



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 DIAFRAGMOVÉHO VÝBOJE VE VODNÝCH
ROZTOCÍCH A JEHO APLIKACE PRO POVRCHOVOU
ÚPRAVU NANOMATERIÁLŮ**

DIAGNOSTICS OF DIAPHRAGM DISCHARGE IN WATER SOLUTIONS AND ITS APPLICATION FOR THE
NANOMATERIALS SURFACE TREATMENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Dřímalková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Ing. Lucie Dřímalková**
Studijní program: Fyzikální chemie
Studijní obor: Fyzikální chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název dizertační práce:

Diagnostika diafragmového výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace pro povrchovou úpravu nanomateriálů

Zadání dizertační práce:

Cílem disertační práce je detailní studium zapálení a průběhu elektrického diafragmového výboje ve vodných roztocích v závislosti na parametrech diafragmy a roztoků. Následně bude tento typ výboje aplikován pro povrchovou úpravu uhlíkových nanotrubelek.

Dílčí úkoly práce jsou následující:

1. Seznamte se s principy a různými elektrodovými konfiguracemi a zdroji napájení vhodnými pro generaci elektrického výboje v kapalinách
2. Seznamte se detailně s principy metod diagnostiky plazmatu, které budou v práci využívány
3. Prostudujte podmínky zapálení a fungování elektrického diafragmového výboje ve vodných roztocích v závislosti na parametrech otvoru v diafragmě a vlastnostech vodných roztoků
4. Prostudujte možnost využití elektrického diafragmového výboje pro antiaglomerační úpravu uhlíkových nanotrubelek

Termín odevzdání dizertační práce: 1.3.2019

Ing. Lucie Dřímalková
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Elektrický výboj v kapalinách je ve velké míře studován teprve několik desetiletí. Byla však objevena celá řada aplikací, kde se tento typ výbojů využívá. Přesný mechanismus samotného zapálení výboje v roztocích není dosud znám, ačkoli v posledních několika letech došlo k velkému pokroku a přiblížením, z nichž některá jsou nastíněna v teoretické části práce. Tato práce je rozdělena na dvě experimentální části. První část se zabývá diagnostikou diafragmového výboje v roztocích elektrolytů a druhá část je zaměřena na jeho využití k rozpadu aglomerátů (vyšší homogenizaci distribuce) uhlíkových nanotrubelek v roztocích.

V experimentu 1 se k diagnostice diafragmového výboje v roztocích elektrolytu používaly tři různě velké reaktory (4 l, 100 ml, 50 ml) s diafragmovou konfigurací. Všechny reaktory byly rozděleny dielektrickou přepážkou na dva elektrodové prostory, které se plnily roztokem elektrolytu, převážně chloridu sodného v pěti vodivostech. Jako další elektrolyt se používal síran sodný a fosforečnan sodný o vodivosti 400 μ S. Do každého elektrodového prostoru byly umístěny nerezové či platinové elektrody, na které bylo pomocí zdroje přiváděno nepulzní stejnosměrné vysoké napětí až do 2,8 kV. Ke generaci výboje docházelo v dírci diafragmy či v jejím těsném okolí. Používané diafragmy byly vyrobeny z PET či z keramiky Shapal-MTM s proměnou tloušťkou 0,2 mm až 2 mm s jedním centrálně umístěným otvorem (dírkou) o vnitřním průměru 0,2 mm až 1,5 mm. Diagnostika probíhala pomocí časových záznamů proudu a napětí s doplněním synchronizovaných snímků z ICCD kamery, které byly zapojeny do čtyřkanálového osciloskopu. Měření byla prováděna za postupného zvyšování napětí s kroky po cca 100 V pro následnou tvorbu V-A charakteristiky. V-A charakteristika byla používána jako hlavní ukazatel pro porovnávání vlivu různých parametrů na výboj a děje probíhající před a během generace výboje v roztocích elektrolytu.

V-A charakteristiku lze popsat pomocí tří dějů probíhajících v roztoku elektrolytu za postupného zvyšování napětí. Za postupného zvyšování napětí v roztoku dochází nejdříve k elektrolyze. Další fáze je tvorba mikrobublin či bublin, která je na křivce charakteristická mírným poklesem nárůstu procházejícího proudu. Prudkým nárůstem procházejícího proudu je zase charakteristická poslední fáze a to výbojová fáze. Všechny fáze jsou popsány časovými průběhy proudu a napětí a doplněny fotografickými záznamy z rychlé ICCD kamery. V-A charakteristika byla zvolena jako jeden z nejlepších ukazatelů pro porovnání různých parametrů experimentu na tyto tři stanovené fáze diafragmového výboje. Prvním zkoumaným parametrem je vzdálenost elektrod od diafragmy. Vzdálenost elektrod od diafragmy nijak významně neovlivňuje V-A charakteristiku. Avšak bylo zjištěno, že pro PET diafragmu s průměrem 0,4 mm je ideální vzdálenost elektrod od diafragmy 4 cm. Při této konfiguraci dochází k počátku generace bublin a k zapálení výboje při nejnižší hodnotě napětí. Vlastnosti diafragmy jsou dalším zkoumaným parametrem. A to v první řadě průměr dírký, který V-A křivku s růstem průměru posouvá k vyšším hodnotám proudu. S vyšším průměrem dírký tedy prochází vyšší proud, což však nemá vliv na počátek generace bublin či zápalné napětí. Druhým parametrem diafragmy je její tloušťka. Čím je tloušťka diafragmy vyšší, tím je potřeba vyšší napětí k počátku generace bublin a následně i k zapálení výboje. Posledním sledovaným parametrem diafragmy je materiál, ze kterého je používaná diafragma vyrobena. Porovnáním napětí počátku generace bublin a zápalných napětí pro PET diafragmy

a diafragmy z keramiky nebyl zjištěn žádný zásadní rozdíl. Byl zjištěn fakt, že PET diafragma během výboje podléhá degradaci. Vliv degradace diafragmy se projeví až při delším výboji a může ovlivnit velikost procházejícího proudu. Jedním z nejdůležitějších parametrů je vodivost roztoku elektrolytu. Čím vyšší je vodivost roztoku, tím je potřeba nižší napětí pro počátek generace bublin a také dochází ke generaci výboje při nižším zápalném napětí. Bylo také zjištěno, že na V-A charakteristiku má vliv sůl, která je použita pro výrobu roztoku elektrolytu. Procházející proud je závislý hlavně na velikosti a náboji přítomných iontů v roztoku.

Druhá experimentální část je zaměřena na zkoumání vlivu diafragmového výboje na uhlíkové nanotrubky. Jako primární zástupce uhlíkových nanotrubek byl vybrán NANOCYL® NC7000 TM, který je již hojně využíván v mnoha odvětvích. NC7000 TM jsou několikastěnné nanotrubky složené výhradně z atomů uhlíku, které díky Van der Waalsovým silám mají tendenci shlukovat se do svazků nebo aglomerátů. Tento jev je nežádoucí a je snaha jej odstranit a zvýšit míru homogenizace distribuce nanotrubek v různých organických roztocích. Pro úpravu uhlíkových nanočástic se používá speciálně navržený reaktor ve tvaru U. Reaktor je konstruován tak, že během výboje dochází díky bublinám k současnemu promíchávání roztoku s nanotrubkami. Jako elektrolytický roztok je používána vodovodní voda a vodné roztoky organických sloučenin jako ethanol, kyselina mravenčí a kyselina octová. Pokud je nutné zvýšit vodivost roztoku, přidává se malé množství chloridu draselného. Výboj je generován pomocí nepulzního stejnosměrného zdroje s napětím v rozmezí 0 – 2,8 kV přiváděným na platinové elektrody umístěné v roztoku elektrolytu.

Výsledky měření prokázaly, že diafragmový výboj má pozitivní účinky na rozmotání shluků a aglomerátů uhlíkových nanotrubek. Primární účinek na rozmotání mají pravděpodobně rázové vlny generované výbojem. Ukázalo se, že ošetření plazmatem v katodovém a anodovém prostoru se liší. Ošetření plazmatem v anodovém prostoru má mnohem vyšší účinky než v katodovém. Účinky rozmotání uhlíkových nanotrubek roztoku jsou dlouhodobé a neztrácí svůj efekt ani po několika měsících. Pomocí infračervené spektroskopie nebyly zjištěny žádné významné změny ve struktuře plazmatem ošetřených nanotrubek.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diafragmový výboj, výboj v roztocích elektrolytů, časově rozlišená elektrická měření, elektrolýza, generace bublin, zápalné napětí, zapálení výboje, V-A charakteristiky, tloušťka diafragmy, průměr dírky diafragmy, konduktivita, chlorid sodný, síran sodný, fosforečnan sodný, nanomateriál, nanočástice, nanotechnologie, jednostěnné uhlíkové nanotrubky (SWNT), mnohostěnné uhlíkové nanotrubky (MWNT), NANOCYL NC 7000 ^{MT}, antiaglomerační úprava

ABSTRACT

Electric discharges in liquids are the main object just for few decades. There were discovered many applications where application of these discharges can be useful. The exact mechanism of the discharge in liquids ignition is not sufficiently known up to now. Although during the last years was achieved the great progress and overloading which some of them are written in this theoretical part of thesis. This thesis is divided into two experimental parts. When the first part deals with diagnostics of diaphragm discharge in electrolyte solutions and the second part is focused on its use for uncoiling (higher homogenization) of carbon nanotubes in solutions.

In experiment 1, three different sized (4 l, 100 ml, 50 ml) diaphragm discharge configurations were used to diagnose diaphragm discharge in electrolyte solutions. All reactors were divided by a diaphragm dielectric barrier partition into two electrode parts filled with a solution of electrolyte predominantly sodium chloride in five conductivities. As the next electrolyte, sodium sulfate and sodium phosphate with a conductivity of 400 μS were used. Stainless or platinum electrodes were placed in each electrode space, with a non-pulsed DC high voltage of up to 2.8 kV being supplied by the source. The generation of the discharge is created in the pin hole of the diaphragm or its close surroundings. The diaphragms used were made of PET or Shapal-MTM ceramics with variable thickness from 0.2 mm to 2 mm with one central pin hole from 0.2 mm to 1.5 mm in diameter. Diagnostics is done through current and voltage waveforms with the addition of synchronized ICCD camera images that have been connected to a four-channel oscilloscope. The measurement was carried out with a gradual increase of the voltage with steps of about 100 V for subsequent formation of the V-A characteristic. V-A characteristic was used as the main indicator for comparing the influence of the various parameters on the discharge and the events occurring before and during the generation of the discharge in the electrolyte solutions.

The V-A characteristic can be described by three events occurring in the electrolyte solution with a gradual increase in voltage. Slowly increasing of the voltage in the solution leads first to electrolysis. The next phase is the formation of microbubbles or bubbles, which is characteristic of the curve by a slight decrease in the increase of the current passing between electrodes. The sudden increase in the current flow is characteristic of the last phase, namely the discharge phase. All phases are described by current and voltage waveform characteristics, and are complemented by photographic records of a fast ICCD camera. The V-A characteristic was chosen as one of the best indicators to compare the different experimental parameters of these three established phases of the diaphragm discharge. The first parameter to be studied is the distance of the electrodes from the diaphragm. The distance of the electrodes from the diaphragm does not significantly affect the V-A characteristic. However, it was found that for a 0.4 mm diameter PET diaphragm, the ideal distance of the electrodes from the diaphragm is 4 cm. In this configuration, the generation of bubbles begins and breakdown at the lowest applied voltage. The diaphragm properties are another parameter to be studied. First of all, the diameter of the pin hole, which moves the V-A curve to higher currents with a diameter enlargement. The higher diameter of the pin hole, therefore, has a higher voltage, but this does not affect the origin of bubble generation or breakdown. The second optional property of the diaphragm is its thickness. The higher thickness

of diaphragm, the higher voltage is needed to the beginning of the bubbles generation, and consequently the discharge breakdown. The last property of the diaphragm is the material from which the diaphragm is made. Comparison of the voltage of the start generation of the bubbles and breakdown for PET diaphragms and diaphragms from the ceramic there was no mark able difference. It has been detected fact that the PET diaphragm is subject to degradation during the discharge. The effect of diaphragm degradation will only occur after prolonged discharge and may affect the passing current. One of the most important parameters is the conductivity of the electrolyte solution. The lower voltage is needed for the start generation of the bubbles at the higher solution conductivity, and also the discharge generation is observed at a lower breakdown voltage. It has also been found that the V-A characteristic is affected by the salt used to make the electrolyte solution. The passing current is mainly dependent on the size and charge of the ions present in the solution.

The second experimental part is focused on the study of the diaphragm discharge effect on carbon nanotubes. NANOCYL® NC7000 TM was chosen as the primary representative of carbon nanotubes, which is already widely used in many industries. NC7000 TM are multi-wall nanotubes composed exclusively of carbon atoms which, due to the Van der Waals forces, tend to cluster into bundles or agglomerates. This phenomenon is undesirable and there is an attempt to eliminate it and increase the degree of nanotubes distribution homogenization in various organic solutions. A specially designed U-shaped reactor is used to modify carbon nanoparticles. The reactor is designed to cause the bubble to mix with the nanotubes solution simultaneously during the discharge. Tap water and aqueous solutions of organic compounds such as ethanol, formic acid and acetic acid are used as the electrolytic solutions. If it is necessary to increase the solution conductivity, there is added a small amount of potassium chloride. The discharge is generated by a non-pulsed DC high source with a voltage in the range of 0-2.8 kV supplied to platinum electrodes located in the electrolyte solution.

The experimental results have shown that the diaphragm discharge has positive effects on the disintegration of clusters and agglomerates of carbon nanotubes. The primary effect on disintegration is probably the shock waves generated by the discharge. It turned out that it depends on the electrode configuration, where the treatment in anode space has far greater effects than the treatment in cathode half of the reactor. Effects of carbon nanotubes disintegration in solution are long-lasting and the treatment effect is not loosed after several months. There were detected no significant changes in the structure of plasma-treated nanotubes by Infra-red spectroscopy.

KEY WORDS

Diaphragm discharge, discharge in electrolytes, time resolved electrical measurements, electrolysis, bubble formation, breakdown voltage, discharge breakdown, current-voltage characteristics, diaphragm thickness, diameter of the diaphragm pin-hole, conductivity, sodium chloride, sodium sulphate, sodium phosphate, nanomaterials, nanoparticles, nanotechnology, single wall nanotubes (SWNT), multi wall nanotubes (MWNT), NANOCYL NC 7000 ^{MT}, antiagglomeration treatment

DŘÍMALKOVÁ, L. *Diagnostika diafragmového výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace pro povrchovou úpravu nanomateriálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 121 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou děkuji svému vedoucímu disertační Doc. RNDr. František Krčma, PhD. za rady, ochotu a trpělivost při měření a zpracování této práce. Poděkování také patří kolegyni Ing. Lence Holíkové za spolupráci při společných měřeních.

Děkuji také Ing. Janové z FSI VUT v Brně a Ing. Filipu Míkovi za provedení SEM analýzy zkoumaných vzorků.

V neposlední řadě velké díky patří mé rodině za podporu a pomoc s hlídáním dětí, zejména mému manželovi Petrovi a dcerám Lindě a Amálce za trpělivost a motivaci k dokončení této práce.

OBSAH

1 ÚVOD	13
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	17
2.1 Plazma	17
2.1.1 Vlastnosti plazmatu	18
2.1.2 Mechanismus vzniku elektrického výboje.....	20
2.1.3 Porovnání plynné a kapalné fáze	21
2.1.4 Mechanismus vzniku elektrického výboje ve vodné fázi.....	22
2.1.5 Morfologie streamerů, rázové vlny	24
2.1.6 Rozdělení na rychlé a pomalé režimy.....	26
2.1.7 Pozitivní a negativní plazmové kanály.....	28
2.2 Konfigurace elektrod.....	29
2.2.1 Hrot-rovina.....	30
2.2.2 Kapilární konfigurace	31
2.2.3 Diafragmová konfigurace	32
2.2.4 Koaxiální konfigurace	33
2.2.5 Hybridní reaktor.....	33
2.3 Zdroje elektrického napětí.....	35
2.3.1 Stejnosměrné zdroje	35
2.3.2 Střídavé zdroje.....	35
2.4 Procesy generované elektrickým proudem ve vodné fázi.....	36
2.4.1 Fyzikální procesy.....	36
2.4.2 Chemické procesy.....	38
2.5 Diagnostické a analytické metody.....	39
2.5.1 Diagnostika výboje	39
2.5.2 Analýza kapalné fáze	41
2.5.3 Povrchové analýzy.....	41
2.6 Nanočástice	41
2.6.1 Uhlíkové nanostruktury.....	43
2.6.2 Struktura nanotrubek.....	44
2.6.3 Využití nanotrubek.....	46
2.6.4 NANOCYL NC7000.....	47
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	49
3.1 Experiment 1	49
3.1.1 Zdroj napětí.....	50
3.1.2 Reaktory a diafragmy	50
3.1.3 Roztoky	54
3.1.4 Časově rozlišená elektrická měření.....	54
3.1.5 Měření zvuku, světla a fotografické záznamy.....	55
3.2 Experiment 2	56
3.2.1 Nastavení experimentu	56

4	VÝSLEDKY A DISKUSE	59
4.1	V-A charakteristika roztoků elektrolytů.....	59
4.2	Vliv vzdálenosti elektrod	73
4.3	Vliv vlastnosti diafragmy	76
4.3.1.	<i>Vliv průměru dírky diafragmy</i>	76
4.3.2.	<i>Vliv tloušťky diafragmy</i>	79
4.3.3.	<i>Vliv materiálu diafragmy</i>	85
4.4	Vliv roztoku elektrolytu	86
4.4.1.	<i>Vodivost elektrolytu</i>	86
4.4.2.	<i>Vliv druhu elektrolytu</i>	91
4.5	Aplikace výboje ve vodném roztoku na uhlíkové nanotrubky.....	96
5	ZÁVĚR.....	105
6	LITERATURA.....	107
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	115
8	PŘEHLED PUBLIKACÍ	119

1 ÚVOD

Plazma je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj v dostatečně velkém objemu je přibližně roven nule. Částicemi se v této definici rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy a molekuly. Rozlišujeme plazma izotermické (ionizováno je téměř 100 % částic), pro které platí, že všechny typy částic mají střední kinetickou energii charakterizovanou teplotu, a neizotermické (ionizováno je do 10 % částic), ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého typu plazmatu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie [1].

Plyny tvoří elektricky neutrální molekuly a za běžných podmínek jsou dobrými izolanty. Elektrický výboj nastává tehdy, převládá-li orientovaný pohyb nabitých částic v důsledku přítomnosti dostatečně intenzivního elektrického nebo magnetického pole nad neuspořádaným tepelným pohybem. Po dosažení průrazu se mezi elektrodami rozvine výboj, jehož charakter závisí nejen na tlaku plynu a jeho složení, ale ve větší míře na tvaru elektrod a vlastnostech zdroje napětí [2].

Mezi nejvýznamnější vlastnosti výboje patří vyzařování elektromagnetického vlnění v oblasti viditelné části spektra (ale i UV a IR), čehož se využívá v osvětlovací technice. Pro některé druhy výbojů je typická vysoká teplota výbojového prostoru, a toho se využívá při spalování škodlivých látek, obloukovém svařování a v elektrických pecích. Obrábění velmi tvrdých materiálů a nanášení tenkých vrstev zase využívá rychlého pohybu nabitých částic [3]. V poslední době je hlavním tématem využití oblasti výbojů v interakci s kapalinou.

Elektrické výboje v kapalně fázi jsou podrobněji zkoumány již desítky let a řadí se převážně mezi neizotermické plazma. Okolním prostředím je zpravidla polární kapalina (voda, vodné roztoky), která se od plynu liší především hustotou a permanentním dipólovým momentem [4]. Nezanedbatelným rozdílem mezi výboji v kapalně a v plynné fázi je skutečnost, že voda je vysoce polární kapalina s velkou relativní elektrickou permitivitou [5]. Pro zapálení výboje v plynné fázi je požadovaná intenzita elektrického pole asi 30 kV/cm za atmosférického tlaku. V důsledku výše uvedených faktorů se výboj v kapalně fázi objeví, až pokud je dosažena intenzita elektrického pole přibližně 1 MV/cm [6]. Vznik výboje v kapalinách, převážně ve vodě a vodných roztocích, je proto limitován malým množstvím vhodných elektrodových konfigurací spojených s aplikací dostatečné hustoty energie. Ve všech případech je důležité akumulovat energii elektrického pole na hranu nebo hrot systému. Elektrický výboj v kapalinách je generován aplikací napětí ze zdroje; ty mohou pracovat v odlišném napěťovém režimu. Napěťové zdroje máme stejnosměrné a střídavé a mohou pracovat jak v kontinuálním, tak i v pulzním režimu. Zdroj napětí je vybírán s ohledem na konfiguraci a použití generovaného výboje.

Vysoká energie elektrického výboje ve vodném mediu iniciuje disociaci a ionizaci molekul vody a tvorbu reaktivních částic jako jsou radikály (hydroxylové, vodíkové, kyslíkové atd.) ionty a molekuly (peroxid vodíku, ozón atd.). Tyto částice mají vysoký oxidační potenciál a jsou odpovědné za následné chemické reakce, které mohou vést např. k destrukci sloučenin rozpustných ve vodě. Elektrické výboje vzniklé ve vodě dále produkují významnou emisi UV

záření a silné zpravidla gradientní elektrické pole, které podporují rozpad nejrůznějších organických sloučenin [7]. Elektrický výboj v roztocích je šířen do okolí formou elektrických kanálů tzv. „streamerů“, díky nimž se v kapalině tvoří rázové vlny. Tyto rázové vlny mají destruktivní účinky na pevné částice [8].

Výboje v kapalně fázi jsou základem některých velice užitečných aplikací. Jednou z nich je čištění vody od malé koncentrace chemických či mikrobiologických nečistot. Výboji v kapalinách lze plazmochemicky rozložit na stabilní a přitom neškodné látky sloučeniny tak nebezpečné, jako jsou fenoly či polychlorované bifenyly. Pokud následuje po výbojích biologická etapa čištění, s rozloženými látkami si pak lehce poradí bakterie. Elektrické výboje generující rázovou vlnu mohou narušit buněčnou strukturu sinic ve vodě. Dalším zařízením, v němž se využívá rázové vlny generované elektrickým výbojem, je litotryptor, neboli drtič kamenů, který je určen především k neinvazivní likvidaci ledvinových kamenů [8]. Reaktivní částice produkují částice schopné odstranění koroze ze skla a keramiky historických artefaktů [9]. Výboje v kapalinách se používají také k syntéze nanočástic, a to zejména na bázi uhlíku a různých kovů [10, 11, 12]. Pokud použijeme kapilární konfiguraci, projeví se v systému přečerpávací efekt, který by mohl být použit jako mikro - čerpadlo v membránách [13]. Vysoká reaktivita chemických látek generovaných výbojem se používá v oblasti povrchových úprav pro celou škálu materiálů. Příkladem jsou třeba antibakteriální úpravy textilie, kdy se pomocí diafragmového výboje nanáší ionty kovů na polypropylenovou textilií [14]. Povrchové úpravy pomocí výboje v roztocích lze také provádět na nanočásticích. Příkladem je tzv. „funkcionalizování“ povrchů materiálů za použití různých polymerních roztoků, například pro zvýšení biokompatibility u kloubních či cévních náhrad či léků s prodlouženým vstřebáváním v organismu [15]. Využitím elektrického výboje v roztocích se zabývá také druhá část experimentu v této práci.

Teoretická část práce má za úkol obecně seznámit s plazmatem a vznikem výboje jak v plynné tak v kapalně fázi. Podává také stručné seznámení s možnými konfiguracemi, v nichž lze výboj v kapalně skupenství zapálit. Další kapitola seznamuje s možnostmi zdrojů elektrické energie, kterými lze budit dostatečné napětí potřebné k zapálení výboje. Během výboje v kapalně fázi dochází mnoha procesům ať už chemickým či fyzikálním, které jsou popsány v kapitole Procesy generované elektrickým proudem ve vodně fázi. Tato část také podává seznámení s diagnostickými metodami použitými v experimentální části této práce. V neposlední řadě uvádím krátké seznámení s nanomateriály, hlavně uhlíkovými nanotrůbkami, které jsou součástí druhé experimentální části této práce.

Práce se jako celek zabývá generací a jednou z možných aplikací diafragmového výboje, což je jedna z možných konfigurací, kdy lze zapálit výboj v kapalně fázi. Experimentální část je rozdělena do dvou částí. První část je zaměřena na diagnostiku diafragmového výboje. Během experimentu jsou měřeny různé veličiny, díky kterým jsme schopni diagnostikovat jevy probíhající během experimentu. Pro zjištění mechanismu výboje v kapalně fázi jsme si zvolily elektrické charakteristiky v kombinaci se záznamem zvuku a světla. Stanovila se V-A křivka, která nejlépe popisuje jednotlivé děje probíhající během měření. Dále byly měněny parametry reaktorů a roztoků pro zjištění jejich vlivu na V-A charakteristiky a její významné

body. Nejvýznamnější parametry ovlivňující zapálení výboje v roztocích elektrolytu jsou rozměry dírky v diafragmě a vodivost roztoku.

Druhá část experimentu je zaměřena na aplikaci výboje v kapalinách pro úpravu uhlíkových nanotrubek. Po výrobě jsou nanotrubky spletené do chuchvalců a tato část experimentu se snaží pomocí výboje v roztoku elektrolytu o rozpletení na jednotlivé nanotrubky. Následně je také zkoumáno navázání funkčních skupin způsobujících změnu vlastností částic.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 PLAZMA

Plazma je nejrozšířenější formou látky vůbec, tvoří až 99 % atomární hmoty vesmíru. Existuje ve vesmíru v různých, často velmi odlišných formách. Nachází se například ve slunečním větru, v magnetosférách planet a komet. Hvězdy (včetně našeho Slunce) jsou samy o sobě velké plazmatické koule, stejně tak jsou tvořeny oblakem plazmatu mlhoviny. Na Zemi se plazma vyskytuje méně často, protože díky své velké energetické náročnosti nevydrží v přirozeném prostředí existovat dlouhou dobu. Nejznámějším příkladem přírodního plazmatu je vodivý kanál blesku [16].

Výskyt uměle vytvořeného plazmatu na Zemi je spojen především s celou řadou technických aplikací. Jako první prováděl pokusy s elektrickým obloukem Humphry Davy, který zažehnul miniaturní oblouk mezi elektrodami z dřevěného uhlí. Tohoto jevu v roce 1844 využil L. Foucault a sestrojil tak první obloukovou lampu. V roce 1878 si nechal František Křižík patentovat obloukovou lampu s elektrodami umístěnými šikmo k sobě a vyřešil tak nerovnoměrné uhořívání uhlíku [17]. První plazmovou technologii vyvinul německý vynálezce Ernst Werner von Siemens již v roce 1857. Tehdy vynalezl první jednoduchý ozonizátor vzduchu založený na korónovém výboji, aniž by o plazmatu cokoli věděl. Jako novou formu látky objevil plazma až anglický chemik a fyzik sir William Crookes při svých známých experimentech s výboji v trubicích, které nesou jeho jméno a staly se předchůdci všech dnešních neonových reklam. V roce 1879 nazval Crookes novou formu hmoty zářící látkou. Slovo plazma poprvé použil až Irving Langmuir v roce 1928 [18, 19].



Obr. 1: Fotografie: vlevo Slunce jako velká plazmová koule a erupce plazmových kanálů [20], vpravo blesky jako forma plazmatu vyskytujícího se přirozeně na Zemi [21].

Opravdový průlom v plazmových technologiích nastal v roce 1953, kdy německý učitel Werner Schmellenmeier připravil první syntetické diamanty ve výboji a acetylénu. V 60. a 70. letech probíhaly v Sovětském svazu první pokusy s nanášením diamantových vrstev. S výbojem v plynech se dnes setkáváme např. ve svařovacích obloucích, jiskřistých, zářivkách či neonových trubicích. Úsilí mnoha vědců směřuje k ovládnutí řízené termojaderné syntézy. Mezi další technické aplikace fyziky a chemie plazmatu patří opracování materiálu (řezání, rozprašování), příprava tenkých vrstev (naprašování), leptání nebo plazmatická polymerace [18, 19].

2.1.1 Vlastnosti plazmatu

O plazmatu hovoříme jako o čtvrtém skupenství hmoty a definujeme ho jako ionizovaný plyn složený převážně z iontů a elektronů a částečně i z neutrálních atomů a molekul, který musí vykazovat kolektivní chování a tzv. kvazineutralitu [16]. Plazma je velmi různorodá směs částic. V plynu v termodynamické rovnováze se vyskytují částice všech rychlostí a jejich distribuci popisuje tzv. Maxwelllovo rozdělení. Střední kinetická energie částic E_{st} (v jednorozměrném systému) je popisována vztahem:

$$E_{st} = \int m \cdot v \cdot dv = m \int v \cdot dv = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} kT . \quad (1)$$

V trojrozměrném systému platí:

$$E_{st} = \frac{3}{2} kT , \quad (2)$$

kde m je hmotnost částice, v^2 střední kvadratická rychlost částice, k Boltzmanova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) a T termodynamická teplota. Teplota bývá definována jako míra kinetické energie, proto je možné psát rovnost mezi vztahem obsahujícím rychlost a teplotu, viz. rovnice (1) a lze ji vyjádřit v jednotkách energie. Z důvodu nezávislosti na počtu dimenzí se teplota neuvádí jako E_{st} , ale jako energie připadající na $1kT$. Např. pro $kT = 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ odvodíme $T = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 11600 \text{ K}$. Pak platí převodní faktor:

$$1 \text{ eV} \equiv 11600 \text{ K}. \quad (3)$$

V souvislosti s uváděnými vysokými teplotami plazmatu je vhodné připomenout důležitý fakt: teplota nevypovídá nic o celkovém množství tepla. V plazmatu může být teplota elektronů (tedy jejich střední kinetická energie) o několik řádů vyšší než teplota kladných iontů a neutrálních molekul. Podle teploty se rozlišují 2 druhy plazmatu, a to vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Vysokoteplotní plazma má střední energii nabitých částic větší než 100 eV, to odpovídá teplotě řádově 10^6 K a vyskytuje se ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Nízkoteplotní plazma dosahuje teploty desítek maximálně stovek tisíc Kelvinů a vyskytuje se např. v zářivkách, výbojkách, elektrickém oblouku a používá se i v případě elektrických výbojů, včetně těch probíhajících ve vodě, které jsou tématem této práce [22, 23, 24].

Stupeň ionizace

Stupeň ionizace plazmatu je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Jedná se o poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic v daném systému. Závisí především na teplotě a lze ho v prvním přiblížení odhadnout ze Sahovy rovnice pro ionizované plazma v termodynamické rovnováze:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i / kT}, \quad (4)$$

kde n_i je hustota ionizovaných částic a n_n je celková hustota částic (uváděny jako počet částic v jednotce objemu), T je teplota plynu v Kelvinech, k je Boltzmannova konstanta a U_i je ionizační energie plynu, tj. energie, která se musí dodat jednomu atomu či molekule aby došlo k odtržení valenčního (nejslaběji vázaného) elektronu, tedy k ionizaci. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá (asi 1 – 10 %) v porovnání s koncentrací neutrálních částic. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic, která může dosahovat až 100 % [16, 22].

Kvazineutralita

Kvazineutralita je stav, kdy se jedná o přibližnou rovnost koncentrací kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů a iontů v oblastech plazmatu, kde všechny tři lineární rozměry jsou podstatně větší než Debyeova délka. Podmínkou kvazineutrality je tedy charakteristický rozměr plazmatu $L \gg h$. Díky přítomnosti volných nabitých částic se v objemu plazmatu vytváří prostorový náboj a elektrostatické pole, které zpětně silově působí na nabitě částice. Výsledkem je kompenzace fluktuací hustoty náboje a plazma se ve větším měřítku jeví jako elektricky neutrální a náboje v plazmatu jsou stíněny [1, 16].

Debyeovův stínící poloměr

Debyeův stínící poloměr je jednou z nejdůležitějších charakteristik plazmatu. Tzv. Debyeův poloměr (Debyeova délka) se značí h a je tedy vidět, že má rozměr délky. Udává vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímané jako nestíněné, a je definovaná vztahem:

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}}. \quad (5)$$

V tomto vztahu ϵ_0 označuje permitivitu vakua, k je Boltzmanova konstanta, e náboj elektronu a n_0 je průměrná hustota nabitých částic. Odstíněním náboje klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na $1/e$ ve vzdálenosti zvané Debyeova stínící délka. Vypočítáme ji z teplot T_+ a T_- kladných iontů a elektronů a koncentrace nabitých částic $n_0 = n_+ = n_-$ jako:

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k}{e^2 n_0} \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-}}. \quad (6)$$

Debeyův poloměr může pro různé druhy plazmatu nabývat řádově odlišných hodnot, jako na příklad pro mezihvězdné plazma dosahuje několika metrů, v sluneční koróně jsou to řádově milimetry a ve velmi hustém plazmatu nanometry až desítky nanometrů [16, 22, 25].

Mechanismus Debyeova stínění platí za předpokladu, že je stínících nabitých částic dostatečné množství. Jsou-li v oblasti stínící vrstvy přítomny např. jenom dvě nabitě částice, není pojem Debyeovo stínění statisticky platný. Počet částic v Debyeově sféře (koule o poloměru h) je dán vzorcem:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} h^3 n_0 = 1,38 \times 10^6 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_0^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

Ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem jenom tehdy, pokud počet částic v Debyeově sféře je mnohem větší než jedna, musí tedy splňovat podmínku $N_D \gg 1$ [22, 25][22].

Kolektivní chování

Pojmem kolektivní chování označujeme vzájemné působení částic pomocí makroskopických elektromagnetických polí na rozdíl od mikroskopických polí, kterými na sebe působí částice při binární srážce. Pro převahu kolektivního chování musí být kolektivní působení, charakterizované elektronovou plazmovou frekvencí ω_{pe} , silnější, než je binární působení charakterizované srážkovou frekvencí ν_c . Pro ideální plazma tedy musí platit $\omega_{pe} > \nu_c$ [1].

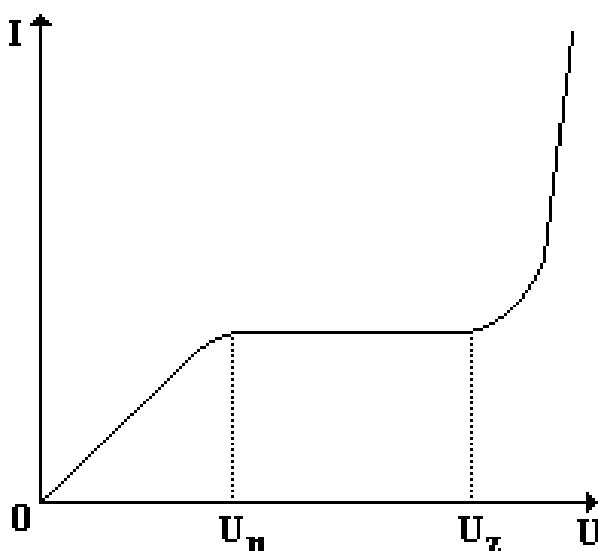
2.1.2 Mechanismus vzniku elektrického výboje

Vložíme-li elektrické pole na elektrody, mezi nimiž se nachází plyn s nabitými částicemi, dochází k pohybu částic, které se mohou srážet pružnými a nepružnými srážkami, přičemž při nepružných srážkách dochází k přenosu i přeměně energie. Jestliže intenzita elektrického pole není dost velká, aby elektrony vyvolaly proces ionizace molekul plynu, chová se plyn jako izolátor a elektrický proud není zaznamenán. Jsou-li nepružné srážky s energií na úrovni ionizačního potenciálu plynu, dojde k ionizaci neutrálních molekul plynu, tj. k odtržení jednoho elektronu. Ionizované částice se dále pohybují uspořádaným pohybem kladných iontů k záporně nabitě katodě a záporných iontů a elektronů ke kladně nabitě anodě, přičemž se mohou opět srážet. Tyto srážky vedou k rekombinaci nebo produkci dalších ionizovaných částic způsobem, kdy může množství nosičů náboje narůstat lavinovitě. Současně s tím narůstá i proud a celkově se v tomto plynu vytváří výboj. Tento se nazývá nesamostatný výboj a udržuje se jen po dobu působení ionizátoru. Přestane-li ionizátor působit, převládne rekombinace nad ionizací a elektrický proud zaniká [26, 27].

Pokud je vložené napětí malé, většina iontů zanikne rekombinací dříve, než dorazí na elektrody. V této fázi platí Ohmův zákon a počet elektronů, které předají svůj náboje elektrodám, je přímo úměrný napětí. S rostoucím napětím se pohyb elektronů zrychluje až do určitého napětí U_n , kdy jejich převážná část nestačí rekombinovat a doletí k elektrodám.

Komorou prochází nasycený proud, který se při dalším růstu napětí dlouho nemění (Ohmův zákon v této fázi výboje již neplatí).

Samostatný výboj nastává překročením zápalného napětí U_z , kdy dojde k nárůstu proudu. Příčinou zvýšení proudu je ionizace nárazem, kdy elektrony a ionty vzniklé ionizací narážejí při svém pohybu na neutrální molekuly, kterým předávají kinetickou energii získanou urychlením v elektrickém poli. Mají-li dostatečnou kinetickou energii, jsou schopny nárazem ionizovat neutrální molekulu. Počet iontů tak lavinovitě narůstá a samostatný výboj je nezávislý na vnějším ionizátoru. Vysoce ionizovaný plyn v samostatném výboji se nazývá plazma [26, 27]. Přejít od nesamostatného výboje k samostatnému je znázorněn na volt-ampérové charakteristice elektrického výboje uvedené na Obr. 2.



Obr. 2: Voltampérová charakteristika elektrického výboje v plynu: Oblast $0 - U_z$ je oblast nesamostatného výboje, v rozmezí napětí $U_n - U_z$ prochází ionizační komorou nasycený proud, od překročení zápalného napětí U_z začíná oblast samostatného výboje [1, 27].

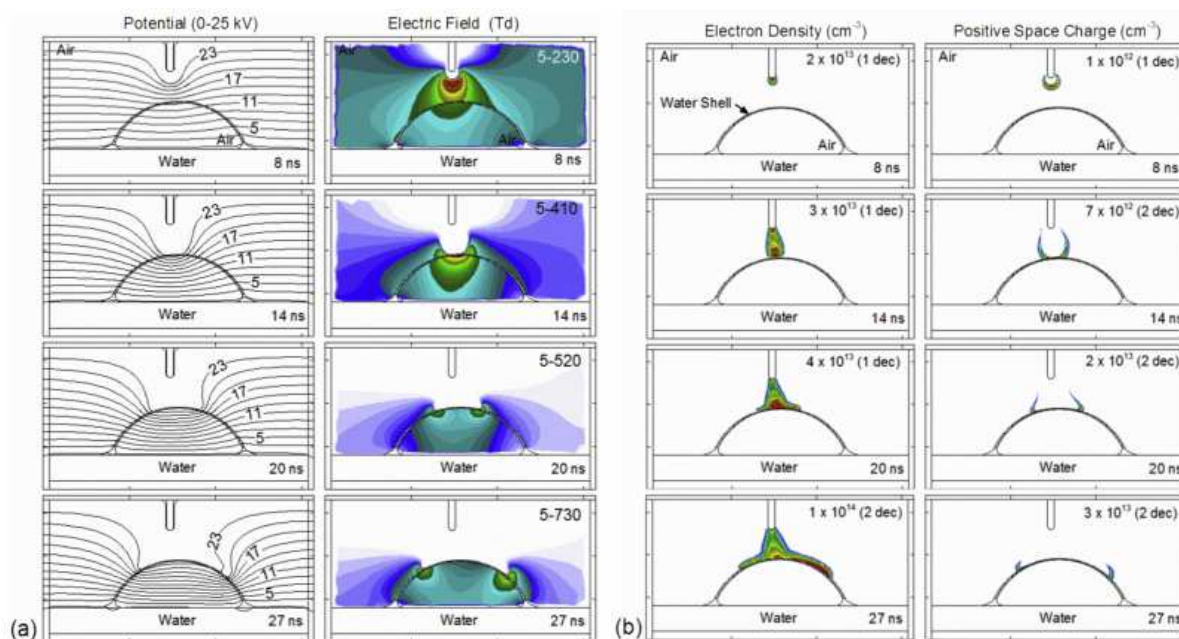
2.1.3 Porovnání plynné a kapalné fáze

Voda je díky struktuře svých molekul silně polární kapalinou. Její molekuly mají vlivem ne zcela vyrovnaného náboje vodíku a kyslíku dipólový moment, který způsobuje, že voda má vysokou permitivitu ($\epsilon_r = 80$) a vedle toho má vždy nenulovou elektrickou vodivost σ , která může kolísat i o více jak sedm řádů ($10^{-1} - 10^6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Je-li voda vystavena účinku elektrického pole E po dobu t , chová se jako dielektrikum, pokud je doba $t \ll \epsilon / \sigma$. V opačném případě ($t \gg \epsilon / \sigma$) se voda chová jako iontový polovodič. Pro běžnou vodovodní vodu s vodivostí σ kolem $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ je časová konstanta $\tau = \epsilon / \sigma = 18 \text{ ns}$. Ve většině reálných případů je tedy vodu nutno chápat jako iontový polovodič. Další zvláštností vody je to, že eventuální elektrony jsou ve vodě obklopeny molekulami vody (jsou tzv. „hydratované“), díky tomu jsou těžké a málo pohyblivé, proto se na přenosu elektrických nábojů prakticky nepodílejí [23]. V případě plynu je k zapálení výboje potřeba dosáhnout intenzity elektrického pole okolo $30 \text{ kV}/\text{cm}$ za atmosférického tlaku, v kapalně fázi se výboj objevuje až při dosažení intenzity elektrického pole $1 \text{ MV}/\text{cm}$ [8, 12].

2.1.4 Mechanismus vzniku elektrického výboje ve vodné fázi

Výboje v roztocích jsou známy již od roku 1900, kdy se objevily jako nežádoucí v transformátorech, proto se zabývalo hledáním olejů, tak aby k výbojům nedocházelo. Od roku 1970 se začalo zkoumat opačným směrem a to jak výboj v kapalně fázi generovat. Avšak k velkému zájmu se výboje v kapalně fázi dostávají až od roku 2005. Samotný mechanismus vzniku elektrického výboje v kapalinách je však velmi složitý soubor několika dějů, které nejsou do dnešní doby detailně známy. Všeobecně byly navrženy dvě teorie vzniku výboje v kapalinách, jednou z nich je tzv. tepelná (bublinová) teorie, a druhá se nazývá teorie elektronová [12, 24][12].

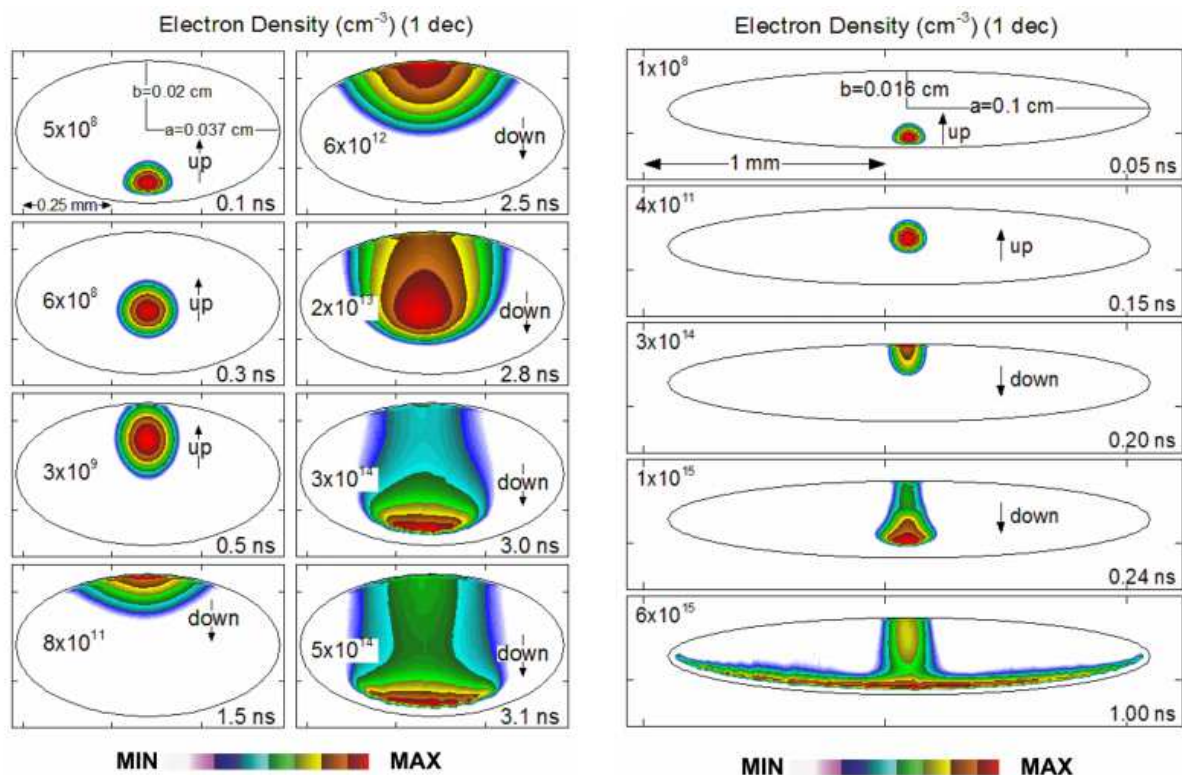
U tepelné teorie se předpokládá, že vložené vysoké elektrické pole způsobuje vysokou proudovou hustotu, při které dochází k ohřívání a vypařování kapaliny (Jouleův efekt). Důsledkem vypařování kapaliny se tvoří bubliny, uvnitř kterých díky intenzivnímu elektrickému poli vzniká vysoký potenciálový gradient, ten následně působí výboj a ionizaci par kapaliny v bublině. Podle posledních experimentálních výsledků se ukazuje, že výboj běží podél rozhraní kapalina-plyn až do určité velikosti bubliny, pak přeskakuje do objemu napříč bublinou. Velký vliv hraje vodivost a další vlastnosti kapaliny [4, 12, 28, 29].



Obr. 3 : Časový vývoj (a) plazmového potenciálu a elektrického pole a (b) hustoty elektronů a pozitivního prostorového náboje pro streamer interagující na rozhraní bubliny s poloměrem $L_b = 1 \text{ mm}$ ve vodě. Ekvipotenciální čáry jsou zaznamenány každé 2 kV. Vidíme existující zesílení elektrického pole na rozhraní voda-bublina. Streamer se blíží k povrchu bubliny a rozprostírá na rozhraní, ale do bubliny nepronikne [28].

Rozložení energie při výboji nám demonstruje Obr. 3, kde je pozitivní streamer interagující s pláštěm bubliny na vodě poháněný elektrodou s odsazením 1 mm od osy bubliny. Časový vývoj elektrického potenciálu a elektrického pole šířící se z pinové elektrody směrem k rovině, je znázorněn na Obr. 3 (a). Hustota elektronů a kladný prostorový náboj jsou znázorněny na Obr. 3 (b) [28].

Vývoj streameru vznikajícího v bublině v kapalině zobrazený pomocí elektronové hustoty je uveden na Obr. 4 [29].



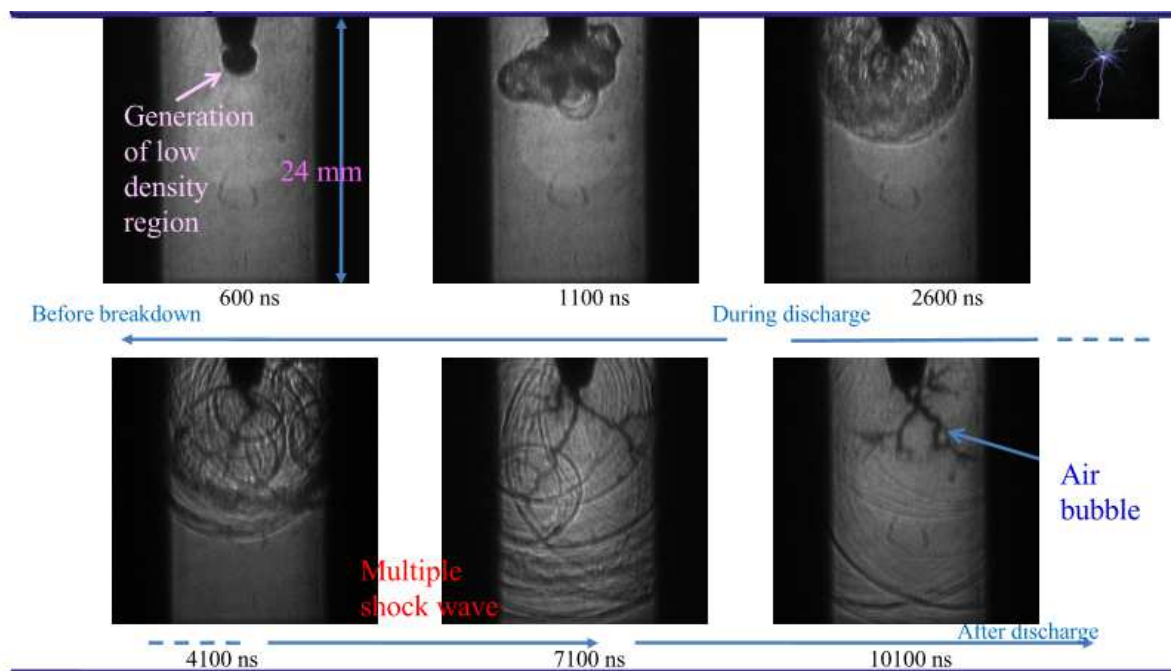
Obr. 4: Časový vývoj elektronové hustoty ve stlačené bublině ve vodě pod aplikovaným vnějším polem $E_0 = 40 \text{ kV cm}^{-1}$. Maximální hodnoty jsou zaznamenány v každém snímku. Počáteční oblak elektronů je umístěn na dně bubliny. Vlevo: poměrem stran bubliny $b/a = 0,54$ ($a = 0,037 \text{ cm}$, $b = 0,02 \text{ cm}$) Vpravo: poměrem stran bubliny $b/a = 0,16$ ($a = 0,1 \text{ cm}$, $b = 0,02 \text{ cm}$) [29].

