

Samočisticí textilní struktury s obsahem TiO₂

Diplomová práce

Studijní program: N3957 – Průmyslové inženýrství
Studijní obor: 3901T073 – Produktové inženýrství

Autor práce: **Ján Bokros**
Vedoucí práce: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.



Self-cleaning textile structures containing TiO₂

Diploma thesis

Study programme: N3957 – Industrial Engineering
Study branch: 3901T073 – Product Engineering

Author: **Ján Bokros**
Supervisor: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ján Bokros**

Osobní číslo: **T12000446**

Studijní program: **N3957 Průmyslové inženýrství**

Studijní obor: **Produktové inženýrství**

Název tématu: **Samočistící textilní struktury s obsahem TiO₂**

Zadávací katedra: **Katedra hodnocení textilií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Vypracujte rešerši zaměřenou na samočistící materiály
- 2) Připravte textilní struktury obsahující nanočástice TiO₂ s fotokatalytickým účinkem, preferujte substrát na bázi nanovláken
- 3) Kvantifikujte samočistící schopnost připravených vzorků, použijte metody založené na měření barevných změn textilie
- 4) Kvantifikujte vliv teploty, vlhkosti a času osvětlení vzorků na samočištění
- 5) Výsledky diskutujte z hlediska praktického využití

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **50 - 60 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1) Kryštůfek, J., Wiener, J.: Barvení textilií I, skripta TUL, Liberec, 2008
- 2) Kryštůfek, J., Wiener, J., Machaňová, D.: Barvení textilií II, skripta TUL, Liberec, 2012
- 3) Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: TiO₂ Fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, Praha 2002

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.**
Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **31. května 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2016**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 29. dubna 2016

Žádost o změnu termínu odevzdání závěrečné práce

Jméno a příjmení: Ján Bokros
Osobní číslo: T12000446
Studijní program: Průmyslové inženýrství
Studijní obor: Produktové inženýrství
Zadávací katedra: Katedra hodnocení textilií

Žádám o změnu termínu odevzdání diplomové práce z 13. 5. 2016 na září 2016.

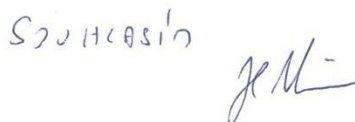
Odůvodnění žádosti:

Žádám o změnu termínu odevzdání diplomové práce z důvodu jednoleté zahraniční pracovní stáže a nemožnosti práce na diplomové práci v průběhu stáže.

V Liberci dne 10. 5. 2016

Podpis: 

Vyjádření vedoucího práce:



Vyjádření vedoucího katedry:





Prohlášení

Byl jsem seznámen 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 Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 9.9.2016

Podpis: 

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Jakobovi Wienerovi, Ph.D. za příkladné vedení, výbornou spolupráci, odborné rady a doporučení literatury k danému tématu. Děkuji též dalším pracovníkům Katedry materiálového inženýrství Katedry hodnocení textilií

Zároveň bych chtěl poděkovat své rodině za podporu v průběhu studií.

Anotace

Tato práce popisuje, testování a způsob analýzy samočisticího efektu vzorků s obsahem nanočástic TiO_2 s fotokatalytickým účinkem. Sledován je vliv koncentrace TiO_2 obsažených na vzorcích a vliv teploty a vlhkosti na samočisticí účinek připravených vzorků s modelovým znečištěním. Samočisticí schopnost vytvořených vzorků byla testována ozařováním UV lampou a kvantifikace samočisticího efektu byla provedena pomocí skeneru a obrazové analýzy. Vliv teploty a vlhkosti byl posuzován na základě statistického zpracování výsledků obrazové analýzy a dat získaných měřeními experimentálního prostředí.

Annotation

This diploma work describes the testing and analysis method for self-cleaning effect of samples containing TiO_2 nanoparticles with photocatalytic activity. The influence of concentration TiO_2 contained on the samples and the influence of temperature and the humidity on the self-cleaning effect of prepared samples with model impurity is observed. The self-cleaning ability of the created samples was tested by irradiating the UV lamp and the quantification of the self-cleaning effect was performed using the scanner and the picture analysis. Influence of the temperature and the humidity was viewed on the basis of the statistical processing of the results of picture analysis and the obtained data from measurement of the experimental environment.

Klíčová slova:

fotokatalýza, fotokatalyzátor, TiO_2 , samočištění, UV záření, teplota, relativní vlhkost

Keywords:

photocatalysis, photocatalyst, TiO_2 , self-cleaning, UV radiation, temperature, relative humidity

Obsah

1	Úvod	- 12 -
2	Teoretická část.....	- 13 -
2.1	Nanočástice	- 13 -
2.1.1	Toxicita	- 14 -
2.1.2	Tvorba nanočástic	- 15 -
	Shora dolů.....	- 15 -
	Zdola nahoru.....	- 15 -
2.1.3	Nanočástice užívané v textilu	- 16 -
2.2	TiO ₂	- 17 -
2.3	Fotokatalýza	- 19 -
2.3.1	Fotokatalýza na povrchu TiO ₂	- 20 -
2.3.2	Použití fotokatalýzy s TiO ₂	- 21 -
2.3.3	Metody nanášení TiO ₂	- 23 -
2.4	Světelné spektrum	- 23 -
2.5	Barevný model RGB	- 24 -
3	Experimentální část	- 26 -
3.1	Popis charakteristik použitých materiálů v experimentu	- 27 -
3.1.1	Nanovláknenné netkané textilie.....	- 27 -
3.1.2	Degussa TiO ₂	- 27 -
3.1.3	Orange II	- 28 -
3.2	Použitá zařízení	- 29 -
3.3	Definice experimentu	- 35 -
3.4	Příprava vzorků	- 35 -
3.5	Postup experimentu	- 37 -

3.6	Přípravný experiment	- 40 -
3.6.1	Výsledky experimentu	- 41 -
3.6.2	Vyhodnocení experimentu	- 46 -
3.7	Hlavní experiment	- 47 -
3.7.1	Cíl experimentu.....	- 47 -
3.7.2	System a struktura.....	- 47 -
3.7.3	Výsledky experimentu	- 48 -
3.7.4	Vyhodnocení experimentu	- 61 -
3.8	Experiment s glycerolem.....	- 62 -
3.8.1	Cíl experimentu.....	- 62 -
3.8.2	Výsledky experimentu	- 63 -
3.8.3	Vyhodnocení experimentu	- 63 -
3.9	Experiment s borůvkou a červeným vínem.....	- 64 -
3.9.1	Výsledky experimentu	- 64 -
3.9.2	Vyhodnocení experimentu	- 64 -
4	Závěr.....	- 65 -
5	Použitá literatura.....	- 67 -
6	Seznam použitých obrázků.....	- 70 -
7	Seznam grafů.....	- 72 -
8	Seznam tabulek.....	- 74 -
9	příloha.....	- 75 -

Seznam použitých symbolů a zkratk

nm	délková jednotka; nanometr; dle SI $1 \times 10^{-9} \text{m}$
μm	délková jednotka; mikrometr; dle SI $1 \times 10^{-6} \text{m}$
cm	délková jednotka; centimetr; dle SI $1 \times 10^{-2} \text{m}$
m^2	jednotka obsahu; metr čtvereční
g	hmotnostní jednotka; gram; dle SI $1 \times 10^{-3} \text{kg}$
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
ISO	mezinárodní organizace pro normalizaci
UV	ultrafialové záření [nm]
W	jednotka výkonu; watt
UVA	část UV záření
UVB	část UV záření
Hz	jednotka frekvence; hertz
$^{\circ}\text{C}$	stupeň celsia

1 Úvod

V dnešním uspěchaném průmyslovém světě jsou odpady a znečištění stále velkým problémem. Tento problém narůstá v oblastech rozvojových zemí, kde rostou aglomerace s nízkou životní úrovní, ekonomickou silou a na to navázanou malou morální zodpovědností k vlivu těchto oblastí na životní prostředí. Výsledkem je pak například znečištění ovzduší ale především velké znečištění vody. S rostoucím zastoupením nanotechnologií ve světě, stoupá také množství odpadů z nich vzešlých. Tyto odpady, jsou díky jejich nanorozměrům mnohdy těžko zachytitelné.

Fotokatalýza se zdá být jako jednou z možných cest, jak těmto znečištěním čelit. Proces fotokatalýzy je založen na využití energie světelného záření prostřednictvím fotokatalyzátoru, k rozkladu organických látek a sloučenin. Tím, že je zde využíváno světelné záření, které má ve slunci neomezený levný zdroj a tím, že fotokatalyzátor je v procesu fotokatalýzy stálý, z fotokatalýzy dělá potenciálně levný způsob boje proti znečištění.

Fotokatalyzátor, kterým je TiO_2 , je nejvýraznějším zástupcem fotokatalyzátorů. Po dlouhou dobu jsou studovány různé způsoby využití jeho fotoaktivních vlastností, jako například v oblasti čištění vody a vzduchu. Oblasti výzkumů se zabývají také vývojem a praktickými aplikacemi samočisticích materiálů s obsahem TiO_2 . V TiO_2 a fotokatalýze je tedy veliký potenciál pro čistší životní prostředí pro další generace.

Cílem této práce je vytvoření modelových vzorků textilie s obsahem nanočástic TiO_2 s fotokatalytickými účinky a zkoumat jejich samočisticí vlastnostina modelových nečistotách. V experimentech je kvantifikována samočisticí schopnost jednotlivých vzorků a sledován vliv vlhkosti a teploty prostředí, ve kterém byly experimenty provedeny, na rychlosti samočisticího efektu.

Teoretická část práce je věnována popisu vlastností oxidu titaničitého, jako fotokatalyzátoru. Déle jsou zde popsány charakteristické reakce fotokatalýzy, jenž probíhají také v experimentech, a oblasti využití fotokatalytických vlastností TiO_2 .

2 Teoretická část

2.1 Nanočástice

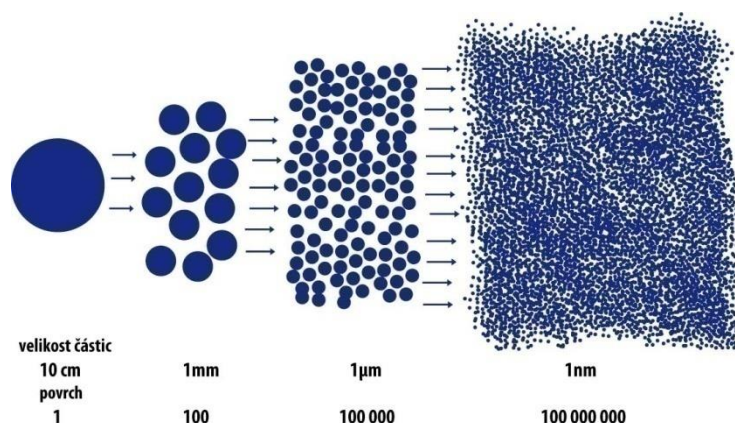
Nanotechnologie je definována jako cíleně řízená manipulace s atomy, molekulami a submikronovými částicemi, umožňující vytvoření materiálů se speciálními strukturami, novými nebo lepšími vlastnostmi. Vlastnosti materiálů, jejichž velikost je v řádech nanometrů, se mění od vlastností stejného materiálu. Je-li materiál rozdělený na částice, které mají alespoň v jednom rozměru velikost do stovek nanometrů, mají tyto částice jiné chování nežli původní materiál[1].

Nanočástice jsou obecně definovány jako částice o velikosti v rozmezí 1 až 100 nanometrů. Nanomateriálu podle UK Royal Society & Royal Academy of Engineering, je „typicky od 100 nm až na atomární úroveň (přibližně 0,2 nm).“ Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (OECD), podobně jako mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO), definuje rozsah velikosti nanočástic mezi 1 a 100 nm. Přesto že institucionálních definic nanomateriálů a nanočástic je celá řada, v drtivé většině se shodují a to zejména v horní hranici velikosti částic. Nanočástice se využívají pro technické aplikace již více než 100 let jako součásti koloidu a solů. Koloidní chemie a fyzika se od té doby vyvíjela a vznikly produkty s obsahem kovů, jejich kysličníků organické a anorganické nanočástice. Nanočástice mohou být amorfnní nebo krystalické, případně semikrystalické. jejich vysoký měrný povrch umožňuje interakce s kapalinami a plyny. Nanočástice jsou vždy dispergovány v nějakém prostředí tj. ve spojitě fázi (pevná kapalná a plynná). Nanočástice v kapalně fázi jsou suspenze. Pokud je kapalinou voda, jde o hydrosoly (inkousty, nátěry). Nanočástice ve vzduchu tvoří aerosoly (kouř, prach)[1].

Nanočástice mají velkou relativní povrchovou plochu. Tato plocha se zvětšuje při zmenšování velikosti částic. V drtivé většině pak účinnost efektu, dosahujícího pomocí částic, je spojená s počtem částic a jejich relativní povrchovou plochou. Pro dosažení efektu je pak jejich nezbytná koncentrace řádově nižší, než u částic větších rozměrů. Částice v nano měřítku se obecně dělí na **klástry**, což jsou shluky tvořené jednotkami z reaktivních molekul respektive atomů (do cca 50). **Koloidy**, jsou široká škála směsí tuhých látek v kapalině nebo kapalin v kapalině. Částice jsou dispergovány

v kapalném mediu. **Nanočástice**, jsou tuhé o velikostech od 1-100 nm, mohou být nekrytalické materiály[1][2].

Nanočástice disponují vlastnostmi, které jsou závislé na jejich velikosti. Jsou jimi například nižší bod tání, optické spektrum posunuté k nižším vlnovým délkám, dále pak změna magnetických vlastností, vyšší tendence k agregaci a degradaci, vyšší katalytická aktivita. Pro řadu těchto vlastností, jsou nanočástice používány v mnoha odvětvích. Kohezní energie, která představuje soudržné síly a které drží atomy v částici pohromadě[1][2].



Obrázek 1: Vliv velikosti částic na zaplnění aměrný povrch

2.1.1 Toxicita

Nanočástice kromě svých pozitivních vlastností, při jejich používání, mají také negativní vlastnost a tou je jejich toxicita. Mají vyšší oxidační vlastnosti a podporují záněty. Vezmeme-li azbest jako míru cytotoxicity, tak například agregáty stříbrných nanočástic jsou více cytotoxické. Uhlíková čern nebo uhlíkové nanotrubičky, jsou cytotoxické téměř jako azbest[1][2].

Nanočástice mohou pronikat do lidského těla více způsoby a v těle se pak usazovat v orgánech. Mohou pronikat inhalováním, kde se pak usazují v dýchacím systému, odkud se mohou dostat až do krevního oběhu. Dále pronikají kůží nebo perorálně.

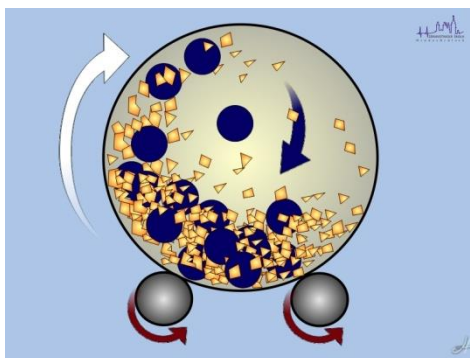
Při svém velmi rychle narůstajícímu podílu užití nanočástic v technologiích napříč celým spektrem, vyvstávají otázky jejich zátěže na životní prostředí. Tato problematika je předmětem mnoha studií zabývajících se právě vlivem na životní prostředí narůstající produkovaného množství nanočástic, bude podporovat potřebu takovýchto výzkumů[1][2].

2.1.2 Tvorba nanočástic

Nanočástice se tvoří dvěma základními principy postupu tvorby. Shora dolů a zdola nahoru. Systém shora dolů je princip založený na mechanickém drcení a mletí do požadovaných velikostních struktur z výchozího materiálu. Systém zdola nahoru je založen na složení požadované struktury řízeným shlukováním molekul chemickými procesy. Volba procesu se volí podle chemického složení a žádaných funkcí požadovaných nanočástic[2].

Shora dolů

Do mechanických procesů získávání nanočástic systémem shora dolů patří suspenzní mletí rotujícími perforovanými deskami. Tímto způsobem je možno produkovat nano částice o průměru až 170 nm. Dalším způsobem je mletí pomocí kulového mlýnku. Pomocí mlecích kuliček a jejich kinetické energii, dochází k mechanickému oděru a plastickým deformacím až do zjemnění do nano rozměrů. Průběh a výsledek mletí je závislý na velikosti mlecích kuliček[2][3].



Obrázek 2: Kulový mlýnek pro mletí nanočástic [14]

Zdola nahoru

Do systému procesu přípravy nanočástic zdola nahoru patří procesy v plynné fázi. Nanočástice se tvoří z plynné fáze tak, že se fyzikálně nebo chemicky produkuje pára z pevného materiálu. Nanočástice v kapalném nebo pevném stavu pak vznikají homogenní nukleací. Podle procesu, další růst částic vzniká kondenzací, chemickým reakcemi na povrchu částic nebo adhezí dvou nebo více částic, stejně jako fúzí částic[2].

Mezi techniky patří:

- pyrolýza v plameni (TiO_2)
- laserem indukovaná pyrolýza
- mikrovlnná plazma
- rozpouštění laserem
- odpařování kapek
- odpařování laserem
- průtokové pece a reaktory (Ag, Al, Si)

Techniky ukládání par

Páry se produkují v reakční komoře pyrolýzou redukcí nebo oxidací a na povrchu matrice se usazují atomy. Metoda je využívána pro výrobu TiO_2 , ZnO nanočástic a také uhlíkových nanotrubiček[4].

Koloidní technika

Chemickou reakcí se vysráží koloidní nerozpustné částice v roztocích s různými ionty. Technika se používá pro výrobu částic z oxidů kovů.

2.1.3 Nanočástice užívané v textilu

Nanočástice umožňují nové nebo zlepšené vlastnosti stávajících struktur. Mezi ně patří hydrofobní nebo hydrofilní vlastnosti, antistatické vlastnosti, elektrická vodivost, ochrana proti UV záření, antimikrobiální ochrana a jiné. Vlastnosti nanočástic kyslíčků kovů jako například TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO se začínají hojně využívat v textilních aplikacích. V textiliích je dnes hojně využíváno, jako ochrana proti bakteriím, plísním a jiným houbám, částic s obsahem stříbra. Přestože užití částic stříbra se v posledních letech hodně ukazuje i v běžné textilní konfekci, kdy jsou obecně známé například ponožky s obsahem stříbra, tak částice stříbra mají své nevýhody. Částice s obsahem stříbra jsou poměrně drahé, jsou účinné vůči omezenému počtu bakterií a ztrácejí svou účinnost oxidací. Jako vhodnou a levnější alternativou se jeví antibakteriální prostředky na bázi mědi. Aktivní vůči širokému spektru bakterií, virů a plísním. Je levnější a více stabilní při oxidaci. Cupron Inc. patentovala technologii antimikrobiální úpravy na bázi CuO. Použit se dá v zušlechťovacích lázních, jako přísada polymerní taveniny či roztoku. Výhodou je

také jeho pozitivní účinek na hojení. Fotokatalýza je reakce při interakci slunečního záření nebo UV záření s fotosenzitivní látkou, takto je možné ničit některé kmeny stafylokoků odolných vůči antibiotikům. Rychlost procesu závisí na intenzitě osvětlení obsahující UV záření. Pomocí fotokatalýzy pomocí TiO_2 nebo ZnO s částicemi SiO_2 je možné dosáhnout odstranění pachu a také samočisticího povrchového efektu. Při **antimikrobiální úpravě** pomocí Ag nebo jiných prostředků, se mrtvé buňky kumulují na povrchu a omezují další účinnost použitých částic. Oproti tomu při fotooxidaci za pomoci TiO_2 jsou buňky bakterií kompletně odstraněny z povrchu. **Antistatická úprava**, což je rozptýlení elektrického náboje, se provádí nanočásticemi na bázi kovů nebo uhlíku. Možnou aplikací těchto částic je pomocí vodné disperze ve srážecí lázni, kde částice mohou díky svým rozměrům dobře difundovat do povrchu vláken[5][6].

