

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní program: N3106 Textil

Studijní obor: 3106T 011 Textilní a oděvní technologie

**VÝVOJ FOTOKATALYTICKÉHO REAKTORU
NA TEXTILNÍ BÁZI**
**DEVELOPMENT PHOTOCATALYTIC
REACTOR ON TEXTILE BASE**

Jana Francírková

KTC-624

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jana Čandová

Rozsah práce:

Počet stran textu... 67

Počet obrázků 16

Počet tabulek 30

Počet grafů..... 8

Počet stran příloh . 1

Zadání bakalářské práce

(vložit originál)

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne 8.5.2010

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat Ing. Janě Čandové za vedení diplomové práce, doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné konzultace a za cenné připomínky. Moje poděkování patří také rodičům a příteli za podporu, kterou mi poskytovali v celém průběhu mého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá vývojem fotoreaktoru s textilním nosičem oxidu titaničitého.

V teoretické části je popsána fotokatalýza částicemi oxidu titaničitého a jeho použití v běžném životě. Dále jsou popsány použité textilní materiály a některé druhy používaných fotoreaktorů.

Experimentální část se zabývá testováním fotokatalytické aktivity pomocí fotoreaktoru na textilní bázi. Zjišťuje se procento degradace barviva, v našem případě Egacidové oranže II, a zvyšování jejího rozkladného účinku pomocí oxidu titaničitého a UV záření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotoreaktor, fotokatalýza, oxid titaničitý, UV záření, Egacidová oranž II

ANNOTATION

This graduation theses deal with development photoreactor with textile porter titanium dioxide.

In theoretic parts is describe photo-catalysis by the help of element titanium dioxide and his used in common life. Below are described using textile materils and some types used fotoreaktoru.

Experimental part with deal with testing photacatalysis activities by the help of photo-reactor on textile base and escalation her effectivity.

.

KEY WORDS

Photoreactor, photocatalysis, titanium dioxide, Egacid orange II

OBSAH:

Úvod.....	10
1. Teoretická část.....	11
1.1 Oxid titaničitý.....	11
1.1.1 Výskyt.....	11
1.1.2 Výroba TiO ₂	12
1.1.3 Vlastnosti.....	12
1.2 Použití TiO ₂ v různých odvětvích a produktech.....	13
1.2.1 TiO ₂ pro filtraci vzduchu.....	14
1.2.2 TiO ₂ jako ochranný povrch většiny předmětů.....	14
1.2.2.1 Hygienický povrch.....	14
1.2.2.2 Protizamlžující, samočistící – superhydrofilní povrch.....	15
1.2.3 Úprava vody.....	16
1.2.4 TiO ₂ v solárních člancích.....	17
1.2.5 Memristor.....	18
1.2.6 TiO ₂ v armádě.....	19
1.3 Fotokatalýza.....	20
1.3.1 Využití fotokatalýzy v praxi.....	21
1.3.2 Vliv velikosti částic.....	22
1.3.3 UV záření.....	22
1.3.3.1 Působení UV záření.....	23
1.4 Fotoreaktory.....	24
1.4.1 Fotoreaktor pro vyhodnocování aktivity fotokatalytických materiálů.....	25
1.4.2 Fotoreaktor pro testování fotoaktivity práškových fotokatalyzátorů ve vodných suspenzích.....	26
1.4.3 Průtočný deskový fotoreaktor s ukotvenou fotokatalyzátorovou vrstvou pro účely odstraňování polutantů z vody.....	26
1.5 Metoda sol-gel.....	27
1.6 Textilní nosiče.....	28
1.6.1 Polyakrylonitril.....	28
1.6.2 Polyester.....	28

1.6.3	Polypropylen	29
1.6.4	Filtrační materiál	30
2.	Experimentální část	31
2.1	Fotokatalytický reaktor	31
2.2	Použité chemikálie	31
2.2.1	Degussa P25	31
2.2.2	Egacidová oranž II	31
2.2.3	Roztok solu Ti5O	32
2.3	Použité textilie	32
2.3.1	Polyakrylonitrilová netkaná textilie	32
2.3.2	Polyesterová pletenina	32
2.3.3	Polypropylenová textilie	33
2.3.4	Filtrační materiál	33
2.4	Příprava materiálů	33
2.4.1	Klocování	33
2.4.2	Metoda sol-gel	33
2.5	Roztok barviva	34
2.6	Měřicí přístroje	34
2.6.1	Horiba LA-920	34
2.6.2	Spektrofotometr	35
2.7	Osvětlovací zařízení	36
2.8	Výpočet procenta degradace barviva	36
2.9	Experimenty	38
2.9.1	Sestavení fotoreaktoru s UV lampami	38
2.9.1.1	Fotoreaktor s UVA zářením	38
2.9.1.2	Fotoreaktor s UVC zářením	39
2.9.2	Degradace barviva u PAN, PES, POP	39
2.9.3	Fotoaktivita na PAN textilií	41
2.9.3.1	Zjišťování uvolněného TiO ₂ z PAN textilie do destilované vody na Horibě LA-920	42
2.9.3.2	Degradace barviva s UVA záření	43

2.9.3.3	Degradace barviva po změně koncentrace TiO_2 a změně otáček válce ..	44
2.9.3.4	Degradace barviva po změně koncentrace roztoku barviva	45
2.9.3.5	Degradace barviva po změně objemu roztoku barviva	46
2.9.3.6	Degradace barviva po změně ozařování	47
2.9.3.7	Degradace barviva se změnou počtu otáček	49
2.9.4	Fotoaktivita na PES textilie	51
2.9.4.1	Degradace barviva s TiO_2 , s ozařováním a bez ozařování	51
2.9.4.2	Degradace barviva se změnou otáček	53
2.9.4.3	Degradace barviva volně položené v roztoku barviva	55
2.9.4.4	Degradace barviva se změnou objemu roztoku barviva	57
2.9.4.5	Degradace barviva se změnou objemu roztoku barviva a počtem otáček	59
2.9.5	Fotoaktivita u filtračního materiálů ze 100%-ních skleněných vláken ...	61
2.9.5.1	Degradace barviva u filtračního materiálu	62
2.9.5.2	Získání bílé barvy u filtračního materiálu	63
2.9.5.3	Degradace barviva u bílého filtračního materiálu s TiO_2	64
ZÁVĚR		66

ZKRATKY A SYMBOLY:

Symbol	Jednotka	Význam
TiO ₂	-	oxid titaničitý
g/mol	-	gram na mol
°C	-	stupeň celsia
g/cm ³	-	gram na centimetr krychlový
nm	-	nanometr
μm	-	mikrometr
př.	-	příklad
tzn.	-	to znamená
apod.	-	a podobně
Hz	-	herz
MPa	10 ⁶	Mega Pascal
např.	-	například
CO ₂	-	oxid uhličitý
H ₂ O	-	voda
mm	-	milimetr
UV	nm	ultrafialové záření
POP	-	polypropylen
PES	-	polyester
PAN	-	polyakrilonitril
g/l	-	gram na litr
bar	10 ⁵ Pa	bar
m	-	metr
ot/min	-	otáček za minutu
g/m ²	-	gram na metr čtvereční
W	-	Watt
PDB	%	procento degradace barviva

ÚVOD

Vědecký výzkum fotokatalýzy TiO_2 začalo asi před 30 lety a několikrát se změnil. Od roku 1995 se začal sledovat i v České republice. Tento objev vykazuje synergický efekt působením světelného záření a vybraného polovodiče. Oxid titaničitý se v dnešní době používá jako bílý pigment, u kterého se v poslední době zjistilo, že není škodlivý lidem ani životnímu prostředí [1].

Titanová fotokatalýza je perspektivní, protože nenásilně přispívá ke zlepšení životního prostředí a zlepšuje kvalitní podmínky každého člověka. TiO_2 při fotokatalýze je schopen odstranit špínu a zápach, zničit bakterie i buňky rakoviny a dioxiny, zajišťuje superhydrofilnost, je používán do solárních článků a je schopen čistit vodu a vzduch [2].

Největší problém 21. století je špatná kvalita vody. Po úpravě vody v ní mohou zůstat hormony, antibiotika, pesticidy nebo zbytky různých léčiv. Při čištění těchto škodlivin z vody se mohou v budoucnu uplatnit nanotechnologie. Fotokatalýza pro čištění odpadních vod je stále ve stádiu vývoje, ale je nutno vyřešit některé zásadní problémy. Nejprve je vyžadován vývoj ve zvýšení fotokatalytické aktivity a dosažení celkové rychlosti při fotokatalýze. Hlavním problémem je to, že voda má snahu absorbovat UV světlo v hloubce několika málo centimetrů pod hladinou.

V praxi se používají různé typy fotoreaktorů, ale žádný zatím není na textilní bázi. Tato práce se zabývá jeho vývojem. Jelikož UV světlo proniká pod hladinu jen do několika centimetrů, jsou nečistoty v podobě Egacidového barviva pomocí textílie přiváděny ke zdroji UV záření. Touto metodou by se měla zrychlit fotokatalytická aktivita.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO_2 též zvaný „Titanová běloba“ je chemická sloučenina kyslíku a titanu. Má široké použití jako pigment do nátěrových hmot, barvivo v potravinářství a jako účinná složka některých opalovacích krémů [1]. Díky optickým vlastnostem mají velkou schopnost rozptylovat světlo. Krystaly, které jsou extrémně čisté a mají výbornou strukturu, jsou schopné odrazit každé viditelné světlo jakékoliv vlnové délky [22].

Oxid titaničitý má ve svých různých krystalových modifikacích a morfologických formách užitečné vlastnosti pro aplikace a ty jsou příznivě propojeny s jeho dostupností, cenou, stabilitou a relativní nezávadností v přírodním prostředí.

Minerály rutil a anatas jsou nejběžnějšími krystalickými formami oxidu titaničitého. Zatímco rutil se jako bílý pigment, tzv. titanová běloba, průmyslově vyrábí a používá již dlouhou dobu, aplikace založené na specifických vlastnostech nanokrystalického anatasu se začínají rozvíjet teprve v současnosti [13].

1.1.1 Výskyt

Oxid titaničitý se vyskytuje ve třech přírodních formách:

rutil - čtverečný minerál

anatas - čtverečný minerál

brookit - kosočtverečný minerál

Přírodní oxid titaničitý se nevyskytuje jako čistý. Většinou bývá kontaminován ionty jiných kovů, například železa. Ke zdrojům titanu patří rudy obsahující ilmenit FeTiO_3 (Kanada, USA) nebo leukoxen, či písky s obsahem rutilu TiO_2 (Austrálie). Safíry a rubíny také mohou obsahovat inkluze rutilu, které mohou způsobit hedvábný lesk, snížit barevnost a vzácněji i optický jev zvaný asterismus.

1.1.2 Výroba TiO_2

Výrobní titanové běloby byla uvedena do provozu v roce 1968. Jediným výrobcem oxidu titaničitýho v České republice je společnost PRECHEZA a.s. Přerov, která TiO_2 vyrábí sulfátovým způsobem (existuje ještě druhý způsob výroby - chlórový) [3].

U sulfátové technologie je surovinou pro výrobu titanové běloby nerost Ilmenit. Chemicky jde o směs oxidů, především titanu a železa. Ilmenit se rozkládá koncentrovanou kyselinou sírovou. Vzniklý roztok se redukuje a dochází k vyloučení železa ve formě krystalické zelené skalice. Následuje hydrolýza, při níž se vyloučí oxid titaničitý, který však nemá požadované fyzikální vlastnosti. Vzniklá suspenze oxidu se při zahuštění žihá při teplotě přes 800°C v kalcinační peci, čímž se vytvoří částice anatas a rutil. Kalcinát se mele na částice, které je možno přímo používat, ale větší část produkce je tzv. povrchově upravována. Při této operaci se ve vodní suspenzi váží na povrch částic TiO_2 další chemikálie, které zlepšují některé fyzikální vlastnosti, především povětrnostní odolnost a dispergovatelnost [3].

Při chloridové technologii je surová ruda, která obsahuje minimálně 90% TiO_2 redukována uhlíkem při 950°C a poté oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý. Ten je přečištěn destilací a při $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ je pomocí kyslíku zpět přeměněn na oxid titaničitý [20].

1.1.3 Vlastnosti

Titanová běloba je bílý anorganický pigment, dobře kryje a barví se, není toxický a má fotokatalytickou aktivitu. Vyšší odolnost vůči povětrnostním vlivům vykazuje oxid titaničitý v modifikaci rutil než v modifikaci anatas [5].

Tabulka 1.1 - Fyzikální vlastnosti TiO_2

Vlastnosti	Hodnoty	Jednotka
molární hmotnost	79,87	g/mol
teplota tání	1870	°C
teplota varu	2972	°C
hustota	4,23	g/cm ³
index lomu	2,7	-
rozpuštnost ve vodě	nerozpuštný	-
rozpuštnost v nepolárních rozpouštědlech	nerozpuštný	-
hořlavost	nehořlavý	-

Použití TiO_2 :

- v kosmetice – opalovací krémy, pleťové krémy, zubní pasty
- v potravinářském průmyslu - bílé potravinářské barvivo E171
- ve zdravotnictví - dezinfekční, bělicí a čistící účinky
- automobilový průmysl – přední skla, zpětná zrcátka automobilů [4]

1.2 Použití TiO_2 v různých odvětvích a produktech

Praktické použití nachází jak při výrobě barev, tak ve sklářském a keramickém průmyslu a k výrobě velmi vysoce kvalitního papíru. Je používán v potravinářském průmyslu k bělení mléka, nebo je velmi vhodný jako povrch pro nádobí a jiné kuchyňské předměty a doplňky. Již dnes se s ním můžeme setkat také u sanitární keramiky jako jsou luxusnější vany, sprchové kouty apod. Jejich výhodou je, že nikdy se na nich nevytvářejí plísňe a organické nánosy. Samočistící schopnost je také ideální pro různé filtry a může například vyřešit problémy s častým čištěním klimatizací. Mimo to začíná nacházet své uplatnění ve šperkařství a zdobené keramice.

Odhaduje se, že již dnes oxid titaničitý tvoří více než 90 % celosvětové spotřeby produktů z titanu [5].

1.2.1 TiO₂ pro filtraci vzduchu

Nano-Titanium

Filtr s technologií Nano Titanium svým působením zachytává částice bakterií 200-krát menší než běžné filtry. Nano Titanium vzduchový filtr využívá čištění na bázi TiO₂ částic (okolo 5 nm), díky nimž mají filtry vysokou hustotu vláken a efektivně zachytávají a štěpí mikroby, nabízí silný efekt při odstraňování pachů. Poradí si i se škodlivými látkami v ovzduší a má výjimečný antialergický efekt [6].

