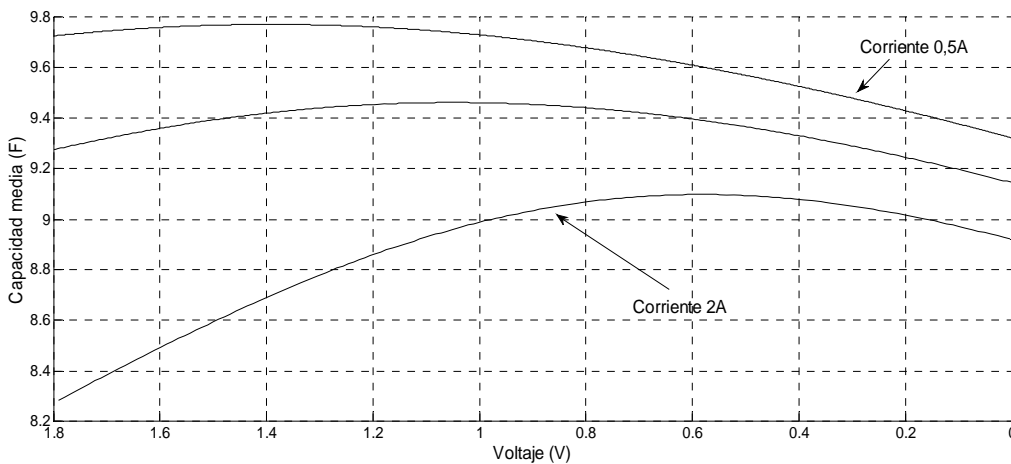
**Figura 14. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Elna G 10F**

C A R G A	Inten.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,832V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A.	$\Delta Q_{1,802V}^{1,302V}$	$\Delta Q_{1,802V}^{0,802V}$	$\Delta Q_{1,802V}^{0,302V}$	$\Delta Q_{1,802V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,5A	4,0	8,5	13,3	16,8	16,1		-4,9	-9,7	-14,3	-16,9	4,7	0,7
	1A	3,9	8,3	13,1	16,4	16,9		-4,7	-9,4	-13,9	-16,5	3,4	2,3
	2A	3,9	8,3	13,0	15,9	15,9		-4,3	-9,0	-13,6	-16,0	1,9	8,9

**Tabla 9. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Cooper-Bussmann 10F**



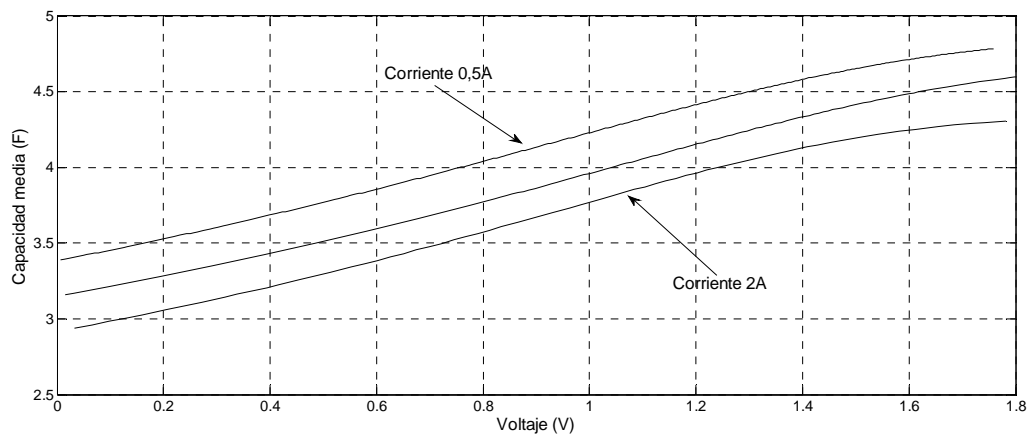
**Figura 17. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Cooper-Bussmann 10F**



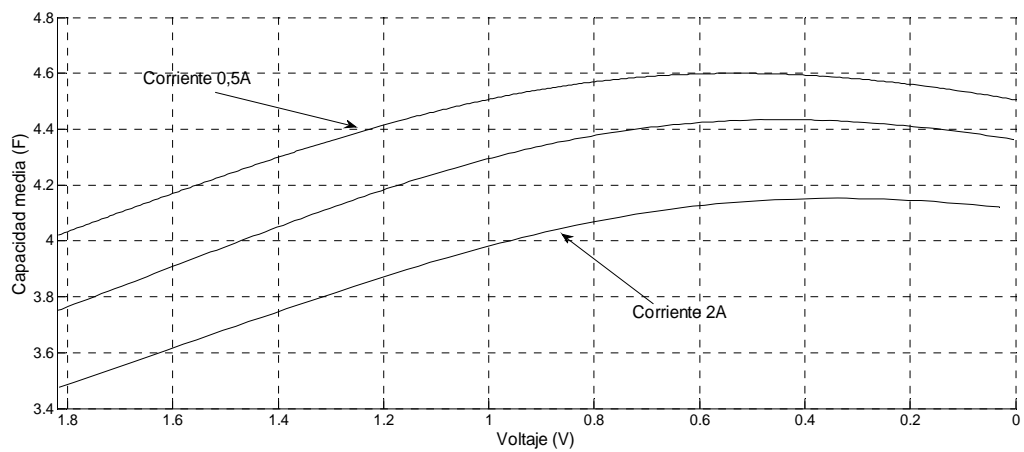
**Figura 18. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Cooper-Bussmann 10F**

C A R G A	Inten.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,76V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A. A.	$\Delta Q_{1,824V}^{1,324V}$	$\Delta Q_{1,824V}^{0,824V}$	$\Delta Q_{1,824V}^{0,324V}$	$\Delta Q_{1,824V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
		0,5A	1A	2A	-2,2			-4,6	-6,9	-8,2	2,2		
	0,5A	1,9	4,2	7,0	8,4	29,9		-2,2	-4,6	-6,9	-8,2	2,2	12,6
	1A	1,7	4,0	6,6	8,0	31,6		-2,0	-4,3	-6,6	-8,0	1,6	15,6
	2A	1,6	3,7	6,2	7,5	31,7		-1,8	-4,0	-6,2	-7,5	0,7	16,3

