

Simulación de Supercapacitores lineales

Giancarlo Manuel Quispe Talledo [†] y Héctor Loro

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

[†]g.quispe.t@gmail.com

Recibido el 25 de Octubre del 2016; aceptado el 4 de Noviembre del 2016

En este trabajo se simula el desplazamiento de iones en un electrolito al interior de un nanotubo haciendo uso del método de Monte Carlo-Metropolis. En esta simulación se usan 20 iones (cada uno de carga $2q$) y se estima la capacitancia final usando una carga impuesta que varia entre 0 a $5q$ ubicada en los extremos del nanotubo. Los resultados muestran que la capacitancia depende de la carga impuesta alcanzando su máximo para un valor de carga impuesta igual a $1.5q$, la cual considerando q como la carga eléctrica del electrón, corresponde a una capacitancia de $1,53 \times 10^{-16} F$. Para cargas impuestas de entre $3q$ y $4.5q$ se observa que la capacitancia es prácticamente nula.

Palabras Claves: modelo Monte Carlo-Metropolis, electrólisis, nanotubo

This work simulates the displacement of ions in an electrolyte into a nanotube using the Monte Carlo-Metropolis method. In this simulation 20 ions (each one of $2q$ charge) are used and the final capacitance is estimated using an imposed charge located in the extremes of the nanotube that varies between 0 and $5q$. The results show that the capacitance depends on the imposed charge, getting its maximum value for an imposed charge of $1.5q$, which considering q as the charge of the electron, corresponds to a capacitance of $1.53 \times 10^{-16} F$. For imposed charges between $3q$ and $4.5q$ the capacitance is almost zero.

Keywords: Monte Carlo-Metropolis model , electrolysis, nanotube

1 Introducción

En años recientes se han reportado [1, 2] sistemas que pueden almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en espacios relativamente pequeños, es decir que se han reportado capacitores con valores de capacitancia muy altos. Estos supercapacitores tienen una matriz porosa, cuyos poros tienen dimensiones nanométricas, además la forma que suelen tener los nanoporos es una forma tubular alargada.

A final de los ochentas se desarrolló el primer supercapacitor de un faradio, y compañías rusas a principios de los noventa presentaron el primer supercapacitor que superaba los cien faradios. Estos dispositivos generaron un gran interés debido a su aplicación a automóviles híbridos, por lo que se impulsó su investigación en todo el mundo. Continúa la investigación en autos híbridos y su uso en sistemas de energía solar y energía eólica. Estos supercapacitores comerciales están constituidos por una matriz de carbono con un electrolito de metal alcalino o alcalinotérreo. Actualmente se usan en sistemas de potencia para la estabilización de voltaje, por lo que encontramos supercapacitores de 1500 y 3000 faradios, con un peso que va de un kilogramo y medio a los tres kilogramos.

Asimismo, dadas las dimensiones de estos sistemas, es posible simular el desplazamiento de los iones a través de matrices porosas tubulares considerando una cadena tubular unidimensional con el fin de estimar la capacitancia de estos sistemas. Trabajos recientes [3] muestran resultados satisfactorios al realizar estas simulaciones. En

este trabajo se busca reproducir estos resultados usando rutinas de cálculo propias así como evaluar poros tubulares de distintos tamaños a los ya reportados y estudiar su comportamiento para diferentes temperaturas. Este trabajo permitirá también, más adelante, obtener simulaciones de sistemas más complejos.

2 Supercapacitores porosos

Este tipo de dispositivos están formados principalmente por una matriz porosa [4] (constituida por carbono) en cuyo interior se encuentra una sustancia llamada Ión Líquido [3], que es una sal cuyos iones son lo suficientemente grandes para que la interacción electrostática entre ellos sea tan débil que la sustancia se mantenga en estado líquido a temperatura ambiente, y tienen también una gran estabilidad electroquímica (dependiendo de los iones que lo conforman) lo que hace que permanescan estables aun bajo la presencia de altos potenciales eléctricos. Estos Iones Líquidos no necesitan de un disolvente para permanecer en estado líquido, por lo que su concentración es máxima. Esta alta concentración de iones son ideales para la construcción de los supercapacitores. Además, la viscosidad del Ión Líquido debe ser baja, debido a que debe introducirse por los pequeños nanoporos de la matriz porosa.

