

Karlova universita v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

STUDIUM VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC OXIDU
TITANIČITÉHO

Disertační práce

Ing. Jan Procházka

Praha 2009

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci ani její část nepředložil k získání jiného nebo stejného akademického titulu a že jsem ocitoval veškeré použité literární zdroje.

Ing. Jan Procházka

V Praze dne 3. 12. 2009

Prohlášení spoluautorů

Jménem svým i ostatních spoluautorů prohlašuji, že podíl Jana Procházky na společných publikacích je minimálně roven alikvotnímu podílu připadajícímu na každého z autorů.

Prof. RNDr. Ladislav KAVAN, DSc.

V Praze dne 3. 12. 2009

OBSAH

PREAMBULE

1. ÚVOD

1.1. OBECNÉ SHRnutí: VLASTNOSTI A POUŽITÍ NANOČÁSTIC TiO₂

1.2. VÝSKYT A KRYSTALOVÉ STRUKTURY

Rutil

Anatas

Brookit

TiO₂(B)

Ostatní krystalové formy TiO₂

1.3. PŘÍPRAVA, ZPRACOVÁNÍ A ZPŮSOBY POUŽITÍ

Rutil

Nanoformy rutilu

Použití rutilu

Anatas

Použití anatasu

1.4. TOXIKOLOGIE TiO₂

2. STUDIUM VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC TiO₂ – DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

3. ZÁVĚR

LITERATURA

ŽIVOTOPIS

SEZNAM ODBORNÝCH ČLÁNKŮ SOUVISEJÍCÍCH S TOUTO PRACÍ

OSTATNÍ PUBLIKACE AUTORA

PODĚKOVÁNÍ

PREAMBULE

Tato práce je založena na souboru publikovaných článků a podaných patentů na nichž se autor během studia spolupodílel. Jejich seznam je zařazen separátně pod životopis autora.

Není-li uvedeno jinak, použité obrázky jsou vlastní nepublikovaná data nebo se na ně nevztahuje copyright.

1. ÚVOD

Od začátku minulého století historicky stále narůstá význam oxidu titaničitého v nejrůznějších odvětvích našeho života. Díky jeho vysokému indexu lomu je TiO_2 používán jako nenahraditelný pigment s vysokou krycí schopností. Jsme prakticky obklopeni tímto materiálem, který je přítomen ve většině věcí denní potřeby, počínaje zubní pastou a šlehačkou do kávy, přes jogurt, bílé pečivo, papír, linoleum, plasty až po barvu na zdi.

První krok k průmyslové využitelnosti TiO_2 byl objev síranového procesu, zpracujícího strusku a ilmenit na bílý pigment. Tato sto let stará technologie hydrolyzy síranu titanylu je dodnes používána.

Objev bílého pigmentu s vysokým indexem lomu znamenal přelom v rozvoji celého odvětví výroby barev a postupnou industrializaci a standardizaci barevných odstínů přidávkem organických barviv. Základem téměř každé běžné barvy jsou suspenze TiO_2 v akrylátových pryskyřicích, silikátech nebo silikonech.

Dnes se vyrábí přes pět milionů tun TiO_2 ročně a to hlavně díky objevu chloridového procesu DuPontu, kterým se vyrábí přes polovinu světové produkce.

Další kvalitativní krok rozvoje chemie titanu a oxidu titaničitého přichází s komerční produkcí organometalických sloučenin. V návaznosti na jejich snadnou hydrolyzu produkující TiO_2 nanočástice začíná zhruba před čtvrt stoletím rozvoj tohoto oboru. Kromě sol-gel cesty byla v té době zprovozněna aerosilová výroba nanočástic TiO_2 termálním rozkladem TiCl_4 přehřátou vodní parou při teplotě okolo 700°C (Degussa).

Od těchto počátků se kromě SiO_2 staly nano-částice TiO_2 nejsledovanějším oxidem. Nastal prudký rozvoj aplikací a v posledních letech jejich pronikání do běžného života.

1.1. OBECNÉ SHRUTÍ: VLASTNOSTI A POUŽITÍ NANOČÁSTIC TiO₂

1.2. VÝSKYT A KRYSTALOVÉ STRUKTURY

Oxid titaničitý, chemicky TiO₂, tvoří více krystalových modifikací. V přírodě se běžně nachází rutil, anatas a brookit. Ostatní polymorfické modifikace s výjimkou jednoklonného TiO₂(B) nebyly dosud připraveny v čisté formě. Přestože syntetické procesy zatím nedokáží vyrábět tyto vedlejší materiály v průmyslovém množství, výzkum těchto struktur ukazuje na jejich velmi důležité vlastnosti. Například TiO₂(B) vykazuje extrémně rychlou difuzi lithia s pseudokapacitou podél osy *b* a byl by velice výhodným materiálem v lithiových bateriích. Tento efekt je ještě umocněn malou velikostí nano-částic, které byly nedávno připraveny novou syntézou.

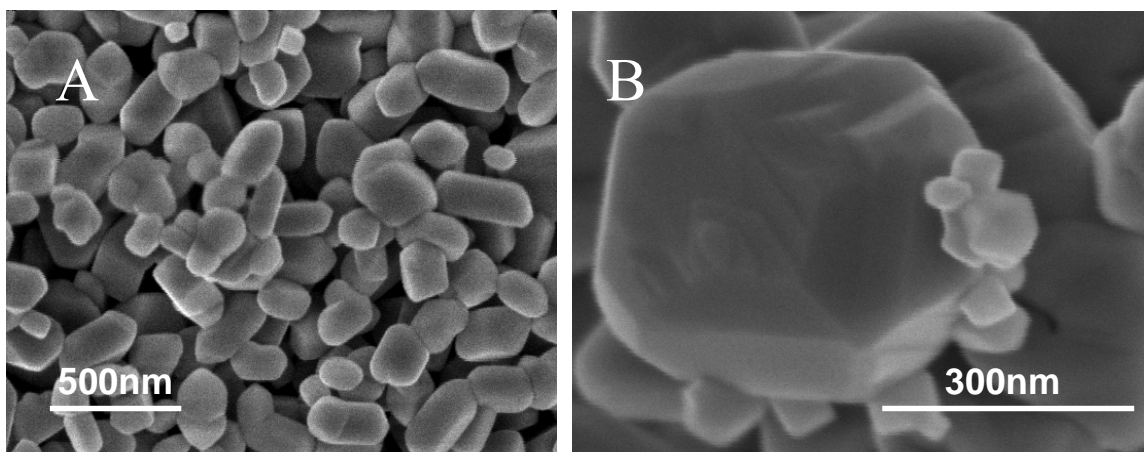
Rutil

Nejširší technické použití a tudíž i největší důležitost má rutil. Rutil nás běžně překvapí nádhernými a různorodými tvary a barvami, které dokáže vytvářet v nejrůznějších minerálech. Nejběžněji se vyskytuje téměř čistý v tzv. bílých píscích obvykle v doprovodu zirkonu a jiných minerálů. Teprve poměrně nedávno se zjistilo, že bílé pláže a depozity na Floridě vznikly erozí ilmenitu v Appalačském pohoří a splavením erodovaných částic do moře v úrovni Virginie. Posléze trvalo mořským proudům další miliony let přemístit relativně těžký rutil až na Floridu. Na druhé straně Appalačských hor se erodovaný materiál usadil na úpatí a pouze částečně migroval v proudu Mississippi. Naplavené kapsy rutilu se vyskytují především ve státě Tennessee, kde jsou také umístěny nejznámější továrny na výrobu pigmentu (Johnsonville a další). Proces těžby bílých písků je ekologický v porovnání s dobýváním ilmenitu (FeTiO₃) a dalších hornin. Několikametrová vrstva písků se na místě zpracovává, těžké rutilové částice, zirkon a ZrO₂ se oddělí v mokré separaci a křemenný písek ochuzený o tyto frakce se okamžitě vrací zpět na místo. Po zalesnění je příroda prakticky ve stejném stavu jako byla před těžbou. Mnoho těchto depozitů leží stále ladem a představuje strategickou rezervu této důležité suroviny, protože chloridový proces DuPontu je zatím schopen zpracovat pouze materiály o velikosti zrna v určitém rozmezí.

Čistý rutil má hustotu $4,24\text{g/cm}^3$, tvrdost 6,5-7 Mohsovy stupnice. Index lomu je přes 2.5 [$n_o = 2,616$ $n_e = 2,903$ ($\lambda = 589$ nm)]. Rutil krystaluje v jednoduché čtverečné struktuře s parametry mřížky $a=4,584$ Å, $c=2,953$ Å.

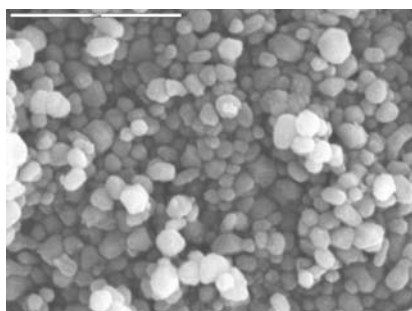
Často tvoří „dvojčata“ jak je patrné z obr. 1A, na kterém je SEM (rastrovací elektronový mikroskop) obrázek pigmentové báze. Detail stejného materiálu je na obr. 2B, který ukazuje krystal kompletně vytvořený proti sobě orientovanými dvojčaty.

Obr. 1A,B SEM snímky krystalů rutilu – pigmentová báze



Vlastnosti krystalových orientací rutilu byly poměrně intenzivně prozkoumány v rozsáhlém programu DuPontu počátkem 80-tých let. Výzkum firmy DuPont byl zaměřen jednak na studium templátově připravených krystalových orientací rutilu a jednak na orientované plochy připravené nařezáním monokrystalů. Důvodem byla nutnost lepšího pochopení tvorby krystalů pigmentu rutilu v oxidačním reaktoru, ale hlavně konkurenční tlak na vytvoření efektivnějších procesů povrchových úprav.

Díky získaným výsledkům bylo vytvořeno množství nových produktů s klasickou Si-Al úpravou a nově byly použity silany, umožňujících rozvoj nových generací plastů.^{1,2} V papírenském průmyslu povrchově upravený rutil téměř vytěsnil konkurující pigment anatasu. Na obr. 2 je SEM fotografie rutilového pigmentu Dupontu RCL-9 s böhmit- Al_2O_3 povrchovou úpravou.



Obr.2 SEM snímek povrchově upraveného pigmentu

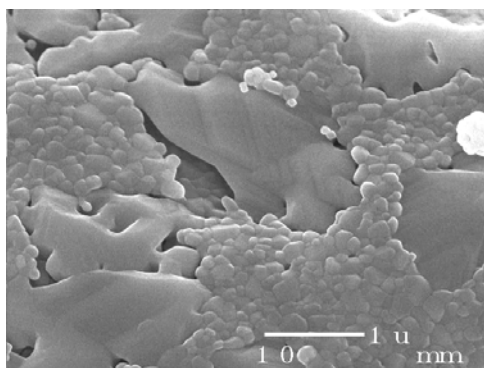
Anatas

Termodynamicky nestabilní anatas není v přírodě tak běžný jako rutil. Krystaly vznikaly především druhotnou přeměnou titanových hornin a jejich velikost zřídka přesahuje jeden milimetr.

Čistý anatas má oproti rutilu hustotu pouhých $3,9 \text{ g/cm}^3$ a tvrdost podle Mohsovy stupnice 5,5-6, tedy o stupeň nižší. Index lomu je také nižší okolo 2,5 ($n_o = 2,5612$, $n_e = 2,4880$). Stejně jako rutil krystaluje v jednoduché čtverečné struktuře s parametry mřížky $a = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$. „Dvojčata“ tvoří vzácně podle osy [112].

Při vyšší teplotě přechází anatas na termodynamicky stabilní rutil. Tato transformace je zachycena na obr. 3, kde malé krystalky anatasu tvořící tenký film nejprve procházejí fúzí a následně mění krystalovou strukturu vytvářejíce velké krystaly rutilu. Transformační bod stanovený pro tuto konverzi fázovým diagramem je 918°C , ale ze zkušenosti se často liší a to oběma směry.

Obr.3 SEM snímek transformace krystalů anatasu na rutil



Anatas vyráběný síranovým procesem sloužil univerzálně jako bílý pigment a barvivo do potravin prakticky až do objevu chloridového procesu DuPontu produkujícího rutil. Díky vyššímu indexu lomu, lepší distribuci částic a z ní vyplývající vyšší krycí schopnosti rutilu od té doby anatas postupně ubývá na důležitosti. Dnes se anatas uplatňuje hlavně v potravinářství, papírenském průmyslu, při výrobě textilií a jako specialita s použitím například v katalýze. Teprve v poslední době opět narůstá význam anatasu a to především jeho nano-formy ve spojení s katalýzou, fotokatalýzou a vývojem nových aplikací.

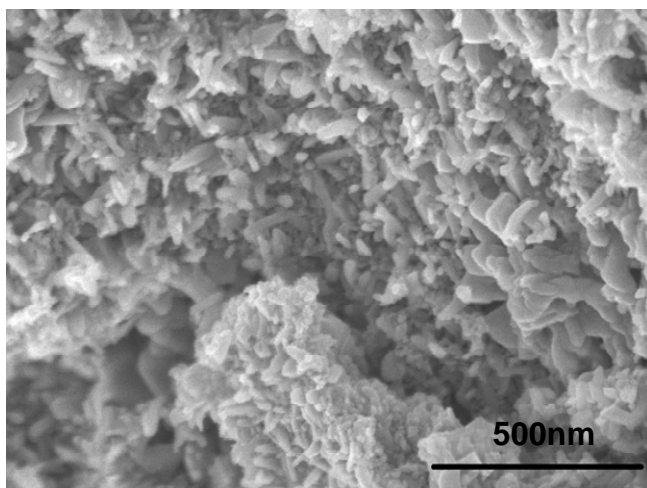
Brookit

Kosočtverečný brookit ($a = 5,456 \text{ \AA}$, $b = 9,182 \text{ \AA}$, $c = 5,143 \text{ \AA}$) se v přírodě nachází pouze vzácně v přeměněných horninách a prakticky vždy je kontaminován jinými

prvky. Brookit také často tvoří pseudo formy a proto vzhled jeho krystalů má mnoho podob (jehličky, bipiramidy, plošné tabulky a pseudo hexagonální krystaly). Index lomu 2,583 je pouze mírně nižší než u rutilu. U brookitu má všech šest vazeb Ti-O rozdílnou délku.

Tvrdoost brookitu je podobná anatasu a jeho hustota $4,1 \text{ g/cm}^3$ je mírně vyšší. Přestože bylo zveřejněno několik laboratorních syntéz, připravujících čistý brookit, konsistentní množství materiálu, které by umožnilo systematičtější výzkum a rozvoj aplikací zatím nebylo připraveno. Na SEM snímku (obr.4) jsou ukázány nano-jehličky brookitu. Analytická metoda XRD (rentgenová difrakce) je u této struktury poněkud problematická, protože křivka se může překrývat s křivkami anatasu a $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Podobně jako anatas, brookit je termodynamicky nestabilní a při vyšší teplotě přechází v rutil.

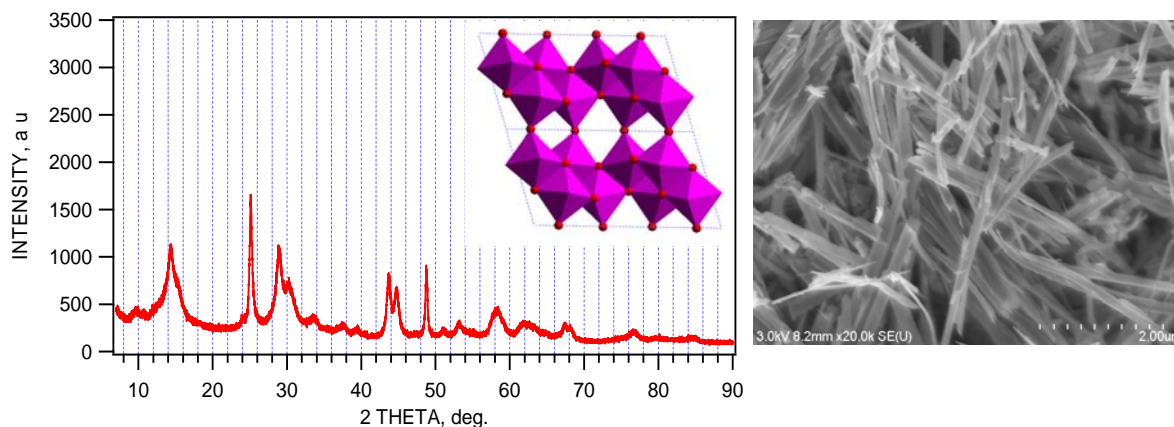


Obr.4 SEM snímek nanokrystalků brookitu

$\text{TiO}_2(\text{B})$

Výskyt $\text{TiO}_2(\text{B})$ v přírodě byl prokázán až v devadesátých letech minulého století.³ Jeho syntéza a určení krystalové struktury proběhly pouze o několik let dříve převodem K_2TiO_3 na hydrát reakcí s kyselinou chlorovodíkovou a jeho následnou kalcinací.⁴ Jednoklonný $\text{TiO}_2(\text{B})$ byl poprvé syntetizován v prokazatelně čistém stavu až v tomto století.⁵ XRD a SEM fázově čistého materiálu připraveného z Cs_2TiO_3 je ukázán v diagramu na obr. 5.

Obr. 5 Rentgenová difrakce a SEM snímek fázově čistých krystalů $\text{TiO}_2(\text{B})$



Ostatní krystalové formy TiO_2

Z ostatních forem oxidu titaničitého, které se nevyskytují v přírodě, žádná zatím nenalezla praktický význam. Jejich syntézy jsou obvykle velice komplikované a jsou k nim nutné velmi vysoké tlaky.⁶ Při atmosférickém tlaku lze připravit pouze $\text{TiO}_2(\text{H})$ se strukturou hollanditu a $\text{TiO}_2(\text{R})$ se strukturou ramsdellitu.^{7,8}

1.3. PŘÍPRAVA, ZPRACOVÁNÍ A ZPŮSOBY POUŽITÍ TiO_2

Rutil

Rutil je dnes vyráběn mnoha způsoby a podle čistoty, velikosti částic a jejich rozdělení se odvíjí použití jednotlivých produktů i jejich cena. Nejjednodušším způsobem výroby rutilového pigmentu je mechanické drcení krystalků po separaci frakce rutilu od písku a zirkonu. Cena za tunu takového produktu se pohybuje okolo 1000 USD a má použití jako druhořadý pigment.