**Tabla 10. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Cooper-Bussmann 4,7F**



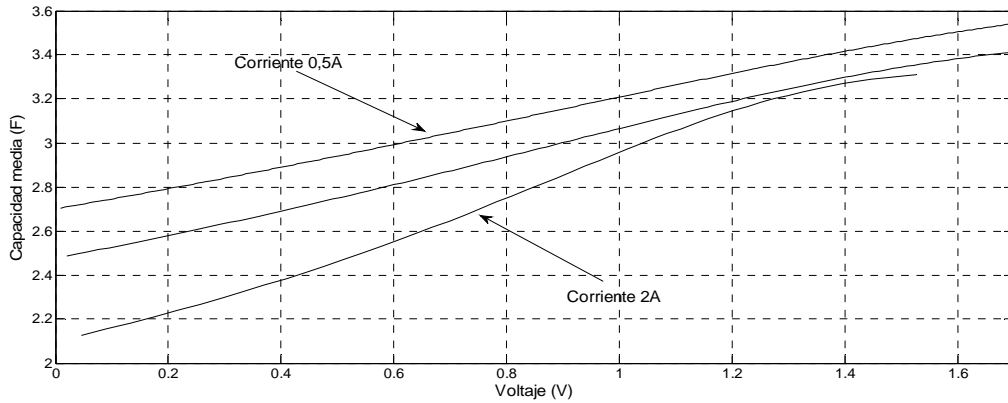
**Figura 19. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Cooper-Bussmann 4,7F**



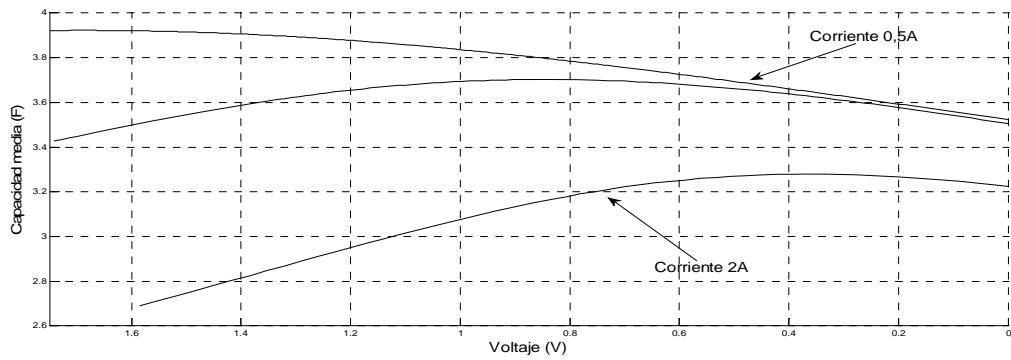
**Figura 20. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Cooper-Bussmann 4,7F**

C A R G A	Inten.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,527V}$	$\eta_{m\acute{a}x(\%)}$	D E S C A.	$\Delta Q_{1,622V}^{1,122V}$	$\Delta Q_{1,622V}^{0,622V}$	$\Delta Q_{1,622V}^{0,122V}$	$\Delta Q_{1,622V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x(\%)}$	$\eta_{2m\acute{a}x(\%)}$
		0,5A	1,5	3,2	5,2			5,3	5,3	-1,9	-3,8		
	1A	1,3	3,0	5,0	5,1	5,2		-1,8	-3,7	-5,4	-5,7	5,4	7,4
	2A	1,2	2,9	5,0	5,0	5,0		-1,4	-3,2	-4,8	-5,2	1,8	17,9

**Tabla 11. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Epcos 5F**



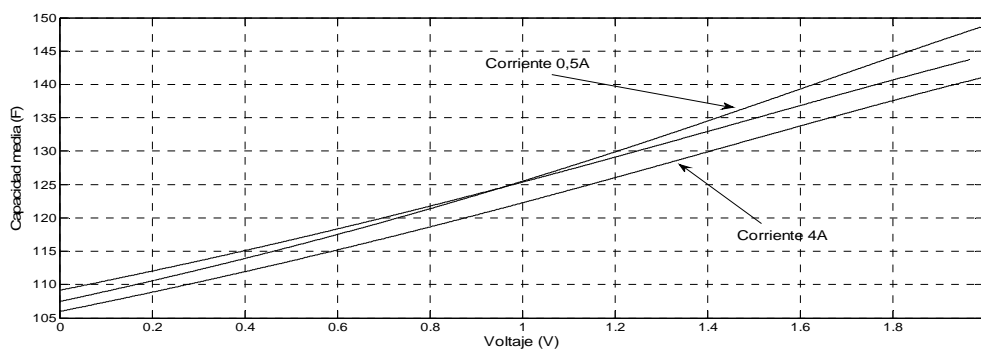
**Figura 21. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Epcos 5F**



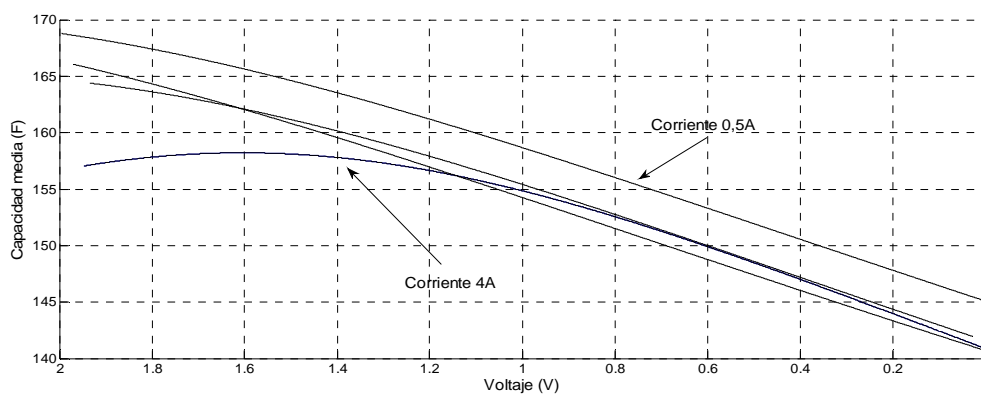
**Figura 22. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Epcos 5F**

