



**Universidad
Rey Juan Carlos**

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

GRADO EN INGENIERÍA DE ORGANIZACIÓN INDUSTRIAL

Curso Académico 2018/19

Trabajo de Fin de Grado

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE
SUPERCONDENSADORES ESTRUCTURALES
BASADOS EN FIBRA DE CARBONO**

Autor: Antonio del Bosque García

Directores: María Sánchez Martínez

Xoan Xosé Fernández Sánchez-Romate

**DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA APLICADA, CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS MATERIALES Y TECNOLOGÍA
ELECTRÓNICA**



ÍNDICE

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 LA PROBLEMÁTICA DEL CLIMA, LA ENERGÍA Y EL TRANSPORTE.....	2
1.1.1 El transporte y la contaminación	2
1.1.2 Los objetivos globales de la Unión Europea	3
1.2 EL ALMACENAMIENTO DE LA ENERGÍA.....	4
1.3 LOS SUPERCONDENSADORES.....	5
1.3.1 La clasificación de los supercondensadores.....	5
1.3.2 Los supercondensadores electroquímicos de doble capa (EDCL)	6
1.3.3 Los supercondensadores como materiales compuestos multifuncionales	7
1.3.3.1 Los electrodos	9
1.3.3.2 El separador	10
1.3.3.3 La matriz	10
1.4 ESTADO DEL ARTE Y VIGILANCIA TECNOLÓGICA DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES	11
2 OBJETIVOS	17
3 METODOLOGÍA	18
3.1 MATERIALES BASE	19
3.1.1 Refuerzo de fibra de carbono y fibra de vidrio	19
3.1.2 Refuerzo de fibra de carbono modificada y fibra de vidrio	20
3.1.2.1 Nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP)	20
3.1.2.2 Tritón.....	20
3.1.3 Matriz aislante.....	21
3.1.4 Matriz electrolítica.....	21
3.2 FABRICACIÓN DE LOS SUPERCONDENSADORES ESTRUCTURALES	22
3.2.1 Preparación del refuerzo	22
3.2.2 Preparación de la matriz.....	24
3.2.3 Moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARIM)	26
3.2.3.1 Generalidades	26
3.2.3.2 Fundamentos de la infiltración.....	26
3.2.3.3 Fabricación por VARIM	28



3.3	ENSAYOS DE TRACCIÓN	31
3.3.1	Fundamentos.....	31
3.3.2	Preparación de las probetas.....	31
3.3.3	Ensayos de tracción	31
3.4	VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	32
3.4.1	Fundamentos.....	32
3.4.2	Preparación de las muestras.....	32
3.4.3	Ensayos de voltametría cíclica.....	32
3.5	MICROSCOPIA ÓPTICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	34
3.5.1	Fundamentos y equipos	34
3.5.2	Preparación de las muestras.....	34
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1	PLAN DE ORGANIZACIÓN DE LA FABRICACIÓN	35
4.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	38
4.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	40
4.4	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	41
4.4.1	Caracterización por microscopía óptica	42
4.4.2	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
4.5	FUNCIONAMIENTO DE LOS LAMINADOS COMO SUPERCONDENSADORES	45
4.6	ANÁLISIS DE COSTES.....	47
4.6.1	Costes de materia prima	47
4.6.1.1	Costes del refuerzo (electrodos y separador)	47
4.6.1.2	Costes de la matriz.....	48
4.6.2	Costes de mano de obra directa	49
4.6.3	Costes de suministros eléctricos	49
4.6.4	Costes de otros suministros	50
4.6.5	Costes totales de fabricación	51
4.6.6	Estimación de los costes de fabricación del material compuesto óptimo	51
4.7	RESUMEN DE RESULTADOS: MATERIAL COMPUESTO ÓPTIMO	52
5	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	53
6	BIBLIOGRAFÍA.....	55



RESUMEN

La emisión de gases de efecto invernadero está favoreciendo el cambio climático, lo que entraña riesgos cada vez más graves para los ecosistemas, la salud humana y la economía. El transporte es el principal responsable de estas emisiones, por ello, ya se ha iniciado la transición hacia una movilidad de bajas emisiones a nivel mundial favorecido por las últimas normativas europeas. Ante esta necesidad, una de las soluciones propuestas es el empleo de supercondensadores multifuncionales para su uso en los vehículos eléctricos, que cumplirían las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía.

En el presente proyecto, se estudian y se desarrollan laminados de materiales compuestos para supercondensadores multifuncionales. Se han fabricado cuatro laminados a partir de refuerzos de tejidos de fibra de carbono (FC) modificados con nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP) o sin modificar, y tejidos de fibra de vidrio (FV) embebidos en una matriz aislante o electrolítica. Así, se disponen dos capas externas de FC (modificada con GNP o sin modificar) que actúan como electrodos, dos capas intercaladas de FV que cumplen la función de separador, y todo ello está embebido en una matriz (aislante o electrolítica) que actúa como electrolito. De esta forma, los cuatro laminados se han caracterizado y comparado desde un punto de vista mecánico, electroquímico y microestructural, además de probar su funcionamiento para almacenamiento de energía encendiendo un diodo LED.

Para completar las fabricaciones de los cuatro laminados se ha elaborado un plan de organización según la metodología *Lean-Manufacturing*, donde se realizan dos fabricaciones mediante moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARIM). En ambas fabricaciones se disponen los dos tipos de refuerzo, pero en la primera se infiltra la resina aislante, y en la segunda, la resina electrolítica. De este modo, el tiempo total de cada fabricación es de 10 h y 40 min (640 min), donde la persona que realiza la mano de obra tiene que intervenir un total de 160 min. Además, el coste total de la fabricación de los dos laminados de materiales compuestos con matriz aislante asciende a 30,06 € y el de los dos laminados con matriz electrolítica asciende a 93,97 €, por tanto, el coste total de ambas fabricaciones asciende a 124,03 €.

El laminado de material compuesto óptimo para su funcionamiento como supercondensador multifuncional es el formado por dos tejidos de FC modificados con GNP (electrodos) y dos tejidos de FV (separador) embebidos en la matriz electrolítica. Los valores de resistencia a tracción y módulo de elasticidad son 225 ± 26 MPa y $15,2 \pm 0,3$ GPa, respectivamente; y los valores de capacidad y capacidad específica son $165,4 \pm 8,5$ mF y $19,2 \pm 0,9$ mF/g. Al realizar las pruebas de funcionamiento, este laminado ha generado de 2,6 V a 1,7 V durante 1 h, logrando encender el LED con una gran luminosidad.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 LA PROBLEMÁTICA DEL CLIMA, LA ENERGÍA Y EL TRANSPORTE

El clima global está cambiando, lo que entraña riesgos cada vez más graves para los ecosistemas, la salud humana y la economía. Estos cambios se producen debido a las grandes cantidades de gases de efecto invernadero que emiten a la atmósfera muchas actividades humanas en todo el mundo, principalmente, la quema de combustibles fósiles para la generación energía. Por este motivo, la mitigación del cambio climático y la adaptación al mismo son retos clave del siglo XXI.

Además, una encuesta reciente realizada en el entorno empresarial revela que los empresarios españoles perciben oportunidades para sus negocios derivadas de los *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Principalmente, los referidos al entorno energético, a la construcción de infraestructuras más resilientes y al fomento de la innovación [1].

1.1.1 El transporte y la contaminación

Según estudios de la *Comisión Europea de Energía, Cambio climático y Medio ambiente* [2] y del *Ministerio de Fomento del Gobierno de España* [3], el transporte representa, al menos, un cuarto de las emisiones de gases de efecto invernadero y es la principal causa de contaminación en las ciudades en Europa y en España, respectivamente.

Es importante destacar que el sector del transporte no ha visto la misma disminución gradual de las emisiones como en otros sectores, tal y como muestra la Figura 1-1. Las emisiones del sector transporte solo comenzaron a disminuir en 2007 y siguen siendo más altas que en 1990, al contrario que las emisiones producidas por el resto de los sectores.

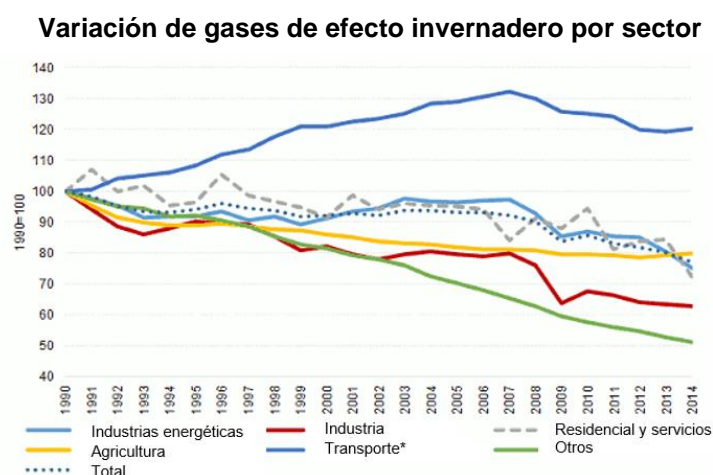


Figura 1-1: Variación de las emisiones de gases de efecto invernadero en los diferentes sectores desde 1990 hasta 2014. Se toma el valor de referencia 100 en el año 1990 [2].

*El transporte incluye la aviación internacional, pero excluye el transporte marítimo internacional.

Asimismo, el transporte por carretera representa más del 70 % de todas las emisiones de gases de efecto invernadero dentro de este sector [2].

La transición hacia una movilidad de bajas emisiones ya se ha iniciado a nivel mundial, y su ritmo va en aumento. Además, ofrece grandes oportunidades: es una oportunidad para que los fabricantes de vehículos europeos se modernicen, recurran en mayor medida a las nuevas tecnologías y recuperen la confianza de los consumidores. Igualmente, es una oportunidad para que otras industrias y fabricantes lideren las normas mundiales y exporten sus productos; y es una oportunidad para que las compañías energéticas innovadoras, los proveedores de servicios y los inversores contribuyan al crecimiento sostenible y generen nuevos empleos.

1.1.2 Los objetivos globales de la Unión Europea

En el ámbito de la Unión Europea, cabe destacar la aprobación en 2008 del *Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático 2013-2020* [4], que se compone de normativa vinculante, donde se establecen los siguientes objetivos concretos para 2020:

- Reducir las emisiones totales de gases de efecto invernadero, al menos en un 20 %, respecto de los niveles de 1990, y en un 30 % si otros países desarrollados se comprometen a reducciones de emisiones equivalentes y los países en desarrollo contribuyen adecuadamente en función de sus posibilidades.
- Alcanzar el objetivo del 20 % de consumo de energías renovables
- Mejora del 20 % de la eficiencia energética.

La *Hoja de Ruta para 2050* indica que todas las grandes economías tendrán que hacer reducciones de emisiones para que la temperatura media global no supere los 2 °C en comparación con la temperatura de la era preindustrial [5].

En la Figura 1-2 se muestra el compromiso de que en 2050 la Unión Europea debe reducir sus emisiones un 80 % por debajo de los niveles de 1990, estableciéndose hitos intermedios de reducciones del orden del 40 % en 2030 y 60 % en 2040 [5].

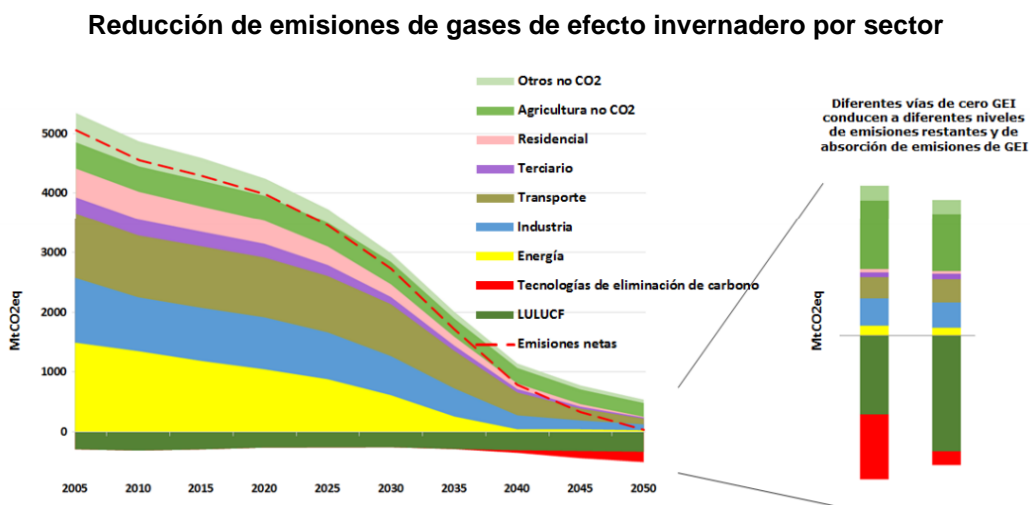


Figura 1-2: Trayectoria de las emisiones de gases de efecto invernadero según la Hoja de ruta de 2050 [5].

1.2 EL ALMACENAMIENTO DE LA ENERGÍA

Como se ha explicado en el apartado anterior, los programas de reducción de emisiones y de gases de efecto invernadero abogan por buscar fuentes de energía más limpias y una gestión de la energía más eficiente. Así, la implantación del concepto de que “menos es más” pretende suprimir el uso vehículos grandes y pesados, los problemas derivados del consumo de combustibles fósiles y la contaminación atmosférica en los entornos urbanos, que se puede solucionar propiciando el desarrollo de la movilidad eléctrica, tal y como viene ocurriendo en los últimos años. La eficiencia energética de los vehículos híbridos y eléctricos es muy superior a la de los motores de explosión debido a la eficiencia de los motores eléctricos y a la capacidad de recuperar la energía cinética durante las frenadas.

Un vehículo 100 % eléctrico es más caro que su equivalente con motor de combustión, pero el coste de utilizar un coche eléctrico es inferior cuando se compara con un modelo equivalente de combustión. Así, en lo que al consumo de energía se refiere el coste energético es muy inferior, en torno a 1,2 euros por cada 100 kilómetros recorridos, especialmente cuando la recarga de las baterías se realiza en las horas valle, con la electricidad a un precio menor. A este menor coste del combustible hay que añadir que los vehículos eléctricos tienen alrededor de un 60 % menos de piezas susceptibles de desgastarse o de sufrir averías. Sin embargo, el desarrollo y expansión de estos vehículos sigue está limitado entre otros aspectos por el precio, el peso y la autonomía de las baterías actuales.

Los enfoques convencionales para el almacenamiento de energía eléctrica incluyen baterías, condensadores y supercondensadores. Los parámetros clave son la energía específica (es decir, la cantidad de energía almacenada) y la potencia específica (es decir, la rapidez con la que se puede suministrar la energía). Los supercondensadores tienen muchas ventajas sobre las baterías convencionales, entre las que se encuentran vidas útiles más prolongadas y velocidades de carga y potencias muy superiores. El único inconveniente que presentan es que, su energía específica es de 5 Wh/kg, mientras que la de las baterías es de aproximadamente 100 Wh/kg [6]. En la Figura 1-3 se presenta una comparativa entre los distintos dispositivos de generación y almacenamiento de energía.

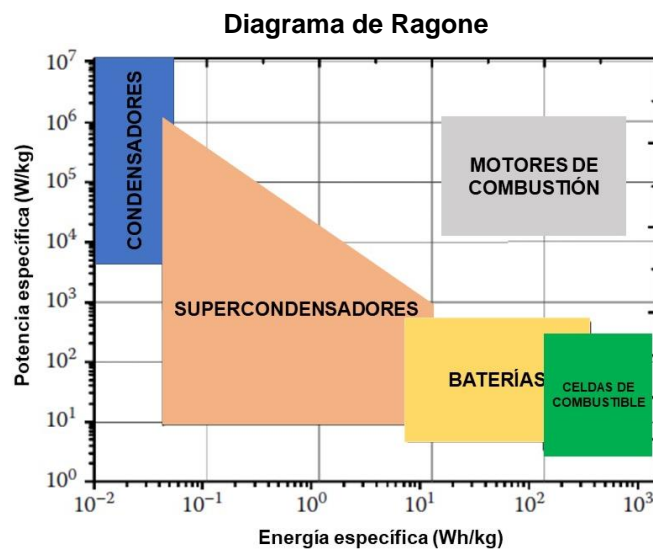


Figura 1-3: Diagrama de Ragone para distintos dispositivos de generación y almacenamiento de energía.

En la Tabla 1-1 se realiza una comparación entre diferentes parámetros críticos para dispositivos de almacenamiento de energía convencionales.

Tabla 1-1: Comparativa entre parámetros críticos de dispositivos de almacenamiento de energía [7].

Parámetros críticos	Condensadores	Supercondensadores	Baterías
Densidad específica (Wh/kg)	0,1	3-10	100
Potencia específica (W/kg)	10^7	3000	100
Tiempo de carga (s)	10^{-3} - 10^{-6}	0,3-30	$>10^3$
Tiempo de descarga (s)	10^{-3} - 10^{-6}	0,3-30	10^3 - 10^4
Ciclos	10^{10}	10^6	10^3
Tiempo de vida (años)	30	30	5
Eficiencia (%)	>95	85-98	70-85

1.3 LOS SUPERCONDENSADORES

1.3.1 La clasificación de los supercondensadores

Los supercondensadores se pueden dividir en tres tipos generales: pseudocondensadores, supercondensadores electroquímicos de doble capa y condensadores híbridos. Cada tipo tiene su mecanismo único de almacenamiento de carga, que son faradaico, no faradaico y la combinación de los dos, respectivamente. Los procesos faradaicos (por ejemplo, el proceso redox) conllevan la transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo. Los procesos no faradaicos no implican el mecanismo químico, sino un mecanismo físico por el que las cargas se distribuyen en la superficie sin crear o romper ningún enlace químico [8]. Los principales tipos de supercondensadores existentes se muestran en la Figura 1-4:

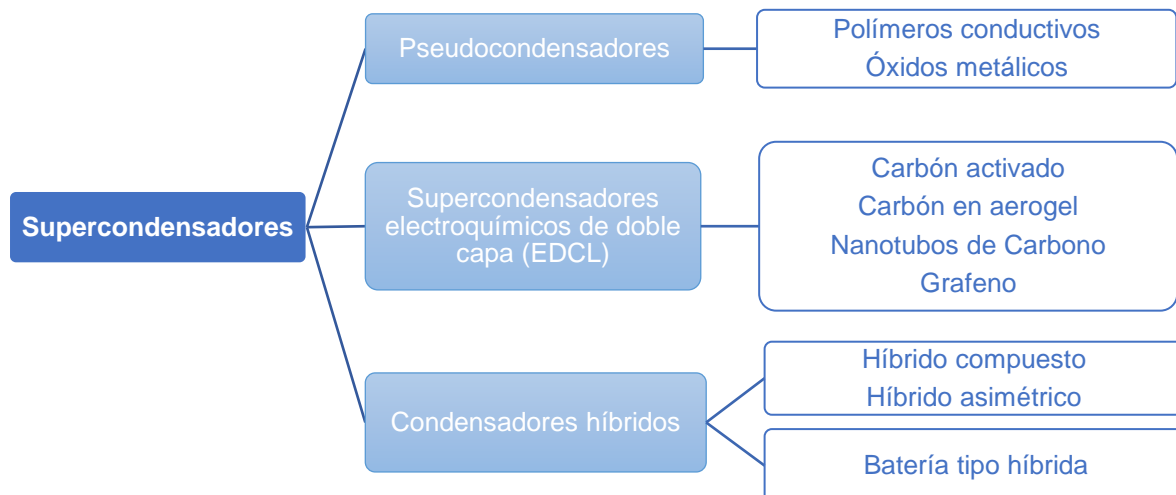


Figura 1-4: Esquema de los principales tipos de supercondensadores [8].

En la presente investigación, se va a desarrollar un supercondensador electroquímico de doble capa. Por tanto, en el siguiente punto se procede a explicar su funcionamiento.

1.3.2 Los supercondensadores electroquímicos de doble capa (EDCL)

Los supercondensadores electroquímicos de doble capa (EDCL, del inglés *Electrochemical Double Layer Capacitors*) son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas confinadas en pequeños dispositivos, formados por pares de placas conductoras (electrodos) separadas por un medio dieléctrico (electrolito), de tal forma que los iones se distribuyen desde el electrolito hasta los electrodos [9]. En la Figura 1-5 se observa cómo durante el proceso de carga, el electrodo negativo atrae los iones positivos (cationes), mientras que los iones negativos (aniones) se acumulan en la superficie del electrodo positivo.

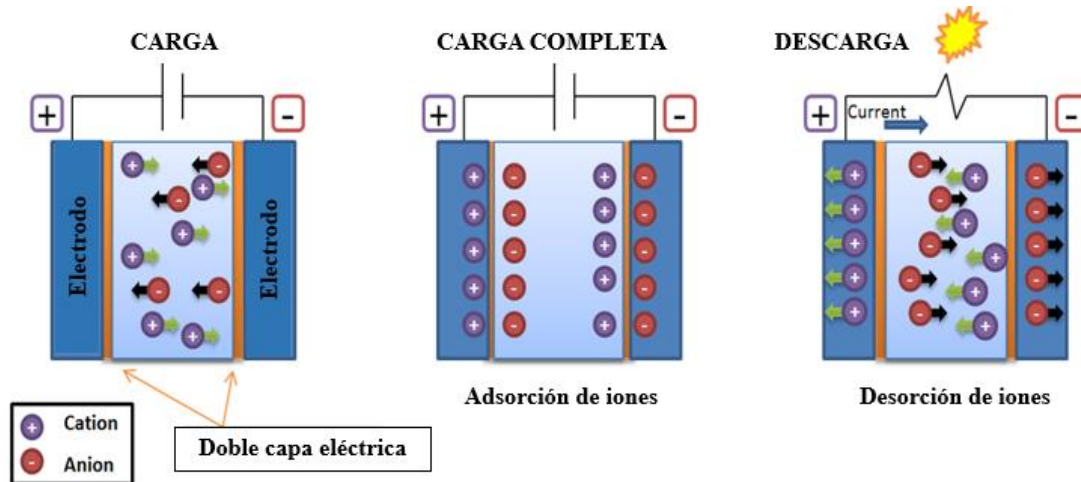


Figura 1-5: Esquema básico del funcionamiento de un supercondensador electroquímico de doble capa.

En estos sistemas, hay una adsorción de carga en lugar de una reacción rédox en las superficies de los electrodos, lo que diferencia a los supercondensadores de las baterías y de los pseudocondensadores. La difusión de iones es relativamente rápida comparada con la velocidad de las reacciones rédox y, por lo tanto, los supercondensadores se caracterizan por tener una alta potencia específica [10]. Los EDCL se construyen con dos placas paralelas a base de carbono que actúan como electrodo, un electrolito que permita la conductividad iónica y un separador cuya función es permitir la difusión de iones, pero no el flujo de electrones, tal y como se observa en la Figura 1-6 [11].