Los altos valores de capacitancia que tienen estos capactores permiten almacenar una considerable cantidad de energía. A través de varios experimentos [3, 5] se ha demostrado que el tamaño de los poros es un factor importante que determina la capacitancia del capacitor. La siguiente gráfica muestra los resultados de varios ex-

perimentos que relacionan el tamaño de los nanoporos de la matriz con el valor de la capacitancia.

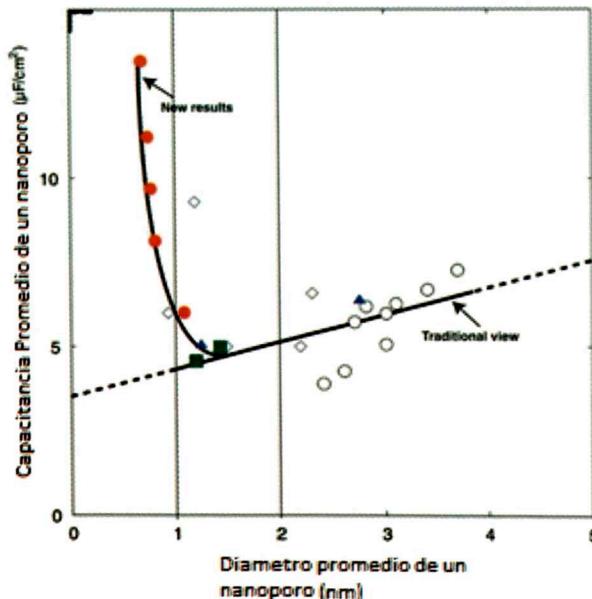


Figura 1: Gráfico que muestra la dependencia de el valor de la capacitancia con el diámetro de los nanoporos de la matriz de carbono [6]

Mientras que en un capacitor clásico, la energía almacenada esta asociada a la acumulación de carga eléctrica entre las placas; para un supercapacitor la energía almacenada esta asociada con el tamaño de la superficie de contacto entre el ión líquido y las paredes de los nanoporos. En este tipo de capacitores, el valor de la capacitancia depende mucho del potencial eléctrico presente en los nanoporos, que ocasiona una variabilidad muy grande en el valor de la capacitancia. Se ha demostrado experimentalmente un incremento muy elevado de la capacitancia cuando el diámetro de un nanotubo se aproxima al diámetro de un ión, lo que indica un comportamiento diferente de la capacitancia cuando los iones no se pueden mover libremente.

3 Simulación de capacitor unidimensional poroso

Con el fin de simplificar la simulación de un capacitor poroso, se considerará un nanotubo, por donde pueden desplazarse los iones. Reportes de la literatura [3, 1] muestran resultados satisfactorios en este tipo de simulaciones. Al interior del nanotubo se establecen los puntos donde se pueden ubicar las cargas eléctricas, estos puntos se denominan "puntos de la red".

En esta simulación se considera que se tienen 20 iones y una carga total neutra. Consideraremos también en nuestros cálculos que las cargas eléctricas son de $+2q$ y $-2q$. Además se considera que el diámetro de los iones y el diámetro del nanoporo es de 1 nm. El modelo representa a todos los iones como esferas sólidas cuyo diámetro es el mismo que el diámetro del nanoporo, y los electrodos son representados como cargas impuestas de

la misma magnitud pero de signos opuestos que están fijas en los 2 extremos de la matriz unidimensional porosa.