Fotokatalytická čistička

Podstatou této metody čištění vzduchu od chemických emisí je rozklad a jejich okyselení na povrchu fotokatalyzátoru pod vlivem ultrafialového záření. Efektivně ničí toxiny, viry i bakterie. Do fotokatalytické čističky vstupují toxické látky a vypouštěny jsou voda a oxid uhličitý [7].

1.2.2 TiO₂ jako ochranný povrch většiny předmětů

Hygienický (antibakteriální), ošetravzdorný, samočisticí, nehořlavý, nerozpustný, vysoce chemicky odolný atd.

1.2.2.1 Hygienický povrch

Fotokatalytická aktivita umožňuje působením ultrafialového záření ($\lambda < 390$ nm) degradovat na povrchu nanočástic TiO₂ veškeré organické struktury, včetně mikroorganismů. Tyto děje jsou založeny na pohlcování světelných kvant TiO₂, což vede ke vzniku dvojic kladných (h^+) a záporných nábojů (e^-). V přítomnosti vody a kyslíku se tyto částice na povrchu TiO₂ transformují na vysoce reaktivní radikály (zejména OH $\cdot$ a O₂ $^-$), které následně atakují organické látky a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku popř. plynné fázi. Dochází k rozkladu organické struktury na neškodné minerální produkty H₂O a CO₂.

Povrchy, které jsou opatřeny vrstvou TiO₂, mají antibakteriální a dezodorační schopnost. Donedávna byla největší paradoxní překážka obyčejné sklo. Nepropouští

ultrafialové záření, takže v uzavřených budovách „kouzlo“ nefunguje. Musela se začít používat světla s UV složkou a nebo se tuto bariéru vědcům podařilo obejít přidáním nanočástic dalších látek (např. křemík) k oxidu titaničitému. Dojde k reakci, která je vyvolaná i jiným světlem než jen ultrafialovým.

Antibakteriální účinky jako oxid titaničitý obsahují také nanočástice stříbra či mědi. Dochází k proniknutí kationů kovů dovnitř buněk, způsobí snížení aktivity a úhyn, resp. potlačení růstu mikroorganismu např. *Escheria Coli*. Výrobky s antibakteriálními účinky se začaly objevovat na našem trhu. Jsou to např. ledničky, ponožky, trika, prádlo, zdravotní roušky, náplasti [2, 18].

Použití v lékařství (operační sály), v potravinářství, při ochraně životního prostředí, sanitární keramika atd.

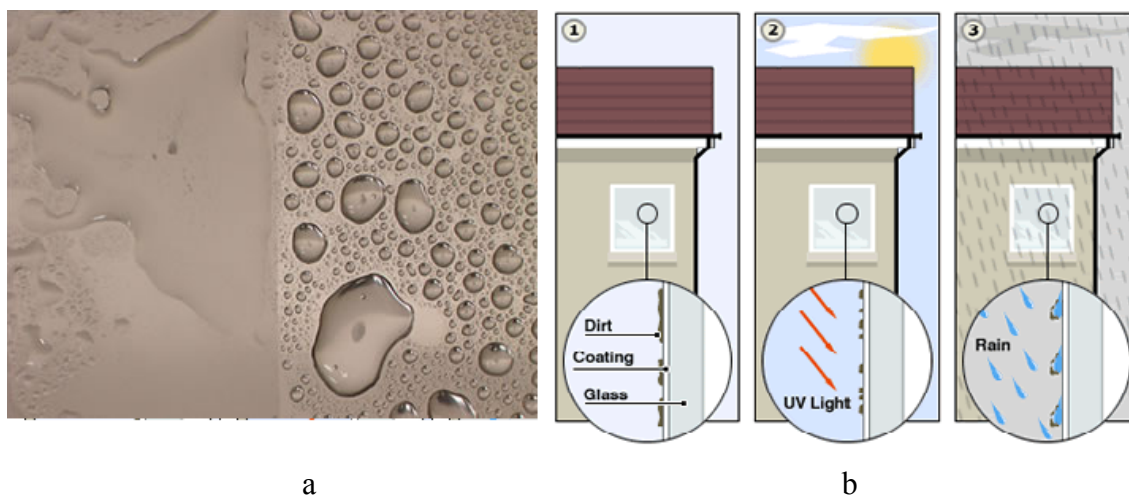
1.2.2.2 Protizamlžující, samočisticí – superhydrofilní povrch

Neozářený povrch TiO_2 má hydrofobní charakter (obrázek 1.1a). Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylují světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu - tzv. zamlžení. Vytvoření kapiček na povrchu také znamená pomalejší schnutí. Působením ultrafialového záření se povrch TiO_2 stává silně hydrofilním.

Tenký film tvořený oxidem titaničitým vykazuje počáteční úhel smáčení pro vodu až několik desítek stupňů. Po vystavení povrchu UV světla se úhel smáčení pro vodu zmenšuje. Vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém voda snadno stéká. Povrch takto získaného filmu může vykazovat až nulovou hodnotu odpudivosti k vodě.

Navíc anorganické prachové částice na vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny nabalováním na kapku vody. [1, 2, 8, 15].

Samočisticí efekt (obrázek 1.1b) se používá pro povrchové úpravy exteriérů a interiérů, v automobilovém a textilním průmyslu, medicíně, při ochraně životního prostředí



Obrázek 1.1 - a) Protizamlžující povrch; vlevo hydrofilní povrch, vpravo hydrofobní povrch, b) Samočisticí povrch

1.2.3 Úprava vody

Voda zaujímá důležité postavení v našem životě a jsme na ní v denním životě silně závislí. Proto je tolik diskutované téma na úpravu pitné vody. Úprava vody je rozdělena do rozličných skupin, jako úprava pitné vody, splaškové vody, průmyslové odpadní vody, zemědělské odpadní vody, vody v plaveckých bazénech a ve skladovacích nádržích [2, 21].

Po úpravě vody v ní zůstávají látky, které mohou mít negativní vliv na lidské zdraví i na životní prostředí: hormony, antibiotika, pesticidy nebo zbytky různých léčiv. Právě při čištění těchto škodlivin se mohou v budoucnu uplatnit nanotechnologie.

V Japonsku se zkoumala možnost odstranění zelených řas z přehradních nádrží a udržovat tak průzračnou a čistou vodu. Jak se ukázalo, schopnosti oxidu titaničitého ve velké nádrži nejsou tak velké jak se očekávalo, protože UV světlo neproniká ve vodě do velké hloubky. Oxid titaničitý tak bude nejvhodněji používán při čištění slabého znečištění. Pro lepší odstranění TiO_2 z vody se prášek fotokatalyzátoru uchytil na duté skleněné kuličky [21].

Pro úpravu vodovodní vody se přidává chlor, který zabraňuje tvoření bakterií. Chlor je ve vodě dobře poznat a zneprůjemňuje nám chuť vody. Ke zkvalitnění

chuťového požitku z vody se oxid titaničitý začal nanášet na nádobí a vzniklo nádobí „Catalyty“ (obrázek. 1.2) [22].



Obrázek 1.2– Zbytková koncentrace chloru

U České republiky firma Nanosilver vyrobila láhev s antibakteriální úpravou. V láhvi nedochází k tvorbě a usazování plísní a bakterií a ke vzniku zápachu [33].

Projekt *Clean Water* oficiálně začal koncem května roku 2009. Vědci prozkoumávají možnost využití molekul oxidu titaničitého k čištění vody. Tento postup čištění vody je složitější, protože ultrafialová složka slunečního světla pronikne jen pár centimetrů pod hladinu. Různé vědecké týmy se snaží obohacovat oxid titaničitý přísadami, které mu umožní zachovat si své unikátní vlastnosti i ve viditelné části spektra.

Vědci pod vedením Polycarpose Falarase z řeckého Národního centra pro vědecký výzkum Demokritos chtějí sestavit speciální reaktor na čištění vody. Má obsahovat „sendvičovitě“ membrány, jejichž prostřední vrstvu budou tvořit právě nanočástice obohaceného oxidu titaničitého. „*To nám umožní zkombinovat filtraci vody skrz membrány a její dezinfekci s využitím slunečního světla,*“ tvrdí Falaras [23].

1.2.4 TiO_2 v solárních článcích

Solární články z křemíku jsou mnohem dražší a proto se vědci zaměřili na levnější oxid titaničitý.

Jednou ze slabin je menší citlivost na světelné záření než u křemíku, proto se začala plocha oxidu titaničitého zvětšovat. Oxid titaničitý dostal podobu nanokrystalů,

které se skládají do několika vrstev nebo nanášením organokovového barviva (ruthenium), a tak se zvyšuje množství zachyceného slunečního záření.

Větší překážkou je životnost článku, která je kratší než u křemíkového. Po dopadu ultrafialových paprsků, obsažených ve slunečním světle, vzniká na vrstvě TiO_2 silně oxidační prostředí. A tento efekt se musí potlačit. „Ultrafialovou složku spektra lze například odstínit filtrem, ale ten by musel být tak dokonalý, aby nepropustil žádné UV ani během 10-ti leté životnosti článku,“ říká vedoucí týmu. Řešením proto zřejmě bude aplikace nových materiálů dostatečně odolných proti fotodegradaci.

Oxid titaničitý je po úpravách tak citlivý na světlo, že solární články zněj vyrobené dokážou vyprodukovat elektrickou energii při zatažené obloze, dešti, v lese nebo za soumraku.

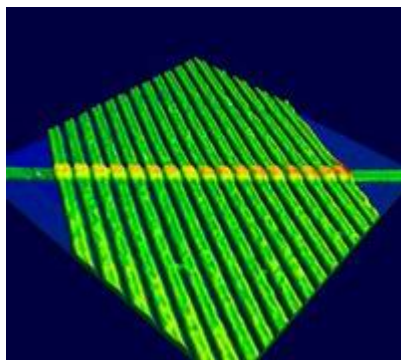
Jeho hlavní předností je možnost vytvářet z něho pružné pláty. Ohebný zdroj elektřiny by se uplatnil například v mobilních telefonech, fotoaparátech, ale také při výrobě stanů (obrázek 1.3). Část střechy by sloužila jako zdroj energie třeba pro přenosný televizor. Zajímavá je rovněž představa pláštěnky generující elektřinu [9].



Obrázek 1.3– Solární „panely“ z TiO_2 na stanu

1.2.5 Memristor

Memristor (obrázek 1.4) vznikl z kombinace slov memory resistor = paměťový odpor. Součástíku tvoří platínové nanovláknko oddělené od ostatních tenkou vrstvou oxidu titaničitého. Každý drátek je široký padesát nanometrů [24].



Obrázek 1.4– Memristor

U memristoru může elektrický proud procházet oběma směry. Při průtoku proudu potrubím jedním směrem se roztahuje a opačným směrem proudu se smršťuje, tzn. u součástky se mění odpor (vodivost). Paměťová schopnost pak spočívá v tom, že při přerušení proudu obvodem v jakékoliv fázi si memristor časově neomezeně pomatuje poslední nastavenou hodnotu [24].

U memristoru měníme a uchováváme stav (vlastnost/hodnotu) součástky, konkrétně její odpor. To má důsledek v tom, že napětí zde čistě slouží jen pro čtení stavu.

Vlastnosti memristoru:

- automatická změna vodivosti struktury podle velikosti napětí (protékaného proudu)
- paměťový efekt = velice dlouhodobé (měsíce) zapamatování si hodnoty vodivosti i po odpojení zdroje
- paměťová funkce je lineární, ne skoková

Použití memristoru jako elektrické přepínání, beznapěťová paměť s neomezeným počtem zápisových cyklů, analogový počítač atd. [10].

1.2.6 TiO_2 v armádě

V současné době chybějí vhodné technologie pro odmořování povrchů citlivé vojenské techniky i civilních zařízení. Významné je, že na rozdíl od používaných

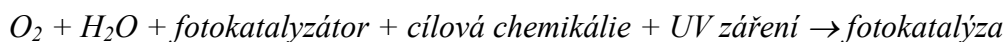
enzymů, které rozkládají pouze yperit, jsou nanodisperzní oxidy titanu aktivní vůči všem vojensky významným toxickým látkám. Při použití těchto materiálů k detoxikaci reagují otravné látky s aktivními skupinami na povrchu částic TiO_2 za vzniku nových, méně toxických nebo netoxických sloučenin. Obnova detoxikační aktivity TiO_2 se v těchto případech provádí jednoduchou tepelnou úpravou použitých materiálů [11].

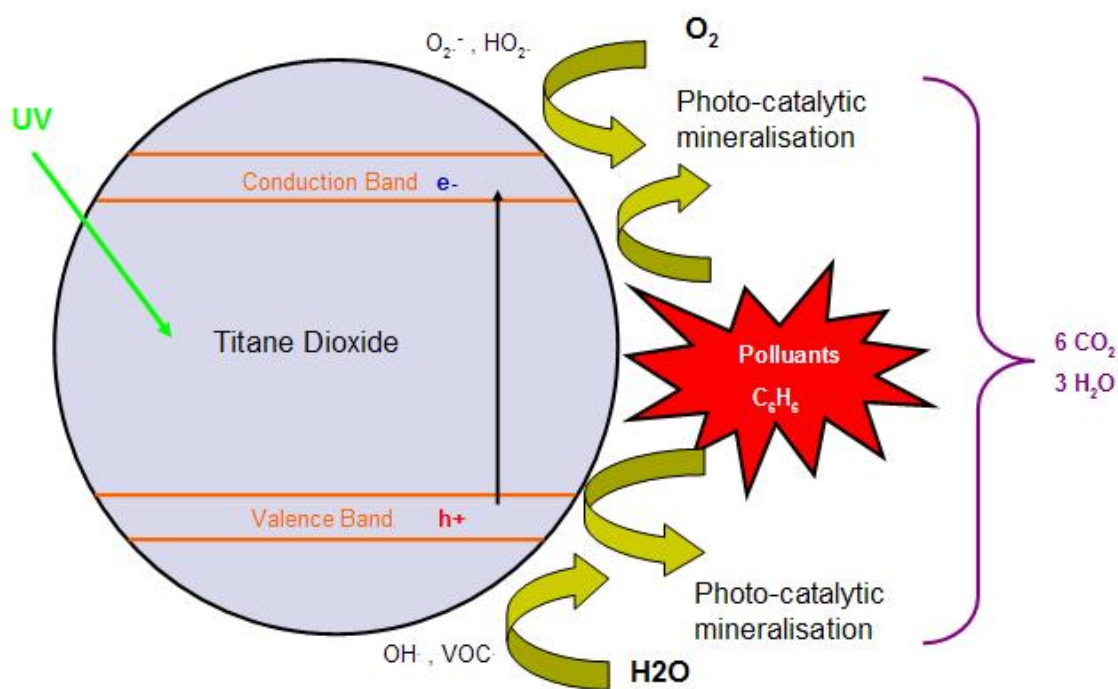
Aktivita tohoto prášku je tak vysoká, že za jedinou hodinu rozloží až 98 % otravných látek. Mnohem nebezpečnější nervově paralytické látky – například látku VX – rozloží dokonce do patnácti minut [14].