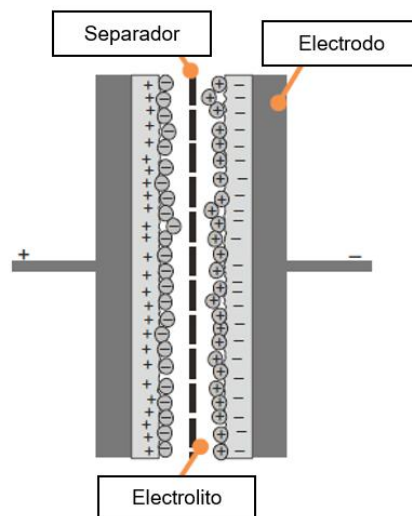


Figura 1-6: Esquema básico de un supercondensador EDCL [11].

1.3.3 Los supercondensadores como materiales compuestos multifuncionales

En la actualidad, se está realizando un trabajo dilatado referente al desarrollo de materiales compuestos multifuncionales, es decir, materiales que puedan realizar al menos dos funciones, una mecánica y otra asociada a la gestión energética, lo que ofrecería altas reducciones de peso.

Los tejidos de fibra de carbono tienen una gran importancia en las aplicaciones estructurales, ya que poseen mejores propiedades específicas que los materiales convencionales, como son el acero y el aluminio [12]. En la Figura 1-7 se realiza una comparación relativa entre los materiales mencionados.

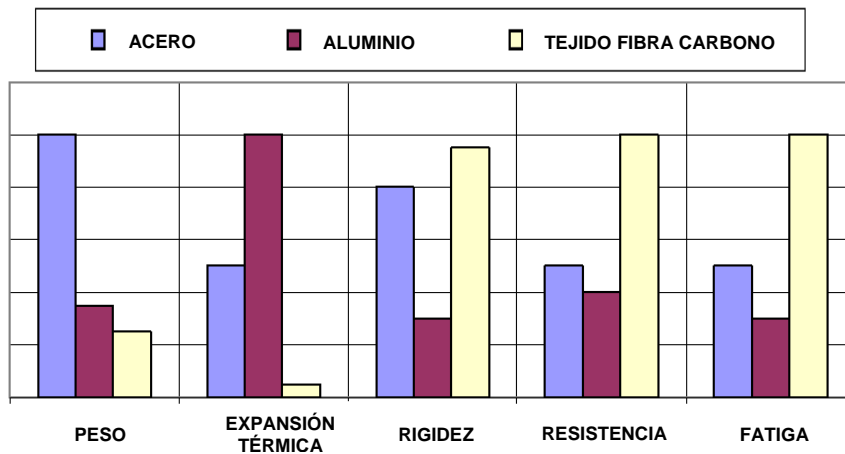


Figura 1-7: Comparación relativa de algunas propiedades básicas de los tejidos de fibra de carbono, el aluminio y el acero [12].

Como se ha explicado anteriormente, los laminados de materiales compuestos estructurales tienen una arquitectura similar a los EDCL [6-10]. La Figura 1-8 muestra un esquema de un laminado de material compuesto que cumple las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía, que consiste en:

- Dos capas externas de **fibra de carbono** activadas que actúan como electrodos.
- Una capa de **fibra de vidrio** intercalada en las capas de fibra de carbono que cumple la función de separador.
- Esta estructura se embebe a su vez en una **matriz sólida conductora iónica** que actúa como electrolito. En la Figura 1-10 se hace referencia a un polímero bicontinuo multifuncional.

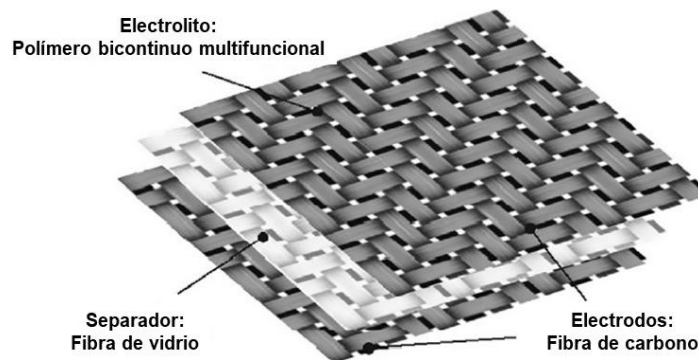


Figura 1-8: Configuración de un supercondensador estructural [13].

En el caso de los supercondensadores en los vehículos eléctricos, se pueden reemplazar partes de la carrocería del vehículo de acero o aluminio por los supercondensadores estructurales mencionados, lo que permitiría aumentar la autonomía del coche por la reducción del peso. En la Figura 1-9 se muestran en verde las partes de un coche eléctrico que pueden utilizarse como supercondensadores, realizando las funciones estructurales y de almacenamiento de energía.

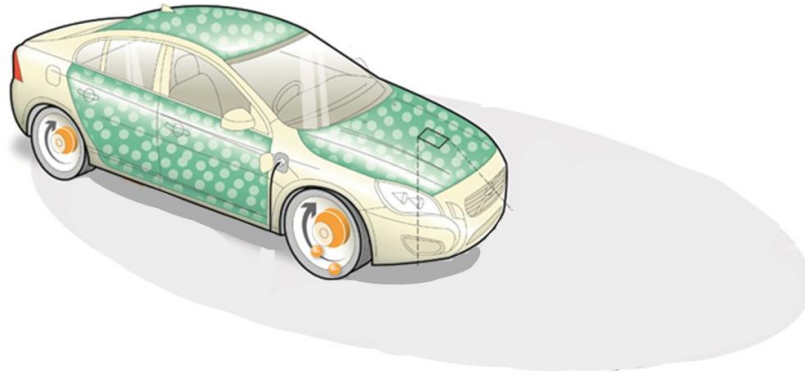


Figura 1-9: Partes de la carrocería del coche que se podrían utilizar como supercondensadores [14].

En general, existen diferentes retos a nivel de materiales para hacer supercondensadores multifuncionales eficientes:

- El primero es el requisito de la fibra de refuerzo para presentar una elevada superficie específica (SSA, del inglés *Specific Surface Area*) de un electrodo típico sin comprometer las propiedades mecánicas, ya que la cantidad de carga almacenada es generalmente proporcional al área de superficie específica del electrodo [15].
- El segundo es asegurar el uso de un separador que permita la difusión de iones, pero no el flujo de electrones. Además, debe ser lo más delgado posible sin favorecer el cortocircuito entre electrodos [6].
- El tercero es encontrar una matriz sólida que permita la difusión de iones (conductividad iónica), mantenga altas propiedades mecánicas y una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente, a modo de electrolito sólido. Sin embargo, dichas propiedades son contradictorias porque la conductividad iónica entra en conflicto con las propiedades mecánicas [13].
- Y, el cuarto es garantizar que la humedad se excluya del dispositivo durante el procesado debido a la higroscopicidad de algunos materiales utilizados, lo que requiere una filosofía de procesado muy diferente a la utilizada para los compuestos poliméricos actuales. Dicho requisito tendrá un impacto en la ampliación (y, por lo tanto, en el costo unitario) de estos materiales [6].

En los apartados sucesivos, se va a explicar los avances individuales con respecto a los electrodos de fibra de carbono activados, al separador y al electrolito sólido polimérico.

1.3.3.1 Los electrodos

Los materiales compuestos estructurales para aplicaciones en el transporte utilizan fundamentalmente fibras de carbono con una rigidez y resistencia muy altas. Los materiales compuestos multifuncionales aprovechan también la conductividad eléctrica de las fibras de carbono que permite utilizarlas como electrodos.

Las fibras de carbono tienen una SSA pequeña, en torno a $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, en comparación con el carbón activado ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) que se usa normalmente en dispositivos comerciales de almacenamiento de energía. La SSA de las fibras de carbono se puede aumentar mediante un proceso de activación, sin embargo, estos tratamientos pueden reducir drásticamente las propiedades mecánicas y eléctricas de la fibra. Las fibras de carbono con SSA de hasta $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ están disponibles comercialmente, pero su estructura pobremente grafitizada las hace inadecuadas para la función estructural [17].

Por el contrario, los nanomateriales tienen superficies superficiales intrínsecamente grandes. La superficie específica de un nanotubo de carbono (CNT, del inglés *carbon nanotube*) individual es superior a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Las fibras macroscópicas continuas de CNTs, que consisten en haces de CNTs alineados preferentemente con el eje de la fibra, que podrían utilizarse como electrodos en dispositivos estructurales de gestión de la energía [6, 17].

En general, la SSA de la fibra de carbono es inferior a la de las nanopartículas de carbono incluso después de la activación química leve, mientras que los nanocomposites tienen un módulo y una resistencia a tracción que todavía no rivaliza con los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono. Por lo tanto, es evidente que las propiedades de las fibras de carbono y las nanopartículas de carbono son complementarias en el contexto de los materiales compuestos multifuncionales.

Entre los métodos más relevantes para aumentar la SSA especificados en la bibliografía de la fibra con una degradación mínima de sus propiedades se incluyen:

- La activación química con hidróxido de potasio (KOH) ($\text{SSA} = 21 \text{ m}^2/\text{g}$) [14].
- El *sizing* con CNTs ($\text{SSA} = 35 \text{ m}^2/\text{g}$) y el crecimiento directo de CNTs sobre superficie de fibra de carbono ($\text{SSA} = 35 \text{ m}^2/\text{g}$) [6].
- La modificación con aerogel monolítico de carbón ($\text{SSA} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$), y además se mejoran las propiedades mecánicas del material compuesto [18].

Otro parámetro importante es la baja capacitancia de las fibras de carbono consecuencia de su baja SSA, ya que un estudio electroquímico sobre fibras estructurales de carbono comerciales ha determinado que los valores de capacitancia de estas fibras se encuentran entre $0,4$ y $3,5 \text{ F/g}$ [19]. El aumento de los valores de capacitancia se ha realizado de la siguiente manera:

- La introducción de aerogeles monolíticos de carbono en el tejido de carbono ha proporcionado un aumento notable en la capacitancia de 0,06 F/g a 5,9-14,3 F/g, normalizado por el material del electrodo (es decir, fibra de carbono + aerogel de carbono). Además, la modificación superficial no solo mejoraba el área superficial, sino también reforzaba la matriz polimérica que rodea las fibras de carbono, provocando un aumento considerable de las propiedades del material compuesto dominadas por la matriz [17].
- La capacitancia de las fibras de CNTs está en el rango de 23-79,8 F/g y se puede aumentar después de la funcionalización química, pero no está claro su efecto en las propiedades a tracción [19].

Para poder utilizar el grafeno en los electrodos para estos supercondensadores hay que tener en cuenta que la interacción hidrófoba, las fuerzas de *Van der Waals* y la fuerte interacción π - π del grafeno hacen que las nanopartículas de grafeno presenten tendencia a la agregación y al apilamiento. Cuando el grafeno se ensambla en macroestructuras 2D, su gran superficie específica se vería más o menos sacrificada. Pero se ha demostrado que esta deficiencia podía superarse mediante el autoensamblado del grafeno en arquitecturas de aerogeles de grafeno interconectados en 3D [20].

1.3.3.2 El separador

El separador es un componente crítico de los supercondensadores, ya que debe ser eléctricamente aislante pero iónicamente conductor. Sin embargo, la condición más importante es evitar el cortocircuito de los dos electrodos de fibra carbono, por lo que el separador tiene que impedir la delaminación de los electrodos de fibra de carbono cuando están bajo carga mecánica y ser lo suficientemente robusto para soportar el procesado sin ser perforado por los electrodos de fibra de carbono. Dados estos requisitos previos, se han probado diferentes tipos de separadores para actuar como separadores: papel de filtro, tejidos de vidrio y membranas de polipropileno [6].

Se recomienda la fibra de vidrio como separador entre los electrodos porque es aislante eléctrico y posee mejores propiedades mecánicas en comparación con los otros separadores mencionados [13].

1.3.3.3 La matriz

En cuanto a la matriz polimérica del material compuesto multifuncional, la matriz polimérica debe ser simultáneamente estructural y debe permitir la conducción de iones. Pero estos requisitos son contradictorios. La rigidez en los polímeros aumenta al aumentar el grado de reticulación, cristalinidad u otra disposición de las cadenas de polímero que reduce su movilidad. Por el contrario, el transporte iónico en electrolitos poliméricos disminuye con la disminución de la movilidad de la cadena del polímero, por lo que los electrolitos no estructurales suelen ser líquidos, mientras que las matrices no conductoras son termoplásticos rígidos o termoestables [15].

En el trabajo previo de A. del Bosque [21] se realiza una extensa búsqueda bibliográfica sobre electrolitos sólidos poliméricos. En esta búsqueda bibliográfica, destaca el electrolito desarrollado por N. Shirshova *et al.* [22], que está formado por la resina comercial *MTM57* en un 49,5 % peso, la sal de litio LiTFSI (litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida) disuelto en el líquido iónico EMITFSI (1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida) en un 49,5 % en peso y carbonato de polipropileno en un 1 % en peso. Este electrolito posee un módulo de almacenamiento de 900 ± 30 MPa y una conductividad iónica de $150 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 30°C . El éxito de este electrolito puede atribuirse a la formación de una estructura bicontinua de electrolito líquido que aporta conductividad iónica y de resina epoxi que actúa como refuerzo mecánico, tal y como se muestra en la Figura 1-10.

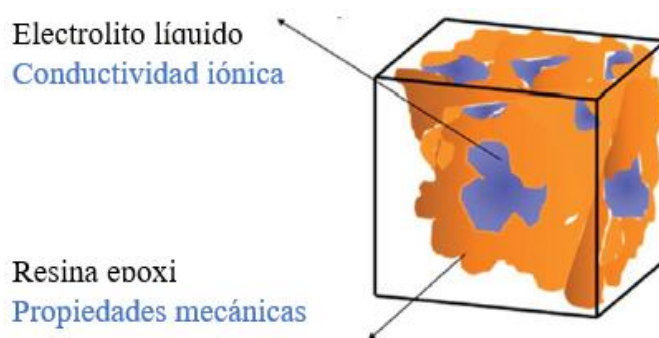


Figura 1-10: Matriz multifuncional que combina un líquido iónico con una resina estructural [22].

1.4 ESTADO DEL ARTE Y VIGILANCIA TECNOLÓGICA DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES

A continuación, se muestra un breve resumen de los artículos científicos referentes al estado del arte de los supercondensadores multifuncionales, cuyas composición y propiedades principales se reflejan en la Tabla 1-2.

A. Javid *et al.* (2013) fabricaron supercondensadores basados en electrodos de fibra de carbono impregnadas con hidróxido de potasio (KOH), un separador de papel de filtro y electrolitos formados por una matriz bicontinua utilizando una fase estructural, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA), poli(etilenglicol) diglicidil éter (PEGDGE) y la sal de litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida (LiTFSI). La adición de DGEBA aumentó la resistencia a la compresión, pero disminuyó la conductividad iónica. La fibra de carbono activada mejoró la capacidad específica de los supercondensadores y la adición de DGEBA aumentó la resistencia cortante, aunque la capacidad específica se vio comprometida [23, 24].

H. Quian *et al.* (2013) utilizaron tejidos de fibra de carbono estructurales integrados en una red continua de aerogel de carbono para formar un monolito coherente pero poroso. El electrolito sólido que usó fue PEGDGE con el líquido iónico EMITFSI. La modificación del procesado del aerogel de carbono no solo mejoró el área de la superficie electroquímica, sino que también reforzó la matriz polimérica que rodea las fibras primarias, lo que ha llevado a mejoras significativas en las propiedades mecánicas [25].

N. Shirshova *et al.* (2013) prescindieron del uso de peroxiacetilnitratol (PAN) en el desarrollo de una matriz multifuncional, y en su lugar utilizaron PEGDGE reticulado como un medio para mejorar las propiedades mecánicas junto con la resina comercial *MTM57*. el líquido iónico EMITFSI como disolvente. Así, al introducir el líquido iónico EMITFSI con el PEGDGE llevó a mejorar el rendimiento eléctrico (ya que introdujo una fase electrolítica con conductividad iónica mejorada y una capacidad limitada para penetrar en los nanoporos del electrodo de fibra de carbono activada), pero reducido rendimiento mecánico (ya que suaviza la matriz) [13].

E.S. Greenhalgh *et al.* (2015) fabricaron un supercondensador constituido por electrodos de fibra de carbono con nanotubos de carbono, un separador de fibra de vidrio y un electrolito formado por la resina comercial *MTM57*, el líquido iónico EMITFSI y la sal de litio LiTFSI. Así, observaron que la fase líquida iónica se formó preferentemente en las fibras, dando como resultado propiedades dominadas por la matriz. Además, se demostró que estos materiales podían ofrecer un ahorro de peso con respecto a los sistemas monofuncionales convencionales cuando están bajo carga modesta [26].

E.S. Greenhalgh *et al.* (2015), posteriormente, publicaron un artículo donde consiguieron mejoras en las propiedades electroquímicas de estos sistemas utilizando electrodos de fibra de carbono embebidos en aerogel de carbono, un separador de poliéster y el mismo electrolito desarrollado en el artículo anterior [26]. Los laminados escalados (630 mm^2) alcanzaron una capacidad de $0,27 \text{ F/g}$, una potencia específica de $18,7 \text{ W/kg}$ y una energía específica de $0,2 \text{ Wh/kg}$, combinando unas propiedades mecánicas aceptables [27].

J. Snyder *et al.* (2015) realizaron supercondensadores estructurales comparativamente más simples basados en tejidos de fibra de carbono simple y activados, un separador de polímero y un electrolito basados en la resina epoxi comercial *CD552*, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de alto módulo (*SR494*) y sal de litio bis (trifluorometanosulfonil) imida (Lilm). Su análisis revela que los supercondensadores multifuncionales de última generación aún están lejos de alcanzar los niveles de rendimiento necesarios para suplantar estructuras convencionales [28].

B. K. Deka *et al.* (2016) desarrollaron nuevos supercondensadores basados en nanocables de CuO depositados en fibra de carbono, fabricados por moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARIM). El SSA de la fibra de carbono se mejoró con el ataque químico con NaOH ($41,36 \text{ m}^2/\text{g}$) y con el desarrollo de nanocables de CuO ($132,85 \text{ m}^2/\text{g}$) en la superficie de las fibras. La capacidad específica del supercondensador que tenía depositado CuO fue de $2,48 \text{ F/g}$, en comparación con $0,16 \text{ F/g}$ para el supercondensador que solo tenía fibra de carbono. El uso de líquido iónico y sal de litio mejoró la capacitancia a $5,40$ y $6,75 \text{ F/g}$, además de mejorar las propiedades mecánicas dentro de un rango aceptable. Por lo tanto, este estudio demostró que el crecimiento de nanocables de CuO en la superficie de las fibras de carbono mejora la multifuncionalidad de los supercondensadores [29].

N. Muralidharan *et al.* (2018) han demostrado la sinergia multifuncional de las propiedades mecánicas y de almacenamiento de energía en un material compuesto. Se ha realizado utilizando un electrodo de refuerzo con CNTs alineados y densos que crecen en una malla de acero inoxidable, que se coloca en capas en una matriz de electrolito con láminas de Kevlar o fibra de vidrio. El electrolito se preparó disolviendo tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil imidazolium (BMIBF_4) y después, se mezcló con la resina epoxi *Supersap CCR* y el endurecedor de curado lento. El material compuesto resultante exhibe un módulo de elasticidad superior a 5 GPa, resistencia mecánica mayor a 85 MPa y densidad de energía de hasta 3 mWh/kg [30].

A. Javaid *et al.* (2019) han presentado el desarrollo de un supercondensador multifuncional basado en electrodos de fibra de carbono modificada con aerogel de carbono y nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP, del inglés *graphene nanoplatelets*), compuesto que tiene funcionalidades duales. Así, estudiaron los efectos de la carga de GNP en compuestos de aerogeles de carbono, introducidos en los electrodos de fibra de carbono. Concluyeron con que las GNP incorporados en aerogel de carbono pueden servir como un nanorefuerzo de matriz en los compuestos estructurales reforzados con fibra tradicionales y con ello, mejorar el rendimiento mecánico puro [31].

B. K. Deka *et al.* (2019), siguiendo con sus investigaciones anteriores [29], describen la síntesis de nanocables de seleniuro de Cu-Co bimetálicos en fibras de carbono, y su uso como electrodos en supercondensadores. Se utiliza el mismo electrolito que en su investigación anterior y la fibra de Kevlar se usa como separador de los electrodos. Los supercondensadores muestran un eficiente almacenamiento de energía y mejoras significativas en la resistencia mecánica (89,38 %) y en el módulo elástico (70,41 %) sobre los supercondensadores de base de fibra de carbono. La capacidad específica de estos supercondensadores aumenta de 0,197 F/g a 28,63 F/g después del crecimiento de los nanocables [32].

En la Tabla 1-2 se recogen la composición, la capacidad específica, las propiedades mecánicas, la energía y potencia específica de los supercondensadores multifuncionales estudiados hasta la fecha.

Tabla 1-2: Supercondensadores multifuncionales desarrollados en la bibliografía.

Referencia	Electrodo	Separador	Electrolito	Capacidad específica (F/g)	Propiedades mecánicas (MPa)	Energía específica (Wh/kg)	Potencia específica (W/kg)
A. Javaid (2013) [23, 24]	FC impregnada con 1,85M KOH	Papel de filtro (2 capas)	PEGDGE (epoxi) LiTFSI PC TETA	0,0013	$\tau=7,34 \pm 0,3$ $G=385 \pm 13$	-	-
			PEGDGE (epoxi) DGEBA (epoxi) LiTFSI PC TETA MCHA	0,0025	$\tau=11,8 \pm 0,4$ $G=548 \pm 17$	-	-
H. Qian (2013) [25]	FC y aerogel de carbono	FV y PP	PEGDGE (epoxi) EMITFSI TETA	0,036	$\sigma = 895$ $G = 8710$	0,009	0,34

Referencia	Electrodo	Separador	Electrolito	Capacidad específica (F/g)	Propiedades mecánicas (MPa)	Energía específica (Wh/kg)	Potencia específica (W/kg)
N. Shirshova (2013) [13]	FC impregnada en 1,85M KOH	FV	PEGDGE (epoxi) MTM57 (epoxi) LiTFSI EMITFSI TETA	0,026	E=18000	0,013	2,45
ES Greenhalgh (2015) [26, 27]	CNP depositado en CF	FV	MTM57 (epoxi) EMITFSI LiFSI	0,05	E = 10000 $\sigma = 14$ G = 450	0,005	0,016
	FC y aerogel de carbono	Poliéster (2 capas)		0,27	$\sigma = 2,8$ G = 536	0,21	18,7
J. Snyder (2015) [28]	FC	PP	CD552 (epoxi) SR494 LiIm	0,093	E = 12,000 G = 310	0,021	0,15
B.K. Deka (2016) [29]	Nanocables de CuO depositados en FC	FV	Poliéster EMIMBF ₄ LiBF ₄ MEKP	2,48	E = 19600 $\sigma = 251$	0,011	12,57
N. Muralidhara (2018) [30]	CNTs depositados en acero inoxidable	FV y Kevlar	Supersap CCR (epoxi) LiBF ₄ BMIBF ₄	0,016	E = 5000 $\sigma = 85$	0,003	-
A. Javaid (2019) [31]	GNP y aerogel de carbono depositado en FC	Papel de filtro	PEGDGE (epoxi) DGEBA (epoxi) LiTFSI PC TETA MCHA	0,4	E = 770 $\tau = 8,7$ G = 2600	0,8	108
B.K. Deka (2019) [32]	Nanocables de seleniuro de Cu-Co depositados en FC	Kevlar	Poliéster EMIMBF ₄ LiBF ₄ MEKP	28,63	E = 32600 $\sigma = 489$	0,019	36,35

*FC: Fibra de carbono / FV: Fibra de vidrio / PP: Polipropileno / E: Módulo de elasticidad / σ : Resistencia tracción

τ : Resistencia cortante / G: Módulo cortante

*En azul, los endurecedores o entrecruzantes utilizados para cada electrolito.

