



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA PLAZMATU GENEROVANÉHO ELEKTRICKÝM VÝBOJEM V ORGANICKÝCH ROZTOCÍCH

DIAGNOSTICS OF PLASMA GENERATED BY ELECTRICAL DISCHARGE IN ORGANIC SOLUTIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Barbora Adámková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1176/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Barbora Adámková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Diagnostika plazmatu generovaného elektrickým výbojem v organických roztocích

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s principem generace elektrického výboje v kapalinách.
- Proveďte odbornou rešerši zaměřenou na metody diagnostiky nízkoteplotního plazmatu.
- Proměřte elektrické charakteristiky výboje ve vybraných organických roztocích a stanovte vliv experimentálních podmínek na zapálení výboje.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Barbora Adámková
student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývala elektrickým výbojem v organických roztocích. Teoretická část byla zaměřena na plazmový výboj v kapalinách a také diagnostiku plazmatu. V praktické části byl sledován vliv experimentálních podmínek na zapálení výboje v roztocích alkoholů. Konkrétně vliv polarit vkládaného napětí, koncentrace a vodivosti roztoku. Dále bylo pomocí kolorimetrického stanovení zjišťováno množství vygenerovaného peroxidu vodíku v roztocích etanolu a také v roztocích elektrolytu o dvou různých vodivostech.

Ve výsledcích byly porovnány závislosti proudu a napětí na čase během samotného výboje a fází, které mu předcházely. Jednalo se tedy o tvorbu bublin, občasně zapálení výboje a stabilní výboj. Ze zaznamenaných průměrných hodnot proudů a napětí byly sestrojeny volt-ampérové charakteristiky. Bylo zjištěno, že se zvyšující se vodivostí roztoku dochází k dřívějšímu výboji. Stejně tak při záporné polaritě napětí vkládaného na hlavní elektrodu docházelo k dřívějšímu průrazu než při kladné polaritě. Napětí potřebné ke vzniku výboje bylo nižší až o několik set voltů. Například u roztoku o 95 obj. % etanolu a vodivosti 200 μS byl stanoven bod zapálení pro kladnou polaritu na 1650 V, ale při záporné polaritě toto napětí dosahovalo pouze 1250 V. Zároveň byl zkoumán vliv koncentrace roztoku etanolu na zapálení výboje, k výraznému ovlivnění bodu zapálení ale nedocházelo. Co se týče generace peroxidu vodíku, jeho množství rostlo lineárně s časem. V roztoku elektrolytu se peroxidu vodíku tvořilo značně víc v porovnání s roztokem etanolu.

KLÍČOVÁ SLOVA: plazma v kapalinách, ethanol, zápalné napětí, diagnostika výboje

ABSTRACT

This work deals with electrical discharge in organic solutions. The theoretical part was focused on plasma discharge in liquids and also plasma diagnostics. In the experimental part the influence of experimental conditions on the ignition of the discharge in alcohols was observed. Especially, the polarity of the applied voltage, concentration and conductivity of the solution was studied. Moreover, the amount of generated hydrogen peroxide in the ethanol solutions as well as the electrolyte solution of two different conductivities was determined.

The results compared the current-voltage characteristic curve during the stable discharge and the phases that preceded it. These phases were the creation of bubbles, occasional ignition and stable discharge. From the recorded average values of current and voltage, current-voltage characteristics were constructed. It was found, that the increasing conductivity of the solution leads to an earlier discharge. In case of negative polarity of the voltage input on the main electrode, there was an earlier discharge than in the positive polarity. Voltage value necessary for the discharge ignition was lower by several hundred volts in the negative polarity. For example, for a solution of 95 vol. % ethanol and conductivity of 200 μS , the breakdown voltage for a positive polarity was determined as 1650 V but at negative polarity this voltage was only 1250 V. Moreover the influence of ethanol concentration on the ignition of the discharge was found, but there was no significant effect. Amount of generated hydrogen peroxide grew linearly with time. In the electrolyte solution, hydrogen peroxide was formed significantly more in comparison to the ethanol solution.

KEY WORDS: plasma in liquids, ethanol, breakdown voltage, plasma diagnostics

ADÁMKOVÁ, B. *Diagnostika plazmatu generovaného elektrickým výbojem v organických roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně. Všechny použité literární zdroje jsem úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce doc. Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za ochotu, rady a dohled při měření i zpracování této práce. Děkuji i doc. RNDr. Františku Krčmovi Ph.D. za umožnění měření v laboratoři plazmochemie a sestavování aparatur.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
	2.1 Plazma v kapalinách	8
	2.1.1 Vlastnosti plazmatu.....	9
	2.1.2 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách.....	10
	2.1.3 Chemické a fyzikální procesy	11
	2.1.4 Plazma ve vodě	13
	2.1.5 Plazma v alkoholech	14
	2.2 Diagnostika plazmatu	15
	2.2.1 Thomsonův rozptyl	15
	2.2.2 Langmuirova sonda.....	15
	2.2.3 Korpuskulární diagnostika	15
	2.2.4 Optická emisní spektroskopie	16
	2.2.5 UV-VIS spektroskopie.....	16
	2.2.6 Indukčně vázané plazma	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
	3.1 Měření elektrických charakteristik	17
	3.1.2 Roztoky	18
	3.1.3 Postup měření.....	18
	3.1.4 Měření osciloskopem Tektronix	19
	3.2 Generace peroxidu vodíku.....	19
	3.2.1 Stanovení peroxidu vodíku	19
	3.2.2 Postup měření.....	20
4	Výsledky a diskuze	21
	4.1 Rozbor časově rozlišených záznamů	21
	4.2 Rozbor V-A charakteristik.....	23
	4.3 Stanovení H ₂ O ₂	26
5	ZÁVĚR.....	30
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	31
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	32

1 ÚVOD

Plazma generované elektrickými výboji vyvolává v kapalinách procesy, které se mohou uplatnit v mnoha oblastech lidského působení. Vlivem plazmatu vyvolaného elektrickým výbojem se v roztoku disociují a ionizují molekuly vody a tvoří se velmi reaktivní radikály, ionty a molekuly. Tyto částice buď reagují s organickými či jinými nežádoucími složkami a rozkládají je, nebo jsou impulsem pro mnohé syntézy.

Studiem plazmatu se získávají stále nové poznatky, které rozšiřují do budoucna možnosti aplikací plazmatu v různých odvětvích. Například využití tvorby nanočástic, nanášení tenkých vrstev, léčba zubních kořenových kanálů, rakovinotvorných buněk nebo léčba napadených listů rajčat a paprik pomocí plazmatem aktivované vody místo škodlivých pesticidů. Také aplikace plazmového výboje na výrobu vodíku má mnoho výhod, funguje bez nutnosti přehřívání, má rychlou odezvu a vysokou účinnost [1].

Cílem práce je diagnostika plazmového výboje ve vodných roztocích. Tedy proměření elektrických charakteristik a určení zápalných napětí pro sérii různě koncentrovaných roztoků etanolu. Zároveň se zkoumá množství vygenerovaného peroxidu vodíku.

V teoretické části si přiblížíme elektrické výboje v kapalinách, rozdíly mezi generací plazmatu v kapalně a plynné fázi, teorie zapálení výboje a děje, které předchází výboji. Výboje mohou být generovány v různých konfiguracích, práce je zaměřena na kombinaci korónového výboje s výbojem na štěrbině. Důležitou částí je i zjišťování parametrů plazmatu, tedy jeho diagnostika. V praxi se nejčastěji setkáváme s různými typy sond pro získávání volt-ampérových charakteristik, ale i se spektrálními analytickými metodami, které nám umožní zjistit složení. V případě, že zkoumáme obsah roztoku, v němž probíhá výboj, jedná se o kvalitativní analýzu roztoku. Ne všechny metody se však hodí pro diagnostiku plazmatu v kapalně fázi, takže si tyto metody roztrídíme podle možnosti použití.

V praktické části se zabýváme zapálením výboje v etanolu. Pro generaci výboje používáme zdroj stejnosměrného napětí. Měníme podmínky vzniku zapálení výboje (vodivost, polarita) a sledujeme změny. Z naměřených dat napětí a proudu sestrojíme volt-ampérové charakteristiky a určíme tak zápalná napětí pro jednotlivé roztoky ze škály různě zředěného etanolu. Pro jeden roztok o stejných objemových procentech alkoholu generujeme výboj při různých vodivostech a sledujeme vliv na zapálení výboje.

Dále stanovujeme v roztoku pomocí kolorimetrické metody vygenerovaný peroxid vodíku v závislosti na různých experimentálních podmínkách.

Ve výsledcích diskutujeme vliv podmínek na generaci výboje, porovnáváme vodivost na začátku a na konci měření. Pomocí V-A charakteristik určíme pro všechny roztoky zápalná napětí a shrneme ovlivnění změnou polarity a vodivosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma v kapalinách

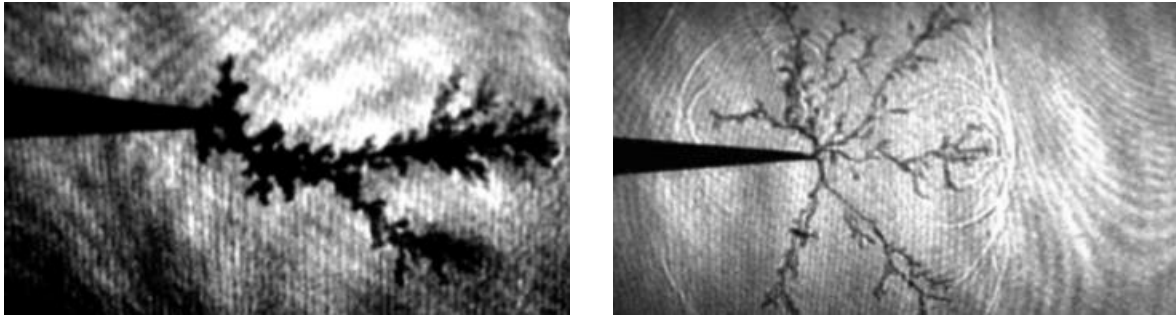
Elektrický výboj v kapalinách je typem nízkoteplotního plazmatu. Dodávaná elektrická energie je předávána elektronům, které mají natolik vysokou energii, že dochází k rozložení chemických vazeb molekul a produkují velmi aktivní částice, které zahájí chemické reakce [1]. Na rozdíl od plynné fáze má kapalina vyšší hustotu, což vede k vyšší srážkové frekvenci, ale nižší pohyblivosti nabitých částic. Navíc voda je polární kapalina s velkou relativní elektrickou permitivitou a specifickou vodivostí. V důsledku těchto rozdílů je k zapálení výboje v kapalině (vodě) za atmosférického tlaku potřeba intenzity elektrického pole řádově MV/cm. Oproti tomu v plynné fázi jsou to pouze desítky kV/cm (pro atmosférický tlak je to cca 30 kV) [2]. Plazmový výboj v kapalině se vytváří přímo v kapalině nebo v přechodné fázi (kapalina-plyn). Ta je tvořena kapalinou s nízkým obsahem rozpuštěných plynů, jako je dusík a kyslík. V důsledku toho jsou reaktivní částice odlišné od těch generovaných v plynném plazmatu [3].

Tvorba výbojů v kapalinách způsobuje generaci UV záření, rázové vlny a vznik aktivních radikálů. Díky těmto radikálům a fyzikálním pochodům jsou elektrické výboje v kapalinách vhodné pro dekontaminaci povrchů za účelem sterilizace [4].

