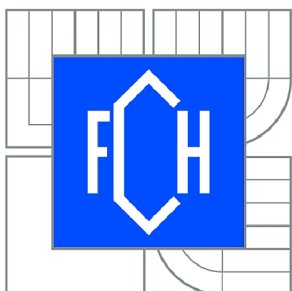




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA PLAZMATU GENEROVANÉHO VE VYBRANÝCH KONFIGURACÍCH ELEKTRICKÉHO VÝBOJE V KAPALNÉM PROSTŘEDÍ

PLASMA DIAGNOSTICS OF ELECTRIC DISCHARGES GENERATED IN SELECTED
CONFIGURATIONS IN LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAL VAŠÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0813/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Michal Vašíček	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Diagnostika plazmatu generovaného ve vybraných konfiguracích elektrického výboje v kapalném prostředí

Zadání diplomové práce:

- proveďte literární rešerši na dané téma se zaměřením na stanovení jednotlivých parametrů plazmatu a diagnostické metody
- proměřte fyzikální veličiny při zapálení elektrického výboje ve vybrané kapalině pro různé konfigurace výboje (vstupní napětí, konstrukce reaktoru, typ a vodivost kapaliny)
- charakterizujte generované plazma vhodnými diagnostickými metodami (především pomocí elektrických charakteristik)
- stanovte základní parametry generovaného plazmatu s ohledem na zvolenou konfiguraci elektrického výboje (stejnoseměrné nebo vysokofrekvenční napětí, diafragmová nebo kapilární konfigurace, typ a vodivost kapaliny)

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Michal Vašíček
Student(ka)

Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na srovnání stejnosměrného a vysokofrekvenčního (15–80 kHz) elektrického výboje generujícího nízkoteplotní plazma ve vodném roztoku chloridu sodného. V první části se především soustředí na rozbor volt-ampérových a Lissajousových křivek, které popisují jednotlivé fáze výboje: elektrolyzu, generaci bublin a samotné zapálení a hoření plazmatického výboje na štěrbině v dielektrické přepážce. Studuje také vliv frekvence, konduktivity elektrolytu, tloušťky diafragmy (či délky u kapiláry) a průměru štěrbin na vlastní zapálení výboje, respektive na generaci bublin. Měření byla realizována v polykarbonátovém reaktoru o objemu 110 ml rozděleného polyacetátovou přepážkou na dvě stejné části, z nichž každá obsahovala nereznou planární elektrodu. Na přepážce byly instalovány keramické disky Shapal-MTM o různých průměrech štěrbin 0,3–0,9 mm a tloušťkách 0,3–1,5 mm. Počáteční konduktivita chloridu sodného byla zvolena v rozmezí 100–900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Druhá část práce porovnává vliv stejnosměrného a vysokofrekvenčního napěťového zdroje na fyzikální vlastnosti roztoku (konduktivita, pH, teplota) a tvorbu peroxidu vodíku. V reaktoru o objemu 4 l s mícháním byla nainstalována keramická diafragma s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm, která dělí reaktor na dvě části, z nichž každá obsahuje platinovou elektrodu. Měření probíhalo vždy za konstantního výkonu 45 W po dobu 40 minut na každém zdroji napětí. Peroxid vodíku byl vysrážen titanovým činidlem za tvorby žlutého komplexu, který byl spektrometricky stanoven.

Vynesením závislosti výkonu vysokofrekvenčního výboje na frekvenci dostáváme exponenciální pokles frekvence se zvyšujícím se výkonem. Pro silnější přepážky je potřebné vyšší zápalné napětí pro stejnosměrný i vysokofrekvenční výboj. Pro větší průměry štěrbin se musí nastavit nižší zápalné napětí, ale vyšší výkon pro oba režimy výboje. Zápalné napětí klesá s rostoucí konduktivitou v obou režimech díky tomu, že roztok s vyšší konduktivitou obsahuje více nosičů náboje, a proto stačí tedy nižší napětí k zapálení výboje. Zatímco frekvence a výkon stejnosměrného výboje roste, výkon vysokofrekvenčního výboje s rostoucí konduktivitou klesá. Konduktivita i teplota roztoku elektrolytu se zvyšuje s rostoucí počáteční konduktivitou. Při vysokofrekvenčním a stejnosměrném výboji u anody je pozorován pokles pH do kyselé oblasti z důvodu tvorby reaktivních částic a elektrolyze (u DC výboje), zatímco u katody je roztok alkalický. Koncentrace peroxidu vodíku lineárně roste během vysokofrekvenčního i stejnosměrného výboje v anodové části a je závislá na počáteční koncentraci elektrolytu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Stejnoseměrný a vysokofrekvenční výboj, kapilární a diafragmová konfigurace, výboj na štěrbině, výboj v elektrolytu, elektrické charakteristiky, volt-ampérová a Lissajousova křivka, elektrolyza, generace bublin, zápalné napětí, zapálení výboje, peroxid vodíku, chlorid sodný, konduktivita, teplota, pH, UV-VIS spektroskopie.

ABSTRACT

My diploma thesis is focused on a comparison of direct-current and high frequency (15–80 kHz) electric discharge, which generates non-thermal plasma in water solution of sodium chloride. Mainly current-voltage and Lissajous charts are discussed in the first part of this thesis. These charts describe different discharge phases: electrolysis, bubble formation, discharge breakdown and discharge regular operation in a pin-hole of a dielectric barrier. Influence of frequency, electrolyte conductivity, thickness of the diaphragm (or length of the capillary) and pin-hole diameter on discharge breakdown and bubble generation was studied, too. Measurements were realized in a polycarbonate reactor with total volume of 110 ml, which was divided by a changeable polyacetal insulating wall. This wall divided the reactor into two approximately equal spaces with one stainless steel planar electrode in each part. The Shapal-MTM ceramic discs (thickness of 0.3–1.5 mm and diameter of the central pin-hole of 0.3–0.9 mm) were mounted in the centre of the insulating wall. Initial conductivity of sodium chloride solution was chosen within the interval of 100–900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

The second part of my thesis compares an influence of the direct-current (DC) and high frequency (HF) power sources on physical solution properties (conductivity, pH and temperature) and generation of hydrogen peroxide. A plasma reactor with total volume of 4 l and with mixing set up was divided into two equal spaces with one planar platinum electrode in each part. Diaphragm with thickness of 0.6 mm and pin-hole diameter of 0.6 mm was installed in the middle of the separating wall. Experiment was held at discharge operation of 45 W for 40 minutes with both power sources. Detection of hydrogen peroxide was realised by using a titanium reagent forming a yellow complex, which was analysed by absorption spectroscopy.

If HF discharge power is plotted as a function of applied frequency, exponential decrease of frequency with increasing power can be observed. Higher breakdown voltage is necessary for thicker dielectric barriers, on the other hand for bigger diameter of the pin-hole lower breakdown voltage and higher power is needed in DC as well as in HF regime. Breakdown voltage is decreased by the increasing conductivity in both regimes; due to more charge carriers in the higher conductivity lower breakdown voltage is needed. However frequency in HF regime and DC discharge power increases. HF discharge power is decreased by the increasing conductivity. Solution conductivity and temperature are increased by initial conductivity value in both discharge regimes. Solution pH drops to acidic conditions when HF or DC positive regime is applied due to the generation of reactive species and electrolysis (in DC regime). However solution becomes alkaline when DC negative regime is applied. Concentration of hydrogen peroxide is produced linearly when HF or DC negative regime is applied and it depends on initial solution conductivity.

KEY WORDS

Direct current and high frequency discharge, diaphragm and capillary configuration, pin-hole discharge, discharge in electrolyte, electrical characteristics, current-voltage and Lissajous's charts, electrolysis, bubble formation, breakdown voltage, hydrogen peroxide, sodium chloride, conductivity, temperature, pH, UV-VIS spectroscopy.

VAŠÍČEK, M. *Diagnostika plazmatu generovaného ve vybraných konfiguracích elektrického výboje v kapalném prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Především bych chtěl poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za konzultace, rady a ochotu. Velmi bych chtěl také poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za spolupráci a pomoc při měření v laboratoři plazmochemie. V poslední řadě bych chtěl poděkovat svojí přítelkyni a celé mé rodině za podporu při psaní této diplomové práce.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1 Elektrické výboje v kapalinách.....	10
2.1.1 Teorie zapálení elektrického výboje v kapalinách.....	11
2.1.2 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách	11
2.1.3 Diafragmová a kapilární konfigurace	13
2.1.3.1 Využití diafragmového a kapilárního výboje	14
2.1.3.2 Čerpací efekt kapilárního výboje	15
2.2 Procesy generované elektrickými výboji v kapalinách.....	15
2.2.1 Fyzikální procesy	16
2.2.2 Chemické procesy	16
2.3 Diagnostika plazmatu	18
2.3.1 Elektrické charakteristiky	18
2.3.2 Optická emisní spektrometrie	19
2.4 Diagnostika roztoků použitých pro generaci elektrického výboje.....	20
2.4.1 Kolorimetrie.....	20
2.4.2 UV-VIS spektrometrie	20
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1 Zdroje napětí	22
3.2 Reaktory.....	22
3.2.1 Reaktor pro měření elektrických charakteristik.....	22
3.2.2 Reaktor pro studium fyzikálních a chemických procesů.....	23
3.3 Diafragmová a kapilární konfigurace přepážky.....	24
3.4 Elektrolyt	25
3.5 Měření časově závislých charakteristik elektrického výboje	25
3.6 Experiment 1.....	29
3.7 Experiment 2.....	30
3.8 UV-VIS spektroskopie pro stanovení H ₂ O ₂	31
4 VYHODNOCENÍ.....	32
4.1 Experiment 1.....	32
4.1.1 Statická charakteristika diafragmového a kapilárního výboje.....	32
4.1.1.1 V-A charakteristika stejnosměrného výboje.....	32

4.1.1.2	V-A charakteristika vysokofrekvenčního výboje	33
4.1.2	Fáze výboje dle časově rozlišené charakteristiky	35
4.1.2.1	Elektrický výboj generovaný stejnosměrným napětím.....	35
4.1.2.2	Elektrický výboj generovaný vysokofrekvenčním napětím .	38
4.1.3	Závislost výkonu na frekvenci vysokofrekvenčního zdroje	42
4.1.4	Vliv tloušťky dielektrické přepážky	43
4.1.5	Vliv průměru dírky v dielektrické přepážce	44
4.1.6	Vliv konduktivity elektrolytu na diafragmový výboj	46
4.1.6.1	Závislost napětí na konduktivitě elektrolytu.....	46
4.1.6.2	Závislost výkonu na konduktivitě elektrolytu	47
4.1.6.3	Závislost frekvence na konduktivitě elektrolytu.....	49
4.2	Experiment 2.....	50
4.2.1	Vliv diafragmového výboje na konduktivitu elektrolytu.....	50
4.2.2	Vliv diafragmového výboje na pH elektrolytu	53
4.2.3	Vliv diafragmového výboje na teplotu elektrolytu	55
4.2.4	Generace peroxidu vodíku diafragmovým výbojem	58
5	ZÁVĚR	61
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	63
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64
8	SEZNAM PŘÍLOH.....	69
	PŘÍLOHY	70

1 ÚVOD

Posledních několik desítek let se lidstvo stále více začíná upínat k hledání nových technologií šetrných k životnímu prostředí. Kromě snížení závislosti na fosilních palivech se především snaží omezit používání chemických procesů, které zatěžují celou biosféru svými vedlejšími produkty, ale i procesy samotnými. Velmi nadějnou náhradou velkého množství chemických, biofyzikálních, medicínských i mechanických postupů představují v dnešní době plazmochemické procesy a technologie.

Elektrické výboje generované v kapalinách jsou jedním z plazmochemických procesů, které jsou v dnešní době v centru velkého zájmu různých vědeckých týmů po celém světě. Je zřejmé, že tyto technologie mají již v průmyslu svoje postavení a brzy budou konkurovat dnes velmi využívaným elektrickým výbojům v plynech.

V současnosti má plazmatický výboj v kapalném prostředí široké uplatnění napříč vědními obory. Využití nachází především v generaci aktivních částic nejen pro úpravu vody [1], [2]. Výboj generovaný ve vodném prostředí je používán například k ošetření teplotně labilních materiálů jako je textil, a to jak z hlediska fyzikálních vlastností (např. hydrofobita), tak i antibakteriálních, kde dochází k implementaci stříbra elektrickým výbojem do vláken [3]. Kromě povrchové úpravy textilu je možné provádět „funkcionalizování“ povrchů materiálů různými polymerními roztoky, například pro zvýšení biokompatibility u kloubních či cévních náhrad či léků s prodlouženým vstřebáváním v organismu [4]. Pokud se pohybujeme v biomedicíně prostředí, nesmíme opomenout sterilizační účinky elektrického výboje na většinu známých bakterií [5] anebo ničení karcinogenních buněk vysokofrekvenčním výbojem [6]. Dnes již neopomenutelným pomocníkem v medicíně je přístroj litotryptor, který drtí ledvinové kameny rázovými vlnami generovanými právě elektrickým výbojem [7]. V neposlední řadě je to pak možnost tvořit plazmatickým výbojem v kapalině nanočástice a jejich struktury [8].

Elektrický výboj v kapalinách může být generován několika různými elektrodovými konfiguracemi; jedna z nich je známá jako výboj na štěrbině v dielektrické přepážce (z anglického pin-hole). Přepážka rozděluje reaktor naplněný vodivým roztokem na dvě části. Každá část obsahuje elektrodu, na kterou je přiváděno napětí ze zdroje. Na vytvoření plazmatického výboje v této konfiguraci je možné využít od stejnosměrného přes vysokofrekvenční až po mikrovlnný zdroj napětí a to v pulzním i nepulzním režimu. Cílem mé diplomové práce je porovnat stejnosměrný a vysokofrekvenční výboj ve výše zmíněné „pin-hole“ konfiguraci.

Výzkumy vedly ke dvěma hlavním teoriím vysvětlujícím základní mechanismy probíhající při elektrických výbojích v kapalinách. První teorie je elektronová, podle níž je šíření plazmatu iniciováno elektronovými lavinami tvořenými při aplikaci elektrického pole. Druhá teorie (tzv. tepelná) říká, že zapálení výboje nastává v mikro bublinách vznikajících vypařováním kapaliny. Po kavitaci bubliny ionizované částice par ionizují molekuly kapaliny a tím je na ně přenesena energie potřebná pro zapálení výboje v samotném roztoku. Nejvyšší intenzita elektrického pole je ve štěrbině dielektrické přepážky. Vlivem zvyšování vstupního napětí dochází k růstu intenzity elektrického pole a tím k procesům elektrolýzy a Jouleho ohřevu kapaliny [9]. Tato diplomová práce se na základě diagnostických měření přiklání k tepelné teorii výboje a

na jejím podkladě porovnává vysokofrekvenční a stejnosměrný elektrický výboje v kapalině.

Diagnostiku elektrického výboje v kapalinách lze provádět měřeními elektrických veličin jako je napětí, proud, výkon a frekvence výboje. Další důležité parametry pro popis zapálení plazmatického výboje jsou detekce záření emitovaného výbojem a zvuku kavitace bublin. Zvyšováním vstupního výkonu na elektrody v plazmovém reaktoru začíná probíhat elektrolyza, která způsobuje zahřívání elektrolytu procházejícím proudem (Jouleho ohřev). Ohřev způsobí vypařování elektrolytu v podobě bublin, ve kterých se po překročení zápalného napětí zapálí výboj [10]. Ten je kromě velkého zvyšování proudu a výkonu charakterický pravidelnou kavitací bublin na šterbině přepážky, při níž následuje i emise plazmatu ve viditelné oblasti [11].

Kromě elektrických charakteristik může být diagnostika elektrických výbojů založena na sledování řady fyzikálních a chemických dějů, které jsou výsledkem působení nízkoteplotního plazmatu. Jedná se především o silné elektrické pole, UV záření, rázové vlny a hlavně vznik chemicky aktivních částic [12]. Tvorbu chemicky aktivních částic, jako jsou radikály, ionty a excitované částice, způsobuje především ionizace a disociace molekuly vody. Mezi nejvýznamnější chemicky aktivní částice sloužící k diagnostice elektrického výboje v kapalině patří hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály a především peroxid vodíku [2].

Samotné sledování elektrických charakteristik a fyzikálních a chemických dějů plazmatického výboje ovšem nestačí, protože právě tyto procesy ovlivňují fyzikální vlastnosti vodného roztoku, ve kterém je elektrický výboj generován. Pro přesnou diagnostiku plazmatického výboje v kapalině je tak nutné sledovat teplotu, konduktivitu a pH použitého roztoku elektrolytu [9].

Cílem diplomové práce je tedy porovnat stejnosměrný a vysokofrekvenční elektrický výboj generující nízkoteplotní plazma ve vodném roztoku na základě diagnostiky elektrických veličin a fyzikálně-chemických změn v roztoku elektrolytu. Práce popisuje výsledky měření statických a časově rozlišených charakteristik vysokofrekvenčního a stejnosměrného výboje v kapilární nebo diafragmové konfiguraci. Snaží se stanovit vliv typu napěťového zdroje a konfigurace přepážky na V-A křivku, která popisuje jednotlivé fáze generovaného plazmatického výboje v elektrolytu. Vyhodnocuje závislost fyzikálně-chemických veličin (teplota, konduktivita a pH) a generace peroxidu vodíku stejnosměrného a vysokofrekvenčního výboje na čase i na počáteční konduktivitě elektrolytu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektrické výboje v kapalinách

Překročením hodnot zápalného napětí pro vznik elektrického výboje (tzn. překročením ionizačního potenciálu plynu a kapaliny) dochází k tvorbě nízkoteplotního neizotermického plazmatu v plynném i kapalném prostředí. Plazma je definováno jako kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Kvazineutrální plyn znamená, že navenek se plyn jeví jako neutrální. Tudiž celkový počet kladně a záporně nabitých částic je v reaktoru o rozměrech větších než Debyeho délka prakticky stejný. Vzniká dodáním energie látce, která se po absorpci energie dostane do excitovaného stavu. Systém se stává nestabilním a snaží se dostat zpět do základního stavu. Současně dochází k přenosu energie mezi částicemi, vyzáření energie či její přeměně na teplo. Ke změně stavu dochází intenzivním ohříváním na teploty vyšší, než jsou vazebné energie. Tím se atomy rozpadnou na elektrony a záporné a kladné ionty a vzniká ionizovaný plyn [13].

Nízkoteplotní plazma kromě kladných a záporných částic obsahuje i neutrální částice. Plazma je vodivé a svým projevem generuje globální elektrické a magnetické pole, která ovlivňují pohyb nabitých částic na velkou vzdálenost. Pro udržení ideálního plazmatu je včetně výše zmíněné kvazineutrality potřeba dodržet celkem čtyři pravidla. Lineární rozměr plazmatu musí být mnohem větší než poloměr Debyeho koule. Pokud je rozměr některé části reaktoru menší než tato délka, dochází ke stínění, je lokálně narušena kvazineutralita a plazma nehoří. Toho lze využít při deponování vrstev pouze z vrchní strany, kdy se ze spodní nedeponované vloží stínící elektroda ve vzdálenosti menší než Debyeho délka. Dle další podmínky musí být celkový počet nabitých částí v Debyově kouli mnohem větší než 1. Poslední podmínka říká, že elektronová plazmová frekvence (oscilace elektronů okolo kladných iontů) musí být mnohem větší než srážková frekvence elektronů s neutrálními částicemi [13].

Jak bylo zmíněno v prvním odstavci, elektrické výboje v kapalině generují nízkoteplotní neizotermické plazma. V takovémto plazmatu mají ionty a neutrální částice teplotu řádově stovky Kelvinů, elektrony okolo desítek tisíců Kelvinů a stupeň ionizace (poměr počtu iontů ku počtu neutrálních částic) je v rozmezí jednoho až deseti procent [13].

Rozdíly mezi výboji v kapalně (většinou se využívají vodné roztoky) a plynné fázi nejsou jen ve vyšší hustotě kapaliny, která vede k větší srážkové frekvenci a nižší pohyblivosti nabitých částic, ale také ve skutečnosti, že voda je vysoce polární kapalina. Její molekuly mají vlivem ne zcela vyrovnaného náboje vodíku a kyslíku dipólový moment způsobující, že voda má vysokou permitivitu ($\epsilon_r = 80$) a vždy nenulovou elektrickou vodivost σ . Je-li voda vystavena účinku elektrického pole po dobu t , chová se jako dielektrikum, pokud je doba $t \ll \epsilon / \sigma$. V opačném případě ($t \gg \epsilon / \sigma$) se voda chová jako iontový polovodič. Elektrický výboj v kapalinách vzniká oproti výbojům v plynech s větším časovým zpožděním. V kapalně fázi totiž existují relativně velké molekulární struktury, které se musí postupně disociovat [14].

Na základě výše uvedených skutečností existuje pouze malé množství konfigurací umožňující zapálení elektrického výboje v kapalně fázi. Společným rysem těchto

konfigurací je nutnost zesílení elektrického pole pro dosažení vysoké elektrické intenzity potřebné pro zapálení výboje. V kapalinách je potřeba vyšší intenzity elektrického pole než v plynu. Za atmosférického tlaku stačí pro zapálení elektrického výboje v plynu cca $30 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, zatímco ve vodě je potřeba až $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2].

2.1.1 Teorie zapálení elektrického výboje v kapalinách

Vznik elektrického výboje v kapalně fázi popisují dva obecné typy teorií. První teorie je elektronová, kdy šíření plazmatu probíhá formou elektronových lavin tvořených při aplikaci elektrického pole. Druhá teorie bývá označována jako tepelná (bublinová). Tato teorie říká, že zapálení výboje nastává v bublinách vznikajících vypařováním kapaliny [15].

Zapálení výboje, tak jak ho popisuje elektronová teorie, je velmi podobná Townsendově teorii zapálení výboje v plynech. Podle ní jsou v kapalinách vlivem vysokého elektrického pole urychlovány volné elektrony v prostoru výboje. Urychlené volné elektrony se mohou srážet s okolními molekulami a ionizovat je. Takto se produkuje více volných elektronů způsobujících lavinu elektronů, která má dostatečné množství energie na ionizaci molekul vody. Touto cestou se pak plazmatický kanálek („streamer“) rozšiřuje do prostoru (podobný princip jako při vzniku atmosférického blesku) [15], [16].

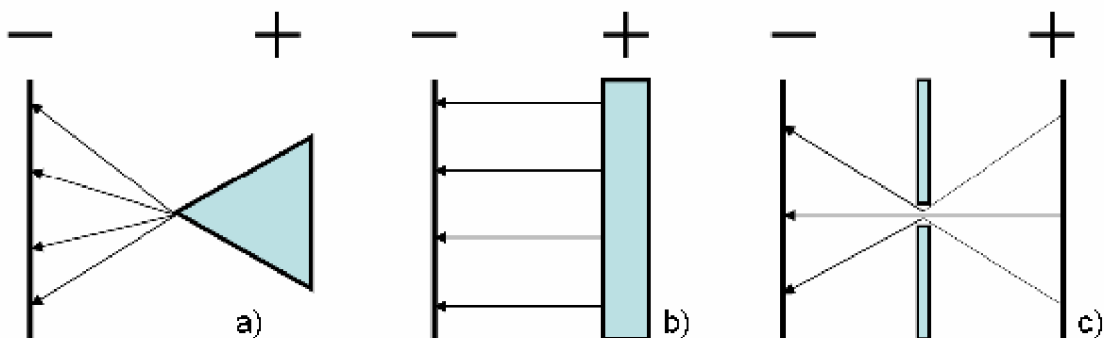
Pro generaci výboje v kapalinách bývá obvykle aplikováno stejnosměrné (DC) napětí, a to jak v pulzním, tak i kontinuálním režimu. V tom případě jsou volné elektrony přitahovány k elektrodě s kladným napětím. Proud volných elektronů za sebou nechává pozitivní náboj na čele „streameru“, jenž zvyšuje vliv aplikovaného elektrického pole a přitahuje elektrony další sekundární laviny. Šíření elektronů kapalinou umožňuje generaci nových lavin, protože kladné náboje přitahují elektrony další generace sekundárních lavin [16]. Pokud se soustředíme na vysokofrekvenční výboj, je nutné si uvědomit, že zde dochází k působení dalších parametrů: srážková a plazmová frekvence a frekvence vnějšího zdroje. Vlivem frekvence vnějšího zdroje dochází k neustálému přepólování elektrod. Elektronové laviny se tak střídavě šíří k elektrodě s kladným napětím. Jsou ale narušovány difúzí, která se snaží vyrovnat koncentraci nabitých částic v systému, či například rekombinací nabitých částic.

V poslední době se množství prací, například z Chemické fakulty VUT v Brně, zaměřuje právě na studium termické teorie. Podle této teorie je kapalina zahřívána průchodem proudu, což vede k jejímu varu a tvorbě bublin vypařované kapaliny. Po kavitaci bubliny, ionizované částice par ionizují molekuly kapaliny a tím je na ně přenesena energie potřebná pro zapálení výboje v samotném roztoku. Samotné zapálení elektrického výboje v kapalině má podobný průběh jako v plynu. Elektrický výboj v kapalinách prochází třemi fázemi. V první části (při nízkém dodávaném napětí) probíhá elektrolyza. Následně dochází ke vzniku bublin vypařovaného elektrolytu díky intenzivnímu průchodu proudu (Jouleho ohřev). Poslední část představuje dosažení zápalného napětí a následný vznik výboje [10], [15].

2.1.2 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách

Elektrický výboj v kapalině je nízkoteplotní plazma generované ve formě výbojových kanálků (tzv. „streamerů“), které se šíří mezi dvěma elektrodami přímo v kapalině.

V praxi se používají konfigurace hrot-rovina (Obr. 1 a) [12], koaxiální konfigurace (drát-válec (Obr. 1 b), prsteneček-válec) [2], diafragmová či kapilární konfigurace (Obr. 1 c) a například multielektrodivý systém [17]. Některé konfigurace kombinují zapálení v kapalně i plynné fázi, proto se jim říká hybridní systémy [9]. Nejběžnější geometrie hybridních konfigurací je, když je hrot umístěn nad hladinou kapaliny a planární elektroda v kapalině [18].



Obr. 1: Typy elektrodového uspořádání: a) hrot-rovina b) řez koaxiální konfigurací: drát (-) v prstenci (+) c) diafragmová či kapilární dielektrická přepážka s otvorem mezi dvěma plochými elektrodami (šipky ukazují směr intenzity elektrického pole).

Pulzní korónový výboj lze považovat za nejvíce prozkoumaný příklad konfigurace hrot-rovina (Obr. 1 a). Studium pulzního korónového výboje v kapalinách se zabývají na Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd ČR. Věnují se výzkumu produkce peroxidu vodíku a ultrafialového záření pulzním korónovým výbojem v závislosti na různých parametrech (polarita přiváděného napětí, pulzní frekvence, konduktivita roztoku aj.) a dále možností využití korónového výboje pro plazmochemickou degradaci organických látek ve vodách. V používaném reaktoru byl ve vzdálenosti 28 mm od uzemněné ocelové planární elektrody umístěn wolframový drát (hrot), na který bylo přiváděno vysoké napětí 30 kV z pulzního stejnosměrného zdroje [12].

Zajímavé je využití multielektrodivé konfigurace (Obr. 2 vlevo) pro velmi jemné chirurgické odstraňování tkáně v otolaryngologii či kostních výrůstků při artroskopických zákrocích. Profesor Graham se ve svém výzkumu zaměřuje na spektroskopickou diagnostiku elektrického výboje (až 300 V, 60 Hz) této multielektrodivé konfigurace v roztoku chloridu sodného. Na obrázku (Obr. 2 vlevo) je na zařízení vidět několik hrotů, což představuje multielektrodivý systém. Kovové tělo této výbojové hlavice je uzemněné [17].

Před několika měsíci jsem měl možnost spolupráce s profesorem W. Grahamem na univerzitě v Belfastu. Úspěšně bylo provedeno odstranění koroze z keramických a skleněných historických artefaktů elektrickým výbojem ve zmíněné multielektrodivé konfiguraci. Opracování probíhalo v roztoku chloridu sodného o konduktivitě $13 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ po dobu tří minut na každém ošetřeném místě (červeně jsou označena opracovaná místa na Obr. 2 uprostřed a vpravo). Obecná výhoda ošetření artefaktů pomocí plazmatického výboje, oproti mechanickému či mokrému chemickému opracování, je především v zamezení porušení původní struktury povrchu artefaktu.



Obr. 2: Multielektrodová konfigurace (vlevo) [19]. Zkorodovaný skleněný střep před (uprostřed) a po (vpravo) opracování elektrickým výbojem v multielektrodové konfiguraci v roztoku NaCl.

Vytvoření elektrického pole tak silného, aby bylo možné zapálení výboje v kapalině bez použití pulzního napětí, může být docíleno několika elektrodovými konfiguracemi. Konfigurace „hrot-hrot“ „hrot-rovina“ a diafragmová či kapilární konfigurace (dielektrická přepážka s dírkou o daných rozměrech) mají největší praktické využití, neboť se intenzita elektrického pole zvyšuje na hraně v systému (hrot, štěrbinu), a proto pro zapálení výboje není potřeba tak vysoké hodnoty napětí [9].

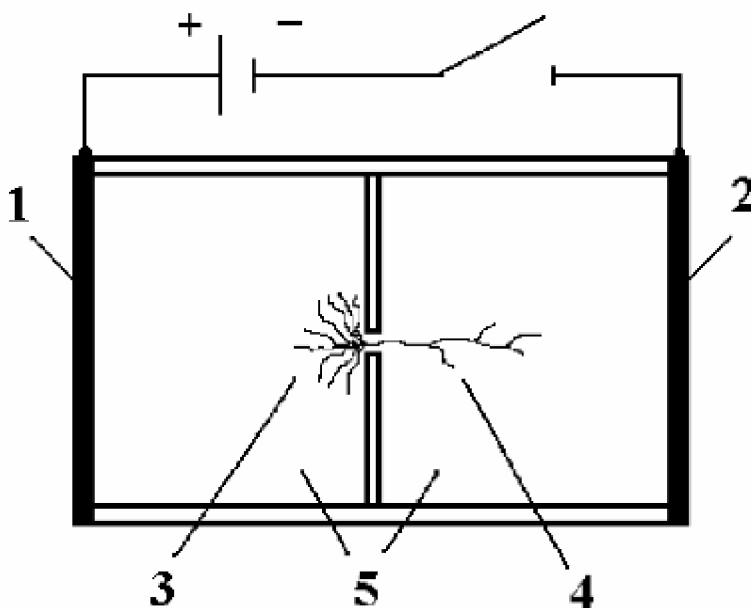
Elektrické výboje v kapalinách mohou být generovány stejnosměrným (DC) či střídavým (AC) vysokým napětím. Stejnosměrné napětí může být použito v pulzním či kontinuálním režimu. V případě střídavého napětí může být použit vysokofrekvenční zdroj napětí (50 Hz až řádově MHz). Jsou experimenty, kdy je používán i mikrovlnný zdroj napětí [9].

2.1.3 Diafragmová a kapilární konfigurace

Pokud je mezi dvěma planárními elektrodami ponořenými v kapalině umístěna dielektrická přepážka (diafragma či kapilára) s malou štěrbinou tak, že odděluje dva elektrodové prostory, pak se na této štěrbině tvoří velmi silné elektrické pole. Energie elektrického pole je koncentrována na hraně v systému. V tomto případě je hrana systému představována právě štěrbinou v dielektrické přepážce. Diafragmová a kapilární konfigurace má velkou výhodu pro použití při elektrických výbojích v kapalinách. Díky vysoké intenzitě elektrického pole v štěrbině dielektrické přepážky není totiž potřeba příliš vysoké hodnoty napětí pro zapálení výboje [9].

Diafragmový či kapilární výboj byl dříve nazýván jako tzv. bezelektrodový výboj, protože při tomto výboji se plazma začíná generovat při dostatečně silném elektrickém poli ve štěrbině přepážky daleko od elektrod. Ze štěrbiny se ve směru ke katodě a anodě začínají tvořit ionizační plazmové kanálky, tzv. negativní a pozitivní „streamery“, které

nedosahují až k elektrodám. Pozitivní „streamery“ se tvoří v katodovém prostoru a negativní v anodovém prostoru, ale v obou případech jsou v kanálcích jak kladné ionty, tak elektrony. Pozitivní a negativní „streamery“ se vyznačují rozdílným rozložením energie, které vede především k odlišné rychlosti šíření a počtu kanálů. Pozitivní „streamery“ jsou tvořeny jednou nebo několika málo delšími větvemi a jejich rychlost šíření je $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Naproti tomu negativní „streamery“ se skládají z husté sítě tenkých kanálků vyplňující prostor polokoule. Rychlost šíření je v tomto případě $10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Obr. 3) [20].