Algunos de estos investigadores [27, 30, 32] han realizado un pequeño prototipo de supercondensador multifuncional, donde han sido capaces de encender un diodo LED durante algunos segundos.

También hay que destacar que, independientemente de las investigaciones publicadas en artículos científicos, empresas automovilísticas tales como *BMW*, *Mazda*, *Volvo* y *Lamborghini* también han utilizado materiales compuestos en sus vehículos o están llevando a cabo investigaciones sobre baterías y supercondensadores multifuncionales.

- Con respecto a *BMW*, a pesar de no tener constancia de investigaciones en baterías y supercondensadores multifuncionales, utilizan fibra de carbono en los vehículos eléctricos *BMW i3* (2018) y *BMW i8* (2018), que pesan 1320 kg y 1395 kg respectivamente, 200 kg menos que coches similares a estos últimos, aproximadamente. Es decir, utilizan la fibra de carbono porque es un material extremadamente resiliente y con una excelente resistencia específica.
- *Mazda* ha comenzado a producir en Japón la nueva generación de su sedán *Mazda 6*. Una de las novedades que presenta este coche es que contará con un pequeño sistema de regeneración de energía llamado *i-ELOOP* (Figura 1-11). Lo más característico del sistema es que para almacenar la energía eléctrica se emplean supercondensadores en vez de baterías químicas, obteniendo mayor capacidad de carga y descarga (puede cargarse y descargarse completamente en segundos). El ahorro que se consigue con este sistema se cifra en un 10 %. En este caso, el supercondensador no forma parte de la estructura del vehículo, pero se han marcado el objetivo de implantar supercondensadores multifuncionales en sus vehículos en 2025 [33].

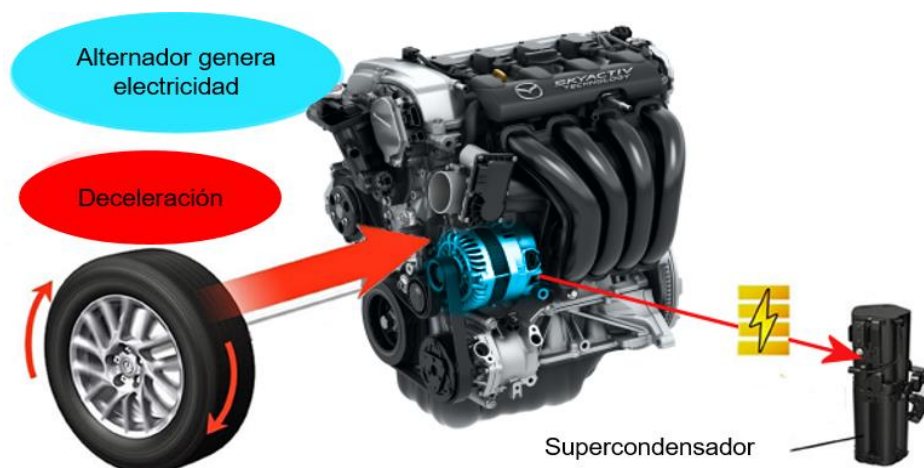


Figura 1-11: Tecnología *i-ELOOP* de Mazda [33].

- *Volvo* está ensamblando elementos estructurales que almacenan energía en su vehículo *S80* (Figura 1-12), concretamente supercondensadores y baterías. Así, esperan que en un futuro su vehículo garantice 130 km de autonomía y una reducción de peso del 15 % con respecto al vehículo fabricado con acero y aluminio. Actualmente, estos supercondensadores solo han sido capaces de suministrar la luz de los faros del vehículo [34, 35].

PARTES DE LA CARROCERÍA DEL COCHE ELÉCTRICO REEMPLAZADAS POR BATERÍAS

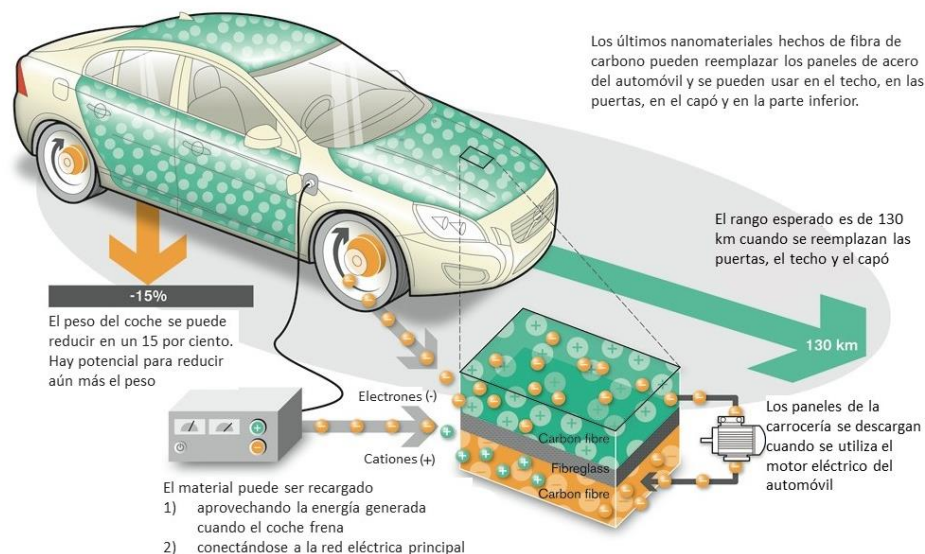


Figura 1-12: Elementos estructurales que pueden almacenar energía en el Volvo S80 [34].

- Por otra parte, *Lamborghini* en colaboración con el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT, del inglés *Massachusetts Institute of Technology*), ha anunciado la posibilidad de utilizar CNTs para convertir la carrocería de su prototipo *Terzo Millennio* en un supercondensador en el que almacenar electricidad. Los investigadores descubrieron que algunos tipos de las fibras de carbono tienen mejores propiedades electroquímicas que otras dependiendo del modo en que esté fabricadas, alegando que las microestructuras de fibra que son más adecuadas para almacenar energía son aquellas que por la forma en las que están formadas resultan menos rígidas debido a la densidad y disposición de los cristales de las fibras [36].

En vista del estado del arte, todos los investigadores que se han referenciado en la Tabla 1-2 están de acuerdo en que es necesario un gran trabajo futuro para conseguir supercondensadores multifuncionales que puedan usarse en vehículos eléctricos (transporte por carretera, aeronáutico, marítimo, ferroviario) y cuya fabricación pueda escalarse industrialmente.

Además, paralelamente a las investigaciones de supercondensadores multifuncionales, se ha realizado un trabajo extenso en la investigación de supercondensadores flexibles [37-39], donde la principal diferencia radica en el desarrollo de electrolitos poliméricos flexibles en forma de *film*. Con ellos, se consiguen altos valores de conductividad iónica (similares a los valores de electrolitos líquidos convencionales), pero con valores muy bajos de propiedades mecánicas, lo que hace que no se puedan utilizar para supercondensadores multifuncionales.

2 OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es el estudio y el desarrollo de supercondensadores estructurales a partir de materiales compuestos basados en fibra de carbono.

Para cumplir este objetivo general, se han planteado una serie de objetivos parciales:

- I. Desarrollar un plan de organización de la fabricación que optimice este proceso, según la metodología *Lean-Manufacturing*.
- II. Estudiar y comparar las propiedades mecánicas de materiales compuestos multifuncionales mediante ensayos de tracción.
- III. Estudiar y comparar las propiedades electroquímicas de los laminados de materiales compuestos mediante voltametría cíclica.
- IV. Interpretar y comparar las secciones transversales de los laminados con microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, para explicar las diferencias en las propiedades mecánicas.
- V. Demostrar el funcionamiento de los laminados como supercondensadores encendiendo un diodo LED.
- VI. Efectuar un análisis de los costes de las dos fabricaciones realizadas, teniendo en cuenta el plan de organización de la fabricación.

Con la consecución de estos objetivos, se pretende determinar cuál de los laminados desarrollados presenta mejores características para su uso como supercondensador multifuncional.

3 METODOLOGÍA

El desarrollo del presente trabajo se ha realizado mediante las actividades descritas en la Figura 3-1. En primer lugar, se realiza un plan de organización la fabricación según la metodología *Lean-Manufacturing*, y después, se procede a la fabricación de los materiales compuestos.

Una vez realizada la fabricación, se preparan diferentes probetas para realizar la caracterización mecánica, electroquímica y microscópica. Posteriormente, se realiza una prueba de funcionamiento de los laminados de materiales compuestos usando un multímetro y un diodo LED. Finalmente, con los datos obtenidos de la caracterización y un pequeño análisis de costes, se determinará cuál de las fabricaciones posee las condiciones óptimas.

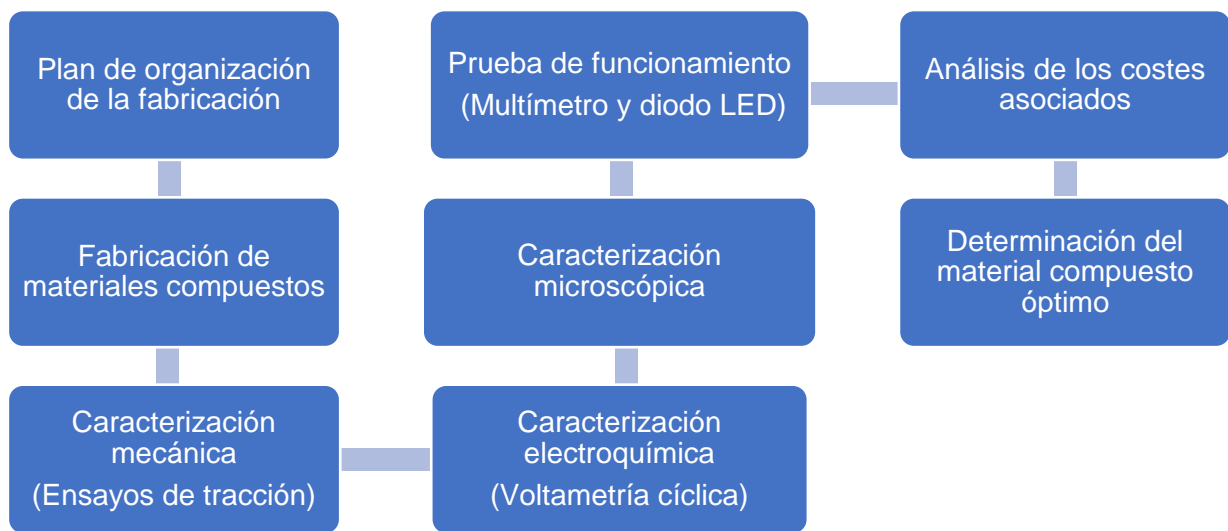


Figura 3-1: Metodología del presente trabajo.

A continuación, en la Tabla 3-1 se detallan los laminados de materiales compuestos fabricados según el tipo de refuerzo y la matriz empleada. Los refuerzos empleados son tejidos de fibra de carbono (FC) modificada y sin modificar, que actúan como electrodos; y tejidos fibra de vidrio (FV) que cumplen la función de separador. Por otro lado, se ha utilizado una matriz aislante y una matriz electrolítica. Así, en un primer momento, se ha fabricado un laminado de material compuesto formado por FC sin modificar, FV y matriz aislante y, finalmente, se ha fabricado un laminado constituido por FC modificada, FV y matriz electrolítica.

Tabla 3-1: Laminados de materiales compuestos fabricados según tipo de refuerzo y matriz.

		REFUERZO	
		FC / FV	FC modificada / FV
MATRIZ	Aislante	FC / FV / Aislante	FC modificada / FV / Aislante
	Electrolito	FC / FV / Electrolito	FC modificada / FV / Electrolito

FC: Fibra de carbono / FV: Fibra de vidrio

Con este procedimiento experimental se observa la variación de las propiedades mecánicas y electroquímicas según se varía la matriz y el refuerzo, que es la parte novedosa con respecto al estado del arte.

En los apartados sucesivos se detallan los materiales base empleados, la fabricación y preparación de los materiales compuestos por moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARIM) y las técnicas empleadas para la caracterización de los laminados de materiales compuestos.

3.1 MATERIALES BASE

En la Tabla 3-2 se muestran los materiales base utilizados para la fabricación de materiales compuestos para su posible aplicación en supercondensadores multifuncionales.

Tabla 3-2: Materiales base utilizados para la fabricación de materiales compuestos.

REFUERZO		MATRIZ	
FC / FV	FC modificada / FV	Aislante	Electrolito
Tejido de FC		LY (epoxi)	LY (epoxi)
Tejido de FV		XB (entrecruzante)	XB (entrecruzante)
	GNP		PEGDGE (epoxi)
	Tritón		DDS (entrecruzante)
	Agua destilada		EMITSFI (líquido iónico)
			Nanopartículas TiO ₂

FC: Fibra de carbono / FV: Fibra de vidrio / GNP: Nanoplaquetas de grafeno funcionalizado /

LY: Araldite® LY 556 / XB: Araldite® XB 3473 / PEGDGE: Poli (etilenglicol) diglicidil éter /

DDS: 4,4'-diaminodifenil sulfona / EMITSFI: 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida

3.1.1 Refuerzo de fibra de carbono y fibra de vidrio

El tejido de fibra de carbono utilizado es el *HexTow® AS4C 5H 3k Satin Wave*, suministrado por *Hexcel®*. Como bien indica su nombre comercial, este tejido satinado tiene 3000 filamentos por mecha y las mechas se orientan en 0° y 90°. En la Tabla 3-3 se detallan las propiedades más relevantes especificadas por el fabricante.

Tabla 3-3: Propiedades del tejido de fibra de carbono *HexTow® AS4C 5H 3k Satin Wave*.

Propiedades	Unidades	<i>HexTow® AS4C 5H 3k Satin Wave</i>
Diámetro del filamento	[µm]	6,9
Gramaje	[g/m]	0,200
Resistencia a la tracción	[MPa]	2006
Módulo elástico	[GPa]	141
Elongación máxima		1,8 %

El tejido de fibra de vidrio utilizado es el *E-Fiberglass Woven Roving*, suministrado por *Castro Composites®*. Se trata de un tejido de fibra de vidrio tafetán tipo E que es ampliamente utilizado para el refuerzo de composites ya que garantizan buenas características dieléctricas. Entre las propiedades más relevantes especificadas por el fabricante se encuentra un gramaje de 500 g/m² y un contenido de humedad inferior al 0,15 %.

3.1.2 Refuerzo de fibra de carbono modificada y fibra de vidrio

Los tejidos de fibra de vidrio y carbono utilizados son los que están detallados en el apartado anterior. Los materiales necesarios para modificar las fibras de carbono son las nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP), Tritón y agua destilada, los dos primeros especificados a continuación.

3.1.2.1 Nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP)

Las nanoplaquetas de grafeno funcionalizado (GNP) con grupos éter, carboxilo e hidroxilo utilizadas son las *xGnP® 750 Grade C* y han sido suministradas por *SigmaAldrich®*. Las GNP tienen la función de aumentar la superficie específica de los electrodos para obtener mayor capacidad del supercondensador, por tanto, se han utilizado una de las GNP con mayor superficie específica disponibles comercialmente (750 m²/g). Las especificaciones más importantes facilitadas por el fabricante se encuentran detalladas en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4: Propiedades más relevantes de GNP.

Propiedades	Unidades	<i>xGnP® 750 Grade C</i>
Diámetro de partícula	[µm]	<2
Espesor	[nm]	<15
Superficie específica	[m ² /g]	750
Densidad específica	[g/cm ³]	0,2 - 0,4

3.1.2.2 Tritón

El *Tritón™ X-100*, cuya formulación química es éter terc-octilfenil polietilenglicol, ha sido suministrado por *SigmaAldrich®*. En este trabajo, el Tritón se ha utilizado como tensioactivo o surfactante con la finalidad de facilitar la adhesión de las GNP al tejido de fibra de carbono. En la Tabla 3-5 se especifican las propiedades más importantes del Tritón según el fabricante.

Tabla 3-5: Propiedades características del Tritón.

Propiedades	Unidades	<i>Tritón™ X-100</i>
Aspecto visual		Líquido incoloro/amarillo claro
Peso molecular	[g/mol]	625
Densidad relativa	[g/cm ³]	1,07
Viscosidad	[mPa·s]	243-291

3.1.3 Matriz aislante

La resina utilizada para la fabricación del material compuesto con matriz aislante es una resina epoxi comercial compuesta por dos componentes. La resina epoxi está formada por *Araldite*® LY 556 (LY) -basado en el bisfenol A- y por el endurecedor *Araldite*® XB 3473 (XB) -mezcla de aminas- en una proporción de 100:23 en peso, y ha sido suministrada por *Huntsman*. Las aplicaciones más importantes de esta resina se encuentran en la industria aeronáutica como materiales compuestos estructurales e industriales. En la Tabla 3-6 se detallan las propiedades más relevantes especificadas por el fabricante.

Tabla 3-6: Propiedades características de los componentes de la matriz aislante.

Propiedades	Unidades	<i>Araldite</i> ® LY 556	<i>Araldite</i> ® XB 3473
Aspecto Visual		Líquido viscoso incoloro	Líquido amarillo/marrón
Viscosidad (25 °C)	[mPa·s]	10000 - 12000	80 - 125
Densidad (25 °C)	[g/cm ³]	1,15 -1,2	0,99 – 1,02
Punto de inflamación	[°C]	>200	195

3.1.4 Matriz electrolítica

La matriz electrolítica utilizada ha sido desarrollada por A. del Bosque [20] y está basada en la siguiente formulación:

- El 33,75 % en peso de la resina base *Araldite*® LY 556 (LY) con el endurecedor *Araldite*® XB 3473 (XB) en proporción 100:23 en peso.
- El 33,75 % en peso de la resina base poli (etilenglicol) diglicidil éter (PEGDGE) con el endurecedor 4,4'-diamino-difenilsulfona (DDS) en proporción 100:35.
- El 30 % en peso del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (EMITSFI).
- Y el 2,5 % en peso de nanopartículas de Titania (TiO₂), que tienen un tamaño de partícula inferior a 25 nm.

Este electrolito tiene valores de temperatura de transición vítrea, módulo de almacenamiento y conductividad iónica de $40,9 \pm 0,21$ °C, $75,1 \pm 29,4$ MPa y $298,6$ μS/cm, respectivamente. Además, es clave la presencia de las nanopartículas de TiO₂ ya que mejoran significativamente las propiedades mencionadas [20].

3.2 FABRICACIÓN DE LOS SUPERCONDENSADORES ESTRUCTURALES

Los materiales compuestos para su aplicación en supercondensadores multifuncionales se han fabricado en el *Laboratorio Integrado de Caracterización de Materiales (LICAM)*, que se encuentra en el *Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos* del campus de Móstoles. En primer lugar, se explica la preparación de la matriz y del refuerzo y, finalmente, la fabricación del material compuesto.

3.2.1 Preparación del refuerzo

La preparación del **tejido de la fibra de vidrio** y de la **fibra de carbono sin modificar** se realiza del siguiente modo:

- I. Se cortan con las tijeras de tela dos tejidos de fibra de carbono con dimensiones de 15 cm x 15 cm (electrodos), y dos tejidos fibra de vidrio con dimensiones de 17 cm x 17 cm (separador), tal y como se muestra en la Figura 3-2. Las dimensiones del tejido de vidrio son mayores que las de fibra de carbono para asegurar que no exista contacto en los bordes de las capas de fibra de carbono, ya que en este caso se evitaría el almacenamiento de energía al producirse la descarga entre los electrodos.
- II. Para fabricar los electrodos de cobre, se laminan las planchas de este material disponibles en el laboratorio hasta llegar a un espesor de 0,3 mm y después, se cortan con unas dimensiones de 1 cm de anchura y 20 cm de longitud, tal y como se muestra en la Figura 3-2. Finalmente, se pegan en la parte externa de los tejidos de la fibra de carbono con pintura de plata, favoreciendo así la conductividad eléctrica en la unión.

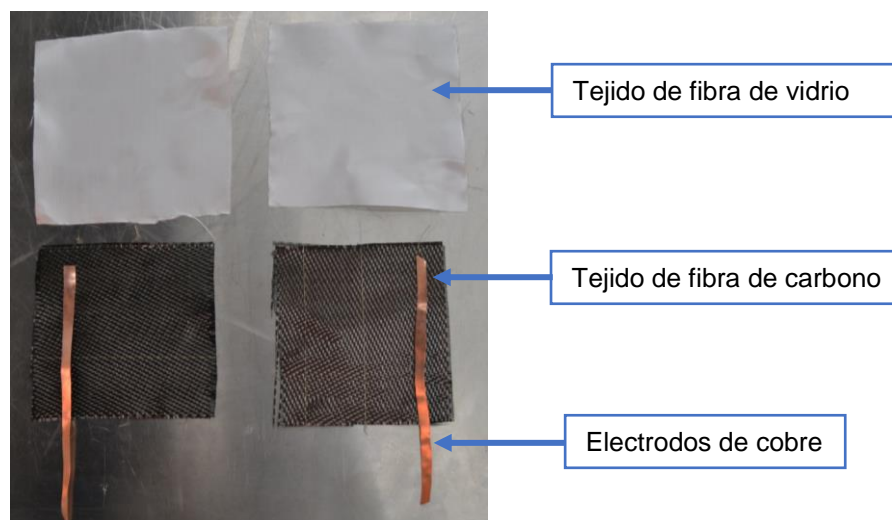


Figura 3-2: Tejidos de fibra de carbono, fibra de vidrio y electrodos de cobre.

La preparación del **tejido de fibra de carbono modificada** se lleva a cabo mediante *spray coating* tal y como se explica a continuación:

- I. En primer lugar, se cortan dos tejidos de fibra de carbono con dimensiones de 15 cm x 15 cm, de la misma forma que en el caso anterior. A continuación, se introducen en acetona y se dejan secar en la estufa a 50 °C durante 10 min.
- II. Se preparan 50 mL de dispersión con un 3 % en peso de GNP, un 5 % en peso de Tritón y un 92 % de agua destilada. Para lograr la dispersión uniforme de las GNP, se utiliza el sonicador *Hielscher Ultrasonic Processor UP400St* durante un tiempo de 30 min, con un ciclo de 0,5 y una amplitud del 80 %. Mediante el proceso de sonicación se induce la disgregación de los aglomerados de nanopartículas mediante el efecto de las fuerzas de cavitación de los pulsos ultrasónicos en el medio acuoso. El Tritón actúa como tensioactivo o surfactante no iónico para facilitar la adhesión de las GNP al tejido de fibra de carbono.
- III. Una vez se ha preparado la dispersión, se realiza la proyección mediante *spray coating* por cada una de las caras de ambos tejidos. Para ello, se usa la pistola *Kripxe 840-LP* con una presión de 1 bar bajo la campana de seguridad (Figura 3-3), debido a la toxicidad asociada a estos materiales.

