

C8930 - Metody plazmochemické konzervace

Výboje v plynech a kapalinách

D.Pavliňák      2021

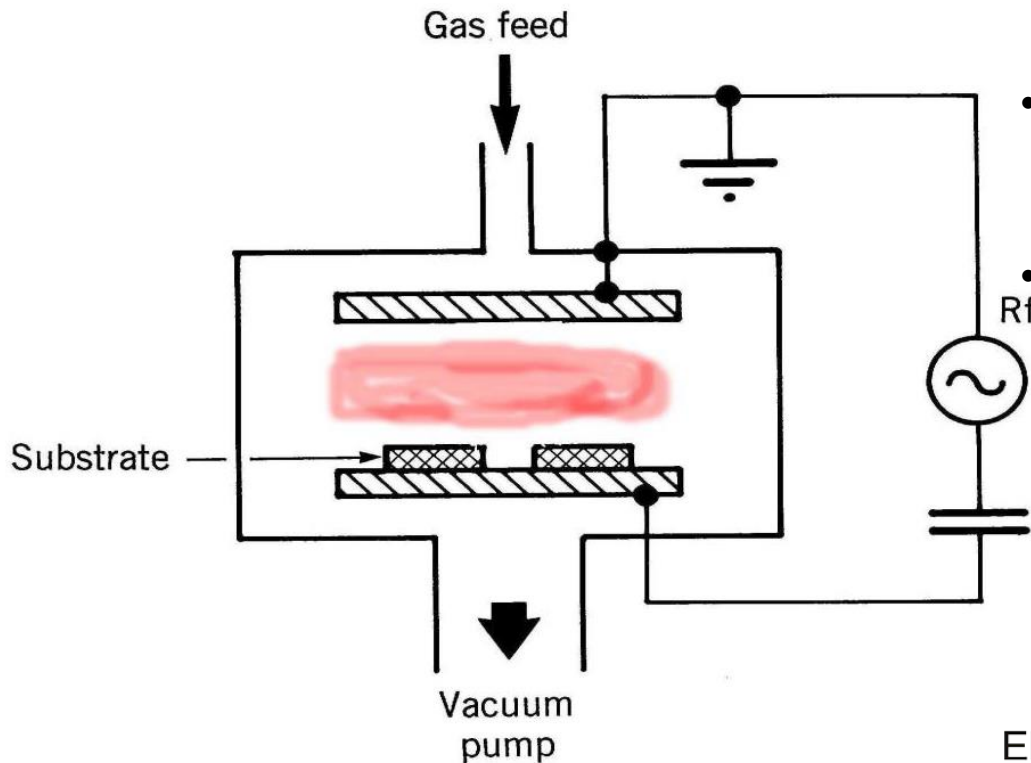
# Plazma rozdělení:

- Podle stupně ionizace: (Plně vs. Částečně ionizované)
- Podle teploty: (Nízkoteplotní vs. Termické)
  - Podle teploty částic: (Izotermické vs. Neizotermické)
- Podle pracovního tlaku: (Nízkotlaké vs. Atmosférické)
- Další možnosti dělení:
  - Podle výskytu (na Zemi, ve vesmíru, v laboratoři)
  - Podle pracovního prostředí (v plynu, v kapalinách, ve vakuu -vesmíru)
  - Podle způsobu dodávání energie (Termické, chemické, elektrické, nukleární)
- Elektrické Plasma – nejčastější laboratorní a průmyslové plazma)
  - Podle metody (CCP, ICP, GD, DBD atd.)
  - Podle pracovní frekvence (AC/DC, pulzní/kons./sinus., MW, kHz, GHz)

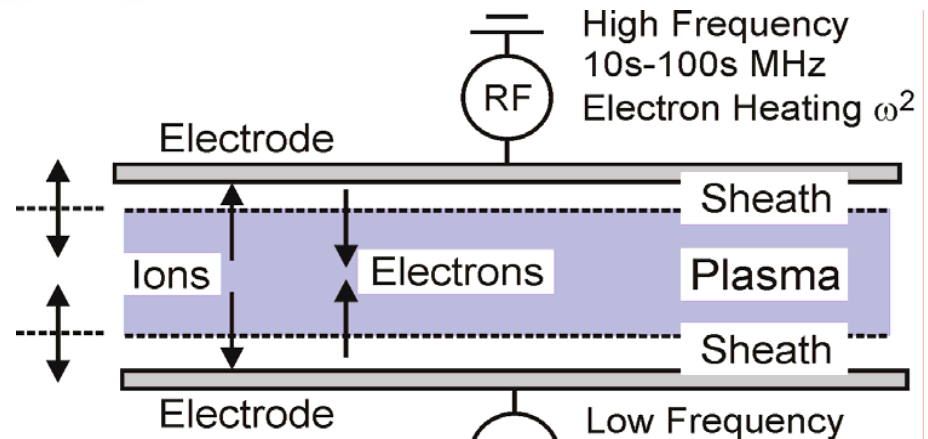
# Laboratorní plazma I

CCP –capacitive coupled plasma

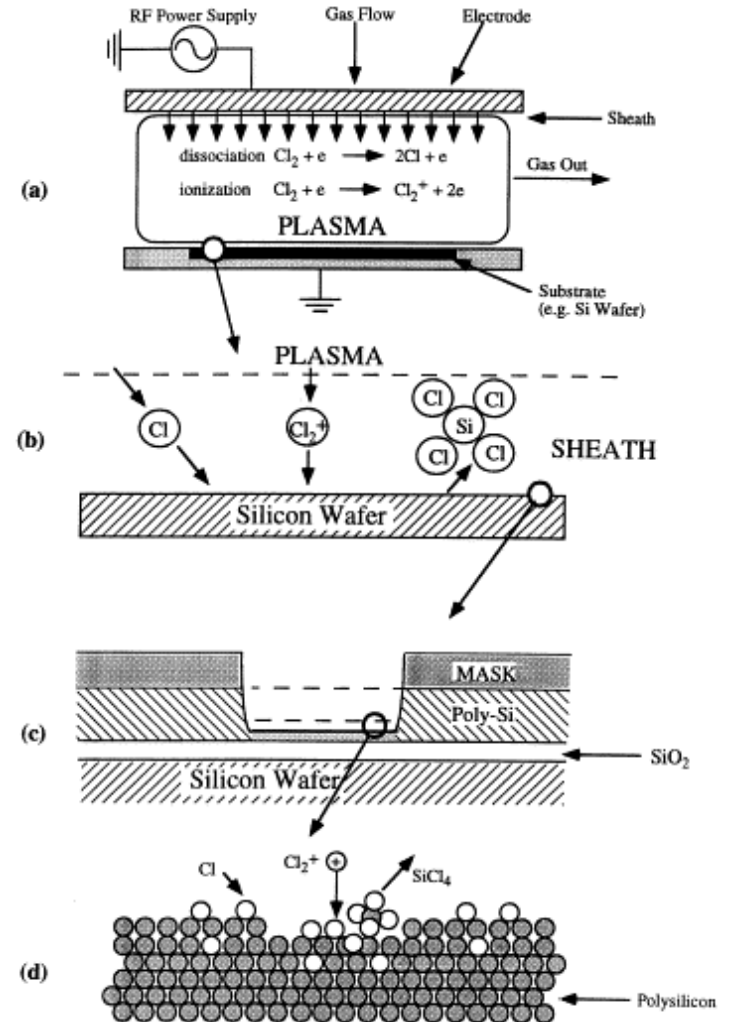
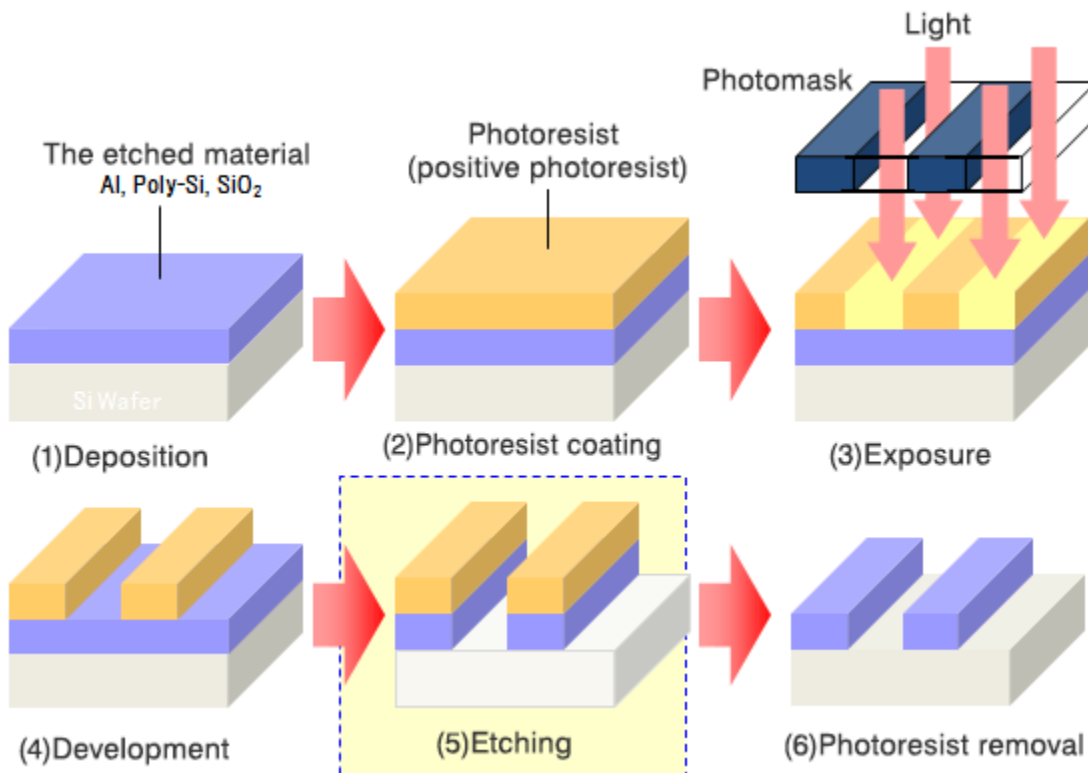
- 13,56 MHz, nízký provozní tlak
- Uniformní plazma díky balastnímu efektu z sheath vrstvy
- Jednoduché na konstrukci (nejčastěji používaný typ plazmatu v průmyslu)
- Nízká hustota plazmatu, nízká teplota iontů



Capacitive  
(Anisotropic etch)

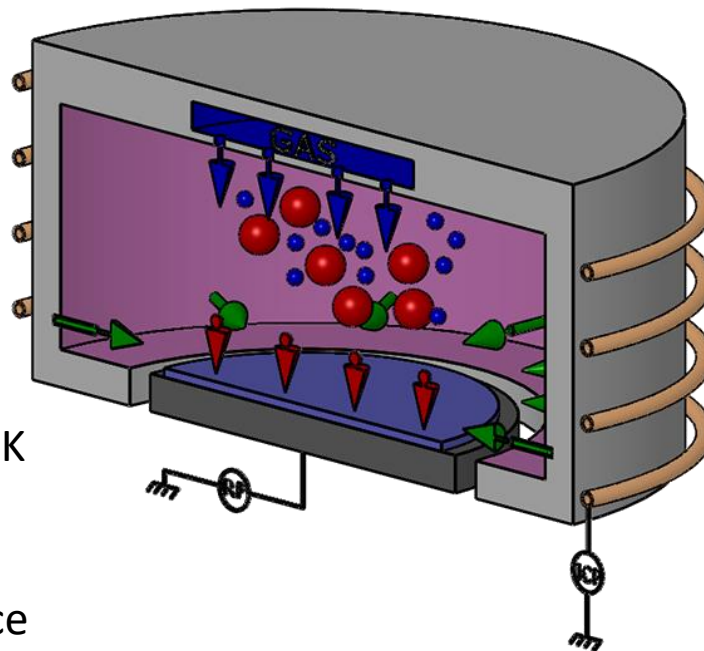
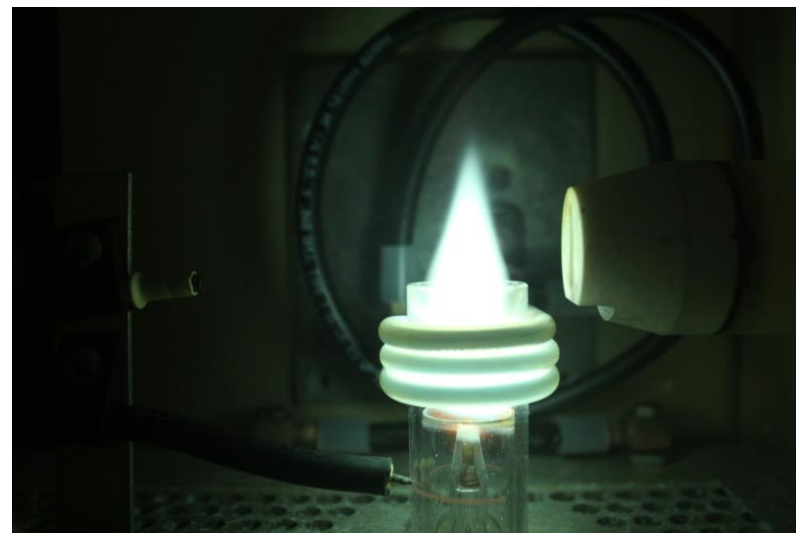
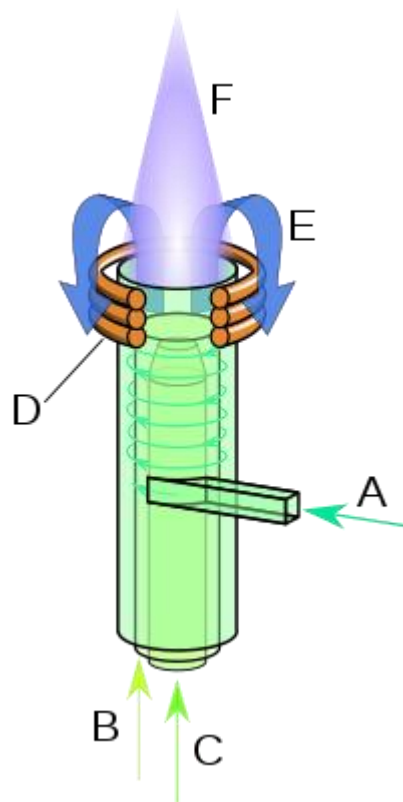
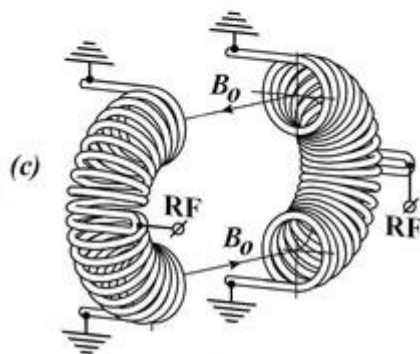
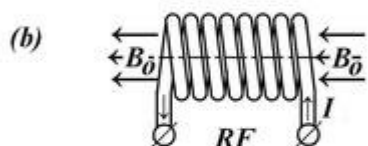
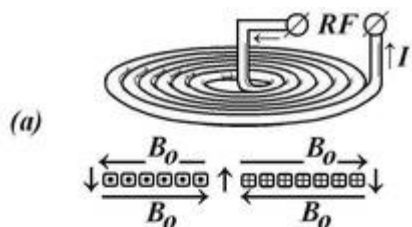


