

Bienvenid@s

WEBINAR



20 de Marzo, 16 h (Madrid, GMT+2)

WebinarsAEMAC N°64

Supercondensadores y baterías estructurales basados en
materiales compuestos de fibra de carbono.



MARÍA SÁNCHEZ

Catedrática de Universidad

URJC

Supercondensadores y baterías estructurales basados en materiales compuestos de fibra de carbono



Grupo de Investigación de Alto Rendimiento en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos [\(CIM-URJC\)](#)



CIM
CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

10 doctores y 3 investigadores predoctorales

A. Ureña

M. Sánchez

V. Utrilla

J. de Prado

B. Muñoz

H. Santos

X.F. Sánchez-Romate

D. Martínez

J. Artigas

H. Bakkali

A. del Bosque

V. Díaz

E. Arribas

TRANSPORTE: SECTOR CON MAYOR EMISIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Transición hacia la movilidad de bajas emisiones

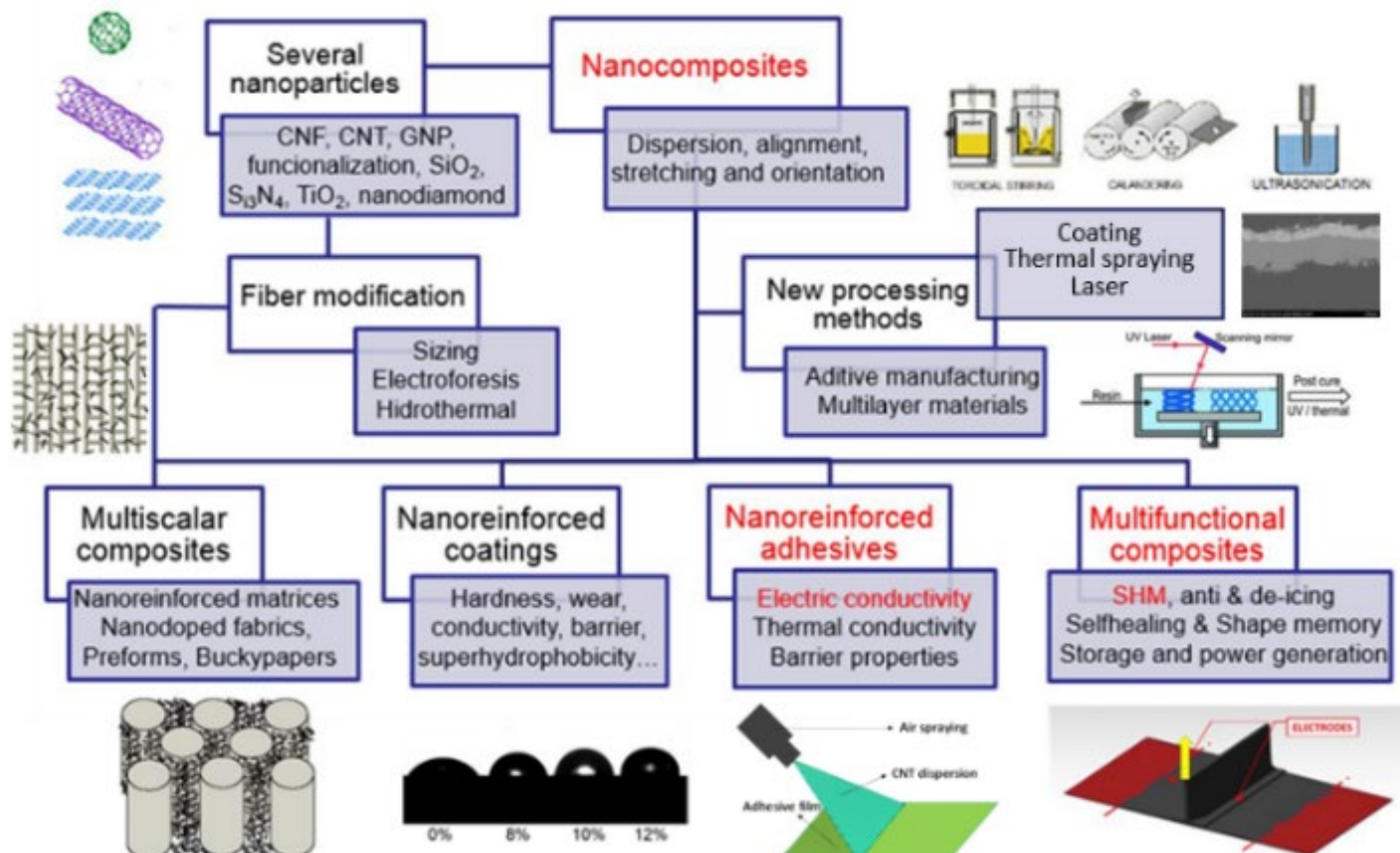


**SMART
MOBILITY**

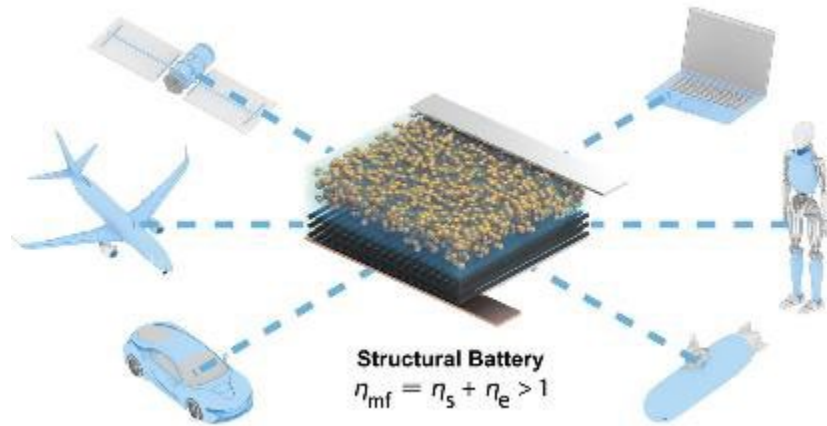
- Tecnología limpia
- Seguridad
- Flexibilidad
- Eficiencia
- Integración



R&D Activities in Multifunctional Composite Materials

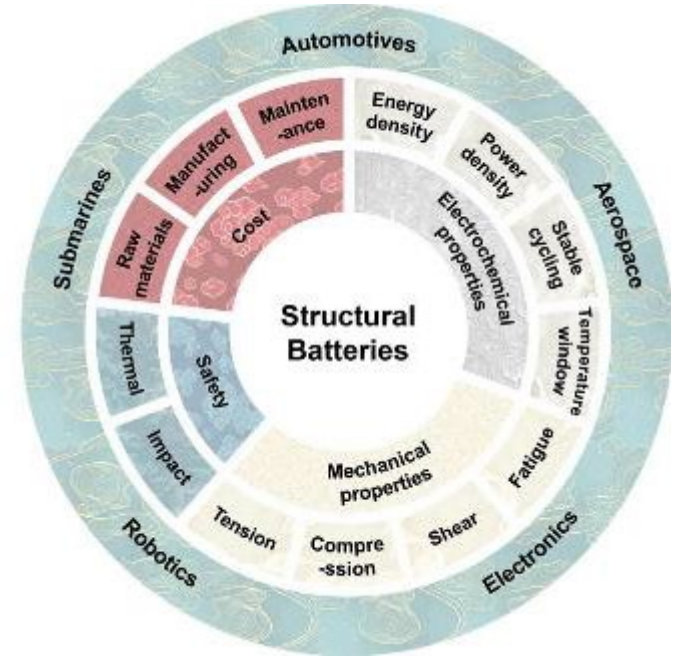


Sistemas estructurales de almacenamiento de energía: materiales multifuncionales que puede almacenar energía a la vez que soportan cargas mecánicas.

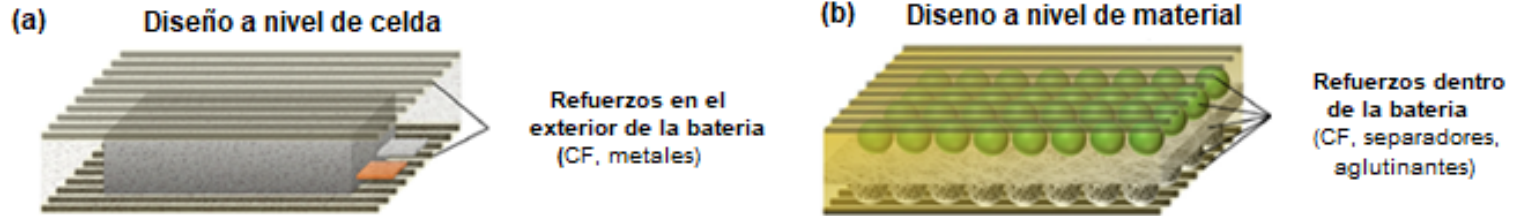


Eficiencia multifuncional
(rendimiento estructural + rendimiento energético)

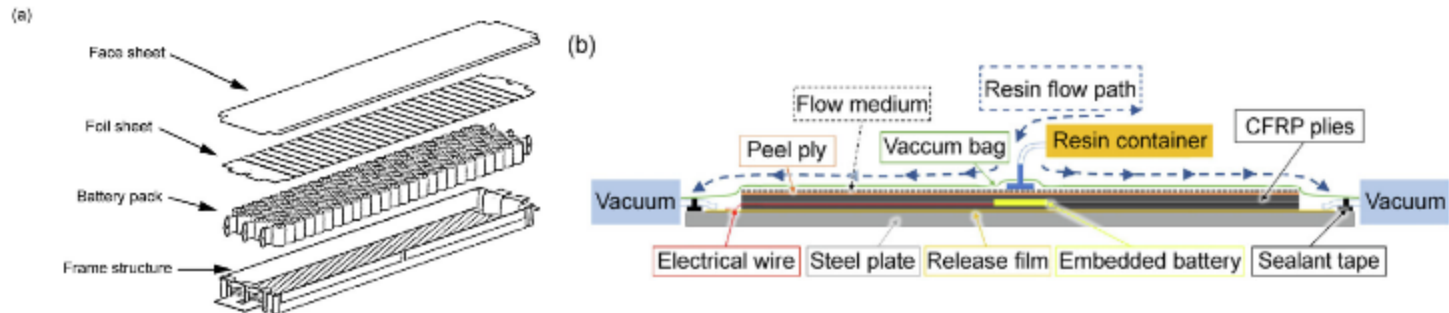
$$\eta_s = \min \left\{ \frac{E_{mf}}{E}, \frac{G_{mf}}{G}, \frac{\sigma_{mf}}{\sigma} \right\} \quad \eta_e = \min \left\{ \frac{w_{mf}}{w}, \frac{P_{mf}}{P} \right\}$$



Objetivo: Desarrollo de un dispositivo de almacenamiento de energía que sea capaz de soportar cargas estructurales, actuando como sustituto de componentes estructurales, de modo que se reduzca el peso del sistema global.



Esquema de baterías estructurales con (a) diseños a nivel de celda y (b) diseños a nivel de material, en los que se pueden reforzar diferentes partes de una batería. Algunos ejemplos de refuerzos son la fibra de carbono (FC), la fibra de vidrio (FV), el electrolito de estado sólido (SSE) o el aglutinante de electrodos.



a) Diseño de pack de batería estructural de Tesla; b) fabricación de batería estructural embebida en CFRP por VARIM

