



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## SPEKTROSKOPIE POVRCHOVÉHO VÝBOJE PŘI ROZKLADU VOC KATALYZOVANÉM $\text{TiO}_2$

SPECTROSCOPY OF VOC DEGRADATION BY SURFACE DISCHARGE CATALYZED BY  $\text{TiO}_2$

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

RADKA BALAŠTIKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2009



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0250/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Radka Balaščíková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)  
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**  
Konzultanti bakalářské práce:

### Název bakalářské práce:

Spektroskopie povrchového výboje při rozkladu VOC katalyzovaném TiO<sub>2</sub>

### Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s experimentálním zařízením pro generaci povrchového výboje
- rozbor VOC z hlediska struktury, vlastností a metod jejich degradace
- optická emisní spektroskopie povrchového výboje, stanovení parametrů generovaného plazmatu
- vliv katalyzátoru TiO<sub>2</sub> na parametry plazmatu během rozkladu VOC

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Radka Balaščíková  
Student(ka)

-----  
Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá studiem rozkladu těkavých organických látek v povrchovém výboji katalyzovaném  $\text{TiO}_2$ . Těkavé organické látky jsou nebezpečné jak pro lidský organismus tak i životní prostředí. Proto je nutné těkavé organické látky eliminovat a plazmové techniky jsou jedna z možností.

Experiment byl prováděn v plazmovém reaktoru na elektrodách pro povrchový výboj. Na jedné z elektrod byla nanášena jedna nebo dvě vrstvy katalyzátoru  $\text{TiO}_2$ . Jako nosný plyn byl použit dusík, který se před vstupem do reaktoru míchal se vzduchem. Záření emitované výbojem při rozkladu VOC bylo pomocí optického vlákna přenášeno do optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550.

Jako modelové látky byly použity toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Během experimentu byl sledován vliv výkonu na katalyzovaný, respektive nekatalyzovaný rozklad VOC výbojem. Pomocí optické emisní spektrometrie je možné stanovit některé důležité parametry výboje, např. rotační a vibrační teplota. Tyto hodnoty byly pro jednotlivá měření stanoveny rozsahu od 650 do 1050 K pro rotační teplotu a od 1600 do 1950 K pro vibrační teplotu. Průměrná chyba stanovení byla 100 K pro rotační teplotu a 120 K pro vibrační teplotu. Bylo zjištěno, že katalyzátor nemá na rotační a vibrační teplotu vliv. Naopak změna výkonu výboje výrazně ovlivňuje jak rotační, tak i vibrační teplotu. Při nižším výkonu byly spočteny výrazně odlišné hodnoty vibrační teploty u jednotlivých sloučenin, zatímco při vyšším výkonu byly tyto hodnoty podobné. Dále byly z emisních spekter identifikovány spektrální pásy dusíku, kyslíku a NO.

Zjištěné výsledky lze použít jako základ pro další, rozšířené studium rozkladu těkavých organických látek v povrchovém výboji.

**Klíčová slova:** povrchový výboj, optická emisní spektrometrie, těkavé organické látky

## ABSTRACT

Bachelor thesis is focused on the study of degradation of volatile organic compounds in surface discharge catalysed by  $\text{TiO}_2$ . Volatile organic compounds are dangerous both for human beings and the environment. Therefore it is necessary to eliminate volatile organic compounds. Plasma technology is one of the options how to reach their efficient removal.

The experiment was carried out in the plasma reactor with electrodes for surface discharge. One or two layers of  $\text{TiO}_2$  catalyst were deposited on one of the electrodes. Nitrogen was used as a carrier gas and it was mixed with air before entering the reactor. The radiation emitted by the discharge during the degradation of VOC was transmitted via optical fibre to the optical emission spectrometer Jobin Yvon TRIAX 550.

Toluene, hexane, cyklohexane and xylene were used as model VOCs. During the experiment the impact of input power on catalysed or non-catalysed degradation of VOC by the discharge has been monitored. Using optical emission spectrometry it is possible to determine some important parameters of surface discharge, such as rotation and vibration temperature. The values were determined for each measurement in the range from 650 to 1050 K for rotation temperature and from 1600 to 1950 K for vibration temperature. The average error of determination was 100 K for rotation temperature and 120 K for vibration temperature. It was found, that the catalyst is without effect on the rotation and vibration temperature. In contrast, change of discharge input power significantly influenced both rotation and vibration temperature. Significantly different values of rotation and vibration temperature were obtained in the presence of particular compound for lower input power, while these values were similar for higher input power. Further, the spectral bands of nitrogen, oxygen and NO were identified from emission spectra.

The obtained results may be used as a fundament for further study of volatile organic compounds decomposition in surface discharge.

**Keywords:** surface discharge, optical emission spektrometry, volatile organic compounds

BALAŠTÍKOVÁ, R. *Spektroskopie povrchového výboje při rozkladu VOC katalyzovaném TiO<sub>2</sub>*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

podpis studenta

### Poděkování:

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucí bakalářské práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D., za vedení a cenné rady při vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za trpělivost a poskytnutí pomoci při řešení dílčích úkolů. Nakonec bych chtěla poděkovat Ing. Janě Vyhnalíkové za pomoc a spolupráci při vlastním měření.

## OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Plazma.....	9
2.1.1	Výskyt plazmatu.....	10
2.1.2	Generace plazmatu.....	11
2.1.3	Výboje v plynech.....	11
2.1.3.1	Povrchový výboj.....	11
2.2	Těkavé organické látky (VOC).....	12
2.2.1	Reakce organických látek v atmosféře.....	13
2.2.2	Působení VOC na živé organismy.....	13
2.2.3	Organické látky ve vnitřním prostředí.....	14
2.2.3.1	Zdroje VOC nacházející se ve vnitřním prostředí.....	14
2.2.4	Metody degradace VOC.....	15
2.2.4.1	Klasické techniky rozkladu VOC.....	15
2.2.4.2	Plazmové techniky rozkladu VOC.....	15
2.2.5	Interakce VOC s plazmatem.....	15
2.2.6	Vlastnosti použitých látek (toluen, hexan, cyklohexan, xylen).....	15
2.3	Fotoakatalýza.....	16
2.3.1	Fotokatalyzátor TiO <sub>2</sub> .....	16
2.4	Optická emisní spektroskopie plazmatu.....	17
2.4.1	Stanovení rotační teploty.....	17
2.4.2	Stanovení vibračního rozdělení a vibrační teploty.....	18
3	Experimentální část.....	20
3.1	Uspořádání aparatury.....	20
3.2	Reaktor pro povrchový výboj.....	20
3.2.1	Příprava elektrody pro povrchový výboj s vrstvou oxidu titaničitýho.....	21
3.3	Přístroje pro diagnostiku plazmatu.....	21
3.3.1	Optický emisní spektrometr.....	22
3.4	Experimentální podmínky.....	22
3.5	Použité chemikálie a pomůcky.....	22
4	Výsledky a diskuze.....	24
4.1	Identifikace optického emisního spektra.....	24
4.2	Stanovení rotační teploty.....	26
4.3	Stanovení vibrační teploty.....	28
4.4	Podmínky povrchového výboje během rozkladu VOC.....	30
4.4.1	Výkon výboje 117 W.....	31
4.4.1.1	Rotační teplota.....	31
4.4.1.2	Vibrační teplota.....	31
4.4.1.3	Intenzita N <sub>2</sub> 0-0.....	32
4.4.1.4	Intenzita N <sub>2</sub> 2-0.....	32
4.4.1.5	Intenzita N <sub>2</sub> 0-2.....	33
4.4.1.6	Intenzita O <sub>2</sub> .....	33
4.4.1.7	Intenzita NO.....	34
4.4.2	Výkon výboje 48 W.....	34

4.4.2.1	Rotační teplota.....	35
4.4.2.2	Vibrační teplota.....	35
4.4.2.3	Intenzita N <sub>2</sub> 0-0.....	36
4.4.2.4	Intenzita N <sub>2</sub> 2-0.....	36
4.4.2.5	Intenzita N <sub>2</sub> 0-2.....	37
4.4.2.6	Intenzita O <sub>2</sub> .....	37
4.4.2.7	Intenzita NO.....	38
4.4.3	Vybrané závislosti na výkonu.....	38
5	ZÁVĚR.....	41
6	LITERATURA.....	42
7	POUŽITÉ SYMBOLY.....	43

# 1 ÚVOD

Těkavé organické látky (zkráceně VOC) jsou velmi nebezpečné jak pro lidský organismus, tak pro životní prostředí. Některé jsou karcinogenní, u jiných se negativní účinky projeví až po dlouhodobém působení. Těkavým organickým látkám je také připisována účast na zhoršujícím se klimatu nebo globálním oteplováním. Zdroje těkavých organických látek se nacházejí v přírodě, tzv. biogenní zdroje, ale vytváří je i člověk sám průmyslovou činností, tzv. antropogenní činnost. Jelikož tyto zdroje omezíme jen velmi těžko, hledáme v současné době spíše metody jak těkavé organické látky eliminovat. V posledních letech se dostávají do popředí vedle klasických technik (oxidace, kondenzace, adsorpce, biologická filtrace...) techniky plazmové nebo jejich kombinace.

Při použití plazmových technik pro eliminaci těkavých organických látek se spotřebovává méně energie, přičemž účinnost rozkladu je vyšší než u klasických technik. Naproti tomu při rozkladu vznikají nežádoucí produkty, např. ozon.

Předmětem této bakalářské práce je studium vlivu fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  na rozklad těkavých organických látek v povrchovém výboji. Povrchový výboj je poměrně mladou, ale rychle se rozvíjející metodou generace plazmatu. Jeho velkou výhodou je, že probíhá při atmosférickém tlaku a řadíme ho mezi tzv. studené plazma. Proto je jeho laboratorní i průmyslové využití poměrně nenáročné.

Jako modelové látky byly použity toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Toluen a xylen řadíme mezi aromatické uhlovodíky, hexan je alifatický a cyklohexan je cyklický alifatický uhlovodík.

Práce se zaměřuje na spektroskopii povrchového výboje. Pomocí optické emisní spektrometrie totiž můžeme stanovit některé důležité vlastnosti plazmatu, jako je rotační a vibrační teplota. Získané výsledky by měly v budoucnu sloužit k rozšířenému studiu katalyzovaného rozkladu těkavých organických látek povrchovým výbojem.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma

Plazma je ionizovaný, makroskopicky neutrální stav, v němž volné elektrony a ionty vykazují kolektivní chování. Za kolektivní chování se přitom považují ty pohyby částic, které závisí nejen na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech. [1] **Slabě ionizované plazma** je plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic je zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabitě částice se teda převážně srážejí s molekulami plynu. Jako **silně ionizované plazma** označujeme plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic převládá (neutrální molekuly plynu mají zanedbatelnou koncentraci). Tady tedy dominují vzájemné srážky nabitých částic. Tato klasifikace plazmatu není jenom formální, ale charakterizuje i fyzikální vlastnosti plazmatu. Při srážkách nabitých částic s molekulami plynu, je totiž energie vzájemného působení daná polarizačními silami, kterých potenciální energie se zeslabuje se vzdáleností  $r$  jako  $r^{-4}$  (polarizační síly souvisí s polarizací molekul v elektrickém poli nabitě částice, kdy indukovaný elektrický dipól přitahuje nabitou částici). V silně ionizovaném plazmatu je charakter silového působení mezi částicemi daný Coulombovými silami, které mají daleký dosah, protože potenciální energie klesá jako  $r^{-1}$ . Právě odlišný charakter sil mezi částicemi plazmatu má vážné důsledky, vlastnosti i teorie slabě ionizovaného plazmatu a silně ionizovaného plazmatu se výrazně liší.

Pokud přihlídneme na střední energii částic v plazmatu, rozlišujeme **vysokoteplotní plazma** a **nízkoteplotní plazma**. Toto rozdělení má charakter konvence, protože neexistují fyzikální důvody, které by stanovili objektivní hranici. Z praktického hlediska považujeme plazma za vysokoteplotní, pokud střední energie nabitých částic je větší než 100 eV, čemu přísluší teplota větší než 1 MK. Na základě tohoto kritéria považujeme plazma v experimentech s řízenou termonukleární syntézou za vysokoteplotní; naproti tomu plazma ve výbojích a plazma používané v plazmových technologiích se považuje za nízkoteplotní (i přesto, že teplota elektronů často dosahuje hodnoty až  $10^5$  K).

Na ilustraci lze uvést několik příkladů. S vysokoteplotním plazmatem se setkáváme při experimentech s řízenou termonukleární syntézou (teploty řádově 100 MK) a v astrofyzice (jádro Slunce a hvězd). Typickými zařízeními s nízkoteplotním plazmatem jsou osvětlovací zářivky a výbojky používané na reklamní účely, u kterých teplota elektronů je v rozsahu  $10^4 - 5 \cdot 10^4$  K, přičemž teplota molekul neutrálního plynu a kladných iontů je na úrovni pokojové teploty. V elektrickém oblouku, který se používá na sváření kovových materiálů, jsou teploty elektronů, iontů a molekul plynu přibližně stejné:  $5 \cdot 10^3 - 10^4$  K.

Vysokoteplotní plazma je i silně ionizované. V případě nízkoteplotního plazmatu je situace složitější. Rozhodujícím faktorem je teplota a ionizační energie molekul plynu. Při teplotách převyšujících  $10^5$  K je plazma obvykle silně ionizované. U plynů s malou ionizační energií může být plazma silně ionizované i při nižších teplotách, tak např. plazma vznikající v parách alkalických kovů může být silně ionizovaná už při teplotách několik tisíc K.

Speciálním, ale velmi významným případem je **plazma v úplné termodynamické rovnováze**, když se dá její stav charakterizovat jediným parametrem – teplotou. Například rozdělení rychlostí všech částic v plazmatu popisuje Maxwellova rozdělovací funkce. Pomocí Sahovy rovnice umíme určit koncentraci nabitých částic v plazmatu. V úplné termodynamické rovnováze je plazma opticky silné, díky čemuž je i záření v rovnováze s plazmatem. Potom záření plazmatu je spojité a jeho spektrální hustota se řídí Planckovým

zákonem. Dosáhnutí úplné termodynamické rovnováhy vyžaduje důsledné splnění rovnováhy mezi přímými a zpětnými elementární procesy, což v reálných podmínkách nebývá jednoduché. Takové plazma se nachází např. na Slunci nebo v obloukovém výboji při vysokých tlacích. Zmenšováním koncentrace částic v plazmatu (např. při nižším tlaku), klesá i absorpce záření v plazmatu a její optická tloušťka se zmenšuje. Následně spektrální hustota záření už nespĺňuje Planckův zákon a postupně začne nabývat čárový charakter. Ostatní vlastnosti plazmatu v úplné termodynamické rovnováze však zůstanou zachované. Takový stav plazmatu označujeme jako **lokální termodynamická rovnováha**.

Pokud koncentrace částic ještě více poklesnou (koncentrace elektronů je menší jak  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), tak frekvence srážek mezi elektrony a těžkými částicemi se sníží do takové míry, že výměna energie se významně zeslabí. Proto střední kinetická energie elektronů naroste o jeden až dva řády oproti střední kinetické energii těžkých částic. Na popis takového plazmatu se už termodynamika vůbec nedá použít. Elektrony už nemají rozdělení rychlosti podle Maxwellovy rozdělovací funkce. Proto i teplota ztrácí svůj původní význam a reprezentuje jenom vyjádření střední energie částic v jiných jednotkách. V takovém případě je třeba počítat všechny vlastnosti plazmatu pomocí kinetické rovnice pro elektrony, se znalostí příslušných průřezů pro pružné i nepružné srážky elektronů s molekulami a atomy. [2]

### 2.1.1 Výskyt plazmatu

V pozemských podmínkách je přirozený výskyt plazmatu poměrně zřídka, např. na krátkou dobu se plazma nachází v blescích při bouřkách. Ve vesmíru je však situace úplně jiná: 99 % známé vesmírné hmoty je plazma. Jmenovitě hvězdy, včetně Slunce, meziplanetární a mezihvězdný prostor jsou tvořeny plazmatem. V blízkosti Země se plazma nachází v ionosféře, magnetosféře a ve Van Allenových radiačních pásech. Plazma ve vesmíru je v převažující míře silně ionizované.