# CCP – etching/micromachining



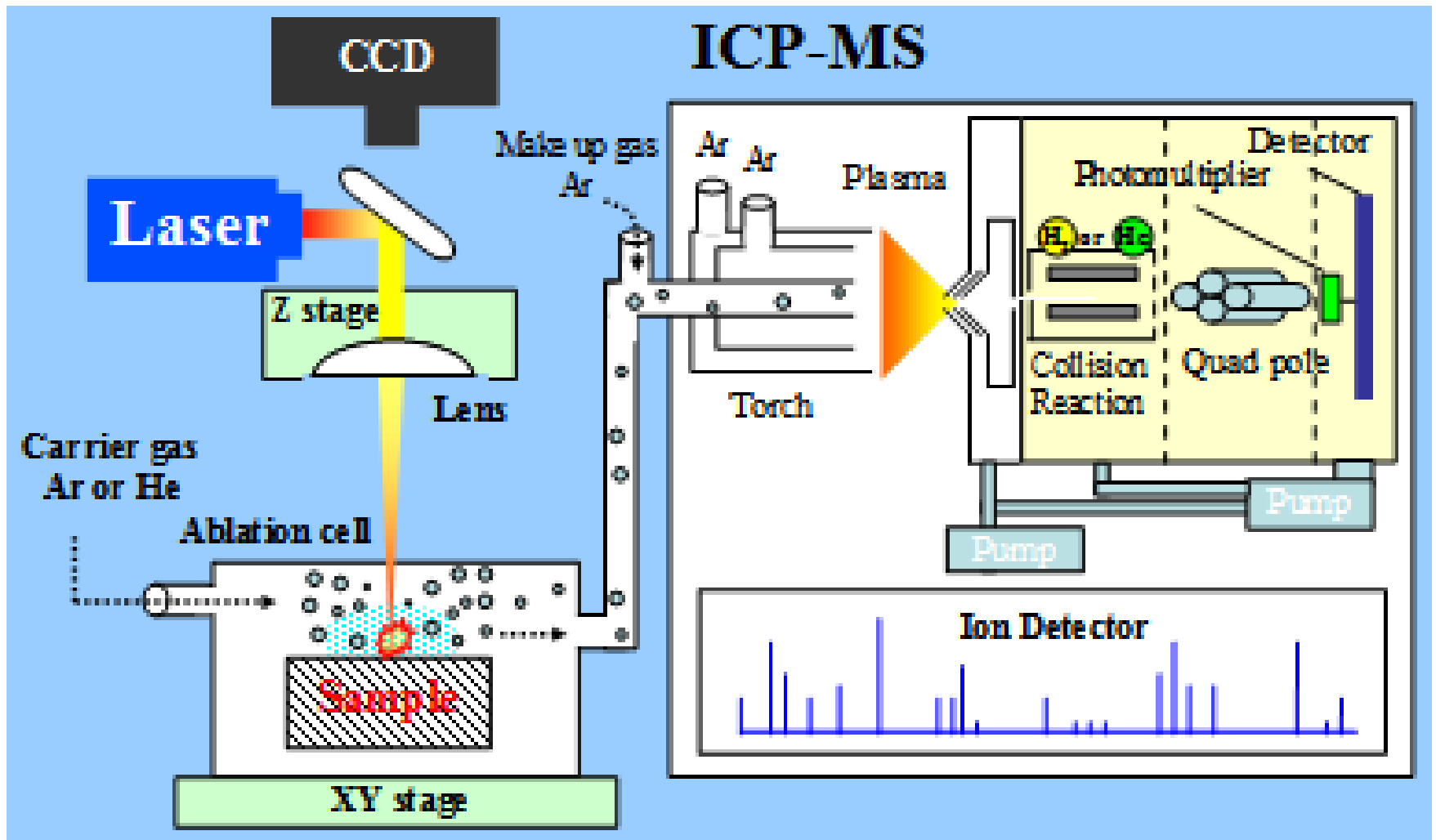
# Laboratorní plazma II

ICP - Inductively coupled plasma



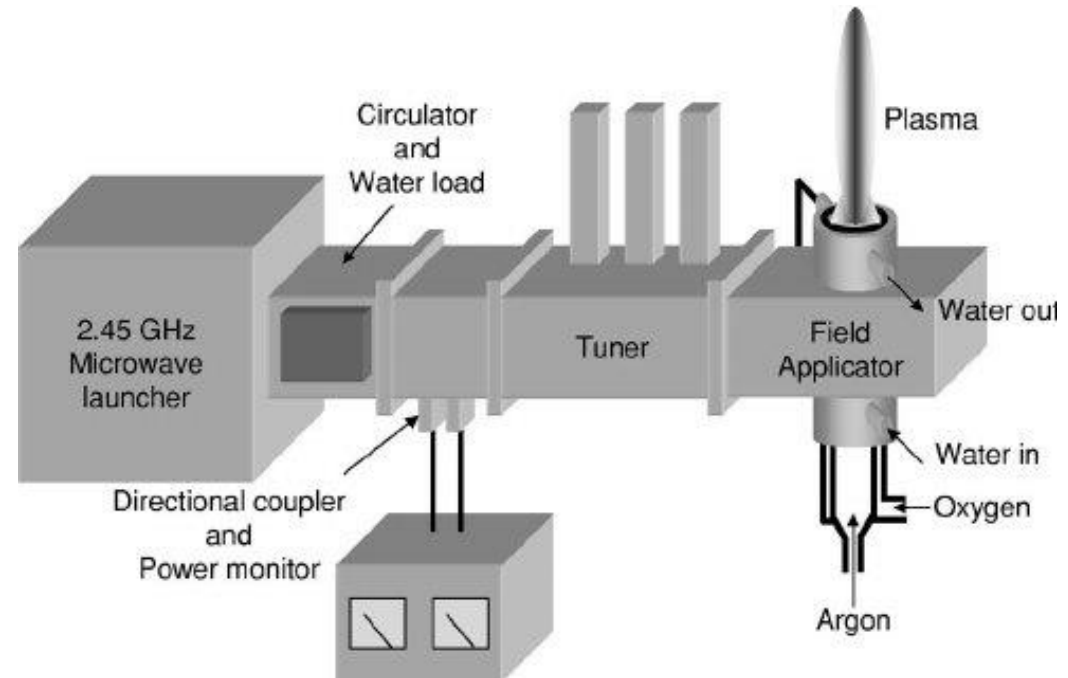
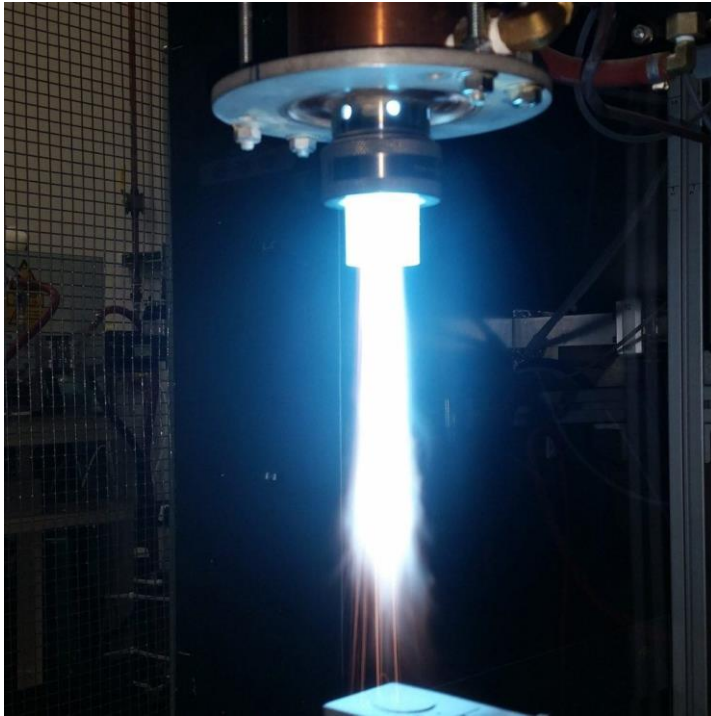
- 27-41 MHz, stupeň ionizace až 90 %, 5 – 6000 K
- Dva módy
  - E – kapacitní mód – nízký stupeň ionizace
  - H – indukční mód – vysoký stupeň ionizace

# ICP-MS



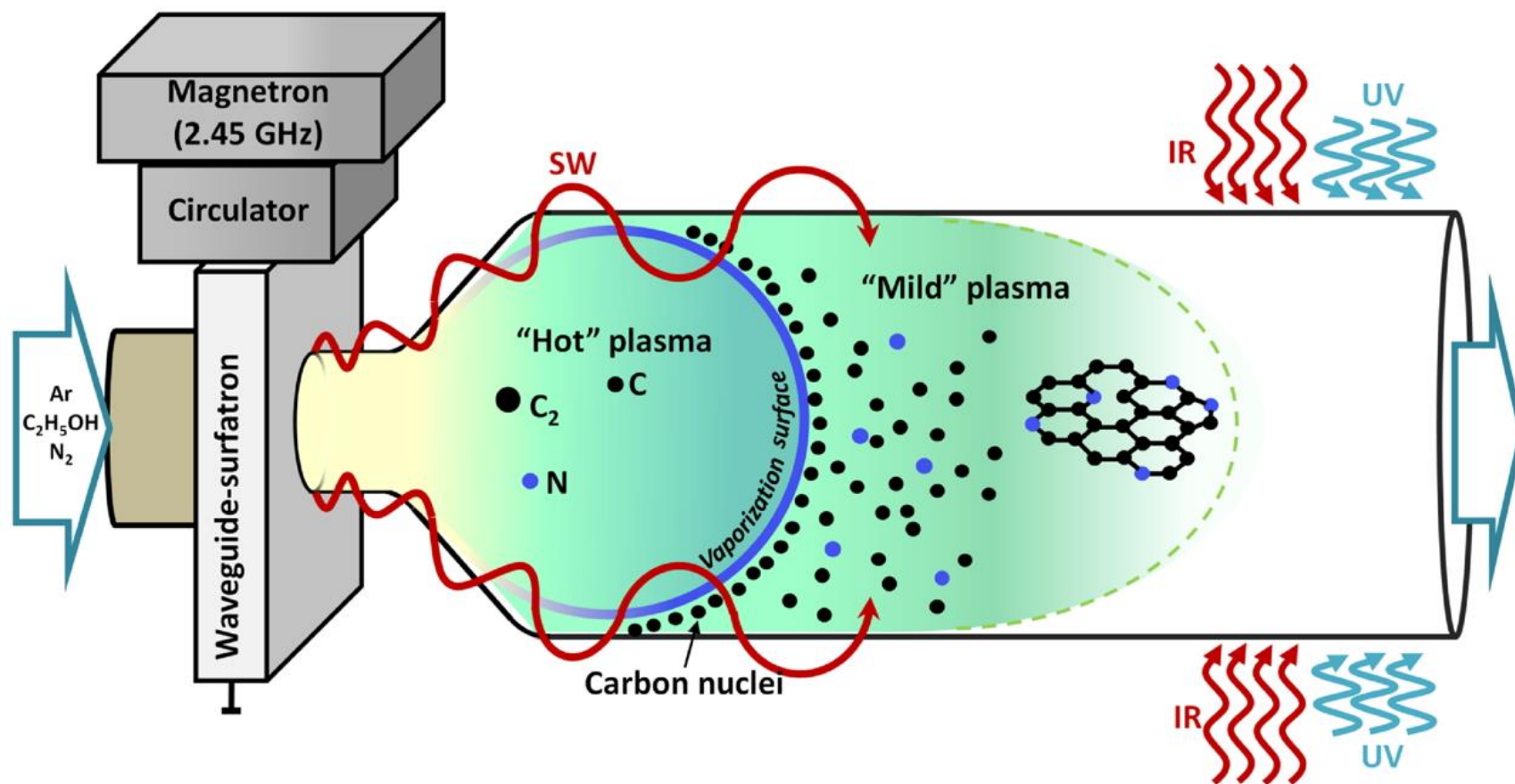
# Laboratorní plazma III

## Microwave plasma



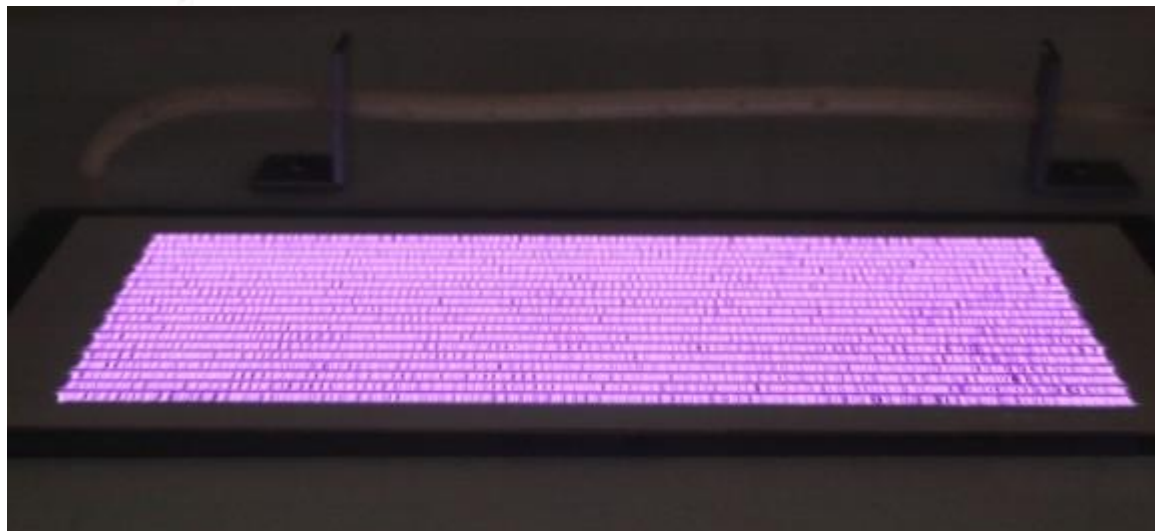
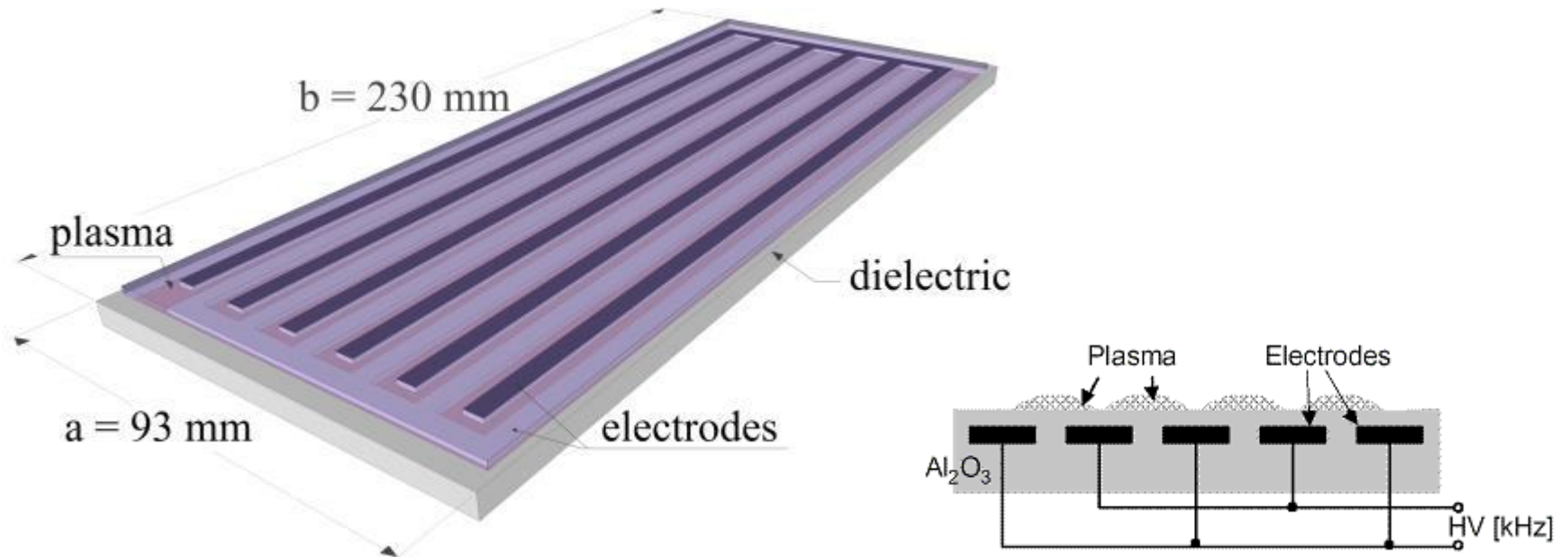
- 2,45 GHz
- Dá se generovat za nízkého i atmosférického tlaku
- Generuje se ve vzácných plynech (Ar, He)
- Lze dosáhnout velmi vysokých teplot plazmatu