Podobné kvality je i syntetický rutil, vyráběný redukcí ilmenitu uhlíkem nebo CO a následným loužením rozpustného podílu v kyselině. Syntetický rutil se také občas

drtí na pigment, ale převážně je používán pro výrobu TiCl_4 reakcí s chlorem. Dnes je výroba syntetického rutilu, která je zavedena již od roku 1948, na ústupu.

Pigment rutilu prvotřídní kvality se připravuje síranovým nebo chloridovým procesem. U staršího síranového způsobu se ilmenit (FeTiO_3) nebo struska z výroby železa s vyšším obsahem titanu (typicky přes 60 mol%) rozpouštějí v koncentrované kyselině sírové. Následně se $\text{Fe}^{\text{III}+}$ redukuje na $\text{Fe}^{\text{II}+}$ přidávkem železných pilin nebo šrotu. FeSO_4 se vymrazením odseparuje ve formě zelené skalice a zůstává obohacený roztok síranu titanylu (TiOSO_4) s nízkým procentem nečistot. Těch se ještě zbavuje během hydrolyzy, kdy se přidávkem vody nebo probubláváním páry síran titanylu hydrolyzuje za vzniku hydratovaného oxidu titaničitého a kyseliny sírové.



Ner rozpustný hydrát obecného složení $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se promyje od zbytků nečistot, zfiltruje a ve formě pasty se podává do rotační pece. Proces mytí hydrátu se několikrát opakuje a v posledním kroku se přidávají krystalizační zárodky a další přísady pro kontrolovanou fúzi a růst krystalů. Produkt se následně kalcinuje podle potřeby a přísad na anatas nebo na rutil. Pro rutil se teplota kalcinace pohybuje okolo 950°C a pro anatas bývá přibližně o 100°C nižší. Získaná pigmentová báze se po kalcinaci mele a dále zpracovává. Nejběžněji probíhá mokré nebo suché mletí, které je následováno povrchovými úpravami pro blokaci fotokatalýzy a snadnou disperzovatelnost v nejrůznějších médiích. Síranový proces umožňuje výrobu pigmentu s dobrou distribucí částic, která je kritická pro rozptyl viditelného světla a z ní vyplývající krycí schopnost pigmentu. Některé neodstranitelné příměsi např. niob mají negativní vliv na barvu pigmentu. V případě niobu, který při koncentracích okolo 1000 ppm vytváří až tmavě fialové odstíny, se přidávají soli hliníku, jenž převádějí oxidy niobu na hlinitany s pouze mírným žlutým nádechem. Kvalitní pigment se prodává přes 2000 USD/t.

Poválečný nárůst spotřeby barev a potřeba lepší distribuce částic vedly k novému-chloridovému procesu a dalšímu zkvalitnění pigmentu. Chloridová technologie je dodnes považována za moderní, přestože ji DuPont provozuje již téměř šedesát let. Další firmy jako Millenium (dnes Crystal Global) nebo Kerr McGee provozují stejný způsob výroby, ale Dupont díky původnímu náskoku a pokračujícím vylepšením zůstává vlajkovou lodí, jak co se týká kvality TiO_2 produktů, tak i

množstvím produkce. Téměř čtvrtina světové produkce TiO₂ pigmentu je vyráběna Dupontem.

Zjednodušeně, chloridový proces začíná chlorinací rutilu, přičemž vzniká chlorid titaničitý (TiCl₄).



TiCl₄ se čistí opakovanou destilací, aby se zbavil železa a dalších příměsí ovlivňujících barvu pigmentu.

Pozn: Rutil je tolerantní k přítomnosti obvyklých nečistot měnících barvu pigmentu maximálně do 40 ppm. Barevné změny u anatasu nastávají až nad 300 ppm příměsí.

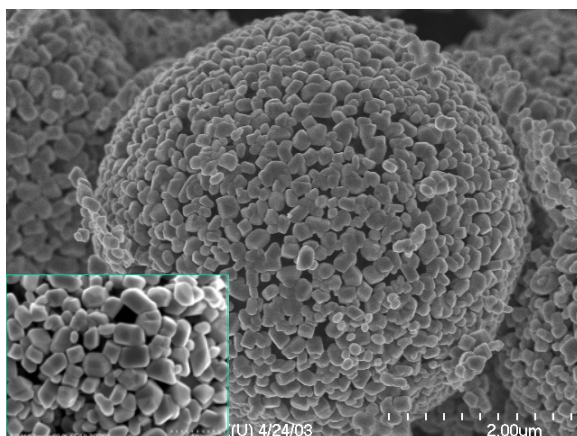
Následně se páry TiCl₄ vedou do oxidačního reaktoru, kde se z něho při 1450°C stává reakcí s přehřátou vodní parou čistý TiO₂ se strukturou rutilu a velice dobrou distribucí částic. I tento produkt je nutné podrobit mletí pro dosažení lepšího rozdělení velikostí částic a výrobu kvalitní disperze pro povrchové úpravy. Méně zvládnuté technologie tohoto procesu, např. Kerr McGee dodnes používá mletí ve vertikálních mlýnech s křemenným pískem. K dosažení opravdu kvalitních disperzí se používá horizontální mokré mletí se ZrO₂ mlecími kuličkami. Optimální velikost disperzovaných částic je pro rutil 220-250 nm. Pro sanitární, mírně namodralé odstíny (např. na ledničky) se používá distribuce částic okolo 180 nm, naopak pro teplé odstíny s mírně nažloutlým podtónem jsou optimální částice o velikosti 300 nm. Tento efekt má zcela fyzikální charakter a je způsoben různým rozptylem světla na různých velikostech pigmentových částic.

Třetí, nejnovější, proces na výrobu pigmentu rutilu nebo anatasu se soustředil na zpracování ilmenitu s menšími obsahy titanu a potenciálně vysokým obsahem hořčíku.⁹ Pro loužení ilmenitu se používá koncentrovaná HCl a analogicky se síranovým procesem zde vzniká chlorid titanylu a chlorid železitý. Dále se Fe^{III+} redukuje na Fe^{II+} přidávkem železných pilin a podobně jako v případě sulfátového procesu se FeCl₂ oddělí ochlazením roztoku na -10 až -30°C. Zbytek železa se odstraní extrakcí v organických rozpouštědlech. Přestože TiOCl₂ hydrolyzuje podobně jako TiOSO₄, další zpracování roztoku neprobíhá hydrolyticky, ale v rozprašovací sušárně za teploty okolo 300°C. Chemicky by se dal tento proces nazvat hydro-pyrolýza. Do roztoku se

před krokem rozkladného sušení přidávají soli, které iniciují tvorbu anatasu nebo rutilu. Není bez zajímavosti, že v tomto procesu se bod rutilizace, za který se podle fázového diagramu považuje teplota 912°C, sníží přidávkem solí (katalyzátorů) až na 300°C, kdy již vzniká rutil s dokonale vyvinutou krystalovou mřížkou a jasně definovanými krystaly. Z důvodů kapacity produkce se tento proces provozuje při teplotách mezi 500 a 650°C.¹⁰

Mechanismus formování rutilu zde neprobíhá přes relativně stabilní hydrát a anatas, jako je tomu u síranového procesu, ale přes amorfní TiO₂, který následně přechází v kalcinaci na přechodnou krystalovou formu brookitu, při jehož fúzi se formují pravidelné krystalky rutilu o velikosti optimální pro použití jako pigment. Neméně zajímavé je jakou rychlostí se tyto krystalky rutilu tvoří. Pokud je vzorek amorfního meziprojektu vnesen do pece při 600°C, do jedné minuty dochází ke kompletní konverzi amorfního materiálu na rutil. Ve srovnání s anatasem, jehož transformace na rutil trvá typicky několik hodin při teplotě větší než 900°C, se jedná o zásadní úsporu energie. Tento proces produkuje velice kvalitní distribuci částic. Ostatní úpravy a zpracování pigmentové báze jsou stejné jako u předchozích dvou procesů.

Obr. 6 SEM snímek kalcinovaná pigmentové báze rutilu vyrobeného hydro-pyrolyzou



Kvalita a rovnoměrná distribuce velikostí částic krystalů, stejně i charakteristický tvar agregátů pigmentové báze vyrobené zmíněným procesem jsou zachyceny na obr.6.

Rutil s nepigmentovou velikostí částic je často využíván jako nosič v katalýze. Také poslední zmíněný proces hydro-pyrolyzy je vhodný pro výrobu katalytických struktur.¹¹

V kompaktní formě je rutil komerčně dostupný také jako monokrystal. Vyrábí se Czochralského metodou pomalým tažením monokrystalu z taveniny.

Nanoformy rutilu

V posledních dvou desetiletích se objevilo několik příprav nano-krystalického rutilu. Nanočástice rutilu lze připravit z organometalických sloučenin, např. rozkladem jejich par při vysoké teplotě. Jiný proces založený na plynné fázi je chloridový způsob, kdy se naředěním TiCl_4 v oxidačním reaktoru dosáhne menší velikosti částic.

Tyto výrobní procesy jsou velmi drahé, a proto vznikl hydrotermální proces používaný např. finským výrobcem pigmentu Kemira Oy (dnes součást firmy Sachtleben). Ve zmíněném procesu se oxysulfát titaničitý neutralizuje hydroxidem sodným za vzniku nanočástic směsného oxidu sodno titaničitého. Tento meziprodukt se dále převádí na hydrát obvykle loužením v kyselině chlorovodíkové. Odpadním produktem je chlorid sodný. Nanočástice vzniklého hydrátu mají vrstevnatou strukturu, snadno převeditelnou kalcinací na rutil s ultrajemnou velikostí částic. Tento produkt se dále disperzuje a povrchově upravuje pro aplikace v automobilovém průmyslu, kde při nanášení vrstvy průhledného laku vzniká kromě vyšší mechanické odolnosti i tzv. optický flip-flop efekt. Tyto laky mají na první pohled nezměnitelný vzhled s mírnou opalescencí. Druhé významné využití nanorutilu je v kosmetice. Známé typy produktů v kosmetických přípravcích a opalovacích krémech jsou např. UV-TITAN M111, UV-TITAN M160, UV-TITAN M170, UV-TITAN M212 a často používaný UV-TITAN M263, který lze míchat společně s organickými UV absorbéry.

Použití rutilu

Tradičně se rutil používá pro výrobu TiCl_4 . Chlorid titaničitý se následně redukuje reakcí s hořčíkem nebo sodíkem při produkci titanu (tzv. Krollův proces).

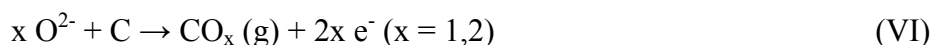
Novější pokusy BHP Minerals a paralelně Cambridžské university se věnují výrobě titanu z rutilu elektrolyticky z taveniny CaCl_2 . Tzv. FFC Cambridge proces probíhá přibližně při 900°C .^{12,13,14} Porézní rutil tvoří katodu a postupně přechází elektrolyticky na titan. Kyslík se vylučuje na grafitové anodě. Roztavený CaCl_2 s vysokou rozpustností Ca (3.9 mol % Ca při 900°C) a CaO slouží jako elektrolyt. Přestože BHP i Cambridge se různí ve vysvětlení chemického mechanismu procesu, základní jevy na katodě a anodě pravděpodobně jsou:



CaO je v tavenině CaCl₂ alespoň ve stopovém množství přítomen vždy. Při elektrolýze se další vzniklý oxid vápenatý rozpouští v tavenině chloridu vápenatého a disociuje



V určitém okamžiku, když ionty dorazí k anodě, podpoří anodický proces a děj se podle typu anody dá popsat rovnicemi:



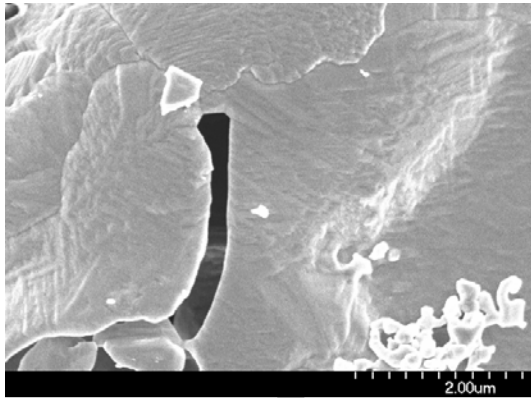
pro uhlíkovou anodu, nebo



pro inertní anodu, která může být tvořena oxidem vodivým při vysoké teplotě a zároveň nereagujícím s taveninou CaCl₂ (např. SnO₂).

Z vlastní zkušenosti se osvědčilo urychlit začátek elektrolytického procesu částečnou redukcí rutilových katod vodíkem. Vzniklé elektricky vodivé Mangelliho fáze zajišťují prakticky okamžitý start elektrolytického procesu v porovnání s elektricky nevodivým rutilem. SEM povrchu redukované struktury rutilu je ukázán na obr.8.

Zvládnutý FTT Cambridge proces by měl mít lepší ekonomii než má Krollův proces a jeho další výhodou je možnost elektrolytického vytváření nejrůznějších slitin, jejichž příprava sléváním ze dvou nebo více kovů může být technicky velice náročná.



Obr.8 SEM snímek rutilové tabletky zredukované vodíkem

Použití rutilu jako pigmentu je díky jeho vysokému indexu lomu jedinečné. V poslední době existuje tendence spojená s vytvářením nových materiálů, pojiv apod., opět používat kaolín a srážený kalcit. Díky tomu prožívají renesanci levné hlinkové barvy a náhražky rutilu. Nicméně pro průmyslové použití nebo kvalitní barvy je rutil díky daleko vyšší krycí schopnosti, menšímu podílu sušiny v barvách a lepší zpracovatelnosti nenahraditelný. Podstatné informace z tohoto odvětví byly uvedeny v sekci přípravy rutilu.

Důležité pro jednotlivá použití rutilu jako pigmentu jsou také jeho povrchové úpravy. Dnes je povrchová chemie pigmentů rozsáhlým vědním oborem. Interakce povrchu nosiče s aktivní látkou je zásadní v katalýze, nicméně, pro většinu katalyzátorů se v současné době používá anatas. Dopování krystalové struktury rutilu dusíkem je zřejmě výhodné pro fotokatalytické procesy ve viditelné oblasti světla.¹⁵

Pro svoji vysokou citlivost se krystaly rutilu se také používají jako sensory pro detekci kyslíku (λ sonda) v automobilovém průmyslu.

Stále většího významu v poslední době nabývají produkty nano-rutilu a to především kvůli jejich použití v kosmetice jako UV filtru. Nanorutil absorbuje UV záření od vlnové délky 410 nm směrem ke kratším vlnovým délkám a je perfektní alternativou nebo doplňkem k ZnO a organickým UV absorbérům.

UV záření má kromě blahodárných účinků také řadu negativních efektů na kůži.^{16,17} Obr. 9 ukazuje základní body maxim jednotlivých pozitivních vlastností UV světla. Z hlediska prospěšnosti lidskému zdraví je podstatná přítomnost vlnových délek

340 nm v oblasti UV-A a 297 nm v oblasti UV-B. UV-C se v slunečním spektru dopadajícím na zem prakticky nevyskytuje a jeho efekt je veskrze negativní pro lidský organismus. V praxi se využívá pro své baktericidní účinky v nemocnicích (257 nm). Tvrdé UV se také používá při vytvrzování pryskyřic, litografii čipů apod.

Oxid titaničitý, jehož šířka zakázaného pásu je 3 eV pro rutil a 3.2 eV pro anatas je plně excitován již v oblasti měkkého UV-A záření o vlnové délce 365 nm. To je velice výhodné pro využití TiO₂ ve fotokatalýze, musíme-li volit umělé osvětlení pro excitaci fotokatalytických barev a jiných produktů. TiO₂ filtruje prakticky veškeré záření pod touto vlnovou délkou.

Obr.9 Vlastnosti UV záření - maxima



Tradiční klasifikace rozděluje aktivní složky UV-ochranných krémů na organické (rozpustitelné) filtry, jako jsou EHMC, OCR, BMDDBM, BEMT, atd., které pouze absorbují UV záření a na anorganické (nerozpustné) UV filtry, například TiO₂ a ZnO, které rozptylují, odrážejí a absorbují UV záření.

V ochranných krémech proti UV (slunečnímu) záření se funkce nano-oxidu titaničitého a zinečnatého zásadně liší od použití UV absorbantů na organické bázi. Organické látky reagují nejprve s kůží, restrukturují ji a teprve potom poskytují ochranu

proti slunečnímu záření. Kromě samotného faktu interakce s kůží je zde obvykle prodleva okolo 40 minut mezi aplikací krému na kůži a reakcí krému s pokožkou, během níž není člověk chráněn před slunečním zářením. Uváděný SPF faktor (Sun Protection Factor – prodleva v hodinách po níž dojde ke spálení pokožky ve srovnání s neošetřenou kůží) u produktů obsahujících organické UV absorbéry není konstantní po celou dobu působení, ale výrobci uvádějí pouze jeho průměrnou hodnotu. Produkt s uváděnou SPF 25 může mít ve skutečnosti na začátku SPF 100, které rychle klesá pod SPF 10. Během dvou hodin klesne ochrana proti UV-A až na 6% původní hodnoty. Organické UV absorbéry při expozici UV záření degradují a rozkládají se na jednodušší frakce, které mají prokazatelně karcinogenní účinky. Jak již bylo uvedeno, během této degradace klesá také ochrana proti slunečnímu záření.

