

# Bienvenid@s

# WEBINAR





**#WebinarsAEMAC**



**Dra. MAIALEN CHAPARTEGUI**  
TECNALIA

*“BUCKYPAPERS” – láminas continuas de nanotubos de carbono para  
el desarrollo de nuevos productos basados en nanomateriales*

24 de febrero 2021, 17:00 (Madrid, GMT+2)

# Plataforma Materiales Multifuncionales (División Industria y Transporte)

- ✓ Desarrollamos estructuras y sistemas poliméricos.
- ✓ Combinación de disciplinas y competencias en ingeniería y materiales, fabricación de composites, superficies y tecnologías de unión.
- ✓ Materiales que incorporan nuevas propiedades y ofrecen prestaciones mejoradas.



# “BUCKYPAPERS” – láminas continuas de nanotubos de carbono para el desarrollo de nuevos productos basados en nanomateriales



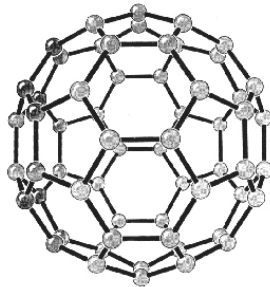
# “BUCKYPAPERS” – láminas continuas de nanotubos de carbono para el desarrollo de nuevos productos basados en nanomateriales

## Índice

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| INTRODUCCION                           | 07 |
| FABRICACION                            | 14 |
| LINEAS DE INVESTIGACION / APLICACIONES | 19 |
| TRABAJO FUTURO / OPORTUNIDADES         | 37 |

## ¿Qué es un “buckypaper”?

En 1985, los investigadores Curl, Kroto y Smalley (Premio Nobel de Química en 1996) identificaron una molécula esférica constituida por 60 átomos de carbono. Debido a que su forma se asemejaba a un balón de fútbol o a las cúpulas geodésicas diseñadas por el arquitecto Richard Buckminster “Bucky” Fuller, esta molécula fue nombrada como “buckminsterfullerene” o “buckyball”.



Modelo de la estructura  $C_{60}$ . (Acc. Chem. Res., Vol. 25, No. 3, 1992)



Photo from the Nobel Foundation archive.  
Robert F. Curl Jr.



Photo from the Nobel Foundation archive.  
Sir Harold W. Kroto



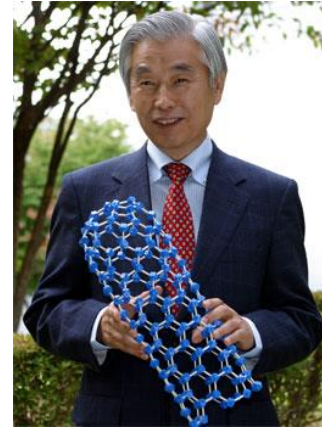
Photo from the Nobel Foundation archive.  
Richard E. Smalley

Ganadores del Premio Nobel de Química 1996

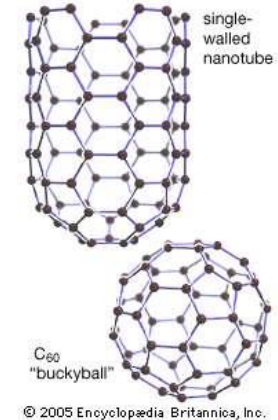
El descubrimiento de este primer fullereno abrió un campo completamente nuevo de investigación con aplicaciones prácticas en diversos ámbitos como ciencia de materiales, electrónica y nanotecnología.

## ¿Qué es un “buckypaper”?

En 1991, Sumio Iijima (NEC Corporation, Japan) descubrió fullerenos de carbono con geometría tubular, que fueron nombrados como “buckytubes” o nanotubos de carbono, contribuyendo así a la continuación y ampliación de los estudios iniciados por Smalley y otros investigadores en el campo de los fullerenos y sus aplicaciones.



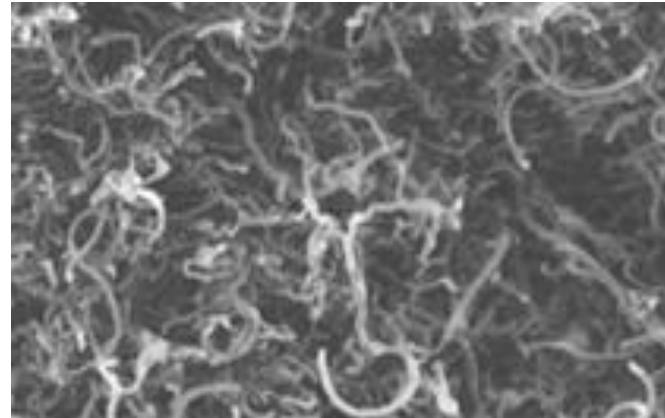
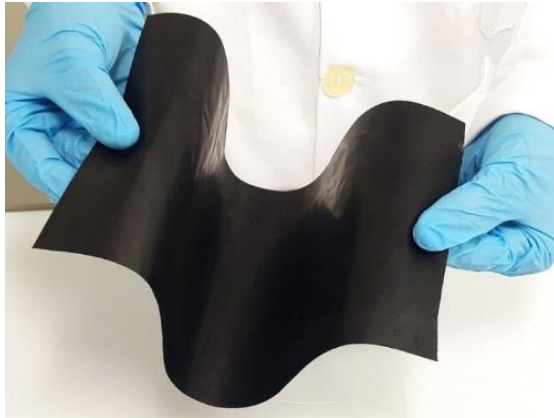
Dr. Sumio Iijima  
(NEC Corporation, Japan)



En 1998, Richard Smalley y su grupo filtraron suspensiones de nanotubos de carbono para obtener láminas planas para realizar varios ensayos. Estas láminas de nanotubos de carbono fueron nombradas como **“buckypapers”**.