2.2 TiO_2

TiO_2 , nebo-li oxid titaničitý, je sloučenina kyslíku a titanu. TiO_2 jedním z materiálů, se kterým se hojně setkáváme v každodenním životě. Je používán jako bílý pigment, je obsažen v lécích, opalovacích krémech nebo se používá jako potravinářské barvivo. TiO_2 je levný, netoxický a chemicky stálý, ale jeho největší předností je vysoká fotokatalytická aktivita[7].

Charakteristika TiO_2 :

Molární hmotnost: 79,866 g/mol

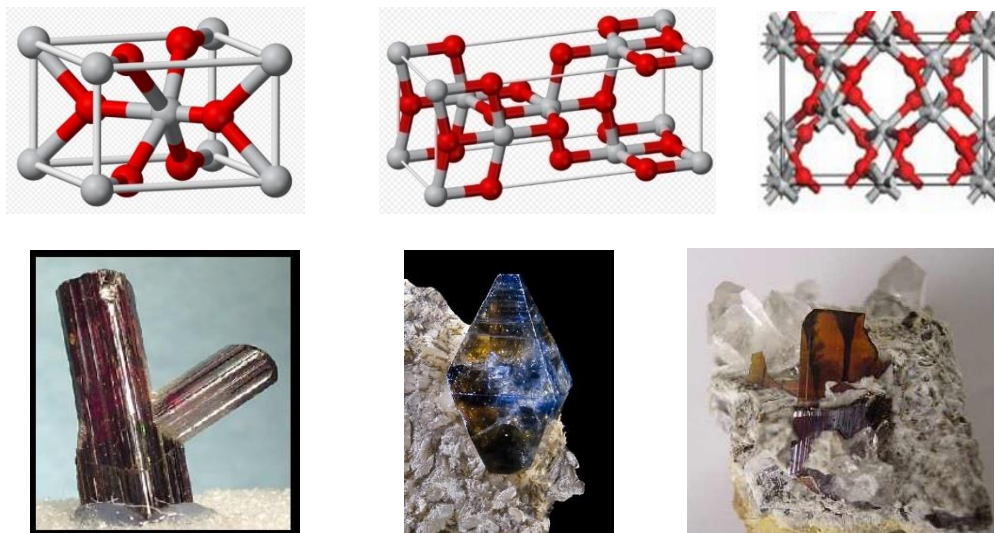
Hustota: 4,23g/cm³ (rutil); 3,78 g/cm³ (Anatas)

Bod tání: 1843 °C

Nerozpustný v H_2O

Oxid titaničitý není v přírodě v čisté formě, ale většinou v kontaminaci s jinými kovy. V přírodě se vyskytuje ve třech formách. Jako rutil, anatas a brookite. Brookite je forma oxidu titaničitého s ortorombickou krystalickou strukturou a většinou se vyskytuje jen v minerálech. Rutil a anatas jsou formy oxidu titaničitého s tetragonální krystalickou strukturou. Anatas je stabilnější při nižších teplotách a rutil při vyšších teplotách. Rutil a anatas jsou běžnější formy oxidu titaničitého pro jejich snadnější získávání. Anatasová struktura oxidu titaničitého vykazuje vyšší fotoaktivitu ve srovnání s rutilem nebo brookitem, což je

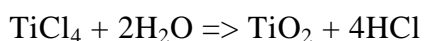
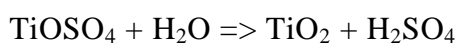
zapříčiněno rozdílem energetických páسů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii světla požadovanou k tomu, aby učinila materiál elektricky vodivým nebo-li přinutila elektrony do pohybu. Pro anatas je tato energie 3,2 eV což odpovídá UV záření o vlnové délce 388nm. U rutilu je tato energie 3,0 eV, což představuje fialové světlo vlnové délky 413 nm[7].



Obrázek 3: Rutil, Anatas, Brookite [7]

Výroba TiO₂

Vyrábí se hydrolýzou **Oxidu síranu** a **Chloridu titaničitého**



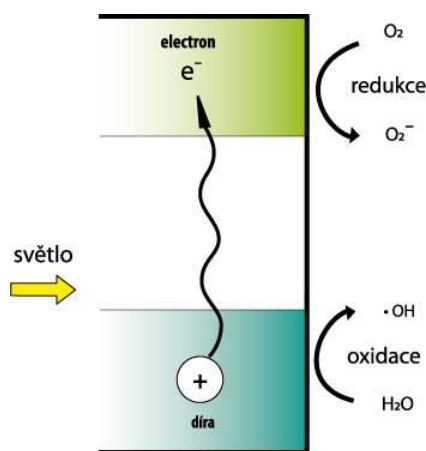
TiO₂ (Rutil a Anatas) se používají v mnoha oblastech díky jejím vlastnostem. Oblasti využití nacházejí na příklad v kosmetice, jako běloba či v potravinářství (E171). Pro TiO₂ je však zajímavé využití v oblasti fotokatalýzy.[7]

2.3 Fotokatalýza

V této části práce bude popsána fotokatalýza a její principy. Fotokatalýza proces vycházející z fotolýzy, což je přirozený rozklad látek působením světla. Tento přirozený proces je velice zdoluhavý a má malou účinnost. V procesu fotokatalýzy, je tento proces urychlen a zefektivněn pomocí katalyzátoru.

Katalyzátor je látka, která vstupuje do chemické reakce, tuto reakci katalyzátor urychluje, aniž by z ní vyšel změněn. Takovýto proces je nazýván obecně katalýzou. Rozlišuje si více druhů katalýz včetně dvou základních, homogenní a heterogenní katalýz. V katalýze homogenní jsou v procesu katalyzátor a reaktanty ve stejné fázi. V heterogenní katalýze je obvykle katalyzátor v pevné fázi, zatímco reaktanty jsou ve fázi plynné (často používán v průmyslu)[8][9].

Fotokatalýza jako proces za přítomnosti světelného záření a fotokatalyzátoru (katalyzátor reagující se světelným zářením). Je-li fotokatalyzátor ozářen světelným zářením o správné vlnové délce, spustí se specifická reakce.



Obrázek 4: Reakce katalyzátoru při ozáření o potřebné vlnové délce

Fotokatalýza a její potenciál praktického uplatnění v dnešním světě, je zkoumán po dlouhou dobu. Předmětem studií po desetiletí je fotokatalýza za použití ozařování polovodičů. Průlom a novou éru udělal Fukushima a Honda objev v roce 1972, kdy se jim podařilo fotokatalyticky, za pomoci TiO₂ elektrod, rozdělit vodu na plynný vodík a kyslík. Předchozí studie se zaměřovaly především na využití fotokatalýzy pro čištění vody od toxických látek. Především uplatnění oxidu

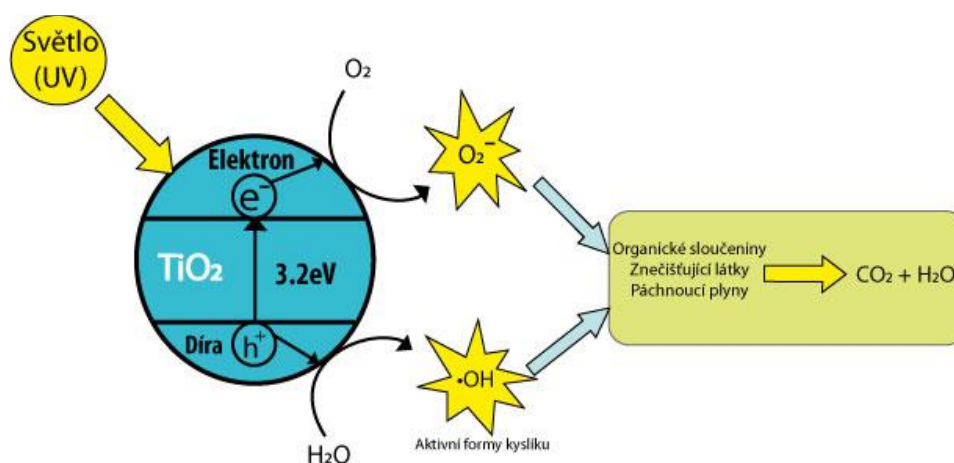
titaničitého, jako katalyzátoru, se těší velkého zájmu a snahy o praktické aplikace. Tento zájem je poháněn díky jeho zajímavým vlastnostem, mezi které s jeho použitím mohou vznikat. Jsou jimi například samočistící nebo antibakteriální vlastnosti.

2.3.1 Fotokatalýza na povrchu TiO_2

V polovodiči, jako je právě oxid titaničitý, je tzv. valenční pásmo a vodivostní pásmo. Energií získanou UV zářením dojde k přeskoku elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Ve valenčním pásmu tím vznikají díry zapříčiněné absencí elektronu[10].

V procesu reakce tak vznikají dva typy nosičů nábojů elektrony (e^-) a díry (h^+). Ty jsou ve většině, elektricky vodivých materiálech velice rychle rekombinovány. U polovodičů jakým je právě oxid titaničitý, však existují delší dobu. U oxidu titaničitého mají díry větší oxidační potenciál než je redukční potenciál elektronů. **Díry** pak reagují s vodou a vytváří hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$). Díry a hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$) jsou silná oxidační činidla. Hydroxilové radikály mohou reagovat s organickými sloučeninami a vytváří se volné radikály. Ty po reakci s molekulárním kyslíkem vytváří peroxidové radikály, které se účastní reakcí, které rozkládají organické sloučeniny na oxid uhličitý a vodu[10].

Elektrony v tomto procesu souběžně redukují se vzdušným kyslíkem a vzniká tím superoxidový radikál (O_2^-). Tento superoxid reaguje s peroxidovými radikály. Superoxid v molekulárním měřítku akceleruje oxidační proces respektive spalování[10].



Obrázek 5: Proces fotokatalýzy na povrchu TiO_2

2.3.2 Použití fotokatalýzy s TiO₂

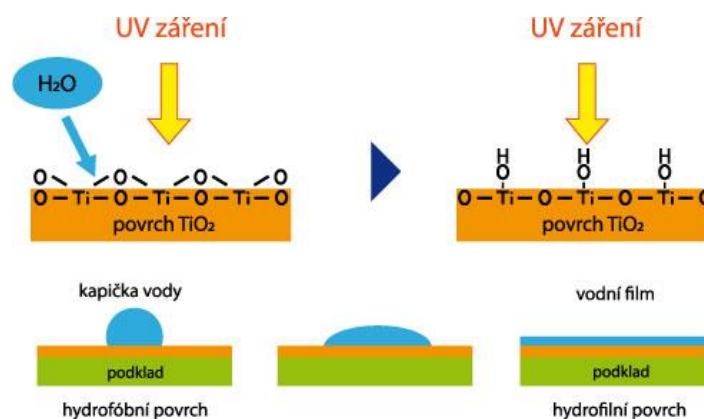
Jak již bylo řečeno, oxid titaničitý vykazuje po aktivaci světelným zářením vlastnosti a je snaha o jejich využití. Některé oblasti výzkumu fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého, jsou tak daleko, že se začínají být průmyslově aplikovány. Mezi nejrozvinutější oblasti patří:

- čištění vzduchu
- čištění vody
- samočistící efekt
- antibakteriální a dezinfekční efekt
- protirakovinný efekt[10].

2.3.2.1 Čištění vzduchu a samočistící efekt

Oxid titaničitý má při ozáření UV zářením jednu výraznou vlastnost a tou je rozkladný účinek na základě oxidačního procesu čímž je schopný rozkládat většinu organických sloučenin. To možné díky kvantové podstatě energie, která je produkována fotokatalytickou reakcí. I při nízké intenzitě UV světla tak dochází na povrchu oxidu titaničitého k reakcím, které produkují energii odpovídající tepelné energii o 30 000 °C. Povrch oxidu titaničitého však těchto teplot ve skutečnosti nedosáhne. Díky tomu, při kontaktu, organická látka okamžitě oxiduje, respektive se spálí a přemění se na CO₂ a H₂O. Tato aplikace se dá uplatnit například ve městech se znečištěným vzduchem. Zde však jsou i látky obsahující dusík nebo síru. Jejich fotodegradace způsobí usazování kyseliny dusičné a sírové na povrchu jako vedlejšího produktu. Ten však může být pak smyt například dešťovou vodou. Samočistící efekt využívá procesu oxidace[10].

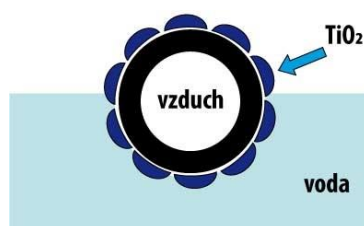
Kombinací oxidu titaničitého a příslušného aditiva je možné připravit film a tím povrch, který má až nulovou odpudivost vůči vodě respektive úhel smáčivosti povrchu a vody. Počáteční úhel smáčivosti pro vodu, upraveného povrchu, je několik desítek stupňů. Osvícením povrchu UV světlem, má voda tendenci se rozpínat a úhel smáčivosti se zmenšuje a tento stav udrží delší dobu, i když už není povrch osvětlován. Tento proces je reprodukovatelný opětovným osvětlením UV zářením. Voda je pak rozlita do tenkého filmu po celé ploše a je v podstatě průhledná. Tento princip lze aplikovat například na zrcadla jako nemlžící úpravu[10].



Obrázek 6: Superhydrofilnost TiO_2

Nečistoty pocházející z výfukových plynů, které jsou usazovány na vnějších stěnách budov, obsahují částice a také olejové látky ty mohou být smyty vodou, pokud je fasáda opatřena superhydrofilním fotokatalyzátorem, protože superhydrofilní povrch má větší afinitu k vodě nežli k oleji[10]

Na obrázku 4 je vidět jedno z možných řešení využití oxidu titaničitého pro čištění vody, které bylo vyvinuto na Texaské universitě v Austinu profesorem Hellerem a jeho výzkumnou skupinou, kdy je oxid titaničitý nanesený na duté skleněné kuličky o průměru 0,1 mm, které plavou ve vodě.



Obrázek 7: TiO_2 aplikovaný na povrch duté skleněné koule o průměru 0,1 mm plavající ve vodě

2.3.3 Metody nanášení TiO₂

Sedimentace

Způsob přípravy vrstvy oxidu titaničitého, kdy se vytvoří suspenze částic, do které se ponoří podkladový materiál, na niž částice ze suspenze sedimentují.

Sprayování

Je nanášení vrstvy fotokatalytických částic pomocí malých kapek suspenze. Ze suspenze se pak rychle odpaří kapalina a vznikne požadovaná vrstva.

Dip-coating

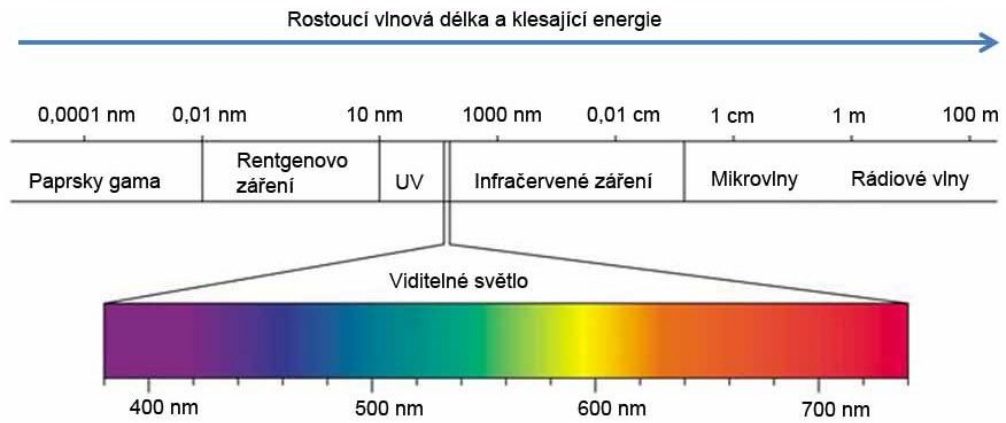
Princip metody je založen na opakované ponoření a vynoření substrátu ze suspenze fotokatalytických částic určenou rychlostí. Nános částic je pak na substrátu oboustranný[11].

Elektroforetický způsob

Tento způsob se dá použít pouze u materiálů, které jsou elektricky vodivé. Metoda spočívá v migraci částic v suspenzi, kdy částice mají náboj a vložním vnějšího potenciálu migrují k elektrodě s opačnou polaritou, kde pak náboj ztratí a zůstanou tam zachyceny. „V této metodě se používají suspenze metanolové či acetanové, aby nedocházelo k reakcím na elektrodách. Množství nanášené vrstvy je možno ovlivnit vzájemnou vzdáleností elektrod, dobou elektroforézy, koncentrací částic v suspenzi nebo velikostí vloženého potenciálu“[11].

2.4 Světelné spektrum

Světlo jak ho obvykle známe, respektive vidíme, je součástí elektromagnetického spektra, které je definováno jako vlnění a charakterizováno vlnovou délkou. Elektromagnetické spektrum se dělí na více složek o různé velikosti vlnové délky, jak je znázorněno na obrázku níže. Viditelné světlo a jeho barevné spektrum, je jen malou částí tohoto spektra a odpovídá vlnové délce od 400 nm do 700 nm.

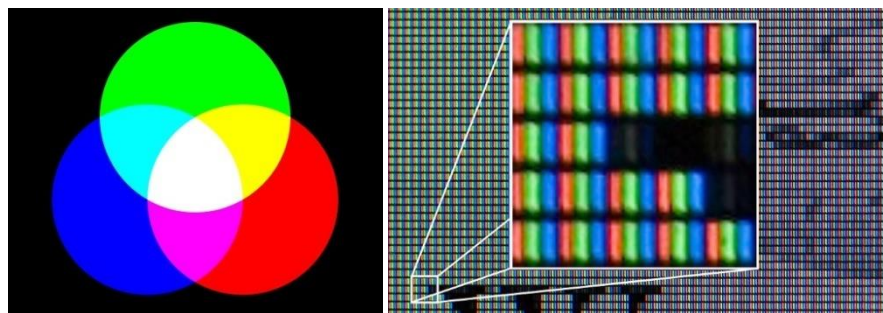


Obrázek 8: Jednotlivé složky elektromagnetického vlnění[12]

V našem případě má spuštění fotokatalýzy dvě základní podmínky. První je katalyzátor, kterým v tomto případě je oxid titaničitý a druhou podmínkou je ořážení fotokatalyzátoru ultrafialovým zářením o vlnové délce kratší než 400 nm.

