

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra Fyziky

Studijní program: Fyzika plazmatu a termojaderné fúze



Studium plazmatu multidutinového
dielektrického bariérového výboje s
příměsí vodního aerosolu

Study of multi-hollow dielectric
barrier discharge plasma with water
aerosol admixture

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Jiří Fujera
Vedoucí práce: doc. RNDr. Tomáš Homola, Ph.D.
Rok: 2022



Katedra: fyziky

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: Bc. Jiří Fujera

Studijní program: Fyzika plazmatu a termojaderné fúze

Název práce: Studium plazmatu multidutinového dielektrického bariérového výboje s
(česky) příměsí vodního aerosolu

Název práce: Study of multi-hollow dielectric barrier discharge plasma with water
(anglicky) aerosol admixture

Pokyny pro vypracování:

1. Základní optická emisní spektroskopie (OES) MSDBD v suchém vzduchu.
2. Realizace experimentu s vodním aerosolem s definovanými parametry jako je koncentrace a velikost vodních částic.
3. Pokročilá optická emisní spektroskopie (OES) a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a vliv aerosolu a amplitudové modulace na produkty plazmatu.

Doporučená literatura:

- [1] T. Homola, R. Krumpolec, M. Zemánek, et al. "An Array of Micro-hollow Surface Dielectric Barrier Discharges for Large-Area Atmospheric-Pressure Surface Treatments", *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017, 37, 1149.
- [2] T. Homola, V. Prukner, P. Hoffer, M. Šimek, "Multi-hollow surface dielectric barrier discharge: an ozone generator with flexible performance and supreme efficiency", *Plasma Sources Sci. Technol.* 2020, 29, 095014.

Jméno a pracoviště vedoucího diplomové práce:

doc. RNDr. Tomáš Homola, PhD., Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i.

Datum zadání diplomové práce: 20.10.2021

Termín odevzdání diplomové práce: 02.05.2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
garant studijního programu

.....
vedoucí katedry

.....
děkan

V Praze dne 20.10.2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu. Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....

Bc. Jiří Fajera

Poděkování

Především bych chtěl zde poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Tomášovi Homolovi, Ph.D. za ochotné vedení mé diplomové práce, za věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích. Dále bych však chtěl poděkovat i celé řadě lidí, bez kterých by tato práce nebyla možná. Děkuji Ing. Václavu Pruknerovi Ph.D. a Ing. RNDr. Milanu Šimkovi, Ph.D. z Oddělení impulsních plazmových systémů ÚFP za poskytnutí laboratoře a za pomoc s organizací experimentů, Ing. Vítu Jiráskovi, Ph.D. za pomoc s infračervenou spektroskopií a kolorimetrií a Ing. Jakubu Ondráčkovi, Ph.D. z Ústavu chemických procesů za poskytnutí aerosolovače a spektrometru.

Bc. Jiří Fujera

Název práce:

**Studium plazmatu multidutinového dielektrického bariérového výboje s
příměsí vodního aerosolu**

Autor: Bc. Jiří Fujera

Studijní program: Fyzika plazmatu a termojaderné fúze

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Tomáš Homola, Ph.D.

Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i.

Abstrakt: Generování plazmatu v plynu s příměsí aerosolu je zajímavou možností, jak vyrábět plazmatem aktivovanou vodu (PAV), jelikož mají vodní částice v aerosolu výhodný poměr plocha-objem, který umožňuje efektivní rozpuštění produktů plazmové syntézy ve vodě. V této práci jsme do výbojky multidutinového povrchového dielektrického bariérového výboje posílali dusík a syntetický vzduch smíchaný s vodním aerosolem, přičemž výkony generovaného plazmatu byly v intervalu 1 – 5 W. V kondenzovaném aerosolu se nám podařilo dosáhnout výtěžnosti amoniakové syntézy 8 mg/kWh, což je sice srovnatelné s jinými nekatalytickými metodami, ale oproti plazmové katalýze (30 g/kWh) nebo Haberově-Boschově syntéze (120 – 500 g/kWh) jde o zanedbatelná čísla. Díky vysokému obsahu NO_x, NH₃ a nízké koncentraci H₂O₂ by však mohla naše PAV sloužit jako rostlinné hnojivo.

Klíčová slova: multidutinový povrchový DBD, vodní aerosol, plazmatem aktivovaná voda

Title:

Study of multi-hollow dielectric barrier discharge plasma with water aerosol admixture

Author: Bc. Jiří Fujera

Abstract: Generating discharge plasma in gas with aerosol admixture is an interesting option to produce plasma activated water (PAW), since water particles in aerosol have high surface-to-volume ratio, which allows efficient dissolution of products from plasma synthesis in water. In this work, we employed multi-hollow surface DBD, which we fed nitrogen and synthetic air mixed with atomized water. There plasma was generated with input power of 1 – 5 W. Plasma-activated water, which was collected by condensation, contained ammonia generated with production yield 8 mg/kWh, which is comparable to other non-catalytic methods. However, it is still significantly lower in comparison to plasma catalysis (30 g/kWh) or industrial Haber-Bosch synthesis (120 – 500 g/kWh). Our PAW could find use as plant fertilizer, since it contains considerable amount of NO_x, NH₃ and only small amount of H₂O₂.

Key words: multi-hollow surface DBD, water aerosol, plasma-activated water

Obsah

Úvod	1
1 Plazma	3
1.1 Studené plazma	3
1.1.1 Elektrony a srážková ionizace	4
1.1.2 Fotony a fotoionizace	7
1.1.3 Ionty	9
1.1.4 Excitované molekuly	11
1.1.5 Radikály	13
1.2 Elektrické výboje	13
1.2.1 Townsendův výboj	13
1.2.2 Streamer	17
1.3 Dielektrické výboje	18
1.3.1 Historický vývoj	18
1.3.2 Charakteristické vlastnosti	20
1.3.3 Homogenní DBD	21
1.3.4 Technické dělení DBD výbojek	22
2 Plazmová chemie	25
2.1 Reakce v suchém vzduchu	25
2.2 Reakce vzdušného plazmatu se vzdušnou vlhkostí	28
2.2.1 Vlhký vzduch	28
2.2.2 Plazmatem aktivovaná voda	29
2.3 Plazmatické zemědělství	30
2.3.1 Dusíkatá hnojiva	30
2.3.2 Haberův-Boschův proces	31
2.3.3 Elektrokatalytická syntéza amoniaku	32
2.3.4 Plazmová katalýza	33
3 Experiment	37
3.1 Dielektrické výboje ve vodním aerosolu	37
3.1.1 Experimentální uspořádání	38
3.1.2 Lissajousovy obrazce a výpočet výkonů	42
3.1.3 Stabilita hoření výboje s aerosolem	44
3.1.4 Vlastnosti aerosolu	49
3.1.5 Infračervená spektroskopie	52
3.1.6 Složení plazmatem aktivované vody	57

Závěr	61
Literatura	63
Přílohy	75
A Příloha	75

Úvod

V učebnicích astronomie se často dočteme, že se z plazmatu skládá přes 99 % zářivé hmoty vesmíru. Na první pohled se tedy může zdát překvapivé, že se plazma na Zemi ve větší míře přirozeně nevyskytuje. Pro běžného člověka může být plazma dokonce něčím cizím a nezvyklým. Uvědomuje si, že se z něj skládá třeba Slunce a jiné hvězdy, které jsou ale příliš daleko, aby se jimi musel ve svém běžném životě výrazněji zabývat. Možná ví, že na Zemi se plazma vyskytuje například v podobě blesků, ale těm se naopak snaží spíše vyhýbat. Může tedy dojít k nesprávnému závěru, že plazma je něco nepotřebného, případně přímo nebezpečného. Nepopiratelným faktem však zůstává, že v posledních desetiletích se množina potenciálních a reálných aplikací plazmatu stále rozrůstá. Plazma tak má na naše životy stále větší vliv a má šanci do budoucna, třeba v případě úspěšné komerční termonukleární fúze, fundamentálně změnit život na této planetě. Nemusíme však stavět velká magnetická nebo laserová zařízení na generování termonukleárního plazmatu, abychom našli plazma, pro které bychom měli každodenní užitek.

Tímto už dnes užitečným plazmatem je takzvané studené plazma a jeho použitelnost pociťujeme každý den. Například sledujeme-li přílety a odlety letadel na starším displeji v letištním terminálu, může jít stále o displej plazmový, pokud pijeme kohoutkovou vodu, mohla být očištěna v plazmatu syntetizovaným ozónem, nanostruktury moderních procesorů, které umožňují jejich gigaherzové rychlosti, byly takřka určitě vyleptány plazmatem a výčet dnes dostupných plazmových technologií by mohl jít dál. Pro plazmové aplikace je však zajímavé nejenom to, že mají potenciál nahradit a mnohdy už nahradily některé staré průmyslové procesy, ale zároveň vznikají aplikace, které dosud neměly žádnou neplazmovou analogii. Povrchová úprava plazmatem z dielektrických výbojů je v posledních desetiletích intenzivně zkoumanou aplikací, kdy se kontaktem s plazmatem povrchy dezinfikují, zarovnávají, očišťují od nánosů, mění se jejich chemické složení nebo se jen zvyšuje jejich povrchová energie pro zvýšení přilnavosti. V plazmatu iniciované chemické reakce zase mohou chemickému průmyslu pomoci v přerodu na dnes preferovanou decentralizovanou a ekologickou výrobu schopnou využívat energii z obnovitelných zdrojů.

Jednou z životně nejdůležitějších oblastí lidského života, kde by plazma mohlo výrazně pomoci, je zemědělství, tedy produkce a zpracování potravin. Přejít z lovu a sběru na zemědělskou výrobu v období neolitické revoluce byl jedním z nejdůležitějších a možná i tím nejdůležitějším momentem v dějinách lidstva, který znamenal počátek civilizace, jak jí známe dnes. Důležitost zachování všech znalostí o výrobě potravy napříč historií podtrhuje příběh z dob Punských válek. Říká se, že jedna z mála věcí, kterou Římané zachránili z Kartága, než město vypálili a srovnali se

zemí, bylo 28 Magových knih, které obsahovaly tehdejší nahromaděné znalosti o agronomii. Avšak i přes 12 tisíciletí neustálého pokroku v této oblasti je stále co zlepšovat a pro další pokračování lidské civilizace bude muset zemědělství v tomto století vyřešit následující problémy: 1) Jak uspokojivě uživit 11 miliard lidí, což je maximum světové populace předpokládané Spojenými národy [1]. 2) Jak snížit emise skleníkových plynů ve shodě s klimatickými potřebami. 3) Jak se vypořádat se stále markantnějším nedostatkem pitné vody a úrodné půdy, bez narušení předchozích dvou bodů.

Způsobů, jak výše zmíněné problémy vyřešit, je více s různými úrovněmi realizovatelnosti a společenské kontroverze: zahrnutí zemědělství do 4. průmyslové revoluce (kybernetizace, umělá inteligence a další), biotechnologie (geneticky upravené potraviny), použití precizního zemědělství (druh a čas setby uzpůsobený půdním podmínkám) nebo v laboratoři produkované umělé maso. Zároveň se však vedle zmiňovaných technologií vynořilo použití i takzvaného plazmatického zemědělství (*plasma agriculture* nebo taktéž *plasma-assisted agriculture*) [2], tedy využití studeného plazmatu v různých sektorech výroby, zpracování a uskladňování potravin.

V rámci této diplomové práce se zmíníme o jedné podoblasti plazmatického zemědělství a to o výrobě amoniaku pro dusíkatá hnojiva skrze plazmovou katalýzu. Nejdříve však v teoretické části vysvětlíme jednotlivé komponenty studeného plazmatu, jejich vznik (případně zánik) a funkci v plazmatu. Dále se přesuneme k jednomu ze způsobů generování plazmatu, k elektrickým výbojům, kde zmíníme Townsendův a streamerový mechanismus průrazu. Z elektrických výbojů vyčleníme dielektrické výboje, které nejčastěji slouží jako zdroj studeného plazmatu, kde zmíníme jejich historický vývoj a fyzikální a technické charakteristiky. V kapitole věnované plazmové chemii shrneme nejdůležitější chemické reakce, ke kterým může v suchém i vlhkém atmosférickém plazmatu docházet. Teoretickou část ukončíme popisem existujících a potenciálních postupů ve výrobě amoniaku (Haberův-Boschův proces, elektrokatalýzu a plasmovou katalýzu). V části experimentální zavedeme přes aerosolovač do plazmatu v MSDBD výbojce kapičky vody a budeme sledovat jejich vliv na fyzikální a chemické chování plazmatu. Zároveň budeme kondenzací sbírat aerosol prošlý plazmatem (plazmatem aktivovanou vodou) a provedeme jeho chemickou analýzu.

Kapitola 1

Plazma

Plazma se nejčastěji definuje jako **kvazineutrální** systém pohyblivých nabitých a neutrálních částic, který vykazuje **kolektivní** chování. [3]. Plazma vzniká dodáním dostatečné energie neutrálnímu nebo slabě ionizovanému plynu tak, aby došlo k dostatečnému počtu ionizací (vzniku iontů a volných elektronů) a se systém začal vzájemnou interakcí volných nábojů chovat kolektivně (jak vyžaduje definice). Toho můžeme docílit dodáním tepla, adiabatickou kompresí, elektromagnetickým polem atd. Teplo můžeme do systému dodat například skrze exotermické reakce nebo vnějším termostatem. Elektromagnetickým zářením můžeme do systému dodávat energii skrze rezonanční frekvenci prostředí (např.: rotační excitace vody v mikrovlnných troubách nebo elektronové či iontové cyklotronové rezonanční frekvenci v tokamacích). Abychom však vygenerovali studené plazma, tedy plazma se studenými těžkými částicemi (neutrály a ionty), potřebujeme energii dodávat přednostně elektronům a co nejméně ohřívat zbylé částice. Tohoto lze dosáhnout urychlováním nabitých částic elektrickými poli, kde přednostně urychlujeme právě elektrony díky jejich vysoké mobilitě.

1.1 Studené plazma

Chemicky aktivní plazma je vysoce reaktivní systém, který sestává z celé řady různých částic. Nachází se v něm volné nabitě částice (elektrony, kladné i záporné ionty), excitované molekuly (vibračně, rotačně a elektronově), excitované atomy (elektronově), radikály a fotony (především od infračervených po ultrafialové). V následujících několika stránkách si postupně rozebereme úlohu jednotlivých součástí jak v plazmatu vznikají a případně i jak zanikají, přičemž se zaměříme na studené plazma vytvořené v elektrických výbojích za řádově atmosferického tlaku a v popisu budeme upřednostňovat procesy v něm dominantní.

1.1.1 Elektrony a srážková ionizace

Elektrony jsou pravděpodobně tou nejdůležitější součástí studeného plazmatu, protože na jejich vlastnostech závisí všechny další fyzikální a chemické procesy v plazmatu. Elektrony energii získanou od elektrického pole distribuují mezi zbylé komponenty systému (tvoří ionty a excitované částice, disociují molekuly), čímž dochází ke tvorbě a chemické aktivaci plazmatu. Změnou elektronové hustoty, teploty a tvaru distribuční funkce energií lze poté do jisté míry i ovládat následné plazma-chemické procesy. V následujících odstavcích se tedy pokusíme shrnout procesy vzniku volných elektronů a jejich úlohu v plazmové chemii, přičemž budeme hovořit o plazmatu vzniklém z elektrického výboje.

Přestože málokterý plynný systém můžeme označit za plazma, existuje v každém plynu jisté množství volných elektronů a iontů, které pochází například z fotoionizací od kosmického záření nebo pozemské radiace. Aplikací elektrického pole na systém dojde k urychlování těchto volných nabitých částic, a tedy zisku kinetické energie. Urychlené elektrony se následně pružně a nepružně sráží s ostatními částicemi, čímž jim tuto energii postupně předávají.

Při pružných srážkách, tedy takových, kde platí zachování celkové kinetické energie a dochází pouze k její redistribuci mezi obě sražené částice, předávají elektrony ostatním částicím pouze velmi malé množství energie. Pro střední energii ΔE předanou v pružné srážce částic s hmotnostmi m a M totiž platí vztah:

$$\Delta E = E \frac{2mM}{(m+M)^2}, \quad (1.1)$$

který lze odvodit ze zákona zachování hybnosti a energie a integrací přes možné úhly rozptylu. Pokud označíme m jako hmotnost elektronu a M jako hmotnost těžké částice (atom, molekula), přičemž víme, že těžké částice jsou alespoň o tři až čtyři řády těžší než elektrony (tedy $m/M \approx 10^{-3} - 10^{-4}$), zredukuje se vztah (1.1) na $\Delta E/E \doteq 2m/M \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, čímž jsme dokázali, že střední předaná energie ΔE v pružné srážce elektronu s těžkou částicí je zanedbatelný zlomek celkové energie elektronu E .

Podstatným procesem pro přenos energie od elektronů ke zbylým částicím systému tedy musí být srážky nepružné, kdy nedochází k zachování kinetické energie, nýbrž k jeho přeměně na energii vnitřní, a to buď vybuzením nějakého vnitřního stupně volnosti (excitací), nebo ionizací. Jelikož se excitacím budeme do hloubky věnovat v sekci věnované molekulám a radikálům, tak je nyní přeskočíme a zaměříme se na ionizace.



Přímá ionizace nepružnou srážkou elektronu s neutrální částicí nebo iontem (1.2) je důležitým procesem množení elektronů a iontů v systému a jeho přerodu z neutrálního plynu s omezeným množstvím volných nabitých částic na plnohodnotné plazma, kde mají elektrony a ionty podstatný vliv na chování systému (viz definice plazmatu).

První rozsáhlejší model přímé srážkové ionizace navrhl Sir J. J. Thomson v roce [4], který tuto ionizaci popsal jako (Coulombovský) rozptyl volného elektronu na v atomu vázaném elektronu, který je v klidu. K ionizaci elektronu pak dojde, je-li ve srážce (Coulombovská srážka je pružná) předaná energie ze vztahu (1.1) větší, než je vazebná (ionizační) energie E_i daného elektronu a volný elektron tedy musí mít kinetickou energii alespoň rovnou E_i . Správně kinematicky bychom měli hovořit o kinetické energii relativního pohybu elektronu vůči atomu v těžiškové soustavě, ale pro zjednodušení můžeme říci, že se atom ve srovnání s elektronem takřka nehýbe a pohyb v těžiškové soustavě tak splývá s pohybem v soustavě laboratorní.

Účinný průřez σ reakce, zjednodušeně pravděpodobnost ionizace, je však v těsném okolí E_i velmi malá a maxima dosahuje až nad dvojnásobkem E_i . Hlubším studiem závislosti účinného průřezu ionizace na energii volného elektronu se určily empirické vztahy pro tento proces. Bethe [5], Rudge a Schwartz [6] navrhli jednoduchý vztah pro účinný průřez ionizace (ze základního stavu):

$$\sigma(E) = A \frac{\ln(E/E_i)}{EE_i}, \quad (1.3)$$

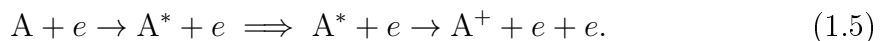
kde A má být konstantou pro danou reakci nezávislá na energii E . Na Obrázku 1.1 jsou experimentální data účinného průřezu pro druhou ionizaci hélia (tedy přechod He II na He III s ionizační energií $E_i \doteq 54,4$ eV) proložena vztahem (1.3). Pro úplnost ještě zmiňme, že stupeň ionizace se značí buď číslem a znaménkem plus (+), tedy například dvakrát ionizované lithium jako Li^{2+} , nebo římskou číslicí o jednu větší (číslovka I totiž značí neutrální částici) než předchozí systém, tedy Li III.

Přesnějším měřením se však ukázalo, že pro nižší energie (hlavně v okolí maxima σ) konstanta A na energii závisí a Lotz [7] tedy navrhl úpravu vztahu (1.3), který by tento problém vyřešil:

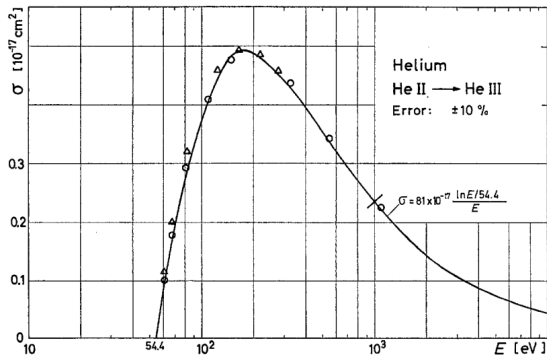
$$\sigma(E) = A \frac{\ln(E/E_i)}{EE_i} (1 - B \exp(-C(E/E_i - 1))), \quad (1.4)$$

kde A , B a C už jsou na energii nezávislé konstanty. Je vidět, že tento vztah je skutečně opravou průběhu pouze pro nízké energie, protože pro vysoké E se exponenciála blíží nule ($\exp(E/E_i - 1) \rightarrow 0$) a opravený vztah přechází zpět na původní jednodušší Betheho verzi (1.3). Ať je však použit kterýkoliv z těchto dvou nebo případně jiných vztahů, má ve všech případech průběh účinného průřezu tvar kopce s rychlým nárůstem na levé straně do maxima a pak pomalým $\ln(x)/x$ poklesem na straně pravé (viz Obr. 1.1). Jako příklady experimentálního naměření tohoto tvaru můžeme vedle již zmíněného hélia II [6, 7] uvést i vodík I a neon I [7], hořčík II a argon VIII [8], galium I a hliník I [9], beryllium I a bor I [10] a seznam by jistě mohl pokračovat.

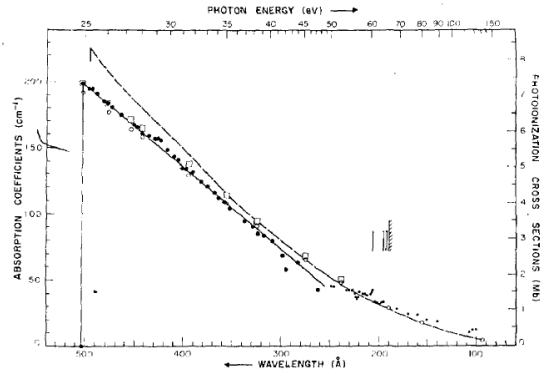
Přímá ionizace vysoce energetickým elektronem, kterou jsme tu popisovali doposud, však není jediný způsob, jak dosáhnout uvolnění vázaného elektronu. Dalším způsobem je dodat vázanému elektronu ionizační energii sérií dvou nebo více srážek volného elektronu s neutrální částicí, které nejprve excitují elektrony v obalu a teprve potom je ionizují:



Jelikož dodáváme energii vázaným elektronům postupně, nazýváme tento jev **postupnou ionizací** (*stepwise ionization*) a v systémech s vysokou hustotou elektronů a nízkými energiemi ($k_B T_e \ll E_i$) se stává dominantní metodou ionizace. Při dostatečně velkém množství excitačních srážek (levá část rovnice 1.5) dokonce není pro dokončení ionizace třeba srážky s dalším elektronem (pravá část rovnice 1.5). Je-li totiž v neutrální částici excitováno větší množství elektronů a jejich excitační energie E_{exc}^j v sumě dají více, než je ionizační energie jednoho z elektronů (tedy $\sum_j E_{exc}^j > E_i$), hovoříme o superexcitovaném stavu, ve kterém, po náhodné koncentraci energie na jeden elektron, dojde k jeho uvolnění.



Obrázek 1.1: Závislost účinného průřezu σ přímé ionizace helia na energii volného elektronu E . Převzato z [7].



Obrázek 1.2: Závislost účinného průřezu σ fotoionizace helia na energii/vlnové délce fotonu. Převzato z [13].

Přímou a postupnou srážkovou ionizací energetickými elektrony dochází k množení iontů a volných elektronů v systému. Tyto procesy však vyžadují, aby na počátku stál jeden nebo více již uvolněných elektronů. V sekci věnované elektrickým výbojům popíšeme způsoby, jak z pevné látky katody emitovat elektrony. Jako zdroj prvotních elektronů pro srážkové ionizace slouží nejčastěji proces jiný: průchod ionizujícího záření atmosférou. Přestože nás magnetické pole Země, ozonová vrstva a hustota nižších vrstev atmosféry chrání před většinou účinků kosmického záření, tak část tohoto záření má i u povrchu stále energii na ionizaci atmosférických plynů. Přesné množství iont-elektronových párů se liší podle zeměpisné šířky, nadmořské výšky a slunečním cyklu, ale řádově se u hladiny moře tvoří v centimetru krychlovém vzduchu dva páry za sekundu ($q \approx 2 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) [11]. K tomu je však třeba ještě přičíst významnější zdroj ionizujícího záření a to zemský povrch, jehož radioaktivní prvky (hlavně Radon) svou α a β přeměnou dosahují míry ionizace vzduchu $q = 2 - 8 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ [12], kde přesná hodnota opět záleží na podmínkách (obsah radioaktivních prvků) v dané oblasti. Dohromady se tedy v každém centimetru krychlovém vzduchu tvoří něco pod deset volných elektronů každou sekundu. Z těchto ionizací uvolněné elektrony pak můžeme urychlovat v elektrickém poli a následnou srážkovou ionizací množit.

1.1.2 Fotony a fotoionizace

Stejně jako elektrony dokáží při dostatečných energiích srážkou ionizovat atomy, lze stejného efektu dosáhnout i fotonem o alespoň ionizační energii ($h\nu > E_i^k$). Tento proces nazýváme **fotoionizací** a její schématický zápis (1.2) se od srážkové ionizace elektronem (1.2) liší akorát tím, že je zde dodavatel energie pro ionizaci foton $h\nu$:



Navzdory této schématické podobnosti se tyto dva procesy fyzikálně liší alespoň třemi podstatnými vlastnostmi:

1. **Průběh účinného průřezu na energii fotonu.** Pro některé látky (především u atomárních vzácných plynů) účinný průřez prudce roste od krajní (ionizační) energie do maxima a pak pozvolně klesá. Pravděpodobně nejlépe je tento efekt pozorovatelný na účinném průřezu pro ionizaci hélia (Obr. 1.2) [13], kde je zřetelně vidět rozdíl průběhu oproti srážkové ionizaci elektronem (Obr. 1.2). Helium je však poměrně krajní případ se svým takřka skokovým nárůstem σ na ionizační energii, protože tři další vzácné plyny (neon, argon a krypton) mají svá maxima účinných průřezů od ionizační energie vzdálenější (přibližně o 2 – 10 eV) [14], ale pořád nejde o násobky ionizační energie jako v případě srážkové ionizace.
2. **Hladiny, ze kterých jsou elektrony uvolňovány.** Při fotoionizaci má foton tendenci uvolnit elektron z hladiny, jejíž ionizační energie odpovídá energii daného fotonu a při vyšších energiích budou tedy uvolňovat elektrony z hlubších a tedy silněji vázaných slupek. Naopak při srážkové ionizaci elektrony se ionizuje především valenční slupka atomu. Je však třeba zmínit, že při vyšších energiích a pro atomy se slabě obsazenou valenční vrstvou, je běžná i srážková ionizace nižších slupek [15].
3. **Množství elektronů, které dokáže každý proces uvolnit.** Srážkovou ionizací lze vyrazit více elektronů z obalu najednou, ale při fotoionizaci uvolňuje každý foton jen jeden elektron. Samozřejmě pokud je fotoionizací uvolněn elektron z nižší slupky, tak při deexcitaci a opětovném zaplnění této vakance může být uvolněna dostatečná energie pro ionizaci slabě vázaných elektronů z vyšších slupek. V konečném důsledku bychom tedy mohli říci, že absorpcí jednoho fotonu dojde k uvolnění více než jednoho elektronu. Zde je třeba však rozlišit proces fotoionizace (uvolnění jednoho elektronu) a následné autoionizace (uvolnění dodatečných elektronů při deexcitaci).

Jako dodatek k ionizujícímu záření z kosmu a zemské radioaktivity je třeba zmínit, že fotoionizace z primárního a sekundárního gamma záření taktéž přispívá ke vzniku volných nabitých částic v atmosférickém vzduchu, které jsou urychlovány v elektrických výbojích. Navíc je-li při iniciaci výboje třeba většího množství těchto elektronů, lze dodatečnou fotoionizací přes externí zdroj UV-záření prostor ještě více předionizovat.

Vedle externích zdrojů fotonů a jejich příspěvku pro vznik výbojového plazmatu však dochází různými procesy k vyzařování celé řady energetických fotonů taktéž v průběhu existence plazmatu. Tvar frekvenčního spektra těchto vyzařovaných fotonů se liší podle procesu a parametrů daného procesu (teplota, hustota, chemické složení atd) při kterém vznikají, takže je lze použít a používají se k diagnostice prostředí. Takovýmto diagnostickým metodám se říká spektroskopické, přičemž sledujeme-li světlo vyzařované (emitované), hovoříme o spektroskopii emisní, a pokud naopak sledujeme, které frekvence se v prostředí pohlcují (absorbují), hovoříme o spektroskopii absorpční.

Půjdeme-li od emise fotonů s nejnižší po nejvyšší energií, dostáváme po řadě procesy rotační, vibrační a elektronové. Rotačně a vibračně excitované molekuly vyzařují fotony s energiemi v intervalu $10^{-5} - 10^{-1}$ eV, takže jde o oblasti mikrovlnného a infračerveného záření až ke spodní hranici viditelného světla. O poznání energetičtější jsou fotony ze zářivé deexcitace, tedy vzniklé přechodem elektronu mezi dvěma vázanými stavy v atomu. Deexcitační záření má energie řádově 1 – 10 eV s diskretním spektrem, které je rozšířeno teplotním pohybem atomu (Dopplerovo rozšíření) a interakcí se sousedními atomy (tlakové rozšíření) do tvaru Voigtova profilu [16].



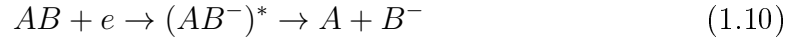
Řádově podobnými energiemi disponuje i záření rekombinační, které pochází z radiálních záchytů volných elektronů atomy (1.7), kde se vyzářená energie rovná kinetické energii zachyceného elektronu a ionizační energii vzniklé částice, přičemž schématicky jde o proces opačný k fotoionizaci (1.6). Zářivá rekombinace má však poměrně malý účinný průřez a její příspěvek je ve srovnání s tříčásticovou rekombinací (1.12), kterou zmíníme později, nezanedbatelný jen v řídkých plazmatech, přičemž výbojové atmosférické plazma, jež je centrem našeho zájmu, rozhodně řídké není.

Abychom dokončili náš výčet zářivých procesů v plazmatu, měli bychom zmínit i brzdné záření (*Bremsstrahlung*), které je emitováno při změně velikosti rychlosti nabitých částic. Zároveň je však třeba zdůraznit, že ve studeném plazmatu dominuje záření z rekombinací a deexcitací, takže zde brzdné záření zmiňujeme jen pro úplnost. Složením a teplotou plazmatu jsme schopni do jisté míry ovlivňovat vlnové délky a intenzitu z plazmatu vyzařovaných fotonů, což je užitečná vlastnost, která se využívá například v excimerových lampách, o kterých se zmíníme později u dielektrických výbojů.

Stejně tak jako plazma září, tak částečně fotony i zpětně absorbuje. Tyto reabsorbované fotony mohou v plazmatu plnit různé úlohy, které závisí na jejich energii. Mají-li energie v okolí 10 eV, tedy přibližně jako urychlené elektrony z horního limitu energetického rozdělení, což znamená vlnovou délku krátkého ultrafialového záření (120 nm), mohou tyto fotony, stejně jako elektrony, způsobovat ionizace (již zmíněná fotoionizace) nebo disociace molekul plynů (fotodisociace) a vytvářet radikály.

