

Nanovláknenné materiály: technologie, aplikace a komercializace

Ing. Stanislav Petřík, CSc.

Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace
Technická univerzita Liberec
(stanislav.petrik@tul.cz)

Nafigate, a.s.
(stanislav.petrik@nafigate.com)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

AGENDA

TECHNOLOGIE

- Teoretické principy elektrospiningu
(tryskový vs. beztryskový)
- Technická realizace
- Alternativní technologie

APLIKACE

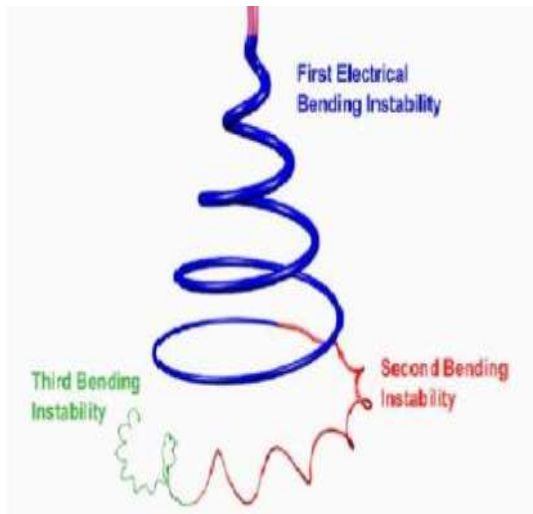
- Aplikační oblasti - potenciál
- Příklady komerčních aplikací
- Nanovlákná pro konverzi a uchovávání energie

KOMERCIALIZACE

- Globální spolupráce
- Projekt NAFIGATE

THEORETICAL BACKGROUND

- Dominant mechanism: whipping elongation



a



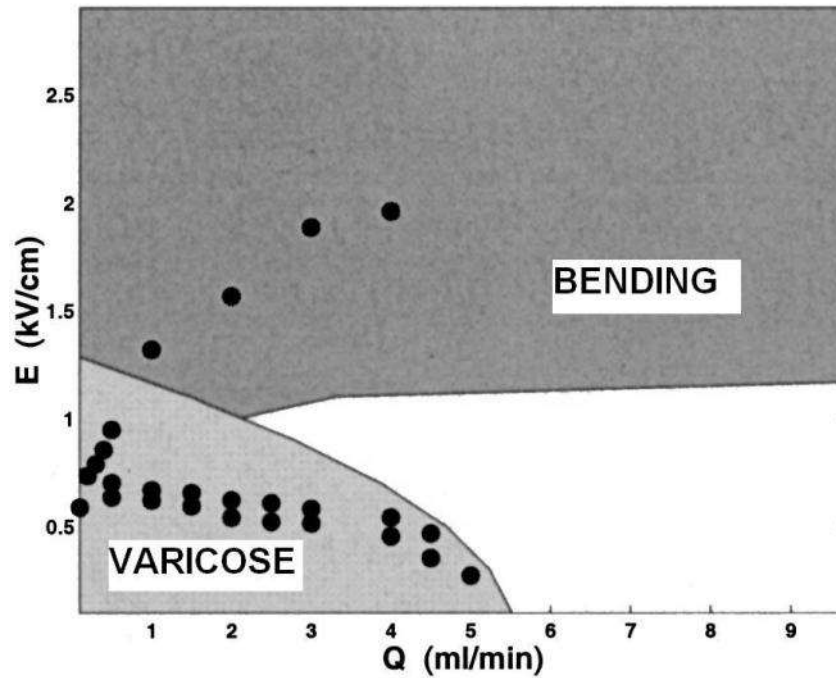
b

The path of an electrospinning jet (a – schematic, b – stroboscopic photograph)

(Courtesy of Darrell Reneker, University of Akron)

THEORETICAL BACKGROUND

- Electrohydrodynamic model (Hohman et al.)

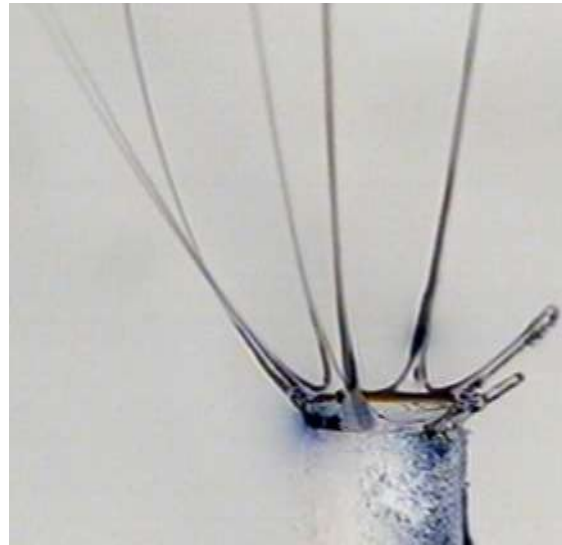


Operating diagram for a PEO jet

(Courtesy of Greg Rutledge, MIT)

THEORETICAL BACKGROUND

- Free liquid surface electrospinning



- Open nonlinear system
- Self-organization

(Courtesy of O. Jirsak et.al., TU Liberec)

THEORETICAL BACKGROUND

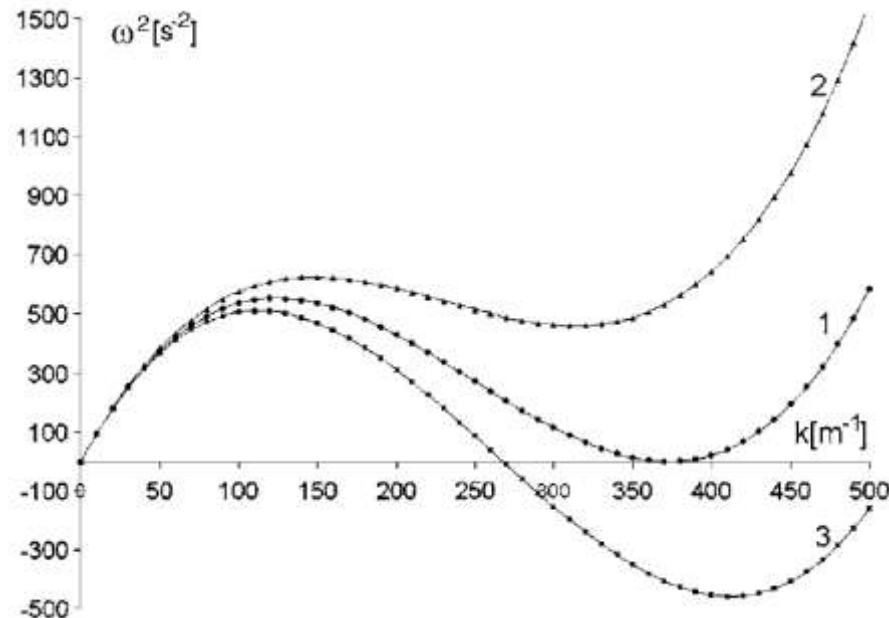
- Mechanism of multi-jet generation (Lukas et al.)

Euler's equation

$$\nabla \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial t} + p \right) = 0$$

Dispersion law

$$\omega^2 = (\rho g + \gamma k^2 - \varepsilon E_0^2 k) \frac{k}{\rho}$$



THEORETICAL BACKGROUND

- Mechanism of multi-jet generation (Lukas et al.)

Liquid surface wave

$$\xi = Ae^{qt} \exp(ikx)$$

Critical electric field

$$E_c = \sqrt[4]{4\gamma\rho g/\epsilon^2}$$

Critical (initial) spacing of jets

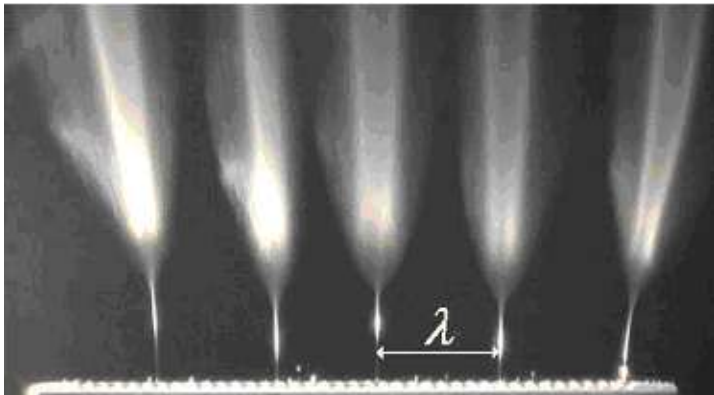
$$\lambda_c = 2\pi/k_c = 2\pi a$$
$$a = \sqrt{\gamma/\rho g}$$

Spacing of jets („wavelength“)

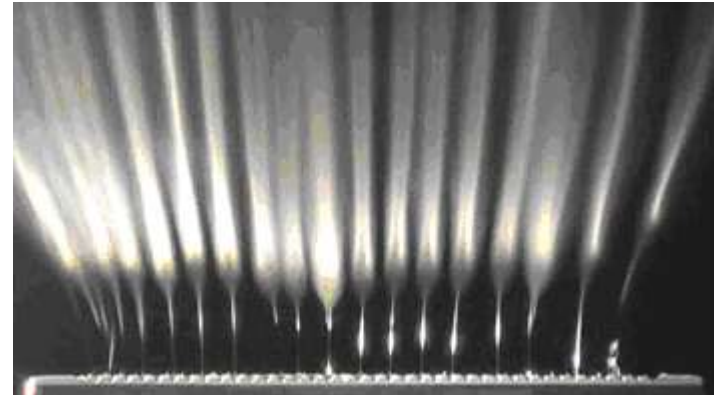
$$\lambda = 12\pi\gamma/[2\epsilon E_0^2 + \sqrt{(2\epsilon E_0^2)^2 - 12\gamma\rho g}]$$

THEORETICAL BACKGROUND

- Mechanism of multi-jet generation



a



b

Free liquid surface electrospinning of Polyvinylalcohol at 32 kV (a) and 43 kV (b)

(Courtesy of David Lukas, Technical University of Liberec)

TECHNICAL REALIZATION

Elmarco's Nanospider™ technology allows nanofibers to be produced on an industrial scale for a number of applications. Supported by a broad patent suite, Nanospider™ is a high voltage, free liquid surface electrospinning process.