Baterías vs supercondensadores estructurales

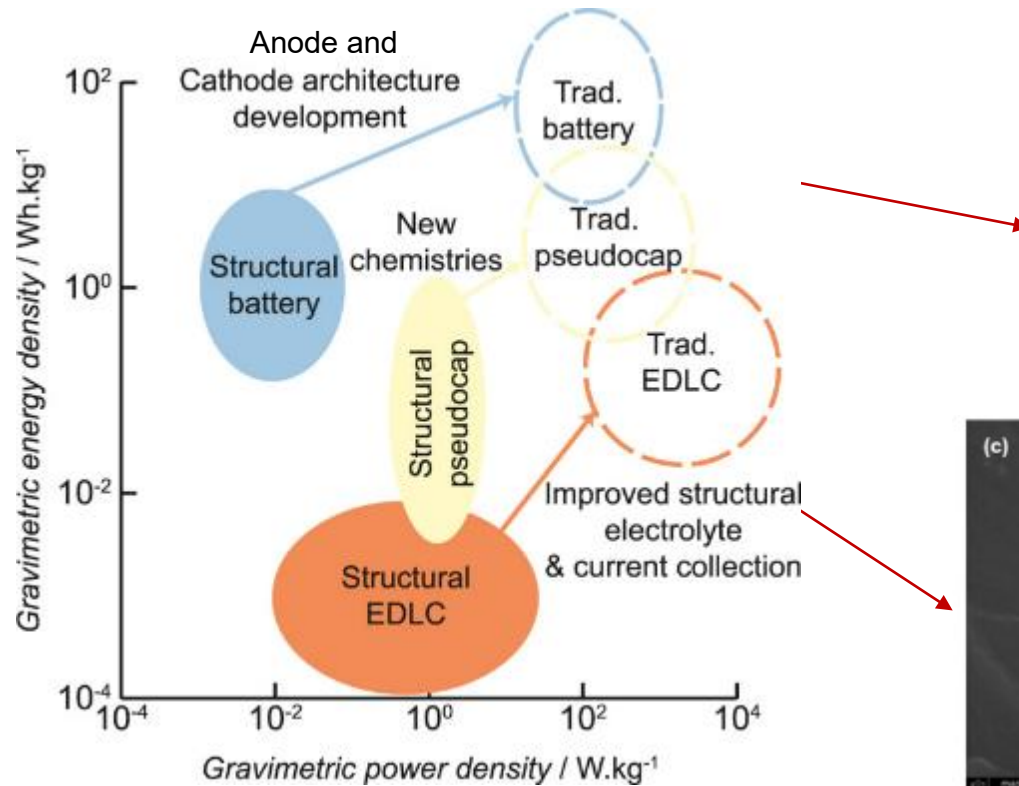
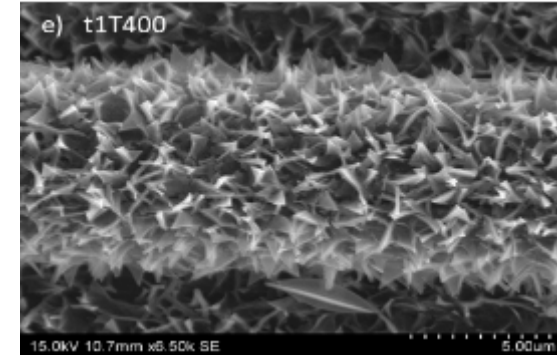
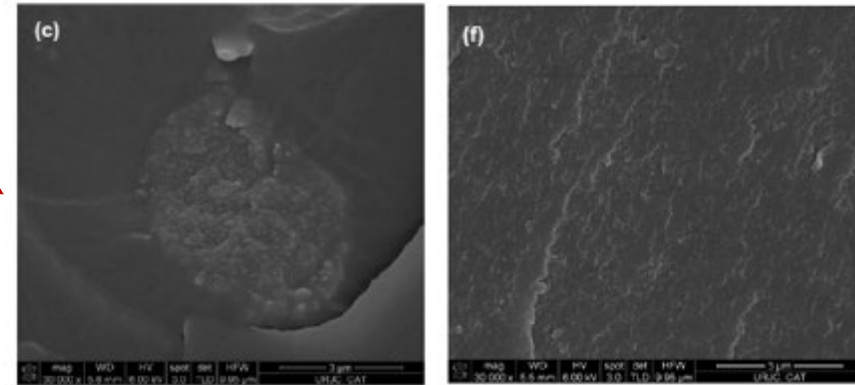


Diagrama de Ragone de varios SEDS con sugerencias de desarrollo para alcanzar los dispositivos electroquímicos tradicionales de almacenamiento de energía.



Fibra de carbono recubierta de Co_3O_4



Electrolitos sólidos base epoxi dopados con nanopartículas de titania y de alúmina

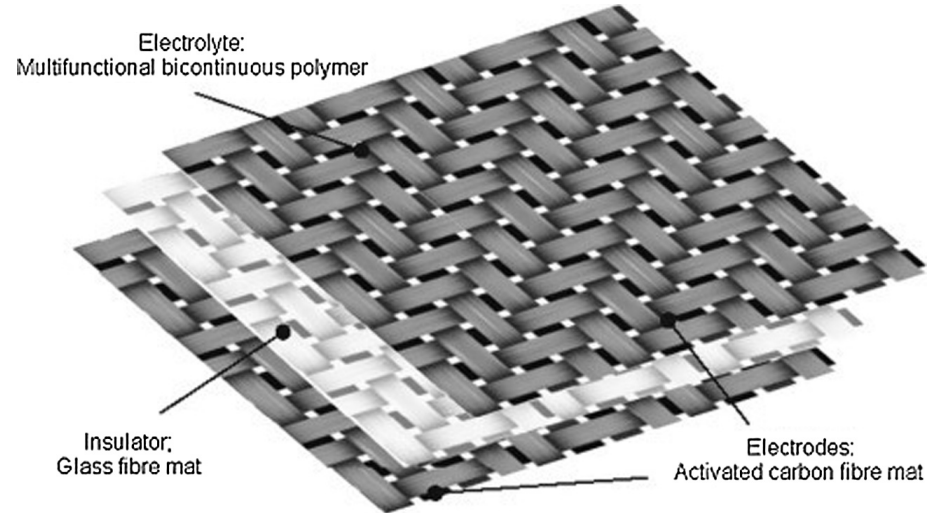
Structural power composites: transformar los componentes del material compuesto (fibra de carbono y matriz) en componentes de la batería o el supercondensador

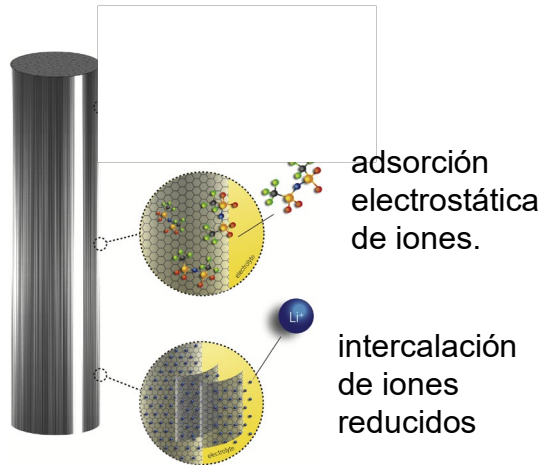
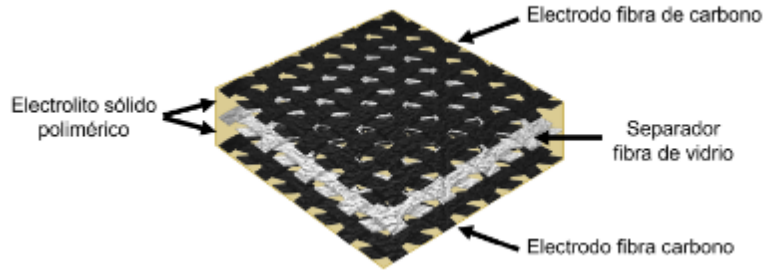
Structural laminate composites have a similar architecture as supercapacitors.

Scheme of a laminate consisting of **two outer carbon fiber layers** sandwiching a **glass fiber layer**.

When this layer arrangement is embedded in an ion-conducting matrix:

- carbon fiber layers act as electrodes
 - glass fiber fabric as separator
- the **final composite material** can store energy as a **capacitor**.

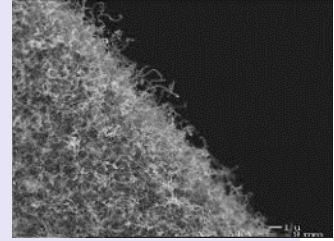




C. González. Prog Mater Sci (2017)

• Modificación fibras de carbono

- CNT, Grafeno
- Aerogeles carbono
- Nanohilos metálicos
- MXenos
- Metal Organic Frameworks (MOFs)



• Electrolitos poliméricos sólidos



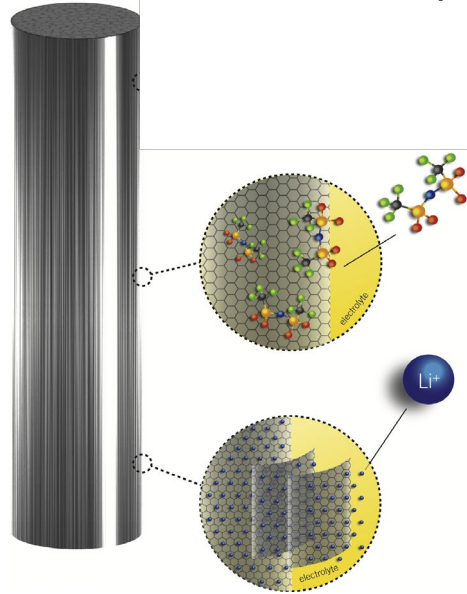
N Shirshova. J Mater Chem (2013)

• Separadores y aglutinantes estructurales

- Fibra de vidrio
- Nanofibras de aramida
- Aglutinantes con nanopartículas

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

- Los materiales compuestos estructurales para aplicaciones de transporte utilizan predominantemente fibras de carbono con una **rigidez y resistencia muy altas**.
- Los compuestos multifuncionales explotan adicionalmente la **conductividad eléctrica de las fibras de carbono**, lo que permite su uso como **electrodos y colectores de corriente**.



En la configuración de almacenamiento de energía, la carga se acumula como iones a través de dos mecanismos:

(a) **Almacenamiento de energía en la superficie de la fibra por adsorción electrostática de iones.**

- Los iones en el electrolito se unen electrostáticamente a la superficie de fibra de carbono en un **supercondensador eléctrico de doble capa**.

(b) **Almacenamiento de energía mediante la intercalación de iones reducidos dentro de la fibra.**

- Usando fibras de carbono como **ánodo de batería**, los iones se producen a través de una reacción electroquímica y se intercalan entre planos gráficos de la fibra de carbono.

C. González. Prog Mater Sci (2017)

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

- El proceso de transferencia de carga (la reacción rédox) y el almacenamiento de carga electrostática son procesos interfaciales
 - ✓ las densidades de energía almacenadas en materiales compuestos multifuncionales aumentan con la **superficie accesible del electrodo**.
- Las **fibras de carbono** tienen un superficie específica (**SSA**) intrínsecamente pequeña de $\sim 0,2 \text{ m}^2 / \text{g}$
- **Carbón activado ($> 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$)**
 - ✓ el carbón activado se usa típicamente en dispositivos comerciales de almacenamiento de energía

Nanomaterials have intrinsically large surface areas i.e.

Individual CNT: $\text{SSA} > 1000 \text{ m}^2/\text{g}$

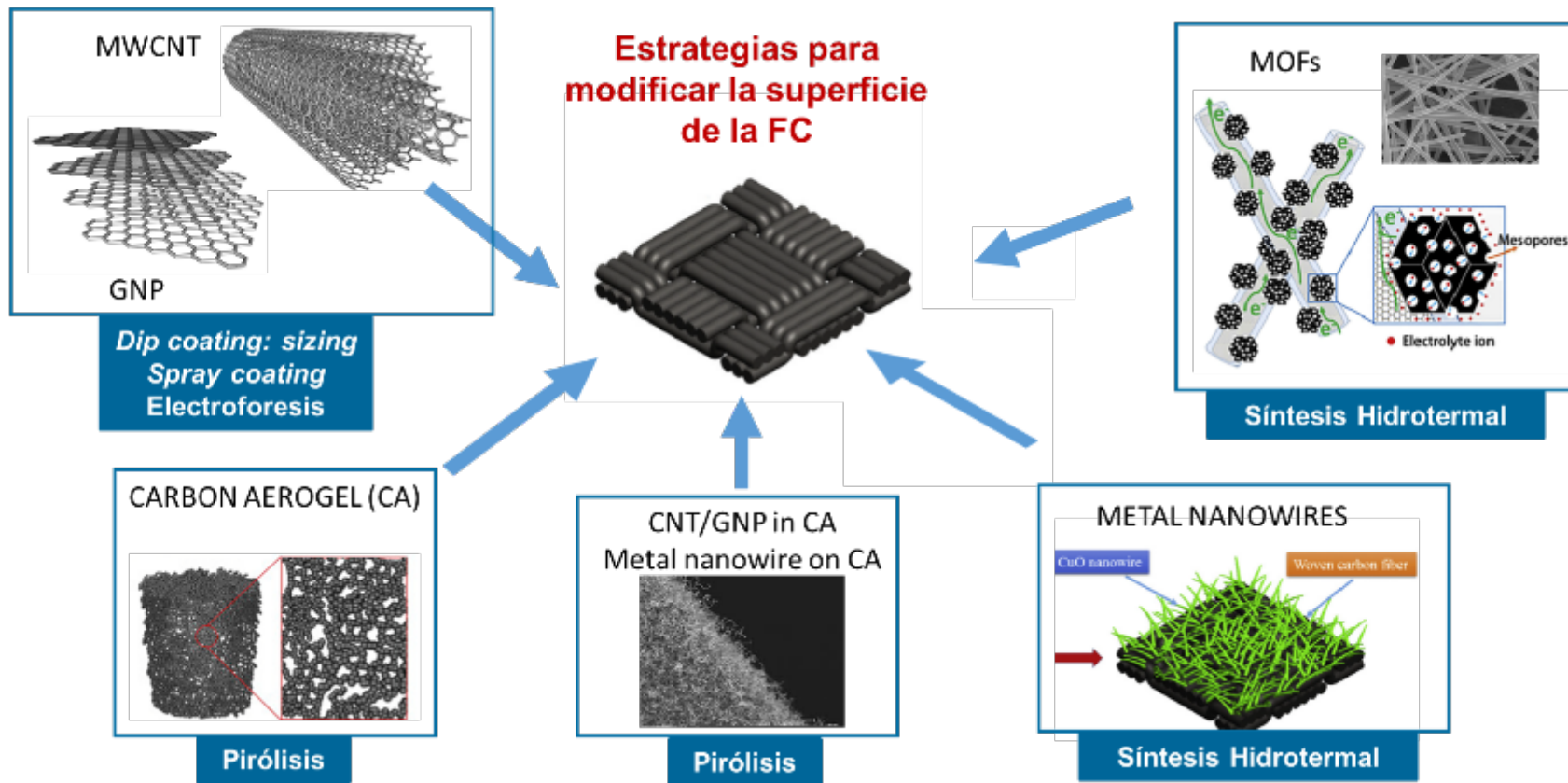
Properties of CF and CNP are complementary

