

- [9] Eberl DD.: User's guide to Rock-Jock – a program for determining quantitative mineralogy from X-ray diffraction data. U.S., Geological Survey, Open-File Report 03-78 (2003) 1-40
- [10] Chandrasekhar S., Ramaswamy S.: Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products, *Applied Clay Science* 21 (2002) 133-142
- [11] Newman ACD.: Chemistry of clays and clay minerals, Mineralogical Society Monograph, Wiley, New York, USA 6 (1987)
- [12] Curcio F., Deangelis BA, Pagliolico S.: Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars, *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 803-809
- [13] Frias M., Cabrera J.: Influence on MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK blended cement systems at 20 °C, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 519-527
- [14] Frias Rojas M., Sanchez de Rojas, M.: The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 643-649
- [15] Jerga J., Halas P.: Ingress of chloride into the prestressed concrete structure, *Proceedings of the 5th International Conference on Concrete*, Prague, Czech Republic (1990) 400-404
- [16] Jerga J.: Physico-mechanical properties of carbonated concrete, *Construction and Building Materials* 18 (2004) 645-652
- [17] Badogiannis E., Papadakis VG., Chaniotakis E., Tsvivilis S.: Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1035-1041
- [18] Janotka I., Krajčí L., Dživák M.: Properties and utilization of zeolite-blended Portland cements, *Clays and Clay Minerals* 51 (2003) 616-624
- [19] Blanco-Varela M.T., Martinez-Ramirez S., Gener M., Vázquez T.: Modifications induced by adding natural zeolitic pozzolans to cement paste, *Materiales de Construcción* 55 (2005) 27-42
- Článek byl zpracovaný na základě příspěvku na konferenci *Maltoviny 2011 v Brně*.
- Recenzent: Ing. Jana Stachová, Fakulta stavební, VUT Brno

CESTA OD DRAHÝCH SYNTÉZ TiO_2 NANOČÁSTIC K EKONOMICKÉ VÝROBĚ TĚCHTO NANO MATERIÁLŮ

(Path from TiO_2 Nano-Specialties to Economical Manufacturing of Nano-Commodities)
JAN PROCHÁZKA¹

Úvod

Oxid titaničitý je dlouhodobě považován za strategický materiál a díky své bělosti a vysoké kryvosti je používán jako nenahraditelný bílý pigment. TiO_2 , coby zcela inertní keramický oxid, můžeme dnes najít prakticky všude okolo sebe, na papíru, v jogurtech, v plastech a všech kvalitnějších barvách.

Historie

Ve dvacátých letech minulého století vznikl sulfátový proces, který se dnes stále používá pro výrobu bílého pigmentu. V padesátých letech Dupont přichází s novou výrobní technologií – chloridovým způsobem v plynné fázi. Přestože chloridový způsob je schopen vyrábět výrazně kvalitnější pigment, technologie je velmi náročná a dodnes se touto metodou vyrábí pouze polovina světové produkce. Méně hodnotné druhy TiO_2 pigmentu se vyrábí i jinými technologiemi, například mechanickým drcením rutilových písků, syntézou a drcením syntetického rutilu apod.

Za zmínku stojí i mnohé pokusy o vytvoření využitelných technologií pro rudy, které nejsou ostatními technologiemi zpracovatelné, jako je Altair hydrochloride proces, kterou vyvíjela od roku 1997 Australská těžbařská společnost BHP-Billiton a následně firma Altair Nanomaterials, Inc. V roce 2008

koupil tento proces a všechny tři patenty největší světový výrobce barev Sherwin Williams. Tato výrobní technologie se opírá o snadné rozpouštění (loužení) titanové rudy Ilmenitu kyselinou chlorovodíkovou, následně čistí oxychloridový roztok vymražením a extrakcí a přes kontrolovaný proces hydro-pyrolyzy a nakonec kalcinací vzniká pigmentová báze.

Cena bílého pigmentu pravidelně fluktuuje okolo 2000 USD za tunu v závislosti na ekonomickém cyklu a výkyvech trhu vlivem rozvoje nových ekonomik nebo jejich nasycením. Výroba bílého TiO_2 pigmentu je dnes perfektně vyvinutá a produkty jsou prakticky optimalizované, odlišující se cenově podle kvality.