1.3 Fotokatalýza

Fotokatalýza je chemická destrukce organických sloučenin na anorganické sloučeniny (CO_2 , H_2O) pomocí fotokatalyzátoru a světla [12]. Fotokatalýza probíhá dvěma způsoby:

1. Pohlcování světelných kvant za vzniku dvojic kladných a záporných nábojů. Díky H_2O a O_2 se přeměňují na vysoce reaktivní radikály, které napadají organické látky a mikroorganismy a rozkládají je na neškodné minerální produkty (obrázek 1.5a) [26].
2. Neozařovaný povrch s TiO_2 je hydrofobní a při kontaktu s vodou se na něm vyváří kapičky vody. Při dopadu světelných kvant se tento povrch stává silně hydrofilním. Kapičky vody se spojí a vytvoří průhledný film, po kterém voda snadno stéká.





Obrázek 1.5 – Fotokatalýza

Účinnost TiO_2 jako fotokatalyzátoru závisí na jeho krystalové struktuře, velikosti částic a krystalinitě. Při výzkumu bylo zjištěno, že neaktivnější fotokatalytickou formou je struktura anatasu než struktura rutilu [19]. Pro tyto typy katalyzátorů je požadována co možná nejmenší velikost částic, aby povrch katalyzátoru byl co možná největší.

V mnoha případech se fotokatalytická účinnost TiO_2 testuje pomocí fotokatalytické oxidace kyseliny stearové. Tato látka je volena z důvodu jejího snadného zachycení na povrchu tenkovrstvých katalyzátorů. Kyselina stearová je v první fázi rozpuštěna ve vhodném rozpouštědle (např. v n-hexanu) a jako nasycený roztok je dále zpravidla deponován na vrstvu katalyzátoru. Substráty jsou v další fázi vystaveny UV záření a v určitých časových intervalech jsou sledovány změny koncentrace [16].

1.3.1 Využití fotokatalýzy v praxi

Na povrchu speciálně připraveného TiO_2 dochází k rozkladu nečistot, páchnoucích chemikálií, toxických plynů včetně kyslíčků dusíku, bakterií apod.

Upravený povrch vykazuje výrazné smáčecí, tzv. superhydrofilní vlastnosti, kdy znečištěný povrch lze snadno omýt vodou a netvoří se na něm při oplachu vodní kapky. Stěny budov ošetřených TiO_2 nátěry se nezašpiní (nečistoty jsou snadno smyty deštěm bez chemických přípravků) a navíc dochází k rozkladu toxických plynů z ovzduší a tím i ke snížení jejich koncentrace. I při nejprudším dešti je zpětné zrcátko automobilu stále funkční, neboť voda na něm vytvoří tenkou průhlednou vrstvu [2].

Mezi již realizovanými příklady použití lze uvést samočisticí nátěry karoserií automobilů i určitých plášťů budov, zpětná zrcátka automobilů, čističky vzduchu nebo technologie čištění kontaminovaných vod a zemin od chlorovaných uhlovodíků. Na dalších aplikacích se intenzivně pracuje, vyvíjí se např. TiO_2 jako antikorozi ochranné nátěry na ocel [15].

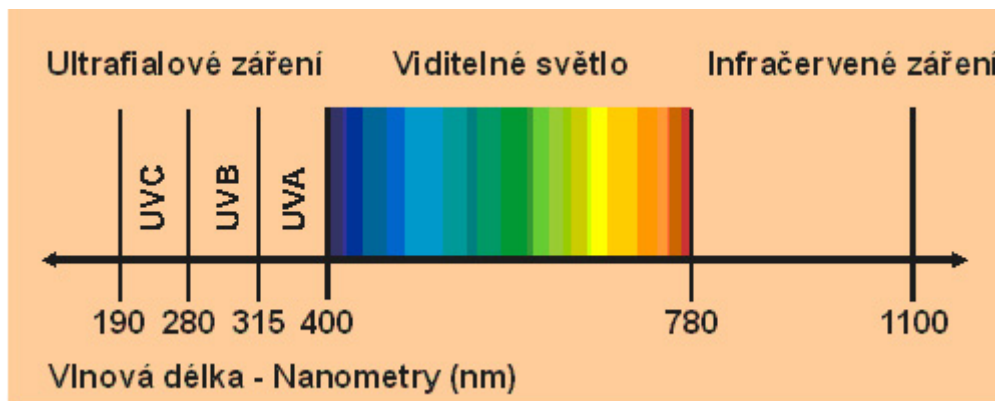
1.3.2 Vliv velikosti částic

Velikost částic má velký vliv na fotoaktivitu TiO_2 . Pokud jsou částice TiO_2 velikosti kolem 300-550 nm může dojít k tomu, že částice ve vrstvě nanesené na subjektu jsou daleko od sebe, a při dopadu UV záření na subjekt jím projde a nedojde k excitaci, ale k absorpci. Takto velké částice dispergujeme pomocí ultrazvuku.

Vysoká frekvence ultrazvuku způsobuje velmi krátkou vlnovou délku ultrazvukových vln, ve kterých ale dochází při vyšších intenzitách k tlakovým změnám v řádech MPa a dojde k dispergaci velkých částic.

1.3.3 UV záření

UV záření je součástí slunečního záření a nachází se mezi viditelným slunečním zářením a rentgenovými paprsky (obrázek 1.6). Je to neviditelné elektromagnetické záření o vlnové délce 190 - 400 nm a frekvenci 10^{15} až 10^{17} Hz.



Obrázek 1.6– Spektrum

UV záření je tvořeno třemi složkami:

- **UVA** (315 – 400 nm) – není škodlivé pro lidský organismus. V UV záření je obsaženo 95%.
- **UVB** (280 – 315 nm) – silnější záření, v UV záření je obsaženo asi 5%.
- **UVC** (190-280 nm) – nejsilnější a nejškodlivější záření [17].

1.3.3.1 Působení UV záření

Ultrafialové záření má výrazný vliv na živé organismy a proto je nutné abychom se před ním chránili. UV záření působí jak na naše oči, tak i na kůži.

Dlouhovlnné UV-A záření

Nejvíce ho dopadá na Zemi a oproti UV-B prochází sklem a proniká do hlubších vrstev kůže.

UV-A záření vytváří fototoxické reakce kůže. Nezpůsobuje zčervenání kůže, ani pálení, ale způsobuje opálení kůže dohněda

Středněvlnné UV-B záření

Pomáhá při tvorbě vitamínu D. Je pohlcováno nejen ozónem, ale i oblaky, prachem, aerosoly.

UV-B záření způsobuje zčervenání pokožky či tvorbu puchýřků.

Krátkovlnné UV-C záření

Je absorbované ozónovou vrstvou a na zemský povrch nedopadá.

Oko

V oku absorbuje UV záření spojivka a částečně i rohovka. Po ozáření oka může dojít k prudkému zánětu spojivek a rohovky provázený zpravidla zánětlivou reakcí kůže v okolí očí. V nejhorším případě může vzniknout šedý zákal.

Pro ochranu očí se používají brýle s UV faktorem, které poskytují 99-100%-ní UV-A a UV-B ochranu, nebo čočky.

Kůže

Průnik UV záření kůže je do hloubky 0,6 mm. Dávka UV-A vyvolává zhnědnutí kůže, ale je trvalá jen krátkou dobu. Díky ozáření UV-B paprsky dochází ke zčervenání kůže a popřípadě k tvorbě zánětu až puchýřů. Po odeznění těchto projevů kůže zhnědne a toto zhnědnutí má trvalejší povahu.

Pro ochranu se používá opalovací krémy s minimálním faktorem 20. Oblečení, které má vyšší hustotu, mají v sobě polyesterová vlákna, nízký obsah vody, mají vyšší plošnou hmotnost, jsou obarvená tmavšími barvami, textilie je nová a nepoškozená [27,28].

1.4 Fotoreaktory

Fotoreaktory jsou zařízení, kde se testuje fotoaktivita. Fotoreaktory musí být opatřeny zdrojem UV záření, přívodem plynu a chladícím zařízením kvůli přehřívání zdrojů záření.

Míra fotoaktivity se testuje v různých typech fotoreaktorů vlastních konstrukcí jednotlivých laboratoří. Je nutné, aby se testováním fotoaktivity docílilo uceleného systému standardního testování v rámci ISO [8].

V této kapitole jsou uvedeny jen příklady některých typů fotoreaktorů. Fotoreaktory jsou používány ve výzkumném ústavu Nanopin.

1.4.1 Fotoreaktor pro vyhodnocování aktivity fotokatalytických

materiálů

Dosud byly pro charakterizaci suspenzí, disperzí, vrstev či filmů fotokatalytických materiálů používány nestandardní metody, které neumožňovaly univerzální a objektivní porovnání různých forem fotokatalytických materiálů. V ÚACH AV ČR, v. v. i., byl zkonstruován vysoce složitý laboratorní fotoreaktor o objemech 1 a 5 litrů.

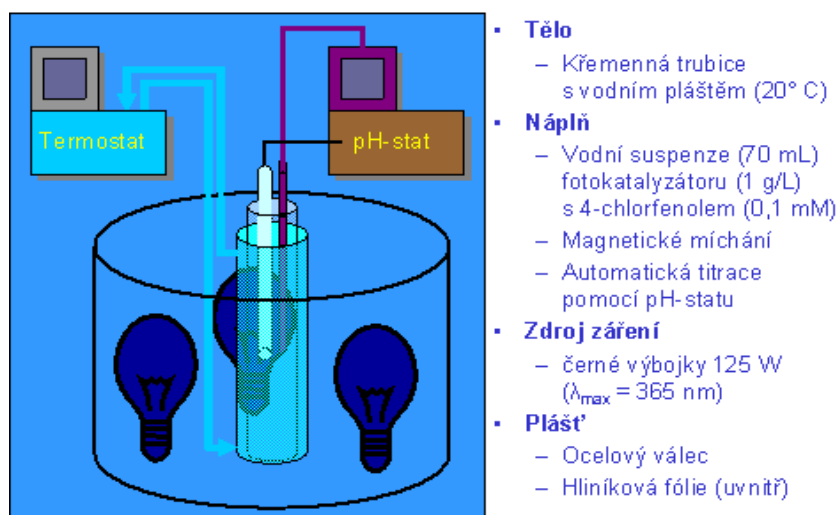
V těchto reaktorech jsou fotokatalytické pigmenty, většinou na bázi oxidů Ti nebo Fe ve formě jejich suspenzí nebo vrstev, při expozici UV světlem charakterizovány svým fotokatalytickým účinkem na indikátory. Účinnost fotokatalýzy se určuje rychlostí rozkladu těchto indikátorů. V současné době se v laboratoři standardizují laboratorní postupy, které by měly být základem objektivní široce akceptované metodiky vyhodnocování fotokatalytických dějů a jejich účinků [34].



Obrázek 1.7 - Fotoreaktor pro vyhodnocování aktivity fotokatalytických materiálů

1.4.2 Fotoreaktor pro testování fotoaktivity práškových fotokatalyzátorů ve vodných suspenzích.

Metoda je založena na sledování fotodegradace 4-chlorfenolu ve vodné suspenzi příslušného fotokatalyzátoru v trubicovém fotoreaktoru. Obsahuje magnetické míchadlo a monochromatické záření o vlnové délce 365 nm. 4-chlorfenol je pro tyto účely mezinárodně zavedenou modelovou sloučeninou. Průběh jeho fotokatalytické degradace se průběžně sleduje odběrem vzorků reakční směsi a jejich analýzou. Musí být zajištěno konstantní pH [8].

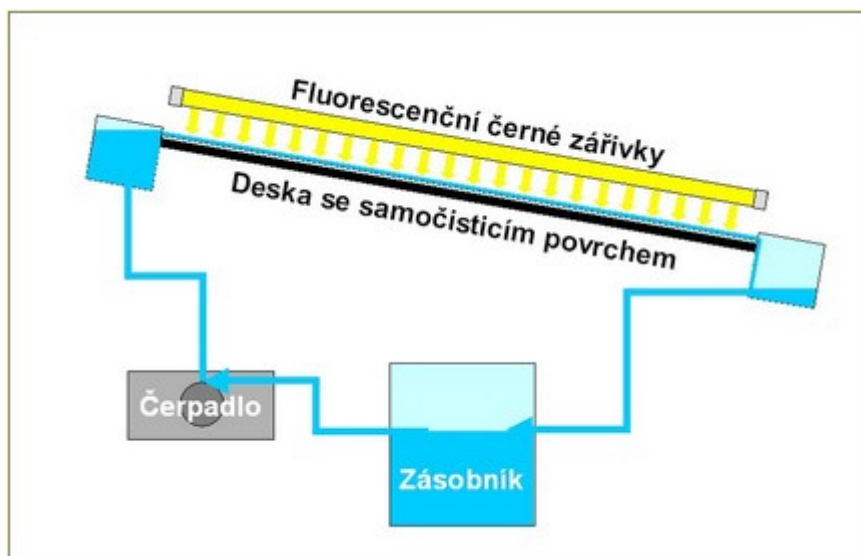


Obrázek 1.8 - Fotoreaktor pro testování fotoaktivity práškových fotokatalyzátorů ve vodných suspenzích.

1.4.3 Průtočný deskový fotoreaktor s ukotvenou fotokatalyzátorovou vrstvou pro účely odstraňování polutantů z vody

Jsou vyvíjeny různé typy laboratorních fotoreaktorů pro čištění vody a vzduchu. Pro účely odstraňování polutantů z vody s využitím sluneční energie byl na VŠCHT zkonstruován průtočný deskový fotoreaktor s vrstvou fotokatalyzátoru ukotvenou na skleněné popř. kovové desce (obrázek 1.9). Deska je mírně nakloněna, aby po ní mohla voda v tenké vrstvě samovolně stékat. Testovací měření fotokatalytické degradace jsou

prováděna na modelových sloučeninách (např. 4-chlorfenol, kyselina šťavelová) a namísto slunečního svitu je použit umělý zdroj světla (sada zářivek s maximem u 350 nm). Dále byla tamtéž optimalizována geometrie průtočného trubicového fotoreaktoru pro fotokatalytickou degradaci těkavých škodlivin v plynné fázi [8].