V našem běžném životě se nejčastěji setkáváme se slabě ionizovaným plazmatem, např. ve výbojkách (zdroje světla jako jsou zářivky, kompaktní zářivky, vysokotlaké výbojky s velkým světelným výbojem a výbojky na reklamní účely). Ve spotřební elektronice se začínají používat čím dál častěji i plazmové displeje a plazmové obrazovky. Už asi půl století se plazma obloukového výboje používá na sváření kovových materiálů. V posledních dvou desetiletích nabývají význam plazmové technologie, ve kterých se plazma ve výbojích používá na technologické operace v mikroelektronickém, textilním i papírenském průmyslu, při odlučování průmyslového prachu, při aplikacích na likvidaci různých škodlivin apod.

Silně ionizované a vysokoteplotní plazma se v pozemských podmínkách nevyskytuje, s výjimkou laboratorních zařízení na ohřev vodíkového plazmatu do teplot 100 MK. Cílem těchto experimentů je uskutečnit v pozemských podmínkách řízenou termonukleární syntézu lehkých jader. Takto by lidstvo napodobilo jaderné reakce probíhající uvnitř Slunce, čímž by získalo prakticky neomezený zdroj ekologicky čisté energie. Ústředním fyzikálním problémem při tomto výzkumu je lokalizace plazmatu v prostoru pomocí silných magnetických polí, čímž se má nahradit účinek silného gravitačního pole na Slunci. [2]

## 2.1.2 Generace plazmatu

Problém generace plazmatu je důležitý i z důvodu, že v pozemských podmínkách se plazma v přírodě samostatně nevyskytuje. Na laboratorní výzkum si proto musíme být schopni plazma vytvořit na požadovaný čas experimentu. Podobně je tomu i při technickému využívání plazmatu. V zásadě rozlišujeme dva způsoby generace plazmatu. Jeden z nich spočívá v ohřátí plynu na vysoké teploty (několik tisíc K), kdy nastává termická ionizace. Takto vytvořené plazma se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy a jeho vlastnosti je možno popsat metodami statistické fyziky. S druhým způsobem se setkáváme v praxi častěji a je založený na využití elektrických výbojů. Plazma, které takto vzniká, není v rovnovážném stavu a jeho vlastnosti se nedají popsat pomocí termodynamiky. Proto hovoříme, že výbojové plazma je nerovnovážné. Nerovnovážné plazma je možno exaktně popsat pouze metodami fyzikální kinetiky tj. pomocí rozdělovací funkce pro rychlost nabitých částic v elektrickém poli. Tvar rozdělovací funkce je třeba získat řešením kinetické rovnice. [2]

## 2.1.3 Výboje v plynech

Po dosažení průrazu se mezi elektrony rozvine výboj, jehož charakter závisí nejen na tlaku plynu a složení, ale ve velmi větší míře na tvaru elektrod a vlastností zdroje napětí. Výboj v ustáleném stavu může existovat jen díky toku elektrického proudu přes prostředí výboje. Elektrickým proudem se do výboje neustále doplňuje energie, která se z něho odvádí do okolí ve formě tepla a světla. Po přerušení proudu výboj rychle zaniká, přičemž nabitě částice při vzájemných srážkách rekombinují. V zásadě rozeznáváme tři druhy výboje

- korónový výboj
- doutnavý výboj
- obloukový výboj

U těchto výbojů předpokládáme, že jsou napájeny jednosměrným proudem. Na napájení výboje je však možno používat i střídavé proudy. Při nízkých frekvencích (např. frekvence sítě) se charakter výboje zachovává; periodicky se mění jen polarita elektrod a následovně poloha jednotlivých částí výboje. Zvyšováním frekvence se postupně mění vlastnosti buzených výbojů, což se potom objeví i v jejich názvu: vysokofrekvenční, mikrovlnné a optické výboje. Příslušné frekvence leží v pásmech jednotky až stovky MHz, 1 – 100 GHz a v pásmu viditelného světla na frekvencích výkonných laserů. [2]

### 2.1.3.1 Povrchový výboj

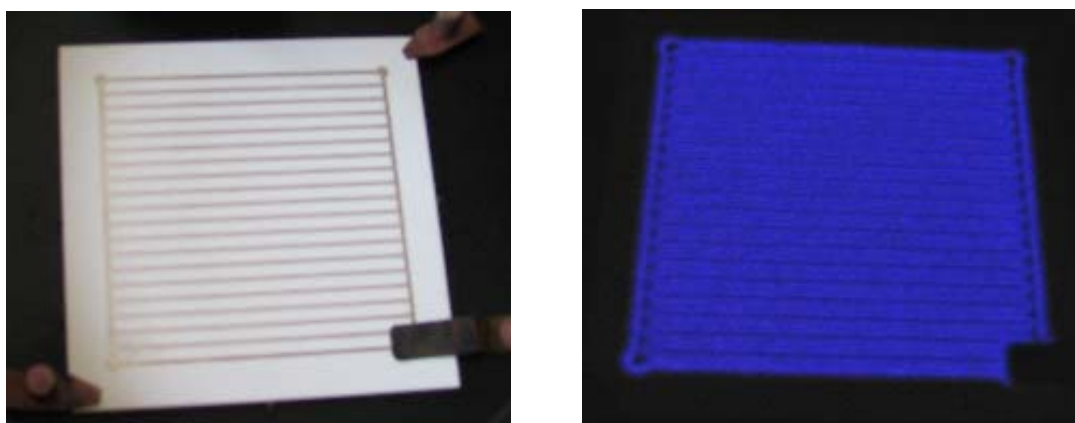
V dnešní době je problematika povrchového výboje hodně aktuální. První zmínky o tomto typu výboje se objevily jen před pár lety. Z tohoto důvodu ještě není známo mnoho důležitých faktů o tomto výboji.

Již v počátcích rozvoje elektřiny bylo zjištěno, že plyny jsou za určitých podmínek schopné vést elektrický proud. K tomu je ale nutné, aby plyn byl ionizován. Za vysokého tlaku je ionizace velmi obtížná. Vyžaduje značnou intenzitu elektrického pole. Proto se velmi často používá nízkého tlaku. Elektrony pak mají mnohem větší střední volnou dráhu a můžou získat více kinetické energie mezi jednotlivými srážkami. Díky tomu se ionizuje plyn prakticky v celém objemu. Nevýhodou nízkotlakých výbojů je vakuová aparatura. Byly proto hledány alternativní výboje, probíhající za atmosférického tlaku. Jedním z typů výboje za atmosférického tlaku je právě povrchový výboj.

Povrchový výboj je distribuován a regulován na povrchu elektrody (Obr. 1), která je tvořena řadou kovových pásků vzájemně oddělených dielektrickou vrstvou. Protože dielektrická bariera znemožňuje tečení stejnosměrného proudu, je nutné výboj budít střídavým napětím na elektrodách.

Vlastní výboj obsahuje velké množství nezávislých mikrovýbojů. Mikrovýboje mají průměr kolem 0,1 mm. Na povrchu dielektrika se ale podstatně rozšiřují a pokrývají oblast podstatně větší než vlastní mikrovýboj. Vlastní mikrovýboj lze charakterizovat jako slabý ionizovaný plazmový kanál. Vzniká v okamžiku, kdy intenzita elektrického pole dosáhne průrazné hodnoty plynu. Probíhajícím mikrovýbojem dojde k nabití dielektrika v oblasti mikrovýboje. Tím dojde k lokálnímu poklesu intenzity elektrického pole a zhasnutí mikrovýboje. Dokud stoupá intenzita elektrického pole, objevují se další a další mikrovýboje. Vždy se ale objeví na nových pozicích, protože v místech proběhách mikrovýbojů je intenzita elektrického pole redukována. Po obrácení intenzity se ale mikrovýboje objevují především v původních místech. To je způsobeno ponejvíce posílením intenzity nabitím dielektrika z předchozího mikrovýboje.

Celý výboj lze považovat za nízkoteplotní plazma, kde se teplota těžkých částic pohybuje řádově do 500 K. Nazývá se také studené plazma. [3]



Obr. 1 Schéma použité elektrody (vlevo bez výboje, vpravo při výboji [3])

## 2.2 Těkavé organické látky (VOC)

VOC zahrnují velkou a různorodou skupinu uhlíkatých látek s nízkou molekulovou hmotností a vysokou těkavostí. Většinou jsou plynné při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. VOC mají různou, ale vesměs nízkou akutní toxicitu. Díky jejich vysoké těkavosti nejsou organismy zpravidla exponovány vysokými koncentracemi a jejich vliv na ekosystémy při jednorázové expozici je krátkodobý. K toxickému poškození může dojít pouze, pokud jsou organismy exponovány kontinuálně po dlouhou dobu, anebo při vysokých koncentracích v uzavřeném prostoru. VOC mohou působit letálními a subletálními účinky v závislosti na koncentraci, době expozice a věku exponovaného organismu. Řada VOC je při chronické expozici mírně karcinogenní a některé mohou způsobovat nevratnou neurotoxicitu. [4]

VOC jsou definovány několika různými způsoby:

- ASTM metoda D3960-90 definuje VOC jako organické látky s tlakem nasycených par větším než 13,3 Pa při 25 °C.
- Dle legislativy EU jsou VOC organické látky s tlakem par větším než 10 Pa při 20 °C (European VOC Solvents Directive 1999/13/EC).
- The Australian National Pollutant Inventory definuje VOC jako chemické sloučeniny na bázi uhlovodíkových řetězců s tlakem par při 25 °C vyšším než 2 mm Hg (0,27 kPa). Speciálně vyřazené látky z tohoto seznamu jsou: oxid uhelnatý a uhlíčitý, kyselina uhlíčitá, uhličitany, kovové karbidy a methan. [5]

### 2.2.1 Reakce organických látek v atmosféře

Organické látky dostávající se do atmosféry dělíme na 2 důležité skupiny:

- ❖ Těkavé organické látky (VOC)
- ❖ Persistentní organické polutanty (POP)

VOC se dostávají do volné atmosféry jak přírodními pochody, tak z antropogenní činnosti. Z přírodních pochodů lze jmenovat zejména anaerobní rozklad organické biomasy, v době vegetace rovněž různé projevy biologické aktivity, např. emise terpenů z jehličnatých lesů v letním období aj. Antropogenní činnost zahrnuje jak nedokonalé spalování fosilních paliv a přímé emise z (petro)chemických technologických zařízení, úniky těkavých organických rozpouštědel, emise pohonných hmot, tak rovněž např. úniky z litosféry, která byla narušena (zejména důlní) činností člověka.

Přírodní zdroje organických látek v ovzduší přispívají mnohem větší měrou než zdroje antropogenní, poměr je cca 7 : 1, a to zejména díky obrovským množstvím *metanu* unikajícímu z přírody do ovzduší. Metan v troposféře dále přispívá k fotochemické tvorbě oxidu uhelnatého. Ve stratosféře je pak fotochemická oxidace metanu hlavním zdrojem vodní páry.

Uhlovodíky dostávající se do ovzduší z přírodních zdrojů se nazývají *biogenní uhlovodíky*. Ty pocházejí zejména z vegetace; kompilací organických látek v atmosféře bylo nalezeno 367 různých sloučenin pocházejících z vegetace; dalšími přírodními zdroji jsou mikroorganismy, lesní požáry, vulkanická činnost či zvířecí výkaly. [5]

V chemismu atmosféry mají VOC důležitou roli díky své vysoké reaktivitě. Ta se uplatňuje především při procesech vedoucích k tvorbě tzv. sekundárních polutantů, z nichž největší význam z hlediska ekosystémových a environmentálních rizik má troposférický ozón, resp. prekurzory tvorby ozónu. Na vzniku fotochemického smogu v nižších vrstvách atmosféry se mohou podílet VOC s žádným nebo jedním atomem chloru. VOC mohou být široce rozptýleny, rozpuštěny ve vzdušné vlhkosti a později být deponovány ve srážkách. Přítomnost a množství imisí VOC v ovzduší ovlivňují meteorologické parametry jako teplota a intenzita slunečního záření.

Kvůli snižování obsahu stratosférického ozónu jsou VOC považovány za jednu z příčin zhoršování kvality atmosféry a globálního oteplování. [4]

### 2.2.2 Působení VOC na živé organismy

Přírodní ekosystémy mohou být exponovány VOC nejčastěji ze vzduchu. VOC jsou však snadno transportovány přes všechny složky prostředí - půdu, vzduch, povrchové i podzemní

vody. Většina VOC je relativně rozpustná ve vodě a některé z nich zůstávají ve vodě po dlouhou dobu. Při úniku do vodního prostředí je možná kontaminace vodních rostlin a živočichů i těch, kteří pijí kontaminovanou vodu. VOC z vody postupně vytékávají, takže pokud není zdroj kontinuální, koncentrace ve vodě se rychle sníží. Další možností expozice je únik nebo vylití materiálů obsahujících VOC do půdy.

Troposférický ozón, vznikající reakcí oxidů dusíku s VOC a sluneční zářením má významné účinky na respirační (dýchací) systém rostlin i živočichů včetně člověka, podílí se na vzniku astmatu, plicních a jiných respiračních onemocnění. V rostlinách, kde je respirace svázána s fotosyntézou, dochází k redukci fotosyntetické aktivity u stromů a dalších plodin a redukci růstu stromů.

Nejpravděpodobnější expoziční cestou VOC u živočichů je respirace přímo z atmosféry. Organismy jako žížaly, čolci a žáby mohou absorbovat VOC přímo přes kůži. Pouze relativně vysoké orální dávky VOC působí toxicky. Akumulace při chronické expozici není příliš pravděpodobná, neboť VOC jsou snadno vydechovány. VOC jsou lipofilní, mohou se rozpouštět v tukách.[4]

### **2.2.3 Organické látky ve vnitřním prostředí**

Vedle problematiky vnějšího znečištěného prostředí se v současnosti věnuje čím dál větší pozornost i vnitřnímu znečištění prostředí. Jedním z důvodů této aktivity je i fakt, že vnější i vnitřní prostředí spolu úzce souvisí. A tak problematika kvality vnitřního prostředí obytných, administrativních či účelových budov a její vliv na zdraví člověka se od konce 70-tých let dostává do čím dál větší pozornosti.

#### **2.2.3.1 Zdroje VOC nacházející se ve vnitřním prostředí**

Zdroje, produkující nežádoucí látky ve vnitřním prostředí, můžeme podle jednoho způsobu rozdělit v závislosti na jejich velikosti a emitovaného množství do třech základních skupin:

- a) Malé vnitřní zdroje emitující množství VOC za krátkou dobu (kuřáci, pracující kopírky, pračky, myčky nádobí).
- b) Středně velké vnitřní zdroje, především plošné zdroje emitující různé množství VOC delší dobu (čerstvě vymalované stěny, právě vyčištěný nábytek nebo koberec).
- c) Vnitřní zdroje emitující VOC v malých množstvích dlouhodobě (stavebně konstrukční materiál, organické laky, klihy, lepidla, leštidla, mořidla, barvy a čisticí prostředky) použité během výroby a na ochranu technického a interiérového zařízení místnosti.