## ¿Qué es un “buckypaper”?

Los “Buckypapers” (BP) son láminas ligeras y flexibles constituidas por nanotubos de carbono (CNT) que están interconectados mediante fuerzas de Van der Waals



# ¿Cuáles son sus principales propiedades y ventajas?

## ***Características generales:***

- Alta conductividad eléctrica
- Area superficial grande
- Flexibilidad
- Compatibilidad con otros materiales (metales, polímeros, etc.)
- Porosidad nanométrica
- Fabricación escalable

*El “buckypaper” permite obtener las propiedades inherentes a la escala nanométrica de los CNT pero a escala macroscópica, evitando así los problemas de manejo y procesamiento de los nanomateriales.*

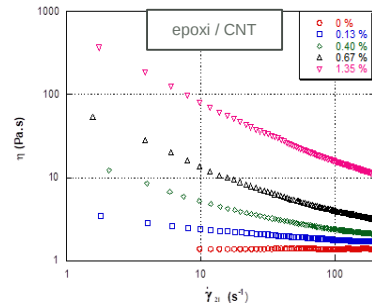
# ¿Cuáles son sus principales propiedades y ventajas?

## Integración en materiales compuestos:

Integración de CNTs en forma de “bulk” (adición de CNT en polvo a la resina):



- Aumento de viscosidad de la resina
- Efecto “filtro”



(infusión lateral)

- Reaglomeración durante el curado

**Limitado a bajos contenidos de CNT**

## ¿Cuáles son sus principales propiedades y ventajas?

### *Integración en materiales compuestos:*

Integración de CNTs en forma de BUCKYPAPER:

- ✓ Introducción de altos contenidos de CNT de forma localizada
- ✓ Facilidad de integración en los procesos habituales de fabricación de composites
- ✓ Dimensiones / formato más adecuado para la escala industrial
- ✓ Reducción de peso en comparación con soluciones metálicas
- ✓ Mejora de las propiedades eléctricas
- ✓ Nuevas opciones de diseño



**BUCKYPAPERS: integración de nanomateriales en materiales compuestos de forma fácil y manejable**

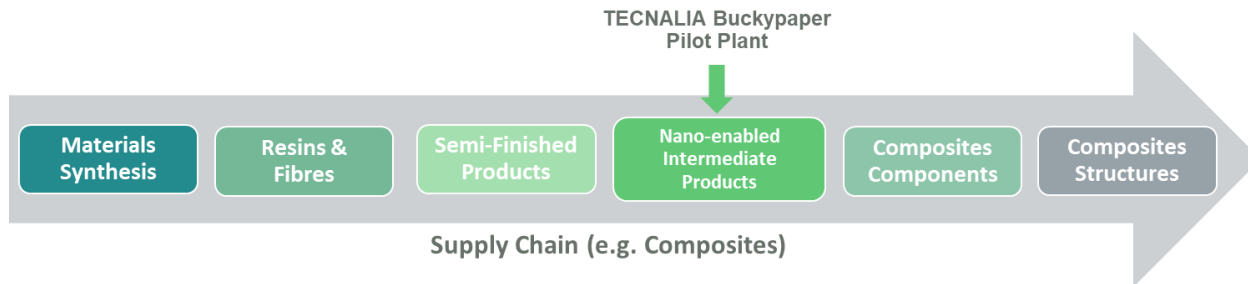
# Desarrollo de Buckypapers en Tecnalia - Motivación

**Materiales compuestos – propiedades insuficientes:** menor conductividad térmica y eléctrica en comparación con los metales,...



**Nanomateriales –** propiedades interesantes para nuevos desarrollos tecnológicos:

- ✓ Mejora de propiedades en productos existentes
- ✓ Creación de tecnologías nuevas
- × Dificultades para la implementación en la industria



# Fabricación a escala de laboratorio

## Método de fabricación: FILTRACIÓN

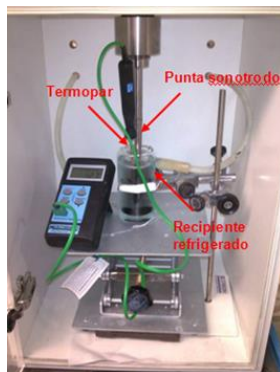
Dispersión de  
CNTs en agua



Filtración con  
vacío



Formación del  
Buckypaper



$\Phi=75\text{mm}$



$\Phi=245\text{mm}$

# Escalado de laboratorio a planta piloto

Diseño y construcción de una planta piloto – Fabricación en continuo



Módulo de  
filtración / lavado

Módulo de  
secado



# Fabricación en planta piloto

## Características de la planta piloto:

- Proceso de filtración con vacío – filtración de dispersiones acuosas a través de una membrana polimérica
- Modos de filtración: estático, a pasos o continuo
- Dimensiones del rollo de BP: longitud  $\leq 100$  m, anchura  $\leq 300$  mm
- Sensores para monitorización en línea y Control de Calidad



***Planta piloto única en Europa para fabricación de BP mediante filtración con vacío***

# Fabricación en planta piloto

## Seguridad y Salud Ocupacional

### ➤ Medición de la emisión de CNTs al aire en varios escenarios:

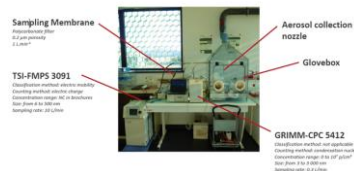
#### • Planta piloto – fabricación



#### • Integración de BP durante el proceso de fabricación del composite

#### • Mecanizado

#### • Manipulación de BP



| PLATFORM facility | Partner    | Sample | Location  | BK         | SO | EX | OC/EC | SEM | P | Q    | t | V    | C  |
|-------------------|------------|--------|-----------|------------|----|----|-------|-----|---|------|---|------|----|
| PPL1              | Bucypapers | 1      | PPL1-BK01 | Drying     |    |    |       | <1  | 4 | 2,52 |   | 0,00 | <1 |
|                   |            | 2      | PPL1-SO01 | Drying Up. |    |    |       | <1  | 4 | 2,52 |   | 0,00 | <1 |
|                   |            | 3      | PPL1-SO03 | Drying Up. |    |    |       |     | 3 | 2,52 |   | 0,00 |    |

| Tarea                              | Concentración de partículas – valor máximo (p/cm3) * |
|------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Sacar la muestra del embalaje      | 13                                                   |
| Manipulación (arrugar, doblar,...) | <5                                                   |
| Corte con tijeras                  | 87                                                   |
| Corte con cuchilla / bisturí       | 25                                                   |
| Manipulación de piezas cortadas    | 17                                                   |
| Re-embalaje                        | <10                                                  |