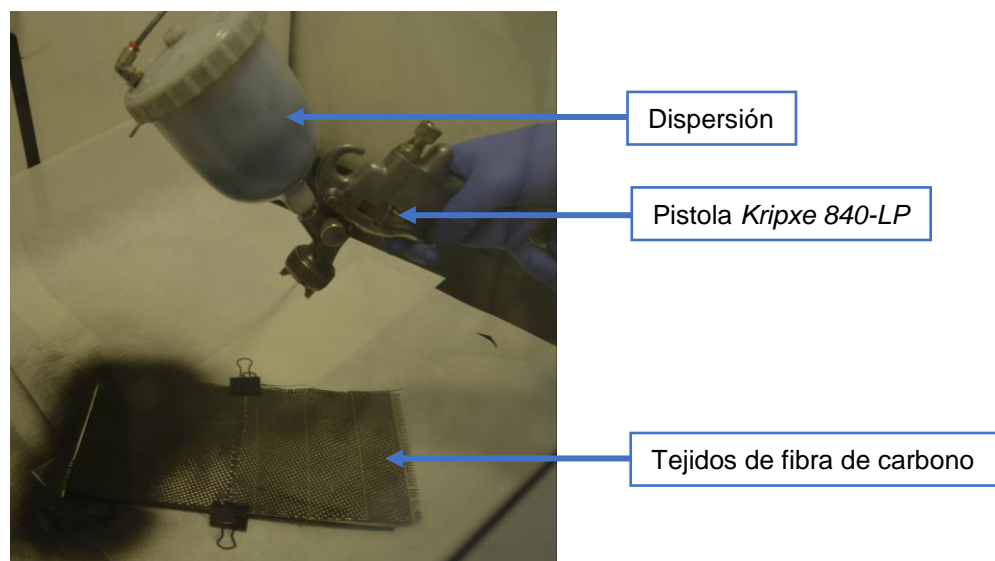


Figura 3-3: Proyección de la dispersión (*spray coating*).

- IV. Cuando se ha realizado la proyección, se realiza el secado introduciendo los tejidos en la estufa a 70 °C durante 30 min. Posteriormente, se repite la proyección y el secado para la otra cara de ambos tejidos de fibra de carbono.
- V. Finalmente, los electrodos de cobre se pegan en la parte externa de los tejidos de la fibra de carbono con pintura de plata, favoreciendo así el contacto eléctrico de la unión.

3.2.2 Preparación de la matriz

Se prepara un total de 80 g de cada tipo de matriz, que es la cantidad suficiente para garantizar la total impregnación de las láminas.

La preparación de la **matriz aislante** se realiza como se explica a continuación:

- I. La cantidad especificada de resina LY se deposita en un tarro de cristal, para ello se utiliza una balanza de precisión. Este tarro de cristal se utiliza desde este momento hasta el momento de la infiltración.
- II. La resina se desgasifica durante 15 min a una temperatura de 80 °C mediante el uso de la bomba de vacío, la base calefactable *Heldolph MR Hei-Standard* y un agitador magnético, como se muestra en la Figura 3-4. De este modo, al aumentar la temperatura se favorece la disminución de la viscosidad, y con ello, la liberación de los gases ocluidos.

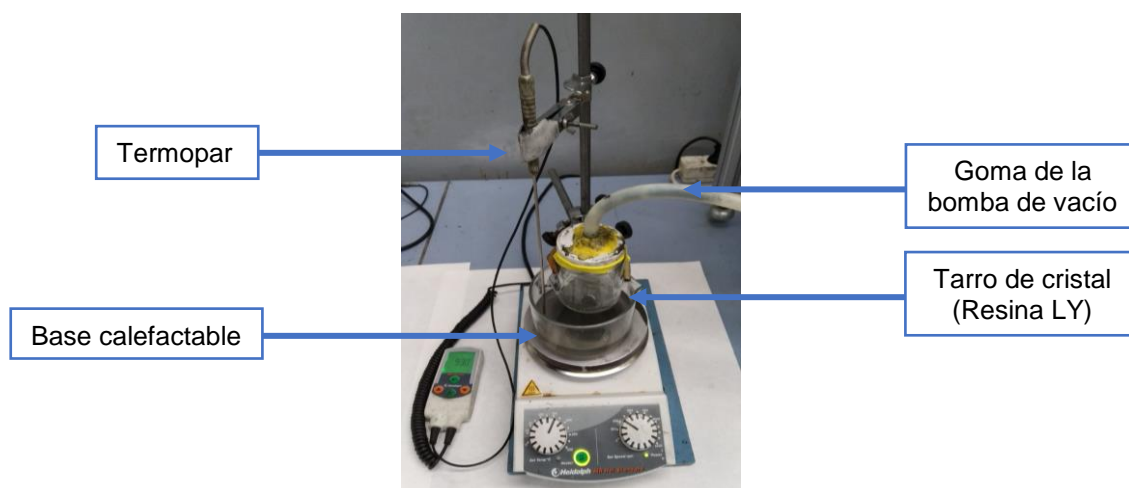


Figura 3-4: Desgasificación de la resina LY (matriz aislante).

- III. Finalmente, se añade el entrecruzante XB al tarro de cristal, se agita durante 3 min y se procede a la infiltración de la resina epoxi. Es aconsejable realizar la infiltración a 70 - 80 °C porque esta resina es muy viscosa a temperatura ambiente, lo que dificultaría enormemente este proceso.

La preparación de la **matriz electrolítica** se realiza del siguiente modo:

- I. Los materiales que se van a utilizar se pesan en una balanza de precisión, siempre bajo la campana de seguridad debido a la toxicidad asociada a la mayoría de los materiales utilizados. Es importante destacar que la extracción del líquido iónico EMITSFI se realiza bajo una corriente de nitrógeno (atmósfera inerte) debido a su gran higroscopicidad.

- II. La resina LY, la resina PEGDGE y el líquido iónico EMITSFI se desgasifican durante 1 h a temperatura ambiente, para ello, se usan la bomba de vacío y el agitador electromagnético, como se aprecia en la Figura 3-5.

- III. Se añaden las nanopartículas de TiO_2 y se dispersan con el sonicador *Hielscher Ultrasonic Processor UP400St* durante un tiempo de 1 h, con un ciclo de 0,5 y una amplitud del 50 % (Figura 3-6). Es importante que la punta del sonicador esté a una altura adecuada para lograr una distribución uniforme de las partículas. La elevada energía de los pulsos ultrasónicos que se producen es la razón por la que este método resulta tan efectivo a la hora de romper los aglomerados. La dispersión homogénea en materiales reforzados con nanopartículas es muy importante ya que la alta energía superficial de las mismas hace que tiendan a formar aglomerados con mucha facilidad, llevando normalmente a la caída de propiedades del material.

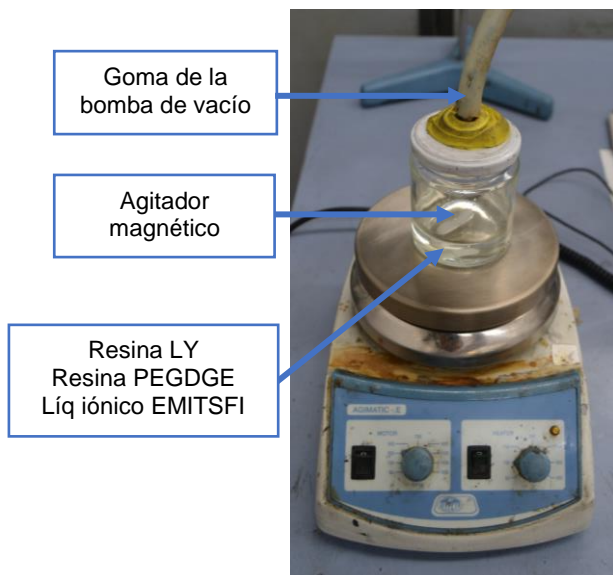


Figura 3-5 Desgasificación de la resina LY, resina PEGDGE líquido iónico EMITSFI (matriz electrolítica).

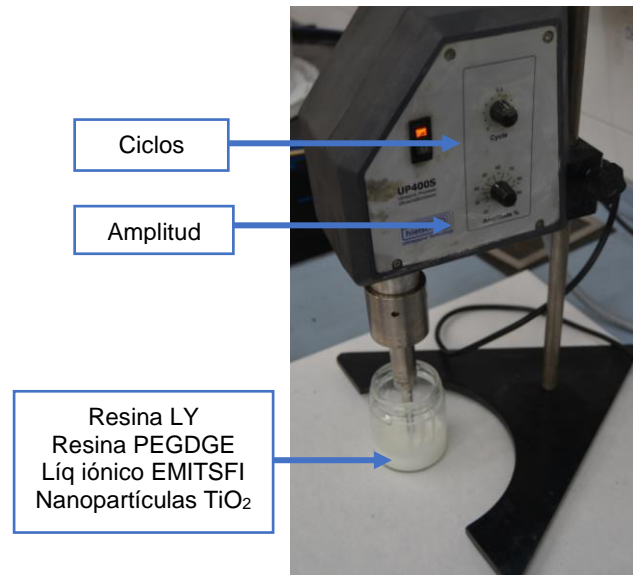


Figura 3-6: Sonicación para la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 (matriz electrolítica).

- IV. Debido a la naturaleza del proceso de sonicación se introducen gases a la mezcla, por tanto, es necesario realizar una segunda desgasificación durante 10 min, siguiendo el mismo procedimiento que en el punto 2.

- V. Finalmente, se añaden los entrecruzantes XB y DDS al tarro de cristal, la mezcla se agita durante 3 min y se procede a la infiltración del electrolito. En este caso no es necesario realizar la infiltración a alta temperatura porque esta mezcla es menos viscosa que la resina anterior.

Una vez se han preparado los refuerzos de fibra de vidrio y de carbono (modificada y sin modificar) y la matriz (aislante y electrolítica), se procede a la fabricación del material compuesto final, tal y como se describe en el siguiente apartado.

3.2.3 Moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARIM)

3.2.3.1 Generalidades

El moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARIM, del inglés *Vacuum Assisted Infusion Molding*) es un método de fabricación de materiales compuestos con tejido como refuerzo por vía húmeda, en el que la resina se incorpora durante la etapa de fabricación y consolidación del material compuesto. En este caso, el refuerzo se presenta sin impregnar por el polímero, y es necesaria una etapa de adición de la matriz, adicional a la etapa de consolidación del material [39].

Básicamente, esta técnica consiste en un montaje en el que la preforma de refuerzo a impregnar se coloca en el interior de una bolsa de vacío que se conecta, de forma simultánea, a una entrada de resina y a una toma de vacío. El montaje realizado en este trabajo (Figura 3-7) incluye diversos materiales accesorios como son mallas de distribución de resina y el tejido pelable (*peel-ply*).

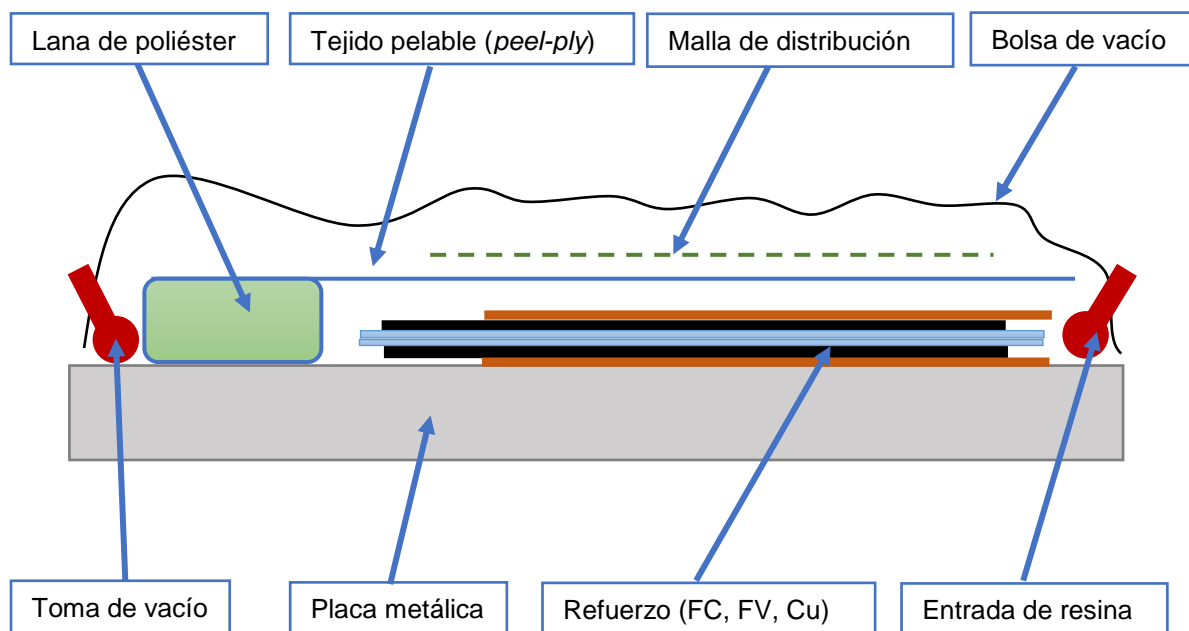


Figura 3-7: Esquema del montaje VARIM en este trabajo (sección transversal).

3.2.3.2 Fundamentos de la infiltración

Al aplicar vacío sobre el sistema, la resina es succionada y se infiltra en la preforma. La infiltración está regida por la ley de Darcy para la difusión (ecuación 3-1) y la ecuación de continuidad para fluidos (ecuación 3-2). Aplicando las condiciones de contorno para un flujo unidireccional, que no tendría en cuenta ni la permeabilidad, ni el flujo a través del espesor, se obtiene la ecuación 3-3. Al comienzo del proceso, el gradiente de presión se puede obtener como la presión a la entrada menos la presión a la salida; pero, a medida que avanza el proceso, la presión irá variando y, por tanto, no se puede considerar constante.

$$\bar{u} = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad (3-1)$$

$$\nabla \cdot \bar{u} = 0 \tag{3-2}$$

$$t = \frac{\mu}{2K \Delta P} L^2 \tag{3-3}$$

Donde u representaría la velocidad del flujo, k la permeabilidad de la preforma, μ la viscosidad de la mezcla a infiltrar, K la permeabilidad del tejido en la dirección x , L la longitud infiltrada, y ΔP el diferencial de presiones.

El impregnado completo no se produce cuando el frente de resina alcanza el extremo opuesto, puesto que el avance de la resina ocurre inicialmente por los canales más favorecidos por tener mayor permeabilidad y por la capa superior, teniendo posteriormente que penetrar a través del espesor. La existencia de canales con diferente permeabilidad es algo inherente al propio montaje y al tejido. En el montaje, aunque el tejido esté perfectamente ajustado a la bolsa, quedarán zonas sin tejido, estas zonas presentarán mayor permeabilidad y, por tanto, la resina avanzará más rápido y preferentemente por ellas. Este fenómeno se conoce como *race tracking* y es común en este tipo de procesos de fabricación [41].

Además, los tejidos, presentan diferente permeabilidad en la porosidad existente entre mechas de la trama y la urdimbre que cuando la resina tiene que penetrar por el interior de las mechas para mojar la zona existente entre fibras (Figura 3-8). Por este motivo, la saturación completa del tejido por la resina ocurre con posterioridad a la llegada del frente al final de nuestro montaje

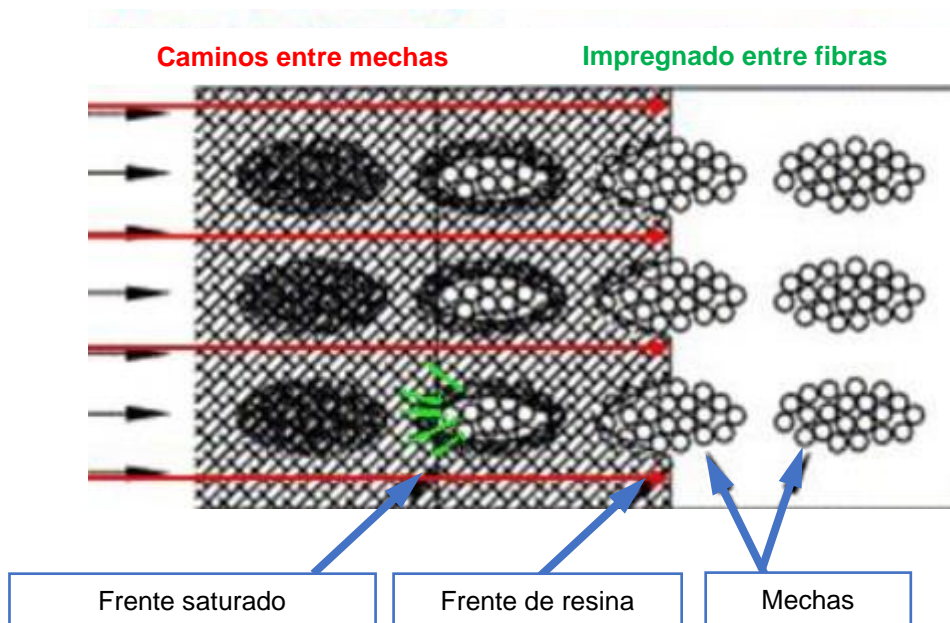


Figura 3-8: Esquema del proceso de infiltrado y del avance del frente de la resina.

3.2.3.3 Fabricación por VARIM

Para completar las fabricaciones estipuladas en la Tabla 3-1, se realizan dos fabricaciones de VARIM. En ambas fabricaciones se disponen los dos tipos de refuerzo, pero en un caso se infiltra la resina aislante, y en el otro caso, la resina electrolítica. La fabricación de dos laminados de materiales compuestos se realiza de la siguiente manera:

- I. En primer lugar, se lija la placa metálica para limpiarla completamente de operaciones de procesado previas y así permitir una mejor adherencia de los elementos de sellado. Después, se aplica una película de líquido desmoldeante *LOCTITE® Frekote 700NC* a las diferentes partes del molde metálico con una brocha. Dicha operación se realizará dos veces, esperando 10 min entre ambas aplicaciones. Posteriormente, se pone **masilla de cierre** en los bordes de la placa para garantizar el sellado. Es importante destacar que el líquido desmoldeante no debe tocar la zona dónde se colocará la masilla de cierre puesto que evitaría un sellado correcto.
- II. A continuación, se colocan las **láminas de tejido** sobre el molde y se pone cinta térmica sobre la parte saliente de los electrodos de cobre para evitar su impregnación. En la Figura 3-9 se observa el montaje descrito hasta el momento.

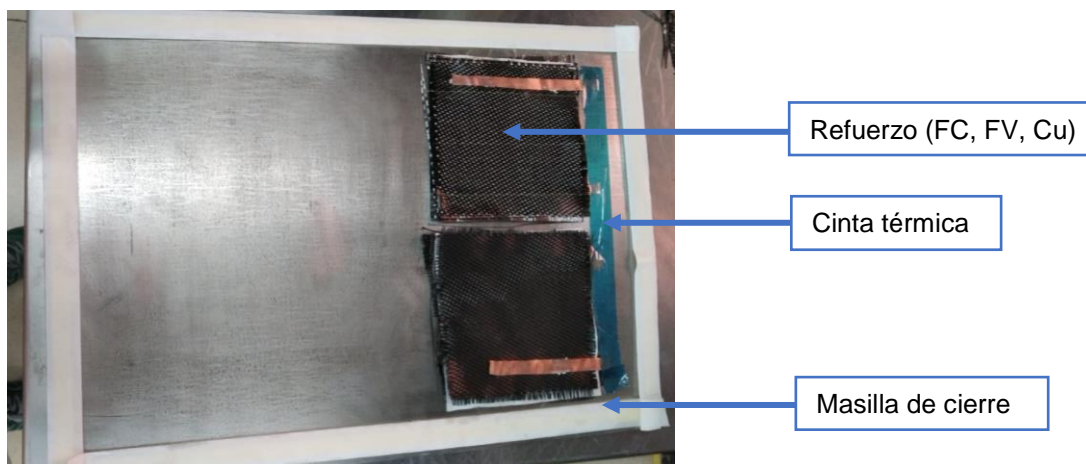


Figura 3-9: Montaje de VARIM.

- III. Posteriormente, la capa de **tejido pelable (peel-ply)** se pone sobre las láminas asegurando que las cubran por completo y que quede con un 1 cm de exceso en el perímetro (Figura 3-10). La principal función del tejido pelable (*peel-ply*) es facilitar el desmoldeo.
- IV. Después, la **malla de distribución** se coloca sobre el refuerzo y el tejido pelable (*peel-ply*). La malla de distribución debe cubrir un área ligeramente inferior que la extensión del refuerzo (Figura 3-10). Este elemento permite que la resina circule a través de los laminados secos colocados en el molde, de forma que se consiga una impregnación rápida y efectiva de los mismos.

- V. Después del refuerzo y cerca de la zona final (cercana a la toma de vacío), se colocan varias capas de **lana de poliéster** con la finalidad de tener una zona de baja permeabilidad que permita la saturación del interior de las mechas, como se muestra en la Figura 3-10.

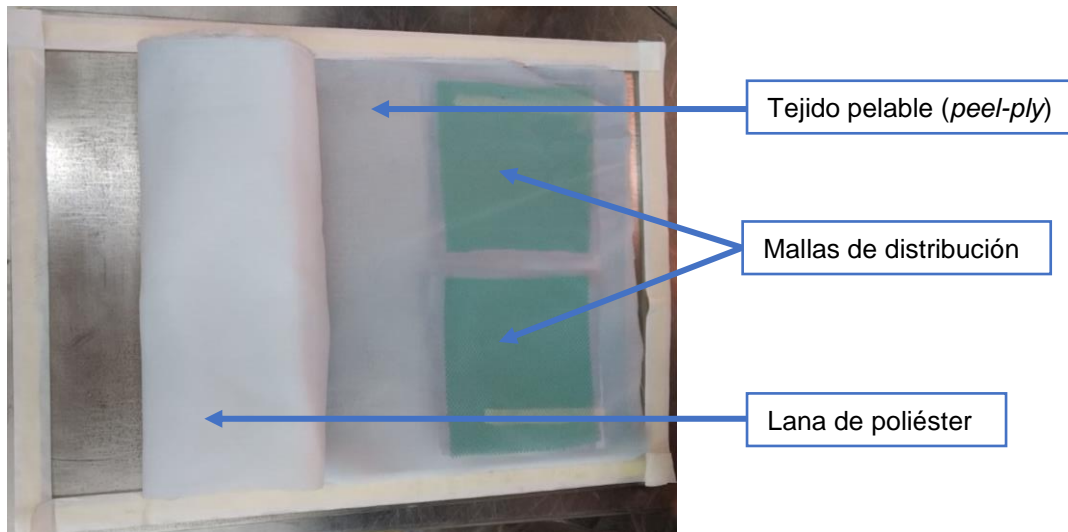


Figura 3-10: Montaje de VARIM.