Obecně jsou popsány dvě teorie zapálení výboje v kapalinách, elektronová a tepelná teorie. V elektronové teorii může být elektrické pole aplikováno na jehlu nebo drát. Urychlené volné elektrony se srážejí s okolními molekulami a ionizují je. Vlivem volných elektronů se tvoří laviny elektronů a dochází k průrazu vody, tvoření plazmových neboli streamerových kanálů. Oproti tomu tepelná neboli bublinová teorie je založena na zahřívání kapaliny, kdy dochází k odpařování a vznikají bubliny, výboj se šíří skrze bubliny podobně jako v plynné fázi [5]. Zapálení výboje v kapalinách lze rozlišit do tří fází. Nejprve probíhá při nízkém napětí elektrolyza a začínají se tvořit bubliny vypařovaného elektrolytu. Po dosažení určitého napětí dojde k občasnému výboji a nakonec ke stabilizaci výboje [6].

V závislosti na polaritě napájené elektrody a amplitudě vkládaného napětí se objevují dva režimy streamerových kanálů. Primární streamery, tzv. pomalé pozorujeme při použití nízkého napětí, ty mají velikost několika stovek mikrometrů. Oproti tomu sekundární streamery, tzv. rychlé jsou pozorovatelné nad určitým zápalným napětím a mohou být podstatně delší [4]. Streamery se dále rozdělují podle polarity vkládaného napětí na kladné a záporné viz obrázek 1. Na rozdíl od plynu nemusí být tyto streamery nutně světelné. Většinou se ale světelnými stávají, což naznačuje rostoucí úroveň ionizace a excitace molekul. Streamerové kanály se od vlastní kapaliny odlišují rozdílným indexem lomu. Rychlosti šíření těchto kanálů v kapalinách jsou o jeden až dva řády nižší než by tomu bylo v plynu, to platí pro jakoukoliv konfiguraci i polaritu. Rychlosti šíření kanálů jsou srovnatelné s rychlostí zvuku v příslušných kapalinách. Pro konfiguraci štěrbinová-rovina byly popsány čtyři fáze streamerového kanálu iniciovaného na bodové elektrodě. V první fázi zapojení kladného pólu k bodové elektrodě se tvoří jediné, dlouhé vlákno, které od katody expanduje rychlostí asi 10^4 cm/s. Ve druhé fázi se toto vlákno rozvětví do podoby keřovitěho větvení přibližně se

stejnou rychlostí. V další fázi se jeden streamer šíří zvukovou rychlostí směrem k anodě. A nakonec dojde k ještě většímu zrychlení, když streamer dosáhne anody. V případě záporného pólu na bodové elektrodě pozorujeme pouze tři fáze. Nejprve dochází k tvorbě obdobné struktury jako v případě katody. Ve druhé fázi se však tato struktura zvětší asi desetkrát. Nakonec se streamery šíří rychlostí o několik řádů vyšších. Obecně jsou streamerové kanály iniciované katodou pomalejší než ty iniciované anodou [7].



Obrázek 1: Streamerový kanál (vlevo katodový, vpravo anodový) [7].

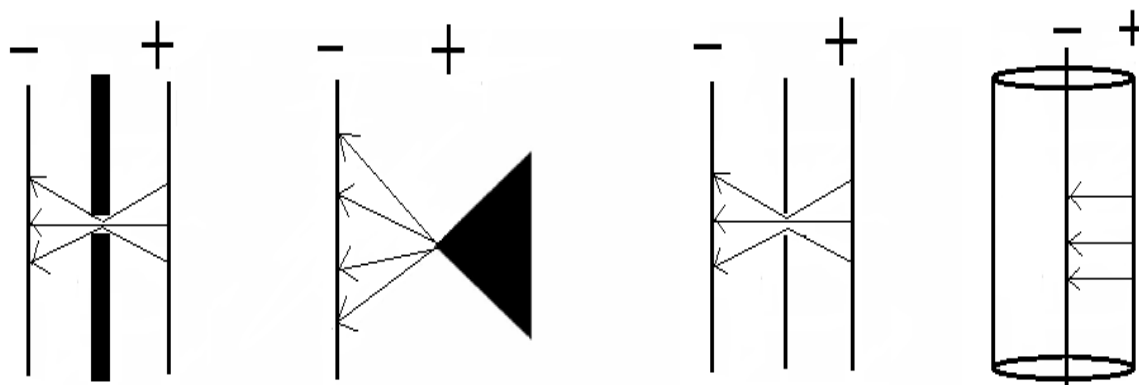
2.1.1 Vlastnosti plazmatu

Plazma můžeme rozdělit podle teploty. S ohledem na střední energii částic v plazmatu se jedná buď o nízkoteplotní, nebo vysokoteplotní plazma. Pokud je střední energie nabitých částic v plazmatu větší než 100 eV, mluvíme o vysokoteplotním plazmatu. Tato energie odpovídá teplotě asi 1 MK. Plazma užívané v experimentech s řízenou termonukleární syntézou je považováno za vysokoteplotní. Rozdíl mezi vysokoteplotním a nízkoteplotním plazmatem je také ve stupni ionizace. Ve vysokoteplotním plazmatu jsou díky vysoké energii (teplotě) téměř všechny molekuly ionizované (stupeň ionizace je téměř 100%). Oproti tomu v nízkoteplotním plazmatu je ionizováno pouze 1-10 % molekul. Plazma užívané ve výbojích a plazmových technologiích se považuje za nízkoteplotní. Jeho výhodou je, že energie částic nemusí být tak vysoká, s čímž souvisí nižší energetické náklady [8].

Díky volným elektrickým nábojům je plazma elektricky vodivé. Vodivost závisí na tom, zda je plazma silně nebo slabě ionizované. V případě slabě ionizovaného plazmatu elektrická vodivost narůstá s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic vodivost klesá spolu s rostoucí teplotou elektronů. Jedná-li se o silně ionizované plazma, pak elektrická vodivost narůstá s teplotou elektronů s exponentem $\frac{3}{2}$, proto plazma při vyšších teplotách může být elektricky vodivější než kovové vodiče. Na plazma však působí i silné magnetické pole. Silové účinky magnetického pole pochází od Lorentzovy síly, ta působí na pohybující se volné náboje. Lorentzova síla brání pohybu nabitých částic plazmatu ve směru kolmém na magnetické siločáry. Magnetické pole zmenšuje koeficient difúze nabitých částic v kolmém směru na siločáry, takže brání jejich úniku. Toho se dá využít k izolaci vysokoteplotního plazmatu při teplotách, kterým žádný materiál již není schopen odolávat [8].

2.1.2 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách

Elektrické výboje mohou být generované v kapalině nebo nad hladinou kapaliny. Existuje několik konfigurací elektrod (obrázek 2) v nichž může probíhat plazmový výboj. Konfigurace „rovina-rovina“ se spíše nepoužívá, neboť přiváděné napětí musí by muselo dosahovat až řádově MV, čehož je u běžných zdrojů vysokého napětí problematické dosáhnout. V případě konfigurace „hrot-rovina“ či „hrot-šterbina“ je požadované intenzity (MV/cm) dosaženo právě na hrotu či šterbině už při dodávaném napětí řádově kV. Šterbinu můžeme rozlišit dle poměru tloušťky přepážky (l) a průměru otvoru (d). Je-li poměr $l:d$ přibližně 1, jedná se o diafragmu. V případě, že tento poměr $l:d$ je větší než 1, mluvíme o kapiláře. Zvýšení intenzity elektrického pole lze dosáhnout i v koaxiální konfiguraci (drát-válec). Kromě uspořádání elektrod můžeme volit i charakter vstupního napětí. V praxi lze použít střídavého napětí (AC) o různých frekvencích nebo stejnosměrného (DC) napětí v kontinuálním nebo pulzním režimu [9].



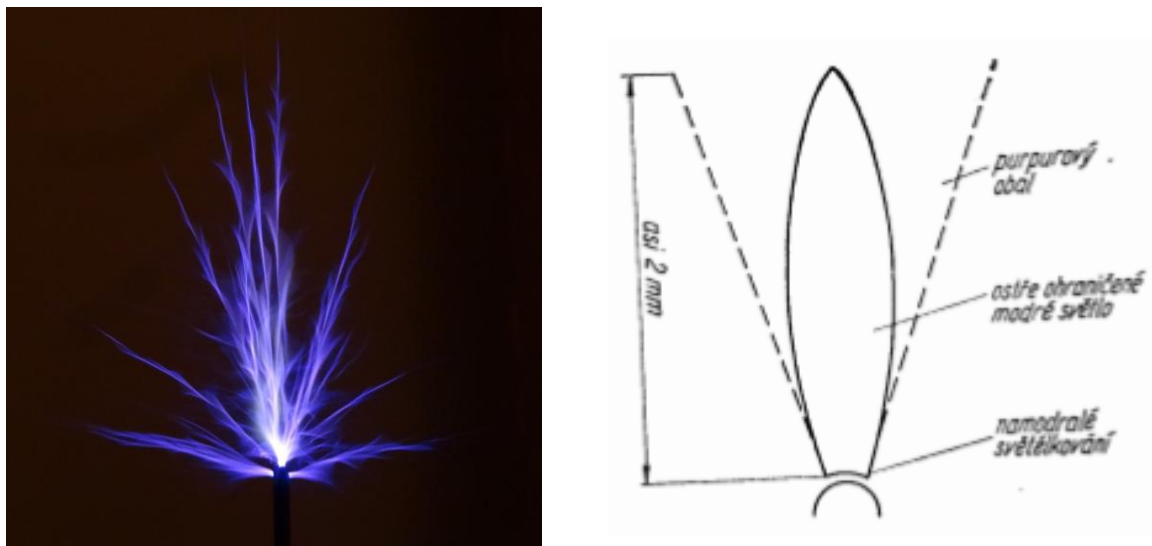
Obrázek 2: Možnosti uspořádání elektrod, zleva: 1. kapilára, 2. hrot-rovina, 3. diafragma, 4. koaxiální konfigurace (drát-válec) [10].

Jedním z možných typů výboje v kapalinách je korónový výboj, pro nějž je typický trsovitý charakter plazmových kanálek viz obrázek 1 a obrázek 3. Korónový výboj se vytváří v silném elektrickém poli, které je nehomogenní. Nehomogenní pole zajistíme tak, že jedna z elektrod bude mít malý poloměr křivosti. Tvar takové elektrody je nejčastěji jehla nebo tenký drát. Při této elektrodě se vytváří dostatečné elektrické pole, v kterém se vytváří elektronové laviny. Intenzita elektrického pole na hrotu jehly je dána vzorcem:

$$E = \frac{U}{r}, \quad (1)$$

kde U vyjadřuje použité napětí a r je poloměr křivosti hrotu jehly. Z tohoto vztahu vyplývá, že jehly s menším poloměrem křivosti zapálí výboj při nižších napětích [2]. Pro výboj jsou charakteristické svítící rozvětvené kanálky v okolí hrotů a vodičů vysokého napětí. Proud je veden kladnými a zápornými ionty, podle toho může být koróna katodová (záporná) nebo anodová (kladná). Při koróně dochází k rozkladu plynů, organických látek a generaci ozonu [8]. V práci se zabýváme kombinací korónového výboje společně s výbojem na šterbině. Díky wolframovému drátu, který je zasunut ve skleněném obalu zakončeném keramickou hlavicí,

dochází ke korónovému výboji. Wolframový drát tvoří elektrodu s malým poloměrem křivosti. Jelikož drát je ale kratší než keramická hlavice elektrody, na vzniklé šterbině dochází ke kombinaci koróny s výbojem na šterbině.



Obrázek 3: Vlevo korónový výboj [11], vpravo schéma koróny [12].

2.1.3 Chemické a fyzikální procesy

Elektrický výboj v kapalinách vyvolává chemické i fyzikální procesy. Mezi chemické procesy patří tvorba aktivních radikálů, konkrétně hydroxylových, vodíkových a kyslíkových. Ty jsou charakteristické krátkou dobou života. Kromě radikálů vznikají i molekuly, především ozonu a peroxidu vodíku, které mají delší životnost [13] [14].

