

MODELO TÉRMICO DE LOS SUPERCONDENSADORES EDLC PARA APLICACIONES EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Ignacio de la Nuez, José Juan Quintana & Juan Ortega

Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación, IUSIANI
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, islas Canarias, España

Resumen

En este trabajo se realiza una evaluación de supercondensadores (EDLC) como dispositivos de almacenamiento de energía. Se plantea un modelo matemático de naturaleza térmica y eléctrica, tanto para el calorímetro como para un supercondensador, que son necesarios para evaluar las pérdidas de energía existentes en los dispositivos. Se diseña una experimentación para la adquisición de las variables eléctricas (tensión e intensidad) y las respuestas térmicas procedentes de un calorímetro de conducción. Las dimensiones de la célula del calorímetro limitan el tamaño de los EDLC utilizados, seleccionándose dos supercondensadores con capacidades de 4,7 F y 10 F. Las experiencias en los supercondensadores se configuran en diferentes fases sucesivas: inicial→descarga→carga→reposo→descarga, hasta conseguir las mismas condiciones iniciales. Se evalúan los resultados de los ensayos y se calculan los rendimientos de los EDLC como dispositivo de almacenamiento energético, obteniéndose valores cercanos al 40% para el supercondensador de inferior capacidad y del 50% para el de mayor capacidad.

Palabras clave: Supercondensador, EDLC, Modelización, Calorímetro

Abstract

In this work an evaluation of supercapacitors (EDLC) as energy storage devices is performed. So, a mathematical model of thermal and electrical nature is described, as for the calorimeter as for a supercapacitor, which are necessary for evaluating the energy losses in the devices. An experimental procedure is designed to know the electrical variables (voltage and intensity) and the thermal responses obtained by using of a conduction calorimeter. The dimensions of the cell of the calorimeter define the size of the EDLC employed and two supercapacitors with capacities of 4.7 F and 10 F are selected. Experiences in supercapacitors are configured in different successive steps: initial→discharge→charge→rest→discharge up to achieve the same initial conditions. The results of experiments are evaluated and the efficiencies of EDLC as energy storage calculated for the two devices, yielding values closed to 40% for the supercapacitor of inferior capacity and 50% for higher.

Key word: Supercapacitor, EDLC, Modeling, Calorimeter

1. Introducción

Con motivo del elevado consumo energético de los países industrializados se han generado nuevas líneas de investigación en ese terreno, con el fin de encontrar sistemas de producción que sean sostenibles para el medioambiente y rentables económicamente. No obstante, también es importante mejorar los rendimientos técnicos y económicos de los sistemas de producción/consumo actuales, donde es posible establecer otras vías del trabajo científico y tecnológico. Particular interés tiene la temática de trabajo denominada “*almacenamiento de energía*” que ocupa un lugar relevante en la investigación de los sistemas energéticos. En este sentido, a los tradicionales sistemas que utilizan los fundamentos energéticos como los de: cambios de estado, procesos termoquímicos, gradientes térmicos (denominados también por *calor sensible*), y otros, se unen otras investigaciones, refiriéndonos aquí al uso de supercondensadores o condensadores electroquímicos.

En el campo de la energía eléctrica se han impulsado trabajos relacionados con el almacenamiento de carga utilizando supercondensadores EDLC (Electrical Double-Layer Capacitors). Genéricamente, los supercondensadores son dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica y se caracterizan por una respuesta rápida durante los ciclos de carga y descarga, pudiendo proporcionar potencias elevadas y presentar un tiempo de vida duradero en esos ciclos. No obstante, de manera particular, el EDLC dispone de unas cualidades complementarias, ya que es capaz de almacenar mayor energía eléctrica que los condensadores convencionales y suministran mayor potencia que las baterías [1,2]. Aunque las baterías muestran mayores densidades de energía eléctrica, tienen capacidades de utilización de potencia más bajas y ciclos de vida más cortos. El comportamiento entre las variables eléctricas (intensidad y tensión) de los EDLC ha sido analizado en diversos trabajos, que han dado lugar a modelos que evolucionan con el conocimiento, y que van desde sencillas redes de circuitos pasivos [3,4], a elementos pasivos con coeficientes variables [5,6], y a elementos de carácter fraccionado [7-10]. Todos ellos se corresponden con modelos dinámicos para simular o, en algunos casos, controlar los supercondensadores. La relación existente entre la intensidad y la tensión en algunos condensadores convencionales es una expresión en derivadas fraccionadas [11]. Así, una red eléctrica compuesta con infinitos elementos RC puede ser modelada por ecuaciones diferenciales fraccionales [12,13]. Por otro lado, algunas aportaciones han sido realizadas sobre el comportamiento térmico de los EDLC en los procesos de carga, descarga y reposo [14,15], con estudios específicos en calorimetría, donde se proponen modelos lineales para estudiar su comportamiento [16-18].

En este trabajo se plantea un modelo que recoge las variaciones térmicas del proceso de carga, reposo y descarga de los EDLC, cuya verificación consideramos importante, por requerir de una instrumentación muy específica. Entre otros aspectos, con el modelo se pretende evaluar la capacidad y el rendimiento que pueden ofrecer estos dispositivos para su empleo en sistemas de almacenamiento energético.

2. Modelo matemático y calibración de un calorímetro de conducción

La instrumentación experimental utilizada para este trabajo se refiere específicamente a un microcalorímetro Calvet, de elevada resolución, con capacidad para registrar las pequeñas variaciones térmicas que puedan generarse en los EDLC. En la Figura 1 se muestra un esquema del interior de las dos termopilas, conectadas en oposición para generar una señal diferencial, con la distribución de termopares para

recoger la señal emitida por las celdas/contenedores que se introducen en el interior de las termopilas. En esta sección se desarrolla el modelo térmico utilizado en calorímetros

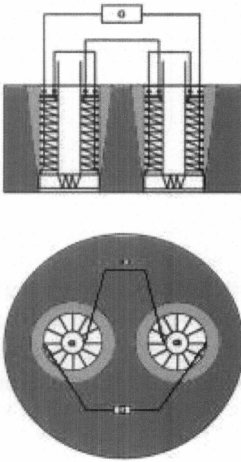


Figura 1. Sección transversal de termopilas y montaje diferencial

de esta naturaleza, y que constituye el fundamento del prototipo matemático para implementar el modelo térmico de los EDLC [18]. La modelización térmica de un calorímetro tiene su fundamento en una analogía clásica de circuitos RC [19], pero empleando elementos con capacidades térmicas y parámetros característicos de los acoplamientos, para los que se necesita considerar la naturaleza de los materiales, el medio exterior, etc. Es decir, parámetros que se corresponden con las conductividades, o bien con resistencias térmicas.

El balance energético establecido en términos de la potencia $\dot{w}_j(\theta)$, que se disipa en un determinado tiempo θ en un cuerpo j , establecido en el aparato, se escribe mediante la siguiente ecuación.

$$\dot{w}_j(\theta) = c_j \frac{dT_j(\theta)}{d\theta} + \sum_{j \neq k} \dot{p}_{jk} [T_j(\theta) - T_k(\theta)] + \dot{p}_{j0} [T_j(\theta) - T_0(\theta)] \quad (1)$$

Siendo c_j la capacidad térmica del elemento j considerado, que suponemos constante en la ecuación de balance, al igual que los coeficientes p_{jk} y p_{j0} , que son, respectivamente, las conductancias térmicas (la inversa de las resistencias) entre los elementos j - k y entre el elemento j y el entorno. La ecuación (1) representa el balance energético aplicado a un elemento j , y establece que la potencia disipada se reparte en tres términos, uno, el más importante, el que corresponde a la potencia absorbida por el elemento y luego, aquellos que pertenecen a la disipación hacia los elementos contiguos k , y hacia el bloque termostático del aparato que contacta directamente con el entorno exterior. Otra forma de expresar la ecuación (1) es referenciando las distintas temperaturas que aparecen en dicha expresión en relación a la exterior, que se supone constante, es decir, si se establece la siguiente diferencia: $\chi(\theta) = T(\theta) - T_0(\theta)$, entonces, el balance puede reescribirse como:

$$\dot{w}_j(\theta) = c_j \frac{d\chi_j(\theta)}{d\theta} + \sum_{j \neq k} \dot{p}_{jk} [\chi_j(\theta) - \chi_k(\theta)] + \dot{p}_{j0} \chi_j(\theta) \quad (2)$$

En ocasiones, los sistemas térmicos pueden modelarse como simples circuitos eléctricos y las ecuaciones diferenciales que se obtienen son de coeficientes constantes, lo que equivale a plantear el problema como un sistema de parámetros concentrados. Evidentemente, cuando en la analogía eléctrica se aumenta el número de elementos, como resistencias y condensadores ideales, se genera un modelo más preciso con mejores resultados.