\* Nivel de partículas (de entre 5 – 350 nm) en el aire: 10000 p/cm3

emisiones nulas / muy bajas

# Fabricación en planta piloto - Propiedades del Buckypaper

Propiedades del Buckypaper de CNT fabricado en la planta piloto de TECNALIA:

Parámetros clave del proceso:

- Velocidad de avance de la línea
- Nivel de vacío
- % CNT de la dispersión

Propiedades de BP controlables durante el proceso:

- Gramaje
- Espesor
- Porosidad

Modificaciones adicionales del producto en base a la selección de la materia prima



| Propiedad                                | Valor        |
|------------------------------------------|--------------|
| Composición                              | MWCNT (100%) |
| Gramaje (g/m <sup>2</sup> )              | 20 – 60      |
| Espesor (μm)                             | 20 – 100     |
| Porosidad (%)                            | 45 - 75      |
| Tamaño medio de poro (nm)                | 40 - 60      |
| Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) | 150          |
| Conductividad eléctrica (S/m)            | 8000         |
| Resistencia a tracción (MPa)             | 6.68 ± 0.8   |
| Resistencia a tracción (perforado) (MPa) | 4.45 ± 1.1   |
| Longitud máxima de rollo (m)             | 100          |
| Anchura máxima de rollo (mm)             | 300          |

## Líneas de investigación / Aplicaciones

- Mejora de propiedades eléctricas de estructuras de composite (para protección a impacto de rayo, etc.)
- Calentamiento resistivo (anti-/des- hielo para aeronáutica; curado y reparación de composites,...)
- Monitorización de salud estructural (estructuras sujetas a cargas cíclicas, avance de grietas,...)
- Barrera para protección al fuego
- Baterías y supercondensadores más eficientes

# Integración de BP en estructuras de composite

- Integración de BP en estructuras de composite **planas** y con **curvatura simple**, utilizando los procesos de fabricación habituales (Prepreg, RTM, Infusión,...) y **sin afectar negativamente a las propiedades mecánicas**.
- Validación de la integración del BP en composites a **escala industrial**.

Demostrador Aeronáutica:  
fuselaje (2mx2m)



FIDAMC

Demostrador Automoción: capó del FIAT Panda  
(1430mm x 820mm x 130mm)



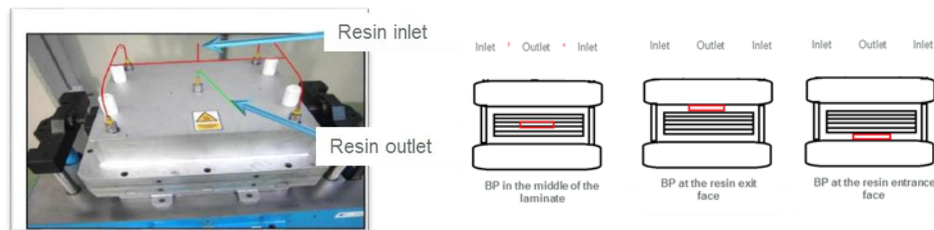
FIAT PANDA



carbures

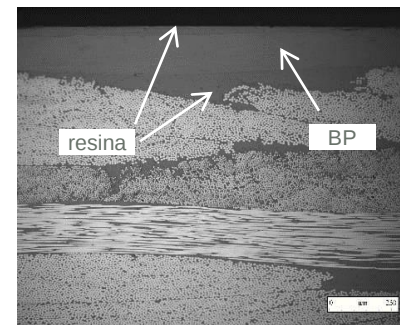
# BP para mejora de propiedades eléctricas

## Integración de BP en composite epoxi / fibra C (proceso RTM)



### Caracterización físico-química

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Volumen de huecos | < 2%  |
| Grado de curado   | > 95% |



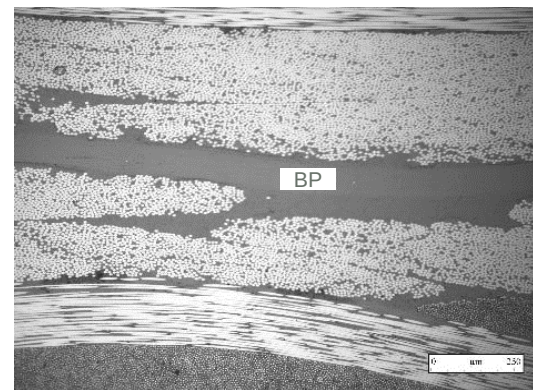
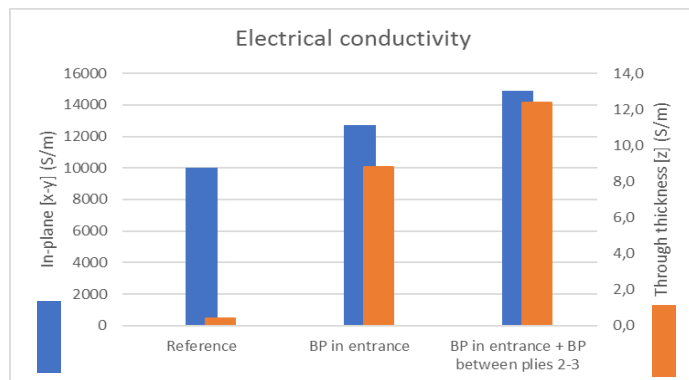
BP en la entrada de la resina