Část produkce pigmentu postupně putuje do organických syntéz, s použitím jako katalyzátory a podpůrné struktury pro katalýzu.

Pozn: Je poměrně populární srovnávat výši životní úrovně země se spotřebou bílého pigmentu. Tato ekonomická pomůcka až překvapivě dobře funguje a úměra je prakticky lineární.

Nejnovejší trend ve vývoji trhu s oxidem titaničitým reprezentují nanočástice této látky a jejich využití. Bohužel, většina procesů syntézy nanočástic TiO_2 je ekonomicky velmi nákladná, což má za následek i pomalejší rozvoj aplikací postavených na těchto materiálech.

¹ Ing. Jan Procházka, Ph.D., Advanced Materials JTJ s.r.o., ředitel firmy, Email: jan.prochazka@advancedmaterials1.com

Rozvoj technologií vyrábějících nanočástice TiO₂

Ačkoli je to paradoxní, první anatasové pigmenty vyráběné sulfátovým procesem obsahovaly značná množství nanočástic. Technologie nebyla ještě vyvinutá a neovládala dobrou kontrolu velikosti částic při výrobě. Tehdejší agregáty byly mlety tak, aby zhruba odpovídaly pigmentové velikosti částic okolo 300 nm.

Pozn. Z hlediska třeštění bílého světla, které je odrazem krycí schopnosti a bělosti, je optimální velikost částic TiO₂ 250-300 nanometrů.

Kdo studoval v osmdesátých letech anorganickou chemii, měl určitě v knihovně H. Remyho, který již v padesátých letech rozlišuje tzv. aktivní oxidy, např. Al₂O₃ vzniklé srážením, které jsou neaktivní po vyžhání. Tehdy ještě nevzniklo povědomí, že ztráta aktivity souvisí v katalytických procesech s nárůstem velikosti částic během žhání a poklesem měrného povrchu látky. Přestože byly již známé metody měření velikosti měrného povrchu i rentgenová difrakce, systematický popis těchto dějů vznikl až později, s rozvojem nano výzkumu a s vývojem a rozšiřováním nových analytických metod, jako je elektronová mikroskopie apod.

Zásadní přelom v posuzování látek z hlediska velikosti částic nastal až se syntézou organometalických sloučenin a jejich využití. Syntéza nanočástic TiO₂ byla jednou z nejčastějších příprav keramických oxidů hydrolyzou organometalických sloučenin titanu, jako je isopropoxid titaničitý. Přes značnou cenu vstupních surovin se tento typ sol-gel přípravy nanočástic prudce rozmohl především na univerzitách a tím začíná nova éra syntéz, rozvoje aplikací nanočástic a vývoje nových analytických metod.

O popularizaci nano TiO₂ se před necelými třiceti lety zasloužili prof. Graetzel ve Švýcarském EPFL a prof. Fujishima v Japonsku.

První z nich demonstroval možnost využití nanočástic TiO₂ pro solární články a tento směr výzkumu dal prudký rozvoj novým analytickým metodám, molekulárnímu inženýrství apod. Prof. Fujishima se pokusil zkomercializovat druhý aspekt-fotokatalytický efekt, který je díky vysokému měrnému povrchu nanomateriálů velmi vysoký.

Oba směry znamenaly soustředěný výzkum povrchových vlastností TiO₂, vývoj analytické techniky, převádění nových aplikací do praxe, vývoj nových příprav nano TiO₂, poptávku po těchto materiálech a nárůst nových trhů.

Jestliže se procesy přípravy nano TiO₂ v roce 1990 daly ještě spočítat na ruku, v roce 1998 bylo podáváno již 600 patentových přihlášek ročně, které se syntézou TiO₂ fotokatalytických materiálů a použitím fotokatalýzy zabývaly.