Povrchově upravené TiO_2 a ZnO jsou chemicky inertní a nereagují ani s pokožkou ani s komponentami opalovacího krému. Absorbují UV záření okamžitě po aplikaci krému na pokožku. Člověk je tudíž okamžitě chráněn před slunečním zářením. Uváděný SPF faktor je konstantní po celou dobu působení krému. Produkt s uváděným SPF 25 má SPF 25 na začátku i po několika hodinách (long lasting UV protection).

TiO_2 a ZnO jsou fotokatalyzátory, které UV záření absorbují aniž by podléhaly jakémukoli rozkladu či degradaci. Speciálně TiO_2 jako minerální keramická a kompletně inertní sloučenina je z hlediska použití velice atraktivní.

Pro optickou transparentnost nano-materiálů je důležité, aby velikost částic byla menší než 100 nm.¹⁸ Větší částice tříští bílé světlo a dochází k nevídanému efektu přezdívanému „White Nose“. V použitém produktu se nesmí objevit základní částice větší než 70nm. Tolerance k obsahu těchto nadměrných částic je velmi nízká (do 1%). Nad touto hranicí je produkt vyřazen z výběru, protože by způsoboval nežádoucí bílý podtón při aplikaci na kůži.

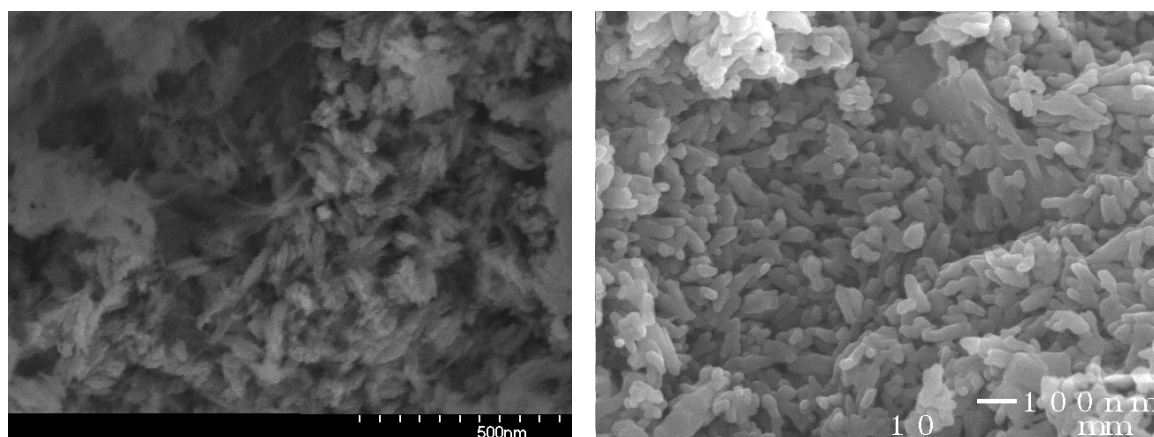
Při optimální velikosti částic je během průchodu slunečního světla ochranným filmem přibližně 80-90% UV záření absorbováno, 5-15% je odraženo směrem dopředu a okolo 5% je rozptýleno zpět.

Obr. 10 vlevo ukazuje SEM obrázek nanorutilu používaného v produktech Biocare s SPF faktorem 25. Obr. 10 vpravo je SEM obrázek materiálu používaného firmou Rhodia v jejich standardním produktu Tioveil AQ.

Přestože jedno z prvních uplatnění nano částic TiO_2 bylo jako UV filtr v kosmetice, trvalo téměř 15 let, než se podařilo v opalovacích krémech správně zkombinovat vlastnost UV absorpce oxidu titaničitého s velikostí částic výrazně

menších než je vlnová délka světla a vytvořit transparentní film na kůži, který filtruje UV záření, ale nerozptyluje bílé světlo.¹⁹

Obr.10 SEM snímky nano-rutilu v kosmetických kompozicích



V souvislosti s použitím v kosmetice bylo nutno technologicky zvládnout celou řadu problémů spojených s disperzí a povrchovými úpravami nanočástic. V těchto přípravcích se využívají povrchově ošetřené nanočástice oxidu titaničitého, aby se na povrchu částic zablokovaly účinky jeho fotokatalytické aktivity. Pro povrchovou úpravu se používají tradiční pokrivy tenkou vrstvou SiO_2 a Al_2O_3 , vzniklých hydrolyzou silikátů a hlinitanů. Popsaný postup anorganického pokrytí je např. v EP 1356152, který podal Procter & Gamble. Tyto produkty se hodí do hydrofilních kompozic, jako jsou opalovací mléka. Nověji se používají silany a silikony, které jsou naopak vhodné v hydrofobních produktech, jako jsou trvanlivé opalovací krémy do vody.²⁰ Je častým jevem, že tradiční anorganickou hydrofilní úpravu následuje silanová úprava, aby produkt dostal hydrofobní vlastnosti.

Zásadním problémem TiO_2 produktů bylo tedy (a stále je) zvládnutí povrchových úprav jednak za účelem zablokování fotokatalytického efektu, který by jinak degradoval kůži opalujícího se člověka, a za druhé pro snadnou zpracovatelnost do kosmetických kompozic.^{21,22}

Někteří výrobci jako Oxonica se pokouší zablokovat fotokatalytický efekt a tvorbu radikálů na povrchu TiO_2 dopováním, např. manganem.²³

S vytvořením nových regulací v kosmetickém průmyslu může vzniknout prakticky přes noc požadavek na velká množství povrchově ošetřeného TiO_2 ročně.

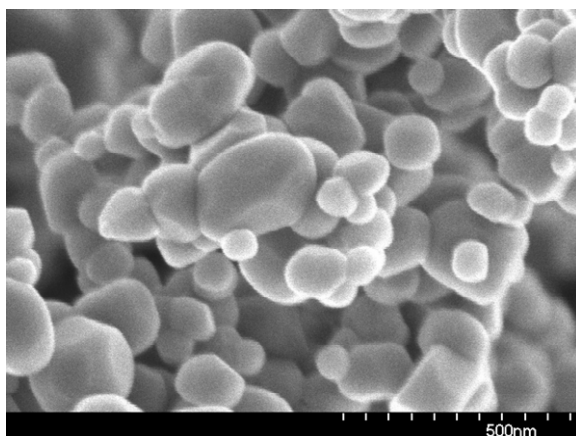
Zatím jsou taková množství nedostupná, ale existuje mnoho procesů, které mohou na novou skutečnost pružně reagovat. Přestože na trhu se nejspíš mohou postupně prosadit všichni výrobci TiO_2 , kteří jsou schopni jej dodávat s potřebnými parametry, formulace UV ochranných krémů, jejich testování apod. trvá značnou dobu a typicky je použit TiO_2 produkt, se kterým jsou zvyklí výrobci kosmetického přípravku pracovat, takže druhá generace produktů se musí odlišovat buďto nižší cenou nebo výrazně vyšší kvalitou.

Anatas

Podobně jako rutil, je anatas vynikající pigment, kromě nátěrových hmot s použitím především při potisku papíru a do textilií. Jak plátna tak papír se musí stříhat a zde je výhodná menší tvrdost anatasu, jehož použití zvyšuje životnost stříhacích zařízení. Anatas se po několik desetiletí povrchově neupravoval, ale v poslední době se na něj, stejně jako na rutil také aplikují nové recepty inženýrství povrchových vlastností.

Pigmenty anatasu se vyrábí výhradně sulfátovým procesem. Typický produkt neošetřeného pigmentu anatasu od firmy Huntsman Tioxide je ukázán na obr.11. Jak je zřejmé, distribuce částic není tak uniformní jako u rutilu. Pro anatas je vzhledem k jeho nižšímu indexu lomu optimální velikost částic okolo 300 nm. Velikost značné frakce částic se pohybuje v nano regionu. Velká část pigmentu anatasu se používá jako barvivo v potravinářském průmyslu. Evropský kód pro tuto látku v potravinářství je E 171.

Obr.11 SEM snímek pigmentu anatasu



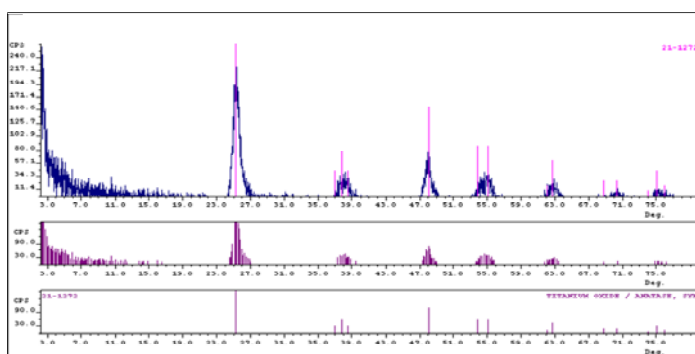
V poslední době nabývají na významu nano-technologie a přichází množství výstražných signálů o jejich potenciální škodlivosti a dopadech nanomateriálů na lidské zdraví. Frakce nano v běžném pigmentu anatasu může být až 40%.

Je pouze několik lépe prozkoumaných anorganických látek než anatas, a i přes různá periodická zpochybňování jeho nízké toxicity nebyl zatím při normálních podmínkách prokázán žádný věrohodný dopad na lidský organismus.

Nanoformy anatasu

Z tradičních způsobů výroby nano-anatasu lze uvést opatrné žihání hydrátu titaničitého za vzniku produktu s vysokým měrným povrchem, který má částečně vyvinutou krystalovou mřížku anatasu (obr. 12), ale i přes 20% těkavých látek. Dobrým příkladem takového produktu je Ishihara ST-01.

Obr.12 rentgenová difrakce ST-01



prošly kalcinačním cyklem při teplotě 500°C a více.

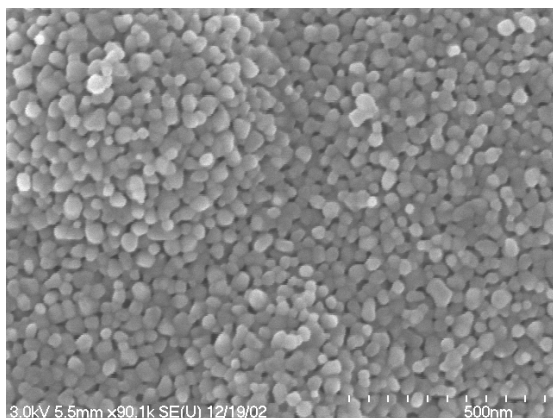
Problémem s tepelným zpracováním hydrátu je velice rychlá ztráta měrného povrchu, vysoký obsah těkavých látek (např. zbytkové H₂SO₄) nebo při silnějším zahřátí překrystalizace na termodynamicky stabilnější rutil.

Protože čistý anatas o vysokém měrném povrchu je těžké připravit, některé firmy volí dopování proti ztrátě měrného povrchu a zachování malé velikosti částic. Jedním z takových procesů je hydro-pyrolýza, která připravuje dopovaný anatas při teplotách přes 700°C.²⁴ Příklad dopovaného produktu připraveného při teplotě, kdy by nedopovaný produkt téměř úplně zrušil je na obr. 13.

Dopování má řadu výhod i nevýhod. Na jednu stranu pozitivní efekt tepelné stabilizace krystalové mřížky může být kompenzován negativním efektem chemických nečistot, změnou poměru ploch jednotlivých krystalových orientací apod.

Některé firmy vyrábějí nano-anatas v plynné fázi. Tepelným rozkladem organometalických sloučenin připravuje americká firma Nanophase Inc.

Obr.13 SEM snímek vysokoteplotně připraveného nano-anatasu

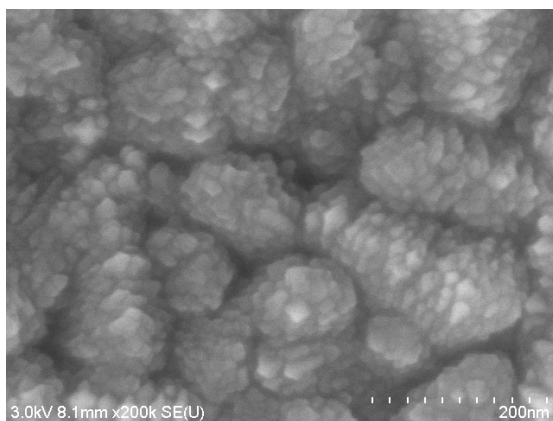


Nejznámějším produktem tohoto druhu je Degussa P-25, vyráběným reakcí par TiCl_4 s přehřátou parou. Degussa byla nedávno koupena firmou Evonic. P-25 obsahuje především nanoanatas, ale také značnou frakci rutilu (uváděno 15-30 %), amorfního TiO_2 a přibližně 2 % těkavých látek, především vody a chloridů.²⁵

Přestože tento produkt lze velmi těžko označit za ideální, díky tomu, že byl historicky první a jeho snadné komerční dostupnosti, prakticky ovládl trh. S Degussou P-25 byly provedeny desetitisíce studií a prakticky vlastnosti každého nového materiálu se srovnávají s tímto standardem.

Tenké vrstvy TiO_2 se s oblibou připravují pomocí PVD nebo CVD (Physical/Chemical Vapor Deposition).

Obr.14 SEM mikrograf nanoanatasu připraveného magnetronovou depozicí na vodivém skle s vrstvou F-.dopovaného SnO_2 (FTO)



Povahou jsou tyto vrstvy po depozici především amorfní, ale žíháním při vyšší teplotě je lze převést na anatas nebo rutil. Obr. 14 ukazuje nanokrystalky anatasu vytvořené z magnetronu nanosené TiO_2 vrstvy po zahřátí na 500°C po dobu 3 hodin.

Příprava trubkovité nebo tyčinkovité morfologie nano-anatasu anodickou oxidací např. Ti plechu byla popsána např. v publikaci.²⁶

Značnou důležitost má příprava nano-částic anatasu v koloidní podobě opatrnou hydrolyzou organických sloučenin titanu. Přestože jejich krystalová struktura není zcela vyvinutá, často i přes 50 % materiálu má mřížku anatasu. Nesporná výhoda těchto převážně laboratorních příprav spočívá v jejich jednoduchosti a snadné dostupnosti chemikálií. Pomocí těchto syntéz je možné připravit opticky transparentní produkty, ale hlavně je to snadný způsob, jak rychle ověřit některé fundamentální vlastnosti nejrůznějších systémů. Tato možnost je bohatě využívána především universitami a vědeckými pracovišti, kde vznikají s použitím sol-gel materiálů tisíce publikací a patentů ročně. Přestože pro komerční využití mohou být připravené materiály drahé, díky sol-gel metodě mohla vzniknout revoluce v nanotechnologiích a jednotlivé výsledky se uplatňují ve stále větším měřítku.²⁷

Během mého studia byla tato velice výhodná technika využívána pro tvorbu tenkých filmů, kontrolu chemické kompozice, přípravy částic o několika nanometrech a nejrůznějších morfologií. Konkrétní výsledky budou diskutovány v dalších kapitolách.

Použití anatasu

Kromě pigmentů našly nanočástice TiO_2 také použití v katalýze, kde obzvláště anatas je výhodným nosičem aktivních látek a vynikající fotokatalyzátor. Vysoký povrch těchto materiálů, často připravených hydrolyzou organometalických sloučenin nebo hydrolyzou oxysulfátu titaničitého, spolu s vlastnostmi slabé Lewisovy kyseliny jsou velice atraktivní jako podpůrná struktura pro katalyzátory. Intenzivní vývoj v této oblasti neustále probíhá a katalyzátory na TiO_2 bázi se uplatňují ve stále větším měřítku.

Využití anatasové formy TiO_2 je výhodné pro vyšší specifický povrch oproti rutilové formě. Ve srovnání s Al_2O_3 je kyselejší a navíc se dá ještě kombinovat s dalšími materiály a různě modifikovat. Neustále vznikají nejrůznější řešení a kombinace kompozice, morfologie i katalytických mechanismů za účelem vynalezení účinnějších katalyzátorů.²⁸ Další výhodou TiO_2 je, že nereaguje tak ochotně se sirnými sloučeninami jako Al_2O_3 .

Hlavní použití anatasu v katalýze je pro následující procesy:

- Claus proces
- DeNO_x
- Epoxidace olefinů
- Fisher-Tropsch syntéza
- Konverze o-xylenu na ftalanhydrid
- Konverze toluenu na benzaldehyd
- Parciální oxidace CH₄ na formaldehyd
- Oxidace SO₂ na SO₃
- Hydrodesulfurizace
- Fotooxidace

Přes dlouhou řadu existujících variant, stále existují nevýhody komerčních produktů anatasu jako jsou:

- relativně nízká termostabilita anatasu a jeho porézní struktury
- nedostatečně vyvinutá mezo- a makroporézní struktura
- výroba čistě krystalického anatasu s nízkým obsahem síry
- potíže při tvarování materiálu apod.

Jak bylo uvedeno, pro mnohé katalytické procesy je velikou nevýhodou termodynamická nestabilita anatasu a bylo provedeno mnoho pokusů jak ji zlepšit. Mnoho práce v tomto směru bylo vyvinuto ve firmě Sachtleben, se svými známými produkty řady Hombikat. U některých těchto materiálů je stabilizační efekt založen na dopování křemíkem.

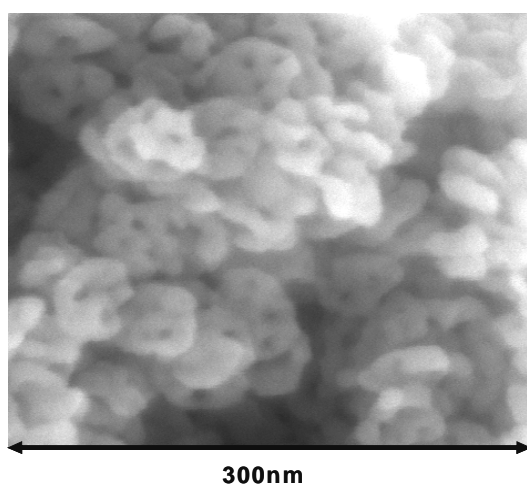
Vznikla i nejrůznější unikátní řešení, jak pomocí dopování posunout výše teplotu transformace anatasu na rutil a zároveň vytvořit a tepelně stabilizovat správný typ porosity, zajišťující dobrou přístupnost povrchu katalyzátoru. Pro vytvoření přístupného povrchu se běžně používá extruze.