C A R G A	Inten.	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,9655V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,935V}^{1,435V}$	$\Delta Q_{1,935V}^{0,935V}$	$\Delta Q_{1,935V}^{0,435V}$	$\Delta Q_{1,935V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$	$\eta_{2m\acute{a}x}(\%)$
	0,5 A	57,8	125,5	205,3	290,9	27,6		-82,3	-158,6	-227,9	-282,4	14,1	-
	1A	-	-	-	-	-		-80,2	-153,8	-220,5	-273,2	15,2	-
	2A	58,3	125,3	202,2	282,3	24,0		-80,3	-154,6	-221,5	-270,9	13,6	-
	4A	56,6	122,2	197,6	276,1	24,5		-78,9	-154,2	-221,6	-272,9	11,1	0,74

**Tabla 12. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Nichicon 150F**



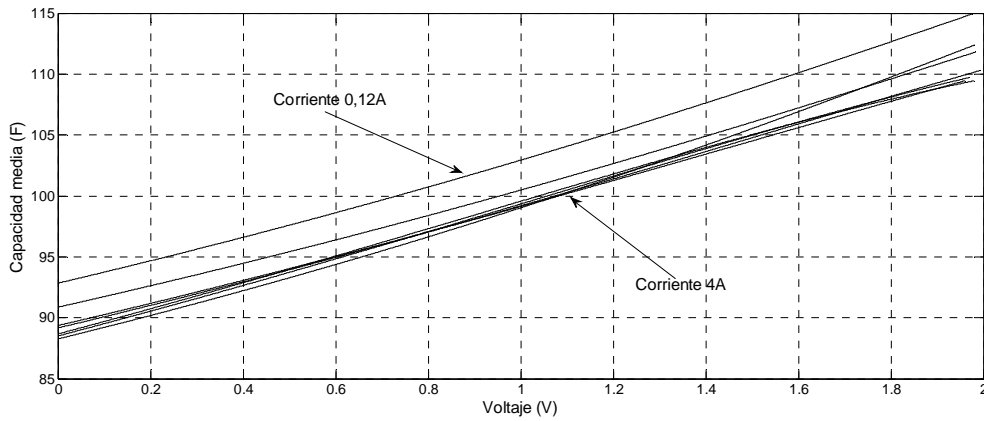
**Figura 23. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Nichicon 150F**



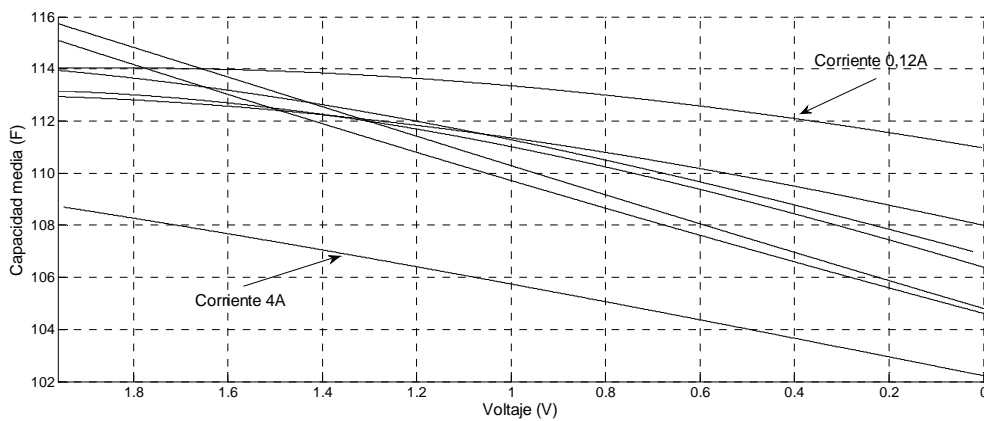
**Figura 24. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Nichicon 150F**

C A R G A	Intensidad	$\Delta Q_0^{0,5V}$	$\Delta Q_0^{1V}$	$\Delta Q_0^{1,5V}$	$\Delta Q_0^{1,96V}$	$\eta_{m\acute{a}x}(\%)$	D E S C A R G A	$\Delta Q_{1,95V}^{1,45V}$	$\Delta Q_{1,95V}^{0,95V}$	$\Delta Q_{1,95V}^{0,45V}$	$\Delta Q_{1,95V}^{0V}$	$\eta_{1m\acute{a}x}(\%)$
	0,12A	46,6	99,0	158,3	219,6	21,4		-57,0	-113,4	-168,5	-216,7	2,7
	0,25A	48,8	102,9	163,3	224,8	19,2		-56,2	-111,3	-164,7	-211,0	4,4
	0,5A	47,7	100,5	159,1	218,5	18,7		-56,5	-111,3	-163,8	-208,9	6,1
	0,75A	47,0	99,1	156,8	214,5	18,3		-56,2	-111,0	-163,3	-207,9	6,0
	1A	47,0	99,2	157,1	215,4	19,1		-56,5	-110,2	-161,2	-204,9	9,1
	2A	46,8	99,3	157,5	214,8	19,3		-56,1	-109,5	-160,4	-204,3	9,2
	4A	47,0	99,5	157,4	214,0	18,7		-53,6	-105,4	-155,7	-199,2	5,9

**Tabla 13. Evolución de la carga y coeficiente de variabilidad de los ensayos de carga y descarga promedio del Wina 100F**