1.1.3 Ionty

Další součástí každého plazmatu jsou ionty, tedy atomy nebo molekuly s nenulovým celkovým nábojem (mají nerovný počet protonů a elektronů). V předchozích dvou sekcích věnovaných elektronům a fotonům jsme popsali metody odtržení elektronů od atomu a tedy vznik kladných iontů (kationtů). Nábojová nerovnováha v atomu nebo molekule však existuje i opačná. Má-li atom/molekula přebytek elektronů, pak hovoříme o záporných iontech (aniontech). Takovýto záporný iont vzniká například nerovnoměrným přerozdělením elektronů při disociaci neutrální molekuly (1.8), čímž nezbytně vzniká i kladný iont nebo vzniká záchytem elektronu na neutrálním atomu/molekule (1.9), který v případě molekuly může být následován disociací (1.10) z excitovaného stavu:



Běžně je v neutrálním plynu stejné množství elektronů a kladných iontů (viz ionizující záření), ale v silně elektronegativních plynech (např.: O_2 , Cl_2) může docházet k záchytu elektronů na molekulách a vzniku záporných iontů. Narušení neutrality zachycením elektronu a výsledné elektrostatická repulze aniontu a volných elektronů většinou zabrání záchytu dalších elektronů a vzniku aniontů vyššího řádu. U kladných iontů je situace podobná, jelikož ionizační energie prudce stoupá s každým dalším uvolněným elektronem (například pro kyslík: 13,6 eV, 35,1 eV, 54,9 eV, 77,4 eV...), tak ve studeném plazmatu dominují jen jednou ionizované ionty. Tento velmi malý stupeň ionizace ($Z = 1$) pro kladné i záporné ionty znamená, že tyto těžké částice mají ve srovnání s elektrony nevýhodný poměr celkového náboje a hmotnosti ($Ze/M_i \ll e/m_e$) a jsou v elektrickém poli jen velmi málo urychlovány. Slabé urychlování obou typů iontů v kombinaci s vysokou srážkovostí prostředí vede k tomu, že ionty mají energetické rozdělení velmi blízké Maxwellovu, s teplotou srovnatelnou s okolním neutrálním plynem ($T_i \approx T_g$), a proto můžeme ve výbojích hovořit o studeném plazmatu.

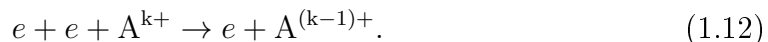
Ionty taktéž málo přispívají k další ionizaci systému, což je způsobeno především jejich zmíněnou nízkou teplotou. Ale i v systémech, kde těžké částice disponují více než dostatečnou energií, jsou málokdy iniciátory ionizací, protože tuto energii nedokáží efektivně předat elektronům v obalu. Důvod znovu leží v jejich vysoké hmotnosti, která zaručuje vysoké kinetické energie i při nižších rychlostech (z klasické fyziky $E = \frac{1}{2}mv^2$). Při takto pomalém pohybu potom nedokáže těžká částice předat elektronu v obalu svou energii a celý proces je tak v podstatě adiabatický. Tuto adiabaticitu lze vysvětlit přes frekvence dvou jevů: interakce iontu s elektronem (ω_{int}) a předání ionizační energie (ω_{pen}). První jev ($\omega_{int} = \frac{v}{\Delta r}$) musí být úměrný relativní rychlosti obou částic v , která je nízká, a velikosti interakční oblasti Δr . Minimální frekvenci druhého jevu ($\omega_{pen} = \frac{\Delta E}{\hbar}$) lze určit z principu neurčitosti předané energie (ΔE) a času. Jejich podílem dostáváme takzvaný Masseyho adiabatický parametr ξ_{efe} [17]:

$$\xi_{efe} = \frac{\omega_{pen}}{\omega_{int}} = \frac{\Delta r \Delta E}{\hbar v} \quad (1.11)$$

Hodnota tohoto parametru určuje adiabatičnost procesu, přičemž při předávání energie srážkou s iontem platí $\xi_{efe} \gg 1$, takže pravděpodobnost procesu je malá nebo se přímo blíží nule ($P \approx \exp(-\xi_{efe}) \rightarrow 0$). Pro snížení adiabatického parametru (1.11) a navýšení pravděpodobnosti ionizace je třeba navýšit rychlost v , tedy energii dopadajícího iontu, jelikož je to jediná proměnná, kterou lze ve větší míře měnit. Abychom se však dostali k hodnotě $\xi_{efe} = 1$, museli bychom mít v systému ionty na energii alespoň o tři řády vyšší, než je ionizační potenciál (tedy na energii nad 10 keV) a takovéto částice se ve studeném plazmatu nevyskytují (viz teplota iontů $T_i \approx T_g$). Ze tří zmíněných procesů ionizace (fotoionizace, srážková ionizace elektronem nebo těžkou částicí) tedy urychlené elektrony zůstaly jako dominantní zdroje ionizací ve studeném plazmatu.

Ionty ve studeném plazmatu nepřispívají k ionizacím, ale naopak plní důležitou úlohu v plazmové chemii, kde přispívají svou případnou vysokou vnitřní energií k plazma-chemické kinetice, čehož se využívá při plazmovém leptání. Další důležitou vlastností iontů je jejich chování při ionto-molekulárních reakcích. Srážka iontu s neutrální molekulou má díky dalekodosařové přitažlivé interakci iontu a iontem indukovaného dipólu molekuly o několik řádů vyšší účinný průřez, než srážka dvou neutrálních molekul [18]. Zároveň jsou ionto-molekulární reakce často exotermické bez aktivační energie, takže takřka každá srážka vede k reakci [18]. Této vlastnosti se využívá v iontové katalýze (například syntéza vodíku, rozklad výfukových plynů nebo stabilizace hoření).

Kladné ionty zanikají rekombinací, tedy záchytem dostatečného počtu elektronů a přechodem zpět na neutrální částici. Zářivou rekombinací (1.7) jsme již zmínili v sekci o fotonu, ale v hustých systémech je mnohem důležitějším jevem tříčásticová rekombinace:



Elektron-iontová (tříčásticová) rekombinace je silně exotermický proces (uvolňuje se vazebná energie a kinetická energie zachyceného elektronu). Tuto přebytečnou energii na sebe, na rozdíl od zářivé rekombinace, přenáší třetí částice, kterou je jeden nebo více dalších volných elektronů, jež jsou tímto procesem urychleny. Atomy nebo molekuly nejsou dobrými partnery do této reakce, jelikož na sebe nedokáží dostatečně rychle energii z rekombinace převzít.

Elektron pro neutralizaci iontu A nemusí být nezbytně volný, ale může pocházet od jiného atomu B, je-li jeho ionizační energie stejná nebo menší ($E_i^B \leq E_i^A$). V takovémto případě může dojít k takzvané nábojové výměně:

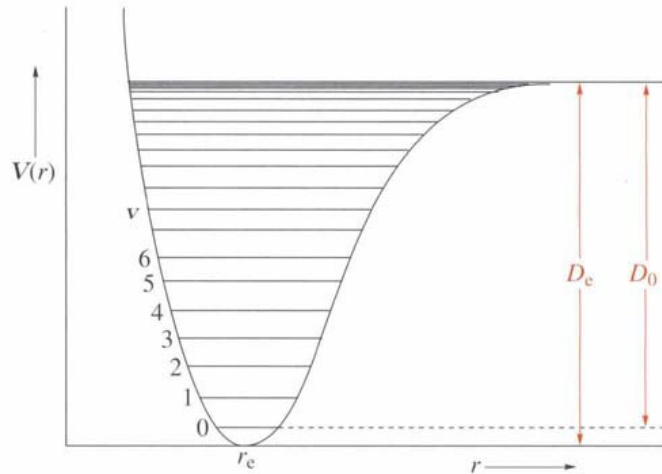


kdy se předáním elektronu kationt A neutralizuje, zatímco atom B se ionizuje. Podmínka $E_i^B \leq E_i^A$ není nutná, pouze zajišťuje exotermičnost a tedy vyšší pravděpodobnost výměny. Endotermická nábojová výměna však taktéž existuje, jen je třeba dorovnat energeticky nevýhodný rozdíl ionizačních energií obou částic skrze kinetickou energii jejich vzájemného pohybu.

Záporný iont se neutralizuje ztrátou přebývajícího elektronu, přičemž pro schématický zápis těchto procesů stačí jednoduše obrátit směr šipek v reakcích (1.8 – 1.10) a (1.12)

1.1.4 Excitované molekuly

V plazmatu se vedle elektronů, iontů a fotonů mohou vyskytovat, a ve studeném plazmatu se vyskytují, excitované stavy molekul a atomů, kde rozlišujeme tři základní typy: elektronoví, vibrační a rotační. U molekul se vyskytují všechny tři typy excitace, přičemž samostatné atomy mohou být excitovány pouze elektronově, jelikož je vibrace důsledkem vazebných sil v molekule a rotace jednoho atomu není možná.



Obrázek 1.3: Potenciální energie molekulární vibrace jako anharmonického oscilátoru. Převzato z [20].

- K elektronové excitaci dochází podobnými procesy jako při ionizaci a to předáním energie mezi volnou částicí a vázaným elektronem. Není-li energie dostatečná pro uvolnění elektronu z atomu, dojde pouze k jeho přeskoku ze základní na vyšší energetickou hladinu. Tyto hladiny jsou kvantovány, takže jde o přeskoky s diskrétními energiemi. Jelikož je elektronově vzbuzený stav pro elektron energeticky nevýhodný, buď se samovolně nebo stimulován další srážkou přesune zpět do základního stavu. Samovolná deexcitace může být buď rychlý proces (10^{-8} s), nebo pomalý (i 10^{-1} s), pokud jde například o zakázaný přechod (tripletní do singletního - vyžaduje změnu spinu, která je zakázána) nebo jde o elektron ve vysokém Rydbergově stavu, který je excitován do tak vysoké energetické hladiny, že je od jádra vzdálen i několik poloměrů atomu (elektron je pak jen slabě vázán jádrem a má dlouhou délku života $\approx 10^{-3}$ s [19]).
- Vibrační excitace molekuly vzniká jako reakce jader na změnu Coulombické síly od elektronovou excitací přeskádaného náboje v obalu. Molekuly neutrálního pracovního plynu svou energii přebírají od elektronů s energiemi v intervalu 1 – 3 eV, které jsou ve studeném plazmatu nejběžnější a tuto energii v sobě ukládají právě ve formě vibrační excitace. Stejně jako elektronová excitace je i vibrační energie molekul kvantová (nabývá diskrétních hodnot), ale na rozdíl od elektronové excitace, kde má základní stav atomu/molekuly nulovou energii, tak vibrace molekul nikdy neustává a každá molekula má tak

jistou základní vibrační energii $E_{v=0} = \frac{h\nu}{2}$. Pro tento základní stav k popisu stačí jednoduchý harmonický oscilátor. Vysoké vibrační hladiny molekul, které nás zajímají v plazmatu nejvíce, je třeba popisovat anharmonickým oscilátorem (schéma na Obr. 1.3), kde dochází k oslabení vazby a atomy se tak od sebe vzdalují více, než předpovídá pouze harmonický oscilátor [20]. Přesáhne-li energie vibrace energii disociační D_e , dojde k roztržení vazby a uvolnění obou atomů. Molekulární vibrace je nejrychlejším vnitřním pohybem atomů v molekulách ($10^{-14} - 10^{-13}$ s). Je však alespoň o řád pomalejší, než rychlost interakce mezi volnými a v molekule vázanými elektrony. Franckův-Condonův princip, který stejně jako Bornova-Oppenheimerova aproximace pracuje s faktem, že hmotnost atomového jádra je výrazně větší, než hmotnost elektronu ($m_e \ll M$) říká, že z pohledu rychle interagujících elektronů jsou atomová jádra za dobu interakce elektronů prakticky nehybná [21]. Můžeme tedy od sebe časově oddělit popis interakcí elektronů (elektronové excitace, ionizace) a následnou reakci molekul (vibrační excitaci, disociaci, rotaci, translaci). **Tato vlastnost nám společně s odlišnou teplotou elektronů a těžkých částic ($T_e \gg T_g$) a malým množstvím energie předaným ve vzájemných pružných srážkách (1.1) umožňuje popisovat systém studeného nerovnovážného plazmatu jako dva systémy** [22]. Jeden složený z elektronů s rychlostním rozdělením daným T_e (a případně intenzitou elektrického pole a jeho frekvencí), kterým popisujeme fyzikální procesy jako jsou elektronová excitace a ionizace, a druhým systémem složeným z těžkých částic s rozdělením daným teplotou plynu T_g , kterým naopak popisujeme chemické (nebo fyzikálně-chemické) procesy jako jsou vibrace, rotace nebo chemické reakce.

- Rotační excitace je posledním a nejméně energetickým typem molekulární excitace a sdílí s předchozími dvěma jisté podobné vlastnosti. Podobně jako bylo vibrační vybuzení důsledkem elektronového, je rotační vybuzení výsledkem srážky s elektronem nebo i samotného vibračního vybuzení. Rotační excitace srážkou s elektronem je nejčastější pro elektrony s energiemi pod 1 eV [23] (v intervalu 1 – 3 eV dominují vibrační excitace). Rotační energie je taktéž kvantována, ale rozdíly jednotlivých energetických hladin jsou menší, než v předchozích dvou excitacích [20]. S vibrační excitací sdílí rotace i dvě metody popisu podle energie daného procesu. Pro nízké energie stačí dvouatomární molekulu popisovat jako soustavu dvou bodů spojených pevnou tyčí (pevný rotor), ale při rychlejších rotacích už je třeba započítat i odstředivou sílu, která zvětší vzdálenost obou atomů (pružný rotor). V kombinaci s vibracemi lze tedy vybuzené dvouatomární molekuly chápat jako pružný rotující anharmonický oscilátor.

1.1.5 Radikály

Radikály jsou atomy nebo molekuly s alespoň jedním nepárovým elektronem, který je schopný tvořit chemickou vazbu. Existence nepárového elektronu se značí tečkou nad, před nebo za atomem, který ho nese (tedy například $\cdot\text{H}$, $\text{H}\cdot$ nebo $\dot{\text{H}}$). Jde o vysoce reaktivní látky, které jsou hlavními hybateli chemických reakcí a to i po případném opuštění plazmatu (jde-li například o plyn proudící plazmatem). Díky vysoké reaktivitě radikálů je však obtížná jejich izolace pro pozdější analýzu, a proto je třeba je měřit ještě v plazmatu a jeho okolí, například skrze absorpční spektroskopii nebo elektronovou paramagnetickou rezonanci (radikály jsou díky nepárovému elektronu paramagnetické). Vznik volných radikálů v plazmatu už byl částečně zmíněn v předchozích kapitolách, jen nebylo zdůrazněno, že je radikál jedním z produktů. Například u aniontů zmíněný disociační záchyt elektronu (1.10) vede na vznik radikálu $\dot{\text{A}}$ a pokud nedojde k disociaci, tak i vzniklý aniont AB^- je radikálem. V plazmatu důležitým procesem, který však ještě zmíněn nebyl, je uvolnění radikálu při rekombinaci a následné disociaci kationtové molekuly:



V dostatečně hustém prostředí by energii uvolněnou rekombinací mohl odnést kolizní partner, ale v řídkém plynu se jí nemusí rekombinovaná molekula stačit dostatečně rychle zbavit, takže se energie deponuje do rozkladu vazby a molekula se rozpadá (ionizační energie vyšší než disociační $E_d < E_i$). Ze stejného důvodu se v plynu radikály nachází delší dobu, než v ostatních fázích. Po (chemické) rekombinaci dvou jednoatomových radikálů nemusí nová molekula v řídkém plynu potkat částici, které by předala energii z rekombinace, takže se zpátky disociuje na původní radikály (redisociace).

1.2 Elektrické výboje

Elektrické výboje v neutrálním plynu jsou nejvíce používaným způsobem generování plazmatu na Zemi, a to jak člověkem, tak přírodou (blesky). Důvod leží v tom, že plazma v pozemských podmínkách intenzivně ztrácí energii skrze srážky a vyzařováním do okolního, z pohledu plazmatu, chladného prostředí, takže aby mohlo plazma dále existovat, musí se mu energie znovu dodávat. Toho lze technicky nejsnáze docílit právě elektrickým polem, které nabitě částice plazmatu urychluje, čímž jim předává energii. V této sekci tedy hlouběji popíšeme elektrické výboje, jejich vznik, typy a charakteristiky, přičemž budeme využívat ionizační teorii popsanou v předchozích sekcích o komponentech studeného výbojového plazmatu.

1.2.1 Townsendův výboj

Elektrický výboj je uvolnění a přenos elektřiny v působícím elektrickém poli skrze medium jako je plyn [24]. Běžný plyn je složený převážně z neutrálních částic s minimálním podílem volných nábojů, které pochází z kosmického a zemského ionizujícího záření. Pro rozvoj výboje je tedy potřeba plyn ionizovat (provést průraz).

Metoda popisu elektrického průrazu v plynu je stará více než století. První kvantitativní teorii elektrického výboje v plynech navrhl v roce 1910 Sir J. S. E. Townsend ve své knize *The theory of ionization of gases by collision* [25]. Máme-li plyn o tlaku p v prostoru mezi dvěma elektrodami nabitými na určité stejnosměrné napětí U , teorie Townsendova výboje popisuje šířením a množením volných nábojů a případný rozvoj výboje skrze tři procesy, které charakterizují koeficienty α , β , γ (označované jako první, druhý a třetí Townsendův koeficient).

Prvním procesem je srážková ionizace elektrony (blíže teoreticky popsána v sekci 1.1.1). Volné (primární) elektrony z ionizujícího záření a uvolněné fotoionizací (1.6) z katody (na katodě stačí pro uvolnění elektronu nižší energie) jsou urychlovány elektrickým polem od elektrod směrem k anodě (kladně nabitá elektroda). Cestou se sráží s neutrálními částicemi plynu a při dostatečném urychlovacím napětí mají energii tyto částice ionizovat. Tím se uvolňují další elektrony, které se začnou urychlovat směrem k anodě a případně ionizují další částice: dojde k rozvoji elektronové laviny. První Townsendův koeficient α (taktéž známý jako koeficient elektronové ionizace) určuje rychlost rozvoje této elektronové laviny. α totiž určuje množství elektronové hustoty dn_e , která srážkovou ionizací přibude po průchodu n_e elektronů vrstvou o tloušťce dx :

$$dn_e = \alpha n_e dx. \quad (1.15)$$

Řekneme-li, že zdrojem primárních elektronů je pouze fotoemise na katodě (zanedbáme tedy náhodné ionizace částic plynu od ionizujícího záření), dostaneme počáteční podmínku ($n_e(0) = n_{e0}$), kterou použijeme k řešení jednoduché diferenciální rovnice (1.15):

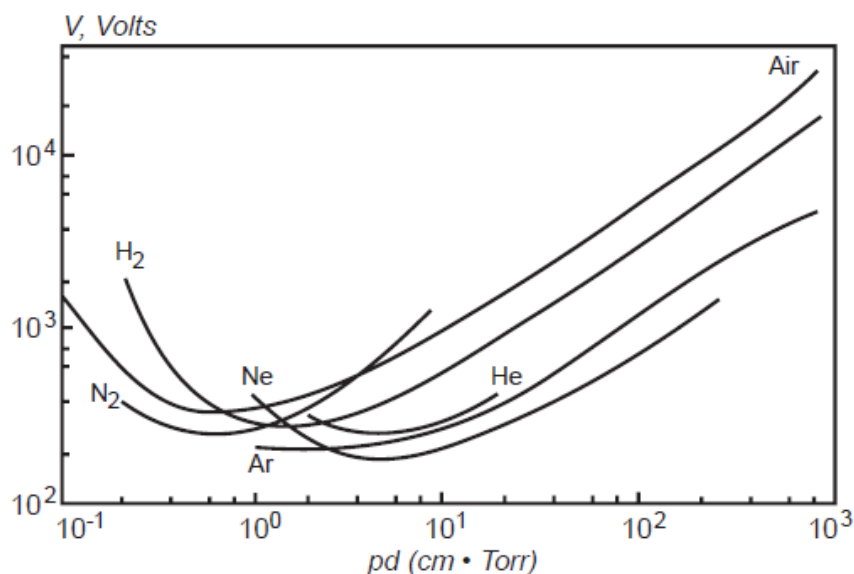
$$n_e(x) = n_e \exp(\alpha x) \quad (1.16)$$

Elektronová lavina se podle Townsendovy teorie rozvíjí exponenciálně, přičemž rychlost exponenciálního nárůstu je závislá na koeficientu α , který sám závisí na parametrech výbojového prostředí. Townsend navrhl pro α semiempirický vzorec (1.17), podle kterého je koeficient elektronové ionizace funkcí elektrického pole E a tlaku plynu p :

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right). \quad (1.17)$$

Druhým procesem je ionizace srážkou v elektrickém poli urychlených kladných iontů a neutrálních částic, které přísluší druhý Townsendův koeficient β . V kapitole věnované iontům jsme však vyjmenovali důvody proč je tento typ ionizace ve výbojích běžně zanedbatelným, k čemuž experimentálně došel už Townsend, který naměřil poměry velikosti α a β pro různé plyny: 15:1 pro vodík, 52:1 helium, 57:1 vzduch, 86:1 argon a 1070:1 oxid uhličitý [25]. S rostoucí hmotností molekul plynu tedy klesá podíl ionizací kationty (β) a β má tak podstatný vliv na výboj spíše jen u vodíku. Z tohoto důvodu se druhý Townsendův koeficient β většinou neuvažuje a i v názvosloví se vynechává, přičemž číslovku "druhý" nese až v pořadí třetí koeficient γ .

Třetím a posledním procesem, ke kterému byl přiřazen Townsendův koeficient γ , je emise sekundárních elektronů z katody. Tento koeficient je označován buď jako třetí, nebo druhý Townsendův koeficient (viz předchozí bod), ale lepší název je koeficient sekundární elektronové emise, protože takto se vyhneme nejednoznačnosti v



Obrázek 1.4: Paschenovy křivky pro různé atomární a molekulární plyny. Převzato z [26].

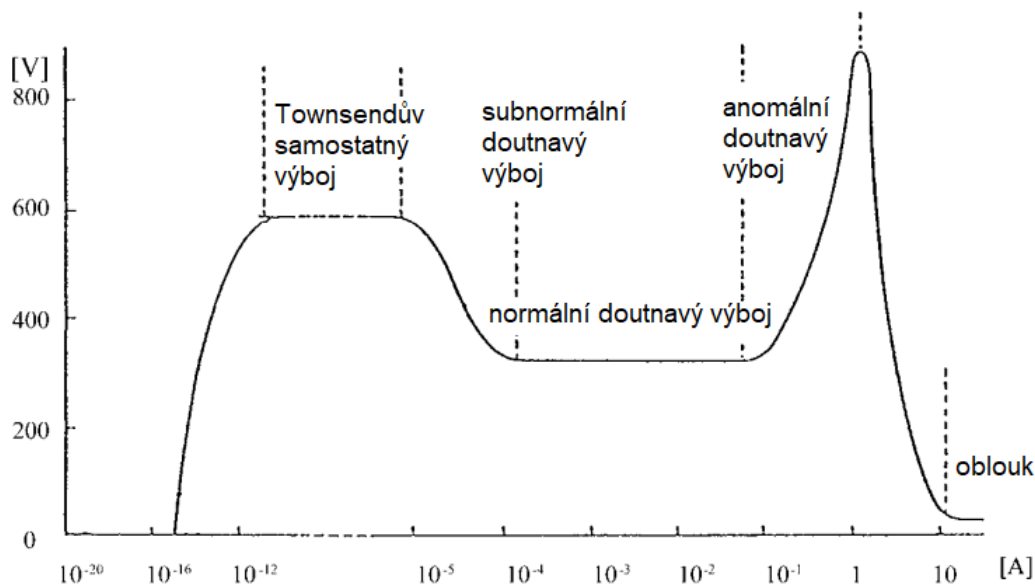
názvosloví. K sekundární emisi elektronů z katody dochází tak, že ve výboji uvolněné a urychlené kationy dopadají na katodu a kineticky nebo potenciálově z jejího povrchu uvolňují elektrony do výbojového prostoru. γ pak charakterizuje množství z katody uvolněných elektronů na každý kationt. Pokud tedy na katodu dopadá $n_i = \exp(\alpha d) - 1$ kationtů (-1 je za původní elektron z katody), tak se z jejího povrchu uvolňuje $n_e = \gamma n_i$ sekundárních elektronů. Důležitost sekundární emise elektronů spočívá v přechodu nesamostatného výboje na výboj samostatný, tedy takový který nevyžaduje externí zdroj (primárních) elektronů, jakým je třeba zmiňovaná fotoemise z katody. Hodnota γ je obecně menší než 1 (typické hodnoty jsou řádově $10^{-1} - 10^{-2}$, takže na uvolnění jednoho elektronu je třeba dopad většího množství iontů. Aby tedy výboj mohl být samostatný, musí jeden uvolněný elektron způsobit ionizaci takového počtu iontů, aby dopadem na katodu uvolnily znovu alespoň jeden elektron, což lze vyjádřit vztahem:

$$1 = \gamma(\exp(\alpha d) - 1), \quad (1.18)$$

který se nazývá Townsendovým kritériem samostatného výboje. Toto kritérium dává podmínku na minimální velikost parametrů α a γ umožňující rozvoj samostatného výboje. Jelikož je α funkcí (1.17) podílu tlaku a elektrického pole (E je v homogenním poli podíl napětí a vzdálenosti elektrod), lze z tohoto kritéria jednoduchými úpravami dojít i ke slavnému vztahu Friedricha Paschena [28], podle kterého je průrazné napětí U_p pouze funkcí součinu tlaku p a vzdálenosti elektrod d :

$$U_p = \frac{Apd}{\ln(Bpd)}. \quad (1.19)$$

A a B jsou konstanty závislé na prostředí (druh plynu, materiál elektrod). Výsledné závislosti průrazného napětí na součinu tlaku a elektrodové vzdálenosti se nazývají Paschenovými křivkami (Obr. 1.4).



Obrázek 1.5: Závislost napětí a proudu pro různé typy stejnosměrných výbojů. Převzato z [27] a přepracováno.

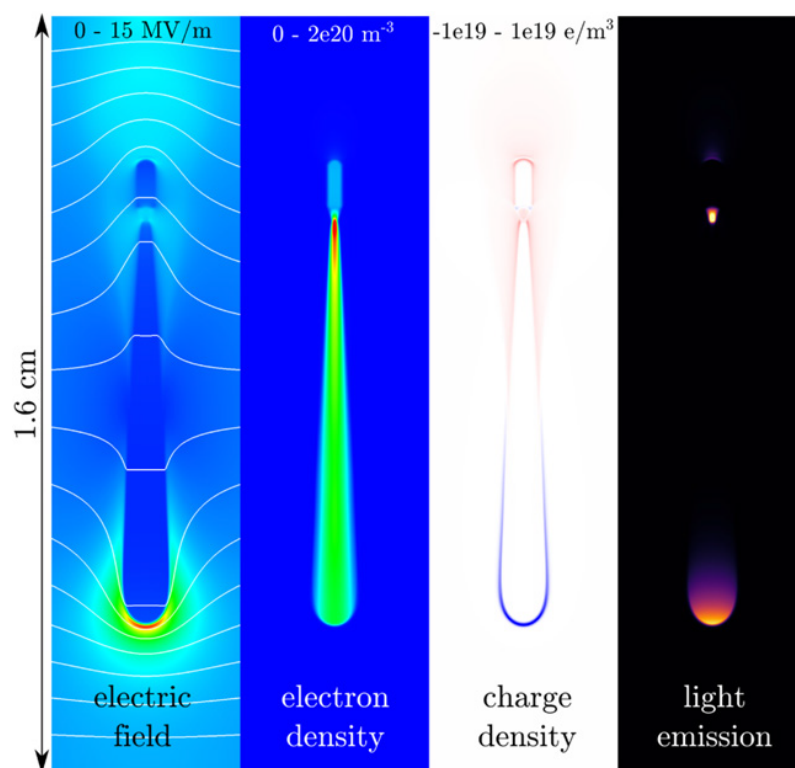
Vedle zmíněného dělení na nesamostatné a samostatné výboje existuje celá řada různých typů elektrických výbojů, které se liší nejen proudem ve výboji a napětím (Obr. 1.5), ale i dalšími vlastnostmi jako je rozložení náboje ve výbojovém prostoru nebo procesy sekundární elektronové emise. Jelikož by nám bližší popis každého z nich vydal na mnoho stránek, omezíme se na krátké body a zmíníme hlavní rozdíly, přičemž v popisu půjdeme ve směru rostoucího proudu (Obr. 1.5 zleva doprava)

1. Pro nízká napětí, která nesplňují podmínku (1.19), dochází pouze k záchytu primárních elektronů a iontů z prostředí elektrickým polem a jejich urychlení k elektrodám. Elektrický proud je minimální a s rostoucím napětím rychle dochází k jeho saturaci, když jsou zachyceny všechny dostupné primární nabitě částice.
2. Když se napětí přiblíží k hodnotě potřebné k průrazu (U_p), začne proud růst vlivem elektronových lavin (α proces), ale sekundární elektronová emise nestačí obnovovat populaci elektronů, takže jde pouze o nesamostatný výboj.
3. Při dosažení a překročení U_p začne proud prudce stoupat skrze násobící efekt sekundární elektronové emise (vztah (1.18) je větší než jedna), dochází k rozvoji Townsendova samostatného výboje a plyn mezi elektrodami se stává efektivně vodivým.
4. S dalším nárůstem proudu však začne prostorovým nábojem docházet k deformaci pole a vzniku katodové vrstvy (oblast kde dochází k urychlování elektronů). Těmto typům výboje říkáme doutnavé.
5. Posledním velkým typem jsou takzvané obloukové výboje, které hoří za velkých proudů a zároveň poměrně malých napětích, protože většina elektronů

je z katody uvolněná termoemise a nikoliv standardními procesy sekundární elektronové emise. Teplu pro ohřev katody lze dodat vnějším ohřevem nebo dopadem velkého množství urychlených částic z výbojového prostoru.

1.2.2 Streamer

Townsendův kvazihomogenní mechanismus ionizace, který jsme tu doposud popisovali, platí spíše pro výboje za nízkého tlaku a malé elektrodové vzdálenosti ($pd < 4000 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$). Ve vyšších tlacích dochází k probití plynu mnohem rychleji, než předpovídá Townsendův mechanismus, jelikož se rozvíjí dříve, než jsou ionty schopné dosáhnout katody a způsobit sekundární elektronovou emisi. Je tedy třeba takovéto výboje vysvětlit jiným mechanismem, který budeme potřebovat v kapitole o dielektrických výbojích: streamer.



Obrázek 1.6: Simulace rozvoje streameru ve vzduchu o tlaku 1 bar, elektrodové vzdálenosti 1,6 cm a napětí 32 kV. Převzato z [29].

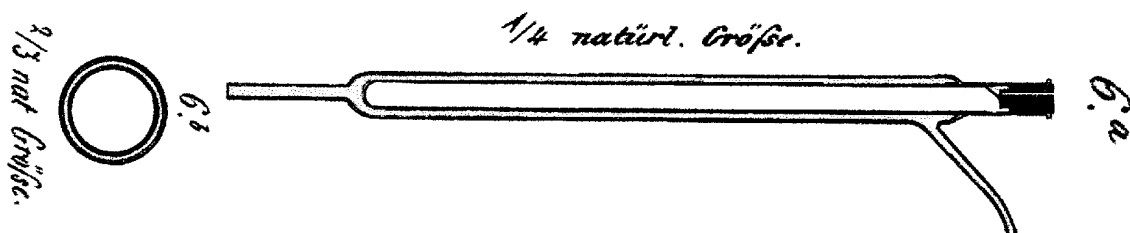
Streamery jsou rychle se rozvíjející a pohybující elektronové laviny, které v závislosti na podmínkách tvoří stromovité nebo jiné tvary [29] a jejich typickými představiteli jsou nadoblačné blesky. Pro vysvětlení fyzikálního pozadí těchto procesů můžeme použít výsledky simulací rozvoje streamerů ve vzduchu na obrázku 1.6.