Podle elektronové teorie jsou vlivem vysokého elektrického pole urychlovány volné elektrony na hraně systému – v podstatě se jedná o analogii Townsendovy teorie pro vznik výboje v plynné fázi. Elektricky urychlené volné elektrony se mohou srážet s okolními molekulami a ionizovat je, takto produkují více volných elektronů způsobujících lavinu elektronů („streamerový“ nebo plazmový kanál), která vede k průrazu vody. Z nejnovějších experimentálních výsledků aktuálních publikací, se ukazuje, že tato teorie platí jen pro sub nanosekundové pulzní výboje. I když výboj vypadá jako streamerový, tak díky fotoionizaci vody je primárně tvořena plynná fáze a následně výboj, což odpovídá tepelné teorii [4, 12, 28].

V posledních pár letech proběhlo mnoho podrobných výzkumů detailního vzniku výboje v kapalinách pro různé konfigurace a různé zdroje elektrického napětí. Některé vybrané zajímavé výsledky jsou popsány níže.

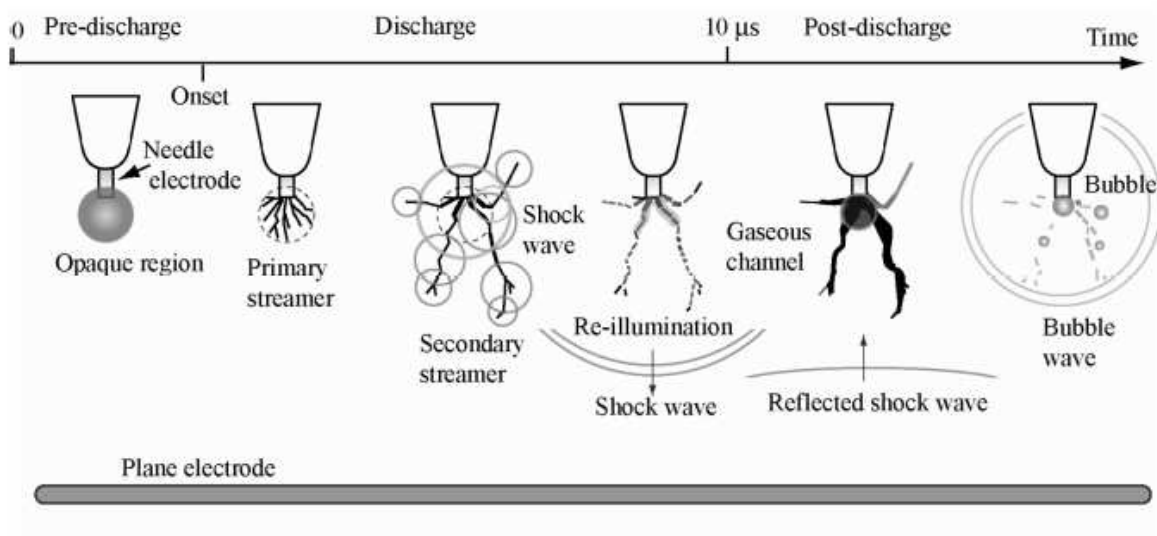
2.1.5 Morfologie streamerů, rázové vlny

Během výboje vznikají plazmové kanály, neboli „streamery“, které následně způsobují generaci rázových vln. Podrobné studium generace streamerů zachycují snímky pořízené pomocí Schlierové fotografie na Obr. 5. Vidíme, že v okamžiku 600 ns od okamžiku vložení napětí se začíná tvořit oblast s nízkou elektronovou hustotou, která se v čase zvětšuje. Následně dojde k zapálení výboje, který se šíří pomocí plazmových kanálů, které generují rázové vlny. Na konci napěťového pulzu dochází k dohasínání výboje, odrazu rázových vln, tvorbě plynné fáze v plazmových kanálech a následně k tvorbě bublin [30].

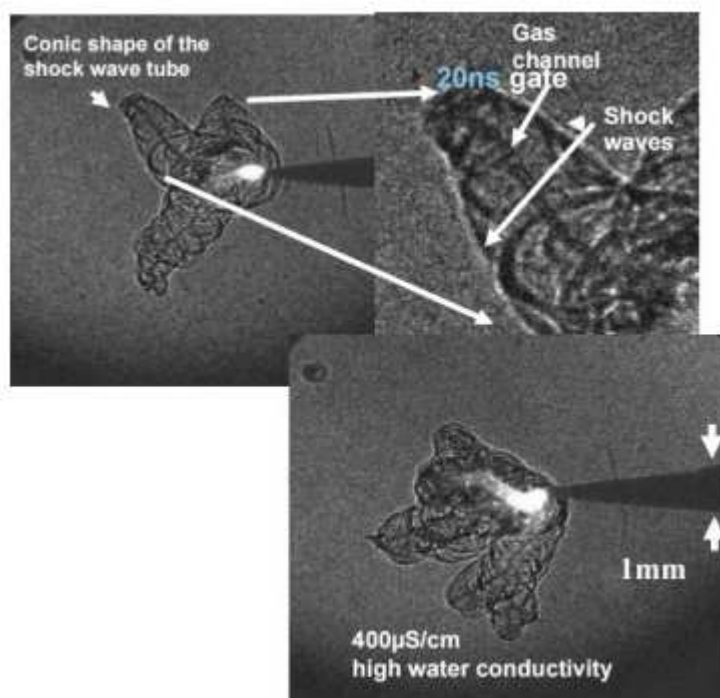


Obr. 5: Fotografie generace streamerů a rázových vln zachycené pomocí Schlierové fotografie. Experiment prováděn v destilované vodě s aplikací pulzního napětí 20 kV v délce trvání 10 μ S [30].

Obr. 6 znázorňuje a popisuje probíhající děje zachycené na Obr. 5. Jedná se o experiment prováděný v destilované vodě s aplikací pulzního napětí 20 kV s délkou pulzu 10 μ S. V předvýbojové fázi se tvoří neprůhledná oblast, je to oblast s nízkou elektronovou hustotou. Zapálením výboje dochází k produkci primárních streamerů, které se rozvíjí do sekundárních streamerů. Kolem sekundárních streamerů dochází k tvorbě rázových vln, které se kumulují a putují do kapalně fáze. Po dosažení maximální délky streamrů začíná výboj dohasínat s následnou tvorbou plynné fáze ve streamrech. Důsledkem odražených rázových vln se z plynných částic v kanálech tvoří bubliny putující do objemu kapalně fáze [30].

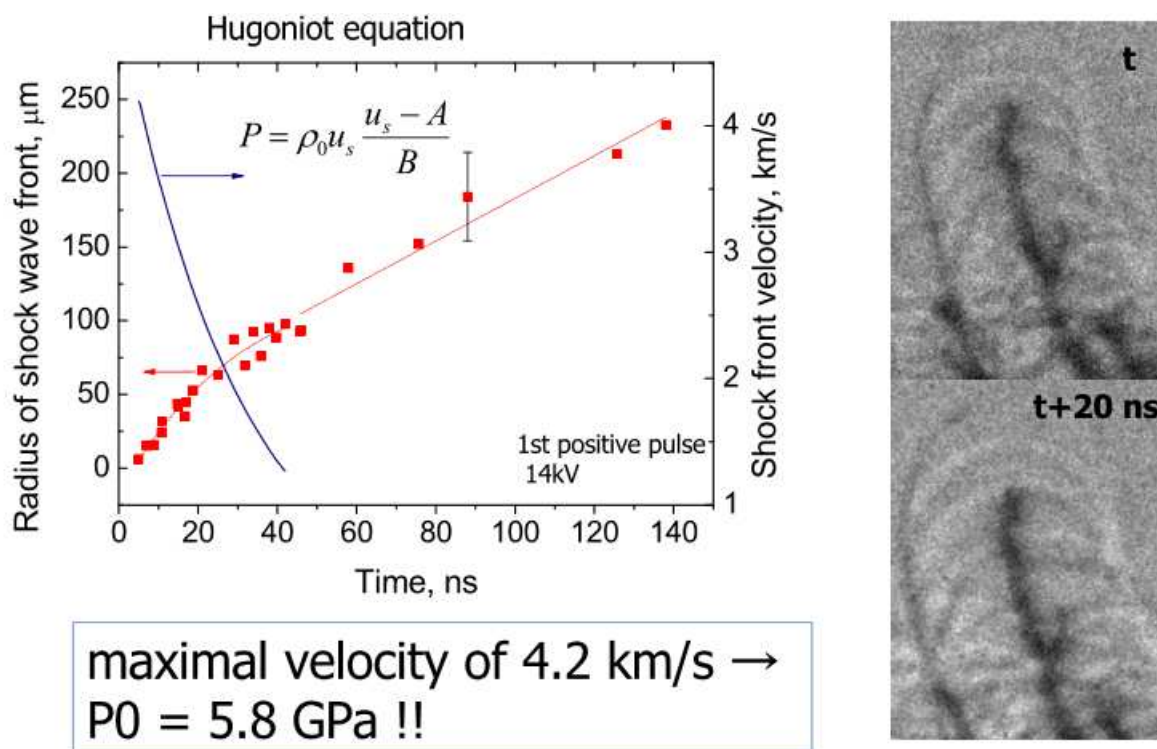


Obr. 6: Popis rozvoje streamerů a dalších dějů probíhajících v jejich okolí [30].



Obr. 7: Plazmové kanály s rázovými vlnami vyzařovanými výbojem v roztoku s vodivostí $400 \mu\text{S} / \text{cm}$, plynná vlákna se objevují v tmavém prostředí a jsou obklopena trubící nebo válcem rázové vlny, jasná bílá je plazmatická emise během plazmového dohasínání [31].

Elektrickým výbojem generovaná rázová vlna je zachycena na Obr. 7. Rychlost rázové vlny se může dosahovat až $4,2 \text{ km/s}$, může tedy dosahovat tlaku až $5,8 \text{ GPa}$. Rychlost souvisí s velikostí pístu a tlakem přes Huginiotovu rovnici, jejíž grafické znázornění je uvedeno na Obr. 8 a Obr. 7 [30, 31].

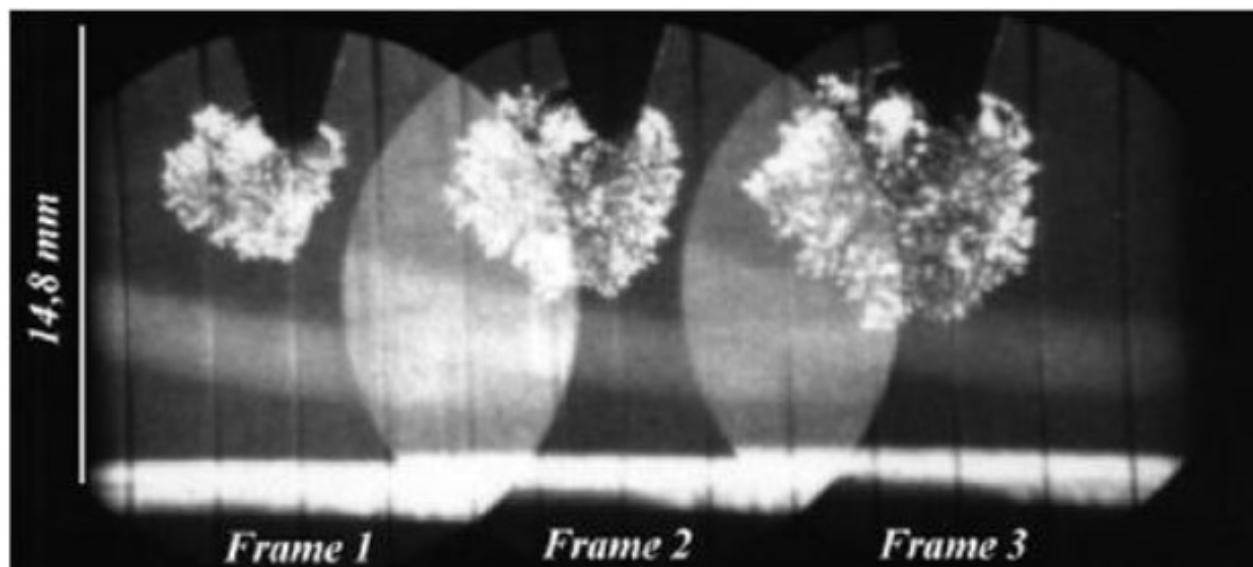


Obr. 8: Rychlost rázových vln popsaná Hugoniotiho rovnicí, vpravo snímek zachycující šíření rázové vlny [30].

Elektrickým výbojem generovaná rázová vlna je např. používána v zařízení litotryptor určenému k drcení ledvinových kamenů. Rázová vlna může také narušit buněčnou strukturu sinic a bakterií ve vodě, což se dá využít při čištění vod či sterilizaci. V současné době probíhá i výzkum aplikace rázových vln generovaných pulzními elektrickými výboji v kapalinách na destrukci rakovinových buněk [8].

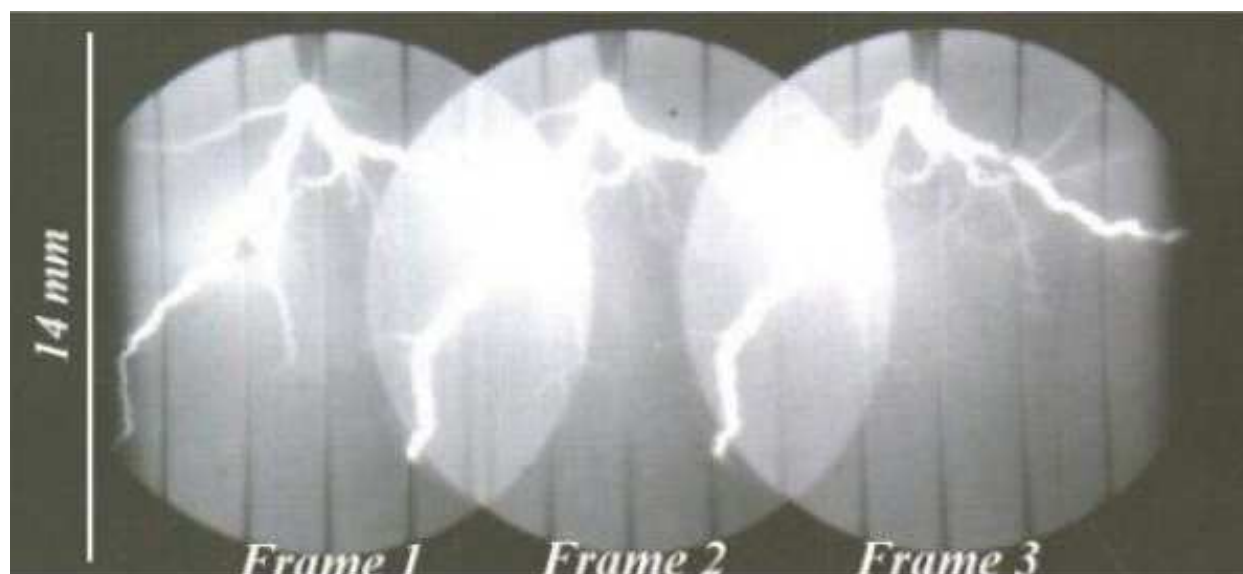
2.1.6 Rozdělení na rychlé a pomalé režimy

Plazmové výboje v kapalinách generované za použití pulzního napětí jsou často děleny v literaturách na krátké pulzní zapálení a dlouhé pulzní zapálení. Toto rozdělení je založeno na časovém zpoždění zapálení a ovlivňují ho tři parametry: čas propuknutí výboje, propagační rychlost výboje a konfigurace elektrod. Krátké pulzní zapálení je systematicky spojeno s rychlým plazmovým výbojem jako na Obr. 10 a dlouhé pulzní zapálení je spojeno s pomalým plazmovým výbojem, jak je znázorněno na Obr. 9. Několik režimů lze rozlišit podle jejich propagační rychlosti, která je zcela relevantním kritériem, neboť odpovídá různým propagačním mechanismům. Pomalý režim může být spojen s tvorbou mikrobublin a je označován také jako primární režim, protože po něm může nastat rychlý režim. Propagační rychlost pomalého režimu je menší jak 3 km/s, nemá na ni vliv vodivost kapaliny a klesá v čase. Rychlé režimy mohou být spojeny s fází procesů výboje či pohybem tekutinou, mohou nastat po pomalém režimu expandováním výboje do kapaliny, jejich propagační rychlost se pohybuje okolo 30 km/s, je nezávislá na vodivosti kapaliny a klesá s dobou života výboje [31, 32].



Obr. 9: Pomalý režim – obrázek podzvukového pozitivního výboje ve vodě z vodovodu, s konfigurací elektrod hrot – rovina s danou mezerou elektrod 1 cm, poloměrem hrotu 1,5 mm, pořadí snímků s prodlením od napětí pulzu 317 μ s, 425 μ s a 538 μ s, při napětí 25 kV [33].

Jestli nastane rychlý či pomalý režim, nebo budou tyto režimy následovat po sobě, určuje mnoho faktorů, jako je např. hodnota přiloženého napětí, doba trvání pulzu, elektrodová konfigurace, vodivost a druh kapaliny atd. Použitím pulzu napětí 220 kV bylo dokonce získáno nerovnovážné plazma s propagační rychlostí 5 000 km/s což je 100 krát vyšší než u rychlého režimu [34].

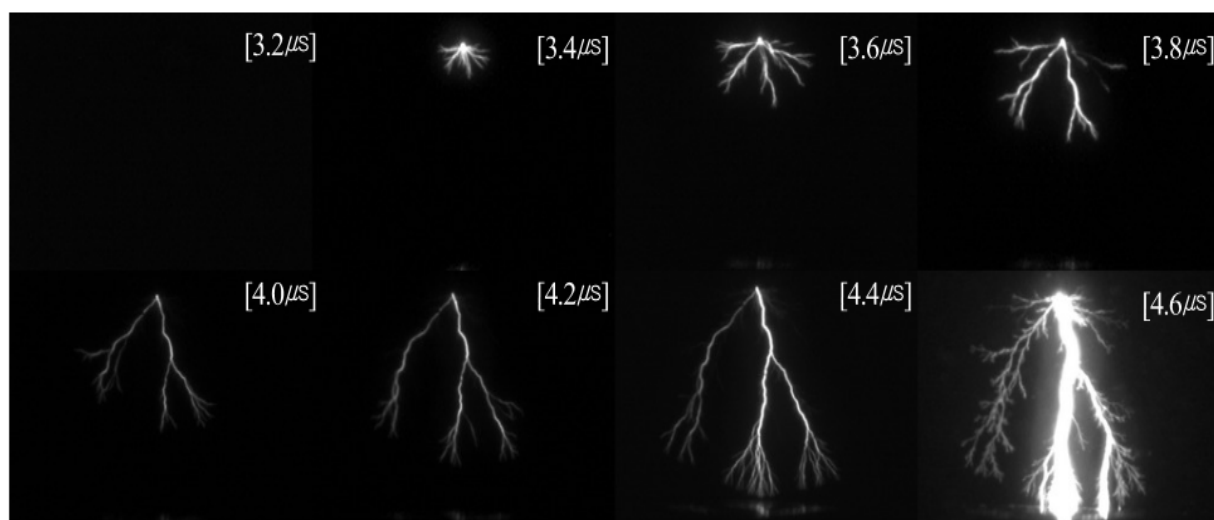


Obr. 10: Rychlý režim - obrázek nadzvukového pozitivního výboje ve vodě s vodivostí 220 μ S/cm, konfigurace hrot – rovina s mezerou 2,8 cm, poloměrem hrotu 150 μ m, zpoždění snímků od napěťového pulzu 252 ns 1.85 μ s a 3.7 μ s, při napětí 30 kV [31].

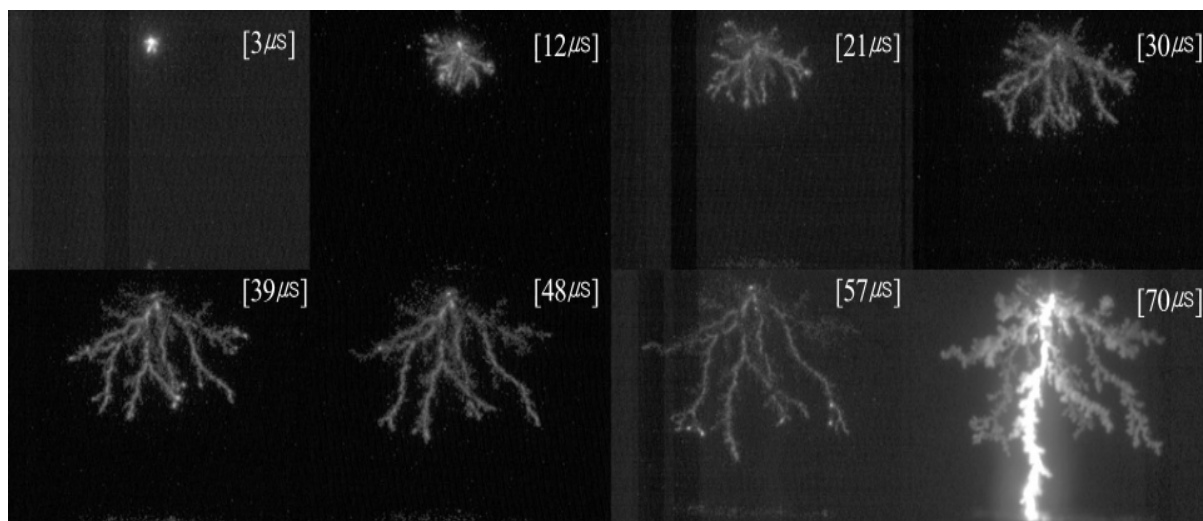
2.1.7 Pozitivní a negativní plazmové kanály

Pokud je pro generaci výboje s diafragmovou či kapilární konfigurací používáno stejnosměrné vysoké napětí, pak se vytváří dva druhy plazmových kanálů s opačnou polaritou, přičemž každý v jiné elektrodové části reaktoru. Rozdílnost plazmových kanálků šířících se směrem k elektrodám není jen v jejich tvaru, ale především v rychlosti urychlených elektronů díky působení elektrického pole a ztrátám energie v kanálcích [35].

Aplikací napětí s různou polaritou, získáme plazmové kanály s odlišným průběhem. Pozitivní plazmové kanály se tvoří v katodovém prostoru a negativní v anodovém prostoru, ale v obou případech jsou v kanálcích jak kladné ionty, tak elektrony. Názvy negativní a pozitivní plazmové kanály vycházejí z analogie s korónou na hrotu, a to buď na pozitivně nabitým hrotu „pozitivní koróna“, nebo záporně „negativní koróna“. Pozitivní a negativní plazmové kanály mají rozdílné vlastnosti, odlišují se hlavně rychlostí šíření a počtem kanálů, jak je vidět na Obr. 11 a Obr. 12. Pozitivní plazmové kanály jsou tvořeny jednou nebo několika málo větvemi a jejich rychlost šíření je 10^6 cm.s^{-1} . Naproti tomu negativní plazmové kanály jsou tvořeny hustou sítí tenkých kanálků vyplňující prostor polokoule. Rychlost šíření je v tomto případě 10^5 cm.s^{-1} [34, 36, 37].



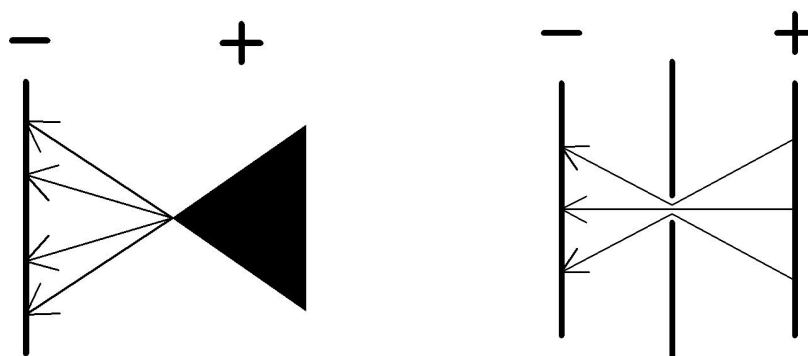
Obr. 11: Ilustrace růstového procesu pozitivního plazmového kanálu ve vodě o vodivosti $100 \mu\text{S/m}$ po aplikaci kladného pulzního napětí 37 kV. Konfigurace hrot – rovina s mezerou 35 mm, poloměrem nerezového hrotu 3 mm [37].



Obr. 12: Ilustrace růstového procesu negativního plazmového kanálu ve vodě o vodivosti $100 \mu\text{S/m}$ po aplikaci záporného pulzního napětí 85 kV. Konfigurace hrot – rovina s mezerou 35 mm, poloměrem nerezového hrotu 3 mm [37].

2.2 KONFIGURACE ELEKTROD

Na základě zmiňovaných faktů uvedených v kapitole 2.1.3 je jen několik možných konfigurací vhodných k zapálení a udržení výboje v kapalně fázi. Běžným znakem těchto konfigurací je zesílení intenzity aplikovaného elektrického pole, tak aby se dosáhlo dostatečně vysoké elektrické hustoty pro zapálení výboje. Tuto podmínku splňují dvě nejčastější konfigurace „hrot-rovina“ a diafragma s malým otvorem uvedené na Obr. 13 [12].

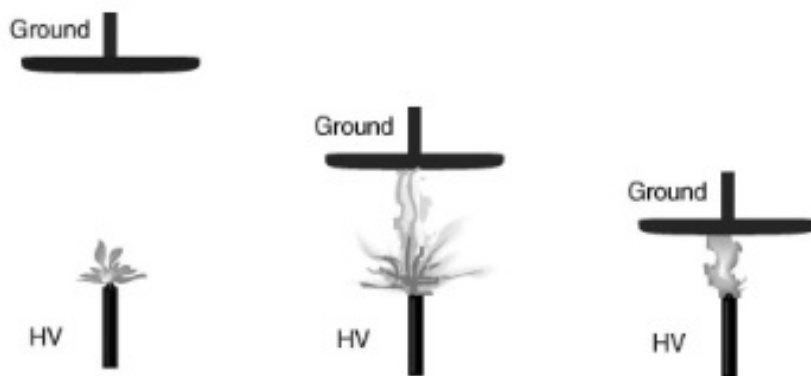


Obr. 13: Typy uspořádání elektrod, zleva: hrot-rovina a dielektrická diafragma s malým otvorem mezi dvěma plochými elektrodami (šipky ukazují směr intenzity elektrického pole) [23].

Nejvíce vhodná, a také mnoha autory nejvíce prozkoumaná, je konfigurace hrot-rovina, kde je výboj iniciován použitím stejnosměrného pulzního vysokého napětí. Další konfigurační možností je generace výboje uvnitř malého otvoru v dielektrické přepážce – tzv. diafragmový, popř. kapilární výboj [38]. Diafragmovým výbojem se zabývá naše laboratoř. Výboj se tvoří uvnitř malé dírkky v dielektrické diafragmě a expanduje do jejího nejbližšího okolí. Výboje generované ve vodě se dají také spojit s plynnou fází v takzvaném kombinovaném reaktoru, kdy výboj vzniká například nad vodní hladinou a následně do ní přechází, nebo je plyn přiváděn přímo do kapalně fáze. V tomto případě se jedná o hybridní reaktory [35].

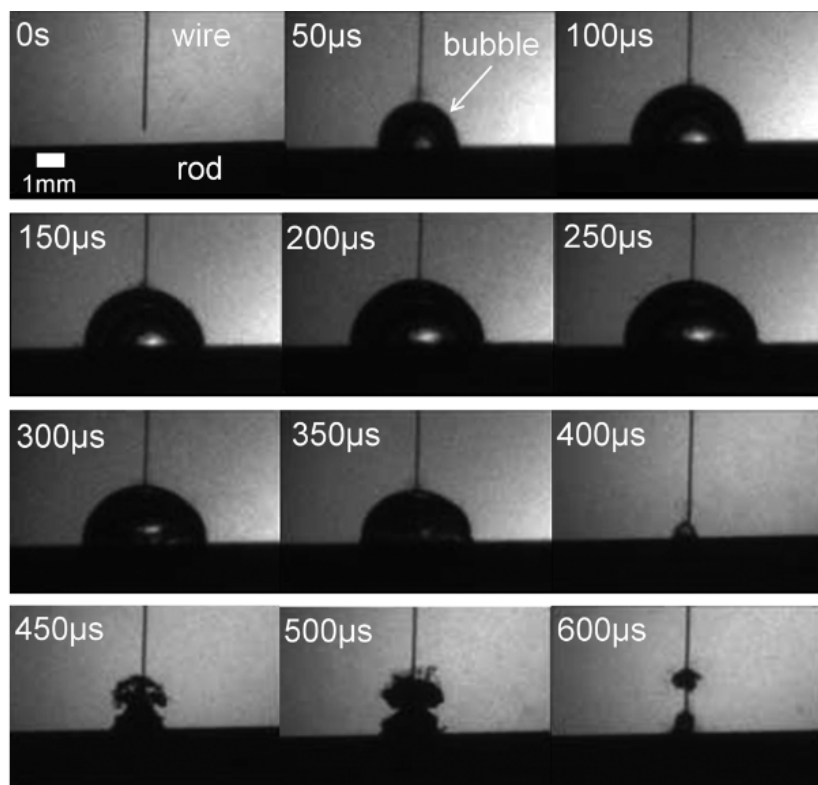
2.2.1 Hrot-rovina

Tato konfigurace je nejrozšířenější a používá se v řadě různých experimentů. V závislosti na konkrétním experimentálním nastavení, lze pozorovat širokou škálu plazmatických výbojů uvnitř kapaliny. Například podle délky pulzu aplikovaného vysokého napětí v následujícím nastavení (viz Obr. 14) dojde buď k tvorbě kratších plazmových kanálů, nebo přeskočí jiskra, případně se zapálí obloukový výboj [31].



Obr. 14: Streamer, jiskra, a obloukový režim v konfiguraci bod-rovina [31].

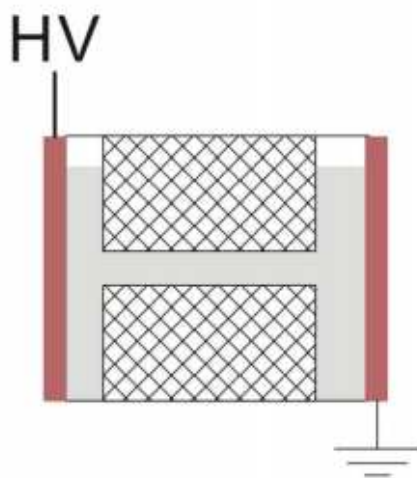
Konfigurace hrot-rovina byla také zkoumána i jako tzv. mikroreaktor. V mezeře mezi hrotem a rovinou je generována napěťovým pulzem bublina, která tvoří funkci mikroreaktoru pro další použití, a druhým napěťovým pulzem dojde k výboji v bublině. Na Obr. 15 lze pozorovat růst bubliny vyvolaný výbojem, bublina narůstá do maximálního poloměru 2,5 mm, pak se bublina kavituje (velmi rychle se stáhne) na nejnižší detekovatelný objem a v důsledku prudkého zvýšení tlaku bublina následně expanduje [39].



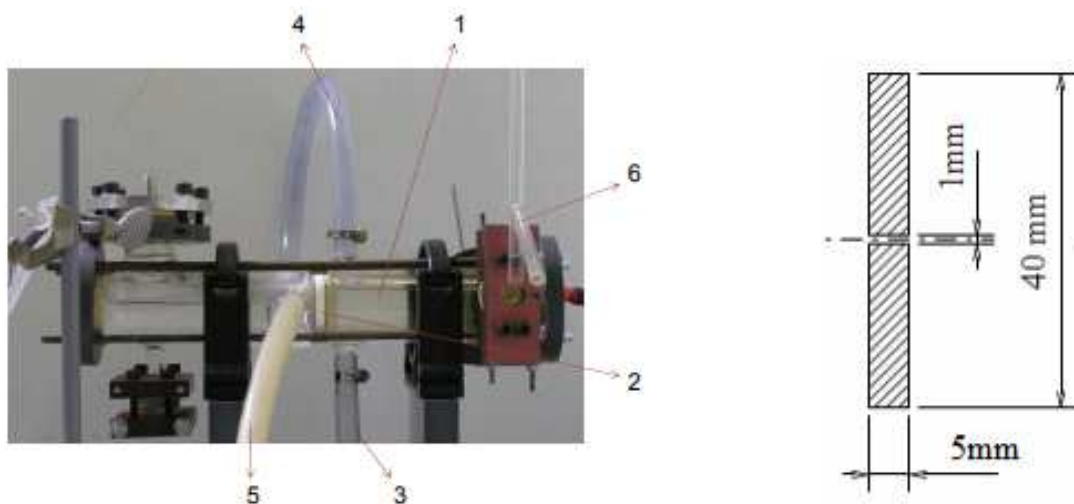
Obr. 15: Časový vývoj bubliny vytvořené pulzním výbojem v mezeře 0,5 mm ve vodě [39].

2.2.2 Kapilární konfigurace

Kapilární konfigurace patří spolu s diafragmovou do skupiny využívající ke generaci výboje díрку či štěrbinu oddělující prostor mezi elektrodami. Rozdělujeme je podle rozměrů tloušťky dielektrické bariéry a velikosti otvoru (dírký) spojujícího oba elektrodové prostory. V případě kapilární konfigurace je bariéra (kapilára) mnohem delší než průměr otvoru. Pro diafragmové konfigurace je poměr tloušťky bariéry a průměr otvoru přibližně stejný. Princip zapálení výboje je v obou případech stejný a je popsán v následující kapitole [12, 13] Schéma kapilární konfigurace je zobrazeno na Obr. 16 a Obr. 17 je ukázka reaktoru využívajícího diafragmovou konfiguraci k diagnostice výboje a čerpacího efektu pozorovaného u této konfigurace [40, 41].



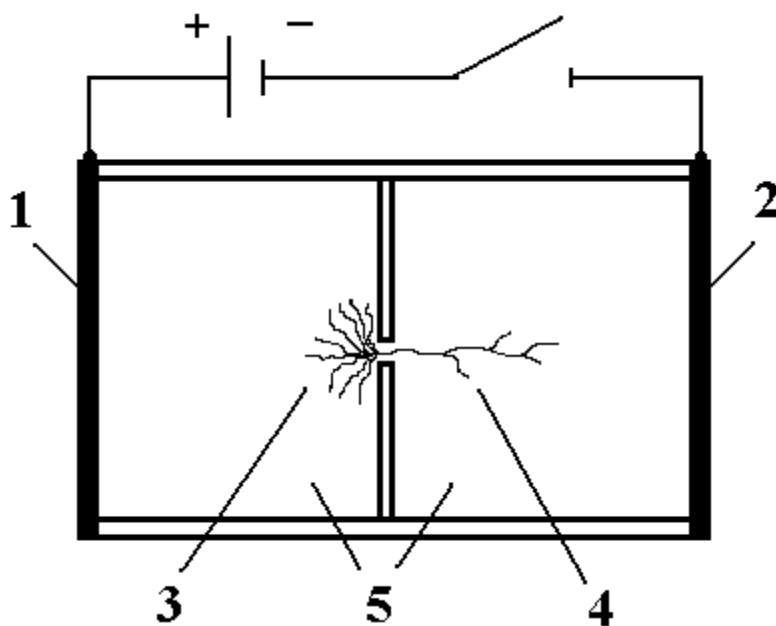
Obr. 16: Schéma kapilární konfigurace [40, 41][40].



Obr. 17 : Fotografie výbojového reaktoru používajícího diafragmovou konfiguraci (1 – reaktor, 2 – keramická dielektrická přepážka se symetrickým kapilárním otvorem, 3 – přívod chlazení, 4 – chlazení, 5 – výstup chlazení, 6 – výstup vodného roztoku a schéma symetrické kapilární diafragmy [41].

2.2.3 Diafragmová konfigurace

Princip tohoto výboje byl dříve nazýván jako tzv. bezelektrodotový výboj, protože bariéra není v přímém kontaktu s elektrodami. Pokud je mezi dvěma planárními elektrodami ponořenými v kapalině umístěna diafragma s malou dírkou, která oddělí dva elektrodotové prostory, pak se na této štěrbině tvoří velmi vysoká intenzita elektrického pole. Energie elektrického pole je koncentrována na hraně systému, a v tomto případě je hrana systému představována štěrbinou v diafragmě. Vlivem velké proudové hustoty v otvoru v diafragmě dochází k rychlému lokálnímu zahřívání kapaliny a tvorbě mikrobublin. Při dostatečně silném elektrickém poli se plazma začíná generovat v mikrobublinách a následně dochází k zapálení výboje v mikrobublině. Z dírký se ve směru ke katodě a anodě začínají tvořit ionizační plazmové kanálky, tzv. negativní a pozitivní „streamery“, které nedosahují až k elektrodám. Velmi důležitým jevem je, že bublinky během výboje expandují a v docela krátkém čase zmizí (kavitují). Když bublinky s výbojem existují, výbojový proud je vysoký a odpor je nízký. Pokud bublinky expandují a výboj zhasne, výbojový proud klesá a na druhou stranu odpor rapidně stoupá. Následně se vše opakuje. Charakter výboje je tedy „kvazipulzní“, dochází k němu i při aplikaci stejnosměrného napětí. Výboj střídavě hoří a nehoří, v závislosti na jeho bublinkách [34, 42, 43, 44, 45]. Na Obr. 18 je vyobrazen katodový a anodový prostor reaktoru s diafragmovou konfigurací s příslušnými plazmovými kanálky.



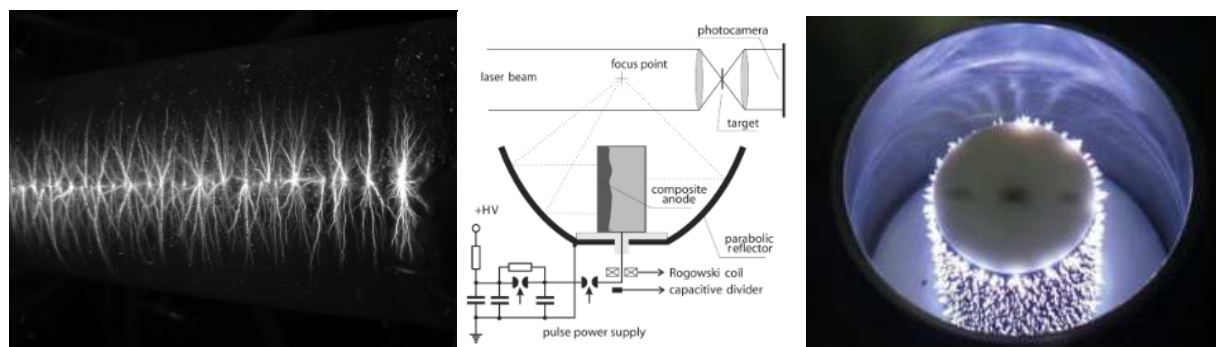
Obr. 18: Schéma stejnosměrného diafragmového výboje s plazmovými kanálky: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní „streamery“, 4 – pozitivní „streamery“, 5 – výbojová komora rozdělená přepážkou s diafragmou na dvě části vyplněná vodivou kapalinou [43].

Problémem této konfigurace je nalezení správného materiálu diafragmy, tak aby nedocházelo k brzkému opotřebovávání okolí dírký, které je velmi namáhané výbojem. Vlivem výboje může dojít k různým deformacím dírký, které ovlivňují průběh výboje a další děje s ním spojené, např. může způsobovat přečerpávací efekt v zapojení, které tento efekt

primárně nepodporuje. Materiál diafragmy musí být pečlivě vybírán také z hlediska inertnosti na používanou kapalinu. Významná je také podmínka dostatečné pevnosti materiálu diafragmy kvůli rázovým vlnám generovaným během výboje. V neposlední řadě je zde také podmínka dosažení požadované kvality otvoru diafragmy, otvor musí být souměrný, hrany by měly být hladké.

2.2.4 Koaxiální konfigurace

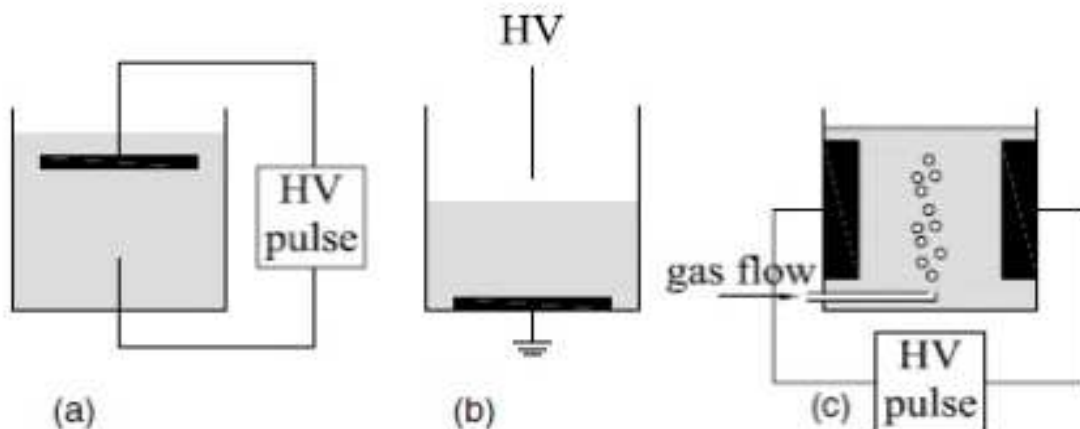
Koaxiální konfigurace je geometrie s válcovou vnější elektrodou a do ní soustředně vsunutou tyčovou elektrodou. Většinou se jedná reaktory, kde dochází k výbojům na několika místech současně. Na Obr. 19 je fotografie výboje, kdy je jako vnější elektroda použit děrovaný nerezový válec, ve kterém je uprostřed umístěn wolframový drát tvořící druhou elektrodu [46]. Zařízení pro zkoumání rázových vln, jehož schéma zapojení a fotografie výboje jsou uvedeny na Obr. 19, používá také koaxiální konfiguraci. Jako anoda je zde nerezový cylindrický válec potažený porézní keramickou vrstvou a parabolický kovový reflektor slouží jako katoda. Výboj v tomto případě vzniká v pórech keramiky a jedná se o multikanálový výboj [47].



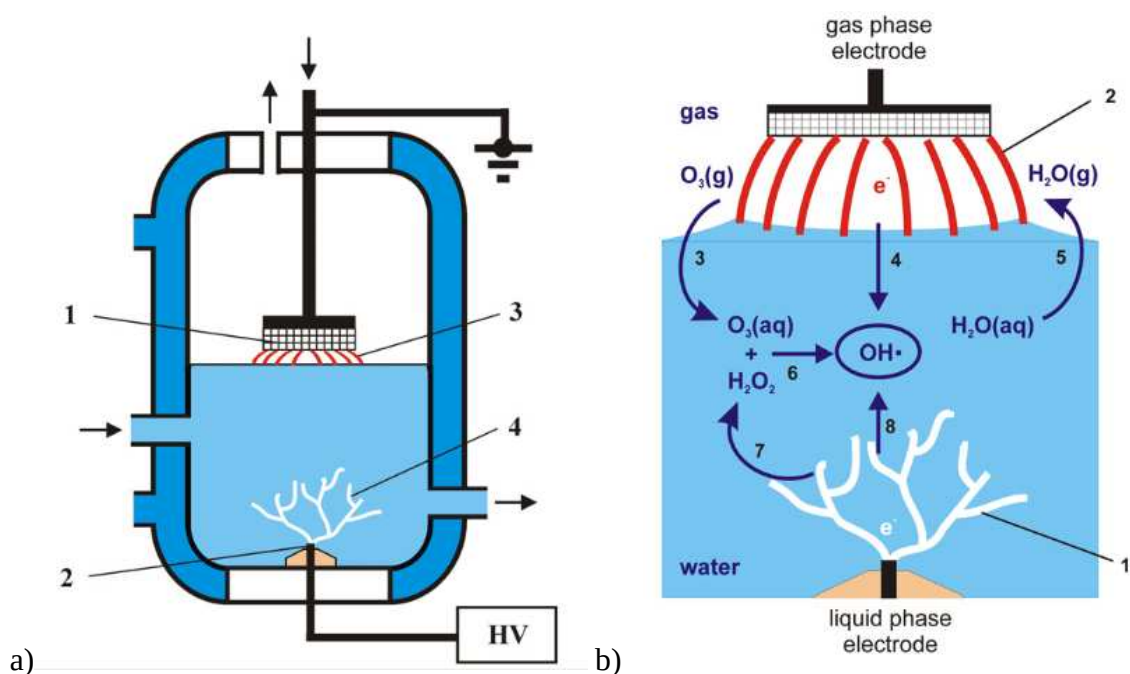
Obr. 19: Zleva: fotografie výbojů generovaných ve vodě mezi wolframovým drátem a oky válce z nerez oceli [44], schéma zapojení pro generaci multikanálového výboje ve vodě a fotografie reálného výboje [47].

2.2.5 Hybridní reaktor

Kombinace plazmatu nad a uvnitř kapaliny ve stejnou dobu může být provedena v hybridním reaktoru. Schéma hybridního reaktoru je uvedeno na Obr. 20. Hlavní výhodou těchto reaktorů je produkce stejných druhů chemických a fyzikálních faktorů, které jsou vytvářeny jednotlivými výboji v plynné a kapalně fázi. Předchozí experimenty prokazují zejména vznik ozonu v plynné fázi a peroxidu vodíku a hydroxylových radikálů v kapalně fázi. Kombinované působení těchto vysoce reaktivních oxidačních částic i případné reakční procesy probíhající na rozhraní mezi výbojem v plynu a povrchem kapaliny, může vést ke zvýšení celkové účinnosti elektrického výboje. Příkladem je sériový hybridní elektrický výbojový reaktor používaný ke zkoumání pro aplikace úpravy vod, jehož schéma je uvedeno na Obr. 21. Na obrázku je také uvedeno schéma plazmochemických oxidačních procesů vyvolaných v tomto reaktoru pod kyslíkovou atmosférou [47].



Obr. 20: Schéma plazmového reaktoru kdy výboj probíhá a) pod vodou b) v kontaktu s vodou c) uvnitř bublin [31].



Obr. 21: Schéma sériového hybridního elektrického výbojového reaktoru: a) 1 – disková uhlíková elektroda; 2 – vysokonapěťová bodová elektroda; 3 – výboj v plynné fázi; 4 – výboj v kapalně fázi a HV – pulzní napájecí zdroj b) 1 – výboj v kapalně fázi; 2 – výboj v plynné fázi; 3 – tvorba ozónu a jeho rozpuštění ve vodě; 4 – převod $OH\cdot$ radikálů z plynu do vody; 5 – vypařování z vodní plochy; 6 – ozonolýza peroxidu vodíku; 7 a 8 – generace H_2O_2 a $OH\cdot$ radikálů v kapalně fázi výboje [47].

2.3 ZDROJE ELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ

Ke generaci výbojů je potřeba elektrické napětí, které se generuje napětovým zdrojem. Běžně se dnes používají zdroje stejnosměrné i střídavé, které volíme v rámci parametrů daného experimentu. Oba uvedené druhy zdrojů mohou pracovat v pulzním režimu. Pulzní zdroj je jedním z nestandardních zdrojů elektrické energie a je schopen v krátkém časovém okamžiku (0,1 ns) dodat výkon řádově až TW [48].

2.3.1 Stejnosměrné zdroje

Stejnosměrný elektrický proud, zkráceně též DC (direct current), je elektrický proud, který má stále stejný směr, dodává konstantní stejnosměrné napětí při konstantní zátěži. V rámci prováděných experimentů je potřeba generace napětí různých hodnot, které se mohou pohybovat od jednotek ke stovkám kilovoltů. Jak velké napětí je potřeba, určuje například konfigurační nastavení elektrod a vodivost kapaliny, důležitým faktorem je také účel a rozsah použití generovaného výboje.

Výboj v kapalinách, používaný jako atomizační a excitační zdroj pro stanovení kovů atomovou emisní spektrometrií, využívá stejnosměrný zdroj energie s generací napětí $1,2 \div 2,8$ kV [49]. Pro zkoumání mechanismu samotného výboje se většinou používají zdroje s generací napětí 1 – 10 kV v pulzním režimu. Pokud jsou v obvodu použity kondenzátory tak při stejném pulzním napětí 12 kV získáváme různou hodnotu energie např. použitím kondenzátoru 500 pF je výboj napájen energií 40 mJ, v případě kondenzátoru s 4000 pF dostáváme energii 1000 mJ [39]. V experimentu pro potenciální aplikace pulzního elektrického výboje se používají zdroje generující napětí vyšší jak 30 kV [6]. Používají se i zdroje generující napětí od 120 do 480 kV [50].

2.3.2 Střídavé zdroje

Střídavý proud, též AC (alternating current), je termín označující elektrický proud, jehož směr se periodicky střídá. Střídavý proud nebo napětí nemají vždy sinusový průběh, mohou mít např. trojúhelníkový, pilový, obdélníkový apod. Střídavý zdroj vytváří běžné napětí s frekvencí 50 Hz, takovéto napětí se vyskytuje i v elektrické síti. Frekvence lze u těchto zdrojů snadno měnit. Zdroje pracující s vyššími frekvencemi se nazývají vysokofrekvenční a dokáže generovat vysoké napětí několika tisíc voltů o frekvenci několika stovek kHz. Takové napětí se chová jinak než stejnosměrné vysoké napětí nebo vysoké napětí o nižší frekvenci. Proto s ním lze provádět pokusy, které s jinými zdroji provést nelze [51].

Pro pozorování mechanismu výbojů ve vodě jsou používány jak střídavé zdroje generující napětí do 15 kV frekvencí 50 Hz tak i střídavé pulzní zdroje se stejnou frekvencí generující napětí od 20 do 120 kV s dobou pulzu $1,2/50 \mu\text{s}$ [37]. Pro bakteriální dekontaminaci vody výbojem ve vodě se používají pulzní zdroje s generací napětí 120 kV o frekvenci 0,1 Hz, ale i zdroje generující napětí větší jak 20 kV o frekvenci do 100 Hz [52, 53]. Pro syntézu nanočástic pomocí plasmatického výboje v kapalinách se používá mikrovlnný či radiofrekvenční zdroj [54]. Příkladem zdroje pro výrobu zinku a nanočástic oxidu zinku je mikrovlnný zdroj o výkonu 250 W [55].

