



Elements de captació i emmagatzematge d'energies residuals del medi

Llorenç Servera i Serapio



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència [Reconeixement 3.0. Espanya de Creative Commons](#).

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia [Reconocimiento 3.0. España de Creative Commons](#).

This doctoral thesis is licensed under the [Creative Commons Attribution 3.0. Spain License](#).

ELEMENTS DE CAPTACIÓ I EMMAGATZEMATGE D'ENERGIES RESIDUALS DEL MEDI

Llorenç Servera Serapio

Director de tesi Prof. Dr. Joan Ramon Morante i Lleonart



IREC^R
Institut de Recerca en Energia de Catalunya
Catalonia Institute for Energy Research



Universitat de Barcelona

Setembre 2014

ELEMENTS DE CAPTACIÓ I EMMAGATZEMATGE D'ENERGIES RESIDUALS DEL MEDI



PROGRAMA DE DOCTORAT EN NANOCIÈNCIES

Memòria de Tesi doctoral presentada per Llorenç Servera i Serapio per optar al títol de
Doctor per la Universitat de Barcelona

Autor: Llorenç Servera i Serapio

Adreça de correu electrònic: lservera@ub.edu

Títol: Elements de captació i emmagatzematge d'energies residuals del medi

Universitat de Barcelona

Departament Electrònica, Institut de Recerca Energètica de Catalunya (IREC)

Àrea de coneixement: Nanociències

Direcció de la tesi: Prof. Dr Joan Ramon Morante Lleonart

Setembre 2014

Contingut

1..... Resum.....	1
2..... Contingut.....	5
2.1. Paraules clau	5
2.2. Introducció a la temàtica del projecte de tesi, antecedents.....	5
2.3. Objectius de la tesi	6
2.4. Aprofitament de les energies residuals del medi.....	7
2.5. Tecnologies per la captació d'energies residuals	9
2.6. Referències i bibliografia	35
3..... Conversió d'energia residual ambiental a energia elèctrica. Tipologies.....	39
3.1. Disseny i fabricació d'un transductor piezoelèctric en base al polímer PVDF.....	44
3.2. Estudi dels transductors fotovoltaics.....	51
3.3. Modelització i disseny del harvester	64
4..... Emmagatzematge d'energia elèctrica.....	77
4.1. Fabricació i caracterització d'un supercondensador.	102
5..... Desenvolupament d'aplicacions portables i autònomes.....	147
5.1. Xarxes autònomes de sensors per a la mesura de variables mediambientals	151
6..... Validació dels prototipus per ambient i entorn intel·ligents	170
6.1. Exemple d'aplicació de sensors autònoms, sensors de senyals fisiològiques.....	170
6.2. Control intel·ligent del reg	173
7..... Conclusions.....	179

1. Resum

Bona part dels processos naturals i de les activitats humanes impliquen processos de transferència d'energia, que en part, o en la seva totalitat es dissipen en el medi. L'aprofitament de l'energia residual present a l'ambient, "energy harvesting", principalment en forma tèrmica, cinètica o solar, per produir energia elèctrica constitueix una fita rellevant per assolir sistemes plenament autònoms.

Les energies residuals del medi, són fonts d'energia que fluctuen en el temps, si no es poden aprofitar al moment es perden, per aquest motiu, els sistemes per emmagatzemar l'energia elèctrica produïda tenen una gran importància a l'hora de garantir el funcionament d'un sistema de energy harvesting.

En aquest treball s'ha proposat:

- 1.- Estudiar els sistemes de captació i conversió d'energia residual a elèctrica basats en propietats funcionals, essencialment focalitzades per captació d'energia tèrmica, mecànica i solar, obtingudes en materials nano estructurats, processats per fabricar, utilitzant tecnologies d'obtenció de dispositius multicapes, sistemes compatibles amb la seva integració en sistemes portables.
- 2.- Desenvolupar un nou sistema d'emmagatzematge elèctric basats en tecnologies de capa prima i compatible amb els sistemes de captació i conversió a energia elèctrica que es desenvoluparan, es proposa el disseny i fabricació de prototips funcionals de supercondensadors com a substituïts de les bateries convencionals.
- 3.- Desenvolupar aplicacions portables, incloent-hi el seu control i les associades comunicacions, centrades en aquelles integrables en sistemes personals, especialment en la vestimenta de persones, tanmateix el sistema ha de permetre la mesura continuada de paràmetres mediambientals.
- 4.- Realitzar proves de camp per la validació dels prototipus per ambients i entorns intel·ligents.

Summary report

Most of natural phenomena and today's society-induced routine operations involve energy transfer processes in which part of the energy, if not all, is irreversibly lost. Suitable methods to efficiently capture and convert this unused energy into electricity may have an important role for the development of a broad range of applications, i.e. battery replacement in miniaturized devices, autonomous robots, or sensors operating in remote. Energy storage is a critical question to obtain a complete autonomous system. In the present work a new storage system based in electrochemical double layer capacitor has been developed and tested in field applications. It's has been used into smart sensor network with an efficient energy management.

Sunlight is the major source of renewable energy, a lot of efforts have been devoted to study and improve the energy conversion from sunlight to electric power, also, light and thermal from human activities constitute another source of unused power. Related to kinetic, environmental vibrations and/or motions caused by wind, high waters, waves, industrial and traffic activities, have been identified among the major sources of unused power. These sources constitute ideal inputs for piezoelectric materials which have the ability to convert mechanical energy into electrical energy with high conversion efficiency. Textile materials are commonly used in large-area industrial, engineering, architectural, clothes and transport applications, where they are subjected to large amounts of motion, vibration, torsion and strain. Thus, textiles appear as optimum structures to implement piezoelectric systems for large-area scavenging, storage and transmission of electric energy.

This research looks to:

1. - Study the different parts involved in energy harvesting, looking for the applications of nanomaterials to manufacture the transducers and the energy storage devices.
2. - Design and develop a new energy storage systems based on electrochemical double layer capacitor (EDLC) related to the energy harvesting devices proposed.
3. - To develop a complete autonomous, low power network system as a proof of concept.
4. - Make field test with the prototypes developed in order to verify the technical feasibility of the energy harvesting system.

Agraïments:

Al llarg dels darrers 5 anys he tingut el plaer de treballar i compartir experiències amb un conjunt de gent extraordinària en especial els que amb el vostre esforç feu créixer el departament d'electrònica de la UB i el Institut de Recerca en Energia de Catalunya. Voldria agrair especialment al meu director de tesi, el professor J.R. Morante la seva paciència i dedicació i tot el que aprés al llarg de tot aquest període. Al Dr Albert Cirera i al Dr Albert Cornet, sense la seva generosa acollida no hagués estat possible acabar aquest treball. Agrair a la Dra. Cristina Flox la seva col·laboració amb el treball amb els supercondensadors, al Dr Alejandro Pérez les cel·les kasterites i al Dr Edgardo Saucedo la col·laboració amb les mesures amb el simulador solar, al Dr Andreu Cabot i al Dr German Noriega la seva col·laboració amb els materials termoelèctrics i a tots els companys del IREC, Jorge, Markus, Teresa ... als companys del grup MIND els seus consells i ajuda, en especial a Xavier Arrese la seva col·laboració amb el Inkjet i els scct, al Dr Sergi Hernandez les facilitats per poder fer servir el laboratori de fotònica, al Oriol i el Julià per la seva ajuda amb el equip EQE, al Marti que no he tingut el plaer de conèixer però que va posar a punt el software del matlab, a Elena, Aida, Olga, Oriol, Albert Romano, Dani, Maurici ... segur que em deixaré algú, als meus companys del EUSS en especial al Dr Carles Rubio la oportunitat de poder compaginar feina i recerca i fer possible completar aquesta tesi, a l'Anna Batlle que al llarg del darrer any ha col·laborat amb les mesures i la posta a punt dels mòduls i al Xavier Pascual per las fibres tèxtils.

Dedicat a la meva família que els he deixat sense vacances i sense caps de setmana, a la meva filla que ha preparat la portada i als meus pares que no van poder veure acabada la tesi però mai va falta el seu ànim.

2. Contingut

2.1. Paraules clau

- Tecnologies de dipòsits, serigrafia, electrospinning, Inkjet, substrats flexibles.
- Tecnologies per recobriments i tractament de superfícies.
- Tecnologies per sistemes d'emmagatzematge elèctric basat en capa fina.
- Materials piezoelèctrics nanoestructurats i els seus sistemes.
- Tecnologies de control i comunicacions per la gestió de xarxes de sensors.

2.2. Introducció a la temàtica del projecte de tesi, antecedents

L'ús de sistemes autònoms amb capacitat de processat i comunicació que puguin interactuar entre ells de forma transparent per l'usuari es la base del "Internet of Things", concepte que esta en plena expansió i que segons previsions [Abi Reseach 2013], s'espera que per l'any 2020 el nombre de dispositius connectats superi la xifra de 60.000M d'unitats, avui en dia ja hi ha una proliferació de petits dispositius electrònics, tots ells amb necessitat d'una font d'energia elèctrica per funcionar, això, desperta un gran interès per l'aprofitament de les energies residuals del medi com a font d'alimentació elèctrica.

Per aquests dispositius, no es tracta tant d'aconseguir que aquestes fonts d'energia siguin competitives amb les formes tradicionals de generació, si mes no, de proporcionar una autonomia energètica als dispositius i d'aquesta manera descarregar al usuari de la necessitat d'estar pendent del estat de les bateries, i no sobrecarregar al medi ambient¹ amb mes deixalles (piles i/o bateries).

¹ Satarug S, Garrett SH, Sens MA, Sens DA. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. Environ Health Perspect 2010; 18:182–90.

L'aprofitament de les energies residuals del medi fa possible la implementació de sistemes autònoms i xarxes de sensors amb un cost de manteniment mínim. Per altre part, en llocs on no arriben les línees de distribució de l'energia elèctrica, es fonamental aconseguir sistemes d'alimentació elèctrica autònoms i millorar l'ús eficient d'aquesta energia fent servir components electrònics especialment dissenyats per un consum elèctric molt baix, tant pel processat com per les comunicacions (Extreme Low Power)[Microchip2014].

Aquesta tesi tracta de fer una aportació, des del punt de vista de la nanotecnologia, al disseny dels elements per l'aprofitament de l'energia residual present en l'ambient principalment en forma tèrmica, cinètica o solar per produir energia elèctrica i emmagatzemar-la, focalitzant l'actuació en el disseny electrònic, en la recerca de noves formes d'emmagatzematge d'energia elèctrica i en demostrar amb casos pràctics, la seva viabilitat tècnica.

2.3. Objectius de la tesi

Per aquest projecte de tesi, s'han definit tres objectius principals:

- **Analitzar** les tecnologies aplicables al disseny d'elements per l'aprofitament de les energies residuals del medi, la seva conversió en energia elèctrica i el seu emmagatzematge.
- **Obtenir** un prototip de supercondensador electroquímic de doble capa (ECDL), com a dispositiu d'emmagatzematge elèctric adaptat als sistemes de harvesting.
- **Dissenyar** exemples d'aplicacions portables i autònomes.

2.4. Aprofitament de les energies residuals del medi

La “Energy harvesting” o recollida d’energies residuals del medi, és l’aprofitament d’energies, a les quals no els hi donem un ús i que es dissipen en l’entorn, convertint-les en energia elèctrica per a poder alimentar altres dispositius. Les fonts d’energies residuals presents en el medi, les podem agrupar en fons d’origen natural i les d’origen artificial, com poden ser (i) les vibracions produïdes per maquines, maquinaria industrial, vehicles, trens, etc. (ii) la llum no aprofitada dels sistemes de il·luminació artificial. (iii) l’energia tèrmica provinent de xemeneies, tubs d’escapament, canonades d’instal·lacions d’aigua calenta sanitària (ACS) i altres.

En la figura 1 es mostra l’esquema d’un sistema d’aprofitament de les energies residuals del ambient.

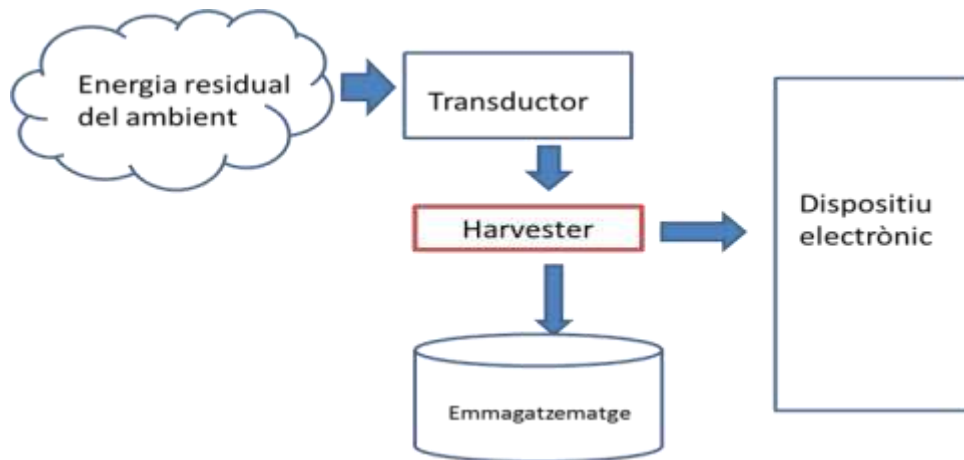


Figura 1. Aprofitament de les energies residuals del medi

El concepte de energy harvesting ha cridat l’atenció de molts grups de recerca des de fa dècades, en la taula 1 podem veure diferents nivell d’energies residuals disponibles i la potència que s’ha pogut recollir i convertir en energia elèctrica.

Font energia residual	Potència disponible	Potència recollida	Grup recerca
Il·luminació artificial interiors	0,1mW / cm ²	10 μW/cm ²	[Randall2005]
Llum solar en exteriors	100 mW/cm ²	10mW/cm ²	[Myers 2000]
Vibració moviment humà	1m/s @ 50 Hz	4μW/cm ²	[Renauld2005]
Vibració maquines	10m/s @ 1kHz	100μW/cm ²	
Energia tèrmica:			
Humana	20mW/cm ²	30μW/cm ²	[Roundy 2004]
Industrial	100mW/cm ²	1-10mW/cm ²	
Radiofreqüència (telèfon mòbil)	0,3μW/cm ²	0,1 μW/cm ²	[Vullers2008]

Taula 1. Adaptat de: Micropower energy harvesting R.J.M. Vullers, R. van Schaijk. Solid-State Electronics 53 (2009)

L'element capaç de transformar un tipus d'energia d'entrada en una de sortida diferent li diem transductor, en el cas d'aquest treball, es considera que l'energia de sortida és elèctrica.

L'element central dins dels sistemes de energy harvesting és l'electrònica o harvester, és un circuit electrònic que recull l'energia elèctrica del transductor i l'adequa als circuits que han de consumir aquesta energia, a l'hora de fer el disseny s'ha de tindre en compta que el seu consum ha de ser netament inferior a l'energia que es pretén aprofitar.

Un altre funció del harvester es gestionar l'emmagatzematge de l'energia elèctrica recollida, per això, bona part dels sistemes de harvesting existents, fan servir bateries recarregables, alguns dels problemes associats a l'ús de bateries son el limitat numero de cicles de carrega/descarrega, el seu cost i el reciclatge dels productes que s'han fet servir en la seva fabricació.

2.5. Tecnologies per la captació d'energies residuals

Per poder triar la tecnologia mes adient, en aquest capítol s'analitzen les tecnologies per captar energies residuals segon el seu origen i els tipus de transductors existents.

2.5.1 Tecnologia piezoelèctrica

La piezoelectricitat és un propietat que presenten alguns materials ceràmics i/o polimèrics, que consisteixen en la producció de càrregues elèctriques en la superfície del material al aplicar-li un estrès mecànic.

La idea d'aconseguir generar energia elèctrica a partir de les vibracions mecàniques i/o els impactes ha despertat interès entre els investigadors i s'han desenvolupat diferents aproximacions en les últimes dècades².

L'efecte piezoelèctric és reversible, els cristalls piezoelèctrics es poden deformar quan se'ls aplica una diferència de potencial externa, aquest es el principi de funcionament dels motors i actuadors piezoelèctrics [Brufau2009], la deformació resultant pot arribar a un 0,1% de les dimensions originals.

Els materials piezoelèctrics mes usuals, per aplicacions de energy harvesting, són les ceràmiques ferroelèctriques amb l'estructura atòmica cristal·lina asimètrica, aquest fet és imprescindible per a l'aparició del fenomen piezoelèctric³. El circuit equivalent d'un cristall es pot veure a la figura 2.

² N. G. Elvin, A. A. Elvin, and M. Spector. A self-powered mechanical strain energy sensor. *Smart Materials & Structures*, 10(2):293–299, 2001.

M. Umeda, K. Nakamura, and S. Ueha. Analysis of the transformation of mechanical impact energy to electric energy using piezoelectric vibrator. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 35(5B):3267–3273, 1996.

L. M. Swallow, J. K. Luo, E. Siores, I. Patel, and D. Dodds. A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications. *Smart Materials & Structures*, 17(2), 2008.

³ M. Umeda, K. Nakamura, and S. Ueha. Energy storage characteristics of a piezo-generator using impact induced vibration. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 36(5B):3146–3151, 1997.

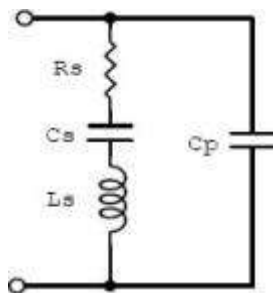


Figura 2. Circuit equivalent d'un cristall piezoelèctric [Sodano]

En aquest model L_s , C_s i R_s estan relacionats amb la massa, la constant d'elasticitat i l'amortiment mecànic del cristall, la capacitat en paral·lel C_p correspon als elèctrodes i al cablejat, aquesta capacitat fa que el cristall presenti dos modes de ressonància: una de ressonància sèrie f_s i un altre en paral·lel f_p . Si el disseny del transductor es fa de tal manera que les freqüències de treball estan pròximes a la de ressonància, l'aprofitament d'energia es màxim, aquest es un punt a tindre en compte a l'hora de dissenyar el transductor, per optimitzar el rendiment, s'ha de procurar que el transductor es pugui "sintonitzar" a la freqüència de treball situant masses que permetin modificar la freqüència de ressonància del conjunt.

La primera demostració experimental⁴ d'una connexió entre els fenòmens macroscòpics piezoelèctrics i l'estructura cristal·logràfica, va ser publicada al 1880 per Pierre i Jacques Curie⁵. El seu experiment va consistir, en un mesurament de les càrregues superficials que apareixen en els cristalls especialment preparats (turmalina, quars, topazi, canya de sucre i sal de Rochelle, entre d'altres), que van ser sotmeses a esforços mecànics.

Els materials piezoelèctrics poden ser naturals o artificials. Els naturals són els que presenten el fenomen de la piezoelectricitat sense haver de sotmetre'ls a cap tipus de tractament.

Els altres materials denominats ferroelèctrics han de ser sotmesos a un tractament específic per presentar característiques piezoelèctriques. Aquest tractament és el de la polarització que té a veure amb l'alineació dels pols dels cristall.

⁴ <http://www.piezo.com/tech4history.html>

⁵ Curie, Jacques and Curie, Pierre (1880). "Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces," *Bulletin de la Societe de Minerologie de France*, 3: 90-93.

El procediment és necessari perquè el material piezoelèctric té els pols dels seus cristalls disposats de manera aleatòria i en aquestes condicions, tendeixen a anul·lar-se els uns amb els altres. Per aconseguir que l'efecte piezoelèctric sigui significatiu, els pols dels cristalls del transductor, han d'estar permanentment alineats els uns amb els altres, això es pot aconseguir aplicant el procés de polarització, per polaritzar el material s'ha de tindre en compte que per sobre d'un punt de temperatura determinat, el material piezoelèctric perd la seva polarització elèctrica espontània (temperatura de Curie).

Sotmès el material a una temperatura més elevada que la de Curie, els pols dels cristalls poden canviar d'orientació mantenint el material dins de la seva fase sòlida. Existeixen materials ceràmics, com pot ser el titanat zirconat de plom (PZT), amb una temperatura de Curie per sobre dels 300°C i polímers amb temperatures de Curie pròximes als 120°C.

Escalfant el material piezoelèctric a una temperatura pròxima al punt de Curie i aplicant-li un camp elèctric es produeix un l'alineament dels pols. Si es manté el camp elèctric i es disminueix la temperatura lentament, s'aconsegueix que la polarització es conservi. Un cop fet això es pot dir que el material està polaritzat.

Per poder comparar entre els diferents materials piezoelèctrics, tenim una sèrie de constants i coeficients piezoelèctrics⁶ que permeten definir quin material es el més adequat per les aplicacions de energy harvesting, la constant de desplaçament elèctric [D] que ens relaciona la deformació o desplaçament amb el camp elèctric aplicat:

$$\left(\frac{dD}{dT}\right)_E = \left(\frac{de}{dE}\right)_T \quad [m/V] \quad [1]$$

e = deformació elàstica

Aquest paràmetre, expressa la capacitat del material per deformar-se sota l'acció d'una tensió elèctrica. En l'efecte piezoelèctric directe, representa la densitat de càrrega generada per la força aplicada al material.

⁶ <http://www.piezo.com/tech/terms.html>, pagina consultada el 29/08/2014

La constant dielèctrica relativa, és la relació de la permitivitat del material, a la permitivitat de l'espai lliure, en la condició sense restriccions, és a dir, molt per sota de la ressonància mecànica de la peça.

$$k = \text{Permitivitat del material} / \text{Permitivitat de l'espai} = \epsilon / \epsilon_0$$

Expressa la capacitat per generar una tensió elèctrica entre les seves cares quant es sotmès a una deformació elàstica.

La constant piezoelèctrica [g] que relaciona el camp elèctric produït per un estrès mecànic aplicat o també el estrès mecànic produït al aplicar una densitat de carrega elèctrica.

Per generadors piezoelèctrics aquest paràmetre es fonamental ja que ens permet calcular la tensió en bornes, multiplicant el camp elèctric per el gruix del material, habitualment s'expressa com g_{33} i significa que tant el camp elèctric com l'estrès mecànic aplicat estan en el mateix eix de polarització del material.

$$g = (-dE/dT)_D = (dT/dE)_e \quad [m^2/C] \quad [2]$$

Una propietat important de l'efecte piezoelèctric en aplicacions pràctiques és l'eficiència en convertir energia elèctrica en mecànica i a la inversa.

Aquest fet queda reflectit en el coeficient d'acoblament k definit com:

$$k^2 = (\text{Energia elèctrica convertida}) / (\text{Energia mecànica aplicada})$$

Si l'element piezoelèctric te forma de barra, amb els elèctrodes als extrems, aquest paràmetre s'expressa com k_{33} .

A mes dels materials ceràmics, s'han desenvolupat polímers piezoelèctrics, l'any 1969⁷, es va descobrir el Poly(vinylidene fluoride) (PVDF).

⁷ H. Kawai. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7):975-&, 1969.

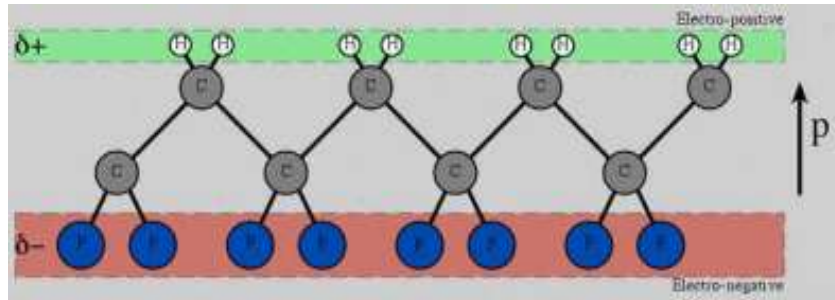


Figura 3. Polímer PVDF polaritzat

En aquest polímer, a nivell molecular, els àtoms de fluor són més electronegatius que els de carboni, llavors, els grups -CF₂- de la cadena del polímer són polars, amb una càrrega parcial negativa sobre els àtoms de fluor i una càrrega parcial positiva en el costat dels àtoms de carboni. Aquest polímer sense passar el procés de polarització presenta una estructura cristal·lina alfa (TGTG) i després de la polarització passa a beta (TTTT), depenen de la conformació de la cadena amb vincles trans (T) o cis (G).

A diferència del PZT, el PVDF té un valor de coeficient piezoelèctric (d_{33}) negatiu, això significa que una làmina de PVDF polaritzada, sotmesa al mateix camp elèctric que un altre de PZT, un es comprimeix mentre que l'altre s'expandeix.

En la figura 4 es pot veure el procés gràfic de polarització. A la primera figura 4(a), els pols del cristall estan posicionats de forma aleatòria. A la figura 4(b) se li aplica el camp elèctric amb una temperatura pròxima a la de Curie del material, els pols queden alineats. Per últim a la figura 4(c), es porta a temperatura ambient i un cop tret el camp elèctric els pols es mantenen gairebé amb la posició que tenien durant el procés amb el camp elèctric activat.

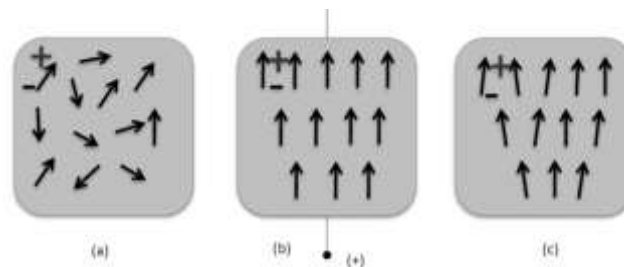


Figura 4. Procés de polarització

En la figura 5, es mostra el procés físic de polarització que s'ha aplicat a una làmina de PVDF; primer s'aplica el camp elèctric, mantenint el camp elèctric s'augmenta la temperatura fins els 100°C per després reduir lentament fins a temperatura ambient.



Figura 5. Procediment de polarització del polímer

Per descriure la polarització elèctrica que apareix en la superfície del material al aplicar una tensió mecànica i l'aparició d'una deformació elàstica al sotmetre al material a un camp elèctric.

S'han definit l'equació del desplaçament elèctric:

$$D = d \cdot T + \epsilon \cdot E \quad [3]$$

T1 = estrés mecànic normal en la direcció X

T2 = estrés mecànic normal en la direcció Y

T3 = estrés mecànic normal en la direcció Z

D= desplaçament elèctric [C/m²]

ϵ = permitivitat dielèctrica

E= camp elèctric [V/m]

La deformació (S) i el desplaçament (D), depenen de les tensions mecàniques i del camp elèctric aplicat [Roundy2004].

De manera que es pot obtenir les següents relacions entre càrrega i deformació de forma matricial:

$$\{D\} = [d]\{T\} + [\epsilon^T]\{E\} \quad [4]$$

$$\{S\} = [s^E] \cdot \{T\} + [d^t] \cdot \{E\} \quad [5]$$

On:

D = coeficient de deformació piezoelèctrica

ϵ^T = matriu de constants dielèctriques

E = Camp elèctric

T = Vector de tensions mecàniques

La capacitància és una magnitud física que defineix la facultat d'un cos per emmagatzemar càrrega elèctrica. El cas més bàsic, és el de una capacitat formada per plaques conductores paral·leles separades per un dielèctric.

$$C = (k \cdot \epsilon_0 \cdot A) / l \quad [6]$$

A = àrea de les plaques

l = distància entre les plaques

Tal com s'ha comentat el PVDF és un polímer polimòrfic i quan es fa cristal·litzar en forma polar β , presenta propietats piezo i piroelèctriques, aquestes propietats, i el fet de que aquest polímer termoplàstic es pugui filar, han permet desenvolupar un gran nombre d'aplicacions de tèxtils intel·ligents [Choi2006].

Els investigadors han intentat crear, per exemple, sensors per la monitorització cardiorespiratòria⁸, per ser col·locat sota els llençols del llit⁹ o integrat en un cinturó [Choi2006], un sensor portàtil per ser col·locat en les puntes dels dits per llegir Braille¹⁰ i dispositius de recollida d'energia dins del calçat¹¹.

⁸ Servera L, master tesis enginyeria biomedica (2008)

⁹ F. Wang, Y. H. Zou, M. Tanaka, T. Matsuda, and S. Chonan. Unconstrained cardiorespiratory monitor for premature infants. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 25(1-4):469–475, 2007.

F. Wang, M. Tanaka, and S. Chonan. A pvdf piezopolymer sensor for unconstrained cardiorespiratory monitoring during sleep. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 16(3-4):181–188, 2002.

¹⁰ L. M. Swallow, J. K. Luo, E. Siores, I. Patel, and D. Dodds. A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications. *Smart Materials & Structures*, 17(2), 2008

¹¹ L. Mateu and F. Moll. Appropriate charge control of the storage capacitor in a piezoelectric energy harvesting device for discontinuous load operation. *Sensors and Actuators A-physical*, 132(1):302–310, 2006.

Quan es tracta de fibres, la investigació publicada es refereix sobretot a fibres ceràmiques per el seu ús en materials compostos.

S'ha produït teixit pla de gran superfície fent servir fibres continues de polímer amb lead-zirconate-titanate (PZT)¹², es va aplicar tinta de plata en ambdues superfícies del material compost per formar els elèctrodes, i es van mesurar les seves propietats piezoelèctriques.

Altres investigadors han produït fibra de PZT amb un nucli de metall com a elèctrode interior¹³, les fibres es van incorporar en una matriu de polímer que també contenia nano fibres de carbó (CNF).

Les fibres de PZT també s'han estudiat en aplicacions per a la generació d'energia¹⁴, s'han fabricat plaques de fibres PZT encapsulades en epòxid seguint la direcció del gruix de placa coincideix amb la direcció de l'eix de la fibra.

Tanmateix, les fibres ceràmiques són rígides, fràgils i no poden ser utilitzades en les aplicacions que requereixen flexibilitat com en el cas d'aplicacions tèxtils. Per a aquest tipus d'aplicacions es necessita la flexibilitat dels polímers. S'ha fet servir PVDF en comptes de PZT com material actiu per dispositius piezoelèctrics, per això, s'han de formar cristalls en fase β . Per aconseguir-ho, es requereix polaritzar amb camps elèctrics molt alts per alinear els cristalls [Wang1998].

J. G. Rocha, L. M. Goncalves, P. F. Rocha, M. P. Silva, and S. Lanceros-Mendez. Energy harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear. *Ieee Transactions On Industrial Electronics*, 57(3):813–819, 2010.

¹² B. Jadian, M. Allahverdi, F. Mohammadi, and A. Safari. Processing of piezoelectric fiber/polymer composites with 3-3 connectivity. *Journal of Electroceramics*, 8(3):209–214, 2002.

¹³ H. Sato, K. Takagi, L. H. Yu, and M. Nagamine. Metal core piezoelectric complex fiber and application for smart system. *Material and Devices for Smart Systems II*, 888:3–7, 2006.

¹⁴ F. Mohammadi, A. Khan, and R. B. Cass. Power generation from piezoelectric lead zirconate titanate fiber composites. *Electronics On Unconventional Substrates-electrotexiles and Giant-area Flexible Circuits*, 736:263–268, 2003.

Comercialment hi ha disponible fils coaxials piezoelèctrics fets amb PVDF, un nucli de coure (l'elèctrode interior) està envoltat de PVDF i del seu copolímer trifluoruroetileno (P(VDF-TrFE))¹⁵. L'elèctrode exterior consisteix en un trenat de coure.

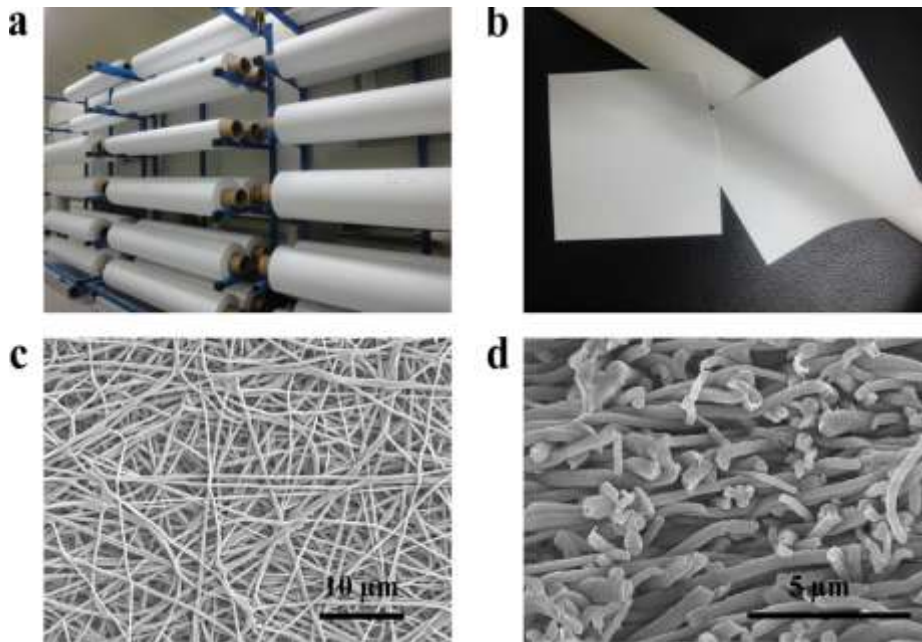


Figura 6 (a) Fabricació de mat de nanofibres de PVDF fent servir l'electrospinning com a procés industrial (b) mat de nanofibres de PVDF de 6 cm × 8 cm per Western blotting. La estructura del no teixit de PVDF es pot veure en (c) la longitud de les nanofibres es de aproximadament 300 nm (d) amb un gruix de 80nm¹⁶

El copolímer P(VDF-TrFE) cristal·litza a la β -fase directament, així que no es requereix cap processament extra. Treballs recents en els laboratoris del Swerea Institute [Hagstrom2010], mostren que mitjançant l'optimització de la filatura de extrusió en fred, s'obtenen fibres de PVDF amb un alt grau de cristal·linitat, principalment en forma β ¹⁷. Una altre família de transductors piezoelèctrics ha

¹⁵ Measurement Specialties, L. W., Hampton, VA23666, USA.

¹⁶ J.-H.Seol,etal.,Piezoelectricanddielectricpropertiesof(K0.44Na0.52Li0.04)(Nb0.86Ta0.10Sb0.04)O3-PVDF composites, Ceram.Int.(2011),doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.097

¹⁷ A. Lund and B. Hagstrom. Melt spinning of poly(vinylidene fluoride) fibers and the influence of spinning parameters on beta-phase crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5):2685–2693, 2010.

estat estudiat amb el propòsit de recollida d'energia; els compostos multicapa piezoelèctrics (PMC).

Els actuadors PMC consisteixen en piezo-fibres envoltades d'una matriu de epòxid encapsulat amb poliimida¹⁸.

Aquests productes, es fan servir en sistemes de Energy Harvesting per la construcció de transductors, permetent fabricar dispositius extremadament flexible i robusts. Aquestes són dues propietats desitjables per aplicacions de recollida d'energia en condicions ambientals adverses.

En aquests dispositius el voltatge de sortida generat i la potència augmenten amb el increment del gruix del transductor i la reducció del diàmetre de la fibra.

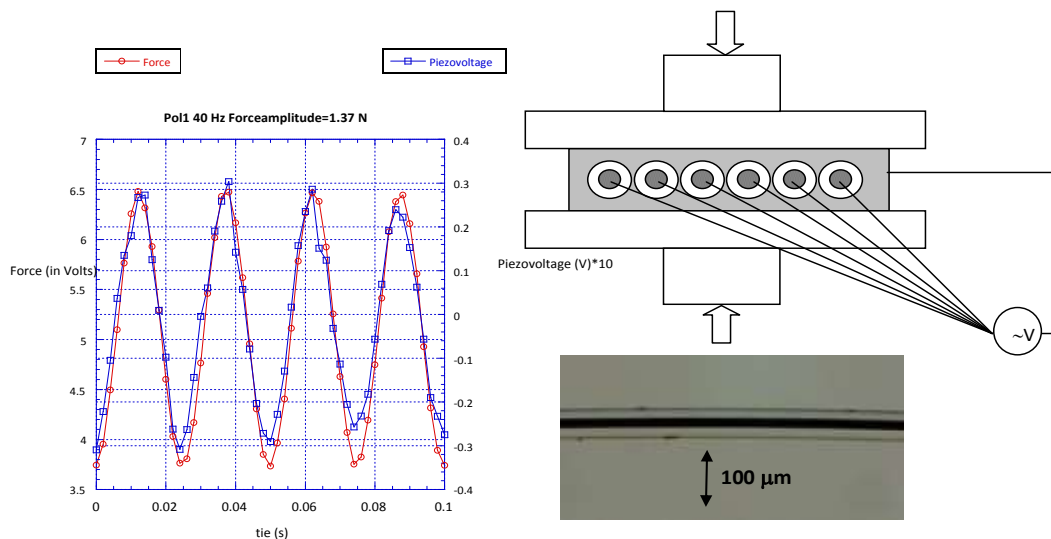


Figura 7. Fibres piezoelèctriques, bicomponent, encapsulades entre dos elèctrodes, generen un senyal elèctric al estat sotmeses a una pressió periòdica.

S'han desenvolupat transductors piezoelèctrics [Cass2005], fabricant fibres piezoelèctriques de petit diàmetre per a aplicacions de captació d'energia¹⁹. A més, els actuadors PMC estudiats, utilitzen un patró d'elèctrodes interdigitats que capitalitza el major coeficient d'acoblament piezoelèctric g_{33} , millorant així l'eficiència de conversió d'energia. [Brufau2009].

¹⁸ W. K. Wilkie, R. G. Bryant, J. W. High, R. L. Fox, R. F. Hellbaum, A. Jalink, B. D. Little, and P. H. Mirick. Low-cost piezocomposite actuator for structural control applications. *Smart Structures and Material 2000: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*, 3991:323–334, 2000.

R. B. Williams, G. Park, D. J. Inman, and W. K. Wilkie. An overview of composite actuators with piezoceramic fibers. *Proceedings of Imac-xx: Structural Dynamics Vols I and II*, 4753:421–427, 2002.

¹⁹ R. Cass, F. Mohammadi and S. Leschin. Innovative products and processes based on piezoelectric ceramic fibers, ICC Symposium, 2005.

En la taula 1 es mostra una comparativa de les constants piezoelèctriques del PZT, el Titanat de Bari i el PVDF, s'ha de tindre present també el mòdul de elasticitat que per el PZT es de $4,9e^{10}$ N/m², per aquesta raó la força necessària per aconseguir una compressió significativa es comparativament molt mes gran que en el cas del polímer.

Materials piezoelèctrics			
Propietats	PZT	BaTiO3	PVDF
d33 [10 ⁻¹² C/N]	593	149	-30
d31 [10 ⁻¹² C/N]	-274	78	20
g33 [10 ⁻³ Vm/N]	19,7	14,1	-330
g31 [10 ⁻³ Vm/N]	-9,1	5	150
k33	0,75	0,48	0,15
k31 [C·V/Nm]	0,39	0,21	0,12
ϵ_{33}/ϵ_0	3400	1700	12

Taula 1. Propietats piezoelèctriques.

Fins aquí s'ha introduït la tecnologia piezoelèctrica existent i s'ha fet un primer examen de les aplicacions d'aquests dispositius al aprofitament de les energies residuals.

Es poden trobar diverses formes comercials, com poden ser la sèrie de dispositius bimorfs de Volture que es fan servir per aplicacions de harvesting, en especial en condicions mediambientals adverses.

A nivell elèctric tenim dues maneres de connectar els piezoelèctrics, aquestes són en sèrie o en paral·lel. Els dispositius piezoelèctrics son elements capacitius i comparteix les mateixes propietats que un condensador quan s'associen en sèrie o paral·lel.

Per tant quan es connecta un dispositiu piezoelèctric en sèrie la capacitat total es veu simplificada per l'expressió [7], per tant quan estan connectats en aquesta configuració la tensió és el doble, però la intensitat és la mateixa que si només hi hagués un sol al circuit.

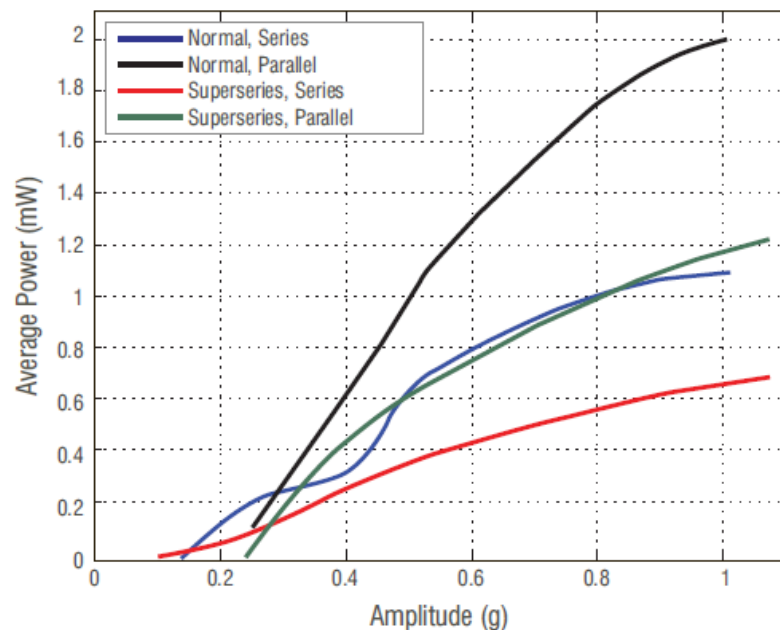
Per un altre banda quan es connecten en paral·lel presenten les característiques inverses, les capacitats es sumen directament com es pot veure a l'expressió [8],

per tant amb aquesta configuració la intensitat que aporta cada dispositiu piezoelèctric es veu sumada però la tensió és la mateixa per tots.

$$\text{Connexió en sèrie } 1/C_{eq} = 1/C_1 + 1/C_2 \quad [7]$$

$$\text{Connexió en paral·lel } C_{eq} = C_1 + C_2 \quad [8]$$

En els transductors piezoelèctrics, quan han de treballar amb baixos nivells de vibracions es millor fer servir una configuració sèrie, en canvi, en presència de vibracions intenses la connexió es fa en paral·lel.



Gràfica 1. Representació de la potència generada vs amplitud de la vibració. [Volure EHE004]

2.5.2 Termoelectricitat

En el medi que ens envolta trobem situacions on apareixen diferències de temperatures importants entre dos punts pròxims (motors de combustió interna, tubs d'escapament, xemeneies), això provoca l'aparició de gradients importants de temperatura, i constitueix una important font d'energia residual. L'aprofitament de

l'energia residual en forma de gradients de temperatura està basat en el efecte Seebeck.

A principis de segle XIX, Jean Peltier va observar que s'obté un efecte refrigerant al fer passar un corrent elèctric al llarg d'un circuit que conté diferents materials. El calor és absorbit en l'encreuament dels dos materials i s'allibera calor en l'altre encreuament. La transferència de calor ve provocada pel canvi en els nivells d'energia dels electrons. La banda de conducció varia amb cada material, això significa que els electrons en alguns materials estan a un nivell de major energia que altres materials. Quan els electrons circulen per un circuit format per diferents materials, els electrons alternativament extreuen o alliberen energia amb cada canvi de la banda de conducció. Aquest és el principi físic que forma la base dels generadors termoelèctrics (TEG) i es coneix com l'efecte Seebeck.

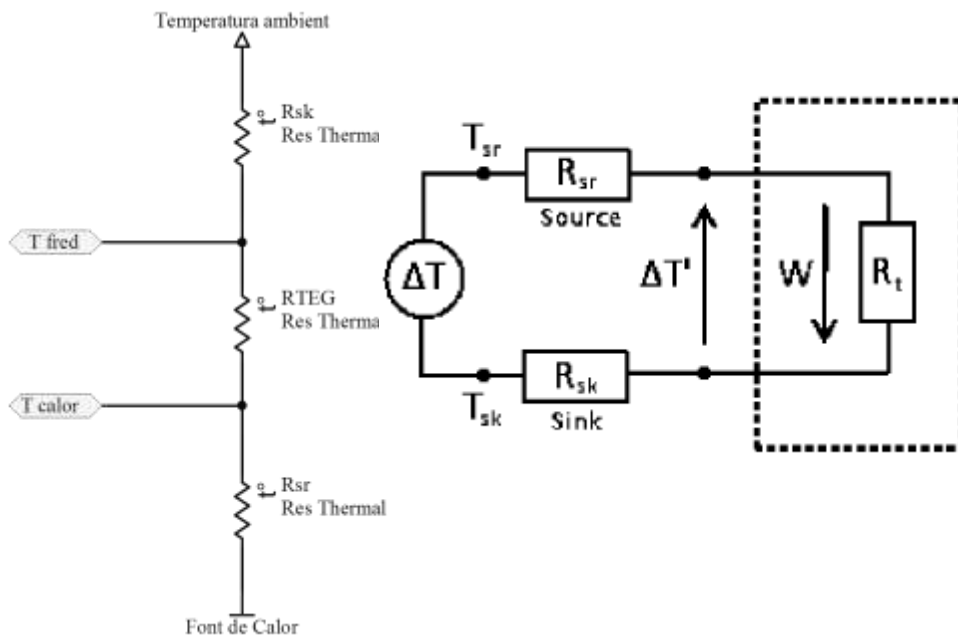


Figura 8. Circuit tèrmic; TEG es la termopila, W representa el flux de calor i la R la resistència tèrmica

El gradient de temperatura útil es:

$$R_{TEG} = (T_{sr} - T_{ambient}) \cdot \frac{R_{TEG}}{R_{sr} + R_{TEG} + R_{sk}}$$

Si es considera una situació on una maquina funcionant genera una temperatura en la superfície de 35°C i la temperatura ambient es de 25°C , del model tèrmic de la figura 8, si el TEG presenta una resistència tèrmica de $2^{\circ}\text{C}/\text{W}$, i la resistència del punt calent es de $8^{\circ}\text{C}/\text{W}$, resulta que el gradient que pot aprofitar el TEG es únicament de 2°C .

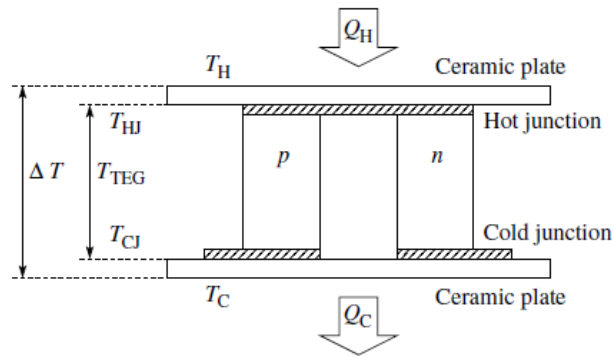


Figura 9. Estructura bàsica d'una termopila.

El coeficient de rendiment (COP) d'un mòdul Peltier està definit en la mateixa manera que en un sistema de refrigeració convencional, coeficient de rendiment = taxa d'extracció de calor dividit per aportació d'energia elèctrica. Els paràmetres per millorar el COP són; un alt coeficient termoelèctric, una conductivitat elèctrica elevada i una baixa conductivitat tèrmica (R_{TEG}).

També interessa que les resistències tèrmiques entre la font de calor i el TEG i entre el TEG i l'ambient siguin el mes baix possible, per això s'han d'afegir silicones o lamines de grafit a cada costat del TEG, per reduir la resistència tèrmica.

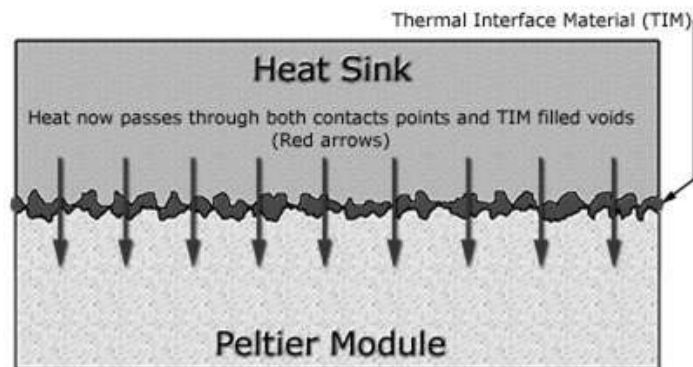


Figura 10. Reducció de la resistència tèrmica amb una lamina de grafit

En la figura 9 es pot veure el esquema de funcionament de un generador basat en l'efecte Seebeck, podem observar dos pilars, fets de diferent materials (un p i l'altre n) i interconnectats amb un conductor. Quan hi ha una diferència de temperatura ΔT , apareix una diferència de potencial entre els punts A i B.

$$V = \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T \quad [9]$$

On α_1 i α_2 són un paràmetre que depèn del material (coeficients de Seebeck). El cor del sistema és la termopila, la figura 11 mostra una representació d'una termopila.

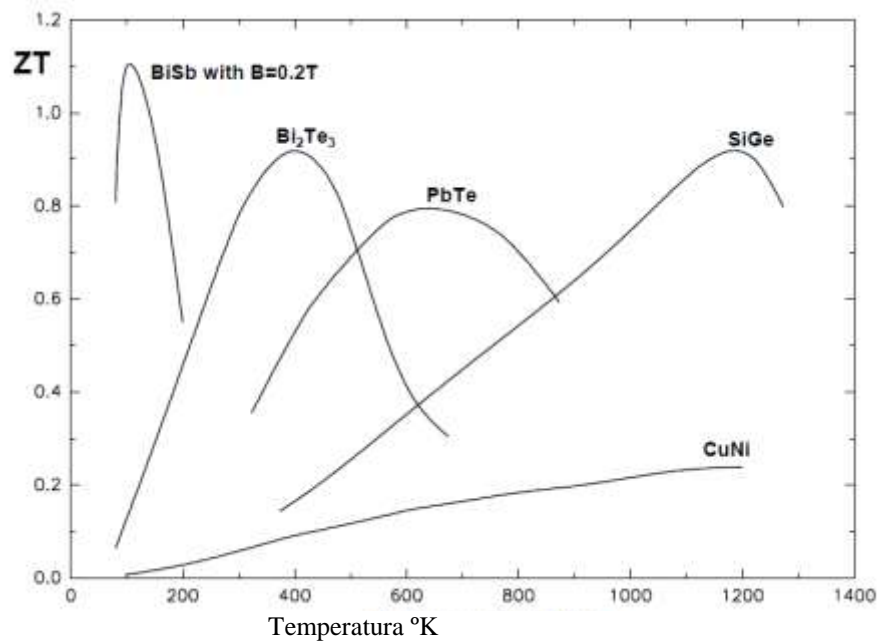
Per altre part, la tensió és proporcional a a^2/h , mentre que la potència és proporcional a l'altura dels pilars (h). La relació entre la dimensió lateral i l'alçada dels pilars està limitada per la tecnologia²⁰, una forma de millorar aquesta relació podria aconseguir-se fent servir inkjet per fer el dipòsit del material. Malgrat que, augmentant la h per obtenir una major potència, provoca una disminució de la relació a^2/h i, per tant, de la tensió. Per aquest motiu, no hi ha possibilitat per optimitzar simultàniament energia i tensió.

Quan s'apliquen gradients tèrmics baixos, com en el cas d'aplicacions de energies residuals del medi, no resulta senzill obtenir nivells de tensió suficients per alimentar mòduls electrònics, el disseny mecànic és fonamental per aconseguir un

²⁰ R. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, C. van Hoof, and R. Mertens, "Micropower energy harvesting," *Solid-State Electron.*, vol. 53, no. 7, pp. 684–693, 2009.

funcionament òptim i aprofitar al màxim el gradient de temperatura. Les termopiles comercials es fabriquen amb tel·lur de bismut (n) i tel·lur d'antimoni (p) i tenen un coeficient Seebeck de $S = \pm 0,2 \text{ mV/}^\circ\text{C}$.

L'energia es proporcional al factor Z, que depèn de les propietats termoelèctriques del material. Z es denomina la “figura de mèrit”. El valor ZT es adimensional i serveix per comparar diferents elements termoelèctrics. Per altre part l'energia generada es també proporcional a la distància entre les plaques (figura 9) , s'ha de intentar maximitzar aquest punt en el disseny de la termopila. La tensió de sortida es del ordre de 1V. La relació altura/amplada dels pilars p-n ve limitada per la tecnologia de fabricació.



Gràfica 2. Figura de mèrit de diferents materials amb propietats termoelèctriques.

A més del disseny mecànic del generador termoelèctric i la resistència tèrmica, la composició de les capes actives de semiconductor defineixen el funcionament del TEG, així podem trobar:

- Bi₂Te₃. Fins a 320°C
- PbTe-Bi₂Te₃ tel·lur de plom i tel·lur de bismut (híbrid) fins a 360°C

- Calcium Manganese Oxide (CMO), cara calenta i tel·lur de bismut en la cara freda. Fins a 600°C
- Calcium Manganese Oxide CMO. Fins a 800°C
- Mg₂Si –N-type
- Mn₂Si –P-type
- Skutterudites

Per temperatures de 20°C el material mes habitual es el Tel·lur de bismut (Bi₂Te₃) que mostra una figura de mèrit ZT de 0,9.

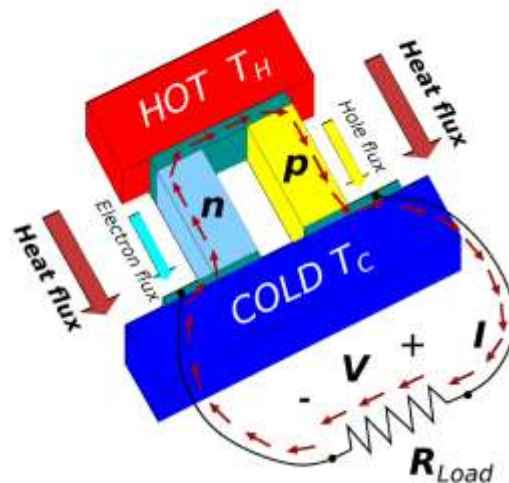


Figura 11. Funcionament del transductor termoelèctric, com aprofita el gradient tèrmic per provocar un corrent elèctric sobre la càrrega, adaptat de [Pennelli2014].

Les primeres aplicacions de l'aprofitament de l'energia residual tèrmica en dispositius portables, va ser en la indústria rellotgera, en 1978 Bulova va proposar un rellotge alimentat per una termopila, uns anys mes tard, al 1988, Seiko va presentar el seu model, en el que es va fer servir 10 termopiles juntes, la tensió obtinguda estava al voltant els 300 mV, el harvester (bomba de tensió) eleva el nivell de la tensió fins els 1,5 V .

El estat del art sobre aplicacions dels materials termoelèctric per l'aprofitament de les energies residuals del medi²¹ ofereix alguns exemples de termopiles per

²¹ I. Stark and M. Stordeur, "New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films," in Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectric, 1999, pp. 465–472.

produir energia aprofitant el calor del cos humà. No obstant això, la gamma de potència dels sistemes d'aprofitament de l'energia tèrmica residual produïda pel cos humà, generalment no excedeix els pocs centenars de microwatts quan s'aplica una diferència tèrmica de 5°C. Per exemple [Stark 1999] van obtenir 1,5 μW amb un dispositiu 0.19 cm^2 aprofitant un gradient tèrmic de 5°C. Resultats similars s'han obtingut²² amb un mecanisme que és capaç de proporcionar 1 μW , amb una superfície de 1 cm^2 i un gradient tèrmic de 5°C.

L'empresa ThermoLife²³ proposa una solució disponible comercialment que és capaç de produir fins a 30 μW (10 μA amb una diferència de potencial de 3 V) quan s'aplica una diferència de temperatura de 5°C. Aquest dispositiu té un volum de 95 mm^3 i un pes de 0.23 g. Si la diferència de temperatures es de 10°C, genera una tensió en circuit obert de 11V, en carrega, proporciona una corrent de 25 μA a 5,5V i una potència de 135 μW . Aquest dispositiu funciona en un rang de temperatura de 0°C fins a 100°C.

Una proposta alternativa a la estructura tradicional dels generadors termoelectrics (TEG) es fer el dipòsit directament fent servir la tecnologia d'electrònica impresa, alguns desenvolupaments²⁴ es basen en l'ús de tel·lur de bismut Bi_2Te_3 com a semiconductor tipus n i tel·lur d'antimoni Sb_2Te_3 com a semiconductor tipus p, dipositats amb inkjet a sobre un substrat de kapton, en el treball experimental presentat per [Madam2011] s'han obtinguts una figura de mèrit ZT de 0,34 a 302K, el prototip amb unes dimensions de 5 mm x 640 μm x 90 μm , amb un gradient de temperatura de 20°C entrega una potència de 10,5 μW , amb una corrent de 61,3 μA i una tensió de 171,6mV, això representa una densitat de potència de 75 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

²² M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T. F. Sturm, M. Franosch, and G. Wachutka, "Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply," *Sensors Actuators A, Phys.*, vol. 114, no. 2-3, pp. 362-370, 2004.