Streamer vzniká z, v poli elektrod, prudce urychlených elektronů, které skrze proces exponenciálního růstu α ionizace tvoří hustou elektronovou lavinu. Tyto elektrony za sebou zanechávají pomalé kladné ionty a na čele streameru se tvoří nábojová nerovnováha. Tím dojde k vygenerování intenzivního elektrického pole (i konkurujícího poli od elektrod), které se sice uvnitř streameru odečte s polem vnějším, čímž dojde k utlumení ionizací, ale na zmíněném vrcholu se obě pole sčítají (simulace elektrického pole Obr. 1.6). Toto lokální zesílení dále zintenzivní ionizace v této oblasti a na čele se začnou vytvářet sekundární streamery, které hlavní streamer cestou ke katodě buď pohltí, nebo se rozrostou do vlastních odvětvených kanálů, čímž se vytvoří zmíněná stromová struktura. K dalšímu zesílení ionizace na čele přispívá i fakt, že čelo streameru intenzivně září. Fotoionizace je taktéž důležitým procesem při tvorbě takzvaných kladných streamerů, které na rozdíl od záporných streamerů, které jsme tu popisovali doposud, míří ke katodě. Důvod je ten, že u kladných streamerů jsou elektrony urychlovány dovnitř streameru a nikoliv ven, takže nemohou srážkovými ionizace přispívat k jeho růstu a hlavním ionizačním procesem se stává fotoionizace.

1.3 Dielektrické výboje

Dielektrické výboje standardně sestávají ze dvou planárních nebo do sebe vložených cylindrických elektrod, kde je alespoň jedna elektroda pokryta dielektrickou bariérou. Touto bariérou může být sklo, jak tomu bylo u prvního DBD, polymer, korund, smalt nebo jiná keramika, slída, teflon a jejím účelem je zabránit výboji přejít v oblouk. Velkou výhodou dielektrických výbojů je fakt, že v sobě spojují výhody práce za atmosférického tlaku s nerovnovážnými podmínkami plazmatu, které jsou vhodné pro mnoho plazmo-chemických procesů. Práce za atmosférického tlaku umožňuje absenci mnohdy složitých vakuových zařízení a častá možnost použití vzduchu jako pracovního plynu dále zjednodušuje případné průmyslové implementace. Původně byly vyvinuty jako generátory ozónu, ale později se jejich aplikace rozšířily o povrchovou úpravu, vysokoenergetické CO₂ lasery, excimery, UV lampy, kontrolu znečištění a plazmové televize.

1.3.1 Historický vývoj



Obrázek 1.7: Originální nákres dielektrické výbojky W. Siemense. Převzato z [30].

Historie dielektrických výbojů začíná v roce 1839, kdy si německo-švýcarský chemik Christian F. Schönbein všiml zápachu vznikajícího u anody při elektrolýze vody. Látky způsobující tento zápach dal název ozón z řeckého ozein (zápach) [31]. O 18 let později jeho krajan Werner von Siemens navrhl nový typ elektrického výboje, který byl schopen tuto novou látku syntetizovat ze vzduchu či kyslíku za atmosférického tlaku [30]. Experimentální sestava seskládala ze dvou koaxiálních skleněných trubic, mezi kterými proudil pracovní plyn, a které obklopovaly dvě koaxiální elektrody (viz Obr. 1.7). Zavedením napětí na tyto elektrody v tomto válci vznikalo radiální elektrické pole a pokud bylo napětí dostatečné, došlo k ionizaci plynu a vzniku výboje. Důvod, proč tyto výboje označujeme jako dielektrické bariérové výboje (*dielectric barrier discharge* – DBD), je ten, že skleněné trubice slouží jako dielektrická bariéra pro elektrický proud, přičemž o účincích této bariéry se zmíníme později. Ve svých pozdějších letech W. Siemens považoval dielektrický výboj za jeden ze svých největších vynálezů, ale možná překvapivě si svou elektrodovou konfiguraci nenechal patentovat [32]. Ačkoliv dnes tyto výboje označujeme jako DBD, tak historický a i dnes někdy stále užívaný název je tiché výboje (*silent discharges*), který pochází z článku Adrewse a Taita (1860) [33]. Jelikož byl tento výboj objeven jako generátor ozónu, tak se velká část prvotního výzkumu zaměřovala právě na tuto jeho vlastnost. Zjistilo se, že vedle ozónu jsou ve výboji ze vzduchu syntetizovány i oxidy dusíku N_xO_y (N_2O , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5) a ve vlhkém vzduchu i HNO_3 . Tyto dodatečné produkty mají negativní vliv na celkovou účinnost ozonové syntézy a ve větším množství mohou úplně zastavit další syntézu ozónu. S příchodem dvacátého století našel ozón užití v dezinfekci odpadních vod v čističkách napříč Evropou a Amerikou a až do devadesátých let 20. století zůstala syntéza ozónu největší průmyslovou aplikací dielektrických výbojů. Vedle průmyslové syntézy ozónu se však zkoumalo i použití dielektrických výbojů pro rozklad CO_2 , NH_3 nebo H_2S , aby se v rámci ochrany životního prostředí snížilo celkové množství těchto plynů, které je v průmyslu vypouštěno do ovzduší.

Průlomem v teoretickém popisu dielektrických výbojů byla v roce 1943 práce T. C. Manleyho [34], který navrhl metodu výpočtu výkonu přes Lissajousovy obrazce. Tu si později blíže vysvětlíme. V druhé polovině dvacátého století se použití tichých výbojů rozšířilo na generování VUV (*vacuum ultra violet*) excimerového záření, infračervené CO_2 lasery a možná nejznáměji na plazmové displeje, kde historicky první plazmovou televizi začala prodávat společnost Fujitsu v roce 1996.

Všechny tyto různé aplikace nakonec sesadily syntézu ozónu jako dominantní průmyslové využití dielektrických výbojů, přičemž například jen tržní hodnota plazmových displejů překonala, po deseti letech od jejich uvedení na trh, hranici 10 miliard dolarů. V posledních deseti letech už se však situace na trhu studeného plazmatu změnila, a to především skrze tři podstatné události. Tou první je ukončení výroby plazmových displejů největšími výrobci televizí a jejich náhradou LCD displeji, druhou je rozvoj trhu s procesory s nanometrovými tranzistory a třetí je pandemie covidu-19, během které se masivně zvedla poptávka po dezinfekcích všeho druhu, a tedy i po ozonizátorech na bázi dielektrických výbojů.

1.3.2 Charakteristické vlastnosti

Dielektrická bariéra se může nacházet i uvnitř výbojového prostoru a nedotýkat se ani jedné z elektrod, ale jelikož je sekundárním účelem dielektrika chránit elektrodu před korozními účinky plazmatu, toto uspořádání se málokdy používá. Samotný výbojový prostor má délku od desetin milimetru do několika centimetrů, což záleží na aplikaci daného DBD. Například v plazmových displejích jde o desetiny milimetru a centimetrové výboje jsou zase používány v CO₂ laserech. Vzdálenost elektrod taktéž ovlivňuje potřebná napětí pro spuštění výboje, která se pohybují od stovek V do jednotek kV. Co se týče průchodu pracovního plynu, může výbojovým prostorem volně procházet (generování ozónu), být recirkulován (CO₂ lasery) nebo být v prostoru plně uvězněn (excimery).

K průrazu plynu v dielektrických výbojích za atmosférického tlaku dochází skrze velké množství, na sobě takřka nezávislých, proudových kanálek slabě ionizovaného plazmatu s délkou života v řádu nanosekund, které nazýváme filameny. Objev těchto filamentů se připisuje elektrotechnikovi K. Bussovi, který je jako první vyfotil a zaznamenal na průběhu napětí a proudu výboje [35]. Dielektrické výboje je třeba napájet zdrojem střídavého napětí, protože jejich další podstatnou charakteristikou je hromadění náboje na nevodivém dielektriku v průběhu výboje. V ostatních typech výbojů, kde je volný prostor mezi oběma elektrodami, mohou nabitě částice cestovat k opačně nabitým elektrodám a zde zanikat (elektrony se zachycují na anodě a ionty neutralizují na katodě). Přítomností dielektrické bariéry se však nabitě částice nemohou k elektrodám dostat, hromadí se tedy, jak bylo řečeno, na dielektriku a vlastním elektrickým polem zeslabují pole od elektrod (záporné elektrony před anodou a kladné ionty před katodou) až do momentu, kdy dojde k uhašení výboje, protože oslabené elektrické pole neudrží ve filamentu dostatečný počet ionizací a ten následně zaniká. Pro opakované spuštění výboje je tedy potřeba obracet polaritu elektrod, a proto není možné operovat dielektrické výboje v režimu stejnosměrného proudu. Dielektrické výbojky jsou tím pádem ve svém principu pulzními zařízeními.

Samotný proces hromadění náboje na okrajích filamentu je velmi rychlý, dochází k němu v řádu nanosekund (viz délka života filamentu). Vysoká rychlost tohoto procesu omezuje velký přenos náboje a energetickou disipaci, což vede k pouze malému ohřevu pracovního plynu [32], který zůstává na pokojové teplotě. Většina energie je deponována do elektronů, které tak mohou srážkami excitovat, a tedy chemicky aktivovat atomy a molekuly zbylého neionizovaného plynu. V takto zaktivovaném plynu může docházet k celé řadě reakcí a výsledné stabilní produkty těchto reakcí mohou být následně odnášený zbylým, stále takřka neohřátým, plynem mimo výbojový prostor. Kdyby totiž produkty setrvaly ve výbojovém prostoru, mohlo by dojít k jejich opětovné disociaci, čímž bychom ztratili nejen tyto produkty ale i energii vynaloženou na jejich syntézu, která by přešla do neúčinného ohřátí systému.

Od návrhu první dielektrické výbojky uběhlo již více než 150 let a jako téměř každá technologie prošly i DBD výbojky vývojem, který vyústil ve vznik celé řady různých realizací dielektrických výbojů. Jelikož je názvosloví jednotlivých konfigurací občas až zbytečně matoucí, budeme zde dělit DBD podle dvou kritérií: fyzikálního (mechanismy udržující výboj a plazma) a technického (technické realizace jednotlivých

výbojů – pozice a tvar elektrod, dielektrika, frekvence zdroje napětí atd.). Nejprve začneme popisem kritéria fyzikálního.

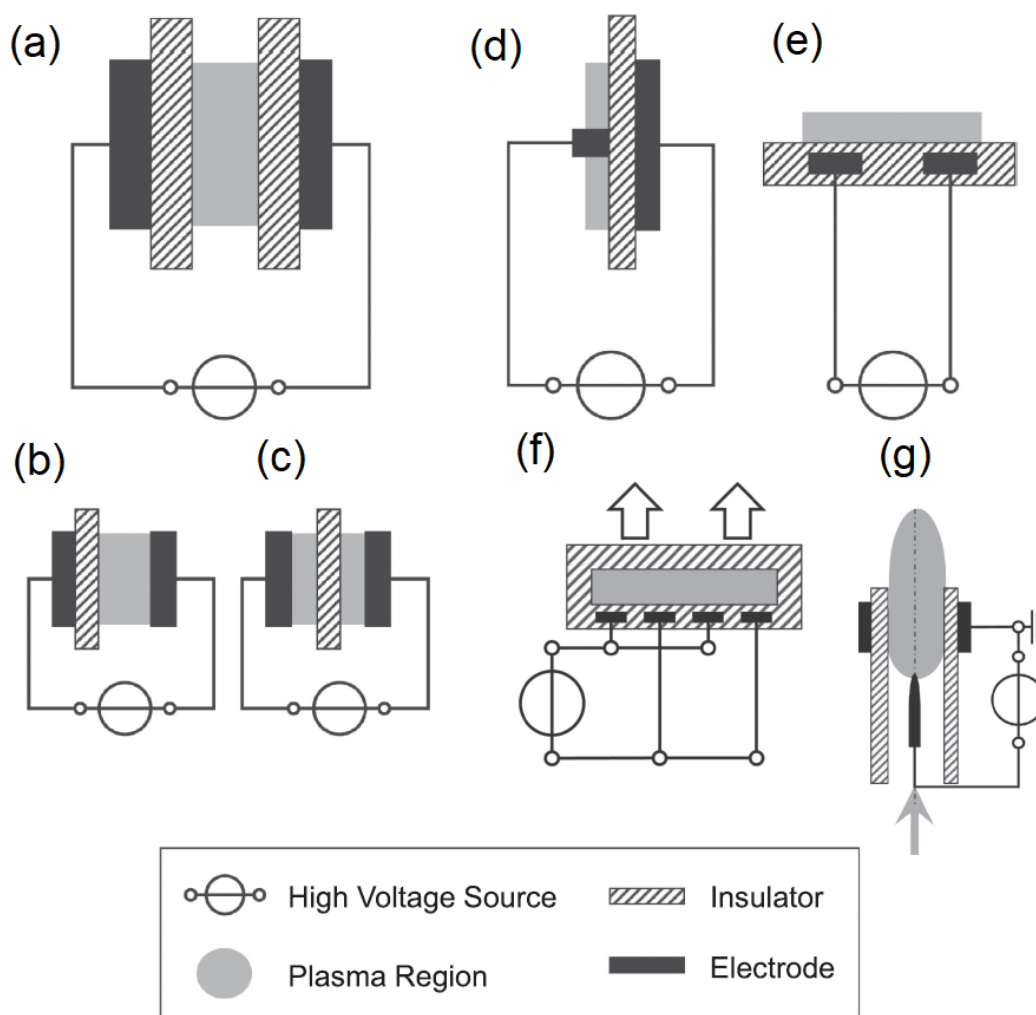
1.3.3 Homogenní DBD

Dřívější století trvající představa o dielektrických výbojích byla taková, že se za atmosférického tlaku dějí výhradně ve filamentárním módu se streamery, protože se výboje podle klasické Townsendovy teorie chovají spíše při nízkých součinech pd (< 30 Torr · cm). V druhé polovině minulého století se však podařilo, nejdříve v heliu [36, 37], později však i v dalších plynech (argon, dusík, kyslík, vzduch) [38], objevit i homogenní dielektrické výboje, které se nechovají filamentárně a místo toho generují stabilní doutnavé plazma. Podle mechanismu probití plynu tedy můžeme dielektrické výboje rozdělit do dvou skupin: homogenní výboje, které se chovají podle Townsendova modelu a filamentární, které se probíjí skrze streamery. Původnímu filamentárnímu DBD jsme se věnovali doposud, proto se nyní zaměříme především na homogenní DBD.

Pro vznik stabilního homogenního DBD je třeba splnit dvě podmínky [39]. První podmínka je zajištění, že se ionizace plynu bude chovat podle Townsendova modelu, čehož lze dosáhnout navýšením důležitosti sekundární elektronové emise (γ emise) proti srážkové ionizaci v plynu (α ionizace). Snížení důležitosti α ionizace jako zdroje nových elektronů zabrání vzniku nábojové nerovnováhy na čele potenciálního streameru a navýšení γ emise zajistí prostorově rovnoměrnější emisi elektronů do výbojového prostoru, a tedy homogennější výboj. Druhou podmínkou je regulace růstu proudu a jeho amplitudy, čímž dosáhneme zpomalení ionizační procesů ve výboji. Tuto podmínku lze splnit doplněním elektrody o odporovou vrstvu, která utlumí napětí úměrně k protékajícímu proudu, nebo instalací tlumivky do obvodu, která naopak zabrání rychlému nárůstu proudu.

Bližší studium rozvoje homogenních DBD ukázalo, že výboje nezačínají jako homogenní, ale postupně, v ně naplňováním výše zmíněných podmínek, přecházejí. Tento přechod je umožněn skrze paměťový efekt prostředí, který je důsledkem pulzního režimu DBD. Po ukončení jednoho výboje mohou totiž v prostředí zůstat částice (z pohledu výboje) s větší délkou života, které následně ovlivní další výboje. Těmito částicemi jsou například nerekombinované ionty nebo excitované částice. Pozůstalé ionty mohou dopady na katodu (nebo dielektriku před katodou) zintenzivnit γ emisi a excitované částice v sobě nesou energii, která buď usnadní jejich ionizaci, nebo se sami opožděně ionizují. Je-li navíc katoda pokrytá dielektrikem, na které během výboje dopadají a zachycují se elektrony, je v následujícím výboji γ emise dále zesílena uvolněním těchto slabě vázaných elektronů. Dielektrikum tudíž tímto přispívá k rozvoji stabilnějšího výboje, a jelikož se polarita elektrod každý výboj mění, je tato stabilizace dalším důvodem pokrytí obou elektrod dielektrikem (vedle ochrany elektrod před korozivními účinky plazmatu). Tato technická úloha dielektrika nás přivádí k dalšímu, tentokrát už technickému způsobu dělení DBD: podle pozice elektrod a dielektrika.

1.3.4 Technické dělení DBD výbojek



Obrázek 1.8: Zjednodušená schémata vybraných typu dielektrických výbojek: (a, b, c) objemové DBD, (d) povrchový DBD, (e) koplanární DBD, (f) koplanární excimerová lampa, (g) *plasma jet* s centrální jehlovou elektrodou. Jednotlivé obrázky převzaty z [40].

Přítomnost dielektrika je sice charakteristickou a nezbytnou vlastností všech dielektrických výbojů, což si nesou i ve svém názvu, ale zároveň už nezáleží, kde se dané dielektrikum mezi elektrodami vyskytuje. Pouze se tvarem, pozicí a materiálem upravují přesné vlastnosti výbojek (provozní napětí, přípustný průtok plynu, elektronová hustota atd.). To umožňuje přizpůsobovat výbojky potřebám dané aplikace, což z DBD dělá velmi flexibilní technologii. V příštích několika odstavcích zde budeme popisovat některá zajímavá uspořádání, přičemž jejich nákresy se budou všechny nacházet na obrázku 1.8.

Objemový dielektrický výboj (*volume* – VDBD) je pravděpodobně tou nejjednodušší realizací dielektrických výbojů a zároveň se nejlépe zakresluje a popisuje. Sestává ze dvou deskových, vzájemně rovnoběžných, elektrod, mezi kterými leží na jedné (b) nebo na obou elektrodách (a) dielektrikum. Pokrytí obou elektrod má tu zmíněnou výhodu, že chrání elektrody před korozivními (a erozivními) účinky plazmatu, ale zároveň umožňuje operovat výboj na nižším napětí. Třetí možností je takzvané plovoucí (*floate*d) dielektrikum (c), které má fyzikální chování dvou předchozích uspořádání, jen nemá ani jednu elektrodu chráněnou před plazmatem. Objemové výboje byly historicky používány k průmyslové výrobě ozonu (viz dějiny dielektrických výbojů), díky své vysoké výrobní kapacitě [41] a snadné škálovatelnosti.

Povrchové dielektrické výboje (*surface* – SDBD) jsou dalším hlavním typem DBD uspořádání. Sestává ze dvou elektrod (jedné menší a větší), které jsou obě v kontaktu s jedním dielektrikem, jež plně obklopuje větší z elektrod (d). Výboj a plazma se šíří od odkryté elektrody po povrchu dielektrika a na rozdíl od objemového DBD je zde plazmová vrstva odkrytá, což umožňuje použít tato uspořádání k plazmové úpravě povrchů o takřka libovolné velikosti. U VDBD je tloušťka plazmatem opracovávaného předmětu limitována vzdáleností elektrod.

Největší nevýhodu SDBD uspořádání (odkrytá elektroda) řeší uspořádání zvané koplanární (*coplanar* - CDBD), kde jsou už obě elektrody zakryté dielektrikem (e) a k výboji dochází pouze na povrchu dielektrika. Uspořádání nazýváme koplanární, protože všechny elektrody leží v jedné rovině. Co se týče aplikací, lze CDBD uspořádání, stejně jako SDBD, použít pro úpravu povrchu (opět bez většího omezení na tloušťku upravovaného předmětu). Druhou aplikací je jejich použití jako zdroje světla o specifické vlnové délce (excimerové lampy), kdy vedle elektrod pokryjeme, tentokrát nezbytně transparentním dielektrikem (f), i jistý objem plynu, který bude během výboje zářit. Podle druhu plynu (nejčastěji vzácné plyny jako krypton, argon nebo xenon) můžeme vyrobit zářivky v intervalu vlnových délek 150 – 350 nm s účinnostmi 5 – 40 % [42].

Posledním uspořádáním, které tu zmíníme je takzvaný *plasma jet* (g). Jde o elektrický výboj, jehož plazma je intenzivním proudem plynu vytlačeno mimo mezielektrodový prostor a tvoří plazmový výtrysk (*jet*). Podobně jako povrchový a koplanární výboj tedy umožňuje přístup k plazmatu pro potřeby opracování. *Plasma jet* má však oproti povrchovému a koplanárnímu výboji jednu podstatnou výhodu a to možnost snadno zavést látku v podobě aerosolu do plynu procházejícího plazmatem. Materiál se průchodem plazmatem aktivuje a snadněji se zachytává na plazmatem opracovávaném povrchu. *Plasma jety* lze tedy použít k precizní depozici částic na povrchy, ale jejich podstatnou nevýhodou je poměrně malý objem plazmatu, který limituje celkovou velikost opracovávaných povrchů.

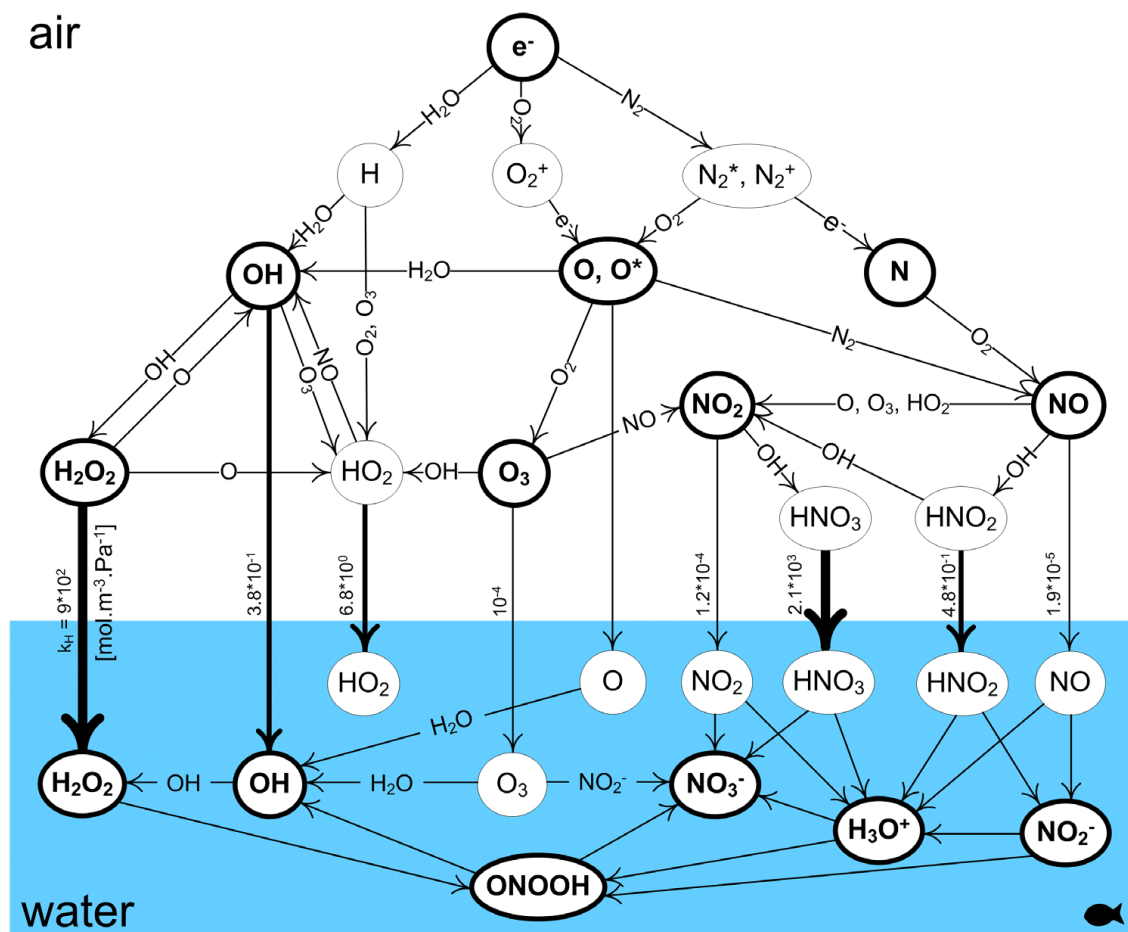
Kapitola 2

Plazmová chemie

V sekci věnované studenému netermalizovanému plazmatu v elektrických výbojích jsme zmínili, že jde o systém, sestávající z celé řady vysoce reaktivních částic. Elektrony přebírají energii od elektrického pole, kterou následně distribuují mezi zbylé součásti systému. Většina elektronů má energie do 5 eV, takže srážkami s molekulami způsobují jejich disociace (většina plyných molekul má disociační energii v okolí této energie) a malý ohon energetičtějších elektronů zajišťuje malý stupeň ionizace molekul v systému (první ionizační energie bývá nad 10 eV) [43]. Vzniklé chemicky aktivní ionty a radikály následně reagují s dalšími molekulami a i mezi sebou, čímž se v systému syntetizují potenciálně nové molekuly. Energie elektrického pole je tedy efektivně přenesena do chemických vazeb nových molekul a v menší míře nevyhnutelně i do tepla. Celkové množství a typy produktů po ukončení chemických reakcí lze ovlivnit celou řadou vstupních parametrů: typem plazmového generátoru, celkovou v systému deponovanou energií (a to jak za čas - výkon, tak i na objem plynu - energetická hustota), případným chlazením, ale především složením plynu, ve kterém plazma generujeme. Nejdostupnějšími a technicky nejsnáze použitelnými plyny jsou atmosférický vzduch a vodní pára (případně vodní aerosol). V následujících sekcích tedy blíže popíšeme nejdůležitější reakce a syntetizované produkty, které můžeme najít v suchém vzdušném plazmatu, v plazmatu s příměsí vody (v podobě vlhkosti nebo aerosolu) a ve vodě, která interaguje s plazmatem nebo jeho produkty. Jelikož by plný výčet všech potenciálních reakcí byl příliš dlouhý, zmíníme pouze ty nejdůležitější nebo nejtypičtější (rozsáhlejší seznam lze nalézt například v [44–47]), přičemž na obrázku 2.1 se v grafické podobě nachází přehledné shrnutí těchto nejdůležitějších reakčních cest.

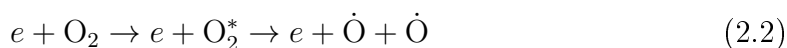
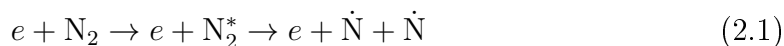
2.1 Reakce v suchém vzduchu

Hlavními složkami suchého atmosférického vzduchu jsou dusík (78 %), kyslík (20 %) a v menší míře oxid uhličitý, metan, vzácné plyny a další. Zanedbáme-li všechny nevýznačné složky, můžeme vzduch zjednodušeně považovat za směs dusík-kyslík v poměru 4:1. V elektrickém poli urychlené elektrony se na začátku reakčního procesu srážejí s molekulami dusíku (2.1) a kyslíku (2.2), které excitují a případně



Obrázek 2.1: Schématický nákres nejdůležitějších reakcí a produktů v plazmatu generovaném z vlhkého vzduchu v kontaktu s vodní hladinou. Převzato z [48].

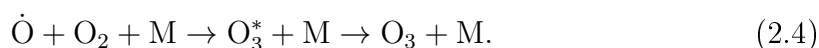
disociují na radikály.



Dusík je excitován na stavy $N_2(A^3\Sigma_u^-)$ a $N_2(B^3\Pi_g)$ s prahovými energiemi 6,17 eV a 7,35 eV nebo je s prahovou energií 12,13 eV disociován na radikály $N(^2D)$ a $N(^4S)$ [49]. Kyslík je excitován na stavy $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ a $O_2(B^3\Sigma_g^-)$ s prahovými energiemi 6,4 eV a 8 eV a rozpadá se na radikály $O(^3P)$ a $O(^1D)$. Jelikož je ionizační energie vyšší, než disociační, může k uvolnění radikálů dusíku a kyslíku taktéž docházet disociační rekombinací iontů N_2^+ a O_2^+ (viz reakce (1.14)). Díky své vysoké disociační energii je přímý rozklad neutrální molekuly dusíku nepravděpodobný a místo toho slouží nedisociačně excitovaná molekula N_2^* jako další zdroj kyslíkových radikálů [50]:



Z výše popsaných procesů uvolněné kyslíkové radikály mohou tříčasticovou reakcí s molekulou kyslíku a kolizním partnerem M tvořit ozón:



Úlohou kolizního partnera M je deexcitovat vzniklou molekulu ozónu a zabránit tak její rychlé disociaci. Reakce ozonové syntézy (2.4) se účastní především radikály $O(^3P)$, jelikož mají větší délku života (ve stovkách mikrosekund), než $O(^1D)$ radikály (desítky nanosekund) [51], které se srážkami rychle přeměňují na stabilnější $O(^3P)$. Druhým důvodem je také nižší energie, kterou musí odnést kolizní partner při deexcitaci ozonu vzniklého z radiálu $O(^3P)$ ($104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) oproti ozonu z radikálu $O(^1D)$ ($293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [52].

Kyslíkový radikál však může reagovat i s molekulou dusíku za vzniku oxidu dusnatého (NO) a uvolnění dusíkatého radikálu (2.5), který reakcí s kyslíkovou molekulou (2.6) může vytvořit další molekulu NO.



Dvojici reakcí (2.5) a (2.6) nazýváme Zeldovičův mechanismus, který se vyskytuje i při spalování za vysokých teplot (nad 1800 K) [53], kde je nepříjemným zdrojem tohoto toxického plynu. Ve studeném plazmatu by tedy tyto reakce měly probíhat zřídka a pomalu, ale mohou být urychleny, a stát se primárním zdrojem NO v plazmatu, pokud jsou reaktanty (především N_2) v excitovaném stavu [54,55]. Dalším zdrojem NO v plazmatu může být i reakce dusíkatého radikálu a ozónu, ale jelikož je \dot{N} vysoce reaktivní a v plazmatu nepříliš častá, stihne pravděpodobně zreagovat s jinou částicí, než potká molekulu ozonu.

Posledním rozsáhlejším produktem N-O plazmatu je oxid dusičitý (NO_2). Naroste-li dostatečně koncentrace NO v plazmatu, mohou se ve větší míře začít uplatňovat oxidační reakce oxidu dusnatého na oxid dusičitý, a to v reakcích s kyslíkovými radikály (2.7), s dikyslíkem (2.8) nebo s ozonem (2.9):



Tři zmíněné nejčastější stabilní produkty vznikající v N-O plazmatu (O_3 , NO a NO_2) dohromady nazýváme reaktivní formy kyslíku a dusíku (*Reactive oxygen and nitrogen species* - RONS). Bohužel z podstaty všech zmíněných reakcí není příliš možné reaktivní formy kyslíku a dusíku syntetizovat ve větších koncentracích zároveň, jelikož se obě reakční ramena dělí o stejného reaktanta: kyslíkový radikál (\dot{O}). Bude-li radikál reagovat za vzniku ozonu (2.4), nemůže se podílet na syntéze NO (2.5) a NO_2 (2.7). Dále pokud se zvedne koncentrace NO a O_3 , urychlí se pohlcení ozonu syntézou NO_2 (2.9), čímž se opět sníží jeho koncentrace. Je tedy třeba si při syntéze vybrat, které reaktivní formy chceme v plazmatu syntetizovat. Buď budeme syntetizovat ozon skrze omezení deponované energie do plazmatu, čímž se potlačí disociace dusíku a vznik většího množství oxidů dusíku (NO_x), které by rozkládaly ozon, nebo budeme naopak přes vyšší energii a teplotu NO_x syntetizovat, čímž ze systému zmizí většina ozón. Případně lze bližší kontrolou výboje (a teploty plynu) ovlivnit i poměr oxidů dusíku a například zajistit dominanci koncentrace NO nad NO_2 skrze potlačení ozonové syntézy [56].

2.2 Reakce vzdušného plazmatu se vzdušnou vlhkostí

Přítomnost vody v plynu, v podobě vzdušné vlhkosti nebo kapiček aerosolu, má podstatný vliv na chování generovaného plazmatu a na chemické reakce v něm probíhající. Na rozdíl od dusíku a kyslíku má voda permanentní dipól, takže intenzivněji reaguje na elektrické pole od elektrod a okolních nabitých částic a přítomnost nového prvku (vodíku) rozšiřuje seznam reakcí, ke kterým může docházet, a produktů které lze v plazmatu syntetizovat.