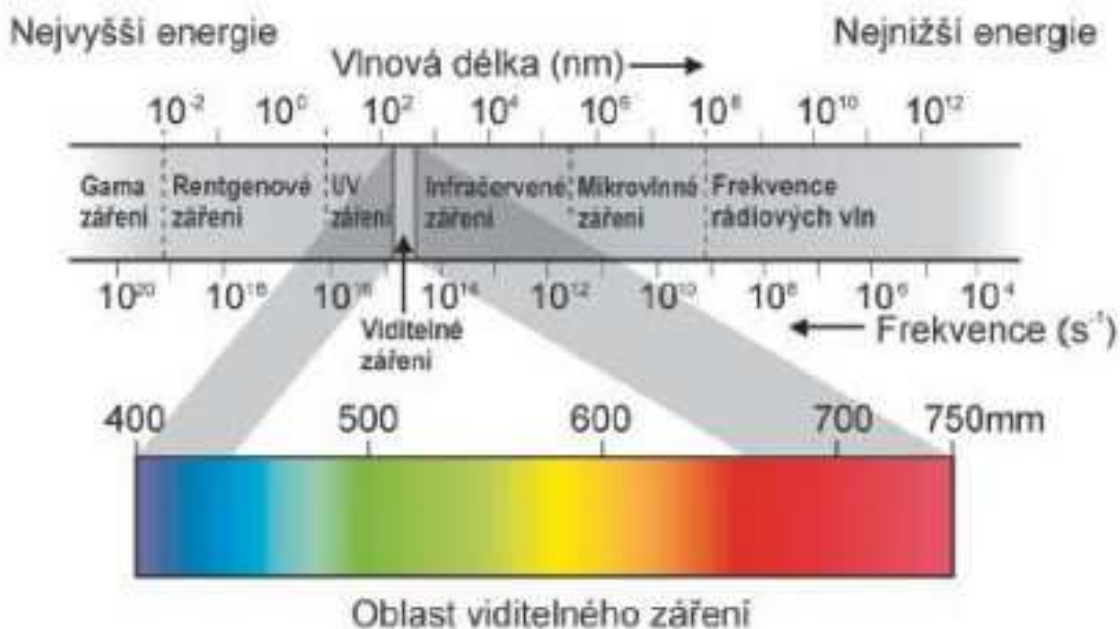
2.4 PROCESY GENEROVANÉ ELEKTRICKÝM PROUDEM VE VODNÉ FÁZI

Elektrické výboje generované ve vodě vytvářejí různé fyzikální a chemické účinky. Patří k nim například účinek silného elektrického pole, UV záření, rázové vlny a různé chemicky aktivní částice vznikající excitací, disociací a ionizací molekul vody v oblasti výboje [56].

2.4.1 Fyzikální procesy

Mezi fyzikální procesy generované elektrickým výbojem v kapalině patří účinek silného elektrického pole, UV záření a tvorba tlakových rázových vln [12]. Krátkým intenzivním elektrickým pulsem můžeme dosáhnout vzniku pórů v membráně buněk, tento jev se nazývá elektroporace a je jednou z metod genového inženýrství [57]. Silná elektrická pole hrají patrně také značnou roli v účinnosti na mikroorganismy a dají se využít ke sterilizaci potravin (mléko, džusy), k energeticky méně náročné výrobě cukru, k účinnějšímu získávání vinného moštu apod. V medicíně se „electroporation“ využívá ke zvýšení propustnosti membrán nádorových buněk pro cytostatika [58].

V elektrických výbojích se velká část energie spotřebuje na tvorbu plazmových kanálků. Tyto plazmové kanálky emitují světlo z široké oblasti vlnových délek, včetně silného vyzařování atomárního kyslíku v IČ oblasti, hydroxylového radikálu v UV oblasti a atomárního kyslíku v oblasti VUV (vacuum UV 100 – 200 nm), zároveň toto záření může také způsobit disociaci molekul vody a tvorbu hydroxylových radikálů [38, 42].



Obr. 22: Druhy elektromagnetického záření [59].

Rázové vlny

Silné rázové vlny se vyskytují v kapalinách, kdy dochází k přenosu hmoty, a jsou generovány šířením plazmových kanálů. Jejich rychlost může dosahovat až 4 km/s což znamená tlak až 5,8 GPa [30].

Průchod dostatečně silné rázové vlny může změnit vlastnosti samotného prostředí - v tom případě je rázová vlna označována jako "silná". Např. u tlakové rázové vlny se může v důsledku jejího průchodu "silné rázové vlny" měnit skupenství, nebo struktura materiálu, jímž vlna prochází. Rázová vlna může také vyvolat chemické reakce v daném médiu [60].

Elektrolýza

Většina kapalin v čistém stavu je špatnými vodiči elektrického proudu, protože neobsahují dostatečný počet volně pohyblivých nabitých částic. Přidáme-li do vody látku (např.: sůl, kyselinu, hydroxid), která se v ní disociuje, vzniká vodivý roztok – elektrolyt. Elektrické pole vyvolá usměrněný pohyb iontů v roztoku, protože na ionty působí elektrická síla $\vec{F} = -q\vec{E}$. Proti pohybu iontů působí odpor okolní kapaliny a tato odporová síla je dána Stokesovým vzorcem $F_o = 6\pi\eta rv$, koeficient η popisuje viskozitu roztoku, r je poloměr iontu a v je rychlost jeho pohybu. Kationty jsou přitahovány ke katodě a anionty k anodě. Obvodem prochází elektrický proud. Ionty, které dospějí k elektrodám, zde odevzdají svůj náboj a mění se v neutrální atomy, které se vylučují nebo reagují s materiálem elektrody. Jinak řečeno s přenosem náboje dochází také k přenosu látky [61].

Elektrolýzou zředěného roztoku soli dochází k tvorbě vodíku na katodě:



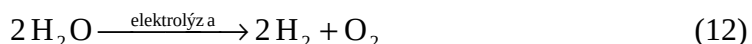
a kyslíku na anodě:



Celková elektrodová reakce je potom:



Tvorba H^+ iontů v okolí anody způsobuje, že roztok je kyselý, naopak tvorba OH^- u anody způsobuje bazický charakter roztoku. Tyto ionty ale difundují k sobě a vytváří zpětně molekulu vody. Tato reakce probíhá rychleji v případě, že dochází k promíchávání roztoku, a tím je pohyb těchto iontů rychlejší. Když proběhne kompletní neutralizace, lze celkovou rovnici elektrolýzy napsat:



Tato reakce je platná pro většinu zředěných vodných roztoků elektrolytů i pro elektrolýzu čisté vody. V přítomnosti organické sloučeniny také probíhají elektrochemické reakce, přičemž na jejich rozklad má vliv především oxidace na anodě [62].

2.4.2 Chemické procesy

Během výboje ve vodě je generováno mnoho reaktivních částic, které jsou tvořeny během excitace a ionizace molekul vody. Můžeme rozlišovat dva druhy částic, s krátkou dobou života jsou to hlavně radikály a částice s dlouhou dobou života představují ionty a neutrální molekuly s vysokým oxidačním potenciálem. V případě vody a vodných roztoků se jedná o soubor chemicky aktivních molekul (H_2O_2 , H_2 , O_2), radikálů ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) a iontů (O_2^-). Tyto aktivní částice působí na látky obsažené v kapalině, iniciují chemické reakce a způsobují rozklad látek. Za nejdůležitější takto generované částice jsou považovány ozon, peroxid vodíku, hydroxylové a kyslíkové radikály, dobu života některých těchto částic můžeme vidět v tabulce na Obr. 23 [12, 35, 42].

Reaktivní kyslíkové částice	Struktura	Doba života
singlet kyslík	$^1\text{O}_2$	10^{-6} S
superoxid	$\cdot\text{O}_2^-$	10^{-6} S
hydroxylový radikál	$\cdot\text{OH}$	10^{-9} S
ozón	O_3	20 min (20°C)
peroxid vodíku	HOOH	Minuty
oxid dusnatý	$\cdot\text{NO}$	Sekundy

Obr. 23: Tabulka doby života reaktivních kyslíkových částic generovaných plazmatickým výbojem [63].

Iniciační reakce elektrického výboje ve vodě začínají disociací a ionizací molekul vody působením fotolýzy a elektronu s vysokou energií (e^{-*}), které popisuje následující reakční mechanismus:



Vzniklé radikály mohou reagovat navzájem a vytvořit stabilní molekuly H_2 , H_2O_2 nebo H_2O a mohou také reagovat s dalšími molekulami přítomnými v roztoku:



Souhrnně platí dvě sumární rovnice, které se v systému vykytují současně a vedou ke tvorbě hlavních produkovaných částic, jako jsou hydroxylový a vodíkový radikál, peroxid vodíku a vodík:



Výskyt radikálů během výboje v kapalinách můžeme dokázat optickou emisní spektroskopií. Důkaz tvorby reaktivních kyslíkových částic se provádí kolorimetricky za použití specifických činidel [63].

Důležitým zástupcem chemických reakcí jsou povrchové reakce, využívající roubování funkčních skupin pro změnu hydrofilicity či adheze povrchu materiálu. K modifikaci povrchu plazmatickou depozicí se použije prekursor, který vytvoří na povrchu velmi reaktivní polymer, který umožňuje následné roubování funkčních skupin, makromolekul s požadovanými funkcemi.

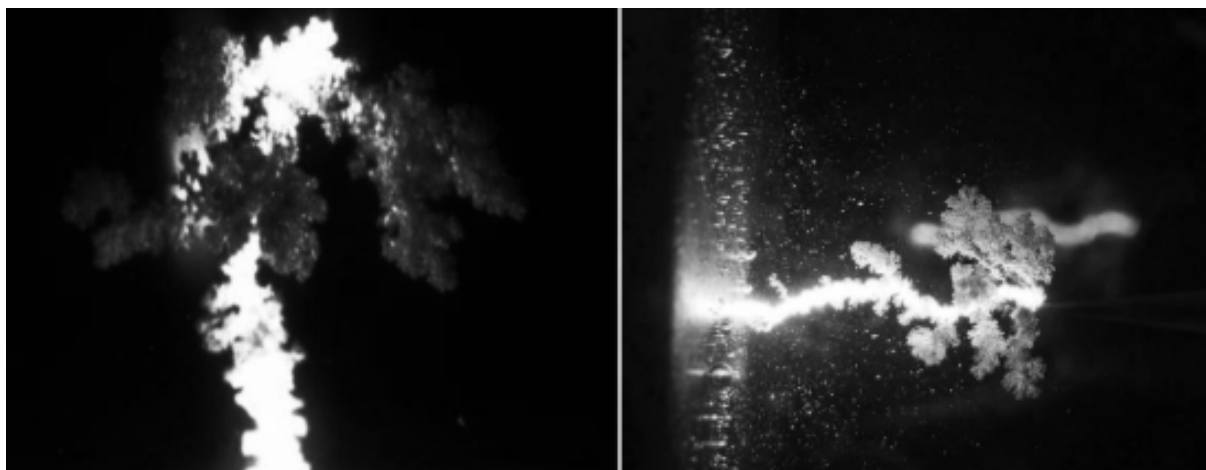
2.5 DIAGNOSTICKÉ A ANALYTICKÉ METODY

Výboje probíhající v kapalinách jsou velmi složitou soustavou procesů a je důležité zajímat se o jejich vlastnosti a změny způsobené těmito procesy. V první řadě nás zajímá diagnostika samotného výboje generovaného v kapalinách, jehož samotný vznik nebyl doposud detailně popsán. Další důležitou částí jsou analýzy jak kapalných fází, tak povrchu upravovaných povrchů.

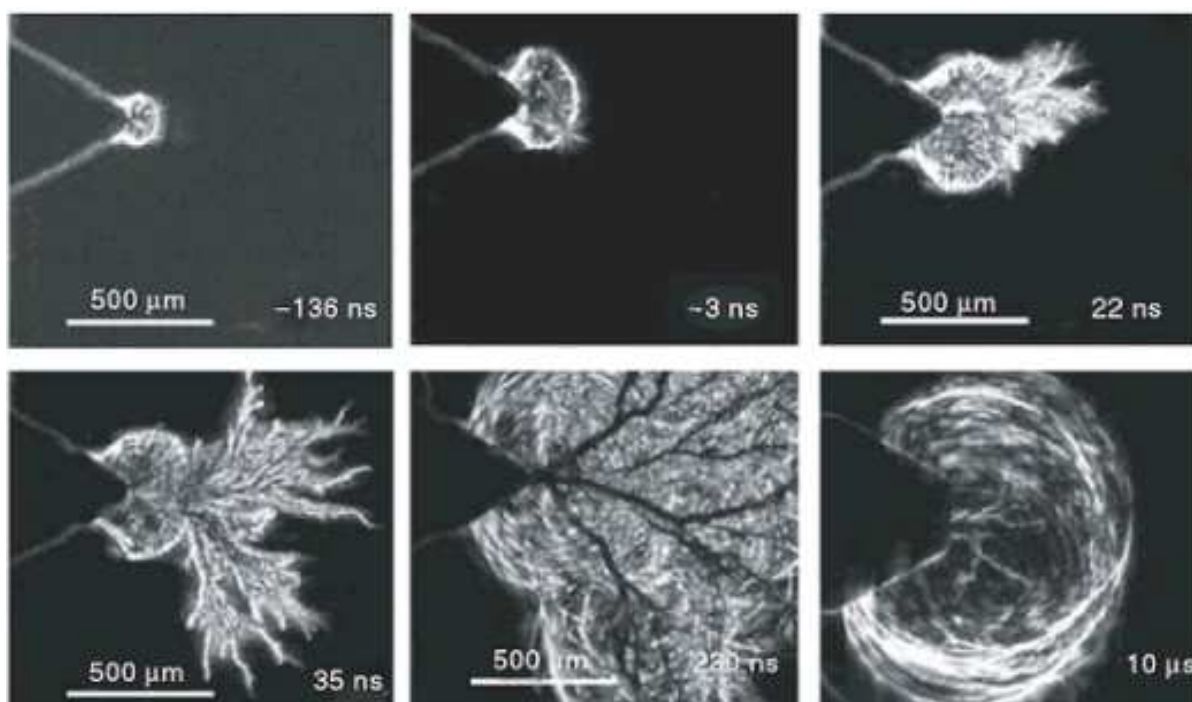
2.5.1 Diagnostika výboje

Výboje jsou generovány s pomocí vysokého napětí, proto je pro jejich diagnostikování důležité znát průběh proudu a napětí. K měření procházejícího proudu a napětí slouží např. vysokonapěťová a proudová sonda v případě stejnosměrného proudu nebo proudový transformátor s Rogowského cívkou pro střídavé napětí. Hodnoty proudu a napětí bývají následně zaznamenávány a ukládány nejčastěji pomocí osciloskopu. K dokonalejší diagnostice děje výboje slouží spojení charakteristiky elektrických veličin s ICCD kamerou. U ICCD zařízení je velmi velkou výhodou, že jeho uzávěrky dokáží reagovat v časovém intervalu menším jak 2 ns. ICCD kamera pak dokáže snímat procesy probíhající ve výbojích po krátkých časových úsecích a může tak odhalit jejich vlastnosti. Díky velmi krátkým nanosekundovým reakčním časům uzávěrky a vhodným nastavením pak můžeme rozlišovat stíny par nebo zachytit tlakové vlny apod. [31, 57]. Vhodným umístěním ICCD kamery se současným použitím xenonové výbojky pro úpravu intenzity světla je možné získat snímky zachycující stíny pomocí tzv. „shadowgraphy“. Ukázky snímků pořízených pomocí metody „shadowgraphy“ jsou uvedeny na Obr. 24 [31]. Další možnou metodou zachycování detailních snímků pomocí ICCD kamery je tzv. Schlírová fotografie, která je schopna pomocí vhodného nastavení zachytit změny indexu lomu [64]. Ukázka snímku metodou Schlírové fotografie je uvedena na Obr. 25 [65].

Další metodou je optická emisní spektroskopie, která slouží ke kvantitativní i kvalitativní analýze záření emitovaného výbojem. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu. Zvláště důležitý je fakt, že optická emisní spektroskopie nijak neovlivňuje samotné plazma, protože patří mezi neinvazivní metody. Jedinou nevýhodou metody je, že pro výboj v kapalinách nejsme schopni měřit pod 200 nm, přitom atomární vodík svítí už při 91 – 121 nm. Spektroskopicky lze určit jednak částečné složení plazmatu a navíc lze získat informace o jeho teplotě a rozdělení energií [57, 66].



Obr. 24: Metodou „shadowgraphy“ pořízené snímky ICCD kamery. Vhodným umístěním snímání se na záznamu zachycují stíny. Na snímku můžeme vidět plazmový kanál šířící se kapalinou [31].



Obr. 25: Ukázka snímku pořízeného pomocí Schlírové fotografie – zachycuje primární a sekundární vývoj streameru v čase [65].

2.5.2 Analýza kapalné fáze

Mezi základní fyzikální parametry kapalné fáze patří vodivost kapaliny, pH a v neposlední řadě také teplota kapalné fáze.

Stanovení peroxidu vodíku, který vzniká výbojem ve vodě a vodných roztocích, se provádí kalorimetrickou metodou pomocí specifické reakce s titanovým činidlem za vzniku žlutého komplexu. Absorbance toho komplexu se následně stanovuje při 407 nm a porovnáním s kalibrační křivkou se stanoví koncentrace peroxidu [67]. Látky přítomné v roztocích se stanovují UV-VIS a fluorescenční spektroskopií nebo technikou kapalinové chromatografie spojenou s hmotnostní spektroskopií [12]. Pro stanovení množství reaktivních kyslíkových částic se používají také fluorescenční sondy [63].

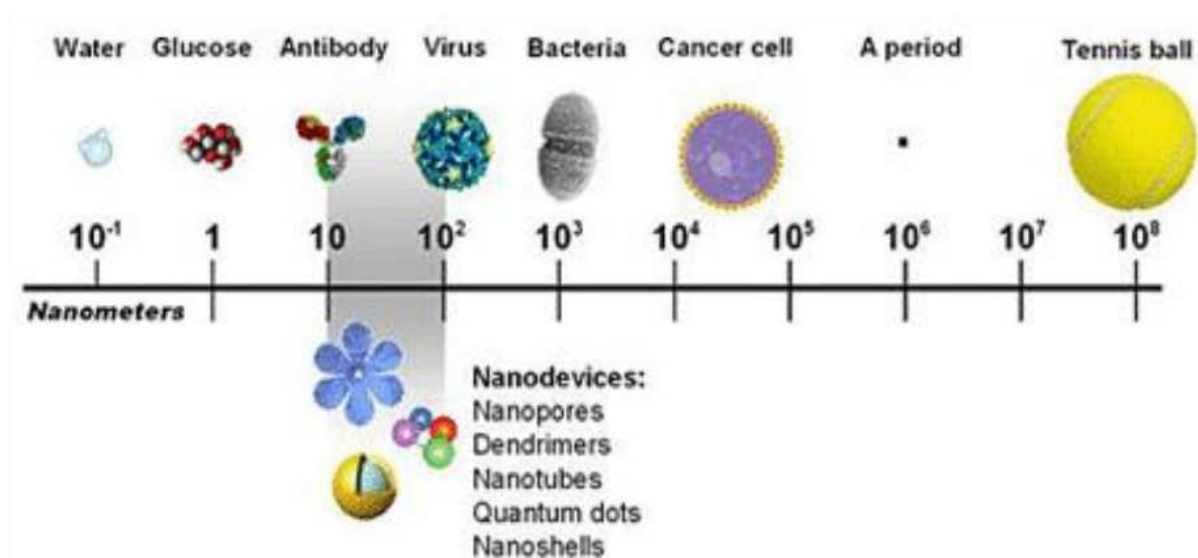
2.5.3 Povrchové analýzy

Pokud se plasma generované v kapalinách používá pro úpravu povrchu různých částic či předmětů je potřeba analyzovat jeho povrch. V tomto případě je celá škála používaných analytických metod. V disertační práci nejčastěji používám metodu rastrovací elektronové mikroskopie, která vizualizuje povrch.

2.6 NANOČÁSTICE

Definice nanomateriálů dle nařízení Evropské komise 2011/696/EU: „Nanomateriálem se rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nespoutaném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm.“ [68]. Zkoumáním vlastností nanomateriálů se pak zabývá nanověda. Její hranice se však nedá zcela přesně vymezit. Zahrnuje oblasti fyziky pevných látek, chemie, inženýrství i molekulární biologie. Nanotechnologie můžeme definovat jako interdisciplinární a průřezovou technologii, zabývající se praktickým využitím nových a neobvyklých vlastností nanomateriálů pro konstrukci nových struktur, materiálů a zařízení [69].

V uplynulých dvaceti letech se zjistilo, že nanočástice mají celou řadu užitečných vlastností, než jen ty, které jsou dány jejich chemických složením. Tyto vlastnosti se mohou zásadně lišit od předpokládaného chemického a fyzikálního chování či chování materiálu v makroskopickém měřítku. Neustále se objevují nové. Jako u každé nové technologie se na počátku tuší, že by byla použitelná na velké množství aplikací a až čas ukáže, kde se opravdu uplatní. V současnosti stojí v popředí zájmu jejich jedinečné hydrofobní vlastnosti, zlepšení mechanické odolnosti materiálů, na které jsou naneseny a úpravy polovodičů [71]. Další docela zásadní využití je v oblasti medicíny, kde se například využívají baktericidní účinky nanostříbra [72], případně se nanomateriály využívají jako zobrazovací materiály a kontrastní látky nebo pro lokální ohřev v případně terapie pomocí $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [73, 74].



Obr. 26: Relativní velikost biomolekul vzhledem k nanočástici [70].

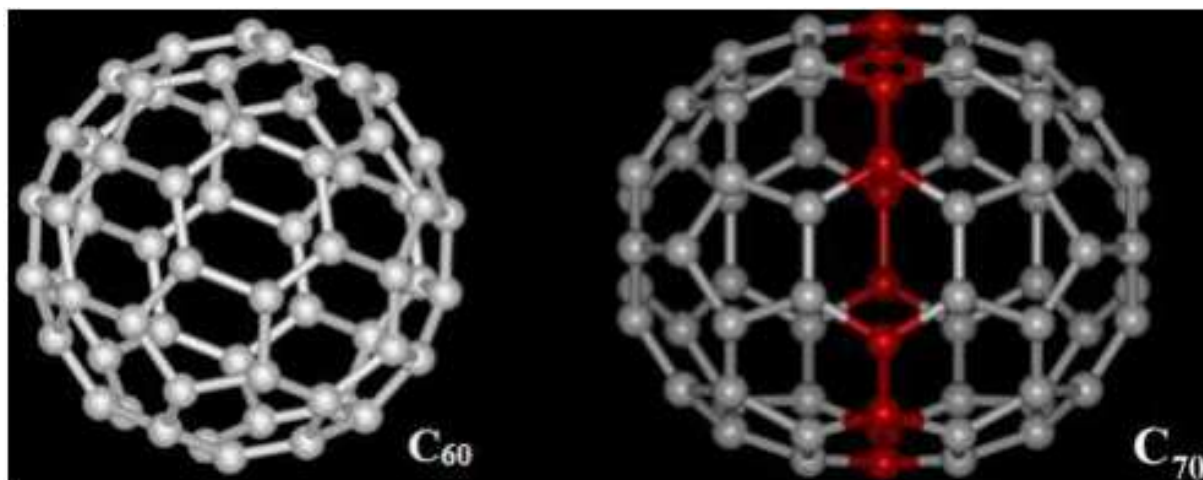
Nanočástice s sebou nesou chemické a některé fyzikální vlastnosti výchozích surovin. Jsou-li připraveny desintegrací, pak si mnohdy zachovávají tvar krystalů (fraktálový princip), při získávání pomocí chemické přeměny mají většinou spíše tvar vloček. Tam, kde se používají barevné pigmenty je známo, že čím menší rozměr mají částice pigmentu, tím je lepší kryvost. To u nanočástic platí jen do přibližného rozměru 40 nm. Směrem k jemnějším částicím po tuto hranici kryvost tedy exponenciálně roste, při jejím překročení skokově mizí a film se stává transparentním [71].

Většina nanočástic má jeden rozměr delší a pak se obvykle každý konec chová polárně. Tj. na jednom konci je + náboj na opačném pak – náboj. Přičemž u některých látek se jedná o přechodný nestabilní stav a dochází k periodické tvorbě pólů. Tento náboj způsobuje jak orientaci částic vůči podkladu, tak přichycení k polarizovanému podkladu pomocí coulombických sil a současně určuje i chování vůči vnějším vlivům (může odpuzovat záporně nabitě částice prachu, nebo odpuzovat některé molekuly apod.). Tím, že nanočástice na povrchu, kam jsou nanесeny, vytvoří mikrofilm orientovaných (a trvale nebo přechodně polarizovaných) částic, fungují jako dělicí vrstva. Ta má jak mechanické a chemické vlastnosti použitého materiálu, ale současně přidává kluzné, odpudivé a antiadhezní vlastnosti. Díky své schopnosti orientace a polarizace jsou schopny nanočástice ovlivňovat průchod elektrického náboje, nebo se jím nechat ovlivnit. Díky povrchovému náboji mají nanočástice tendenci tvořit aglomeráty, což je negativní vlastnost při jejich zpracování, jelikož většinou je požadována homogenní distribuce. Zatím největší komerční uplatnění jako nanočástice nacházejí oxidy kovů, některé kovy a uhlík v různých formách [71].

2.6.1 Uhlíkové nanostruktury

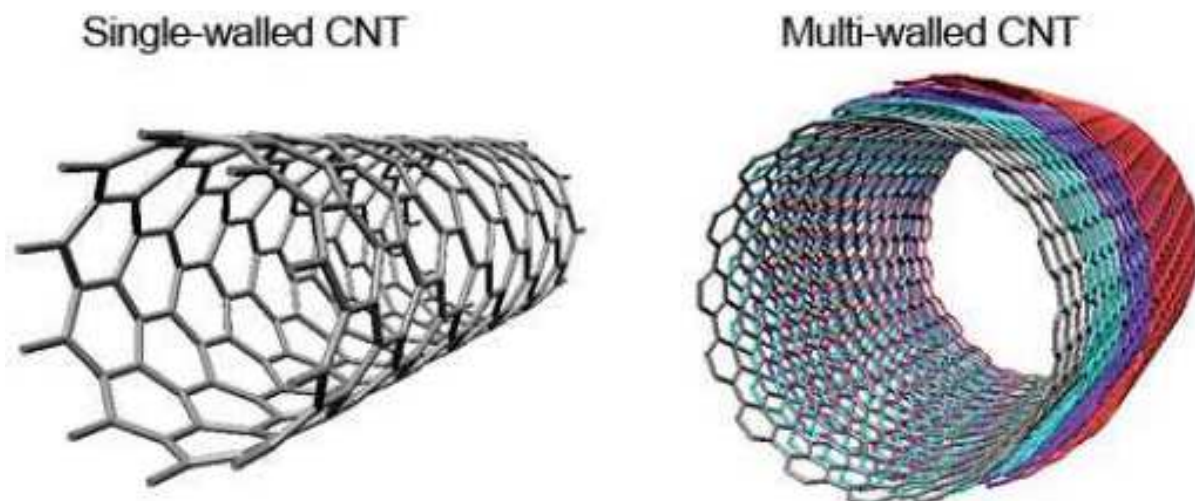
Začátkem 90. let byly objeveny kulovité uhlíkové molekuly, tzv. fullereny, které nastartovaly koncepci nanotechnologií. Fullereny byly objeveny britským profesorem Harrym Krotoem a americkým fyzikem Richardem Smallym [75]. Použili k tomu grafitový disk, který odpařovali laserem, páry chladili v proudu hélia, a pak měřili jejich spektra. Zjistili, že vznikají uhlíkové klastry se sudým počtem atomů, přičemž mezi nimi výrazně vyčnívají maxima odpovídající složení klastrů C₆₀ a C₇₀ a ukázalo se, že jsou za určitých experimentálních podmínek neobyčejně stálé. Studium různých molekulových modelů dospěli autoři k tomu, že nejintenzivnější signál m/e 720 může odpovídat jediné molekule a to uzavřené uhlíkové struktuře, složené z pěti a šestiúhelníků. V molekule C₆₀ je šedesát atomů uspořádáno pravidelně na povrchu jedné společné koule. Z Obr. 27 je vidět, že vazby mezi atomy uhlíku vytváří na povrchu koule vzor jako u fotbalového míče. Název fullereny právě pochází od tohoto seskupení podle amerického architekta R. Buckminstera Fullera, který podobný typ struktur používal při stavbě výstavních hal [75, 76].

Postupně byla zvládnuta výroba těchto molekul a zájem byl soustředěn na zkoumání jejich vlastností, a to jejich supravodivost, tvrdost (někdy větší než diamant), magnetické chování a léčivé účinky chemických derivátů fullerenů [75].



Obr. 27: Obrázek fullerenu C₆₀ a C₇₀ [76].

V roce 1991 Japonec Sumio Iijima zjistil, že lze vyrobit i fullereny válcového tvaru – nanotrubky (CNT). Během výzkumu vytvořil depozit, který obsahoval MWNT. Jedná se o vícevrstevné nanotrubky (MWNT – Multi Walled Nanotubes), které musí tvořit minimálně dvě stěny a jejichž vnější průměr se pohybuje od 3 nm do 30 nm. O dva roky později objevil opět Sumio Iijima jednovrstevné nanotrubky SWNT (Single Walled Nanotubes). Tyto nanostruktury jsou obecně užší a jejich vnější průměr se pohybuje v rozmezí 1 ÷ 2 nm. Mají tendenci se více zakřivovat, než trubičky vícevrstevné. Velmi brzy bylo zjištěno, že tyto nové struktury mají výjimečné vlastnosti, a to vedlo ke zvýšenému zájmu o jejich výzkum [75, 76].



Obr. 28: Vlevo: Struktura jednotěnné uhlíkové nanotrúbky SWNT, vpravo: struktura vícetěnné uhlíkové nanotrúbky MWNT [76].

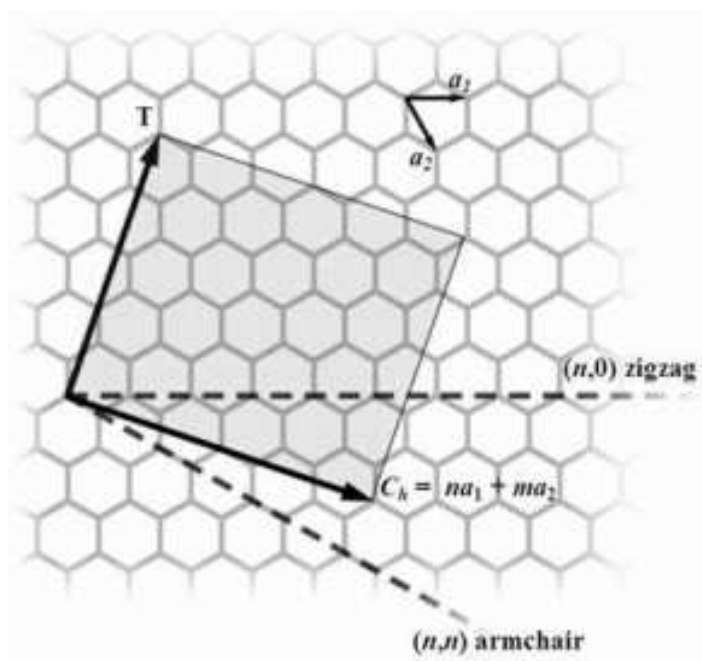
2.6.2 Struktura nanotrúbek

Uhlíkové nanotrúbky vypadají jako dutý válec tvořený zavínutými grafitovými listy a vazby v nanotrúbkách jsou převážně sp^2 . Kruhové zakřivení způsobí σ - π re hybridizaci, kde jsou σ vazby lehce mimo rovinu. Zbývající π orbital je více delokalizovaný vně trubičky. Díky tomu jsou uhlíkové nanotrúbky mechanicky silnější, elektricky i teplotně více vodivé a chemicky i biologicky více aktivní nežli grafit. Nanotrúbky nazýváme bezdefektní tehdy, když obsahují pouze hexagonální struktury a defektní pokud obsahují topologické defekty, jako jsou heptagony, pentagony nebo jiné chemické nebo strukturní defekty. Bezdefektní nanotrúbky můžeme rozdělit na jednotěnné, které jsou jednoduchým dutým válcem z grafitu, a víceštěnné, které jsou souosou soustavou několika takových válců [77].

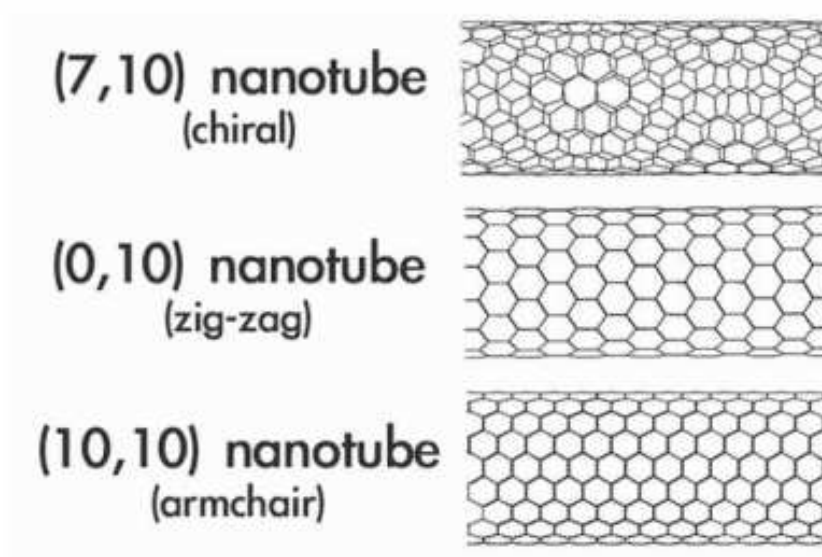
Jednotěnná nanotrúbka (SWNT) se dá zobrazit jako dutý válec, zformovaný svinutím grafitového listu (názorně zobrazeno na Obr. 29 a Obr. 30), SWNT je charakterizována vektorem $\vec{C}$ ve smyslu dvou celých čísel (n, m) korespondujících s vektory mřížky v grafitu $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$, směr osy SWNT je kolmý k tomuto vektoru. Vektor je definován vztahem:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (19)$$

SWNT je zkonstruována tak, že oba koncové body vektoru $\vec{C}$ jsou přes sebe. Trubky, ve kterých $m = n$, mají přívlastek arm-chair a trubky ve kterých $m = 0$ přívlastek zig-zag. Ostatní trubky mají přívlastek chiral a jsou charakterizovány úhlem θ , definovaným jako úhlový rozdíl mezi vektorem $\vec{C}$ a směrem $\vec{a}_1$. Hodnota (n, m) ovlivňuje optické, mechanické a elektronické vlastnosti CNT. Arm-chair a zig-zag trubičky mají vysokou míru symetrie [77].



Obr. 29: Rovina grafitu s vyznačenými vektory $\vec{C}$, $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$, a naznačenými směry srolování pro zig-zag a arm-chair [77].



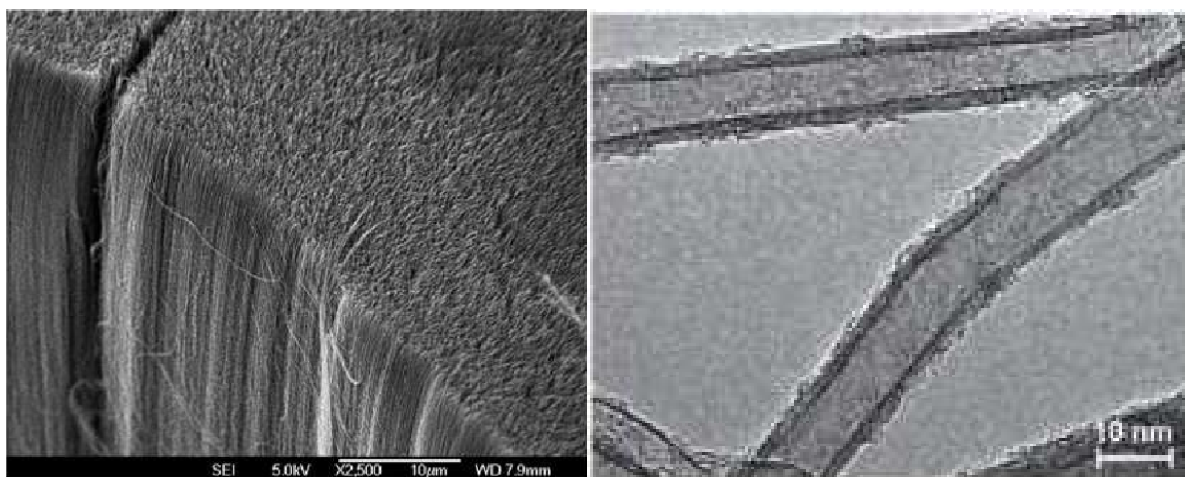
Obr. 30: Příklady možných konfigurací SWNT v závislosti na stáčení roviny grafitu [77].

2.6.3 Využití nanotrubelek

Experimenty prokázaly, že nanotrubky jsou nejpevnější a nejsilnější vlákna, jaká jsou doposud známa [78]. Vlastnosti uhlíkových nanotrubelek je předurčují k mnoha využitím. Přidáním do kompozitu způsobují vodivost směsi, což se využívá například pro elektrostatické nanášení barev nebo elektrostatické stínění. Díky svým unikátním mechanickým vlastnostem se využívají v oblasti vysoce pevných kompozitů a velmi perspektivní se jeví i vytváření vláken a lan o vysoké pevnosti splétáním jednotlivých nanotrubelek. Uhlíkové nanotrubky jsou také široce využívány jako zdroje elektronů u rastrovacích a transmisních elektronových mikroskopů, díky jejich chemické inertnosti a snášení velké proudové hustoty [75, 77].

Povrchové modifikace uhlíkových nanotrubelek se provádějí nejčastěji kvůli lepší dispergovatelnosti v roztocích, což hraje důležitou roli v kompozitních materiálech. To se realizuje přes kovalentní či nekovalentní vazby (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly, atd.). Změna přes kovalentní vazby znamená chemickou funkcionalizaci což je oxidace, fluorace, amidace, atd. Nezávisle na výrobě mají jednotěnné uhlíkové nanotrubky velký poměr stran a uzavřené konce. Je možné otevření konce trubic, ty se následně dají použít jako kanály pro tok tekutiny s nízkým povrchovým napětím, tedy jako molekulární separátory, detektory molekul atd. [79].

Základní metodou, která se používá v případě charakterizace uhlíkových nanotrubelek, je elektronová mikroskopie. Používáním různých druhů elektronové mikroskopie můžeme detailně studovat strukturu nanotrubelek a identifikovat způsob jejich růstu což nám pak zpětně poskytuje možnost tento růst ovlivňovat. Další metodou je transmisní elektronová mikroskopie, která díky výrazně vyššímu rozlišení dokáže zobrazit jednotlivé vrstvy u vícevrstvých uhlíkových nanotrubelek, jednotlivé jednotěnné uhlíkové nanotrubky v trsu a umožňuje tak měřit jejich průměr a studovat defekty. Mezi další mikroskopické metody patří mikroskopie atomových sil a skenovací tunelová mikroskopie. Metoda mikroskopie atomových sil spočívá v pohybu tenkého hrotu těsně nad vzorkem, téměř po jeho povrchu a hrot je vychylován atomárními silami. Snímaný obraz má rozlišení stejného řádu jako hrot mikroskopu. Tato metoda se hodí na zobrazování samostatných uhlíkových nanotrubelek, které leží volně na povrchu substrátu. Zajímavostí je, že uhlíkové nanotrubky se dají použít i jako hroty mikroskopů atomových sil a to díky jejich téměř jednodimenzionální struktuře. Kvůli problémům s uchycením hrotu se však od běžné výroby prozatím upustilo. Princip skenovací tunelové mikroskopie je částečně podobný mikroskopii atomových sil, ale využívá schopnosti elektronu tunelovat skrze potenciálovou bariéru [77, 79].



Obr. 31: Snímek vícevrstvných uhlíkových trubek deponovaných pomocí metody chemické depozice z plynné fáze pořízený a) skenovací elektronovou mikroskopií b) transmisní elektronovou mikroskopií [80].

2.6.4 NANOCYL NC7000

NANOCYL® NC7000 TM jsou tenké vícevrstvé uhlíkové nanotrúbky, které jsou vyráběny metodou CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), tedy pomocí chemicky katalizované depozice z plynné fáze. Tyto nanotrúbky se využívají v oblasti dopravy (automobilové, letecké, lodní), elektroniky (elektronické obaly, stínění EMI, senzory), energetiky (lithium-iontové baterie) a také v oblasti výroby sportovního zboží [81].

NC7000 TM uhlíkové nanotrúbky jsou složeny výlučně z atomů uhlíku a mají nanometrický průměr. S účinkem Van der Waalsových sil mají uhlíkové nanotrúbky NC7000 TM tendenci shlukovat se do svazků nebo aglomerátů. V důsledku toho uhlíkové nanotrúbky NC7000 TM vypadají jako černý prášek [81].

Základní vlastnosti uhlíkových nanotrúbek NC7000 TM jsou uvedeny v tabulce na Obr. 32. V termoplastech přinášejí uhlíkové nanotrúbky NC7000 TM elektrickou vodivost s nízkou prahovou hodnotou perkolace mezi 0,5 % hmotn. a 4,5% hmotn. Výsledná elektrická vodivost s použitím NC7000 TM závisí na distribuci v polymerní matrici, druhu polymeru (PC, PA, PP, HDPE atd.) a také na stupni polymerizace (jeho viskozita, molekulová hmotnost atd.) Obecně lze říci, že CNT jsou snadněji rozptýleny v polárních termoplastech [81].

Hlavní výhodou NC7000 TM je to, že ovlivňují méně mechanických vlastností (například síla v tahu) než jiná vodivá plniva, jako jsou saze (CB) nebo grafit. To je způsobeno vysokým poměrem stran a potřebě jen velmi malého množství nanotrúbek k dosažení specifické vodivosti [81].

NC7000 TM zvyšuje viskozitu více než saze při stejném zatížení, a to už i při koncentraci pod 1% hmotnosti. V termoplastech zlepšuje zvýšení odolnosti proti přetržení a nárazu, aniž by byla ovlivněna pevnost v tahu a termoplasty zůstaly elektricky izolující. V termoplastech nabízí další zlepšení jako je čistota, odvod tepla, recyklovatelnost, zpomalování hoření, tónovatelnost do černých odstínů a odolnosti proti UV záření [81].

PROPERTIES	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average diameter	10^{-9} m	9.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Average length	μm	1.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Carbon purity	%	90	Thermogravimetric analysis (TGA)
Transition Metal oxide	%	< 1%	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
Amorphous carbon	-	*	High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
Surface Area	m^2/g	250-300	BET surface area analysis
Volume resistivity	$\Omega\cdot\text{cm}$	10^{-4}	Internal test method (resistivity on powder)

*Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

Obr. 32: Tabulka základních vlastností uhlíkových nanotrubeček
NANOCYL® NC7000™ [81].

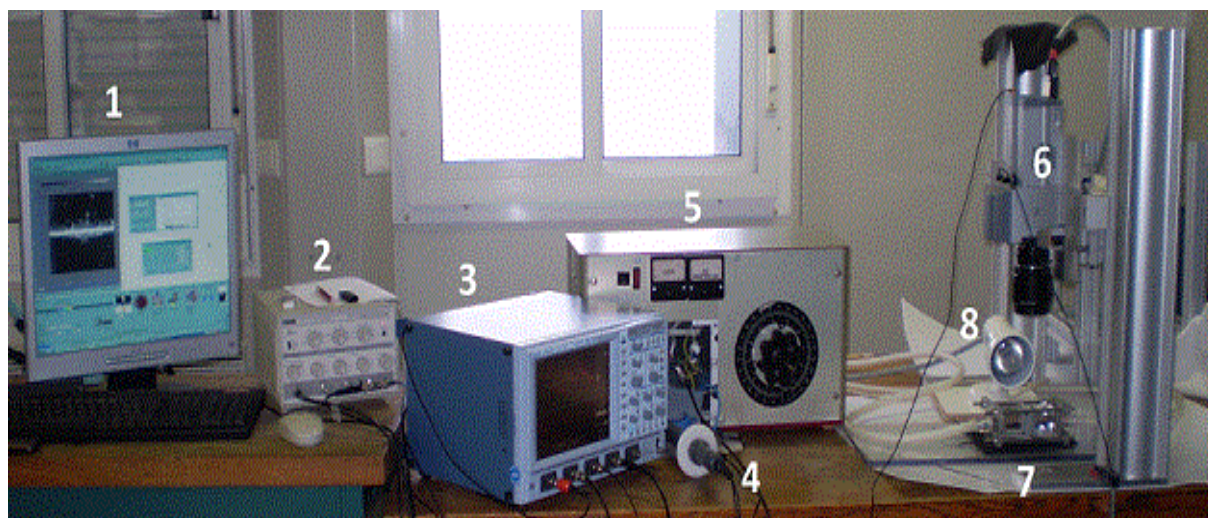
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této práce byla rozdělena do dvou podkapitol. Hlavní částí (Experiment 1) bylo důkladné sledování jednotlivých fází generace nízkoteplotního výboje pomocí elektrických charakteristik výboje v roztocích elektrolytu za různých podmínek. Byly měněny podmínky generace výboje pomocí různého uspořádání experimentu (reaktory, elektrody, diafragmy, konfigurace) a okolních podmínek (druh a vodivost elektrolytu). Druhá část byla zaměřena na aplikaci nízkoteplotního plazmatu k úpravě uhlíkových nanotrubek v různých roztocích.

3.1 EXPERIMENT 1

Nízkoteplotní výboj v roztocích byl generován v různých vsádkových reaktorech. Každý reaktor byl rozdělený přepážkou s diafragmou na dvě elektrodové části. V obou částech reaktoru byly umístěny elektrody, na které bylo pomocí napěťového zdroje přiváděno stejnosměrné napětí. Oba elektrodové prostory reaktoru byly naplněny roztokem stejného elektrolytu. Do elektrického obvodu byl připojen osciloskop, pomocí kterého se snímalo napětí, proud, zvuk, světlo a záznam ICCD kamery.

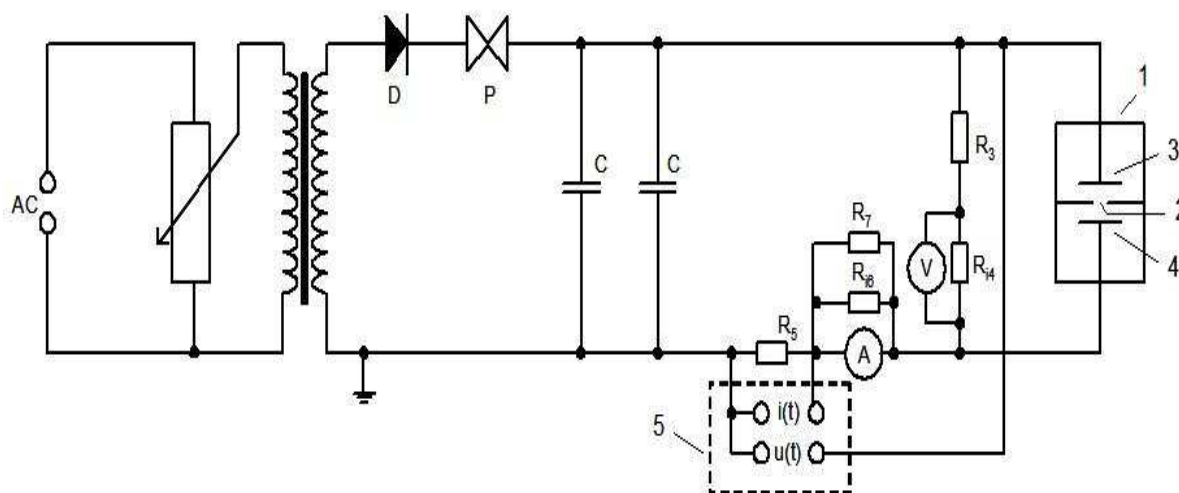
Diagnostika za pomoci záznamu rychlé ICCD kamery byla prováděna se zapojením experimentu, které je zobrazeno a popsáno na Obr. 33. K osciloskopu byl připojen také pulzní generátor, který spouštěl záznam ICCD v okamžiku dosažení nastavené hodnoty proudu.



Obr. 33: Zapojení experimentu. 1 – počítač s programem Andor iStar ovládajícím rychlou kameru; 2 – pulzní generátor; 3 – čtyřkanálový osciloskop LeCroy LT374L; 4 – vysokonapěťová sonda ELDITEST GE 3830 30 k, 1:1000; 5 – zdroj stejnosměrného (DC) napětí; 6 – ICCD kamera s objektivem Cosmicar/Pentax TV Lens 50 mm, 1:2,8; 7 – výbojový reaktor; 8 – lampička [23].

3.1.1 Zdroj napětí

Pro generaci vysokého napětí byl použit zdroj stejnosměrného (DC) napětí sestavený na Fakultě chemické VUT v Brně. Tento zdroj budí stejnosměrné napětí v rozmezí 0 – 2,8 kV a střední proudy o velikosti do 300 mA. Schéma elektrického obvodu měření včetně používaného zdroje je uvedeno na Obr. 34.