²³ <http://www.poweredbythermolife.com/thermolife.htm> pagina consultada el 12/08/2014

²⁴ <http://ame.berkeley.edu/printed-thermoelectric-generators/> pagina consultada el 27/08/2014

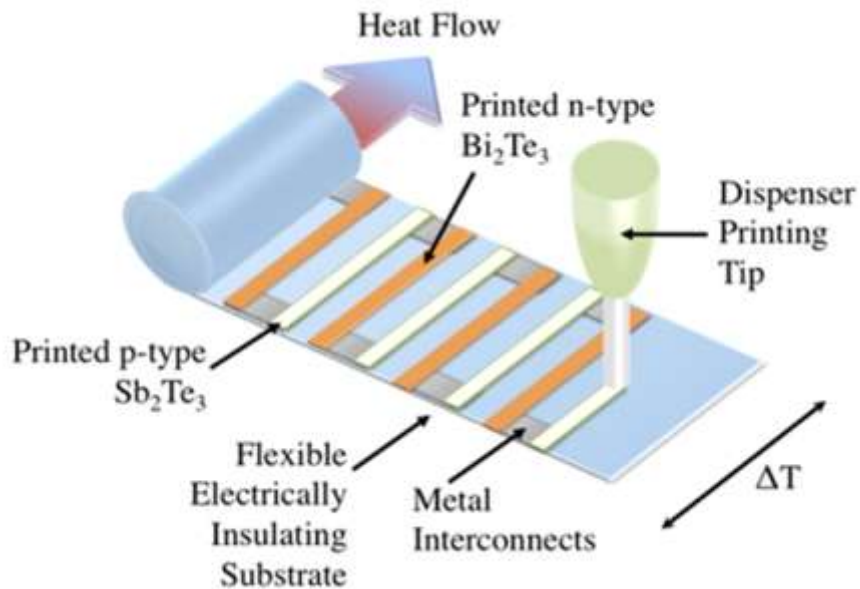


Figura 12a. Fabricació de micromòduls TEG amb tecnologia Inkjet [Madam2011]

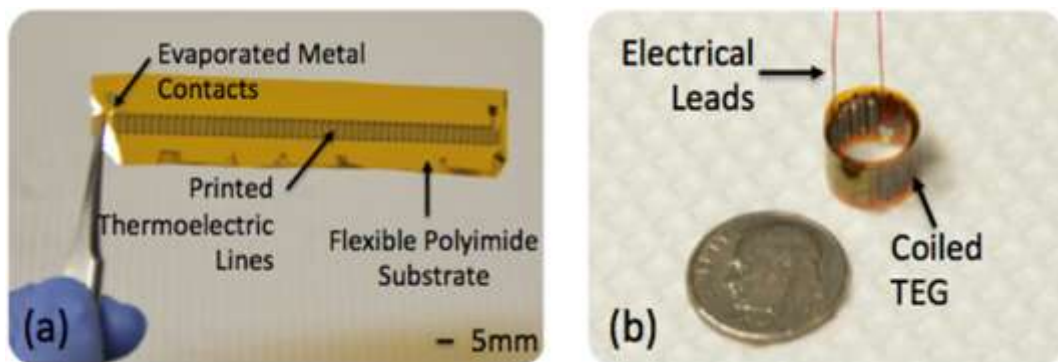


Figura 12b. Prototip de microgenerador termoelèctric [Madam2011]

Des del punt de vista del Energy harvesting, [Pennelli2014] ha publicat una comparativa entre el rendiment de diferents tecnologies per fabricar transductors, es pot observar en la figura 12 que el rendiment del generador termoelèctric per temperatures al voltant del 1000K esta pròxim al 40%.

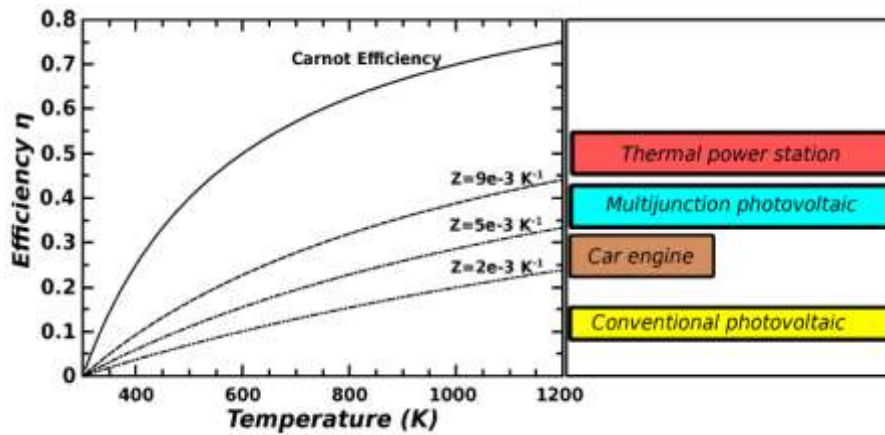


Figura 13. Comparativa entre diferents tecnologies d'aprofitament d'energies residuals [Pennelli2014].

S'ha introduït la tecnologia termoelèctrica i algunes aplicacions existents, podem concloure que es una tecnologia útil per sistemes de Energy harvesting, malgrat que el cost de les solucions existents limita les seves aplicacions, en un primer moment es va plantejar engegar una tasca de recerca per tal de fabricar per Inkjet o electrospinning dispositius termoelèctrics seguint el treball de [Madam2011], es va sintetitzar una dispersió de nanopartícules de tel·lur de bismut i tel·lur d'antimoni i es van fer proves de dipòsit per electrospinning, malgrat que pel rang de temperatura que podem trobar en el medi els productes amb més possibilitats son clarament tòxics pel medi ambient i complicarien tot el procés de fabricació, per aquest motiu s'ha descartat aquesta línia de recerca.

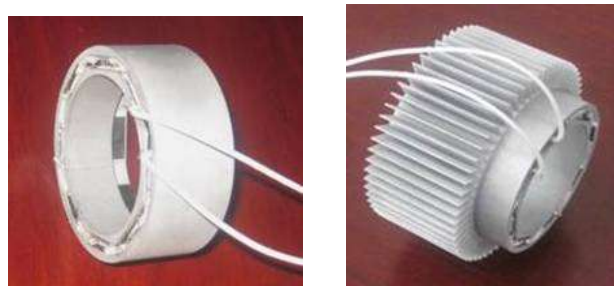


Figura 14. TEG fabricat per Termonamic, el disseny cilíndric esta pensat per extreure energia dels tubs d'escapament dels vehicles a motor.

2.5.3 Tecnologia fotovoltaica.

La energia fotovoltaica implica la conversió de la llum solar en electricitat de corrent continu mitjançant l'ús de materials semiconductors en capa fina, aquests poden ser d'una simple unió pn o formar estructures mes complexes. Els processos físics que intervenen en la conversió de la llum solar en electricitat inclouen absorció llum, transport d'electrons i mecanismes de recombinació, que estan determinats per les propietats electroòptiques del material [Moller1993] i comença'n amb l'absorció dels fotons amb energia superior al band-gap fonamental del material i la generació de portadors que son finalment son recollits en els elèctrodes.

Les primeres cèl·lules solars es van desenvolupar el 1954 en els Laboratoris Bell [Chapin1954], van ser desenvolupades en silici i a partir del any 1958 es van destinar a la industria aeroespacial.

Des del punt de vista del energy harvesting, son interessants quatre aspectes, el rendiment de la cel·la a intensitats lumíniques baixes, la seva resposta espectral, el cost i la sostenibilitat a llarg termini del procés de fabricació i la seva estructura mecànica.

L'estructura mecànica, mes habitual, de les cel·les esta formada per un contacte metàl·lic, un material semiconductor, contacte posterior metàl·lic i cables per transferir la càrregues elèctrica. La conversió de llum solar en electricitat es produeix quan s'absorbeixen fotons pel material semiconductor en la part d'una cèl·lula fotovoltaica anomenat l'estructura de unió pn. En la figura 15 es pot veure l'estructura de tres tecnologies diferents, silici, CdTe i CIGS.

La tecnologia de capa prima esta basada en l'ús de materials semiconductors millor adaptats per la conversió fotovoltaica, reduint el gruix de la capa també es redueix el cost de fabricació. En la tecnologia CIGS, que estructuralment es una calcopirita, s'han arribat a rendiments (a nivell ce cel·la) superiors al 20%, el principal problema per aquesta tecnologia es la necessitat de fer servir materials poc abundants, com pot ser el indi.

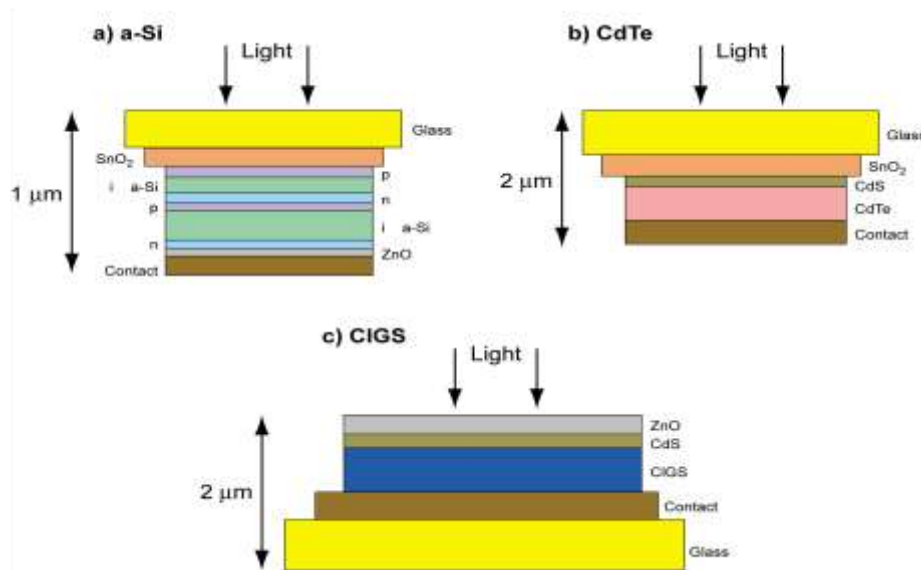


Figura 15. Exemples of Thin-Film Solar Cells: a) Amorphous Silicon, b) Cadmium Telluride, and c) Copper Indium Gallium Diselenide [Partain1995].

Al llarg dels últims decennis, per a la fabricació de cel·les fotovoltaïques, s'han fet servir diferents compostos semiconductors, com poden ser; el Tel·lurur de cadmi (CdTe), el sulfur de cadmi (CdS), sulfur de coure (Cu_2S), coure l'indi diselenide (CIS), coure indi gal·li diselenide (CIGS), coure gal·li diselenide (CGS), germani (Ge) i Arsenur de gal·li (GaAs) [Partain1995]. En aquestes cèl·lules, el semiconductor tipus p es pot fer de CuInSe_2 o ZnTe , mentre que el semiconductor n es pot fer de GaAs o CdS. Algunes cèl·lules s'han fabricat amb l'indi, fòsfor, o alumini com materials tipus p o materials de tipus n.

L'objectiu principal es incrementar el rendiment de la cel·la i reduir el cost de fabricació, per altre part, perquè la tecnologia sigui sostenible, els materials per la seva fabricació han de estar a l'abast, han de ser abundants i no tòxics pel medi ambient.

La forma com es connecten les unions pn i l'estructura física de la cel·la (tàndem cells), ha estat objecte de una intensa recerca [Tobias2002],[Marti2006].

Les tecnologies fotovoltaïques mes recents (3a generació) estan basades en nanoestructures i en successives unions que incrementen el rendiment respecte de les de una sola unió, malgrat que encara no son competitives respecte del silici monocristal·lí (19%).

Una tecnologia emergent, les kesterites, que estan formades per $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, o també incorporant el seleni, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, poden aportar una solució al problema de la sostenibilitat de la tecnologia CIGS al substituir el indi per sofre i/o seleni amb un band-gap entre 1eV (Se) i 1,5eV (S) i un coeficient d'absorció de uns 10^4 cm^{-1} en el rang visible.

Pel que fa a la construcció mecànica de la cel·la i fent servir cel·les de capa prima, s'han desenvolupat un tipus especial de cel·les, denominades de concentració. Aquestes estan dissenyades per augmentar la intensitat de la llum del sol sobre l'element actiu, mitjançant l'ús de concentració òptica. Una unitat típica concentrador consisteix en una lent per centrar el llum (lent de Fresnel), un contenidor, un concentrador secundari per reflectir els raigs lluminosos reflectits, cap a la cèl·lula i un mecanisme per dissipar calor sobrant produït per la llum concentrada [Azom2003].

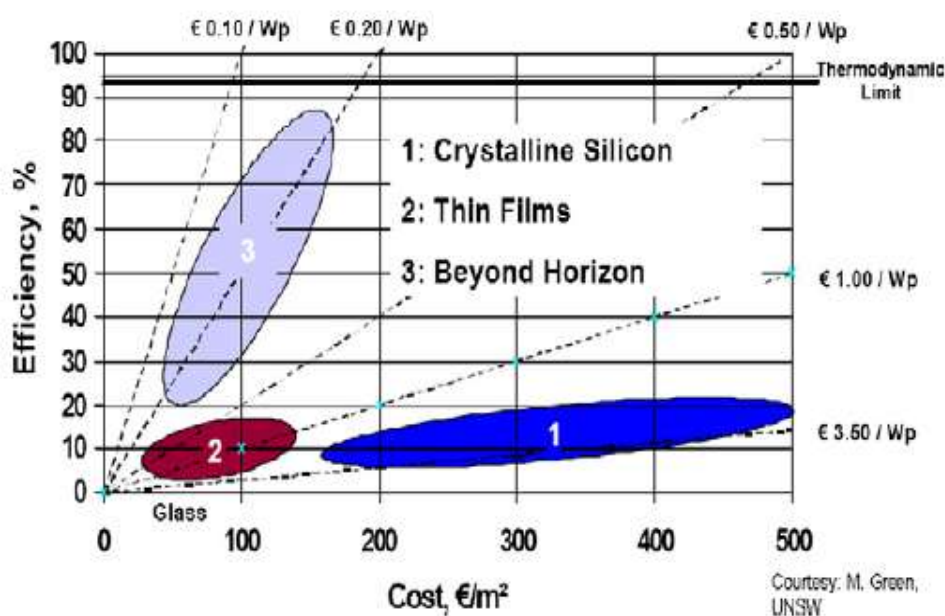


Figura 16. Anàlisi del cost-rendiment de les tecnologies fotovoltaïques de (1) primera generació, (2) segona generació i (3) tercera generació. [Razykov2011]

Els avantatges de les cèl·lules de concentració inclouen reduir el nombre o mida de les cèl·lules solars necessàries per construir un mòdul, [Dienel2010] proposen fer servir estructures simples de polimetilmetacrilato (PMMA) per millorar la tecnologia de concentradors solars, “luminescent solar concentrators” (LSCs)

[Dienel2010], l'objectiu es aconseguir millorar el rendiment i reduir el preu de generació de l'energia elèctrica fotovoltaica. Aquestes cel·les proporcionen una millora de la potència de sortida i del rendiment sota la llum concentrada, s'ha arribat a rendiments del 32,3% [Surek2000].

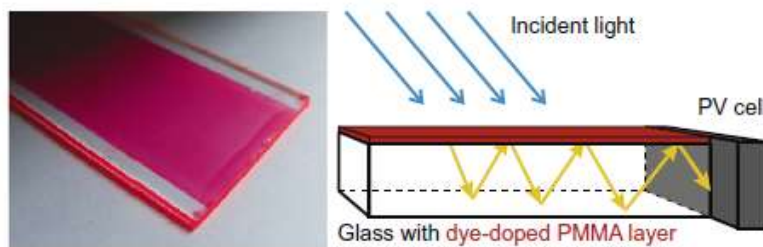


Figura 17. Principi de funcionament de les cel·les LSC basades en una capa fina de polímer (PMMA).[Dienel2010]

Els inconvenients d'aquest sistema es que requereix un mecanisme precís de seguiment i que operen a temperatures superiors als mòduls plans, que poden disminuir l'estabilitat a llarg termini de les cèl·lules fotovoltaïques. En l'actualitat, les cèl·lules concentrador s'han utilitzat principalment per a aplicacions aeroespacials.

Des del punt de vista de l'aprofitament de les energies residuals del medi, ens centrarem en l'aplicació d'aquestes tecnologies i per determinar la millor tecnologia per l'aprofitament de l'energia residual lumínica del medi, tan en interiors com en exteriors, s'ha plantejat fer un estudi experimental amb tres tecnologies més significatives, silici cristal·lí, CIS i Kesterites.

Conclusions:

En aquest capítol s'ha presentat algunes de les aproximacions actuals per l'aprofitament de les energies residuals del medi. També s'han definit els conceptes bàsics de les tecnologies existents i els objectius principals que es volen assolir amb aquest treball.

S'ha analitzat els potencials compromisos amb la sostenibilitat del medi ambient a llarg termini que algunes d'aquestes actuals alternatives tenen, per això s'ha preferit no incidir en les tecnologies que en el seu fonament, facin ús de substàncies tòxiques o que la poca disponibilitat d'aquestes substàncies plantegin problemes en la seva disponibilitat i cost en el futur o faci que el consum d'energia per fabricar els dispositius sigui superior a la energia que pugui recuperar del medi al llarg de tota la seva vida útil.

Tant mateix, l'altre part fonamental d'un sistema de captura i ús d'energia residual ambiental, com es el sistema d'emmagatzematge d'energia també sofreix d'aquesta problemàtica.

Així s'ha plantejat:

- a) Validar el desenvolupament d'una aproximació per un element de captura d'energia basat en la conversió piezoelèctrica basat en l'ús de polímers PVDF.
- b) Validar el desenvolupament d'una aproximació per un element de captura d'energia basat en la conversió fotovoltaica basat en l'ús de tecnologia de capa prima amb components abundant i no tòxic.
- c) Sintetitzar i desenvolupar materials basats en materials carbonosos per la fabricació d'un dispositiu amb supercapacitat per l'emmagatzematge d'energia elèctrica.

- d) Validar el desenvolupament de varies vies tecnològiques per la futura fabricació dels dispositius supercapacitat proposat per satisfer els requeriments de les aplicacions en el camp de la captura de l'energia residual en l'ambient.

- e) Implementar sistemes de demostració per la captura d'energia i el seu emmagatzematge basats en les propostes anteriors per tal de validar-les com a sistema.

2.6. Referències i bibliografia

- [Alvarez2003] Alvarez-García J., E. Rudigierb, N. Regab, B. Barconesa, R. Scheerb, A. Perez Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, Growth process monitoring and crystalline quality assessment of CuInS(Se)₂ based solar cells by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 122–125.
- [Cass2005] Cass R. F. Mohammadi and S. Leschin. Innovative products and processes based on piezoelectric ceramic fibers, ICC Symposium, 2005
- [Cho2011] Cho E., et al., Fabrication of electrospun PVDF nanofiber membrane for Western blot with high sensitivity, *J. Membr. Sci.* (2011), doi:10.1016/j.memsci.2011.10.047.
- [Bucherl2013] Bucherl Cori N Karl R Oleson, Hugh W Hillhouse. Thin film solar cells from sintered nanocrystals. *Chemical Engineering* 2013.
- [Koyama2010] Daisuke Koyama, Kentaro Nakamura, Electric power generation using vibration of a polyurea piezoelectric thin film. *Applied Acoustics* 71 (2010) 439–445
- [Davila2011] Dávila D. *et al* Silicon nanowire arrays as thermoelectric material for a power microgenerator *J. Micromech. Microeng.* 21 (2011) 104007
- [Dienel2010] Dienel T. et al, Spectral-based analysis of thin film luminescent solar concentrators. *Solar Energy* 84 (2010) 1366–1369.
- [Dominik2014] Dominik M. Berg, Monika Arasimowicz, Rabie Djemour, Levent Gütay, Susanne Siebentritt, Susan Schorr, Xavier Fontan´e, Victor Izquierdo-Roca, Alejandro P´erez-Rodriguez, Phillip J. Dale, Discrimination and detection limits of secondary phases in Cu₂ZnSnS₄ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Thin Solid Films* (2014), doi: 10.1016/j.tsf.2014.08.028.
- [El_Chaar2011] El Chaar L., L.A. Lamont, N. El Zein. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011).
- [Ennaoui2009] Ennaoui A. et al. Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2511-2514.

- [Hagstrom2010] Hagstrom A.. Melt spinning of poly(vinylidene fluoride) fibers and the influence of spinning parameters on beta-phase crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5):2685–2693, 2010.
- [Hong-Jie2014] Hong-Jie Sun, Bala Rathinasabapathi, BingWua, Jun Luo, Li-Ping Pu , Lena Q. Ma, Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans, *Environment International* 69 (2014) 148–158
- [PhysicsH] <http://www.aps.org/publications/apsnews/201403/physicshistory.cfm>, consultada 11/09/2014
- [Izquierdo-Roca 2011] Izquierdo-Roca V. R.Caballero, X.Fontané, C.A.Kaufmann, J.Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, E.Saucedo, A.Pérez-Rodríguez, J.R.Morante, H.W.Schock, Raman scattering analysis of Cu-poorCu(In,Ga)Se₂ cells fabricated on polyimide substrates: effect of Na content on microstructure and phase structure, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7300–7303.
- [Keawboonchua y 2003] Keawboonchua Chok, Engel Thomas G. Electrical Power Generation Characteristics of Piezoelectric Generator Under Quasi-Static and Dynamic Stress Conditions, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* (2003).
- [Levander1969] Levander O, Argrett L. Effects of arsenic, mercury, thallium, and lead on selenium metabolism in rats. *Toxicol Appl Pharmacol* 1969.
- [Lopez-Marino2014] López-Marino Simon, Markus Neuschitzer, Yudania Sánchez, Andrew Fairbrother, Moisés Espindola-Rodriguez, Juan López-García, Marcel Placidi, Lorenzo Calvo-Barrio, Alejandro Pérez-Rodríguez, Edgardo Saucedo, Earth-abundant absorber based solar cells onto low weight stainless steel substrate, *Solar Energy Materials & Solar Cells*130(2014)347–353.
- [Madam2011] Madan, D., A. Chen, P.K. Wright, J.W. Evans (2011). “Dispenser Printed Composite Thermoelectric Thick Films for Thermoelectric Generator Applications” *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, 034904.
- [Marti2006] Marti, A et al, Novel semiconductor solar cell structures: the quantum dot intermediate band solar cell. *Thin Solid Films* (2006) 511–512, 638–644.
- [Kelly2011] Kelly Nelson A. , Thomas L. Gibson, Increasing the solar photovoltaic energy

- capture on sunny and cloudy days. *Solar Energy* 85 (2011)
- [Pennelli2014]** Pennelli G, Review of nanostructured devices for thermoelectric applications, Beilstein J. Nanotechnol. 2014, 5, 1268–1284. doi:10.3762/bjnano.5.141
- [Razykov2011]** Razykov T.M, et al, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy* 85 (2011) 1580-1608.
- [Reneker2007]** Reneker D. H. et al.. Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts *Advances in applied mechanics*, vol. 41 (2007)
- [Renaud2005]** Renaud M, Sterken T, Fiorini P, Puers R, Baert K, Van Hoof C. Harvesting energy from human-body: design of a piezoelectric transducer. In: *Proceedings of the 13th int conf on solid–state sensors, actuators and microsystems, transducers (2005)*
- [Roundy2004]** Roundy S, Wright P.K. A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics *Smart Mater. Struct.* 13 (2004) 1131–1142
- [Satarg2010]** Satarug S, Garrett SH, Sens MA, Sens DA. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environ Health Perspect* 2010; 18:182–90.
- [Seol2011]** Seol J. et al., Piezoelectric and dielectric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ – PVDF composites, *Ceram.Int.* (2011)
- [Sharma2009]** Sharma VK, Sohn M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ Int* 2009; 35:743–59.
- [Shashank2007]** Shashank Priya, *Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers*, *J Electroceram* (2007) 19:165–182
- [Sodano2005]** Sodano, H.A., Inman, D.J. and Park, G., 2004a, “Generation and Storage of Electricity from Power Harvesting Devices,” *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, In Press LA-UR-04-5720, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 16(10), 799-807, 2005
- [Strark1999]** Stark M, Stordeur, “New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films,” in *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectric*, 1999, pp. 465–472.

- [Tobias2002]** Tobias, I et al, Ideal efficiency of monolithic, series-connected multijunction solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2002 10 (5), 323–329.
- [Umeda1997]** Umeda M., Nakamura K., and Ueha S.. Energy storage characteristics of a piezo-generator using impact induced vibration. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 36(5B):3146–3151, 1997.
- [Wei2015]** Wei Xue-Ling et al, Modified effect of urinary cadmium on breast cancer risk by selenium, *Clinica Chimica Acta* 438 (2015) 80–85
- [Yu2013]** Yu C, X. Zhang, M. Leng, A. Shaga, D. Liu, F. Chen, C. Wang, Preparation and thermoelectric properties of inhomogeneous bismuth telluride alloyed nanorods, (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.167>.
- [Wang1988]** Wang T., J. M. Herbert and A. M. Glass. Eds. *The applications of ferroelectric polymers*. Kluwer Academic Publ, 1988.
-

3. Conversió d'energia residual ambiental a energia elèctrica. Tipologies

En aquest capítol s'estudiaran els sistemes existents per convertir les energies residuals del medi en energia elèctrica i se seleccionarà la opció més adient.

Els elements encarregats de convertir l'energia residual del medi en energia elèctrica es coneixen per transductors, per començar, analitzem el funcionament del transductor piezoelèctric.

Transductor piezoelèctric

El model de generador piezoelèctric consisteix en dues parts, el model mecànic i el model elèctric.

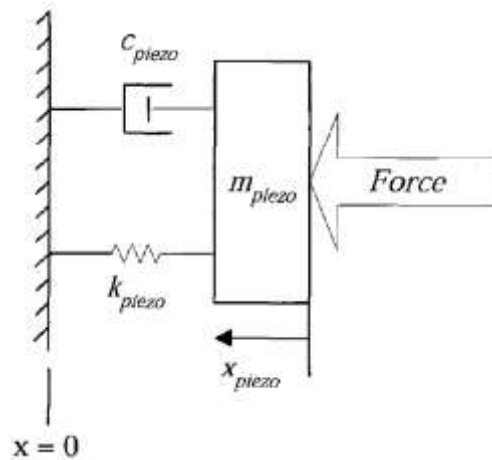


Figura 18. Model mecànic del transductor piezoelèctric.

En la figura 18, es mostra el model mecànic, on:

m_{piezo} és la massa, mentre que C_{piezo} i k_{piezo} estan relacionades amb l'esmortiment. El model es representa per una equació de 2^o ordre:

$$m_{piezo} \cdot X'' + C_{piezo} \cdot X' + K_{piezo} \cdot X_{piezo} = F \quad [10]$$

Per un desplaçament determinat, l'energia mecànica es:

$$W_{mec} = F \cdot X_{piezo} \quad [11]$$

Si es busca una relació amb el mòdul de Young, l'energia es pot expressar com:

$$W_{mec} = \frac{1}{2} F^2 \cdot \frac{h_{piezo}}{Y \cdot A} \quad [12]$$

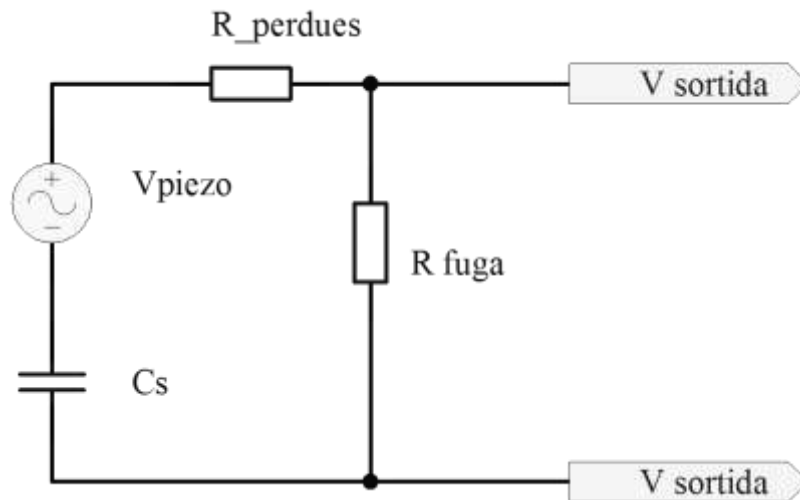


Figura 19. Model de generador piezoelèctric. Adaptat de [Keawbooncliny2003]

On:

C_{stack} : Capacitat entre capes

$R_{pèrdues}$: Resistència de pèrdues

R_{fuga} : Resistència de fuga

V_{piezo} : Tensió en circuit obert produïda per el transductor piezoelèctric, com a resposta de la força aplicada.

Modelant el sistema, es pot expressar la capacitat entre capes com:

(Keawbooncliny & Engel, 2003):

$$C_{stack} = \epsilon_0 \epsilon_r A / h_{piezo} \quad [13]$$

ϵ_0 : Permissivitat lliure del espai = $8.85 \times 10^{-12} [Fm]$

ϵ_r : Permissivitat relativa del material piezoelèctric

A : Àrea transversal del piezoelèctric

h_{piezo} : Gruix del piezoelèctric

Existeix una resistència en paral·lel, que representa les pèrdues por fuges en el material i es del orde de $10^6 \Omega$ [Keawbooncliny2003]. Es pot expressar l'energia

elèctrica emmagatzemada en el piezoelèctric como resultat de la comprensió mecànica així:

$$W_{elèctrica} = \frac{q}{2 \cdot C_{stack}} \quad [14]$$

on:

$q = C_{stack} V_a$; Es la carrega elèctrica en el material.

L'equació que permet calcular la tensió generada pel transductor: V_{piezo}

$$V_{piezo} = \sqrt{k_{33} F \cdot \frac{h_{piezo}}{2 \cdot A} Y \epsilon_0 \epsilon_r} \quad [15]$$

El model de funcionament del transductor piezoelèctric en base a polímers és el mateix de la figura 19. En el que C_s representa la capacitat entre les capes, $R_{perdues}$ es la resistència interna del element.

La tensió de sortida en circuit obert és: $V_{out} = -((d \cdot t) / \epsilon) \sigma$.

La potència mitja dissipada en la càrrega és $P_I = V_I^2 / 2R_I$. [Roundy]²⁵ va demostrar que el valor màxim que es pot obtenir d'un sistema piezoelèctric es 335 mJ/cm^3 encara que en la pràctica el límit està al voltant dels $17,7 \text{ mJ/cm}^3$.

La tensió a la sortida del piezoelèctric es un senyal altern, el primer tractament que s'ha de fer es rectificar i passar a corrent continua. La dV/dt , depenen de la forma en què es faci treballar al piezoelèctric, pot tindre valors elevats que fan aconsellable el fer servir díodes ràpids de tecnologia Schottky. A la sortida del rectificador situem un condensador que suavitzarà les variacions del senyal.

El circuit complert del transductor es pot veure en la figura 20. En la figura 21 apareix el transductor comercial (Vulture®) i en la figura 22, com exemple de les múltiples possibilitats, es pot veure un transductor piezoelèctric de poliurea.

25 Shad Roundy, P.K.W., Jan M. Rabay, Energy Scavenging For Wireless Sensor&networks with special focus on Vibrations. 2004: Kluwer Academic Publisher.

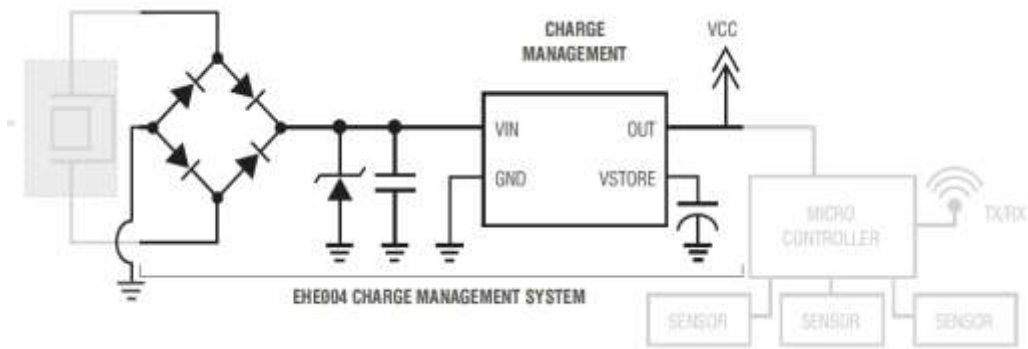


Figura 20. Esquema del mòdul piezoelèctric complet

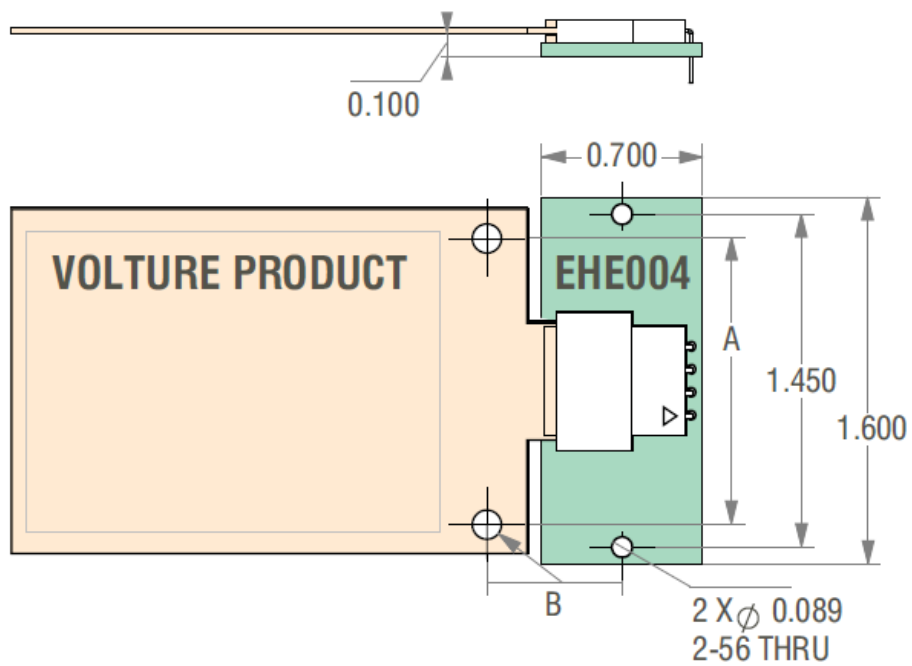


Figura 21. Mides del mòdul piezoelèctric de Voltüre™

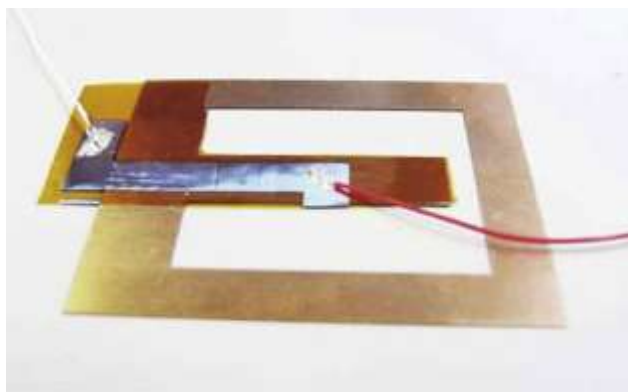


Figura 22. Piezoelèctric transductor, a partir de una capa prima de poliurea.

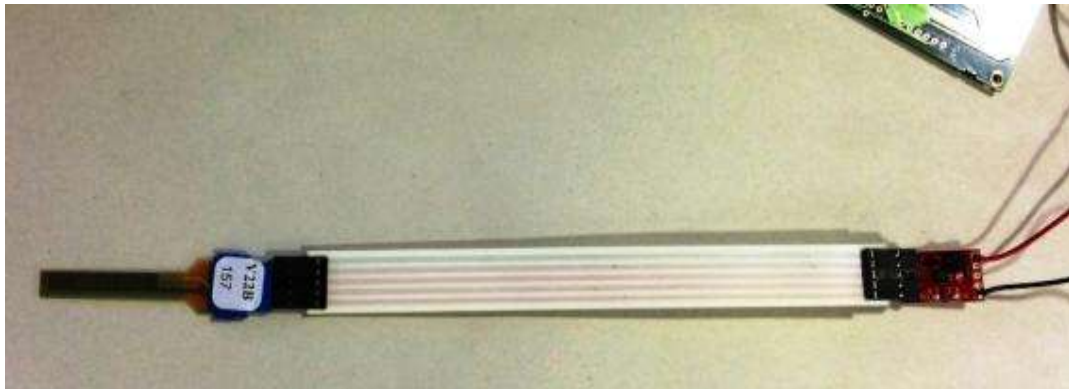


Figura 23. Transductor piezoelèctric dimorf, amb el harvester.

En la figura 23 podem observar un sistema complet amb el que s'han fet assajos, es un transductor piezoelèctric de PZT, i el harvester es un circuit step-up, fabricat amb un chip de Linear Technologies que permet aprofitar la petita energia que proporciona el piezoelèctric i estabilitzar la tensió a 3,3V.

Pel que fa a les aplicacions ja existents s'han trobat alguns desenvolupaments fets amb generadors piezoelèctrics, malgrat que en tots ells, l'energia elèctrica aprofitada es del ordre de pocs centenars de mW.

Conclusions.

A partir d'un primer estudi del estat del art per conèixer aplicacions dels transductors piezoelèctrics relacionades amb el Energy harvesting, es pot afirmar que els dispositius fabricats amb PZT no tenen rival en condicions de temperatura extremes (-40°C fins +60°C), per determinades aplicacions poden ser un bon complement o substitut de la tecnologia fotovoltaica. El inconvenient ve de l'ús de plom en la composició d'aquest material. Per això s'ha optat per fer un treball de recerca experimental per aconseguir fabricar un transductor piezoelèctric en base al polímer PVDF, de baix cost econòmic i mediambiental.

3.1. Disseny i fabricació d'un transductor piezoelèctric en base al polímer PVDF.

Pel disseny del transductor piezoelèctric, s'han experimentat dues línies, la primera fent un dipòsit del polímer directament a sobre de una làmina de PET, fent servir la tècnica "bar-coating", per determinar els paràmetres de dipòsit, gruix de la capa, viscositat del polímer i velocitat de la barra.

S'han fet diferents proves amb separador de 24 μm i 50 μm , obtenint una làmina de PVDF, fent servir un perfilometre es va determinar que el gruix obtingut va ser de 9 μm i 14 μm respectivament. La mescla de dissolvents que millor resultats va donar va ser diacetona alcohol 57% ciclohexanona 24.5% metilisobutilcetona 18.5%, el polímer de la marca KYNAR va ser proporcionat per ARKEMA.

En una segona prova, es va fer servir N,N-Dimetilformamida (DMF) com a dissolvent (200 mg de PVDF amb 2ml de DMF).

Per la fabricació del transductor es va dipositar directament el polímer sobre una làmina de alumini pel mètode de bar-coating.

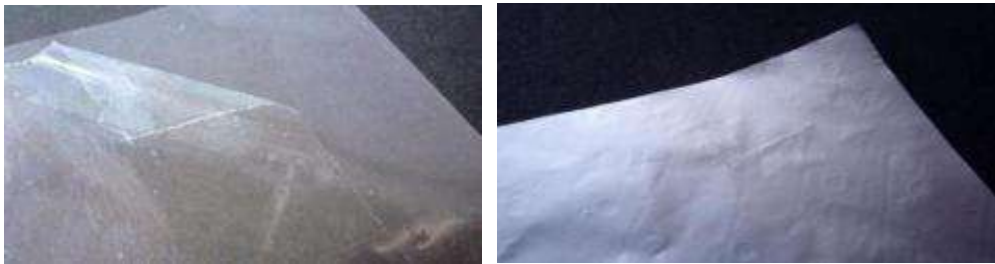


Figura 24 Dipòsit de PVDF sobre PET siliconat fent servir bar-coater.

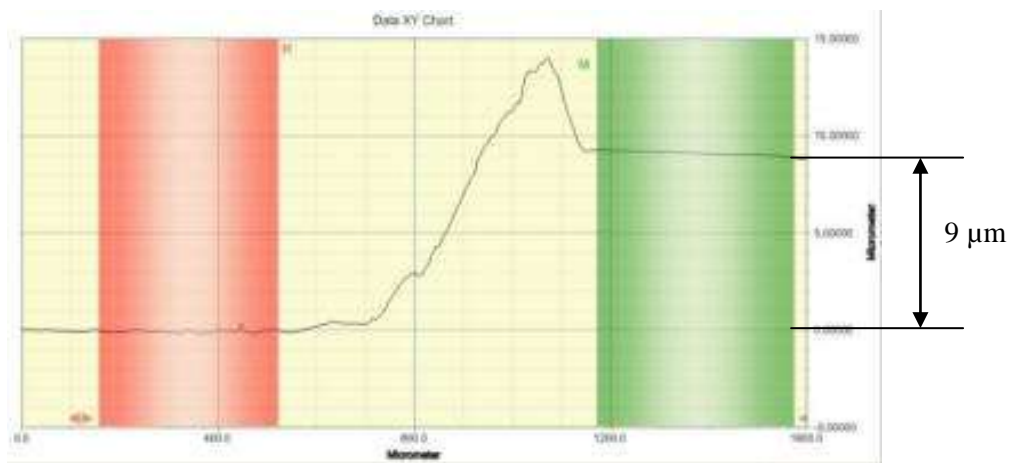


Figura 25 Depòsit amb barra de 24 μ : gruix làmina 9 μ

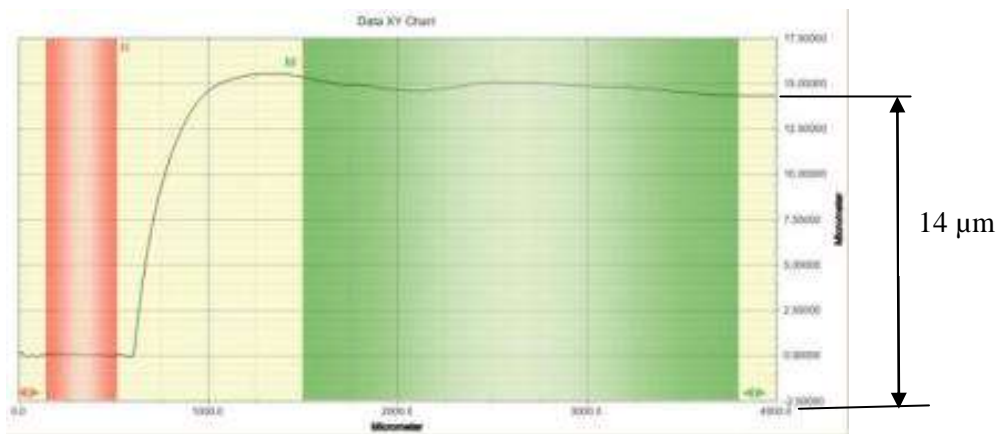


Figura 26. depòsit amb barra de 50 μ : gruix làmina 14 μ



Figures 27 i 28. Dipòsit de PVDF fent servir bar-coater sobre lamines d'alumini.

Amb les lamines d'alumini amb polímer, es va construir una estructura com mostra la figura 29



Figura 29. Transductor piezoelèctric.

Per assegurar que l'estructura cristal·lina fos β es va sotmetre el conjunt a una diferència de potencial de 9V i una temperatura de 100°C, mantenint la diferència de potencial, es va deixar refredar fins a temperatura ambient, aquesta diferència de potencial amb una separació de 14 μ , crea un camp elèctric en el polímer de 500KV/m.

A nivell experimental s'ha vist que es suficient per aconseguir la polarització del material, per tensions mes altes es van produir curtcircuits entre els elèctrodes.

S'ha fet també un assaig per veure si es pot implementar el transductor directament a sobre d'un teixit. Per això es va fer servir un teixit de fils de polièster com suport, els elèctrodes es varen fabricar dipositant tinta conductora de plata fent servir el mètode de screen printing, per dipositar la tinta de plata conductora i formar l'elèctrode, el polímer es va dipositar per bar-coating.

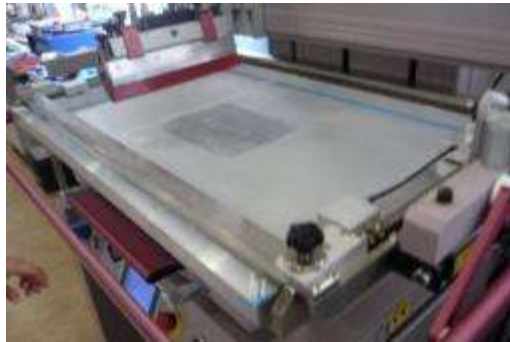


Figura 30. Diposit de tinta de plata per screen-printing.

En les figures 30, mostra el procés de dipòsit fent servir screen-printing, en aquest cas es fa fer un dipòsit de tinta de plata sobre teixit de polièster, amb l'objectiu de construir un transductor piezoelèctric amb el polímer PVDF.

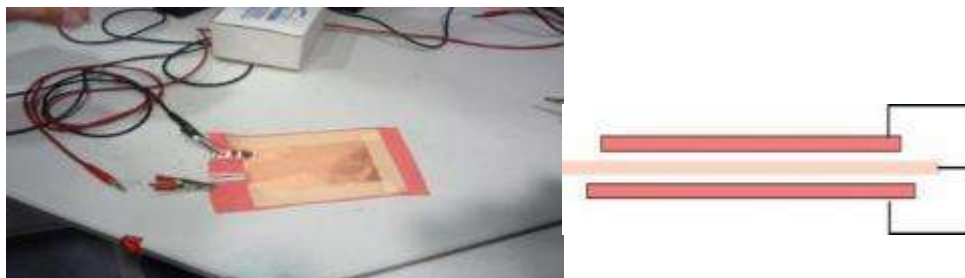


Figura 31. Connexió dels elèctrodes per fer la polarització

Posteriorment es va fer un encapsulat amb polièster (100µm) per protegir els elèctrodes.

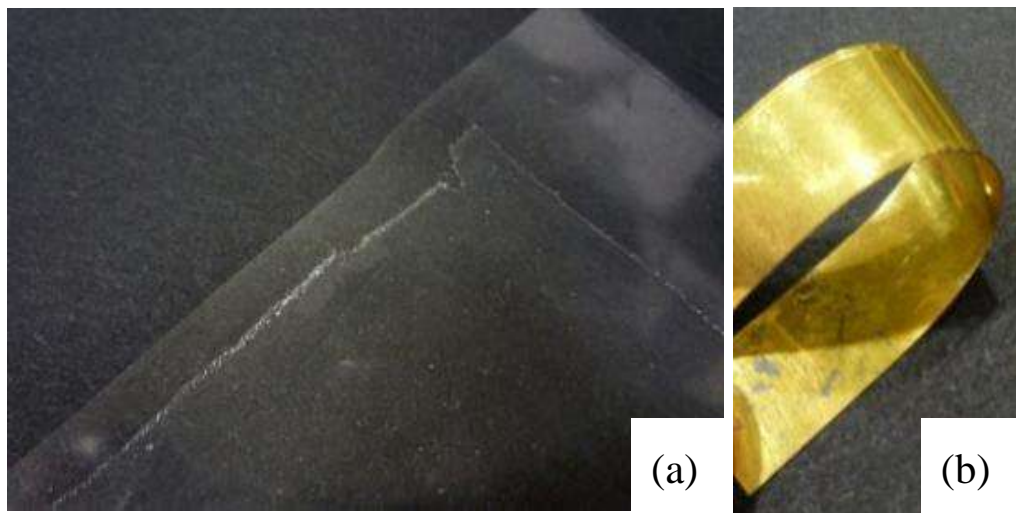


Figura 32. (a) Làmina de PVDF fabricada per bar-coating, (b) làmina de PVDF amb els elèctrodes

Els resultats obtinguts es varen comparar amb una mostra comercial de polímer piezoelèctric, figura 32 (b). En la figura 33 es pot observar que les diferències obtingudes entre els dos transductor indiquen que el nou transductor funciona (color verd: senyal del transductor vs color groc: element de referència, la mesura es va fer amb un oscil·loscopi HAMEG de dos canals a 1 V/Div, el senyal obtingut té una amplitud de 4V pic a pic, aquest element piezoelèctric es va fer servir com a sensor de respiració per aplicacions d'enginyeria biomèdica. Encara que el nivell de tensió es prou alt per aplicacions de energy harvesting, va sorgir un problema amb la estabilitat mecànica del conjunt.

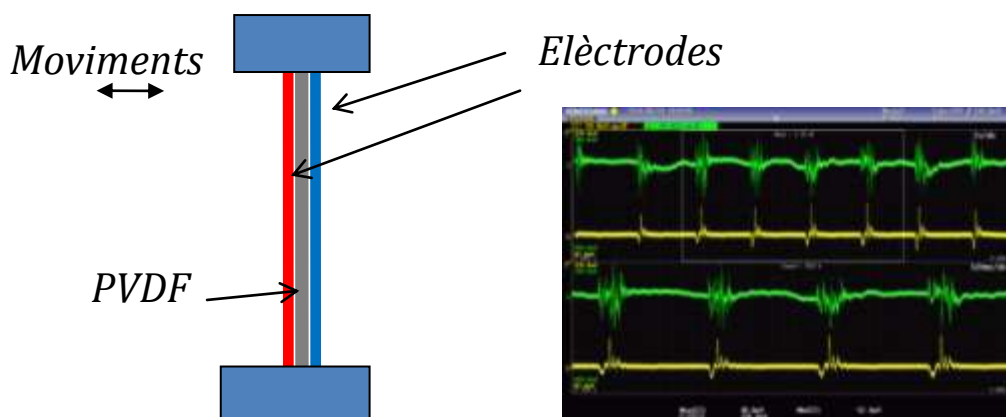


Figura 33. Senyals obtingudes amb el piezoelèctric sotmès a forces laterals.

Per solucionar el problema, s'ha encapsulat el conjunt entre dues lamines de polièster que li proporcionen la estabilitat mecànica necessària. El producte finalment obtingut es pot veure en la figura 34.



Figura 34. Prototip encapsulat en polièster.

S'ha vist que per aconseguir que els materials ferroelèctrics presentin propietats piezoelèctriques, es necessari sotmetre el material a un procés de polarització.

Per altre part, una de les tècniques de impressió electrònica, l'electrospinning, en la que el material es sotmès a forts camps elèctrics, s'ha comprovat de forma experimental que fent un dipòsit de PVDF fent servir la tècnica del electrospinning directament sobre alumini el polímer presenta propietats piezoelèctriques.

Des del punt de vista experimental, s'ha fet una dissolució al 20 % de PVDF amb un pes molecular de 1g/mol (Sigma Aldrich). Per això s'han dissolt 2,5 g de polímer en 5 g de DMF i 5 g de acetona a 50°C, finalment s'ha obtingut una dissolució transparent.

En el procés d'electrospinning el material s'ha sotmès a 20kV mantenint una distancia de 10cm entre l'agulla i el col·lector, que gira a 500 rpm, el flux de dissolució es de 1,4 ml/h. Les fibres han estat recollides sobre una làmina d'alumini en el col·lector giratori al llarg de 10 minuts. A la làmina de material si li han connectat dos elèctrodes d'alumini per poder comprovar el seu funcionament.

Per aconseguir la màxima transferència de potència, s'ha de calcular el valor del condensador, la potència es màxima per una tensió de treball que sigui $\frac{1}{2}$ de la tensió en buit.

Llavors si el nostre transductor esta sotmès a una vibració de freqüència 100Hz, es recomanable afegir una massa de 1g al piezoelèctric per aconseguir que la freqüència de ressonància mecànica sigui pròxima a aquest valor, per una amplitud d'acceleració de 0,5g, la tensió en buit es de 11,6V i la màxima potència es de $P=0,06mW$ a una tensió de 2,5V.

Massa (g)	Freq (Hz)	Acceleració (g)	Tensió (V)
0	240	0,25	2,2
0	240	0,375	3,4
0	240	0,5	4,6
0	240	1	7,2
0,5	125	0,25	6,7
0,5	125	0,375	9,3
0,5	125	0,5	11,6
0,5	125	1	18,5
1	105	0,25	9
1	105	0,375	12,1
1	105	0,5	14,7
1	105	1	25,1
2	80	0,25	13
2	80	0,375	17,4
2	80	0,5	22,3
2	80	1	33,4

Taula 2. Valors de tensió de buit per una acceleració i freqüència fixades.

Pel que fa al piezoelèctric amb polímer, esta 1 ordre de magnitud per sota.

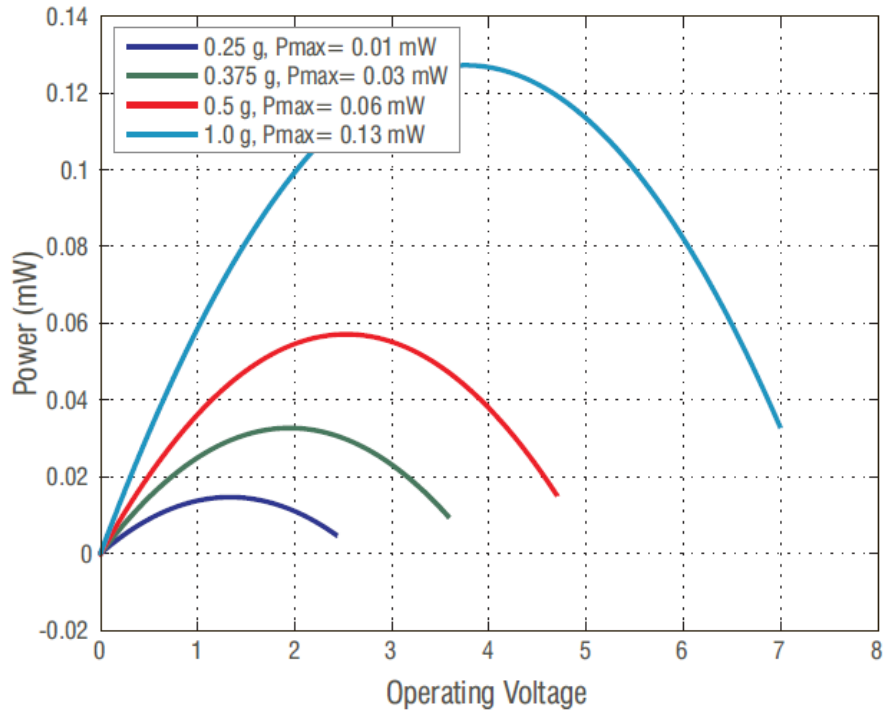


Figura 35. Potència màxima vs tensió de treball per diferents amplituds de vibració

Conclusions

Podem concloure que els transductors piezoelèctrics de PZT són útils per sistemes autònoms, sempre que la vibració sigui sostinguda en el temps i que s'ajusti la freqüència de ressonància mecànica a la freqüència de treball afegint una massa en el piezoelèctric. Una avantatge important està el rang de temperatura de funcionament; des de -40°C a 60°C , que coincideix amb el rang de temperatura de funcionament dels supercondensadors. En el cas del polímer l'energia recollida està pròxima al μW , es va comprovar en la pràctica que els resultats obtinguts no són suficients per generar una quantitat d'energia significativa, però el dispositiu va resultar pràctic com a sensor de deformació d'un teixit i es va aplicar en el desenvolupament d'una banda de pletismografia per estudiar l'esforç respiratori.

3.2. Estudi dels transductors fotovoltaics.

L'any 1839, Alexandre Becquerel va observar la generació de petits corrents elèctrics provocades per la llum²⁶, però no va ser fins la dècada dels anys 50 quan es va aconseguir la primera cel·la fotovoltaica, que tenia un rendiment del 6% [Chapin1954].

Des del punt de vista del aprofitament energètic de l'energia solar directa i/o de l'energia dels sistemes d'il·luminació artificial, el més important es determinar la resposta de la cel·la a diferents energies lumíniques i seleccionar la tecnologia més adient per cada aplicació. Els paràmetres més importants són la tensió de buit, el corrent de curtcircuit I_{sc} i el punt de màxima potència (MPP), a partir d'aquests valors podem obtenir la resta de paràmetres que ens permetran comparar entre diferents tecnologies de fabricació de cel·les fotovoltaïques, per cada condició d'il·luminació tenim uns valors de tensió de buit (V_{oc}) i de corrent de curtcircuit (I_{sc}), per poder calcular el seu valor es fa servir l'expressió:

$$I_g = I_{ph} - I_0 \exp(qV_g/kT - 1) \quad [1]$$

Per trobar el valor de la tensió de buit:

$$V_{oc} = (kT/q) \ln [I_{ph} / I_0] \quad [2]$$

El punt de màxima potència es el producte ($V_{mp} \times I_{mp}$).

Es pot calcular a partir de $\frac{d(V_g \cdot I_g)}{dt} = 0$

$$V_{mp} = V_{oc} - kT/p \ln[V_{mp}/kT/q + 1] \quad [3]$$

També es defineix el paràmetre factor de forma (FF)

$$FF = \frac{MPP}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad [4]$$

El rendiment, es defineix com:

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \quad [5]$$

²⁶ Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. A new p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys* 1954;25:676-7.