| Configuración del laminado                 | T <sub>g</sub> (°C) | CAI (MPa) | ILSS (MPa) |
|--------------------------------------------|---------------------|-----------|------------|
| Referencia (sin BP)                        | 207 ± 1             | 206 ± 5   | 57.9 ± 2.2 |
| BP en la entrada de la resina              | 212 ± 2             | 210 ± 5   | 55.2 ± 5.4 |
| BP en la salida de la resina               | 210 ± 0             | -         | 57.5 ± 2.2 |
| BP en el medio                             | 207 ± 1             | -         | 57.6 ± 2.8 |
| BP (entrada de la resina) + BP (capas 2-3) | -                   | 206 ± 11  | 57.5 ± 2.3 |

- La introducción del BP no afecta a la T<sub>g</sub> ni al grado de curado.
- El análisis microestructural muestra bajo contenido de huecos y buena integración del BP
- Las propiedades de ILSS y CAI no se ven afectadas por la introducción del BP

# BP para mejora de propiedades eléctricas

## Integración de BP en composite epoxi / fibra C (proceso RTM)



BP en el medio

La conductividad eléctrica aumenta en las dos direcciones (XY-plano y Z-espesor)

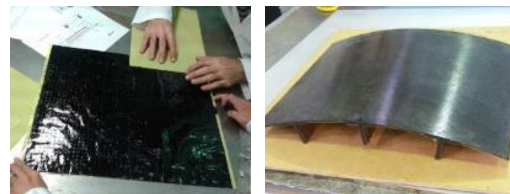
- XY-plano =  $\uparrow$  50%
- Z-espesor =  $\uparrow$  1400%

Expansión del BP al infiltrarse con resina  $\rightarrow$  mejora del contacto con las fibras de C  $\rightarrow$  mejora de la conductividad eléctrica en Z

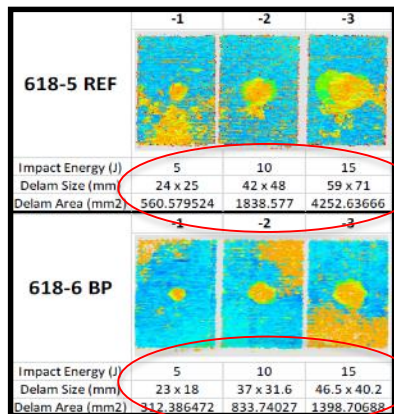
# BP para mejora de propiedades eléctricas – protección al rayo

## Integración de BP en composite epoxi / fibra C (proceso INFUSION)

- Panel de referencia: epoxi / fibra C
- Panel basado en BP: epoxi + 0,1 wt.% CNT / fibra C / BP en la superficie superior

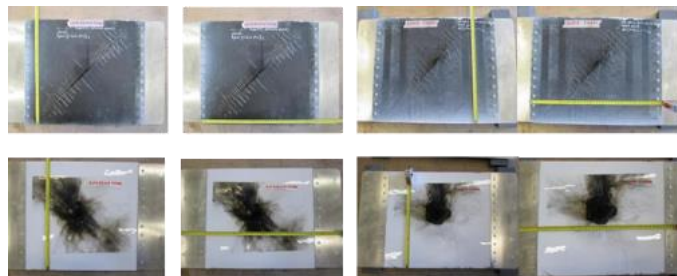


### ➤ Propiedades mecánicas (CAI)



| Energía de impacto (J) | % reducción área delaminación (inc. BP) |
|------------------------|-----------------------------------------|
| 5                      | 44 %                                    |
| 10                     | 55 %                                    |
| 15                     | 67 %                                    |

### ➤ Ensayo de impacto de rayo (LST lightning strike test)



Panel de referencia

Panel basado en BP

Uso combinado de BP y resina dopada:

- 67% disminución del área de delaminación después del impacto (ensayo CAI)
- Mejora en la respuesta frente a impacto de rayo

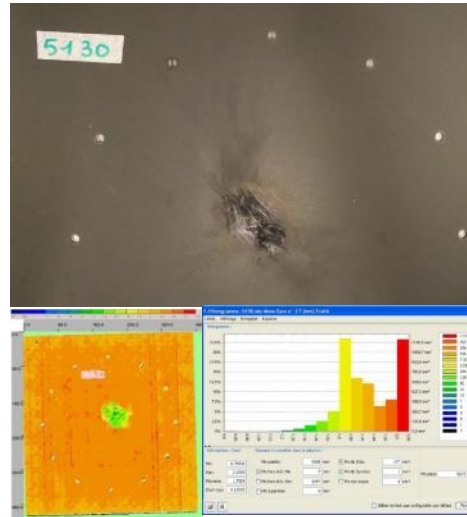
# BP para mejora de propiedades eléctricas – protección al rayo

## Integración de BP en composite epoxi / fibra C (proceso AUTOCLAVE)

### ➤ Ensayo de impacto de rayo (LST lightning strike test)

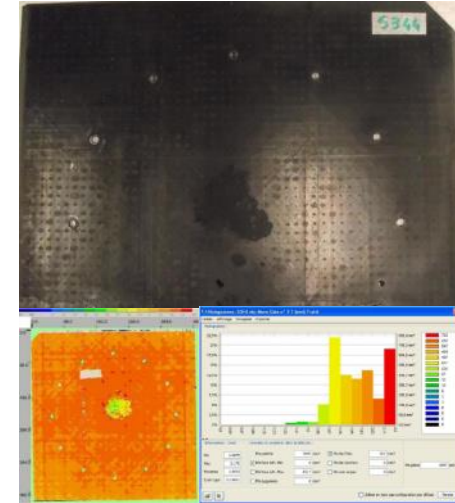
- Panel de referencia: prepreg CFRP
- Panel basado en BP: prepreg CFRP + BP en la superficie superior