The Nozzle-Less Technology

Rotating drum is dipped into a bath of liquid polymer.

Thin layer of polymer is carried on the drum surface and exposed to a high voltage electric field.

When the voltage exceeds the critical value E_c , a number of electrospinning jets are generated .



PRODUCTION:

Nozzle vs. Nozzle-Less



Nozzle



Nanospider™

Production variable	Nozzle	Nozzle-Less
Mechanism	Needle forces polymer downwards. Drips and issues deposited in web.	Polymer is held in bath, even distribution is maintained on electrode via rotation.
Hydrostatic pressure	Production variable – required to be kept level across all needles in process.	None.
Voltage	5 – 20 kV	30 – 120 kV
Taylor cone separation	Defined mechanically by needle distances.	Nature self-optimizes distance between Taylor cones.
Polymer concentration	Often 10% of solution.	Often 20% or more of solution.
Fiber diameters	80, 100, 150, 200, 250 and higher. Standard deviation likely to vary over fiber length.	80, 100, 150, 200, 250 and higher. Standard deviation of +/- 30%.

Production Methods

	Extrusion		Electrospinning	
Sub-type	Fine hole	Islets-in-the-sea	Nozzle	Nozzle-Less
Description	Fine fiber meltblown process, melted polymer is forced through small holes	Polymer blends are extruded through thicker holes, then separated afterwards, often hydro-entangled	Solvent polymers are forced through a needle and formed through an electrostatic field	Electrostatic field is used to form fibers but is formed without needles using higher voltage on roller-electrodes
Voltage	na	na	5 – 20 kV	30 – 120 kV
Fiber size (nm)	800 – 2,500 $\sigma = \pm 200\%$	800 – 2,500 $\sigma = \pm 200\%$	?? – 500 $\sigma = \text{Varies}$	80 – 500 $\sigma = \pm 30\%$
Hydrostatic pressure	Yes	Yes	Yes	No
Production ready?	Yes	Yes	No	Yes

The Nozzle-Less Technology



 **ELMARCO**
NANO FOR LIFE

The Nozzle-Less Technology

Chemical Distribution System Vehicle (“CDSV”)



CDSV

- Used to replenish and drain polymer supply from equipment
- Eight easily defined user programs

Cleaning Unit



Cleaning unit

- Fast washing of spinning components
- Uses ultrasonic vibration and acids

Polymer Preparation System

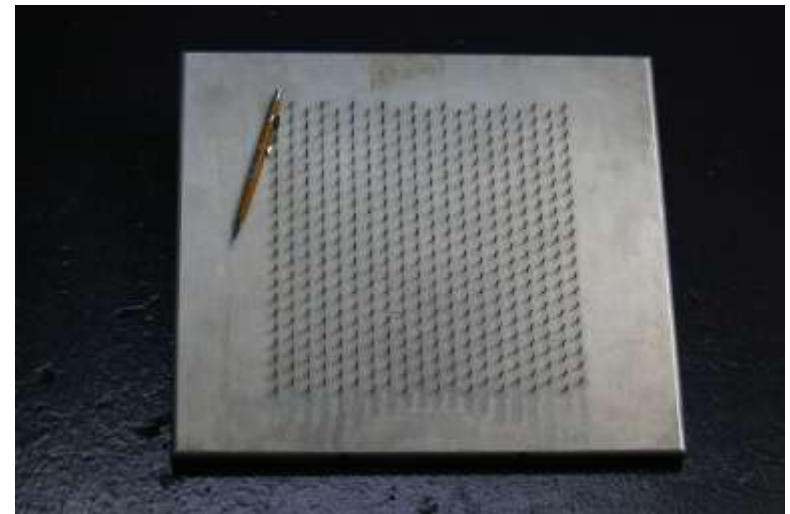
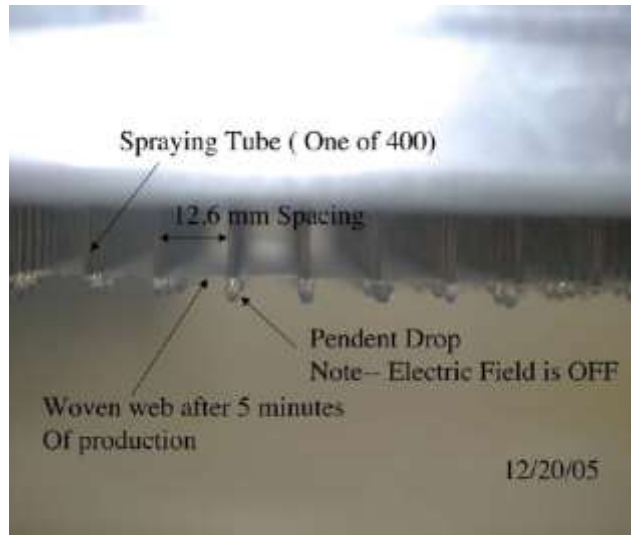
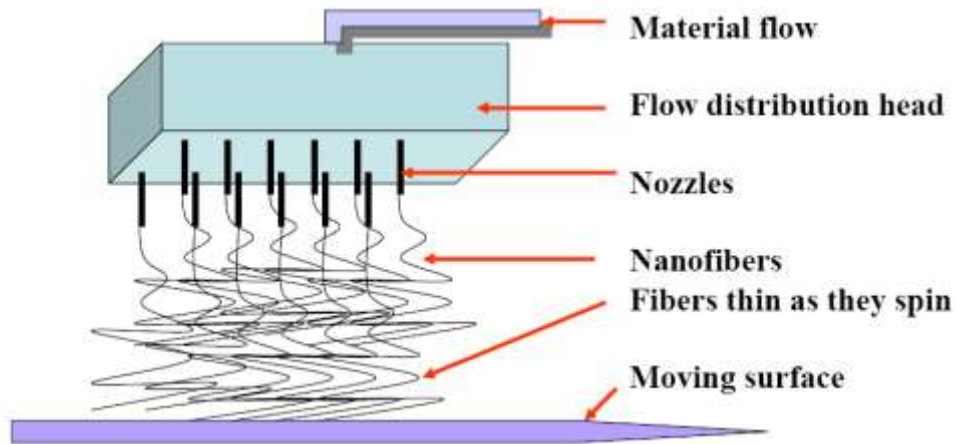


Polymer preparation

- Used for batch mixing of polymers
- Heating and mixing units

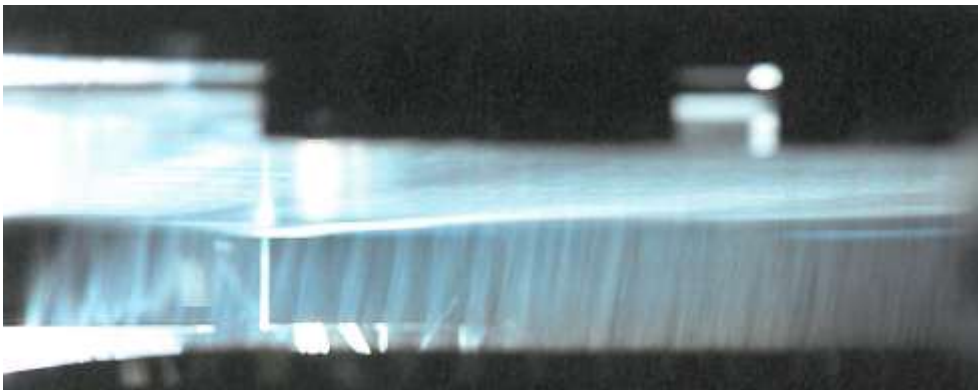
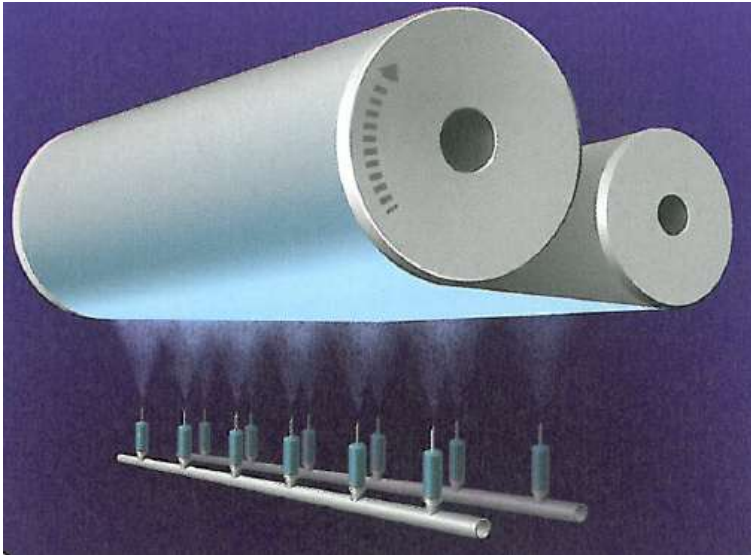
Alternative NF Technologies

1. Multi-Nozzle Electrospinning



Alternative NF Technologies

1. Multi-Nozzle Electrospinning



„The mass production system for multifunctional nanofibers, developed jointly by our Company and Nano-Fusion Technology Research Group (Ick-Soo Kim Laboratory, Faculty of Textile Science & Technology, Shinshu University), has realized continuous production of nanofibers, which **exceeds 1.8 m** in maximum width and **80m per minute** of production volume. Of course, the nanofiber is almost uniform with the variation in **diameter** falling within **$\pm 10\%$** .“

