



ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA

GRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Curso académico 2023/24

Trabajo Fin de Grado

**SUPERCONDENSADORES INTELIGENTES: PERSPECTIVA Y
AVANCES EN LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES
DE ÚLTIMA GENERACIÓN. FABRICACIÓN DE ELECTROLITOS
AUTORREPARABLES**

Autor: Daniel Zafra Núñez

**Tutores: MUÑOZ MORENO, BIANCA KARELIA
(Cotutor: SANCHEZ MARTINEZ, MARIA)**

Marzo 2023

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Supercondensadores	8
1.2 Estructura	9
1.3 Funcionamiento y características	11
1.4 Comparación con otros dispositivos de almacenamiento de Energía	15
1.5 Objetivos	18
2. SUPERCONDENSADORES INTELIGENTES	19
2.1 Supercondensadores Electrocrómicos	20
2.2 Supercondensadores de Memoria de Forma	24
2.3 Supercondensadores Autoalimentados	28
2.4 Supercondensadores Autorreparables	32
3. SUPERCONDENSADORES AUTORREPARABLES CON PVA-BÓRAX COMO ELECTROLITOS	36
3.1 Descripción de los componentes de un electrolito PVA-Bórax	36
3.1.1 PVA (alcohol polivinílico)	36
3.1.2 Bórax	36
3.1.3 Lignina	37
3.2 Sistemas de Autorreparación PVA/Bórax	39
4. PARTE EXPERIMENTAL	45
4.1. Reactivos empleados	45
4.2 Fabricación de los electrolitos	45
4.1.1 Muestra DZ01	47
4.1.2 Muestra DZ02	47
4.1.3 Muestra DZ03	47
4.1.4 Muestra DZ04	47
4.1.5 Muestra DZ05	48
4.1.6 Muestra DZ06	48
4.1.7 Muestra DZ07	48
4.3 Caracterización de las muestras	49
4.3.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS)	49
4.3.2 Voltametría Cíclica (CV)	50
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1 Fabricación de los electrolitos	53

5.2 Caracterización electroquímica	55
5.2.1 Caracterización mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	55
5.2.2 Caracterización mediante Ciclovoltametría (CV)	57
5.2.3 Caracterización mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	59
5.3 Prueba de autorreparación	60
5.4 Aspectos generales de los electrolitos fabricados	61
6. CONCLUSIONES, AVANCES Y RETOS FUTUROS	63
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

Tabla de Ilustraciones

<i>Ilustración 1. Diferentes tipos y tamaños de supercondensadores.</i> ⁷	8
<i>Ilustración 2. Batería inteligente aplicado a un vehículo eléctrico. La carrocería actúa como un sistema de almacenamiento de energía que se descarga a medida que el motor necesita potencia para transmitir la energía necesaria a las ruedas y provocar el movimiento.</i> ⁹	9
<i>Ilustración 3. Esquema de un supercondensador electroquímico de doble capa.</i> ¹⁷	11
<i>Ilustración 4. Supercondensador asimétrico de grafeno.</i> ¹⁶	14
<i>Ilustración 5. Mecanismo de almacenamiento de energía en pseudocapacitores.</i> ²²	15
<i>Ilustración 6. Comparación de los diferentes parámetros entre Supercondensadores, Condensadores y Baterías.</i> ²³	16
<i>Ilustración 7. Diagrama de Ragone. Gráfica comparativa de la Densidad de potencia (W/kg) frente a la Densidad de energía (Wh/kg) para diferentes fuentes de almacenamiento de energía.</i> ^{24,25}	17
<i>Ilustración 8. Diseño de un supercondensador flexible de grafeno. Puede almacenar 10 veces más energía que la tecnología actual a la que se puede comparar.</i> ²⁶	19
<i>Ilustración 9. Cambio de color del dispositivo híbrido EC film/hidrogel colocado sobre un dedo humano. La intensidad del color refleja los niveles de energía almacenada tras haber transcurrido cierto tiempo.</i> ³¹	20
<i>Ilustración 10. Esquema del dispositivo electrocrómico estirable mediante la incorporación de redes Ag NW en una matriz de elastómero PDMS. Estos prototipos de conductores estirables y transparentes pueden agilizar el camino para aplicaciones nunca antes vistas en paneles de visualización portátiles implantados en pieles electrónicas y ropa.</i> ³²	21
<i>Ilustración 11. Imágenes esquemáticas y de ejemplo del electrodo electrocrómico implantado en textiles portátiles.</i> ³²	21
<i>Ilustración 12. Dibujo esquemático de una fibra de grafeno y nanotubos de carbono. Esta combinación ofrece una combinación única de flexibilidad, resistencia mecánica y propiedades eléctricas que la hace ideal para aplicaciones que requieren dispositivos flexibles y ligeros.</i> ⁹	22
<i>Ilustración 13. Imagen esquemática del montaje de un reloj electrónico desde el ajuste inicial de forma hasta la recuperación de la misma utilizando SMASC como correa.</i> ⁴⁵	25
<i>Ilustración 14. Supercondensador con memoria de forma y su aplicación en textiles de almacenamiento de energía inteligente.</i> ⁵³	28
<i>Ilustración 15. Sistema autoalimentado y extensible que podría utilizarse en el futuro en dispositivos portátiles para el diagnóstico de la salud y la monitorización, recolectando energía de la respiración y el movimiento humanos.</i> ⁵⁵	29
<i>Ilustración 16. Potencia generada por los movimientos del cuerpo humano.</i> ⁵⁶	29
<i>Ilustración 17. Fotografías que muestran ionogel PEG-IP-2SS cortados y autorreparados. El ionogel autorreparable se puede torcer o estirar como una sola tira de ionogel.</i> ⁶⁴	32

<i>Ilustración 18. Esquemas que muestran el mecanismo de autorreparación basado en la metátesis dinámica de disulfuro en la interfaz dañada.</i> ⁶⁴	32
<i>Ilustración 19. Supercondensador autorreparable doblado en forma de U con unas tenacillas. En el momento de ser soltado, recuperará su forma original. (Foto: University of Surrey).</i> ⁷¹	34
<i>Ilustración 20. Fórmula desarrollada del polivinil alcohol.</i> ⁷³	36
<i>Ilustración 21. Representación visual de la disposición interna de un hidrogel compuesto por PVA y Bórax, que ha sido potenciado con MFC (celulosa microfibrilada) como material de relleno a escala nanométrica. Este sistema se ha elaborado a través de un proceso de reacción simultánea en un recipiente único.</i> ⁷⁷	37
<i>Ilustración 22. Estructura de la biomasa.</i> ⁷⁸	38
<i>Ilustración 23. Estructura de la Lignina propuesta por Freudenberg en 1967.</i> ⁷⁸	38
<i>Ilustración 24. a) Representación gráfica del proceso de creación de los compuestos BN-PDA/PVA. (b) Descripción visual del proceso de modificación del PDA en la superficie de BN. (c) Ilustración del mecanismo de autorreparación de los compuestos BN-PDA/PVA. d) Explicación gráfica del mecanismo de formación de enlaces éster de borato entre las cadenas de Bórax y PVA.</i> ⁸¹	40
<i>Ilustración 25. Procedimiento de elaboración empleado para producir un hidrogel compuesto de PVA y Bórax con capacidades de conductividad eléctrica, logrado a través de la incorporación de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT).</i> ⁷⁷	42
<i>Ilustración 26. PVA diluido con agua destilada en el proceso de agitación y calentamiento antes de ser vertido al compuesto.</i>	48
<i>Ilustración 27. Muestra DZ06 en el proceso de agitación y calentamiento. Es posible observar una pequeña masa formada abajo a la izquierda de la imagen, que se corresponde con la mezcla de las dos disoluciones tras haber pasado poco tiempo después de haberse juntado.</i>	48
<i>Ilustración 28. Celda electrolítica antes de montar y, una vez montada, en funcionamiento.</i>	49
<i>Ilustración 29. Muestra DZ06 después de haber sido deshidratada y fracturada.</i>	51
<i>Ilustración 30. Recipiente montado, lubricado y preparado para contener la resina mientras se solidifica y la muestra DZ06.</i>	51
<i>Ilustraciones 31. Imágenes de la muestra embutida, recubierta de oro y pintada. Lista para observarse al microscopio mediante SEM.</i>	52
<i>Ilustración 32. Imágenes de las diferentes muestras analizadas y estudiadas como electrolitos después de haberse enfriado.</i>	53
<i>Ilustración 33 Muestra DZ02 después de haber sido enfriada de nuevo y sobrehidratada.</i>	54
<i>Ilustración 34. Diagrama de Nyquist generado por el programa informático “NOVA”.</i>	56
<i>Ilustración 35. Gráficas individuales de las muestras DZ04, DZ06 Y DZ07 obtenidas a diferentes velocidades de barrido por Voltametría cíclica.</i>	58
<i>Ilustración 36. Gráfica comparativa de las muestras DZ04, DZ06 Y DZ07 obtenidas a una velocidad de barrido de 20mV/s por Voltametría cíclica.</i>	59

<i>Ilustración 37. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa el interior la muestra a pocos aumentos.</i>	<i>60</i>
<i>Ilustración 38. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa la muestra a más aumentos que en la Ilustración 37 y las nanopartículas de TiO₂ en forma agrupada.</i>	<i>60</i>
<i>Ilustración 39. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa la muestra a más aumentos que en la Ilustración 38 y con una estructura porosa.</i>	<i>60</i>
<i>Ilustración 40. Imágenes de la muestra DZ04 en el proceso comprobación de sus capacidades autorreparables.</i>	<i>61</i>

RESUMEN

En la actualidad el ser humano ha sido capaz de adaptar la tecnología para llevarla a nuestro entorno más cercano, lo que ha ocurrido con la evolución de los ordenadores portátiles a los dispositivos móviles. En los últimos años, no solo se han acercado esas tecnologías desde el punto de vista de comodidad y ocio, sino también a ciertas aplicaciones biomédicas lo que ha permitido mejorar la calidad de vida. Cada vez son más los dispositivos electrónicos que en el contexto de la vida cotidiana requieren más combinaciones y multifunciones. Es por esto por lo que los supercondensadores inteligentes han irrumpido con fuerza en el desarrollo de tecnologías móviles.

En este trabajo fin de grado mayoritariamente bibliográfico se recopilan las últimas novedades en el desarrollo de supercondensadores inteligentes, que no solo tienen la función de almacenar energía de forma eficiente, sino de facilitar otras funciones. Además, con el fin de realizar un pequeño aporte al tema, se ha propuesto desarrollar una nueva formulación de electrolito autorreparable, parte fundamental de los supercondensadores con esta multifuncionalidad.

El presente documento consta de 6 apartados, el primero de introducción de la terminología que permite la comprensión de los términos y conceptos que se mencionan a lo largo de los otros apartados. Un segundo apartado dedicado completamente a los supercondensadores inteligentes con sus diferentes funciones adicionales. En este apartado se muestran las características fundamentales de cada uno y se mencionan algunos ejemplos de la literatura. En el tercer apartado se hace una revisión de los sistemas autorreparables basados en PVA-Bórax, puesto que ha sido el sistema escogido para el desarrollo experimental de este TFG. Los apartados 4 y 5 están directamente relacionados con la parte experimental, resultados y discusión de la fabricación de un electrolito autorreparable utilizando PVA-Bórax y Lignina, seguido por caracterización electroquímica y morfológica. Y por último, en el apartado de las conclusiones se recopila en forma de tabla la revisión bibliográfica realizada en la primera parte de este trabajo, así como las conclusiones que se han podido extraer del desarrollo experimental.

En resumen, este estudio ofrece una valiosa contribución al campo de los supercondensadores inteligentes, al proporcionar información detallada sobre la preparación, evaluación y desafíos asociados con los electrolitos autorreparables. Los resultados y observaciones obtenidos ofrecen una base sólida para futuras investigaciones y desarrollos en el ámbito de los supercondensadores inteligentes.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad vivimos en un mundo altamente automatizado donde la mayoría de los equipos de uso personal (ordenadores, móviles, sensores, relojes inteligentes, entre otros) funcionan con energía eléctrica. Con los últimos desarrollos tecnológicos, la mayoría de los dispositivos han pasado a combinarse (por ejemplo, relojes y sensores de glucosa conectados a móvil) y, en algunos casos, se han integrado en un solo dispositivo (relojes que miden constantes vitales). Este desarrollo tecnológico al que nos hemos acostumbrado ha llevado a desarrollar sistemas de almacenamiento de energía cada vez más eficientes y que en los últimos años han introducido nuevas funcionalidades.

En este trabajo fin de grado se pretenden abordar las últimas novedades en el desarrollo de supercondensadores inteligentes, que no solo tienen la función de almacenar energía de forma eficiente, sino también de facilitar otras funciones.

Antes de iniciar la descripción de este tipo de dispositivos, a continuación se introducen algunos conceptos básicos que permitirán facilitar la comprensión de este trabajo.

1.1 Supercondensadores

Actualmente, la inteligencia desempeña un papel crucial en el avance y aplicación de nuevas fuentes de energía.¹ Con el rápido ritmo de vida al que avanza nuestra sociedad, los dispositivos electrónicos inteligentes, en especial los flexibles y portátiles, han adquirido una relevancia significativa. En este sentido, la eficiencia de estos dispositivos radica en gran medida en el desarrollo de innovadoras formas de almacenamiento de energía, entre las que destacan las baterías y los supercondensadores.^{2,3}

Un **supercondensador**, también llamado en ocasiones ultracapacitador, es un dispositivo capaz de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas.^{4,5} Está constituido por pares de placas conductoras separadas por un medio dieléctrico y su funcionamiento es muy similar al de un condensador a gran escala.⁶ En la Ilustración 1 se muestran diferentes tipos de supercondensadores comerciales.



Ilustración 1. Diferentes tipos y tamaños de supercondensadores.⁷

Los supercondensadores poseen mayor capacidad (medida en Faradios), miles de veces mayor que la capacidad de los condensadores electrolíticos de alta capacidad. Pueden cargarse y descargarse en periodos de tiempo muy cortos. Los más potentes del mercado se caracterizan por llegar hasta los 5.000 F de capacidad.⁷

Pueden ir acompañados de componentes electrónicos adicionales y a su vez, incluir sistemas de gestión de energía y circuitos de control que permiten monitorizar y regular la carga y descarga del supercondensador de manera más precisa. Esto facilita su integración en sistemas más complejos, como sistemas de energía renovable, dispositivos electrónicos portátiles o vehículos eléctricos (Ilustración 2).^{4,8}

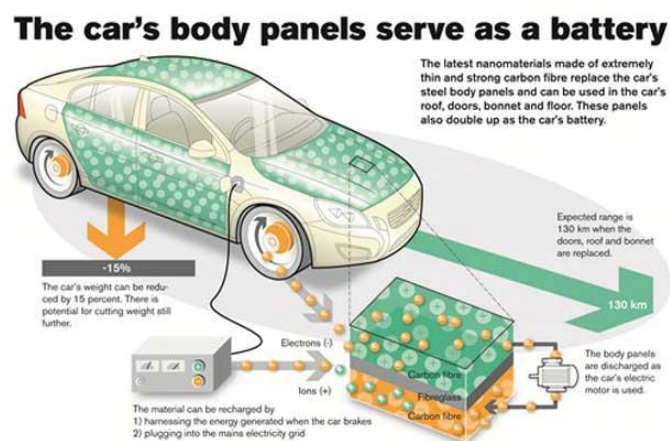


Ilustración 2. Batería inteligente aplicado a un vehículo eléctrico. La carrocería actúa como un sistema de almacenamiento de energía que se descarga a medida que el motor necesita potencia para transmitir la energía necesaria a las ruedas y provocar el movimiento.⁹

Los supercondensadores, gracias a su densidad de potencia elevada, resultan indispensables para satisfacer las exigencias de una vida tecnológicamente compleja. Sin embargo, hoy en día, se demanda una evolución más allá de la mera acumulación y suministro de energía.¹⁰ Por ello, surge el concepto de supercondensadores inteligentes, los cuales no solo comparten las características inherentes a los condensadores convencionales, sino que también pueden ser configurados con funciones especializadas para amoldarse a diversas aplicaciones ofreciendo una solución de almacenamiento de energía eficiente y confiable.¹¹ Con su larga vida útil y su alta densidad de potencia, estos supercondensadores pueden proporcionar una fuente de energía duradera y estable, lo que garantiza un funcionamiento sin interrupciones y reduce la necesidad de reemplazar frecuentemente las baterías.¹²

1.2 Estructura

Los supercondensadores están diseñados para ofrecer ventajas como una mayor adaptabilidad a diferentes aplicaciones, una mayor vida útil y durabilidad, y una mayor eficiencia en la gestión de

energía. Se puede optimizar el suministro energía según las necesidades específicas del sistema en el que se integra, permitiendo una mayor eficiencia en la utilización y conversión de la energía almacenada.^{4,13,14} A continuación se muestran las diferentes partes que componen un supercondensador:¹⁵

- **Electrodos**

Los supercondensadores están formados por dos electrodos: uno positivo y otro negativo. Estos electrodos están fabricados con materiales conductores, como el carbón activado o el grafeno, y suelen tener una superficie muy amplia para incrementar la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica. Su estructura porosa ofrece una gran área para la adsorción de iones, lo que resulta fundamental para el almacenamiento de energía en el supercondensador.

- **Electrolito**

Entre los dos electrodos se encuentra el electrolito, que puede ser tanto líquido como sólido. De esta manera, los supercondensadores pueden clasificarse en base al tipo de electrolito que utilizan existiendo dos tipos principales: supercondensadores basados en electrolito acuoso y supercondensadores basados en electrolito orgánico. El electrolito permite el flujo de iones entre los electrodos, lo que es fundamental para la carga y descarga de energía en el supercondensador.

- **Separación y carga de iones**

Para evitar cortocircuitos y permitir que los iones fluyan entre los electrodos, se coloca un separador entre los electrodos. Este separador es un material poroso que permite el paso de los iones pero evita el contacto directo entre los electrodos. Cuando se aplica una diferencia de potencial a los electrodos, las cargas positivas se separan en el electrodo negativo, mientras que las cargas negativas se separan en el electrodo positivo. Este proceso se conoce como carga del supercondensador. En la Figura 3 se observa cómo se distribuyen las cargas en un supercondensador.

- **Ciclos de Carga y Descarga:**

Los supercondensadores pueden soportar un gran número de ciclos de carga y descarga sin degradación significativa, lo que los hace adecuados y duraderos para aplicaciones de alta frecuencia.^{13,16}

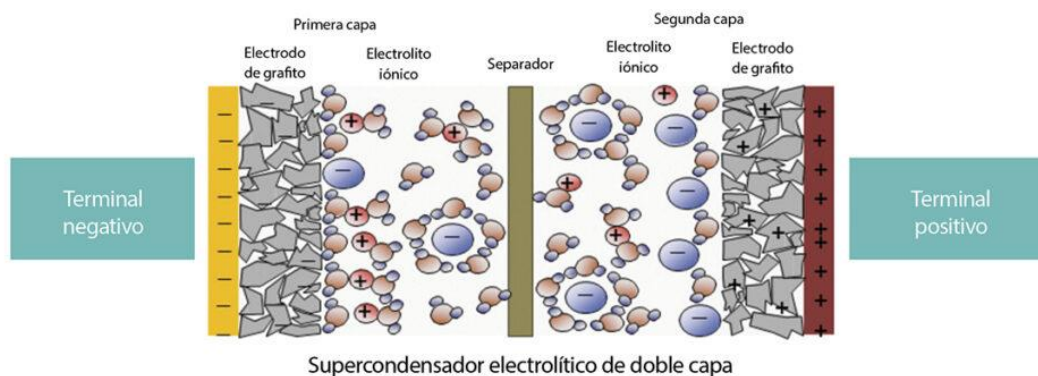


Ilustración 3. Esquema de un supercondensador electroquímico de doble capa.¹⁷

1.3 Funcionamiento y características

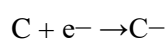
Respecto a la forma de cumplir su función, los supercondensadores inteligentes, también conocidos como supercondensadores avanzados, son dispositivos de almacenamiento de energía que funcionan de manera diferente a las baterías tradicionales. Concretamente, mediante el principio de pseudocapacitancia y doble capa eléctrica.^{4,18}

Existen 3 tipos de supercondensadores según la disposición de su celda: de doble capa, asimétricos y pseudocondensadores.

Supercondensadores simétricos o de doble capa:

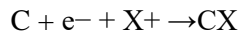
El supercondensador simétrico, de doble capa o también conocido como supercondensador electroquímico, es un dispositivo eficiente de almacenamiento de energía que almacena energía electrostáticamente en una interfaz de doble capa formada en la superficie de los electrodos, lo que garantiza una mayor eficiencia y durabilidad. La carga eléctrica se almacena en esta interfaz como iones separados por una capa de hidratación, formada por moléculas de agua que rodean las partículas o iones en la interfaz, como se puede observar en la Ilustración 3. En cada capa, los iones con carga opuesta se atraen entre sí, lo que da lugar a la creación de un potencial eléctrico.¹⁹

Por ejemplo, en electrodos de carbono poroso, al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos se forma una doble capa eléctrica en la interfaz entre el electrolito y los electrodos. Esta doble capa es donde se almacena la energía.⁴ Queda representada en la siguiente reacción:



(Reacción en el electrodo conectado al polo negativo)

Al mismo tiempo, los iones positivos del electrolito se acumulan en la superficie del otro electrodo, compensando la carga eléctrica y creando una capa de carga opuesta.¹⁶



En un supercondensador existe la manera de calcular el **campo eléctrico** generado por las placas en situaciones que involucran cargas puntuales y se basa en la Ley de Coulomb en el contexto de la electrostática:

$$E = \frac{q}{\varepsilon \cdot A} \quad (1)$$

Donde E es el campo eléctrico entre las placas, q es la magnitud de la carga puntual, ε es la permitividad eléctrica del medio y A es el área de influencia.