Do skupiny fyzikálních procesů řadíme rázové vlny, UV záření a také působení elektrického pole o vysoké intenzitě (řádově až MV/cm). UV záření generované plazmatem se uplatňuje v dekontaminačních procesech. Jeho výhodou je, že nezanechává nežádoucí vedlejší produkty ve vodě. UV záření může mít dva možné účinky na mikroorganismus. Zaprvé přímou kolizi s kontaminantem, což způsobuje mutaci bakteriální DNA. Nedochozí k řádné reprodukci buněk a mikroorganismus se inaktivuje. Druhým účinkem UV fotonů je poskytnutí dostatečné energie k ionizaci a disociaci, čímž se tvoří nabitě částice. Na vnějším povrchu bakteriální buněčné membrány dochází k akumulaci náboje. Elektrostatická síla překoná pevnost v tahu a způsobí prasknutí buněčné membrány [14].

Reakce vyvolané elektronem lze rozdělit do dvou typů. Za prvé jsou to vysoce energetické elektrony, které mohou excitovat, disociovat nebo ionizovat molekuly vody. Druhým typem elektronů jsou nízkoenergetické, ty jsou schopné absorpce a adsorpce a stávají se solvatovanými elektrony, nazývané také hydratované. Co se týče reaktivity iontů, jejich transport nebyl nějak výrazněji prozkoumán. Bylo zjištěno, že kationty mají velkou potenciální energii na překonání energetické bariéry a kationty jsou většinou při průrazu vody ihned rozpuštěny. Oproti tomu anionty nemají pozitivní potenciální energii, ale jsou energičtější [3].

Výboje ve vodě patří mezi pokročilé oxidační procesy (AOP), které jsou jednou z metod pro odstraňování nebezpečných chemikálií z kontaminované vody. Vlivem působení silného elektrického pole, které je vytvářeno výbojem, dochází ke vzniku reaktivních částic. Reaktivní částice reagují s nebezpečnou organickou sloučeninou za vzniku meziproduktů, například oxidu uhličitého, vody a dalších neškodných anorganických sloučenin [13]. Pokročilé oxidační procesy charakterizujeme stejnou chemickou vlastností – produkcí hydroxylových radikálů. Ty jsou mimořádně reaktivní a napadají většinu organických molekul [15], přičemž atak hydroxylových radikálů na organickou molekulu je velmi rychlý a značí se nízkou selektivitou. Výhodou je i fakt, že AOP probíhají za normální teploty a tlaku. Možnost generace hydroxylových radikálů různými chemickými reakcemi udává mnohá východiska při řešení ekologických problémů. Vedle využití nízkoteplotního plazmatu patří mezi nejznámější reakční systémy AOP patří Fentonova oxidace, foto-Fentonova oxidace, fotokatalytická oxidace, fotolýza a procesy využívající ozon [16].

Fentonova oxidace je oxidace činidlem obsahujícím železnaté ionty a peroxid vodíku. Jedná se o oxidaci organických halogenovaných látek, jako jsou polychlorované bifenyly, chlorfenoly či alifatická chlorovaná rozpouštědla. Toho se využívá k čištění odpadních vod například z textilní výroby nebo farmaceutického či chemického průmyslu. Výhodou je malá náročnost na technologické vybavení. K dalšímu reakčnímu systému AOP patří foto-Fentonova oxidace, která je urychlována UV zářením. Na rozdíl od Fentonovy oxidace, kdy činidlo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ je schopno využívat záření do cca 400 nm, činidlo foto-Fentonovy oxidace $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ je systémem schopným absorbovat záření do 550 nm. Oproti fotolýze lze využívat fotony s nižší energií [16].

Mezi AOP patří i fotokatalytická oxidace, kde je katalyzátorem oxid kovu, konkrétně oxid titaničitý (TiO_2), zvyšující oxidační účinek kyslíku. Ozářením oxidu vzniká elektronový pár a vakace. Oxid produkuje elektrony, které redukují ve vodě rozpuštěné ionty kovů a kyslík, ten se mění na superoxidový radikál. Povrch katalyzátoru adsorbuje molekuly vody nebo ionty OH^- a produkuje hydroxylové radikály OH^\cdot [16].

Fotolýza za přítomnosti H_2O_2 se uplatňuje, pouze pokud jsou organické polutanty rozpustné ve vodě, koncentrace H_2O_2 je vyšší než 0,1 % a je použit zdroj UV záření s vlnovou délkou nižší než 280 nm. Dochází k homolytickému štěpení peroxidových vazeb a vzniká OH^\cdot [16].

Procesy využívající ozon patří k neúčinnějším využitím ve vodárenství. K nejjednodušším systémům využívající ozon je $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, k dostatečné účinnosti potřebují alkalické prostředí. Výsledkem rozkladu ozonu je vznik OH^\cdot . Dalším činidlem je $\text{Mn}^{2+}/(\text{COOH})_2/\text{O}_3$, reakce spočívá v oxidaci kyseliny šťavelové ozonem za působení katalyzátoru Mn^{2+} [15] [16].

Hydroxylové radikály reagují s mnoha organickými i anorganickými sloučeninami. Řídí tak nepokročilejší oxidační procesy, které se využívají v technologii úpravy vody. Podle mechanismu reakcí hydroxylových radikálů rozdělujeme tři třídy:

1. Odtržení atomu vodíku
$$\text{OH}^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$



Hydroxylové radikály reagují primárně s vodíkem, nasycenou alifatickou skupinou a alkoholy za vzniku vody a organického zbytku R. V případě nenasycených uhlovodíků se hydroxylový radikál připojuje k α -uhlíku za vzniku C-středního radikálu. Třetím mechanismem je redukce hydroxylových zbytků na hydroxidové anionty, v případě, že se k organickému radikálu přidá kyslíková molekula, vzniká reaktivní organoperoxylový radikál ($\text{ROO}\cdot$), ty mohou být transformovány na oxyradikály. Další reakce vedou k odběru atomu vodíku rozpuštěním kyslíku a tvoří se hydroperoxylové radikály, peroxid vodíku, aldehydy atd. Během procesu probíhají všechny tyto reakce současně [17].

2.1.4 Plazma ve vodě

Princip elektrického výboje generovaného ve vodném roztoku spočívá v aplikaci vysoké energie, která vede k iniciaci výboje. Napětí vkládané na elektrody ponořené do vody způsobuje redistribuci elektrického pole. Jakmile je vloženo napětí, okamžitě dojde k přeuspořádání elektrických nábojů ve vodě. Díky dielektrickým vlastnostem vody se v blízkosti elektrody vytváří elektrická dvojrstva, výsledkem je orientace elektrického pole těsně u elektrody. Toto elektrické pole je vedeno plazmovým kanálem [14]. Kanály jsou tvořeny tokem nabitých částic mezi dvěma elektrodami ponořenými v kapalně fázi [18]. Plazmový kanál je charakterizován vysokou elektrickou vodivostí, která vede k přesunu elektrického pole z kanálu do bubliny. Teplota a intenzita elektrického pole v plazmových bublinách nejsou dostatečně vysoké, aby způsobily ionizaci a vznik plazmového výboje. Elektrická vodivost v bublině není určována elektrony, ale negativními ionty obsahujícími kyslík. Expanze bubliny vede k ochlazení bubliny a snížení hustoty nabitých částic. Elektrický proud se tudíž snižuje [14].

Elektrické výboje ve vodě můžeme rozlišit podle fyzikálních a chemických procesů probíhajících ve vodě nebo s ohledem na typy elektrických výbojů používaných pro úpravu vody. Prvním typem je výboj generovaný přímo ve vodě. V tomto případě jsou elektrody připojené ke zdroji napětí (pulzní režim), nejčastější konfigurací je jehla-rovina, kdy bodová elektroda se připojuje ke zdroji napětí a rovina je uzemněna. Je-li na bodovou elektrodu vkládáno napětí, vytvářejí se kolem jehly malé, bílé mikrostreamery. S rostoucím napětím se streamery stávají delšími a vláknitými, tento jev je označován jako korónový výboj. Pokud dojde při dalším zvyšování napětí ke kontaktu streameru s rovinnou elektrodou, probíhá jiskrový výboj. Za účelem vytvoření vícekanalového výboje a snížení opotřebení jehly byla vytvořena speciální kovová elektroda pokrytá tenkou vrstvou porézní keramiky. Úlohou keramické vrstvy je zvýšení elektrického pole koncentrací předběžného proudu

v malých otevřených pórech. Méně častým, ale stále užívaným typem je i konfigurace, kdy je štěrbinová mezera mezi dvěma rovinnými elektrodami (viz 2.1.2) [17].

Dále může docházet ke generaci elektrického výboje nad vodní hladinou, sem řadíme doutnavý výboj. V systému se nachází vysokonapěťová elektroda nad hladinou elektrolytu a k doutnavému výboji dochází mezi touto elektrodou a povrchem elektrolytu za nízkého tlaku. Zatímco při výboji pod vodou se generují částice, tedy již zmíněné radikály, ionty a jednoduché molekuly, tak při výboji nad vodní hladinou dochází navíc k produkci dusičnanů a dusitanů [17].

Úprava vody spočívá v odstranění nežádoucích kontaminantů, které se do vody dostávají z průmyslových zařízení, z domácností, hnojením atd. Jelikož jsou tyto látky mnohdy pro zdraví škodlivé (nejčastěji jsou to diklofenak, karbamazepin a ciprofloxacin), používá se pro jejich odstranění metody plazmového výboje, konkrétně korónového výboje. Ten způsobuje tvorbu reaktivních radikálů, iontů, a molekul, které působí jako silné oxidanty. Díky těmto oxidantům dochází k degradaci kontaminantů. Výběžnost odbourávání organických látek se pohybuje v rozmezí od 3 do 45 mg/kWh [19].

2.1.5 Plazma v alkoholech

Předmětem studií je možnost užití plazmatu v etanolu či metanolu pro spuštění chemických reakcí, které mohou řídit přeměnu na kapalný vodík, jakožto paliva. Tato metoda kombinuje vysokou chemickou reaktivitu s nízkou provozní cenou, proto se výroba vodíku konverzí etanolu zdá velmi slibná. Vodík lze totiž vyrábět, ukládat a používat jako zdroj energie a to vše s nulovým znečištěním. Výboje jsou zapáleny buď v kapalně fázi, nebo v plynných bublinách v kapalině. V druhém případě dochází k zapálení výboje při mnohem menších napětích. Teplota všech reaktivních částic v termálním plazmatu (elektronů, iontů i neutrálních částic) je v rovnováze. Dostatečně vysoká teplota iniciuje řetězové reakce tepelného rozkladu nebo oxidace etanolu. Oproti tomu v netermálním plazmatu se elektrická energie přeměňuje převážně na energii elektronů, takže vysoká energie elektronů stačí k rozbití většiny chemických vazeb molekul. Teplota atomů, molekul a iontů může být tedy stejně velká jako je teplota místnosti. Při použití metanolu a etanolu pro tvorbu vodíku patří mezi výhody vysoký poměr vodíku k uhlíku a nízký bod varu [1].

Netermální metody generující plazma pro přeměnu organických sloučenin na vodík byly studovány v široké škále výbojů: obloukový, korónový, diafragmový i mikrovlnný. Náklady na vytvoření uvedených elektrických výbojů jsou srovnatelné. Dříve bylo využíváno jako zdroje pro generaci vodíku plynných uhlovodíků a i přesto, že přívod k výrobě vodíku byl kapalný, kapalina byla před výbojem odpařena plynem. Docházelo tedy ke generaci plazmatu v plynné fázi. Nyní se plazma vytváří přímo v kapalně fázi. Použití kapalného zdroje pro konverzi na ethanol je snadnější a levnější, není totiž potřeba nosný plyn, na rozdíl od předchozího případu [1].

2.2 Diagnostika plazmatu

Na určování parametrů plazmatu existuje mnoho experimentálních metod. Mezi nejdůležitější parametry plazmatu patří chemické složení plazmatu, koncentrace nabitých částic, střední kinetická energie nabitých částic, elektronová, vibrační i rotační teplota a intenzita elektrického či magnetického pole [8].