Jindy je například vysoký podíl porosity a její otevřený charakter zajištěn přítomností anorganických solí, které při teplotě vzniku katalytické struktury nereagují s přítomnými oxidy, ale jejich krystalky fyzicky tvoří vedlejší strukturu. Po hydro-

pyrolytickém rozkladu roztoku soli transitního prvku a tepelně a chemicky stabilní soli a jejich následné kalcinaci vznikají nanočásice keramického oxidu propletené stabilní solí. Jako příklad může být uvedena hydropyrolýza roztoku TiOCl_2 a NaCl . Po kalcinaci se NaCl následně vyplaví vodou za vzniku kontinuálního labyrintu kanálek v TiO_2 struktuře s vynikající otevřeností a dokonalou přístupností povrchu.²⁹

Zlepšení teplotní odolnosti anatasu může být snadno dosaženo přidávkem fosforu.³¹

Obr.15 SEM mikrograf nanoanatasu se speciální kruhovou morfologií (PV2008-95)



V následujícím příkladu jak zlepšit přístupnost povrchu katalytické struktury se také používá dopování fosforem. Ze sulfátového meziprojektu (hydrátu) se podařilo vyrobit tepelně stabilizovanou katalytickou strukturu s velice výhodnou geometrií planárních kruhových agregátů.^{31,32} Náhodná orientace jednotlivých plochých agregátů zajišťuje

dobrou penetraci plynů a kapalin do této struktury tak, že celý její povrch je dokonale přístupný a využitelný.

Kromě optimalizace strukturálních vlastností katalyzátorů se množství prací věnuje konkrétním katalytickým procesům na jejich povrchu a vylepšuje je nejrůznějšími způsoby.^{33,34,35}

Mínulý rok byl slaven jako čtvrtstoletí fotokatalýzy, respektive před 25 lety David F. Ollis v USA a prof. Akira Fujishima v Japonsku upozornili na tuto unikátní vlastnost oxidu titaničitého a možnosti jejího využití. V roce 1998 bylo podáváno již 600 patentových přihlášek ročně, které se syntézou fotokatalytických materiálů a použitím fotokatalýzy zabývaly. V současné době vzniká na téma fotokatalýzy téměř nepřehledné množství studií a tisíce patentových přihlášek ročně, většinou se týkajících nových syntéz fotokatalytického TiO_2 a jeho účinnosti.

Bylo také vyvinuto velké množství komerčních produktů, které vykazují vysokou míru fotokatalytických vlastností. Nejznámějším práškovým fotokatalytickým produktem je docela jistě již zmíněný standard Degussa P-25.

Fotokatalytické sklo od Pilkinton Glass na bázi tenkých vrstev TiO_2 připravených CVD procesem je bezesporu druhým nejznámějším produktem.

Výzkum fotokatalýzy provádějí pokusy o dosažení nejrůznějších dopovaných kompozic a strukturních uspořádání TiO_2 od vláken, anodicky připravených nano-trubic, přes ko-polymerem templátované struktury nebo PVD, CVD vrstvy na skle a dalších materiálech.

Mnoho z nich vzniklo jako odvozený produkt při vývoji solárních článků na bázi TiO_2 , tzv. „Dye Sensitized Cell nebo Graetzel Cell“.³⁶

Společně s výzkumem TiO_2 solárních článků se rozvinulo množství analytických metod a nových vědních oborů, např. molekulárního inženýrství.

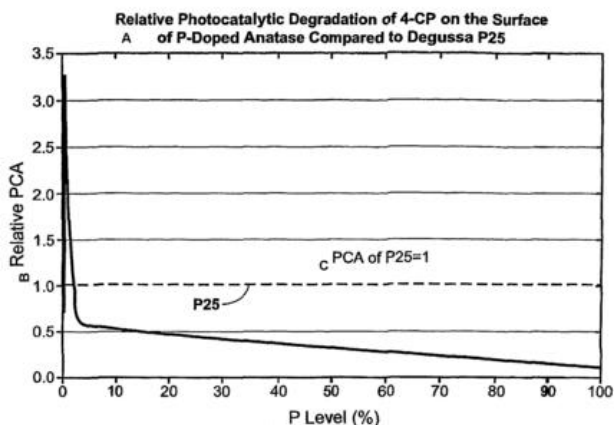
Pokusy o dosažení účinnější fotokatalytické kompozice nano-anatasu dopováním probíhají dvěma směry. První z nich je dopování anatasu například dusíkem za účelem snížení šířky zakázaného pásu a přesunutí absorpce světla a excitaci anatasu do viditelné oblasti. Za stovky publikací na téma N-dopování by mohla být zmíněna práce zahrnující elektro-fotokatalýzu vody, která se mnohdy používá k překlenutí rozkladného potenciálu vody, který je samotnou fotokatalýzou obtížně dosažitelný.³⁷

Druhý směr zvyšování účinnosti fotokatalýzy se zaměřuje na modifikace povrchu nano-anatasu. Dnes jsou běžně komerčně využívány materiály na bázi nano-anatasu obaleného tenkou vrstvou apatitu. Tyto produkty víceméně vznikly v devadesátých letech bez hlubších znalostí mechanismu fotokatalýzy na povrchu apatitu.

Analogicky velice jednoduchý způsob ke zvýšení účinnosti fotodegradace organických sloučenin byl dosažen mírným přídavkem kyseliny fosforečné k chloridu titanylu, z něhož se v dalších krocích připravil fosforem dopovaný nano-anatas. Fosfor je při kalcinaci a tvorbě mřížky anatasu vytlačován na povrch, kde existuje podle teploty kalcinace ve formě fosforečnanu titaničitého, fosforečnanu titanylu nebo pyrofosforečnanu titaničitého. Již malé množství fosforečnanu dokáže pronikavě zvýšit adsorpci organických látek na povrchu nanoanatasu a tímto způsobem zásadně ovlivnit kinetiku jejich fotokatalytické mineralizace. Jak je patrné z obr. 16, při dalším navyšování koncentrace fosforu dochází k prudkému snížení fotokatalytické aktivity

dopovaného materiálu vlivem tvoření izolační vrstvy fotokatalyticky neaktivního fosforečnanu.³⁸

Obr.16 graf ukazující kinetiku fotokatalytického rozkladu 4-chlorofenolu v závislosti na obsahu fosforu v nano-anatasu (WO2007024917)



Vrstvu fosforečnanu na povrchu nano-anatasu lze velmi pohodlně dále zpracovávat, modifikovat a v několika fázích vytvářet dopovaný povrch nanočástic. Tento proces flexibilně vytváří širokou řadu povrchů,

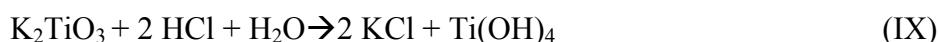
jejichž vlastnosti zatím nebyly podrobně prozkoumány.³⁹

V první fázi lze převést fosforečnan na povrchu anatasu na směsný oxid reakcí s alkalickým hydroxidem, např. KOH:



Nerozpustný K_2TiO_3 nyní tvoří obal na povrchu nano-částice anatasu a ve vodě rozpustný fosfát přechází do roztoku.

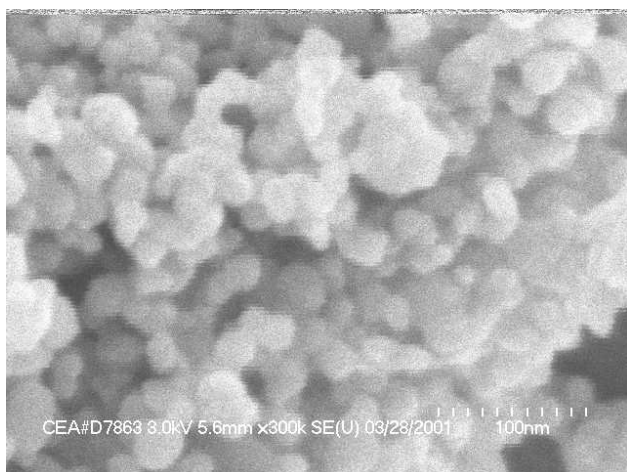
V dalším kroku se rozkladem K_2TiO_3 kyselinou chlorovodíkovou získává na povrchu částic gel hydrátu titaničitého, který silně nabobtná a typicky zdvojnásobí průměr částic.



Ve vodě rozpustný KCl se z gelu vymyje a čistá gelová matrice hydrátu je skvělý nosič, do kterého lze vnést nejrůznější ve vodě rozpustné látky. Podle povahy dopantu jej lze v gelu srážet nebo povrch modifikovat následujícím sušením a kalcinací.

Při sušení nebo tepelném zpracování se gel smrskne opět na minimum tj. na sílu okolo jednoho nanometru.

Obr.17 SEM snímek modifikovaného core/shell materiálu (jádro-anatas/ slupka ZrO_2)



Tímto způsobem vzniká core-shell materiál, kde jádro je nano-částice anatasu a slupka může být např. hydrát nebo oxid přechodového kovu, komplexy, platina, ale i sůl nebo organická látka.³⁹

Na obr. 17 je SEM snímek popsaného materiálu, konkrétně

s oxidem zirkoničitým na povrchu.

Účinnost fotokatalýzy byla detailně experimentálně mnohokrát prokázána v nejrůznějších pracích. Prakticky všechny běžné organické látky byly již použity pro studium fotokatalytického rozkladu a účinnost fotodegradace dobře zmapována jak ve vodném prostředí, tak ve vzduchu, plastech a dalších nejrůznějších systémech.^{40, 41,42,43,44, 45,46}

Z hlediska praktického použití se největší pozornosti těší fotokatalytické čištění vody a vzduchu, neboli aplikace spojené s životním prostředím.^{47, 48}

Japonský koncern TOTO Ltd, představil technologii na výrobu fotokatalytických dlaždic, které se licenčně vyrábí i v České republice. TOTO technologie vytváří tzv. hydrofilní povrch na dlaždicích jejich postřikem silikátovou kompozicí obsahující i sol-gel částice TiO_2 a následnou kalcinací při teplotě přes $800^\circ C$. K této technologii se vztahuje přes 200 patentů a přestože se jedná o úspěšný produkt, fotokatalýza je zde značně redukována díky přítomnosti silikátů, které se váží na povrch TiO_2 a blokují jej. Alternativní řešení bylo vyzkoušeno místo nástřiku v systému pevné fáze, kdy se dlaždičky místo vzduchem chladí proudem vzduchu a prášku nano-anatasu. Prach se obtiskne do roztavené glazury (vtaví se) a získané povrchy mají nejenom fotokatalytický povrch, ale i velice kvalitní lesk.⁴⁹

Na trhu se běžně vyskytují také fotokatalytické barvy s větší či menší fotokatalytickou účinností. Nejčastější jsou silikátové kompozice, které mají sice pouze zbytkovou fotokatalýzu, ale v kombinaci se svojí silnou zásaditostí postačující k tzv.

samočisticímu efektu. Silikonová kompozice s obsahem Ca pro likvidaci NO_x (Ecopaint) také nemá vysoký fotokatalytický účinek, ale přesto má jistý čistící efekt.⁴⁸ Dalším častým produktem jsou sol-gel připravené nanočástice, které se nanášejí na mezivrstvu, jenž zabraňuje fotodegradaci podkladu.

Na trhu se také prodávají dva české výrobky. Silikátový produkt Detoxycolor a druhá, plně anorganická kompozice FN[®] s vysokou fotokatalytickou účinností, ale nižší krycí schopností, jež je postavena na anorganických pojivech, která vytlačují nanočástice anatasu na svůj povrch a na rozdíl od silikátů nebo silikonů se chemicky nevážou na povrch TiO_2 ^{50,51}. Další výhodou zmíněné kompozice je, že ji lze vytvářet také in situ např. na betonu nebo jiných stavebních materiálech.

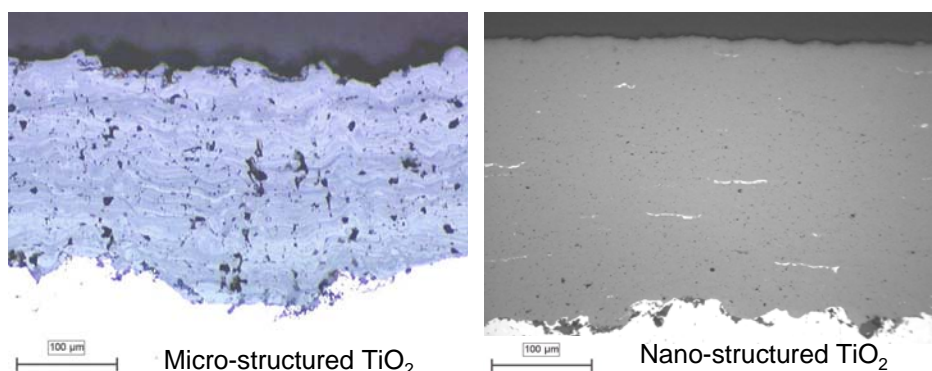
Fotokatalytický beton obsahující přibližně 2 % nanočástic anatasu zkoumaný v Itálii (Italcementi Group, projekt Picada) ukazuje na jeho vynikající využitelnost při snižování emisí na frekventovaných ulicích, kde dochází k redukci výfukových zplodin až o 70 %.

Ostatní použití nanočástic anatasu jsou velmi rozmanitá. Sol-gel produkt s velmi malou velikostí částic se například dává do průhledných plastů za účelem zvýšení jejich indexu lomu.⁵² Existují sensory na této bázi, elektrochromická zařízení nebo materiály do lithiových baterií a solárních článků.^{53,54,55} V neposlední řadě se nanoanatas používá pro syntézu piezzo elektrických materiálů, bariurní titan oxidu, lithium titan oxidu a dalších směsných keramických oxidů.

Nano-anatas se v poslední době komerčně prosazuje také pro kyselino-vzdorné a otěruvzdorné plasmově nanášené vrstvy, které se používají například pro pokrývání kulových ventilů při kyselém loužení niklových rud (vysoký tlak, teplota až 250°C a prostředí koncentrované kyseliny sírové).⁵⁶ Z rozdílu na obr. 18 je patrná lepší kvalita vrstvy dosažená za použití nano-anatasu. Výsledkem je mnohonásobně lepší přilnavost ochranné vrstvy k substrátu, otěruvzdornost, eroze-vzdornost apod.

Protože při plasmovém nanášení dosahují teploty 3000 až 30000°C, plasmově nanášené povlaky obvykle nejsou stechiometrický TiO_2 , ale kyslíkem deficitní Mangelliho fáze.

Obr.18 Smímkvy mikroskopu srovnávající kvalitu plazmově nanesené TiO₂ vrstvy (s povolením FW Gartner Thermal Spraying Company)



1.4. TOXIKOLOGIE TiO₂

V naprosté většině toxikologických studií najdeme informaci, že TiO₂ je nejedovatá látka, která nedráždí kůži ani sliznice, a nebyly nalezeny žádné relevantní údaje o škodlivých účincích na lidské zdraví. Mnohé práce uvádějí velice dobrou snášenlivost TiO₂ s lidským organismem a pozitivní vliv například na růst osteopatických buněk.^{57,58} Některé studie však poukazují na experimenty s krysami, které indikují, že při velmi vysokých koncentracích mohou být i nanočástice TiO₂ potenciálně nebezpečné. Specificky pro krysy se zdá být negativní dopad TiO₂ na plíce, zatímco myši, křečci, ani lidé podobným problémem netrpí.^{59,60} Studium cyklotoxicity také vedlo k pokusům o využití osvětleného TiO₂ pro léčení rakovinových tumorů.⁶¹

Největší podíl na dobré zmapovanosti toxicity oxidu titaničitého nese průmysl a testování výrobců pigmentu (dnes organizovaných jako TiO₂ manufacturers in Europe and in North America pod hlavičkou European Chemistry Industry Council a American Chemistry Council), kteří utratili v průběhu let miliardy dolarů na osvětlení otázek spojených s tímto problémem.

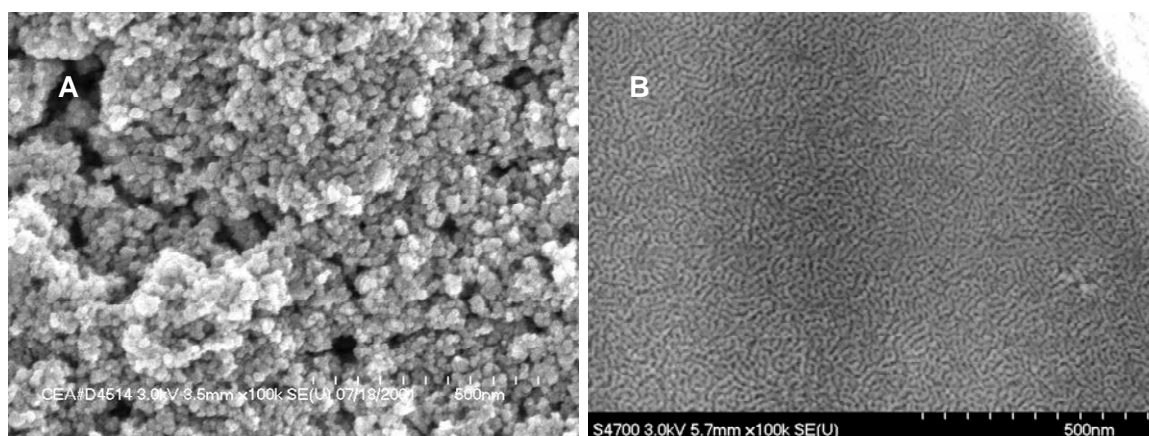
Pokud bychoch se pokusili o obecné shrnutí můžeme říci, že přestože se neustále studují různé aspekty toxicity oxidu titaničitého v jeho nanoformě, dodnes nebyla předložena systematická studie, která by jakýkoli zdravotně negativní dopad TiO₂ na lidské zdraví věrohodně a jednoznačně prokázala.

