

Plan de Investigación (PI)¹

Título: Development and optimization of microporous carbons for advanced electrochemical capacitors on the basis of a renewable lignocellulosic precursor – olive pits

Doctorando (Nombre/e-mail): Edurne Redondo
eredondo@cicenergigune.com
Tutor: Pilar Ocón
Director (Nombre/Institución): Roman Mysyk
CIC Energigune
Co-Director (Nombre/Institución): Eider Goikolea
CIC Energigune

Matrícula: 12/02/2016
Fecha: 29/03/2016

1 . Antecedentes y estado actual del tema

Los condensadores electroquímicos o supercondensadores son uno de los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica más prometedores debido principalmente a su alta densidad de potencia y su larga ciclabilidad. Estos sistemas almacenan y descargan energía muy rápidamente y son complementarios a una fuente de energía primaria u otro dispositivo de almacenamiento de energía que no provee picos de potencia como pueden ser los motores de combustión interna o las baterías, respectivamente. En términos de potencia y energía los condensadores electroquímicos se encuentran entre los condensadores electrolíticos y las baterías. A pesar de que su densidad energética no es comparable a la de las baterías, pueden proporcionar altas densidades de potencia, o lo que es lo mismo, son capaces de proporcionar altos valores de energía de manera muy rápidaⁱ.

El empleo de supercondensadores en los medios de transporte resulta muy interesante, ya que estos sistemas se pueden cargar y descargar en el intervalo de tiempo característico de la frenada y aceleración de los vehículos. En vehículos híbridos permiten absorber los picos de demanda de potencia, prolongando así la vida útil de las baterías y en el campo de los transportes públicos urbanos (autobús, tranvía y metro) destaca su utilización para la supresión de la catenaria de los vagones, lo que hace que los tranvías se integren mejor en el paisaje urbano además de ahorrar un 20 % de electricidad a través de la recuperación de la energía de frenadaⁱⁱ.

En la más simple de sus configuraciones, un supercondensador está formado por dos electrodos de carbón de alta superficie específica inmersos en una disolución electrolítica y separados por una membrana eléctricamente aislante pero buena conductora iónica. El éxito en la implementación de estos sistemas va a estar estrechamente ligada a la habilidad de producir materiales renovables de bajo coste y alto rendimiento para su fabricación. Otro de los retos a los que se enfrenta esta tecnología es la mejora de su densidad energética, lo cual vuelve a estar muy unido al desarrollo de nuevos materiales o a la mejora de los métodos de preparación de los materiales existentes. Actualmente se ha desarrollado una amplia variedad de materiales de carbono para la preparación de electrodosⁱⁱⁱ, entre los que destacan los carbones derivados de carburos^{iv}, los carbones obtenidos mediante el uso de plantillas inorgánicas^v y, más recientemente, el grafeno activado vía alcalina^{vi}. Todos ellos presentan una elevada superficie

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte.

específica (1000 a 3200 m²/g) y una alta capacitancia específica (hasta aproximadamente 200 F/g en electrolitos orgánicos). Sin embargo, tanto la producción de carbones derivados de carburos como la de carbones obtenidos a partir de plantillas son nocivas para el medio ambiente, dando lugar a residuos tóxicos. La síntesis de carbones derivados de carburos metálicos implica un proceso de cloración, produciendo dioxinas como subproductos mientras que la eliminación de las zeolitas empleadas como plantillas conlleva el empleo de ácido fluorhídrico. Asimismo, el empleo de grafeno como material activo supone aún un elevado coste de producción. A pesar de que son varios los tipos de carbones estudiados para aplicaciones en condensadores electroquímicos, debido a sus óptimas prestaciones (elevada superficie específica, buena conductividad eléctrica e impregnación con el electrolito) y relativamente bajo coste, los denominados carbones activados son los que previsiblemente van a dominar el mercado de los condensadores electroquímicos. En este sentido, una posible vía de evadir costes económicos y medioambientales es, por un lado, el empleo de precursores naturales, y por otro lado, la optimización del método de activación química vía agentes alcalinos^{vii}, que es precisamente lo que se plantea en el presente proyecto. El objetivo principal de este proyecto es, precisamente, el desarrollo de carbones microporosos (nanoporosos) avanzados de bajo coste a partir del hueso de aceituna minimizando en la medida de lo posible el impacto medioambiental del método de producción. Para la caracterización de los materiales sintetizados se emplearán una amplia gama de técnicas experimentales como son la microscopía electrónica, la adsorción de gases y la espectroscopia Raman entre otras. Los supercondensadores a escala de laboratorio se estudiarán electroquímicamente por voltamperometrías cíclicas, cargas y descargas galvanostáticas y espectroscopia de impedancia electroquímica. Estos estudios a baja escala servirán de base para un posible prototipado de los sistemas.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