Obr. 3: Schéma šíření plazmových kanálků v stejnosměrném elektrickém výboji s dielektrickou přepážkou se štěrbinou: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní „streamery“, 4 – pozitivní „streamery“, 5 – výbojová komora rozdělená přepážkou na dvě části vyplněná vodivou kapalinou [9].

2.1.3.1 Využití diafragmového a kapilárního výboje

V dnešní době je velmi žádaným artiklem termoprádlo ze syntetických vláken. Umělá vlákna mají velmi porézní povrch v porovnání s hladkými či šupinkovitými povrchy přírodních vláken. V pórech syntetických vláken tvoří kondenzovaná vlhkost vhodné podmínky pro růst bakterií, které způsobují zápach [21]. Dnes již běžným řešením problému se zápachem je implementace iontů stříbra či dalších kovů do vláken, takto ošetřená vlákna pak mají antibakteriální účinky [3]. V práci kolektivu z Přírodovědecké fakulty Masarykovy university v Brně byl využit právě elektrický výboj v diafragmové konfiguraci pro přenos iontů kovu z roztoku (tomto případě mědi) do textilie. Netkaná polypropylenová textilie byla protahována soustavou dvou diafragmových konfigurací (vzdálených 13 cm), podél kterých byly umístěny dvě planární elektrody. Na elektrody bylo přiváděno pulzní stejnosměrné napětí o velikosti 40 kV a 60 Hz. Po skončení pokusu byla textilie oprána v detergentu a ošetřena ultrazvukem pro odstranění slabě vázaných iontů mědi [22].

Hydroxylové radikály produkované diafragmovým stejnosměrným výbojem se používají na rozklad organických azo a diazobarviv a anorganických aditiv z vodných

roztoků. Využívá se tzv. negativní výboj, což je výboj v anodové části reaktoru. Třílitrový reaktor byl rozdělen přepážkou s PET diafragmou na dvě části, z nichž každá obsahuje dvě nerezové elektrody. Elektrody byly vzdálené 22 mm a byl na ně přiváděn konstantní výkon 120 W. Optimální konduktivita roztoků NaCl a NaBr byla stanovena na $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro daná měření. Absorpční spektroskopii bylo zjištěno největší odbarvení u Direct Red 79 a Acid Yellow 23. Tato azobarviva měla oproti ostatním testovaným menší molární hmotnost [23].

Využití stejnosměrného i vysokofrekvenčního (13,56 MHz) diafragmového výboje v kapalinách na ošetření a čištění archeologických a historických nálezů (sklo, keramika, kovy) skýtá „plazmová tužka“. Jedná se o dutou trysku, ve které proudí kapalina, popřípadě může být připouštěn plyn (například argon). Existují dva druhy zakončení trysky: křemenným sklem (pak se jedná o bariérový jednopólový výboj) nebo kovovou dutou elektrodou (jednopólový výboj neboli plazmová tryska) [24].

2.1.3.2 Čerpací efekt kapilárního výboje

Čerpací efekt se projevuje při generování kapilárního výboje při dostatečně silném elektrickém poli aplikovaném na štěrbinu přepážky daleko od elektrod. Představuje tak pumpu, ve které periodicky dochází k zapalování elektrického výboje v asymetrické štěrbině (kónický tvar či spojení válcovité a kónické). Čerpací efekt dokáže přepravit kapalinu během elektrického výboje bez použití mechanických součástí, jako jsou ventily a membrány, které se obvykle používají v mikropumpách [25].

Kolektiv kolem profesora Leyse prováděl výzkum čerpacího efektu v dvoustěnném skleněném reaktoru o objemu 610 ml, který byl rozdělen keramickou kapilárou na dvě přibližně stejné části. Tvar série kapilár byl komolý jehlan, který měl fixní rozdíl mezi průměrem vrchní a spodní podstavy 5 mm. Jako elektrolyt byl používán roztok NaH_2PO_4 o vodivostech $50\text{--}500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ temperovaný v reaktoru na 28°C . Na okrajích reaktoru byly nerezové planární elektrody, na které bylo přiváděno postupně zvyšující se napětí až do 15 kV [25].

Výsledky měření kolektivu profesora Leyese říkají, že kapilární konfigurace má velmi stabilní průtoky kapaliny skrz štěrbinu a umožňuje měnit směr jejich proudění změnou energie vkládané na elektrody. Změnou velikosti štěrbin se rozsah časově nezávislých průtoků kapaliny zvýší o jeden řád a plazmatickým výbojem dochází k produkci velmi silných oxidačních látek (hydroxylový, kyslíkový a vodíkový radikál). Díky tomu by čerpací efekt mohl najít uplatnění v oblastech čištění vody a sterilizace [25].

2.2 Procesy generované elektrickými výboji v kapalinách

Elektrický výboj v kapalině generuje nízkoteplotní plazma ve formě výbojových kanálek („streamerů“), které se šíří mezi dvěma elektrodami. V jednotlivých „streamerech“ probíhá řada fyzikálních a chemických dějů: tvorba silného elektrického pole (řádově $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$), produkce elektronů přesahující disociační energii vody (5,16 eV) i dokonce ionizační energii vody (12,62 eV), ultrafialového záření, rázových vln [26] a hlavně generace chemicky aktivních látek a radikálů [27].

2.2.1 Fyzikální procesy

Plazmatický výboj generovaný v kapalně fázi emituje světlo v široké oblasti vlnových délek, včetně vyzařování v UV oblasti. UV záření degraduje proteiny a enzymy, zabraňuje množení bakterií a využívá se pro odstranění škodlivých mikroorganismů z vod [5]. Zkoumal se například vliv UV záření korónového výboje na výskyt bakterií *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* a *Bacillus subtilis*. Na elektrodovou konfiguraci hrot-rovina bylo přiváděno stejnosměrné pulzní napětí (27 kV, 35 Hz) vždy po dobu šesti minut. S vyšší vodivostí roztoku roste intenzita světla emitovaného výbojem a tím i účinnost sterilizace. Závěrem bylo zjištěno, že UV záření emitované výbojem redukuje v průměru dle druhu 40–50 % bakterií [28].

Šířením plazmových kanálků jsou v kapalině generovány silné rázové vlny. Foksování těchto vln využívá přístroj litotryptor, pro neinvazivní odstraňování minerálních sraženin z ledvin, močových a žlučových cest. Rázová vlna se vybudí elektrickým výbojem v kapalině mimo tělo pacienta. Energie rázové vlny je pak soustředěna do ohniska elipsoidu, který je nastaven na povrch odstraňovaného kamene v těle pacienta [14].

2.2.2 Chemické procesy

Elektrické výboje v kapalinách (nejčastěji ve vodných roztocích) tvoří velké množství chemicky aktivních molekul (H_2O_2 , H_2 , O_2 , O_3), radikálů ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) a iontů (H_3O^+ , OH^-). Tyto částice vznikají excitací, ionizací a disociací molekul vody při průchodu plazmových kanálků s vysokou energií roztokem elektrolytu. Radikály vykazují velmi krátkou dobu života (nanosekundy), zatímco ionty, neutrální molekuly a látky s vysokým oxidačním potenciálem mají životnost daleko delší [27], [29].

Iniciace řetězové reakce elektrického výboje začíná disociací a ionizací molekul vody, vyvolané dopadem laviny elektronů o vysoké energii, dle následujícího mechanismu (kde e^{-*} je elektron s vysokou kinetickou energií) [27]:



Vytvořené radikály mohou reagovat vzájemně za vzniku stabilních molekul nebo interagují s dalšími molekulami v roztoku [27]:



Obecně lze chemické reakce ve vodném roztoku během elektrického výboje shrnout do dvou souběžně probíhajících rovnic, které definují vznik hlavních produktů (peroxidu vodíku a hydroxylového radikálu) [27]:



Pokud rovnice (6) a (7) bereme jako dvě hlavní reakce iniciované výbojem v kapalinách, pak k_{OH} a $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ jsou jejich rychlostní konstanty. Jelikož koncentrace vody

zůstává přibližně konstantní, lze tyto reakce zapsat rovnicemi nultého řádu. Rychlosti tvorby hydroxylového radikálu a peroxidu vodíku jsou tedy dány rovnicemi [30]:

$$\frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = k_{\text{OH}}, \quad (8)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2}. \quad (9)$$

Integrací rovnic (8) a (9) přes reakční čas t pak dostaneme pro koncentrace výraz:

$$c_{\text{OH}} = k_{\text{OH}} \cdot t, \quad (10)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot t. \quad (11)$$

Z rovnic (10) a (11) vyplývá, že koncentrace hydroxylových radikálů a peroxidu vodíku narůstá v čase lineárně [30].

Elektrolýza je děj, při kterém dochází průchodem elektrického proudu roztokem k rozkladu daného elektrolytu. Na elektrodách dochází k oxidačním a redukčním reakcím. Ty mají za následek vznik vodíku u katody (12) a kyslíku u anody (13) [31]:



Kyslík je při elektrických výbojích v kapalinách prekurzorem pro tvorbu ozónu. Ozón má široké využití v průmyslových procesech čištění vody. Jeho vznik lze zapsat následujícími rovnicemi:



kde M je třetí srážecí částice (atomární kyslík, molekulární kyslík, ozón...) [32].

Elektrické výboje se v dnešní době využívají pro ošetření a dezinfekci vody. Jejich působením ve vodě se ze vzduchu nebo čistého kyslíku vytváří ozón, který se používá jako prostředek pro oxidaci anorganických kontaminantů přítomných v pitné i užitkové vodě. Některé, jako například Ag, As, Cr^{3+} , Sn a Zn, mohou být účinně (z 90 až 100 %) odstraněny užitím konvenčních čířících procesů. Jiné, jako např. Cd, Co, Cr^{6+} , Cu a Hg, jsou pomocí oxidačních procesů elektrického výboje přeměněné na rozpustné formy, které se následně zachytí filtry. V některých případech je potřeba kromě působení ozónu i použití dvou čířících stupňů při odlišných hodnotách pH (Ni, Pb a Zn) [33].

Kromě anorganických látek je velkým problémem znečištění organickými látkami. Jedním z největších znečišťovatelů vod v přírodě je fenol, který pochází především z uhelných elektráren nebo pesticidů. Generátor ozónu je tvořen koaxiální dielektrickou bariérou a pracuje za atmosférického tlaku. Voda tvoří v generátoru jednu z dielektrických vrstev. Při pokusech s destilovanou vodou byla ionizací po dobu jedné hodiny odstraněna většina fenolu (89,5 %). Po 24 hodinách se zvýšil podíl odstraněného fenolu na 93,3 % a po 96 hodinách dokonce na 98,9 % [34].

Jak již bylo zmíněno v kapitole (2.2.1), elektrické výboje v kapalinách jsou schopné sterilizovat velké množství bakterií a mikroorganismů. Na účinném odstranění bakterií

se však nepodílí jen UV světlo produkované výbojem, ale také koncentrace peroxidu vodíku, který se ve výboji tvoří [35]. Hydroxylové radikály generované stejnosměrných diafragmovým výbojem se také využívají na rozklad organických barviv (2.1.3.1) [23].

Důležitým zástupcem chemických reakcí jsou povrchové reakce, využívající roubování funkčních skupin pro změnu hydrofility či adheze povrchu materiálu. Nanotrubičky z oxidu titaničitého, vytvářené elektrochemickou anodizací, jsou považovány za velmi perspektivní biomateriál pro implantáty, aplikace léků, biosenzory či tkáňové inženýrství. Nedostatkem tohoto materiálu je především jeho inertní chování v kontaktu s biologickými systémy. K modifikaci povrchu plazmatickou depozicí je jako prekurzor použit allylamin, který vytvoří na povrchu velmi reaktivní polymer (dále jen AAPP) bohatý na aminové skupiny. AAPP je biokompatibilní a umožňuje následné roubování makromolekul (polyethylenglykol či polystyren-sulfonát sodný) s požadovanými funkcemi, které jsou důležité pro adsorpci bílkovin a adhezi buněk [4].

2.3 Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu generovaného elektrickým výboje v kapalinách využívá velké množství diagnostických metod k zjištění důležitých plazmatických parametrů. Některé z nich jsou rozebrány v této práci. Metody, podle kterých se parametry stanovují, se dělí na invazivní (kontaktní) a neinvazivní (bezkontaktní) [37]. Kontaktní metody jsou ty, při kterých se do plazmatu něco vkládá (např. Langmuirova sonda). Všeobecně je vždy snahou co nejméně plazma při měření ovlivnit, aby bylo dosaženo relevantních výsledků.

K stanovení zapálení plazmatického výboje se používá měření elektrických charakteristik. Proces zapálení a šíření plazmatu je možné sledovat pomocí optických a zvukových záznamů. Mezi optické metody můžeme zahrnout fotografie, ICCD, záznamy vysokorychlostní kamerou. Další metodou je optická emisní spektroskopie, která detekuje chemické látky aktivované výbojem. Ze získaných spekter se pak dají zjistit rotační a elektronové teploty či například elektronová hustota [36].

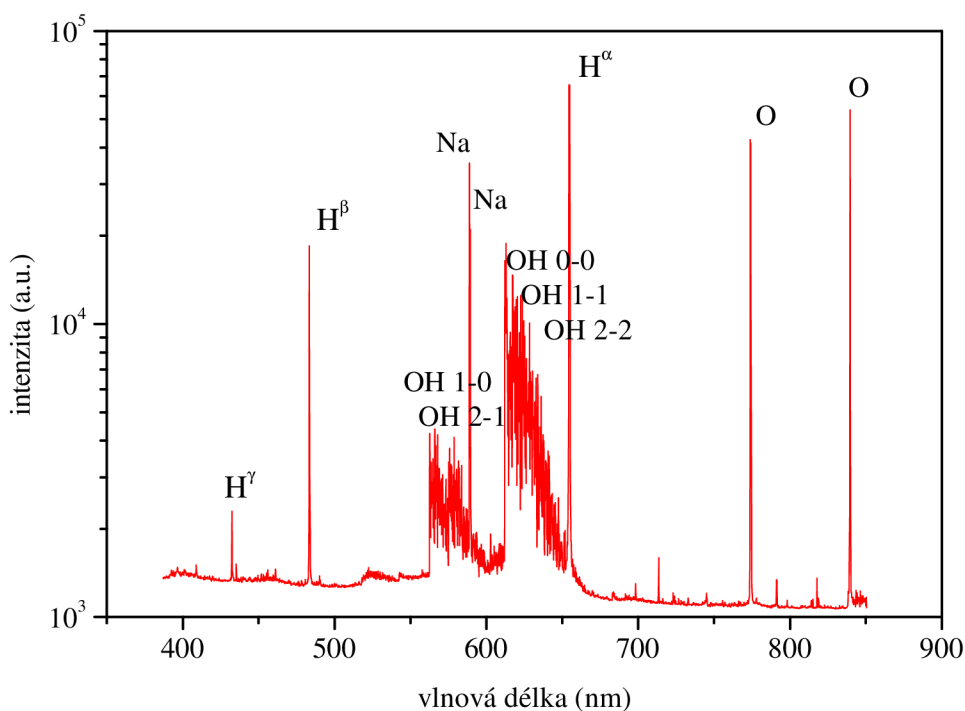
2.3.1 Elektrické charakteristiky

Pomocí měření elektrických charakteristik je možné určit jednotlivé fáze výboje jako je elektrolýza, generace bublin či zapálení plazmatického výboje. Pomocí osciloskopu se získávají elektrické charakteristiky: napětí, proud, frekvence a intenzita viditelného světla a zvuku kavitujících bublin výboje. Vysoké napětí bývá snímáno přes sondu, která snižuje jeho hodnotu před vstupem do osciloskopu. Z průměrných hodnot napětí a proudu jsou pro každé zvýšení vstupního napětí vyneseny body tvořící V-A křivku. Tato křivka představuje základní srovnávací parametr pro elektrické výboje v kapalinách. Z naměřených hodnot jsou dopočítávány hodnoty výkonů a odporů, které jsou základní veličiny pro popis elektrických výbojů. Intenzitu zvuku kavitujících bublin elektrolytu lze změřit pomocí piezoelektrického mikrofónu, jehož krystaly se zvukovými vlnami deformují a tím generují napětí. Světlo emitované výbojem může být snímáno optickým vláknem umístěným u štěrbin v přepážce a usměrňováno fotonásobičem na osciloskop [11].

2.3.2 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie je metoda sloužící ke kvantitativní i kvalitativní analýze vzorku ze záření emitovaného jeho částicemi (atomy, molekulami). Aby vzorek vysílal záření, je potřeba atomy a molekuly látky převést do excitovaného stavu dodáním tepelné energie v plameni nebo v elektrických výbojích (oblouk, jiskra, ICP či právě elektrický výboj generovaný v kapalině) [38]. Optická emisní spektrometrie nijak neovlivňuje samotné plazma, proto patří mezi neinvazivní metody. Spektrometricky lze určit prvkové složení plazmatu a navíc lze získat informace o jeho teplotě a rozdělení energií [37].

Z naměřených intenzit spektrálních čar je možné odvodit kinetické procesy probíhající v plazmatu. Lze tak určit mechanismy obsazování vibračních hladin a jejich relativní obsazenost. S obsazením excitovaných hladin je jako parametr spjata vibrační, respektive rotační, teplota. Rotační teplota má velký význam, protože její hodnota odpovídá hodnotě teploty neutrálních částic, která má zásadní vliv na procesy probíhající v plazmatu. Všechny tyto informace získané ze spekter jsou směrodatné pro rozhodování o využití různých druhů plazmatu na rozmanité aplikace, jako je povlakování, povrchové opracování materiálů, odbourávání škodlivin pomocí plazmatu [39]. Optická emisní spektrometrie je také používána jako základní diagnostika diafragmového a kapilárního výboje v kapalinách (Obr. 4).



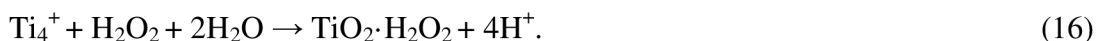
Obr. 4: Optické emisní spektrum diafragmového stejnosměrného výboje snímané z katodového prostoru při výkonech 145 W a vodivosti roztoku NaCl $750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jsou zde patrná atomová spektra vodíku, kyslíku a sodíku a molekulová spektra OH.

2.4 Diagnostika roztoků použitých pro generaci elektrického výboje

2.4.1 Kolorimetrie

Kolorimetrie je optická metoda založená na porovnávání intenzity zabarveného roztoku o neznámé koncentraci s roztokem téže látky o známé koncentraci. Intenzita charakteristické barevnosti látky závisí na její koncentraci v roztoku. Kolorimetrie se používá ke stanovení koncentrace látky v roztoku na základě měření světelné pohltivosti. Kolorimetrie se dělí na vizuální a fyzikální. Vizuální kolorimetrie jsou kolorimetrické postupy, při kterých se zrakem zjišťuje rovnost světelných hodnot. Fyzikální kolorimetrie jsou kolorimetrické postupy, při kterých kolorimetr měří množství světla, které prochází vzorkem při vybrané vlnové délce [40].

Typickým příkladem je detekce peroxidu vodíku generovaného elektrickým výbojem v kapalině. Na jeho stanovení se používá vysoce selektivní titanové činidlo. Skládá se ze síranu titaničitého $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové. V tomto roztoku je obsažen titanylový iont, jenž v silně kyselém prostředí selektivně reaguje s peroxidem vodíku za vzniku žlutého zbarvení dle rovnice:



Toto zbarvení je způsobeno tvorbou komplexu kyseliny peroxotitaničité H_2TiO_4 (bývá uváděn i jako peroxotitanylový komplex $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Absorpční maximum tohoto komplexu, které se nachází v 407 nm, je detekováno absorpční spektrometrií. Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu [30].

2.4.2 UV-VIS spektrometrie

Absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné části spektra (200–760 nm) patří mezi optické analytické metody. Používá se na detekci různých chemických látek v roztocích. Každá látka je schopna absorbovat elektromagnetické záření určité vlnové délky. Zdrojem záření je emitován paprsek, který dopadá na vzorek (část záření absorbuje), následně z něj vystupuje a je indikován detektorem [41].

Absorpcí energie ($\Delta E = h \cdot \nu$) dochází k excitaci částic (atomů, molekul) většinou ze základního energetického stavu do vyššího. Funkční skupiny, které způsobují absorpci, se nazývají chromofory. Látky absorbující v ultrafialové oblasti spektra jsou bezbarvé. Látky absorbující ve viditelné oblasti jsou barevné, ale lidské oko vnímá pouze barvu doplňkovou (Tab. 1) [41].

Tab. 1: Barvy spekter a jejich doplňkové barvy [41].

vlnová délka (nm)	barva abs. záření	doplňková barva
380–450	modrá	žlutá
450–500	modrozelená	oranžová
500–580	zelená	červená
580–760	červená	modrá

Molekulová absorpční spektrometrie v oblasti UV-VIS je založena na interakcích elektromagnetického záření s molekulami analyzovaných látek v roztocích při zacho-

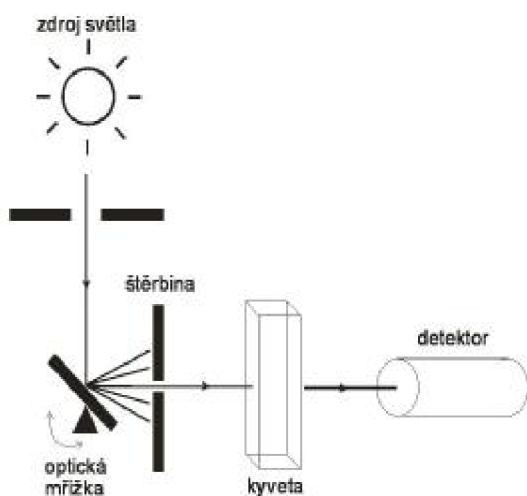
vání platnosti Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona (B.L.B. zákon). B.L.B. zákon říká, že záření musí být monochromatické, absorbující prostředí nesmí podléhat žádným změnám a roztoky musí být velmi zředěné ($c < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [41].

Bouguer-Lambert-Beerův zákon lze matematicky zapsat vztahem:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (17)$$

kde I_0 je intenzita primárního záření, I intenzita záření prošlého vzorkem, ε vyjadřuje hodnotu molárního absorpčního koeficientu pro vlnovou délku λ (v $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), A absorbanci při vlnové délce λ , l tloušťku kyvety (v cm) a c koncentraci látky v roztoku (v $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [41].

Zařízení, které umožňuje měření UV-VIS spektrometrii, se nazývá spektrometr (Obr. 5). Paprsek v něm prochází ze zdroje primárního záření, monochromátorem, kyvetou se vzorkem až na detektor prošlého záření. Jako zdroj záření se používá wolframová lampa (VIS), vodíková či deuteriová lampa (200–350 nm), deuterium-halogenidová či xenonová lampa (200–760 nm). Existují dva typy spektrometrů pro UV-VIS spektrometrii: jednopaprskový a dvoupaprskový. U dvoupaprskového dochází k rozdělení paprsku pomocí difrakčních prvků na měřicí a referenční. Měřicí paprsek prochází stanovovaným vzorkem a referenční kyvetou naplněnou použitým rozpouštědlem [41].



Obr. 5: Schéma jednopaprskového UV-VIS spektrometru [42].

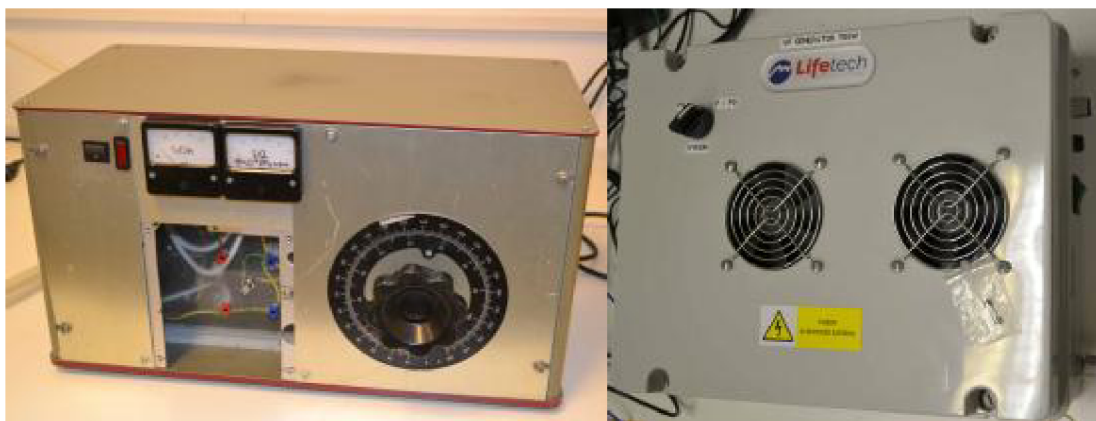
Absorpční spektrometrie je v této práci využívána ke stanovení absorpce komplexu kyseliny peroxotitaničité. Absorpční maximum tohoto žlutého komplexu se nachází v 407 nm. Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku, který byl vygenerován během elektrického výboje [30].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo porovnat stejnosměrný a vysokofrekvenční elektrický výboj generující nízkoteplotní plazma ve vodném roztoku elektrolytu, sledovat tvorbu peroxidu vodíku a změny vybraných fyzikálně-chemických veličin v závislosti na experimentálních podmínkách výboje. Experimentální část byla z tohoto důvodu rozdělena na dva experimenty. První popisuje statické a časově rozlišené elektrické charakteristiky daných elektrických výbojů. Druhý experiment sleduje závislost fyzikálních a chemických veličin na stejnosměrném a vysokofrekvenčním výboji.

3.1 Zdroje napětí

Pro generaci nízkoteplotního plazmatu ve vodných roztocích byly použity speciálně zkonstruované zdroje stejnosměrného (DC) a vysokofrekvenčního (HF) napětí (Obr. 6). Základem vysokofrekvenčního zdroje napětí je rezonační obvod, který budí vysoké napětí do 5 kV a pracuje ve frekvencích 15–80 kHz. Tento zdroj je zkonstruovaný na zakázku firmou Lifetech a jeho výkon dosahuje až 700 W. Přesné hodnoty výkonu elektrického výboje vybuzeného vysokofrekvenčním zdrojem byly vypočítány s pomocí Lissajousových křivek, ze kterých bylo možné určit i jednotlivé fáze výboje.



Obr. 6: Zdroj stejnosměrného napětí (vlevo) a zdroj vysokofrekvenčního napětí (vpravo).

Pro srovnávací měření byl využit stejnosměrný zdroj sestavený na Fakultě chemické VUT v Brně, který budí nepulzní napětí v rozmezí 0–5 kV a proudy o velikosti do 300 mA.

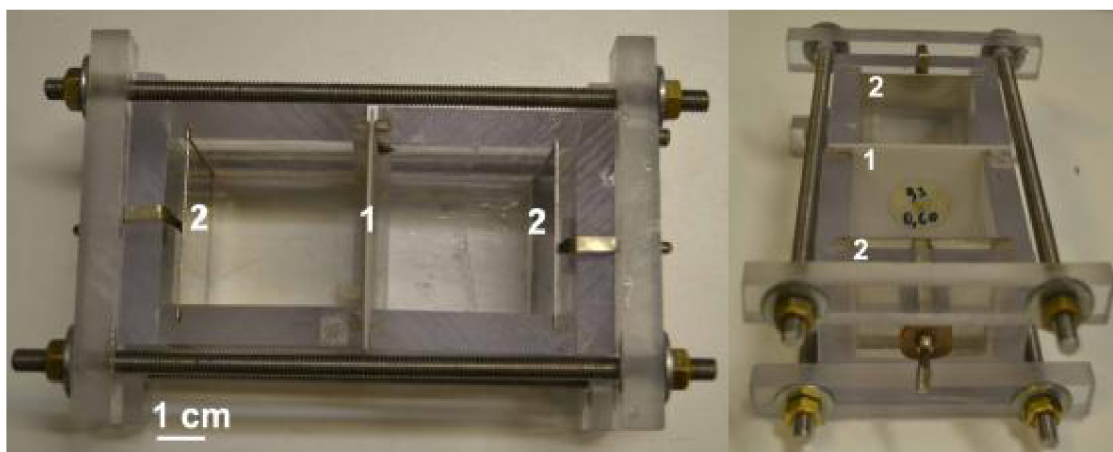
3.2 Reaktory

Pro generaci výboje byly používány dva různé reaktory, které se lišily rozměry a konfigurací elektrodového prostoru, umožňující generaci výboje na štěrbině. S rozdílnou velikostí reaktoru se také lišil tvar elektrod, jejich umístění a způsob uchycení polyacetátové přepážky s keramickým diskem, v němž se nacházela štěrbiná propojující oba elektrodové prostory.

3.2.1 Reaktor pro měření elektrických charakteristik

První reaktor (Obr. 7) byl zhotoven pro měření elektrických charakteristik výboje a jeho výhoda oproti druhému reaktoru spočívala v nižší náročnosti na množství použitého elektrolytu. Tento reaktor byl vyroben z polykarbonátu o tloušťce 10 mm a

vnějších rozměrech 110×50×61 mm (délka, výška, šířka). Celkový objem reaktoru byl 110 ml a byl rozdělen na přibližné poloviny polyacetátovou přepážkou o tloušťce 1,1 mm se středovým otvorem. Reaktor byl podél přepážky utěsněn gumovým těsněním, které bylo zapuštěno v drážkách ve stěnách reaktoru. Na středový otvor přepážky byl silikonem připevněn keramický disk s otvorem odpovídající diafragmové či kapilární konfiguraci. U diafragmové konfigurace byl poměr tloušťky disku a průměru otvoru přibližně stejný, v případě kapilární minimálně 1,5krát větší [11]. Na protějších stranách reaktoru byly ve vzdálenosti 45 mm od přepážky umístěny nerezové elektrody. Leštěné planární elektrody, umístěné ve vyfrézovaných drážkách, měly rozměry 48×40×0,6 mm (délka, výška, šířka).

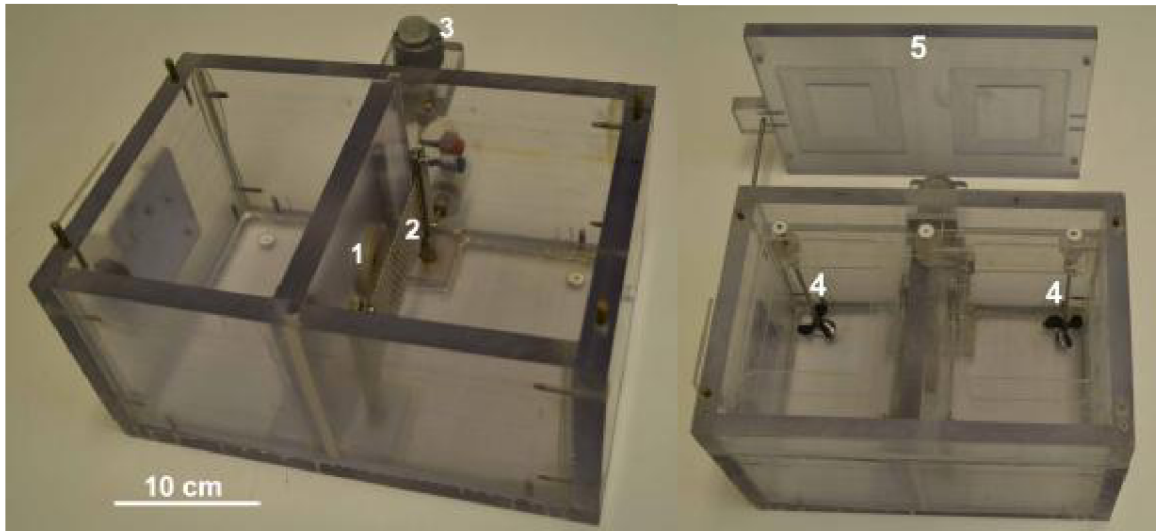


Obr. 7: Malý výbojový reaktor o objemu 110 ml složený z polyacetátové přepážky s keramickou diafragmou (1) a nerezových planárních elektrod (2).

3.2.2 Reaktor pro studium fyzikálních a chemických procesů

Druhý reaktor sloužil pro studium fyzikálních a chemických procesů iniciovaných výbojem v roztocích, z tohoto důvodu byl objem reaktoru zvýšen na 4 litry. Stěny a středová přepážka výbojových komor (Obr. 8) byly vyrobeny z polykarbonátové desky o tloušťce 16 mm. Reaktor se skládá z dvou stejných komor, jejichž vnější rozměry jsou 310×210×200 mm (délka, výška, šířka), objem kapaliny každé komory činí 2 l. Ve středové přepážce se nachází otvor se závitem o průměru 30 mm, do něhož jsou upevňovány keramické disky s diafragmovou či kapilární štěrbinou připevněné silikonem k polyacetátové podložce.