- VI. Tras ello, se ponen dos tubos en espiral de polietileno en los laterales de entrada y salida de la resina, y se conectan dichos tubos a las entradas de resina y vacío mediante conexiones en forma de T (Figura 3-11).
- VII. Seguidamente, se coloca una bolsa de vacío que se adhiere a la masilla de cierre. Además, como se puede ver en la Figura 3-11, se realiza un pliegue cercano al refuerzo cuya función es favorecer el vacío en esa zona. Así, es necesario conectar el vacío para comprobar que no hay fugas en la bolsa de vacío. En este paso debe estar pinzada la entrada de resina para evitar que entre aire por la misma.



Figura 3-11: Montaje de VARIM.

- VIII. Finalmente, el montaje se introduce en la estufa y se infiltra la resina correspondiente por el tubo de entrada con la conexión de vacío. Cuando se ha terminado de infiltrar la resina, se bloquea el tubo por el cual se ha introducido la resina (Figura 3-12). Tanto para el caso de la resina aislante como la electrolítica, las condiciones de curado son 8 h a 140 °C.

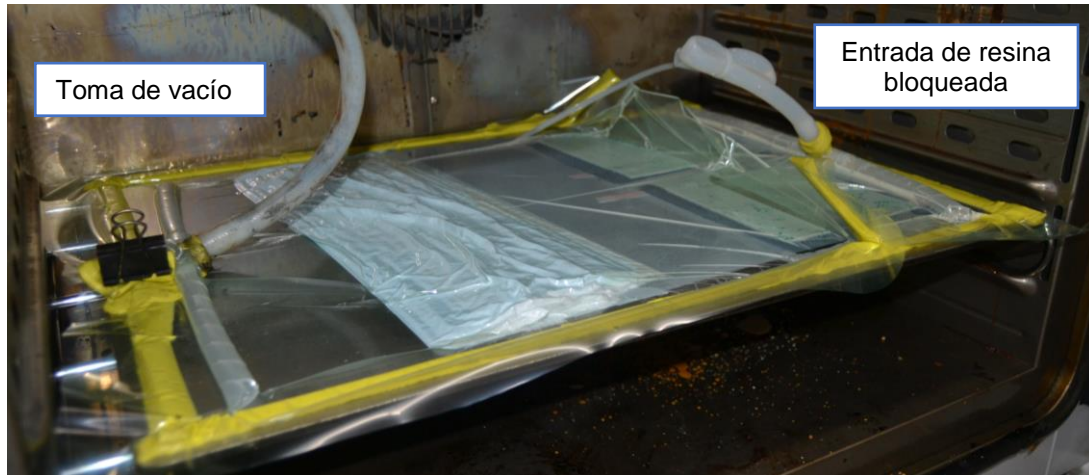


Figura 3-12: Montaje final del VARIM con la resina infiltrada.

Cuando ha finalizado el ciclo de curado, primero se quita la bolsa de vacío junto con la masilla y las tomas de vacío y resina, y después, se tira del tejido pelable unido al material compuesto que está pegado a la placa metálica. Para acabar, se despega el material compuesto del tejido pelable. Los materiales compuestos obtenidos se muestran en la Figura 3-13.

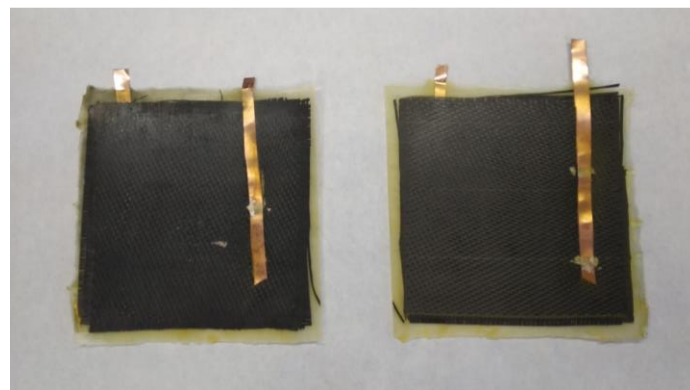


Figura 3-13: Materiales compuestos fabricados por VARIM.

Finalmente, estos materiales se manipulan como se explicará en los apartados sucesivos para llevar a cabo su caracterización mecánica, electroquímica y microscópica, así como para probar su aplicación en supercondensadores multifuncionales. Además, se ha diseñado un plan organización de la fabricación según la metodología *Lean-Manufacturing*.

3.3 ENSAYOS DE TRACCIÓN

3.3.1 Fundamentos

Los ensayos de tracción es un método ampliamente utilizado para realizar la caracterización mecánica. Los ensayos de tracción se caracterizan por ser simples, relativamente baratos y totalmente estandarizados. En este ensayo se somete al material a una fuerza de tracción, es decir, se le aplica una fuerza o varias fuerzas externas que van a tratar de estirar el material.

Durante el ensayo se registran los valores de fuerza aplicados al material y el desplazamiento provocado por esta fuerza. A partir de estos valores, la resistencia a tracción (σ) y el módulo elástico (E) se calculan utilizando las ecuaciones 3-4 y 3-5, respectivamente.

$$\sigma = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A} \quad (3-4)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3-5)$$

Donde $F_{m\acute{a}x}$ es la fuerza máxima, A la sección transversal de la probeta y ε la deformación unitaria.

3.3.2 Preparación de las probetas

Después de fabricar los diferentes laminados de material compuesto, se han cortado tres probetas por cada laminado con dimensiones de 90 mm x 15 mm aproximadamente, haciendo uso de la cortadora *Struers Labotom 3*. Estas probetas no siguen las dimensiones de ninguna norma específica.

3.3.3 Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se han realizado con la máquina universal de ensayos *Zwick Z100* y los datos se han analizado con el software *Test XPERT II*, todo ellos situado en *el Laboratorio Integrado de Caracterización de Materiales (LICAM)* de la propia universidad.

Los ensayos se han realizado con una distancia inicial entre mordazas de 49 mm (Figura 3-14) y a una temperatura de 29 °C. La temperatura es importante debido a que la matriz electrolítica tiene una temperatura de transición vítrea baja, por tanto, esta variable puede influir de forma directa en las propiedades mecánicas resultantes.

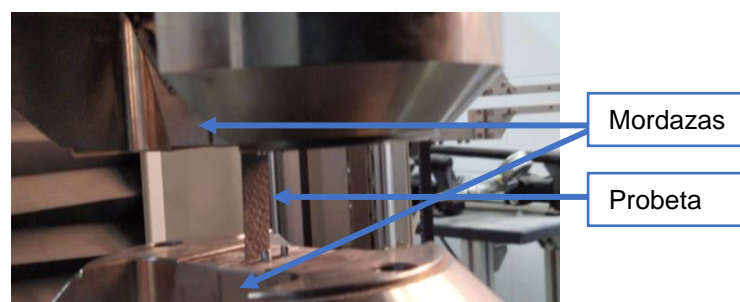


Figura 3-14: Disposición de las probetas entre las mordazas de la máquina universal de ensayos *Zwick Z100*.

3.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

3.4.1 Fundamentos

La voltametría cíclica es un tipo de medición electroquímica potenciodinámica útil para calcular la capacidad de los elementos de almacenamiento de energía. En un ensayo de voltametría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente desde un valor inicial hasta un valor final establecido en función del tiempo. De esta forma, cuando el electrodo de trabajo alcanza el máximo potencial establecido, el potencial del electrodo de trabajo se incrementa en la dirección opuesta para volver al potencial inicial, como se muestra en la Figura 3-15. Estos ciclos de rampas en potencial pueden repetirse tantas veces como sea necesario.

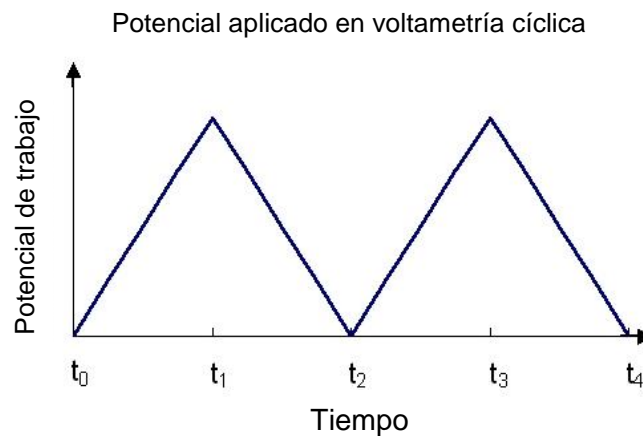


Figura 3-15: Potencial aplicado en voltametría cíclica para un ciclo.

Generalmente, la corriente en el electrodo de trabajo se traza en función de la tensión aplicada (es decir, el potencial del electrodo de trabajo).

3.4.2 Preparación de las muestras

Después de fabricar las diferentes muestras, se cortan los bordes de los laminados con la cortadora *Struers Labotom 3*, procurando que sus dimensiones finales sean de 14 cm x 14 cm. Este corte garantiza que los electrodos no puedan tocarse entre sí, ya que los bordes son los lugares susceptibles de ocurra este hecho. Es importante destacar que el corte se realiza sin agua debido a que los laminados con matriz electrolítica son muy higroscópicos, lo que podría tener influencia negativa en la capacidad de los mismos.

3.4.3 Ensayos de voltametría cíclica

La capacidad de los laminados se ha calculado mediante los ensayos de voltametría cíclica realizados con el potencióstato *AUTOLAB PGSTAT302N* y el software *Nova 2.1* (Figura 3-16), equipo que está situado en el laboratorio del Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales de esta universidad. Así, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se han conectado a sendos electrodos de cobre de los laminados, que están en contacto directo con los tejidos de fibra de carbono, como se aprecia en la Figura 3-17.

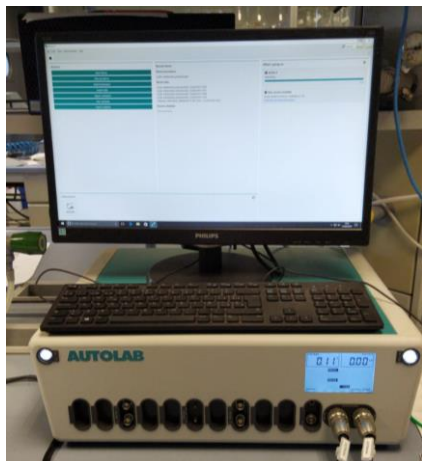


Figura 3-16: Potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N con el software Nova 2.1.

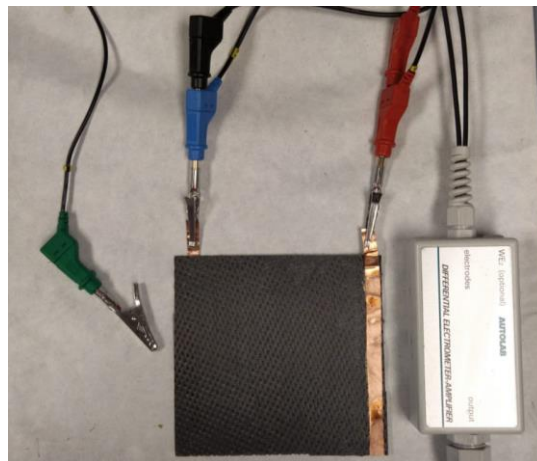


Figura 3-17: Conexión de electrodo de trabajo (rojo), el contraelectrodo (azul/negro) y el electrodo de toma tierra.

La respuesta electroquímica de cada laminado se registra en un rango de voltaje de -0,5 V a 0,5 V, con una velocidad de barrido de 1 mV/s y con una medición cada 2,44 mV. Para cada laminado, se han realizado 6 ciclos con las condiciones descritas.

Una vez completados los ensayos de voltametría cíclica, se calcula la capacidad (C) y la capacidad específica (C_e) con las ecuaciones 3-6 y 3-7 [31]:

$$C = \frac{1}{v(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I_v dV \quad (3-6)$$

$$C_e = \frac{C}{m} \quad (3-7)$$

Donde v es la velocidad de barrido ($v = 0,001$ V/s), $V_c - V_a$ es el rango de voltaje ($V_c - V_a = 0,5 - (-0,5) = 1$ V), I_v es la corriente en el electrodo de trabajo y m es la masa de los electrodos (8,08 g).

Para cada ciclo de cada laminado, el cálculo de la integral de la ecuación 3-4, o lo que es lo mismo, el área encerrado en la gráfica en la que se representa la corriente en el electrodo de trabajo en función de la tensión aplicada, se ha realizado con *Origin 6.1*.

3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

3.5.1 Fundamentos y equipos

La caracterización de los materiales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) permite obtener información superficial de la muestra, así como la información de las formas y texturas superficiales. Para ello, se ha utilizado el microscopio óptico *Leica DMR* (Figura 3-18a) y el microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-3400N SEM* (Figura 3-18b), este último ha trabajado a un potencial de 15 kV y a una distancia de trabajo de 10 mm.

En este trabajo, esta técnica se utiliza para caracterizar las secciones transversales de los laminados con la finalidad de ver cómo están dispuestos los tejidos de fibra de carbono y de vidrio, cuál es el espesor de la matriz, así como identificar los posibles mecanismos de fallo presentes en el material.

3.5.2 Preparación de las muestras

Para preparar la sección transversal de cada uno de los laminados, en primer lugar, se cortan muestras de cada laminado con dimensiones de 1,5 cm x 1,5 cm, aproximadamente; después, la muestra se embute en frío en la resina base *Aka* y el entrecruzante *Aka-Cure* en proporción 100/12, con un ciclo de curado de 24 h a temperatura ambiente; posteriormente, haciendo uso de la pulidora *Struers LaboPol-5*, la muestra se desbasta sucesivamente con papeles de SiC con tamaño de grano cada vez más fino (600-800-1200-2500-4000) y se pule con suspensión de diamante y etilenglicol, primero con 3 μm de tamaño de grano y, por último, con tamaño de 1 μm .

La condición para que una muestra pueda ser observada mediante SEM es que sea conductora eléctrica, para ello la muestra se pega en el portamuestras con cinta de grafito, se realiza el *sputtering* de oro usando el recubridor *K550X Sputter Coater* (se realizan tres ciclos de 1 min y 30 s con una corriente de 45 mA) y, finalmente, se pone un poco de pintura de grafito desde el portamuestras hasta la superficie de la muestra.

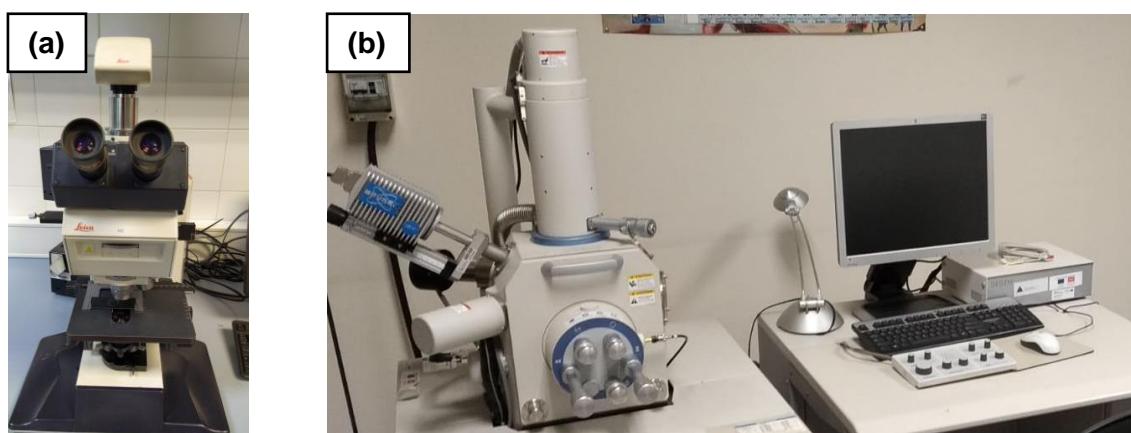


Figura 3-18: (a) Microscopio Leica DMR y (b) Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400N SEM

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PLAN DE ORGANIZACIÓN DE LA FABRICACIÓN

En el presente estudio se analiza un plan de organización para optimizar la fabricación de los laminados de materiales compuestos de acuerdo con el pilar de los procesos de la metodología *Lean-Manufacturing* [42]. Concretamente, se trata de diseñar un flujo de trabajo lo más continuado posible con la finalidad de realizar las fabricaciones de una forma eficiente.

Se realizan dos fabricaciones de VARIM en dos días distintos. En ambas fabricaciones se disponen los dos tipos de refuerzo, pero en un caso se infiltra la resina aislante, y en el otro caso, la resina electrolítica. De este modo, se completan las fabricaciones con motivo de estudio.

La Figura 4-1 muestra el plan de organización de la fabricación de los materiales compuestos con resina aislante (primer día) y la Figura 4-2 muestra el plan de organización de los materiales compuestos con resina electrolítica (segundo día) hasta introducir el VARIM en la estufa y realizar una limpieza final. Para la fabricación de estos laminados, se necesita la mano de obra de una persona que hará todas las actividades. Para conseguir la máxima eficiencia posible, es necesario aumentar al máximo la ocupación y reducir al mínimo el tiempo ocioso de esta persona. Para ello, se han seguido dos premisas:

- La realización del máximo número de actividades en paralelo, siempre y cuando se realicen de forma viable.
- La realización de actividades cuando una máquina o dispositivo esté en funcionamiento, como ocurre el caso del secado en la estufa, la desgasificación o la sonicación.

En las Figuras 4-1 y 4-2, se observa una línea azul que indica la actividad que se está llevando a cabo en cada momento y una línea roja en el eje temporal que indica el tiempo ocioso de la persona. El tiempo ocioso se ha reducido a 10 min en sendos casos.

En ambos casos, el tiempo total de fabricación es de **10 h y 40 min** (640 min), donde la persona que realiza la mano de obra tiene que intervenir en **160 min**, 150 min hasta introducir el VARIM en la estufa y realizar una limpieza final (como se especifica en las Figuras 4-1 y 4-2) y 15 min para desmoldear los materiales compuestos después del curado durante 8 h en la estufa.

Además de las actividades dedicadas exclusivamente a la fabricación, se incluyen 20 min divididos a lo largo del proceso de fabricación dedicados a la limpieza de las herramientas, máquinas y área de trabajo.

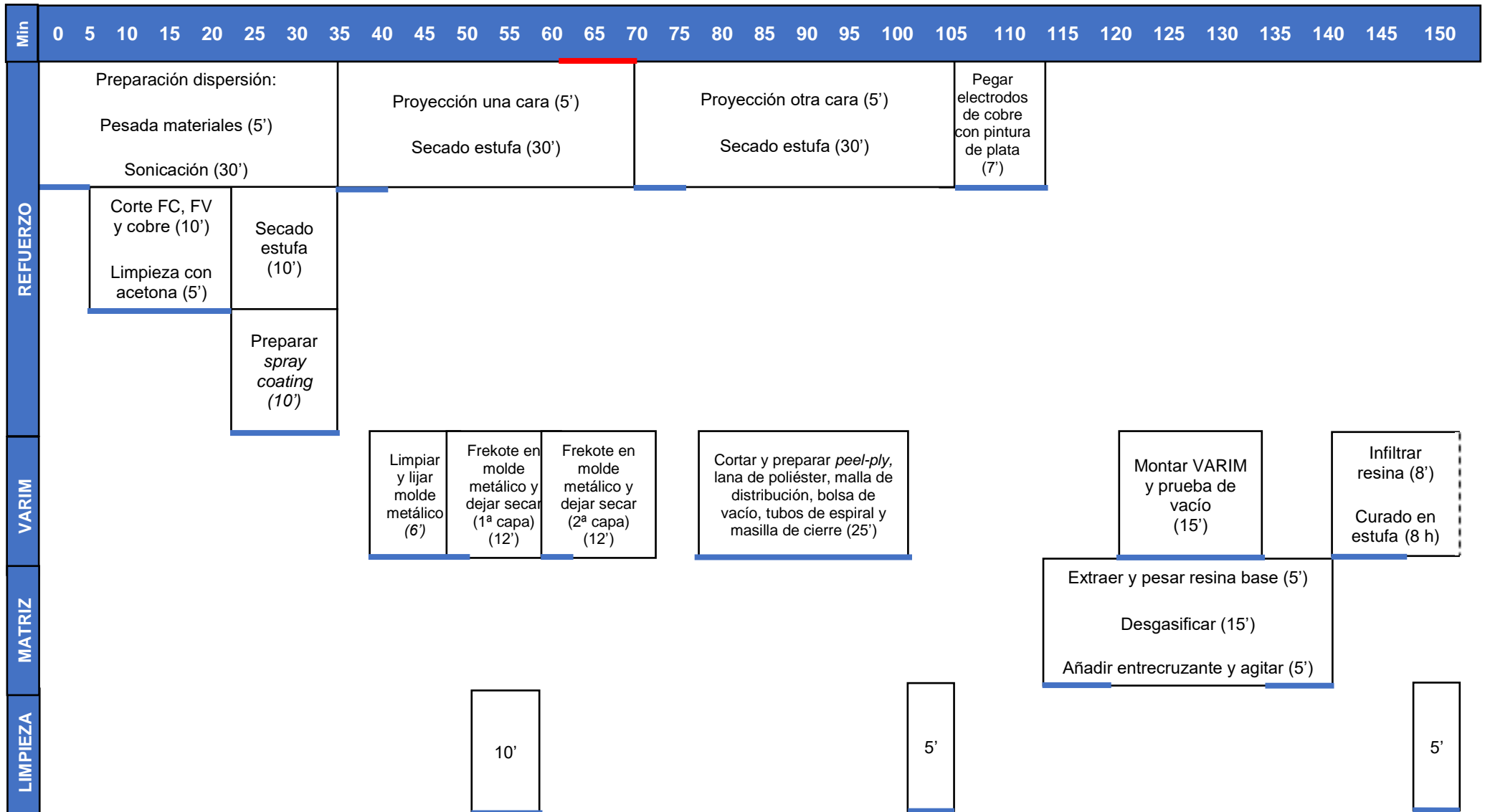


Figura 4-1: Plan de organización de la fabricación de los laminados de materiales compuestos de matriz aislante hasta introducir el VARIM en la estufa y realizar una limpieza final. Línea azul: realización de las actividades por la persona designada. Línea roja: tiempo ocioso de la persona designada para realizar las actividades.

