

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA PLAZMATU GENEROVANÉHO VE SMĚSÍCH VODY A ALKOHOLŮ
DIAGNOSTICS OF PLASMA GENERATED IN MIXTURES OF WATER AND ALCOHOLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Barbora Adámková**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2020

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1470/2019	Akademický rok:	2019/20
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie		
Studentka:	**Bc. Barbora Adámková**		
Studijní program:	Spotřební chemie		
Studijní obor:	Spotřební chemie		
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**		

Název diplomové práce:

Diagnostika plazmatu generovaného ve směsích vody a alkoholů

Zadání diplomové práce:

– Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných v kapalinách.
– Proměřte elektrické charakteristiky elektrického výboje ve směsích vody a vybraných alkoholů.
– Metodou PTR–TOF stanovte produkty vzniklé generací elektrického výboje ve směsích vody a vybraných alkoholů.
– Prostudujte vliv experimentálního nastavení výboje a složení směsi na generaci plazmatu a výsledné produkty.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Barbora Adámková student(ka)	doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V diplomové práci byl zkoumán koróně podobný výboj v roztocích alkoholů, konkrétně ethanolu, methanolu, glycerolu, butanolu a isopropylalkoholu. Vznikající výboj byl diagnostikován dvěma metodami. V první části se jednalo o měření elektrických veličin. Z naměřených hodnot byly sestrojeny VA-charakteristiky, ze kterých byla určena zápalná napětí. Zápalná napětí u jednotlivých roztoků alkoholů byla zjišťována v závislosti na změně koncentrace, polaritě elektrod v reaktoru a vodivosti. Zápalné napětí bylo zjištěno pro roztok butanolu, glycerolu a isopropylalkoholu při koncentraci 20 obj. % a vodivosti 200 μS, nejvyšší hodnota zápalného napětí byla stanovena pro roztok glycerolu, a to na 580 V. Nejnižší hodnota napětí, kdy byl zapálen výboj, byla pozorována u butanolu (320 V), ale z důvodu omezené mísitelnosti s vodou je tato hodnota nepřesná, a proto v druhé části experimentu se butanol nepoužil, ale alkoholová řada byla doplněna methanolem. Druhou diagnostikou byla hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací a s analyzátorem doby letu. Touto analytickou metodou byla snímána hmotnostní spektra a následně identifikovány produkty vznikající v reaktoru vlivem plazmového výboje. Detekované byly převážně alifatické uhlovodíky a jejich radikály. Množství vznikajících produktů bylo pozorováno v závislosti na měnících se experimentálních podmínkách, na koncentraci roztoku, na polaritě elektrod v reaktoru a na době trvání výboje. U methanolu bylo detekováno jen malé množství sloučenin, ale s rostoucím řetězcem vznikalo více látek s vyšší molekulovou hmotností. Více sloučenin bylo detekováno rovněž spolu s rostoucí koncentrací a při záporné polaritě hlavní elektrody. Podrobně byl studován vznik acetaldehydu v roztoku ethanolu, jeho produkce v čase a reakční dráhy jeho vzniku v roztoku ethanolu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Výboj v kapalinách, koróně podobný výboj, neizotermické plazma, alkoholy, elektrické charakteristiky, zápalné napětí, hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací

ABSTRACT

This diploma thesis is aimed to the corona-like discharge in solutions of alcohols, specifically in ethanol, methanol, glycerol, butanol and isopropyl alcohol. The electric discharge was diagnosed by two methods. The first method was the measuring of electrical characteristics. Current-voltage characteristics were constructed from the measured average values of voltage and current. The breakdown voltages were determined from the current-voltage characteristics. The breakdown voltages of the individual alcohol solutions were dependent on the alcohol concentration, polarity of the electrodes in the reactor and solution conductivity. The breakdown voltage was determined for solutions of butanol, glycerol and isopropyl alcohol with a concentration of 20 vol. % and conductivity of 200 μS. The highest value of the breakdown voltage was determined for solution of glycerol at 580 V. The lowest voltage at which the discharge was observed was estimated for butanol (320 V), but due to the limited miscibility with water this value is inaccurate, and therefore in the second part of experiment butanol was not used. Alcohol series was supplemented with methanol. The second diagnostic method was the proton ionization mass spectrometry with the time of flight analyzer. The products formed in the reactor due to the plasma discharge were identified from the mass spectrum. Mostly, aliphatic hydrocarbons and their radicals were detected. The amount of products was observed in the dependence on the changing experimental conditions: alcohol concentration in the solution, the polarity of the electrodes in the reactor and the duration of the discharge. Only a small amount of compounds were detected in methanol. However, more molecules were formed with the increasing carbon chain in the alcohol molecule. More compounds were also detected with the increasing alcohol concentration and in case of the negative polarity of the main electrode. The formation of acetaldehyde as a typical discharge product was studied in details. Its production in time was observed and the reaction pathways of its formation in the ethanol solution were suggested.

KEY WORDS

Discharge in liquids, corona-like discharge, non-isothermal plasma, alcohols, electrical characteristics, discharge voltage, proton ionization mass spectrometry

ADÁMKOVÁ, Barbora. *Diagnostika plazmatu generovaného ve směsích vody a alkoholů*. Brno, 2020. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123762. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Zdenka Kozáková.

PROHLÁŠENÍ

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

……....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mojí diplomové práce doc. Ing. Zdence Kozákové, PhD. za její čas a odborné vedení při zpracovávání práce. Poděkování patří i doc RNDr. Františkovi Krčmovi, PhD. za pomoc při realizaci měření. Děkuji i Ing. Stanislavovi Chudjákovi za konzultace během zpracovávání výsledků a mojí rodině za podporu během celého studia.

OBSAH

ÚVOD 6
1 TEORETICKÁ ČÁST 7
1.1 Plazmový výboj v kapalinách 7
1.1.1 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách 8
1.1.2 Mechanismus plazmových výbojů v kapalinách 9
1.1.3 Vznik elektrického výboje 10
1.2 Využití elektrického výboje v kapalinách 10
1.2.1 Čištění vody 11
1.2.2 Degradace organického materiálu 13
1.3 Diagnostika plazmového výboje 15
1.3.1 Sondy 16
1.3.2 Optická emisní spektrometrie 16
1.3.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací 17
1.3.4 Hmotnostní spektrometrie 17
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 19
2.1 Popis aparatury 19
2.2 Měření elektrických charakteristik 20
2.2.1 Specifika aparatury 20
2.2.2 Postup měření 20
2.2.3 Roztoky 21
2.3 Analýza produktů výboje 22
2.3.1 Specifika aparatury 22
2.3.2 Postup měření 24
2.3.3 Roztoky 25
2.3.4 Hmotnostní spektrometr Ionicon PTR-MS 1000 26
2.3.5 Možné reakce probíhající v roztoku ethanolu 27
3 VÝSLEDKY A DISKUZE 29
3.1 Měření elektrických charakteristik 29
3.2 Analýza produktů výboje 32
3.2.1 Porovnání vlivu elektrolýzy a plazmového výboje na roztok 32
3.2.2 Vliv zvýšené teploty 34

3.2.3 Identifikace produktů výboje 35
3.2.4 Porovnání vlivu výboje v opačném zapojení elektrod 42
3.2.5 Průběh tvorby acetaldehydu v čase 44
3.2.6 Sledování vodivosti a pH 46
ZÁVĚR 49
LITERATURA 50
SEZNAM ZKRATEK 53

ÚVOD

Elektrické výboje v kapalinách jsou v posledních letech rozsáhle zkoumány v různých oblastech průmyslu. Nejvíce prozkoumanou oblastí je bezpochyby plazmový výboj vyvolaný ve vodě za účinkem její dekontaminace. Tato aplikace je detailně popsána hned v několika publikacích. Aplikace plazmatu generovaného v kapalinách však nalézá uplatnění i v jiných odvětvích. Existuje mnoho konfigurací a některá mají svá specifická využití, ať už pro degradaci organických barviv, degradaci těkavých organických sloučenin, mikrobiální inaktivaci nebo tvorbu nanočástic. Plazmatem aktivovaná voda má také vliv na klíčení a růst plodin. Elektrický výboj má za následek například inaktivaci kvasinek v jablečné šťávě, rozklad vedlejších nežádoucích produktů (odpadních olejů) při průmyslové výrobě nebo výrobu vodíku z alkoholů [1, 2, 3]. Metody diagnostiky plazmového výboje generovaného v kapalném prostředí se výrazně liší od metod zkoumajících plazma v plynném skupenství. Rozlišujeme metody kontaktní a bezkontaktní, ty jsou výhodnější, protože neovlivňují prostředí, kde probíhá výboj. V kapalinách lze plazma sledovat omezeným množstvím metod.

Cílem práce je diagnostika plazmového výboje v roztocích alkoholů pomocí dvou diagnostických metod. Jednou z nich je proměření elektrických charakteristik a druhou hmotnostní spektrometrie s analyzátorem doby letu. Teoretická část je věnovaná teoriím zapálení výboje v kapalině, rozdílům mezi elektrickými výboji v plynu a v kapalinách, dále je uveden přehled využití plazmatu ve vodě a v alkoholech, a nakonec jsou shrnuty základní diagnostické metody využívané při výbojích v kapalném prostředí. Nejvíce je popsána hmotnostní spektrometrie právě z důvodu jejího využití během experimentální práce.

V první části experimentu je elektrický výboj diagnostikován pomocí elektrických charakteristik. Na základě naměřených hodnot jsou sestrojeny VA-charakteristiky a z nich určována zápalná napětí. Během experimentu je sledován vliv vodivosti, polarity elektrod v reaktoru a koncentrace alkoholu na samotný výboj. Druhá část se věnuje identifikaci jednotlivých produktů vznikajících v důsledku plazmového výboje. Na začátku je zjišťována rozdílnost vlivu elektrolýzy a elektrického výboje na roztok ethanolu. Dále jsou porovnávána hmotnostní spektra jednoho roztoku při různých koncentracích, polaritě a různé době trvání výboje.

Ve výsledcích jsou diskutovány vytvořené VA-charakteristiky a jednotlivá hmotnostní spektra, ale i naměřené hodnoty pH a vodivosti, protože plazmový výboj má vliv i na tyto hodnoty. Podrobněji je také zkoumán vznik acetaldehydu, časový průběh jeho produkce a reakční dráhy, kterými se nejspíše generuje.

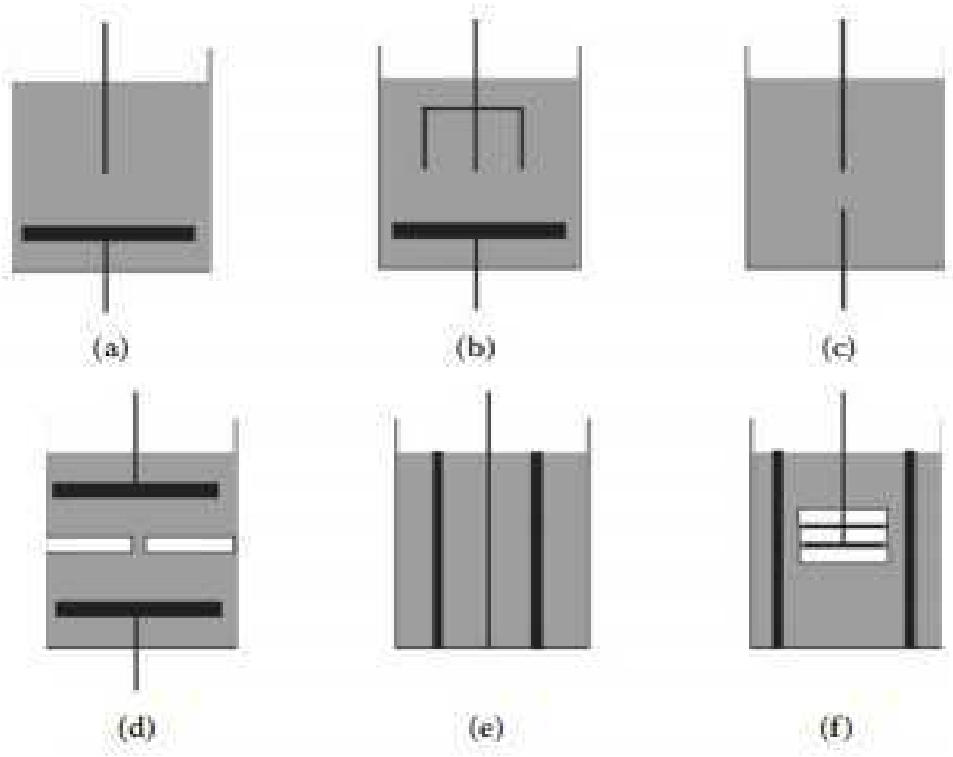
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Plazmový výboj v kapalinách

Zkoumání plazmových výbojů v kapalinách probíhalo v počátcích zavádění plazmatu do kapaliny převážně ve vodě. Mezi první řešené technologické problémy patřila metoda sterilizace a čištění odpadní vody. Existuje již poměrně rozsáhlá literatura představující metodu sterilizace elektrickým výbojem jako vysoce efektivní a konkurenceschopnou v porovnání s používanými chemickými metodami ozonizace nebo chlorace. Mezi procesy, jež jsou zodpovědné za baktericidní působení výbojů, jsou považovány fyzikální i chemické procesy. Mezi fyzikální procesy řadíme silné rázové vlny, kavitační efekty a UV záření. Tvorba chemicky aktivních látek a radikálů patří do skupiny chemických procesů [4]. Mezi chemicky aktivní částice patří především hydroxylový radikál, kyslík, ozon a peroxid vodíku. Jejich produkce je ovlivněna mnoha parametry, například velikostí aplikovaného napětí, dobou trvání výboje, polaritou a elektrickou vodivostí vody. Tvorba UV záření v rozsahu vlnových délek 240–280 nm způsobuje nenapravitelné poškození nukleových kyselin a brání tak řádné buněčné reprodukci. Síla vznikajících rázových vln závisí na příkonu systému, proto jsou v korónovém výboji slabé, oproti výboji jiskrovému nebo obloukovému [5].

Mezi významné složky plazmových reakcí patří kromě aktivních radikálů také elektrony s vysokou energií. Plazmové reakce se mohou rozdělovat do dvou fází. V první fázi získávají elektrony vlivem vloženého elektrického pole energii, elektrony s vyšší energií pak bombardují molekuly za vzniku malých molekul a volných radikálů. Elektrony s nízkou energií mohou přivést molekuly do excitovaného stavu. V druhé fázi dochází k radikálovým reakcím, kdy reagují radikály spolu s molekulami nebo jinými radikály za vzniku stabilního produktu. Mezi hlavní reakce, kdy reaguje elektron s molekulou, patří excitace, disociace a ionizace [6].

Plazmové výboje ve vodě jsou oproti plazmatu v plynu omezeny vysokou hustotou kapaliny a krátkou střední volnou dráhou elektronů. V důsledku toho je na generování plazmatu v kapalinách potřeba vysoké intenzity elektrického pole. Výboje v kapalinách jsou často realizovány pomocí elektrod tvořících hrot, kdy výbojový kanál nedosahuje druhé elektrody a je nazýván korónou nebo také koróně podobný výboj [7]. Jedná se o netermální plazma, kde je proud přenášen ionty a dochází zde pouze ke slabé generaci UV záření i rázových vln. Intenzita elektrického pole na špičce elektrody může dosahovat v rozmezí 100–10 000 kV/cm, naopak proud je zde relativně nízký (méně než 100 A). V případě, kdy plazmové kanály – streamery dosáhnou protější elektrody, vzniká jiskra. Pokud je proud procházející jiskrou velký, tak je vyvolán elektrický oblouk. V obloukovém výboji je proud přenášen elektrony, plazmový kanál přemosťuje mezeru mezi elektrodami, která je však menší než v případě korónového výboje. Oblouk rovněž generuje silné UV záření a jeho teplota dosahuje více než 10 000 K. Jiskrový výboj oproti obloukovému je vyvolán kratší dobou pulsu je charakterizován nižší teplotou (několik tisíc Kelvinů). Propagace jiskrového výboje je však rychlejší, proto vznikají silné rázové vlny [5].



Obrázek 1 Možnosti uspořádání elektrod pro generaci plazmatu v kapalinách: a) bod-rovina b) více bodů-rovina c) bod-bod d) diafragma e) koaxiální uspořádání (drát-válec) f) disková elektroda [5]

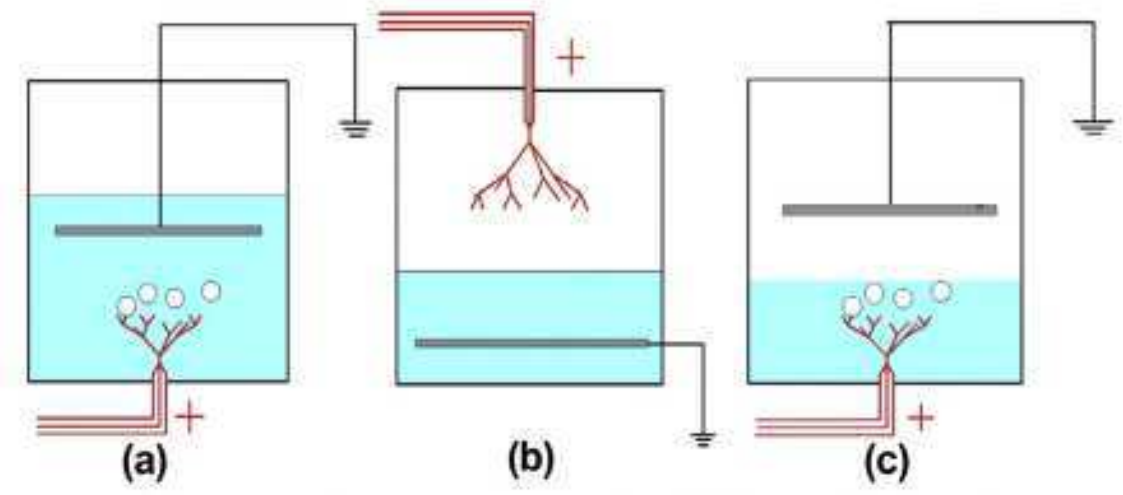
1.1.1 Konfigurace elektrického výboje v kapalinách

Využití plazmového výboje v kapalinách záleží na použitém typu konfigurace, tedy na typu použitého elektrického výboje. Elektrické výboje v kapalinách jsou typické tvorbou aktivních částic. Aktivní částice tvořené v jednotlivých typech výbojů způsobují různou úroveň degradace organického materiálu nebo různou modifikaci povrchu polymeru [8]. Plazmovými výboji, které se využívají k opracování kapalin, jsou dielektrický bariérový výboj, plazmový výboj vznikající v konfiguraci hrot-rovina, klouzavý elektrický výboj nebo štěrbinový výboj (diafragmy s různou konfigurací dírek či podlouhlých štěrbin, kapiláry) [9]. Na **Obrázku 1** jsou znázorněné typické geometrie elektrod pro vznik výboje v kapalině. Obecně platí, že pro zapálení výboje se používají elektrody s malým poloměrem zakřivení na špičce, protože právě tam je zvýšená intenzita elektrického pole [5]. V experimentální práci se zabýváme reaktorem, který je tvořen elektrodami v konfiguraci bod-rovina (přímo drát-rovina). Toto zapojení můžeme vidět na **Obrázku 1** (a). Konfigurace několika bodů k rovině se používá k vytvoření velkoobjemového korónového výboje ve vodě (**Obrázek 1** (b)). Geometrie elektrod typu bod-bod (**Obrázek 1** (c)) se využívá především u pulzních výbojů. Intenzita elektrického pole na těchto hrotech může dosáhnout až MV/cm. Nevýhodou bodových elektrod je jejich opotřebení, vznikající eroze v důsledku lokálního ohřevu právě na špičce. Toto omezení je překonáno další konfigurací, kdy elektrody jsou oddělené dielektrickým diskem s malým otvorem ve středu disku (**Obrázek 1** (d)). Průměr dírky se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 1 mm. Kolem dírky se vytváří silné elektrické pole, které vede ke zvyšování teploty, tvorbě bublin a následně výboje uvnitř bublin. Vznikající streamery jsou ovlivňovány vodivostí roztoku, velikostí dírky, rychlostí proudění skrz dírku a polaritou napětí. Koaxiální

konfiguraci můžeme vidět na **Obrázku 1** (e), tato konfigurace umožňuje generovat pouze korónový výboj, protože plazmové kanály vycházející z elektrody tvořené drátem nedosahují vnější elektrody a není tak možné generovat obloukový výboj. Poslední zmíněnou konfigurací je využití několika kruhových diskových elektrod z nerezové oceli oddělených dielektrickými vrstvami generující pulsní vícekanálové výboje (**Obrázek 1** (f)) [5]. Elektrický výboj je ovlivňován i tím, zda jsou obě elektrody ponořené v roztoku (**Obrázek 2** (a)), nebo pouze jedna z nich (**Obrázek 2** (b) a (c)). Plazma může být generováno také nad hladinou kapaliny, není tedy generováno přímo uvnitř kapaliny, ale svými účinky ji ovlivňuje [9] [10]. To můžeme pozorovat na **Obrázku 2** (b).