2. STUDIUM VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC TiO₂ – DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Výzkum spojený s touto prací byl zaměřen převážně na použití nanočástic a přípravu tenkých filmů pro solární články, tzv. dye sensitized solar cells (DSC). Kompletní přehled pětadvaceti let výzkumu na zmíněném typu solárních článků také nazývaných podle jejich objevitele „Graetzel Cell“ je možno najít v referenci³⁶, která se v různých kapitolách věnuje všem spojeným problémům, tj. TiO₂ anodě, elektrolytu, platinové nebo grafitové katodě, přípravě a inženýrství molekul barviv apod.

Pro solární účinnost Graetzelovy cely jsou extrémě důležité pochody na negativní elektrodě, která se v drtivé většině připravuje z nanočástic TiO₂ a v některých případech je používán také ZnO. Základním motivem DSC výzkumu byla systematická práce na optimalizaci klíčových parametrů určujících vlastnosti a výkon cely. Tato práce navázala na přechodí výzkum na přípravě P123 kopolymerem (OH(CH₂CH₂O)₂₀[(CH₂CH(CH₃)O]₇₀(CH₂CH₂O)₂OH) templátovaných filmů o tloušťce přes 1 mikrometr a solární účinnosti přes 4 procenta, což je prakticky dvojnásobek dosažitelný na klasických TiO₂ filmech o stejné tloušťce připravovaných metodou sol-gel.^{62,63} Porovnání obou typů filmů je na obr. 19.

Obr 19 SEM snímky A) klasické TiO₂ sol-gel vrstvy, B) P123 templátovaného TiO₂ filmu



Minulá práce ukazovala na lineární nárůst solární účinnosti společně se silou vrstvy a měrným povrchem filmu.⁶² Na bázi logické úvahy, že prostým navýšením síly filmu by mohly být dosaženy proporciálně vyšší solární účinnosti jsme započali zkoumat tímto směrem. Prvním úkolem bylo zvládnutí přípravy silnějších filmů. Ty se

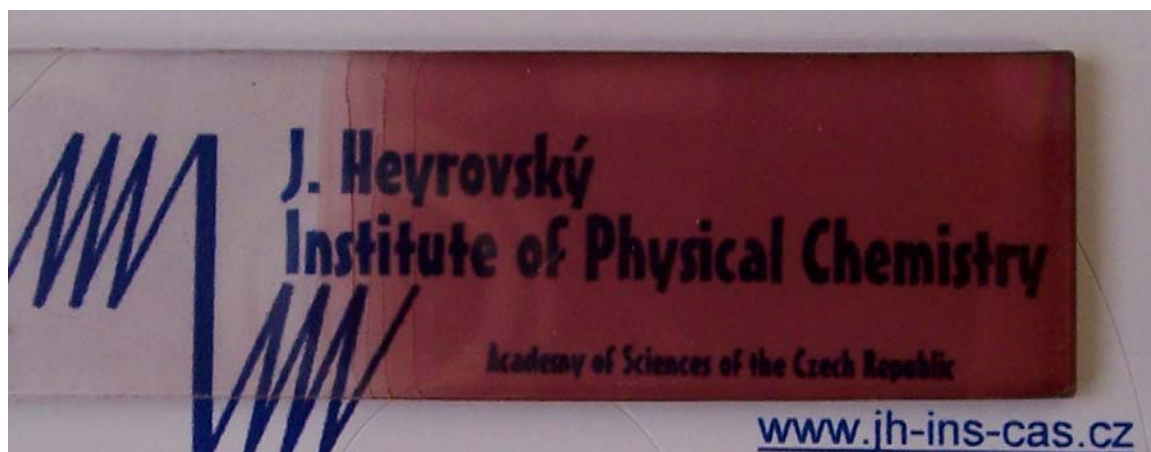
připravovaly opakovaným nanášením jednotlivých vrstev vytahováním podložek vodivého skla z roztoku, tzv. „dip coating“. Síla jednotlivých vrstev byla kontrolovatelná v závislosti na rychlosti vytahování z roztoku. Jako roztoku pro dip coating byla použita směs 56 ml 1-butanolu, obsahujícím 5g P123, s 14,4 ml $\text{Ti}(\text{EtO})_4$ hydrolyzovaným 10,2 ml koncentrované HCl .

Při použití předchozí procedury se TiO_2 film na vodivém skle začal po nanesení tří vrstev praskat, ztratil optickou transparentci, zmléčněl a začal se loupat. Optimalizací čistících procesů, rychlosti dip coating, zrání i procesu kalcinace byla příprava postupně vyřešena tak, že desetivrstvé transparentní filmy o síle až 4 mikrometry jsou dokonale průhledné a mají výbornou přídržnost k podložce a mechanické vlastnosti. Jedním z důležitých kroků byla výměna anorganického NaCl za kyselinu šťavelovou v roztoku pro zajištění kontrolované humidity při zrání filmů. Nasycený roztok NaCl dokáže udržet v uzavřené nádobě konstantní relativní vlhkost okolo 80 % a nasycený roztok kyseliny šťavelové má podobné parametry. Ze vlastních zkušeností z minulosti vyplývalo, že přítomnost iontů alkalických kovů, obzvláště draslíku, působila negativně na solární účinnost filmů.

Se zvládnutím mechanických záležitostí spojených s transparentností a loupáním vrstvy mohl začít výzkum na silnějších filmech. Obr. 20 ukazuje optickou průhlednost pětivrstvého filmu po adsorpci N3 barviva na jeho povrchu. Chemicky je N3 barvivo $\text{Ru}(\text{SCN})_2\text{L}_2$, kde $\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dikarboxylová kyselina.

Průhlednost filmů byla docílena minimálním počtem defektů povrchu a pravidelnou vzdáleností nanočástic v templátovaném filmu.

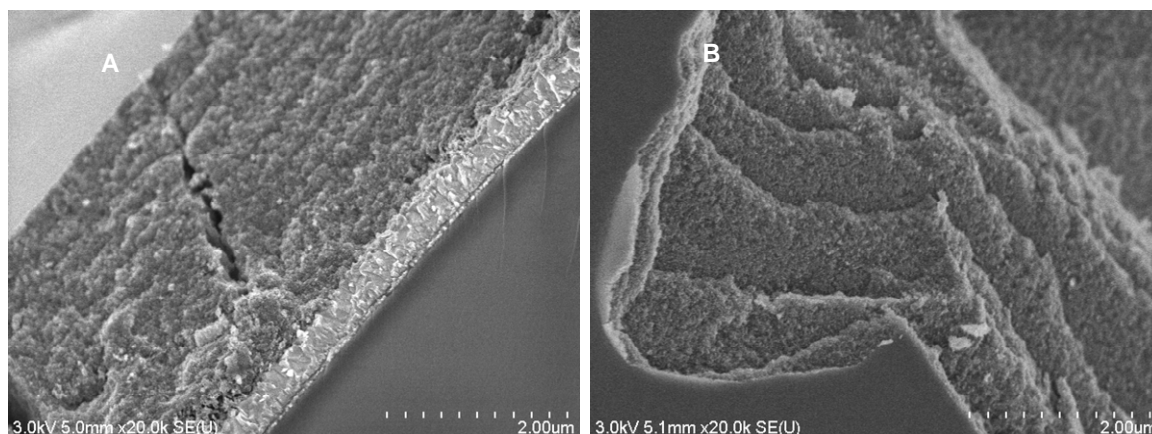
Obr.20 Snímek pětivrstvého P123 templátovaného TiO_2 filmu po adsorpci barviva na jeho povrchu.



Při prvním náhledu bylo změřeno, že solární účinnost cely roste lineárně s tloušťkou filmu až do tří vrstev ($\sim 0,8 \mu\text{m}$). Posléze dochází k menšímu zpomalení, ale konstantnímu nárůstu solární účinnosti až do pěti vrstev. Za touto hranicí nebyl zaznamenán další nárůst účinnosti, která se neměnila ani při zdvojnásobení síly filmu (deset vrstev). Struktura desetivrstvého filmu je dobře patrná z obr. 21. Solární účinnosti filmů nad pět vrstev byly prakticky konstantní (5 vrstev-4,5 %, 8 vrstev-4,65 % a 10 vrstev-4,6 %).

Rozdíl barevného podtónu mezi pěti a deseti vrstvami po adsorpci barviva byl však zřetelný a i spektrální měření desorbovaného barviva ukázaly, že deset vrstev adsorbovalo daleko větší podíl barviva než pětivrstvý film.

Obr.21 SEM snímek desetivrstvého P123 templátovaného TiO_2 filmu; A) řez, B) horní pohled na řez



Od množství barviva se odvíjí množství excitovaných elektronů, převoditelných na elektrický proud jejich přechodem do TiO_2 a odvedení k vodivému substrátu-sběrači proudu. Vysvětlení limitované solární účinnosti se dostavovalo až postupně a souviselo s fyzickou přípravou filmů.

Každá vrstva po nanesení prochází tepelným cyklem při 350°C po dobu 2 hodin, kdy se vypálí organický templát a zároveň se vytvoří krystalová struktura anatasu. Během přípravy tedy spodní vrstva desetivrstvého filmu projde tepelným zpracováním desetkrát. Protože sol-gel připravené nanočástice velice ochotně sintrují, velikost částic se při každém teplotním cyklu zvětšuje a zároveň ubývá měrného povrchu filmu. Bylo zjištěno, že od tří vrstev nedochází již k žádnému navýšení

povrchu. Nový povrch přidaný formou nové vrstvy je téměř přesně vykompenzován ztrátou povrchu vlivem sintrace.⁶⁴ Tento závěr byl potvrzen jak stanovením povrchu z adsorpčních křivek kryptonu a spočítaný metodou BET, tak i nedestruktivními metodami sledujícími strukturální změny jako je GISAXS (grazing incidence small-angle X-ray scattering).⁶⁵

Při podrobném rozboru všech dat vyplynula další proměnná v systému a to kvalita anatasové krystalové struktury. Zatímco měrný povrch filmu (roughness factor - RF) se od tří vrstev neměnil, adsorpce barviva stále stoupala a s ní i účinnost až do pěti vrstev. Logické vysvětlení bylo, že při každém teplotním cyklu se amorfní podíl TiO_2 mění na anatas a zároveň se zlepšuje uspořádanost struktury anatasu. Chemicky adsorbované barvivo se váže pouze na anatasovou orientaci a nikoli na amorfní TiO_2 . Experimenty bylo prokázáno, že podíl krystalického anatasu při teplotě kalcinace pouhých 350°C dosahuje maximálně 50 %.⁶⁶ Z toho také vyplývalo slabé pokrytí povrchu struktury barvívem z pouhých 30 %.^{62,64} Tento poznatek dal výzkumu nový směr a následně byla připravena široká série filmů skládajících se z 1 až 10 vrstev. Tyto vzorky byly následně tepelně zpracovány v rozmezí teplot $425 - 540^\circ\text{C}$ po dobu 2 – 3 hodin.

Během tepelné expozice došlo k několika změnám struktury a masivnímu slinování nanočástic ve větší celky (coarsening), přičemž se zřetelně měnily motivy uspořádání pórů, což vedlo k revizi názoru, že samo-organizované struktury vznikají vlivem použití P123 co-polymeru. Vysvětlení pravidelných motivů, vyvíjejících se jeden z druhého podle výše teploty zpracování, umožňuje i tradiční vysvětlení sintrace a snahy o nejtěsnější uspořádání částic a pórů.

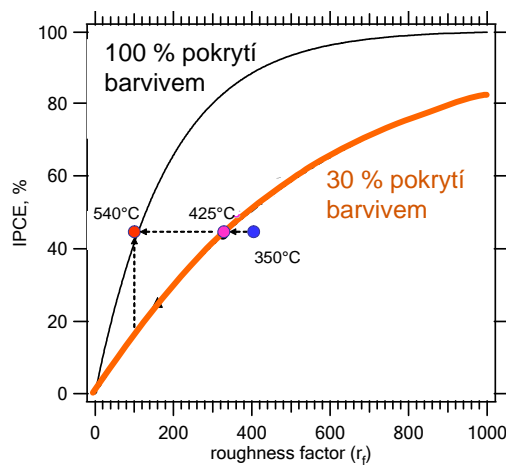
Elektrochemicky byla stanovena kvalita krystalové fáze. Použitá metoda inserce lithia je velice citlivá a jednoznačným způsobem determinuje jednotlivé krystalové fáze anatasu, rutilu a $\text{TiO}_2(\text{B})$ na rozdíl od amorfního podílu TiO_2 , který lithium neabsorbuje. Metodou BET určeny byly povrchy filmů a převedeny na roughness factor (měrný povrch TiO_2 filmu/ cm^2 filmu). Hodnoty solární účinnosti všech stejně silných filmů nezávisle na teplotě jejich posledního zpracování se příliš nelišily. Z grafu na obr. 22 je zřejmé, že vyšší pokrytí TiO_2 díky vyvinutější krystalové struktuře anatasu získané posledním kalcinačním cyklem při vyšší teplotě sice výrazně zlepšilo adsorpci na TiO_2 vrstvě, ale tento zisk byl plně kompenzován ztrátou povrchu nano-anatasu. Místo původních 30 % pokryvu povrchu barvívem jsme obdrželi celých

100 %, nicméně pokles povrchu TiO₂ byl drastický a činil pouhou čtvrtinu původní hodnoty. Na grafu vynesená hodnota IPCE znamená „incident photon to current conversion efficiency” a její velikost se rovná

$$IPCE = \frac{Jhc}{\lambda P_L e} \quad (X)$$

kde J je hustota fotoproudu, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla, λ je vlnová délka a P_L je intenzita monochromatického světla (ve W/m²).

Obr.22 Graf převodu solární energie na elektrickou v závislosti na rf (faktor hrubosti)

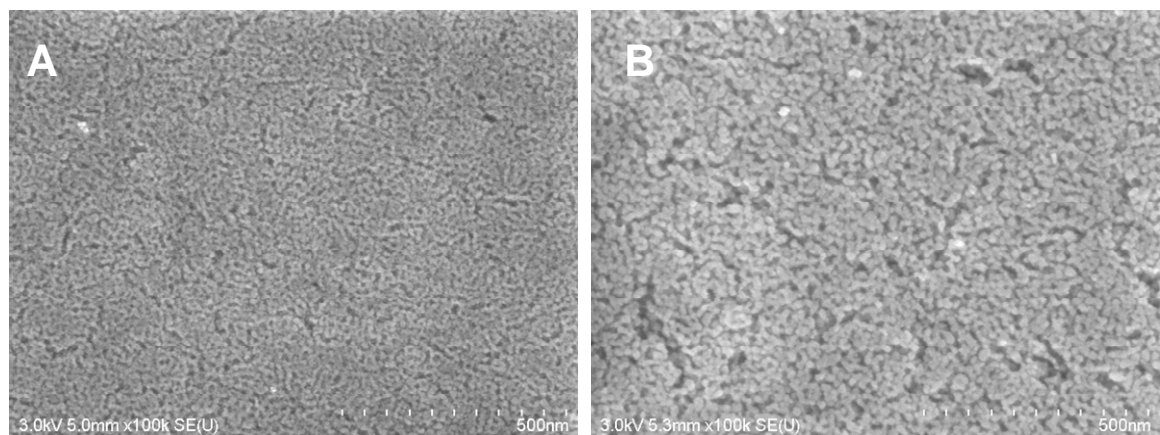


Detailní změny struktury během teplotního zpracování byly popsány v ref. ⁶⁵.

Bylo zřejmé, že bez stabilizace povrchu elektrody při vyšší teplotě nelze docílit v tomto systému více než 4,6 % solární účinnosti nezávisle na síle vrstvy. Obr. 23 ukazuje rozdíl vrstvy připravené při 350°C a při 540°C. Ztráta povrchu je

z obrázků zcela evidentní.

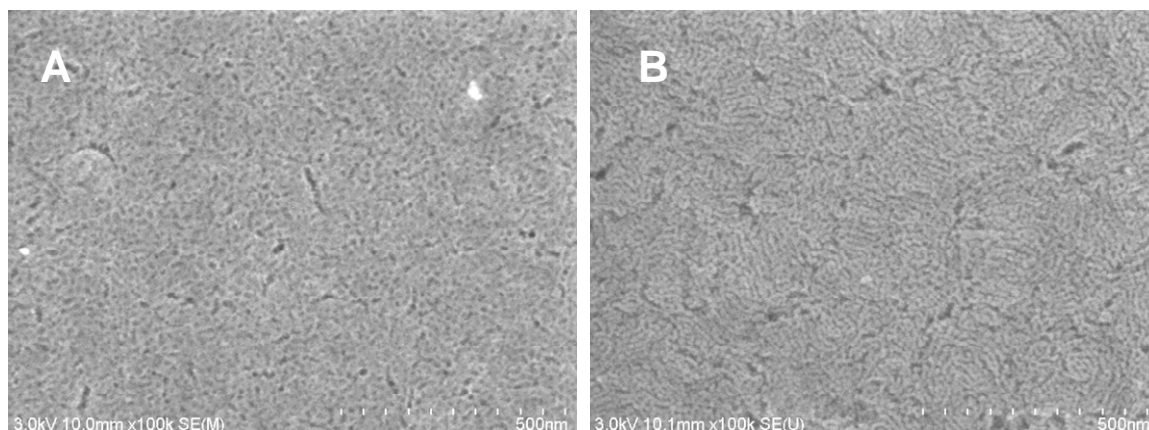
Obr.23 SEM TiO₂ filmů připravených při: A) 350°C, B) 540°C



Pro další postup jsme použili strategii dopování krystalové mřížky nano-anatasu fosforem. ⁶⁷ Fosfor byl přidán ve formě kyseliny fosforečné k roztoku. Fosfor inhibuje

růst částic při vyšší teplotě a zachovává vysoký povrch TiO_2 struktury. Z naměřených dat lze přibližně říci, že posunuje proces sintrace zhruba o 100°C výše než u nedopovaného TiO_2 . Tento efekt je patrný ze srovnání obr. 23 a 24. Na obr. 24 B má nanoanatas o mnoho menší částice než na obr. 23 B, přičemž oba filmy byly vyrobeny za stejných teplotních režimů.