Incorporación de BP en la superficie:  
**25% disminución del área dañada**  
después del impacto de rayo



Panel de referencia (500x500 mm)

Area dañada: 5273 mm<sup>2</sup>



Panel basado en BP (500x500 mm)

Area dañada: 3997 mm<sup>2</sup>

# BP para calentamiento resistivo (efecto Joule)

## Des-hielo de estructuras de material compuesto para aeronáutica

Requerimientos de los sistemas electrotérmicos de protección al hielo utilizados en aeronáutica:

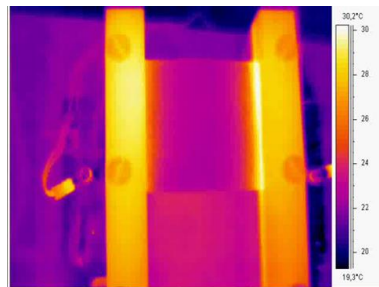
| Des-hielo | Anti-hielo  |             |
|-----------|-------------|-------------|
|           | Evaporativo | Running-Wet |
| 2 – 10 °C | 32 – 77 °C  | 2 – 10 °C   |

•  $P_{\max} \sim 5 \text{ W/cm}^2$

•  $V_{\max} \sim 115 \text{ V}$

(Fuente: Validation of NASA Thermal Ice Protection Computer Codes, AIAA-97-0049)

### ➤ Ensayos electrotérmicos (T ambiente):



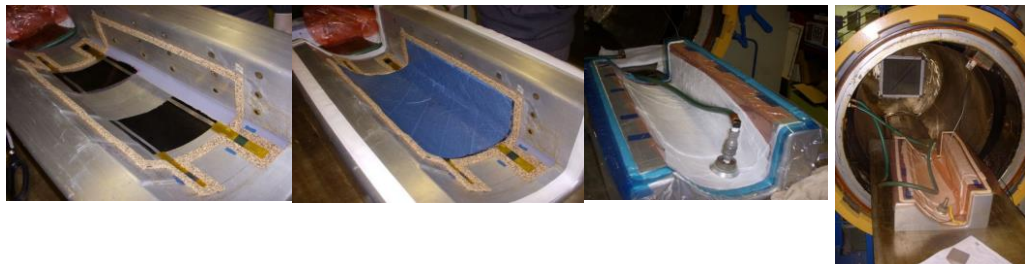
|                                      | Epoxy/<br>1 wt.% CNT | Epoxy/<br>buckypaper | Benzoxazine/<br>buckypaper |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| Power density P (W/cm <sup>2</sup> ) | 0.04                 | 0.04                 | 0.75                       |
| Current I (A)                        | 0.001                | 0.7                  | 3                          |
| Voltage V (V)                        | 950                  | 2.9                  | 12                         |
| T max (°C)                           | 42                   | 35                   | 155                        |

Resultados prometedores con nanocompuestos basados en BPs

# BP para calentamiento resistivo (efecto Joule)

## Des-hielo de estructuras de material compuesto para aeronáutica

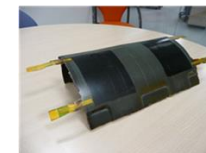
### ➤ Fabricación de prototipos:



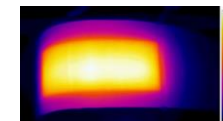
### ➤ Ensayos electro térmicos (T ambiente):



ICARO AERNNOVA prototype



LAYSA prototype



$I=3A$ ;  $V=46.5V$  ( $0.8 W/cm^2$ )

### ➤ Ensayos electro térmicos (túnel de hielo):

$-2\text{ }^{\circ}C \leq T \leq -15\text{ }^{\circ}C$  (Test temperature)

$0.3\text{ g/m}^3 \leq LWC \leq 0.7\text{ g/m}^3$  (Liquid Water Content)

$1.04\text{ A} \leq I \leq 8.14\text{ A}$

$1.7\text{ V} \leq V \leq 17.8\text{ V}$

$P \sim 2\text{ W/cm}^2$

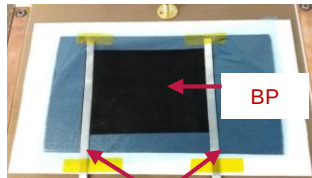
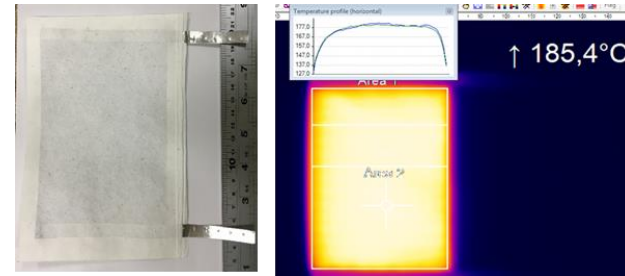
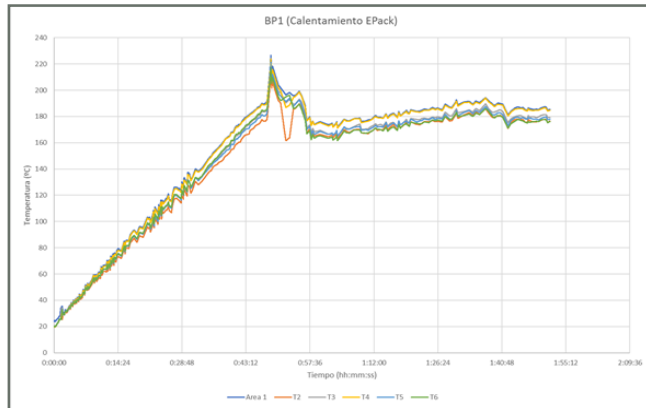