2.2.1 Vlhký vzduch

Novým nejdůležitějším meziproduktem, který vzniká ve vzduchu s příměsí vody je hydroxylový radikál $\dot{\text{O}}\text{H}$. Ten vzniká z molekuly vody disociační srážkou s elektronem (2.10), disociačním záchytem elektronu (2.11) nebo reakcí s radikálem kyslíku $\text{O}(^1\text{D})$ (2.12) [57]:



Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní látkou s redoxním potenciálem 2,85 V, čímž dalece překonává ozón (2,07 V) i peroxid vodíku (1,77 V), a krátkou délkou života (okolo 200 μs v plynu a pár nanosekund v kapalině) [46]. Hydroxylové radikály tak dokáží reagovat prakticky se všemi významnějšími produkty plazmové syntézy ve vzduchu. U kyslíku jde o reakci s radikálem za vzniku dikyslíku a vodíku (2.13) nebo o reakci s ozonem za vzniku dikyslíku a hydroperoxilu $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ (2.14). Při reakcích s oxidy dusíku (2.15,2.16) zase vznikají dusíkaté kyseliny HNO_2 a HNO_3 . Je-li v systému hydroxylových radikálů dostatek, mohou dokonce reagovat mezi sebou (2.17) za vzniku peroxidu vodíku H_2O_2 , který má sice nižší reaktivitu než ozon, ale je stabilnější [58] a lze ho tak na rozdíl od ozonu dlouhodobě skladovat.



Co se týče volného vodíku, který se vedle hydroxyly uvolňuje disociací vody, tak ten může buď reagovat s kyslíkem (2.18) nebo ozonem (2.19) za vzniku hydroperoxilu:

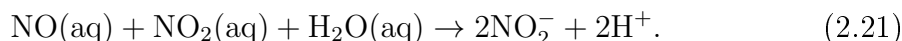
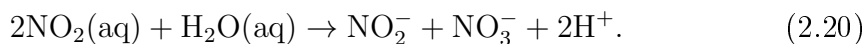


Vzniklý hydroperoxyl dokáže například oxidačně reagovat s NO za vzniku NO₂ a přítomnost vody tedy může posilovat syntézu NO₂. Obecně však můžeme říci, že vodní molekuly spíše snižují koncentrace většiny původních ("suchých") reaktivních forem kyslíku a dusíku. Celková energie výboje je totiž využita na širší paletu reakcí a produktů (například elektrony vedle disociace kyslíku a excitace dusíku ztrácejí energii disociací vodní molekuly). K tomu navíc meziprodukty disociace vody (hlavně OH) povětšinou reagují s konečnými produkty syntézy v suchém vzduchu (O₃, NO a NO₂), čímž dále snižují jejich finální množství.

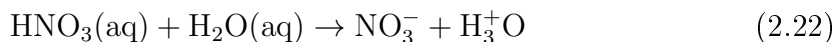
2.2.2 Plazmatem aktivovaná voda

Vedle přímé chemické interakce s molekulami vody však může plazma a jeho produkty reagovat přímo s povrchem vody. Takto plazmatem upravenou vodu (případně jinou kapalinu), která byla vystavena plazmovým produktům a meziproduktům, které se v ní rozpustily, nazýváme plazmatem aktivovaná voda (*plasma activated water* – PAW). PAW dále rozšiřuje spektrum reakcí a možných plazmových produktů, protože ve vodě reagují rozpuštěné plazmové produkty s molekulami vody rozdílně než s jednotlivými molekulami vody v plynné fázi.

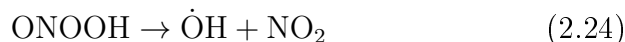
Ve vodě rozpuštěné oxidy dusíku NO(aq) a NO₂(aq) se mění na nitrity NO₂⁻ a nitráty NO₃⁻ v reakcích:



Kyselina dusičná se ve vodě disociuje zpět oxidy dusíku a uvolněný proton (H⁺) se váže na molekulu vody za vzniku hydroxonionového kationtu (oxonium) H₃⁺O:



Následně si molekuly vody proton v oxoniu mezi sebou rychle předávají, nebo se proton uvolní a je vodními molekulami solvatován (hydratován). Z reakcí rozpuštěných oxidů dusíku (2.20, 2.21) uvolněné H⁺ způsobí, že je vzdušným plazmatem aktivovaná voda spíše kyselá. V kyselém prostředí může NO₃⁻ reagovat s peroxidem a protonem (H⁺) za vzniku peroxyinitritu O=NOOH (2.23), který má stejný sumární vzorec jako klasická kyselina dusičná, ale jiné uspořádání prvků (jde o izomer). Stejně jako klasická kyselina i se peroxyinitrát může znovu disociovat (2.24) na NO₂ a OH.

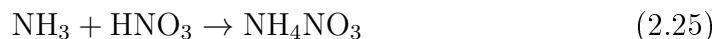


2.3 Plazmatické zemědělství

V úvodu jsme zmínili některé problémy, se kterými se musí moderní zemědělství potýkat (růst populace, nedostatek pitné vody atd.) a zdůraznili tak potřebu po nalezení postupů, které by tyto problémy pomohly vyřešit nebo alespoň zmírnit. Ve shodě s plazmatickým tématem této práce jsme zmínili použití plazmatického zemědělství, tedy využití studeného plazmatu v různých sektorech výroby, zpracování a uskladňování potravin. Ve všech těchto oblastech je potenciál využít známé nebo dosud vyvíjené plazmové technologie a postupy, přičemž jde velice často o postupy ekologičtější, lépe decentralizovatelné a se snadnějším využitím obnovitelných zdrojů energie. Často studované jsou například pozitivní efekty plazmatu na klíčivost semen [59, 60]. Dále lze plazmatem a jeho produkty ošetřovat maso [61], ryby [62], mléko a mléčné produkty [63] nebo ovoce a zeleninu [64]. V této podkapitole se však zaměříme pouze na jeden z těchto potenciálních postupů a to je syntéza amoniaku pro výrobu dusíkatých hnojiv skrze v plazmatu iniciované reakce (plazmová katalýza). Nejdříve zmíníme dosud používaný Haberův-Boschův proces, poté uvedeme jednoho z potenciálních konkurentů plazmové katalýzy elektrokatalýzu a nakonec samotnou plazmovou katalýzu.

2.3.1 Dusíkatá hnojiva

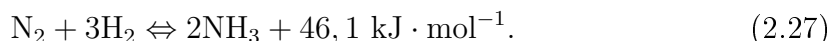
Ve 20. století došlo ke dvěma velkým průlomům v oblasti intenzivního zemědělství, které umožnily onu bezprecedentní populační explozi z téměř dvou miliard v roce 1900 na šest miliard o století později: rozšíření mechanizovaného zemědělství a objev, v té době efektivní, průmyslové fixace vzdušného dusíku do hnojiv skrze Haberův-Boschův proces. Mechanizace zemědělství umožnila zvýšit plochu půdy, kterou je schopen jeden člověk obdělávat, a dusíkatá hnojiva zase umožnila ze stejné plochy zvýšit výnosy. Množství dusíku v půdě je jedním z limitujících faktorů zemědělské produkce, jelikož jde o látku, která je naprosto klíčová k biosyntéze téměř všech biomolekul [65]. Na první pohled je v atmosféře dusíku dostatek (okolo 78 %), ale jde o velmi stabilní trívaznou dvouatomovou molekulu $N\equiv N$ s disociační energií 14,53 eV, kterou rostliny do sebe nedokáží efektivně vázat a musí tak spoléhat pouze na vázaný dusík v půdě z přirozených procesů nebo umělého hnojiva. Přísadou do těchto hnojiv je dusičnan amonný (NH_4NO_3), který se průmyslově vyrábí reakcí kyseliny dusičné (HNO_3) a amoniaku (NH_3):



Kyselina dusičná vzniká rozpuštěním oxidu dusičitého ve vodě (2.26) a amoniak se syntetizuje z dusíku a vodíku řadou metod, z nich nejdominantnější je zmiňovaná Haberova-Boschova syntéza.

2.3.2 Haberův-Boschův proces

Haberův-Boschův proces je v dnešní době nejrozšířenější způsob fixace vzdušného dusíku. Uvádí se, že polovinu dnešní světové populace živí plodiny pěstované s dusíkatými hnojivy syntetizovanými tímto procesem [66] a s rostoucí populací se tento zlomek bude pravděpodobně jen zvětšovat. Ačkoliv lze proces syntézy amoniaku zapsat jednoduchou exotermickou reakcí (2.27) a metoda disociace amoniaku na prvky byla známá z 19. století, opačný se proces po dlouhou dobu nedařil, jelikož efektivní syntéza amoniaku vyžaduje přítomnost katalyzátoru.

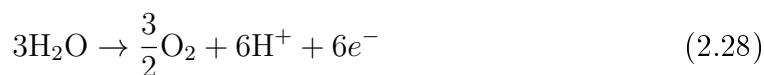


Syntézu amoniaku z molekuly dusíku a vodíku jako první úspěšně předvedl v roce 1908 německý chemik Fritz Haber, který reakce (2.27) dosáhl skrze vysoký tlak a teplotu (dnešní komerční syntéza operuje za teplot 350–500 °C a tlaků 100–300 bar) za přítomnosti osmiového katalyzátoru. O dva roky Karl Bosch s dalšími výzkumníky později proces přeškálovali na průmyslově využitelné měřítko a upravili ho tak, aby byl komerčně využitelný (například nahradili drahý osmiový katalyzátor za železný) [67]. O další rok později se do provozu uvedla první továrna a dnes H-B syntéza ročně produkuje okolo 100 Mt vázaného dusíku [66]. Tuto dominanci na trhu s amoniakem umožnila série výhod [68], kterými H-B disponuje ve srovnání s ostatními postupy (některé později zmíníme): 1) relativně nízké ceny fosilních paliv jako zdroje energie a vodíku ve 20. století, 2) nízká energetická náročnost 0,5–0,6 MJ · mol⁻¹ N syntézy, 3) relativně nízké počáteční náklady a náklady na údržbu.

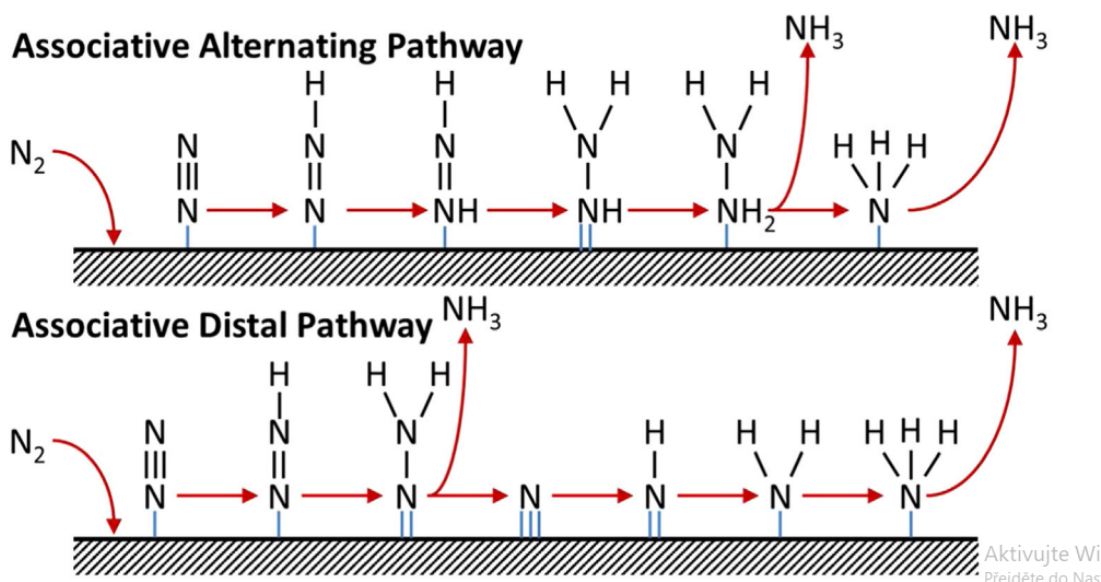
S příchodem nového století a ve světle klimatických změn se však H-B syntéza ve své současné podobě postupně stává nepřijatelným ohrožením pro životní prostředí. Ročně totiž H-B spotřebuje 1 % světové energie [66, 69] a uvolní 450 Mt CO₂, což je okolo 1,4 % celosvětové emise [70]. Na každou tunu syntetizovaného amoniaku dochází k uvolnění 1,9 tuny CO₂ [69]. Tento oxid uhličitý pochází především ze dvou zdrojů: spalování fosilního paliva (nejčastěji zemního plynu) pro dosažení vyžadovaných teplot pro syntézu amoniaku a ze štěpení methanu vodní parou, které se používá jako zdroj molekul vodíku pro H-B. Pro snížení těchto enormních emisí bylo navrženo použít elektrolýzu vody jako zdroje potenciálně "zeleného" vodíku, který by zároveň byl i chemicky čistší, než vodík z rozkladu metanu (neobsahoval by sloučeniny síry) [71]. Elektrolýza je sice energeticky náročný proces a potřebná elektřina by částečně pocházela z elektráren na fosilní paliva, ale bylo by možné nastavit výrobu tak, aby se vodík nárazově vyráběl pouze v době, kdy je v síti přebytek energie z obnovitelných zdrojů. U prvního zdroje emisí (ohřevu komory) však stejnou logiku použít nemůžeme, protože potřeba vysokých teplot a tlaků neumožňuje H-B syntézu jednoduše "vypnout a zapnout", takže nelze tímto směrem výrobu optimalizovat pro snížení emisí. Poslední větší nevýhodou H-B syntézy je její obtížná decentralizace na menší výrobní (běžný provoz syntetizuje 100 t amoniaku denně [68]), která by umožnila dále snížit emise vzniklé transportem produktu. Pro snížení závislosti lidstva na fosilních palivech a pro snížení emisí skleníkových plynů, bude tedy nejspíše potřeba Haberovu-Boschovu syntézu nahradit jiným postupem.

2.3.3 Elektrokatalytická syntéza amoniaku

Jeden ze způsobů, jak vyrábět amoniak nejen bez spotřeby fosilních paliv ale i bez produkce skleníkových plynů, je takzvaná elektrokatalytická syntéza amoniaku (*electrocatalytic ammonia synthesis* - EAS) ve vodním roztoku. Tento proces se částečně podobá Haberově-Boschově syntéze v tom, že používá záchytu molekuly dusíku na povrchu katalyzátoru a následného vázání jednotlivých atomů vodíku. Od H-B se však liší v tom, že vodík nepochází z disociací externě vyrobené molekuly H_2 a v reakční komoře není čistá směs H_2-N_2 , ale celá řada dalších meziproduktů nebo nečistot: H_2O , OH^- , H^+ a další [72]. Přesných realizací existuje více [73–78], ale jako příklad uvedeme kyselý vodný roztok s katodou sloužící jako katalyzátor [79]. V tomto případě se u anody rozkladem vodní molekuly (2.28) uvolňují protony (ionizované vodíky). Ty se přesouvají ke katodě, kde se neutralizují a vážou na zachycené dusíky, čímž se postupně uvolňuje amoniak (2.29). Schématický nákres dějů na katalyzátoru je obrázku 2.2 (vodík se může vázat buď na vnější atom dusíku, nebo střídavě na vnější a vnitřní).



EAS tedy pro svůj provoz nepotřebuje nic více, než vodu, dusík a elektrickou energii, přičemž uvolňuje pouze amoniak a kyslík. Jde tedy o proces minimálně tak ekologický, jako je výroba v něm spotřebované elektrické energie. Na rozdíl od H-B funguje i za pokojové teploty i atmosférického tlaku a není zde větší problém škálovat výrobu s velikostí katalyzátoru.

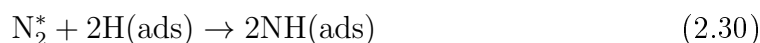


Obrázek 2.2: Schéma asociativní redukce N_2 na NH_3 na povrchu katalyzátoru. Převzato z [79].

Na druhou stranu má tato technologie ještě celou řadu problémů, které jí zatím brání stát se plnohodnotnou náhradou H-B syntézy. Za pokojové teploty je koeficient přilnavosti dusíku na železném katalyzátoru používaném v H-B extrémně nízký ($10^{-6} - 10^{-7}$) [80]. Je tedy třeba nalézt jiný, takřka určitě nákladnější, materiál katalyzátoru a i nejlepší současné katalyzátory stále dosahují o řád nižší produkce amoniaku než H-B [72]. Vedle nedostatečného množství na katalyzátoru vázaného dusíku je problém i s vodíkovými atomy, jelikož je tvorba vodíkové molekuly z iontů kineticky výhodnější, než vázání se na dusík a je tedy třeba tento proces potlačovat. Podaří-li se však tyto problémy odstranit, může se elektrokatalytická syntéza stát ekologickou a snadno decentralizovatelnou metodou syntézy amoniaku.

2.3.4 Plazmová katalýza

Ve výčtu výhod plazmové chemie oproti konvenční chemii jsme zmínili, že je studené netermalizované plazma schopno vytvořit chemicky velmi aktivní prostředí, a to i bez potřeby vysokých teplot a tlaků, ke kterým se často musí uchýlovat konvenční chemie. Z předchozích dvou metod navíc víme, že největšími překážkami ve výrobě amoniaku je vysoká stabilita molekuly dusíku a jeho nízký koeficient přilnavosti na katalyzátoru, což u konvenční Haberovy-Boschovy syntézy implikuje potřebu po vysokých tlacích a teplotách. Z kapitoly o plazmové chemii však víme, že jsou elektrony v plazmatu při dostatečné energii schopné molekuly dusíku disociovat a to buď přímou srážkou (2.1), nebo disociativní rekombinací (1.14), čímž se uvolní vysoce reaktivní dusíkaté radikály, které by se v plazmatu s příměsí vodíku mohly s vodíkem vázat do podoby amoniaku (NH_3) nebo aminoradikálů (NH , NH_2). Případně může plazma sloužit pouze jako prostředek k vibrační excitaci molekul dusíku, jelikož se u molekul dusíku s vibračně excitovanými stavy $v = 3 - 10$ zvyšuje pravděpodobnost disociativní adsorbce na katalyzátoru faktorem $10^2 - 10^4$ [81, 82]. Excitovaná molekula dusíku je navíc schopná se za vzniku NH vázat (2.30) na adsorbovaný vodík [89], čímž je částečně odstraněn problém s tím, že se vodík za nízkých teplot váže na katalyzátor snáze a rychleji než dusík.



Existují tedy fyzikální argumenty pro navržení plazmové katalýzy amoniaku jako další potenciální náhrady používané H-B syntézy, a ačkoliv máme díky zkušenostem z ozonových generátorů velkou zkušenost se škálovatelností atmosférických dielektrických výbojů [83], vydal se výzkum plazmové katalýzy i jinými směry (do nižších tlaků a/nebo vyšších teplot).

Prvním a pravděpodobně nejméně úspěšným směrem je syntéza ve vysokoteplotním (a termálním) plazmatu za atmosférického tlaku, které se využívá například v plazmovém řezání a svařování. Nakajima and Sekiguchi [84] dokázali v atmosférickém plazmatu generovaném mikrovlnným generátorem (2,45 GHz a 1,3 kW) syntetizovat amoniak s výkonem produkce $20 - 40 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ a se zlomkem přeměněného dusíku pod $2,5 \cdot 10^{-4}$. Obě tato čísla jsou velmi nízká a navíc bylo pro jejich dosažení třeba přidat ke směsi dusík-vodík příměs argonu, což dále znemožňuje praktické použití toho přístupu v průmyslu. Autoři však sami zdůrazňují, že jejich cílem nebyla

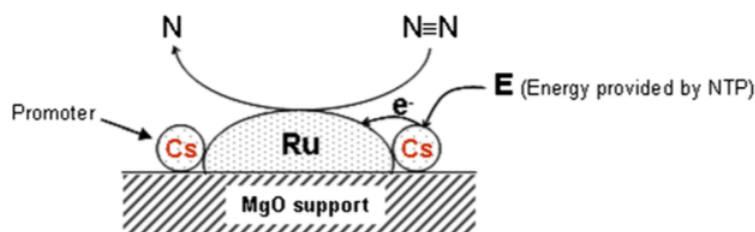
efektivní syntéza amoniaku.

O poznání úspěšnější byly experimenty v nízkotlakém netermálním plazmatu. Sodemu a dalším [85] se podařilo ve směsi dusík-vodík-argon (za tlaku 1,5 Pa) dosáhnout až 12% koncentrace amoniaku. Zároveň určili, že k syntéze NH_3 dochází téměř výhradně na stěnách komory, což není pro nízkotlaké systémy nic překvapivého, jelikož syntéza amoniaku v plynu vyžaduje tříčásticové reakce a ty jsou za nízkých tlaků nepravděpodobné [86]. U stěn pak mohou tyto reakce probíhat, jelikož zde roli třetí částice přebírá sama stěna. Mezi další poznatky vzešlé z experimentů v nízkotlakých plazmatech patří objev takřka lineární závislosti výkonu produkce amoniaku na výstupní práci katalytického povrchu katody [87], což bylo přisouzeno zvýšení gradientu potenciálu u katody, a tedy navýšení produkce iontů a radikálů nebo objev limitního výkonu výboje, za kterým dochází už k poklesu celkového syntetizovaného množství amoniaku [88], což je minimálně v plazmové syntéze známá vlastnost, která plyne z toho, že od jistého navýšení elektronové hustoty a energie začnou elektrony ve větší míře srážkově disociovat (2.31) i produkty (vazebná energie N-H vazby v amoniaku je poměrně malá: $385,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [89]), čímž se sníží jejich finální koncentrace.



Zdaleka největších úspěchů se podařilo dosáhnout v netermalizovaných plazmatech za atmosférického tlaku. Díky menší střední volné dráze mají elektrony za vyššího tlaku v průměru nižší energii, takže se místo iontomolekulárních reakcí stávají dominantní pomalejší reakce excitovaných molekul a radikálů. Díky většímu tlaku je však v systému přítomno větší množství reaktantů, takže je produkce amoniaku v konečném důsledku větší, než v nízkotlakých plazmatech [89–91]. U dielektrických výbojů navíc existuje ta výhoda, že roli dielektrika může převzít přímo katalyzátor nebo lze jako dielektrikum zvolit takový materiál, na který se katalyzátor snáze uchytlí. Příkladem může být cesiový-rubidiový katalyzátor na podkladu z oxidu hořečnatého. Fyzikální smysl Cs-Ru katalyzátoru není v disociační adsorpci (jako u H-B nebo elektrokatalýzy), ale spočívá v tom, že se elektron z d-orbitálu rubidia váže na antivazebný orbital N_2 , čímž oslabuje molekulární vazbu a ta může být snáze přetržena i elektrony s nižší energií v atmosférickém plazmatu. Jelikož je však ionizační energie rubidia poměrně vysoká (7,36 eV), přidává se k rubidiu cesium, které se ionizuje snáze a může tím pádem poskytovat elektrony, kterými rubidium narušuje molekulární vazbu dusíku [92] (schéma reakce na Obr. 2.3).

Mimo této kombinace prvků vznikla celá řada různých realizací, přičemž v tabulce 2.1 se nachází některé vybrané experimenty v plazmové syntéze a jejich výsledky za posledních 22 let. Většina z těchto experimentů byla ve směsi dusík-vodík, za atmosférického tlaku a pokojové teploty a vzájemně se liší pouze v uspořádání reaktoru, materiálu katalyzátoru a modulaci zdroje (napětí, frekvence). Vedle Ru-Cs katalyzátorů se taktéž experimentovalo s Ru-Mg [93], jen s Ru (Al_2O_3 jako dielektrikum) [94] nebo s olovo-zirkonátem-titanátem [89,95] a ačkoliv se již daří dosahovat dvouciferých konverzí dusíku na amoniak, tak maximální výtěžnosti málokdy přesáhnou $10 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$. Jedné z nejvyšších výtěžností $25 - 30 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ dosáhl Kim a další [93], ale jejich systém byl však daleko za pokojovou teplotou ($350 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$),



Obrázek 2.3: Schéma disociace dusíku na Ru-Cs katalyzátoru. Převzato z [92].

takže zde už nemůžeme hovořit o nízkoteplotní syntéze. Navíc když tento výsledek srovnáme s výtěžností moderní Haberovy-Boschovy syntézy (500 g · kWh⁻¹ bez započítání energie na výrobu H₂ [90]), zjistíme, že plazmová syntéza stále dosahuje o řád nižších hodnot a v současné podobě tedy stále nemůže v průmyslové velkovýrobě konkurovat H-B. Podobně však jako v případě elektrokatalýzy by mohly malé plazmové reaktory sloužit pro lokální malovýrobu amoniaku.

Rok 20'	Napětí [kV]	Frekvence [kHz]	Max. výtěžnost [g/kWh]	Max. konverze [%]	Katalyzátor a další poznámky	Ref.
'00	140 kV/cm	5	-	0,5	MgO, vzduch 60% vlhkost	[96]
'04	2,5 – 4,5	21,5	0,3	-	Ru/Al ₂ O ₃	[94]
'08	240 W	10	0,7	9,1	bez katalyzátoru	[97]
'16	5 – 9	8 – 16	2,3	-	Cs-Ru/MgO	[92]
'16	3 – 5	50	3,3	3,5	-	[98]
'16	12 – 14	11 – 14,5	0,68	-	Ru/Al ₂ O ₃ , N ₂ -H ₂ s H ₂ O	[99]
'16	2,5 – 5,5	0,5 – 5	0,7	7	olovo-zirkonát-titanát (PZT)	[89]
'16	14,5	1	30	-	Ru-Mg/Al ₂ O ₃ , 350 – 550 °C	[93]
'17	20	20	0,76	16	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	[91]
'17	5 – 10	20 – 26	1,7	-	Ru/Cs	[100]
'17	2,5 – 5,5	0,5 – 5	-	7	PZT	[95]
'20	7,5 – 10	25	15,5	-	Zeolit 5A	[101]

Tabulka 2.1: Tabulka výsledků v plazmové syntéze amoniaku za posledních 22 let. Není-li v poznámce uvedeno jinak, tak jde o experimenty v DBD výbojkách za atmosférického tlaku a pokojové teploty.

Kapitola 3

Experiment

3.1 Dielektrické výboje ve vodním aerosolu

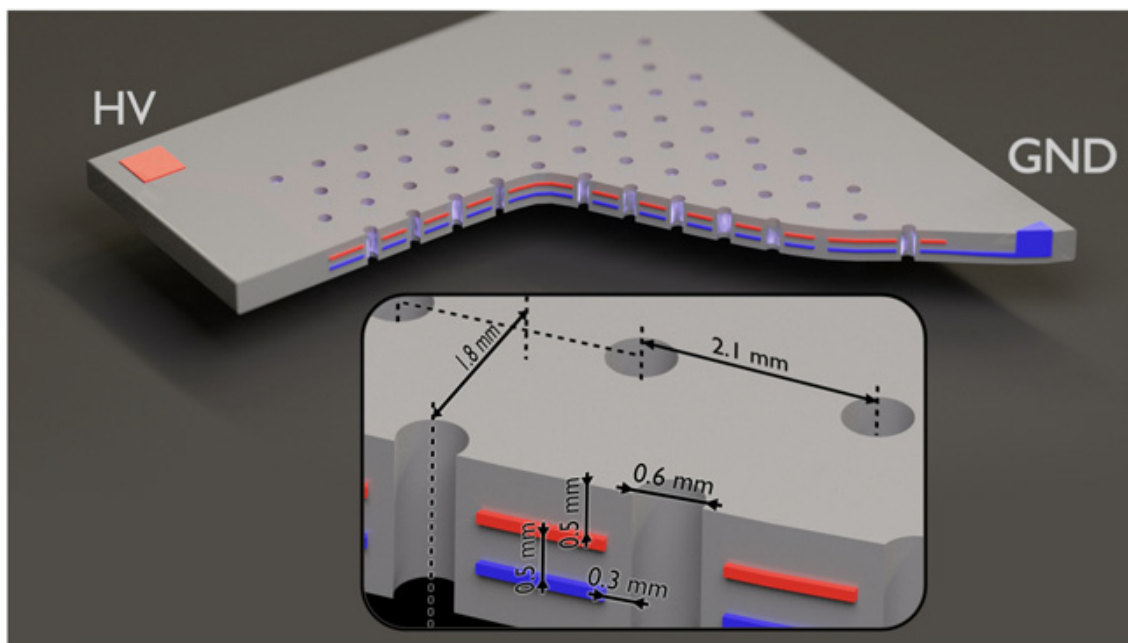
Naším experimentálním tématem bylo chování dielektrických výbojů při přimíchání vodního aerosolu do pracovního plynu, výroba plazmatem aktivované vody z kondenzovaného aerosolu a chemická analýza výstupního plynu a kondenzátu. Plazmatem aktivovanou vodu není třeba vyrábět ze vzdušného aerosolu, ale je možno nechat produkty plazmatu pouze proudit na vodní hladinu, která může/nemusí být v kontaktu s plazmatem, přičemž část produktů se ve vodě vždy rozpustí. Zároveň přináší přímá přítomnost vody ve výboji fyzikální, chemické a i technické obtíže, které postupně rozebereme v následujících sekcích. Můžeme se tedy ptát, proč má smysl přimíchávat vodu přímo do pracovního plynu. Koncentrace c_i rozpuštěného produktu i plazmové syntézy v kapalině je dána Henryho zákonem:

$$c_i = p_i k_i, \quad (3.1)$$

kde je p_i je parciální tlak daného produktu a k_i je jeho rozpustnost. Na obrázku 2.1 se nachází číselné hodnoty rozpustností pro nejčastější produkty atmosférického plazmatu, přičemž můžeme vidět, že zatímco rozpustnost vodíkových RONS (H_2O_2 , OH, HNO_3 a další) ve vodě se pohybuje v řádech $10^{-1} - 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$, tak pro RONS bez vodíku (O_3 a NO_x) je rozpustnost výrazně nižší ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Budeme-li tedy vystavovat povrch vody v nádobě plazmatu nebo i jen proudy plynu z plazmatu, bude vzniklá voda obsahovat především velmi hydrofilní peroxid vodíku a pouze v menší míře ostatní molekuly. Abychom mohli ve vodě efektivně rozpouštět i těžko rozpustné (hydrofobní) molekuly, bez toho aniž bychom v plynu zvyšovali jejich absolutní koncentraci, je třeba vystavit plazmatu co největší povrch vody. Tohoto můžeme docílit tím, že vodu přeměníme do podoby aerosolu, který přimícháme do plynu procházejícího plazmatem. Malé kapičky aerosolu s dobrým poměrem plocha-objem (ve srovnání s vodní hladinou) tedy přímo procházejí plazmatem a mohou okamžitě zachytávat vzniklé molekuly dříve, než je jiná reakce stihne znovu rozložit, čímž se zvyšuje efektivní přenos plazmatických produktů do plazmatem aktivované vody. Další výhodou vzduchu s aerosolem je přítomnost vody v reakčním prostředí, která umožňuje vznik zmíněných vodíkových RONS jako jsou peroxidy nebo dusíkaté kyseliny.

3.1.1 Experimentální uspořádání

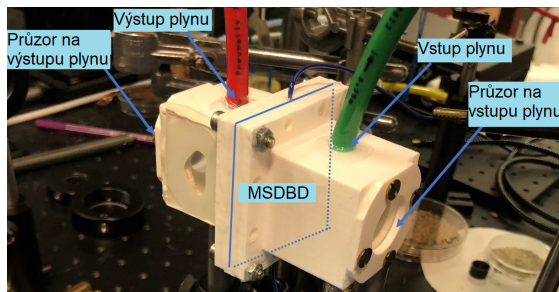
Plazma budeme vytvářet skrze výbojku, která nese název Multidutinový povrchový dielektrický bariérový výboj (*Multihollow surface dielectric barrier discharge - MSDBD*) od společnosti Kyocera (Japonsko). Tato výbojka se v základu skládá ze dvou vzájemně rovnoběžných deskových elektrod vzdálených 0,5 mm. Obě elektrody jsou plně zality v korundovém dielektriku tak, že celková velikost elektrod a dielektrika je $30 \times 30 \text{ mm}^2$ s tloušťkou 1,5 mm. V takto vytvořené destičce se nachází 105 kruhových otvorů o průměru 0,6 mm uspořádaných v šachovnicové formaci (horizontálně jsou vzdáleny 1,8 mm a vertikálně 2,1 mm). V těchto otvorech se mezi elektrodami tvoří výbojové plazma, a aby se předešlo kontaktu elektrod s plazmatem, čímž by se zkrátila životnost MSDBD výbojky (plazma degraduje elektrody), je průměr otvorů v elektrodách o dalších 0,6 mm větší, než v dielektriku. Elektrody jsou tím pádem v celé výbojce chráněny alespoň 0,3 mm tlustou dielektrickou vrstvou, což při správném zacházení umožňuje takřka neomezený provoz. Vedle velké teoretické životnosti má však MSDBD i další fyzikální a technické výhody. Krátká elektrodová vzdálenost v otvorech generuje poměrně stabilní plazma, kterým musí projít veškerý plyn procházející výbojkou. Do plynu deponovaná energie je tedy rozložena rovnoměrněji, což vede k nižším teplotám jak plynu, tak i výbojky (proud plynu zároveň slouží jako chlazení).