↑ SSA

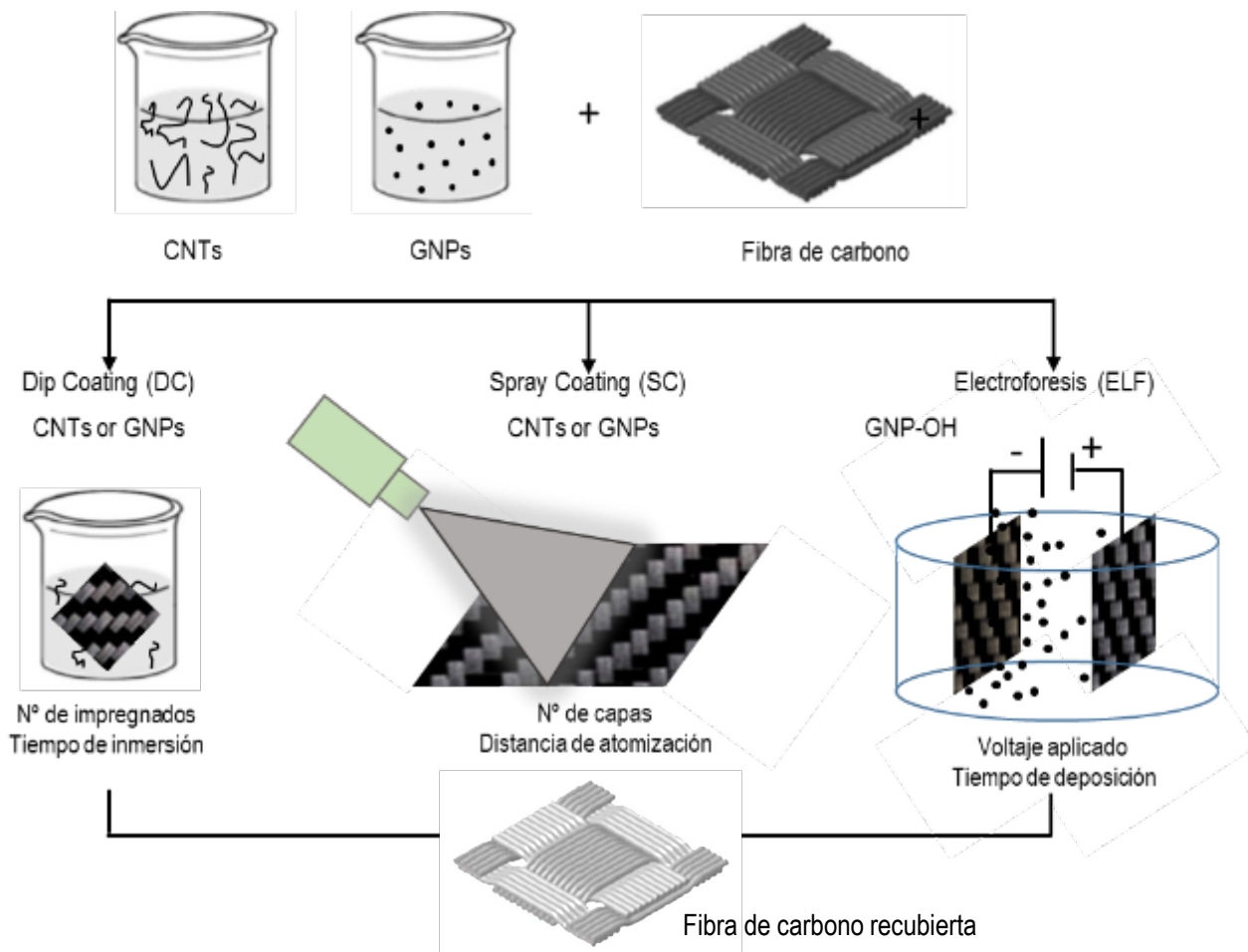


↓ Prop. mecánicas
Prop. Eléctricas

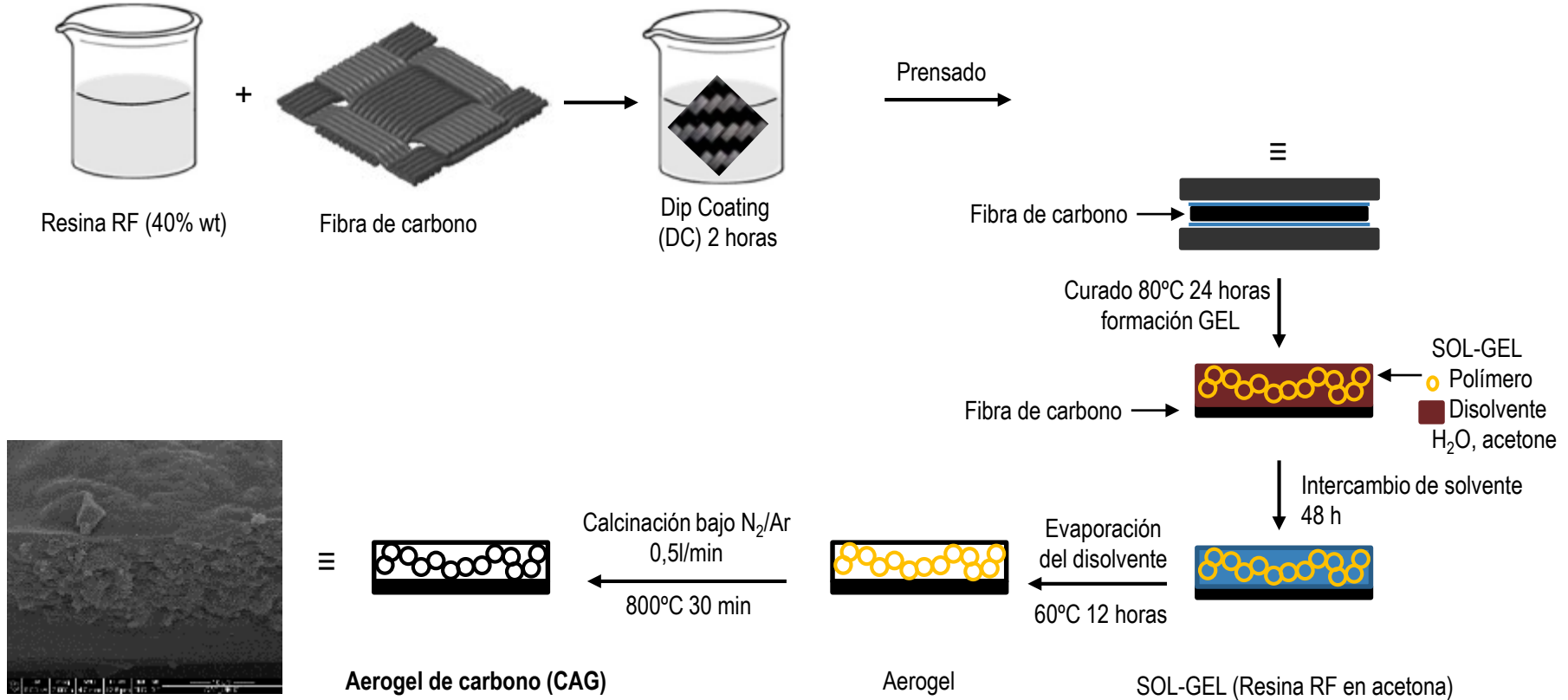
Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono



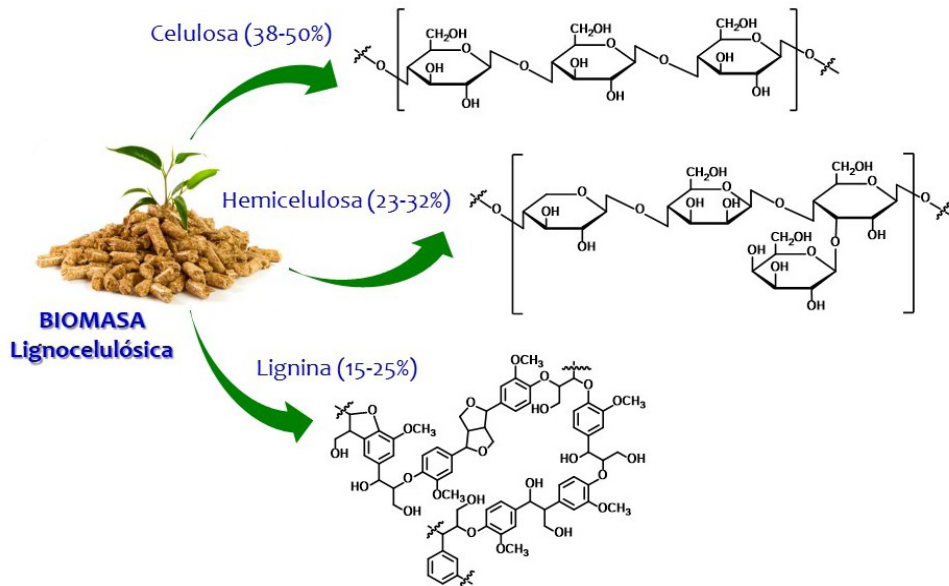
Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono



Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono



Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

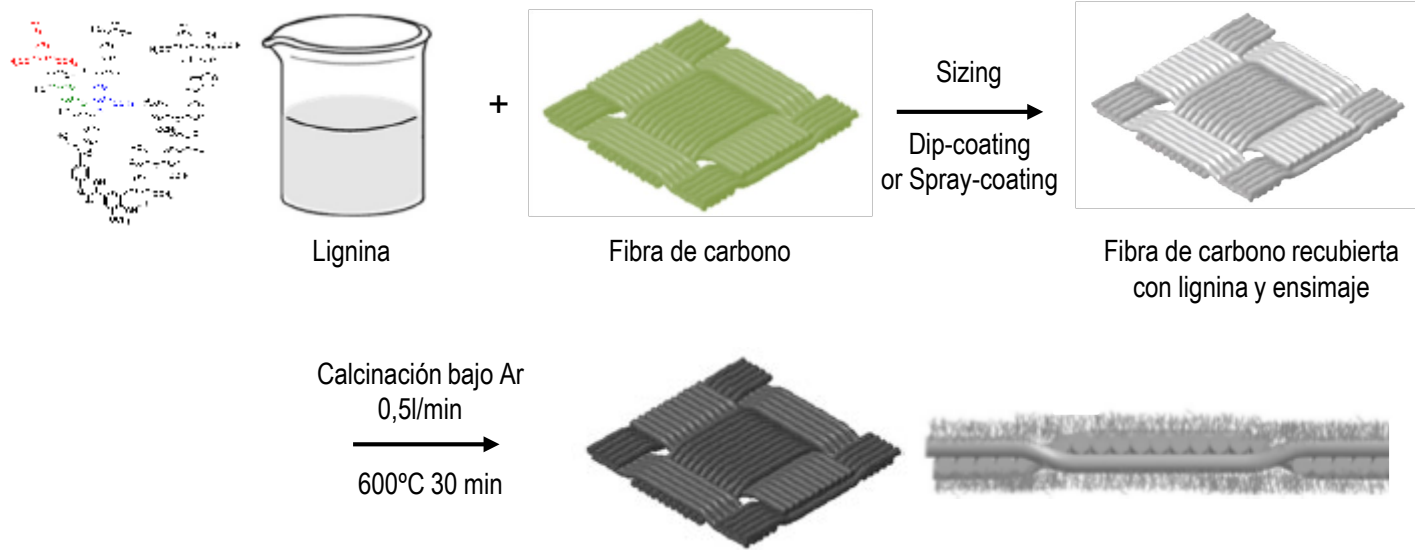


Biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica y los porcentajes comúnmente encontrados en la madera

Dentro de las fuentes de materias primas renovables la **biomasa lignocelulósica** (biomasa vegetal) se presenta como una de las más prometedoras para disminuir la dependencia de los recursos fósiles, ya que es la única fuente en la tierra que contiene carbono e hidrogeno combinados, y a partir de ésta se puede obtener energía, combustibles y productos químicos

Lignina: biopolímero para modificar superficialmente la superficie de la FC

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

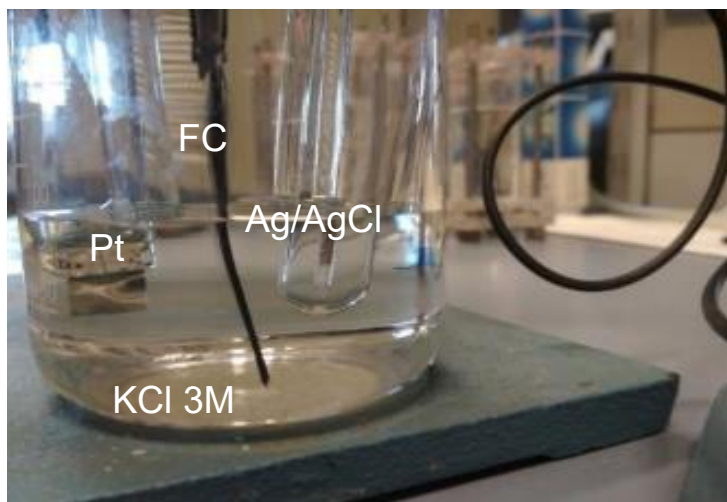


Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

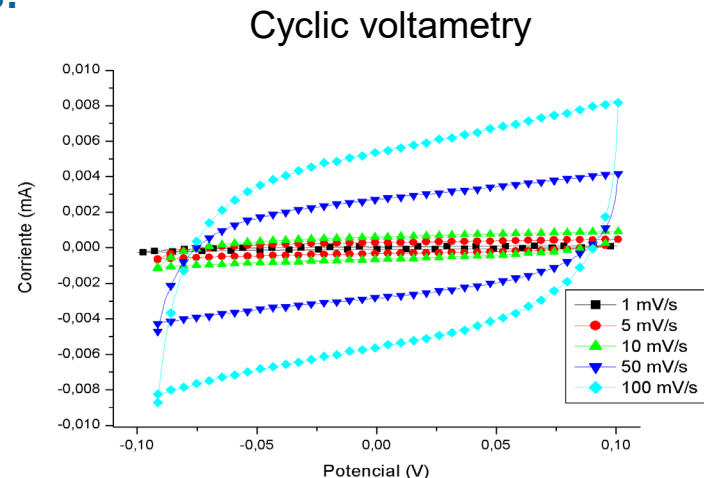
Measurement of BET area:

The specific surface area of the fibers was measured by using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method from the nitrogen adsorption isotherms at 77K (ISO 9277:2010 Standard).