Universidad de Cranfield – Ensayo de túnel de hielo

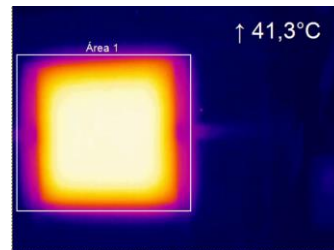
Eliminación satisfactoria del hielo de la superficie

# BP para calentamiento resistivo (efecto Joule)

## BP como capa calefactora - reparación / curado de composites



Electrodos



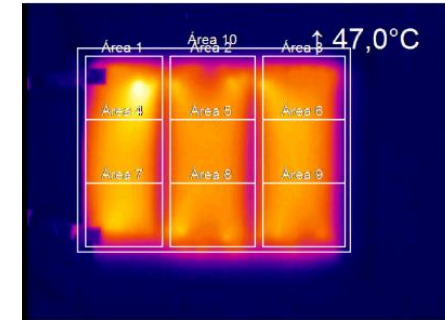
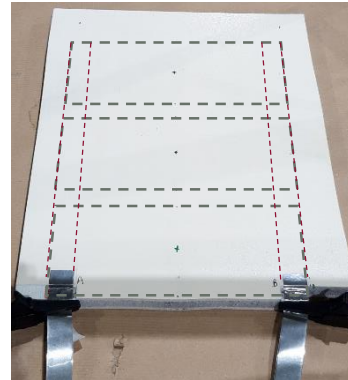
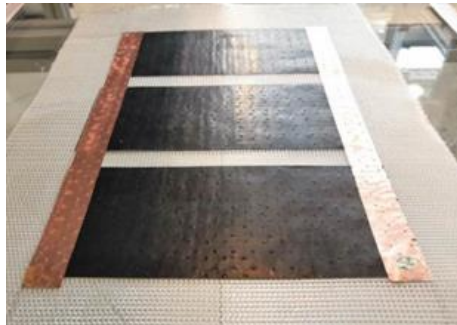
### Ventajas de la capa calefactora de BP:

- Calentamiento uniforme
- Capacidad de proporcionar el ciclo de T necesario para el curado de composites a alta T
- Flexibilidad
- Bajo peso
- Funcionalidad adicional: sensor para monitorización de daños (SHM)

## BP para calentamiento resistivo (efecto Joule)

BP como capa calefactora – calentamiento del interior de vehículos

Integración de BP en laminados de composite de fibra de vidrio (proceso INFUSION)



# BP como sensor para Monitorización de Salud Estructural (SHM)

**Buckypaper:** red eléctrica susceptible a deformaciones o discontinuidades →  
SENSOR piezorresistivo



Variación en resistencia eléctrica



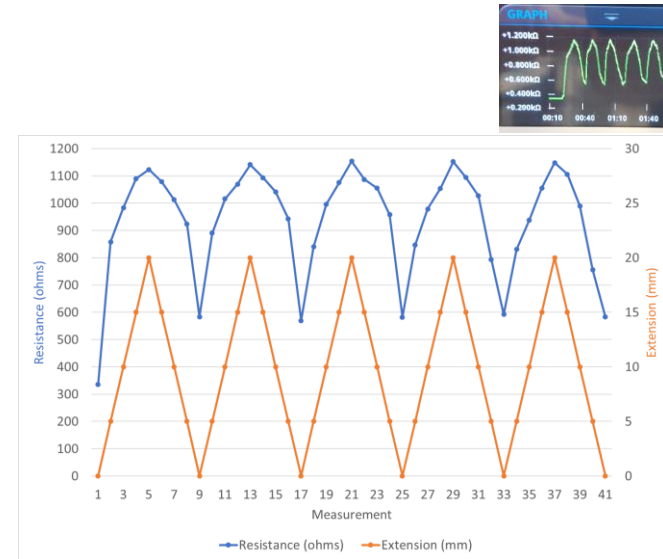
Detección, localización y cuantificación



DAÑO

# BP como sensor para Monitorización de Salud Estructural (SHM)

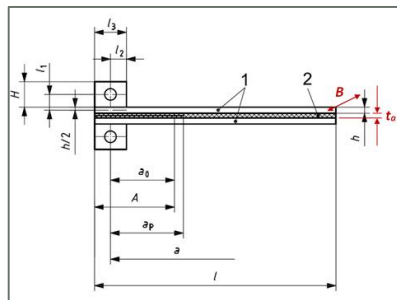
Medición de la resistencia eléctrica durante ciclos de deformación mecánica -  
ciclos de carga / descarga en modo tracción:



# BP como sensor para Monitorización de Salud Estructural (SHM)

## Uso del BP para monitorizar el avance de grieta en uniones adhesivas

Ensayo de Modo I ( $G_{IC}$ )



Norma de ensayo: **ISO-25217**

Dimensiones:

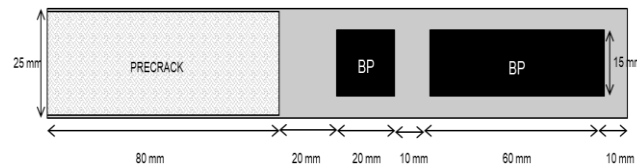
Longitud (l): 200 mm

Ancho (B): 25 mm

Espesor sustratos (h): 2-3 mm

Pre-crack (A): 60-90 mm (según adhesivo)

Espesor adhesivo ( $t_a$ ): 0,5-2,0 mm (según adhesivo)