1.1.2 Mechanismus plazmových výbojů v kapalinách

Mechanismy plazmových výbojů se rozdělují do dvou skupin. První popisuje výboj jako důsledek bublinového nebo elektronového procesu. Během bublinového procesu se v důsledku zahřívání kapaliny na špičce elektrody tvoří mikrobublina. Elektrický výboj se šíří skrze bublinu podobně jako v plynné fázi. V elektronovém procesu jsou vlivem vkládaného elektrického pole na hrotu elektrody uvolňovány a urychlovány elektrony, jež se sráží s okolními molekulami a ionizují je. Laviny elektronů způsobují plazmový výboj [7, 11]. Druhá skupina dělí mechanismus výboje na částečný a úplný výboj. Typickým zástupcem částečného výboje je korónový výboj, během něj je proud většinou přenášen ionty. Čím vyšší vodivost má roztok, tím v systému teče vyšší proud, což má za následek zkrácení plazmového kanálu, protože dochází k rychlejší kompenzaci elektrického pole. S vyšším proudem následně roste výkon v plazmovém kanálu, což vede k vyšší teplotě systému, k vytváření rázových vln a UV záření. Úplným výbojem se označují jiskrový a obloukový výboj, v tomto případě je proud přenášen elektrony. Při vysokém napětí se mezi dvěma ponořenými elektrodami tvoří silné elektrické pole [7]. Vysoký proud zahřívá malý objem kapaliny v mezeře mezi oběma elektrodami za vzniku kvazitermálního plazmatu. Energie se tedy spotřebovává za vzniku plazmového kanálu [5]. Plazmový kanál emituje UV záření a jeho expanze vytváří silné rázové vlny. Ty mohou rozbíjet mikroorganismy uvnitř kapaliny a zvýšit jejich expozici inaktivačním faktorům [7].



Obrázek 2 Možná zapojení v konfiguraci hrot – rovina [12]

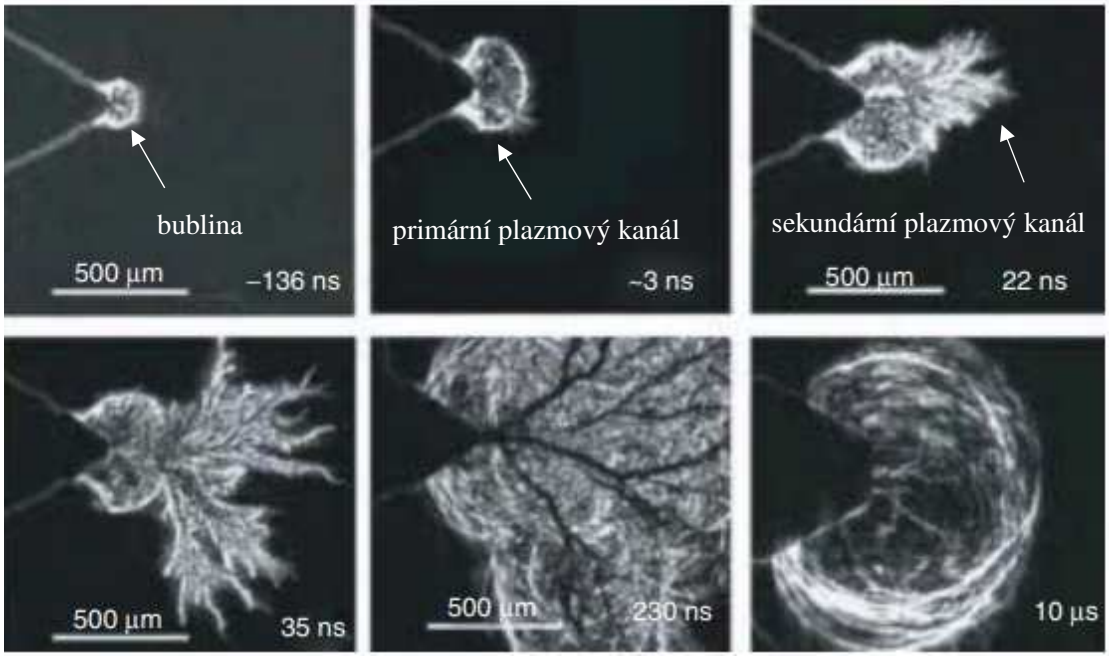
1.1.3 Vznik elektrického výboje

Kritická podmínka pro vznik výboje v plynu je popsána Paschenovou křivkou, ze které lze vypočítat průrazné napětí pro vzduch. Hodnota průrazného napětí pro vzduch (za předpokladu tlaku 1 atm.) je 30 kV/cm. Při výbojích ve vodě lze očekávat, že díky vyšší hustotě bude průrazné napětí až 1000krát větší. Experimentální údaje však ukazují, že hodnota průrazného napětí ve vzduchu a ve vodě je srovnatelná. Tento jev lze vysvětlit tím, že ve vodě dochází k rychlé tvorbě bublin plných plynu díky vysokému aplikovanému napětí a následně k výboji v plynu uvnitř bublin. Co se týče druhého mechanismu, je na vodu aplikováno napětí, které indukuje proud, a dochází k redistribuci elektrického pole. Díky dielektrickým vlastnostem vody se v blízkosti elektrody tvoří elektrická dvojvrstva vedoucí k lokalizaci elektrického pole. Elektrické pole je dostatečně vysoké pro tvorbu vodivého kanálu dosahujícího teploty asi 10 000 K. V tomto vodivém kanálu je generováno plazma, které expanduje do vody a vytváří bublinu. V důsledku lokálního zvyšování teploty roste vodivost a proud. V určitém bodě dochází ke zvyšování teploty až na několik tisíc stupňů a vytváří se plazmový kanál, kde dochází k tepelnému rozkladu. Tepelný rozklad je jev, ke kterému dochází při překročení prahové hodnoty napětí, když teplo v plazmovém kanálu nelze kompenzovat ztrátami přenosu tepla do okolí [7].

Popis iniciace a šíření výboje ve vodě je ovlivněno konfigurací elektrod systému, kde probíhá plazmový výboj. Ten je řízen experimentálními podmínkami, mezi které patří použité napětí, polarita nebo doba trvání pulsu. Především pro geometrii bod-rovina má polarita silný vliv na iniciační mechanismy. Konfigurace bod-bod vykazuje stejné chování, jako konfigurace hrot-rovina v katodovém režimu (kladný pól zdroje připojen k elektrodě tvořící hrot), kdy zahřívání podle Joulova efektu způsobuje tvorbu keřovitých plazmových kanálů na katodě, ty můžeme pozorovat na **Obrázku 3**. Při zapojení opačné polarity se kanály šíří rychleji. Rozdílný proces je vysvětlen rozdílem mobility elektronů a iontů v opačném zapojení. Iniciační mechanismy na špičce elektrody se v jednotlivých zapojeních liší transportem náboje. Iniciace pozitivních plazmových kanálů souvisí s iontovou disociací a zahrnuje transport iontů, oproti tomu iniciace negativních kanálů zahrnuje transport elektronů [13]. Vznik elektrického výboje je výrazně ovlivňován vodivostí roztoku. Využitím Hα linie pro odhad hustoty elektronů se ukázalo, že vzroste-li hustota elektronů o dva řády, tak se vodivost zvýší desetkrát. Vodivost má silný vliv i na tvorbu reaktivních částic. Například se zvyšující se vodivostí roztoku klesá tvorba H_2O_2 i radikálů OH [14].

1.2 Využití elektrického výboje v kapalinách

Plazmové výboje v kapalinách se stávají stále atraktivnějšími v různých aplikacích, včetně těch, které vyžadují ochranu životního prostředí, čištění odpadních vod, ale i přírodních rostlinných vláken [15]. Využití elektrického výboje v kapalinách můžeme rozdělit na výboje ve vodě za účelem jejího čištění a výboje v organických roztocích za účelem tvorby nanočástic nebo látek užitečných k dalším syntézám.



Obrázek 3 Růst plazmového kanálu (bublina, primární a sekundární plazmový kanál) [14]

1.2.1 Čištění vody

Fyzikální a chemické procesy vznikající vlivem plazmového výboje mají na kontaminovanou vodu značné účinky. Nežádoucí sloučeniny mohou být výbojem přímo degradované (probíhajícími pyrolytickými reakcemi, fotolytickými reakcemi nebo přímou kolizí sloučeniny a elektronů) nebo nepřímo degradované reakcemi s ionty a radikály vznikajícími výbojem [14]. V následujícím přehledu je zahrnuta degradace polutantů, barviv a fenolu, tedy sloučenin zodpovědných za kontaminaci vody.

Degradace polutantů

Kontaminace vody je způsobena dioxiny, tetrachlorethylenem a dalšími nebezpečnými organickými sloučeninami, jež nelze účinně rozložit metodami ozonace nebo chlorace. Pro rozklad těchto nežádoucích látek jsou využívané pokročilé oxidační procesy (AOP). Tak jsou označovány procesy, které využívají právě reaktivní částice vznikající vlivem plazmatu. Reaktivní částice kyslíku v opracovávané vodě vytváří radikály OH. AOP zahrnují kromě výboje také procesy UV fotolýzy, oxidaci ozonem a peroxidem vodíku, fotokatalýzu, elektrochemickou oxidaci a Fentonovu reakci [16]. Hydroxylové radikály se vyznačují vysokou oxidační sílou umožňující rozklad perzistentní látky. Oproti klasické metodě ozonizace není zapotřebí mezikroku, kdy dochází k rozkladu vloženého ozonu pomocí UV záření [10]. OH radikály reagují s každou sloučeninou schopnou oxidace, poté následuje sled oxidačních degradačních reakcí. U nasycených alkoholů dochází nejčastěji k odštěpení vodíku, v případě nenasycených uhlovodíků dochází k adici $OH\cdot$ na uhlovodík podle (1)(2).

$$OH\cdot + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2O \quad (1)$$

$$OH^{\cdot} + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2^{\cdot}CH_2OH \quad (2)$$

Následující reakce potom vedou ke vzniku ketonů a aldehydů, ty jsou oxidovány na karboxylové kyseliny a konečný produkt představují uhličitany [17].

V pitné a podzemní vodě jsou navíc detekovány mikropolutanty [18]. Mezi ně patří zbytky léčiv, prostředky osobní hygieny, pesticidy a herbicidy [17]. Tyto mikropolutanty se sice objevují v nízkých koncentracích, asi 1 $ng \cdot l^{-1}$, ale nejsou jasné kumulativní účinky těchto mikropolutantů, ani jejich synergické účinky způsobené dlouhodobým užíváním. Proces rozkladu organických mikropolutantů plazmovou technologií nebo AOP lze popsat kinetikou pseudo-prvního řádu (3):

$$-\frac{dC_M}{dt} = k \cdot C_M, \quad (3)$$

kde C_M ($mol \cdot l^{-1}$) je koncentrace polutantu a k (min^{-1}) představuje reakční rychlostní konstantu pseudo-prvního řádu [18].

Degradace barviv

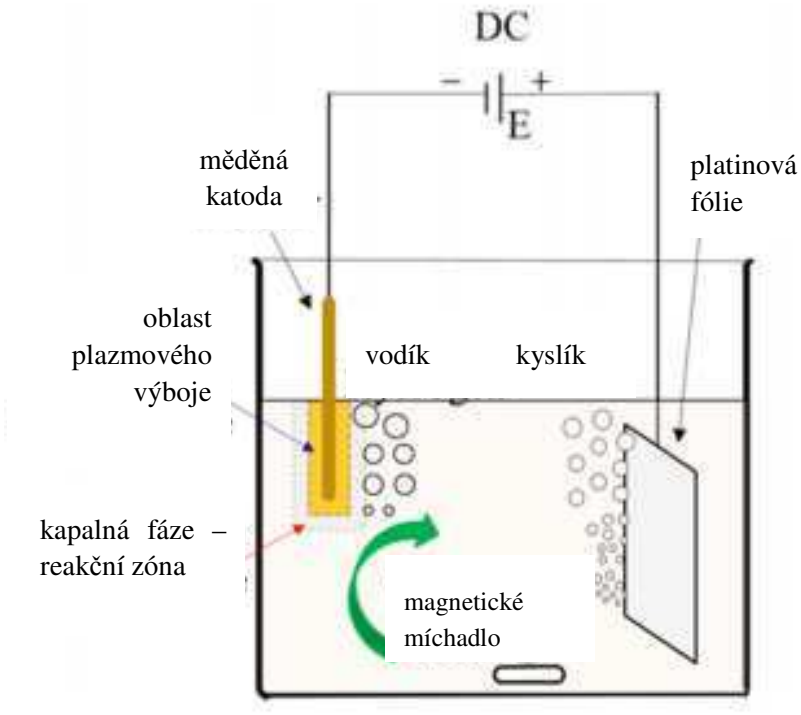
Více než 10 % celkové produkce organických barviv je vypouštěno do odpadních vod, které dále znečišťují zdroje podzemních vod. Konkrétně se jedná o methylenovou modř, methyloranž a rhodamin-B. Pro degradaci organických barviv je vhodné použití elektrického výboje z důvodu potřeby heterogenních katalyzátorů zahrnujících fotokatalytické materiály, které se po reakci obtížně odstraňují a také z důvodu potřeby UV-VIS záření k aktivaci reakce [15]. Mechanismy reakce pro degradaci organických barviv v plazmovém výboji jsou navrženy podle chemické struktury barviva. Obecně jsou barviva nejčastěji degradována ve výboji především oxidací radikálem OH, ozonem nebo peroxynitrilem. V méně zabarvených roztocích mohou být barviva rozložena UV zářením vznikajícím rovněž výbojem [14].

Degradace fenolu

Velkou část organických kontaminantů ve vodě tvoří aromatické sloučeniny, převážně benzen, toluen, fenol atd. Právě fenol se průmyslově vyrábí ve velkém měřítku, protože je využíván do mnoha přípravků určených pro ošetření lidského těla, například do nosních kapek, ústních vod, analgetických mastí, pastilek na bolest v krku a antiseptických krémů. V důsledku toho se fenol objevuje v pitné vodě i v některých druzích ryb. Účinný rozklad fenolu byl prokázán při použití korónového výboje ve vodě i klouzavého obloukového výboje nad vodní hladinou. Během rozkladu fenolu vznikaly meziprodukty 1,4-benzochinonu, pyrokatecholu a hydrochinonu [5]. Degradace fenolu byla rozsáhle studována v systémech různých konfigurací využívajících výboje generované přímo ve vodě, ale i v prostředí plyn-kapalina. Během reakcí byl rovněž studován vliv přísad v roztoku, například železa, oxidu titaničitého nebo zeolitů, navíc byl zkoumán i vliv pracovní atmosféry (kyslík, argon, vzduch). Ve většině studií bylo nejúčinnější metody degradace dosaženo reakcí fenolu s hydroxylovými radikály, ačkoliv fenol reagoval pomalejší cestou i s ozonem. Radikály OH elektrofilně atakují fenol na ortho a para pozici za vzniku dihydroxycyklohexadienylu, ten se dále oxiduje na cyklohexadienylový kation a další přechodné meziprodukty. Tuto reakci popisuje reakční kinetika prvního řádu, která je typická pro elektrofilní oxidace [14].

1.2.2 Degradace organického materiálu

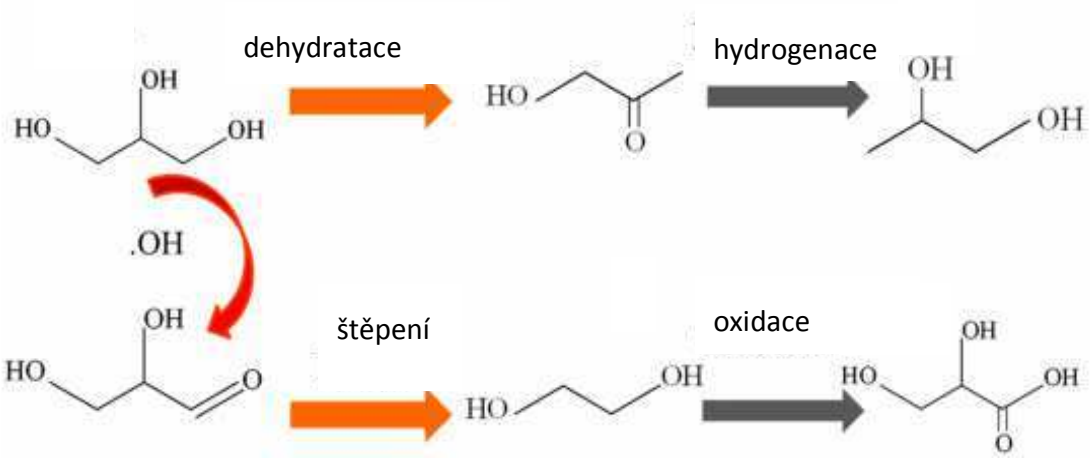
Co se týče degradace organického materiálu, často studovanými bývají rozklady organických barviv, degradovat však můžeme vodu, alkohol i oleje. Tyto látky jsou tepelným rozkladem v kapalném plazmatu přeměňovány na plyny. Sloučeniny obsahující vodík se pak stávají možným zdrojem výroby plynného vodíku. Zvláště atraktivním materiálem pro výrobu vodíku je odpadní olej, výhodou je kromě likvidace odpadního oleje i to, že tato metoda nepotřebuje finančně nákladná zařízení. V současnosti je výroba plynného vodíku elektrolýzou vody stále účinnější, proto jsou studovány a optimalizovány různé změny podmínek samotného experimentu využívající plazmový výboj. Výhodou metody využívající plazma generované přímo v kapalině je to, že rozklad odpadních olejů a tvorba vodíku se děje v jednom kroku. Navíc účinnost rozkladu pomocí elektrického výboje může být zvýšena přidáním katalyzátoru [3]. Jako nejúčinnější výchozí materiál pro tvorbu plynného vodíku se používají směsi alkoholů a vody [19]. Při rozkladu methanolu se produkce vodíku zvyšuje vložením niklového katalyzátoru [3]. Obecně platí, že nízké koncentrace methanolu a ethanolu nejsou považovány za významný zdroj kontaminace vodných roztoků, ale vyšší koncentrace methanolu způsobuje poškození očních nervů a následnou slepotu [5]. Na rozklad organického materiálu je možno použít dva typy netermálních plazmových metod. V prvním případě se jedná o metodu nepřímého plazmatu, kdy ozon a jiné reaktivní částice jsou generovány v plazmovém reaktoru a poté aplikovány do roztoku fenolu. Druhou metodu je přímá plazmová reakce, kdy obloukový nebo plazmový výboj působí přímo na roztok fenolu. Do kontaktu s fenolem se nedostávají pouze reaktivní částice, ale i elektrony, ionty, radikály a současně působí na roztok i rázové vlny [20].



Obrázek 4 Schéma zapojení při degradaci glycerolu [3]

Degradace glycerolu

V důsledku vzrůstu výroby bionafty považované za udržitelné palivo, které nahrazuje fosilní paliva, je očekáván i nárůst vedlejších produktů. Jedním z nich je glycerol. Jeho nadměrné množství je považováno za odpad a náklady na jeho likvidaci jsou vysoké. Z tohoto důvodu byla studována jeho oxidace, hydrogenace, biokatalýza a fotokatalýza. Produkty z oxidace glycerolu, například kyselina glycerová, kyselina glykolová nebo kyselina hydroxypyruvová se dále užívají v chemickém průmyslu. Vhodnými katalyzátory pro oxidaci glycerolu jsou považovány kombinace katalyzátorů ušlechtilých kovů jako platina, paladium nebo zlato. Například platina v kombinaci s cínem se jeví jako účinný nanokatalyzátor pro oxidace glycerolu, protože míra konverze dosahuje 80 %. Díky vynikající selektivitě vůči propandiolu a nižší potřebné energii na štěpení vazby C-C roste zájem o katalyzátory na bázi mědi. Tyto katalyzátory podporují konverzi glycerolu za vzniku kyseliny mléčné. V případě konverze glycerolu v tomto experimentu dochází ke vzniku plazmatu v katodickém prostoru, protože použité napětí je v tomto zapojení o stovky voltů nižší, schéma je možné vidět na **Obrázku 4**. Oxidaci glycerolu zefektivňuje měděná katoda, díky níž dochází vlivem tvorby plazmatu za použití nízkého napětí k elektrochemickému oxidačnímu procesu a pokročilým oxidačním procesům. Množství vzniklých CuO nanočástic a vznikající oxidační činidlo H_2O_2, jež se vlivem plazmového výboje tvoří kolem katody, urychlují proces štěpení vazby C-C v glycerolu. Tato technika má při zpracování vedlejšího produktu tyto výhody: tvorba plazmového výboje usnadňuje degradační reakci, tvorba vysoce reaktivních aktivních částic ($O\cdot$, $OH\cdot$, H_2O_2) podporuje oxidaci glycerolu a CuO nanočástice generované opět v okolí katody v plazmovém výboji vykazují katalytické chování. Schéma probíhajících reakcí znázorňuje **Obrázek 5** [19].