Obrázek 1.9 - Průtočný deskový fotoreaktor s ukotvenou fotokatalyzátorovou vrstvou pro účely odstraňování polutantů z vody

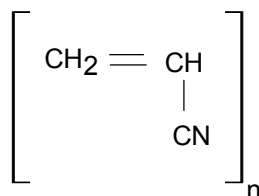
1.5 Metoda sol-gel

Metoda sol-gel je v podstatě příprava skelných a keramických materiálů za nízkých teplot pomocí chemické polymerizace. Zahrnuje tvorbu amorfního materiálu z koloidní suspenze (solu), jeho následné zesíťování a tvorbu kontinuální fáze (gelu).

V první fázi přípravy je přeměna prekursoru na sol pomocí hydrolýzy a polykondenzace. Jako prekursory jsou použity sloučeniny kovů alkoxidů kovů nebo koloidní roztoky kovů. Poté dochází k polykondenzaci solu na gel. Gel se vysoušením převede na xerogel, který se tepelným zpracováním přemění na produkt [36].

1.6 Textilní nosiče

1.6.1 Polyakrylonitril



Obrázek 1.10 – Polyakrylonitril

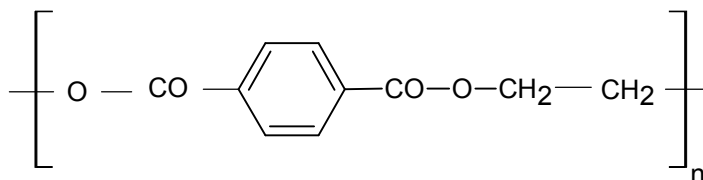
Polyakrylonitril (dále jen PAN) je třetí, nejvíce používané syntetické vlákno. Vyrábí se polymerací akrylonitrilu, který je jedovatá látka. Zvláknování PAN je možné vyrábět dvěma způsoby:

1. **za mokra** – koagulace ve srážecí lázni
2. **za sucha** – odpaření rozpouštědla ve vzdušné šachtě

PAN vlákna mají příjemný a vlně podobný omak, termoizolační vlastnosti, malou měrnou hmotnost, dobrou odolnost proti UV záření a nízkou navlhavost. Jeho nevýhody jsou ve vzniku elektrostatického náboje a sklonu ke žmolkování.

PAN vlákna se používají u netkaných textilií, díky vlněnému omaku se používají ve směsi s vlnou. Pro zlepšení jejich vlastností se provádí modifikace. Modifikovaná vlákna jsou vysoce nasáklivá s pórovitou strukturou a modakrylová vlákna mají sníženou hořlavost a žmolkovitost.

1.6.2 Polyester



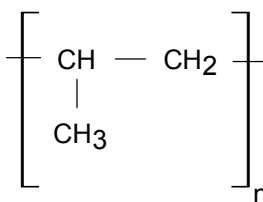
Obrázek 1.11 – Polyester

Je nejvíce používané syntetické vlákno. Vyrábí se polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylénglykolu. Zvlákňuje se z taveniny a při dloužení probíhá krystalizace a orientace za vzniku fibrilární struktury.

PES vlákna mají dobré mechanické vlastnosti, jsou odolné vůči oděru, lépe odolávají slunci než polyamidová vlákna, rychle schnou a dobře se udržují. Jeho nevýhody jsou vysoká žmolkovitost, nízká navlhavost a tvorba elektrostatického náboje. Tyto negativní vlastnosti se upravují modifikací a to zásahem do molekulární struktury nebo zásahem při výrobě vlákna. Vznikají PES vlákna například s vysokou barvitelností, navlhavostí a sníženou žmolkovitostí.

PES vlákna mají široké uplatnění v konfekční výrobě směsových tkanin, nejčastěji s bavlnou a vlnou, v technických textiliích, jako výplně do bund a peřin, záclony atd.

1.6.3 Polypropylen



Obrázek 1.12 – Polypropylen

Polypropylen se vyrábí polymerací propylenu pomocí katalyzátorů TiCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Zvlákňuje se z taveniny a chlazení probíhá v dlouhé šachtě. Při dloužení vznikají vlákna s vysokou krystalizací a orientací.

Vlákna mají malou sráživost, odolnost vůči oděru, snadnou formovatelnost, nízkou tvorbu elektrostatického náboje, voskový omak, nízkou sorpci vody, malou odolnost vůči světlu, nízkou barvitelnost.

POP vlákna se používají pro výrobu technických a bytových textilií (koberce) a integrovaných textilií [37].

1.6.4 Filtrační materiál

Filtrační materiál použitý v této diplomové práci byl ze 100%-ních skleněných mikrovláken. Mikroválka jsou vlákna do průměru 10 μ m a jemnosti 0,1 dtex. Mikroválka se vyrábí:

1. zvlákňováním – omezeno otvory v trysce cca 0,15mm
2. přes kompozitní vlákna – štěpením vícevrstvé konjugované struktury, rozpuštěním jedné složky
3. fibrilací fólií

Mikroválka mají velký měrný povrch, příjemný omak, sametově hedvábný vzhled, vysoké uložení vláken ve tkanině, zvýšený čistící efekt, zvýšenou mačkavost.

Mikroválka se používají jako čistící hadříky např. pro brýle a zrcadla, ložní povlečení, deky atd.

Skleněná vlákna mají křehkou nekystalickou strukturu. Odolávají ohni a různým chemikáliím, v přítomnosti vlhkosti klesá jejich pevnost, mají nízkou odolnost vůči statickému namáhání.

Používají se jako výstuhy do kompozitních materiálů, izolační materiály, filtrační, nehořlavé a bytové textilie.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Fotokatalytický reaktor

Fotokatalytický reaktor je složen z motoru, děrovaného válce a regulátoru rychlosti otáček.

Materiál o velikosti 420x130 mm se sešil dotykovým švem, který se navlékl na děrovaný válec. Válec se nasunul na hnací hřídel a po zapnutí se válec otáčel kolem své vodorovné osy. Pod děrovaný válec se vložila vanička tak, aby došlo k ponoru válce a tím i ke smočení textilie. Nad děrovaným válcem byly umístěné UV lampy (viz kapitola 2.9.1).

2.2 Použité chemikálie

2.2.1 *Degussa P25*

Degussa P25 je prášek TiO_2 , který obsahuje anatasovou a rutilovou fázi v poměru 3:1. Anatasové a rutilové částice tvoří samostatné aglomeráty. Průměrná velikost anatasové elementární částice je kolem 85 nm a rutilové elementární částice je okolo 25 nm [20, 25].

2.2.2 *Egacidová oranž II*

Egacidová oranž II patří do skupiny barviv *azobarviva*. Chromoforem azobarviv je azoskupina $-\text{N}=\text{N}-$. Azobarviva tvoří přes 50% všech vyráběných barviv a uplatňují se ve většině koloristických tříd. Azobarvivy je možno barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, papíru atd [19, 26].

2.2.3 Roztok solu Ti50

Základem pro přípravu solu Ti50 byl tetraisopropyl titanát $(\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ (tabulka 2.1). Princip přípravy solu spočíval v rozpuštění tetraisopropyl titanátu v polovině potřebného množství isopropanolu a rozpuštění HCl v druhé polovině potřebného množství isopropanolu. Poté byly oba roztoky za intenzivního míchání smíchány. Přípravu solu provedl doc. Ing. Petr Exnar, CSc. na Katedře chemie TUL.

Tabulka 2.1 - Složení solu Ti50 pro nanášení vrstev metodou sol-gel

Chemikálie	Hodnoty
$(\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ [ml]	20
Izopropylalkohol p.a [ml].	76,5
HCl (36 %) p.a. [ml]	3,5
g sušiny/100 g roztoku	6,52
$k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$	2,20

2.3 Použité textilie

2.3.1 Polyakrylonitrilová netkaná textilie

Polyakrylonitrilová netkaná textilie (dále jen PAN textilie) byla použita ze zásob Katedry textilního zušlechťování bez udání výrobce. Plošná hmotnost 160 g/m^2 .

Pro výběr se použila proto, že je velmi porézní a dochází u ní k velké penetraci TiO_2 do struktury textilie.

2.3.2 Polyesterová pletenina

Polyesterová pletenina (dále jen PES textilie) byla použita ze zásob Katedry textilního zušlechťování bez udání výrobce. Plošná hmotnost 189 g/m^2 , dostava 140x110 a vazba osnovní pletenina.

2.3.3 Polypropylenová textilie

Polypropylenová textilie (dále jen POP textilie) byla použita ze zásob Katedry textilního zušlechťování bez udání výrobce. Plošná hmotnost 157g/m^2 , dostava 92x110 a vazba panama.

2.3.4 Filtrační materiál

Označován SPEPAT–F. Je to laboratorní filtrační materiál Z75 vyroben ze 100%-ních skleněných mikrovláken. Vyznačují se vysokou filtrační účinností a nízkou tlakovou ztrátou. Plošná hmotnost je 75g/m^2 . Filtrační materiál poskytla firma SPEPAT se sídlem v Roudnici nad Labem [35].

2.4 Příprava materiálů

2.4.1 Klocování

Připravil se roztok pro naklocování z TiO_2 a destilované vody. Roztok se vložil do ultrazvukové lázně pro lepší dispergaci částic TiO_2 na 15 minut před naklocováním.

Materiál PAN se klocoval při tlaku 5 bar, rychlosti 1m/min a mokřím přivažku $120\pm 5\%$. Naklocovaný materiál se sušil v sušárně při teplotě 90°C po dobu 15 minut.

Materiál PES se klocoval při tlaku 1 bar, rychlosti 1m/min a mokřím přivažku $120\pm 5\%$. Naklocovaný materiál se sušil v sušárně při teplotě 90°C po dobu 15 minut.

2.4.2 Metoda sol-gel

Odměřilo se 40 ml roztoku solu a doplnil se do 200 ml izopropanolem a nechal se 30 minut odstát. Roztok solu s izopropanolem se promíchal, aby nedocházelo k rozdílné koncentraci v roztoku.

TiO_2 o koncentraci 5g/l se zalil trochou solu s izopropanolem a pomocí ultrazvuku se TiO_2 dispergoval. Poté se naklocoval filtrační materiál na fuláru. Přítlak válců byl 3 bary a rychlost otáčení 1m/min. Naklocovaný materiál se nechal zasušit na

vzduchu, volně položený na desce stolu, při teplotě 25°C po dobu 30 minut. Takto zasušený materiál se vložil do předeřáté sušárny o teplotě 250°C po 30 minut.

Vzorky byly v sušárně položeny na sobě. Po fixaci některé vzorky zhnědly a na některých se vytvořily bílé mapy. Tyto mapy byly způsobeny vzájemným kontaktem mezi jednotlivými vzorky a kde neměl přístup vzduch. Zhnědlé části vzorků měly velmi malou pevnost.

2.5 Roztok barviva

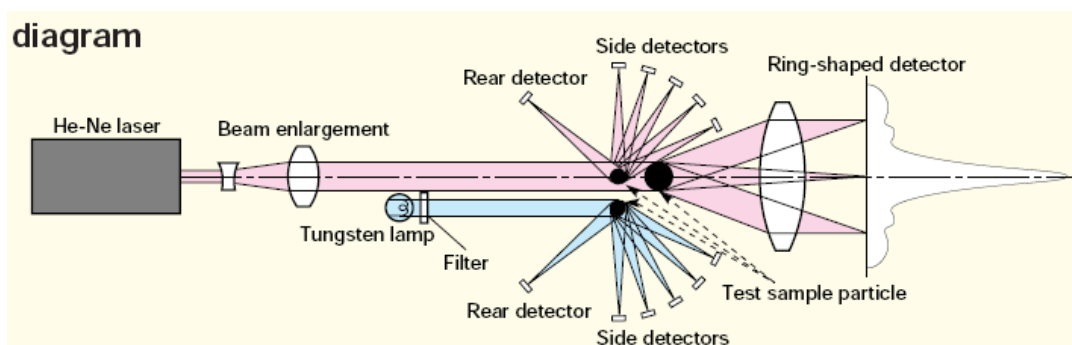
Roztok barviva se připravil z Egacidové oranže II a destilované vody o různých koncentracích.

1. **roztok barviva** - o koncentraci 0,01 g/l. Navážilo se 0,01 g barviva a doplnilo se v odměrné baňce do 1000 ml.
2. **roztok barviva** – vytvořil se zásobní roztok o koncentraci 0,01 g/l. Z něj se odebralo 100 ml a doplnilo se v odměrné baňce do 1000 ml. Výsledný roztok měl koncentraci 0,001 g/l

2.6 Měřicí přístroje

2.6.1 Horiba LA-920

Horiba LA-920 se používá pro měření velikosti částic, které nejsou v médiu rozpustné, např. TiO_2 , Ag, Ti je to dvoupaprskový přístroj (obrázek 2.1) pro rozsah velikostí 0,02–2000 μm .



Obrázek 2.1 - Dvoupaprskový přístroj

Světelné zdroje: - dlouhoživotní He-Ne laser 632,8 nm
 - žárovková lampa 405 nm.

Světlo je vyzařované z laseru a žárovkové lampy, které prochází přes filtr na suspendované částice v kyvetě ve vodném prostředí. Díky částicím dochází k ohybu (difrakci) laserového a žárovkového paprsku. Úhel ohybu světla je nepřímo úměrný jejich velikosti. S klesající velikostí částice vzrůstá difrakční ohybový úhel, zatímco intenzita záření klesá v závislosti na velikosti částic [29].

2.6.2 Spektrofotometr

Měření se provádělo na spektrofotometru Spekol 11. Spekol 11 je jednopaprskový a vybavený mikroprocesorovou jednotkou. Vysílá tok monochromatických paprsků o určité zářivé energii. Při průchodu homogenní měřenou vrstvou dochází k absorpci záření a z měřené látky vychází paprsek se sníženou zářivou energií. V roztoku musí být jen jedna absorbující složka. Pokud je v roztoku přítomno více složek je absorbance sumou absorbancí jednotlivých složek [30].