Podle jiného rozdělení se vychází z předpokladu existence chemických reakcí, které pravděpodobně, tak jako ve vnějším prostředí, probíhají i v ovzduší vnitřního klimatu. Produkty těchto reakcí jsou další, ještě reaktivnější, korozivnější a dráždivější a toxičtější sekundární VOC, které negativně ovlivňují lidi (zdravotní rizika) i zařízení v místnosti. Sekundární VOC mohou být tvořené dvěma způsoby:

- a) Mikroorganismy, které jsou přítomny v nekomfortním klimatu jako primární nečistoty.
- b) Chemickými reakcemi probíhajícími ve vnitřním prostředí. [6]

## 2.2.4 Metody degradace VOC

Protože těkavé organické látky působí škodlivě na lidský organismus i celý ekosystém, je třeba je vhodnými metodami eliminovat. Tyto metody lze technicky rozdělit do dvou skupin: klasické a plazmové.

### 2.2.4.1 *Klasické techniky rozkladu VOC*

Mezi klasické techniky můžeme zařadit:

- Termální oxidace (je to oxidace spalitelných plynů a jiných organických látek, obsažených v toku odpadních plynů).
- Katalytická oxidace (katalytické oxidátory pracují podobně jako termální oxidátory, pouze s tím rozdílem, že plyn po průchodu plamenem prochází ložem katalyzátoru).
- Membránová separace (využívá selektivní propustnost organických par při průchodu membránou).
- Kondenzace (technika, která odstraňuje výpary rozpouštědel z toku odpadních plynů tak, že je ochladí pod teplotu jejich rosného bodu).
- Adsorpce (heterogenní reakce, při které se molekuly plynu zachycují na povrchu pevné látky (absorbentu)).
- Mokrý prání (je to přenos hmoty mezi rozpustným plynem a rozpouštědlem (často vodou) při jejich vzájemném kontaktu).
- Biologická filtrace (je to moderní ekologická metoda, která využívá schopnosti některých mikroorganismů rozkládat organické látky). [7]

### 2.2.4.2 *Plazmové techniky rozkladu VOC*

V posledních letech se k rozkladu VOC stále více využívá plazmových nebo kombinace plazmových a klasických technik. Při použití plazmových technik se spotřebovává méně energie, přičemž účinnost rozkladu je vyšší než u klasických technik.

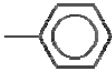


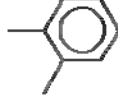
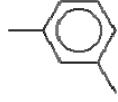
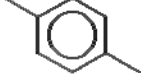
## 2.2.5 Interakce VOC s plazmatem

Při zavádění VOC do plazmatu dochází k jejich rozkladu a interakci s částicemi plazmatu. Procesy rozkladu VOC probíhající v plazmatu nejsou dostatečně známy a dají se jen odhadnout. Hlavními procesy destrukce VOC v plazmatu jsou disociace molekul nárazem elektronu nebo radikálu. Disociované meziprodukty pak dále reagují s volnými radikály kyslíku, dusíku a vodíku vznikajícími z nosného plynu. Konečnými produkty reakce (při optimálních podmínkách) jsou pak oxid uhličitý, oxidy dusíku a voda. Většinou pak vznikají i nežádoucí produkty jako oxid uhelnatý, ozón, uhlovodíky a jejich deriváty (podle typu rozkládané látky). [3]

## 2.2.6 Vlastnosti použitých látek (toluen, hexan, cyklohexan, xylen)

Jako modelové látky byly použity toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Toluén a xylen řadíme mezi aromatické uhlovodíky, hexan je alifatický a cyklohexan cyklický alifatický uhlovodík. Jejich vlastnosti jsou shrnuty v tabulce (Tab 1). Použitý xylen byla směs jeho izomerů, a proto byly také uvedeny do tabulky.

Tab.1 Vlastnosti použitých látek [8, 9]

	Toluen	Hexan	Cyklohexan	o-Xylen	m-Xylen	p-Xylen
Molekulový vzorec	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Strukturní vzorec						
CAS číslo	108-88-3	110-54-3	110-82-7	95-47-6	108-38-3	106-42-3
Molární hmotnost	92,139	86,175	84,159	106,165	106,165	106,165
Teplota tání (°C)	-94,95	-95,35	6,59	-25,20	-47,80	13,25
Teplota varu (°C)	110,63	68,73	80,73	144,50	139,12	138,37
Hustota (g·cm <sup>-3</sup> )	0,8668	0,6606	0,7739	0,8802	0,8596	0,8566
Index lomu	1,4961	1,3727	1,4235	1,5055	1,4972	1,4958

## 2.3 Fotoakatalýza

Fotochemie je vědní disciplína, zabývající se ději, jež jsou důsledkem absorpce elektromagnetického záření. Rozdíl mezi chemickou a fotochemickou reakcí je ten, že fotochemické reakce se musí účastnit elektronový excitovaný stav. Fotochemické reakce mohou být iniciovány buď přímou absorpcí tohoto záření nebo nepřímou senzibilizací přítomných reaktantů. V obou případech při excitaci molekul dochází k přechodu elektronů z nejméně obsazené energetické hladiny na nejnižší neobsazenou energetickou hladinu molekulových orbitalů. Výsledné excitační stavy molekul pak mají lepší oxidační a redukční vlastnosti než molekuly v základním stavu.

Fotochemické reakce mohou být urychlovány použitím polovodičového materiálu, působícího jako fotokatalyzátor, na jehož povrchu probíhá fotochemická reakce. Fotokatalyzátor, který po reakci zůstává nezměněn, může reagovat se substrátem, excitovaným stavem nebo s primárním fotoproductem. To závisí na mechanismu fotoreakce. Fotokatalytické reakce mohou být tedy definovány jako chemické reakce za účasti světla a fotokatalyzátoru. [10]

### 2.3.1 Fotokatalyzátor TiO<sub>2</sub>

Fotokatalyzátory používané při fotochemických reakcích jsou materiály polovodičového typu. V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční a nejnižší prázdný pás je vodivostní. [10]

Oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>) je jedním z nejčastěji používaných polovodičů pro heterogenní katalýzu. Patří k materiálům používaným v běžném životě. Je to čtvrtý nejčastěji zastoupený kovový minerál v zemské kůře. Oxid titaničitý se může vyskytovat v několika modifikacích: rutilová, anatasová a brookitová. Anatasová forma vykazuje obvykle vyšší fotoaktivitu než

ostatní typy oxidu titaničitého a používá se v suspenzích nebo tenkých vrstvách a našla své uplatnění ve formě samočisticích a antibakteriálních ochranných vrstvách. [11]

## 2.4 Optická emisní spektroskopie plazmatu

Optická spektroskopie (jak absorpční, tak zejména emisní) je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu (jak nízkotlaké, tak i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma (to platí jen pro emisní spektroskopii, u absorpční spektroskopie jistý, byť celkem zanedbatelný vliv existuje). Spektroskopicky lze určit jednak částečně složení plazmatu, navíc lze získat i informace o jeho teplotě a rozdělení energií.

Problém molekulární spektroskopie se zpravidla omezuje jen na dvouatomové molekuly. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně obtížné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém oboru vlnových délek, překrývají se jak vzájemně, tak i s atomárními spektry, navíc běžně lze v tabulkách emisních spekter nalézt pouze spektra dvouatomových molekul. Proto pro studium složení plazmatu je nutné využívat i dalších analytických metod. Proto se molekulární spektroskopie dvouatomových molekul využívá v podstatě pouze k určení teploty a rozdělení energie v plazmatu. [12]

### 2.4.1 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělené stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (pohybuje se v řádu ps) rotační teplota často odpovídá teplotě neutrálního plynu. Toto tvrzení platí poměrně spolehlivě v případech, kdy je v plazmatu přítomny jen molekuly jednoho plynu (např. dusíku). Je-li ale v plazmatu přítomna směs různých molekul (např. plazma generované ve vzduchu obsahuje mimo jiné molekuly  $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ), pak se na základě srážkových procesů Boltzmannovské rozdělení narušuje a pro každou molekulu lze naměřit různé, velmi odlišné teploty. Je tedy vždy nutné uvádět, odkud byla rotační teplota počítána.

Z podrobného rozboru založeného na kvantové mechanice vyplývá, že ze změřených intenzit jednotlivých rotačních čar daného vibračního pásu můžeme sestavit závislost (tzv. *pyrometrická přímka*)  $\ln \frac{I(J)}{J+1}$  na  $J(J+1)$  pro R-větev spektra, respektive  $\ln \frac{I(J)}{J}$  na  $J(J+1)$  pro P-větev. V těchto vztazích  $I(J)$  označuje intenzity jednotlivých rotačních čar,  $J$  je rotační kvantové číslo v horním stavu přechodu. Směrnici této závislosti označme  $K$ . Pak

$$T_R = -\frac{hcB_v}{Kk}, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $B_v$  je rotační konstanta horního elektronového stavu. Tento postup je sice velmi zjednodušen, ale i přesto poskytuje ve většině případů poměrně dobré výsledky. Vzhledem k použitým zjednodušením je ale lépe se před počítáním seznámit podrobněji s použitým spektrálním systémem, abychom se vyhnuli zbytečným chybám plynoucím z použitého zjednodušení. [13]

## 2.4.2 Stanovení vibračního rozdělení a vibrační teploty

Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu charakterizovaného vibračním číslem  $v$  je podle Boltzmannovy statistiky úměrný výrazu  $e^{-\frac{E_v}{kT}}$ . Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu pak dostaneme podobně jako v případě rotačních stavů, když celkový počet molekul znásobíme faktorem Boltzmannova rozdělení a vydělíme jej stavovou sumou, tedy:

$$N_v = N \cdot \frac{e^{-\frac{E_v}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots} \quad (2)$$

Pro intenzitu jednoho vibračního pásu potom dostaneme

$$I_{v',v''} = \text{const.} \cdot v^4 A(v',v'') e^{-\frac{E'_v}{kT}} \quad (3)$$

Kde  $v'$  je vibrační kvantové číslo horního stavu,  $v''$  je vibrační kvantové číslo dolního stavu,  $A(v',v'')$  je pravděpodobnost přechodu (bývá uváděna pro jednotlivé přechody v tabulkách) a  $v$  je vlnčet pásu; zpravidla se užívá vlnčet hrany (hlavy) pásu.

Z výše uvedeného vztahu tedy podobně jako při stanovení rotační teploty plyne, že grafem závislosti  $\ln \frac{I_{v',v''}}{v^4 A(v',v'')}$  na  $E'_v$  by měla být přímka. Z její směrnice pak lze obdobně stanovit vibrační teplotu.

Při praktické aplikaci však celou teorii komplikuje fakt, že ve vztahu vystupuje intenzita vibračního pásu jako celek, tedy integrální intenzita přes všechny rotační čáry.

Ve většině případů lze intenzitu vibračního pásu reprezentovat maximální intenzitou v hlavě pásu (samozřejmě je-li hlava definována). Je třeba ovšem dát pozor, abychom k výpočtu použili pokud možno pásy jedné sekvence, protože disperze používaných přístrojů a rotační struktura pásů závisejí na vlnové délce, a proto při použití nevhodných pásů by již intenzita v hlavě pásu nebyla superpozicí stejného nebo alespoň podobného počtu rotačních čar. V případě pásů se složitější strukturou (více hlav) je třeba používat u všech pásů stejnou hlavu. Tu může být obtížné správně identifikovat v případech, kdy se pásy vzájemně překrývají.

Vibrační teplota v neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu. V případě neizotermického plazmatu je třeba provádět poměrně rozsáhlé a složité výpočty, aby bylo možné naměřené hodnoty vibrační teploty správně interpretovat.

Na hodnoty vibrační teploty mají rovněž vliv chemické reakce, které v plazmatu probíhají. Měříme-li například vibrační teplotu ze spektra molekuly, která v plazmatu teprve vzniká chemickou reakcí, je třeba přihlídnout i k aktivační energii příslušné reakce. Některé chemické reakce probíhající v plazmatu mají za následek pseudoboltzmannovské rozdělení vibračních i rotačních populací; tím samozřejmě narušují přesnost stanovení obou teplot.

Z výše uvedených problémů plyne, že zejména v případě neizotermického plazmatu je vhodnější se omezit pouze na stanovení relativních vibračních populací jednotlivých vibračních hladin, tedy vypočítat hodnoty

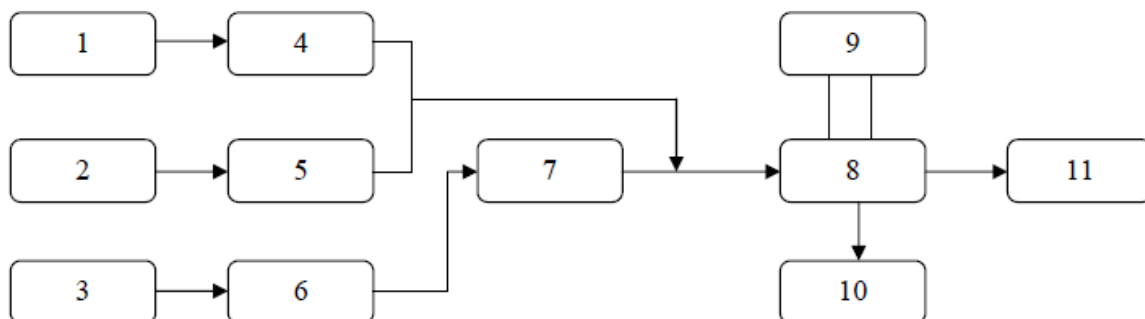
$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{v^4 A(v'v'')} . \quad (4)$$

Vyneseme-li pak tyto hodnoty v závislosti na vibračním kvantovém čísle  $v'$  horního stavu, můžeme posoudit, zda vibrační rozdělení je, či není Boltzmannovské. V případě, že uvedená závislost je zhruba lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, protože hodnota  $E_v$  je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla. V opačném případě rozdělení není boltzmannovské, a proto nemá reálný smysl vibrační teplotu počítat. [12]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Uspořádání aparatury

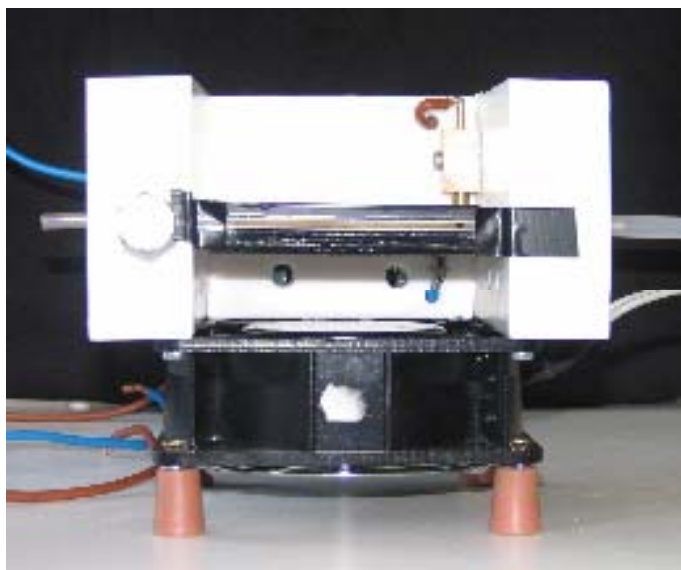
Výsledné uspořádání aparatury je znázorněno na obrázku (Obr. 2). Jednotlivé plyny jsou přiváděny přes rotametry, pomocí kterých můžeme regulovat jejich průtok. Část přiváděného průtoku dusíku prochází přímo přes láhev s těkavou organickou látkou a unáší tak páry této látky směrem k reaktoru. Připravený vzduch (směs dusíku a kyslíku v poměru 4:1) se přivádí až k výstupu z láhve s VOC a výsledný proud plynů s parami VOC vstupuje do reaktoru, kde následně dochází k rozkladné reakci pomocí povrchového výboje. Napětí potřebné k vzniku výboje je do reaktoru přiváděno pomocí univerzálního plazmového reaktoru o výkonu 100 W. Reaktor obsahuje též dva výstupy, jeden slouží k odběru vzorku a druhý je napojen pomocí hadice na odpad, kam jsou odváděny ostatní produkty. Všechny propojovací hadice jsou vyrobeny z polyetylenu. [3]