Obrázek 5 Schéma reakcí pro působení plazmatem vytvořených reaktivních částic na roztok glycerolu [19]

Výroba nanočástic

Pulzním elektrickým výbojem v roztocích alkoholů mohou být vyráběny uhlíkové nanočástice, které se využívají jako adsorbenty, katalyzátory nebo zlepšují výkon lithium-sírových baterií. Uhlíkové částice je možné vyrábět obloukovým i jiskrovým výbojem, operace však může trvat desítky hodin a velikost vznikajících částic je v širokém rozpětí 10–100 nm. Využitím pulzních výbojů v kapalné fázi lze získat nanočástice o velikosti 40–70 nm. Pulzní výboj v kapalině kombinuje výhody samotného pulzního výboje s výbojem v kapalině, kterými jsou vysoká

generace elektronů a radikálů, vysoká plazmová hustota a nízká spotřeba energie. Hlavní elektroda je vyrobena z platiny a konec tvoří ostrý hrot, aby na špičce elektrody byla zajištěna dostatečně vysoká elektrická energie. Elektroda uzemňovací se vyrábí z nerezové oceli a jejich vzdálenost je asi 15 mm. Toto zapojení je velmi obdobné jako v našem experimentu, k plazmovému výboji dochází tedy v konfiguraci hrot-rovina. Vznik nanočástic je pozorován v roztocích methanolu a ethanolu. V ethanolu dochází k vyšší produkci uhlíkových nanočástic v důsledku většího zastoupení uhlíku ve sloučenině [21].

Výroba vodíku degradací alkoholů

Vodík je možné vyrobit několika způsoby: elektrolýzou vody, katalytickým reformováním, fotolýzou nebo pyrolýzou biomasy. Každá technologie má své nedostatky. Elektrolýza vody je omezena vysokou spotřebou energie. Pyrolýza biomasy je omezena vysokou teplotou, k fotolýze a katalytickému reformování je zase potřeba vysoce účinných katalyzátorů. Z tohoto důvodu je studován jako možný zdroj výroby vodíku nízkoteplotní plazmový výboj. Mezi typy plazmových výbojů vznikajících v kapalině řadíme obloukový, pulzní, jiskrový, bariérový, korónový nebo mikrovlnný výboj [22]. Vysokonapěťový pulzní výboj je pro výrobu vodíku nejvýhodnější. I pulzní výboj můžeme dělit na jiskrový, korónový a obloukový. Jiskrový výboj má své výhody, oproti korónovému výboji má delší plazmové kanály a vyšší intenzitu výboje a na rozdíl od obloukového je k zapálení výboje potřeba nižší energie. Tento výboj je možné použít v roztoku ethanolu, čímž dochází k tvorbě vodíku, který se považuje za obnovitelný zdroj energie [23]. Výboj kromě vzdálenosti elektrod a velikosti vkládaného napětí také ovlivňuje materiál elektrod, protože kovový povrch emituje elektrony. V případě použití jiskrového výboje je třeba velký počet elektronů k tomu, aby došlo k tvorbě výboje mezi elektrodami. Materiál povrchu elektrody je proto důležitý pro interakci mezi plazmatem a kovem, z kterého je elektroda vyrobena. Podmínkou emitovaných elektronů je, že energie elektronů musí být větší než potenciál elektrody. Emitované elektrony ovlivňuje mnoho faktorů jako kinetická energie, povrchová teplota elektrody nebo vlastnosti kovového materiálu. Různé kovy mají různé potenciály. Konkrétně zinek 3,4 eV, hliník 4,2 eV, měď 4,5 eV a železo 4,7 eV. Čím nižší potenciál daný kov má, tím snáze bude emitovat elektrony. To znamená, že při aplikaci stejného elektrického pole bude při použití zinkové elektrody emitováno více elektronů v porovnání s ostatními materiály. Je-li zvyšována použitá energie, roste počet vysokoenergetických elektronů a rovněž i počet aktivních částic, takže dochází k většímu počtu reakcí. V tomto zapojení hrot-rovina vznikají převážně následující produkty H_2, CO, CH_3OH, C, C_2H_2, CH_4 a CO_2 [24].

V návaznosti na tento výzkum výroby vodíku pulzním výbojem byla zkoumána jiná konfigurace soustavy a detailnější byly studovány vznikající produkty. V reakčním systému byla jedna elektroda tvořena hrotem a protielektrodu tvořily kuličky. V této konfiguraci bylo dosaženo vyššího výtěžku vodíku. Tento výnos odpovídá zvláštním charakteristikám výboje, kdy během výboje způsobují rázové vlny skoky elektrody ve tvaru kuliček v reaktoru, které zvyšují náhodnost a lokální intenzitu výboje. Plazmový výboj v této konfiguraci byl pozorován mikroskopicky a jako jeho hlavní meziprodukty byly stanovny CH_3CHO a CH_2O [22].

1.3 Diagnostika plazmového výboje

Metody diagnostiky plazmatu můžeme rozdělit na elektrické a optické, tedy podle vlastností, které v plazmatu sledujeme. Elektrické techniky diagnostikují elektrické vlastnosti plazmatu, kam

řadíme hustotu elektronů, energii iontů, sledování vstupního napětí nebo měření proudu. Optické metody snímají emisi záření z plazmatu nebo charakterizují reaktivní částice vzniklé v plazmatu pomocí ozáření externím světelným zdrojem (lampa, laser) [25]. Metody diagnostiky plazmatu se dále rozdělují na invazivní a neinvazivní, tedy podle toho, zda během elektrického výboje přímo zasahují do reakce, či nikoliv. Mezi neinvazivní metody řadíme optickou emisní spektrometrii (OES), infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) a hmotnostní spektrometrii (MS). Tyto metody jsou často doplňovány informacemi z metod, které přímo zasahují do reakce a patří sem různé iontové a elektrostatické sondy [26].

Co se týče charakterizace plazmatu, tak je důležité, v jakém skupenství k výboji dochází, a také v kterých místech je plazma sledováno. U elektrických výbojích ve vodě se nabízí hned několik možností, jak parametry výboje sledovat. Roztok, v němž probíhal výboj, lze pomocí UV-VIS spektrometrie sledovat až s časovým odstupem. V případě MS lze plynné produkty vzniklé vlivem výboje v roztoku odčerpávat během reakce. Vysokonapěťové sondy snímají potenciál mezi elektrodami rovněž během výboje, ale nezasahují do něj. To platí i v případě užití OES. V experimentální části této práce byl elektrický výboj diagnostikován pomocí vysokonapěťové sondy ke snímání napětí mezi elektrodami a hmotnostním spektrometrem s analyzátorem doby letu, proto se popisem této metody zabýváme nejvíce.

1.3.1 Sondy

Elektrostatická sonda známá i pod názvem Langmuirova sonda slouží ke zjištění následujících parametrů plazmatu: elektronové teploty, hustoty elektronů, distribuce energie elektronů [26]. Sonda je tvořena kovovou elektrodou, jejíž potenciál lze měnit zapojením do elektrického obvodu. K vytvoření uzavřeného elektrického obvodu je zapotřebí ještě referenční elektroda, která se vkládá rovněž do plazmového výboje jako elektroda kovová. Díky malým rozměrům sondy je možné parametry plazmatu měřit přímo v místě, kde se sonda nachází. Tuto techniku lze však použít pouze v případě výbojů v plynech. Jelikož se jedná o kontaktní metodu, tak může docházet ke znečištění sondy [27]. Oproti tomu využití vysokonapěťové sondy slouží ke zjišťování elektrických charakteristik v kapalné fázi. Sonda se nevkládá do plazmového výboje, ale zapojuje se do elektrického obvodu mezi reaktor a zdroj napětí. V tomto případě se tedy jedná o metodu bezkontaktní a hodnoty zjištěné pomocí této sondy lze pohodlně sledovat na osciloskopu.

1.3.2 Optická emisní spektrometrie

Pomocí OES lze určit reaktivní skupiny a prvky tvořené v plazmovém výboji, které vyzařují energii o určité frekvenci (vlnové délce). Jedná se tedy o kvalitativní analýzu, kdy jsou identifikovány spektrální čáry vzorku. Z těchto spektrálních čar je dále možné určit rotační a vibrační teploty jednotlivých částic nebo reaktivních skupin. Jelikož je intenzita spektrální čáry úměrná počtu částic v plazmatu, tak je možné OES využít i ke kvantitativní analýze [28]. K emisi záření dochází díky tomu, že elektrony naráží do molekul a excitují je, následnou deexcitací je uvolňován foton [26]. Reaktor je pro účel diagnostiky OES vybaven křemenným okénkem. Záření emitované plazmovým výbojem se shromažďuje optickým vláknem směrem k monochromátoru, který je vybaven holografickou mřížkou a detektorem [29]. Tato technika je bezkontaktní, takže v diagnostice plazmatu velmi populární [27].

1.3.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Další možností diagnostiky plazmového výboje je FTIR. Tato metoda je důležitá při kvantitativní analýze, a to při procesu polymerace v plazmatu. Pro znalosti tvorby polymerních vrstev je důležité znát reakční kinetiku. To je možné pouze za předpokladu, že lze kvantitativně měřit hustotu reaktivních částic v plazmatu [26]. Principem FTIR je schopnost funkční skupiny ve vzorku absorbovat infračervené záření, důsledkem toho dojde ke změně vibračně-rotačních energetických stavů molekuly. Výhodou této metody je, že je nedestruktivní [30].

1.3.4 Hmotnostní spektrometrie

Principem hmotnostní spektrometrické analýzy je produkce iontů v plynné fázi, které případně podléhají fragmentaci a jsou analyzovány a následně detekovány. V analyzátoru se ionty separují podle poměru *m*/*z*, kde *m* je hmotnost iontu a *z* jeho náboj. Ionizace může být vyvolána několika způsoby, například metodou elektronové nebo chemické ionizace. Obecně iontové zdroje rozdělujeme podle množství dodané energie při ionizaci na měkké a tvrdé [31].

PTR–MS

Do kategorie chemické ionizace spadá přenos protonu, proto se užívá zkratky PTR-MS (proton transfer reaction), což bylo využíváno při našem experimentu. Probíhajícím plazmovým výbojem molekuly analytu M reagují s vodou, respektive H_3O^+ a přenáší na něj proton za vzniku protonovaného molekulárního iontu MH^+. Tuto chemickou ionizační reakci lze popsat jako acidobazickou, kdy ionty plynného činidla GH^+ se chovají jako Brönstedova kyselina, tedy donor protonů a molekuly analytu jako Brönstedova báze, tedy akceptor protonů. Tendence činidla protonovat konkrétní molekulu analytu je dána hodnotou protonové afinity. Přenos H^+ mezi molekulami tedy závisí na jejich afinitě. Z pozorování protonovaných molekulárních iontů MH^+ vyplývá, že molekula analytu má mnohem vyšší protonovou afinitu než plynné činidlo [31] [32].

PTR–MS–TOF

Existuje několik typů analyzátorů pro hmotnostní spektrometrii využívajících statické nebo dynamické elektrické nebo magnetické pole k separaci iontů. V našem případě byl v experimentální části použit spektrometr s analyzátorem doby letu (TOF). To znamená, že ionty jsou urychlovány do vakuové trubice elektrickým polem a dopadají na detektor, což zobrazuje **Obrázek 6**. Vztah mezi rychlostí pohybu iontů a poměrem *m*/*z* je principem separace TOF analyzátoru. Hodnota *m*/*z* se získá z doby letu mezi zdrojem a detektorem. Ion o určité hmotnosti má celkový náboj *q*:

$$q = ze, \tag{4}$$

a je urychlován potenciálem V_s. Potenciální energie E_{el} je přeměněna na kinetickou energii:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = qV_s = zeV_s = E_{el} \tag{5}$$

Vyjádřením dostaneme rychlost iontu *v*:

$$v = \sqrt{\frac{2zeV_s}{m}} \tag{6}$$

Po počátečním zrychlení ion letí ve vakuové trubici s konstantní rychlostí na detektor. Čas *t* potřebný na překonání vzdálenosti *L* (mezi zdrojem a detektorem) je dán:

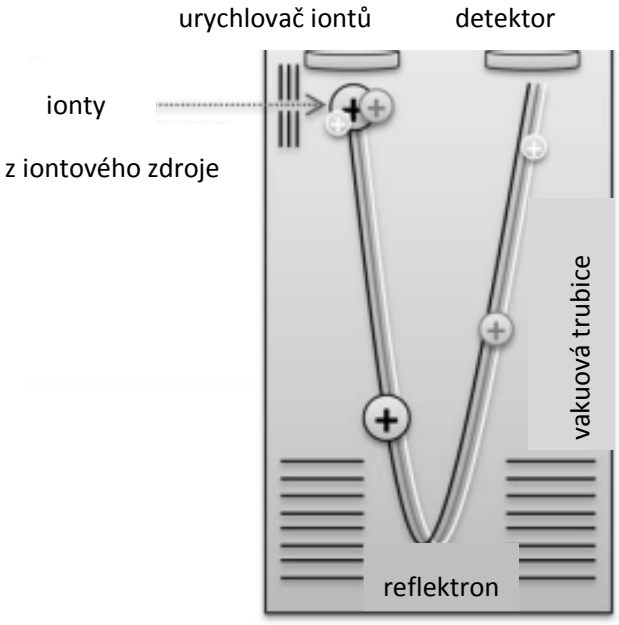
$$t = \frac{L}{v} \tag{7}$$

Nahrazením v získáme:

$$t^2 = \frac{m}{z}\left(\frac{L^2}{2eV_s}\right) \tag{8}$$

Poměr *m*/*z* tedy získáme měřením času. Z **Rovnice (8)** vyplývá, že členy v závorce jsou konstantní, a tím pádem čím vyšší hmotnost má iont, tím pomaleji dopadá na detektor [31].

K lepšímu rozlišení se využívá uspořádání reflektronu (iontového zrcadla) otáčejícího směr letu o téměř 180°, takže prodlužuje dráhu i dobu let a kompenzuje rozdíly v hodnotách kinetické energie iontů dané látky. Metoda PTR-MS umožňuje měřit těkavé organické sloučeniny ze vzduchu s vysokou citlivostí a rychlou odezvou v reálném čase [32]. Nevýhodou metody je následně složitá kvalitativní analýza. Během výboje se generované produkty a reaktivní částice fragmentují a interpretace dat je tak komplikovanější [26].



Obrázek 6 Schéma analyzátoru TOF [32]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro diagnostiku plazmového výboje v roztocích alkoholů byly použity dvě metody: měření elektrických charakteristik a hmotnostní spektrometrie. Měření elektrických charakteristik bylo využito pro stanovení zápalných napětí a hmotnostní spektrometrie pro analýzu produktů výboje za stejných podmínek tvorby elektrického výboje. Vlastnosti alkoholů použitých v experimentu jsou uvedeny v **Tabulce 1**. Jednotlivé experimenty s měnícími se parametry jsou uvedeny v **Tabulce 2** (str. 23).

2.1 Popis aparatury

Měřící aparatura zahrnovala plazmový reaktor a stejnosměrný zdroj vysokého napětí zapojený do elektrického obvodu. Samotný reaktor se skládal z kádinky s roztokem, jenž byl zkoumán a dvou elektrod (**Obrázek 7**). Hlavní elektrodou byla trysková elektroda tvořená wolframovým drátem v keramické hlavici, která byla zakončena úzkou štěrbinou. Druhou elektrodou byla plochá hliníková elektroda sloužící jako protielektroda. Standardně byla hlavní trysková elektroda připojována ke kladnému pólu zdroje, toto zapojení je v práci dále nazýváno zapojení s kladnou polaritou.



Obrázek 7 Reakční aparatura: kádinka s roztokem alkoholu a elektrodami; 1. hlavní elektroda (wolframový drát v keramice), 2. protielektroda (hliníková destička)

Tabulka 1 Technické vlastnosti použitých chemikálií

Použitá chemikálie	**Sumární vzorec**	**Molekulová hmotnost [g/mol]**	**Čistota**	**Výrobce**
methanol	CH_4O	32,0	p.a.	Lach-ner
ethanol	C_2H_6O	46,1	96% pro UV	PENTA
isopropylalkohol	C_3H_8O	60,1	p.a.	PENTA
n-butanol	$C_4H_{10}O$	74,1	č.	Lach-ner
glycerol	$C_3H_8O_3$	92,1	p.a.	Lach-ner
chlorid sodný	NaCl	58,4	č.	Lach-ner

2.2 Měření elektrických charakteristik

Pomocí osciloskopu a vysokonapěťové sondy byly proměřeny elektrické charakteristiky v roztocích alkoholů a na základě toho byla určena zápalná napětí jednotlivých alkoholů ze sestrojených VA-charakteristik. Během měření byl sledován vliv vodivosti roztoku a také polarita hlavní elektrody ve které elektrický výboj probíhal.

2.2.1 Specifika aparatury

Výše popsaný reaktor byl během generace elektrického výboje z bezpečnostních důvodů zakrytý. Dalším prvkem zapojeným v obvodu byl digitální osciloskop Tektronix TDS 1012B a vysokonapěťová sonda Tektronix P6015A. Schéma zapojení měřící aparatury je na **Obrázku 8**.

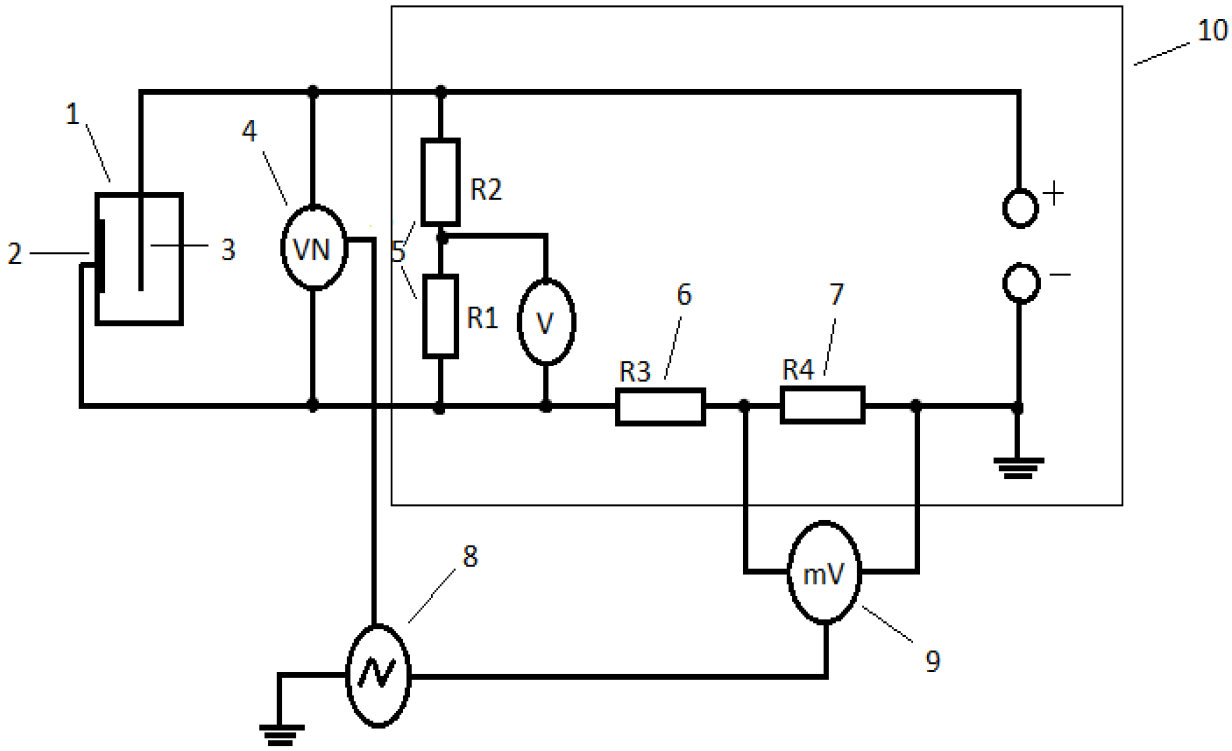
2.2.2 Postup měření

Do zdroje vysokého napětí bylo přiváděno střídavé napětí 230 V ze sítě. Toto napětí bylo stejnosměrným zdrojem usměrněno a zesíleno. Po zapojení do okruhu s reaktorem bylo napětí postupně zvyšováno (s krokem přibližně 50 V), dokud nedocházelo ke stabilnímu výboji. Digitální osciloskop Tektronix TDS 1012B snímal měřené elektrické veličiny. Vysokonapěťová sonda Tektronix P6015A (útlum 1:1000) snímala vkládané napětí mezi elektrodami na prvním kanále. Měření proudu bylo prováděno pomocí koaxiálního kabelu na druhém kanále, a to jako měření napětí na známém odporu 0,984 Ω a následném přepočtu na proud dle Ohmova zákona (podle rovnic **(9)** a **(10)**):