Obr.24 SEM smímký P-dopovaných TiO_2 filmů připravených při: A) 350°C , B) 540°C



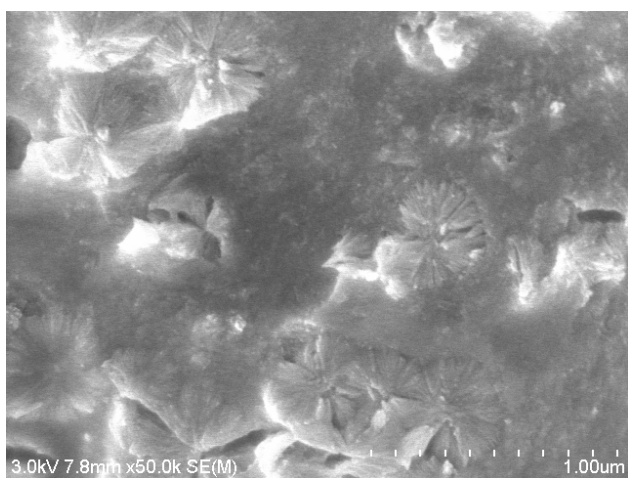
Nárůst povrchu filmů byl po přidavku fosforu lineární a nezastavoval se ani nezpomaloval na žádné hodnotě. Fázová čistota anatasu byla tak jako v předchozím případě měřena elektrochemicky Li – insercí a morfologie filmu určena nedestruktivními metodami jako je GISAXS. Desetivrstvý film měl r_f 800, což stačí podle grafu na obr. 22 k dosažení IPCE přes 90 %. Adsorpce barviva na povrchu výrazně stoupla a odpovídala fázově čistému anatasu. Přes všechna získaná pozitiva, měření solární účinnosti neodpovídala předpokladům. Maximum přes 5 % bylo dosaženo na osmivrstvém filmu o síle $1,8 \mu\text{m}$ a dále se již tato hodnota nezvyšovala, podobně jako tomu bylo u více než pětivrstvých filmů nedopovaného TiO_2 . Logické vysvětlení tohoto poněkud neočekávaného jevu byla v rekombinaci elektronů v TiO_2 struktuře. V DSC systému vznikají poměrně vysoké proudy a zmenšením velikosti částic jsme také zmenšili průměr média transportující ho elektrony k vodivému substrátu. Zjevně je tato „sít“ přetížena po dosažení určitých proudových hustot a společně s větším povrchem TiO_2 struktury se v ní elektrony snadněji rekombinují s molekulami oxidované formy redox systému v elektrolytu. Tento jev byl patrný i ze zmíněné disproporce mezi adsorpcí barviva na pěti a desetivrstvých nedopovaných filmech, kdy měrný povrch TiO_2 filmu i jejich solární účinnost byly stejné, přestože

podíl barviva byl výrazně vyšší u desetivrstvého filmu. Navíc dráha elektronu k substrátu je v P123 templátované struktuře díky velikosti a tvaru pórů mnohem delší než v standardních sol-gel filmech.

Řešení, jak tuto strukturu elektricky uzemnit, bylo použití kombinace větších sběrných celků, které mají přímý kontakt s vodivým substrátem a odvádí elektrony z jinak vysoce produktivní, fosforem dopované nano-anatasové struktury. Bylo nutné vytvořit velice frekventovanou distribuci těchto sběrných míst (jejich optimální vzdálenost od sebe by neměla převyšovat 1-2 μm).

V první fázi jsme pro dip coating použili kombinaci fosforem dopovaného meziprojektu v kombinaci s nedopovaným hydrátem titaničitým. Tento film po kalcinaci při 540°C po dobu dvou hodin je ukázán na obr. 25. Přestože hydrát je schopen požadovanou zemnicí funkci splnit, k jejímu zabezpečení jsou potřebná jeho značná množství.

Obr.25 SEM snímek P-dopovaného TiO_2 filmu v kombinaci s hydrátem titaničitým po kalcinaci při 540°C.



Prstencovité polykrystalické útvary na obr. 25 jsou složeny z krystalů nanoanatasu vzniklého z hydrátu titaničitého během posledního kalcinačního kroku při 540°C. Pokud jsou jednotlivé útvary propojeny, slouží jako “electron expressway“. Tyto celky jsou inkorporovány do fosforem dopované templátované TiO_2 struktury, která slouží pro hlavní generování elektronů.

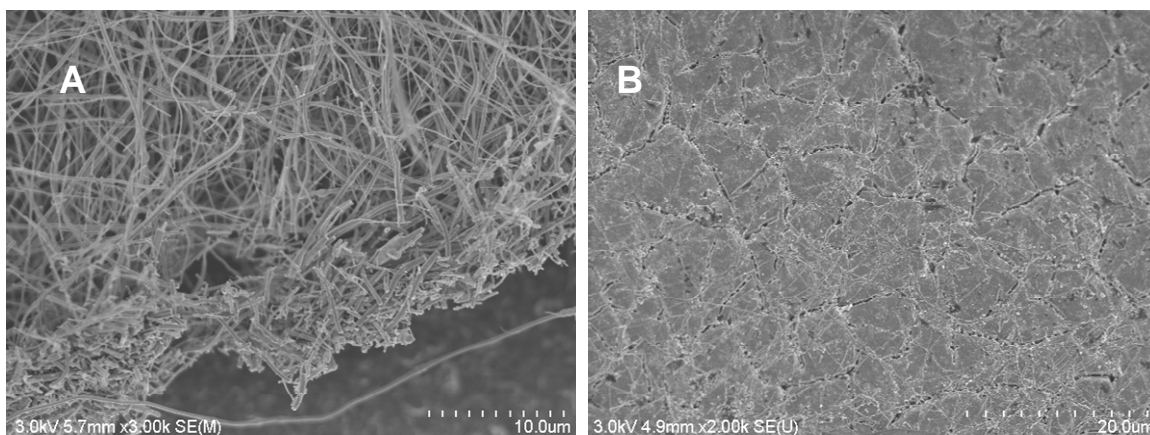
Mnohem jednodušší a účinnější se ukázalo být použití elektrospínovaných TiO_2 vláken pořízených od firmy Elmarco. Vláknata byla Elmarcem nanasena na podložku vodivého skla a vzápětí pomocí dip coatingu byl prostor okolo nich vyplněn vysoce produktivní, fosforem dopovanou, templátovanou TiO_2 strukturou. Na obr. 26A jsou

zachycena polykrystalická nanovláknna anatasu, připravená při 500°C. SEM snímek finálního kompozitního filmu je na obr. 26B.

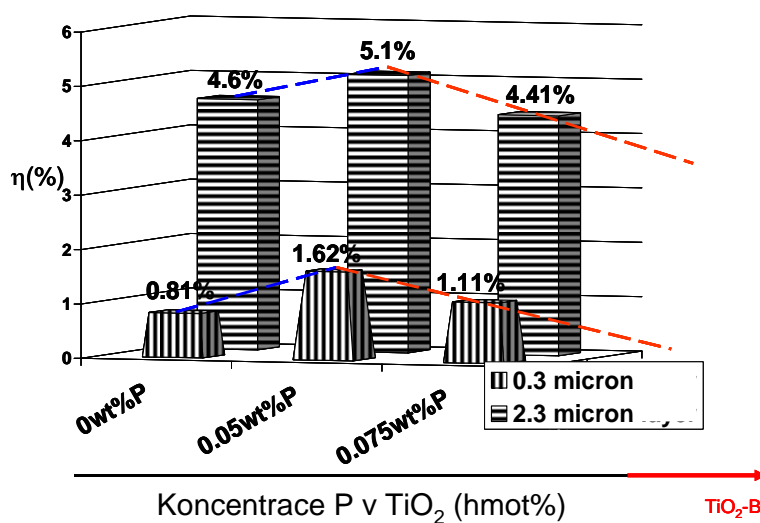
Přestože se nám doposud nepodařilo určit absolutní hodnotu solární účinnosti těchto kompozitních filmů, podařilo se provést alespoň relativní srovnání vzhledem ke standardu (pětivrstvý nedopovaný film), který standardně a reprodukovatelně poskytoval hodnotu solární účinnosti 4,3 %.

Naměřená solární účinnost pětivrstvého kompozitu o síle 2 μm byla 5,4 %, zatímco standard opakovaně vykazoval pouhých 3 %. Extrapolovaně by to mohlo znamenat, že „uzemněním“ struktury za použití TiO₂ nanovláken je možné zvýšit solární účinnost o více než třetinu. Z toho vyplývající hodnota solární účinnosti dosažitelná touto technikou na 2-2,5μm síle kompozitní vrstvy by byla přes 7,5 %.

Obr.26 SEM snímky A) nanovláknna TiO₂, B) P-dopovaný TiO₂ film v kombinaci s nanovláknny po kalcinaci při 540°C.



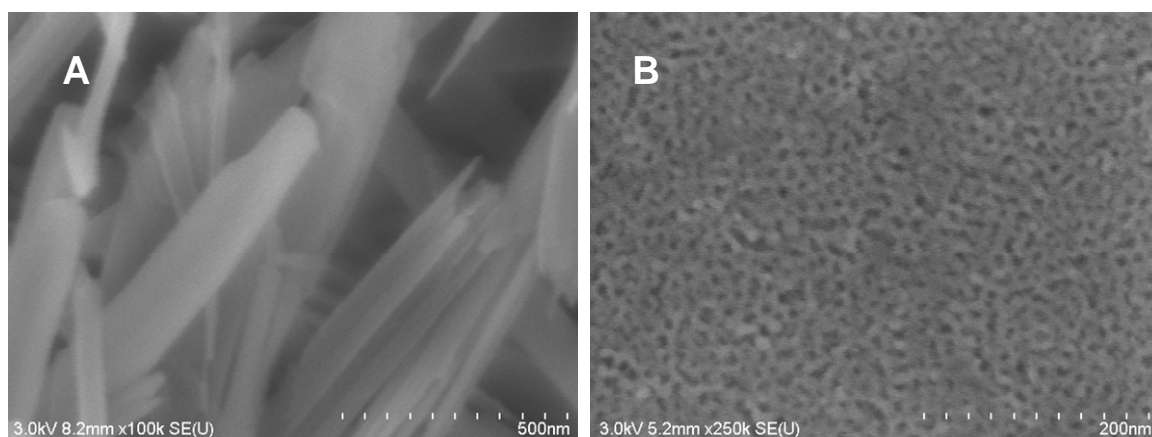
Během této práce byla také stanovena optimální hladina fosforu v TiO₂ vhodná pro správnou funkci DSC. Graf na obr. 27 ukazuje konsistentní zlepšování solární účinnosti s přidavkem fosforu až do 0,05 hmot %, za touto hranicí začíná účinnost opět klesat a s dalším zvyšováním koncentrace se místo anatasu tvoří nanokrystalické TiO₂(B) – jednoklonná forma oxidu titaničitého, která není v DSC aktivní.^{67,68}



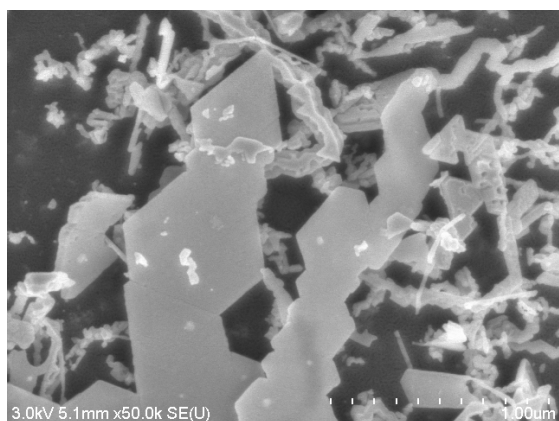
Obr.27 Závislost solární účinnosti TiO₂ elektrody na koncentraci fosforu. Stanovení pro jednovrstvý a desetivrstvý film

Templátovaný film nanokrystalického TiO₂(B) získaného dopováním fosforem v kombinaci s kalcinací při teplotě v rozmezí 500-550°C má velmi malé částičky a při jeho tvorbě dochází ke zvýšení tloušťky filmu přibližně o 40 %, což je pravděpodobně zapříčiněno změnou tvaru částic z kulatých na podlouhlé s rozměrem přibližně 9x4 nm. Na rozdíl od TiO₂(B) vyrobeného pomocí konverze Cs₂TiO₃ (obr. 28A), kde propagace jehlovitých částic probíhá podle osy *b*, růst v tomto směru je u fosforem dopovaného typu zastaven (obr. 28B).

Obr.28 SEM snímky A) jehlovité TiO₂(B), B) P-dopovaný TiO₂(B)templátovaný film



TiO₂(B) se jeví velice atraktivní jako materiál pro lithiové baterie. Testované filmy inserují lithium při formálním potenciálu 1,5V vůči Li/Li⁺ a jejich stabilita při cyklickém nabíjení/ vybíjení je nadstandardní (pokles kapacity po 800 cyklech necelých 20 %).⁶⁸



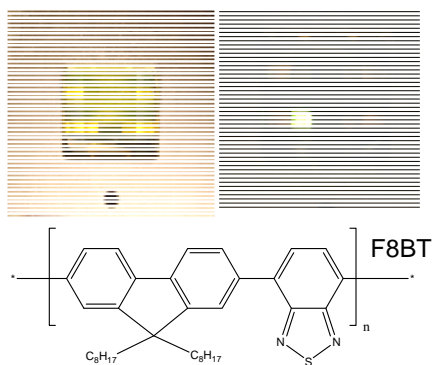
Obr.29 SEM krystalů stříbra fotokatalyticky vyloučených na filmu TiO₂(B)

Jak jehlovité TiO₂(B), tak TiO₂(B) filmy jsou také výjimečné tím, jakým způsobem se na nich fotokatalyticky redukuje stříbro z roztoku AgNO₃. Na filmech místo trojrozměrných dendritických útvarů vznikají plošné i jednorozměrné krystaly, jak je ukázáno na obr. 29. Tento rozdíl je velice markantní v porovnání s nedopovaným TiO₂ a naprosto charakteristický pro templátovaný typ TiO₂(B) filmů. Na jehlovitých krystalech se stříbro velmi intenzivně vylučuje ve formě 30 nm částic.

Poznatky z uvedených prací byly využity pro konstrukci luminiscenčních zařízení.⁶⁹

Pro správnou funkci těchto zařízení bylo nutné nejprve vytvořit kompaktní anatasovou mezivrstvu na vodivé podložce a na ní se teprve dip coatingem nanášela porézní optimalizovaná vrstva pro „hole conductor“ (obdoba barviva u DSC, ale funkční mechanismus není založen na transportu elektronu uvnitř, nýbrž na transportu elektronové díry na povrchu TiO₂ struktury).

Obr. 30 ukazuje konkrétní funkční zařízení poskytující elektroluminescenci o jasu až 5700 cd m⁻² při napětí 8V. Vlevo na snímku je zařízení před zapnutím proudu a vpravo je ukázána jeho luminiscence ve tmě během testování. Pod obrázky zařízení je vzorec konkrétní použité molekuly luminiscenčního polymeru F8BT. Základem tohoto zařízení byla skleněná podložka s vodivou vrstvou FTO, na níž se v prvním kroku pyrolyticky připravila hustá vrstva TiO₂ – anatasu. Kompaktní vrstva anatasu je ukázána na SEM snímku (obr. 31A), kde se jeví jako mírně tmavší. V dalším kroku se na hustou vrstvu deponovala tenká porézní vrstva nano-anatasu pomocí dip coatingu a

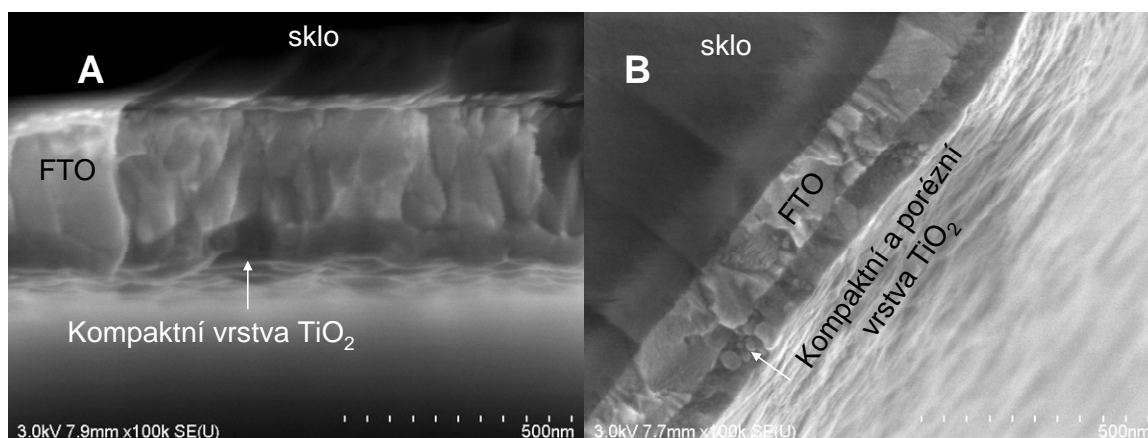


Obr. 30 snímky luminiscenčního zařízení vytvořeného na FTO vodivé podložce s nanesenou vrstvou luminiscenčního polymeru F8BT

následnou kalcinací při 540°C (obr. 31B). Na tyto vrstvy se vytvořily elektrody a následně deponoval F8BT polymer.

Přestože pro praktické uplatnění jsou organické systémy příliš nestabilní, z hlediska základního výzkumu se jedná o zajímavý problém přenosu náboje různými molekulami ukotvenými na TiO₂.