TOPTEC



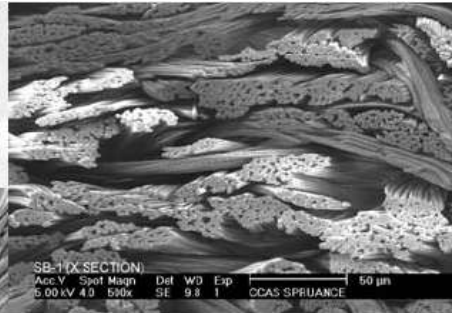
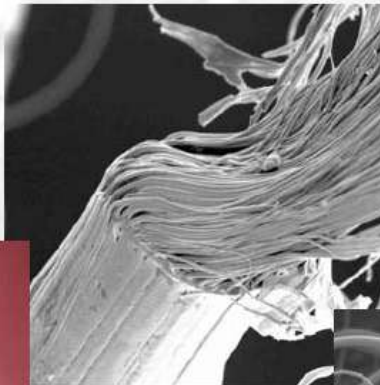
Alternative NF Technologies

2. Extrusion

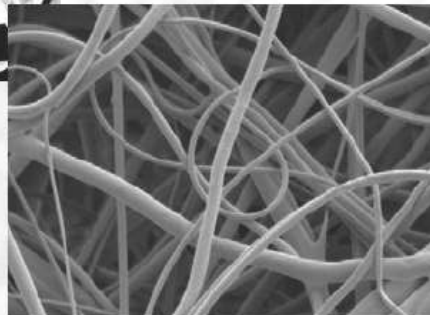
- **Islands-In-A-Sea**- (Fiber within a Fiber)
- **Meltblowing**
- **Nanotubing**



Nano-Tubing



Islands-In-A-Sea
(Fiber within a fiber)



Meltblown



Alternative NF Technologies

3. Centrifuge



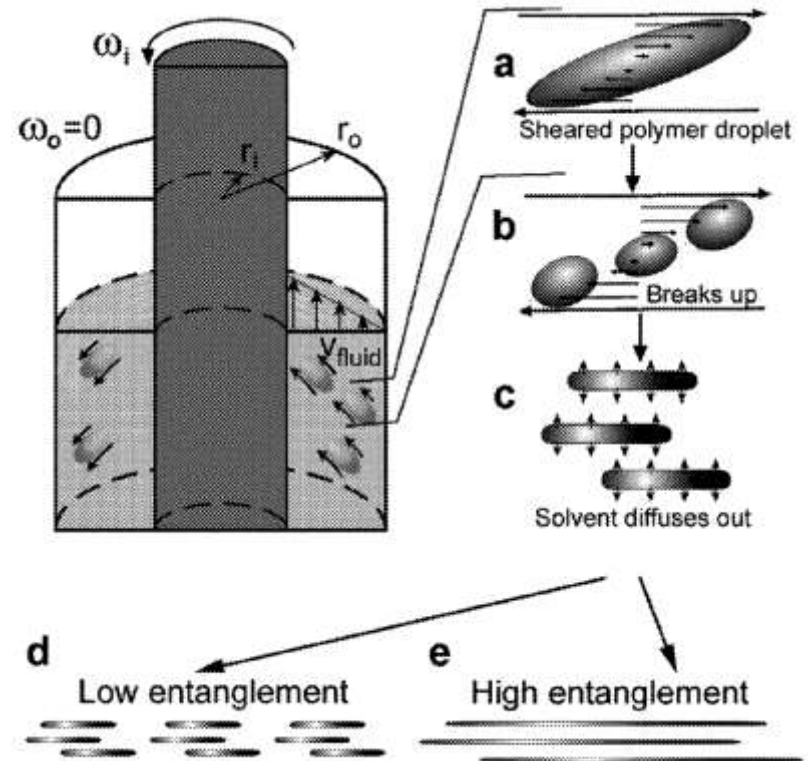
Nanofiber pilot line

Fiber diameters:	80 – 500 nm
Line speed:	up to 100 m/min
Throughput:	up to 1.000 cm ³ /(m*h)
Area weight:	0,1 – 10 g/m ² per single pass in standard configuration

All data depending on polymer and solvent.

Alternative NF Technologies

4. Shear Force in Liquid



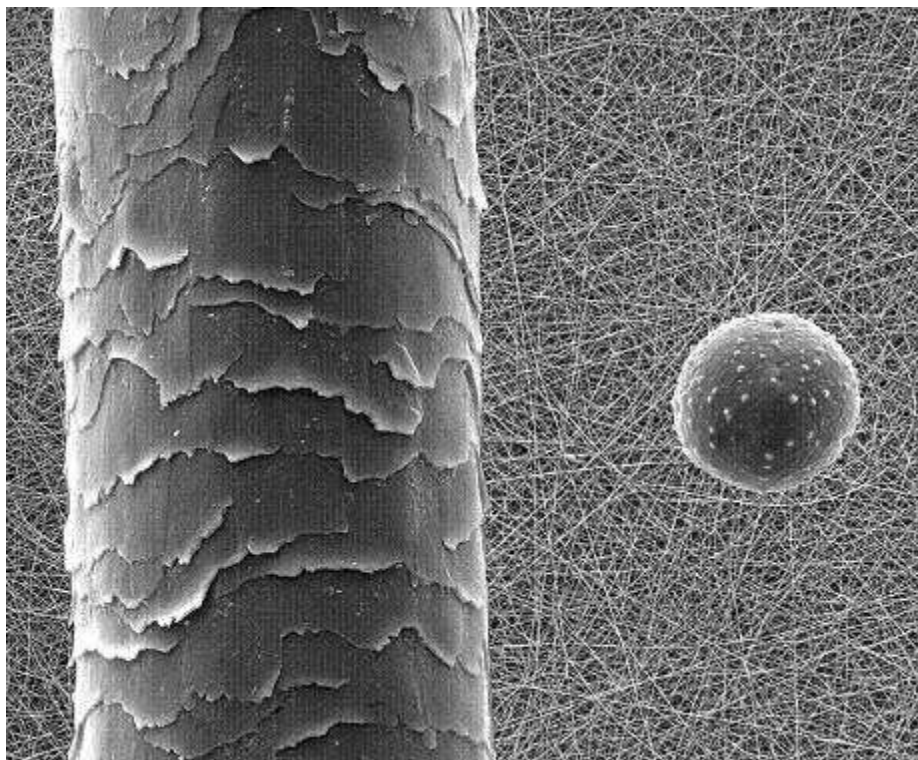
„Until now, commercial choices for producing nanofibers were limited to electrospinning and meltblowing. Today you have better choice - XanoShear™.

XanoShear is different and better. There are no nozzles, no high temperatures, no limited yields, and no complicated equipment to maintain. Just large quantities of fibers at lower price levels. Fibers that can be efficiently functionalized with our unique process by integrating coatings and additives in a single step.“

ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI NANOVLÁKEN

Minimálně v jednom rozměru velikost menší než 100 nm.

V průmyslovém pojetí se za nanovláknو považuje vlákno o průměru menším než 1.000 nm.



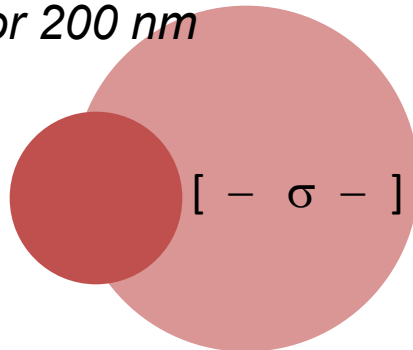
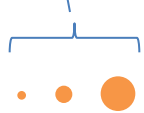
- Velký specifický měrný povrch
- Malá velikost pórů – dobrá prodyšnost
- Široké spektrum polymerů vhodných ke zvlákňování
- Možnost aditivovat nanovláknenný materiál
- Vysoká porozita
- Tyto vlastnosti přinášejí možnosti vytvářet unikátní materiály v následujících aplikačních oblastech...

NANOVLÁKNA: MĚŘÍTKO

Nanovlákná
vyrobená metodou
Nanospider™

50, 100 or 200 nm

$s = 30\%$



[- σ -]

Extruzní vlákna
900 nm – 2,000 nm

$\sigma = 70 - 90\%$

[Měřítka standardní deviace
extruzních procesů.]