$$U = R \cdot I, \text{ tj.} \tag{9}$$

$$I = \frac{U}{R}\ , \tag{10}$$

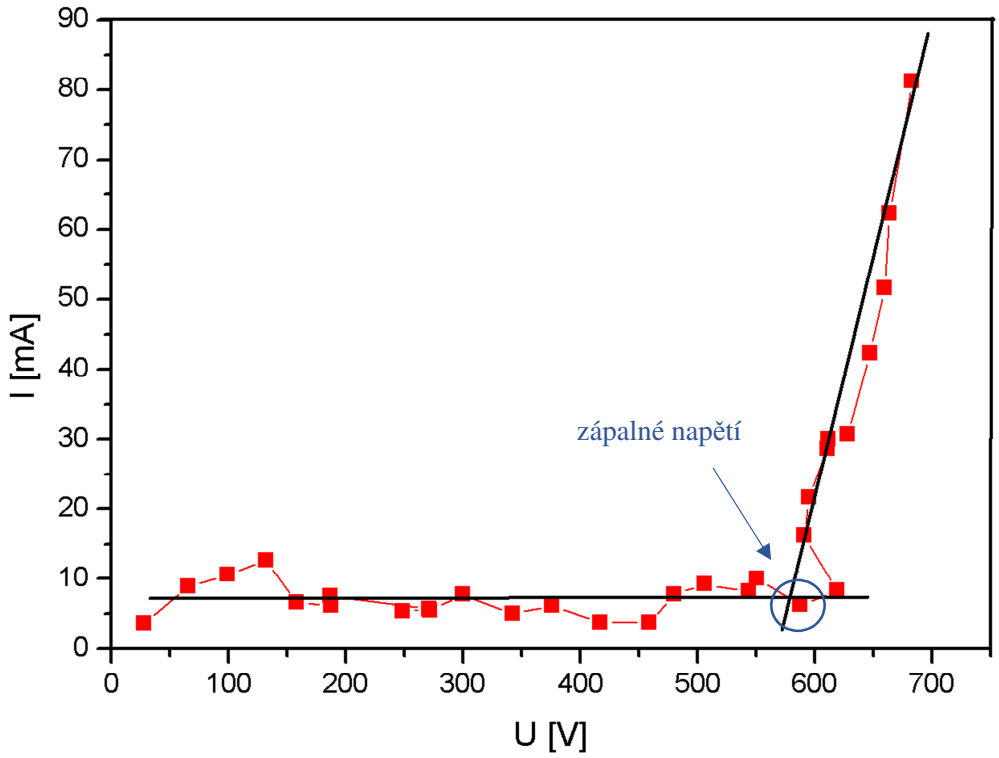
kde *I* je proud procházející obvodem, *U* měřené napětí a *R* měřící odpor 0,984 Ω [33]. Z naměřených průměrných hodnot elektrických veličin byly sestrojeny VA-charakteristiky, ze kterých byla určena zápalná napětí. Zápalná napětí byla určena z průsečíků přímek, kterými byly proloženy body v lineárních částech VA-charakteristik před a po zapálení výboje. Data s rapidním nárůstem proudu (po zapálení výboje) byla proložena jednou přímkou. Ta protínala druhou přímku, která prokládala spojnici dat v oblasti, kde proud narůstal minimálně (před zapálením výboje). Určení zápalného napětí ukazuje **Obrázek 9**.



Obrázek 8 Schéma aparatury pro měření elektrických charakteristik; 1. reaktor, 2. plochá elektroda, 3. hlavní (trysková) elektroda, 4. vysokonapěťová sonda, 5. a 6. vnitřní odpory VN zdroje 7. odpor 0,984 Ω, 8. osciloskop Tektronix, 9. sonda Tektronix, 10. zdroj napětí

2.2.3 Roztoky

V návaznosti na mou bakalářskou práci, kdy byly proměřovány elektrické charakteristiky ve směsi ethanol-voda, byly experimentu podrobeny i další směsi alkoholů s vodou, konkrétně butanolu, isopropylalkoholu a glycerolu. Roztoky byly připravovány v objemu 500 ml. Na každý experiment bylo potřeba 200 ml, při změně polarit elektrod v reaktoru se vyměnil pokaždé i roztok. Roztoky směsí alkoholů a vody byly připraveny o jednotné koncentraci 20 obj. %, ale pro tři různé vodivosti – 200, 500 a 1000 µS. Vodivost byla nastavena pomocí chloridu sodného.



Obrázek 9 Identifikace zápalného napětí (VA-charakteristika pro roztok glycerolu o koncentraci 20 obj. % a vodivosti 200 µS)

2.3 Analýza produktů výboje

Působením plazmového výboje na roztok alkoholu vznikaly reaktivní částice, ty mezi sebou reagovaly a tvořily stabilní i méně stabilní produkty. Tyto produkty byly identifikovány pomocí hmotnostního spektrometru s analyzátorem doby letu. V některých případech, zvláště pak při vyšších molekulových hmotnostech nebylo možné touto metodou zjistit jeden konkrétní produkt, ale několik možných produktů.

2.3.1 Specifika aparatury

Reaktor, v němž docházelo ke generaci výboje, byl opět tvořen kádinkou se dvěma elektrodami, jako v případě měření elektrických charakteristik. V kádince byl roztok alkoholu o objemu 60 ml. Reaktor byl navíc umístěn do chladící lázně a opatřen termočlánkem pro pohodlné snímání teploty. Z důvodu vytvoření inertní atmosféry byl přiklopen skleněným krytem a hadičkou byl do prostoru reaktoru přiváděn dusík. K reaktoru byla připojena ještě další hadička, která odváděla plynné produkty k analýze do hmotnostního spektrometru. Reaktor a schéma zapojení můžeme vidět na **Obrázku 10** a **Obrázku 11 .**

Tabulka 2 Přehled podmínek k jednotlivým experimentům

Název experimentu	Roztok alkoholu	Koncentrace [obj. %]	Vodivost [µS]	Polarita hlavní elektrody	Vznik výboje	Doba, po kterou je vkládáno napětí [s]
Měření elektrických charakteristik	ethanol isopropylalkohol glycerol butanol	20	200 500 1000	kladná i záporná	ano	-
Optimalizace podmínek pro MS	ethanol	5	200	kladná i záporná	ano	30 60 120 300
		10				
		15				
		20				
Elektrolýza	ethanol	0	200	-	ne	60 300
		5				
		10				
		15				
		20				
Vliv zvýšené teploty	ethanol	0	200	-	ne	360
		5				
		10				
		15				
		20				
Identifikace produktů	ethanol isopropylalkohol glycerol methanol	2 5 7 10	200	kladná i záporná	ano	15 30 60



Obrázek 10 Schéma zapojení experimentální aparatury: 1 – zdroj napětí, 2 – reaktor, 3 – termočlánek, 4 – vstup do MS, 5 – PC se softwarem PTR-MS

2.3.2 Postup měření

Nejprve se nechal prostor reaktoru nasytit dusíkem, poté byl zahájen experiment. Na zdroji stejnosměrného napětí byl nastaven konstantní výkon (50 W) a měřen čas trvání výboje. Hadičkou byly odváděny plynné produkty přímo na vstup spektrometru. Po vypnutí zdroje stejnosměrného napětí docházelo po dobu 7 minut k doběhnutí analýzy plynných produktů. Poté byl reaktor důkladně zbavován naadsorbovaných produktů reakce a vyměněn roztok. Před každým experimentem byla měřena teplota, pH a vodivost roztoku. Stejné parametry byly sledovány i po ukončení experimentu.

Samotnému měření vedoucímu k identifikaci produktů výboje předcházelo porovnání roztoku, v němž probíhala elektrolýza, s roztokem, kde byl generován elektrický výboj. Zajímalo nás, zda vznik radikálů a jiných produktů je opravdu důsledkem působení elektrického výboje. Dalším experimentem byl experiment s teplotou (reaktor nebyl umístěn v chladící lázni), kdy v roztoku ethanolu nebyl zapálen výboj, ale po dobu 6 minut bylo do roztoku přiváděno stejnosměrné napětí

a každou minutu byla zaznamenávána teplota (po dobu 11 minut od začátku experimentu). Následně byla počítána energie dodávaná do systému podle vzorce:

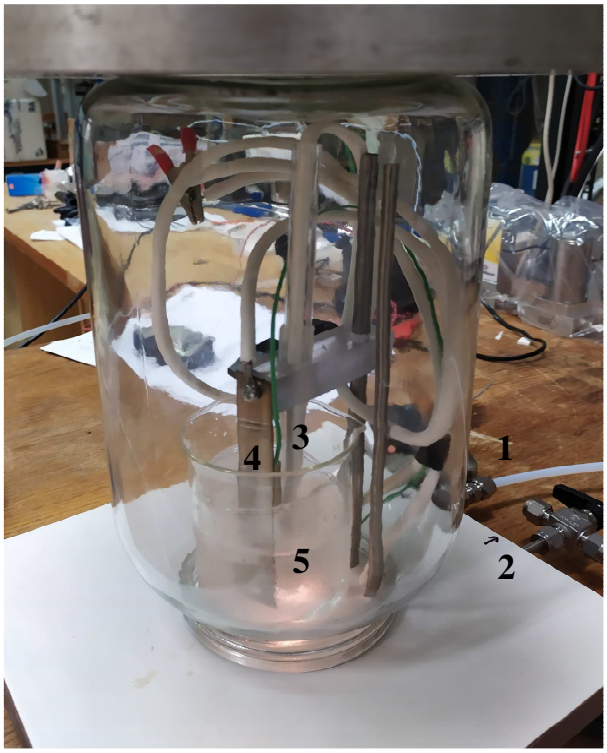
$$E = U \cdot I \cdot t, \tag{11}$$

a roztok byl porovnáván s roztokem, v němž ke vzniku elektrického výboje docházelo. (U je vkládané napětí, I proud procházející systémem a t čas) [33].

2.3.3 Roztoky

Nejprve byly realizovány experimenty pro zjištění optimálního nastavení hmotnostního spektrometru a zjištění vhodných koncentrací samotných roztoků. Byly připraveny roztoky směsi ethanolu a vody. Konkrétně se jednalo o koncentrace 0, 5, 10, 15 a 20 obj. %. Všechny roztoky byly nastaveny pomocí chloridu sodného na vodivost 200 µS. Během měření byly při jednom výkonu sledovány plynné produkty při různé době trvání elektrického výboje, konkrétně 30; 60; 120; a 300 s. Opět docházelo se změnou polarity hlavní elektrody i k výměně roztoku.

Pro další měření byly použity roztoky ethanolu, methanolu, glycerolu a isopropylalkoholu o koncentraci 2, 5, 7 a 10 obj.%. Nižší koncentrace byly zvoleny z důvodu rychlé saturace ethanolu v předešlém experimentu. U těchto roztoků byl výboj v jednotlivých roztocích udržován po dobu 15, 30 a 60 s. Fyzikální a chemické vlastnosti použitých alkoholů jsou v **Tabulce 3**. Jedná se především o vlastnosti, které nějakým způsobem ovlivňovaly, nebo dokonce znemožňovaly využití konkrétního alkoholu pro vznik plazmového výboje.



Obrázek 11 Popis reaktoru: 1 – vstup N_2, 2 – výstup plynných produktů, 3 – hlavní trysková elektroda, 4 – protielektroda, 5 – elektrický výboj v roztoku alkoholu

Tabulka 3 Fyzikální a chemické vlastnosti použitých chemikálií při 20 °C [34]

Použitá chemikálie	**Sumární vzorec**	**Molekulová hmotnost [g/mol]**	**Hustota [kg/m^3]**	**Viskozita [mPa·s]**	**Teplota varu [°C]**	**Teplota tání [°C]**
methanol	CH_4O	32,0	810,0	0,6	64,7	-97,7
ethanol	C_2H_6O	46,1	790,0	1,2	78,3	-114,0
isopropylalkohol	C_3H_8O	60,1	786,0	2,2	81,4	-89,5
glycerol	$C_3H_8O_3$	92,1	1 260,0	1,5	182,0	20,0
n-butanol	$C_4H_{10}O$	74,1	810	3,0	117,7	-90,0
chlorid sodný	NaCl	58,4	-	-	1 413,0	1450,0

2.3.4 Hmotnostní spektrometr Ionicon PTR-MS 1000

Pomocí hmotnostního spektrometru Ionicon PTR-TOF-MS 1000 byly analyzovány produkty výboje generovaného v jednotlivých alkoholech. Spektrometr odebíral vzorky v reálném čase a výsledky zpracovával s rychlou odezvou. Z důvodu rychlé saturace byly za prvé použity roztoky o nízké koncentraci a za druhé byl reaktor nasycen dusíkem. **Tabulka 4** shrnuje základní vlastnosti použitého spektrometru.

Tabulka 4 Specifikace Ionicon PTR-TOF-MS 1000

Typ ionizace	H_3O^+ ionty
Rozlišení FWHM	> 1500 $m/\Delta m$; pro m/z > 60
Citlivost	> 40 cps/ppbv
Limit detekce	< 10 pptv
Lineární rozsah	10 pptv – 20 ppmv
Doba odezvy	< 100 ms
Proud iontového zdroje	5 A
Rozsah hmotností	1–10 000 amu

2.3.5 Možné reakce probíhající v roztoku ethanolu

Reakce bez probíhajícího elektrického výboje v roztoku ethanolu

Ionizovaný ethanol se bez účinku výboje fragmentuje podle následujících reakcí [23]:

$$C_2H_5OH^{+\cdot} \rightarrow CH_2OH^+ + CH_3^{\cdot} \rightarrow CHO^+ + H_2 + + CH_3^{\cdot} \quad (12)$$

$$C_2H_5OH^{+\cdot} \rightarrow CH_3CH = OH^+ + H^+ \rightarrow CH_3CO^+ + H_2 + + H^+ \quad (13)$$

$$C_2H_5OH^{+\cdot} \rightarrow H_2O^{+\cdot} + C_2 = H_4^{\cdot} \quad (14)$$

$$C_2H_5OH^{+\cdot} \rightarrow C_2H_5^+ + OH^{\cdot} \quad (15)$$

Podle reakcí **(12)** až **(15)** se vlivem ionizace radikál kation ethanolu fragmentuje za vzniku kationtů a radikálů, nasycených i nenasycených uhlovodíků a alkoholů. Tyto molekuly jsou pozorovatelné v MS spektru, aniž by docházelo k elektrickému výboji v roztoku ethanolu [35].

Reakce s probíhajícím elektrickým výbojem v roztoku ethanolu

V případě, že dochází k plazmovému reformování ethanolu a ethanol je opracováván elektrickým výbojem, tak molekula ethanolu produkuje radikály včetně CH_3CHOH, H, CH_3, CH_2OH, CH_3CHO, CH_2O, C_2H_5, OH a CH_3CH a malé molekuly C_2H_4, H_2O, H_2 a CH_4. Tyto radikály a malé molekuly vznikající podle reakcí **(16)** až **(22)** později dále reagují s vysoce energetickými elektrony a produkují ještě menší částice a molekuly [6].

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (16)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHO^{\cdot} + H_2 + e \quad (17)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + OH^{\cdot} + e \quad (18)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_4 + H_2O + e \quad (19)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CH^{\cdot} + H_2O + e \quad (20)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_4 + CH_2O^{\cdot} + e \quad (21)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3^{\cdot} + CH_2OH^{\cdot} + e \quad (22)$$

S degradací ethanolu souvisí průměrná energetická hladina elektronů v oblasti výboje. V plně ionizovaném roztoku ethanolu v prostoru výboje je průměrná energetická hladina elektronů vysoká, takže ethanol bombardovaný elektrony degraduje důkladněji. Hlavní produkty tvoří radikály s nízkou molekulovou hmotností. Ve slabě ionizované oblasti vzdálené od plazmového kanálu, kde je výrazně nižší energetická hladina elektronů, tak i degradace ethanolu je nízká, ale vznikají produkty s vyšší molekulovou hmotností. Produkty z obou oblastí se navzájem srazí a vytvoří stabilní molekuly. V první reakční cestě podle reakcí **(23)** až **(27)** se ethanol rozkládá za vzniku radikálu CH_3 a CH_2OH, u něho pak dochází k dehydrogenaci za vzniku formaldehydu

CH_2O. Formaldehyd se ještě dále dehydrogenuje a generuje HCO radikál, a nakonec se stabilizuje ve formě CO.

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3^{\cdot} + CH_2OH^{\cdot} + e \quad (23)$$

$$CH_2OH^{\cdot} + e \rightarrow CH_2O^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (24)$$

$$CH_2O^{\cdot} + e \rightarrow HCO^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (25)$$

$$HCO^{\cdot} + e \rightarrow CO + H^{\cdot} + e \quad (26)$$

$$CH_2O + e \rightarrow CO + H_2 + e \quad (27)$$

Ve druhém případě se z ethanolu nejprve odštěpuje vodíkový radikál za vzniku CH_3CHOH, později se odštěpí další vodíkový radikál za vzniku acetaldehydu CH_3CHO podle reakcí **(28)** až **(31)** [28].

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (28)$$

$$CH_3CHOH^{\cdot} + e \rightarrow CH_3CHO + H^{\cdot} + e \quad (29)$$

$$CH_3CHO + e \rightarrow CH_3CO^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (30)$$

$$CH_3CO^{\cdot} + e \rightarrow CH_3^{\cdot} + CO + e \quad (31)$$

Obě uvedené reakční cesty vytvářejí volný radikál CH_3, ten je hlavním zdrojem produktů methanu CH_4 a ethanu C_2H_6. Ve třetí reakční dráze degradace ethanolu podle reakcí **(32)** až **(37)** je nejprve odtržen vodíkový radikál H a poté hydroxylový radikál OH, nebo naopak, ale oba způsoby generují ethylen C_2H_4. Při odtržení radikálu OH je nejprve vytvořen radikál C_2H_5, ten má význam pro vznik produktu acetylenu C_2H_2 a ethylenu C_2H_4 [6].

$$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (32)$$

$$CH_3CHOH^{\cdot} + e \rightarrow OH^{\cdot} + C_2H_4 + e \quad (33)$$

$$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + OH^{\cdot} + e \quad (34)$$

$$C_2H_5^{\cdot} + e \rightarrow C_2H_4 + H^{\cdot} + e \quad (35)$$

$$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3^{\cdot} + H^{\cdot} + e \quad (36)$$

$$C_2H_3^{\cdot} + e \rightarrow C_2H_2 + H^{\cdot} + e \quad (37)$$

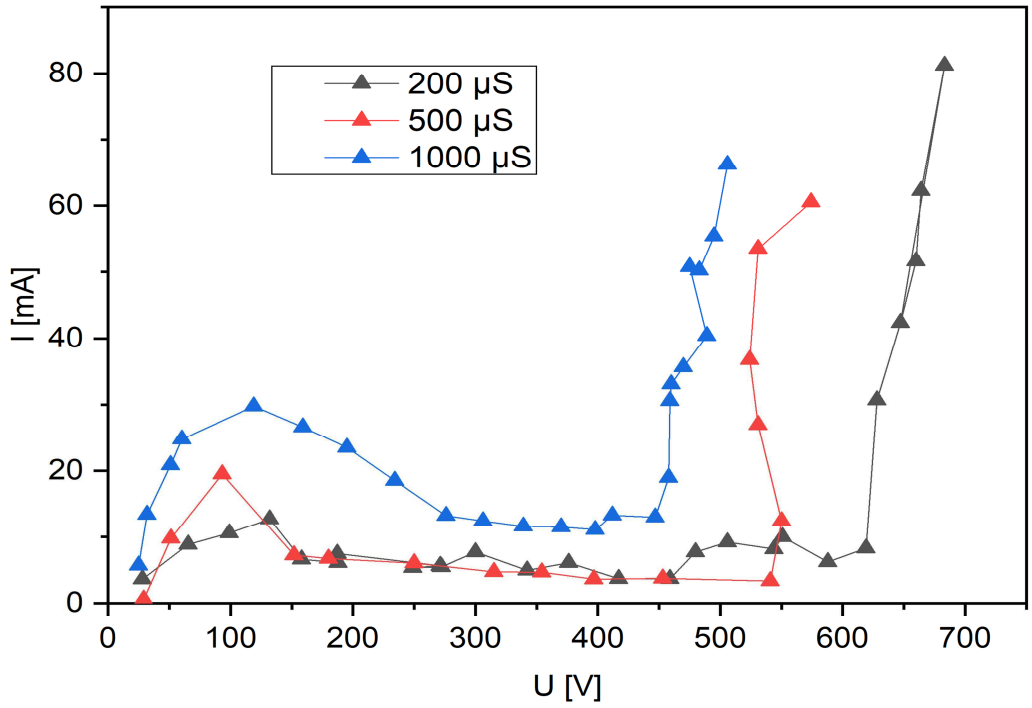
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo v první části stanovit zápalná napětí pro jednotlivé směsi alkoholu a vody v závislosti na různých podmínkách. Konkrétně byla měněna vodivost roztoku, koncentrace alkoholu a polarita vkládaného napětí. V druhé části byla analyzována data a identifikovány produkty výboje vznikající během generace plazmatu. Určité produkty byly porovnávány v závislosti na koncentraci roztoku, polaritě hlavní elektrody, ale také na době trvání výboje. Během experimentu byla sledována také změna pH a vodivosti roztoku.