2.5 Barevný model RGB

Barevný model RGB, je aditivní barevný model zobrazování barev, ve kterém je společně smícháno světlo červené, zelené a modré barvy. Tento model (způsob zobrazování barev) je používán například v LCD displejích televizích nebo počítačových monitorech. Jednotlivé barvy vznikají smícháním světel těchto tří barev o různém jasu. Každá barva je charakterizována hodnotou jasu každé ze tří komponentních barev. Hodnota jasu se udává buď v procentech, nebo podle použité barevné hloubky, jako počet bitů určených pro barevnou složku. Pro 8 bitů na složku, jsou pak hodnoty zobrazení v rozsahu 0-255. S vyšší hodnotou stoupá intenzita jasu složky. Čím větší je součet hodnot jasu složek, tím světlejší je výsledná barva. RGB hodnoty kódované ve 24 bitová hloubce mají charakteristiku třemi 8bitovými čísly 0-255 charakterizující intenzitu jednotlivých složek[13].



žlutá
(255,255,0)

zelená
(0,255,0)

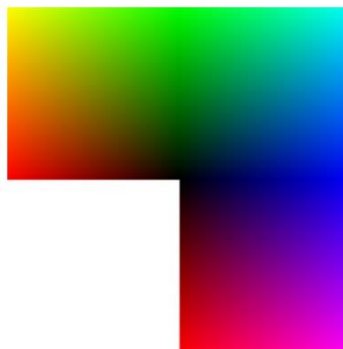
azurová
(0,255,255)

červená
(255,0,0)

modrá
(0,0,255)

červená
(255,0,0)

purpurová
(255,0,255)



Obrázek 9: Aditivní model RGB (vlevo nahoře), zobrazení pixelů na LCD displeji (vpravo nahoře), 24bitová reprezentace barev (dole)[13]

3 Experimentální část

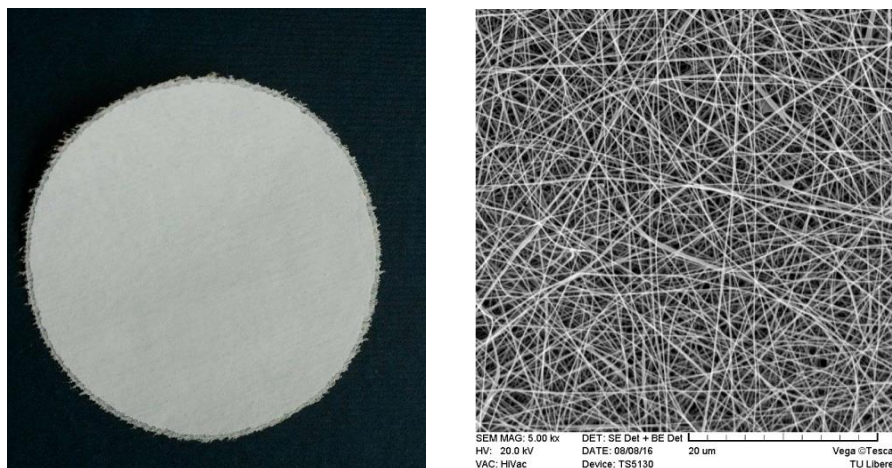
V této části práce jsou popsány charakteristiky materiálů, se kterými byly prováděny experimenty. Dále je zde popsána metoda reprodukovatelného postupu přípravy vzorků, na kterých byly experimenty prováděny.

Následně je popsán postup a metodika experimentů za použití potřebných přístrojů za účelem zkoumání samočisticích vlastností připravených vzorků a jejich závislosti na určitých faktorech. Je zde popsána metoda získávání a zpracování dat, na základě kterých bude experiment vyhodnocován.

3.1 Popis charakteristik použitých materiálů v experimentu

3.1.1 Nanovláknenné netkané textilie

Experiment je prováděn na vzorcích z netkané textilii tvořené polyamidovými nanovláknny. Plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy je 5g / m²



Obrázek 10: Vzorek z nanovláknenné polyamidové netkané textilie (vlevo), fotka nanovláknenné polyamidové netkané textilie z elektronového mikroskopu (vpravo).

3.1.2 Degussa TiO₂

AEROXIDE TiO₂ P-25, od společnosti Degussa, byl v experimentu použit jako fotokatalyzátor. P 25 je prášková směs částic anatasu a rutilu v poměru 3:1. Velikost částic se pohybuje kolem 85 nm (anatas) a 25 nm (rutil). Měrný povrch P 25 je přibližně 49 m²/g[22]



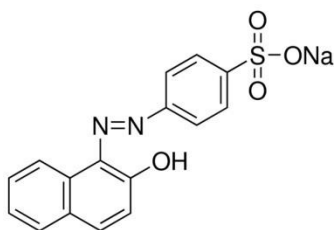
Obrázek 11: Prášek částic TiO₂Degussa

3.1.3 Orange II

Orange II sodium salt, známý také jako Acide Orange 7, je azobarvivo v podobě prášku od firmy ALDRICH chemistry. Použit byl jako modelové znečištění vzorků.

Vzorec: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

Molekulová hmotnost: 350,32 g/mol



Obrázek 12: Orange II[16]

Víno

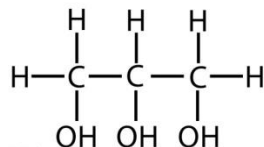
Červené víno z odrůdy “Modrý Portugal”, Maďarského výrobce KISS ÉS TÁRSAI Kft, Bylo zakoupeno v obchodním domě TESCO. Použito bylo jako běžné přírodní znečištění vzorků. Použito bylo v čisté nezředěné formě.

Koncentrovaná šťáva z borůvek

Šťáva byla získána z borůvek nasbíraných v lese na úpatí Ještědu. Byla použita jako běžné přírodní znečištění vzorků. Získaná šťáva byla zředěna destilovanou vodou v poměru 1:3.

Glycerol

Glycerol neboli glycerin $C_3H_5(OH)_3$ je bezbarvá olejovitá kapalina, dobře rozpustná ve vodě. V druhém experimentu byl použit v barvicím roztoku.



Obrázek 13: Glycerol

3.2 Použitá zařízení

Laser Marcatex Flexi 150

Laser Marcatex Flexi 150, byl použit pro přesné a šetrné vyříznutí vzorků.

Technické specifikace: Průměrný výstupní výkon 150 W
Špičkový výstupní výkon 230 W
Pracovní frekvence 50/60 Hz
Vlnová délka laserového paprsku 10,6 μm
polarizace lineární
čas aktivace/deaktivace impulsů: $<45\mu\text{s}$



Obrázek 14: Laser Marcatex Flexi 150

Analytické váhy KERN 770

Analytické váhy KERN 770, s přesností odměření na deseti tisíciny (od minima 0,0001g do maxima 220g), byly použity pro navážení stanoveného množství chemikálií a pro vážení vzorků.



Obrázek 15: Analytické váhy KERN 770

Ultrazvukový homogenizátor BANDELIN

Ultrazvukový homogenizátor, firmy BANDELIN, typ Sonoplus HD 3200, byl použit pro rozbití a rozptýlení shluků částic TiO₂ a homogenizaci disperze.



Obrázek 16: Ultrazvukový homogenizátor BANDELIN, Sonoplus HD 3200

Filtrační zařízení

Pro nanesení částic TiO_2 ze suspenze na vzorek, byl použit filtrační systém, kde do filtračního zařízení byl upnut vzorek jako filtr.



Obrázek 17: Filtrační zařízení.

Indukční varná deska Alaska IC 1800

Indukční varná deska, Alaska IC 1800 (o výkonu 1800W), byla použita pro modifikaci prostředí uvnitř reaktoru v průběhu pokusů.



Obrázek 18: Indukční varná deska Alaska IC 1800

Box se zdrojem UV záření

V nerezovém boxu s umístěným zdrojem UV záření, bylo provedeno ozařování vzorků v reaktoru. Instalovaný zdroj UV záření, od firmy OSRAM, vysokotlaká výbojka ULTRAMED 400, o příkonu 400Wattů, s vysokou intenzitou UVA záření(88W) a menším množstvím UVB zářením (8W)



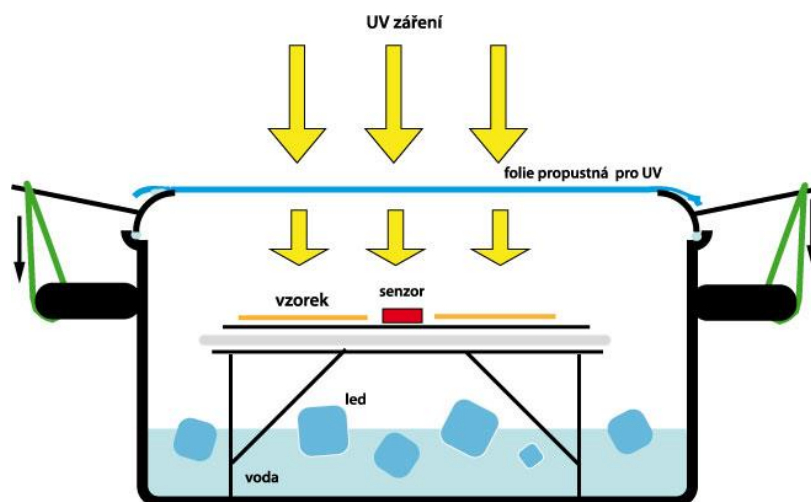
Obrázek 19: Box se zdrojem UV záření

Reaktor

Reaktor byl vyvinut ze smaltovaného hrnce pro potřeby experimentu, pro průhledné víko byla použita polyesterová folie propustná pro UV záření. Propustnost pro UV záření byla testována na spektrofotometru.



Obrázek 20: Reaktor



Obrázek 21: Schéma reaktoru

USB Sensor Stick-SHTC1

USB Sensor Stick, se senzorem SHTC1, pro měření relativní vlhkosti a teploty (s rozsahem měření teploty od -30°C do 100°C , s přesností $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ a rozsahem měření relativní vlhkosti od 0% do 100%, s přesností $\pm 3\%$), byl použit pro měření relativní vlhkosti a teploty uvnitř reaktoru. Propojení s počítačem a zpracování dat zajišťoval softwarový program USB RS485 Sensor Viewer.



Obrázek 22: USB Sensor Stick-SHTC1

HP Scanjet 4850 Photo Scanner

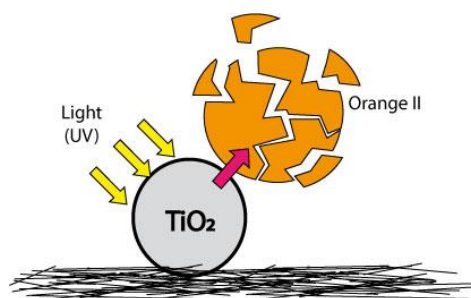
HP Scanjet 4850 Photo Scanner, společnosti Hewlett Packard, s rozlišením 4800 x 9600 dpi a barevnou hloubkou 48bit, byl použit pro skenování vzorků před ozářováním a po ozáření, pro získání obrazových dat.



Obrázek 23: HP Scanjet4850PhotoScanner

3.3 Definice experimentu

V experimentu jsou zkoumány samočisticí vlastnosti nanovlákných vzorků s obsahem TiO_2 a vliv vlhkosti a teploty na samočisticí efekt. Pro modelové znečištění bylo zvoleno barvivo Orange II. Vzorky byly obarveny roztokem barviva mechanickým sprejovým aplikátorem. Vzorky byly následně v reaktoru vystaveny UV zářením dobu 1 hodiny. Při dopadu UV záření na povrch TiO_2 na vzorcích, dochází k fotokatalytické reakci a rozkladu organických látek, v tomto případě k rozkladu barviva, a tedy k samočistění.



Obrázek 24: Rozklad barviva

V reaktoru byl umístěn senzor, který měřil relativní vlhkost a teplotu prostředí uvnitř reaktoru v blízkosti vzorků. Míra samočisticího efektu byla po ozáření vzorků stanovena na základě analýzy barevných změn vzorků.

3.4 Příprava vzorků

vyříznutí

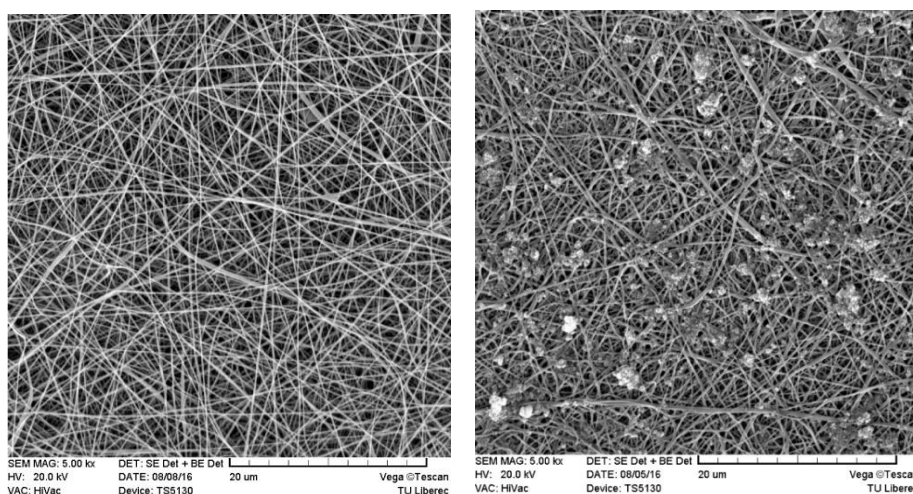
Modelové kruhové vzorky, používané v experimentu, byly o definované velikosti charakterizované průměrem 50 mm. Vzorky byly vyříznuty laserem pro minimalizaci mechanického poškození.

Nános TiO_2

Pro modifikaci vzorků pomocí TiO_2 byla použita suspenze destilované vody a částic TiO_2 (Degussa). Koncentrace částic TiO_2 v suspenzi bylo stanovena na 0,01g/l. Prach částic TiO_2 byl navážen na laboratorních vahách a následně smíchán s destilovanou vodou. Vzniklá suspenze byla důkladně promíchána a vložena do ultrazvukového homogenizátoru, po dobu 1 minuty s nastavením na 50% výkon. Tímto

způsobem byla zajištěna homogenita suspenze rozbitím velkých shluků částic a jejich rozptýlením.

Vzniklá suspenze pak sloužila k rovnoměrnému nanesení částic TiO_2 na povrch vzorků způsobem filtrace. Nanesení částic na vzorek bylo provedeno na filtračním zařízení (viz. Obrázek 17). Jako filtr zde sloužil samotný vzorek, který byl upnut v zařízení a skrz který bylo podtlakem profiltrováno stanovené množství suspenze. Vzorky s nánosem TiO_2 byly sušeny v sušárně při $50\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut.



Obrázek 25: Obrázky vzorků z elektronového mikroskopu, vzorek bez TiO_2 (vlevo), vzorek s TiO_2 o plošné koncentraci $0,14\text{ g/m}^2$

Pro účely experimentu byly vytvořeny vzorky se třemi plošnými koncentracemi TiO_2 . Plošná koncentrace TiO_2 na vzorku, byla vypočítána na základě množství TiO_2 profiltrovaného množství suspenze a filtrační plochou. Výsledné koncentrace na vzorcích pak byly $0,14$; $0,07$; $0,02\text{ g/m}^2$.

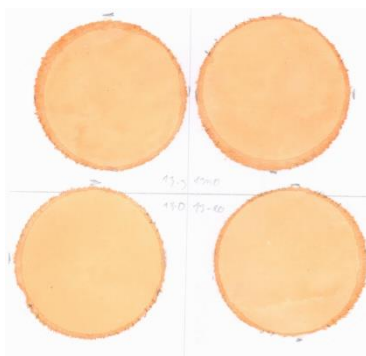
Modelové znečištění vzorků

Pro modelová znečištění vzorků bylo zvoleno barvivo Orange II. Koncentrace barvicího roztoku byla stanovena na 1 g/l , a výsledná koncentrace barviva na vzorku je $0,1\text{ g/m}^2$. Pro barvení vzorků byla hledána jednoduchá reprodukovatelná metoda. Pro tento účel byl zvolen mechanický sprejový aplikátor, který má rovnoměrnou plochu nástřiku. Bylo provedeno určité množství cvičného barvení vzorků, pro zvládnutí reprodukovatelného postupu a výsledku barvení (stejný počet nástřiků ze stejné vzdálenosti). Stejným způsobem pak byly barveny všechny připravené vzorky s TiO_2

a dále pak také určitý počet bez TiO₂ jako slepé vzorky. Nabarvené vzorky byly sušeny v sušárně při 50°C po dobu 15 minut.

Vzorková sada

Z připravených vzorků byla tvořena pro každý experiment vzorková sada. Na vzorník, v podobě papíru o definované velikosti, byly přidělané čtyři různé vzorky (vzorek s koncentrací TiO₂ 0,14; 0,07; 0,02 g/m² a slepý vzorek bez TiO₂). Jednotlivé vzorky byly k nosnému papíru přichyceny po obvodu vzorku, v místech kde nebyl nános TiO₂, oboustrannou lepicí páskou a lepidlem.



Obrázek 26: Vzorková sada

Po celou dobu přípravy vzorků musela být zvýšená opatrnost při jejich manipulaci, aby nebyl oděrem poškozen samotný vzorek nebo z nich nebyl sedřen nános TiO₂.

3.5 Postup experimentu

Vzorková sada, se čtyřmi vzorky s různými koncentracemi TiO₂ byla naskenována na skeneru ve stanoveném nastavení. Po naskenování byla sada připevněna na nosnou destičku, která byla umístěna na stojan v reaktoru. Skrz otvor ve stěně reaktoru byl protažen kabel od senzoru, který byl zapojen do USB portu v počítači. Otvor byl následně hermeticky utěsněn. Senzor byl umístěn do středu papíru vzorkové sady, aby bylo zajištěno snímání údajů o vlhkosti a teplotě prostředí, ve stejné vzdálenosti od zdroje UV záření, ve které jsou umístěny vzorky. Senzor a kabel byly odstíněny, aby se předešlo jejich poškození vlivem UV záření (senzor byl zaryt filtračním papírem). Reaktor byl pak uzavřen přiložením průhledného víka, skrz

kterémohlo pronikat UV záření do reaktoru. Víko bylo těsně přitlačeno k tělu reaktoru gumičkami, které spojovaly držáky těla reaktoru a víka.