Agrupando las ecuaciones que definen la ecuación genérica (2) para los diferentes cuerpos del calorímetro y utilizando una notación matricial basada en las variables de estado que coinciden con el flujo calorimétrico, dicha ecuación puede

representarse de esta otra forma, cuando se trata de N cuerpos:

$$\begin{pmatrix} \dot{\chi}_1 \\ \dot{\chi}_2 \\ \dots \\ \dot{\chi}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\sum_{k \neq 1} p_{1k} - p_{10}}{c_1} & \dots & \dots & \frac{p_{1n}}{c_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{p_{1n}}{c_n} & \dots & \dots & \frac{-\sum_{k \neq n} p_{nk} - p_{k0}}{c_n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \dots \\ \chi_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{c_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{c_n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{w}_1(\theta) \\ \dots \\ \dot{w}_n(\theta) \end{pmatrix} \quad (3)$$

Con: $\chi_s = (0 \dots K_p \dots 0)(\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n)^t$ (4)

El modelo genérico planteado ahora mediante la expresión matricial (3) debe aplicarse al caso del dispositivo experimental empleado en este trabajo. En concreto, parece suficiente para el calorímetro mencionado antes, considerar un modelo con dos cuerpos únicamente, ver Figura 1. Con estas condiciones la expresión de la ecuación (3) se reduce convenientemente a la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} \dot{\chi}_1 \\ \dot{\chi}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-p_{12} - p_{10}}{c_1} & \frac{p_{12}}{c_1} \\ \frac{p_{12}}{c_2} & \frac{-p_{12} - p_{20}}{c_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{c_1} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \dot{w}_1(\theta) \quad (5)$$

Deshaciendo la forma matricial de (5) se retorna a expresiones más concretas, análogas a la de la ecuación (2), cuando se emplea una única potencia de disipación en el cuerpo 1 y la salida, o la representación del efecto energético en el termograma del calorímetro, que se consigue en el cuerpo 2. De aquí surgen las relaciones:

$$\begin{aligned} \dot{w}_1(\theta) &= c_1 \frac{d\chi_1(\theta)}{d\theta} + p_{12} [\chi_1(\theta) - \chi_2(\theta)] + p_{10} \chi_1(\theta) \\ 0 &= c_2 \frac{d\chi_2(\theta)}{d\theta} + p_{12} [\chi_2(\theta) - \chi_1(\theta)] + p_{20} \chi_2(\theta) \end{aligned} \quad (6)$$

La expresión puede reducirse aún más si se aplica el modelo calorimétrico a un solo cuerpo. En ese caso, la simplificación obtenida conduce a la conocida ecuación de Tian [20]. La respuesta eléctrica del calorímetro viene dada por el termograma que suministra (normalmente en μV) y será proporcional a la diferencia de temperaturas entre el elemento 2 y el bloque, escribiéndose: $\chi_s(\theta) = K_p [T_2(\theta) - T_0(\theta)]$. A partir de la ecuación (5) se establece una alternativa para conseguir la función de transferencia, y así definir una relación matemática entre los valores de salida χ_s y de entrada \dot{w}_1 en el dominio de Laplace, ver Anexo I. Así, a partir de la forma matricial (5) se consigue un sistema de dos constantes de tiempo y una ganancia, que se presentan como:

$$G(s) = \frac{(K_p / p_{20})}{\frac{c_1 \cdot c_2}{p_{12} \cdot p_{20}} s^2 + \frac{(p_{12} + p_{20}) \cdot c_1 + p_{12} \cdot c_2}{p_{12} \cdot p_{20}} s + 1} \quad (7)$$

que también puede escribirse, para simplificar la notación, mediante:

$$G(s) = \frac{K}{(\tau_1 \cdot s + 1) \cdot (\tau_2 \cdot s + 1)} = \frac{K}{\tau_1 \cdot \tau_2 \cdot s^2 + (\tau_1 + \tau_2) \cdot s + 1} \quad (8)$$

Ecuación que se establece como el modelo térmico del calorímetro.

2.1. Calibración del calorímetro

La experimentación de este trabajo ha consistido en la consecución de datos mediante las respuestas temporales de las variables eléctricas y térmicas que se generan en los procesos de carga, reposo y descarga en los EDLC. En la Figura 2 se muestra el esquema del dispositivo diseñado para llevar a cabo los ensayos. La adquisición se refiere a dos tipos de variables: eléctricas y térmicas. Las de naturaleza eléctrica se consiguen mediante un sistema de adquisición de datos de la tensión e intensidad en el EDLC, mientras que, para la observación de las variables térmicas, se emplea un calorímetro de conducción MS80D, de Setaram (Lyon, Francia). En relación a esas variables eléctricas $[V(\theta), I(\theta)]$, el registro en PC se realizó con un periodo de muestreo de 0,1 s. La variable térmica $[T(\theta)]$ se genera en la denominada célula-laboratorio del calorímetro, con una potencia que se capta por los termopares existentes en el bloque calorimétrico, o sea, la potencia suministrada en la célula se refleja en una señal eléctrica proporcional a la salida. La célula del calorímetro tiene unas dimensiones de 16,92 mm de diámetro y 80 mm de altura, y su volumen útil es de 15 cm^3 . El número de termopares en la termopila que incluye a las dos células (ver Figura 1) es de 480 proporcionando una sensibilidad de $55 \mu\text{V/mW}$ aproximadamente [20].

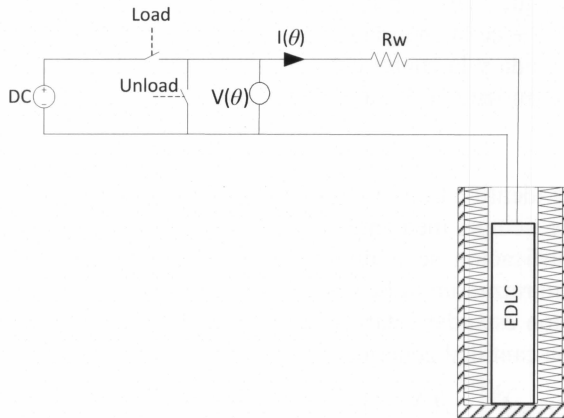


Figura 2. Montaje experimental del conjunto termopila calorimétrica-EDLC

Debido a la propia construcción del sistema calorimétrico, es necesario realizar una calibración previa. Esta se llevó a cabo mediante diferentes ensayos para determinar la ganancia del aparato. Se realizó un experimento generando una disipación térmica conocida, a través de una resistencia ($\approx 100 \text{ ohms}$), lográndose así una respuesta del equipo. El área del termograma que resulta es proporcional a la energía disipada. La relación entrada/salida define la constante del aparato que coincide con la ganancia indicada en la ecuación (8).

Existe una relación que se cumple en estos ensayos considerando el principio de balance energético. La de entrada, $V(\theta) \cdot I(\theta)$, se distribuye en una cantidad disipada en el cableado externo al calorímetro, y en la energía que recoge el calorímetro (a través de la resistencia). La ecuación es:

$$E_i = E_w + E_c \quad (9)$$

Se realizaron varios ensayos y se cuantificaron los términos que aparecen en la ecuación (9), ver Tabla 1. Las pérdidas en el cableado se calcularon mediante el producto del cuadrado de la intensidad introducida por el tiempo del ensayo, $[J \cdot \text{ohm}^{-1}]$. El valor aproximado de la resistencia del cableado externo es del orden del 1% con respecto a la resistencia introducida en el calorímetro, lo que permite calcular los valores de E_w . La última columna de la Tabla 1 muestra los valores numéricos de áreas definidas por los termogramas que resultan de las respuestas de los ensayos.