Obr. 2 Schéma uspořádání aparatury; 1, 2, 3 – tlakové láhve (1 – kyslík, 2, 3 – dusík), 4, 5, 6 – soustava rotametrů, 7 – nádoba na VOC, 8 – vlastní reaktor, 9 – zdroj napětí, 10 - odběr vzorku, 11 – odtah

#### 3.2 Reaktor pro povrchový výboj

Skutečná podoba plazmového reaktoru je obrázku (Obr. 3). Reaktor pracuje na principu dielektrického bariérového výboje. Elektroda s rozměry 10 x 10 cm je tvořena řadou kovových pásků vzájemně oddělených dielektrickou vrstvou. Na jejím povrchu je distribuován a regulován výboj. Proměnnými parametry reaktoru je výkon (napětí přiváděné na elektrody). Převážná většina zařízení je tvořena z teflonu. Reaktor se velmi rychle zahřívá, což znemožňuje jeho dlouhodobou práci. Čas výboje je limitován dobou 1 min. Chlazení výboje je pomocí větráku umístěného na spodní straně a proudu okolního vzduchu. [3]



Obr. 3 Přední pohled na reaktor pro povrchový výboj [3]

### 3.2.1 Příprava elektrody pro povrchový výboj s vrstvou oxidu titaničitého

Jako substrát pro ovrstvení titaničitým solem byla zvolena elektroda pro povrchový výboj o rozměrech (10×10×1 mm). Pro imobilizaci fotokatalyzátoru byla zvolena sol-gel metoda s titan tetraisopropoxidem (TTIP). Nejprve bylo smícháno 40 cm<sup>3</sup> absolutního ethanolu s 3,8 cm<sup>3</sup> acetylacetonu. Vzniklý roztok byl přikapáván k 10,3 cm<sup>3</sup> TTIP, a to za stálého míchání na magnetické míchačce. Poté bylo k výše připravenému roztoku přidáno 45 cm<sup>3</sup> absolutního ethanolu smíchaného s 0,69 cm<sup>3</sup> vody. Připravený sol byl uchovávan v uzavřené skleněné lahvi obalené alobalem při teplotě 5 °C v lednici.

Připravené soly byly následně použity k ovrstvení elektrody pro povrchový výboj metodou mikropiezo depozice. Při nanášení tenkých titaničitých vrstev technikou mikropiezo depozice byl připraveným solem naplněn jeden ze zásobníků tiskové hlavy tiskárny Epson R220. Substrát určený k ovrstvení byl uchycen do upraveného držáku na CD a ten byl umístěn do podavače CD tiskárny. Při vlastním tisku byl zvolen mód tiskárny *Rapid*, neboli rychlý tisk. K tisku dochází při každém průchodu tiskové hlavy, tedy v obou směrech. K odpaření rozpouštědla ze solu dochází až po nanesení vrstvy. Tímto způsobem je možné vytvořit hladkou, lesklou tenkou vrstvu oxidu titaničitého. Rozlišení při rychlém tisku bylo zvoleno 360 dpi a hodnota plošného krytí 90 %. Po ovrstvení byla elektroda nejprve sušena při teplotě 110 °C po dobu 30 minut a poté vypálena v kalcinační peci při teplotě 450 °C po dobu 4 h s rychlostí nárůstu teploty 3 °C min<sup>-1</sup>.

Tisk katalyzátoru na elektrodu pro povrchový výboj byl proveden v laboratoři fotochemie FCH VUT v Brně.

### 3.3 Přístroje pro diagnostiku plazmatu

Pro diagnostiku plazmatu byl použit optický emisní spektrometr. Přítomnost VOC během rozkladu může ovlivnit některé parametry, např. rotační a vibrační teplotu. Optickým emisním spektrometrem můžeme tyto parametry stanovit.

### 3.3.1 Optický emisní spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky plazmatu se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopnosti, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm.

K rozkladu světla se dnes obvykle užívá optických mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm. Všechny spektrometry jsou vybaveny vstupní štěrbinou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost přístroje, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupující do spektrometru. Jako detektorů se používá buď fotonásobičů nebo CCD prvků. V případě fotonásobičů je nutné ještě zařadit výstupní štěrbinu, která vybírá velmi úzký spektrální interval dopadající na vlastní detektor. V případě použití fotonásobiče je možné výsledné spektrum zaznamenávat buď pomocí zapisovače na papír nebo u modernějších přístrojů do počítače. Spektrum pořízené CCD detektorem lze zaznamenávat pouze pomocí počítače. [12]

Při vlastním měření byl používán spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550, ve kterém byla použita optická mřížka s hustotou 1200 čar/nm. Snímání spektra bylo nastaveno v rozsahu 240-800 nm, vstupní štěrbinu monochromátoru byla nastavena na 30  $\mu\text{m}$ , expoziční čas byl 0,1 s.

### 3.4 Experimentální podmínky

Pro každé měření je nutné stanovit podmínky. Měření probíhalo při průtoku  $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  nosného plynu  $\text{N}_2$ , který byl veden přímo přes námi stanovovanou látku. Složení vzduchu bylo  $2,8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$  a  $0,7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2$ . Během měření byla vyměňována horní destička pro povrchový výboj za destičku s jednou nebo se dvěma vrstvami fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$ . Měření probíhalo při čtyřech různých výkonech od nejvyššího k nejnižšímu. Nejvyšší výboj měl 117 W, následoval výboj o 87 W, výboj o 65 W a nejnižší výboj měl 48 W. [14]

### 3.5 Použité chemikálie a pomůcky

Pro rozklad byly vybrány tyto látky: toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Toluen a xylen řadíme mezi aromatické uhlovodíky, hexan je alifatický a cyklohexan cyklický alifatický uhlovodík.

Hexan p. a. ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )

Lanch-Ner, s.r.o., čistota min. 99,0 %,  $M_r = 86,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , balení 900 ml (0,66 kg)

Cyklohexan p. a. ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )

Lanch-Ner, s.r.o., čistota min 99,0 %,  $M_r = 84,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , balení 900 ml (0,78 kg)

Xylen – čistá směs izomerů p. a. ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )

Lanch-Ner, s.r.o.,  $M_r = 106,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , balení 1000 ml (0,86 kg)

Toluen čistý ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )

Lanch-Ner, s.r.o.,  $M_r = 92,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , balení 900 ml (0,87 kg)

Dusík 4.0 (N<sub>2</sub>)

Linde Technoplyn, čistota 99,99 %

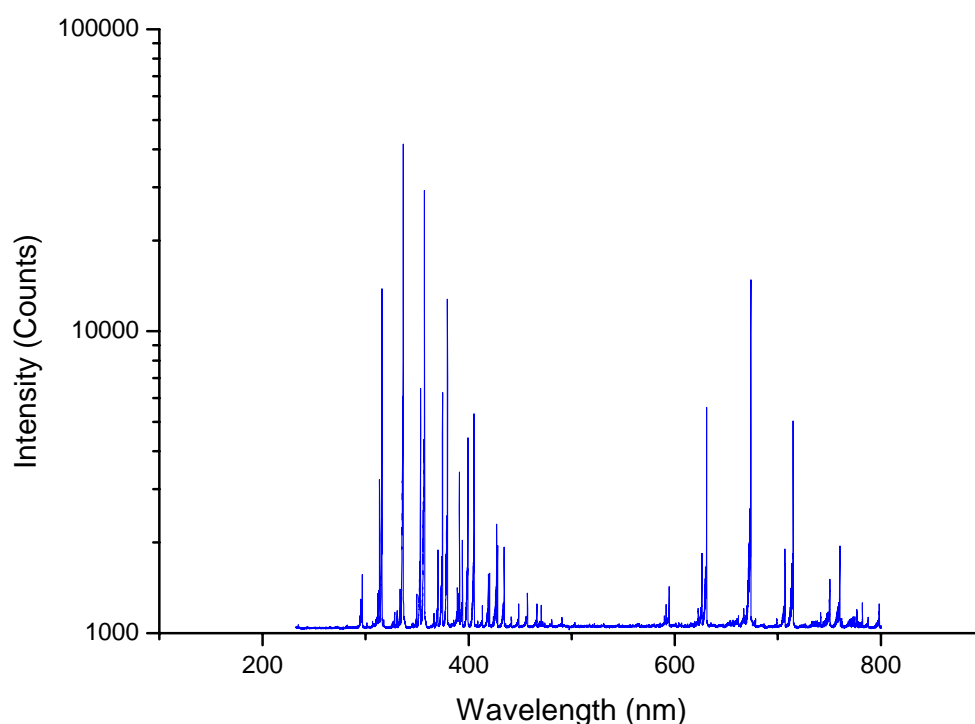
Kyslík 4.5 (O<sub>2</sub>)

Linde Technoplyn, čistota 99,995 %

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

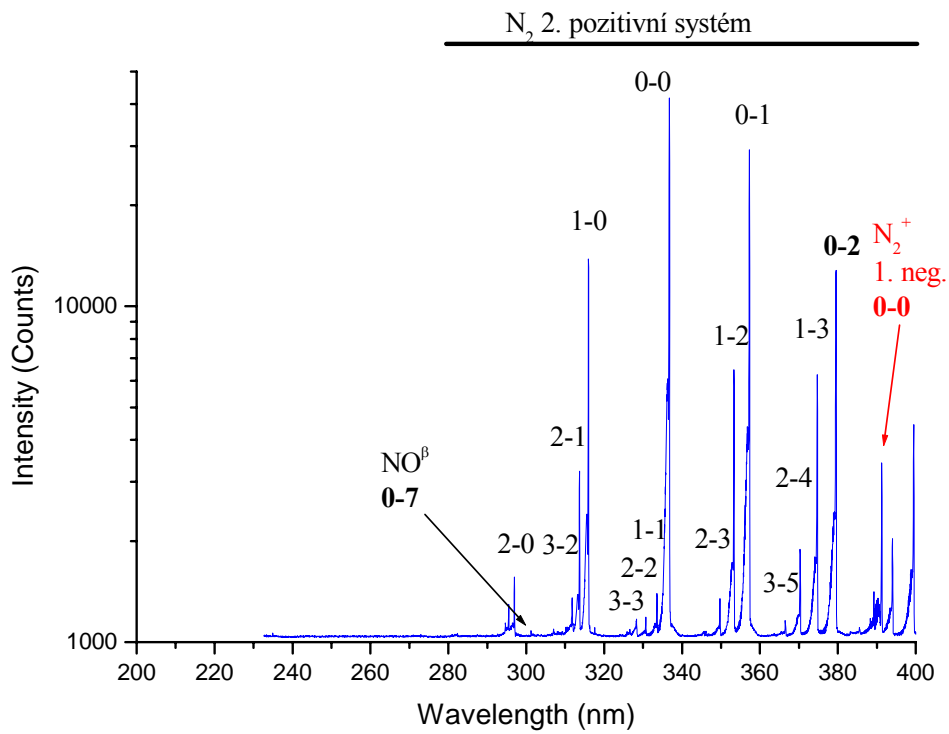
### 4.1 Identifikace optického emisního spektra

Spektrometrickou analýzou byla získána spektra v rozmezí vlnových délek 200 – 800 nm. Tato spektra byla vyhodnocena pomocí jednoduchého programu v programu MS Excel, který byl korigován na spektrální citlivost zařízení. Během měření byl nastaven konstantní průtok plynů (viz. kapitola 3.4), ale měření probíhalo při klesajícím výkonu. Ukázka spektra pro toluen bez katalyzátoru při nejnižším výkonu je na obrázku (Obr 4).

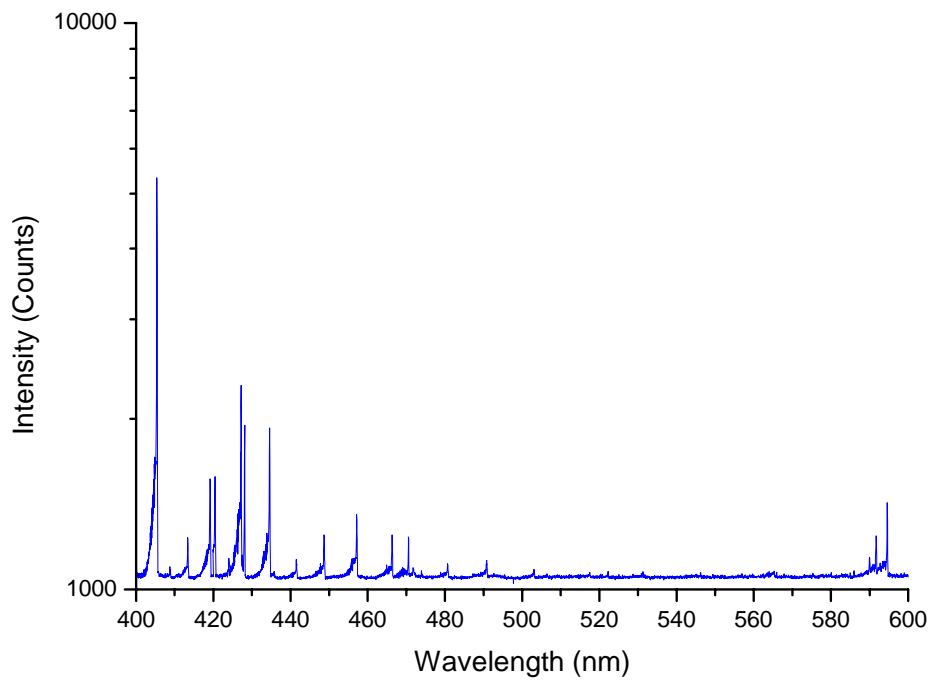


*Obr. 4 Ukázka celkového spektra výboje ve vzduchu s příměsí toluenu při nejnižším výkonu bez katalyzátoru*

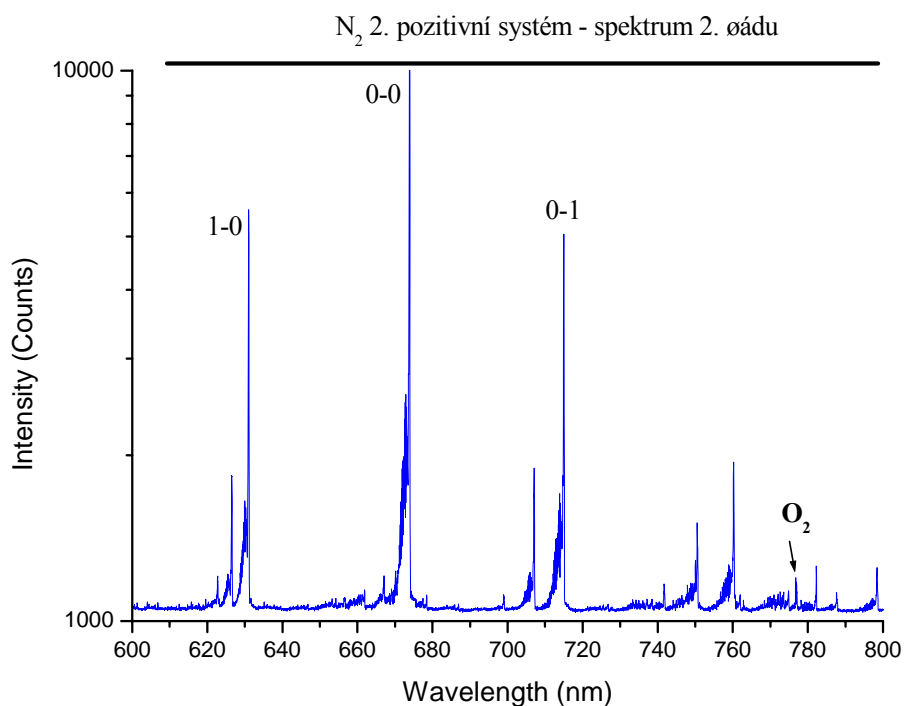
Vyhodnocením spektra můžeme určit, které látky byly přítomny při stanovení. Nás zajímal hlavně  $N_2$ , atomární kyslík a NO, protože se jednalo o nejintenzivnější pásy spektrálních systémů, které byly vyhodnocovány. Pro větší názornost je toto spektrum uvedeno v intervalech po 200 nm (Obr. 5, 6, 7). Stanovované pásy jsou ve spektru zvýrazněny tučným písmem.