Reaktor byl umístěn v boxu se zdrojem UV záření vždy ve stejné vzdálenosti od zdroje. Podle potřeby modifikace prostředí uvnitř reaktoru, byl reaktor umístěn na indukčním vařiči nebo v chladicí aparatuře.

Po umístění vzorků a uzavření reaktoru, byly spuštěny větráky chlazení UV záření a následně byl zapojen do elektřiny, a tím zpuštěn, zdroj UV záření. Po dobu 1 hodiny byly vzorky ozařovány a senzorem snímány, každou 1 vteřinu údaje o relativní vlhkosti a teplotě prostředí v okolí vzorků.

Po 1 hodině ozařování a snímání údajů senzorem, byl zdroj UV záření vypnut. Vzorky byly vyjmuty z reaktoru a podruhé skenovány skenerem za stejného nastavení jako při prvním skenování. První i druhý naskenovaný obraz byly podrobeny analýze obrazových bodů a vzájemně porovnány.

Modifikace prostředí v reaktoru

Pro účel sledování vlivu vlhkosti a teploty na samočisticí efekt vzorků, bylo potřeba zajistit škálu měření (jednotlivé experimentální pokusy) s různými vlhkostmi a teplotami uvnitř reaktoru v průběhu ozařování. Tato nutnost se ukázala jako problematická, vzhledem ke zdroji UV záření, který výrazně ovlivňoval charakter prostředí uvnitř reaktoru. UV záření samo o sobě zvyšovalo teplotu v reaktoru, ale především snižovalo relativní vlhkost prostředí a znemožňovalo konstantní hodnoty těchto měřených veličin. Fakt, že fotokatalytická reakce probíhá pouze při ozáření TiO_2 UV zářením, nám otevřel cestu k hledání způsobů, jak charakter prostředí uvnitř reaktoru ovlivňovat a měnit tak, jak je potřeba.

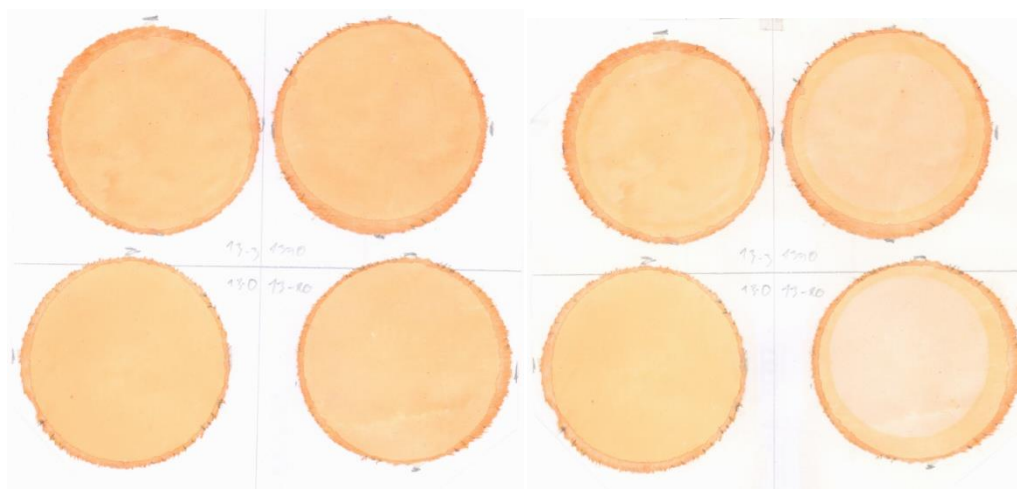
Pro dosažení různých charakteristik prostředí, bylo zapotřebí individuálního přístupu u každého pokusu. Prostor pod stojanem v reaktoru, umožňoval větší či menší manipulace s vlhkostí. Do tohoto prostoru byla nejčastěji nalitá voda, měla za úkol zvýšit vlhkost uvnitř reaktoru. Pro dosažení vyšší vlhkosti byla použita vlhká viskóza v podobě stříže pro dosažení větší výparné plochy. Pro dosažení vysokých hodnot vlhkosti pak byla do reaktoru nalita horká voda. U některých pokusů, pro dosažení maximální vlhkosti byla voda v reaktoru v průběhu ozařování přihřívána indukčním vařičem v určitých intervalech.

Pro snižování teploty, která se zvyšovala díky UV záření, bylo použito zakrytí celého reaktoru odstíněným kartonem, po snížení teploty a zvýšení vlhkosti byl opět karton odstraněn a ozařování pokračovalo. Pro docílení co největší možné vlhkosti za co nejnižší možné teploty, byla do reaktoru nalita studená voda. Pro větší účinek bylo použito chlazení v podobě velké nádoby naplněné studenou vodou, do které byl z větší části reaktor ponořen. Pro maximální účinek byl do vody v reaktoru i do vody v chladicí nádobě nasypán led. U některých pokusů byly tyto nástroje po modifikaci prostředí kombinovány.

Těmito způsoby modifikace, byly prováděny pokusy v různých prostředích charakterizovaných od nejvyšších dosažených hodnot až po nejnižší.

Získání a analýza obrazových dat (kvantifikace samočisticího efektu)

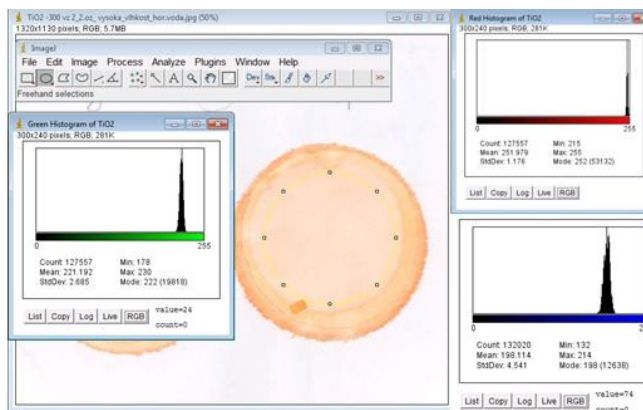
Získání odrazových dat pro analýzu a vyhodnocení míry odbarvení vzorků bylo provedeno pomocí skenování vzorků před ozářením a po ozáření. Skenování bylo provedeno na skeneru (viz. Použité přístroje) vždy o stejném nastavení kvality obrazu (formát: JPEG; rozlišení: 300 dpi; jas: -300).



Obrázek 27: Naskenovaný obrázek vzorkové sady před ozářením (vlevo) a po ozáření (vpravo).

Získané obrazové soubory byly podrobeny obrazové analýze v programu ImageJ 1.50i. Byla vybrána **vždy stejná velikost** (počet obrazových bodů) části obrazu vzorku, na kterém byla provedena analýza obrazových bodů (vybíraná část obrazových bodů byla vždy uvnitř plochy vzorku s obsahem TiO₂). Ve vybrané oblasti obrazových bodů

byly sledovány průměrné hodnoty jas jednotlivých složek barevného modelu RGB (Red, Green, Blue) nabývající hodnot 0-255 (viz. Tabulka 1).



Obrázek 28: Analýza obrazových dat v programu ImageJ

Porovnávají jsou hodnoty jasů jednotlivých složek RGB jednotlivých vzorků, před ozáření a po ozáření, výsledné velikosti změn hodnot jasů jednotlivých složek RGB jsou pak sledovány. Podle získaných dat v přípravném experimentu, byla složka Blue vždy s nejvyšší hodnotou velikosti změny. Pro nejvyšší citlivost pro změnu tedy byla velikost změny hodnot složky Blue, stanovena jako ukazatel rychlosti samočisticího efektu vzorků vztahem: **Rychlost samočisticího efektu = Blue₁ – Blue₀** (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Velikost průměrné hodnoty jednotlivých složek RGB 2. ozářovacího pokusu u vzorku 1 přípravného experimentu

RGB složky (Vzorek 1 2. ozáření)	Hodnoty před ozáření	Hodnoty po ozáření	Velikost změny
Red	251,88	251,96	0,08
Green	206,86	215,98	9,12
Blue	153,73	185,17	31,44

3.6 Přípravný experiment

Cílem tohoto experimentu je předběžné ověření samočisticího účinku vzorků s obsahem TiO₂, stanovení způsobu kvantifikace samočisticího efektu a k získávání

zkušeností z manipulace s materiály a používaných zařízení. Byly zde sledovány změny prostředí v reaktoru a prováděny experimenty s jeho nastavením a modifikováním. V neposlední řadě byly získávány zkušenosti měření prostředí v reaktoru.

V přípravném experimentu byly používány 4 slepé vzorky bez TiO_2 a 4 vzorky s plošnou koncentrací TiO_2 $0,14 \text{ g/m}^2$. Tyto vzorky byly ozařovány v reaktoru UV lampou po dobu 1 hodiny, za různých podmínek, kterých bylo docíleno různými způsoby. Vzorky byly ozařovány opakovaně (vzorek 1 byl ozářen 3x, vzorky 2, 3 a 4 byly ozářeny 2x) za různých podmínek. Po každém ozáření (1 hodina) byly vzorky analyzovány na změnu jasu složek RGB, ale nebyly vzájemně porovnávány.

3.6.1 Výsledky experimentu

Tabulka 2: Ukázka 4 různých způsobů nastavení prostředí uvnitř reaktoru po dobu ozařování.

Měřené charakteristiky	Voda v reaktoru		Vařící voda v reaktoru		Zvýšení vlhkosti zvýšením odparové plochy vody		Za suchého stavu reaktoru	
	Průměrná relativní vlhkost [%]	Průměrná teplota [°C]	Průměrná relativní vlhkost [%]	Průměrná teplota [°C]	Průměrná relativní vlhkost [%]	Průměrná teplota [°C]	Průměrná relativní vlhkost [%]	Průměrná teplota [°C]
Průměrná hodnota	34,30	47,68	53,78	75,43	42,23	59,84	12,71	62,36
Směrodatná odchylka	4,51	11,98	18,63	7,63	13,32	15,63	3,21	17,79

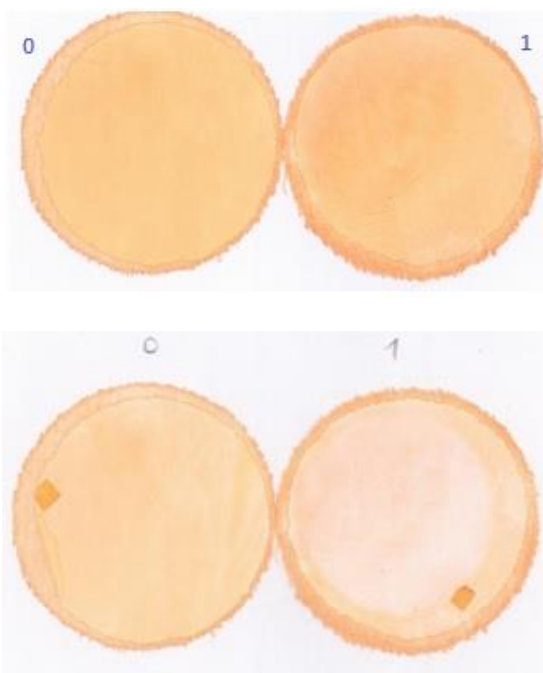
V tabulce 2 jsou uvedeny 4 způsoby nastavení prostředí uvnitř reaktoru po dobu ozařování a výsledné naměřené hodnoty.

Voda v reaktoru: Do reaktoru byla nalita voda (o teplotě 21°C) před jeho uzavřením.

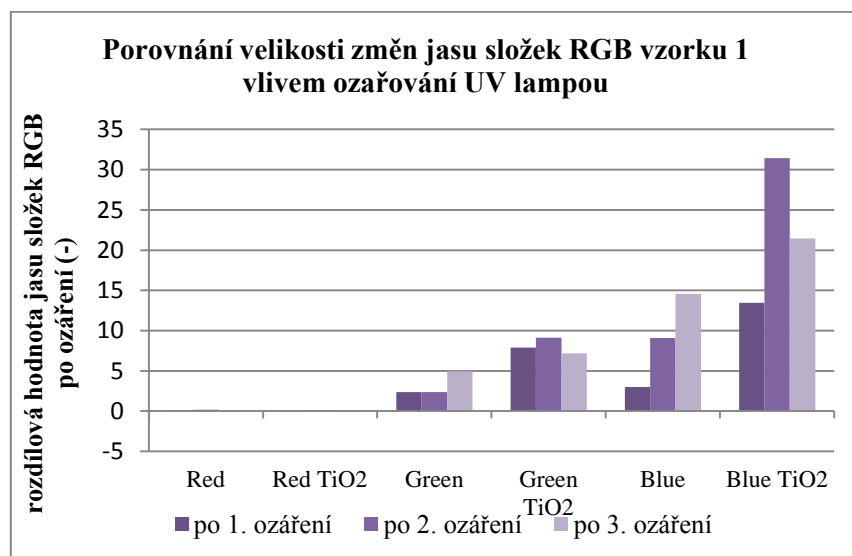
Vařící voda v reaktoru: Do reaktoru byla nalita voda převařená ve varné konvici.

Zvýšení vlhkosti zvýšením odparové plochy: pro zvýšení odparové plochy byla použita namočená stříž viskózy.

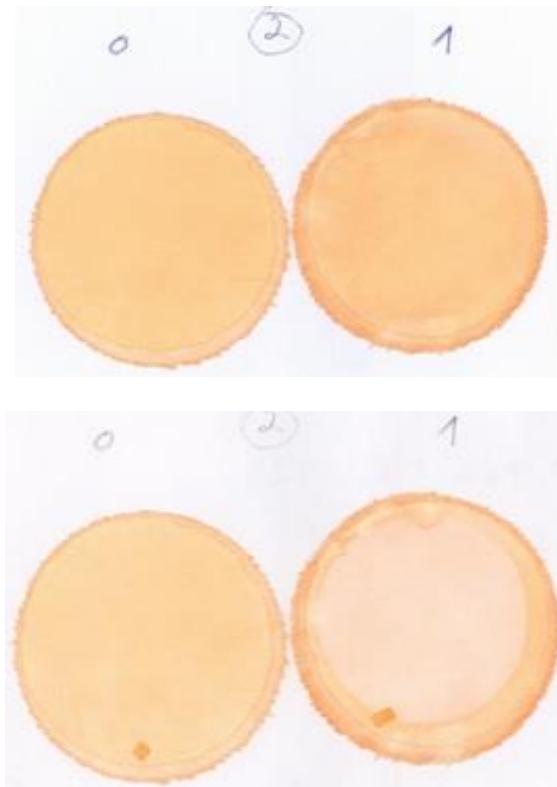
Za suchého stavu reaktoru: Prostředí v reaktoru bylo bílého bez zásahu.



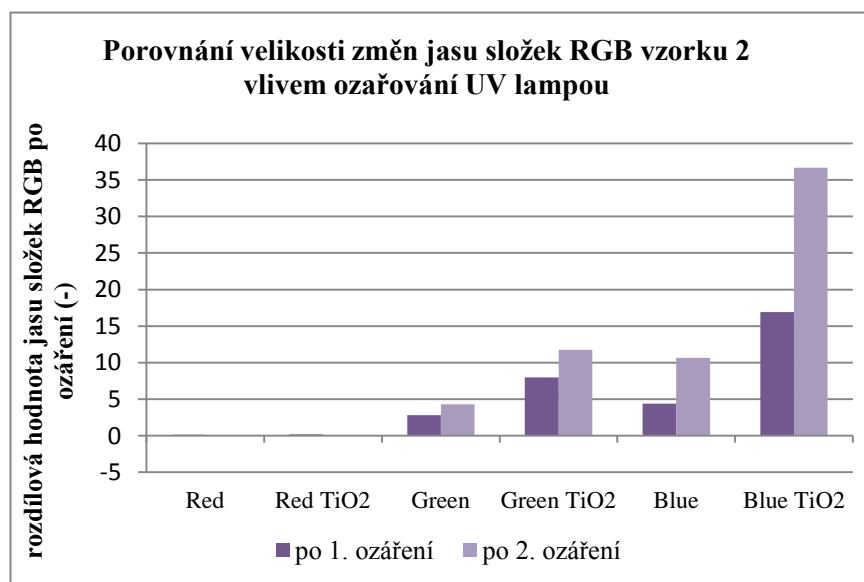
Obrázek 29: Vzorek 1 před ozářením UV lampou (nahore) a po 3. ozáření UV lampou (dole)



Graf 1: Porovnání změny jasu složek RGB vlivem ozařování vzorku 1 UV lampou



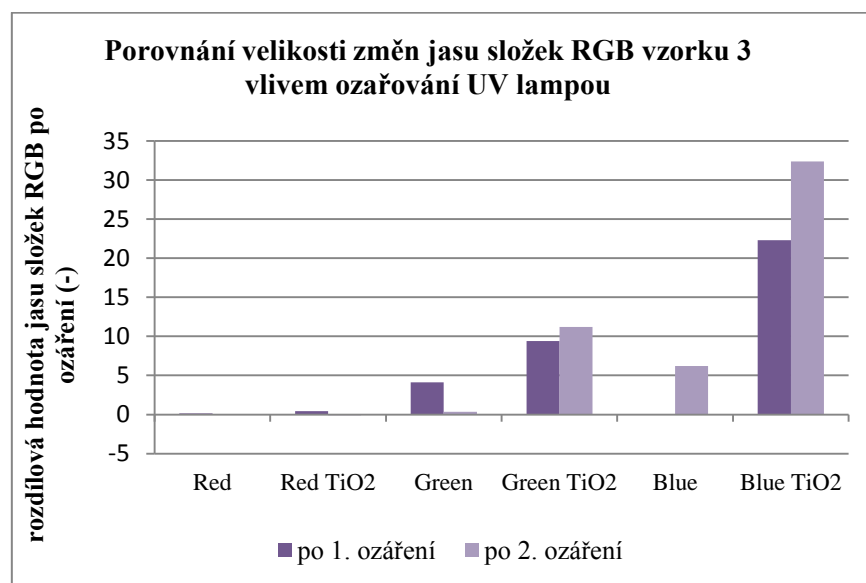
Obrázek 30: Vzorek 2 před ozářením UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)



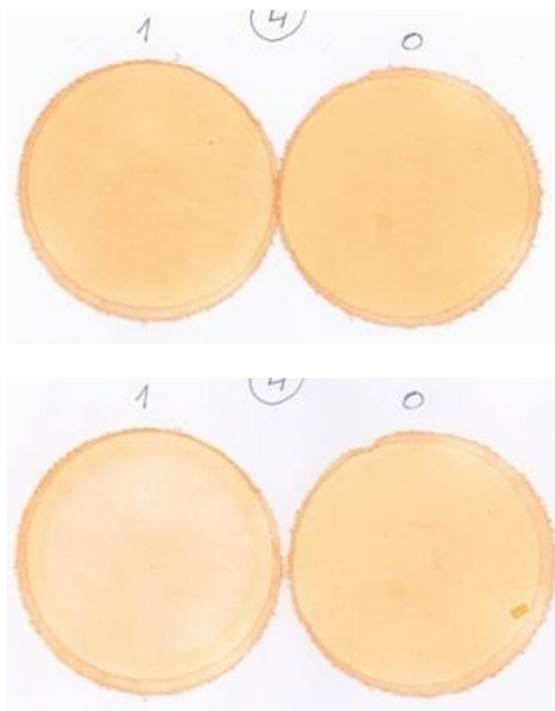
Graf 2: Porovnání změny jasu složek RGB vlivem ozařování vzorku 2 UV lampou