# MW plazma syntézy



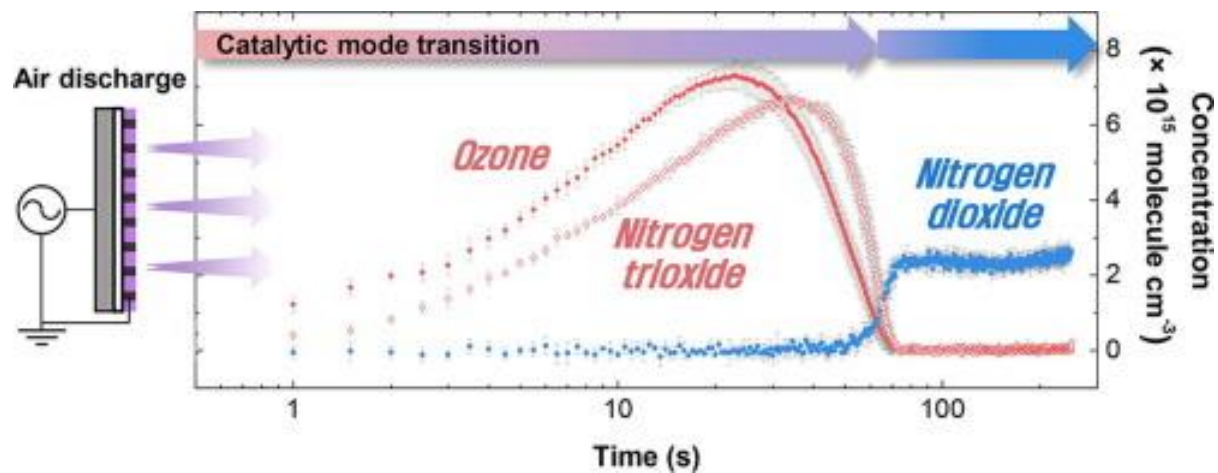
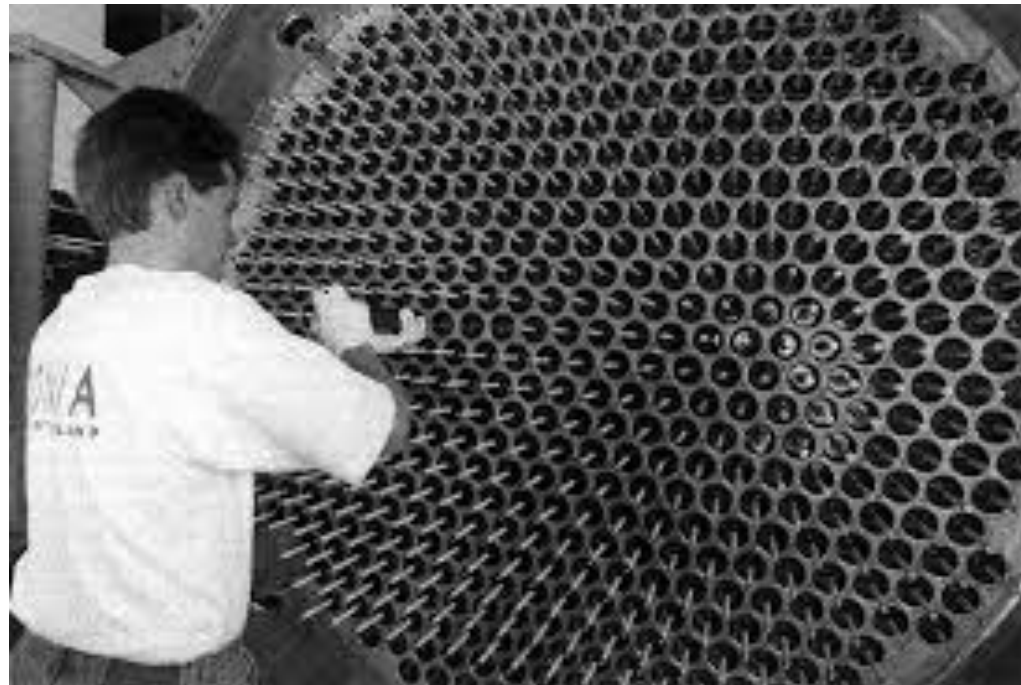
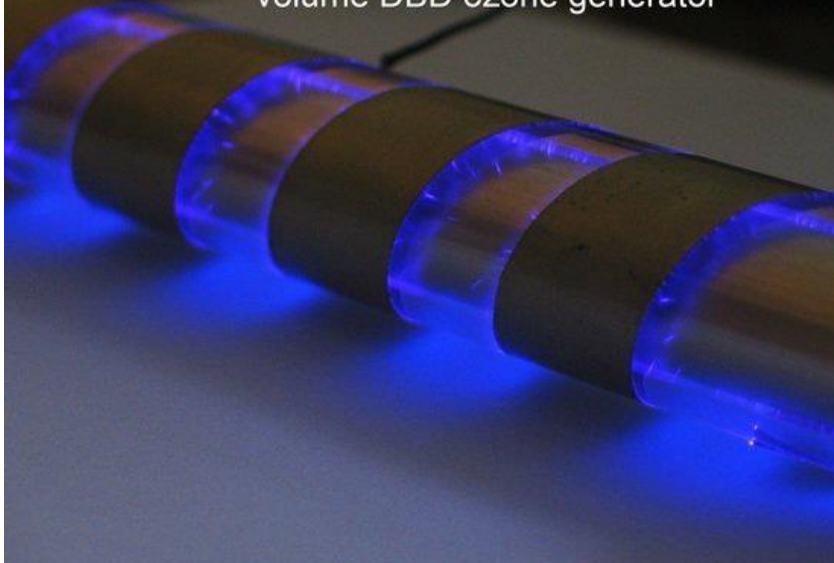


# Laboratorní plazma IV



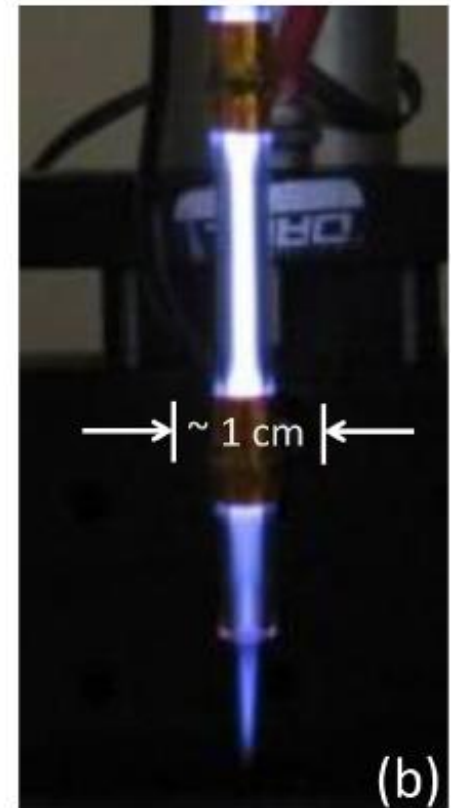
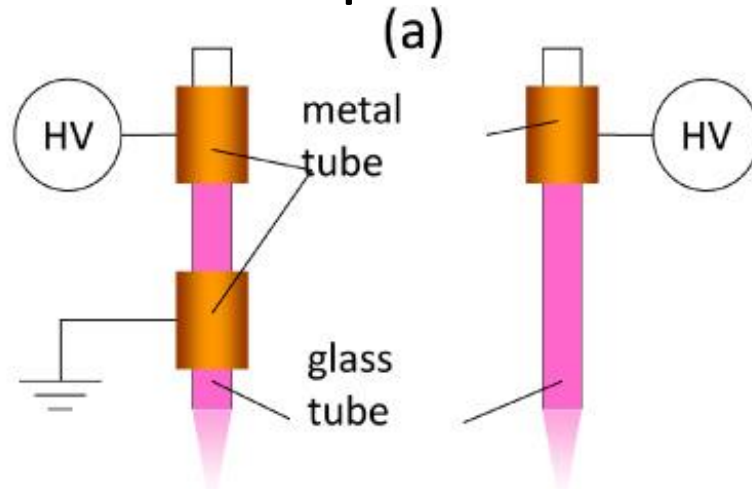
# DBD – výroba ozonu

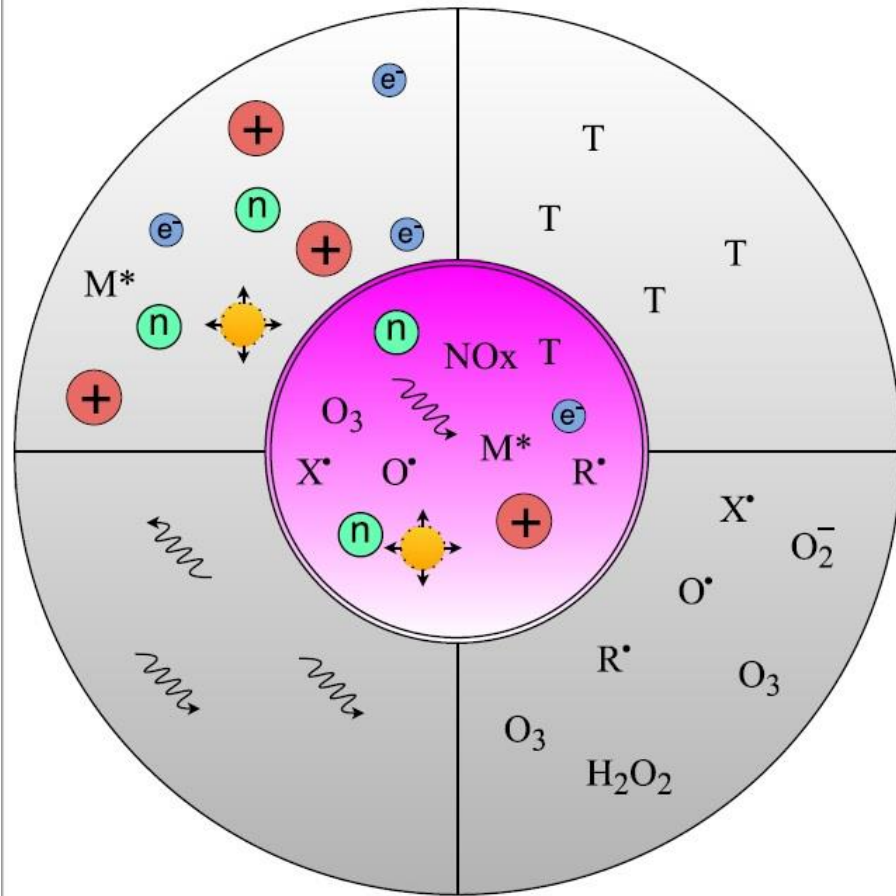
Dielectric barrier discharge along a spiral outer electrode in a tubular volume DBD ozone generator





# Laboratorní plazma V

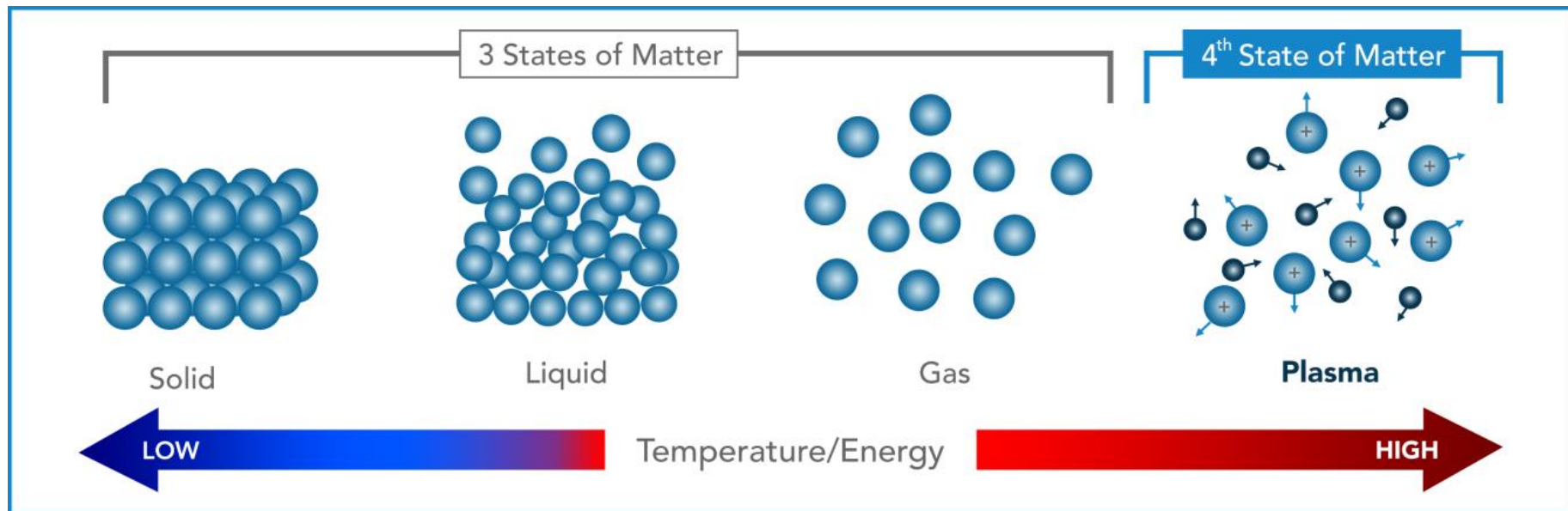




- neutrals, ions, electrons
- excited particles, metastable particles, radicals
- $O_3$   $O_2^-$   $O^\bullet$   $H_2O_2$  - air plasma products, polymer fragments
- $NO_x$   $X^\bullet$
- $T$   - temperature, UV - radiation

- Infographic - visual representation of plasma and its influence of polymers:
- Plasma state, depicts here as a circle in the middle, represents the environment which is full of the various forms of energy-rich particles and radiation. It is divided according to the type of action into four parts.
  - Upper left corner presents the effect of short lived particles generated in plasma
  - Upper right corner the influence of temperature on bulk material
  - Bottom left corner the exposure of radiation
  - Bottom right corner shows the reactions caused by long lived reactive species generated after the actual discharge

# Výboje v kapalinách



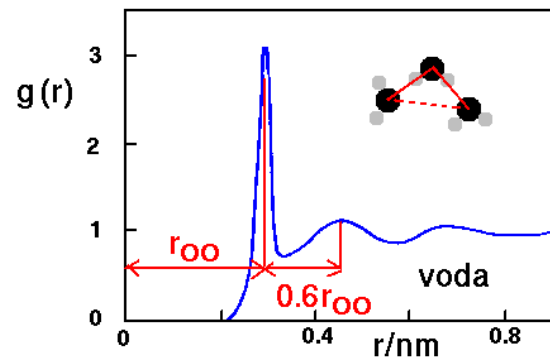
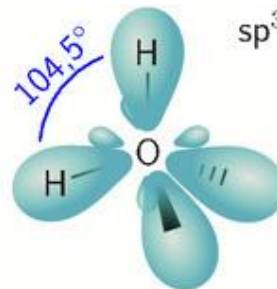
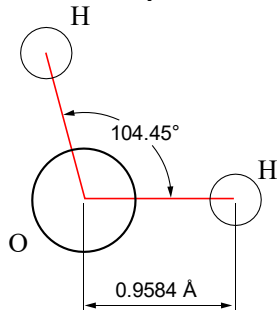
Střední vzdálenost mezi molekulami /atomy je:

0,2-0,3 nm

0,2 nm

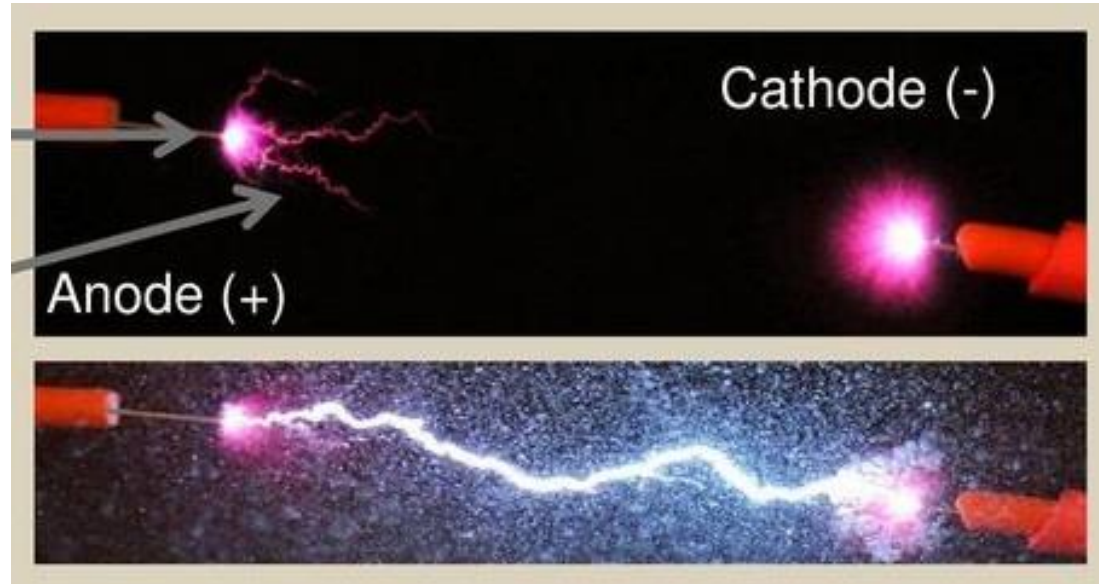
2-3 nm

Vzdálenosti pro molekulu vody:



# Výboje v kapalinách

Primární streamer  
Sekundární streamer



## Propagace výboje v kapalině:

### 1. Iniciace

1. Elektrolýza kapaliny
2. Var a vytvoření „bubliny“ (Jouleův ohřev)
3. Kavitace kapaliny

### 2. Propagace - průraz

1. Primární streamer
2. Sekundární streamer
3. Průraz (jiskra)

### 3. Vytvoření vodivého kanálu – termalizace

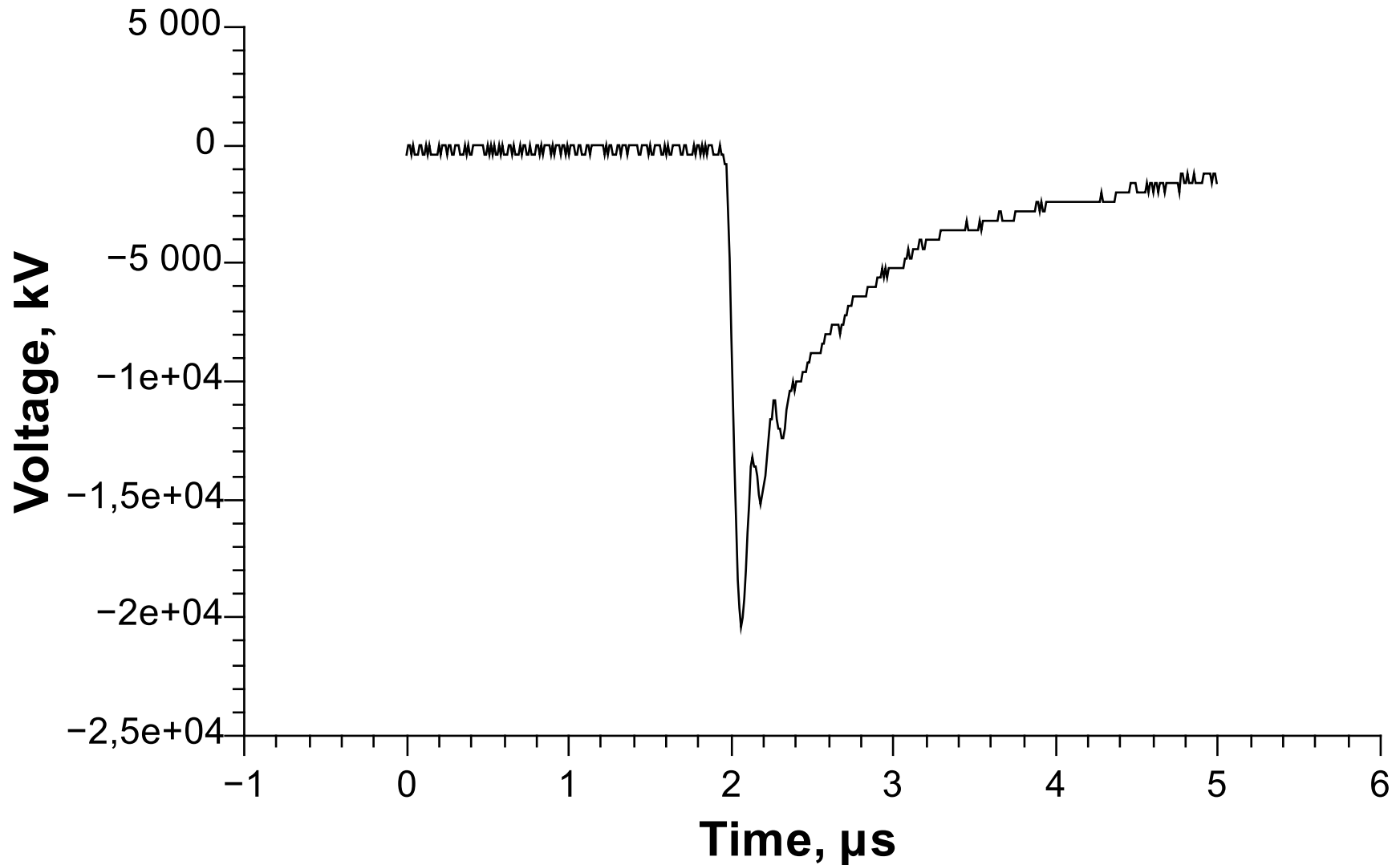
### 4. Relaxace a zánik vodivého kanálu

## Problém:

- K iniciaci výboje je zapotřebí vysokého napětí a je potřeba dodat velké množství energie (vysoké ztráty způsobené ohřevem kapaliny).
- Řeší se použitím pulzních generátorů o poskytující vysoké napětí (kV) v krátkém čase.

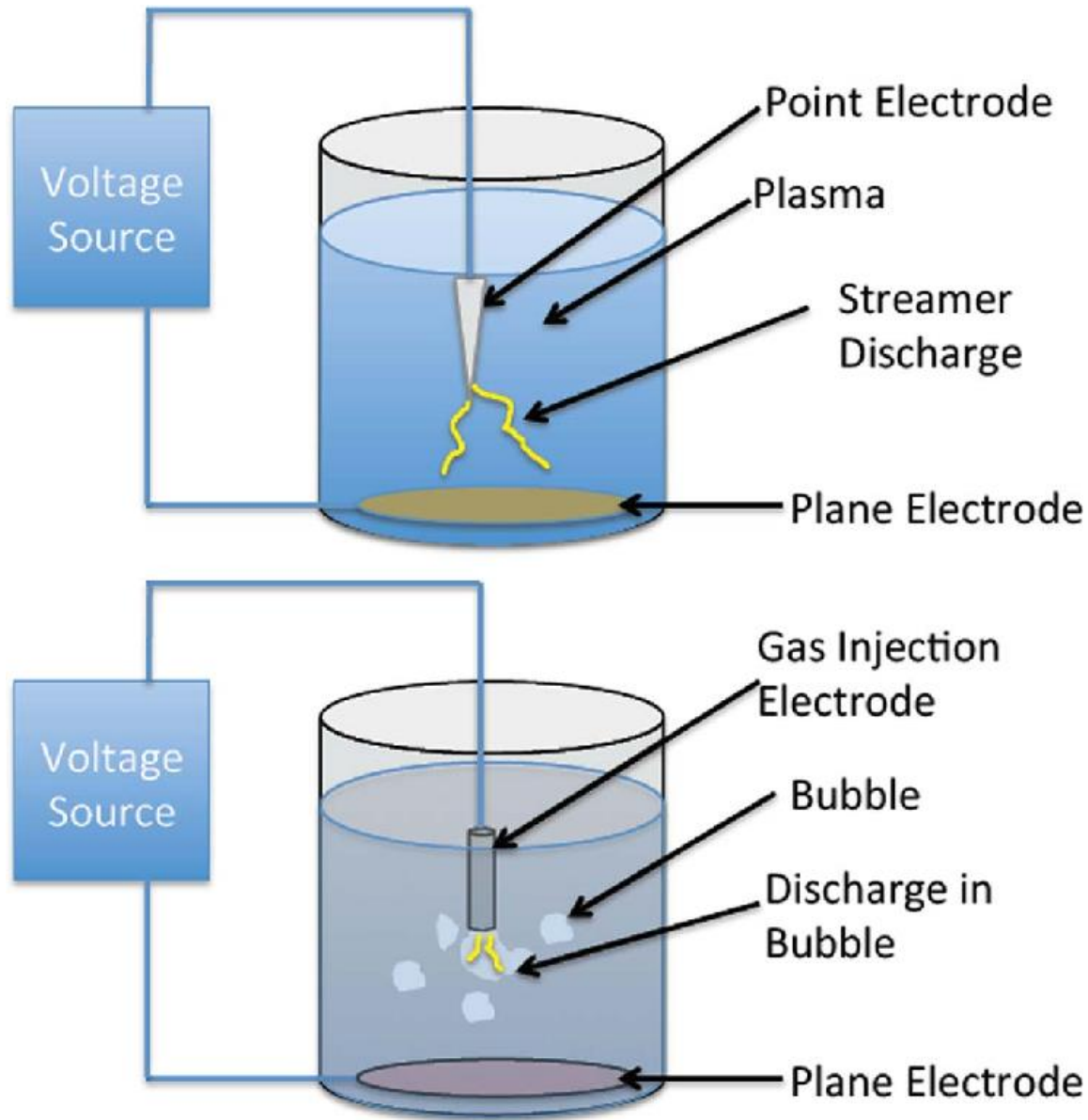
# Pulzní zdroje

Thyratron pulsed power supply (up to 25 kV)





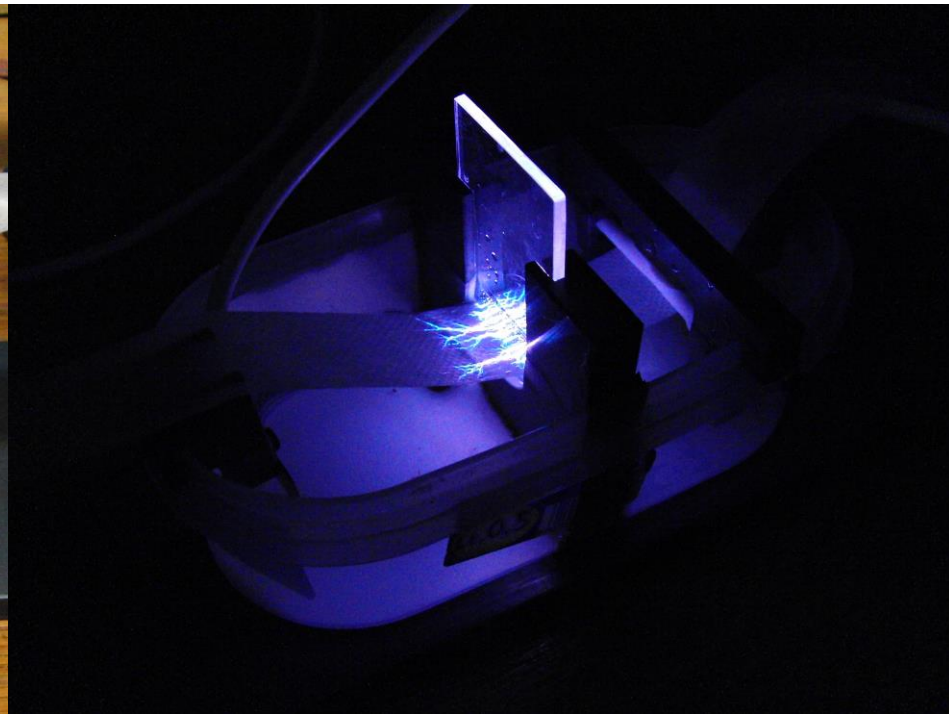
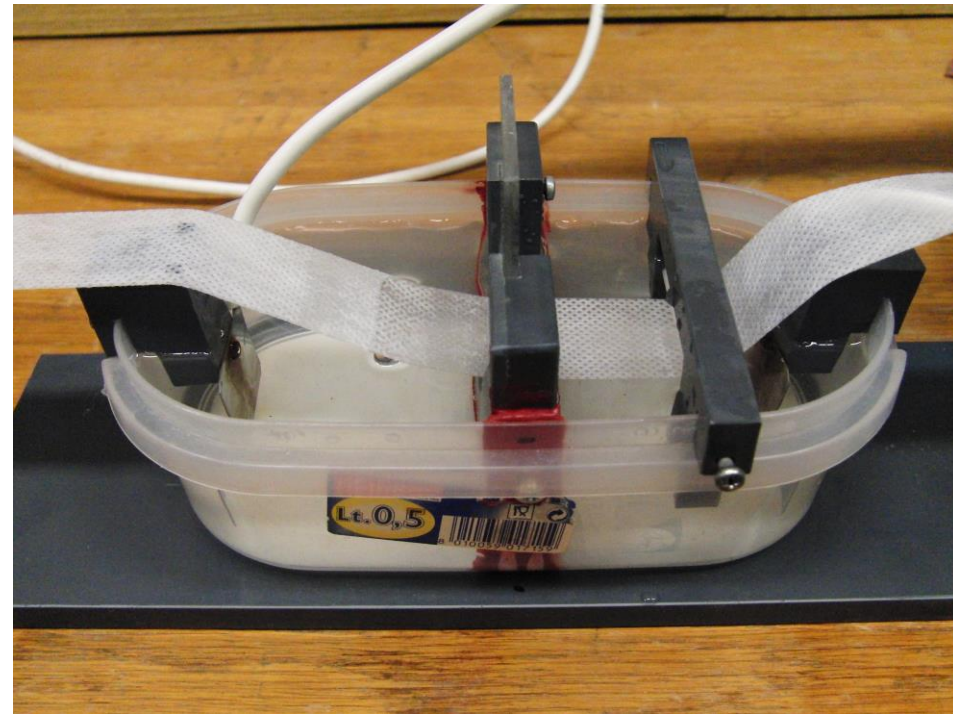
# Výboje v kapalinách – A) Přídavek plynu



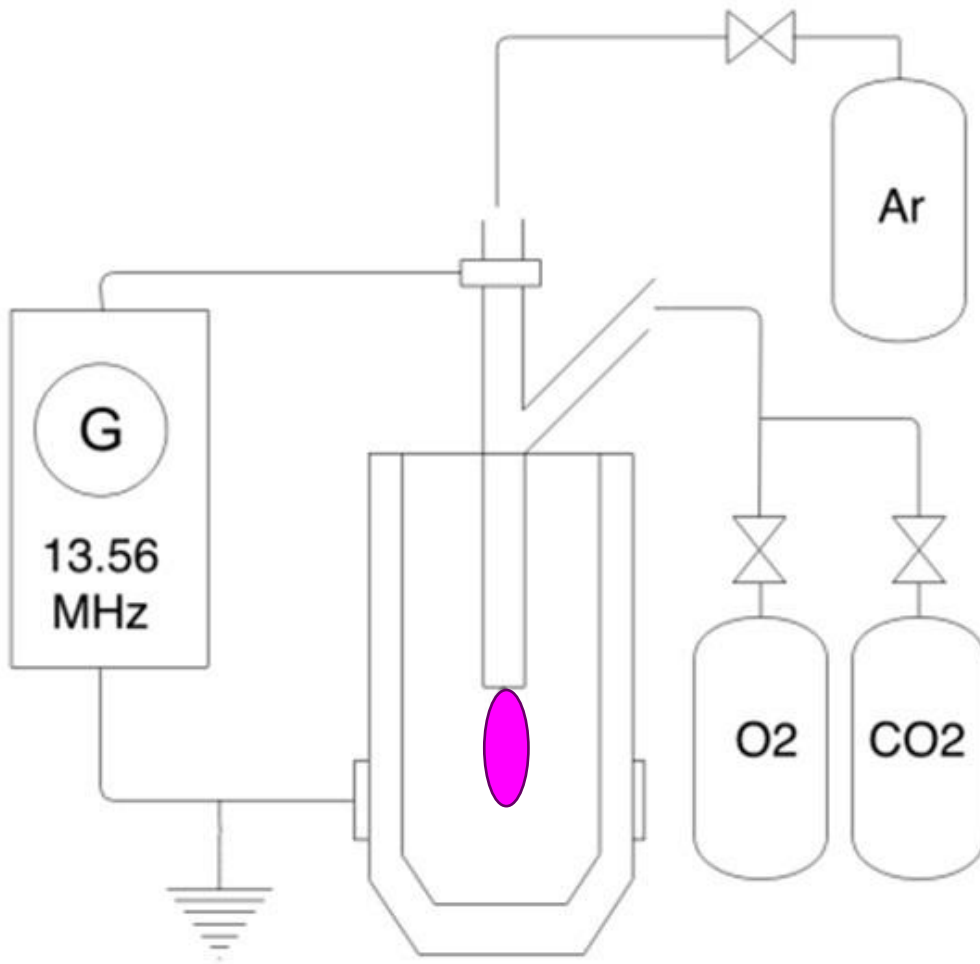
# Výboje v kapalinách – B) Výboje na štěrbině