A su vez, la diferencia de potencial (V) entre las placas de un condensador está relacionada con el campo eléctrico (E) y la distancia entre las placas (d) mediante la siguiente ecuación:

$$V = E \cdot d = \left(\frac{q \cdot d}{\varepsilon \cdot A} \right) \quad (2)$$

Así mismo, queda definida la relación básica entre la diferencia de potencial, el campo eléctrico y la distancia en un condensador.

Por lo tanto, la **capacidad** queda expresada de acuerdo a la ecuación 3

$$C = \frac{q}{V} \quad (3)$$

Se sabe que la carga (q) se relaciona con el campo eléctrico (E), la permitividad del medio entre las placas (ε), el área de las placas (A), y la distancia entre las placas (d) mediante la ecuación 4:

$$q = E \cdot \varepsilon \cdot A \quad (4)$$

Sustituyendo 4 en 3:

$$C = \frac{E \cdot \varepsilon \cdot A}{V} \quad (5)$$

Se sustituye V (ecuación 2) en la fórmula de capacidad 5:

dando lugar a la ecuación 6:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} \quad (6)$$

De acuerdo con la ecuación 6, queda claro que para mejorar la capacidad específica de los supercondensadores hay que aumentar el área superficial de los electrodos o disminuir la distancia de separación de los mismos.

En cuanto a sus aplicaciones y futuro, son ideales para vehículos eléctricos, sistemas de almacenamiento de energía y situaciones que requieren liberación rápida de energía, como en la regeneración de vehículos híbridos. Además, ofrecen carga y descarga rápida, así como durabilidad. Sin embargo, enfrentan desafíos, como costos más elevados y la necesidad de sistemas de control avanzados.¹⁹

Se vislumbra un futuro prometedor con avances en nanotecnología y materiales que podrían mejorar aún más la eficiencia y capacidad de almacenamiento. Pero aunque persisten los desafíos, se espera que los supercondensadores simétricos de doble capa desempeñen un papel clave en la evolución hacia una infraestructura energética más sostenible.¹⁹

Supercondensadores asimétricos:

Los supercondensadores asimétricos, destacan como una innovadora tecnología de almacenamiento de energía, superando a las baterías convencionales en durabilidad. Su capacidad de carga y descarga los sitúa como dispositivos clave en diversos sectores. Un supercondensador asimétrico, especial por tener electrodos de diferentes materiales, ofrece una capacidad de almacenamiento superior y una mayor potencia de funcionamiento en comparación con los supercondensadores simétricos. Esto resulta en una mayor potencia y densidad de energía.²⁰

Operan mediante adsorción física e intercalación química en dos electrodos distintos. La asimetría de los materiales permite un rango de potencial más amplio, facilitando un almacenamiento energético más eficaz.²⁰ En la Ilustración 4 se muestra una imagen de un supercondensador asimétrico con un electrodo de ácido grafénico modificado con un MOF y otros electrodos de MXene.

En cuanto a sus aplicaciones y futuro, estos dispositivos son particularmente útiles en aplicaciones donde se requiere una combinación específica de alta densidad de energía y potencia, pudiéndose utilizar en vehículos eléctricos que mejoren la eficiencia del almacenamiento de energía y prolonguen la vida útil de las baterías, en electrónica de consumo ofreciendo una fuente de energía eficiente y duradera para dispositivos electrónicos, o incluso en energías renovables y redes eléctricas contribuyendo así al desarrollo de la energía renovable y brindando almacenamiento eficiente en redes inteligentes²⁰

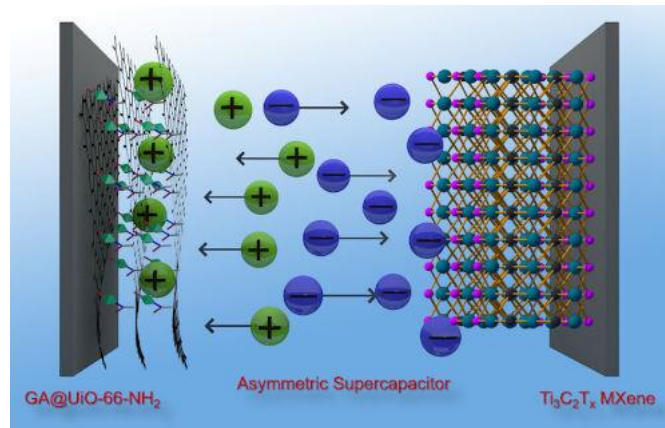


Ilustración 4. Supercondensador asimétrico de grafeno.¹⁶

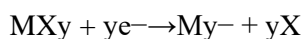
Los beneficios de utilizarlos incluyen una mayor vida útil, eficiencia superior operando a elevadas temperaturas. Pero hay que tener en cuenta también que sus limitaciones abordan la capacidad de almacenamiento aún inferior a las baterías y costes de fabricación elevados.²⁰

Pseudocondensadores:

Los pseudocondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que destacan por combinar características de los supercondensadores y de las baterías electroquímicas utilizando procesos de oxidación y reducción reversibles que suelen ocurrir en la superficie del electrodo, en lugar de únicamente la acumulación física de iones, para almacenar y liberar energía. Estos han ganado relevancia en diversos campos en los últimos años. Suelen operar mediante procesos de redox en la superficie del electrodo, permitiendo la intercalación de iones en el material del electrodo.²¹

Algunos tipos incluyen pseudocondensadores de óxidos metálicos, polímeros conductores y de carbono activado, cada uno con propiedades únicas de almacenamiento de energía.²¹ En la Ilustración 5 se muestra un esquema del funcionamiento de un pseudocondensador.

Además de la doble capa eléctrica, al emplear materiales pseudocapacitivos en sus electrodos como ciertos óxidos metálicos, pueden almacenar y liberar energía electroquímicamente a través de procesos de reacciones redox, similar a cómo lo hacen las baterías.^{4,8} Poniendo como ejemplo un electrodo de MnO₂, las reacciones que tienen lugar en el electrodo se muestran a continuación:



(Donde H⁺ representa iones del electrolito)

De esta manera, se produce el almacenamiento y liberación de energía, incorporando la doble capa eléctrica en el electrodo de carbono y la pseudocapacitancia con el uso del óxido de manganeso.

Pseudocapacitance with specifically adsorbed ions

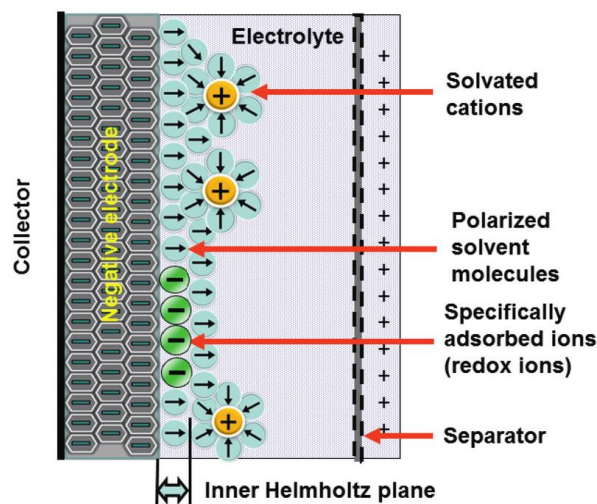


Ilustración 5. Mecanismo de almacenamiento de energía en pseudocapacitores.²²

Con su capacidad de carga y descarga rápida y alta capacidad de almacenamiento, los pseudocondensadores tienen aplicaciones potenciales en energía renovable, vehículos eléctricos y electrónica de consumo. En energía renovable, por ejemplo, pueden almacenar energía durante periodos de alta producción para su uso en momentos de baja producción.²¹

A pesar de su potencial, los pseudocapacitores enfrentan desafíos como mejorar la estabilidad y durabilidad, reducir costes y aumentar la densidad energética.²¹

1.4 Comparación con otros dispositivos de almacenamiento de Energía

A continuación, se explican las diferencias y características que contribuyen al rendimiento de supercondensadores inteligentes, condensadores normales y baterías, en función de los parámetros mostrados en la Ilustración 6.²³

1. Almacenamiento de Energía:

- Supercondensadores: Almacenan energía en la intercara entre los electrodos y el electrolito, principalmente mediante la formación de una doble capa eléctrica. La medición en Watios-segundo (W-s) entre las energías refleja cuánta energía pueden almacenar y liberar durante un ciclo de carga y descarga. La capacidad de almacenamiento de energía depende del área superficial de sus electrodos. Almacenan más energía que los condensadores convencionales, pero menos que las baterías.

- Condensadores: Almacenan energía de manera similar a los supercondensadores, a través de la acumulación de carga eléctrica en los electrodos. También se mide en Watios-segundo (W-s) entre las energías. Su capacitancia es generalmente menor que la de los supercondensadores.
- Baterías: Almacenan energía en Watios-hora (W-h) mediante reacciones químicas que ocurren durante la carga y descarga. Son capaces de mantener esta energía durante un largo período de tiempo. Tienen una capacidad de almacenamiento de energía alta. Su diseño y funcionamiento están más centrados en las reacciones químicas.

2. Potencia Suministrada:

- Supercondensadores: Permiten descargas rápidas con una caída de tensión lineal o exponencial debido a su capacidad para aceptar corrientes elevadas y liberar energía de forma eficiente.
- Condensadores: Funcionan de manera similar a los supercondensadores aunque generalmente a un nivel menor, en lo que a términos de descarga rápida con caída de tensión lineal o exponencial se refiere.
- Baterías: Suministran voltaje constante a lo largo de un largo período de tiempo, lo que las hace más adecuadas para aplicaciones de baja potencia durante períodos más extensos.

Parámetro	Supercondensadores	Condensadores	Baterías
Almacenamiento de energía	W-s de energía	W-s de energía	W-h de energía
Método de carga	tensión entre terminales	tensión entre terminales	Corriente constante y tensión constante
Potencia suministrada	descarga rápida, caída de tensión lineal o exponencial	descarga rápida, caída de tensión lineal o exponencial	tensión constante a lo largo de un largo período de tiempo
Tiempo de carga/descarga	ms a s	ps a ms	1 a 10 h
Formato	pequeño	pequeño a grande	pequeño a grande
Peso	1g a 2g	1g a 10kg	1g a >10kg
Densidad de energía	1 a 5Wh/kg	0,01 a 0,05Wh/kg	8 a 600Wh/kg
Tensión de trabajo	2,3V – 2,75V/célula	6V – 800V	1,2V – 4,2V/célula
Vida operativa	>100k ciclos	>100k ciclos	150 to 1500 ciclos
Temperatura de trabajo	-40 a +85°C	-20 a +100°C	-20 a +65°C

Ilustración 6. Comparación de los diferentes parámetros entre Supercondensadores, Condensadores y Baterías.²³

3. Tiempo de Carga/Descarga:

- Supercondensadores: Permiten tiempos de carga y descarga extremadamente rápidos, en el rango de milisegundos (ms) a segundos (s) debido a la rápida formación y disipación de la doble capa eléctrica.
- Condensadores: También permiten tiempos de carga y descarga rápidos, pero generalmente más lentos que los supercondensadores, en el rango de picosegundos (ps) a milisegundos (ms).
- Baterías: Tienen tiempos de carga y descarga más lentos en comparación con los condensadores y supercondensadores, en el rango de 1 a 10 horas (h) debido a las reacciones químicas involucradas en el proceso.

4. Densidad de Energía:

- Supercondensadores: Tienen una densidad de energía moderada pero inferior a las baterías, en el rango de 1 a 5 Watios-hora por kilogramo (Wh/kg). Almacenan una cantidad significativa de energía en relación con su peso.
- Condensadores: Tienen baja densidad de energía en comparación, en el rango de 0,01 a 0,05 Watios-hora por kilogramo (Wh/kg).
- Baterías: Tienen la mayor densidad de energía, en el rango de 8 a 600 Watios-hora por kilogramo (Wh/kg). Les permite almacenar grandes cantidades de energía en relación con su peso.

En la Ilustración 7 se muestra un diagrama de densidad de potencia en función de densidad de energía donde se pueden apreciar mejor las diferencias de los dispositivos en este sentido.

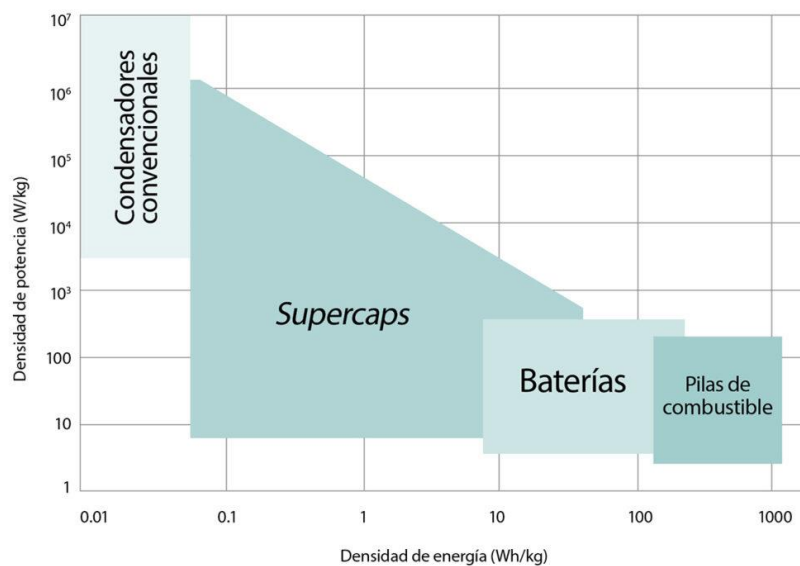


Ilustración 7. Diagrama de Ragone. Gráfica comparativa de la Densidad de potencia (W/kg) frente a la Densidad de energía (Wh/kg) para diferentes fuentes de almacenamiento de energía.^{24,25}

5. Voltaje de Trabajo:

- Supercondensadores: Operan en el rango de 2,3 V a 2,75 V por célula. Rango más bajo en comparación con las baterías.
- Condensadores: Pueden operar en el rango de 6 V a 800 V.
- Baterías: Tienen un rango de voltaje de trabajo más amplio, en el rango de 1,2 V a 4,2 V por célula.

6. Vida Operativa:

- Supercondensadores: Tienen una vida operativa prolongada. Por lo general, pueden soportar más de 100.000 ciclos de carga y descarga sin degradación significativa.

- Condensadores: También tienen una vida operativa prolongada, mayor a 100.000 ciclos, similar a los supercondensadores.
- Baterías: Tienen una vida operativa limitada ya que las reacciones químicas durante las cargas y descargas pueden provocar desgaste y degradación. Normalmente en el rango de 150 a 1500 ciclos, dependiendo del tipo de batería.

7. Temperatura de Trabajo:

- Supercondensadores: Toleran temperaturas extremas, desde -40°C hasta $+85^{\circ}\text{C}$, lo que los hace adecuados para entornos con condiciones variables.
- Condensadores: También pueden tolerar temperaturas extremas, pero en un rango más limitado en comparación con los supercondensadores, desde -20°C hasta $+100^{\circ}\text{C}$.
- Baterías: Toleran temperaturas moderadas, aunque algunas tecnologías pueden ser sensibles a temperaturas extremas, desde -20°C hasta $+65^{\circ}\text{C}$.

1.5 Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal realizar una revisión bibliográfica de supercondensadores inteligentes, centrándose en aquellos con capacidades autorreparables. Los objetivos específicos que se abordarán en este estudio son los siguientes:

- Realizar una exhaustiva revisión bibliográfica y documental sobre los supercondensadores inteligentes, analizando investigaciones previas, tecnologías existentes y avances en el campo.
- Desarrollar y caracterizar un electrolito con propiedades autorreparables.
- Identificar y analizar posibles desafíos y problemáticas asociadas con la fabricación de estos materiales autorreparables.
- Realizar pruebas preliminares para verificar la viabilidad de la formulación propuesta y evaluar su comportamiento ante diferentes condiciones y escenarios.
- Analizar los resultados obtenidos y proponer posibles retos futuros en base a los resultados.

Estos objetivos se enmarcan en la búsqueda de contribuir al avance de la tecnología de supercondensadores, especialmente en el ámbito de la autorreparación, abriendo posibilidades para aplicaciones más robustas y sostenibles en el campo de almacenamiento de energía.

2. SUPERCONDENSADORES INTELIGENTES

Un supercondensador inteligente, también conocido "supercondensador activo", es un dispositivo de almacenamiento de energía que combina las capacidades de un supercondensador convencional con componentes electrónicos adicionales para optimizar su rendimiento y controlar su funcionamiento de la manera más eficiente posible.^{4,18} En la Ilustración 8 se muestra un ejemplo de un supercondensador flexible de grafeno.

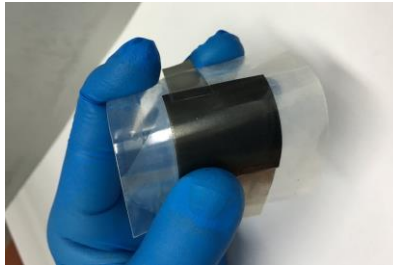


Ilustración 8. Diseño de un supercondensador flexible de grafeno. Puede almacenar 10 veces más energía que la tecnología actual a la que se puede comparar.²⁶

Los supercondensadores inteligentes a diferencia de los convencionales incorporan elementos que les confieren alguna funcionalidad adicional, como la capacidad de autoajustarse, autorrepararse, comunicarse o interactuar con el entorno. Estos elementos pueden ser materiales con memoria de forma, materiales autoensamblables, materiales piezoeléctricos o sensores y actuadores integrados.^{14,18}

En este contexto, se pueden distinguir varios tipos de supercondensadores inteligentes avanzados, tales como los electrocrómicos, los auto-reparables, aquellos con memoria de forma, de auto-carga o autoalimentados, con capacidades de blindaje electromagnético y con capacidad de detección.²⁷

Estos no solo satisfacen las necesidades energéticas, sino que también ofrecen una personalización de considerable envergadura y contribuyen así a hacer la vida más fácil. Esto les permite integrarse en diversos dispositivos, tecnologías portátiles y objetos inteligentes.¹² De esta manera, se enfatiza en la importancia de difundir y fomentar el desarrollo de este campo de estudio.²⁸

A continuación, se describen los diferentes tipos de supercondensadores inteligentes, sus principales características y potenciales aplicaciones.

2.1 Supercondensadores Electrocrómicos¹

En este apartado, se discuten los avances de los supercondensadores electrocrómicos (EC). Para comprender mejor el electrocromismo, conviene definir esta propiedad como: “Una propiedad electroóptica de la materia en fase condensada, en la que una corriente eléctrica induce un cambio en la energía o en el número de ocupación de los estados electrónicos internos de la materia, de modo que también se induce un cambio en la absorción, dispersión, o polarización de la radiación incidente”.²⁹ Esto es, que los dispositivos poseen la capacidad de cambiar de color de forma reversible cuando se les aplica un voltaje, permitiendo visualizar de manera efectiva su capacidad de almacenamiento de energía.³⁰ En la Ilustración 9 se muestra un ejemplo de supercondensador electrocrómico.