Obr. 5 Ukázka spektra pro toluen při nejnižším výkonu bez katalyzátoru pro vlnovou délku 200 – 400 nm



Obr. 6 Ukázka spektra pro toluen při nejnižším výkonu bez katalyzátoru pro vlnovou délku 400 – 600 nm

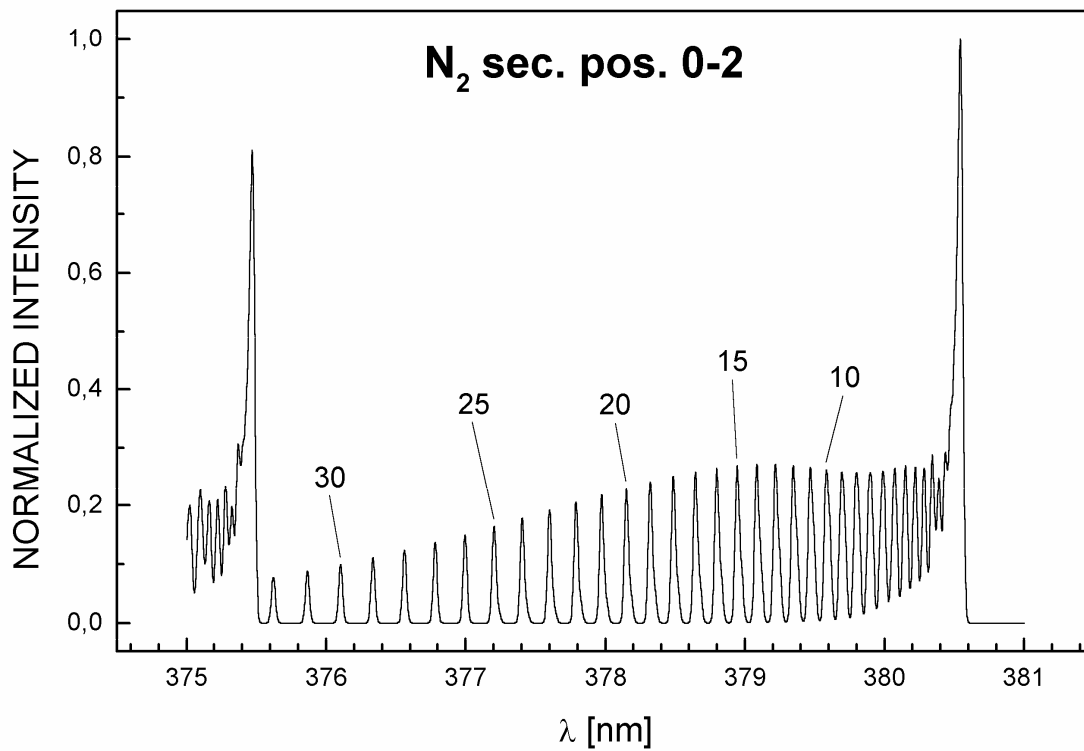


*Obr. 7 Ukázka spektra pro toluen při nejnižším výkonu bez katalyzátoru pro vlnovou délku 600 – 800 nm*

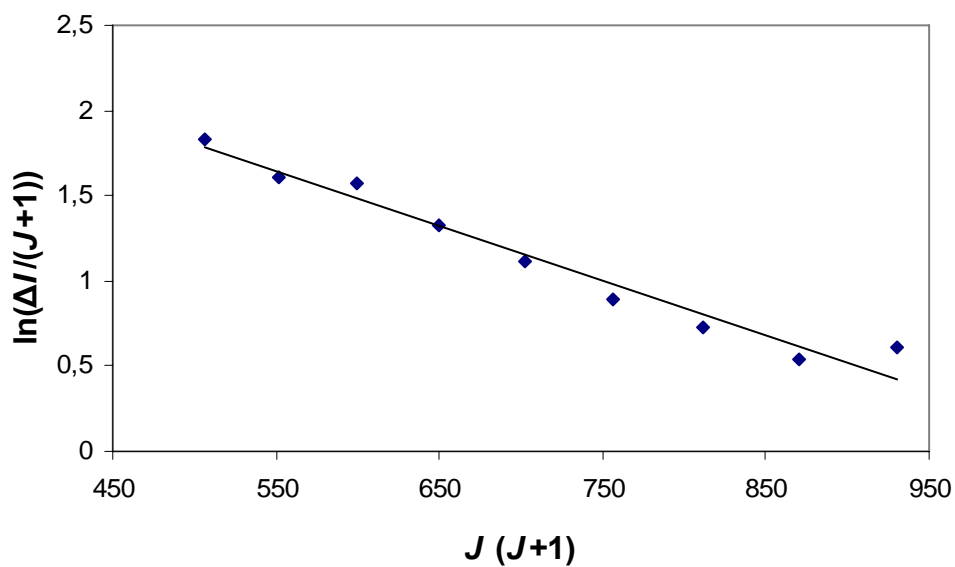
Z těchto spekter byly určovány vibrační a rotační teploty zkoumaných látek (dusík, toluen, hexan, cyklohexan, xylen) a také intenzity vybraných látek. Nejdříve bylo naměřeno spektrum pro samotný dusík a poté pro ostatní zkoumané látky.

## 4.2 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota byla vypočítána pomocí vztahů uvedených v kapitole 2.4.1. pro všechny zkoumané látky. Rotační teplota byla počítána ze spekter pásu 0–2 druhého pozitivního systému dusíku o vlnové délce 375 – 380 nm (obr. 8). Je počítána pomocí tzv. pyrometrické přímky. Ukázka spektra s identifikovanými rotačními čarami i pyrometrické přímky je na obrázku (Obr. 8, 9).



Obr. 8 Ukázka spektra pro výpočet rotační teploty [3]



Obr. 9 Ukázka pyrometrické přímky pro výpočet rotační teploty

V tabulce (Tab. 2) jsou zaznamenány vypočítané hodnoty rotačních teplot pro nekatalyzovaný povrchový výboj, pro všechny zkoumané látky při všech výkonech. V další tabulce (Tab. 3) jsou zaznamenány hodnoty pro rotační teplotu pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru TiO<sub>2</sub> pro všechny zkoumané látky při všech výkonech. V tabulce (Tab. 4) jsou hodnoty pro katalyzovaný výboj pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru pro zkoumané látky při všech výkonech.

Tab. 2 Hodnoty rotačních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, nekatalyzovaný výboj

Bez TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)
117	753	71	945	139	802	83	1003	116	775	94
87	800	102	861	119	725	88	938	95	847	121
65	839	130	996	211	718	77	816	85	738	64
48	798	109	1027	171	700	75	675	106	743	76

Tab. 3 Hodnoty rotačních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, výboj katalyzován jednou vrstvou TiO<sub>2</sub>

1x TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)
117	740	93	978	196	758	60	732	50	891	132
87	738	70	865	128	737	52	771	88	757	70
65	773	92	863	143	832	99	677	53	790	76
48	759	52	1044	229	846	89	625	64	717	54

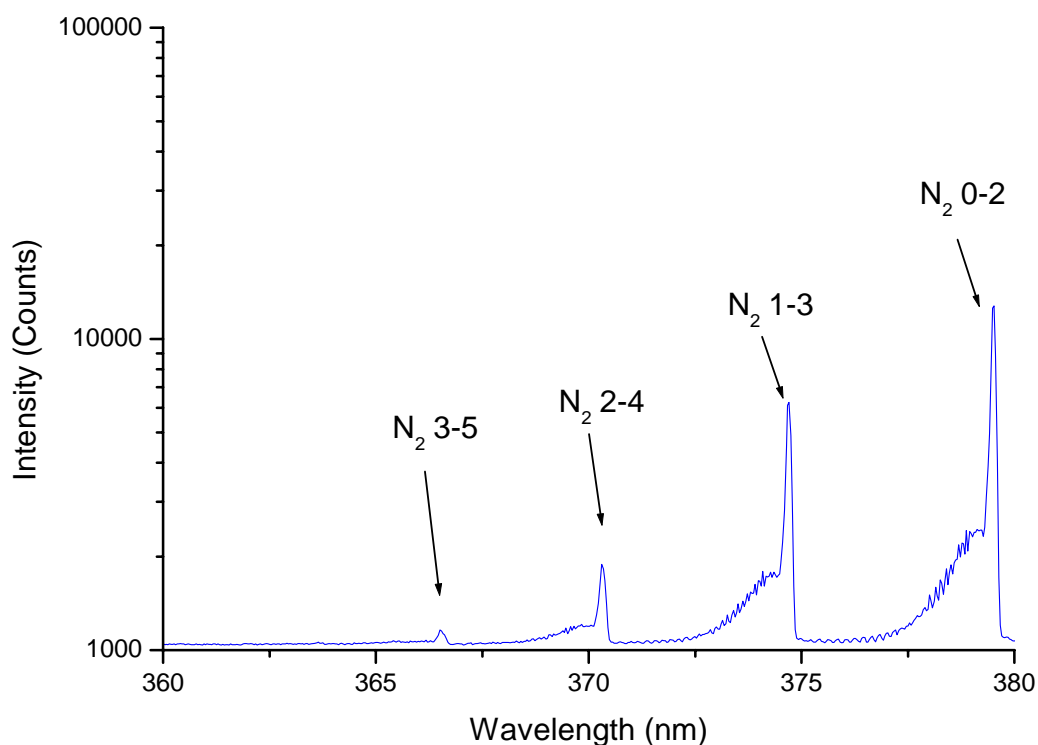
Tab. 4 Hodnoty rotačních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, výboj katalyzován dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>

2x TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)	T <sub>R</sub> (K)	± T <sub>R</sub> (K)
117	670	91	1015	125	818	60	744	62	1025	136
87	808	109	1059	191	806	102	701	71	742	108
65	705	97	924	147	907	139	767	79	865	139
48	976	129	814	82	763	82	732	85	779	79

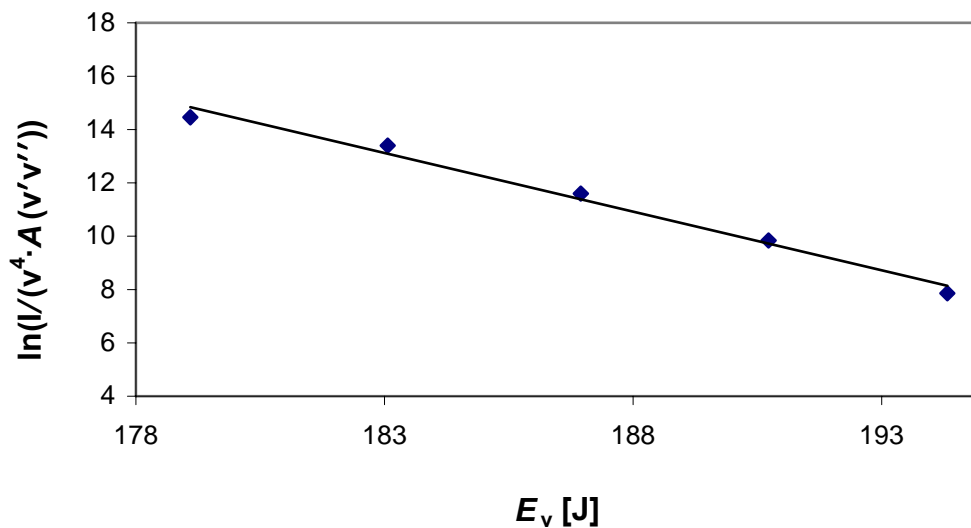
Z tabulek (Tab 2, 3, 4) vyplývá, že katalyzátor nemá na hodnotu rotační teploty vliv. Všechny získané hodnoty jsou podobné, v rámci velké chyby stanovení. Na rotační teplotu nemá velký vliv ani výkon. Ve většině případů je sice pozorován mírný růst hodnot se zvyšujícím se výkonem, ale všechny naměřené hodnoty jsou v rámci velké chyby stanovení.

### 4.3 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota byla počítána podle vztahů uvedených v kapitole 2.4.2 pro všechny zkoumané látky. Vibrační teplota se počítá ze spektra o vlnové délce 360 – 380 nm pomocí tzv. pyrometrických přímek. Ukázka takového spektra a pyrometrické přímky je na obrázku (Obr. 10, 11).



Obr. 10 Ukázka spektra pro výpočet vibrační teploty



Obr. 11 Ukázka pyrometrické přímky pro výpočet vibrační teploty

V tabulce (Tab. 5) jsou zaznamenány vypočítané hodnoty pro vibrační teplotu všech zkoumaných látek při všech výkonech pro nekatalyzovaný výboj. V tabulce (Tab. 6) jsou zaznamenány hodnoty vibračních teplot pro všechny zkoumané látky při všech výkonech a pro výboj katalyzovaný jednou vrstvou TiO<sub>2</sub>. V tabulce (Tab. 7) jsou všechny hodnoty vibračních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech pro výboj katalyzovaný dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>.

Tab. 5 Hodnoty vibračních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, nekatalyzovaný výboj

Bez TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
Výkon (W)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)
117	1788	130	1702	116	1601	101	1660	93	1869	142
87	1776	146	1750	110	1586	106	1588	116	1835	150
65	1772	143	1759	95	1641	90	1655	91	1872	132
48	1824	133	1770	87	1642	88	1661	93	1906	146

Tab. 6 Hodnoty vibračních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, výboj katalyzován jednou vrstvou TiO<sub>2</sub>

1x TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
Výkon (W)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)
117	1878	128	1766	126	1584	115	1614	96	1918	170
87	1759	123	1726	126	1682	118	1604	96	1950	150
65	1754	136	1688	134	1681	121	1626	94	1899	157
48	1837	118	1772	129	1700	85	1655	90	1819	168

Tab. 7 Hodnoty vibračních teplot pro zkoumané látky při všech výkonech, výboj katalyzován dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>

2x TiO <sub>2</sub>	Dusík		Toluen		Hexan		Cyklohexan		Xylen	
Výkon (W)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)	T <sub>v</sub> (K)	± T <sub>v</sub> (K)
117	1714	133	1626	106	1651	111	1660	95	1945	172
87	1771	103	1631	130	1611	91	1620	115	1968	160
65	1717	106	1696	104	1649	94	1638	111	1964	165
48	1759	93	1733	92	1663	94	1642	112	1892	183

Z tabulek (Tab 5, 6, 7) vyplývá, že katalyzátor nemá na vibrační teplotu vliv. Všechny naměřené hodnoty jsou podobné, v rámci velké chyby stanovení. Je zajímavé, že xylen vykazuje ve všech měřeních vyšší teplotu než ostatní zkoumané látky. Je to pravděpodobně dáno jeho strukturou. Xylen totiž řadíme mezi aromatické uhlovodíky a má tudíž složitější strukturu než např. hexan, který je zástupcem alifatických uhlovodíků. Stojí také za zmínku, že hodnoty vibrační teploty xyleny vykazují mírný růst se vzrůstajícím výkonem, zatímco u ostatních zkoumaných látek je to spíše naopak.