Electrochemical characterization of electrodes:



- Reference electrode: Ag/AgCl
- Counter electrode: Pt
- Working electrode: CF fabric



$$C_{ma} = \frac{\int_{E_0}^{E_f} I dV}{s \cdot \Delta V \cdot m_a}$$

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

Síntesis Hidrotermal

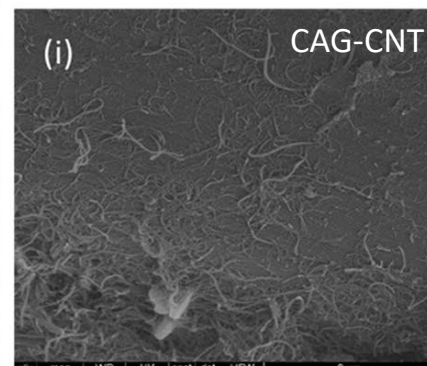
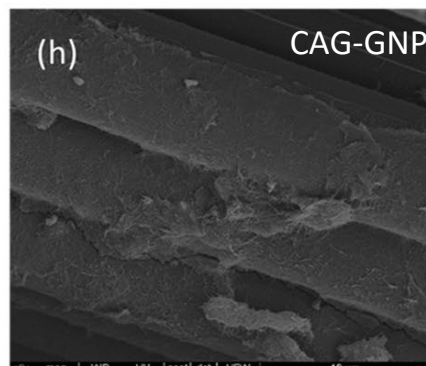
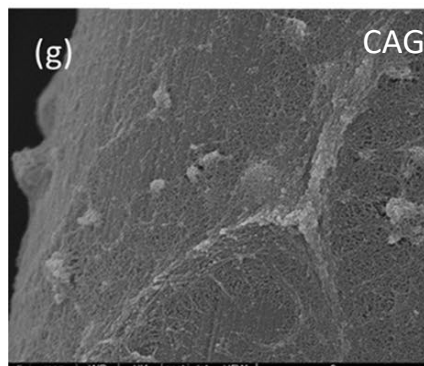
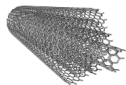
CAG



CAG / CNT



+



	Método deposición	Área BET (m ² /g)	Capacidad Específica (F/g)
FC		0.04	0.017
GNP	Spray coating	2.3	0.073
CNT	Spray coating	0.5	0.015
CAG	Hydrothermal synthesis	23.5	4.35
CAG-GNP	Hydrothermal synthesis	63.9	2.55
CAG-CNT	Hydrothermal synthesis	66.2	3.95

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

MOFs

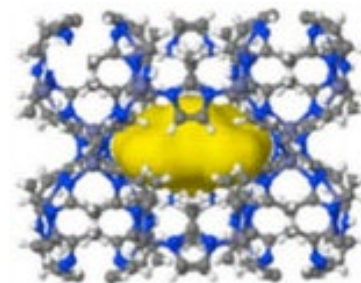
- Compuestos de coordinación organometálicos que generalmente forman cristales mesoporosos.

Alta
Superficie
Específica

- **Supercondensadores:** ↑ el área de la doble capa eléctrica
- **Baterías:** ↑ nº de sitios de intercalación

Alta
Capacidad

- **Mayor energía almacenada**



ZIF L

Fuente: Shutterstock

- Pristine MOF
- MOF carbonizado

Pristine MOF

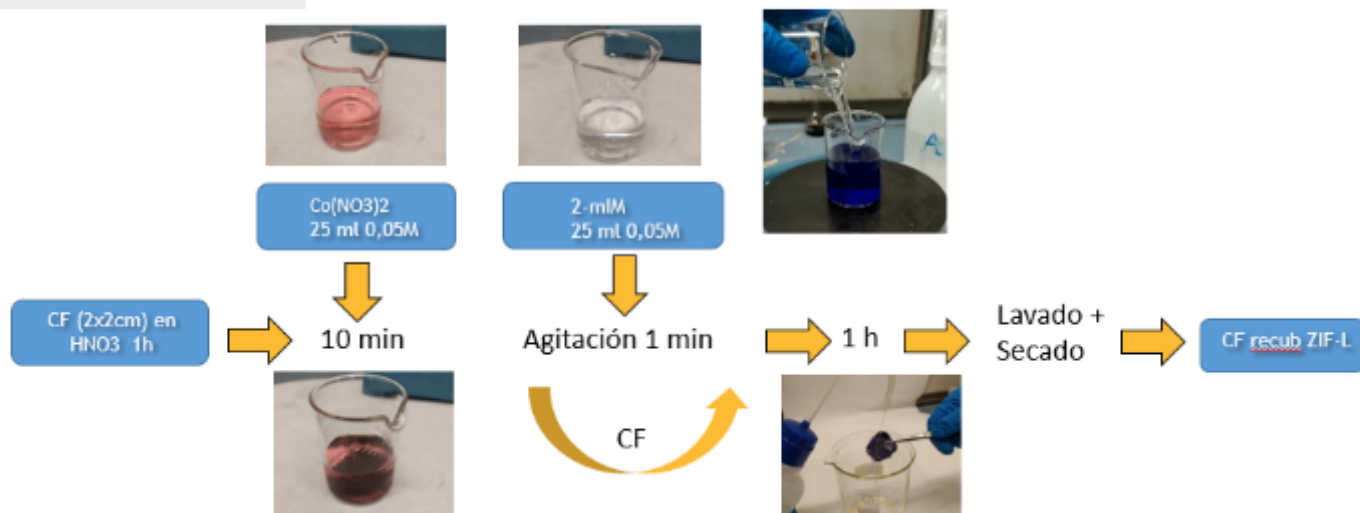
- **Alta S_{esp}**
- **Baja conductividad**

MOF carbonizado – TMO (Co_3O_4)

- **Aumenta conductividad, aumenta la capacidad**
- **Disminuye S_{esp}**

Electrodos para supercondensadores y baterías estructurales: fibras de carbono

Recubrimiento de la CF de ZIF-L



Tratamientos térmicos	Tiempo (h)			Temperatura (°C)			Comentarios
Recocido	0,5	1	2	400	500	600	Para aumentar la capacidad y conductividad eléctrica por aumento de la concentración de vacantes de oxígeno
Oxidación	0,5			350			Para que se forme Co ₃ O ₄ a partir del MOF (ZIF-L)

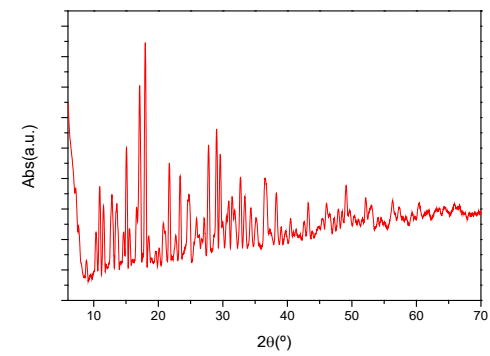
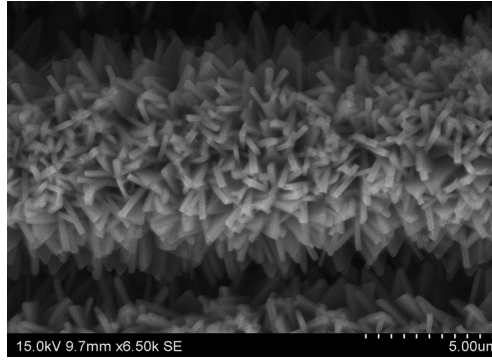
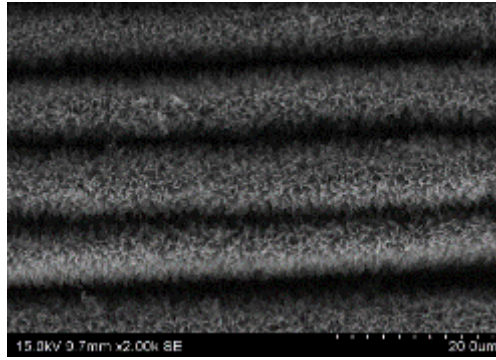
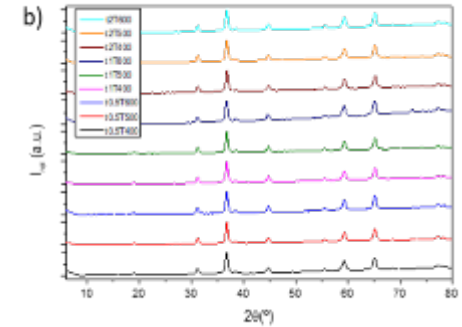
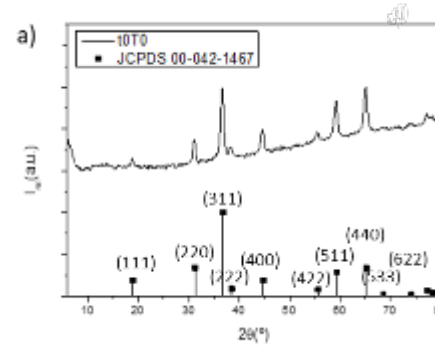
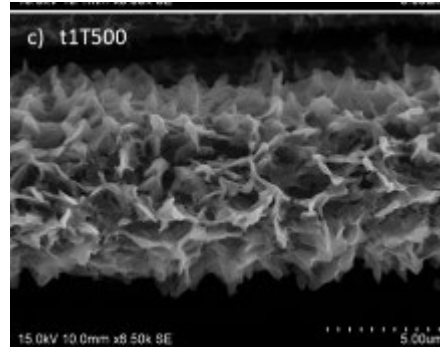


Diagrama DRX ZIF-L

Imágenes de SEM del recubrimiento de ZIF-L

ZIF-L
+
Recocido
+
oxidación



- DRX demuestra que se obtiene el compuesto Co_3O_4 a partir de todos los tratamientos térmicos realizado.
Se reduce el espesor de las nanoláminas.