Vlna Merino

12 – 24 mikronů

$s = 70 - 90\%$

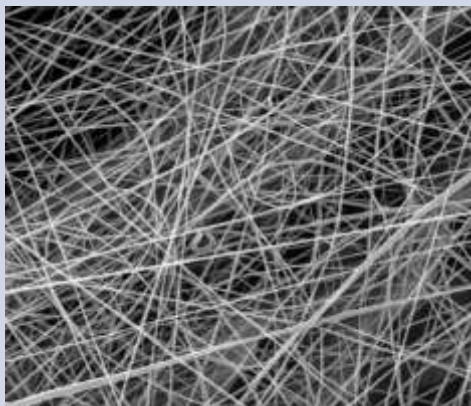
Měřítka:

1 palec/coul ◀—▶ 1 mikron = 1,000
nanometrů

MATERIÁLY VYROBITELNÉ METODOU NANOSPIDER™

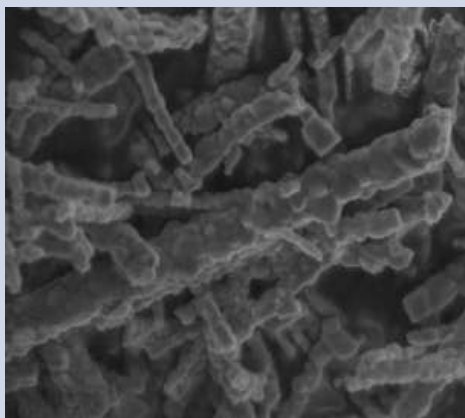
Organické polymery

PA6, PA 6/12
Polyamid
PUR (Polyuretan)
PES (Polyétersulfon)
PVA (Polyvinylalkohol)
PAN, PEO, PS
PVP, PVP-I



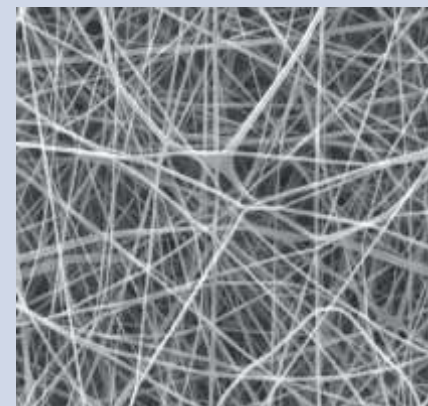
Anorganické materiály

TiO₂
SiO₂
Al₂O₃
ZnO
Li₄Ti₅O₁₂
ZrO₂

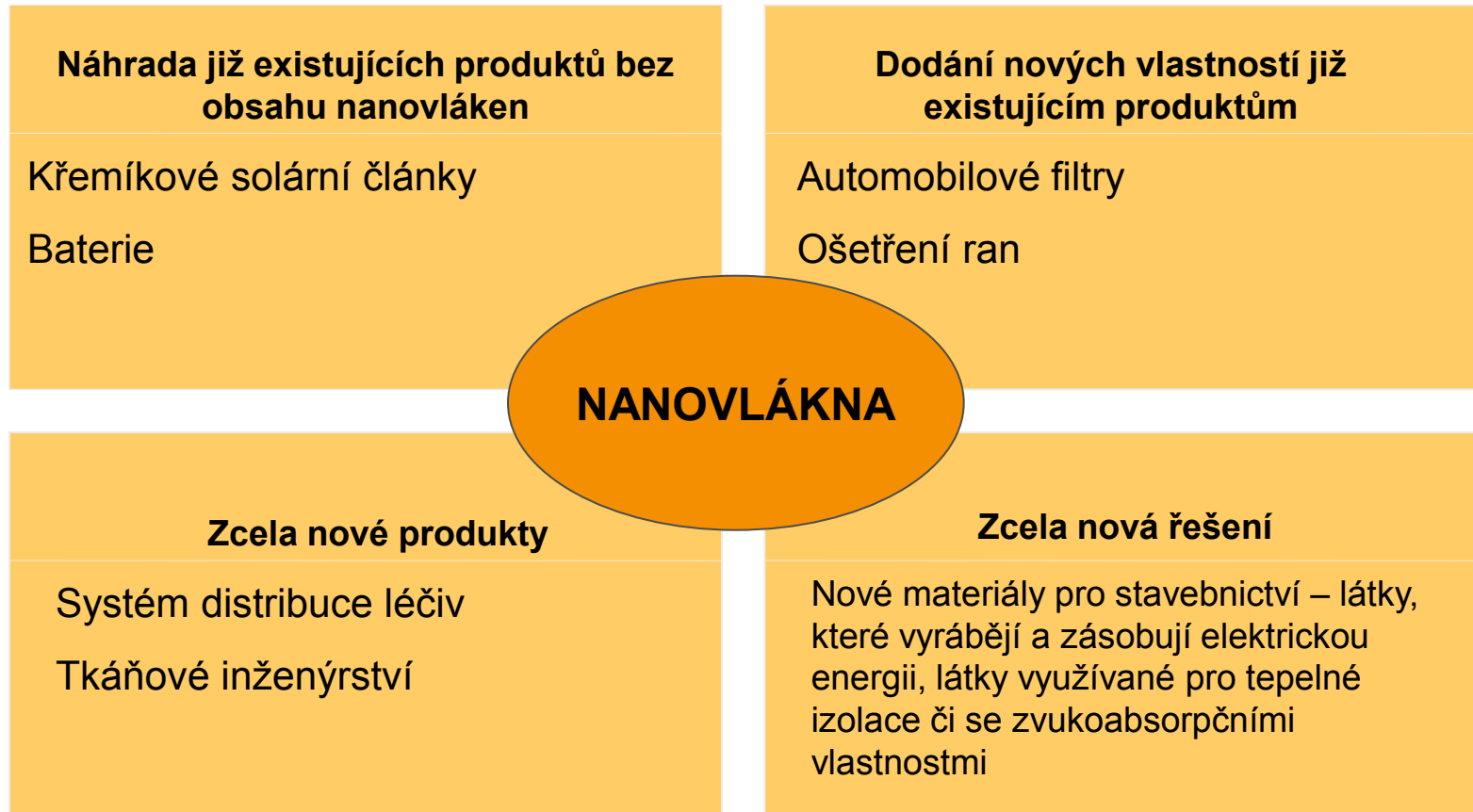


Biopolymery

Želatina
Chitosan
Kolagen
Celulóza

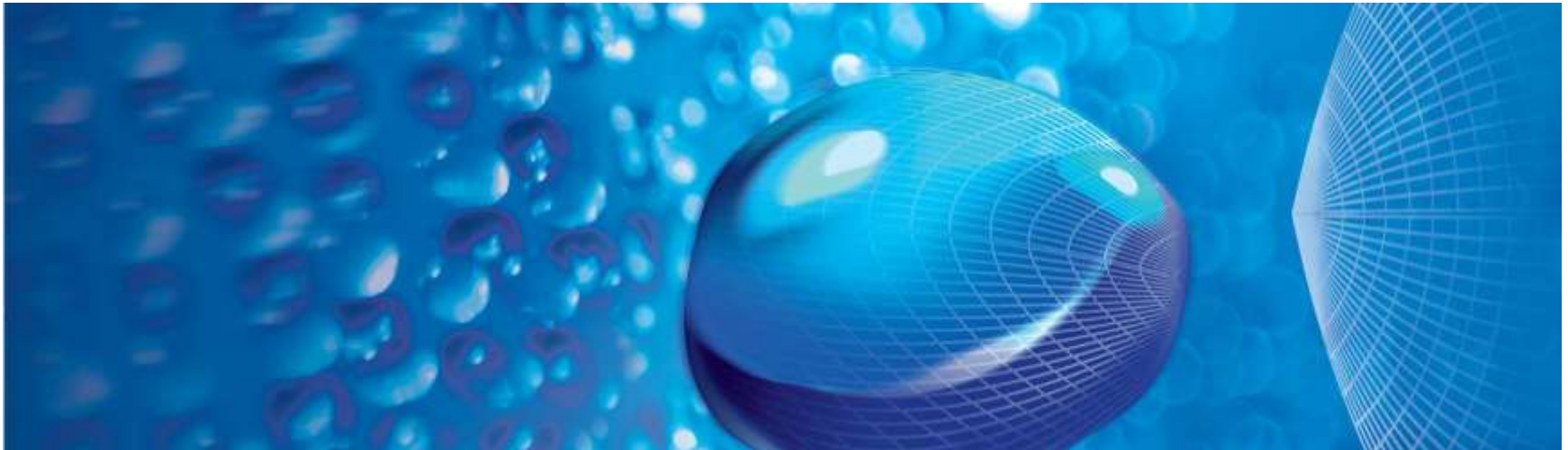


NANOVLÁKNA A JEJICH UPLATNĚNÍ



OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Voda	Nanofiltrace vody, membránová separace, iontová výměna: ▪ Čištění odpadních vod ▪ Odstraňování jedů (těžké kovy, organika) ▪ Čištění průmyslových vod (iontová výměna)	▪ Vysoká efektivita ▪ Rychlý účinek ▪ Selektivita ▪ Nízké náklady/ jednoduché použití



OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Stavebnictví	▪ Tepelná a zvuková izolace ▪ Střešní a fasádní solární panely/kolektory	▪ Vysoký koeficient absorpce – úspora energie a materiálu (tenčí stěny/ lehčí konstrukce) ▪ Čistá výroba energie ▪ Průhledné i barevné panely – atraktivní architektura



OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Životní prostředí	- o Vzduchové filtry pro domácnosti - o Filtrace pitné vody, odsolování vody - o Zvukoabsorpce - o Filtry výfukových plynů - o Katalyzátory - o Čištění odpadních vod - o Filtry průmyslových exhalátů	- o Vysoká efektivita filtrace - o Vysoká propustnost – značná úspora energie - o Nízké náklady/ jednoduché použití/efektivita - o Lehké a efektivní



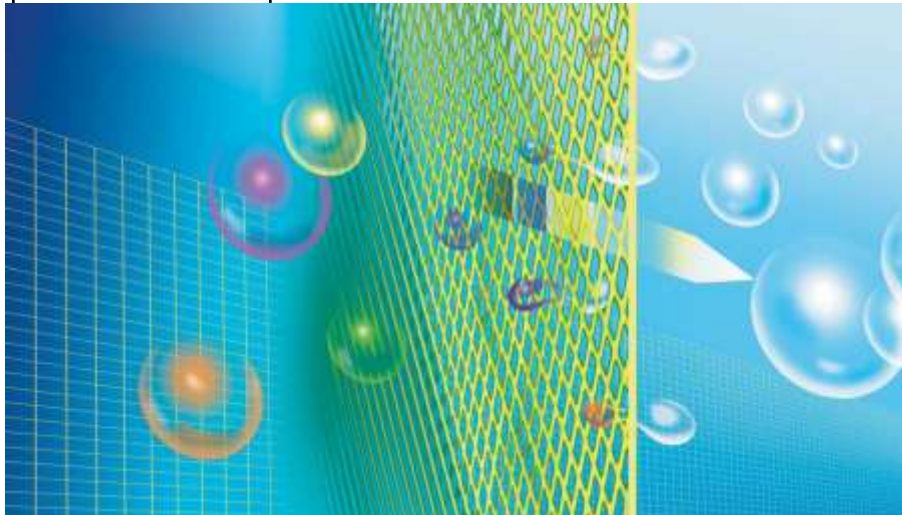
OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Energie	- o Baterie - o Solární články - o Palivové články	<u>Baterie:</u> - o Vysoká výkonnost - o Krátká doba nabíjení (u elektrických automobilů – podobné jako u čerpání paliva) <u>Solární články:</u> - o Levné, transparentní, flexibilní, barevné - o Nevyžaduje přímé sluneční záření - o Vysoká účinnost přeměny energie