**Figura 25. Evolución de la  $C_m$  de carga con la tensión del Wina 100F**



**Figura 26. Evolución de la  $C_m$  de descarga con la tensión del Wina 100F**

## Referencias bibliográficas

- [AdMaP02] P.V. Adhyapak, T. Maddanimath, S. Pethkar, A. J. Chandwadkar, A.J. Negi, K. Vijayamohanan. *“Application of electrochemical prepared carbon nanofibers in supercapacitor”*. J. of Power Sources. Vol. 109, pp 105. 2002.
- [AmBaP01] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng. *“An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell”*. J. of the Electrochemical Society, 148, pp 930-939. 2001.
- [AnJeH02] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S C Lim, D. J: Bae, Y. H. Lee. *“High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole”*. J. of the electrochemical Society 149, pp 1058-1062. 2002.
- [ArBrS05] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascón, W Van Schalkwijk. *“Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”*. Nature Materials (4), pp. 366-377. 2005.
- [ArMaM96] C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello. *“Polymer-Based Redox Supercapacitor: A Comparative Study”*. Electrochimica Acta, Vol. 41, Nº. 1, pp. 21-26. 1996.
- [ArMaS01] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi. *“New trends in electrochemical supercapacitors”*. J. of Power Sources 100, pp 164–170. 2001.
- [Atcit06] Stanley Atcitty. *“Electrochemical Capacitor Characterization for Electric Utility Applications”*. Th. Doctoral. Blacksburg . Virginia . November 2006.
- [AtNaT07] C. Attaianese, V. Nardi, G. Tomasso. *“A High Efficiency Conversion System for Elevators”* Clean Electrical Power, 2007. ICCEP '07. International Conf. 2007.
- [BakKu12] B.P. Bakhmatyuk, A.S. Kurepa. *“Hybrid electrochemical supercapacitors based on aqueous electrolyte solutions”* ФІП ФІП PSE, Vol. 10, No. 3. 2012.

- [BarMa05] E. Barsoukov, L. R. Macdonald. *“Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Application”*. Ed. Wiley- Interscience. New Jersey, USA. 2005.
- [BaVe97] D. H. Baert, A. Vervaeet. *“A Fast Methods for the Measurement of Electrical Capacitance for the Estimation of Battery Capacity”*. IEICE Trans. Commun, Vol. E87 (12), pp. 26-29. 1997.
- [BeaFi07] H. Wayne Beaty, Donald G. Fink. *“Standard Handbook for Electrical Engineers”*. McGraw-Hill 15<sup>TH</sup> edition. 2007.
- [Belch01] F. Belhachemi. *“Modelisation et caractérisation des supercondensateurs a couche double électrique utilises en électronique de puissance”*. Tesis doctoral. L’Institut National Polytechnique de Lorraine. 2001.
- [Belya05] A. Belyakov. *“Large Supercapacitor Sets in Alternative Energy and Power Quality/Energy distribution Systems”*. Advanced Capacitors World Summit, San Diego, CA, USA. 2005.
- [Belya06] Alexey I. Belyakov. *“High Voltage, High Power Electrochemical Supercapacitors for Power Quality – Technical Requirements and Application Peculiarities”*. The 16th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida, USA. 2006.
- [Belya08] A. I. Belyakov. *“Asymmetric Electrochemical supercapacitors with Aqueous Electrolytes”*. ESSCAP’08. Roma. 2008.
- [BeRaD00] Belhachemi, Rael, Davat. *“A physical based modelo f power electric double-layer supercapacitors”*. Industry Applications Conf. 2000, pp. 3069-3076. 2000.
- [BoSiF99] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast. *“Electrode optimisation for carbon power supercapacitors”*. J. of Power Sources, 79, pp 37- 42. 1999.
- [BrViB09] H. El Brouji, J.M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, J. Y Deletage, E. Woïrgard. *“Ageing assessment of supercapacitors during calendar life and power cycling test”*. IEEE. Energy Conversion Congress and Exposition. ECCE. Barcelona. 2009.
- [BuKaK02] S. Buller, E. Karden, D. Kok, R. W. De Donker. *“Modeling the Dynamic Behaviour of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy”*. IEEE Trans. on Industry Applications, Vol. 38, Nº 6. 2002.
- [Burke07] Andrew F. Burke. *“Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles”*, Proceedings of the IEEE . Vol. 95, No. 4, pp 806-820. 2007.

**[Burke10]** Andrew Burke. *“Review Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles”*. Int. J. of Energy Research, pp 133–151. 2010.

**[CaoEm12]** J. Cao, and A. Emadi. *“A New Battery/UltraCapacitor Hybrid Energy Storage System for Electric, Hybrid, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles”*. Trans. on Power Electronics. Vol. 27, Nº. 1. Enero 2012.

**[CarLa59]** H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. *“Conduction of heat in solid”*. Oxford University Press, Oxford. 1959.

**[CaViF06]** A.J. Calderon, B.M. Vinagre, V. Feliu. *“Fractional order control strategies for power electronic buck converters”*. Signal Processing, Vol. 86, pp. 2803–2819. 2006.

**[Cheng11]** Yonghua Cheng. *“Super Capacitor Applications for Renewable Energy Generation and Control in Smart Grids”*. Industrial Electronics (ISIE) IEEE Int. Symposium, pp. 1131–1136. 2011.

**[ChLoK12]** I. A. Chepurnaya, S. A. Logvinov, M. P. Karushev, A. M. Timonov, V. V. Malev. *“Modification of Supercapacitor Electrodes with Polymer Metallocomplexes: Methods and Results”*. Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 48, Nº 5, pp. 538–544. 2012.

**[ChNaC10]** J. H. Chae, K. C. Nag, G. Z. Chen. *“Nanostructured materials for the construction of asymmetrical supercapacitors”*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: J. of Power and Energy 2010, pp. 224–479. 2010.