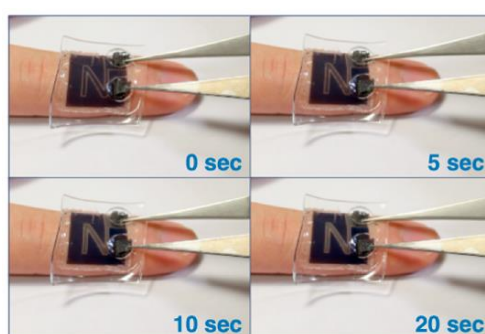


Ilustración 9. Cambio de color del dispositivo híbrido EC film/hidrogel colocado sobre un dedo humano. La intensidad del color refleja los niveles de energía almacenada tras haber transcurrido cierto tiempo.³¹

Los materiales de electrodo más comunes utilizados en estos supercondensadores son los polímeros conductores, los óxidos metálicos y el carbono, entre los que destaca el óxido de tungsteno (WO_3) que, al aplicarle un voltaje, es capaz de cambiar de color de forma reversible debido a cambios en el estado de oxidación del tungsteno, permitiendo así que el material refleje y absorba la luz de manera diferente.³²

La elaboración de supercondensadores electrocrómicos implica reacciones químicas durante el proceso de almacenamiento de energía, siendo los polímeros conductores y los óxidos metálicos los materiales de electrodo más comunes en este contexto.^{32,33}

En la Ilustración 10 se muestra un ejemplo de un dispositivo electrocrómico estirable mediante la incorporación de redes de nanohilos (*nanowires*, NW) de plata en una matriz de PDMS. Existe una variedad considerablemente amplia en cuanto a tipos de supercondensadores electrocrómicos, algunos basados en polímeros conductores, como la polianilina (PANI), y otros en óxidos metálicos, como el óxido de níquel y el trióxido de tungsteno. Los métodos para optimizar sus propiedades electrocrómicas

¹ Cabe recalcar que, tanto este como los siguientes apartados con diversas propiedades de supercondensadores se han elaborado basándose en varios ejemplos, valores típicos y estudios. Además, los datos específicos pueden variar según el tipo de supercondensador, el diseño del dispositivo y los materiales utilizados.

se encuentran en desarrollo constante, como la optimización de la microestructura de los materiales y la incorporación de sustancias conductoras.³⁴

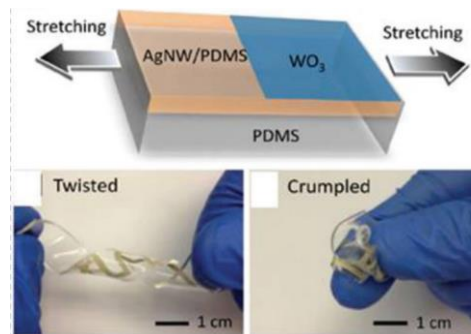


Ilustración 10. Esquema del dispositivo electrocrómico estirable mediante la incorporación de redes Ag NW en una matriz de elastómero PDMS. Estos prototipos de conductores estirables y transparentes pueden agilizar el camino para aplicaciones nunca antes vistas en paneles de visualización portátiles implantados en pieles electrónicas y ropa.³²

En otros estudios se han combinado los dos tipos de materiales, óxidos metálicos y polímeros conductores, aprovechando lo mejor de ambos materiales. Kai y colaboradores utilizaron un compuesto de poli(3,4-etilendioxiotiofeno): poliestireno sulfonado recubierto con nanotubos de trióxido de tungsteno, lo que resultó en una mejora significativa del rendimiento de estos dispositivos.^{31,35} Además, la aplicación de estos materiales en dispositivos electrónicos flexibles sugiere áreas de investigación futuras más que tentadoras para la industria.³⁶

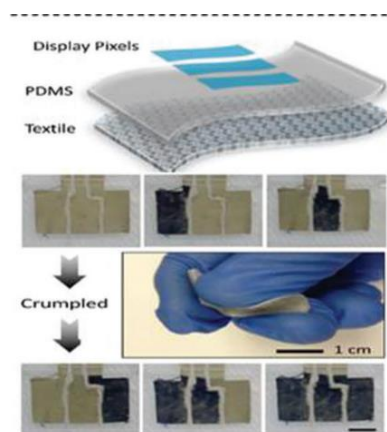


Ilustración 11. Imágenes esquemáticas y de ejemplo del electrodo electrocrómico implantado en textiles portátiles.³²

➤ CAPACIDAD ESPECÍFICA

La **capacidad específica** de un supercondensador está relacionada con la cantidad de energía que puede almacenar por unidad de masa (generalmente medida en faradios por gramo, F/g). Las capacidades específicas pueden variar y los valores reales dependen de numerosos factores y parámetros como su cristalografía, composición de la solución electrolítica, diseño del supercondensador y materiales utilizados en su fabricación.

La combinación de **supercondensadores convencionales** y **materiales electrocrómicos** como el óxido de tungsteno y el óxido de niobio, pueden dar lugar a una capacidad específica en el rango de 1 a 30 F/g. Debe permitir un almacenamiento de carga suficiente para mostrar cambios electrocrómicos.

➤ DENSIDAD DE CORRIENTE

Las densidades de corriente que se han empleado se encuentran en el rango de 1 a 100 A/g.

➤ FIBRAS

Fibras Flexibles: En este caso las fibras flexibles son una buena opción para crear textiles electrocrómicos o dispositivos portátiles con capacidad electrocrómica.³⁷

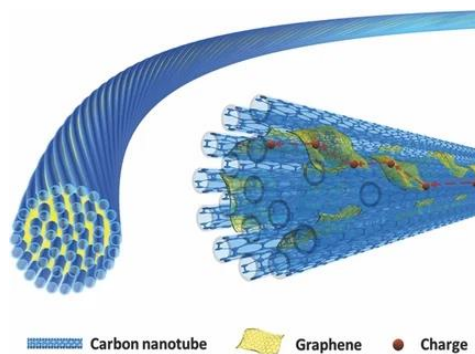


Ilustración 12. Dibujo esquemático de una fibra de grafeno y nanotubos de carbono. Esta combinación ofrece una combinación única de flexibilidad, resistencia mecánica y propiedades eléctricas que la hace ideal para aplicaciones que requieren dispositivos flexibles y ligeros.⁹

➤ ELECTRODOS

Óxidos de Metales de Transición: Óxidos de tungsteno, óxidos de niobio y óxidos de manganeso son ejemplos comunes para lograr propiedades electrocrómicas y almacenamiento de energía.³⁶

Polímeros Conductores: Polímeros conductores como el polipirrol (PPy) y la polianilina (PANI) se utilizan a menudo en supercondensadores debido a su conductividad eléctrica y facilidad para modificaciones electrocrómicas.³⁸

Materiales Carbonosos: Carbono activado, nanotubos de carbono y grafeno son materiales carbonosos que ofrecen alta conductividad eléctrica y son utilizados comúnmente en supercondensadores. Pueden ser funcionalizados para incorporar propiedades electrocrómicas.³⁶

Materiales Compuestos: Se pueden utilizar materiales compuestos que combinan propiedades de almacenamiento de energía y electrocromismo. Por ejemplo, nanohíbridos de polímero-inorgánico o nanocompuestos que contienen materiales carbonosos y óxidos de metales de transición.³⁶

➤ MULTIFUNCIONALIDAD

Control de Opacidad: Cambian su opacidad en respuesta a un estímulo eléctrico, lo que los hace ideales para aplicaciones en ventanas inteligentes y dispositivos de visualización. En las aplicaciones mencionadas, podrían gestionar la entrada de luz solar y proporcionar un control dinámico sobre la opacidad de la ventana.³⁹ Este uso, puede permitir la optimización del confort térmico y la eficiencia energética en edificios, al mismo tiempo que ofrecería un sistema de almacenamiento de energía local.⁴⁰

Almacenamiento de Energía: Además de su capacidad electrocrómica, pueden almacenar y liberar energía de manera eficiente.

Integración en Arquitectura: Se pueden integrar en materiales de construcción para mejorar la eficiencia energética de los edificios.

➤ ENERGÍA Y POTENCIA

Rango de Densidad de Energía (Wh/kg): Cantidad total de energía que un supercondensador puede almacenar por unidad de masa. Debe garantizar un almacenamiento de energía suficiente sin comprometer demasiado otros aspectos del rendimiento. En este caso, en los ejemplos estudiados, los valores varían alrededor de 1 a 10 Wh/kg.

Rango de Densidad de Potencia (W/kg): Rapidez con la que un supercondensador puede suministrar o absorber energía por unidad de masa. Debe permitir cambios controlados y suaves en la opacidad. En este caso, alrededor de 1 a 500 W/kg.

➤ ELECTROLITOS Y SEPARADOR

Electrolitos Gelificados o Sólidos: Permiten una rápida transmisión de iones y pueden ser compatibles con la capacidad electrocrómica.

Membranas Poliméricas: Proporcionan aislamiento eléctrico y favorecen la movilidad de iones. Suele ser el mismo electrolito.

➤ EJEMPLOS

- ❖ En el caso de materiales **electrocrómicos** orgánicos, una batería electrocrómica de iones de litio (ECLIB) muestra una capacidad específica de 799 mAh/g o 0,2219 F/g [(799 mAh/g)/3600s] a la velocidad de barrido de 0,05 A/g y se transforma de rojo a morado durante la descarga o, por ejemplo, una batería electrocrómica de iones de zinc (ECZIB) ofrece una alta capacidad de 123 mAh/g o 0,0342 F/g con una densidad de corriente de 1,9 A/g y tiene características de carga rápida.^{18,41}

- ❖ La fórmula básica para la capacidad específica (C) es:

$$C = \frac{Q}{V \cdot m} \quad (7)$$

Donde, C es la capacidad específica en F/g o mAh/g, Q es la cantidad total de carga almacenada en culombios (C) y m es la masa del supercondensador en gramos (g).

- **APLICACIONES DE SUPERCONDENSADORES ELECTROCRÓMICOS**
- Ventanas inteligentes: Los supercondensadores electrocrómicos se emplean en ventanas inteligentes capaces de cambiar de color o ajustar su opacidad según las condiciones de iluminación y temperatura, lo que mejora la eficiencia energética de los edificios.⁴⁰
- Pantallas de dispositivos electrónicos: Estos supercondensadores se utilizan en dispositivos como gafas inteligentes,⁴² pantallas de teléfonos o libros electrónicos⁴³ para mostrar información, ajustar la visibilidad y ahorrar energía.
- Etiquetas electrónicas: Las etiquetas electrónicas en estanterías de tiendas o almacenes pueden utilizar supercondensadores electrocrómicos para mostrar información actualizada de precios y productos de manera dinámica.

2.2 Supercondensadores de Memoria de Forma

La incorporación de materiales con memoria de forma en estos dispositivos representa un avance significativo, ya que les permite recuperar su estado original después de haber experimentado deformaciones causadas por factores ambientales durante su uso. Esta capacidad no solo prolonga la vida útil de los supercondensadores, sino que también contribuye a reducir la generación de residuos electrónicos, lo que es un aspecto muy necesario en la actualidad.⁴⁴

En la Ilustración 13 se muestra un ejemplo de supercondensador de memoria de forma para aplicaciones biomédicas.

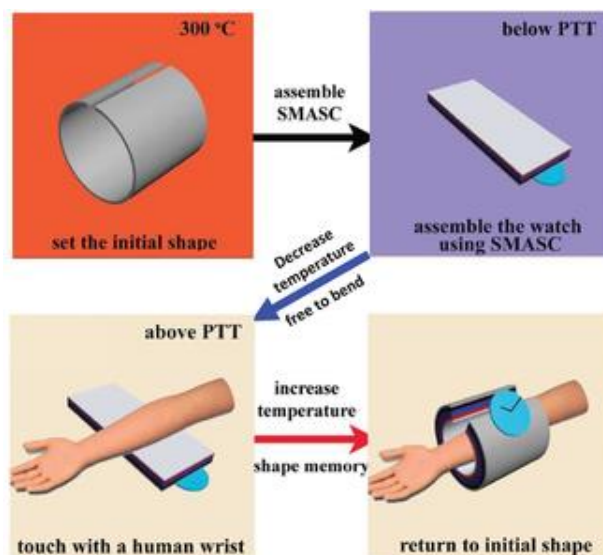


Ilustración 13. Imagen esquemática del montaje de un reloj electrónico desde el ajuste inicial de forma hasta la recuperación de la misma utilizando SMASC como correa.⁴⁵

En este apartado se examinan dos enfoques fundamentales para el diseño de supercondensadores con funciones de memoria de forma. El primero implica la unión de un material electroactivo a un material con memoria de forma externa. El segundo enfoque, por otro lado, consiste en la preparación directa de materiales de electrodo con memoria de forma, lo que ofrece una mayor integración entre los componentes del supercondensador.

Los sustratos basados en la memoria de forma juegan un papel fundamental en esta investigación. Se han investigado materiales funcionales capaces de mantener formas fijas y, mediante estímulos externos como cambios de temperatura, recuperar sus formas originales. Entre los ejemplos destacados se encuentran el poliuretano (PU), el polímero NOA 63 y la aleación de níquel-titanio (NiTi), conocida por sus propiedades de cambio de forma reversible en respuesta a cambios de temperatura que aporta versatilidad al diseño del supercondensador.⁴⁶

Los poliuretanos con memoria de forma, en particular, pueden mantener una forma específica por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) y recuperar su forma original al ser recalentados por encima de ella. Estudios que involucran la aplicación de nanotubos de carbono (CNTs) en un sustrato de poliuretano-policaprolactona (PU-PCL) han demostrado buenas propiedades electroquímicas incluso después de deformaciones. El sistema CNTs-PU-PCL mantiene la conductividad y demuestra un rendimiento satisfactorio, lo que lo hace apropiado para aplicaciones de condensadores flexibles.⁴⁷ Los polímeros como NOA 63 también han sido empleados como sustratos de memoria de forma para supercondensadores, con resultados que indican una notable estabilidad cíclica después de ciclos de plegado/desplegado repetidos.⁴⁶ La aleación de níquel- titanio (NiTi) ha sido ampliamente utilizada como electrodo, dando lugar a dispositivos de almacenamiento de energía y correas de memoria de forma que destacan por su flexibilidad y buenas propiedades electroquímicas.⁴⁸

En lo que respecta a los materiales de electrodo con memoria de forma, se han estudiado algunos basados en respuestas de pH y temperatura.⁴⁹ Se han desarrollado materiales de electrodo basados en vitrímeros y papel, que no solo demuestran una excelente función de memoria de forma, sino que también poseen propiedades autorreparadoras.⁵⁰

Partiendo de esta información, es evidente el potencial de los supercondensadores de memoria de forma, impulsados mediante métodos de temperatura y pH. Además, explorar más métodos de fabricación de electrodos y el desarrollo de supercondensadores con memoria de forma son direcciones altamente prometedoras para futuros desarrollos en este campo.

➤ CAPACIDAD ESPECÍFICA

Esta cualidad está relacionada con la cantidad de carga que pueden almacenar, influyendo en su capacidad para cambiar de forma reversible. Debe permitir un almacenamiento de carga sustancial, necesario para cambios de forma reversibles, en este caso alrededor de 1 a 10 F/g.

➤ DENSIDAD DE CORRIENTE

Característica esencial para permitir cambios rápidos en la forma del supercondensador. En este caso alrededor de 1 a 100 A/g.

➤ FIBRAS

Fibras de Forma Cambiante: Desarrollo de fibras que pueden cambiar su forma de manera reversible, como polímeros con memoria de forma o aleaciones de memoria de forma como el Nitinol.⁴⁴

➤ ELECTRODOS

Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT): Un polímero conductor utilizado comúnmente.⁵¹

Óxidos de Metales de Transición: Como el óxido de manganeso que permiten una rápida captura y liberación de iones.⁵²

➤ MULTIFUNCIONALIDAD

Almacenamiento de Energía: Los supercondensadores de memoria de forma pueden almacenar energía de manera eficiente debido a su capacidad para cambiar de forma reversible.

Actuadores y Sensores: Pueden actuar como actuadores y sensores debido a su capacidad de cambiar de forma en respuesta a estímulos externos.⁴⁶

Dispositivos wearables: Dada su flexibilidad y capacidad de cambio de forma, pueden integrarse en dispositivos usables para aplicaciones biomédicas o tecnologías portátiles.⁵³

➤ ENERGÍA Y POTENCIA

La Energía debe permitir un almacenamiento de energía suficiente para cambios de forma reversibles. En este caso alrededor de 1 a 10 Wh/kg. Por otro lado, la potencia es fundamental para cambios rápidos y reversibles en la forma del supercondensador. En este caso alrededor de 1 a 1000 W/kg.

➤ ELECTROLITOS Y SEPARADOR

Electrolitos Acuoso u Orgánicos: Dependiendo de la aplicación, se pueden utilizar electrolitos acuosos u orgánicos para mejorar la conductividad iónica.

Membranas Poliméricas: Proporcionan aislamiento eléctrico y favorecen la movilidad de iones.

➤ EJEMPLOS

- ❖ Un supercondensador flexible de **memoria de forma** basado en poliuretanos ofrece una capacidad específica de aproximadamente de 37 F/g a una velocidad de barrido de 0,5 A/g. También exhibe un excelente rendimiento cíclico con una retención de capacidad de aproximadamente el 96,5% después de 10.000 ciclos de carga/descarga, pudiendo restaurar el daño físico y recuperar el ~92,6% de su capacidad específica original después de 5 ciclos de corte/curación al calentarse a 75 °C.⁴⁷
- ❖ En este caso y para los siguientes, la medición se realiza de manera similar al caso anterior:
 1. Velocidad de barrido o corriente de carga/descarga: Se aplica una corriente eléctrica al supercondensador a una tasa específica, en este caso, 0,5 A/g. Esta tasa de corriente indica cuánta corriente se está aplicando en relación con la masa del supercondensador.
 2. Medición de la carga y descarga: Se mide la cantidad de carga eléctrica almacenada durante la carga y se repite la medición durante la descarga. La capacidad específica se calcula dividiendo la carga total almacenada por la masa del supercondensador.
 3. Ciclos de carga/descarga: Se informa sobre el rendimiento cíclico del supercondensador. Después de 10.000 ciclos de carga/descarga, se mide la capacidad específica nuevamente. La retención de capacidad del 96,5% indica qué tan bien el supercondensador retiene su capacidad a lo largo de múltiples ciclos, lo cual es un indicador importante de su durabilidad y estabilidad a largo plazo.

➤ APLICACIONES DE SUPERCONDENSADORES DE MEMORIA DE FORMA

- Las aleaciones con memoria de forma (SMA) son aleaciones metálicas que, después de una deformación aparentemente plástica, vuelven a su forma original tras un calentamiento.⁵⁴
- **Robótica blanda:** Los supercondensadores de memoria de forma se utilizan en robots blandos para permitirles cambiar de forma y recuperar su estado original después de la deformación, lo que es útil en aplicaciones de exploración y rescate.
- **Dispositivos médicos:** Se emplean en dispositivos médicos implantables, como marcapasos, para mantener la integridad estructural y recuperar su forma después de la implantación. En la Ilustración 14 se muestra un ejemplo con propiedades de memoria de forma en la aplicación a tejidos.

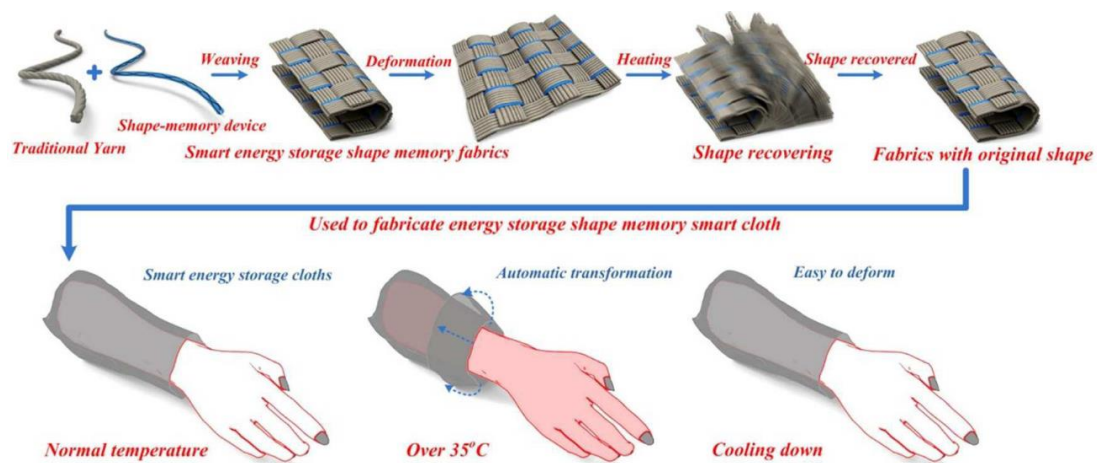


Ilustración 14. Supercondensador con memoria de forma y su aplicación en textiles de almacenamiento de energía inteligente.⁵³

2.3 Supercondensadores Autoalimentados

Esta sección del trabajo se adentra en la fabricación de supercondensadores inteligentes con la capacidad única de recargarse de forma autónoma. La premisa principal es la integración de dispositivos generadores de energía en los electrodos, como nanogeneradores piezoeléctricos (PENGs), generadores de fricción (TENGs) o materiales pseudocapacitivos con supercondensadores flexibles. Siendo estos últimos, capaces de almacenar y liberar energía electroquímicamente brindando una capacidad adicional de almacenamiento.¹²

Este enfoque innovador permite que estos dispositivos suministren energía de manera continua, eliminando así la dependencia de condensadores tradicionales y baterías convencionales. En la Ilustración 15 se muestra un sistema autoalimentado a partir de movimientos humanos.



Ilustración 15. Sistema autoalimentado y extensible que podría utilizarse en el futuro en dispositivos portátiles para el diagnóstico de la salud y la monitorización, recolectando energía de la respiración y el movimiento humanos.⁵⁵

La ventaja más acentuada de esta tecnología radica en su contribución a la reducción de residuos electrónicos y la mitigación de la contaminación ambiental. Los supercondensadores autoalimentados ofrecen una alternativa sostenible y eficiente para satisfacer las demandas energéticas de dispositivos electrónicos portátiles alargando su vida útil y permitiendo su uso continuo con cada autorrecarga, reduciendo así, la generación dispositivos obsoletos de manera notable.²⁷

En un estudio publicado por Xiong y colaboradores,²⁷ se exploran tres enfoques clave para la auto-carga de supercondensadores. En primer lugar, se investigó la auto-carga basada en nanogeneradores piezoeléctricos, que convierten la energía mecánica en energía eléctrica mediante la deformación de materiales piezoeléctricos. Posteriormente, se abordó la auto-carga mediante generadores de fricción, que generan electricidad a partir de la fricción y el movimiento entre materiales.