Tabla 1. Resultados de los ensayos para la calibración (resistencia 100 Ω).

No. ensayo	Energía de entrada (J)	Energía disipada en el cable, carga (J/ohm)	Área carga $\cdot 10^5$ ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)
1	5,486	0,05622	3,4378
2	5,503	0,05642	3,4404
3	5,478	0,05610	3,4300
4	49,181	0,49766	31,1609
5	49,245	0,50197	31,2055

Se observa que las pérdidas de energía en el cableado representan aproximadamente el 1% de la energía de entrada. Se realiza una correlación lineal entre los valores de la segunda y la cuarta columna de la Tabla 1 y se consigue una relación entre el área del termograma y la energía absorbida por la célula. La ecuación conseguida es,

$$A_c(\mu\text{V} \cdot \text{s}) = 63349,8 \cdot E_c \quad (10)$$

Alternativamente, se identificaron los tres coeficientes de la ecuación (8), la ganancia y las dos constantes de tiempo, mediante una correlación utilizando el software Matlab[®]. El proceso de identificación se realizó calculando los parámetros de la función de transferencia que minimizan un índice estadístico o función objetivo FO , que, para este caso, fue la desviación estándar establecida de la siguiente forma para valorar el grado de correlación de una cantidad genérica “y”.

$$FO = \left[\sum_{i=1}^N (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}})^2 \right]^{0,5} / (N-1) \quad (11)$$

En la Tabla 2 se muestran los datos de la identificación de los ensayos agrupados en dos bloques, dependientes de la energía suministrada. La primera fila de datos corresponde a los de pequeña energía y la segunda a los de mayor. Las dos primeras columnas muestran las dos constantes de tiempo de la función de transferencia y la tercera a la ganancia; la cuarta y última son la desviación estándar obtenida en la correlación.

Tabla 2. Coeficientes de la función de transferencia para la calibración

τ_1 (s)	τ_2 (s)	K ($\mu\text{V}/\text{W}$)	FO (μV)
152,95	29,43	62450,00	7,5
151,86	34,80	63218,72	7,9

El valor de la ganancia, que también puede considerarse como una medida de la sensibilidad, se muestra en la Tabla 2 y coincide con el ajuste obtenido mediante la

ecuación (10). A título de ejemplo, se muestra en la Figura 3 la respuesta temporal experimental y la del modelo obtenido.

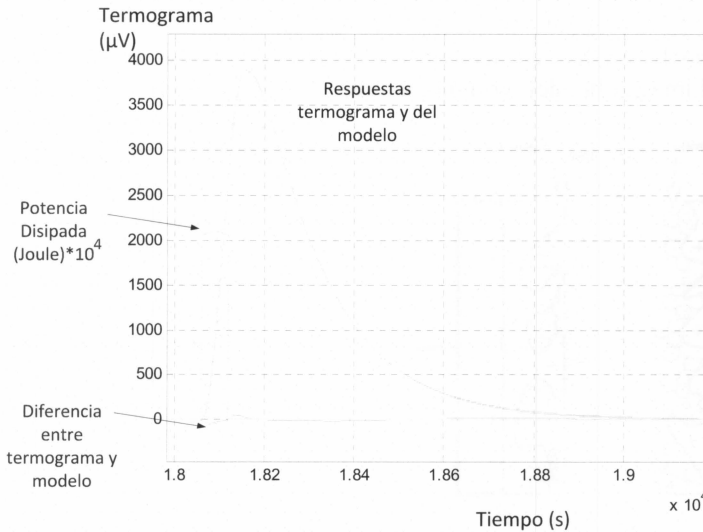


Figura 3. Respuestas calorimétrica y del modelo para la calibración

3. Los supercondensadores como dispositivos de almacenamiento energético

3.1. Generalidades de los EDLC

Los EDLC son dispositivos que están siendo incorporados en numerosas aplicaciones e investigaciones relacionadas con la energía eléctrica [1]. La construcción de esos dispositivos con nuevos materiales de elevada área interna y electrodos de pequeña resistencia, ha conducido a la fabricación de condensadores que acumulan mucha energía eléctrica. Incluso, a pesar de la complejidad de estos elementos, muchos investigadores han conseguido modelos que son aplicables en rangos específicos de su funcionamiento. La mayoría de esos modelos utilizan técnicas heurísticas [9,10], o modelos basados en los procesos físicos que se generan en los supercondensadores [8], utilizando un número elevado de variables que aumentan con la precisión exigida [4,5]. La experimentación que se realiza sobre estos dispositivos, corresponde a los procesos de carga, reposo y descarga, durante largos intervalos de tiempo y muestran un comportamiento muy complejo que impide conseguir una modelización precisa, hecho que dificulta la aplicabilidad de los EDLC a los sistemas de *almacenamiento* energético. Los procesos de carga y descarga son rápidos y se realizan en cortos intervalos de tiempo, debido a que la intensidad puede alcanzar valores elevados en los EDLC. Por otro lado, los procesos de difusión aparecen posteriormente a los de carga, o en los intervalos posteriores a pequeñas descargas. El *almacenamiento* de energía eléctrica en los supercondensadores basados en carbono se basa en la formación de una doble capa eléctrica en la interfase entre un electrodo sólido y una solución que actúa de electrolito. Este mecanismo (que no es el clásico de los condensadores) permite altas velocidades de carga y descarga, con ciclos de vida prácticamente ilimitados, haciendo que los supercondensadores puedan adecuarse a aplicaciones de alta potencia.

Los supercondensadores utilizan normalmente electrolitos orgánicos, como son los líquidos iónicos (LIs), sustancias formadas por dos iones (catión y anión) bastante asimétricos y su elección depende de la naturaleza de la aplicación. Específicamente, en el caso de los EDLC uno de los electrolitos empleados es el tetrafluoroborato $[F_4B]$ de tetraetilamonio $[C_4H_{12}N]^+$ en acetonitrilo, pero que también pueden ser otros, como derivados del imidazolio, del piridinio, u otros. Debido a la enorme variedad de cationes

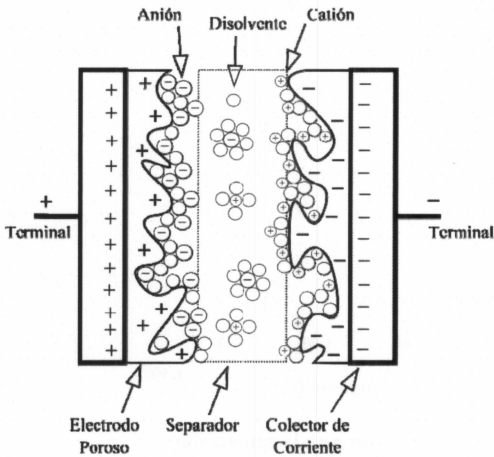


Figura 4. Esquema del interior de un EDLC

y aniones que pueden emplearse para *construir* un “líquido iónico” existen ilimitadas posibilidades de diseñar el más adecuado para una aplicación concreta. En el esquema de la Figura 4 se presenta la distribución de iones en un supercondensador. Nuestro grupo de investigación ha trabajado con derivados del piridinio [21-23], para conocer el comportamiento fisicoquímico de tres isómeros del $[bXmpy]$ $[F_4B]$ y analizar la influencia de la posición del grupo $-CH_3$ en el anillo piridínico. En este sentido, hay un amplio campo de trabajo abierto para la investigación, en busca del electrolito más adecuado.