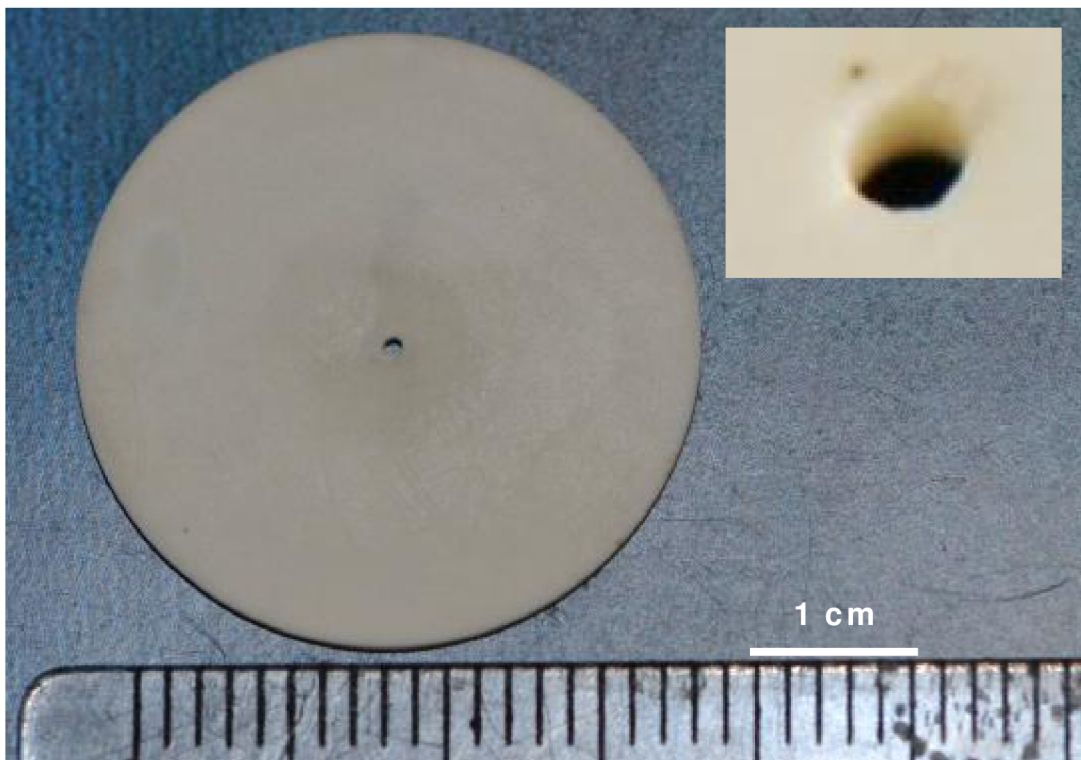
V každé výbojové komoře se nachází jedna planární titanová (pokrytá 2,5 μm platinovou vrstvou) mřížková elektroda o rozměrech 50×120 mm. Elektrody jsou umístěny v držácích symetricky podél středové přepážky ve vzdálenosti 20 mm od této přepážky. Tento reaktor je uzpůsoben tak, že umožňuje chlazení daného roztoku během výboje. Z důvodu studia změny teploty během diafragmového výboje nebylo ovšem chlazení používáno. Nutné ovšem bylo docílit rovnoměrného rozložení teploty kapaliny, neboť plazmatický výboj v tomto velkém reaktoru probíhá pouze lokálně v okolí přepážky. K promíchávání kapaliny byla použita dvě vrtulová míchadla poháněná elektromotorkem, každé v jedné části komory.



Obr. 8: Velký výbojový reaktor s mícháním o objemu 4l skládající se z otvoru na diafragmu či kapiláru(1), planárních mřížkových elektrod (2), motorku pohánějícího míchání (3), vrtulových míchadel(4) a bezpečnostního víka (5).

3.3 Diafragmová a kapilární konfigurace dielektrické přepážky

Jako vhodný materiál diafragmy a kapiláry byly zvoleny frézované disky z keramiky Shapal-MTM (Obr. 9), které na rozdíl od disků zhotovených z PET materiálu nepodléhaly destruktivním účinkům výboje. PET disky byly využívány u většiny předešlých experimentů, se kterými je možné keramické přepážky porovnávat [9]. Keramické disky byly vlepeny pomocí silikonu do středových otvorů v polyacetátové přepážce, což umožňovalo jednoduše vyměňovat celé přepážky v reaktorech podle potřeby.



Obr. 9: Fotografie disku (keramika Shapal-MTM) s diafragmovou konfigurací: průměr dírky 0,6 mm a tloušťka disku 0,6 mm. Detail dírky na výřezu vpravo nahoře [43].

Jedním z cílů mé bakalářské práce bylo stanovení přechodu mezi diafragmovou a kapilární konfigurací přepážky. Podle poměru tloušťky keramického disku (l) a průměru štěrbin (d) lze přepážky rozdělit dle jejich charakteristického chování při elektrickém výboji. Přechod mezi diafragmovou a kapilární konfigurací byl přibližně stanoven na poměr $l/d = 3$ pro průměr štěrbin 0,3 mm [11]. Z dalších měření byl pak stanoven přechod pro průměr štěrbin 0,6 mm na $l/d = 1,5$.

Na proměření časově závislých elektrických vlastností výboje byla zvolena série keramických Shapal-MTM disků o průměrech štěrbin 0,3; 0,6; 0,9 mm a vybraných tloušťkách 0,3; 0,4; 0,6; 0,9; 1,0; 1,5 mm. Pro studium generace peroxidu vodíku byla využívána keramická diafragma tloušťky 0,6 mm a průměru štěrbin 0,6 mm.

3.4 Elektrolyt

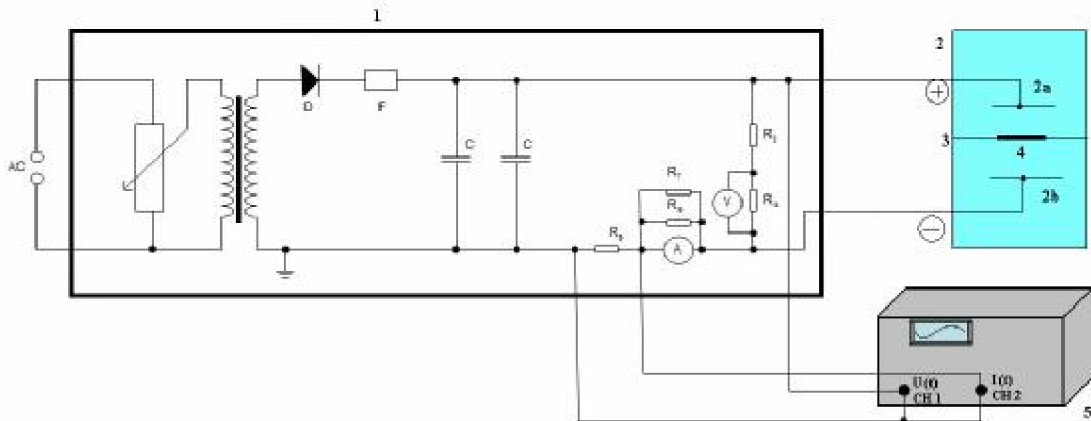
Pro každou sérii měření byla vytvořena dávka zásobního roztoku elektrolytu z chloridu sodného a destilované vody. Na předvážkách bylo naváženo potřebné množství NaCl a následně tato navážka byla rozpuštěna v 8 l destilované vody. V důsledku vytvoření jednoho zásobního roztoku bylo dosaženo shodné konduktivity u všech měření. Pomocí přenosného konduktometru GRYF 107L byla nakonec změřena jeho měrná elektrická vodivost za laboratorní teploty cca 21 °C. Byly používány konduktivity 100; 300; 500; 700 a 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v závislosti na prováděném experimentu.

3.5 Měření časově závislých charakteristik elektrického výboje

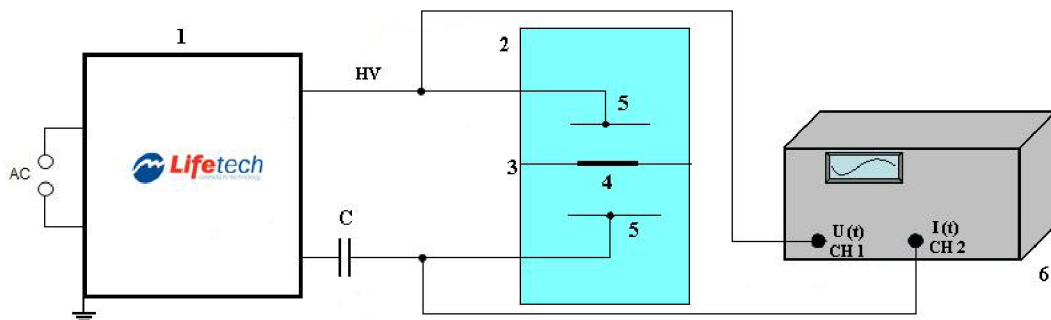
Pokud je mezi dvěma planárními elektrodami ponořenými v kapalině umístěna přepážka (diafragma či kapilára) s malou dírkou, která odděluje dva elektrodové prostory, pak se na této štěrbině zvyšuje intenzita aplikovaného elektrického pole. Intenzita elektrického pole je lokalizována na hraně v systému a v tomto případě je hrana systému představována štěrbinou v dielektrické přepážce. Elektrická energie se mění na tepelnou, kapalina se v blízkosti štěrbin ohřívá a z objemu kapaliny se vypařují bubliny. Za atmosférického tlaku stačí pro zapálení elektrického výboje v plynu (bublině) cca 30 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, zatímco ve vodě je potřeba až 1 $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [2]. Pokud dojde k přesáhnutí hodnoty intenzity elektrického pole pro plyn, dojde k zapálení výboje uvnitř bublin. Po kavitaci bubliny ionizované částice par ionizují molekuly kapaliny a tím je na ně přenesena energie potřebná pro zapálení výboje v roztoku a plazmatický výboj se tak může šířit do okolního roztoku [9].

Moje diplomová práce se především zabývá měřením fyzikálních veličin při zapálení stejnosměrného a vysokofrekvenčního výboje pro různé konfigurace výboje a snaží se charakterizovat generované plazma a jeho vliv na elektrolyt vhodnými diagnostickými metodami. Pro toto studium byly sestaveny dva elektrické obvody: první se stejnosměrným (Obr. 10) a druhý s vysokofrekvenčním zdrojem napětí (Obr. 11). Do elektrického obvodu byl pro daný experiment vždy zapojen speciálně sestrojený polykarbonátový reaktor (kap. 3.2). V reaktoru byla nainstalována vhodná dielektrická přepážka (diafragma či kapilára) a planární elektrody. Nakonec byl do reaktoru nalit elektrolyt tak, aby byla ponořená štěrbin v přepážce. Snímání a porovnávání měřených veličin bylo prováděno pomocí dvoukanálového osciloskopu Tektronix TDS 1024B. Po

sestrojení obvodu byla provedena finální kontrola zapojení. Následně mohla být aparatura připojena k síti, a tudíž byla připravena na experimenty.



Obr. 10: Schéma elektrického obvodu pro měření časových charakteristik stejnosměrného výboje: 1 – zdroj stejnosměrného napětí, 2 – reaktor naplněný elektrolytem (2a – anoda, 2b – katoda), 3 – dielektrická přepážka, 4 – zvolená keramická diafragma či kapilára, 5 – osciloskop, D – dioda HVR-1x7 SB3714, F – pojistka (0,5 A), C – kondenzátor (0,85 μ F), R – odpory: R_3 (100 M Ω), R_{i4} (3,114 k Ω), R_5 (5,13 Ω), R_{i6} (105,5 Ω), R_7 (0,13 Ω).

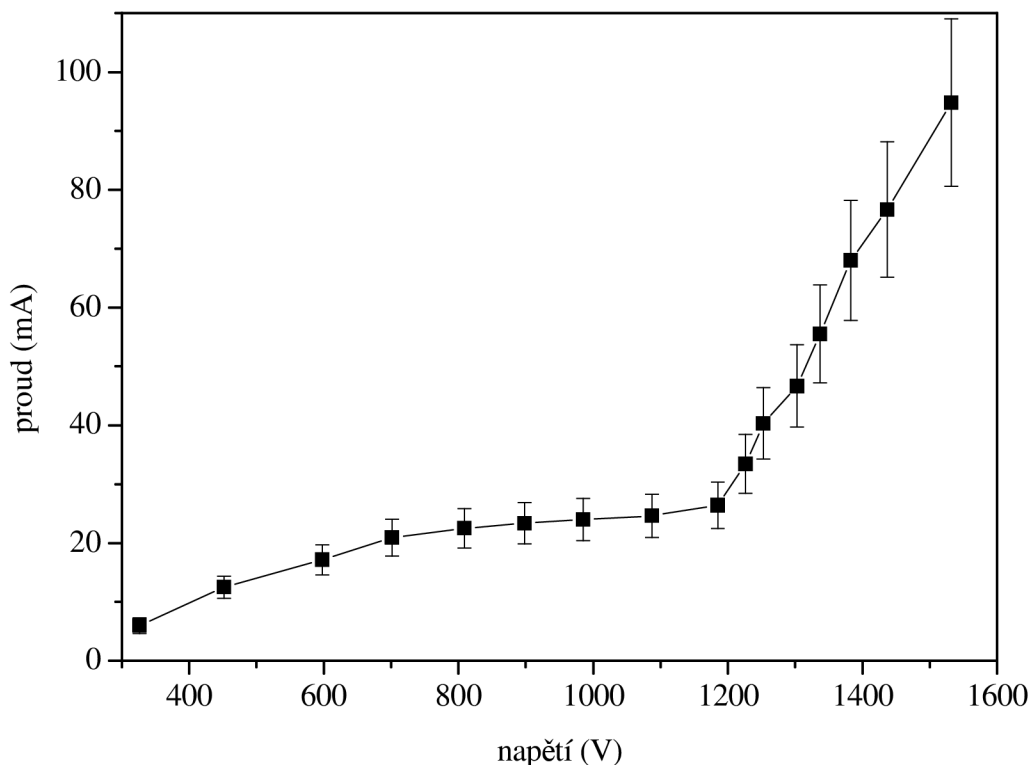


Obr. 11: Schéma elektrického obvodu pro měření časových charakteristik vysokofrekvenčního výboje: 1 – zdroj vysokého napětí Lifetech, 2 – reaktor s elektrolytem, 3 – přepážka, 4 – zvolená keramická diafragma nebo kapilára, 5 – planární elektrody, 6 – osciloskop, C – kondenzátor (4,1 μ F)

Při měření elektrických parametrů stejnosměrného elektrického výboje (Obr. 10) bylo na prvním kanále osciloskopu snímáno vysoké napětí mezi elektrodami pomocí sondy HV Probe Tektronix P6015A. Sonda snižovala vstupující napětí na osciloskop tisíckrát. Na druhém kanálu se měřilo napětí přes odpor 5,13 Ω a proud byl dopočítán podle Ohmova zákona:

$$I = \frac{U}{R} \text{ [A]}. \quad (18)$$

Posledním krokem vyhodnocení dat získaných ze stejnosměrného výboje je vynesení průměrných hodnot vypočteného elektrického proudu jako závislost průměru snímaného napětí z prvního kanálu a sestrojení volt-ampérové křivky (Obr. 12), dále jen V-A křivka.

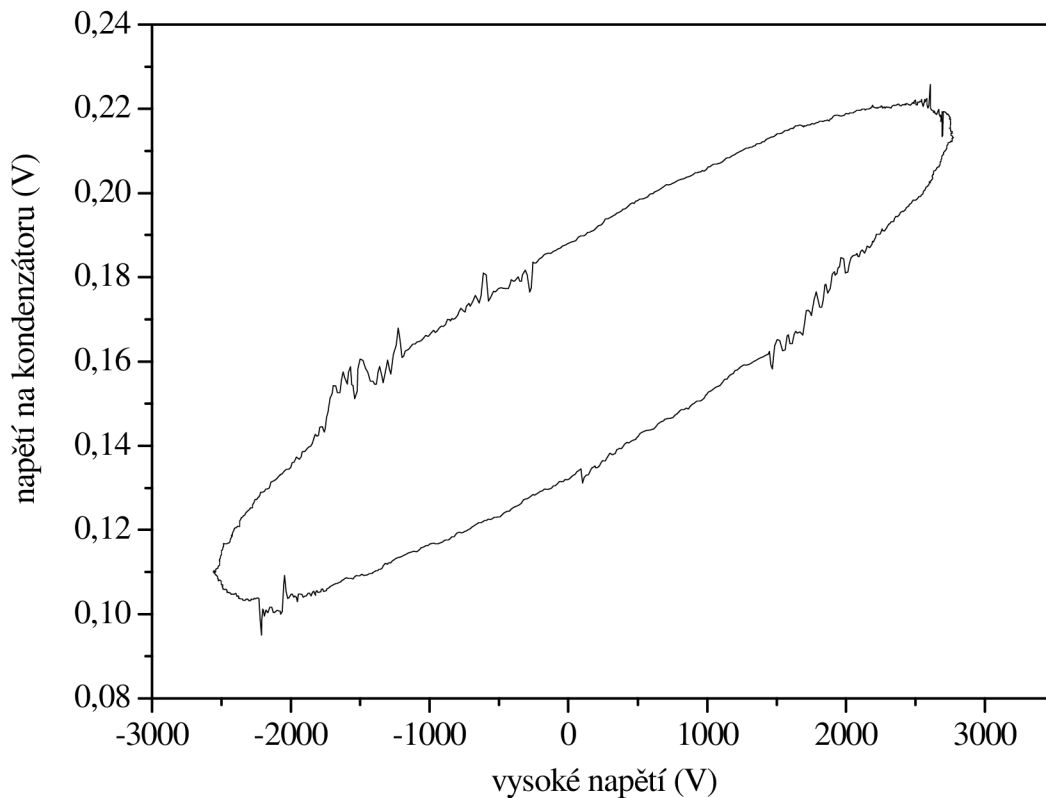


Obr. 12: Příklad V-A křivky stejnosměrného výboje na keramické diafragmě o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztoku NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pro snímání vysokofrekvenčního výboje (Obr. 11) byla použita aparatura s malými obměnami. Jako zdroj napětí byl použit vysokonapěťový zdroj od firmy Lifetech o výkonu 700 W. Na prvním kanále osciloskopu bylo snímáno vysoké napětí, které bylo přiváděno na jednu z elektrod. Na druhém kanále bylo snímáno napětí přes kondenzátor ($C = 4,1 \mu\text{F}$), které sloužilo pro výpočet výkonu (P):

$$P = A \cdot C \cdot f \text{ [W]}, \quad (19)$$

kde $A \text{ [V}^2\text{]}$ je plocha uvnitř Lissajousovy křivky (Obr. 13), vypočítána integrací pomocí programu Origin 6.1, f je frekvence udaná v [Hz] a C je výše zmíněná kapacita kondenzátoru. Lissajousovu křivku dostaneme tak, že hodnoty z prvního a druhého kanálu osciloskopu exportujeme do programu Origin 6.1. Následně se pro eliminaci šumu každá hodnota zprůměruje dvaceti okolními hodnotami. Pro další postup se vybere jedna perioda vysokého napětí z kanálu jedna a časově shodná perioda napětí na kondenzátoru z kanálu dva. Napětí na kondenzátoru se vynese v závislosti na vysokém napětí a tím dostáváme Lissajousovu křivku (Obr. 13).

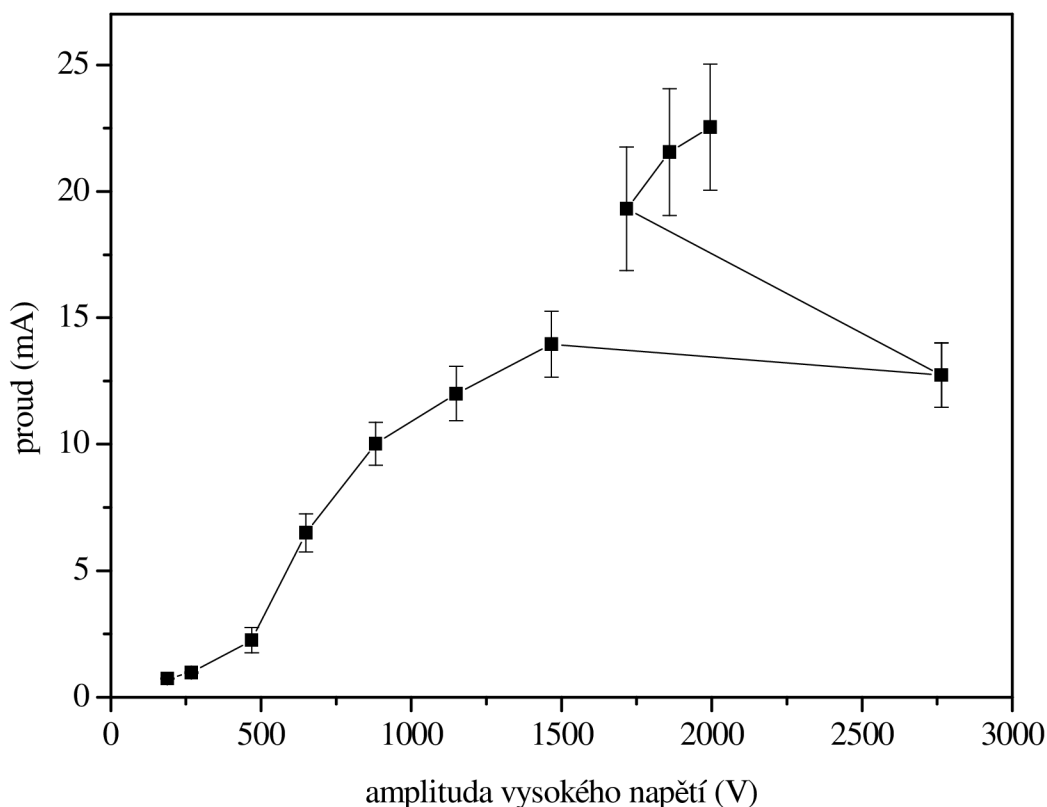


Obr. 13: Příklad Lissajousovy křivky pro výpočet výkonu vysokofrekvenčního výboje.

Takto vypočítaný výkon je možný využít pro výpočet elektrického proudu potřebného pro vytvoření V-A křivky (Obr. 14):

$$I = \frac{P}{U_{\max}} [\text{A}], \quad (20)$$

kde U_{\max} [V] jsou jednotlivé maximální hodnoty amplitud napětí na kondenzátoru vždy pro daný výkon (P [W]) vysokofrekvenčního výboje. Rozbor průběhu V-A křivek je diskutován v kapitole 4 (Vyhodnocení).



Obr. 14: Příklad V-A křivky vysokofrekvenčního výboje na keramické diafragmě o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztoku NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.6 Experiment 1

První experiment zahrnuje měření statických a časově rozlišených charakteristik vysokofrekvenčního a stejnosměrného výboje v kapilární či diafragmové konfiguraci. Snaží se stanovit vliv typu napěťového zdroje a konfigurace přepážky na V-A křivku, která popisuje jednotlivé fáze generovaného plazmatu v elektrolytu. Její průběh a hodnoty napětí a proudů také ukazují vhodné oblasti pro možné aplikační využití obou zdrojů napětí, například pro konstrukci plazmatické podvodní trysky na opracování historických artefaktů.

Z důvodu nepatrného zahřívání elektrolytu u tohoto experimentu byl zvolen malý reaktor o objemu 110 ml. Do reaktoru byly instalovány nerezové elektrody, vhodně zvolený keramický disk v diafragmové či kapilární konfiguraci připevněný na polyacetátové přepážce a sestavený reaktor byl naplněn elektrolytem o dané konduktivitě. Následně byl zapojen do elektrického obvodu pro generaci nízkoteplotního plazmatu v roztoku (kap. 3.5), a to buď s vysokofrekvenčním, nebo se stejnosměrným zdrojem napětí.

Během experimentu bylo postupně zvyšováno napětí na zdroji a byla sledována odezva napětí na kanálech osciloskopu. Po každém zvýšení výkonu zdroje napětí byly vždy hodnoty z prvního a druhého kanálu osciloskopu uloženy na přenosné médium. U zapojení se stejnosměrným napěťovým zdrojem byl krok zvyšování napětí průměrně 100–150 V a probíhal v rozmezí přibližně 200–2400 V v závislosti na velikosti otvoru v diafragmové či kapilární konfiguraci. Časová osa byla zvolena v rozsahu 10 ms jako

dostatečná k zachycení změn elektrických veličin plazmatu. Tento časový úsek je vhodný pro vyhodnocení časově rozlišených charakteristik. Pro záznam statických charakteristik bylo následně provedeno měření v intervalu 0,5 s kvůli přesnějšímu popisu celkového průběhu zapálení elektrického výboje.

Krok pro měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí byl 200–300 V a probíhal v rozmezí přibližně 150–4500 V v závislosti na zvolené konfiguraci výboje. Pro kvalitní vyhodnocení Lissajousových křivek byla časová osa na osciloskopu nastavena na 10 μ s.

Výsledkem tohoto experimentu je, že každý krok zvýšení výkonu plazmatického výboje je vyneseno jako jeden bod V-A charakteristiky. Dostáváme tak křivku popisující elektrický výboj generovaný ve vodné fázi a je možné porovnat její tvar pro oba napěťové zdroje. Také jsme schopni porovnat časový průběh napětí a elektrického proudu v jednotlivých krocích výboje z časově rozlišených charakteristik.

Dynamickými charakteristikami stejnosměrného výboje, a to především vzájemným průběhem napětí, proudu, světla a zvuku kavitujičích bublin generovaných při výboji, jsem se zabýval již ve svojí bakalářské práci [11].

3.7 Experiment 2

Elektrický výboj generující nízkoteplotní plazma ve vodných roztocích má za následek fyzikální a chemické procesy, které vedou ke změnám fyzikálních vlastností elektrolytu (konduktivita, pH či teplota). V důsledku excitace, ionizace a disociace molekul vody a dalších sloučenin v elektrolytu dochází ke vzniku reaktivních částic, které tyto vlastnosti ovlivňují [9]. Charakteristickým rysem elektrického výboje ve vodných roztocích je vznik peroxidu vodíku, který lze následně vysrážet v podobě žlutého komplexu kyseliny peroxotitanitické a snadno spektroskopicky stanovit [30]. Znalost výše zmíněných vlastností umožňuje porovnat vybrané zdroje napětí a jejich vhodné využití pro následné aplikace.

Stejnosměrný nebo vysokofrekvenční napěťový zdroj byl zapojen do identického elektrického obvodu a při stejném výkonu byl vyhodnocován vliv daného zdroje na fyzikální parametry a chemické složení elektrolytu.

Kvůli požadavku odebírat vzorky na spektrální analýzu a značnému zahřívání malého reaktoru při kontinuálním hoření elektrického výboje byl na experiment zvolen velký reaktor o objemu 4 l s mícháním (kap. 3.2.2). Pro každé měření byl připraven zásobní roztok z chloridu sodného a destilované vody v množství 8 l, aby byl zajištěn identický elektrolyt pro měření s oběma zdroji napětí při používaných konduktivitách (300; 500; 700 a 900 μ S·cm⁻¹).

Na studium fyzikálních a chemických procesů ve velkém reaktoru byla zvolena keramická diafragma o průměru dírky 0,6 mm a tloušťce také 0,6 mm. Všechna tato nastavení umožnila stanovit shodný výkon, při kterém bude aparatura s oběma zdroji schopná fungovat ve fázi stálého výboje. Nejvhodnější výkon diafragmového výboje pro danou konfiguraci v pokusných měřeních byl 45 W.

Po sestavení aparatury a vytvoření roztoku chloridu sodného byla nachystána sada zkumavek. Každá z nich obsahovala 1 ml titanového činidla. Následně byl reaktor naplněn připraveným elektrolytem o zvolené konduktivitě, která byla změřena přenos-

ným konduktometrem GRYF 107L. Přenosným pH-meterem WTW Inolab bylo změřeno pH a teplota. Pipetou byly odebrány 2 ml elektrolytu z reaktoru a přidány do zkumavek s titanovým činidlem. Při použití stejnosměrného zdroje byly vzorky odebírány z katodové i anodové části reaktoru. Po prvním odběru, byl obvod sepnut a výkon nastaven na 45 W. Experiment probíhal 40 minut a každých 5 minut byl přerušen kvůli odběru vzorků a proměření změn fyzikálních veličin (konduktivity, pH a teploty). Po skončení měření byly vzorky podstoupeny UV-VIS spektroskopii na stanovení koncentrace peroxidu vodíku.

3.8 UV-VIS spektroskopie pro stanovení H_2O_2

Pro diagnostiku vygenerovaného peroxidu vodíku elektrickým výbojem se používá vysoce selektivní titanové činidlo (výrobce Sigma Aldrich). Skládá se ze síranu titaničitého $Ti(SO_4)_2$ rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové. V tomto roztoku je obsažen titanylový iont, jenž v silně kyselém prostředí selektivně reaguje s peroxidem vodíku za vzniku žlutého zbarvení dle rovnice (16).

Toto zbarvení je způsobeno tvorbou komplexu kyseliny peroxotitaničité H_2TiO_4 (bývá uváděn i jako peroxotitanylový komplex $TiO_2 \cdot H_2O_2$). Absorpční maximum tohoto komplexu, které se nachází v 407 nm, bylo detekováno jednopaprskovým spektrometrem Helios UV-Visible Alfa. Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu a stanovení koncentrace se provádí dle kalibrační rovnice:

$$A = 0,4733 \cdot c_{H_2O_2}, \quad (21)$$

kde A představuje absorbanci odebraného roztoku elektrolytu v daném čase při vlnové délce 407 nm a $c_{H_2O_2}$ koncentraci peroxidu vodíku ve vzorku (v $mmol \cdot l^{-1}$) [30].

4 VYHODNOCENÍ

Cílem experimentální části bylo porovnat stejnosměrný a vysokofrekvenční elektrický výboj generující nízkoteplotní plazma ve vodném roztoku elektrolytu, sledovat tvorbu peroxidu vodíku a změny vybraných fyzikálně-chemických veličin v závislosti na experimentálních podmínkách výboje.

Experimentální část byla z tohoto důvodu rozdělena na dva experimenty. První (kap. 4.1) popisuje statické a časově rozlišené elektrické charakteristiky diafragmových a kapilárních výbojů a vliv konfigurace experimentálního nastavení na jednotlivé fáze plazmatického výboje na štěrbině. Druhý experiment (kap. 4.2) sleduje závislost fyzikálních a chemických veličin na stejnosměrném a vysokofrekvenčním výboji.

4.1 Experiment 1

První experimentální část popisuje statické a časově rozlišené elektrické charakteristiky elektrických výbojů generovaných zdroji stejnosměrného a vysokofrekvenčního napětí. Zaměřuje se především na rozbor volt-ampérových (dále jen V-A) a Lissajousových křivek, které popisují jednotlivé procesy, které v systému probíhají před, během a po zapálení výboje. Jedná se především o elektrolýzu, generaci bublin a samotné zapálení a hoření plazmatického výboje na štěrbině v dielektrické přepážce. V rámci první experimentální části je také popsán vliv frekvence, vodivosti elektrolytu, tloušťky diafragmy (či délky u kapiláry) a průměru štěrbinu na vlastní zapálení výboje respektive na fázi generace bublin.