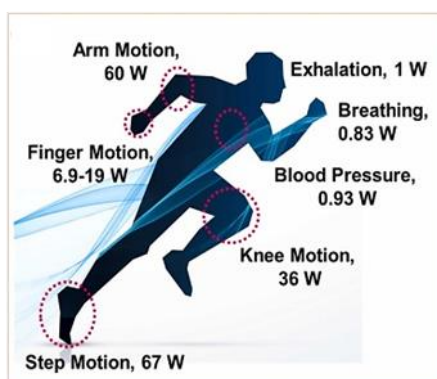


Ilustración 16. Potencia generada por los movimientos del cuerpo humano.⁵⁶

Finalmente, se exploró la posibilidad de auto-carga a través de la energía solar (SE), considerando la combinación de nanogeneradores con celdas solares orgánicas. Esto da lugar a la creación de supercondensadores solares autoalimentados que pueden aprovechar la energía del sol sin necesidad de fuerzas externas.²⁷ En este estudio se discute además la concepción de supercondensadores biométricos (BSCs), que almacenan energía a través de procesos químicos o la conversión de energía solar.⁵⁷ En estos casos es evidente la importancia de utilizar materiales flexibles y biocompatibles en el diseño de estos dispositivos, lo que es esencial para su aplicabilidad en dispositivos portátiles y médicos, como se muestra en la Ilustración 16.⁵⁶ Por último, se ha publicado un sistema pionero de supercondensador inalámbrico que puede cargarse mediante ondas electromagnéticas. Esta innovación prometedora abre

nuevas posibilidades para la carga sin contacto de dispositivos electrónicos, lo que podría revolucionar la forma en que se alimentan nuestros dispositivos cotidianos.⁵⁸ Para terminar, la aplicación de estos supercondensadores inteligentes con capacidad de auto-carga tiene el potencial de transformar la eficiencia y sostenibilidad de los dispositivos electrónicos portátiles, al tiempo que contribuye a un mundo más limpio y respetuoso con el medio ambiente.

➤ CAPACIDAD ESPECÍFICA

Debe garantizar un almacenamiento de carga adecuado para la captura eficiente de energía del entorno. En este caso alrededor de 1 a 50 F/g.

➤ DENSIDAD DE CORRIENTE

Debe capturar y almacenar energía de manera eficiente. En este caso alrededor de 1 a 500 A/g.

➤ FIBRAS

Fibras Flexibles: Se pueden utilizar fibras flexibles para integrar los supercondensadores autocargables en textiles y dispositivos portátiles.⁵⁹

➤ ELECTRODOS

Óxidos de Metales de Transición: Materiales como el óxido de manganeso que permiten una rápida captura y liberación de iones.⁵²

➤ MULTIFUNCIONALIDAD

Autocarga: Principalmente, estos supercondensadores pueden recargarse de manera autónoma mediante la captura y almacenamiento de energía del entorno.

Almacenamiento de Energía: Actúan como dispositivos de almacenamiento de energía eficientes.

Sensores de Energía Ambiente: Se pueden utilizar en aplicaciones donde la captura de energía del entorno es crucial, como sensores autónomos y dispositivos IoT.⁵⁹

➤ ENERGÍA Y POTENCIA

La energía debe garantizar un almacenamiento de energía suficiente para la captura de energía del entorno. En este caso alrededor de 1 a 20 Wh/kg. La potencia debe permitir la captura y almacenamiento eficiente de energía del entorno. En este caso alrededor de 1 a 300 W/kg.

➤ ELECTROLITOS Y SEPARADOR

Electrolitos Acuosa o Gelificados: Utilización de electrolitos que permiten la captura eficiente de iones y la mejora de la capacidad de autocarga.

Membranas Porosas: Utilización de membranas porosas para separar los electrodos y permitir el flujo eficiente de iones.⁶⁰

➤ EJEMPLOS

- ❖ En 2015 se diseñó un supercondensador **autocargable** que integraba por primera vez un dispositivo de células solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC) plasmónico y un supercondensador simétrico basado en nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT).⁶¹ El QDSSC preparado alcanzó una densidad de corriente de 10,65 mA/cm² o 1.065A/g $\left(10,65 \left(\frac{mA}{cm^2} \right) \cdot 0,1 \left(\frac{A}{m^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{0,0001 \left(\frac{m^2}{cm^2} \right)} \right) = 1.065 \frac{A}{g} \right)$, cuando se expuso a una irradiación de 10 mW/cm², y se encontró que la eficiencia de conversión fotoeléctrica era del 3,45 %. El QDSSC cargó el supercondensador simétrico basado en MWCNT (con una capacidad específica de 150 F/g) hasta 0,5 V.⁵⁹
- ❖ Otro estudio publicó un supercondensador autocargable que comprende láminas de grafeno bidimensionales como electrodos para el almacenamiento de energía y un electrolito TEABF₄ incorporado con PVDF poroso como un separador de polímero piezoeléctrico similar a un sólido. Este dispositivo presentó una capacidad específica de 28,46 F/g.⁶²

➤ APLICACIONES DE SUPERCONDENSADORES AUTOALIMENTADOS

- Los supercondensadores son utilizados en sistemas como memorias de ordenador, relojes, y microelectrónicos de alta precisión, con el objetivo de mantener su funcionamiento durante días.⁶³
- Dispositivos portátiles: Los supercondensadores autoalimentados se utilizan en dispositivos portátiles como relojes inteligentes y pulseras de fitness para almacenar energía generada por el movimiento del usuario.
- Sistemas de monitorización remota: En aplicaciones como sensores ambientales y sistemas de monitorización de la calidad del aire, los supercondensadores autoalimentados pueden recopilar y almacenar energía de fuentes de energía ambiental, como paneles solares, para garantizar un funcionamiento continuo.

2.4 Supercondensadores Autorreparables

Respecto a este tipo, los polímeros autorreparables o materiales compuestos desempeñan un papel crucial al poder incluir enlaces covalentes dinámicos. Pueden romperse y reformarse, permitiendo así la recuperación de daños mecánicos, mejorando significativamente la durabilidad del dispositivo. Por ello, se pretende explorar ésta valiosa aplicación empezando por el desarrollo de electrolitos en gel y materiales de electrodo capaces de recuperarse después de sufrir daños físicos, lo que conlleva una prolongación significativa de su vida útil y una expansión de sus aplicaciones, especialmente en dispositivos electrónicos flexibles y portátiles.⁶⁴ Uno de los puntos centrales de la autorreparación de estos componentes son los tipos de enlaces químicos utilizados en este proceso, como los enlaces covalentes y no covalentes. En la Ilustración 17 se muestran ionogel de polietilenglicol autorreparables y flexibles. En otros ejemplos la propiedad de autorreparación se basa en enlaces disulfuros, que se pueden romper y autorreparar en ciertas condiciones.⁶⁴

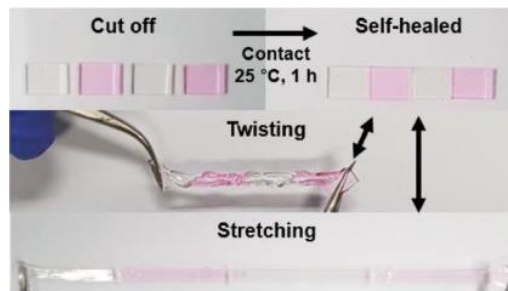


Ilustración 17. Fotografías que muestran ionogel PEG-IP-2SS cortados y autorreparados. El ionogel autorreparable se puede torcer o estirar como una sola tira de ionogel.⁶⁴

En referencia a los materiales de electrodo, se presentan avances de última generación en la elaboración de electrodos. Estos, pueden recuperarse mediante mecanismos basados en enlaces de hidrógeno, disulfuro y mezclas de agentes curativos en base a carbón. Además, se investigan materiales basados en vitrímeros, que son polímeros con enlaces covalentes reversibles que, bajo ciertas condiciones, posibilitan la autorreparación.⁶⁵

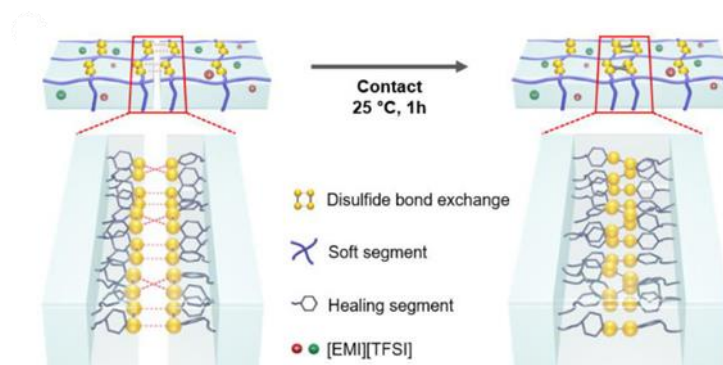


Ilustración 18. Esquemas que muestran el mecanismo de autorreparación basado en la metátesis dinámica de disulfuro en la interfaz dañada.⁶⁴

A pesar de que los estudios de investigación se han centrado en mayor medida en los electrolitos que en los materiales de electrodo, se destaca la importancia de seguir avanzando en la combinación efectiva de ambos componentes para lograr supercondensadores verdaderamente autorreparables. Este apartado no sólo proporciona una visión general de los avances más recientes en el campo de los supercondensadores autorreparables, sino que además ofrece una base sólida para futuras investigaciones en esta interesante área de la ciencia de materiales y la tecnología de almacenamiento de energía.⁶⁶

➤ CAPACIDAD ESPECÍFICA

Debe garantizar un almacenamiento de carga adecuado para el funcionamiento continuo, incluso en caso de daño. En este caso alrededor de 1 a 100 F/g.

➤ DENSIDAD DE CORRIENTE

Debe activar procesos de autorreparación sin comprometer la integridad del supercondensador. En este caso alrededor de 1 a 1000 A/g.

➤ FIBRAS

Fibras de Polímeros Autorreparables: Desarrollo de fibras que pueden autorrepararse, como polímeros con capacidad de autorreparación o nanomateriales autorreparables.⁶⁷

➤ ELECTRODOS

Polímeros Autorreparables: Polímeros con capacidad de autorreparación, como hidrogeles o elastómeros, pueden utilizarse como materiales de electrodos.⁶⁷

➤ MULTIFUNCIONALIDAD

Autorreparación: La principal característica es la capacidad de autorreparación ante posibles daños, lo que prolonga la vida útil del dispositivo (transporte, construcción, deporte, etc).⁶⁸

Almacenamiento de Energía: Como cualquier supercondensador, estos dispositivos pueden almacenar y liberar energía de manera eficiente.⁸

Aplicaciones Robóticas y Electrónica Flexible: Se pueden utilizar en aplicaciones donde la durabilidad y la flexibilidad son cruciales, como en la robótica o dispositivos electrónicos portátiles.

➤ ENERGÍA Y POTENCIA

La energía debe garantizar la autorreparación sin comprometer demasiado otros aspectos del rendimiento. En este caso alrededor de 1 a 50 Wh/kg. La potencia debe permitir procesos de autorreparación efectivos. En este caso alrededor de 1 a 500 W/kg

➤ ELECTROLITOS Y SEPARADOR

Electrolitos Gelificados: Gelificación de electrolitos para mejorar la capacidad de autorreparación y mantener la conductividad iónica.⁶⁹

Polímeros Autorreparables: Utilización de polímeros autorreparables como separadores para mejorar la capacidad de autorreparación del supercondensador.⁶⁷

➤ EJEMPLOS

- ❖ Un supercondensador **autorreparable** en forma de alambre proporciona una capacidad específica de 140 F/g con una densidad de corriente de 0,33 A/g.⁶⁷ Sin embargo, este campo se encuentra en continuo desarrollo y enfocado hacia un futuro sostenible. De ahí, que el siguiente estudio haya indagado en la investigación de la Interfaz de Electrolito Sólido (SEI) artificial y autorreparable del ánodo metálico de Li, que es la capa de pasivación que se forma y que cubre la superficie del electrodo cuando el material del electrodo reacciona con el electrolito en la interfaz sólido-líquido durante la primera carga/descarga de una batería de electrolito de base líquida. Debido a su capacidad específica teórica extremadamente alta (3860 mAh/g) y su potencial electroquímico más bajo, el metal de Li es considerado uno de los ánodos más prometedores para baterías de alta energía específica de la próxima generación. Sin embargo, la aplicación comercial de Li aún enfrenta muchos desafíos debido a su alta actividad y su deposición/disolución dispar.⁷⁰

➤ APLICACIONES DE SUPERCONDENSADORES AUTORREPARABLES

- Electrónica flexible: Los supercondensadores autorreparables se aplican en pantallas flexibles y dispositivos electrónicos flexibles, lo que permite una mayor durabilidad y un menor desperdicio. En la Ilustración 19 se muestra un ejemplo de la flexibilidad de un supercondensador autorreparable.⁷¹



Ilustración 19. Supercondensador autorreparable doblado en forma de U con unas tenacillas. En el momento de ser soltado, recuperará su forma original. (Foto: University of Surrey).⁷¹

- Transporte eléctrico: En vehículos y bicicletas eléctricos, se utilizan supercondensadores autorreparables para prolongar la vida útil de los sistemas de almacenamiento de energía y mantener su rendimiento.⁸

3. SUPERCONDENSADORES AUTORREPARABLES CON PVA-BÓRAX COMO ELECTROLITOS

El siguiente apartado tiene como objetivo profundizar en la autorreparación de los materiales de tipo PVA-Bórax. Para la mejor comprensión del mecanismo de autorreparación que siguen estos sistemas, se comienza este apartado mostrando las características de los materiales involucrados en el enlace.

3.1 Descripción de los componentes de un electrolito PVA-Bórax

3.1.1 PVA (alcohol polivinílico)

El polivinil alcohol (PVA, PVOH o PVAI) es un polímero artificial soluble en agua. Su fórmula general es $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ como se muestra en la Ilustración 20. Debido a su capacidad para crear soluciones viscosas en agua, se emplea ampliamente en la producción de hidrogeles y otros materiales. Entre sus aplicaciones se encuentran la fabricación de papel, el dimensionado de hilos en la industria textil, su uso como agente espesante y estabilizante de emulsiones en formulaciones de adhesivos de acetato de polivinilo (PVAc), así como en diversos revestimientos y en la tecnología de impresión 3D. Además, es incoloro (blanco) y carece de olor.⁷²

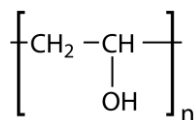


Ilustración 20. Fórmula desarrollada del polivinil alcohol.⁷³

Gracias a su biocompatibilidad, escasa tendencia a la adhesión de proteínas y baja toxicidad, el PVA se emplea en diversos ámbitos médicos. Entre sus aplicaciones específicas se encuentran los reemplazos de cartílago, la fabricación de lentes de contacto y la producción de gotas para los ojos.⁷²

En el contexto de este TFG, el PVA puede actuar como parte de la matriz polimérica que contribuye a las propiedades mecánicas y termosensibles de un hidrogel autorreparable.

3.1.2 Bórax

El Bórax, conocido también como borato de sodio, tetraborato de sodio o tetraborato de disodio, es una sal, es decir, un compuesto iónico que contiene sodio y boro, con la fórmula química $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Se presenta en forma de sólidos cristalinos incoloros que se disuelven en agua para formar una disolución básica. A su vez, es un mineral que se encuentra de forma natural en depósitos producidos

por la evaporación de lagos salados pero también puede ser producido sintéticamente a través de un proceso químico conocido como la reacción de ácido bórico y carbonato de sodio. En este proceso, llevado a cabo en instalaciones industriales, el ácido bórico reacciona con el carbonato de sodio para producir Bórax.⁷⁴

También, se emplea ampliamente como agente limpiador en el hogar y como potenciador del detergente para la ropa. Además, tiene numerosos usos tanto en entornos industriales como domésticos, incluyendo su utilización como pesticida, fundente en la soldadura de metales, componente en la fabricación de vidrio, esmaltes y barnices cerámicos, curtido de pieles y cueros, proceso de envejecimiento artificial de la madera, y como conservante contra los hongos que afectan la madera.⁷⁵ Por otro lado, en los laboratorios químicos se utiliza como agente tampón.⁷⁴

El Bórax se puede utilizar como agente reticulante para PVA como se observa en la Ilustración 21. Es por ello que, se ha utilizado ampliamente en los estudios del hidrogel PVA-Bórax.⁷⁶

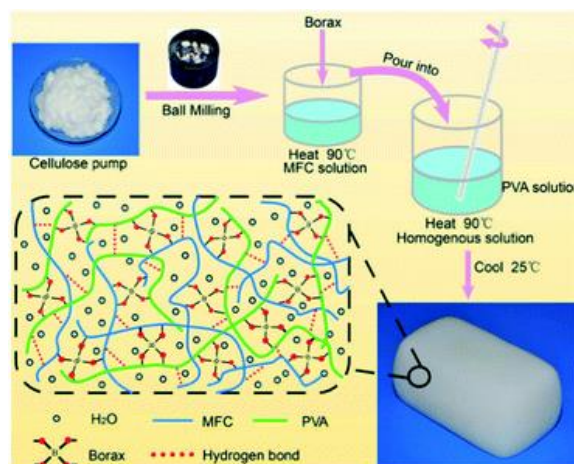


Ilustración 21. Representación visual de la disposición interna de un hidrogel compuesto por PVA y Bórax, que ha sido potenciado con MFC (celulosa microfibrilada) como material de relleno a escala nanométrica. Este sistema se ha elaborado a través de un proceso de reacción simultánea en un recipiente único.⁷⁷

En términos generales, a bajas concentraciones, el Bórax ha sido considerado seguro para ciertos usos. Por ejemplo, en la fabricación de algunos productos para el cuidado personal y médico, se ha utilizado en concentraciones que se consideran seguras para la piel. Sin embargo, la ingestión de grandes cantidades de Bórax puede ser perjudicial y tóxica para la salud.

3.1.3 Lignina

La Lignina es una sustancia orgánica compleja y robusta que se halla en las estructuras celulares de las plantas, ofreciéndoles solidez y fortaleza. Actúa en conjunto con la celulosa y la hemicelulosa para conformar una red que influye en la configuración de la pared celular, y por ende, en la estabilidad de la planta (Ilustración 22).⁷⁸

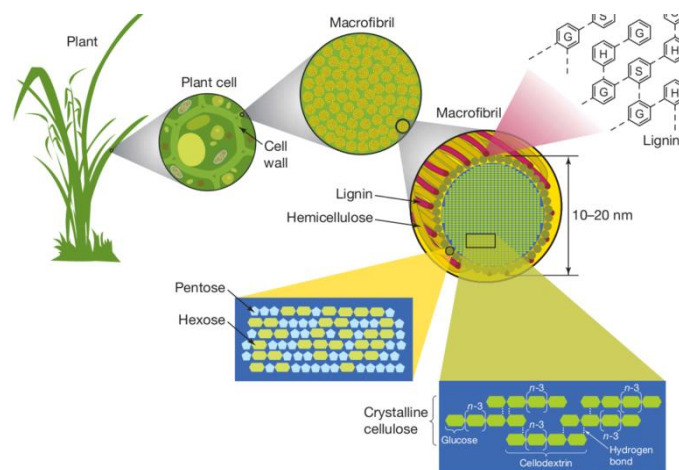


Ilustración 22. Estructura de la biomasa.⁷⁸

Está compuesta principalmente por unidades de monómeros como el alcohol coniferílico, el alcohol sinapílico y el alcohol p-cumárico.⁷⁸ Debido a su complejidad y variedad (estructura mostrada en Ilustración 23), la Lignina exhibe diversas propiedades químicas destacadas. Es hidrófoba, lo que contribuye a la capacidad de las plantas para repeler el agua, y también posee enlaces químicos resistentes que dificultan su descomposición.⁷⁹

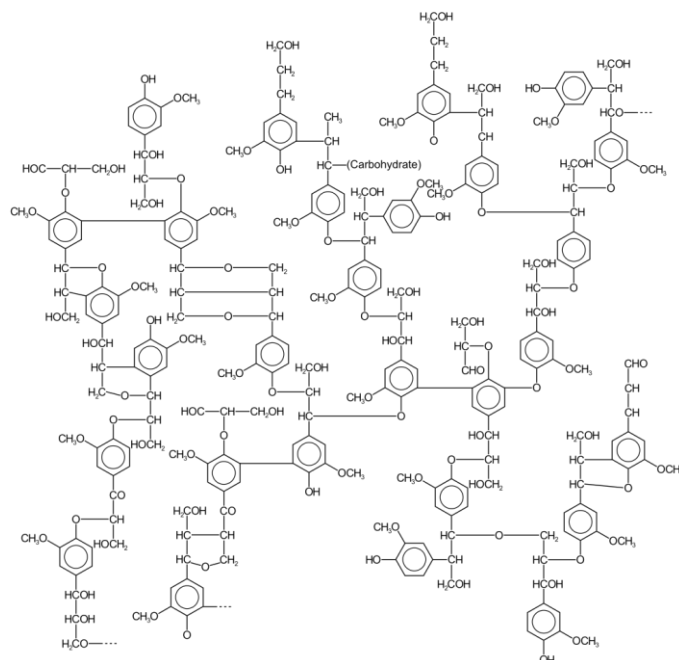


Ilustración 23. Estructura de la Lignina propuesta por Freudenberg en 1967.⁷⁸

Por otra parte, la Lignina se obtiene principalmente como un subproducto de la industria de la pulpa y el papel. Aunque tradicionalmente ha sido tratada como un residuo y quemada para generar energía, su potencial como material sostenible ha recibido creciente interés en los últimos tiempos. Sin embargo, está siendo objeto de investigación para una amplia gama de usos, que incluyen la fabricación de bioplásticos y adhesivos, así como su utilización como precursor en la producción de productos

químicos de alto valor, ya que, ofrece una ventaja significativa al ser una fuente renovable. Se estima que entre 50 y 100 millones de toneladas de Lignina se generan anualmente como subproducto. Esto brinda una oportunidad sin precedentes para desarrollar materiales y compuestos sostenibles que podrían reemplazar a los derivados del petróleo.⁷⁹

En relación con este tema y haciendo referencia al estudio llevado a cabo por Cao *et al.*,⁸⁰ se han fabricado hidrogeles multifuncionales, adhesivos y autorreparables que ofrecen perspectivas prometedoras en el campo de los biomateriales, combinando lignosulfonato (LS) y polivinilpirrolidona (PVP) en agua.