La evolución del ordenamiento de los iones dentro del electrolito genera disipación energética, de la que una parte es aprovechable y otra no. La variación térmica que se realiza en el EDLC durante el proceso de carga, reposo y descarga es un trabajo novedoso y la obtención de resultados de naturaleza térmica/energética en los supercondensadores requiere de unos ensayos en laboratorio empleando una instrumentación específica [17]. Por ello, los ensayos experimentales de carga, difusión y descarga de los EDLC se ha realizado en nuestro laboratorio monitorizando las variables eléctricas y térmicas en la terna de procesos indicados. La utilización de un sistema de adquisición de datos de las variables eléctricas de intensidad y de tensión durante los ensayos, con toma simultánea de las variables térmicas que se generan en el EDLC utilizando un calorímetro, permite conocer más exhaustivamente la naturaleza de los procesos en los supercondensadores.

3.2. Comportamiento térmico de los EDLC

Los modelos térmicos para los EDLC han sido estudiados por algunos investigadores y donde se tienen en cuenta los procesos de carga y descarga energética. Dichos procesos pueden aprovecharse en aplicaciones concretas que demanden energía previamente “almacenada”. La potencia \dot{w} introducida en un EDLC da lugar a una disipación de energía calorífica, de difícil cuantificación con exactitud por el desconocimiento del verdadero proceso que la produce en el EDLC. No obstante, el análisis de la energía disipada puede llevarse a cabo de dos formas: (a) utilizando modelos basados en parámetros concentrados, con resistencias equivalentes, o bien, (b) mediante sistemas fraccionados (resistencias distribuidas) que son valores aproximados, ya que no son adecuados a la respuesta térmica que se hubiese generado por una

resistencia ideal [4]. Concretamente, la energía térmica disipada se modela mediante la existencia de resistencias disipativas y el cuadrado de la intensidad que lo atraviesa, ver Figura 5. La generación de potencia proviene de la ordenación adecuada de los iones existentes en el electrolito, ver **sección 3.1**. La evolución de la potencia, y también de la temperatura en los EDLC, depende de varios factores adicionales que a continuación se comentan.

Uno de los aspectos que puede ser considerado se refiere al diseño de los EDLC, que son geoméricamente de forma cilíndrica exteriormente. En su interior se configura como un arrollamiento en espiral que engloba la longitud total del supercondensador, con el propósito de optimizar las dimensiones del mismo. Otra causa destacada en los EDLC consiste en dos electrodos, electrolito y separador [24,25]. Todo ello complica el modelo térmico y su dinámica. Existen algunos trabajos cuyo análisis experimental dan una respuesta que se aproxima a un sistema de primer orden [26,27], ver Figura 4. Por ello, cada una de las dos fuentes de energía en el EDLC se modela por un sistema de primer orden, ganancia y constante de tiempo, que representa la generación de potencia térmica en el EDLC cuando se aplica una intensidad en el proceso de carga o descarga.

En la Figura 5 se muestra el esquema del modelo propuesto, que consiste en la superposición del modelo disipativo de energía dentro del EDLC y del calorímetro, ya definido con anterioridad, mediante la ecuación (8). Las señales de entrada son dos, la intensidad y el cuadrado de la intensidad; el modelo de generación de potencias consiste en un sistema de primer orden con ganancia y constante de tiempo para cada señal de entrada.

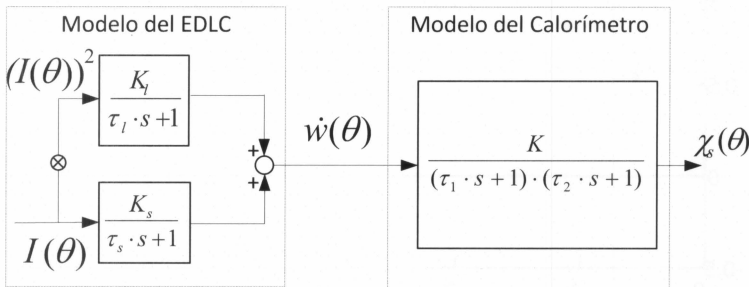


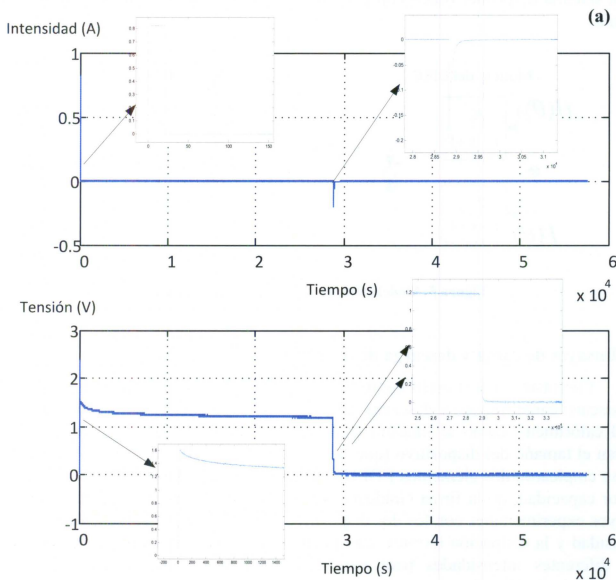
Figura 5. Modelo térmico del EDLC y del calorímetro

3.3. Ensayos de carga y descarga de los EDLC

Los instrumentos están controlados mediante un PC para definir las diferentes secuencias: carga, reposo y descarga del EDLC. El supercondensador debe introducirse en el calorímetro como se muestra en la Figura 2, pero las dimensiones de la celda limitan el tamaño del dispositivo (que debe tener un diámetro inferior a 17 mm), por lo que se emplearon dos elementos EDLC diferentes, uno de firma Elna de 4,7 F y otro de mayor capacidad, de la firma Goldcap, modelo HW de 10 F. Se realizaron numerosos ensayos experimentales con los dos dispositivos, monitorizando las señales de tensión e intensidad y la disipación térmica. Las pruebas de carga y descarga se llevaron a cabo con diferentes intensidades para validar el modelo en situaciones diversas. Las diferentes intensidades que se aplicaron a cada ensayo oscilaban entre 0,1 y 0,9 A. Las

señales de tensión e intensidad tienen un periodo de muestreo de 0,1 s y las obtenidas del calorímetro se consiguieron cada 3 s.

Todos los ensayos se realizaron a presión atmosférica y comienzan con la comprobación de la estabilidad de la línea base del aparato a través de la pantalla del PC. Esta señal indica que las variables de todos los elementos dentro del calorímetro se mantienen constantes a la temperatura de trabajo (25 °C); la incertidumbre en la medida de la temperatura fue de $\pm 0,002$ °C. La experiencia comienza con el cierre del interruptor de carga, que pone en contacto la fuente de alimentación programable al EDLC, Figura 2. Ahora, durante el transcurso de la experiencia, el sistema de control adquiere datos de la tensión en bornes del EDLC y comprueba que no supere los 2,5 V, abriendo el interruptor de carga cuando se alcanza su límite de máxima tensión. Esta nueva etapa, fase de reposo, fue programada con una temporalidad predefinida de 8 horas, asegurando, de esta forma, la estabilidad de la señal en el calorímetro. Transcurrido dicho tiempo, se cierra el interruptor de descarga para completar el experimento. Esta última fase se programó también a 8 horas para asegurar que la señal regresaba a la línea base original. La duración total de cada ensayo fue, por tanto, superior a las 16 horas. Gráficamente, las diferentes fases de los ensayos se muestran la Figuras 6(a) y 6(b).