4.1.1 Statická charakteristika diafragmového a kapilárního výboje

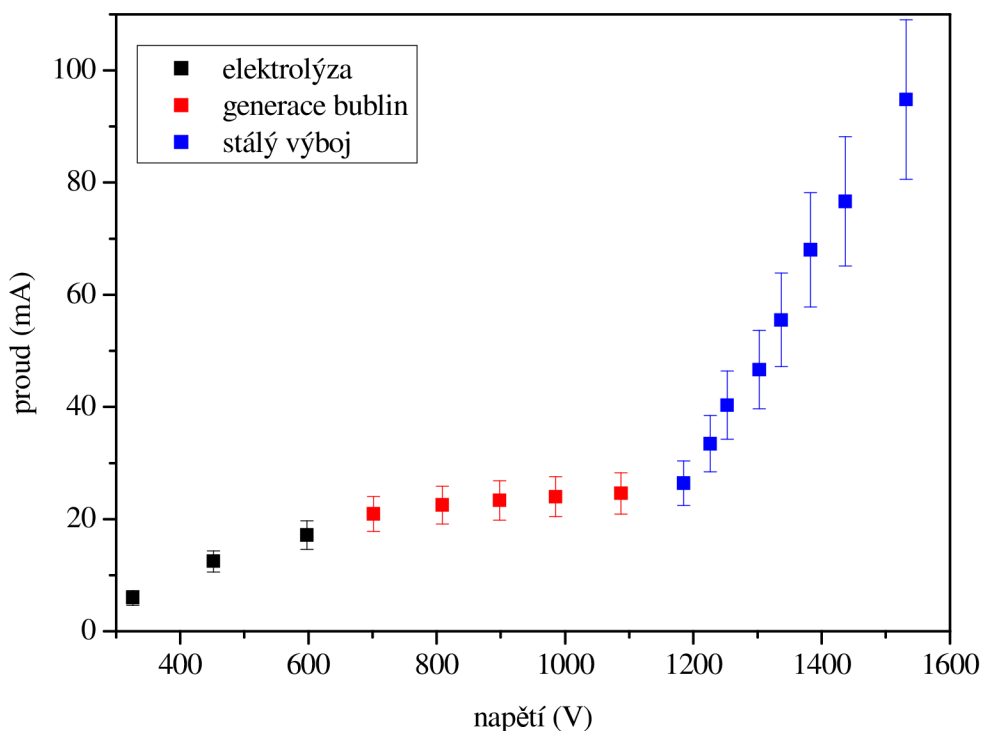
4.1.1.1 V-A charakteristika stejnosměrného výboje

Stejnoseměrný diafragmový a kapilární výboj je již několik desítek let zájmem studia, a to nejen díky chemickým procesům jím způsobených, ale především z hlediska stanovení bodu zapálení a charakterizování chování výboje v závislosti na vstupním napětí [9], [44].

Experimentální stanovení statické volt-ampérové charakteristiky stejnosměrného elektrického výboje spočívalo ve snímání časově rozlišených záznamů napětí a proudu osciloskopem. Z nich byly stanoveny průměrné hodnoty napětí a proudu odpovídající příslušnému bodu na V-A křivce. Postupným zvyšováním vstupního napětí byly zaznamenávány další body V-A křivky (Obr. 15). Průběh V-A charakteristiky naznačuje chování elektrického výboje v roztoku námi zvoleného elektrolytu NaCl a lze dle ní proces zapálení diafragmového či kapilárního výboje rozdělit na tři fáze: elektrolýzu, fázi generace bublin a fázi výboje.

V první fázi (černé body v Obr. 15) dochází k nepatrnému zvyšování proudu v závislosti na zvyšování vkládaného stejnosměrného napětí. V této počáteční fázi probíhá pouze elektrolýza a roztok elektrolytu je ohříván procházejícím proudem (Jouleho ohřev). Další zvyšování vstupního napětí už nemá za následek zvyšování proudu (od 700 V), ale pouze další ohřev elektrolytu. Jedná se o fázi generace bublin (červené body na Obr. 15), která trvá až do zvýšení napětí přes tisíc voltů (závisí na zvolené konfiguraci přepážky a vodivosti elektrolytu). Tato fáze je doprovázena

zřetelným praskáním kavitujících bublin při varu kapaliny, způsobeném přeměnou elektrické energie na tepelnou. Ke generaci bublin dochází vlivem zvýšené intenzity elektrického pole přímo na otvoru v přepážce. Jakmile je přesáhnutá hodnota intenzity elektrického pole pro plyn, dojde k zapálení výboje uvnitř bublin vřícího elektrolytu [44]. Excitované a ionizované molekuly plynu v bublině umožní přenos energie do roztoku, kde excituje, ionizuje i disociuje molekuly kapalné fáze a tím dochází k zapálení výboje (první modrý bod v hodnotě cca 1200 V na Obr. 15) a plazmatický výboj se tak může šířit směrem od dírky do okolního prostředí. Stabilní hoření plazmatického diafragmového či kapilárního výboje je poslední fází V-A křivky (modré body na Obr. 15) a dochází k lineárnímu růstu proudu v závislosti na napětí, díky neustálé tvorbě nosičů náboje dodávaným napětím. Hoření elektrického výboje je doprovázeno emisí záření v UV i viditelné oblasti světla a zvukovou kavitací bublin [11].



Obr. 15: V-A charakteristika stejnosměrného výboje na keramické diafragmě o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztoku NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

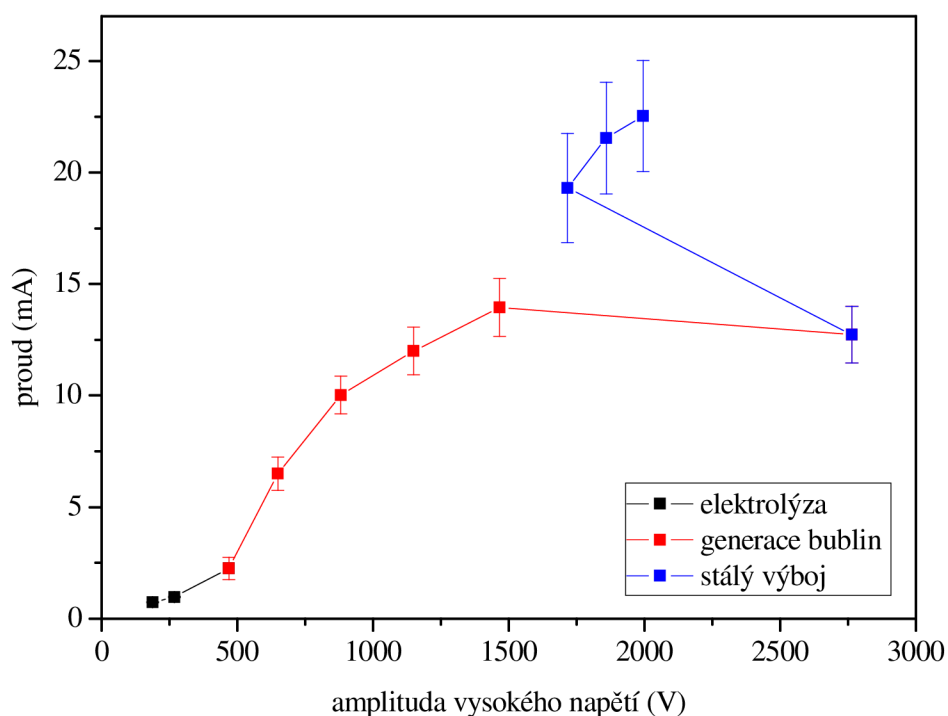
4.1.1.2 V-A charakteristika vysokofrekvenčního výboje

Jeden z cílů diplomové práce bylo porovnat elektrický výboj generovaný vysokofrekvenčním zdrojem napětí s již výše zmíněným a podrobně proměřeným stejnosměrným napěťovým zdrojem. Už na první pohled vykazuje V-A křivka vysokofrekvenčního výboje (Obr. 16) velice podobný trend jako stejnosměrný výboj a na základě měření ji lze rozdělit také na tři fáze: elektrolýzu, fázi generace bublin a stálý výboj.

Pro srovnání bylo zvoleno identické nastavení experimentu. Měření proběhlo v reaktoru o objemu 110 ml s keramickou diafragmou o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztoku chloridu sodného o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

První fáze vysokofrekvenčního výboje (černé body na Obr. 16), kdy probíhá elektrolyza, je typická přibližně lineárním růstem proudu v závislosti na napětí. Při porovnání se stejnosměrným výbojem je vůči zbytku V-A křivky velmi krátká (do 500 V), ale zase vykazuje přibližně desetkrát nižší hodnoty proudu. Postupným ohřevem elektrolytu začne i u vysokofrekvenčního výboje docházet k varu a je možné pozorovat kavitaci bublin na otvoru v diafragmě. Fáze generace bublin (červené body na Obr. 16) je pro vysokofrekvenční výboj charakteristická výrazným zvyšováním elektrického proudu a napětí. V okamžiku, kdy je dosažena hodnota intenzity elektrického pole pro průraz plynu, přestane růst proud (je zaznamenán mírný pokles cca 1 mA) a zvyšuje se napětí na dírce (poslední část fáze generace bublin). Následně dojde k zapálení výboje uvnitř bubliny (první modrý bod v hodnotě cca 2800 V na (Obr. 16), který se po její kavitaci dále šíří kapalinou. Odstoupení kavitující bubliny od dírky a zapálení výboje způsobí značný pokles napětí, neboť dojde k vytvoření velkého množství ionizovaných částic. Ve fázi stálého výboje dochází při dalším zvyšování napětí vysokofrekvenčního zdroje k dalšímu růstu proudu i amplitudy vysokého napětí.

Snaha proměřit fázi stálého napětí ve V-A křivce vysokofrekvenčního pomocí většího počtu bodů vedla k velké nahodilosti jednotlivých bodů. Chaotický charakter experimentálních bodů odráží skutečnost, že vlastní diafragmový či kapilární výboj funguje v nekontinuálním režimu. A tím, že je generován uvnitř bubliny, silně závisí na její velikosti a tvaru [43], [45].



Obr. 16: V-A charakteristika vysokofrekvenčního výboje na keramické diafragmě o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztoku NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

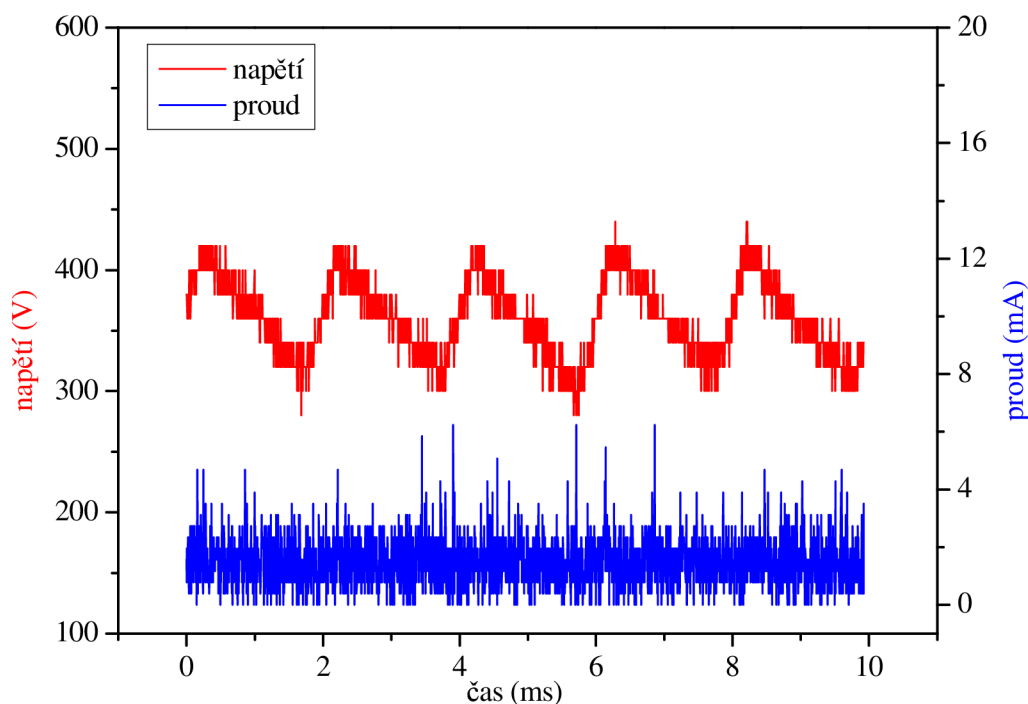
4.1.2 Fáze výboje dle časově rozlišené charakteristiky

4.1.2.1 Elektrický výboj generovaný stejnosměrným napětím

Rozbor jednotlivých časově závislých charakteristik stejnosměrného výboje byl proveden ve 110 ml reaktoru s keramickou diafragmou o tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm v roztoku chloridu sodného o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Jak bylo rozebráno v předchozí kapitole, v první fázi V-A dochází vlivem procházejícího proudu k mírnému ohřevu elektrolytu a hlavním dějem je zde elektrolyza. Vstupní napětí přiváděné na elektrody z DC zdroje je pozvolně zvyšováno. Detekce světla i zvuku byla v této části negativní, což bylo potvrzeno tichým průběhem reakce bez zapálení výboje [11].

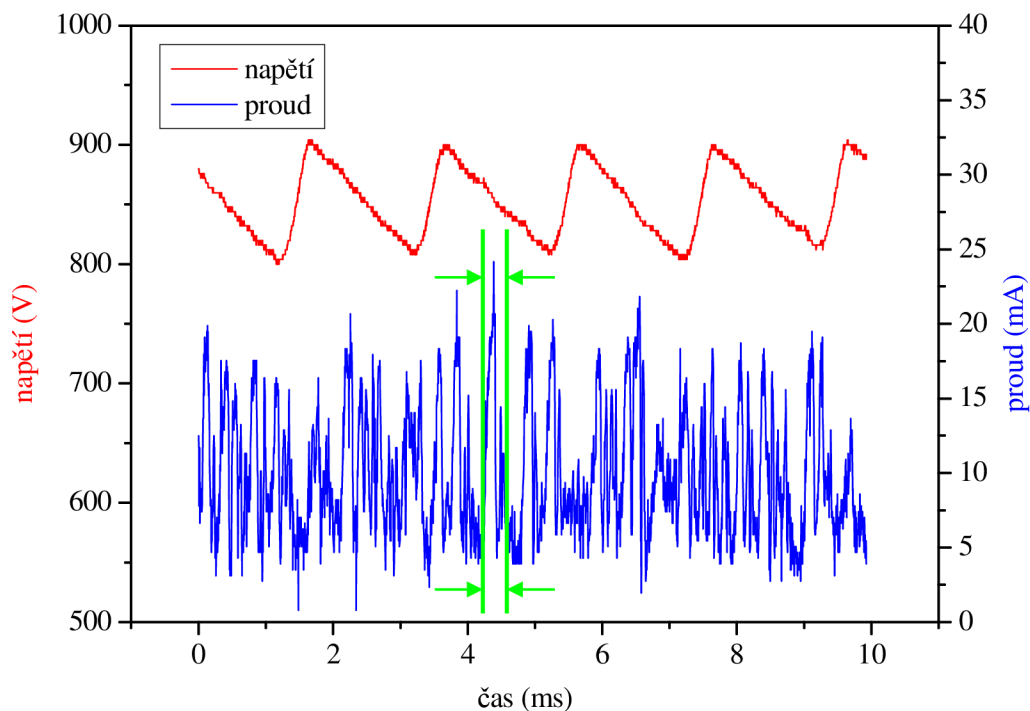
Při rozboru časového průběhu elektrických charakteristik (Obr. 17) jednoho z bodů fáze elektrolyzy (první černý bod z Obr. 15) zjistíme typické chování napětí. To osciluje kolem hodnoty 350 V s amplitudou cca 50 V a periodou 2 ms. Oscilace napětí je způsobena vlastností zdroje a vyskytuje se po celou dobu měření se stejnou periodou [46]. Proud zatím nevykazuje žádné výraznější odchylky od průměrné hodnoty a můžeme pozorovat oscilaci hodnot okolo 2 mA s amplitudou také cca 2 mA, což lze považovat za úroveň šumu.



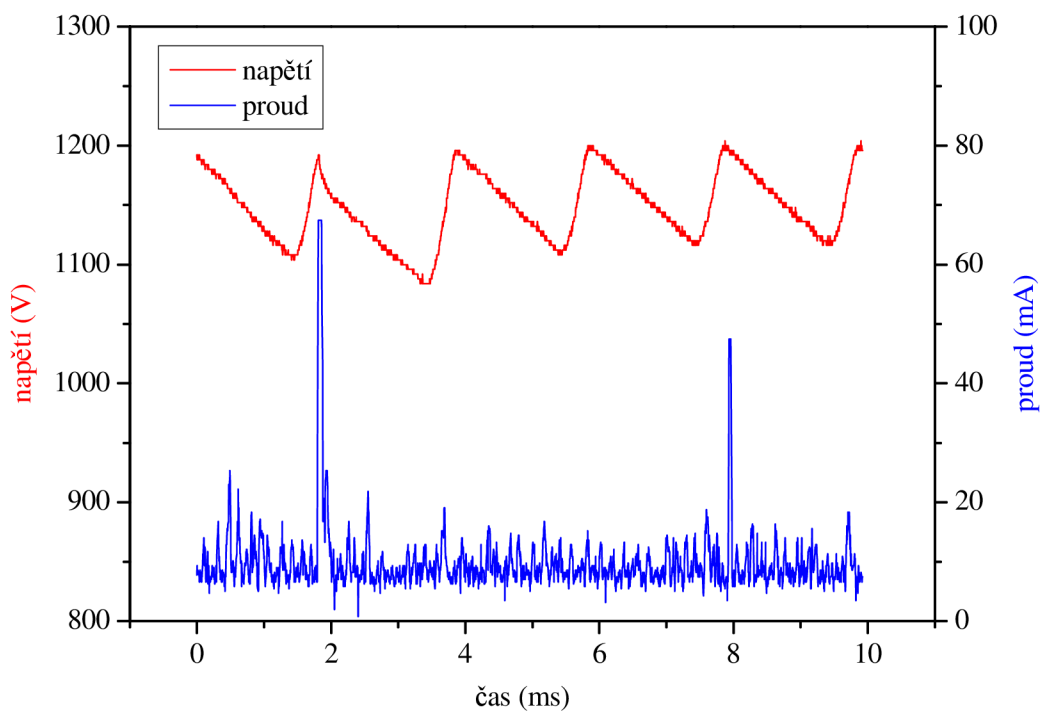
Obr. 17: Časový záznam proudu a napětí stejnosměrného výboje ve fázi elektrolyzy při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm; průměrná hodnota napětí 350 V; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Vlivem dalšího zvyšování vstupního stejnosměrného napětí přiváděného na nerezové elektrody v reaktoru dochází okolo hodnoty 700 V k překročení hranice pro generaci bublin. Jako příklad typického chování diafragmového výboje v této fázi byla vybrána časová charakteristika při 850 V (Obr. 18). Začínající var elektrolytu způsobuje tvorbu mikrobublinek na otvoru diafragmy, která je charakteristická velkou frekvencí a

nahodilostí. Malé bublinky způsobují svojí kavitací zvýšení proudu až přes 20 mA a při bližším zkoumání časové charakteristiky už jsme schopni přítomnost jednotlivých bubliny v záznamu proudu rozlišit (Obr. 18: mikrobublina označena zelenými čarami).



Obr. 18: Časový záznam proudu a napětí stejnosměrného výboje ve fázi generace bublin při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm; průměrná hodnota napětí 850 V; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

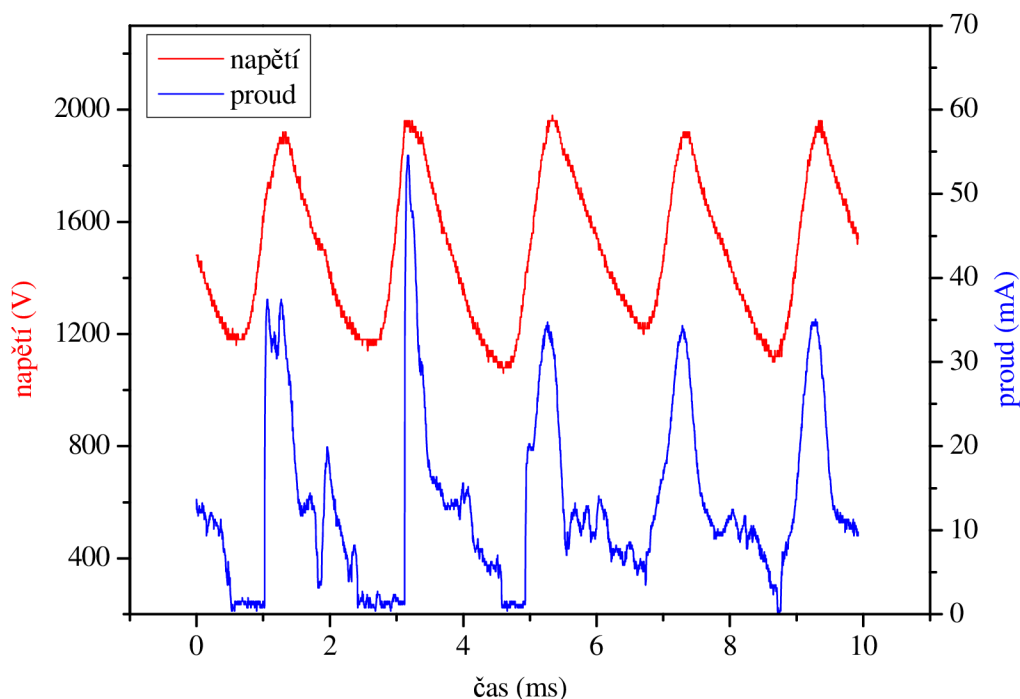


Obr. 19: Časový záznam proudu a napětí při nahodilém zapálení stejnosměrného výboje při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm; průměrná hodnota napětí 1150 V; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fáze stálého výboje začíná překročením meze zápalného napětí (první modrý bod v hodnotě cca 1200 V na Obr. 15). Zde dochází k zapalování výboje a vzniku plazmatu.

Při překročení meze zápalného napětí (Obr. 19) dochází k nahodilému zapalování výboje při hodnotě 1150 V pro danou konfiguraci diafragmového výboje. Z grafu lze vypočítat, že zapalování výboje v této fázi nevykazuje žádnou pravidelnost. Je ale zřejmé, že několikanásobné zvýšení proudu v čase cca 2 ms a 8 ms, je důsledkem zapálení výboje v bublinách elektrolytu chloridu sodného. Ke zvýšení proudu dochází při maximální výchylce amplitudy napětí, která osciluje okolo hodnoty 1150 V s amplitudou cca 60V.

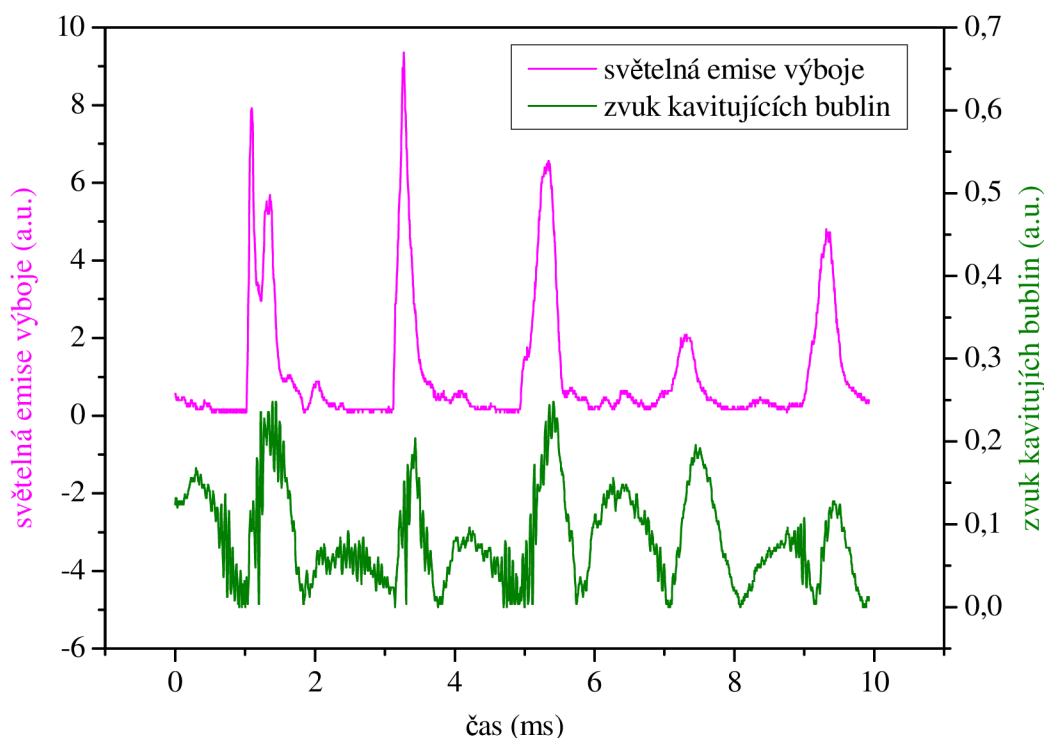
Při dalším zvyšování vstupního stejnosměrného napětí nastává fáze stálého výboje (modré body na Obr. 15). Díky aplikaci stejnosměrného nepulzního napětí by měla fáze stálého výboje být kontinuální. Při bližším pohledu na časovou závislost napětí a proudu (Obr. 20) ovšem zjistíme, že charakter výboje se pravděpodobně řídí dle již výše zmíněné teorie zapálení uvnitř bublin. S přesnou pravidelností dochází k růstu bubliny u otvoru diafragmy či kapiláry a tím roste napětí. Po necelé polovině milisekundy dosáhne proud maximálních hodnot až 60 mA a dochází k zapálení výboje v bublině. Kavitací bubliny a šíření zapáleného výboje do elektrolytu dochází k poklesu proudu a růst odporu. Na otvoru v přepážce se nakonec vytvoří nové bubliny. Z grafu lze vypočítat, že děj zapálení výboje v bublině se opakuje s periodou 2 ms. Nejedná se tedy o kontinuální režim, ale o velmi rychlé zapalování výboje v bublinách na otvoru v přepážce.



Obr. 20: Časový záznam proudu a napětí stejnosměrného výboje ve fázi stálého výboje při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm; průměrná hodnota napětí 1500 V; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

V mojí bakalářské práci bylo cílem tepelnou teorii potvrdit pomocí měření světelné emise výboje fotonásobičem a zvuku kavitujících bublin piezoelektrickým mikrofonom. Mikrofon byl umístěn pod dno reaktoru a optické vlákno fotonásobiče bylo pod úhlem 45° namířeno na otvor v diafragmě nebo kapiláře [11].

Z porovnání emise viditelného záření naměřené pro stejnou konfiguraci výboje (Obr. 21), je jasně vidět, že růst světelné emise roste identicky s proudem. Prudké zvýšení proudu je důsledkem zapálení výboje (vzniku ionizovaných částic) a ve stejný moment také dochází ke kavitaci bubliny. Po cca 1 ms od zapálení výboje (dosažení maxim proudu) doznívá světelná emise, ovšem je pozorováno další zvýšení intenzity zvuku. Tento jev je připisován ozvěně kavitující bubliny na stěnách reaktoru [11].



Obr. 21: Časový záznam zvuku kavitujících bublin a světelné emise stejnosměrného výboje ve fázi výboje při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,3 mm; průměrná hodnota napětí 1500 V; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu S \cdot cm^{-1}$ [11].

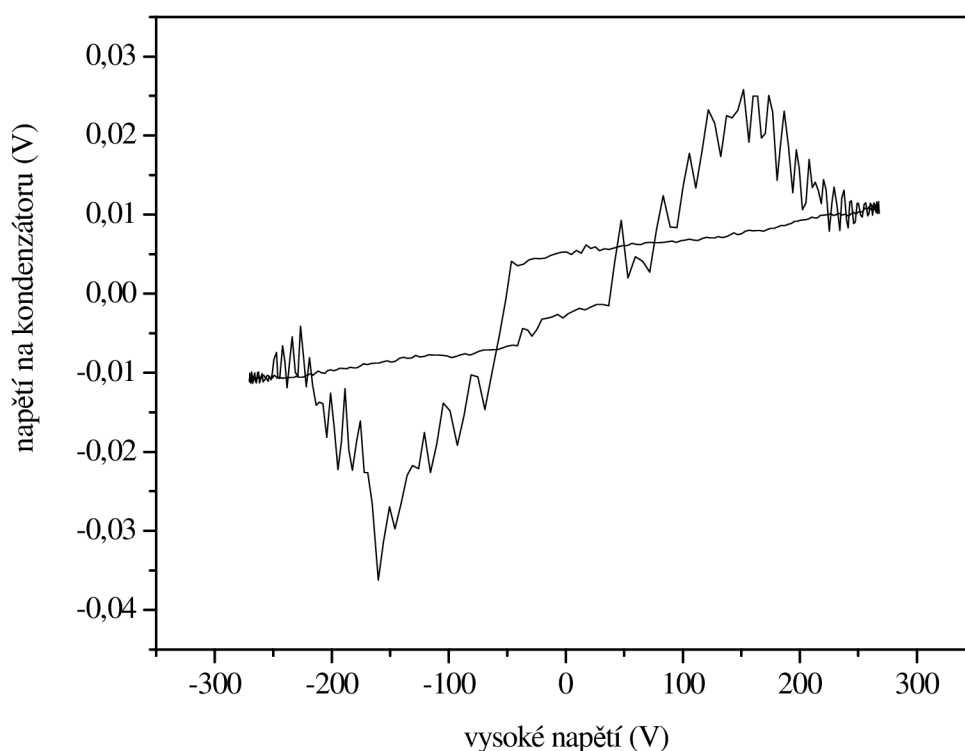
Lze tedy konstatovat, že elektrický výboj vzniká v plynné fázi v bublině ve štěrbině dielektrické přepážky. Když dosáhne intenzita elektrického pole hodnoty dostatečného pro elektrický průraz v plynu, dojde k prudkému nárůstu proudu v důsledku zapálení plazmatického výboje a objeví se světelná emise plazmatu. Následně bublina kavituje a výboj se šíří formou plazmového kanálku („streamer“) do okolního elektrolytu. Následně se na dírci tvoří nová bublina, díky čemuž se zvyšuje odpor a klesá proud.

4.1.2.2 Elektrický výboj generovaný vysokofrekvenčním napětím

Cílem experimentální části bylo také charakterizovat nový vysokofrekvenční zdroj připojený k plazmovému reaktoru využívaného pro předchozí měření a popsat typické chování vysokofrekvenčního výboje na dírci dielektrické přepážky. Dříve publikovaný

článek o měření kapilárního výboje v roztoku chloridu sodného [47] potvrdil první měření a rozdělení V-A křivky (Obr. 16) na tři části, stejně jako při stejnosměrném výboji (elektrolýza, generace bublin a stálý výboj). Následně byly jednotlivé fáze potvrzeny nejen pomocí kavitace bublin a emise světla, ale především závislostí vysokého napětí a napětí na kondenzátoru na čase, které byly vyneseny jako Lissajousovy křivky.

Lissajousovy obrazce jsou rovinné křivky, které vznikají skládáním dvou harmonických pohybů ve dvou navzájem kolmých přímkách [48]. Harmonické kmity jsou v tomto případě tvořeny jako závislost napětí na kondenzátoru na vysokém napětí. Daná napětí byla snímána na dvou kanálech osciloskopu po každém zvýšení vstupního napětí na elektrody výbojového reaktoru. Byla použita stejná konfigurace experimentu jako u stejnosměrného výboje a to s použitím keramické diafragmy tloušťce 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm v roztok chloridu sodného o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

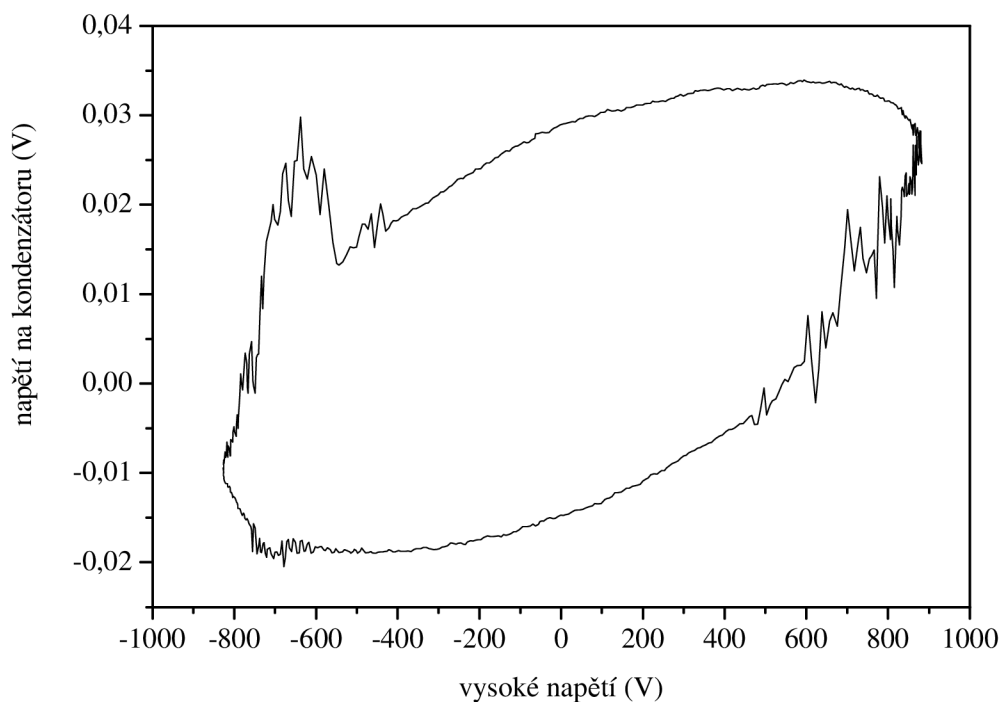


Obr. 22: Lissajousova křivka vysokofrekvenčního výboje ve fázi elektrolýzy ($f = 48,9 \text{ kHz}$) při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Při prvních zvýšeních vstupního napětí dochází vlivem procházejícího proudu k Jouleho ohřevu elektrolytu a probíhá elektrolýza (černé body na Obr. 16). Hodnoty napětí pro elektrolýzu vysokofrekvenčního diafragmového výboje (Obr. 22) vykazují pouze malé zvýšení a především je pozorovatelný šum, který způsobuje migrace nabitých částic vlivem unášení proudu. Hodnoty vysokého napětí oscilují s amplitudou 300 V a napětí na kondenzátoru cca 30 mV.