Obr. 31 SEM snímky A) kompaktní a B) porézní TiO₂ vrstvy na FTO vodivé podložce



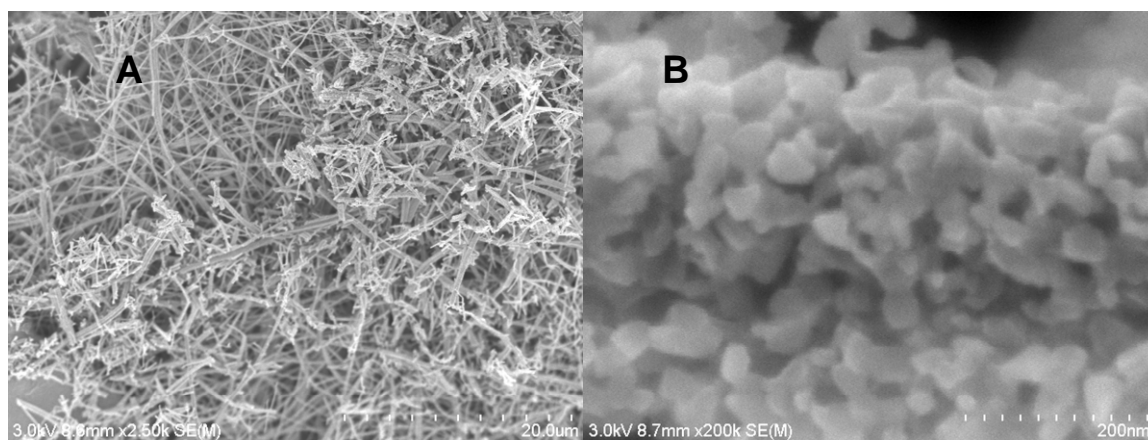
Zkušenosti s přípravou TiO₂ filmů byly dále zúročeny při přípravě TiO₂-C kompozitů s uhlíkovými nanotubami (single a multi wall nanotubes-SWCNT a MWCNT).^{70,71} Při elektrochemické depozici TiO₂ na povrch single-wall carbon nanotubes z roztoku TiCl₃ dochází k velice dobrému kontaktu jednotlivých materiálů, jak se dá usuzovat ze změny Ramanových spekter těchto materiálů.⁷⁰ Práce měly kromě charakterizace za úkol prozkoumat elektrochemické chování těchto kompozitů při inserci lithia. Jak bylo v obou pracích prokázáno elektrochemickou insercí lithia, TiO₂ se zde vyskytuje především v krystalovém uspořádání anatasu s malým obsahem TiO₂(B). U SWCNT/ TiO₂ kompozice byla zjištěna lepší reverzibilita Li inserce než u neošetřených MWCNT s TiO₂, kde se naopak projevuje pravděpodobně i pseudo kapacitní efekt. Distribuce elektronů v síti nanotub a jejich použití jako sběrač proudu

se ukázaly jako funkční a slibné řešení v případě, že by se zlepšila finanční dostupnost těchto materiálů.

Při práci s nanovláknny TiO_2 byly provedeny pokusy o jejich dopování dusíkem. Po reakci s amoniakem při 500°C však překvapivě proběhla plně reverzibilní konverze vláken na materiál s vysokým obsahem TiN .^{72,73} Přestože se při takto nízkých teplotách nepodařilo připravit čistý TiN , ale pouze materiály s obsahem dusíku v objemu desítek procent (vztaženo vůči kyslíku), jedná se o velice zajímavý fenomén. Přeměna TiO_2 na TiN probíhá přes kubickou strukturu pevného roztoku TiO a TiN , obecného vzorce TiO_xN_y . TiN a TiO_xN_y krystalové struktury jsou rentgenovou difrakcí jenom velice špatně rozlišitelné, což poněkud komplikuje analýzu jednotlivých vzorků a jsou nutná doplňující měření. V našem případě jsme použili doplňujících metod ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a SEM-EDX (Scanning Electrom Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy).

Obrázek 32. ukazuje SEM snímek připraveného materiálu TiO_xN_y s obsahem dusíku přes 30 atomárních procent. Původní vláknitá morfologie materiálu se prakticky nezměnila a částičky TiO_xN_y mají přibližně stejnou velikost jako TiO_2 před reakcí. Jistý rozdíl je ve větší otevřenosti pórů, které se vlivem sintrace poněkud zvětšily (coarsening/ hrubnutí). Materiál je černé barvy a má oproti oxidu titaničitému velmi vysokou elektrickou vodivost.

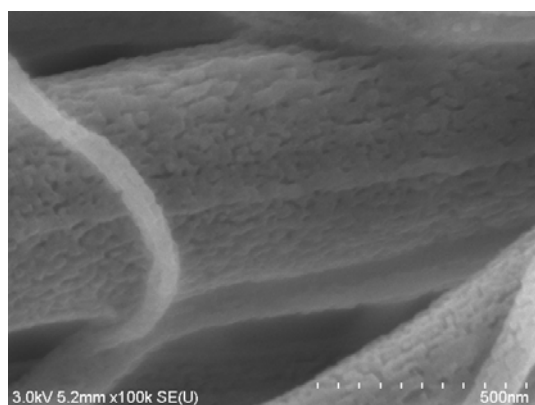
Obr. 32 SEM snímky TiO_xN_y A) vláknité morfologie, B) detailu vlákna



Prášky komerčního nanoanatasu při stejných podmínkách nereagují. V nejlepším případě u nich lze při teplotě 500 až 650°C získat žlutý nádech, ale obsah dusíku je prakticky nedetekovatelný. Konverze prášků TiO_2 na TiN v amoniaku obvykle probíhá při teplotách až přes 1100°C. Přestože se názory na původ snadné konverze TiO_2 nanovláken různí, jedna z pravděpodobností je, že samotná morfologie vláken zajišťuje dokonalou přístupnost plynu k jejich povrchu na rozdíl od prášků.

Velice překvapující byla také dobrá reversibilita tohoto procesu. Celkem byly provedeny tři úplné cykly reversibilní přeměny $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_x\text{N}_y \rightarrow \text{TiO}_2$. Během cyklování byla zachována velikost částic v nano oblasti a zároveň i krystalová struktura anatasu, jak je ukázáno na obr. 33, kde je i po třetím cyklu dobře patrná morfologie vláken i malá velikost částic anatasu „3. generace“.

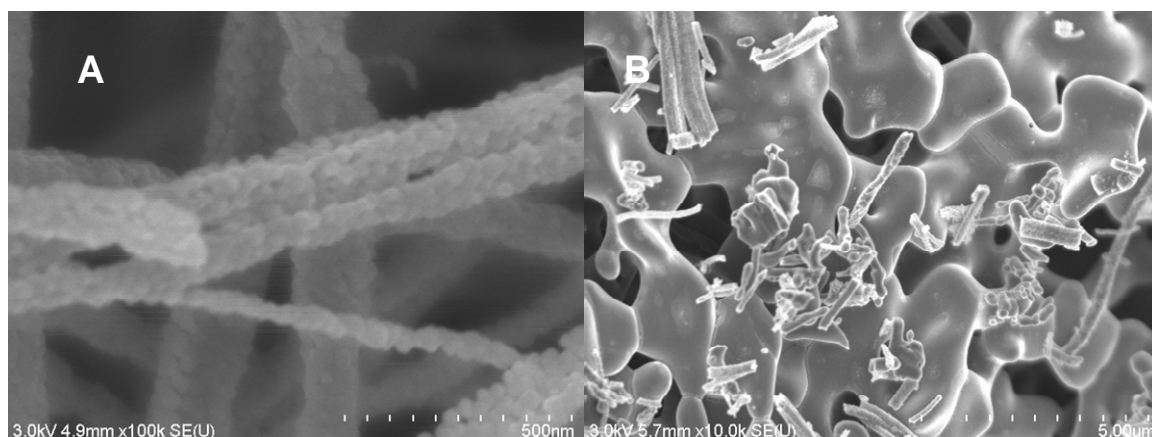
Obr. 33 SEM snímek nanovláken 3. generace konverze $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_x\text{N}_y \rightarrow \text{TiO}_2$



Kromě přístupnosti povrchu musí při zpětné oxidaci pracovat také další faktory. Např. pokud se pokoušíme převést TiO_xN_y zpět na nanoanatas ve vzduchu, lze tak učinit i při 800°C (obr. 34A), kdy necyklovaná TiO_2 vlákna kompletně zrutilizují. Za stejných podmínek, avšak

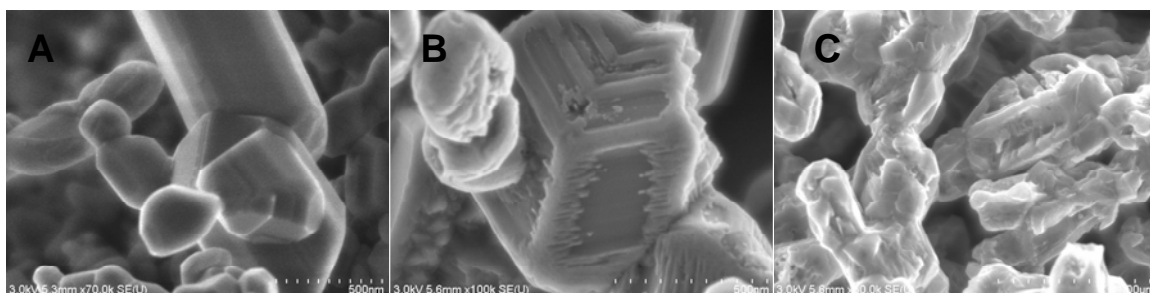
v čistém kyslíku vzniká místo anatasu rutil již při 600°C a to velice rapidně během několika sekund (obr.34B). Vzorek zároveň změní barvu z černé na bílou.

Obr. 34 SEM snímek TiO_2 nanovláken vzniklých konverzí $\text{TiO}_x\text{N}_y \rightarrow \text{TiO}_2$ A) ve vzduchu 800°C - produkt nanoanatas, B) v kyslíku 600°C – produkt velké krystaly rutilu



Rutilová struktura se za daných podmínek nedá zpět převést na TiO_xN_y , alespoň ve smyslu analýzy rentgenovou difrakcí. Ta ukazuje fázově čistý rutil, přestože dochází ke změně barvy z bílé na černou, zvýšení elektrické vodivosti a na elektronovým mikroskopem jsme schopni sledovat prokazatelné změny, měnící původně hladké a vyvinuté krystaly rutilu na neforemné útvary. Na jejich povrchu lze rozeznat krystaly nového typu, avšak XRD jejich signál nezaznamenává. Hladké orientace rutilu nejsou napadeny reakcí, která zjevně probíhá přednostně na hranách krystalů. Proces je zaznamenán na obr. 35. Některé krystaly jsou ze stran doslova vyhlodány vytvářejíce dutiny skrze celý krystal orientované souběžně s původně hladkými, nejméně napadenými plochami.

Obr. 35 SEM snímky dokumentující pokračující změny na povrchu rutilu při reakci s NH_3 A) před reakcí, B) $600^\circ\text{C}/5$ hodin, C) $600^\circ\text{C}/12$ hodin



3. ZÁVĚR

Studium vlastností nanočástic TiO_2 přineslo mnohé poznatky ze strany syntézy, a to především při aplikaci fosforu. Při výzkumu solárních článků (DSC) bylo dosaženo několika zásadních úspěchů a různé verze TiO_2 struktury byly optimalizovány pro použití jako anody v DSC. Na dvoumikronových filmech bylo dosaženo podobných solárních účinností jako na mnohonásobně silnějších filmech vyrobených tradiční sol-gel syntézou. Podařila se téměř v čistém stavu připravit nanoforma $\text{TiO}_2(\text{B})$ ve formě transparentních templátovaných filmů s velice specifickým vlivem na tvar a krystalovou strukturu fotokatalyticky vyloučeného stříbra.

Byly vytvořeny kompozity s vlákny TiO_2 i uhlíkovými nanotubami vnesenými do TiO_2 porézních struktur.

Proběhla podrobná charakterizace strukturálních změn a sintrovacích procesů v TiO_2 templátovaných strukturách, a byl navržen model těchto dějů.

Překvapivý objev možné nízkoteplotní syntézy oxynitridu titaničitého by mohl mít praktický význam v budoucnosti.

Obecně lze říci, že civilizace prodělává další krok technického vývoje a nanočástice v ní budou hrát klíčovou roli, protože přinášejí atraktivní užité vlastnosti, jejichž dosažení je bez nich nemožné.

LITERATURA

- (1) J. M. Anton, S. F. Awadalla, S. J. Hurff; TiO₂ basics for paint appearance and performance; Paint and Coating Industry, 4, 2002
- (2) A. A. Feng, J. N. Birmingham; Use of titanium dioxide in exterior PVC applications; Vinyltec 2003, Proceedings, Huron, OH, 2003
- (3) J. Banfield, D. Veblen, D. Smith; The identification of naturally occurring TiO₂(B) by structure determination using high resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement, Amer. Mineralogist, 76, 343, 1991
- (4) R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇, Mat. Res. Bull., 15, 1129, 1980
- (5) M. Zukalova, M. Kalbac, L. Kavan, I. Exnar, M. Grätzel; Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B), Chem. Mater. 17, 1248, 2005
- (6) L. Gerward, J.Z. Jiang, J. S. Olsen; High-pressure behavior of nano titanium dioxide; High Pressure Research, 22, 385, 2002
- (7) M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. J. Tournoux; New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂, Solid State Chem., 81, 78, 1989
- (8) J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. J. Takei; Topotactic oxidation of ramsdellite-type Li_{0.5}TiO₂, a new polymorph of titanium dioxide TiO₂(R), Solid State Chem., 113, 27, 1994
- (9) W. P.C. Duyvesteyn, T.M. Spitler, B. J. Sabacky, A.Vince, J. Prochazka; US 06548039; PROCESSING AQUEOUS TITANIUM SOLUTIONS TO TITANIUM DIOXIDE PIGMENT
- (10) J. Prochazka, T. M. Spitler, B. J. Sabacky; WO 2005049496; PROCESS TO MAKE RUTILE PIGMENT FROM AQUEOUS TITANIUM SOLUTIONS

- (11) B. J. Sabacky, T. M. Spitler; US 6689716; PROCESS FOR PRODUCING CATALYST SUPPORT STRUCTURES
- (12) G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthingm; Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride; *Nature*, 407, 361, 2000
- (13) R. O. Suzuki; Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 ; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 461, 2005
- (14) I. Park, T. Abiko, T. H. Okabe; Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction (EMR); *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 410, 2005
- (15) D. Oliver, E. Goralski, G. Thompson, L. T. Walck, D. Scott, J. Yates, T. John, T. Zubkov; Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO_2 (110) in visible light, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004
- (16) Y. Matsumara et al; Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin; *Toxicology and Applied Pharmacology*, 195, 298, 2004
- (17) M. Wlaschek et al; *Journal of Photochemistry and Photobiology, B*, 63, 41, 2001
- (18) R. Eisberg, R. Resnick; *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*; 2nd Edition, 199, 1985
- (19) D. Schlossman, Y. Shao; Discovering an optimum small micropigment for high UV shielding and low skin whitening, 23rd IFSCC Intl. Congress, Proceedings, 2004
- (20) Schlossman David, Shao Yun; US 20040234613, HYBRID COATED COSMETIC POWDERS AND METHOD OF MAKING AND USING THE SAME
- (21) B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge; *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd Edition, Oxford University Press, 1999

- (22) J. Knowland, P.J. McHugh, R. Dunford; Molecular, Cellular and Physiological Aspects, Sunscreen Photobiology, 47, 1997
- (23) G. Wakefield, J. Stott, D. Browning; Improving sunscreen UVA performance and formulation stability during solar exposure by incorporation of manganese doped nanoparticles; 39th Annual Conference of Australian Society of Cosmetic Chemists (ASCC), Proceedings, 2005
- (24) W.P.C. Duyvesteyn, T. M. Spitler, B. J. Sabacky, J. Prochazka; US 06440383; PROCESSING AQUEOUS TITANIUM CHLORIDE SOLUTIONS TO ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE
- (25) T.a Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura; Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases; Journal of Catalysis 203, 82, 2001
- (26) X. Chen, M. Schriver, T. Suen, S. S. Mao; Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization; JSM Thin Solid Films, 515, 8511, 2007
- (27)Y. Zhu, Y.He, F.Yu; WO 2004007070; METHOD OF MAKING PHOTOCATALYSTS BY LOADING TITANIUM DIOXIDE FILM ON FLEXIBLE SUBSTRATES
- (28) E. A. Baranova, C. Comninellis, G. Foti; Current-assisted activation of Rh/TiO₂/YSZ catalyst; Electrochemistry Communications, 6, 389, 2004
- (29) J. Prochazka, T. Spitler; WO 2007062356; METHOD FOR MANUFACTURING HIGH SURFACE AREA NANO-POROUS CATALYST AND CATALYST SUPPORT STRUCTURES.
- (30) M. Hibino, I. Honma, D. Li, H. Zhou; Sol-gel synthesis of porous crystalline TiO₂-P₂O₅ oxide with thermal stability; Journal of Materials Research, 18, 2743, 2003

(31) J. Procházka, J. Procházka; PV 2008-95; KATALYTICKÁ STRUKTURA TiO₂ PRO KATALYTICKÉ PROCESY DO 1000°C A ZPŮSOB VÝROBY

(32) J. Prochazka, J. Prochazka; WO 2009103250; TITANIUM DIOXIDE CATALYST STRUCTURE FOR PROCESSES UP TO 1000°C AND THE MANUFACTURING THEREOF

(33) X. Chen, Y. Jiang, Y. Mo, Z. Tong; Preparation and properties of Al-PILC supported (SO₄)²⁻ TiO₂ superacid catalyst; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213, 231, 2004

(34) F. Dumeignil, A. Ishihara, T. Kabe, J. Lee; W. E. Qian; Novel hydrodesulfurization catalysts derived from a supported rhodium carbonyl complex: Effect of the support on the catalytic activity and the sulfur behavior, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213, 207, 2004

(35) J. Ancheyta, G. M. Dhar, S.K. Maity, M. S. Rana, P. Rao; Cumene cracking functionalities on sulfided Co(Ni)Mo/TiO₂-SiO₂ catalysts, Applied Catalysis, 258, 215, 2004

(36) K. Kalyanasundaram; Dye-sensitized Solar Cells, ISBN 9781439808665, 2009

(37) C. Granqvist, T. Lindgren, S. Lindquist, J. Lu, G. R. Torres; Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation, Journal of Physical Chemistry B, 108, 5995, 2004

(38) J. Prochazka, T. Spitler; WO 2007024917; HIGHLY PHOTOCATALYTIC PHOSPHORUS-DOPED ANATASE-TiO₂ COMPOSITION AND RELATED MANUFACTURING METHODS