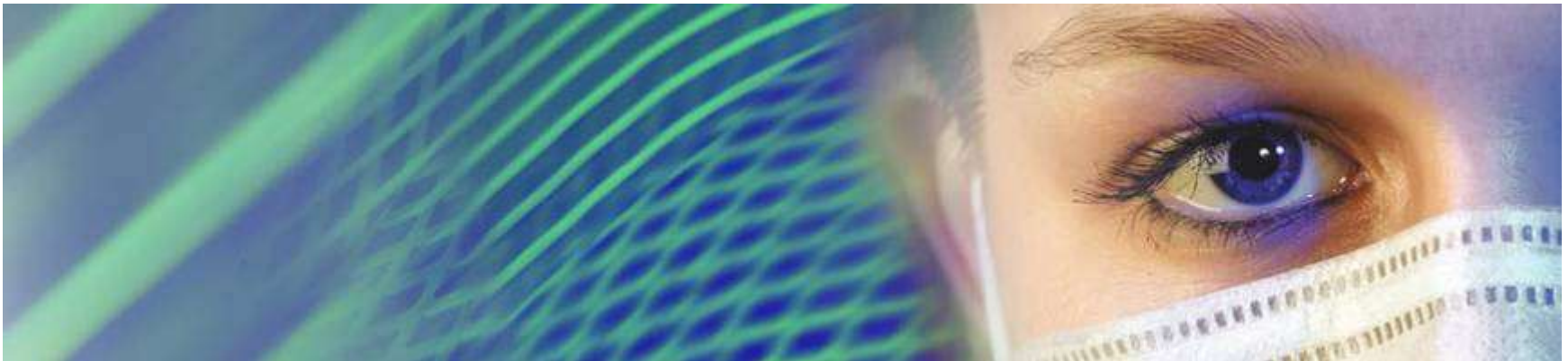
OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Automotive	- oZvukoabsorpce - oFiltry (vzduchový při sání do motoru, palivový, kabinový, výfukových plynů - pevných částic) - oBaterie pro hybridní a elektrické automobily	- oÚčinné a lehké materiály – úspora pohonných látek - oDo motoru je nasáván čistší vzduch a palivo – vyšší účinnost spalování – méně znečištění - oČistší okolní prostředí jak uvnitř tak i vně automobilu - oRychlejší nabíjení, vyšší kapacita a síla



OBLASTI VYUŽITÍ „NANO FOR...”

Průmyslové odvětví	Využití	Výhody nanovláken
Zdraví	○ Materiály podporující léčbu ran ○ Ochranné oděvy ○ Respirátory ○ Tkáňové inženýrství ○ Materiály pro distribuci léčiv	○ Rychlejší/ účinnější hojení ran ○ Ochrana zdravotnického personálu před infekcemi – vyšší účinnost než u tradičních materiálů ○ Nanovláknenné struktury odpovídají tkáňovým strukturám – buňky vyrůstají v přirozeném prostředí ○ Biologická rozložitelnost ○ O mnoho nižší množství léků potřebných ke stejnému účinku jako při podání klasických léčiv



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA...

...K FILTRACI VZDUCHU

HLAVNÍ VÝHODY NANOVLÁKEN VE FILTRAČNÍCH MATERIÁLECH...

- Výrazné zlepšení filtrační účinnosti – nejlepší dosažitelné filtrační účinky pro submikronové částice
- Nízký počáteční a dlouhodobě neměnný tlakový spád
- Rychlé vytvoření filtračního koláče na povrchu – zamezuje hloubkové filtraci, která pozvolna zanáší filtry

... ZARUČUJÍ...

- Delší životnost filtru (dvakrát a více) – snadné čištění zpětným pulsem a nižší mechanické opotřebení
- Nižší energetické náklady – díky nízkému tlakovému spádu a menšího počtu čistících pulsů během životnosti filtru
- Kratší dobu servisních odstávek – efektivnější filtry lépe ochraňují a snižují četnost výměn filtrů
- Nižší investiční náklady při použití kompaktních filtračních systémů

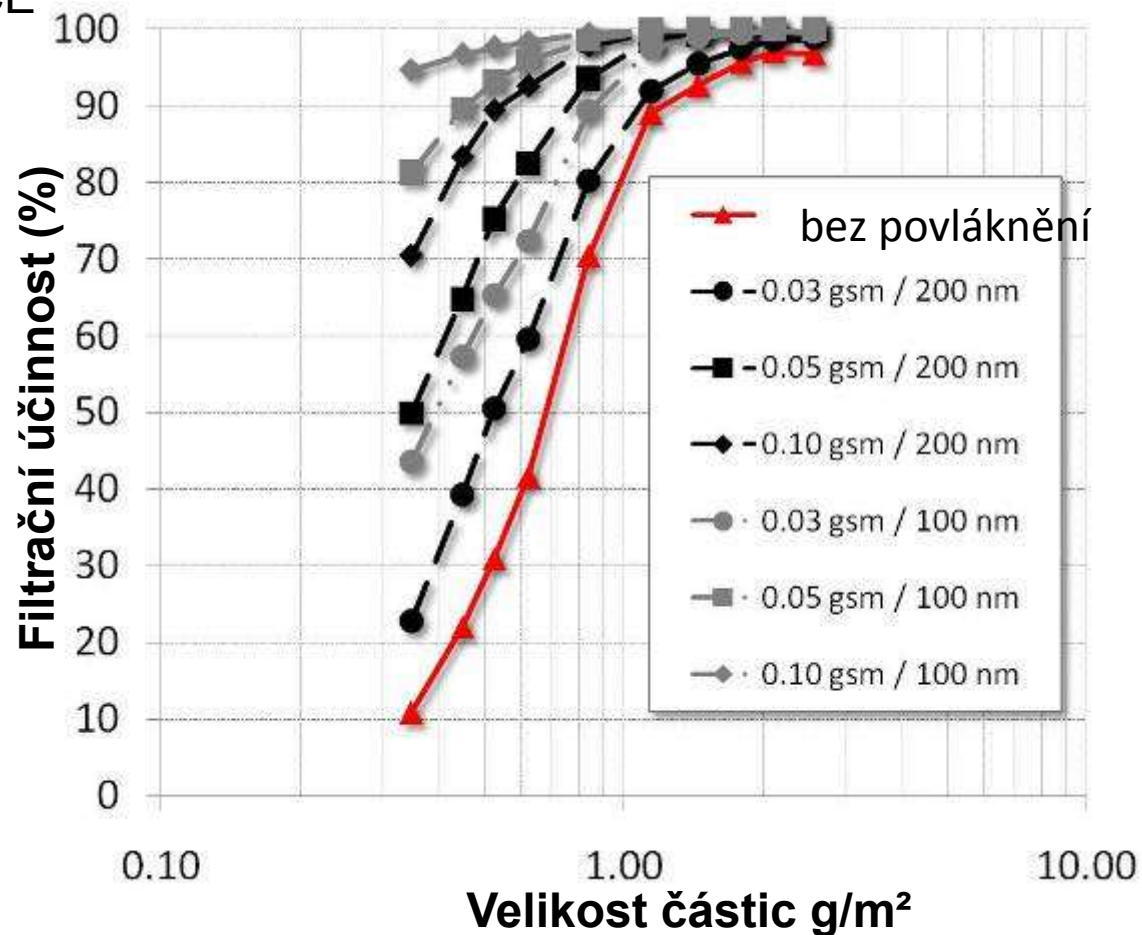
...A MATERIÁLY MOHOU BÝT OPTIMALIZOVÁNY DLE APLIKACÍ



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA...

...K FILTRACI VZDUCHU

ÚČINNOST FILTRACE



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA...