Mezi nejběžnější a nejoblíbenější metodu diagnostiky plazmatu patří optická emisní spektroskopie (OES), neboť neruší elektrický výboj. Patří tedy do skupiny neinvazivních metod, v opačném případě, kdy metoda zasahuje do systému, mluvíme o invazivní metodě. OES lze využít pro diagnostiku jak v plynné, tak i v kapalně fázi [20]. Mnoho metod nelze v obou případech použít, například Langmuirova sonda patří mezi diagnostiku pouze v plynné fázi. Další možností jak zjistit přítomnost reakčních částic vygenerovaných vlivem výboje je analýza roztoku.

2.2.1 Thomsonův rozptyl

Thomsonův rozptyl je uznáván jako nejpřesnější metoda diagnostiky plazmatu, avšak uplatnění nalézá pouze u plazmatu generovaného v plynné fázi. Hustotu a teplotu elektronů lze díky této metodě měřit s velmi vysokou přesností. Laserový synchrotronní zdroj může poskytnout laděný, téměř monochromatický svazek paprsků. Thomsonův rozptyl má také vysoké prostorové a časové rozlišení, to je určeno délkou laserového pulsu. Později se začala používat kombinovaná metoda diagnostiky, a sice Thomsonův-Rayleighův rozptyl [20].

2.2.2 Langmuirova sonda

Elektrostatická Langmuirova sonda patří mezi nejvíce používané diagnostické metody, opět se jedná o metodu využitelnou pouze u plazmatu v plynné fázi. Pomocí sondy se měří teplota elektronů, hustota elektronů a plazmový potenciál. Je to kovová elektroda, jejíž potenciál můžeme měnit, pokud sondu zapojíme do elektrického obvodu spolu s referenční elektrodou. Existují tři typy sond: rovinná, válcová a kulová [8].

Jelikož se jedná o kontaktní metodu, nevýhodou diagnostiky pomocí Langmuirovi sondy může být její znečištění. Tvar volt-ampérové charakteristiky je pak deformovaný vlivem depozice reaktivních částic na sondu [8].

2.2.3 Korpuskulární diagnostika

Tato metoda se používá na zjištění chemického složení částic plazmatu, a to i v případě generace výboje v kapalně fázi. Umožňuje detekovat také kladné ionty, což spektroskopicky není možné. Principem metody je extrakce částic plazmatu do vysokého vakua, abychom mohli rozlišit nabitě částice od nenabitých, za otvorem do vakua jsou mřížky, na které vkládáme potenciál. Ve vakuu se částice identifikují pomocí hmotnostního analyzátoru [8]. Výhodou je možnost pozorovat produkty i meziprodukty reakcí, které jsou jen málo zastoupeny, bezprostřední blízkost spektrometru zabezpečuje silné iontové proudy, a proto

zvyšuje citlivost. Nevýhodou je složitá konstrukce reaktoru tak, aby čerpání kvadrupólu mělo dostatečnou rychlost [21].

2.2.4 Optická emisní spektroskopie

Nejčastěji využívaná metoda (u plazmatu v kapalině i v plynu), protože nedochází k přímému kontaktu reaktivního plazmatu a měřící aparatury [21]. OES je založena na výměně energie mezi hmotou a zářením, vznikají přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na nižší. Záření emitované atomy nebo ionty dopadá na detektor a výstupem je emisní spektrum, které má čárový charakter. Pokud jsou v emisním prostředí přítomny molekuly nebo radikály, tak zaznamenáváme soubor velmi blízkých nerozlišitelných čar. Díky vysoké teplotě můžeme ve spektru zaznamenat i čáry s nízkou intenzitou odpovídající zakázaným přechodům. Poloha čar ve spektru udává prvky přítomné ve vzorku, jedná se o kvalitativní analýzu. Intenzita jednotlivých čar charakterizuje koncentraci prvku – kvantitativní analýza. Budících zdrojů je několik typů, liší se nejen dosahovanou teplotou, ale i dalšími parametry. V našem případě je budícím zdrojem plazmový výboj [22].

2.2.5 UV-VIS spektroskopie

Tato analýza roztoku slouží k určení příslušných složek v roztoku, jež byl vystaven účinku plazmatu. V našem případě se budeme zabývat stanovením peroxidu vodíku. Koncentraci peroxidu vodíku můžeme stanovit kolorimetrickou metodou, ta sloužila původně jako kvalitativní metoda. Nyní je využíván vztah mezi koncentrací barevné látky a intenzitou barvy. Metoda je založena na specifické reakci mezi peroxidem vodíku a titaničitými kationty. Tato reakce poskytuje stabilní žlutý komplex kyseliny peroxotitaničité. Důkazová reakce:



Koncentrace peroxidu vodíku je přímo úměrná intenzitě absorpce peroxotitaničité kyseliny [23].

2.2.6 Indukčně vázané plazma

Jedná se o kvalitativní i kvantitativní analytickou metodu, díky které zjistíme prvky obsažené v roztoku. Přítomnost těchto prvků zjišťujeme v roztoku nejprve před pokusem, abychom zjistili, zdali tyto prvky pochází z roztoku elektrolytu nebo ze sloučeniny, kterou degradujeme. Pokud je po pokusu prvkové složení jiné, může to být dáno vlivem elektrolýzy na kovové části reaktoru [9].

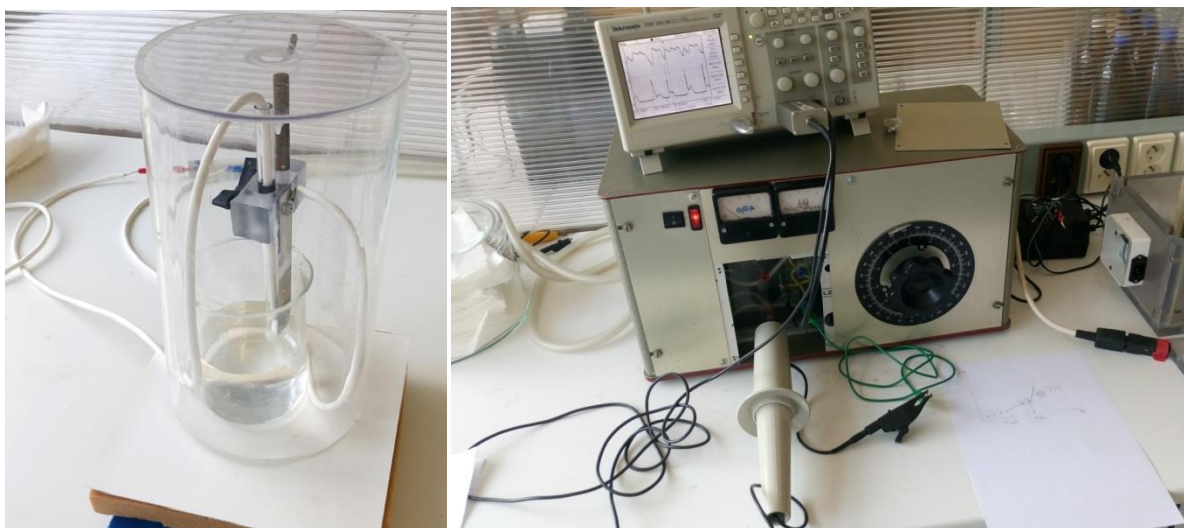
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem bylo proměřit elektrické charakteristiky pro jednotlivé roztoky obsahující etanol a elektrolyt. Byly zaznamenávány hodnoty jak při zvyšování, tak i při snižování napětí, a to vždy pro obě polarity vkládaného napětí. V druhé části bylo zjištěno množství vygenerovaného peroxidu vodíku v závislosti na polaritě a koncentraci roztoku etanolu.

3.1 Měření elektrických charakteristik

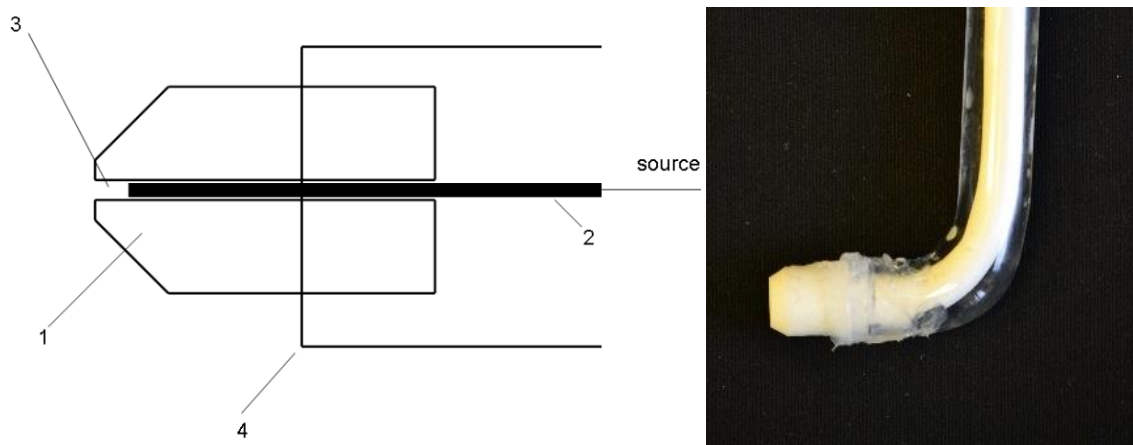
3.1.1 Schéma měření

Pro experimentální část byl použit reaktor (obrázek 4), který byl zapojen do elektrického obvodu. Reaktor se skládal z kádinky se zkoumaným roztokem (200 ml) a dvou elektrod. Hlavní elektrodu tvořil wolframový drát v keramické hlavici tak, že se v jejím ukončení nacházela úzká štěrbinina. Obrázek 5 znázorňuje hlavní elektrodu. Tato elektroda byla primárně zapojována ke kladnému pólu zdroje. Plochá hliníková elektroda sloužila jako protelektroda, která byla zapojována k zápornému pólu zdroje. Toto zapojení (kladná polarita) bylo používáno jako standardní. V případě změny polaritě jsme obě elektrody přepólovali.



Obrázek 4: Vlevo reaktor se dvěma elektrodami, vpravo zapojení použitého zdroje stejnosměrného napětí, osciloskopu a sondy.

Celý reaktor byl z bezpečnostních důvodů zakrytý. Osciloskop snímal měřené elektrické veličiny. V obvodu byla zapojená vysokonapěťová sonda, která snímala napětí mezi elektrodami. Celé měření spočívalo v měření proudu a napětí za postupného zvyšování napětí ze stejnosměrného zdroje. Do zdroje byl přiváděn proud o napětí 230 V.



Obrázek 5: Schéma (vlevo) a fotografie (vpravo) zakončení hlavní elektrody: 1. keramická část, 2. wolframový drát, 3. prostor vyplněný roztokem, 4. skleněný držák.

3.1.2 Roztoky

Každý roztok byl připraven do objemu 0,5 l. Pro jedno měření bylo potřeba 200 ml roztoku a při změně polarit došlo i ke změně roztoku. Nejdříve bylo prováděno porovnání zapálení výboje v elektrolytu (roztok chloridu sodného) a v etanolu. Dále byl připraven roztok o 20 obj. % etanolu a to při třech různých vodivostech (200, 500 a 1000 μS). Pro další měření bylo použito šest roztoků etanol – voda o určitých objemových procentech (20, 40, 60, 80, 90 a 95 obj. %). Roztoky byly připraveny pro různé vodivosti, které byly nastaveny elektrolytem NaCl viz tabulka 1. Vodivost nebyla jednotná pro všechny roztoky z důvodu nízké rozpustnosti NaCl v etanolu, tedy rozpustnost NaCl se snižovala s rostoucí koncentrací etanolu.

Tabulka 1: Vodivosti pro připravené roztoky ethanolu s elektrolytem NaCl pro měření elektrických charakteristik.