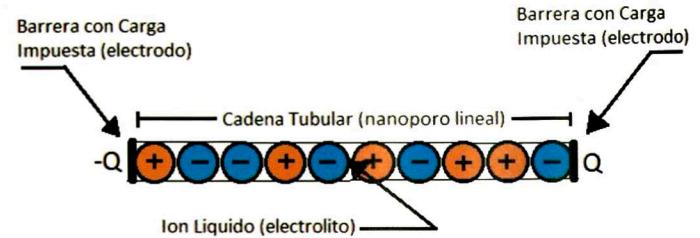


Figura 2: Red unidimensional de nanoporos. Q representa la carga eléctrica impuesta en ambos extremos de la cadena de nanoporos. En esta figura se muestran tanto los iones positivos como los iones negativos

Para estimar la capacitancia del capacitor tubular poroso. se calcula el potencial eléctrico entre las cargas del electrolito y la carga impuesta en los extremos (electrodos). Debemos considerar que el potencial eléctrico involucrado en el modelo depende de las cargas impuestas en los extremos y de la ubicación de los iones en el nanoporo. Además, los iones son libres de cambiar posiciones con otros iones de forma aleatoria, lo cual hace variar el potencial constantemente. Para ello, el modelo recurre al principio de mínima energía para determinar el potencial promedio, valiéndose del modelo de Montecarlo-Metropolis para determinar si los cambios dentro del modelo (es decir el intercambio de posición de los iones) ocurren o no.

4 Pasos del Modelo de Simulación

En el modelo de simulación unidimensional los iones al interior del nanoporo actúan como cargas eléctricas puntuales, además es necesario diferenciar entre las cargas eléctricas de los iones (cargas q) y las cargas eléctricas impuestas en los extremos del modelo (cargas Q). La energía eléctrica en el interior del nanoporo generada por la interacción entre las cargas eléctricas actúa como la energía en el modelo.

La energía potencial eléctrica E_{ij} entre 2 cargas q_i y q_j es:

$$E_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

donde ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa y ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío

Con el objetivo de hacer más fácil el cálculo, usamos el parámetro adimensional de interacción γ :

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d} \frac{e^2}{k_B T}$$

Donde d es la distancia entre dos puntos consecutivos de la red en el modelo (también es el diámetro de los iones), e es el valor absoluto de la carga de un electrón, T es la temperatura, y k_B es la constante de Boltzmann.

Considerando el parámetro γ , la energía potencial eléctrica E_{ij} se escribe como:

$$E_{ij} = \gamma \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j}{\tilde{r}_{ij}} k_B T, \tilde{a}$$

Donde \tilde{r}_{ij} es la distancia adimensional entre las cargas i y j , los valores que toma son valores enteros positivos.

$$\tilde{r}_{ij} = \frac{r_{ij}}{d},$$

Los parametros \tilde{q}_i y \tilde{q}_j son las cargas adimensionales, los cuales toman valores enteros.

$$\tilde{q}_i = \frac{q_i}{e}, \tilde{q}_j = \frac{q_j}{e},$$

Siendo e la carga del electrón.

Pero cuando una de las cargas electricas adimensionales en la ecuacion de la energia resulta ser una de las cargas impuestas en los extremos del modelo, entonces se debe considerar que la distancia adimensional entre la carga impuesta y el nodo mas cercano es de 0.5 .

En la ecuación anterior aparece la temperatura, pero al reemplazar el valor de γ la temperatura se cancela, lo cual es de esperarse ya que el potencial eléctrico no depende de la temperatura.

Considerando que $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.988 \times 10^9 N \frac{m^2}{C^2}$; $\epsilon_r = 78.3$; $d = 10^{-9} m$ y $q = 1.602 \times 10^{-19} C$, se tiene que $\gamma = 0.0294 \times 10^{-19} \frac{J}{k_B T}$

Para $T = 298K$, $\gamma = 0.7157$.

Siguiendo los pasos establecidos en el algoritmo de Montecarlo-Metropolis:

- Generar aleatoriamente una primera muestra.
- Calcular la energía potencial eléctrica entre los iones y la carga inducida en los extremos del nanoporo para la primera muestra.
- Elegir aleatoriamente dos iones e intercambiarlos de lugar, generando así una segunda muestra.
- Calcular la energía potencial eléctrica entre los iones y la carga inducida en los extremos del nanoporo para la segunda muestra.
- Si la energía potencial eléctrica de la primera muestra es mayor o igual que la energía potencial eléctrica de la segunda muestra. Entonces desechamos la primera muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la segunda muestra, tomamos la segunda muestra como la primera muestra y repetimos los pasos desde el paso b.
- Pero si la energía potencial eléctrica de la primera muestra es menor que la energía potencial eléctrica de la segunda muestra, entonces elegimos un numero aleatorio λ entre 0 y 1. Luego hacemos el siguiente cálculo:

$$P = \exp(-\Delta E / k_B T)$$

Donde P es la probabilidad de que ocurra el cambio de un estado a otro. La diferencia de energía entre el primer estado y el segundo estado es ΔE .