Aparatura na opracování plošné textilie pomocí výboje na štěrbině

Pulzní zdroj – 10Hz, 50kV/10ns (á 5J na výboj)



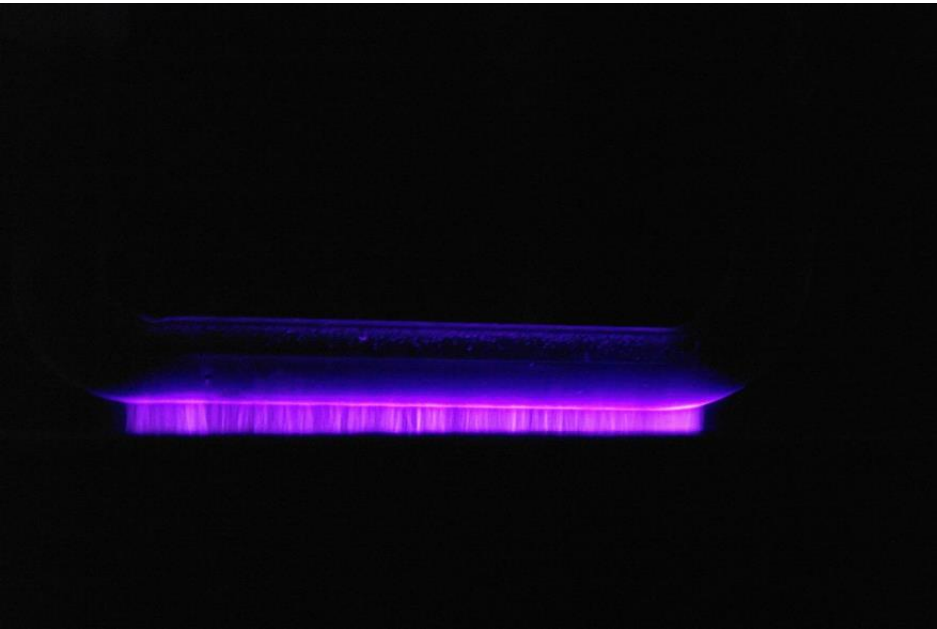
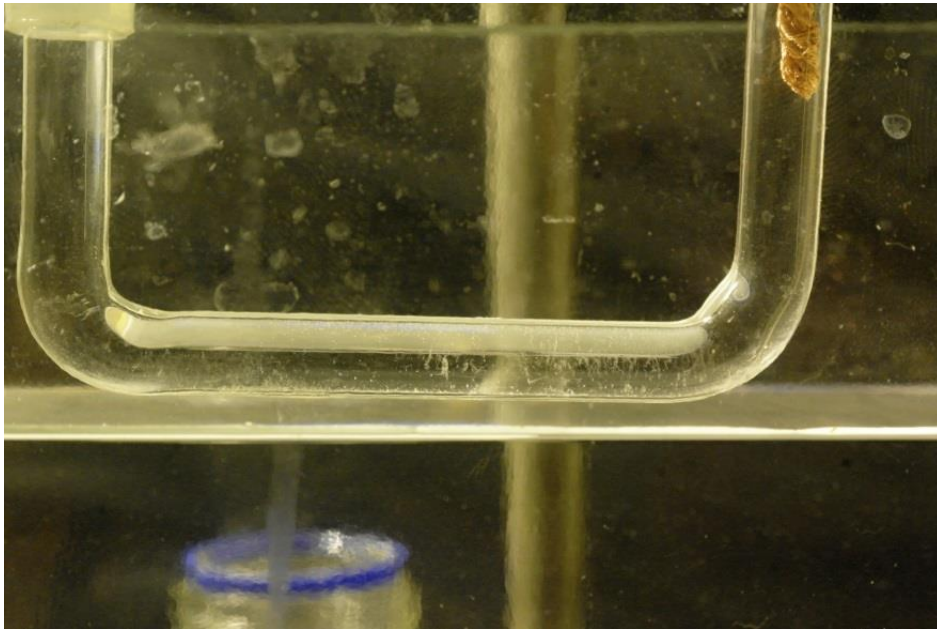
# Výboje v kapalinách – B) Plazmová tryska v kapalině



# Výboje v kapalinách – C) Výboje nad hladinou kapaliny

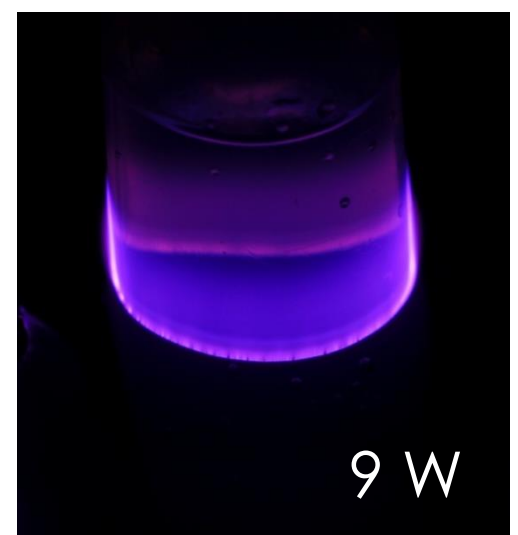
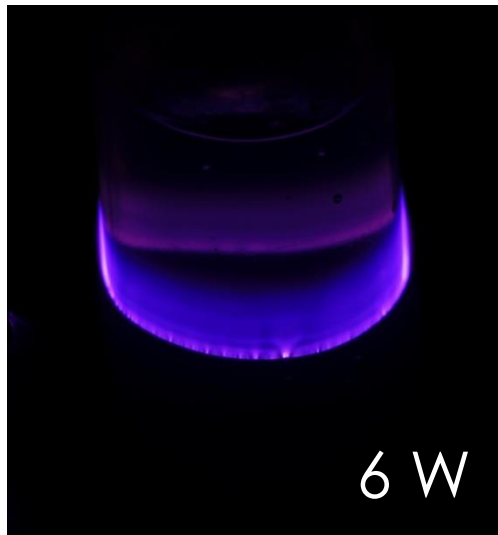
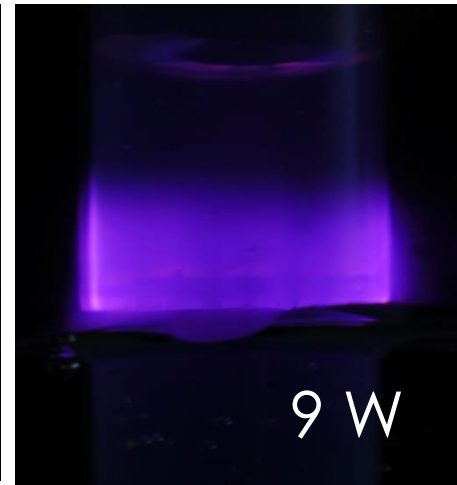
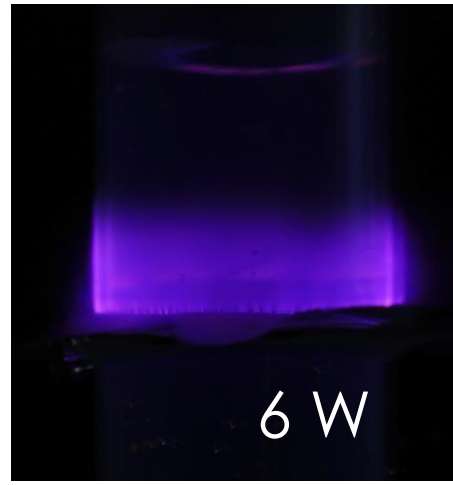
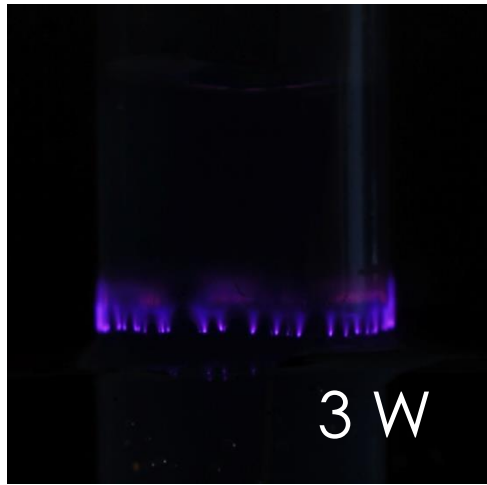
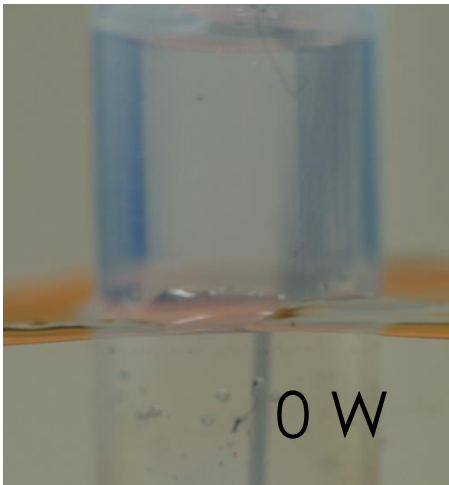
Aparatura na opracování plošné textilie pomocí výboje nad hladinou kapaliny

DBD zdroj – sinus 15 kHz, 20kV

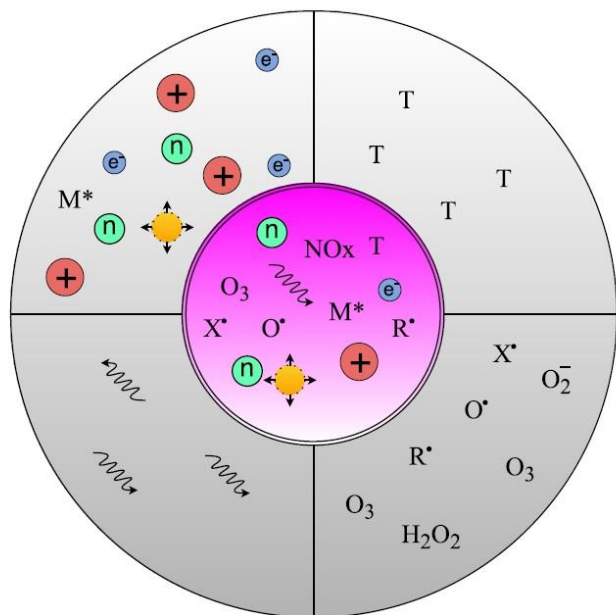


# Výboje v kapalinách – D) Hladinové výboje

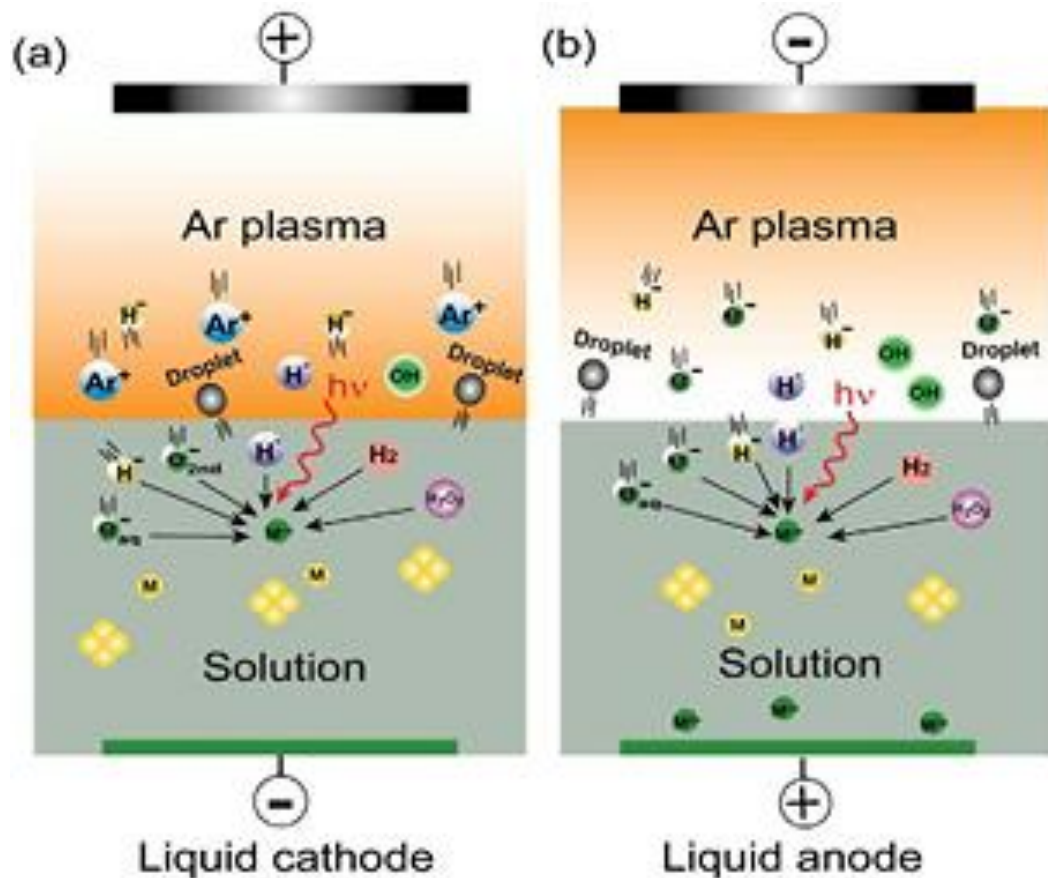
Zvláštní případ DBD výbojů – 15kHz, 20kV