Objemová koncentrace etanolu [%]	G [μS]
20	500
40	500
60	500
80	200
90	200
95	200

3.1.3 Postup měření

Měření elektrických charakteristik bylo realizováno zapojením reaktoru a osciloskopu do obvodu se zdrojem stejnosměrného napětí. Jejich záznam byl zaznamenáván digitálním osciloskopem Tektronix TDS 1012B (obrázek 4). Po přípravě roztoků bylo 200 ml roztoku nalito do kádinky, kam se ponořily obě elektrody. Bylo nutné, aby elektrody byly v roztoku obě zanořené, aby nedošlo ke vznícení soustavy. Kvůli bezpečnosti byla soustava ještě přiklopena krytem. Ke katodě a anodě byly připojeny kabely a byl spuštěn přívod napětí.

Jednotlivé experimenty probíhaly v reaktoru s připraveným roztokem a postupně bylo zvyšováno napětí s krokem přibližně 50 V a zaznamenáván průměr výstupního napětí a proudu. Data snímaná osciloskopem po dobu 25 ms s frekvencí $0,01 \text{ ms}^{-1}$ byla ukládána pro porovnání při tvorbě bublin, nepravidelném zapálení a při stabilizaci výboje. Zvyšování napětí bylo prováděno do okamžiku pravidelného výboje. Poté byly zaznamenávány hodnoty elektrických veličin i při snižování napětí.

3.1.4 Měření osciloskopem Tektronix

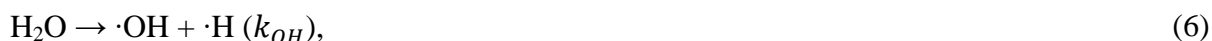
Měření bylo realizováno na dvoukanálovém osciloskopu Tektronix TDS 1012 B. Pomocí vysokonapěťové sondy Tektronix P6015A (útlum 1:1000) se zaznamenávala hodnota vkládaného napětí na prvním kanále. Měření proudu bylo realizováno na druhém kanále nepřímo, tedy měřením napětí na známém odporu ($0,984 \Omega$).

Pro zjištění okamžiku zapálení výboje sloužily volt-ampérové charakteristiky, tj. závislosti proudu na vkládaném napětí. Tyto křivky byly výrazně ovlivněny polaritou elektrod, koncentrací a vodivostí roztoku, jejich průběh byl ale velmi podobný. Zápalná napětí se neurčovala snadno, protože kvůli oscilacím napětí a proudu nebylo možné přesně určit bod, ve kterém dojde k zapálení stabilního výboje. Proložili jsme data, kdy proud začne prudce stoupat, přímkou tak, aby se přímka protнула se spojnicí dat v oblasti, kde proud narůstal jen minimálně. Výsledkem byl průsečík charakterizovaný hodnotou zápalného napětí.

3.2 Generace peroxidu vodíku

3.2.1 Stanovení peroxidu vodíku

Generace peroxidu vodíku ve vodě se charakterizuje dvěma reakcemi (6) a (7) probíhajícími souběžně.



Tyto dvě reakce představují hlavní reakce iniciované plazmatem ve vodných roztocích, přičemž k_{OH} a $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ jsou jejich rychlostní konstanty. Koncentrace roztoku zůstává téměř konstantní, proto jsou reakce považovány za reakce nultého řádu. Rovnice rychlosti tvorby hydroxylového radikálu a peroxidu vodíku pak vyjádříme vztahy:

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

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

Integrací rovnic (7) a (8) přes reakční čas t dostaneme vztah pro okamžitou koncentraci příslušné látky:

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

$$c_{H_2O_2,t} = k_{H_2O_2} \cdot t. \quad (11)$$

Z rovnic (10) a (11) je zřejmé, že koncentrace hydroxylových radikálů i peroxidu vodíku narůstá lineárně s časem [20].

3.2.2 Postup měření

Nejprve byly připraveny roztoky etanolu s přidavkem chloridu sodného a poté samotného elektrolytu chloridu sodného viz tabulka 2. Dále byla sestrojena chlazená aparatura, stejná jako v předchozím případě (obrázek 4). Výkon přiváděný na soustavu dosahoval cca 70 W a v časových intervalech 20 s po dobu 2 min byly odebírány 2 ml roztoku. Vzorek roztoku se převedl do zkumavky obsahující 1 ml titanového činidla. Spektrofotometricky bylo stanoveno množství peroxidu vodíku, které je přímo úměrné absorpci žlutého komplexu při vlnové délce 407 nm. Před a po skončení experimentu bylo měřeno pH a vodivost roztoků.

Tabulka 2: Vodivosti připravených roztoků etanolu s NaCl pro měření generace peroxidu vodíku.

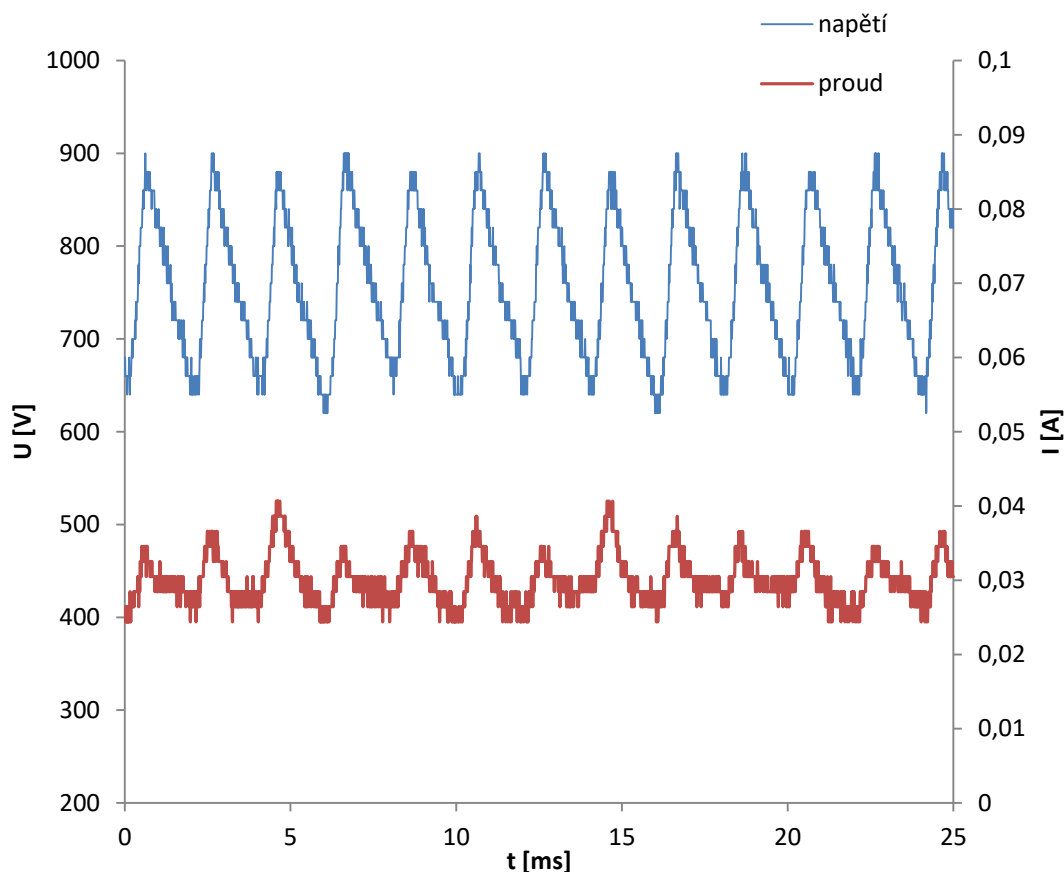
Roztok	Vodivost [μS]
Ethanol 0 obj. %	200
Ethanol 0 obj. %	1000
Ethanol 20 obj. %	200
Ethanol 20 obj. %	1000
Ethanol 80 obj. %	200

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

První a obsáhlejší část práce představovalo měření elektrických charakteristik vodných roztoků etanolu. Stanovena byla zápalná napětí u jednotlivých roztoků a porovnány podmínky měření. Zkoumány byly také časové průběhy proudu a napětí ve třech fázích experimentu. V druhé části bylo stanoveno množství peroxidu vodíku v porovnání s roztokem chloridu sodného a různě koncentrovanými roztoky etanolu.

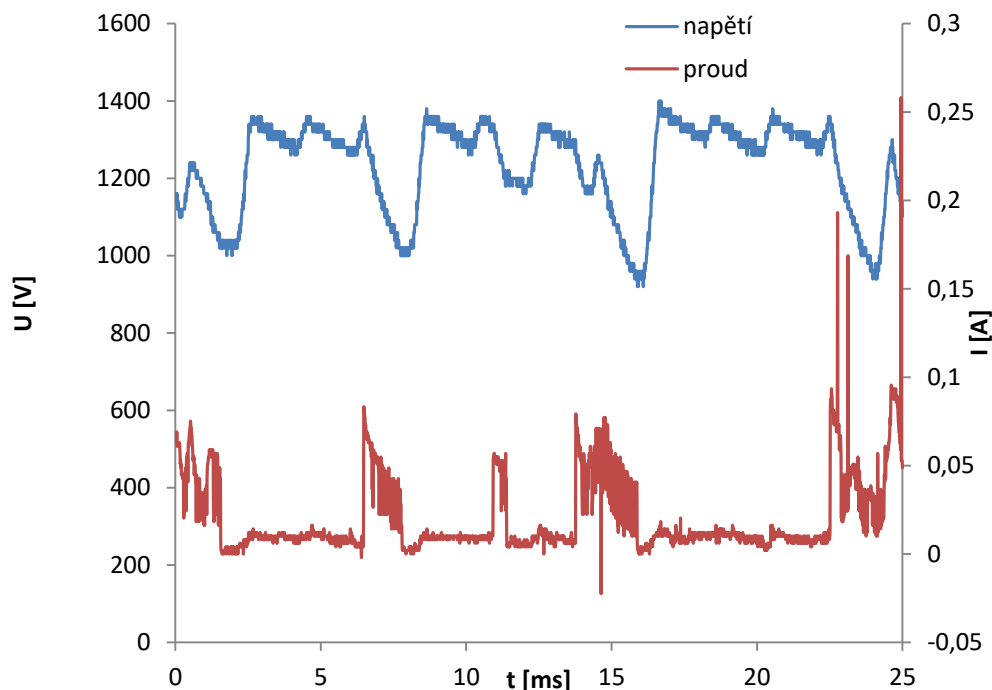
4.1 Rozbor časově rozlišených záznamů

Časově rozlišené záznamy průběhu napětí a proudu byly zaznamenány ve třech fázích, nejprve při tvorbě bublin, podruhé při občasném zapálení výboje a nakonec při stálém výboji. U následujících závislostí můžeme vidět časové průběhy u roztoku 90 obj. % etanolu, vodivosti 200 μS a to při kladné polaritě hlavní elektrody.



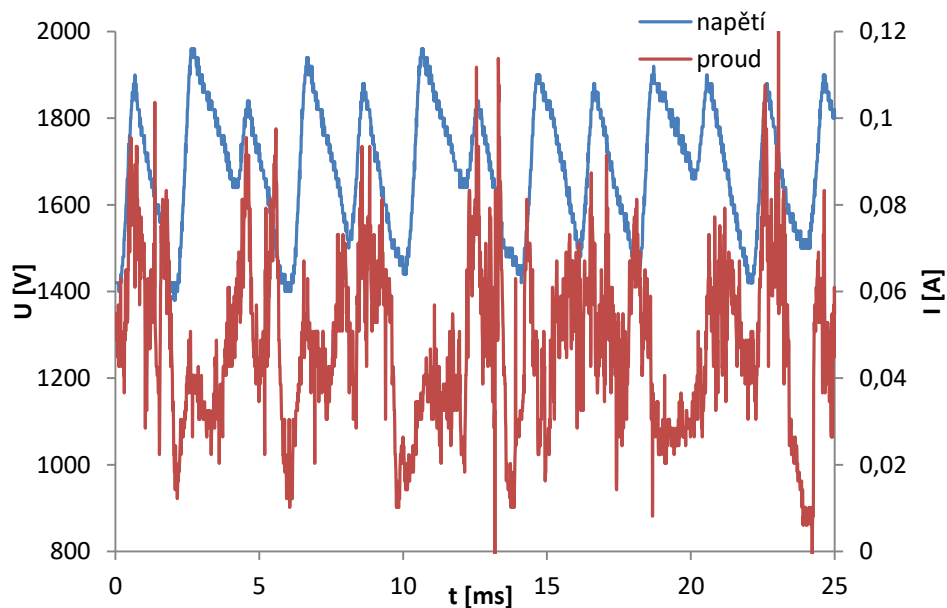
Obrázek 6: Závislost proudu a napětí na čase, roztok 90 obj. % etanolu, kladná polarita, průměrné napětí 757 V.