Asimismo, la Lignina se destaca como una materia prima adecuada para desarrollar hidrogeles con propiedades mecánicas y biológicas mejoradas. La formación del hidrogel se logra a través de interacciones no covalentes, como enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Por otro lado, la estructura única y dinámica del mecanismo de gelificación proporciona al hidrogel propiedades como tenacidad y capacidad de autorreparación. Variando las concentraciones de LS y PVP, se pueden obtener diferentes hidrogeles con propiedades mecánicas ajustadas. El hidrogel compuesto LS/PVP (LPC) muestra una buena capacidad adhesiva a diversos sustratos y excelente biocompatibilidad. Además, se destaca el potencial del hidrogel LPC como agente hemostático, demostrando su aplicación exitosa en el tratamiento de lesiones de órganos.⁸⁰

El hidrogel LPC, al ser inyectable y termosensible, puede agregarse y exprimirse fácilmente de una jeringa calentándolo, y una vez enfriado, solidifica rápidamente manteniendo su forma. Destacando así, la aplicación potencial del hidrogel LPC en los campos de impresión 3D y biomateriales. Además, la capacidad de autorreparación del hidrogel es esencial para su aplicación práctica, permitiendo mantener la integridad y estabilidad cuando sufre daños graves. Se ha podido apreciar que el hidrogel LPC muestra excelentes propiedades de autorreparación, siendo autónomo y reproducible a lo largo de múltiples ciclos, y puede restaurar completamente su estructura original y sus propiedades mecánicas después de la fractura.⁸⁰

De todo esto se puede definir a la Lignina como un entrecruzante con potencial suficiente como para ser usado en diversas aplicaciones, entre ellas, la de los supercondensadores.⁸⁰

3.2 Sistemas de Autorreparación PVA/Bórax

A continuación, se muestran los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de los sistemas PVA/Bórax como matrices con capacidad de autorreparación.

En el estudio realizado por Wei y colaboradores,⁸¹ se utilizan y dispersan partículas de nitruro de boro modificado (BN) e iones de borato de polidopamina (PDA) para fabricar compuestos conductores

térmicos autorreparables en una matriz de PVA. Esta combinación permite una mejora significativa en la conductividad térmica. En particular, el compuesto BN-PDA/PVA con un 13% en volumen demuestra una mejora del 562% en la conductividad térmica (1,007 W/mK) en comparación con el PVA puro (0,152 W/mK). La disminución de la resistencia en la interfaz térmica y la formación de canales de conducción térmica contribuyen a este aumento.⁸¹

Además, se destaca la eficiencia de autorreparación del material, que supera el 80%, gracias a los enlaces de hidrógeno entre las cadenas BN-PDA y PVA, así como a los enlaces borato en las redes dinámicas de Bórax/PVA. La incorporación de Bórax al PVA puede mejorar de manera significativa las características de autorreparación y viscoelasticidad de los hidrogeles de PVA. Esto se debe a la formación de complejos entre los iones borato y los grupos hidroxilo en las cadenas de PVA, lo que temporalmente actúa como un entrecruzante entre las cadenas moleculares de PVA.⁸¹

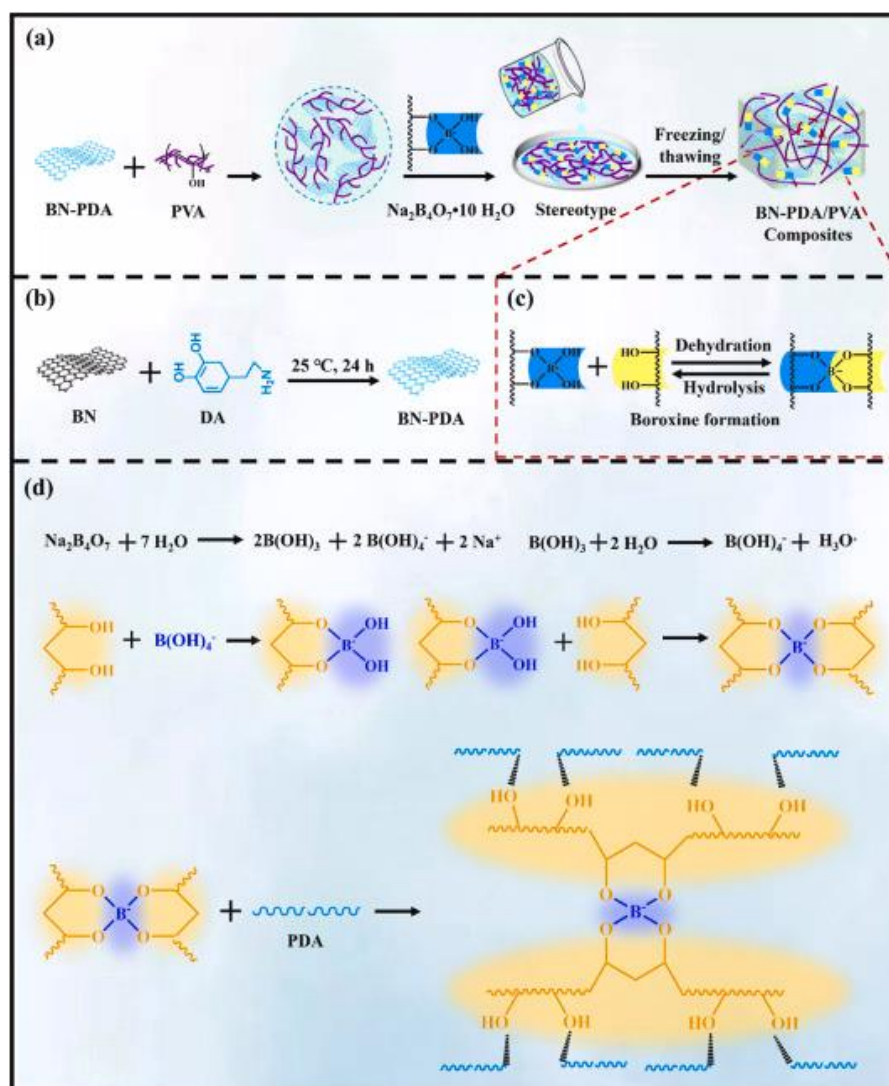


Ilustración 24. a) Representación gráfica del proceso de creación de los compuestos BN-PDA/PVA. (b) Descripción visual del proceso de modificación del PDA en la superficie de BN. (c) Ilustración del mecanismo de autorreparación de los compuestos BN-PDA/PVA. (d) Explicación gráfica del mecanismo de formación de enlaces éster de borato entre las cadenas de Bórax y PVA.⁸¹

Por otro lado, estos compuestos BN-PDA/PVA también exhiben excelentes propiedades mecánicas.⁸¹ Por ello, este estudio presenta un método sencillo para la preparación de materiales de interfaz térmica con recuperación rápida y larga vida útil. Estos materiales encuentran aplicaciones prometedoras en envasado electrónico para la próxima generación de dispositivos.⁸¹

En la Ilustración 24d se muestra el proceso detallado de formación de enlaces éster de borato entre las cadenas de Bórax y PVA, que es el principio de autorreparación de estos sistemas.⁸¹

También, cuando el Bórax se hidroliza en agua, se descompone en iones borato y ácido bórico, generando una solución tampón de borato/bórico. El proceso de reticulación entre la solución acuosa de PVA y los iones de Bórax se lleva a cabo en dos etapas distintas. El Bórax actúa como un agente reticulante eficiente para el PVA debido a su estructura cis-diol, que permite una fuerte capacidad para aceptar electrones y reaccionar con la estructura de diol del PVA. En otras palabras, la reacción entre el PVA y el Bórax sigue un mecanismo de tipo diol, donde dos unidades de diol de PVA y un ion borato forman la reticulación. Este proceso incluye la complejización del monodiol con tetrahidroxiborato, seguido por la formación de la sustancia didiol-Bórax y, finalmente, la reacción de reticulación.⁸¹

La capa de polidopamina (PDA) en la superficie de BN interactúa de manera eficaz con el PVA a través de enlaces de hidrógeno, formando así una red de distribución uniforme dentro del hidrogel de PVA. La capa funcional de PDA recubierta en la superficie de BN contiene grupos ricos en oxígeno, como catecol y amina, que interactúan de manera fuerte con los grupos hidroxilo de las cadenas de PVA mediante enlaces de hidrógeno reversibles, como se muestra en la Ilustración 24d. Como resultado, las partículas de BN-PDA se dispersan uniformemente en la red tridimensional de los compuestos de PVA, creando así una red de relleno efectiva y mejorando la resistencia mecánica de estos compuestos.⁸¹

Otro estudio,⁸² concluyó que las propiedades de alta resistencia mecánica y autorreparación en los hidrogeles son puntos críticos en la ingeniería de tejidos y la investigación biomédica. Hasta ahora, la incompatibilidad entre la tenacidad y la capacidad de autorreparación en los hidrogeles ha sido un desafío sin resolver. Los hidrogeles de doble red (DN) surgen como una solución prometedora para lograr hidrogeles que combinan estas propiedades deseables.⁸²

En 2017, Lee *et al.* desarrollaron un sensor piezoresistivo altamente elástico y autorreparable. El hidrogel se sintetizó mediante la adición de PVA y Bórax a una solución de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) (Ilustración 25).⁷⁷

Después de cortar el hidrogel y volver a unir las piezas a temperatura ambiente, se observó un proceso de autorreparación parcial en 30 segundos y una curación completa en 60 segundos. La mayor parte de su conductividad inicial se recuperó en 3,2 segundos, con una tasa de recuperación de la conductividad del $98 \pm 0,8\%$ en cinco experimentos repetidos.

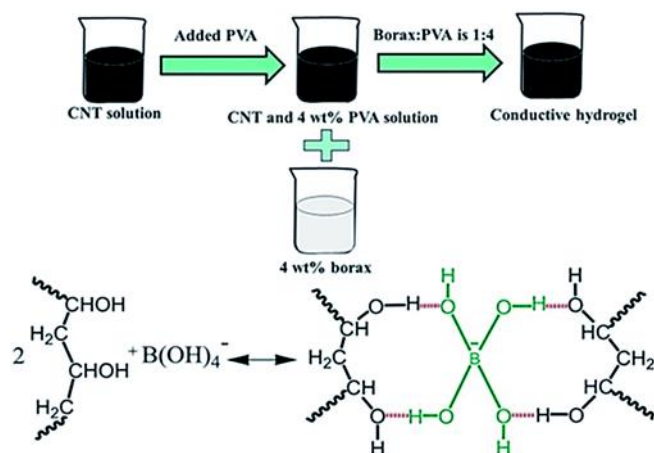


Ilustración 25. Procedimiento de elaboración empleado para producir un hidrogel compuesto de PVA y Bórax con capacidades de conductividad eléctrica, logrado a través de la incorporación de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT).⁷⁷

Además, se confirmó la recuperación de su conductividad en un circuito conectado a un LED. El LED se apagó al cortar el hidrogel y se encendió de nuevo tras la autorreparación. El hidrogel con SWCNT actuó como un sensor de deformación capaz de soportar una alta tensión elástica de hasta el 1000%, y proporcionó un alto factor de calibración, es decir, sensibilidad, capaz de detectar movimientos humanos como fuerzas de tensión, flexión y torsión, con una respuesta repetitiva y excelente. Este estudio sugirió que el sensor de autorreparación desarrollado podría usarse para detectar el movimiento humano al incorporarlo en guantes y ropa, o al aplicarlo sobre la piel, lo que implica que los sensores de autorreparación también podrían ser aplicados en dispositivos electrónicos.⁷⁷

Este estudio ofreció un método para la preparación de hidrogeles biocompatibles y no tóxicos, los cuales podrían ser aplicados de manera eficaz y respetuosa con el medio ambiente en diversos campos biomédicos. Esto se logra mediante el uso de materiales relativamente económicos y fácilmente disponibles.⁷⁷

Cabe destacar el estudio del hidrogel Xylan/PVA/Bórax DN,⁸² preparado en un solo paso (*one-pot method*). El hidrogel mostró una elevada resistencia (aproximadamente 81 kPa), una notable tenacidad (aproximadamente 1652,42 kJ/m³), una buena capacidad de autorrecuperación (alrededor del 79% de recuperación) y propiedades de autorreparación excepcionales (con una eficiencia que alcanza el 85,8% en tan solo 30 segundos). Para lograr esto, se creó un hidrogel de doble red compuesto por poli(alcohol vinílico) (PVA) y xilano, los cuales se encuentran reticulados tanto física como químicamente. En primer lugar, el enlace de hidrógeno entre la cadena de PVA y el grupo hidroxilo en el xilano, junto con los ovillos asociados, actúan como puntos de reticulación para formar la primera red física. Posteriormente, la cadena de PVA reacciona con el Bórax en dos etapas para formar un enlace reversible de éster de diol-borato, creando así una estructura de red químicamente reticulada. Finalmente, el dominio cristalino de PVA generado mediante un sencillo método físico de congelación-descongelación

conformó una segunda red física reticulada. Como resultado, el hidrogel adquirió la propiedad de ser moldeado libremente (tras el calentamiento, es capaz de cambiar a cualquier forma geométrica). En resumen, este estudio presenta una estrategia innovadora para diseñar hidrogeles con características sobresalientes, como resistencia, tenacidad, extensibilidad y habilidades autorreparables, todo basado en el uso de xilano.⁸²

Por último, se resumen y discuten de forma breve varios estudios, además de los ya comentados, que han servido como referencia para este trabajo y que están relacionados con los sistemas con los que se ha estudiado y trabajado en el apartado 4 de este documento correspondiente a la parte experimental.

El desarrollo de supercondensadores inteligentes y autorreparables es un área de investigación crucial para avanzar en la tecnología de almacenamiento de energía. Los artículos proporcionados ofrecen una perspectiva valiosa sobre cómo los electrolitos de hidrogel y la adición de PVA y Bórax junto a nanocompuestos, pueden mejorar significativamente el rendimiento y la durabilidad de estos dispositivos.

El estudio publicado por Chen *et al.* se centra en la fabricación de un electrolito de hidrogel adhesivo con resistencia mecánica y rendimiento electroquímico prometedores. Los autores introdujeron nanocristales de celulosa y cadenas de carbono hidrófobas como entrecruzantes físicos, junto con electrolitos líquidos como KOH. El electrolito de hidrogel sintetizado demostró una excelente resistencia mecánica y capacidad de autorreparación. Este estudio destaca la importancia de mejorar la robustez de los electrolitos de hidrogel para su aplicación en supercondensadores, ofreciendo un proceso de fabricación sencillo y resultados prometedores.⁸³

Wang y Chen en dos trabajos independientes presentan avances significativos en el desarrollo de supercondensadores flexibles y autorreparables utilizando electrolitos de hidrogel de nanocelulosa/alcohol polivinílico reticulado con Bórax. Estos electrolitos exhiben propiedades mecánicas sobresalientes, alta conductividad iónica y capacidad de autorreparación, lo que los hace ideales para aplicaciones en electrónica portátil y sistemas de almacenamiento de energía flexibles. Además, la capacidad de estos dispositivos para ser plegados, doblados y comprimidos sin pérdida significativa de capacidad los hace aún más atractivos para aplicaciones prácticas.^{84,85}

Liu y colaboradores sintetizaron un electrolito de hidrogel ternario PVA-Bórax-IL diseñado para sensores flexibles electrocrómicos, destacando su sensibilidad, alta conductividad, transparencia, flexibilidad y capacidad de autorreparación. Este material ofrece una opción prometedora para dispositivos electrónicos portátiles y piel electrónica flexible, contribuyendo así al campo de los supercondensadores inteligentes con su capacidad de autorreparación y eficiencia energética.⁸⁶

Por otro lado, el estudio por Demirel *et al.* se enfoca en la fabricación y caracterización de electrolitos de gel sólido flexibles a base de PVA-Bórax dopados con ZnO para supercondensadores. La adición de ZnO mejora la conductividad iónica y la capacidad de estos electrolitos, ofreciendo una mayor estabilidad durante ciclos de carga y descarga.⁸⁷

Finalmente, Woo y colaboradores investigaron el efecto de la adición de ácido bórico (BA) sobre las propiedades físicas de nanocompuestos de PVA reforzados con f-MXene. Estos nanocompuestos muestran mejoras significativas en estabilidad térmica, propiedades mecánicas y eficacia de barrera a los gases, lo que los hace ideales para aplicaciones en supercondensadores inteligentes. La combinación de f-MXene y BA ofrece propiedades prometedoras para mejorar el rendimiento y la durabilidad de los supercondensadores, representando un avance significativo en el campo de los materiales de electrolitos autorreparables.⁸⁸

En resumen, los estudios presentados enriquecen el campo de los supercondensadores inteligentes al proporcionar nuevos conocimientos y enfoques para la fabricación de electrolitos autorreparables. La combinación de materiales innovadores y técnicas de fabricación avanzadas promete impulsar el desarrollo de dispositivos electrónicos más eficientes, duraderos y sostenibles. Es fundamental tener en cuenta estos avances para la realización de este trabajo, en el marco de los sistemas de autorreparación PVA/Bórax y bajo el contexto de supercondensadores inteligentes de última generación.

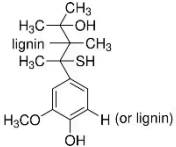
4. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección, se describe detalladamente el procedimiento empleado para fabricar un electrolito autorreparable de un supercondensador inteligente.

4.1. Reactivos empleados

En la tabla 1 se muestran los reactivos utilizados y algunas de sus propiedades físicas/químicas. Todos los reactivos se adquirieron en la casa comercial *Sigma-Aldrich* y se emplearon sin previa purificación.

Tabla 1. Reactivos empleados en el desarrollo experimental del TFG

Reactivos	Masa molecular (g/mol)	Apariencia	pH	Estructura
Lignina	~10,000	Sólido marrón	10.5	
PVA	89,000-98,000, 99+% hidrolizado	polvo	5.0 - 7.0	$[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$
Bórax	381,37	Polvo blanco	-	-
TiO ₂	79,866	Polvo blanco	-	NPs 25 nm

4.2 Fabricación de los electrolitos

Se prepararon 7 muestras siguiendo uno de los cuatro procedimientos generales que se describen a continuación y empleando los porcentajes en peso mostrados en la tabla 2

Procedimiento A: El Bórax, junto con la Lignina y el aditivo KOH, se disolvieron en agua destilada a temperatura ambiente con agitación. Una vez disuelto, se añadió PVA en frío para formar una disolución de color marrón café. La mezcla se calentó bajo agitación durante 15 mins a 80-90 °C. Finalmente, la mezcla con apariencia viscosa se colocó en el interior de un recipiente y, a continuación, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 días.

Procedimiento B: La mezcla de Bórax junto con la Lignina y sin aditivo alguno se disolvió en agua destilada a 80 °C con agitación. Una vez disuelto, se añadió PVA en frío para formar una disolución de color marrón café. La mezcla se continuó calentando bajo agitación durante 15 mins a 80-90 °C. Finalmente, la mezcla con apariencia viscosa se colocó en el interior de un recipiente y, a continuación, se dejó reposar a temperatura ambiente o a -18 °C dependiendo de la muestra durante 2 días.

Procedimiento C: Se prepararon dos disoluciones acuosas, una de PVA y la otra con el Bórax junto con la Lignina y el aditivo TiO₂ (a excepción de DZ04 sin aditivos). La de PVA se calentó a 80 °C hasta su disolución, punto en el que se añadió la otra disolución también previamente calentada con el resto de los reactivos para formar una disolución de color marrón café. La mezcla se continuó calentándose y bajo agitación durante 15 mins a 80-90 °C. Finalmente, la mezcla con apariencia viscosa se colocó en el interior de un recipiente y, a continuación, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 días.

Procedimiento D: Se pesaron todos los sólidos y posteriormente se añadió el agua. La mezcla se calentó bajo agitación durante 15 mins a 80-90 °C. Finalmente, la mezcla con apariencia viscosa se colocó en el interior de un recipiente y, a continuación, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 días.

Tabla 2. Muestras fabricadas en este estudio. Cantidades y procedimiento empleado.