Electrodos para baterías estructurales

Materials used

Electrodes

Li chips reference electrode

Carbon fiber

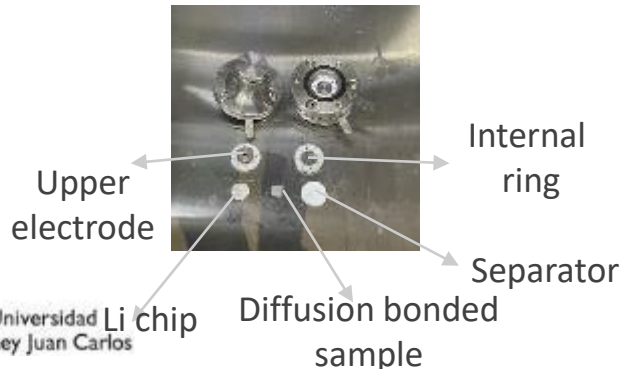
Electrolyte

1.0 M LiPF₆ in EC/EMC=50/50
(v/v), battery grade

Separator

Glass fiber separator

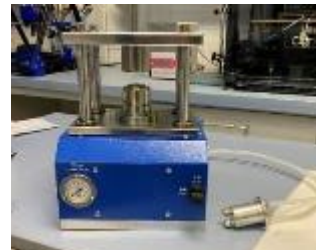
Three electrode cell assembly



Three-Electrode Split Test Cell Configuration



Coin Cell Assembly



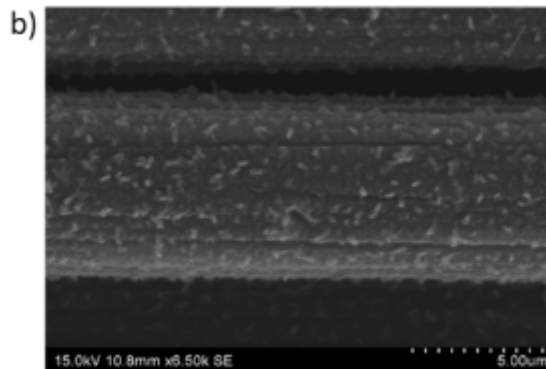
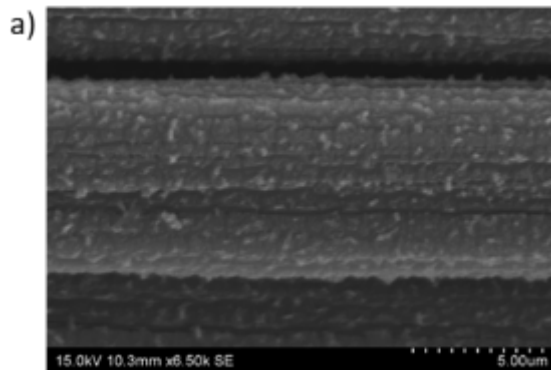
ECT measurements



Battery tester



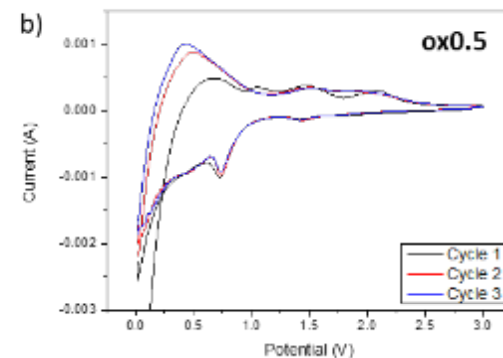
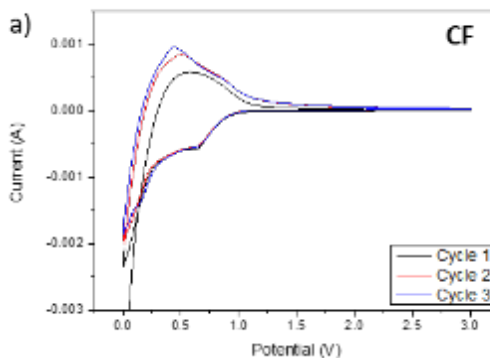
Electrodos para baterías estructurales



SEM images of samples ox0.5 (a), ox1 (b)

Sample	BET Surface Area (m ² /g)	BJH-d Average Pore Volume (cm ³ /g)	BJH-d Average Pore Size (Å)
MIL-100	1281.0	0.19	55.8
ox0.5	134.0	0.56	128.8
ox1	111.7	0.50	135.0
ox2	97.0	0.44	138.0

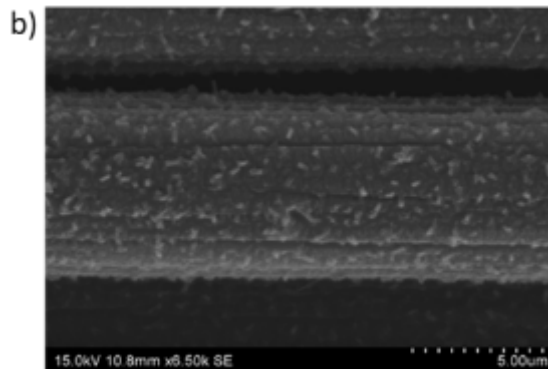
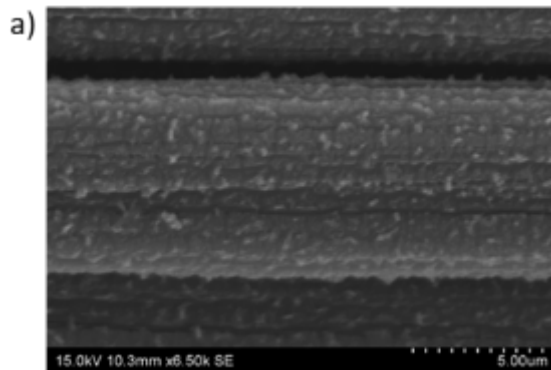
Due to the collapse of the structure during the calcination step, previously discussed, the presence of the thick coating layer appears to have reduced.



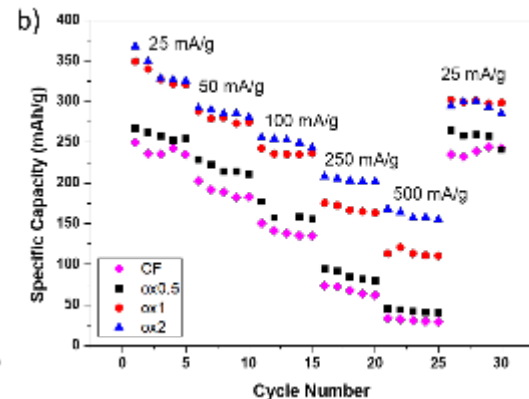
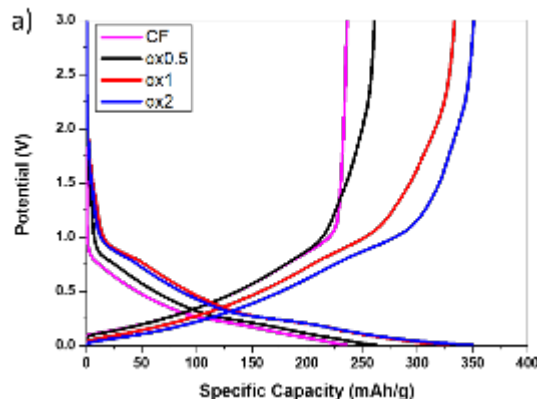
CV profiles of virgin CF (a), and (b) TMO coated samples ox0.5

Peaks at 1.5 and 2 V of the anodic process: oxidation of Fe⁰ to Fe^{II} and Fe^{III}.
Peak at 0.7 V in the cathodic process for the raw CF sample is clearly sharper in the coated samples due to the overlap of the peak related to the reduction of Fe^{II} to Fe⁰

Electrodos para baterías estructurales



SEM images of samples ox0.5 (a), ox1 (b)

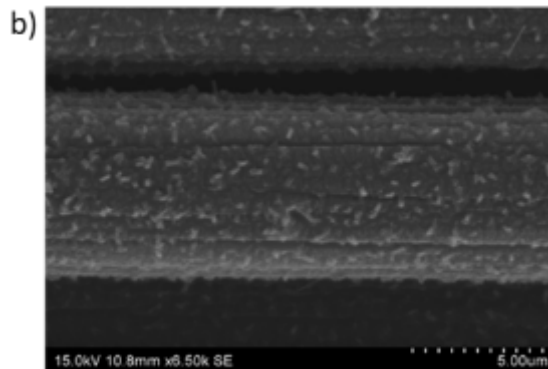
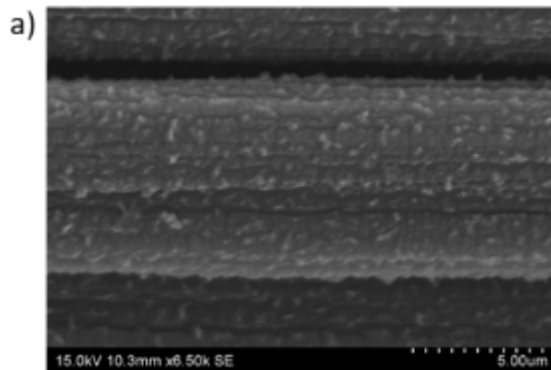


The most readily observable difference between the uncoated CF and the coated samples is the shape of the charge curve starting at 1 V, where the first one shows an almost vertical layout while the coated samples exhibited a plateau as a consequence of the oxidation reactions, which took at 1.5 and 2 V in the anodic process.

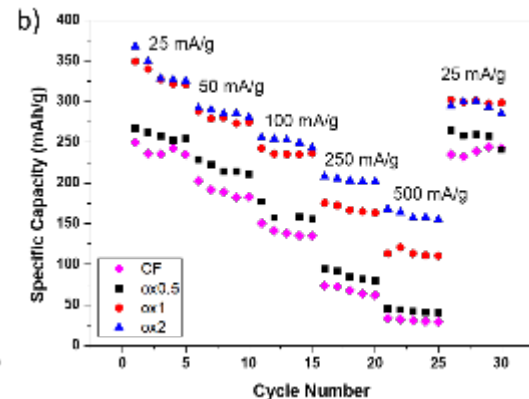
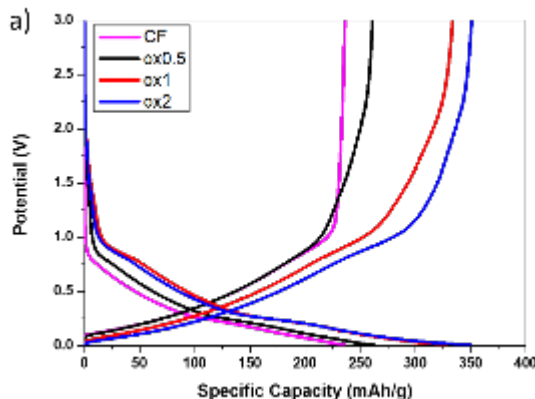
The peak at 0.7 V in the cathodic process is observable in the sample discharges as a small plateau.

The ox2 sample shows a higher specific capacity although the plateaus associated with the coating are larger in the ox1 sample. The reason could be attributed to a better synergy between CF and the coating as the calcination time increases, due to the collapse of the coating, which reduces the layer thickness and therefore the ion-diffusion pathways, decreasing the electrical conductivity.

Electrodos para baterías estructurales



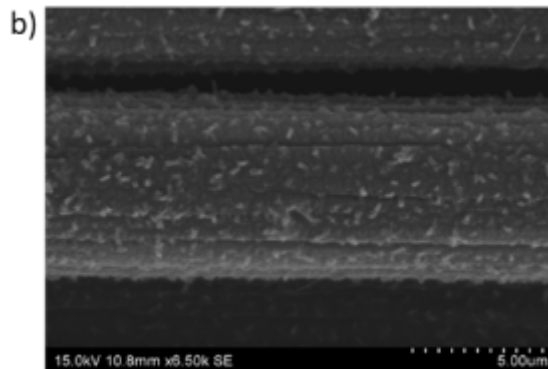
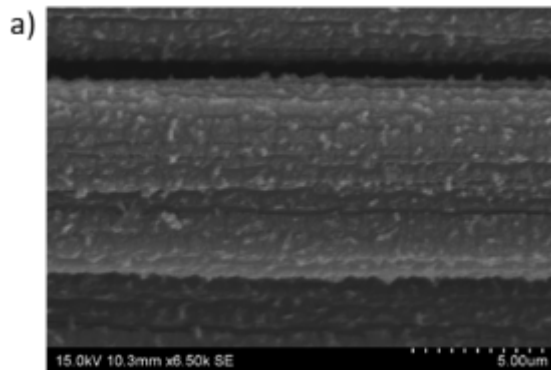
SEM images of samples ox0.5 (a), ox1 (b)



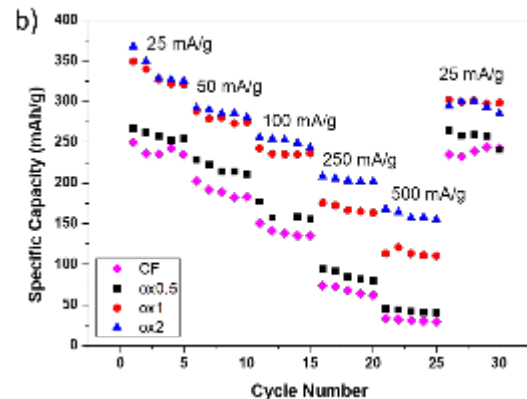
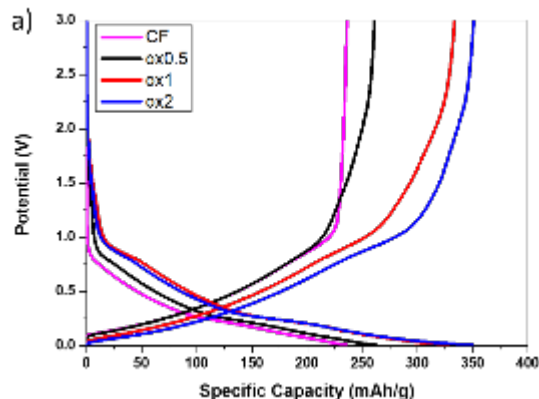
It is notable that all iron oxide coatings improve the specific capacity compared to the uncoated CF samples, which value is 235.6 mAh/g at a current density of 25 mA/g.

The ox0.5 sample has a specific capacity of 257.6 mAh/g at the same current density, a value which only improves the specific capacity of the uncoated CF by 9.3 %. Nevertheless, ox1 and ox2 samples show 327.2 mAh/g and 328.6 mAh/g, respectively.