Termograma (μV)

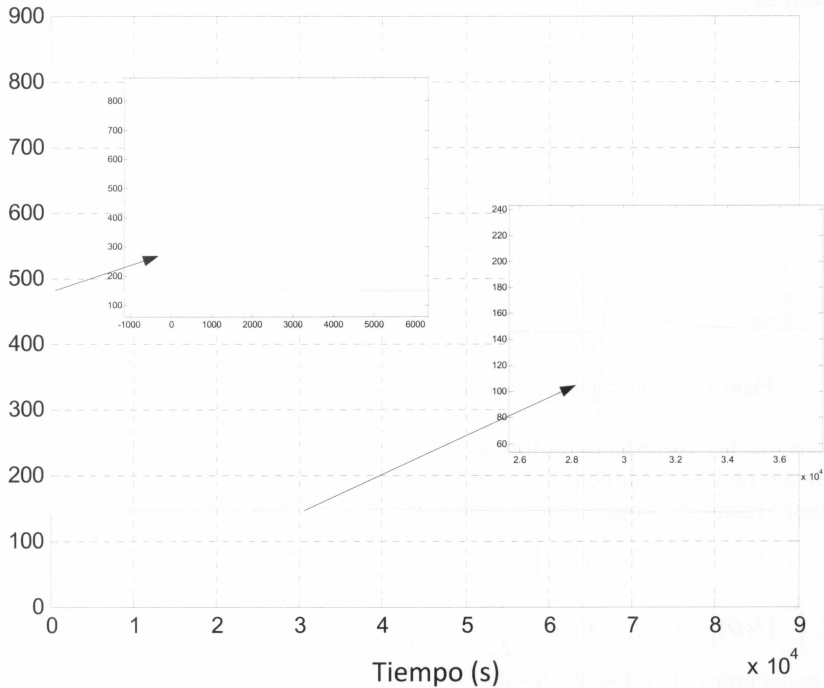


Figura 6. (a) Representación de las variables eléctricas del EDLC en el ensayo de carga, reposo y descarga. (b), Respuesta calorimétrica del EDLC en el ensayo de carga, reposo y descarga

4. Valoración del supercondensador como dispositivo de almacenamiento

4.1. Evaluación energética

En este apartado se detalla la evaluación energética de los supercondensadores ensayados. Una mejor comprensión del proceso global o balance energético, incluyendo las pérdidas, se representa en la Figura 7. Cada experiencia aporta al EDLC una energía de entrada E_i . Una primera cantidad asociada a pérdidas de energía se ocasiona por el cableado entre los instrumentos de medida y el EDLC que se encuentra en el interior del calorímetro, Figura 2. La resistencia asociada a dicho cableado no se desprecia y se cuantifica como E_{w1} . Otras pérdidas, Figura 7, se detectan en la respuesta del calorímetro; la disipación que aparece en el proceso de carga y reposo se determina mediante el área ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) y la ganancia definida en la ecuación (10), E_{c1} . Como se comentó anteriormente, la experiencia transcurre durante 8 horas para estabilizar las variables térmicas dentro del calorímetro y la tensión en bornes del EDLC, V_c . En la fase de descarga (también de 8 h), última etapa, el calorímetro genera una nueva respuesta termográfica que se convierte a unidades de energía utilizando la ecuación (10), E_{c2} . En esta última fase se disipa energía en el cableado, E_{w2} , que también se registra en el sistema de adquisición (tensión e intensidad) durante el tiempo de la descarga. La energía devuelta o de salida, E_o , representa la energía almacenada y

recuperada. La ecuación matemática que representa el balance energético durante todo el proceso es:

$$E_i = E_{wl} + E_{cl} + E_{cu} + E_{wu} + E_o \quad (12)$$

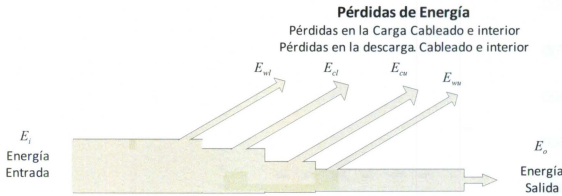


Figura 7. Diagrama energético en el proceso de carga y descarga de los EDLC.

Cada una de las cantidades definidas en la ecuación (12) se consiguen mediante la información de los instrumentos, dos de ellas corresponden a resultados de termogramas y las cuatro restantes a operaciones relacionadas con la tensión e intensidad, siendo:

$$E_i = \int_{\theta_{sl}}^{\theta_{fl}} V(\theta) I(\theta) d\theta \quad , \quad E_o = \int_{\theta_{du}}^{\theta_{du}} V(\theta) \cdot I(\theta) d\theta \quad , \quad \theta_{sl} \leq \theta \leq \theta_{fl} \quad (13)$$

$$E_{wl} = R_w \int_{\theta_{sl}}^{\theta_{fl}} [I(\theta)]^2 d\theta \quad , \quad E_{wu} = R_w \int_{\theta_{du}}^{\theta_{du}} [I(\theta)]^2 d\theta \quad , \quad \theta_{sl} \leq \theta \leq \theta_{fl}$$

De las ecuaciones (13), los límites de las integrales se establecen en función del instante del experimento, diferenciándose los intervalos de tiempos durante los procesos de carga y descarga. De esa forma se disponen de los valores temporales para la carga y para la descarga como se muestra en la Figuras 6(a) y 6(b). El valor de la resistencia del cable se determinó, considerándolo constante para todos los ensayos, con un valor de 1 Ω . Se muestran a continuación las tablas que se generan con los resultados de todas las variables indicadas en la ecuación (12). En la Tabla 3 aparecen los resultados obtenidos para el EDLC de 4,7 F.

Tabla 3. Evaluación energética para el ensayo de carga-reposo-descarga (4,7 F)

No Ensayo	I (A)	V _c (V)	E _i (J)	E _{wl} (J)	A _{cl} ($\mu V \cdot s$)	A _{cu} ($\mu V \cdot s$)	E _{wu} (J)	E _o (J)
1	0,02	1,413	17,421	0,900	528351,3	166934,1	0,901	4,650
2	0,02	1,500	16,664	0,272	447788,6	192749,9	1,026	5,302
3	0,02	1,520	16,522	0,271	408969,2	211604,5	1,054	5,450
4	0,1	1,349	14,403	1,138	357530,3	161154,0	0,893	4,199
5	0,1	1,365	14,238	1,130	354592,2	150976,6	0,832	4,298
6	0,3	1,796	29,553	3,172	827012,7	250787,8	1,481	7,892
7	0,3	1,810	28,736	3,175	775810,2	232561,8	1,526	8,137
8	0,4	1,800	27,839	3,246	728599,8	233404,2	1,476	7,963
9	0,4	1,880	32,076	5,385	812668,8	225272,4	1,669	8,697

Si solamente se incluyen como pérdidas las ocasionadas en el calorímetro se pueden evaluar los rendimientos de los EDLC en este proceso. Así, en la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos para este caso, y se observa que las pérdidas en el EDLC son superiores al 60% quedando el resto como energía almacenada y recuperable.

Tabla 4. Rendimientos de los EDLC en el proceso de carga-reposo-descarga (4,7 F)

No. Ensayo	% Pérdidas en el Calorímetro (sin incluir pérdidas en los cables)	Máximo rendimiento. % Energía recuperada
1	66,56	33,60
2	61,81	38,60
3	60,40	40,02
4	61,85	38,38
5	61,01	39,13
6	64,62	35,52
7	62,40	37,80
8	61,87	38,37
9	61,51	38,83

También se realizó la evaluación energética del proceso de carga, reposo y descarga para el EDLC de 10 F. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de las variables definidas en la ecuación (12) para cada uno de los ensayos. Igual que para el EDLC anterior, se muestran los rendimientos máximos que se pueden alcanzar en la Tabla 6 para este dispositivo.

Tabla 5. Evaluación energética para el ensayo de carga-reposo-descarga (10 F)

No. Ensayo	I (A)	V _c (V)	E _i (J)	E _{wl} (J)	A _{cl} (μV·s)	A _{cu} (μV·s)	E _{wu} (J)	E _o (J)
1	0,1	1,455	34,481	3,133	1064486,4	143424,3	2,2092	10,076
2	0,1	1,54	33,004	3,034	868633,2	160569,0	2,4696	11,262
3	0,2	1,555	34,268	5,180	819566,8	144737,0	2,4696	11,474
4	0,2	1,565	34,322	5,179	810917,8	141225,6	2,5116	11,613
5	0,41	1,465	33,047	8,455	693791,2	131747,9	1,7352	9,8489
6	0,41	1,465	33,077	8,459	696693,0	134637,5	1,7253	9,7953
7	0,62	1,318	30,743	11,182	564542,6	86644,2	1,3896	7,8988
8	0,62	1,335	30,662	11,155	540322,4	96404,1	1,4184	8,0614
9	0,82	1,181	28,266	12,964	448317,8	54104,9	1,1025	6,2678
10	0,82	1,2	28,266	12,964	444917,4	49055,8	1,1340	6,4478

Tabla 6. Rendimientos de los EDLC en el proceso de carga-reposo-descarga (10 F)

No. Ensayo	% Pérdidas en el Calorímetro (sin incluir pérdidas en los cables)	Máximo rendimiento. % Energía recuperada
1	60,95	39,19
2	54,32	45,82
3	52,44	47,94
4	51,68	48,47
5	53,10	47,11
6	53,42	46,80
7	52,66	47,48
8	51,63	48,60
9	51,94	48,16
10	51,06	49,55

En el EDLC de 10 F, las pérdidas están en torno al 50%, lográndose rendimientos superiores a los obtenidos con el de 4,7 F.