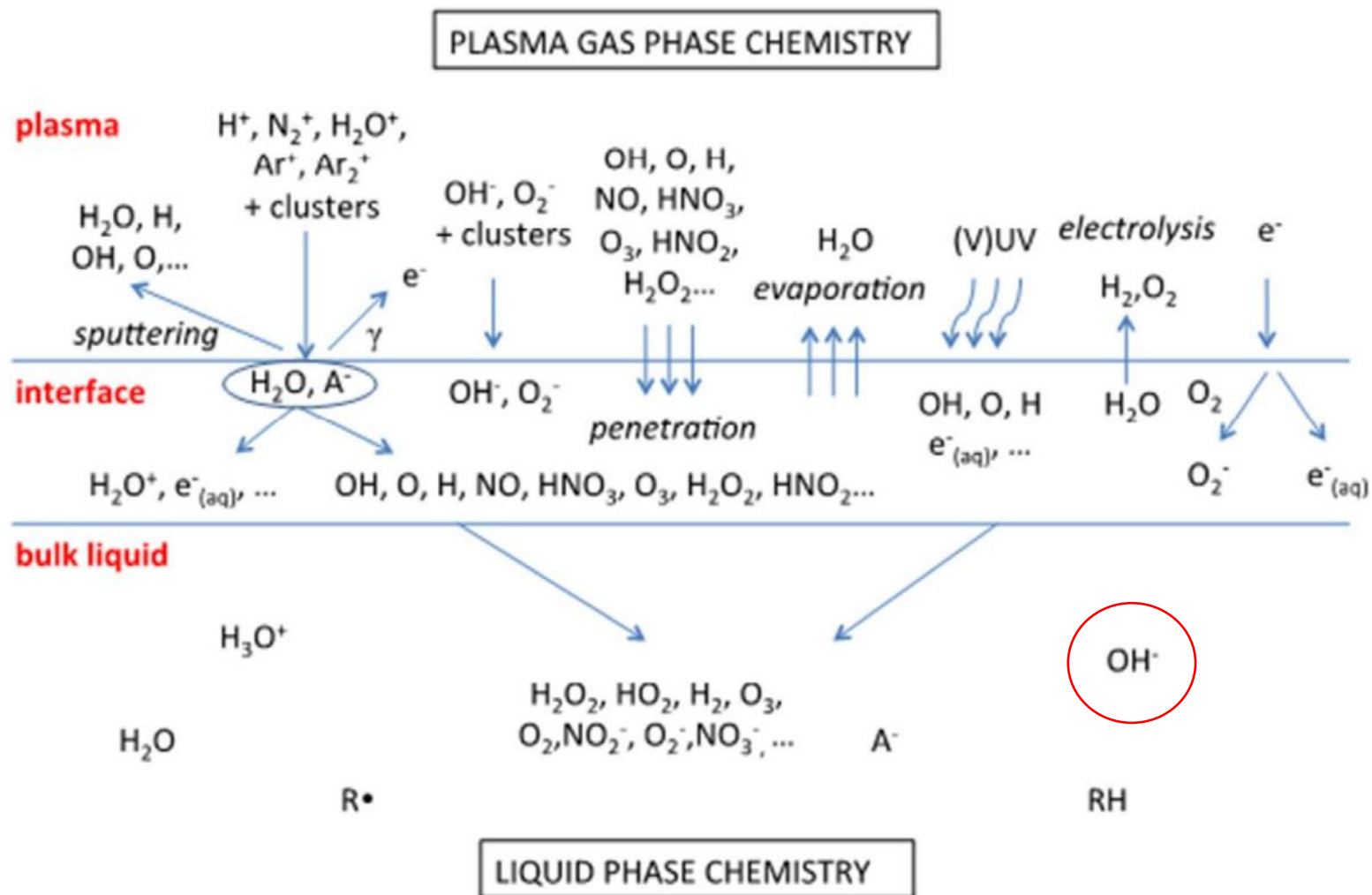
# Výboje v kapalinách - za atmosférického tlaku



- $n$   $+$   $e^-$  - neutrals, ions, electrons
- $M^*$   $R^*$  - excited particles, metastable particles, radicals
- $O_3$   $O_2^-$   $O^{\bullet}$   $H_2O_2$  - air plasma products, polymer fragments
- $NO_x$   $X^*$
- $T$   $\rightsquigarrow$  - temperature, UV - radiation

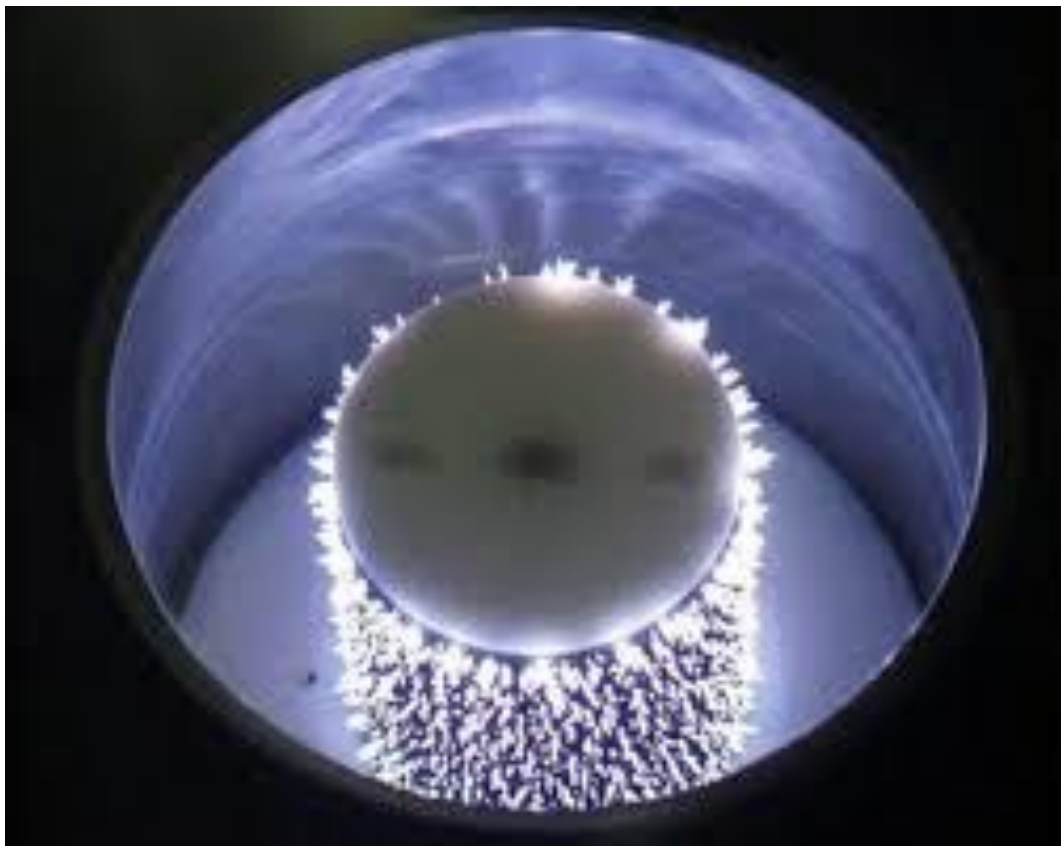


# Plazmochemie - ve vodných roztocích

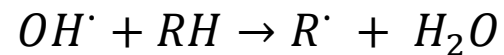


# Aplikace – čištění vody

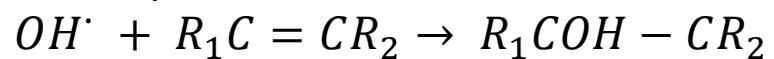
**Institute of Plasma Physics - Prague**



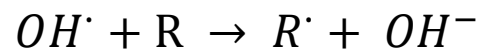
Abstraction of hydrogen atoms



Electrophilic addition to double bond

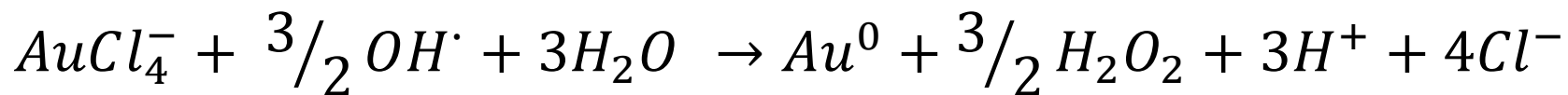
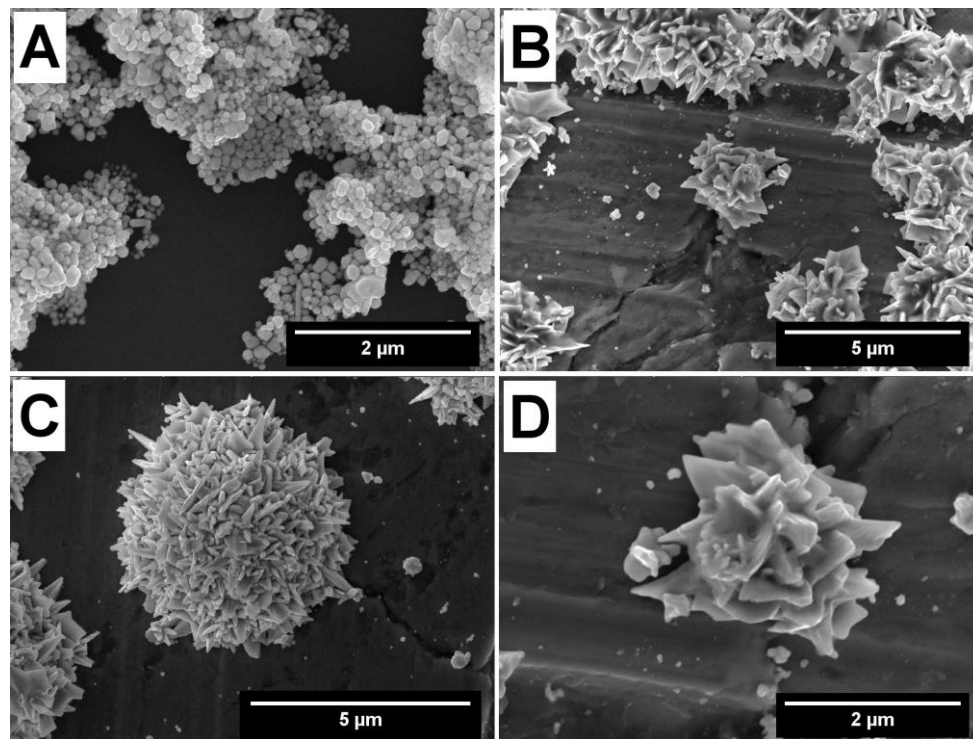
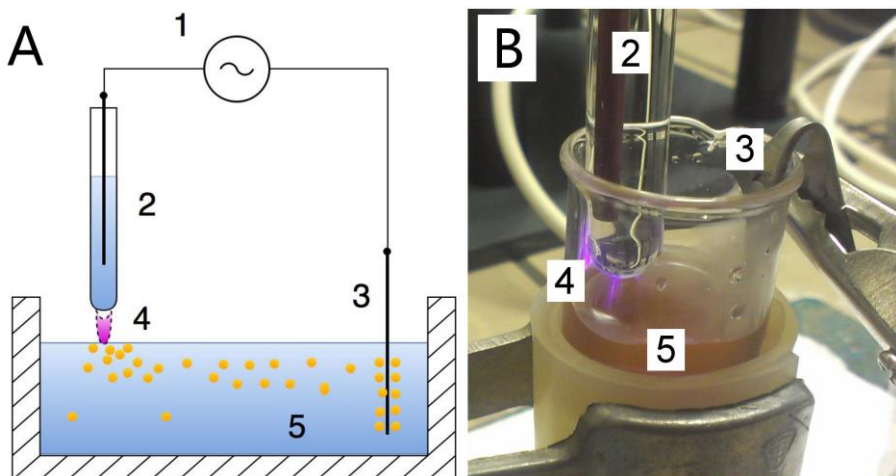


Electron transfer



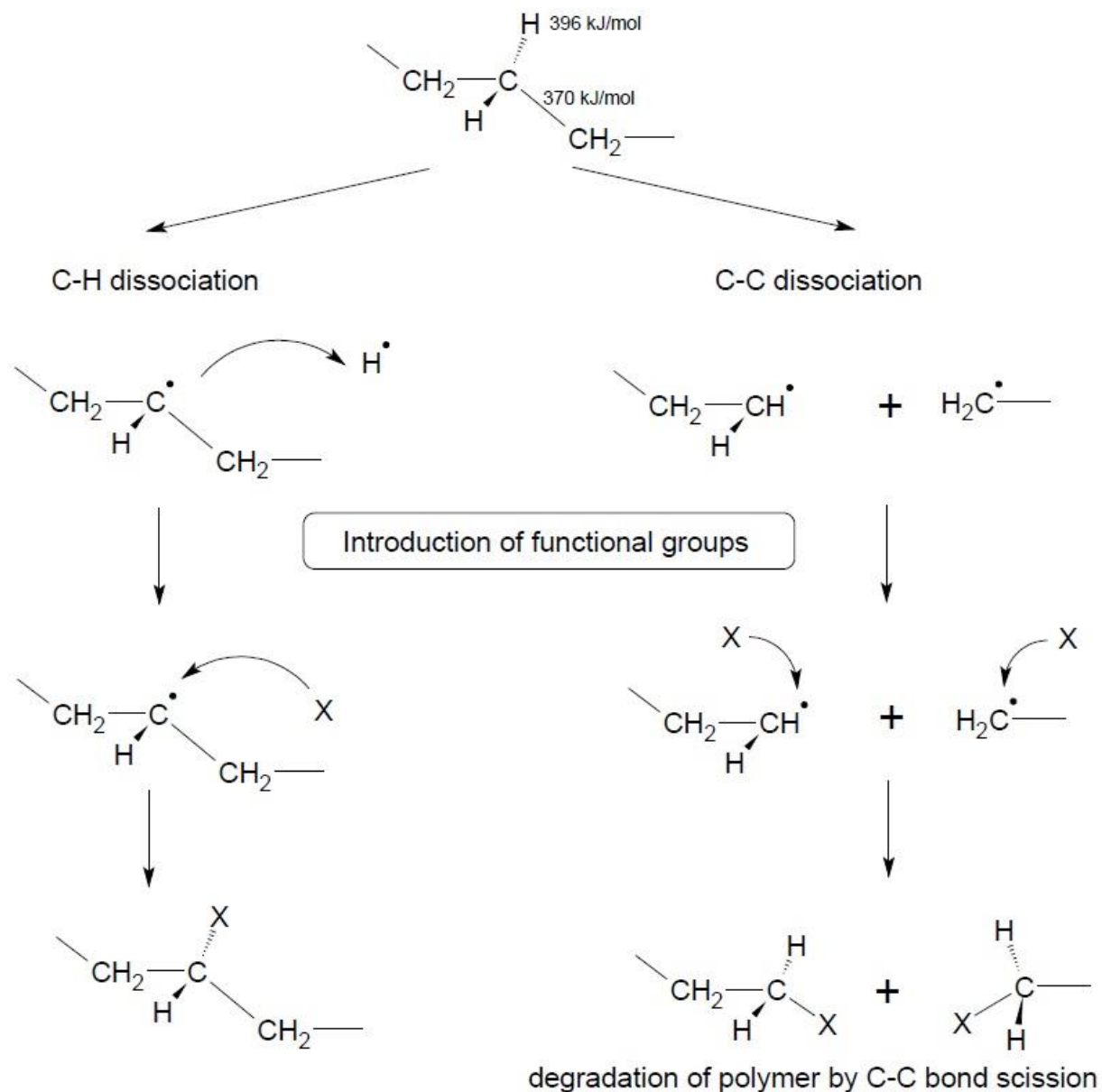


# Aplikace – syntéza nanočástic

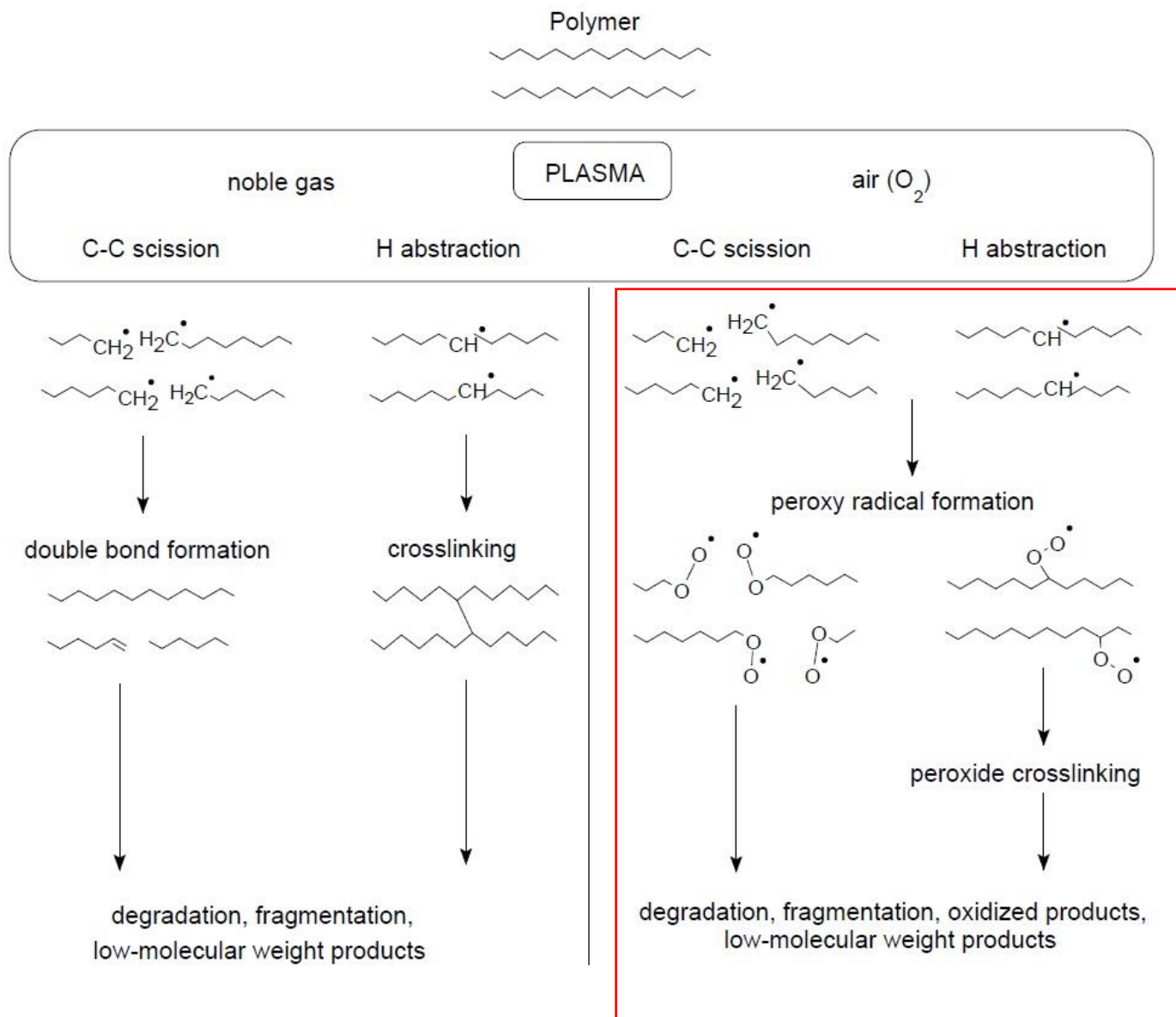


Mawale, R. M., Ausekar, M. V., Pavliňák, D., Galmiz, O., Kubáček, P., & Havel, J. (2017). Laser Desorption Ionization Quadrupole Ion Trap Time-of-Flight Mass Spectrometry of Au m Fe n+/-Clusters Generated from Gold-Iron Nanoparticles and their Giant Nanoflowers. Electrochemical and/or Plasma Assisted Synthesis. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 28(2), 215-223.