Electrodos para baterías estructurales



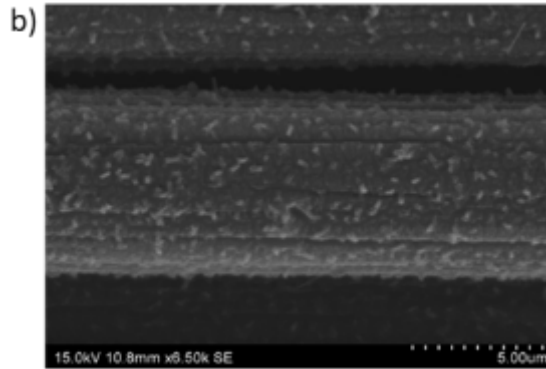
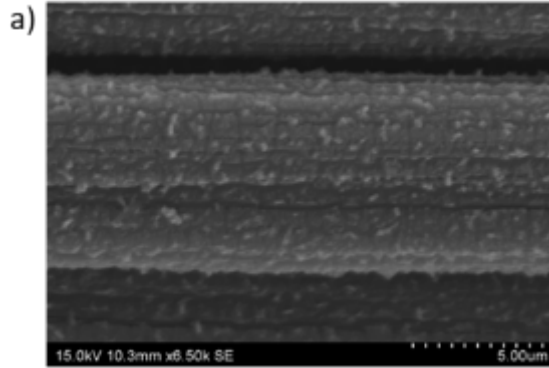
SEM images of samples ox0.5 (a), ox1 (b)



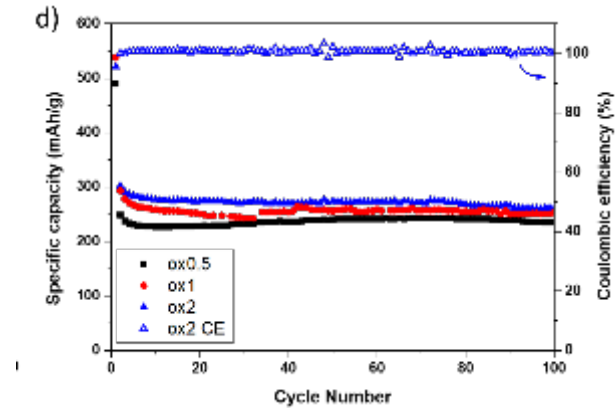
The rate capability and the specific capacity are improved.

Better electrical conductivity of the electrode, confirming the increase in electrical conductivity as the calcination time is extended because the collapse of the structure decreases the ion diffusion pathways.

Electrodos para baterías estructurales



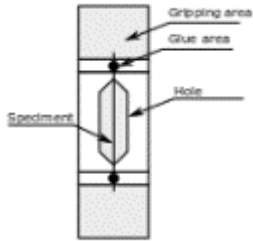
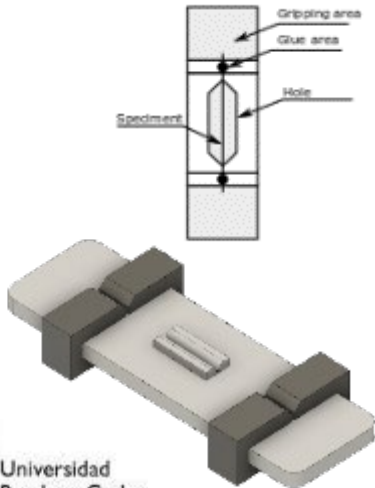
SEM images of samples ox0.5 (a), ox1 (b)



Regarding the coulombic efficiency, the sample ox2 exhibited values close to 100 % from the second cycle, indicating a good reaction reversibility.

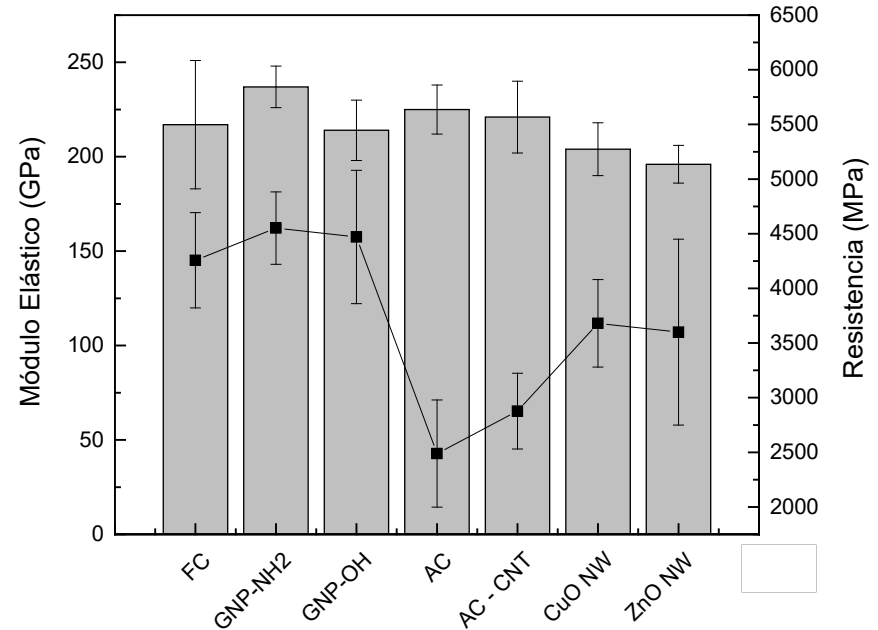
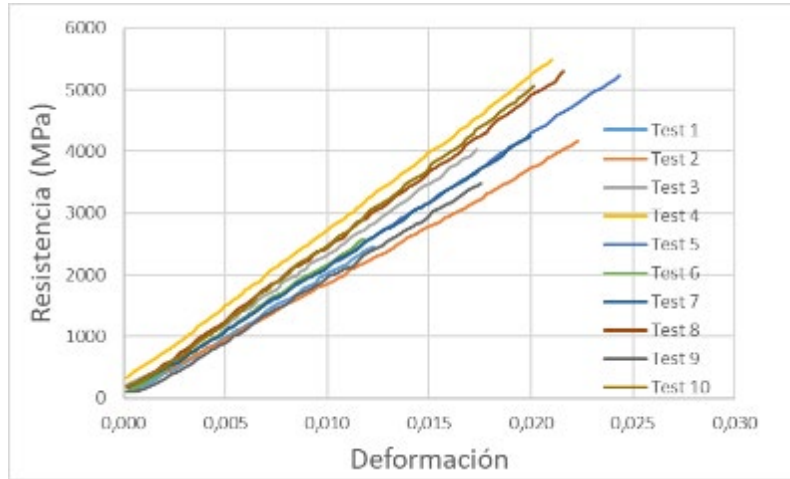
Caracterización mecánica de los electrodos

- Ensayos de tracción de fibra única según la norma ASTM C1557-14 con una micromáquina y una célula de carga de 2 N.
- Ensayo de tracción *in situ* en MEB.
- Diseño e impresión 3D de una plataforma para montaje del ensayo.
 - Filamento de PLA con una impresora Ender 3 Pro, FFF (*Fused Filament Fabrication*) de *Creality 3D*.



Caracterización mecánica de los electrodos:

Ensayos de tracción sobre fibra única



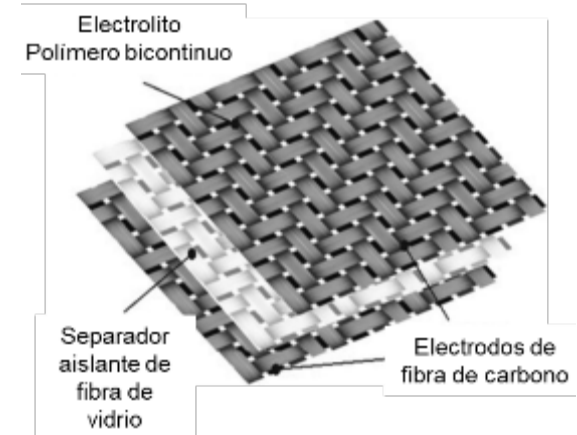
- La modificación superficial de las fibras no afecta al módulo elástico.
- La generación de un AC sobre la superficie de las fibras reduce la resistencia: creación de defectos.

Electrolitos Sólidos Poliméricos

Supercondensador estructural necesita una **matriz polimérica** que sea, al mismo tiempo, **estructural y conductora iónica**.

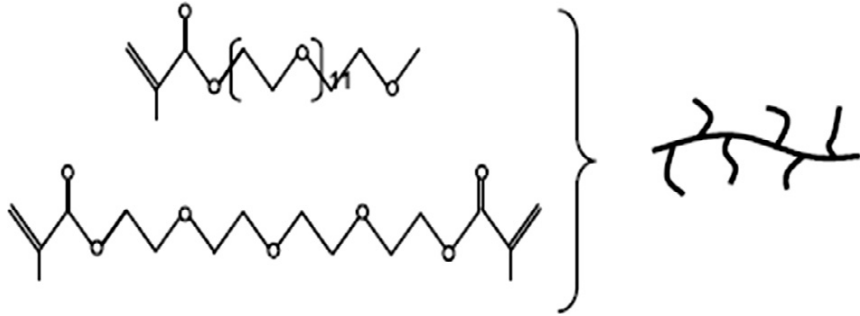
La **rigidez** en los polímeros aumenta con el aumento del grado de reticulación, la cristalinidad u otra disposición de las cadenas de polímeros que reducen su movilidad.

En contraste, el **transporte iónico** en electrolitos poliméricos disminuye al disminuir la movilidad de la cadena de polímeros, por lo que los electrolitos no estructurales son líquidos, mientras que las matrices no conductoras son termoplásticos o termoestables rígidos.

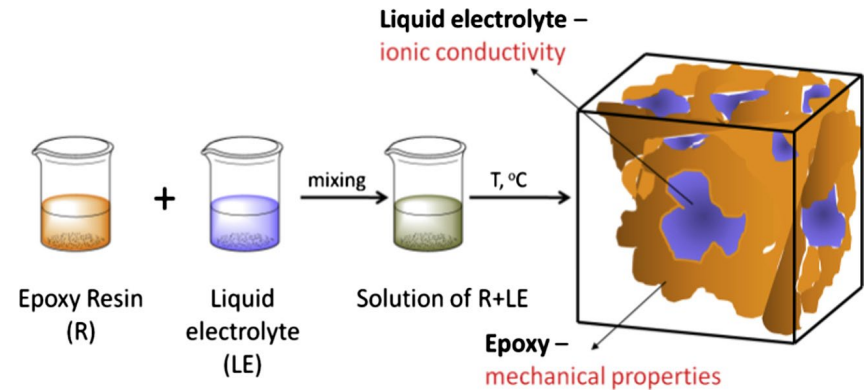


Electrolitos Sólidos Poliméricos

Red tridimensional que combina elementos estructurales reticulados y cadenas ramificadas que permiten el transporte de iones, por lo general de sales de litio o líquidos iónicos



Combinación de resina/s estructural/es con un LI, que tiene una mayor conductividad iónica que los electrolitos sólidos, incorporando además una sal de litio para introducir iones adicionales y controlar la microestructura: **estructura bicontinua** permite la transferencia simultánea de tensiones y el transporte iónico



MATERIALES Y FABRICACIÓN DE LOS SPE

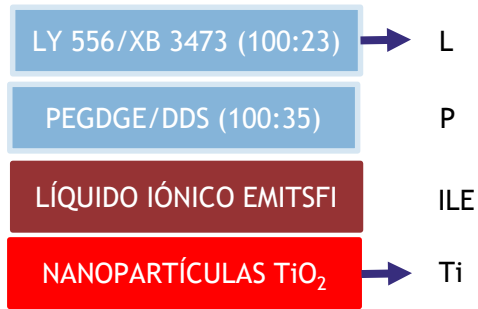


Table 1. Composition of Epoxy Systems Based on L and P as Matrix^a

sample	wt %			
	L	P	ILE	$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
L80P20(ILE)Ti4	52.8	13.2	30	4.0
L80P20(ILE)Al2	54.4	13.6	30	2.0
L80P20(ILE)Al4	52.8	13.2	30	4.0
L73P27(ILE)Ti4	48.2	17.8	30	4.0
L73P27(ILE)Al2	49.6	18.4	30	2.0
L73P27(ILE)Al4	48.2	17.8	30	4.0
L65P35(ILE)Ti4	42.9	23.1	30	4.0
L65P35(ILE)Ti6	41.6	22.4	30	6.0
L65P35(ILE)Ti8	40.3	21.7	30	8.0
L65P35(ILE)Al2	44.2	23.8	30	2.0
L65P35(ILE)Al4	42.9	23.1	30	4.0
L65P35(ILE)Al6	41.6	22.4	30	6.0
L58P42	58	42		
L58P42(ILE)	40.6	29.4	30	
L58P42(ILE)Ti2	39.4	28.6	30	2.0
L58P42(ILE)Ti4	38.3	27.7	30	4.0
L58P42(ILE)Ti6	37.1	26.9	30	6.0
L58P42(ILE)Ti8	36	26	30	8.0
L58P42(ILE)Al2	39.4	28.6	30	2.0
L58P42(ILE)Al4	38.3	27.7	30	4.0
L58P42(ILE)Al6	37.1	26.9	30	6.0
L50P50(ILE)Ti4	33	33	30	4.0
L50P50(ILE)Al2	34	34	30	2.0
L50P50(ILE)Al4	33	33	30	4.0