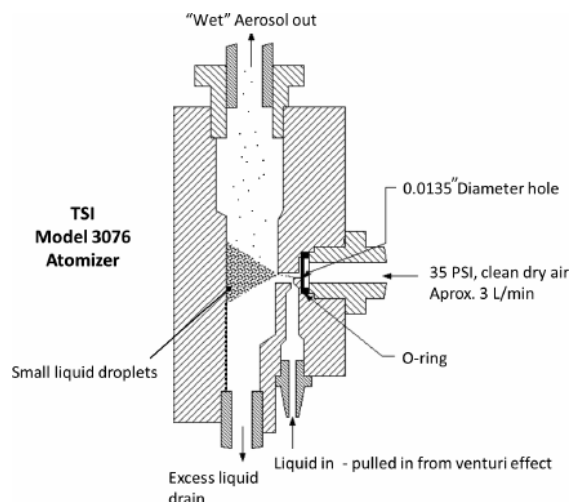
Obrázek 3.1: Průřez výbojkou multidutinového povrchového dielektrického výboje. Převzato z [102]

MSDBD výbojku jsme umístili do, na 3D tiskárně vyrobeného, dvoudílného plastového krytu, jehož fotka s popisky se nachází na obrázku 3.1. Plyn byl přiváděn kolmo na otvory v MSDBD. Na obou stranách krytu byly průzory pro potřeby kontroly správného hoření plazmatu a sběru záření pro optickou diagnostiku. Tento MSDBD reaktor byl základem našeho experimentálního uspořádání, jehož náčrt se nachází

na obrázku 3.6. V následujícím výčtu toto uspořádání popíšeme společně se vstupními parametry našich experimentů a použitými diagnostickými metodami (blíže každou popíšeme v sekcích jim věnovaným):



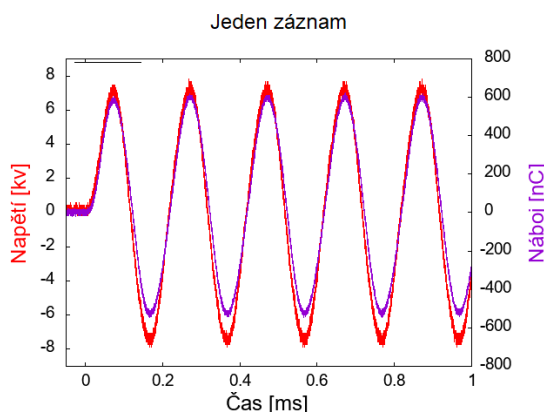
Obrázek 3.2: Obrázek celého MSDDBD reaktoru. Pozice výbojky v reaktoru znázorněna modrým čtverečkem.



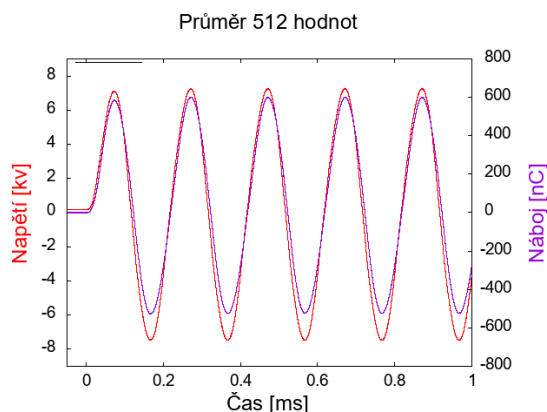
Obrázek 3.3: Schéma použitého rozprašovače TSI 3076 Constant Output Atomizer.

- **Pracovní plyn:** Průtok pracovního plynu byl ve všech měřeních 2 SLM (standardní litr za minutu). Co se týče typu pracovního plynu, tak ačkoliv je směs vzduchu a aerosolu technicky nejjednodušší a průmyslově nejatraktivnější, používali jsme vedle vzduchu i dvě jeho hlavní složky: čistý dusík a kyslík. To nám umožnilo rozdělit vliv jednotlivých plynů na chemické reakce ve směsi a případně i docílit dominantní syntézy jednoho nebo dvou produktů. Použitý dusík byl čistoty 99,996% a syntetický vzduch 99,999%, ale pro potřeby experimentů, kde nebylo třeba provádět chemickou analýzu, jsme používali pouze stlačený atmosférický vzduch.
- **Generování aerosolu:** Před vstupem do reaktoru proudil pracovní plyn do rozprašovače (nebulizéru) TSI Model 3076 Constant Output Atomizer (nákres na Obr. 3.3), který skrze trysku do pracovního plynu rozprašoval destilovanou vodu, přičemž vlastnosti aerosolu bylo možno upravovat skrze čtyři velikosti trysek (0,2, 0,3, 0,4, a 0,5 mm). Stlačený vzduch po průchodu tryskou expanduje, čímž nasává a atomizuje vodu z vertikálního přívodu. Velké kapky vody naráží na stěnu a vracejí se zpět do rezervoáru a dostatečně malé aerosolové částice opouštějí vrchem atomizér. Ve všech experimentech jsme použili nejmenší trysku 0,2 mm, jelikož u větších trysek docházelo ke generování příliš velkých částic, které pak snadno kondenzovaly už v přívodní hadici k reaktoru.
- **Sběr plazmatem aktivované vody:** Po průchodu plazmatem byl pracovní plyn veden přes baňku po hrdlo ponořenou v ledové vodě, kde docházelo ke kondenzaci vzdušného aerosolu na stěnách baňky. Nízká teplota v okolí baňky zajišťovala větší míru kondenzace, jelikož je studený vzduch vlhkostí dříve saturován.

- Frekvence a napětí zdroje:** Výbojku jsme napájeli funkčním generátorem TG1010A, který generoval sinusové střídavé napětí o frekvenci 5 kHz (perioda $T_N = 0,2$ ms) s napětím v jednotkách volt, které bylo dále zesíleno radiofrekvenčním výkonovým zesilovačem Powertron 250A na jednotky kilovolt. Tuto nosnou frekvenci modulovala obdélníková funkce o hodnotách 0 a 1 s frekvencí 500 Hz (perioda $T_M = 2$ ms), která tak vytvářela vlnové balíky s počtem sinusoid $N = 1 - 10$ (10 je maximum, protože $T_M = 10T_N$). Počet po sobě jdoucích sinusoid v jednom balíku vyjadřuje veličina střída D (angl. *Duty cycle* v jednotkách procent ($D [\%] = 10N$), kde 100% střída znamená kontinuální provoz bez modulace signálu (obdélníková funkce je na celém T_M rovna jedné). Modulace nosné frekvence umožňuje skrze počet sinusoid snadno regulovat množství deponované energie a zároveň vytvářet delší období mezi jednotlivými výboji, což může napomoci chlazení systému. V našich experimentech jsme použili střídy 40 %, 80 %.
- U-I diagnostika:** Napětí jsme na výbojce měřili vysokonapěťovou pasivní sondou Tetronix P6015A (1000:1@100 M Ω) a celkový proud výbojem Pearsonovým proudovým detektorem Model 2877. Pro potřeby výpočtu celkového výkonu výboje byl k výbojce sériově zapojen neinduktivní kondenzátor s kapacitou $C = 391$ nF, na němž napětí měřila sonda Tektronix P6139A (10:1@10 M Ω). Všechny tři sondy byly zapojeny do osciloskopu Tektronix DPO5204. Jelikož byly pro potřeby výpočtu použité průměry z 512 záznamů, bylo třeba synchronizovat generování napětí a sběr dat na osciloskopu. Toho bylo docíleno skrze pulzní generátor BNC Model 575, který byl k oběma součástkám připojen. Potřebu po průměrování více hodnot ukazuje dvojice obrázků 3.4 a 3.5. Můžeme z nich vidět, že jediný záznam (tzv. "single-shot") nemá na rozdíl od zprůměrovaných hodnot hladký průběh a jakýkoliv výpočet by tak byl zbytečně zatížen velkou chybou.



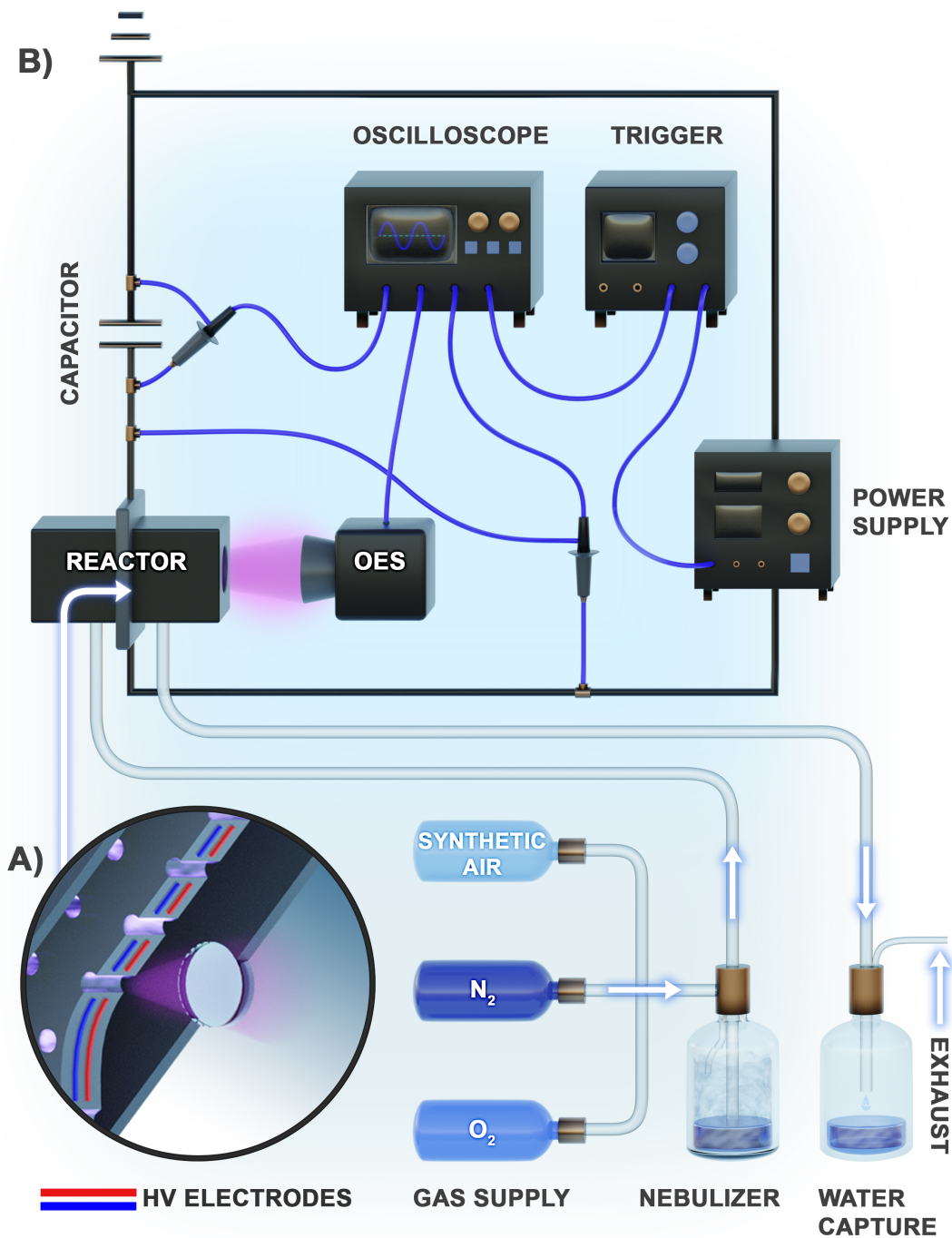
Obrázek 3.4: Ukázkový záznam napětí a náboje ve výboji.



Obrázek 3.5: Ukázkový průměr 512 záznamů napětí a náboje ve výboji.

- Chemická analýza:** Výstupní plyn byl analyzován infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací. Chemické složení a pH plazmatem aktivované vody bylo určeno kolorimetrií. Chemickou analýzu jsme provedli pouze u syntetické vzduchu a dusíku, protože směs kyslík-aerosol produkuje pouze ozon,

na který má vlhkost silně negativní dopad, a vodíkové peroxidy, které pro nás v této práci nebyly podstatné (naše zaměření bylo na sloučeniny dusíku).



Obrázek 3.6: A) Přiblížení a průřez reaktorem s MSDBD výbojkou. B) Experimentální uspořádání pro měření vlastností dielektrického výboje ve vodním aerosolu.

3.1.2 Lissajousovy obrazce a výpočet výkonů

Průměrný výkon dielektrického výboje během jedné periody zdrojového napětí T lze vypočítat jako časový integrál součinu okamžitého napětí a proudu (tedy okamžitého výkonu) poděleného periodou T , případně pronásobeného frekvencí $f = 1/T$:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt = f \int_0^T U(t)I(t)dt. \quad (3.2)$$

Teoreticky je tedy možno počítat výkon ze záznamu napětí U a proudu I ve výbojce a autoři se k tomuto postupu výpočtu občas uchylují. Problém s měřením proudu výboje je však ten, že se výboj skládá z většího množství proudových kanálků/filamentů (viz kapitola Dielektrické výboje 1.3), které mají délku života v řádech nanosekund, ale běžné proudové detektory (jako jsou například detektory od společnosti Pearson Electronics) mají šířku pásma v řádech stovek MHz. Jsou tedy nedostatečné pro zachycení takto rychlých jevů, čímž dochází k podhodnocení naměřených proudů, a tedy i z nich vypočtených výkonů [102].

Výrazně lepší metodou pro výpočet průměrného výkonu je použití v sérii zapojeného kondenzátoru. Náboj Q nahromaděný na tomto kondenzátoru v čase t je roven integrálu proudu od počátku do času t :

$$Q(t) + \text{konst.} = \int_0^t I(\tau)d\tau. \quad (3.3)$$

Tímto se zbavíme potřeby měřit proud, protože náboj na kondenzátoru určíme ze vztahu (3.4) přes známou kapacitu C a na kondenzátoru měřené napětí $U_C(t)$:

$$Q(t) = CU_C(t). \quad (3.4)$$

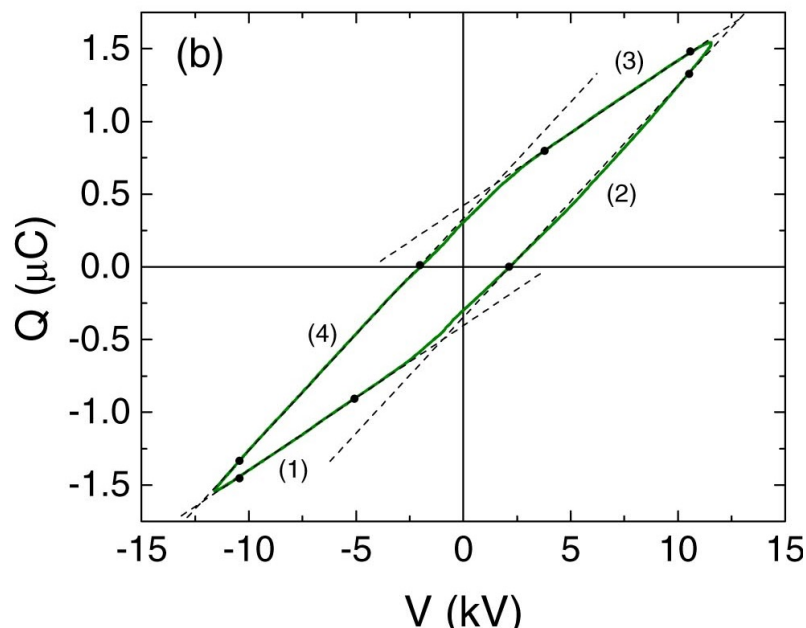
Dáme-li do grafu časový průběh náboje na kondenzátoru a napětí na výbojce (QV-graf) přes jednu periodu, dostaneme Lissajousův (viz Obr. 3.7). Tyto obrazce jsou ideálně lichoběžníkového tvaru, jejich plocha je rovna celkové vykonané práci výboje a po pronásobení frekvencí průměrnému výkonu ve výboji za jednu periodu:

$$P = f \oint_T Q(U)dU = f \oint_T U(Q)dQ = fC \oint_T U(U_c)dU_c, \quad (3.5)$$

přičemž poslední rovnost dostaneme dosazením rovnice (3.4). To, že jsou vztahy (3.2) a (3.5) ekvivalentní, dokážeme, pokud časově zderivujeme rovnici (3.3), dosadíme proud do (3.2) a použijeme větu o integrálu ze složené funkce ("pokrátíme derivace"):

$$\frac{dQ}{dt} = I(t) \Rightarrow P = f \int_0^T U(t)I(t)dt = f \int_0^T U(t) \frac{dQ}{dt} dt = f \oint_T U(Q)dQ. \quad (3.6)$$

Oproti přímému měření proudu má metoda výpočtu přes Lissajousovy obrazce, která byla zavedena už T. C. Manleym v roce 1943 [34], tu výhodu, že jsou kondenzátory, na rozdíl od proudových detektorů, lépe schopné zaznamenat proudy od rychlých filamentů a nedochází tak k podhodnocení celkového naměřeného výkonu. Další



Obrázek 3.7: Typický Lissajousův obrazec (QU-diagram) dielektrického výboje. Převzato z [103].

výhoda výpočtu přes Lissajousovy obrazce je automatické odečtení jakéhokoliv konstantního přístrojového "offsetu" naměřených dat, což usnadňuje zpracování, jelikož není třeba případné offsety od dat ručně odečítat. Náznak tohoto jevu můžeme vidět na obrázku 3.7, kde je znázorněný typický Lissajousův obrazec dat. O výkonu víme, že je roven obsahu obrazce poděleného opakovací frekvencí (3.5), a pokud k hodnotám napětí nebo náboje přičteme libovolnou konstantní hodnotu, pouze obrazec na grafu posuneme, ale nezměníme tím jeho velikost. Celková vykonaná práce, a tedy i výkon, se tímto posunem nezmění. Tuto vlastnost výkonů vypočtených z Lissajousových obrazců můžeme dokázat i exaktně matematicky. Budeme k tomu potřebovat dva předpoklady:

1. Naměřené hodnoty napětí a náboje mají libovolně velký, ale konstantní offset (U_0 a Q_0).
2. První a poslední naměřená hodnota napětí i náboje je stejná ($U(0) = U(T)$ a $Q(0) = Q(T)$). Na periodě T tedy musí skutečně platit periodičita dat.

Druhý předpoklad použijeme až na konci důkazu, ale jeho platnost můžeme vidět už z obrázku 3.7. Lichoběžník Lissajousova obrazce se někde musí napojit sám na sebe. Přepíšeme analytický předpis integrace na diskretní součet obdélníkovou metodou (3.7). Později rychle ukážeme, že to platí i analyticky, ale diskretní zápis je názornější.

$$P = f \oint_T U(Q) dQ \Rightarrow P = f \sum_0^N U_i (Q_{i+1} - Q_i) \quad (3.7)$$

Dále přepíšme hodnoty U_i a Q_i jako součet konstantního offsetu (U_0, Q_0) a skutečných dat (\tilde{U}_i, \tilde{Q}_i):

$$P = f \sum_0^N U_i(Q_{i+1} - Q_i) = f \sum_0^N (U_0 + \tilde{U}_i)[(Q_0 + \tilde{Q}_{i+1}) - (Q_0 + \tilde{Q}_i)]. \quad (3.8)$$

Konstanty Q_0 se vzájemně odečtou, čímž jsme odstranili vliv offsetu měřeného náboje. Dále rozložíme součet $U_0 + \tilde{U}_i$ do dvou sum:

$$f \sum_0^N (U_0 + \tilde{U}_i)(\tilde{Q}_{i+1} - \tilde{Q}_i) = f \sum_0^N U_0(\tilde{Q}_{i+1} - \tilde{Q}_i) + f \sum_0^N \tilde{U}_i(\tilde{Q}_{i+1} - \tilde{Q}_i) \quad (3.9)$$

Druhá suma je rovna výkonu vypočtenému jen ze skutečných dat výboje (není tam offset napětí ani proudu) a v první sumě nezáleží U_0 na indexu i , takže můžeme dát před sumu. V sumě se pak odečtou všechna \tilde{Q}_i vyjma prvního a posledního. Pokud použijeme druhý předpoklad ($\tilde{Q}_N = \tilde{Q}_0$), tak se obě \tilde{Q} odečtou a výsledek první sumy je 0. Tím jsme tedy dokázali, že libovolný offset napětí nebo náboje nemá vliv na konečnou hodnotu výkonu.

$$fU_0 \sum_0^N (\tilde{Q}_{i+1} - \tilde{Q}_i) + \tilde{P} = fU_0(\tilde{Q}_N - \tilde{Q}_0) + \tilde{P} = \tilde{P} \quad (3.10)$$

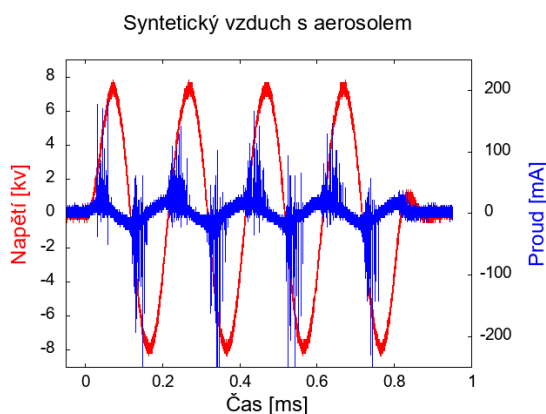
Toto lze jednodušeji (ale méně názorně) dokázat i z analytického předpisu. Znovu rozložíme součet $U_0 + \tilde{U}$ do dvou integrálů. První integrál je znovu roven 0, protože integrujeme náboj přes jednu periodu a z druhého předpokladu je $[Q]_0^T = Q(T) - Q(0) = 0$. Zbude nám tedy opět pouze druhý integrál, který je roven výkonu bez vlivu offsetů.

$$P = f \oint_T (U_0 + \tilde{U}(Q))dQ = fU_0 \oint_T dQ + f \oint_T \tilde{U}(Q)dQ = fU_0[Q]_0^T + \tilde{P} = \tilde{P} \quad (3.11)$$

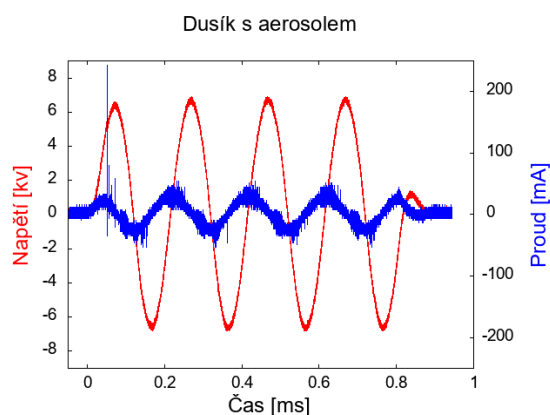
Na základě předchozích důkazů se tedy nemusíme ve výpočtu výkonů zabývat offsety a v grafech je stačí odečítat pouze z estetických důvodů. Co se týče chyby výpočtu výkonu, je rozumné počítat s 10% chybou, která pochází od vlastností námi použitého kondenzátoru [102].

3.1.3 Stabilita hoření výboje s aerosolem

Prvním tématem, kterým se budeme zabývat, je dopad aerosolu na fyzikální vlastnosti výboje: průrazné napětí, stabilita hoření apod. Obecně můžeme říci, že je přítomnost vody pro výboj škodlivá ve všech třech podobách: vzdušná vlhkost, aerosol i kondenzát na stěnách. Na rozdíl od molekul kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a dalších má molekula H_2O permanentní dipól, takže i v neionizovaném stavu reaguje na vnější elektrické pole intenzivněji, než ostatní molekuly pracovního plynu. Molekuly vody přítomné ve vlhkém vzduchu mohou svůj dipól natáčet proti směru vnějšího elektrického pole a lokálně ho tak, při větších koncentracích těchto natočení, narušovat. V podobě aerosolu mohou kapičky vody sloužit jako překážka pro



Obrázek 3.8: Průběh napětí a proudu pro výboj v syntetickém vzduchu s aerosolem.



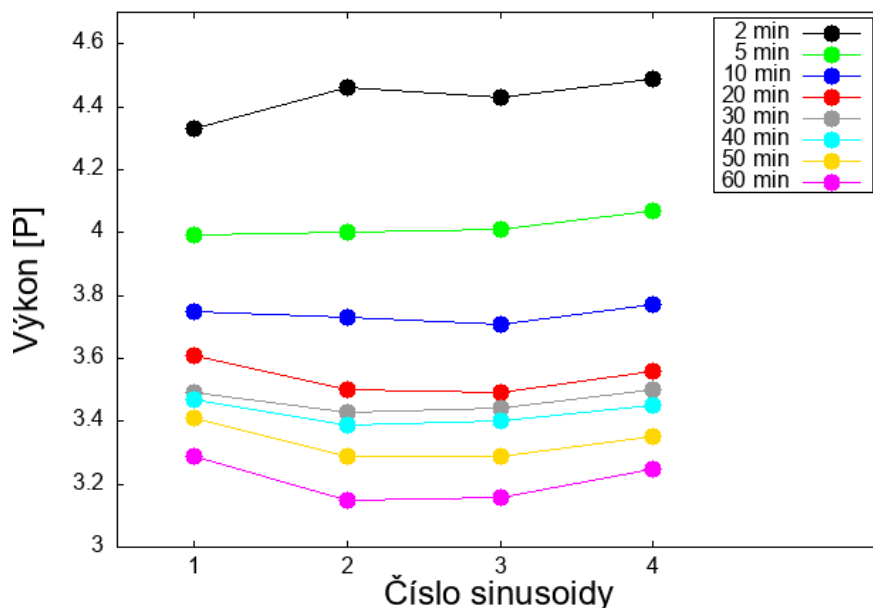
Obrázek 3.9: Průběh napětí a proudu pro výboj v dusíku s aerosolem.

transport nabitých částic ve výboji a lokálně tak ztěžovat rozvoj elektronových lavin, jelikož se elektrony a kationty zachytávají v kapičkách. Na druhou stranu jsou však solvatované (ve vodě hydratované) elektrony potenciálními iniciátory chemických reakcí ve vodě, takže můžeme říci, že se v této fyzikální nevýhodě skrývá výhoda chemická. Další důsledek permanentního dipólu vody je i její vysoká relativní permitivita (dielektrická konstanta), která se u destilované vody pohybuje v intervalu 70 – 80. Voda kondenzující na povrchu výbojky, tak může dále narušovat elektrické pole od elektrod a ztěžovat průběh výboje nebo mu plně zabránit.

Hlavním důsledkem všech těchto zmíněných dopadů vody na výboj je potřeba po vyšším napětí a vyšších střídacích pro udržení stabilního hoření. U vzduchu a kyslíku se navýšilo potřebné napětí na funkčním generátoru (tedy před zesílením v transformátoru) z 0,98 V na 1,4 V a u dusíku na 1,2 V, přičemž střída 40 % byla nejnižší, která při těchto napětích udržela výboj ve všech 105 otvorech MSDBD výbojky. Pro nižší střídy byla pauza mezi výboji příliš dlouhá, tím pádem v systému stihlo zaniknout dost částic, které by usnadnily opakované zapálení výboje. Na dvojici obrázků 3.8 a 3.9 můžeme vidět průběhy napětí a proudů pro syntetický vzduch a dusík. Amplituda napětí vzduchu je asi o 2 kV vyšší než u dusíku, který byl schopen stabilně hořet už při nižším napětí. Stejně tak proud výbojem u dusíku dosahuje nižších hodnot s menšími výkyvy v průběhu. Tyto, u vzduchu tak patrné výkyvy proudu, které se objevují dvakrát za jednu periodu nosného napětí, jsou výsledkem elektrického proudu ve filamentech, které se sčítá s posuvným proudem z kondenzátorového chování výbojky. Jelikož je výboj napájený střídavě, což je pro dielektrické výboje nezbytné, dojde za jednu periodu k výboji a k filamentárnímu proudu v obou směrech, jednou v kladném a podruhé v záporném směru.

Jediného rozsáhlejšího výkyvu proudu dosahuje výboj v dusíku při prvním výboji na první sinusoidě (viz průběh proudu na Obr. 3.9). Tento nárůst proudu se objevil ve všech záznamech výboje v dusíku a to nás vedlo k teorii, že by výkon první sinusoidy mohl být kvůli zdánlivě vyššímu proudu větší, než u zbylých sinusoid. Vzali jsme tedy data z měření časové stabilizace výboje, o které budeme hovořit později (Obr. 3.13) a rozdělili jsme výpočet z celého intervalu napětí a náboje

Výkony jednotlivých sinusoid výboje v dusíku

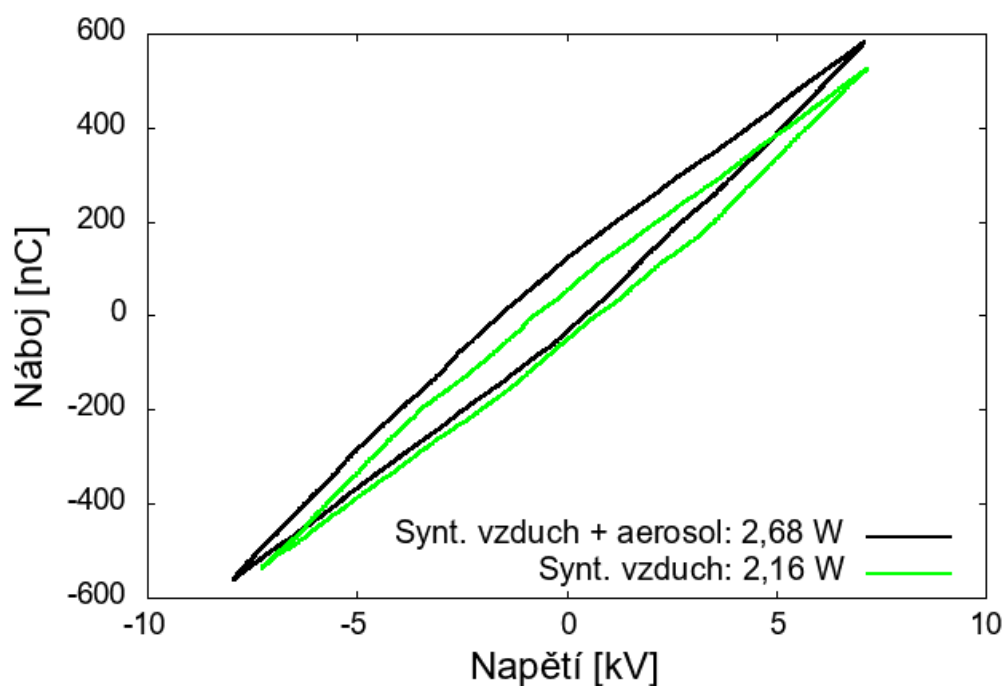


Obrázek 3.10: Hodnoty výkonu pro jednotlivé sinusoidy výboje v dusíku ve vybraných časech z grafu 3.13.

se střídou 40 % (např. Obr. 3.5) na čtyři jednotlivé sinusoidy. Výsledky se nachází buď v příloze v tabulce A.1, nebo na obrázku 3.10, přičemž jsme výkony nepočítali pro všech 60 měření, ale jen pro vybrané časy (2, 5, 10,...50 a 60 min). Za zmínku taktéž stojí, že jsme chtěli znát výkon na jedné sinusoidě a ne na celém vlnovém balíku. Do vzorce (3.5) jsme museli dosadit nosnou frekvencí 5 kHz jedné sinusoidy místo frekvence celého balíku (500 Hz), takže jsou výsledné výkony (Tab. A.1 a Obr. 3.10) 2,5 krát větší, než výkony na grafu 3.13, kde je střída 40 % a na vlnové balíku jsou tedy jen 4 sinusoidy z 10 ($\frac{10}{4} = 2,5$). Z výsledku na obrázku 3.10 můžeme vidět, že ačkoliv jsou výkony občas na první sinusoidě větší (např. časy 20 – 60 min), než na zbylých třech, neděje se tak vždy a rozdíly nejsou větší, než je 10% deklarovaná chyba výpočtu výkonu. Nemůžeme proto říci, že by výkony první sinusoidy byly prokazatelně větší, než výkony sinusoid následujících. Vysvětlení pravděpodobně leží v délce těchto proudových pulzů. Ačkoliv mohou dosahovat mnohonásobku amplitudy proudu, jsou extrémně krátké a jejich celkový příspěvek k vykonané práci, a tedy k průměrnému výkonu, je minimální.