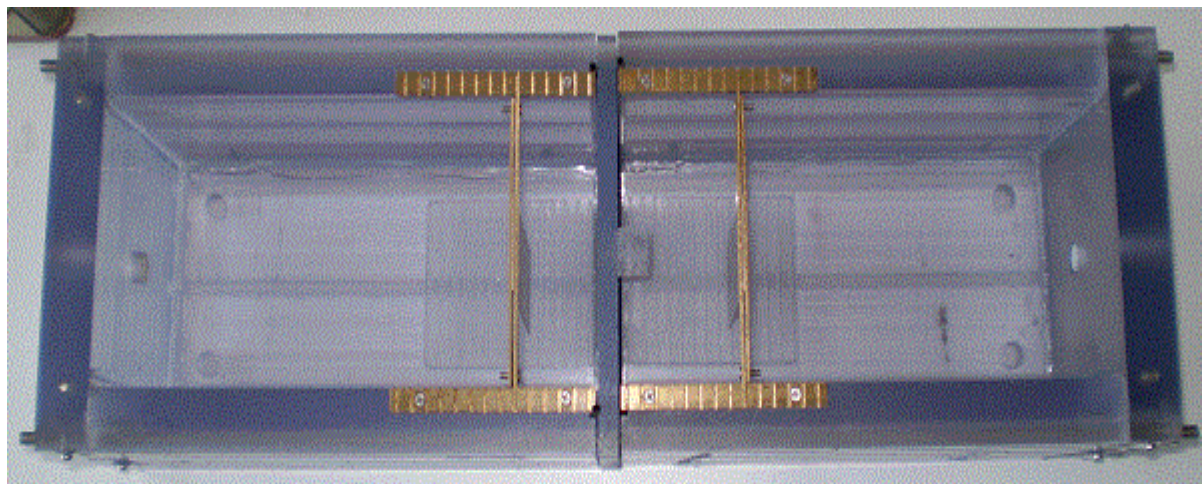


Obr. 34: Zjednodušené schéma elektrického obvodu pro měření časově rozlišených charakteristik výboje se zapojením výbojového reaktoru a osciloskopu: 1 – výbojový reaktor, 2 – dielektrická diafragma s dírkou, 3 – anoda, 4 – katoda, 5 – osciloskop Tektronix TDS 1012B, P – bezpečnostní pojistka (0,5 A), C – kondenzátory ($0,8 \mu\text{F}$), R – odpory: R_3 ($100\text{M}\Omega$), R_{i4} ($3,114\text{ k}\Omega$), R_5 ($5,13\Omega$), R_{i6} ($105,5\Omega$), R_7 ($0,13\Omega$) [23].

3.1.2 Reaktory a diafragmy

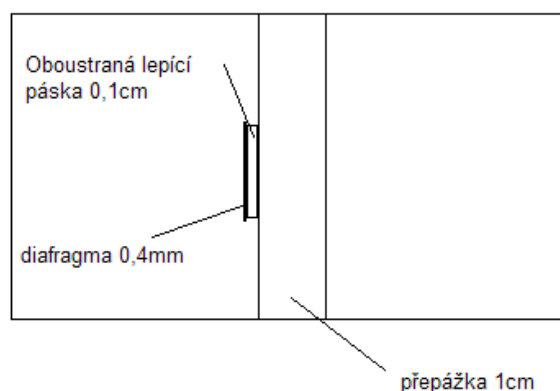
Pro jednotlivé experimenty se používaly tři různé reaktory lišící se velikostí a konfigurací. Velikost, tvar a umístění elektrod se měnily na základě použité konfigurace a rozměrů reaktoru.

Reaktor na Obr. 35 vyrobený z polykarbonátu o tloušťce 26 mm a vnějšími rozměry $550 \times 150 \times 172\text{ mm}^3$ (délka, výška, šířka) se používal při prvních měřeních. Tento velký reaktor se plnil celkem 5 l roztoku, které byly rozděleny rovnoměrně do obou elektrodových prostorů. Elektrodové prostory dělila přepážka vyrobená z polykarbonátu o tloušťce 10 mm. Otvor ve středu přepážky o velikosti průměru 10 mm se překrýval dielektrickou diafragmou s dírkou. Pro experimenty v tomto reaktoru se používaly diafragmy vyrobené z PET. Planární elektrody v rozměrech $40 \times 120\text{ mm}^2$ uchycené v kovových držácích se zavěšovaly do drážek, které byly vyfrézované v kovových páscích umístěných po obou stranách elektrodových prostorů. Elektrody se tedy mohly pomocí drážek umísťovat do různých vzdáleností od diafragmy a to v obou elektrodových prostorech. Elektrody se používaly ve dvou materiálových provedeních. Nejprve se používaly nerezové elektrody, u kterých se však prokázalo, že po delším používání vykazují elektrolytické uvolňování iontů železa do roztoků elektrolytů. Později se proto používaly elektrody inertní vůči elektrolytickému působení, které byly zhotovené z titanu a potažené vrstvou platiny.



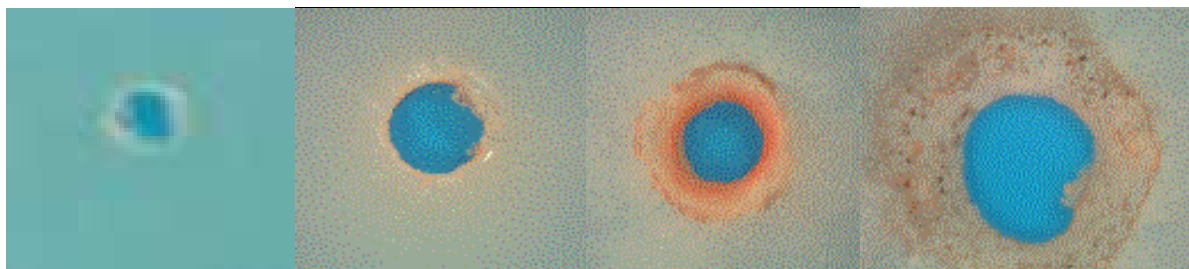
Obr. 35: Reaktor s celkovým objemem elektrodových prostorů 5 l [23].

Diafragmy se připevňovaly k přepážce oboustrannou lepicí páskou o tloušťce 1 mm (viz Obr. 35), což zajistilo jejich rychlou výměnu. Z počátku se k měření používaly diafragmy vyrobené z polyethylentereftalátu (PET) o tloušťce 0,25 mm. Tyto diafragmy se k experimentálním pokusům používaly s průměry dírek 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55 a 0,60 mm. Jelikož při generaci výboje docházelo k destrukci PET diafragmy, musela se pro každý pokus použít nová diafragma.



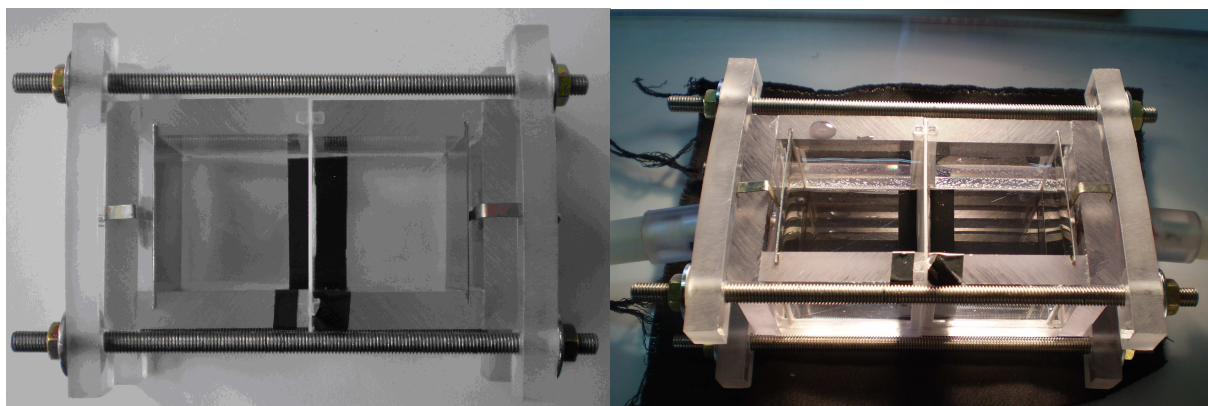
Obr. 36: Schéma upevnění PET diafragmy k přepážce v reaktor s celkovým objemem elektrodových prostorů 5 l.

Ke zvětšení průměru diafragmy zachycenému na Obr. 36 docházelo naleptáváním dírk, které bylo způsobeno vysokými teplotami v okamžiku výboje za současné přítomnosti aktivních částic včetně UV záření. Míra destrukce diafragmy byla ovlivněna vodivostí roztoku, dobou provádění měření a maximální hodnotou dosaženého proudu. Oranžovo hnědé zabarvení naleptané části diafragmy zachycené na Obr. 37 bylo způsobeno železnatými ionty. Železnaté ionty byly uvolňovány do roztoku elektrolytu probíhající elektrolýzou na nerezových elektrodách.



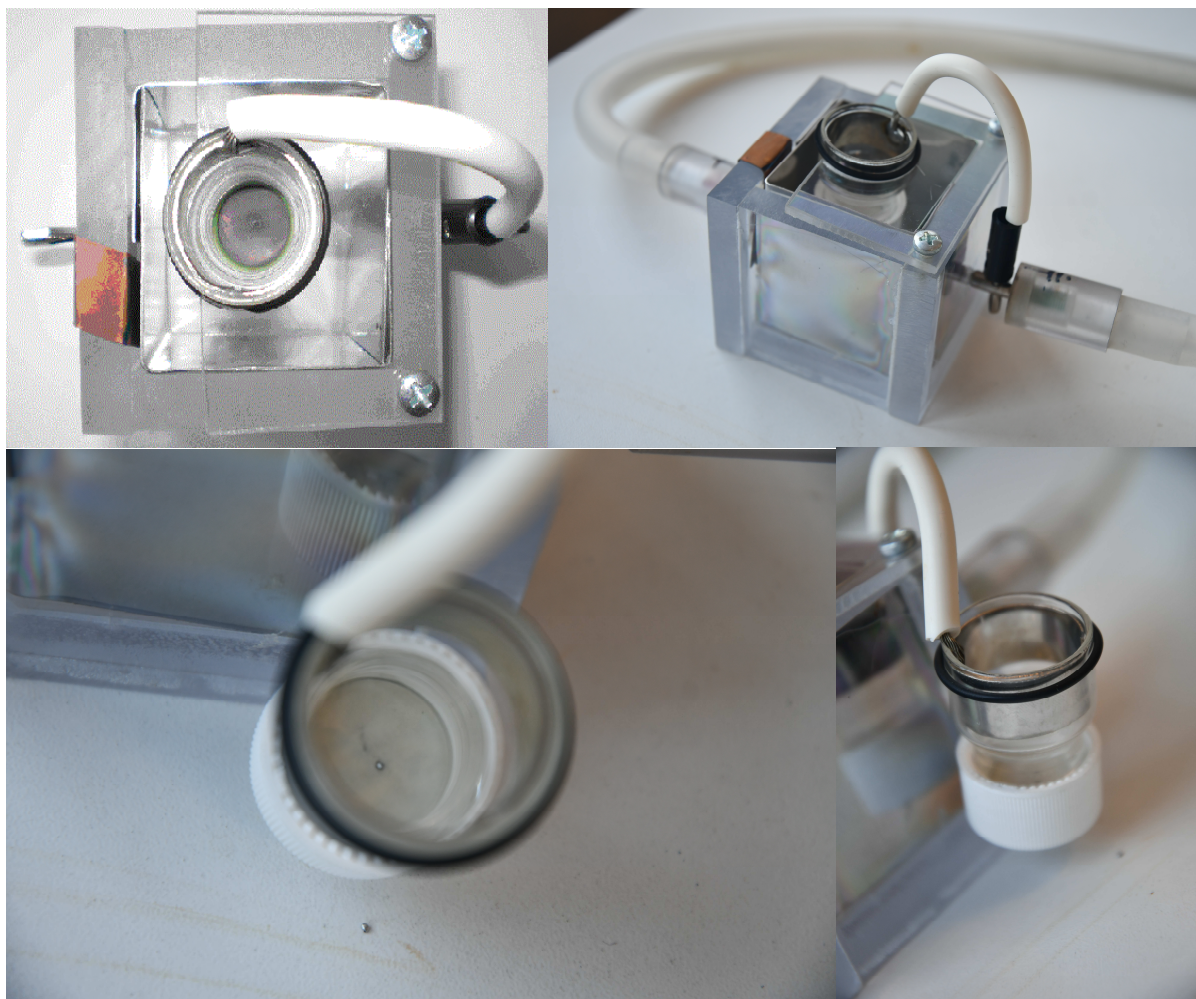
Obr. 37: Fotografie PET diafragmy s původním průměrem 0,4 mm zleva první obrázek je původní diafragma před měřením, další diafragmy po měření s roztokem elektrolytu Na_2SO_4 o vodivosti 900 μS , 1000 μS a 1300 μS . Ve všech případech probíhalo měření cca 30 minut [23].

Z důvodu náročnosti prvního reaktoru na množství roztoku, byl pro měření elektrodových charakteristik výboje zhotoven menší reaktor (viz Obr. 38). Celkový objem reaktoru byl cca 100 ml a byl zhotoven z polykarbonátu tloušťky 10 mm o vnějších rozměrech 110 x 50 x 61 mm³ (délka, výška, šířka). Na dva elektrodové prostory byl reaktor rozdělován polyacetátovou přepážkou o tloušťce 1,1 mm se středovým otvorem o průměru 10 mm. Keramická dielektrická diafragma byla nalepena silikonem přes středový otvor přepážky. Do každého elektrodového prostoru byly vloženy leštěné planární elektrody vyrobené z nerez oceli. Elektrody o rozměrech 48 x 40 x 0,6 mm³ (délka, výška, šířka) byly umístěny ve vyfrézovaných drážkách se vzdáleností 45 mm od přepážky a zabíraly celou šíři reaktoru.



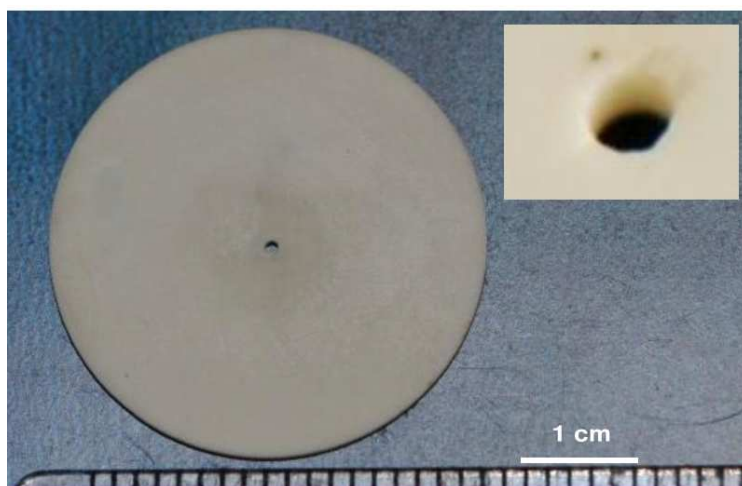
Obr. 38: Pohled shora a z boku na reaktor s objemem cca 100 ml [23].

Speciální reaktor na Obr. 39 byl sestaven pro možnosti snímání výboje v ose pomocí rychlé ICCD kamery. Vnitřní rozměry 40 x 40 x 40 mm³ (délka, výška, šířka) dávaly celkový užitečný objem reaktoru cca 50 ml. Reaktor byl zhotoven z polykarbonátu tloušťky 10 mm, jehož hlavní část tvoří elektrodový prostor, do kterého je vložen skleněný válec o průměru 25 mm, který představuje druhý elektrodový prostor. Na spodní straně skleněného válce byla umístěna diafragma oddělující od sebe oba elektrodové prostory. Elektrody byly umístěny po obvodu obou reaktorových prostorů reaktoru.



Obr. 39: Reaktor pro snímání vizuálních záznamů v ose otvoru v diafragmě (celkový reaktorový objem cca 50 ml) vlevo: pohled shora na celý reaktor a na vnitřní elektrodový prostor s diafragmou, vpravo: pohled z boku na celý reaktor a vnitřní elektrodový prostor [23].

Z důvodu rychlého opotřebovávání PET materiálu diafragmy zobrazeného na Obr. 37 byly pro malé reaktory na obrázcích Obr. 38 a Obr. 39 používány diafragmy zhotovené z keramických frézovaných desek materiálu Shapal-MTM. Keramické diafragmy byly zhotoveny v tloušťkách 0,3; 0,7; 1,0; 1,5 a 2,0 mm. Dírky ve středu diafragmy byly o průměrech 0,3; 0,6 a 1,0 mm. Povrch keramické desky na Obr. 40 byl odolný a během měření byly pozorovány na diafragmě minimální destruktivní účinky. Keramické diafragmy nebyla potřeba měnit po každém pokusu, proto byly k přepážce přilepeny nastálo. V případě potřeby změny vlastností diafragmy (tloušťka, průměr dírky) byla změněna celá přepážka včetně diafragmy.



Obr. 40: Fotografie keramické (Shapal-MTM) diafragmy s průměrem 0,6 mm a tloušťkou 0,6 mm. Vpravo nahoře detail dírky.

3.1.3 Roztoky

Pro tvorbu roztoků elektrolytů potřebných k měření diagnostiky elektrického výboje v roztocích byl použit primárně chlorid sodný. Elektrické charakteristiky včetně záznamů ICCD kamery, byly proměřeny ve velkém reaktoru při vodivosti 220 μS a 300 μS . Na měření v malém reaktoru se připravovaly roztoky o 5 různých vodivostech v rozmezí 200 – 1000 μS . Pro porovnání vlivu rozdílnosti druhu elektrolytu na elektrické charakteristiky, byly také použity roztoky síranu sodného a fosforečnanu sodného o vodivosti 400 μS .

Elektrolyty byly připravovány ve velké kádince o celkovém objemu cca 4 l. Pro požadovanou hodnotu vodivosti byly vypočteny a použity orientační navážky dané soli. Soli byly rozpuštěny ve 4 l destilované vody, promíchány a přesná vodivost roztoku elektrolytu byla po důkladném rozpuštění změřena pomocí konduktometru.

Pro každé měření bylo nutné použít vždy čerstvý roztok, aby se zamezilo ovlivnění výsledků vlivem elektrochemické destrukce elektrod a částic generovaných výbojem. V případě velkého reaktoru byl celý namíchaný roztok elektrolytu použit pro jedno měření elektrických charakteristik. Pro měření v malých reaktorech byla potřeba roztoku na jedno měření elektrických charakteristik pouze cca 100 ml roztoku a v případě měření v ose 50 ml. Tudíž byl dostatek roztoku elektrolytu o identické vodivosti pro proměření několika různých elektrických charakteristik výboje.

3.1.4 Časově rozlišená elektrická měření

Aby bylo možné realizovat časově rozlišená elektrická měření, bylo nutné zapojit do elektrického obvodu uvedeného na Obr. 34 digitální osciloskop. Osciloskop byl použit pro záznam časových průběhů měřených veličin. V experimentu byl použit podle potřeby množství měřených vlastností osciloskop dvoukanálový či čtyřkanálový. V případě měření časově rozlišených elektrických charakteristik pouze proudu a napětí byl použit dvoukanálový osciloskop Tektronix TDS 1012B. Čtyřkanálový osciloskop Tektronix TDS 2024B byl použit

při měření časově rozlišených měření proudu a napětí doplněných o záznam zvuku a světla. Při měření elektrických charakteristik se souběžným záznamem pomocí ICCD kamery byl použit čtyřkanálový osciloskop LeCroy LT374L.

Kvůli vysokému vstupnímu napětí musela být do obvodu před osciloskop zapojena pro snížení hodnot vstupního napětí vysokonapěťová sonda. Vstupní napětí je snižováno v poměru 1:1000 a přepočet hodnot skutečného napětí byl nastaven již v osciloskopu. Během experimentů se používaly dva typy sond: Tektronix P6015A a ELDITEST GE 3830 30 kV. Proud byl měřen z úbytku napětí na odporu o velikosti $5,13 \Omega$.

Veškerá experimentální měření časově rozlišených elektrických charakteristik probíhala v reaktoru naplněném roztokem elektrolytu. Napětí bylo přiváděno na elektrody, napětí a proud byly zaznamenávány pomocí osciloskopu a následně ukládány. Jednotlivá měření probíhala, za postupného zvyšování vstupního napětí s krokem přibližně 100 V. Časová osa jednotlivých časově rozlišených charakteristik byla volena na základě měřených parametrů v celkovém rozsahu od 1 do 100 ms. Postupné zvyšování vstupního napětí probíhalo do okamžiku pravidelného výboje, případně do chvíle, kdy byl procházející proud omezen zdrojem napětí. U některých experimentů se provádělo měření také při postupném snižování napětí po cca 100 V krocích až do nulových hodnot napětí. U experimentálních měření, kdy byly zaznamenávány fotografie pomocí ICCD kamery, byla také prováděna opakovaná měření při určité hodnotě vstupního napětí.

Hodnoty proudu a napětí zaznamenané osciloskopem byly následně exportovány do excelových souborů, kde byly dále zpracovány. Z jednotlivých časových závislostí proudu a napětí byly stanoveny průměrné hodnoty. Z průměrných hodnot časově rozlišených záznamů byla sestavena V-A charakteristika pro každé měření.

3.1.5 Měření zvuku, světla a fotografické záznamy

Měření se záznamem zvuku a světla probíhala v reaktoru s PET diafragmou pomocí čtyřkanálového osciloskopu Tektronix TDS 2024B. Osciloskop zaznamenával pro danou časovou osu elektrické charakteristiky proudu a napětí a na dalších dvou kanálech příslušný záznam zvuku a světla. Piezomikrofon zabalený v plastovém vodovzdorném obalu a připevněn lepicí páskou na přepážku v blízkosti diafragmy; snímal tedy zvukový signál v okolí diafragmy. Světelný signál byl přiváděn křemenným optickým vláknem o průměru $700 \mu\text{m}$ na fotonásobič, který byl přímo napojený na osciloskop snímající intenzitu záření výboje.

Pro synchronizované fotografické záznamy výboje byly využity keramické diafragmy a čtyřkanálový osciloskop LeCroy LT374L. V kombinaci s tímto osciloskopem byla k měření použita rychlá ICCD kamera iStar, s programem Andor iStar a objektivem Cosmocar/Pentax TV Lens 50 mm, 1:2,8. Kamera snímala v okamžiku, kdy dostala signál z pulzního generátoru, který byl zapojen na třetím kanálu osciloskopu. Na třetím kanále osciloskopu byla nastavena zvolená hodnota proudu a její pozitivní či negativní výkyv. V okamžiku výkyvu hodnoty proudu nastavené hodnoty vyslal osciloskop signál do pulzního generátoru, který spustil snímání kamery v daném časovém úseku. Kamera byla napojena na

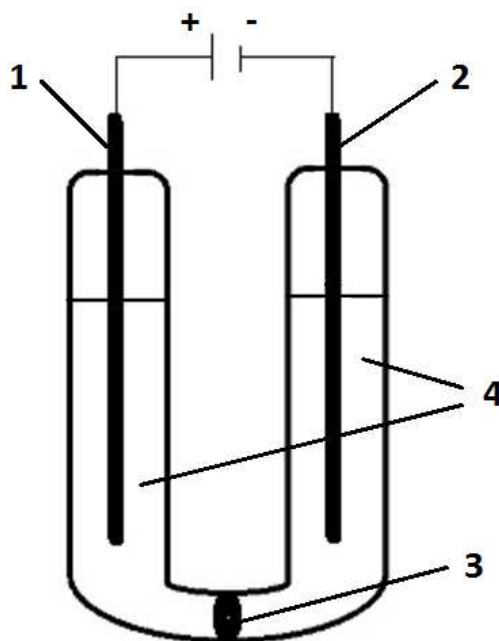
čtvrtý kanál osciloskopu, který pomocí pulzu v záznamu zobrazil, kdy byla její závěrka otevřena. Nastavení tedy bylo provedeno tak, aby výsledkem byl záznam proudu a napětí v délce nejčastěji 10 ms a uprostřed záznamu pulz snímání kamery. Je možné určit přesné hodnoty proudu a napětí, které procházely přes diafragmu v okamžiku snímání snímku kamerou, které byly prováděny v časech 2 ms až 0,5 ms podle zkoumaného děje či zaostření rychlé kamery. Díky možnosti nastavení sepnutí kamery byly pořízeny záznamy pro děje, které jsou doprovázeny určitým výkyvem proudu.

3.2 EXPERIMENT 2

Uhlíkové nanotrubky mají unikátní vlastnosti, které se dají využít k mnoha aplikacím v řadě průmyslových odvětví. Jedním z hlavních problémů je tvorba aglomerátů, což je při zpracování negativní. Tato část experimentu se proto zaměřila na využití diafragmového výboje v roztocích elektrolytu k dispergaci uhlíkových nanotrubelek.

3.2.1 Nastavení experimentu

Aby bylo zajištěno optimální konfigurační nastavení pro úpravu nanomateriálů, používá se ke generaci výboje speciálně vytvořený reaktor podle schématu na Obr. 41. Jedná se o skleněnou trubici zahnutou do tvaru písmene U, kde je v dolní části umístěna diafragmová přepážka s dírkou, ve které dochází ke generaci výboje. Do každé větve trubice je umístěna platinová elektroda, na kterou je přiváděno vysoké napětí, a reaktor je zalit roztokem. Tvar reaktoru je volen záměrně z důvodu současného promíchávání roztoku s nanočásticemi během pokusu, ke kterému dochází díky tvorbě bublinek během výboje. Fotografie praktické realizace reaktoru jsou uvedeny na Obr. 42.



Obr. 41: Schéma výbojového reaktoru: 1 - anoda, 2 - katoda, 3 - dielektrická bariéra s dírkou, 4 - elektrolytický roztok s uhlíkovými nanotrubkami

Napětí přiváděné na elektrody umístěné v elektrodových prostorech naplněných elektrolytickým roztokem s rozmíchanými nanotrúbkami bylo generováno pomocí nepulzního stejnosměrného zdroje používaného již v Experimentu 1 poskytujícího napětí v rozmezí $0 \div 2,8$ kV. Schéma elektrického obvodu měření včetně používaného zdroje je uvedeno na Obr. 34.



Obr. 42: Fotografie výbojového reaktoru pro úpravu nanomateriálů vlevo - pohled zepředu, vlevo: pohled - z boku.

Pro úpravu pomocí diafragmového výboje byly zvoleny tenké vícevrstvé uhlíkové nanotrúbky Série NANOCYL® NC7000™. Uhlíkové nanotrúbky NC7000™ se míchaly s roztokem elektrolytu v koncentracích $0,4 \div 2,6$ g/l. Jako roztoky elektrolytu byly používané vodné roztoky alkoholů s přidavkem chloridu draselného (na zvýšení vodivosti) a ředěné organické kyseliny (kys. mravenčí a kys. octová).

Upravené nanočástice byly makroskopicky vyfoceny fotoaparátem v roztoku na Petriho misce. Roztok se nechal odpařit a suché uhlíkové nanotrúbky se znovu vyfotily. Z každého pokusu byl odebrán vzorek pro Rastrovací elektronovou mikroskopii. SEM analýzy byly prováděny na FSI VUT v Brně, na elektronovém rastrovacím mikroskopu Philips XL 30. Měření prováděla Ing. Drahomíra Janová. Pro několik vzorků byly pořízeny snímky pomocí vysokorozlišovacího rastrovacího elektronového mikroskopu Magellan 400 L s detektorem sekundárních elektronů EDAX Apollo za spolupráce s Ústavem přístrojové techniky Akademie věd České republiky. Snímky pořídil Ing. Filip Mika, Ph.D.

Pro prověření změn ve struktuře byly upravené a neupravené uhlíkové nanotrúbky NC 7000 analyzovány IR Spektroskopií za pomoci FT-IR Spectrometru Nicolet Impact 400.

Pro srovnání a vyhodnocení efektu byly plazmové úpravy provedené také pokusy, kdy nanotrubky byly pouze promíchány ve vodě, povařeny ve vodě a vloženy pod ultrazvuk. Tyto pokusy se provedly, abychom mohli vyloučit či potvrdit odděleně jednotlivé vlivy generované výbojem, jako je zahřívání a rázové vlny na rozmotání a úpravu uhlíkových nanotrubek.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

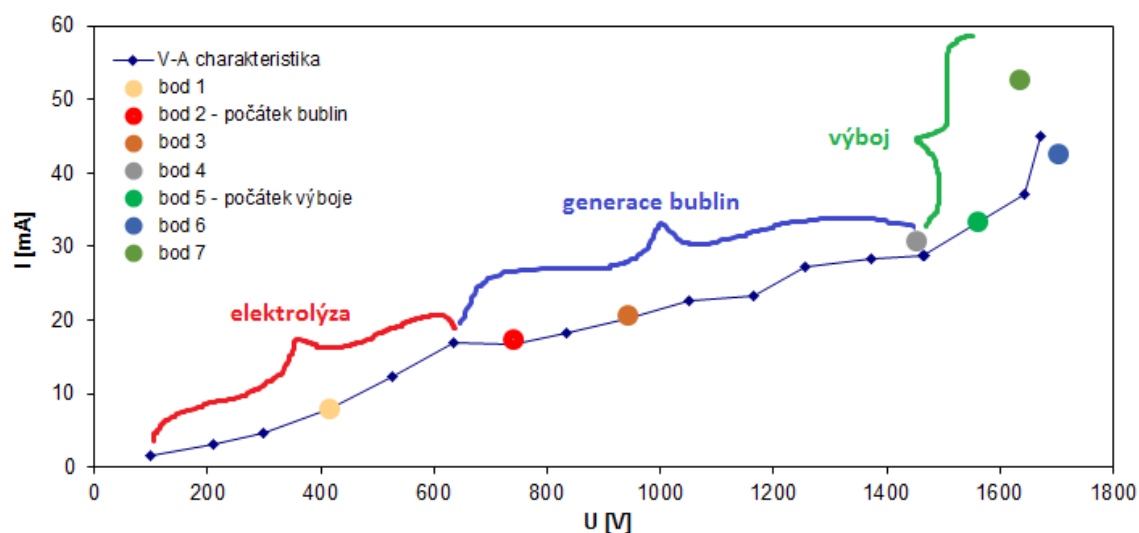
4.1 V-A CHARAKTERISTIKA ROZTOKŮ ELEKTROLYTŮ

V-A charakteristiky generace stejnosměrného diafragmového výboje v roztocích elektrolytů dělíme do tří fází. V první fázi dochází pouze k elektrolýze roztoku, se zvyšujícím se vstupním napětím nastává fáze tvorby mikrobublin a bublin a v okamžiku dosažení napětí, dostatečného k vytvoření výboje, nastává fáze výbojová. Jednotlivé fáze V-A charakteristiky jsou znázorněny na Obr. 43.

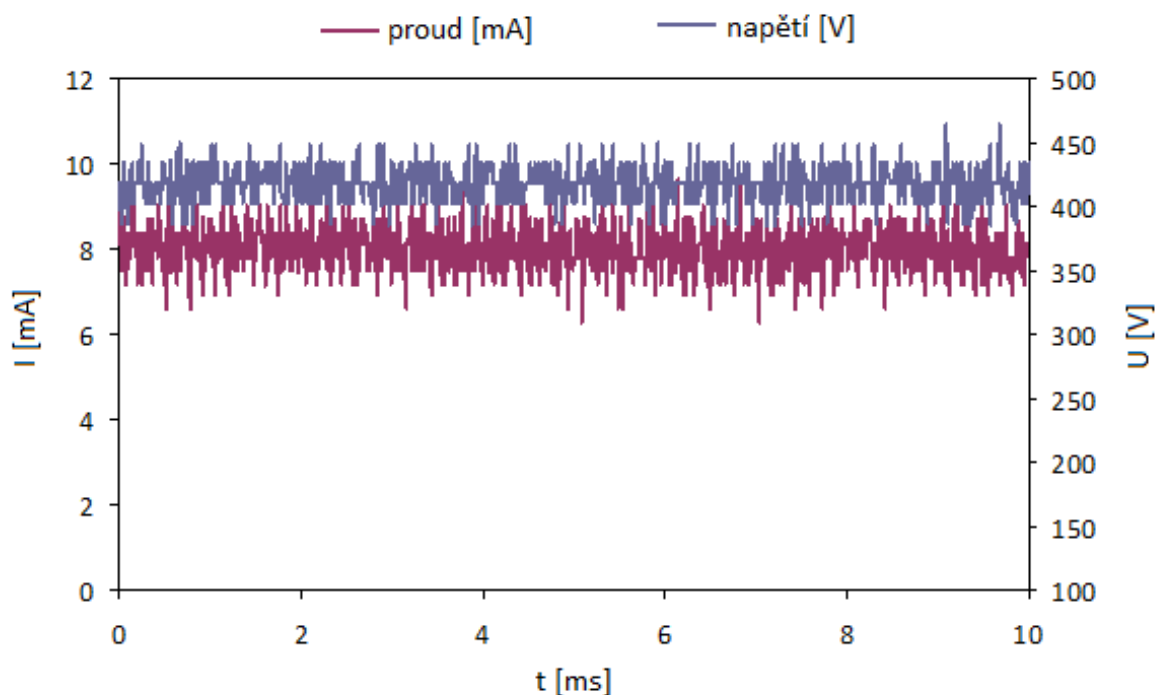
Pokud je do roztoku přiváděno napětí, probíhá elektrolýza roztoku, dochází tedy k usměrněnému pohybu iontů roztokem. Se zvyšujícím se přiváděným napětím se mírně zvyšuje procházející proud. Dalším zvyšováním napětí dochází díky velké proudové hustotě iontů v okolí diafragmy k zahřívání elektrolytu a tvorbě mikrobublin či bublin. V úseku křivky, kdy se tvoří bubliny a mikrobubliny, dochází na V-A charakteristice ke snížení růstu proudu se zvyšujícím se napětím. Počátek tvorby bublin a mikrobublin je znázorněn červeným bodem na Obr. 43. Což je způsobeno právě tvorbou bublin a mikrobublin, kdy právě při jejich vzniku dochází ke snížení procházejícího proudu. Zelený bod na Obr. 43 je chvíle, kdy dochází k zaznamenání prvního náznaku zapálení výboje, nijak nevybočuje z křivky stoupání proudu popisující tvorbu bublin a mikrobublin. Počáteční výboj lze identifikovat z příslušného průběhu časových závislostí proudu, díky jeho typickému píku tvořenému vysokým nárůstem proudu během výboje. Výbojový pík v úseku časového záznamu, z kterého je tvořen bod V-A charakteristiky, je zprůměrováním hodnot proudu a napětí ve V-A charakteristice zanedbaný. S dalším zvyšováním napětím, kdy výboj vzniká stále častěji, proud prudce narůstá. Ve výbojové fázi tedy dochází na křivce k prudkému nárůstu proudu se zvyšujícím se napětím.

Všechny body V-A charakteristiky na Obr. 43 jsou tvořeny průměrnými hodnotami časových závislostí proudu a napětí. Díky časovým závislostem lze podrobně identifikovat jednotlivé probíhající děje. K bodům vyznačeným na V-A charakteristice na Obr. 43 jsou níže uvedeny časové záznamy na Obr. 44 až Obr. 65 včetně snímku ICCD kamery, které detailně popisují jednotlivé probíhající děje. Jednotlivé body nemusí být součástí V-A křivky, jelikož během záznamu probíhal také statistický záznam několika časových závislostí při určité hodnotě napětí. V tomto případě jsou body V-A charakteristiky při daném napětí průměrnými hodnotami několika časových závislostí proudu a napětí při určité hodnotě vstupního napětí nastavené na napěťovém zdroji. Statistický záznam při jedné hodnotě napětí probíhal z důvodu zachycení všech probíhajících dějů ICCD kamerou. Spínání ICCD kamery bylo nastavováno na určité změny a také byly zkoumány děje na obou polaritách diafragmy.

Obrázek Obr. 44 znázorňuje časovou závislost proudu a napětí při nastaveném vstupním napětí 0,4 kV. Tato časová závislost odpovídá bodu 1 znázorněnému ve V-A charakteristice na Obr. 43. Proud dosahuje průměrně hodnoty 8 mA, napětí průměrně hodnoty 400 V a v daném časovém úseku jsou konstantní, v roztoku probíhá pouze elektrolýza.

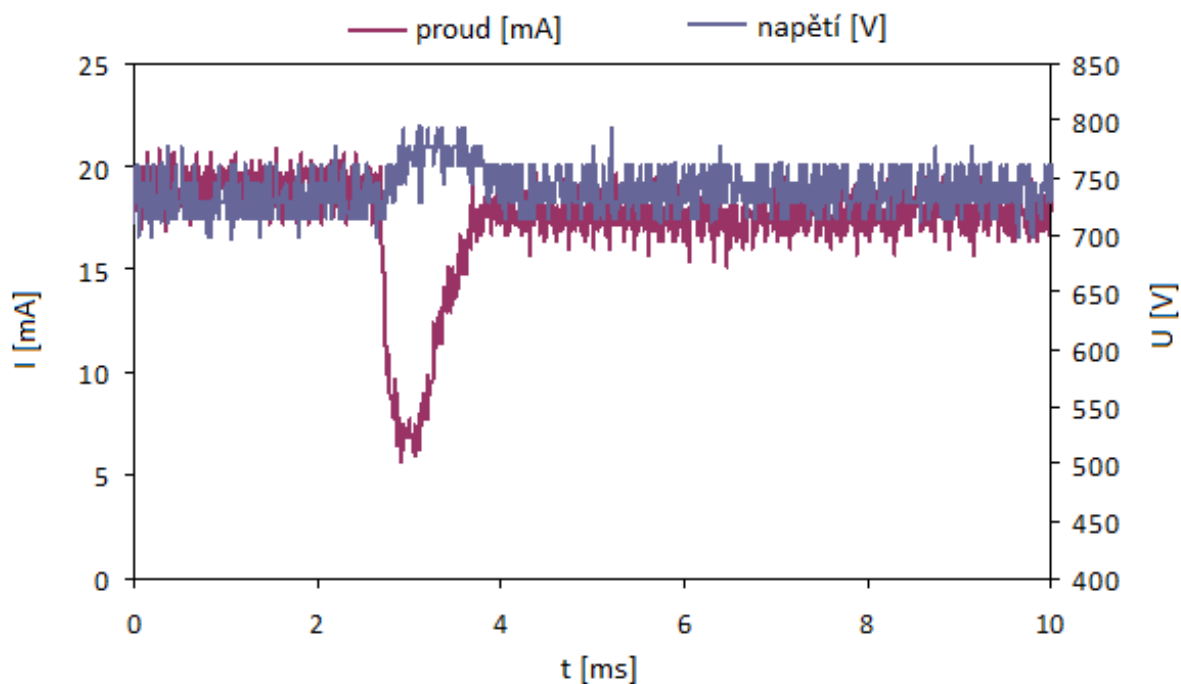


Obr. 43: V-A charakteristika s vyznačenými body, které dále popisují probíhající děje. Měřeno ve velkém reaktoru s 5 l roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti $300 \mu S$ s použitím keramické diafragmy tloušťky 0,6 mm s průměru dírky 0,4 mm.

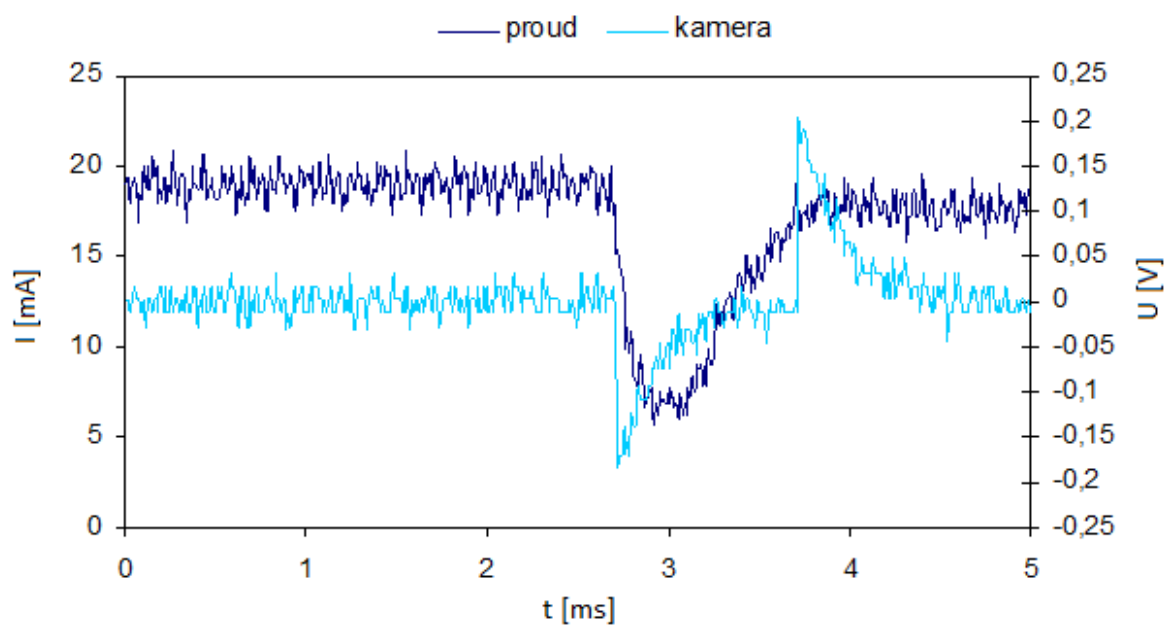


Obr. 44: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírky 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 400 V (bod č. 1 na Obr. 43).

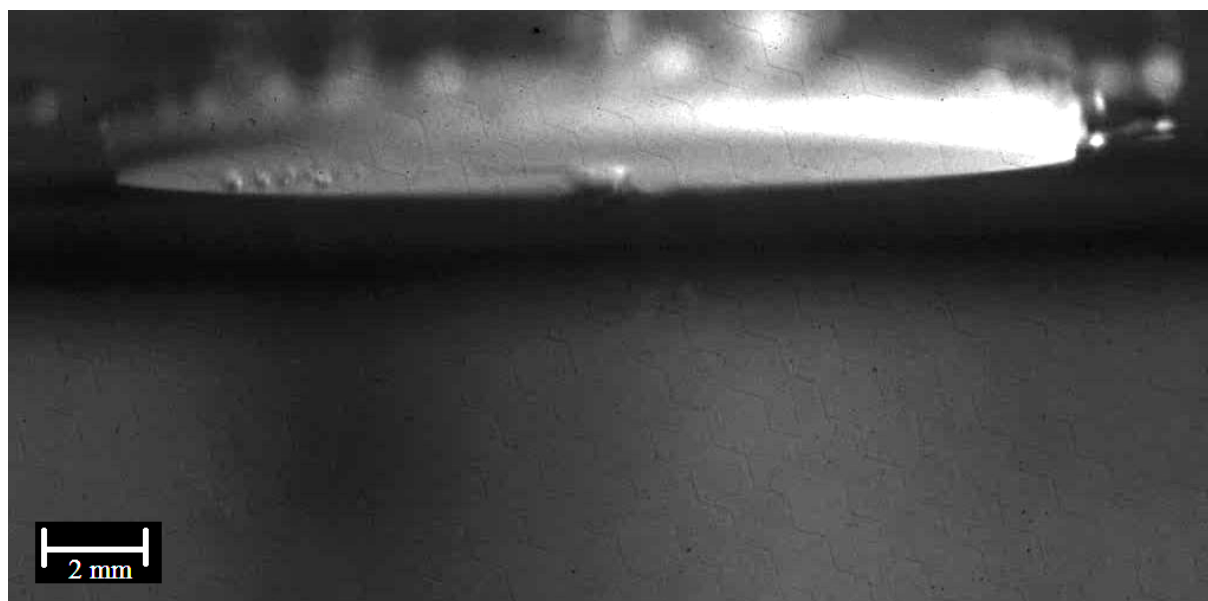
Časová závislost proudu a napětí při nastaveném vstupním napětí 0,7 kV je zobrazena na Obr. 45 a odpovídá bodu 2 V-A křivky na Obr. 43. Jak je vidět, velikost proudu se pohybuje kolem 19 mA a v čase 2,5 ms záznamu najednou nastane prudký pokles proudu na 5 mA; tento pokles je způsoben tvorbou bubliny v diafragmě. Dosud při zvyšování napětí docházelo v okolí diafragmy pouze k elektrolýze. Díky vysoké proudové hustotě v oblasti diafragmy došlo k zahřívání přítomného roztoku a k tvorbě bubliny. V okamžiku tvorby bubliny se zvýší odpor na diafragmě, který má za následek daný pokles proudu. Bublina v diafragmě se zvětšuje a následně se uvolní do okolí. S uvolněním bubliny z diafragmy se proud opět vrací na původní hodnotu. Zpětné navýšení proudu je malinko pomalejší děj než samotný vznik bubliny. Vytvořená bublina je zachycena ICCD kamerou na Obr. 47. Snímání diafragmy je provedeno v negativní polaritě. Příslušné hodnoty proudu, kdy kamera snímala (zaznamenáno odchylkou), jsou zaznamenány na Obr. 46. Kamera snímala při náhlém poklesu proudu pod 15 mA a snímek (Obr. 47) byl pořízen v negativní polaritě diafragmy.



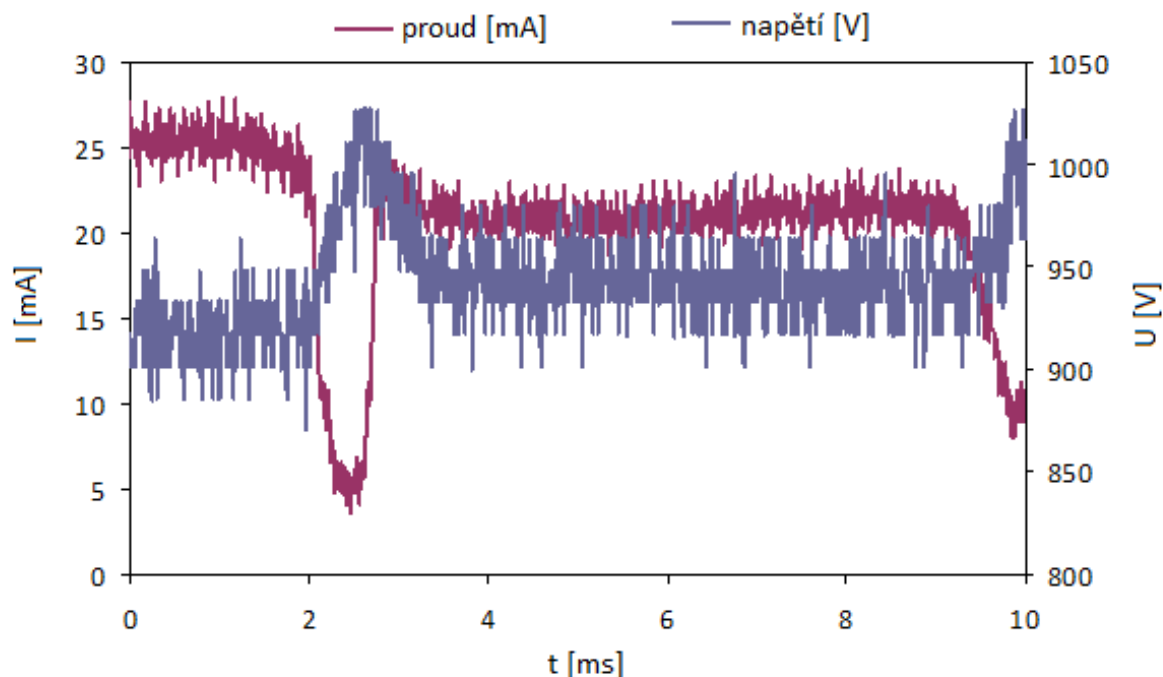
Obr. 45: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírky 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 740 V (bod č. 2 na Obr. 43).



Obr. 46: Časový průběh znázorňující sepnutí snímání kamery během časového záznamu na Obr. 45, doba snímání 1 ms.

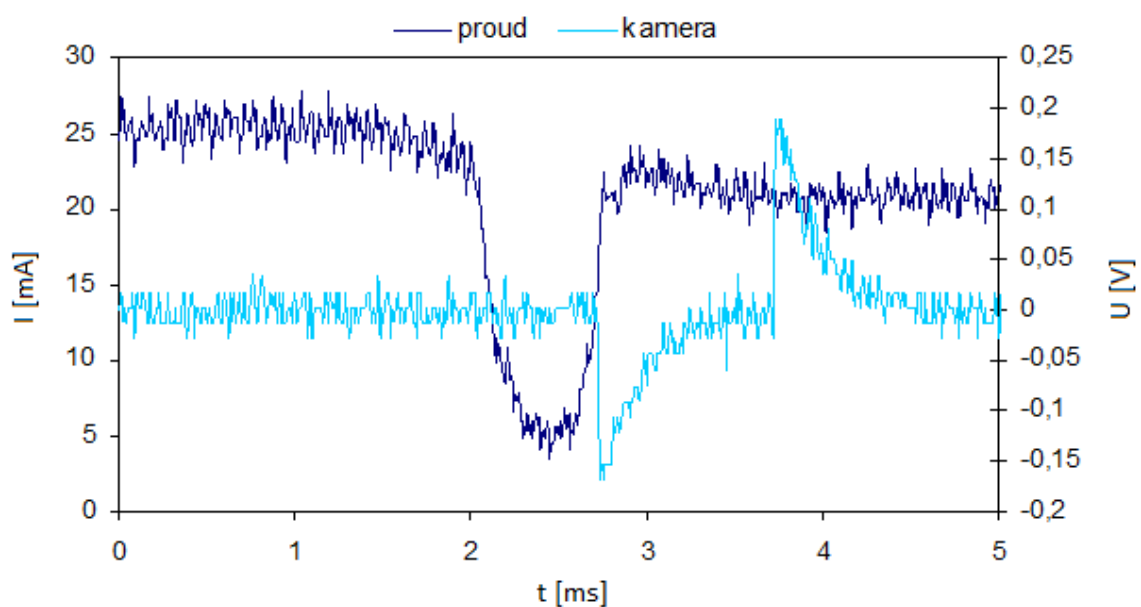


Obr. 47: Fotografie ICCD kamery pořízená v časovém průběhu znázorněném na Obr. 46. Fotografie zachycuje tvorbu bubliny, doba snímání 1 ms, negativní polarita.