Tvorba bublin (červené body na Obr. 16) je pro vysokofrekvenční výboj charakteristická výrazným zvyšováním elektrického proudu a vysokého napětí oproti stejnosměrnému výboji, kde v podstatě růst proudu stagnuje a roste pouze napětí. Ze

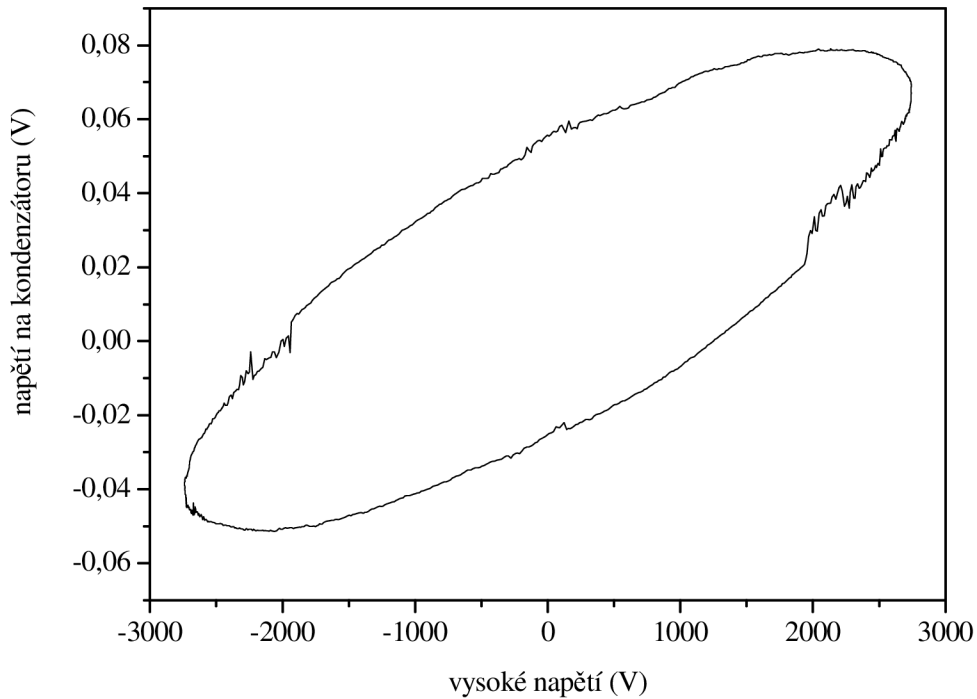
závislosti napětí na kondenzátoru na vysokém napětí pro generaci bublin (Obr. 23) je pozorovatelné značné zvýšení vysokého napětí. Vysoké napětí při frekvenci 36,1 kHz (3. červený bod na Obr. 16) dosahuje až 850 V pro danou konfiguraci a napětí na kondenzátoru osciluje stále s amplitudou cca 30 mV. V této fázi je také zřetelný zvuk kavitujících bublin, který potvrdil meze generace bublin. Kavitující bubliny různých velikostí mají také za následek nepravidelný tvar křivky.



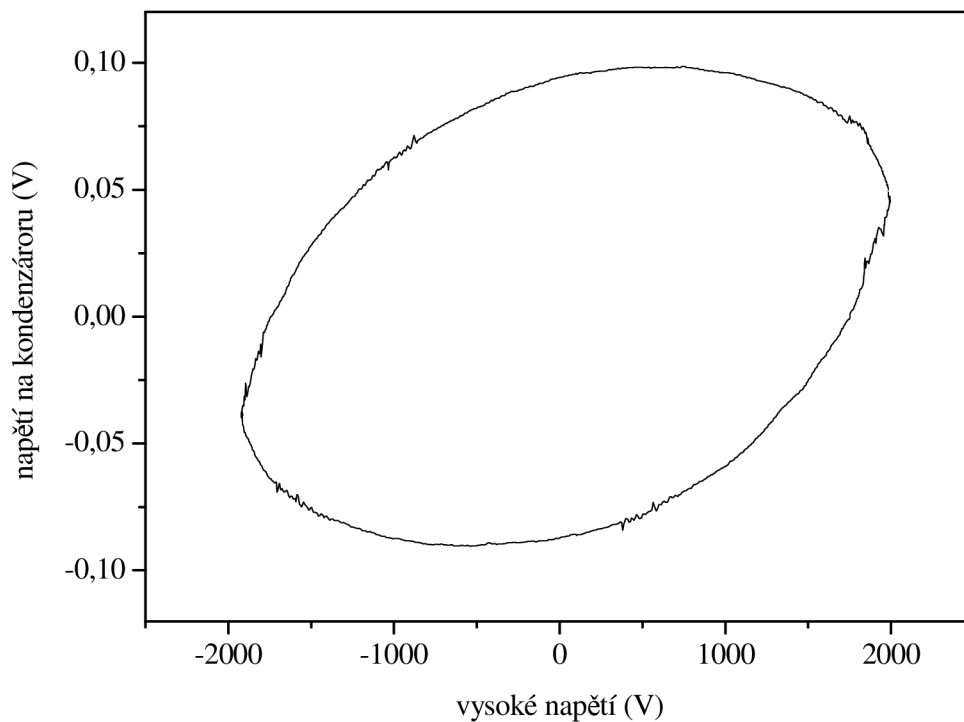
Obr. 23: Lissajousova křivka vysokofrekvenčního výboje ve fázi generace bublin ($f = 36,1 \text{ kHz}$) při použití keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm a průměru dírky 0,6 mm; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Zvyšování vstupního napětí vede k varu elektrolytu a překročení meze zápalného napětí (Obr. 24) vlivem dosažení intenzity elektrického pole potřebného pro zapálení plazmového výboje. Pro zvolenou diafragmovou konfiguraci bylo této meze dosaženo při frekvenci 24,2 kHz. Lissajousova křivka v bodě zapálení dostala protáhlý tvar díky prudkému vzrůstu vysokého napětí až k hodnotě 2800 V. Došlo také ke zvýšení napětí na kondenzátoru, které osciluje o hodnotu 60 mV.

Odstoupení kavitující bubliny od dírky způsobí značný pokles napětí (až na hodnotu 2 kV), protože se plazmatický výboj šíří prostředím v podobě vodivého plazmového kanálku („streamer“). Ve fázi stálého výboje (modré body na Obr. 16) je pozorovatelné, že dalším zvyšováním vstupního napětí dochází k dalšímu růstu proudu i vysokého napětí. Napětí na kondenzátoru (Obr. 25) zde osciluje s amplitudou až 100 mV. Měření světelné emise plazmatického výboje fotonásobičem nebylo provedeno, ale z vizuálního pozorování lze konstatovat, že intenzita emise viditelného záření vysokofrekvenčního výboje je nižší oproti stejnosměrnému diafragmovému výboji při stejném experimentálním nastavení.



Obr. 24: Lissajousova křivka pro zapálení vysokofrekvenčního výboje ($f = 24,2 \text{ kHz}$) při použití keramické diafragmy tloušťky $0,6 \text{ mm}$ a průměru dírky $0,6 \text{ mm}$; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



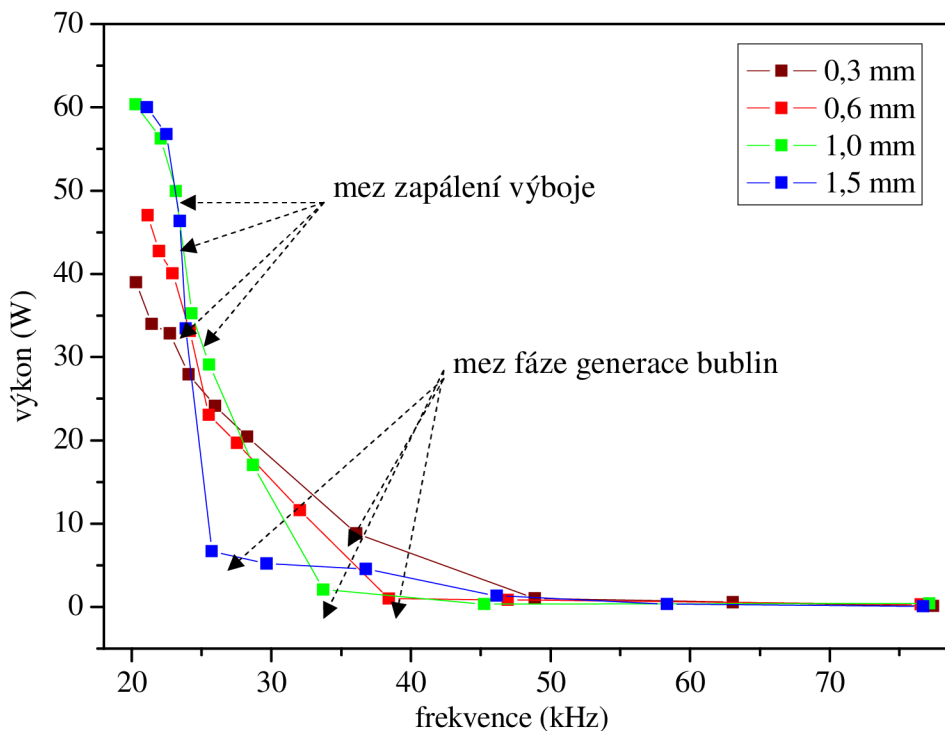
Obr. 25: Lissajousova křivka vysokofrekvenčního výboje ve fázi stálého výboje ($f = 21,1 \text{ kHz}$) při použití keramické diafragmy tloušťky $0,6 \text{ mm}$ a průměru dírky $0,6 \text{ mm}$; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

4.1.3 Závislost výkonu na frekvenci vysokofrekvenčního zdroje

K přesnému popisu chování vysokofrekvenčního zdroje je důležité uvést závislost výkonu plazmatického výboje na vlastní frekvenci. Zvyšováním vstupního napětí dochází k exponenciálnímu poklesu frekvence od hodnot 78 kHz až k 20 kHz pro zvolenou sérii diafragmových a kapilárních konfigurací (Obr. 26). Výkon elektrického výboje vykazuje přibližně opačnou tendenci a lze tak pozorovat jeho růst až k 65 W.

Série dielektrických přepážek byla zvolena záměrně tak, aby obsahovala dvě diafragmy (tloušťka 0,3 a 0,6 mm) a dvě kapiláry (délka 1,0 a 1,5 mm). Při snižování frekvence během elektrolyzy (76 až 40 kHz) nedochází ke zvyšování výkonu výboje, protože energie směřuje do ohřevu elektrolytu. Následná mez fáze generace bublin ovšem vykazuje velmi prudký zlom a výkon začíná s dalším zvyšováním vstupního napětí růst. Je zřejmé, že tloušťka diafragmy, respektive délka kapiláry má na tuto mez elektrického výboje vliv. Delší kapilára vykazuje začátek generace bublin v nižších frekvencích a při vyšším výkonu. Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na frekvenci má tak zdatně ostřejší zlom pro kapilární konfiguraci. To je pravděpodobně způsobeno delším setrváním bublin v kapiláře, kde bublina nakumuluje více energie a expanze je pak výraznější.

Při dalším zvyšování napětí na vysokofrekvenčním zdroji dosáhne elektrolyt varu a intenzita elektrického pole v bublinách elektrolytu přesáhne hranici pro zapálení výboje. Zapálením plazmatického výboje dochází u všech konfigurací při přibližně stejném rozmezí frekvencí 22 až 24 kHz (Obr. 26). Hodnoty výkonu pro mez zapálení vysokofrekvenčního výboje jsou pro kapilární konfiguraci vyšší (cca 48 až 50 W) oproti diafragmové (25 W).

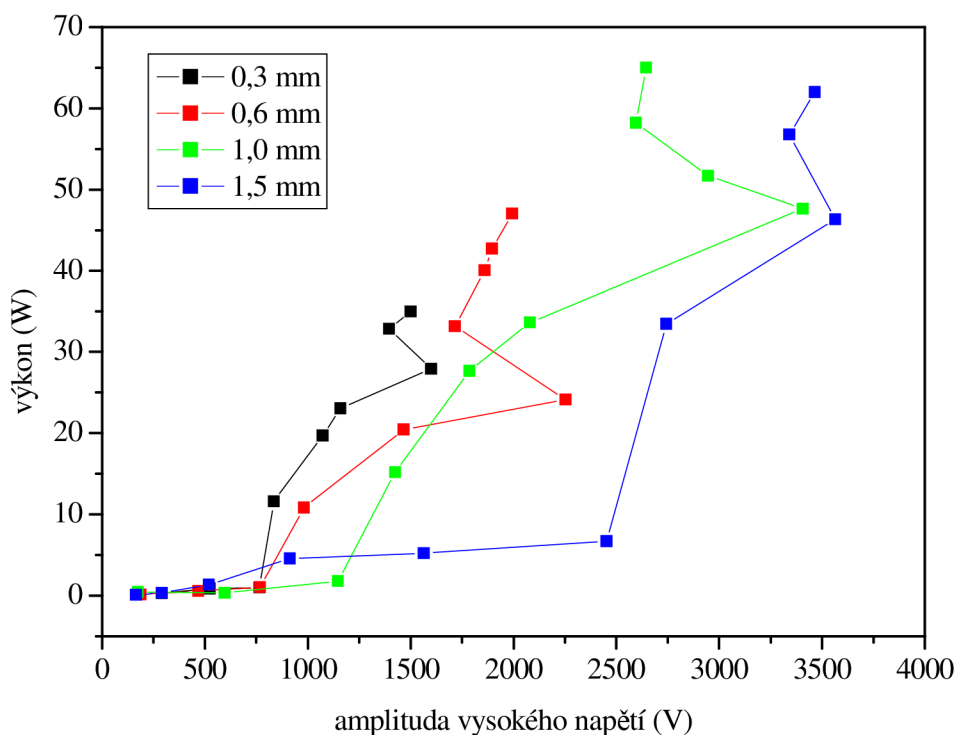


Obr. 26: Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na frekvenci při použití keramických přepážek s různou tloušťkou a dírkou o průměru 0,6 mm; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu S cm^{-1}$.

4.1.4 Vliv tloušťky dielektrické přepážky

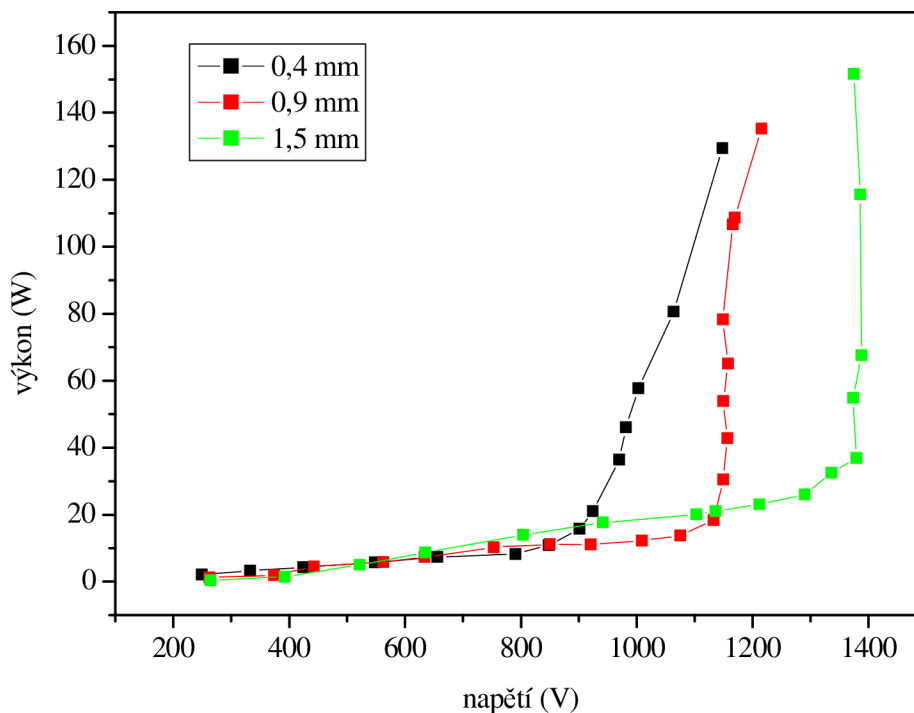
V předchozí kapitole bylo zmíněno, že tloušťka diafragmy respektive délka kapiláry ovlivňuje jednotlivé fáze elektrického výboje na dírci. Je to tudíž vhodný parametr na porovnání chování vysokofrekvenčního a stejnosměrného výboje. Pro experimentální nastavení byla použita série různých přepážek (diafragmy a kapiláry) se stejným průměrem dírky 0,6 mm v 110 ml reaktoru s roztokem chloridu sodného ve vodě o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pro vyhodnocení vlivu tloušťky přepážky na chování vysokofrekvenčního a stejnosměrného výboje byla zvolena závislost výkonu na vysokém napětí, respektive jeho amplitudě u vysokofrekvenčního výboje. Z této závislosti pro vysokofrekvenční výboj (Obr. 27) je zřejmé, že s rostoucí tloušťkou (délkou) přepážky roste i amplituda napětí potřebná k překonání fáze elektrolyzy. Lze předpokládat, že u kapilární konfigurace dochází k delšímu setrvání bublin v dírci právě díky její délce. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, pro kapilární konfiguraci jsou vykazovány vyšší hodnoty výkonu i amplitudy vysokého napětí pro samotné zapálení výboje.



Obr. 27: Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na amplitudě vysokého napětí při použití keramických přepážek s různou tloušťkou a dírkou o průměru 0,6 mm; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Závislost výkonu stejnosměrného výboje na napětí (Obr. 28) vykazuje velmi podobný trend jako výboj vysokofrekvenční. Křivky zobrazují výrazný zlom, kdy po zanedbatelném růstu výkonu, dojde k jeho prudkému nárůstu vlivem zapálení výboje. Čím je přepážka tlustší, tím je hodnota zápalného napětí vyšší, stejně jako výkon. Po zapálení výboje u kapiláry dlouhé 1,5 mm už nedochází k růstu napětí, ale pozorujeme pouze konstantní růst výkonu.



Obr. 28: Závislost výkonu stejnosměrného výboje na napětí při použití keramických přepážek s různou tloušťkou a dírkou o průměru 0,3 mm; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Závěrem lze tedy konstatovat, že tloušťka přepážky má velký vliv na fyzikální děje ovlivňující zapálení výboje, a pokud je při experimentálním nastavení potřeba dosáhnout větších hodnot napětí respektive výkonů, je vhodnější použít diafragmovou konfiguraci, která je méně energeticky náročnější.

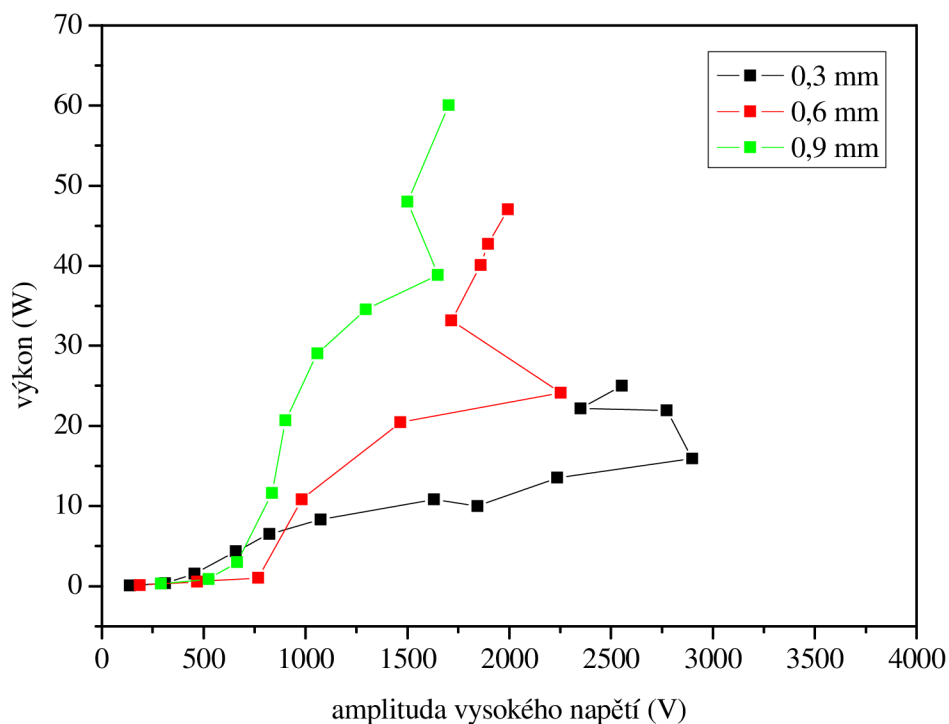
4.1.5 Vliv průměru dírky v dielektrické přepážce

Dalším experimentálně zkoumaným parametrem byl průměr dírky v dielektrické přepážce a jeho vliv na závislost výkonu na napětí pro stejnosměrný a vysokofrekvenční výboj.

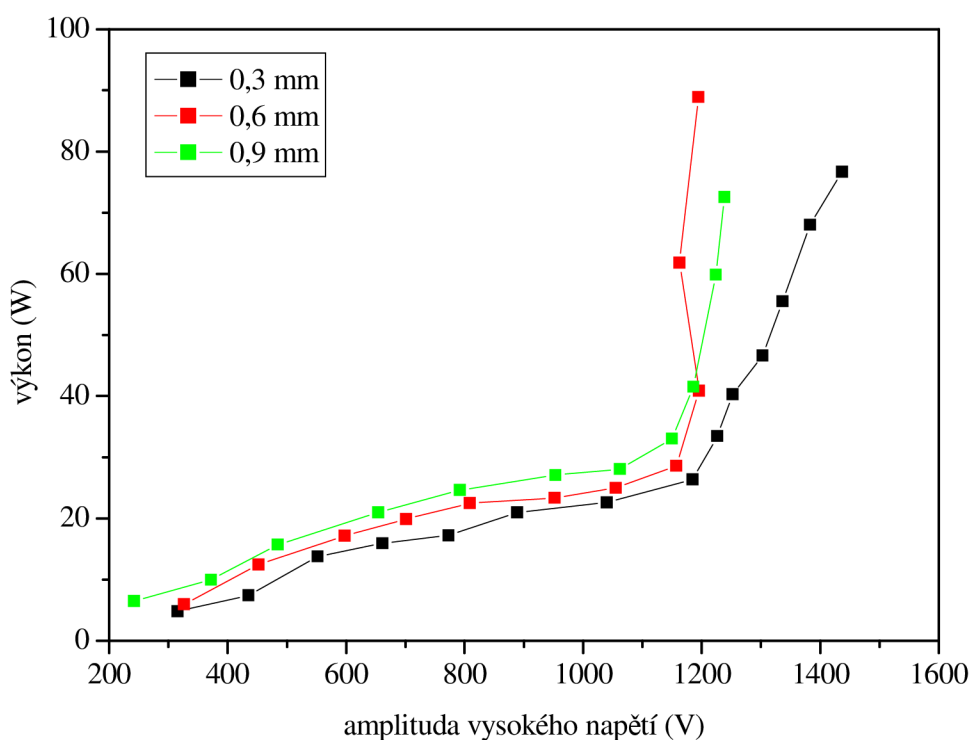
Pro experiment byla využita pouze série diafragmových keramických disků s konstantní tloušťkou 0,6 mm a průměry 0,3; 0,6 a 0,9 mm. Kapilární konfiguraci (pro tloušťku 0,6 mm jsou to průměry vyšší než 0,9 mm) nebylo možné v tomto případě proměřit, protože zdroj vysokofrekvenčního napětí neměl dostatečný výkon k zapálení plazmatického výboje kapiláře s tak velkým průměrem.

Závislost výkonu na amplitudě vysokého napětí (Obr. 29) u vysokofrekvenčního výboje ukazuje, že potřebná velikost amplitudy vysokého napětí pro generaci bublin a zapálení výboje se zvětšujícím se průměrem dírky klesá. Pro samotné zapálení výboje je potřeba pro větší průměry dírek v dielektrické přepážce dodat vyšší výkon.

U stejnosměrného výboje (Obr. 30) je vliv průměru dírky v keramické přepážce ve zkoumaném rozsahu v podstatě zanedbatelný, jelikož rozdíly mezi jednotlivými diafragmovými konfiguracemi jsou v rámci 2 W. Nicméně i zde platí, že pro větší průměr dírky je potřebný vyšší výkon a nižší napětí pro dosažení jednotlivých fází výboje.



Obr. 29: Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na amplitudě vysokého napětí při použití keramických přepážek s konstantní tloušťkou 0,6 mm a různými průměry dírek; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 30: Závislost výkonu stejnosměrného výboje na napětí při použití keramických přepážek s konstantní tloušťkou 0,6 mm a různými průměry dírek; roztok NaCl o konduktivitě $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

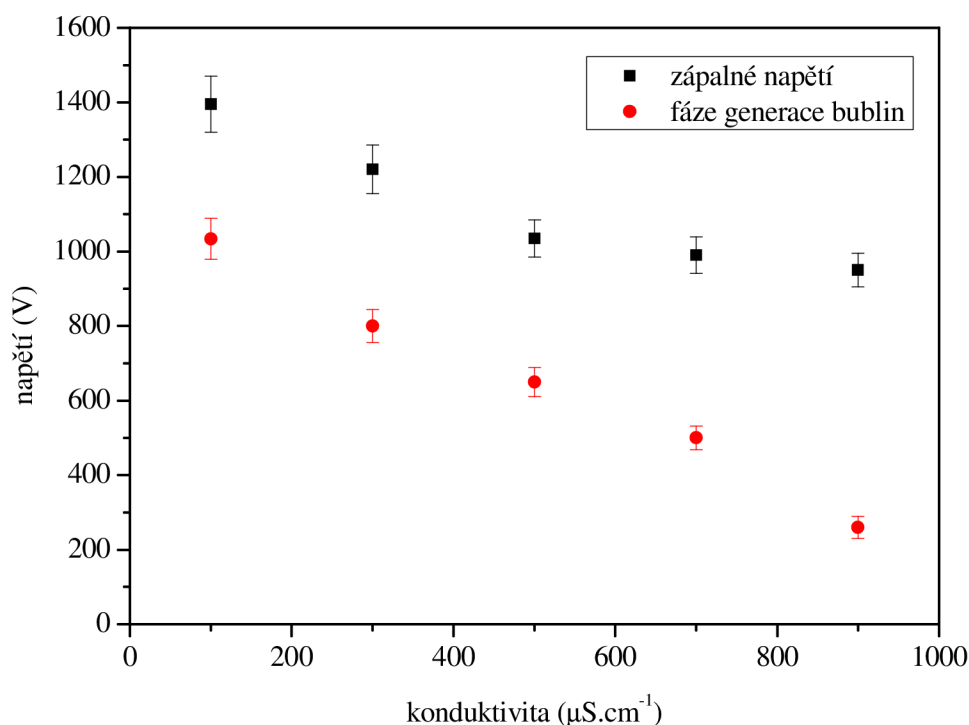
4.1.6 Vliv konduktivity elektrolytu na diafragmový výboj

Pro následující měření vlivu konduktivity na elektrické charakteristiky výboje byla vybrána keramická diafragma s tloušťkou 0,6 mm a s průměrem dírky 0,6 mm.

4.1.6.1 Závislost napětí na konduktivitě elektrolytu

Konduktivita elektrolytu obecně závisí na počtu nabitých částic v něm obsažených. Předpoklad je tedy takový, že při nízkých vodivostech je obsah nabitých částic pro vedení elektrického proudu také nízký. Proto dochází k pomalejšímu ohřevu roztoku elektrolytu a je nutné vkládat na elektrody vysoké napětí. Teorii potvrzuje několik publikovaných článků, které říkají, že stejnosměrný elektrický výboj generovaný vysokonapěťovým nepulzním stejnosměrným zdrojem ve vodných roztocích závisí na konduktivitě [49].

Proto byla experimentální část zaměřena na porovnání vlivu konduktivity na stejnosměrný i vysokofrekvenční výboj. Nejprve byla naměřena závislost napětí stejnosměrného výboje na konduktivitě pro počátek fáze generace bublin a zapálení plazmatického výboje (Obr. 31). Hodnoty napětí potřebného k dosažení počátku fáze generace bublin klesají s rostoucí konduktivitou lineárně. Pokud se zvyšuje konduktivita, dochází ke zvýšení počtu nabitých částic, které prochází diafragmou. Dochází tak k rychlejšímu ohřevu elektrolytu a bublinám stačí ke vzniku nižší napětí.



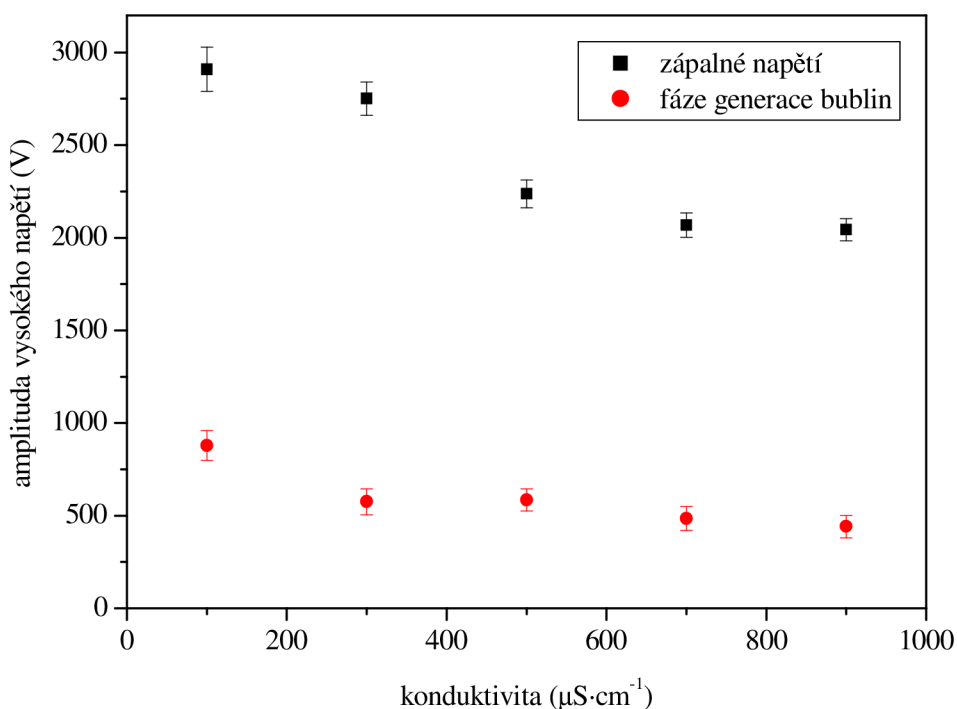
Obr. 31: Závislost zápalného napětí a minimálního napětí nutného pro generaci bublin na konduktivitě ve stejnosměrném výboji při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm v roztoku NaCl.

Závislost hodnot zápalného napětí na konduktivitě roztoku chloridu sodného (Obr. 31) vykazuje exponenciální pokles napětí s rostoucí konduktivitou. Vyšší počáteční konduktivita u stejnosměrného výboje má tedy za následek snížení rozdílů

v zápalném napětí pro jednotlivé konduktivity a zároveň dochází k prodlužování tvorby bublin, než dojde k zapálení výboje u vyšších konduktivit.

Proměření závislosti amplitudy vysokého napětí vysokofrekvenčního výboje na konduktivitě (Obr. 32) pro hodnoty zápalného napětí a začátek fáze generace bublin umožní srovnání s předešlým měřením stejnosměrného výboje. Počátek fáze generace prvních bublin vysokofrekvenčního výboje vykazuje nezávislost na konduktivitě, kromě nejnižší konduktivity $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tato konduktivita už obsahuje tak malé množství nosičů náboje, že potřebné napětí pro tvorbu bublin musí být 1,5krát vyšší, než u vyšších konduktivit. Spodní mez generace bublin, pro konduktivity $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a výše, kolísá okolo hodnoty 500 V. Při porovnání hodnot zápalného napětí je zřejmé, že na překonání fáze od tvorby prvních bublin po zapálení vysokofrekvenčního výboje je potřeba zhruba dvakrát vyšší napětí než u stejnosměrného výboje.