On el valor P_{in} es la potència espectral incident sobre la cel·la (Potència llumínica / àrea cel·la).

En aquest treball s'ha optat per fer una comparativa entre la tecnologia més extensa²⁷ (silici monocristal·lí), les cel·les de capa prima del tipus calcopirita²⁸ (cooper indium selenide), CIS i una tecnologia incipient les kesterites²⁹.

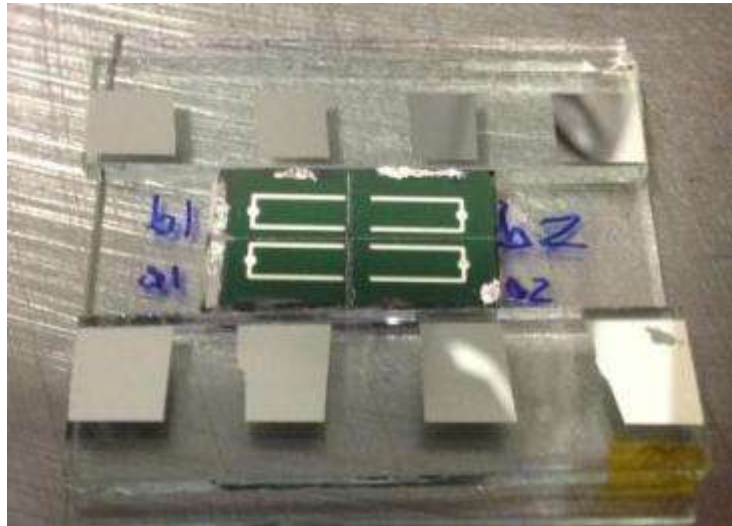


Figura 36. Prototips de cel·les fotovoltaïques Kesterita [IREC].

Per altre part un punt important també es obtindre la resposta espectral de la cel·la per determinar la resposta a les diferents longituds d'ona.

En els capítols anteriors, s'ha demostrat que la millor tecnologia per sistemes de energy harvesting, en especial les que han d'alimentar sistemes autònoms, es la fotovoltaica, aquesta tecnologia continua sent objecte de un gran esforç de recerca i en l'actualitat les cel·les de la tecnologia "kesterites" estan millorar significativament el seu rendiment [Siebentritt2013].

Per tal de triar la millor opció per sistemes "indoor", s'han tingut en compte estudis previs efectuats amb diferents sistemes de il·luminació artificial [Higuera2013].

²⁷ El Chaar, LA Lamont, N. El Zein, *Review of photovoltaic technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011)

²⁸ Angus A. Rockett, Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells, *Current opinion in solid state an materials science* 14 (2010).

²⁹ Susanne Siebentritt, Why are kesterite solar cells not 20% efficient?. *Thin Solid Films* 535 (2013)

Setup del assaig:

- Temperatura 20°C
- Equipament:

Sistema EQE/IQE, permet mesurar les característiques I-V sota diferents λ , entre 260 i 2400 nm. Simulador solar 1 Sol.

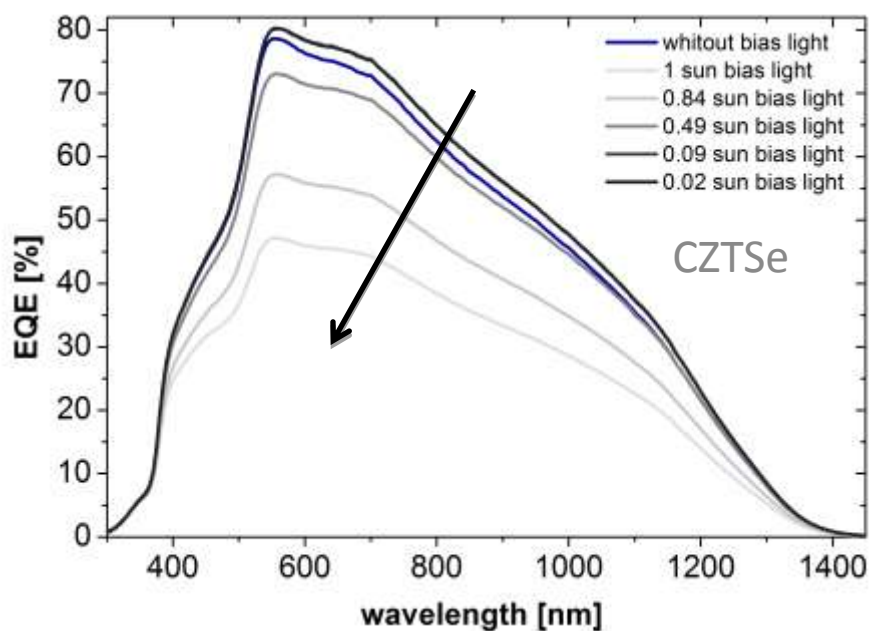
- Mostres:

1 cel·la de silici monocristal·lí de 2,5x1 cm, corrent de curtcircuit de 60 mA i tensió de buit 0,5V.

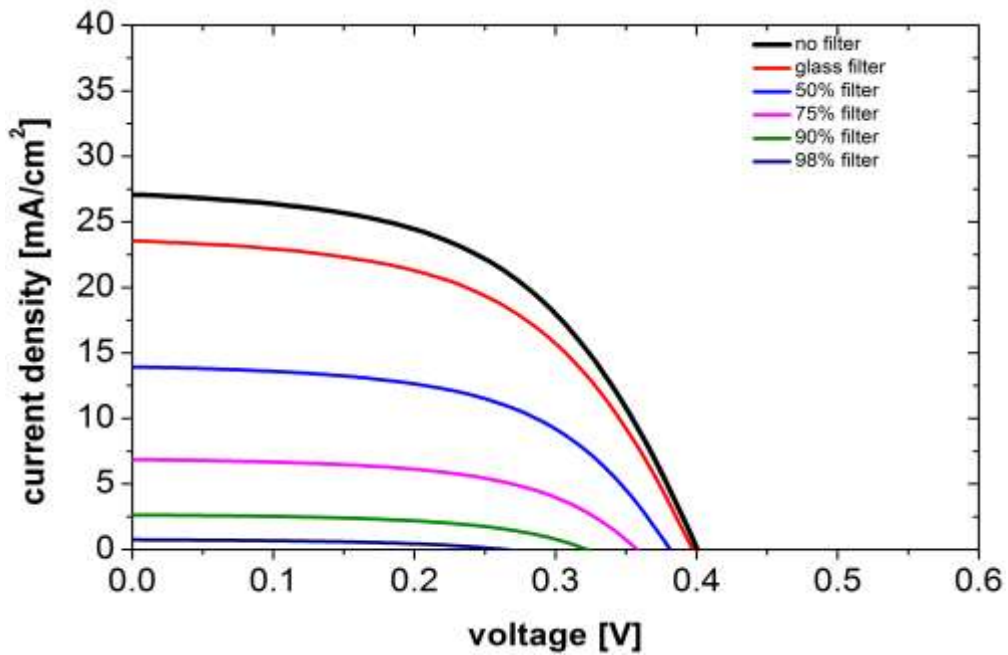
1 cel·la de CIS de 6x6 cm, corrent de curtcircuit de 80 mA i tensió de buit de 4,5V

4 cel·les Kesterites de 8x2,7 mm, dissenyades i fabricades al IREC

Amb l'objecte d'estudiar el comportament de diferents tecnologies fotovoltaïques, en condicions de baixa il·luminació (condicions indoor), s'ha efectuat un assaig modificant la intensitat de llum amb el simulador solar.



Gràfica 3. Resposta de les cel·les kesterites a diferents intensitats lumíniques [Neuschitzer]

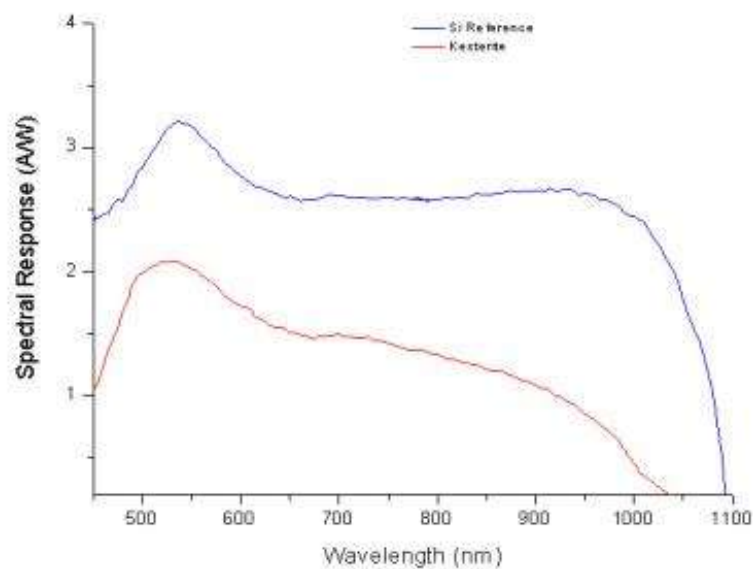


Gràfica 4. Corbes de la densitat de corrent-tensió obtingudes amb les cel·les kesterites [Neuschitzer]

Procés:

1.- S'ha calibrat l'equip de mesura, i en primer lloc s'ha mesurat la resposta espectral de les cel·les, per això, s'ha començat per la cel·la de referència (Silici).

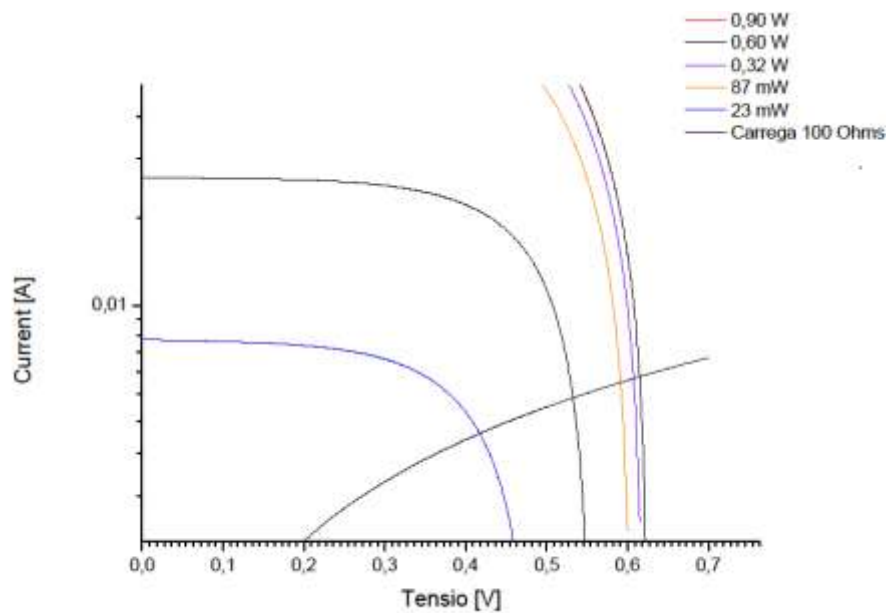
En segon lloc s'ha mesurat la resposta de la cel·la numero 18 de les mostres kesterites. La resposta es pot veure en la gràfica 2.



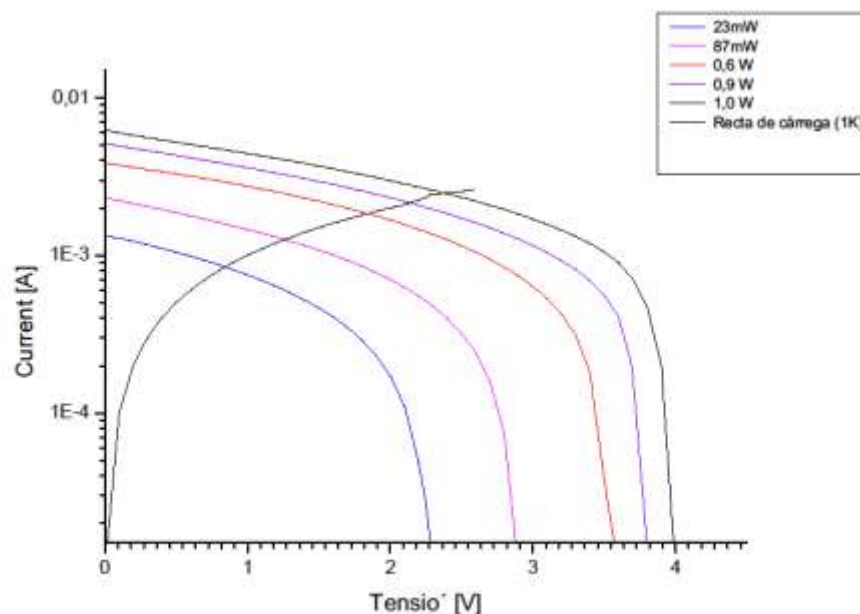
Gràfica 5. Comparació de la resposta espectral entre Kesterites i Silici.

Podem observar que les cel·les Kesterites tenen una resposta semblant o millor que el Silici per longituds d'ona entre 450 i 700nm, a partir de 800 nm les kesterites presenten una baixada constant però no abrupta.

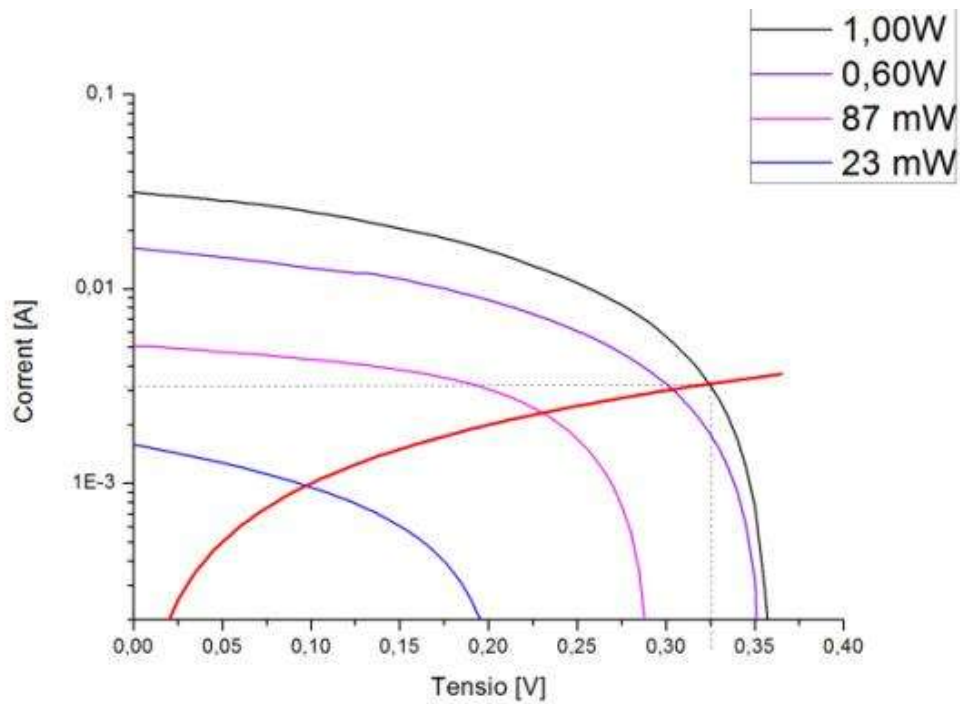
En el segon assaig, s'han fet mesures de la resposta I-V de la fotocèl·lula a diferents condicions d'il·luminació, partint de 0,1 W/cm² (1Sol) i atenuant amb filtres solars neutres a 0,9, 0,6, 0,32 ,0,087, 0,023. Les dades obtingudes s'han graficat per poder analitzar i comparar la resposta enter les tres tecnologies en estudi.



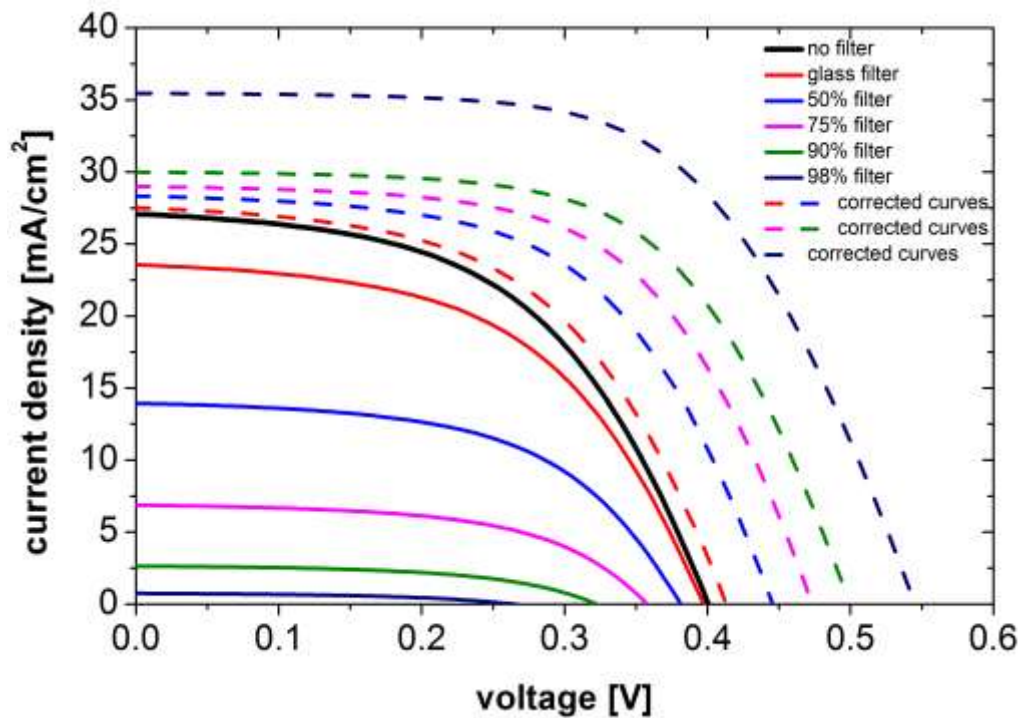
Gràfica 6. Resposta de la cel·la de silici. La línia negra inferior correspon a la càrrega de 100 Ω



Gràfica 7. Resposta del mòdul CIS



Gràfica 8. Resposta de les cel·les Kesterites.



Gràfica 9. Corbes J-V per diferents valors de irradiància i les mateixes una vegada corregida la irradiància a 1 Sol (1000W/m²).

Amb les dades obtingudes s'ha preparat aquestes taules resum, en la que s'han calculat els paràmetres mes importants de les cel·les fotovoltaïques en diferents condicions de il·luminació.

Cel·la	Voc [V]	Isc [A]	Irradiància [W/cm ²]	FF	Rendiment(%)	V _{MP}	I _{MP}	P _{in} [w]	area (cm ²)
Silici	0,64	0,1	0,1	55,3	17	0,59	0,06	0,200	2
CIS	4	0,008	0,1	23,7	8	3,8	0,002	0,200	2
Kesterites	0,37	0,033	0,1	12,6	6,8	0,34	0,015	0,200	0,22

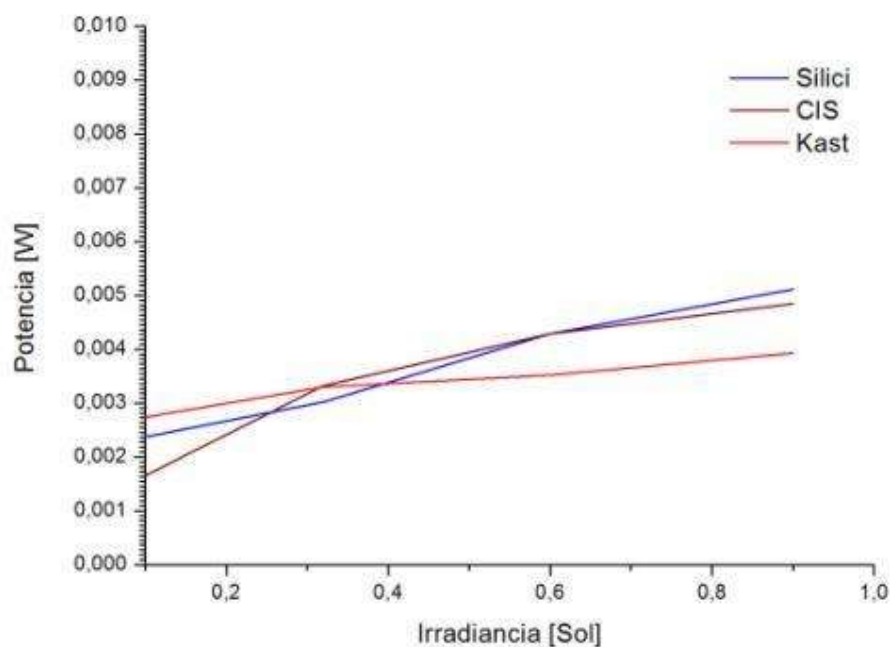
Taula 3 (a) Resultats per una Irradiància de 0,1 W/cm²

Cel·la	Voc [V]	Isc [A]	Irradiància [W/cm ²]	FF	Rendiment(%)	V _{MP}	I _{MP}	P _{in} [w]	àrea (cm ²)
Silici	0,61	0,1	0,06	16,4	8,33	0,50	0,02	0,12	2
CIS	3,8	0,005	0,06	11	3,7	3,5	0,006	0,06	2
Kesterites	0,35	0,017	0,06	29	8	0,32	0,055	0,12	0,22

Taula 3 (b) Resultats per una Irradiància de 0,06 W/cm²

Cel·la	Voc [V]	Isc [A]	Irradiància [W/cm ²]	FF	Rendiment(%)	V _{MP}	I _{MP}	P _{in} [w]	àrea (cm ²)
Silici	0,60	0,05	0,032	33	9	0,43	0,01	0,064	2
CIS	4	0,008	0,032	24	1,41	3	0,003	0,032	2
Kesterites	0,37	0,033	0,032	42	12	0,3	0,003	0,006	0,22

Taula 3 (c) Resultats per una Irradiància de 0,032 W/cm²



Gràfica 10. Potència elèctrica obtinguda sobre la resistència de carrega vs irradiància.

En aquesta gràfica podem observar que per Irradiàncies baixes, (situacions Indoor) te millor rendiment la nova tecnologia Kesterites, respecte a les altres dues estudiades.

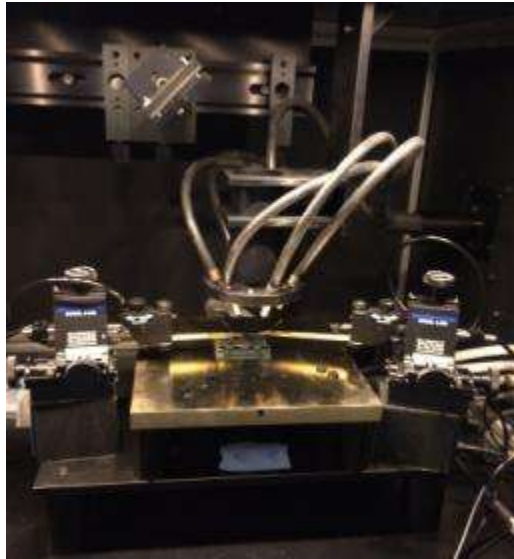


Figura 38. Mesures espectrals amb l'equip EQE.

Conclusions:

- En aquesta part del treball realitzat ens hem centrat en validar propietats i característiques de diferents opcions per convertir el senyal que genera l'element captador a energia elèctrica. Donat el nivell del senyal de les diferents fonts d'energia residual de l'ambient, - font vibracionals, tèrmiques, radiatives o cinemàtiques – ens hem focalitzat en l'aprofitament de energies per sistemes de molt baix consum, rang de micro a alguns milivats, i no s'ha contemplat la generació elèctrica per aplicacions que precisen un nivell més alt de potència.
- En primer lloc s'han analitzat diferents aproximacions existents fent servir tecnologia piezoelèctrica.,
- S'ha dissenyat i muntat el circuit electrònic complet del transductor piezoelèctric basat en PZT per posteriorment fer la seva adaptació a la alternativa proposada basada en PVDF i tenir implementat els conversors (harvester) d'energia vibracional a energia elèctrica basat en l'efecte de transducció piezoelèctrica. Tenint en compte les característiques especials d'aquest element, es produeixen pics de tensió que poden superar els 1000V, malgrat que les intensitats (μA) i potències són baixes (mW), s'ha tingut

especial atenció als potencials efectes que les radiacions electromagnètiques puguin causar al en el disseny tant del circuit com de la disposició dels components sobre el PCB, conduïdes o radiades, que puguin pertorbar els circuits electrònics pròxims.

- Per evitar la utilització d'elements tòxics (en aquest cas plom) que esta en la formulació del PZT; $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3(0 \leq x \leq 1)$, en aquesta part, s'ha estudiat i desenvolupat un transductor piezoelèctric en base al polímer PVDF, aplicant dues tecnologies de dipòsit, el bar coater i l'electrospinning.
- Amb ambdós processos implementats s'ha aconseguit que el polímer presenti cristallinització beta, i per tant efecte piezoelèctric. S'ha proposat un nou mètode d'encapsulació per fabricar els elements piezoelèctrics PVDF basat en l'ús de polièster que permet l'encapsulació i evita els problemes d'adhesió. Malgrat que l'energia aportada es aproximadament un ordre de magnitud inferior als resultats mesurats amb el modern transductor PZT comercials (mW vs μ W), el reduït cost, la facilitat en la seva implementació i la flexibilitat del material fa que aquesta línia sigui adequada per nanogeneradors i aplicacions portables i/o que estiguin en contacte amb la pell.
- Pel que fa als transductors fotovoltaics, s'han caracteritzat i validat algunes de les tecnologies existents. S'ha caracteritzat el funcionament de cel·les fotovoltaiques de silici monocristal·lí i pel que fa a les tecnologies de capa prima, s'ha fet servir un mòdul comercial CIS i com a línia de recerca una cel·la kesterites desenvolupada a IREC per avaluar i validar les cel·les en condicions d'interior i de baix nivell d'il·luminació en comparació a les condicions d'exposició a 1 sol amb l'espectre solar 1.5AM. Del estudi efectuat, la tecnologia del silici es mostra imbatible en condicions de il·luminació intensa i son adequades per sistemes que han de treballar en exteriors quan irradiància està entre 0,5 i 1 Sol ($0,1W/cm^2$), per irradiàncies mes baixes les kesterites es mostren com una solució de futur ja que el seu rendiment es mes elevat com mes baixa la irradiància arribant al 14% per irradiàncies de $0,03W/cm^2$.

Per altre part s'ha comparat la resposta espectral entre silici i les kesterites i s'observa que per longituds d'ona pròximes als 400nm la seva resposta es màxima i per condicions d'il·luminació on l'espectre esta mes desplaçat cap el blau i/o el

ultraviolat son una bona elecció. A la vista dels resultats, tenint en compte que ja s'han superat rendiments del 10% en la tecnologia kesterites i que els materials per la seva fabricació son abundants i estan a l'abast, es pot afirmar que per condicions de irradiància baixes (indoor) es constitueixen com la millor opció per ser escollides com elements transductors de l'energia d'irradiància a energia elèctrica.

Bibliografia

- Caballero2010** Caballero R., V. Izquierdo-Roca, X. Fontane', C.A. Kaufmann , J. Alvarez-Garcia, A. Eicke , L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, H.W. Schock , J.R. Morante Cu deficiency in multi-stage co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ for solar cells applications: Microstructure and Ga in-depth alloying, *Acta Materialia* 58 (2010) 3468–3476
- Chapin1954** Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. A new p–n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys* 1954;25:676–7
- Choi2006** Choi S. J. and Z. W. Jiang. A novel wearable sensor device with conductive fabric and pvd film for monitoring cardiorespiratory signals. *Sensors and Actuators A-physical*, 128(2):317–326, 2006.
- El_Chaar2011** El Chaar, LA Lamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011).
- Higuera2013** Higuera J, et al, Energy harvesting sources for intelligent LED lighting systems, *Proceedings of CIE centenary conference Commision Internationale de L'Eclairage conference*. 04/2013;
- Jadidian2002** Jadidian B. , M. Allahverdi, F. Mohammadi, and A. Safari. Processing of piezoelectric fiber/polymer composites with 3-3 connectivity. *Journal of Electroceramics*, 8(3):209–214, 2002.
- Kawai1969** Kawai H. . Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7):975–&, 1969.
- Koyama2010** Koyama Daisuke, Kentaro Nakamura, Electric power generation using vibration of a polyurea piezoelectric thin film. *Applied Acoustics* 71 (2010) 439–445
- Mateu2006** Mateu L. and F. Moll. Appropriate charge control of the storage capacitor in a piezoelectric energy harvesting device for discontinuous load operation. *Sensors and Actuators A-physical*, 132(1):302–310, 2006.
- Olivo2011** Olivo Jacobo, Sandro Carrara Energy Harvesting and Remote Powering for Implantable biosensors *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 11, NO. 7, JULY 2011.
- Rocha2010** Rocha J. G. , L. M. Goncalves, P. F. Rocha, M. P. Silva, and S. Lanceros-Mendez. Energy harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear. *Ieee Transactions On Industrial Electronics*, 57(3):813–819, 2010.
- Rockett2010** Rockett Angus A., Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells, *Current opinion in solid state an materials science* 14 (2010).
- Roundy2004** Roundy Shad , P.K.W., Jan M. Rabay, *Energy Scavenging For Wireless Sensor&networks with special focus on Vibrations*. 2004: Kluwer Academic Publisher.
- Sato2006** Sato H. , K. Takagi, L. H. Yu, and M. Nagamine. Metal core piezoelectric complex fiber and application for smart system. *Material and Devices for Smart Systems II*, 888:3–7, 2006.
- Seol2011** Seol H.,et al., Piezoelectric and dielèctric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃–PVDF,composites, *Ceram. Int.*(2011) ,doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.097
- Shashank2007** Shashank Priya, *Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers*, *J Electroceram* (2007) 19:165–182

- Siebentritt2013** Siebentritt Susanne, Why are kesterite solar cells not 20% efficient?. Thin Solid Films 535 (2013)
- Swallow2008** Swallow L. M. , J. K. Luo, E. Siores, I. Patel, and D. Dodds. A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications. Smart Materials & Structures, 17(2), 2008
- Wang2002** Wang F. , M. Tanaka, and S. Chonan. A pvdF piezopolymer sensor for unconstrained cardiorespiratory monitoring during sleep. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 16(3-4):181–188, 2002.
- Wilkie2000** Wilkie W. K. , R. G. Bryant, J. W. High, R. L. Fox, R. F. Hellbaum, A. Jalink, B. D. Little, and P. H. Mirick. Low-cost piezocomposite actuator for structural control applications. Smart Structures and Material 2000: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies, 3991:323–334, 2000
- Williams2002** Williams R. B. , G. Park, D. J. Inman, and W. K. Wilkie. An overview of composite actuators with piezoceramic fibers. Proceedings of Imac-xx: Structural Dynamics Vols I and II, 4753:421–427, 2002

3.3. Modelització i disseny del harvester

3.2.1. Introducció

El disseny de l'electrònica que ha de gestionar l'energia (harvester) dependrà del tipus de transductor (fotovoltaic, tèrmic o piezoelèctric). En el cas de sistemes fotovoltaic amb una densitat de potència elevada ($15\text{mW}/\text{cm}^2$) i amb una tensió per cel·la de $0,7\text{V}$, és relativament fàcil pujar aquest nivell de tensió fins a nivells operatius, 3V . Un punt important al fer servir supercondensadors es que la energia residual en el condensador es fàcil de mesurar i ajustar el funcionament del mòdul a la disponibilitat d'energia³⁰.

Per fer el disseny del harvester, en primer lloc s'ha de veure quina es la disponibilitat d'energia residual, en la taula 2 es pot veure els nivells que diferents grups de recerca han determinat, a la vista dels valors, es proposa dissenyar el harvester per un sistema fotovoltaic i piezoelèctric.

Font d'energia residual	Densitat de potència	Grup de recerca
Il·luminació interior (en oficina 500 lux)	$300\mu\text{W} / \text{cm}^2$	Randall (2005)
Llum solar en exterior	$100 \text{mW} / \text{cm}^2$	Myers (2000)
Transductor piezoelèctric	$300 \mu\text{W} / \text{cm}^2$	Shenck and Paradiso (2001)
Vibracions mecàniques	$45 \mu\text{W} / \text{cm}^2$	Pereyma (2007)
Termoelectricitat (gradient de 10°C)	$15 \mu\text{W} / \text{cm}^2$	Roundy (2004)

Nivell de il·luminació	Interior	Exterior
	100 a 1000 lux	1000 a 65.000 lux
Cel·la de Silici cristal·lí	3 a 8%	18%
Cel·la de Silici amorf	2 a 5%	8 a 13%
Cel·la d'arseniür de gal·li	2 a 8%	7 a 15%

Taula 2 Fonts d'energia residual³¹

³⁰ W. S. Wang, T.O'Donnell, N.Wang, M. Hayes, B. O'Flynn, and C. O'Mathuna, "Design considerations of sub-mw indoor light energy harvesting for wireless sensor systems," *ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems*, vol. 66, no. 2, pp. 1–6, 2008.

³¹ GLUNZ, S. W., DICKER, J., ESTERLE, M., HERMLE, M., ISENBERG, J. ET AL. 2002. High-Efficiency silicon solar cells for low-illumination applications. In *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 450–453.

(i) Harvester per fotovoltaic

En els sistemes de il·luminació artificial dels interiors de edificis trobem habitualment rangs de 100 lux fins a 1000 lux, que son entre 1 a 2 ordres de magnitud inferiors que els sistemes exteriors [GLUNZ2002].

Per altre part, el rendiment de les cel·les fotovoltaïques es redueix a mesura que el nivell de radiació baixa³². Experimentalment es demostra que amb nivells de entre 100 lux i 1000 lux en ambients interiors el rendiment dels mòduls cau fins un rang entre el 2 i el 8%, que es aproximadament 1/3 del que es podria aconseguir en exteriors³³.

(ii) Harvester per termoelèctric

La densitat de potència dels mòduls termoelèctrics son tan grans com les cel·les fotovoltaïques, arribant fins³⁴ els 10mW/cm². El nivell de tensió dependrà del gradient tèrmic i del rang de temperatures.

(iii) Harvester per piezoelèctric

El corrent que proporciona el transductor piezoelèctric no es constant i varia amb el nivell de la vibració a la que esta sotmès. Per aquest motiu el harvester ha de ser capaç d'adaptar la tensió de sortida per aconseguir la màxima transferència de potència.

³² Goetzberger, A, C Hebling, and HW Schock, 2003. *Photovoltaic Materials, History, Status, and Outlook, Materials Science and Engineering*, vol. 40, p. 1-46.

³³ GOETZBERGER, A.,HEBLING, C. AND SCHOCK, H.W. 2003. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Engin.: R: Rep.* 40, 1, 1–46.

³⁴ Marc Belleville, Eugenio Cantatore, Herve Fanet, Paolo Fiorini, Pierre Nicole, Marcel Pelgrom, Christian Piquet, Robert Hahn, Chris Van Hoof, Ruud Vullers, and Marco Tartagni. *Energy Autonomous Systems: Future Trends in Devices, Technology, and Systems. CANTATORE - Report on Energy Autonomous Systems, 2009. ISBN 978-88-904-399-0-2.*

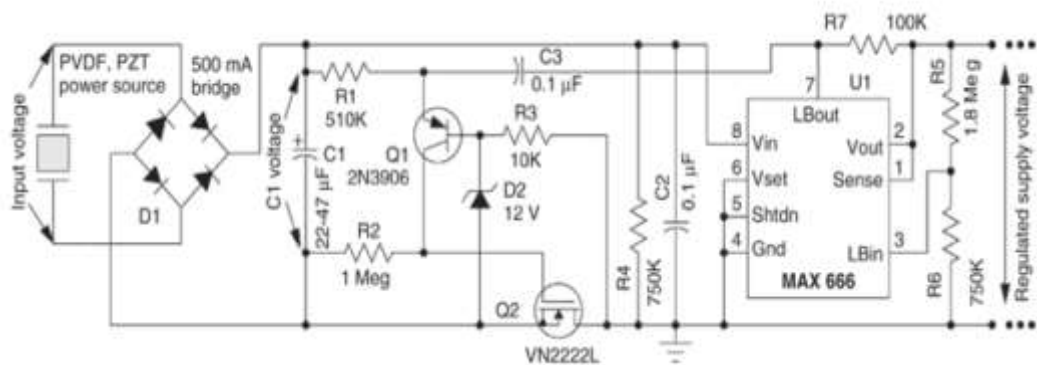


Figura 39. Esquema d'un circuit harvester per un generador piezoelèctric²⁷

Exemple de harvester per elements piezoelèctrics.

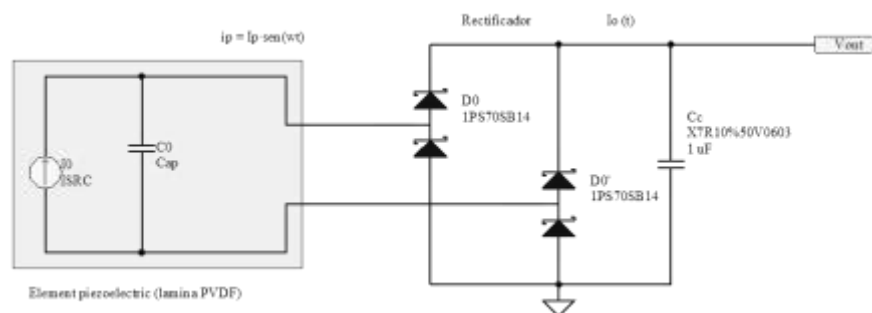


Figura 40. Proposta de circuit per connectar el generador piezoelèctric

En la figura 40 es pot observar el circuit que recull l'energia elèctrica generada pel transductor piezoelèctric, consisteix en un pont rectificador d'ona completa format per quatre díodes Schottky i un condensador de 1µF que proporciona a la sortida una tensió polsant positiva en tots el casos. Recordem que la tensió generada pel transductor es una ona de tensió alterna esmortida, amb una freqüència pròxima a la freqüència de ressonància del transductor. La potència obtinguda en un generador piezoelèctric, tal com es pot apreciar en la taula 2, es extremadament baixa, per exemple, si l'àrea activa es de 3 cm², en les millors condicions obtindrem 155 µW.

Això obliga que el disseny del harvester sigui del tipus boost step-up, aquest circuit proposat es pot veure en la figura 41.

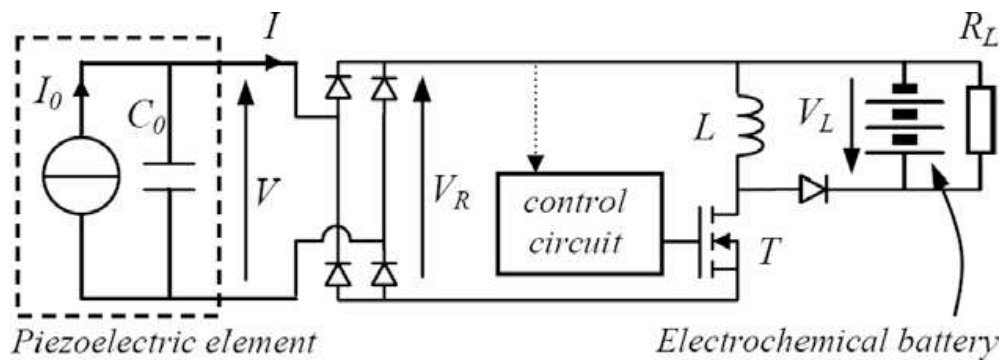


Figura 41. Proposta de circuit per pujar el nivell de tensió obtingut.

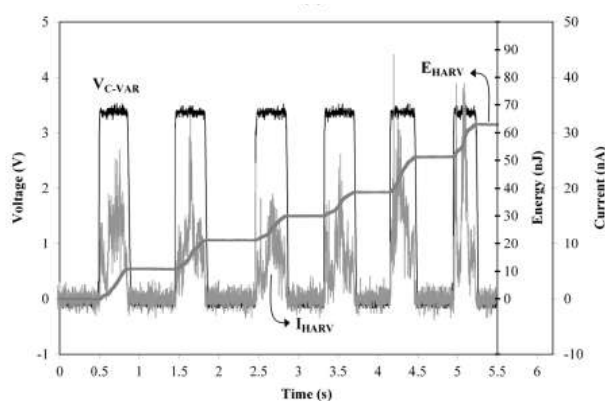


Figura 42. Exemple; com augmenta el nivell de tensió a la sortida del harvester en cada cicle.

Si analitzem el circuit proposat, podem veure que si el transistor mosfet esta en conducció la bobina L emmagatzema energia, al temps que es la bateria qui proporciona el corrent a la carrega. Si el transistor deixa de conduir, l'únic camí que troba el corrent es a través del díode D i circula per la bateria carregant-lo.

$$V_i - V_o = L \frac{\partial I}{\partial t}$$

Per tant la variació del corrent en la bobina si el transistor no condueix es:

$$\Delta I = \int_0^{(1-D)T} \frac{(V_i - V_o) dt}{L} = \frac{(V_i - V_o)(1-D)T}{L} \quad [1]$$

En condicions estacionaries, la quantitat d'energia emmagatzemada en la bobina, te que ser la mateixa al principi del cycle i al final de cycle complet de commutació. En particular l'energia emmagatzemada en la bobina es:

$$E = \frac{1}{2} L \cdot I^2 \quad [2]$$

Si el corrent es el mateix al principi i al final del cycle, tenim que

$$\frac{V_i \cdot D \cdot T}{L} + \frac{(V_i - V_o)(1-D)T}{L} = 0 \quad [3]$$

Això ens permet calcular el cycle de treball o "duty cycle"

$$D = 1 - \frac{V_i}{V_o} \quad [4]$$

Així podem veure que la tensió a la sortida sempre es mes gran que en l'entrada.

Com alternativa també es poden trobar circuits amb rectificació síncrona, que incrementen el rendiment del conjunt.

Els fabricants de circuits integrats per aplicacions de energy harvesting com poden ser Linear Technology, Texas Instruments, Maxim i altres, tenen una gran varietat de components especialment dissenyats per fer la funció de control del harvester, s'han dissenyat i provat proposen diferents aproximacions, per altre part, en el present treball, s'ha proposat canviar la bateria per un supercondensador per dos motius, un es la reducció de les tasques de manteniment i reciclatge i l'altre persegueix millorar el seu funcionament al disposar d'un temps de carrega mes curt i aprofitar el millor comportament dels supercondensadors davant d'un elevat nombre de cycles de carrega/descarrega.

El fet de substituir el dispositiu d'emmagatzematge d'energia, també s'ha de tindre present a l'hora de fer el disseny del harvester.

3.2.2. Disseny

Disseny del harvester.

En la figura 42, es pot observar que al actuar sobre el piezoelèctric un tren de vibracions, la tensió a la sortida del harvester s'anirà incrementant, en aquest cas es tracta del circuit step-up, que segueix l'esquema de la figura 43. La bobina L1 es la que emmagatzema l'energia, que després va descarregant a sobre del circuit de sortida.

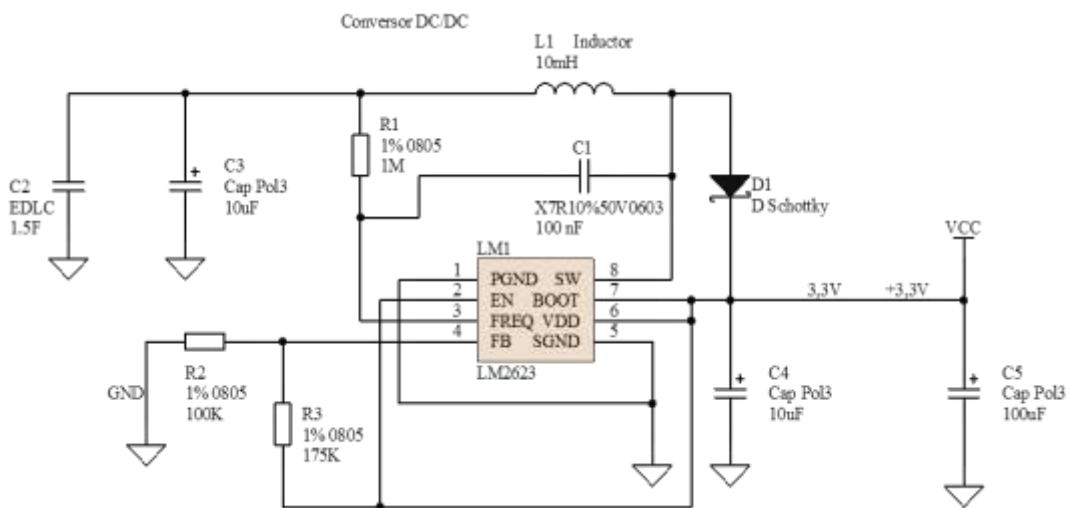


Figura 43. Esquema del harvester que s'ha implementat.

Seguint les recomanacions del fabricant, calculem el valor del condensador C1, per ajustar el “duty cycle”, aquest condensador introdueix un funcionament no lineal que depèn dels valor de tensió d'entrada i de sortida.

Els valors de les resistències R2 i R3 determinarà la tensió de sortida del regulador, si el valor de R2 es 100KΩ el valor de R3 el podem calcular, aplicant:

$$R_3 = R_2 \cdot \left[\left(\frac{V_{out}}{1,24} \right) - 1 \right]$$

3.2.3. Muntatge i proves de camp

Disseny a partir del circuit integrat MAX 17710.

Per fer un disseny òptim del harvester tenim 2 aproximacions: boost i el disseny del punt de màxima potència (MPPT). En aplicacions de harvesting es crític no deixar sense alimentació al sistema quan la font d'energia esta fluctuant. Si en algun moment, la font d'energia es massa baixa, el sistema te que aportar energia enlloc de emmagatzemar, aquest es el denominat punt d'equilibri del harvester.

S'han analitzat el funcionament dels circuits boost i s'ha mostrat que aquest punt d'equilibri es menor perquè el corrent necessari es mes baix, no obstant això, per iniciar el harvester, el punt d'equilibri està al voltant de 1 uA.

En canvi, un sistema MPPT pot utilitzar la font d'energia de forma mes efectiva en situacions de gran potència, però també necessita un corrent residual mes alt, perquè els sistemes MPPT han de mesurar el corrent i la tensió elèctrica, fer el producte per obtindre la potència i prendre decisions per millorar el rendiment del conjunt, això provoca que el corrent residual s'incrementa en desenes de uA. En la figura 44 podem veure els modes de funcionament del harvester en funció del rendiment.

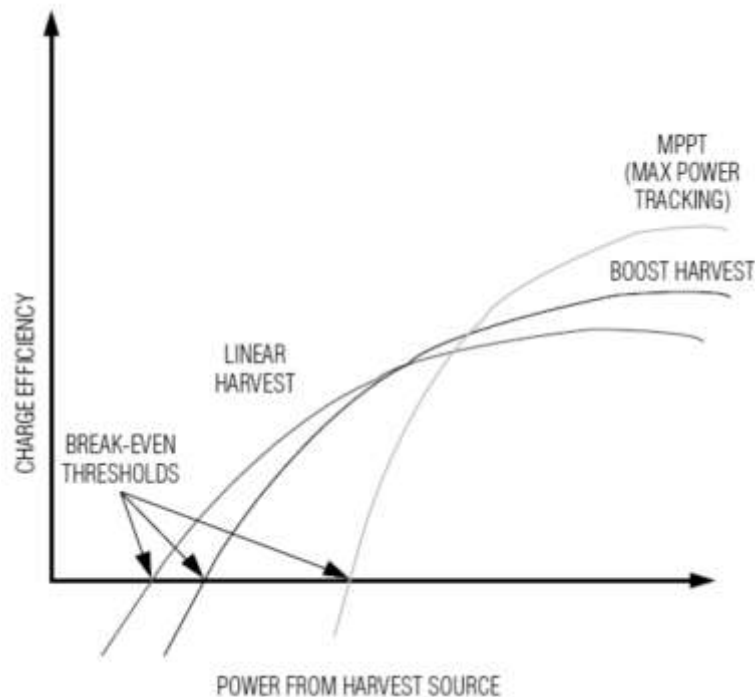


Figura 44. Dades proporcionades per MAXIM, Potència vs rendiment

En el cas de que el nivell d'energia del transductor sigui del ordre del microvat, el circuit format per el MAX17710 permet recuperar aquesta energia. Aquest circuit es pot fer servir tant per transductors piezoelèctrics com termoelèctrics o fotovoltaics indoor. Per fonts d'energia baixes, si el nivell de tensió del transductor es mes baix que la tensió del supercondensador, el chip treballa com un convertidor boost i eleva la tensió fins el llindar marcat (3,3V) si la tensió del transductor excedeix en 50 mV la tensió llindar, llavors el circuit carrega el condensador. En el cas de que el condensador estigui plenament carregat, el processador del mòdul incrementarà el consum per tal d'evitar sobretensions en el condensador.

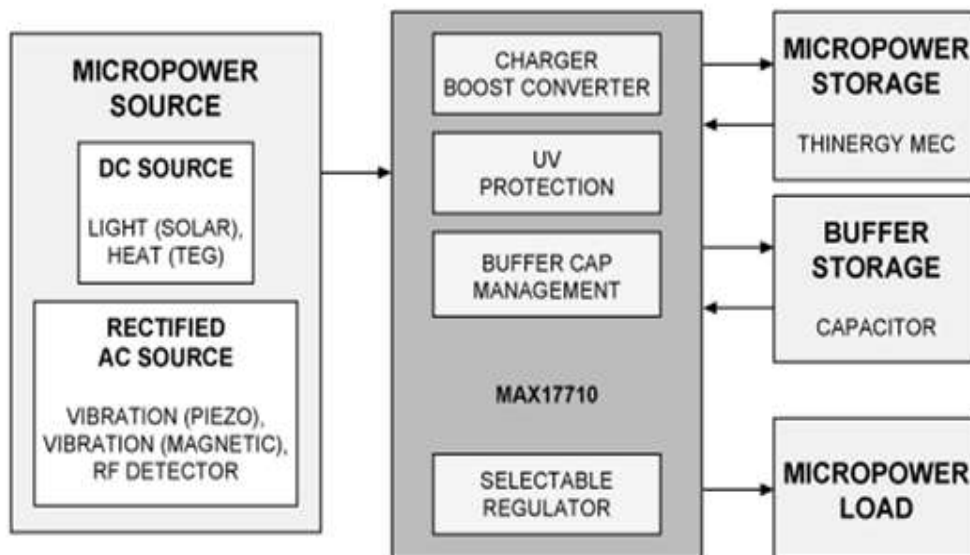


Figura 45. Diagrama de blocs del sistema de Energy harvesting dissenyat amb el MAX17710.

Per analitzar el funcionament del harvester, s'han connectat 3 cel·les fotovoltaïques al mòdul i s'observa la sortida del harvester, per això s'ha fet servir l'oscil·loscopi, HAMEG HM205-3 configurat a 0,5s i 1V/div.

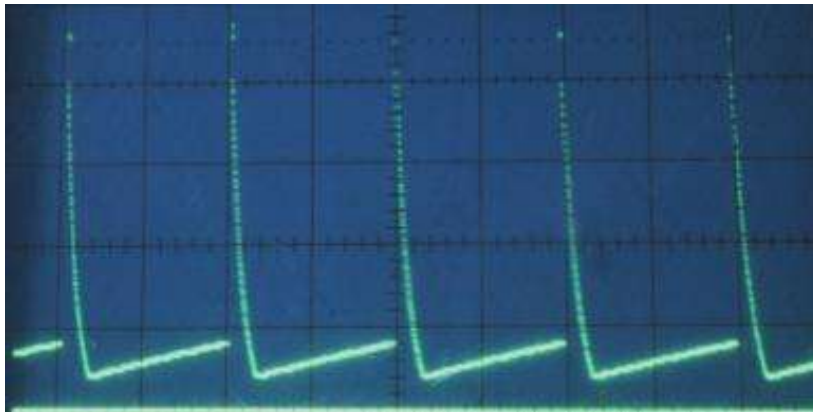


Figura 46. Senyal a la sortida del harvester (V)

Base de temps a 0,1s 1V/div

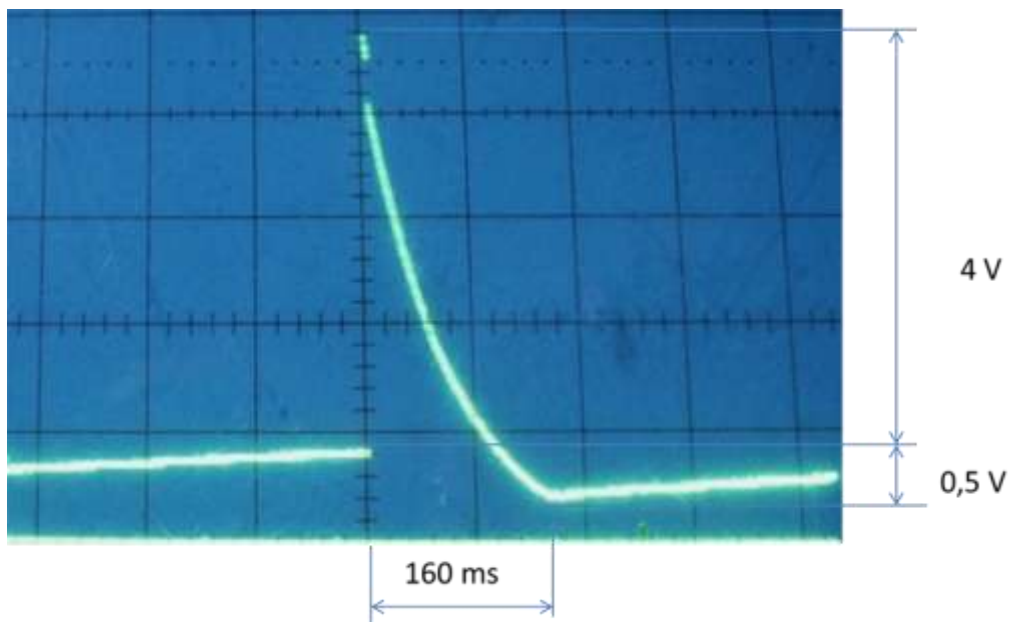


Figura 47. Detall del senyal obtingut a la sortida, la freqüència dels pics es proporcional al nivell de tensió del transductor, quan mes alt, mes polsos per segon.



Figura 48. Kit de desenvolupament per analitzar el funcionament del circuit.

Disseny a partir del circuit integrat LTC3588 de Linear Technologies.

Aquest fabricant proposa el següent circuit per aplicacions de Energy harvesting (Figura 49).

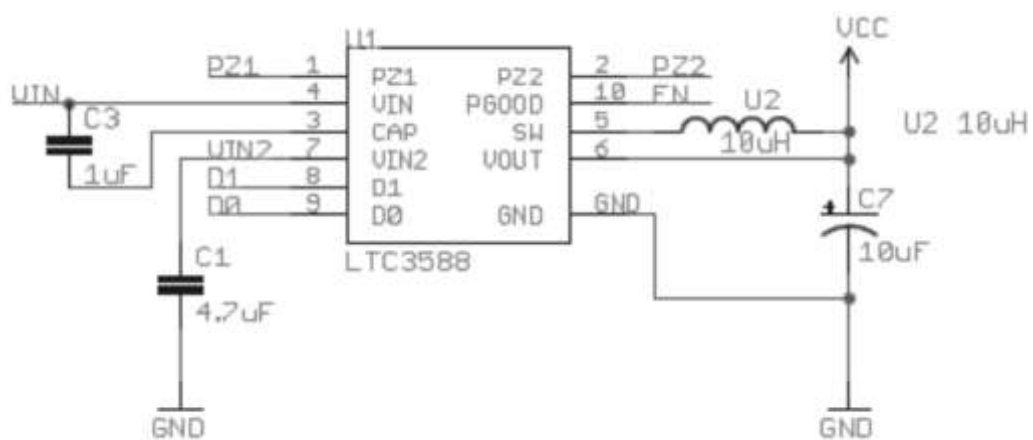


Figura 49. Circuit proposat per Linear Technologies per aplicacions de harvesting

Fent servir l'eina de simulació LTspice IV, s'ha analitzat el funcionament del circuit al connectar-hi un transductor piezoelèctric VOLTURE V22B, sotmès a una vibració de 1,4Gpk i una freqüència de 41Hz. El harvester te que alimentar una carrega que consumeix 30 mA amb polsos de 10ms cada 10 s.