Pro měření na spektrofotometru se používaly 5-ti cm kyvety. Vzorky se proměřovali v jejich absorbčních maximech. Egacidová oranž II má 482 nm a TiO₂ má 608 nm absorbční maximum.

Lambert-Beerův zákon nám vyjadřuje vztah mezi absorbcí záření, délkou vrstvy a koncentrací absorbující látky, můžeme ho matematicky vyjádřit jako:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

A...absorbance

c...koncentrace absorbující složky

l...délka absorbující vrstvy

ε ...molární absorbční koeficient, který je charakteristický pro danou látku

2.7 Osvětlovací zařízení

UVA

Pro ozařování se používali zářivky dvojího typu:

1. **typ** – Osram Eversun L40/79K – obsahuje UVA o výkonu 8,1 W a minimum UVB záření o výkonu 0,06 W. Vlnová délka záření je kolem 355 nm. Výkon zářivky je 40 W [31].
2. **typ** - Philips TLD 18W/08 – obsahuje UVA záření o výkonu 3,9 W. Vlnová délka záření je okolo 360 nm a výkon zářivky je 18 W [32].

UVC

Jako druhý zdroj UV záření byla použita UV lampa (obrázek 2.2) firmy Benda, D-69168 Wiesloch, typu N-36 K. UV lampa poskytuje záření o vlnové délce 254 nm s výkonem 4 x 6 W.



Obrázek 2.2 – UV zářič

2.8 Výpočet procenta degradace barviva

Jak již bylo řečeno, při měření absorbance na spektrofotometru, musí být v roztoku jen jedna absorbující složka. Při našem měření se v roztoku vyskytovali dvě složky: Egacidová oranž II a uvolněný oxid titaničitý.

Pro zjištění absorbance Egacidové oranže II se musela absorbance TiO_2 proměřeného při vlnové délce 608 nm odečíst od hodnoty absorbance Egacidové oranže II získané při vlnové délce 482 nm. Vypočtené absorpční hodnoty jsou zadane v tabulkách u jednotlivých experimentů v kapitole 2.9.

Výpočet absorbance Egacidové oranže II

$$A'_{EO}(t) = A_{EO}(t) - A_{TiO_2}(t)$$

$A'_{EO}(t)$ Vypočtená absorbance Egacidové oranže II

$A_{EO}(t)$ Naměřená absorbance Egacidové oranže II v určitém čase při vlnové délce 482 nm

$A_{TiO_2}(t)$ Naměřená absorbance oxidu titaničitého v určitém čase při vlnové délce 608 nm

Procento degradace barviva (PDB) vyjadřuje degradaci barviva Egacidové oranže II v procentech. O kolik procent se snížila absorbance Egacidové oranže II. Čím je procento vyšší, tím je větší rozkladný účinek Egacidové oranže II, díky oxidu titaničitému a UV záření.

Vzorec pro výpočet PDB

$$PDB = \frac{A_{EO}(0) - A'_{EO}(t)}{A_{EO}(0)} * 100$$

$A_{EO}(0)$ Absorbance Egacidové oranže II v čase nula před ozáření

$A'_{EO}(t)$ Absorbance Egacidové oranže II v čase t po ozáření

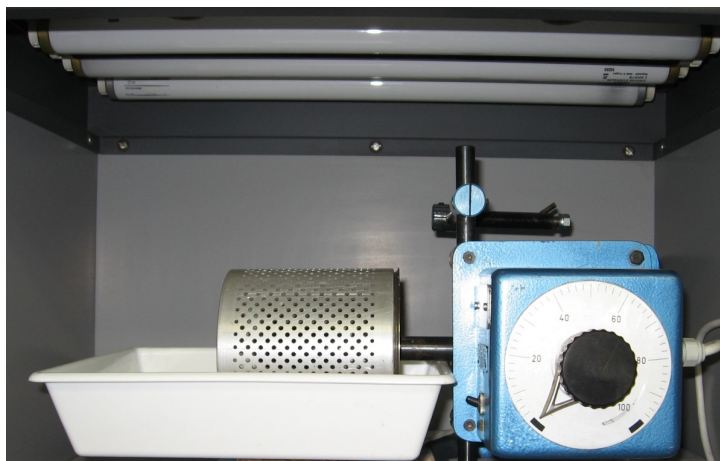
2.9 Experimenty

2.9.1 Sestavení fotoreaktoru s UV lampami

2.9.1.1 Fotoreaktor s UVA zářením

Fotoreaktor se umístil do koloristického boxu, kde se obě zářivky umístily a nedochází k velkému úniku paprsků. Přes otevřenou stranu byla přehozená hustě dostavená bavlněná látka pro minimalizaci úniku světelných paprsků.

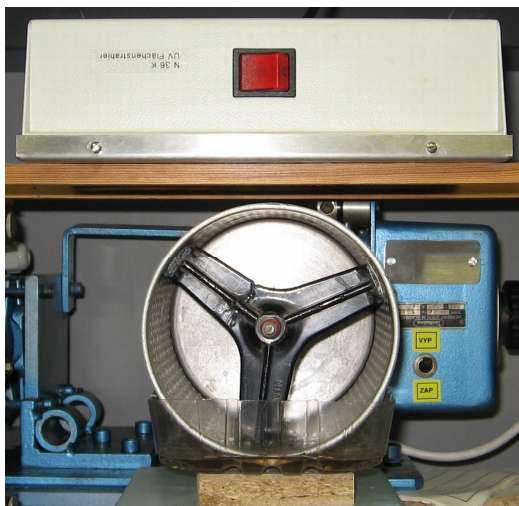
Zářivky byly součástí koloristické skříně. Fotoreaktor byl umístěn tak, že válec byl rovnoběžně se zářivkami. Vzdálenost umístění zářivek od rotujícího válce byla 180 mm (obrázek 2.3).



Obrázek 2.3 – Sestavení fotoreaktoru s UV lampami

2.9.1.2 Fotoreaktor s UVC zářením

V UV lampě jsou umístěny 4 UV zářivky. UV lampa byla umístěna 30 mm nad otáčejícím se válcem tak, že zářivky byly kolmo k válci s textilií.



Obrázek 2.4 - Fotoreaktor s UV lampou

2.9.2 Degradace barviva u PAN, PES, POP

Tabulka 2.2 –PAN, PES, POP

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN, PES, POP
konc. TiO_2 [g/l]	-
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVA, UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	30, 50, 60
čas [min]	30

U tohoto experimentu se zjišťoval vliv ozařování na textilní materiál bez TiO_2 . U PAN textilie se použilo ozařování UVA a počet otáček byl 30 [ot/min]. PES textilie

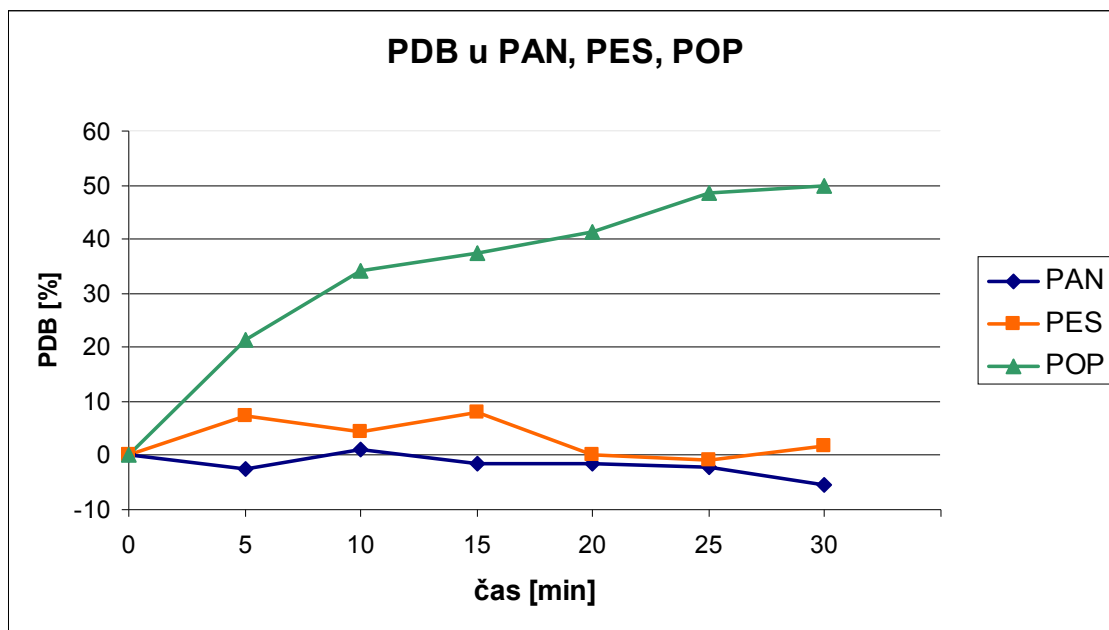
se ozařovala UVC zářením a počet otáček byl 50 [ot/min]. POP textilie se ozařovala UVC zářením a počet otáček byl 60 [ot/min]. Počet otáček u PES a POP textilie nešel snížit, protože u textilií nedocházelo k nasáknutí roztoku barviva, a textilie se tak lehčeji otáčeli v roztoku barviva.

Výsledek

Tabulka 2.3 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II						TiO ₂ [nm]		
	PAN		PES		POP		PAN	PES	POP
	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]			
0	0,246	0	0,228	0	0,243	0	0	0	0
5	0,286	-2,5	0,211	7,5	0,191	21,4	0,071	0,018	0,02
10	0,276	1,1	0,218	4,4	0,16	34,2	0,091	0,015	0,025
15	0,283	-1,4	0,205	8,1	0,152	37,5	0,067	0,028	0,018
20	0,32	-1,5	0,228	0	0,143	41,2	0,064	0,017	0,022
25	0,285	-2,2	0,23	-0,9	0,125	48,6	0,074	0,019	0,027
30	0,294	-5,4	0,224	1,8	0,122	49,8	0,104	0,018	0,028

Nejlepší vlastnosti při ozařování a bez TiO₂ vykazovala PAN a PES textilie. U těchto textilií nedochází vlivem UVC záření k výrazné změně při kontaktu s roztokem barviva. POP textilie vykazovala fotoaktivitu. Jelikož nebyla textilie naklocována TiO₂, docházelo tak k vázání barviva na textilií, což pro naše experimenty bylo nevýhodné. Srovnání PDB u jednotlivých použitých textiliích jsou vyneseny v grafu 2.1. Pro další experimenty jsme proto použili textilie PAN a PES.



Graf 2.1 – Procento degradace barviva u PAN, PES, POP textilie

2.9.3 Fotoaktivita na PAN textili

U PAN textilie byly zkoumány různé vlivy na fotoaktivitu. Zkoušelo se zjistit množství uvolněného TiO_2 z textilie na Horibě LA- 920. Fotoaktivita se zkoumala u změny ozařování, koncentrace a objemu roztoku barviva, změna v počtu otáček válce.

2.9.3.1 Zjišťování uvolněného TiO_2 z PAN textilie do destilované vody na Horibě LA-920

Tabulka 2.4 - Uvolnění TiO_2 z textilie

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO_2 [g/l]	0,5
konc. roztoku barviva [g/l]	-
ozářování	-
objem roztoku [ml]	2000
ponor válce [mm]	25
počet otáček [ot/min]	46
čas [min]	10

PAN textilie s TiO_2 byla upevněna na válci, který se otáčel v destilované vodě. Po 10 minutách se odebrala lázeň a proměřovala se na Horibě LA-920.

Výsledek

Odebraná lázeň vykazovala velmi malé nebo žádné množství uvolněného TiO_2 , neboť nebyla Horibou LA-920 detekována. Měření se provádělo 5x pro případné chybné měření.

Tímto pokusem se zjistilo, že množství TiO_2 uvolňovaného z PAN textilie není možno stanovovat přístrojem Horiba LA-920, neboť k jeho proměření je potřeba větší koncentrace. Větší koncentrace by zase vedla k odstraňování naklocovaného TiO_2 z PAN textilie a tím pádem k nižší fotoaktivitě.

2.9.3.2 Degradace barviva s UVA záření

Tabulka 2.5 – UVA záření

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO_2 [g/l]	0,5
konc. roztoku barviva [g/l]	0,01
ozařování	UVA
objem roztoku [ml]	2000
ponor válce [mm]	25
počet otáček [ot/min]	46
čas [min]	30

Zkoušela se fotoaktivita s UVA zářením se zvýšenou koncentrací a se zvýšeným objemem roztoku barviva. Zjišťovalo se, jestli více „zašpiněná“ voda je schopna se čistit při slabém UV záření. Vzorky se odebíraly po 5 minutách z roztoku barviva do zkumavek.

Výsledek

Odebrané vzorky se vizuálně hodnotily. Zkumavky se postavily vedle sebe do stojanu a za ně se umístil bílý papír. Rozdíl barevnosti mezi vzorky byl minimální.

Tento výsledek mohl být zapříčiněn mnoha faktory. Například malá koncentrace naklocovaného TiO_2 na PAN textilií, velká rychlost otáčení, slabé UV záření, vysoký objem roztoku barviva, vysoká koncentrace roztoku barviva.

2.9.3.3 Degradace barviva po změně koncentrace TiO_2 a změně otáček válce

Tabulka 2.6 – Změna koncentrace TiO_2

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,01
ozářování	UVA
objem roztoku [ml]	2000
ponor válce [mm]	25
počet otáček [ot/min]	30
čas [min]	30

Nově naklocovaná PAN textilie se smáčela v roztoku barviva. Rychlost otáčení válce se snížila pro lepší degradaci barviva. Lázeň se odebírala po 10 minutách do zkumavek a porovnávala se se slepým vzorkem.

Výsledek

Odebrané vzorky se opět vizuálně hodnotily. Zkumavky se postavily vedle sebe do stojanu a dal se za ně bílý papír.

Degradace barviva pomocí UVA záření z lamp nebyla pouhým okem patrná.

Pro zlepšení degradace barviva vlivem ozáření se snížila koncentrace roztoku barviva na 0,001 g/l.

2.9.3.4 Degradace barviva po změně koncentrace roztoku barviva

Tabulka 2.7 – Změna koncentrace roztoku barviva

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO ₂ [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVA
objem roztoku [ml]	2000
ponor válce [mm]	2
počet otáček [ot/min]	30
čas [min]	50

PAN textilie se smáčela v novém roztoku barviva. Doba obíhání vzorku v roztoku barviva se zvýšila pro lepší vizuální hodnocení. Lázeň se odebírala po 10 minutách do zkumavek a porovnávaly se se slepým vzorkem.