#### 4.4 Podmínky povrchového výboje během rozkladu VOC

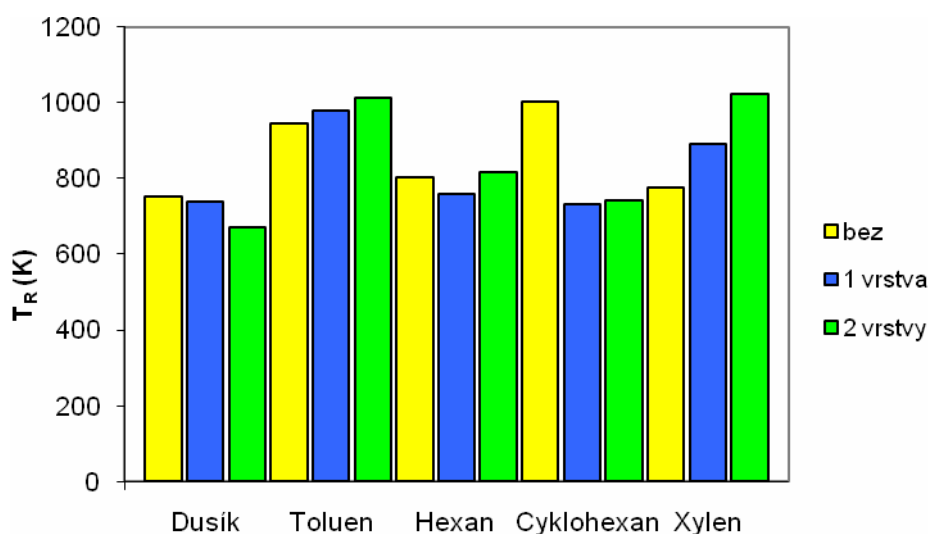
Nejdříve byl proměřen samotný dusík, poté zkoumané látky toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Měření začínalo od nejvyššího výkonu k nejnižšímu, proměřeny byly 4 výkony při konstantním průtoku nosného plynu a vzduchu. Použity byly elektrody pro povrchový výboj bez katalyzátoru, s jednou vrstvou a se dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>. Měřené veličiny byly vibrační, rotační teplota a intenzity některých vybraných látek.

#### 4.4.1 Výkon výboje 117 W

Zkoumané látky byly měřeny při čtyřech různých výbojích. Tato část práce se zaměřuje na hodnoty získané při měření při nejvyšším výkonu. Tyto hodnoty byly poté porovnány v grafu pro každou veličinu zvlášť.

##### 4.4.1.1 Rotační teplota

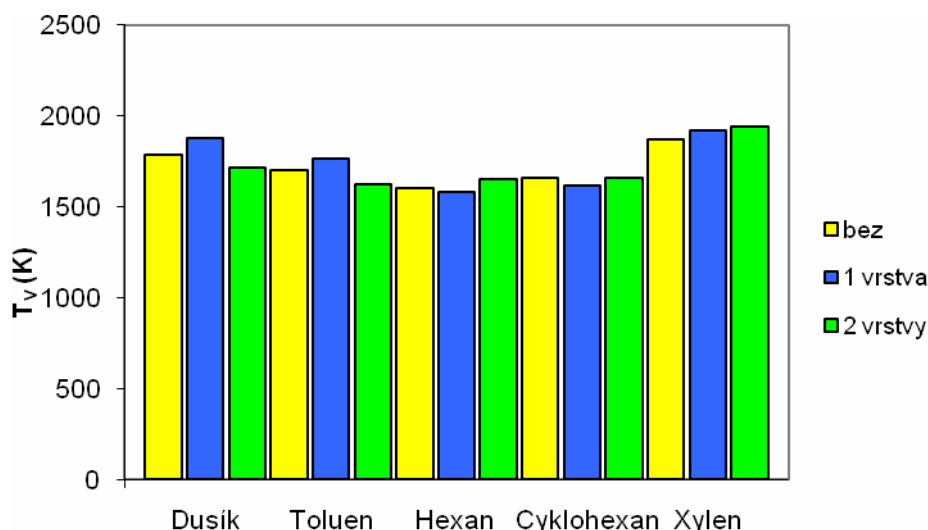
Při zkoumání vlivu katalyzátoru pro rotační teplotu při nejvyšším výkonu (Obr. 12) je na grafu vidět největší vliv u cyklohexanu. Rotační teplota ve výboji bez katalyzátoru je vyšší než zbývající dvě hodnoty u této látky. U toluenu a xylenu je vidět mírný růst, naopak u dusíku vidíme mírný pokles hodnot. Všechny hodnoty jsou ale v rámci stanovené chyby, proto lze usuzovat, že katalyzátor nemá na rotační teplotu vliv.



Obr. 12 Srovnání rotačních teplot pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

##### 4.4.1.2 Vibrační teplota

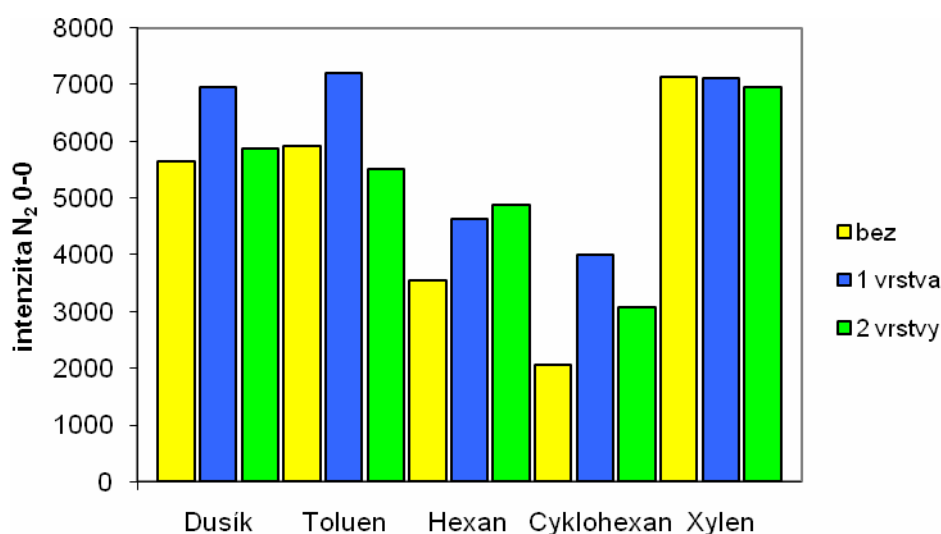
Při porovnání vibračních teplot (Obr. 13) nevykazují látky téměř žádnou změnu. Z toho plyne, že na vibrační teplotu katalyzátor nemá v podstatě žádný vliv.



Obr. 13 Srovnání vibračních teplot pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.1.3 Intenzita $N_2$ 0-0

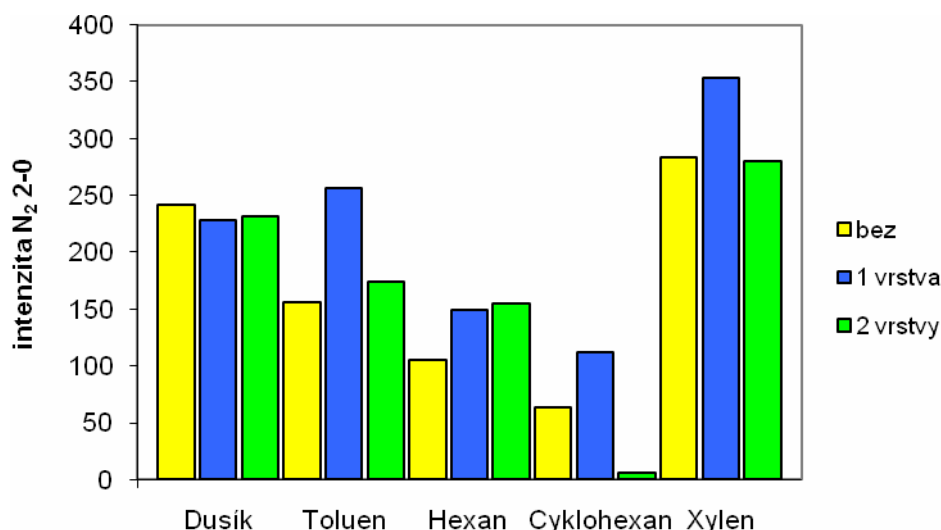
Srovnáním intenzit  $N_2$  0-0 (Obr. 14) je u hexanu vidět mírný růst, zatímco u xylenu je pozorován nepatrný pokles. U dusíku, toluenu a cyklohexanu vykazuje elektroda s jednou vrstvou katalyzátoru výrazně vyšší hodnoty než elektroda bez katalyzátoru a elektroda se dvěma vrstvami katalyzátoru.



Obr. 14 Srovnání intenzity  $N_2$  0-0 pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.1.4 Intenzita $N_2$ 2-0

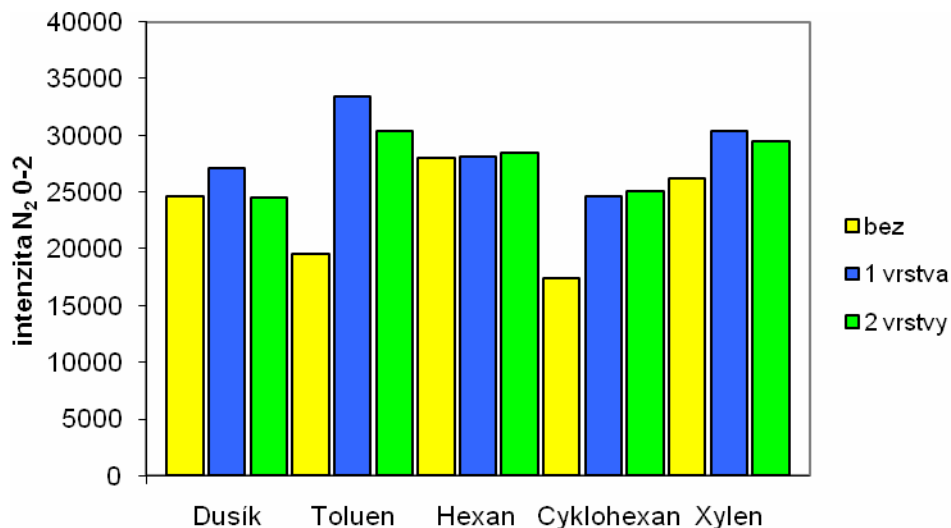
Z grafu je patrné, že katalyzátor na intenzitu  $N_2$  2-0 (Obr. 15) nemá téměř žádný vliv u dusíku. U toluenu, cyklohexanu a xylenu hodnota elektrody s jednou vrstvou katalyzátoru významně převyšuje hodnoty elektrod bez katalyzátoru a s jednou vrstvou  $TiO_2$ . U cyklohexanu je dokonce hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru výrazně nižší než u elektrody bez katalyzátoru. U ostatních látek jsou tyto dvě hodnoty téměř stejné nebo se aspoň podobají s některou další hodnotou. U hexanu jsou hodnoty pro elektrodu s jednou vrstvou a se dvěma vrstvami  $TiO_2$  téměř stejné.



Obr. 15 Srovnání intenzity N<sub>2</sub> 2-0 pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.1.5 Intenzita N<sub>2</sub> 0-2

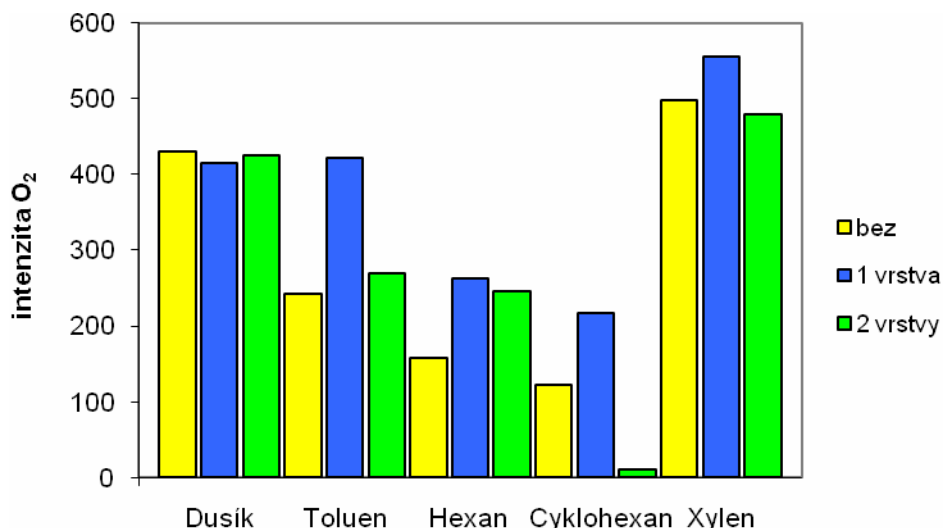
Z grafu pro porovnání intenzit N<sub>2</sub> 0-2 (Obr. 16) je patrné, že na hexan neměl katalyzátor žádný vliv. U dusíku, toluenu a xyleny je hodnota pro katalyzátor s vrstvou TiO<sub>2</sub> vyšší než další dvě hodnoty pro elektrodu bez TiO<sub>2</sub> a se dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>. U cyklohexanu jsou hodnoty pro elektrody s katalyzátorem stejné a zároveň vyšší než pro elektrodu bez katalyzátoru.



Obr. 16 Srovnání intenzity N<sub>2</sub> 0-2 pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.1.6 Intenzita O<sub>2</sub>

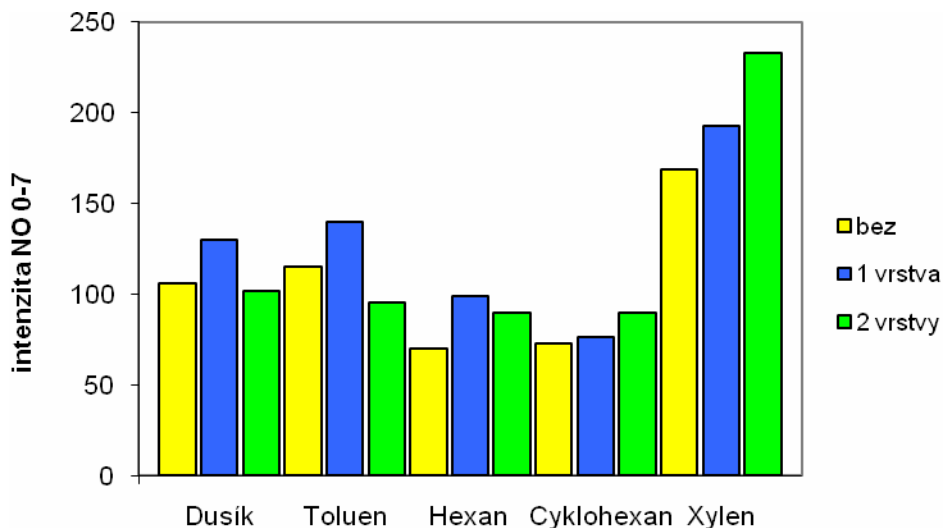
Z grafu pro porovnání intenzit O<sub>2</sub> (Obr. 17) jsou největší změny patrné u toluenu, cyklohexanu a xyleny. U těchto látek hodnota intenzity s jednou vrstvou TiO<sub>2</sub> převyšuje hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru a se dvěma vrstvami katalyzátoru. U dusíku je intenzita kyslíku beze změny. Hodnoty pro hexan pro elektrodu s jednou a se dvěma vrstvami katalyzátoru jsou téměř stejné a zároveň vyšší než hodnota pro elektrodu bez katalyzátoru.