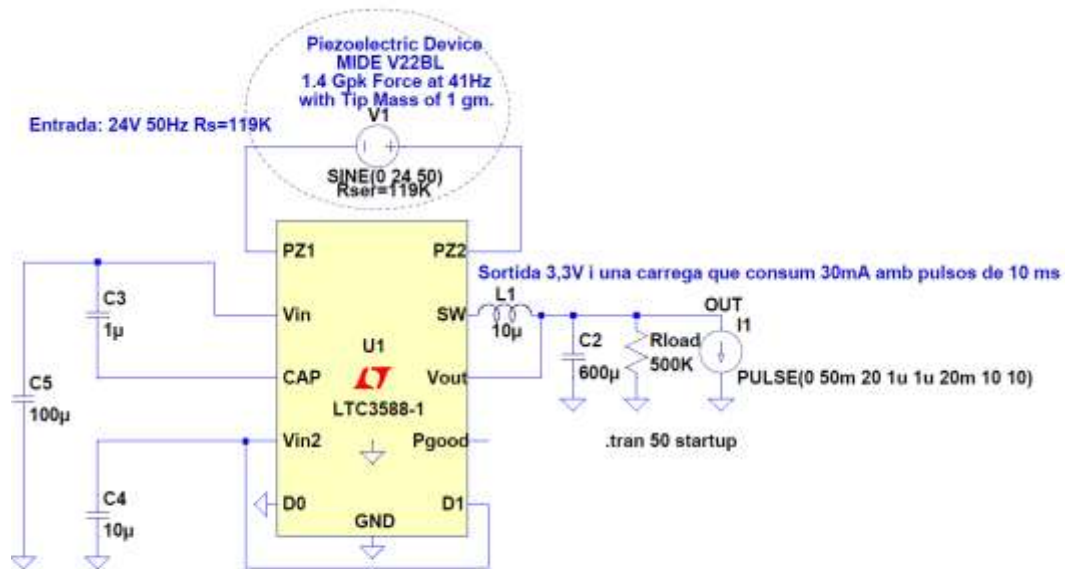


Figura 50. Esquema del circuit de Energy harvesting basat en el LTC3588.

El resultat de la simulació es següent:

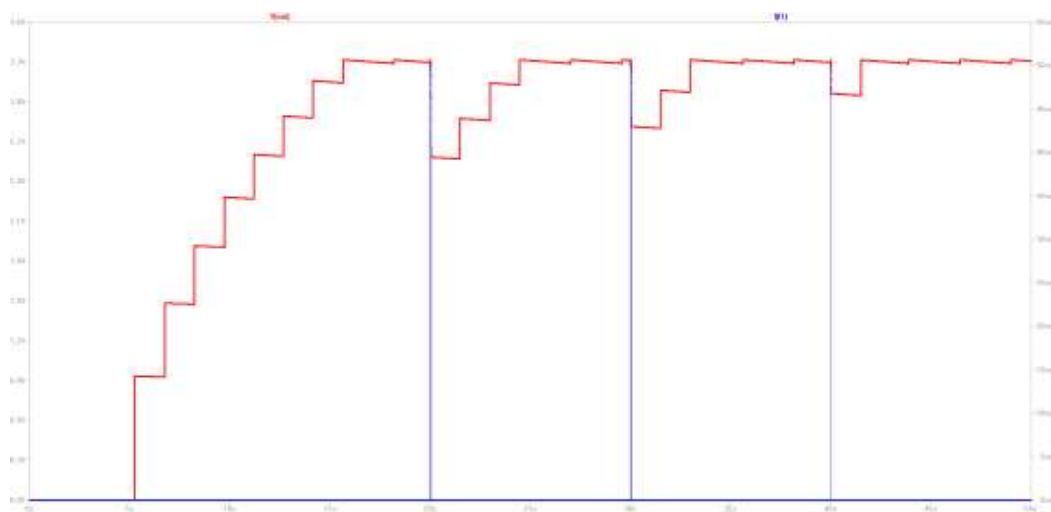


Figura 51. Tensió de sortida (vermell) i corrent en la carrega (blau)

Es pot observar que després de 15s arriba al nivell de tensió de 3,3V, la carrega fa caure la tensió, a partir dels 40s la caiguda de tensió no excedeix del 10%, canviant el valor del condensador C5 a 0,27 mF, la tensió es manté constant a partir dels 25s.

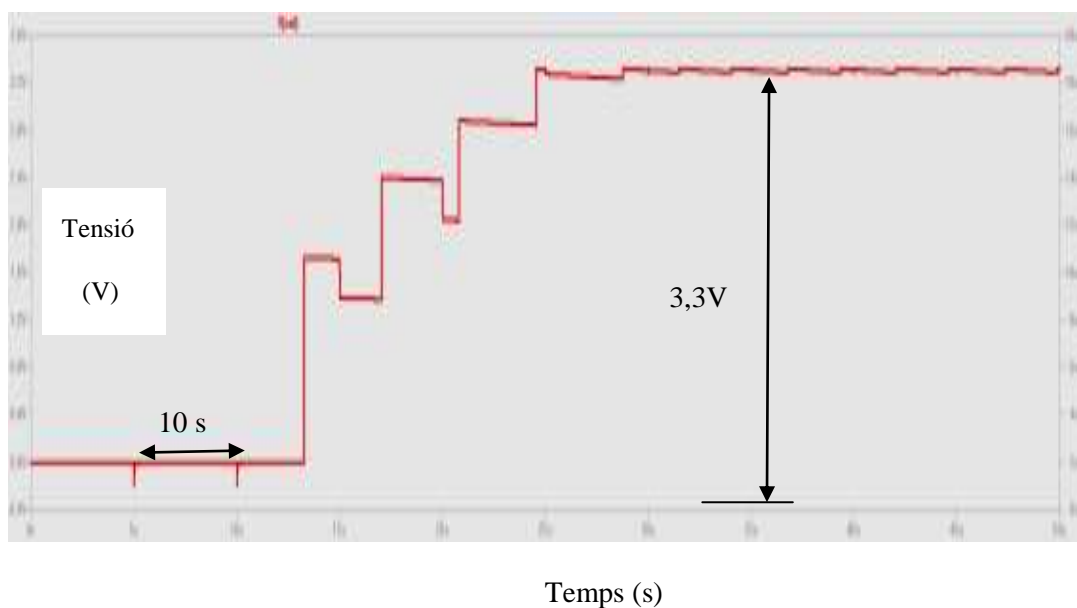


Figura 52. Modificant el valor del condensador C5 s'aconsegueix estabilitzar abans la sortida del harvester.

Bibliografia

- Andeen2013** Andeen D, Application note 5330. Achieving Significant Power from Renewables. Maxim Integrated Products Inc, (2013)
- Brufau2005** Brufau J., Smart materials for microrobotics, Motion Control and Power Harvesting. Tesi doctoral, departament d'electronica. Universitat de Barcelona[2005].
- Brufau2009** Brufau-Penella, J; Puig-Vidal, M. "Piezoelectric energy harvesting improvement with complex conjugate impedance matching" Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 20, no. 5, 597-608 (2009)
- Glunz2002** GLUNZ, S. W., DICKER, J., ESTERLE, M., HERMLE, M., ISENBERG, J. ET AL. 2002. High-Efficiency silicon solar cells for low-illumination applications. In Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 450–453.
- Goetzberger2003** Goetzberger, A, C Hebling, and HW Schock, 2003. Photovoltaic Materials, History, Status, and Outlook, Materials Science and Engineering, vol. 40, p. 1-46.
- Higuera2012** Higuera J, Polo J. Autonomous and interoperable smart sensors for environmental monitoring applications. Smart Sensing Technology for Agriculture and Environmental Monitoring. Lecture Notes in Electrical Engineering, Vol. 146 Springer. Editor Mukhopadhyay, Subhas C. 2012, 350 p. ISBN 978-3-642-27637-8. January 31, 2012
- Liu2013** Liu Z., X. Yang, S. Yang, and J.A. McCann, "Efficiency-Aware: Maximizing Energy Utilization for Sensor Nodes Using Photovoltaic-Supercapacitor Energy Systems"; presented at IJDSN, 2013.
- Belleville2009** Marc Belleville, Eugenio Cantatore, Herve Fanet, Paolo Fiorini, Pierre Nicole, Marcel Pelgrom, Christian Piquet, Robert Hahn, Chris Van Hoof, Ruud Vullers, and Marco Tartagni. Energy Autonomous Systems: Future Trends in Devices, Technology, and Systems. CANTATORE - Report on Energy Autonomous Systems, 2009. ISBN 978-88-904-399-0-2

4. Emmagatzematge d'energia elèctrica

Des del inici de la revolució industrial fins als nostres dies, l'emmagatzemament i ús de l'energia ha sigut un dels majors reptes que s'ha enfrontat la indústria, pel que fa a l'energia elèctrica, la primera "bateria" va ser implementada per Alessandro Volta en 1799, des de llavors fins ara, la tecnologia d'emmagatzematge elèctric ha evolucionat de forma notable. En l'actualitat la gran proliferació de dispositius tecnològics que compten amb una font d'alimentació elèctrica per poder operar obliga a incrementar l'esforç d'innovació tecnològica, perquè, tant la tecnologia de fabricació de bateries com els condensadors electroquímics de doble capa, ECDL, també coneguts com supercondensadors, han de donar resposta a la demanda cada vegada creixent de sistemes d'emmagatzematge energètic.

Observant els dispositius que són capaços d'emmagatzemar l'energia elèctrica i com s'emmagatzema aquesta energia, es poden determinar fàcilment les diferències entre els supercondensadors i les bateries.

Les bateries l'emmagatzemen en forma química i la tornen a través de reaccions químiques entre els elèctrodes metàl·lics i un electròlit líquid. Aquests productes químics requereixen un cert temps per reaccionar, a causa d'això, l'energia és emmagatzemada i alliberada de manera relativament lenta, comparació amb els condensadors.

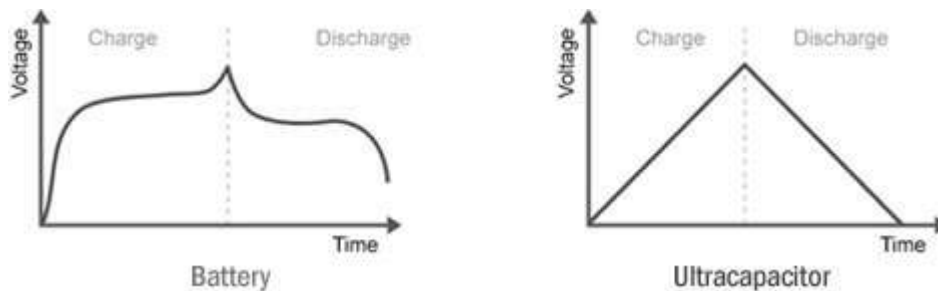


Figura 53. Diferències entre la càrrega/descàrrega d'una bateria i un condensador electroquímic

En canvi, els supercondensadors emmagatzemen l'energia en forma de carregues elèctriques (ions i electrons) en la superfície dels seus elèctrodes. En contrapartida, els supercondensadors no poden proporcionar tanta càrrega com les bateries, el seu ús s'ha limitat a aplicacions en les quals petites quantitats d'energia s'han d'entregar ràpidament o si el cicle de vida del dispositiu, a llarg terme es essencial, com exemple els sistemes autònoms.



Figura 54. Bateria flexible THINERGY que proporciona 0,7mAh

Els avantatges que ofereix un condensador a l'hora de emmagatzemar l'energia són evidents. Un condensador de alta capacitat, té un rendiment elevat, i aproximadament el 98% de la càrrega es retorna [Beguin2013].

El condensador pot emmagatzema molta energia en relació al seu pes ($>4\text{Wh/kg}$), encara que no tanta com una bateria, no presenten efecte memòria i tenen una gran capacitat de càrrega i descarrega ràpida ($>5\text{kW/kg}$). Durant l'any 2013 s'ha aconseguit arribar als 15Wh/Kg [Huang2013], amb supercondensadors asimètrics.

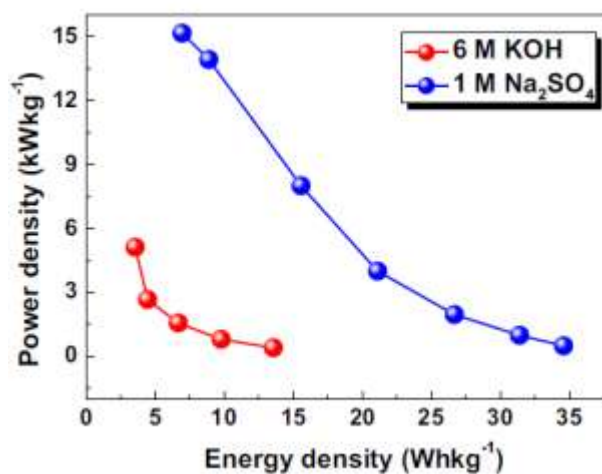
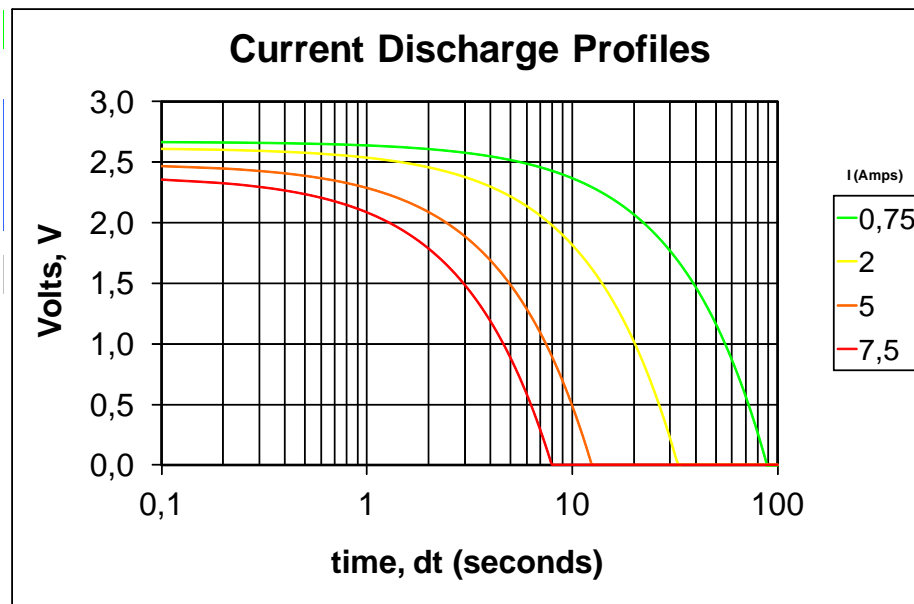


Figura 55. Efecte del electrolít en les característiques del supercondensador, [Xiao2014]

A més, l'elevada potencia, permet respondre a requeriments on es necessita una rapida alliberació d'energia, com son les aplicacions en el sector del transport.

Per triar entre la millor tecnologia d'emmagatzematge elèctric, s'ha d'analitzar la taula 3, on es presenta una comparativa entre bateries de liti, i diferents tecnologies de condensadors. Aquestes dades ens permeten presentar al supercondensador com element d'emmagatzematge elèctric per els sistemes autònoms, es pot observar que el temps de vida es superior a les bateries i el seu rendiment també. Per altre part el preu d'aquest dispositiu es reduït, com exemple, un condensador de 20 F/2,7V que pot entregar una energia de 20,5 mWh te un cost d'aproximadament 2€.



Gràfica 11.. Descarrega d'un condensador ECDL de 25F/2,7V ERS = 42 m, a diferents sol·licituds de carrega. ($V=V_0 - I/C dt - I \cdot ESR$) [MAXWELL].

Comparativa condensadors					
Paràmetre	Condensadors electrolítics	Supercondensadors			Bateries de liti
		Supercaps per petita potencia	Supercaps per aplicacions de potencia	Supercaps híbrids	
Rang de temperatura (°C)	-40 to 125	-20 to +70	-20 to +70	-20 to +70	-20 to +60
Voltatge de cel·la (V)	4 to 550	1.2 to 3.3	2.2 to 3.3	2.2 to 3.8	2.5 to 4.2
Cicles de carrega/descarrega	unlimited	10 ⁵ to 10 ⁶	10 ⁵ to 10 ⁶	2 · 10 ⁴ to 10 ⁵	500 to 10 ⁴
Capacitat (F)	≤ 1	0.1 to 470	100 to 12000	300 to 3300	—
Densitat d'energia (Wh/kg)	0.01 to 0.3	1.5 to 3.9	4 to 9	10 to 15	100 to 265
Densitat de potencia (kW/kg)	> 100	2 to 10	3 to 10	3 to 14	0.3 to 1.5
Temps d'auto descarrega a temperatura ambient	dies	setmanes	setmanes	mesos	mesos
Rendiment (%)	99	95	95	90	90
Temps de vida a temperatura estàndard (anys)	> 20	5 to 10	5 to 10	5 to 10	3 to 5

Taula 3. Paràmetres dels condensadors electroauímics vs bateries de liti.

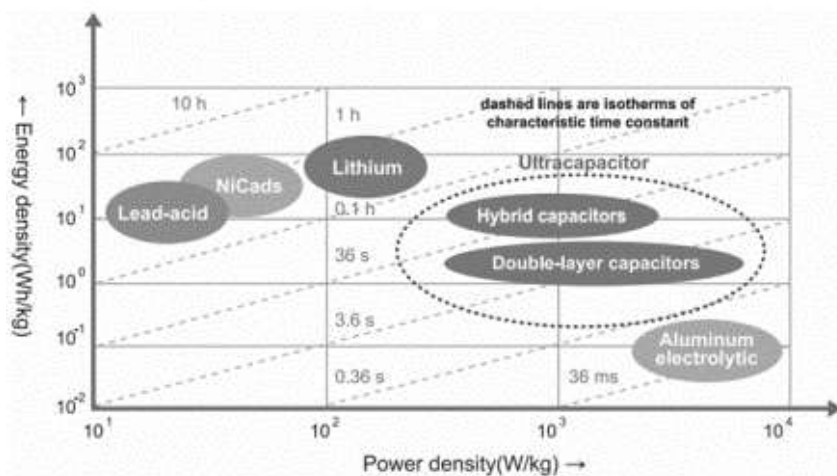


Figura 56. Diagrama de Ragone. Comparació entre diferents tecnologies d'emmagatzematge

Els condensadors electroquímics, generalment coneguts com a supercondensadors o condensadors de doble capa, són dispositius molt atractius per els sistemes portàtils i d'automoció a causa de la seva elevada potència específica i llarga durabilitat. En la majoria dels casos s'utilitzen associats a una bateria per alliberar una gran potència durant un curt període de temps a la vegada que proporciona una elevada energia específica. L'ús pràctic del supercondensador va començar a l'any 1957, quan a partir de la patent de General Electric, en 1966, la Standard Oil Company, Cleveland Ohio, va presentar una patent amb el concepte de interfase de doble capa.

Funcionament del supercondensador; en un condensador electroquímic les càrregues s'acumulen en la doble capa elèctrica existent en la interfase elèctrode-electròlit (veure figura 57). A diferència dels acumuladors típics, aquest procés es produeix sense cap tipus de reacció de transferència de càrrega. Com es mostra en la figura 46, un condensador electroquímic està constituït per dos elèctrodes, un positiu amb deficiència d'electrons i un altre negatiu com a conseqüència d'un excés d'electrons.

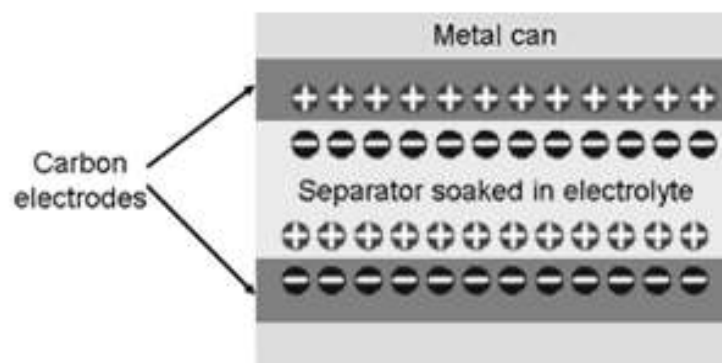


Figura 57. Condensador electroquímic (EDLC)

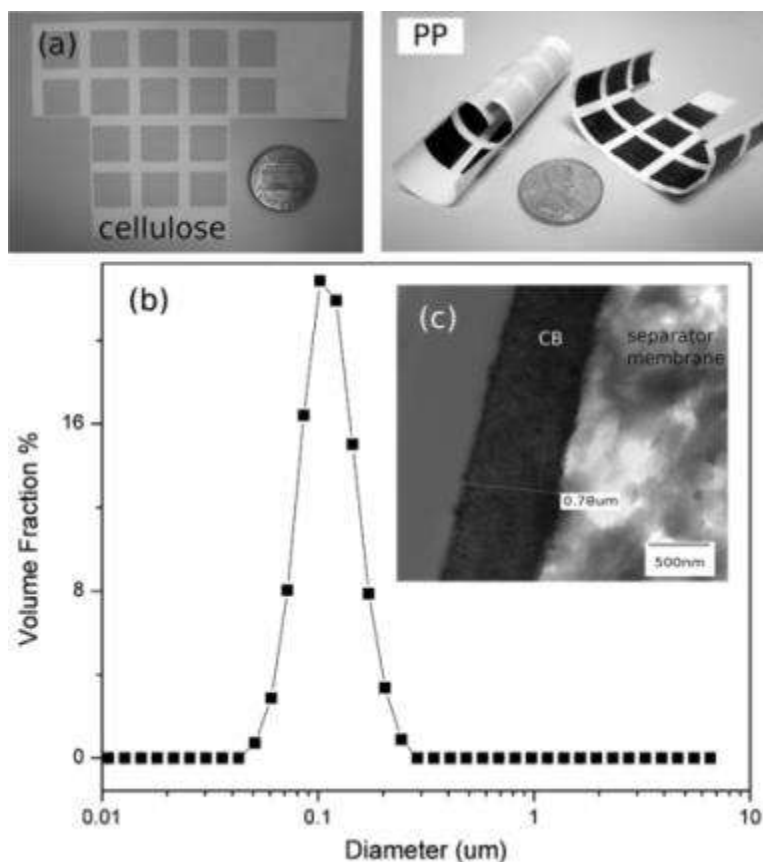


Figura 68. (a) Exemples d'elèctrodes per supercondensadors impresos (1cm²) sobre cel·lulosa i sobre polipropilè (PP). (b) distribució de mida de les partícules de carboni en NMP. (tinta al 4 wt%). (c) Imatge TEM de la secció del elèctrode imprès sobre PP.³⁵

La principal innovació que s'ha introduït mitjançant l'ús de la tecnologia Inkjet, per la fabricació de supercondensadors, està en la flexibilitat i en la facilitat de realitzar canvis en el disseny original.

Un dels factors crucials per capturar una gran quantitat de ions en la interfase elèctrode-electròlits consisteix en desenvolupar una elevada àrea superficial en l'elèctrode. Com major és l'àrea superficial, major és la seva capacitat d'acumular càrrega. Però, aquesta superfície ha de ser electroquímicament accessible als ions. Per tant, a part dels elevats valors d'àrea superficial determinada per l'elèctrode on els ions són absorbits formant la doble capa, la presència de mesoporus entre les nanofibres es

³⁵ Kossyrev Pavel, Carbon black supercapacitors employing thin electrodes, Journal of Power Sources (2011)

important per un ràpid transport dels ions en el volum del material que forma l'elèctrode. La disponibilitat i mullabilitat dels porus i les nanofibres, amb dimensions adaptades a la mida dels cations i anions solvatats que han de ser transportats des de la solució d'electròlit, són factors clau en el disseny. A més del màxim valor de capacitat, que pot aconseguir-se amb una bona interfase electròlit-nanofibra, una ràpida transferència de càrrega permetrà incrementar el temps de resposta del condensador.

Per la fabricació de l'elèctrode, farem servir dos tipus de nanofibres, per una part, fabricarem les nanofibres fent servir un procés d'electrospinning i posterior carbonització del teixit obtingut, tot perseguint l'obtenció d'un teixit on els microporus estiguin acoblats a la mida dels ions solvatats que formen part de la càrrega en la doble capa elèctrica.

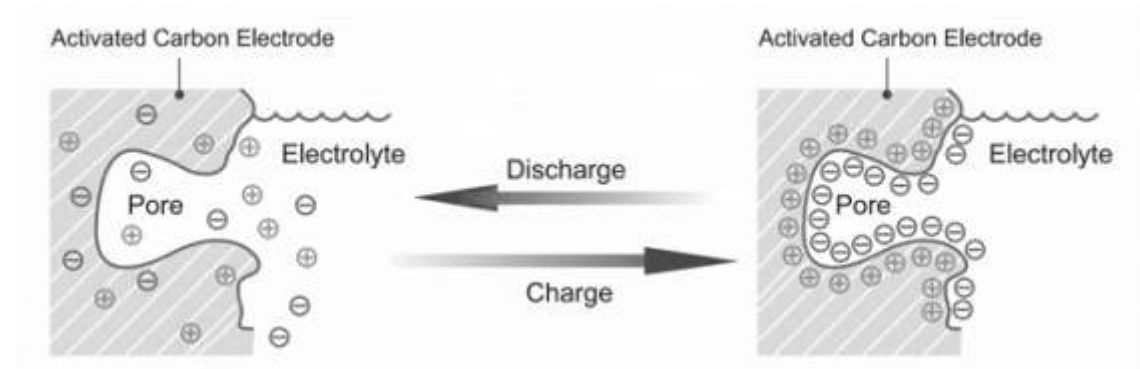


Figura 60. Esquema de la acumulació de càrrega en la interfase elèctrode-electròlit

El material que dissenyarem per la fabricació dels elèctrodes tindrà les següents propietats: diàmetre de les nanofibres inferior als 500 nm per assegurar una gran capacitat i a la vegada tenir una suficient proporció de mesoporus entre el teixit per una ràpida propagació de la càrrega en un temps curt.

La clau per complir ambdues condicions és dissenyar el teixit de nanofibres amb el diàmetre, longitud i orientació adequades i també la incorporació de diferents òxids metàl·lics (MnO_2 , CuO_2 , CoO_2) que s'ha demostrat en l'estar del art que incrementen l'efecte de pseudocapacitat.

Inclús quan s'assoleixen les condicions d'acoblament i com a conseqüència de la diferència de mida dels cations i anions solvatats, l'eficiència d'aquests materials optimitzats poden ser diferents per ambdós elèctrodes [Beguin2013].

Per això, en aquesta part experimental, comprovarem amb diferents diàmetres i longituds de nanofibra. Entre tots, la funcionalitat superficial és certament un paràmetre important que pot ser pres en consideració a l'hora d'explicar les dificultats en establir una relació directa entre la capacitat i els paràmetres de les nanoestructures [Beguin2013].

Els condensadors electroquímics poden ser de dos tipus dependent del mecanisme d'emmagatzemament de càrrega. Tal com s'ha descrit prèviament, en els condensadors electroquímics de doble capa (EDLCs), es produeix una atracció electrostàtica entre els ions i la superfície carregada de l'elèctrode. En el segon tipus de condensadors, denominats pseudocondensadors, els electrons estan involucrats a més en ràpides reaccions de transferència de càrrega. En aquest cas, en contraposició als processos de les bateries redox, la càrrega transferida és proporcional al voltatge, com en un condensador real, per tant es denomina pseudocapacitancia [Beguin2013].

Els materials per la fabricació dels elèctrodes, tal com s'ha comentat prèviament, que proporcionen propietats de pseudocapacitat, són generalment òxids metàl·lics, dels grups VII i VIII, (MnO_2 , RuO_2 ...) [Vidhyadharan2014], també s'han presentat treballs amb polímers conductors [Beguin2013] que mostren un increment de la pseudocapacitat.

La pseudocapacitancia també pot realitzar-se a través d'un dopatge especial del carbó mitjançant la presència de heteroàtoms (oxigen i nitrogen) [Beguin2013]. El valor final de la capacitat elèctrica del supercondensador està relacionada amb la naturalesa i la superfície de la interfase elèctrode-electròlits, així com la quantitat que se suma a causa de la pseudocapacitat.

Una de les innovacions del present projecte és l'ús de nanofibres decorades amb òxids metàl·lics, principalment amb òxids de manganès i níquel, per potenciar l'efecte de la pseudocapacitancia i per tant d'increment de la capacitat elèctrica total del supercondensador.

A l'hora de fer el disseny del condensador, es tindrà en compte que per el nostre objectiu, que es l'emmagatzematge de l'energia elèctrica en un sistema d'aprofitament d'energies residuals, trobem que a més de la capacitat, altres paràmetres com poden ser la tensió de cel·la, la velocitat de propagació de càrrega, una baixa degradabilitat durant

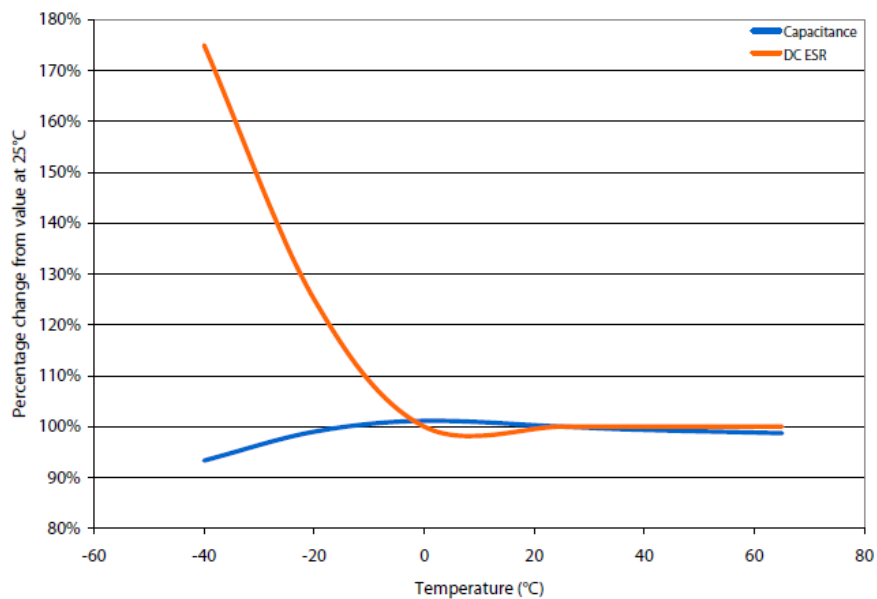
el cicle de càrrega/descàrrega i una baixa auto descàrrega, s'han de tindre en compte i procurar la millora d'aquests paràmetres.

L'estabilitat de l'electròlit és un factor clau a l'hora de posar en funcionament els condensadors electroquímics, doncs, el potencial d'operació d'aquests dispositius d'emmagatzemament d'energia està determinat pel potencial de descomposició de l'electròlit. En el cas dels electròlits aquosos el potencial està restringit aproximadament a un volt a causa del fet que el potencial termodinàmic de l'aigua pren un valor de 1,23 V. Aquest potencial de descomposició pot desplaçar-se fins a valors de 3 a 5 V en el cas d'utilitzar electròlits orgànics. En el nostre cas s'usaran tant electròlits de base aquosa com electròlits orgànics (Nafion) encara que aquest últim solen ser molt poc conductor, fent-se necessària l'aplicació de algun tractament que millori la seva conductivitat iònica, com per exemple, d'immersió amb una dissolució de hidròxid potàssic (3h) [Huang2013].

En definitiva, les característiques del material de l'elèctrode i de l'electròlit han de ser considerades en comú i no per separat, ja que d'això depèn el rendiment final del dispositiu.

Si el nostre objectiu es la fabricació a mida de la necessitat del client, es tindran en compte la capacitat, la tensió nominal i màxima, la resistència interna (ESR) i les corrents de càrrega i consum.

A continuació, s'analitzen cada un dels factors que intervenen en el disseny dels supercondensadors, per exemple, el valor de la ESR varia amb la temperatura, segons dades del fabricant Maxwell, a -20°C la ESR val un 120% del valor a 25°C.



Gràfica 12. Variació de la ESR amb la temperatura [MAXWELL]

Tal com s'ha comentat, el paràmetre més importants en el disseny d'un supercondensador es la capacitat.

La capacitat de cada elèctrode ve donada per:

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d} \quad [1]$$

on:

ϵ : permitivitat o constant dielèctrica de la solució.

S : Àrea superficial de la interfície electrode-electrolit, es a dir, la superfície de l'elèctrode.

d : amplada de la doble capa elèctrica.

Tenint en compta que l'amplada de la doble capa generalment és menor a 1 nm, l'equació [11] mostra perquè els condensadors electroquímics (ECDL) comparats amb els condensadors convencionals, donen lloc a capacitàncies específiques mes elevades, (aproximadament 0,1 F/cm²). Per altra part, si s'utilitza una elevada àrea superficial de carbó activat, com a substrat per a l'adsorció de ions, es poden assolir valors de capacitància superiors als 10F/cm² [Beguin2013].

Cal destacar que la capacitat global dels resultats del dispositiu format per la connexió en sèrie de dos condensadors C1 i C2 segueix l'expressió:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad [2]$$

On C1 i C2 representen la capacitància de cada elèctrode. Per tant, en el cas d'un condensador construït a partir d'elèctrodes de diferents capacitànies, el component amb la menor capacitància contribueix més al valor total de la capacitància a causa de la proporcionalitat inversa en la fórmula anteriorment exposada.

La capacitància s'expressa en Farads (F), que és la càrrega (Q) acumulada en un rang definit de voltatge. En funció de l'objectiu de la seva aplicació, la capacitància específica pot ser referida a la massa d'elèctrode (F/g), al seu volum (F/cm³) o a la seva àrea superficial (F/cm²).

Un altre paràmetre important es la tensió nominal i la tensió màxima.

La quantitat d'energia elèctrica W acumulada en un condensador electroquímic és proporcional a la capacitància C i al quadrat del voltatge V.

$$W = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad [3]$$

Aquesta expressió permet calcular la quantitat total d'energia emmagatzemada en un condensador i és usada sovint en les publicacions científiques, però en realitat només una part d'aquesta energia està disponible, la caiguda de tensió i la constant de temps deguda a la ESR redueix a la pràctica l'energia total disponible.

L'energia total disponible es pot calcular mitjançant:

$$W_{total} = \frac{1}{2} C \cdot (V^2_{max} - V^2_{min}) \quad [4]$$

Interessa que pel disseny, la diferencia entre la tensió màxima i mínima sigui la màxima possible.

Un dels paràmetres mes limitant es la resistència sèrie equivalent, que es la suma de totes les resistències elèctriques que troba el corrent en els processos de carrega i descarrega del condensador.

La capacítància depèn essencialment del material de l'elèctrode emprat, mentre que el voltatge està determinat principalment per la finestra d'estabilitat de l'electròlit. Si s'empren electròlits orgànics es pot treballar en el rang de 2 a 2,5 V, si s'empren electròlits iònics és possible augmentar aquest rang als 3,5 - 4 V, mentre que en soluciones aquoses generalment és menor a 1 V. Per tant, almenys per sistemes simètrics, es pot esperar una capacítància d' aproximadament un orde de magnitud superior si s'empren electròlits orgànics o iònics en comparació amb les solucions aquoses. No obstant això, electròlits no aquosos solen tenir resistències elèctriques majors, redundant en un empitjorament del comportament.

Com els elèctrodes no pateixen cap transformació de fase, a diferència de les bateries, el principal avantatge dels condensadors electroquímics de doble capa resideix en la seva habilitat de propagar la càrrega dinàmica, el que a la vegada permet una ràpida alliberació d'energia, és a dir, de potència. La potència P d'un supercondensador ve donada per:

$$P = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad [5]$$

on ESR és la suma de les resistències de tots els materials entre els contactes externs (suport, carbó, aglomerant, separador i electròlit) es denomina resistència sèrie equivalent (ESR) de tot el dispositiu. Per una altra part, la potència de pèrdues (en càrrega i/o descàrrega) ve donada per:

$$P_{Loss} = I^2 \cdot ESR \quad [6]$$

Aquesta potència es dissipa en forma de calor, que en condicions extremes pot danyar el dispositiu. En el model de supercondensador la ESR es modela com una resistència en sèrie amb un condensador ideal.

Donat a què la funció principal dels supercondensadors és el seu ús en aplicacions que requereixen una elevada potència, per dissenyar aquests dispositius, és essencial minimitzar aquesta resistència usant additius que augmenten la conductivitat.

Un condensador real requereix un corrent de fuga per mantenir constant la tensió en borns. Aquest corrent de fugues, provoca l'auto descàrrega del condensador.

El valor del corrent de fuga es pot calcular mitjançant la següent expressió:

$$I_{\text{fuga}} = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad [7]$$

En el model de supercondensador l'efecte del corrent de fuga, es modela com una resistència en paral·lel amb el condensador. Com per exemple, un corrent de fuga de $1\mu\text{A}$ en un condensador de 1F a $2,5\text{V}$, implica una resistència paral·lel de $2,5\text{M}\Omega$. La constant de temps pel procés de auto descàrrega serà $\tau = \text{ESR} \cdot C$, en el nostre cas; $2,5 \cdot 10^6$ segons.

Caracterització de condensadors electroquímics.

En el disseny del supercondensador és fonamental poder comparar la resposta del condensador segons el tipus d'elèctrode i/o electròlit que s'usarà. La caracterització electroquímica en condensadors es realitza freqüentment mitjançant tres tècniques:

- Estudis de càrrega i descàrrega
- Voltametria cíclica
- Espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS).

Segon sigui l'objectiu perseguit s'utilitzarà una o altra tècnica. Per exemple, amb el fi d'obtenir les estimacions preliminars de la capacitat específica, s'aplicarà la caracterització de càrrega-descàrrega utilitzant un conjunt de tres elèctrodes (elèctrodes de treball, referència i comptador).

Per altre banda, la voltametria cíclica (cv) proporciona informació sobre la reversibilitat del elèctrode.

Aquests valors depenen de les variables operatives; freqüència d'escombrat de voltametria cíclica, densitat de corrent en experiments de càrrega i descàrrega de caracterització i potencial en EIS. Per tant proporcionen estimacions aproximades.

La magnitud de la capacitat específica és un criteri essencial en el disseny de supercondensadors, però existeixen altres magnituds importants com són la densitat de potència, densitat d'energia i el nombre de cicles de carrega/descarrega. La densitat

d'energia pot obtenir-se a partir de la expressió de la Resistència Sèrie Equivalent (ESR), mentre que la densitat d'energia ve donada per³⁶:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad [8]$$

On V és el potencial elèctric mentre ' C ' és la capacitat que pot expressar-se gravimètricament, volumètricament o per unitat d'àrea. El muntatge a tres elèctrodes usats en aquests estudis sobreestima la capacitància específica significativament i per tant, s'ha de determinar el valor correcte de caracterització de càrrega/descàrrega en experiments a dos elèctrodes³⁷.

El corrent se optimitza amb la finalitat de maximitzar el número de cicles, així com garantir l'estabilitat al llarg del període de temps desitjat.

Les tècniques de caracterització que s'han fet servir en aquest treball per determinar les propietats nano estructurals (TEM), estudiar la superfície (SEM, FTIR) dels elèctrodes, i per la caracterització electroquímica s'ha optat per la voltametria cíclica, l'espectrografia de impedància i les corbes de carrega- descarrega cíclica.

La tècnica d'anàlisi denominada de carga i descarrega cíclica (CCD), consisteix en aplicar un corrent continua i constant al llarg d'un període de temps determinat fins arribar al límit del potencial admès per la carrega, d'aquesta forma els ions es mouen cap a la superfície dels elèctrodes i allí queden emmagatzemats, en aquest moment el condensador està plenament carregat. Si llavors s'inverteix la corrent aplicada, el sistema descarregarà l'energia. Per un condensador ideal, la corba obtinguda ha de ser perfectament triangular, com es pot veure en la figura 71.

³⁶ V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotube composite electrodes using differentcell configurations, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2499.

³⁷ V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotube composite electrodes using differentcell configurations, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2499.

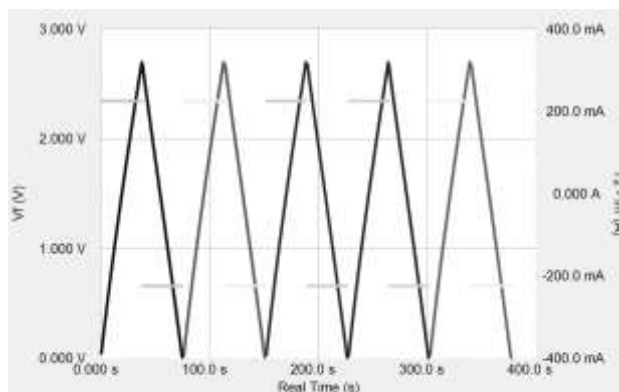


Figura 71. Test CCD corresponent a un supercondensador comercial de 3F.

En aquest mètode d'assaig, s'aplica una corrent constant i es mesura la tensió en funció del temps.

La capacitat específica del condensador s'avalua a partir de l'expressió:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad [9]$$

On la I és el corrent, Δt és el temps de descarrega i ΔV és el rang de tensió, m és la massa del material actiu.

Els paràmetres densitat de corrent i temps de descarrega ens permetran conèixer el nombre màxim de cicles de carrega/descarrega obtinguts sense una significativa pèrdua de capacitat.

Com es pot veure en la figura xx, al representar el potencial ϵ en funció del temps (t), es pot obtenir una resposta lineal amb una pendent positiva al carregar el sistema i pendent negativa en cicle de descarrega.

La importància del mètode CCD és que permet conèixer el temps que necessita el supercondensador en carregar una certa quantitat d'energia i el temps necessari per la alliberació de la mateixa, així com el rendiment, energia i potència específiques del supercondensador.

Aquestes últimes es poden calcular a partir de les dades de la corba seguint les expressions:

Potència Específica (W/kg):

$$P = \frac{\Delta E \cdot I}{m} \quad [10]$$

Energia Específica (W.h/kg):

$$W = \frac{P \cdot td}{3600} \quad [11]$$

Rendiment del condensador

$$n (\%) = \frac{\Delta td}{\Delta tc} \cdot 100 \quad [12]$$

Al mateix temps la diferencia de potencial màxima ve de la finestra de potencial electroquímic del electròlit.

Voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry)

La voltametria cíclica es un mètode d'anàlisi que es basa en l'aplicació al elèctrode de treball (W) una variació lineal de tensió (escombrat de potencial), en les dues polaritats, sempre dintre la finestra d'estabilitat del electròlit, per evitar que es produeixin reaccions no reversibles.

La forma mes habitual es fer el escombrat amb una velocitat de entre 1 i 100 mV/s, al mateix temps que es fa l'escombra't també es mesura la intensitat que absorbeix la cel·la. D'aquesta forma, en el cas de un condensador electroquímic amb una resistència equivalent molt baixa, la corba es semblant a la figura 73, i es bàsicament un rectangle.

La velocitat d'escombrada (SR) es pot calcular a partir de la pendent de la recta de tensió, amb el potenciostat es pot definir aquesta velocitat per ajustar l'anàlisi.

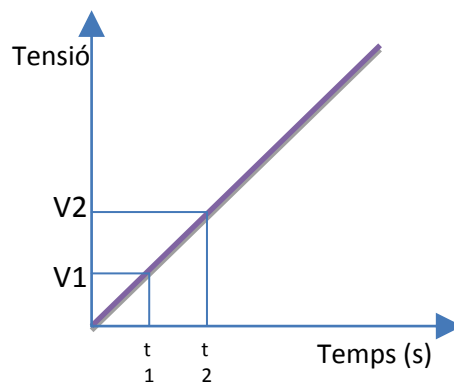


Figura 72. Velocitat d'escombrada; pendent de la recta de tensió de carga.

La velocitat d'escombrada (mV/s), es un paràmetre important perquè repercuteix directament amb la quantitat de carrega que pot emmagatzemar el supercondensador, com més gran es la velocitat d'escombrada, menys temps d'assaig i menys quantitat d'energia emmagatzemada degut a que els ions del electròlit no tenen suficient temps per arribar a tota la superfície porosa de l'elèctrode.

El registre del corrent del sistema en funció del potencial aplicat es denomina voltametria, veure figura 73. La forma del voltagrama proporciona informació del mecanisme de emmagatzematge (capacitat o pseudocapacitat), si es rectangular la capacitat ve de la formació de la doble capa elèctrica, però si presenta pics o deformitats es representatiu de fenòmens redox, oxidacions de l'elèctrode o descomposició del electròlit.

$$C(F) = I / SR \quad [13]$$

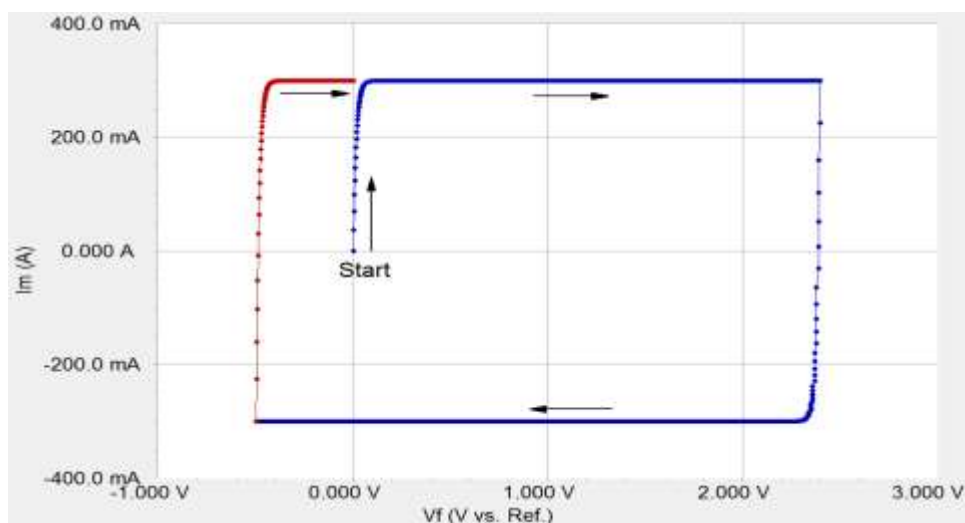


Figura 73. Corba teòrica corrent vs tensió corresponent a un supercondensador de 3F.[Gamry]

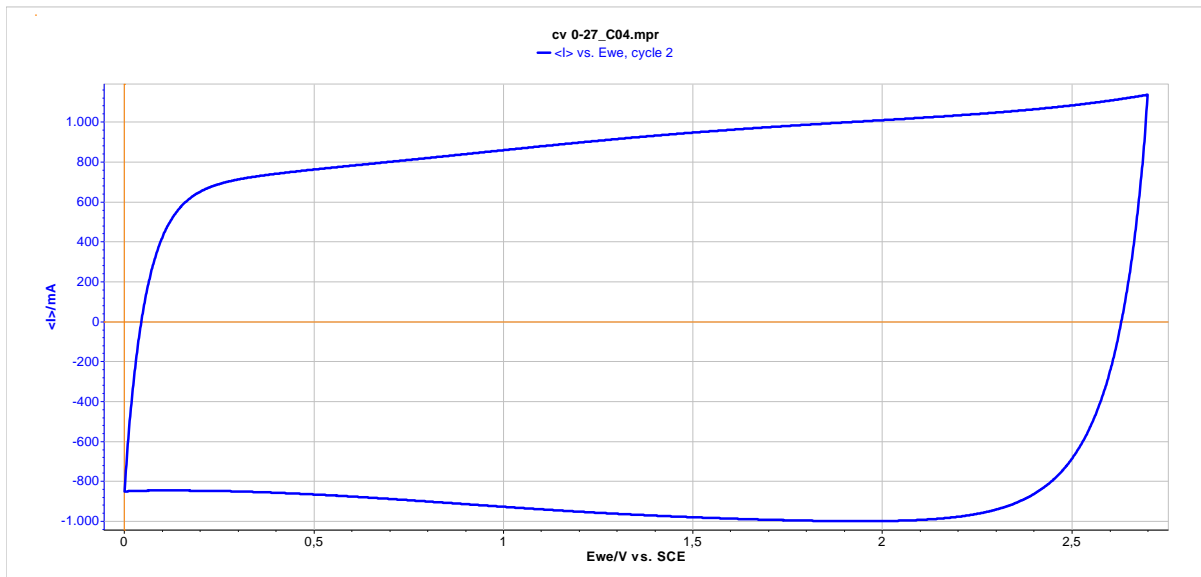


Figura 74. Corba real corrent vs tensió corresponent a un supercondensador de 20F, amb una rampa de 50mV/s

El valor del corrent es pot calcular a partir de la formula [9] :

$$I = C \cdot \frac{dU}{dt} = 20F \cdot 50mV/s = 1A.$$

L'efecte de la resistència sèrie equivalent (ESR) consisteix en una modificació del pendent i un arrodoniment dels vèrtex del rectangle en el inici del procés de carrega o descarrega, tal com es pot observar en el voltograma del cas real (figura 74).

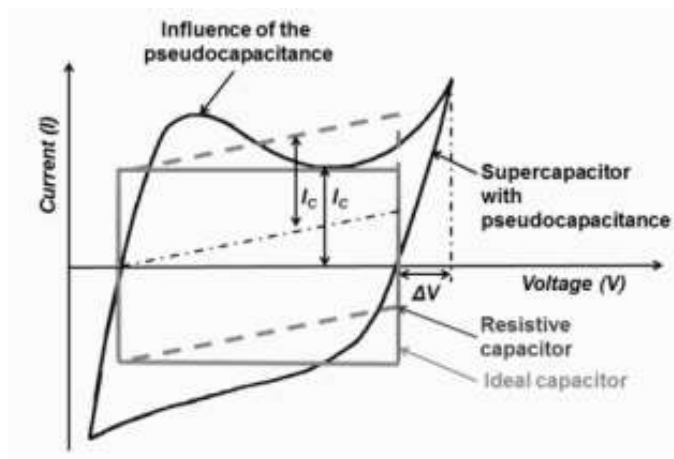


Figura 75. Interpretació dels paràmetres que determinen la corba vc [MAXWELL]

Prèviament s'ha definit la velocitat d'escombrada, com la pendent de la recta de variació del potencial. De la gràfica podem veure tres punts importants; el valor de la tensió inicial U_0 , la tensió de tall aniónica U_a i la tensió de tall catiónica U_c .

En el cas de fer servir electròlits en base a aigua, es important que els valors de les tensions de tall no sobrepassin els 1,23V ja que una tensió superior provocaria reaccions d'electròlisi.

En la figura 75 podem veure en la corba corrent-tensió que al arribar a un valor de tensió, suficient perquè es produeixin reaccions d'oxidació, el corrent en aquest punt s'incrementa fins arribar a un màxim, això indica l'espècie que reacciona es consumeix en la superfície de l'elèctrode, el corrent d'oxidació cau a mesura que augmenta la tensió. De la mateixa manera, passa per les tensions negatives.

El valor màxim de corrent es pot calcular fent servir l'equació de Randles-Sevcik que a temperatura ambient, es pot calcular segons l'equació:

$$I_p = 269 \cdot n \cdot 1,5 \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot v^{0,5} \cdot C \quad [14]$$

On:

I_p : corrent de pic (A)

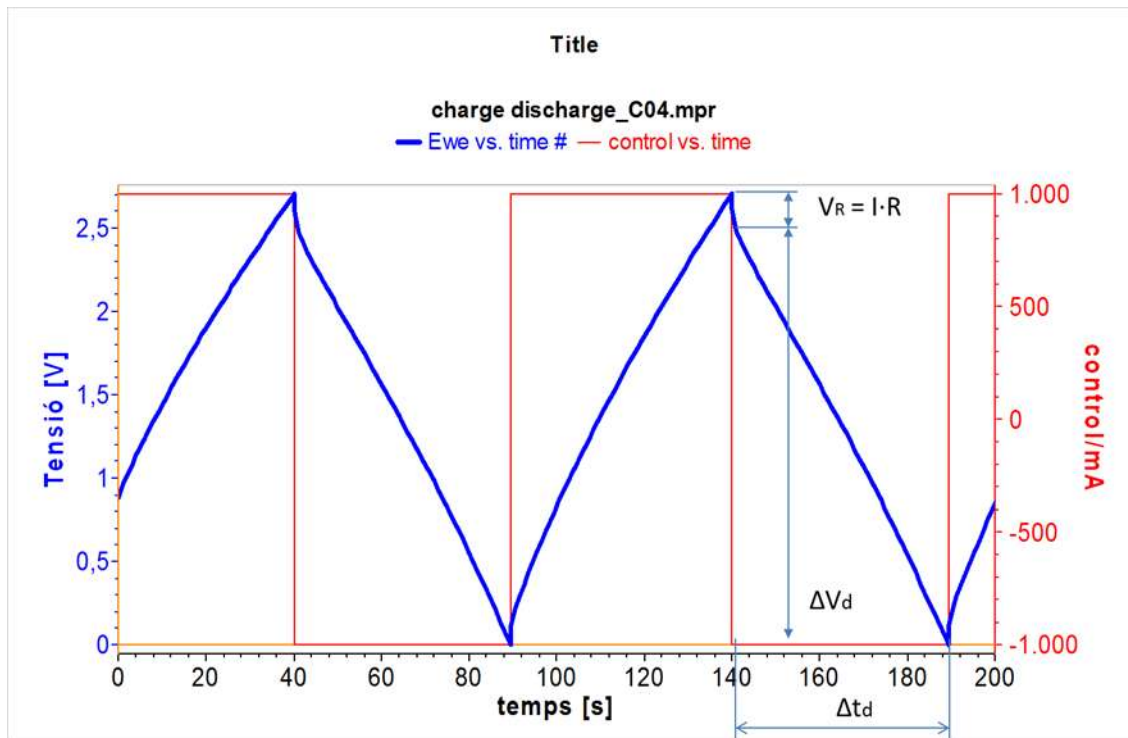
n : nombre d'electrons

A : àrea (cm²)

Resumint, la voltametria cíclica (cv) a l'hora de caracteritzar un supercondensador, ens proporciona informació sobre l'estabilitat de l'elèctrode, permet triar l'electròlit més adient i la seva concentració.

Carrega descàrrega cíclica

Els cicles de carga /descarrega, es una tècnica electroquímica, que a diferencia del mètode anterior, en aquest cas, s'aplica un corrent constant i es mesura la diferencia de potencial en el condensador.



76. Exemple de cicles de càrrega-descàrrega ($I = 1000 \text{ mA}$).

En la figura 72, podem veure que quan s'aplica un corrent constant, es produeix una diferència de potencial entre els elèctrodes que varia de forma lineal en el temps. La capacitat total del condensador es pot calcular a partir del cicle de carga/descarrega a partir de l'equació:

$$C = I (\Delta t_d / \Delta V_d) \quad [15]$$

On C es la capacitat, I es el corrent aplicat, Δt_d es el temps per arribar a una ddp de ΔV_d (s).

De la CCD de la figura 76, podem calcular la capacitat aplicant la fórmula [15], i obtenim aproximadament els 20 F del condensador que hem agafat com a referència.

El valor de la capacitat obtinguda està associada amb la capacitat total. Malgrat això, la capacitat de cadascun dels elèctrodes que formen la cel·la electroquímica es poden obtenir fàcilment de l'expressió:

$$C = 1 / C_a + 1 / C_c \quad [16]$$

En la que C_a es la capacitat del ànode i C_c es la capacitat del càtode. Si les masses d'ambdós elèctrodes son les mateixes (condensador simètric) la capacitat es pot calcular fent:

$$C = C_e / 2 \quad [17]$$

L'expressió de la capacitat s'acostuma a relacionar amb el pes del elèctrode, es el que es defineix com capacitat gravimètrica (F / g).

El valor de la ESR també es pot obtindre a partir dels assajos CCD. Aquest valor de ESR es debut a tres factors; la resistència iònica del electròlit, la resistència del electròlit i la resistència del col·lector de corrent.

$$ESR = IR / I \quad [18]$$

En aquesta expressió IR es el valor de la diferencia de potencial en bornes, i el valor de la I es el valor de la intensitat constant que hem aplicat. En el nostre exemple podem observar que la caiguda òhmica es de 0,2V i al ser la $I=1A$, la ESR te un valor de 0,2 Ohms.

Amb el potenciostat es poden obtindre també els valors d'energia i potència específica del condensador electroquímico. Aquest paràmetres es fan servir habitualment per poder comparar diferents sistemes d'emmagatzematge d'energia. Les equacions que permeten calcular aquests valors son:

$$E = C \cdot V^2 / 2m \quad [Wh Kg^{-1}] \quad [19]$$

$$P = V^2 / (4ESR \cdot m) \quad [W Kg^{-1}] \quad [20]$$

Espectroscòpia de impedància (EIS)

L'espectroscòpia de impedància, es una tècnica d'anàlisi en corrent alterna. Permet fer una caracterització de les propietats elèctriques dels materials i les seves propietats de contorn. Aquesta informació s'obté al observar la resposta electroquímica dels elèctrodes quan son sotmesos a un estímul elèctric (escombrat en freqüència). La resposta obtinguda dependrà de la microestructura del electròlit, del numero de ions i de la morfologia dels elèctrodes.

El valor de la impedància Z en funció de la freqüència, es defineix com la relació que existeix entre el senyal de potencial aplicada i la intensitat que absorbeix el supercondensador.

$$Zf = V(t) / I(t) \quad [21]$$

El valor de la impedància es un numero complex, la part real es representa com Z' i la part imaginaria com Z'' . Habitualment es representa fent servir el diagrama de Nyquist.