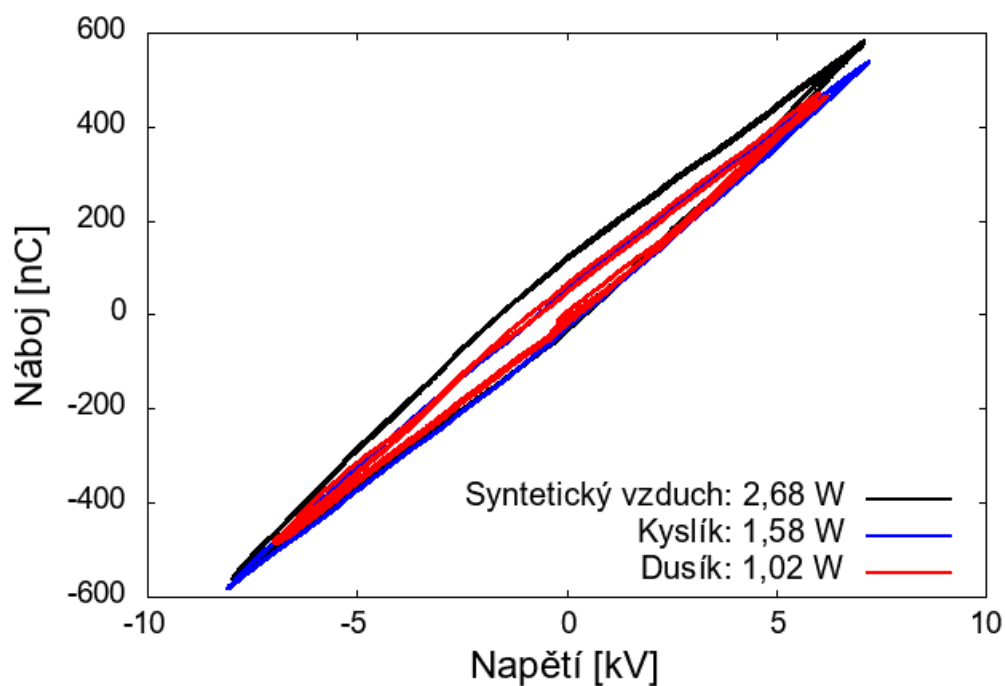
Zmíněné vyšší napětí a proudy obzvláště ve vzduchu s aerosolem znamenají, že výboje v aerosolu hoří obecně za vyšších výkonů. Toto můžeme názorně vidět na obrázku 3.11, kde jsou vyobrazeny Lissajousovy obrazce pro syntetický vzduch s aerosolem a bez aerosolu, při zachování všech ostatních parametrů (vstupní napětí, průtok plynu atd.) Přidáním aerosolu do vzduchu se výkon zvedl o čtvrtinu z 2,16 W na 2,68 W, což se na obrázku 3.11 projevilo jako zvětšení tloušťky obrazce navýšením přeneseného náboje (tedy větším proudem). Podobně se na tvaru obrazce projeví i rozdíly v napětí mezi jednotlivými plyny (Obr. 3.12). Obrazec pro vzduch má viditelně větší šířku a tím pádem obsah, než křivka dusíku, který hoří téměř za

Vliv aerosolu na Lissajousovy obrazce vzduchu



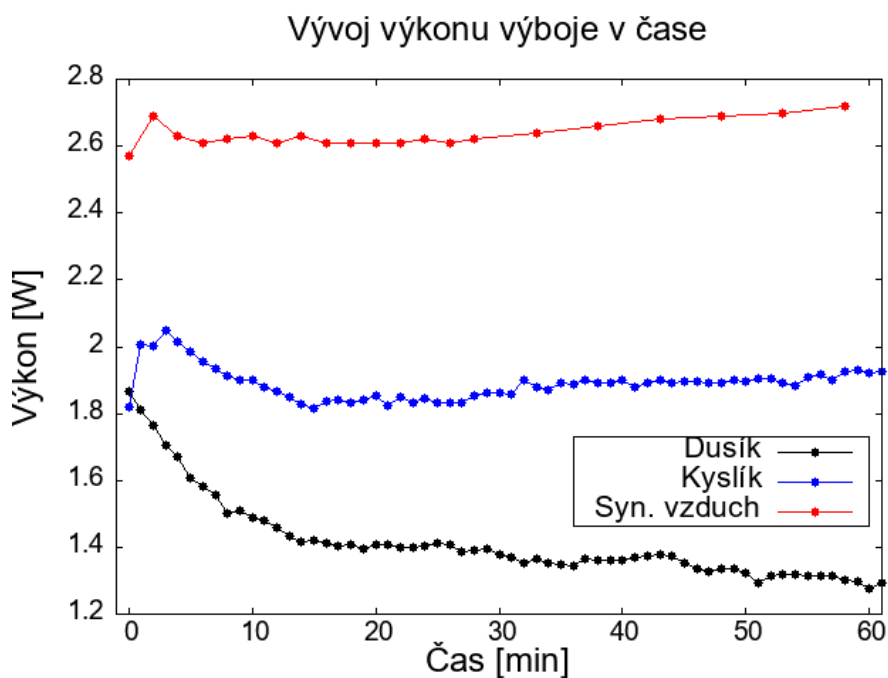
Obrázek 3.11: Lissajousovy obrazce pro syntetický vzduch suchý a s aerosolem.

Lissajousovy obrazce plynů



Obrázek 3.12: Lissajousovy obrazce pro syntetický vzduch, kyslík a dusík s aerosolem s vypočtenými výkony výbojů.

třetinového výkonu oproti vzduchu (2,68 W proti 1,02 W). Co se týče kyslíku, hoří za stejných napětí jako vzduch, a na ose napětí proto dosahuje stejné délky, ale na ose náboje má šířku více podobnou dusíku, takže je výsledný výkon pro kyslík téměř průměrem výkonu vzduchu a dusíku. Ačkoliv však vyžaduje přítomnost vody výboje za vyšších výkonů, aerosol v konečném důsledku snižuje výstupní teplotu pracovního plynu [104], což je způsobeno vysokou teplotní kapacitou vody, která je bez většího ohřevu schopná z výboje absorbovat řádově větší energie než vzduch nebo jiný plyn. Co se týče technických dopadů aerosolu na výboj, můžeme zde zmínit tři. Zaprvé



Obrázek 3.13: Časový vývoj průměrného výkonu výboje se střídou 40 % pro dusík, kyslík a syntetický vzduch.

je třeba elektrody nahřát výbojem v suchém plynu, čímž se omezí kondenzace na stěnách a tím i narušení elektrického pole, které bylo zmíněné na začátku této sekce. Za druhé je třeba výboj v aerosolu nechat stabilizovat. Na obrázku 3.13 se nachází vývoj výkonu v čase během jedné hodiny nepřetržitého výboje, kde počátek časové osy koresponduje se zapálením výboje. Na tomto vývoji můžeme vidět, že je třeba nechat výboj stabilizovat alespoň 15 minut. Za tuto dobu se stihnou elektrody ustavit na nové teplotě, na které se omezí kondenzace aerosolu ve výbojovém prostoru, čímž se výboj stabilizuje a může hořet za nižšího výkonu (u dusíku například klesne z 1,8 W na 1,4 W). Poslední obtíží je potřeba výbojový prostor po delším provozu vysušet, protože ačkoliv vyšší teplota elektrod zabrání rozsáhlejší kondenzaci aerosolu přímo ve výbojovém prostoru, tak zbylé části plazmového reaktoru jsou na pokojové teplotě a voda na nich tak ulpívá. Toto bylo dále zesíleno tím, že přívod plynu do reaktoru byl kolmý k otvorům v MSDBD (viz Obr. 3.2), takže aerosol mohl častěji narážet do spodní stěny místo toho, aby procházel výbojkou na druhou stranu reaktoru. V případném průmyslovém provozu by však toto šlo jednoduše vyřešit dodatečným odvodem vody ze spodní části reaktoru.

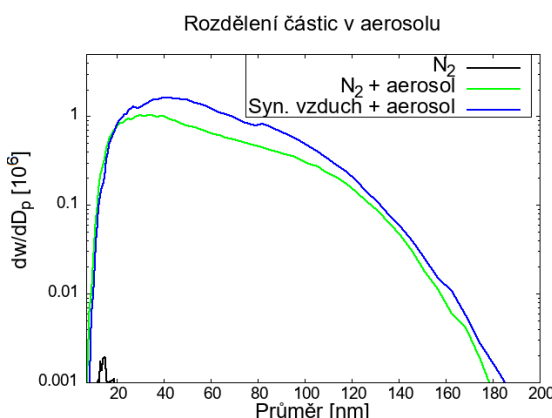
3.1.4 Vlastnosti aerosolu

Vlastnosti aerosolu mají podstatný vliv na fyzikální a především chemické chování systému. Velikost aerosolových kapek například ovlivňuje rozpustnost plazmatických produktů a tím konečné chemické složení plazmatem aktivované vody. Na velikost kapek aerosolu jsou obzvláště citlivé hydrofilní molekuly (např. H_2O_2 nebo HNO_3), které se ve větších kapkách rychleji rozpouští, takže v plynu s aerosolem rychleji ubývají. Na druhou stranu je většina plazmatických produktů (O_3 , NO_x a další) spíše hydrofobních a ty mají pouze malou závislost na velikosti kapek, jelikož mají ve vodě pouze malou rozpustnost a jejich koncentrace ve vodě se rychle saturuje [105]. Každopádně má však smysl zkoumat vlastnosti aerosolu a korelovat je s ostatními měřeními.

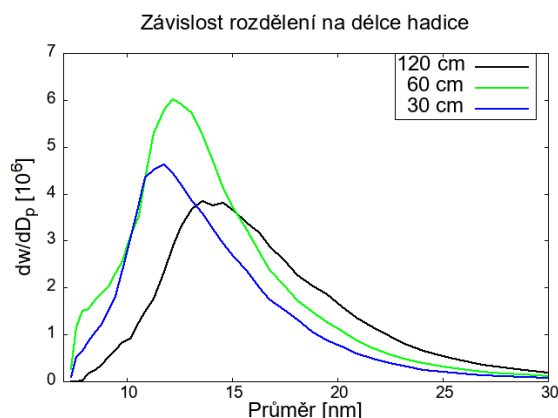
Pro tyto účely jsme použili SMPS spektrometr model 3936, který dokáže měřit distribuci velikosti částic aerosolu v intervalu 2,5 – 1000 nm. Spektrometr měřené částice nejdříve nabije na známé nábojové rozdělení a následně je rozděluje podle jejich schopnosti cestovat válcem o parametrech $L = 44,37$ cm, $r_2 = 1,96$ cm a $r_1 = 0,94$ cm (délka, vnější a vnitřní poloměr) ve kterém je napětí U . Tato technika se nazývá detekce elektrickou mobilitou a výsledný průměr D_p částic na výstupu je dán vzorcem:

$$D_p = \frac{2neULC}{3\mu g_{sh} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}, \quad (3.12)$$

kde n je počet elementárních nábojů na měřené částici, $g_{sh} = 0,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ průtok plynu, $\mu = 1,93 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ viskozita plynu a C je takzvaný Cunninghamův korekční faktor, který je funkcí mimo jiné střední volné dráhy. Po tomto rozdělení na specifický průměr je počet částic určen přes čítač kondenzovaných částic (*Condensation particle counter* - CPC) Model 3775 TSI, kde jsou jednotlivé částice zvětšeny kondenzací n-butanolu a větší částice jsou následně detekovány opticky (rozptylem světla). Toto se opakuje pro vybrané intervaly průměrů a na výstupu je histogram dat s intervaly průměrů, ke kterým přísluší jistá hustota částic w , přičemž přístroj sám provádí korekci na ztráty například skrze Brownovu difuzi.

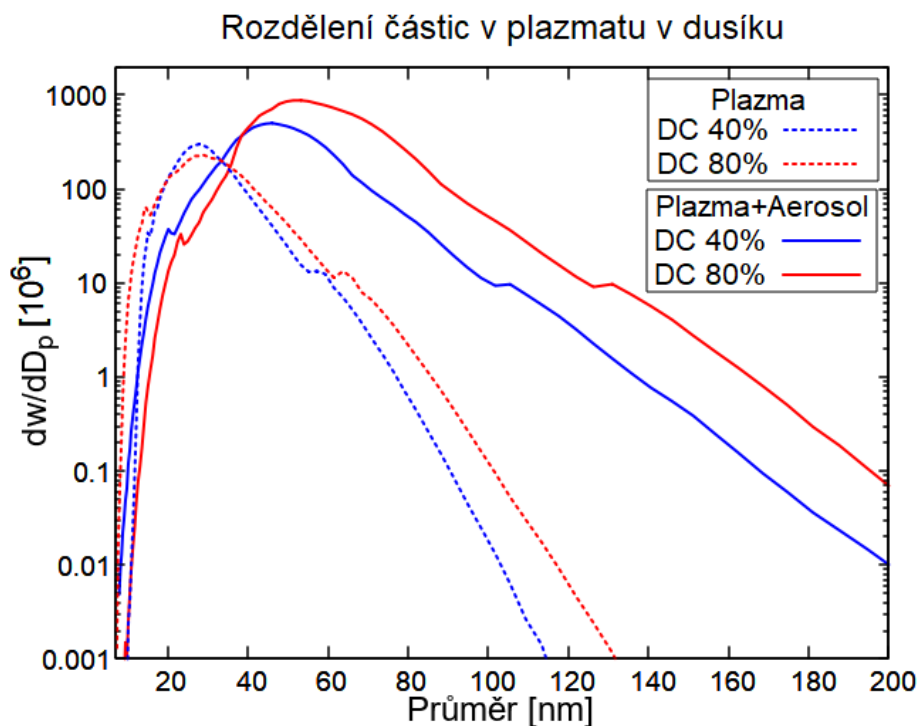


Obrázek 3.14: Rozdělení částic v dusíku a syntetickém vzduchu s aerosolem a srovnání se suchým dusíkem.



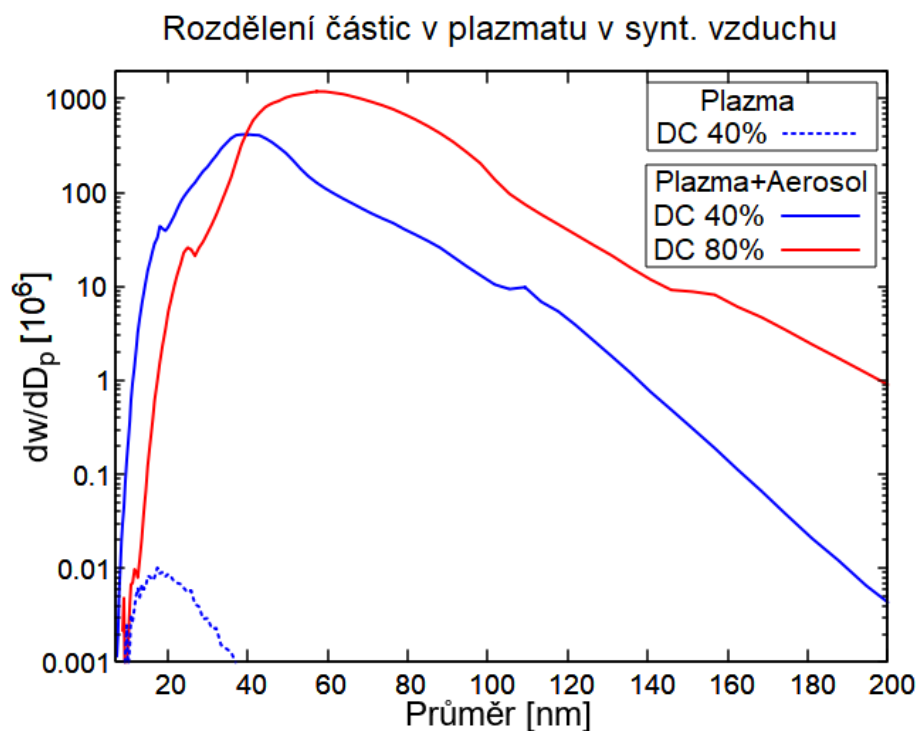
Obrázek 3.15: Závislost rozdělení částic aerosolu na délce přívodní hadice (120, 60 a 30 cm).

Jako první nás zajímalo, jak vypadá rozdělení částic v aerosolu procházejícího nezapnutou výbojkou ve srovnání se suchým plynem a jak je aerosol ovlivněn délkou hadice spojující reaktor s rozprašovačem. Na obrázku 3.14 můžeme vidět, že aerosolové částice ve vzduchu i dusíku mají průměry především v intervalu 20 – 120 nm a příliš se od sebe průběhy pro vzduch a dusík neliší. Rozložení aerosolu tedy výrazně nezáleží na nosném plynu. Samozřejmě nosnost relativní vlhkosti může být pro oba plyny odlišná, ale toto si zkusíme ověřit až infračervenou spektroskopií v příští sekci. Dále můžeme na obrázku 3.14 vidět, že i v suchém plynu (černá křivka v levém dolním rohu) se vyskytuje jisté malé (o tři řády nižší) množství detekovatelných částic, které pravděpodobně pochází ze dvou zdrojů. Za prvé byl náš dusík 99,996% čistoty, takže se v něm mohou nacházet i jiné látky, ale především mohou částice pocházet z aparatury jako takové, kdy se ze stěn a hadic mohou uvolňovat nečistoty. V každém případě však ve srovnání s aerosolem nejde o podstatné množství. Co se týče vlivu délky přívodní hadice na výsledném rozdělení, provedli jsme tři měření pro velikosti 120, 60 a 30 cm, přičemž na obrázku 3.15 můžeme vidět, že ačkoliv se absolutní velikost jednotlivých rozdělení mění, nejde o řádové změny a především mají aerosolové částice takřka stejné průměry. Jelikož nejvíce aerosolu prošlo hadicí délky 60 cm, což pravděpodobně souvisí s tím, že se při naší pozici reaktoru a rozprašovače nejméně ohýbala (čímž taktéž nejméně namáhala přívody do reaktoru), používali jsme jí i ve všech dalších měřeních.



Obrázek 3.16: Rozdělení částic v dusíkatém plazmatu s aerosolem a bez aerosolu pro střídu (DC) zdrojového napětí 40 % a 80 %.

Po vyřešení těchto technických detailů jsme se přesunuli ke studiu vlivu plazmatu na rozdělení částic. Pro dusík a syntetický vzduch jsme provedli měření pro dvě střídy 40 % a 80 % a pro kombinaci plazmatu v plynu bez aerosolu a s aeroso-



Obrázek 3.17: Rozdělení částic ve vzdušném plazmatu s aerosolem a bez aerosolu pro střidu (DC) zdrojového napětí 40 % a 80 %.

lem. Výsledné průběhy rozdělení částic se nachází na obrázcích 3.16 (dusík) a 3.17 (vzduch). Nejzajímavějším jevem, který z obou grafu plyne, je rozdíl mezi suchým syntetickým vzduchem a suchým dusíkem po průchodu plazmatem (suchým myslíme bez aerosolu). Zatímco u suchého dusíku se množství částic po průchodu plazmatem zvedlo o několik řádů (přerušovaná čára na Obr. 3.16), u suchého vzduchu k tomu samému nedošlo a v suchém vzduchu z plazmatu bylo pouze omezené množství částic (přerušovaná čára na Obr. 3.17) srovnatelné s dusíkem bez plazmatu (Obr. 3.14). Toto můžeme nejspíše vysvětlit tím, že tyto naměřené částice pocházejí z nečistot a odtržených částic v reaktoru, které jsou povětšinou uhlíkové (organický prach a uhlovodíky). Ve vzduchu se nachází kyslík, který se průchodem plazmatem chemicky aktivuje a může reagovat s uhlíkatými prachovými částicemi za vzniku oxidů uhlíku, čímž dojde ke snížení finální koncentrace těchto částic. Na druhou stranu v čistém dusíku absence kyslíku neumožňuje toto "hoření" uhlíkových nečistot, takže v plynu zůstávají. I přes to je však množství naměřených částic v suchém dusíku téměř tak vysoké jako v dusíku s aerosolem a je otázka, zda-li je vysvětlení přes kyslíkové hoření dostačující. Přidáme-li však do obou plynů aerosol, což je stav, který nás zajímá nejvíce, zmenší se rozdíly mezi výslednými průběhy rozdělení na minimum, podobně jako tomu bylo v aerosolu bez plazmatu (Obr. 3.14), kdy se rozdělení pro oba plyny takřka nelišily. U obou plynů taktéž dojde k mírnému posunu obou rozdělení do vyšších poloměrů při navýšení střidy ze 40 % na 80 % a tedy přibližně zdvojnásobním výkonu hoření. Tento jev můžeme vysvětlit tím, že navýšením výkonu se zvedne teplota, která sníží míru kondenzace vody na stěnách a více vodních částic tak dojde až do detektoru, což způsobí posun obou rozdělení do vyšších hodnot. Případně je

zde možnost, že záchytem elektronů a kationtů se kapičky nabíjejí, čímž se začnou elektrostaticky přitahovat/odpuzovat a kolizemi zvětšovat. Při vyšším výkonu je v plazmatu více nabitých částic, tedy více nabitě kapičky, což by vysvětlovalo, proč se s rostoucí střídou rozdělení kapiček přesune mírně do vyšších velikostí.

Nehledě na správnost všech zmíněných teorií, je nejdůležitějším závěrem našeho studia chování aerosolu to, že jak ve vzduchu tak i v dusíku je rozdělení aerosolových částic podobné, takže produkty plazmatem iniciovaných reakcí mohou reagovat s podobnými vodními prostředími a podmínky pro vznik plazmatem aktivované vody ze vzduchu i dusíku jsou tedy z pohledu aerosolu takřka stejné.

3.1.5 Infračervená spektroskopie

Chemický rozbor výstupního plynu jsme prováděli metodou infračervené absorpční spektroskopie. V teoretické sekci věnované studenému plazmatu (1.1) jsme zmínili, že mohou molekuly vibrovat a rotovat. Tyto vibračně-rotací stavy molekul vyzařují a absorbují různé vlnové délky především z infračervené oblasti (proto infračervená spektroskopie) se specifickou intenzitou, což nám umožňuje je skrze záření nebo absorpci detekovat. Námi použitý detektor Vertex 70v (Bruker Optik GmbH) patří mezi absorpční detektory, takže vyše signál o známém tvaru do komory o objemu 200 ml, ve které se nachází měřený vzorek. Zde dojde k částečné absorpci záření a tento částečně pohlcený signál se zaznamená. Fourierovou transformací se přejde od časového záznamu k frekvenčnímu a porovnáním s původním signálem se určí míra absorpce A pro jednotlivé frekvence, která je dle Lambertova-Beerova zákona přímo úměrná koncentraci c měřené látky:

$$A = -\epsilon lc, \quad (3.13)$$

kde ϵ je absorpční koeficient a l délka absorpční vrstvy. Srovnáním plochy pod křivkou absorpce měřeného vzorku se vzorkem o známé koncentraci jsme poté schopni určit koncentraci měřeného vzorku. Pro každý vzorek spektrometr provádí 32 měření, která následně průměruje. Zároveň se před každým měřením se provádí záznam spektra pozadí, které se od výsledku odečítá. Navíc jsme ještě provedli i měření spektra v heliu, abychom odstranili vliv netěsností při přenosu plynu mezi reaktorem a spektroskopem (k transportu byly použity vzduchotěsné plastové pytlíky o objemu 600 ml). Čisté helium by totiž nemělo vytvořit žádné spektrum, jelikož helium netvoří víceatomové (neutrální) molekuly, takže nemá vibračně-rotací stavy a jakákoliv absorpce naměřená v heliu tak musí nezbytně pocházet od nečistot. Naměřené spektrum hélia se jen pro úplnost nachází v příloze na obrázku A.1 a od všech dalších měření bylo odečteno.

Dohromady jsme provedli 14 měření pro různé kombinace čtyř vstupních parametrů: 1) střída (0 % tedy bez plazmatu, 40 %, 80 %), 2) pracovní plyn (dusík, syntetický vzduch), 3) přítomnost aerosolu (ano, ne), 4) sběr plynu (po výstupu z MSDBD reaktoru, po průchodu baňkou pro sběr plazmatem aktivované vody). Na měřeném intervalu 900 – 3000 cm^{-1} jsme určovali koncentraci ozonu, vody, oxidu uhličitého a oxidů dusíku, přičemž všechny naměřené koncentrace (v ppm) jsou v tabulkách 3.1 a

Střída [%]	Aerosol	Sběr po	[ppm]			
			N _x O _y	CO ₂	O ₃	H ₂ O
0	ANO	MSDBD	0	3,53	0	1092
40	NE	MSDBD	0	5,14	0	177
40	ANE	MSDBD	0,24	9,61	0	1102
40	ANE	PAW	0,39	7,9	0	446
80	NE	MSDBD	0	3,56	0	210
80	ANE	MSDBD	0,68	6,95	0	1134
80	ANE	PAW	0,74	6,89	0	550

Tabulka 3.1: Tabulka koncentrací oxidů dusíku, oxidu uhličitého, ozónu a vody měřených metodou infračervené spektroskopie v **dusíku** při různých kombinacích střídy (0 % znamená bez plazmatu), přítomnosti aerosolu a místa sběru plynu (po MSDBD reaktoru nebo až po sběru PAW).

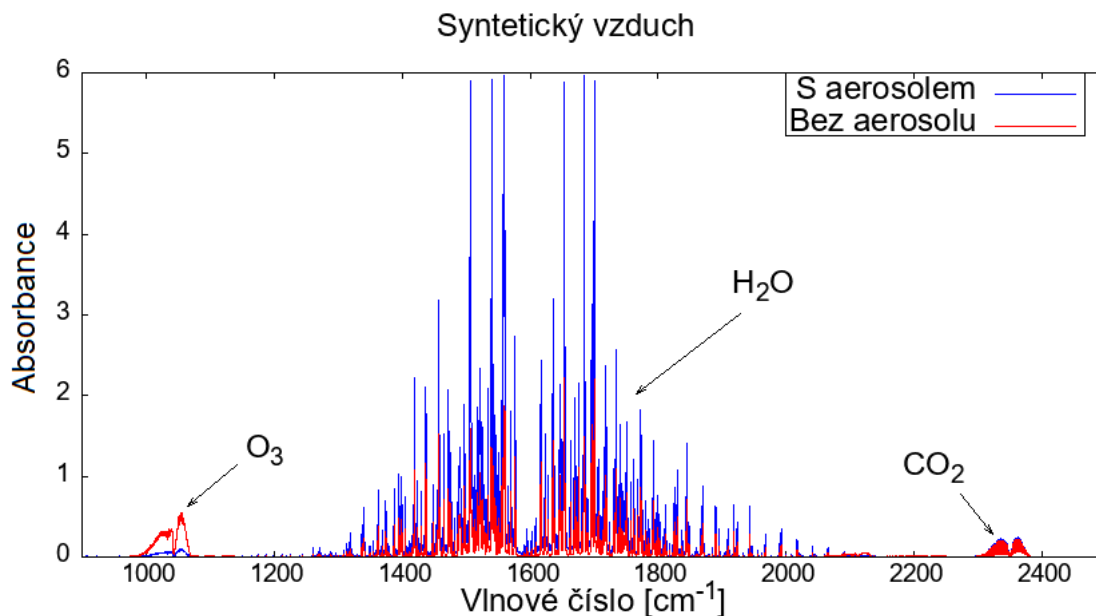
Střída [%]	Aerosol	Sběr po	[ppm]			
			N _x O _y	CO ₂	O ₃	H ₂ O
0	ANO	MSDBD	0	1,68	0	1057
40	NE	MSDBD	0,72	12,09	1626,5	387
40	ANE	MSDBD	0,38	13,83	265,4	1036
40	ANE	PAW	0,55	12,92	19,8	533
80	NE	MSDBD	1,61	21,37	2902,5	228
80	ANE	MSDBD	1,27	26,43	367,9	1037
80	ANE	PAW	1,25	25,31	42,0	792

Tabulka 3.2: Tabulka koncentrací oxidů dusíku, oxidu uhličitého, ozónu a vody měřených metodou infračervené spektroskopie v **syntetickém vzduchu** při různých kombinacích střídy (0 % znamená bez plazmatu), přítomnosti aerosolu a místa sběru plynu (po MSDBD reaktoru nebo až po sběru PAW).

3.2. Nejprve se zobrazíme celá spektra a následně popíšeme rozdíly v koncentracích pro jednotlivé produkty.

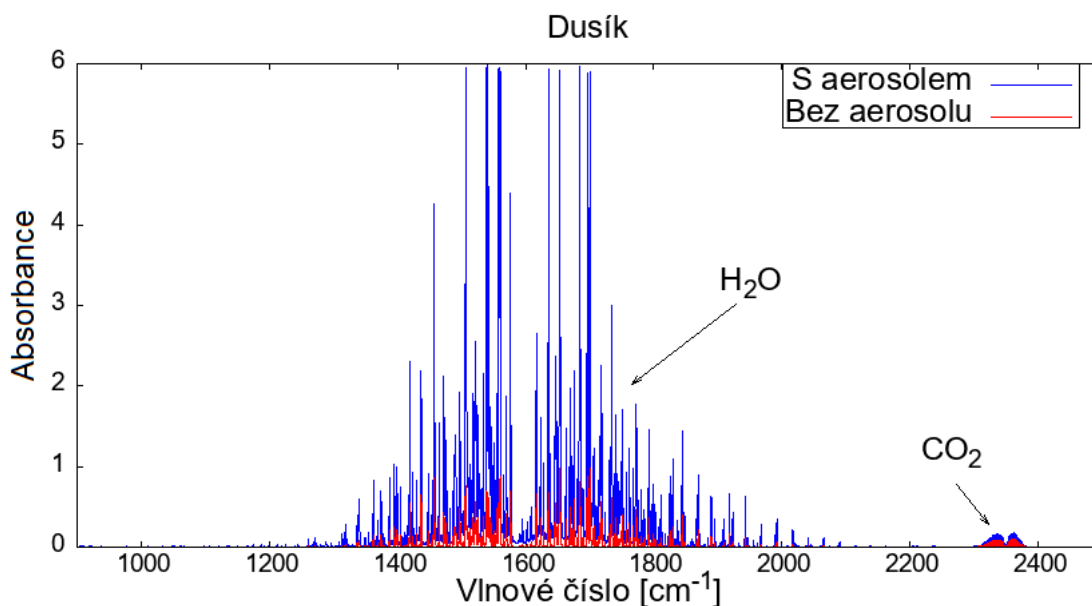
Celé naměřené spektrum pro syntetický vzduch a dusík po průchodu plazmatu se střídou 40 % se nachází na obrázcích 3.18 a 3.19. Na obou spektrech je naprosto dominantní absorpce vodními molekulami (na intervalu přibližně 1300–1800 cm⁻¹), která je způsobena spíše vysokým absorpčním koeficientem vody, než jejich vysokou koncentrací. Jak v dusíku, tak v syntetickém vzduchu s aerosolem dosáhla koncentrace vodních molekul řádově 1000 ppm, a stejně jako u měření aerosolu tedy není výraznější rozdíl mezi vzduchem a dusíkem v nosnosti vody. Koncentrace vody se taktéž výrazně nezměnila průchodem plynu plazmatem obou stříd, což je rozdíl oproti rozdělení částic aerosolu, které na střídu plazmatu reagovalo. Důležité je zde však zmínit, že už pravděpodobně měříme pouze zbytkovou relativní vlhkost vzduchu, jelikož se aerosol mohl stihnout za dobu transportu plynu do spektroskopu zkondenzovat na stěnách a výsledky pro vodu tak nemusí nezbytně korelovat s rozdělením aerosolových částic z minulé sekce. K poklesu koncentrace vody však nepřekvapivě došlo při odběru plynu až po sběru plazmatem aktivované vody, kde část

vody v chladném prostředí nezbytně zkondenzovala. U dusíku klesla koncentrace vody po sběru PAW na 450 a 550 ppm (střída 40 % a 80 %) a u vzduchu na 530 a 790 ppm. Pro vyšší střídy tedy v obou plynech zůstalo větší množství vody, což může být způsobeno tím, že se plyn ve vyšším výkonu plazmatu více ohřál a průchodem chladným kondenzačním prostředím tak neztratil takové množství vlhkosti. Co se týče koncentrace vody v suchých plynech (230 a 390 ppm pro vzduch a 180 a 210 ppm pro dusík), tak koncentrace v řádech stovek ppm jsou nad povoleným množstvím nečistot v námi použitých plynech (99,996% dusík a 99,999% vzduch), takže zde vlhkost už musí pocházet z reziduální vlhkosti v reaktoru nebo přírodních hadicích, případně z netěsností našeho uspořádání.