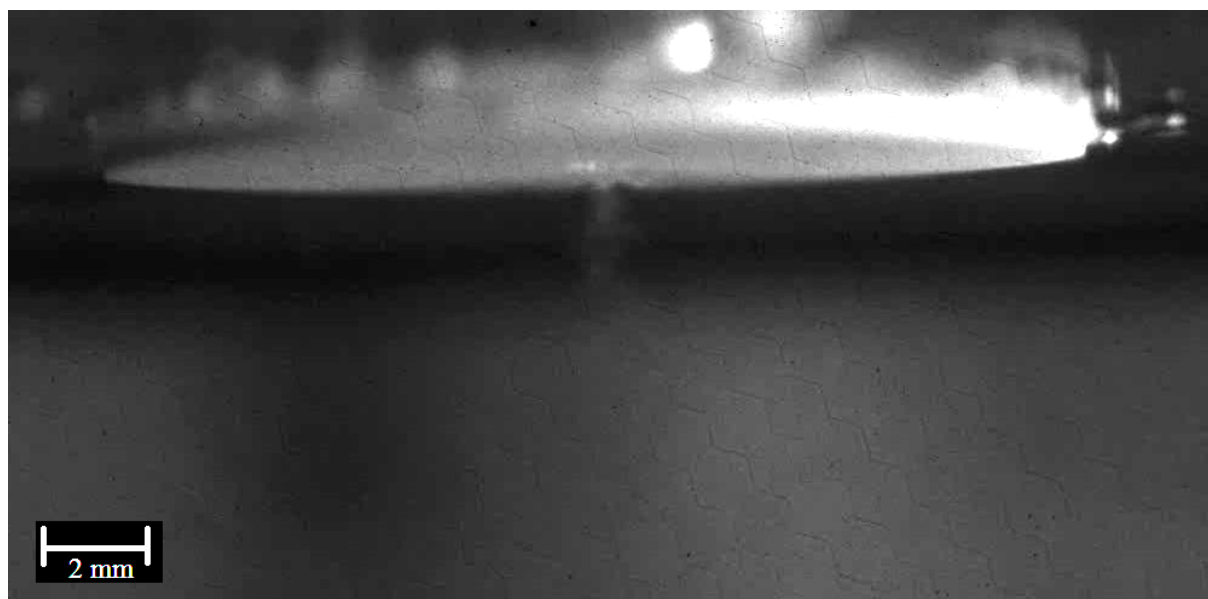


Obr. 48: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírký 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 940 V (bod č. 3 na Obr. 43).

Bod 3 V-A křivky na obrázku Obr. 43 popisuje časová závislost proudu a napětí na obrázku Obr. 48. Jak je vidět proud se pohybuje kolem 25 mA, než se začne tvořit bublina, poté opět jako na Obr. 45 klesne na 5 mA. V čase 9 ms je vidět, že se také tvoří bublina či proud mikrobublin, z toho je znát, že generace bublin je velmi častá. Fotografie na Obr. 50 zachycuje zánik bubliny a proudění roztoku, průběh proudu v době záznamu kamery je zaznamenán na Obr. 49. Kamera snímala záznam 1 ms.

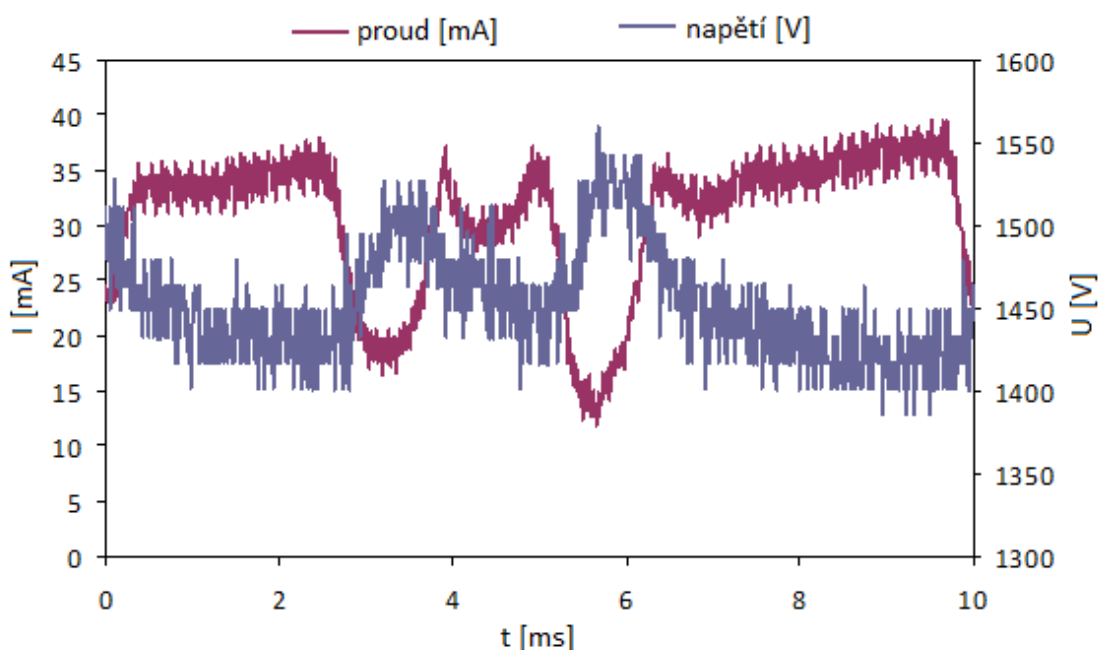


Obr. 49: Časový průběh znázorňující sepnutí snímání kamery během časového záznamu na Obr. 48, doba snímání 1 ms.



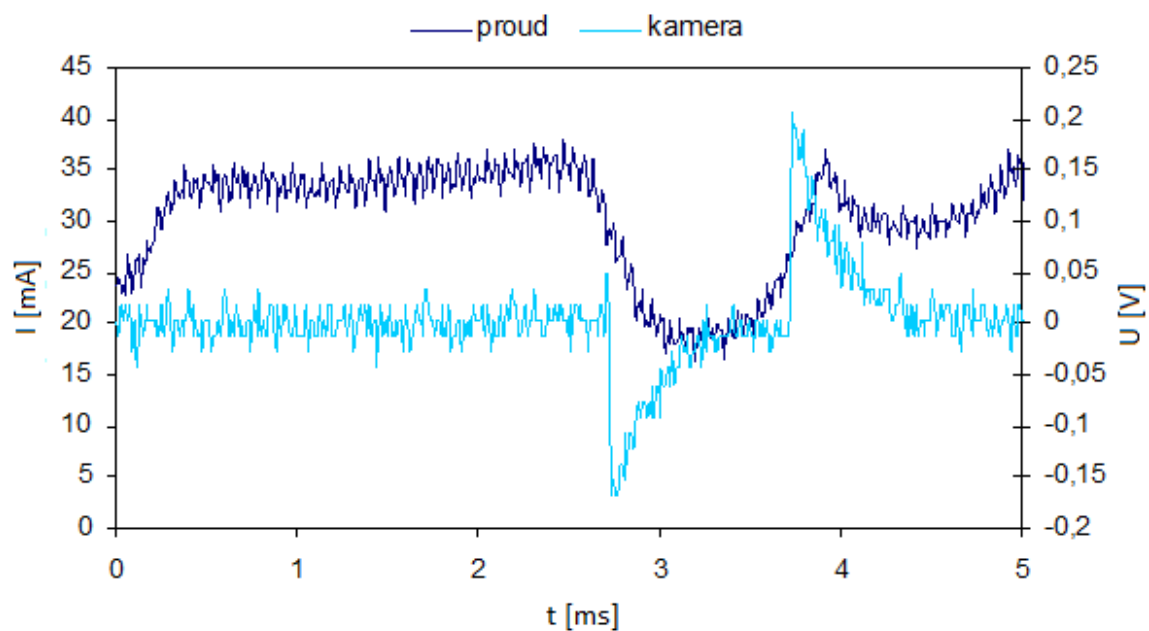
Obr. 50: Fotografie ICCD kamery pořízená v časovém průběhu znázorněném na Obr. 49. Fotografie zachycuje proud roztoku během fáze bublinek, doba snímání 1 ms, pozitivní polarity.

Ve fázi výskytu generace bublin se se zvyšujícím napětím zvyšuje také četnost generovaných bublin. Na Obr. 51 jsou zaznamenány dva poklesy proudu, které ovšem nejsou tak ostré jako na obrázcích Obr. 45 a Obr. 48, ani pokles proudu není až k 5 mA. Tento rozdíl je způsoben tím, že v otvoru diafragmy nedochází ke generaci jedné velké bubliny, ale dochází ke generaci proudu několika mikrobublin, které jsou vytryskávány do roztoku v okolí diafragmy. Na snímku z ICC kamery na Obr. 53 je zachyceno vytryskávání generovaných mikrobublin. Snímek byl exponován po dobu 1 ms v pozitivní polaritě diafragmy a odpovídající proudová křivka v době záznamu je zobrazena na Obr. 52.

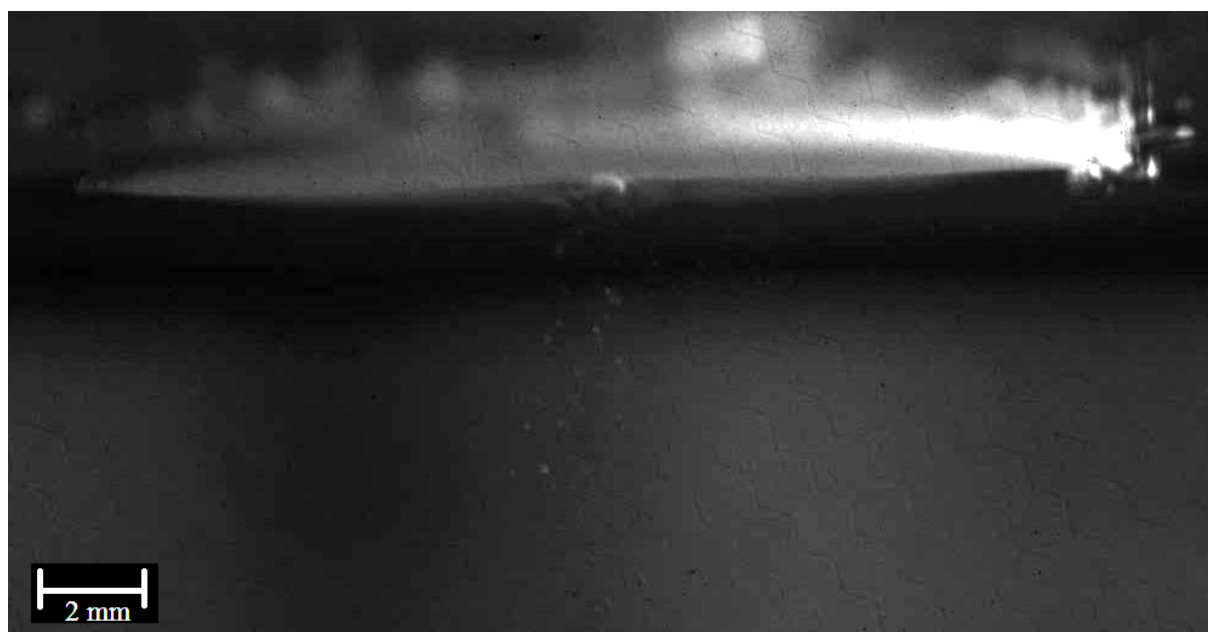


Obr. 51: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírky 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 1450 V (bod č. 4 na Obr. 43.).

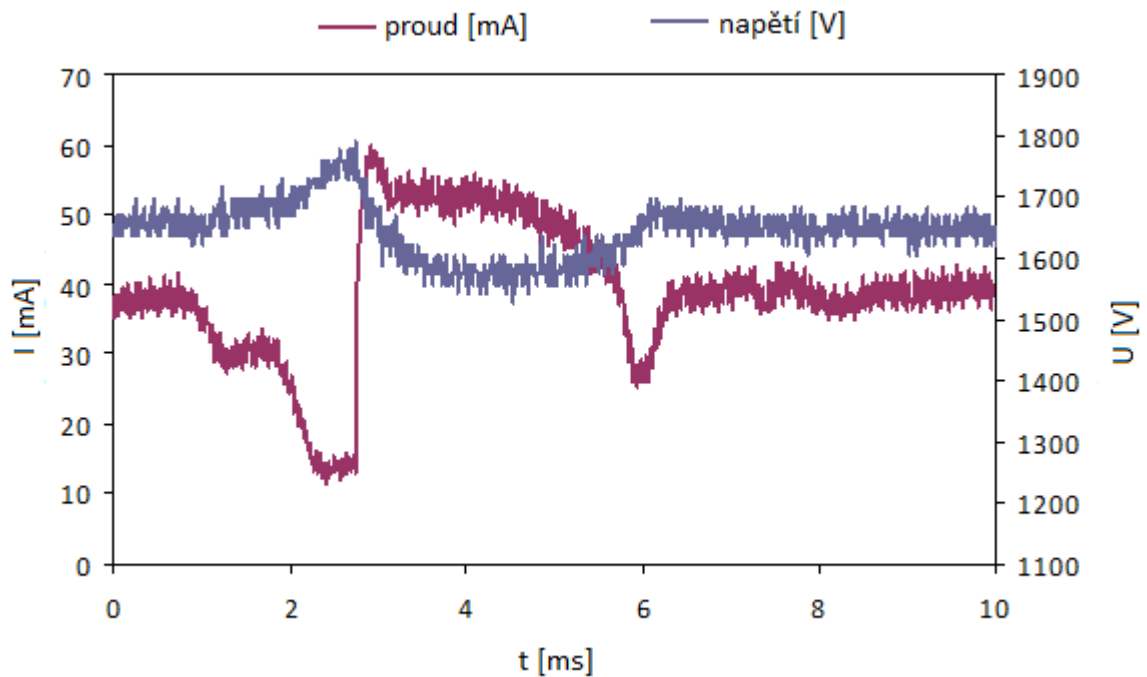
Časový průběh proudu a napětí na Obr. 51 odpovídá bodu 4 V-A křivky na Obr. 43. Nastavené vstupní napětí na zdroji je přibližně 1,5 kV a procházející proud se pohybuje okolo 35 mA, pokud se netvoří bubliny. Dalším mírným zvýšením vstupního napětí na 1,6 kV se začíná objevovat výboj, který zachycuje bod 5 V-A křivky na Obr. 43. V časovém záznamu proudu na Obr. 54 je vidět v čase 3 ms prudký nárůst proudu způsobený zapálením výboje. Výboj trvá cca 3 ms a následně nejspíš se vznikem bubliny zaniká. Výboj nám dokazuje také fotografie ICCD kamery uvedená na Obr. 56 a přiblížená část okolí dírky Obr. 57, kde je jasně viditelný zářící kanál vycházející z dírky diafragmy. Pokud použijeme roztok NaCl $300 \mu S$ s diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem 0,6 mm je zápalné napětí potřebné ke generaci výboje cca 1,6 kV.



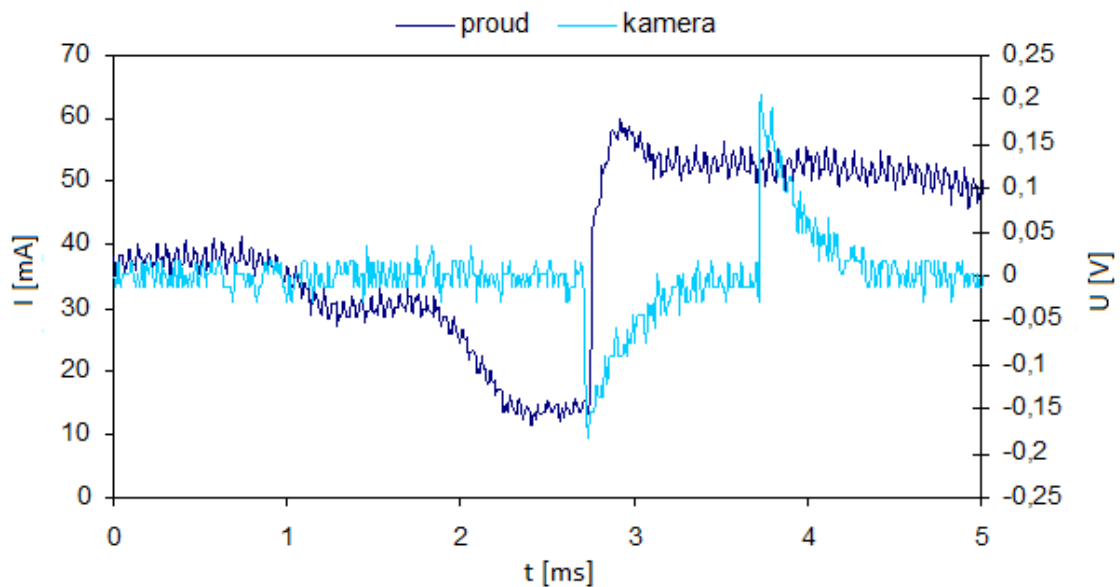
Obr. 52: Časový průběh znázorňující sepnutí snímání kamery během časového záznamu na Obr. 51 doba snímání 1 ms.



Obr. 53: Fotografie ICCD kamery pořízená v časovém průběhu znázorněném na Obr. 52. Fotografie zachycuje vytryskávání mikrobublinek z diafragmy, doba snímání 1 ms, pozitivní polarita.



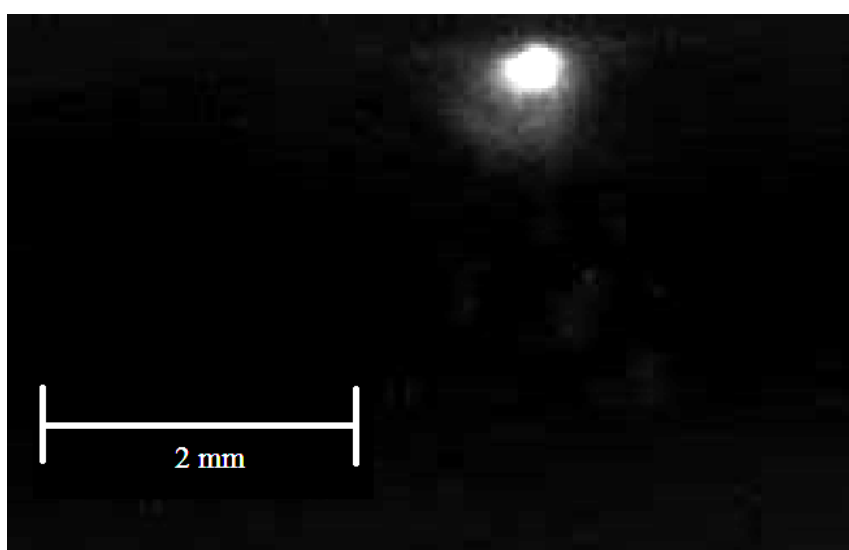
Obr. 54: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírky 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 1640 V (bod č. 5 na Obr. 43).



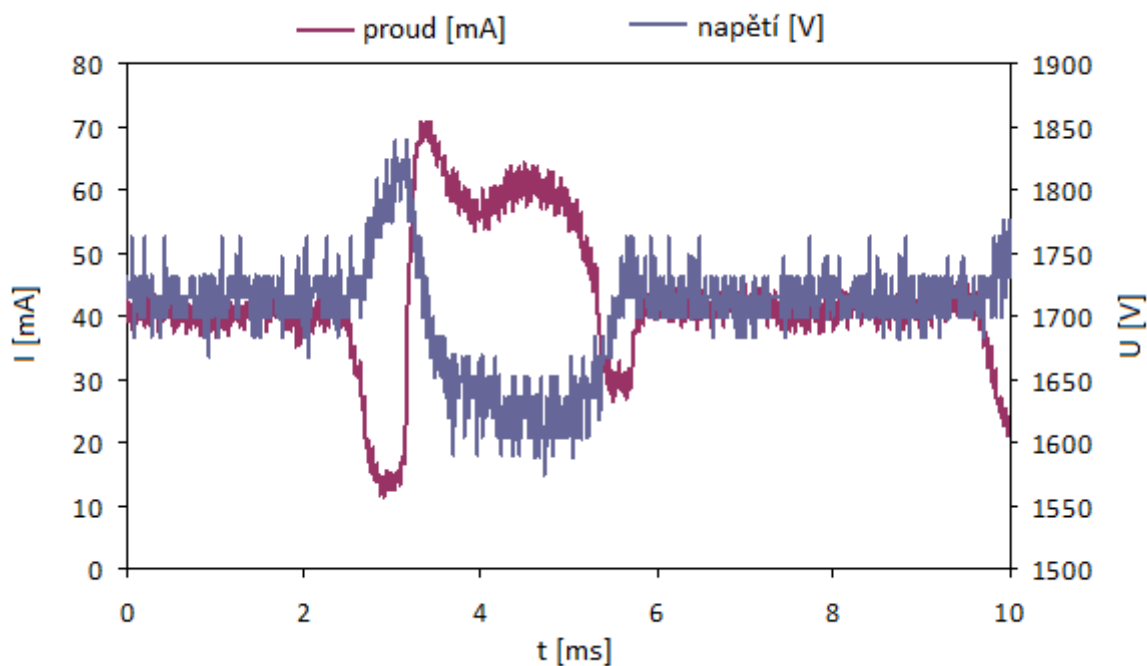
Obr. 55: Časový průběh znázorňující sepnutí snímání kamery během časového záznamu na Obr. 54, doba snímání 1 ms.



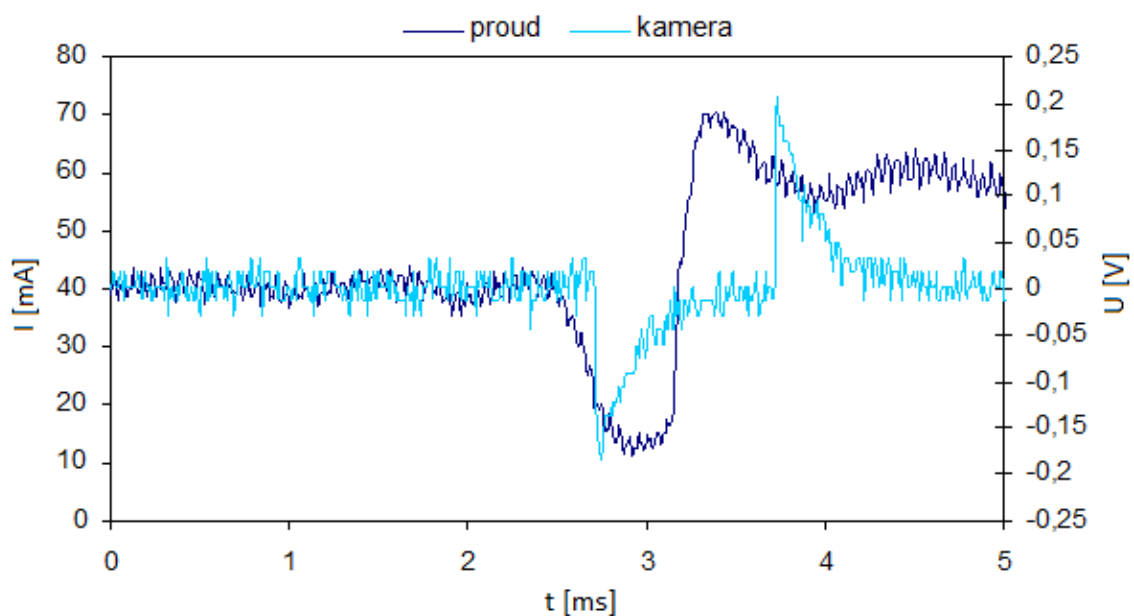
Obr. 56: Fotografie ICCD kamery pořízené v časovém průběhu znázorněném na Obr. 55. Fotografie zachycuje probíhající výboj, doba snímání 1 ms, negativní polarita.



Obr. 57: Totožná fotografie jako na Obr. 56 s přiblížením



Obr. 58: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírký 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 1700 V (bod č. 6 na Obr. 43).

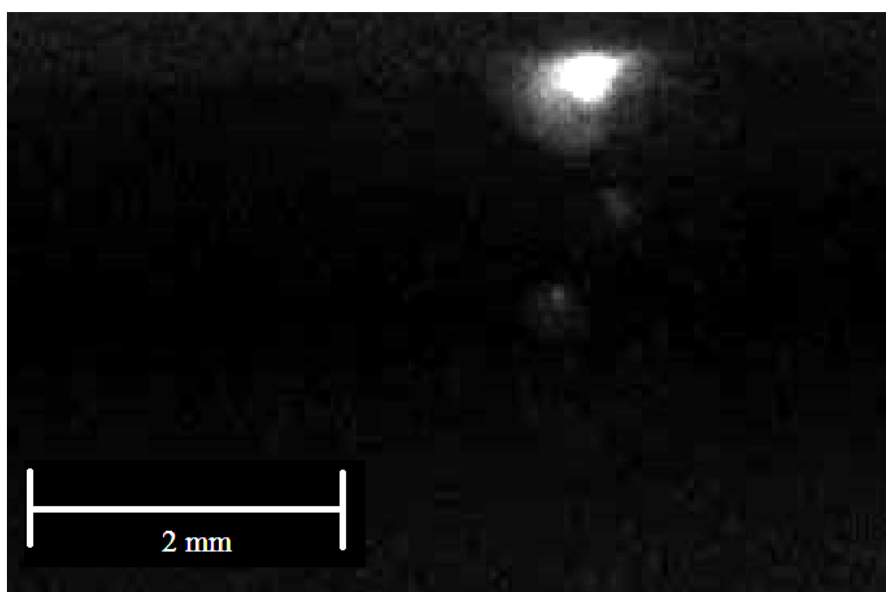


Obr. 59: Časový průběh znázorňující sepnutí snímání kamery během časového záznamu na Obr. 58, doba snímání 1 ms.

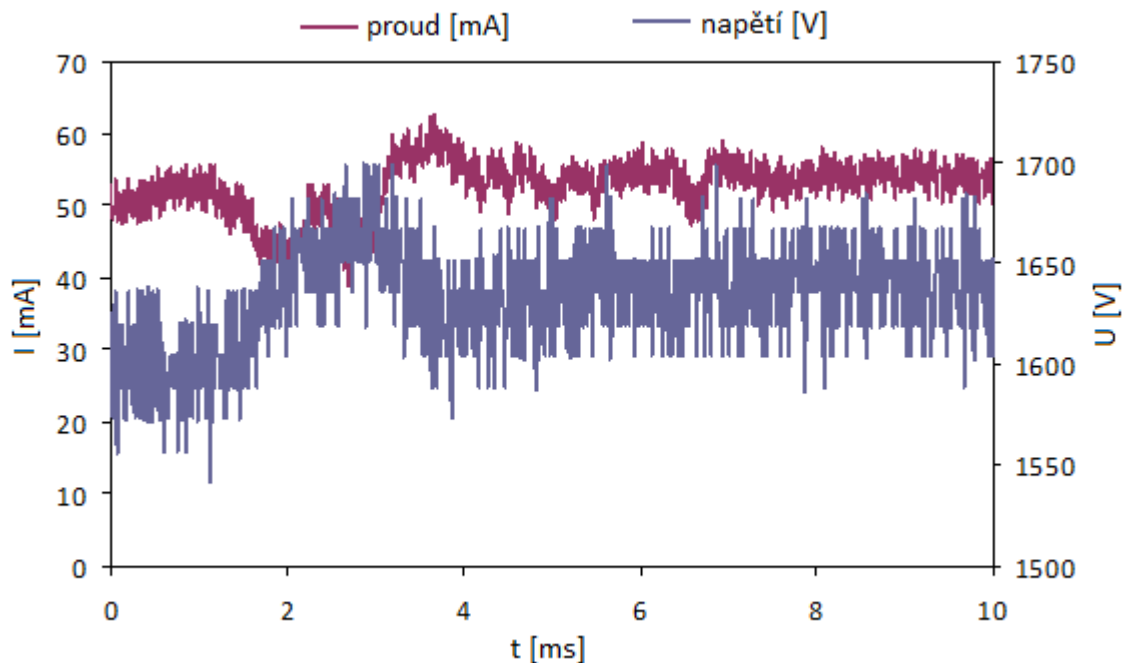
Časový průběh proudu a napětí na Obr. 58 odpovídá bodu 6 V-A křivky na Obr. 43. Jak je vidět na Obr. 59, záznam expozice ICCD kamery podle průběhu proudu zachycuje tvorbu bubliny a následné zapálení výboje. Na snímku ICCD kamery Obr. 60 a jeho přiblížením okolí diafragmy na Obr. 61 je vidět, že záznam světla je ukončen na rozhraní bubliny. Světelná expozice je ohraničena okrajem bubliny, kde se světlo odráží od „hladiny“. Ve větší vzdálenosti od diafragmy, lze také vidět dvě bublinky, které byly vytvořeny a uvolněny z diafragmy a generovanými rázovými vlnami jsou posouvány dále od diafragmy.



Obr. 60: Fotografie ICCD kamery pořízená v časovém průběhu znázorněném na Obr. 59. Fotografie zachycuje výboj generující se v bublině, doba snímání 1 ms, pozitivní polarita.

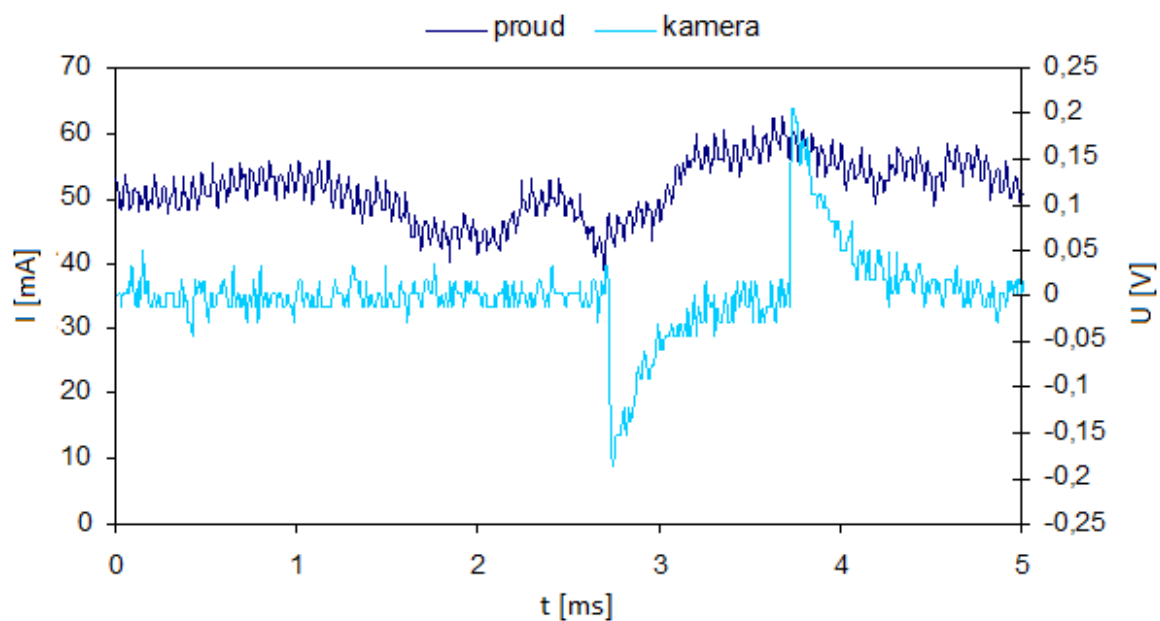


Obr. 61: Totožná fotografie jako na Obr. 60 s přiblížením



Obr. 62: Časový průběh proudu a napětí v roztoku elektrolytu NaCl s vodivostí $300 \mu S$ měřený ve velkém reaktoru (5 l) s keramickou diafragmou tloušťky 0,6 mm a průměrem dírky 0,6 mm při průměrné hodnotě napětí 1650 V (bod č. 7 na Obr. 43).

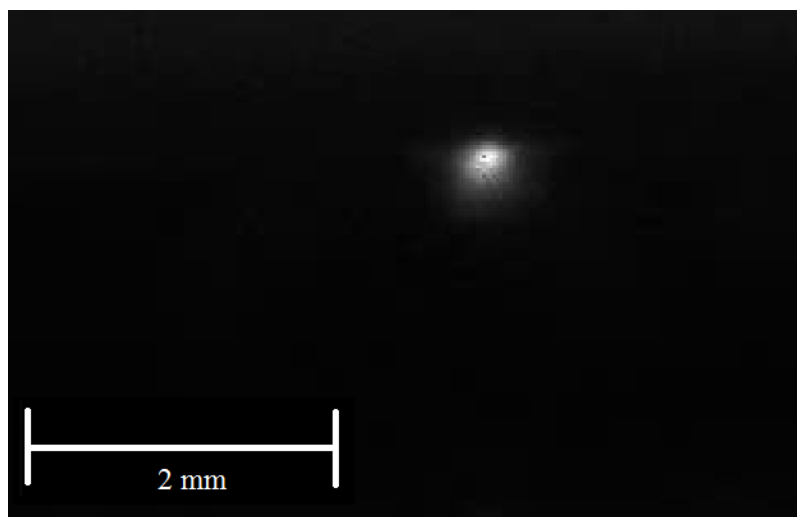
Časový průběh proudu a napětí na Obr. 62 odpovídá bodu 7 V-A křivky na Obr. 43. Nastavené vstupní napětí na zdroji je přibližně 1,65 kV a procházející proud se pohybuje okolo 50 mA a vystihuje charakteristiku stabilního výboje. Výboj nám opět potvrzuje fotografický záznam ICCD kamery na Obr. 64 a přiblížení okolí diafragmy na Obr. 65. Pokud se podíváme, na V-A křivku, tento bod se vychyluje nad poslední bod křivky. To je způsobeno stabilním výbojem po celou dobu záznamu a tedy vysokou hodnotou proudu a tedy i o něco nižší hodnotou proudu. Kvůli omezenému rozsahu proudové sondy, nemohly být měřeny záznamy při vyšším napětí. Křivka by však pokračovala se stoupajícím napětím strmě nahoru.



Obr. 63: Časový průběh znázorňující sepnutí spínání kamery během časového záznamu na Obr. 62, doba snímání 1 ms.



Obr. 64: Fotografie ICCD kamery v časové průběh znázorněném na Obr. 63. Fotografie zachycuje pravidelný výboj, doba snímání 1 ms, negativní polarita.



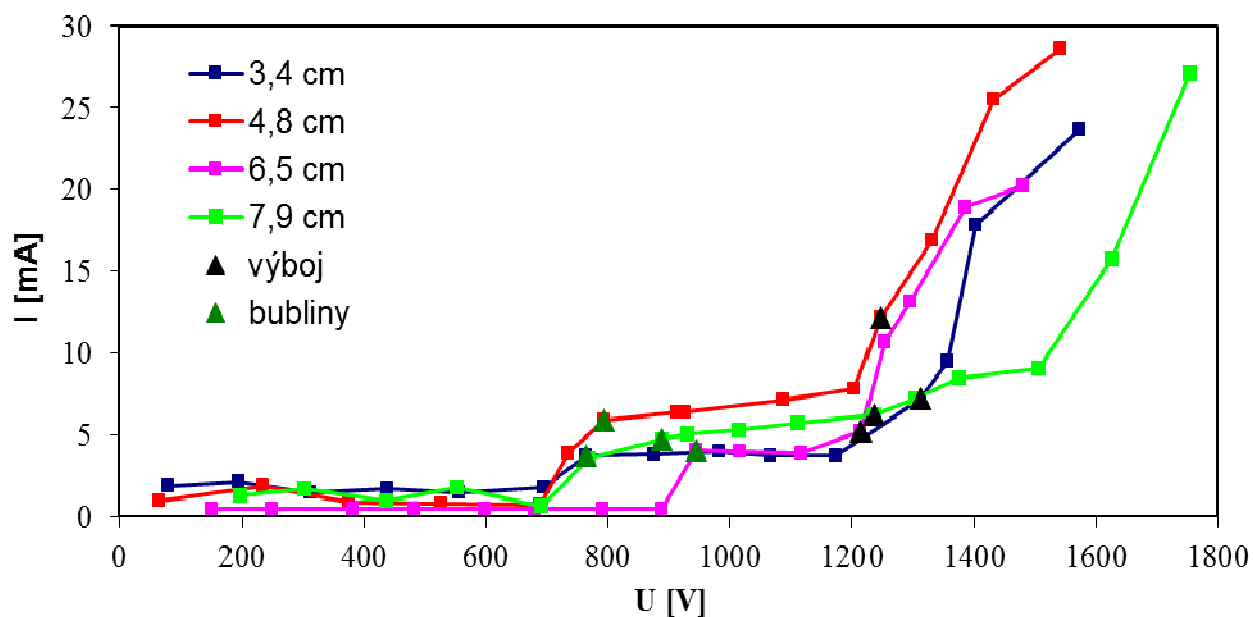
Obr. 65: Totožná fotografie jako na Obr. 64 s přiblížením.

4.2 VLIV VZDÁLENOSTI ELEKTROD

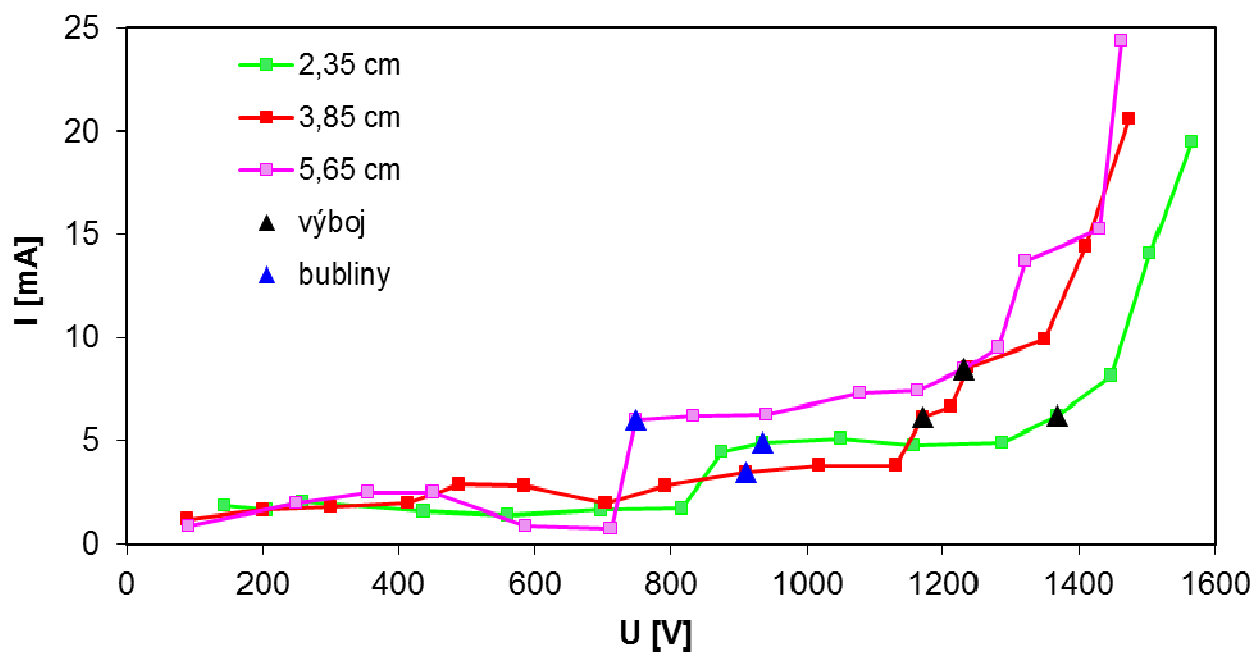
Nosiče náboje putují od plošné elektrody k diafragmě s malým průměrem umístěné ve středu přepážky v kuželovitém přepážky. Vzdálenost elektrod od diafragmy je tedy jedním z mnoha faktorů, které mohou mít vliv na tvar V-A charakteristiky a její významné body. Proto je tato část práce zaměřena na vliv vzdálenosti elektrod od diafragmy.

Měření vlivu vzdálenosti elektrod se provádělo ve velkém reaktoru s drážkami pro možnost regulace vzdálenosti elektrod v katodovém i anodovém prostoru. Nejprve byla měněna vzdálenost anody a katoda byla pevně fixovaná v určité vzdálenosti. Následně se fixovala anoda a měnila se vzdálenost katody. U anody se měřil vyšší rozsah vzdáleností od diafragmy, v případě katody bylo zase naměřeno více hodnot v nižších vzdálenostech.

Na Obr. 66 jsou zobrazena porovnání vybraných V-A charakteristik se zvyšující se vzdáleností anody od diafragmy. Pro zvyšující se vzdálenost katody od diafragmy jsou vybrané V-A charakteristiky uvedeny na Obr. 67. Jednotlivé křivky na Obr. 66 a Obr. 67 se mezi sebou vzájemně protínají, což nenapovídá o nějakém významném vlivu vzdálenosti na tvar či polohu V-A křivky. Hodnoty napětí počátku generace bublin a zápalná napětí pro všechny vzdálenosti elektrod jsou uvedeny v tabulce 1. Je nutno znovu zdůraznit, že jednotlivé body křivek jsou průměrnými hodnotami časových průběhů proudu a napětí. V-A křivky a jejich body jsou tudíž vždy zatíženy nejistotou. V případě hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalná napětí se jedná o cca ± 50 V.



Obr. 66: Porovnání V-A charakteristik s různou vzdáleností anody od diafragmy pro roztok elektrolytu NaBr s vodivostí $350 \mu\text{S}$ a PET diafragmou s průměrem dírký 0,4 mm [23].

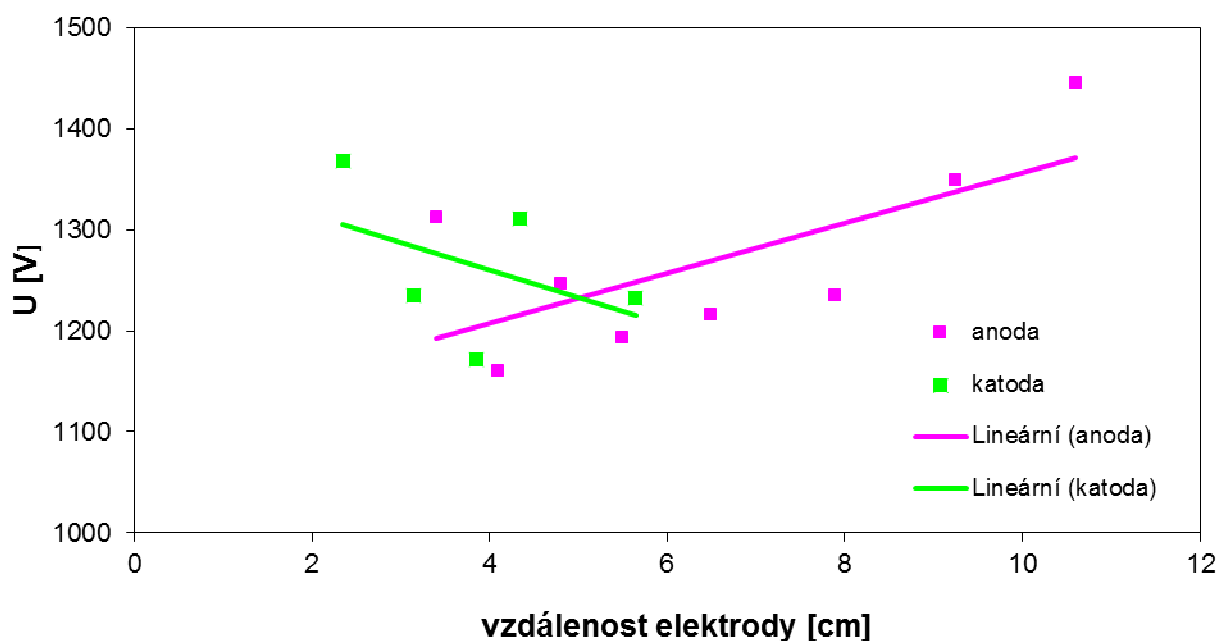


Obr. 67: Porovnání V-A charakteristik s různou vzdáleností katody od diafragmy pro roztok elektrolytu NaBr s vodivostí $350 \mu\text{S}$ a PET diafragmou s průměrem dírký 0,4 mm [23].

Tabulka 1: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí při různých vzdálenostech elektrod od diafragmy s nejistotou ± 50 V:

anoda								
vzdálenost [cm]	3,4	4,1	4,8	5,5	6,5	7,9	9,25	10,6
bubliny U [V]	760	580	730	580	950	890	690	580
výboj U [V]	1310	1160	1250	1200	1220	1240	1350	1450
katoda								
vzdálenost [cm]	2,35	3,15	3,85	4,35	5,65			
bubliny U [V]	940	830	740	720	750			
výboj U [V]	1370	1240	1170	1310	1230			

V tabulce 1 není na první pohled žádná závislost ani v případě počátku generace bublin ani v případě zápalných napětí. Pokud položíme zápalná napětí do závislosti na vzdálenosti od diafragmy (viz Obr. 68) vidíme, že zhruba ve vzdálenosti 4 cm jsou hodnoty zápalných napětí nejnižší. V případě vyšších vzdáleností elektrody jak 4 cm od diafragmy dochází ke zvyšování zápalných napětí, což platí i v případě nižších vzdáleností elektrody jak 4 cm od diafragmy. Nabité částice vlivem napětí proudí z elektrody k diafragmě ve tvaru kužele. Vzdálenost elektrody 4 cm od diafragmy s průměrem 0,4 mm bude ideální vzdáleností, kdy hrot kužele směřuje do diafragmy a je potřeba nejnižší napětí pro zapálení výboje.



Obr. 68: Porovnání zápalných napětí v závislosti na vzdálenosti elektrod od diafragmy pro roztok elektrolytu NaBr s vodivostí $350 \mu\text{S}$ a PET diafragmou s průměrem dírký 0,4 mm.

Podobnou závislost jako je v případě zápalného napětí můžeme sledovat i v případě počátku generace bublin. Do hodnoty vzdálenosti elektrody 4 cm od elektrody se napětí počátku generace bublin snižuje u katody i anody (tabulka 1). Od vzdálenosti elektrody 4 cm od diafragmy se napětí počátku generace bublin zvyšuje, avšak jen do hodnoty 6,5 cm, pak se opět snižuje. Počátek generace výboje závisí hlavně na zahřívání okolí diafragmy, což je velmi ovlivněno dobou experimentu.

Vyšší rozptyl napětí počátku generace bublin a zápalných napětí může být způsoben tím, že hodnoty napětí jsou průměrnými hodnotami časových závislostí a navíc jednotlivé body V-A charakteristik byly měřeny s kroky po cca 100 V.

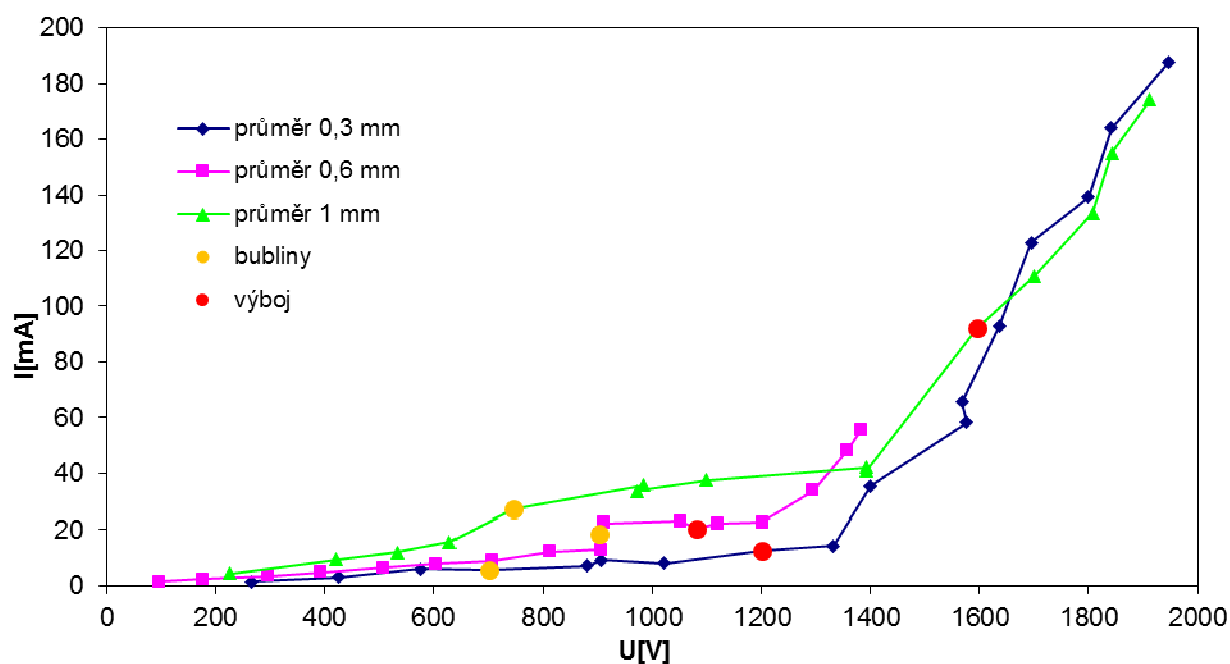
4.3 Vliv vlastnosti diafragmy

Diafragma je dielektrická přepážka rozdělující reaktor na dva elektrodové prostory a její kruhový otvor umístěný v jejím středu je jediným místem propojujícím oba elektrodové prostory. Diafragma může být vyrobena z různých materiálů v rozdílné tloušťce a také průměr dírky může být odlišný. Tyto parametry diafragmy mají vliv na jednotlivé děje, probíhající před a během generace výboje právě proto, že probíhají v otvoru diafragmy a její těsné blízkosti.

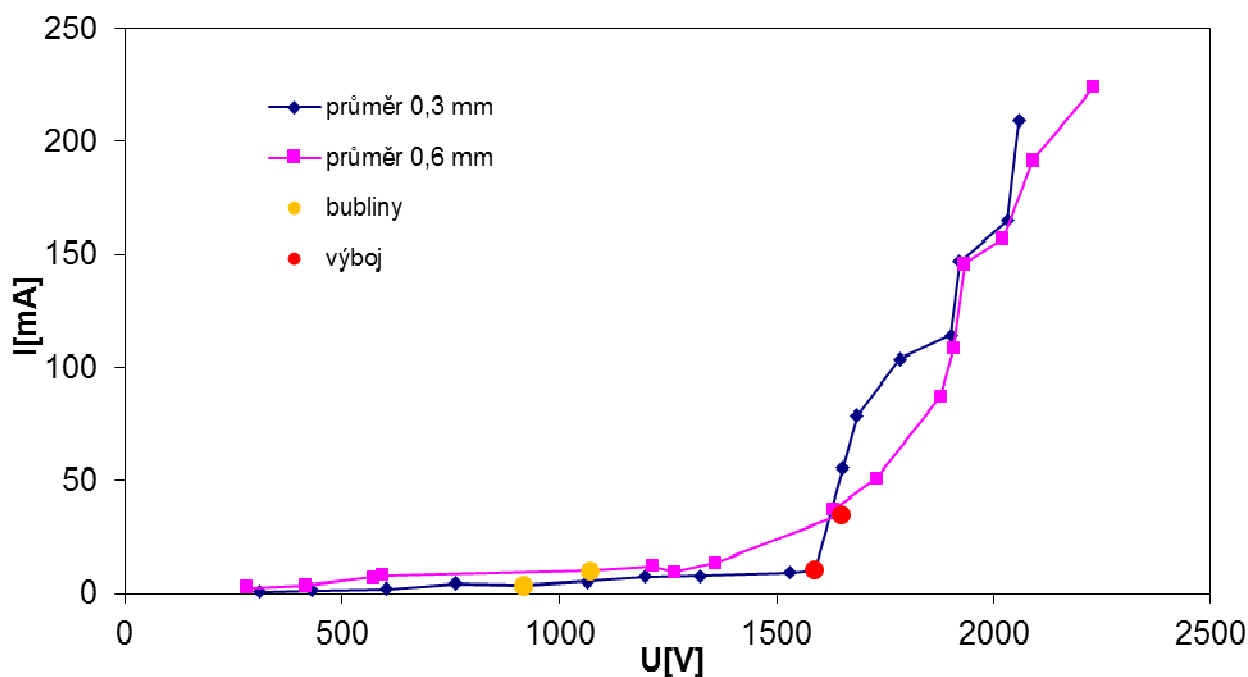
Jednotlivá měření a výsledné grafy ukazují, jak tyto parametry (materiál, průměr dírky a tloušťka) diafragmy ovlivňují V-A charakteristiku, fázi generace bublin a zapálení výboje.