$$\Delta E = E_{SegundoEstado} - E_{PrimerEstado}$$

Si λ es menor que P entonces desechamos la primera muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la segunda muestra, tomamos la segunda muestra como la primera muestra y repetimos los pasos desde el paso b .

Pero si λ es menor que P entonces desechamos la segunda muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la primera muestra, mantenemos a la primera muestra como tal y repetimos los pasos desde b .

El presente trabajo repite este ciclo unas 5×10^5 veces antes de dar una respuesta, esta respuesta consiste en la densidad promedio de carga en cada punto de la red unidimensional. Esta información se utiliza para hallar el potencial eléctrico en el nanoporo producido por los iones.

Para el presente trabajo se elaboró un programa basado en este modelo, con el fin de estimar las distribución electrónica, potencial eléctrico y capacitancia para distintos valores de temperatura y cargas impuestas. Los resultados del programa son valores adimensionales a partir de los cuales se pueden obtener los valores reales.

5 Resultados

Ahora se muestran los resultados obtenidos a partir de la aplicación del programa a un modelo compuesto por un nanotubo que tiene espacio para 20 cargas eléctricas adimensionales, 10 positivas (de valor +2) y 10 negativas (de valor -2), para valores del parámetro γ (que para el modelo representa la temperatura) de 0.1 y 1, que representan temperaturas altas y bajas respectivamente.

En las siguientes gráficas se mostrara solamente los resultados de las cargas adimensionales de la mitad del nanotubo debido a la simetría del modelo.

Los resultados que se muestran a continuacion corresponden a valores enteros de carga impuesta adimensional que varia desde 0 hasta 4. Es necesario recordar que todos los resultados que se presentan corresponden a sistemas que han alcanzado el equilibrio.

En estas gráficas se observa como aumenta la carga promedio adimensional en cada nodo de la red, al aumentar la carga impuesta en los extremos.

Carga impuesta $Q = 0$: Cuando la carga impuesta es cero. La carga promedio adimensional de cada nodo es prácticamente cero. Debido a que la energía cinética promedio de los iones es grande comparada con la energía eléctrica entre los iones.

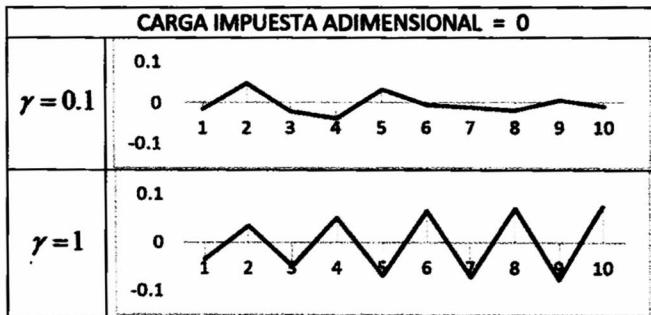


Figura 3: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional nula. Se observa que todos los valores son bajos, por debajo de 0.1; para temperaturas bajas, los valores son mayores pero siempre por debajo de 0.1

Carga impuesta $Q = 1$: cuando aumentamos la carga impuesta la carga promedio adimensional del primer nodo aumenta y su signo es contrario al de la carga impuesta. Además, en el segundo nodo la carga promedio adimensional depende mucho de la carga promedio adimensional del primer nodo, pero la carga impuesta tiene poco efecto sobre el segundo nodo debido a que el valor de la carga impuesta es todavía muy pequeño para influenciar en el valor de la carga promedio adimensional del segundo nodo. Esta es la razón por la cual las cargas promedio adimensionales en todos los nodos de la red tienen valores relativamente altos a pesar de que la mayoría son muy débilmente influenciados por la carga impuesta, pues dependen más del valor de la carga promedio adimensional del nodo vecino más próximo a la carga impuesta, y dicho nodo vecino tiene un valor relativamente alto. Pero este efecto no es apreciable a temperaturas altas, pues en esos casos la energía cinética es tan grande que los iones cambian fácilmente de lugar, lo que disminuye el valor de la carga promedio adimensional en cada nodo.