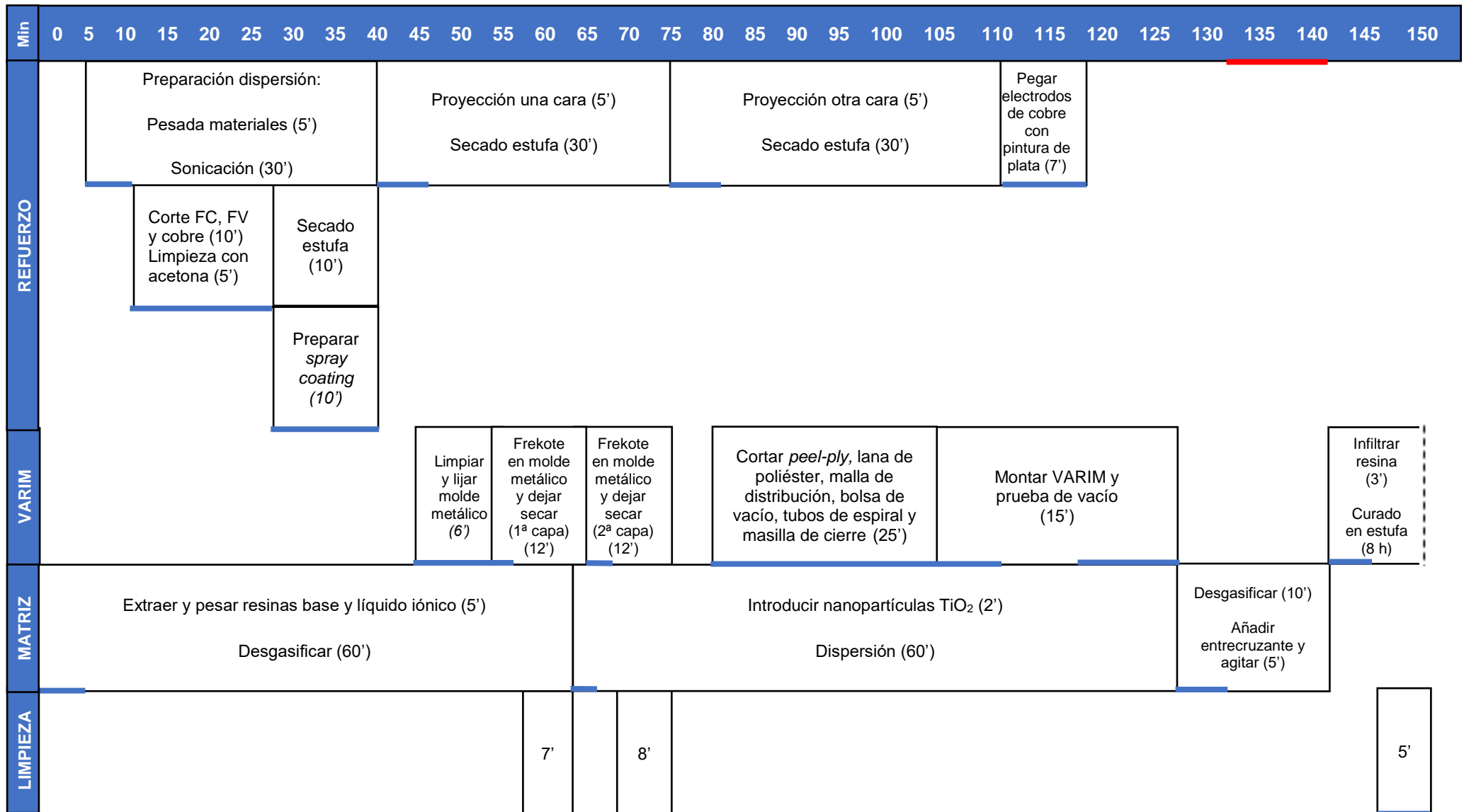


Figura 4-2: Plan de organización de la fabricación de los laminados de materiales compuestos de matriz electrolítica hasta introducir el VARIM en la estufa y realizar una limpieza final. Línea azul: realización de las actividades por la persona designada. Línea roja: tiempo ocioso de la persona designada para realizar las actividades

4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En la Figura 4-3 se muestra la representación gráfica de la fuerza aplicada frente al desplazamiento derivado de los ensayos de tracción realizados a las 3 probetas de cada laminado fabricado.

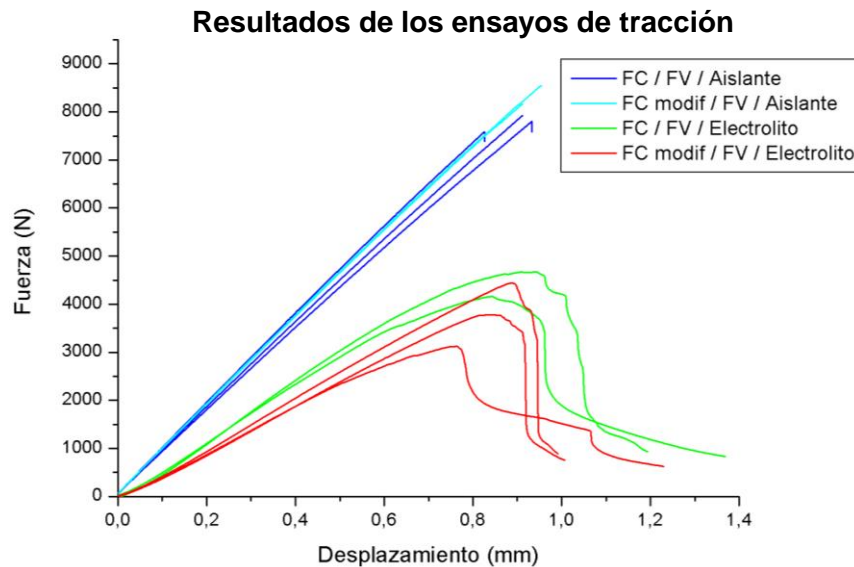


Figura 4-3: Resultados de los ensayos de tracción de las probetas de los laminados de materiales compuestos.

Únicamente se representan dos curvas del laminado de material compuesto formado por FC sin modificar, FV y matriz electrolítica debido a que una de las probetas rompió inmediatamente al realizar el ensayo. Se puede deber a que la probeta, probablemente, tendría algún defecto interno.

De forma cualitativa, la resistencia a tracción es directamente proporcional a la fuerza máxima, teniendo en cuenta que la sección transversal de las probetas es similar. Entonces, la mayor resistencia a tracción se alcanza en los laminados con matriz aislante (curvas azules y cian), seguido del laminado formado por el refuerzo de FC sin modificar y matriz electrolítica (curvas verdes) y, finalmente, con menor resistencia a tracción se encuentra el laminado formado por el refuerzo de FC modificada con GNP y la matriz electrolítica (curva roja).

En la Tabla 4-1 se presentan los valores de resistencia a tracción y módulo elástico de los laminados, calculados como se especifica en el apartado de “Metodología”.

Tabla 4-1: Resistencia a tracción y módulo elástico de los laminados de materiales compuestos.

Refuerzo	FC / FV	FC modificada / FV	FC / FV	FC modificada / FV
Matriz	Aislante	Aislante	Electrolito	Electrolito
Resistencia a tracción (MPa)	426 ± 24	456 ± 2	328 ± 8	225 ± 26
Módulo elástico (GPa)	24,1 ± 0,7	24,7 ± 0,6	23,7 ± 0,3	15,2 ± 0,3

Como se aprecia en la Tabla 4-1, los valores cuantitativos de las propiedades mecánicas justifican los resultados interpretados cualitativamente de la Gráfica 4-3.

Se observa que los valores de resistencia y módulo son mayores en los laminados con matriz aislante que con la matriz electrolítica. Esto es esperable puesto que los valores de módulo y resistencia de la resina LY/XB (matriz aislante) son un orden de magnitud superiores a los valores del electrolito, ya que este electrolito contiene sustancias como el líquido iónico EMITSFI que reducen las propiedades mecánicas. Además, como se verá en el apartado de caracterización microscópica, los laminados de matriz aislante tienen una intercara más fuerte que los laminados con matriz electrolítica.

Por otro lado, con respecto a los laminados con matriz aislante, el recubrimiento de la FC con GNP no tiene una influencia significativa en las propiedades mecánicas en comparación con el laminado que tiene la FC sin recubrir. Esto se debe a que en ambos casos existe una intercara fuerte entre las fibras y la matriz de LY/XB, y entre las GNP y la matriz de LY/XB.

Por último, con respecto a los laminados con matriz electrolítica, el recubrimiento de la FC con GNP tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas en comparación con el laminado que tiene la FC sin recubrir, ya que se produce una disminución alrededor del 30 % de la resistencia a tracción y del 35 % del módulo elástico. Este fenómeno aparentemente anormal se puede explicar en base a dos posibles efectos durante la fabricación. El primero de ellos es debido a la menor viscosidad de la resina electrolítica que provoca, de acuerdo con la Ley de Darcy previamente explicada, un arrastre de las GNP, las cuales no quedan totalmente adheridas a la FC. Ese arrastre de GNP puede llevar a la aglomeración de las mismas en determinadas zonas del material, llevando a áreas de pobre transferencia de carga y concentración de tensiones que explicarían la reducción de propiedades. Por otro lado, tal y como se comentará en el apartado de caracterización microscópica, el mayor espesor de las probetas de FC recubierta y matriz electrolítica indica una reducción del volumen de fibra en el material compuesto con respecto a la FC sin recubrir. Esta reducción del volumen de fibra se sitúa en torno a un 30 %, muy similar a la reducción del módulo elástico de este material.

Cabe destacar que, al realizar todos los ensayos de tracción, se ha observado que la rotura se ha producido en la parte superior o inferior de la probeta dentro del límite de la mordaza, es decir, en el lugar donde estaba en contacto la mordaza con la probeta (Figura 4-4). Este suceso hace que los valores de las propiedades mecánicas sean algo inferiores a los que reamente poseen, ya que se considera una rotura prematura.

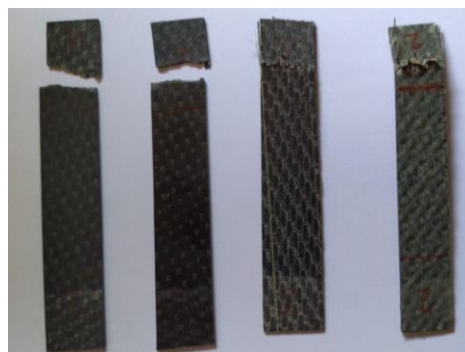


Figura 4-4: De izquierda a derecha: FC / Aislante, FC modif / Aislante, FC / Electrolito, FC modif / Electrolito.

Sin embargo, con el uso de cualquiera de los laminados de materiales compuestos garantiza la función estructural de un **supercondensador multifuncional**.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

En la Figura 4-5 se observa la representación gráfica de la corriente en el electrodo de trabajo frente a la tensión aplicada derivado de los ensayos de voltametría cíclica para cada uno de los laminados.

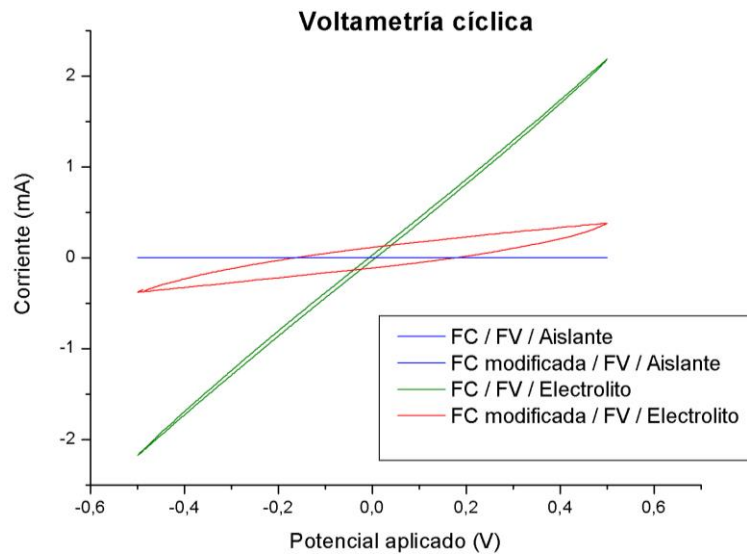


Figura 4-5: Voltametría cíclica de los laminados estudiados.

Las curvas de estos ensayos revelan que no se producen reacciones redox en los laminados debido a que no existen desviaciones ni picos en estas curvas, es decir, no existen heterogeneidades en el desarrollo de la curva que hagan que se pierda por completo la simetría. De este modo, el proceso de transferencia y almacenamiento de carga es puramente **físico**, por lo que garantiza la aplicación de estos laminados en supercondensadores.

De forma cualitativa, la capacidad mantiene una relación directa con el área encerrada en la curva resultante del ensayo de voltametría cíclica. Así, la mayor capacidad es la del laminado formado por el refuerzo de FC modificada con GNP y FV con la matriz electrolítica (curva roja), seguido del laminado que tiene refuerzo de FC sin modificar, FV y matriz electrolítica (curva verde) y finalmente, con una capacidad casi imperceptible, los laminados con matriz aislante (curvas azules).

En la Tabla 4-2 se presentan los valores de capacidad y capacidad específica de los laminados, calculados como se especifica en el apartado de “Metodología”.

Tabla 4-2: Capacidad y capacidad específica de los laminados de materiales compuestos.

Refuerzo Matriz	FC / FV Aislante	FC modificada / FV Aislante	FC / FV Electrolito	FC modificada / FV Electrolito
Capacidad (mF)	$5,0 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-7}$	$52,8 \pm 1,6$	$165,4 \pm 8,5$
Capacidad específica (mF/g)	$5,8 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^{-7} \pm 5 \times 10^{-8}$	$6,14 \pm 0,2$	$19,2 \pm 0,9$

En vista de estos resultados, se justifica de forma cuantitativa los resultados observados de forma cualitativa. Se puede apreciar que:

- Como era de esperar, la matriz aislante (resina LY/XB) priva al laminado de tener valores significativos de capacidad. Sin embargo, la capacidad no es nula -a pesar de tener estos valores tan bajos- ya que se aprecia un área encerrada en la gráfica en la que se representa la corriente en el electrodo de trabajo en función de la tensión aplicada (Figura 4-6). Esto se puede deber a la capacidad residual que pueden poseer los tejidos de fibra de carbono.

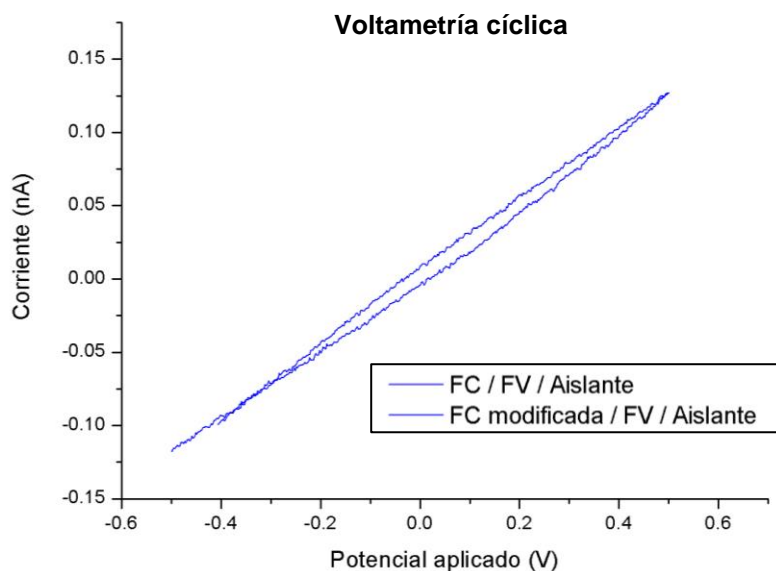


Figura 4-6: Voltametría cíclica de los laminados con matriz aislante (ambas tienen la misma forma).

- La matriz electrolítica asegura la conductividad iónica y el separador permite la conductividad iónica pero no el flujo de electrones, debido a que existen altos valores de capacidad. En el caso de que el separador permitiera el flujo de electrones, no observaríamos valores de capacidad puesto que el laminado se descargaría inmediatamente.
- Comparando los refuerzos de los laminados con matriz electrolítica, la FC modificada con GNP aumenta la capacidad más de tres veces con respecto a la FC sin modificar. Esto se debe a que el recubrimiento de GNP aumenta la superficie específica del electrodo y con ello, la cantidad de carga almacenada.

Este último punto es uno de los principales resultados de este trabajo, ya que satisface el reto de que los electrodos deben poseer una elevada superficie específica para realizar supercondensadores multifuncionales eficientes.

4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Es destacable que ni con el microscopio óptico ni con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se pueden apreciar las GNP, ya que estas tienen tamaño nanométrico (no detectable por estos equipos). En ese sentido para una caracterización más detallada, sería necesario acudir a técnicas de microscopía de mayor resolución como *Field Emission Gun SEM* (FEG-SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.4.1. Caracterización por microscopía óptica

En la Figura 4-7 se comparan las secciones transversales de los diferentes laminados fabricados. Las imágenes (a) y (b) situadas en la parte superior tienen matriz aislante y las imágenes (c) y (d) de la parte inferior tienen matriz electrolítica. En las imágenes se puede observar una impregnación completa de las fibras, lo cual significa que la fabricación ha sido satisfactoria.

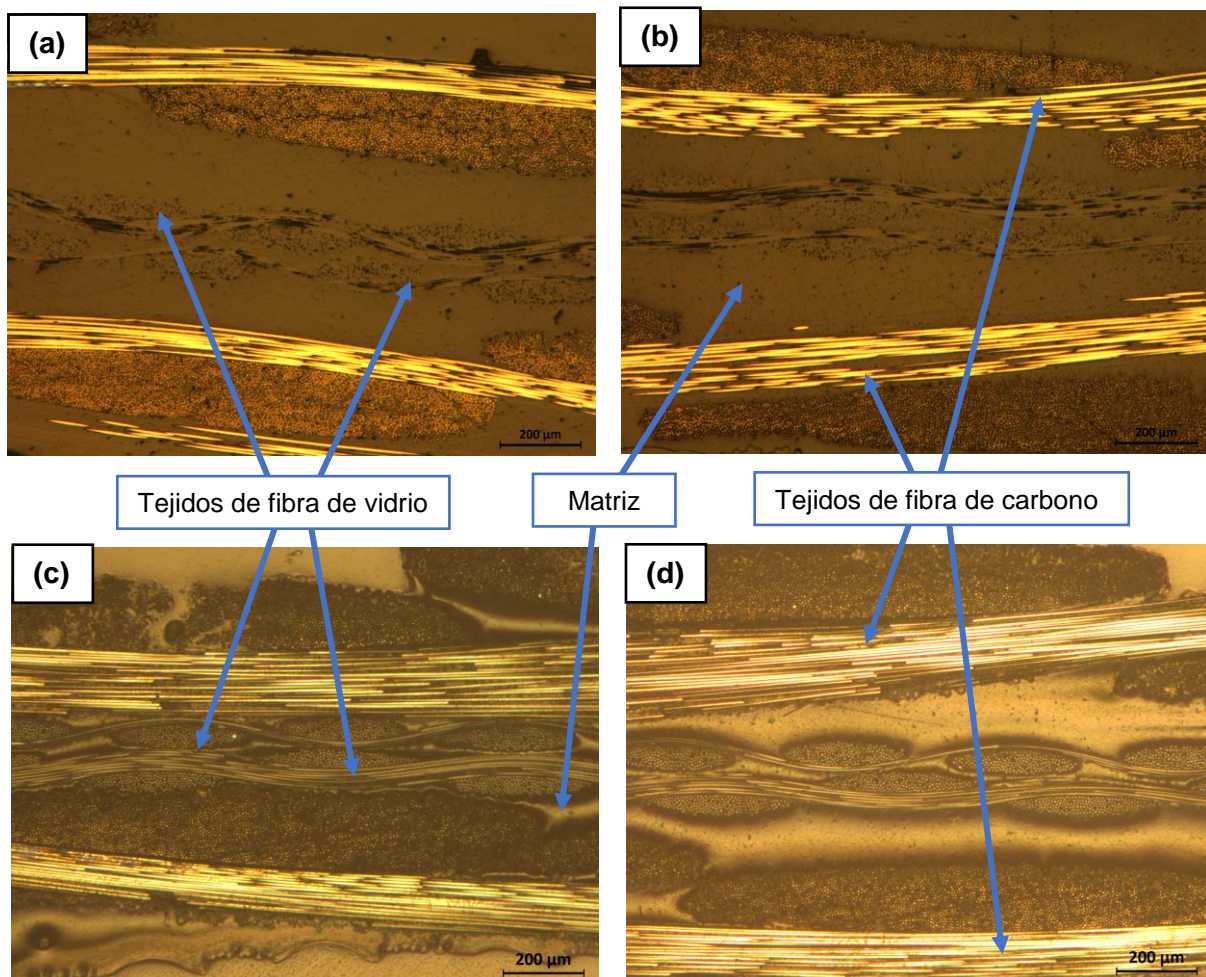


Figura 4-7: Imágenes de microscopía óptica para las secciones transversales de los laminados de (a) FC / FV / Aislante (b) FC Modificada / FV / Aislante (c) FC / FV / Electrolito (d) FC Modificada / FV / Electrolito.

Los laminados con matriz electrolítica (c y d) poseen mayor grado de compactación (menor espesor) que los laminados con matriz aislante (a y b). Esto se explica porque al realizar la infiltración, la matriz electrolítica es menos viscosa que la aislante, lo que hace que la velocidad de impregnación sea mayor en el caso de la matriz electrolítica, logrando mayor grado de compactación. También se explica porque la matriz aislante (mayor viscosidad) tiene mayor contenido de gases ocluidos que la matriz electrolítica, puesto que la liberación de estos gases es más favorable cuanto menor sea la viscosidad.

4.4.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 4-8 se observan las secciones transversales de los laminados fabricados con matriz aislante (a y b) y con matriz electrolítica (c y d). Al igual que se observa con el microscopio óptico, en el centro de las imágenes se aprecian dos tejidos de FV y en la parte superior e inferior de las imágenes se encuentran los tejidos de FC.