Muestra	Proc.	Bórax	Lignina	PVA	H₂O	TiO₂	KOH	Procedimiento
Muestra 1 (DZ01)	A	0,04 g	0,05 g	0,2 g	4,7 ml	-	0,05 g	4% PVA + 0,8% Bórax + 1% Lignina + 1% KOH + 93,2% H ₂ O + Enfr. aire
Muestra 2 (DZ02)	B	0,04 g	0,05 g	0,2 g	4,7 ml	-	-	4% PVA + 0,8% Bórax + 1% Lignina + 94,2% H ₂ O + Enfr. congelador
Muestra 3 (DZ03)	B	0,08 g	0,1 g	0,4 g	9,4 ml	-	-	8% PVA + 1,6% Bórax + 2% Lignina + 88,4% H ₂ O + Enfr. aire
Muestra 4 (DZ04)	C	0,08 g	0,1 g	0,4 g	9,4 ml	-	-	8% PVA + 1,6% Bórax + 2% Lignina + 88,4% H ₂ O + Enfr. aire
Muestra 5 (DZ05)	D	0,08 g	0,1 g	0,4 g	9,4 ml	-	-	8% PVA + 1,6% Bórax + 2% Lignina + 88,4% H ₂ O + Enfr. aire
Muestra 6 (DZ06)	C	0,08 g	0,05 g	0,4 g	9,4 ml	0,05 g	-	8% PVA + 1,6% Bórax + 1% Lignina + 1% TiO ₂ + 88,4% H ₂ O + Enfr. aire
Muestra 7 (DZ07)	C	0,08 g	0,05 g	0,4 g	9,4 ml	0,05 g	-	8% PVA + 1,6% Bórax + 1% Lignina + 1% TiO ₂ + 88,4% H ₂ O + Enfr. congelador

La preparación de los electrolitos autorreparables para supercondensadores se llevó a cabo en el laboratorio a lo largo de varios días mediante el proceso de *casting*. Se realizaron varias muestras siguiendo diferentes métodos y variando las proporciones de los reactivos. A continuación, se describe de manera objetiva el proceso seguido en cada uno:

4.1.1 Muestra DZ01

En la fabricación de la primera muestra, se utilizó Lignina al 1% en peso. Se mezclaron en un vaso de precipitados 0,05 g de Lignina, 0,04 g de Bórax, 0,20 g de KOH, y 4,7 g de H₂O. Posteriormente, se añadió en frío mientras la mezcla se agitaba 0,2g de PVA. Pasado poco tiempo, además de la agitación se procedió a calentarla durante aproximadamente 15 mins para favorecer la disolución del PVA y finalmente se dejó reposar a temperatura ambiente varias horas en una cápsula Petri.

4.1.2 Muestra DZ02

En la elaboración de la muestra 2, se utilizó también Lignina al 1% en peso. Se mezclaron y calentaron (80 °C aprox.) en un vaso de precipitados 0,05 g de Lignina, 0,04 g de Bórax, y 4,7 g de H₂O. Luego, se añadieron en frío mientras la mezcla se agitaba, 0,2 g de PVA. Para terminar, la mezcla reposó bajo calor también 15 mins y se dejó enfriar en un congelador dentro del vaso de precipitados.

4.1.3 Muestra DZ03

En el tercer experimento, se duplicaron las cantidades iniciales de reactivos: 0,1 g de Lignina + 0,08 g de Bórax + 9,4 g de H₂O + 0,4 g de PVA debido a la poca cantidad obtenida previamente. Se utilizó Lignina al 2% en peso y se siguieron los mismos pasos del proceso de fabricación para la muestra 2 pero enfriando a temperatura ambiente.

4.1.4 Muestra DZ04

Se procedió a verter el contenido de PVA previamente calentado (Ilustración 26) al final de la mezcla, utilizando las mismas cantidades dobladas que en la prueba 3. También se utilizó Lignina al 2% en peso siguiendo los mismos pasos del proceso de anterior, pero dividiendo la cantidad de H₂O en 2 partes iguales para mezclar en caliente una parte con el PVA y la otra con la Lignina y el Bórax, intentando ayudar en la disolución del PVA. Por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente.



Ilustración 26. PVA diluido con agua destilada en el proceso de agitación y calentamiento antes de ser vertido al compuesto.

4.1.5 Muestra DZ05

En el quinto experimento, se mezclaron todas las sustancias en seco (Bórax, Lignina y PVA) en el mismo vaso de precipitados, añadiendo el H₂O al final. Se dejó reposar a temperatura ambiente.

4.1.6 Muestra DZ06

Se realizó utilizando las mismas cantidades de reactivos para PVA y Bórax, la misma cantidad para la Lignina, añadiendo 0,05 g de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) y tomando los pasos del experimento 4 a la hora de dividir la cantidad de agua en dos partes. Esto implica, disolver el PVA y, la mezcla de Lignina, Bórax y dióxido de titanio de manera independiente, calentándolos previamente. Para finalizar, se vertió el recipiente de agua con PVA en el recipiente de la mezcla restante mientras esta seguía agitándose y calentándose como puede observarse en la Ilustración 27. Por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente.



Ilustración 27. Muestra DZ06 en el proceso de agitación y calentamiento. Es posible observar una pequeña masa formada abajo a la izquierda de la imagen, que se corresponde con la mezcla de las dos disoluciones tras haber pasado poco tiempo después de haberse juntado.

4.1.7 Muestra DZ07

Esta muestra se elaboró de manera similar a la muestra DZ06 a diferencia de verse de forma contraria, es decir, se vertió el recipiente de la mezcla restante en el recipiente de agua con PVA, y se dejó enfriar en el congelador.

4.3 Caracterización de las muestras

Las muestras de los electrolitos fabricados se caracterizaron electroquímicamente mediante Espectroscopia de Impedancia Compleja (EIS) y Voltametría Cíclica (CV) así como morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A continuación, se describen brevemente los procesos de caracterización.

4.3.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS)

Los ensayos de EIS se llevaron a cabo en un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 N con el software Nova 2.1. con el fin de obtener el Diagrama de Nyquist, que proporcionan una evaluación detallada de las propiedades conductoras de los electrolitos. Este método analiza la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal aplicada, representando la impedancia del sistema en diferentes frecuencias. La parte real de la impedancia se grafica en el eje x, mientras que la parte imaginaria se grafica en el eje y, lo que proporciona información valiosa sobre la resistencia y la capacidad de los polímeros a diferentes frecuencias.

Para llevar a cabo estas mediciones, las muestras se colocaron entre dos electrodos de acero inoxidable dentro de una pequeña celda electroquímica, como se muestra en la Ilustración 28.

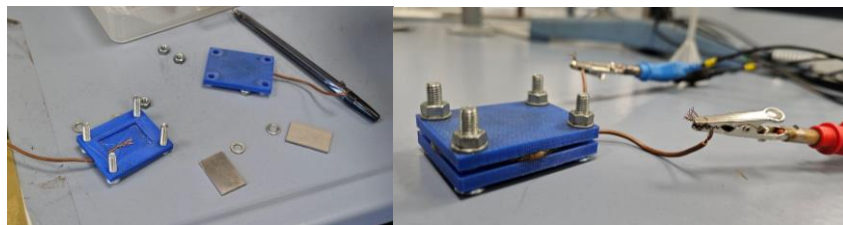


Ilustración 28. Celda electroquímica antes de montar y, una vez montada, en funcionamiento.

Los parámetros del ensayo son los siguientes: Frecuencias $0.1 - 1 \times 10^6$ Hz, 0.01 V, 10 puntos por década.

A partir de los Diagramas de Nyquist, que en casi todos los casos muestran un comportamiento altamente capacitivo, se pueden calcular las resistencias del circuito equivalente a alta frecuencia para calcular la conductividad iónica de los electrolitos a partir de la ecuación 8. Esta fórmula toma en cuenta el espesor de la membrana en centímetros (e), el parámetro R_S obtenido de la curva de impedancia, y el área en centímetros cuadrados de la celda, cuya área era de $4,98 \text{ cm}^2$.

$$\sigma \left(\frac{\text{S}}{\text{cm}} \right) = \frac{e(\text{cm})}{R_S(\Omega) \cdot A(\text{cm}^2)} \quad (8)$$

4.3.2 Voltametría Cíclica (CV)

La ciclovoltametría o voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica versátil que se utiliza para estudiar la respuesta electroquímica de una muestra en función de la variación del potencial aplicado. Consiste en aplicar un potencial eléctrico variable de forma cíclica a través de un electrodo y medir la corriente eléctrica resultante. Esta técnica es especialmente útil para estudiar la cinética de reacciones redox, determinar coeficientes de difusión, y caracterizar la actividad catalítica y la capacidad de almacenamiento de energía de los materiales, como en nuestro caso, los electrolitos.⁸⁹

Los ensayos de CV se realizaron también en el potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 N con las muestras de los electrolitos incluidas en la misma celda electroquímica de los ensayos de EIS. Las condiciones del ensayo empleadas en este TFG son voltaje de -0.5 a 0.5 Voltios, a una velocidad de barrido entre 20 y 200 mV/s, realizando 4 ciclos en cada medida.

Los datos obtenidos se representan como A/g en función del Voltaje. La capacidad específica se calcula a partir de la ecuación 9.

$$C_{sp} = \frac{\int_v^{vf} I dV}{s \cdot \Delta V \cdot m} \quad (9)$$

Donde: I representa la corriente en amperios, C_{sp} es la capacidad específica del capacitor en faradios, dV es el diferencial de voltaje, s es la velocidad de barrido en voltios por segundo, ΔV es el gradiente de voltaje y m es el peso en seco de la muestra en gramos.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis SEM es una técnica de análisis microscópico que utiliza un haz de electrones para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de muestras sólidas. Este instrumento facilita la observación y el estudio detallado de la superficie de materiales tanto inorgánicos como orgánicos. El SEM es ampliamente utilizado en diversas áreas, incluyendo ciencia de materiales, geología, biología, nanotecnología, ciencias de los materiales, entre otros campos. Entre sus principales funciones se encuentran: proporcionar información detallada sobre la topografía de la muestra, caracterizar una amplia gama de materiales o investigar la morfología de las grietas, fallos, deformaciones y otros defectos en materiales.⁹⁰

En este trabajo se utilizó el SEM *Hitachi S-3400 N* a 15 kV y a 10 mm de distancia para caracterizar la fractura de una de las muestras fabricadas (DZ06) previamente deshidratada (Ilustración 29). La preparación de la muestra para el análisis, que se hizo por embutición en resina de curado en frío, se describe a continuación:



Ilustración 29. Muestra DZ06 después de haber sido deshidratada y fracturada.

Los materiales y equipos que fueron necesarios para llevar a cabo este procedimiento fueron los siguientes:

- Muestra DZ06: Representativa y sacada de una elaboración convincente.
- Anilla metálica: Para sujetar la muestra durante el proceso.
- Lubricante: Para agilizar la extracción de la muestra del recipiente.
- Mezcla de resina y entrecruzante: Para contener la muestra dentro de un gel solidificado y estudiarla.
- Equipo de desbaste y pulido: Incluyendo una pulidora y discos abrasivos apropiados.
- Molde: Para contener y dar forma a la resina pegada a la muestra.

Pasos para la preparación:

1. Se utilizó un lubricante especial con el fin de recubrir las paredes del molde y evitar que esta quedase pegada al mismo, facilitando así una extracción de manera segura más adelante.



Ilustración 30. Recipiente montado, lubricado y preparado para contener la resina mientras se solidifica y la muestra DZ06.

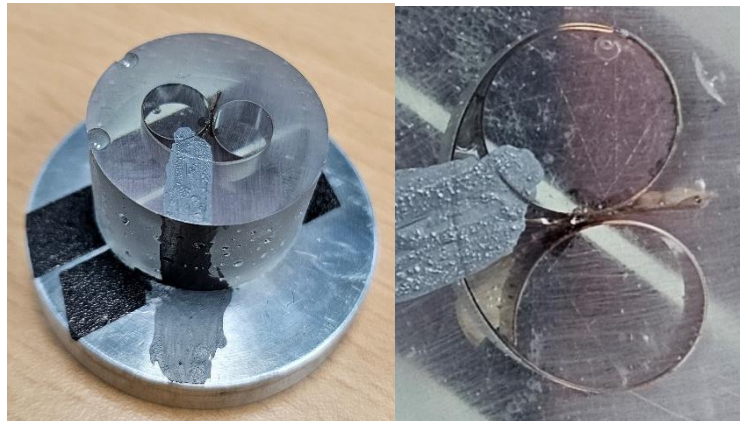
Después, se colocó la muestra meticulosamente en el portamuestras (anilla metálica) dentro del molde, diseñado específicamente para embutir, asegurando que estuviese correctamente centrada y nivelada.

2. Tras haber colocado la muestra, se preparó una mezcla de resina y agente entrecruzante para verter de forma delicada dicha mezcla en el recipiente en cuestión. Finalmente, se dejó solidificar a temperatura ambiente para su posterior extracción y desbaste, con el objetivo de preparar el embutido para su estudio microscópico.
3. Una vez extraída la muestra, se desbastó para reducir su grosor a un nivel adecuado. Esto se logró utilizando una máquina de desbaste equipada con discos abrasivos de granulometría

gruesa. La muestra se sujetó firmemente en la máquina mientras se aplicaba presión contra el disco abrasivo a la vez que este giraba, teniendo cuidado de no aplicar demasiada para evitar dañar la muestra. Este paso, fue clave para eliminar el exceso de material de la muestra. Seguidamente, el proceso de desbaste se llevó a cabo de manera gradual usando discos abrasivos de diferente granulometría a la vez que un líquido de enfriamiento y lubricante para evitar el sobrecalentamiento y el daño a la muestra, verificando regularmente el grosor, y cambiando la dirección de desbaste 90° de vez en cuando para generar una buena superficie.

4. Cuando se alcanzó el grosor deseado, se continuó con el pulido para eliminar imperfecciones superficiales y obtener una superficie plana y lisa para el análisis microscópico. Para ello, se utilizó un abrasivo como el corindón. Durante este proceso, también se empleó un líquido de enfriamiento y lubricación adecuado mientras se pulía, con cuidado y precisión para garantizar resultados precisos en el análisis subsiguiente de la muestra embutida.
5. Finalmente, la muestra DZ06 quedó lista para su futura inspección y análisis SEM con el objetivo de examinar la estructura interna del electrolito.

Una vez la muestra ya estaba preparada, se colocó en un portamuestras para el SEM y se le aplicó una capa de oro (2 nm) utilizando un “gold *sputtering*” Leica EM ACE. Este paso ayuda a aumentar la conductividad eléctrica y a proteger la muestra durante el análisis. Luego, se aplicó pintura de grafito desde la base en la que se apoya la muestra embutida hasta la superficie fracturada de la misma para marcar la muestra y facilitar su identificación durante el análisis posterior.



Ilustraciones 31. Imágenes de la muestra embutida, recubierta de oro y pintada. Lista para observarse al microscopio mediante SEM.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos haciendo hincapié en la comprensión de los experimentos, con el fin de presentar posibles ideas y reflexiones que ayuden a aclarar y extraer conclusiones del trabajo desarrollado.

5.1 Fabricación de los electrolitos

En este apartado se presentan los hallazgos visuales obtenidos a través de la experimentación realizada en el laboratorio. A través de la exploración de estos resultados, se ha buscado detectar cualquier anomalía o irregularidad en su estructura. Estos resultados pueden proporcionar una comprensión más profunda sobre la viabilidad y el potencial de esta fabricación en el desarrollo de supercondensadores inteligentes más avanzados con propiedades de flexibilidad y autorreparación. En la Ilustración 32 se muestran todos los electrolitos fabricados.

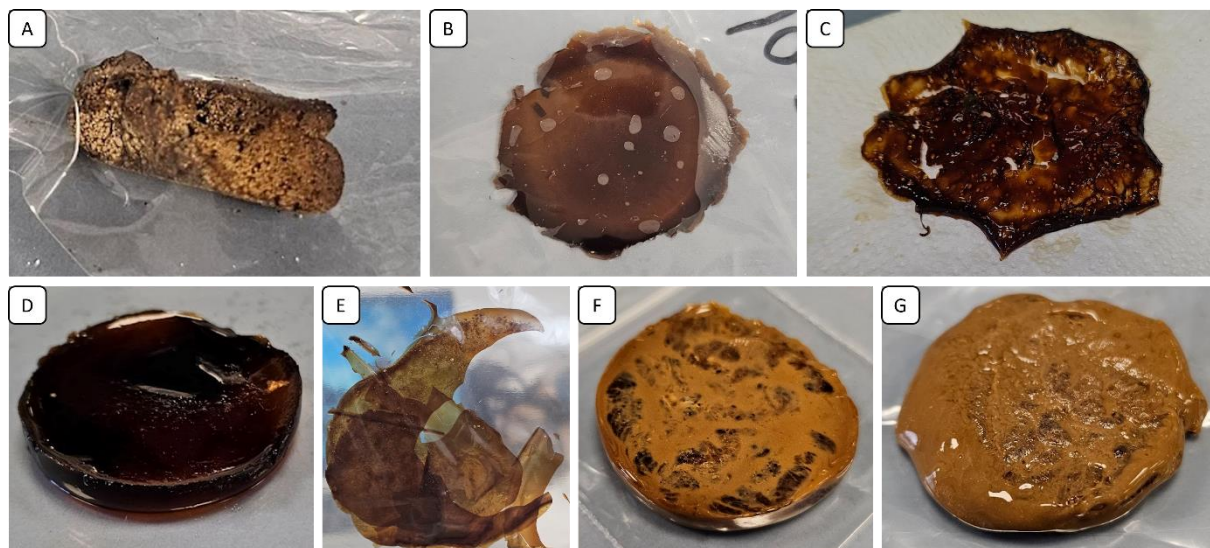


Ilustración 32. Imágenes de las diferentes muestras analizadas y estudiadas como electrolitos después de haberse enfriado.

- MUESTRA DZ01:

Imagen A. Muestra 1 después de haberse secado por completo y haber transcurrido unos días desde su elaboración.

En primera instancia se apreció un resultado poco convincente, lejos de acercarse a la forma de electrolito buscado. Tras 2 días de reposo, se confirmó que la primera muestra, con KOH, no fue exitosa como se intuía, resultando en una masa seca y difícil de estudiar en vez de una película flexible y gelatinosa como se esperaba.

- MUESTRA DZ02:

Imagen B. Muestra DZ02 después de haber sido retirada de su recipiente y quedar en forma de película fina.

Se apreció un mejor resultado a primera vista, con una distribución de la capa más uniforme que en el caso anterior. Esta segunda muestra, sí se comportó según lo deseado, formando una película gelatinosa adherida al vaso de precipitados. Días más tarde, pudo observarse cómo tras someter a sobrehidratación la muestra DZ02 (Ilustración 33), que había sido sometida a algún corte y, dejarla enfriar de nuevo aunque esta vez a temperatura ambiente, esta volvió a su estado de resina uniendo sus partes separadas en una sola.



Ilustración 33 Muestra DZ02 después de haber sido enfriada de nuevo y sobrehidratada.

- MUESTRA DZ03:

Imagen C. Muestra DZ03 después de haber sido retirada de su recipiente y quedar en forma de membrana irregular.

Es posible observar una película delgada, con pliegues y menos uniforme que el resultado del experimento 2. A pesar de su aspecto poco prometedor, se procedió al estudio de su conductividad más adelante.

- MUESTRA DZ04:

Imagen D. Muestra DZ04 después de haber sido retirada de su recipiente y quedar en forma de membrana circular.

En primer lugar, se apreció un mayor grosor de la membrana como se pretendía obtener, debido a las mayores cantidades de reactivos con las que se había trabajado. En segundo lugar, resalta una buena consistencia en lo que parece haber resultado en un experimento satisfactorio.

- MUESTRA DZ05:

Imagen E. Muestra DZ05 recién vertida en su recipiente, todavía en forma líquido-viscosa no enfriada.

En un inicio, se observó una distribución más o menos uniforme del compuesto, ya que, se encontraba en caliente todavía en el momento de ser vertido y también se apreció la formación de una delgada película dado que el semilíquido se expandió en una superficie plana de mayor tamaño que la que puede encontrarse en los vasos de precipitados usados para otras muestras.

- MUESTRA DZ06:

Imagen F. Muestra DZ06 después de haberse sacado del recipiente que la contenía y quedar en forma de membrana circular.

Se percibe un color más claro, así como unas manchas marrones de diferentes tamaños distribuidas por toda la superficie y procedentes de la adición de nanopartículas de óxido de titanio que, al ser blancas, han aclarado el resultado final. También, se observa una buena consistencia junto con un buen grosor en lo que aparenta haber concluido en un experimento exitoso.

- MUESTRA DZ07:

Imagen G. Muestra DZ07 descongelada después de haber sido extraída y haber quedado en forma de membrana circular e irregular.

Al principio, pudo contemplarse la muestra DZ07 todavía congelada, con un buen grosor y resultado aparente. Una vez descongelada, se extrajo de su recipiente presentando una superficie rugosa, irregular y de menor consistencia que la muestra DZ06 debido a que poseía mayor humedad en el interior.

Como factores fundamentales que se pueden extraer de todas las fabricaciones, hay que tener en cuenta que una vez mezclados todos los reactivos, se forma un sólido viscoso que no se disuelve bien al poco tiempo de haberse mezclado y su disolución se hace más efectiva pasados unos 5-15 min a temperaturas entre 80-90 °C. Además, las muestras que se congelaron justo tras la mezcla de los reactivos mostraron mejores resultados aparentes. Por último, ha podido comprobarse que el uso de nanopartículas proporciona estabilidad y uniformidad a la mezcla.

5.2 Caracterización electroquímica

5.2.1 Caracterización mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las muestras fabricadas se analizaron por espectroscopía de impedancia compleja. Los valores obtenidos de este análisis se muestran en la Tabla 3. las conductividades iónicas se calcularon a través de la ecuación 8 previamente mostrada en la parte experimental, considerando un área de 4.98 cm² y midiendo el espesor de cada una de las membranas.

En la Ilustración 34, se muestran los Diagrama de Nyquist obtenidos a partir de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. La intersección de la curva con el eje real ($Z'=0$) proporciona información sobre la resistencia del electrolito, mientras que la pendiente de la curva en la región de alta frecuencia está relacionada con la resistencia de transferencia y de otros procesos electroquímicos. En general, una mayor pendiente en la curva de Nyquist indica una mayor resistencia de transferencia de carga en el sistema, es decir, una mayor oposición a la transferencia de señales en función de la frecuencia.