V roce 1999/2000 byl již globální trh s nanočásticemi TiO₂ přes 4000 tun a od té doby geometricky přibývalo patentů chránících jejich přípravu. (Tab. 1)

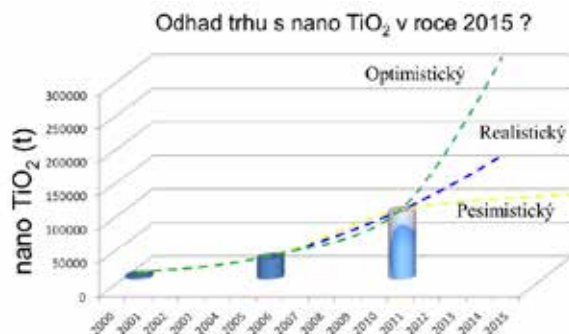
Tab.1 Struktury trhu s nano TiO₂ v roce 1999/2000

Market	MTPY	\$ millions
Cosmetics	960	\$17-\$34
Plastics	430	\$8-\$15
Surface Coatings	1,860	\$33-\$65
Catalytic	260	\$5-\$9
Other	490	\$9-\$17
Total	4,000	\$72-\$140

V roce 2004 bylo publikováno stejné množství prací o nano TiO₂, jako v letech 1980-1996 dohromady.

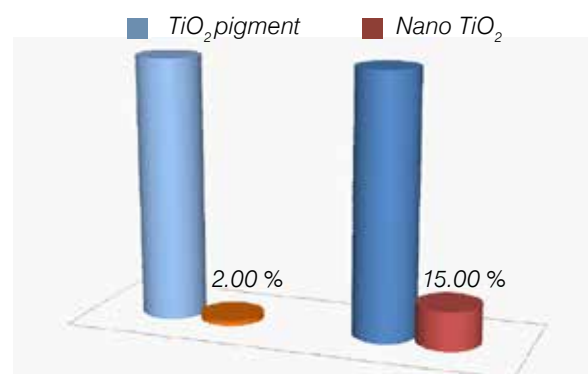
V roce 2006 byl oficiální trh s nano TiO₂ okolo 30000 tun a odhad pro rok 2010 byl již 100000 tun ročně.

Je sice otázkou, jak se bude růst nano TiO₂ marketu vyvíjet nadále, ale s dostatečnou jistotou lze říci, že ani největší pesimisté se nedomnívají, že se rychlý nárůst zastaví (prognóza na obrázku 1).



Obr. 1 Prognóza trhu s nano TiO₂ do roku 2015.

Srovnáme-li, jak se profiluje dnešní nano TiO₂ market proti tradičnímu trhu s pigmenty, zjistíme, že přestože nano hmotnostním objemem činí pouhý zlomek TiO₂ výroby (obr. 2 vlevo), finančně však, díky mnohem vyšší ceně, již reprezentuje okolo 15% obratu (obr. 2 vpravo).