En el cas de un supercondensador ideal, el diagrama mostra tres zones diferenciades:

- Alta freqüències, on la part imaginaria tendeix a zero. Mostra un comportament resistiu del material.
- Baixes freqüències, on la part imaginaria creix, correspon a un comportament capacitiu de l'elèctrode, presenta una pendent pròxima a 45° respecte al eix real, en el cas de supercondensadors reals, aquesta inclinació varia a baixes freqüències i es transforma en una figura semblant a un semicercle en la zona de freqüències altes i/o mitjanes, degut a una major resistència del dispositiu i a problemes de difusió del electròlit entre l'estructura porosa del elèctrode. [GARCÍA2011].
- Freqüències intermèdies, on es produeix una inclinació dels valors de la impedància respecte al eix real.

La capacitat del condensador es pot determinar a partir del assaig d'espectroscòpia de impedància, aplicant l'equació:

$$C = -1 / (\omega \cdot Z''(f)) \quad [22]$$

On ω es la freqüència angular ($2\pi f$) i $Z''(f)$ es el valor de la part imaginaria corresponent a una freqüència determinada.

Per poder analitzar l'evolució de la corrent en el sistema es necessari fer l'assaig amb tres elèctrodes; treball (W), referència (R) i l'elèctrode auxiliar (C).

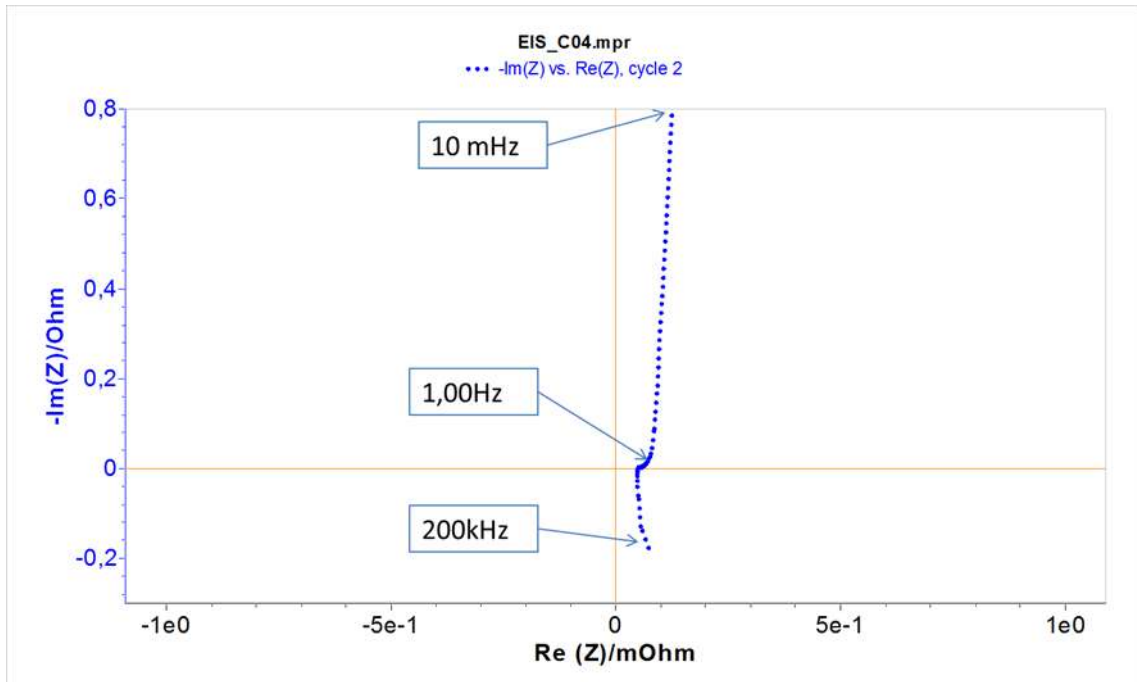


Figura 77. Resultat d'una espectrografia de impedancia (EIS) aplicada a un supercap.

Supercondensador per aplicacions de Energy harvesting.

El sistema de emmagatzematge d'energia elèctrica es un element clau en el disseny de aplicacions autònomes, ja s'ha comentat que un dels factors de les energies residuals es la seva variabilitat en el temps. Per definir el dispositiu mes adient per l'emmagatzematge elèctric en aquest apartat s'analitzaran els factors mes importants a tindre en compte.

a) Corrent de fuga.

Degut a que el transductor proporciona un corrent de pocs mA, s'ha de procurar que el corrent de fuga del supercondensador sigui en mes baix possible.

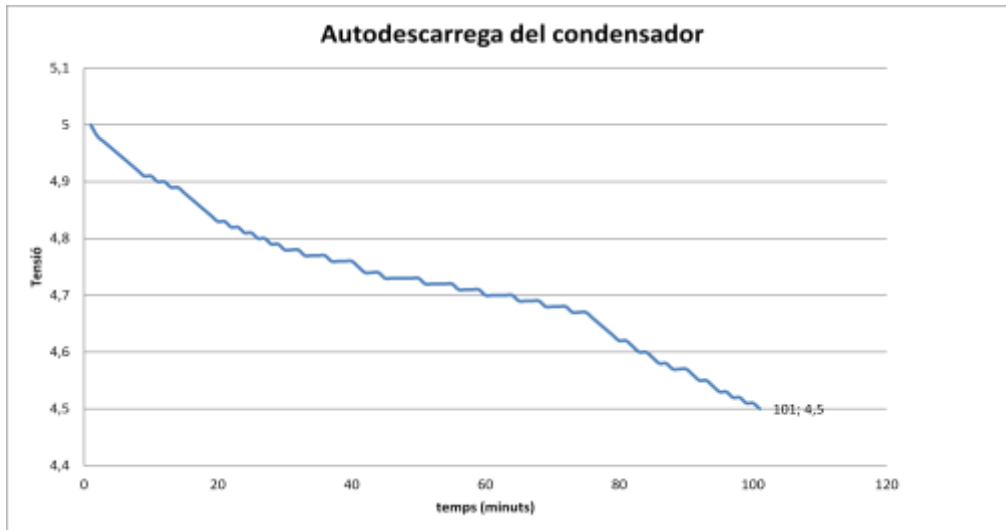


Figura 78. Autodescarrega d'un condensador comercial, al llarg dels 100 primers minuts. Mesures efectuades a 25°C, la tensió a les 72h va ser de 3,5V.

En la figura 78 es mostra l'efecte del corrent de fuga sobre la tensió en bornes del supercondensador, pot observar que en els primers 20 minuts, la tensió cau aproximadament un 10%, el fabricant MAXWELL defineix també la tensió en bornes (en circuit obert) a les 72h. En les cel·les dels supercondensadors, quan l'electròlit es de base aquosa, no es poden superar els 1,3 V i per aconseguir una tensió de 2,7V es necessari connectar cel·les en sèrie, el problema es que cada cel·la te petites diferències respecte del altre, això pot provocar que si el corrent es el mateix per els dos, podrien aparèixer tensions elèctriques superiors a les nominals entre algun d'ells. Per evitar aquest problema es proposa el circuit de la figura 79.

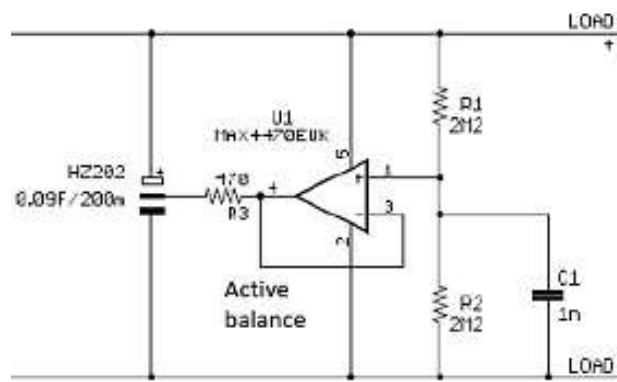


Figura 79. Circuit de carrega del supercondensador [CAP-XX]

b) Estabilitat a llarg termini

A mesura que es va incrementant el temps de treball, la ESR es va incrementant i la capacitat del dispositiu es va reduint, el ritme de canvi depèn de les condicions operatives del supercondensador (tensió de treball i temperatura), com més alts més ràpid es deteriora el condensador, en la figura 80 podem veure els canvis en un condensador comercial CAP-XX funcionant a 3,6 V i una temperatura de 23°C.

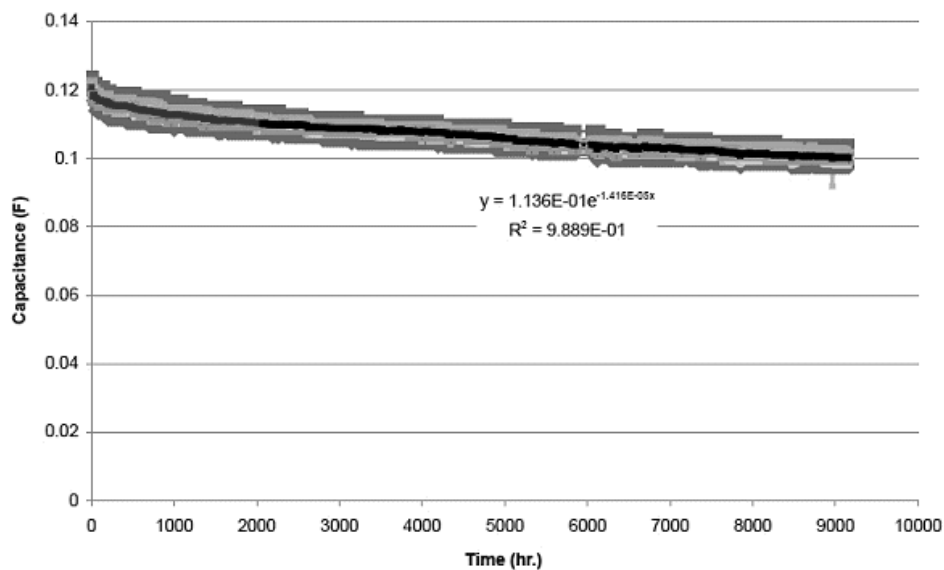


Figura 80. Disminució de la capacítancia al llarg del temps, amb temperatura i humitat controlades, temperatura (23°C) i humitat RH 1.4%/1000 hr [CAPXX].

c) Resistència serie equivalent (ESR)

Interessa que la ESR sigui del valor més baix possible, perquè la potència P d'un supercondensador ve donada [MAXWELL] per:

$$P = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad [23]$$

on ESR és la suma de les resistències de tots els materials entre els contactes externs (suport, carbó, aglomerant, separador i electròlit) i la potència de pèrdues (en càrrega i/o descàrrega) ve donada per:

$$P_{Loss} = I^2 \cdot ESR \quad [24]$$

Aquesta potència es dissipa en forma de calor, que en condicions extremes pot danyar el dispositiu. En especial per aplicacions relacionades amb l'automoció, es un punt extremadament important perquè aquesta potencia de perdues es treueix en un augment de la temperatura del dispositiu, si es superen els 60% el dispositiu es degrada i ja no es poden garantir el numero de cicles de carrega descarrega definides en les especificacions del fabricant.

d) Capacitat

De la mateixa manera, pero en aquest cas interessa que el valor sigui el mes alt possible perquè l'energia que pot emmagatzemar esta directament relacionada amb aquest parametre.

Conclusions:

En aquest capitol, s'han definit les diferencies fonamentals entre les bateries i els supercondensadors, s'ha estudiat l'estat del art d'aquests dispositius i finalment s'han analitzat els metodes de caracterització electroquímica per supercondensadors.

4.1. Fabricació i caracterització d'un supercondensador.

Abans d'abordar el disseny i fabricació d'un supercondensador, s'ha estimat necessari estudiar a fons unes mostres de condensadors comercials, per això s'han triat dues marques: Maxwell i Taiyo Yuden que poden ser prou significatives ja que la primera prima la qualitat i la segona el preu, els resultats obtinguts els compararem amb les dades del condensador desenvolupat.

Per l'estudi, s'han aplicat els conceptes de caracterització de supercondensadors definits en l'apartat 4.0.

Tots els assajos s'han fet a temperatura ambient (20°C), com es tracta de aplicar els supercondensadors a sistemes d'aprofitament d'energies residuals, els paràmetres que s'han mesurat son: la autodescarrega del condensador, la potència específica, l'energia específica, l'energia emmagatzemada, la capacitat i la ESR.

Supercondensador comercial de referència:

- Fabricant 1: Taiyo Yuden
- Fabricant 2: Maxwell

Autodescarrega

Primerament s'ha fet una mesura de la autodescarrega en buit de les mostres comercials, el procés es semblant al proposat pel fabricant Maxwell, adaptat a les necessitats d'un sistema de Energy harvesting, s'han disposat dos condensadors en paral·lel de una capacitat de 20F i 2,7V de tensió nominal, obtenint un condensador de 10F i 5,4V de tensió nominal.

Procés:

- Carregar el conjunt a una tensió de 5V.
- Mantindre la tensió aplicada al llarg d'una hora.
- Deixar en circuit obert el condensador i mesurar la tensió en bornes cada minut fins que ha disminuït en un 10% del seu valor inicial.
- Deixar el condensador en circuit obert al llarg de 72h i mesurar la tensió en bornes.

Per fer les mesures de tensió s'ha fet servir un multímetre APPA-HIBOK105.

Resultats: el temps necessari per descarregar-se en un 10% del valor inicial [V_0] a estat de 100 minuts, malgrat que a partir d'aquest valor la tensió s'ha mantingut estable, la tensió al cap de 72h ha estat de 3,9V.

Paràmetres calculats a partir de les dades obtingudes.

$$\text{Autodescarrega [V]} = \text{abs}(V - V_0)$$

$$\text{Autodescarrega [\%]} = \text{abs}(100 \cdot ((V - V_0) / V_0)$$

En el nostre cas els valors son 1,1V que representa un 22% del valor inicial.

Capacitat i ESR.

En un primer cas les mesures s'han fet sobre un condensador de 20F / 2,7V de la marca Tayo Yuden.

- Equipament

S'ha disposat de dos potenciostats un al IREC: EC-LAB i el segon al laboratori de nanoelectronica aplicada de la UB: GAMRY600.

El procés seguit ha estat el sotmetre al supercondensador comercial a cicles de carrega-descarrega (CCD) per poder determinar el valor de la ESR i de la capacitat del condensador.



Figura 81. Potencioestat de EC-LAB que s'ha fet servir en aquest estudi.

El resultat es el següent:

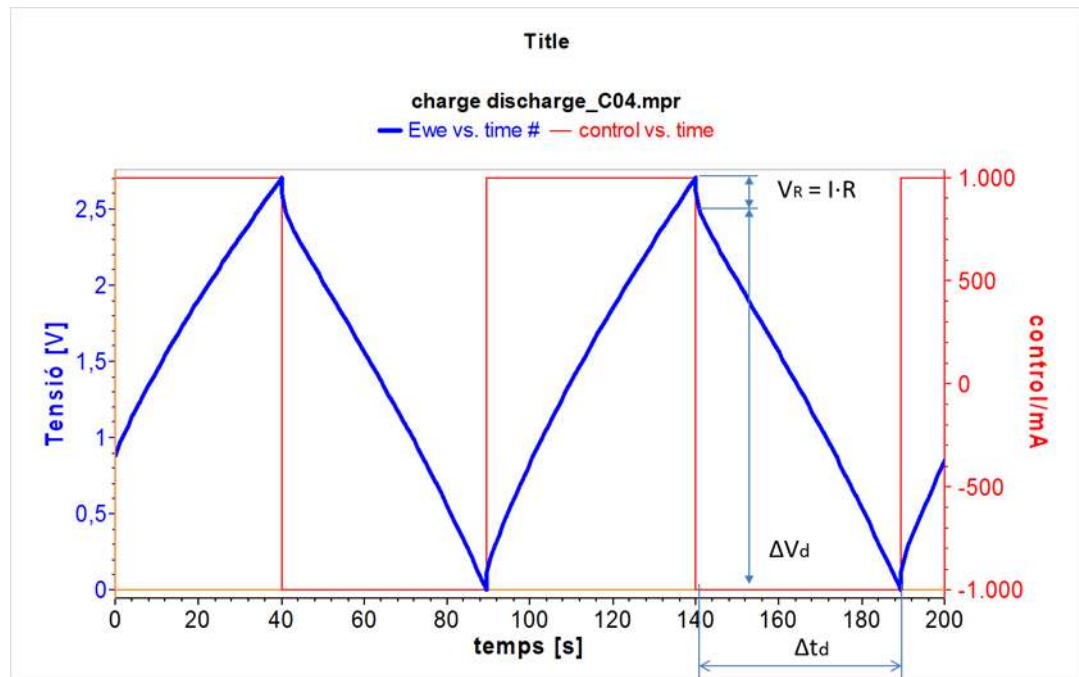


Figura 82. CCD: 2,7V ($I_{cte} = 1000$ mA).

La capacitat total del condensador s'ha calculat a partir del cicle de carga/descarrega a partir de l'equació [15]:

$$C = 1 (45 / 2,3) = 19,56F$$

Es pot observar que el resultat es pròxim al valor nominal i està dintre de la tolerància del component.

La ESR s'ha calculat fent servir l'expressió [18] i el valor obtingut es de 0,2 Ω

El pes del condensador es de 7g, per tant si apliquem les formules de càlcul proposades per Maxwell [MAXWELL2014], els resultats son:

Potència específica: **624,85 W/Kg**

Energia específica: **2,82 Wh/Kg**

Energia emmagatzemada: **0,019 Wh.**

Els condensadors s'han desmuntat per poder estudiar l'estructura interna.



Figura 83. Extraient l'encapsulament d'alumini es pot observar l'estructura interna del supercondensador.

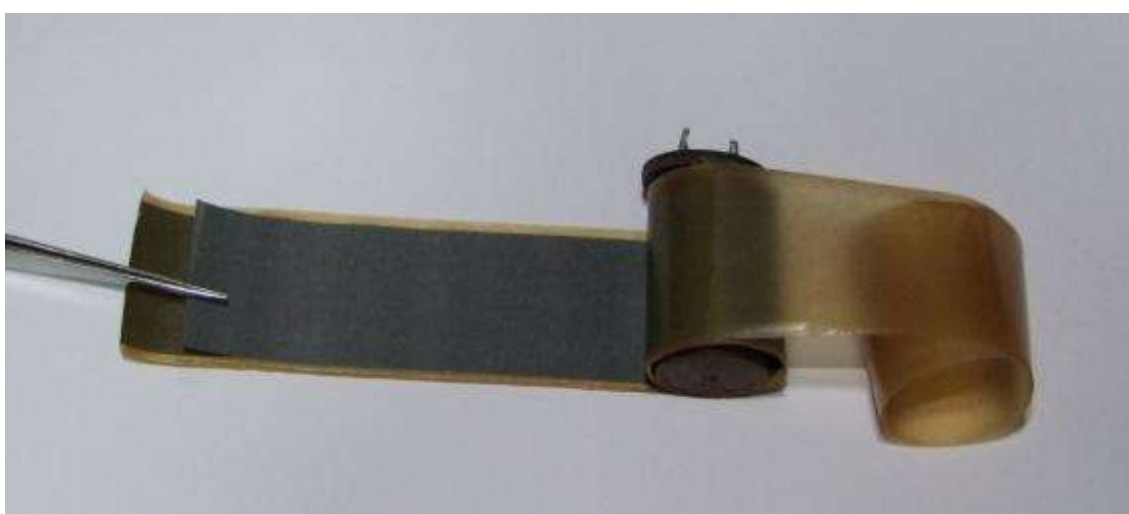


Figura 84. Es poden observar els electrodes i el aïllament interior (cel·luosa).

S'ha comprovat que el pH del electròlit en aquest cas es 7.

El material de l'elèctrode s'ha caracteritzat aplicant microscòpia SEM i FTIR, per fer la microscòpia SEM s'ha fet servir el equip de la figura 85.

La microscòpia electrònica, consisteix en un feix d'electrons que incideix directament sobre la mostra i, com a resultat de la interacció entre els electrons i els àtoms en la mostra, apareixen senyals que són recollits per un detector o directament projectats en una pantalla. Dins de la família de microscopis electrònics, utilitzats en aquest treball per a la caracterització estructural de les mostres sintetitzada, va ser el microscopi electrònic (SEM, microscòpia electrònica d'escombrada). El microscopi electrònic no té la resolució que es poden aconseguir amb el microscopi electrònic de transmissió, per tant, la informació obtinguda en cada cas és diferent.

El SEM proporciona informació sobre la morfologia superficial dels materials (relleu, textura, forma i mida del gra).

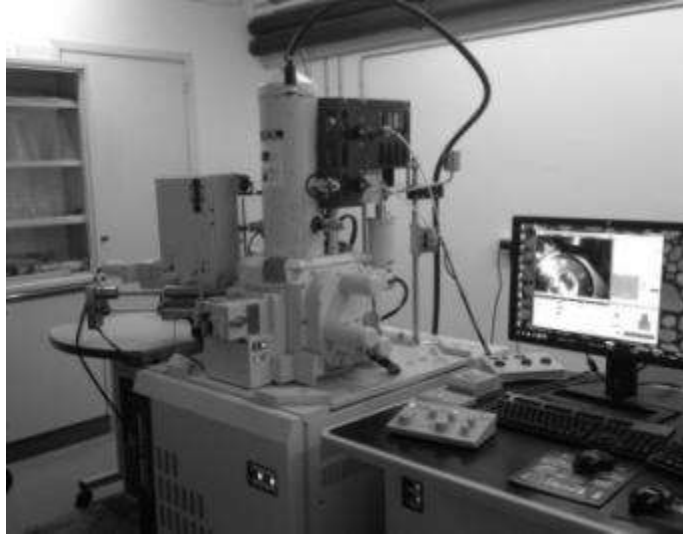


Figura 85. Equip de microscòpia SEM dels scct (UB)

Els resultats obtinguts son el següents:

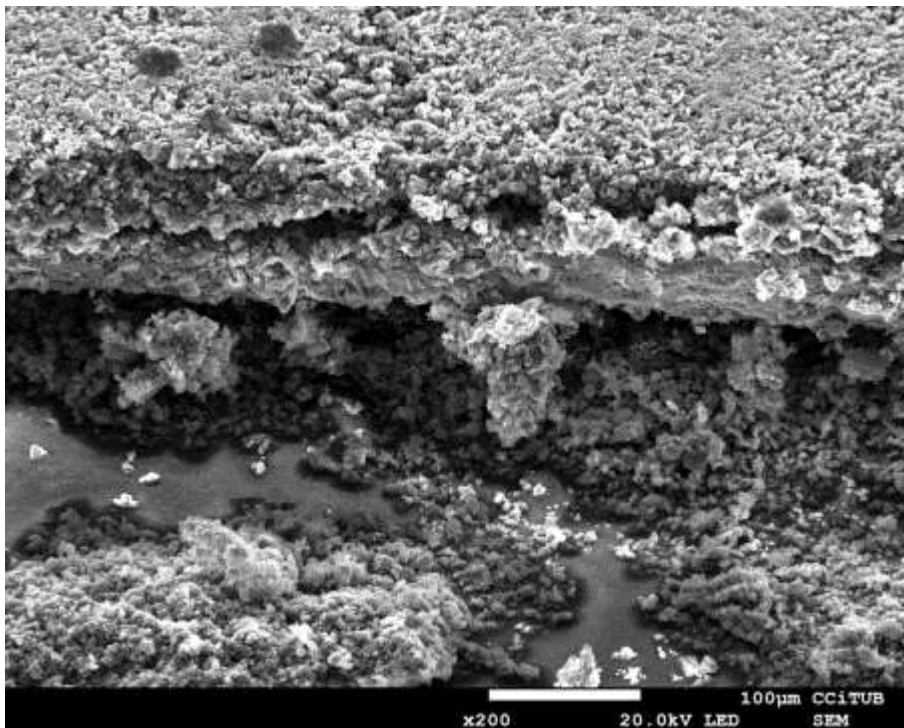


Figura 86. Imatge SEM de l'estructura del elèctrode comercial

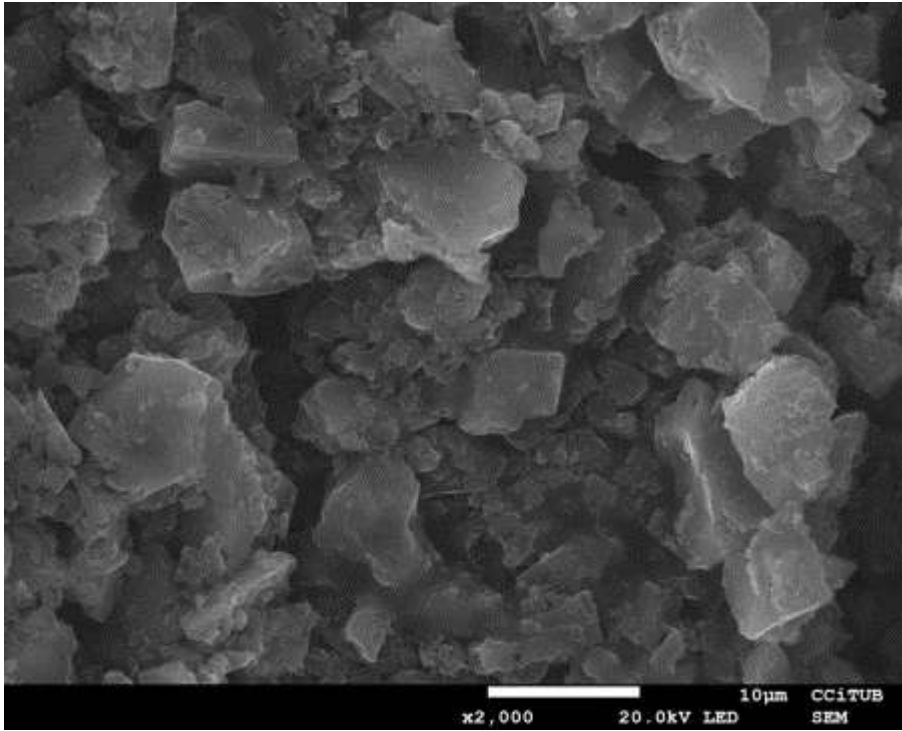


Figura 87. Detall de la superfície del electrode amplificada 2000 vegades.

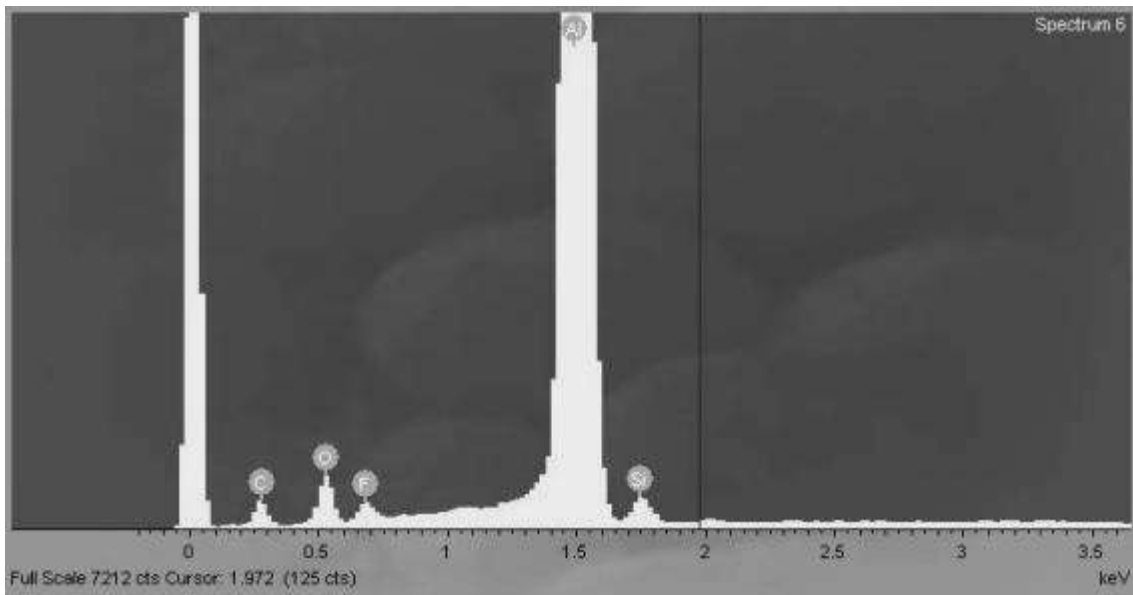
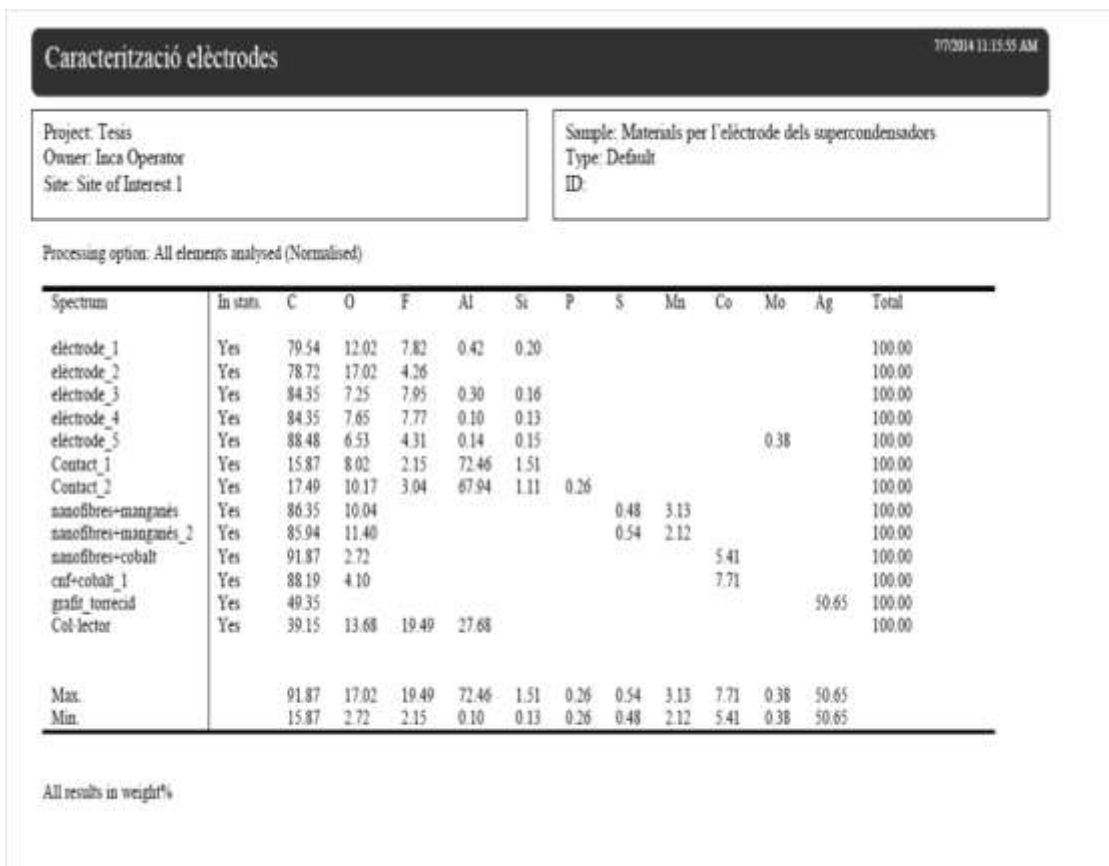


Figura 88. Resposta espectral (EDS) Energy Dispersive Spectroscopy. Apareix un pic d'alumini perquè el col·lector de corrent era d'aquest material.



A les imatges obtingudes per SEM, es pot observar que l'estructura del electrode es compatible amb el que seria un dipòsit de carbo activat, no s'aprecien nanoestructures ben definides com podrien ser nanotubs o nanofibres, amb l'anàlisi EDS no s'aprecia cap altre element, tret del alumini, per poder assegurar que l'alumini no forma part activa del electrode, es va analitzar el col·lector de corrent que tal com es pot observar en la figura 89, esta constituït per alumini.

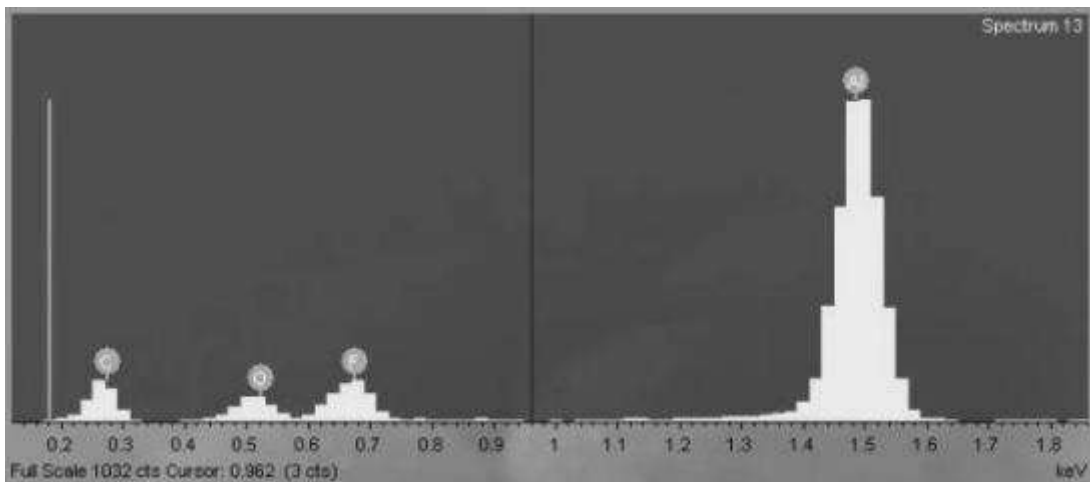


Figura 89. Anàlisi del col·lector de corrent.

Per poder apreciar millor la composició del electrode, es va analitzar l'espectre del FTIR de la superfície del elèctrode, s'ha obtingut en mode de reflectància total atenuada (ATR) en el rang de 4000 a 525 cm^{-1} a una resolució de 4 cm^{-1} fent servir un espectròmetre Thermo SCIENTIFIC NICOLET iZ10 / ATR diamant / detector DTGS.

Condicions:

- acumulació: 32 scans
- resolució espectral: 4 cm^{-1}
- rang espectral 4000 a 525 cm^{-1}
- correcció: ATR
- Mostra 2014-02934_Llorenç Servera = "3965"

Els resultats es poden observar en la figura 90.

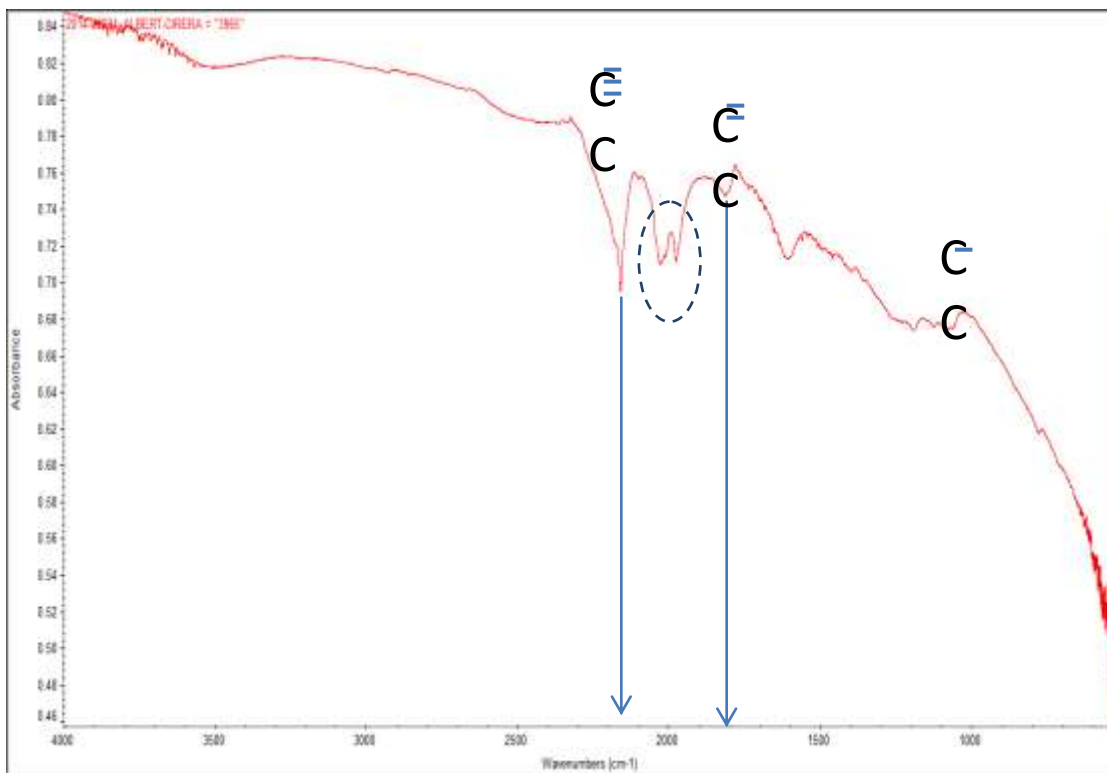


Figura 90. Resposta FTIR del electrode comercial

El resultat del FTIR ens mostra com es tracta efectivament de carbó activat amb presència de triples i dobles enllaços de molècules de carbó.

També s'ha analitzat un supercondensador, no cilíndric per poder estudiar la interconnexió entre les diferents capes d'elèctrode (figura 91). En aquest cas el electròlit tenia un PH entre 1 i 2, i els resultats dels assajos donen presència de H_2SO_4 .



Figura 91. Supercondensador comercial de 150mF / 5V.

Destaca l'elevat valor de la tensió i s'ha vist que internament hi havia múltiples capes interconnectades, entre el terminal central i els dos extrems podem aplicar fins a 2,5V .

Una vegada estudiada l'estructura interna de les solucions comercials existents i a la vista del estat del art, referent als supercondensadors, es marca com objectiu per aquest apartat la fabricació del elèctrodes en base a nanoestructures de carbó (nanofibres).

Fabricació dels elèctrodes:

Per la fabricació dels elèctrodes s'han fet servir dos tipus de material, per una part nanofibres grafitizadas sintetitzades en els laboratoris del IREC fent servir la tecnologia d' electrospinning.

Per altre part, també s'han fet assajos amb unes mostres de film proporcionades per l'empresa FAE, en un primer estudi es va trobar que fent servir elèctrodes de film i com electròlit una dissolució 1M de tetraethylammonium tetrafluoroborate (ET_4BF_4) en acetonitril, es va mesurar per voltametria cíclica a 5mV/s una capacitat de 5 F/g, un valor baix comparat amb l'estat de la tècnica, en un assaig posterior s'ha comprovat que aquesta valor se incrementa notablement (35F/g) si el film de nanofibres de carboni es tracta prèviament amb una solució de àcid sulfúric 6M en un interval de 24h.

Procés Electrospinning

Els elèctrodes s'han fabricat a partir de una malla de nanofibres grafitzades que primerament han sigut dipositades fent servir la tecnologia d' electrospinning, en aquest cas s'ha fet servir una solució de polyacrylonitrile (PAN) en pols ($M_w = 150\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich) i la N, N-dimetilformamida (DMF) com a dissolvent (Panreac). La dissolució de 10wt.% PAN en solució DMF s'ha fet a 80 ° c sota constant que agitació al llarg de 2 h fins a la completa dissolució.

Seguint el procés s'ha fet servir una xeringa amb l'agulla d'acer inoxidable ($\text{Ø}_{\text{int}}: 0,6\text{ mm}$; $\text{Ø}_{\text{ext}}: 0.9\text{ mm}$) i va ser posat en l'equipament d' electrospinning (solucions de nanotecnología, Yflow ®) aplicant una taxa de flux de 2.2 ml h⁻¹.

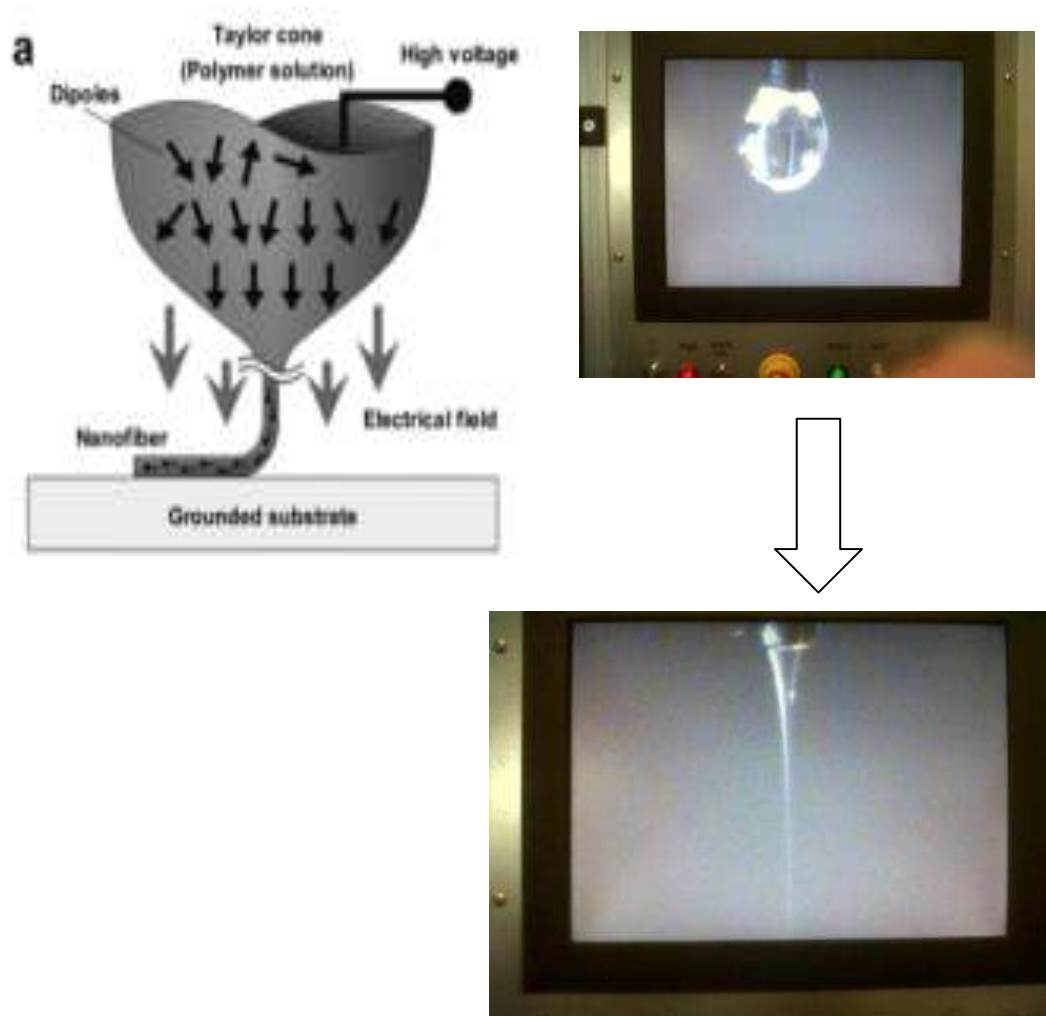


Figura 92. (a) Procés d' electrospinning i (b) con de Taylor format i estable

En l'estat de la tècnica esta prou descrit el mètode del electrospinning (figura 92) i únicament es definiran els punts a tindre en compte per la fabricació de les nanofibres de carbó per l'aplicació a supercondensadors. El procés d' electrospinning es realitza aplicant una alta tensió positiva entre la solució de polímers mitjançant la punta d'agulla i el col·lector de rotació. Les fibres generades van ser recollits com a malla prima pel col·lector embolicat en paper d'alumini. El camp elèctric (E), distància (d) entre la punta d'agulla a la col·lecció i col·leccionista temps (t) es mostren en la taula S1 per a cada sintetitzat de NF. El procés d' electrospinning va ser molt estable i es va realitzar amb contínuament control del con Taylor (figura 92b).

electrospun NFs	Collector type	Rotating rate (r.p.m.)	E(kV cm ⁻¹)	d (cm)	t (h)
PRC	Rotating with with a motion along the rotating axis	500	1.5	8	24

Taula 8. Condicions experimentals per l' electrospinning amb nanofibers de carbó [Flox2013].



Figura 93. Electrospinning equipament (Nanotechnology Solutions, Yflow®)

La conversió de PAN & NFs en grafit-NFs implica tractaments tèrmics (és a dir, processos d'estabilització i carbonització) fent servir un forn tubular convencional. L'estabilització oxidativa del procés de NF per electrospinning es va dur a terme a 270° C al llarg de 7.30 h sota atmosfera d'aire controlat (vegeu els resultats TGA) per induir una estabilitat dimensional del carboni NF.

Aquest procés està acompanyat per un canvi de color de blanc a marró vermellós. Mes endavant, la malla de NFs estabilitzades va ser tractada tèrmicament a 800 o 1000° C en atmosfera de nitrogen al llarg d'una 1h, les NFs carbonitzades van canviar a un color

negre amb un rendiment alt carboni (80-90%). Finalment, les NFs carbonitzades van ser tractades a 2200°C en ambient argó per obtenir una estructura gràfica.

S'ha experimentat un altre via per obtenir nanofibres de carboni en gran quantitats i a baix preu, carbonitzant fibres d'acetat de cel·lulosa, proporcionades per INACSA, el gruix de les fibres que s'han fet servir es de 75 dernier, aquesta unitat indica que amb 75 grams de material es poden filar 900 metres de fil, aquestes fibres s'han carbonitzat seguint el mateix procés que amb les fibres obtingudes per electrospinning, però en aquest cas es fa en una atmosfera de nitrogen, així les fibres de carboni dopades amb nitrogen obtingudes formaran una estructura carbonosa molt porosa, en treball previs³⁸.

Els resultats previstos poden ser millor perquè les fibres que es fan servir en els filtres per tabac tenen un gruix de 1200 dernier i en el nostre cas es de 75 dernier, això ens permetrà obtenir (N-doped) nanofibres de carboni, més primes i poroses.

La cel·lulosa es un biopolímer abundant i renovable que pot representar una alternativa als processos de síntesi, per poder aplicar el procés de carbonització, prèviament s'ha de sotmetre al AC a una regeneració de la cel·lulosa, a través de una hidròlisi amb hidròxid potàssic, un altre mètode es fent servir ammonium hydroxide NH_4OH , que pot substituir les bases inorgàniques, l'únic inconvenient es que es necessiten dues setmanes per completar el procés de hidròlisis, en un altre treball³⁹ s'ha proposat reduir el procés aplicant un promotor de la carbonització (NH_4Cl) al NH_4OH i així estabilitzar les fibres.

³⁸ Minzae Lee et al, *Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode*, *Nanotechnology* 25 (2014)

³⁹ Kuzmenko V, Naboka O., Gatenholm, Enoksson, *Ammonium chloride promoted synthesis of carbon nanofibers from electrospun cellulose acetate*. *Carbon* 67 (2014)

Propietats elèctriques de les nanofibres obtingudes

S'ha demostrat la importància de un baix valor de la ESR i per tant, s'ha mesurat la resistència elèctrica, per fer-ho, la malla de nanofibres grafititzades s'ha sotmès a un assaig amb el mètode de les 4 puntes i així determinar la resistivitat, el gruix del material (50 μm) s'ha mesurat per SEM. Obtenint els següents valors:

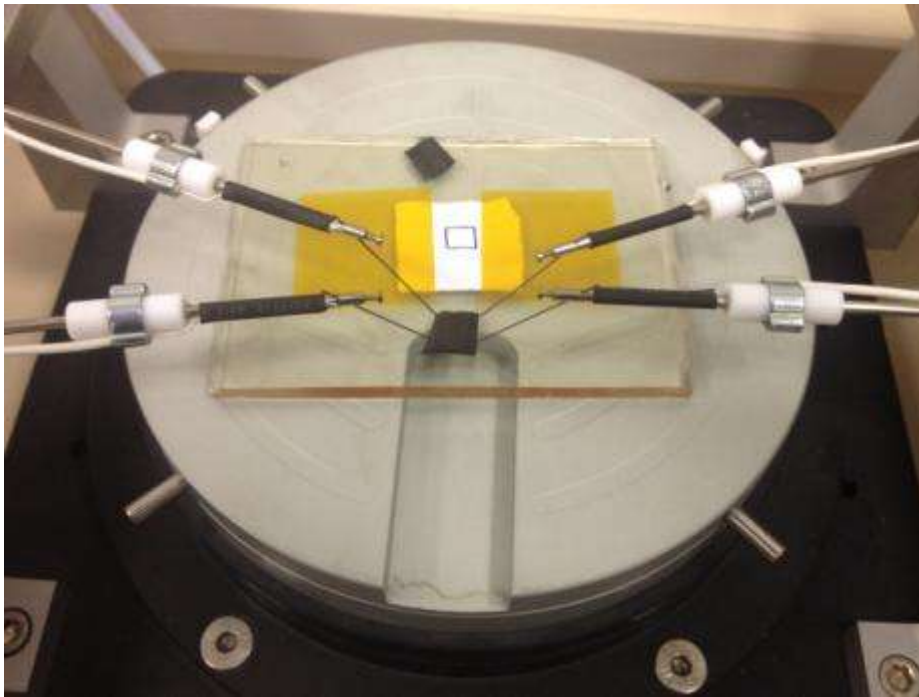


Figura 94. Mesura de la resistència elèctrica del elèctrode.

Resistència (Ω)	Gruix(μm)	Resistivitat ($\Omega \text{ cm}$)	Conductivitat (S cm^{-1})
2,3	50	0,0115	86,95652174

Taula 9. Resistivitat de les CNF grafititzades

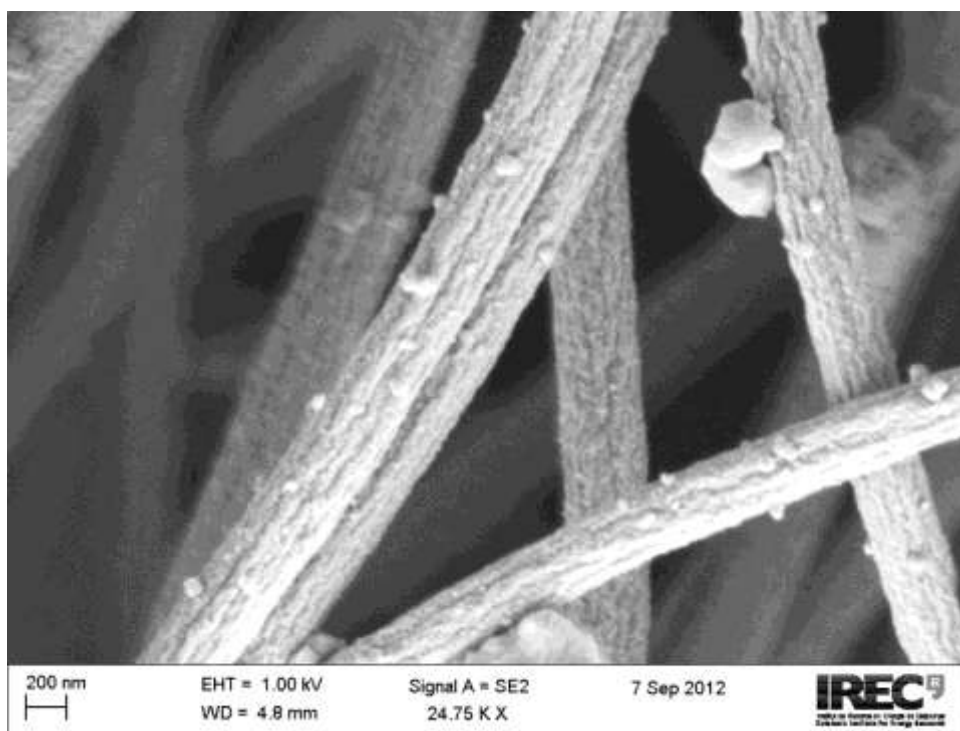


Figura 95. Nanofibres de carbó grafitizadas (producte final)

Caracterització estructural de les nanofibres grafitizadas.

Microscòpia electrònica SEM

S'ha fet una caracterització estructural de les nanofibres obtingudes per electrospinning fent servir microscòpia electrònica d'escombrada (SEM).

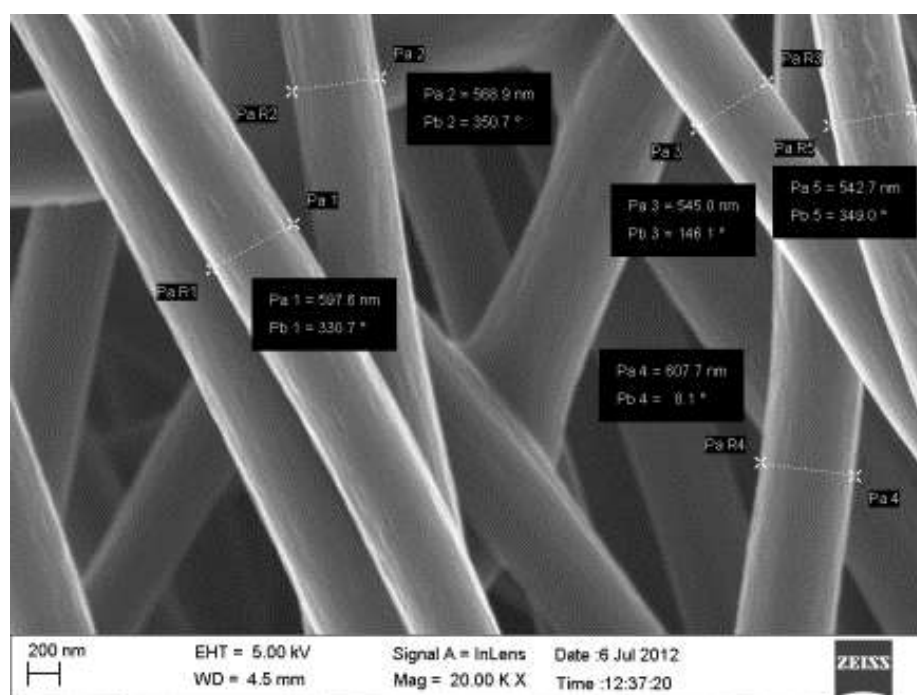


Figura 96. SEM de les CNF carbonitzades.

En la figura 96, es poden aplicar les mides de les nanofibres obtingudes que esta entre els 500 i els 750 nm.

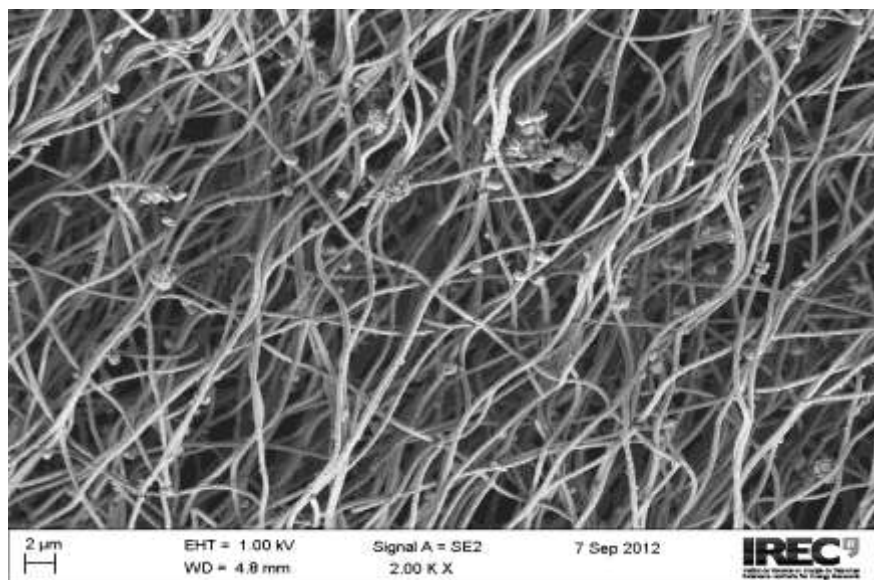


Figura 97. CNF carbonitzades

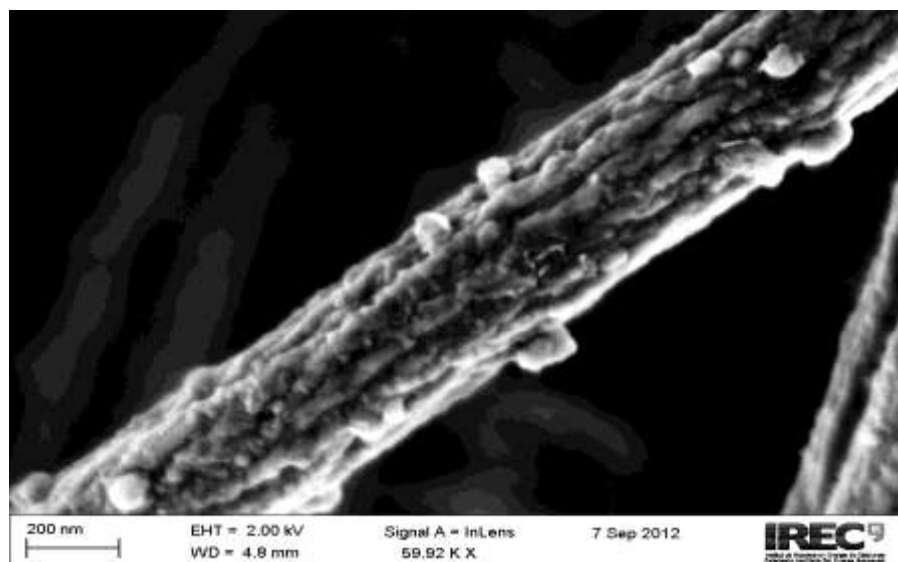


Figura 98. SEM de les CNF grafitzades.