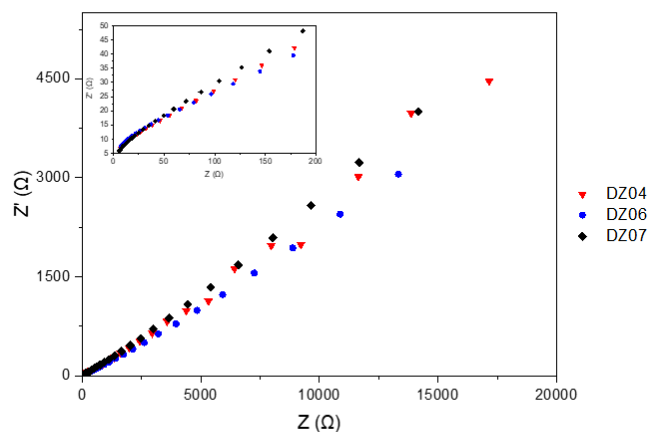


Ilustración 34. Diagrama de Nyquist generado por el programa informático “NOVA”.

Las conductividades iónicas se calcularon para 5 de las muestras preparadas exitosamente. Las conductividades de los electrolitos DZ02 y DZ03 resultaron más bajas dando valores de 0,827 y 0,456 mS/cm, respectivamente. Mientras que las muestras que se fabricaron siguiendo el procedimiento B, DZ04, DZ06 y DZ07 resultaron mucho más conductoras, mostrando valores de conductividad iónica del orden de 8 mS/cm, y en la última muestra de 10 mS/cm. Estos valores son realmente elevados, considerando que el electrolito en gel de PVA con H_3PO_4 comúnmente empleado en supercondensadores flexibles muestra una conductividad iónica de 16 mS/cm. Por otro lado, las muestras DZ04 y DZ06, que solo se diferencian en la incorporación de las nanopartículas de titanio, no muestran diferencias apreciables. Se esperaba que el uso de las nanopartículas no solo mejorase las propiedades autorreparadoras sino la conductividad iónica como ya se ha visto en algunos electrolitos sólidos poliméricos. La muestra DZ07, que solo se diferencia de DZ06 porque se congeló justo después de prepararla, sí que muestra una conductividad mayor, pero no lo suficientemente elevada para adjudicar esos valores al proceso de fabricación y no al error experimental. Estos resultados demuestran que existe un gran margen aun para mejorar las propiedades de los electrolitos, especialmente por incorporación de otros aditivos que confieran menor fragilidad al polímero.

Tabla 3. Conductividades calculadas a partir del Diagrama de Nyquist

Muestra	Resistencia (Ohm)	Espesor (mm)	Conductividad iónica (mS/cm)
DZ02	14.1	0.7	0.827
DZ03	25.6	0.7	0.456
DZ04	6.9	3	8.73
DZ06	7.5	3	8.03
DZ07	5.7	3	10.57

5.2.2 Caracterización mediante Ciclovoltametría (CV)

Las muestras DZ04, DZ06 y DZ07 se analizaron por ciclovoltametría cíclica. Las gráficas obtenidas se muestran en la Ilustración 35 donde se puede apreciar que los tres electrolitos se comportan adecuadamente entre dos electrodos de acero inoxidable como un supercondensador.

En las figuras puede observarse que a mayor velocidad de barrido mayor área interna entre las curvas correspondientes a la carga y descarga. Lo que sugiere que la carga eléctrica almacenada durante el ciclo es mayor en comparación con las otras velocidades de barrido y, por lo tanto, indica una mayor capacitancia para la membrana a esa velocidad de barrido específica, lo que es habitual en un supercondensador.

Los valores de capacidad específica se calcularon a través de la ecuación 9 previamente mostrada en la parte experimental. Los valores obtenidos de capacidad específica a partir de este análisis a 20 mV/s (Ilustración 36) como velocidad de barrido, se muestran en la Tabla 4.

Para cada muestra (DZ04, DZ06 y DZ07), se observa lo siguiente:

- Muestra DZ04: Es la que presenta la mayor distancia entre picos respecto al eje y. Esto quiere decir que posee capacidad para manejar una amplia gama de corrientes en respuesta a los cambios de potencial. Sin embargo, el hecho de que esté achatado indica que su respuesta puede ser menos dinámica en términos de variación de corriente también respecto al potencial, ofreciendo así menos almacenamiento de carga eléctrica y, por consiguiente, menos capacidad.
- Muestra DZ06: A pesar de presentar la menor distancia entre picos en el eje, su ciclo es menos achatado que el de DZ04, lo que sugiere una respuesta más dinámica en términos de variación de corriente en respuesta al potencial. Aunque su rango de corriente es menor, su forma menos achatada indica una mayor capacidad de respuesta a los cambios de potencial.
- Muestra DZ07: Presenta una distancia intermedia entre picos en el eje y en comparación con las muestras DZ04 y DZ06. Además, su ciclo es menos achatado y presenta el mayor grosor horizontal, lo que indica una mayor dinámica en la variación de corriente en respuesta al

potencial. El área que encierra su curva es la mayor de las tres muestras, lo que sugiere una capacidad para manejar una gama más amplia de corrientes en respuesta al potencial.

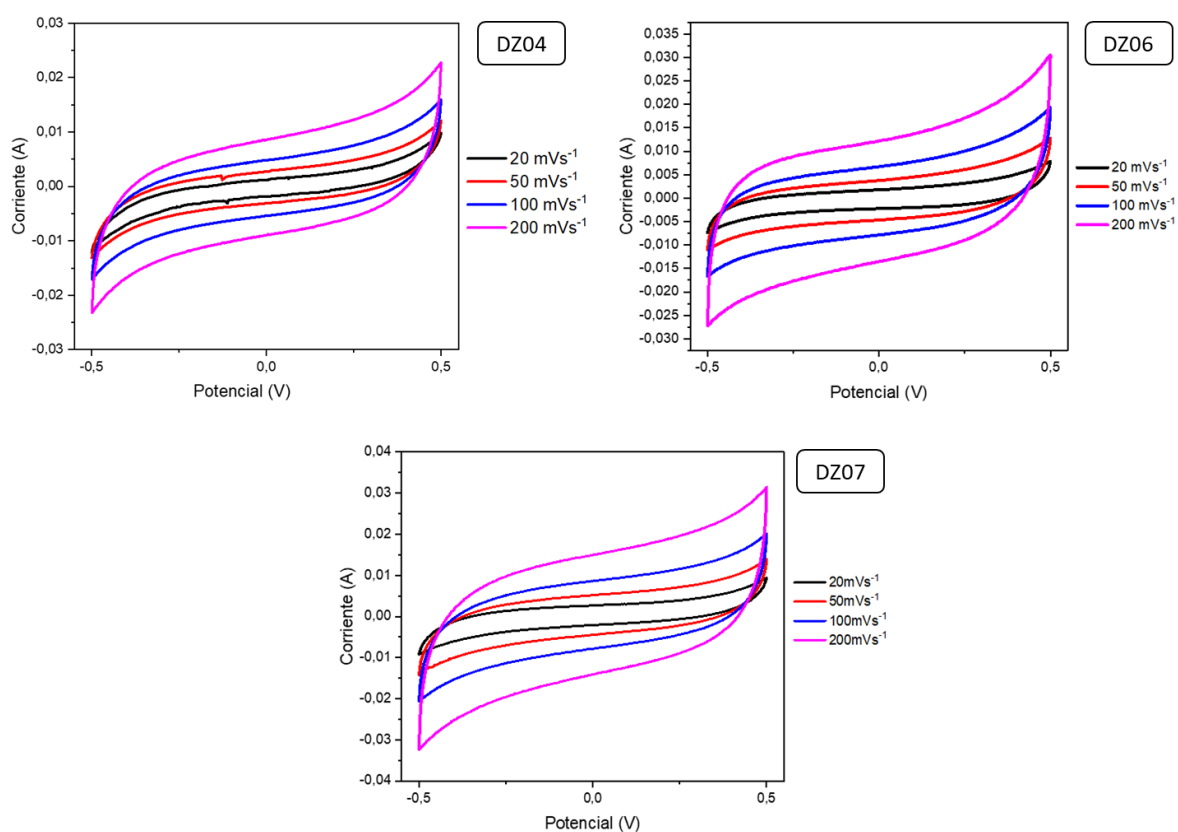


Ilustración 35. Gráficas individuales de las muestras DZ04, DZ06 Y DZ07 obtenidas a diferentes velocidades de barrido por Voltametría cíclica.

Por otro lado, se ha medido el peso de las membranas, tanto húmedas como secas, lo que permite calcular las capacidades específicas (C_{sp}) en base al peso seco. Húmedas pesaban entre 7,5 y 8 gramos y, tras dejarlas secar a 50 °C durante un fin de semana, pesaban 0,6 gramos. Con estos valores, se realiza el cálculo para obtener las capacidades específicas en mF/g para cada muestra. Esto es importante, ya que la capacidad específica se evalúa en función del peso seco de la muestra (en nuestro caso de 0,145 g por muestra medida), lo que permite una comparación precisa de las capacidades específicas entre las diferentes muestras.

Los valores de capacidad específica son comparables entre ellos, variando entre 20 y 30 mF/g. Al igual que en los valores de conductividad, el mejor valor también se obtiene para la muestra DZ07. En el caso de DZ04 y DZ06 no coinciden con los resultados obtenidos en la conductividad iónica, sin embargo, estos valores se encuentran dentro del error experimental, por lo que las diferencias no son significativas como para ser concluyentes.

Tabla 4. Valores de la Capacidad específica en mF/g y mF/cm² calculados a partir de las curvas de CV a una velocidad de barrido de 20 mV/s

Muestra	C (F)	Csp (mF/g)	Csp (mF/cm ²)
DZ04	0,00293	20,20	0,61
DZ06	0,00390	26,90	0,81
DZ07	0,00450	31,03	0,94

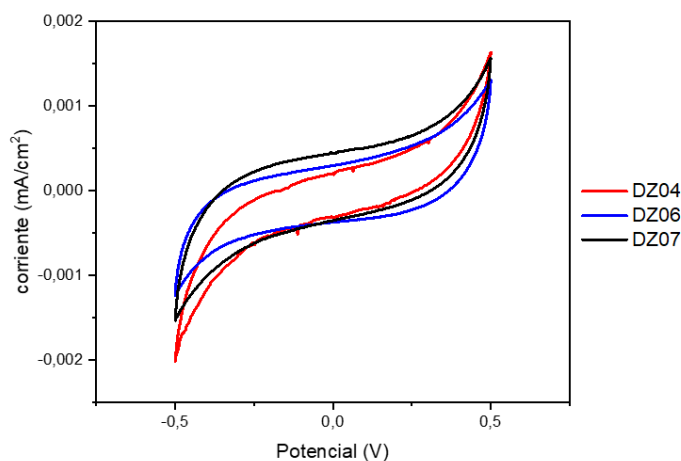


Ilustración 36. Gráfica comparativa de las muestras DZ04, DZ06 Y DZ07 obtenidas a una velocidad de barrido de 20mV/s por Voltametría cíclica.

Comparando estos valores con otros electrolitos encontrados en la literatura, basados en PVA/Bórax/15%ZnO, se obtienen valores ligeramente inferiores aunque, no tan diferentes considerando que se utiliza tan solo 1% de TiO₂ (1,72 vs 0.91 mF/cm²).

5.2.3 Caracterización mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La muestra DZ06 se analizó morfológicamente mediante SEM (*Hitachi S-3400 N*) (ver Ilustraciones 37-39). En la Ilustración 37 se puede ver una parte del material donde se aprecia cierta rugosidad. En las imágenes T U y V, de la Ilustración 38, en la que se observa la superficie de ruptura en otra región del material, se pueden apreciar los cúmulos o *clusters* de nanopartículas. Estos cúmulos revelan que las nanopartículas no se han dispersado adecuadamente, siendo necesario algún proceso adicional que ayude a su correcta dispersión. Puede que este sea el motivo por el que no se han mejorado apreciablemente las propiedades electroquímicas del material.

En la Ilustración 39 se pueden apreciar las porosidades del electrolito en otra zona de la muestra embutida y resulta evidente que el electrolito no tiene una microestructura uniforme.

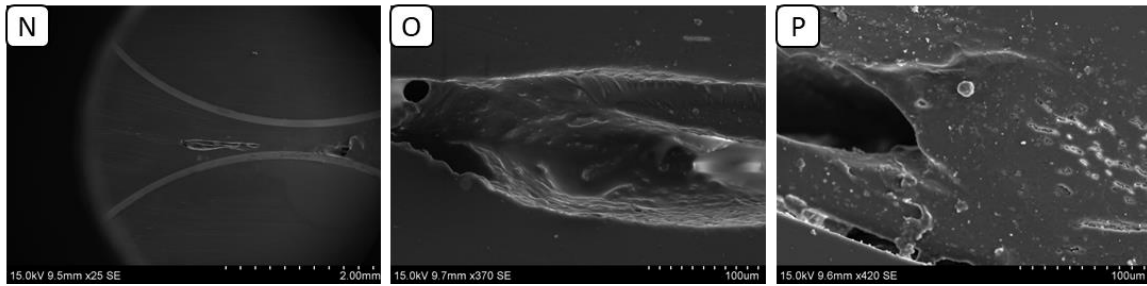


Ilustración 37. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa el interior la muestra a pocos aumentos.

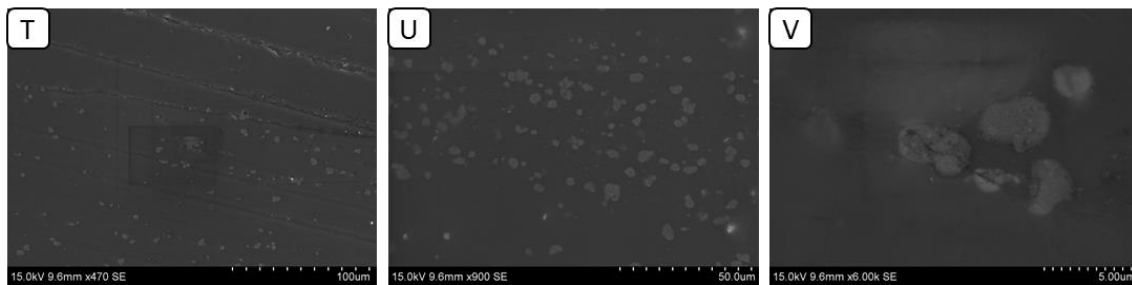


Ilustración 38. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa la muestra a más aumentos que en la Ilustración 37 y las nanopartículas de TiO2 en forma agrupada.

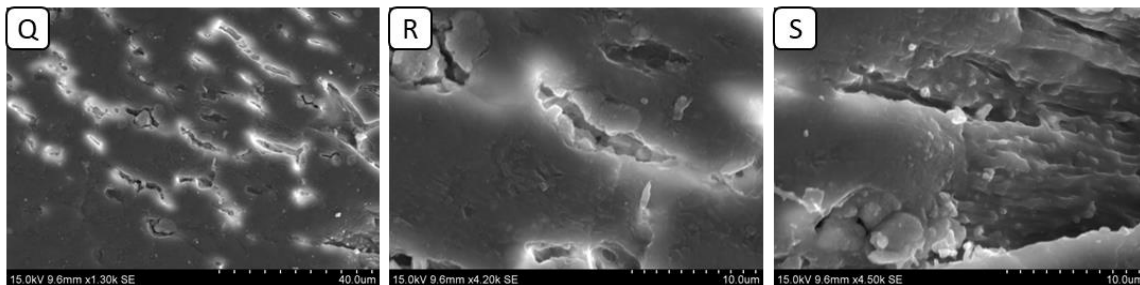


Ilustración 39. Diferentes imágenes de la muestra DZ06 obtenidas mediante SEM. Se observa la muestra a más aumentos que en la Ilustración 38 y con una estructura porosa.

5.3 Prueba de autorreparación

En este apartado, se muestran los resultados de las pruebas de autorreparación de los electrolitos fabricados. Estos electrolitos, sufrieron un corte con tijera de 1,5 cm junto a una hidratación con agua destilada para probar este fenómeno. Como aspecto importante en la propiedad de autorreparación se observó que la humedad influye significativamente en el proceso. Se realizaron varias pruebas en las que se observó que a mayor cantidad de humedad, la autorreparación es más efectiva.

En la Ilustración 40 se puede ver la muestra DZ04 a diferentes tiempos, al principio la muestra inicial (t=0 min, 10:46 am), luego después de un corte (t=1 min, 10:47 am), en la tercera imagen (t=38 min, 11:25 am) ya no se evidencia el corte y en las imágenes inferiores (t= 39 min, 11:26 am) se observa cómo la muestra se ha autorreparado.

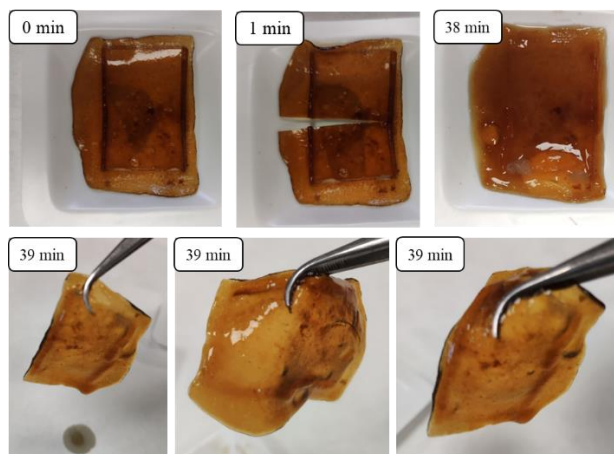


Ilustración 40. Imágenes de la muestra DZ04 en el proceso comprobación de sus capacidades autorreparables.

5.4 Aspectos generales de los electrolitos fabricados

A lo largo de los diferentes experimentos y observaciones, se han obtenido datos valiosos que proporcionan información crucial para comprender el comportamiento y la viabilidad de estos electrolitos. A continuación, se detallan los factores clave derivados de los resultados experimentales:

1. Diferencias en la preparación: Se observó que tanto las estrategias de preparación mediante el proceso de *casting*, así como la exploración de diversos métodos para la adición y disolución del PVA, influyeron en la formación y calidad de las películas resultantes. Se destacó la importancia de la temperatura, el tiempo de agitación, el tipo de enfriamiento y el orden de adición de los componentes para lograr la disolución adecuada del PVA y la formación de películas deseadas.
2. Impacto de la humedad y observaciones de autorreparación: Se ha podido apreciar que la cantidad de humedad influye significativamente en el proceso de autorreparación de las películas. Se observó que una mayor cantidad de humedad condujo a una autorreparación más efectiva, dando indicios de una disolución y unión considerablemente más fuerte, lo que sugiere la importancia de controlar las condiciones ambientales para optimizar la funcionalidad autorreparable de los electrolitos.
3. Conductividad iónica: El análisis de la conductividad iónica mediante curvas de impedancia y el Diagrama de Nyquist proporcionó información valiosa sobre las propiedades electroquímicas de las muestras. Se pudo observar cómo la variación en la preparación y las condiciones de humedad impactaron en la conductividad de los electrolitos, lo que sugiere la necesidad de considerar estos factores en el diseño y la optimización de los supercondensadores.
4. Efecto de las nanopartículas de dióxido de titanio: La adición de nanopartículas de dióxido de titanio en las muestras DZ06 y DZ07 ha mostrado resultados prometedores en términos de estabilidad y resistencia del compuesto, lo que sugiere un posible impacto positivo en las propiedades de los electrolitos.

En general, los resultados experimentales y observaciones derivadas de la preparación y análisis de los electrolitos autorreparables proporcionan una base sólida para comprender su comportamiento y sus potenciales aplicaciones en supercondensadores inteligentes autorreparables. Estos hallazgos ofrecen orientación para futuras investigaciones y desarrollos dirigidos a optimizar la funcionalidad y el rendimiento de los supercondensadores inteligentes.

Factores que podrían haber impactado en los resultados experimentales:

-Errores en la medición de espesor de la membrana: Las mediciones inexactas del espesor de la membrana podrían haber introducido errores significativos en los cálculos de la conductividad, ya que la conductividad depende directamente del espesor del electrolito.

-Uniformidad de la membrana: La uniformidad en la preparación de las membranas es crucial para mediciones precisas. Variaciones en la densidad, composición o estructura de las muestras podrían haber introducido errores en la medición de las curvas de impedancia y por consiguiente, en los cálculos de la conductividad.

-Condiciones experimentales: Variaciones en la temperatura de la sala, tiempo de reposo, agitación, etc., durante la preparación de las muestras y las mediciones podrían haber influido en los resultados de la conductividad.

6. CONCLUSIONES, AVANCES Y RETOS FUTUROS

A partir de la exhaustiva revisión bibliográfica realizada en este trabajo fin de grado, en este apartado se ha elaborado una tabla comparativa (Tabla 5) con un resumen de los diferentes tipos de supercondensadores inteligentes. En esta tabla se muestran los valores típicos de las principales propiedades electroquímicas y estructura de cada uno, basados en los estudios descritos en el apartado 2. Es importante recalcar que los datos específicos pueden variar según el tipo de supercondensador, el diseño del dispositivo y los materiales utilizados.

Tabla 5. Comparación de diversas propiedades de supercondensadores basada en ejemplos.