4.3.1. Vliv průměru dírky diafragmy

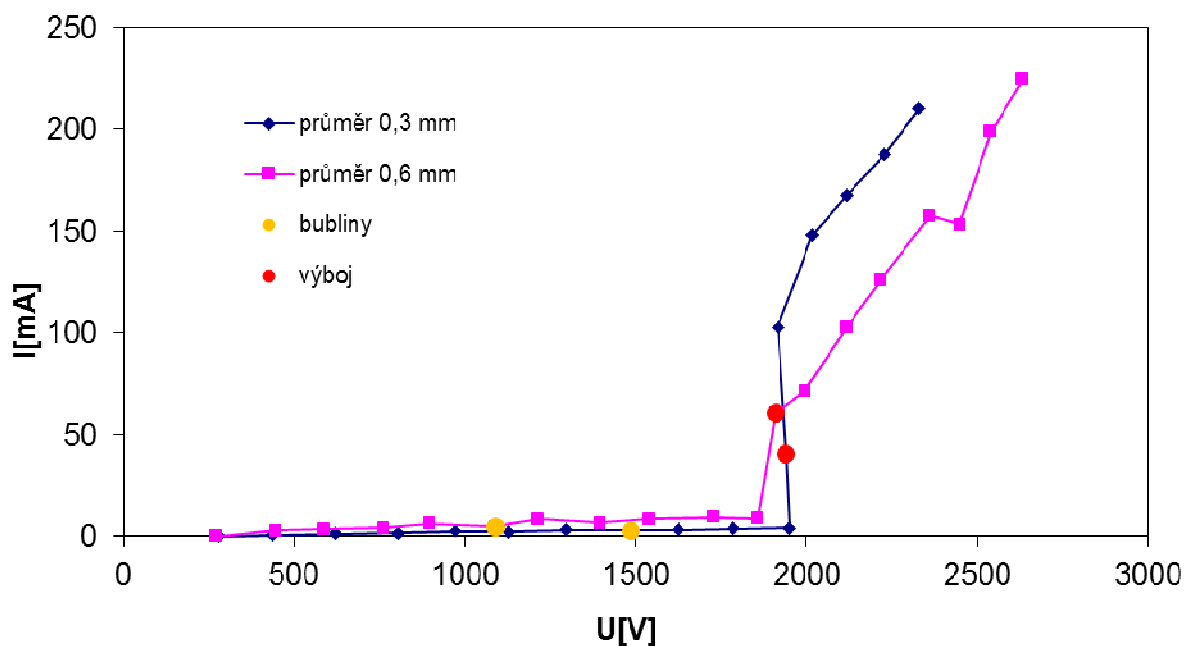
Rozdílný průměr dírky v diafragmě je zkoumán pro tři různé tloušťky keramických diafragm, jejich V-A charakteristiky jsou uvedeny na Obr. 69 až Obr. 71. V grafech na Obr. 69 je vidět závislost pro tloušťku 0,3 mm, kdy můžeme pozorovat, že se zvyšujícím se průměrem dírky v diafragmě se celá V-A křivka posouvá nahoru k vyšším proudům. Toto nám potvrzují i další dva grafy s porovnáním průměrů pro tloušťku diafragmy 0,7 mm a 1,5 mm na Obr. 70 a Obr. 71, kde se celá křivka posouvá nahoru do vyšších proudů. To je způsobeno tím, že čím větší průměr dírky je, tím více částic s nábojem může procházet diafragmou mezi elektrodovými prostory v reaktoru. Proudová hustota je však menší, proto je třeba vyššího celkového proudu pro generaci bublinek, v nichž je následně zapálen výboj. Můžeme také pozorovat, že křivky v oblasti s čím dál častějším až téměř pravidelným výbojem strmě stoupají nahoru. Modrá křivka, zobrazující vždy závislost pro průměr 0,3 mm, zůstává v o něco nižších hodnotách napětí. Což se jeví tak, že hodnota napětí začíná být limitovaná průměrem diafragmy.



Obr. 69: Graf V-A charakteristik s tloušťkou diafragmy 0,3 mm a rozdílným průměrem s body označující počátek generace bublin a zápalné napětí. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.



Obr. 70: Graf V-A charakteristik s tloušťkou diafragmy 0,7 mm a rozdílným průměrem s body označující počátek generace bublin a zápalné napětí. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.



Obr. 71: Graf V-A charakteristik s tloušťkou diafragmy 1,5 mm a rozdílným průměrem s body označující počátek generace bublin a zápalné napětí. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.

Pokud se zaměříme na počátek generace mikrobublin a bublin (vyznačených žlutě v grafech na Obr. 69 až Obr. 71), nevidíme žádnou závislost mezi hodnotou napětí. Počátek generace bublin významně závisí na teplotě v okolí diafragmy, na kterou má také vliv doba experimentu. Dalším faktem je, že roli hraje také daný poměr mezi tloušťkou diafragmy a průměrem dírky, což také nejspíš ovlivňuje, zda se budou generovat častěji mikrobubliny či bubliny. Totéž se týká i zápalného napětí, které je v grafech na Obr. 69 až Obr. 71 vyznačeno červeně. Hodnoty napětí a proudu v okamžiku zachycení počátku generace mikrobublin a bublin jsou pro všechny tři měřené tloušťky uvedeny v tabulce 2. Z tabulky a grafů tady vyplývá, že zvyšující se průměr diafragmy nemá žádný přímý vliv na hodnotu napětí počátku generace bublin a na hodnotu zápalného napětí.

Tabulka 2: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí při různých průměrech dírky pro tři tloušťky:

Tloušťka [mm]	Průměr [mm]	Generace bublin		Zápalné napětí	
		Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
0,30	0,30	700	6	1200	12
	0,60	900	18	1080	20
	1,00	740	27	1600	92
0,70	0,30	920	4	1590	10
	0,60	1070	10	1650	35
1,50	0,30	1490	3	1940	40
	0,60	1090	5	1910	60

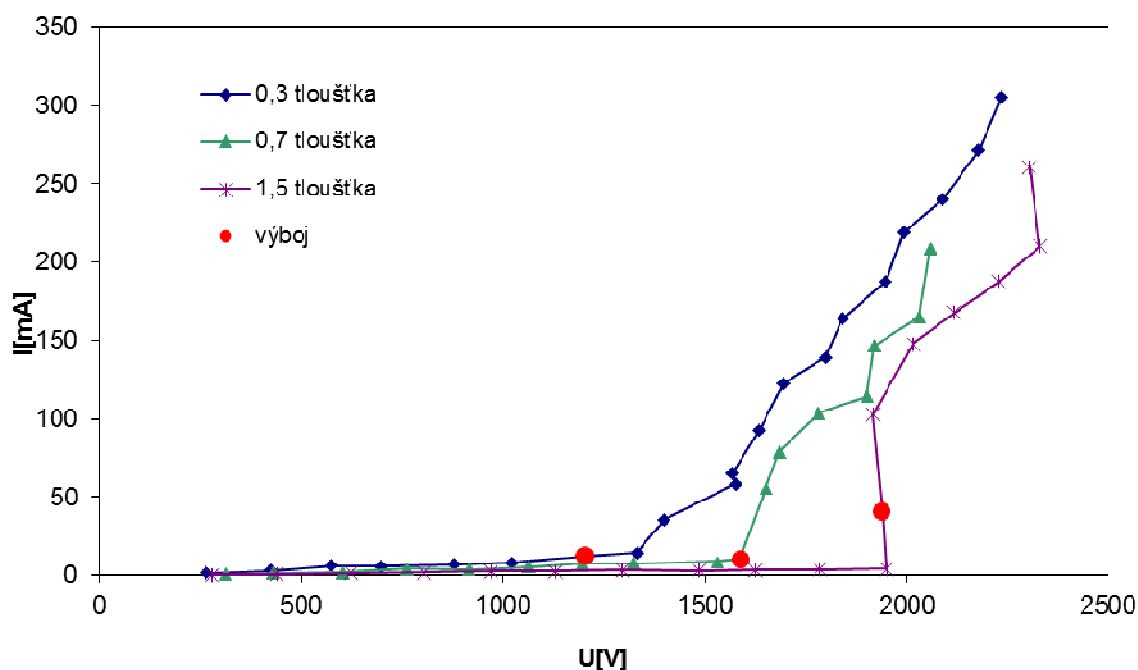
4.3.2. Vliv tloušťky diafragmy

Experimenty pro porovnání vlivu tloušťky diafragmy na V-A charakteristiky a její významné body jsou prováděny s diafragmami vyrobenými z keramiky. Keramické diafragmy jsou výhodné tím, že je lze vyrobit v několika tloušťkách s dodržением jednotné velikosti průměru a jsou stabilní během celé série měření. Níže jsou uvedeny výsledky porovnání měření pro tloušťky od 0,3 mm do 2 mm pro dva různé průměry dírky v diafragmě. V tabulkách 3 a 4 jsou uvedena napětí pro počátek generace bublin a zápalná napětí pro průměr dírky 0,3 mm a 0,6 mm.

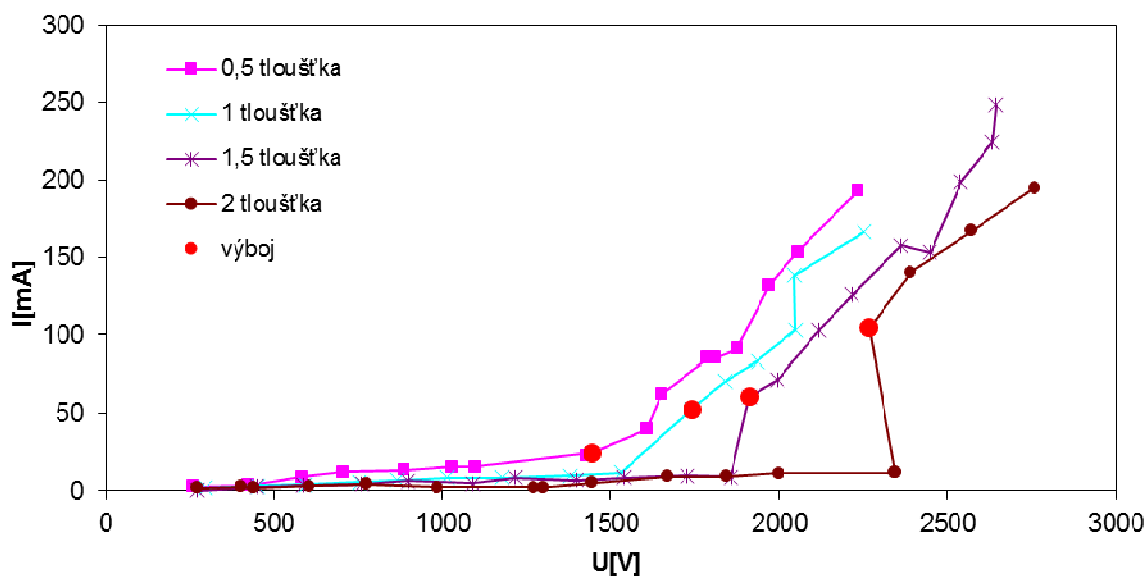
Na Obr. 72 je uveden graf V-A charakteristik tří vybrané tloušťky pro průměr dírky 0,3 mm z tabulky 3. Vidíme, že se zvyšující se tloušťkou diafragmy se V-A křivka posunuje celá dolů. Čím větší je tloušťka diafragmy, tím nižší hodnoty proudu prochází při stejném napětí. Tuto závislost lze logicky vysvětlit tím, že čím je tloušťka diafragmy větší, tím větší tvoří odpor v obvodu a následně prochází méně proudu. Tento trend potvrzuje i Obr. 73, tady jsou vybrané V-A křivky pro průměr dírky 0,6 mm z tabulky 4 pro 4 různé tloušťky.

V grafech na Obr. 72 a Obr. 73 jsou také červeně vyznačena zápalná napětí. V obou grafech vidíme, že červené body pro vyšší tloušťky diafragmy leží při čím dál vyšší hodnotě napětí. Pro nižší tloušťku diafragmy je potřeba dodat nižší napětí pro zapálení výboje, než pro zapálení výboje v diafragmě s vyšší tloušťkou. Červené body pro vyšší tloušťky jsou při vyšších hodnotách proudu. Zapálení výboje souvisí s nahromaděním energie. Pro větší tloušťku diafragmy je tedy nutné vyšší napětí, aby došlo k dostatečnému nahromadění energie umožňující zapálení výboje. Jelikož je potřeba pro vyšší tloušťku nahromadění vyšší energie, prochází během výboje diafragmou vyšší proud. Když porovnáme v oblasti výboje hodnoty proudu pro stejné napětí, vidíme, že pro nižší tloušťku prochází vyšší proud. Pokud se zvětšuje tloušťka diafragmy, dochází k prodlužování prostoru, který limituje průchod částic mezi jednotlivými elektrodovými prostory. Čím je tloušťka diafragmy vyšší, tím méně částic

za stejný čas projde přes diafragmu při stejném napětí. Hodnota procházejícího proudu je limitována tloušťkou diafragmy a se zvyšující tloušťkou se snižuje.

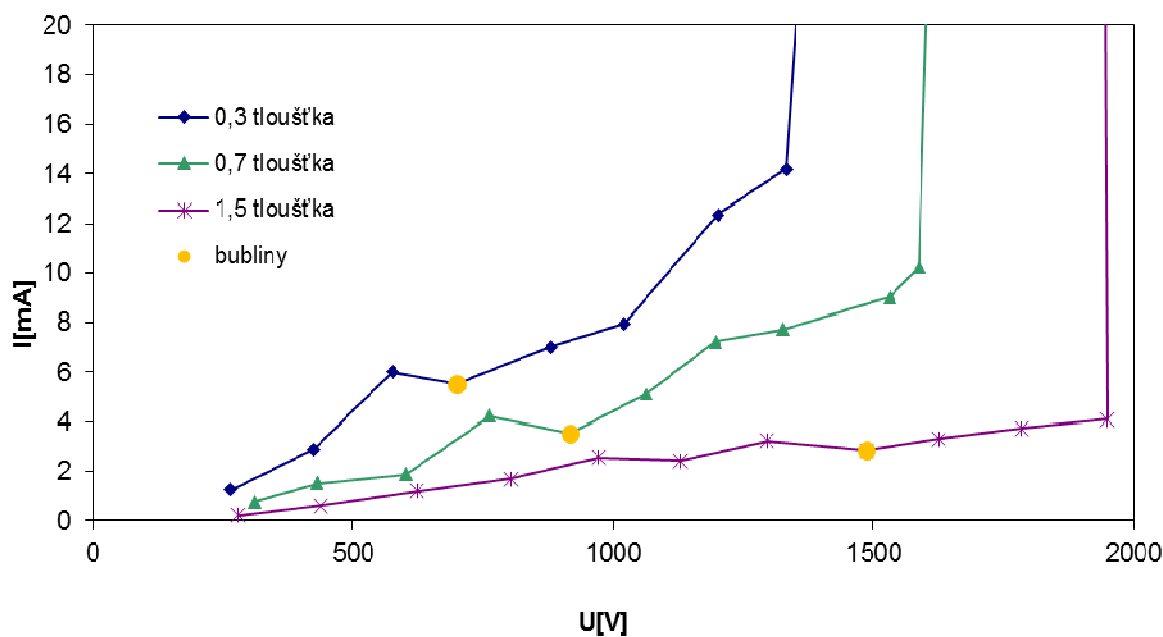


Obr. 72: Graf V-A charakteristik v keramické diafragmě s průměrem dírký 0,3 mm s porovnání rozdílné tloušťky s vyznačenými body zápalného napětí. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti $275 \mu\text{S}$.

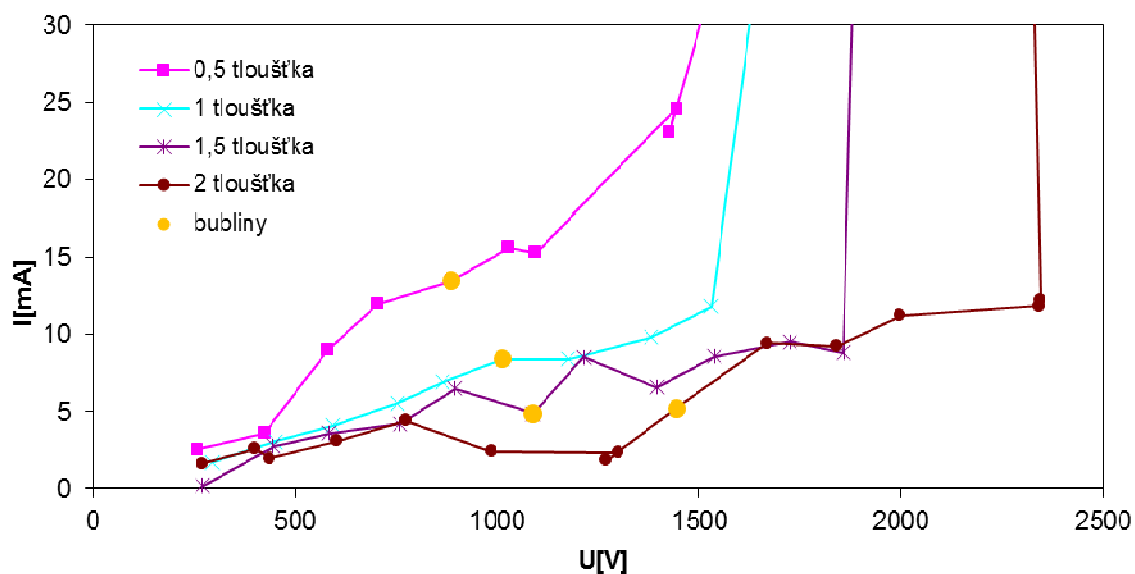


Obr. 73: Graf V-A charakteristik zobrazující počátek výboje v keramické diafragmě s průměrem dírký 0,6 mm s porovnání rozdílné tloušťky. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti $275 \mu\text{S}$.

V grafu Obr. 72 je vidět, že se zvyšující se tloušťkou diafragmy se V-A křivka v oblasti před zapálením výboje téměř nemění. To je způsobeno tím, že hodnoty proudu ve výbojové části jsou vysoké. Pokud se však blíže zaměříme na předvýbojovou oblast V-A charakteristiky uvedené na Obr. 72, můžeme pozorovat stejný trend jako v oblasti výboje. Obr. 74 je detailní pohled na předvýbojovou část. Můžeme vidět, že se celá křivka posouvá s vyšší tloušťkou diafragmy k nižším proudům. I při elektrolýze tedy prochází diafragmou s menší tloušťkou vyšší proud než diafragmou s tloušťkou vyšší. V okamžiku počátku generace bublin, které jsou v grafu vyznačené žlutě, lze sledovat mírný pokles proudu u všech zobrazených křivek. To je způsobeno tím, že v okamžiku generace mikrobublin a bublin dochází k poklesu procházejícího proudu. K poklesu proudu dochází díky tvorbě bublin, které působí jako odpor. Bubliny se se zvyšující tloušťkou diafragmy začínají generovat při vyšších hodnotách napětí s nižšími proudy. Čím vyšší tloušťka diafragmy při stejném průměru dírky je, tím větší množství kapaliny je obsaženo uvnitř diafragmy, z toho důvodu je potřeba dodat vyšší napětí k dostatečnému zahřátí této kapaliny. Toto nám potvrzují i měření pro průměr dírky 0,6 mm. Detailní zobrazení předvýbojových částí V-A charakteristik pro průměr dírky 0,6 mm je uvedena v grafu na Obr. 75.



Obr. 74: Detailní graf V-A charakteristik zobrazující počátek generace bublin v keramické diafragmě s průměrem dírky 0,3 mm s porovnáním rozdílné tloušťky a vyznačením počátku generace bublin. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.



Obr. 75: Detailní graf V-A charakteristik zobrazující počátek generace bublin v keramické diafragmě s průměrem dírký 0,6 mm s porovnání rozdílné tloušťky. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.

Tabulka 3: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí při různých tloušťkách diafragmy pro průměr dírký 0,3 mm:

Tloušťka [mm]	Generace bublin		Výboj	
	Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
0,3	700	5,5	1200	12
0,5	760	4,0	1360	10
0,7	920	3,5	1590	10
1	1120	2,9	1660	54
1,5	1490	2,8	1940	40

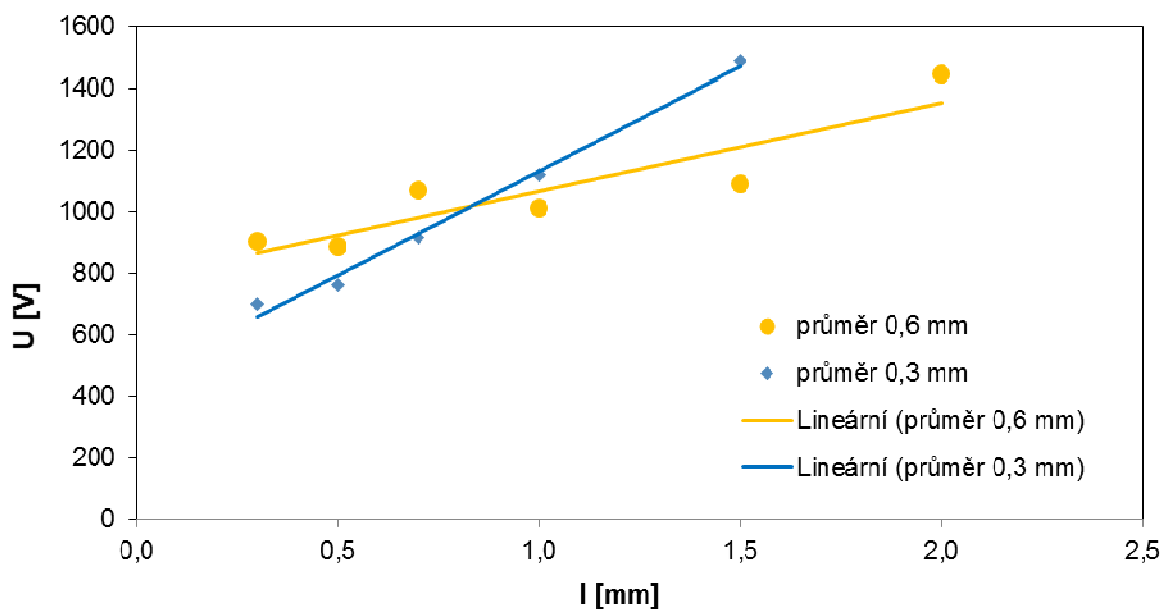
Tabulka 4: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí při různých tloušťkách diafragmy pro průměr dírký 0,6 mm:

Tloušťka [mm]	Generace bublin		Výboj	
	Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
0,3	900	18	1080	20
0,5	890	13	1440	25
0,7	1070	10	1650	35
1	1010	8	1740	53
1,5	1090	5	1910	60
2	1450	5	2260	105

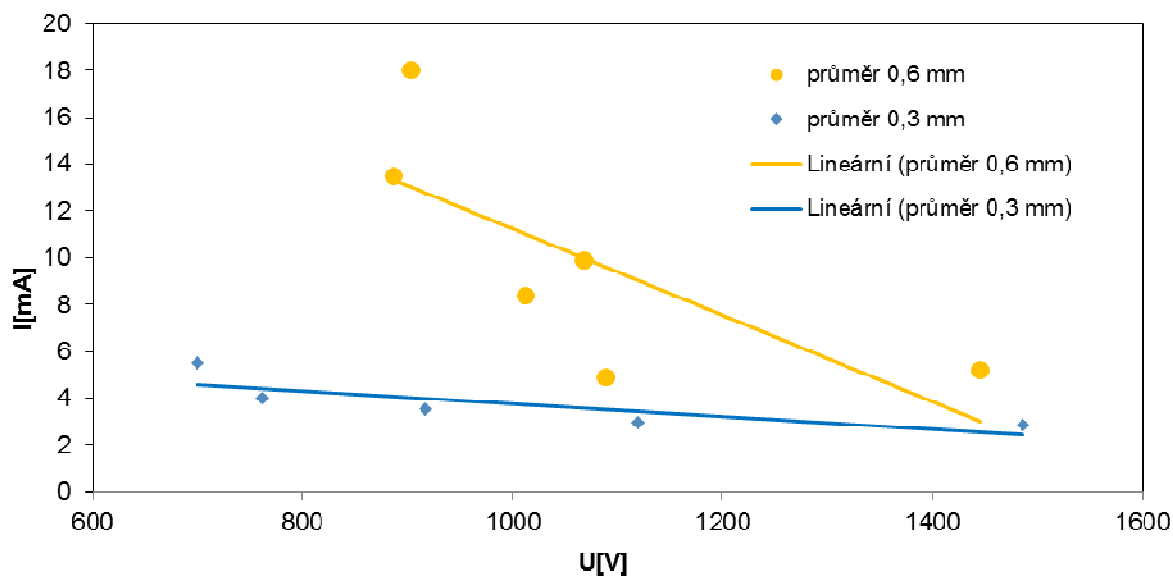
Napětí odpovídající počátku generace bublin a zápalná napětí pro různé tloušťky diafragmy s průměrem dírky v diafragmě 0,3 mm jsou uvedena v tabulce 3, s průměrem dírky diafragmy 0,6 mm jsou uvedena v tabulce 4. Z tabulek je zřejmé, že jak pro generaci bublin, tak pro zapálení výboje je potřeba se zvyšující se tloušťkou diafragmy dodat vyšší napětí. V případě počátku generace bublin se hodnoty procházejícího proudu se zvyšující se tloušťkou snižují.

Závislost napětí počátku generace bublin na tloušťce diafragmy je uvedena na Obr. 76. Graf vycházející z tabulek 3 a 4 potvrzuje výše uvedené závěry, že se zvyšující se tloušťkou diafragmy je potřeba vyšší napětí pro počátek generace výboje, tato závislost je lineární. Také vidíme, že pro průměr diafragmy 0,6 mm je závislost strmější. Obě křivky se protínají v tloušťce cca 0,8 mm.

Závislost procházejícího proudu na hodnotách napětí počátku generace bublin pro zvyšující se tloušťky diafragmy je zobrazena na Obr. 77 pro oba průměry dírky. V grafu vidíme, že v okamžiku počátku tvorby bublin se u vyšších tlouštěk (vyššího napětí) snižuje procházející proud. Křivka v grafu znázorňuje, že se zvyšující se hodnotou napětí, potřebného pro generaci bublin, se procházející proud lineárně snižuje s tloušťkou diafragmy. Závislost pro průměr dírky 0,3 mm je posunuta k nižším hodnotám proudu, což je způsobeno limitací procházejícího proudu touto tloušťkou. Odchyly jednotlivých bodů od křivky jsou způsobeny chybami zprůměrováním hodnot z časových průběhů a měření časových průběhů s pomocí skokových změn napětí.

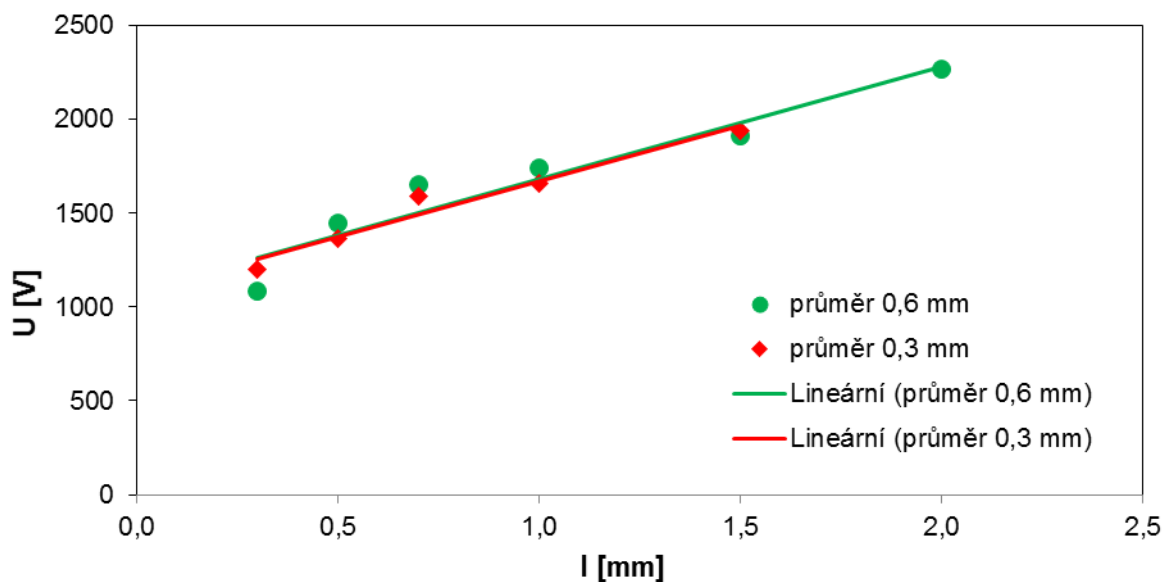


Obr. 76: Graf závislosti napětí počátku generace bublin na tloušťce diafragmy pro průměr dírky 0,3 mm a 0,6 mm. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.



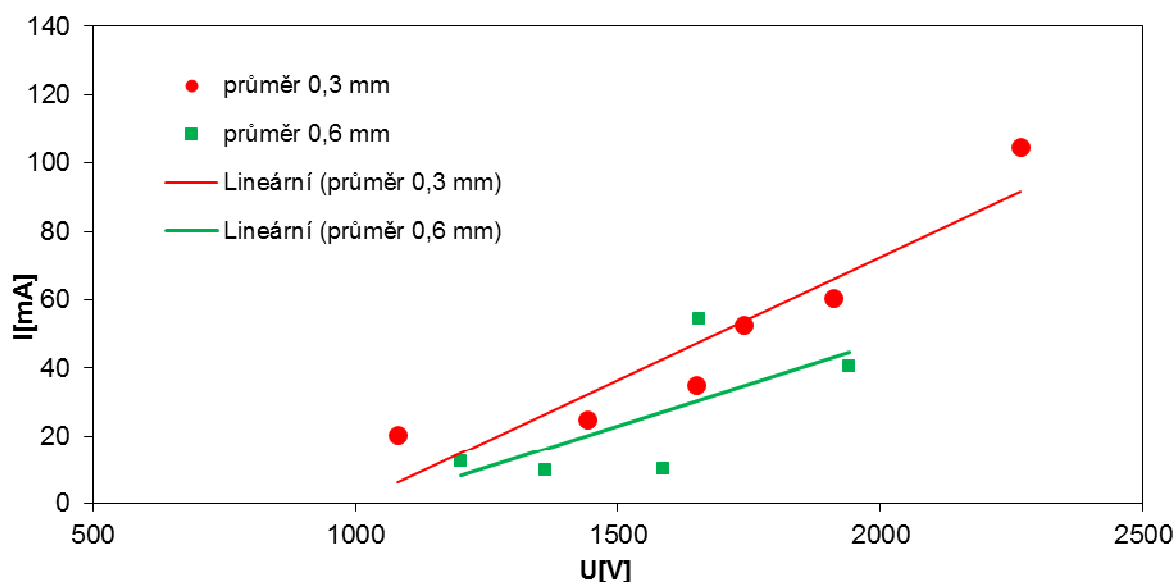
Obr. 77: Graf napětí počátku generace bublin na procházejícím proudu se zvyšující se tloušťkou diafragmy v porovnání pro průměr dírký 0,3 mm a 0,6 mm. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.

Zápalná napětí z tabulek 3. a 4. jsou zanesena do grafů na Obr. 78 a Obr. 79, Z tabulek je jasné, že pro vyšší tloušťku diafragmy je potřeba dodat vyšší napětí, aby došlo k zapálení výboje. Graf na Obr. 78 udává závislost zápalného napětí na tloušťce diafragmy. Závislost hodnot popisuje křivka a zápalné napětí se zvyšující se tloušťkou diafragmy roste v podstatě lineárně.



Obr. 78: Graf závislosti zápalného napětí na tloušťce diafragmy pro průměr dírký 0,3 mm a 0,6 mm. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μ S.

V grafu na Obr. 79 vidíme závislost proudu na zápalném napětí pro zvyšující se tloušťku diafragmy. Se zvyšující se tloušťkou diafragmy se zapaluje výboj při vyšší hodnotě napětí a zároveň při výboji diafragmou prochází vyšší proud. Procházející proud lineárně roste s rostoucím zápalným napětím a zvyšující se tloušťkou diafragmy. Tato lineární závislost se potvrzuje u obou měřených průměrů dírek diafragmy. Odchytky jednotlivých bodů od křivky jsou způsobeny chybami zprůměrováním hodnot z časových průběhů a měření časových průběhů s pomocí skokových změn napětí.



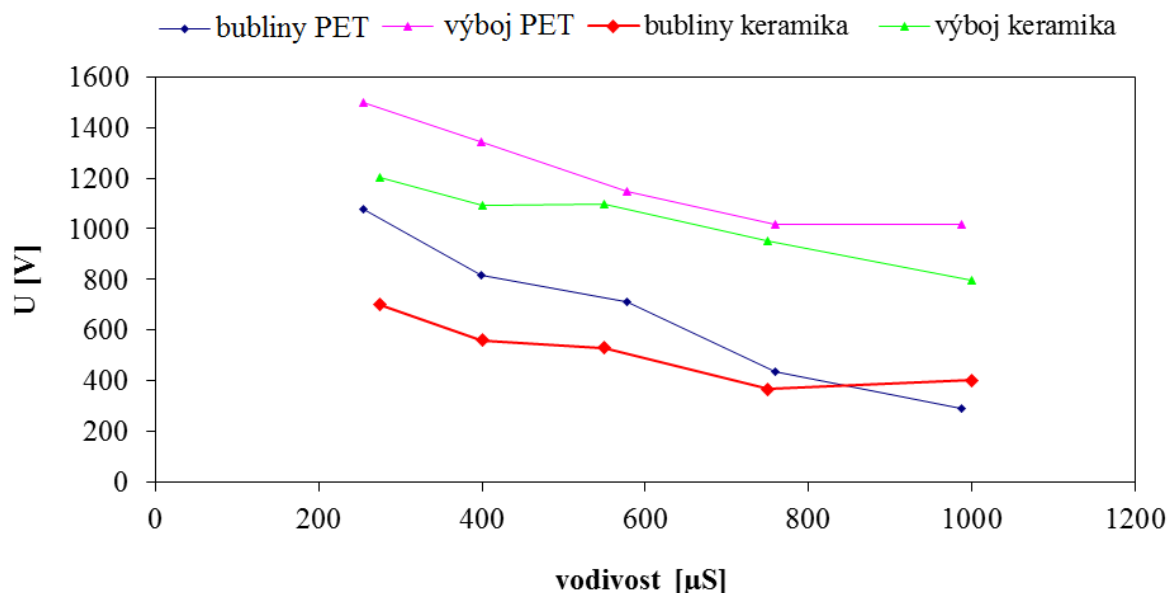
Obr. 79: Graf zápalných napětí na procházejícím proudu se zvyšující se tloušťkou diafragmy v porovnání pro průměr diafragmy 0,3 mm a 0,6 mm. Měřeno v malém reaktoru se 100 ml roztoku elektrolytu NaCl o vodivosti 275 μS .

4.3.3. Vliv materiálu diafragmy

Během experimentů byly použity dva různé materiály diafragmy. Nejprve se používaly diafragmy vyrobené z PET materiálu, bylo však zjištěno, že tento materiál podléhá degradaci vlivem výboje a výskytu aktivních částic. PET diafragmy byly proto nahrazeny diafragmami vyrobenými z keramiky.

Je tedy vhodné provést porovnání vlivu materiálu diafragmy na počátek generace bublin a zápalné napětí. PET diafragma se užívá vždy s tloušťkou 0,25 mm a počátečním průměrem dírký 0,4 mm. Keramická diafragma s nejbližšími parametry má tloušťka 0,3 a průměr dírký 0,3 mm. Z důvodu křehkosti nelze vyrobit keramickou přepážku v nižší tloušťce. V grafu na Obr. 83 jsou uvedena napětí počátku generace bublin a napětí počátku výboje v závislosti na vodivosti pro keramickou i PET diafragmu. Z grafu je patrné, že trendy křivek jsou stejné. Pro PET diafragmu jsou křivky mírně posunuty do vyšších hodnot napětí než křivky pro keramickou diafragmu. Posunutí křivek PET diafragmy je způsobeno odchylkou parametrů porovnávaných diafragm. Porovnávaná PET diafragma má průměr dírký o 0,1 mm větší a tloušťka je o 0,05 mm větší, což odpovídá požadavku vyššího napětí k počátku generace

bublin i zapálení výboje. Materiál diafragmy tedy nemá významný vliv na počátek generace bublin ani na počátek generace výboje. PET diafragma podléhá degradaci až vlivem výboje a v jeho průběhu vznikajících aktivních částic. Procházející proud bude v případě použití PET diafragmy ovlivněn v případě déle trvajícího výboje důsledkem degradace okolí dírk.



Obr. 80: Graf závislosti generace bublin a počátku výboje na vodivosti roztoku elektrolytu NaCl v porovnání PET diafragmy průměr 0,25 mm s průměrem dírk 0,4 mm a keramické diafragmy s průměrem dírk 0,3 mm a tloušťky 0,3 mm [23].

4.4 VLIV ROZTOKU ELEKTROLYTU

Roztok elektrolytu je tvořen rozpuštěním dané soli v destilované vodě. Elektrický proud je veden jednotlivými ionty v roztoku, je tedy velmi důležité, jaké množství a jaké částice se v roztoku nachází. Množství částic v roztoku nám udává vodivost roztoku a druh částic nám popisuje sůl, ze které je roztok tvořen. Práce se tedy zaměřila na zjištění vlivu vodivosti a druhu roztoku elektrolytu na V-A charakteristiku, počátek generace bublin a zápalné napětí.

4.4.1. Vodivost elektrolytu

Pro zjištění vlivu vodivosti byly proměřeny časově rozlišené charakteristiky roztoku NaCl pro pět různých vodivostí (275 μS , 400 μS , 550 μS , 750 μS , 1000 μS). Tyto roztoky byly měřeny s keramickými diafragmami o průměru dírk 0,3 mm a 0,6 mm v tloušťkách 0,3 mm, 0,7 mm a 1 mm, byla provedena také měření s diafragmou o průměru dírk 1 mm a tloušťce 0,3 mm. Níže jsou uvedeny pro porovnání V-A charakteristiky s různými vodivostmi pouze pro tři vybrané diafragmy. Diafragma s průměrem dírk 0,3 mm a tloušťkou 0,3 mm, k ní poměrově podobná diafragma s průměrem dírk 0,6 mm a tloušťkou 0,7 mm a diafragma s průměrem 1 mm a tloušťkou 0,3 mm.

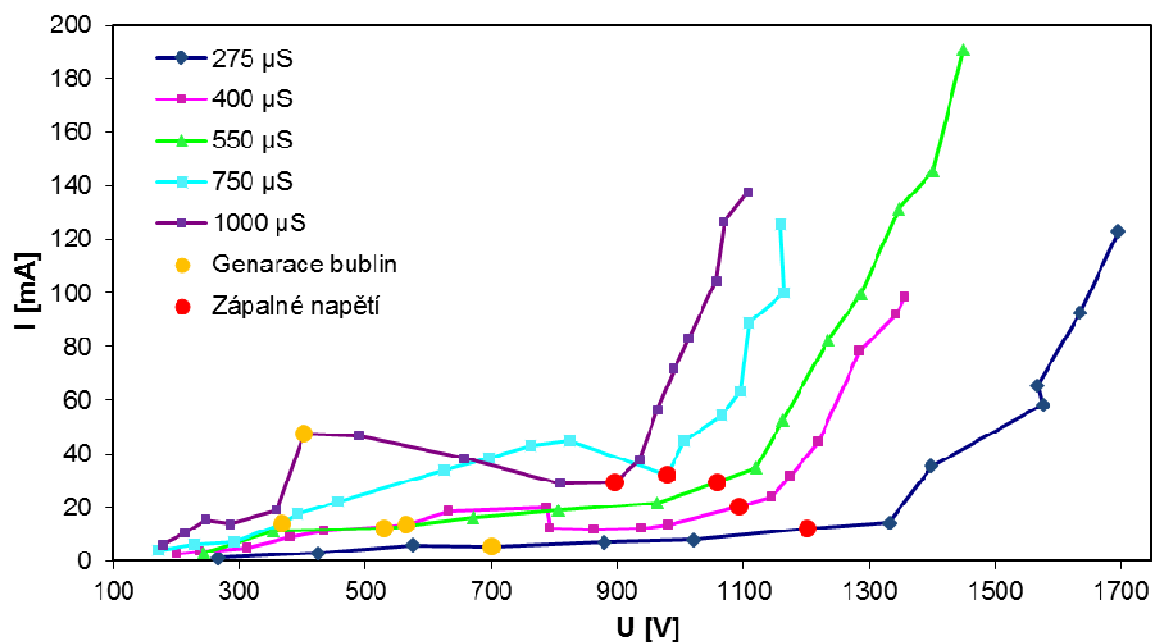
Graf na Obr. 81 zobrazuje V-A charakteristiky s diafragmou tloušťky 0,3 mm s dírkou o průměru 0,3 mm pro 5 různých vodivostí. A Obr. 82 zobrazuje graf V-A charakteristik pro stejné vodivosti pro měření s diafragmou tloušťky 0,7 mm s dírkou o průměru 0,6 mm. Z křivek je vidět, že se zvyšující se vodivostí se křivka posouvá k vyšším proudům a nižším napětím. Se zvyšující se vodivostí se zvyšuje množství částic schopných vést proud, což nám vysvětluje posun k vyšším proudům. Čím větší proud a více částic prochází dírkou v diafragmě, tím rychleji se zahřívá roztok v okolí diafragmy. Díky rychlejšímu zahřívání roztoku v okolí dírky, dochází k počátku generace bublin při nižším napětí. Pokud diafragmou proudí více částic s vyšší energií, dochází snáze k nahromadění dostatečné energie a zapálení výboje při nižší hodnotě napětí. Tím se vysvětluje posun V-A křivky k nižším napětím. Žluté body vyznačující počátek generace bublin a červené body vyznačující zápalná napětí v grafech na Obr. 81 a Obr. 82 jsou číselně uvedeny v tabulkách 5 a 6. Z tabulek je jednoznačné, že pro vyšší vodivost roztoku při stejné konfiguraci, je potřeba nižší napětí jak pro počátek generace bublin, tak pro počátek generace výboje.

Tabulka 5: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí pro různé vodivosti roztoku NaCl pro diafragmu s tloušťkou 0,3 mm a průměrem dírky 0,3 mm:

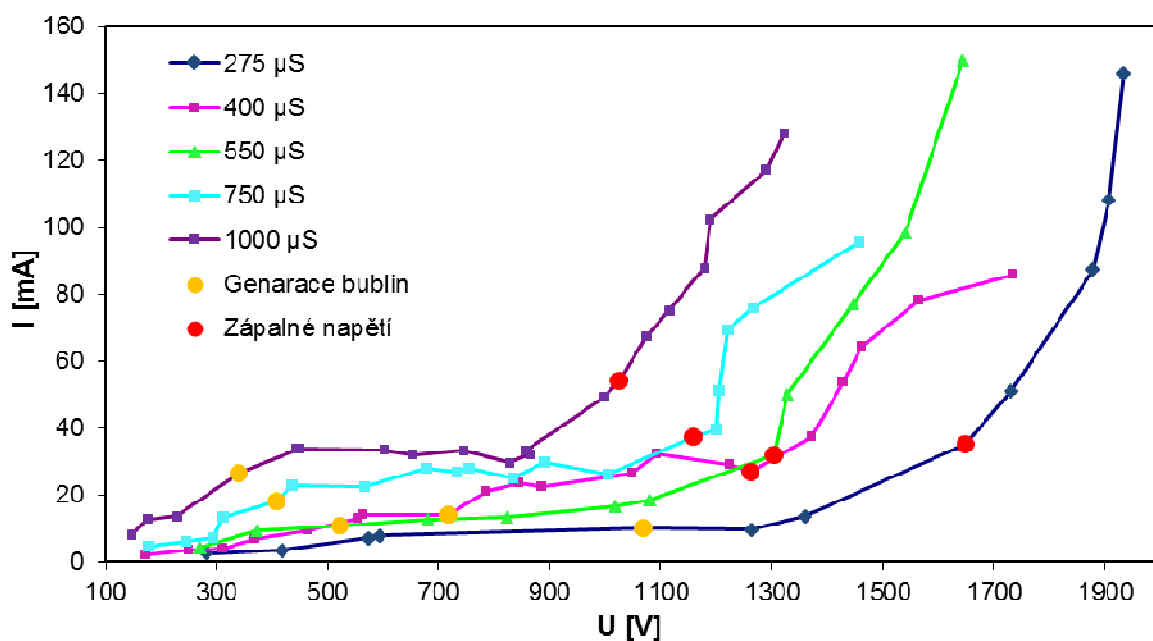
Vodivost [μ S]	Generace bublin		Zápalné napětí	
	Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
275	700	6	1200	12
400	560	13	1090	20
550	530	12	1060	29
750	370	14	980	32
1000	400	4	890	30

Tabulka 6: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí pro různé vodivosti roztoku NaCl pro diafragmu s tloušťkou 0,7 mm a průměrem dírky 0,6 mm:

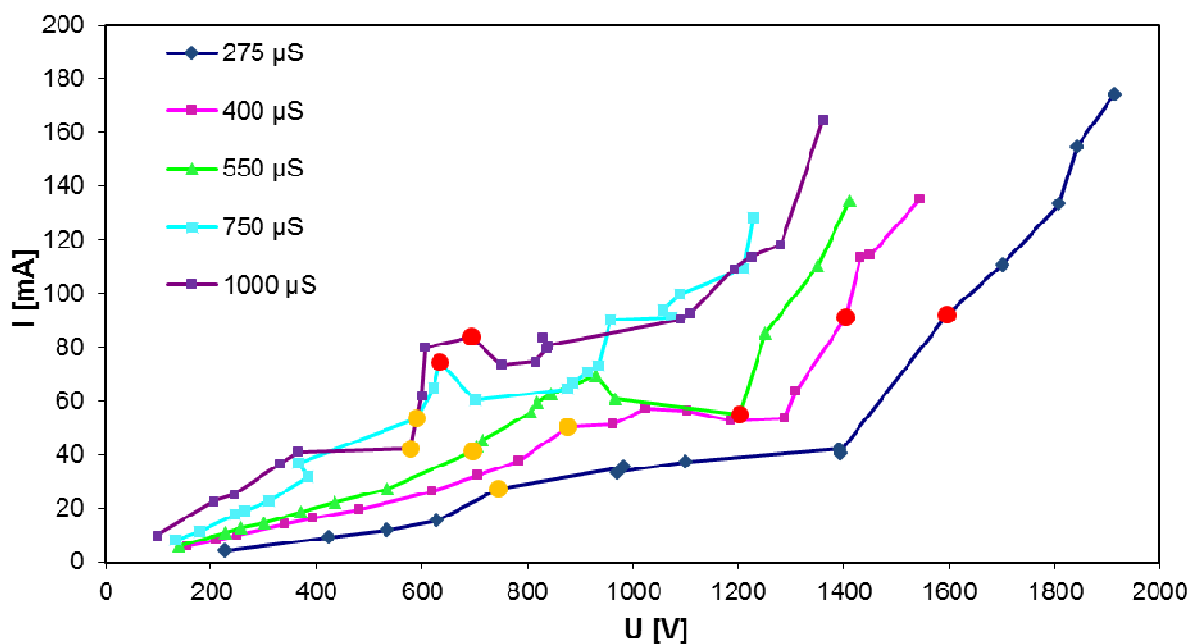
Vodivost [μ S]	Generace bublin		Zápalné napětí	
	Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
275	1070	10	1650	35
400	720	14	1260	27
550	520	11	1300	32
750	410	18	1160	37
1000	340	26	1025	54



Obr. 81: Graf V-A charakteristik pro různé vodivosti roztoku NaCl s červeně označenými body počátku generace bublin a žlutě označenými zápalnými napětími. Měřeno s keramickou diafragmou tloušťky 0,3 mm a středovou dírkou o průměru 0,3 mm v malém reaktoru (100 ml).



Obr. 82: Graf V-A charakteristik pro různé vodivosti roztoku NaCl s červeně označenými body počátku generace bublin a žlutě označenými zápalnými napětími. Měřeno s keramickou diafragmou tloušťky 0,7 mm a středovou dírkou o průměru 0,6 mm v malém reaktoru (100 ml).