V případě tvorby bublin (obrázek 6) napětí osciluje s amplitudou 250 V a periodou 2,5 ms, proud osciluje s amplitudou 10 mA. Tvorba bublin v roztoku charakterizuje nejspíš vypařenou vodní páru, jejíž složení zatím přesně nevíme.



Obrázek 7: Závislost proudu a napětí na čase, roztok 90 obj. % etanolu, kladná polarita, průměrné napětí 1230 V.

V další fázi dochází k občasnému zapálení výboje (obrázek 7), napětí osciluje s amplitudou 400 V a periodou 7 ms, proud osciluje s amplitudou 100 mA. V jeden okamžik se hodnota proudu prudce zvýší, v tento moment je pozorován výboj doprovázený praskáním způsobeným kavitací bublin.



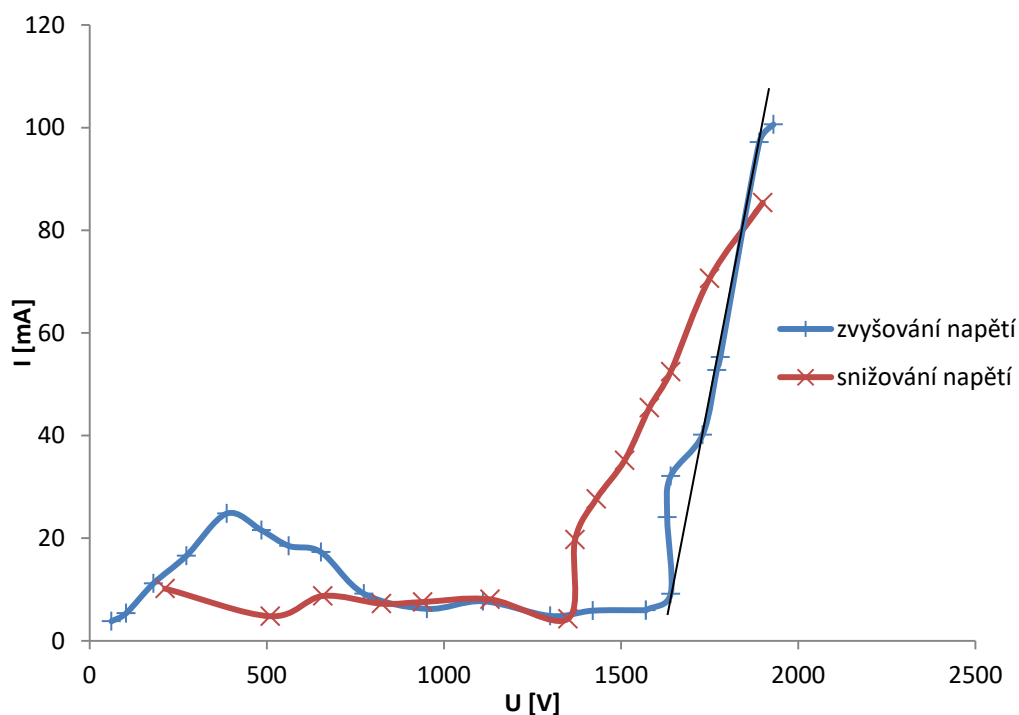
Obrázek 8: Závislost proudu a napětí na čase, kladná polarita, roztok 90 obj % etanolu, stálý výboj, průměrné napětí 1680 V.

Obrázek 8 znázorňuje průběh proudu a napětí při průměrné hodnotě napětí 1680 V, napětí osciluje s amplitudou 500 V a periodou 4 ms. Zapálení výboje je charakterizováno prudkým nárůstem proudu a naopak snížením napětí.

4.2 Rozbor V-A charakteristik

Z naměřených průměrných hodnot proudů a napětí byly sestrojeny V-A charakteristiky. Z měření je zřejmé, že průběhy závislosti proudu na vkládaném napětí se velmi podobají. Proto byla rozebrána pouze jedna vybraná V-A charakteristika, a sice pro roztok o koncentraci 80 obj. % etanolu a vodivosti 200 μS . Při zapálení elektrického výboje dochází k několika fázím viz obrázek 9. Nejprve probíhá elektrolýza, poté dochází ke generaci bublin spojené s mírným zvýšením proudu, pak proud opět poklesne. Pravděpodobně proto, že se v oblasti štěrbin hromadí příliš mnoho bublin, které přechodně zvýší odpor systému. Po mírném zvýšení proudu dochází k prudkému zvýšení proudu, v této chvíli nastává občasný výboj a následně dochází k jeho stabilizaci. Stabilní výboj představuje významnou produkci ionizovaných částic, které snižují odpor systému a vedou elektrický proud.

Zajímavé je také sledování V-A charakteristik při snižování napětí. Tyto charakteristiky kopírují křivku při zvyšování napětí, ale k poklesu proudu dochází až později při nižších napětích. Elektrický výboj hoří delší dobu. To je důsledkem toho, že reakční systém již obsahuje ionizované částice, a proto se elektrický výboj udrží i při nižších napětích. Na rozdíl od výboje, který se tvoří při zvyšování napětí.

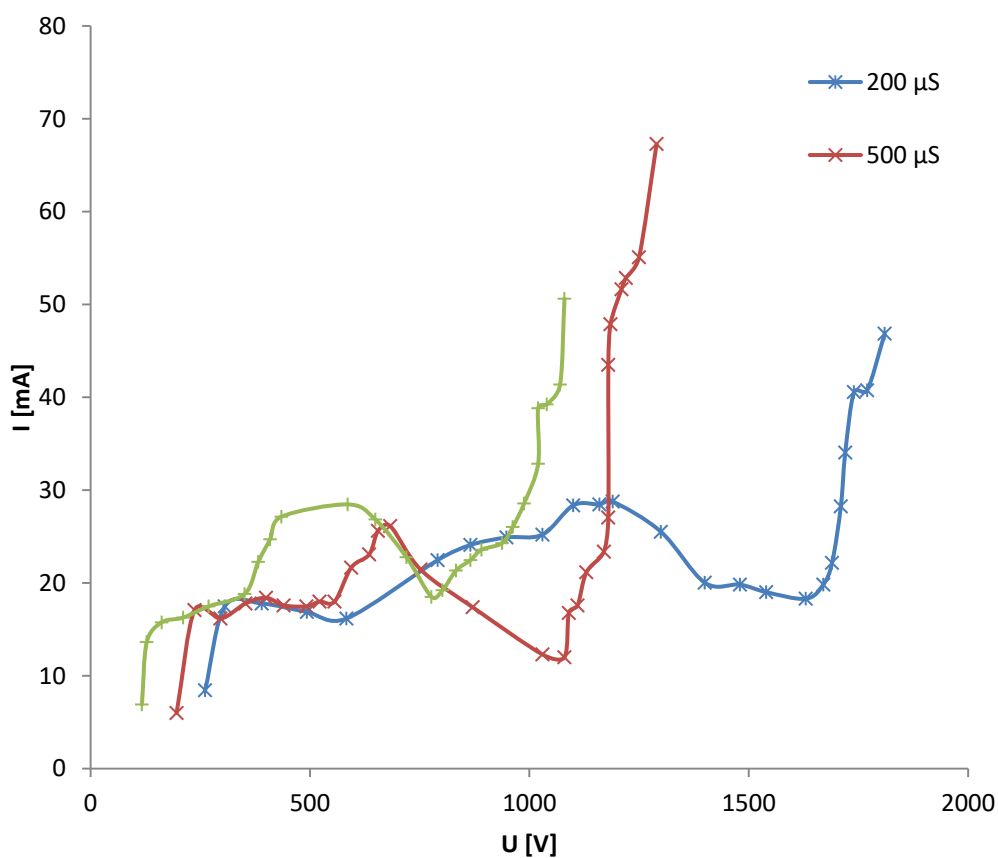


Obrázek 9: Volt-ampérová charakteristika, 80 obj. % etanolu, vodivost 200 μS , kladná polarita.

Porovnány byly průběhy V-A charakteristik při stálé koncentraci 20 obj. % etanolu a vodivostech 200, 500 a 1000 μS (obrázek 10). Je zřejmé, že křivky V-A charakteristik mají stejný trend. Z porovnání vyplývá, že se zvyšující se vodivostí klesá hodnota zápalného napětí. Konkrétně hodnota zápalného napětí při kladné polaritě hlavní elektrody je stanovena pro roztok o vodivosti 200 μS na 1690 V, pro roztok o 500 μS na 1110 V a pro roztok o 1000 μS na 777 V. Pro vedení elektrického proudu je nutný co největší podíl nabitých částic, přičemž jejich počet je závislý na vodivosti. Čím vyšší vodivost, tím více je pak v systému nabitých částic, díky nimž dochází k zahřívání systému a dřívějšímu průrazu.

Během každého experimentu docházelo ještě před výbojem k značnému zvýšení proudu na hodnotu zhruba 25 mA. Proud po chvíli opět klesl a dále prudce stoupl až při zapálení výboje. Snížení proudu, k němuž dochází ještě před samotným výbojem, může být následkem generace bublin v okolí štěrbin. Díky tvorbě bublin dochází k ucpání štěrbin, tím pádem se zvyšuje odpor, takže dochází k poklesu proudu. Počet bublin a jejich velikost závisí na vodivosti roztoku. S rostoucí vodivostí vznikají menší bubliny, ale ve větším množství.

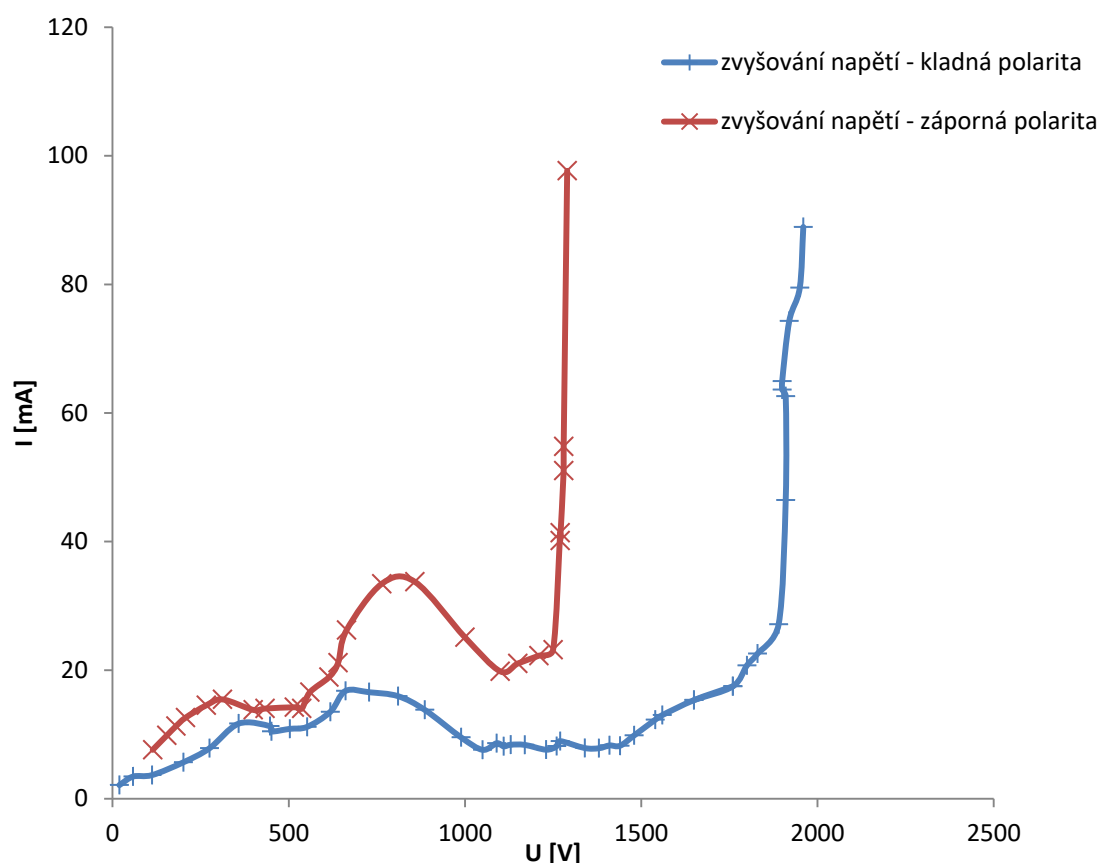
Vliv na tvorbu plazmatu má samozřejmě i elektroda. Protože napětí na ní vkládané bylo velmi vysoké, tak docházelo k značnému opotřebení. Štěrbina se postupně zvětšovala a pokrývala se bílými krystalky vygenerovaného polymeru.