Tipo de Supercondensadores	Electrocromicos	Memoria de Forma	Autorreparables	Autocargables
Rango de Capacidad Específica (F/g)	1 a 30	1 a 10	1 a 100	1 a 50
Rango de Densidad de Corriente (A/g)	1 a 100	1 a 100	1 a 1000	1 a 500
Fibras Utilizadas	Fibras Flexibles	Fibras de Forma Cambiante	Fibras de Polímeros Autorreparables	Fibras Flexibles
Material de Electrodo	Óxidos de Metales de Transición, Polímeros Conductores, Materiales Carbonosos, Materiales Compuestos	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), Óxidos de Metales de Transición	Polímeros Autorreparables	Óxidos de Metales de Transición
Material de Electrolitos	Electrolitos Gelificados o Sólidos	Electrolitos Acuoso o Orgánicos	Electrolitos Gelificados	Electrolitos Acuoso o Gelificados
Multifuncionalidad	Control de Opacidad, Almacenamiento de Energía, Integración en Arquitectura	Almacenamiento de Energía, Actuadores y Sensores, Dispositivos usables	Autorreparación, Almacenamiento de Energía, Aplicaciones Robóticas y Electrónica Flexible	Autocarga, Almacenamiento de Energía, Sensores de Energía Ambiente
Rango de Densidad de energía (Wh/kg)	1 a 10	1 a 10	1 a 50	1 a 20
Rango de Densidad de Potencia (W/kg)	1 a 500	1 a 1000 W/kg	1 a 500 W/kg	1 a 300
Separador Utilizado	Membranas Poliméricas	Membranas Poliméricas	Polímeros Autorreparables	Membranas Porosas
Referencias	[30][62][63][45][60]	[34][53][59][61][66]	[2][54][64][65]	[56][66][67]

Dada esta información, es posible razonar qué supercondensadores presentan una mejor capacidad específica, teniendo en cuenta esta característica como un indicador clave de su rendimiento en el almacenamiento de energía para esta comparación en concreto. En general su capacidad depende de diversos factores como se ha mencionado anteriormente y, entre ellos destacan: estabilidad, ciclo de vida y requisitos específicos:

- Los supercondensadores de **memoria de forma** exhibieron una capacidad específica aproximada de 37 F/g, mostrando un desempeño moderado en comparación con otros tipos.
- Por otro lado, los supercondensadores **autorreparables**, específicamente en forma de alambre, presentaron una capacidad específica más destacada, alcanzando alrededor de 140 F/g. Este resultado sugiere un potencial significativo en aplicaciones donde la capacidad de autorreparación es una consideración crucial.
- Los supercondensadores **autocargables** de estado sólido flexible destacaron aún más, con una capacidad específica cercana a los 245 F/g y una excelente estabilidad cíclica, demostrando un rendimiento prometedor para aplicaciones que requieren ciclos de carga y descarga sostenibles.
- En comparación, los supercondensadores **electrocromicos**, como los ejemplos de baterías electrocromicas de iones de zinc, exhibieron capacidades específicas más bajas, alrededor de 0,0342 F/g. Estos dispositivos, centrados en cambios de color más que en almacenamiento de energía, demostraron características específicas diferentes y podrían ser más adecuados para aplicaciones específicas de visualización.

Con respecto a la segunda parte de este trabajo se han podido extraer las siguientes conclusiones:

-El proceso de fabricación de los electrolitos es fundamental para un buen comportamiento electroquímico. Entre los principales factores que afectan la calidad de los electrolitos se encuentran: La temperatura y tiempo de reacción, la temperatura de reposo después, entre otros. De esto se puede concluir que las mejores condiciones de fabricación resultaron las de la muestra DZ04.

-La adición de nanopartículas mejoró los valores de conductividad y capacidad específica aunque no tuvo un impacto tan marcado en los resultados como se esperaba.

-La poca dispersión de las nanopartículas en el medio de polimerización puede ser un factor importante a tener en cuenta para mejorar las propiedades electroquímicas de los electrolitos

- La influencia de la humedad en el proceso de autorreparación es claramente evidente, y se confirmó que una mayor cantidad de humedad favoreció una autorreparación más efectiva.

Considerando los avances logrados, este estudio ha sentado las bases para futuras investigaciones en el campo de los supercondensadores inteligentes autorreparables. Los resultados obtenidos proporcionan

información valiosa sobre los desafíos y oportunidades asociados con el desarrollo de electrolitos autorreparables, lo que respalda la necesidad de investigaciones adicionales para abordar los factores que influyen en la efectividad y calidad de las muestras.

Como retos futuros, se identifica la necesidad de mejorar la consistencia y uniformidad en la preparación de los electrolitos, así como la realización de estudios adicionales para comprender a fondo los factores que afectan a la autorreparación en diferentes condiciones ambientales destacando la importancia de la hidratación. Se destaca la importancia de abordar estos desafíos para avanzar en el desarrollo de supercondensadores inteligentes con capacidades mejoradas en la autorreparación.

En resumen, este TFG no solo aporta una contribución desde el punto de vista bibliográfico sino que la pequeña aportación experimental ha contribuido a la comprensión de los electrolitos autorreparables para supercondensadores inteligentes, proporcionando una base sólida para futuras investigaciones en este campo. Los avances logrados y los desafíos identificados ofrecen oportunidades significativas para el desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía más eficientes y sostenibles en el futuro.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmad, T. *et al.* Artificial intelligence in sustainable energy industry: Status Quo, challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production* vol. 289 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125834> (2021).
2. Yu, F. R. From Information Networking to Intelligence Networking: Motivations, Scenarios, and Challenges. *IEEE Netw* **35**, (2021).
3. Zhang, J. & Tao, D. Empowering Things with Intelligence: A Survey of the Progress, Challenges, and Opportunities in Artificial Intelligence of Things. *IEEE Internet of Things Journal* vol. 8 Preprint at <https://doi.org/10.1109/JIOT.2020.3039359> (2021).
4. Los supercondensadores como alternativa a las baterías en el almacenamiento y suministro de energía - Energía y Sostenibilidad. <https://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2022/02/04/135060>.
5. ¿Qué son los supercondensadores? | Voltimum España. <https://www.voltimum.es/articulos-tecnicos/que-son-supercondensadores>.
6. LOS SUPERCONDENSADORES – . <http://www.apcotech.com/BLOG/uncategorized/los-supercondensadores/>.
7. Supercondensadores: ¿qué son y cuáles son sus aplicaciones? <https://twenergy.com/eficiencia-energetica/almacenamiento-de-energia/supercondensadores-que-son-aplicaciones/>.
8. Supercondensadores, una alternativa cada vez más tentadora para almacenar la energía. <https://www.energias-renovables.com/almacenamiento/supercondensadores-una-alternativa-cada-vez-mas-tentadora-20220210>.
9. Fibra de grafeno y nanotubos. Supercondensadores que rivalizan con el litio. <https://forococheelectricos.com/2014/05/fibra-grafeno-nanotubos-supercondensadores-rivalizan-litio.html>.
10. Los supercondensadores, una tecnología emergente para el almacenamiento de energía > IMDEA : IMDEA. <https://www.imdea.org/los-supercondensadores-una-tecnologia-emergente-para-el-almacenamiento-de-energia/>.
11. Peng, H. *et al.* A flexible and self-healing hydrogel electrolyte for smart supercapacitor. *J Power Sources* **431**, (2019).
12. Lee, J. H. *et al.* Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE). *Energy and Environmental Science* vol. 15 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1ee03567c> (2022).
13. ¿Cómo funcionan los supercondensadores en un circuito? <https://www.electricity-magnetism.org/es/como-funcionan-los-supercondensadores-en-un-circuito/>.
14. Descubre cómo los supercondensadores están revolucionando el almacenamiento de energía - ElectronicaLab. <https://electronicalab.com/condensador-2/supercondensadores/>.
15. Descubre qué es un supercondensador y cómo funciona. <https://industriapedia.com/que-es-un-supercondensador/>.
16. Los supercondensadores desafían a las baterías - Revista Electrónica Convertronic - Noticias y Actualidad Electrónica.

- <https://convertronic.net/noticias/tecnologia/9185-los-supercondensadores-desafian-a-las-baterias.html>.
17. Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors). <http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/aslani1/>.
 18. Supercondensadores: Qué son? Tipos y Aplicaciones. <https://electronicaonline.net/componentes-electronicos/condensador/supercondensadores/>.
 19. Supercapacitor Simétrico | How it works, Application & Advantages. <https://www.electricity-magnetism.org/es/supercapacitor-simetrico/>.
 20. Supercapacitor Asimétrico | How it works, Application & Advantages. <https://www.electricity-magnetism.org/es/supercapacitor-asimetrico/>.
 21. Pseudocapacitor (Spanish) | How it works, Application & Advantages. <https://www.electricity-magnetism.org/es/pseudocapacitor-spanish/>.
 22. Sudhakar, R. Mesoporous Materials for High-Performance Electrochemical Supercapacitors. *Mesoporous Materials - Properties and Applications* (2019) doi:10.5772/INTECHOPEN.85583.
 23. Carga, backup y equilibrado de supercondensadores sin esfuerzo - Revista Electrónica Convertronic - Noticias y Actualidad Electrónica. <https://convertronic.net/componentes/pasivos/4770-carga-backup-y-equilibrado-de-supercondensadores-sin-esfuerzo.html>.
 24. El amanecer de los supercondensadores, ¿el final de las baterías de iones de litio? - Autofácil. <https://www.autofacil.es/tecnologia/lamborghini-sian-supercondensadores/261040.html>.
 25. Kö Tz, R. & Carlen, M. *Principles and Applications of Electrochemical Capacitors*. *Electrochimica Acta* vol. 45 www.elsevier.nl/locate/electacta (2000).
 26. New flexible supercapacitor allows electric vehicles to be charged in 10 minutes. <https://www.techexplorist.com/flexible-supercapacitor-electric-vehicles-charged-10-minutes/30306/>.
 27. Xiong, C., Wang, T., Zhao, Z. & Ni, Y. Recent progress in the development of smart supercapacitors. *SmartMat* vol. 4 Preprint at <https://doi.org/10.1002/smm2.1158> (2023).
 28. Bi, S., Cao, H., Wang, R., Wan, F. & Niu, Z. In-plane micro-sized energy storage devices: From device fabrication to integration and intelligent designs. *Journal of Energy Chemistry* **63**, 25–39 (2021).
 29. Fletcher, S. The Definition of Electrochromism. *Journal of Solid State Electrochemistry* **19**, 3305–3308 (2015).
 30. Platt, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *J Chem Phys* **34**, 862–863 (1961).
 31. Kai, H., Suda, W., Ogawa, Y., Nagamine, K. & Nishizawa, M. Intrinsically Stretchable Electrochromic Display by a Composite Film of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Polyurethane. *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 19513–19518 (2017).
 32. Wu, W., Wang, M., Ma, J., Cao, Y. & Deng, Y. Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials* vol. 4 Preprint at <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185> (2018).
 33. Sun, Y. *et al.* Twisted ladder-like donor-acceptor polymers as electrode materials for flexible electrochromic supercapacitors. *Electrochim Acta* **333**, (2020).

34. 'SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS ENSAMBLADOS CON ELECTRODOS DE CARBÓN ACTIVADO Y NANOCOMPUESTOS DE WO₃ OBTENIDO CON ENERGÍA SOLAR' TESIS.
35. Yun, T. G. *et al.* All-Transparent Stretchable Electrochromic Supercapacitor Wearable Patch Device. *ACS Nano* **13**, (2019).
36. Yun, T. G., Chen, X. & Cheong, J. Y. Research in Electrochromic Supercapacitor – A Focused Review. *Batteries and Supercaps* vol. 6 Preprint at <https://doi.org/10.1002/batt.202200454> (2023).
37. Chen, X. *et al.* Electrochromic fiber-shaped supercapacitors. *Advanced Materials* **26**, 8126–8132 (2014).
38. Bolaños Ch, L. & Alvarez, L. X. POLÍMEROS CONDUCTORES: APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS Y DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS. **34**, 18–38 (2018).
39. Mustafa, M. N. *et al.* Smart window technology and its potential for net-zero buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 181 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113355> (2023).
40. Torreblanca González, J. ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA INDUSTRIAL TESIS DOCTORAL.
41. Liu, Q. *et al.* Organic electrochromic energy storage materials and device design. *Front Chem* **10**, 1001425 (2022).
42. Dispositivos Electroópticos y Aplicaciones | UC3M. https://www.uc3m.es/ss/Satellite/GruposInvestigacion/es/TextoMixta/1371271875348/Dispositivos_Electroopticos_y_Aplicaciones.
43. Hassab, S., Rico, V. J., González-Elipe, A. R., Padilla, J. & Fleming, D. S. *Avances En La Construcción de Dispositivos Electrocrómicos Descompensados*.
44. Zhou, H. *et al.* Healable, flexible supercapacitors based on shape memory polymers. *Applied Sciences (Switzerland)* **8**, (2018).
45. Keum, K. *et al.* Flexible/Stretchable Supercapacitors with Novel Functionality for Wearable Electronics. *Advanced Materials* vol. 32 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.202002180> (2020).
46. Song, C. *et al.* A Shape Memory High-Voltage Supercapacitor with Asymmetric Organic Electrolytes for Driving an Integrated NO₂ Gas Sensor. *Adv Funct Mater* **29**, (2019).
47. Li, T., Fang, X., Pang, Q., Huang, W. & Sun, J. Healable and shape editable supercapacitors based on shape memory polyurethanes. *J Mater Chem* **7**, 17456–17465 (2019).
48. Zhao, Z. *et al.* In situ growth of submicron polypyrrole on NiTi alloy wire as electrodes for recoverable and flexible quasi-solid-state supercapacitors. *J Alloys Compd* **888**, (2021).
49. Khosrozadeh, A., Singh, G., Wang, Q., Luo, G. & Xing, M. Supercapacitor with extraordinary cycling stability and high rate from nano-architected polyaniline/graphene on Janus nanofibrous film with shape memory. *J Mater Chem A Mater* **6**, 21064–21077 (2018).
50. Xiong, C. *et al.* A smart paper@polyaniline nanofibers incorporated vitrimer bifunctional device with reshaping, shape-memory and self-healing properties applied in high-performance supercapacitors and sensors. *Chemical Engineering Journal* **396**, (2020).

51. Cárdenas-Martínez, J., España-Sánchez, B. L., Esparza, R. & Ávila-Niño, J. A. Flexible and transparent supercapacitors using electrospun PEDOT:PSS electrodes. *Synth Met* **267**, (2020).
52. Parveen, N., Ansari, S. A., Ansari, M. Z. & Ansari, M. O. Manganese oxide as an effective electrode material for energy storage: a review. *Environ Chem Lett* **20**, 283–309 (2022).
53. Huang, Y. *et al.* A shape memory supercapacitor and its application in smart energy storage textiles. *J Mater Chem A Mater* **4**, 1290–1297 (2016).
54. Flor, S. de la. Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. *Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Resistència de Materials i Estructures a l'Enginyeria* (2005).
55. Stretchable Micro-Supercapacitors That Can Harvest Energy From Human Breathing and Motion. <https://scitechdaily.com/stretchable-micro-supercapacitors-that-can-harvest-energy-from-human-breathing-and-motion/>.
56. Chodankar, N. *et al.* Piezo-supercapacitors: A new paradigm of self-powered wellbeing and biomedical devices. *Nano Energy* vol. 90 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106607> (2021).
57. Lv, J. *et al.* Wearable Biosupercapacitor: Harvesting and Storing Energy from Sweat. *Adv Funct Mater* **31**, (2021).
58. Gao, C. *et al.* A seamlessly integrated device of micro-supercapacitor and wireless charging with ultrahigh energy density and capacitance. *Nat Commun* **12**, (2021).
59. Sahoo, S., Ratha, S., Rout, C. S. & Nayak, S. K. Self-charging supercapacitors for smart electronic devices: a concise review on the recent trends and future sustainability. *Journal of Materials Science* vol. 57 4399–4440 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06875-9> (2022).
60. Xu, W., Wang, L. H., Chen, Y. & Liu, Y. Flexible carbon membrane supercapacitor based on γ -cyclodextrin-MOF. *Mater Today Chem* **24**, (2022).
61. Narayanan, R., Kumar, P. N., Deepa, M. & Srivastava, A. K. Combining Energy Conversion and Storage: A Solar Powered Supercapacitor. *Electrochim Acta* **178**, 113–126 (2015).
62. Sahoo, S. *et al.* High performance self-charging supercapacitors using a porous PVDF-ionic liquid electrolyte sandwiched between two-dimensional graphene electrodes. *J Mater Chem A Mater* **7**, 21693–21703 (2019).
63. ▷ 【 SUPERCAPACITORES 】 Usos y Aplicaciones 2024. <https://capacitores.net/supercapacitores/>.
64. Cho, D. H. *et al.* Self-healable, stretchable, and nonvolatile solid polymer electrolytes for sustainable energy storage and sensing applications. *Energy Storage Mater* **45**, 323–331 (2022).
65. Vu, V. P., Mai, V. D., Nguyen, D. C. T. & Lee, S. H. Flexible and Self-Healable Supercapacitor with High Capacitance Restoration. *ACS Appl Energy Mater* **5**, 2211–2220 (2022).
66. Mashkoo, F., Lee, S. J., Yi, H., Noh, S. M. & Jeong, C. Self-Healing Materials for Electronics Applications. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 23 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijms23020622> (2022).
67. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials IV*. vol. 331 (Springer International Publishing, Cham, 2023).

68. Peñas-Caballero, M., Hernández, M., Verdejo, R. & López-Manchado, M. A. Guía para el diseño de polímeros reforzados con fibras autorreparables. (2022).
69. Baterías de gel: ¿Qué son y cómo funcionan? - Intesur, Instalación de Placas Solares en Granada. <https://intesur.com/baterias-gel-como-funcionan/>.
70. Wan, X., Mu, T. & Yin, G. Intrinsic Self-Healing Chemistry for Next-Generation Flexible Energy Storage Devices. *Nano-Micro Letters* vol. 15 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01075-9> (2023).
71. Supercondensador flexible y estirable | Noticias de la Ciencia y la Tecnología (Amazings® / NCYT®). <https://noticiasdela ciencia.com/art/43741/supercondensador-flexible-y-estirable>.
72. Polyvinyl alcohol - Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol.
73. Polyvinyl Alcohol (PVOH). <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polyvinyl-alcohol-pvoh.aspx>.
74. Borax - Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Borax>.
75. Borax (Sodium Tetraborate): Uses & Health Risks. <https://www.webmd.com/a-to-z-guides/borax-sodium-tetraborate>.
76. Keita, G., Ricard, A., Audebertt, R., Pezron, E. & Leibler, L. *The Poly(Vinyl Alcohol)-Borate System: Influence of Polyelectrolyte Effects on Phase Diagrams*. vol. 36 (1995).
77. Cho, S., Hwang, S. Y., Oh, D. X. & Park, J. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B-O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 9 14630–14655 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1ta02308j> (2021).
78. La Lignine – Biomass Chemistry. <http://www.biomass-chemistry.com/la-lignine/>.
79. Lignina | Fórmula, propiedades y aplicación. <https://material-properties.org/es/lignina/>.
80. Cao, J. *et al.* Flexible Lignin-based hydrogels with Self-healing and adhesive ability driven by noncovalent interactions. *Chemical Engineering Journal* **429**, (2022).
81. Wei, Q. & Yang, D. A self-healing polyvinyl alcohol-based composite with high thermal conductivity and excellent mechanical properties. *Composites Communications* **39**, 101561 (2023).
82. Ai, J., Li, K., Li, J., Yu, F. & Ma, J. Super flexible, fatigue resistant, self-healing PVA/xylan/borax hydrogel with dual-crosslinked network. *Int J Biol Macromol* **172**, 66–73 (2021).
83. Chen, N. *et al.* An adhesive cellulose nanocrystal-reinforced nanocomposite hydrogel electrolyte for supercapacitor applications. *Giant* **17**, 100230 (2024).
84. Chen, M., Chen, J., Zhou, W., Xu, J. & Wong, C. P. High-performance flexible and self-healable quasi-solid-state zinc-ion hybrid supercapacitor based on borax-crosslinked polyvinyl alcohol/nanocellulose hydrogel electrolyte. *J Mater Chem A Mater* **7**, 26524–26532 (2019).
85. Wang, Z., Tao, F. & Pan, Q. A self-healable polyvinyl alcohol-based hydrogel electrolyte for smart electrochemical capacitors. *J Mater Chem A Mater* **4**, 17732–17739 (2016).
86. Liu, J. N. *et al.* An energy-saving, bending sensitive, and self-healing PVA-borax-IL ternary hydrogel electrolyte for visual flexible electrochromic strain sensors. *J Mater Chem A Mater* **10**, 25118–25128 (2022).

87. Demirel, S., Akgun, M. R., Topkaya, R., Kocyigit, A. & Cicek, K. Fabrication and electrochemical properties of flexible ZnO doped PVA-Borax based solid-gel electrolytes. *Inorg Chem Commun* **122**, 108268 (2020).
88. Woo, J. H., Kim, N. H., Kim, S. Il, Park, O. K. & Lee, J. H. Effects of the addition of boric acid on the physical properties of MXene/polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposite. *Compos B Eng* **199**, 108205 (2020).
89. Voltamperometría cíclica - Wikipedia, la enciclopedia libre.
https://es.wikipedia.org/wiki/Voltamperometr%C3%ADa_c%C3%ADclica.
90. SEM - PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARÍSO.
<https://www.pucv.cl/uuaa/asistencia-tecnica-y-capacitacion-instituto-de-quimica/sem>.