La estudiante forma parte del grupo de Supercondensadores del CIC Energigune bajo la dirección del Dr. Roman Mysyk y Dra. Eider Goikolea. El grupo de investigación cuenta con nueve miembros y es actualmente uno de los mayores grupos a nivel estatal en el estudio de almacenamiento de energía en condensadores electroquímicos. La plantilla está compuesta por 2 investigadores senior permanentes, el Dr. R. Mysyk y la Dra. E. Goikolea, un Ikerbasque Fellow (convocatoria 2013), 3 investigadores post-doctorales, 2 estudiantes de doctorado y un técnico de laboratorio. El grupo de investigación está englobado en el área de Almacenamiento de Energía Electroquímica de la que es director científico el Profesor Teófilo Rojo. El conjunto del grupo aporta gran interdisciplinaridad y experiencia que abarca desde la síntesis de materiales de carbono y compuestos inorgánicos, su caracterización y testeo, hasta la aplicación de los mismo como materiales activos en electrodos de supercondensadores. Esta estructura organizacional en matriz, permite a los investigadores maximizar sus conocimientos y aprendizaje, integrando al equipo personal know-how desde desarrollo de materiales hasta su aplicación en dispositivos funcionales. Asimismo, el grupo tiene acceso a todas las instalaciones del centro que incluyen 7 laboratorios (síntesis, caracterización, testeo electroquímico) y plataformas con equipamiento del más alto nivel con sus propios gestores de plataforma: *Electron Microscopy* (EM), *Surface Analysis Unit* (SAU), *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR), *Physical Property Measurement System* (PPMS) y *X-ray*. El centro cuenta además con una sala seca que permite escalar los resultados experimentales a dimensiones pre-industriales.

A pesar de la juventud del grupo, apenas 4 años de actividad investigadora, cuanta ya con 8 publicaciones, 25 congresos asistidos con 6 presentaciones orales y 15 posters presentados y ha obtenido financiación en convocatorias competitivas de la Comisión Europea, Gobierno Vasco y Ministerio para 3 proyectos de investigación, así como un proyecto industrial financiado por el Espacio Económico Europeo y otro de carácter privado con la empresa local Koneika Supercondensadores perteneciente a la Corporación Mondragón. En este sentido, es de destacar la participación del grupo investigador en el proyecto europeo GRAPHENE Flagship, considerado

la mayor iniciativa investigadora de la Unión Europea y que pretende transferir el grafeno del espacio académico a la sociedad europea en el periodo de tiempo de 10 años generando así crecimiento económico y nuevos puestos de trabajo. Destacar que el Dr. R. Mysyk trabaja con materiales de carbono desde su tesis doctoral y que se especializó en el estudio de carbones para condensadores electroquímicos durante su estancia como investigador postdoctoral Marie Curie en el grupo de Profesor François Béguin en la Universidad de Orléans. La Dr. E. Goikolea, por su parte, ha estado estrechamente ligada a la síntesis y estudio de materiales desde su etapa doctoral y ha formado parte del grupo de investigación liderado por el Profesor Patrice Simon en la Universidad Paul Sabatier de Toulouse como investigadora postdoctoral. Ambos directores son jóvenes científicos que han publicado más de 40 artículos en revistas científicas, varias patentes nacionales e internacionales y han participado en numeroso proyecto de investigación.