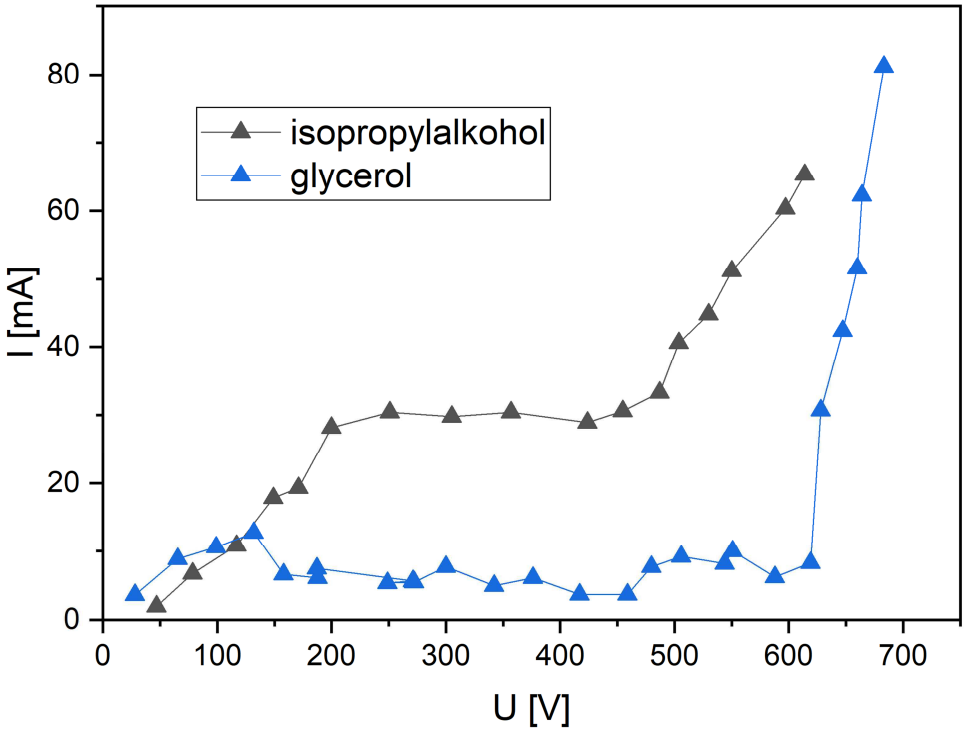
3.1 Měření elektrických charakteristik

V návaznosti na moji bakalářskou práci (ADÁMKOVÁ, Barbora. 2018. *Diagnostika plazmového výboje v organických roztocích*. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.), kde jsem se zabývala vlivem experimentálních podmínek na zápalná napětí v roztocích ethanolu, byl experiment opakován pro další alkoholy. Jednalo se o roztoky isopropylalkoholu, butanolu a glycerolu. Z naměřených dat byly sestrojeny VA-charakteristiky a z nich získány hodnoty zápalných napětí. U VA-charakteristik na **Obrázku 12** je možné rozlišit jednotlivé fáze výboje. Nejprve v roztocích alkoholů probíhala elektrolýza, ta je charakteristická konstantním nebo jen mírně se zvyšujícím proudem. Během elektrolýzy však dochází ke skokovému nárůstu proudu na začátku křivky, tu můžeme vysvětlit tvorbou bubliny na tryskové elektrodě. Díky tvorbě bublin se přechodně zvýší odpor systému. Podstatně výraznější zvýšení proudu pozorujeme v případě tvorby stabilního výboje. Bod jako takový se nazývá bod průrazu/zapálení (z anglického breakdown) a nastává při dosažení zápalného napětí, respektive proudu. Porovnáním VA-charakteristik roztoků glycerolu o koncentraci 20 obj. % a vodivostech 200, 500 a 1000 µS se zabývá **Obrázek 12**. Z **Obrázku 12** je zřejmé, že s rostoucí vodivostí docházelo k dřívějšímu zapálení výboje, tj. při nižším dodávaném napětí. Všechny roztoky alkoholů vykazovaly stejný trend, co se týče změny vodivosti. Čím více nabitých částic roztok obsahoval, tím byl vodivější, takže napětí potřebné k zapálení výboje bylo nižší. Roztok glycerolu o vodivosti 1000 µS obsahoval velké množství iontů a plazmový výboj byl zapálen při nízké hodnotě napětí (460 V). Výboj při této vodivosti byl velmi intenzivní a trysková elektroda se rychle opotřebovávala. Pro roztok glycerolu o vodivosti 500 µS bylo zápalné napětí určeno na 550 V a při 200 µS docházelo k průrazu až při 580 V.

Porovnáním VA-charakteristik jednotlivých roztoků alkoholů (dva z nich můžeme pozorovat na **Obrázku 13**) byla zjištěna zápalná napětí. Z výsledků vyplývá, že v butanolu o koncentraci 20 obj. % a vodivosti 200 µS probíhal elektrický výboj při napětí 320 V, při vyšším napětí cca 490 V vznikal plazmový výboj v isopropylalkoholu (o stejných parametrech jako u roztoku butanolu) a až při zvýšení napětí na 620 V byl zapálen výboj v glycerolu. Jedním z faktorů ovlivňující hodnotu zápalného napětí je viskozita. Čím viskóznější roztok alkoholu byl, tím pomaleji v něm docházelo k pohybu částic a byla potřeba vyšší energie na překonání této bariéry. Roztok butanolu o koncentraci 20 obj. % ve skutečnosti neodpovídal této hodnotě koncentrace z důvodu jeho nemísitelnosti s vodou. Při přípravě roztoku se tvořily oddělené fáze, takže do vody přešlo jen určité množství butanolu, které nebylo přesně stanoveno. Proto zde VA-charakteristika butanolu není uváděna.



Obrázek 12 VA–charakteristika, glycerol, 20 obj. %, kladná polarita, zvyšování napětí

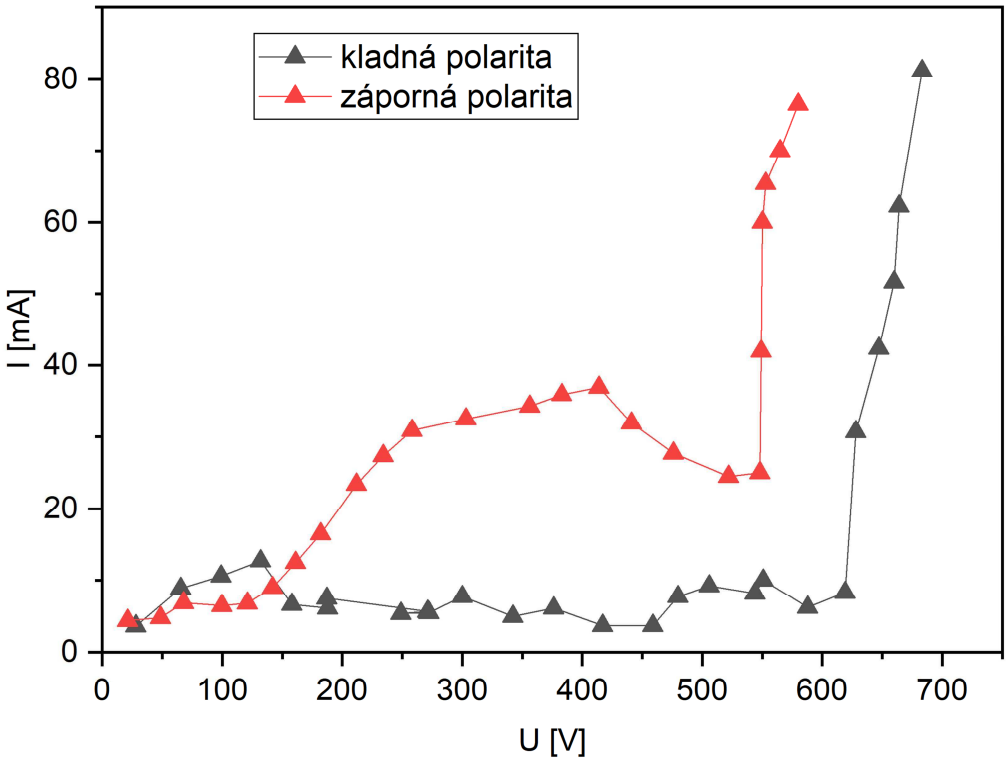


Obrázek 13 Porovnání VA–charakteristik roztoků alkoholů, 20 obj. %, 200 µS, kladná polarita

Na **Obrázku 14** je porovnání VA-charakteristik roztoku glycerolu pro obě polarity vkládaného napětí. Je zřejmé, že při zapojení hlavní tryskové elektrody k zápornému pólu zdroje docházelo k dřívějšímu plazmovému výboji. Při tomto zapojení totiž vzniká více reaktivních částic, reaktor se zahřívá, to indikuje intenzivnější tepelný pohyb iontů, tj. proud, dochází k dřívější tvorbě bublin a následně dřívějšímu výboji. Systém je celkově dynamičtější, a proto je elektrický výboj pozorován již při nižším vkládaném napětí. Polarita má výrazný vliv na vznik elektrického výboje, protože v každé polaritě se plazmové kanály šíří jiným způsobem, dochází tak k rozdílné ionizaci. V **Tabulce 5** jsou uvedena všechna zápalná napětí pro jednotlivé alkoholy.

Tabulka 5 Hodnoty zápalných napětí pro jednotlivé roztoky alkoholů

alkohol	**vodivost [µS]**	**200**		**500**		**1000**	
	polarita	**kladná**	**záporná**	**kladná**	**záporná**	**kladná**	**záporná**
		U [V]	**U [V]**	**U [V]**	**U [V]**	**U [V]**	**U [V]**
ethanol		1690	1470	1110	900	780	740
isopropylalkohol		460	320	420	270	340	150
butanol		320	280	250	230	200	190
glycerol		580	550	540	370	450	330



Obrázek 14 VA-charakteristky roztoku glycerolu 20 obj. %, 200 µS, porovnání kladné a záporné polarity

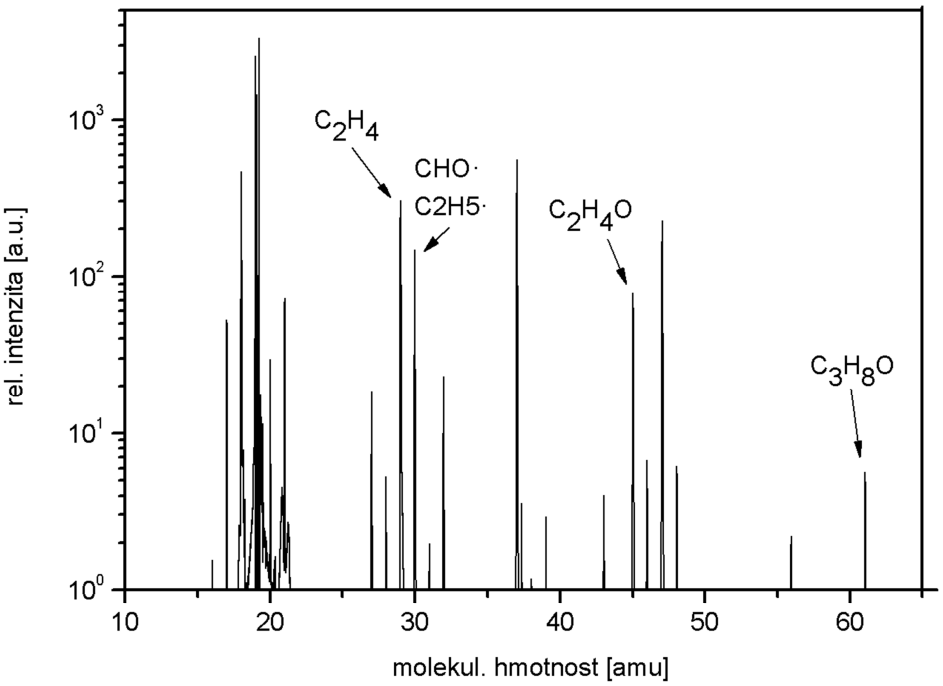
3.2 Analýza produktů výboje

V této části byl porovnáván vliv elektrolýzy a elektrického výboje na roztok ethanolu, dále byla zjišťována energie dodávaná do systému, a především byly identifikovány detekované produkty vznikající vlivem výboje v roztocích alkoholů (ethanolu, methanolu, isopropylalkoholu a glycerolu). V hmotnostních spektrech jsou jednotlivé produkty protonované, tedy mají molekulovou hmotnost o jednotku vyšší, protože produkty byly ionizovány molekulou H_3O^+. V tabulkách a psaném textu je jednička z molekulových hmotností odečtena z důvodu lepší orientace, protože většina dostupné literatury rovněž pracuje s reálnou molekulovou hmotností. V hmotnostních spektrech můžeme vždy pozorovat vodu (*m*/*z* 18) a dimer vody (*m*/*z* 36). Samotné produkty byly stanovované od molekulové hmotnosti 20.

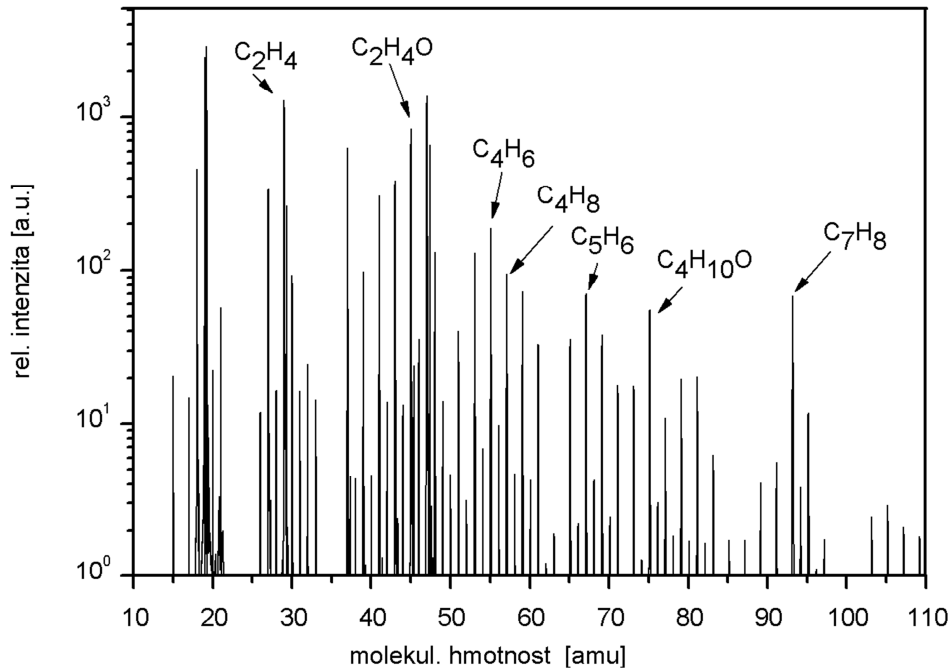
3.2.1 Porovnání vlivu elektrolýzy a plazmového výboje na roztok

V tomto experimentu bylo zkoumáno, jaký vliv má vznik elektrického výboje v alkoholu. Zajímalo nás, zda se roztok ethanolu opracovaný plazmatem nějak lišil od roztoku, v němž probíhala pouze elektrolýza. V případě stejnosměrného výboje totiž nelze elektrolytické reakce na elektrodách zcela vyloučit. Pokud by spektra obou roztoků byla totožná, nemělo by význam pokračovat v experimentu vedoucímu k identifikaci produktů výboje. Z tohoto důvodu jsme vliv elektrolýzy a výboje porovnávali úplně na začátku.

Roztok ethanolu o koncentraci 5 obj. % a vodivosti 200 µS byl nejprve vystaven elektrolýze po dobu 5 min a podruhé v něm vznikal elektrický výboj po stejnou dobu. Ze spekter na **Obrázku 15** a **Obrázku 16** bylo na první pohled patrné, že se nejedná o dva totožné procesy. Potvrdila se tak první část experimentu, kde byly rozebírány VA-charakteristiky, ze kterých vycházelo, že při dodávání napětí do systému nejprve docházelo k elektrolýze a až po překročení zápalného napětí byl pozorován elektrický výboj. Jedná se tedy o dva rozdílné procesy, jejichž působení má rozdílné účinky na roztok ethanolu. V roztoku opracovaném elektrolýzou vznikalo pouze několik produktů. Mezi ty nejvýznamnější patřil ethylen (*m/z* 28), ethyl radikál nebo formyl radikál (*m/z* 29), acetaldehyd (*m/z* 44) a propanol (*m/z* 60). Oproti tomu v roztoku ethanolu, kde docházelo ke generaci plazmatu, tak vznikalo velké množství produktů (**Obrázek 16**). Mezi vznikající produkty s vysokou koncentrací (ve spektrech s vysokou intenzitou píku) patřily například ethylen (*m/z* 28), propen (*m/z* 42), buten (*m/z* 56), butanol (*m/z* 74) a toluen (*m/z* 92). Soubor možných produktů ethanolu vznikajících vlivem výboje je v



Obrázek 15 MS spektrum pro roztok ethanolu během elektrolýzy (koncentrace 5 obj. %, doba trvání 5 min, kladná polarita)

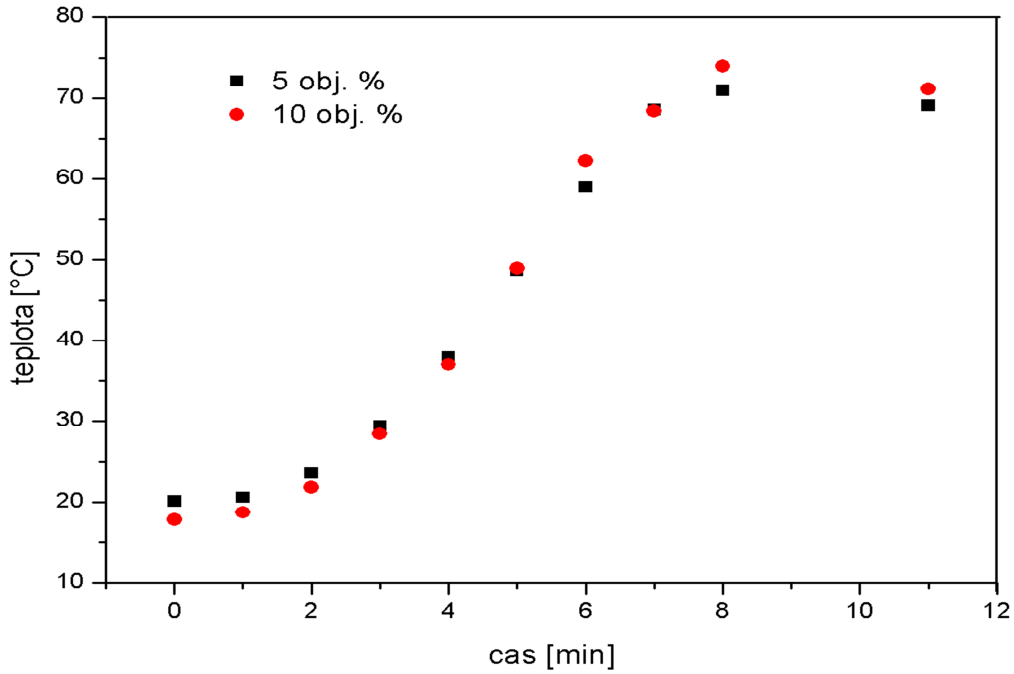


Obrázek 16 MS spektrum pro roztok ethanolu při ukončení výboje (koncentrace 5 obj. %, doba trvání 5 min, kladná polarita)