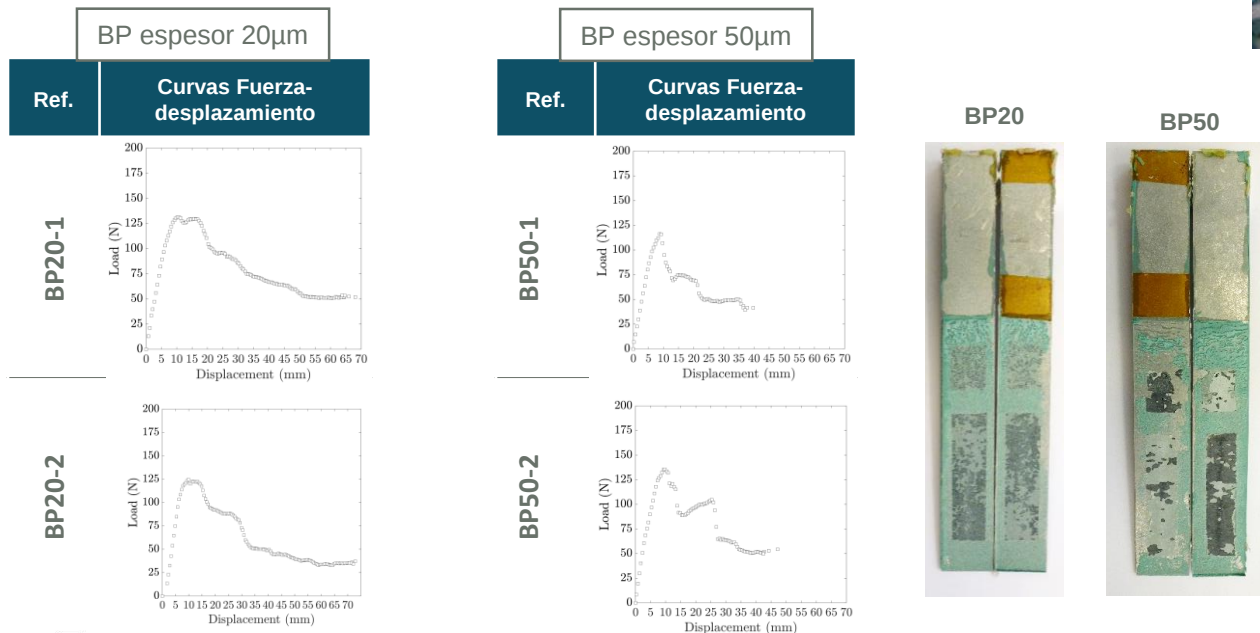
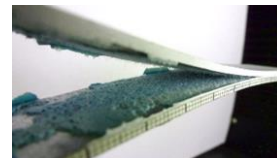
Probetas fabricadas:

- sólo adhesivo: Referencia
- adhesivo + BP (50 micras)
- adhesivo + BP (20 micras)

# BP como sensor para Monitorización de Salud Estructural (SHM)

## Uso del BP para monitorizar el avance de grieta en uniones adhesivas

Ensayo de Modo I ( $G_{IC}$ ) – ensayo mecánico

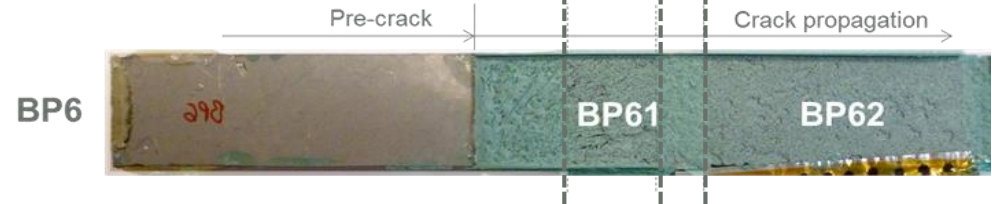
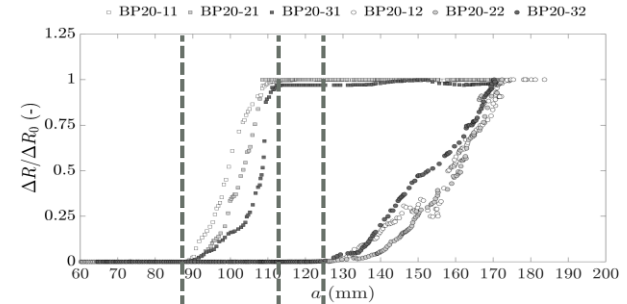
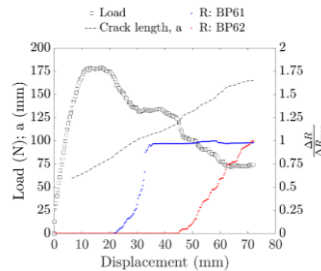
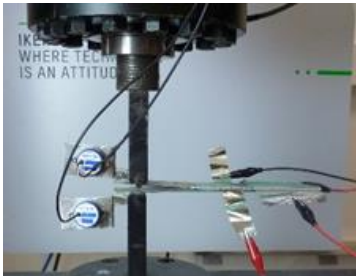


**Espesor de BP  
seleccionado: 20 micras**  
(crecimiento de grieta estable  
y rotura cohesiva)

# BP como sensor para Monitorización de Salud Estructural (SHM)

## Uso del BP para monitorizar el avance de grieta en uniones adhesivas

Ensayo de Modo I ( $G_{IC}$ ) – ensayo electromecánico



El BP detecta y monitoriza el avance de grieta de una unión adhesiva durante el ensayo de  $G_{IC}$



# BP como barrera para protección al fuego

Prepreg epoxi / fibra de C formulado con aditivos retardantes al fuego – Integración del BP en la superficie superior del laminado

➤ Ensayo de Cono Calorimétrico (ISO 5660-1):

|                                                          | sin BP | con BP |       |
|----------------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| Tiempo para ignición (s)                                 | 31     | 43     | 40% ↑ |
| Tiempo para pérdida de masa del 70% (s)                  | 310    | 365    | 18% ↑ |
| Emisión de calor total (MJ/m <sup>2</sup> )              | 24.4   | 23.2   |       |
| Velocidad de emisión de calor (kW/m <sup>2</sup> )       | 20.89  | 20.06  |       |
| Pérdida de masa (g/m <sup>2</sup> )                      | 1501.7 | 1483.9 |       |
| Emisión de humos total (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ) | 437.1  | 359.5  | 18% ↓ |
| MARHE (kW/m <sup>2</sup> ) *                             | 63.4   | 55.6   | 12% ↓ |