**[CilaT11]** F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, P. Tricoli. *“Speed-based Supercapacitor State of Charge Tracker for Light Railway Vehicles Power”*. Electronics and Applications (EPE 2011), Proceedings of 14th European Conf. 2011.

**[CoBiW97]** B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz. *“The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitor”*. J. of Power Sources 66, pp. 1–14. 1997.

**[ConPe03]** B. E. Conway, W. G. Pell. *“Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices”*. J. Solid State Electrochem, pp. 637–644. 2003.

**[Conwa02]** B. E. Conway. *“Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices”*. J. of Power Sources, pp. 169–181. 2002.

**[Conwa99]** B. E. Conway. *“Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications”*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999.

**[Conway]** B. E. Conway. *“Electrochemistry Encyclopedia”*.

- [Conway99] B.E. Conway. *“Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and echnological Applications”*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers. New York USA. 1999.
- [Coope13] *“<http://www.fusimport.it/pdf/Powerstor.pdf>”, Power management de Powerstor de Cooper-Bussmann, pp. 22. (acceso noviembre 2013).*
- [DepEn07] US Department of Energy. *“Basic Research Needs for Electrical Energy Storage [www.sc.doe.gov/bes/reports/abstracts.html#EES20072](http://www.sc.doe.gov/bes/reports/abstracts.html#EES20072)”*.
- [DiVeG08] Y. Diab, P. Venet, H. Gualous, G. Rojat. *“Electrical, Frequency and Thermal Measurement and Modelling of Supercapacitors Performance”*. ESSCAP'08- 3<sup>rd</sup> European Symposium on Supercapacitors and Applications. Rome. 2008.
- [DuPan06] Ch. Du, N. Pan. *“High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition”*. Nanotechnology 17, pp. 5314–5318. 2006.
- [FaGaS07] R. Faranda, M. Gallina, D.T. Son. *“A new simplified model of Double-Layer Capacitors”*. IEEE International conference ICCEP'07. pp. 706- 710. 2007.
- [FaMoG03] F. Fabregat, I. Mora, G. Garcia, J. Bisquert. *“Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO2 Electrodes in Aqueous Electrolyte”*. J. Phys. Chem. B 3, 107, pp. 758-768. 2003.
- [Fiore01] J. M. Fiore. *“Op. Amps and Integrated Circuits Theory and Applications”*. Thomson Learning. 2001.
- [Ford12] *“<http://www.hybridcars.com/vehicle/ford-fusion-hybrid.html>”*. 2012. (acceso junio 2012).
- [FraBe04] E. Frackowiak, F. Béguin. *“Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”*. Carbon 2004; 39 (4), pp. 937-950. 2004.
- [FrJuD01] E. Frackowiak, K Jurewicz, S. Delpoux, F. Béguin. *“Nanotubular materials for supercapacitors”*. J. of Power Sources 97-98, pp. 822-825. 2001.
- [FrKhJ06] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin. *“Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites”*. J. of Power Sources 15, pp 413–418. 2006.
- [Gallay05] Roland Gallay. *“Properties and state of art of high power ultracapacitors”* 16 Seminario interactivo. Bressanone. 2005.

- [GiGhM13] S. Giri, D. Ghosh, A. Malas, C. Kumar. "A Facile Synthesis of a Palladium-Doped Polyaniline-Modified Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors". *Journal of Electronics Materials*. Abril 2013.
- [GrDuT08] M. Graça-Marcos, F.B.M. Duarte, J. A. Tenreiro Machado. "Fractional dynamics in the trajectory control of redundant manipulators". *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. Vol. 13, 9, pp. 1836–1844. 2008.
- [GriMa05] S. Grimnesand, O. Martinsen. "Cole Electrical Impedance Model. A critique and an alternative" *IEEE Trans Biomedical Eng.* 52, pp. 132-136. 2005.
- [GuBoB03] H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon, J. M. Kauffmann. "Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature". *J. Power Sources* 123. pp. 86-93. 2003.
- [HaAoK11] G. Hasegawa, M.Aoki, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, K.Tadanaga. "Monolithic electrode for electric double-layer capacitors based on macro/meso/microporous S-Containing activated carbon with high surface area". *Journal of Chemistry*, pp. 2060-2063. 2011.
- [HadJu08] Martin Hadartz, Martin Julander. "Battery-Supercapacitor Energy Storage". Master of Science Thesis in Electrical Engineering. Department of Energy and Environment. Chalmers University of Technology. Göteborg. Sweden. 2008.
- [HaJaE06] Marin S Halper, James C. Ellenbogen. "Supercapacitors: A Brief Overview". Mitre corporation. Marzo 2006.
- [HanXu11] Yang Han Lin Xu. "A survey of the Smart Grid Technologies: background, motivation and practical applications". *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY (Electrical Review)*, pp 47-57. 2011.
- [HaRuK04] M. Haschka, B. Ruger, V. Krebs. "Identification of the electrical behavior of a solid oxide fuel cell in the time domain". *IFAC Workshop FDA*, pp. 327–333. 2004.
- [HeYaW13] P. He, K. Yang, W. Wang, F. Dong, L. Du, Y. Deng. "Reduced Graphene Oxide-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composites for Supercapacitor Electrode". *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 49, N° 4, pp. 359–364. 2013.
- [Honda12] Honda. "<http://world.honda.com/Hybrid/>", 2012 (acceso junio 2012).
- [HwaHy03] S. W. Hwang, S. H. Hyun. "Capacitance control of carbon aerogel electrodes". *J. of Non-Crystalline Solids* 347, pp 238-245. 2003.

[ItSuS06] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakasawa. "Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model". J. of Power Sources 164, pp 415-424. 2006.

[JaHaH03] J. H Jang S. Han T. Hyeon, S.M. Oh. "Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes". J. of Power Sources , Vol. 123, p 79 . 2003.