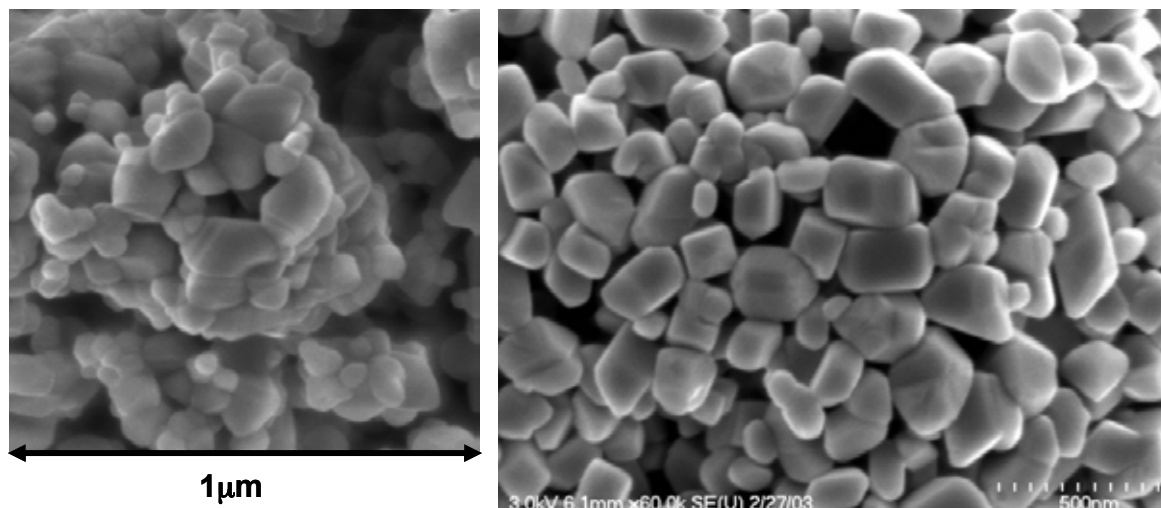


Obr. 2 Objemové a finanční porovnání dnešního nano TiO₂ trhu s tradičním trhem s pigmenty (r. 2010).

Trh s nano TiO₂ začíná mít dostatečnou velikost, aby začal být brán seriózně. Bylo vyvinuto množství nových produktů, ale pro řadu z nich je limitující vysoká cena nano materiálů.

Exotické a drahé syntézy TiO₂ na bázi sol-gel, pokud nevytvářejí velmi vysoké užitné hodnoty, se postupně cenově eliminují z trhu a zůstávají nákladově „středně náročné“ technologie výroby s výrobními náklady na tunu materiálu blízkými se úrovni 10000 USD. Jmenovitě lze zmínit nejznámější Degussu P25 a P90 (dnes Evonik), rutilové* produkty pro kosmetiku s titanáty jako meziproducty, Altairovy hydrochloridový proces, nařaděnou plynovou fází, produkující rutil v Dupontovém chloridovém procesu, apod.

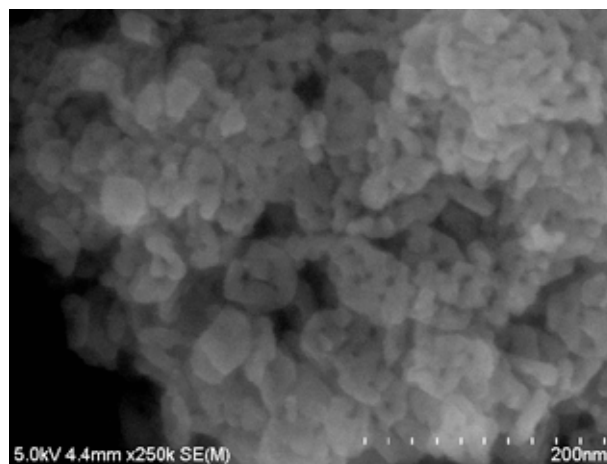
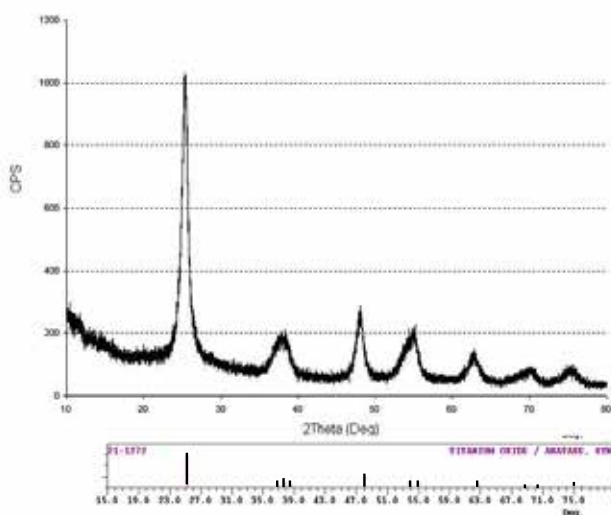
*Pozn. Rutil je termodynamicky stabilní krystalová struktura TiO₂. Anatas je termodynamicky nestabilní krystalová struktura TiO₂ a při zahřátí nad 500°C začíná přecházet na rutil. Při výrobních nákladech deset tisíc dolarů na tunu se tyto produkty prodávají finálnímu zákazníkovi za dvojnásobek až desetinásobek ceny. Produkty pro kosmetiku jsou ještě



Obr. 5 Težce slinuté, tvrdé agregáty anatasu (vlevo) a rutilový pigment (vpravo), vznikající za běžných podmínek bez použití patentovaného způsobu Advanced Materials-JTJ.

v katalýze, fotokatalýze nebo například při adsorpci uniklých nebezpečných kapalin a jejich ekologické likvidaci. Fázové složení a morfologii tohoto produktu se speciální

geometrií ukazují obrázky rentgenové difrakce (obr. 6 vlevo) a FE SEM (obr. 6 vpravo).