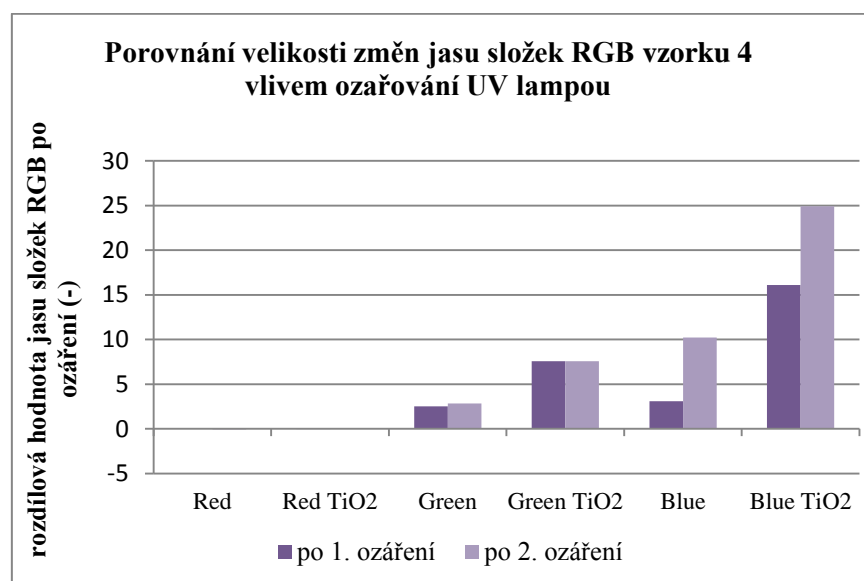
Obrázek 31: Vzorek 3 před ozářením UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)



Graf 3: Porovnání změny jasu složek RGB vlivem ozařování vzorku 3 UV lampou



Obrázek32: Vzorek 4 před ozářením UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)



Graf 4: Porovnání změny jasu složek RGB vlivem ozáření vzorku 4 UV lampou

Podle brázků 28 - 31 je možné pozorovat zřetelný samočisticí efekt. Z dat které jsou zaneseny v grafech 1-4 je vidět, že složka Blue je nejcitlivější na změnu hodnoty jasu vlivem UV záření. Na základě tohoto zjištění, se dále v experimentech sledovala pouze složka Blue. Velikost změny složky Blue byla stanovena jako parametr rychlosti (velikosti) samočisticího efektu vzorků.

na základě způsobů nastavení a naměřených hodnot charakteristik prostředí v reaktoru (viz tabulka 2), byly získány zkušenosti v nastavování prostředí v reaktoru pro další experimenty.

3.6.2 Vyhodnocení experimentu

na základě způsobů nastavení a naměřených hodnot charakteristik prostředí v reaktoru (viz tabulka 2), byly získány zkušenosti v nastavování prostředí v reaktoru pro další experimenty. Sledováním průběhu ozařování, byly také získány zkušenosti o vlivu UV lampy na prostředí v reaktoru. Zkušenosti z manipulací s přístroji, vzorky způsoby měření, byly použity pro vývoj a konstrukci nového reaktoru, ve kterém byly prováděny další experimenty (viz Obrázek 20).

Na základě dat získaných analýzou obrazových bodů a jejich porovnání, byl stanoven způsob kvantifikace samočisticího efektu. Pro kvantifikaci byla jako parametr stanovena velikost změny hodnot jasu složky Blue modelu RGB.

3.7 Hlavní experiment

3.7.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu je příprava a ověření samočisticích vlastností vzorků s obsahem TiO₂ a sledování vlivu vlhkosti a teploty na samočisticí efekt

3.7.2 Systéma struktura

experimentu jsou stanoveny na základě výsledků a zkušeností z přípravného experimentu.

Experiment byl prováděn na principu ozařování vzorků UV zářením v uzavřeném reaktoru, kde se pomocí senzoru snímala relativní vlhkost a teplota prostředí v reaktoru v těsné blízkosti vzorků.

Bylo provedeno 16 experimentů, které reprezentovali vzestupný v rozsah, od nejmenších hodnot měřených charakteristik prostředí v reaktoru, dosažených řízeným nastavením, až po maximálním dosažené hodnoty.

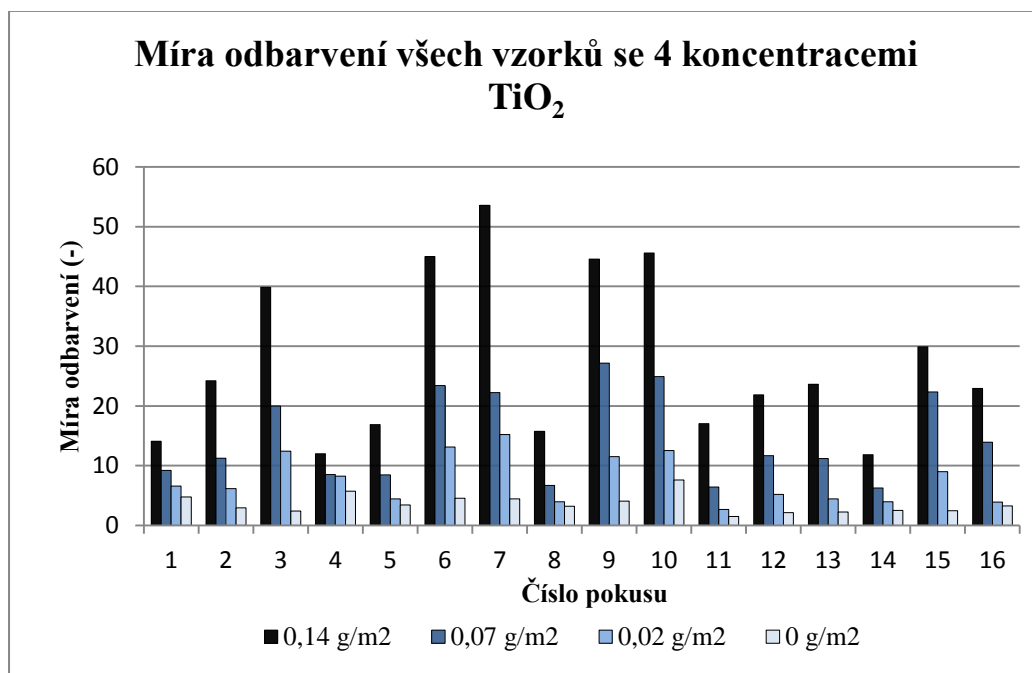
Pro experiment byly vytvořeny vzorkové sady, které byly umístěny vždy na stejné místo v reaktoru a ozařovány UV zářením, po dobu 1 hodiny. Jedna sada vzorků obsahovala 4 kusy vzorků, z nichž každý byl opatřen jinou koncentrací TiO₂ (0; 0,02; 0,07; 0,14 g/m²) a následně obarven roztokem barviva Orange II.

Vzorková sada byla, před ozáření a po ozáření, naskenována skenerem. Výsledné obrázky byly podrobeny analýze obrazových dat v programu ImageJ. Sledovány byly změny velikosti průměrné hodnoty jasu složky Blue modelu RGB, jako parametr rychlosti (velikosti) samočisticího efektu.

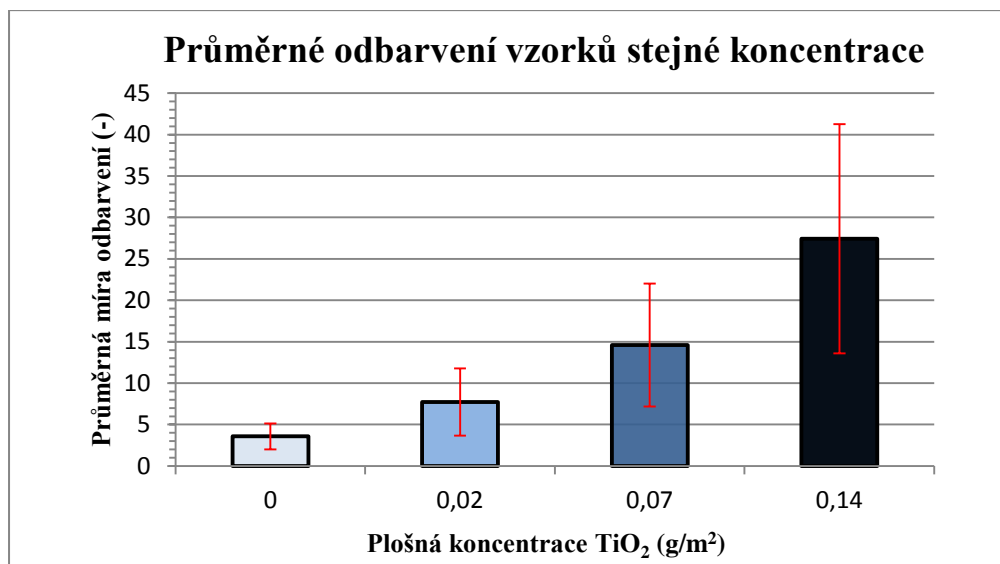
3.7.3 Výsledky experimentu

Tabulka 3: Výsledky naměřené v pokusech

Číslo pokusu (-)	Teplota průměr °C	Teplota smd. odchylka °C	Relativní vlhkost průměr %	Relativní vlhkost smd. odchylka %	Odbarvení vzorků s TiO ₂ 0,14 g/m ² (-)	Odbarvení vzorků s TiO ₂ 0,07 g/m ² (-)	Odbarvení vzorků s TiO ₂ 0,02 g/m ² (-)	Odbarvení vzorků s TiO ₂ 0 g/m ² (-)
1	64,17	12,06	25,45	12,66	14,07	9,22	6,57	4,75
2	72,24	7,73	31,25	12,43	24,21	11,26	6,18	2,93
3	89,91	10,14	61,46	14,16	39,85	19,97	12,40	2,39
4	93,81	9,91	12,46	6,78	12,00	8,49	8,27	5,72
5	71,09	8,21	29,98	7,95	16,85	8,47	4,45	3,42
6	85,91	5,91	49,83	10,40	45,00	23,39	13,15	4,53
7	82,75	7,55	58,43	12,09	53,60	22,21	15,19	4,44
8	49,96	6,50	30,23	8,64	15,77	6,71	3,95	3,22
9	77,00	2,93	49,26	15,03	44,55	27,15	11,53	4,05
10	85,75	4,11	43,43	13,80	45,61	24,89	12,53	7,60
11	49,51	7,77	33,30	9,75	17,04	6,41	2,70	1,49
12	67,00	9,54	27,48	8,88	21,85	11,67	5,21	2,12
13	49,86	8,00	35,88	10,59	23,64	11,19	4,44	2,27
14	48,61	7,50	27,19	9,75	11,84	6,27	3,95	2,51
15	50,88	7,51	38,49	9,06	29,91	22,35	8,98	2,45
16	47,40	5,89	23,10	7,83	22,92	13,94	3,93	3,29



Graf 5: Porovnání míry odbarvení jednotlivých vzorků v každém pokusu.



Graf 6: Průměrné odbarvení všech vzorků (v pokusech 1 až 16) s nánosy TiO₂ o jednotlivých plošných koncentracích.

Výsledky vyobrazené v grafu 5 a 6 potvrzují teorii o fotokatalytické reakci TiO₂, která má za důsledek samočistící efekt vzorků. Se zvyšující se plošnou koncentrací TiO₂ na vzorcích, stoupá míra jejich odbarvení. Na vzorcích bez TiO₂ dochází také k odbarvení. Toto odbarvení je důsledkem přirozené oxidace barviva.

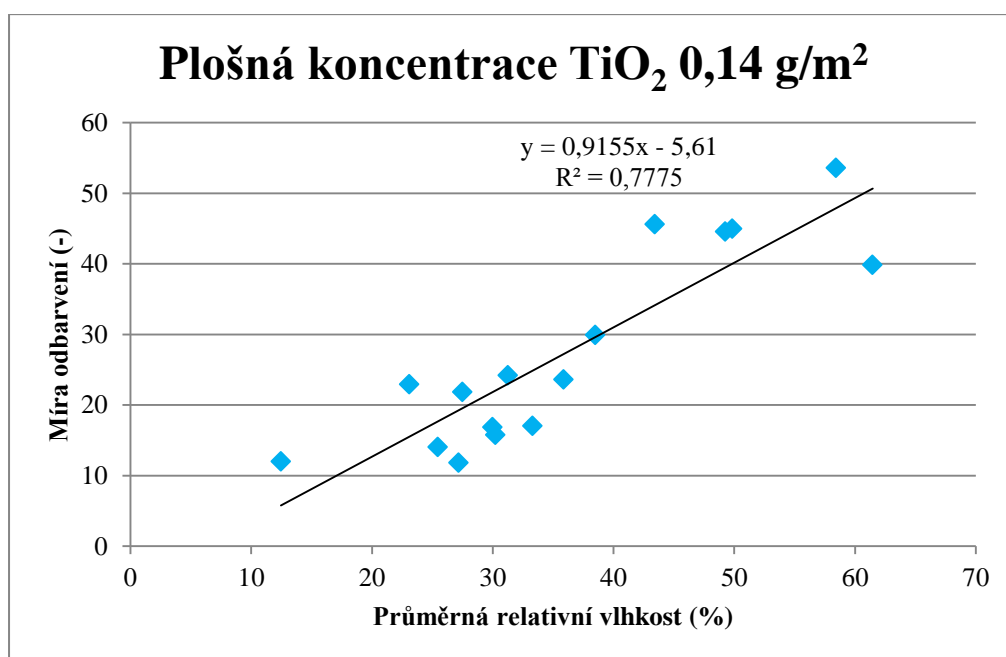
Variabilita míry odbarvení jednotlivých pokusů je dána rozdílnými podmínkami, charakterizující prostředí během jednotlivých pokusů.

Graf 6 ukazuje průměrnou míru odbarvení všech vzorků se stejnou plošnou koncentrací TiO₂.

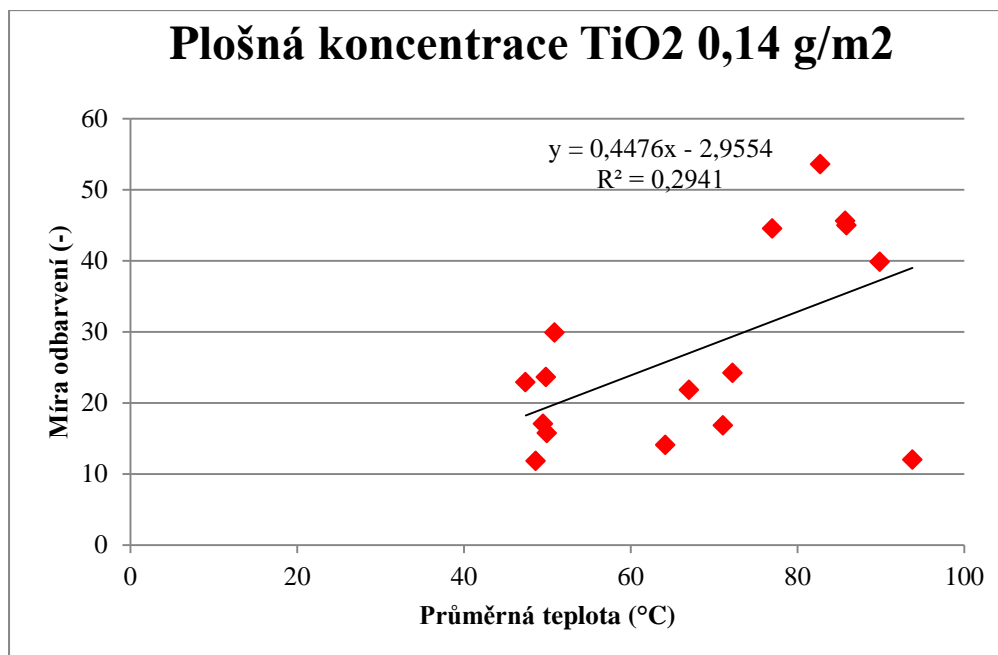
V následujících grafech 7-14 jsou vyobrazeny míry odbarvení jednotlivých vzorků v závislosti na velikosti průměrné relativní vlhkosti a průměrné teploty, charakterizující podmínky prostředí, ve kterých probíhaly jednotlivé pokusy. V grafech jsou zaneseny tyto závislosti pro vzorky s nánosy TiO_2 o čtyřech plošných koncentracích (0,14; 0,07; 0,02 a 0 g/m^2).