2 . Objetivos y planteamiento

A continuación se detallan los objetivos del presente proyecto de investigación:

1. Optimización del procedimiento sintético para la activación química de un material lignocelulósico (hueso de aceituna) de forma que se obtengan nanoporos aptos para el almacenamiento capacitivo de carga tanto en electrolitos acuosos (KOH y electrolitos neutros tales como Li_2SO_4 , Na_2SO_4 o LiCl) como en electrolitos orgánicos (NEt_4BF_4 en acetonitrilo) y líquidos iónicos. Los parámetros a estudiar serían: temperatura de activación, relación agente de activación/carbón, régimen del tratamiento térmico.
2. Estudio de la electrosorción capacitiva en los nanoporos de los carbones activados mediante el análisis combinado de técnicas electroanalíticas y medidas de adsorción de gases. Se establecerán i) los niveles de solvatación de los iones cuando estos se encuentran electrosorvidos o en estado libre, ii) la relación entre co-iones y contraiones dependiendo de la polarización de los electrodos y iii) las distribuciones de tamaño de poro de los carbones.
3. Estudio de la respuesta electroquímica de los materiales en diferentes electrolitos (acuoso y orgánicos) y selección de las combinaciones material/electrolito más prometedoras (mayor capacitancia, mejor respuesta frente a densidad de corriente y mejor ciclabilidad).
4. Maximización de la energía y potencia de los supercondensadores mediante i) el diseño de celdas híbridas y asimétricas, ii) post-tratamientos de los mejores carbones y iii) el empleo de electrolitos mixtos.

3 . Metodología y plan de trabajo

Tarea 1. Preparación de carbones microporosos de porosidad variable y optimizados para electrolitos específicos.

Los carbones microporosos se prepararan a partir de un desecho lignocelulósico natural como es el hueso de aceituna, sin necesidad de aplicar una etapa preliminar de pretratamiento y/o refinamiento (precipitación, concentración,...) antes de la conversión del material. El afinamiento controlado de las estructuras nanoporosas se llevará a cabo mediante activación química, para lo que se optimizarán parámetros como la temperatura, las condiciones del tratamiento térmico o la cantidad de agente de activación. En el curso de la optimización del procedimiento sintético se establecerán los factores de mayor impacto en la nanoporosidad de los carbones. Previsiblemente, la serie de carbones obtenidos mediante el método descrito presentará pequeñas diferencias de porosidad, lo que servirá para realizar el estudio de las interacciones

entre nanoporos y los iones del electrolito. Esto, a su vez, va a ser la base para seleccionar los mejores materiales en función del electrolito que se vaya a emplear. De manera general, se optimizarán los carbones derivados del hueso de aceituna para que rivalicen en propiedades con los mejores carbones sintetizados a escala laboratorio pero difíciles de escalar a escala industrial, empleando para ello procesos sencillos en los que únicamente se requiere alta temperatura (hasta 800 °C) y un agente alcalino de fácil eliminación (con agua). La síntesis de materiales estará siempre orientada a la simplificación y reducción de coste e impacto medioambiental, siendo siempre el objetivo final su fácil transferencia al tejido industrial.

Tarea 2. Caracterización Fisicoquímica.

Los carbones microporosos se estudiarán de manera detallada empleando para ello las técnicas mejor adaptadas a estos materiales. Así, la adsorción/desorción a baja temperatura (77 K) de N₂ y a 273 K de CO₂ se empleará para la adquisición de isothermas desde muy bajas presiones relativas (10⁻⁷), lo que permitirá detectar poros por debajo de 1 nm, los cuales son los más críticos para obtener un almacenamiento de carga capacitiva de manera eficiente. El tamaño de poro medio, la distribución de tamaño de poro, la superficie específica y otros parámetros texturales se obtendrán del tratamiento analítico de los datos de adsorción. Se realizarán medidas XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*), TPD (*Temperature programmed desorption*) y espectroscopia FTIR (*Fourier transform infrared*) para ahondar en la química de superficie de los materiales, la cual puede ser perjudicial (degradación de electrolito, bloqueo de los poros) o beneficiosa (contribución pseudocapacitiva) dependiendo de los grupos funcionales de los carbones y la naturaleza del electrolito. Mediante el estudio Raman de los materiales se establecerá el grado de grafitización de los materiales. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permitirá observar directamente el grado de entrecruzamiento de las posibles capas de grafeno en la formación de vías nanoporosas para la propagación del electrolito. Las medidas de conductividad permitirán establecer la idoneidad de los materiales para su operación a altas densidades de corriente en las celdas electroquímicas, lo cual es el principal interés del empleo de supercondensadores.