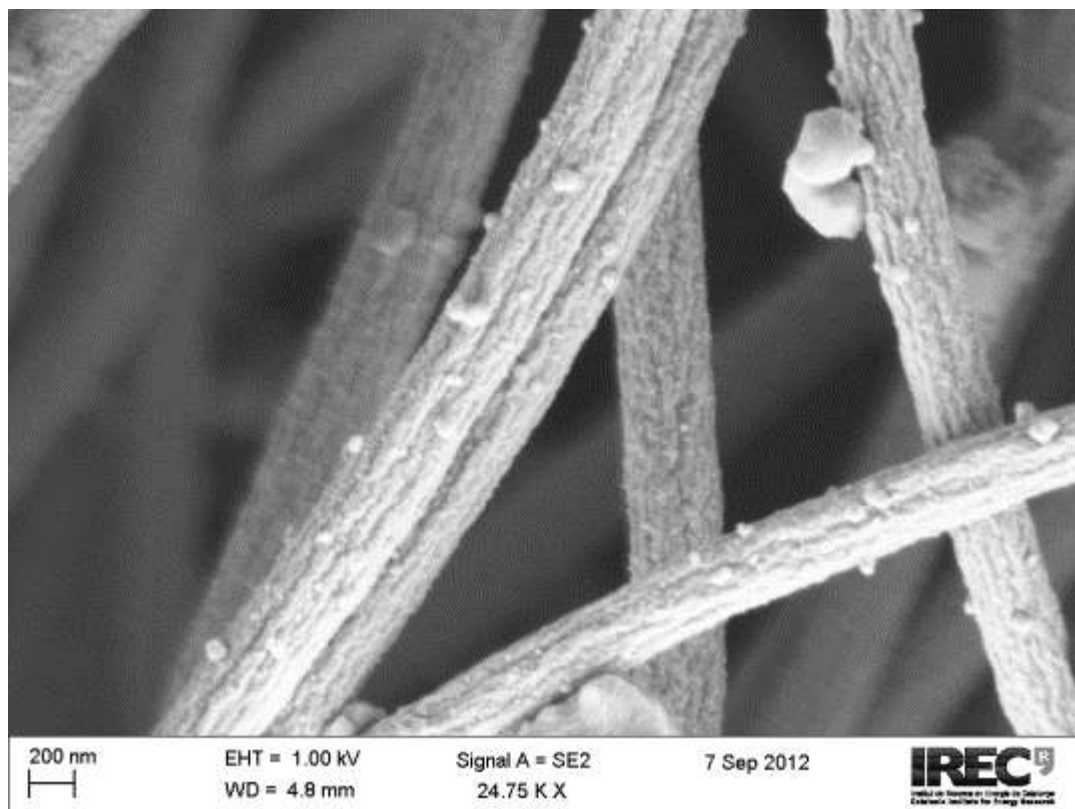


Figura 99. Microscòpia SEM de les nano fibres grafitzadas a 2200°C

Entre la figura 98 i 99 es pot apreciar l'efecte de la grafitització sobre les nanofibres, un punt a destacar es que el procés no ha destruït l'estructura de les nanofibres.

Per poder observar l'estructura cristal·lina després del procés de grafitització s'ha fet una caracterització TEM, els resultats son els següents:

Microscòpia TEM

El microscopi TEM (microscopi de transmissió electrònica) consisteix en un feix d'electrons que travessa la mostra, per això, la mostra ha de ser ultrafina, en aquest cas, el material del elèctrode s'ha dispersat en etanol.

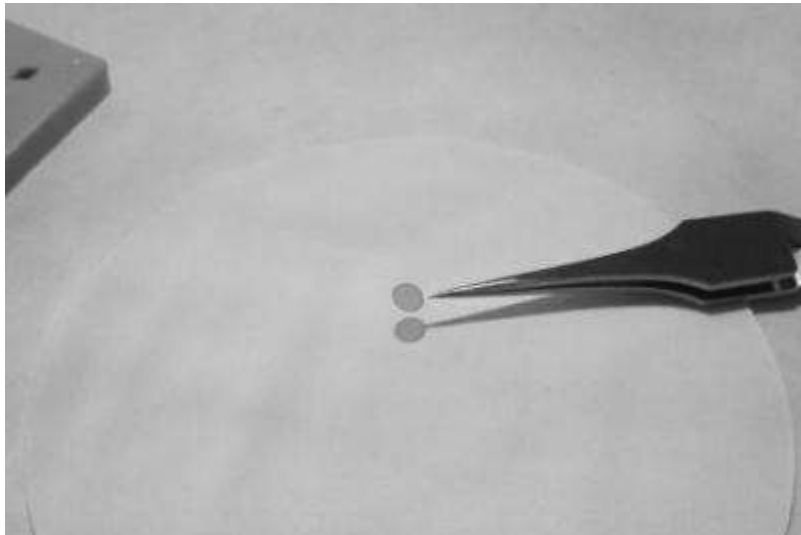


Figura 100. Preparació de les mostres per TEM.

En la figura 100 es pot observar la mostra preparada.

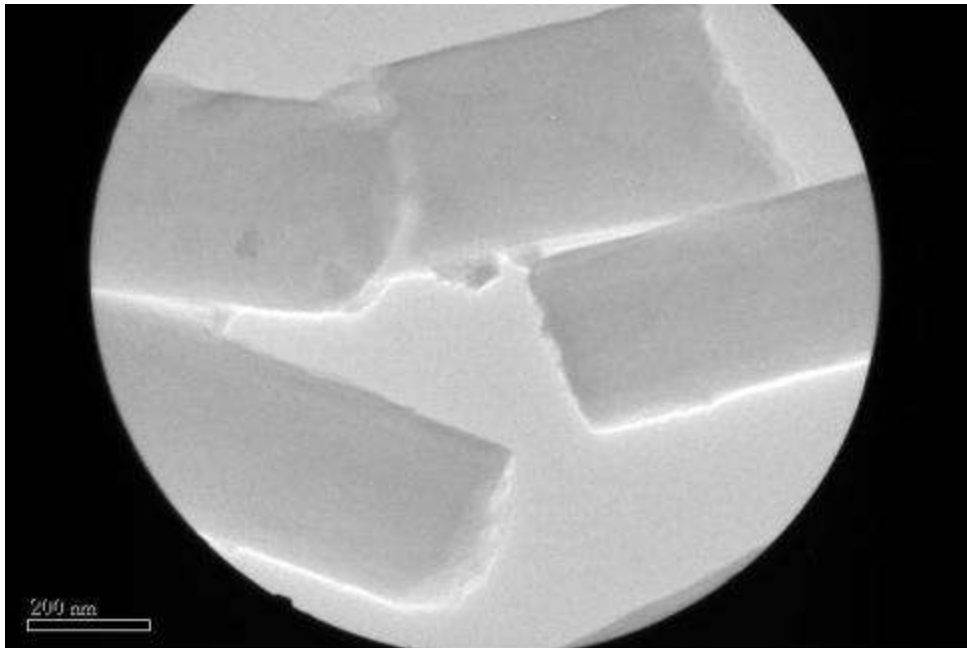


Figura 101. Imatge TEM de les nanofibres carbonitzades

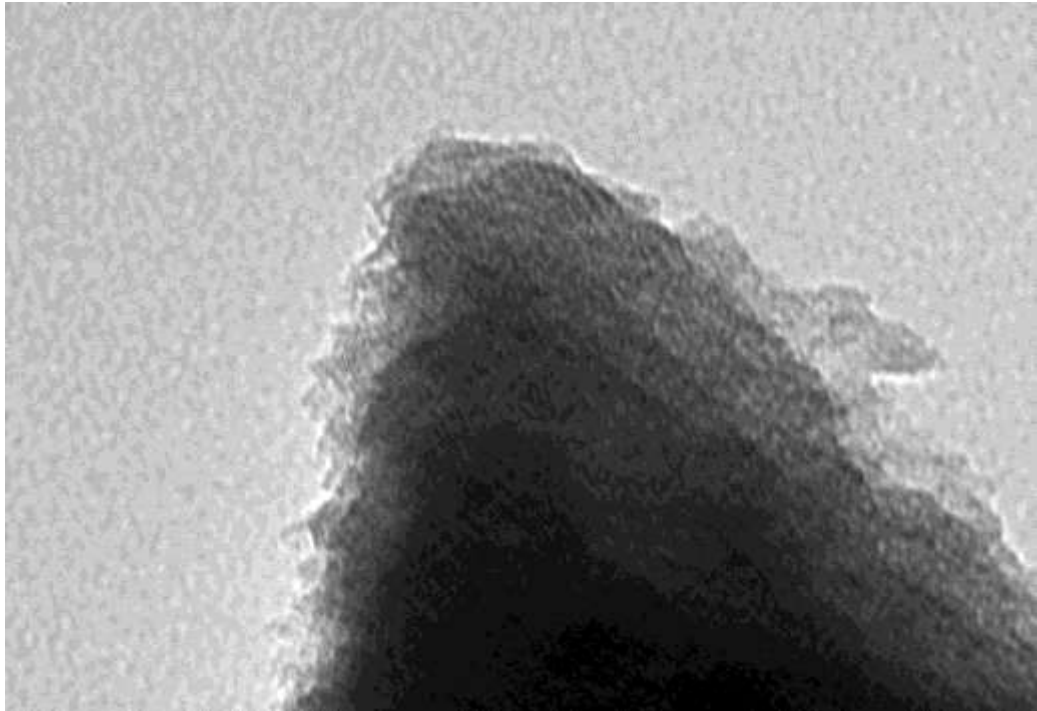


Figura 102. Microscòpia TEM de les nano fibres una vegada grafitizadas a 1000°C

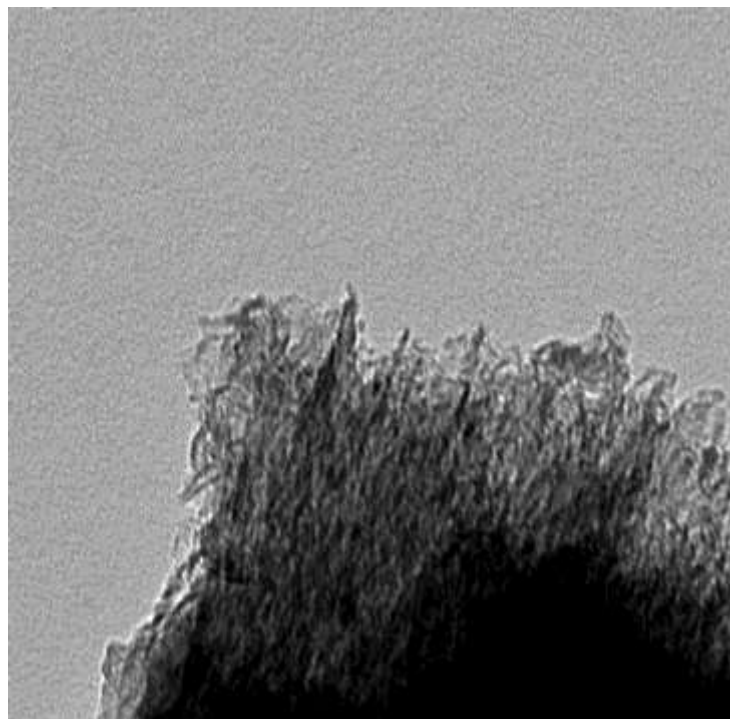


Figura 103. Microscòpia TEM de les nano fibres grafitizadas a 2200°C

Es pot apreciar que existeix una estructura cristal·lina que del EDS podem apreciar els elements principals de la mostra

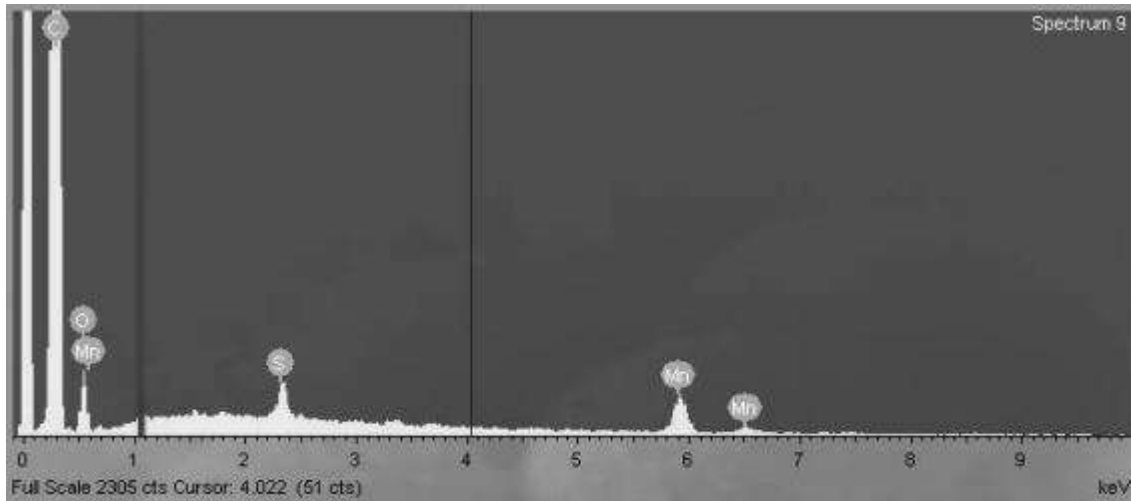


Figura 104. EDS de les nanofibres grafititzades

En l'estat del art es poden trobar un nombre elevat de treballs en el que les nanofibres s'ha dopat amb diferents òxid metàl·lics amb l'objectiu de incrementar el valor de la capacitat específica del dispositiu. Per això en el Sagunt apartat es fa una descripció de la feina experimental feta amb les nanofibres sintetitzades.

Millora de la resposta de l'elèctrode. Dopatge amb òxids metàl·lics.

Després de les mesures inicials amb nanofibres de carbó, carbonitzades i grafititzades, s'ha fet un procés de dopatge de les nanofibres, fent servir el mateix procés d'electrospinning, afegint al polímer els òxid metàl·lics. L'objecte d'aquest assaig es determinar si amb aquest dopatge les característiques del supercondensador milloren.

(a) Primera aproximació, CNFs amb cobalt

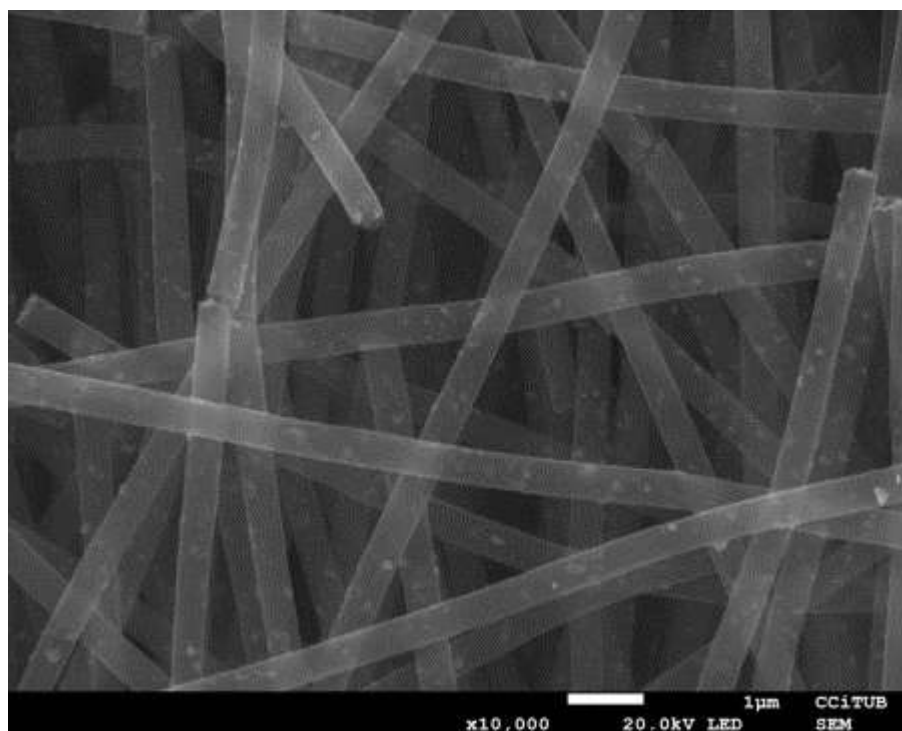


Figura 105. Imatge SEM de les nanofibres amb òxid de cobalt

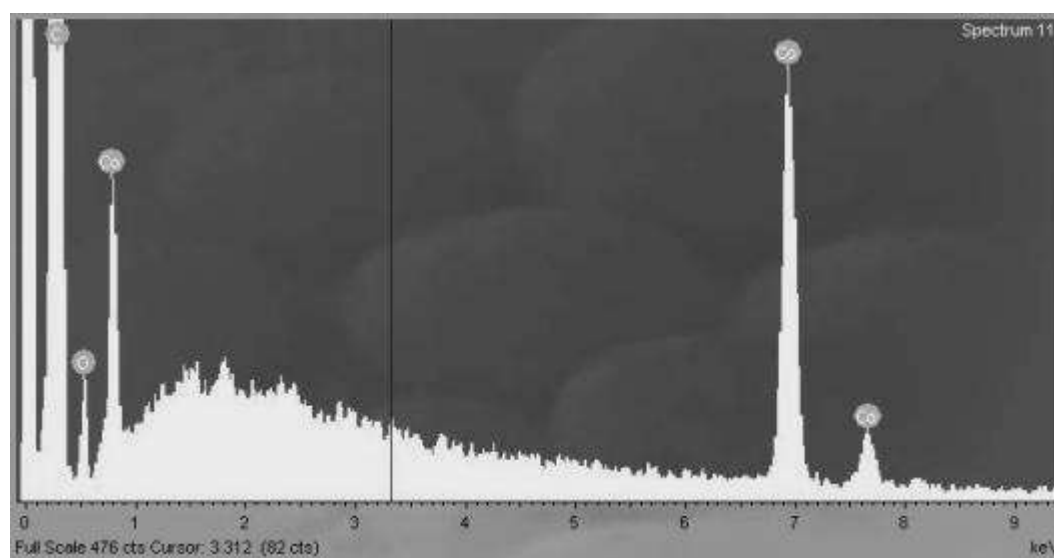


Figura 106. EDS de les nanofibres amb òxid de cobalt.

(b) Segon cas CNF amb òxid manganès.

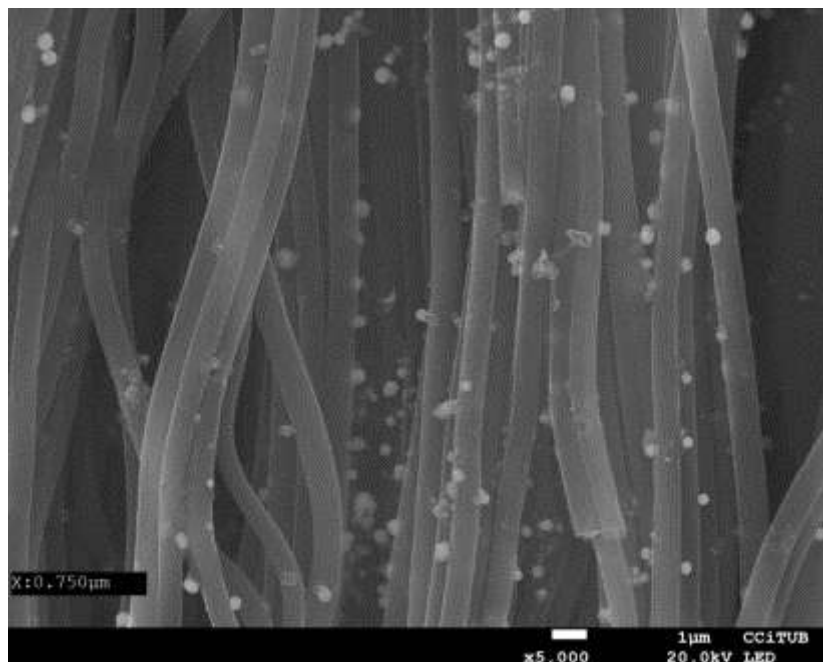


Figura 107. Nanofibres amb òxid de manganès.

(c) Tercer cas, CNF amb manganès i níquel

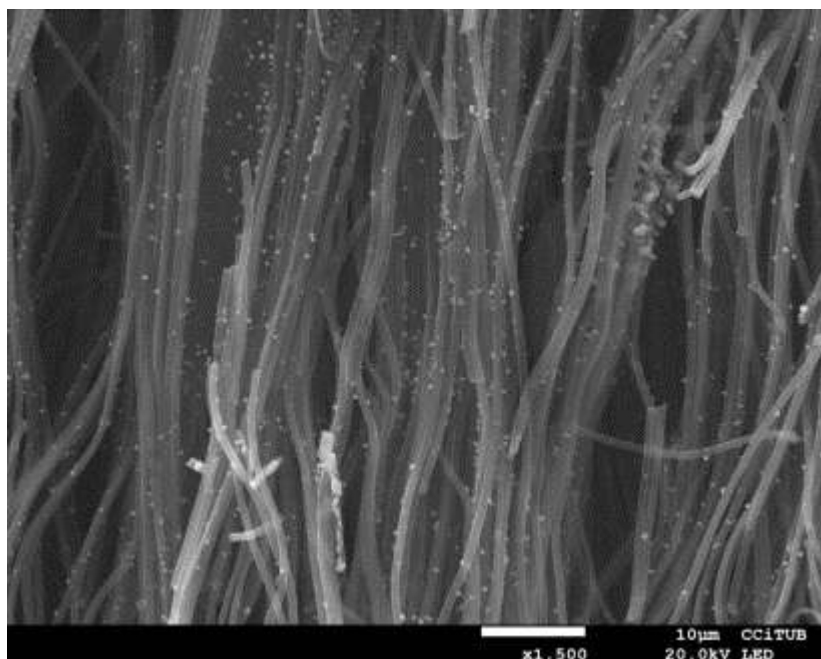


Figura 108. CNF amb òxid de manganès i níquel

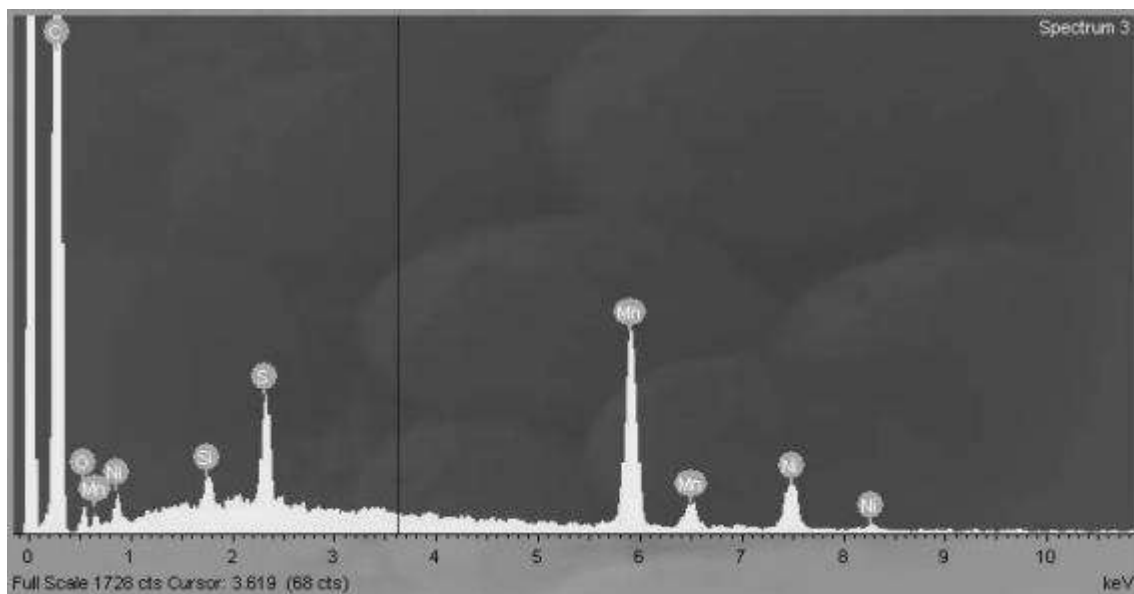


Figura 109. EDS de les nanofibres, es pot observar clarament la presència del manganès i el níquel.

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	Si	S	Mn	Ni	O	Total
Spectrum 2	Yes	26.77	0.03	0.13	0.89	0.28	71.89	100.00
Spectrum 3	Yes	26.18	0.08	0.30	1.73	0.73	70.98	100.00
Mean		26.47	0.06	0.21	1.31	0.51	71.44	100.00
Std. deviation		0.42	0.03	0.12	0.60	0.32	0.65	
Max.		26.77	0.08	0.30	1.73	0.73	71.89	
Min.		26.18	0.03	0.13	0.89	0.28	70.98	

All results in weight%

(d) Tape casting de nanofibres de carbó proporcionades per (FAE)



Figura 110. FAE free-standing carbon film.

Per la fabricació dels condensadors, s'ha implementat una cel·la simètrica formada per dos elèctrodes de disc de 14 mm de diàmetre fets amb el film de nanofibres, com a dielèctric i separador, en el cas de FAE s'ha fet servir una membrana orgànica de Kodoshi, en l'assaig fet al IREC el dielèctric i separador es una membrana de Fumatech aiximateix s'han fet servir una membrana de Nafion i s'ha comparat amb una membrana de cel·lul·losa. Els millors resultats s'han obtingut amb la membrana de Fumatec obtenint unes capacitats superiors als 50 F/g.

Per caracteritzar les mostres s'han fet assajos de voltametria cíclica de 0 a 2.3 V. Com a dielèctric s'ha fet servir una dissolució 1M de tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4BF_4) en acetonitril (ACN). El cicle d'escombrada va ser de 2, 5, 10, 25 i 50 mV/s. Velocitat 5mV/s amb una diferencia de potencial entre 0 i 2,3V en 1M Et_4BF_4 / ACN.

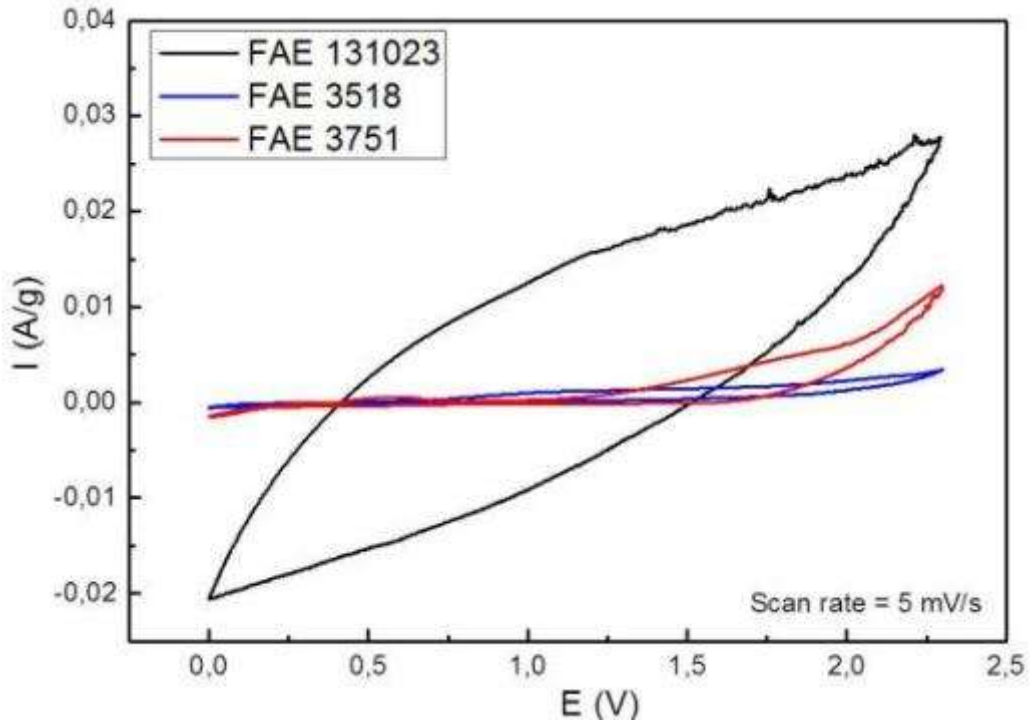


Figura 111: Voltametries cícliques de cel·les amb elèctrodes de carbó (FAE).

carbon/electrode	Active weight (mg)	separator	E_{ocv} (V)	voltage (V)	v (mV/s)	I (mA)	t (min.)	C (F/g)
FAE 131023	48,39	kodoshi	0,00	2,3	50	0,31	0,77	0,26
FAE 131023	48,39	kodoshi	0,00	2,3	25	0,48	1,53	0,79
FAE 131023	48,39	kodoshi	0,00	2,3	10	0,41	3,83	1,70
FAE 131023	48,39	kodoshi	0,00	2,3	5	0,66	7,67	5,48
FAE 3751	27,64	kodoshi	0,00	2,3	50	0,02	0,77	0,03
FAE 3751	27,64	kodoshi	0,00	2,3	25	0,02	1,53	0,06
FAE 3751	27,64	kodoshi	0,00	2,3	10	0,03	3,83	0,22
FAE 3751	27,64	kodoshi	0,00	2,3	5	0,01	7,67	0,15
FAE 3751	27,64	kodoshi	0,00	2,3	2	0,01	19,17	0,20
FAE 3518	25,10	kodoshi	0,00	2,3	50	0,02	0,77	0,03
FAE 3518	25,10	kodoshi	0,00	2,3	25	0,01	1,53	0,05
FAE 3518	25,10	kodoshi	0,00	2,3	10	0,02	3,83	0,20
FAE 3518	25,10	kodoshi	0,00	2,3	5	0,03	7,67	0,48
FAE 3518	25,10	kodoshi	0,00	2,3	2	0,02	19,17	0,70

Taula 10. Resum dels assajos efectuats amb el Tape casting [gentilesa de FAE]

Un estudi proposa fer un tractament amb permanganat potàssic (KMnO_4) i àcid sulfúric (H_2SO_4) per produir heptoxid de manganès (MnO_7), aigua (H_2O) i sulfat de potassi hidrogenat (KHSO_4)₂.

Fourier transmission Infrared spectroscopy (FTIR)

L'objectiu d'aquest assaig es determinar com es el polímer que aglutina les nanofibres. El film s'ha dissolt en DMF i la mescla s'ha centrifugat a 14000 rpm durant 15 minuts, finalment s'ha mesclat amb KBr per obtindre una mostra i analitzar-la amb el FTIR, del assaig es pot observar que apareixem pic de caboximetil cel·lulosa (CMC).

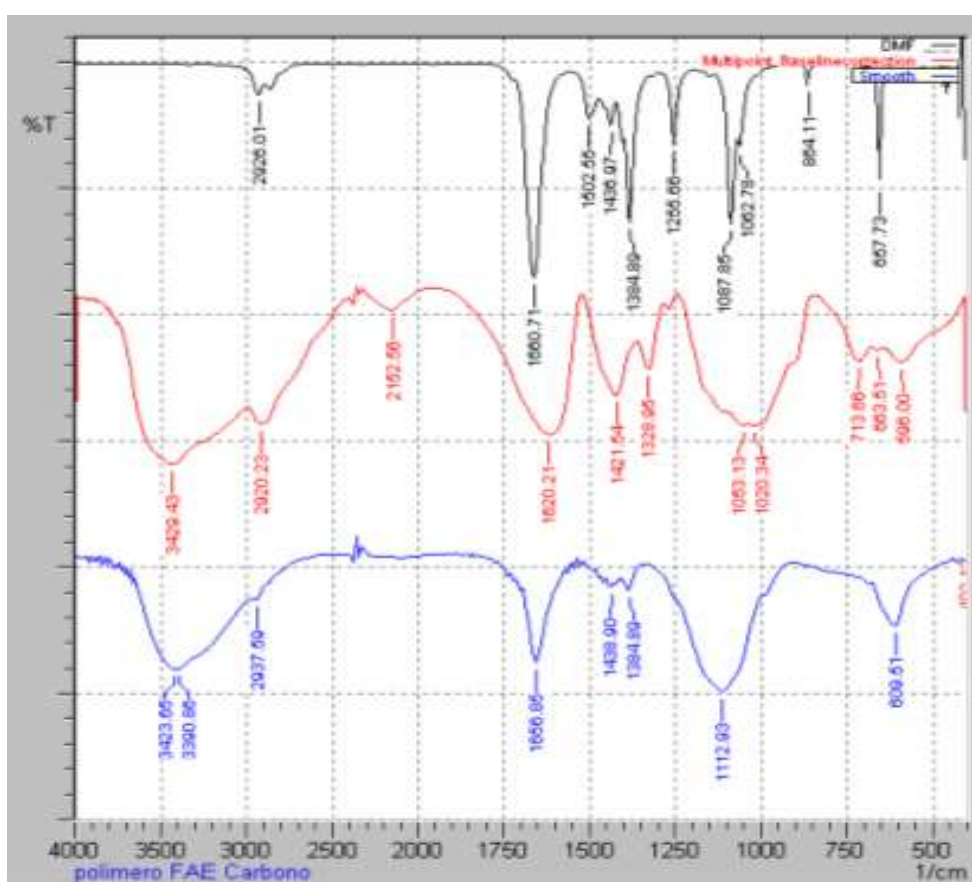


Figura 112. FTIR de DMF (negre), CMC (vermell) i FAE131023 (blau).

Caracterització física dels films de nanofibres de carbó.

Anàlisi termogravimetric (TGA)

En les instal·lacions de FAE s'ha analitzat la flexibilitat i estabilitat dels films a diferents temperatures.

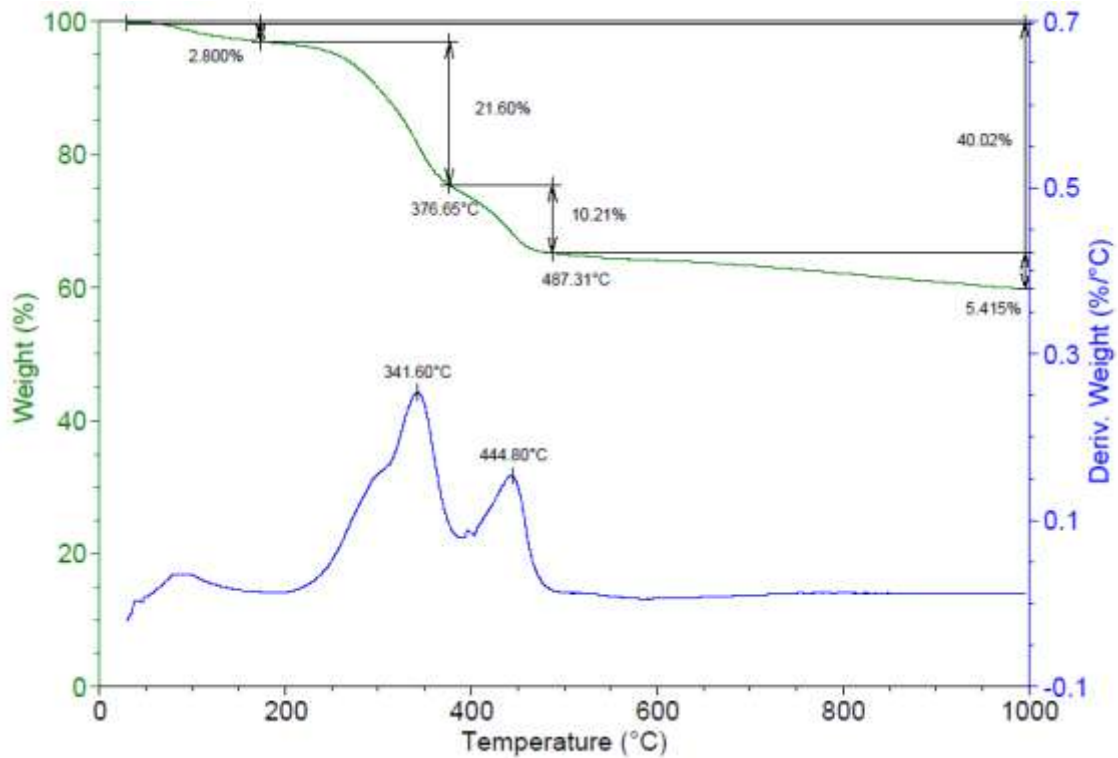


Figura 113. TGA de FAE131023

Del assaig s'ha obtingut que el 30% en pes del film esta format per matèria orgànica, un 3% es aigua. La degradació dels additius es poden observar a temperatures entre 190 i 340°C i entre 340 i 445°C per un segon cas.

En l'estat del art, s'ha trobat un procés per afegir òxids metàl·lics, en concret òxid de manganès a les superfícies carbonoses, el procés consisteix en tindre en immersió les nanofibres en un bany de permanganat de potassi i àcid sulfúric. Aquest tractament provoca el dipòsit de nanopartícules en la superfície del material. Per comprovar si es correcte, s'ha fet la caracterització del material tractat. Es pot observar en la figura 114, que apareixen nanopartícules en la superfície però la estructura de nanofils ha desaparegut.

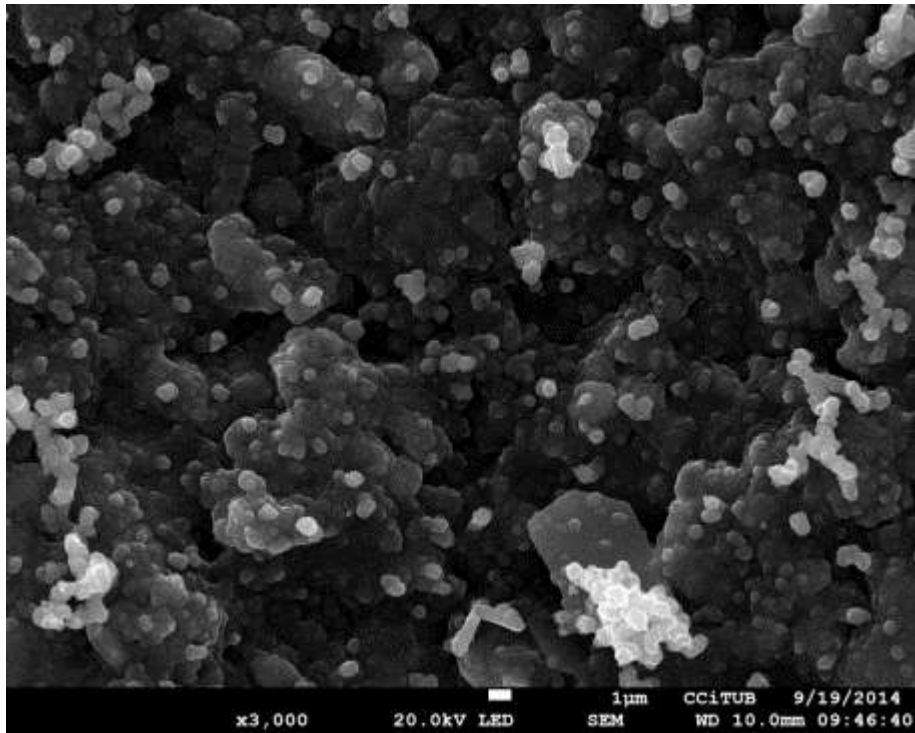


Figura 114. Tape de nanofibres després del tractament.

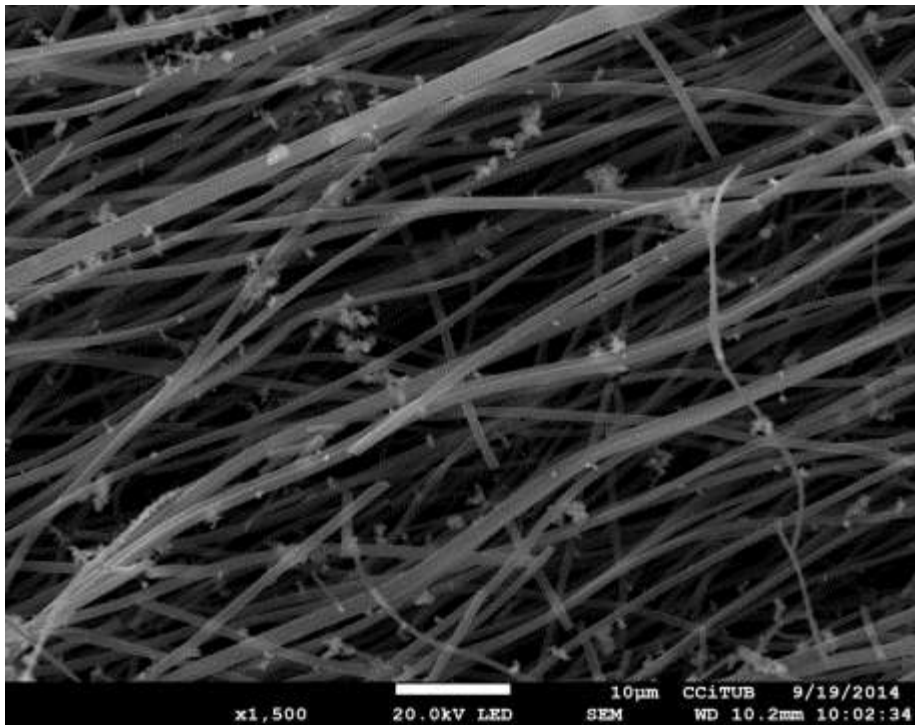


Figura 115. Nanofibres ce carbó fabricades per electrospinning, després del tractament.

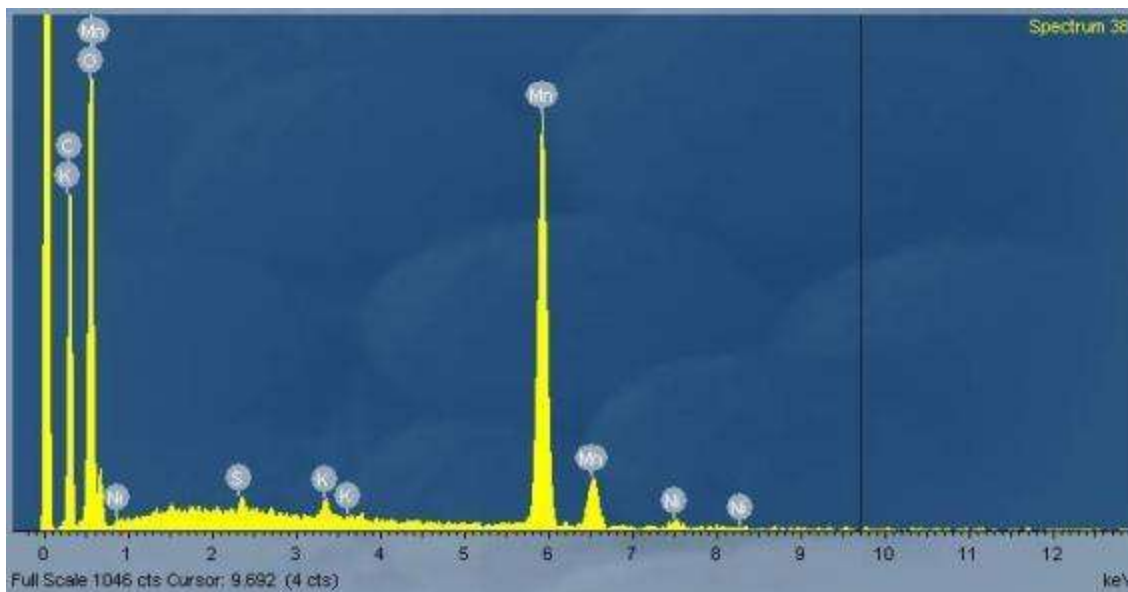


Figura 116. EDS de les nanofibres després del tractament.

Podem observar en la figura 115, que la estructura de nanofibres carbonitzades, s'ha mantingut i apareixen nanopartícules que el espectre EDS (figura 116) defineix com manganès.

Caracterització electroquímica

L'objecte del assaig es triar la millor combinació de elèctrode i electròlit, per fer l'assaig el primer que s'ha fet es preparar les cel·les, els elèctrodes son en forma de disc de 3 cm² i amb una massa mitja de uns 40 mg, els elèctrodes s'han obtingut a partir de una làmina de nanofibres grafitizadas, s'han provat diferents electròlits (KOH) i (H₂SO₄) amb concentracions molars 1M fins a 6M, el millor resultat obtingut s'ha trobat amb uns solució de H₂SO₄ 6M.

S'ha muntat una cel·la simètrica amb dos elèctrodes i una membrana com a separador i conductor iònic. Per altre part també s'ha fet la caracterització amb una configuració de tres elèctrodes que ens permetrà entendre millor els processos de moviment de carregues elèctriques que es produeixen dintre del rang de potencial de treball. La cel·la de tres elèctrodes esta formada per l'elèctrode de treball (carbó), un elèctrode de referència (Ag/AgCl) i un contraelectrode (barra de grafit).

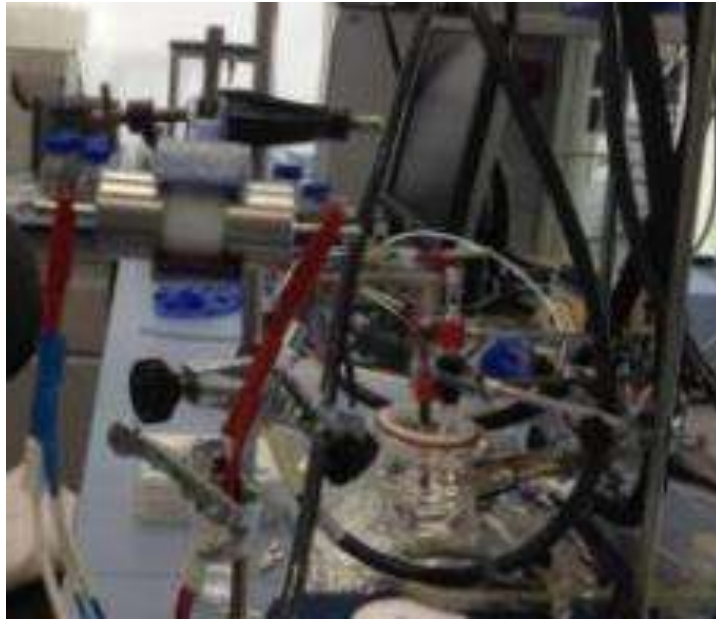


Figura 117. Mesura a tres elèctrodes amb cel·la electroquímica

S'han sotmès les mostres a un anàlisi de voltametria cíclica i a un test de carrega/descarrega.

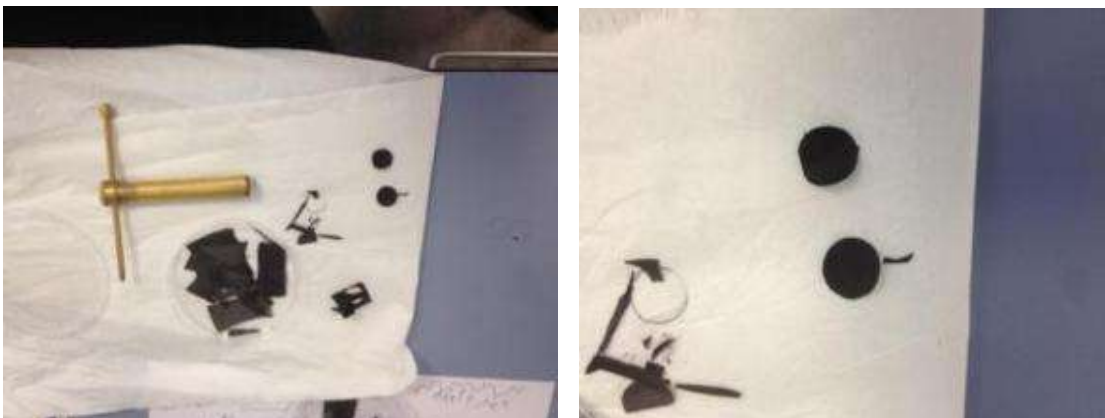


Figura 118 a) i b) teixit de nanofibres carbonitzades per la fabricació d'elèctrodes. Mida CR2032



Figura 119. Detall dels elèctrodes preparats per la cel·la Swagelok.



Figura 120. Cel·la preparada per fer les mesures a dos elèctrodes.



Figura 121. Detall de la cel·la preparada, el separador es un mat de fibra de vidre.

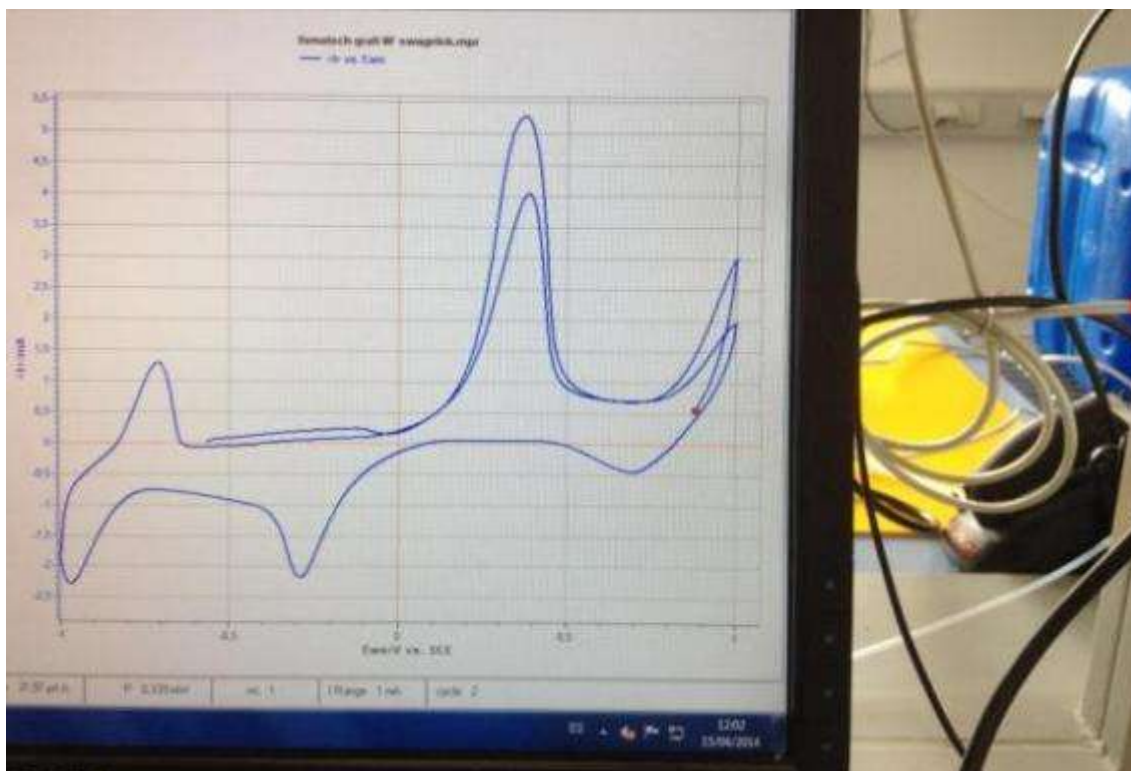


Figura 122. Assaig en curs. En aquest cas voltametria cíclica, s'observen efectes de pseudocapacitat mol marcats.

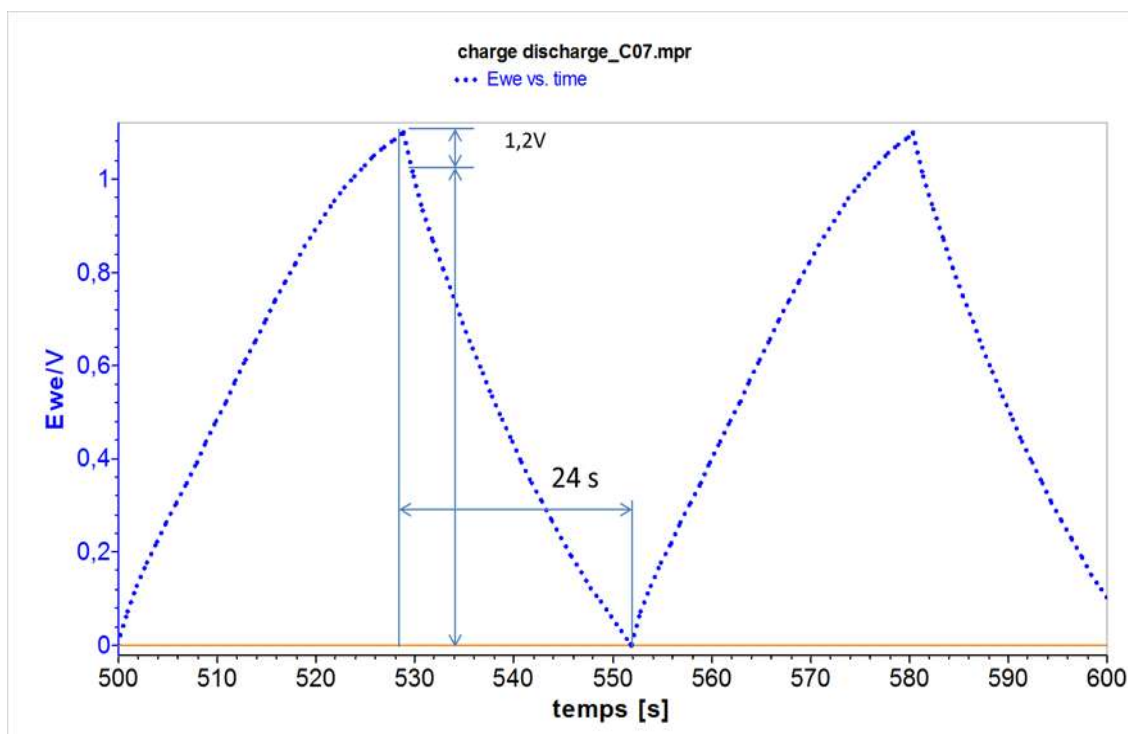


Figura 123. Carrega i descarrega amb CFNs i MnO₂ en electròlit àcid.

Corba de carrega i descarrega cíclica, CCD amb un corrent fix de 5 mA, el valor de capacitat es de 0,12F, En aquest cas el valor de capacitat especifica es de 60F/g.

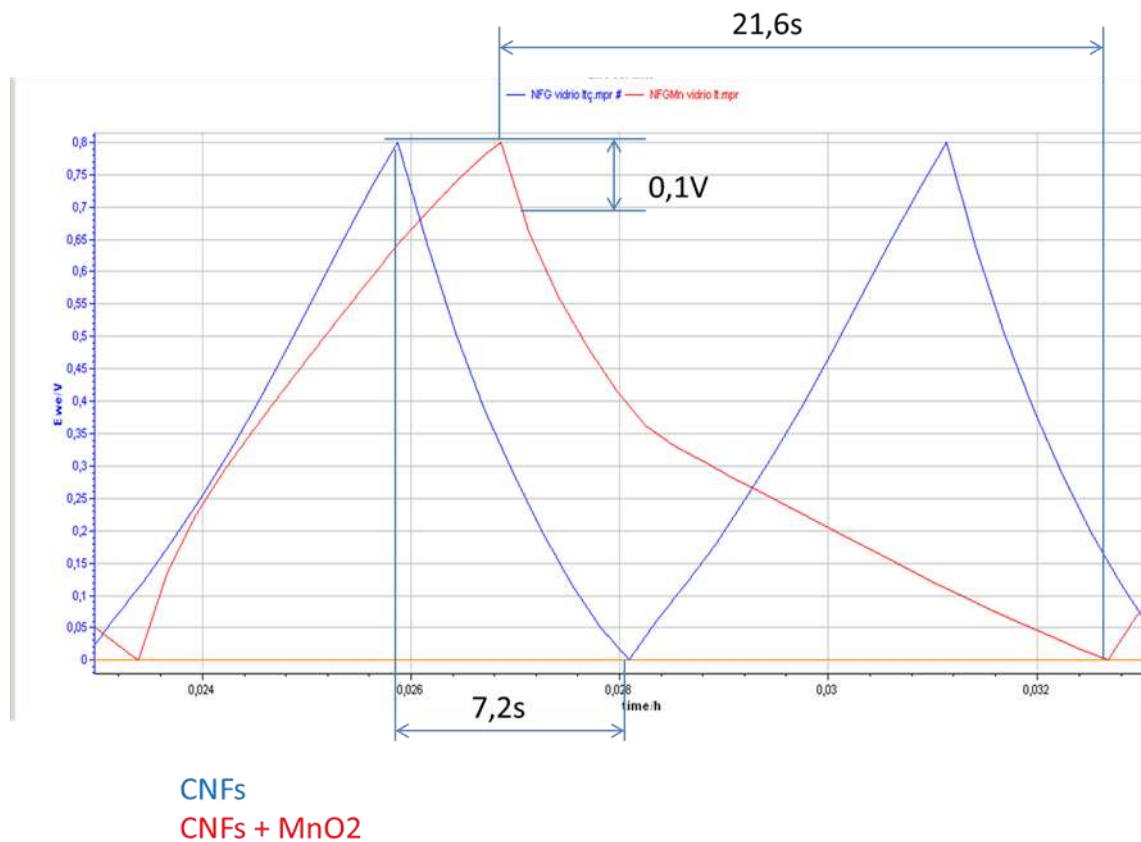


Figura 124. Comparativa entre el condensador amb nanofibres i sense.