[JayBa08] M. Jayalakshmi\*, K. Balasubramanian. "Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview". Int. J. Electrochemical. Science. 3, pp 1196 – 1217. 2008.

[JuDeB01] K. Jurewicz, S. Delpoux, V. Bertagna, F. Beguin, E. Frackowiak. "Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites". Chemical Physics Letters 347, pp. 36-40. 2001.

[JuViF04] K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin. "Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure". J. of Physics and Chemistry of Solid 65, pp. 287-293. 2004.

[KauSe92] Milton Kaufman & Arthur Seidman. "Manual para ingenieros y técnicos en electrotécnia" Segunda edición pp. 3.3. McGraw-Hill. Mexico. 1992.

[KhPiB06] V. Khomenko, E. R. Piñero, F. Béguin. "Hybrid supercapacitors based on  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/carbon nanotubes composites". New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, pp. 33–40, Spriner. 2006.

[KimPo02] H. Kim, B. N. Popov. "Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by colloidal method". J. of Power Sources 104, pp. 52-61. 2002.

[KiYoK90] M. Kikuo, M. Yoshinobu, Koichi, M. Norichi . "Technological Progress in Materials application for Electronic Capacitors in Japan" IEEE Electrical Insulation Magazine. May/Jun Vol. 6, N° 3. 1990.

[KoBaB02] R. Kötz, M. Bäertschi, F. Büchi, R. Gallay<sup>1</sup>, Ph. Dietrich. "A Fuel Cell Car Boosted with Supercapacitors" . 12th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, USA. 2002.

[KotCa00] R. Kotz, M. Carlen. "Principles and applications of electrochemical capacitors". Electrochimica Acta 45, pp. 2483-2498. 2000.

[KurzW04] P. Kurzweil. "AC Impedance Spectroscopy – A Powerful Tool for the CharacterizationOf materials and Electrochemical Power Sources". Proc. The 14<sup>o</sup>

International Seminar of Double Layer Capacitors. Deerfield Beach , Florida U.S.A. Diciembre 2004.

**[LaViB07]** W.Lajnef, J.M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woigard. *“Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources”*. J. of Power Sources 168, PP. 553-560. 2007.

**[LeKiLe07]** H. Lee, G. Kim, C. Lee. *“Analysis for EDLC Application on Electric Railway System”*. PCC Nagoya, pp. 226- 229. 2007.

**[LeTeM07]** A. V. Leite, H. Teixeira, A. Marques, R. Esteves. *“A simple ESR identification methodology for electrolytic capacitors condition monitoring”* Proceeding of COMADEM 2007. Portugal.2007.

**[Levie63]** R. de Levie. *“On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects”*. Electrochimica Acta Vol. 8, pp. 761-780. 1963.

**[Levie64]** R. de Levie. *“On porous electrodes in electrolyte solutions: IV”*. Electrochimica Acta Vol. 9, PP. 1231-1245. 1964.

**[LiFen10]** H. P. Li • Y. P. Feng. *“Carbon Nanotubes for Supercapacitor”*. Nanoscale Res. Lett. 5, pp. 654–668. 2010.

**[LiLi86]** S. H. Liu, A. J. Liu. *“Anomalous diffusion on and elastic vibrations of two square hierarchical lattices”*. Phys. Rev. B, Vol. 34, nº 1, pp. 343–346. 1986.

**[LoSiL11]** K. Lota, A. Sierczynska, G. Lota. *“Supercapacitors Based on Nickel oxide/Carbon Materials Composites”*. Int. Journal of Electrochemistry. 2011.

**[Malmbe07]** Helena Malmberg. *“Nanoscientific investigations of electrode materials for supercapacitors”*. Th. Doctoral. Stockholm. Sweden. 2007.

**[MaPaK00]** P.J. Mahon, G.L. Paul, S.M. Keshishian, A.M. Vassallo. *“Measurement and modeling of the high-power performance of carbon-based supercapacitors”*. J. of Power Sources 91, pp. 68-76. 2000.

**[MaQuR07]** R. Martin, J.J. Quintana, A. Ramos, I. Nuez. *“Modeling of electrochemical double layer capacitors by means of fractional impedance”*. Proceeding of the Asme IDETC/CIE 2007. Asme. 2007.

**[MaQuR08]** R. Martin, J. J. Quintana, A. Ramos, I. Nuez. *“Modeling of electrochemical double layer capacitors by means of fractional impedance”*.J. of Computational and Nonlinear Dynamics, ASME, Vol. 3. Abril 2008.

**[MaQuR08\*]** R. Martín, J. J. Quintana, A. Ramos, I. Nuez. “*Modeling Electrochemical Double Layer Capacitor, from Classical to Fractional Impedance*”. Electrotechnical Conference MELECON 2008. The 14th IEEE Mediterranean, Corsica, pp. 61-66. 2008.

**[MaQuR08\*\*]** R. Martín, J. J. Quintana, A. Ramos, I. Nuez. “*Fractional equivalent impedance of electrochemical double layer Capacitors combinations*”. Journal européen des systems automatisés (JESA) Vol. 42 nº 6-7-8/2008. Fractional order systems. Applications in modelling identification and control, pp. 923-938. 2008.

**[MaRaQ08\*\*\*]** R. Martín, A. Ramos, J.J Quintana, I.Nuez. “*Identificación de los condensadores electrolíticos de doble capa mediante impedancia fraccional*”. SAAEI’08. Cartagena. España. 2008.

**[MedKu12]** N. K. Medora, A. Kusko. “*Battery Management for Hybrid Electric Vehicles using supercapacitors as a Supplementary Energy Storage System*”. Telecommunications Energy Conf. (INTELEC), IEEE 34th International.2012.

**[MilBu08]** J. R. Miller, A. F. Burke. “*Electrochemical capacitors: Challenges and Opportunities for Real World Applications 2*”. *Electrochem. Soc. Interf.* 17, pp. 53–57 2008.