4.2. Evaluación de la potencia

En esta sección se refleja la evolución de los valores de la potencia que se encuentran en el experimento. Se detallan los diferentes valores que se establecen: la de entrada, que se suministra por la fuente externa, la potencia disipada en el cableado por la carga del supercondensador, la potencia de salida en la descarga y, por último, la disipada en el cableado por la descarga. Se calculan a través de las siguientes expresiones matemáticas, utilizando las definiciones expuestas en la ecuación (13):

$$\begin{aligned} \dot{w}_i &= V(\theta) \cdot I(\theta) \quad , , \quad \dot{w}_{wi} = [I(\theta)]^2 \cdot R_w \quad , , \quad \theta_{0i} \leq \theta \leq \theta_{1i} \\ \dot{w}_{wu} &= [I(\theta)]^2 \cdot R_w \quad , , \quad \dot{w}_o = V(\theta) \cdot I(\theta) \quad , , \quad \theta_{0u} \leq \theta \leq \theta_{1u} \end{aligned} \quad (14)$$

Por otro lado, la respuesta del calorímetro es proporcional a la energía emitida y a la potencia disipada dentro del dispositivo. Teniendo en cuenta que, una vez conocida la respuesta del flujo de energía calorífica en el calorímetro y calibrado según la sección 2, se obtienen los diferentes valores de la potencia que se generan en el calorímetro. Se realizaron dos correlaciones diferentes según que,

- (a) Se considere un modelo único o integrado, EDLC-calorímetro, representado por un sistema de segundo orden, ecuación (8).
- (b) Un modelo del EDLC y el calorímetro, independientes, según la Figura 5.

A continuación se muestran los resultados para los dos modelos térmicos propuestos.

- (a) Modelo térmico único de los EDLC-Calorímetro. Sistema de segundo orden

En la sección 2 se muestra el modelo matemático del calorímetro utilizado, con el que se llevó a cabo la calibración e identificación de los tres parámetros que componen el modelo. Ahora se identifica la respuesta del calorímetro para todos los ensayos con cada supercondensador. El modelo propuesto, de segundo orden, ver expresión (8), tiene como señal de entrada el cuadrado de la intensidad. Es decir, se desprecia la respuesta térmica ocasionada por los procesos lineales con la intensidad, quedando únicamente los términos correspondientes a los procesos ocasionados por la disipación en el EDLC, aquellos que se corresponden con el cuadrado de la intensidad.

Tabla 7. Parámetros de la función de transferencia para diferentes ensayos con 4,7 F

No. Ensayo	$E_i - E_{w1}$ (J)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	K ($\mu\text{V/W}$)	FO (W)
1	12,6664	301,9305	207,5000	23386,57	3,97
2	12,8210	365,6753	137,4670	23700,07	3,39
3	16,1468	411,8192	117,2132	19645,83	2,86
4	16,2860	426,2962	115,5547	19977,61	3,14
5	17,0292	477,0032	102,3381	24068,41	4,21
6	23,3280	322,8537	168,1870	25847,00	6,04
7	24,3223	349,1358	149,0327	25785,98	5,23
8	24,5905	328,3116	138,4159	28002,59	6,02
9	25,1436	364,8381	153,0604	26680,58	6,55

Se realizaron las identificaciones de la respuesta calorimétrica, separando los procesos de carga-reposo y descarga-reposo, como se muestran en las Figuras 6(a) y 6(b). En las Tablas 7 y 8 se recogen los datos obtenidos en la identificación de los tres parámetros para cada EDLC. Se observa que los valores de los parámetros del modelo presentan variaciones importantes y no pueden representarse por un sistema de parámetros constantes, apreciándose una destacada variación de las constantes de tiempo y de la ganancia del modelo.

Tabla 8. Parámetros de la función de transferencia para diferentes ensayos (10 F)

No. Ensayo	$E_r - E_{vol}$ (J)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	K ($\mu\text{V/W}$)	FO (W)
1	31,3479	82,03	557,65	25384,63	7,70
2	29,9704	78,10	526,38	21320,71	7,70
3	29,0876	99,37	477,40	21981,12	7,71
4	29,1428	93,26	481,93	22066,93	6,08
5	24,5915	96,14	423,11	24698,66	4,83
6	24,6179	115,93	403,29	24815,08	5,94
7	19,5614	132,00	366,22	28947,86	7,11
8	19,5074	120,51	371,94	28147,75	5,85

(b) Modelos independientes del EDLC y del calorímetro

Como se muestra en la Figura 5 el modelo propuesto se divide en dos partes: la correspondiente al calorímetro, ecuación (8), cuyos datos experimentales están en la Tabla 2 y la del EDLC. Los modelos se identificaron para los dos sistemas de primer orden y las dos señales de entrada, que son la intensidad y el cuadrado de la intensidad. Las unidades de las respectivas ganancias, K_s y K_1 , son voltios y ohmios, respectivamente, para calcular la potencia generada en cada una de las fuentes en el proceso de carga, reposo y descarga. Debido a que la carga se ha aplicado para ambos EDLC, y a diferentes intensidades, se logran diferentes valores de las cuatro variables correspondientes al supercondensador como se muestran en las Tablas 9-12.

Tabla 9. Valores de la identificación de los cuatro coeficientes en la carga del EDLC (4,7 F)

No. Ensayo	Carga					
	I (A)	V_c (V)	K_s (V)	τ_s (s)	K_1 (Ω)	τ_1 (s)
1	0,02	1,413	0,42192	445,432	2,74254	2328,084
2	0,02	1,500	0,22684	436,165	7,97934	486,453
3	0,02	1,520	0,35669	419,746	1,02192	2580,551
4	0,1	1,349	0,30872	301,656	1,02872	683,587
5	0,1	1,365	0,35808	335,370	0,45063	1261,525
6	0,3	1,796	0,53426	326,650	0,54695	2167,525
7	0,3	1,810	0,50282	301,399	0,50815	1793,208
8	0,4	1,800	0,50136	302,566	0,40394	1505,719
9	0,4	1,880	0,52611	263,647	0,36479	1142,596

Los resultados experimentales del EDLC de 4,7 F aparecen en las Tablas 9 y 10, mientras que, los correspondientes al EDLC de 10 F en las Tablas 11 y 12. Los datos de

las operaciones de carga y reposo de ambos condensadores están expuestos en las Tablas 9 y 11, mientras que las correspondientes a las operaciones de descarga aparecen en las Tablas 10 y 12.