Obrázek 10: Volt-ampérová charakteristika, 20 obj. % etanolu, vodivost 200 μS , kladná polarita.

Hodnoty, kdy docházelo ke značnému zvýšení proudu, byly proloženy křivkou a zápalná napětí byla stanovena jako průsečík této křivky se spojnicí při mírně se zvyšujícím proudu. Tento způsob vyhodnocení není zcela přesný, ale k přibližnému zjištění bodu zapálení je dostačující. Tabulka 3 ukazuje, že čím vyšší má roztok vodivost, tím nižší je zápalné napětí. Naopak vliv koncentrace etanolu na okamžiku zapálení nemá žádný význam.

Zápalná napětí jsou výrazně nižší při záporné polaritě hlavní elektrody, čehož si lze všimnout na vybraném roztoku etanolu o koncentraci 95 obj. % a vodivosti 200 μS (obrázek 11). V případě zvyšování napětí při kladné polaritě dochází k rapidnímu nárůstu proudu při hodnotě cca 1650 V. Oproti tomu při záporné polaritě se výboj tvoří už při 1250 V.



Obrázek 11: V-A charakteristika roztoku 95 obj. %, vodivost 200 μS , obě polarity.

Tabulka 3: Zápalná napětí pro jednotlivé roztoky etanolu s elektrolytem NaCl.

obj. % etanolu	G [μS] polarita	200		500		1000	
		kladná	záporná	kladná	záporná	kladná	záporná
20		1690	1470	1110	899	777	743
40				976	847		
60				897	885		
80		1640	1060				
90		1680	1070				
95		1650	1250				

4.3 Stanovení H_2O_2

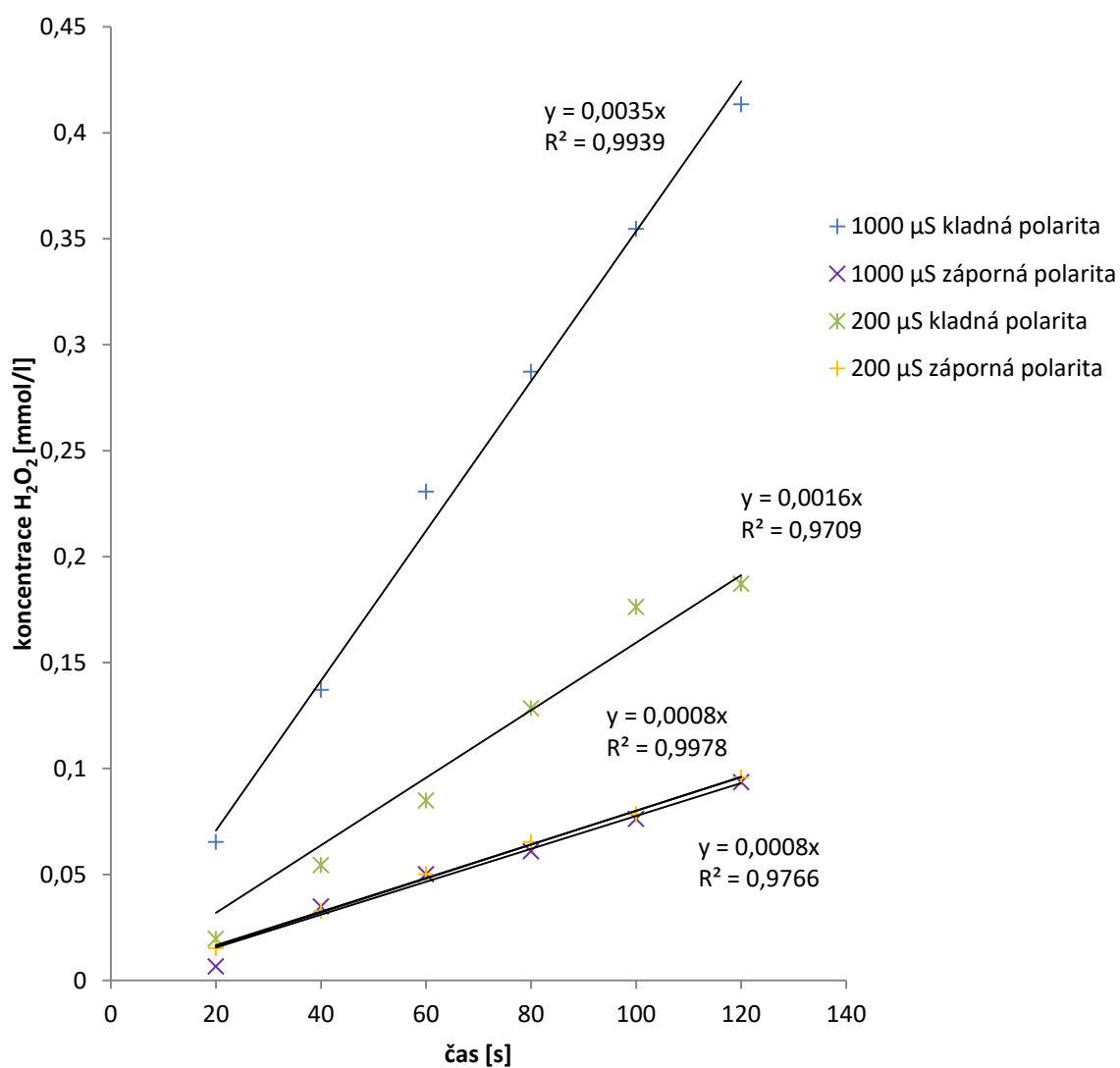
Nejprve byl stanovován H_2O_2 v roztocích elektrolytu při dvou různých vodivostech, 200 a 1000 μS . Při stanovení H_2O_2 v roztoku elektrolytu pomocí kolorimetrické metody byla prokázána lineární závislost, tedy koncentrace H_2O_2 rostla lineárně s časem. Obrázek 12 představuje řadu roztoku NaCl odebraného v časových intervalech 20 s. Reakcí s titanovým činidlem došlo k tvorbě žlutého komplexu. S rostoucím časem byla pozorována sytější barva vzniklého komplexu, což vyjadřovalo větší množství vygenerovaného H_2O_2 . Lineární trend platil pro obě polarilty. V případě kladné polarilty hlavní elektrody byla podle závislosti (obrázek 13) generace H_2O_2 vyšší viz tabulka 4.

Během tvorby plazmatu byla pozorována různá teplota roztoku v závislosti na polaritě hlavní elektrody. Při záporné polaritě docházelo k výraznému zvýšení teploty. Dodávaná energie se totiž přeměňuje na kinetickou energii částic. Částice se pohybují rychleji, a tím pádem se zvyšuje teplota roztoku. Oproti tomu při kladné polaritě se dodávaná energie spotřebovává na slučování OH^- . Díky tomu pozorujeme při kladné polaritě více vzniklého H_2O_2 v roztoku.

Výkon při generaci H_2O_2 u roztoku o vodivosti 200 μS byl 50 W, zatímco u roztoku o vodivosti 1000 μS dosahoval výkon 70 W. Proto bylo množství vygenerovaného H_2O_2 (zjištěné z rovnice lineární regrese) přepočítáno z $\text{mmol/l}\cdot\text{s}$ na mg/kJ .



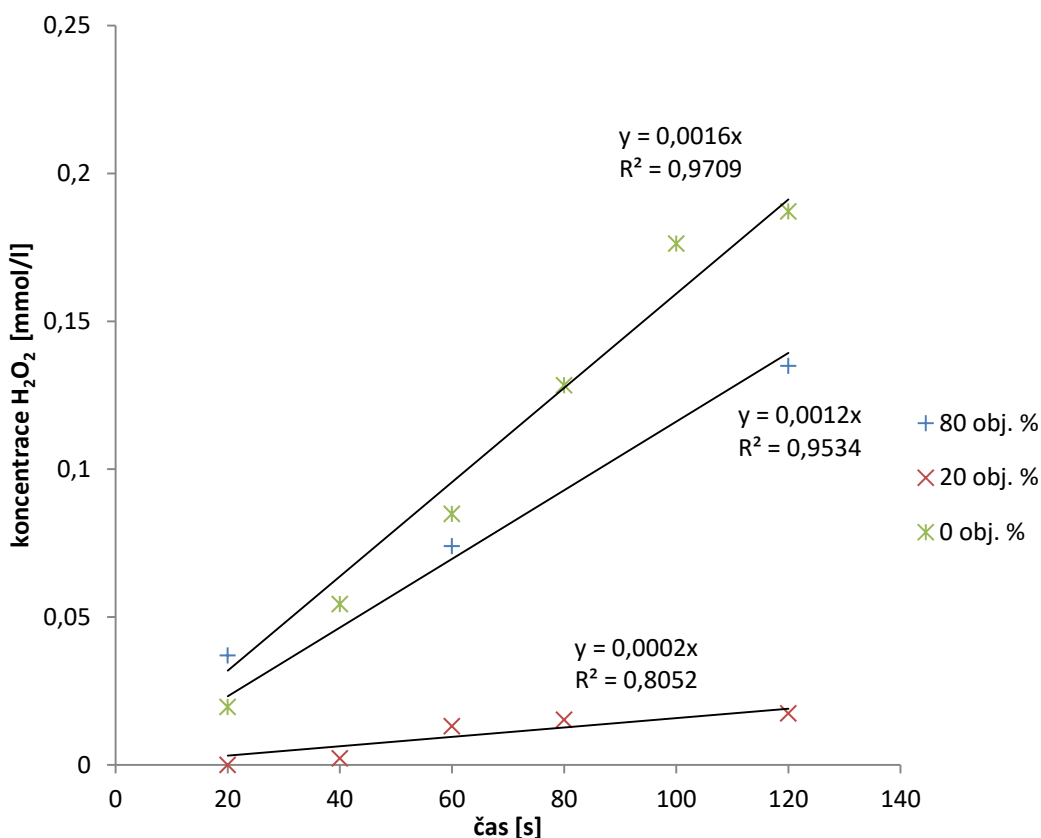
Obrázek 12: Zkumavky roztoku NaCl s vygenerovaným peroxidem, tvorba žlutého komplexu u vzorků roztoku odebrané s časovým krokem 20 s (zleva doprava).



Obrázek 13: Závislost koncentrace H_2O_2 na čase pro roztok elektrolytu NaCl o vodivost 200 μS a 1000 μS pro obě polarity.