...KE ZVUKOABSORPCI

AcousticWeb™ - inovační nanovláknenný materiál pro zvukoabsorpci

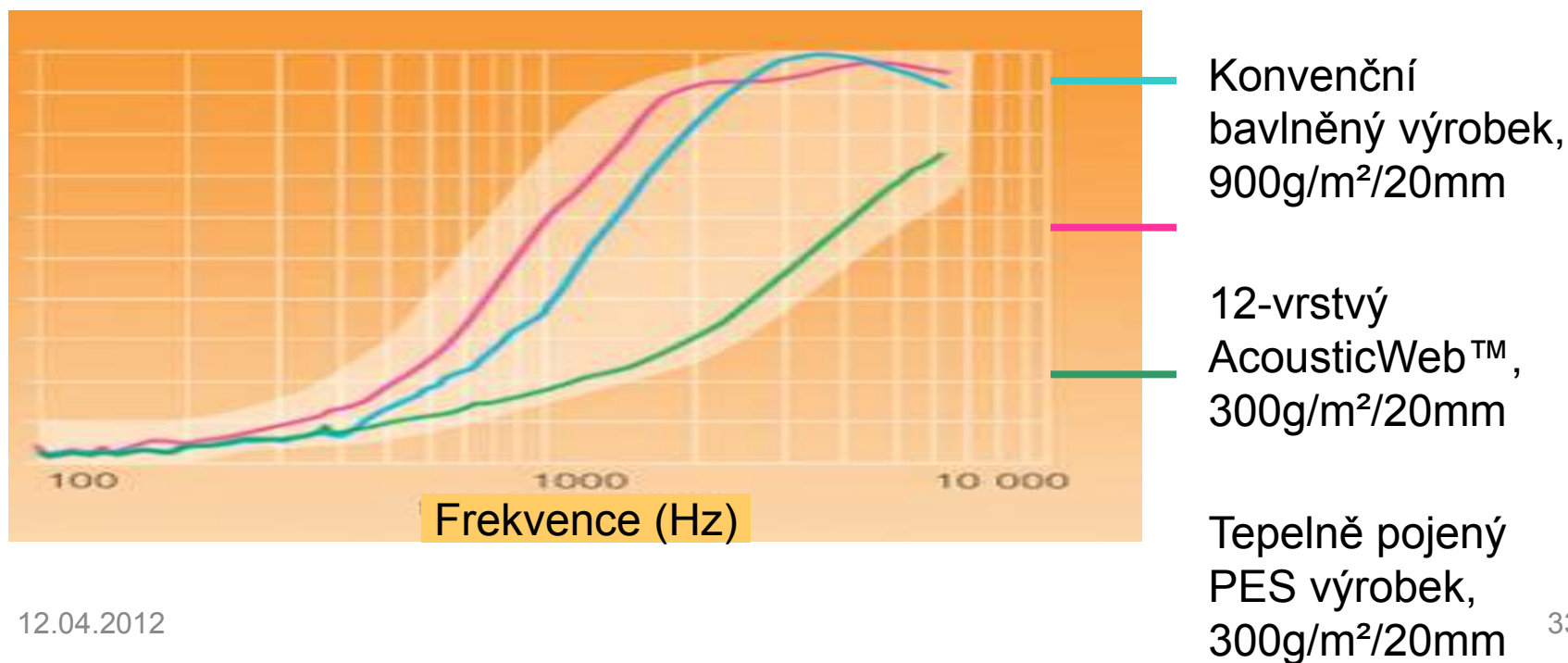
Nanovláknenné vrstvy průmyslově vyráběné

Vysoká efektivita zvukoabsorpce díky miniaturním otvorům v nanovláknenné vrstvě

Účinný i pro nízké/ střední frekvence

Široké spektrum modifikací materiálu

Kromě zvukoabsorpce i skvělá tepelná izolace



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA... ...V SEPARÁTORECH LI-ION BATERIÍ

VÝHODY NANOVLÁKENNÝCH BATERIOVÝCH SEPARÁTORŮ

Morfologii nanovláken lze ovlivnit

Porozita nanovláken je více než 90% - zvyšuje iontovou vodivost

Toto umožňuje vyrobit baterie s vynikajícími parametry.

Vyšší cena nákladů na výrobu nanovlákné membrány je kompenzována:

nižší spotřebou polymeru, díky nižší plošné hmotnosti membrány

výrazným zvýšením hustoty výkonu baterie

vyšší rychlostí nabíjení

zvýšením životnosti baterie – pomalejší ztrátou kapacity

PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA... ...V SEPARÁTORECH LI-ION BATERIÍ

VLASTNOSTI SEPARÁTORŮ

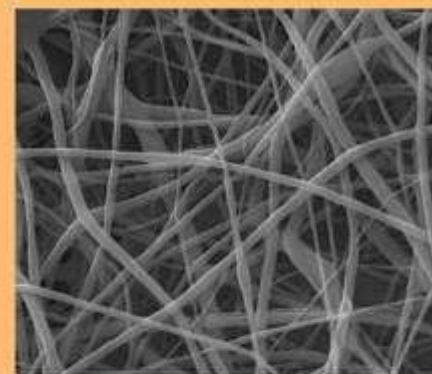
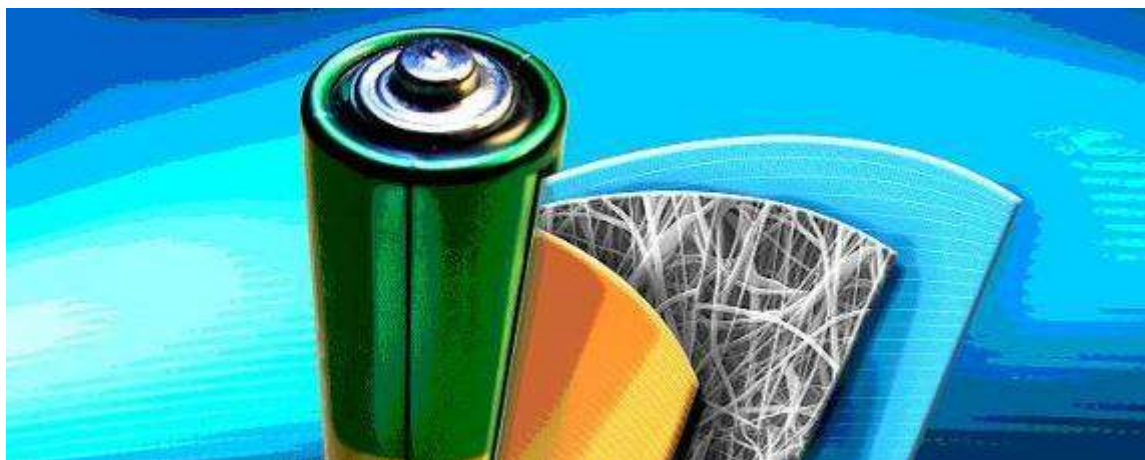
Polymer: PAN/PVDF/PVDF-HFP

Plošná hmotnost: 1-5 g/m²

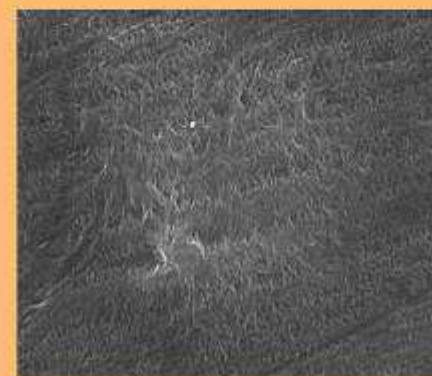
Standardní průměr vlákna: 500 nm

Pevnost v tahu: 100 Mpa

Zachování až 90% kapacity při 2C rychlosti nabíjení



PVDF-HFP nanovláknenná membrána
Zvětšení: 5000 X



Běžný li-ion separátor
Zvětšení: 5000 X

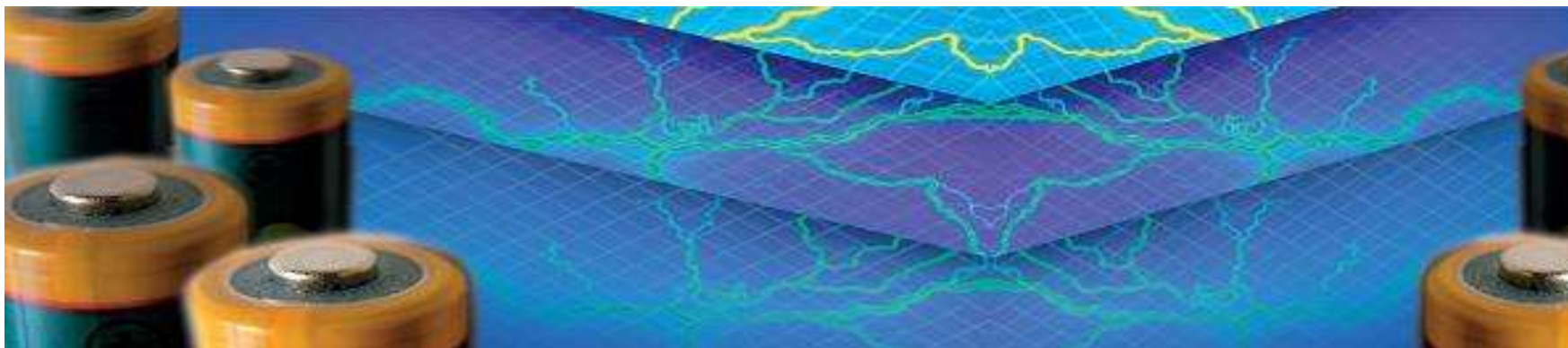
PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA... ...V ANODÁCH LI-ION BATERIÍ

BĚŽNÉ BATERIOVÉ ANODY MAJÍ URČITÁ OMEZENÍ

Dnes je v lithium-iontových bateriích používáno několik druhů materiálů pro elektrody
Nejběžnější kombinace materiálů – grafitová anoda a LiCoO_2 katoda

Grafit vykazuje nežádoucí vlastnosti, které omezují využitelnost baterie

Elektrochemický potenciál lithia je 0,3 V oproti Li/Li^+ , což vyžaduje elektronickou ochranu proti přebití baterie
Přebití baterie může snadno vést k tvorbě kovového lithia na povrchu anody a vést tak k závažnému poškození baterie
Inserce lithiových iontů do grafitové mřížky dlouhodobě snižuje nabíjecí kapacitu anody a zkracuje její životnost



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA... ...V ANODÁCH LI-ION BATERIÍ

VLASTNOSTI NANOVLÁKENNÉHO TITANIČITANU LITNÉHO - LTO

Struktura vlákna: polykrystalické
nanovlákn

Krystalická fáze: spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Typická velikost krystalů: 50-200nm