Funkcí =CORREL() nebo odmocninou koeficientu determinace R^2 byl odvozen korelační koeficient, který sloužil jako měřítko závislosti. $R=1$ značí kladnou korelaci a funkční závislost, $R=-1$ vypovídá o záporné korelaci a funkční závislosti a $R=0$ značí nekorelaci a žádný lineární vztah.

$$\sqrt{R^2} = R$$

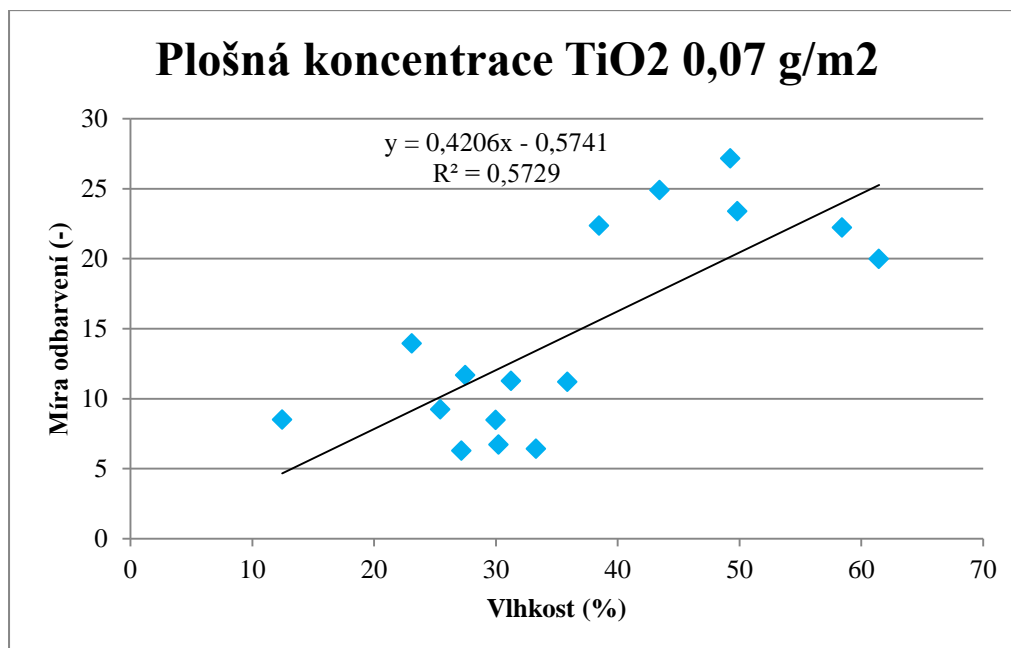


Graf 7: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO_2 o plošné koncentraci 0,14 g/m^2 v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

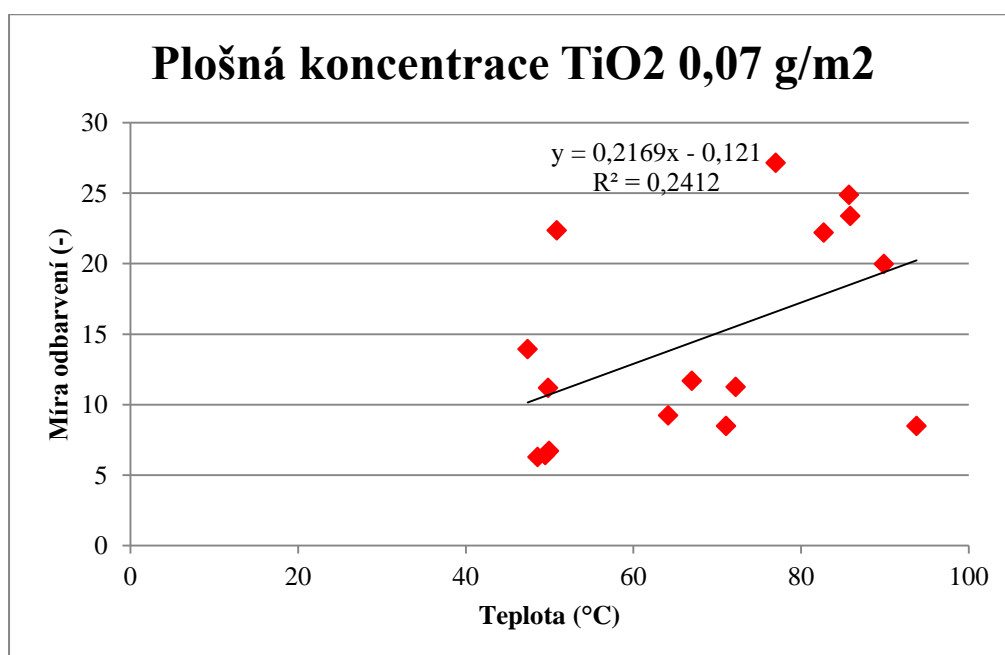


Graf 8: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,14g/m² v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

V grafu 7 a 8 jsou vyobrazeny závislosti odbarvení na průměrné relativní vlhkosti a teplotě u vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,14 g/m². Korelační koeficient v případě závislosti na vlhkosti udává $R=0,8817$, v případě závislosti na teplotě je pak korelační koeficient $R=0,5423$. Z hodnot korelačních koeficientů, lze říci, že v tomto případě je míra lineární závislosti větší u průměrné relativní vlhkosti.



Graf 9: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,07g/m² v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

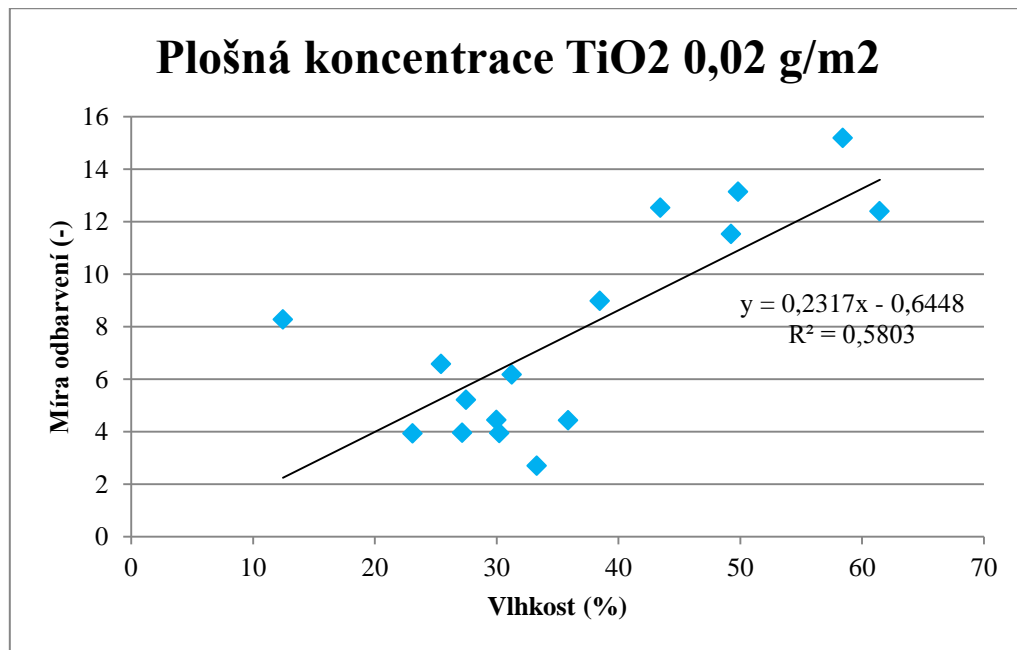


Graf 10: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,07g/m² v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

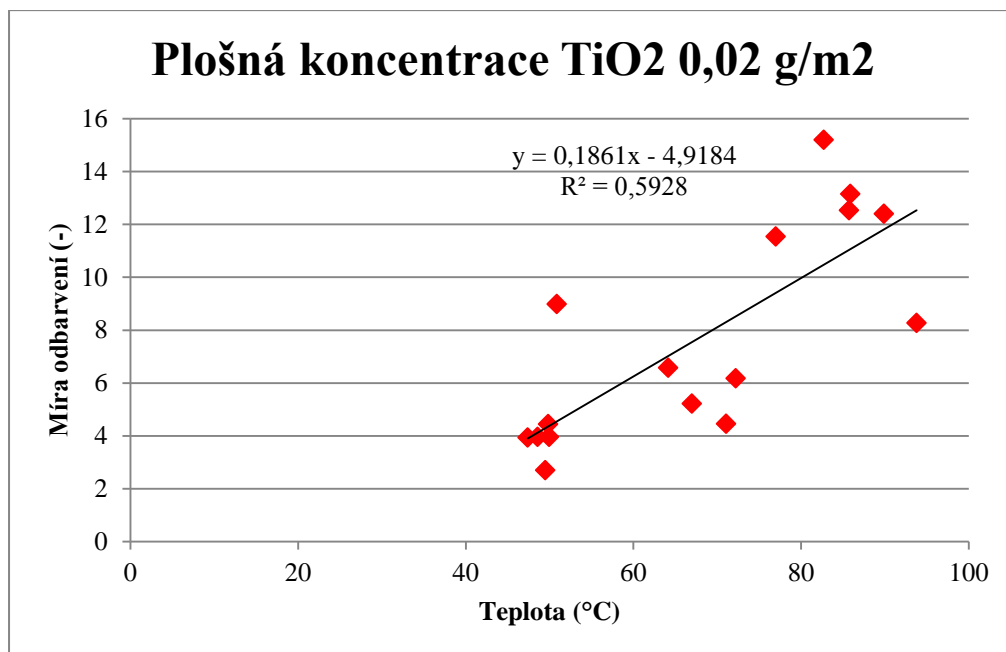
V grafech 9 a 10 jsou vyobrazeny závislosti odbarvení na průměrné relativní vlhkosti a teplotě u vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,07 g/m². Korelační koeficienty jsou zde nižší než u grafů pro vzorky s 0,14g/m². V případě závislosti na

vlhkosti udává $R=0,7569$, v případě závislosti na teplotě je pak korelační koeficient $R=0,4911$.

Korelační koeficient je zde, stejně jako v případě grafu 7 a 8, vyšší u závislosti na relativní vlhkosti, rozdíl mezi nimi je však nižší.

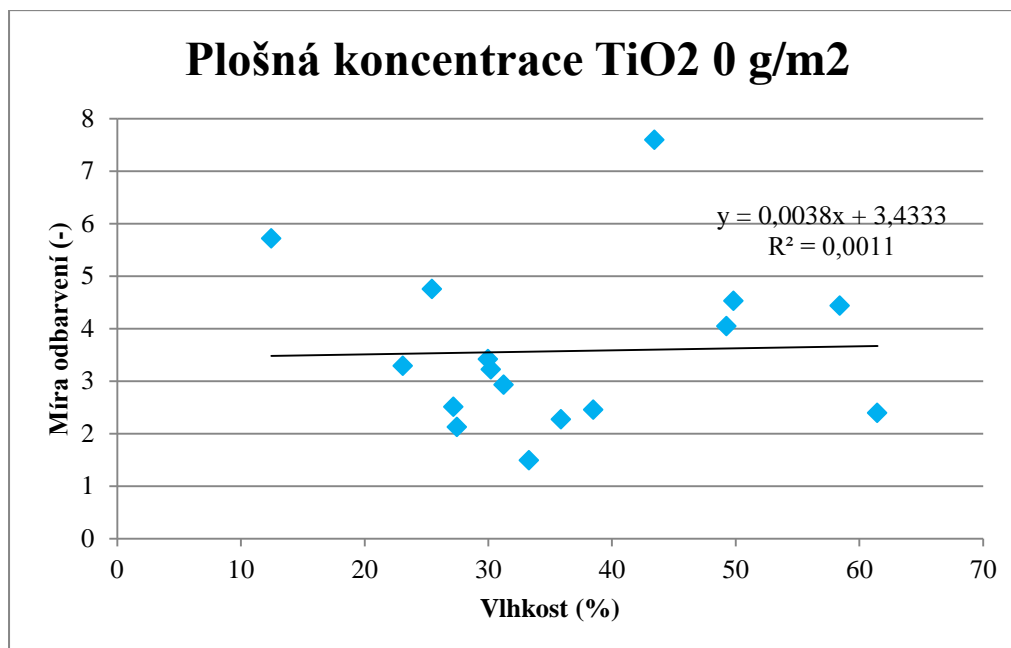


Graf 11: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,02 g/m² v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

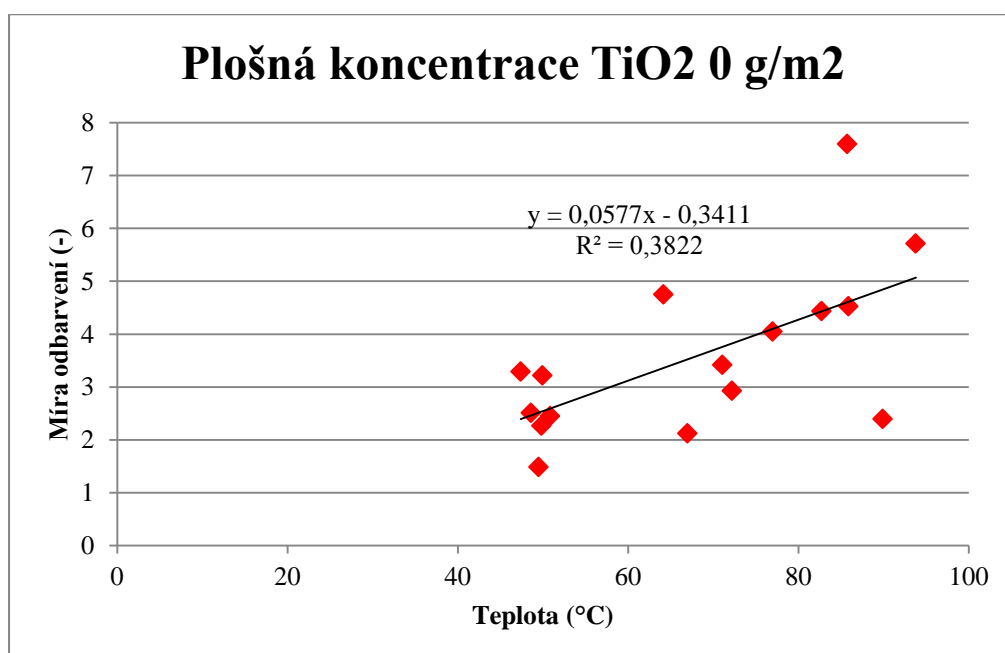


Graf 12: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0,02g/m² v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

V grafech 11 a 12 jsou vyobrazeny závislosti odbarvení na průměrné relativní vlhkosti a teplotě pro vzorky s plošnou koncentrací TiO₂ 0,02g/m². Korelační koeficient grafu 11 odpovídá R=0,7617, pro graf 12 odpovídá R=0,7699. Hodnoty korelačních koeficientů jsou zde stejné, dá se tedy říci, že závislost na relativní vlhkosti a na teplotě jsou stejné. Oproti grafu 8 a 10, je zde vidět zvýšení korelačního koeficientu a tedy zvýšení závislosti teploty na odbarvení vzorků.



Graf 13: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0 g/m² v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.



Graf 14: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO₂ o plošné koncentraci 0 g/m² v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

Graf 13 a 14 ukazují závislost odbarvení na relativní vlhkosti a teplotě u vzorků, které slouží jako kontrolní vzorky. Tyto vzorky nemají žádný nános TiO₂ a je zde vidět přirozená závislost odbarvení vzorků na relativní vlhkosti a teplotě bez vlivu TiO₂.

Korelační koeficient u grafu s relativní vlhkostí odpovídá $R= 0,0331$ a u grafu s teplotou $R= 0,6182$. Korelační koeficienty odvozené z grafu 13 a 14 vypovídají o vyšší lineární závislosti odbarvení kontrolních vzorků na teplotě, oproti téměř lineární nezávislosti na relativní vlhkosti.

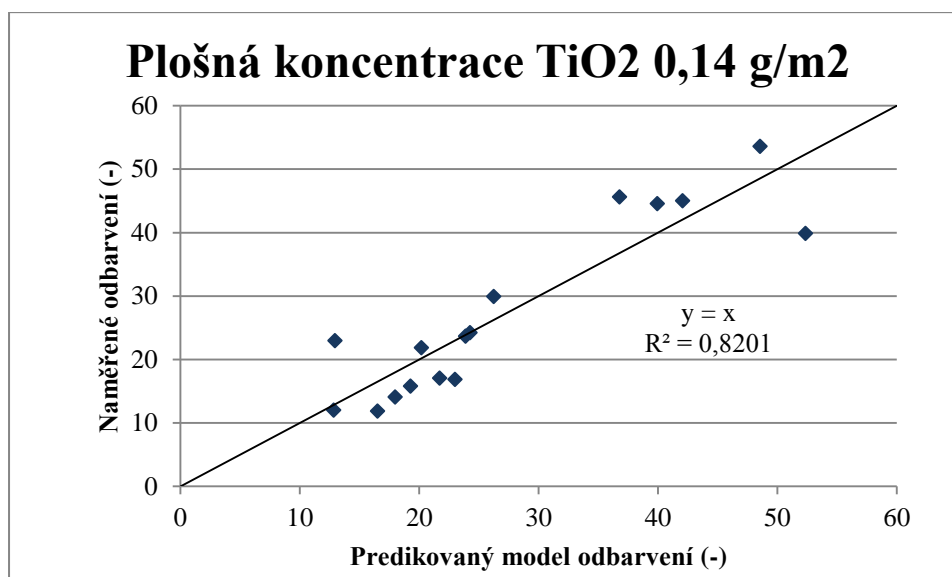
V následujících grafech jsou porovnávány naměřené hodnoty odbarvení s regresním modelem získaným pomocí vícenásobné regresní analýzy pomocí „**Analýzydat**“ v programu Microsoft Excel, nástrojem „**Regrese**“ a regresní rovnicí.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$$

Y=modelová hodnota odbarvení (-); β_0 =koeficient absolutního členu (-); β_1 =koeficient teploty (-); β_2 =koeficient relativní vlhkosti (-); x_1 =naměřená průměrná teplota (°C); x_2 =naměřená průměrná relativní vlhkost (%)

Tabulka 4: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 , $0,14 \text{ g/m}^2$

0,14	Koeficienty	Chyba stř. hodnoty	t Stat	Závěr	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%
Absolutní člen	-14,85	7,04	-2,11	nevýznamný	0,05	-30,07	0,36
Teplota	0,18	0,10	1,76	nevýznamný	0,10	-0,04	0,41
Relativní vlhkost	0,82	0,13	6,17	významný	0,00	0,53	1,11

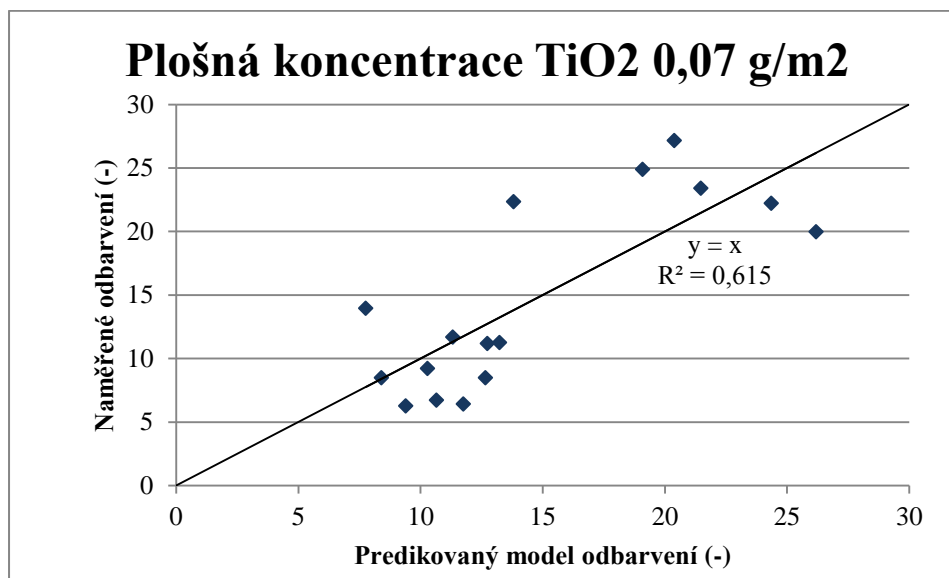


Graf 15: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Z tabulky 3 je vidět, že v případě vzorků s obsahem TiO_2 o plošné hmotnosti $0,14 \text{ g/m}^2$, je parametr relativní vlhkosti statisticky významný. V grafu 15 jsou vyobrazeny odchylky naměřených hodnot od modelu.