# Aplikace – povrchová úprava materiálů – polymery, papír, kůže

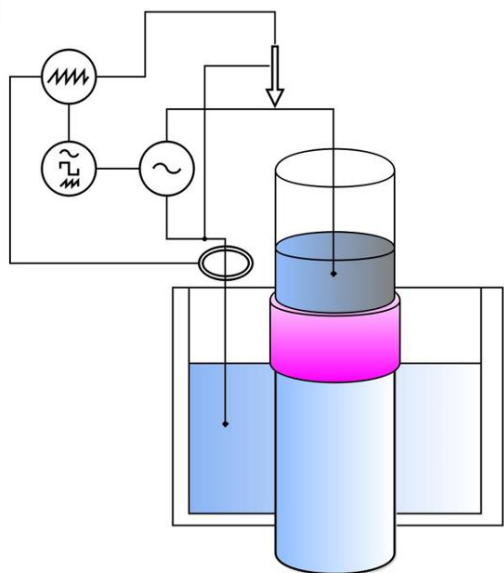


# Aplikace – povrchová úprava materiálů - polymery

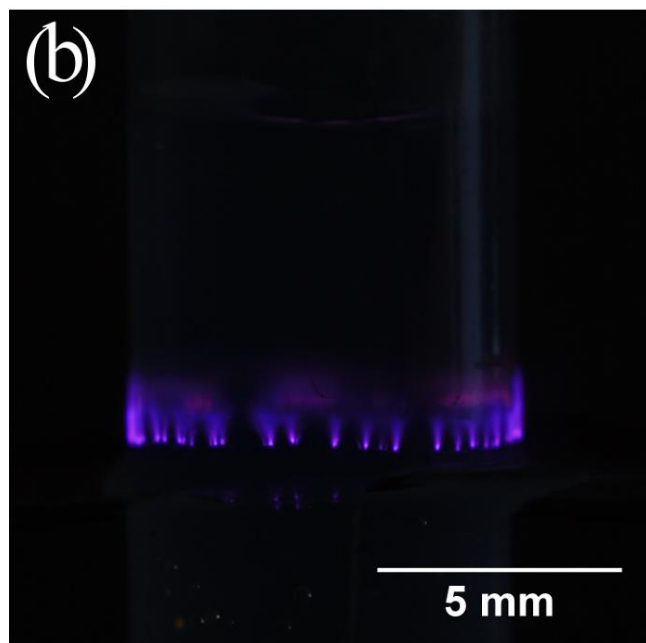


# Aplikace – povrchová úprava materiálů - polymery

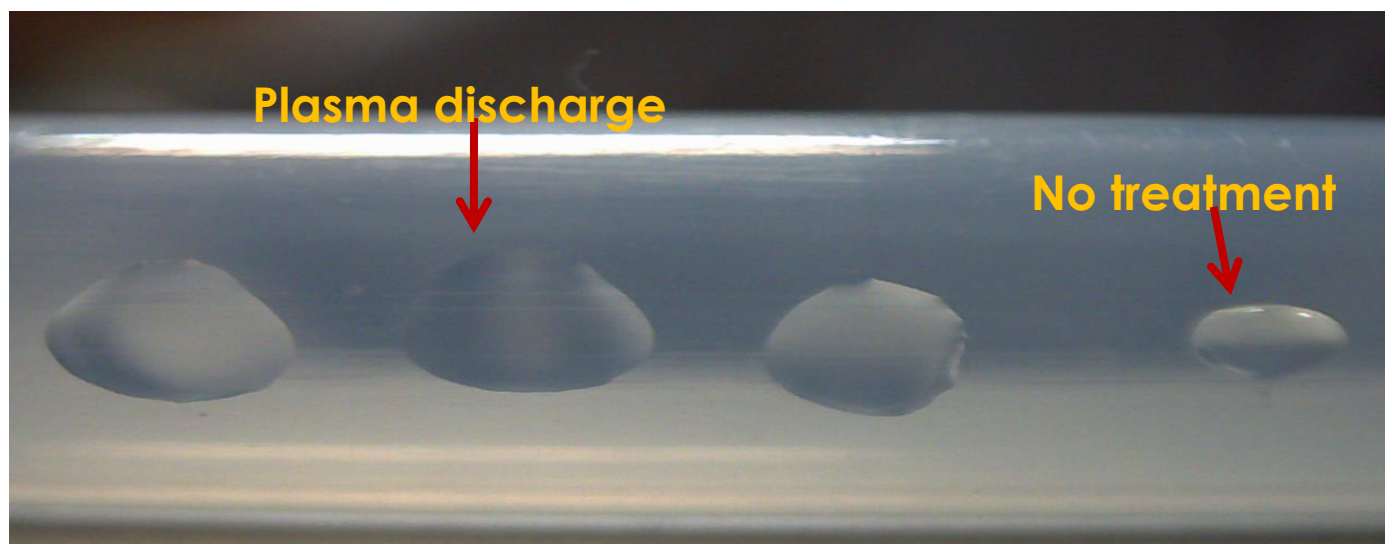
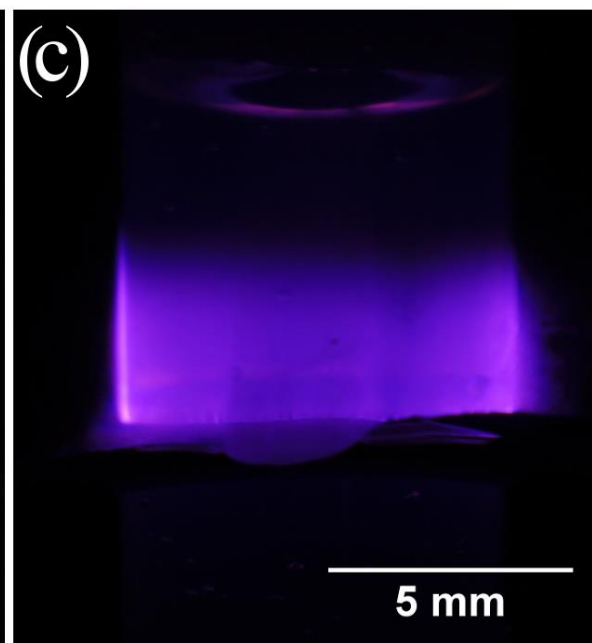
(a)



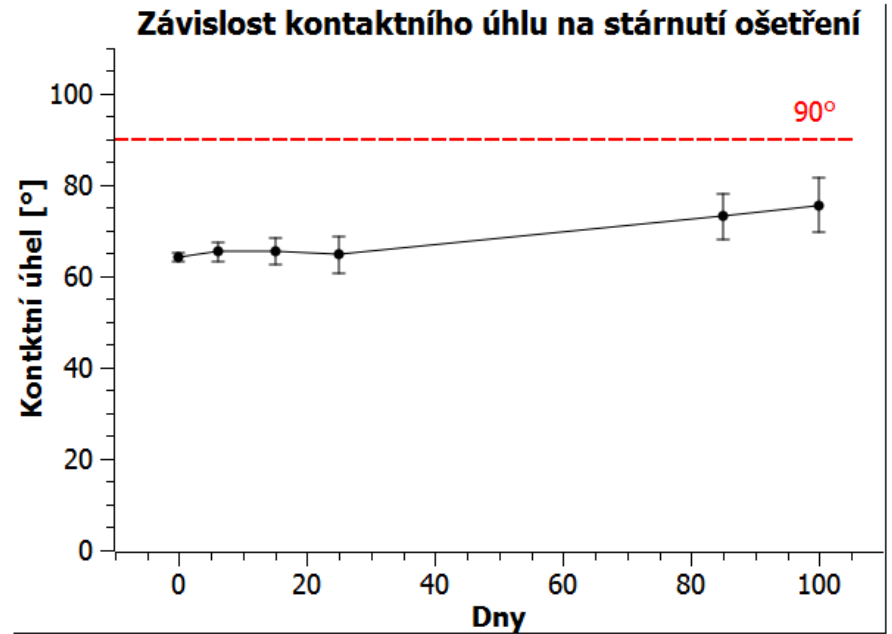
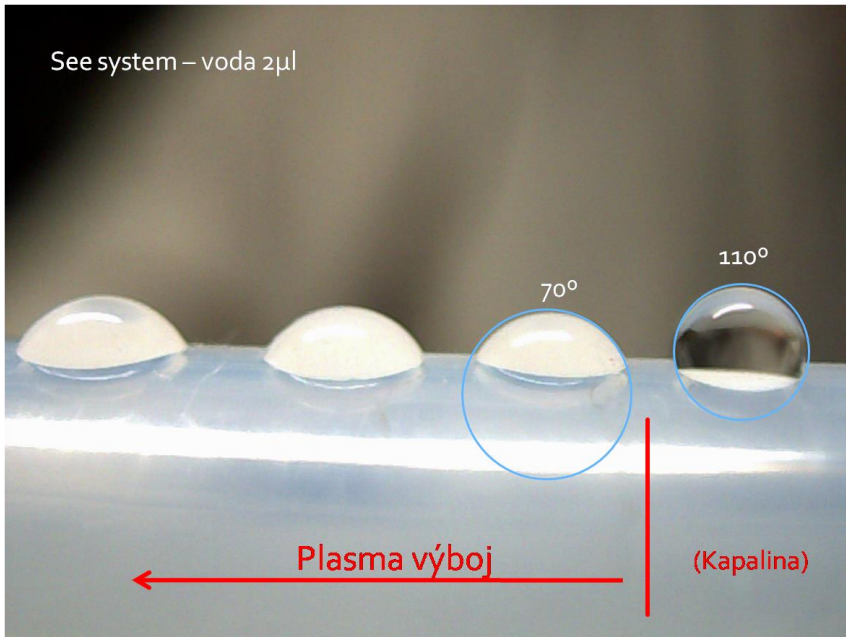
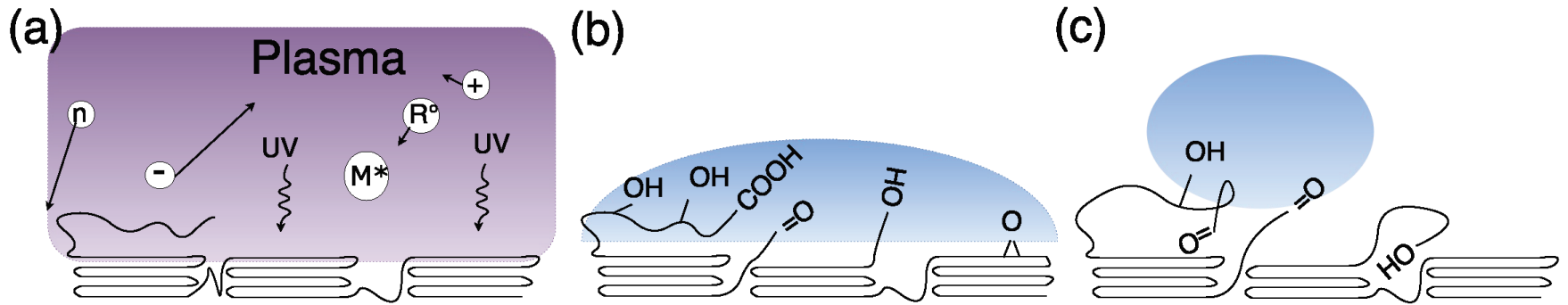
(b)



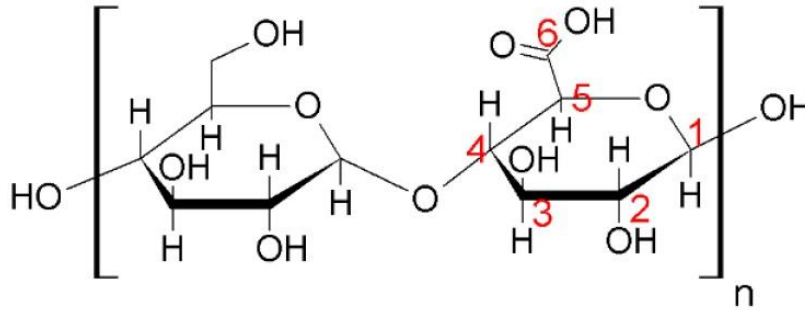
(c)



# Aplikace – povrchová úprava materiálů – polymery (Ageing effect)

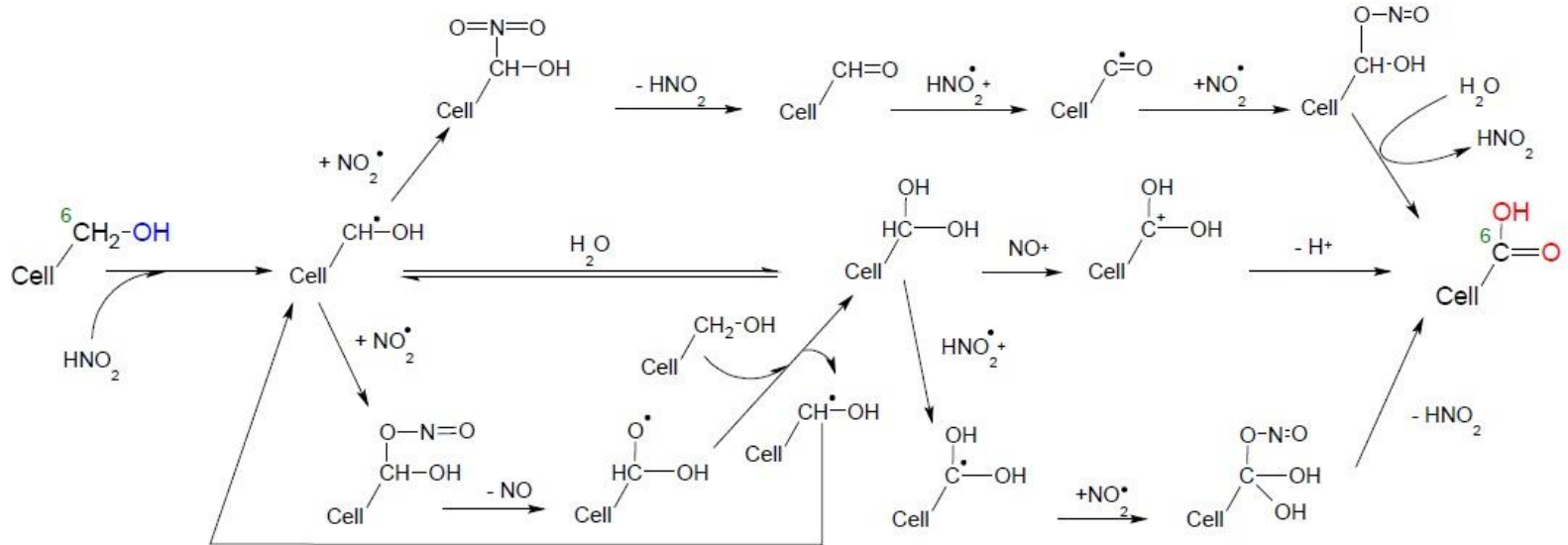


# Aplikace – plazmochemická syntéza / modifikace

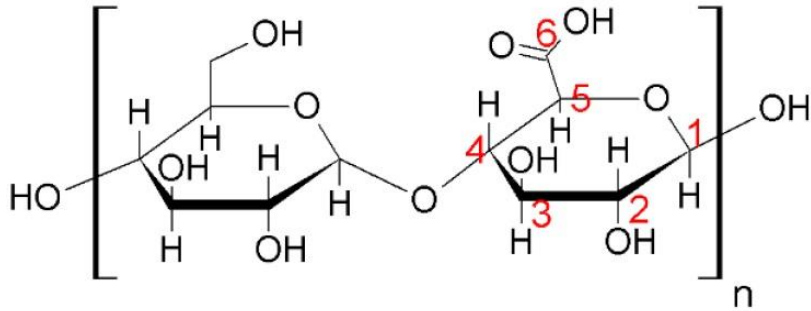


**Oxycelulóza** – vzniká selektivní oxidací hydroxylové skupiny celulózy na uhlíku C6. Má výjimečné vlastnosti s využitím v medicíně (je baktericidní hemostatikum).