Obrázek 3.18: Spektrum syntetického vzduchu s aerosolem a bez aerosolu prošlého plazmatem (střída 40 %).

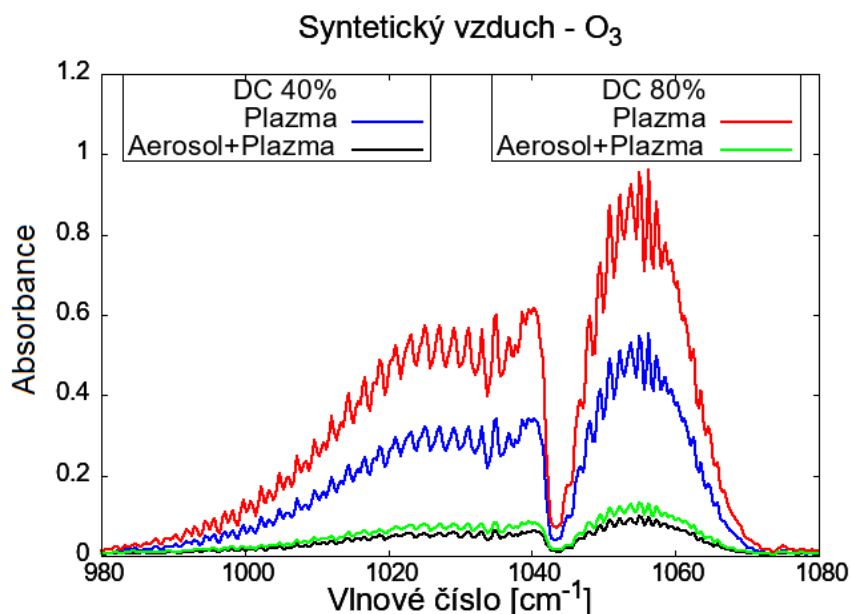
Dalším měřeným plynem byl ozon, jehož spektrum najdeme mezi 980 a 1080 recipročným centimetrem. V dusíku samozřejmě žádný ozon nedetekujeme (Obr. 3.19), protože v čistém dusíku se nemá ozon z čeho tvořit a ve vlhkém dusíku by vznik ozonu vyžadoval setkání dvou kyslíkových radikálů z rozpadu molekulu vody, aby vznikla molekula dikyslíku a pak setkání této molekuly s dalším radikálem za vzniku ozonu (2.4). Voda se však přednostně rozpadá na OH a H (2.10 a 2.11), a pokud dojde k uvolnění kyslíkového radikálu, tak pravděpodobně zreaguje s jinou komponentou plynu, než potká jiný kyslíkový radikál. V syntetickém vzduchu, který prošel plazmatem už však ozon detekujeme. Na obrázku 3.20 můžeme vidět, že nejvíce ozonu bylo syntetizováno v suchém vzduchu (modrá a červená křivka), kde ozon dosáhl 1600 a 2900 ppm (střída 40 % a 80 %). Při dvojnásobné střídě se koncentrace takřka zdvojnásobila, protože se střídou roste výkon, a s tím do plazmatu deponovaná energie, takřka lineárně. Se zdvojnásobením střídy se tedy zdvojnásobil výkon a s tím i vzrostla koncentrace ozonu, která už však neroste lineárně, jelikož s rostoucí koncentrací se zrychluje zpětný rozpad ozonu na dvouatomární kyslík. Přidáním aerosolu došlo ve vzduchu ke snížení koncentrace ozonu na 270 a 370 ppm



Obrázek 3.19: Spektrum dusíku s aerosolem a bez aerosolu prošlého plazmatem (střída 40 %).

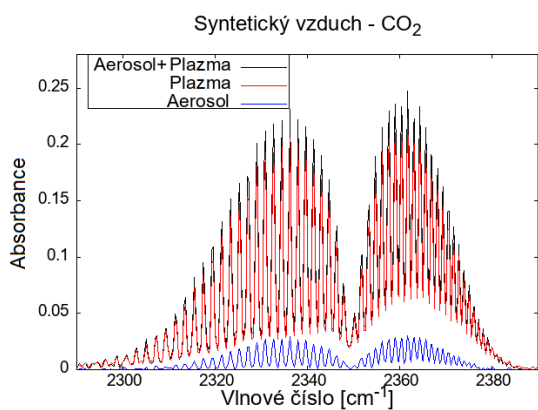
(zelená a černá křivka na Obr. 3.20) tedy něco mezi šestinou a osminou koncentrace v suchém vzduchu, což je známé chování ozonové syntézy ve vlhkém vzduchu (podobných výsledků bylo dosaženo například v [106]), které je důsledkem reakce prekursoru ozonové syntézy (kyslíkového radikálu) s produkty disociace vodní molekuly (například (2.13)). K dalšímu poklesu naměřené koncentrace ozonu (na 20 a 42 ppm) došlo po průchodu kondenzační baňkou na sběr PAW, takže pravděpodobně došlo k zachycení a rozpuštění většiny ozonu v plazmatem aktivované vodě.

Předposledním detekovaným plynem byl oxid uhličitý, jehož spektrum najdeme ve spektrech dusíku (Obr. 3.22) i syntetického vzduchu (Obr. 3.21) na intervalu $2300 - 2380 \text{ cm}^{-1}$. Ze spekter vzduchu i dusíku můžeme vidět, že se v nich CO_2 nachází přirozeně i bez průchodu plazmatem (modré křivky), přičemž v dusíku se nachází 3,5 ppm, což je o trochu více, než ve vzduchu, kde je to jen 1,7 ppm. Tento rozdíl můžeme vysvětlit čistotou použitých plynů (použitý syntetický vzduch byl o 0,003 % čistší než dusík). U syntetického vzduchu se koncentrace oxidu uhličitého po průchodu plazmatem zvedla o řád (nad 10 ppm), naopak v suchém dusíku se koncentrace průchodem plynu plazmatem výrazně nezměnila (maximálně o 2 ppm) a přidáním aerosolu se pouze zdvoj- až ztrojnásobila. Tato data nám kvalitativně sedí do teorie z předchozí sekce, že se v plynu nachází uhlíkatý prach, který může za přítomnosti kyslíku v plazmatu shořet na oxid uhličitý. Drobný nárůst koncentrace CO_2 v dusíku s aerosolem způsobila přítomnost kyslíku v molekule vody. Ve vzduchu je kyslík přímo v podobě O_2 i bez aerosolu, takže zde mohlo shořet větší množství tohoto prachu. Dalším potenciálním důkazem, že CO_2 pochází z plazmatu je zdvojnásobení koncentrace (z 12 na 21 ppm v suchém vzduchu) při zdvojnásobení střídy, a tedy celkového výkonu plazmatu. Zajímavou vlastností oxidu uhličitého je však téměř nulový pokles koncentrace před a po sběru plazmatem aktivované vody. Přes

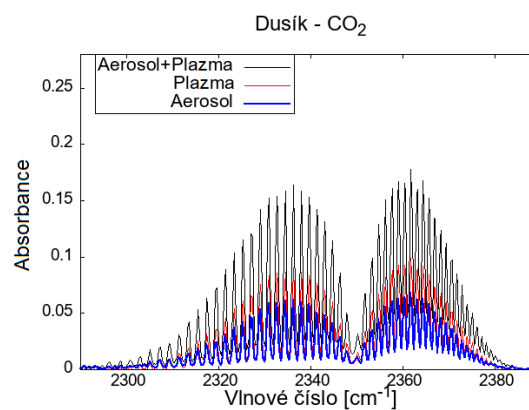


Obrázek 3.20: Závislost spektra ozónu v syntetické vzduchu na přítomnosti aerosolu a střídě (DC) zdrojového napětí plazmatu.

nízkou rozpustnost CO_2 tu absenci poklesu nevysvětlíme, protože má oxid uhličitý rozpustnost asi $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$, což je o řád více, než ozon nebo NO_2 . Je však možné, že právě díky této lepší rozpustnosti se koncentrace oxidu uhličitého v aerosolu stihla saturovat dříve, než plyn došel za reaktorem do baňky pro sběr plazmatem aktivované vody, a proto se jeho koncentrace za baňkou už nezměnila.



Obrázek 3.21: Spektrum oxidu uhličitého v syntetickém vzduchu pro kombinace aerosol/plazma (pouze 40% střída).



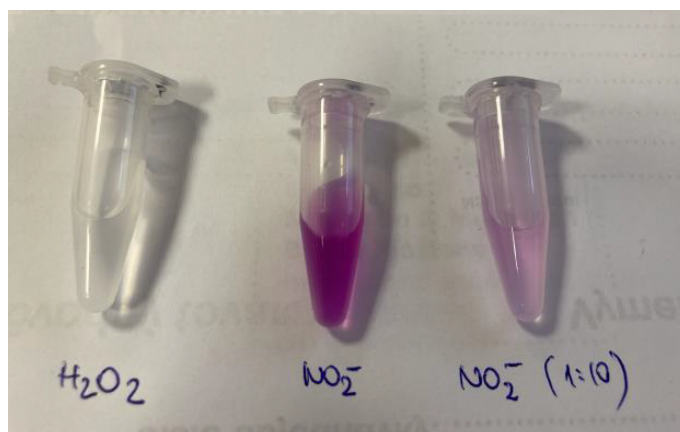
Obrázek 3.22: Spektrum oxidu uhličitého v dusíku pro kombinace aerosol/plazma (pouze 40% střída).

Posledními zkoumanými plyny byly oxidu dusíku N_2O , NO a NO_2 . Z těchto tří plynů má největší absorbanci N_2O (oblast $2165 - 2265 \text{ cm}^{-1}$), kde NO_2 má o řád slabší absorbanci a NO o řády dva. Jelikož však byla koncentrace všech těchto tří plynů ve všech případech extrémně nízká (maximálně 1,6 ppm a běžně pod 1 ppm), uvedli jsme je v tabulkách 3.2 a 3.1 dohromady jako N_xO_y . Z těchto nízkých hodnot

můžeme usuzovat, že buď docházelo jen k velmi malé syntéze oxidů dusíku, nebo se většina stihla před opuštěním reaktoru rozpustit v aerosolu. Na potvrzení druhé možnosti však potřebujeme výsledky analýzy plazmatem aktivované vody, ke které se dostaneme v příští sekci.

3.1.6 Složení plazmatem aktivované vody

Vedle chemické analýzy plynu vystupujícího z reaktoru jsme prováděli i chemický rozbor plazmatem aktivované vody, kterou jsme sbírali, jak bylo zmíněno v popisu experimentálního uspořádání, kondenzací v baňce (150 ml) ponořené v ledové vodě. Plazmatem aktivovanou vodu jsme sbírali po 70 minut neustálého provozu, přičemž před sběrem jsme nechali výboj, dle našich poznatků o časovém vývoji výkonu výboje (viz. Obr. 3.13), 15 minut stabilizovat. Za 70 min se v baňce zkondenzuje okolo 2 ml vody, kterou jsme zmrazili a později analyzovali kolorimetrickými metodami (Obr. 3.23), přičemž jsme hledali koncentrace NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ a H_2O_2 . Na rozdíl od analýzy plynu jsme zde omezení nutností mít v plynu aerosol, takže nám zbyly pouze dva parametry: pracovní plyn (dusík a syntetický vzduch) a střída zdrojového napětí (40 % a 80 %), z čehož plynou čtyři různé kombinace měření, které byly opakovány u vzduchu dvakrát a u dusíku třikrát.



Obrázek 3.23: Kolorimetrické měření plazmatem aktivované vody.

Koncentrace NO_3^- byla určena testem pro stanovení dusičnanů Spectroquant[®] (od společnost Merck). Vzorky byly předpřipraveny pro interferenční měření s NO_2^- rozpouštěním 5 mg kyseliny sulfamové (H_3NSO_3) v 1 ml vzorku. Měřená absorbance na vlnové délce 350 nm byla kalibrována standardem NaNO_3 . NH_4^+ bylo měřeno modifikovanou NH_2Cl metodou (Berthelotova reakce), která spočívá ve vzniku intenzivně modré sloučeniny zvané indofenol skrze reakci amoniaku, chlornanu (ClO^-) a fenolu katalyzované nitroprusidem sodným. Vzorky byly nejprve zředěny v poměru 1:9 v deionizované vodě. 500 μl této směsi bylo smícháno s 20 μl fenolu (600 mg v ethanolu), 20 μl nitroprusidu sodného (25 mg v 5 ml vody) a 50 μl NaOCl v alkalickém citrátu. Směs NaOCl a citrátu byla připravena smícháním jednoho dílu NaOCl (5 %) se čtyřmi díly alkalickém citrátu (2 g citronanu sodného dihydrátu a 100 mg NaOH v 10 ml vody). Měřená absorbance 640 nm byla kalibrována přes standard NH_4Cl ,

který byl rozpuštěn v poměru 1:9 v roztoku H_3PO_4 s pH 3. Kyselina byla použita místo vody, aby se dosáhlo podobného pH jako v měřeném vzorku plazmatem aktivované vody. Samotné pH vzorků bylo měřeno elektrolytickou sondou SenTix®. Absorbance kolorimetrických vzorků byla měřena spektrofotometrem Specord®210 Plus.

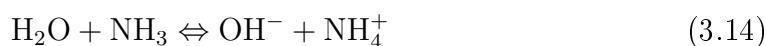
Plyn	Střída	pH	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	H_2O_2
Dusík	40%	$2,70 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,7$	$57,6 \pm 4,6$	$4,3 \pm 0,9$	$0,09 \pm 0,03$
	80%	$2,43 \pm 0,03$	$4,97 \pm 1,0$	$142,6 \pm 6,8$	$7,4 \pm 0,8$	$0,21 \pm 0,07$
Synt. Vzduch	40%	$1,75 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,04$	469 ± 12	$1,1 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,01$
	80%	$1,60 \pm 0,00$	$0,32 \pm 0,05$	737 ± 47	$1,1 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,01$

Tabulka 3.3: Výsledky kolorimetrické analýzy plazmatem aktivované vody z kombinací střídy (40 % a 80 %) a pracovního plynu (dusík a syntetický vzduch). Koncentrace detekovaných látek (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ a H_2O_2) jsou uvedeny v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Výsledky kolorimetrických měření (v miligramech na litr) jsou v příloze v tabulkách A.3 a A.2, přičemž v tabulce, kterou uvedeme zde (Tab. 3.3) jsou už zprůměrované hodnoty společně se směrodatnými odchylkami. Jelikož nebyla u vzduchu se střídou 40 % měřena koncentrace NO_2^- z důvodu nedostatku kondenzátu, použili jsme směrodatnou odchylku od podobného měření (vzduch, střída 80 %). Zajímavým výsledkem může být velmi nízká koncentrace peroxidu vodíku v desetínách a setinách miligramu, což se může zdát překvapivé vzhledem k celkovému množství vody ve výboji a vysoké rozpustnosti peroxidu ve vodě. Výsledek však začne dávat smysl, když se podíváme na primární reakci vzniku H_2O_2 a to syntézu dvou OH radikálů (2.17), která probíhá v plynné fázi. Radikály tedy musí taktéž vznikat v plynu disociací vodní molekuly (2.10 nebo 2.11) ze vzdušné vlhkosti. Naše směs plynu a aerosolu však měla většinu vody v podobě kapek (tedy v kapalně fázi) a pouze relativně malé množství vlhkosti, které bylo okolo 1000 pm dle výsledků infračervené spektroskopie (Tab.3.1 a 3.2). Ačkoliv tedy bylo v systému nominálně vody dostatek, byla většina ve špatné fázi, takže se tvořilo pouze minimální množství peroxidu. Můžeme si však povšimnout, že se koncentrace peroxidu více než zdvojnásobila po navýšení střídy, což mohlo být způsobeno nejen vyšší energií dostupnou pro disociace molekul vody, ale i navýšení teploty plynu, do kterého se tak mohlo z aerosolu uvolnit větší množství vody v plynné fázi, která dále dopomohla syntéze H_2O_2 .

Opoznání vyšších koncentrací jsme dosáhli u rozpuštěných oxidů dusíku a především u NO_3^- , kde koncentrace dosahovaly stovek miligramů na litr. V syntetickém vzduchu jsme zároveň dosáhli mnohonásobně vyšších koncentrací (470 a $740 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), než v dusíku (60 a $140 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), což je pravděpodobně způsobeno větší dostupností kyslíku ve vzduchu. V dusíku se musí kyslík nejprve uvolnit z disociace vody a až poté se může vázat na dusík za vzniku NO a NO_2 , které se ve vodě rozpouštějí na NO_2^- a NO_3^- , a plynných vodních molekul jsme v systému, jak jsme již zmínili u peroxidu, měli malé množství. Na druhou stranu ve vzduchu je kyslík dostatečně dostupný v podobě O_2 hned na začátku reakcí a jediným skutečným limitem konečné koncentrace je tak do výboje vložená energie (závislá na střídě zdrojového napětí), se kterou také množství syntetizovaného NO_2 roste. Přes dostupnost kyslíku můžeme

vysvětlit i koncentrace NO (a tedy NO_2^-). Při reakci kyslíku a dusíku vzniká jako první oxid dusnatý (2.5, 2.6), který se dále může za dostatečného obsahu kyslíku oxidovat na oxid dusičitý (2.8 – 2.9). Pokud je tedy kyslíku dostatek, konečným stadiem reakcí je především NO_2 , a pokud ne, vzniká hlavně NO (nebo N_2O). Ve vzduchu, kde je kyslíku dostatek tedy většina NO oxiduje na NO_2 , a proto jsou konečné koncentrace NO_2^- ve vodě tak nízké (desetiny $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), zatímco v dusíku je kyslíku málo, takže v systému zůstává větší množství nezoxidovaného NO, které se může následně ve vodě rozpouštět (viz o řád vyšší koncentrace NO_2^- v dusíku než ve vzduchu). Zmíněné vysoké koncentrace rozpuštěných oxidů dusíku zároveň vedly k tomu, že pH kondenzátu se pohybovalo mezi 1,6 a 2,7 (prostředí středně silné kyseliny), protože se při jejich rozpouštění uvolňují ionty vodíku (2.20,2.21).



Vysoká kyselost prostředí v plazmatem aktivované vodě pravděpodobně přispěla ke vzniku nezanedbatelného množství aniontu NH_4^- . Ten vzniká rozpuštěním amoniaku ve vodě (3.14), přičemž množství rozpuštěného amoniaku závisí právě na kyselosti vodního prostředí (čím kyselejší, tím více NH_4^-). Ve výboji se nám tedy dařilo syntetizovat jisté množství amoniaku, což je v zemědělství velmi užitečná molekula a její ekologická syntéza je i v plazmové chemii předmětem výzkumu po více než 20 let (viz Tab. 2.1). Stále se však nepodařilo nalézt žádný ekologický postup, který by byl účinnější, než Haberova-Boschova syntéza, která má výtěžnost okolo $100 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ při započítání energie na výrobu H_2 a okolo $500 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ bez započítání vodíku [69]. Můžeme se tedy ptát jakých účinností dosáhla naše amoniaková syntéza. Pro výpočet výtěžnosti použijeme vzorec (3.15), kam dosadíme koncentrace (v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) z tabulky 3.3, které pronásobíme objemem kondenzátu ($V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ l}$) nashromážděného za dobu $t = 1$ hod při průměrném výkonu výboje P :

$$\eta[\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}] = 1000 \frac{n[\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}] \cdot V[\text{l}]}{P[\text{W}] \cdot t[\text{h}]} \quad (3.15)$$

Faktor 1000 slouží pro přepočítání Wh na kWh. Vzorcem (3.15) vypočtené výtěžnosti jsou v tabulce 3.4, přičemž je zde třeba zmínit několik poznámek k výpočtu. Zaprvé do vzorce vkládáme pouze koncentrace ve vodě rozpuštěných látek, takže jde o výtěžnosti pouze těchto látek a nejsou tam tak započítány v plynu syntetizované, ale ve vodě nerozpuštěné molekuly. Zadruhé dosazený objem kondenzátu 2 ml je množství, které se nám podařilo zachytit v naší kondenzační baňce, ale rozhodně nejde o celkové množství vody, které prošlo za dobu měření reaktorem a při lepší kondenzační metodě by tak objem V byl větší. Zatřetí jsme sběr vody prováděli 70 minut a nikoli 1 hod, kterou jsme zvolili pro zjednodušení výpočtu, ale ve srovnání s předchozí poznámkou je toto naprosto zanedbatelný rozdíl. Vzhledem k předchozím třem poznámkám je tedy výsledné výtěžnosti třeba brát spíše jako řádové odhady a proto u nich nebudeme uvádět chyby.

Ve výsledné tabulce 3.4 můžeme vidět, že se nám podařilo dosáhnout výtěžnosti amonného kationtu v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ v dusíku a v desetínách $\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ v syntetickém vzduchu. U dusíku taktéž nedošlo ke změně výtěžnosti s výkonem, protože se s výkonem zvětšila i koncentrace, takže jsme možná ještě nedosáhli plně

Plyn	Výkon [W]	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ O ₂	Ref.
Dusík	1,07	2,17	108	8,0	0,17	-
	1,83	5,4	156	8,1	0,23	-
	24	19,2 ± 3,8	115 ± 11	7,8 ± 0,7	-	Toth [107]
Synt.	2,68	0,18	350	0,82	0,04	-
Vzduch	5,00	0,13	295	0,42	0,06	-

Tabulka 3.4: Tabulka výtěžností (v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$) jednotlivých produktů z tabulky 3.3 a srovnání s výsledky Totha a dalších [107] na *plasma jetu*.

saturace produkce. U vzduchu naopak klesla výtěžnost na polovinu s dvojnásobným výkonem, takže jsme koncentrací $1,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ nejspíše dosáhli maxima možné koncentrace v tomto plynu. Nižší koncentrace amoniaku ve vzduchu budou mít znovu co do činění s dostupností kyslíku v obou pracovních plynech. Zatímco v dusíku je, jak jsme již mnohokrát zmínili, kyslík pouze z disociace molekul vody, takže dusíkaté radikály mohou reagovat buď mezi sebou, nebo s jediným dalším prvkem vodíkem, za vzniku amoniaku, tak ve vzduchu je kyslík dostatečně dostupný, aby dusík dříve zreagoval s kyslíkem za vzniku oxidů dusíku. Směs aerosolu a dusíku je proto vhodnější pro syntézu amoniaku, ale ve srovnání s nejlepšími výsledky z plazmové katalýzy (např $30 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ z Tab. 2.1) jde o několik řádů nižší hodnoty, přičemž samotná plazmová katalýza má stále o řád nižší energetickou účinnost, než průmyslová Haberova-Boschova syntéza. Když však provedeme srovnání s jinou nekatalickou syntézou amoniaku od Totha a dalších [107], kteří taktéž syntetizovali amoniak ve směsi dusíku a aerosolu v uspořádání *plasma jetu* a dosáhli výtěžnosti $7,8 \pm 0,7 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$, zjistíme, že jsme dosáhli řádově podobné hodnoty výtěžnosti amoniaku. Vezmeme-li do úvahy naše malé množství získaného kondenzátu, tak jsme pravděpodobně dosáhli i vyšší účinnosti amonné syntézy než Toth. Řádově srovnatelnou máme i výtěžnost pro NO₃⁻, kdy jsme taktéž dosáhli hodnot nad $100 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$. Jen naše syntéza NO₂⁻ měla čtyřikrát až pětkrát menší účinnost než u Totha (2 a $5 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ proti $19 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$).

Co se týče syntézy peroxidu vodíku, můžeme provést srovnání s Tučekovou a dalšími [108], kteří (stejně jako my) použili MSDBD výbojku, do které však posílali místo aerosolu vzduch s vodní párou. Na výstupu z uspořádání naměřili výtěžnost H₂O₂ asi $100 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$, což je ve srovnání s našimi hodnotami ve vzduchu ($0,04 - 0,06 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$) o sedm řádů více. Tento markantní rozdíl ve výtěžnosti plyne ze dvou rozdílů mezi našimi experimenty. Zaprvé používali Tučeková a další vodní páru místo aerosolu a zadruhé pracovali s výkony v intervalech $10 - 100 \text{ W}$ (oproti našim $1 - 5 \text{ W}$). Už dříve jsme zmínili, že hlavním procesem syntézy peroxidu vodíku je sloučení dvou OH radikálů, které vznikají disociací plynné molekuly vody. Vodní pára tedy v experimentu zajišťovala dostatek plynných molekul vody (narozdíl od našeho kapalného aerosolu) a vysoký výkon zajišťoval vysoké teploty pracovního plynu (okolo $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$), které udržovaly vodu v plynné fázi a usnadňovaly její disociaci ve výboji. V podstatě tak Tučeková a další vytvořili téměř ideální prostředí pro syntézu peroxidu. Oproti tomu naše uspořádání s aerosolovačem se pro tyto účely vůbec nehodí, takže nás výsledný rozdíl v účinnostech nemůže překvapovat.

Závěr

V rámci této práce jsme se zabývali vodním aerosolem a jeho fyzikálními a chemickými dopady na plazma ve výbojce multidutinového povrchového dielektrického bariérového výboje (MSDBD) a na složení vzniklé plazmatem aktivované vody. Do syntetického vzduchu a dusíku jsme rozprašovačem/aerosolovačem přidali vodní aerosol a studovali výsledné chování výboje, hustotní rozdělení částic aerosolu, výstupní složení plynu a kondenzací aerosolu vzniklé plazmatem aktivované vody.

U výboje v aerosolu jsme potvrdili známe negativní dopady vody na stabilitu výboje a technické detaily experimentů. Oproti suchému plynu bylo třeba navýšit zdrojové napětí (u vzduchu více než u dusíku) a zachovat alespoň 40% střidu. Zároveň vedlo přidání aerosolu do suchého vzduchu k navýšení výkonu o přibližně čtvrtinu (z 2,16 W na 2,68 W). Taktéž jsme sledováním vývoje výkonu v čase určili, že výboj potřebuje alespoň 15 minut na stabilizaci výkonu hoření, což je dáno ustanovením nové tepelné rovnováhy mezi výbojem jako zdrojem tepla a aerosolem s plynem jako chlazením.

Ze studia velikostního rozdělení částic v aerosolu jsme zjistili, že v obou pracovních plynech je přibližně stejné množství aerosolu, takže pro oba plyny (dusík a syntetický vzduch) platí, že se jejich produkty z reakcí v plazmatu rozpouštějí ve stejných vodních prostředích, což usnadňuje srovnávání výsledného chemického složení odstraněním aerosolu jako proměnné. Taktéž jsme zjistili, že se v plynu nachází měřitelné množství pevných nečistot, které svou koncentrací reagují na plazma a přítomnost kyslíku, takže je možné, že jde o uhlíkové nečistoty, které mohou v plazmatu s kyslíkem shořet.

Infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací jsme určili, že množství CO_2 roste s výkonem plazmatu a skutečně v něm tak dochází k uhlíkovému hoření nečistot. Dále jsme nenaměřili téměř žádné oxidy dusíku v plynné formě, muselo tedy v plazmatu dojít k jejich rozpuštění v aerosolu ještě před opuštěním reaktoru.

V plazmatem aktivované vodě z kondenzovaného aerosolu jsme naměřili vysoké koncentrace rozpuštěného oxidu dusičitého (v desítkách až stovkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), přičemž ve vzduchu jich bylo více díky větší dostupnosti kyslíku. V dusíku se podařilo syntetizovat amoniak s výtěžností okolo $8 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$, což je srovnatelné s podobným měřením na *plasma jetu* [107]. Každopádně však v současné podobě nelze ani zvažovat použití našeho uspořádání k masové výrobě amoniaku, protože bez přítomnosti katalyzátoru je syntéza amoniaku příliš neúčinná ve srovnání s plazmovou katalýzou ($\approx 30 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$) nebo Haberovou-Boschovou syntézou ($\approx 120 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ se započítáním výroby vodíku).

Na druhou stranu je zde potenciál použít naší plazmatem aktivovanou vodu ve zředěné formě jako hnojivo pro rostliny, jelikož se v hnojivech používá dusičnan amonný, který vzniká syntézou amoniaku a kyseliny dusičné a obě tyto látky naše voda v rozpuštěné formě obsahuje. Zároveň jde o relativně malé zařízení s malým výkonem, takže se hodí na výrobu plazmatem aktivované vody přímo na místě spotřeby (např. v hydroponických sklenicích) bez nutnosti aktivovanou vodu transportovat z velkých chemických zařízení. Jedinou nevýhodou by mohla být přítomnost peroxidu vodíku, který může u rostlin způsobovat oxidační stres. Malá koncentrace vody v plynné formě sice zajistila pouze minimální koncentrace H_2O_2 v obou plynech (setiny až desetiny $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), ale jelikož jde o stabilní molekulu (na rozdíl od ozonu, který se ve vodě prošle plazmatem taktéž může chvíli vyskytovat), která se s časem nerozpadá, takže ho nemůžeme odstranit prostým "odstátím" vody před použitím. Při případném využití této vody k zalévání a hnojení rostlin by bylo třeba nalézt způsob, jak dále potlačit produkci H_2O_2 , čehož lze docílit snížením přeměny kapalného aerosolu do plynné vlhkosti nižší teplotou plynu a vody.