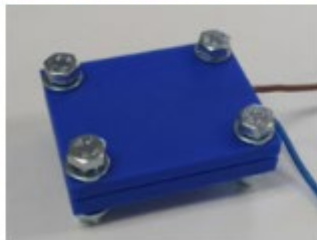
^aL = LY556/XB3473 (100:23), P = PEGDGE/DDS (100:35), ILE = 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO DE LOS SPE

ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECAÍNICO (DMTA)



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)



ANÁLISIS DE CRIOFRACTURAS POR FEG-SEM

CONDICIONES

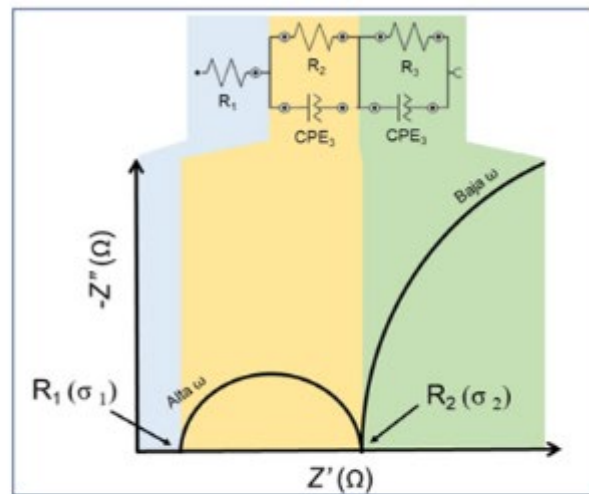
T: $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ o T_{amb} - $180\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $v = 2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $F = 1\text{ Hz}$

CONDICIONES

f: 1 MHz a 0,1 Hz
 $V(\text{AC}) = 30\text{ mV}$
10 valores de f por década
T: 20, 30, 40, 50 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

CONDICIONES

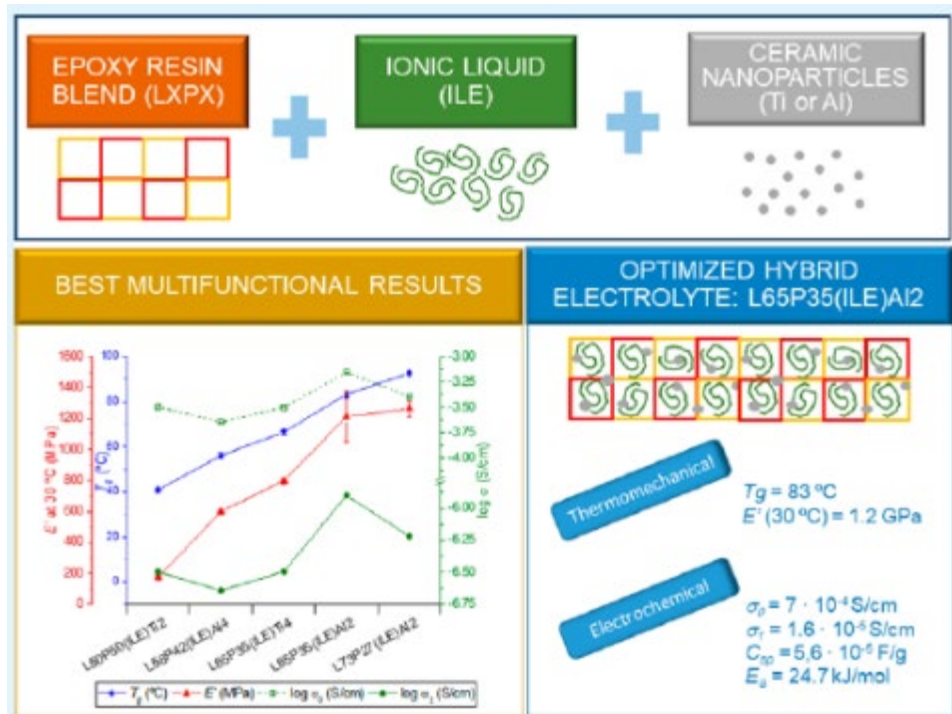
$V = 5 - 6\text{ kV}$
Recubrimiento 5 - 6 nm oro



$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A}$$

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{i\Phi} = Z_0(\cos \Phi + i \sin \Phi)$$

Electrolitos Sólidos Poliméricos



Estrategia para el desarrollo de electrolitos poliméricos sólidos basado en epoxi+ líquido iónico (Li+) y nanopartículas cerámicas

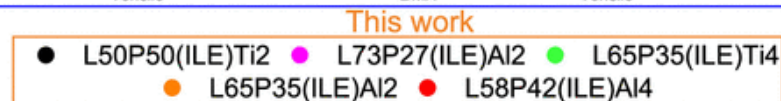
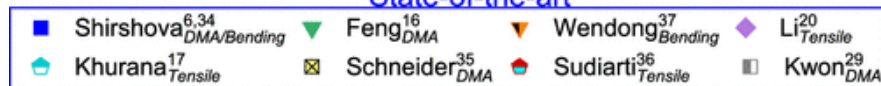
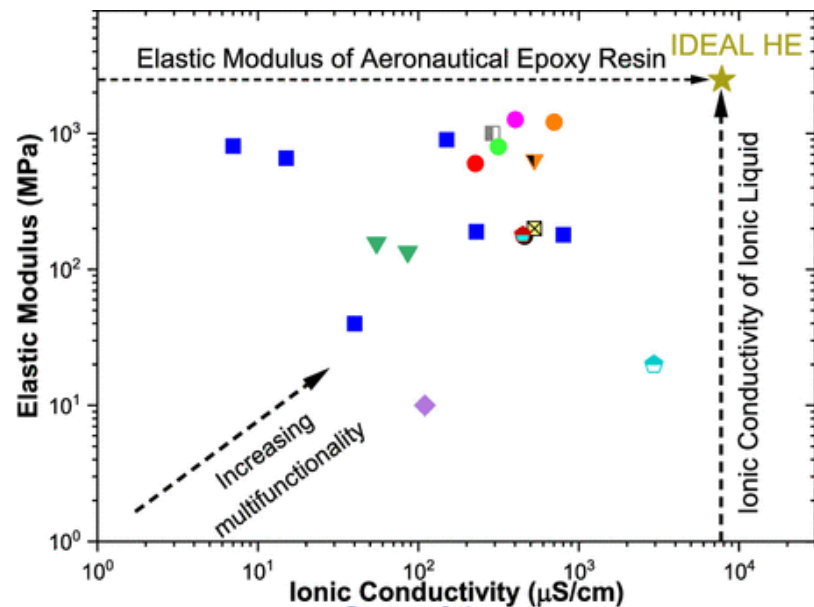
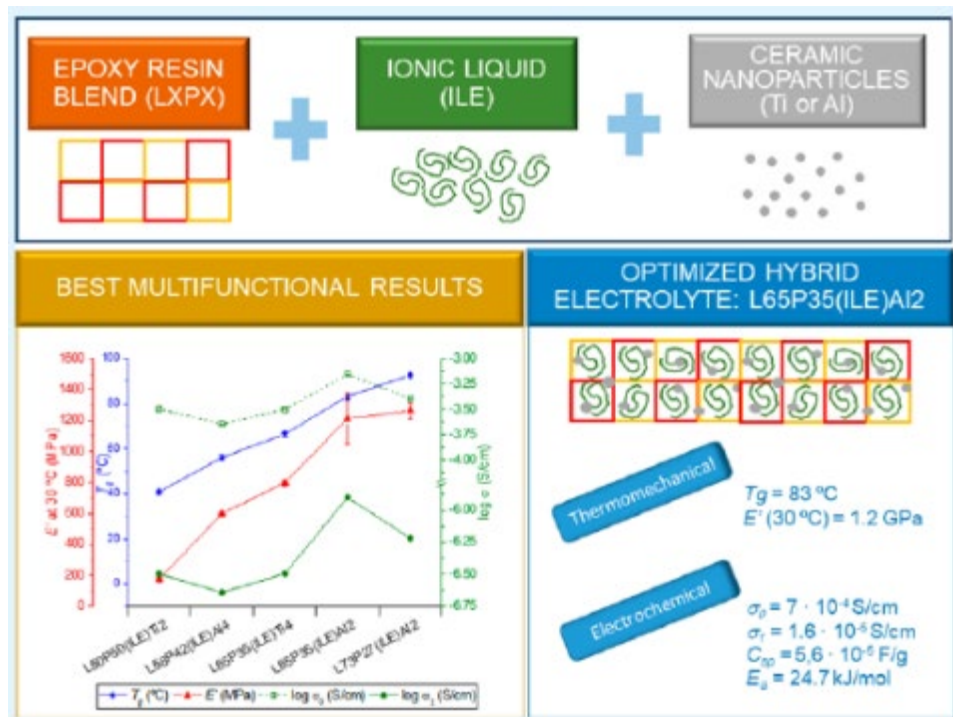


Lewis acid interactions of alumina and a salt.

Al₂O₃: The improvement of the ionic conductivity was attributed to Lewis acid–base type surface interactions of ionic species with O/OH groups on the filler surface.

The alumina used in this study is slightly acidic, so it was possible that the predominant mechanism in ionic conductivity would be through Lewis acid interactions as proposed by Croce et al. Specifically, acidic and neutral Al_2O_3 form hydrogen bonds with anions (TFSI^-) and with oxygens in ethylene oxide chains (PEGDGE), promoting the ionic liquid dissociation and weakening cation–polymer coordination

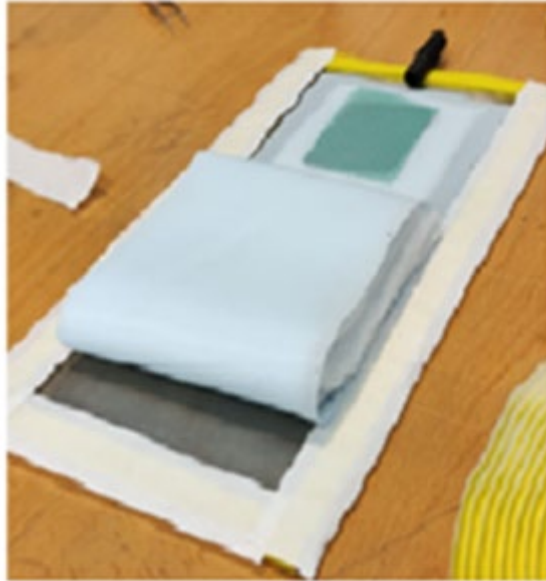
Electrolitos Sólidos Poliméricos



Estrategia para el desarrollo de electrolitos poliméricos sólidos basado en epoxi+ líquido iónico (Li+) y nanopartículas cerámicas

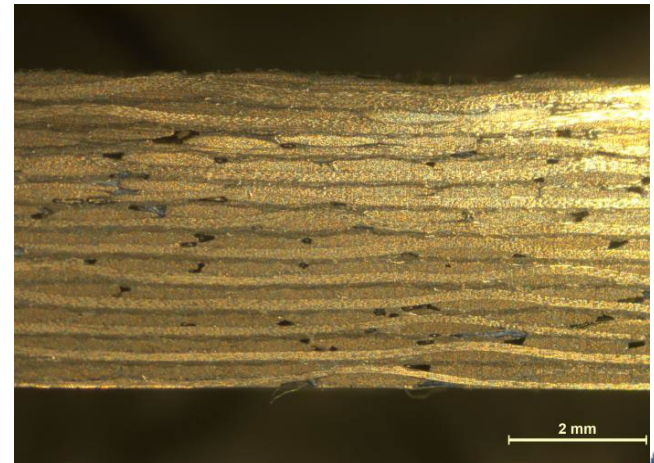
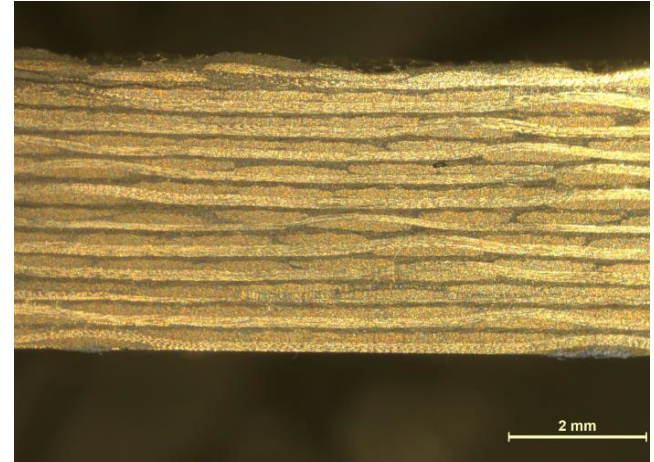
Resultados de módulo elástico y conductividad iónica obtenidos en comparación con el estado del arte