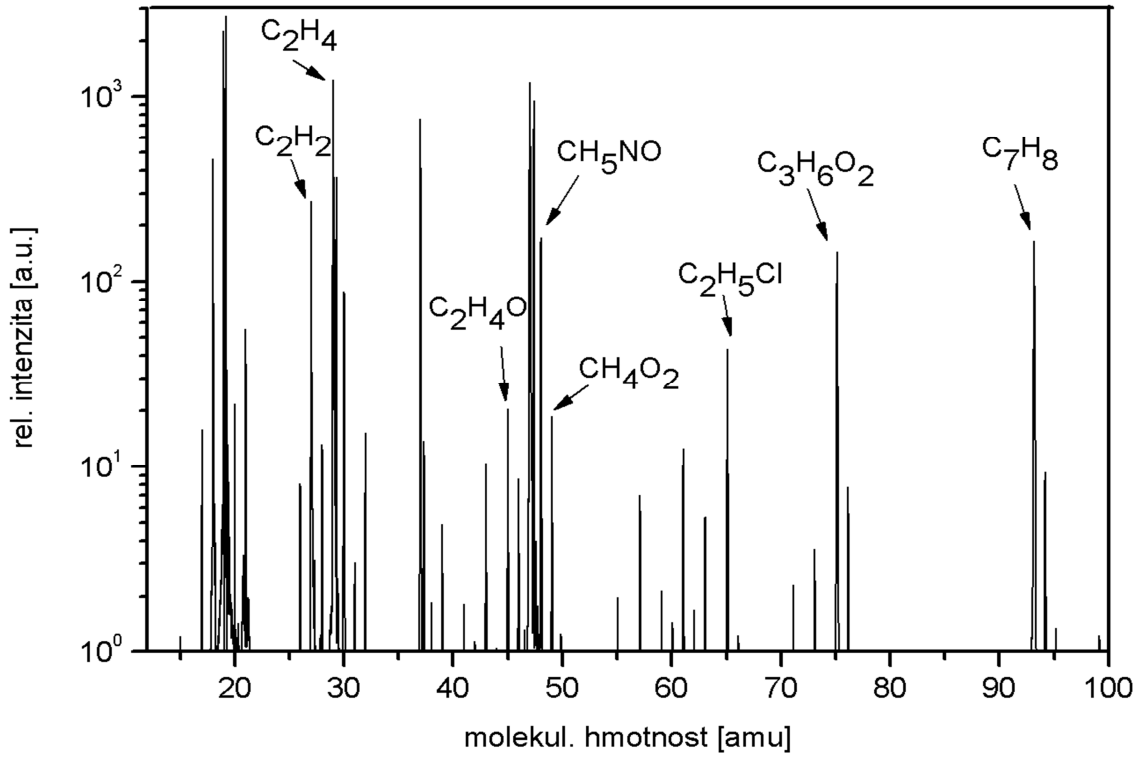
3.2.2 Vliv zvýšené teploty

V další části byl sledován vliv teploty na roztok ethanolu o různých koncentracích: 5, 10, 15 a 20 obj. %. Dodáváním nízkého stejnosměrného napětí byl roztok zahříván a bylo sledováno, zda nedochází k tepelné oxidaci ethanolu. Chtěli jsme se ujistit, zda za vznikem všech produktů identifikovaných v další kapitole nestojí pouze tepelná oxidace. Během experimentu, kdy bylo do roztoku 6 minut přiváděno stejnosměrné napětí tak, aby nedocházelo k výboji, byla každou minutu zaznamenávána teplota. Ta byla sledována ještě několik minut po vypnutí dodávaného napětí. Následně byla vypočtena energie dodávaná do systému. Energie přiváděná do systému odpovídala ve všech případech cca 21,6 kJ. Do roztoků o různých koncentracích bylo přiváděno stejnosměrné napětí 120 V. Energie nebyla přepočítávána na jednotkový objem, protože pokud v roztoku nedochází ke vzniku výboje, energie se koncentruje přímo na elektrodě, a tudíž na celkovém objemu roztoku nezávisí. Rozdílná koncentrace ethanolu neměla na vedení elektrického proudu roztokem vliv, což dokazuje **Obrázek 17**, kdy se závislosti teploty na čase pro roztok 5 a 10 obj. % ethanolu v podstatě nelišily. U roztoku o koncentraci 5 obj. % byla po 6 minutách naměřena teplota 59 °C, roztok o koncentraci 10 obj. % měl teplotu 62 °C.

Snímaná spektra byla porovnána a vyhodnocena s hmotnostním spektrem ethanolu uváděného v předešlé podkapitole. Opět množství produktů vzniklých zahříváním systému bylo podstatně nižší než při vzniku výboje v roztoku ethanolu. Byly určeny hlavní produkty, na které se ethanol fragmentoval, aniž by v něm docházelo k výboji (**Obrázek 18**). Mezi hlavní produkty patřil acetylen (*m/z* 26), ethylen (*m/z* 28), kyselina propanová (*m/z* 74) a toluen (*m/z* 92). Ostatní produkty nelze jednoznačně určit pouze pomocí hmotnostní spektrometrie. Kvantitativní analýza nebyla možná, protože vlivem vyšší teploty se ethanol destiloval a docházelo k jeho saturaci, z tohoto důvodu byly další experimenty prováděny s roztoky o nižší koncentraci.



Obrázek 17 Závislost teploty na čase při dodávání elektrické energie (stejnosměrné napětí 120 V dodávané v čase od 0 do 6 min) do roztoku ethanolu o koncentraci 5 a 10 obj. %



Obrázek 18 MS spektrum pro roztok ethanolu bez výboje (konečná zvýšená teplota 62 °C, koncentrace 10 obj. %, doba, stejnosměrné napětí přiváděno po dobu 6 min, kladná polarita)

3.2.3 Identifikace produktů výboje

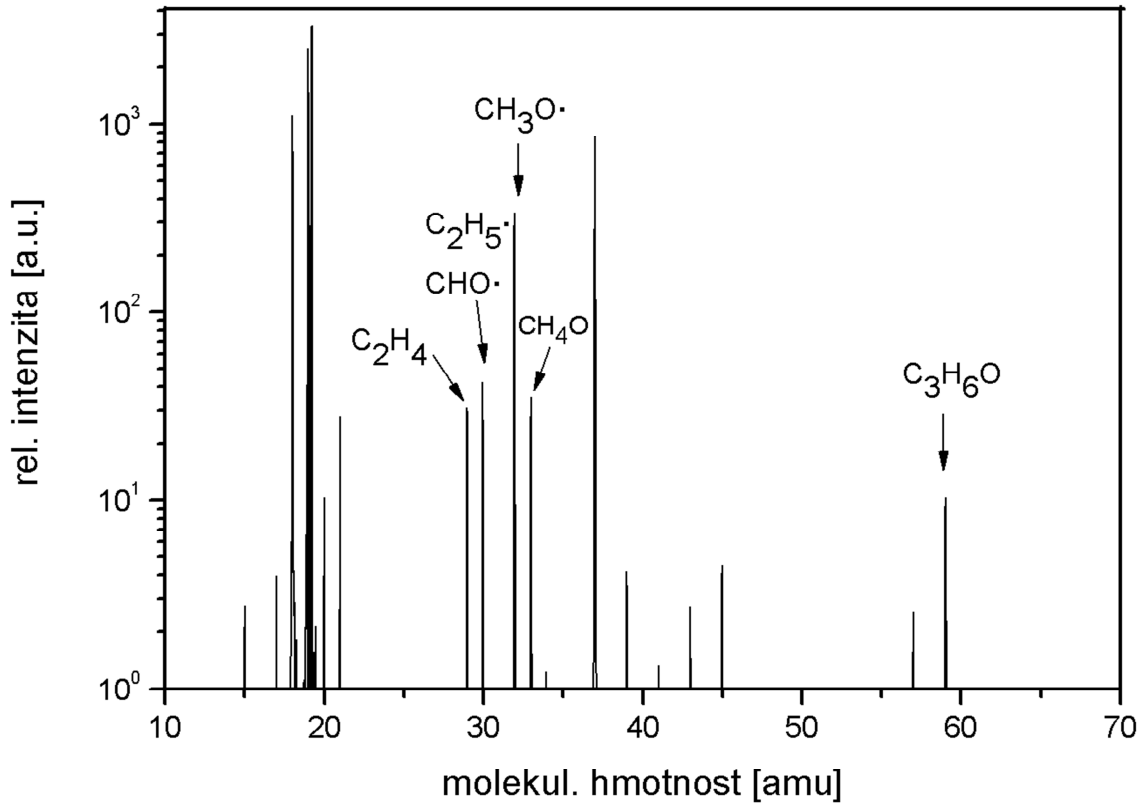
Nejprve byl experiment proveden pro roztok ethanolu o koncentraci 5, 10, 15 a 20 obj. %. Tímto měřením byly optimalizovány podmínky, při kterých probíhaly další experimenty. Koncentrace ethanolu byla příliš vysoká a docházelo k jeho saturaci, proto byl rozsah koncentrací jednotlivých alkoholů upraven. Také byl upraven průtok dusíku, který napomáhal plynné produkty vhánět na vstup do hmotnostního spektrometru.

Během experimentu byly detekovány produkty výboje u roztoků alkoholů, konkrétně se jednalo o roztok ethanolu, methanolu, glycerolu a isopropylalkoholu. Roztok butanolu nebyl kvůli jeho omezené mísitelnosti s vodou ani plazmatu vystavován. Každý alkohol byl proměřován ve čtyřech různých koncentracích – 2, 5, 7 a 10 obj % alkoholu. Roztok o příslušné koncentraci byl opracován výbojem ve třech časech – 15, 30 a 60 s. Pro každý roztok alkoholu byla měněna i polarita vkládaného napětí na hlavní elektrodě. U každého roztoku alkoholu byla provedena identifikace vznikajících uhlovodíků, nejčastěji alkanů, alkenů, aldehydů a jejich radikálů. Některým molekulovým hmotnostem bylo přiřazeno více možných molekul, pro přesnou identifikaci by bylo zapotřebí využít i jiné analytické metody, například kapalinovou nebo plynovou chromatografii.

Výboj v roztoku glycerolu

V roztocích glycerolu o různých koncentracích (5, 10, 15 a 20 obj. %) byl generován elektrický výboj. Ve srovnání s ostatními alkoholy byl k jeho zapálení zapotřebí větší výkon, což dokazuje jeho VA-charakteristika z první části experimentu. Jelikož glycerol nepatří mezi těkavé alkoholy, elektrický výboj v něm nevyvolal bouřlivou tvorbu plynných produktů. Systém nebyl chlazen z důvodu teploty tání 20 °C, což by v případě chlazení znamenalo změnu skupenství a glycerol by přešel do tuhé fáze. Elektrický výboj by tak neprobíhal v homogenním roztoku a výsledky by byly značně zkreslené.

Na **Obrázku 19** je hmotnostní spektrum roztoku glycerolu o koncentraci 10 obj. %, kde plazmový výboj trval 60 s a reaktor byl v zapojení záporné polarity na hlavní elektrodě. Jako reprezentativní spektrum bylo vybráno proto, že při nejvyšší koncentraci, nejdelší době trvání výboje a v záporné polaritě byl systém nejvíc reaktivní a zastoupení látek ve spektru nejvíce intenzivní. **Tabulka 6** shrnuje možné vznikající produkty, které tvoří především radikály jako formyl radikál (*m/z* 29), methoxy radikál (*m/z* 31) nebo hydroxymethyl radikál (*m/z* 31). Jelikož glycerol obsahuje tři hydroxylové skupiny, tak i produkty tvoří hlavně kyslíkaté sloučeniny, v porovnání s dalšími alkoholy, kde vznikaly navíc alkany, alkeny a cykloalkany.



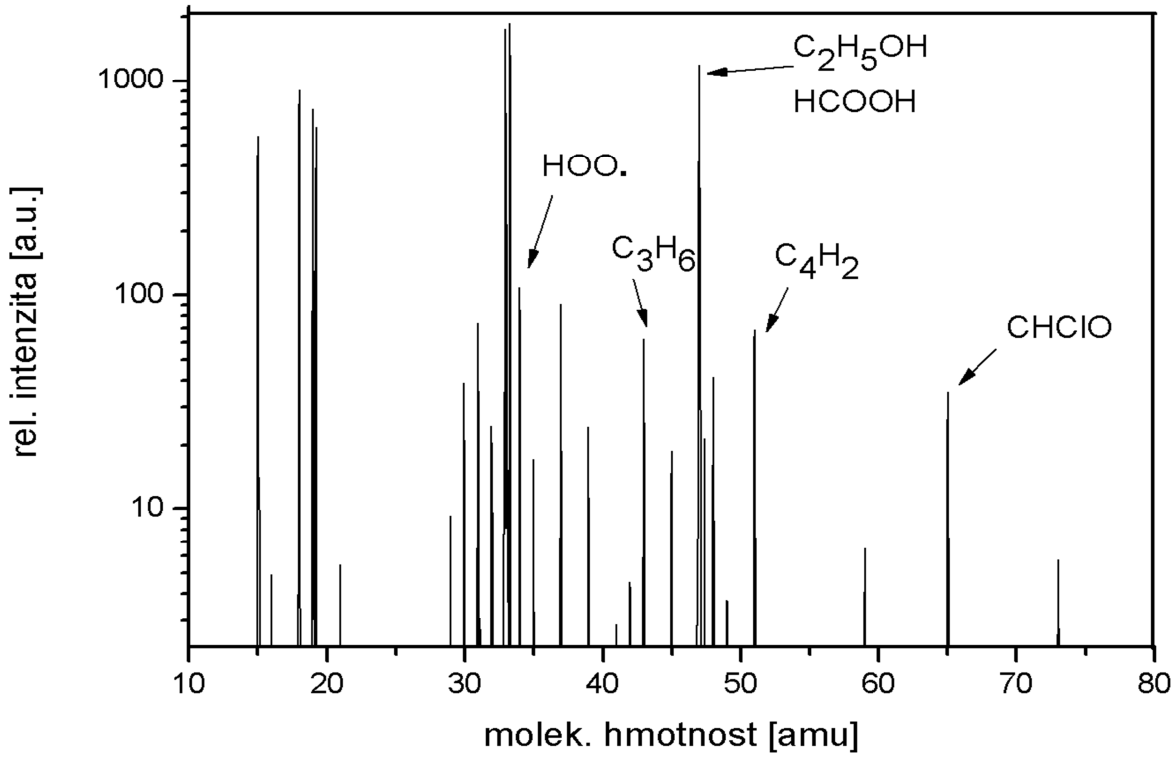
Obrázek 19 MS spektrum pro roztok glycerolu při ukončení výboje (koncentrace 10 obj. %, doba trvání 60 s, záporná polarita)

Tabulka 6 Uhlovodíky detekované při výboji v roztoku glycerolu (10 obj. %, 60 s, záporná polarita)

molekulová hmotnost	vzorec	název
28	C_2H_4	ethylen
28	CO	oxid uhelnatý
29	$C_2H_5\cdot$	ethyl radikál
29	$CHO\cdot$	formyl radikál
31	$CH_3O\cdot$	methoxyradikál
31	$CH_3O\cdot$	hydroxymethylradikál
32	CH_3OH	methanol
36	H_4O_2	dimer vody
58	C_3H_6O	aceton
58	C_3H_6O	propanal
58	C_4H_{10}	butan

Výboj v roztoku methanolu

Methanol je v porovnání s glycerolem výrazně těkavější. Během elektrického výboje docházelo u vyšších koncentrací methanolu v roztoku (7 a 10 obj. %) k saturaci, proto produkty vznikající vlivem výboje byly identifikovány pro roztok methanolu o 5 obj. %. Jelikož je methanol nejjednodušší alkohol, tak ani produkty z něj vznikající nejsou složité (vznikají produkty s nízkými molekulárními hmotnostmi, viz **Obrázek 20**.



Obrázek 20 MS spektrum pro roztok methanolu při ukončení výboje (koncentrace 5 obj. %, doba trvání 60 s, záporná polarita)

Tabulka 7 obsahuje možné detekované produkty z roztoku methanolu o koncentraci 5 obj. % (doba trvání výboje 60 s, záporná polarita). Methanol se oxiduje na formaldehyd (*m/z* 30) a následně kyselinu mravenčí (*m/z* 46). Reakcí methanolu s urychlenými elektrony dochází k odtržení hydroxylové skupiny. Reakce dvou hydroxylových radikálů generuje v roztoku methanolu molekulu peroxidu vodíku (*m/z* 34) a následnou dehydrogenací i jeho radikál (*m/z* 33). Na rozdíl od glycerolu byly detekovány i alkany, alkeny, alkadieny a cykloalkany.

Tabulka 7 Uhlovodíky detekované při výboji v roztoku methanolu (5 obj. %, 60 s, záporná polarita)

molekulová hmotnost	vzorec	název
28	C_2H_4	ethylen
28	CO	oxid uhelnatý
29	$CHO\cdot$	formyl radikál
29	$C_2H_5\cdot$	ethyl radikál
30	C_2H_6	ethan
30	HCHO	formaldehyd
31	$CH_3O\cdot$	methoxyradikál
31	$CH_3O\cdot$	hydroxymethylradikál
32	CH_3OH	methanol
33	HO_2	hydroperoxy radikál
34	H_2O_2	peroxid vodíku
36	H_4O_2	dimer vody
42	C_3H_6	propen
42	C_3H_6	cyklopropan
42	C_2H_2O	ethynol (hydroxyacetylen)
42	C_2H_2O	keten
42	C_2H_2O	oxiren
44	C_2H_4O	acetaldehyd
46	C_2H_5OH	ethanol
46	HCOOH	kyselina mravenčí
50	C_4H_2	butadien
50	CH_3Cl	chlormethan
64	CHClO	formylchlorid

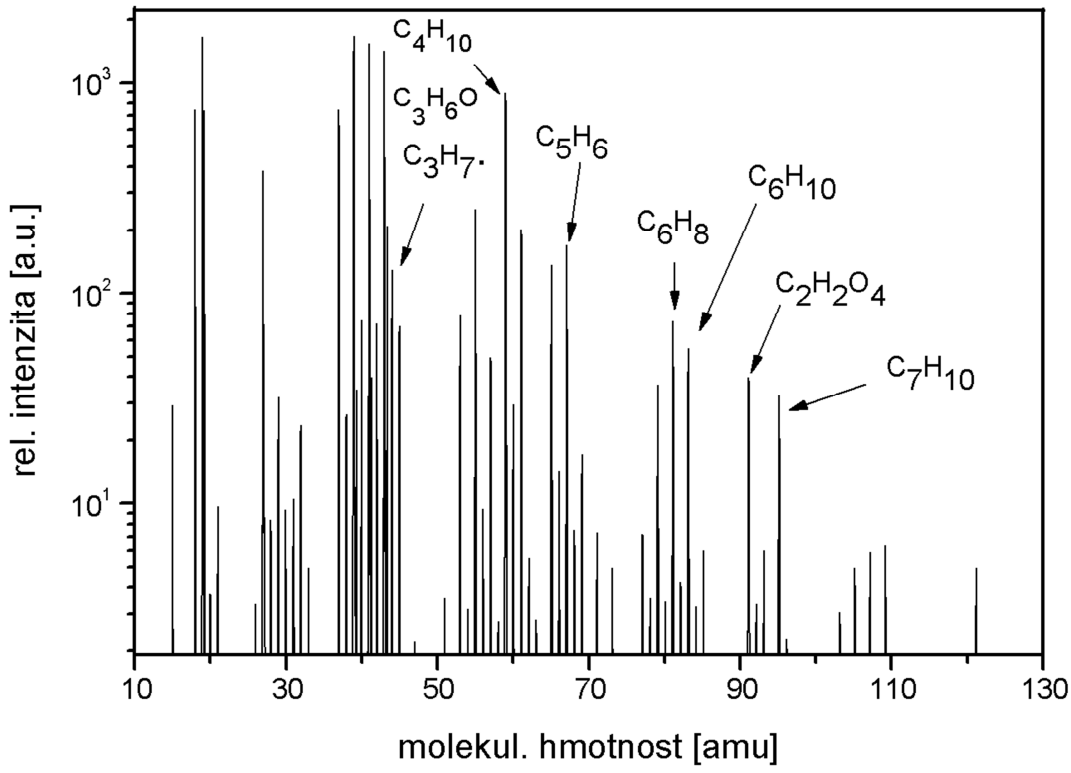
Výboj v roztoku ethanolu

V roztoku ethanolu bylo oproti roztoku methanolu detekováno větší množství vznikajících látek. Jelikož má ethanol o jednu methylovou skupinu navíc, tak vznikaly látky o vyšší molekulové hmotnosti (to dokazuje hmotnostní spektrum ethanolu na **Obrázku 16**. Všechny látky, které produkoval výboj v methanolu, byly detekovány rovněž v ethanolu (**Tabulka 8**). Kyselina mravenčí má stejnou molekulovou hmotnost jako ethanol, takže nebylo možné určit, zda a kolik se kyseliny mravenčí produkuje. V roztoku ethanolu se navíc generovaly i dusíkaté sloučeniny, jako hydroxylamin (*m/z* 47) nebo aromatické sloučeniny – toluen (*m/z* 92). Ethanol reagoval s vysoce energetickými elektrony, což způsobilo odtržení vodíku a následně hydroxylové skupiny za vzniku

ethyl radikálu (*m/z* 29), jeho dehydrogenací vznikal ethylen (*m/z* 28). Z ethylenu byly vlivem nárazu elektronu odtrženy dva vodíky za vzniku acetylenu (*m/z* 26). I přesto, že ethanol v molekule obsahuje dva uhlíky, tak díky nejjednodušším, velmi reaktivním radikálům (ethyl radikál, methyl radikál) vznikaly vyšší uhlovodíky s třemi a čtyřmi uhlíky.