Comparativa entre CNFs i CNFs amb MnO₂ en medi àcid, es pot observar que la capacitat es multiplica per un factor 3 al afegir el òxid de manganès, aquest efecte es pot atribuir a la pseudocapacitat, en aquest cas la capacitat especifica seria de 154F/g.

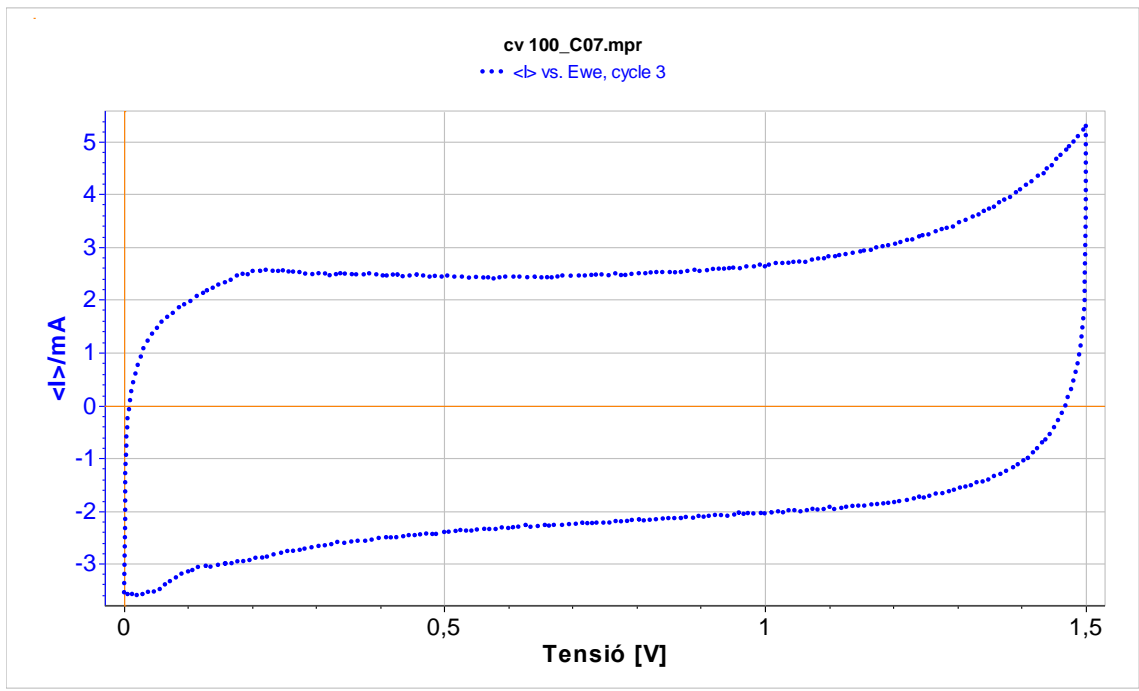


Figura 125. Voltametria cíclica de la cel·la anterior (CNF+MnO2)

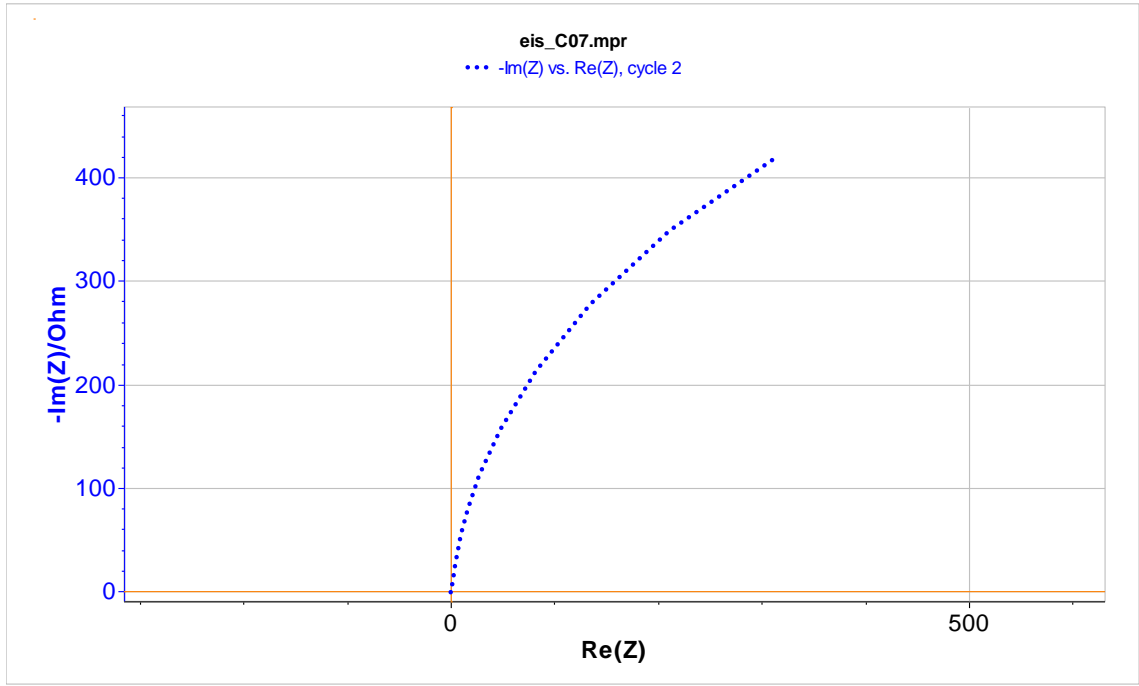


Figura 126. EIS de la mostra (CNF+MnO2)

CNFs amb MnO_2 fent servir KOH com a electròlit

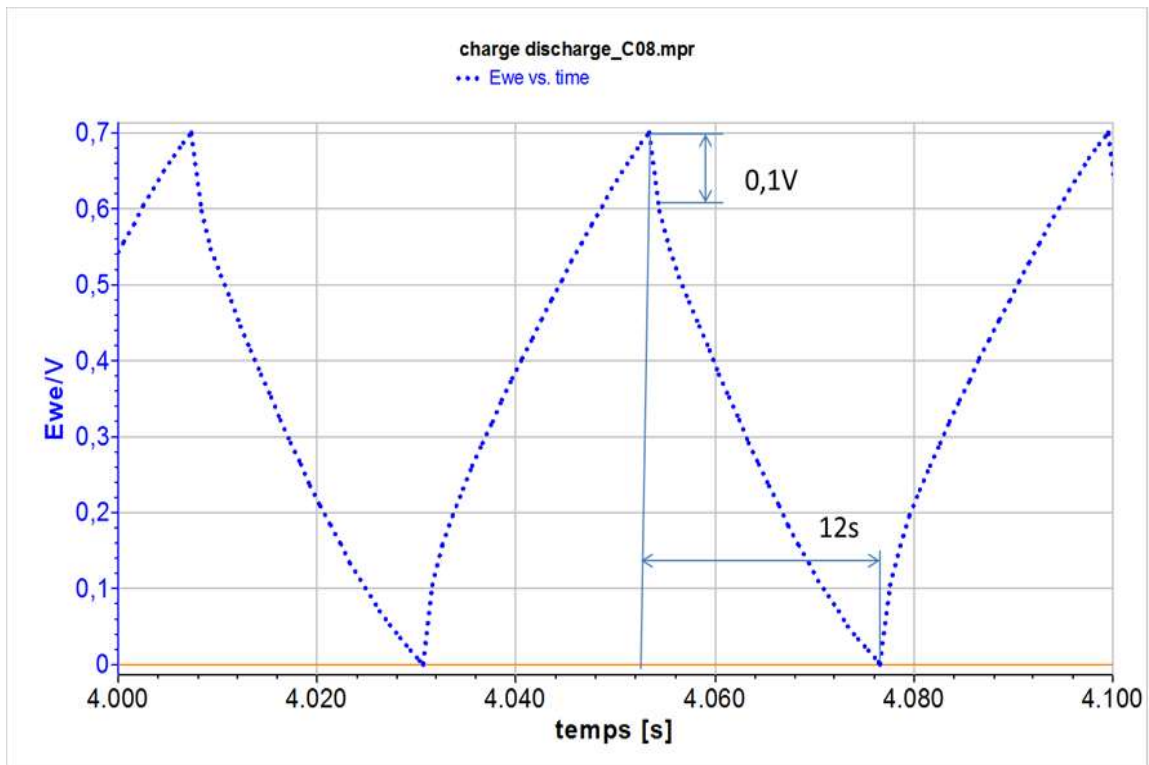


Figura 127. Amb KOH (6M)

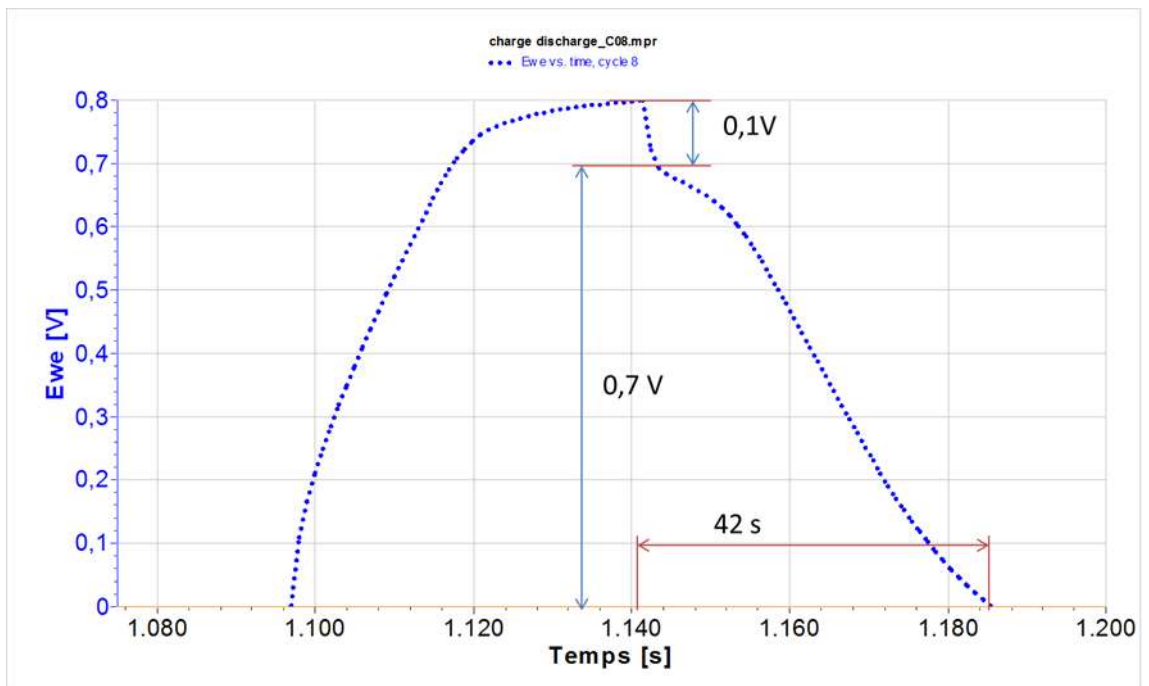


Figura 128. Amb H_2SO_4 (3M)

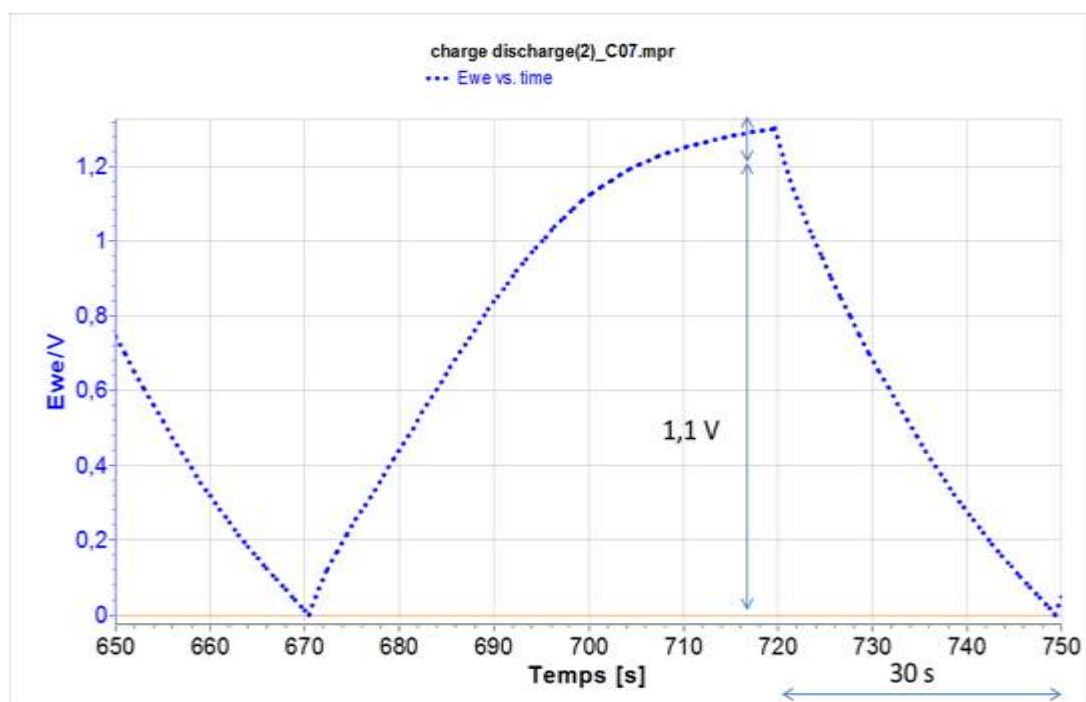


Figura 129. Amb H_2SO_4 (3M), Tape CNF + MnO_2

Destacar en la figura 132, el tape casting de nanofibres, una vegada sotmès al tractament amb permanganat potàssic i àcid sulfúric, la capacitat de la cel·la es de 100 mF. En funció de la massa activa (4 mg); presenta una capacitat de 25 F/g.

En el cas d l'electròlit àcid la capacitat es major. Encara que resulta agressiu per els metalls.

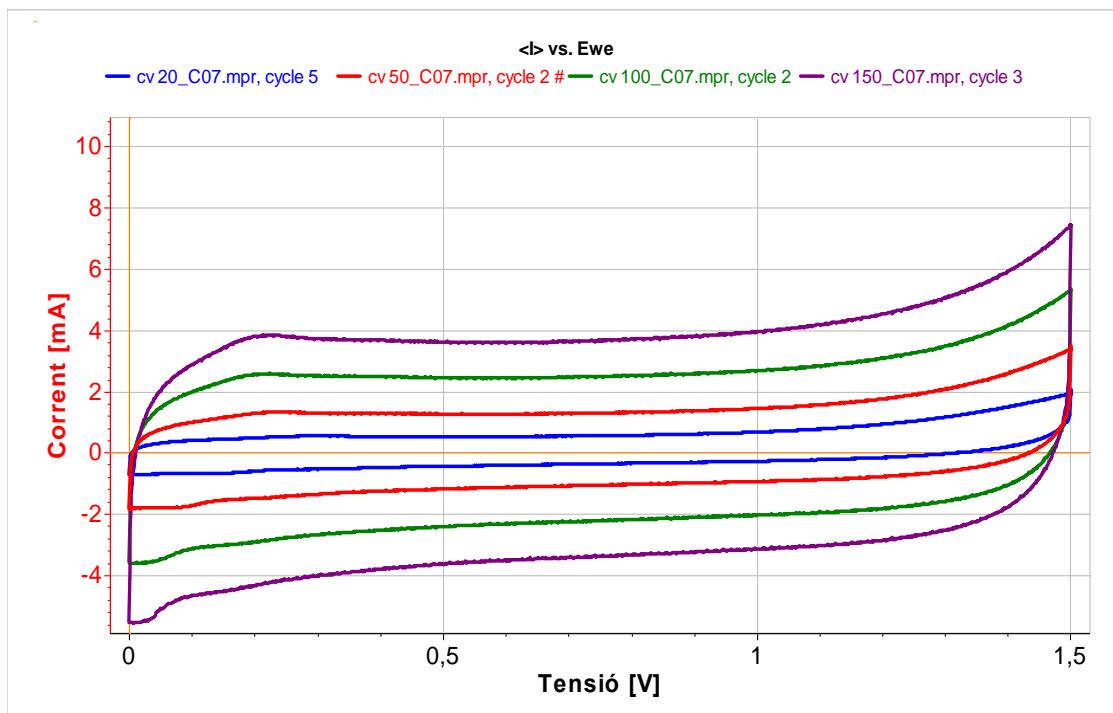


Figura 130. Voltametria cíclica CNF+MnO₂ electròlit H₂SO₄ amb diferents rampes de tensió (20, 50, 100, 150 mV/s)

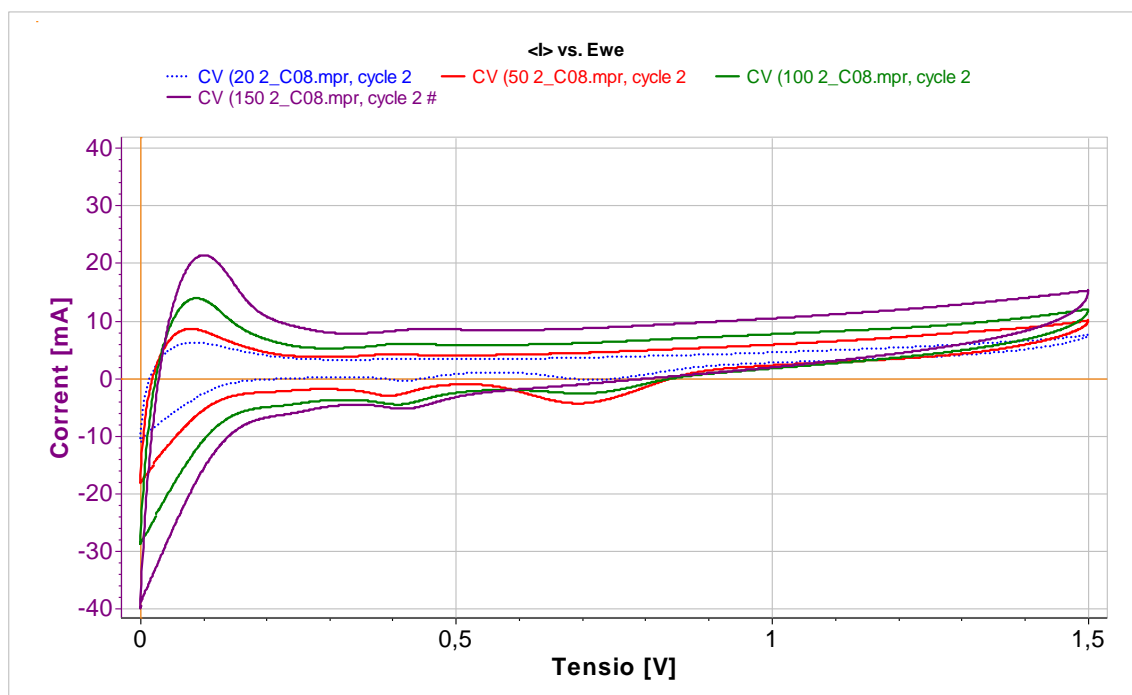


Figura 131. Voltametria cíclica CNF+MnO₂ KOH, diferents rampes de tensió (20, 50, 100 i 150 mV/s).

Entre la figura 130 i 131 podem observar les diferències que apareixen al canviar l'electròlit.

Com a proposta de millora es podria aplicar el mètode de compressió proposat en la patent 20090195961 que permet millorar la integració en la nanoescala entre els electròlits i els elèctrodes de carboni i així aconseguir una xarxa de transport continu d'ions, s'han presentat supercondensadors basats en aquesta tècnica, que arriben a una densitat d'energia de 60 Wh per litre⁴⁰. S'han aconseguit densitats d'energia de fins a 50,6 Wh/kg amb supercondensadors asimètrics fabricats amb hidròxid de níquel (Ni(OH)₂) (ànode) i nano flocs de CNT per potenciar l'efecte de la pseudocapacitat⁴¹.

Optimització de les tecnologies de fabricació.

Al parlar de les propietats de les capes primes d'un material s'ha de tindre en compte la relació superfície/volum i com això modifica les forces d'enllaç provinents en totes direccions dels àtoms pròxims, però això no passa en els àtoms de la superfície, apareix una asimetria en la direccionalitat de les forces d'enllaç, això fa que els estats energètics dels àtoms en la superfície sigui diferent als del interior, el gruix del material perquè sigui considerat capa prima, es aquell en el que els fenòmens de superfície predominen respecte als de volum en les propietats del material, aquest gruix pot estar entre desenes de nanometres i algunes micres.

Quan un metall contacta amb un conductor iònic sòlid o líquid. Es produeix una acumulació de carregues electrostàtiques, en ambdós cares de la interfase, creant una doble capa elèctrica. No es produeix transferència de carrega a través de l'electròlit i el corrent que es pot observar al llarg d'aquest procés es un corrent de dislocació debut al canvi de les carregues, elèctrode idealment polaritzat. Per tant, aquest procés no es faradaic i l'acumulació de carrega també es poden produir per transferència d'electrons que produeixi canvis en l'estat d'oxidació en els materials electrostàtics segon les lleis de Faraday en lo referent als potencials de l'elèctrode.

En la tecnologia d'impressió i deposició ink-jet es tracta d'utilitzar màquines específicament desenvolupades per poder realitzar dipòsits de tintes especials sobre

⁴⁰ "Method And Device For Storing Electricity In Quantum Batteries - Patent Application". Faqs.org. Retrieved 2013-05-30. Inventors: Rolf Eisenring (Oberengstringen, CH), IPC8 Class: AH01G430FI, USPC Class: 3613014, Class name: Electrostatic capacitors fixed capacitor stack, Publication date: 2009-08-06, Patent application number: 20090195961

⁴¹ "Wiley: Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties - Kim Kinoshita". Eu.wiley.com. Retrieved 2013-05-24.

diferents substrats. En aquesta tecnologia es requereix el desenvolupament de l'equipament específic (capçals d'impressió), així com de les tintes amb les propietats desitjades (conductores, dielèctriques, semi conductores,...) per tal de imprimir diferents capes per obtenir un dispositiu o un component electrònic.

Permet la deposició de recobriments prims amb una bona resolució. La quantitat de material que es necessita per omplir els capçals d'impressió és petita en comparació amb altres tècniques d'impressió i això afavoreix l'ús de materials amb un preu elevat o que es degradin fàcilment. Alguns exemples són els polímers conductors. A més permet controlar molts paràmetres que afecten a la deposició com la temperatura, el gruix del substrat i mitjançant una càmera permet el control de la morfologia de la gota d'impressió durant el procés de deposició. En aquest treball s'ha explorat l'ús de tintes de nanoparticules de grafit, proporcionades per l'empresa Torrecid, per a la fabricació dels elèctrodes per supercondensadors, la avantatge més gran està en que es un procés fàcilment escalable i es fa servir una quantitat mínima de material, per altre part es pot imprimir directament a sobre del circuit imprès, aprofitant la capa de coure com col·lector de corrent.

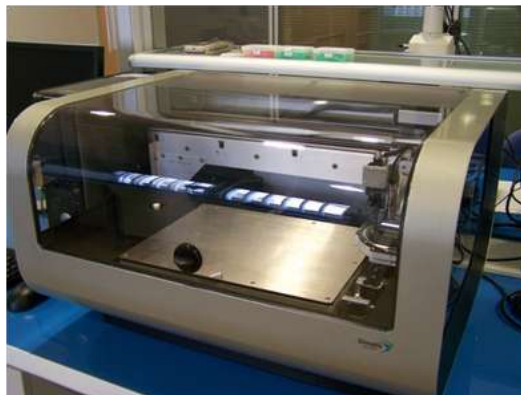


Figura 132 Imatge impressora Inkjet Dimatrix DMP-2800

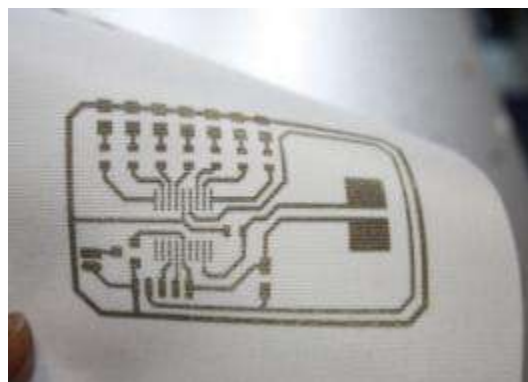


Figura 133 Circuit electrònic per impressió Inkjet de tintes conductores

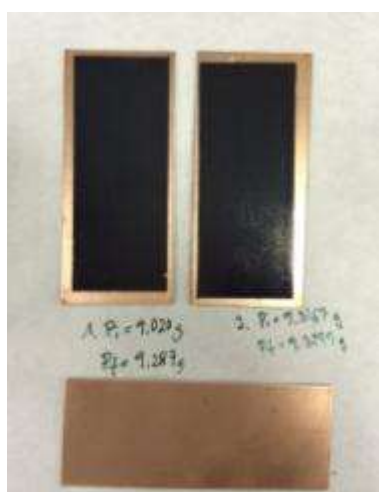


Figura 134. Elèctrodes impresos amb tinta de grafè directament sobre el circuit imprès.

Conclusions:

- i. En aquest capítol s'han caracteritzat les característiques i el comportament de supercondensadors comercials com a referència per conèixer i determinar a fons els detalls de la implementació d'una tecnologia de fabricació tant del material actiu com dels elements més estructurals, separadors, i/o encapsulament.
- ii. S'han proposats dues vies basats en nanomaterials per obtenir els materials actius pels elèctrodes. La primera ha estat basada en materials nanocarbonosos proporcionat per l'empresa FAE S.A. en forma de capes primes flexibles i nanopartícules de grafit.
- iii. Per la primera línia, s'ha explorat la via de la fabricació dels supercondensadors per Inkjet fent servir tinta de nanopartícules de grafit i aplicant un tractament per incrementar la porositat del elèctrode amb KMnO_4 i H_2SO_4 . Fent servir la voltametria cíclica s'ha determinat que la capacitat després del tractament supera els 20F/g que comparats amb els 0,2F/g obtinguts sense cap tractament, representa una millora.
- iv. La segona línia ha consistit en la fabricació directa de les nanofibres carbonoses per la que s'ha implementat una ruta d'obtenció de les nanofibres per la tècnica d' "electrospinning" determinant els paràmetres de dipòsit .
- v. S'han estudiat les rutes de tractament tèrmiques i processat per optimitzar les característiques de les fibres especialment la seva flexibilitat i la seva conductivitat elèctrica. S'han obtingut resistivitats per sota del $0.015 \Omega/\text{cm}^2$ amb fibres processades per la seva utilització en la fabricació d' elèctrodes per supercapacitors.

S'han estudiat diferents tractament d'activació especialment l'ús d'additius consistents en diverses nanopartícules d'òxids metàl·lics , havent-se obtingut els millors resultats amb l'ús de MnO_2 que han permet arribar a estimar a partir de les dades de test i validació de la tecnologia a confirmar dispositius amb capacitats del ordre de més de

154F/g, que normalitzat per l'àrea es $197\text{F}/\text{cm}^2$. L'energia es pot calcular a partir de l'expressió: $E_{\text{max}} (\text{Wh}) = (1/2 C \cdot V_{\text{R}}^2) / 3600$.

Resultant $0,034\text{Wh}/\text{cm}^2$ i $0,03\text{Wh}$ per gram de material actiu, per poder comparar amb els supercondensadors comercials existents; per exemple, si ho comparem amb el BCAP0310 de MAXWELL, aquest dispositiu té una capacitat de 310F, ESR de 2,2 mΩ, tensió de treball 2,7V amb una massa de 60g, però no són valors que es puguin comparar directament perquè el fabricant proporciona el pes total del dispositiu. Malgrat això, en⁴² es pot trobar que la tecnologia BoosCap de MAXWELL presenta 130F/g.

Si comparem els resultats obtinguts amb l'estat del art⁴³, la capacitat obtinguda, fent servir el mateix electròlit, però fent servir grafè com material actiu, va ser de 140F/g amb una potència específica de $0,019\text{W}/\text{cm}^2$, aquest mateix autor, canviant l'electròlit per un conductor iònic (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄)) la capacitat va resultar de 276F/g amb una finestra de tensió de 4V. En la proposta de futurs treballs, es proposa fer aquest canvi, cosa que pot representar una millora de 100% dels valors de capacitats obtinguts.

- vi. A partir dels treballs tecnològics duts a terme s'ha implementat un full de ruta per la síntesis i producció d'elèctrodes Aixa com el seu processat per la implementació completa de dispositius supercapacitat pensats pels rangs de les aplicacions de captura d'energia residual de l'ambient subjecte de la present memòria.

⁴² Candelaria S et al, *Nanostructured carbon for energy storage and conversion*, *Nano Energy* (2012) 1, 195-220

⁴³ El-kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. *Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors*. *Science* 335, 1326–1330 (2012).

Bibliografia

- GAMRY** GAMRY, Testing Super-Capacitors: Part 2 - CCD and Stacks, GAMRY application note.
- Baiju2014** Baiju Vidhyadharan, Nurul Khayyriah Mohd Zain, Izan Izwan Misnon, Radhiyah Abd Aziz, Jamil Ismail, Mashitah M. Yusoff, Rajan Jose, High performance supercapacitor electrodes from electrospun nickel oxide nanowires, *Journal of Alloys and Compounds* 2014.
- Béguin2013** Béguin, F, Supercapacitors, materials, system and aplicaciones, 2013.
- Chengjun2009** Chengjun X, et al, Asymmetric Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitors in Mild Aqueous Electrolytes Containing Alkaline-Earth Cations *J. Electrochem. Soc.* 2009 156(6): A435-A441.
- Conway1999** Conway, B.E.; "Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and technological applications". Kluwer Academic/Plenun Publishers. New York 1999.
- Epifani2009** Epifani M, T Chávez-Capilla, T Andreu, J Arbiol, J Palma, JR Morante, Surface modification of metal oxide nanocrystals for improved supercapacitors, *Energy & Environmental Science* 2012 5 (6), 7555-7558
- Flox2013** Flox C., Skoumal, Rubio-Garcia, Andreu T, Morante JR, Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries *Applied Energy* 2013.
- Frackowiak2001** Frackowiak, E.; Béguin, F. , "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors"; *Carbon*. 2001, 39,937.
- Hengzhao2013** Hengzhao Yang, Zhang Ying, Analysis of Supercapacitor Energy Loss for Power Management in Environmentally Powered Wireless Sensor Nodes *IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS*, VOL. 28, NO. 11, NOVEMBER 2013
- Huang2013** Huang C, et al, Wide electrochemical window of supercapacitors from coffee bean-derived phosphorus-rich carbons, *ChemSusChem* 2013
- Khomenko2005** Khomenko V., E. Frackowiak, F. Béguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotube composite electrodes using different cell configurations, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2499.
- Maxwell** Maxwell Technologies Test Procedures for Capacitance, ESR, Leakage Current and Self-Discharge Characterizations of Ultracapacitors, Application note.
- Mengqiang2004** Mengqiang Wu, Graeme A. Snook, George Z. Chen, Derek J. Fray, Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors. *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 499-504 => explica como depositar MnO₂ sobre grafito mediante baño con permanganato 0.5M
- Nataraj2013** Nataraj S.K., Song Q. Thin, Flexible Supercapacitors Made from Carbon Nanofiber Electrodes Decorated at Room Temperature with Manganese Oxide Nanosheets, *Journal of Nanomaterials*, (2013)
- Puigcorbe2003** Puigcorbe J., D. Vogel, B. Michel, A. Vila, I. Gracia, C. Cane, J.R. Morante, Thermal and mechanical analysis of micromachined gas sensors, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 13 (2003) 548–556.
- Sukla2000** Shukla K., Sampath, Vijayamohan, Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries, *Curr. Sci.*, 79, 1656-1661 (2000)

- Taberna2003** Taberna P.L., Simon P, Fauverque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors *J. Electrochem. Soc.* 2003 150(3): A292-A300
- Tashima2013** Tashima D., Mesoporous graphitized Ketjenblack as conductive nanofiller for supercapacitors, *Materials Letters* 110(2013)105–107.
- Weddell2011** Weddell A. et al, Accurate Supercapacitor Modeling for Energy-Harvesting Wireless Sensor Nodes *IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS*, 2011
- Xiao2014** Xiao Y et al, Electrolyte and composition effects on the performances of asymmetric supercapacitors constructed with Mn₃O₄ nanoparticles graphene nanocomposites, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 926e933

5. Desenvolupament d'aplicacions portables i autònomes

En els capítols anteriors s'han estudiat tant els transductors com els elements per l'emmagatzematge d'energia, en aquest capítol s'estudiarà la integració del conjunt per aconseguir una prova de concepte del conjunt. Definint com a sistema autònom, aquell que no necessita cap font d'alimentació externa i té capacitat per fer la tasca encomendada tant pel que fa a la captura i processat de dades com a les comunicacions.

Revisant el estat de la tècnica referent als sistemes autònoms i atès al interès que ha despertat al llarg dels darrers anys, s'han desenvolupat tota una sèrie d'aplicacions per aprofitar l'energia residual que està disponible en el lloc de l'aplicació, per alimentar sistemes autònoms, per exemple, fent servir transductors piezoelèctrics s'han dissenyat sistemes que aprofiten els vèrtex de Von Karman que es produeixen en el flux d'aire per obtenir energia i alimentar sensors autònoms⁴⁴, el sistema obtingut proporciona 100 μW que permet l'enviament de dades per part del mòdul cada 2 segons.

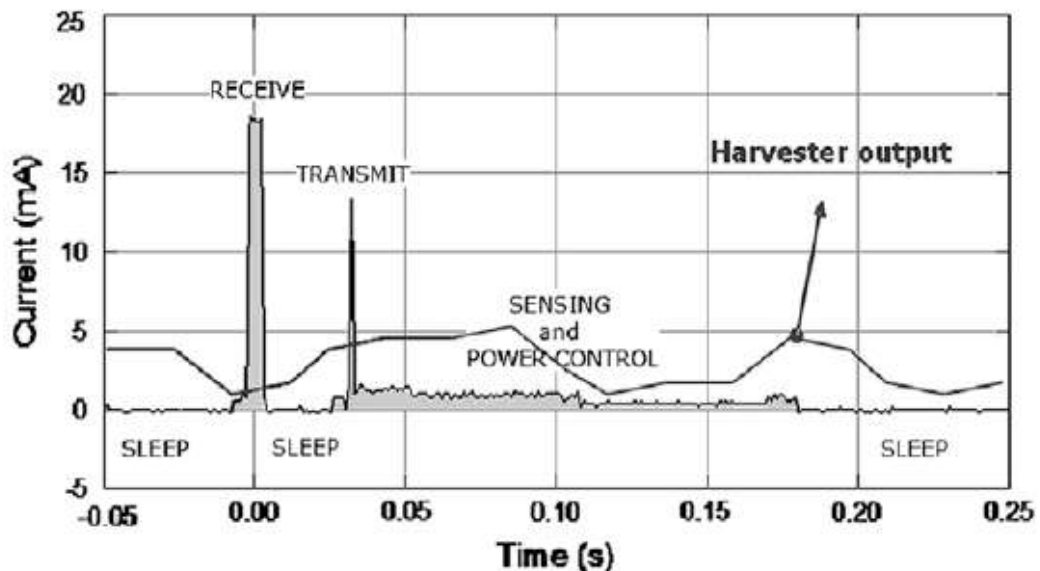


Figura 135. Consum d'un node en una xarxa de sensors autònoms.

⁴⁴ Energy Harvesting from Von Karman Vortices in Airflow for Autonomous Sensors M. Demori¹, M. Ferrari¹, V. Ferrari¹, S. Farisè², P. Poesio² ¹Department of Information Engineering, University of Brescia, Brescia, Italy ²Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Brescia, Brescia, Italy

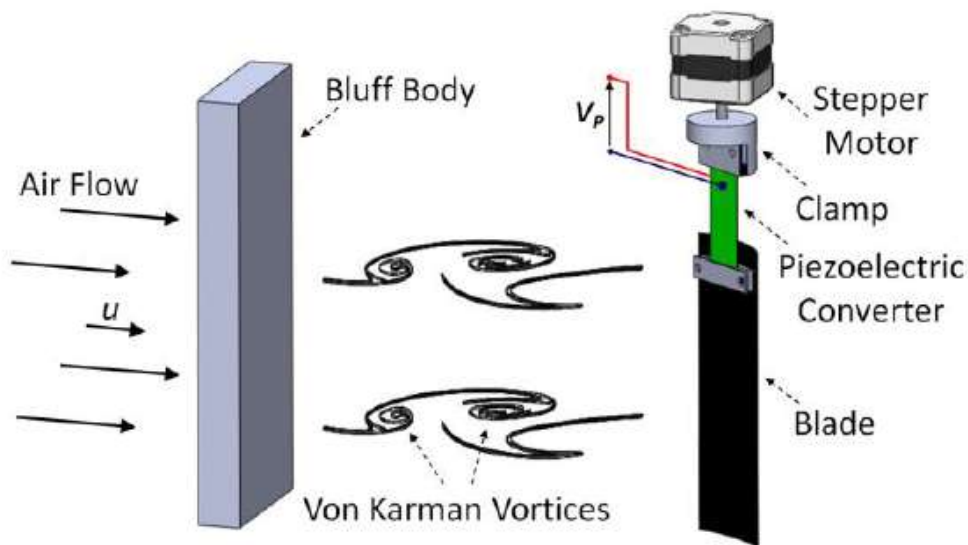


Figura 136. Sistema per l'aprofitament de l'energia cinètica del aire.

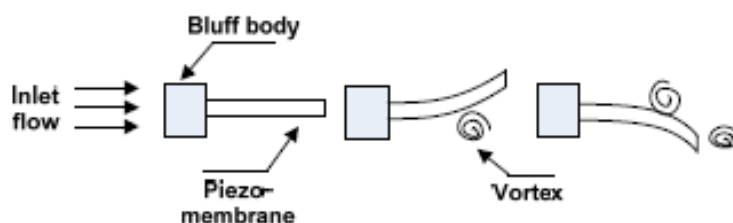


Figura 137. Sistema per l'aprofitament dels corrents d'aire.

El muntatge del demostrador consisteix en un bufador que fa circular l'aire sobre una làmina de un polímer amb propietats piezoelèctriques (PVDF). Els resultats indiquen que aquest sistema permet extreure una potència elèctrica de $1 \mu\text{w}$ quan el flux d'aire es de 2 m/s.

Pel que fa a la indústria del automòbil podem trobar⁴⁵ sistemes de pagament per autopistes (teletag) per fer un seguiment i per aplicacions de pàrking. S'han investigat

⁴⁵Comparisons of Energy Sources for Autonomous In-car Wireless Tags for Asset Tracking and Parking Applications
D. Zhu¹, L. Wang¹, J. Henaut², S. Beeby¹ ¹Electronics and Computer Science, University of Southampton, UK
²STERELA, France

tres fonts d'energies residuals en el interior del vehicles (Vibracions, tèrmica i llumínica).

S'han presentat aplicacions per enllumenat públic⁴⁶, fent servir leds, panells solars i supercondensadors com element per emmagatzemar l'energia, el condensadors son de 240 cel·les de DLCAP™ que proporcionen 2,5 V amb una capacitat de 2.300 F (les mides del condensador son 50x172 mm) això permet que el sistema d'iluminació funcioni al llarg de 14h. Sistemes de il·luminació de vies públiques fent servir transductors solars, poden proporcionar 15W al llarg de tota la nit, aquest supercaps poden funcionar mes de 10 anys amb condicions extremes (+40°C a -20°C).

Els supercondensadors no poden funcionar amb corrents alterns, son útils per aplicacions on es necessita una potència elevada en un interval de temps curt i en sistemes on hi ha un elevat numero de cicles de carga i descarrega. Els rangs de corrent van des de pocs miliampers al llarg de minuts fins a intensitat de altes per períodes de temps mes curts.

El temps que un supercondensador pot proporcionar una corrent constant es pot calcular de la següent forma:

$$t = \frac{U_{carrega} - U_{min}}{I} \quad [1]$$

Si l'aplicació necessita una potència constant (P) al llarg de un temps, aquest es pot calcular de la següent forma:

$$t = \frac{1}{2 \cdot P} \cdot C \cdot (U_{carrega}^2 - U_{min}^2) \quad [2]$$

La tensió del condensador variarà des de un màxim definit per Ucharge fins a un valor mínim definit per Umin.

⁴⁶ Sado City, Japan's Niigata Prefecture

En aplicacions on tenim fluctuacions de la carga⁴⁷, els supercaps ajuden a estabilitzar l'alimentació. Per les petites eines de ma, els supercaps permeten una carrega rapida en pocs segons⁴⁸.

El projecte EU FP7 CEWITT, intenta desenvolupar un sistema autònom de TAG inhalambric. Per això s'ha buscat quina font d'energia residual del medi es mes interessant. S'han recollit les vibracions en el interior d'un vehicle en diferent escenaris de conducció.

Per altre part també s'ha mesurat els gradients de temperatura, en un dia amb sol, s'ha mesurat un gradient de 7,2°C que proporciona una potència de 0,25 mW a partir de una cel·la Peltier de Micropelt Thermogenerator, de unes mides de 4.248×3.364×1.09mm³. La potència obtinguda es de 80mW, però en dies tapats el gradient de temperatura es únicament de 0,1°C i no funciona.

La potència obtinguda a partir de energia fotovoltaica, depèn de la il·luminació ambient i de la mida del panel, per mòduls comercials d'una mida semblant a una tarja de crèdit, la potència varia des de desenes de mW fins a valor superiors als 100mW en un dia solejat.

Com a prova de concepte es proposa fer el disseny i la implementació d'una xarxa de sensors autònoms, fent servir dues cel·les fotovoltaiques de 2,5 cm², Voc=0,5V, Isc = 60mA, en el apartat 5.1 s'ha fet la descripció del disseny.

⁴⁷ Evans Capacitor Company, High Energy Density Capacitors for Military Applications

⁴⁸ Cantec Systems, Power solutions

5.1. Xarxes autònomes de sensors per a la mesura de variables mediambientals

Les font d'energia son un dels aspectes que condicionen la vida moderna, de fet es un punt vital quan es fa referència a dispositius portables com poden ser les xarxes de sensors, la major part fan servir piles o bateries per alimentar els circuits electrònics i això crea una dependència pel que fa al manteniment i al reciclatge de les piles. Malgrat que avui en dia en el disseny electrònic prima l'eficiència en el consum d'energia, un sistema plenament autònom, ha de ser capaç d'alimentar-se directament de l'energia residual que estigui a l'abast i quedar lliure de tasques de manteniment al llarg de tota la vida útil del mòdul.

Per poder fer servir les energies residuals del medi com a font d'energia per una xarxa de sensors, es necessari tindre en compte alguns punts a l'hora de fer el disseny electrònic del node⁴⁹ prioritzant l'eficiència en el consum d'energia.

	Dia				Nit
	Sol intens		dia núvol		
	directe	ombra	núvol	pluja	llum artificial
Luminància (Lux)	41k	23k	13k	7k	6
Densitat de potència (mW/cm ²)	2,8	2,5	2,1	1,7	0

Taula 11. Condicions de luminància reals

Com a prova de concepte dels sistemes de energy harvesting i del sistema d'emmagatzematge electric, es proposa el disseny i fabricació d'una xarxa de sensors autònoms, per la mesura de variables mediambientals; temperatura, humitat, pressio atmosferica i nivell de monoxid de carbo (CO).

En l'estat de la tècnica de les xarxes inalambriques de sensors mediambientals ja es poden trobar aplicacions que funcionen amb les energies residuals del medi⁵⁰, la novetat en el nostre cas es el disseny del node fent servir la tecnologia "extreme low power" de

⁴⁹ J. Pedro Amaro, Fernando J.T.E. Ferreira. Powering Wireless Sensor Networks Nodes for Complex Protocols on Harvested Energy Conference on ENTERprise Information Systems / HCIST 2012

⁵⁰ W.-S. Jang, W. M. Healy, and M. J. Skibniewski, "Wireless sensor networks as part of a web-based building environmental monitoring system," *Automation in Construction*, vol. 17, no. 6, pp. 729-736, Aug. 2008.

Microchip, la incorporació de cel·les fotovoltaïques i l'ús del supercondensador com element per emmagatzemar l'energia elèctrica generada.

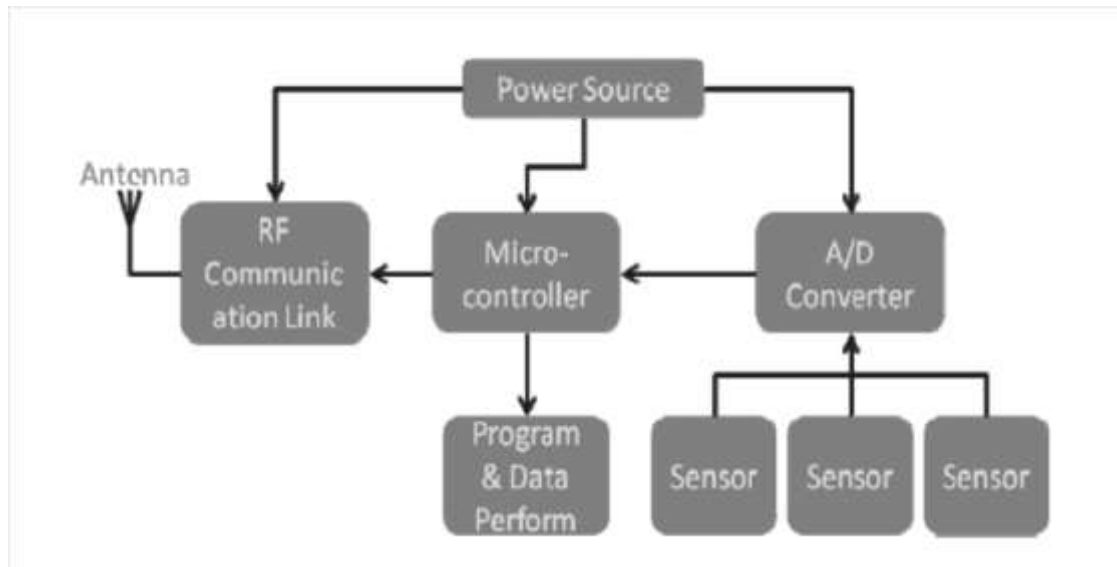


Figura 138. Diagrama de blocs del mòdul autònom

Requisits:

Al ser una xarxa autònoma, tindrà capacitat de comunicació inalàmbrica, entre els mòduls i potencialment entre el mòdul principal i un PC. Cada mòdul portarà un microcontrolador per l'adquisició dels senyals dels sensors, fer un primer processat i transmetre les dades a la xarxa. Per altre part el procesador controlarà l'energia disponible per determinar el número i durada de cicles de mesura i romandra en mode sleep la major part del temps.

Una vegada definits els requisits del sistema, s'ha de calcular i mesurar l'energia que consumeix cada part i estudiar estratègies per augmentar el temps de funcionament.

Comunicacions inalàmbriques

Es podem trobar solucions en forma modular per comunicacions entre mòduls. Per el present disseny hem triat les comunicacions Zigbee per la facilitat en la creació de la xarxa a nivell funcional.



Figura 139. mòdul zigbee de Telegesis.

ZigBee és un protocol de comunicacions inalàmbriques basades en l'estàndard IEEE 802.15.4, i que es presenta como una alternativa front a altres protocols ja existents.

L'estàndard IEEE 802.15.4 suporta múltiples topologies de xarxa: punt a punt, punt a multipunt, estrella i malla. El fet de que permeti aquesta diversitat suposa ja una avantatja front a altres xarxes inalàmbriques; como es el cas de Bluetooth i WiFi, que acostumen a presentar tipologies punt a multipunt.

En general, es pot dir que una de las principals avantatges que presenta el protocol ZigBee és que redueix el temps en el que la comunicació via radio està activa, i, por tant, redueix considerablement el consum. En el cas d'un node final, únicament ha d'estar actiu en el instant en el que es produeix l'enviament o recepció de les dades.

L'estàndard especifica que ZigBee pot treballar en tres bandes ISM: 868 MHz, 915 MHz, i la banda lliure de 2,4 GHz. La major part dels fabricants optarà per aquesta última, ja que pot fer-se servir en tot el mon.

Una altre de las característiques que es destaquen d'aquest protocol és la seva flexibilitat. Una xarxa ZigBee pot suportar fins a 64.000 nodes dependents de un únic coordinador, però, a la vegada, es pot combinar varis coordinadores de forma que poden arribar a formar-se xarxes molt extenses.

Los dispositius que formen una xarxa ZigBee es poden agrupar en tres tipus:

ZigBee Coordinator: és únic en cada xarxa. És l'encarregat de establir la xarxa i de coordinar als altres nodes. Tota la informació que circula per la xarxa va a parar a aquest dispositiu, que sol estar connectat a un ordinador que rep y processa les dades.

Aquest és l'únic element de la xarxa que mai pot adormir-se, ja que podria provocar la pèrdua de dades.

ZigBee Router o FFD (Full Function Device): com el seu nom indica és un dispositiu de funció completa. Actua com a router a la xarxa per reenviar la informació i fer que arribi al coordinador i als nodes finals. En el caso de xarxes molt simples i de petita cobertura, es pot prescindir de ells.

ZigBee End Device o RFD (Reduced Function Device): és el node final de la xarxa, no té capacitat de enrutament y mante una comunicació amb el coordinador. A la segona versió dels mòduls es pot trobar algunes variacions en els tipus de dispositius que es comentaran en futurs capítols.

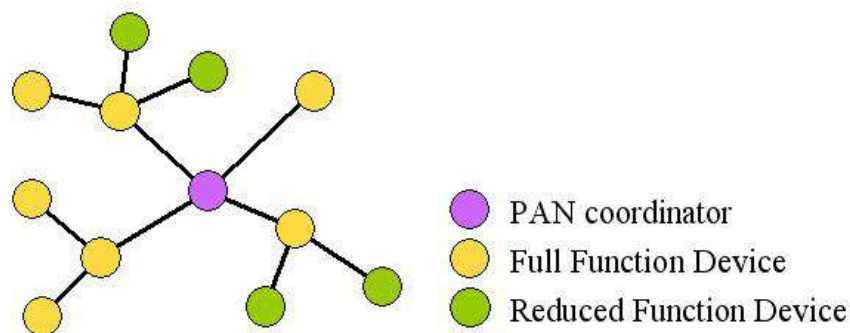


Figura 140. Representació de la xarxa zigbee.

En la versió ETRX1 només es podia definir aquests tres tipus de funcionalitat: FFD, RFD i COO. Amb ETRX2 i ETRX3 s'incorpora una variació en los dispositius amb funcionalitat RFD.

Es pot trobar dos tipus de RFD:

USEDU (Sleepy End Device): Aquest dispositiu és un node final que no pot moure's físicament de la seva posició ja que el llistat de nodes parents (FFD) es perdria i s'hauria de esperar a que s'ajustés de nou.

MEDU (Mobile Sleepy End Device): És un dispositiu final que pot canviar de posició. Si se'l dorm i al despertar no troba al node o nodes parents assumeix que ha sigut desplaçat i busca nous parents. Per a la nostra aplicació s'utilitzarà els SED, ja que

assumim que el node final no modificarà la seva ubicació. Una altre novetat que inclou aquest mòdul són els 'sink'. Un sink actua com un node central que rep totes les dades. Al incloure aquesta funcionalitat en la xarxa permet que el coordinador pot abandonar la xarxa, ja que el sink no té perquè ser el coordinador de la xarxa, poden ser nodes diferents. En el nostre cas s'ha triat que el sink i el coordinador seran el mateix node, de forma que el COO mai pot abandonar la xarxa i és el receptor de les dades.

Mode SLEEP

Com ja s'ha mencionat una de las principals característiques de ZigBee és el seu baix consum. Es parla de baix consum perquè aquest protocol permet que els mòduls puguin adormir-se durant un temps indeterminat i despertar-se en el moment en el que s'indica. El fet de dormir un dispositiu implica que el seu consum disminueix notablement. Però no tots els nodes de una xarxa poden adormir-se, ja que és necessari que hi hagi una gestió continua de la xarxa. Aquest és el motiu pel que es parlava de un consum asimètric.

En la nostre aplicació es requereix que els nodes finals de la xarxa enviïn les dades (per exemple, una vegada al dia) i que, una vegada enviats, s'adormin fins el pròxim envio. El mateix succeeix amb els routers; es vol que estiguin desperts en el mateix període de temps que els nodes finals perquè reenviïn la informació fins al coordinador (que estarà sempre actiu).

L'objectiu de aquest comportament és reduir el consum i allargar la duració de las bateries que alimenten al ZigBee.

En la versió ETRX3 els modes en els que poden estar treballant ZigBee són quatre:

Mode 0: la radio està desactivada.

Mode 1: la radio està desactivada i el processador treballa a intervals més reduïts.

Mode 2: radio i processador desactivats, però, en cas de estar utilitzant timers, l'usuari decideix si vol que es mantinguin.

Mode 3: tot el mòdul està dormit.

Existeixen diferències entre les propietats de un SED i un COO al canviar de mode. Els modes 0 i 1 no desactiven la radio. En aquest cas al dormir el dispositiu es pot fer de dos formes:

La primera és directament a través del registre S39.

La segona és a través de les interrupcions IRQ0 e IRQ1. Per a la nostra aplicació s'ha triat la segona opció. En el registre 23 es pot definir el que es vol que passi quan tingui lloc la interrupció IRQ0, i en el 24 el que succeeix per a IRQ1. Aquestes dos interrupcions estan associades al botó B1 y B2 respectivament de la placa amb la que es treballa, es a dir, en el moment que polsem el B1 tindrà lloc el que s'hagi indicat en el S23.

A continuació es detalla la configuració dels registres de la nostra aplicació per als mòduls SED i COO:

S23: 0003. Quan tingui lloc la interrupció 0 el dispositiu passa a mode 3.

S24: 0000. Quan tingui lloc la interrupció 1 el dispositiu passa a mode 0.51

Comunicacions amb el PC. Telegesis Terminal

Es tracta de un software que proporciona Telegesis (el fabricant de els mòduls ZigBee utilitzats).

En l'aplicació apareixen tota una sèrie de botons. Cada un de aquests botons corresponen a un comando 'AT'. Si es passa el ratolí per sobre de un botó apareix un requadre groc que informa del format de les ordres, és a dir, si es té que afegir un identificador EUI64, si es té que posar ':' o '=', etc.

Veiem ara com configurar la nostre connexió:

1. Obrir el "firmware" R3xx
2. Indicar el port de comunicacions utilitzat.
3. Baud Rate: 19200 bps.
4. Flow-Control: disable.
5. Parity: none.
6. Data bits: 8.
7. Ara ja es pot prémer al botó 'Connect' i es poden començar a comunicar-se amb el ZigBee.

Connexió de la xarxa

S'inicia el programa Telegesis Terminal i es configura els paràmetres de connexió. Una vegada establerts, es connecta el PC amb el mòdul i al introduir l'ordre 'ATI' o mitjançant el botó de 'INFO' s'obté l'informació del mòdul:

AT

OK

ATI

Telegesis ETRX357

R308C

000D6F0000D1208A

OK

Per a localitzar tots els mòduls s'utilitza 'SCAN PAN' que equival a enviar l'ordre 'AT+SN.

AT+SN

OK

SR:00,000D6F0000D5EDC8,4E75

FFD:000D6F0000D5EDC8,4E75

SR:00,000D6F0000D5F2CF,F698

FFD:000D6F0000D5F2CF,F698

SR:00,000D6F0000D5EAC7,88EC

FFD:000D6F0000D5EAC7,88EC

Una vegada es té la llista de dispositius, s'han de identificar. Per poder identificar cada un dels mòduls s'utilitza l'ordre AT+IDENT:<address>. El mòdul corresponent a la direcció respon amb una senyal sonora.