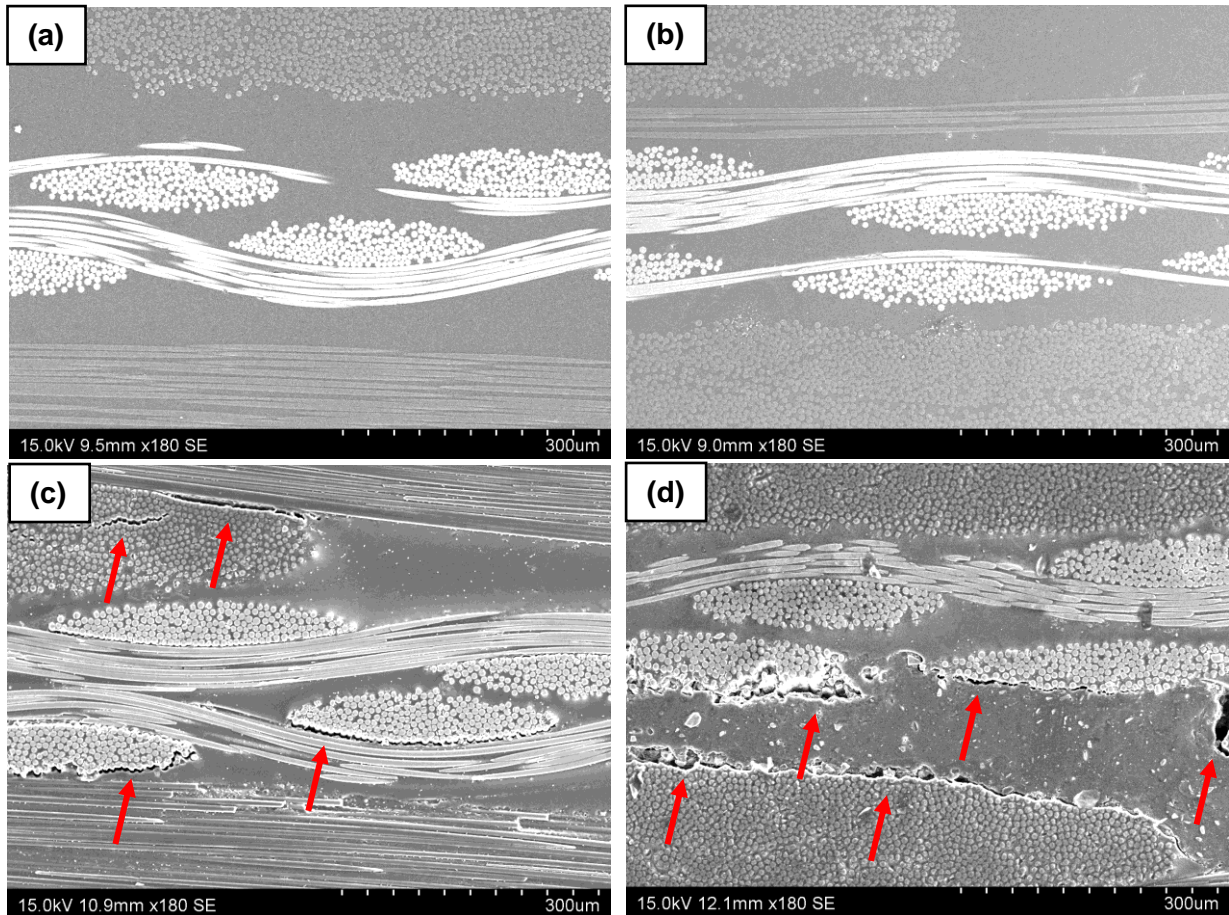


Figura 4-8: Imágenes de microscopía óptica para las secciones transversales de los laminados de (a) FC / FV / Aislante (b) FC Modificada / FV / Aislante (c) FC / FV / Electrolito (d) FC Modificada / FV / Electrolito. Flechas rojas: Grietas que evidencian intercara débil.
Nota: Tejidos de FV (parte central) con contraste más claro que los tejidos de FC (parte exterior).

Además de los razonamientos llevados a cabo en el apartado anterior, se puede explicar que la intercara es bastante más fuerte en presencia de la matriz aislante (a y b) que en presencia de matriz electrolítica (c y d), ya que en estas últimas imágenes se observan grietas en las intercara de la FC o FV con la matriz electrolítica. A su vez, comparando los laminados sin y con recubrimiento (c y d, respectivamente) se observan diferencias apreciables en la intercara ente fibra de carbono y matriz. Esta peor intercara puede explicarse por el anteriormente mencionado efecto de arrastre de las GNP durante el proceso de VARIM. Esa posible aglomeración de partículas puede crear zonas de mala impregnación de la matriz, creando esas intercara débiles entre la matriz y la FC. Esta hipótesis puede corroborarse al observar, por lo general, una mejor intercara de la FV con la matriz, ya que en estos casos no hay un efecto de arrastre de nanopartículas al no estar las mismas recubiertas. Este hecho puede ser el causante de la diferencia de propiedades mecánicas (resistencia a tracción y módulo elástico) entre ambos materiales.

Por otro lado, los laminados de matriz electrolítica con FC sin modificar tienen menor contenido de matriz que los que poseen FC modificada con GNP. Por tanto, el laminado con FC sin recubrir tiene mayor fracción volumétrica de fibra que el laminado con FC recubierta, lo que puede justificar que el primer laminado tenga mejores propiedades mecánicas que el segundo, tal y como se ha expuesto en el apartado de propiedades mecánicas.

En la Figura 4-9 se muestran las secciones transversales de los laminados con matriz aislante donde se observa el fenómeno de *layer nesting* (anidación de capas), que se caracteriza por la disposición descompensada del patrón que sigue el entrelazamiento de las mechas.

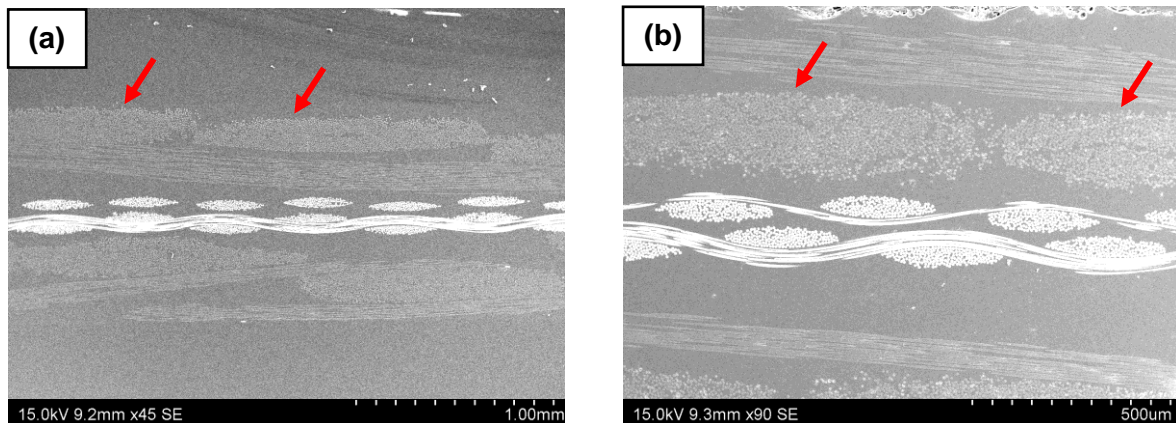


Figura 4-9: *Layer nesting* (anidación de capas) en los laminados de materiales compuestos con (a) FC sin recubrir y (b) FC recubierta con matriz aislante.

Nota: Tejidos de FV (parte central) con contraste más claro que los tejidos de FC (parte exterior).

En las flechas rojas se señalan las mechas que no siguen el patrón que deberían, puesto que en ambos casos no existe entrelazamiento entre esas mechas. Las consecuencias del *layer nesting* es la reducción de las propiedades mecánicas, sin embargo, este efecto no es muy acusado en estos laminados, por lo que no tiene una influencia excesiva en estas propiedades.

En la Figura 4-10 se muestra el detalle de las grietas derivadas de la intercara débil de los laminados de matriz electrolítica.

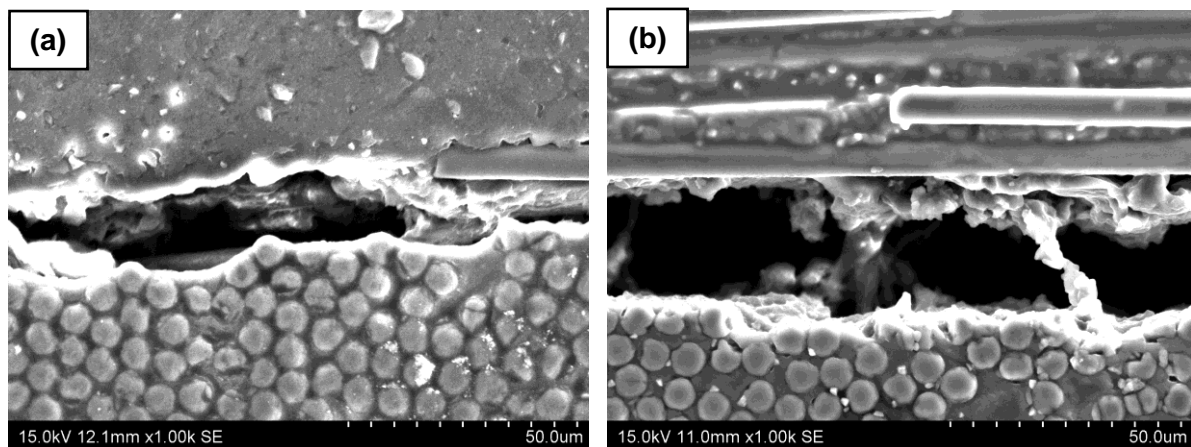


Figura 4-10: Detalle de las grietas de los laminados de materiales compuestos con (a) FC sin recubrir y (b) FC recubierta con matriz electrolítica.

Con respecto a las grietas de los laminados de matriz electrolítica, la rotura observada en el laminado de FC con recubrimiento de GNP (b) tiene una naturaleza más dúctil que la rotura observada

en el laminado de FC sin recubrimiento (a). Esto se puede deber a que las GNP pueden inducir a mayores distorsiones en el campo de deformaciones cuando se propaga la grieta, dificultando la propagación de la misma por el efecto de puenteo de las nanopartículas [43].

4.5 FUNCIONAMIENTO DE LOS LAMINADOS COMO SUPERCONDENSADORES

El funcionamiento de los laminados de materiales compuestos como supercondensadores se ha probado mediante un circuito eléctrico muy simple. En primer lugar, los laminados de materiales compuestos se han cargado con una batería de 4,5 V durante 2 h, luego se han desconectado de la batería y se han conectado a un diodo LED y a un multímetro. Al realizar esta prueba, se ha observado que:

- Los laminados fabricados con matriz aislante no han almacenado energía, tal y como se preveía según la naturaleza de su matriz y los valores tan bajos (prácticamente nulos) de capacidad derivados de los ensayos de voltametría cíclica.
- El laminado de material compuesto fabricado con FC sin modificar y matriz electrolítica ha generado 0,3 V durante 30 segundos, momento en el que se ha descargado hasta llegar a 0,1 V. Con este potencial no se ha encendido el diodo LED. Es decir, este laminado ha sido capaz de almacenar poca energía y se ha descargado inmediatamente. Este comportamiento es esperable teniendo en cuenta que tiene una capacidad específica de $6,14 \pm 0,2$ mF/g según los ensayos de voltametría cíclica, un valor que bajo para garantizar el almacenamiento de energía que supone la aplicación en supercondensadores.
- El laminado de material compuesto fabricado con FC modificada con GNP y matriz electrolítica ha generado 2,6 V (Figura 4-11), descargándose progresivamente hasta llegar a 1,7 V en una hora. Con este potencial, el LED se ha mantenido encendido con una gran luminosidad durante una hora (Figura 4-12b). A partir de la hora, el LED seguía encendido con menor luminosidad (Figura 4-12c).

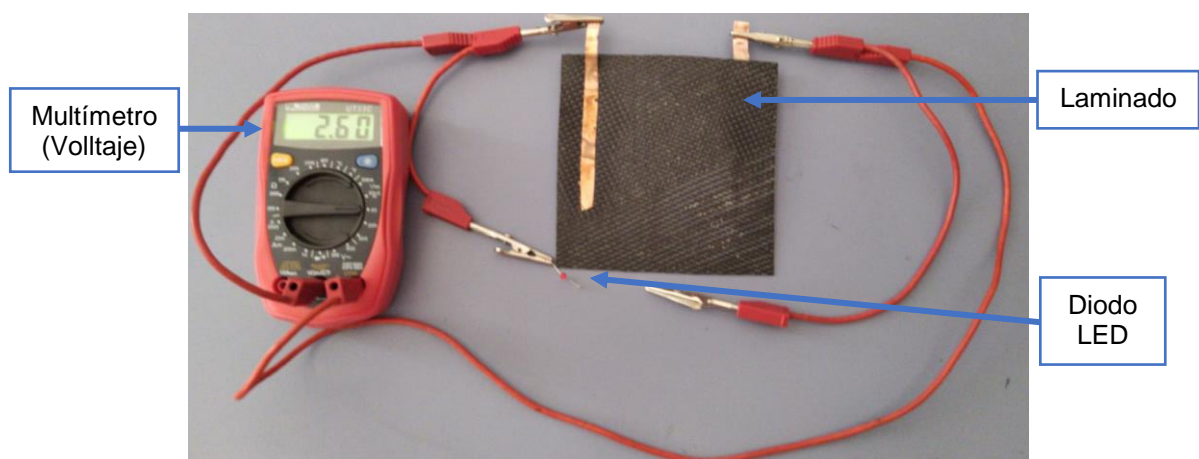


Figura 4-11: Potencial generado por el laminado de FC modificada con GNP / FV / matriz electrolítica después de la carga (diodo LED desconectado).

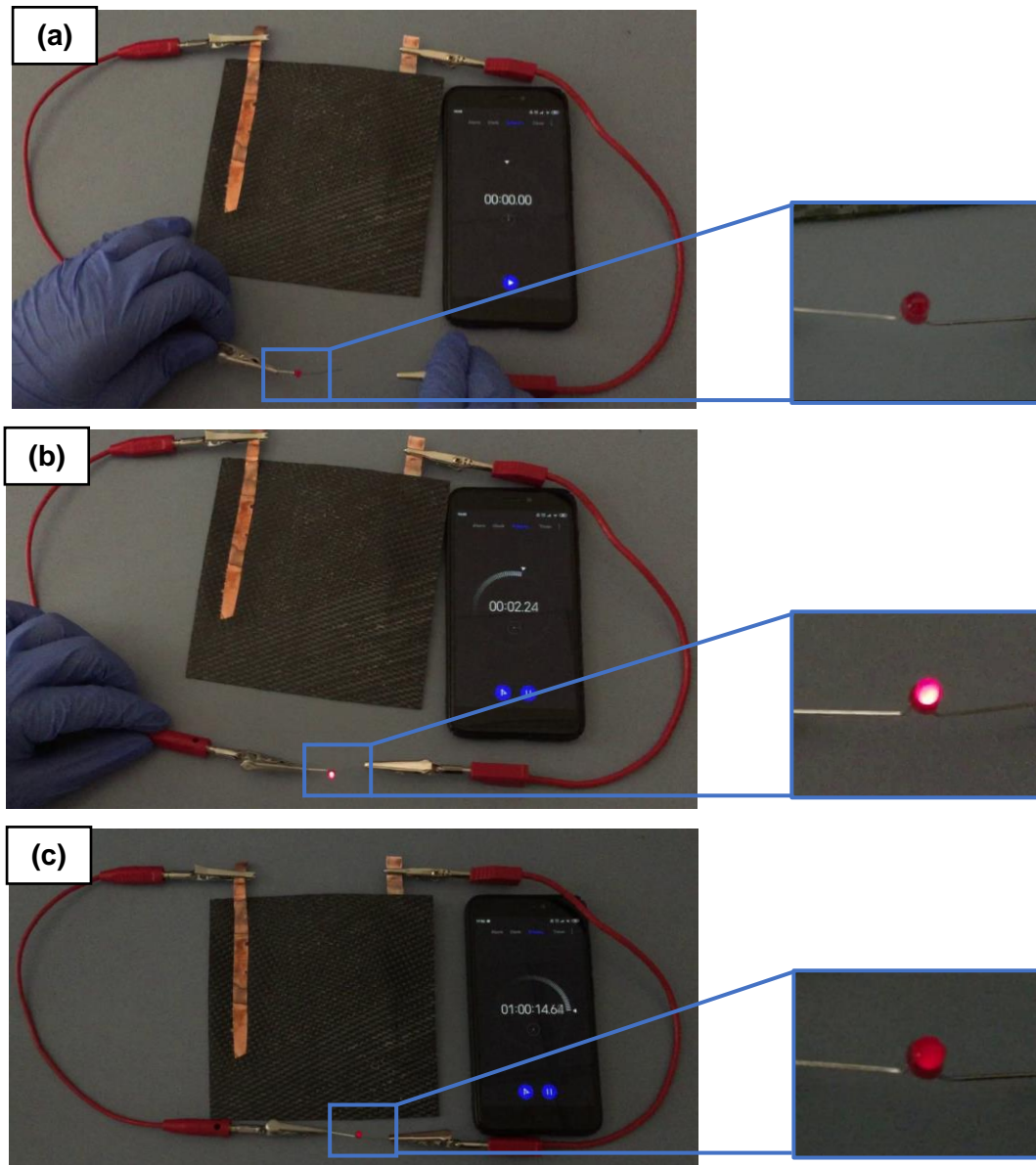


Figura 4-12: Prueba de funcionamiento del material compuesto de FC modificada con GNP / FV / matriz electrolítica para encender un diodo LED.

(a) LED apagado sin conectar al material compuesto (b) LED encendido con gran luminosidad al conectarlo al material compuesto (c) LED encendido con menor luminosidad tras llevar conectado 1 h al material compuesto.

Así, el uso del laminado de material compuesto fabricado con FC modificada con GNP y matriz electrolítica, garantiza la función de almacenamiento de energía (capacidad específica de $19,2 \pm 0,9$ mF/g) de un supercondensador multifuncional.

El supercondensador multifuncional con mejores propiedades del estado del arte es el desarrollado por B.K. Deka *et al.* en 2019, que generó un voltaje de 3,03 V consiguiendo encender un diodo LED durante 5 min [31]. Comparando el funcionamiento del supercondensador multifuncional desarrollado en este trabajo con el de B.K. Deka *et al.*, el voltaje generado es 0,4 V menor, pero la duración del LED encendido es 12 veces mayor. Por tanto, nuestro supercondensador se halla en una **posición privilegiada** con respecto a los desarrollados en el estado del arte.

4.6 ANÁLISIS DE COSTES

Seguidamente, se detalla la contabilidad de costes de la fabricación de los materiales compuestos según la teoría de la contabilidad industrial [44], en la que los costes de fabricación se dividen en costes de materia prima, mano de obra directa y suministros (incluye otros suministros). No se tendrán en cuenta las amortizaciones de las máquinas, dispositivos y herramientas utilizadas.

Como se ha mencionado anteriormente, se realizan dos fabricaciones de VARIM donde se disponen los dos tipos de refuerzo en ambas fabricaciones, pero en un caso se infiltra la resina aislante, y en el otro caso la resina electrolítica.

4.6.1 Costes de materia prima

4.6.1.1 Costes del refuerzo (electrodos y separador)

En la Tabla 4-3 se muestran los materiales utilizados para la fabricación de 2 **electrodos** sin modificar y 2 **separadores**, el lugar y referencia de la compra, así como el precio que han costado estos materiales.

Tabla 4-3: Materias primas para electrodos (sin modificar) y separadores.

Materia prima refuerzo	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad para 2 laminados (m ²)	Coste por material (IVA incl)
Tejido FC	Hexcel: AS4 PW 50in (25 yds)	29,03 m ²	367,76 €	0,09 m ²	1,14 €
Tejido FV	Castrocomposites: WTV0500-25	25 m ²	78,65 €	0,11 m ²	0,30 €
Electrodos Cu	-	50 g	0,35 €	24 g	0,17 €
TOTAL					1,61 €

En la Tabla 4-4 se muestran los materiales utilizados para realizar el **recubrimiento** (*spray coating*) de los tejidos de la fibra de carbono con la finalidad de aumentar su superficie específica.

Tabla 4-4: Materias primas para la modificación de los electrodos de fibra de carbono.

Materia prima recubrimiento	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad para 4 laminados (m ²)	Coste por material (IVA incl)
Tritón X-100	Sigma Aldrich: 9002-93-1	1 L	81,00 €	2,33 mL	0,19 €
GnP 750 Grade C	Sigma Aldrich: 900407-250G	250 g	155,00 €	1,5 g	0,93 €
Agua destilada	-	25 L	16,00 €	46 mL	0,03 €
TOTAL					0,96 €

Así, el coste de las materias primas de los electrodos sin modificar y separadores asciende a 1,61 €, y teniendo en cuenta el recubrimiento de uno de los laminados, asciende a 2,57 €.

4.6.1.2 Costes de la matriz

En la Tabla 4-5 se muestran las materias primas utilizadas para la fabricación de 80 g de **matriz aislante** (basada en la formulación comercial de *Araldite*®), el lugar y referencia de la compra, así como el precio que han costado estos materiales.

Tabla 4-5: Materias primas para la fabricación de la matriz aislante.

Materia prima matriz aislante	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad para fabricar 80 g (g)	Coste por material (IVA incl)
<i>Araldite LY 556</i>	<i>Silmid: LY5560025K</i>	25 kg	435,88 €	65,04	1,13 €
<i>Araldite XB 3473</i>	<i>Chemcenters: 175128</i>	5 kg	354,67 €	14,96	1,06 €
TOTAL				80	2,20 €

En la Tabla 4-6 se muestran las materias primas utilizadas para la fabricación de 80 g de **matriz electrolítica** (basada en la formulación de A. del Bosque [20]), el lugar y referencia de la compra, así como el precio que han costado los materiales.

Tabla 4-6: Materias primas para la fabricación de la matriz electrolítica.

Materia prima matriz electrolítica	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad para fabricar 80 g (g)	Coste por material (IVA incl)
<i>Araldite LY 556</i>	<i>Silmid: LY5560025K</i>	25 kg	435,88 €	21,95	0,38 €
<i>Araldite XB 3473</i>	<i>Chemcenters: 175128</i>	5 kg	354,67 €	5,05	0,36 €
PEGDGE	<i>SigmaAldrich: 475696-500ML</i>	570 g	128,00 €	20	4,49 €
DDS	<i>SigmaAldrich: A74807-500G</i>	500 g	195,00 €	7	2,73 €
Líqu. iónico EMITSFI	<i>SigmaAldrich: 711691-100G</i>	100 g	214,00 €	24	51,36 €
Nanopart. TiO ₂	<i>SigmaAldrich: 637254-50G</i>	50 g	168,00 €	2	6,72 €
TOTAL				80	66,04 €

Por tanto, el coste de las materias primas para la fabricación de la matriz aislante asciende a 2,20 € y el coste de las materias primas para la matriz electrolítica es de 66,04 €, 30 veces mayor.

Esta gran diferencia se debe, en gran medida, a que el coste del líquido iónico EMITSFI es de 51,36 €. Además, mientras que la resina *Araldite*® se ha comprado en grandes cantidades, la resina PEGDGE, las nanopartículas de TiO₂ y el líquido iónico EMITSFI se han comprado en pequeñas cantidades. De este modo, el coste de estas materias primas puede reducirse mediante su compra en mayores cantidades, logrando obtener descuentos por volumen de cantidad o *rappels*.

4.6.2 Costes de mano de obra directa

La labor de fabricación en el laboratorio es realizada por un **becario de colaboración** en dicho proyecto de investigación. Si se trata de una beca de colaboración del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, las condiciones son de 450 h por una dotación de 2000 €. Por tanto, el coste de mano de obra por h se refleja en la ecuación 4-1:

$$\text{Coste mano de obra directa por horas} = \frac{2000 \text{ €}}{450 \text{ h}} = 4,44 \text{ €/h} \quad (4-1)$$

Como se exponía en el plan de organización de la fabricación, la persona que realiza la mano de obra directa tiene que realizar actividades durante 160 min (2,67 h) para cada fabricación por VARIM. El coste de mano de obra directa se refleja en la ecuación 4-2.

$$\text{Coste mano de obra directa} = 4,44 \text{ €/h} \times 2,67 \text{ h} = 11,85 \text{ €/h} \quad (4-2)$$

El coste de la mano de obra directa para cada fabricación asciende a 11,85 €.