Výsledek

Odebrané vzorky se opět vizuálně hodnotily. Zkumavky se postavily vedle sebe do stojanu a dal se za ně bílý papír.

Degradace barviva s novou koncentrací a pomocí UVA záření z lamp nebyla pouhým okem patrná, i když došlo ke zvýšení doby otáčení válce.

Pro rychlejší detekci se snížil objem roztoku barviva.

2.9.3.5 Degradace barviva po změně objemu roztoku barviva

Tabulka 2.8 – Změna objemu roztoku barviva

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO ₂ [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozářování	UVA
objem roztoku [ml]	200
ponor válce [mm]	0,5
počet otáček [ot/min]	30
čas [min]	15

PAN textilie se smáčela v novém objemu roztoku barviva. Doba obíhání vzorku v roztoku barviva se snížila, neboť se lázeň začala proměřovat pomocí spektrofotometru. Lázeň se odebírala po 5 minutách do zkumavek a porovnávala se se slepým vzorkem.

Výsledek

Tabulka 2.9 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II		TiO ₂ [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,248	0	0
5	0,258	3,7	0,023
10	0,261	2,6	0,020
15	0,264	1,5	0,018

Absorbance roztoku barviva se mírně zvyšovala, což bylo zapříčiněno uvolňováním TiO₂ do roztoku barviva.

Pro zvětšení degradace barviva v roztoku se použilo intenzivnějšího UVC záření (viz. kapitola 2.7).

2.9.3.6 Degradace barviva po změně ozařování

Tabulka 2.10 – Změna ozařování

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	30
čas [min]	60

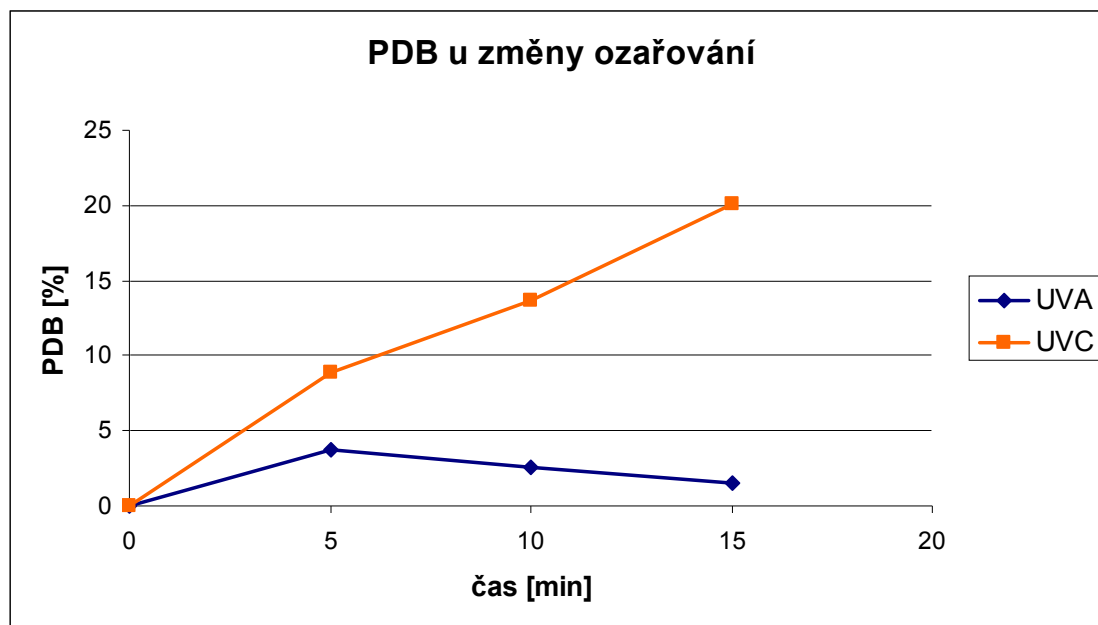
PAN textilie se smáčela v roztoku barviva. Doba obíhání vzorku v roztoku barviva se zvětšila, pro lepší zjištění PDB. Vzorky se proměřovali na spektrofotometru. Lázeň se odebírala po 5 minutách do zkumavek a porovnávaly se se slepým vzorkem.

Výsledek

Tabulka 2.11 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II		TiO ₂ [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,248	0	0
5	0,226	8,9	0,017
10	0,214	13,7	0,012
15	0,198	20,1	0,017
20	0,19	23,4	0,016
25	0,182	26,6	0,020
30	0,172	30,6	0,014
35	0,174	29,8	0,006
40	0,171	31	0,007
45	0,152	38,7	0,012
50	0,148	40,3	0,003
55	0,131	47,2	0,013
60	0,125	49,6	0,010

Tímto experimentem, kde jsme změnili zdroj záření, začalo u Egacidové oranži II k degradaci.



Graf 2.2 – Změna PDB při ozařování UVA a UVC

U grafu 2.2 můžeme vidět rozdíl PDB u ozařování UVA a UVC zářením. U PAN textilie dochází ke zvýšení PDB při ozařování UVC zářením a tím k fotoaktivitě. I když u UVC ozařování byl objem roztoku barviva větší než u UVA ozařování, k degradaci barviva přesto docházelo.

Proto se začal jako zdroj UV záření používat lampa s UVC zářením.

2.9.3.7 Degradace barviva se změnou počtu otáček

Tabulka 2.12 – Změna počtu otáček

Parametry	Hodnoty
textilie	PAN
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	35, 60
čas [min]	30

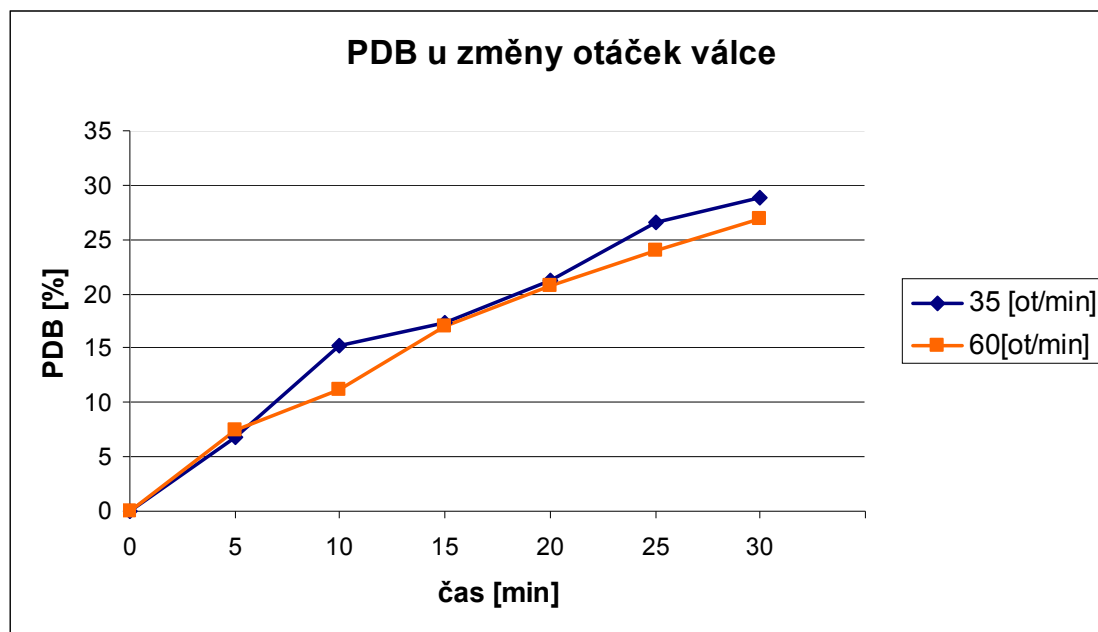
U PAN textilie se zjišťoval vliv změny počtu otáček děrovaného válce na rychlost PDB. Textilie se ozařovala a lázeň se odebírala po 5 minutách, která se pak proměřovala na spektrofotometru.

Výsledek

Tabulka 2.13 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II				TiO ₂ [nm]	
	35 [ot/min]		60 [ot/min]		35 [ot/min]	60 [ot/min]
	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]		
0	0,26	0	0,271	0	0	0
5	0,25	6,8	0,251	7,4	0,003	0,002
10	0,218	15,2	0,241	11,1	0,018	0,003
15	0,215	17,3	0,225	17	0,007	0,009
20	0,205	21,2	0,215	20,7	0,008	0,006
25	0,191	26,5	0,206	24	0,010	0,005
30	0,185	28,8	0,198	26,9	0,011	0,005

Experimentem jsme zjistili, že změna počtu otáček děrovaného válce neměla výrazný vliv na rychlost degradace barviva, jak můžeme pozorovat u grafu 2.3



Graf 2.3 – Vliv změny otáček válce

2.9.4 Fotoaktivita na PES textilie

U PES textilie se používalo jen UVC záření, u kterého bylo prokazatelně zjištěna fotoaktivita. Dále se zkoumalo jaký má vliv na fotoaktivitu TiO_2 , změna počtu otáček válce, ozařování, změna objemu.

2.9.4.1 Degradace barviva s TiO_2 , s ozařováním a bez ozařování

Tabulka 2.14 – S TiO_2 , bez ozařování a s ozařováním

Parametry	Hodnoty
textilie	PES
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	50
čas [min]	30

U PES textilie jsem zjišťovali degradaci barviva pomocí TiO_2 s ozařováním a bez ozařování. Chtěli jsme zjistit jestli dochází k degradaci barviva vlivem ozáření a bez ozáření, pokud použijeme textili s naklocovaným TiO_2 .

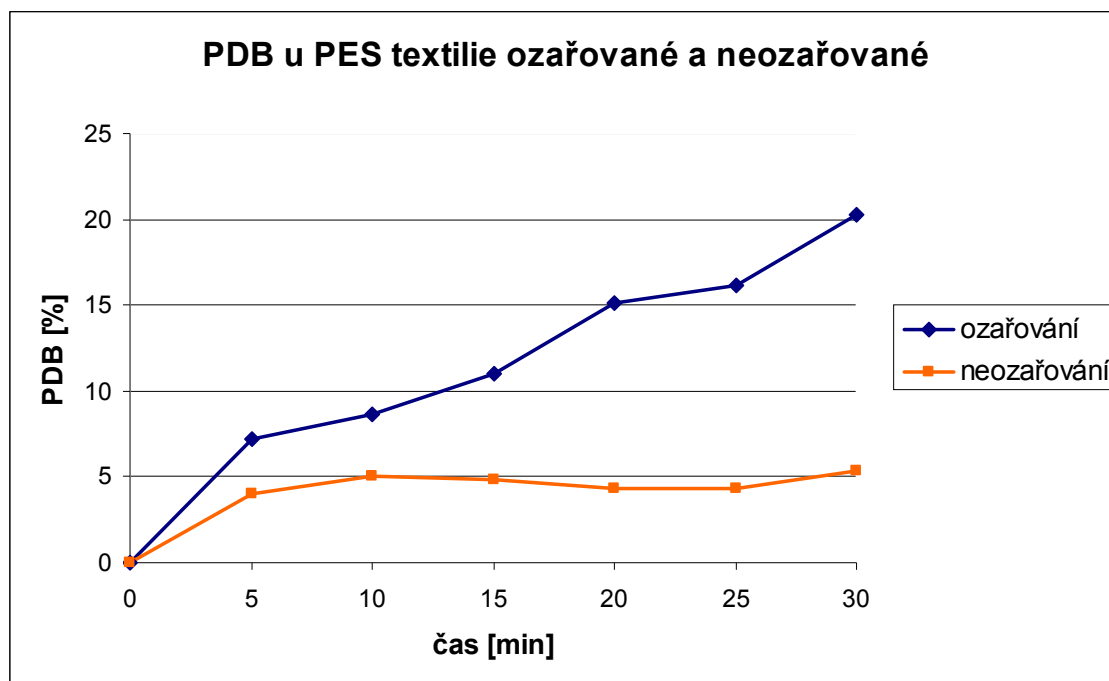
Výsledek

Tabulka 2.15- Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II				TiO_2	
	s ozařováním		bez ozařování		s ozařováním	bez ozařování
	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]		
0	0,291	0	0,302	0	0	0
5	0,27	7,2	0,29	4	0,016	0,012
10	0,266	8,6	0,287	5	0,013	0,012
15	0,259	11	0,281	4,8	0,013	0,018
20	0,247	15,1	0,289	4,3	0,022	0,012
25	0,244	16,2	0,289	4,3	0,016	0,013
30	0,232	20,3	0,286	5,3	0,020	0,014

U PES textilie s TiO_2 vlivem neozařování jsme zjistili, že PDB je velmi malé. Získané hodnoty PDB jsou známkou toho, že TiO_2 nemá vliv na degradaci barviva bez UV záření.

U PES textilie s TiO_2 dochází k fotoaktivitě vlivem ozáření. Tímto pokusem jsme si potvrdili fotoaktivitu na PES textili s TiO_2 při jejím ozařování.



Graf 2.4 – Procento degradace barviva u PES textilie ozařované a neozařované

U grafu 2.4 můžeme pozorovat, že při přítomnosti TiO_2 na textilií a při ozařování dochází k degradaci barviva.