Tradiční způsob oxidace celulózy. Cca 48h reakce v koncentrované směsi  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

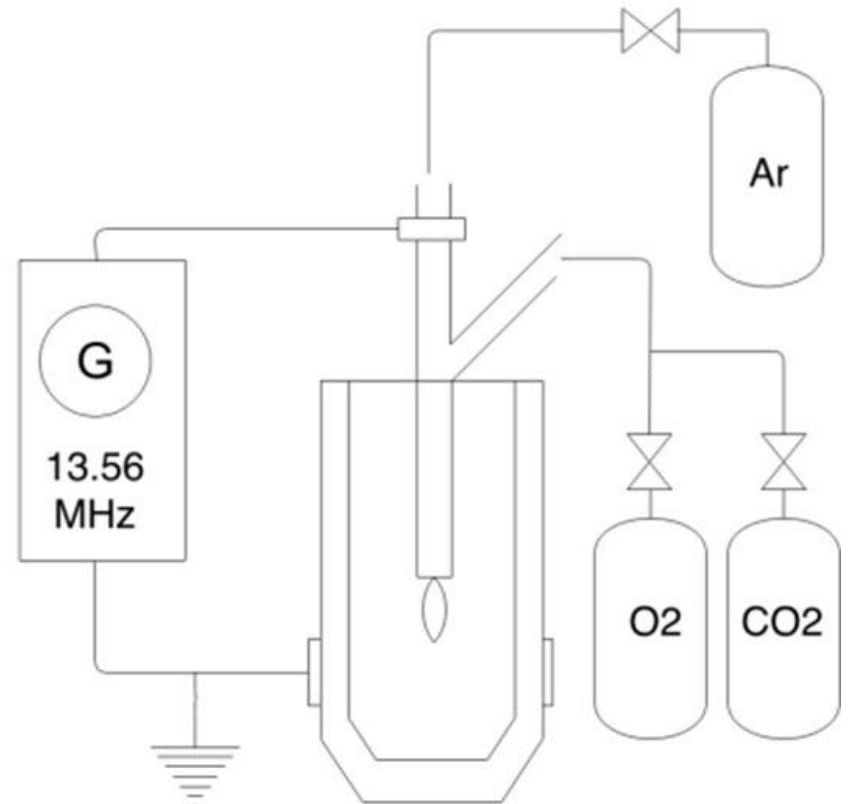


# Aplikace – plasma/chemická syntéza



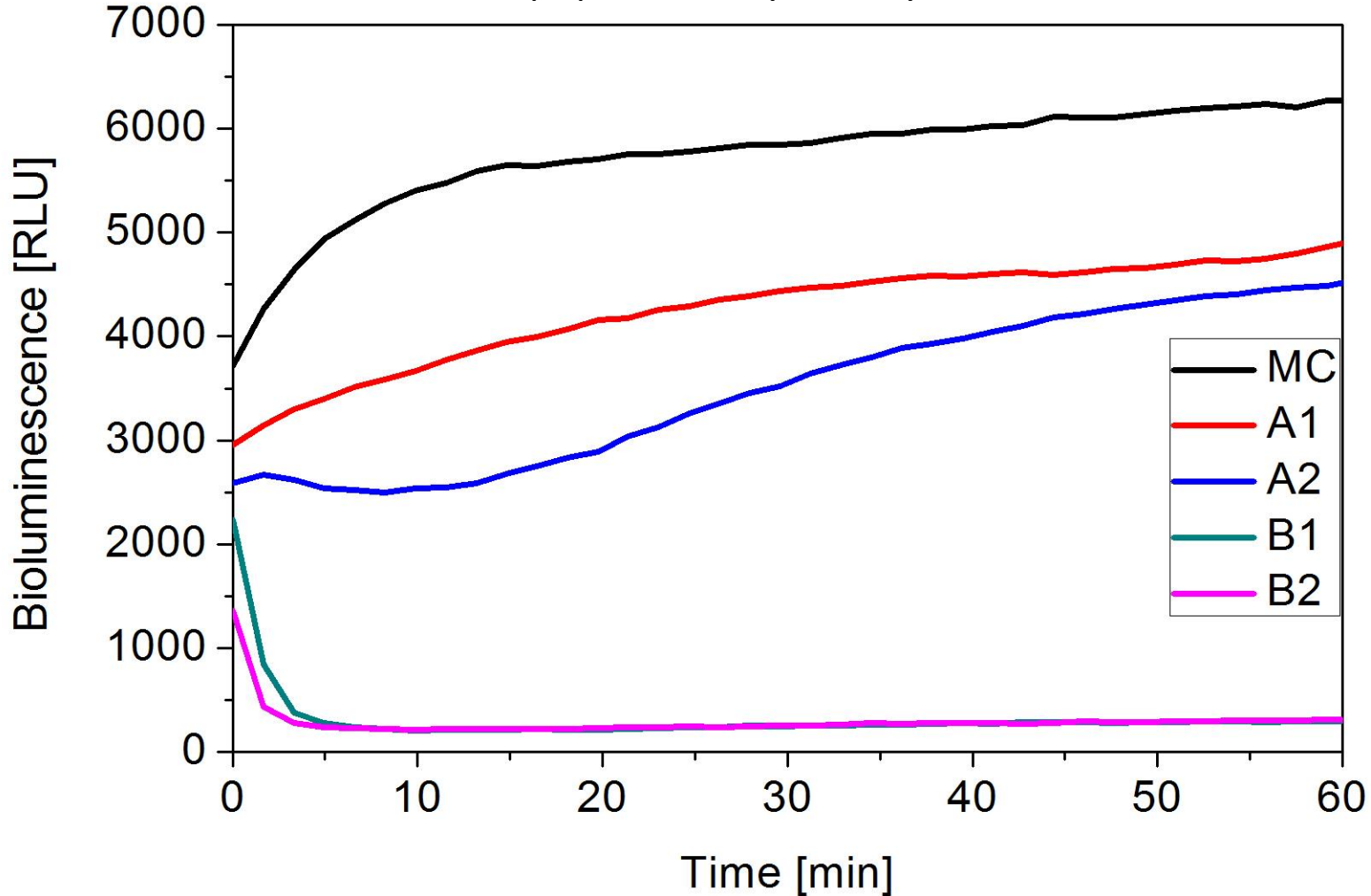
„Advanced oxidation processes“ – využití reaktivního OH radikálu generovaného v plazmatu při styku s kapalinou pro selektivní oxidaci.

Oxidační směs - suspenze práškové celulózy ve vodě nebo 5% roztoku  $H_2O_2$ .



# Aplikace – plasma/chemická syntéza

Baktericidita připravené oxycelulózy

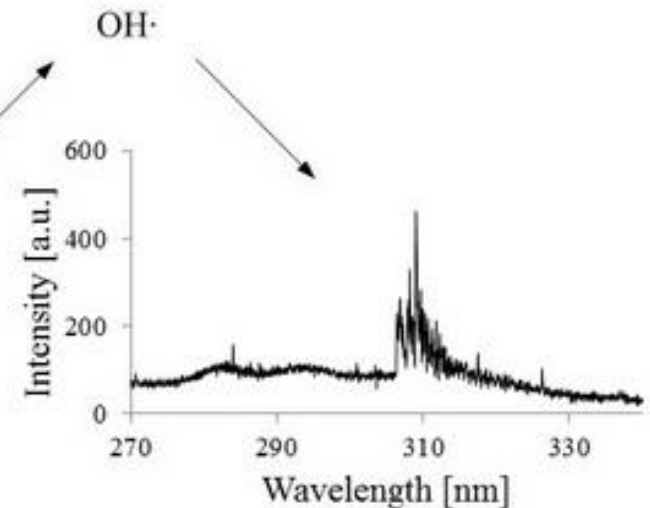
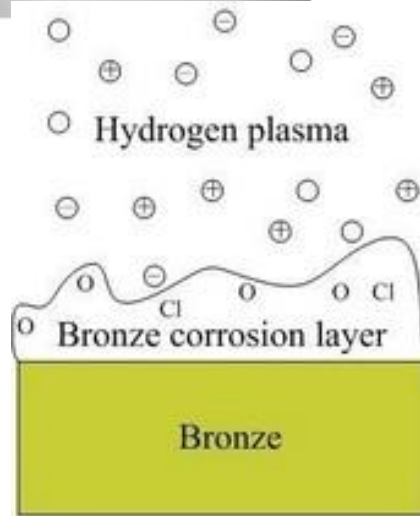
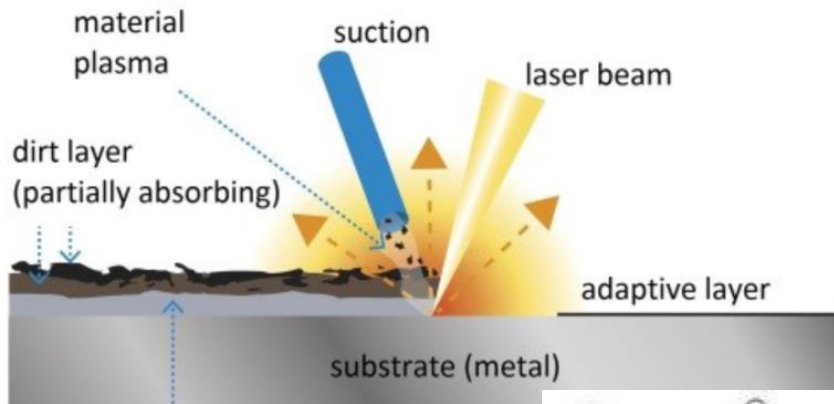


A – voda , B- 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 - 5min, 2 - 15 min, MC – bez plazmatu (jak voda, tak 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



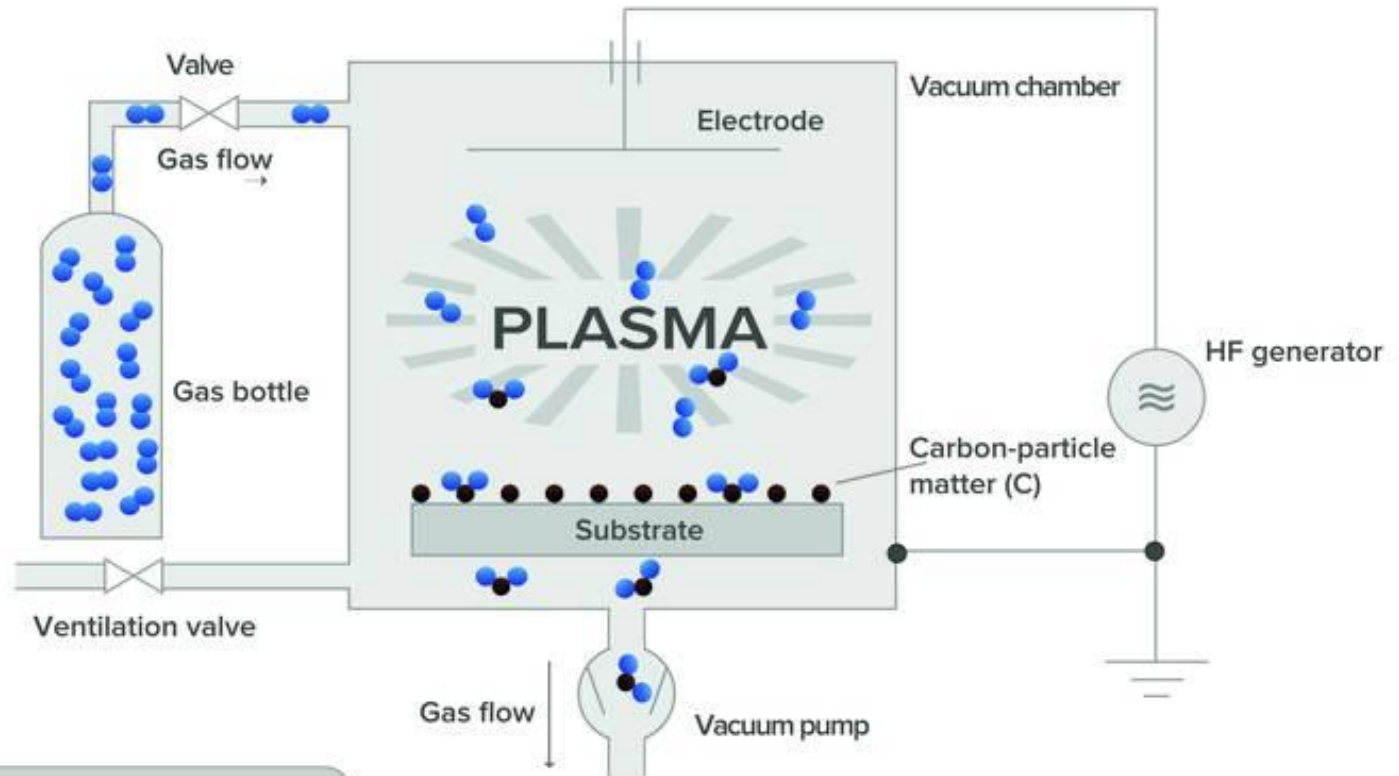
# Vliv Plazmatu na materiály - kovy

- Čištění kovů plazmatem (laserní)
- Redukce oxidů kovů  $H_2$  plazmatem



# Vliv Plazmatu na materiály – keramika, sklo

Low-pressure plasma system: Generation with a low-frequency or high-frequency generator



● Oxygen

● Carbon

e.g.: The removal of carbon-particle matter with O<sub>2</sub> plasma



Diagram 6

# Restaurátorské záměry a PLAZMA???

- Restaurátorský zásah:
  - Nesmí poškodit nebo jinak snížit hodnotu restaurovaného objektu
  - By měl být aplikován jen v rozumné míře
  - Měl by být reverzibilní
  - Měl by být ekonomicky přijatelný (nároky na cenu restaurování nízké)
  - Měl by být snadno realizovatelný (nároky na vzdělání restaurátora rozumné)
- Využití plazmatu v restaurátorské praxi je proto dnes omezené jen na několika pracovištích v Evropě.