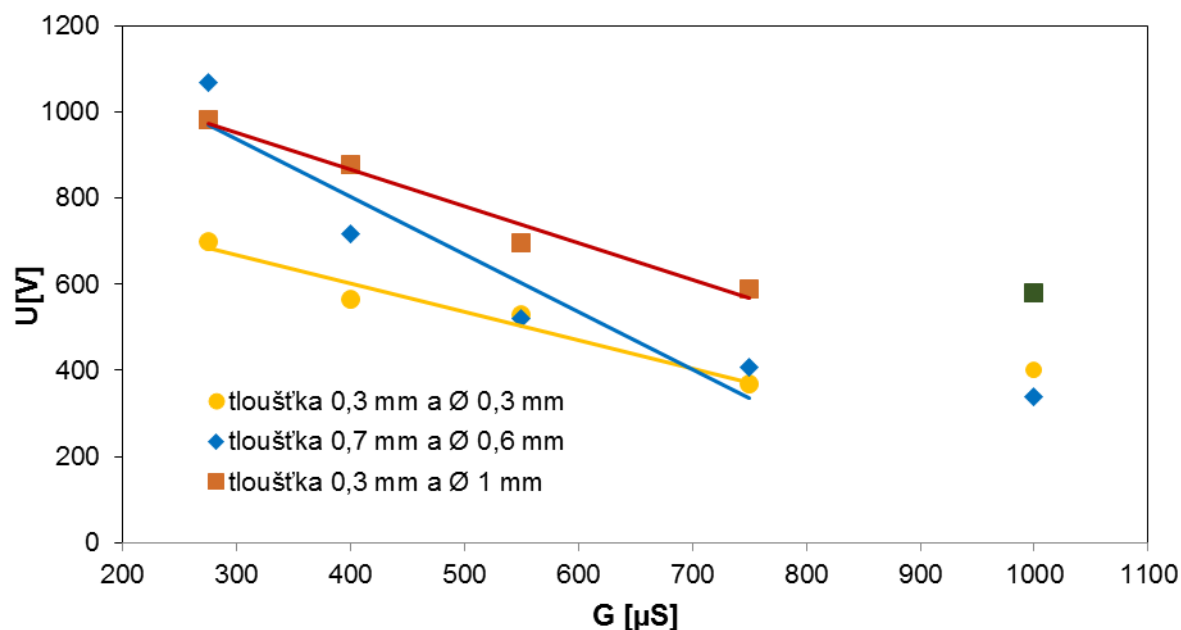
Obr. 83: Graf V-A charakteristik pro různé vodivosti roztoku NaCl s červeně označenými body počátku generace bublin a žlutě označenými zápalnými napětími. Měřeno s keramickou diafragmou tloušťky 0,3 mm a středovou dírkou o průměru 1 mm v malém reaktoru (100 ml).

Graf V-A charakteristik uvedený na Obr. 83 zobrazuje závislost na vodivosti, měření pro diafragmu tloušťky 0,3 a průměru 1 mm. Graf nám vykazuje stejnou závislost, jak je výše popsáno pro obrázky Obr. 81 a Obr. 82, se zvyšující se vodivostí se křivka posunuje do nižších napětí a zároveň do vyšších proudů. Avšak tato diafragma se docela liší od předchozích, kdy průměr a tloušťka byly téměř v poměru 1:1. V grafu vidíme, že V-A křivky pro vodivosti 750 μS a 1000 μS se již vzdalují typickému tvaru V-A křivek, jak je známe v této práci. To je nejspíš způsobeno velkým průměrem dírky 1 mm a její malou tloušťkou. Při vysoké vodivosti elektrolytu, prochází otvorem v diafragmě tolik částic, že proud téměř kontinuálně stoupá se zvyšujícím se napětím. Díky velmi malé tloušťce přepážky a velkému průměru otvoru v diafragmě může kapalina velmi snadno proudit do okolí dírky, a proto se hůř lokálně přehřívá, teplo se dobře odvádí do okolí dírky. Proto pokud probíhají významné děje (tvorba bublin, výboj), probíhá tento děj mnohem pomaleji.

Tabulka 7: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí pro různé vodivosti roztoku NaCl pro diafragmu s tloušťkou 0,3 mm a průměrem dírký 0,1 mm:

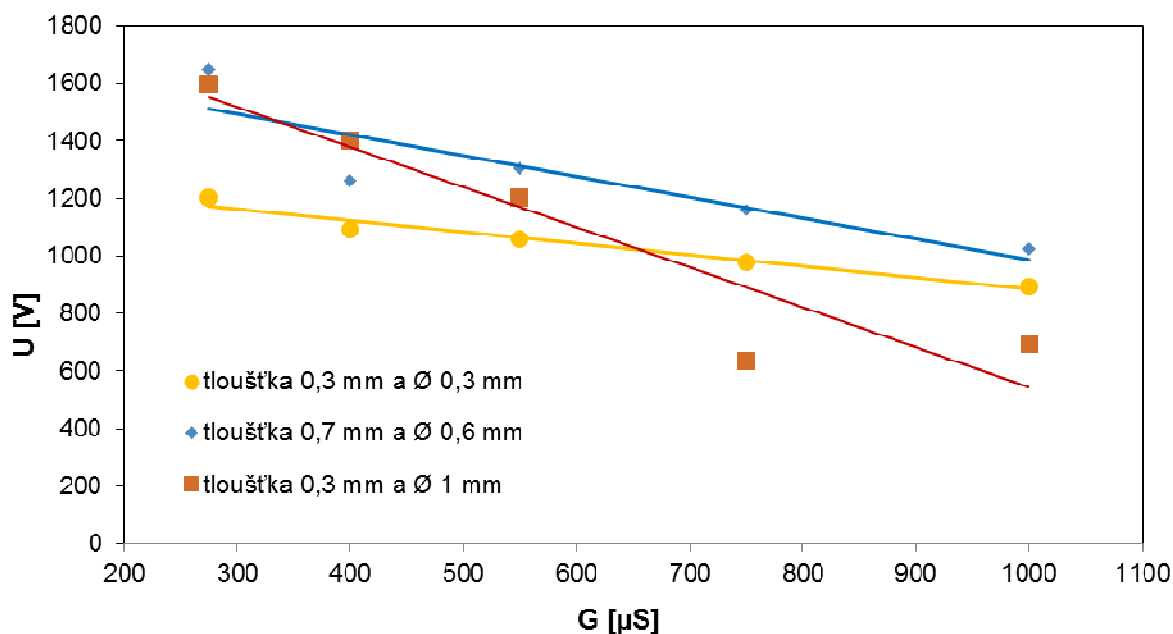
Vodivost [μS]	Generace bublin		Zápalné napětí	
	Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
275	740	27	1600	92
400	880	50	1400	91
550	700	41	1200	55
750	590	54	630	75
1000	580	42	690	84

Hodnoty napětí počátku generace bublin z tabulek 6, 7 a 8 pro tři diskutované diafragmy jsou uvedeny v závislosti na vodivosti v grafu na Obr. 84. Zde vidíme jasnou závislost počátku generace bublin na vodivosti. Se zvyšující se vodivostí je potřeba nižší hodnota napětí pro počátek generace bublin. Body uvedené v grafu na Obr. 84 jsou proloženy lineární závislostí. Napětí počátku generace bublin pro vodivost 1000 μS už se moc neliší od hodnoty pro vodivost 750 μS . Vodivost má vliv na snížení napětí počátku generace bublin pouze do určité vodivosti (v našem případě cca 750 μS), další zvyšování vodivosti už jej nesníží.



Obr. 84: Graf závislosti počátku generace bublin na vodivosti roztoku NaCl.

Hodnoty zápalných napětí z tabulek 5, 6 a 7 pro tři diskutované diafragmy jsou položeny v závislosti na vodivosti v grafu na Obr. 85. Křivky prokládající body zápalných napětí ukazují lineární závislost. Zápalné napětí tedy lineárně klesá se zvyšující se vodivostí roztoku elektrolytu.



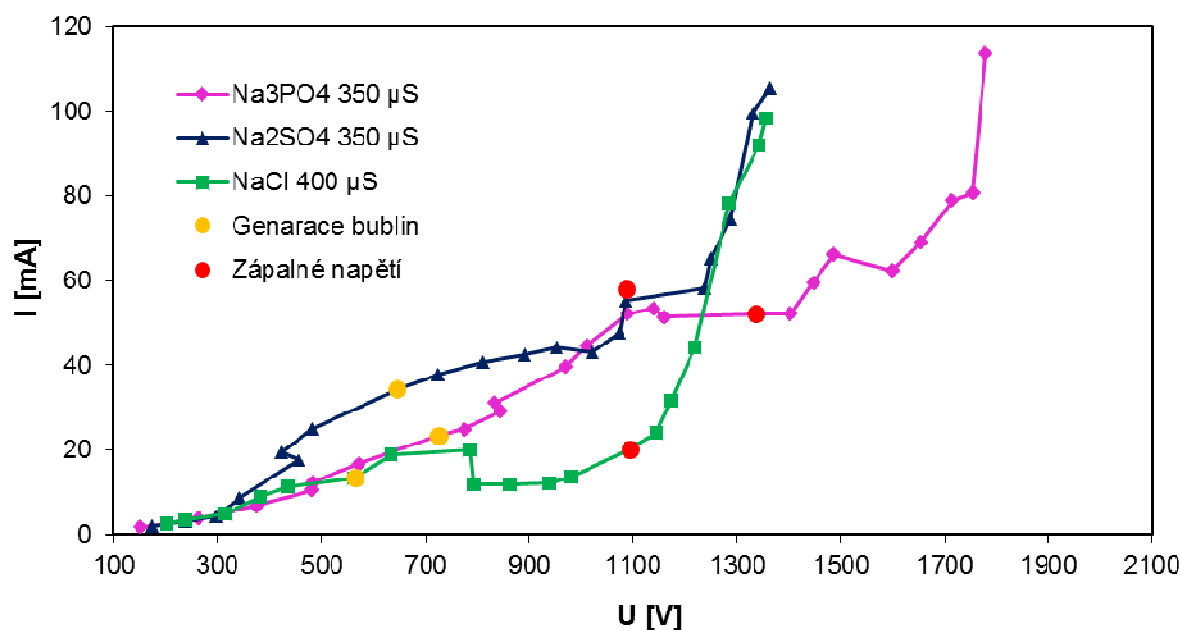
Obr. 85: Graf závislosti zápalného napětí na vodivosti roztoku NaCl.

4.4.2. Vliv druhu elektrolytu

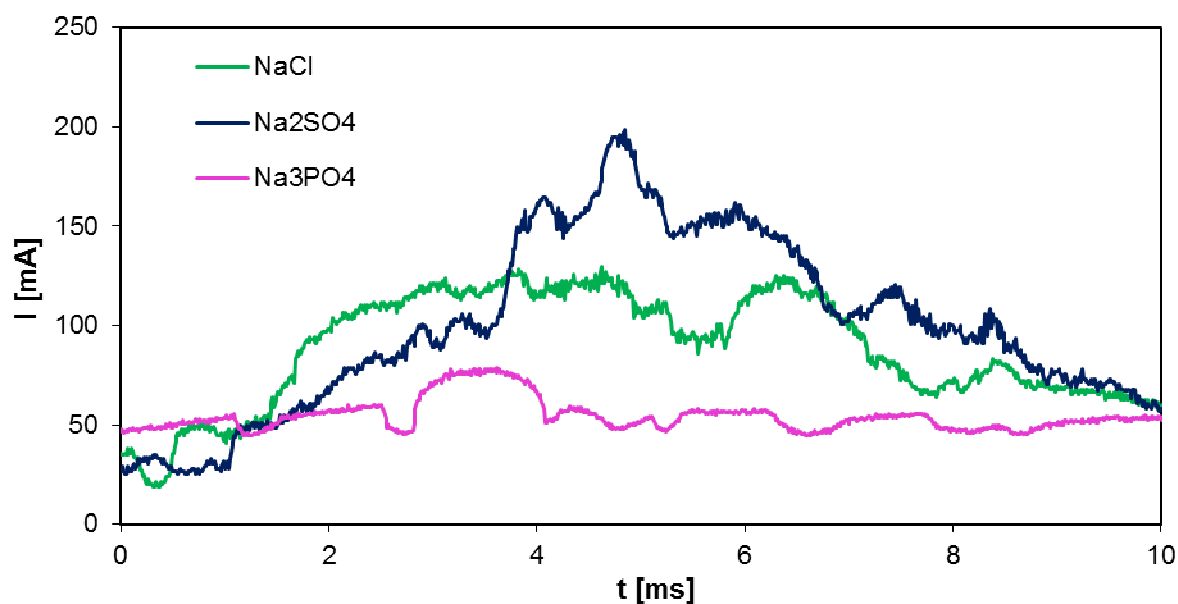
Pro porovnání vlivu druhu elektrolytu byly zvoleny tři soli NaCl, Na₂SO₄ a Na₃PO₄, jedná se o tři soli se stejným kationtem a rozdílným aniontem. Byla provedena měření pro porovnání vlivu elektrolytu na V-A charakteristiky včetně počátku generace bublin a zápalných napětí pro tři různé tloušťky diafragmy o průměru otvoru 0,3 mm. A také byla proměřena série měření s porovnáním zápalných napětí na vodivosti pro tyto tři roztoky.

Na Obr. 86, Obr. 87 a Obr. 88 níže jsou uvedeny V-A charakteristiky v porovnání pro chlorid sodný, síran sodný a fosforečnan sodný. V grafech jsou žlutě vyznačena napětí počátku generace bublin a červeně vyznačena zápalná napětí. Graf na Obr. 86 porovnává V-A charakteristiky pro diafragmu tloušťky 0,3 mm s průměrem dírký 0,3 mm. Na tomto obrázku se křivky pro různé roztoky docela liší, hlavně v oblasti generace bublin. V případě chloridu sodného dochází k tvorbě bublin při nižší hodnotě napětí než u ostatních roztoků, v okamžiku pravidelného výskytu bublin křivka skokově poklesne a v okamžiku zapálení výboje zase strmě stoupá. Chlorid sodný dává jeden anion a jeden kation, aniont je oproti ostatním podstatně menší, tedy podstatně pohyblivější. Diafragmou tedy v případě chloridu při stejném napětí proudí více částic a dochází k rychlejšímu zahřívání. V případě síranu a fosforečnanu se jedná o rozměrné a více jak dvojnásobně těžší ionty, které budou proudit pomaleji, avšak nesou vyšší náboj, díky němuž prochází vyšší proud. V případě fosforečnanu prochází během výbojové fáze nižší proud než u ostatních dvou sloučenin. Na Obr. 87 je zobrazen graf časových závislostí proudu pro všechny tři roztoky při jednotném napětí cca 1330 V. V případě síranu a chloridu jsou časové závislosti proudu velmi podobné. V čase cca 1 ms vzrůstá proud nad hodnotu 50 mA a dochází k zapálení výboje. V případě chloridu vzrůstá proud rychleji, avšak pak dlouhou dobu osciluje na hodnotě 120 mA. To je způsobeno tím, že chloridový anion je jednoduchý a chybí mu pouze jeden elektron, je tedy docela ochotný excitovat se na vyšší hladinu (tvorba aktivních částic) během výboje, tím zvýšit svoji energii.

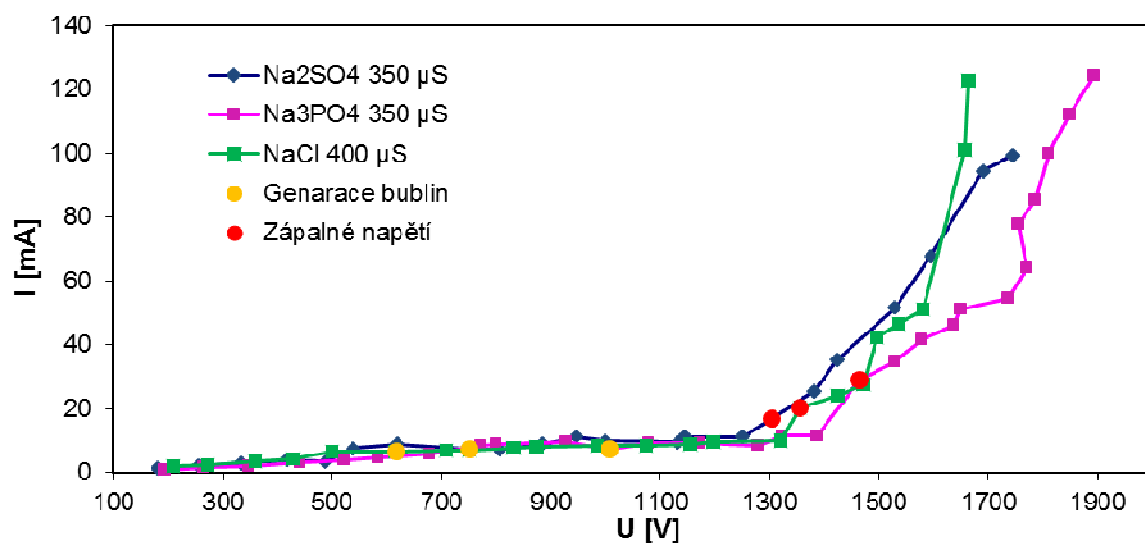
V případě síranu je zvýšení proudu pozvolnější a v pozdějším čase se dále ještě skokově zvýší. To by mohlo způsobit to, že síran je sice rozměrově i hmotnostně největší aniont a chybí mu dva elektrony k zaplnění elektronové hladiny, je ale celkem ochotný excitovat se a zvýšit svoji energii. Pokud se však podíváme na časový průběh proudu v roztoku fosforečnanu, tak do okamžiku záznamu cca 3 ms dochází pouze k elektrolýze či tvorbě bublin, jelikož fosforečnan je schopen přenést tři náboje, prochází v této fázi mnohem vyšší proud než u ostatních roztoků. Výboj se zapálí v okamžiku cca 3 ms a trvá pouze cca 1 ms, což nejspíš způsobuje nízká ochota excitace, díky absenci tří elektronů v aniontu.



Obr. 86: Graf V-A charakteristik pro diafragmu s tloušťkou 0,3 mm a dírkou o průměru 0,3 mm pro různé druhy elektrolytů.

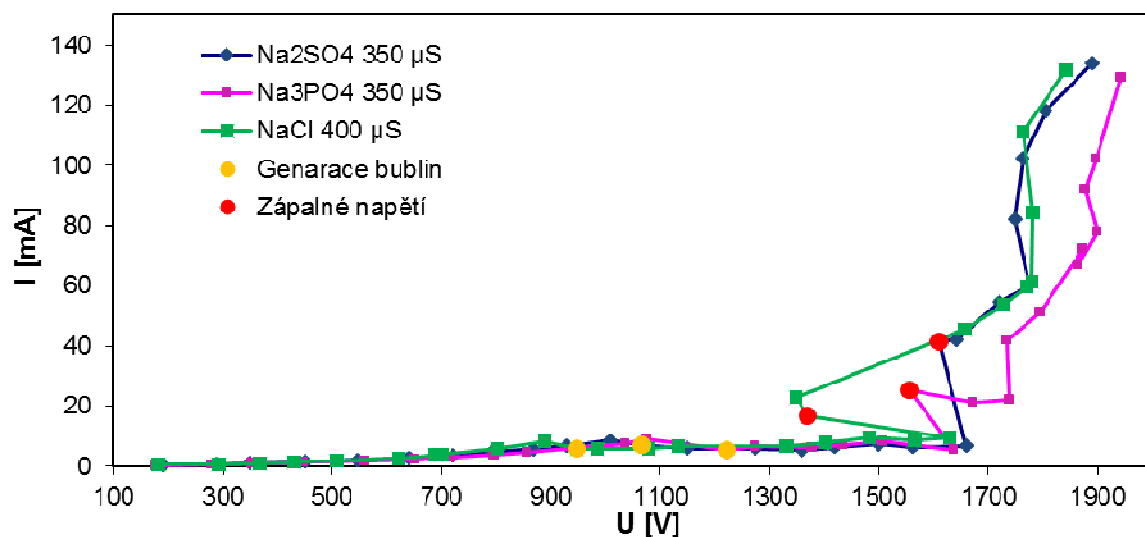


Obr. 87: Graf porovnání časových průběhů proudu při průměrné hodnotě napětí cca 1330 V pro různé roztoky elektrolytů. Měřeno s diafragmou o tloušťce 0,3 mm s dírkou o průměru 0,3 mm.



Obr. 88: Graf V-A charakteristik pro diafragmu s tloušťkou 0,7 mm a dírkou o průměru 0,3 mm pro různé druhy elektrolytů.

Na Obr. 88 je zobrazen graf porovnání V-A charakteristik pro různé roztoky s použitím diafragmy tloušťky 0,7 mm a průměrem 0,3 mm. V tomto porovnání nelze vidět nějaké velké rozdíly mezi jednotlivými roztoky elektrolytů. Pouze ve výbojové části vidíme opět křivku pro fosforečnan v nižších proudech. Což je nejspíš způsobeno nižší ochotou k excitaci při výboji.



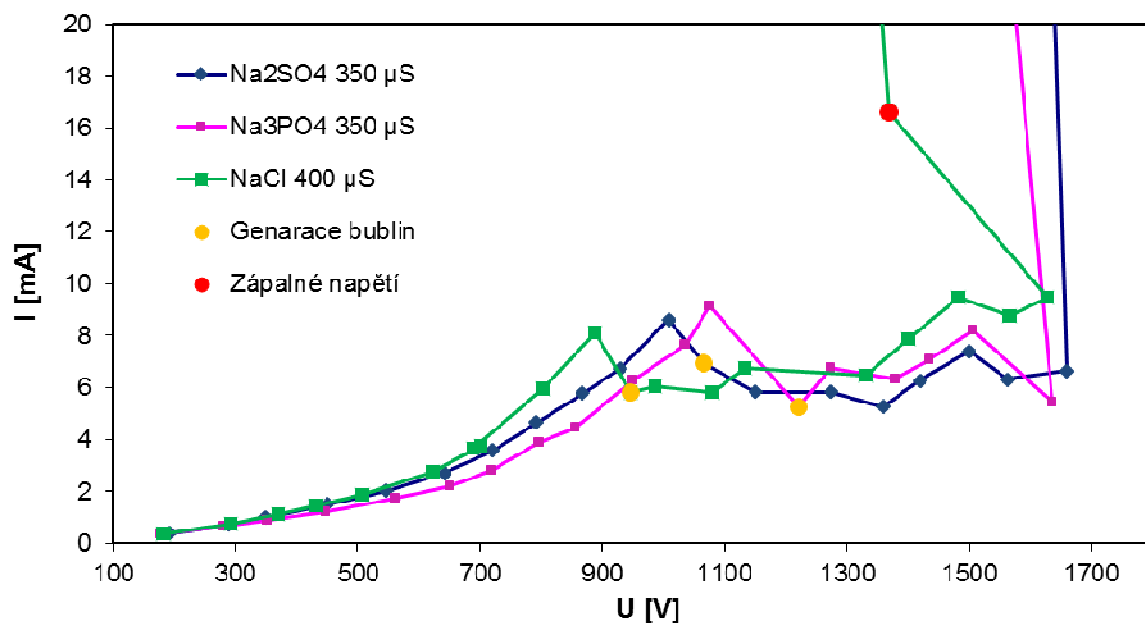
Obr. 89: Graf V-A charakteristik pro diafragmu s tloušťkou 1,5 mm a dírkou o průměru 0,3 mm pro různé druhy elektrolytů.

Na Obr. 89 jsou v grafu zobrazeny V-A charakteristiky různých roztoků elektrolytů pro měření s diafragmou tloušťky 1,5 mm a průměrem dírký 0,3 mm. Tato konfigurace je již konfigurací kapilární, jelikož tloušťka dírký je několikanásobně větší než její průměr. V grafu je vidět, že se křivky v oblasti před zapálením výboje překrývají. V okamžiku zapálení výboje (červeně označené body) dochází současně s prudkým nárůstem proudu ke snížení napětí.

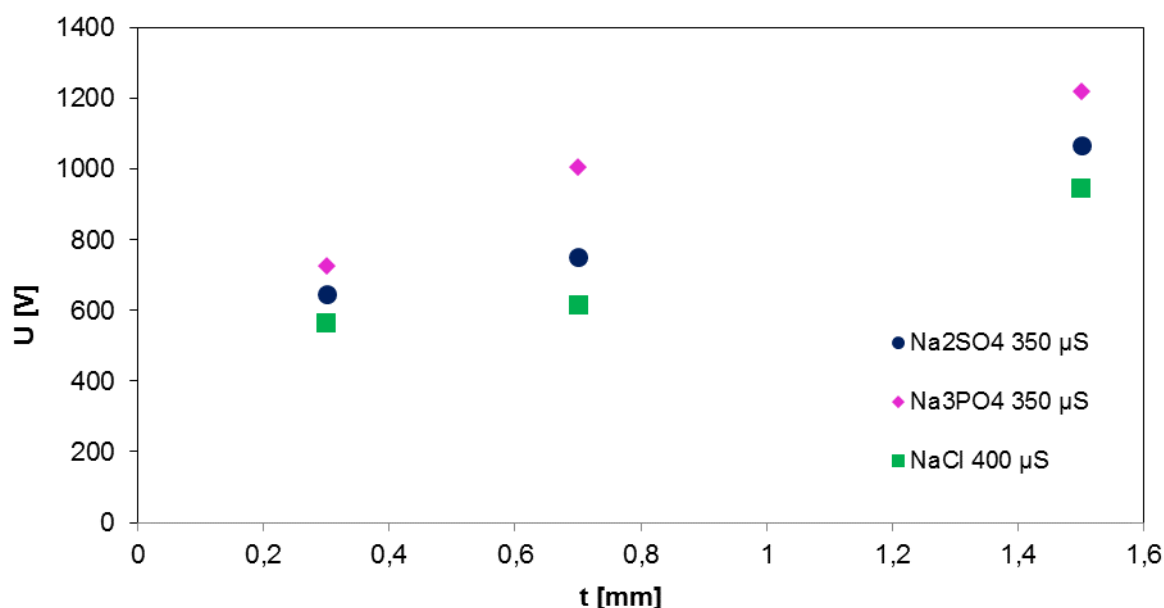
Takovýto tvar křivky je charakteristický pro kapilární výboj, v kapiláře je přítomno víc nosičů náboje (elektronů i iontů), které snižují odpor kapiláry. Tím vzroste proud a klesne napětí potřebného k zapálení výboje.

Na Obr. 90 je detailní pohled na předvýbojovou část z grafu na Obr. 89. Vidíme, že všechny tři křivky nejprve se zvyšujícím se napětím rostou k vyššímu proudu, v okamžiku počátku generace bublin (žluté body) dojde k poklesu proudu, následně se zvyšujícím se napětím roste proud jen minimálně až do zápalného napětí, kdy proud prudce vzroste. Tento průběh křivek je charakteristický pro danou kapilární konfiguraci přepážky. Na Obr. 90 vidíme, že roztokem chloridu sodného prochází během elektrolýzy nejvyšší proud, který způsobí počátek generace bublin při nižším napětí než pro další dva roztoky. Roztokem síranu sodného prochází během elektrolýzy nižší proud a bubliny se začnou generovat při vyšší hodnotě napětí než u roztoku chloridu sodného. Co se týká fosforečnanu, tak při elektrolýze vede z těchto roztoků nejnižší proud a následný počátek generace bublin je tedy při nejvyšší hodnotě napětí.

Fáze elektrolýzy a počátek generace bublin závisí na náboji, který je daný aniont schopen přenést. Tento závěr nám potvrzuje graf na Obr. 91, kde jsou uvedena napětí počátku generace výboje v závislosti na tloušťce diafragmy pro všechny tři roztoky. Body v grafu potvrzují závěry udešené výše v kapitole 4.3.2, že se zvyšující se tloušťkou diafragmy je potřeba vyšší napětí k počátku generace bublin. Vliv tloušťky diafragmy na napětí počátku generace bublin se potvrzuje i pro roztoky síranu sodného a fosforečnanu sodného. Pro počátek generace bublin u fosforečnanu sodného je však potřeba dodat při stejné konfiguraci a podmínkách vyšší napětí než u případě síranu sodného. A v případě počátku generace bublin u síranu sodného a stejné konfiguraci a podmínkách je zapotřebí vyšší napětí než u chloridu sodného.

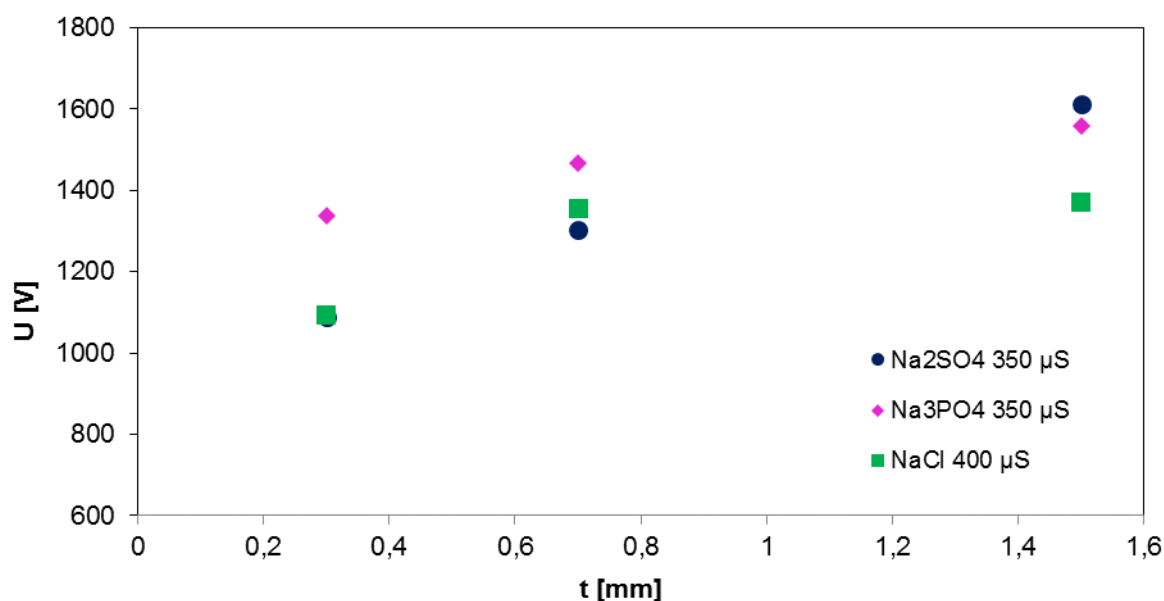


Obr. 90: Graf zachycující předvýbojovou část V-A charakteristik pro diafragmu s tloušťkou 1,5 mm a dírkou o průměru 0,3 mm pro různé druhy elektrolytů.



Obr. 91: Graf závislosti napětí počátku generace bublin na tloušťce diafragmy pro různé roztoky.

Závislosti zápalných napětí uvedených v tabulce 9 na tloušťce diafragmy jsou uvedeny v grafu na Obr. 92. Z bodů v grafu je patrné, že se zvyšující se tloušťkou diafragmy je zápalné napětí vyšší, jak je popsáno již v kapitole 4.3.2: Vliv tloušťky diafragmy. Jelikož jsou hodnoty zápalných napětí zatíženy jistou chybou danou, zprůměrováním časových průběhů a krokem měřených napětí, není na Obr. 92 vidět jakákoli závislost zápalných napětí na druhu roztoku. Pokud budeme počítat se zatížením chybami, můžeme dedukovat, že stejně jako u počátku generace bublin bude hrát roli na zapálení náboje velikost náboje aniontu a jeho pohyblivost.



Obr. 92: Graf závislosti zápalných napětí na tloušťce diafragmy pro různé roztoky.

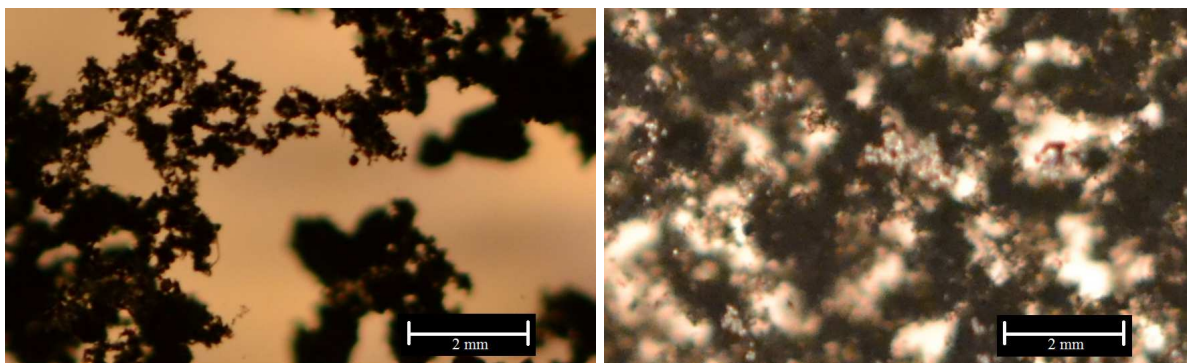
Tabulka 8: Tabulka hodnot napětí pro počátek generace bublin a zápalné napětí pro různé roztoky a diafragmu s průměrem dírký 0,3 mm a tři rozdílné tloušťky:

Roztok (vodivost) [μS]	tloušťka [mm]	Generace bublin		Zápalné napětí	
		Napětí [V]	Proud [mA]	Napětí [V]	Proud [mA]
Na_2SO_4 350 μS	1,5	1066	7	1611	41
	0,7	750	7	1303	17
	0,3	646	34	1087	58
Na_3PO_4 350 μS	1,5	1222	5	1557	25
	0,7	1007	7	1466	29
	0,3	726	23	1337	52
NaCl 400 μS	1,5	947	6	1370	17
	0,7	616	7	1355	20
	0,3	564	13	1094	20

4.5 APLIKACE VÝBOJE VE VODNÉM ROZTOKU NA UHLÍKOVÉ NANOTRUBKY

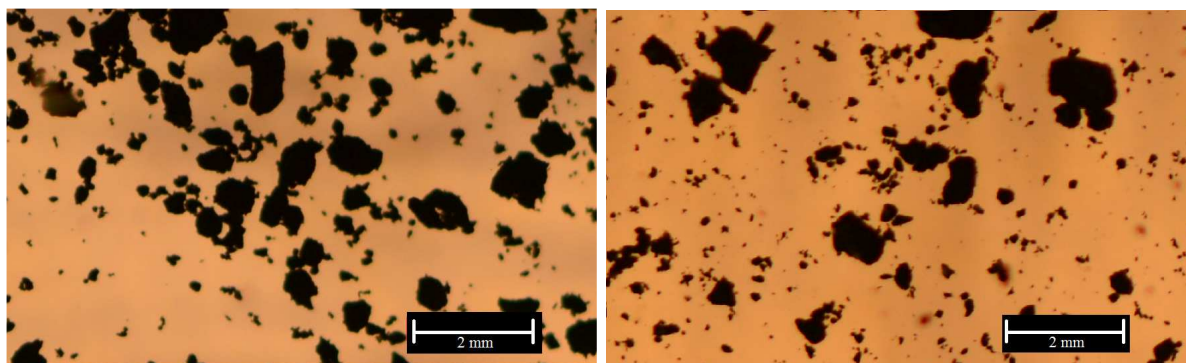
Při prvních pokusech se zjistilo, že pokud uhlíkové trubky NC 7000 smícháme s kapalinou, ihned se spojí do velkých jakoby slepenců a padají ke dnu. Jestliže uhlíkové nanotrubky rozmíchané v kapalině vystavíme nějakou dobu diafragmovému výboji, dochází k rozmotání a rozprostření uhlíkových nanotrubek do většího objemu kapaliny. Další pokusy měly za úkol potvrdit či vyvrátit vliv fyzikálních či chemických jevů probíhající během výboje na uhlíkové nanotrubky.

Pokud jsou uhlíkové nanotrubky rozmíchány ve vodivém roztoku a vystaveny diafragmovému výboji, dochází k jejich rozmotání a rozprostření do většího prostoru kapaliny. Na Obr. 93 můžeme vidět rozmotané nanotrubky po celkem 20 minutách výboje. Na snímku vlevo je zachycena vodovodní voda s uhlíkovými nanotrubkami po pokusu z katodového prostoru. Na snímku vpravo vidíme vodovodní vodu s uhlíkovými nanotrubkami po pokusu z anodového prostoru. V katodovém prostoru se rozpletené nanotrubky drží spíše na hladině a mají tendenci se spojovat do plovoucích aglomerátů. V anodovém prostoru na snímku vpravo většina rozpletených nanotrubek naopak klesá ke dnu a spojuje se do chuchvalců. Na povrchu plave jen malé množství rozmotaných nanotrubek. Na rozmotání uhlíkových nanotrubek, má tedy velký vliv i polarita výboje.



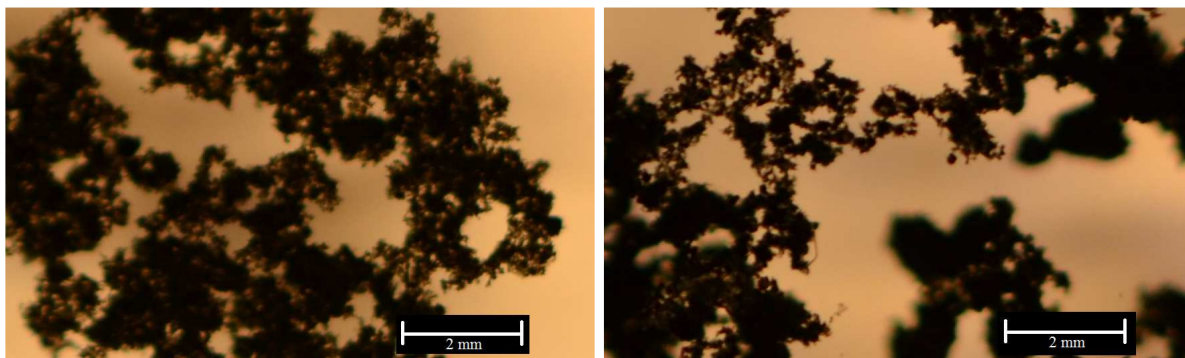
Obr. 93: 2,6 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě o vodivosti $500 \mu\text{S}$ v každé reaktorové části, diafragmová přepážka s tloušťkou 1 mm a průměrem 0,3 mm, 5 minut výboj s proudem 200 mA a 15 minut s proudem 100 mA, snímek vlevo: katodový prostor, vpravo: anodový prostor

Jedním z fyzikálních dějů, který by mohl mít vliv na rozpletení nanotrubeček, je var kapaliny. Na Obr. 94 vidíme výsledky pokusu, porovnání tohoto vlivu na rozmotání uhlíkových nanotrubeček. Na snímku vlevo jsou nanotrubečky smíchány s vodovodní vodou, kdy tvoří většinou velké těžké aglomeráty klesající ke dnu. Na snímku vpravo je stejné množství nanotrubeček promíchaných ve vodovodní vodě vystaveno 20 minutám varu, opět vidíme velké těžké slepence na dně. Porovnáním těchto dvou snímků je zcela jasné, že var kapaliny nemá žádný vliv na rozmotání uhlíkových slepenců.

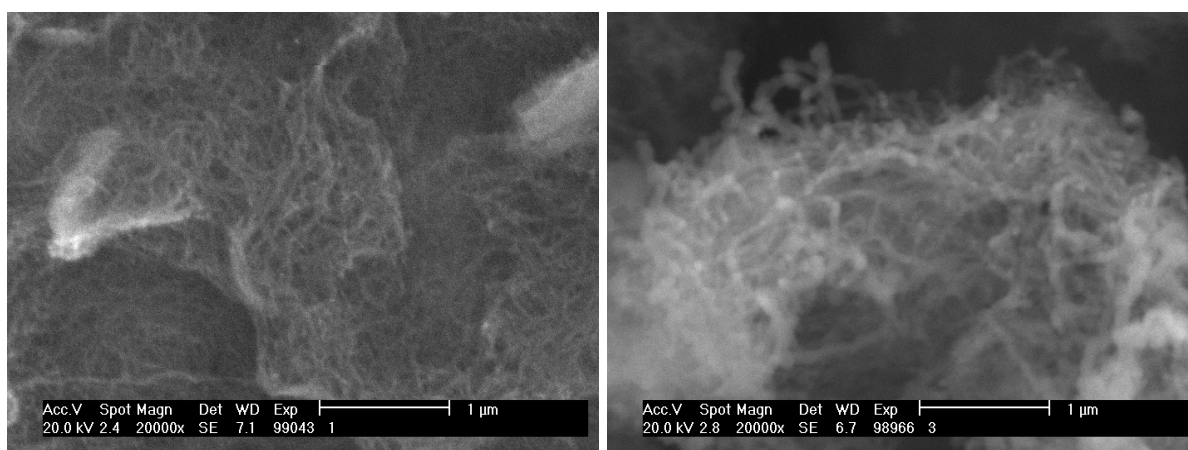


Obr. 94: Snímek 0,4 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě o vodivosti $500 \mu\text{S}$, vlevo: pouze promícháno, vpravo: po 3 min ohřevu a 20 min varu

Dalším fyzikálním dějem, který se v průběhu diafragmového výboje vyskytuje v roztoku, jsou rázové vlny. Vliv rázových vln se dá potvrdit či vyvrátit vystavením uhlíkových nanotrubeček v roztoku ultrazvuku.

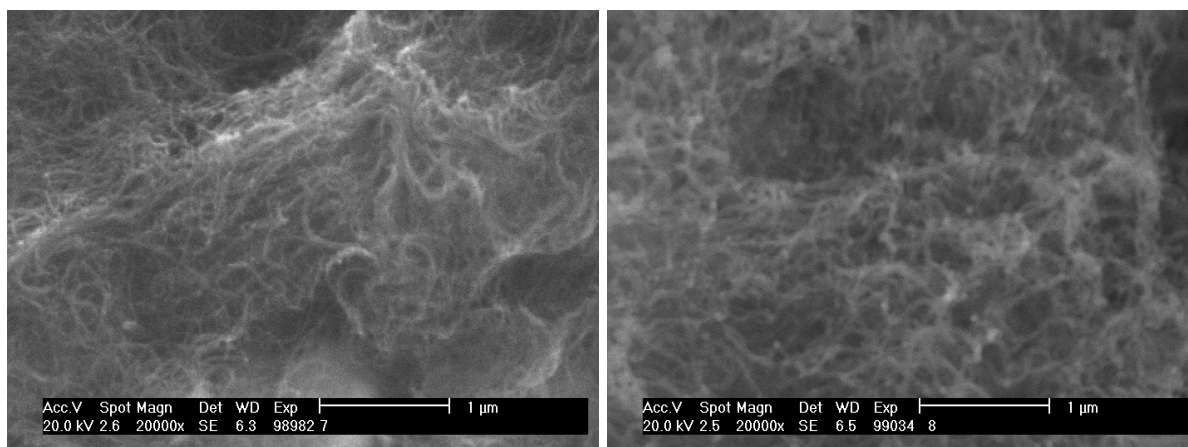


Obr. 95: Vlevo: 1,33 g/l NC 7000 ve vodovodní vody o vodivosti 500 μ S a vystaveno 5 minutám ultrazvuku, vpravo: 1,33 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě o vodivosti 500 μ S, katodový prostor s diafragmovou přepážkou tloušťky 1 mm a průměrem 0,3 mm, 5 minut výboj s proudem 200 mA a následně 15 minut s proudem 100 mA

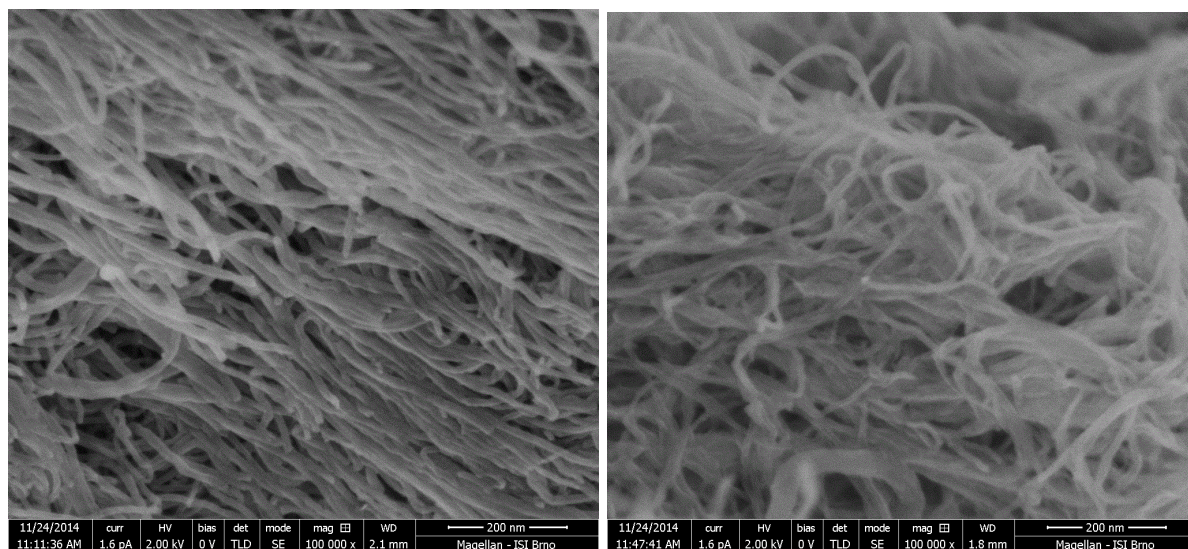


Obr. 96: Snímky pořízené skenovací elektronovou mikroskopií vlevo: NC 7000 rozmícháno ve vodovodní vodě, vpravo: NC 7000 rozmícháno ve vodovodní vodě a vystaveno 15 minut ultrazvuk s výkonem 150 W.

Výše uvedené snímky upravených uhlíkových nanotrubeček jsou doplňovány snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Na Obr. 95 jsou pořízeny snímky nanotrubeček vlevo pouze rozmíchané ve vodě vpravo upravené ultrazvukem. Nanotrubečky upravené ultrazvukem jsou více v prostoru a rozptýlenější. Na Obr. 96 je porovnání nanotrubeček upravených výbojem v katodové a anodové části, kde vidíme, že prostorově více obsáhlé a méně na sebe nalepené jsou nanotrubečky v anodovém prostoru.



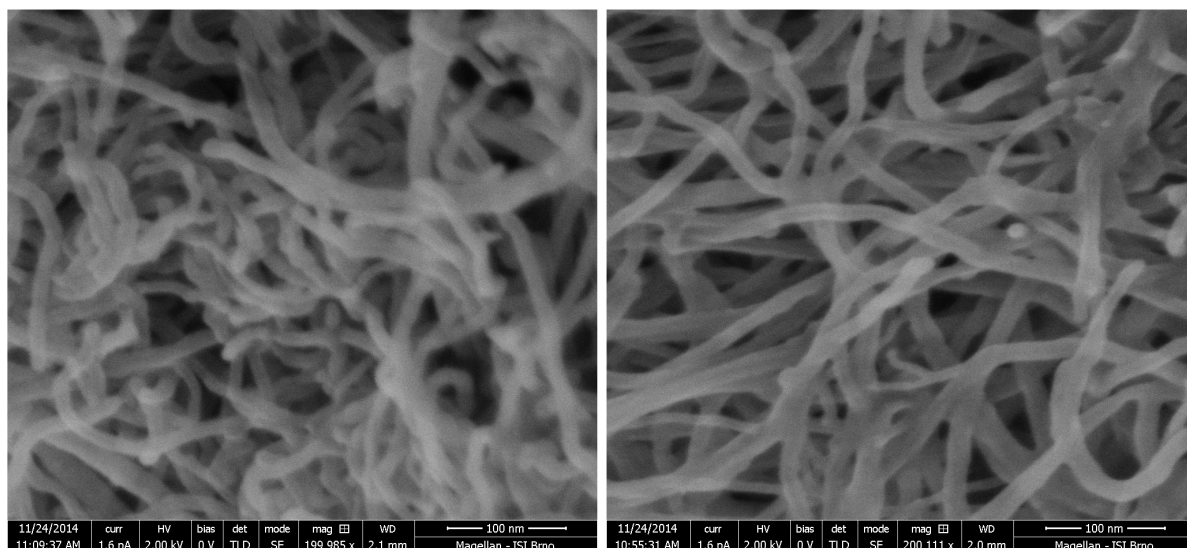
Obr. 97: Snímky pořízené skenovací elektronovou mikroskopií: 1,33 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě vystaveno diafragmovému výboji 5 minut s proudem 200 mA a 15 minut a proudem 100 mA, přepážka tloušťky 1 mm s průměrem 0,3 mm vlevo: NC 7000 upraveno v katodové prostoru, vpravo NC 7000 upraveno v anodovém prostoru.



Obr. 98: Snímky pořízené pomocí elektronového skenovacího mikroskopu vlevo: 0,4 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě, vpravo: 1,33 g/l NC 7000 v 0,25 M roztoku KCl a upraveno výbojem v anodovém prostoru s diafragmovou přepážkou tloušťky 1 mm a průměrem 0,3 mm 5 minut.