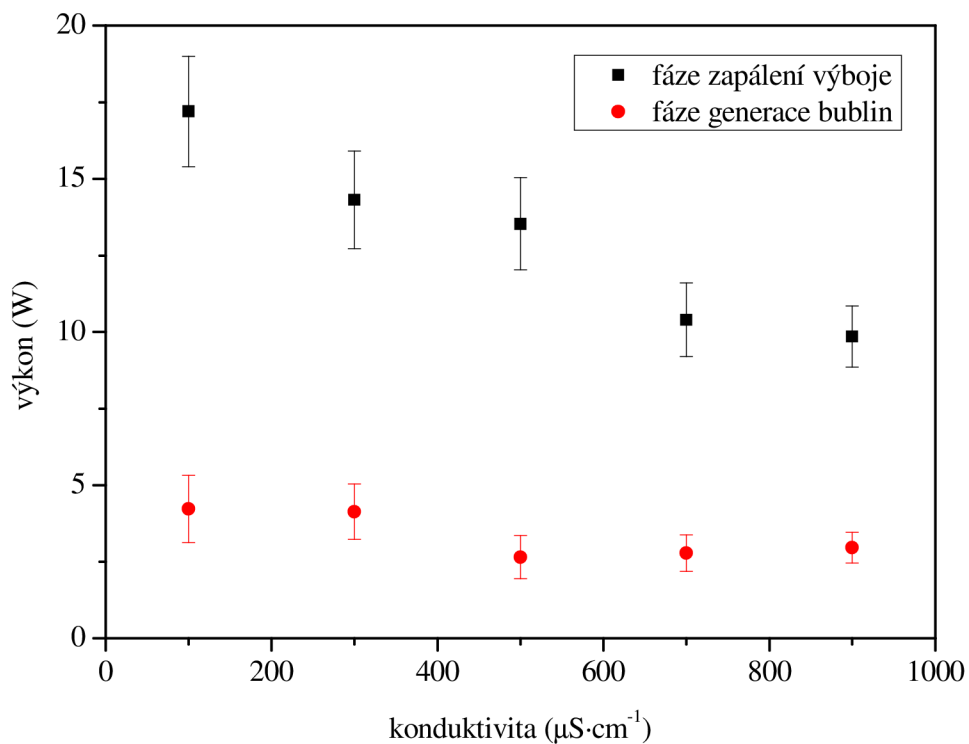
Závislost hodnot zápalného napětí na konduktivitě elektrolytu chloridu sodného (Obr. 32) vykazuje přibližně exponenciální pokles napětí s rostoucí konduktivitou. Nižší konduktivita u vysokofrekvenčního výboje má stejně jako u stejnosměrného výboje za následek zvýšení zápalného napětí pro jednotlivé konduktivity. U vyšších konduktivit dochází ke zkracování fáze tvorby bublin před vlastním zapálením výboje.



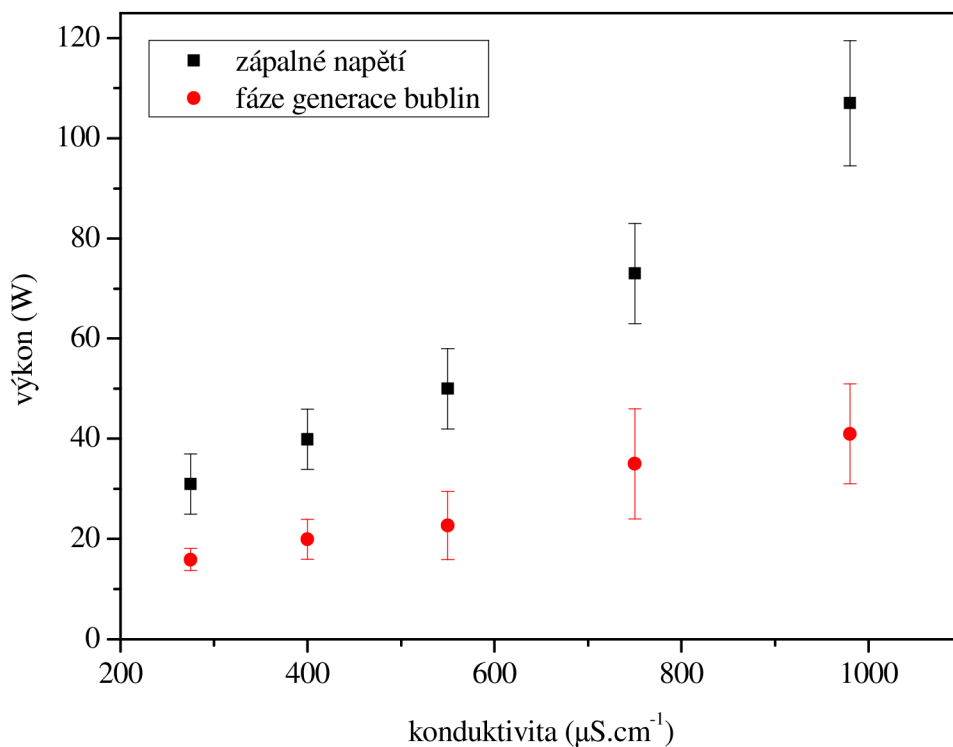
Obr. 32: Závislost zápalného napětí a minimálního napětí nutného pro generaci bublin na konduktivitě ve vysokofrekvenčním výboji při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm v roztoku NaCl.

4.1.6.2 Závislost výkonu na konduktivitě elektrolytu

Výkon vysokofrekvenčního výboje potřebný pro vytvoření prvních bublin (Obr. 33) není závislý na počáteční konduktivitě a pro danou sérii konduktivit vykazuje fluktuaci okolo 3 až 4 W. Oproti tomu u hodnot výkonu potřebného k zapálení vysokofrekvenčního výboje je zřejmý exponenciální pokles výkonu s rostoucí počáteční konduktivitou roztoku chloridu sodného.



Obr. 33: Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na konduktivitě pro zápalné napětí a začátek fáze generace bublin při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm v roztoku NaCl.

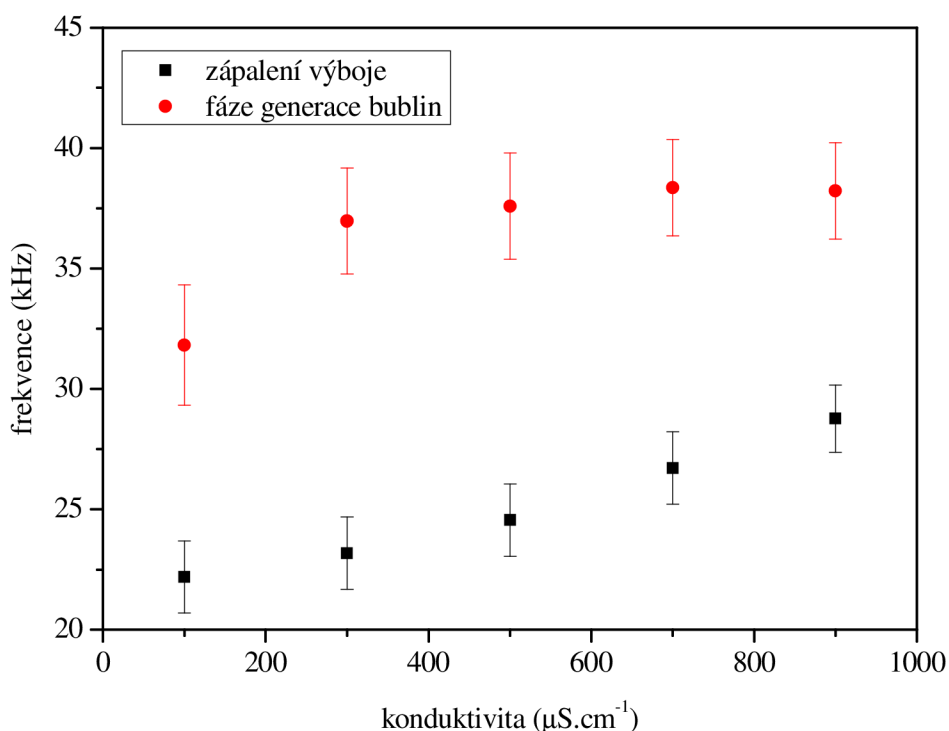


Obr. 34: Závislost výkonu stejnosměrného výboje na konduktivitě pro zápalné napětí a začátek fáze generace bublin při použití keramické kapiláry s tloušťkou 1,5 mm a dírkou o průměru 0,3 mm v roztoku NaCl

Pokud srovnáme závislost výkonu stejnosměrného výboje na konduktivitě (Obr. 34) s předchozím vysokofrekvenčním výbojem (Obr. 33), je trend chování opačný. Výkon nutný pro počáteční generaci bublin u stejnosměrného výboje se s rostoucí konduktivitou zvyšuje přibližně lineárně. Zatímco výkon nutný pro zapálení plazmatického výboje vykazuje exponenciální růst s rostoucí konduktivitou. Tento opačný trend u stejnosměrného výboje může být způsoben tím, že pokles odporu v důsledku vyšší vodivosti má větší vliv na výsledný výkon než na vlastní pokles napětí.

4.1.6.3 Závislost frekvence na konduktivitě elektrolytu

Dalším parametrem závislým na konduktivitě je frekvence elektrického výboje (Obr. 35). Závislost frekvence potřebné pro zapálení diafragmového výboje se mírně zvyšuje pro rostoucí hodnoty konduktivity elektrolytu. K zapálení výboje docházelo při frekvencích 22 až 27 kHz pro studované roztoky chloridu sodného o konduktivitách 100 až 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Frekvence nutná pro tvorbu prvních bublin elektrického výboje vykazuje nezávislost na konduktivitě a kolísá okolo hodnoty 37 kHz kromě nejnižší konduktivity 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jak již bylo výše zmíněno, tato konduktivita obsahuje tak malé množství nosičů náboje, že napětí nutné pro vznik prvních bublin je daleko vyšší než u ostatních konduktivit, a frekvence tudíž nižší.



Obr. 35: Závislost frekvence vysokofrekvenčního výboje na konduktivitě pro zápalné napětí a začátek fáze generace bublin při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm v roztoku NaCl.

4.2 Experiment 2

Druhý experiment sledoval vliv stejnosměrného a vysokofrekvenčního napěťového zdroje na fyzikální parametry a chemické složení elektrolytu. Plazmatický výboj ve vodných roztocích iniciuje různé fyzikální a chemické procesy, které mají vliv na fyzikální vlastnosti roztoku, jako je jeho konduktivita, pH a teplota. Dalším sledovaným charakteristickým procesem elektrického výboje v elektrolytu byla generace peroxidu vodíku. Elektrolyt musí být roztok obsahující hydroxylové skupiny (voda, alkoholy, organické sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny...). Peroxid vodíku je pak možné vysrážet titanovým činidlem v podobě žlutého komplexu kyseliny peroxotitanické a snadno spektroskopicky stanovit.

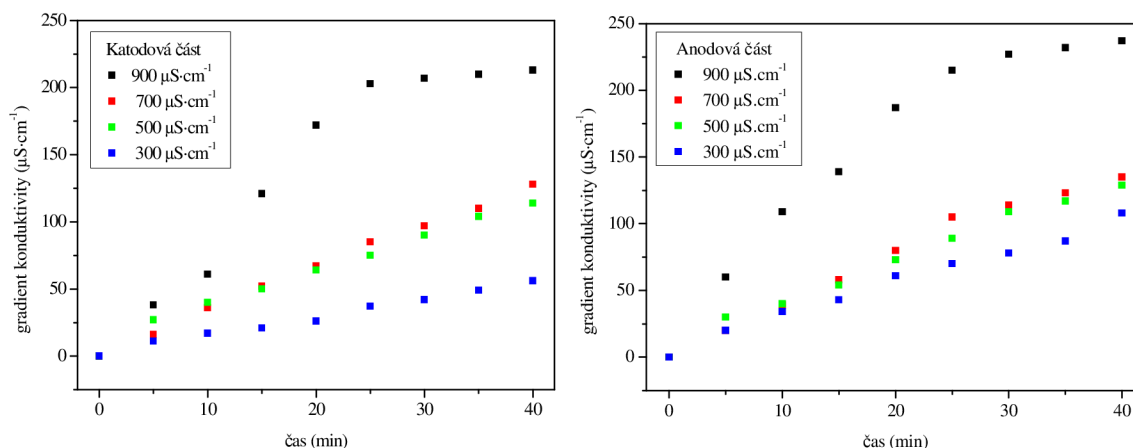
Kvůli požadavku odebírat vzorky na spektrální analýzu a značnému zahřívání malého reaktoru při kontinuálním hoření elektrického výboje byl na experiment zvolen velký reaktor o objemu 4 l s mícháním. V reaktoru byla nainstalována keramická diafragma s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm. Měření byla provedena v roztoku chloridu sodného o konduktivitách 300; 500; 700 a 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Konduktivita 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nemohla být v druhém experimentu použita, protože větší objem reaktoru vyžadoval vyšší napětí potřebné k zapálení výboje na štěrbině a při této vodivosti docházelo k zapálení výboje v místech s menším odporem mimo štěrbinu v diafragmě. Měření probíhalo vždy za konstantního výkonu 45 W po dobu 40 minut na každém zdroji napětí a každých 5 minut byl odebrán vzorek na spektrální analýzu.

4.2.1 Vliv diafragmového výboje na konduktivitu elektrolytu

Působení nízkoteplotního plazmatu v roztoku elektrolytu má za následek kromě fyzikálních procesů také změnu chemického složení vlastního roztoku elektrolytu. Hořením elektrického výboje dochází ke generaci reaktivních částí (ionty, radikály), disociaci a ionizaci molekul vody. Tyto jevy způsobují změny koncentrací nosičů náboje a tím pádem dochází k změně konduktivity [9].

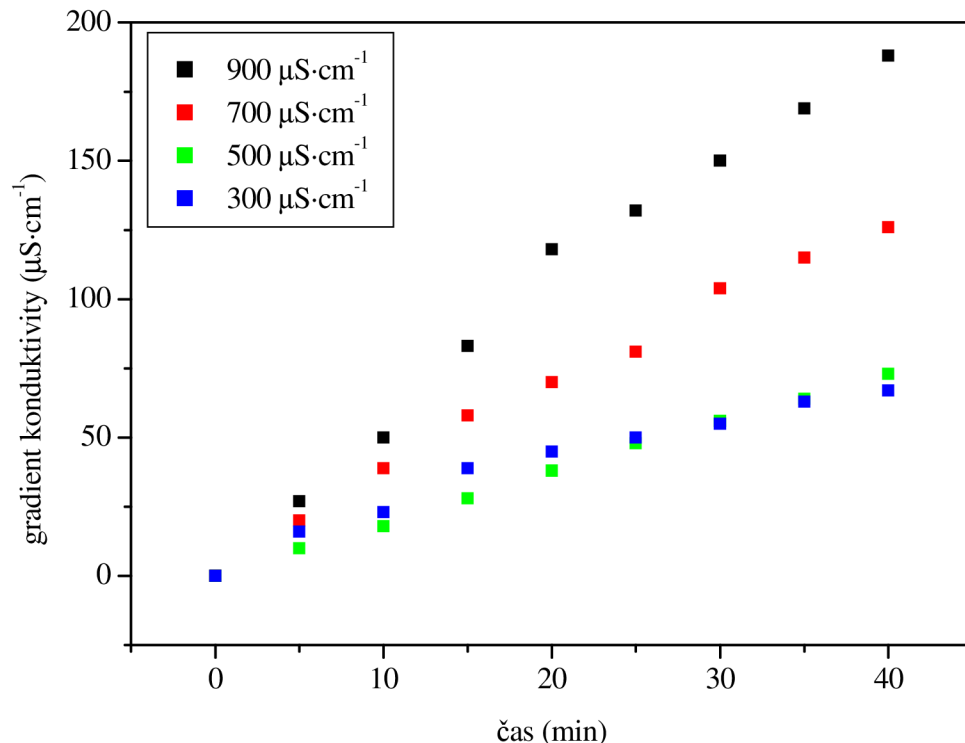
Při zapojení stejnosměrného napětí bylo očekáváno odlišné chování katodového a anodového prostoru reaktoru. Ale z pozorování časové závislosti gradientu konduktivity (Obr. 36) je zřejmé, že daný rozdíl není tak markantní. To může být způsobeno především vypínáním stejnosměrného zdroje během odběru vzorků na spektrální analýzu, kdy mohlo dojít k vyrovnání koncentrací částic skrz diafragmu. Přesto je patrný vyšší přírůstek konduktivity o cca 30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v prostoru u anody, což je přibližně 12 %. Čerpací efekt (urychlení elektronů k anodě) není ovšem v této konfiguraci tak výrazný, takže vyšší konduktivita u anody bude pravděpodobně způsobena rozdílným průběhem elektrochemických reakcí na elektrodách.

U konduktivit 300; 500 a 700 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Obr. 36) sledujeme lineární přírůstek konduktivity během proměřovaných 40 minut. Namísto toho u nejvyšší konduktivity 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ je pozorován spíše logaritmický růst, který se při 25 minutě experimentu limitně blíží gradientu 220 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro katodový prostor a 250 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro anodovou část reaktoru. Tento jev je pravděpodobně způsoben ustanovením rovnováhy mezi kreačními a anihilačními reakcemi za daných podmínek.



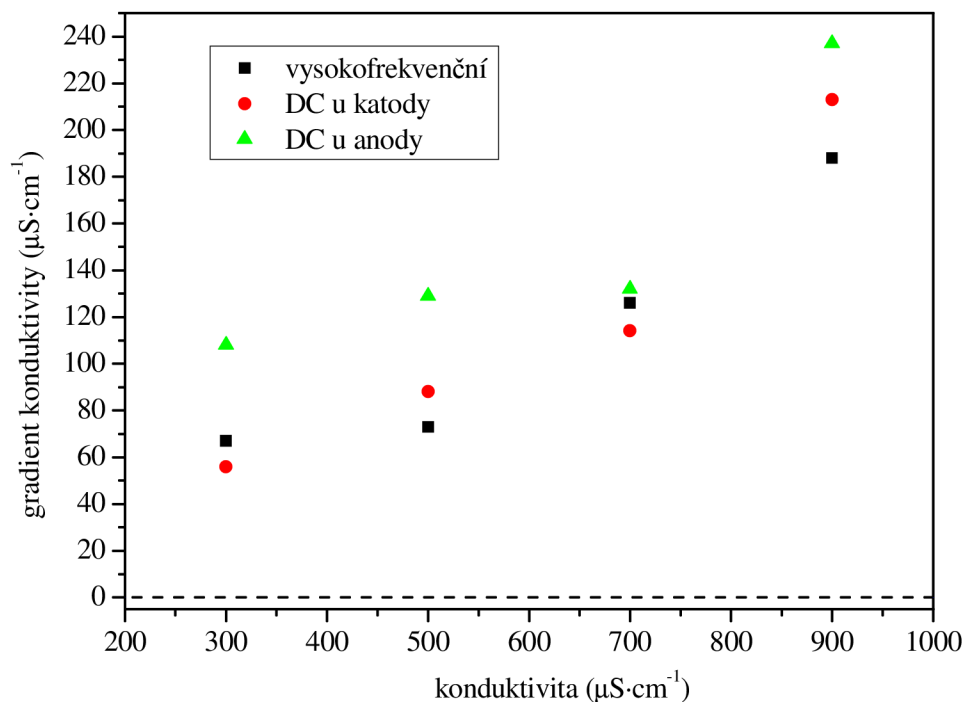
Obr. 36: Časová závislost gradientu konduktivity roztoku NaCl při stejnosměrném výboji (výkon 45 W) v prostoru katody (vlevo) a anody (vpravo) při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.

Naměřením časové závislosti gradientu konduktivity pro vysokofrekvenční výboj (Obr. 37) je možné srovnání s výše zmíněným stejnosměrným výbojem, což umožňuje porovnat účinek daných výbojů na zvýšení konduktivity. Růst gradientu konduktivity vykazuje lineární chování pro všechny vodivosti a nedochází zde k saturaci, která byla pozorována u nejvyšší konduktivity $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ při stejnosměrném výboji. Znamená to tedy, že u vysokofrekvenčního výboje nastane rovnováha mezi kreačními a rozkladnými reakcemi až po 40 minutách plazmatického výboje.



Obr. 37: Časová závislost gradientu konduktivity roztoku NaCl při vysokofrekvenčním výboji (výkon 45 W) při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.

Vynesením maximálních přírůstků konduktivity (Obr. 38) po 40 minutách působení plazmatického výboje o výkonu 45 W, bylo získáno porovnání působení vysokofrekvenčního a stejnosměrného zdroje při různých konduktivitách. Ze závislosti je zřejmé, že nejvyšší nárůst konduktivity má roztok elektrolytu při stejnosměrném výboji v anodové části reaktoru díky rozdílnému průběhu elektrochemických reakcí na elektrodách. Vysokofrekvenční výboj spolu se stejnosměrným výbojem v katodové části vykazuje exponenciální růst konduktivity v závislosti na vyšší počáteční konduktivitě.



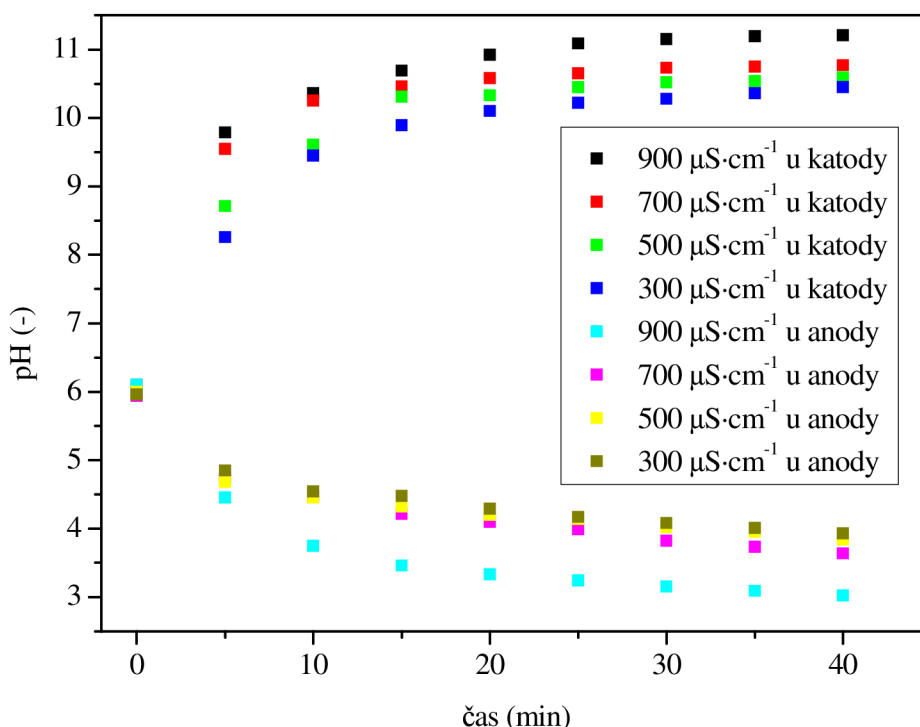
Obr. 38: Celkový přírůstek konduktivity roztoku při působení diafragmového výboje na roztok NaCl o různých konduktivitách po čas 40 minut a výkonu 45 W.

4.2.2 Vliv diafragmového výboje na pH elektrolytu

Tvorba reaktivních částic plazmatickým výbojem a jejich následné reakce mají kromě vodivosti vliv i na pH elektrolytu. Hlavní roli zde kromě velkého množství radikálů hraje elektrolyzou disociovaná molekula vody, která je štěpena na hydroxylový anion a vodíkový kation. Těchto jevů se využívá například při degradaci organických barviv diafragmovým výbojem [50].

Při použití stejnosměrného výboje dochází k tvorbě vodíkového kationu v okolí anody, což způsobuje, že roztok je kyselý. Naopak tvorba hydroxylového anionu u katody má za následek bazický charakter roztoku. Při prováděných experimentech byl používán elektrolyt chloridu sodného o počátečním pH = 6. Při jeho elektrolyze dochází díky redoxním reakcím ke vzniku kyseliny chlorovodíkové v anodovém prostoru reaktoru a hydroxidu sodného v katodové části.

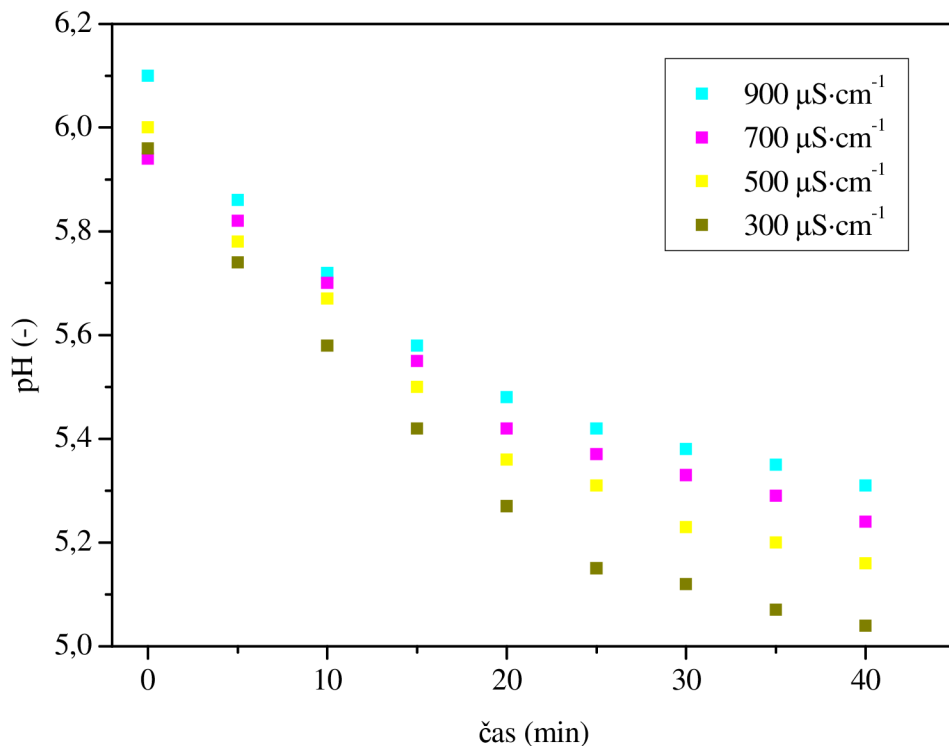
Stejnoseměrný diafragmový výboj o výkonu 45 W (Obr. 39) vykazuje logaritmický růst pH v prostoru katody až k hodnotám 10 až 11. Pro vyšší počáteční konduktivity elektrolytu u katody způsobuje plazmový výboj vyšší zásaditost roztoku. V anodové části reaktoru probíhá exponenciální pokles pH až k hodnotám 3. Závislost pH na konduktivitě zde vykazuje opačný trend než v katodovém prostoru. S rostoucí konduktivitou v anodové části pH dosahuje nižších hodnot, tzn. vyšší acidity. Lze také konstatovat, že od třicáté minuty už stejnosměrný diafragmový výboj nemá vliv na zvyšování či snižování pH a je ustanovena rovnováha



Obr. 39: Časová závislost změny pH roztoku NaCl při stejnosměrném výboji (výkon 45 W) při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.

Změna pH roztoku při vysokofrekvenčním diafragmovém výboji na čase (Obr. 40) vykazuje podobnou exponenciální závislost, jakou bylo možno vidět v anodové části stejnosměrného výboje. Bylo ovšem pozorováno odlišné chování pH v závislosti na

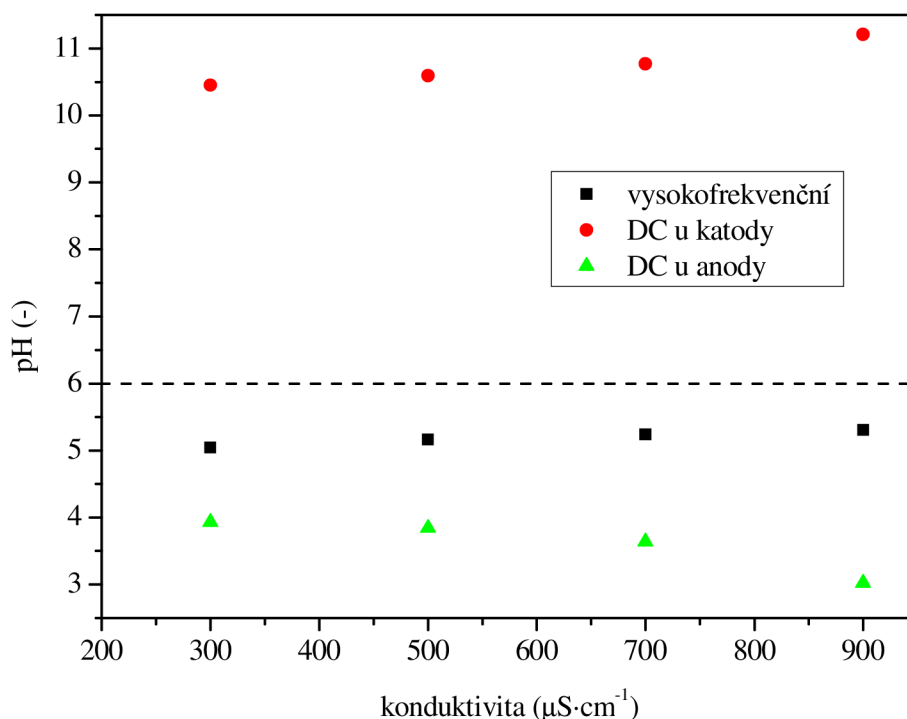
konduktivitě. Stejnoseměrný výboj v anodové části reaktoru vykazoval trend, že s rostoucí konduktivitou dosahuje pH nižších hodnot, tzn. vyšší acidity. Vysokofrekvenční výboj má závislost přesně opačnou. Vyšší konduktivita roztoku způsobuje menší pokles pH, a tudíž je konečná hodnota pH vyšší než v případě nižší počáteční konduktivity.



Obr. 40: Časová závislost změny pH roztoku NaCl při vysokofrekvenčním výboji (výkon 45 W) při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.

Vynesením celkové změny pH po čtyřiceti minutách působení plazmatického výboje o výkonu 45 W (Obr. 41) bylo získáno porovnání působení vysokofrekvenčního a stejnosměrného zdroje při různých konduktivitách. Tečkovanou čarou byla vynesena počáteční hodnota pH. Díky ní můžeme sledovat, že největší změna pH proběhla u stejnosměrného výboje v katodové části reaktoru, a to více než o pět, a u anody pH pokleslo o tři. Tento rozdíl bude způsoben odlišným rozdělením energie v plazmových kanálcích. V anodovém prostoru se šíří jednotlivé výbojové kanálky pomaleji a tvoří hustou sférickou síť, zatímco „kladné streamery“ v katodovém prostoru se šíří rychleji, ale jen v několika málo větvích [20]. Významným zjištěním je také fakt, že pH roztoku chloridu sodného během 40 minut působení vysokofrekvenčního výboje pokleslo pouze zhruba o hodnotu jedna, což je v porovnání se stejnosměrným velmi málo. Díky prepólování elektrod během vysokofrekvenčního výboje je obecně očekáváno spíše setrvání stejného pH, je ovšem zřejmé, že víc jsou generovány ionty kyselého charakteru.

Jak bylo výše zmíněno u stejnosměrného diafragmového výboje, vlivem vyšší počáteční konduktivity dochází k mírnému zvyšování pH od jeho počáteční hodnoty v obou částech reaktoru. U vysokofrekvenčního výboje pozorujeme konstantní konduktivitu okolo hodnoty $\text{pH} = 5,2$.