Obr. 17 Srovnání intenzit  $O_2$  pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.1.7 Intenzita NO

Při porovnání intenzit NO pro nejvyšší výkon (Obr. 18) jsou největší změny patrné pro cyklohexan, hodnoty mají vzestupnou tendenci a jsou výrazně vyšší než ostatní hodnoty. Podobně se chovají dusík, toluen, kdy hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou  $TiO_2$  je vyšší než hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru a se dvěma vrstvami katalyzátoru, ale zároveň je u těchto látek hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru nejnižší. Pro cyklohexan vykazují hodnoty mírný růst.



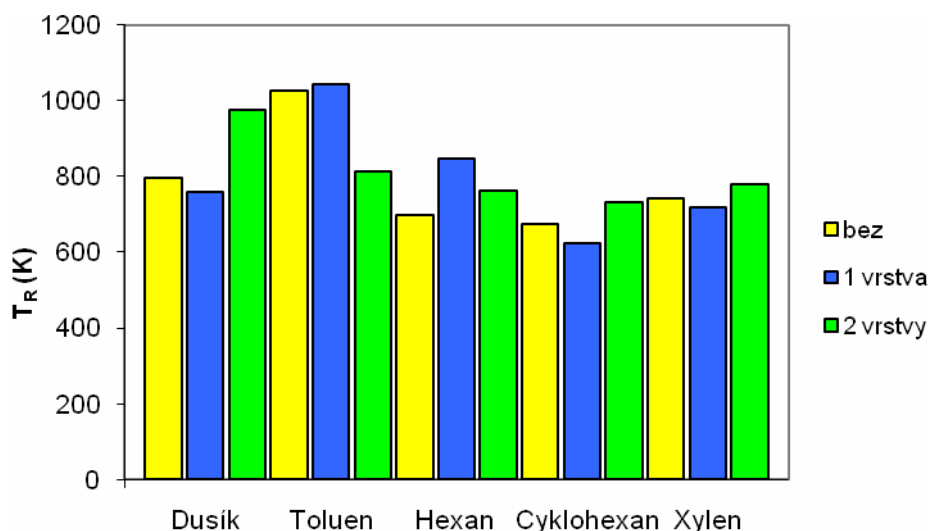
Obr. 18 Srovnání intenzit NO pro zkoumané látky při nejvyšším výkonu

#### 4.4.2 Výkon výboje 48 W

Stejně jako byly porovnávány naměřené hodnoty pro nejvyšší výkon 117 W, byly porovnány i hodnoty pro nejnižší výkon 48 W.

#### 4.4.2.1 Rotační teplota

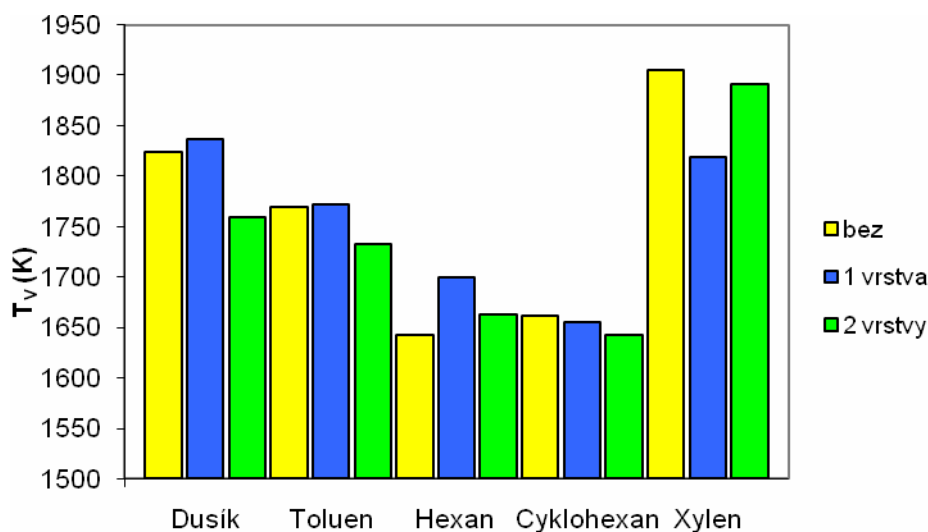
Porovnáním hodnot pro rotační teplotu zkoumaných látek při nejnižším výkonu (Obr. 19) se výrazněji odlišují pouze hodnoty pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru u dusíku a hodnoty pro elektrody bez katalyzátoru a s jednou vrstvou katalyzátoru u toluenu. Všechny hodnoty jsou ale v rámci stanovené chyby, proto usuzujeme, že katalyzátor nemá na rotační teplotu vliv.



Obr. 19 Srovnání rotační teploty pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.2 Vibrační teplota

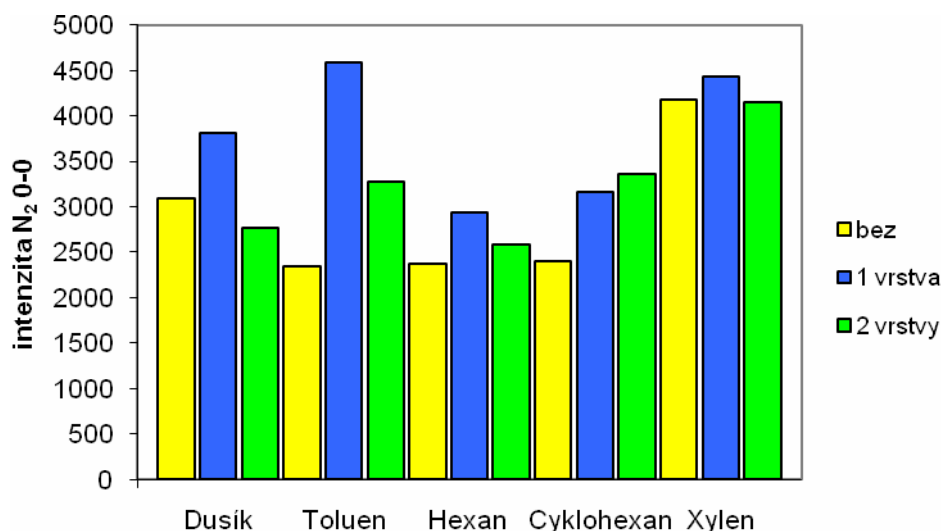
Z grafu srovnání vibrační teploty zkoumaných látek při nejnižším výkonu (Obr. 20) je nejvýraznější změna u cyklohexanu, který dosahuje nejvyšších hodnot. U dusíku a toluenu jsou hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru a elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru téměř stejné a zároveň vyšší než hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami. U cyklohexanu jsou všechny tři hodnoty téměř stejné. U hexanu je hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou  $\text{TiO}_2$  vyšší než zbývající dvě hodnoty pro tutéž látku.



Obr. 20 Srovnání vibrační teploty pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.3 Intenzita $N_2$ 0-0

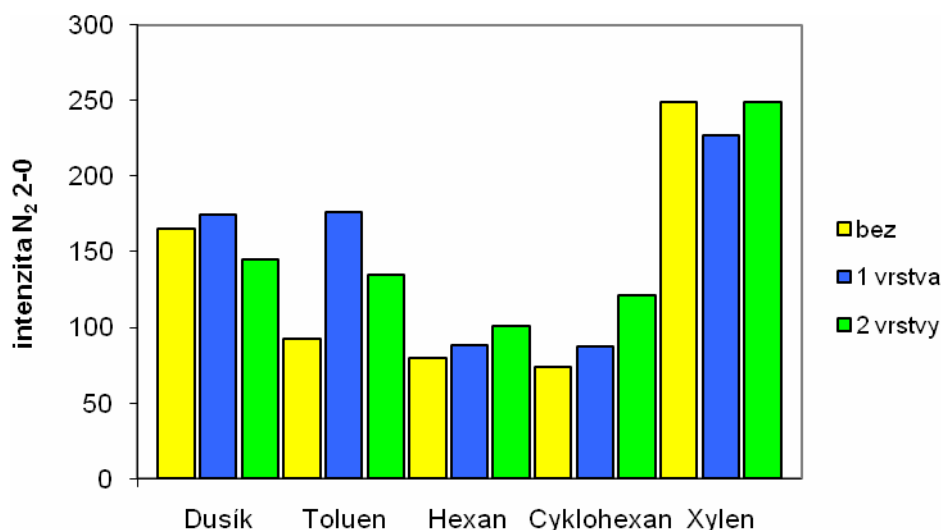
V grafu srovnání intenzit  $N_2$  0-0 (Obr. 21) je u cyklohexanu hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami vyšší než hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru a hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru. U ostatních zkoumaných látek (dusík, toluen, hexan, xylen) je hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru vyšší, než ostatní dvě hodnoty pro danou látku.



Obr. 21 Srovnání intenzit  $N_2$  0-0 pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.4 Intenzita $N_2$ 2-0

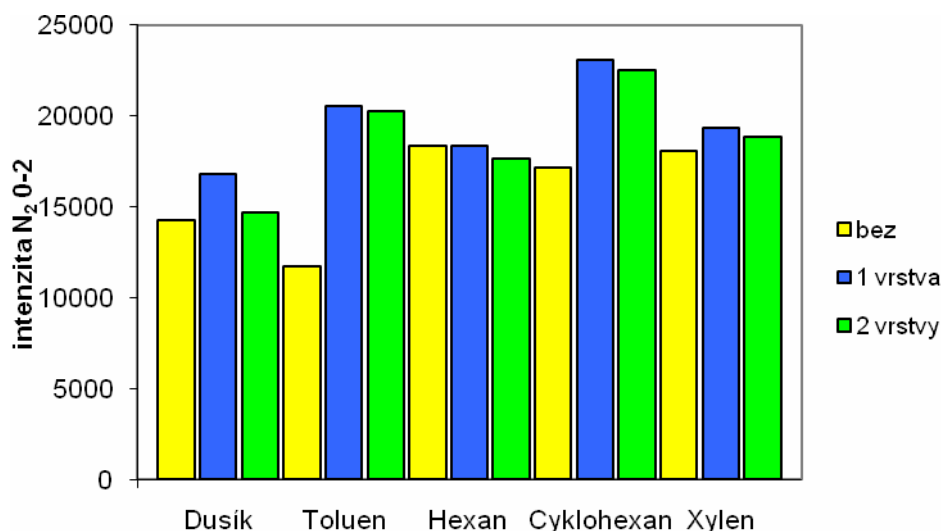
V následujícím grafu (Obr. 22) jsou nejvyšší hodnoty zaznamenány pro xylen. Hodnoty pro hexan a cyklohexan mají vzestupnou tendenci. U dusíku a toluenu jsou opět hodnoty pro elektrodu s jednou vrstvou  $TiO_2$  vyšší než hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru a pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru.



Obr. 22 Srovnání intenzit  $N_2$  2-0 pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.5 Intenzita $N_2$ 0-2

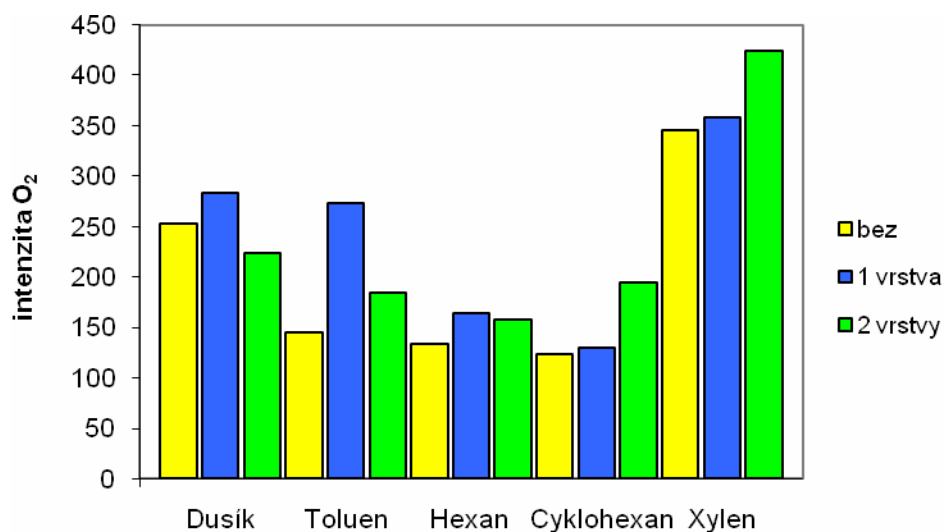
Při srovnání intenzit  $N_2$  0-2 (Obr. 23) jsou hodnoty pro cyklohexan a xylen téměř stejné. Hodnoty pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru a se dvěma vrstvami katalyzátoru jsou u toluenu a hexanu podobné a vyšší než hodnota pro elektrodu bez katalyzátoru. U dusíku jsou hodnoty pro elektrodu bez katalyzátoru a pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru téměř stejné, ale nižší než hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru.



Obr. 23 Srovnání intenzit  $N_2$  0-2 pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.6 Intenzita $O_2$

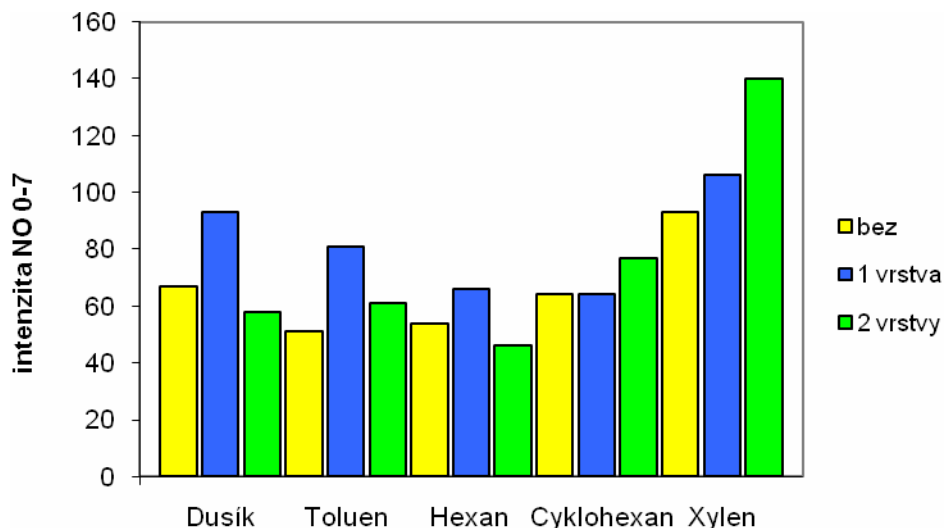
V grafu srovnání intenzit  $O_2$  (Obr. 24) jsou zaznamenány nejvyšší hodnoty pro xylen. U této látky je nejvyšší hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami katalyzátoru  $TiO_2$ . U dusíku a toluenu jsou hodnoty pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru vyšší než zbylé dvě hodnoty pro tutéž látku. U hexanu jsou hodnoty pro katalyzovaný výboj téměř stejné a vyšší než hodnoty pro nekatalyzovaný výboj. U cyklohexanu je hodnota pro elektrodu se dvěma vrstvami  $TiO_2$  vyšší než zbyvajících dvě hodnoty pro tu samou látku.



Obr. 24 Srovnání intenzit  $O_2$  pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

#### 4.4.2.7 Intenzita NO

Při porovnání hodnot v grafu srovnání intenzit NO (Obr. 25) je nejvyšší hodnota zaznamenána pro xylen pro elektrodu se dvěma vrstvami TiO<sub>2</sub>. Zbývající dvě hodnoty pro tu samou látku mají sestupný charakter. Stejně je tomu i u cyklohexanu. U zbývajících zkoumaných látek (dusík, toluen, hexan) je hodnota pro elektrodu s jednou vrstvou katalyzátoru TiO<sub>2</sub> vyšší než zbývající dvě hodnoty pro tu samou látku.