**[Miski09]** Paulius Miskinis. “*The Havriliak–Negami susceptibility as a nonlinear and nonlocal process*”. *Physica Scripta*, Volume 136, Issue , pp. 014019. 2009.

**[Mulli71]** W. F. Mullin. “*ABCs of Capacitors*”. 2d ed. Sams Indianapolis. 1971.

**[Mural97]** V. S. Muralidharan. “*Warburg impedance - basics revisited*”. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 44, Nº 1, pp. 26–29. 1997.

**[MuTaH08]** S. Muyeen, R.Takahashi, M. Hasan Ali, T. Murata, J. Tamura. “*Transient Stability Augmentation of Power System Including Wind Farms by Using ECS*” *IEEE Trans. On Power Systems*, Vol. 23, Nº 3. 2008.

**[Namis03]** A. M. Namisnyk. “*A survey of Electrochemical Supercapacitor Technology*”. Tesis Doctoral. Universidad Tecnológica de Sidney. 2003.

**[NeCaT03]** R. M. Nelms, D. R. Cahela, B. J. Tatarchuk. “*Modeling Double-Layer Capacitor Behavior Using Ladder Circuits*”, *IEEE Trans. on Aerospace and Electronics Systems*, Vol. 39, Nº 2. 2003.

**[Nichi13]** [www.nichicon.co.jp/english/index.html](http://www.nichicon.co.jp/english/index.html) (acceso noviembre 2013).

**[NiOs03]** R, R, Nigmatullin, S. I. Osokin. “*Signal processing and recognition of true kinetic equations containing non-integer derivatives from raw dielectric data*”. *Signal Processing*, Vol. 83, nº 11, pp. 2433–2453. 2003.

**[NiSiH97]** Ch. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent. *“High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes”*. Appl. Phys, Lett, Vol. 70, Nº 11. 1997.

**[NoNaY01]** S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, H. Yoneda. *“Advanced capacitors and their application”*. J. of Power Sources 97-98, pp. 807- 811. 2001.

**[Ogata02]** K. Ogata. *“Modern Control Engineering”*, 4<sup>th</sup> edition, Prentice Hall, 2002, ISBN: 0-13-060907-2. 2002.

**[OuSaM98]** A. Oustaloup, J. Sabatier, X. Moreau. *“From fractal robustness to the crone approach”*. In ESAIM Proceedings of the conference on fractional differential systems: Models, methods and applications, pp. 177–192. 1998.

**[PaKoP02]** J.H Park J. M. Ko, O.O. Park, D. W. Kin. *“Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on praphite fiber”*. J. Power Sources Vol. 105, pp 21. 2002.

**[PaLoJ09]** V.D. Patake, C.D. Lokhande, O. S. Joo. *“Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments”*. Applied Surface Science 255, pp. 4192–4196. 2009.

**[Panas13]** *“<http://industrial.panasonic.com/www-data/pdf/ABC0000/ABC0000TE2.pdf>”*. (acceso noviembre 2013).

**[PaPiM03]** A. Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci. *“A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications”*. J. of Power Sources 115, pp. 171-178. 2003.

**[PelCo01]** W.P. Pell, B.E. Conway. *“Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and DC charge”* J. of Power Sources 96. pp. 57-67. 2001.

**[PelCo04]** W. G. Pell, B. E. Conway. *“Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes”*. J.of Power Sources 136, pp. 334–345. 2004.

**[PeMoG08]** D. Petreus, D. Moga, R. Galatus, R.A. Munteanu. *“Modeling and Sizing of Supercapacitors”*. Advances in Electrical and Computer Engineering, Vol. 8, Nº 2, pp 15-22. 2008.

**[Podlu02]** I. Podlubny. *“Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation”*. Int. J. for Theory and Applications, Fractional Calculus and Applied Analysis, 5, pp. 367-386. 2002.

**[PrWiF03]** H. Probstle, M. Wiener, J. Fricke. *“Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors”*. J. of Porous Materials 10, pp. 213-222. 2003.

**[PuCaB09]** A. M. Puscas, M. Carp, P. Borza, J. Szekely. *“Measurement Considerations on Some Parameters of Supercapacitors”*. Acta Universitatis Sapientiae, Vol. 1, pp. 65-75. Hungarian. 2009.

**[QuRaN06]** J. J. Quintana, A. Ramos, I. Nuez. *“Identification of the fractional impedance of ultracapacitors”*. IFAC Workshop FDA. IFAC, 2006.

**[RaMaQ09]** A. Ramos, R. Martín, J.J. Quintana, I. Nuez. *“Dynamical Identification of Electrochemical Capacitor by Means of Fractional Models”*. Symposium on Fractional Signal and Systems. Lisboa. 2009.

**[RaSeQ10]** A. Ramos L. Segura, J. J. Quintana, R. Martín, I. Nuez. *“Strategy Control for Energy Storage Systems with Electrochemical Capacitors”*. Int. Conf. on Industrial Technology. IEEE-ICIT 2010. Chile. 2010.

**[RaQuM10]** A. Ramos, J. J. Quintana, R. Martín, I. Nuez. *“Fractional equivalent impedance for series and parallel combinations of electrochemical capacitors.”*, publicado en el libro de actas del Congreso: The 4th IFAC Workshop Fractional Differentiation and its applications (FDA 10). Extremadura (España). 2010.

**[RaQuM10\*]** A. Ramos, J. J. Quintana, R. Martín, Ignacio de la Nuez. *“Caracterización de la dinámica de los condensadores electroquímicos mediante la integral de orden no entero.”*, publicado en el libro de actas del Congreso SAAEI-2010. Bilbao (España). 2010.

**[RiReL04]** D. Riu, N. Retiere, D. LinZen. *“Half order modelling of supercapacitors”*. Industry Application Conference. 39<sup>th</sup> Annual Meeting Conf. Record of the 2004, IEEE, Vol. 4, pp. 2550-2554. 2004.