Tabla 10. Valores de la identificación de los cuatro coeficientes en la descarga del EDLC, (4,7 F)

No. Ensayo	Descarga				
	V _c (V)	K _s (V)	τ _s (s)	K ₁ (Ω)	τ ₁ (s)
1	1,413	0,02421	-	2,58314	859,185
2	1,500	0,02414	-	2,35779	837,912
3	1,520	0,02779	-	2,35549	845,240
4	1,349	0,02764	-	2,71583	865,841
5	1,365	0,02514	-	2,55735	848,555
6	1,796	0,02936	-	2,15660	908,149
7	1,810	0,03082	-	2,07825	915,715
8	1,800	0,03192	-	2,09211	905,031
9	1,880	0,03045	-	1,80592	897,150

Tabla 11. Valores de la identificación de los cuatro coeficientes en la carga del EDLC, (10 F)

No. Ensayo	Carga					
	I (A)	V _c (V)	K _s (V)	τ _s (s)	K ₁ (Ω)	τ ₁ (s)
1	0,1	1,455	0,2994144	285,04228	2,2450466	1441,6594076
2	0,1	1,54	0,2352748	247,56560	1,9447624	1207,4521792
3	0,2	1,555	0,2220784	222,91221	1,2006254	976,67682548
4	0,2	1,565	0,1939088	196,35745	1,3398947	833,49983885
5	0,41	1,465	0,1704904	155,57955	0,5656504	641,17288741
6	0,41	1,465	0,1185652	105,07492	0,6800010	518,58972715
7	0,62	1,318	0,1258334	113,98132	0,4347828	494,77193686
8	0,62	1,335	0,0979669	79,021987	0,4559774	443,28044027
9	0,82	1,181	0,0788572	37,254388	0,3626891	381,08620937
10	0,82	1,2	0,0856785	50,713783	0,3481851	396,07465295

Tabla 12. Valores de la identificación de los cuatro coeficientes en la descarga del EDLC, (10F)

No. Ensayo	Descarga				
	V _c (V)	K _s (V)	τ _s (s)	K ₁ (Ω)	τ ₁ (s)
1	1,455	0,0555436	17,7181211	1,091803	1142,6247
2	1,54	0,0613134	31,9260047	1,129995	1109,4942
3	1,555	0,0588267	18,3267666	1,123738	1136,9155
4	1,565	0,0623734	31,3043741	1,129170	1096,2612
5	1,465	0,0514252	16,6983960	1,069213	1243,3174
6	1,465	0,0541776	29,0766582	1,073711	1191,4175
7	1,318	0,0491244	32,0633584	1,026622	1173,9968
8	1,335	0,0484922	27,1846817	1,033010	1202,9331
9	1,181	0,0426672	26,5918133	0,966196	1129,8068
10	1,2	0,0441335	32,2686838	0,988618	1137,3319

Se refleja que la intensidad en el proceso de descarga tiene diferente signo que en el proceso de carga. La intensidad y la potencia son negativas, lo que equivale a un enfriamiento inicial en los EDLC. En las Tablas 10 y 12, las constantes de tiempo de la potencia generada mediante procesos ida-vuelta (τ_s), tiene un valor muy pequeño en comparación con la constante de tiempo que procede de la disipación de energía (τ_i). Un ejemplo se muestra en la Figura 8 donde se detalla la evolución de las dos respuestas en el calorímetro (carga y descarga) cuya suma genera la obtenida en el instrumento. Como justificación a las respuestas de los termogramas obtenidos, se aprecia que el proceso de ordenación de los iones en el supercondensador es muy rápido y su influencia térmica total queda atenuada si existe una disipación energética no recuperable, como se aprecia por los valores de las ganancias obtenidas. En el proceso de la carga, Figura 8(a), se deduce claramente que la disipación energética procedente del ordenamiento iónico es poco representativa en comparación con la disipación energética de la fracción no-recuperable. Al mismo tiempo, como consecuencia de ello, en las bornas del supercondensador disminuye la energía almacenada. La Figura 8(b) representa una analogía con la anterior, pero de dirección/signo contrario en la salida térmica recuperable.

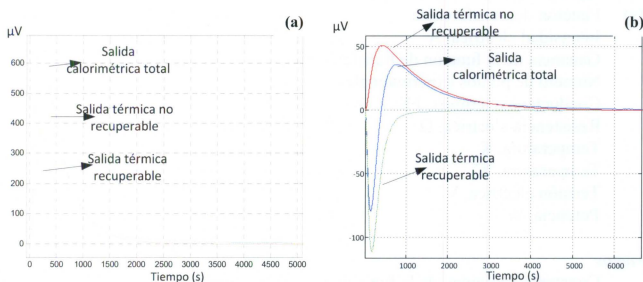


Figura 8. Respuesta calorimétrica y respuesta del modelo con las diferentes salidas térmicas. (a) detalle de la carga y (b) detalle de la descarga.

5. Conclusiones

Se llevó a cabo un estudio energético sobre dos EDLC utilizando un microcalorímetro Calvet de alta resolución. El calorímetro permitió evaluar las disipaciones energéticas generadas en los EDLC durante los procesos de carga, reposo y descarga. Para la correcta calibración del calorímetro se modelizó el funcionamiento del mismo y se obtuvo una función de transferencia basada en un sistema de segundo orden. Asimismo, se planteó un modelo para la disipación energética dentro de los EDLC y los datos experimentales conseguidos mostraron la respuesta temporal de cada una de las diferentes fuentes. La identificación del supercondensador, EDLC, permitió separar las dos fuentes energéticas que se generan en los mismos. Una valorización energética de dichos dispositivos dio a conocer los rendimientos y su posible aplicación como sistema de almacenamiento. La disipación de energía (reversible) se genera en los instantes iniciales del proceso, sea carga o descarga, y las disipaciones de energía no

aprovechables se generan debido a la difusión (perdida de carga aleatoria) de los iones dentro del EDLC.

Con el trabajo teórico-experimental realizado se concluye que para incrementar el rendimiento en los EDLC se debe aumentar el valor de la intensidad utilizada en la carga y disminuir al mínimo el tiempo de permanencia de la energía en el dispositivo. Como contrapartida, estas limitaciones dificultan el uso de los EDLC como dispositivos para el almacenamiento, pero permiten ser utilizados en los procesos que generen una potencia elevada en intervalos cortos de tiempo. Con rápidas cargas y descargas en los EDLC se consigue el máximo rendimiento energético evitando los procesos de difusión posteriores que disminuyen el rendimiento.

6. Nomenclatura

Lista de símbolos

C	Capacidad eléctrica, F
c_j	Capacidad térmica específica, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
E	Energía, J
FO	Función objetivo
$G(s)$	Función de transferencia
I	Intensidad eléctrica, A
K	Ganancia de la función de transferencia
N	Número de puntos experimentales
p	Conductancia térmica, $J \cdot K^{-1} \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$
R	Resistencia eléctrica, Ω
T	Temperatura, K
t	Temperatura, $^{\circ}C$
V	Tensión eléctrica, V
\dot{w}	Potencia, W

Griegos

τ	Constante de tiempo de la función de transferencia, s
--------	---

6. Referencias citadas

- [1] Burke, A. *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. J. Power Source. 91: 37-50 (2000).
- [2] Conway, B. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Plenum Publishers, New York (1999).
- [3] Wu, C.; Hung, Y.; Hong, C. On-line Supercapacitor Dynamic models for energy conversion and management. *Energ. Convers. Manage.* 53: 337-345 (2012).
- [4] Spyker, R.; Nelms, R. Classical Equivalent Circuit Parameters for a Double-Layer Capacitor. *IEEE T. Aero. Elec. Sys.* 36(3): 829-835 (2000).
- [5] Zubieta, L.; Bonert, R. Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications. *IEEE Ind. Appl.* 36: 199-205 (2000).
- [6] Musolino, V.; Piegari, L.; Tironi, E. New Full-Frequency-Range Supercapacitor Model with easy Identification Procedure. *IEEE T. Ind. Electron.* 60: 112-120 (2013).
- [7] Wang, Y.; Hartley, T.; Lorenzo, C.; Adams, J.; Carletta, J.; Veillette, R. Modeling