AT+IDENT:000D6F0000D5F2CF

SEQ:53

OK

SR:00,000D6F0000D5F2CF,F698

ACK:53

Comunicació

Per rebre la resposta d'un sensor de un mòdul concret de la xarxa, s'utilitzà l'ordre ATREMS: <address>,XX? Per emetre aquesta ordre es necessita saber el registre on es troba d'informació de cada sensor:

Registre	Sensor
S1F	Temperatura
S22	Llum

Taula 12. Registres interns del mòdul

ATREMS:000D6F0000D5F2CF,1F?

SEQ:56

OK

SR:00,000D6F0000D5F2CF,F698

ACK:56

SREAD:F698,000D6F0000D5F2CF,1F,00=FFDC

Per poder encendre i apagar els LEDs de cada mòdul s'utilitza la mateixa instrucció però indicant si es vol que s'encenguin (00000000) o s'apaguin (000140C0).

ATREMS=000D6F0000D5F2CF,18=000140C0

SEQ:97

OK

SR:00,000D6F0000D5F2CF,F698

ACK:97

SWRITE:F698,000D6F0000D5F2CF,00

ATREMS=000D6F0000D5F2CF,18=00000000

SEQ:99

OK

SR:00,000D6F0000D5F2CF,F698

ACK:99

SWRITE:F698,000D6F0000D5F2CF,00

Adquisició de les variables mediambiental

Per la mesura de les variables mediambientals, es faran servir sensors de baix consum que es puguin alimentar a 3,3V per reduir la complexitat i el consum del circuit per acondicionar el senyal, amb aquesta finalitat per fer la mesura de CO, s'ha buscat un sensor de molt baix consum, que garanteix una vida útil de com a mínim 7 anys i que ve calibrat de fabrica amb una resposta lineal, es el sensor TGS5042 de Figaro, es un sensor electroquímic, no necessita alimentació elèctrica i un altre punt interessant es que el temps de resposta esta per sota els 60s.

Per a la mesura de temperatura es farà servir un sensor amb sortida analògica que es pugui connectar fàcilment amb el microprocessador, per això s'ha triat el MCP 9700 amb un consum típic de 12 μ A a 3,3V, el seu coeficient de temperatura es de 10mV/°C.

Com a sensor d'humitat, es farà servir un sensor de la sèrie HIH 5031 de Honeywell, amb un consum típic de 200 μ A a 3,3V, aquest sensor porta integrat el circuit d'acondicionament del senyal i una membrana hidrofòbica per evitar la condensació. La connexió es pot fer directament al microprocessador.

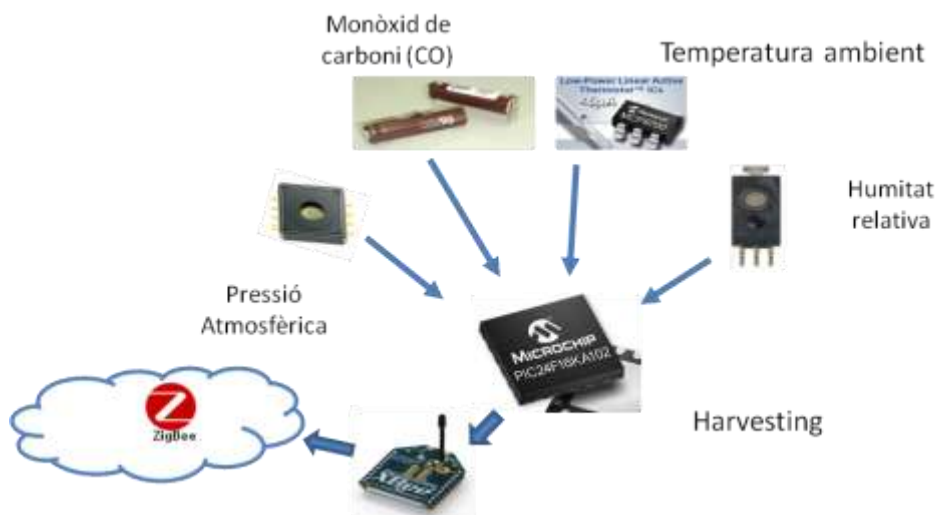


Figura 141. Mòdul sensor

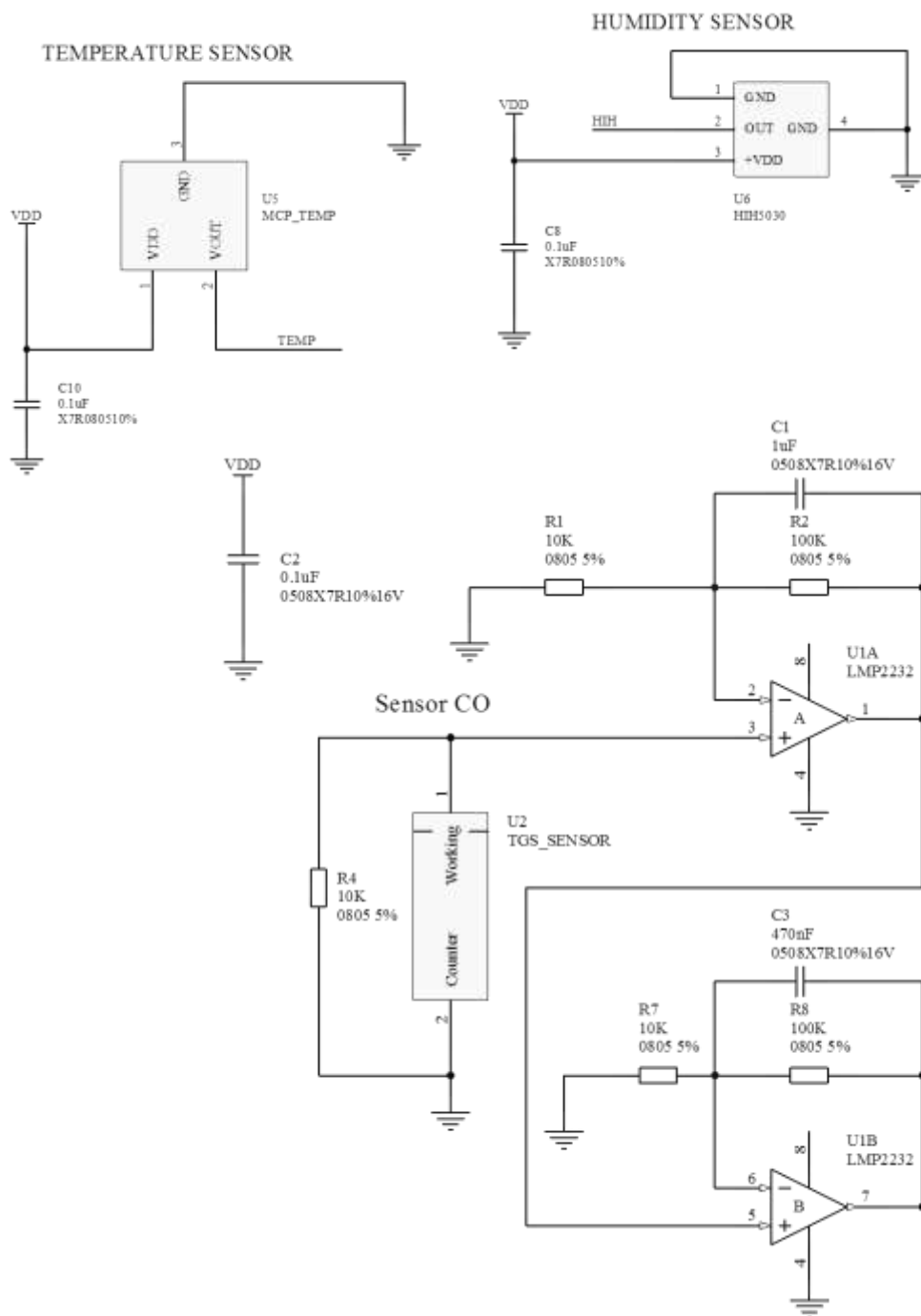


Figura 142. Disseny del circuit d'acondicionament del senyal

La mesura de pressió atmosfèrica la farem amb un sensor de Infineon KP236 que proporciona una mesura absoluta de la pressió atmosfèrica, te sortida analògica i es pot connectar directament al microprocessador.

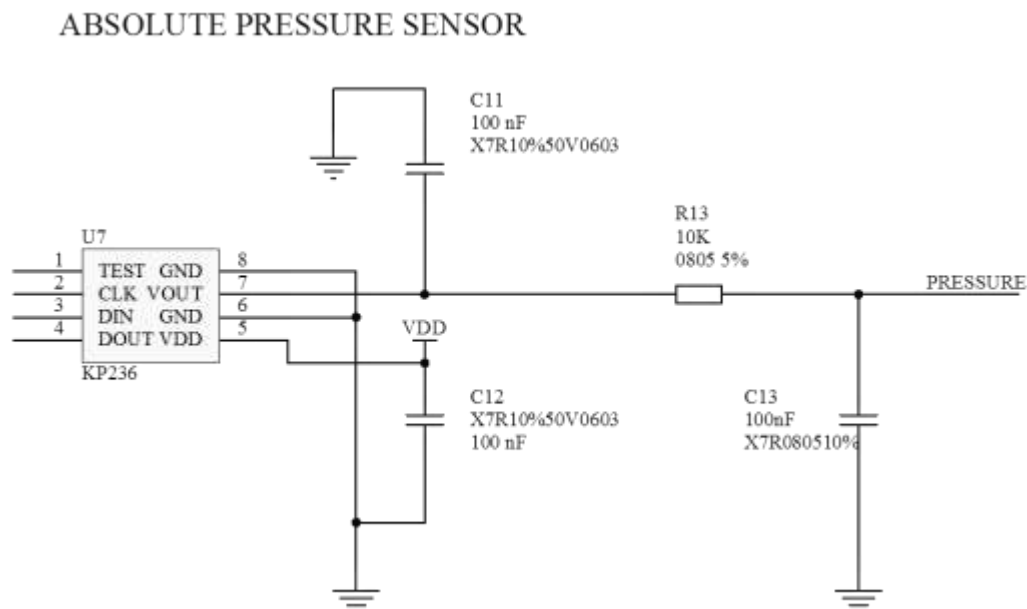


Figura 143. Sensor de pressió atmosfèrica de Infineon

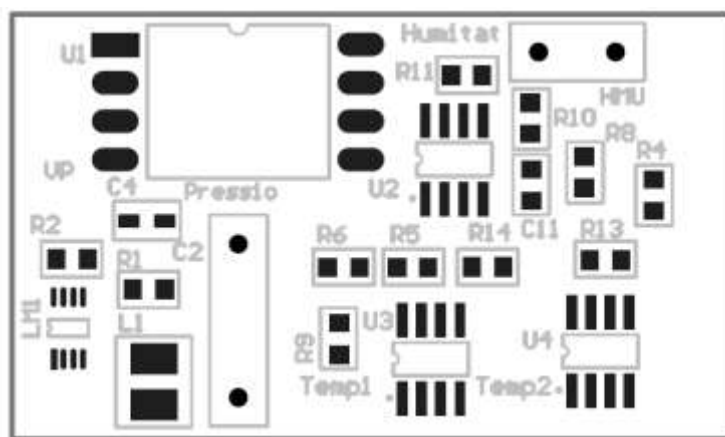
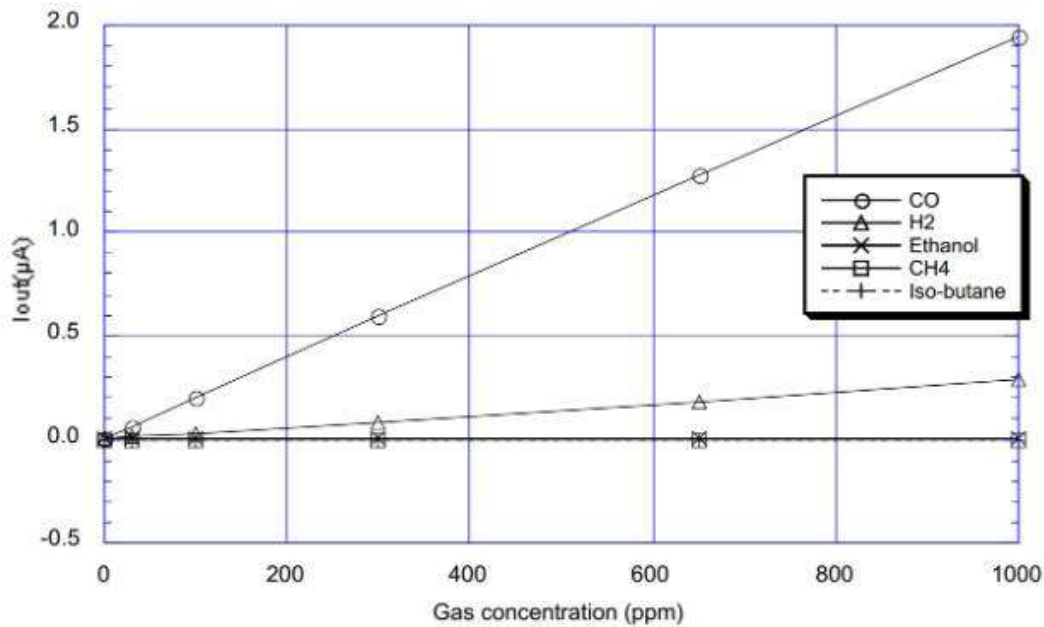


Figura 144. Distribució dels components en el circuit imprès



Gràfica 8. Resposta del sensor TGS5042.

Càlcul del consum del circuit:

Dispositiu	Mode	Tensió	Intensitat	Potència
ETRX3	Actiu	3.3V	70mA	231mW
	RF sleep	3,3V	35mA	115,5 mW
	Sleep	3,3V	0,4 μ A	1,32 μ W
Processador	Actiu 10MIPs	3,3V	30mA	99 mW
	Sleep	3,3V	25 μ A	82,5 μ W
Sensor Temperatura	Sleep	3,3V	12 μ A	39,6 μ W
Sensor de Humitat	Actiu	3,3V	200 μ A	660 μ W
Sensor de CO	Actiu	3,3V	0	0
Sensor de pressió	Actiu	3,3V	300 μ A	990 μ W

Taula 13. Consum del components del mòdul autònom

Una vegada definides les necessitats energètiques es pot calcular el condensador necessari pel cicle de treball desitjat, per aquesta aplicació es de 0,1s en mode actiu cada 10 s de funcionament. en el cas del mòdul es reserva 500mW pel mode actiu (100ms) i de 2 mW en mode sleep 9,9s. El mòdul tindrà un consum energètic mitja de 1,4 mWh. Per fer el disseny del harvester es tindrà en compte que el corrent màxim es de 100mA i la tensió de sortida del harvester serà de 3,3V.

Es proposa fer servir dues cel·les fotovoltaïques que proporcionen 1V i 60mA i un circuit step-up per adequar el nivell de tensió.

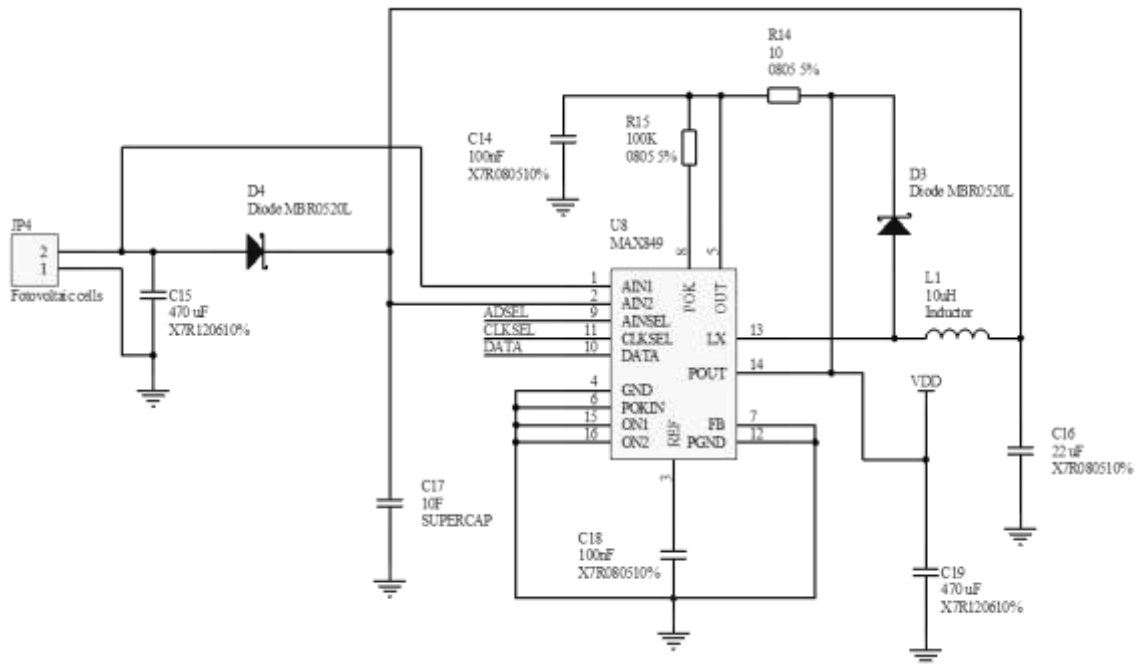


Figura 146. Esquema del harvester pel mòdul sensor

Càlculs de l'energia emmagatzemada

El circuit processador pot funcionar entre els 3,3V i els 1,8V, per tant quan triga a descarregar-se el condensador fins als 1,82 V, es pot saber quina és l'energia que s'ha emmagatzemat al condensador, si es fa servir un condensador de 10F. Els càlculs són els següents:

L'energia emmagatzemada:

$$E = \frac{1}{2} C \cdot V^2 = \frac{1}{2} 10 \cdot (3,3-1,8)^2 = 54,45 \text{ J que son 3 mWh.}$$

Amb aquest condensador es pot alimentar el mòdul en les condicions de funcionament abans esmentades.

Les cel·les fotovoltaïques proporcionen 60 mW a ple sol, per un dia núvol (0,6Sol), es redueix a 1/3 que es suficient per alimentar el mòdul.

En el disseny final s'ha inclòs també un mòdul amb el controlador de xarxa CAN, per poder fer proves de comunicació fent servir aquest protocol de comunicació per cable i un mòdul bluetooth de baix consum, per comunicacions del node coordinador amb l'ordinador, aquest mòdul coordinador s'alimentarà directament de la xarxa CAN.

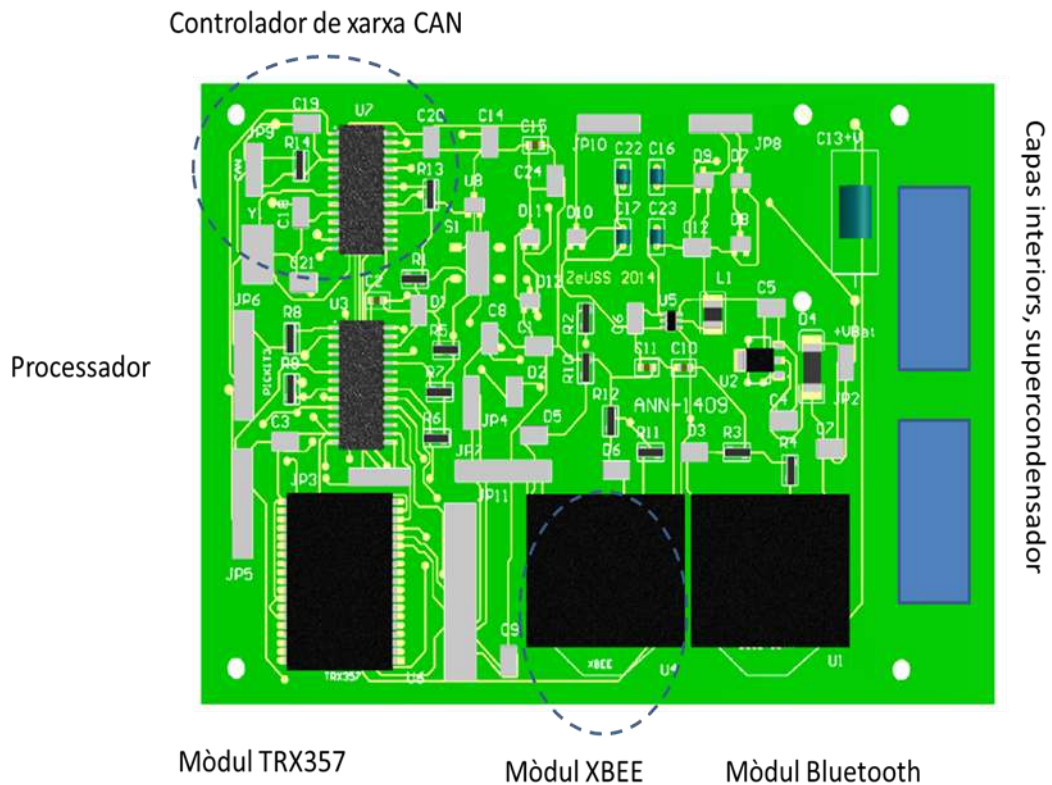


Figura 147. Disseny del sistema processador, comunicacions i harvesting.

Referència	Gruix Nominal
1080	0.065mm
2116	0.105mm
7628	0.175mm

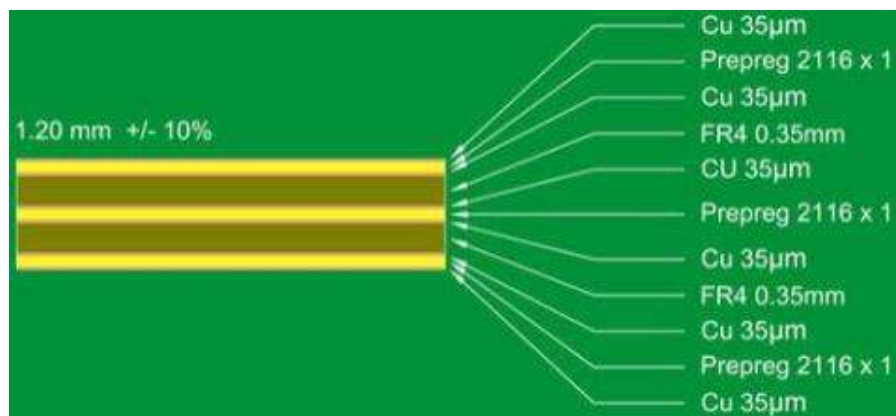


Figura 148. Estructura interna del PCB.



Figura 149. Primer prototip del mòdul sensor

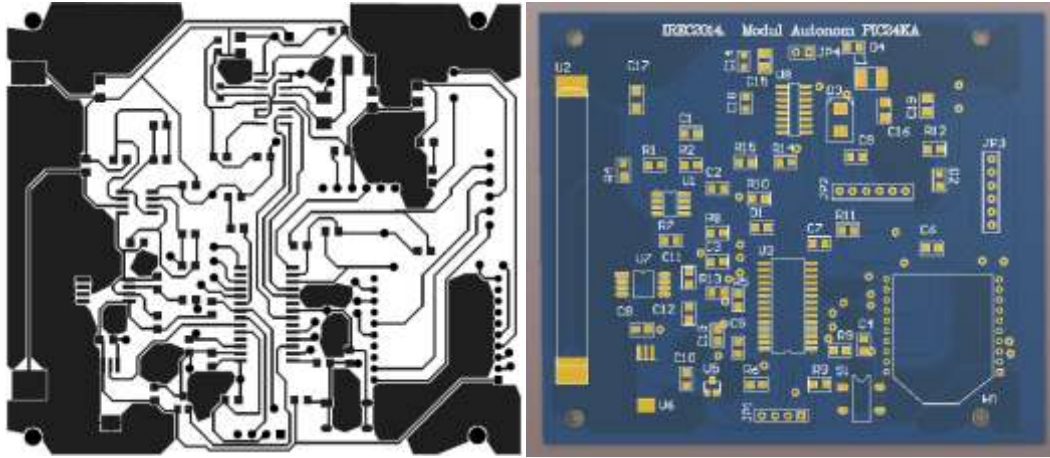


Figura 149. Segon prototip del mòdul sensor

Conclusions:

En aquest capítol s'ha fet una proposta de disseny de una xarxa de sensors autònoms, s'ha estudiat el funcionament del mòdul zigbee ETRX357, per altre part s'ha fet el disseny del processador i les etapes de adaptació del senyal. El harvester s'ha dissenyat en base al circuit integrat MAX17710, s'ha proposat integrar el supercondensador entre les capes internes del circuit imprès. El consum total del mòdul es de 500mW en mode actiu i 2mW en mode sleep. El sistema realitza una mesura cada 60s de tots els paràmetres i els envia fent servir el mòdul zigbee.

Bibliografia

- Kausar2014** Kausar Z., Reza A., Saleh M., Harikrishnan Ramiah, Energizing wireless sensor networks by energy harvesting systems: Scopes, challenges and approaches, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38(2014)973–989
- Kishore2013** Kishore R. Priya, S. " Piezoelectric wind turbine ", *Proc. SPIE* 8690, Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies 2013, 869009 (March 29, 2013); doi:10.1117/12.2009551
- Li2009** Li S., Lipson H., (2009) " Vertical-Stalk Flapping-Leaf Generator For Parallel Wind Energy Harvesting", Proceedings of the ASME/AIAA 2009 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, SMASIS2009.
- Bryant2011** Matthew Bryant, Ephraim Garcia, "Modeling and Testing of a Novel Aeroelastic Flutter Energy Harvester", *J. Vib. Acoust.* 133, 011010 (2011)
- Ping-Ho2007** Ping-Ho Chen, Sheam-Chyun Lin, "Wind-Powered Piezo Generators", *Industrial Electronics Society, 2007. IECON 2007. 33rd Annual Conference of the IEEE* , pp.2163-2168, 5-8 Nov. 2007
- Prades2008** Prades J.D., R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, J.R. Morante, Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 123110.
- Umeda1996** Umeda, M., Nakamura, K., and Ueha, S., "Analysis of Transformation of Mechanical Impact Energy to Electrical Energy Using a Piezoelectric Vibrator," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 35, Part 1, No. 5B, 3267–3273 1996

6. Validació dels prototipus per ambient i entorn intel·ligents

6.1. Exemple d'aplicació de sensors autònoms, sensors de senyals fisiològiques.

Un altre exemple d'aplicació que s'ha fet es la incorporació de sensors de respiració en una samarreta els sensors de respiració estan formats per una banda elàstica que circumval·la el pit i una de les mostres del transductor piezoelèctric dissenyades i fabricades en la màster tesis [Servera2008]. Estan situades de tal forma que la banda elàstica exerceix una força a sobre del transductor, provocant una deformació) que es proporcional a la dilatació toràcica. El senyal elèctric obtingut s'ha filtrat i tractat per la unitat de control abans de ser enviada al ordinador.



Figura 151. Samarreta amb sensor de respiració

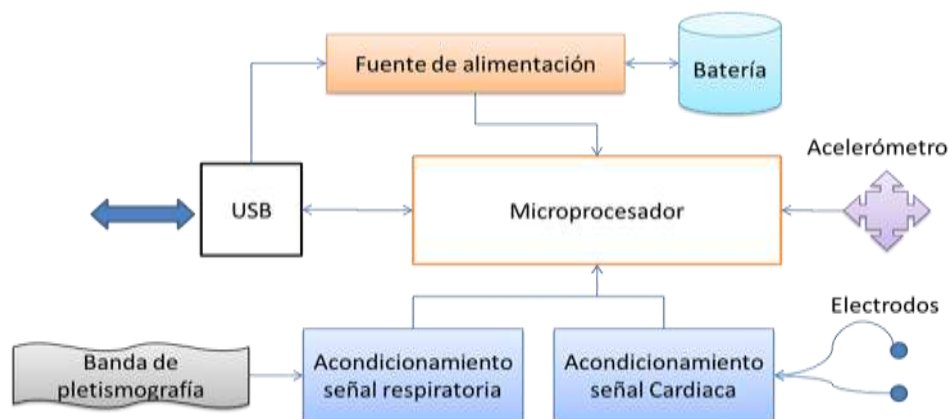


Figura 152. Sistema captura cardiorespiratoria integrat en la samarreta



Figura 153. Assaig amb el sensor de respiració ambans de la integració en la samarreta.

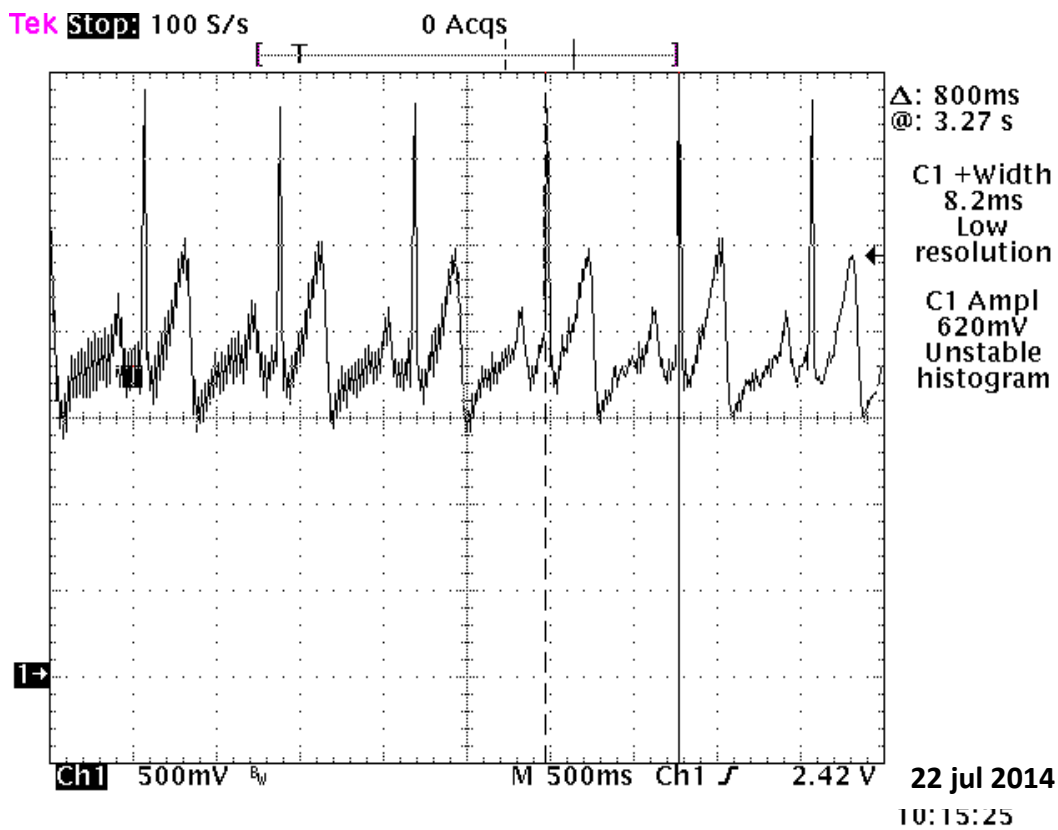


Figura 154. Senyal cardíaca obtinguda amb el mòdul autònom

Com a demostrador portable, s'ha desenvolupat un circuit electrònic que porta un acceleròmetre de tres eixos per tal de mesurar acceleracions i determinar els moviments

que fa el usuari. Aquestes dades també s'envien per radio al mòdul coordinador. L'electrònica s'ha dissenyat perquè es pugui incorporar en la muntura d'unes ulleres.

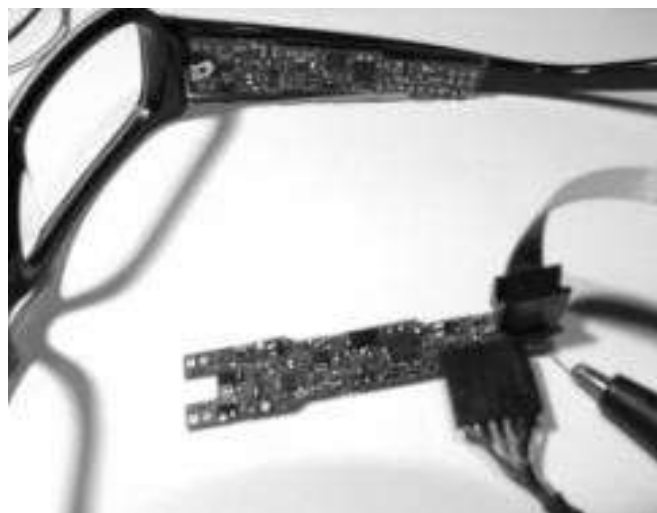


Figura 155. Muntatge del sistema en les ulleres.

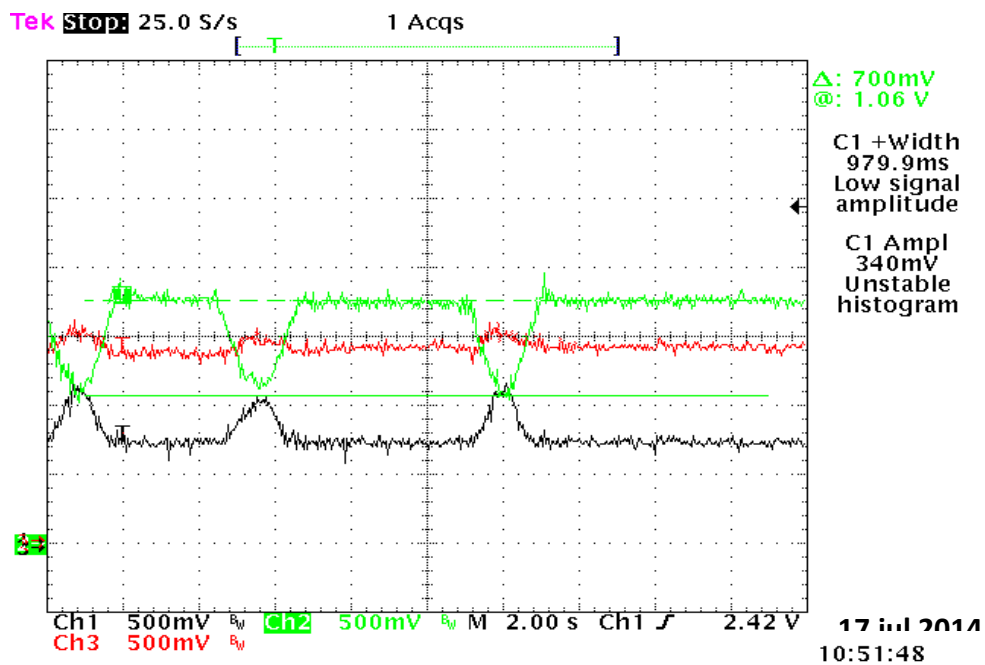


Figura 156. Senyal obtinguda del acceleròmetre de 3 eixos, al moure el ca

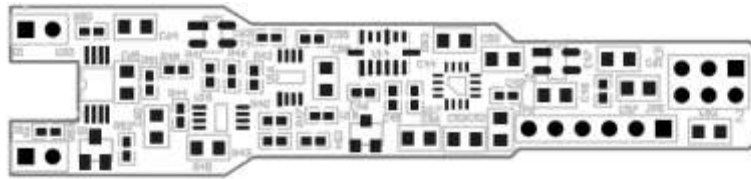


Figura 157.1 Prototip de mòdul sensor integrat en unes ulleres



Figura 157.2 Posicionat cara bottom.

6.2. Control intel·ligent del reg.

Un altre proposta de sistema autònom, consisteix en un sistema de control de reg. Amb la introducció del reg a pressió, especialment el reg localitzat, s'ha possibilitat el reg en zones que havien estat tradicionalment de secà. Tot això implica necessàriament transvasaments d'aigua. Hi ha llavors un costos energètics i mediambientals que cal valorar. Avui dia, no es pot concebre una agricultura moderna sense un coneixement i control precís de l'aigua de reg utilitzada.

Cal estudiar llavors quina quantitat d'aigua aprofita la planta fens servir sensors d'humitat i de salinitat del aigua a mes de disposar dels sistemes de control del flux d'aigua (electrovàlvules i cabalímetres), tot això requereix energia elèctrica per el seu funcionament autònom. Per altre part, les grans extensions de sol agrícola estan situades en àrees poc poblades i el cost de portar l'energia elèctrica fins a peu de finca es excessiu.

Per tal demostrar que l'ús de sistemes d'aprofitament d'energies residuals es adequat per aplicacions rurals, s'ha construït un prototip que permet gestionar la connexió i desconnexió automàtica de dues electrovàlvules.

Una forma d'energia disponible en els sistemes de reg a pressió, es precisament l'energia de pressió i cinètica del mateix sistema. Per poder aprofitar aquesta energia, s'ha proposat el disseny de una microturbina, el harvester i l'electrònica de control associada, aquest conjunt, proporciona un sistema de baix cost, fiable i soterrat. Si completem el equip amb un sistema de telecomunicacions de baix consum (Zigbee) podrem disposar de tota la informació dels sensors i de la capacitat de controlar el sistema a distància.

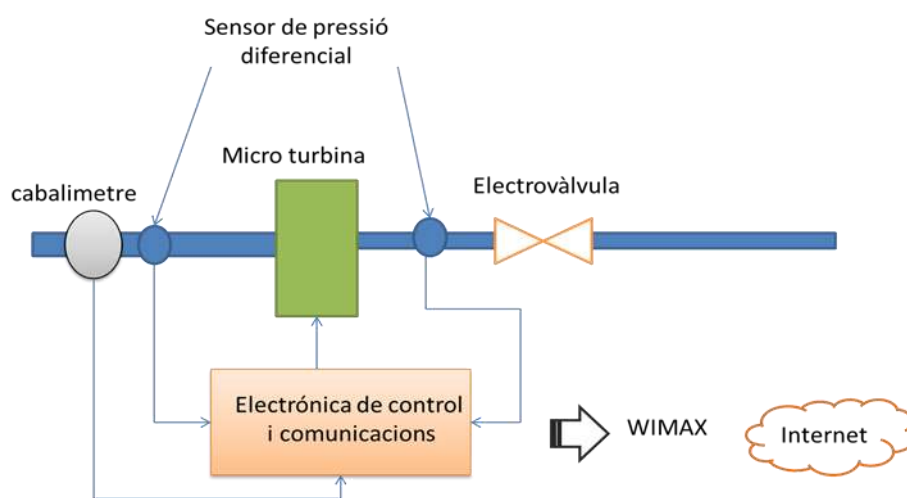


Figura 158. Diagrama de blocs del sistema autònom

Harvester

Circuit DC/DC proposat per el harvester del convertidor d'energia hidràulica a energia elèctrica, es un circuit Boost basat amb el regulador commutat LM2623, fabricat per TI, amb una eficiència màxima 90%.

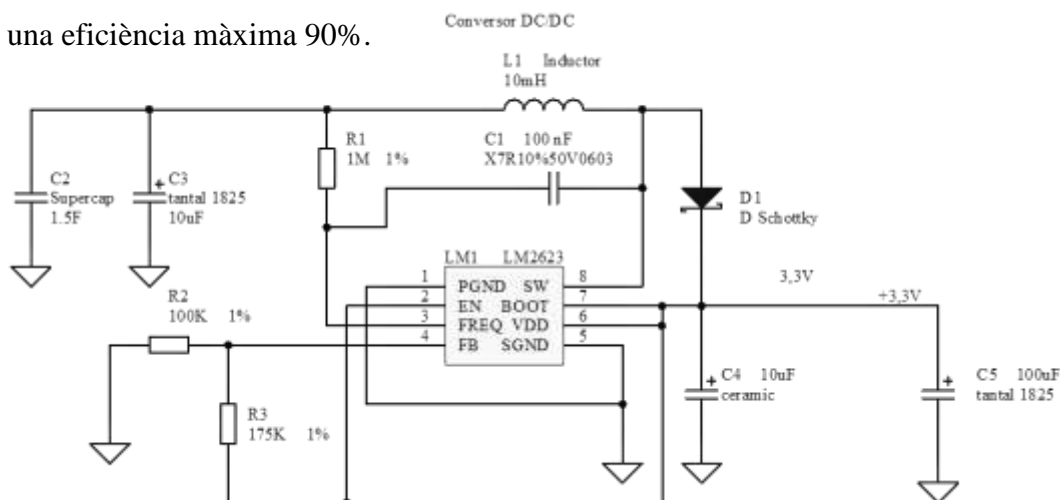


Figura 159. Esquema de harvester amb supercap pel sistema de control de reg

El circuit proposat, permet entrades de tensió entre 0,8V i 14V i presenta a la sortida una tensió de 3,3V, per calcular el valor de les resistències del divisor de tensió per l'entrada FB, s'ha aplicat la formula recomanada per TI, $R_{f1} = R_{f2} (V_{out}/1,24)-1$.

Per completar el sistema s'han afegit els circuit de condicionament del senyal per dos sensors de temperatura, un sensor de humitat i un sensor de pressió diferencial.

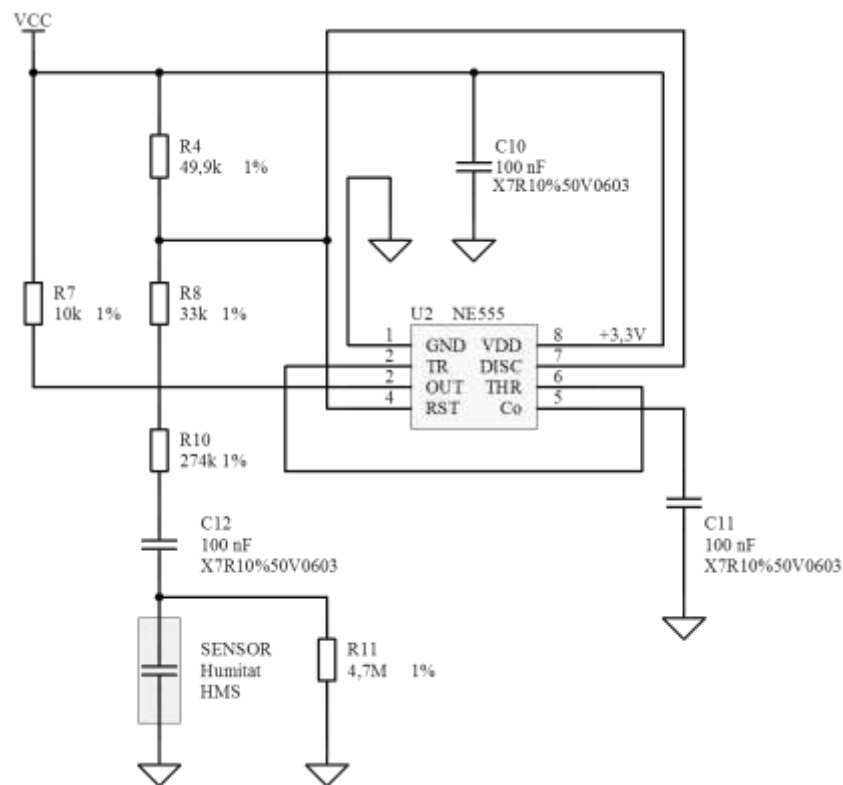


Figura 160. Circuit per la mesura de l'humitat relativa

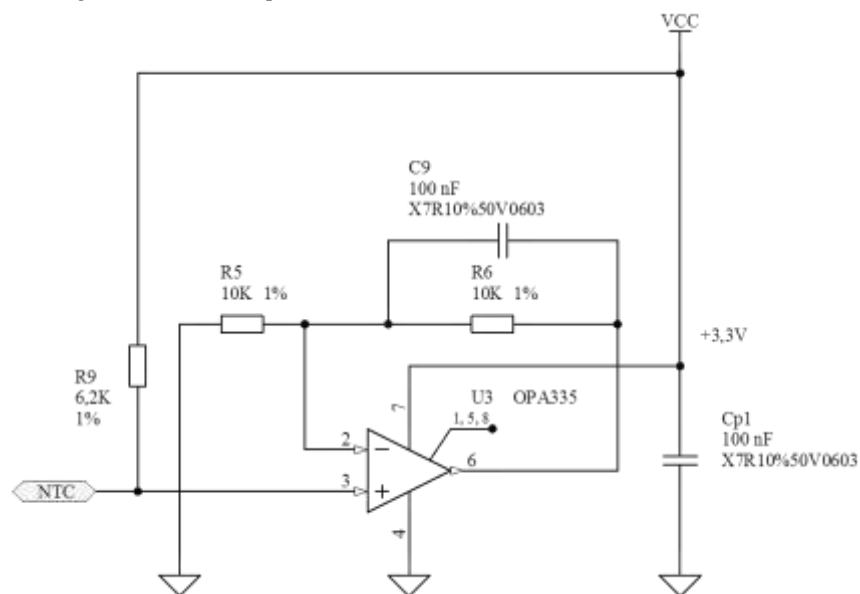


Figura 161. Circuit per la mesura de la temperatura

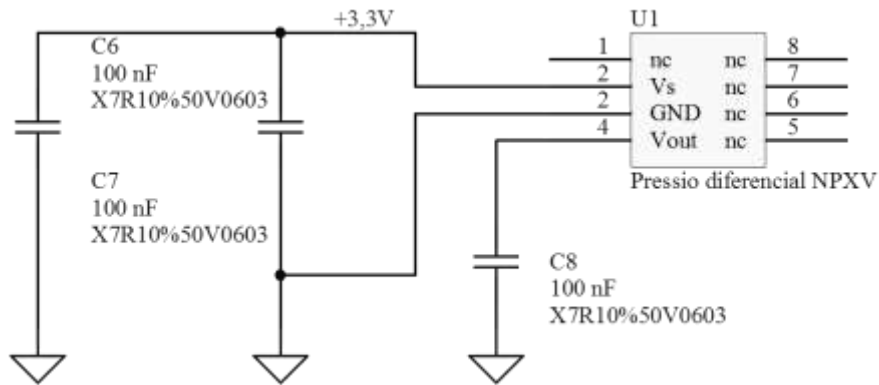


Figura 162. Circuit per la mesura de la pressió diferencial

El sistema a més de controlar les dues electrovàlvules també mesura el nivell d'humitat i la temperatura. S'ha procurat que el mateix circuit imprès que s'ha dissenyat per la xarxa de sensor de variables mediambientals pugui servir per aquest aplicació, adaptant els valors de les resistències de realimentació dels operacionals.

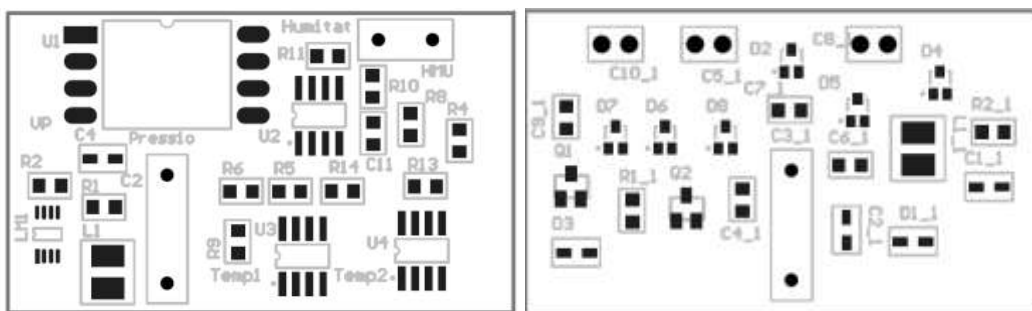


Figura 163. Posicionat dels components del mòdul sensor.

Conclusions de les proves de concepte desenvolupades.

S'ha dissenyat una xarxa de sensors per la mesura de variables mediambientals (temperatura, humitat, pressió atmosfèrica, qualitat del aire i de partícules PM2,5 i PM10. Com a sensor de qualitat d'aire s'ha fet servir el MQ135. El sensor de partícules PM2,5 i PM10 es el DSM501. El consum total del mòdul es de 1W en mode actiu i 100 μ W en mode sleep. El sistema agafa una mesura cada 60s de tots els paràmetres i el temps en que el mòdul esta actiu es de 3s. Aquest mòdul únicament funciona en hores diürnes.

Pel que fa a les aplicacions biomèdiques i portables, el dispositiu per implementar en unes ulleres te un consum extremadament baix.

L'aplicació proposada pel control del reg, no s'ha pogut completar amb el disseny propi de la microturbina, però s'ha fet ús de una microturbina que proporciona suficient energia perquè el harvester pugui carregar el supèrcondensador fins els 9V necessaris per l'activació de les electrovàlvules, aquestes electrovàlvules son del tipus latch i únicament es necessita un pols de 5ms per produir el canvi de la electrovàlvula.

S'ha fet l'estudi sobre l'aprofitament de l'energia cinètica del aigua en sistemes de reg, per això, s'ha fet servir una microturbina experimental i s'han estudiat l'estat de la tècnica sobre electrovàlvules, mesurant l'energia necessària per accionar l'electrovàlvula.

s'ha fet el disseny de l'electrònica perquè a partir de l'energia cinètica del aigua en la turbina controlar de forma autònoma els sistemes de reg.



Figura 164. Microturbina

La microturbina proporciona 3,6V amb un flux d'aigua de 2 L /min si augmentem el flux d'aigua fins a 10L /min la tensió puja fins als 4,3V el corrent de sortida es 300mA. Si connectem la microturbina a una línia de reg de 30 m de longitud amb goterons de 4L /h separats 30 cm entre ells el cabal d'aigua es de 6,6 L/ min i això ens proporciona

4 V amb una corrent de 300 mA, la potència produïda per la microturbina en aquestes condicions es de 1,2 W.



Figura 165. Instal·lació del sistema de control de reg

El disseny de l'electrònica s'ha fet per tal de permetre el control de les electrovàlvules biestables amb polsos de 1 s amb una amplitud de 9V, el corrent necessari es de 400 mA. En el disseny d'aquest harvester s'han fet servir components de molt baix consum.

7. Conclusions

S'ha focalitzat el treball en sistemes d'aprofitament de les energies residuals del medi per aplicacions de baixa potència, en sistemes autònoms i s'ha procurat tindre en compte la sostenibilitat a llarg termini, tant pel que fa a la disponibilitat dels materials, el cost i sobre tot la toxicitat pel medi ambient.

S'ha desenvolupat diverses aproximacions per la captura d'energia havent-se centrat el nostre estudi en dispositius piezoelèctrics, i fotovoltaic. Opcionalment també s'han assajat sistemes electromagnètics basats en microturbines havent-se explorat la captura de energia ambiental residual basades en fonts vibracionals, radiatives i cinemàtiques.

En el camp dels dispositius piezoelèctrics s'ha validat que el dispositiu basat en PZT, (Lead zirconate titanate, $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)), tenen una bona resposta i que es poden trobar una gran varietat de dispositius en el mercat, encara que porta plom en la seva composició. En el cas del transductor piezoelèctric V22B, sotmès a una vibració de freqüència 100Hz, es necessari modificar la freqüència de ressonància mecànica, afegint una massa de 1g al piezoelèctric i per vibracions d'amplitud de 0,5g, la tensió en buit es de 11,6V i la màxima potència es de $P = 0,06\text{mW}$ a una tensió de 2,5V.

Com a material alternatiu, s'ha desenvolupat i s'ha fet servir polímers (PVDF), perquè s'adapten fàcilment a la fabricació per electrospinning, son de fàcil manipulació, i permetent la polarització simultània del material. La potència que s'ha pogut aconseguir es menor que en el cas dels PZT comercials, però les seves característiques es mostren com una via alternativa de baix cost i fàcil d'implementar, malgrat les potències obtingudes son un ordre de magnitud per sota del PZT $P=3\mu\text{W}$.

S'ha estudiat i comparat diversos sistemes fotovoltaics comercials així com noves propostes de fotovoltaic de segona generació (capa prima) com a sistemes de captura de

radiació ambiental. Mentre les tecnologies basat en silici estan optimitzades per aplicacions al exterior, les aproximacions tecnològiques de segona generació s'han mostrat més adient per aplicacions de interior. Per això s'han estudiat les característiques en condicions de baixa il·luminació i a diferents rangs espectrals del sistema fotovoltaic basat en silici -considerat com a referència-, CIS –considerat com alternativa per interiors basat en capa prima- i kasterites- considerat com alternativa per interiors en capa prima i lliure d'elements no abundant o contaminant.

A la vista dels resultats s'ha demostrat que la tecnologia de kasterites presenta propietats per ser considerada com una alternativa per la captura de radiació per sistemes autònoms ;

- i) Disponibilitat i les reserves demostrades dels materials.
- ii) Millora en el rendiment que ja està per sobre del 10%, la possibilitat de fer servir diferents materials com a substrat, el baix consum energètic per la seva fabricació.
- iii) La resposta espectral, més alta per λ pròximes als 400 nm, en la gràfica comparativa dels espectres, es pot observar que entre 400 i 500 nm les kasterites tenen un pic de rendiment, que en el cas del silici aquest mateix pic està desplaçat uns 50nm cap el verd. Això permet a las cel·les kasteritas, aprofitar la llum de les làmpades fluorescents i d'alt rendiment en condicions de baixa il·luminació.

Per completar el desenvolupament dels sistemes autònoms a partir de les fonts d'energia vibracional, radiativa o cinemàtica de fluids, s'han desenvolupat sistemes per l'emmagatzematge de l'energia capturada que han estat basats en el desenvolupament i implementació de supercondensadors electroquímics de doble capa en base que aquests tipus de dispositius d'emmagatzematge presenten característiques de llarga vida mitjana, funcionen a baixes temperatures, tenen sostenibilitat mediambiental, havent-se fer servir materials derivats del carbó, òxid manganès, níquel i cel·lulosa que no son tòxics pel medi ambient, el cost de fabricació es baix, tant a nivell energètic com pel fet

de fer servir materials assequibles i abundants, i finalment la seva potencial millora de paràmetres (tensió, capacitat) basada en la aplicació de nanotecnologia com per exemple nanofibres de carbó i altres nanoestructures.

En un primer estudi es va trobar que fent servir elèctrodes fabricat amb el film de nanofibres i com electròlit una dissolució 1M de tetraethylammonium tetrafluoroborate (ET_4BF_4) en acetonitril, es va mesurar per voltametria cíclica a 5mV/s una capacitat de 5 F/g, un valor baix comparat amb l'estat de la tècnica, es va concloure que el debut al polímer fet servir com a "binder" i a que la porositat del film era deficient.

Per incrementar la porositat del film es fa fer un primer tractament (H_2SO_4 3M durant 24h) en un assaig posterior s'ha comprovat que aquesta valor se incrementa notablement (35 F/g) que es del ordre dels supercondensadors fabricats amb carbó activat. Per augmentar el valor de la pseudocapacitat s'ha fet un tractament al film de nanofibres amb KMnO_4 i H_2SO_4 , això ens ha permet⁵² arribar a capacitats de 50F/g i 64F/cm².

S'ha implementat una nova via basada en l'ús de nanofibres obtingudes per electrospinning per fabricar supercondensadors. Així mateix s'ha proposat diferent tractament i additius per optimitzar les seves característiques. Aquests materials han estat caracteritzats morfològicament, estructuralment i funcionalment provant que les seves característiques son adequades per les diferent aplicacions proposades aquí basades en la captura d'energia residual. Els millors resultats s'han obtingut amb les nanofibres de carbó, decorades amb òxid de manganès i níquel, fabricades per electrospinning amb aquestes s'han arribat a capacitats de 154F/g i 197F/cm².

S'ha explorat la via de la fabricació dels supercondensadors per Inkjet fent servir tinta de nanoparticules de grafit, malgrat que la capacitat obtinguda en aquest cas no ha

⁵² (veure figura 131)

superat els 20F/g. Com a línia de futur treball queda aconseguir sintetitzar un tinta de grafit amb nanopartícules de MnO_2 que sigui estable i apte per Inkjet.

Finalment, s'ha dissenyat una xarxa autònoma de sensors a mode d'exemple de l'amplia varietat de sistemes possibles, fent un especial esforç, en minimitzar el consum energètic, incorporant les tecnologies, extreme low power i mòduls de comunicació zigbee de baix consum que ha esta basada en l'ús dels sistemes validat per la captura de l'energia i amb l'aplicació dels supercondensadors desenvolupats.

Línies de futur del treball

Una de les tecnologies actualment de gran interès industrial son aquelles relacionades amb les eines i processos "Inkjet". En conseqüència, actualment continuem treballant en el disseny i fabricació de supercondensadors fent servir tinta de grafit per la fabricació dels elèctrodes, i mantenint la tecnologia de Inkjet per tot el procés de fabricació.

La incorporació del supercondensador entre les capes internes dels circuits impresos multicapa, es una possibilitat tècnica que s'ha plantejat en aquest treball.

Al mateix temps, es podria procedir també a la millora dels paràmetres de supercondensador modificant l'electròlit en base aquosa actual per conductors iònics de estat sòlid.

En aquest treball ja s'ha verificat la bona resposta dels electròlits d'estat sòlid, tant utilitzant Nafion com membranes Fumatech, encara que les possibles combinacions electrode-electròlit, fa que aquest punt per si mateix pugui ser objecte d' una altre tesi.