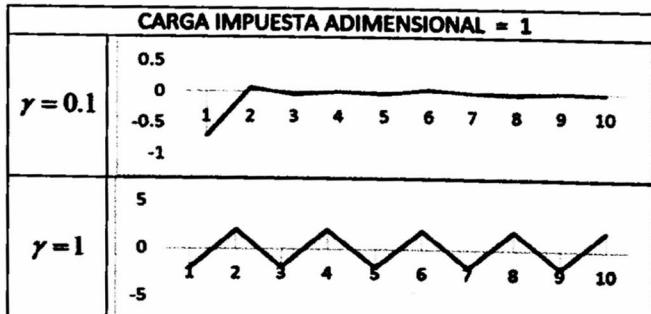


Figura 4: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 1. Se observa que para bajas temperaturas la influencia de la carga impuesta es mucho mayor

Carga impuesta $Q = 2$: Se observa que en el segundo nodo el resultado de la suma de potenciales de la carga

impuesta y la carga del primer nodo es más cercano a cero que en el caso anterior. Debido a esto, el promedio de carga adimensional en el segundo nodo disminuye, ya que la energía cinética promedio en el segundo nodo es grande comparada con la energía eléctrica. Y debido a que la carga promedio adimensional en un nodo depende de la carga promedio adimensional en el nodo vecino más cercano a la carga impuesta, el valor de la carga promedio adimensional en los siguientes nodos disminuye también.

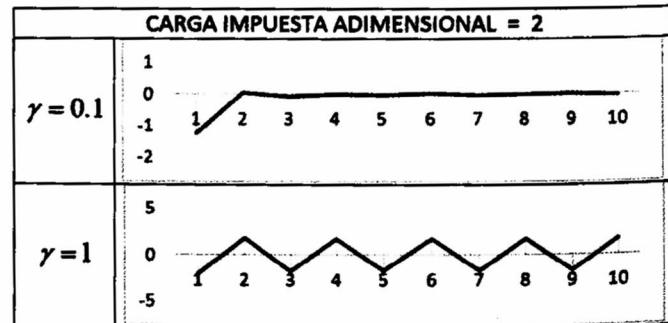


Figura 5: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 2. Se observa que los valores comienzan a reducirse. Se observa que a menor temperatura los valores son mayores.

Carga impuesta $Q = 3$: En este caso el potencial eléctrico de la carga impuesta sobre el segundo nodo tiene una magnitud mayor que el potencial eléctrico de la carga promedio adimensional del primer nodo sobre el segundo nodo, lo que ocasiona que el promedio de carga adimensional en el segundo nodo aumente, y su signo es contrario al de la carga impuesta.

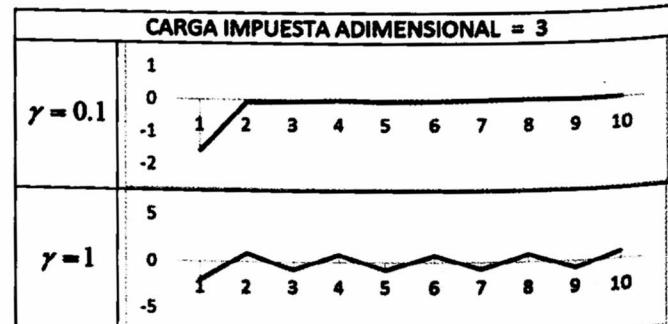


Figura 6: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 3. Se observa que la reducción de valores es más notoria. Pero a menores temperaturas los valores son mayores

Carga impuesta $Q = 4$: Se observa que la carga en el segundo nodo aumenta rápidamente y el proceso se vuelve a repetir de forma similar al caso 2, hasta saturar todos los nodos de la red.