- Ultracapacitors as Fractional-Order Systems. *New Tr. Nanotech. Fract. Calc. Applic.* 257-262 (2010).
- [8] Bertrand, N.; Sabatier, J.; Briat, O.; Vinassa, J. Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and its Parametric Estimation Method. *IEEE T. Ind. Electron.* 57: 3991-4000 (2010).
- [9] Quintana, J.J.; Ramos, A.; Nuez, I. Identification of the Fractional Impedance of Ultracapacitors. *IFAC Workshop FDA '06, Oporto, Portugal.* 2: 432-436 (2006).
- [10] Martín, R.; Quintana, J.J.; Ramos, A.; Nuez, I. Modeling of Electrochemical Double Layer Capacitors by Means of Fractional Impedance. *J. Comput. Nonlin. Dyn.* 3: 021303(1-6) (2008).
- [11] Westerlund, S.; Ekstam, L. Capacitor Theory. *IEEE T. Dielect. El. In.* 1: 826-839 (1994).
- [12] Carlson, G. E.; Halijak, C. A. Simulation of the Fractional Derivate Operator and \sqrt{s} the Fractional Integral Operator \sqrt{s} . *Proceedings of the Central State Simulation Council. Meeting Kansas State University.* 45 (1961).
- [13] Haba, T.C.; Martos, M.; Ablart, G.; Bidan, P. Composants Électroniques À Impédance Fractionnaire. *ESAIM Proceedings Fractional Differential Systems: Models, Methods and Applications.* 5: 99-109 (1998).
- [14] Schiffer, J.; Linzen, D.; Sauer, D. Heat generation in double layer capacitors. *J. Power Source.* 160: 765-772 (2006).
- [15] Bohlen, O.; Kowal, J.; Sauer, D. Ageing behavior of electrochemical double layer capacitors. Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications. *J. Power Source.* 173: 626-632 (2007).
- [16] Hattori, M. A One-dimensional Model of a Conduction Calorimeter. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 43: 1027-1032 (1970).
- [17] Dandeville, Y.; Guillemet, Ph.; Scudeller, Y.; Crosnier, O.; Athouel, L.; Brousse, Th. Measuring time-dependent heat profiles of aqueous electrochemical capacitors under cycling. *Thermochim. Acta.* 526: 1-8 (2011).
- [18] Zielenkiewicz, W.; Margas, E. *Theory of Calorimetry.* Kluwer Academic Publishers (2004).
- [19] Torra, V.; Tachoire, H. Conduction calorimeters. Heat transmission systems with uncertainties. *J. Thermal. An.* 32: 663-681 (1998).
- [20] Calvet, E.; Prat, H. Microcalorimetrie: Applications Physicochimiques et Biologiques. *Masson, Paris.* (1956).
- [21] Ortega, J; Vreekamp, R.; Marrero, E.; Penco, E. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate and its mixtures with water and alkanols. *J. Chem. Eng. Data.* 52: 2269-2276 (2007).
- [22] Ortega, J; Vreekamp, R.; Penco, E.; Marrero, E. Mixing thermodynamic properties of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate [b4mpy][BF₄] with water and with an alkan-1-ol (methanol to pentanol). *J. Chem. Thermodyn.* 40: 1087-1094 (2008).
- [23] Navas, A.; Ortega, J; Vreekamp, R.; Marrero, E.; Palomar, J. Experimental Thermodynamic Properties of 1-Butyl-2-methylpyridinium Tetrafluoroborate [b2mpy][BF₄] with Water and with Alkan-1-ol and Their Interpretation with the COSMO-RS Methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 2678-2690 (2009).
- [24] Gualous, H.; Louahli-Gualous, H.; Gally, R.; Miraoui, A. Supercapacitor Thermal Modeling and Characterization in Transient State for Industrial

- Applications. *IEEE T. Ind. Appl.* 45.3: 1035-1044 (2009).
- [25] Gillemet, P.; Scudeller, Y.; Brousse, T. Multi-level reduced-order thermal modeling of electrochemical capacitors. *J. Power Source.* 157: 630-640 (2006).
- [26] M-El-Husseini, M.H.; Venet, P.; Rojat, G.; Joubert, C. Thermal Simulation for Geometric Optimization of Metallized Polypropylene film Capacitors. *IEEE T. Ind. Appl.* 38: 713-718 (2002).
- [27] Al Sakka, M.; Gualous, H.; Van Mierlo, J.; Culcu, H. Thermal modeling and heat management of supercapacitor modules for vehicle applications. *J. Power Source.* 194: 581-587 (2009).

7. Anexo. La transformada de Laplace en la representación de sistemas de ecuaciones diferenciales lineales

La representación de modelos matemáticos basados en ecuaciones diferenciales se utiliza ampliamente en áreas científico-técnicas. La transformada de Laplace es un método operativo que aporta ventajas cuando se utiliza para resolver ecuaciones diferenciales lineales, convirtiendo funciones continuas en el dominio temporal en funciones algebraicas de una nueva variable s compleja. En este anexo se plantean algunos aspectos sobre la utilización práctica para la resolución de ecuaciones diferenciales y así dar salida a las ecuaciones planteadas en §2. En cualquier obra de cálculo se establece la *transformada de Laplace* de una función $f(\theta)$ definida en $\theta[0, +\infty]$, como la función $F(s)$, definida como:

$$\mathcal{L}[f(\theta)] = F(s) = \int_0^{\infty} f(\theta) e^{-s\theta} d\theta \quad (\text{A.1})$$

Con el símbolo \mathcal{L} se indica al operador de Laplace. No obstante, en la práctica, las transformadas de Laplace de las expresiones más comunes se encuentran tabuladas. Las tablas relacionan las funciones temporales $f(\theta)$ con su transformada de Laplace $F(s)$ y viceversa, siendo el acceso a tablas el método más extendido para la resolución de ecuaciones diferenciales lineales. La aplicación de la transformada de Laplace a la derivada de funciones temporales es relevante en la resolución de ecuaciones diferenciales. Así, en la ingeniería de control y para sistemas de una sola variable de entrada y de salida, se establece la función de transferencia como el cociente de la transformada de Laplace de la salida del sistema con respecto a la señal de entrada, siendo nulas las condiciones iniciales. Partiendo de un sistema lineal e invariante en el tiempo, que se define mediante la ecuación diferencial:

$$a_0 \frac{d^n y(\theta)}{d\theta^n} + a_1 \frac{d^{n-1} y(\theta)}{d\theta^{n-1}} + \dots + a_{n-1} \frac{dy(\theta)}{d\theta} + a_n = b_0 \frac{d^m x(\theta)}{d\theta^m} + \dots + b_{m-1} \frac{dx(\theta)}{d\theta} + b_m x(\theta) \quad (\text{A.2})$$

donde $y(\theta)$ es la salida del sistema y $x(\theta)$ es la entrada. Aplicando la transformada de Laplace a ambos miembros y considerando nulas todas las condiciones iniciales, obtiene:

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \dots + b_{m-1} s + b_m}{a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \dots + a_{n-1} s + a_n} \quad (\text{A.3})$$

La función de transferencia está limitada a sistemas descritos por ecuaciones diferenciales lineales e invariantes en el tiempo.

Una alternativa para modelar sistemas basados en ecuaciones diferenciales consiste en la representación matricial de las ecuaciones de estado. En esta situación los estados x_i representan el mínimo número de variables necesarias para conocer la

dinámica del sistema y es equivalente al orden de la ecuación diferencial lineal del modelo. En sistemas representados en espacio de estado, con una sola señal de entrada y una sola señal de salida, es posible transformar las ecuaciones de estado en modelos basados en función de transferencia. Ello permite mostrar, como es el caso planteado en el §2 la relación entre la salida χ_s y la entrada \bar{w}_1 en el dominio de Laplace [18]. A la ecuación de estados indicada por la ecuación (3), se le aplica el operador de la transformada de Laplace y se traslada el dominio temporal al campo complejo, quedando:

$$\dot{\chi}(\theta) = A \cdot \chi(\theta) + B \cdot \dot{w}(\theta) \quad (\text{A.4})$$

$$\chi_s(\theta) = C \cdot \chi(\theta)$$

Utilizando ahora la transformada en ambas ecuaciones se obtiene:

$$s \cdot \chi(s) - \chi(0) = A \cdot \chi(s) + B \cdot \dot{w}(s) \quad (\text{A.5})$$

$$\chi_s(s) = C \cdot \chi(s)$$

Como se ha comentado, la función de transferencia es el cociente de la variable de salida y la de entrada en el dominio de Laplace, cuando las condiciones iniciales son nulas y será:

$$G(s) = \frac{\chi_s(s)}{\dot{w}(s)} = C \cdot (sI - A)^{-1} \cdot B \quad (\text{A.6})$$

De esta forma se dispone de las expresiones algebraicas que contienen la información del modelo establecido.