4.6.3 Costes de suministros eléctricos

El coste de los suministros eléctricos se ha estimado teniendo en cuenta las actividades realizadas con los dispositivos o máquinas especificadas en el plan de organización de la fabricación: una estufa, un sonicador para realizar la dispersión de las partículas y una bomba de vacío para llevar a cabo la degasificación. Además, el coste eléctrico asciende a 0,118 € por cada kW/h (precio medio del kW/h en 2018). En la Tabla 4-7 y 4-8 se especifica el coste de suministros eléctricos según se realice la infiltración con la matriz aislante o electrolítica, respectivamente.

Tabla 4-7: Materias primas para la fabricación de los materiales compuestos con matriz aislante.

Suministro eléctrico	Potencia	Duración	Coste del suministro
Bomba de vacío	0,2 kW	15 min	0,01 €
Sonicador	0,4 kW	30 min	0,02 €
Estufa	2,2 kW	9 h 10 min	2,38 €
TOTAL			2,41 €

Tabla 4-8: Materias primas para la fabricación de los materiales compuestos con matriz electrolítica.

Suministro eléctrico	Potencia	Duración	Coste del suministro
Bomba de vacío	0,2 kW	1 h 10 min	0,03 €
Sonicador	0,4 kW	1 h 30 min	0,07 €
Estufa	2,2 kW	9 h 10 min	2,38 €
TOTAL			2,48 €

El coste de los suministros eléctricos para la fabricación de materiales compuestos con matriz aislante asciende a 2,41 € y con matriz electrolítica a 2,48 €.

4.6.4 Costes de otros suministros

El coste de otros suministros comprende los componentes para el montaje del VARIM y otros materiales auxiliares no incluidos en otros apartados. En la Tabla 4-9 se muestran los costes de los componentes para el montaje del VARIM.

Tabla 4-9: Coste de otros suministros: componentes para el montaje del VARIM.

Otros suministros Montaje VARIM	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad por cada VARIM	Coste por material (IVA incl)
Líqu. desmoldeante	<i>Silmid</i> : FREEK7005L	5 L	135,04 €	20 mL	0,54 €
Masilla de cierre	<i>Castrocomposites</i> WVC200Y125020	15,20 m	15,88 €	2,5 m	2,61 €
<i>Peel-ply</i>	<i>Castrocomposites</i> : WMPA80/1360	35,25 m ²	107,97 €	0,34 m ²	1,04 €
Lana de poliéster	<i>Castrocomposites</i> : WFEPES150/155	155 m ²	344,62 €	0,21 m ²	0,47 €
Malla de distribución	<i>Castrocomposites</i> : WVC0005-25	25 m ²	158,81	0,045 m ²	0,29 €
Tubo de infusión	<i>Castrocomposites</i> : ACIGSPIR9-12-5	5 m	8,89 €	0,80 m	1,42 €
Tubo de espiral	<i>Castrocomposites</i> : WVC0007-25	25 m	38,12 €	0,20 m	0,30 €
Tubo forma de T	<i>Castrocomposites</i> : WACIT10PP	1 ud	0,38 €	2 ud	0,76 €
Bolsa de vacío	<i>Castrocomposites</i> : BV16070250T-25	25 m ²	50,82 €	0,49 m ²	1,00 €
TOTAL					8,43 €

El coste de los componentes para el montaje del VARIM asciende a 8,43 €.

En la Tabla 4-10 se muestran los costes los materiales auxiliares: un tarro de cristal donde se manipula la resina, papel y acetona para la limpieza y guantes para la manipulación de los materiales según normativa de prevención de riesgos laborales.

Tabla 4-10: Costes de otros suministros: materiales auxiliares.

Otros suministros	Lugar y referencia de compra	Cantidad	Coste (IVA incl)	Cantidad por cada VARIM	Coste por material (IVA incl)
Tarro de cristal	<i>Juvasa</i> : B 212 ml TO 063	30 uds	6,70 €	1 ud	0,22 €
Acetona	<i>Leyser</i> : ME4203349	5 L	19,95 €	0,5 L	2,00 €
Papel de limpieza	<i>Pickdpack</i> : 4619	300 m	6,88 €	5 m	0,11 €
Guantes	-	100 uds	4,43 €	4 ud	0,27 €
TOTAL					2,60 €

El coste de los materiales auxiliares para la fabricación asciende a 2,60 €. Sumando ambos costes, el coste de otros suministros resulta 11,03 €.

4.6.5 Costes totales de fabricación

De esta forma, el coste total de fabricación se calcula sumando los costes parciales, como se muestra en la ecuación 4-3.

$$C. \text{ total} = C. \text{ de materias primas} + C. \text{ de mano de obra directa} + C. \text{ de suministros} \quad (4-3)$$

Los costes totales de cada una de las fabricaciones y su suma se muestran en la tabla 4-11.

Tabla 4-11: Costes totales de fabricación.

	FABRICACIÓN 1	FABRICACIÓN 2
Refuerzo	FC / FV y FC modificada / FV	
Matriz	Aislante	Electrolítica
Costes de la materia prima del refuerzo	2,57 €	
Coste de la materia prima de la matriz	2,20 €	66,04 €
Costes de mano de obra directa	11,85 €	
Costes de suministros eléctricos	2,41 €	2,48 €
Costes de otros suministros	11,03 €	
COSTE TOTAL POR FABRICACIÓN	30,06 €	93,97 €
COSTE TOTAL	124,03 €	

El coste total de la fabricación de los dos laminados de materiales compuestos con matriz aislante asciende a 30,06 € y el coste total de los dos laminados de materiales compuestos con matriz electrolítica asciende a 93,97 €. Por tanto, el coste de la fabricación final asciende a 124,03 €.

Como se ha indicado anteriormente, el coste de algunas materias primas (resina PEGDGE/DDS, líquido iónico EMITSFI, nanopartículas TiO₂, etc.) puede reducirse mediante su compra en mayores cantidades, logrando obtener descuentos por volumen de cantidad o *rappels*.

4.6.6 Estimación de los costes de fabricación del material compuesto óptimo

En la Tabla 4-12 se estiman los costes en el hipotético caso de que se fabricaran dos laminados de material compuesto óptimo (FC modificada / FV / matriz electrolítica).

Tabla 4-12: Estimación de costes para la hipotética fabricación de dos laminados de material compuesto óptimo.

	Refuerzo: FC modificada / FV
	Matriz: Electrolítica
Costes de la MP del refuerzo	3,53 €
Coste de la MP de la matriz	66,04 €
Costes de mano de obra directa	11,85 €
Costes de suministros eléctricos	2,48 €
Costes de otros suministros	11,03 €
COSTE TOTAL DE FABRICACIÓN	94,93 €

El coste de dos laminados de materiales compuestos optimizado ascendería a 94,93 €.

4.7 RESUMEN DE RESULTADOS: MATERIAL COMPUESTO ÓPTIMO

En la Tabla 4-13 se resumen las propiedades mecánicas, las propiedades electroquímicas y las pruebas de funcionamiento de los laminados de materiales compuestos estudiados en el presente trabajo. Adicionalmente, se muestra el coste total de cada una de las fabricaciones, todo ello previamente presentado y discutido en los apartados anteriores.

Tabla 4-13: Resumen de las propiedades mecánicas, electroquímicas, pruebas de funcionamiento y costes.

	FABRICACIÓN 1		FABRICACIÓN 2	
Refuerzo	FC / FV	FC modificada / FV	FC / FV	FC modificada / FV
Matriz	Aislante	Aislante	Electrolito	Electrolito
Resistencia a tracción (MPa)	426 ± 24	456 ± 2	328 ± 8	225 ± 26
Módulo elástico (GPa)	24,9 ± 0,7	24,7 ± 0,6	23,72 ± 0,3	15,2 ± 0,3
Capacidad (mF)	$5,0 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-7}$	52,8 ± 1,6	165,4 ± 8,5
Capacidad específica (mF/g)	$5,8 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^{-7} \pm 5 \times 10^{-8}$	6,14 ± 0,2	19,2 ± 0,9
¿Funciona?	No	No	Genera de 0,3 V a 0,1 en 30".	Genera de 2,6 V a 1,7 V en 1 h.
Coste total por fabricación	30,06 €		93,97 €	

En vista de estos resultados, el laminado de material compuesto que garantiza satisfactoriamente las funciones mecánicas y de almacenamiento de energía propias de un **supercondensador multifuncional**, es el formado por: dos tejidos de fibra de carbono modificados con GNP que actúan como electrodos, dos tejidos de fibra de vidrio que cumplen las funciones de separador y una matriz conductora iónica que actúa como electrolito.

Se considera que se ha conseguido cumplir satisfactoriamente casi la totalidad de los retos a nivel de materiales (especificados en la introducción) para fabricar supercondensadores multifuncionales eficientes. Los principales aspectos de mejora futura son encontrar un electrolito que mejore la temperatura de transición vítrea sin comprometer la conductividad iónica ni sus propiedades mecánicas, y encontrar un recubrimiento de la fibra de carbono y un electrolito con una intercara que favorezca altas propiedades mecánicas.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

A partir de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos y análisis se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El plan de organización de las dos fabricaciones por VARIM ha conseguido la máxima eficiencia posible mediante la realización del máximo número de actividades en paralelo, lo que garantiza una ocupación máxima y una reducción del tiempo ocioso de la persona que realiza estas fabricaciones, de acuerdo con el pilar de los procesos de la metodología *Lean-Manufacturing*. De esta forma, el tiempo total de cada fabricación es de 10 h y 40 min (640 min), donde la persona que realiza la mano de obra tiene que intervenir un total de 160 min sin apenas paradas o tiempos ociosos entre medias.
- Con respecto a la caracterización mecánica, los valores de resistencia a tracción y módulo de elasticidad son mayores en los laminados con matriz aislante que con la matriz electrolítica porque, según las imágenes de microscopía, los laminados de matriz aislante tienen una intercara más fuerte que los laminados con matriz electrolítica donde se observan algunas grietas en su intercara. Además, comparando los laminados de matriz electrolítica, el recubrimiento de la FC con GNP produce una disminución alrededor del 30 % de la resistencia a tracción y del 35 % del módulo elástico en comparación con el laminado que tiene la FC sin recubrir, ya que el laminado con FC sin recubrir tiene mayor fracción volumétrica de fibra que el laminado con FC recubierta, lo que puede justificar esta diferencia de propiedades mecánicas.
- Con respecto a la caracterización electroquímica, los laminados con matriz aislante poseen valores de capacidad muy bajos en comparación con los laminados de matriz electrolítica, como cabría esperar según la naturaleza de la matriz. Comparando los refuerzos de los laminados con matriz electrolítica, la FC modificada con GNP aumenta la capacidad en más de tres veces con respecto a la FC sin modificar, ya que el recubrimiento de GNP aumenta la superficie específica del electrodo y, con ello, la cantidad de carga almacenada.
- Los laminados con matriz electrolítica poseen mayor grado de compactación (menor espesor) que los laminados con matriz aislante. Se debe a que, al realizar la infiltración, la matriz electrolítica es menos viscosa que la aislante, lo que hace que la velocidad de impregnación sea mayor en el caso de la matriz electrolítica, logrando mayor grado de compactación.
- Comparando las roturas observadas en la intercara de los laminados de matriz electrolítica, la rotura del laminado de FC con recubrimiento de GNP tiene una naturaleza más dúctil que la observada en el laminado de FC sin recubrimiento. Esto puede deberse a que las GNP pueden inducir a mayores distorsiones en el campo de deformaciones cuando se propaga la grieta.

- Al realizar las pruebas de funcionamiento, los laminados fabricados con matriz aislante no han almacenado energía, tal y como se preveía según la naturaleza de su matriz. Sin embargo, los laminados con matriz electrolítica sí que han funcionado: el que tiene FC sin modificar, a pesar de no ser capaz de encender el LED, ha generado de 0,3 V a 0,1 V durante 30 segundos; y el laminado con FC modificada con GNP ha generado de 2,6 V a 1,7 V durante una hora, logrando encender el LED con una gran luminosidad.
- Teniendo en cuenta los costes de materias primas, mano de obra directa, suministros eléctricos y otros suministros, el coste total de la fabricación de los dos laminados de materiales compuestos con matriz aislante asciende a 30,06 € y el coste total de los dos laminados de materiales compuestos con matriz electrolítica asciende a 93,97 €. Por tanto, el coste de la fabricación final asciende a 124,03 €. Adicionalmente, se considera que el coste de algunas materias primas (resina PEGDGE/DDS, líquido iónico EMITSFI, nanopartículas TiO₂, etc.) puede reducirse mediante su compra en mayores cantidades, logrando obtener descuentos por volumen de cantidad o *rappels*.
- En vista de estos resultados, el laminado de material compuesto óptimo es el formado por dos tejidos de FC modificados con GNP (electrodos) y dos tejidos de FV (separador) embebidos en la matriz electrolítica, ya que se garantiza su uso como supercondensador multifuncional. Los valores de resistencia a tracción y módulo de elasticidad son 225 ± 26 MPa y $15,2 \pm 0,3$ GPa, respectivamente; y los valores de capacidad y capacidad específica son $165,4 \pm 8,5$ mF y $19,2 \pm 0,9$ mF/g, respectivamente. En el hipotético caso de que se fabricaran dos laminados de material compuesto óptimo con las mismas condiciones descritas en el presente proyecto, el coste total ascendería a 94,93 €.

Sin embargo, aún se pueden mejorar y conocer en mayor profundidad las propiedades mecánicas y electroquímicas de estos supercondensadores. Las líneas de trabajo futuro propuestas son:

- La optimización del recubrimiento de las FC y su proceso de fabricación mediante el ajuste de otros contenidos de Tritón y nanopartículas, el uso de otro tipo de nanopartículas consiguiendo orientarlas para alcanzar mayor superficie específica y mayores tiempos de secado (puede que no se haya eliminado todo el agua presente y por ello se generen problemas de mala intercara).
- La optimización del electrolito para obtener una mejora de la temperatura de transición vítrea sin comprometer la conductividad iónica ni las propiedades mecánicas, mediante el ajuste del contenido de líquido iónico EMITSFI y de nanopartículas de TiO₂ o usando otro tipo de nanopartículas, de líquido iónico y resinas base.
- Explorar la fabricación de laminados de mayor número de capas y con diferentes configuraciones con la finalidad de fabricar un prototipo de vehículo eléctrico donde parte de su estructura sea un supercondensador multifuncional.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Price Waterhouse Coopers. “*Sustainable Development Goals Reporting Challenge*” (2018).
- [2] Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, “*Estrategia europea a favor de la movilidad de bajas emisiones*” Bruselas, COM (2016) 501.
- [3] Ministerio de fomento del Gobierno de España. “*Informe anual del observatorio del transporte y la logística en España 2017*” (2018).
- [4] European Commission. “*Joint impact assessment on the package of Implementation measures for the EU's objectives on climate change and renewable energy for 2020*”, Brussels, SEC (2008) 85/3.
- [5] Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. “*La visión estratégica europea a largo plazo de una economía próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra*”. Bruselas, COM (2018) 773.
- [6] Leif Asp, Emile Greenhalgh. “*Multifunctional structural battery and supercapacitor composites*”. Multifunctionality of Polymer Composites (2015) 619-661.
- [7] H Budde-Meiwes, J Drillkens, B Lunz, J Muennix, S Rothgang, J Kowal. “*A review of current automotive battery technology and future prospects*” Journal of automobile engineering, Proceedings of the Institution of Mechanical Part D. 227(5), (2013) 761–76.
- [8] A Yu, V Chabot, J Zhang. “*Electrochemical supercapacitor for energy storage and delivery. fundamentals and applications*” CRC Press. Taylor & Francis Group (2013).
- [9] SI Zaharaddeen, C Subramani and SS Dash. “*A brief review on electrode materials for supercapacitor*” International Journal of Electrochemical Science, 11 (2016) 10628-10643.
- [10] R Miller, P Simon. “*Materials science-electrochemical capacitors for energy management*” Science, 321 (2008) 651-652.
- [11] BE Conway. “*Electrochemical supercapacitors- scientific fundamentals and technological applications*” Kluwer Academic/Plenum, New York (1999).
- [12] A. Ureña Fernández. “*Los materiales compuestos: estado actual y perspectivas de futuro*” Ministerio de España de Industria, Turismo y Comercio. Barcelona (2008)
- [13] N Shirshova, H Qian, MSP Shaffer, JHG Steinke, ES Greenhalgh, PT Curtis, A Kucernak, A Bismarck. “*Structural composite supercapacitors*” Composite Part a Applied Science and Manufacturing, 46 (2013) 96–107.
- [14] <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/volvo-desarrolla-concepto-baterias-vehiculos-electricos/20131107163117006300.html>
- [15] C González, JJ Vilatela, JM Molina-Aldareguía, CS Lopes, J LLorca. “*Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends*” Progress in Materials Science, 89 (2017) 194-251.
- [16] J Di, X Zhang, Z Yong, Y Zhang, D Li, R Li et al. “*Carbon-nanotube fibers for wearable devices and smart textiles*” Advanced Materials, 28 (2016) 10529-10538.

- [17] H Qian, AR Kucernak, ES Greenhalgh, A Bismarck, MSP Shaffer. "Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fiber fabric" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 6113-6122.
- [18] JF Snyder, EL Wong, CW Hubbard. "Evaluation of commercially available carbon fibers, fabrics, and papers for potential use in multifunctional energy storage applications" *Journal of the Electrochemical Society*. 156 (2009) A215-A224.
- [19] F Meng, J Zhao, Y Ye, X Zhang, Q Li. "Carbon nanotube fibers for electrochemical applications: effect of enhanced interfaces by an acid treatment" *Nanoscale* 4 (2012) 7464-7468.
- [20] Q Zhang, X Xu, H Li, G. Xiong, H Hu, TS Fisher. "Mechanically robust honeycomb graphene aerogel multifunctional polymer composites" *Carbon*, 93 (2015) 659–670.
- [21] A del Bosque. "Desarrollo y optimización de electrolitos sólidos poliméricos para supercondensadores multifuncionales" Trabajo fin de grado de ingeniería de materiales. Universidad Rey Juan Carlos (2019).
- [22] N Shirshova, A Bismarck, ES Greenhalgh, P Johansson, G Kalinka, MJ Marczewski, MSP Shaffer and M Wienrich. "Composition as a Means To Control Morphology and Properties of Epoxy Based Dual-Phase Structural Electrolytes" *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (49) (2014) 28377-28387
- [23] A Javaid. "Structural Polymer Composites for Energy Storage Devices". Doctor of Philosophy. Department of Chemical Engineering & Chemical Technology, Imperial College London. (2012).
- [24] A Javaid A, KKC Ho, A Bismarck, MSP Shaffer, JHG Steinke, ES Greenhalgh. "Multifunctional structural supercapacitors for electrical energy storage applications". *Journal of Materials Chemistry*, 48 (2014) 1409-1416.
- [25] H Qian, AR Kucernak, ES Greenhalgh, A Bismarck, MSP Shaffer. "Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 6113-6122.
- [26] ES Greenhalgh, J Ankersen, L Asp, A Bismarck., Q Fontana, M Houle, M Wienrich. "Mechanical, electrical and microstructural characterisation of multifunctional structural power composites" *Journal of Composite Materials*, 49 (2015) 1823–1834.
- [27] ES Greenhalgh, N Shirshova, A Kucernak, MSP Shaffe, R Teixeira, A Bismarck, M Kireitseu, R Shelton. "Recent advances in structural supercapacitors for transport applications" 20th International Conference on Composite Materials Copenhagen, 19-24th 2015.
- [28] JF Snyder, E Gienger & E Wetzel. "Performance metrics for structural composites with electrochemical multifunctionality" *Journal of Composite Materials*, 49(15) (2015) 1835–1848.
- [29] BK Deka, A Hazarika, J Kim, YB Park, HW Park. "Multifunctional CuO nanowire embodied structural supercapacitor based on woven carbon fiber/ionic liquid–polyester resin" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87 (2016) 256-262.
- [30] N Muralidharan, E Teblum, A Westover, D Schauben, A Itzhak, M Muallem, GD Nessim, CL Pint et al. "Carbon Nanotube Reinforced Structural Composite Supercapacitor" *Scientific reports*, 8(1), (2018) 17662.

- [31] A Javaid & M Irfan. “*Multifunctional structural supercapacitors based on graphene nanoplatelets/carbon aerogel composite coated carbon fiber electrodes*”. Materials Research Express (2019).
- [32] BK Deka, A Hazarika, J Kim, YB Park, HW Park. “*Bimetallic copper cobalt selenide nanowire-anchored woven carbon fiber-based structural supercapacitors*” Chemical Engineering Journal, 355 (2019) 551-559.
- [33] <https://www.mazdaoflodi.com/blog/mazda-i-eloop-technology-summary/>
- [34] <http://www.revistadelmotor.es/2013/10/21/volvo-revoluciona-uso-baterias.html>
- [35] ES Greenhalgh. “*Storage composite structural power storage for hybrid vehicles*” Final Publishable Summary Report. STORAGE/WP1/ICL/D1.4 (2013).
- [36] https://www.economiadigital.es/tecnologia-y-tendencias/coches-electricos-que-almacenan-la-electricidad-en-la-carroceria_584663_102.html
- [37] S Shi, C Xu, C Yang, J Li, H Du, B Li, F Kang. “*Flexible supercapacitors*” Particuology, 11 (4) (2013) 371-377.
- [38] Y Han, Y Ge, Y Chao, C Wang, GG Wallace. “*Recent progress in 2D materials for flexible supercapacitors*” Journal of Energy Chemistry, 27 (1) (2018) 57-72.
- [39] J Xing, P Tao, Z Wu, C Xing, X Liao, S Nie. “*Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors*” Carbohydrate Polymers, 207 (2019) 447-459.
- [40] Y Hou, K Taniguchi, L Maily, SS Wang. “*Vacuum-assisted resin infusion molding (varim) processing for thick-section composite laminates in wind turbine blades*” American Society for Composites 2012-Twenty-Seventh Technical Conference (2012).
- [41] K Zhang, Y Gu, M li, Z Zhang. “*Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding*” Materials & Design, 54 (2014) 624-631.
- [42] JK Liker. “*Las claves del éxito de Toyota: 14 principios de gestión del fabricante más grande del mundo*” McGraw-Hill (2016).
- [43] C Mallo, MA Jiménez. “*Contabilidad de costes*”. Pirámide (2000).
- [44] MR Gude, SG Prolongo, T Gómez-del Río, A Ureña. “*Mode-I adhesive fracture energy of carbon fibre composite joints with nanoreinforced epoxy adhesives*” International Journal of Adhesion and Adhesives, 31 (7), (2011) 695-703.