Supercondensadores estructurales

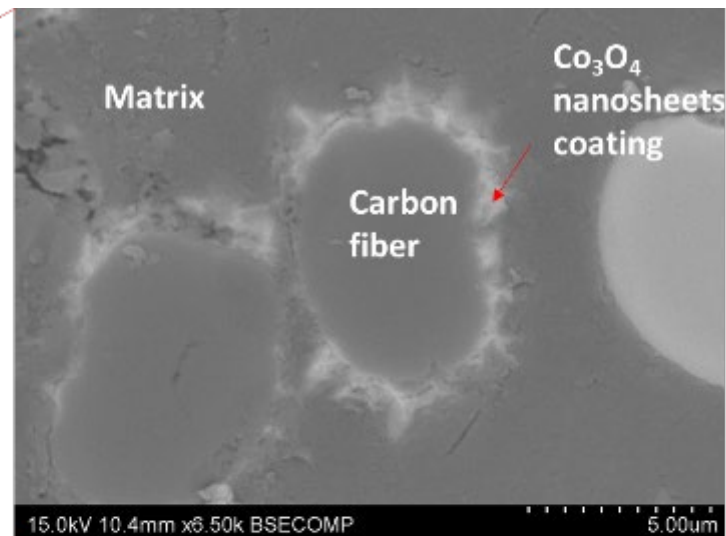
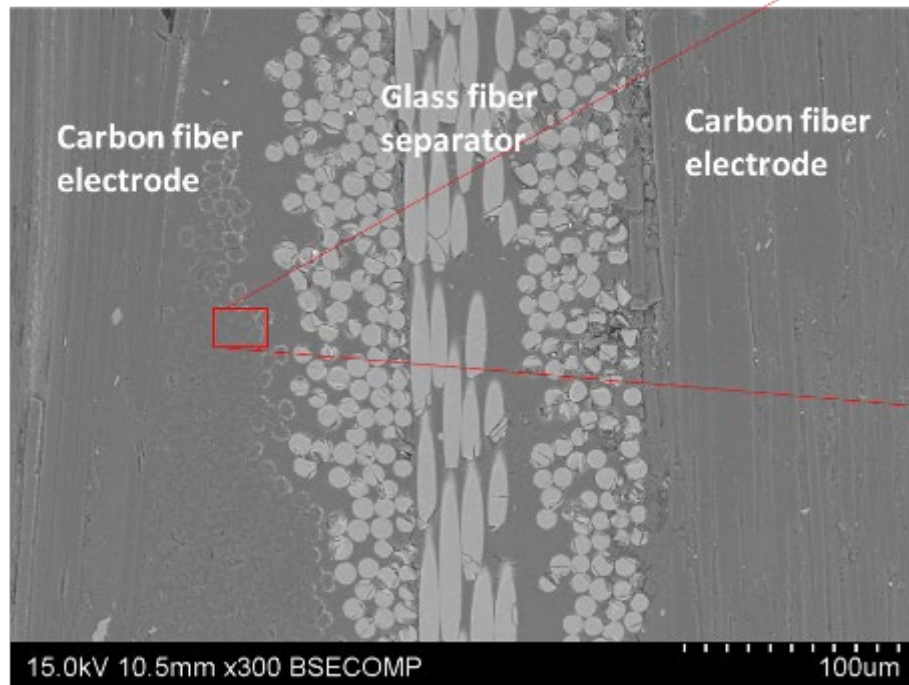


vacio

o

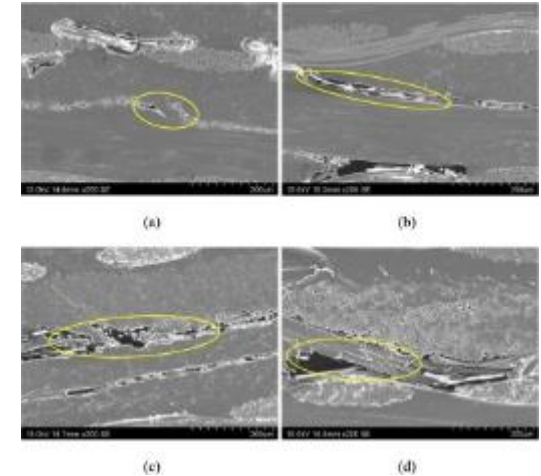
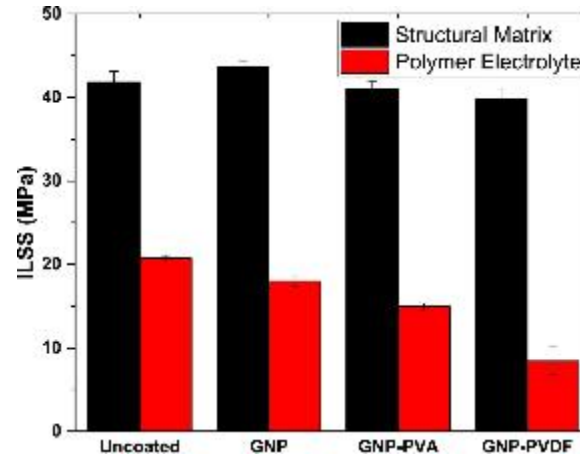


Supercondensadores estructurales



- Solo las fibras exteriores se recubren de Co_3O_4
- Buen mojado de las fibras de carbono y de vidrio por el electrolito sólido polimérico que actúa como matriz.

Supercondensadores estructurales



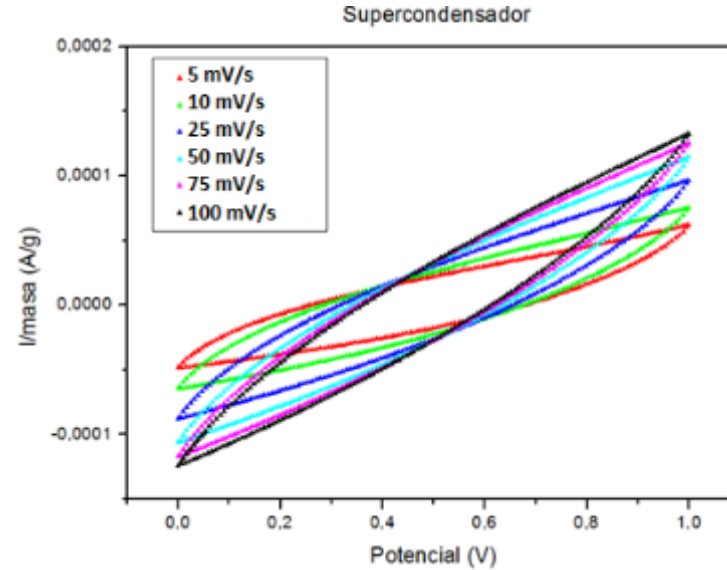
SEM images of CFRPs with structural resin at (a) uncoated, (b) GNP, (c) GNP-PVA and (d) GNP-PVDF conditions. The highlighted regions denote the characteristics of crack propagation in each condition.

La resistencia a cortadura interlaminar en materiales compuestos con resina estructural es de unos 40 MPa y disminuye considerablemente al emplear un electrolito sólido como matriz.

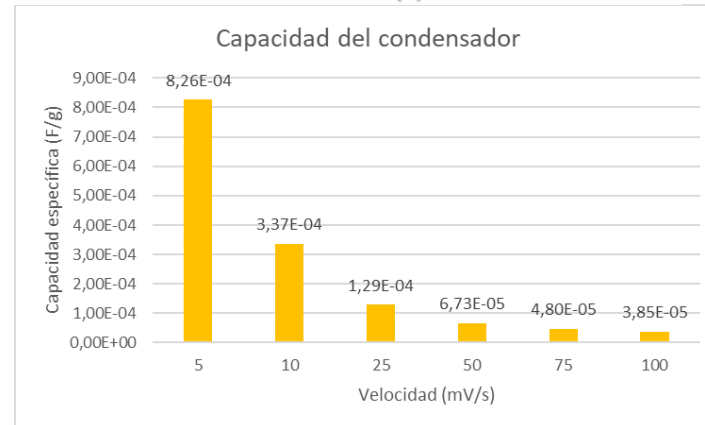
Supercondensadores estructurales



Supercondensador
fabricado

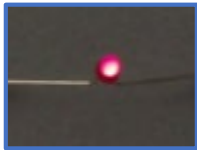


Ensayos
electroquímicos

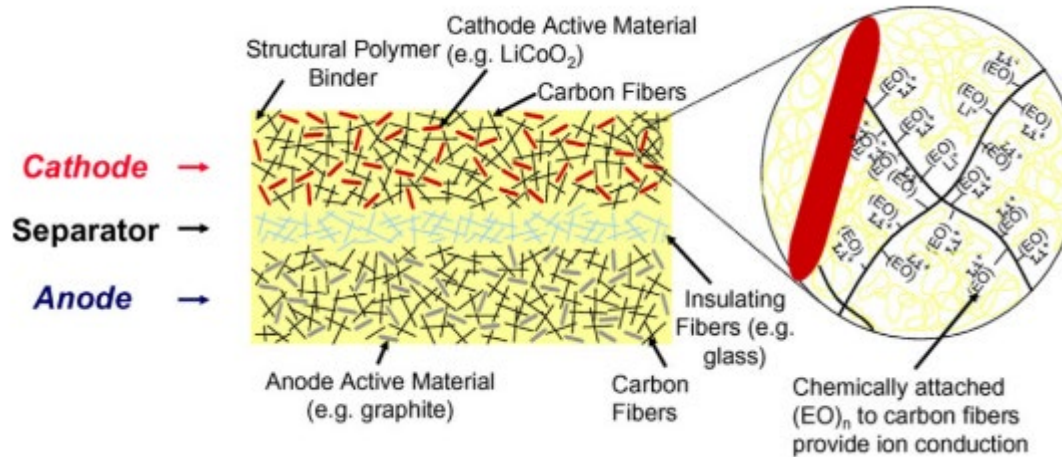


Capacidad
específica

Structural supercapacitor: manufacturing, characterization, proof of concept



Structural Batteries



Design of a structural battery:

- As compared previous image, all particulate fillers are replaced by fibers.
- A high molecular weight polymer serves as the structural polymer binder.
- On the surface of carbon fibers are polyethylene (PEO) oligomers that facilitate lithium ion transport.
- Insulating fibers further reinforce the separator region.

Structural Batteries

The electropolymerisation method discussed above to prepare carbon fibers with a SPE sizing was developed using polymers with high Li-ion diffusion and therefore suitable for batteries.

Leijonmarck et al. assembled a battery using coated fibers as anode, lithium metal as cathode and glass fibers as separators.

The capacity of this material at C/5 was 102 mA h/g.

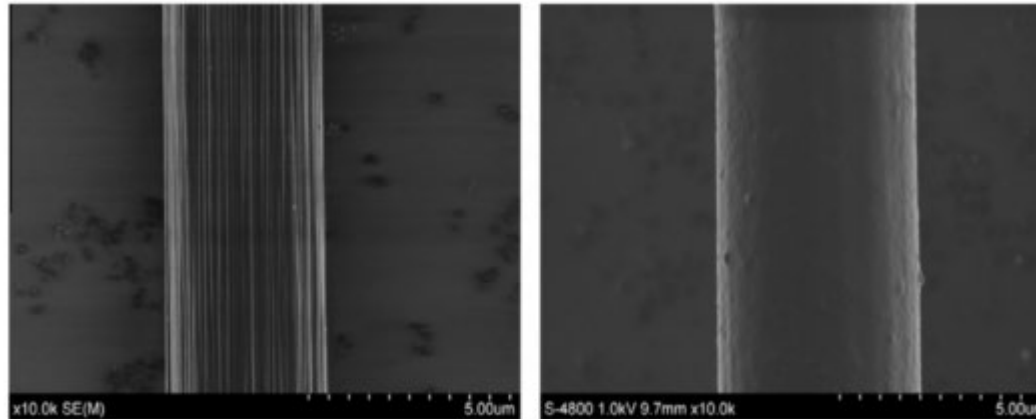


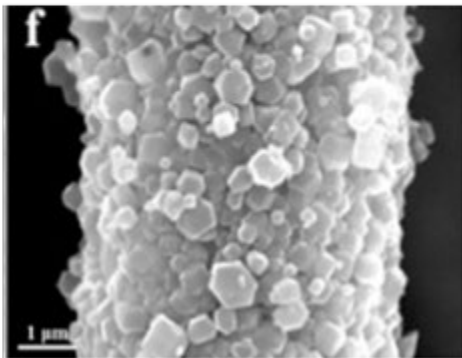
Fig. 11. Uncoated IMS65 (left) and block copolymer SPE coated IMS65 fibres (right).

Leijonmarck S et al. Compos Sci Technol 2013;89:149–57.

Structural Batteries

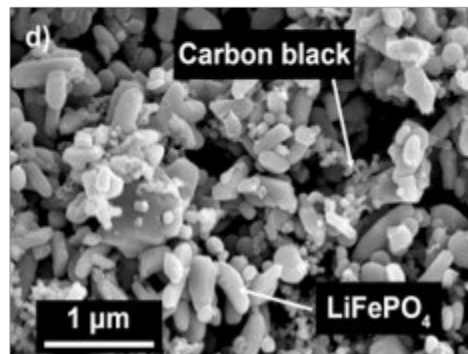
Ánodo:

Recubrimientos de $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ sobre la superficie de FC proporcionando sitios más activos para las reacciones de los electrodos



Cátodo:

Recubrimientos LiFePO_4 /negro de humo la capacidad específica no se pierda con el tiempo



Electrolitos: Sistemas
epoxi+líquido iónico+sal de Li
epoxi+PC+sal de Li

**MUCHAS
GRACIAS**