Tabulka 5: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 $0,07\text{g/m}^2$

0,07	Koeficienty	Chyba stř. hodnoty	t Stat	Závěr	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%
Hranice	-5,49	5,51	-1,00	nevýznamný	0,34	-17,40	6,43
Teplota	0,10	0,08	1,19	nevýznamný	0,25	-0,08	0,28
Relativní vlhkost	0,37	0,10	3,55	významný	0,00	0,15	0,60

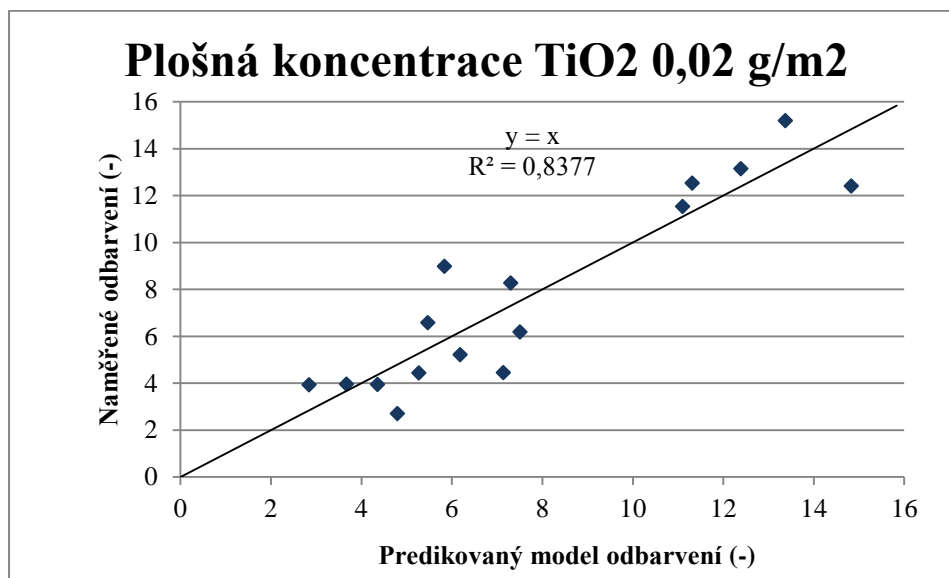


Graf 16: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Z tabulky 4 vidíme, že v případě vzorků s obsahem TiO_2 o plošné hmotnosti $0,07\text{g/m}^2$, je parametr relativní vlhkosti statisticky významný. V grafu 16 jsou vyobrazeny odchylky naměřených hodnot od modelu.

Tabulka 6: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO₂ 0,02g/m²

0,02	Koeficienty	Chyba stř. hodnoty	t Stat	Závěr	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%
Hranice	-7,30	1,96	-3,72	významný	0,00	-11,53	-3,06
Teplota	0,13	0,03	4,54	významný	0,00	0,07	0,20
Relativní vlhkost	0,16	0,04	4,43	významný	0,00	0,08	0,24

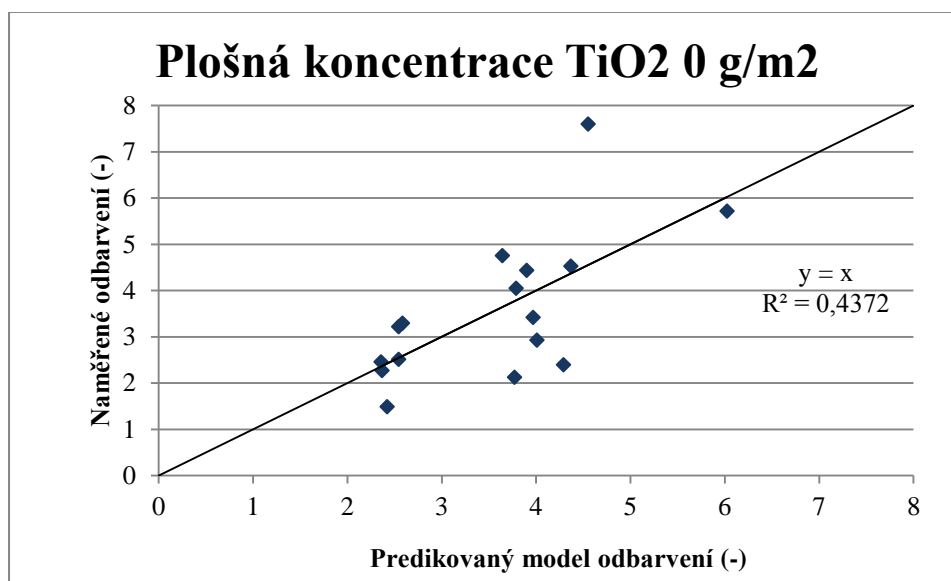


Graf 17: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Tabulka 5 udává, že v případě vzorků s obsahem TiO₂ o plošné hmotnosti 0,02 g/m², jsou všechny parametry statisticky významné. V grafu 17 jsou vyobrazeny odchylky naměřených hodnot od modelu.

Tabulka 7: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 0 g/m^2

0,00	Koeficienty	Chyba stř. hodnoty	t Stat	Závěr	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%
Absolutní člen	0,09	1,41	0,07	nevýznamný	0,95	-2,95	3,14
Průměrná Teplota	0,07	0,02	3,17	významný	0,01	0,02	0,11
Relativní vlhkost	-0,03	0,03	-1,13	nevýznamný	0,28	-0,09	0,03



Graf 18: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Tabulka 6 udává, že v případě kontrolních vzorků, bez TiO_2 , je statisticky významný parametr průměrné teploty. V grafu 18 jsou vyobrazeny odchylky naměřených hodnot od modelu.

3.7.4 Vyhodnocení experimentu

V tomto experimentu byly sledovány dvě závislosti. Byla sledována závislost míry odbarvení vzorků na množství TiO_2 na ně nanesených a závislost odbarvení vzorků na prostředí v reaktoru, ve kterém byly ozařovány. Toto prostředí bylo charakterizováno průměrnou relativní vlhkostí a teplotou v reaktoru po dobu ozařování. Teoretickým předpokladem, z podstaty chemického procesu fotokatalýzy, byla vysoká závislost míry odbarvení na relativní vlhkosti u vzorků s TiO_2 .

Vliv množství koncentrace TiO_2 na míru odbarvení se je prokázán v grafech 5 a 6 ze kterých vyplývá, že míra odbarvení stoupá s množstvím TiO_2 naneseném na vzorcích.

Na základě korelačních koeficientů, odvozených z grafů 7-14 vyplývá, že u vzorků, s nánosem TiO_2 o plošných koncentracích 0,14 a 0,07 g/m^2 , je vyšší závislost odbarvení vzorků, na relativní vlhkosti. Tyto závislosti odbarvení na relativní vlhkosti jsou statisticky významné, jak vyplývá z tabulky 3 a 4.

U vzorků, s nánosem TiO_2 o plošné hmotnosti 0,02 g/m^2 , byla podle korelačních koeficientů závislost odbarvení, na průměrné relativní vlhkosti a průměrné teplotě, srovnatelná. Tabulka 5 pak ukazuje, že tyto závislosti, jsou statisticky významné.

U kontrolních vzorků, tedy bez TiO_2 , je podle korelačních koeficientů vycházejícího z grafu 13 a 14, závislost míry odbarvení na průměrné relativní vlhkosti nulová, oproti zvýšené závislosti na teplotě. Tabulka 6 pak udává tuto závislost na teplotě jako statisticky významnou.

Závislost míry odbarvení na vlhkosti je prokázána u vzorků s obsahem TiO_2 . Tato závislost vyplývá z podstaty fotokatalýzy, kde do reakce vstupuje H_2O z okolního blízkého prostředí TiO_2 naneseném na vzorcích viz obrázek 5. U kontrolních vzorků tato závislost není díky absenci TiO_2 a fotokatalýzy, která by využívala tuto vlhkost. Proto zde má vliv na odbarvení teplota.

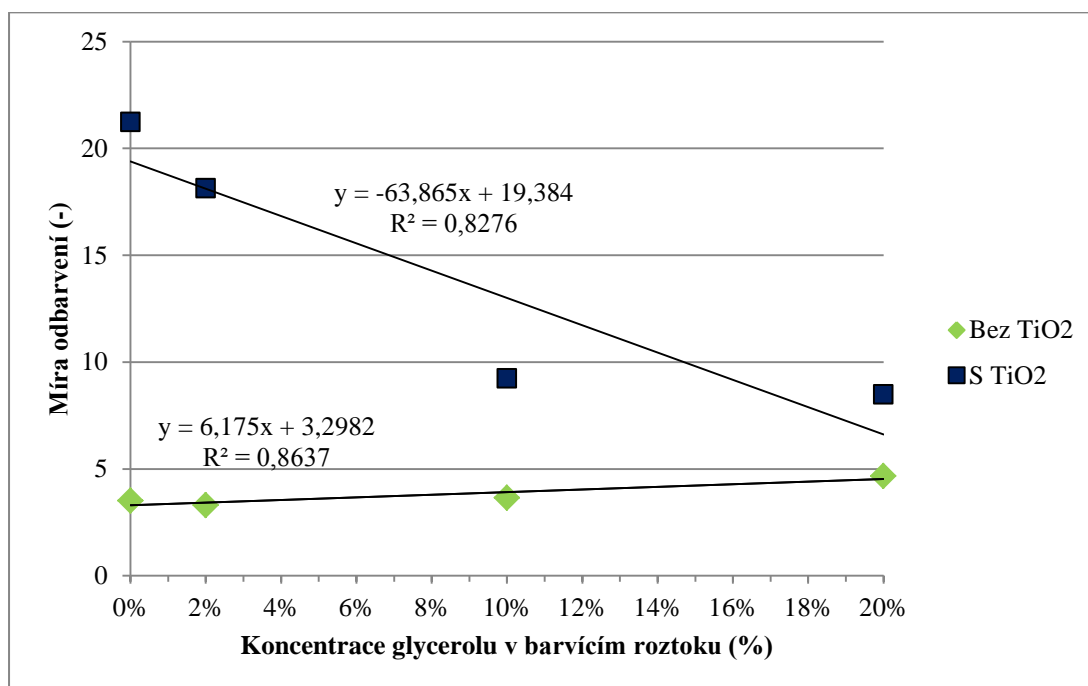
3.8 Experiment s glycerolem

Předchozí experiment prokázal teoretický předpoklad závislosti míry odbarvení na relativní vlhkosti prostředí, ve kterém probíhá fotokatalýza. Znatelně vyšší míry odbarvení byly pozorovány při vyšších hodnotách relativní vlhkosti. Následující experiment vznikl na základě úvahy, jak zajistit zvýšenou míru odbarvení i při nižších hodnotách relativní vlhkosti prostředí, ve kterém reakce probíhá.

3.8.1 Cíl experimentu

Experiment počítá s využitím glycerolu a jeho vlastnosti vázat na sebe vlhkost. Glycerín byl přidán do roztoku barviva, v různých koncentracích, kterým byly následně vzorky barveny. Předpoklad experimentu je, že glycerolu obsažený v barvivu bude představovat druhou sílu, která bude stahovat H_2O z okolního prostředí k povrchu vzorku a tím násobit, úměrně koncentraci, rychlost respektive množství stahované H_2O ze vzduchu k povrchu vzorku a tím suplovat vyšší relativní vlhkost.

3.8.2 Výsledky experimentu



Graf 19: Míra odbarvení vzorků obarvených barvivem s obsahem glycerolu.

V grafu 19 jsou vyobrazeny míry odbarvení vzorků, u kterých bylo použito barvivo s různými koncentracemi glycerolu. Výsledky ukazují, že nejvyšší míra odbarvení u vzorků s TiO₂, byla naměřena u vzorku, obarveném barvicím roztokem bez glycerolu. U vzorků, obarvených barvivem se zvyšujícím se obsahem glycerolu, byla míra odbarvení nižší. Oproti tomu u sady vzorků, které byly bez TiO₂, míra odbarvení stoupala se zvyšující se koncentrací glycerolu v barvivo.

3.8.3 Vyhodnocení experimentu

Výsledek experimentu ukazuje, že předpoklad se neukázal být správným. Byly uvažovány dvě možné varianty příčin, proč výsledky experimentu dopadli opačně, než jaký byl předpoklad.

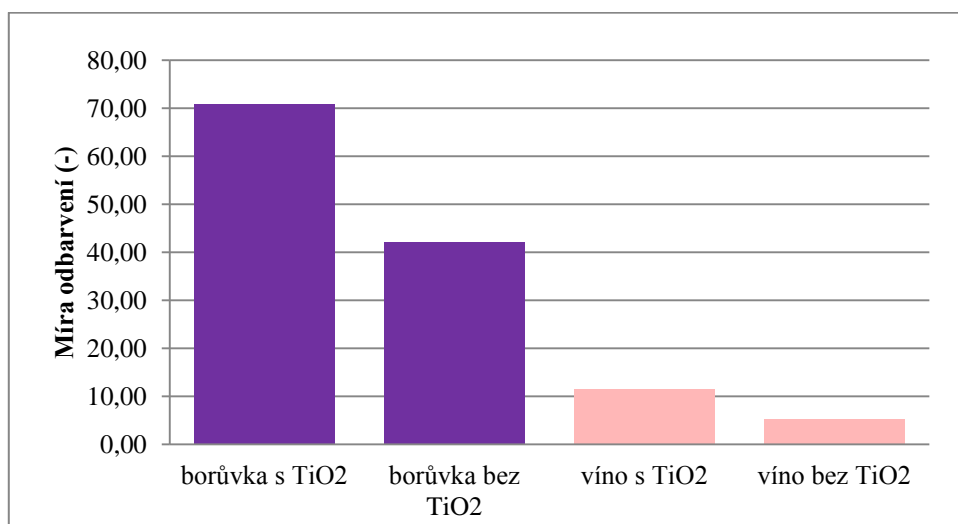
První varianta uvažuje o přednostním rozkladu částic glycerolu fotokatalýzou, než je tomu u částic barviva.

Druhá varianta uvažuje o glycerolu jako o subjektu, který prodlužuje vzdálenost částic barviva od částic TiO₂ a tím omezuje reakci s barvivem

3.9 Experiment s borůvkou a červeným vínem

Následující experiment má za úkol demonstrovat samočisticí účinek vzorků, které jsou znečištěné barvicími elementy, se kterými se můžeme setkat v běžném životě. Pro tento demonstrační experiment byla vybrána koncentrovaná šťáva z borůvek a červené víno „Modrý Portugal“.

3.9.1 Výsledky experimentu



Graf 20: Míra odbarvení u vzorků s $\text{TiO}_2(0,14\text{g/m}^2)$ obarvených koncentrovanou šťávou z borůvek a červeným vínem.

Graf 20 ukazuje odbarvení vzorků, které byly obarveny v jednom případě borůvkovou šťávou v druhém případě červeným vínem „Modrý Portugal“. Zabarvení borůvkovou šťávou bylo výraznější, nežli zabarvení červeným vínem. Proto jsou zde tak výrazné rozdíly v odbarvení.

3.9.2 Vyhodnocení experimentu

Tento pokus sloužící pro demonstraci funkčnosti samočisticího efektu TiO_2 na znečišťujících látkách, se kterými je možné setkat v běžném životě, se ukázal jako pozitivní. Zabarvení borůvkovou šťávou bylo výraznější, nežli zabarvení červeným vínem. Proto jsou zde tak výrazné rozdíly v odbarvení.

4 Závěr

Cílem práce vytvoření vzorků s nanovláknennou strukturou s obsahem TiO_2 a vytvoření experimentálního postupu na sledování samočisticích vlastností vytvořených vzorků a sledovat vliv teploty a vlhkosti na rychlost samočisticího efektu.

Byl navržen a použit experimentální postup přípravy vzorků. Dále byl vytvořen postup sledování a kvantifikace samočisticích efektů experimentálních vzorků. Pro sledování samočisticích efektů experimentálních vzorků byl vyvinut reaktor, ve kterém bylo možné měřit relativní vlhkost a teplotu prostředí, ve kterém probíhaly reakce procesu samočištění. Pro kvantifikaci samočisticího efektu, byla ze vzorků získána obrazová data, která byla analyzována v programu pro analýzu obrazových dat. Vyvinuté experimentální postupy a zařízení může být dále použito pro experimenty v oblasti fotokatalýzy.

Sledování a výsledky experimentu prokázaly samočisticí účinek vzorků s obsahem TiO_2 . Tento samočisticí účinek prokazatelně roste s množstvím TiO_2 obsaženým na vzorku.

Sledování závislosti rychlosti samočisticího efektu na vlhkosti a teplotě bylo realizováno na vzorcích se třemi koncentracemi TiO_2 .

Závislost rychlosti samočisticího efektu na vlhkosti byla prokázána na všech vzorcích s obsahem TiO_2 . S rostoucí vlhkostí roste i rychlost samočisticího efektu. Na slepých vzorcích (bez TiO_2) tato závislost nebyla prokázána.

Závislost rychlosti samočisticího efektu na teplotě nebyla prokázána u dvou vyšších koncentrací TiO_2 na vzorcích (0,07; 0,14 g/m^2). Naopak závislost rychlosti samočisticího efektu byla prokázána na vzorcích s nejnižší koncentrací TiO_2 (0,02 g/m^2) a také na slepých vzorcích, kde velikost teploty ovlivňuje samočisticí efekt.

Závislost velikosti samočisticího efektu na velikosti teploty a vlhkosti, byla tedy prokázána jen u vzorků s nejnižší koncentrací TiO_2 (0,02 g/m^2).

V případě fotokatalytických textilií je stupeň odbarvení prakticky nezávislý na teplotě, ale přímo úměrný vlhkosti vzduchu. Aproximací závislosti k nulové vlhkosti vzduchu získáme i nulový stupeň odbarvení.

Na základě výše uvedených výsledků byl proveden experiment, jehož cílem bylo zrychlení samočisticího efektu i za nízkých hodnot vlhkosti. K tomuto účelu byl použit glycerol jako aditivum v roztoku barviva, pro modelové znečištění. Předpoklad uvažoval o zrychlení samočisticího efektu s rostoucí koncentrací glycerolu.

Výsledek prokázal opačný trend, než jaký byl předpokládán. Se zvyšujícím se množstvím glycerolu, rychlost samočisticího efektu klesá. Tento trend je nejspíše příčinou delší vzdálenosti částic barviva od částic TiO_2 než jsou částice glycerolu a tím i přednostního rozkladu glycerolu před barvivem. Je tedy třeba hledat další možnosti zrychlení samočisticího efektu za nízké vlhkosti.

Posledním experimentem bylo prokázání samočisticího efektu na vzorcích s TiO_2 znečištěných přírodními nečistotami, se kterými se můžeme běžně setkat. Jako modelové znečištění bylo zvoleno červené víno a koncentrovaná šťáva z borůvek. V obou případech vzorky vykázaly samočisticí efekt.

5 Použitá literatura

- [1] KŘEMENÁKOVÁ, Dana, Jiří MILITKÝ a Rajesh MISHRA (eds.). Pokročilé materiály pro bariérové a funkční vlákenné systémy. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2013. ISBN 978-80-7494-030-9.
- [2] Christina RAAB, Myrtill SIMKÓ, Ulrich FIEDELER, Michael NENTWICH, André GAZSÓ. Production of nanoparticles and nanomaterials [online]. NanoTrustDossiers, 2011, (6), 1-4 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Michael_Nentwich/publication/49580162_Production_of_nanoparticles_and_nanomaterials/links/09e4150b79914da2b6000000.pdf
- [3] Nanotechnology. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
- [4] CHOY, K.L. Progress in Materials Science: Chemical vapor deposition of coatings [online]. 2003(2), 57–170 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642501000093>
- [5] Cupron Inc. [online]. [cit. 2016-2-30]. Dostupné z: <http://www.cupron.com/>
- [6] Antimicrobial, antifungal and antiviral ray on fibers. US8741197 B2.
- [7] Titanium dioxide. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide
- [8] Photocatalysis. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalysis>
- [9] Katalyzátor. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Katalyz%C3%A1tor>
- [10] A. FUJISHIMA, K. HASHIMOTO, T. WATANABE: TiO₂ Fotokatalýza, základy
- [11] Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review. Textile Research Journal[online]. 2006, 2006(1290–1306), 6 [cit. 2016-05-11].

