

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

STUDIUM VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC  
OXIDU TITANIČITÉHO

Disertační práce

*Souhrn*

Ing. Jan Procházka

Praha 2009

Tato doktorská disertační práce je koncipována jako soubor publikovaných článků a podaných patentů, na nichž se autor během studia spolupodílel. Jejich seznam je zařazen spolu s životopisem v doktorské práci.

Studium vlastností nanočástic  $\text{TiO}_2$  přineslo řadu poznatků umožňujících zdokonalit syntézu nanočástic oxidu titaničitého ve formě tzv. templátovaných struktur, jejichž solární účinnost, při použití jako anody v solárních člancích, výrazně převyšuje tradiční  $\text{TiO}_2$  filmy.

Systematický výzkum  $\text{TiO}_2$  nanostruktur vedl k vyladění jejich strukturních parametrů. Během této práce byly získány zásadní poznatky, a různé  $\text{TiO}_2$  struktury byly optimalizovány pro použití jako anody v DSC.

Nejprve byly určeny všechny faktory,

ovlivňující správnou funkci  $\text{TiO}_2$  vícevrstvého filmu, vytvořeného postupným nanášením jednotlivých vrstev, a posléze proběhlo zdokonalení procesu jejich přípravy.

Zásadním kvalitativním přínosem bylo dopování  $\text{TiO}_2$  fosforem během syntézy mesoporézních templátovaných vrstev.

Přítomnost fosforu stabilizovala plochu povrchu  $\text{TiO}_2$  při vyšších teplotách a umožnila přípravu fázově čistého anatasu. Fázová čistota anatasu zaručovala prakticky stoprocentní pokrytí krystalků nanoanatasu barvivem a spolu s velmi vysokou plochou povrchu struktury zajišťovala vysoký obsah adsorbovaného barviva. Po předchozím nárůstu solární účinnosti u nedopovaných struktur v důsledku zvýšení tloušťky filmu a tepelného zpracování o asi 15 procent proti původním hodnotám se dále podařilo pomocí dopování fosforem zvýšit účinnost solárních článků o dalších 15 procent.

Důležitým krokem bylo následné použití této struktury v kombinaci s  $\text{TiO}_2$  vlákny připravovanými elektrostatickým zvlákňováním. Tento kompozit výrazně zlepšil sběr a transport elektronů v elektrodě směrem k vodivé podložce.

V důsledku toho bylo na dvoumikronových filmech dosaženo obdobných solárních účinností jako na mnohonásobně silnějších filmech vyrobených tradiční sol-gel syntézou.

Při určování optimální koncentrace fosforu v  $\text{TiO}_2$  se podařilo připravit v téměř čistém stavu nanočástice jednoklonné struktury  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ve formě transparentních templátovaných filmů. Tato krystalová forma má velmi zajímavé elektrochemické vlastnosti. Při inserci lithia v nevodném prostředí se jeví jako vhodný materiál pro nahrazení dnes používaného lithno titaničitého spinelu ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) v lithiových bateriích.

TiO<sub>2</sub>(B) má přibližně stejný potenciál vůči lithiu a stejnou nebo vyšší kapacitu pro inserci lithia.

Připravené tenké filmy templátovaných vrstev na skleněných podložkách s elektricky vodivou vrstvou oxidu ciničitého na povrchu (FTO) vykazovaly velmi rychlou barevnou změnu při nabíjení a vybíjení. Při inserci lithia docházelo během několika vteřin k tmavomodrému zbarvení a stejnou dobu trvalo i zesvětlení filmu. Tento jev by mohl být využitelný pro zbarvovací skla, tzv. „Smart Windows“.

Kromě elektrochemických vlastností byl u TiO<sub>2</sub>(B) studován jeho specifický vliv na tvar a krystalovou strukturu fotokatalyticky vyloučeného stříbra z roztoku AgNO<sub>3</sub>. Zatímco na nanoanatasovém filmu o stejné síle, morfologii i specifickém povrchu docházelo k tvorbě třírozměrných dendritů stříbra, obvykle v nano velikostech, na povrchu TiO<sub>2</sub>(B) filmu docházelo k tvorbě plochých krystalů o tloušťce

několika nanometrů, ale délce až několika mikrometrů a také jednorozměrných krystalů-nanodrátů. Běžně se vyskytující dendritické krystaly kovového stříbra nebyly prakticky na tomto povrchu přítomny. Pozoruhodné bylo, že na krystalech TiO<sub>2</sub>(B) připravených syntézou z Cs<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, kde dlouhé jehlovité krystaly rostou podle osy  $b$ , se krystalky kovového stříbra velice intenzivně vylučovaly ve formě 30 nm částic obalujících jednotlivé krystaly TiO<sub>2</sub>(B). Růst krystalů podle osy  $b$  nebyl v templátovaných filmech zjištěn.

Během této studie byly provedeny podrobné charakterizace strukturálních změn a sintrovacích procesů u všech připravených typů TiO<sub>2</sub> templátovaných struktur a byl navržen teoretický model těchto dějů.

Dále byly vytvořeny kompozity jak s vlákny

TiO<sub>2</sub>, tak i s uhlíkovými nanotubami vnesenými do TiO<sub>2</sub> porézních struktur. Tyto kompozity vykazovaly dobré spojení nanotub a anatasu. Uhlíkové nanotuby fungují jako sběrače proudu v systému lithiových článků.

Překvapivý objev nízkoteplotní syntézy oxynitridu titaničitého by mohl mít praktický význam. Při použití TiO<sub>2</sub> nanovláken lze snížit teplotu reakce oxidu titaničitého a amoniaku až na 500°C, za vzniku vysoce elektricky vodivých materiálů s kubickou krystalovou strukturou. Nanovláknitá morfologie zůstává nezměněna a velikost částic TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> s obsahem dusíku přes 30 atomárních procent je velmi podobná velikosti částic nanoanatasu, z nichž vznikly.

Rutil se chová při této reakci velice specificky. Přestože reakční přeměna rutilu nebyla detekovatelná pomocí rentgenové difrakce, bylo zjevné, že proces přeměny přesto probíhá.

Zajímavé bylo zjištění, že přeměna nanoanatasu

na TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> je plně reverzibilní i při teplotě 800°C, kdy původní, necyklovaný anatas, překrystaluje na rutil.

Při jinak stejných podmínkách, ale v atmosféře kyslíku, dochází během několika vteřin k destrukci vláknité struktury, změně krystalové struktury a velice silné fúzi krystalů. TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> se okamžitě přeměňuje na relativně velké krystaly rutilu a materiál při této konverzi okamžitě zbělá.

V souvislosti s očekávanou praktickou využitelností této syntézy v budoucnosti, byla podána patentová přihláška.