2.9.4.2 Degradace barviva se změnou otáček

Tabulka 2.16 – Změna otáček

Parametry	Hodnoty
textilie	PES
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	100, 150, 300
čas [min]	30

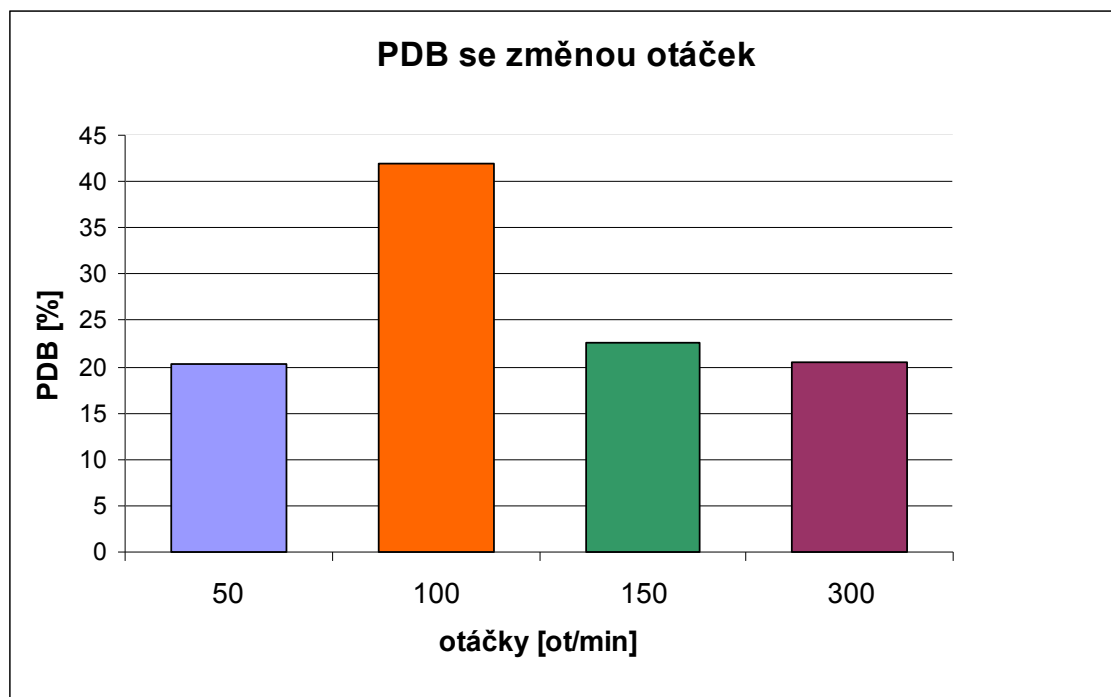
Zjišťovalo se PDB v roztoku vlivem změny otáček rotujícího válce.

Výsledek

Tabulka 2.17 – Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II						TiO ₂ [nm]		
	100 [ot/min]		150 [ot/min]		300 [ot/min]		100	150	300
	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]	[ot/min]	[ot/min]	[ot/min]
0	0,3	0	0,288	0	0,294	0	0	0	0
5	0,243	19	0,267	7,3	0,285	3,1	0,043	0,015	0,005
10	0,226	24,7	0,254	11,8	0,274	6,8	0,042	0,022	0,007
15	0,209	30,3	0,245	14,9	0,259	11,9	0,043	0,026	0,008
20	0,196	34,7	0,237	17,7	0,249	15,3	0,054	0,023	0,007
25	0,183	39	0,232	19,4	0,242	17,7	0,052	0,026	0,01
30	0,174	42	0,223	22,6	0,234	20,4	0,043	0,021	0,009

Jak můžeme pozorovat z tabulky 2.17 je u 100 [ot/min] největší PDB. Při zvyšování počtu otáček se PDB snižuje. To je způsobeno tím, že při rychlé rotaci válce nestačí oxid titaničitý atakovat barvivo z roztoku, a tím se snižuje fotoaktivita. U experimentu 2.9.4.1 byl počet otáček 50 [ot/min] a procento degradace se opět snížilo. To mohlo být způsobeno nerovnoměrnou koncentrací barviva v roztoku při odběru vzorků. V grafu 2.5 jsou vyneseny hodnoty procenta degradace barviva v závislosti na změnu otáček.



Graf 2.5 – Procento degradace barviva v závislosti na počtu otáček

2.9.4.3 Degradace barviva volně položené v roztoku barviva

Tabulka 2.18 – Volně položená PES textilie

Parametry	Hodnoty
textilie	PES
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	500
ponor textilie [mm]	10
počet otáček [ot/min]	-
čas [min]	30

Tímto experimentem se zkoušelo, jestli rotující válec s textilií má větší vliv na procento degradace barviva, než volně položená textilie v roztoku.

PES textilie naklocovaná TiO_2 byla volně položená do roztoku barviva. Její ponor v roztoku byl 1 cm a vzdálenost roztoku od UV zářiče byla 160 mm. Aby

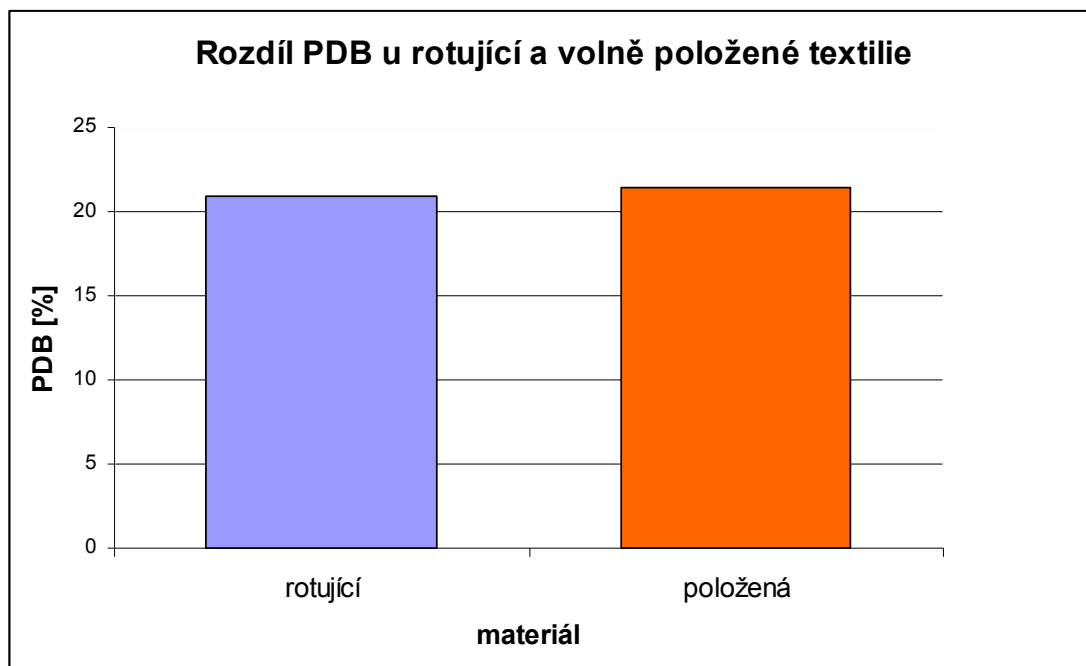
docházelo k rovnoměrné degradaci, textilie se v roztoku barviva po 3 minutách pomocí skleněné tyčinky pohybovala.

Výsledek

Tabulka 2.19 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II		TiO ₂ [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,306	0	0
5	0,258	15,7	0,034
10	0,274	10,6	0,015
15	0,256	16,3	0,027
20	0,239	21,9	0,038
25	0,247	19,3	0,027
30	0,241	21,4	0,016

Jelikož procento degradace u volně položené textilie není výrazně odlišná, ale je nepatrně větší než u rotující textilie, jak můžeme vidět z grafu 2.6. To mohlo být způsobeno odběrem vzorků z roztoku barviva nebo lepším kontaktem roztoku barviva s TiO₂.



Graf 2.6 – Rozdíl degradace barviva u volně položené a rotující textilie

Pro zajištění výraznějšího procenta degradace jsme zkusili použít menší nádobku pro roztok barviva, ve kterém by se objem roztoku snížil (obrázek 2.4).

2.9.4.4 Degradace barviva se změnou objemu roztoku barviva

Tabulka 2.20 – Změna objemu roztoku barviva

Parametry	Hodnoty
textilie	PES
konc. TiO_2 [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	200
ponor válce [mm]	10
počet otáček [ot/min]	100
čas [min]	30

Tímto pokusem jsme chtěli dosáhnout většího procenta degradace barviva nižším objemem roztoku. Miska pod válec byla zvolena tak, aby byla co nejbližší k válci

(aby co nejvíce kopírovala povrch válce) a roztok barviva se tak lépe dostával na textilií a nedocházelo k nerovnoměrné degradaci barviva.

Výsledek

Tabulka 2.21 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II [nm]		TiO ₂ [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,311	0	0
5	0,274	11,9	0,018
10	0,27	13,2	0,020
15	0,261	16,1	0,022
20	0,243	21,9	0,022
25	0,22	29,3	0,024
30	0,21	32,5	0,024

Zjistili jsme, že při odběru vzorků hladina roztoku barviva klesla a rychlost otáčení válce ze začala zvyšovat.

Množství lázně použité při experimentu se zvětšilo o 100 ml, aby otáčky válce byly konstantní, a pokus se opakoval.

2.9.4.5 Degradace barviva se změnou objemu roztoku barviva a počtem otáček

Tabulka 2.22 – Změna objemu roztoku a počtu otáček

Parametry	Hodnoty
textilie	PES
konc. TiO ₂ [g/l]	1
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	300
ponor válce [mm]	15
počet otáček [ot/min]	50, 75, 100
čas [min]	30

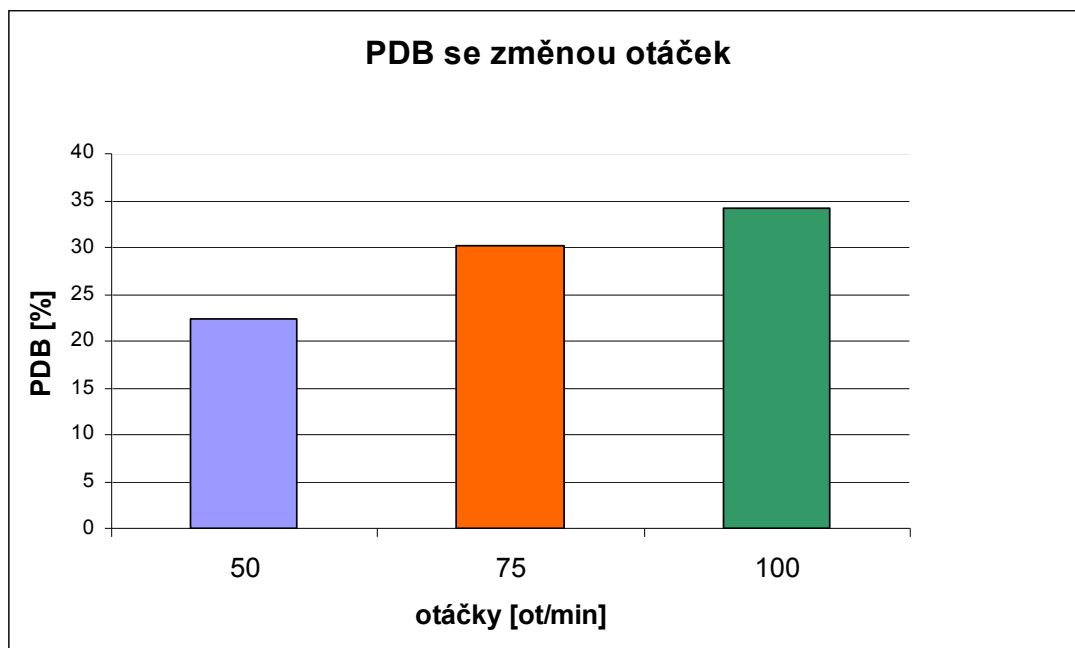
Pokusem se opět zjišťovalo zvýšení procenta degradace barviva vlivem zvýšení množství roztoku barviva oproti 200 ml. U tohoto pokusu se také zjišťovalo procento degradace barviva vlivem změny počtu otáček válce.

Výsledek

Tabulka 2.23 – Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II						TiO ₂ [nm]		
	50 [ot/min]		75 [ot/min]		100 [ot/min]		50 [ot/min]	75 [ot/min]	100 [ot/min]
	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]	A [nm]	PDB [%]			
0	0,277	0	0,282	0	0,284	0	0	0	0
5	0,269	2,9	0,26	7,8	0,265	6,7	0,002	0,005	0,002
10	0,255	7,9	0,246	12,8	0,26	8,5	0,002	0,004	0,003
15	0,248	10,5	0,238	15,6	0,249	12,3	0,001	0,002	0,003
20	0,231	16,6	0,224	20,6	0,236	16,9	0,002	0,002	0,003
25	0,224	19,1	0,212	24,8	0,202	28,9	0,004	0,003	0,02
30	0,215	22,4	0,197	30,1	0,187	34,2	0,004	0,007	0,02

Z grafu 2.7 můžeme vyčíst, že snížením objemu roztoku barviva se jeho degradace výrazně nemění.



Graf 2.7 – Procento degradace barviva v závislosti na počtu otáček

2.9.5 Fotoaktivita u filtračního materiálu ze 100%-ních skleněných vláken

U výše uvedených pokusech jsme zkoušely různé varianty pro zvětšení procenta degradace barviva. Od způsobu nanesení TiO_2 , změny osvětlování, změny objemu roztoku barviva a změny počtu otáček. Při pokusech jsme se nedostali nad 30%.

Pro další pokusy jsme použili nános TiO_2 metodou sol-gel. Tím by se mělo zamezit odstraňování TiO_2 z textilie a dosáhnout tak většího procenta degradace barviva.

2.9.5.1 Degradace barviva u filtračního materiálu

Tabulka 2.24 – Filtrační materiál

Parametry	Hodnoty
textilie	filtrační materiál
konc. TiO_2 [g/l]	5
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	300
ponor válce [mm]	15
počet otáček [ot/min]	50
čas [min]	30

Charakteristika experimentu s filtračním materiálem byla stejná jako u předchozích pokusů, ale změnil se nosič TiO_2 . Filtrační materiál s naklocovaným TiO_2 se navinul na děrovaný válec a pomocí nitě se přivázal k válci. Pro jeho velmi malou pevnost nebylo možné jeho sešítí, protože mohlo dojít k jeho porušení.

Výsledek

Tabulka 2.25 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II		TiO_2 [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,28	0	0
5	0,6	-114,3	0,943
10	0,64	-128,6	1,290
15	0,642	-129,3	1,360
20	0,725	-158,9	1,340
25	0,74	-164,3	1,490
30	0,857	-206,1	1,410

PDB je výrazně záporné číslo, což dokazuje zvyšování barviva v lázni. Filtrační materiál se při rotaci posouval po válci a docházelo k jeho poškozování o kraj misky umístěné pod válcem. Odlomené malé kousky filtračního materiálu spadali do lázně s roztokem barviva. Tyto malé kousky se v lázni rozmáčeli a lázeň zbarvily do tmavě oranžové barvy. Proto PDB při proměrování na spektrofotometru vyšlo záporné. Filtrační materiál měl velmi malou pevnost a měl hnědou barvu.

Bylo nutné, aby filtrační materiál získal bílou barvu a dosáhlo se větší pevnosti.

2.9.5.2 Získání bílé barvy u filtračního materiálu

Nové vzorky filtračního materiálu se naklocovaly solem (viz. kapitola 2.4.2) a zkoušely se vlivy různé teploty a času.