Výboj v roztoku isopropylalkoholu

Isopropylalkohol byl díky těkavosti a složitějšímu řetězci nejsložitějším alkoholem k identifikaci jeho produktů vznikajících vlivem elektrického výboje, což dokazuje hmotnostní spektrum na **Obrázku 21**. Produktů vznikajících v roztoku isopropylalkoholu bylo mnohem víc než v roztoku ethanolu. Opět platí, že mnoho vznikajících produktů bylo stejných jako v případě výboje v roztoku ethanolu. V **Tabulce 9** jsou produkty, které vznikaly vlivem výboje pouze v isopropylalkoholu, označené tučně. Isopropylalkohol totiž vlivem výboje tvořil navíc tříuhlíkaté radikály propargyl radikál (*m/z* 39) a isopropyl radikál (*m/z* 43), který se tvořil odtržením hydroxylové skupiny. Tyto radikály měly za následek tvorbu jiných molekul, než se tvořily v ethanolu. Vznik peroxidu vodíku nebyl zaznamenán, hydroxylové radikály reagovaly nejspíš za vzniku kyseliny šťavelové (*m/z* 90) a složitějšího peroxidu 1-hydroperoxyethanolu (*m/z* 78).



Obrázek 21 MS spektrum pro roztok isopropylalkoholu při ukončení výboje (koncentrace 10 obj. %, doba trvání 60 s, záporná polarita)

Tabulka 8 Uhlovodíky detekované při výboji v roztoku ethanolu (10 obj. %, 60 s, záporná polarita)

molekulová hmotnost	vzorec	Název
26	C_2H_2	ethyn (acetylen)
28	C_2H_4	ethylen
28	CO	oxid uhelnatý
29	$CHO\cdot$	formyl radikál
29	$C_2H_5\cdot$	ethyl radikál
31	$CH_3O\cdot$	methoxyradikál
31	$CH_3O\cdot$	hydroxymethylradikál
32	CH_3OH	methanol
36	H_4O_2	dimer vody
40	C_3H_4	propyn
40	C_3H_4	propadien (allen)
40	C_3H_4	cyklopropen
42	C_3H_6	propen
42	C_3H_6	cyklopropan
42	C_2H_2O	ethynol (hydroxyacetylen)
42	C_2H_2O	keten
42	C_2H_2O	oxiren
44	C_2H_4O	acetaldehyd
47	CH_5NO	hydroxylamin
52	C_4H_4	butenyn
54	C_3H_2O	propynal
54	C_4H_6	butadien, butyn
56	C_4H_8	buten
56	C_4H_8	cyklobutan
56	C_4H_8	methylcyklopropan
56	C_3H_3O	propenal (akrolein)
58	C_4H_{10}	butan
58	C_3H_6O	aceton (i propanal)
64	CHClO	formylchlorid
64	C_2H_5Cl	ethylchlorid
74	$C_3H_6O_2$	kyselina propanová
74	$C_3H_6O_2$	methylester kyseliny octové
74	$C_4H_{10}O$	butanol
92	$C_2H_4O_4$	dimer kys. octové
92	$C_3H_8O_3$	glycerol
92	C_7H_8	toluen

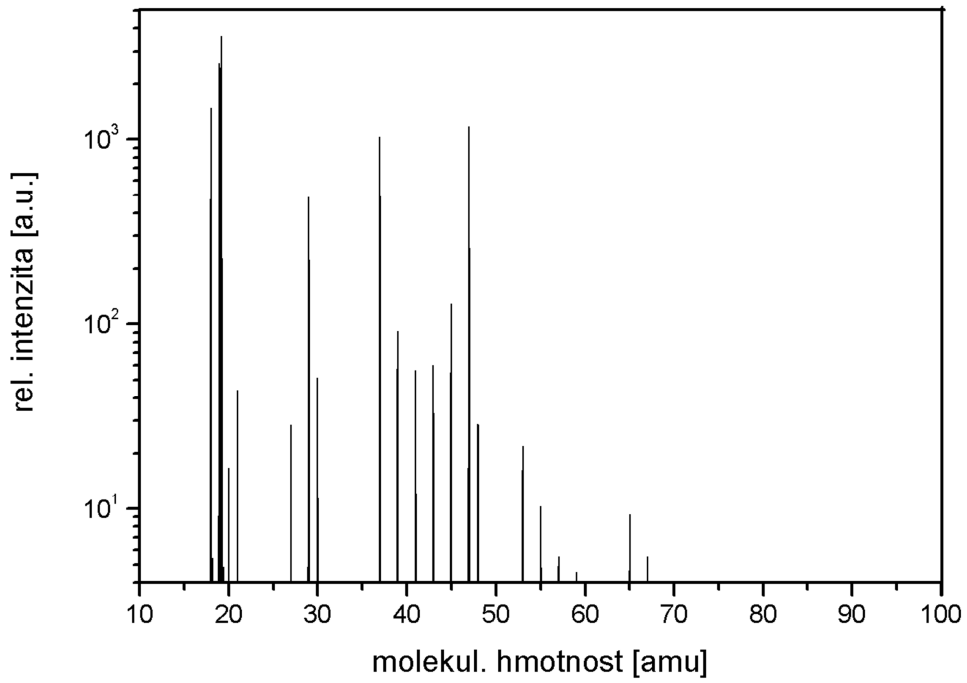
Tabulka 9 Uhlovodíky detekované při výboji v roztoku isopropylalkoholu (10 obj. %, 60 s, záporná polarita); tučně označené produkty byly detekované pouze v isopropylalkoholu

molekulová hmotnost	**vzorec**	**název**
26	C_2H_2	ethyn (acetylen)
27	HCN	kyanovodík
28	C_2H_4	ethylen
28	CO	oxid uhelnatý
29	$CHO\cdot$	formyl radikál
29	$C_2H_5\cdot$	ethyl radikál
30	C_2H_6	ethan
30	HCHO	formaldehyd
31	$CH_3O.$	methoxy radikál
31	$CH_3O.$	hydroxymethylradikál
32	CH_4O	methanol
36	H_4O_2	dimer vody
39	$\mathbf{C_3H_3\cdot}$	**propargyl radikál**
40	C_3H_4	propyn
40	C_3H_4	propadien (allen)
40	C_3H_4	cyklopropen
41	$C_3H_5\cdot$	allyl radikál
41	$C_3H_5\cdot$	cyklopropyl radikál
41	$C_2HO\cdot$	ethynyloxy radikál
42	C_2H_2O	keten
42	C_2H_2O	oxiren
42	C_3H_6	propen
42	C_3H_6	cyklopropan
42	C_2H_2O	ethynol (hydroxyacetylen)
43	$\mathbf{C_3H_7\cdot}$	**isopropyl radikál**
44	C_2H_4O	acetaldehyd
52	C_4H_4	butenyn
54	C_3H_2O	propynal
54	C_4H_6	butadien, butyn
56	C_4H_8	buten
56	C_4H_8	cyklobutan
56	C_4H_8	methylcyklopropan
56	C_3H_3O	propenal (akrolein)
58	C_4H_{10}	butan
58	C_3H_6O	aceton (i propanal)
59	$\mathbf{C_3H_9N}$	**propylamin**
59	$\mathbf{C_3H_7O\cdot}$	**methyl ethoxy radikál**

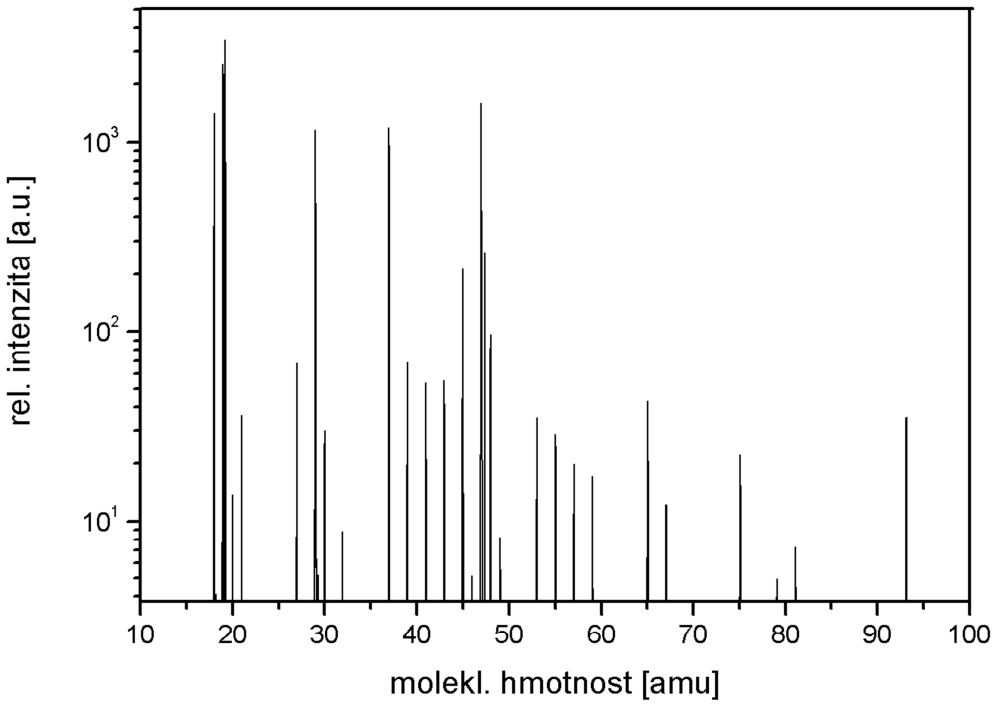
59	**$C_3H_7O\cdot$**	**propoxy radikál**
60	C_3H_7OH	propanol
60	CH_3COOH	kyselina octová
61	C_2H_7NO	ethanolamin
64	CHClO	formylchlorid
64	C_2H_5Cl	ethylchlorid
65	C_5H_5	cyklopentadienyl radikál
66	C_5H_6	cyklopentadien
68	**C_5H_8**	**isopren**
68	**C_5H_8**	**cyklopenten**
78	**C_6H_6**	**benzen**
78	**$C_2H_6O_3$**	**1-hydroperoxyethanol**
80	**C_6H_8**	**cyklohexadien**
82	**C_6H_{10}**	**hexadien**
90	**$C_2H_2O_4$**	**kyselina šťavelová**
90	**$C_4H_{10}O_2$**	**ethylacetal ethanalu**
94	**C_7H_{10}**	**cykloheptadien**

3.2.4 Porovnání vlivu výboje v opačném zapojení elektrod

Polarita elektrod byla jednou z experimentálních podmínek, jež se během měření měnily. Při studiu VA-charakteristik bylo zjištěno, že se výboj v roztoku při zapojení v kladné a v záporné polaritě hlavní elektrody chová jinak, což se potvrdilo i při MS analýze. Na **Obrázku 22** a **Obrázku 23** jsou porovnána hmotnostní spektra ethanolu o koncentraci 10 obj. % (doba trvání výboje 60 s) v zapojení kladné a záporné polarity. Píky v hmotnostních spektrech už nejsou popisovány, protože spektrum ethanolu bylo již popsáno výše. V zapojení kladné polarity bylo detekováno méně uhlovodíků, oproti tomu v zapojení záporné polarity vznikaly produkty o vyšší molekulové hmotnosti. Rozdíl je ve spektrech viditelný od molekulové hmotnosti 50, kdy je tvorba produktů v záporné polaritě výrazně vyšší. Při kladné polaritě (trysková elektroda připojena ke kladnému pólu zdroje) dochází k rozdílnému šíření výboje v roztoku oproti opačnému zapojení. Odlišná tvorba plazmových kanálů je dána různou mobilitou ionizovaných částic v závislosti na polaritě elektrod. Navazuje to i na rozbor v kapitole 2.3.5, v plazmových kanálech s energeticky vyššími elektrony, dochází k intenzivnějšímu štěpení a vzniku produktů o nižší molekulové hmotnosti. Naopak v případě elektronů s nižší energií vznikají složitější produkty.



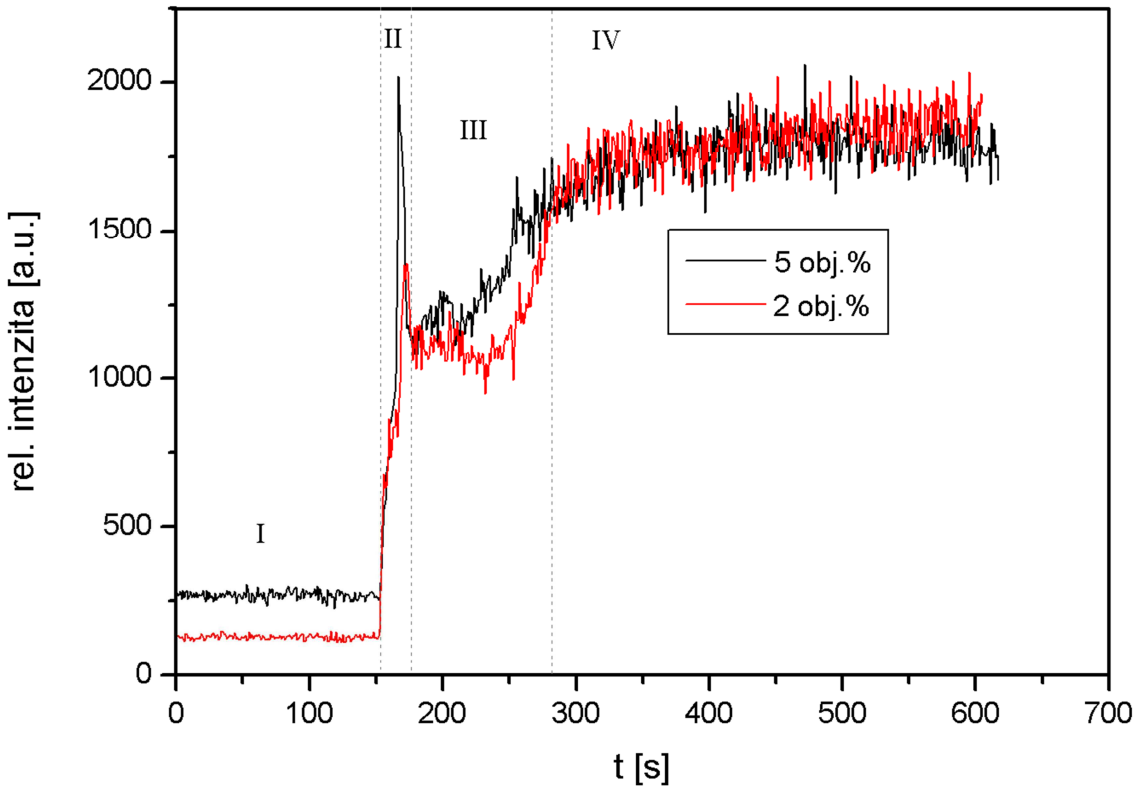
Obrázek 22 MS spektrum roztoku ethanolu při výboji s hlavní elektrodou připojenou ke kladné polaritě napětí (10 obj.%, 60 s)



Obrázek 23 MS spektrum roztoku ethanolu při výboji s hlavní elektrodou připojenou k záporné polaritě napětí (10 obj.%, 60 s)

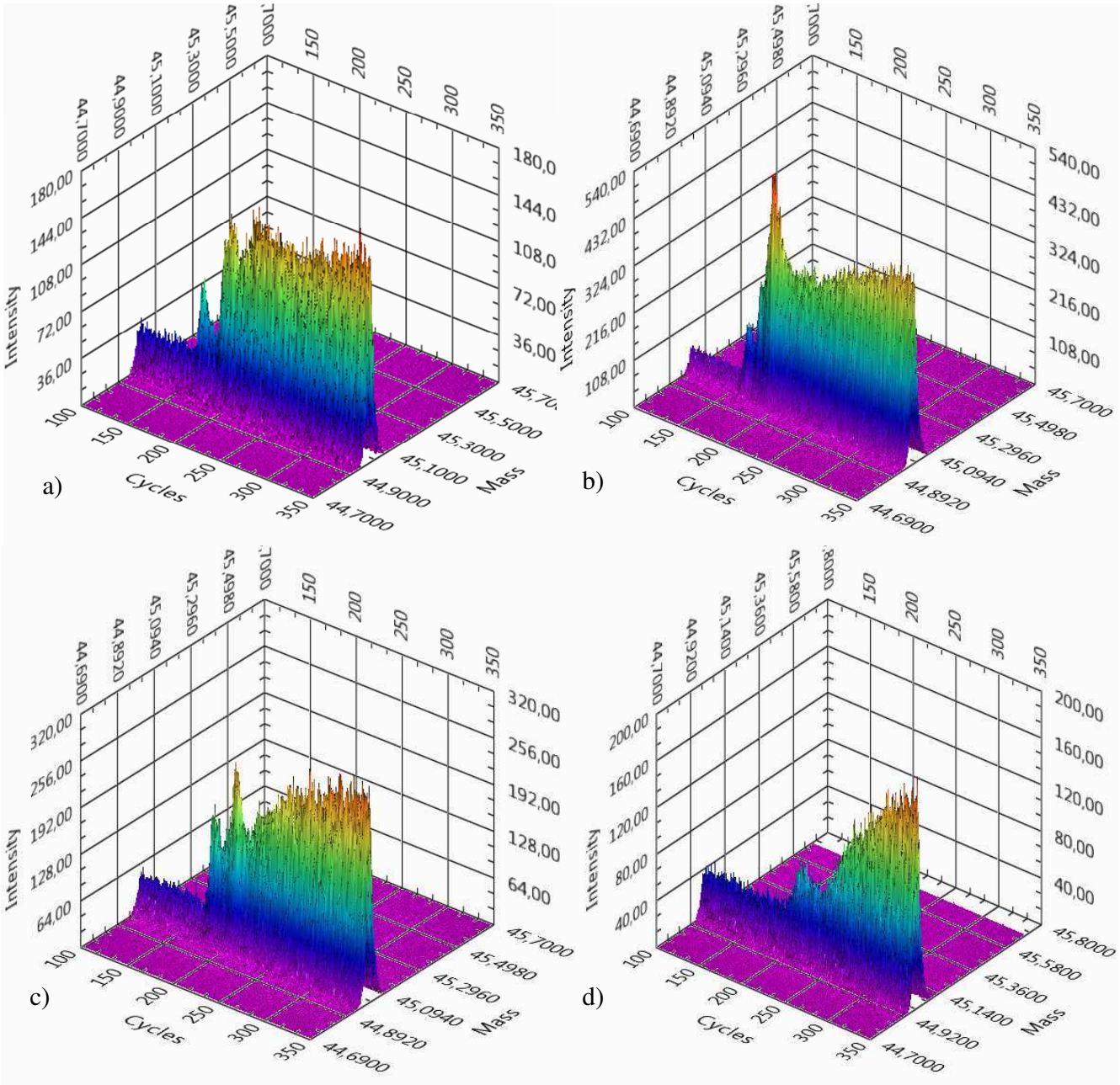
3.2.5 Průběh tvorby acetaldehydu v čase

Jako jeden z hlavních produktů v roztoku ethanolu byl tvořen acetaldehyd. Tato kapalina je rovněž těkavá, její intenzita (koncentrace) v hmotnostních spektrech byla proto téměř totožná s reálnou koncentrací v reaktoru. Z tohoto důvodu byla tvorba acetaldehydu během výboje v roztocích alkoholů dále zkoumána. Navíc je acetaldehyd významnou složkou při výrobě hydroxidu sodného nebo kyseliny octové a tvoří i součást lidského metabolismu. Na **Obrázku 24** je závislost relativní intenzity acetaldehydu na čase pro roztok ethanolu o 2 a 5 obj. %. Časový průběh je rozdělen na čtyři etapy. První etapu tvoří doba před výbojem. Je tedy zřejmé, že již pouhou fragmentací ethanolu vzniká nepatrné množství acetaldehydu. Výboj byl spuštěn po 120 s, ale odezva spektrometru výboj posunula zhruba na 160 s. Výboj probíhal po dobu 30 s. Poté následovala třetí etapa, kterou je stabilizace podmínek. Poslední část tvoří doba po stabilizaci, kdy je pozorována ustálená hodnota intenzity acetaldehydu. Koncentrace acetaldehydu je patrně vyšší u roztoku o koncentraci 5 obj. % ethanolu, a to již na začátku, kdy výboj ještě neproběhl. Během výboje je také výraznější nárůst acetaldehydu u více koncentrovaného roztoku ethanolu, po stabilizaci podmínek jsou hodnoty již srovnatelné.



Obrázek 24 Časový průběh tvorby acetaldehydu, pro roztoky 2 a 5 obj.% ethanolu při době trvání výboje 30 s; I. doba před výbojem, II. výboj, III. stabilizace podmínek, IV. stabilní stav

Vznik acetaldehydu byl zkoumán v různých koncentracích ethanolu. Na **Obrázku 25** jsou znázorněny 3D grafy tvorby acetaldehydu v čase v roztocích ethanolu o koncentraci 2, 5, 7 a 10 obj. %. Při každé koncentraci byl pozorován jiný trend vzniku acetaldehydu. Pouze na začátku, kdy výboj byl zahájen v čase 120 s, je u všech grafů viditelná nízká intenzita acetaldehydu, a to až zhruba do 160 s, to znamená do odezvy spektrometru na zapálení výboje.