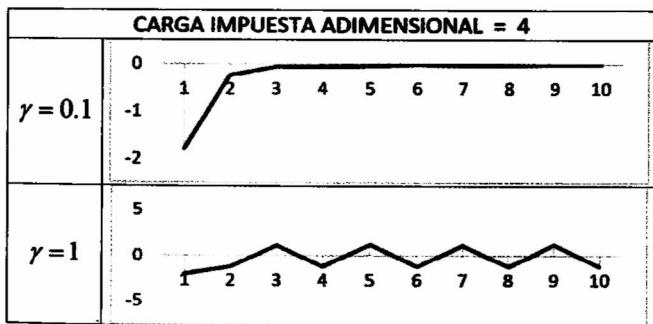


Figura 7: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 4. Se observa que los valores vuelven a aumentar. Principalmente los 2 primeros puntos de la red. A menores temperaturas los valores son mayores.

Se puede explicar este comportamiento como una consecuencia de la distribución de Boltzmann usado en el algoritmo Montecarlo-Metrópolis. Cuanto más alta es la temperatura, es más probable que se efectúen cambios de un estado a otro en el sistema, razón por la cual en la mayoría de los nodos de la red el promedio de la carga adimensional es cercano a cero. Y cuanto más baja es la temperatura es menos probable que se efectúen cambios de un estado a otro en el sistema, razón por la cual en la mayoría de los nodos de la red el promedio de la carga adimensional está más lejos de cero que en el caso anterior. Para las bajas temperaturas, la energía cinética de las partículas del sistema es baja, eso dificulta el cambio de estados del sistema. Razón por la cual hay una menor variación en el valor de las cargas en cada nodo de la red, y es por eso que el valor de las cargas adimensionales es grande comparándolas con los valores de las cargas adimensionales a mayores temperaturas. Además, debido al principio de mínima energía (estabilidad del sistema), los signos de las cargas adimensionales promedio serán intercaladas, es decir un valor positivo al lado de un valor negativo y viceversa.

En este modelo, la distribución promedio de las cargas adimensionales en un sistema dado será una consecuencia de la temperatura, la distribución de Boltzmann, el principio de mínima energía y la carga inducida.

Luego, utilizando todas las distribuciones obtenidas con el programa se pueden hacer gráficas que relacionan el potencial eléctrico adimensional con la carga impuesta adimensional. Tomando valores de 1 y 0.1 para γ .

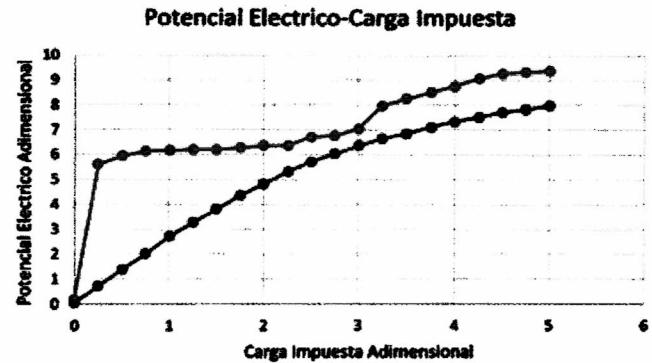


Figura 8: Relacion entre la carga impuesta y el potencial electrico en el nanoporo.

En la figura (8) las curvas azul y ambar representan los resultados obtenidos con los valores de 0.1 y 1 respectivamente para el parámetro γ .

A partir de la figura (8) se puede estimar la capacitancia adimensional \tilde{c} mediante la ecuación:

$$\tilde{c} = \left(\frac{\Delta(\text{Potencial Electrico Adimensional})}{\Delta(\text{Carga Impuesta Adimensional})} \right)^{-1}$$

A partir de esta relación podemos construir una gráfica que relacione la carga impuesta adimensional con la capacitancia adimensional.