**[SaAoO06]** J. Sabatier, M. Aoun, A. Oustaloup, G. Grégoire, F. Ragot, P. Roy. *“Fractional system identification for lead acid battery state of charge estimation”*. Signal Process., Vol 86, no 10, pp. 2645–2657. 2006.

**[SahQw09]** K. Sahay, B. Dwivedi. *“Supercapacitors Energy Storage System For Power Quality Improvement: An Overview”* J. Electrical Systems. 2009.

**[SaPoL04]** J. Sabatier, S. Poullain, P. Latteux, J. Thomas, A. Oustaloup. *“Robust speed control of a low damped electromechanical system based on crone control: Application to a four mass experimental test bench”*. NonlinearDynamics, Vol. 38, pp. 383–400. 2004.

**[Serwa90]** R. A. Serway. *Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics*. 3<sup>rd</sup> Edition. Saunders College Publishing, pp 719-723. 1990.

**[ShaBh10]** P. Sharma, T. Bhatti. "A review on electrochemical double-layer capacitors Energy Conversion and Management". 51, pp. 2901–2912. 2010.

**[ShiH96]** H. Shi. *Activated Carbon and Double Layer Capacitance*. "Electrochimica Acta. Vol 41, Nº 10, pp. 1633-1639. 1996.

**[SiKuK09]** R. Signorelli, D. C. Ku, J. G. Kassakian, J. E. Schindall. *Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures*". Proceedings of the IEEE, Vol. 97, Nº 11, pp 1837-1847. Noviembre 2009.

**[Tawir09]** Alfred Tawirirana. *Tesis Doctoral. Universidad de Pretoria*. Sudafrica. Noviembre 2009.

**[Tecate13]** "www.tecategroup.com/ultracapacitors-supercapacitors/ultracap-app-notes.php" en el PDF CAP-XX AN1005 Simple Supercapacitor Measurement 2-1 (acceso noviembre 2013).

**[Th ChS09]** P. Thounthong, V. Chunkag, P. Sethakul, B. Davat, M. Hinaje. *Comparative Study of Fuel-Cell Vehicle Hybridization with Battery or Supercapacitor Storage Device*". Trans. on Vehicular Technology. Vol. 58, Nº 8. Octubre 2009.

**[ThoRaD05]** P. Thounthong, S. Rael, B. Davat. *Fuel Cell and Supercapacitors for Automotive Hybrid Electrical System*". Transactions on Electrical Eng., Electronics, and Communications. Vol. 3, Nº1. 2005.

**[Toyota12]** "[http://electricos.coches.net/noticias/toyota\\_fcv\\_r\\_concept/](http://electricos.coches.net/noticias/toyota_fcv_r_concept/)" (acceso junio 2012).

**[Uno11]** Mashatoshi Uno. *Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids*". Cap. 2; Supercapacitor-Based Electrical Energy Storage System Published: Rosario Carbone. ISBN 978-953-307-269-2. 2011.

**[ViFeF97]** B. Vinagre, V. Feliu, J. Feliu. *Frequency domain identification of a flexible structure with piezoelectric actuators using irrational transfer function model*". Proceedings 36th Conference on Decision and Control, pp. 1278–1280. 1997.

**[Vinag01]** B. M. Vinagre. *Modelado y control de Sistemas Dinámicos Caracterizados por Ecuaciones Íntegro\_Diferenciales de Orden Fraccional*". Tesis doctoral, ETSI Industriales. UNED. 2001.

- [Vladi04] D. Vladikova . *“The technique of the differential impedance analysis part I: Basics of the impedance spectroscopy”*. Proceedings of the Int. Workshop on Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, pp. 1–28. 2004.
- [VolSe02] Y. Volfkovich, T. Serdyuk. *“Electrochemical capacitors”*. Russian Journal of Electrochemistry, 38 pp. 935-958. 2002.
- [WaHoL12] H. Wang, C. M. Holt, Z. Li, X. Tan, B. S. Amirkhiz, Z. Xu, B. C. Olsen, T. Stephenson, D. Mitlin. *“Graphene–Nickel Cobaltite Nanocomposite Asymmetrical Supercapacitor with Commercial Level Mass Loading”* Nano research, pp 605-817. 2012.
- [Walte86] G. W. Walter. *“A review of impedance methods used for corrosion performance analysis of painted metals”*. Corrosion Science, Vol 26, no 9, pp. 681–703. 1986.
- [WanPi13] H. Wang, L. Pilon. *“Mesoscale modeling of electric double layer capacitors with three-dimensional ordered structures”*. Journal of Power Sources, pp 252-260. 2013.
- [WesEk94] S. Westerlund, L. Ekstam. *“Capacitor Theory”*. IEEE Trans. On Dielectrics and Electrical insulation”. Vol. 1, Nº 5, pp 826-839. 1994.
- [WeSuW11] Z. Weng , Y. Su , D. Wang , F. Li , J. Du , H. Cheng. *“Graphene–Cellulose Paper Flexible Supercapacitors”*. Advanced Energy materials . Vol. 1 , pp. 917-922. 2011.
- [WinBr04] M. Winter, R. J. Brodd. *“What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”*. Chemical Rev. 104, pp 4245-4269. 2004.
- [YaZhX06] Y. Y. Yao, L. Zhang, D. G. Xu. *“A Study of Supercapacitors Parameters and Characteristics”*. Int. Conf. of Power System Technology. 2006.
- [ZhWeS09] Y. C. Zhang, L. Wei, X. Shen, H. Liang. *“Study of Supercapacitor in the Application of Power Electronics”*. Trans. on circuits and systems. Vol. 8, pp. 508-517. Junio 2009.
- [ZubBo00] L. Zubieta, R. Bonert. *“Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications”*. Trans. on Industry Applications. Vol. 36. Nº 1. Enero-Febrero 2000.
- [Zubie97] L. E. Zubieta. *“Characterization of double-layer capacitorfor power electronics applications”*. Tesis Doctoral. Universidad de Toronto. 1997.