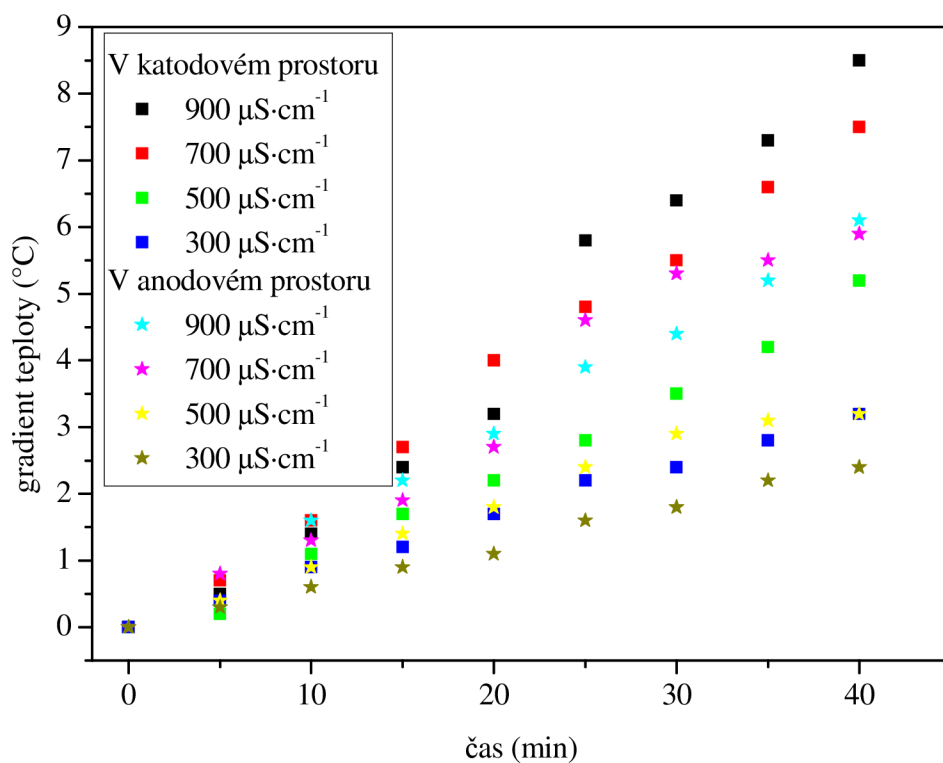
Obr. 41: Konečná změna pH roztoku NaCl při působení diafragmového výboje o různých konduktivitách po čas 40 minut a výkonu 45 W.

4.2.3 Vliv diafragmového výboje na teplotu elektrolytu

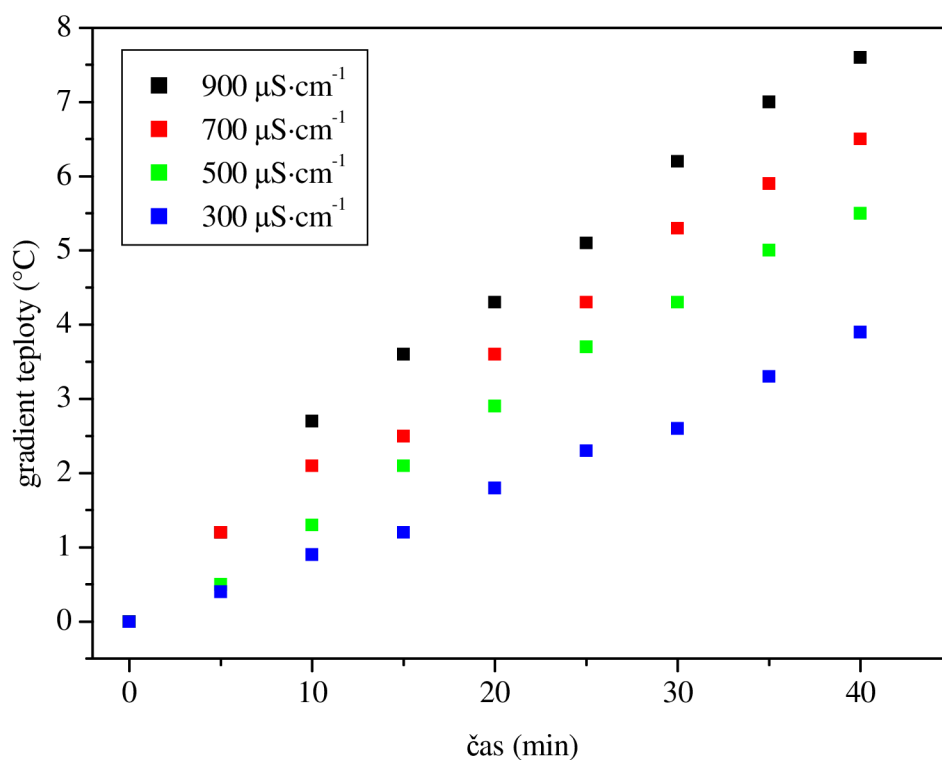
Další fyzikální parametr, který ovlivňuje chování plazmatického výboje a je jím i sám ovlivňován, je kromě vodivosti a pH také teplota roztoku. Teplota bývá sledována při většině plazmatických procesů, protože její vysoké hodnoty mohou mít negativní účinky na výsledný produkt. Můžou například způsobit nižší energetickou účinnost výboje, nežádoucí rozklad produktů výboje či destrukci materiálů opracovávaných v plazmatu [43]. Účinků zvyšování teploty v reaktoru s plazmatickým výbojem lze i využít například pro plazmatickou sterilizaci různých kmenů bakterií [5].

Z tohoto důvodu byla změna teploty vybrána jako sledovaná veličina pro porovnání vysokofrekvenčního a stejnosměrného diafragmového výboje. Měření probíhalo ve čtyřlitrovém reaktoru s instalovanou keramickou diafragmou o tloušťce 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm. Reaktor byl naplněn roztokem chloridu sodného o různých konduktivitách a počáteční teplotě 21 °C. Aparatura byla připojena k vysokofrekvenčnímu či stejnosměrnému zdroji napětí při konstantním výkonu 45 W po dobu čtyřiceti minut.

Z časové závislosti přírůstku teploty stejnosměrného výboje (Obr. 42) lze vidět v podstatě lineární růst teploty v závislosti na době hoření výboje. Nejvýraznější zvýšení teploty, a to o 9 °C, vykazuje nejvyšší zvolená konduktivita 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v katodovém prostoru a nejnižší přírůstek pouhé 2 °C vidíme u 300 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v prostoru anody. Závislost přírůstku teploty během čtyřiceti minut vysokofrekvenčního výboje (Obr. 43) vykazuje stejně jako stejnosměrný výboj lineární závislost ale s nižším gradientem, Pro stejnosměrný výboj také platí, že nejvyšší přírůstek teploty je u nejvyšší konduktivity 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a to zhruba o 8 °C.

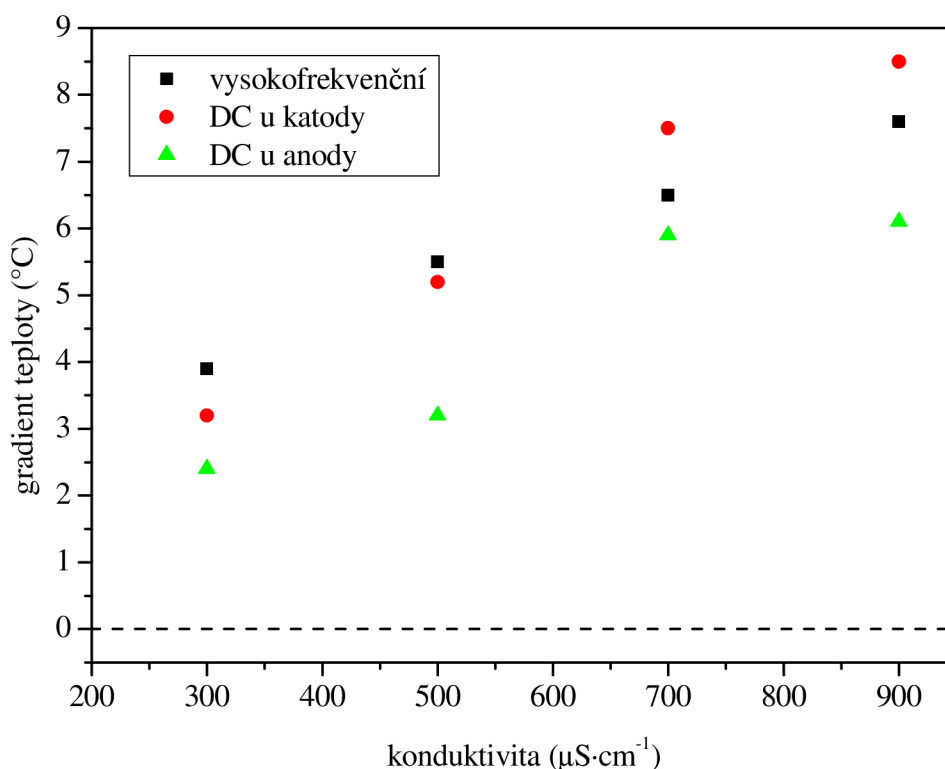


Obr. 42: Časová závislost přírůstku teploty roztoku NaCl při stejnosměrném výboji (výkon 45 W) na keramické diafragmě s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.



Obr. 43: Časová závislost přírůstku teploty roztoku NaCl při vysokofrekvenčním výboji (výkon 45 W) na keramické diafragmě s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm.

Celkové srovnání gradientů teploty po čtyřiceti minutách výboje o výkonu 45 W (Obr. 44) vykazuje rostoucí závislost gradientu teploty pro vyšší konduktivitu elektrolytu. U vysokofrekvenčního výboje je zřejmé, že pro nižší konduktivity je přírůstek teploty elektrolytu vyšší než u stejnosměrného výboje. Pro nejvyšší konduktivitu ale nepřekročí hodnotu 8 °C. Stejnosměrný výboj více zahřívá katodovou část reaktoru a pro vyšší konduktivity je tato hodnota přírůstku teploty vyšší, což je způsobeno vyšším průchodem proudu při stejnosměrném výboji. Skutečnost, že dochází k většímu zahřívání katodové části, může být způsobena rozdílným chováním výbojových „streamerů“. V anodovém prostoru se šíří jednotlivé výbojové kanálky pomaleji, namísto toho „kladné streamery“ v katodovém prostoru se šíří rychleji a na delší vzdálenost, a mají tak možnost více prohřát objem reaktoru.



Obr. 44: Konečná změna teploty roztoku NaCl o různých konduktivitách při působení diafragmového výboje na keramickém disku o tloušťce 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm po čas 40 minut a výkonu 45 W.

Předchozí měření stejnosměrného výboje prokázala ve stejném objemu, že vzrůst teploty v elektrolytu chloridu sodného je přibližně 10 až 15 °C za 20 minut. Je třeba brát v úvahu, že pro tyto experimenty byl výkon diafragmového výboje 150–250 W, tedy třikrát až pětikrát vyšší než nastavení výkonu v této diplomové práci [51]. Cílem měření bylo porovnat vysokofrekvenční diafragmový výboj se stejnosměrným na základě různých fyzikálních parametrů, a proto byl zvolen výkon 45 W, který zajistil u obou zdrojů napětí chod ve fázi stálého plazmatického výboje.

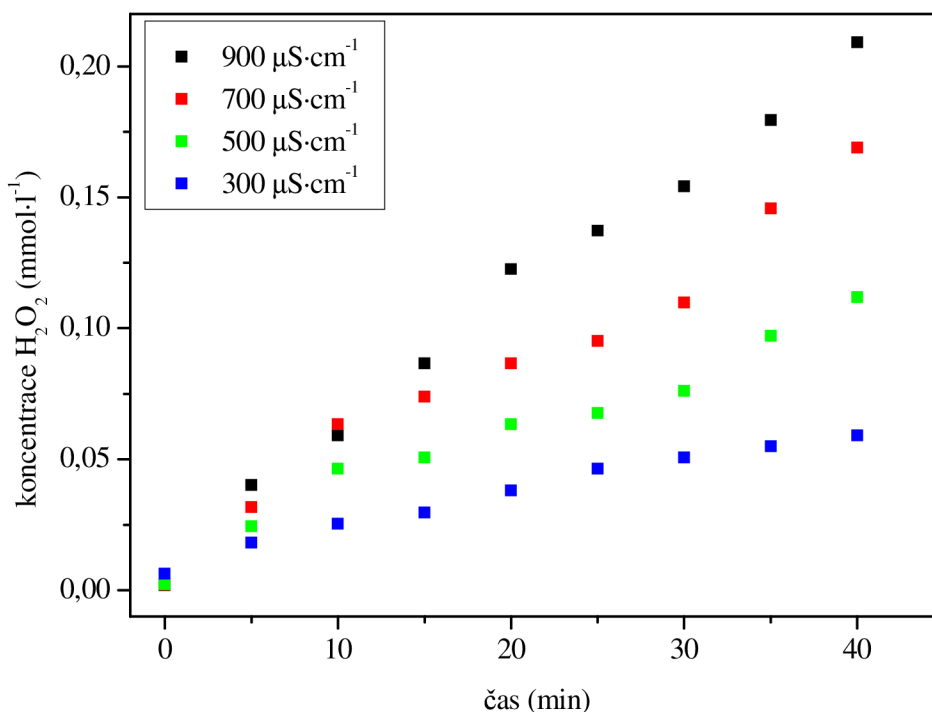
Celkově lze říct, že nejvyšší vzrůst teploty byl pozorován pro nejvyšší konduktivitu $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ při stejnosměrném výboji v oblasti a to katody o necelých 9°C , u anody o 6°C a u vysokofrekvenčního výboje zhruba o 8°C . Počáteční teplota byla 21°C , což znamená, že při žádném měření nebyla překročena hodnota 30°C , která je hranicí pro rozpad molekul peroxidu vodíku zpět na hydroxylové radikály [9]. Toto zjištění je tudíž uspokojivé pro měření koncentrace peroxidu vodíku v další kapitole (4.2.4).

4.2.4 Generace peroxidu vodíku diafragmovým výbojem

Vznik peroxidu vodíku během plazmatického výboje je často zkoumán jako základní srovnávací parametr pro mnohá plazmatická zařízení. Základní podmínkou pro jeho vznik je generování elektrického výboje ve vodném roztoku, protože pro tvorbu peroxidu vodíku je potřeba dostatek volných hydroxylových radikálů [9].

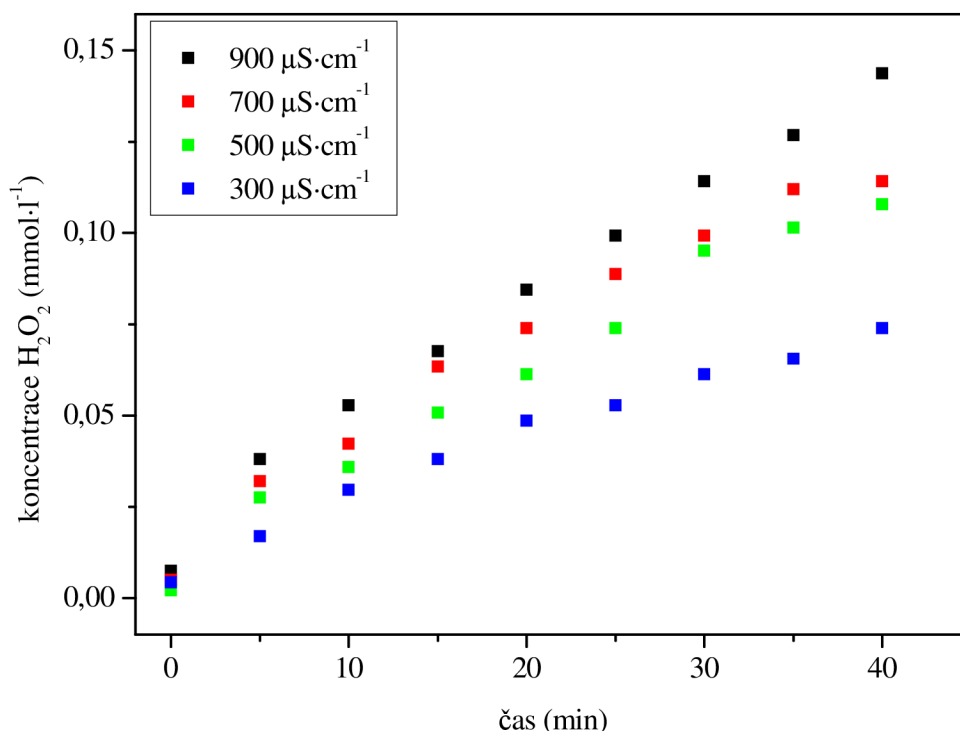
Experimentální stanovení koncentrace peroxidu vodíku bylo provedeno koloristickou metodou vysrážení titanovým činidlem v podobě žlutého komplexu kyseliny peroxotitanické, kterou je možno spektrálně stanovit při 407 nm . Měření při výkonu 45 W probíhalo 40 minut a každých pět minut byly odebrány 2 ml vzorku na analýzu.

Při stanovování generace peroxidu vodíku stejnosměrným výbojem byly odebírány vzorky z obou komor. Časová závislost koncentrace peroxidu vodíku v katodovém prostoru (Obr. 45) vykazuje lineární růst a pro vyšší počáteční konduktivitu elektrolytu se dosahuje vyšší koncentrace vzniklého peroxidu vodíku. Změna koncentrace v anodové části byla díky nerovnoměrné produkci peroxidu vodíku v reaktoru během výboje zanedbatelná, a proto byla vynesena až v konečném srovnání (Obr. 47).



Obr. 45: Časová závislost koncentrace H_2O_2 produkovaného stejnosměrným výbojem v katodovém prostoru (výkon 45 W) při použití keramické diafragmy s tloušťkou $0,6 \text{ mm}$ a dírkou o průměru $0,6 \text{ mm}$ v roztoku NaCl .

Při pohledu na časovou závislost generace H_2O_2 vysokofrekvenčním výbojem (Obr. 46) vidíme stejný lineární trend jako u výboje stejnosměrného v katodovém prostoru. Platí zde i to, že s vyšší počáteční konduktivitou elektrolytu dostaneme vyšší koncentraci vzniklého peroxidu vodíku. Rozdíl ovšem nastává při srovnání rozdílů konečné koncentrace dosažené v elektrolytu chloridu sodného s nejnižší a nejvyšší konduktivitou. Zatímco u stejnosměrného výboje v katodovém prostoru je rozdíl více než $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, u vysokofrekvenčního je to pouze $0,08 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.



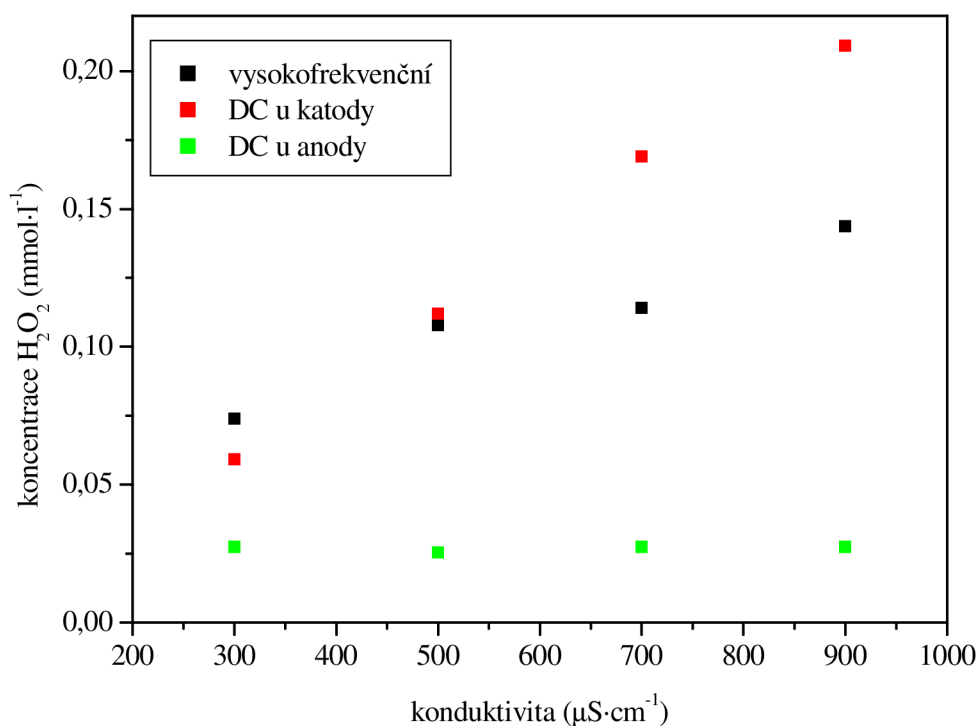
Obr. 46: Časová závislost koncentrace H_2O_2 produkovaného vysokofrekvenčním výbojem (výkon 45 W) při použití keramické diafragmy s tloušťkou 0,6 mm a dírkou o průměru 0,6 mm v roztoku NaCl.

Celkové shrnutí konečných koncentrací peroxidu vodíku pro sérii konduktivit po čtyřiceti minutách diafragmového výboje při výkonu 45 W (Obr. 47) ukazuje, že nejvyšší hodnotu koncentrace přes $0,2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ dosahuje stejnosměrný výboj v prostoru katody pro konduktivitu $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro nižší koncentrace okolo $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dosahuje vyšších hodnot vysokofrekvenční výboj. U tohoto výboje lze pozorovat snižování přírůstku finální koncentrace pro vyšší konduktivity a lze předpokládat saturaci této křivky při konduktivitách přesahujících $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Při pohledu na závislost konečné koncentrace peroxidu vodíku na konduktivitách v anodovém prostoru při stejnosměrném výboji (Obr. 47) lze vidět konstantní hodnota $0,025 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, která je ovšem zatížena velkou nejistotou měření. Peroxid vodíku se v anodové části reaktoru z energetických důvodů v podstatě netvoří, není tedy závislý ani na čase ani na počáteční konduktivitě roztoku.

Rozdíl v generaci peroxidu vodíku stejnosměrným výbojem v částech reaktoru s opačnou polaritou je způsoben odlišným rozdělením energie na štěrbině v diafragmě a v jejím okolí. Při předchozích experimentech bylo dosahováno po čtyřiceti minutách u stejnosměrného výboje až třikrát větších hodnot koncentrace v katodovém prostoru.

I anodový prostor vykazoval rostoucí závislost koncentrace v čase. Avšak tyto hodnoty byly naměřeny pro napětí 1,22 kV a proud 160 mA (tudíž při výkonu 200 W), navíc s PET diafragmou. Dalším odlišným parametrem bylo v tomto případě použití platinových elektrod, které obecně vykazovaly nižší výtěžnost peroxidu vodíku, ovšem nedocházelo na jejich povrchu k žádným vedlejším chemickým procesům, jako se stává u nerezových elektrod [52]. Posledním faktem je, že u vysokofrekvenčního výboje se energie střídavě dělí mezi obě elektrodové části, takže konečná koncentrace peroxidu vodíku je vlastně dvojnásobná než hodnoty v grafu (Obr. 47). Z tohoto pohledu dosahuje koncentrace peroxidu vodíku při použité vysokofrekvenčního výboje hodnot cca $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a je tedy vyšší než při stejnosměrném výboji v katodovém prostoru.



Obr. 47: Celková koncentrace H_2O_2 při působení diafragmového výboje na roztok NaCl o různých konduktivitách po čas 40 minut a při výkonu 45 W.

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnat stejnosměrný a vysokofrekvenční elektrický výboj generující nízkoteplotní plazma ve vodném roztoku elektrolytu. Byly popsány statické a časově rozlišené elektrické charakteristiky diafragmových a kapilárních výbojů a vliv konfigurace experimentálního nastavení na jednotlivé fáze plazmatického výboje na štěrbině. Diplomová práce také sledovala tvorbu peroxidu vodíku a změny vybraných fyzikálně-chemických veličin v závislosti na experimentálních podmínkách výboje.

Experimentální stanovení statické volt-ampérové charakteristiky stejnosměrného a vysokofrekvenčního elektrického výboje spočívalo ve snímání časově rozlišených záznamů napětí a proudu osciloskopem. Z nich byly stanoveny průměrné hodnoty napětí a proudu odpovídající příslušnému bodu na V-A křivce. Vysokofrekvenční a stejnosměrná V-A charakteristika elektrického výboje v kapalině vykazovala podobné chování. První fáze elektrického výboje v kapalinách je elektrolyza, která je typická přibližně lineárním růstem proudu v závislosti na napětí. Fáze elektrolyzy vysokofrekvenčního výboje byla vůči zbytku V-A křivky velmi krátká a vykazovala přibližně desetkrát nižší hodnoty proudu ve srovnání se stejnosměrným výbojem. Postupným ohřevem elektrolytu začalo u obou výbojů docházet k varu a bylo možné pozorovat kavitaci bublin na otvoru v diafragmě či kapiláře. Fáze generace bublin byla pro vysokofrekvenční výboj charakteristická výrazným logaritmickým zvyšováním elektrického proudu a napětí. U stejnosměrného výboje zvyšování vstupního napětí ve fázi generace bublin už nemělo za následek zvyšování proudu, ale pouze další ohřev elektrolytu.

Excitované a ionizované molekuly plynu v bublinách vařícího se elektrolytu umožňují přenos energie do roztoku, kde excitují, ionizují i disociují molekuly kapalné fáze a tím dochází k zapálení výboje. Při zapálení stejnosměrného výboje byl naměřen dvakrát vyšší proud, ale 2,5krát nižší vysoké napětí než u vysokofrekvenčního výboje pro zvolenou diafragmovou konfiguraci. U stejnosměrného výboje docházelo ve fázi výboje k lineárnímu růstu proudu v závislosti na napětí, díky neustálé tvorbě nosičů náboje dodávaným napětím. Ve vysokofrekvenčním výboji způsobovalo odstoupení kavitující bubliny od dírky a zapálení výboje značný pokles napětí, neboť došlo k vytvoření velkého množství ionizovaných částic. Ve fázi stálého výboje docházelo při dalším zvyšování napětí vysokofrekvenčního zdroje k dalšímu růstu proudu i amplitudy vysokého napětí. Hoření elektrického výboje bylo doprovázeno emisí záření v UV i viditelné oblasti světla a slyšitelnou kavitací bublin u obou elektrických zdrojů napětí.

V další části diplomové práce byl studován vliv konfigurace přepážky na jednotlivé elektrické charakteristiky. Zvyšováním vstupního napětí docházelo k exponenciálnímu poklesu frekvence od hodnot 78 kHz až k 20 kHz pro zvolenou sérii diafragmových a kapilárních konfigurací při konstantním průměru štěrbin 0,6 mm. Delší kapiláry vykazovaly začátek generace bublin v nižších frekvencích a při vyšším výkonu. Závislost výkonu vysokofrekvenčního výboje na frekvenci měla tak výraznější bod zlomu pro kapilární konfiguraci.

Pro vysokofrekvenční i stejnosměrný výboj bylo naměřeno, že s rostoucí tloušťkou (délkou) přepážky roste napětí a výkon potřebné jak k překonání fáze elektrolyzy, tak

i k samotnému zapálení výboje. Tento jev byl pravděpodobně způsoben delším setrváním bublin v kapiláře, kde bublina získala více energie a expanze byla pak výraznější. Pro oba druhy výboje současně platí, že pro větší průměr dírky je potřebný vyšší výkon a nižší napětí pro dosažení jednotlivých fází výboje. Vliv průměru dírky v dielektrické přepážce byl výraznější u vysokofrekvenčního výboje.

Závislost hodnot zápalného napětí na konduktivitě elektrolytu NaCl vykazovala přibližně exponenciální pokles zápalného napětí s rostoucí konduktivitou pro stejnosměrný i vysokofrekvenční výboj. Napětí potřebné pro dosažení fáze generace prvních bublin vysokofrekvenčního výboje udávalo nezávislost na konduktivitě (kromě $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ale u stejnosměrného výboje docházelo s rostoucí konduktivitou k lineárnímu poklesu tohoto napětí. Experiment prokázal, že konduktivita ovlivňuje také výkon a frekvenci elektrického výboje v NaCl.

Po 40 minutách působení plazmatického výboje o výkonu 45 W bylo zjištěno, že nejvyšší nárůst konduktivity má roztok elektrolytu při stejnosměrném výboji v anodové části reaktoru díky produkci hydroxylových radikálů. Různé elektrochemické reakce na elektrodách vedly obecně k nárůstu konduktivity. Vysokofrekvenční výboj spolu se stejnosměrným výbojem v katodové části vykazoval exponenciální růst konduktivity v závislosti na vyšší počáteční konduktivitě.

Vynesením celkové změny pH bylo zjištěno, že největší změna pH proběhla u stejnosměrného výboje v katodové části reaktoru, a to více než o pět, a u anody pH pokleslo o tři. Tento rozdíl byl způsoben odlišným rozdělením energie v plazmových kanálcích. Působením vysokofrekvenčního výboje byly více generovány ionty kyselého charakteru, ale pokles pH byl pouze o hodnotu jedna. Tato změna také zůstává pro rostoucí konduktivity konstantní na rozdíl od stejnosměrného výboje, kde pH rostla pro vyšší počáteční konduktivity.

Nejvyšší nárůst teploty byl pozorován pro nejvyšší konduktivitu $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ při stejnosměrném výboji v oblasti katody o necelých 9°C , u anody o 6°C a u vysokofrekvenčního výboje zhruba o 8°C . Počáteční teplota byla 21°C , což znamená, že při žádném měření nebyla překročena hodnota 30°C , která je hranicí pro rozpad molekul peroxidu vodíku zpět na hydroxylové radikály.

Časová závislost koncentrace peroxidu vodíku v katodovém prostoru při stejnosměrném i při vysokofrekvenčním výboji vykazovala lineární růst. Pro vyšší počáteční konduktivitu elektrolytu byly naměřeny vyšší koncentrace vzniklého peroxidu vodíku. Celkové shrnutí konečných koncentrací peroxidu vodíku ukazuje, že nejvyšší hodnotu koncentrace dosahoval stejnosměrný výboj v prostoru katody pro konduktivitu $900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro nižší koncentrace pod $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dosahoval vyšších hodnot vysokofrekvenční výboj. U vysokofrekvenčního výboje se ale energie střídavě dělí mezi obě elektrodové části, takže konečná koncentrace peroxidu vodíku byla vlastně dvojnásobná. Tudíž lze konstatovat, že vysokofrekvenční výboj generoval největší množství peroxidu vodíku vztaheno na objem elektrodové části reaktoru.

Všechny stanovené cíle diplomové práce byly splněny. Výsledky naměřené v rámci této diplomové práce byly prezentovány na konferenci *10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics* v Nizozemí [53] a na *XXth Symposium on Physics of Switching Arc* v Novém Městě na Moravě [54].

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	absorbance
AC	alternating current (česky: střídavý proud)
B.L.B.	Bouguer-Lambert-Beer
c	koncentrace
DC	direct current (česky: stejnosměrný proud)
f	frekvence
HF	high frequency (česky: vysokofrekvenční)
HV	high voltage (česky: vysoké napětí)
I	elektrický proud
I	intenzita prošlého záření vzorkem
I_0	intenzita primárního záření
ICCD	intensified charge coupled device
ICP	inductively coupled plasma (česky: indukčně vázané plazma)
P	výkon
PET	polyethylentereftalát
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
t	čas
U	napětí
U_g	napětí potřebné pro generaci bublin
U_{\max}	maximální amplituda napětí
UV	ultraviolet (česky: ultrafialové)
U_z	zápalné napětí
V-A	volt-ampér
VIS	visible spectrum (česky: viditelné spektrum)
ε	permitivita
λ	vlnová délka
σ	elektrická vodivost

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LOCKE, B. R., M. SATO, P. ŠUNKA, M. R. HOFFMANN a J.S. CHANG. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial*. 2006, vol. 45, issue 3, s. 882-905. DOI: 10.1021/ie050981u.
- [2] ŠUNKA, P., V. BABICKÝ, M. ČLUPEK, P. LUKEŠ, J. SCHMIDT a M. ČERNÁK. Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Science and Technology*. 1999, č. 8, s. 258.
- [3] NEAGOE, G., A. BRABLEC, P. SLAVÍČEK, J. RAHEL a M. ZAHORAN. Underwater Diaphragm Discharge for Textile Treatment. *18th Annual Conference of Doctoral Students, WDS'09, Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Prague, 2009*. Praha: Matfyzpress. ISBN 978-807-3781-026.
- [4] VASILEV, K., Z. POH, K. KANT, J. CHAN, A. MICHELMORE a D. LOSIC. Tailoring the surface functionalities of titania nanotube arrays, *Biomaterials*. 2010, roč. 31, č. 3, s. 532-540. DOI: 0142-9612, 10.1016.
- [5] MOISAN, M., J. BARBEAU, M. CREVIER, J. PELLETIER, N. PHILIP a B. SAOUDI. Plasma sterilization: Methods and mechanisms. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2002 IUPAC, roč. 74, č. 3, 349–358 [cit. 2014-03-22]. Dostupné z: <http://ta.mui.ac.ir/images/stories/10.pdf>.
- [6] BORGMANN, V., S. SALIM a R. NAGEL. Ergebnisse der elektrohydraulischen Lithotripsie von Harnblasensteinen mit dem Urat I. *Aktuelle Urologie*. 1980, roč. 11, č. 06, s. 421-426. DOI: 10.1055/s-2008-1063009.
- [7] KOBAYASHI, K., T. KODAMA a H. TAKAHIRA. Shock wave-bubble interaction near soft and rigid boundaries during lithotripsy: numerical analysis by the improved ghost fluid method. *Physics in Medicine and Biology*. 2011-10-07, roč. 56, č. 19, s. 6421-6440. ISSN 0031-9155. DOI: 10.1088/0031-9155/56/19/016.
- [8] GRAHAM, W. G. a K. R. STALDER. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, roč. 44, č. 17, s. 174037-. ISSN 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/44/17/174037.
- [9] STARÁ, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [10] KRČMA, F., Z. STARÁ a J. PROCHÁZKOVÁ. Diaphragm discharge in liquids: Fundamentals and applications. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, vol. 207, s. 012010-. DOI: 10.1088/1742-6596/207/1/012010.
- [11] VAŠÍČEK, M. *Diagnostika elektrických výbojů v kapalinách*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [12] LUKEŠ P., *Water treatment by pulsed streamer corona discharge*. Praha 2001 Ph.D. Thesis, VŠCHT Praha & Ústav fyziky plazmatu AV ČR Praha.
- [13] KOZÁKOVÁ, Z. *Přednáška z plazmochemie č.1*. FCH VUT Brno, 2013. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/course/view.php?id=137790>.