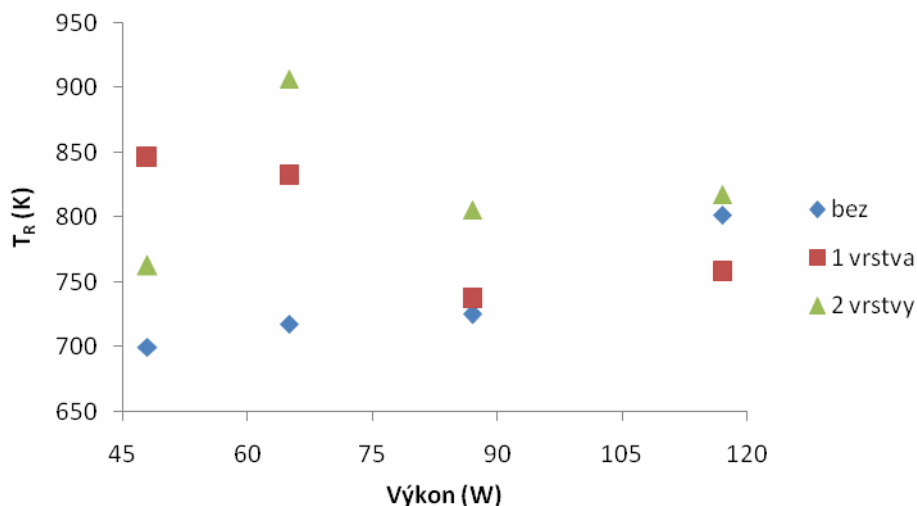


Obr. 25 Srovnání intenzit NO pro zkoumané látky při nejnižším výkonu

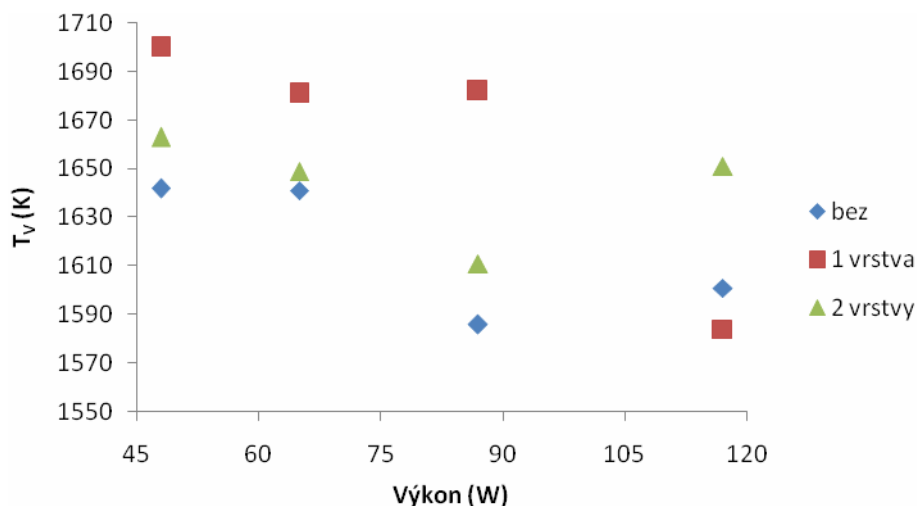
#### 4.4.3 Vybrané závislosti na výkonu

Při vyhodnocování výsledků byly vytvořeny grafy závislosti zkoumaných veličin na výkonu pro každou látku zvlášť. V této kapitole jsou uvedeny vybrané grafy.

Z grafů závislosti rotační a vibrační teploty na výkonu (Obr. 26, 27) je patrné, že nedošlo téměř ke změnám. Pokud vezmeme v úvahu velkou chybu měření, jsou hodnoty vibračních a rotačních teplot téměř beze změn. Všechny závislosti ( $T_R$ ,  $T_V$ ) pro všechny zkoumané látky měly podobný průběh, proto jsou zde ukázány modelové závislosti pro hexan. Výjimkou je závislost vibrační teploty na výkonu výboje u xylenu, kdy se tato teplota se zvyšujícím se výkonem taktéž zvyšovala. U ostatních látek byla zjištěna tendence opačná.

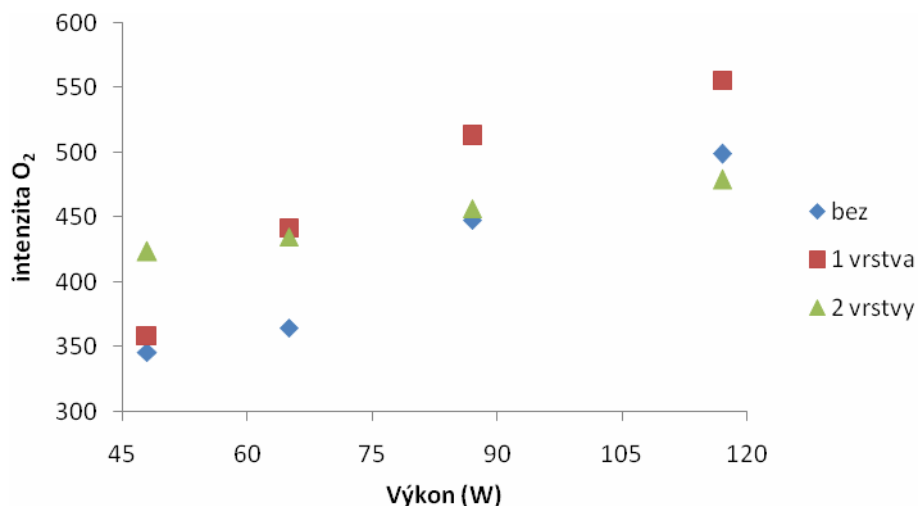


Obr. 26 Závislost rotační teploty na výkonu, hexan



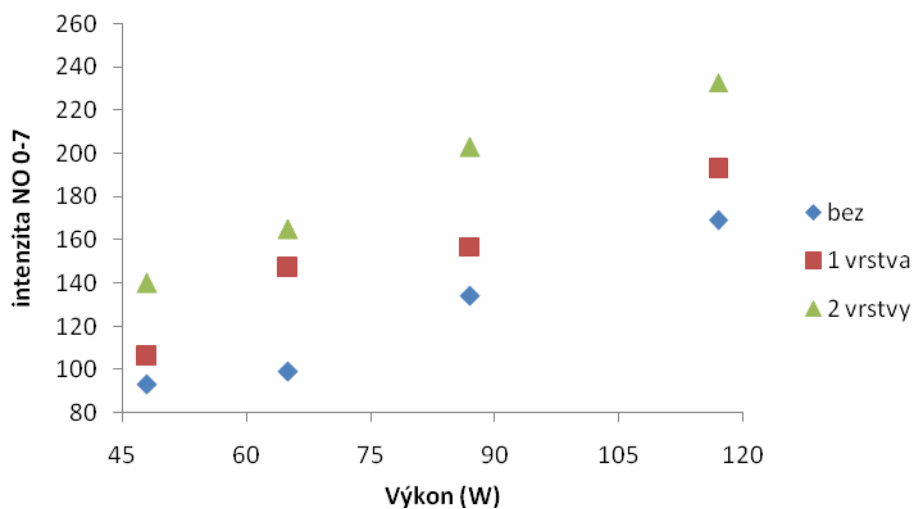
Obr. 27 Závislost vibrační teploty na výkonu, hexan

Z grafu závislosti intenzity  $O_2$  na výkonu (Obr. 28) je zřejmé, že hodnoty se vzrůstajícím výkonem stoupají. Zvyšování intenzity  $O_2$  ve výboji poukazuje na rozklad látek. Z toho můžeme usuzovat, že se stoupajícím výkonem roste i účinnost rozkladu VOC ve výboji. Všechny látky měly podobný průběh této závislosti, a proto je zde uveden pouze xylen.



Obr. 28 Závislost intenzity O<sub>2</sub> na výkonu, xylen

Z grafu závislosti intenzity NO na výkonu (Obr. 29) vyplývá, že se vzrůstajícím výkonem roste i intenzita NO. NO je vlastně skleníkový plyn, proto musíme sledovat jeho produkci, aby nebyla moc vysoká a v konečném důsledku nepotlačila pozitivum rozkladu VOC. Všechny látky měly podobný průběh této závislosti, proto je zde uveden jako model xylen.



Obr. 29 Závislost intenzity NO na výkonu, xylen

## 5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo studovat vliv fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  na rozklad těkavých organických látek v povrchovém výboji. Jako modelové látky byly použity toluen, hexan, cyklohexan a xylen. Hexan řadíme mezi alifatické uhlovodíky, cyklohexan řadíme mezi cyklické alifatické uhlovodíky a toluen a xylen patří mezi aromatické uhlovodíky.

Povrchový výboj je znám teprve pár let, ale přesto se stal velmi oblíbenou metodou pro generaci plazmatu. Probíhá za atmosférického tlaku, řadíme ho mezi tzv. studené plazma a proto je jeho laboratorní i průmyslové použití poměrně nenáročné.

Experiment byl prováděn v plazmovém reaktoru na elektrodách pro povrchový výboj. Na jedné z elektrod byla nanášena jedna nebo dvě vrstvy fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$ . Experiment probíhal také bez katalyzátoru. Jako nosný plyn byl použit dusík, který se před vstupem do reaktoru mísil se vzduchem a zároveň s sebou unášel do reaktoru i páry těkavých organických látek. Průtok byl po celou dobu konstantní. V reaktoru docházelo k rozkladu studovaných látek a záření emitované během tohoto rozkladu bylo pomocí optického kabelu přenášeno do optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550. Nakonec byla vyhodnocena získaná spektra.

Pomocí optické emisní spektrometrie můžeme stanovit některé důležité vlastnosti plazmatu, jako jsou rotační a vibrační teplota. Bylo zjištěno, že katalyzátor  $\text{TiO}_2$  nemá na rotační ani vibrační teplotu výrazný vliv. Může to být způsobeno tím, že během rozkladu v reaktoru nedošlo nebo jen velmi málo k navázání par VOC na povrch fotokatalyzátoru a proto nedošlo ke katalýze. Rotační teplota byla stanovena pro všechny zkoumané látky v rozmezí 650 – 1050 K s průměrnou chybou 100 K, vibrační teplota byla stanovena v rozmezí 1600 – 1950 K s průměrnou chybou 120 K. Je zajímavé, že xylen vykazoval vyšší vibrační teplotu než ostatní látky. Může to být dáno jeho strukturou, která je nejsložitější ze všech zkoumaných látek.

Dalším sledovaným parametrem byl vliv výkonu na rotační a vibrační teplotu. U všech zkoumaných látek nebyl zaznamenán výrazný vliv výkonu na rotační teplotu. U teploty vibrační byla situace složitější, neboť v případě xyleny se tato teplota zvýšila se zvyšujícím se výkonem, zatímco u ostatních látek byla pozorována opačná tendence.

Posledním sledovaným parametrem byl vliv výkonu na intenzity některých vybraných pásů spektrálních systémů. Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím výkonem roste i intenzita. Ve většině případů vykazoval nejvyšší hodnoty xylen, zatímco nejnižší hodnoty vykazoval cyklohexan. Pravděpodobně je to dáno jejich strukturou. Xylen má totiž složitější strukturu než cyklohexan. To znamená, že roste účinnost rozkladu. Na povrch elektrody je přiváděno větší napětí a proto snáze dochází k excitaci a ionizaci v plazmatu.

Získané výsledky by v budoucnu měly sloužit k dalšímu, rozšířenému studiu vlastností katalyzovaného povrchového výboje.

## 6 LITERATURA

- [1] *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek z kurzu 15. – 17. 6. 1994 v Komorní Lhotce*, 2 THETA, Český Těšín 1994, 224 s.
- [2] Martišoviš, V.: *Základy fyziky plazmy*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 2006. 192 s. ISBN 80-223-1983-X
- [3] Vyhnalíková, J.: *Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu povrchového výboje*. Brno, 2008. 53 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
- [4] Popis transformace a hodnocení účinků PAHs, VOCs a přírodních terpenů, sloučenin síry, dusíku a halogenů na přírodní ekosystémy a lidskou populaci, [online]. 2004 [cit. 30. 4. 2009]  
Dostupné na [http://recetox.muni.cz/sources/transformace/2004\\_DU04-E02.pdf](http://recetox.muni.cz/sources/transformace/2004_DU04-E02.pdf)
- [5] Víden, I.: *Chemie ovzduší*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. 98 s. ISBN 80-7080-571-4
- [6] Prousek, J.: *Rizikové vlastnosti látek*. 1. vyd. Bratislava: Vydavatelství STU, 2001. 247 s. ISBN 80-227-1497-6
- [7] Slánská, K.: *Studium rozkladu organických látek ve výbojích za atmosférického tlaku*. Brno, 2004. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického
- [8] Lide, D. R.: *Handbook of Chemistry and physics*. 85<sup>th</sup> ed. Washington, D. C.: CRC Press, 2004 - 2005
- [9] *Databáze NIST* [databáze online] [cit. 14. 5. 2009] Dostupné z URL <<http://webbook.nist.gov/chemistry>> Databáze vlastností chemických látek.
- [10] Kozáková, M.: *Fotokatalytická dekompozice organických látek na TiO<sub>2</sub>*. Brno, 2001. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického
- [11] Yerezhpova, D., Říhová Ambrožová, J., Bezděková, E., Krýsa, J., Zita, J.: Fotokatalytická inaktivace mikroorganismů na tenkých vrstvách TiO<sub>2</sub>. *Nanomateriály a fotokatalýza*, Zámek Liblice, 10. – 12. 6. 2008 [online]. 2009 [cit. 30. 4. 2009] Dostupné na www: <http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik08.pdf>
- [12] Krčma, F., Salyk, O., Kuderle, V., Stará, Z.: *Praktikum z plazmochemie, návody k úlohám*. Brno, 2003
- [13] Krčma, F., Slavíček, P.: optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku. *Zpravodaj České Vakuové Společnosti*, 2005
- [14] Budík, M.: *Elektrické charakteristiky povrchového výboje pro rozklad organických látek*. Brno, 2009. Bakalářská práce na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Milada Bartlová, Ph.D.

## 7 POUŽITÉ SYMBOLY

VOC	těkavé organické látky
POP	perzistentní organické polutanty
p. a.	pro analýzu
r	vzdálenost
eV	elektronvolt ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )
K	kelvin ( $1 \text{ K} = 273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ )
MK	megakelvin ( $10^6 \text{ K}$ )
MHz	megahertz ( $10^6 \text{ Hz}$ )
GHz	gigahertz ( $10^9 \text{ Hz}$ )
mm	milimetr ( $10^{-3} \text{ m}$ )
J	rotační kvantové číslo
ln	přirozený logaritmus
I	intenzita
h	Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ )
c	rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
k	Boltzmannova konstanta ( $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$B_v$	rotační konstanta ( $B = \hbar/4\pi c$ )
v	vibrační číslo
$E_v$	energie (J)
T	termodynamická teplota (K)
$N_v$	počet molekul nabuzených do vibračního stavu
$N_{v,\text{rel}}$	relativní vibrační populace jednotlivých vibračních hladin
N	celkový počet molekul
v	vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )
v'	vibrační kvantové číslo horního stavu
v''	vibrační kvantové číslo dolního stavu
$A(v'v'')$	pravděpodobnost přechodu
$T_R$	rotační teplota (K)
$T_V$	vibrační teplota (K)