DOI: 10.1177/0040517509357652. Dostupné z:
<http://trj.sagepub.com/content/80/13/1290.full.pdf+html>

[12] Obrázek elektromagnetického spektra [online]. [cit. 2016-05-23]. Dostupné z:
<http://labguide.cz/wp-content/uploads/2015/01/ELEKTROMAGNETICK%C3%89-SPEKTRUM.jpg>

[13] RGB. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/RGB>

[14] Kulový mlýnek. Vyšší odborná škola zdravotnická: Laboratorní technika [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: Photocatalysis. Photocatalysis [online]. [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>

[15] Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. World paper cat [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z: <http://www.worldpapercat.com/1747/Article5009045.htm>

[16] Orange II powder. Alibaba.com [online]. [cit. 2016-09-09]. Dostupné z: https://www.alibaba.com/product-detail/100-Acid-Dyes-Acid-Orange-II_60369571019.html?spm=a2700.7724857.0.0.A5IxIc

[17] GÜNAY, MELIH (ed.). Eco-friendly textile dyeing and finishing. Edition 2014. Rijeka: InTech, 2014. ISBN 978-953-51-0892-4.

[18] Selected applications of nanotechnology in textiles. Autex Research Journal [online]. 2006, 2006(1), 6 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.klink.it/klinkwiki/images/5/54/0191_05.pdf

[19] Nanoparticle. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>

[20] Wolfgang G. KREYLINGA, Manuela SEMMLER-BEHNKEA, Qasim CHAUDHRYB. NanoToday: A complementary definitiv of nanomaterial [online]. 2010, 165-168 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1016/j.nantod.2010.03.004. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000460>

[21] JENG, HUEIWANG Anna a James SWANSON. Toxicity of Metal Oxide Nanoparticles in Mammalian Cells. Journal of Environmental Science and Health, Part

A. 2006, 41(12), 2699-2711. DOI: 10.1080/10934520600966177. ISSN 1093-4529.
Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934520600966177>

[22] <http://lat.zshk.cz/vyuka/rozdobnovani.aspx>

Adam HELLER, Michael V. PISHKO, Ephraim HELLER. Photocatalyst-binder compositions. US. 6093676 A.

6 Seznam použitých obrázků

Obrázek 1: Vliv velikosti částic na zaplnění aměrný povrch

Obrázek 2: Kulový mlýnek pro mletí nanočástic [14]

Obrázek 3: Rutil, Anatas, Brookite [7]

Obrázek 4: Reakce katalyzátoru při ozáření o potřebné vlnové délce

Obrázek 5: Proces fotokatalýzy na povrchu TiO₂

Obrázek 6: Superhydrofilnost TiO₂

Obrázek 7: TiO₂ aplikovaný na povrch duté skleněné koule o průměru 0,1 mm plavající ve vodě

Obrázek 8: Jednotlivé složky elektromagnetického vlnění [12]

Obrázek 9: Aditivní model RGB (vlevo nahoře), zobrazení pixelů na LCD displeji (vpravo nahoře), 24bitová reprezentace barev (dole) [13]

Obrázek 10: Vzorek z nanovlákněné polyamidové netkané textilie (vlevo), fotka nanovlákněné polyamidové netkané textilie z elektronového mikroskopu (vpravo).

Obrázek 11: Prášek částic TiO₂Degussa

Obrázek 12: Orange II [16]

Obrázek 13: Glycerol

Obrázek 14: Laser Marcatex Flexi 150

Obrázek 15: Analytické váhy KERN 770

Obrázek 16: Ultrazvukový homogenizátor BANDELIN, Sonoplus HD 3200

Obrázek 17: Filtrační zařízení.

Obrázek 18: Indukční varná deska Alaska IC 1800

Obrázek 19: Box se zdrojem UV záření

Obrázek 20: Reaktor

Obrázek 21: Schéma reaktoru

Obrázek 22: USB Sensor Stick-SHTC1

Obrázek 23: HP Scanjet4850PhotoScanner

Obrázek 24: Rozklad barviva

Obrázek 25: Obrázky vzorků z elektronového mikroskopu, vzorek bez TiO₂ (vlevo), vzorek s TiO₂ o plošné koncentraci 0,14 g/m²

Obrázek 26: Vzorková sada

Obrázek 27: Naskenovaný obrázek vzorkové sady před ozáření (vlevo) a po ozáření (vpravo).

Obrázek 28: Analýza obrazových dat v programu ImageJ

Obrázek 29: Vzorek 1 před ozáření UV lampou (nahore) a po 3. ozáření UV lampou (dole)

Obrázek 30: Vzorek 2 před ozáření UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)

Obrázek 31: Vzorek 3 před ozáření UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)

Obrázek 32: Vzorek 4 před ozáření UV lampou (nahore) a po 2. ozáření UV lampou (dole)

7 Seznam grafů

Graf 1: Porovnání změny jasů složek RGB vlivem ozařování vzorku 1 UV lampou

Graf 2: Porovnání změny jasů složek RGB vlivem ozařování vzorku 2 UV lampou

Graf 3: Porovnání změny jasů složek RGB vlivem ozařování vzorku 3 UV lampou

Graf 4: Porovnání změny jasů složek RGB vlivem ozařování vzorku 4 UV lampou

Graf 5: Porovnání míry odbarvení jednotlivých vzorků v každém pokusu.

Graf 6: Průměrné odbarvení všech vzorků (v pokusech 1 až 16) s nánosy TiO_2 o jednotlivých plošných koncentracích.

Graf 7: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,14\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

Graf 8: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,14\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

Graf 9: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,07\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

Graf 10: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,07\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

Graf 11: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,02\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

Graf 12: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO_2 o plošné koncentraci $0,02\text{g/m}^2$ v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

Graf 13: Velikost míry odbarvení vzorků nánosem TiO_2 o plošné koncentraci 0g/m^2 v závislosti na průměrné relativní vlhkosti při pokusech 1 až 16.

Graf 14: Velikost míry odbarvení vzorků s nánosem TiO_2 o plošné koncentraci 0g/m^2 v závislosti na průměrné teplotě při pokusech 1 až 16.

Graf 15: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Graf 16: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Graf 17: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Graf 18: Porovnání naměřených hodnot odbarvení s modelovými hodnotami

Graf 19: Míra odbarvení vzorků obarvených barvivem s obsahem glycerolu.

Graf 20: Míra odbarvení u vzorků s TiO_2 ($0,14\text{g/m}^2$) obarvených koncentrovanou

8 Seznam tabulek

Tabulka 1: Velikost průměrné hodnoty jednotlivých složek RGB 2. ozařovacího pokusu u vzorku 1 přípravného experimentu

Tabulka 2: Ukázka 4 různých způsobů nastavení prostředí uvnitř reaktoru po dobu ozařování.

Tabulka 3: Výsledky naměřené v pokusech

Tabulka 4: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 $0,14\text{g/m}^2$

Tabulka 5: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 $0,07\text{g/m}^2$

Tabulka 6: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 $0,02\text{g/m}^2$

Tabulka 7: Statistické výsledky pro výpočet modelu a stanovení významnosti pro vzorky s obsahem TiO_2 0 g/m^2

9 příloha

tabulka naměřených hodnot charakteristik prostředí v reaktoru v hlavním experimentu

číslo pokusu (-)	Teplota průměr °C	Teplota smd odchylna °C	relativní vlhkost průměr %	relativní vlhkost smd odchylna %
1	64,17	12,06	25,45	12,66
2	72,24	7,73	31,25	12,43
3	89,91	10,14	61,46	14,16
4	93,81	9,91	12,46	6,78
5	71,09	8,21	29,98	7,95
6	85,91	5,91	49,83	10,40
7	82,75	7,55	58,43	12,09
8	49,96	6,50	30,23	8,64
9	77,00	2,93	49,26	15,03
10	85,75	4,11	43,43	13,80
11	49,51	7,77	33,30	9,75
12	67,00	9,54	27,48	8,88
13	49,86	8,00	35,88	10,59
14	48,61	7,50	27,19	9,75
15	50,88	7,51	38,49	9,06
16	47,40	5,89	23,10	7,83

Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0,14 g/m² v hlavním experimentu

číslo pokusu (-)	plošná koncentrace TiO ₂ (g/m ²)	RGB složka Blue před ořáčením průměr (-)	RGB složka Blue před ořáčením smd odchylka (-)	RGB složka Blue po ořáčení průměr (-)	RGB složka Blue po ořáčení smd odchylka (-)	stupeň odbarvení (-)
1	0,14	135,53	4,85	149,60	7,91	14,07
2	0,14	149,48	5,49	173,69	8,00	24,21
3	0,14	134,42	5,46	174,27	12,53	39,85
4	0,14	138,13	4,20	150,13	4,78	12,00
5	0,14	139,37	6,95	156,21	8,81	16,85
6	0,14	142,60	4,80	187,59	7,46	45,00
7	0,14	142,40	4,78	196,00	6,48	53,60
8	0,14	141,63	4,29	157,39	5,72	15,77
9	0,14	157,07	5,39	201,63	5,51	44,55
10	0,14	142,63	5,75	188,24	8,91	45,61
11	0,14	152,50	4,84	169,54	4,35	17,04
12	0,14	145,12	3,83	166,96	4,83	21,85
13	0,14	148,91	4,35	172,55	5,15	23,64
14	0,14	152,53	5,44	164,37	6,01	11,84
15	0,14	144,30	4,32	174,22	6,53	29,91
16	0,14	141,52	4,42	164,44	5,02	22,92

Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0,07 g/m² v hlavním experimentu

číslo pokusu	plošná koncentrace TiO ₂	RGB složka Blue před ořářením	RGB složka Blue před ořářením	RGB složka Blue po ořáření	RGB složka Blue po ořáření smd odchylka	stupeň odbarvení
(-)	(g/m ²)	průměr (-)	smd odchylka (-)	průměr (-)	(-)	(-)
1	0,07	153,69	5,55	162,91	7,08	9,22
2	0,07	149,04	4,69	160,30	7,57	11,26
3	0,07	150,02	4,33	169,99	7,92	19,97
4	0,07	141,03	4,13	149,52	4,70	8,49
5	0,07	145,59	4,77	154,06	5,95	8,47
6	0,07	144,85	3,93	168,24	5,72	23,39
7	0,07	138,59	6,19	160,80	11,04	22,21
8	0,07	141,28	4,09	147,99	4,66	6,71
9	0,07	145,92	3,72	173,07	4,51	27,15
10	0,07	145,22	3,46	170,11	5,33	24,89
11	0,07	147,16	4,39	153,57	5,47	6,41
12	0,07	142,48	5,46	154,15	8,57	11,67
13	0,07	149,06	4,07	160,25	4,79	11,19
14	0,07	143,98	5,09	150,25	5,48	6,27
15	0,07	145,86	4,20	168,21	6,56	22,35
16	0,07	147,44	3,64	161,38	6,14	13,94

Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0,02 g/m² v hlavním experimentu

číslo pokusu	plošná koncentrace TiO ₂	RGB složka Blue před ořážením	RGB složka Blue před ořážením	RGB složka Blue po ořážení	RGB složka Blue po ořážení	stupeň odbarvení
(-)	(g/m ²)	průměr (-)	smd odchylka (-)	průměr (-)	smd odchylka (-)	(-)
1	0,02	156,68	4,40	163,26	5,80	6,57
2	0,02	148,49	4,25	154,67	5,50	6,18
3	0,02	149,58	5,71	161,98	7,93	12,40
4	0,02	157,40	3,66	165,67	4,66	8,27
5	0,02	145,60	3,84	150,04	4,45	4,45
6	0,02	146,89	5,13	160,03	6,04	13,15
7	0,02	149,12	5,21	164,31	6,85	15,19
8	0,02	151,34	4,20	155,29	4,77	3,95
9	0,02	148,03	4,36	159,57	5,81	11,53
10	0,02	152,48	4,10	165,01	5,03	12,53
11	0,02	151,81	5,81	154,50	6,39	2,70
12	0,02	150,57	5,09	155,79	5,86	5,21
13	0,02	155,63	5,29	160,07	5,57	4,44
14	0,02	148,06	5,32	152,02	5,57	3,95
15	0,02	152,30	6,30	161,28	7,14	8,98
16	0,02	143,31	5,73	147,24	6,25	3,93

Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0 g/m² v hlavním experimentu

číslo pokusu	plošná koncentrace TiO ₂	RGB složka Blue před ořáčením	RGB složka Blue před ořáčením	RGB složka Blue po ořáčení	RGB složka Blue po ořáčení	stupeň odbarvení
(-)	(g/m ²)	průměr (-)	smd odchylka (-)	průměr (-)	smd odchylka (-)	(-)
1	0	155,22	3,48	159,98	4,72	4,75
2	0	148,14	2,66	151,07	3,93	2,93
3	0	151,48	3,86	153,87	4,22	2,39
4	0	151,22	4,44	156,94	4,94	5,72
5	0	149,97	3,22	153,39	3,24	3,42
6	0	146,55	4,36	151,07	4,58	4,53
7	0	148,50	3,76	152,93	4,53	4,44
8	0	154,19	4,23	157,41	4,47	3,22
9	0	151,38	4,06	155,43	4,74	4,05
10	0	159,27	4,36	166,86	5,02	7,60
11	0	148,28	3,33	149,77	3,19	1,49
12	0	145,89	3,88	148,01	1,51	2,12
13	0	147,92	4,02	150,19	4,20	2,27
14	0	143,57	4,74	146,08	4,81	2,51
15	0	146,41	4,08	148,86	4,29	2,45
16	0	148,11	3,33	151,40	3,67	3,29

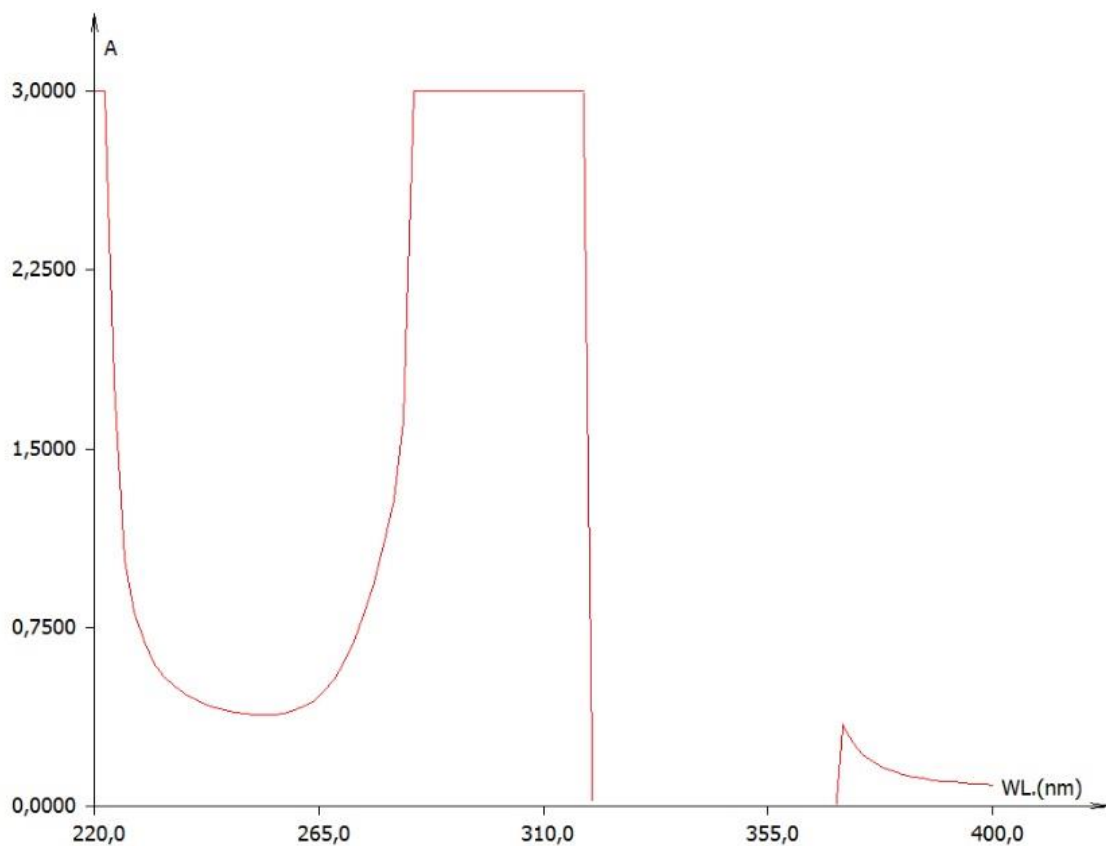
Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0,14 g/m² v experimentu s glycerolem, měřené za stejných podmínek

plošná koncentrace TiO ₂ (g/m ²)	koncentrace Glycerinu v roztoku barviva (%)	RGB složka Blue před ořážením průměr (-)	RGB složka Blue před ořážením smd odchylka (-)	RGB složka Blue po ořážení průměr (-)	RGB složka Blue po ořážení smd odchylka (-)	stupeň odbarvení (-)
0	0	153,25	5,49	156,77	5,58	3,52
0	2	159,41	4,20	162,72	4,23	3,31
0	10	158,70	4,30	162,36	4,61	3,66
0	20	158,57	6,51	163,24	5,84	4,67
0,14	0	151,24	4,16	172,48	5,14	21,24
0,14	2	153,04	4,32	171,18	4,69	18,14
0,14	10	154,99	5,07	164,23	5,61	9,24
0,14	20	157,06	5,19	165,55	3,94	8,49

Tabulka naměřených hodnot vzorků s koncentrací TiO₂ 0,14 g/m² v experimentu s přírodním znečištěním (borůvka, červené víno), měřené za stejných podmínek

pokus	plošná koncentrace TiO ₂ (g/m ²)	RGB složka Green před ořážením průměr (-)	RGB složka Green před ořážením smd odchylka (-)	RGB složka Green po ořážení průměr (-)	RGB složka Green po ořážení smd odchylka (-)	stupeň odbarvení (-)
Borůvka	0,14	137,01	12,19	207,85	7,53	70,84
Borůvka	0	166,23	14,26	208,30	7,71	42,07
Víno	0,14	196,83	6,87	208,38	5,19	11,55
Víno	0	196,60	5,29	201,94	3,97	5,34

Graf měření propustnosti folie na spektrofotometru



Ukázka grafu průběhu měření prostředí uvnitř reaktoru v průběhu ozařování