Tabulka 4: Množství vygenerovaného H_2O_2 v elektrolytu NaCl při dvou různých vodivostech.

roztok	G [μS]	polarita	produkce H_2O_2 [mg/kJ]
0 obj. % etanolu	200	kladná	0,33
0 obj. % etanolu		záporná	0,20
0 obj. % etanolu	1000	kladná	0,51
0 obj. % etanolu		záporná	0,12



Obrázek 14: Závislost koncentrace H_2O_2 na čase pro roztok 0, 20 a 80 obj. % etanolu a vodivosti 200 μS , kladná polarita.

Tabulka 5: Množství vygenerovaného H_2O_2 v roztocích etanolu při stejné vodivosti a kladné polaritě.

roztok	G [μS]	produkce H_2O_2 [mg/kJ]
0 obj. % etanolu	200	0,33
20 obj. % etanolu		0,03
80 obj. % etanolu		0,18

Co se týče roztoků etanolu, byla prokázána rovněž lineární závislost produkce H_2O_2 na čase viz obrázek 14. Tvorba H_2O_2 byla v případě roztoků etanolu podstatně nižší. Důvodem bude větší množství hydroxylových skupin, které se odčerpávají na další reakce. Stejně jako v předchozím případě, i zde bylo vyprodukované množství H_2O_2 (ze směrnice lineární regrese) přepočteno na dodávanou energii. Tabulka 5 uvádí výsledky produkce H_2O_2 .

Tabulka 6: Vlastnosti roztoků před a po měření.

roztok	pH před experimentem	pH po experimentu	G [μ S] před experimentem	G [μ S] po experimentu
0 obj. % etanolu	5,40	4,10	1000	1220
0 obj. % etanolu	5,90	4,20	200	230
20 obj. % etanolu	5,20	4,51	200	240
20 obj. % etanolu	5,02	4,11	1000	910
80 obj. % etanolu	4,48	4,28	200	260

Skleněnou elektrodou bylo měřeno pH vždy před experimentem a po něm. Roztoky měly po experimentu pH kyselější než před ním. Změnou stupně ionizace roztoku se tedy mění i jeho pH. Pomocí konduktometru byla měřena i vodivost (tabulka 6). Je zřejmé, že vodivost roztoku se generací plazmatu zvyšovala. To ovšem neplatí pro roztok 20 obj. % etanolu o vodivosti 1000 μ S, u tohoto roztoku docházelo naopak ke snížení vodivosti.

5 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na diagnostiku stejnosměrného elektrického výboje v etanolu při různých objemových koncentracích a vodivostech roztoků. Zároveň byl studován vliv polarity hlavní elektrody na generaci výboje. Na základě naměřených dat byly také vyneseny časové záznamy proudu a napětí. Časově rozlišitelné průběhy byly sledované během zvyšování vkládaného napětí. Nejprve při tvorbě bublin, poté při občasném průrazu a nakonec při stabilním elektrickém výboji. Z časově rozlišených záznamů je zřejmé, že napětí i proud oscilují se zvyšující se amplitudou. Ze závislostí vyplývá, že výboj nastává při prudkém nárůstu proudu a současném snížení napětí.

Nejprve byla srovnávána sada tří roztoků o stejné koncentraci etanolu, ale různé vodivosti nastavené elektrolytem NaCl. Dále byly proměřeny roztoky o různých koncentracích etanolu. Z naměřených dat byly sestrojeny V-A charakteristiky a určena zápalná napětí pro každý roztok při obou polaritách hlavní elektrody. Pro stejnou koncentraci roztoku 20 obj. % etanolu byla zjištěna zápalná napětí. Bod zapálení pro roztok o vodivosti 200 μS při kladné polaritě byl stanoven na 1690 V, pro 500 μS 1110 V a pro nejvodivější roztok o 1000 μS na 777 V. Z výsledků vyplývá, že u vodivějších roztoků se rychleji zvýší intenzita a začne dříve procházet elektrický proud, a tudíž výboj nastane rychleji. Naopak různé koncentrace roztoků etanolu při stejné vodivosti elektrický výboj nijak značně neovlivňují. Ovšem změna polarity má na vznik výboje rovněž vliv, v případě kladné polarity dochází k zapálení až při vyšších napětích. Například u roztoku o 95 obj. % etanolu a vodivosti 200 μS byl stanoven bod zapálení pro kladnou polaritu na 1650 V, ale při záporné polaritě toto napětí dosahovalo pouze 1250 V. To je důsledkem odlišné tvorby streamerových kanálů při vzniku výboje, což je způsobeno různou mobilitou ionizovaných částic v závislosti na polaritě elektrod.

V druhé části byla sledována generace H_2O_2 v elektrolytu NaCl při vodivostech 200 a 1000 μS . Jelikož během experimentu byl pro každý roztok použit jiný výkon, tak bylo množství vygenerovaného H_2O_2 přepočítáno na jednotku dodávané energie. Při kladné polaritě bylo množství H_2O_2 v roztoku podstatně vyšší. Tedy v roztoku NaCl o vodivosti 200 μS byla zjištěna produkce H_2O_2 0,33 mg/kJ a v roztoku o vodivosti 1000 μS 0,51 mg/kJ.

Zatímco v roztoku elektrolytu docházelo k výrazné tvorbě H_2O_2 , v roztocích etanolu byla generace H_2O_2 nižší. Důvodem je fakt, že OH skupiny se spotřebovávají na další reakce. V roztoku 20 obj. % etanolu o vodivosti 200 μS docházelo k vůbec nejnižší generaci H_2O_2 , konkrétně 0,03 mg/kJ. Sledováno bylo rovněž pH před experimentem a po něm. Zjistili jsme, že vlivem probíhajícího výboje došlo ke snížení pH. Vodivost roztoku se naopak působením plazmatu zvyšovala důsledkem tvorby ionizovaných částic. Pouze u roztoku etanolu o 1000 μS došlo ke snížení vodivosti.

Pokračováním tohoto experimentu by mohla být diagnostika plazmatu v etanolu i jiných organických rozpouštědlech pomocí optické emisní spektroskopie a zapojení analýzy produktů výboje korpuskulárními metodami.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AOP – Advanced Oxidation Process

$c_{H_2O_2}$ – koncentrace peroxidu vodíku

c_{OH} – koncentrace hydroxylových radikálů

d – průměr

DC – stejnosměrné napětí

E – intenzita elektrického pole

G – vodivost

I – proud

$k_{H_2O_2}$ – rychlostní konstanta tvorby peroxidu vodíku

k_{OH} – rychlostní konstanta tvorby hydroxylových radikálů

OES – optická emisní spektroskopie

R – odpor

U – napětí

UV – ultrafialové

V-A – volt-ampérová

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SUN, B., X. ZHAO, Y. XIN a X. ZHU. *Large capacity hydrogen production by microwave discharge plasma in liquid fuels ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy. 2017, 42(38), 24047-24054. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.052. ISSN 03603199. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917332767>
- [2] DROBYSHEVSKII É. M., DUNAEV YU. A. a ROZOV S. I., *Spherical limiter discharge in an electrolyte*. Sov. Phys. Tech. Phys. (1973)
- [3] BRUGGEMAN, P. J., M. J. KUSHNER, B. R. LOCKE, et al. *Plasma-liquid interactions: a review and roadmap*. Plasma Sources Science and Technology [online]. 2016, 25(5), 60 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002. ISSN 1361-6595. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1088/0963-0252/25/5/053002/meta>
- [4] BRUGGEMAN, P. a Ch. LEYS. *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2009, 42(5), 053001-. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=053001?key=crossref.8fa1b687ac83d548a8f846742c94f2e7>
- [5] KOZÁKOVÁ, Z., F. KRČMA, M. VAŠÍČEK, L. HLAVATÁ a L. HLOCHOVÁ. *Generation of dc pin-hole discharges in liquids: comparison of discharge breakdown in diaphragm and capillary configuration*. The European Physical Journal D. 2015, 69(4). DOI: 10.1140/epjd/e2015-50331-6. ISSN 1434-6060. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2015-50331-6>
- [6] KRCMA, F., Z. STARA a J. PROCHAZKOVA. *Diaphragm discharge in liquids: Fundamentals and applications*. Journal of Physics: Conference Series. 2010, 207, 012010-. DOI: 10.1088/1742-6596/207/1/012010. ISSN 1742-6596. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/207/i=1/a=012010?key=crossref.d5e6bb4b54c9299be5809a8ee185f2fc>
- [7] KOLB, J. F., R. P. JOSHI, S. XIAO a K. H. SCHOENBACH. *Streamers in water and other dielectric liquids*. Journal of Physics D: Applied Physics[online]. 2008, 41(23), 234007- [cit. 2018-04-18]. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/234007. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=23/a=234007?key=crossref.0d5d6f61fcb51f4b1f134d3e189a5190>
- [8] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [9] STARÁ, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [10] SHARMA, A. K., B. R. LOCKE, P. ARCE a W. C. FINNEY. *A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for the Degradation of Phenol in Aqueous*

Solutions. Hazardous Waste and Hazardous Materials. 1993, 10(2), 209-219. DOI: 10.1089/hwm.1993.10.209. ISSN 0882-5696. Dostupné také z: <http://www.liebertonline.com/doi/abs/10.1089/hwm.1993.10.209>

[11] *Základy elektrotechniky* [online]. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <http://old.spsemoh.cz/vyuka/zae/el6.htm>

[12] AUBRECHT V., *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno

[13] SUN, B., M. SATO a J. S. CLEMENTS. *Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution*. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999, 32(15), 1908-1915. DOI: 10.1088/0022-3727/32/15/319. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/32/i=15/a=319?key=crossref.2ea716324c5dad8c5f79c0da47d7c313>

[14] *Plasma discharge in liquid: water treatment and application. Plasma discharge in liquid: water treatment and applications* [online]. Online-Ausg. Boca Raton: Taylor and Francis Book, 2012, s. 177 [cit. 2018-03-03]. ISBN 9781439866238. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=HglEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=liquid+water+discharge+plasma&ots=M4NpIJJWla&sig=P5XTutzyzbZgFq6pi7JkCN7t_vc&redir_esc=y#v=onepage&q=liquid%20water%20discharge%20plasma&f=true

[15] ANDREOZZI, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. *Catalysis Today*. 1999, 53(1), 51-59. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9. ISSN 09205861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>

[16] DUŠEK, L. *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*. *Chemické listy* [online]. 2010, 104, 9 [cit. 2018-03-04]. Dostupné z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf

[17] LUKEŠ, P. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge*: Ph.D. thesis. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001. 117 s. ISBN 80-902-7246-0.

[18] 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 Transactions on Industry Applications*. 1987, IA-23(2), 224-235. DOI: 10.1109/TIA.1987.4504897. ISSN 0093-9994. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4504897/>

[19] SINGH, R. Kamal, L. PHILIP a S. RAMANUJAM. *Rapid degradation, mineralization and detoxification of pharmaceutically active compounds in aqueous solution during pulsed corona discharge treatment*. *Water Research* [online]. 2017, 121(15), 20-36 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.006. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417303627>

- [20] WANG, Y., C. LI, J. SHI, X. WU a H. DING. *Measurement of electron density and electron temperature of a cascaded arc plasma using laser Thomson scattering compared to an optical emission spectroscopic approach*. Plasma Science and Technology. 2017, 19(11), 115403-. DOI: 10.1088/2058-6272/aa861d. ISSN 1009-0630. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1009-0630/19/i=11/a=115403?key=crossref.55af81ccda21bbf2baf5eab38c8898e>
- [21] BRČKA, J. *Plazmatické techniky*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1996. Edícia monografií. ISBN 80-227-0819-4.
- [22] ČERNOHORSKÝ, T. a P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-719-4114-X.
- [23] BAERDEMAEKER, F. D., M ŠIMEK a C. LEYS. *Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2007, 40(9), 2801-2809. DOI: 10.1088/0022-3727/40/9/021. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=9/a=021?key=crossref.bcbe18e5e46a97a15637eaadd895bfca>