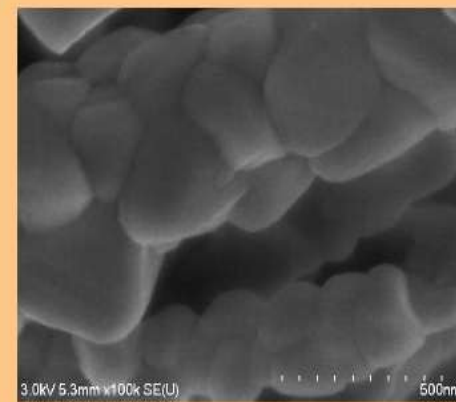
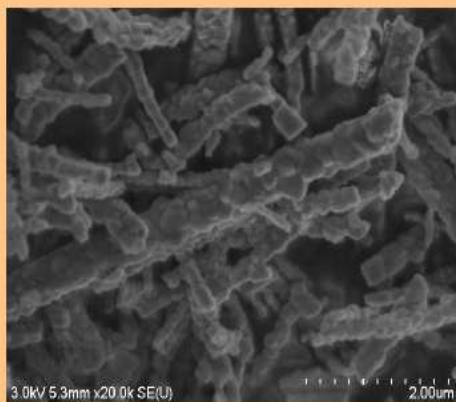
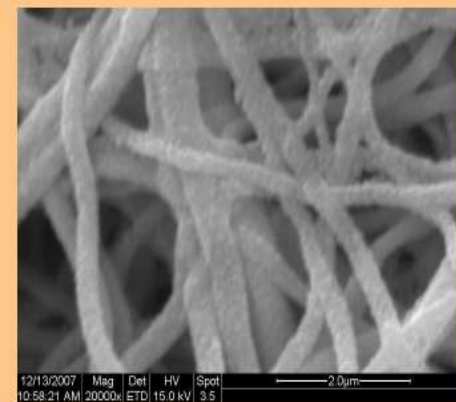
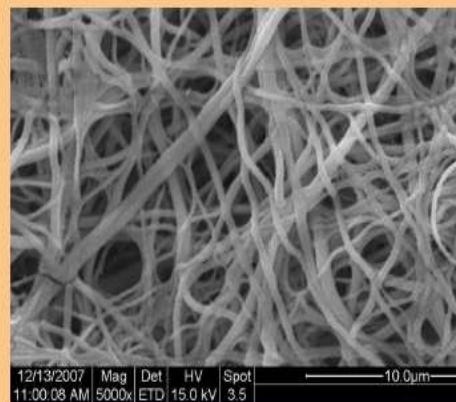
Měrný povrch: $40\text{m}^2/\text{g}$

Typický průměr vlákna: 50-500nm

Délka vlákna: až stovky mikronů

Fyzikální forma: bílý objemný prášek

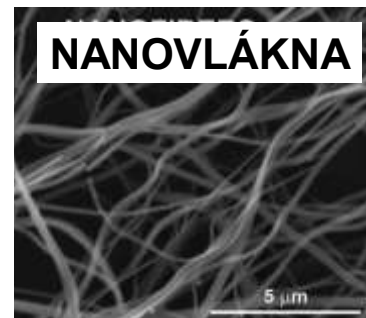
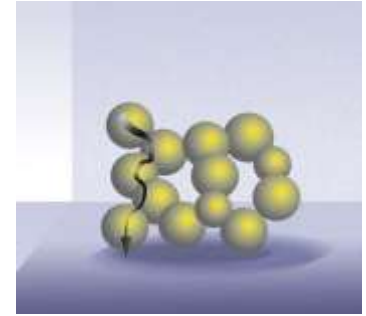
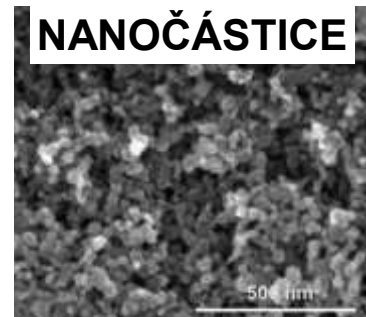
Nabíjecí kapacita: 174mAh/g



PROČ POUŽÍVAT NANOVLÁKNA... ...V SOLÁRNÍCH ČLÁNCÍCH

VÝHODY TiO_2 NANOVLÁKEN OPROTI TiO_2 NANOČÁSTICÍM

- Nanovláknna – téměř lineární dráha jako přenašeče elektronů – výrazně nižší ztráty elektronů v materiálu při transportu
- Barvivo na nanovláčknech absorbuje více fotonů (a tedy generuje více elektronů) – lepší přístupnost světla
- Nanovláknna vložená v modulu DSSC jsou schopná vyrábět o 25% více energie než obvyklé moduly DSSC s nanočásticemi



KOMERCIALIZACE NANOVLÁKENNÝCH MATERIÁLŮ

www.nafigate.com

Představení projektu nafigate 2012

The screenshot displays the NAFIGATE nanofibers gateway website. At the top, the logo features a stylized globe with red, yellow, and blue segments, followed by the text "NAFIGATE nanofibers gateway". To the right of the logo are flags for the United Kingdom and the Czech Republic, a "Follow" button, and a "30" badge. Further right is a "PARTNERS" section with a small image of a person and the text "Login | Sign up". Below the header is a navigation bar with links: Home | Nafigate PROF1 | Advisory Committee | About Portal | About Nanofibers | Contact Us. A search bar is located on the right side of this bar. Below the navigation bar is a dark blue banner with white text: Liquid Filtration | Energy | Environment | Advanced Materials | Food and Packaging | Health & Personal Care. The main content area is divided into three sections. The left section is titled "BUSINESS" and features a blue background with a globe and molecular structure. The middle section is titled "ACADEMICS" and features a blue background with a molecular structure. The right section is titled "Nafigate - Gateway to the World of Nanofibers" and features a blue background with a globe and a hand holding a fiber. Below the main content area are three sections: "NEWS" with the headline "Innovated nanostructured silicon electrodes for Li-ion batteries" dated Friday March 16 2012, "MOST POPULAR" with the headline "NAFIGATE goes Global" dated 15 Feb'12, and a "CZECHINVEST" logo with the text "Portal strategic partner".

NAFIGATE
nanofibers gateway

UK CZ
Follow 30
PARTNERS
Login | Sign up

Home | Nafigate PROF1 | Advisory Committee | About Portal | About Nanofibers | Contact Us
Search for

Liquid Filtration | Energy | Environment | Advanced Materials | Food and Packaging | Health & Personal Care

BUSINESS

ACADEMICS

Nafigate - Gateway to the World of Nanofibers

NEWS

Innovated nanostructured silicon electrodes for Li-ion batteries
Friday March 16 2012

The research team from Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) discovered a new method which should help to

MOST POPULAR
Day Week Month

NAFIGATE goes Global
Its first-ever participation in an international exhibition "nano tech 2012", Japan, 15 Feb'12 created interests among nanofibers based companies

CZECHINVEST
Portal strategic partner

Co je Nanofibers Gateway?

1. Globální portál, který spojuje 4 světy:

- studenty, talenty
- akademický svět
- podnikatelský a investorský svět
- finanční svět