Tarea 3. Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica se llevará a cabo mediante el empleo de técnicas electroanalíticas como voltamperometrías cíclicas, cargas y descargas galvanostáticas y medidas de impedancia electroquímica (EIS). Para la parte fundamental de nuestro trabajo se emplearán celdas de tres electrodos, con las que se determinará la capacitancia de los materiales y la ventana de estabilidad del material. El funcionamiento de los supercondensadores se estudiará en celdas simétricas carbón/carbón de 2 electrodos. Del análisis de la capacitancia a diferentes densidades de corriente se extraerá la eficiencia de las combinaciones carbón/electrolito en los tiempos de respuesta típicos de un condensador electroquímico (carga/descarga menor a 10 s). Las medidas de EIS se emplearán para evaluar la accesibilidad de los iones del electrolito en carbones de distinto tamaño de poro y para determinar la resistencia de las celdas. Asimismo, también contribuirán a valorar la aplicabilidad de nuestros sistemas en aplicaciones a corriente *ac*.

Tarea 4. Estudio de las interacciones pared de poro-electrolito.

La comprensión del comportamiento de los iones del electrolito y moléculas de disolvente dentro de los nanoporos es determinante para la concepción de supercondensadores de mayor potencia. Tradicionalmente esta interpretación ha derivado de medidas macroscópicas tales como la comparativa entre las medidas electroquímicas y la adsorción de gases (Capacitancia vs. Tamaño de poro) y son pocos los estudios que tratan la interacción electrolito/nanoporo de manera microscópica. Como se va a preparar una serie de carbones con distinta porosidad pero de idéntica naturaleza, se planea estudiar la redistribución de iones dentro de los poros de los materiales. El objetivo principal es llegar a comprender las interacciones ion/molécula de disolvente y molécula de disolvente/poro en carbones microporosos mediante medidas *ex-situ*

SAXS en electrodos polarizados y no-polarizados en contacto con varios electrolitos. Estos datos se estudiarán en conjunto con los datos electroquímicos adquiridos en la Tarea 4. Se espera que los resultados sean de alta relevancia tanto para entender mejor el comportamiento de los iones dentro de los poros así como para definir los carbones derivados de materiales lignocelulósicos de mejor comportamiento electroquímico.

Tarea 5. Maximización del funcionamiento de los supercondensadores.

En base a los resultados obtenidos en las Tareas 1 y 3 se definirán los sistemas más prometedores. Se estudiará su posible mejora mediante las siguientes estrategias: i) preparación de sistemas asimétricos (carbones diferentes en los electrodos negativos y positivos) o híbridos (combinación de un electrodo de tipo batería con otro de supercondensador), ii) empleo de electrolitos mixtos o neutros (acuosos) para maximizar el potencial de la celda.

Tarea 6. Redacción de la tesis doctoral.

Englobar los resultados y extraer las conclusiones del proyecto.

El proyecto se completará con una estancia en el extranjero de la investigadora solicitante para ampliar conocimientos y mejorar sus aptitudes científicas en la materia. En este sentido, también tendrá la oportunidad de aumentar su formación mediante la asistencia a cursos y seminarios especializados. También podrá iniciarse de manera directa en todas las técnicas anteriormente citadas ya que estas se encuentran disponibles en el centro de investigación. Otras tareas a desarrollar por la candidata incluyen la preparación de informes y presentaciones orales en ingles dentro del grupo de trabajo y para socios industriales con los que se colabora, así como la presentación de los resultados más relevantes en Congresos Nacionales e Internacionales y la redacción de artículos para publicaciones científicas.

Tarea/Mes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		

Tarea/Mes	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		

3.1. Impacto previsto

La limitada disponibilidad y alto coste de los combustibles fósiles junto con los problemas medioambientales han incrementado la preocupación por el futuro desarrollo industrial, estimulando un interés sin precedentes en la búsqueda de fuentes de energía renovables. Este intensivo crecimiento de energía renovable para la red junto con la creciente demanda de medios de transporte y dispositivos electrónicos móviles ha hecho que el almacenamiento de energía electroquímica se encuentre en plena expansión. Entre todos los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, los condensadores electroquímicos ocupan el nicho entre baterías y

condensadores electrolíticos en términos de energía y potencia y su aplicación ha aumentado considerablemente en el sector de la automoción.