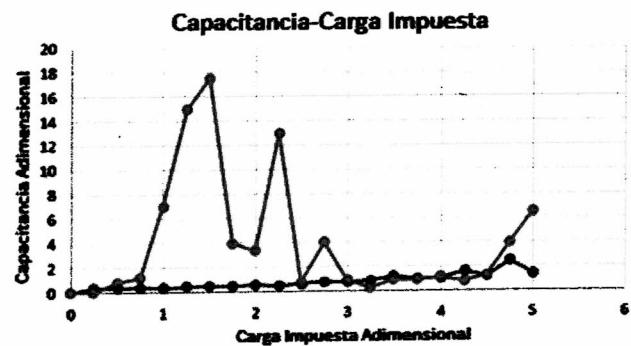


Figura 9: Relacion entre la carga impuesta adimensional y la capacitancia adimensional en el nanoporo.

En la figura (9) las curvas azul y ambar representan los resultados obtenidos con los valores de 0.1 y 1 respectivamente para el parámetro γ .

Es evidente que a bajas temperaturas el sistema presenta una capacitancia mucho mayor que a altas temperaturas.

Se calcula ahora la capacitancia de un nanoporo tubular de $1\text{nm} \times 1\text{nm}$ con 20 nodos (las cuales son las condiciones con las que se desarrolla este modelo) para una carga inducida adimensional de 1.5 y un valor de 1 para γ (considerando los valores de la capacitancia adimensional de la figura anterior que corresponden a estos dos valores), para los cuales, según el modelo y el programa de simulación corresponde un valor de:

$$\tilde{c} = 17.52$$

Donde \tilde{c} es la capacitancia adimensional.

La expresión que nos permite incluir las dimensiones para la capacitancia c del nanotubo es:

$$c = \tilde{c} \left(\frac{e}{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{\epsilon_r d}} \right)$$

donde d , distancia entre los centros de 2 cargas eléctricas consecutivas, es 1nm . Reemplazando los valores numéricos correspondientes:

$$c = 1.52627 \times 10^{-16} F$$

Ahora, en una matriz de carbono muy delgada de dimensiones $1\text{m} \times 1\text{m}$ y cuyo grosor es del tamaño de la longitud de un nanoporo de este modelo (20nm), considerando que cada nanoporo tiene 1nm de diámetro tenemos aproximadamente: $10^9 \times 10^9 = 10^{18}$ nanoporos en toda la matriz de carbono.

Con los resultados anteriores podemos estimar la capacitancia de la matriz de carbono:

$$c = 10^{18} \times 1.52627 \times 10^{-16} F = 152.62 F$$

Esta cantidad es mucho mayor que las capacitancias de capacitores convencionales, es decir que pueden ser muy

útiles en el almacenamiento de energía para aplicaciones industriales.

6 Conclusiones

- 1) En la simulación de un nanotubo con un electrolito y cargas impuestas en los extremos se encontró que a bajas temperaturas adquiere capacitancias altas, lo cual concuerda con los datos experimentales.
- 2) En este modelo, el potencial eléctrico y la capacitancia dependen del promedio de carga eléctrica en cada nodo de la red unidimensional.
- 3) El promedio de carga eléctrica en cada nodo de la red depende de 4 factores: la temperatura, la distribución de Boltzmann, el principio de mínima energía y la carga inducida.
- 4) Los resultados del sistema muestran que es posible almacenar grandes cantidades de energía en este tipo de capacitores.

7 Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la Universidad Nacional de Ingeneiria, a la Facultad de Ciencias de la UNI y a los hombres y mujeres cuyo trabajo de investigación es la base de todo lo expuesto en este artículo.

1. Lee, A., Kondrat S. and Kornyshev, A., *Physical Review Letter*, 113, 048701 (2014)
2. Demery, V., Podgornik, R., Dean, D. and Hammant, T., *The Journal of Chemical Physics*, 064901 (2012)
3. Skeie, E., https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/2352110/13393_FULLTEXT.pdf?sequence=1, Norwegian University of Science and Technology (2015)
4. Wang, G., Zhang L. and Zhangb, J., *Chemical Society Review*, 797-828, DOI: 10.1039/c1cs15060j (2012)
5. Simon, P. and Gogotsi, Y., *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368, 3457-3467 (2010)
6. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P. and Taberna P., *Science*, 313(5794), 1760-1763 (2006)