2. Specializuje se na vše, co souvisí s nanovláknny ve všech oblastech jejich potenciálního využití.

3. Inovační řetězec:





Advisory Committee
spolupráce od 2006 -2007

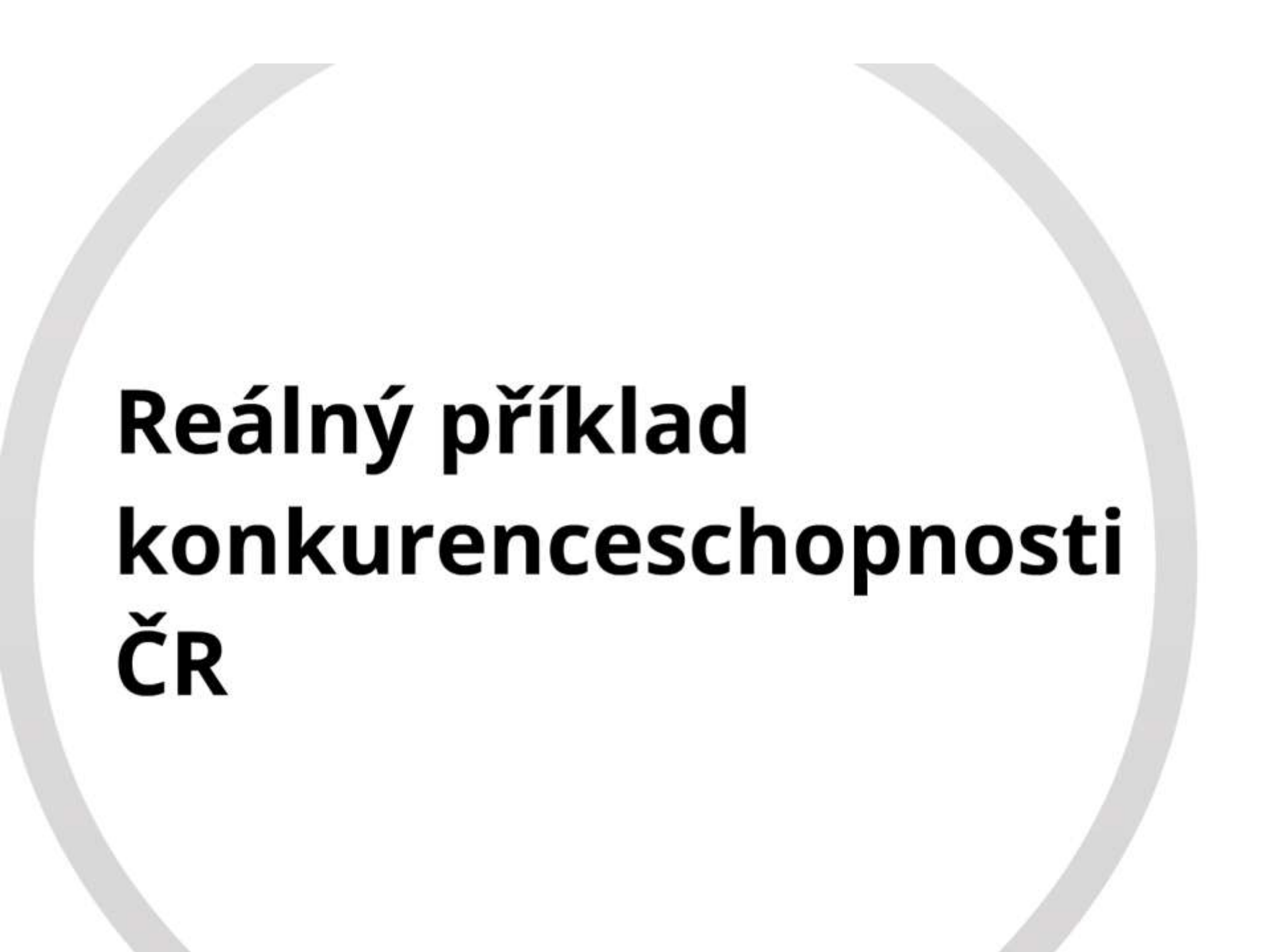


**Generuje projekty
a spolupráci
českého a
globálního trhu**



**Přináší nové
příležitosti
v investicích**

Podpora podnikání a inovací



Reálný příklad konkurenceschopnosti ČR



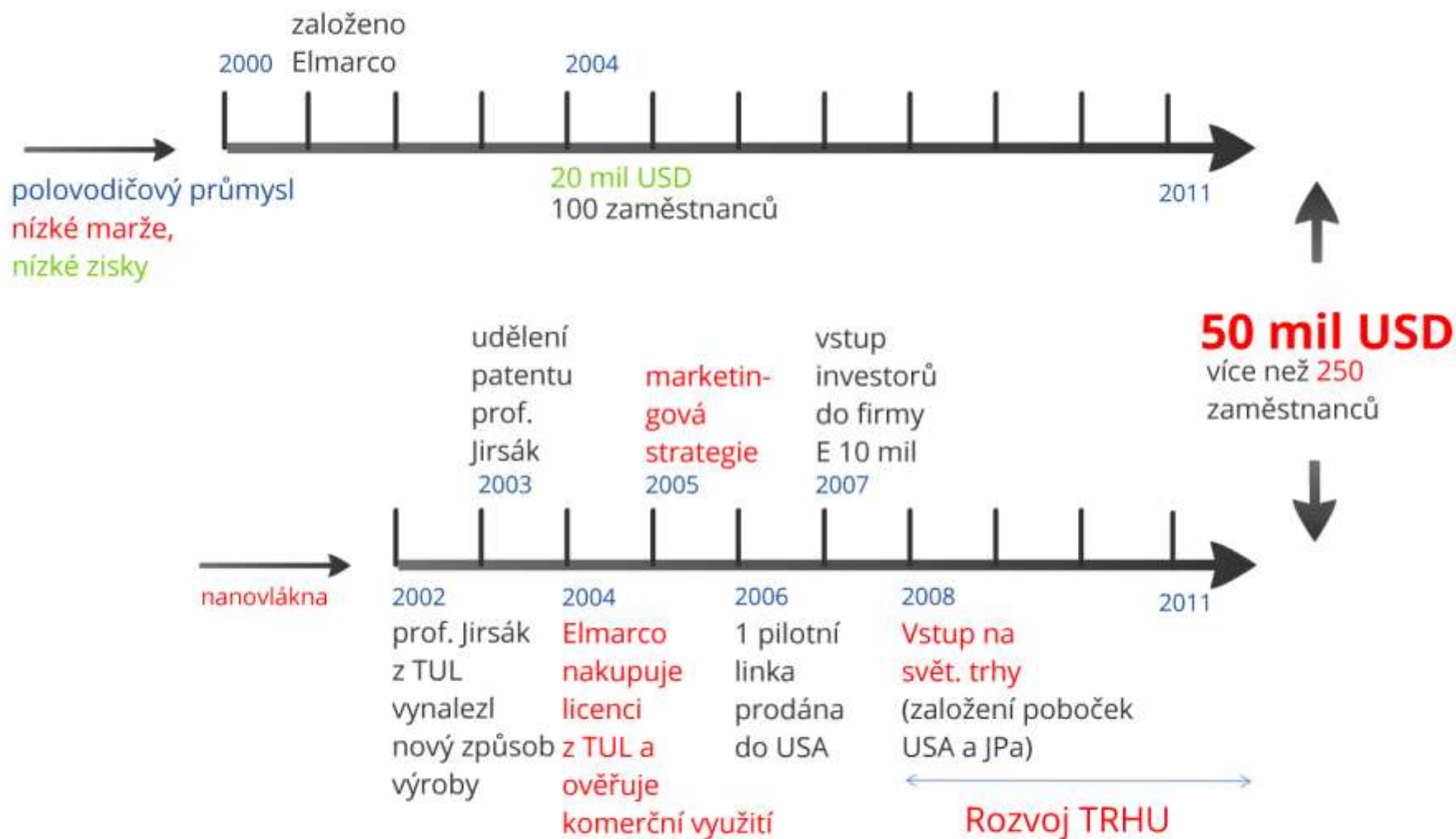
Jak jsme daleko?

22. 11. 2011 jsme spustili pilotní verzi portálu v CZ (Praha)

22. 03. 2012 jsme spustili globální verzi v EN (Singapur)

01. 06. 2012 připravujeme verzi japonskou

Dále chystáme verze CN, RU



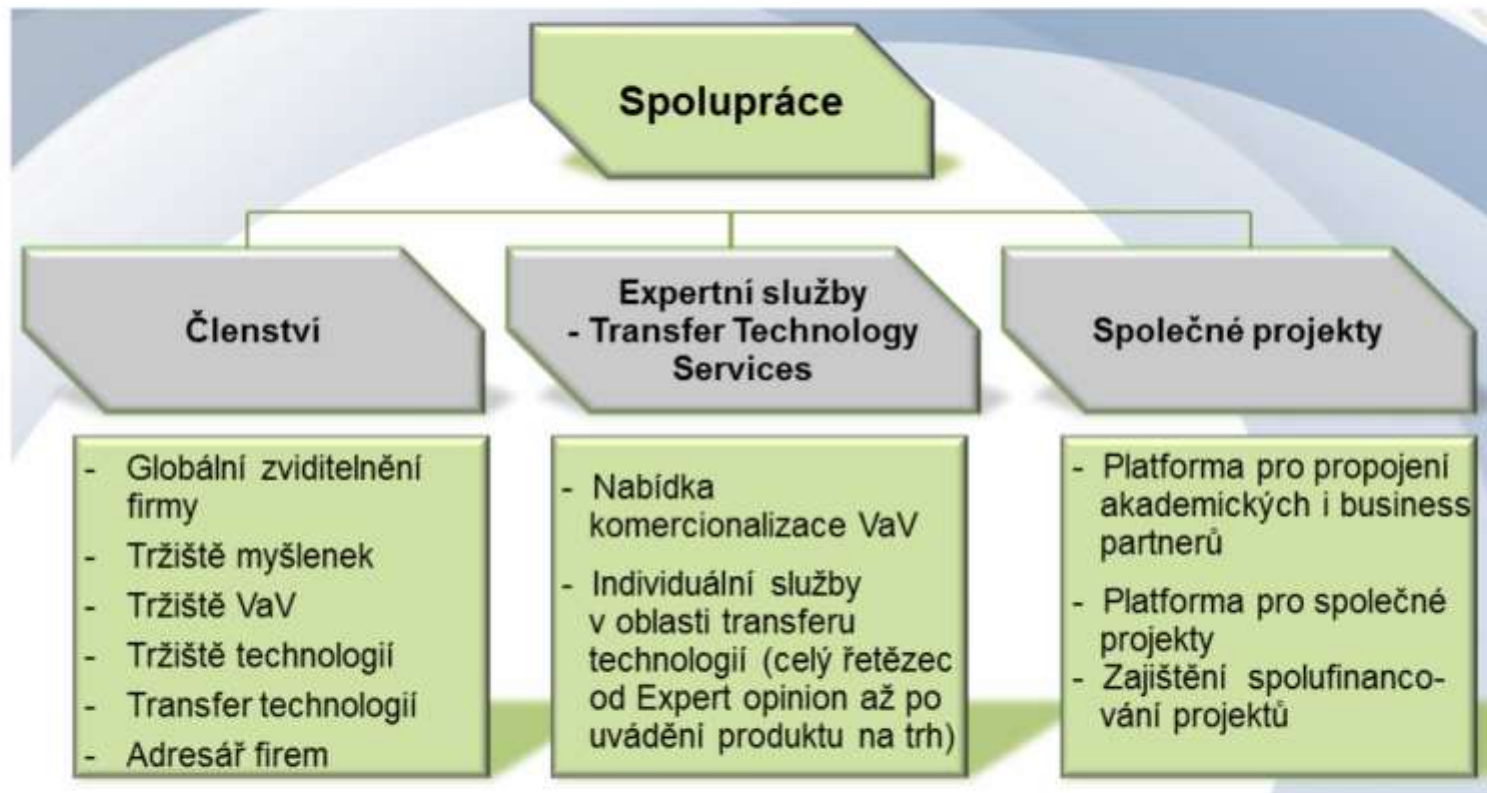
Založeno na reálné zkušenosti



světový výrobce č. 1 zařízení na výrobu NV
(polymers, inorganics)

univerzitní myšlenka převedena
do multimilionového byznysu





DĚKUJI ZA VAŠI POZORNOST