(39) J. Prochazka, T. Spitler; WO 2005095526; PROCESS FOR SURFACE MODIFICATIONS OF TiO₂ PARTICLES AND OTHER CERAMIC MATERIALS

- (40) G. Chen, J. Chen, S. Chen, X. Quan, J. Su; Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode, *Separation and Purification Technology*, 34, 73, 2004
- (41) M. Eguchi, A. Hashimoto, K. Ichida, K. Nakano, E. Obuchi, M. Suzuki, S. Takagi, M. Taketomi, T. Tanizaki, R. Yamamoto; Photocatalytic treatment of water containing dinitrophenol and city water over TiO₂/SiO₂; *Separation and Purification Technology*, 34, 67, 2004
- (42) N.D. Konovalova, V.N. Mishchenko, V.M. Ogenko; Photocatalytic decomposition of polyvinyl chloride film filled with pure and modified titanium dioxide; *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 66, 87, 2000
- (43) W. S. Choi, J. H. Kim, C. H. Kwon, H. Shin, K. H. Yoon; Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Materials Chemistry and Physics*, 86,78, 2004
- (44) J. Borisch, J. S. Francisco, M. L. Miller, S. Pilkenton, D. Raftery; TiO₂ photocatalytic degradation of dichloromethane: An FTIR and solid-state NMR study; *Journal of Physical Chemistry*, 108, 5640, 2004
- (45) W. Choi, J. Ryu; Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: The role of superoxides; *Environmental Science and Technology*, 38, 2928, 2004
- (46) E. Hu, Y. Li, L. Zou; Photocatalytic degradation of dye effluent by titanium dioxide pillar pellets in aqueous solution; *Journal of Environmental Sciences*, 16, 375, 2004
- (47) J. Hogan; Smog-busting paint will be a breath of fresh air; *New Scientist*, 181, 23, 2004
- (48) L. Cassar; Photocatalysis of cementitious materials: Clean buildings and clean air; *MRS Bulletin*, 29, 5, 328, 2004

(49) J. Prochazka; WO 2004080918; MANUFACTURING OF PHOTOCATALYTIC, ANTIBACTERIAL, SELF-CLEANING AND OPTICALLY NON-INTERFERING SURFACES ON TILES AND GLAZED CERAMIC PRODUCTS

(50) J. Prochazka, J. Prochazka; PV 2007-865; MULTIFUNKČNÍ NÁTĚR S FOTOKATALYTICKÝM A SANITÁRNÍM EFEKTEM A ZPŮSOB JEHO PŘÍPRAVY

(51) J. Prochazka, J. Prochazka; WO 200947412; MULTIFUNCTIONAL PHOTOCATALYTIC AND SANITARY PAINTS AND THE METHOD OF PREPARATION THEREOF

(52) Nitto Denko Corp. Optical Resin; High Performance Plastics, 3, 2004

(53) M. Baraton, L. Merhari; Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: Influence on electrical and gas sensing properties; Journal of the European Ceramic Society, 24, 6, 399, 2004

(54) L. Meng, J. Tang, X. Zhang; Microstructure and characteristics of nanocrystalline TiO₂ thin films for photoelectrochromic devices; Acta Optica Sinica, 23, 12, 1502, 2003

(55) L. Kavan, M. Grätzel; TiO₂ Electrodes for Solar Cells and Lithium Batteries; 4th European Symposium on Electrochemical Engineering. Prague. Proceedings, 81, 1996.

(56) G.E. Kim, J. Williams and J. Walker; Nanostructured Coating Applications in High-Pressure Acid-Leach Process; Proceedings of the 6th Annual Conference on Nanostructured Materials, Orlando, Florida, 2002

(57) R. S. Lima, H. Li, K. A. Khor, B. R. Marple; Biocompatible Nanostructured High-Velocity Oxyfuel Sprayed Titania Coating: Deposition, Characterization and Mechanical Properties; Journal of Thermal Spray Technology, 15(4), 623, (2006)

(58) D. B. Warheit; Nanoparticles: Health impacts?, Materials Today, 7, 2, p 32, 2004

- (58) C. Chiang, S. Chiou, W. Yang, M. Hsu, M. Yung, M. Tsai, L. Chen, H. Huang; Formation of TiO₂ nano-network on titanium surface increases the human cell growth; *Dental Materials*, 25, 8, 1022, 2009
- (59) P. M. Hext, J.A. Tomenson, P. Thompson; Titanium Dioxide: Inhalation Toxicology and Epidemiology; *Ann. occup. Hygiene*, 49, 6, 461, 2005
- (60) K. Bhattacharya, M. Davoren, J. Boertz, R. P.F. Schins, E. Hoffmann, E. Dopp; Titanium dioxide nanoparticles induce oxidative stress and DNA-adduct formation but not DNA-breakage in human lung cells; *Particle and Fibre Toxicology*, 6, 17, 2009
- (61) R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima; Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles; *Cancer Research*, 52, 2346, 1992
- (62) M. Zukalova, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel; Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in the dye-sensitized solar cells, *Nano Letters*, 5, 1789, 2005
- (63) M. Graetzel; *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14, 429, 2006
- (64) M. Zukalová, J. Procházka, A. Zukal, J.Yum, L. Kavan; Structural parameters controlling the performance of organized mesoporous TiO₂ films in the dye sensitized solar cells; *Inorganica Chimica Acta*, 361/3, 656, 2008
- (65) J. Procházka, L. Kavan, V. Shklover, M. Zukalová, O. Frank, M. Kalbáč, A. Zukal, H. Pelouchová, P. Janda, K. Mocek, M. Klementová, D. Carbone; Multilayer films from templated TiO₂ and structural changes during their thermal treatment; *Chemistry of Materials*, 20, 2985, 2008
- (66) D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B.M. Smarsly and J. Rathousky; *Adv.Funct. Mater.*, 17, 123, 2007

(67) M. Zukalová, J. Procházka, A. Zukal, J. Yum, L. Kavan, M. Graetzel; Organized mesoporous TiO₂ films stabilized by phosphorus: Application for dye-sensitized solar cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1), H99, 2010

(68) J. Procházka, L. Kavan, M. Zukalová, O. Frank, M. Kalbáč, A. Zukal, M. Klementová, D. Carbone, M. Graetzel; Novel synthesis of the TiO₂(B) multilayer templated films, *Chemistry of Materials*, 20, 1457, 2009

(69) H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Procházka, L. Kavan; Inverted solution processable OLEDs using a metal oxide as electron injection contact, *Advanced Functional Materials*, 10, 1002, 2007

(70) M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, M. Zukalová, J. Procházka, M. Klementová, L. Dunsch; Heterostructures from single-wall carbon nanotubes and TiO₂ nanocrystals, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (8) K19, 2007

(71) O. Frank, M. Kalbáč, L. Kavan, M. Zukalová, J. Procházka, M. Klementová, L. Dunsch; Structural properties and electrochemical behavior of CNT-TiO₂ nanocrystal heterostructures, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244, 4040, 2007

(72) J. Duchoslav, L. Kavan, L. Rubáček, M. Zukalová, J. Procházka; PV 2008-278; ZPŮSOB VÝROBY ANORGANICKÝCH NANOVLÁKEN A/NEBO NANOVLÁKENNÝCH STRUKTUR OBSAHUJÍCÍCH TiN, ANORGANICKÁ NANOVLÁKNA A/NEBO NANOVLÁKENNÉ STRUKTURY OBSAHUJÍCÍ TiN

(73) J. Duchoslav, L. Kavan, L. Rubáček, M. Zukalová, J. Procházka; WO 2009135446, METHOD FOR PRODUCTION OF INORGANIC NANOFIBERS AND/OR NANOFIBROUS STRUCTURES COMPRISING TiN, INORGANIC NANOFIBERS AND/OR NANOFIBROUS STRUCTURES COMPRISING TiN

ŽIVOTOPIS

Ing. Jan Procházka

Absolvent VŠCHT, FCHT, Katedry kovů a speciálních anorganických materiálů. Po absolvování školy (1985) nastoupil do Výzkumného ústavu telekomunikační techniky (Tesla-VÚST), kde se zabýval vývojem optických vlnovodů. V roce 1998 byl u začátku výzkumu anorganických nano-materiálů ve výzkumném centru jedné z největších světových těžebních společností – BHP Minerals, Inc. Projekt, na kterém pracoval, byl prodán americké firmě Altair Nanotechnologies, Inc. Ing. Procházka do této firmy přešel zároveň s projektem jako Senior Research Scientist a dále zde pokračoval ve výzkumu výroby a využití nanomateriálů na bázi anorganických oxidů a jejich komercializaci.

V současné době žije v ČR a v rámci svého doktorandského studia pracuje na výzkumu solárních článků na Akademii věd.

SEZNAM ODBORNÝCH ČLÁNKŮ

(VZNIKLÝCH V SOUVISLOSTI S TOUTO PRACÍ):

- 1) M. Zukalová, J. Procházka, A. Zukal, J.Yum, L. Kavan; Structural parameters controlling the performance of organized mesoporous TiO₂ films in the dye sensitized solar cells; *Inorganica Chimica Acta*, 361/3, 656, 2008
- 2) J. Procházka, L. Kavan, V. Shklover, M. Zukalová, O. Frank, M. Kalbáč, A. Zukal, H. Pelouchová, P. Janda, K. Mocek, M. Klementová, D. Carbone; Multilayer films from templated TiO₂ and structural changes during their thermal treatment; *Chemistry of Materials*, 20, 2985, 2008
- 3) M. Zukalová, J. Procházka, A. Zukal, J. Yum, L. Kavan, M. Graetzel; Organized mesoporous TiO₂ films stabilized by phosphorus: Application for dye-sensitized solar cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1), H99, 2010

4) J. Procházka, L. Kavan, M. Zukalová, O. Frank, M. Kalbáč, A. Zikal, M. Klementová, D. Carbone, M. Graetzel; Novel synthesis of the TiO₂(B) multilayer templated films, Chemistry of Materials, 20, 1457, 2009

5) H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, L. Kavan; Inverted solution processable OLEDs using a metal oxide as electron injection contact, Advanced Functional Materials, 10, 1002, 2007

6) M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, M. Zukalová, J. Procházka, M. Klementová, L. Dunsch; Heterostructures from single-wall carbon nanotubes and TiO₂ nanocrystals, Journal of The Electrochemical Society, 154 (8) K19, 2007

7) O. Frank, M. Kalbáč, L. Kavan, M. Zukalová, J. Procházka, M. Klementová, L. Dunsch; Structural properties and electrochemical behavior of CNT-TiO₂ nanocrystal heterostructures, Phys. Stat. Sol. (b) 244, 4040, 2007

8) J. Duchoslav, L. Kavan, L. Rubáček, M. Zukalová, J. Procházka; PV 2008-278; ZPŮSOB VÝROBY ANORGANICKÝCH NANOVLÁKEN A/NEBO NANOVLÁKENNÝCH STRUKTUR OBSAHUJÍCÍCH TiN, ANORGANICKÁ NANOVLÁKNA A/NEBO NANOVLÁKENNÉ STRUKTURY OBSAHUJÍCÍ TiN

9) J. Duchoslav, L. Kavan, L. Rubáček, M. Zukalová, J. Procházka; WO 2009135446, METHOD FOR PRODUCTION OF INORGANIC NANOFIBERS AND/OR NANOFIBROUS STRUCTURES COMPRISING TiN, INORGANIC NANOFIBERS AND/OR NANOFIBROUS STRUCTURES COMPRISING TiN

OSTATNÍ PUBLIKACE

ODBORNÉ ČLÁNKY:

J. Hradilova, E. Holeckova, T. Vana, J. Prochazka, J. Schofel; PREPARATION OF WAVEGUIDES BY DIFFUSION OF Cu⁺ AND Ag⁺ IONS INTO GLASS SUBSTRATES; Scientific Papers of Prague Institute of Chemical Technology, 1987

D. Verhulst, B. Sabacky, T. Spitler, J. Prochazka; NEW DEVELOPMENTS IN THE ALTAIR HYDROCHLORIDE TiO₂ PIGMENT PROCESS; 2003 International Symposium on Hydrometallurgy (Hydro 2003), Proceedings, 2003

L. Kavan, J. Procházka, T. Spitler, M. Kalbáč, M. Zúkalová, T. Drezen, M. Grätzel; Li INSERTION INTO Li₄TiO₅O₁₂ – CHARGE CAPABILITY VS. PARTICLE SIZE IN THIN-FILM ELECTRODES; Journal of the Electrochemical Society, 150, 7, A1000, 2003

D. Verhulst, B. J. Sabacky, T. M. Spitler, J. Prochazka; A NEW PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NANO-SIZED TiO₂ AND OTHER CERAMIC OXIDES BY SPRAY HYDROLYSIS; Nanotechnology and PM2 Conference, Proceedings, 2003.

VYDANÉ PATENTY:

G. Kuncova, O. Paleta, G. Jiri, V. Dedek, J. Schrofel, J. Prochazka; **CS 264639**; OPTIC ADHESIVE AND PROCESS FOR PREPARING THEREOF, vyd. 1991

W.P.C. Duyvesteyn, T. M. Spitler, B. J. Sabacky, J. Prochazka; **US 6,440,383**; PROCESSING AQUEOUS TITANIUM CHLORIDE SOLUTIONS TO ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE, vyd. 2002

W.P.C. Duyvesteyn, T. M. Spitler, B. J. Sabacky, A. Vince, J. Prochazka; **US 6,548,039**; PROCESSING AQUEOUS TITANIUM SOLUTIONS TO TITANIUM DIOXIDE PIGMENT, vyd. 2003

T. M. Spitler, J. Prochazka; **US 6,890,510**; PROCESS FOR MAKING LITHIUM TITANATE, vyd. 2005

T. M. Spitler, J. Prochazka; **US 6,881,393**; PROCESS FOR MAKING NANO-SIZED AND SUB-MICRON-SIZED LITHIUM TRANSITION METAL OXIDES, vyd. 2005

T. M. Spitler, B. J. Sabacky, J. Prochazka; **US 6,974,566**; METHOD FOR PRODUCING MIXED METAL OXIDES AND METAL OXIDE COMPOUNDS, vyd. 2005

J. Prochazka, T. Spitler; **US 7,407,690** (WO2005095526); PROCESS FOR SURFACE MODIFICATIONS OF TiO₂ PARTICLES AND OTHER CERAMIC MATERIALS, vyd. 2008

J. Procházka, J. Procházka; **PV2007-865**; MULTIFUNKČNÍ NÁTĚR S FOTOKATALYTICKÝM A SANITÁRNÍM EFEKTEM A ZPŮSOB JEHO PŘÍPRAVY, vyd. 2009

J. Procházka, J. Procházka; **PV2008-95**; KATALYTICKÁ STRUKTURA TiO₂ PRO KATALYTICKÉ PROCESY DO 1000°C A ZPŮSOB VÝROBY, vyd. 2009

L. Kavan, M. Graetzel, T. M. Spitler, J. Prochazka; **US 7,547,490**; HIGH PERFORMANCE LITHIUM TITANIUM SPINEL FOR ELECTRODE MATERIAL, vyd. 2009

R. E. Moerck, T. M. Spitler, E. Schauer, J. Prochazka; **US 2006003018**; RARE EARTH METAL COMPOSITIONS FOR TREATING HYPERPHOSFATEMIA AND RELATED METHODS, vyd. 2009

PODANÉ PATENTY:

J. Prochazka, T. M. Spitler, B. J. Sabacky; **US 10/712,768** (WO 2005049496); PROCESS TO MAKE RUTILE PIGMENT FROM AQUEOUS TITANIUM SOLUTIONS, pod. 2005

R. E. Moerck, T. M. Spitler, E. Schauer, J. Prochazka; **US 20090053322**; RARE EARTH METAL COMPOUNDS, METHODS OF MAKING, AND METHODS OF USING THE SAME, pod. 2004

J. Prochazka; **WO 2004080918**; MANUFACTURING OF PHOTOCATALYTIC, ANTIBACTERIAL, SELF-CLEANING AND OPTICALLY NON-INTERFERING SURFACES ON TILES AND GLAZED CERAMIC PRODUCTS, pod. 2003

J. Prochazka, T. Spitler; **US 20070173402** (WO 2007062356); METHOD FOR MANUFACTURING HIGH SURFACE AREA NANO-POROUS CATALYST AND CATALYST SUPPORT STRUCTURES, pod. 2005

J. Prochazka, T. Spitler; **US 20080045410** (WO 2007024917); HIGHLY PHOTOCATALYTIC PHOSPHORUS-DOPED ANATASE-TiO₂ COMPOSITION AND RELATED MANUFACTURING METHODS, pod. 2005

R. E. Moerck, B. J. Sabacky, T. M. Spitler, J. Prochazka, D. Ellsworth; **US 20060127486** (WO 2006017336); CERAMIC STRUCTURES FOR PREVENTION OF DRUG DIVERSION, pod. 2004

R. E. Moerck, T. M. Spitler, J. Prochazka; **US 60/587,661** (WO 2006017337); CERAMIC STRUCTURES FOR CONTROLLED RELEASE OF DRUGS, pod. 2004

J. Prochazka, J. Prochazka; **WO 200947412**; MULTIFUNCTIONAL PHOTOCATALYTIC AND SANITARY PAINTS AND THE METHOD OF PREPARATION THEREOF, pod. 2008

J. Prochazka, J. Prochazka; **WO 2009103250**; TITANIUM DIOXIDE CATALYST STRUCTURE FOR PROCESSES UP TO 1000°C AND THE MANUFACTURING THEREOF, pod. 2008

PODĚKOVÁNÍ

Především bych chtěl poděkovat prof. Ladislavu Kavanovi za jeho odborné vedení a všestrannou podporu během své práce a dále všem svým kolegům, kteří se na řešení problémů významně podíleli, jmenovitě Markétě Zukalové, Otakaru Frankovi, Martinu Kalbáčovi, Arnoštovi Zukalovi, Haně Pelouchové, Pavlu Jandovi, Karlu Mockovi a Marianě Klementové.