Literatura

- [1] World Population Prospects. United Nations: Department of Economic and Social Affairs [online]. 2019 [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/CSV/>
- [2] ŠIMEK, Milan a Tomáš HOMOLA, 2021. Plasma-assisted agriculture: history, presence, and prospects—a review. *The European Physical Journal D* [online]. **75**(7) [cit. 2022-02-30]. ISSN 1434-6060. Dostupné z: doi:10.1140/epjd/s10053-021-00206-4
- [3] CHEN, Francis F., 1984. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia.
- [4] THOMSON, J.J. XLII. Ionization by moving electrified particles. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [online]. 1912, **23**(136), 449-457 [cit. 2021-12-19]. ISSN 1941-5982. Dostupné z: doi:10.1080/14786440408637241
- [5] BETHE, H. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Annalen der Physik* [online]. 1930, **397**(3), 325-400 [cit. 2021-12-20]. ISSN 00033804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.19303970303
- [6] RUDGE, M R H a S B SCHWARTZ. The ionization of He⁺ by electron impact. *Proceedings of the Physical Society* [online]. 1965, **86**(4), 773-776 [cit. 2021-12-20]. ISSN 0370-1328. Dostupné z: doi:10.1088/0370-1328/86/4/312
- [7] LOTZ, W. An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Zeitschrift für Physik* [online]. 1967, **206**(2), 205-211 [cit. 2022-01-01]. ISSN 1434-6001. Dostupné z: doi:10.1007/BF01325928
- [8] YOUNGER, S. M. Cross sections and rates for direct electron-impact ionization of sodiumlike ions. *Physical Review A* [online]. 1981, **24**(3), 1272-1277 [cit. 2022-01-03]. ISSN 0556-2791. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevA.24.1272
- [9] KIM, Yong-Ki a Philip M. STONE. Ionization of boron, aluminum, gallium, and indium by electron impact. *Physical Review A* [online]. 2001, **64**(5) [cit. 2022-03-01]. ISSN 1050-2947. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevA.64.052707
- [10] MOORES, D L. Electron impact ionization of Be and B atoms and ions - revised data. *Physica Scripta* [online]. 1996, **T62**, 19-20 [cit. 2022-01-02]. ISSN 0031-8949. Dostupné z: doi:10.1088/0031-8949/1996/T62/002

- [11] HENSEN, A. a J. C. H. VAN DER HAGE. Parameterization of cosmic radiation at sea level. *Journal of Geophysical Research* [online]. 1994, **99**(D5) [cit. 2022-02-04]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/93JD01226
- [12] NAGARAJA, K., B.S.N. PRASAD, N. SRINIVAS a M.S. MADHAVA. Electrical conductivity near the Earth's surface: Ion-aerosol model. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* [online]. 2006, **68**(7), 757-768 [cit. 2022-03-04]. ISSN 13646826. Dostupné z: doi:10.1016/j.jastp.2005.12.005
- [13] SAMSON, James A. R. Photoionization Cross Sections of Helium. *Journal of the Optical Society of America* [online]. 1964, **54**(7) [cit. 2022-01-05]. ISSN 0030-3941. Dostupné z: doi:10.1364/JOSA.54.000876
- [14] MARR, G.V. a J.B. WEST. Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the VUV spectral regions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* [online]. 1976, **18**(5), 497-508 [cit. 2022-01-05]. ISSN 0092640X. Dostupné z: doi:10.1016/0092-640X(76)90015-2
- [15] MÄRK, Tilmann D. a Gordon H. DUNN, ed. *Electron Impact Ionization* [online]. Vienna: Springer Vienna, 1985 [cit. 2022-02-05]. ISBN 978-3-7091-4030-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7091-4028-4
- [16] MITCHELL, Allan C. G. a Mark W. ZEMANSKY. *Resonance Radiation and Excited Atoms: The Cambridge series of physical chemistry*. 1934, 338 s. ISBN 0521084334.
- [17] HOOYMAYERS, H.P. a C.Th.J. ALKEMADE, 1969. Relationship between cross section for doublet mixing and massey parameter for alkali-noble gas atom collisions. *Chemical Physics Letters* [online]. **4**(5), 277-279 [cit. 2022-03-12]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2614(69)80184-3
- [18] "Chapter 6 Ion-Molecule Reactions". 1976. *In Selected Elementary Reactions*, 293-428. Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70126-2](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70126-2).
- [19] CAMARGO, F., J. D. WHALEN, R. DING, H. R. SADEGHPOUR, S. YOSHIDA, J. BURGDÖRFER, F. B. DUNNING a T. C. KILLIAN, 2016. Lifetimes of ultra-long-range strontium Rydberg molecules. *Physical Review A* [online]. **93**(2) [cit. 2022-03-18]. ISSN 2469-9926. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevA.93.022702
- [20] ABEL, E W, ed., 2007. *Basic Atomic and Molecular Spectroscopy* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry [cit. 2022-03-18]. Tutorial Chemistry Texts. ISBN 978-0-85404-667-6. Dostupné z: doi:10.1039/9781847550194
- [21] GUPTA, V.P., 2016. *Principles and Applications of Quantum Chemistry* [online]. Elsevier [cit. 2022-03-12]. ISBN 9780128034781. Dostupné z: doi:10.1016/C2014-0-05143-X

- [22] RAT, V., P. ANDRÉ, J. AUBRETON, M. F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS a A. LEFORT, 2001. Transport properties in a two-temperature plasma: Theory and application. *Physical Review E* [online]. **64**(2) [cit. 2022-03-18]. ISSN 1063-651X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.64.026409
- [23] ITIKAWA, Yukikazu a Nigel MASON, 2005. Rotational excitation of molecules by electron collisions. *Physics Reports* [online]. **414**(1), 1-41 [cit. 2022-03-19]. ISSN 03701573. Dostupné z: doi:10.1016/j.physrep.2005.04.002
- [24] GARGAUD, Muriel, Ricardo AMILS, José Cernicharo QUINTANILLA, Henderson James CLEAVES, William M. IRVINE, Daniele L. PINTI a Michel VISO, ed., 2011. *Encyclopedia of Astrobiology* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg [cit. 2022-03-21]. ISBN 978-3-642-11271-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-11274-4
- [25] TOWNSEND, John, 1910. *The theory of ionization of gases by collision* by John S. Townsend [online]. London: Constable [cit. 2022-03-21]. Dostupné z: doi:10.5962/bhl.title.22810
- [26] FRIDMAN, Alexander. *Plasma Chemistry* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008 [cit. 2022-03-08]. ISBN 9780511546075. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9780511546075
- [27] CONRADS, H a M SCHMIDT, 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **9**(4), 441-454 [cit. 2022-03-20]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/9/4/301
- [28] PASCHEN, Friedrich, 1889. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen der Physik* [online]. **273**(5), 69-96 [cit. 2022-03-25]. ISSN 00033804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.18892730505
- [29] NIJDAM, Sander, Jannis TEUNISSEN a Ute EBERT, 2020. The physics of streamer discharge phenomena. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **29**(10) [cit. 2022-03-26]. ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/abaa05
- [30] SIEMENS, W. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. *Annalen der Physik und Chemie* [online]. 1857, **178**(9), 66-122 [cit. 2022-01-27]. ISSN 00033804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.18571780905
- [31] OESPER, Ralph E. Christian Friedrich Schonbein. Part II. Experimental labors. *Journal of Chemical Education* [online]. 1929, **6**(4) [cit. 2022-01-20]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed006p677
- [32] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **23**(1), 1-46 [cit. 2022-01-17]. ISSN 02724324. Dostupné z: doi:10.1023/A:1022470901385

- [33] ANDREWS, Thomas a Peter Guthrie TAIT. VII. On the volumetric relations of ozone, and the action of the electrical discharge on oxygen and other gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [online]. 1860, **150**, 113-131 [cit. 2022-01-27]. ISSN 0261-0523. Dostupné z: doi:10.1098/rstl.1860.0008
- [34] MANLEY, T. C. The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. *Transactions of The Electrochemical Society* [online]. 1943, **84**(1) [cit. 2022-01-20]. ISSN 00964743. Dostupné z: doi:10.1149/1.3071556
- [35] BUSS, K. Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen. *Archiv für Elektrotechnik* [online]. 1932, **26**(4), 261-265 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0003-9039. Dostupné z: doi:10.1007/BF01657192
- [36] SBARTNIKAS, R., 1969. Note on ac Discharges between MetallicDielectric Electrodes in Helium. *Journal of Applied Physics* [online]. **40**(4), 1974-1976 [cit. 2022-03-28]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1657880
- [37] KANAZAWA, S, M KOGOMA, T MORIWAKI a S OKAZAKI, 1988. Stable glow plasma at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **21**(5), 838-840 [cit. 2022-03-27]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/21/5/028
- [38] OKAZAKI, S, M KOGOMA, M UEHARA a Y KIMURA, 1993. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **26**(5), 889-892 [cit. 2022-03-27]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/26/5/025
- [39] MASSINES, F., N. GHERARDI, N. NAUDÉ a P. SÉGUR, 2009. Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. **47**(2) [cit. 2022-03-27]. ISSN 1286-0042. Dostupné z: doi:10.1051/epjap/2009064
- [40] BRANDENBURG, Ronny, 2017. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **26**(5) [cit. 2022-03-29]. ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/aa6426
- [41] ŠIMEK, M., S. PEKÁREK a V. PRUKNER, 2012. Ozone Production Using a Power Modulated Surface Dielectric Barrier Discharge in Dry Synthetic Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 2012, **32**(4), 743-754 [cit. 2022-03-29]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/s11090-012-9382-z
- [42] KOGELSCHATZ, U, H ESRUM, J.-Y ZHANG a I.W BOYD, 2000. High-intensity sources of incoherent UV and VUV excimer radiation for low-temperature materials processing. *Applied Surface Science* [online]. **168**(1-4), 29-36 [cit. 2022-03-29]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(00)00571-7

- [43] DENES, F, 2004. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science* [online]. **29**(8), 815-885 [cit. 2022-04-03]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.05.001
- [44] PARK, Sanghoo, Wonho CHOE a Cheorun JO, 2018. Interplay among ozone and nitrogen oxides in air plasmas: Rapid change in plasma chemistry. *Chemical Engineering Journal* [online]. **352**, 1014-1021 [cit. 2022-04-05]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.07.039
- [45] ATKINSON, R., D. L. BAULCH, R. A. COX, R. F. HAMPSON, J. A. KERR a J. TROE, 1992. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [online]. **21**(6), 1125-1568 [cit. 2022-04-05]. ISSN 0047-2689. Dostupné z: doi:10.1063/1.555918
- [46] MAI-PROCHNOW, Anne, Renwu ZHOU, Tianqi ZHANG, Kostya (Ken) OSTRIKOV, Sudarsan MUGUNTHAN, Scott A. RICE a Patrick J. CULLEN, 2021. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. *Npj Biofilms and Microbiomes* [online]. **7**(1) [cit. 2022-04-05]. ISSN 2055-5008. Dostupné z: doi:10.1038/s41522-020-00180-6
- [47] PARK, Sanghoo, Wonho CHOE a Cheorun JO, 2018. Interplay among ozone and nitrogen oxides in air plasmas: Rapid change in plasma chemistry. *Chemical Engineering Journal* [online]. **352**, 1014-1021 [cit. 2022-04-05]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.07.039
- [48] MACHALA, Z, B TARABOVÁ, D SERSENOVÁ, M JANDA a K HENSEL, 2019. Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **52**(3) [cit. 2022-04-02]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aae807
- [49] WEI, Linsheng, Haizhong DENG, Gabriele NERETTI a Yafang ZHANG, 2019. Ozone yield limit in low temperature plasmas based on thermodynamics. *The European Physical Journal D* [online]. **73**(7) [cit. 2022-04-03]. ISSN 1434-6060. Dostupné z: doi:10.1140/epjd/e2019-90560-y
- [50] RUSTERHOLTZ, D L, D A LACOSTE, G D STANCU, D Z PAI a C O LAUX, 2013. Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **46**(46) [cit. 2022-04-03]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/46/46/464010
- [51] ELIASSON, B a U KOGELSCHATZ, 1986. Electron impact dissociation in oxygen. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* [online]. **19**(8), 1241-1247 [cit. 2022-04-03]. ISSN 0022-3700. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3700/19/8/018

- [52] JODZIS, Sławomir a Marcel ZIEBA, 2018. Energy efficiency of an ozone generation process in oxygen. Analysis of a pulsed DBD system. *Vacuum* [online]. **155**, 29-37 [cit. 2022-04-03]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2018.05.035
- [53] NORMANN, Fredrik, Klas ANDERSSON, Bo LECKNER a Filip JOHANSSON, 2008. High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion. *Fuel* [online]. **87**(17-18), 3579-3585 [cit. 2022-04-05]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.06.013
- [54] CAPITELLI, Mario, Carlos M. FERREIRA, Boris F. GORDIETS a Alexey I. OSIPOV, 2000. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg [cit. 2022-04-05]. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. ISBN 978-3-642-08683-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-04158-1
- [55] LANIER, Suzanne, Ivan SHKURENKOV, Igor V ADAMOVICH a Walter R LEMPert, 2015. Two-stage energy thermalization mechanism in nanosecond pulse discharges in air and hydrogen–air mixtures. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **24**(2) [cit. 2022-04-05]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/24/2/025005
- [56] MALIK, Muhammad Arif, Chunqi JIANG, Richard HELLER, Jamie LANE, David HUGHES a Karl H. SCHOENBACH, 2016. Ozone-free nitric oxide production using an atmospheric pressure surface discharge – A way to minimize nitrogen dioxide co-production. *Chemical Engineering Journal* [online]. **283**, 631-638 [cit. 2022-04-05]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.07.092
- [57] LOWKE, J.J. a R. MORROW. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. **23**(4), 661-671 [cit. 2022-04-05]. ISSN 00933813. Dostupné z: doi:10.1109/27.467988
- [58] KUČEROVÁ, Katarína, Mária HENSELOVÁ, Ľudmila SLOVÁKOVÁ, Michaela BAČOVČINOVÁ a Karol HENSEL, 2021. Effect of Plasma Activated Water, Hydrogen Peroxide, and Nitrates on Lettuce Growth and Its Physiological Parameters. *Applied Sciences* [online]. **11**(5) [cit. 2022-04-05]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app11051985
- [59] ITO, Masafumi, Jun-Seok OH, Takayuki OHTA, Masaharu SHIRATANI a Masaru HORI, 2018. Current status and future prospects of agricultural applications using atmospheric-pressure plasma technologies. *Plasma Processes and Polymers* [online]. **15**(2) [cit. 2022-03-29]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201700073
- [60] BRANDENBURG, Ronny, Annemie BOGAERTS, Waldo BONGERS, et al., 2018. White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture. *Plasma Processes and Polymers* [online]. **16**(1) [cit. 2022-03-29]. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201700238

- [61] YONG, Hae In, Jooyoung PARK, Hyun-Joo KIM, Samooel JUNG, Sanghoo PARK, Hyun Jung LEE, Wonho CHOE a Cheorun JO, 2018. An innovative curing process with plasma-treated water for production of loin ham and for its quality and safety. *Plasma Processes and Polymers* [online]. **15**(2) [cit. 2022-03-29]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201700050
- [62] PARK, Shin Young a Sang-Do HA, 2015. Application of cold oxygen plasma for the reduction of *Cladosporium cladosporioides* and *Penicillium citrinum* on the surface of dried filefish (*Stephanolepis cirrhifer*) fillets. *International Journal of Food Science & Technology* [online]. **50**(4), 966-973 [cit. 2022-03-29]. ISSN 09505423. Dostupné z: doi:10.1111/ijfs.12730
- [63] MUHAMMAD, Aliyu Idris, Yang LI, Xinyu LIAO, et al., 2019. Effect of dielectric barrier discharge plasma on background microflora and physicochemical properties of tiger nut milk. *Food Control* [online]. **96**, 119-127 [cit. 2022-03-29]. ISSN 09567135. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodcont.2018.09.010
- [64] SCHNABEL, Uta, Rijana NIQUET, Oliver SCHLÜTER, Holger GNIFFKE a Jörg EHLBECK, 2015. Decontamination and Sensory Properties of Microbiologically Contaminated Fresh Fruits and Vegetables by Microwave Plasma Processed Air (PPA). *Journal of Food Processing and Preservation* [online]. **39**(6), 653-662 [cit. 2022-03-29]. ISSN 01458892. Dostupné z: doi:10.1111/jfpp.12273
- [65] LAMICHHANE, Pradeep, Mayura VEERANA, Jun Sup LIM, Sohail MUMTAZ, Bhanu SHRESTHA, Nagendra Kumar KAUSHIK, Gyungsoon PARK a Eun Ha CHOI, 2021. Low-Temperature Plasma-Assisted Nitrogen Fixation for Corn Plant Growth and Development. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. **22**(10) [cit. 2022-04-02]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms22105360
- [66] ERISMAN, Jan Willem, Mark A. SUTTON, James GALLOWAY, Zbigniew KLIMONT a Wilfried WINIWARTER, 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* [online]. **1**(10), 636-639 [cit. 2022-04-01]. ISSN 1752-0894. Dostupné z: doi:10.1038/ngeo325
- [67] SMIL, Václav, 2004. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. MIT Press. ISBN 9781423725466.
- [68] ROUWENHORST, Kevin H. R., Fatme JARDALI, Annemie BOGAERTS a Leon LEFFERTS, 2021. From the Birkeland–Eyde process towards energy-efficient plasma-based NO_x synthesis: a techno-economic analysis. *Energy & Environmental Science* [online]. **14**(5), 2520-2534 [cit. 2022-04-02]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/D0EE03763J
- [69] TOTH, Joseph R., Nabil H. ABUYAZID, Daniel J. LACKS, Julie N. RENNER a R. Mohan SANKARAN, 2020. A Plasma-Water Droplet Reactor for Process-Intensified, Continuous Nitrogen Fixation at Atmospheric Pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. **8**(39), 14845-14854 [cit. 2022-04-02]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c04432

- [70] KYRIAKOU, Vasileios, Ioannis GARAGOUNIS, Anastasios VOURROS, Eirini VASILEIOU a Michael STOUKIDES, 2020. An Electrochemical Haber-Bosch Process. *Joule* [online]. **4**(1), 142-158 [cit. 2022-04-02]. ISSN 25424351. Dostupné z: doi:10.1016/j.joule.2019.10.006
- [71] PFROMM, Peter H., 2017. Towards sustainable agriculture: Fossil-free ammonia. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* [online]. **9**(3) [cit. 2022-04-02]. ISSN 1941-7012. Dostupné z: doi:10.1063/1.4985090
- [72] DUAN, Guoyi, Yongmei CHEN, Yang TANG, Khaled A.M. GASEM, Pingyu WAN, Dong DING a Maohong FAN, 2020. Advances in electrocatalytic ammonia synthesis under mild conditions. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. **81** [cit. 2022-04-02]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2020.100860
- [73] MURAKAMI, Tsuyoshi, Tokujiro NISHIKIORI, Toshiyuki NOHIRA a Yasuhiko ITO, 2003. Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts under Atmospheric Pressure. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **125**(2), 334-335 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja028891t
- [74] YIOKARI, C. G., G. E. PITSELIS, D. G. POLYDOROS, A. D. KATSAOUNIS a C. G. VAYENAS, 2000. High-Pressure Electrochemical Promotion of Ammonia Synthesis over an Industrial Iron Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. **104**(46), 10600-10602 [cit. 2022-04-02]. ISSN 1089-5639. Dostupné z: doi:10.1021/jp002236v
- [75] TSUNETO, Akira, Akihiko KUDO a Tadayoshi SAKATA, 1993. Efficient Electrochemical Reduction of N₂ to NH₃ Catalyzed by Lithium. *Chemistry Letters* [online]. **22**(5), 851-854 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0366-7022. Dostupné z: doi:10.1246/cl.1993.851
- [76] LICHT, Stuart, Baochen CUI, Baohui WANG, Fang-Fang LI, Jason LAU a Shuzhi LIU, 2014. Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe₂O₃. *Science* [online]. **345**(6197), 637-640 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1254234
- [77] SCLAFANI, A., V. AUGUGLIARO a M. SCHIAVELLO, 1983. Dinitrogen Electrochemical Reduction to Ammonia over Iron Cathode in Aqueous Medium. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. **130**(3), 734-736 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2119794
- [78] LAN, Rong, John T. S. IRVINE a Shanwen TAO, 2013. Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. *Scientific Reports* [online]. **3**(1) [cit. 2022-04-02]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep01145
- [79] SHIPMAN, Michael A. a Mark D. SYMES, 2017. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today* [online]. **286**, 57-68 [cit. 2022-04-02]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2016.05.008

- [80] ERTL, G., 2006. Surface Science and Catalysis—Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis: The P. H. Emmett Award Address. *Catalysis Reviews* [online]. **21**(2), 201-223 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0161-4940. Dostupné z: doi:10.1080/03602458008067533
- [81] ROMM, L., G. KATZ, R. KOSLOFF a M. ASSCHER, 1997. Dissociative Chemisorption of N₂ on Ru(001) Enhanced by Vibrational and Kinetic Energy: Molecular Beam Experiments and Quantum Mechanical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **101**(12), 2213-2217 [cit. 2022-04-08]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp962599o
- [82] HANSEN, Flemming Y., Niels E. HENRIKSEN, Gert D. BILLING a Annette GULDBERG, 1992. Catalytic synthesis of ammonia using vibrationally excited nitrogen molecules: theoretical calculation of equilibrium and rate constants. *Surface Science* [online]. **264**(1-2), 225-234 [cit. 2022-04-08]. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(92)90180-E
- [83] ELIASSON, B. a U. KOGELSCHATZ. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. **19**(2), 309-323 [cit. 2022-04-08]. ISSN 00933813. Dostupné z: doi:10.1109/27.106829
- [84] NAKAJIMA, Jun a Hidetoshi SEKIGUCHI, 2008. Synthesis of ammonia using microwave discharge at atmospheric pressure. *Thin Solid Films* [online]. **516**(13), 4446-4451 [cit. 2022-04-08]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2007.10.053
- [85] SODE, M., W. JACOB, T. SCHWARZ-SELINGER a H. KERSTEN, 2015. Measurement and modeling of neutral, radical, and ion densities in H₂-N₂-Ar plasmas. *Journal of Applied Physics* [online]. **117**(8) [cit. 2022-04-08]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4913623
- [86] CARRASCO, Esther, Miguel JIMÉNEZ-REDONDO, Isabel TANARRO a Víctor J. HERRERO, 2011. Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H₂/N₂ mixtures: routes for the efficient production of NH₃ and NH₄⁺. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **13**(43) [cit. 2022-04-09]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c1cp22284h
- [87] YIN, Khin Swe a Mundiayath VENUGOPALAN, 1983. Plasma chemical synthesis. I. Effect of electrode material on the synthesis of ammonia. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **3**(3), 343-350 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/BF00564632
- [88] UYAMA, Haruo a Osamu MATSUMOTO, 1989. Synthesis of ammonia in high-frequency discharges. II. Synthesis of ammonia in a microwave discharge under various conditions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **9**(3), 421-432 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/BF01083676

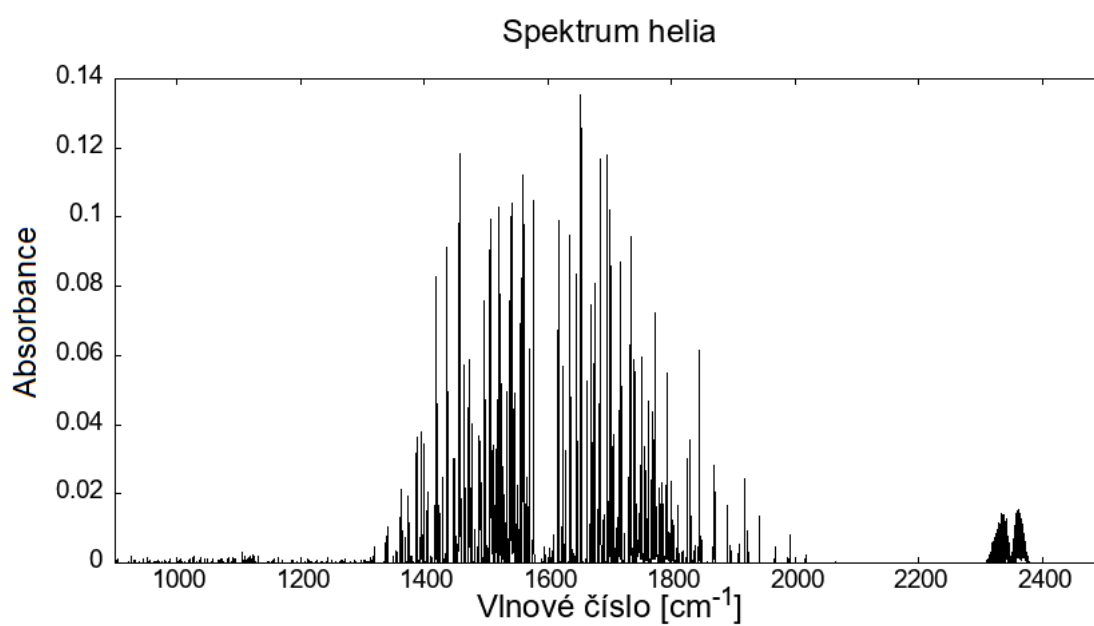
- [89] GÓMEZ-RAMÍREZ, A, J COTRINO, R M LAMBERT a A R GONZÁLEZ-ELIPE, 2015. Efficient synthesis of ammonia from N₂ and H₂ alone in a ferroelectric packed-bed DBD reactor. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **24**(6) [cit. 2022-04-08]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/24/6/065011
- [90] HONG, Jungmi, Steven PRAWER a Anthony B. MURPHY, 2018. Plasma Catalysis as an Alternative Route for Ammonia Production: Status, Mechanisms, and Prospects for Progress. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. **6**(1), 15-31 [cit. 2022-04-11]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.7b02381
- [91] AKAY, Galip a Kui ZHANG, 2017. Process Intensification in Ammonia Synthesis Using Novel Coassembled Supported Microporous Catalysts Promoted by Nonthermal Plasma. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **56**(2), 457-468 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.6b02053
- [92] PENG, Peng, Yun LI, Yanling CHENG, Shaobo DENG, Paul CHEN a Roger RUAN, 2016. Atmospheric Pressure Ammonia Synthesis Using Nonthermal Plasma Assisted Catalysis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **36**(5), 1201-1210 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/s11090-016-9713-6
- [93] KIM, Hyun-Ha, Yoshiyuki TERAMOTO, Atsushi OGATA, Hideyuki TAKAGI a Tetsuya NANBA, 2016. Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **36**(1), 45-72 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/s11090-015-9652-7
- [94] MIZUSHIMA, Takanori, Kazumi MATSUMOTO, Jun-ichi SUGOH, Hironobu OHKITA a Noriyoshi KAKUTA, 2004. Tubular membrane-like catalyst for reactor with dielectric-barrier-discharge plasma and its performance in ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General* [online]. **265**(1), 53-59 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2004.01.002
- [95] GÓMEZ-RAMÍREZ, Ana, Antonio M. MONTORO-DAMAS, José COTRINO, Richard M. LAMBERT a Agustín R. GONZÁLEZ-ELIPE, 2017. About the enhancement of chemical yield during the atmospheric plasma synthesis of ammonia in a ferroelectric packed bed reactor. *Plasma Processes and Polymers* [online]. **14**(6) [cit. 2022-04-09]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.20160
- [96] MINGDONG, Bai, Bai XIYAO, Zhang ZHITAO a Bai MINDI. Synthesis of Ammonia in a Strong Electric Field Discharge at Ambient Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **20**(4), 511-520 [cit. 2022-04-09]. ISSN 02724324. Dostupné z: doi:10.1023/A:1007031906589

- [97] BAI, Mindong, Zhitao ZHANG, Mindi BAI, Xiyao BAI a Honghui GAO, 2008. Synthesis of Ammonia Using CH₄/N₂ Plasmas Based on Micro-Gap Discharge under Environmentally Friendly Condition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **28**(4), 405-414 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/s11090-008-9132-4
- [98] AIHARA, Keigo, Mao AKIYAMA, Takashi DEGUCHI, Masashi TANAKA, Rina HAGIWARA a Masakazu IWAMOTO, 2016. Remarkable catalysis of a wool-like copper electrode for NH₃ synthesis from N₂ and H₂ in non-thermal atmospheric plasma. *Chemical Communications* [online]. **52**(93), 13560-13563 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C6CC06752B
- [99] XIE, Deyuan, Ye SUN, Tianle ZHU, Xing FAN, Xiaowei HONG a Wenhao YANG, 2016. Ammonia synthesis and by-product formation from H₂O, H₂ and N₂ by dielectric barrier discharge combined with an Ru/Al₂O₃ catalyst. *RSC Advances* [online]. **6**(107), 105338-105346 [cit. 2022-04-09]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA21351K
- [100] PENG, Peng, Yanling CHENG, Raymond HATZENBELLER, et al., 2017. Ru-based multifunctional mesoporous catalyst for low-pressure and non-thermal plasma synthesis of ammonia. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **42**(30), 19056-19066 [cit. 2022-04-09]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.118
- [101] SHAH, Javishk R., Fnu GORKY, Jolie LUCERO, Moises A. CARREON a Maria L. CARREON, 2020. Ammonia Synthesis via Atmospheric Plasma Catalysis: Zeolite 5A, a Case of Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **59**(11), 5167-5176 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.9b05220
- [102] HOMOLA, Tomáš, Václav PRUKNER, Petr HOFFER a Milan ŠIMEK, 2020. Multi-hollow surface dielectric barrier discharge: an ozone generator with flexible performance and supreme efficiency. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **29**(9) [cit. 2022-04-16]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/aba987
- [103] PEETERS, F J J a M C M VAN DE SANDEN, 2015. The influence of partial surface discharging on the electrical characterization of DBDs. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **24**(1) [cit. 2022-04-18]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/24/1/015016
- [104] SREMAČKI, Ivana, Giuliana BRUNO, Helena JABLONOWSKI, Christophe LEYS, Anton NIKIFOROV a Kristian WENDE, 2021. Influence of aerosol injection on the liquid chemistry induced by an RF argon plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. **30**(9) [cit. 2022-04-22]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/abe176

- [105] KRUSZELNICKI, Juliusz, Amanda M LIETZ a Mark J KUSHNER, 2019. Atmospheric pressure plasma activation of water droplets. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **52**(35) [cit. 2022-04-22]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/ab25dc
- [106] CHEN, Bingyan, Changping ZHU, Juntao FEI, et al., 2016. Water Content Effect on Oxides Yield in Gas and Liquid Phase Using DBD Arrays in Mist Spray. *Plasma Science and Technology* [online]. **18**(1), 41-50 [cit. 2022-04-24]. ISSN 1009-0630. Dostupné z: doi:10.1088/1009-0630/18/1/08
- [107] TOTH, Joseph R., Nabel H. ABUYAZID, Daniel J. LACKS, Julie N. RENNEN a R. Mohan SANKARAN, 2020. A Plasma-Water Droplet Reactor for Process-Intensified, Continuous Nitrogen Fixation at Atmospheric Pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. **8**(39), 14845-14854 [cit. 2022-05-01]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c04432
- [108] KELAR TUČEKOVÁ, Zlata, Lukáš VACEK, Richard KRUMPOLEC, Jakub KELAR, Miroslav ZEMÁNEK, Mirko ČERNÁK a Filip RŮŽIČKA, 2021. Multi-Hollow Surface Dielectric Barrier Discharge for Bacterial Biofilm Decontamination. *Molecules* [online]. **26**(4) [cit. 2022-05-01]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26040910

Příloha A

Příloha



Obrázek A.1: Spektrum nečistot z netěsností měřené v heliu (v dokonalé čistém heliu by žádné spektrum nebylo).

Čas [min]	2	5	10	20	30	40	50	60
č. sin	Výkon [W]							
1.	4,33	3,99	3,75	3,61	3,49	3,47	3,41	3,29
2.	4,46	4,00	3,73	3,5	3,43	3,39	3,29	3,15
3.	4,43	4,01	3,71	3,49	3,44	3,4	3,29	3,16
4.	4,49	4,07	3,77	3,56	3,5	3,45	3,35	3,25

Tabulka A.1: Tabulka průměrných výkonů výboje v dusíku na jednotlivých sinusoidách pro data z grafu 3.13 ve vybraných časech výboje.

		mg · l ⁻¹				
Střída [%]	pH	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ 1. m.	NO ₃ ⁻ 2. m.	NH ₄ ⁻	H ₂ O ₂
40	2,8	-	62,5	77	4,06	0,12
40	2,7	0,38	48,5	71,7	2,79	0,12
40	2,6	1,93	61,9	91,3	6,02	0,04
80	2,5	4,35	129,4	160,5	8,42	0,18
80	2,4	6,92	152	196,1	7,78	0,34
80	2,4	3,64	146,4	164,1	5,9	0,12

Tabulka A.2: Tabulka výsledků kolorimetrického rozboru plazmatem aktivované vody ze směsi **dusíku** a aerosolu. Koncentraci NO₃⁻ přísluší dva sloupce, protože byla měřena dvakrát (s odstupem pár dní od měření a s odstupem jednoho měsíce).

		mg · l ⁻¹			
Střída [%]	pH	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ O ₂
40	1,8	-	456,8	1,24	0,05
40	1,7	0,24	480,3	1,04	0,06
80	1,6	0,27	783,2	1,28	0,15
80	1,6	0,37	690,1	0,81	0,13

Tabulka A.3: Tabulka výsledků kolorimetrického rozboru plazmatem aktivované vody ze směsi **syntetického vzduchu** a aerosolu.