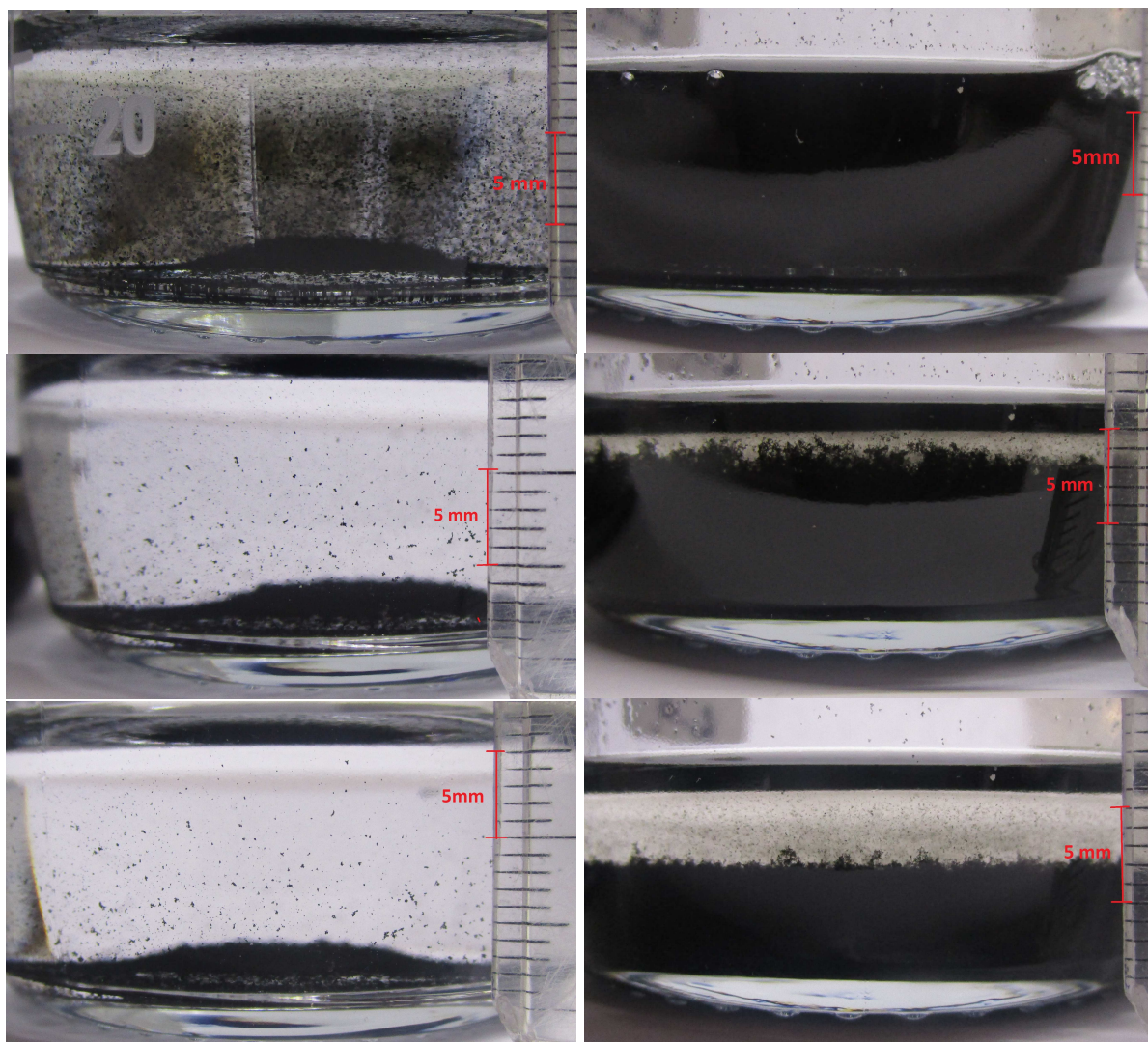
Částečné rozplení slepenců uhlíkových nanotrubelek dokazují také snímky jiného elektronového mikroskopu s vyšším rozlišení na Obr. 98 a Obr. 99.

V obou případech je na levé straně snímek zachycující uhlíkové nanotrubky NC 7000 rozmíchané ve vodě bez jakékoli úpravy a na pravé straně uhlíkové nanotrubky upravené pomocí diafragmového výboje. Je vidět, že na snímcích vpravo zasahují nanotrubky více do prostoru a nejsou na sobě tak nahuštěny.



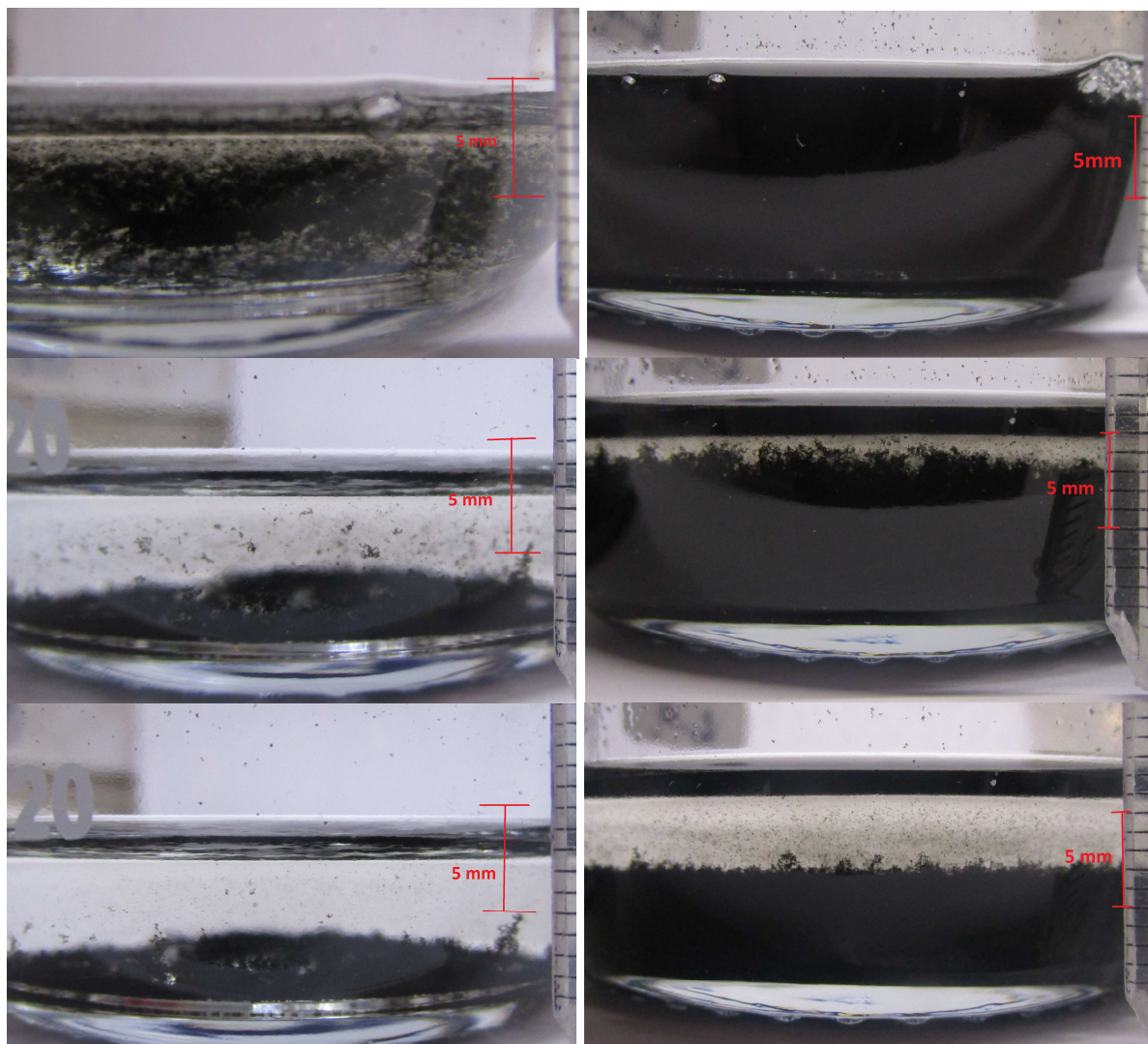
*Obr. 99: Snímky pořízené pomocí elektronového skenovacího mikroskopu
vlevo: 0,66 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě, vpravo: 0,66 g/l NC 7000 v 10 % roztoku
kyseliny octové s vodivostí 1800 μ S a upraveno výbojem v anodovém prostoru
s diafragmovou přepážkou tloušťky 1 mm a průměrem 0,3 mm 10 minut*

Na Obr. 100 a Obr. 101 je zachyceno, jak jsou upravené a neupravené uhlíkové nanotrubičky schopny zaujímat prostor po jejich rozmíchání v roztoku. Na Obr. 100 je porovnání pro nanotrubičky rozmíchané ve vodovodní vodě a nanotrubičky upravené anodovým výbojem v 10% kyselině octové. I když je v daném roztoku rozmícháno stejné množství nanotrubek, neupravené nanotrubičky po promíchání téměř okamžitě klesají ke dnu, oproti tomu nanotrubičky upravené výbojem se rozprostírají po celém množství kapaliny; po deseti minutách je vidět nepatrná sedimentace cca o 1 mm (cca 10 % objemu) a po 60 minutách jsou nanotrubičky stále rozprostřeny ve více jak 60 % prostoru kapaliny. Což opět dokazuje vliv výboje na rozpletení nanotrubek a zvyšuje homogenizaci jejich distribuce.



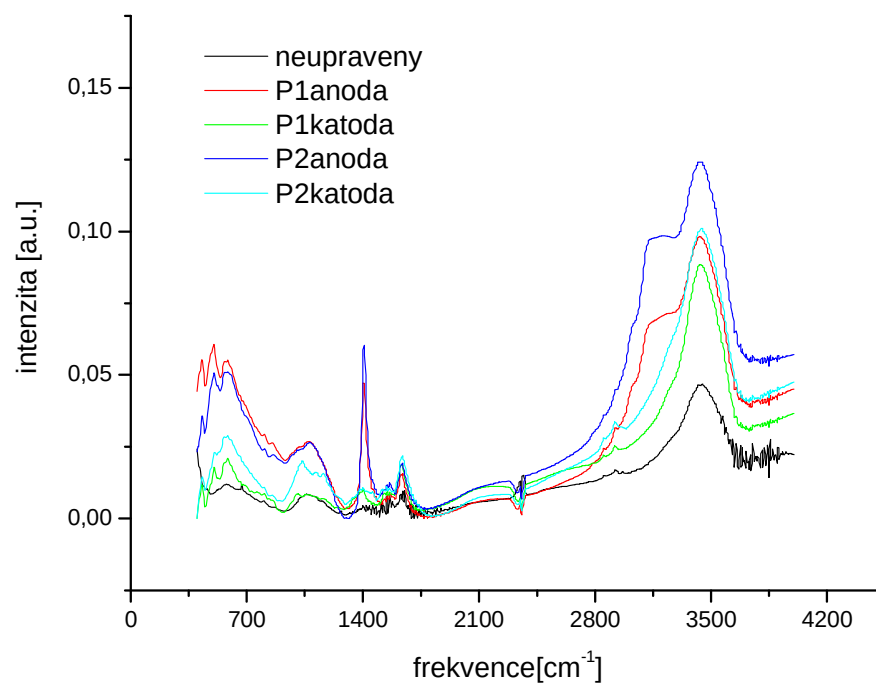
Obr. 100: vlevo: 1 g/l NC 7000 ve vodovodní vodě, vpravo: 0,66 g/l NC 7000 v 10 % roztoku kyseliny octové s vodivostí $1800 \mu\text{S}$ a upraveno výbojem v anodovém prostoru s diafragmovou přepážkou tloušťky 1 mm a průměrem 0,3 mm 10 minut. Snímky pořízené od promíchání v čase 0, 10 a 60 minut.

Na Obr. 101 je porovnání sedimentace upravených uhlíkových nanotrubeček v různém elektrodovém prostoru výbojem v 10% kyselině octové. Jak se ukázalo již dříve, v anodovém prostoru dochází k mnohem lepší úpravě, tedy rozpletení uhlíkových nanotrubeček, jak v prostoru katodovém. To je nejspíš způsobeno přečerpávacím efektem diafragmy, kdy současně dochází i k proudění upravených nanočástic do anodového prostoru. Můžeme vidět, že do deseti minut sedimentuje 90 % částic upravených v katodovém prostoru, je však zřetelné, že i tak zaujímají nanotrubečky více prostoru jak nanotrubečky neupravené. Nanotrubečky upravené v anodovém prostoru po 10 minutách sedimentují maximálně o 10 % a po 60 minutách maximálně o 50 %. I tak jsou vidět částice v kapalině nad shlukem nanotrubeček, které jsou stále rozprostřeny v kapalině. Test sedimentace, byl prováděn po 5 měsících od úpravy, je tedy jasné, že tento efekt je dlouhodobý.

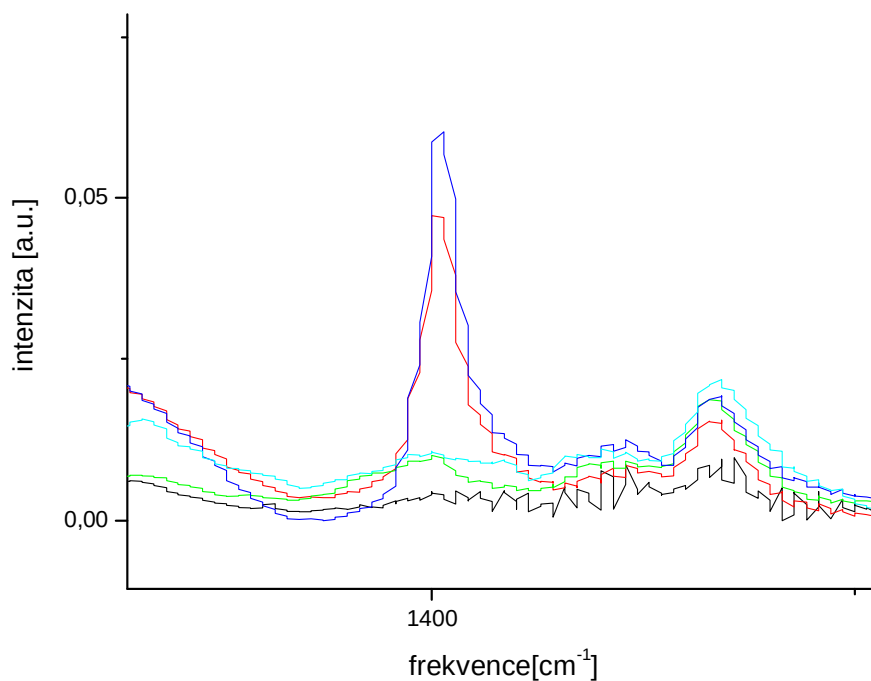


Obr. 101: 0,66 g/l NC 7000 v 10 % roztoku kyseliny octové s vodivostí 1800 μS a upraveno výbojem s diafragmovou přepážkou tloušťky 1 mm a průměrem 0,3 mm 10 minut vlevo: katodový prostor vpravo: anodový prostor. Snímky pořízené od promíchání v čase 0, 10 a 60 minut

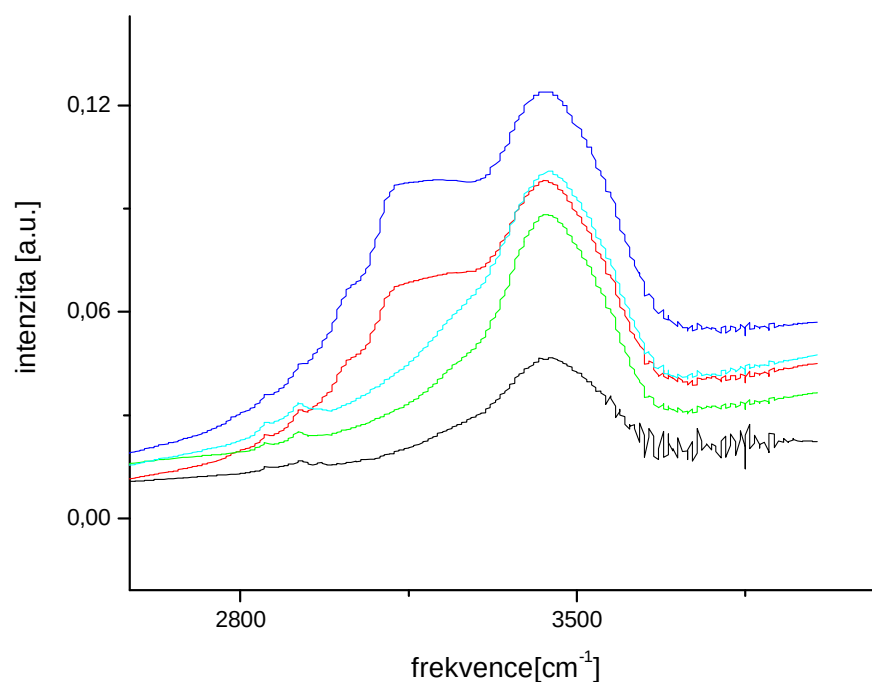
Vzorky uhlíkových nanotrubeček NC 7000 upravených diafragmovým výbojem se zkoumaly pomocí infračervené spektroskopie. Aby došlo k prověření vlivu výboje na uhlíkové nanotrubičky, vybraly se nanotrubičky upravené v roztoku KCl. Na Obr. 102 je zobrazeno porovnání celého IČ spektra pro neupravené uhlíkové nanotrubičky a upravené nanotrubičky pro dva pokusy vždy z obou elektrodových prostorů. Pokus P1 zobrazuje nanotrubičky vystavené 5 minut diafragmovému výboji, Pokus P2 zobrazuje nanotrubičky vystavené 1 minutu diafragmovému výboji. Ze spektra na Obr. 102 nejsou patrné žádné píky, které nejsou ve spektru neupravených NC 7000. Z IR spektra vyplývá, že nedochází k žádné významné změně ve struktuře upravovaných uhlíkových nanotrubeček.



Obr. 102: IR spektrum nanotrubeček NC 7000 v porovnání pro neupravené a upravené pomocí diafragmového výboje v anodovém a katodovém prostoru, pokus P1: koncentrace 2,6 g/l NC 7000 v 0,25 M KCl, diafragma s tloušťkou 1 mm a průměr 0,3 mm, výboj 5 minut, pokus P2: koncentrace 2,6 g/l NC 7000 v 0,25 M KCl, diafragma s tloušťkou 1 mm a průměr 0,3 mm, výboj 1 minuta



Obr. 103: Přibližná část spektra z Obr. 102



Obr. 104: Přiblížená část spektra z Obr. 102.

Spektra na Obr. 103 a Obr. 104 jsou přiblížené části spektra z Obr. 102. Na Obr. 103 se vyskytují dva píky, které u ostatních spekter nejsou. Tyto dva píky mají maximum při frekvenci 1410 cm^{-1} a vyskytují se u spekter upravených uhlíkových nanotrubelek v anodovém prostoru. Jedná se o další potvrzení, že účinky diafragmového výboje v katodové a anodovém prostoru na uhlíkové nanomateriály jsou různé. Pík s maximem při frekvenci 1410 cm^{-1} znamená deformaci vazby C-H, která mění úhel vazby. K této změně dochází úpravou uhlíkových nanotrubelek pomocí diafragmového výboje a je možným námětem k dalšímu studium účinku diafragmového výboje v roztocích na nanomateriály [82].

5 ZÁVĚR

Práce byla rozdělena na dvě experimentální části. První část byla zaměřena na diagnostiku diafragmového výboje generovaného ve vodných roztocích anorganických solí. Byly proměřeny časově rozlišené charakteristiky napětí a proudu doplněné o synchronizované snímky z rychlé ICCD kamery. Měření probíhala ve 4 l reaktoru s PET diafragmou a ve dvou malých reaktorech o objemu 50 ml a 100 ml s keramickými diafragmami o třech různých průměrech dírky a několika tloušťkách. Jako elektrolyt se pro měření používal převážně roztok chloridu sodného o pěti různých vodivostech 200 – 1000 μS , byly použity také roztoky síranu sodného a fosforečnanu sodného s vodivostí 400 μS . Časově rozlišené závislosti volt-ampérových charakteristik se pořizovaly za postupného zvyšování napětí s kroky po cca 100 V. Zprůměrováním hodnot proudu a napětí z časových závislostí byli získány jednotlivé body V-A charakteristik.

V-A charakteristika lze rozdělit do tří fází. První z nich je elektrolyza, druhou fází je tvorba bublin a mikrobublin a poslední fází je fáze výbojová. Všechny tyto fáze jsou podrobně popsány v této práci pomocí časově rozlišených záznamů a snímků ICCD kamery. Při postupném zvyšování napětí dochází v roztoku k elektrolyze až do okamžiku, kdy napětí dosáhne hodnoty počátku generace bublin. Bublina se v časovém záznamu proudu projevívá tak, že v okamžiku její tvorby dochází ke snížení procházejícího proudu a v záznamu se objeví negativní pík. Dalším postupným zvyšováním napětí se dostáváme až k tzv. zápalnému napětí což je minimální napětí potřebné k zapálení výboje. Výboj se v časovém záznamu proudu projevuje svým skokovým nárůstem procházejícího proudu po dobu výboje. Hodnoty napětí počátku generace výboje a zápalné napětí slouží spolu s V-A křivkou k porovnávání vlivu jednotlivých parametrů nastavení.

Jedním z porovnávaných parametrů byla vzdálenost elektrod od diafragmy. Vzdálenost elektrod od diafragmy má jen nepatrný vliv na napětí počátku generace bublin a na zápalné napětí. Bylo zjištěno, že nejideálnější vzdálenost elektrod pro PET diafragmu je 5 cm; od této vzdálenosti blíže či dále se potřebné napětí zvyšuje.

Diafragma má své určité specifické vlastnosti (tloušťku, průměr, materiál), které můžeme měnit. Změna těchto vlastností může mít vliv na samotnou generaci výboje. Zvyšující se průměr diafragmy nemá žádný přímý vliv na hodnotu napětí počátku generace bublin a na hodnotu zápalného napětí. Jednou z vlastností diafragmy je také její tloušťka. Čím vyšší tloušťka diafragmy při stejném průměru dírky je, tím větší množství kapaliny je obsaženo uvnitř diafragmy, z toho důvodu je potřeba dodat vyšší napětí k dostatečnému zahřátí roztoku, tak aby se začaly generovat bubliny. Pro vyšší tloušťku diafragmy je potřeba dodat vyšší napětí, aby došlo k zapálení výboje. V neposlední řadě je zde materiál diafragmy. Z výsledků vyplynulo, že materiál diafragmy nemá významný vliv na počátek generace bublin ani na počátek generace výboje. PET diafragma podléhá degradaci až vlivem výboje a v jeho průběhu vznikajících aktivních částic. Procházející proud bude s PET diafragmou ovlivněn v případě déle trvajícího výboje důsledkem degradace okolí dírky.

Dalším možným parametrem nastavení je roztok elektrolytu a jeho vodivost. Vodivost roztoku jednoznačně snižuje napětí potřebné k počátku generace bublin i zápalné napětí. Tento jev lze pozorovat jen do vodivosti 750 μS , vyšší vodivost již nemá významný vliv na napětí počátku generace bublin ani na zápalné napětí. Aby byl roztok vodivým, musí obsahovat rozpuštěnou sůl. Druh soli určuje velikost a náboj iontů přenášejících proud. Z porovnání tří solí s různým aniontem pro tři tloušťky diafragmy vyplývá, že počátek generace bublin bude nejvyšší u fosforečnanu střední u síranu a nejnižší u chloridu. Pokud jde o zápalná napětí, tak zde nebyl prokázán jakýkoli vliv druhu aniontu.

V druhé části práce jsem se zaměřila na možnost využití diafragmového výboje k rozmotání uhlíkových nanotrubelek. Uhlíkové nanotrubky NANOCYL® NC7000 TM jsou využívány v mnoha odvětvích. Jedná se o několikastěnné uhlíkové nanotrubky složené výhradně z atomů uhlíku, které díky Van der Waalsovým silám mají tendenci se shlukovat do svazků nebo aglomerátů, což je pro jeho využití v roztocích nežádoucí. Pomocí diafragmového výboje jsem se snažila zvýšit míru homogenizace v různých organických roztocích. Byl používán speciálně navržený reaktor ve tvaru U, který je konstruován tak, že během výboje dochází díky generaci bublin k současnému promíchávání roztoku s nanotrubkami. Jako elektrolytické roztoky se používaly vodovodní voda a vodné roztoky organických sloučenin jako etanol, kys. mravenčí a kys. octová, do kterých se v případě potřeby zvýšit vodivost přidávalo malé množství chloridu draselného. IČ spektroskopie neprokázala žádné významné změny ve struktuře upravených uhlíkových nanotrubelek.

Výsledky měření prokázaly, že diafragmový výboj má pozitivní účinky na rozmotání shluků a aglomerátů uhlíkových nanotrubelek. Primární účinek na rozmotání mají pravděpodobně rázové vlny generované výbojem. Ukázalo se, že záleží na elektrodové konfiguraci, kde opracování v anodovém prostoru má mnohem vyšší účinky, než opracování v katodovém prostoru. Účinky rozmotání uhlíkových nanotrubelek v roztoku jsou dlouhodobé a neztrácí svůj efekt ani po několika měsících.

6 LITERATURA

- [1] Úvod do fyziky plazmatu. ČVUT Praha - Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra fyzikální elektroniky [online]. [cit. 2018-11-2]. Dostupné z: http://kfe.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/01_ui2cz.pdf
- [2] MARTIŠOVITŠ, V:
Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium. 1. vyd.
Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-x
- [3] AUBRECHT V., *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno
- [4] CLEMENTS, J. Sidney, Masayuki SATO a Robert H. DAVIS. Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*. IA-23, issue 2, s. 224-235. [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1109/tia.1987.4504897>.
- [5] DROBYSHEVSKII É. M., Yu. A. DUNAEV & S. I. ROZOV, *Spherical limiter discharge in an electrolyte*. Sov. Phys. Tech. Phys. (1973).
- [6] ŠUNKA, P., V. BABICKÝ, M. ČLUPEK, M. FUCIMAN, P. LUKEŠ, M. ŠIMEK, J. BENEŠ, B. LOCKE a Z. MAJCHEROVÁ Potencial applications of pulse electrical discharges in water. *Acta physica slovacica*. 2004, roč. 54, č. 2, s. 135-145.
- [7] PROCHÁZKOVÁ, Jana. *Studium rozkladu látek ve výboji v kapalinách*. Brno, 2008. Disertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická, ústav fyzikální a spotřební chemie.
- [8] ŠUNKA, Pavel. *Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně aneb kam až sahá čtvrté skupenství hmoty* [online]. 2006 [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/108.pdf>
- [9] TIŇO, R; K. VIZÁROVÁ; F. KRČMA. Plasma Surface Cleaning of Cultural Heritage Objects. In *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage*. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 239-276. ISBN: 978-0-12-813910-3.
- [10] JUNG, SH., MR. KIM, SH. JEONG et al., High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen. *Applied Physics A*. February 2003, Volume 76, Issue 2, pp 285–286 [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-002-1718-8#citeas>

- [11] ANTISARI, M. V., R. MARAZZI, R. KRSMANOVIC. Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. *Carbon*. 2003 Volume 41, Issue 12, Pages 2393-2401 [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303002975>
- [12] XU, B., J. GUO, X. WANGX, X. LIU, H. ICHINOSE, Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution. *Carbon*. November 2006, Volume 44, Issue 13, Pages 2631-2634 [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306002326>
- [13] KOZÁKOVÁ, Z. *Electric Discharges in Water Solutions*. Brno, 2011. Habilitation thesis. Brno University of Technology Faculty of Chemistry.
- [14] NEAGOE, G., A. BRABLEC, P. SLAVÍČEK, J. RAHEL a M. ZAHORAN. Underwater Diaphragm Discharge for Textile Treatment. *18th Annual Conference of Doctoral Students, WDS'09*, Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Prague, 2009. Praha: Matfyzpress. ISBN 978-807-3781-026.
- [15] VASILEV, K., Z. POH, K. KANT, J. CHAN, A. MICHELMORE a D. LOSIC. Tailoring the surface functionalities of titania nanotube arrays, *Biomaterials*. 2010, roč. 31, č. 3, s. 532-540. DOI: 0142-9612, 10.1016.
- [16] Plazma. *Wikipedie* [online]. [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Plazma>
- [17] CHLÁDEK, Karel a Václav LUŇÁK, Oblouková lampa. *Nekoř 2013* [online]. [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: http://kdf.mff.cuni.cz/tabor_old/2013/odborny/obloukova_lampa.pdf
- [18] SCHMIEDT, Lukáš. Úvod do fyziky plazmatu. *Plazma* [online]. [cit. 2014-05-02]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/>
- [19] 5. Plazmové technologie. *Aldebaran* [online]. [cit. 2014-06-16]. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/zvuky/blyskani/docs/05.html>
- [20] SETTERFIELD, Barry. The Plasma Model of Creation. *Genesis Science Research* [online]. [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://www.setterfield.org/Genesis%201-11/part_2_plasma_model.html
- [21] The gaseous state of matter. *Artinaid* [online]. [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.artinaid.com/2013/05/the-gaseous-state-of-matte>
- [22] 2. Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. [cit. 2018-11-13]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf

- [23] HLAVATÁ, L. *Elektrické charakteristiky diafragmového výboje v roztocích elektrolytů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D..
- [24] ALKHIMOV, A.P., V.V. VOROB'EV, V.F. KLIMKIN, A.G. PONOMARENKO a R.I. SOLOUKHIN. The development of electrical discharge in water. *Sov. Phys. Tech. Phys.* 1971, roč. 10, č. 15, s. 1052-1054.
- [25] JANČA, J, KUDRLE V., ELIÁŠ, M., *Fyzika plazmatu I*. Brno, 2003. Masarykova Univerzita v Brně, Fakulta Přírodovědecká
- [26] REICHL, Jaroslav a VŠETIČKA, Martin. Nesamostatný a samostatný výboj v plynu. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/282-nesamostatny-a-samostatny-vyboj-v-plynu>
- [27] BLAŽEJ. Vlastnosti doutnavého výboje plynového laseru a z působ detekce světelného záření. *Úloha č. 3 pro laserová praktika KFE, FJFI, ČVUT v Praze*, verze 2013/2014 [online]. [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://people.fjfi.cvut.cz/blazejos/public/ul3.pdf>
- [28] BABAEVA, N. Yu., NAIDIS, G. V. and KUSHNER, M. J.: Interaction of Positive Streamers in Air with Bubbles Floating on Liquid Surfaces: Conductive and Dielectric Bubbles", *Plasma Sources Science and Technology* 2018, ročník 27, 015016 .
- [29] BABAEVA, Natalia Yu, George V NAIDIS, Dmitry V TERESHONOK a Boris M SMIRNOV. Streamer breakdown in elongated, compressed and tilted bubbles immersed in water. *Journal of Physics D: Applied Physics*. UK: IOP Publishing, 2017, 50 (36), 364001 (8pp) DOI: 10.1088/1361-6463aa7ef1.
- [30] ROUDDEAU, A.: WG1:Plasmas generated directly in the liquid phase. *COST Action TD1208 Electrical discharges with liquids for future applications*. Bratislava, 2013, pdf
- [31] CECCATO, Paul. *Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium*. Paris, 2009. Dostupné z: http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/13/60/PDF/totalV4.2_final.pdf. PhD Thesis. Ecole Polytechnique Palaiseau (Paris) France. Vedoucí práce Antoine Rousseau.
- [32] ROUSSEAU, Antoine. Introduction to plasmas with liquids. In: *Electrical discharges with liquids for future applications*. Jožef Stefan Intitute Ljubljana, Slovenia: COST TD 1208 training school, 2014.

- [33] TOUYA, G., T. REESS, L. PÉCASTAING, A. GIBERT a P. DOMENS. Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, vol. 39, issue 24, s. 5236-5244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/24/021>.
- [34] STARIKOVSKIY, Andrey, Yong YANG, Young I CHO, Alexander FRIDMAN, S. MONDAL, D. SEN a K. SENGUPTA. Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching. *Plasma Sources Science and Technology*. 2011, vol. 20, issue 2, s. 21-56. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-11470-0_2.
- [35] JOSHI, A. A., B. R. LOCKE, P. ARCE a W. C. FINNEY. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 1995, vol. 41, issue 1, s. 3-30. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3).
- [36] STARÁ, Z., F. KRČMA a P. SLAVÍČEK. *Chemical processes in water solutions during the diaphragm discharge*. konferenční příspěvek: 17th International Symposium on Plasma Chemistry ,Toronto, 7.–12. srpen 2005.
- [37] LEE, Bok-Hee, Dong-Seong KIM a Jong-Hyuk CHOI. Underwater Discharge Phenomena in Inhomogeneous Electric Fields Caused by Impulse Voltages. *Journal of Electrical Engineering and Technology*. 2010, vol. 5, issue 2, s. 329-336. DOI: <http://dx.doi.org/10.5370/jeet.2010.5.2.329>.
- [38] PAJURKOVÁ, J. *Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
- [39] KANEMARU, M., S. SORIMACHI, S. IBUKA a S. ISHII. Single bubble generated by a pulsed discharge in liquids as a plasma microreactor. *Plasma Sources Science and Technology*. 2011, vol. 20, issue 3. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034007>.
- [40] VANRAES, P., A. Y. NIKIFOROV, and Ch. LEYS. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition. *INTECH*. 2016, Chapter 16 [cit. 2018-11-08]. Dostupné z <https://biblio.ugent.be/publication/7190021/file/7190025.pdf>
- [41] HALAMOVÁ, I., A. NIKIFOROV, F. KRČMA, Ch. LEYS. DC Underwater Capillary Discharge With Symmetrical Hole: Diagnostics and Pumping Effect [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <http://www.plasmaconservation.cz/soubory/011.pdf>
- [42] STARÁ, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006. Disertační práce. Brno University of Technology.

- [43] KUZHEKIN I.P.: *Corona Electrodeless Discharge in Water*, Ninth International Symposium on High Voltage Engineering, Graz, Austria, August 28 - September 1, 1995, 8073-1
- [44] TESLENKO, V. S., A. P. DROZHZHIN a A. M. KARTASHOV. Autooscillations generated during a diaphragm discharge in an electrolyte. *Technical Physics Letters*. 2001, vol. 27, issue 10, s. 883-885. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/1.1414565>.
- [45] TESLENKO, V. S., A. P. DROZHZHIN a G. N. SANKIN. Autocyclic circular breakdowns with induced bubble collapse in electrolyte. *Technical Physics Letters*. 2006, vol. 32, issue 2, s. 149-152. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/s1063785006020192>.
- [46] MALIK, M. A., Y. MINAMITANI, Shu XIAO, J. F. KOLB a K. H. SCHOENBACH. Streamers in water filled wire-cylinder and packed-bed Reactors. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005, vol. 33, issue 2, s. 490-491. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2005.844989>.
- [47] LUKES, Petr a Bruce R LOCKE. Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005-11-21, vol. 38, issue 22, s. 4074-4081. DOI: 10.1088/0022-3727/38/22/010. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=22/a=010?key=crossref.da7bcb54b9897fe4195adf1126361352>
- [48] Základní vlastnosti pulsního zdroje. In: [Http://www.utee.feec.vutbr.cz](http://www.utee.feec.vutbr.cz) [online]. [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: <http://www.utee.feec.vutbr.cz/?q=zakladni-vlastnosti-pulsniho-zdroje>
- [49] ZUEV, B. K., V. V. YAGOV, M. L. GETSINA a B. A. RUDENKO. Discharge on Boiling in a Channel as a New Atomization and Excitation Source for the Flow Determination of Metals by Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2002, roč. 57, č. 10, s. 1072-1077.
- [50] AKIYAMA, H. Streamer discharge in liquids and their application. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2000, roč. 7, č. 5.
- [51] Vysokofrekvenční zdroj vysokého napětí. In: [Danyk.cz](http://danyk.cz) [online]. [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: http://danyk.cz/zdroj_vfe.html
- [52] ANPILOV, A. M., E. M. BARKHUDAROV, N. CHRISTOFI, V. A. KOPEV, I.A. KOSSYI, M.I. TAKTAKISHVILI a Y. ZADIRAKA. Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids. *Letters in Applied Microbiology*. 2002, vol. 35, issue 1, s. 90-94. DOI: <http://dx.doi.org/10.1046/j.1472-765x.2002.01139.x>.

- [53] ABOU-GHAZALA, A., S. KATSUKI, K. H. SCHOENBACH, F. C. DOBBS a K. R. MOREIRA. Bacterial decontamination of water by means of pulsed-corona discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2002, vol. 30, issue 4, s. 1449-1453. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2002.804193>.
- [54] OMURA, Shinfuku, Hiromichi TOYOTA, Shinobu MUKASA, Yoshiyuki TAKAHASHI, Tsunehiro MAEHARA, Ayato KAWASHIMA a Hiroshi YAMASHITA. Discharge characteristics of microwawe a high-frequency in-liguid plasa in water. *The Japan Society of Applied Physics: Applied Physics Expres*. 2008, č. 1. DOI: 10.1143/AEPEX.1.046002.
- [55] HATTORI, Yoshiaki, Shinobu MUKASA, Hiromichi TOYOTA, Toru INOUE and Shinfuku NOMURA. Synthesis of zinc and zinc oxide nanoparticles from zinc electrode using plasma in liquid. *Materials Letters*. 2011, vol. 65, issue 2, s. 188-190. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.068>.
- [56] RUMA, P. LUKES, N. AOKI, E. SPETLIKOVÁ, S. H. R. HOSSEINI, T. SAKUGAWA a H. AKIYAMA. Effects of pulse frequency of input power on the physical and chemical properties of pulsed streamer discharge plasmas in water. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2013, s. 125202-4081. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125202>.
- [57] CAMMACK, R. et al. Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology; revised edition. New York, 2006. Oxford university press, ISBN 0-19-852917-1.
- [58] HLOCHOVÁ, Lenka. *Studium sterilizačního účinku diafragmového výboje v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [59] MOCHAROVÁ, Z. *Charakterizace optických a energetických vlastností fotovoltických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.
- [60] Rázová vlna, *WikiSkripta, projekt sítě lékařských fakult MEFANET*. ISSN 1804-6517 [online]. [cit. 2018-11-02] Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/R%C3%A1zov%C3%A1_vlna
- [61] *Vedení elektrického proudu v kapalinách*. 9 s. Dostupné z: http://fyzika.gymsusice.cz/web/data/texty/Vedeni_proudu_v_kapalinach.pdf
- [62] DAVIDOVÁ, J. *Studium vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

- [63] BUCKLEY, Benjamin R. Chemical probes for plasma diagnostics. In: *Introduction to plasmas with liquids*. Jožef Stefan Intitute Ljubljana, Slovenia: COST TD 1208 training school, 2014.
- [64] MAZUDAR, A. *Principles and techniques of Schlieren imagin systems*. New York: Columbia University, 2013 [online]. [cit. 2018-11-02] Dostupné z: file:///C:/Users/drimalkl/Downloads/Mazumdar_2013_tech_report.pdf
- [65] PARVULESCU, V. I., M. MAGUREANU, P. LUKEŠ. Plasma Chemistry and Ctalysist in Gases and Liquids. Germany. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. ISBN 978-3-527-64955-6
- [66] STUŽKA, Václav. *Analytická atomová optická spektrometrie*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 2000, 81 s. ISBN 80-244-0206-8.
- [67] BAERDEMAEKER, M. ŠIMEK, M. ČLUPEK, P. LUKEŠ a C. LEYS. Hydrogen peroxide production in capillary underwater discharges. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2006, vol. 56, S2, B1132-B1139. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10582-006-0339-4>.
- [68] Doporučení komise o definici nanomateriálu ze dne 18. října 2011 (2011/696/EU). ÚV, L275, 20.10 2011
- [69] Nanotechnologie, nanočástice a nanomateriály. *NANO* [online]. [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: <http://www.nanocastice.cz>
- [70] SCHULZOV, Využití nanotechnologií při přípravě nutraceutik a funkčních potravin. VŠCHT [online]. [cit. 2018-11-28]. Dostupné z : https://web.vscht.cz/~schulzov/Nutraceutika%20a%20FP/Nanocastice_nutraceutika2012.pdf
- [71] NanoTechnologie. *Nano4you* [online]. [cit. 2014-06-17]. Dostupné z: <http://www.nano4you.cz/nanotechnologie/>
- [72] HOLÍK, M. *Baktericidní účinky nanostříbra*. Pardubice, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [73] MAITY, D., G. ZOPPELLARO, V. SEDENKOVA, J. TUCEK, K. SAFAROVA, K. POLAKOVA, K. TOMASKOVA, R. STOLLVERGER, R. DIWOKY, L. MACHALA, and R. ZBORIL. *Surface Design of Core-Shell Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Drives Record Relaxivity Values in Functional MRI Contrast Agents*, Chem. Commun., 2012, Advance Article, DOI: 10.1039/C2CC35515A

- [74] MARKOVA Z., A. B. BOURLINOS, K. SAFAROVA, K. POLAKOVA, J. TUCEK, I. MEDRIK, K. SISKOVA, J. PETR, M. KRYSMANN, E. P. GIANNELIS and R. ZBORIL *Synthesis and properties of core-shell fluorescent hybrids with distinct morphologies based on carbon dots*, J. Mater. Chem., 2012,22, 16219-16223, DOI: 10.1039/C2JM33414C
- [75] KUBÍNEK, R. a V. STRÁNSKÁ *Úvod do problematiky nanotechnologií* [online]. [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>
- [76] KOUTNÁ, M. *Uhlíkové nanotrúbky (CNT) a jejich aplikační možnosti*. Zlín, 2014. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/30345/koutn%C3%A1_2014_dp.pdf?sequence=1
- [77] SYNEK, Petr. *Depozice uhlíkových nanotrúbek v mikrovlném plasmovém hořáku*. Brno, 2006. Bakalářská práce. MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA.
- [78] FRANCESCA and all. *A methodology to orient carbon nanotubes in a thermosetting matrix*. Composite Science and Technology. 2014, Sv. 96, pp 47-55.
- [79] KOŤÁKOVÁ, Eva. *Uhlíkové nanotrúbice: vlastnosti a uplatnění*. *Technická univerzita v Liberci Fakulta textilní* [online]. 2013 [cit. 2014-05-08]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com_docman&task=docview&gid=174&Itemid=53
- [80] PRASEK, Jan, Jana DRBOHLAVOVA, Jana CHOMOUEKA, Jaromir HUBALEK, Ondrej JASEK, Vojtech ADAM a Rene KIZEK. *Methods for carbon nanotubes synthesis—review*. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, issue 40, s. 15872-. DOI: 10.1039/c1jm12254a. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm12254a>
- [81] *Technical Data Sheet: NC7000™*. In: Nanocyl, 2016, V08.
- [82] GAO, Yanfeng, Xiongwei HUO, Liu DONG, Xuejun SUN, He SAI, Guangbing WEI, Yizhuang XU, Yuanfu ZHANG, Jinguang WU. *Fourier transform infrared microspectroscopy monitoring of 5-fluorouracil-induced apoptosis in SW620 colon cancer cells*. *Molecular Medicine Reports*. Duben 2015, volume 11, issue 4, pages: 2585-2591 ISSN: 1791-3004 [cit. 2019-02-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3892/mmr.2014.3088>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

+ – kladný náboj
- – záporný náboj
 σ – elektrická vodivost
 ε – permitivita
 ε_0 – permitivita vakua
 ε_r – relativní permitivita
 η – viskozita
 θ – théta
 ν_c – srážková frekvence
 π – „pí“ Ludolfovo číslo
 π – pí orbital
 σ – sigma orbital
 τ – časová konstanta
 ω_{pe} – plazmová frekvence
 $\vec{a}_1$ – vektor mřížky v grafitu
 $\vec{a}_2$ – vektor mřížky v grafitu
 a – rozměr strany bubliny a
 b – rozměr strany bubliny b
 C – kondenzátor
 $\vec{C}$ – vektor charakterizující SWNT
C60 – uhlíková sloučenina složená z 60 atomů
C70 – uhlíková sloučenina složená ze 70 atomů
 d – průměr
 e – náboj elektronu
 e^{-*} – elektron s vysokou energií
 E – elektrické pole
 E_0 – aplikované vnější pole
 E_{st} – střední kinetická energie částic
 F – elektrická síla
 F_o – odporová síla
 h – poloměr koule
 h – Debyeův poloměr (Debyeova délka)
 I – proud
 k – Boltzmanova konstanta
 l – tloušťka diafragmy
 L – charakteristický rozměr plazmatu
 L_b – poloměr bubliny
 m – hmotnost částice
 n_0 – průměrná hustota nabitých částic
 n_+ – koncentrace kationtů

n_- – koncentrace aniontů
 n_i – hustota ionizovaných částic
 n_n – celková hustota částic
 N_D – počet částic v Debyeově sféře
 P – bezpečnostní pojistka
 P_0 – tlak rázové vlny
 q – náboj
 r – poloměr
 R – odpor
 t – čas
 T – termodynamická teplota
 $T^{3/2}$ – je teplota plynu v Kelvinech
 T_+ – teplota kladných iontů
 T_- – teplota elektronů
 U - napětí
 U_i – ionizační energie plynu
 U_n – určité napětí
 U_z – zápalné napětí
 v – rychlost
 v^2 – střední kvadratická rychlost částice
 apod. – a podobně
 AC – střídavý proud (alternating current)
 BET – teorie Brunauer–Emmett–Teller
 CCVD – chemicky katalizovaná odpařovací depozice (Catalytic Chemical Vapor Deposition)
 CNT – uhlíkové nanotrúbky
 DC – stejnosměrný proud (direct current)
 EMI – Elektromagnetická Interference (Electromagnetic Interference)
 FSI – fakulta strojního inženýrství
 FT-IR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
 HDPE – polyetylen s vysokou hustotou (High density polyethylene)
 HRTEM – elektronový mikroskop s velkým rozlišením (High-resolution transmission electron microscop)
 ICCD – vysokorychlostní kamera (Intensified Charge Coupled Device)
 ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy)
 IČ – infračervené záření
 MWNT – mnohostěnné uhlíkové nanotrúbky (multi walled nanotubes)
 Obr. – obrázek
 PA – polyamid
 PC – polykarbonát
 PET – polyetyléntereftalát
 PP – polypropylen
 SEM – skenovací elektronová mikroskopie

SWNT – jednostěnné uhlíkové nanotrubky (single walled nanotubes)
TGA – Termogravimetrická analýza (Thermogravimetric analysis)
TEM – Transmisní elektronový mikroskop (Transmission Electron Microscopy)
tzv. – takzvaná
UV – ultrafialové záření
V-A – volt-ampérová
VUT – Vysoké učení technické
VUV – vakuum ultrafialové záření

8 PŘEHLED PUBLIKACÍ

Články v odborných časopisech a sbornících

KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; DŘÍMALKOVÁ, L.; HLOCHOVÁ, L. Utilisation of the high speed camera for the pin-hole discharge diagnostics. *Plasma Physics and Technology*, 2017, vol. 4, no. 1, p. 20-23. ISSN: 2336-2626.

HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; GUAITELLA, O. Influence of diaphragm configuration on DC diaphragm discharge breakdown in electrolyte solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 768, no. 1, p. 012018-1 (012018-4 p.)ISSN: 1742-6588.

HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Discharge Ignition in the Diaphragm Configuration Supplied by DC Non-Pulsing Voltage. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 715, no. 1, p. 012007-1 (012007-4 p.)ISSN: 1742-6588.

SVOBODA, V.; DVORNOVA, A.; DEJARNAC, R.; PROCHÁZKA, M.; ZAPRYANOV, S.; AKHMETZHANOV, R.; BOGDANOVA, M.; DIMITROVA, M.; DIMITROV, Z.; HLAVATÁ, L.; IVANOV, K.; KRUGLOV, K.; MARINOVA, P.; MASHEROV, P.; MOGULKIN, A.; MLYNÁŘ, J.; STOCKEL, J.; VOLYNETS, A. Remote operation of the GOLEM tokamak with hydrogen and helium plasmas. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 768, no. 1, p. 012002-1 (012002-8 p.)ISSN: 1742-6596.

KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; VAŠÍČEK, M.; HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L. Generation of dc pin-hole discharges in liquids: comparison of discharge breakdown in diaphragm and capillary configuration. *European Physical Journal D*, 2015, vol. 69, no. 4, p. 100-1 (100-9 p.)ISSN: 1434-6060.

HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; GUAITELLA, O. Study of the Capillary Discharge Ignition Supplied by DC Non- Pulsing Voltage. In *19th Symposium on Application of Plasma Processes, Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Book of Contributed Papers*. Bratislava: 2013. p. 171-175. ISBN: 978-80-8147-004- 2.

HLAVATÁ, L.; SERBANESCU, R.; HLOCHOVÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Pin- Hole Discharge Creation in Na₂SO₄ Water Solutions. *Acta Polytechnica*, 2013, vol. 53, no. 2, p. 170-173. ISSN: 1210- 2709.

HLAVATÁ, L.; SERBANESCU, R.; HLOCHOVÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Pin-Hole Discharge Creation in Na₂SO₄ Water Solutions. *Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha: 2012. p. 42-42. ISSN: 1805-7594.

HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Discharge Ignition in the Diaphragm Configuration Supplied by DC Non- Pulsing Voltage. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 299-303. ISBN: 978-80-214-4644- 1.

KRČMA, F.; HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; GUAITELLA, O.; MARINOV, I.; STARIKOVSKAIA, S. Bubbles formation in diaphragm discharge configuration supplied by DC non- pulsing voltage. In *Proceedings of ICPIG XXX*. Belfast: 2011. p. 10- 164 (p.)

KOZÁKOVÁ, Z.; HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; NĚMCOVÁ, L. Diagnostics of Underwater Discharges in Electrolytes. In *Proceedings of XIX Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno: 2011. p. 255-258. ISBN: 978-80-214-4293- 1.

KOZÁKOVÁ, Z.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Diagnostics of Electrical Discharges in Electrolytes: Influence of Electrode and Diaphragm Configuration. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava: 2011. p. 83-87. ISBN: 978-80-89186-77-8.

KOZÁKOVÁ, Z.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Electrical and Optical Diagnostics of Diaphragm Discharge in Electrolytes. In *Proceedings of XVIIIth Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno: FEKT VUT, 2009. p. 226-229. ISBN: 978-80-214-3793- 7.

KOZÁKOVÁ, Z.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Diaphragm Discharge Ignition by Constant DC Voltage in Electrolyte Solutions. In *Proceedings of 3rd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications*. Gent: Gent University, 2009. p. 58-61.

Abstrakty ve sbornících

KRČMA, F.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; KLÍMOVÁ, E.; HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; JONISOVÁ, L.; DOSTÁL, L. Physical and Chemical Aspects of Discharges in Liquids. 7th International Workshop and Summer School on Plasma Physics: Programme and Abstracts. Sofia: Sofia University, 2016. p. 18-18. ISBN: neuvedeno.

HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Treatment of Carbon Nanotubes by Diaphragh Discharge in Liquids. COST Action TD1208 2nd Annual Meeting: Electrical Discharges with Liquids for Future Applications: Final Program and Abstracts Book. Barcelona: Catalunyan University, 2015. p. 100-100. ISBN: 978-84-606-5787-3.

HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; GUAITELLA, O. Influence of diaphragm configuration on DC diaphragm discharge breakdown in electrolyte solution. 6th International Workshop and SummerSchool on Plasma Physics - Book of Abstracts. Sofia: 2014. p. 51-51.

KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; VAŠÍČEK, M.; HLAVATÁ, L.; HLOCHOVÁ, L.; VANRAES, P. Generation of Pin- Hole Discharges in Liquids. In *Europhysics conference abstracts*. Lisbon: EPS, 2012. p. TL81 (TL84 p.)ISBN: 2-914771-74- 6.

HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Discharge Ignition in the Diaphragm Configuration Supplied by DC Non-Pulsing Voltage. IWSSPP - Book of Abstracts. Sofia: 2012. p. 1 (1 s.).

HLOCHOVÁ, L.; HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. Discharge Ignition in the Diaphragm Configuration Supplied by DC Non-Pulsing Voltage. Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2012. p. 102-102. ISBN: 978-80-214-4545-8.