Obrázek 25 Tvorba acetaldehydu v čase v roztocích ethanolu, kladná polarita, doba trvání výboje 60 s; a) 2 obj. %, b) 5 obj. % c) 7 obj. % d) 10 obj. %

Při nejnižší koncentraci ethanolu (2 obj. %) byl vlivem výboje pozorován nárůst acetaldehydu. Po tomto nárůstu však intenzita acetaldehydu zůstala konstantní. Tento trend nebyl u zbylých tří koncentrací pozorován. V důsledku nízké koncentrace ethanolu vznikaly produkty převážně jen v době výboje, po jeho skončení nebylo v roztoku velké množství reaktivních skupin, které by byly odpovědné za další reakce. U koncentrace 5 obj. % ethanolu byl zaznamenán prudký nárůst acetaldehydu po dobu trvání výboje (60 s), po skončení výboje však intenzita klesala. Acetaldehyd se pravděpodobně spotřebovával za vzniku složitějších molekul, například kyseliny octové, nebo tvořil jednodušší radikály (formyl radikál, methyl radikál), které se spotřebovávaly na další reakce. Při koncentraci 7 obj. % ethanolu docházelo nejprve k prudkému nárůstu acetaldehydu, poté k mírnému poklesu a opět k nárůstu acetaldehydu. Za pokles intenzity acetaldehydu může nejspíš jeho reakce s jinými sloučeninami, za vzniku složitější látky. Například samotný acetaldehyd reaguje s molekulou ethanolu a vzniká ethylacetal ethanalu. Rovněž acetaldehyd může reagovat s formaldehydem za vzniku akroleinu. V posledním případě (10 obj. % ethanolu) je pozorován nárůst intenzity acetaldehydu až po několika desítkách vteřin, acetaldehyd se tedy spotřebovával jako meziprodukt dalších reakcí. Acetaldehyd mohl v reaktoru vznikat několika cestami. Jednou z možností je reakce ethanolu s vysoce reakčními elektrony, které mají za následek odtržení atomu vodíku, opětovným nárazem s elektronem vzniká acetaldehyd, jako meziprodukt při tvorbě methylového radikálu a oxidu uhelnatého.

Tvorba acetaldehydu byla sledována i u ostatních alkoholů. Z **Obrázku 26** (str. 48) je patrné, že acetaldehyd je možné ve větší míře pozorovat hlavně u roztoků alkoholů se složitějším řetězcem. Výjimkou je zmíněný glycerol, který není těkavý, a nebyly u něho pozorovány téměř žádné produkty vznikající vlivem generace výboje. U methanolu je malé množství acetaldehydu pozorovatelné pouze v průběhu elektrického výboje v roztoku methanolu, po ukončení výboje množství acetaldehydu klesá. Z roztoku ethanolu i isopropylalkoholu vznikal acetaldehyd jako stabilní produkt, který byl v reaktoru přítomen i po stabilizaci podmínek.

3.2.6 Sledování vodivosti a pH

Při experimentech, kdy bylo v roztocích alkoholů generováno plazma, byla vždy na začátku a na konci měřena vodivost a pH. Z výsledků shrnutých v **Tabulce 10** pro roztok ethanolu o koncentraci 15 obj. % vyplývá, že roztok se důsledkem výboje okyseloval. S rostoucím časem trvání výboje klesá pH, což je nejspíše důsledkem toho, že vlivem výboje dochází k tvorbě kyseliny octové nebo kyseliny propanové, která je taktéž možným produktem. Tím pádem byl roztok po experimentu kyselejší než před ním. V případě pH roztoků methanolu je shrnutí v **Tabulce 11**, v tomto případě je pH kyselejší v důsledku tvorby kyseliny mravenčí.

Tabulka 10 Hodnoty pH roztoků ethanolu před experimentem a po něm, roztok 15 obj. % ethanolu

t [s]	pH před exp.	pH po exp.
30	6,5	6,4
60	6,5	6,2
120	6,5	5,5
300	6,5	4,7

Tabulka 11 Hodnoty pH roztoků methanolu před experimentem a po něm, roztok 7 obj. % methanolu

t [s]	pH před exp.	pH po exp.
15	6,7	4,8
30	6,7	4,6
60	6,7	4,3

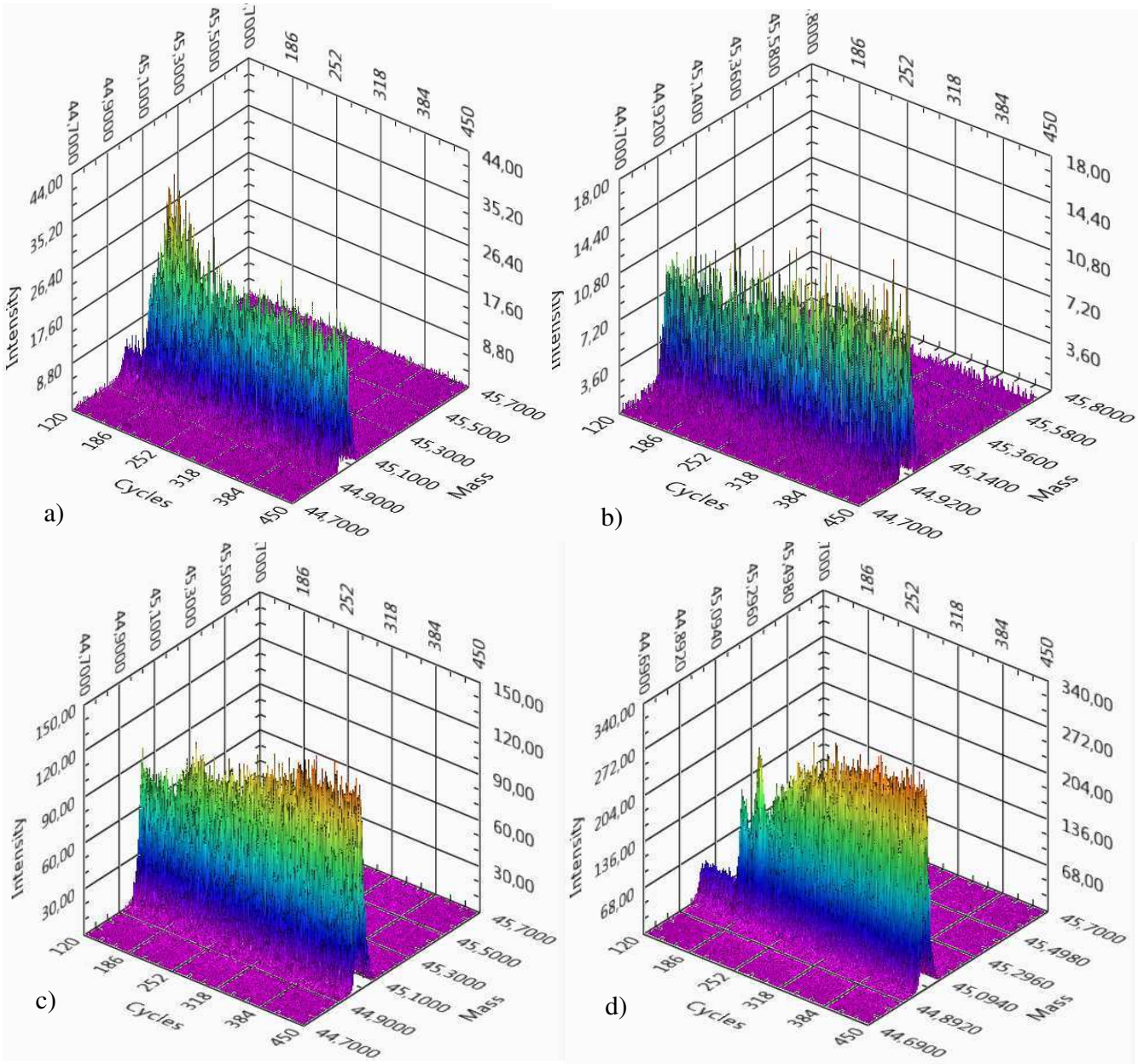
Na rozdíl od pH vodivost roztoků rostla, to můžeme pozorovat v **Tabulce 12** a **Tabulce 13**. Vlivem elektrického výboje v roztoku docházelo ke zvýšení vodivosti, což se děje v důsledku toho, že částice jsou ionizovány, vznikají aktivní částice ionty, elektrony, radikály, které snáz vedou elektrický proud.

Tabulka 12 Hodnoty vodivosti roztoků před experimentem a po něm, roztok 15 obj. % ethanolu

t [s]	S [µS] před exp.	S [µS] po exp.
30	200	205
60	200	210
120	200	220
300	200	235

Tabulka 13 Hodnoty vodivosti roztoků před experimentem a po něm, roztok 7 obj. % methanolu

t [s]	S [µS] před exp.	S [µS] po exp.
15	200	210
30	200	220
60	200	235



Obrázek 26 Tvorba acetaldehydu v čase v roztocích alkoholů, kladná polarita, doba trvání výboje 60 s, 7 obj. %; a) methanol, b) glycerol, c) isopropylalkohol, d) ethanol

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala diagnostikou plazmového výboje v roztocích alkoholů. Nízkoteplotní plazma bylo generováno v reaktoru s konfigurací koróně podobného výboje. Ke generaci bylo použito stejnosměrné vysoké napětí.

V první části práce byl výboj diagnostikován pomocí elektrických charakteristik. Elektrické veličiny byly zaznamenávány při tvorbě elektrického výboje v roztocích isopropylalkoholu, v glycerolu a v butanolu. Z naměřených dat byly sestrojeny VA-charakteristiky, ze kterých byly zjištěny hodnoty zápalných napětí. U každého roztoku alkoholu byly měněny následující podmínky: vodivost a polarita hlavní elektrody plazmového reaktoru. Všechny roztoky měly koncentraci 20 obj. % alkoholu. Při vodivosti 200 μS byla stanovena zápalná napětí v roztoku isopropylalkoholu na 460 V, v butanolu na 320 V a v glycerolu na 580 V. S rostoucí vodivostí roztoků klesala hodnota zápalného napětí. Porovnán byl i vliv polarity hlavní elektrody. Nižší zápalné napětí bylo určeno pro záporné polarity. Z důvodu tvorby omezeně mísitelných fází při přípravě roztoku butanolu byl tento alkohol v druhé části práce nahrazen methanolem.

Druhou použitou diagnostickou metodou v této práci byla hmotnostní spektrometrie s analyzátorem doby letu. Touto metodou byly analyzovány plynné produkty vznikající vlivem elektrického výboje v jednotlivých alkoholech, konkrétně v ethanolu, methanolu, isopropylalkoholu a glycerolu. I během této metody byl zkoumán vliv experimentálních podmínek na tvorbu plynných produktů. Během experimentu byla u jednotlivých roztoků měněna koncentrace, polarita hlavní elektrody v rektoru a doba trvání výboje. V první části byl porovnáván vliv elektrolýzy a tepelné oxidace na roztok ethanolu. Bylo zjištěno, že malé množství produktů vzniká i pouhým působením těchto procesů, ale většina produktů vzniká právě díky působení plazmatu. V roztoku glycerolu bylo detekováno málo produktů z důvodu jeho fyzikálních vlastností. V dalších alkoholech však vznikaly produkty úměrně se složitostí řetězce. V roztoku methanolu bylo tedy identifikováno poměrně málo produktů, v roztoku ethanolu mnohem více a v roztoku isopropylalkoholu nejvíce. Mezi hlavní produkty patřily alkany, alkeny, aldehydy, ketony, kyseliny a jejich radikály. V roztoku ethanolu, ale především isopropylalkoholu vznikaly navíc aromatické uhlovodíky (benzen, toluen). Nejvíce studovaným produktem byl acetaldehyd, sledována byla jeho tvorba v čase. Nejenže byla zkoumána tvorba acetaldehydu u jednotlivých alkoholů, ale především pak v roztoku ethanolu za různých podmínek. U každé koncentrace roztoku ethanolu docházelo k odlišné tvorbě acetaldehydu, respektive vznikal různými reakčními dráhami a jinak se i spotřebovával za vzniku složitějších látek.

Během experimentů byly průběžně sledovány i hodnoty vodivostí roztoků a jejich pH. Elektrický výboj v roztoku alkoholu má za následek snížení pH. Roztoky po experimentu byly kyselejší z důvodu tvorby kyselin vlivem působení plazmatu. V roztocích se tvořila kyselina mravenčí, octová a propanová. Co se týče vodivosti, její hodnota po experimentu naopak vzrostla, protože díky výboji docházelo k tvorbě elektricky nabitých částic, které snadno vedou elektrický proud.

U vyšších molekulových hmotností detekovaných pomocí hmotnostní spektrometrie existuje často několik možných produktů vznikajících působením plazmatu na roztoky alkoholů. K jednoznačnému určení jednotlivých látek by bylo vhodné použít jako doplňující metodu plynovou chromatografii. Pokračováním práce by mohla být rovněž diagnostika pomocí optické emisní spektrometrie.

LITERATURA

[1] LO PORTO, Ch., D. ZIUZINA, A. LOS, et al. 2018. *Plasma activated water and airborne ultrasound treatments for enhanced germination and growth of soybean.* **49**, 13-19.

[2] WANG, Y., Z. WANG, X. ZHU, Y. YUAN, Z. GAO and T.YUE. 2020. Application of electrical discharge plasma on the inactivation of Zygosaccharomyces rouxii in apple juice. *LWT*. **121**.

[3] SHIRAISHI, R., S. NOMURA, S. MUKASA, R. NAKANO a R. KAMATOKO. Effect of catalytic electrode and plate for methanol decomposition by in-liquid plasma. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, **43**(9), 4305-4310 [cit. 2019-12-30]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.060. ISSN 03603199. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918301320

[4] ANPILOV, A M, E M BARKHUDAROV, Yu B BARK, et al. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2001, **34**(6), 993-999 [cit. 2020-02-12]. DOI: 10.1088/0022-3727/34/6/322. ISSN 0022-3727. Dostupné z: http://stacks.iop.org/0022-3727/34/i=6/a=322?key=crossref.6dc7b74b4aa919f7216d3f21078f1b82

[5] YANG, Y. and Y. L. CHO. 2012. *Plasma discharge in liquid: water treatment and applications* [online]. Boca Raton.

[6] YAN, J. and Ch. DU. 2017. *Hydrogen Generation from Ethanol using Plasma Reforming Technology* [online]. Hangzhou: Zhejiang University Press.

[7] FRIDMAN, A. 2008. *Plasma chemistry* [online]. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

[8] KHAN, M. a Y. KIM. Dielectric barrier discharge (DBD) plasma induced flavonoid degradation kinetics and mechanism in water. *LWT*. 2020, (118). DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108777. ISSN 00236438. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643819311193

[9] LUKEŠ, P. 2001. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph.D. Thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR.

[10] MIICHI, T. a R. KANZAWA. Advanced Oxidation Process using DC Corona Discharge over Water. *Electronics and Communications in Japan* [online]. 2018, **101**(5), 65-72 [cit. 2020-02-13]. DOI: 10.1002/ecj.12064. ISSN 19429533. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/ecj.12064

[11] KRCMA, F., Z. STARA a J. PROCHAZKOVA. Diaphragm discharge in liquids: Fundamentals and applications. Journal of Physics: Conference Series. 2010, 207, 012010-. DOI: 10.1088/1742-6596/207/1/012010. ISSN 1742-6596. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/1742-6596/207/i=1/a=012010?key=crossref.d5e6bb4b54c9299be5809a8ee185f2fc

[12] JIANG, B., J. ZHENG, S. QIU, M. WU, Q. ZHANG, Z. YAN and Q. XUE. 2014. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*. **236**, 348-368.

[13] ROND, C, J M DESSE, N FAGNON, X AUBERT, M ER, A VEGA and X DUTEN. 2018. Time-resolved diagnostics of a pin-to-pin pulsed discharge in water: pre-breakdown and breakdown analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **51**(33). Available at: http://stacks.iop.org/0022-3727/51/i=33/a=335201?key=crossref.9efda0f10bfb8b78148d7c0dc11d9511

[14] PARVULESCU, V., M. MAGUREANU and P. LUKES. 2012. *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* [online]. Weinheim, Germany: Markono Print Media Pte Ltd, Singapore.

[15] BANSODE, A. S., S. E. MORE, E. A. SIDDIQUI, S. SATPUTE, A. AHMAD, S. V. BHORASKAR and V. L. MATHE. 2017. Effective degradation of organic water pollutants by atmospheric non-thermal plasma torch and analysis of degradation process. *Chemosphere* [online]. **167**, 396-405. Available at: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516312905

[16] BABU, D. S., V. SRIVASTAVA, P.V. NIDHEESH and KUMAR. 2019. *Science of The Total Environment* [online]. **696**. Available at: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719339312

[17] BENEŠ, J. 2008. Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Pitná voda*. Č. Budějovice: W&ET Team, p. 135-140.

[18] WARDENIER, N., Z. LIU, A. NIKIFOROV, S. W.H. VAN HULLE and Ch. LEYS. 2019. Micropollutant elimination by O3, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. *Chemosphere* [online]. **234**, 715-724. Available at: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519312627

[19] RAO, Y., X. CAO, Ch. LI a L. XIAO. Bifunctional copper cathode induced oxidation of glycerol with liquid plasma discharge. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, **220**, 328-333 [cit. 2020-02-06]. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.043. ISSN 13835866. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586619302540

[20] YAN, J., Ch. DU, X. LI, X. SUN, M. NI, K. CEN and B. CHERON. 2005. Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas–liquid gliding arc discharge. *Plasma Sources Science and Technology*. **14**(4), 637-644.

[21] XIN, Y., B. SUN, X. ZHU, Z. YAN, X. ZHAO a X. SUN. Carbon nanoparticles production by pulsed discharge in liquid alcohols. *Vacuum* [online]. 2018, **151**, 90-95 [cit. 2020-01-10]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.02.006. ISSN 0042207X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X17319309

[22] XIN, Y., B. SUN, X. ZHU, Z. YAN, X. ZHAO, X. SUN a T. OHSHIMA. Characteristics and pathways of hydrogen produced by pulsed discharge in ethanol-water mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2020, **45**(3), 1588-1596 [cit. 2020-02-20]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.101. ISSN 03603199. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919343198

[23] XIN, Y., B. SUN, X. ZHU, Z. YAN, Y. LIU a H. LIU. Characteristics of hydrogen produced by pulsed discharge in ethanol solution. *Applied Energy* [online]. 2016, **168**, 122-129 [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.092. ISSN 03062619. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261916300794

[24] XIN, Y., B, SUN, X. ZHU, Z. YAN, H. LIU a Y. LIU. Effects of plate electrode materials on hydrogen production by pulsed discharge in ethanol solution. *Applied Energy* [online]. 2016, **181**, 75-82 [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.08.047. ISSN 03062619. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261916311345

[25] HEBNER, G. A., P. A. MILLER and J. R. WOODWORTH. 2000. Overview of Plasma Diagnostic Techniques. In: *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 145-204.

[26] THIRY, D., S. KONSTANTINIDIS, J. CORNIL and R. SNYDERS. 2016. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. *Thin Solid Films* [online]. **606**, 19-44. Available at: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609016001577

[27] MARTIŠOVITŠ, V. 2006. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK.

[28] KŘÍŽENECKÁ, S. and V. SYNEK. 2014. *Základy analytické chemie* [online]. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí.

[29] GOUJON, M., T. BELMONTE and G. HENRION. 2004. OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O2 gas mixtures for SiOx deposition assisted by RF plasma. *Surface and Coatings Technology* [online]. **188-189**, 756-761. Available at: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204005183

[30] ELLIS, D. I. and R. GOODACRE. 2006. Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy. *The Analyst* [online]. **131**(8). Available at: http://xlink.rsc.org/?DOI=b602376m

[31] HOFFMANN, E. de a V. STROOBANT. *Mass spectrometry: principles and applications*. 3rd. Hoboken: J. Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-03310-4.

[32] FRIEDERICKÝ, B. a K LEMR. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus*. 2012, **20**(3), 152-157. ISSN 1210-7921.

[33] KUBÍNEK, R. 2012. *Elektřina a magnetismus: studijní modul*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci.

[34] NIST WebBook Chemie. 2018. *National Institute of Standards and Technology* [online]. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Available at: https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/

[35] BARKER, J. 1998. *Mass spectrometry*. 2nd ed. Chichester: Wiley. Analytical chemistry by open learning.

SEZNAM ZKRATEK

VA–charakteristika	voltampérová charakteristika
po exp.	po experimentu
PTR	proton transfer reaction (ionizace přenosem protonu)
TOF	time of flight (analyzátor doby letu)
MS spektrum	hmotnostní spektrum
OES	optická emisní spektroskopie
p.a.	pro analýzu
č.	čistý