Tabulka 2.26 – Fixování filtračního materiálu

teplota [°C]	čas [minuty]
250	60
400	60
500	15

U vzorku, který se fixoval při 400°C 60 minut za přístupu vzduchu se dosáhlo bílého zabarvení. U ostatních postupů docházelo ke zhnědnutí vzorků, což bylo zapříčiněno vypalováním organických částí (obrázek 2.6).

2.9.5.3 Degradace barviva u bílého filtračního materiálu s TiO₂

Tabulka 2.27 – Filtrační materiál

Parametry	Hodnoty
nosič	filtrační materiál
konc. TiO ₂ [g/l]	5
konc. roztoku barviva [g/l]	0,001
ozařování	UVC
objem roztoku [ml]	300
ponor válce [mm]	15
počet otáček [ot/min]	50
čas [min]	30

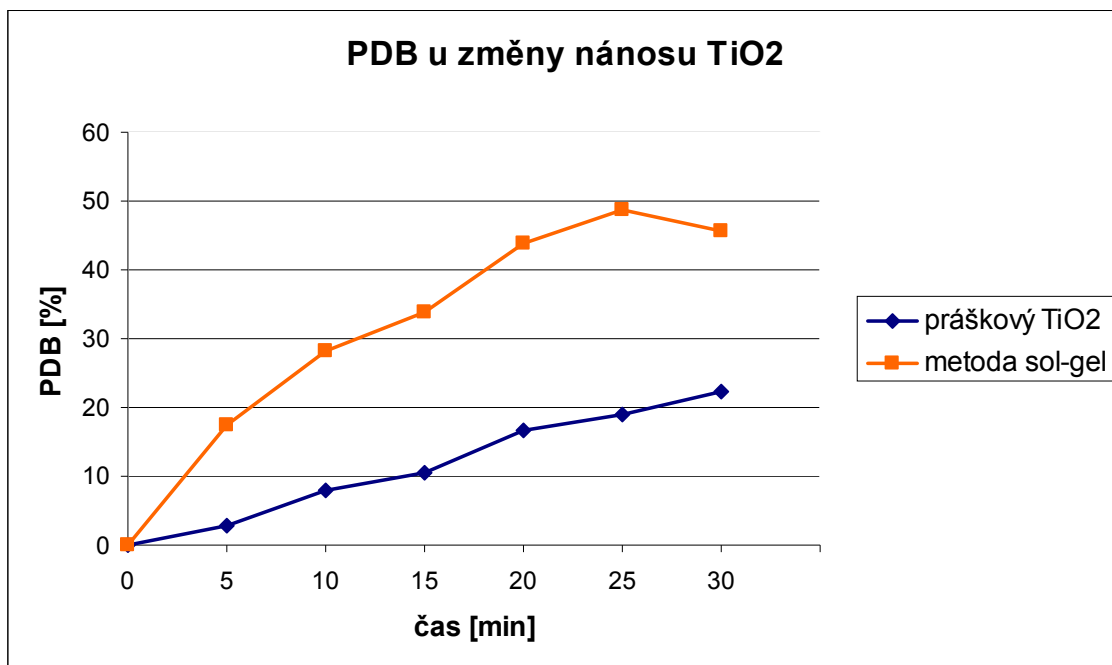
Filtrační materiál byl naklocován solem a fixován při teplotě 400°C po dobu 60 minut. Takto připravený vzorek byl pevnější než vzorek v kapitole 2.9.5.1. Vzorek se uchytil na válec ovázáním nitě.

Výsledky

Tabulka 2.28 - Absorbance

čas [min]	Egacidová Oranž II [nm]		TiO ₂ [nm]
	A [nm]	PDB [%]	
0	0,280	0	0,007
5	0,231	17,5	0,142
10	0,201	28,2	0,151
15	0,185	33,9	0,165
20	0,157	43,9	0,178
25	0,144	48,6	0,198
30	0,152	45,7	0,318

U filtračního materiálu s naneseným TiO_2 metodou sol-gel je vidět degradace barviva Egacidové oranže II za přítomnosti UV záření (graf 2.8). Tato zvýšená degradace je způsobená ukotvením částic TiO_2 metodou sol-gel.



Graf 2.8 – Procento degradace barviva u změny nánosu TiO_2

V grafu 2.8 je porovnání různých nánosů TiO_2 na nosič. Metoda sol-gel je porovnávána s experimentem 2.9.4.5, protože oba pokusy mají stejné podmínky při zjištění fotoaktivity.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabírala navrhnutím a ověřováním použitelnosti fotoreaktoru nové konstrukce. Jako substrát nesoucí fotokatalytické částice při fotokatalýze byla použita textilie. Při navrhování fotoreaktoru a podmínek se mělo dosáhnout vysokého procenta degradace při fotoaktivitě. Zjišťování účinnosti fotoaktivity se provádělo pomocí absorbance na spektrofotometru a výpočtem procenta degradace barviva.

Pro zajištění fotoaktivního účinku se použily fotokatalytické částice TiO_2 Degussy P25 a jako simulovaná nečistota se použil roztok barviva Egacidové oranže II.

Fotoreaktor je vybaven otáčejícím se děrovaným válcem, na kterém byl připevněn textilní nosič a regulátorem otáček. Nad textilním nosičem byly umístěny UV zářivky a pod válcem byla umístěna vanička s roztokem barviva Egacidové oranže II. Textilní nosič byl připevněn na rotující válec a ponořen do roztoku barviva. Při otáčení válce s textilií docházelo k unášení částic barviva z roztoku k UV záření vyzařované UV lampami. Odebrané vzorky po ozařování se proměřovali na spektrofotometru a procento degradace barviva se počítala ke vzorku, který nebyl ozařován.

Nejprve se vybírala textilie, která by byla nejvhodnější pro fotokatalýzu. Testovali se takové textilní materiály, u kterých by nedocházelo k jejich obarvení použitým barvivem. Testovala se PAN, PES, a POP textilie bez TiO_2 a bez ozařování. U PAN a PES textilie nedocházelo při pokusu k výrazným změnám u PDB, a proto se pro další testování vybrali tyto textilie.

Testování fotoaktivity se zkoumalo na každé vybrané textilii zvlášť. Zkoumal se vliv UV záření, změna otáček válce, změna objemu a koncentrace roztoku barviva, změna koncentrace TiO_2 . K první fotoaktivitě došlo při změně UVA záření na UVC záření u PAN textilie, kdy PDB bylo 30,6% po 30 minutách. Největší a stálé PDB 42% se dosáhlo u PES textilie při UVC záření, 500 ml roztoku barviva a při 100 [ot/min].

Pro zvýšení PDB se použila při nanášení TiO_2 metoda sol-gel. Oxid titaničitý se nanášel na filtrační papír ze 100%-ních skleněných vláken. Při fotokatalýze se dosáhlo 45,7 % PDB. Velký problém u tohoto použitého nosiče byla jeho velmi malá pevnost.

Tabulka 1 – Podmínky pro získání velkého PDB

Podmínky	PDB [%]
PDB po změně ozařování z UVA na UVC na PAN textilií	30,6
PDB u 300ml roztoku barviva, 100 [ot/min] u PES textilie	42
PDB u nanášení TiO ₂ metodou sol-gel na filtračním materiálu za 100%-ních skleněných vláken	45,7

V tabulce 1 jsou podmínky, u kterých se dosáhlo nejvyššího PDB. Pro velkou fotoaktivitu se ukázal jako nejvhodnější nános částic oxidu titaničitýho metodou sol-gel a ozařování UVC zářením. Tímto experimentem jsme dosáhli 45,7% PDB. Fotoreaktor s textilním nosičem se ukázal jako vyhovující. U fotoreaktoru by bylo potřeba vyřešit problematiku aplikace metody sol-gel na textilní materiál a její účinnost při fotokatalýze, zajistit výraznější zvýšení PDB a schopnost odstraňovat vyšší znečištění při ultrafialovém záření o nižších vlnových délkách. Fotoreaktor by se mohl používat jako domácí čistička vody malého znečištění.

Fotokatalýza je metoda budoucnosti. Oxid titaničitý se vyskytuje v hojné míře a energie, která vstupuje do reakce, je volně dostupná. V posledních letech je účinek fotokatalýzy posunut i do viditelné části spektra a to přidávkem různých látek. Fotokatalýza je velmi účinná metoda při odstraňování nečistot. Její budoucnost je ve všech oblastech lidského života, ale převážně v ekologické při čištění vody nebo vzduchu.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace, 1. vydání Praha: Silikátový svaz 2002. ISBN 80-903113-3-4
- [2] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A.: TiO₂ photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, The Japanese Journal of Applied Physics, 2005, vol. 44, str. 8269-8285
- [3] Titanová běloba, princip výroby titanové běloby, <http://precheza.absintdesign.cz/cs/produkty/vyrobni-procesy/titanova-beloba>, 2010
- [4] Houser, P., Nanopovrchové inženýrství s oxidem titaničitým, Science World, Ekonomika, <http://scienceworld.cz/ekonomika/Npovrchove-inzenyrstvi-s-oxidem-titanicitym-2053>, 3.12.2004
- [5] Vojáček, A., Zajímavost-Materiál téměř na všechno=TiO₂, <http://automatizace.hw.cz/zajimavost-material-temer-na-vsechno-tio2>, 21.4.2009
- [6] Multiklima, Nová řada klimatizací Hitachi Cut Out, Nano Titanium, <http://www.multiklima.cz/novinky/nova-rada-klimatizaci-hitachi-cut-out>, 2003-2010
- [7] Klimatizace Daikin, Domácí byty a kanceláře, Čistička vzduchu Daikin MC 707 VM white, <http://klimatizace-daikin-shop.cz/domaci-byty-a-kancelare/cisticka-vzduchu-daikin-mc-707-vm-white.htm>, 2009
- [8] Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství, http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html, 2006
- [9] Matyáš J., Češi posílají slunce do zásuvek, Lidové noviny, 20.12.2008
- [10] Vojáček, A., Memristor-součástka která možná vrátí věk analogových počítačů, <http://hw.cz/teorieapraxe/dokumentace/art2348-memristor-soucastka-ktera-mozna-vrati-vek-analogovych-pocitacu.html>, 14.5.2008
- [11] Štengl, V., Kouzelný oxid titaničitý, Jak se zbavit toxických látek, časopis Vesmír, str. 402-403, 12.6.2008, ISSN 1214-4029
- [12] Wiener J., přednášky Trendy textilní chemie, Fotokatalýza + TiO₂,

- [13] Jirkovský, J., Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitým, www.jh-inst.cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Sbornik_Jirkovsky_prednaska_LS2008.pdf, 2008
- [14] Speváková, Š., Kunz. V., Světlem proti špíně, časopis Port, www.ceskatelevize.cz/program/port/tagy/fotokatalyza/418-svetlem-proti-spine, 23.5.2009
- [15] Samočistící povrchy na principu TiO₂ fotokatalýzy, MM Průmyslové spektrum, č. 5, str. 24, 16.5.2002
- [16] Hubička, Z., Fyzikální ústav AVČR, Nízkoteplotní zdroje plazmatu pro depozici tenkých vrstev-diagnostika plazmatu, www.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyz/download/hubicka_20071604.pps, 2007
- [17] Francírková, J.; Bakalářská práce, Analýza prachových částic emitovaných textilií při oděru, 2008
- [18] Vlčková, E., Nanočásticemi proti špíně, časopis Ekonom, 5.2.2009, č. 5, str. 54
- [19] Militká, J., Bakalářská práce, Fotokatalytická aktivita textilií s obsahem oxidu titaničitého, 2007
- [20] Poláková, M., Diplomová práce, Metody měření fotokatalytického jevu na částicích TiO₂, 2008
- [21] Kuncová, R., Diplomová práce, Vývoj robustních testů na měření fotokatalýzy, 2009
- [22] Photo-Catalytic Materiál, www.photocatalyst.co.jp, 1999-2005
- [23] Vlčková, E.: Pitná voda poteče z nanosvěta, Lidové noviny, 13.6.2009
- [24] Vainert, L., „Čtvrtý element“ pro elektroniku, Lidové noviny, 6.5.2008
- [25] Ohno, T a kol., Morphology of a TiO₂ Photocatalyst(Degussa P25) Consisting of Anatase a Rutile Crystalline Phases, Journal Catalysis, ročník 203, 1.9. 2001, str. 82-86
- [26] Kryštůfek, J., Wiener, J., Barvení textilií I, 2008, 1. vydání, ISBN 978-80-7372-328-6
- [27] Wiener, J., Trendy textilní chemie, Textilie jako ochrana před UV zářením, 2008
- [28] Solnař, J., Spectroline, O UV záření, http://www.spectroline.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=25&Itemid=39, 2000-2006

- [29] Wiener, J., Trendy textilní chemie, Laboratorní cvičení – Testování částic a kapsulí, 2008
- [30] Štibralová, J., Bakalářská práce, Průběh desorpce přímých barviv z celulózových vláken, 2008
- [31] Katalog firmy Osram, Speciální zářiče, str. 15,
http://osram.cz/osram_cz/KATALOG/06_SPECIALNI_ZARICE.pdf
- [32] Philips, katalog, Světelné zdroje a příslušenství, 2010,
http://www.prismaecat.lighting.philips.com/ecat/Light/ApplicationRouter.aspx?fh_secondid=928048010805_2&fh_start_index=60&fh_location=%2F%2Fprof%2Fen_GB%2Fcategories%3C%7Bfepplg%7D%2Fcountries%3E%7Ben_GB%7D%2Fstatus%3E%7Bact%7D&fh_search=TL-D&fh_eds=%C3%9F&fh_refview=search&tab=&family=&&left_nav=gb_en&
- [33] Nanosilver, Antibakteriální zdravá láhev,
<http://www.nanosilver.cz/antibakterialni-zdrava-lahev---nanosilver--79>
- [34] Štengl, V., Fotoreaktor pro vyhodnocování aktivity fotokatalytických materiálů,
http://www.iic.cas.cz/normal_text.php?obsah=zajimave_projekty
- [35] SPEPAT, Technická specifikace laboratorního filtračního materiálu Z75
- [36] Wiener J., Trendy textilní chemie, Sol-gel, přednášky, 2009
- [37] Militký, J., Textilní vlákna, skripta, září 2002, ISBN 80-7083-644-X

PŘÍLOHA

Příloha 1

Vzorky textilních nosičů použité při fotokatalýze na fotoreaktoru

PAN textilie nepoužitá

PAN textilie použitá

PES textilie nepoužitá

PES textilie použitá

PAN textilie

Filtrační materiál