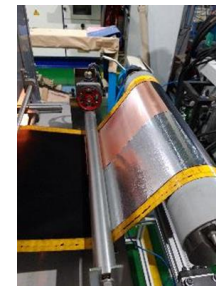
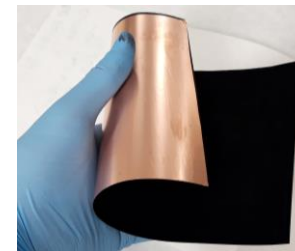
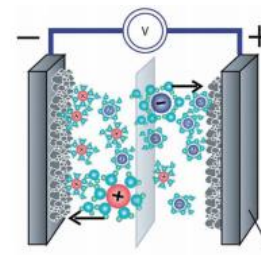


\* MARHE (Maximum Average Rate of Heat Emission) – requerimiento europeo para la industria del ferrocarril: ≤ 60 kW/m<sup>2</sup>

# BP para Baterías y Supercondensadores más eficientes

## Electrodos basados en BP para supercondensadores

- BPs propiedades interesantes para ser utilizados como **electrodos**:
  - Alta conductividad eléctrica
  - Area superficial grande para acumulación de cargas
  - Estructura porosa adecuada para mojado del electrolito y movilidad de los iones (poros con área superficial grande, poros internos interconectados regularmente)
- Combinación de BP con óxidos metálicos para aumentar la capacitancia del electrodo
  - BP (solo CNT): 225 mF/cm<sup>2</sup>
  - BP híbrido (CNT/MnO<sub>2</sub>): 475 mF/cm<sup>2</sup>
- La planta piloto de fabricación de BP permite unir la capa metálica de colector de corriente durante el proceso de fabricación del BP, sin necesidad de un proceso adicional



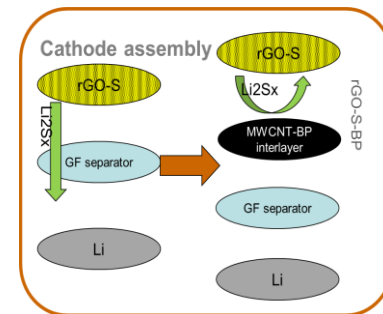
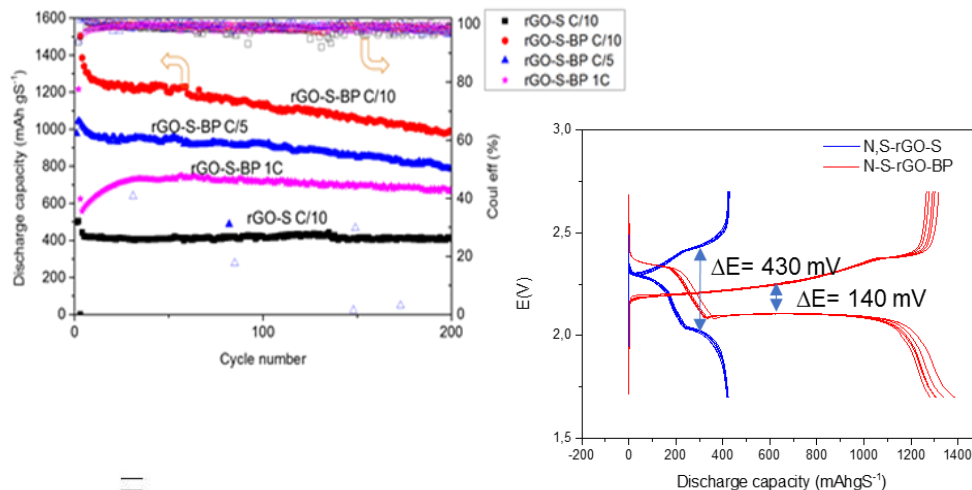
**Fabricación de BP / BP híbrido + colector de corriente en un único proceso**

# BP para Baterías y Supercondensadores más eficientes

## Intercara de BP para baterías de Li-S

Incorporación de una capa de BP para mejorar la resistencia a la migración de polisulfuros (polysulfide “shuttle effect”) – principal causa de deterioro de las baterías de Li-S

### ➤ Ensayos electroquímicos:



Introducción de una capa intermedia de BP:

- Incremento en la capacidad de descarga → **BP barrera eficiente frente a la migración de polisulfuros**
- Mejora de la eficiencia debido a la disminución de la polarización de los electrodos
- BP proporciona multifuncionalidad porque también actúa como colector de corriente

# Aplicaciones potenciales de Buckypapers de CNT



## Información de contacto

### Dra. Maialen Chapartegui

Plataforma de Materiales Multifuncionales

[maialen.chapartegui@tecnalia.com](mailto:maialen.chapartegui@tecnalia.com)

Telf: +34 667 119 608

ORCID ID: 0000-0002-7547-4070

Dra. Sonia Florez: [sonia.florez@tecnalia.com](mailto:sonia.florez@tecnalia.com)

Dr. Richard Seddon: [richard.seddon@tecnalia.com](mailto:richard.seddon@tecnalia.com)

Idoia Gaztelumendi: [idoia.gaztelumendi@tecnalia.com](mailto:idoia.gaztelumendi@tecnalia.com)

Aitor Irazusta: [aitor.irazusta@tecnalia.com](mailto:aitor.irazusta@tecnalia.com)

Dr. Francisco Fernandez: [francisco.fernandez@tecnalia.com](mailto:francisco.fernandez@tecnalia.com)

ESKERRIK ASKO  
GRACIAS  
THANK YOU  
MERCI



[blogs.tecnalia.com](https://blogs.tecnalia.com)



[www.tecnalia.com](https://www.tecnalia.com)