- [14] ŠUNKA, P. Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně. Ústav fyziky plazmatu AV ČR [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/8.pdf>.
- [15] SHARBAUGH, A., J. DEVINS a S. RZAD. Progress in the Field of Electric Breakdown in Dielectric Liquids. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. 1978, EI-13, issue 4. DOI: 10.1109/TEI.1978.298076.
- [16] CLEMENTS J. S., M. Sato a R. H. Davis. *Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water*, IEEE Trans. Ind. Appl. 1987.
- [17] STALDER, K R a W G GRAHAM. Spatial and temporal variation of repetitive plasma discharges in saline solutions. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006-08-21, vol. 39, issue 16, s. 3457-3460. DOI: 10.1088/0022-3727/39/16/S02.
- [18] LUKEŠ, P. a B. R. LOCKE. Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005-11-21, vol. 38, issue 22, s. 4074-4081. DOI: 10.1088/0022-3727/38/22/010.
- [19] ArthroCare Sports Medicine. [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: http://www.arthrocaresportsmedicine.com/img/products/arthrowand/asc4251_01_detail.jpg.
- [20] KUZHEKIN, I.P. Corona electrodeless discharge in water. *9th International Symposium on High Voltage Engineering*. Graz 1995, 8073-1–8073-3.
- [21] Devold. [online]. [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: <http://www.termopradlo-devold.cz/proc-vlna.html>.
- [22] NEAGOE, G., A. BRABLEC, A. ZÁHORANOVÁ a V. BURŠÍKOVÁ. Antibacterial effect of copper ions Binder on polypropylene nonwoven by underwater double diaphragm discharge. *Chemické listy* 106. 2012, s5, s. 1468-1470.
- [23] STARÁ, Z., F. KRČMA, M. NEJEZCHLEB a D. SKALNÝ. Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal. *Desalination*. 2009, vol. 239, 1-3, s. 283-294. DOI: 10.1016/j.desal.2008.03.025.
- [24] KLÍMA, M., P. SLAVÍČEK, M. ŠÍRA, T. ČIŽMÁR a P. VANĚK. HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids — diagnostics and applications. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2006, roč. 56, S2, B1051-B1056. DOI: 10.1007/s10582-006-0325-x.
- [25] BAERDEMAEKER, F., M. ŠIMEK, Ch. LEYS a W. VERSTRAETE. Pump Effect of a Capillary Discharge in Electrically Conductive Liquids. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2007, roč. 27, č. 4, s. 473-485. DOI: 10.1007/s11090-007-9050-x.
- [26] DEVINS, J. C., S.J. RZAD a R.J. SCHWABE. Breakdown and prebreakdown phenomena in liquids. *Journal of Applied Physics*. 1981, roč. 52, č. 7, s. 4531-4545. DOI: 10.1063/1.329327.

- [27] JOSHI, A.A., B.R. LOCKE, P. ARCE a W.C. FINNEY. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 1995, roč. 41, č. 1, s. 3-30. DOI: 10.1016/0304-3894(94)00099-3.
- [28] ŠPETLÍKOVÁ E., H. SCHEJBALOVÁ, V. JANDA, M. ČLUPEK a P. LUKEŠ. *Decontamination of biological suspensions by pulsed corona discharge: Contribution of UV light to overall bacterial inactivation*. 20 - 20th International Symposium on Plasma Chemistry. Philadelphia: IUPAC, 2011. Dostupné z: <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc20/249.pdf>.
- [29] SUN, B., M. SATO a J. SID CLEMENTS. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *Journal of Electrostatics*. 1997, roč. 39, č. 3, s. 189-202. DOI: 10.1016/S0304-3886(97)00002-8.
- [30] Návody na laboratorní cvičení z plazmochemie: generace peroxidu vodíku diagramovým výbojem ve vodných roztocích. In: [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: Ústav spotřební chemie. [cit. 2013-12-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=222914>.
- [31] DE LEVIE, R. The electrolysis of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, roč. 476, č. 1, s. 92-93. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00365-4.
- [32] DŘÍMAL, J. *Ozon*. přednáška na FCH VUT v Brně v rámci předmětu plazmochemické procesy a technologie. 2012.
- [33] DŘÍMAL, J. Ozon v moderních technologiích úpravy pitné vody. [online]. 1999, 2001 [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://www.ozon.cz/cz/uprava-pitne-vody.pdf>.
- [34] MANOJLOVIC, D., D.R. OSTOJIC, B.M. OBRADOVIC, M.M. KURAICA, V.D. KRSMANOVIC a J. PURIC. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desalination*. 2007, roč. 213, 1-3, s. 116-122. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.059.
- [35] LUKES, P., M. CLUPEK, V. BABICKY a T. VYKOUK. Bacterial inactivation by pulsed corona discharge in water. *2007 16th IEEE International Pulsed Power Conference*. IEEE, 2007, s. 320-323. DOI: 10.1109/PPPS.2007.4651849.
- [36] KOZÁKOVÁ, Z. *Electric Discharges in Water Solutions* Brno, 2011. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [37] CHEN, F. F. *Lecture notes on principles of plasma processing*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003, 208 s. ISBN 03-064-7497-2.
- [38] STUŽKA, Václav. *Analytická atomová optická spektrometrie*. 2. vyd. Olomouc, 2000, 81 s. ISBN 80-244-0206-8.
- [39] MAZÁNKOVÁ, V. Optická emisní spektroskopie jako metoda diagnostiky plazmatu. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/opticka-emisni-spektroskopie-jako-metoda-diagnostiky-plazmatu>.
- [40] DZIK, P. *Přednáška v rámci kurzu Koloristika a kolorimetrie*. FCH VUT Brno, 2012. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/course/enrol.php?id=137596>.

- [41] SOMMER, L a kol. *Základy analytické chemie II*. Brno, 2000. Skriptum. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.
- [42] Spektrofotometr. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spektrofotometr.jpg>.
- [43] VAŠÍČEK, M.; KRČMA, F.; KOZÁKOVÁ, Z. Generation of Audio Frequency Pin- Hole Discharge in Water Solutions. *5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts*. Budapest: 2013. s. 60-61. ISBN: 978-615-5270-04- 8.
- [44] MONTE, M., F. De BAERDEMAEKER a Ch. LEYS. Experimental study of a diaphragm discharge in water. In: *Czechoslovak Journal of Physics*. 52 Suppl. D. Praha, 2002, 724 - 730. ISSN 0011-4626.
- [45] DAS, A. K. a P. K. DAS. Bubble Evolution through a Submerged Orifice Using Smoothed Particle Hydrodynamics: Effect of Different Thermophysical Properties. *Indian Engineering Chemical Research*, vol. 48, issue 18, 2009, s. 8726–8735.
- [46] HLAVATÁ, L. *Elektrické charakteristiky diafragmového výboje v roztocích elektrolytů*. Brno, 2011 Diplomová práce: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [47] De BAERDEMAEKER F., M. MONTE, M. a Ch. LEYS. Capillary underwater discharges in repetitive pulse regime. In: *Czechoslovak Journal of Physics*. 54 C1066. Praha, 2004. ISSN 0011-4626.
- [48] PAUK, J. a M. KRČMÁŘ. *Lissajousovy obrazce* [online]. [cit. 2014-03-19]. Dostupné z: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2008-2009/Zima08/proc/lissa.pdf>.
- [49] KOZÁKOVÁ, Z.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Electrical and Optical Diagnostics of Diaphragm Discharge in Electrolytes. In *Proceedings of XVIIIth Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno: FEKT VUT, 2009. s. 226-229. ISBN: 978-80-214-3793- 7.
- [50] STARÁ Z., KRČMA F. Destruction of Organic Dyes in DC Diaphragm Discharge, *Proceedings of XVIth Symposium on Physics of Swiiching Arc*, Nové Město na Moravě 2005, s. 178–181. ISBN 80-214-2931-3.
- [51] VRAJOVÁ, J., Z. KOZÁKOVÁ, L. HLOCHOVÁ a F. KRČMA. Plasma Based Decontamination of Water by Means of Diaphragm Discharge. *Proceedings of 17th Symposium on Application of Plasma Processes*. Liptovský Ján, Slovakia, 2009, 261–262.
- [52] STARÁ Z., KRČMA F. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids In: *Czechoslovak Journal of Physics*. 54 C1066. Praha, 2004. ISSN 0011-4626.
- [53] HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Diaphragm Discharge Ignition Supplied by DC Non- Pulsing Voltage in Electrolyte Solutions with Different Conductivities. *10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics – Book of Abstracts*. Eindhoven University, 2013. s. P1- 18.

- [54] KOZÁKOVÁ, Z.; VAŠÍČEK, M.; HLOCHOVÁ, L.; KRČMA, F. Diagnostics of High Frequency Underwater Discharge in Water Solutions by Electric Measurements. *XXth Symposium on of Physics of Switching Arc*. Nové Město na Moravě: 2013. s 220-223. ISBN: 978-80-214-4753- 0.

8 SEZNAM PŘÍLOH

- [1] HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Diaphragm Discharge Ignition Supplied by DC Non- Pulsing Voltage in Electrolyte Solutions with Different Conductivities. *10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics – Book of Abstracts*. Eindhoven University, 2013. s. P1- 18.

- [2] KOZÁKOVÁ, Z.; VAŠÍČEK, M.; HLOCHOVÁ, L.; KRČMA, F. Diagnostics of High Frequency Underwater Discharge in Water Solutions by Electric Measurements. *XXth Symposium on of Physics of Switching Arc*. Nové Město na Moravě: 2013. s 220-223. ISBN: 978-80-214-4753- 0

PŘÍLOHY

Diaphragm discharge ignition supplied by DC non-pulsing voltage in electrolyte solutions with different conductivities

L. Hlochova*, M. Vasicek, Z. Kozakova, F. Kréma

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkynova 118, 61200 Brno, Czech Republic

*Contact e-mail: xchlochova@fch.vutbr.cz

1. Introduction

Electrical discharges generated directly in liquids or direct plasma interaction with liquid phase is one of the hot topics of the contemporary plasma research. The plasma in water solutions can be generated by various electrode configurations, and it can be supplied by many kinds of the applied voltage from DC up to MW frequencies using pulsed as well as non-pulsed regimes [1, 2].

The presented contribution deals with the direct observation of the pin-hole discharge breakdown in water solutions. In this case, both electrodes are immersed inside the liquid phase, and the electrodes are separated by a dielectric barrier with a small orifice. If the aspect ratio (thickness/diameter) is about 1 (thin barrier with a relatively big orifice), the discharge is called the diaphragm discharge; if the aspect ratio is much higher than 1, the discharge is called the capillary discharge. The non-pulsing DC voltage was used for presented study. The time resolved current-voltage characteristics were applied for the discharge breakdown determination [3, 4].

2. Experiment

The batch discharge reactor (volume of 110 ml) was used for this study. The stainless steel electrodes were separated by the Shapal-M™ ceramics. Two diaphragms with one central orifice (diameter of 0.3 mm) with thickness of 0.6 and 1.5 mm were used for the contemporary experiments. NaCl solutions with conductivity of 275, 400, 550, 750, 980 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ were prepared. The discharge ignition arises in the middle of the reactor at the edge of the diaphragm.

Diagnostics of the system were performed by a two channels Tektronix TDS 1012B oscilloscope. The high voltage was measure between electrodes, the currents was measured from voltage drop on ballast resistor (5 Ω).

3. Results

The measured mean current-voltage characteristics are given in Figs. 1 and 2. The current density increases inside the pin hole and thus the microbubbles are generated, here. The discharge is consequently ignited in these microbubbles. Due to the fact that resistivity (and thus Joule heating) is indirectly proportional to the conductivity the breakdown voltage decreases and breakdown current

increases with the solution conductivity increase. The breakdown voltage as well as breakdown current is higher in the case of thicker dielectric barrier (i.e. in capillary configuration) because of the higher resistivity at capillary part of the whole discharge-solution interelectrode system. The lower stability of the thinner diaphragm system is due to rapid movement of the microbubbles out of pin-hole.

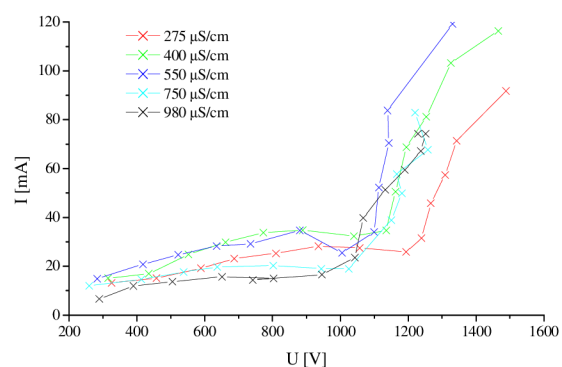


Fig. 1. Mean current-voltage characteristics (pin-hole diameter of 0.3 mm, thickness of 0.6 mm).

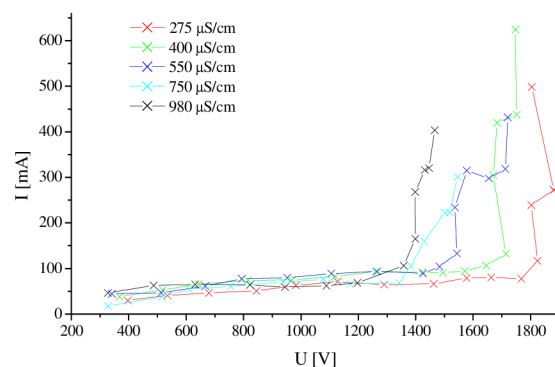


Fig. 2. Mean current-voltage characteristics (pin-hole diameter of 0.3 mm, thickness of 1.5 mm).

Acknowledgement

This research was done under project of Czech Ministry of Culture No. DF11P01OVV004.

References

- [1] A.T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J.D. Skalný: *J. Electrostatics* **58**, pp. 135 (2003)
- [2] S.M. Thagard, K. Takashima, A. Mizuno: *Plasma Process. Polym.* **6**, pp. 741 (2009)
- [3] F. Kréma, L. Hlavatá, L. Hlochová: *Proc. ICPIG XXX*, C10-164, 4 pp. (2011)
- [4] L. Hlochová, L. Hlavatá, Z. Kozáková, F. Kréma: *J. Phys. Conf. Ser.* - submitted

DIAGNOSTICS OF HIGH FREQUENCY UNDERWATER DISCHARGES IN WATER SOLUTIONS BY ELECTRIC MEASUREMENTS

Kozáková Z., Vašíček M., Hlochová L., Krčma F.

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic,
kozakova@fch.vutbr.cz*

Abstract: This paper deals with electric discharges generated by high frequency high voltage (15–100 kHz) in NaCl solutions (conductivity of $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A batch plasma reactor in the pin-hole configuration contained a ceramic dielectric barrier separating two planar stainless steel electrodes; barrier thickness of 0.6 mm, pin-hole diameter of 0.3 or 0.6 mm. Electrical measurements were employed in order to characterise energy dissipation during the discharge ignition. Lissajouse charts were evaluated for different discharge phases (electrolysis, bubble formation and discharge regular operation). Subsequently, discharge power was estimated from the charts and plotted as a function of applied frequency.

Keywords: underwater discharge, pin-hole discharge ignition, high frequency discharge, electrical measurements, Lissajouse charts, discharge power

Introduction

Electrical discharges generated directly in liquids or as plasma in the direct interaction with the liquid phase are one of the hot topics of the contemporary plasma research. These systems can be applied for example in water treatment [1, 2], sterilization [3], and surface treatment of various temperature sensitive materials [4] as well as for the nanoparticles production [5]. The plasma in water solutions can be generated by various electrode configurations, and it can be supplied by many kinds of applied voltage from DC up to RF frequencies using pulsed as well as non-pulsed regimes.

The pin-hole discharge is one of suitable configurations allowing electrical discharge generation in liquids. Typically, DC or low frequency (50 Hz) high voltage sources are used in a pulsed or continuous regime [6]. Two of initiated processes, electrolysis and Joule heating, induce a decrease of energy efficiency of such systems [7]. Moreover, the applicability of such power supplies seems to be rather dangerous for handy operating devices. Thus, we have focused on the pin-hole discharge generation using an audio frequency power supply.

For plasma diagnostics of the pin-hole discharge, electrical measurements of the main electric values (discharge current, voltage, power and frequency) as well as other important additional parameters (light emission and sound records) were employed in order to determine particular processes during the discharge ignition in water solution.

Experimental set-up

A batch discharge reactor with total volume of 100 ml was divided by a dielectric barrier into two electrode parts. The dielectric barrier was made of 0.6 mm thick Shapal-MTM ceramics with one central pin-hole with the diameter of 0.3 or 0.6 mm. One planar electrode ($48\times 40 \text{ mm}^2$) made of stainless steel was installed in each part of the reactor in the distance of 45 mm from the dielectric barrier. NaCl solutions with initial conductivity of $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ were used as a conductive liquid in the presented study.

A specially designed power supply based on a resonance circuit gave sinusoidal high voltage up to 5 kV. Its energy was set using frequency in the range of 15–100 kHz. The supplied energy was calculated using Lissajouse charts [8]. A four-channel oscilloscope Tektronix TDS 2024B was used for instantaneous records of voltage, current, light and sound before, during and after the discharge ignition. High voltage was measured by a Tektronix P6005A probe, current was determined from

voltage measured on a 4 μF capacitor. A simplified scheme of the plasma reactor and its integration into the circuit with the power supply and the oscilloscope is given by Figure 1.

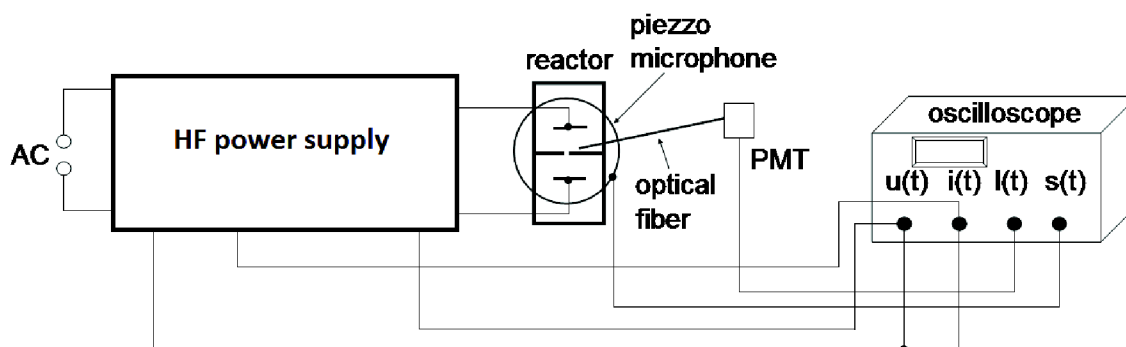


Figure 1. Simplified scheme of the pin-hole plasma reactor and its integration into the circuit with the high frequency HV source and the four-channel oscilloscope: $u(t)$ – voltage, $i(t)$ – current, $l(t)$ – light, $s(t)$ – sound.

Results

Instantaneous values of current and voltage were recorded in several steps with the increasing applied voltage. Records of sound and emitted light were also observed in order to estimate bubble formation and discharge breakdown in the plasma reactor. Subsequently, Lissajouse charts [8] were constructed from data combining high voltage amplitude and voltage measured on the capacitor (4.142 μF). Final Lissajouse charts for four different phases during the pin-hole discharge ignition are presented in Figure 2.

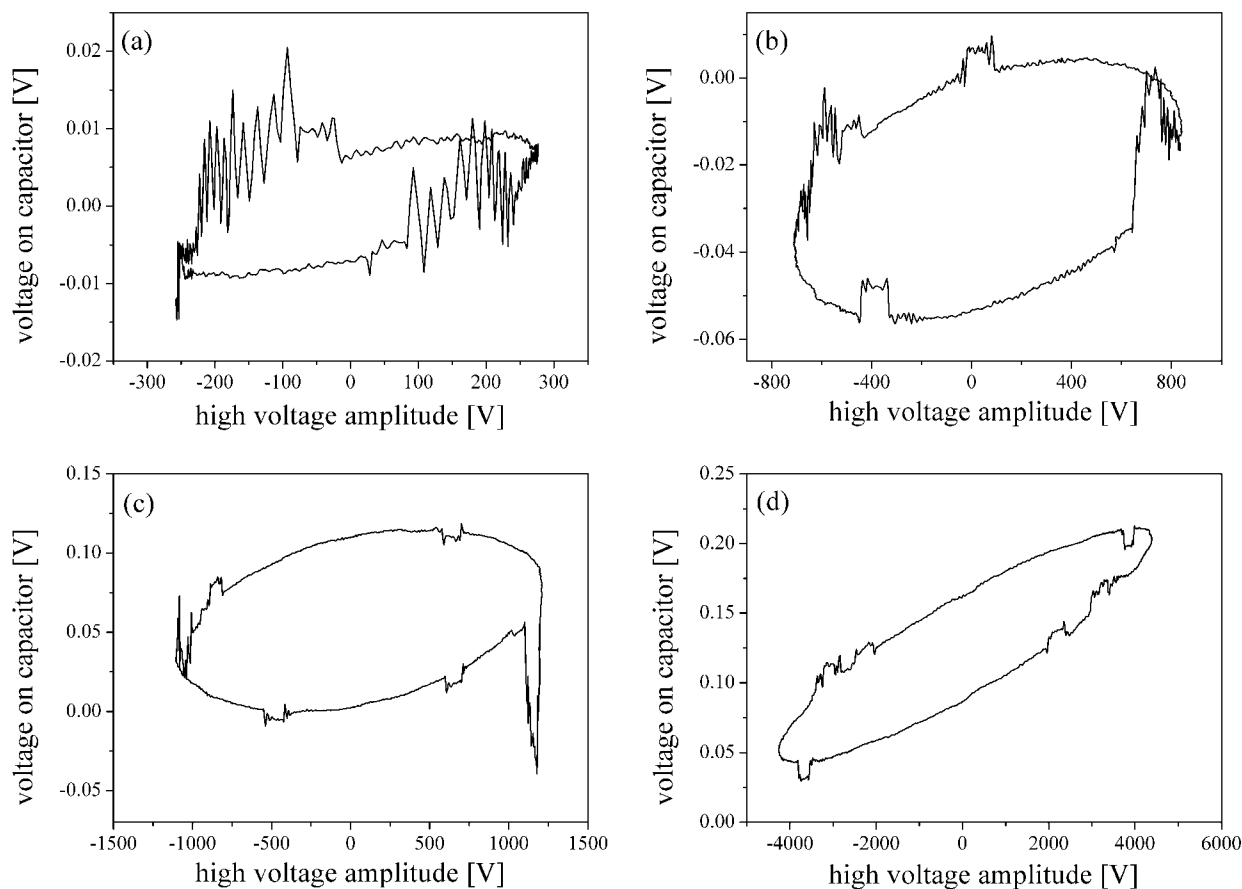


Figure 2. Lissajouse charts for four processes occurring in the pin-hole reactor with the increasing applied voltage: (a) electrolysis (frequency of 50.5 kHz), (b) bubble formation (30.2 kHz), (c) discharge operation (22.0 kHz), (d) maximal discharge operation (20.8 kHz); NaCl solution ($500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), dielectric barrier thickness of 0.6 mm, pin-hole diameter of 0.6 mm.

Both high voltage amplitude as well as voltage measured on the capacitor increased with the increasing applied voltage. During the phase when only electrolytic reactions proceed in the reactor (no sound or light records were observed), high voltage between electrodes oscillated up to 300 V. When the applied voltage amplitude was increased up to 800 V, the first bubbles appeared in the pin-hole vicinity due to the solution heating and evaporation. Discharge breakdown in the pin-hole was observable when high voltage reached amplitudes over 1000 V. Maximal source operation gave the amplitude around 4000 V. Simultaneously with the increasing applied voltage, discharge frequency decreased in the audio range. In order to evaluate discharge power, an integral area (A) of the curve in each Lissajouse chart was calculated. Subsequently, discharge power was calculated according to the following equation:

$$P = A \cdot C \cdot f \quad (1)$$

where A is the integral area of the curve (V^2), C is capacitance of the capacitor ($4.142 \mu\text{F}$) and f is adjusted frequency (Hz).

The values of discharge power were evaluated as a function of the high voltage amplitude (Figure 3 left) or frequency (Figure 3 right). Presented data were obtained in NaCl solution (conductivity of $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and with the ceramic barrier (thickness of 0.6 mm) in which the discharge was created in one central pin-hole with a 0.6 mm diameter. Figure 3 left represents an example of the discharge generation characteristic. The initial part (I) shows a very slow increase of energy dissipated in the system on applied voltage, and it corresponds to ohmic character of the interelectrode system. This means that there is no discharge created and only electrolytic reactions can proceed in the system. The second part (II) is characterized by a significantly higher power consumption which corresponds to the bubbles formation. Presence of bubbles was also confirmed visually, and significant sound generation caused by their cavitation was recorded. Finally, the third part (III) represents the discharge operation. A chaotic character of experimental points reflects the fact that the discharge is not operating continuously. It is generated inside the bubbles that cavitate and thus the power consumption is strongly dependent on the bubbles dimensions, mainly. Transitions between these determined parts expressed by the applied high voltage magnitude are as follows: 500 V for the start of bubble formation and 900 V for the discharge breakdown.

Dependence of discharge power on applied frequency is shown in Figure 3 right. Discharge power more or less exponentially decreases with the increasing frequency in the audio range (20–72 kHz) from 44 to less than 1 W.

To compare plasma creation at different pin-hole conditions, results obtained with the ceramic barrier in which one central pin-hole with a 0.3 mm diameter are presented in Figure 4. The discharge characteristic (Figure 4 left) shows that the transitions between the observed processes are different for the smaller pin-hole diameter: 900 V for the bubble formation and over 2300 V for the discharge breakdown. On the other hand, dependence of discharge power on applied frequency seems to be similar for both pin-hole diameters (Figure 4 right).

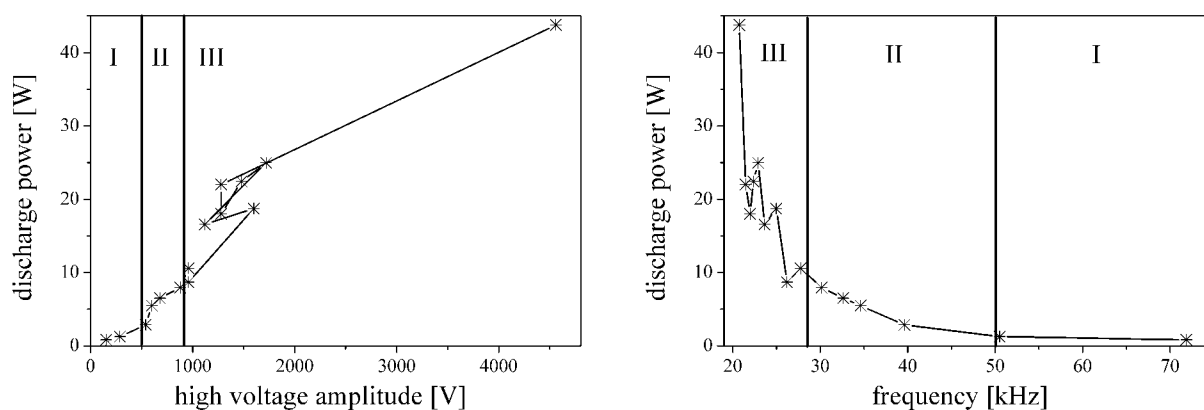


Figure 3. Dependence of discharge power on applied high voltage amplitude (left) and frequency (right); NaCl solution ($500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), dielectric barrier thickness of 0.6 mm, pin-hole diameter of 0.6 mm. I – electrolysis, II – bubble formation, III – regular discharge operation.

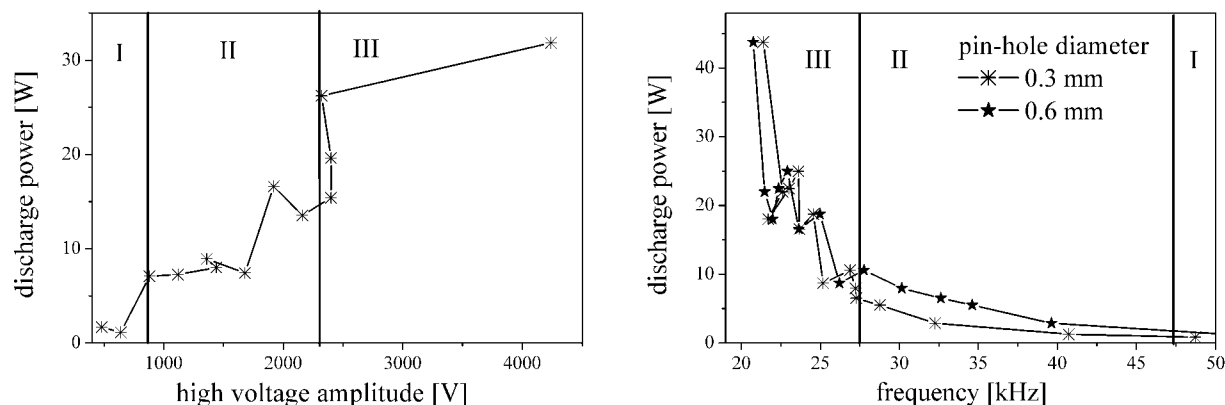


Figure 4. Left: Dependence of discharge power on applied high voltage amplitude for 0.3 mm pin-hole diameter. Right: Comparison of discharge power as a function of applied frequency for different pin-hole diameters. Both: NaCl solution ($500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), dielectric barrier thickness of 0.6 mm.

Conclusions

The paper describes ignition of the pin-hole discharge generated by high frequency high voltage in NaCl solution. Based on electric measurements of discharge current and voltage as well as sound and light records, three phases during the discharge generation were determined. Discharge energy was calculated by Lissajouse charts for each phase. Subsequently, discharge power was estimated and evaluated as a function of applied high voltage amplitude and frequency. Results were compared for two pin-hole diameters. While the dependence of discharge power on applied frequency seems to be independent on the pin-hole diameter, discharge characteristics (i.e. dependence of discharge power on high voltage amplitude) are different as well as appearance of observed processes. Both bubble formation and discharge breakdown starts at substantially higher applied voltage in the case of smaller pin-hole diameter. This fact is caused by a relatively higher resistance of the system with the smaller pin-hole diameter.

Acknowledgements

This work was supported by the Czech Ministry of Culture, project No. DF1101OVV004.

References

- [1] Kozáková Z., Nejezchleb M., Krčma F., Halamová I., Čáslavský J., Dolinová J., "Removal of Organic Dye Direct Red 79 from Water Solutions by DC Diaphragm Discharge: Analysis of Decomposition Products", *Desalination*, 258, pp. 93-99, 2010
- [2] A.T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J.D. Skalný, "Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge in water", *J. Electrostatics*, 58, pp. 135-145, 2003
- [3] L. Marsili, S. Espie, J.G. Anderson, S.J. MacGregor, "Plasma inactivation of food-related microorganisms in liquids", *Radiat. Phys. Chem.*, 65, pp. 507-513, 2002
- [4] M. Klíma, P. Slavíček, M. Šíra, T. Čižmár, P. Vaněk, "HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids diagnostics and applications", *Czech. J. Phys.*, 56, pp. B1051-B1056, 2006
- [5] S.M. Thagard, K. Takashima, A. Mizuno, "Electrical discharges in polar organic liquids", *Plasma Process. Polym.*, 6, pp. 741-750, 2009
- [6] *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, eds. V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, Wiley-VCH, 2012
- [7] Z. Stará, F. Krčma, "Degradation of Organic Dyes Versus H_2O_2 Generation During the DC Diaphragm Discharge Treatment in Water Solutions", *Acta Physica Slovaca*, 55, pp. 515-519, 2005
- [8] H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, "The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment", *Vacuum*, 71, pp. 417-436, 2003