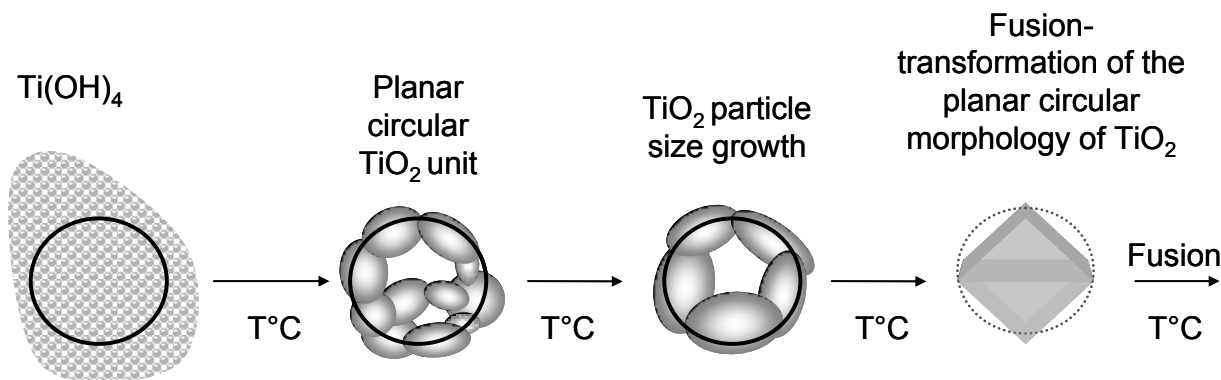
Obr. 6 Vlevo rentgenová difrakce - fázové složení krystalů tepelně stabilizované katalytické struktury s velice výhodnou morfologií planárních kruhových agregátů; vpravo Fotografie tepelně stabilního produktu se speciální morfologií kompaktních částic o velikosti okolo 30 nm pořízená elektronovým mikroskopem (FE SEM).

Předpokládané schéma vzniku těchto struktur v procesu je patrné z obrázku č.7.

Hydrát titaničitý v přítomnosti fosforu krystalizuje a vytváří planární útvary, které mírně narůstají s teplotou a následně kvalitativně přechází tato planární kruhová struktura prakticky skokově na porézní morfologii jemně slinutých kompaktních částic, vykazující značnou teplotní stabilitu (obr. 8 vlevo). Měrný povrch sice v tomto kroku rapidně klesá zhruba ze 100 m²/g na pouhých 40 m²/g, ale tento pokles je vyvážen vynikající teplotní stabilitou, kdy v závislosti na obsahu fosforu je tato struktura schopna krátkodobě vydržet i teplotu 1000 °C bez drastické ztráty měrného povrchu a překrystalizace na rutil.

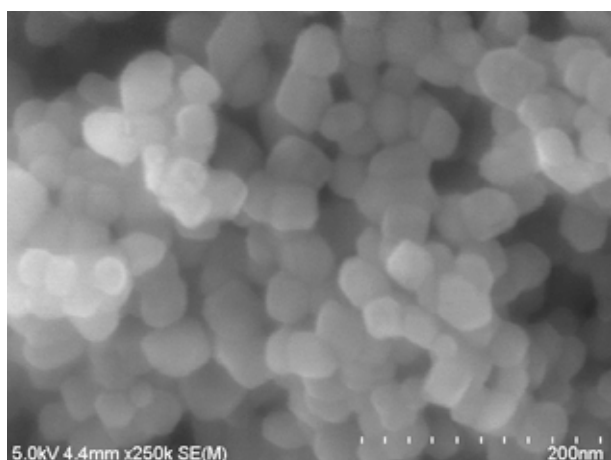
Takto vyrobené nanočástice mají velmi unikátní vlastnosti:

- Díky vysoké teplotě procesu získáváme dokonale vytvořenou krystalovou mřížku TiO₂, který se v produktu nalézá prakticky výhradně v čistě anatasové formě.
- Velikost částic lze dobře kontrolovat v rozmezí od 10 do 50 nm a v produktu se vyskytuje úzká distribuce velikosti částic.
- Kalcinát jsou měkké agregáty, které lze snadno dále zpracovávat například mikronizací, mokřím mletím, povrchovými úpravami apod. a dále velmi snadno zpracovat do plastů a dalších produktů
- Díky speciální kruhové morfologii planárních nano agregátů má produkt vysoký a dobře přístupný měrný povrch



Obr. 7 Předpokládané schéma vzniku těchto struktur v procesu. Kroužek o průměru 30 nm ukazuje měřítko velikosti.

- Vysoká kvalita krystalové mřížky zajišťuje vysokou fotokatalytickou aktivitu a další užité vlastnosti



Obr. 8 Fotografie tepelně stabilního produktu se speciální morfologií kompaktních částic o velikosti okolo 30 nm pořízená elektronovým mikroskopem (FE SEM)

ZÁVĚR

Přestože vlastnosti nanočástic vyrobených uvedeným procesem se vyrovnají nebo předčí charakteristiky komerčních produktů, zásadní je rozdíl ve výrobních nákladech! Ekonomiku procesu Advanced Materials-JTJ prakticky nelze předstihnout. Levněji by šlo uvedený nano TiO_2 pouze industriálně těžít, avšak žádná taková naleziště nanoanatasu nejsou známa.

Výrobní náklady na tunu TiO_2 nano materiálu vyrobeného procesem Advanced Materials dělají v průměru méně než desetinu nákladů ve srovnání s výrobami konkurenčních nano produktů.

Je možné se domnívat, že právě kvůli zvládnutí ekonomiky procesu bude tato technologie masově

používána v budoucnosti a cena těchto TiO_2 produktů otevře dveře masovému použití nanočástic oxidu titaničitého.

Prostoru pro využití těchto materiálů je mnoho, například v katalýze pro Clausův proces, DeNO_x , epoxidaci olefinů, Fisher-Tropsch syntézu, konverzi o-xylenu na ftalanhydrid, toluenu na benzaldehyd, parciální oxidaci CH_4 na formaldehyd, oxidaci SO_2 na SO_3 nebo hydrodesulfurizaci, a další syntézy kde se tradičně nanomateriály používají. Dále ve fotokatalýze při výrobě fotokatalytických nátěrů, rozvoji trhu fotokatalytického betonu, který životně závisí na ceně nano TiO_2 , při dekontaminaci, čištění a ošetřování vody a půdy, ochraně rostlin, prevenci biologických agentů, použití plniv do rychle fotokatalyticky degradujících eko-plastů, vytvoření nové kosmetiky, adsorbérů, CMP směsí, materiálů pro plasmové pokrývání, apod. Zároveň termální stabilita takto vyrobených nanočástic umožňuje vytvoření nové generace katalyzátorů pro diesellové generátory a jiné vysokoteplotní aplikace.

Zásadní výhodou při zavádění této technologie jsou minimální zásahy do výroby a prakticky zanedbatelné investiční náklady, pokud by byl proces používán existujícím sulfátovým výrobcem pigmentu. Tento proces nevnáší do výroby žádné nové ekologické dopady, nezvyšuje spotřebu vody ani limity odpadních vod.

Implementace této technologie může být tudíž záležitostí měsíců, nikoli let, jak je obvyklé u jiných nových výrobních způsobů a je pravděpodobné, že s pokračující komercializací nano-aplikací tento proces postupně odřizne většinu výrobních způsobů, které nebudou schopny cenově konkurovat nebo doručovat vyšší kvalitu produktů. To se týká 99% existujících technologií.

Technologie Advanced Materials-JTJ je dnes prakticky jediná cesta od drahých specialit k vytvoření nano- TiO_2 komoditního trhu a rozvoji nano- TiO_2 aplikací.