Los supercondensadores son dispositivos de potencia acoplados a una fuente de energía, por lo que su energía específica requeriría de un aumento para dar respuesta a la demanda de tecnologías electrónicas venideras y ampliar su abanico de aplicaciones. Para la mejora de la densidad energética de los carbones es necesario optimizar las condiciones de síntesis minimizando el coste económico y medioambiental del procedimiento. En este sentido, el interés del presente proyecto se basa en el empleo de un precursor lignocelulósico natural que además es un desecho industrial accesible (el hueso de aceituna) y mediante el que se pretenden obtener carbones microporosos de óptimas prestaciones para la fabricación de condensadores electroquímicos. Los aspectos fundamentales recogidos en el presente proyecto son de alta relevancia ya que el estudio de la interfase electrodo/electrolito en supercondensadores es una de las temáticas de R&D prioritarias establecidas por la Comisión Europea (C(2012)4536 of 09 July 2012).

Así mismo, se pretende publicar en revistas científicas las conclusiones extraídas de los distintos estudios propuestos en la tesis.

3.2. Plan de financiación y movilidad

Se prevé financiar esta tesis doctoral mediante el programa Etortek Energigune'12 y Elkartek 2015. Así mismo está previsto que la estudiante realice una estancia de 3 meses financiada por el CIC Energigune en el laboratorio del Profesor Patrice Simon, para poder cumplir así con los requisitos de mención de "Doctorado Internacional".

4 . Bibliografía inicial

- 1 M. Armand and J. M. Tarascon, Nature 451, 652 (2008).
- 2 B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamental and Technological Applications, Kluwer Academic, 1999.
- 3 J. Miller and A. F. Burke, Interface 17, 53 (2008).
- 4 P. Simon and Y. Gogotsy, Nature Materials 7, 845 (2008).
- 5 J. Chmiola et al., Science 313, 1760 (2006).
- 6 H. Nishihara et al., Chem. Eur. 15, 5355 (2009).
- 7 Ya. Zhu et al., Science 332, 1537 (2011).
- 8 L. Wei and G. Yushin, Nano Energy 1, 552 (2012).

Firma Doctoranda

Vº Bº Directores

Vº Bº Tutora



Edurne Redondo



Roman Mysyk



Eider Goikolea

Pilar Ocón

ANEXO I : *Curriculum vitae* del director o directores de la tesis

Adjuntar en documento aparte un *CV abreviado* del director o directores, en formato libre o preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, y de estos sólo los referidos a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- | | |
|--|--|
| A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... | SI ☐ NO ☐ X ☐ |
| B: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... | SI ☐ NO ☐ X ☐ |
| C: Experimentación animal..... | SI ☐ NO ☐ X ☐ |
| D: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas | SI ☐ NO ☐ X ☐ |
| E: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... | SI ☐ NO ☐ X ☐ |

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems proceda según se indica en el resto de este anexo:

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación del Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de presentar una breve memoria que incluya las actividades a realizar, incluyendo la metodología y el material –en su caso– que se va a utilizar. Dicha memoria deberá enviarse directamente al CEI de la UAM a la dirección de correo electrónico comite.eticainvestigacion@uam.es. Aparte de la memoria, se adjuntará la siguiente documentación:

- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de consentimiento informado que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un compromiso de confidencialidad sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán anonimizados o codificados y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el modo de reclutamiento de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).
- En el **supuesto B** si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de consentimiento informado a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma anónima, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará consentimiento informado y documento de confidencialidad.
- En el **supuesto C** se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el **supuesto D** se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el **supuesto E** se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

² O, en su caso, el CEI de otra Institución colaboradora con el Programa de Doctorado

Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Doctorando: Edurne Redondo
- Directores: Roman Mysyk y Eider Goikolea
- Tutor (si el Director es externo): Pilar Ocón
- Departamento: Supercondensadores
- Centro: CIC Energigune
- Teléfono: 945297108
- Correo electrónico: eredondo@cicenergigune.com

Firma Doctoranda
Fecha: 29/03/2016

Vº Bº Directores

Vº Bº Tutora



Edurne Redondo

Roman Mysyk

Eider Goikolea

Pilar Ocón
